

**Санкт-Петербург
СПбГТИ (ТУ)
ИВС РАН**

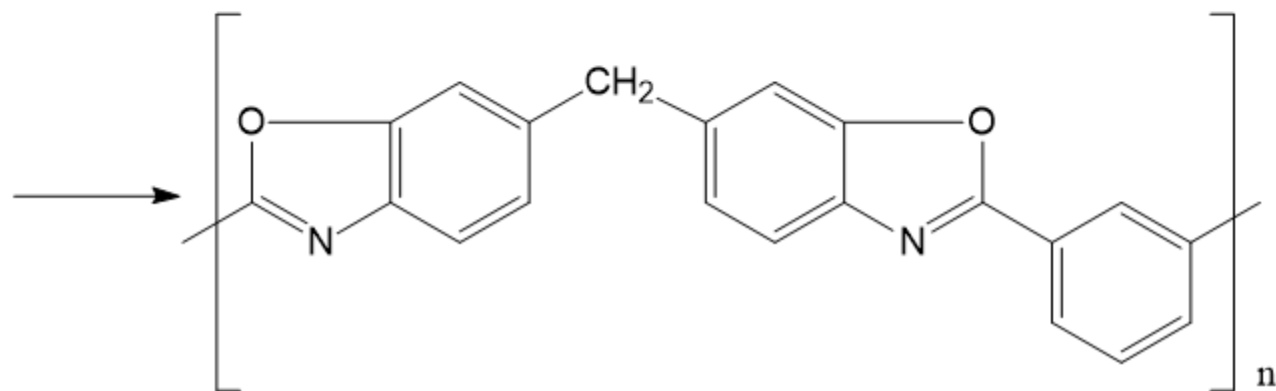
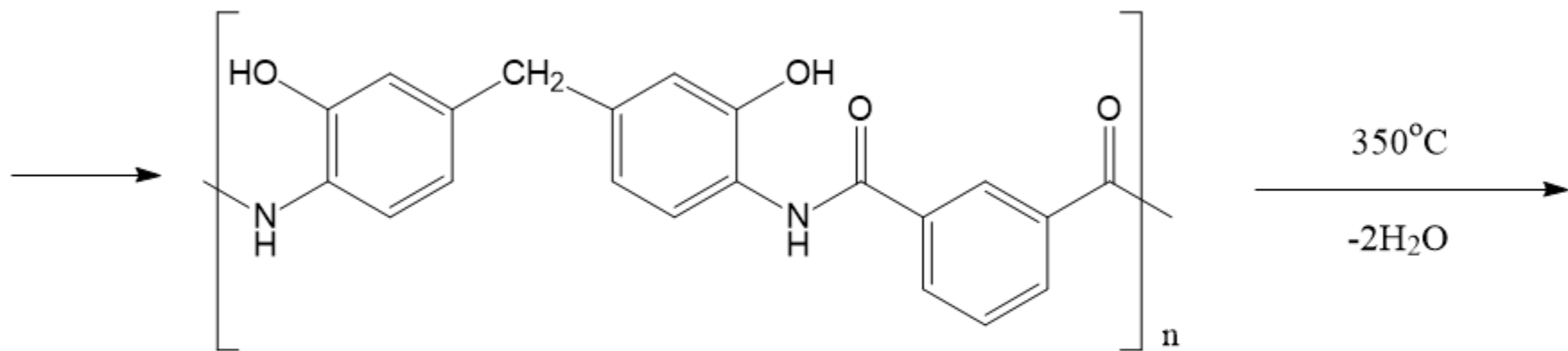
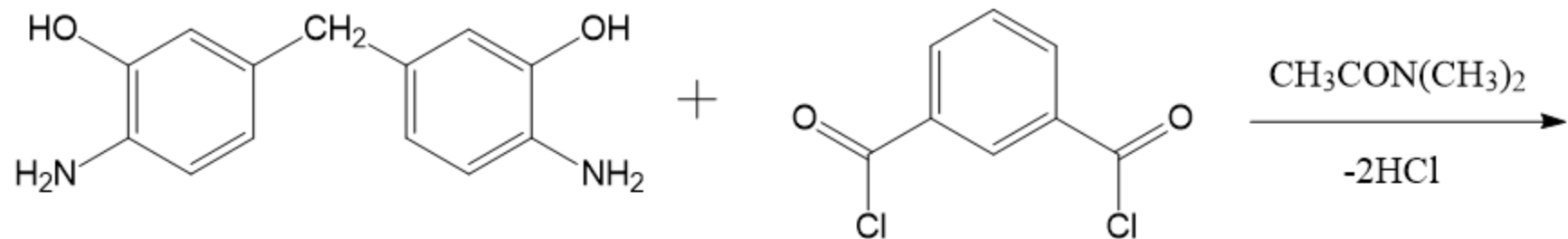
- **Термостойкие
фоточувствительные
композиции для защиты
микроэлектронных плат в
производстве
микроэлектронных модулей**

**Основные требования, предъявляемые к
разрабатываемому материалу:**

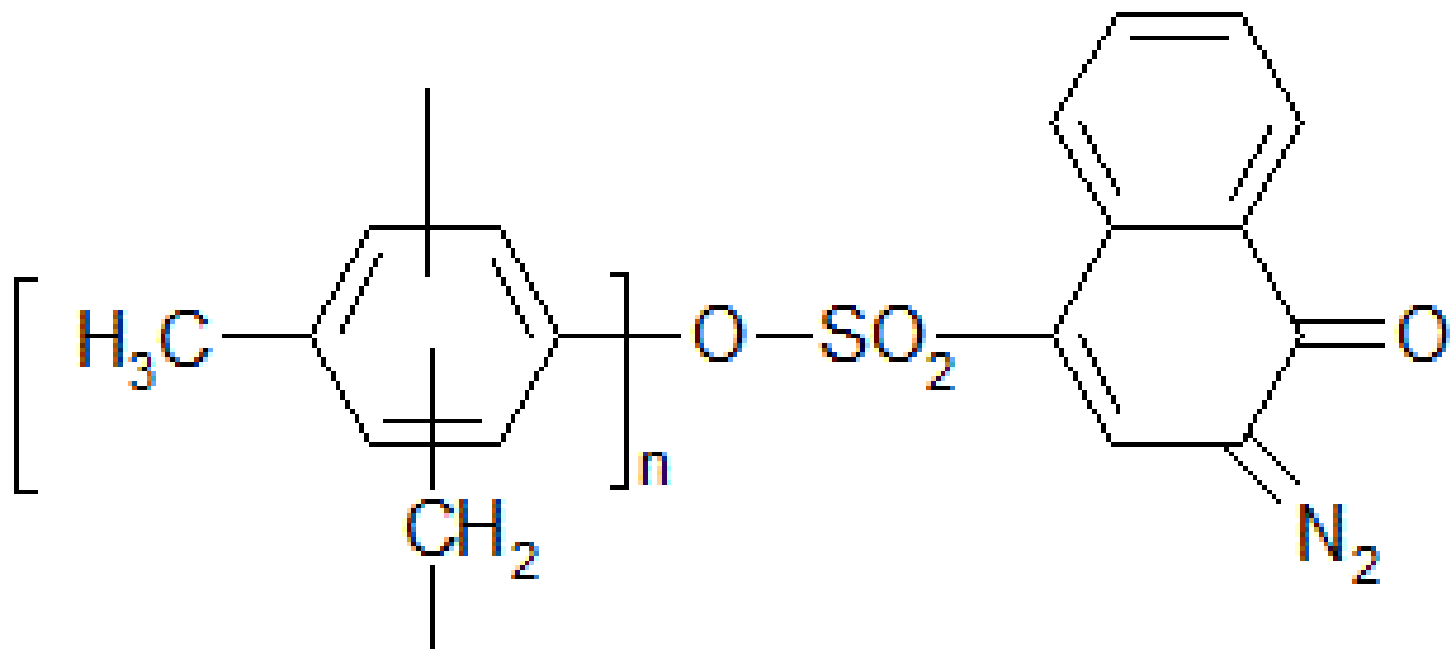
- 1. Термостойкость не ниже 450°C в инертной атмосфере, 400°C на воздухе;**
2. Область спектральной чувствительности – 254, 365, 405 нм;
3. Светочувствительность не ниже 75-80 мДж/см²;
4. Высокая планаризирующая способность;
5. Высокая адгезия к субстратам различной химической природы: GaAs, металлы, поликор, диоксид-, нитрид Si, ситалл, стекло;
6. Химическая стойкость сформированных из него покрытий к агрессивным средам (кислоты, щелочи) и органическим растворителям;
7. Устойчивость сформированных покрытий к плазменным обработкам, в том числе к плазме повышенной мощности;
8. Высокие электрофизические параметры;
9. Работа на стандартном литографическом оборудовании с использованием водно-щелочного проявления при формировании микрорельефа.

Разработка состава композиции

1. Выбран класс термостойких полимеров – поли(гидроксиамидов) – преполимеров полигетероариленов (полиазолов).
2. Разработаны методы синтеза нескольких модификаций поли(гидроксиамидов), обладающих пленкообразующими свойствами и высокой адгезией к GaAs, металлам, поликору, диоксиду-, нитриду Si, ситаллу, стеклу, гибким субстратам.
3. Разработаны методы синтеза светочувствительных компонентов.
4. Подобраны соотношения компонентов композиции, позволяющей с помощью стандартных фотолитографических приемов формировать микрорельеф .
5. Оценена разрешающая способность материалов, получены экспериментальные данные по параметрам сформированного микрорельефа.
6. Созданы новые термостойкие фоторезисты.
Разработаны ТУ на ряд материалов.



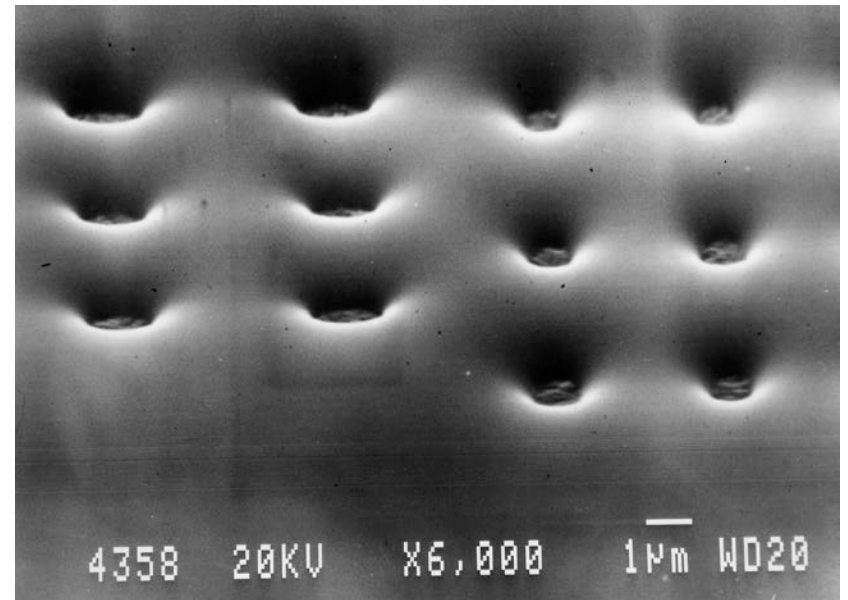
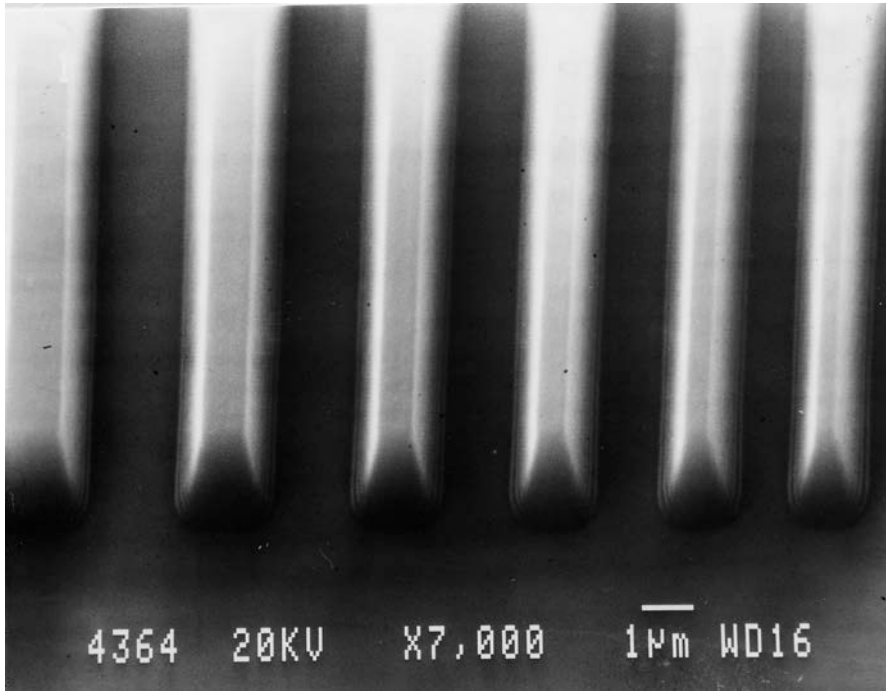
Светочувствительный компонент - POSYLUX 2402



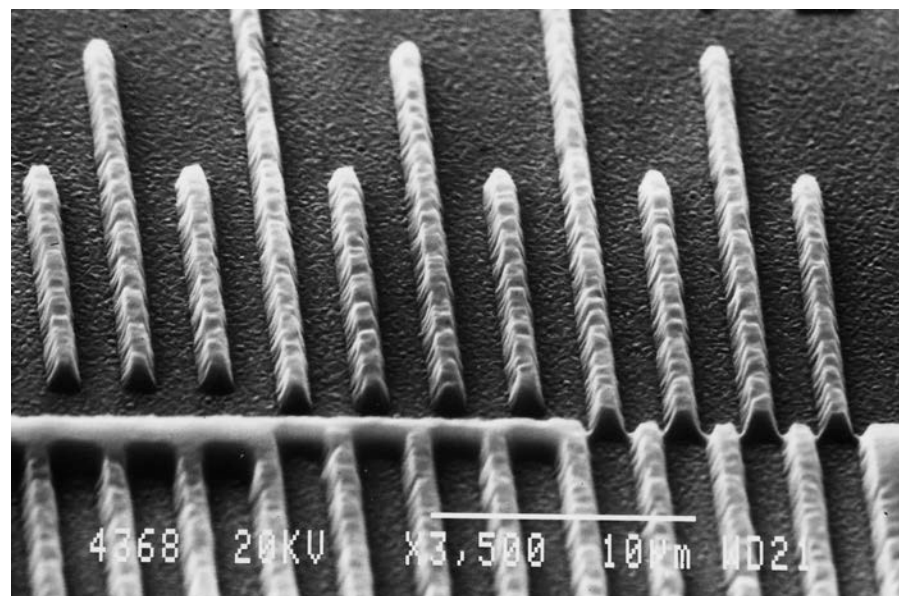
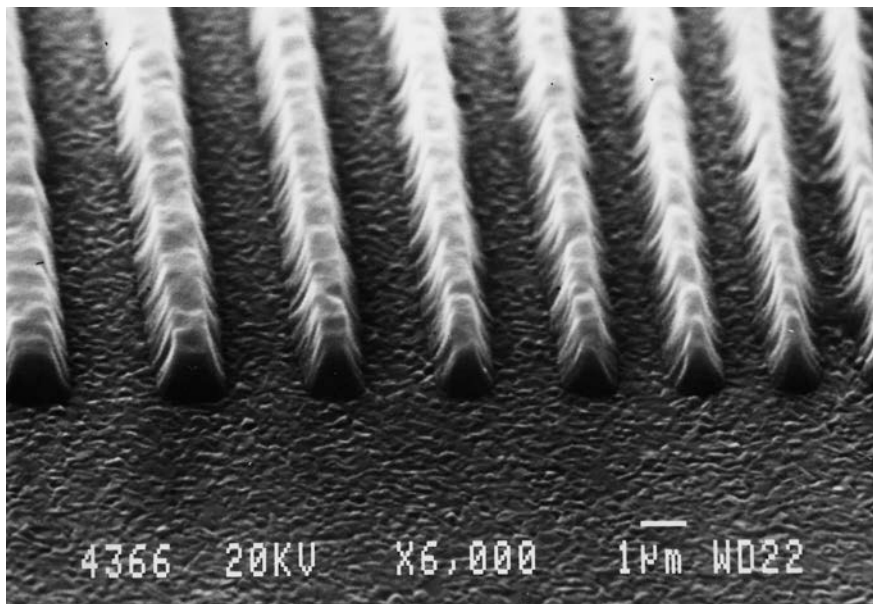
Основные технологические операции для получения позитивного микрорельефа с использованием термостойкой светочувствительной композиции.

- 1. Нанесение пленки** – методы центрифугирования или окунания, традиционно применяемые в микроэлектронном производстве.
- 2. Сушка пленки** - $95^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ 15-20 мин в термошкафу или на литографическом оборудовании (непрерывные линии типа «Лада»).
- 3. Экспонирование** можно проводить на стандартных установках для экспонирования, однако, следует контролировать освещенность, она должна быть не менее 30000 Лк.
- 4. Проявление** – водно-щелочное, стоп-ванна – вода. Образуется позитивный рисунок (рельеф). Разрешение соизмеримо с толщиной пленки.
- 5. Подсушка от воды:** 130°C – 15 мин
- 6. Сплошное экспонирование сформированного микрорельефа.**
- 7. Термозадубливание микрорельефа** – 350°C – 30 мин.

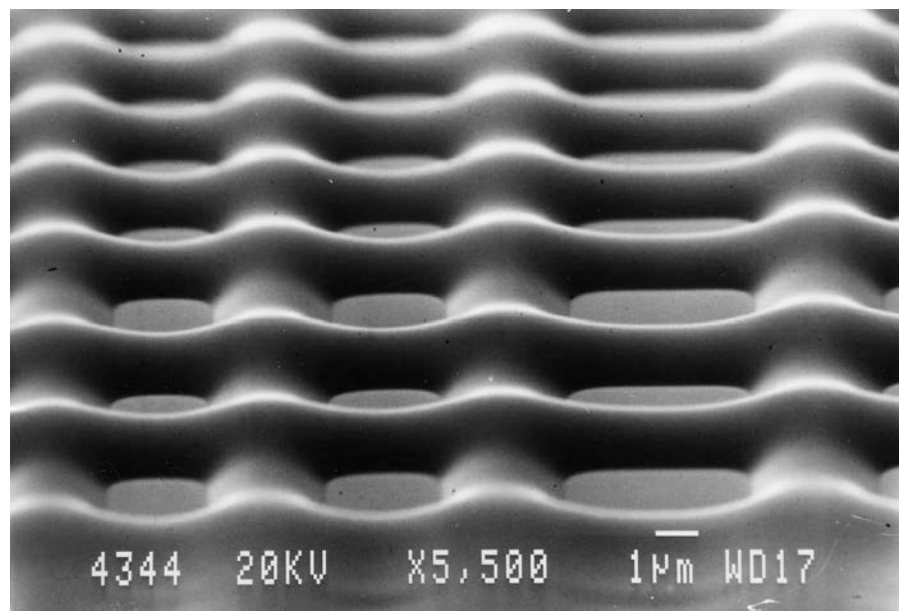
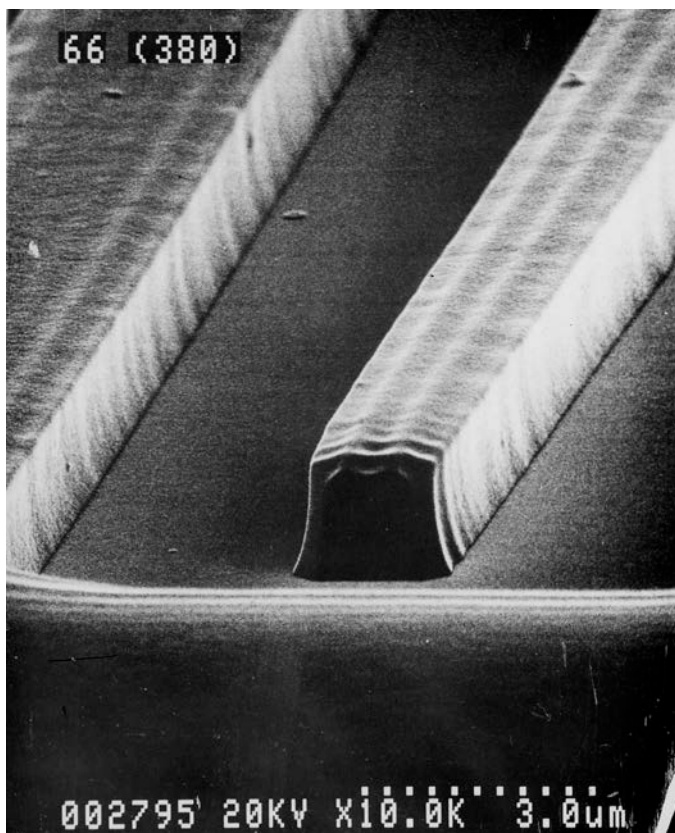
Фотографии микрорельефа, сформированного на SiO_2/Si до термозадубливания.



Фотографии микрорельефа, сформированного на Al / Si до термозадубливания.



Фотографии микрорельефа, сформированного на SiO_2 / Si после термозадубливания.



Основные технические характеристики пленок термостойкого фоторезиста

1. Область спектральной чувствительности – **254, 365, 405 нм**;
 2. Светочувствительность – **75-80 мДж/см²**;
 3. Высокая планаризирующая способность
 4. Толщина пленки **1.5 – 6.0 мкм** ;
 5. Разрешение – **1-2 мкм**; разрешение соизмеримо с толщиной пленки; однако, возможно получение элементов 1.5 мкм в пленке толщиной 5 мкм;
 5. Термостойкость **400°C на воздухе и 450 °C в инертной атмосфере**;
 6. Удельное объемное сопротивление – **10¹⁵ Ом · см**;
 7. Диэлектрическая проницаемость – **3.5-4.5 при 10⁶ Гц**;
 8. Тангенс угла диэлектрических потерь – **2·10⁻³-2·10⁻²**;
 9. Пробивное напряжение – не менее **400 В /мкм**.
- Термически задубленные пленки не разрушаются при действии кислот, щелочей, органических растворителей. Стойки по отношению к воздействию плазмы, за исключением кислородной плазмы, которая используется для снятия термозадубленных пленок.
- КТР 8.9x10⁻⁵ 1/К**

Области применения термостойкого поли(о-гидроксиамидного) лака

- **1. Адгезив для внутреннего монтажа – приклейка кристаллов к основанию – субстрату, в том числе к гибким субстратам (полиимидная пленка).
(Патент РФ № 2534122. 2013 г.)**
- **2. Полимерное связующее для композитов, включающих сегнетоэлектрики (ЦТСНВ -1, ВаTiO₂ с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ 80 - 200), используемых для создания встроенных конденсаторов. (Патент РФ № 2478663. (2011 г.)**
- **3. Полимерное связующее для лазерочувствительных покрытий (Патент РФ № 2522604 (2012 г.)**
- **4. Полимерное связующее для люминесцентных покрытий (Патент РФ № 2505579 (2012 г.)**

Области применения высокотермостойкого фотолака

ФЛТП (ТУ 2378-001-02698594-2013);

ФЛТНП (ТУ 2378-002-02698594-2013

- **1. Фоторезистный материал для микроэлектроники.**
Обычный фоторезист при создании маски для проведения различных технологических операций, после проведения которых может быть удален обычными химическими приемами
- **2. Маска для жидкостного или плазменного травления полупроводниковых подложек различной химической природы, (требует термозадубливания).**
- **3. Межслойный диэлектрик для БИС и СБИС в многоуровневых приборах (напыление металлов, в том числе при повышенных температурах). (Патент РФ № 2379731 (2010 г.)**

Области применения высокотермостойкого фотолака
ТУ ФЛТП (ТУ 2378-001-02698594-2013);
ТУ ФЛТНП (2378-002-02698594-2013)

- **4. Защитное покрытие для сформированных многоуровневых интегральных схем и оптоволоконна). (Патент РФ № 2379731 (2010 г), Патент РФ № 2549532 (2014.).**
- **5. Матрицы цветных светофильтров для активно-матричных ЖК – экранов. (Патент РФ № 2411563.2008; Патент РФ № 2404446.(2010).**
- **6. Гидрофобизатор поверхности электретного элемента из диоксида кремния.**
- **7. Защитное покрытие для оптоволоконна**

Влагоемкость

- **Термозадублированные** покрытия термостойкого фотолака гидрофобны, их влагоемкость не превышает 0.6 % вес. при работе во влажных условиях (влажность более 50%, температура 40 - 60°C).
- **Термозадублированные** покрытия выдерживают воздействие всех неорганических кислот концентрированных и разбавленных, за исключением концентрированной азотной кислоты (HNO_3 дымящая 98%-ная) без нарушения целостности пленки.
- HNO_3 дымящая 98%-ная вызывает при воздействии отслаивание пленки.
- Если при герметизации прибора не нужно формировать контактные выводы (площадки), возможно использовать термостойкий лак без введения в него светочувствительного компонента. Его показатели по термостойкости и остальным физическим параметрам сохраняются.

Потребители термостойких композитов и термостойких фотолаков

- **Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН (ИСВЧПЭ РАН), г. Москва.**
- **АО «НПП «Радар ммс», г. Санкт-Петербург**
- **Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН (ФТИ РАН), г. С.-Петербург**
- **Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург.**

**Потребители термостойких композитов и термостойких
фотолаков**

**Всероссийский научно-исследовательский
Институт экспериментальной физики, г. Саров**

**Самарский государственный аэрокосмический
университет, г. Самара**

ОАО «Светлана», г. С.-Петербург

ФГУП НПП «Пульсар», г. Москва

АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино

Потребители термостойких композитов и термостойких фотолаков

- **ОАО «ОКБ-Планета», г. Великий Новгород**
- **ООО «НПП «КБ Радуга», г. Зеленоград**
- **АО «ВЗПП Микрон», г. Воронеж**
- **АО «НИИПП», г. Томск**
- **АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург**
- **ЗАО «Группа Кремний ЭЛ», г. Брянск**

Марки используемых полиимидов

- Полиимид Ciba-G PI3N
- Полиимид du Pont PI2525
- Полиимид du Pont PI2550
- Полиимид du Pont RC5057
- Полиимид Gulf Therm 600
 - Полиимид Hitachi PiQ
- Полиимид Monsanto 703
 - Лак АД 9103

Фоточувствительный диэлектрик **Cyclotene (Dow Chemical Company, США)**

- **Cyclotene серии 4000**
- фоточувствительные диэлектрики негативного типа на основе **бензоциклобутена (BCB)**.
 - Используются как защитные слои для кремниевых, арсенид-галлиевых и керамических устройств.

Обладает хорошими планаризирующими свойствами, низкой диэлектрической проницаемостью
2,65 (1 кГц-20 ГГц)

Основные особенности Cyclotene

- Негативный фоторезист;
- Низкое значение диэлектрической постоянной **2,65 (1 кГц-20 ГГц)**
- устойчивость к химическим воздействиям;
- вязкость от 34 до 1950 сСт.;
- низкие потери на высоких частотах;
- низкое влагопоглощение;
- низкая температура отверждения;
- высокая степень выравнивания поверхности;
- низкое содержание ионов;
- высокая оптическая прозрачность;
- хорошая термическая стабильность **1,7% потеря веса за час при 350 °С ;**
- высокая устойчивость к химическим воздействиям;
- хорошая совместимость с различными составами металлизации;
- усадка при отверждении менее 5%.

Таблица 1. Вязкости и толщины пленок Cyclotene серии 4000

Марка материала	Вязкость (сСт)	Толщина после термообработки (мкм)
XUS35078 type	96	1,8 – 3,6
4022-25	34	0,1 – 1,8
4022-35	192	2,5 – 5,0
4024-40	350	3,5 – 7,5
4026-46	1100	7,0 – 14,0
XUS35078 type 3	1950	15 – 30

Таблица 2. Электрические и температурные свойства пленок

Величина	Значение
Диэлектрическая проницаемость	2,65 (1 кГц-20 ГГц)
Напряжение пробоя	5,3 МВт/см
Температурная устойчивость	1,7% потеря веса за час при 350 °С

Таблица 3. Механические свойства пленок

Величина	Значение
Коэффициент теплового расширения	42 ppm/Co при 25 °C
Модуль упругости	2,9 ± 0,2 ГПа
Предел прочности при растяжении	8 ± 2,5%
Коэффициент Пуассона - способность вещества к изменению объема в процессе деформации	0,34

Рекомендации по использованию Cyclotene

- Тип фоторезиста - негативный.
- Толщина плёнки: 1,4 – 14 мкм.
- Адгезив: фирменный AP3000.
- Экспонирование: 436 нм (g-линия) и 365 нм (i-линия).
- Проявление: DS3000, DS2100. (Диметиловый эфир Дипропиленгликоля / Изопар (смесь предельных углеводов))
- Удаление: Prime Stripper A.
- Техническое описание: [Cyclothene 4000 series.pdf](#).
- Материал поставляется замороженным в сухом льду. Хранить в упаковке от производителя в плотно закрытом контейнере. Избегать воздействия прямого солнечного света или источников УФ излучения. Избегать температур выше 40°C. Материал может реагировать с самим собой при температурах свыше 100°C. Избегать контакта с сильными окислителями.

Таблица 4. Температуры и сроки хранения Cyclotene

Температура хранения	Срок хранения
Ниже -15°C	12 – 18 месяцев с даты производства
4°C	1 – 2 месяца
20°C	5 – 10 дней

***Разработчики и производители термостойкого лака
ФЛТП и ФЛТНП***

- **1. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) (СПбГТИ)(ТУ), Кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений**
- **Рудая Людмила Ивановна, тел. раб (812)494-92-27 ,**
- **e-mail: 9241890@mail.ru тел. моб.+79219241890**

- **2. Институт высокомолекулярных соединений РАН, Лаб. №1**
- **Большаков Максим Николаевич, e-mail: bolshmax@rambler.ru тел. моб. +79052547826**