

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИ(АМИДОГИДРОКСИАМИДЫ) С ПОВЫШЕННОЙ ПРЕДЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© М. Н. Большаков¹, Г. К. Лебедева¹, А. Ю. Марфичев², И. В. Гофман¹,
Л. И. Рудая², И. М. Соколова³, Д. А. Чигирев³, С. М. Рамш²

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
190004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26, литера А

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5
E-mail 9241890@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 декабря 2021 г.

После доработки 18 мая 2022 г.

Принята к публикации 1 июля 2022 г.

Изучен ряд поли(о-гидроксиамидов), полученных путем поликонденсации 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) и изофталойлхлорида или дихлорангидрида 2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты, а также реакцией сополиконденсации смесей этого диамина с 4,4'-диаминодифениловым эфиром или 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензолом и изофталойлхлорида. Термоциклизацией поли(о-гидроксиамидов) получены соответствующие поли(бензоксазолы). Пленка поли(о-гидроксиамида) на основе 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) и дихлорангидрида (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты) с предельной деформацией 50% даже после термической обработки и замыкания бензоксазольных циклов остается пластичной (предельная деформация более 6%); модуль упругости такой пленки в 1.2 раза выше по сравнению с пленкой поли(о-гидроксиамида), содержащего 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензолный и изофталойлхлоридный фрагменты. Добавлением к реакционным растворам поли(о-гидроксиамидов) светочувствительного компонента нафтохинондиазидного типа (массовое соотношение 5:1 по содержанию сухого полимера) получены композиции, позволяющие формировать на полупроводниковых субстратах адгезионнопрочный высокотермостойкий рельеф с микрометровым размером элементов и высокими диэлектрическими параметрами.

Ключевые слова: поли(о-гидроксиамиды); полибензоксазолы; пленки; термостойкость; диэлектрическая проницаемость; тангенс угла диэлектрических потерь; механические характеристики пленок
DOI: 10.31857/S0044461822040107, EDN: DHHQBU

В современных высокотермостойких полимерных материалах для микро- и наноэлектроники в качестве полимерных составляющих широко используются

полиимиды [1, 2] и поли(бензоксазолы), преполимерами которых являются поли(о-гидроксиамиды) [3–6]. В работе [7] нами исследован поли(о-гидрок-

сиамид) (I) — продукт поликонденсации 3,3'-метилен-бис(6-аминофенола) и изофталойлхлорида и сополимеры, при синтезе которых использовался 3,3'-метилен-бис(6-аминофенол), и различные диамины.

Поли(*o*-гидроксиамид) (I) позволяет формировать адгезионнопрочные пленки на таких субстратах, как поликор, сапфир, GaAs, Al/Si, Cr/Si, Au/Si, Ni/Si, с хорошими планаризирующими свойствами (до 75%). Пленки этого полимера на субстратах, будучи гидрофильными после сушки при температуре не выше 120°C, при 350°C становятся гидрофобными, так как поли(*o*-гидроксиамид) (I) подвергается циклодегидратации до поли(бензоксазола), обладающего термостойкостью до 400°C, высокой химической стойкостью, низкой влагоемкостью и высокими диэлектрическими характеристиками: низкой диэлектрической проницаемостью и малыми электрическими потерями [8–10]. Аналогичными, а в ряде случаев улучшенными характеристиками обладают пленки сополимеров [11]. Однако пленки этих полимеров являются достаточно жесткими, что в некоторых случаях служит причиной их отслаивания и растрескивания, особенно после термической обработки.

Цель работы — синтез и комплексное изучение новых поли(амидо-*o*-гидроксиамидов), поли(*o*-гидроксиамидоимида), включающих гибкие фрагменты, а также образующихся при их циклодегидратации высокотермостойких поли(бензоксазоламида) и поли(бензоксазолимида), сочетающих в своей структуре фрагменты, обеспечивающие сохранение положительных качеств базового поли(*o*-гидроксиамида) (I) и ожидаемую повышенную пластичность и прочность пленок в широком интервале температур.

Задачами работы являлись синтез сополимерных поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV) из изофталойлхлорида и смеси диаминов: 3,3'-метилен-бис(6-аминофенола) и диамина с шарнирными кислородными атомами — 4,4'-диаминодифенилового эфира или 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензола, взятых в различных мольных соотношениях, а также поли(*o*-гидроксиамидоимида) из 3,3'-метилен-бис(6-аминофенола) и дихлорангидрида (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты), который применяется при синтезе полиамидоимидов, способных формировать пластичные покрытия [12, 13].

Экспериментальная часть

Исходные растворители и реагенты. N,N-Диметилацетамид (99%-ный, т. кип. 165°C, Sigma-Aldrich, D137510), 1-метил-2-пирролидон (99%-ный, т. кип.

202°C, Sigma-Aldrich, M79603), спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья «Экстра» (96.3%-ный, ООО «Гатчинский спиртовой завод»), изофталойлхлорид (Sigma-Aldrich, I19403), 4,4'-диаминодифениловый эфир (Sigma-Aldrich, 516805), 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензол (Sigma-Aldrich, 476323), светочувствительный компонент — продукт взаимодействия 1,2-нафтохинон-2-диазидо-4-сульфонилхлорида с фенолформальдегидной смолой — Posylux 2402 (ООО «ФРАСТ-М»), формалин (техн., ООО «Трейдтехнология»), тримеллитовый ангидрид (97%-ный, Sigma-Aldrich, B4600), 4-аминобензойную кислоту (99%-ная, Sigma-Aldrich, 100536), H₂SO₄ (х.ч., АО «ЛенРеактив»), Na₂SO₃ (98%-ный, ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), SOCl₂ (99.5%-ный, Sigma-Aldrich, 447285), KOH (х.ч., АО «ЛенРеактив») Al (99.99%, ООО «ЛАБ-3»), Pt (99.999%, ООО «ПРОТЕХ») использовали без предварительной очистки; оксид пропилен (99%-ный, т. кип. 34°C, Sigma-Aldrich, 110205), эпихлоргидрин (99%-ный, т. кип. 117°C, Sigma-Aldrich, 45340) перед использованием перегоняли; 2-аминофенол (Sigma-Aldrich, A71301) перед использованием перекристаллизовывали из этилового спирта.

ИК-спектры твердых веществ в таблетках KBr регистрировали на спектрометре FTIR-8400 S (Shimadzu) в волновом диапазоне 4000–600 см⁻¹. Спектры ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AC-400 в DMSO-*d*₆, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Термогравиметрический анализ порошкообразных образцов поли(амидо-*o*-гидроксиамидов), поли(*o*-гидроксиамидоимида) и полученных после их циклодегидратации соответствующих поли(бензоксазолов) проводили на установке совмещенного термического анализа DTG-60 (Shimadzu) с использованием открытых корундовых тиглей на воздухе. Нанесение пленок на субстрат из полимерных растворов проводили центрифугированием на установке для нанесения фоторезиста Polos SPIN150i (SPS Semiconductor Production System). Сушку пленок и последующую термическую обработку проводили на термоплите с термоконтроллером C-MAG HS 7 (IKA). Качество пленок оценивали на микроинтерферометре МИИ-4 (АО «ЛОМО»). Термогравиметрический анализ порошков полученных полимеров проводили на установке совмещенного термического анализа DTG-60 (Shimadzu). Конденсаторные структуры для измерения электрофизических параметров пленок формировали на пластинах монокристаллического кремния электронной проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Часть пластин окисляли в осушенном кислороде при 1000°C. Толщина пленки

оксида кремния составляла 150 нм. Металлическую пленку из алюминия толщиной 100 нм и нижние платиновые электроды толщиной 80 нм наносили методом высокочастотного магнетронного распыления на установке Mantis Qprep500 (Mantis). В качестве мишеней использовали мишень из Al (99.99%, ООО «ЛАБ-3») и мишень из Pt (99.999%, ООО «ПРОТЕХ»). Для получения рельефа с микрометровым размером элементов в пленках фоторезистов использовали установку экспонирования ЭМ 576А (ООО «СОРЭНЖ»); измерение электрофизических параметров проводили на конденсаторных структурах на частоте 1 МГц при напряжении (U) 1 В с использованием LCR-метра E7-20 (ОАО «МНИПИ»). Механические испытания пленок проводили в режиме одноосного растяжения на установке AG-100X Plus (Shimadzu). Рабочая длина образцов — 20 мм, скорость растяжения — $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Синтез 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) осуществляли конденсацией 2-аминофенола с формалином в присутствии H_2SO_4 и Na_2SO_3 [7].

Синтез хлорангидрида (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты) проводили конденсацией тримеллитового ангидрида с 4-аминобензойной кислотой с последующей обработкой полученной дикислоты тионилхлоридом [14].

Синтез поли(*o*-гидроксиамида) (I) осуществляли по методике, приведенной в [7]. Сополимеры (II)–(IV) получали аналогично. При синтезе сополимера (II) использовали смесь диаминов 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) и 4,4'-диаминодифенилового эфира в мольном соотношении 0.6:0.4; сополимера (III) — ту же смесь в соотношении 0.8:0.2; сополимера (IV) — смесь 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) и 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензола в мольном соотношении 0.8:0.2.

Синтез поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) [12, 13]. 1.15 г 3,3'-метилден-бис(6-аминофенола) растворяли при комнатной температуре в 9.5 мл N-метилпирролидона (или в 10.8 мл диметилацетамида, содержащего не более 0.035% влаги). Раствор охлаждали до -5°C . К охлажденному раствору при перемешивании добавляли 1.74 г хлорангидрида (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты). После его добавления охлаждение снимали и реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 1.5 ч, после выдержки снова охлаждали до -5°C , добавляли 0.7 мл оксида пропилена и выдерживали при комнатной температуре 60 мин.

Пленки полимеров (I)–(V) наносили методом центрифугирования: скорость вращения центрифуги $2000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, время центрифугирования 30 с.

Пластины с нанесенным полимерным слоем сушили на термоплите с термоконтроллером C-MAG HS 7 при 110°C 20 мин. Измеряли толщину сформированной пленки на микроинтерферометре МИИ-4, затем подвергали пластину с пленкой ступенчатому нагреву на термоплите с термоконтроллером C-MAG HS 7 при $150\text{--}350^\circ\text{C}$ с интервалом 50°C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. В результате ступенчатого нагрева пленки поли(*o*-гидроксиамида) (I), поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV) и поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) были получены соответственно пленки поли(бензоксазола) (VI), поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X). Адгезию полимерных пленок оценивали методом решетчатого надреза.*

Качество пленок оценивали на микроинтерферометре МИИ-4. Все пленки практически не содержали дефектов и имели высокую адгезию к подложкам. При использовании липкой ленты, наклеиваемой на подготовленные образцы, в каждом случае отслаивалось не более 2 квадратов пленки из 100, а после термообработки отслаивания пленки практически не наблюдалось.

Пленки, полученные как описано выше (после термообработки при 350°C), подвергали ступенчатому нагреванию на термоплите до 510°C с интервалом 20°C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. После каждой выдержки образец с пленкой взвешивали и оценивали температуру, по достижении которой происходила 5 и 10%-ная потеря массы пленки (τ_5 и τ_{10}).

Порошкообразные образцы поли(*o*-гидроксиамида) (I), поли(*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV) и поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) получали переосаждением из реакционного раствора в этиловый спирт. 10 мл реакционного раствора полимера разбавляли 20 мл диметилацетамида или N-метилпирролидона и прикапывали полученный раствор в 500 мл охлажденного до 0°C этанола. Выпавший осадок отфильтровывали, дважды промывали на фильтре этанолом (порции по 30 мл), затем ацетоном (30 мл) и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 70°C 5 ч. Выход 80–90%. Порошкообразный поли(бензоксазол) (VI), поли(бензоксазоламида) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимид) (X) получали циклодегидратацией полимеров (I)–(V) в ходе проведения термогравиметрического анализа.

При проведении термогравиметрического анализа порошков полимеров (I)–(V) скорость нагрева

* ГОСТ 31149–2014 (ISO 2409:2013). Межгосударственный стандарт. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

образцов массой 10 мг составляла 5 град·мин⁻¹. По результатам экспериментов определяли индексы термостойкости полимеров (VI)–(X) в виде параметров τ_5 и τ_{10} — температур, по достижении которых происходит 5 и 10%-ная потеря массы образца, из которого предварительно были удалены остатки растворителей, низколетучих компонентов и воды, образовавшейся при термической циклодегидратации в ходе проведения эксперимента.

Светочувствительные композиции получали смешением реакционного раствора полимеров (I)–(V) с раствором светочувствительного компонента Rosylux 2402 в диметилацетамиде или N-метилпирролидоне при массовом соотношении компонентов 5:1 (исходя из массы сухого полимера) при комнатной температуре.

Вязкость раствора светочувствительных композиций подбирали таким образом, чтобы толщина сформированных из них пленок после сушки при 110°C не превышала 2–5 мкм. Смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч, затем дважды фильтровали через фильтр Millipore с диаметром пор 10 и 1 мкм. Все операции по приготовлению, хранению и использованию фоторезистов проводили в отсутствие света.

Пленки фоторезистов толщиной 2–5 мкм формировали на Si/SiO₂ и Si/Al подложках из светочувствительных композиций аналогично пленкам полимеров (I)–(V), экспонировали через маску с использованием установки экспонирования ЭМ 576А (источник экспонирования — лампа ДРШ-250) и проявляли полученное скрытое изображение в водном растворе КОН. Концентрацию раствора КОН и время проявления для получения качественного позитивного изображения подбирали экспериментально для каждой светочувствительной композиции. Сформированный в пленке рельеф с микрометровым размером элементов в виде квадратов подвергали ступенчатой термообработке, в ходе которой светочувствительный компонент разлагался, а поли(*o*-гидроксиамид) (I), сополимеры (II)–(IV) и поли(*o*-гидроксиамидоимид) (V) претерпевали циклодегидратацию с образованием поли(бензоксазола) (VI), поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X). Затем оценивали адгезию пленок аналогично.*

Получение свободных пленок полимеров (IV) и (V) осуществляли поливом 15%-ного раствора полимера в диметилацетамиде или N-метилпирролидоне

* ГОСТ 31149–2014 (ISO 2409:2013). Межгосударственный стандарт. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

на гладкую поверхность стеклянной пластины.** После нанесения образцы сушили на воздухе при атмосферном давлении при ступенчатом подъеме температуры: 80°C — 18 ч, 100°C — 1 ч, 120°C — 1 ч, 150°C — 1 ч. Пленки сополимера (IV) и поли(*o*-гидроксиамидоимид) (V) толщиной ~40 мкм механически отделяли от стекла и фиксировали без натяжения в рамках из алюминиевой фольги. Затем проводили ступенчатую термообработку этих пленок при 150–300°C с интервалом 50°C и выдержкой при каждой температуре 1 ч, в результате которой получали свободные пленки сополимера (IX) и поли(бензоксазолимида) (X).

Для электрофизических измерений на свободную пленку полимера (X) методом ионно-плазменного напыления наносили Pt: на одну сторону — сплошным слоем на всей поверхности, а на другую — в виде круга диаметром 12 мм. Толщина электродов составляла 100 нм.

Термостойкость поли(бензоксазола) (VI), сополимерных поли(бензоксазоламидов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X), образующихся при термической циклодегидратации поли(*o*-гидроксиамидоимид) (V), оценивали методом термогравиметрического анализа на установке совмещенного термического анализа DTG-60 (Shimadzu) с использованием открытых корундовых тиглей. Скорость нагрева образцов полимеров (I)–(V) массой 10 мг составляла 5 град·мин⁻¹. По результатам экспериментов определяли индексы термостойкости полимеров (VI)–(X) в виде параметров τ_5 и τ_{10} .

Пленки, полученные как описано выше, подвергали ступенчатому нагреванию на термоплите до 510°C с интервалом 20°C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. После каждой выдержки образец с пленкой взвешивали и оценивали температуру, по достижении которой происходила 5 и 10%-ная потеря массы пленки (τ_5 и τ_{10}).

Механические испытания пленок сополимера (IV), поли(*o*-гидроксиамидоимид) (V) и поли(бензоксазолимида) (X) проводили в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний AG-100X Plus (Shimadzu). Рабочая длина образцов — 20 мм, скорость растяжения — 10 мм·мин⁻¹. В процессе испытаний определяли следующие характеристики материала: модуль упругости (*E*), предел пластичности (σ_n) (в тех случаях, когда его удавалось реализовать в процессе

** ГОСТ 14243–78. Материалы лакокрасочные. Методы получения свободных пленок.

растяжения образца), прочность (σ_p) и предельную деформацию до разрушения (ϵ_p).

Для измерения электрофизических параметров полимерных пленок поли(бензоксазола) (VI) и поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) использовались конденсаторные структуры, сформированные на подложке Si/SiO₂/Pt, а в случае поли(бензоксазолимида) (X) — свободные пленки, зафиксированные в рамках из Al-фольги.

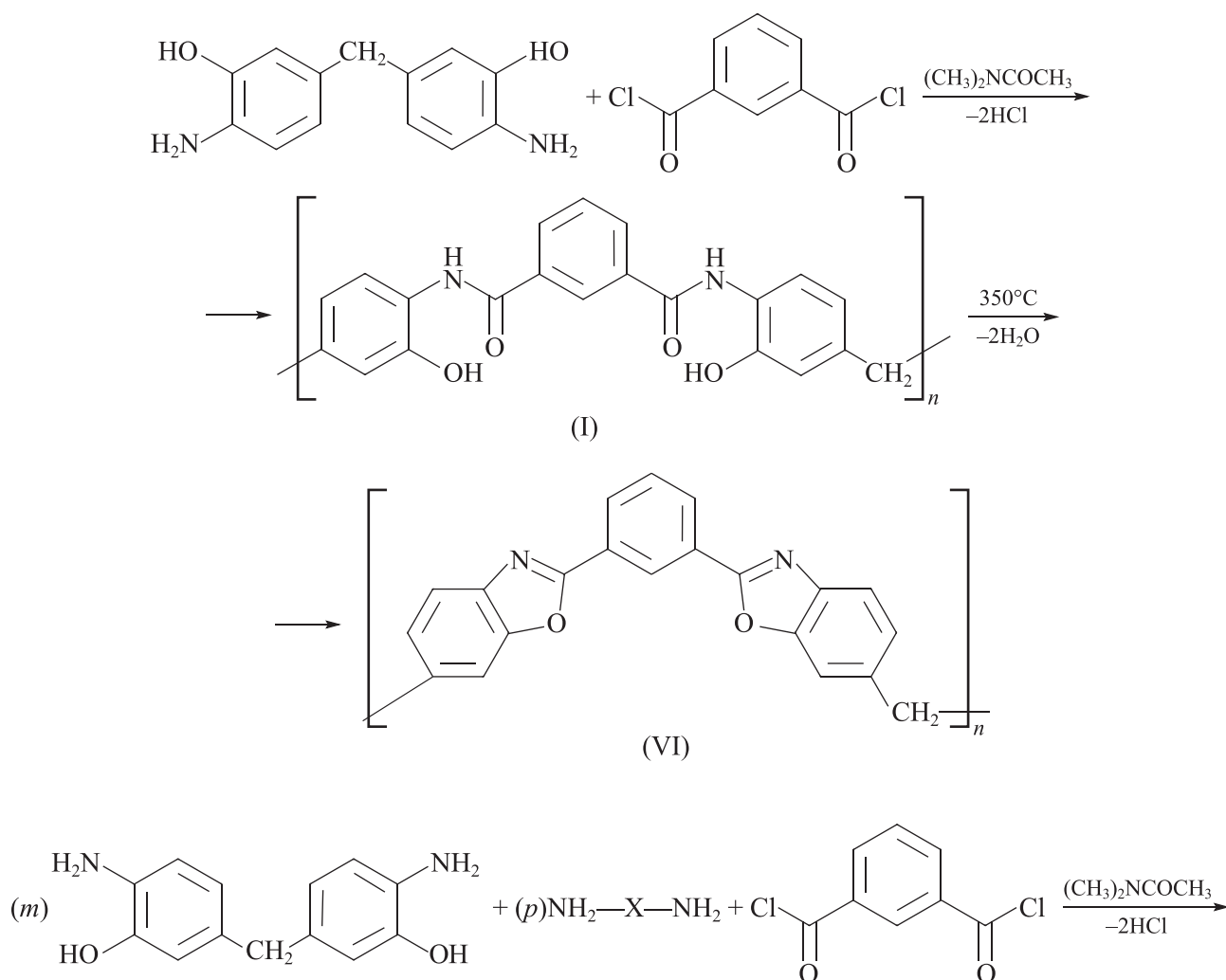
Измерение электрофизических параметров — емкости (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) — пленок поли(бензоксазола) (VI) и поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) проводили на сформированных конденсаторных структурах на частоте 1 МГц при напряжении (U) 1 В с использованием LCR-метра E7-20 (ОАО «МНИПИ») при комнатной температуре. В случае поли(бензоксазолимида)

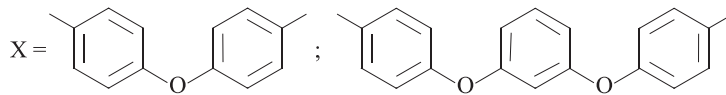
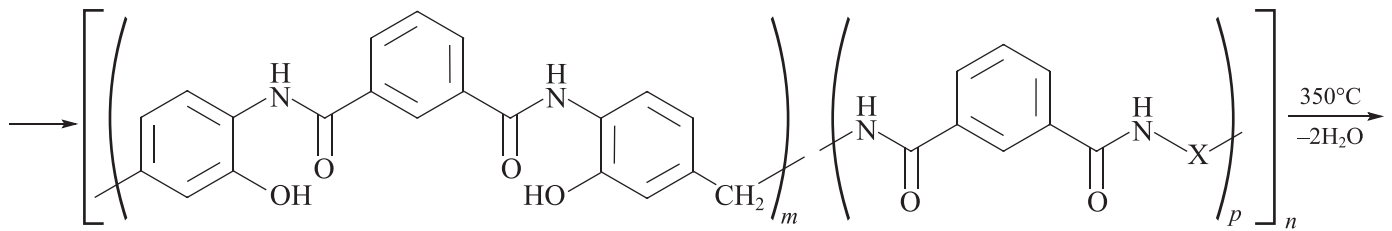
(X) электрофизические параметры регистрировали для свободной пленки.

Обсуждение результатов

В данном исследовании продолжены работы по модификации ранее изученной нами базовой полимерной матрицы поли(*o*-гидроксиамида) (I) [7]: путем включения в полимерную цепь гибких амидных фрагментов с мостиковым кислородным атомом в аминной компоненте и получением сополимерных поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV), а также заменой изофталойлхлорида на дихлорангидрид (2-(4-карбоксофенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты) и получением поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) [см. схему получения соединений (I)–(X)].

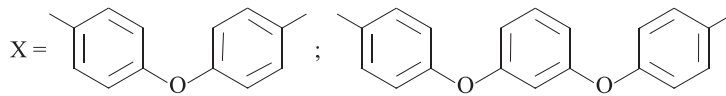
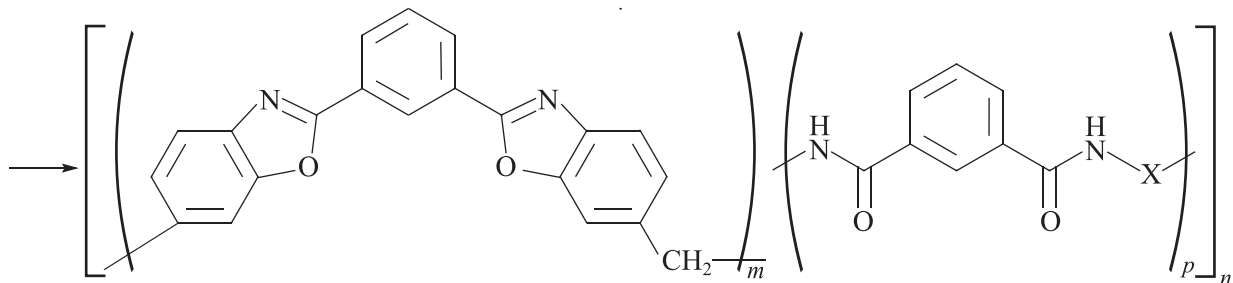
Схема получения поли(*o*-гидроксиамида) (I), поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV), поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V), поли(бензоксазола) (VI), поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X)





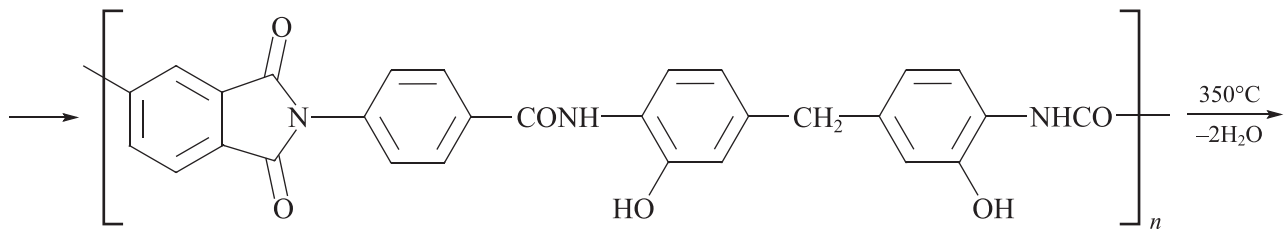
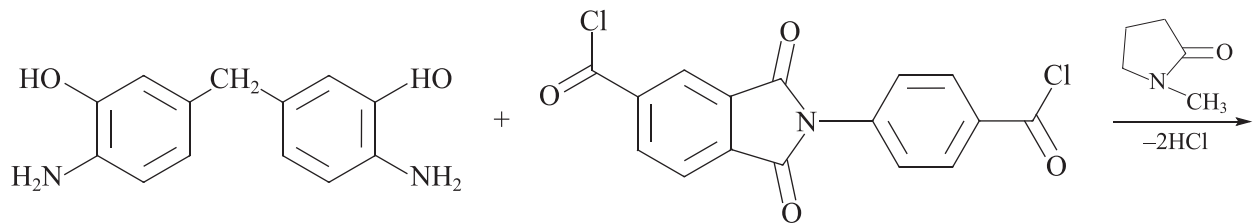
(II) $m = 0.6, p = 1 - m;$
 (III) $m = 0.8, p = 1 - m;$

(IV) $m = 0.8, p = 1 - m;$

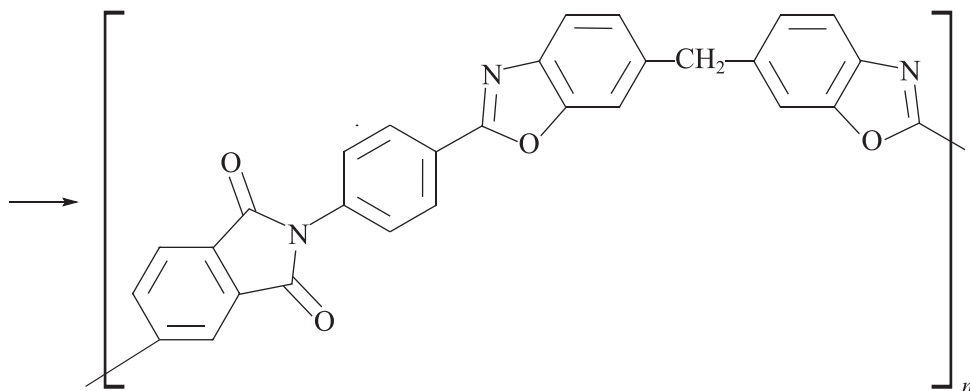


(VII) $m = 0.6, p = 1 - m;$
 (VIII) $m = 0.8, p = 1 - m;$

(IX) $m = 0.8, p = 1 - m;$



(V)



(X)

Необходимо было подобрать оптимальное мольное соотношение диаминов, вводимых в реакцию сополиконденсации, которое позволило бы сохранить пленкообразующую способность получающихся полимеров на субстратах различной химической природы и в то же время повышало бы их пластичность, обеспечивало совместимость полимерных растворов со светочувствительными компонентами при приготовлении композиций, увеличивало растворимость пленок в слабых щелочных растворах после их экспонирования и способствовало созданию качественного рельефа с микрометровым размером элементов на полупроводниковых подложках. Предполагалось выделить синтезированные полимеры в виде порошкообразных образцов, сформировать полимерные пленки на подложках и оценить их адгезию к этим субстратам, исследовать термостойкость полимерных порошков и пленок на подложках, сформировать свободные полимерные пленки и изучить их механические свойства, измерить электрофизические характеристики свободных пленок и пленок на подложках, оценить возможность получения качественного рельефа на полупроводниковых подложках при использовании светочувствительных композиций на основе синтезированных полимеров, а в итоге — оценить возможности использования синтезированных полимеров в материалах для микроэлектроники.

Введение гибких фрагментов в макромолекулу базового поли(*o*-гидроксиамида) (I) привело в случае полимеров (IV), (V) к понижению кинематической вязкости (ν) реакционных растворов при одной и той же концентрации мономеров по сравнению с базовым полимером (I), в то время как для полимера (II) вязкость повысилась: поли(*o*-гидроксиамид) (I) — 1800, поли(амидо-*o*-гидроксиамид) (II) — 2480, (III) — 1780, (IV) — 550, (V) — 276 сСт.

ИК-спектры порошков и пленок поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) (II)–(IV) соответствовали спектру базового полимера (I), приведенному в [7], но в них дополнительно появлялись полосы колебаний групп —C—O—C— в области 1200–1270 см⁻¹. В ИК-спектре полимера (V) наблюдаются характерные для имидов полосы поглощения 3290, 1780, 1720, 1647 и 1530 см⁻¹. После термообработки при 350°C во всех образцах полимеров (VII)–(X) обнаруживалась четкая полоса при 1055–1057 см⁻¹, относящаяся к возникающей при термоциклизации связи C=N оксазольного цикла [6, 7]. Были зарегистрированы также ИК-спектры свободных пленок полимера (X) после ступенчатого прогрева пленок, сформированных из полимера (V) до 300°C. В них фиксировались те же полосы поглощения, что и в порошках.

В спектре ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆) полимера (V) были отмечены сигналы в диапазоне 150–150.8 м. д., характерные для углерода, связанного с гидроксильной группой (HO—CH=), и 116.8 м. д., характерные для атома углерода ароматического кольца (CH=C<OH). В диапазоне 164–167 м. д. в спектре зарегистрировали сигналы углерода карбонильной группы (>C=O) в виде синглета, относящиеся к амидной связи, и в виде дуплета — к имидному циклу. В области 120.0–135.2 м. д. отмечены сигналы, характерные для ароматических углеродов (—CH=). Сигналы, характерные для ароматического углерода, связанного с азотом аминной компоненты (—HN—CH=), расположены в области 123–126 м. д.

Термостойкость всех полученных поли(бензоксазолов) и поли(амидобензоксазолов) в пленках выше, чем в порошках, причем модификация базового поли(бензоксазола) (VI) гибкими фрагментами с шарнирными атомами кислорода и введение дополнительного имидного цикла привела лишь к незначительному повышению термостойкости для пленок полимеров (VII), (VIII) и (X) (рис. 1, табл. 1).

Введение в базовый полимер кислородных мостиков [полимеры (VII)–(IX)], так же, как и имидной группировки [полимер (X)], повышает значение ϵ по сравнению с (VI), что свидетельствует о повышении полярности полимерной системы (табл. 2). В целом по своим диэлектрическим параметрам синтезированные полимеры оказались близки к базовому, что делает их перспективными полимерными составляющими для создания органических диэлектриков.

Были предприняты попытки сформировать свободные пленки из реакционных растворов всех син-

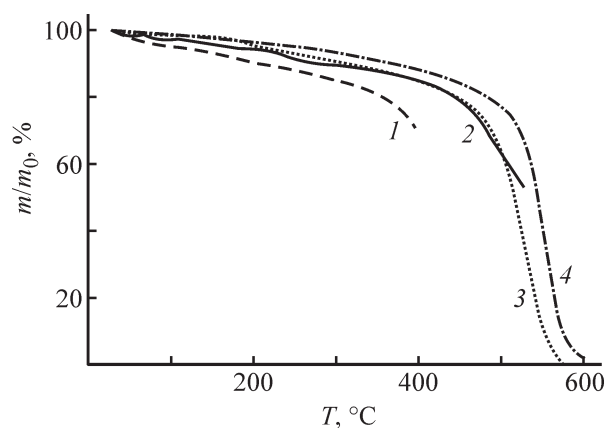


Рис 1. Кривые термогравиметрического анализа порошкообразных образцов полимеров.

1 — поли(*o*-гидроксиамид) (I), 2 — поли(амидо-*o*-гидроксиамид) (II), 3 — поли(амидо-*o*-гидроксиамид) (IV), 4 — поли(*o*-гидроксиамидоимид) (V).

тезированных полимеров. Пригодные для механических испытаний пленки удалось получить только из поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (IV), поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V). После термообработки пленки полимера (V) при 300°C получили пленки поли(бензоксазолимида) (X).

Результаты механических испытаний (табл. 3, рис. 2) демонстрируют существенные различия свойств пленок поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (IV) (образец 1) и поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) (об-

разец 2). Так, модуль упругости пленки полимера (V) в 1.2 раза выше модуля упругости полимера (IV). Очевидно, это свидетельствует о более густой системе межмолекулярных связей, реализованной при формировании пленки полимера (V). Эта пленка характеризуется высоким значением предельной деформации до разрушения (выше 50%), в то время как пленка полимера (IV) разрушается после растяжения всего на 5%. Это может отражать как пониженные значения молекулярно-массовых характеристик,

Таблица 1

Индексы термостойкости порошкообразных и пленочных (на субстрате Si/SiO₂) образцов поли(бензоксазола) (VI), поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X)

Полимер	τ_5 , °C		τ_{10} , °C	
	порошок	пленка	порошок	пленка
Поли(бензоксазол) (VI)	366	420	385	450
Поли(амидобензоксазол) (VII)	393	450	438	470
Поли(амидобензоксазол) (VIII)	390	430	410	450
Поли(амидобензоксазол) (IX)	403	420	447	450
Поли(бензоксазолиמיד) (X)	364	430	435	450

Примечание. τ_5 , τ_{10} — температуры, при которых происходит 5 и соответственно 10%-ная потеря массы порошка (пленки) полимера после циклодегидратации.

Таблица 2

Электрофизические параметры пленок поли(бензоксазола) (VI), поли(амидобензоксазолов) (VII)–(IX) и поли(бензоксазолимида) (X)

Полимер	Толщина пленки d , мкм	Емкость C , пФ	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$
Поли(бензоксазол) (VI)	2.30	57.7	3.44	0.012
Поли(амидобензоксазол) (VII)	5.70	20.7	4.17	0.014
Поли(амидобензоксазол) (VIII)	2.1	53.65	4.05	0.010
Поли(амидобензоксазол) (IX)	2.5	44.69	4.0	0.008
Поли(бензоксазолиמיד) (X)	42	111.2	4.2	0,045

Примечание. Диэлектрические параметры зарегистрированы для свободной пленки поли(бензоксазолимида) (X) толщиной 42 мкм, полученной путем термообработки свободной пленки поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) при 300°C.

Таблица 3

Механические характеристики пленок поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (IV), поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) и поли(бензоксазолимида) (X) после термообработки при 150 и 300°C в свободном состоянии

Полимер	Температура обработки пленки, °C	Модуль упругости E , ГПа	Предел пластичности при растяжении σ_p , МПа	Прочность σ_p , МПа	Предельная деформация до разрушения ϵ_p , %
Поли(амидо- <i>o</i> -гидроксиамид) (IV)	150	3.22 ± 0.11	—	97 ± 3	5.2 ± 0.3
Поли(<i>o</i> -гидроксиамидоимид) (V)	150	3.93 ± 0.23	110 ± 4	106 ± 3	52 ± 4
Поли(бензоксазолиמיד) (X)	300	4.09 ± 0.32	—	123 ± 9	6.4 ± 0.6

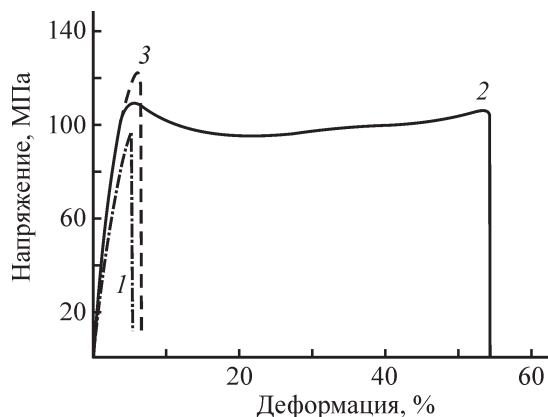


Рис. 2. Деформационные кривые — зависимости растягивающего напряжения от деформации пленки.

1 — пленка поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (IV), прогрета до 150°C; 2 — пленка поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V), прогрета до 150°C; 3 — пленка поли(бензоказолимида) (X), получена прогреванием пленки поли(*o*-гидроксиамидоимида) (V) при 300°C.

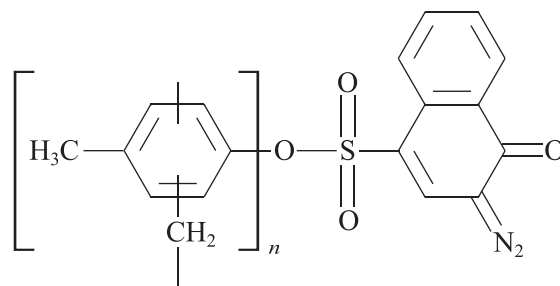
реализованные при синтезе сополимера (IV), так и наличие внутренних механических напряжений в материале, появляющихся при изготовлении пленки из сополимера (IV). Для этого полимера возможно формирование блочной структуры, что приводит к появлению напряжений на границах блоков. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что в результате термообработки свободной пленки сополимера (IV) при 300°C и происходящей при этом конверсии поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (IV) в (IX) получены абсолютно хрупкие образцы.

Как уже отмечалось, при выборе структур полимеров одним из важнейших условий являлось наличие в макромолекуле гидроксильных групп, что позволило бы создать на их основе термостойкие светочувствительные композиции — термостойкие фоторезисты,

пленки которых после проведения фотолитографических операций должны проявляться в щелочных растворах. Пленка базового полимера (I) растворялась в 0.3%-ном растворе KOH за 10 мин. Пленки сополимеров (III), (IV) удалось растворить лишь в 0.4%-ном растворе KOH, а пленку поли(амидо-*o*-гидроксиамида) (II) с высоким содержанием дифенилоксидных фрагментов — только в 1%-ном KOH за 15 мин. Пленка полимера (V) толщиной 2.9 мкм растворялась в 0.6%-ном растворе KOH.

Все полимеры хорошо совмещались в растворе диметилацетамида со светочувствительной компонентой Posylux 2402. Сформированные из этих растворов пленки на подложках Si/SiO₂ и Si/SiO₂/Al были однородны, не имели микровключений.

Химическая структура светочувствительного компонента Posylux 2402



После экспонирования растворимость пленок фоторезиста на основе сополимера (II) даже в 0.6%-ном растворе KOH оказалась недостаточной, время проявления превышало 10 мин, в течение которого пленка набухала и отслаивалась. Во всех пленках, за исключением композиции на основе сополимера с дифенилоксидным фрагментом (II), удалось сформировать рельеф с микрометровым размером элементов и разрешением, соизмеримым с толщиной пленки (рис. 3).

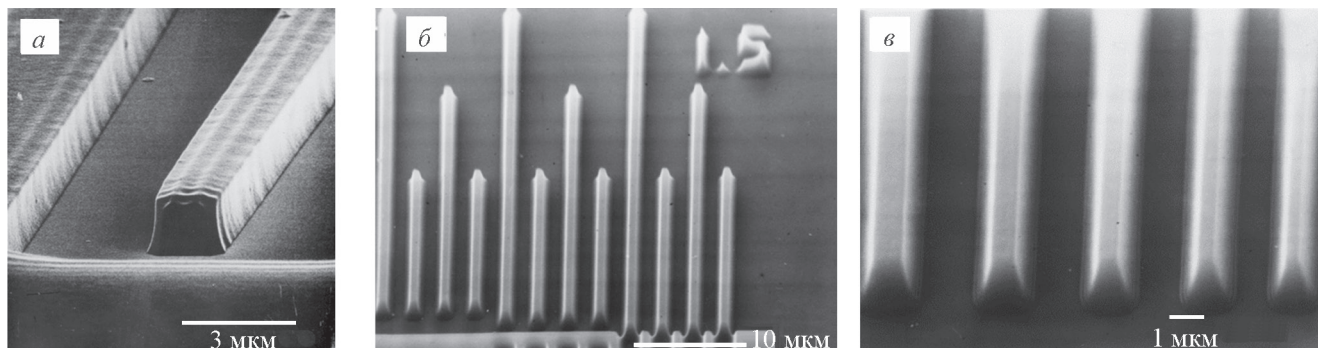


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография позитивного рельефа с микрометровым размером элементов, сформированного из композиций (а) поли(*o*-гидроксиамид) (I)–Posylux 2402 на Si/SiO₂/Al подложке, (б) поли(амидо-*o*-гидроксиамид) (III)–Posylux 2402 на Si/SiO₂ подложке, (в) поли(амидо-*o*-гидроксиамид) (IV)–Posylux 2402 на Si/SiO₂ подложке.

Пленки с рельефным изображением подвергали ступенчатой термообработке аналогично термообработке полимерных пленок. После выдержки при каждой температуре оценивалась потеря массы пленок. Для пленок всех исследованных фоторезистов в интервале 100–200°C наблюдалась несколько большая потеря массы по сравнению с пленками полимеров. Это обусловлено тем, что уменьшение массы происходило не только из-за удаления растворителя, но и из-за разложения светочувствительного компонента. После 200°C потери массы пленок полимеров и фоторезистов оказались соизмеримыми.

Выводы

Введение в поли(*o*-гидроксиамид) — продукт поликонденсации 3,3'-метилена-бис(6-аминофенола) с изофталоилхлоридом — гибкого фрагмента 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола и замена изофталоилхлорида на хлорангидрид (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты) позволили повысить пластичность формируемых пленок как у поли(*o*-гидроксиамидов), так и образующихся при их циклодегидратации высокотермостойких поли(бензоксазоламидов) и поли(бензоксазолимида). Полимеры сохранили хорошую пленкообразующую способность к полупроводниковым субстратам, адгезию к ним, высокие термостойкость и электрофизические параметры. Возможность получения на их основе светочувствительных композиций для создания термостойкого рельефа с микрометровым размером элементов и улучшенными механическими характеристиками, в частности, с повышенной предельной деформируемостью позволяет рассматривать их как перспективные полимерные составляющие для создания термостойких светочувствительных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Н. Большаков, Г. К. Лебедева, А. Ю. Марфичев, Л. И. Рудая — синтез полимеров и подготовка образцов для проведения исследований, создание и изучение светочувствительных композиций; И. В. Гофман — оценка термостойкости и механических характеристик полимеров в порошках и пленках; И. М. Соколова, Д. А. Чигирев — подготовка образцов и исследование электрофизических характеристик пленок; С. М. Рамш — анализ полученных экспериментальных данных и их теоретическое обоснование.

Информация об авторах

Большаков Максим Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6921-9516>
Лебедева Галина Константиновна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4596-5530>
Марфичев Алексей Юрьевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9766-5839>
Гофман Иосиф Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1939-2660>
Рудая Людмила Ивановна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9604-2138>
Соколова Ирина Михайловна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8589-7037>
Чигирев Дмитрий Алексеевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6657-0992>
Рамш Станислав Михайлович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4613-068X>

Список литературы

- [1] Photochemistry and photophysics of polymer materials / Ed. N. S. Allen. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 479–508.
- [2] Юдин В. Е., Светличный В. М. Углепластики на основе термопластичных полиимидных связующих, модифицированных наночастицами // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2016. Т. 58. № 1. С. 19–28.
<https://doi.org/10.7868/S230811471601012X>
[Yudin V. E., Svetlichnyi V. M. Carbon plastics based on thermoplastic polyimide binders modified with nanoparticles // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. N 1. P. 16–25. <https://doi.org/10.1134/S1811238216010124>].
- [3] Tanaka T. Dielectric nanocomposites with insulating properties // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2005. V. 12. N 5. P. 914–928.
<https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1522186>

- [4] *Iwashita K.* Study of low temperature curable polybenzoxazole precursors containing aliphatic dicarboxylic acid structures // *Photopol. Sci. Technol.* 2017. V. 30. N 2. P. 225–230.
<https://doi.org/10.2494/photopolymer.30.225>
- [5] *Ebara K., Shibasaki Y., Ueda M.* Photosensitive poly(benzoxazole) based on precursor from diphenyl isophthalate and bis(o-aminophenol) // *Polymer.* 2003. V. 44. N 2. P. 333–339.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00784-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00784-X)
- [6] *Ueda M., Ebara K., Shibasaki Y.* New convenient synthetic route for photosensitive poly(benzoxazole) // *J. Photopolym. Sci.* 2003. V. 16. N 2. P. 237–242.
<https://doi.org/10.2494/photopolymer.16.237>
- [7] *Лебедева Г. К., Баженова А. С., Рудая Л. И., Гофман И. В., Марфичев А. Ю., Большаков М. Н., Соколова И. М., Чигирев Д. А., Рами С. М., Шаманин В. В.* Высокотермостойкие поли(o-гидроксамидные) связующие полифункциональных композитов для микроэлектроники // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 10. С. 1328–1336 [*Lebedeva G. K., Bazhenova A. S., Rudaya L. I., Gofman I. V., Marfichev A. Yu., Bol'shakov M. N., Sokolova I. M., Chigirev D. A., Ramsh S. M., Shamanin V. V.* Highly heat-resistant poly(o-hydroxy amide) binders of polyfunctional composites for microelectronics // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 10. P. 1647–1654.
<https://doi.org/10.1134/S107042721610013X>].
- [8] Пат. РФ 2602489 (опубл. 2016). Емкостной сенсор влажности газообразной среды.
<https://patents.google.com/patent/RU2602489C1/en>
- [9] Пат. РФ 2522604 (опубл. 2014). Лазерочувствительные полимерные покрытия.
<https://patents.google.com/patent/RU2522604C2/en>
- [10] Пат. РФ 2505579 (опубл. 2014). Люминесцентные композитные покрытия.
<https://patents.google.com/patent/RU2505579C1/en>
- [11] *Strelina I. A., Rudaya L. I., Okatova O. V., Bol'shakov M. N., Marfichev A. Yu., Lebedeva G. K., Shagayko Yu. V., Ramsh S. M.* Highly heat-resistant materials for microelectronics: Hydrodynamic, optical, and conformational properties of fluorine containing poly(amido-ortho-hydroxy amide) // *J. Wuhan Univ. Technology-Mater. Sci. Ed.* 2020. V. 35. N 1. P. 223–230. <https://doi.org/10.1007/s11595-020-2247-z>
- [12] *Котон М. М., Гусинская В. А., Светличный В. М., Батракова Е. В., Ромашкова К. А., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Иванова Т. В.* Полиамиды, содержащие в структуре фрагменты дифенилоксида и дифенилсульфона // *Высокомолекуляр. соединения.* 1980. Т. 22. № 10. С. 760–763.
- [13] *Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Е. В., Ромашкова К. А.* Полиамидоимиды на основе симметричных и несимметричных имидодихлорангидридов // *Высокомолекуляр. соединения.* 1976. Т. 18А. № 12. С. 2681–2686.
- [14] *Mait S., Ray A.* Processable heat-resistant polymers. XIII. Structure-property relationship in polyamideimides // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. P. 225–239.
<https://doi.org/10.1002/app.1983.070280120>
-