

负性光敏聚酰亚胺树脂的无氯异构化法合成方法研究

张圣成¹, 赵彦平¹, 袁嘉男², 邓成慧³, 路庆华²

(1. 明士新材料有限公司, 山东 济南 250000; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240;

3. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 光敏聚酰亚胺 (PSPI) 在半导体封装领域具有独特的作用, 其中含丙烯酸衍生物的酯型 PSPI 在工业中得到了广泛应用。这类 PSPI 通常以相对成熟的酰氯法合成, 但在合成过程中酰氯化反应会引入氯离子, 对反应装置、树脂纯化以及环境保护造成负面影响。为发展绿色可靠的合成方法, 本文以 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 和 4,4'-二苯醚二酐 (ODPA) 为聚合单体, 探索异构化法制备甲基丙烯酸羟乙酯 PSPI 的反应过程。讨论反应的固含量、溶剂、温度对 PSPI 合成过程中凝胶形成的规律, 并研究异构化法制备的 PSPI 的光刻性能及其热力学性能。结果表明: 该方法制备的 PSPI 具有良好的光刻图形化能力 (4.5 μm 厚膜可开 15 μm 直径的圆孔, 留膜率 $\geq 90\%$)、耐热性能和力学性能 ($T_{\text{d}5\%}=471^\circ\text{C}$, $T_{\text{g}}=297^\circ\text{C}$, 拉伸强度为 127.5 MPa), 同时不引入氯离子, 过程绿色友好, 工艺简单且反应周期短。将该方法拓展到其他 4 种 PSPI 树脂体系的制备, 发现异构化法具有普适性, 这种高效且绿色环保的合成方法为实验室和企业制备高性能 PSPI 光刻胶提供了理论指导。

关键词: 光敏聚酰亚胺; 负性光刻胶; 绿色合成; 聚酰亚胺; 图案化

Investigation of negative photosensitive polyimide resin synthesis through chlorine-free polyisoimide strategy

ZHANG Shengcheng¹, ZHAO Yanping¹, YUAN Jianan², DENG Chenghui³, LU Qinghua²

(1. MINSEO Advanced Materials Co., Ltd., Jinan 250000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

3. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Photosensitive polyimide (PSPI) has a unique role in semiconductor packaging, among them, ester-type PSPIs containing acrylic acid derivatives are widely used in industry. Generally, the PSPIs are synthesized by the well-established chloride method, but chloride ions are introduced during the synthesis process, which negatively affects the reaction apparatus, resin purification, and the environment. For the development of green and reliable synthesis methods, we explored the reaction process for the preparation of hydroxyethyl methacrylate PSPI by polyisoimide using 4, 4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and 4,4'-biphenyl ether dianhydride (ODPA) as the polymerized monomers. The effect of solid content, solvent, and reaction temperature on the gel formation during the synthesis process of PSPI was discussed. The photolithographic and thermo-mechanical properties of PSPI prepared by the polyisoimide method were investigated. The results demonstrate that the PSPI prepared by this method has good photolithographic patterning ability (for a film with thickness of 4.5 μm , circular holes can be opened at a diameter of 15 μm , and the film retention rate is $\geq 90\%$) and excellent thermal properties and mechanical properties ($T_{\text{d}5\%}=471^\circ\text{C}$, $T_{\text{g}}=297^\circ\text{C}$, and tensile strength is 127.5 MPa). There are no Cl-ions introduction during synthesis process, and the process is green and friendly, and simplified with a short reaction cycle. The method was extended to the preparation of other four PSPI systems, and the isomerization method is found to be universal, and this efficient and green synthesis method provides theoretical guidance for the preparation of high-performance PSPI photoresists in laboratories and enterprises.

Key words: photosensitive polyimide; negative photoresist; green synthesis; polyisoimide; patterning

0 引言

光敏聚酰亚胺 (PSPI) 在保持聚酰亚胺优异的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52233016、52350337)。

力学性能、耐热性能和电绝缘性能的同时, 以其独特的光敏性特征简化了芯片封装工艺, 降低了生产成本, 被广泛用于芯片多层布线介电层、半导体器件应力缓冲层、平板显示 TFT 平台化层。因其结构

与性能不断更新,应用范围不断扩大^[1-10]。近年来,基于数字光投影(DLP)的3D打印技术对耐高温光交联树脂提出迫切需求,PSPI迎来了新的发展机遇,要求PSPI在保持优异综合性能的同时,还需要绿色环保的合成工艺。

1979年,西门子公司公司的R RUBNER等^[11]利用酰氯法开发了第一种全有机PSPI,目前丙烯酸酯类PSPI已成为应用最广泛的负性光刻胶树脂基体。具体合成方法是:将二酐单体与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)进行酯化反应,随后进行酰氯化处理,所得产物再与二胺单体进行聚合反应。由于光活性基团直接与二酐反应,理论上HEMA的接枝率可达到100%。这种光敏聚合物使用掩模版曝光后,其照射区域和非照射区域在有机显影剂中表现出不同的溶解性,因此可以实现图形化,目前这种光敏聚合物已经实现了工业化生产和半导体应用^[12]。然而,在合成光敏聚合物的过程中,采用了酰氯和二胺反应,反应产生的氯化氢气体不仅对反应设备具有腐蚀性,而且氯离子的引入造成后续树脂纯化工艺非常复杂、生产周期长(大约占到树脂生产周期的一半时间),且产生大量含氯废水会污染环境,极大地增加了PSPI树脂的生产成本。PSPI树脂中残留的氯离子对器件的可靠性会产生重大影响,因此控制氯离子含量是聚酰亚胺光刻胶的主要技术指标之一。为了实现绿色环保生产,研究人员开展了多种无氯合成工艺的探索,其中一种是 N,N' -二环己基碳二酰亚胺(DCC)脱水法,即在二酐单体用HEMA酯化后,在DCC作用下直接与二胺单体缩聚^[13-16]。尽管DCC脱水法的反应条件温和,但副产物双环己脒在一般的有机相中难以溶解,采用常规的纯化方法很难被去除,还会产生大量废渣。此外,该反应的分子量难以控制,部分体系在反应中难以获得高分子量树脂。另一种绿色合成策略是聚酰亚胺异构化法,即二胺与二酐单体先聚合获得聚酰胺酸,然后利用三氟乙酸酐(TFAA)制备中间体,即可溶性的聚异酰亚胺,最后加入HEMA进行酯化反应制备PSPI^[17-18]。这种方法的优势在于反应路径短,分子量控制容易,反应过程绿色环保。但是,光敏树脂在不同合成阶段中容易产生凝胶现象,且感光基团的接枝量可控性差,如何提高光敏基团接枝率和抑制凝胶的形成仍然具有挑战性。

本文以4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和4,4'-二苯

醚二酐(ODPA)为例,系统地讨论了不同溶剂、固含量、反应温度对PSPI合成过程的影响。详细分析反应过程中可能出现凝胶的原因,并提出相应的解决方案,为工业化合成PSPI提供可靠的理论依据。此外,利用光敏活性树脂配置了光刻胶,并进行光刻图形化实验,证明该绿色合成的PSPI树脂适用于制备聚酰亚胺光刻胶。

1 实验

1.1 试剂与设备

4,4'-二苯醚二酐(ODPA,纯度为99.95%)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA,纯度为99.99%)、均苯四甲酸二酐(PMDA,纯度为99%)、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)-联苯(TFMB,纯度为99.99%)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA,纯度为99.9%)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4-ODA,纯度为99%)、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(α -BPDA,纯度为99.95%),天津众泰材料科技有限公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,纯度为99.5%)、 N,N' -二甲基乙酰胺(DMAC,纯度为99.8%),北京百灵威公司;三氟乙酸酐(TFAA,试剂级)、环戊酮(试剂级)、丙二醇甲醚乙酸酯(试剂级)、4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮(EMK,试剂级)、4-甲基喹啉(试剂级)、甲醇(分析纯)、溴化锂(LiBr,纯度为99.5%),上海泰坦科技股份有限公司;磷酸(H_3PO_4 ,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA,纯度为96%),上海麦克林生化科技股份有限公司;1-[4-(苯硫基)苯基-1,2-辛烷二酮2-(O-苯甲酰肟)(OXE-1,纯度为98%)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)(OXE-2,纯度为98%)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯(纯度为90%),东京化成工业株式会社。

IKA RW20 数显型机械搅拌,上海泰坦科技股份有限公司;IKA RTC Digital 磁力搅拌器,上海百娅生物科技有限公司;URE-2000/35 型紫外光刻机,中国科学院光电技术研究所;RC-150/RC-200 型匀胶机、可编程热板,苏州美图半导体有限公司。

1.2 光敏树脂合成

将ODA和ODPA的摩尔比固定为1:1.1,TFAA作为脱水剂,加入HEMA光活性基团,通过异构化法制备甲基丙烯酸羟乙酯PSPI树脂。为了探究反应过程中可能导致凝胶化的因素,设置一系列合成条件,包括使用NMP或DMAC作为反应溶剂,调整

固含量分别为10%、15%、20%、25%，以及改变酯化反应温度分别为室温、40℃、60℃、80℃，合成多种PSPI树脂样品。以DMAC作为反应溶剂、固含量为20%、酯化反应温度为60℃的合成条件为例，PSPI树脂具体合成步骤如下：向装有机械搅拌和氮气入口的250 mL三口圆底烧瓶中加入3.64 g (18.2 mmol) ODA和86 mL反应溶剂(NMP或DMAC)，缓慢加入6.20 g (20 mmol) ODPa，两者混合均匀后，在室温下反应12 h得到聚酰胺酸溶液。使用冰水浴将聚酰胺酸溶液冷却至0~4℃，并通过加液漏斗向溶液缓慢加入16.80 g (80 mmol) TFAA，反应2 h后除去冰浴，制得聚异酰亚胺溶液。然后在室温下，向溶液缓慢加入10.41 g (80 mmol) HEMA和0.04 g (0.4 mmol) 对苯二酚，随后升温至60℃继续反应12 h。将得到的反应混合溶液倒入甲醇与去离子水的混合溶液(甲醇、水的体积比为1:2)中析出，再用去离子水反复洗涤3次，除去反应溶剂，过滤、冷冻干燥后得到PSPI树脂。

1.3 光刻胶溶液配置

将5 g PSPI树脂溶解在15 g NMP中，得到均相溶液。然后依次加入0.25 g 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮-2-(O-苯甲酰肟)(OXE-1)、0.25 g 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙酰肟)(OXE-2)、0.75 g 四乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.05 g 4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮(EMK)、0.25 g 4-甲基喹啉，使用匀胶机匀胶后得到光刻胶溶液。

1.4 光刻工艺

取1.5 mL光刻胶溶液通过针筒过滤器过滤后滴在干净硅片表面，旋涂涂布得到厚度为4~5 μm的光刻胶涂层，将涂层放置在100℃加热台上烘2 min以除去多余溶剂。然后在光刻机上使用不同的曝光剂量进行UV曝光。将曝光的硅片放置在显影液(环戊酮)中显影，并用淋洗液(丙二醇甲醚乙酸酯)定影。在显微镜下观察图形情况，测定涂层的膜厚，通过显影前后膜厚变化计算留膜率(曝光显影后的膜厚与显影前的膜厚之比)。

1.5 测试仪器及方法

F20型薄膜厚度分析仪：美国Filmetrics公司。测试前将仪器校准使其处于稳定的工作状态，然后把待测样品放置在仪器的测量平台上，根据实际需求调整测量参数。将仪器光源发射光束至样品表面，并接收反射光线。基于反射光的强度变化及时

间差异，得出薄膜的厚度。

MX4RT型金相显微镜：上海舜宇恒平科学仪器有限公司。调整合适的放大倍数和光源强度，将定影后的硅片放置在显微镜的载物台上，通过调整焦距和观察角度，清晰地观察硅片表面光刻胶图形。

Nicolet iS5红外光谱仪：美国赛默飞世尔尼高力。在全反射模式下，将样品置于样品台，确保样品位于光路的中心位置。测试波数为500~4 000 cm^{-1} ，扫描次数为48次。

EcoSEC HLC-8320型凝胶渗透色谱仪：日本东曹，用于测定PSPI树脂的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)及分子量分布系数(PDI)。将2.94 g (30 mmol) H_3PO_4 和2.60 g LiBr溶解在1 L色谱级DMAC中配置成流动相，然后将PSPI树脂溶解于流动相中，配置成浓度为2.0 mg/mL的PSPI溶液。将准备好的样品溶液注入进样系统，启动仪器进行测试。

AVANCE III HD 600 MHz核磁共振氢谱：美国Bruker公司。采用氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6)为溶剂对PSPI树脂进行核磁共振氢谱测定，浓度为40 mg/mL，四甲基硅烷作为内标。

TGA55型热重分析仪(TGA)：美国TA公司。氮气气氛，升温 and 降温速均为20℃/min。先将薄膜样品升温至120℃，保温10 min，消除样品的热历史以及样品中可能存在的吸附水和结合水；再降温至40℃并保温5 min，随后再升温至800℃，测定样品的热稳定性能。薄膜样品制备：将350℃固化的PSPI薄膜硅片浸泡在氢氟酸中10~15 min，待PSPI薄膜从硅片表面剥离，用去离子水清洗干净并风干，得到薄膜样品。

Q800型动态热机械分析仪(DMA)：美国TA公司。在氮气气氛，升温速率为5℃/min，测试温度为25~400℃下，测定PSPI薄膜的玻璃化转变温度(T_g)。在25℃下，以0.5 N/min的速率升至18 N的拉力，测定PSPI薄膜的拉伸性能。

Q400型热机械分析仪(TMA)：美国TA公司。在氮气气氛，升温速率为5℃/min，测试温度为25~400℃下，测定PSPI薄膜的热膨胀系数(CTE)。

DVS+型黏度计，BrookField公司。在25℃下，对各组溶液的黏度进行测定。根据各组溶液黏度的不同使用不同的转速，每个样品进行3次测量，并

计算3次测量的平均值作为结果。

2 结果与讨论

2.1 固含量与胺酐摩尔比对凝胶化的影响

聚异酰亚胺法合成PSPI树脂可分为3个步骤：第1步是二胺单体与二酐单体聚合形成聚酰胺酸溶液，第2步是在三氟乙酸酐催化下聚酰胺酸向聚异酰亚胺转化，第3步是接枝光敏基团，如图1所示。在第2步的转变过程容易发生凝胶化现象，凝胶形成的原因通常归咎于聚酰亚胺末端胺基与三氟乙酸酐酰化的聚酰胺酸的羧酸酯基发生酯胺交换反应，如图2所示^[9]。因此，控制低温反应以及二胺与

二酐的摩尔比均可以抑制凝胶化现象。本研究在设计二胺和二酐单体的摩尔比时选择了酸酐过量方式，以避免后续反应出现胺酯交联反应。同时比较了不同聚酰胺酸固含量(分别为10%、15%、20%、25%)对异构化过程凝胶化现象的影响，结果如表1所示。由表1可知，随着固含量的增加，聚酰胺酸分子量增加，溶液黏度逐渐升高。在聚酰胺酸溶液体系中加入TFAA时，发生剧烈的放热反应，尽管将反应温度控制在低温(0℃)，但是仍有聚异酰亚胺固体析出。不过随反应时间的延长，对于10%~20%固含量的溶液体系，聚异酰亚胺固体会重新溶解，

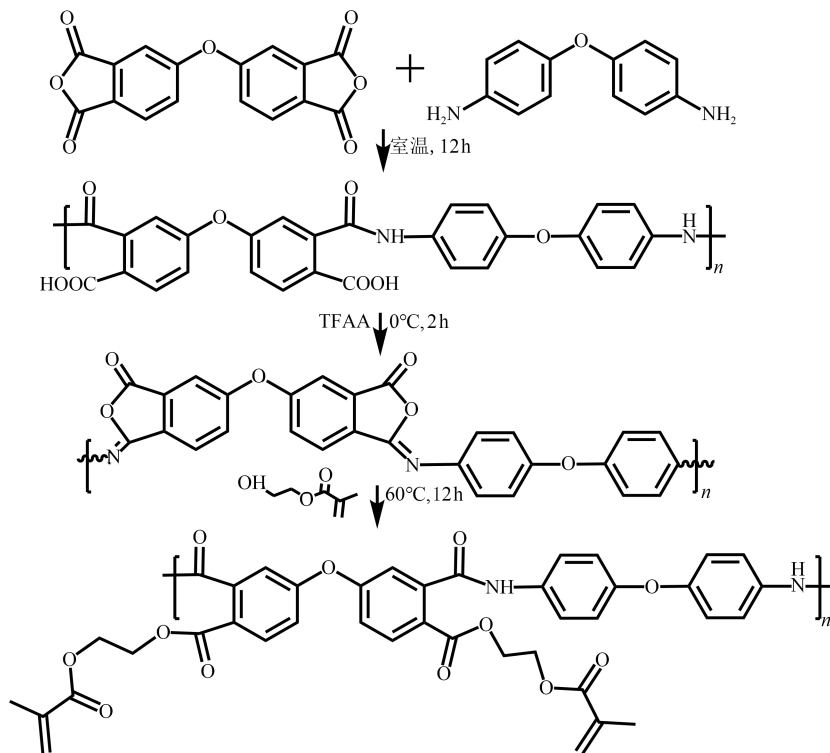


图1 聚异酰亚胺法合成丙烯酸酯型感光聚酰胺酸酯的路线图

Fig.1 Synthesis route of acrylate-PSPI by polyisoimide method

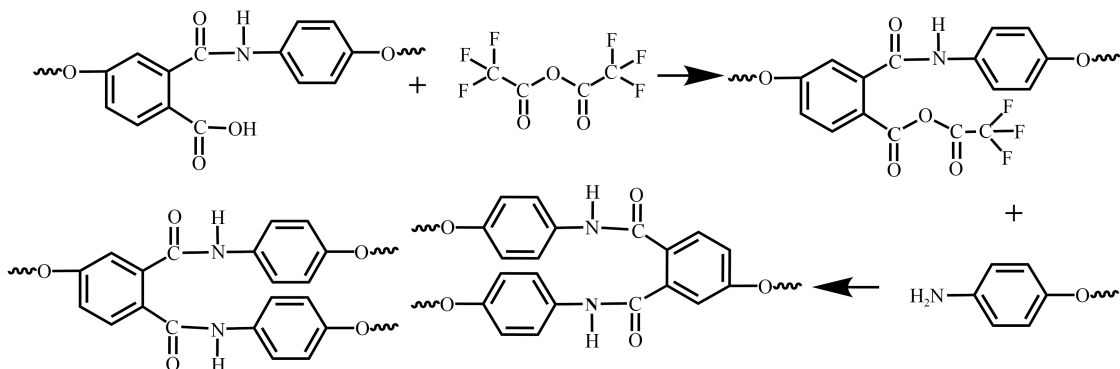


图2 游离二胺的胺基与酰基化的聚酰胺酸发生酰胺交联反应

Fig.2 The cross-linked reaction of amines from the free diamines and the acylated polyamides

并继续保持均相反应。而固含量为25%的溶液体系中,聚异酰亚胺固体不会随时间延长而再溶解,即使加热也不溶解。说明25%固含量下,过饱和的聚异酰亚胺形成了凝胶。通过更换DMAC作为反应溶剂,结果与NMP保持一致,如表1所示。因此,制备ODPA-ODA异构聚酰亚胺,溶液的固含量需要控制在20%以内。

2.2 反应温度对光活性基团接枝率的影响

反应的第2个阶段是HEMA与异酰亚胺的开环反应(如图3所示),这一步对于确保HEMA的接枝率以及PSPI树脂的光敏性至关重要。图4为ODPA-ODPA体系的红外光谱和核磁共振氢谱。对比图4(a)中PAA和PSPI的红外光谱发现,PSPI在1652 cm⁻¹出现C=C双键的吸收峰,证明了HEMA被成功引入聚合物结构中。在图4(b)PSPI的核磁共振氢谱中,化学位移为5.6和6.0处显示出C=C双键的化学位移,进一步验证了HEMA的接枝。通过酰胺键位置的氢峰(a)与C=C双键位置的氢峰(b)积分面积

表1 ODA-ODPA体系在不同反应溶剂和固含量下的分子量及实验现象

Table 1 Molecular weight and experimental phenomena of ODA-ODPA system under different solvent and solid content

溶剂	固含量 /%	黏度 /cP	M _w /(kg/mol)	M _n /(kg/mol)	PDI	现象
NMP	10	60.60	15.7	9.0	1.70	均相
NMP	15	420.00	17.3	7.7	2.24	均相
NMP	20	2 385.00	35.0	15.9	2.21	均相
NMP	25	—	—	—	—	凝胶
DMAc	10	33.00	16.1	9.0	1.77	均相
DMAc	15	379.80	17.1	9.5	1.80	均相
DMAc	20	2 245.00	28.3	14.9	1.90	均相
DMAc	25	—	—	—	—	凝胶

之比[S_{C=H}/(2×S_{N-H})×100%],可以计算出HEMA基团的接枝率为98%。进一步探索了不同反应温度对光活性基团接枝率的影响规律,分别选择室温、40、60、80℃,并利用核磁计算了光活性基团的接枝率,结果如表2所示。由表2可知,随着温度升高,HEMA基团的接枝率也不断提高,并且可缩短反应时

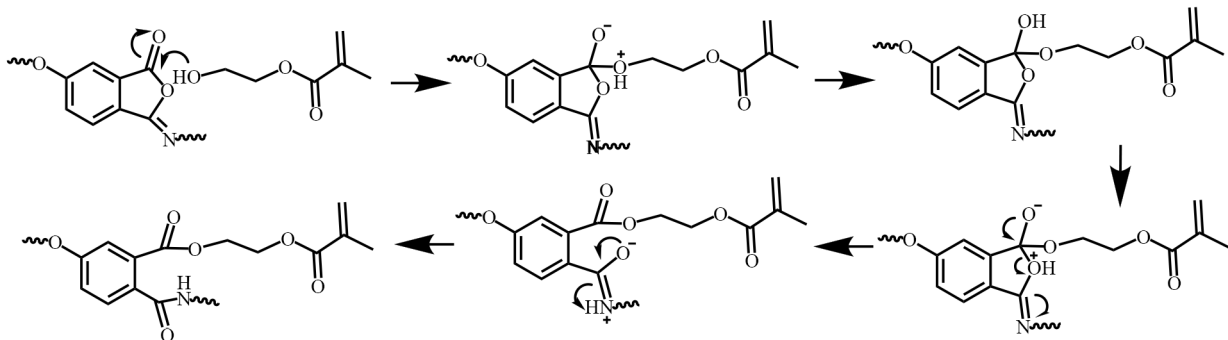


图3 异酰亚胺与HEMA反应机理

Fig.3 Reaction mechanism of isoimide with HEMA

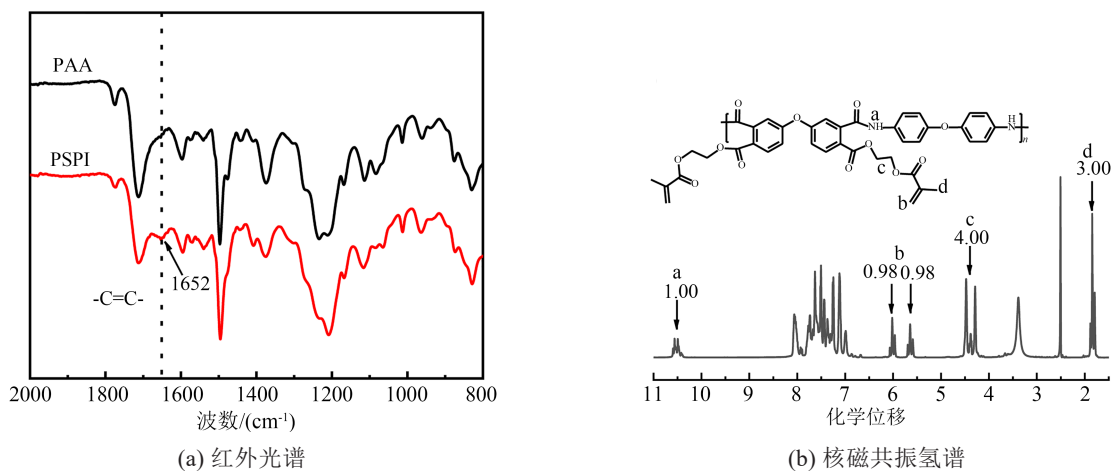


图4 ODA-ODPA体系的红外光谱和核磁共振氢谱

Fig.4 Infrared spectra and ¹H NMR of ODA-ODPA system

表2 不同反应温度下 ODA-ODPA 体系的光活性基团接枝率及实验现象

Table 2 Photoactive group grafting rate and experimental phenomena of ODA-ODPA system at different reaction temperatures

反应温度/℃	HEMA 接枝率/%	反应时间/h	现象
室温	70~80	16	均相
40	80~90	16	均相
60	>90	12	均相
80	—	12	凝胶

间。当反应温度为 60℃ 时, HEMA 基团的接枝率可达 90% 以上。然而, 当继续升高反应温度, 体系出现凝胶, 这可能是高温环境下丙烯酸酯基团之间发生交联导致(如图 5 所示)。因此, 为保证较高的光活性基团接枝率并且抑制交联出现, 可控制反应温度在适当的温度(60℃), 并添加少量阻聚剂。

2.3 光刻工艺的探索和固化膜性能的研究

负性光刻胶通常由光敏树脂、光引发剂、交联

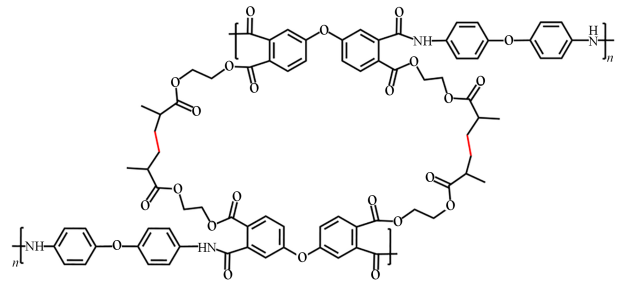


图5 PSPI交联示意图

Fig.5 PSPI crosslinking diagram

剂等助剂组成。其中, 光敏活性树脂是光刻胶配方的基体, 决定了光刻胶的综合性能^[20]。在本工作中, 研究异构化法制备 ODA-ODPA 体系的 PSPI 树脂的光刻性能。通过调节配方, 控制前烘条件为 100℃/2 min, 曝光量为 328 mJ/cm², 曝光时间为 15 s 和环戊酮溶液显影时间为 90 s, 最终获得了 4.5 μm 膜厚、开孔直径为 15~25 μm 的光刻图形, 如图 6 所示, 留膜率为 94%。

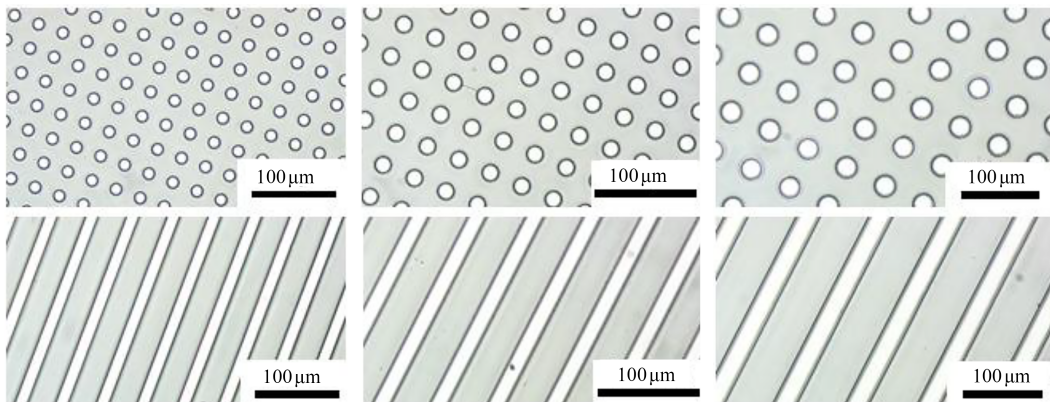


图6 ODA-ODPA体系PSPI树脂的光刻图案

Fig.6 Lithography pattern of ODA-ODPA system PSPI resin

为了验证异构化法制备 PSPI 树脂的普适性, 另外选取 4 个体系进行 PSPI 树脂合成。它们的分子量、HEMA 基团接枝率以及光刻工艺和感光性能汇总于表 3。通过调整工艺参数, 4 个体系的 PSPI 树

脂都可以开孔 15~25 μm 的光刻图形, 如图 7 所示, 且光活性基团 HEMA 的接枝率对光刻图形的留膜率和分辨率影响不大。另外, 由于含有无色透明单体 TFMB 的 PSPI 树脂本身对紫外光吸收小, 图形化

表3 异构化法合成的其他 PSPI 体系及其光刻性能

Table 3 Other PSPI systems synthesized by isomerization and their photolithographic properties

树脂	重分子量 (/kg/mol)	接枝率 /%	配胶固含量 /%	前烘温度/时间 /(℃/min)	前烘膜厚 /μm	曝光量 /(mJ/cm ²)	显影时间 /s	固化膜厚 /μm	留膜率 /%	分辨率 /μm
PMDA-TFMB	26.1	45	20	100/2	4.12	114	300	3.50	85.0	12
BTDA-TFMB	34.8	56	25	100/2	4.16	112	80	3.64	87.5	12
ODPA-3,4-ODA	28.1	95	25	100/2	4.41	438	25	3.96	89.8	20
α-BPDA-3,4-ODA	21.3	88	30	100/2	4.71	206	15	4.42	93.8	15

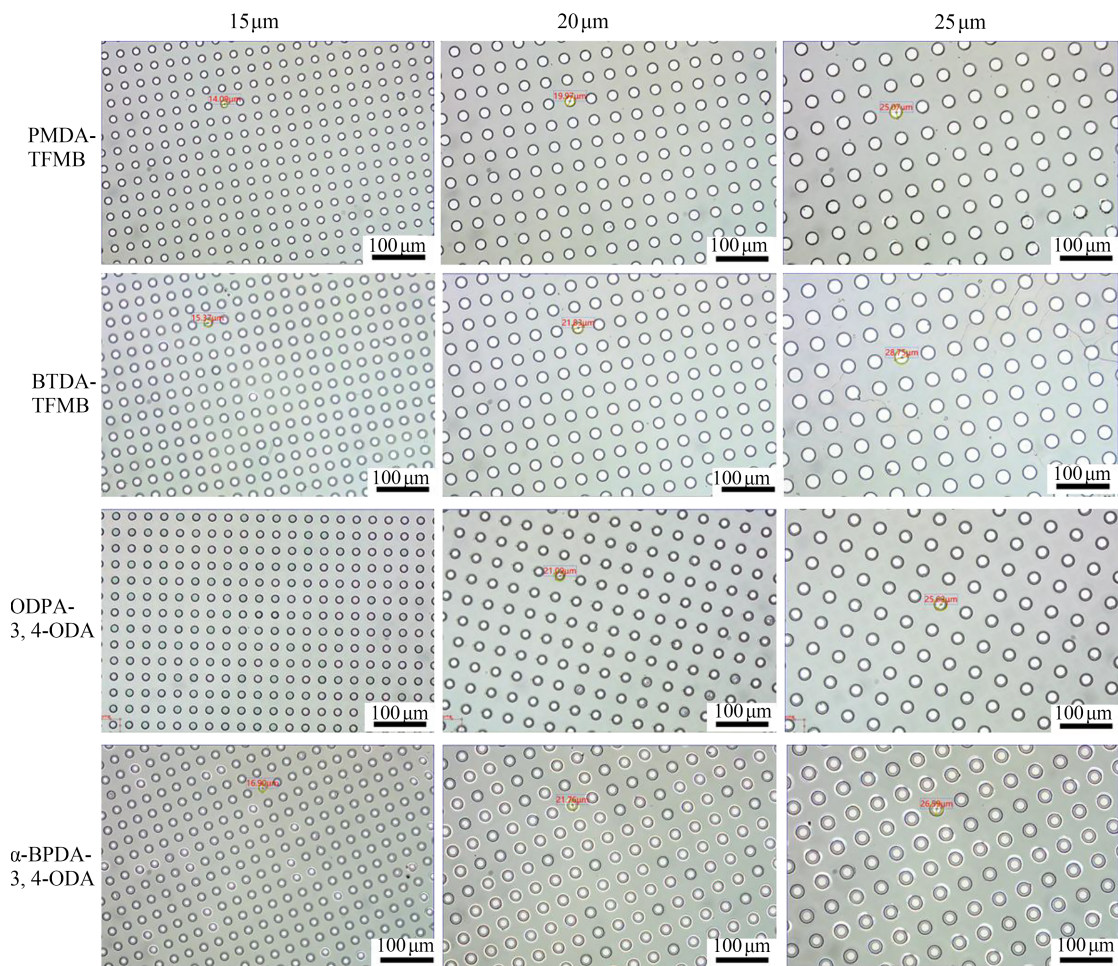


图7 异构化法合成的4个体系PSPI的光刻图形

Fig.7 Lithographic patterns of four PSPI systems synthesized by isomerization

需要的曝光能量较低;而使用不对称结构的二胺(3,4-ODA)或者二酐(α -BPDA)树脂的溶解性高,因此所需要的显影时间较短。总之,异构化法制备的PSPI和通常酰氯法制备的PSPI树脂具有同等的光刻图形化能力。

使用TGA表征ODA-ODPA光刻胶固化膜的热稳定性,结果如图8(a)所示,可以看出薄膜的5%热分解温度($T_{d5\%}$)在471 $^{\circ}\text{C}$,表现出良好的热稳定性。DMA被用来研究薄膜的玻璃化转变温度(T_g),以 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度来表示 T_g ,结果如图8(b)所示,可以看出ODA-ODPA薄膜的 T_g 为297 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,线膨胀系数(CTE)也是评估薄膜热稳定性的重要指标,使用TMA分析了薄膜50~200 $^{\circ}\text{C}$ 的CTE数据,结果如图8(c)所示,可以看出CTE值为(45~47) $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,表明薄膜具有优异的热尺寸稳定性。最后使用DMA测试了薄膜的力学性能,结果如图8(d)所示,可以看出薄膜的拉伸强度为127.5 MPa,拉伸模

量为1.56 GPa,断裂伸长率为24%,表明光刻胶固化膜具有良好的力学性能。

3 结论

本研究采用ODA和ODPA作为聚合单体,通过聚异酰亚胺法合成了感光性聚酰亚胺,避免了有害氯离子的产生,该合成过程周期短、工艺简化、环境友好。实验证明:聚酰亚胺固含量保持在20%以内,低温反应可以抑制异构化反应过程出现凝胶化现象;而在HEMA引入过程,将反应温度控制在60 $^{\circ}\text{C}$,既能保持充分的感光基团化学接枝率(90%以上),又可避免凝胶化现象出现。同时,该方法合成的PSPI制备的光刻胶表现出良好的感光性和分辨率,留膜率达到90%以上。同时光刻胶固化薄膜具有出色的热学性能($T_{d5\%}=471^{\circ}\text{C}$, $T_g=297^{\circ}\text{C}$, $\text{CTE}=45.24$)和力学性能(拉伸强度为127.5 MPa,拉伸模量为1.56 GPa,断裂伸长率为24%)。此外,将该方

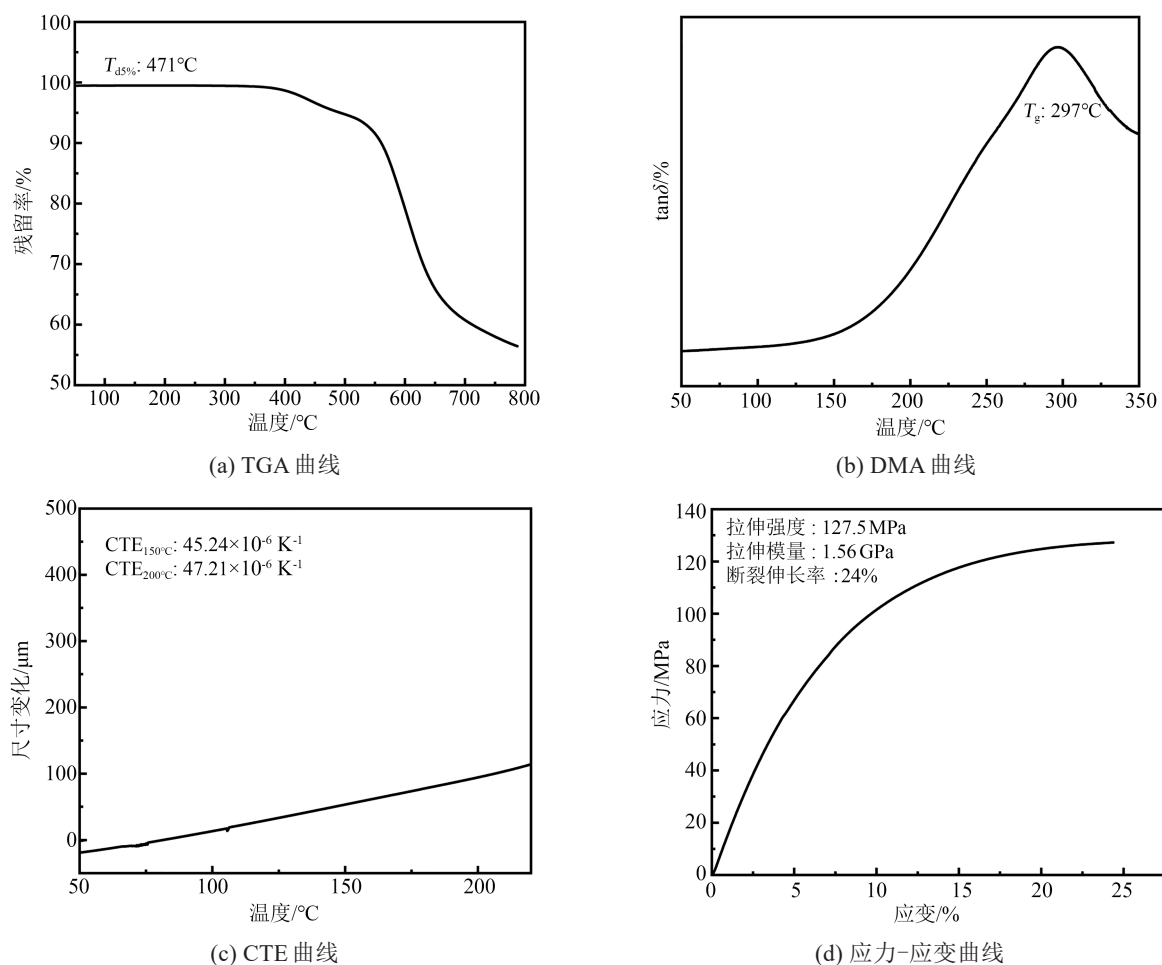


图8 ODA-ODPA 固化膜热学性能和力学性能

Fig.8 Thermal and mechanical properties of ODA-ODPA PSPI film

法拓展到其他4种感光聚酰亚胺体系,发现聚酰亚胺法制备感光聚酰亚胺具有一定的普适性。该简便有效的方法在PSPI树脂工程化制造方面具有潜在的应用前景。

参考文献 References

- [1] FU M C, HIGASHIHARA T, UEDA M. Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers[J]. *Polymer Journal*, 2018,50(1):57-76.
- [2] NEGI Y S, DAMKALE S R, ANSARI S. Photosensitive polyimides[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2001,41(1-2):119-38.
- [3] FUKUKAWA K I, UEDA M. Recent progress of photosensitive polyimides[J]. *Polymer Journal*, 2008,40(4):281-96.
- [4] 张春华,杨正华,丁孟贤.新的离子型光敏聚酰亚胺[J]. *功能高分子学报*, 2002,15(2):117-21.
ZHANG Chunhua, YANG Zhenghua, DING Mengxian. New ion-type photosensitive polyimide[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2002,15(2):117-21.
- [5] 朋小康,黄兴文,刘荣涛,等.光敏聚酰亚胺:低温固化设计策略[J]. *材料导报*, 2022,36(19):184-192.
PENG Xiaokang, HUANG Xingwen, LIU Rongtao, et al. Photo-sensitive polyimide: design strategy of low-temperature curing[J]. *Materials Reports*, 2022,36(19):184-192.
- [6] 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.
- [7] 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.
MENG Xiuting, LI Mingxin. Research progress in low dielectric constant polyimide films for electronic devices[J]. *Insulating Materials*, 2022,55(12):10-19.
- [8] 杨斐,郭彦,苑伟康,等.光敏聚酰亚胺中国专利技术分析[J]. *绝缘材料*, 2024,57(10):98-105.
YANG Fei, GUO Yan, YUAN Weikang, et al. Technical analysis of photosensitive polyimide patents applied in China[J]. *Insulating Materials*, 2024,57(10):98-105.
- [9] 吴嘉豪,张诗洋,蔡铭威,等.负性光敏聚酰亚胺材料研究进展[J]. *化学通报*, 2023,86(8):950-959.

- WU Jiahao, ZHANG Shiyang, CAI Mingwei, et al. Research progress in negative photosensitive polyimide materials[J]. *Chemistry*,2023,86(8):950-959.
- [10] 孙孟冉,罗雄科,陶克文,等. 负性光敏聚酰亚胺的种类及研究进展[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*,2024,50(1):15-29.
- SUN Mengran, LUO Xiongke, TAO Kewen, et al. Types and research progress of negative photosensitive polyimide[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*,2024,50(1):15-29.
- [11] RUBNER R, AHNE H, KUEHN E, et al. Photopolymer-the direct way to polyimide patterns[J]. *Photographic Science and Engineering*,1979,23(5):303-309.
- [12] RUBNER R. Innovation via photosensitive polyimide and poly(benzoxazole) precursors-a review by inventor[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*,2004,17(5):685-691.
- [13] VOLKSEN W. Condensation polyimides: synthesis, solution behavior, and imidization characteristics[M]. HERGENROTHER P M. High performance polymers. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,1994:111-164.
- [14] NGUYEN L T T, NGUYEN H N, LA T H T. Synthesis and characterization of a photosensitive polyimide precursor and its photocuring behavior for lithography applications[J]. *Optical Materials*,2007,29(6):610-618.
- [15] AHNE H, LEUSCHNER R, RUBNER R. Recent advances in photosensitive polyimides[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,1993,4(4):217-233.
- [16] YOSHIDA M, HIRATA T, FUJITA M, et al. High-modulus negative photosensitive polyimide for i-line[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*,2014,27(2):207-210.
- [17] LAI X, ZHANG J, YANG Z, et al. Synthesis of poly(amic ester) with controlled molecular weight for photosensitive polyimide in advanced package[J]. *Materials Today Communications*,2023,37:107316.
- [18] HUANG S, LV X, LAI X, et al. A strategy to prepare low-temperature curable photosensitive polyimide with good comprehensive performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146858.
- [19] KIM Y J, PARK H P. Preventing gelation in polyisoimide synthesis[J]. *Polymer International*,2000,49(1):8-10.
- [20] 张配荧,尹玄文,李珍,等. 曝光方式对负性光敏聚酰亚胺图形化的影响[J]. *功能高分子学报*,2022,35(6):554-559.
- ZHUANG Peiyang, YIN Xuanwen, LI Zhen, et al. Effect of exposure mode on negative photosensitive polyimide patterning [J]. *Journal of Functional Polymers*,2022,35(6):554-559.

收稿日期:2024-11-13;修回日期:2024-12-19。

作者简介:

张圣成(1973-),男(汉族),山东济南人,高级工程师,主要从事化工工程与聚酰亚胺材料的研究;

通信作者:路庆华(1965-),男(汉族),山西阳泉人,教授,主要从事芯片与显示先进聚酰亚胺电子材料的研究。