

含联苯单元聚酰亚胺的合成及其光刻胶的结构与性能研究

胡嘉琪, 步颜倩, 陆忠刚, 董杰*, 赵昕, 滕翠青, 张清华

(东华大学 a. 材料科学与工程学院; b. 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要:以 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)为二酐单体、含氟二胺 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯)六氟丙烷(6FAP)和 3,3'-二羟基联苯胺(HAB)为二胺单体,通过调控 6FAP 与 HAB 的摩尔比合成一系列聚酰胺酸(PAA)前驱体,再通过异酰亚胺化和酯化反应合成了聚酰胺酸酯(PAE),并经过环化反应制备了一系列含联苯单元的聚酰亚胺(PI)薄膜,对 PI 薄膜的热力学性能进行研究。结果表明:当 HAB 摩尔分数为 10% 时,PI 薄膜的 CTE 由 $46.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降至 $38.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, T_g 由 336.3°C 提升至 354.1°C 。以 HAB 摩尔分数为 10% 的 PAE 为树脂基体,与重氮萘醌类化合物(DNQ)等组分配置成正性聚酰亚胺光刻胶,经辐照、显影、固化等工艺后制备的光刻图案对比度达到 2.5,该光刻胶的灵敏度为 80 mJ/cm^2 ,同时,在硅片上可获得分辨率为 $4 \mu\text{m}$ 的光刻图案。

关键词:聚酰亚胺;联苯单元;正性光刻胶;光敏特性

Synthesis of polyimide containing biphenyl units and study on structure and properties of its photoresist

Hu Jiaqi, Bu Yanqian, Lu Zhonggang, Dong Jie*, Zhao Xin, Teng Cuiqing, Zhang Qinghua

(a. College of Materials Science and Engineering; b. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Taking the 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) as dianhydride monomer, and the fluorine-containing diamine 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (6FAP) and 3,3'-dihydroxybiphenylamine (HAB) as the diamine monomers, a series of polyamic acid (PAA) precursors were synthesized by regulating the molar ratio of 6FAP and HAB. Then, polyamic acid esters (PAE) were synthesized through imidization and esterification reactions, and a series of polyimide (PI) films containing biphenyl units were prepared through cyclization reactions. The thermodynamic properties of the PI films were studied. The results show that when the molar fraction of HAB is 10%, the CTE of the PI film decreases from $46.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to $38.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, and the T_g increases from 336.3°C to 354.1°C . Using PAE with a molar fraction of 10% HAB as the resin matrix, a positive polyimide photoresist was formulated with diazine naphthoquinone (DNQ) and other components. After irradiation, development, and curing processes, the contrast of the photoresist pattern reaches 2.5, and the sensitivity of the photoresist is 80 mJ/cm^2 . Meanwhile, a photoresist pattern with a resolution of $4 \mu\text{m}$ can be obtained on a silicon wafer.

Key words: polyimide; biphenyl unit; positive photoresist; photosensitive properties

0 引言

光敏聚酰亚胺(PSPI)是一类含有光敏基团、对特定光线敏感且能够在紫外曝光下发生光化学反应的高分子材料。PSPI 具有传统聚酰亚胺(PI)材料优良的耐热性能、力学性能、介电性能以及耐溶剂腐蚀等特性,广泛应用于集成电路、电子系统、有机发光二极管等领域^[1-2]。

PSPI 光刻胶是一种组合体系,包括聚酰亚胺树脂、光敏剂、光引发剂、溶剂等。根据曝光前后溶解度的变化,PSPI 可以分为正性 PSPI(p-PSPI)和负性 PSPI(n-PSPI)^[3]。n-PSPI 光刻胶的辐照区域发生交联反应不溶于显影液,未辐照区域则在显影液中溶解;而 p-PSPI 光刻胶经辐照后在显影液中加速溶解,留下的图案为未辐照区域^[4]。p-PSPI 光刻胶因采用碱性水溶液作为显影液,对环境污染小、具有灵敏度高、图案分辨率高、可重复曝光显影的特点^[5],成为光敏聚酰亚胺材料近年来的研究热点。

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFB3603102);东华大学学科创新领域培育项目(XKCX202314)。

根据感光原理不同,将p-PSPI光刻胶分为自增感型和外加光敏剂型^[6]。自增感型p-PSPI光刻胶因侧链含有光敏基团或主链可降解等特征,在紫外光辐照下会发生光化学反应,得到正性光刻图案。外加光敏剂型p-PSPI光刻胶是通过引入光敏剂赋予聚酰胺树脂感光性,这种PSPI树脂的分子结构设计自由度高,同时有利于调控光刻性能^[7]。PSPI的前驱体主要包括PI前体树脂和可溶性PI,其中PI前体树脂包括聚酰胺酸(PAA)、聚酰胺酸酯(PAE)、聚异酰亚胺(PII)等。上述前驱体均可与二叠氮萘醌磺酸酯(DNQ)类光敏剂复合,在紫外光辐照下,DNQ转变为茚羧酸衍生物,加速前驱体树脂在碱性水溶液中的溶解,而DNQ本身是疏水性的,能够抑制树脂在碱性显影液的溶解性^[3]。

PAA主链含有大量的羧基基团,在碱性水溶液中易溶解,因此,PAA直接与DNQ构成的p-PSPI体系很难在辐照区域与未辐照区域之间产生明显的溶解性差异,导致图案的对比度下降,难以获得精细图案^[8]。为了降低PAA的亲水性,可以通过提高分子链中芳香环、三氟甲基等疏水基团比例或通过酯化反应降低主链羧基含量来实现。M Tomikawa等^[9]利用酯化剂对PAA进行酯化,探究酯化剂含量与酯化程度之间的关系,PSPI光刻胶可显影出分辨率为10 μm的图案。此外,还可以通过对PAA单元进行部分亚胺化,降低羧基的比例,抑制未辐照区树脂在碱性水溶液中的溶解性。M Hasegawa等^[10]加入脱水剂与催化剂使PAA脱水环化形成酰亚胺环,结果表明由亚胺化程度为80%的PAA与溶解抑制剂构成的p-PSPI体系在辐照区域和未辐照区域之间具有良好的溶解性差异。步颜倩等^[11]通过异酰亚胺化预处理再酯化调控PAA的酯化率,提高了p-PSPI体系的溶解对比度,并探究显影液浓度、光敏剂含量等光刻工艺参数对PSPI体系的影响,最终得到对比度为2.5,最高分辨率为3 μm的p-PSPI。

对于PSPI光刻胶而言,除了光敏特性外,图案化薄膜优异的力学性能、介电特性、尺寸稳定性等也是其安全服役的重要基础^[12-13]。例如,当PSPI应用于芯片高精度封装时,光刻胶的线性热膨胀系数(CTE)通常要求控制在 $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,若光刻胶固化后薄膜与封装基板的CTE差异过大,在温度变化时产生的热应力会导致分层、翘曲和裂纹等缺陷,严重威胁芯片的安全服役。为降低PSPI体系的

CTE,通常需要在主链中引入刚性结构或复合无机纳米粒子,提高链段堆积密度,抑制分子链热运动产生的体积膨胀,以满足PSPI的实际应用需求。

本文围绕聚酰胺酸酯型p-PSPI展开研究,以6FAP、HAB和BPDA为原料,采用溶液缩聚法合成共聚聚酰胺酸,再通过异酰亚胺化、酯化反应,得到聚酰胺酸酯。通过调控两种二胺(HAB与6FAP)的摩尔比,合成5种不同HAB含量的PSPI前体树脂。详细研究含刚性联苯单元HAB的含量对PI薄膜热性能、力学性能和尺寸稳定性的影响,获得优化的PSPI前驱体结构;进一步通过添加光敏剂和其他助剂制备p-PSPI光刻胶,并对其光刻性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

2,2-双(3-氨基-4-羟基苯)六氟丙烷(6FAP,纯度为98%)、1-甲氧基-2-丙醇(PGME,纯度为99%),萨恩化学技术(上海)有限公司;3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA,纯度为99%),天津众泰材料科技有限公司;3,3'-二羟基联苯胺(HAB,纯度为98%),安耐吉(上海)医药化学有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺二乙基缩醛(DFA,纯度为95%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC,AR),上海凌峰化学试剂有限公司;三氟乙酸酐(TFAA,纯度为98%),上海麦克林生化科技股份有限公司;三乙胺(TEA,纯度为99.5%)、乳酸乙酯(EL,纯度为99%),上海迈瑞尔生化科技有限公司;2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮1,2-萘醌二叠氨基-5-磺酸盐(光敏剂PAC,纯度为98%),上海大然化学有限公司;四甲基氢氧化铵(TMAH_{aq},浓度为2.38%),长春应化(常熟)有限公司。

1.2 PAE和PI的合成

以BPDA、6FAP和HAB为原料,采用NMP为溶剂,聚合得到5种不同HAB摩尔分数(0、10%、20%、30%、40%)的聚酰胺酸酯,并分别命名为PAE-1、PAE-2、PAE-3、PAE-4和PAE-5。以PAE-2为例,具体合成步骤如下。

在氮气氛围下,将70 mL DMAC加入到250 mL三口烧瓶中,在机械搅拌下加入6FAP(6.59 g,0.018 mol)和HAB(0.43 g,0.002 mol)使其在DMAC中溶解形成稳定均匀的溶液;然后再加入BPDA(5.88 g,0.02 mol),并在冰水浴条件下反应12 h,得到棕色的PAA溶液。通过冰水浴将溶液冷却至10℃,向溶液

中加入 TFAA (12.60 g, 0.06 mol) 和 TEA (8.95 g, 0.06 mol), 将溶液加热至 25℃ 反应 3 h。再向溶液中加入 DFA (5.30 g, 0.036 mol), 并将溶液加热至 50℃, 使其发生酯化反应 2 h。将所得溶液缓慢滴加到去离子水中析出, 搅拌 3 h 后过滤, 用去离子水反复洗涤 3 次, 得到粉白色粒料, 将其在 60℃ 鼓风烘箱干燥 12 h, 得到 PAE-2 树脂 (如图 1(a) 所示)。对于 HAB 摩尔分数为 30% 和 40% 的异酞亚胺溶液, 需先

利用 DMAC 溶剂将其体积分数稀释至 12%, 再进行酯化反应。

此外, 取少量 PAA 溶液刮涂在玻璃板上, 在真空烘箱中静置脱泡 1 h, 然后升温至 80℃ 干燥 12 h 得到无黏性的薄膜, 将薄膜置于真空烘箱中升温至 290℃ 保温 1 h, 制得厚度约为 40 μm 的 PI 薄膜。将不同 HAB 摩尔分数的 PI 薄膜分别命名为 PI-1、PI-2、PI-3、PI-4 和 PI-5, 具体反应如图 1(b) 所示。

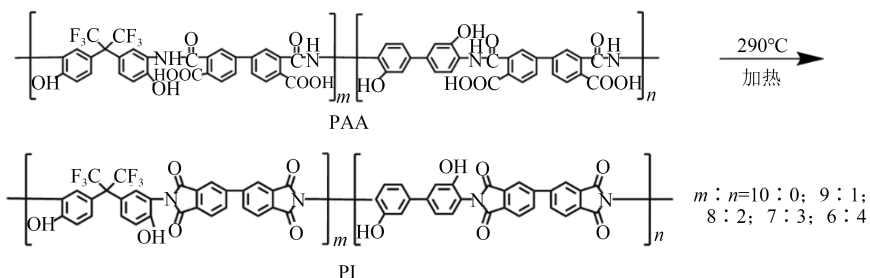
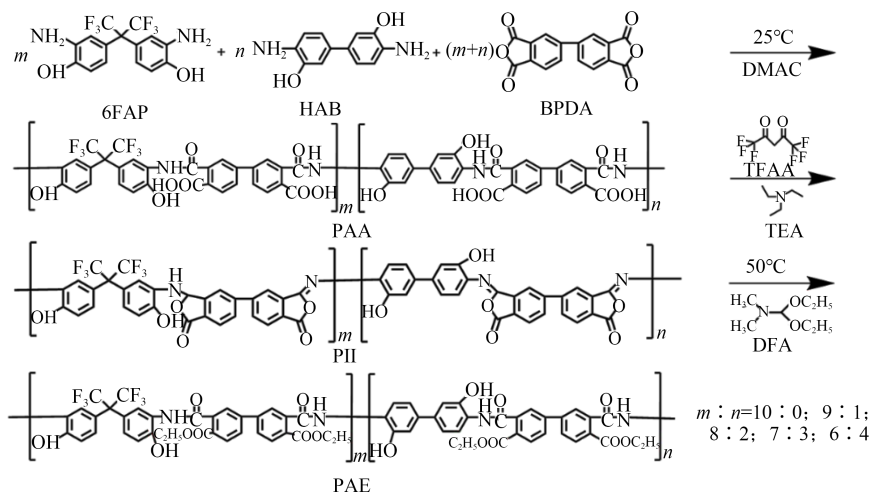


图1 PAE和PI的反应方程式

Fig.1 Synthesis of PAE and PI

1.3 p-PSPI光刻胶溶液的制备

将 PAE-1、PAE-2、PAE-3、PAE-4 和 PAE-5 分别与 PAC 等助剂混合制备 PSPI-1、PSPI-2、PSPI-3、PSPI-4 和 PSPI-5 光刻胶。以 PSPI-2 为例, 具体步骤如下。

将 1.4 g PAE-2 树脂与 0.3 g 光敏剂 PAC 溶于 6.5 g PGME 和 1.5 g EL 中, 避光搅拌 2 h, 使用滤膜直径为 0.22 μm 的聚四氟乙烯过滤器过滤, 得到固体质量分数为 17.5% 的 PSPI-2 溶液。

1.4 光刻工艺

将 PSPI 溶液旋涂于玻璃片上, 以 1 000 r/min 的转速旋涂 15 s, 经 100℃ 软烘烤 10 min 以除去溶剂,

得到无黏性的聚合物薄膜。将薄膜在波长为 365 nm 的紫外光下完全辐照, 辐照能量为每秒 100 mJ/cm²; 然后在质量分数为 0.074% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH_{aq}) 溶液中显影, 形成光刻图案。显影后, 将样品在 290℃ 真空烘箱中固化 1 h, 得到图案化的聚合物薄膜。

1.5 测试与表征

采用 Bruker 公司生产的 Avance 600 型核磁共振仪测试反应产物的 ¹H-NMR, 溶剂为氘代二甲基亚砜 (DMSO-d₆)。

采用 Thermo 公司生产的 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行结构测试, 测试

波数为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。

采用 Rigaku 公司生产的 D/max-2550 PC 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 测试薄膜的聚集态结构。

采用 Novocontrol 公司生产的 concept 40 型宽频介电阻抗谱仪测试薄膜在不同频率下的介电常数和介质损耗因数。

采用 TA 仪器公司生产的 Q400 型热机械分析仪 (TMA) 测定薄膜的热膨胀系数, 氮气氛围, 预设应力为 0.05 N , 样品尺寸为 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度为 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

采用 Netzsh 公司生产的 209F3 型热重分析仪 (TGA) 测试样品的热稳定性能, 测试温度为 $50 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 吹扫气为氮气, 气体流量为 $10\text{ mL}/\text{min}$ 。

采用 TA 仪器公司生产的 Q800 型动态热机械分析仪 (DMA) 测试薄膜的储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan\delta$), 样品尺寸为 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 测试频率为 1 Hz , 测试温度为 $30 \sim 400^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用 Hitachi 公司生产的 Flex SEM 1000II 型场发射扫描电镜 (SEM) 拍摄样品表面扫描电镜图像。

采用 Bruker 公司生产的 Dektak XT 型台阶仪测试旋涂薄膜的厚度, 实验过程中选用光源波长为 365 nm , 辐照距离为 15 cm , 辐照能量参数由 Height Led UV Meter LED 能量计读取。

采用 Instron 公司生产的 5966 型万能试验机测量样品力学性能, 矩形薄膜样品尺寸为 $100\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 拉伸速率为 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果和讨论

2.1 结构分析

2.1.1 PAE 和 PI 的化学结构

图 2 为 PAE、PI 和 PSPI 样品的红外光谱图。从图 2(a) 可以看出, 波数为 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,612\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为羧基与酰胺基的吸收峰, 同时, 在波数为 $1\,778\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酯基的不对称伸缩振动峰, 证明异酰亚胺 PII 通过酯化反应生成了 PAE。从图 2(b) 可以看出, 波数为 $1\,773\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,713\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为酰亚胺环 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 波数为 $1\,366\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酰亚胺环的 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰, 波数为 738 cm^{-1} 处的吸收峰为亚胺环 $\text{C}-\text{N}$ 键的弯曲振动峰, 表明 PAA 通过亚胺化反应转变为 PI^[14]。从图 2(c) 可以看出, PSPI-2 在波数为 $1\,788\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,706\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现

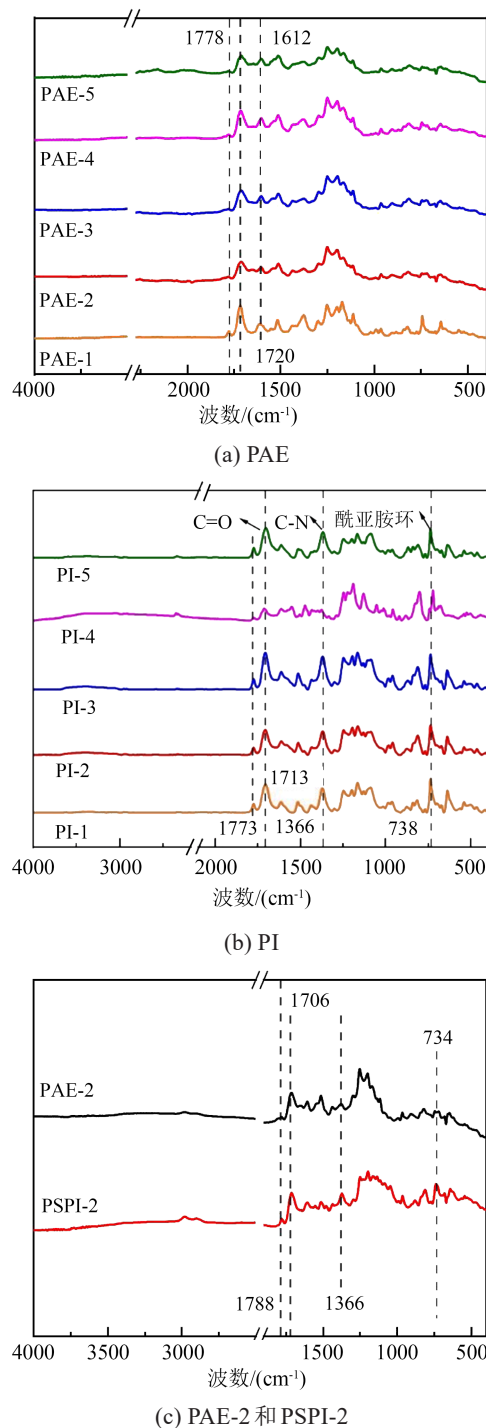
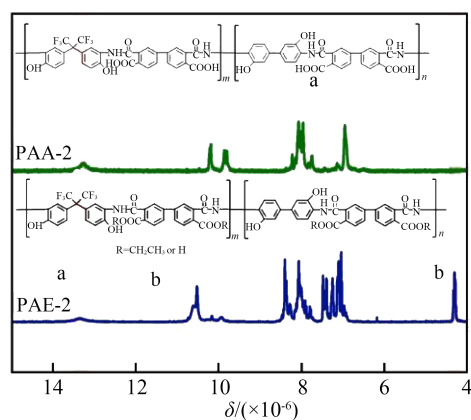


图 2 PAE、PI 与 PSPI 样品的红外光谱

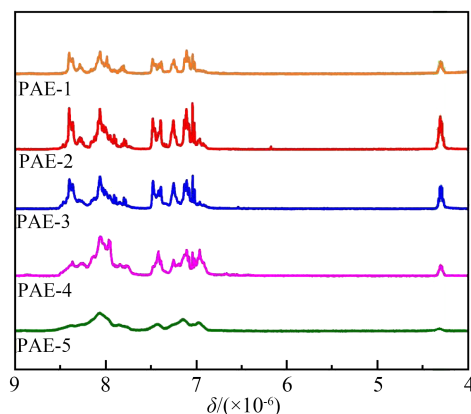
Fig.2 FTIR spectra of PEA, PI, and PSPI

了酰亚胺环 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 并在波数为 734 cm^{-1} 处出现了酰亚胺环 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰, 表明 PAE 前驱体树脂经辐照、显影和后烘等工序后同样会转变为 PI。

图 3 为 PAA 和 PAE 样品的核磁共振氢谱图。图 3(a) 为 HAB 摩尔分数为 10% 的 PAA、PAE 样品的 ^1H -NMR 谱图, 其中, 化学位移 δ 为 $6.5 \times 10^{-6} \sim 8.5 \times$



(a) PAA-2 和 PAE-2



(b) 不同 HAB 含量的 PAE

图3 PAA 和 PAE 样品的核磁氢谱

Fig.3 ^1H -NMR spectra of PAA and PAE samples

10^{-6} 的质子信号由芳香环中的氢质子引起。在 PAA-2 的 ^1H -NMR 谱图中,化学位移 δ 为 13.5×10^{-6} 处出现的质子峰是由 $-\text{COOH}$ 基团引起的,而 PAE-2 的 ^1H -NMR 谱图中,该化学位移处的质子信号减弱,在化学位移 δ 为 4.30×10^{-6} 处出现归属于亚甲基的质子峰^[15]。这一变化表明 PAA 发生了酯化反应。由化学位移 δ 为 4.30×10^{-6} 处的亚甲基氢与 $(7.5 \sim 8.5) \times 10^{-6}$ 处的芳环氢比例,可以计算出酯化程度。结合图 3(b) 计算得出,当 HAB 单体的摩尔分数由 0 提高至 40% 时,PAE 的酯化程度分别为 53%、40%、31%、12% 和 10%,表明随着 HAB 含量的增加,PAE 的酯化程度逐渐下降,这是由于 HAB 高刚性的联苯单元含量增加时,PAA 溶液黏度显著提高,当 HAB 的摩尔分数为 30% 时,对其进行异酞亚胺化时会发生凝胶现象,不利于脂环反应,因此,HAB 的摩尔分数应控制在 30% 以内。

2.1.2 聚合物 XRD 表征

图 4 为 PI 薄膜的 XRD 图。从图 4 可以看出,5

种 PI 薄膜在 2θ 为 21° 附近均出现宽泛而弥散的衍射峰,表明 5 种 PI 薄膜均为无定形结构。随着 HAB 含量的增加,衍射峰向高 2θ 角方向偏移。通过布拉格方程计算分子链的堆积距离如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着 HAB 含量的增加,分子链中 $-\text{CF}_3$ 等大体积侧基含量减少,产生的空间位阻效应减弱,分子链间距减小,电荷转移络合(CTC)效应增强,分子链堆积紧密^[16],分子链的堆积距离减小。此外,HAB 的引入促使分子链排列更为紧密有序,这有利于提升 PI 薄膜的耐热性能及尺寸稳定性。

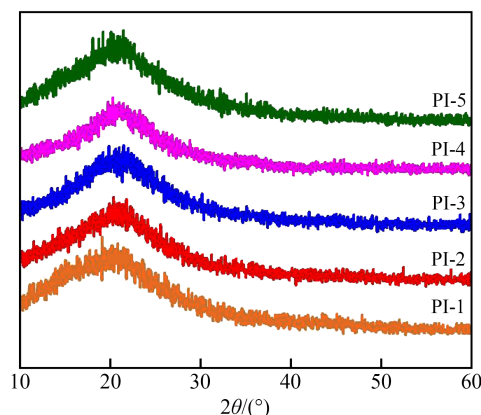


图4 PI薄膜的XRD图

Fig.4 XRD patterns of PI films

表1 PI薄膜的衍射角与分子链间距

HAB 摩尔分数/%	$2\theta/(^\circ)$	$d/\text{\AA}$
0	20.8	4.3
10	21.3	4.2
20	21.4	4.2
30	21.2	4.2
40	21.4	4.1

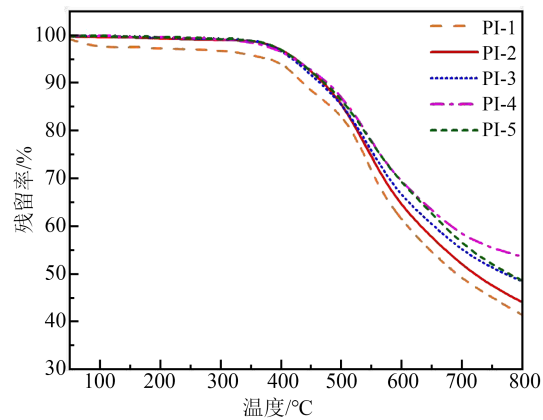
2.2 PI薄膜性能分析

2.2.1 热性能分析

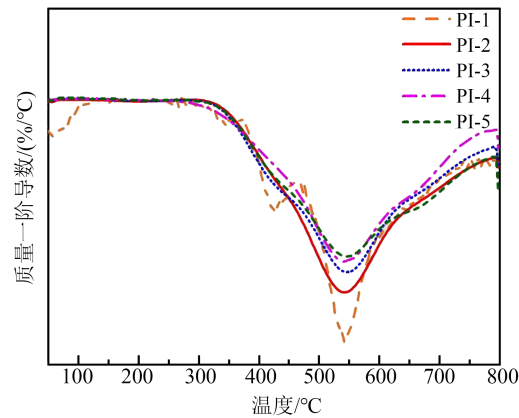
图 5(a)和(b)分别是 PI 薄膜的 TGA 曲线和 DTG 曲线,相关数据列于表 2 中。从图 5(a)、(b)和表 2 可以看出,所有薄膜样品在温度为 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 发生第 1 阶段热失重,这是由于非主链结构单元的耐热性较差,率先发生热分解^[17]。当温度升至 480°C 时,样品再次出现热失重,这是由于聚合物主链发生热分解,当温度升至 550°C 时,聚合物分解速率达到最大。与未加入 HAB 的 PI-1 薄膜相比,共聚 PI 薄膜的 5% 热失重温度($T_{d5\%}$)、10% 热失重温度($T_{d10\%}$)和

在 800℃ 下的质量保持率 (R_w) 均明显提高, 表明 HAB 的引入提高了分子链的刚性, 抑制聚合物链段的运动, 有利于 PI 分子链的堆积紧密, 从而提升 PI 薄膜的耐热性^[18]。

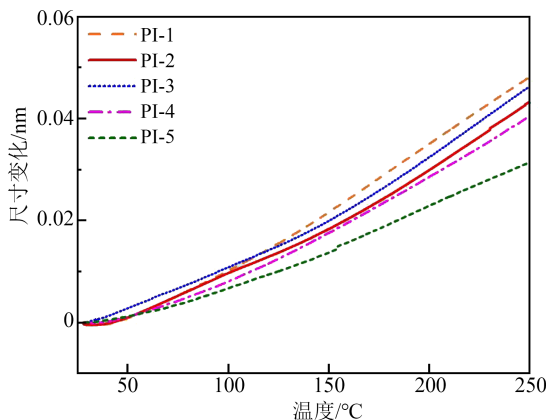
图 5(c) 为 PI 薄膜的 TMA 曲线。结合图 5(c) 和表 2 数据可以看出, HAB 的引入显著降低了 PI 薄膜的 CTE。当温度为 50~250℃ 时, 随着 HAB 含量的增加, PI 薄膜的 CTE 由 $46.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 逐渐降低至 $26.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 这主要是由于联苯结构 HAB 含量的



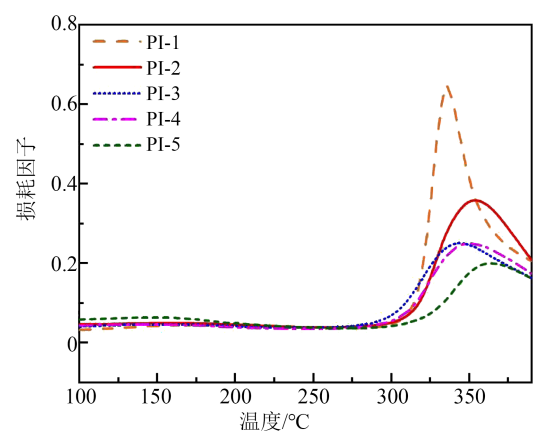
(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线



(c) TMA 曲线



(d) DMA 曲线

图 5 PI 薄膜的热性能

Fig.5 The thermal performances of PI films

增加提高了 PI 分子链的刚性, PI 薄膜内自由体积小, 分子链堆积紧密, 分子间作用力增强, 因而热膨胀系数降低^[19]。

图 5(d) 为 PI 薄膜的 DMA 曲线。结合图 5(d) 和表 2 数据可以看出, 与未添加 HAB 的 PI-1 薄膜相比, HAB 的引入使薄膜的 T_g 从 336.3℃ 最高升至 362.9℃; 同时, 随着 HAB 含量的增加, α 转变峰强度逐渐减弱, 这进一步表明 HAB 含量的增加导致分子链刚性增强, 链段运动能力减弱。

表 2 PI 薄膜的热性能和尺寸稳定性

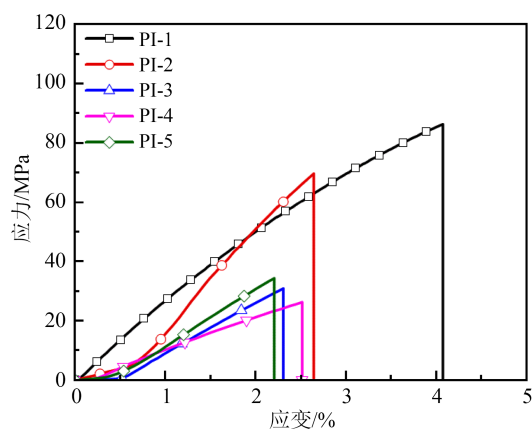
Table 2 Thermal properties and thermal dimensional stabilities of PI films

HAB 摩尔分数 %	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_w/\%$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	CTE $/(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
0	381.2	435.5	41.6	336.3	46.2
10	422.3	467.1	44.2	354.1	38.1
20	417.3	462.2	48.5	342.1	37.8
30	422.4	474.6	53.7	348.6	38.4
40	422.3	469.6	48.7	362.9	26.5

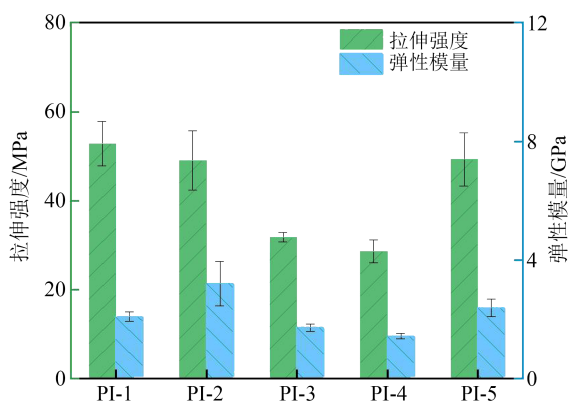
2.2.2 力学性能分析

图 6 是 PI 薄膜的力学性能测试结果, 具体数据如表 3 所示。从图 6 和表 3 可以看出, PI-1 薄膜的拉伸强度和弹性模量分别为 52.8 MPa 和 2.1 GPa, HAB 的引入降低了 PI 薄膜的力学性能, 当 HAB 摩尔分数为 30% 时, PI-4 薄膜的拉伸强度和弹性模量降低至 28.7 MPa 和 1.4 GPa, 这可能是由于 HAB 单体的反应活性低于 6FAP, 导致聚合物分子量降低; 另一方面 HAB 的引入破坏了均聚物分子链的规整性, 使 PI 薄膜的力学性能减弱。然而, 进一步提升

HAB 的摩尔分数至 40% 时,薄膜的力学性能提高,其拉伸强度和弹性模量分别达到了 49.3 MPa 和 2.4 GPa。这可能是由于 HAB 联苯刚性结构的比例增大,分子链排列规整,薄膜内部缺陷减少,力学性能提升。



(a) 应力-应变曲线



(b) 力学性能

图6 PI薄膜的力学性能测试结果

Fig.6 The mechanical performance test results of PI films

表3 PI薄膜的力学性能数据

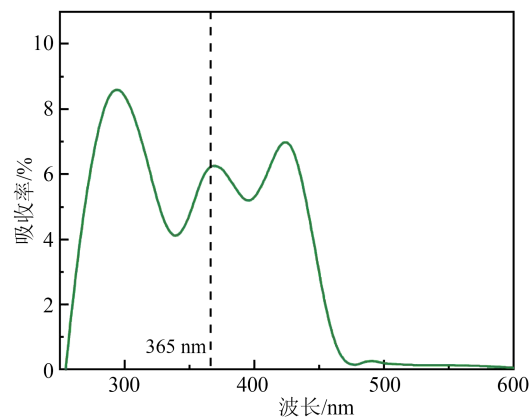
Table 3 Mechanical properties data of PI films

HAB 摩尔分数/%	弹性模量/MPa	拉伸强度/GPa	应变/%
0	52.8	2.1	3.3
10	49.1	3.2	3.8
20	31.8	1.7	3.7
30	28.7	1.4	3.1
40	49.3	2.4	3.7

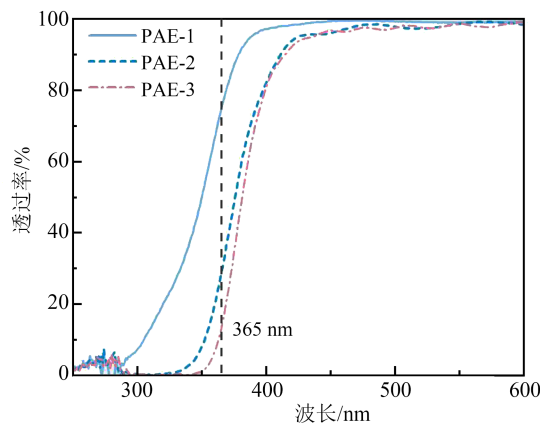
2.3 UV-Vis 吸收曲线

图7为光敏剂PAC的紫外吸收曲线和PAE薄膜的紫外透过曲线。从图7(a)可以看出,光敏剂PAC对波长为295、365(i线)、436 nm(g线)处的紫外光线具有较强的吸收能力。对于PSPI光刻胶而言,辐照显影需要的g线和i线通常由高压汞灯释放,其生

产技术较为成熟,能够产生稳定的辐照能量。其中,i线辐照形成的图案分辨率比g线高,故后续光刻工艺选用i线(波长为365 nm)紫外灯为辐照光源。



(a) PAC的紫外吸收曲线



(b) PAE的紫外透过曲线

图7 PAC的紫外吸收曲线和PAE的紫外透过曲线

Fig.7 UV-Vis absorbance of PAC and UV-Vis transmittance of PAE

从图7(b)可以看出,随着HAB含量的增加,PAE薄膜在波长为365 nm处透过率下降。其中,PAE-1具有最高的紫外透过率,这是由于PAE-1中高含量的 $-CF_3$ 大体积侧基使PI分子链堆积松散,分子间作用力弱,能够抑制分子链间的电荷转移络合(CTC)效应,提高PAE-1薄膜的光学性能^[20]。HAB的引入使分子链中 $-CF_3$ 含量降低,对CTC效应的抑制作用下降,薄膜颜色逐渐变深,紫外透过率降低。

综合考虑上述PI薄膜的热性能、力学性能以及PAE薄膜的紫外透过率,最终选择HAB摩尔分数为10%的PAE-2为光刻胶用基体树脂。

2.4 光刻胶的特征辐照曲线

PSPI的光刻过程是利用光敏化合物在光照下

发生光化学反应,将掩模板上的图案转移至衬底上。重氮萘醌类化合物(DNQ)的光化学反应过程如图8所示。在紫外光照下,DNQ的辐照部分发生光化学反应溶于碱性显影液,未辐照部分不溶于显影液,二者形成溶解性差异,留下的未辐照部分即为正性光刻图案。p-PSPI的光刻流程主要包括旋涂光刻胶溶液、前烘、紫外灯辐照、显影、后固化等流程。

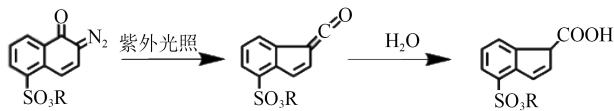


图8 DNQ的光化学反应

Fig.8 Photochemical reaction of DNQ

研究不同质量分数的PSPI-2光刻胶在浓度为0.074%的TMAH_(aq)显影液中的留膜率,结果如表4所示。从表4可以看出,光刻胶的质量分数越高,膜越厚,但留膜率有所降低。这是由于PAE树脂在碱性显影液中的溶解速率过快,不利于后续的辐照显影。质量分数为20.5%的光刻胶留膜率随显影时间的增加而增,这可能是由于光刻胶在显影液中发生溶胀。在浓度为0.074%的显影液中,未辐照区域的留膜率保持在90%以上,这是获得高对比度光刻图案的关键^[21]。综合薄膜厚度、显影时间与留膜率,本文选择固体质量分数为17.5%的PSPI-2光刻胶,研究PSPI的特征辐照曲线。

表4 PSPI-2在浓度为0.074%的TMAH_(aq)中的留膜率

Table 4 Film-remaining rates of PSPI-2 in TMAH_(aq) with concentration of 0.074%

质量分数/%	15.3	17.5	20.5
初始膜厚/nm	1 160	1 595	1 998
30 s 留膜率/%	97.8	99.0	90.4
60 s 留膜率/%	93.4	92.8	93.9

PSPI-2体系光刻胶的特征辐照曲线如图9所示,归一化膜厚代表辐照显影前后薄膜厚度值之比,辐照剂量的改变可以通过调整辐照时间来实现。从图9可以看出,在波长为365 nm的紫外光辐照下,PSPI-2体系的对比度为2.5,灵敏度为80 mJ/cm²,表明在该光刻工艺下光刻胶溶液的溶解对比度较高,能够获得高质量的光刻图案。

2.5 光刻胶的图案分辨率

图10是HAB摩尔分数为10%的PSPI-2光刻图

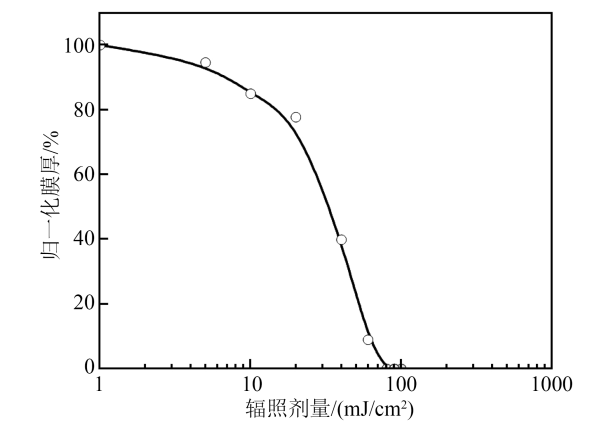


图9 PSPI-2的特征辐照曲线

Fig.9 Irradiation characteristic curve of PSPI-2

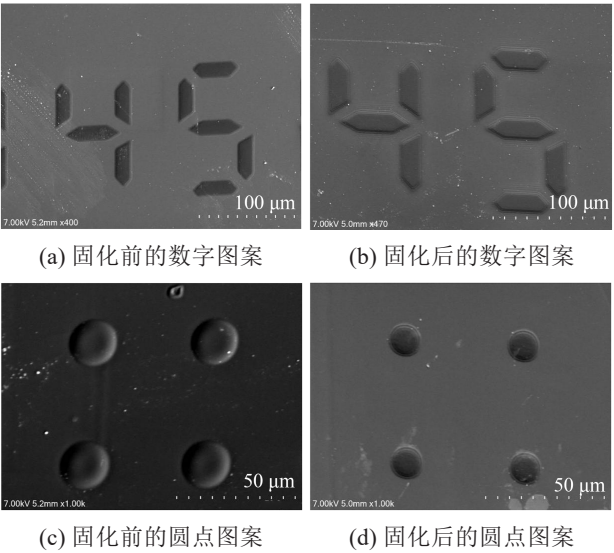


图10 PSPI-2固化前后扫描电镜图

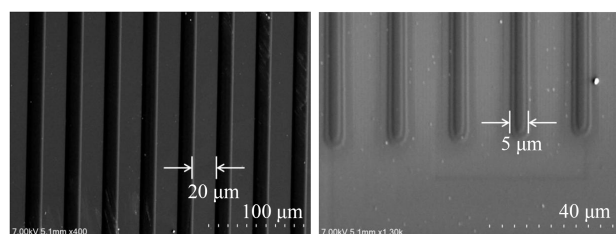
Fig.10 SEM images of PSPI-2 before and after curing

案在固化前后分辨率的比较。从图10可以看出,PSPI-2固化前后图案精度保持不变,线条干净清晰,且边缘没有发生收缩导致的起皱等现象,图案分辨率较高。

图11为PSPI-2光刻胶经辐照、显影、固化后得到光刻图案。从图11(a)可以看出,20 μm线宽的光刻图案线条清晰,无明显缺陷,图案一致性较好。从图11(b)可以看出,5 μm线宽的光刻图案线条形貌规整,酰亚胺化后体积略微收缩。从图11(c)可以看出,4 μm线宽的光刻图案完整清晰、线条干净,固化后仍保持较高的图案精度。

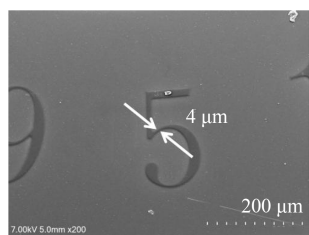
2.6 PSPI光刻胶固化前后的厚度变化

图12是通过台阶仪测试PSPI-2图案化薄膜在固化前后的厚度变化。从图12可以看出,固化前图



(a) PSPI-2 得到 20 μm
线宽光刻图案

(b) PSPI-2 得到 5 μm
线宽光刻图案



(c) PSPI-2 得到 4 μm 线宽光刻图案

图 11 PSPI-2 光刻图案的扫描电镜照片

Fig.11 SEM images of PSPI-2 photolithography pattern

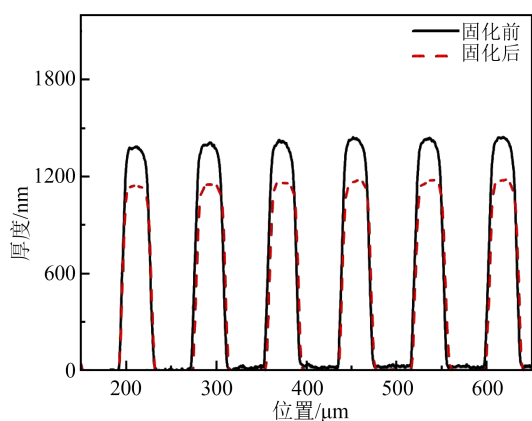


图 12 PSPI-2 固化前后薄膜的厚度变化

Fig.12 The thickness changes of PSPI-2 films before and after curing

案化薄膜的厚度约为 1 416 nm, 固化后薄膜的厚度约为 1 169 nm, 表明图案化的薄膜固化收缩率约为 17.4%, 同时表明本研究设计合成的 PSPI-2 光刻胶相对于其他 PSPI 光刻胶体系具有更低的收缩率^[22], 这对于提高光刻胶图案的精细结构具有重要意义。

3 结论

本文以 BPDA 和 6FAP、HAB 为原料, 通过调控 6FAP 与 HAB 的比例, 合成了不同 HAB 含量的 PAA, 并通过异酰亚胺化、酯化反应合成了 PAE。以此为树脂基体分别通过热环化反应制备了 PI 膜和 p-PSPI 光刻胶。当 HAB 摩尔分数为 10% 时, PI 薄膜的 CTE 值由 $46.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降低至 $38.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, T_g 由

336.3℃ 提升至 354.1℃, PI 薄膜的弹性模量由 2.1 GPa 提升至 3.2 GPa。以 HAB 摩尔分数为 10% 的 PAE-2 树脂为前驱体, 通过添加光敏剂等组分制备了 p-PSPI 光刻胶, 其灵敏度为 80 mJ/cm^2 , 对比度为 2.5, 经辐照显影工艺可得到最佳分辨率为 4 μm 的图案。

参考文献 References

- [1] 郑毅, 凡纪鹏, 邓一坤, 等. 光敏聚酰亚胺的改性及应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2025, 47(1): 28-36.
Zheng Yi, Fan Jipeng, Deng Yikun, et al. Research progress on the modification and applications of photosensitive polyimide[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2025, 47(1): 28-36.
- [2] 张圣成, 赵彦平, 袁嘉男, 等. 负性光敏聚酰亚胺树脂的无氯异构化法合成方法研究[J]. 绝缘材料, 2025, 58(6): 16-24.
Zhang Shengcheng, Zhao Yanping, Yuan Jianan, et al. Investigation of negative photosensitive polyimide resin synthesis through chlorine-free polyisomide strategy[J]. Insulating Materials, 2025, 58(6): 16-24.
- [3] Fukukawa K, Ueda M. Recent progress of photosensitive polyimides[J]. Polymer Journal, 2008, 40(4): 281-296.
- [4] 郭海泉, 杨正华, 高连勋. 光敏聚酰亚胺光刻胶研究进展[J]. 应用化学, 2021, 38(9): 1119-1137.
Guo Haiquan, Yang Zhenghua, Gao Lianxun. Progress research on photosensitive polyimide[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(9): 1119-1137.
- [5] 宋昌辉, 张若青, 王海涛, 等. 光敏聚酰亚胺的合成与应用研究进展[J]. 纸和造纸, 2024, 43(4): 7-13.
Song Changhui, Zhang Ruqing, Wang Haitao, et al. Research progress on synthesis and application of photosensitive polyimide[J]. Paper and Paper Making, 2024, 43(4): 7-13.
- [6] 刘金刚, 袁向文, 尹志华, 等. 正性光敏聚酰亚胺研究与应用进展(一)[J]. 电子与封装, 2008, 8(12): 1-6.
Liu Jingang, Yuan Xiangwen, Yin Zhihua, et al. Research and development of positive-working photosensitive polyimides(1)[J]. Electronics and Packaging, 2008, 8(12): 1-6.
- [7] 王思恩, 张嘉豪, 傅智楠, 等. 正性光敏型聚酰亚胺的研究和应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 173-181.
Wang Sien, Zhang Jiahao, Fu Zhihan, et al. Research progress of positive photosensitive polyimide[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2023, 39(10): 173-181.
- [8] 郑凤, 路庆华. 聚酰亚胺正性光刻胶材料的制备及性能研究综述[J]. 上海航天, 2017, 34(3): 136-147.
Zheng Feng, Lu Qinghua. Progress review on preparation and lithographic performance of positive-tone photosensitive polyimide[J]. Aerospace Shanghai, 2017, 34(3): 136-147.
- [9] Tomikawa M, Yoshida S, Okamoto N. Novel partial esterification reaction in poly(amic acid) and its application for positive-tone photosensitive polyimide precursor[J]. Polymer Journal, 2009, 41(8): 604-608.

- [10] Hasegawa M, Nakano J. Colorless polyimides derived from cycloaliphatic tetracarboxylic dianhydrides with controlled steric structures (4). applications to positive-type photosensitive polyimide systems with controlled extents of imidization[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2009, 22(3): 411-415.
- [11] 步颜倩, 陆忠刚, 胡嘉琪, 等. 异酰亚胺化对正性聚酰亚胺光刻胶光敏特性的影响[J]. 高分子学报, 2025, 56(8): 1392-1404.
- Bu Yanqian, Lu Zhonggang, Hu Jiaqi, et al. Effect of isoimidization of poly(amic acid) precursor on photosensitive properties of positive polyimide photoresist[J]. Acta Polymerica Sinica, 2025, 56(8): 1392-1404.
- [12] 任茜, 何志斌, 高艳爽, 等. 微电子封装用低温固化型光敏聚酰亚胺的研究与应用进展[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(12): 11-21.
- Ren Xi, He Zhibin, Gao Yanshuang, et al. Progress on the research and application of low-temperature curable photosensitive polyimides for microelectronic packaging[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2023, 31(12): 11-20.
- [13] 门秀婷, 李铭新. 电子元器件用低介电常数聚酰亚胺研究进展[J]. 绝缘材料, 2022, 55(12): 10-19.
- Men Xiuting, Li Mingxin. Research progress in low dielectric constant polyimide films for electronic devices[J]. Insulating Materials, 2022, 55(12): 10-19.
- [14] 梁天辉, 张小舟, 桂浩然, 等. 利用六氮杂苯并菲交联结构改善含氟聚酰亚胺的耐热性能[J]. 塑料, 2025, 54(2): 106-111.
- Liang Tianhui, Zhang Xiaozhou, Gui Haoran, et al. Preparation and properties of micro-crosslinked fluorinated polyimides containing hexazepentanthrene structure[J]. Plastics, 2025, 54(2): 106-111.
- [15] 郭嘉隽. 负性光敏聚酰亚胺的合成与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2024: 12-14.
- Guo Jiajun. Synthesis and properties of negative photosensitive polyimides[D]. Shanghai: Donghua University, 2024.
- [16] Lai X W, Zhang J L, Yang Z X, et al. Synthesis of poly(amic ester) with controlled molecular weight for photosensitive polyimide in advanced package[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107316.
- [17] Zhu G, Fei W, Gong X J, et al. Preparation and alignment properties of photosensitive polyimide containing benzophenone in main chain[J]. Liquid Crystals, 2020, 47(5): 750-760.
- [18] 张明艳, 刘居, 杨振华, 等. 共聚物链结构对共聚型含氟聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(1): 43-49.
- Zhang Mingyan, Liu Ju, Yang Zhenhua, et al. Effect of copolymer chain structure on properties of fluorinated copolyimide film[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(1): 43-49.
- [19] 张明艳, 高升, 吴子剑, 等. 共聚制备低热膨胀透明聚酰亚胺薄膜[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(1): 81-86.
- Zhang Mingyan, Gao Sheng, Wu Zijian, et al. Preparation and characterization of low expansion transparent copolyimide films[J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(1): 81-86.
- [20] 郭珂君. 含苯并咪唑高耐热低热膨胀聚酰亚胺薄膜设计合成及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024: 1-11.
- Guo Kejun. Design, preparation and performance of benzimidazole containing polyimide films with high heat resistance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024: 1-11.
- [21] 闫正. 光敏聚酰亚胺和光敏聚苯并噁唑的合成及图案化研究[D]. 济南: 山东大学, 2023: 11-17.
- Yan Zheng. Synthesis and patterning of photosensitive polyimide and photosensitive polybenzoxazole[D]. Jinan: Shandong University, 2023: 11-17.
- [22] Chen Q H, Liu Y D, Peng X K, et al. A novel photosensitive poly(amic acid) for reducing film thickness shrinkage after curing[J]. Materials Today Communications, 2025, 47: 113210.

收稿日期: 2025-07-31; 修回日期: 2025-09-22。

作者简介:

胡嘉琪(2002—), 女(汉族), 河北泊头人, 博士生, 主要从事聚酰亚胺光刻胶材料合成的研究工作;

通信作者: 董杰(1985—), 男(汉族), 江苏徐州人, 教授, 博士, 主要从事高性能聚酰亚胺材料及其工程化应用的研究工作。