

**Медьсодержащие композиции на основе
алициклического полиимида для микроэлектроники**

В.Д. Кравцова¹, М.Б. Умерзакова¹, Н.Е. Коробова², Д.В. Вертянов²

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,

г. Алматы, Республика Казахстан

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

г. Москва, Россия

korobova3@mail.ru

Для микроэлектроники актуально создание полимерных композиций с высокими электрофизическими свойствами, совместимых с наполнителями различной природы, в том числе с металлосодержащими соединениями.

Методами поликонденсации исследованы новые медьсодержащие полимерные композиции на основе алициклического полиимида и его сополимеров с ароматическими полигетероциклами. Изучены термические, химические, физико-механические свойства и электропроводность новых пленочных композиционных материалов. Оптимизированы условия получения медьсодержащих полимерных композиций на основе алициклического полиимида и его сополимеров с ароматическими полигетероциклами. Образцы получены двумя способами: по реакции одностадийной поликонденсации при наличии каталитических количеств неорганических соединений и механическим смешиванием полимерных компонентов с солями меди. Получен новый пленочный композиционный материал с высокими физико-механическими и температурными характеристиками, повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных реагентов.

Разработанные металлосодержащие полимерные композиции могут быть рекомендованы к применению в микроэлектронике для изготовления интегральных схем, а также для получения эластичных теплопроводных диэлектриков, работающих в диапазоне температур от -180 до $+400$ °С.

Ключевые слова: медьсодержащие полиимидные композиции для микроэлектроники; алициклические и ароматические структуры.

Для цитирования: Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Коробова Н.Е., Вертянов Д.В. Медьсодержащие композиции на основе алициклического полиимида для микроэлектроники // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22. – № 6. – С. 509–517. DOI: 10.214151/1561-5405-2017-22-6-509-517

Copper-Containing Compositions Based on Alicyclic Polyimide for Microelectronics

V.D. Kravtsova¹, M.B. Umerzakova¹, N.E. Korobova², D.V. Vertyanov²

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Science, Almaty, Republic of Kazakhstan

²National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

korobova3@mail.ru

Polymer compositions with high electro-physical properties compatible with fillers of various natures, including metal-containing compounds, are required for microelectronics. Preparation of new copper-containing polymer compositions based on polyimides of alicyclic and aromatic structure with copper salts was the purpose of the work. Investigation was carried out using polycondensation methods, studying thermal, chemical, physical and mechanical properties and electrical conductivity of new film composite materials.

The conditions for obtaining copper-containing polymer compositions based on alicyclic polyimide and its copolymers with aromatic polyheterocycles by one-stage polycondensation reaction in the presence of catalytic amounts of inorganic compounds and mechanical mixing of the polymer components with copper salts have been optimized. New film composite material with high physical-mechanical and temperature characteristics, increased resistance to aggressive reagents has been obtained.

The developed metal-containing polymer compositions can be recommended for use in microelectronics for integrated circuits manufacture.

Keywords: copper-containing polyimide compositions for microelectronics; alicyclic and aromatic structures.

For citation: Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Vertyanov D.V. Copper-containing compositions based on alicyclic polyimide for microelectronics // Proc. of Universities. Electronics. – 2017. – Vol. 22. – № 6. – P. 509–517. DOI: 10.214151/1561-5405-2017-22-6-509-517

Введение. В последние годы модификация полимеров стала самостоятельным и интенсивно развивающимся направлением, позволяющим конструировать новые материалы для применения в микроэлектронике [1, 2]. К приоритетным направлениям в этой области относится создание различных металлосодержащих полимерных композиций, что обусловлено их особой практической значимостью. Для получения металлосодержащих полимерных систем используются полимеры полимеризационного и поликонденсационного типов.

Цель настоящей работы – получение и исследование основных свойств медьсодержащих композиций на основе алициклического полиимида и его сополиимидов с ароматическими полигетероциклами. Данные композиции планируется использовать при монтаже гибких интегральных схем.

Получение образцов. Полиимид получали при взаимодействии диангида с 4,4'-оксидианилином (ОДА) по методике, описанной в работе [3]. Сополиимиды на

основе фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида (АБ) и диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) и 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой кислот синтезировали согласно работе [4] в N,N'-диметилацетамиде, полярном апротонном растворителе амидного типа при соотношении диангидридов 90:10 и 85:15 мол. % соответственно. Пленки полимерных растворов отливали на стеклянные поверхности. Для удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 0,3 ч. Затем проводили термообработку до 300 °С в воздушной среде в течение 1,0 ч (в некоторых случаях пленки прогревали до 320 °С). Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров проводился на дериватографе Mettler Toledo (Швейцария). Скорость подъема температуры составляла 8 град·мин⁻¹. По ТГА-кривым рассчитывали температуру 5, 10, 25 и 50 % потери массы. Медьсодержащие полиимиды получали двумя способами: по реакции поликонденсации в N,N'-диметилацетамиде при наличии каталитических количеств солей меди (CuCl, CuCl₂ и CuSO₄) и механическим смешиванием этих солей в количестве от 0,5 до 10 мас. % с 20 %-ным раствором полиимида. Прочность на разрыв и относительное удлинение определяли на разрывной машине SGT94V, Tester Model 952 KVT1000 (США). Скорость разрыва составляла 0,05 м/мин. Электрические характеристики – удельное объемное ρ_v и поверхностное ρ_s сопротивление, электрическую проводимость – для пленок толщиной 45–55 мкм измеряли и рассчитывали по методикам, приведенным в [5, 6]. Морфологию поверхности пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Therma (Россия).

Результаты и их обсуждение. Для модификации алициклического полиимида выбраны соли меди. Медь является диамагнетиком, характеризуется высокой тепло- и электропроводностью и занимает второе место по электропроводности среди металлов после серебра. Соли CuCl и CuSO₄ известны как катализаторы в органическом синтезе. Однако при получении полигетероциклов они ранее не использовались. Полиимид при наличии этих соединений образуется со значениями вязкости примерно 1,2 дл/г (табл.1). Степень имидизации полиимида, рассчитанная по основным полосам имидных циклов соответствующего ИК-спектра, составляет около 100 %. Содержание CuCl₂ в исходном полиимиде равно 1,0 мас. %. Механические свойства полиимидных композиций, полученных поликонденсационным способом, характеризуются прочностью на разрыв 145–150 МПа, удлинением 22–24 %. Результаты исследований механических свойств пленок свидетельствуют о том, что наличие медьсодержащего соединения в количестве 1,75–2,60 мас. % не приводит к снижению прочности и эластичности исходного полимера.

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза алициклического полиимида
в N,N'-диметилацетамиде

Table 1

The optimal conditions for the synthesis of alicyclic polyimide
in N,N'-dimethylacetamide

Соль меди	Концентрация соли, мас. %	Продолжительность синтеза, ч	Вязкость 0,5 %-ного раствора полимера (25 °С)
–	0	7,0	0,70
CuCl	1,75	6,0	1,18
CuCl ₂	2,50	5,5	1,35
CuSO ₄	2,60	6,0	1,20

Из растворов, полученных механическим смешиванием 20 %-ных растворов полиимида и растворенных в N,N'-диметилацетамиде солей меди, отливали пленки, которые высушивали в интервале температур 80–300 °С в течение 1 ч. С целью более полного удаления остаточного растворителя их дополнительно выдерживали при 300 °С в течение 20 мин. Затем определяли механические, термические и электрические свойства. В табл.2 приведены значения прочности на разрыв и удлинения пленок толщиной (45 ± 5) мкм для композиций полиимида с хлоридом Cu^{+2} . Видно, что при небольших количествах медьсодержащего соединения в полимере его прочностные свойства несколько повышаются; при концентрации соли металла выше 7 мас. % пленки становятся хрупкими. Это можно объяснить тем, что избыток неорганического соединения действует на полиимид как механическая примесь, вызывающая агрегацию макромолекул и разрушение полимера.

Таблица 2

Механические свойства пленок полиимида, модифицированного CuCl_2

Table 2

Mechanical properties of polyimide films modified with CuCl_2

Концентрация CuCl_2 в полиимиде, мас. %	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
0	145	24
0,50	147	24
0,75	150	23
1,00	155	22
1,50	150	20
2,00	140	20
3,00	130	18
5,00	130	16
7,00	95	9
10,00	Хрупкие	—

Для композиций полиимида с CuCl и CuSO_4 получены аналогичные результаты. Отличие в том, что пленки при наличии CuSO_4 приобретают хрупкость при меньших количествах соли (5 мас. %). Исследование термической устойчивости композиций на воздухе показало, что при небольших количествах солей в полиимиде температурные потери 5 и 10 % массы несколько ниже исходного полиимида, но 25 и 50 % фиксируются при температурах на 10–40 °С выше (табл.3). Изучено воздействие на модифицированный полиимид агрессивных сред (хромпика). Выдерживание пленочных образцов в такой среде в течение 10 ч при комнатной температуре показало, что медьсодержащие пленки более устойчивы по сравнению с немодифицированным полимером, образцы из которого становятся матовыми и более хрупкими.

Таблица 3

Зависимость температурных потерь (°С) 5, 10, 25 и 50 % массы композиций от концентрации CuCl_2

Table 3

Dependence of temperature losses (°С) 5, 10, 25 and 50 % of the composition weight on the concentration of CuCl_2

Концентрация CuCl_2 , мас. %	Потери массы, %			
	5	10	25	50
0	370	400	470	530
0,5	365	410	480	580
1,0	340	405	490	570
3,0	320	400	460	560

Установлено, что после модификации полиимида солью меди его устойчивость к воздействию агрессивного реагента повышается, поверхность пленки не коробится и не имеет видимых механических дефектов. Для модифицированного солями меди полимера изучены некоторые его электрические свойства. Исходный полиимид является диэлектриком с высокими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивления. Для композиций с солями меди, особенно после термообработки до 320 °С, характерно снижение значений ρ_v и ρ_s . Известно, что удельное поверхностное электрическое сопротивление является одной из важнейших характеристик материалов, применяемых в промышленности. Этот показатель характеризует величину накопленного на поверхности изделий статического электричества, которое может привести к осложнениям, связанным с повреждением и воспламенением изделий [2]. В табл.4 приведены значения ρ_v и ρ_s для полиимидных пленок, полученных из композиций полиимида с CuCl_2 .

Таблица 4

Значения удельного объемного и поверхностного сопротивления
медьсодержащей композиции

Table 4

The values of the specific volume and surface resistance
of the copper-containing composition

Концентрация CuCl_2 в композиции, мас. %	ρ_v , Ом·м	ρ_s , Ом
0	$3,4 \cdot 10^{15}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
0,50	$1,4 \cdot 10^{15}$	$0,9 \cdot 10^{14}$
0,75	$0,3 \cdot 10^{15}$	$5,6 \cdot 10^{13}$
1,00	$4,5 \cdot 10^{14}$	$3,2 \cdot 10^{13}$
3,00	$1,8 \cdot 10^{14}$	$0,5 \cdot 10^{12}$
5,00	$3,8 \cdot 10^{12}$	$5,7 \cdot 10^{10}$
7,00	$6,1 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^9$

Как видно из табл.4, введение медьсодержащего неорганического соединения в небольших количествах вызывает заметное понижение сопротивления. Такая закономерность характерна для металлосодержащих полимерных систем [7]. Причиной этого является образование в массе полимерной матрицы и на ее поверхности определенного количества CuO и Cu^0 . Эти превращения могут ускоряться при термообработке пленок при высокой температуре (300–320 °С). Топография поверхности металлосодержащих пленок отличается от исходного полиимида отсутствием нанопор. Кроме того, в случае CuCl_2 на поверхности пленки образуется металлосодержащий компонент в большем количестве по сравнению с другими солями меди (рис.1).

После обработки в указанном температурном режиме пленки становятся темно-серого цвета. Кроме того, на поверхности можно увидеть металлическую медь в виде образований островковой природы большей или меньшей величины. Это подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (АСМ) для трех видов образцов, полученных при введении в полиимид хлоридов одно- и двухвалентной меди и CuSO_4 . АСМ-изображения этих образцов приведены на рис.2 и 3. Одним из методов устранения накопления излишнего количества статического электричества является увеличение объемной и поверхностной проводимости, что достигается за счет введения в полимер металлосодержащих соединений [8]. Это происходит и в рассматриваемом случае

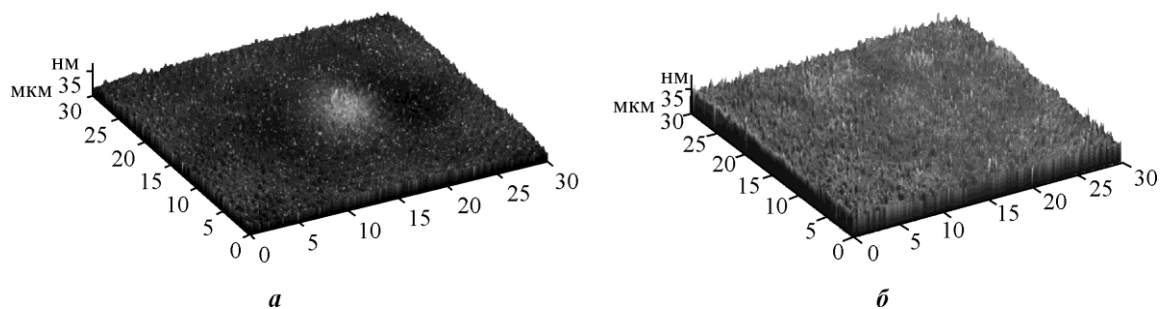


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок полиимида с солями меди, прогретых до 320 °С:

a – полиимид с CuCl ; *б* – полиимид с CuCl_2

Fig.1. AFM image of the PI films surface with copper salts heated up to 320 °C:

a – film of the composition PI + CuCl ; *b* – PI + CuCl_2

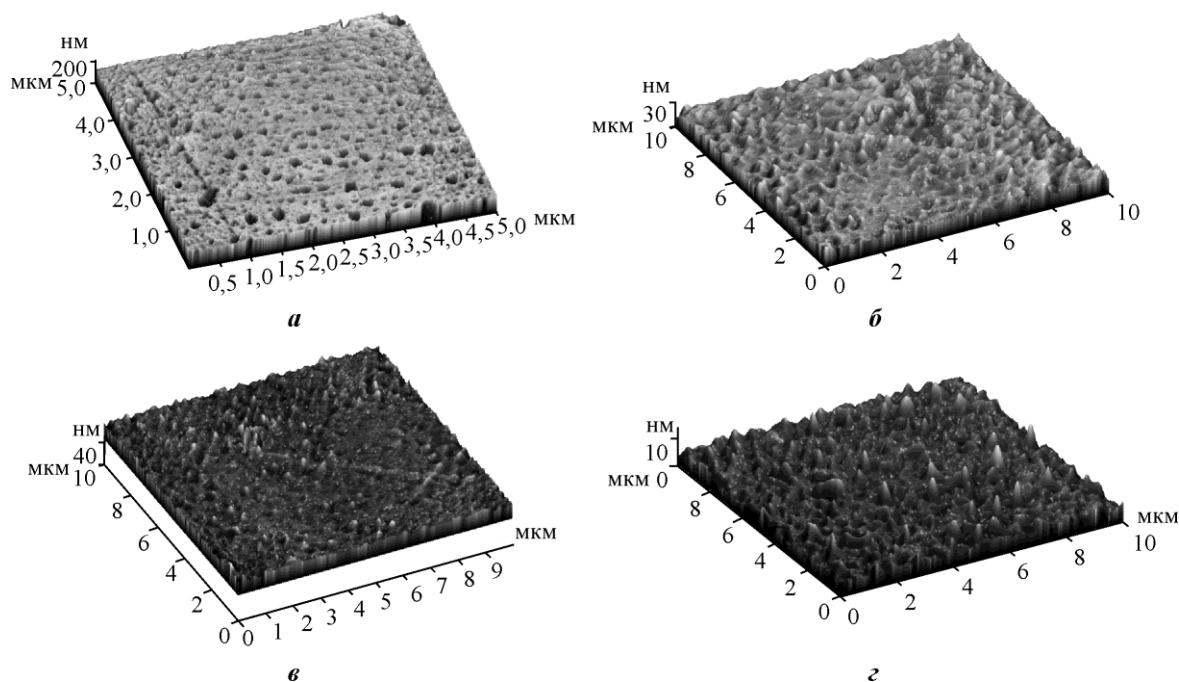


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности исходного полиимида (*a*) и композиционных пленок, прогретых до 320 °С, с добавлением CuCl (*б*), CuSO_4 (*в*), CuCl_2 (*г*)

Fig.2. AFM images of the original PI surface (*a*) and composite films heated up to 320 °C:

b – films with CuCl , *c* – CuSO_4 , *d* – CuCl_2 addition

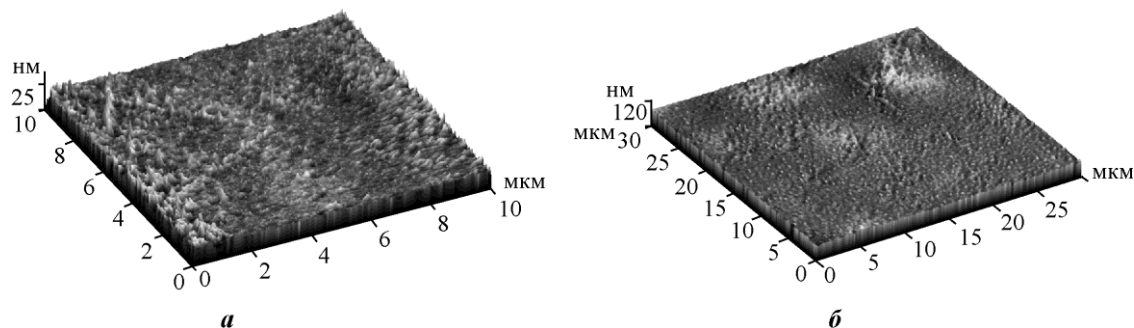


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок из композиций ариалициклического строения, прогретых при 200 °С (*a*) и 300 °С (*б*). Соотношение АБ:ДФО = 90:10 мас. %

Fig.3. AFM image of the films surface from aryl alicyclic compositions structure:

a – composition heated at 200, *b* – 300 °C (ratio of AB: DFO = 90: 10 % by weight)

при модификации полиимида солями меди, что будет иметь значение при практическом применении новых металлосодержащих композиций. В процессе синтеза сополиимидов из диангидридов разной природы меняется как химический состав новой полимерной системы, так и микроструктура поверхности полимерных пленок.

АСМ-метод показал, что уже при небольшом количестве ароматического диангида в микроструктуре поверхности пленок, прогретых при 200 °С, наблюдаются отличия от исходного алициклического полиимида, усиливающиеся при добавлении солей меди. Прочность на разрыв пленок, полученных механическим смешиванием сополиимидов с CuCl_2 , также повышается от 150–155 до 165–170 МПа при введении в раствор сополиимида до 1,5–2,0 мас. % соли. При получении сополиимидов поликонденсационным способом полимер с более высокими вязкостными характеристиками, равными 1,50–1,60 дл/г, образуется при 1,50 мас. % этой соли. Сополимер на основе алициклического и бензофенонтетракарбонового диангидридов в оптимальных условиях получен с вязкостью, равной 1,40–1,45 дл/г. Электрические характеристики металлосодержащих сополиимидов близки композициям из алициклического полиимида.

Заключение. Исследования особенностей получения металлосодержащих полиимидных композиций на основе алициклического полиимида и сополиимидов арилалициклического строения с солями одно- и двухвалентной меди показали следующее. При небольшой концентрации соединений меди температурные потери соответствующего процента массы на 10–40 °С выше по сравнению с исходным полиимидом, при этом скорость разложения также ниже. За счет введения в алициклический полиимид медьсодержащих соединений происходит снижение объемного и поверхностного сопротивления, что является одним из методов устранения накопления излишнего количества статического электричества. Медьсодержащие пленочные композиции являются более устойчивыми к воздействию агрессивного кислотного реагента по сравнению с исходным полиимидом. Это способствует получению образцов интегральных схем с высокой адгезией металлического рисунка.

Полученные металлосодержащие полиимидные композиции можно использовать для создания материалов нового поколения для микро- и нанoeлектроники, получения диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии, изготовления микроэлектронных устройств, интегральной оптики, наносенсоров, материалов медико-биологического назначения, а также для получения эластичных теплопроводных диэлектриков, работающих в диапазоне температур от –180 до + 400 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант «Теоретические основы создания новых полимерных композиционных материалов со специальными свойствами» (2015–2017 гг.)) и по Договору о совместных научных исследованиях между МИЭТ (Россия) и Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова (Республика Казахстан).

Литература

1. Умбетова К., Кравцова В., Коробова Н., Исаков Р. Электропроводящие материалы на основе металлизированных полиимидов как элементы гибких солнечных батарей // Изв. вузов. Электроника. – 2016. – Т. 21. – № 3. – С. 201–207.
2. Термостойкие полимерные материалы на основе полиимидов для микросистемных электронных модулей / В. Кравцова, М. Умерзакова, Н. Коробова и др. // Междунар. форум «Микроэлектроника - 2016» (Алушта, Крым, 2016). – 2016. – с. 461–465.
3. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and poly(ethylene glycol) / B.A. Zhubanov, V.D. Kravtsova, M.B. Umerzakova et al. // Rus. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86. – N. 10. – P. 1605–1609.

4. Получение композиционных материалов на основе алициклического полиимида с различными добавками / **Б.А. Жубанов, М.Б. Умерзакова, В.Д. Кравцова и др.** // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 4. – С. 101–109.
5. **Kravtsova V.D., Umerzakova M., Isakov R., Korobova N.** Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides // J. of Chemistry and Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 9. – N.(1). – P. 31–37.
6. **Metz S., Jiguet S., Bertsch A., Renaud Ph.** Polyimide and SU-8 microfluidic devices manufactured by heat-depolymerizable sacrificial material technique // Lab. Chip. – 2004. – N.4. – P. 114–120.
7. **Давлетбаев Р.С., Наумов А.В., Давлетбаев И.М.** Металлокомплексная модификация композиций на основе фенолформальдегидной смолы и араимидной бумаги // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 14. – С. 174–180.
8. **Каблов В.Ф., Петроук И.П., Калеев В.О.** Влияние высокодисперсных частиц меди на электропроводящие свойства резин на основе этиленпропиленового каучука // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 5. – С. 55–57.

Поступила 28.04.2017 г.; принята к публикации 12.09.2017 г.

Кравцова Валентина Дмитриевна – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории синтеза и физикохимии полимеров АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ч. Валиханова, 106), vadamkr@mail.ru

Умерзакова Майра Бердигалиевна – доктор химических наук, профессор, ведущая лабораторией синтеза и физикохимии полимеров АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ч. Валиханова, 106), umerzak@mail.ru

Коробова Наталья Егоровна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры микроэлектроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, д. 1), korobova3@mail.ru

Вертянов Денис Васильевич – ведущий инженер, старший преподаватель кафедры микроэлектроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, д. 1), vdv.vertyanov@gmail.com

References

1. Umbetova K.B., Isakov R.M., Korobova N.E., Kravtsova V.D. Osobennosti sinteza elektroprovodnykh materialov na osnove metallizirovannykh poliimidov kak elementov solnechnykh batarej i mikrosistemnoy tekhniki [Synthesis Peculiarities of Electrically Conductive Materials on Metallized Polyimide as Elements of Flexible Solar Cells]. *Izvestiya vuzov. Elektronika – Proceedings of Universities. Electronics*, 2016, vol.21, no.3, pp. 201–207. (in Russian).
2. Kravtsova V., Umerzakova M., Korobova N., Timoshenkov S., Turmanova K., Isaykina O., Isakov R. Termostojkie polimernye materialy na osnove poliimidov dlya mikrosistemnykh elektronnykh module [Heat-resistant polymeric materials based on polyimides for microsystem electronic modules]. *Mezhd. forum «Mikroelektronika-2016»* [Int. Forum «Microelectronics-2016»]. Alushta, Krym, 2016, pp. 461–465. (in Russian).
3. Zhubanov B. A., Kravtsova V.D., Umerzakova M. B., Isakov R. M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol). *Rus. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 10, pp. 1605–1609.
4. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. Poluchenie kompozitsionnykh materialov na osnove aliciklicheskogo poliimida s razlichnymi dobavkami [Preparation of composite materials based on alicyclic polyimide with various additives]. *Him. zhurn. Kazahstana – Chem. Journal. Kazakhstan*, 2015, no. 4, pp. 101–109. (in Russian).

5. Kravtsova V.D., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 31–37.
6. Metz S., Jiguet S., Bertsch A., Renaud Ph. Polyimide and SU-8 microfluidic devices manufactured by heat-depolymerizable sacrificial material technique, *Lab. Chip*, 2004. vol. 4, pp. 114–120.
7. Davletbaev R.S., Naumov A.V., Davletbaev I.M. Metallokompleksnaya modifikaciya kompozicij na osnove fenolformal'degidnoj smoly i aramidnoj bumagi [Metallo-complex modification of compositions based on phenol-formaldehyde resin and aramide paper]. *Vestnik Kazansk. tekhnol. un-ta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2011, no. 14, pp. 174–180. (in Russian).
8. Kablov V.F., Petrov I.P., Kaleev V.O. Vliyanie vysokodispersnyh chastic medi na elektroprovodyashchie svoystva rezin na osnove etilenpropilenovogo kauchuka [Influence of finely dispersed copper particles on the electrically conductive properties of rubbers based on ethylene-propylene resin]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii – Modern science-intensive technologies*, 2013, no. 5, pp. 55–57. (in Russian).

Submitted 28.04.2017; accepted 12.09.2017.

Kravtsova Valentina D. – Dr. Sci. (Chem.), Docent, Chief Researcher, ICS «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», Laboratory of Synthesis and Physico-chemistry of Polymers (Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Sh. Ualichanov st., 106), vadamkr@mail.ru

Umerzakova Mayra B. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Lab., ICS «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», Laboratory of Synthesis and Physico-chemistry of Polymers (Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Sh. Ualichanov st., 106), umerzak@mail.ru

Korobova Natalia E. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Leading Researcher of the Microelectronics Department National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq, 1), korobova3@mail.ru

Vertyanov Denis V. – Lead Engineer, Senior Lecturer of the Microelectronics Department National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq, 1), vdv.vertyanov@gmail.com