



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115826360 B

(45) 授权公告日 2023.09.12

(21) 申请号 202211663749.5
 (22) 申请日 2022.12.23
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115826360 A
 (43) 申请公布日 2023.03.21
 (73) 专利权人 江苏艾森半导体材料股份有限公司
 地址 215300 江苏省苏州市昆山市千灯镇
 黄浦江路1647号
 (72) 发明人 刘斌 向文胜 刘壮 张兵
 赵建龙 谢立洋 程晋广
 (74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
 所(特殊普通合伙) 11463
 专利代理师 任燕妮
 (51) Int.Cl.
 G03F 7/038 (2006.01)
 G03F 7/027 (2006.01)
 G03F 7/16 (2006.01)
 G03F 7/20 (2006.01)
 G03F 7/30 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 106104381 A, 2016.11.09
 CN 113646882 A, 2021.11.12
 CN 101142529 A, 2008.03.12
 CN 107407871 A, 2017.11.28
 CN 108137803 A, 2018.06.08
 CN 110419001 A, 2019.11.05
 CN 110941142 A, 2020.03.31
 CN 112799281 A, 2021.05.14
 TW 202235491 A, 2022.09.16
 TW 202237701 A, 2022.10.01
 CN 115010924 A, 2022.09.06
 JP 2008308572 A, 2008.12.25
 JP 2009009107 A, 2009.01.15
 JP 2015168739 A, 2015.09.28
 CN 114621437 A, 2022.06.14
 CN 115246930 A, 2022.10.28
 JP 2011137063 A, 2011.07.14
 JP 2015059152 A, 2015.03.30

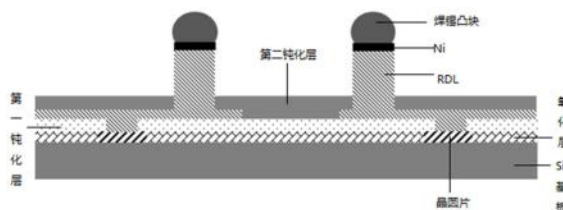
审查员 何莉莉

权利要求书5页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称
 感光性聚酰亚胺组合物、图形的制造方法、
 固化物和电子部件

(57) 摘要
 本发明涉及感光性树脂技术领域,具体而言,涉及感光性聚酰亚胺组合物、图形的制造方法、固化物和电子部件。感光性聚酰亚胺组合物包括以下成分(a)可溶于碱性水溶液的聚合物;(b)光引发剂;(c)具有可聚合官能团的化合物,其中,具有可聚合官能团的所述化合物选自多官能丙烯酸酯类化合物以及分子量不足1000的低分子量酰亚胺类化合物中的至少一种;(d)热交联剂。该感光性聚酰亚胺组合物未曝光于紫外光的部分易溶于碱性水溶液,而已曝光于紫外光的部分不溶于碱性水溶液,因而能够有效地复制精细的图案。此外,本发明的感光性聚酰亚胺组

物即使在低温固化下依然具备高耐热性和优异的耐化学药品性。



1. 一种感光性聚酰亚胺组合物, 其特征在于, 所述感光性聚酰亚胺组合物包括以下成分(a)、(b)、(c)和(d);

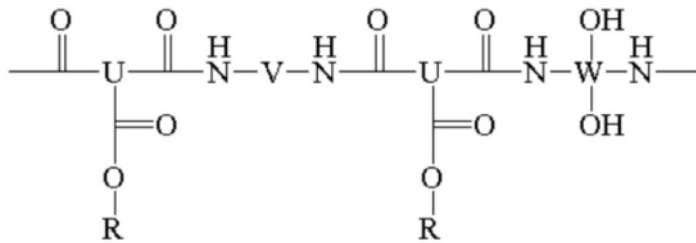
(a) 可溶于碱性水溶液的聚合物;

(b) 光引发剂;

(c) 具有可聚合官能团的化合物, 其中, 具有可聚合官能团的所述化合物选自多官能丙烯酸酯类化合物以及分子量不足1000的低分子量酰亚胺类化合物中的至少一种;

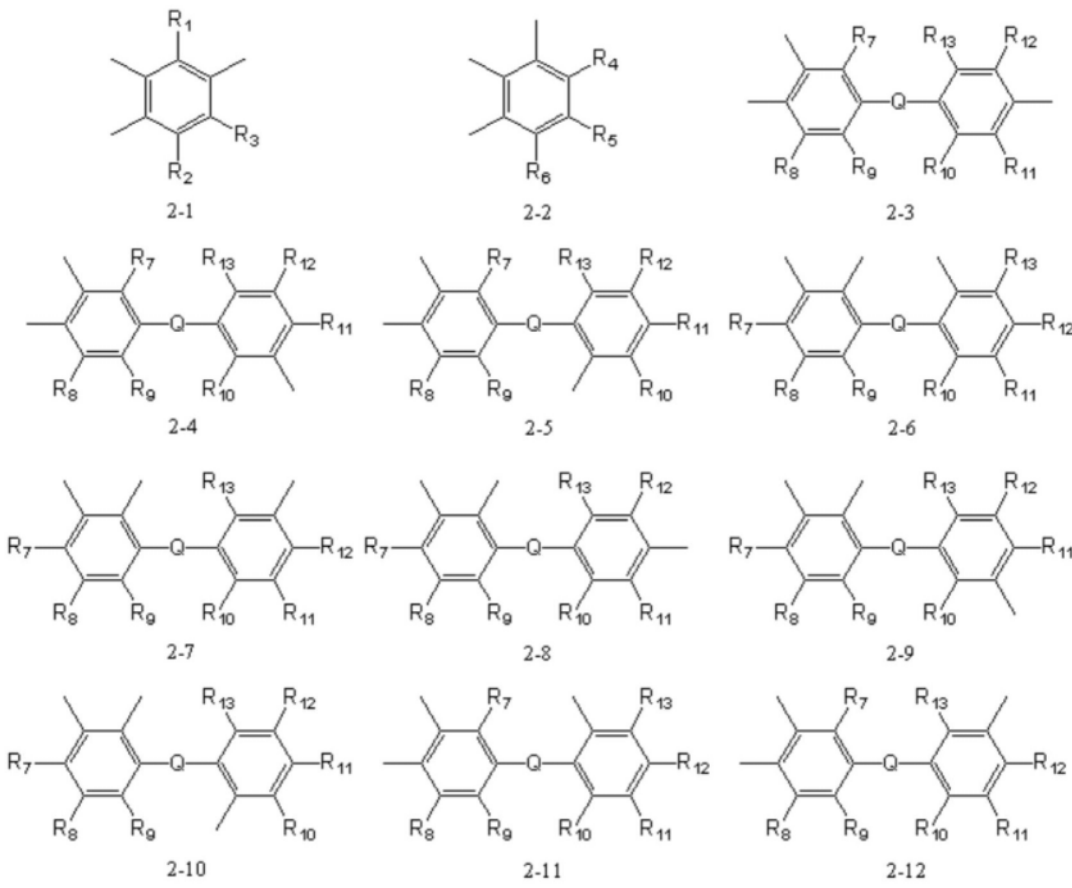
(d) 热交联剂;

其中, 所述成分(a) 为具有下述式1所示的结构单元的聚合物:



式1, 其中, R每次出现时相同或不

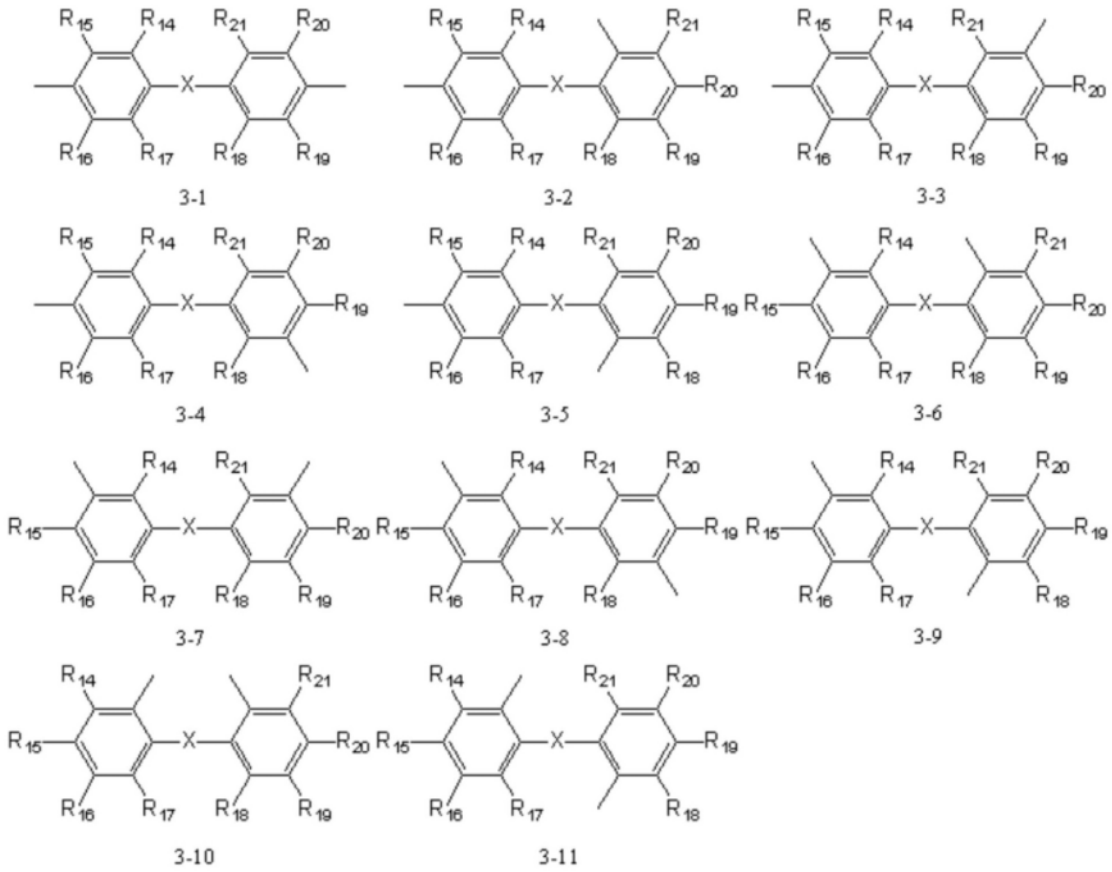
同地选自氢、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 组成的官能团中的任意一种; U每次出现时相同或不同地选自式2-1至式2-12所示的3价有机基团中的任意一种:



, 其中,

R_1-R_{13} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; Q选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 中的任意一种;

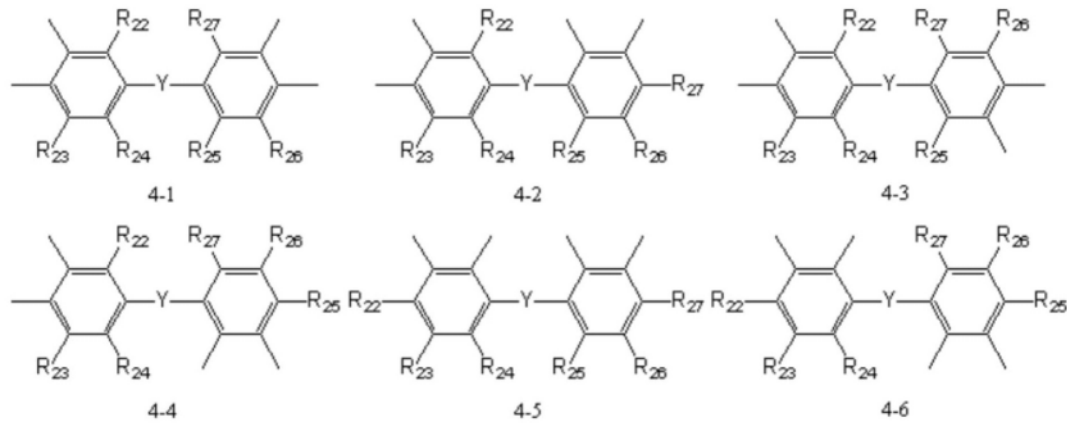
V每次出现时相同或不同地选自式3-1至式3-11所示的2价有机基团中的任意一种:



, 其

中, R_{14} - R_{21} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; X选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种;

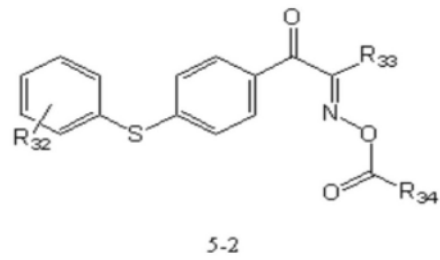
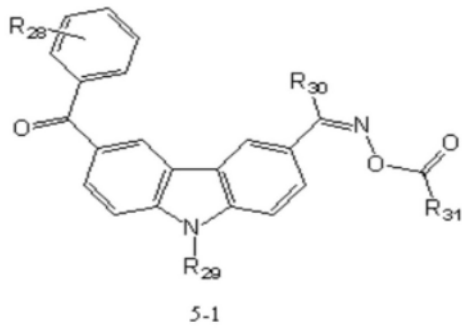
W每次出现时相同或不同地选自式4-1至式4-6所示的4价有机基团中的任意一种:



, 其中,

R_{22} - R_{27} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; Y选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种;

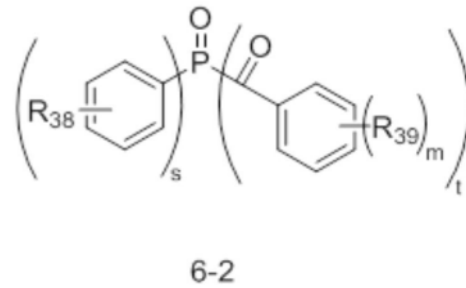
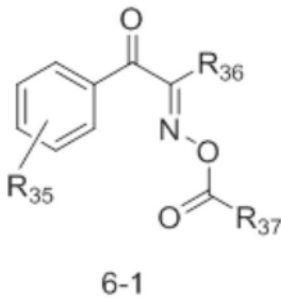
成分 (b) 包括成分 (b1) 和 (b2), 其中, 成分 (b1) 选自下述式5-1和式5-2所示化合物中的至少一种:



,其中,式5-1

中, R_{28} 为碳原子数为1-12的烷基, R_{29} 选自H或碳原子数为1-12的烷基, R_{30} 和 R_{31} 各自独立地选自H、碳原子数1-12的烷基、苯基或甲苯基中的任意一种;式5-2中, R_{32} 选自H、-OH、-COOH、-OCH₂OH、-O(CH₂)₂OH、-COOCH₂OH或-COO(CH₂)₂OH中的任意一种, R_{33} 和 R_{34} 各自独立地选自H、碳原子数为1-12的烷基、碳原子数为4-10的环烷基、苯基或甲苯基中的任意一种;

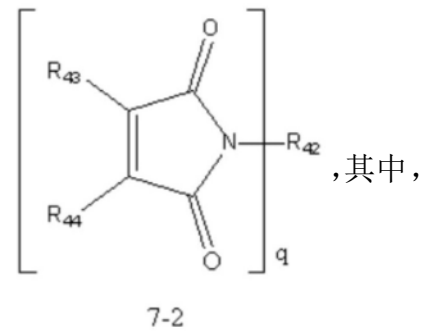
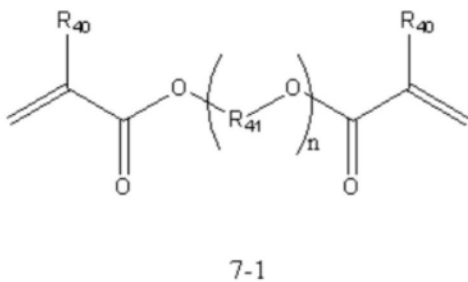
成分(b2)选自下述式6-1和式6-2所示化合物中的至少一种:



,其中,式6-1中, R_{35} 选自氢

原子或碳原子数为1-12的烷基, R_{36} 和 R_{37} 分别各自独立地选自氢原子、碳原子数为1-12的烷基、碳原子数为1-12的烷氧基、碳原子数为4-10的环烷基、苯基和甲苯基中的任意一种;式6-2中, R_{38} 和 R_{39} 分别各自独立地选自氢原子或碳原子数为1-12的烷基, m 为1-5的整数, s 和 t 各自独立地为0-3的整数,并且 s 与 t 之和为3;

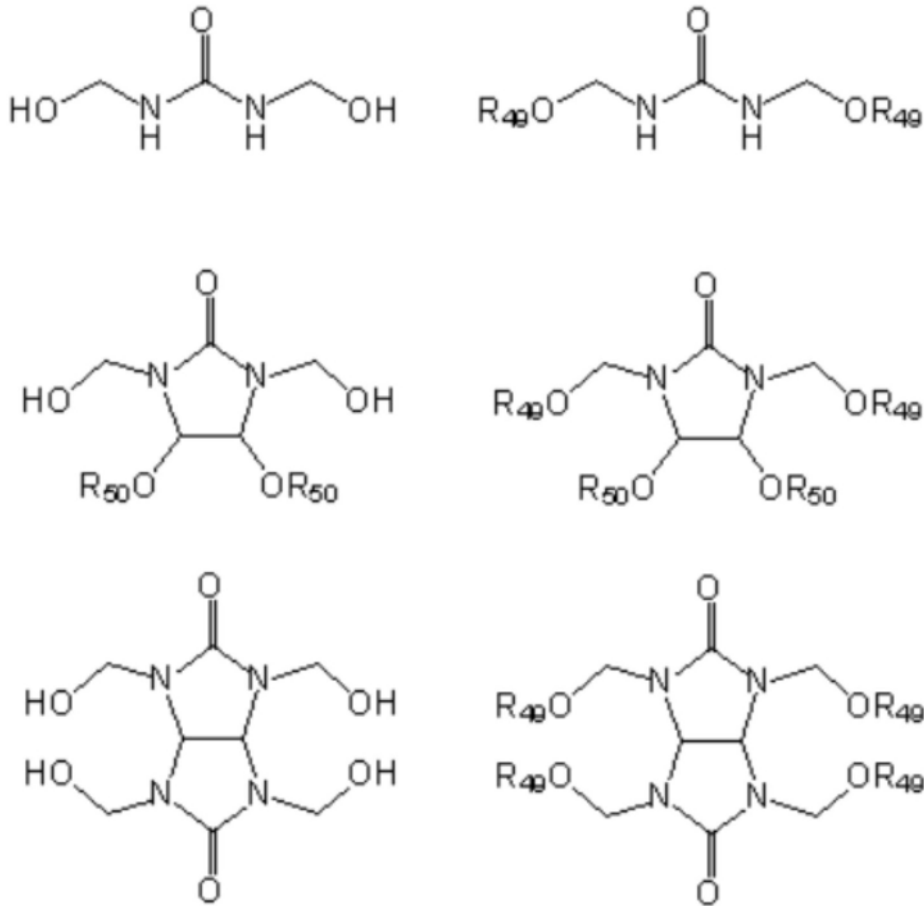
成分(c)选自下述式7-1和式7-2所示化合物:



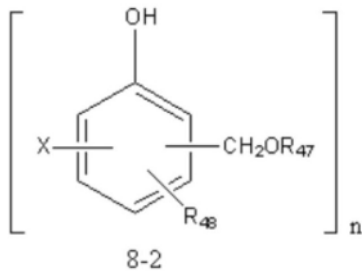
,其中,

R_{40} 每次出现时相同或不同地选自氢原子或甲基, R_{41} 每次出现时相同或不同地选自碳原子数为1-4的亚烷基, n 为2-5的整数; R_{42} 为单键、氢原子或者1-3价的有机基团, R_{43} 以及 R_{44} 分别独立地为氢原子、碳数1-10的烷基、碳数3-10的环烷基、芳基、烷氧基和卤原子中的任意一种,并且 q 为2-4的整数;

成分(d)选自下述式8-1-1和式8-2所示化合物中的至少一种:



式8-1-1



,其中, R_{47} 选自氢、碳原子数为1-20的烷基和碳原子数为1-

20的链烯基; R_{48} 选自碳原子数为1-20的烷基、碳原子数为1-20的链烯基、碳原子数为1-20的烷氧基烷基和羟甲基中的任意一种; R_{49} 每次出现时相同或不同地选自碳原子数为1-20的烷基; R_{50} 每次出现时相同或不同地选自碳原子数为1-10的烷基;

以所述成分(a)的含量为100重量份计,成分(b1)的含量为0.05-5重量份,成分(b2)的含量为0.5-10质量份;所述成分(c)的含量为1-40重量份,所述成分(d)的含量为5份重量份以上。

2. 根据权利要求1所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,所述成分(a)的重均分子量为3000-200000。

3. 根据权利要求1所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,所述成分(a)的重均分子量为5000-100000。

4. 根据权利要求1所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于, R_{49} 为碳原子数为1-6的烷基。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,
以所述成分(a)的含量为100重量份计,式5-1和/或式5-2所示的化合物的含量为0.05-1质量份,
式6-1和/或式6-2所示化合物的含量为0.5-5质量份;式5-1和/或式5-2所示化合物以及式6-1和/或式6-2所示化合物的合计量为0.6-11质量份,
成分(c)的含量为10-35重量份;所述成分(d)的含量10重量份以上。
6. 根据权利要求5所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,
以所述成分(a)的含量为100重量份计,式5-1和/或式5-2所示的化合物的含量为0.15-0.6质量份;
式5-1和/或式5-2所示化合物以及式6-1和/或式6-2所示化合物的合计量为1-6质量份
所述成分(d)的含量为5-30份。
7. 根据权利要求1-4任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,
所述感光性聚酰亚胺组合物还包括下述成分(e)、(f)、(g)和(h)中的至少一种:
(e)溶剂;
(f)粘接促进剂;
(g)防锈剂;
(h)阻聚剂;
其中,以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(e)的含量为50-1000重量份,所述成分(f)的含量为0.5-15重量份,所述成分(g)的含量为0.1-10重量份,所述成分(h)的含量为0.05-5.0重量份。
8. 根据权利要求7所述的感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(e)的含量为100-200重量份;
所述成分(f)的含量为0.5-10重量份;
所述成分(g)的含量为0.5-4重量份;
所述成分(h)的含量为0.1~2.0重量份。
9. 一种图形的制造方法,其特征在于,包括:利用权利要求1-8中任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物进行涂布。
10. 根据权利要求9所述的图形的制造方法,其特征在于,将所述感光性聚酰亚胺组合物涂布在支撑基板上,并进行干燥、曝光、显影以及加热处理的工序;
其中,所述曝光的工序中使用的光源为i射线。
11. 一种固化物,其特征在于,其通过权利要求1-8中任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物固化而形成。
12. 一种电子部件,其特征在于,包括权利要求11所述的固化物。
13. 根据权利要求12所述的电子部件,其特征在于,所述电子部件具有所述固化物作为表面保护膜或层间绝缘膜的膜结构。

感光性聚酰亚胺组合物、图形的制造方法、固化物和电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂技术领域,具体而言,涉及感光性聚酰亚胺组合物、图形的制造方法、固化物和电子部件。更具体地,涉及能够在不使敏感度降低、分辨率优异、维持了良好的形状的图形状态下,能够进行碱性水溶液显影的负性感光性聚酰亚胺组合物,使用该组合物的图形固化膜的制造方法以及电子部件。

背景技术

[0002] 以往,半导体器件的表面保护膜、层间绝缘膜一般使用兼有优异热稳定性、电绝缘性和机械性能的聚酰亚胺树脂。这种聚酰亚胺树脂薄膜一般是采用四羧酸二酐和二胺在极性溶剂中通过缩聚反应而得到的聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)溶液,通过旋涂等方式进行涂布而后薄膜化,并通过加热进行脱水闭环固化而形成。

[0003] 近年来,感光性聚酰亚胺由于自身具有感光特性,具有能够简化图形形成工序、缩短繁杂图形制造工序的特征,已被广泛应用于半导体器件及集成电路封装领域的表面保护膜、层间绝缘膜等。

[0004] 以往,上述感光性聚酰亚胺的显影一直采用N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂。但是由于近些年的环保意识并且考虑到废液的处理,认为采用碱性水溶液显影问题更少,但是这些感光性聚酰亚胺材料的溶解性很差,很难形成图案。此外,能用于碱性水溶液显影的负性感光聚酰亚胺材料必须包含碱溶性基团,但是这种材料显影后很难有效地复制图案。随着半导体器件对功耗的要求,聚苯并噁唑材料因其更低的介电常数和更低的吸水率逐渐受到了关注。然而,同时具备负性和优异的碱性显影性的材料仍没有被报道。

[0005] 另一方面,近年来从集成度以及功能提高、芯片尺寸的短小化的观点出发,将半导体装置安装到印刷布线基板的方法也在变化。从以往的利用金属针和铅=锡共晶焊料的安装方法转变为使用如可更高密度安装的BGA(球栅阵列)、CSP(芯片尺寸封装体)等那样的、聚酰亚胺等树脂覆膜直接接触焊料凸块的结构。形成这样的凸块结构时,该覆膜需要高耐热性和耐化学试剂性。公开通过在包含聚酰亚胺前体或者聚苯并恶唑前体的组合物中添加热交联剂,从而提高聚酰亚胺覆膜或者聚苯并恶唑覆膜的耐热性的方法。

[0006] 因此,在本领域中,期望开发一种兼具负性低温交联性和优异的碱性显影性以及优异耐化学药品性的感光性聚酰亚胺组合物。

[0007] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供感光性聚酰亚胺组合物、图形的制造方法、固化物和电子部件。本发明提供的具有特定结构的负性感光聚酰亚胺组合物并且在低温固化后形成的固化物也具有优异的耐热性、耐化学药品性。

[0009] 本发明是这样实现的:

[0010] 第一方面,本发明提供一种感光性聚酰亚胺组合物,所述感光性聚酰亚胺组合物

包括以下成分(a)、(b)、(c)和(d)；

[0011] (a)可溶于碱性水溶液的聚合物；

[0012] (b)光引发剂；

[0013] (c)具有可聚合官能团的化合物,其中,具有可聚合官能团的所述化合物选自多官能丙烯酸酯类化合物以及分子量不足1000的低分子量酰亚胺类化合物中的至少一种；

[0014] (d)热交联剂。

[0015] 第二方面,本发明提供一种图形的制造方法,包括利用前述实施方式中任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物进行涂布；

[0016] 优选地,将所述感光性聚酰亚胺组合物涂布在支撑基板上,并进行干燥、曝光、显影以及加热处理的工序；

[0017] 优选地,所述曝光的工序中使用的光源为i射线。

[0018] 第三方面,本发明提供一种固化物,其通过前述实施方式中任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物固化而形成。

[0019] 第四方面,本发明提供一种电子部件,包括前述实施方式所述的固化物；

[0020] 优选地,所述电子部件具有所述固化物作为表面保护膜或层间绝缘膜的膜结构。

[0021] 本发明具有以下有益效果:本发明实施例提供一种负性特征、可用碱性水溶液显影的感光性聚酰亚胺组合物,该感光性聚酰亚胺组合物未曝光于紫外光的部分易溶于碱性水溶液,而已曝光于紫外光的部分不溶于碱性水溶液,因而能够有效地复制精细的图案。此外,本发明的感光性聚酰亚胺组合物即使在低温固化下依然具备高耐热性和优异的耐化学药品性。

附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0023] 图1为本发明实施例提供的半导体封装结构示意图。

具体实施方式

[0024] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0025] 本发明实施例提供一种感光性聚酰亚胺组合物,其包括成分(a)可溶于碱性水溶液的聚合物、成分(b)光引发剂、成分(c)具有可聚合官能团的化合物以及成分(d)交联剂。

[0026] 该感光性聚酰亚胺组合物同时包含成分(a)、(b)、(c)和(d),其具有负性特征、可用碱性水溶液显影,所述感光性聚酰亚胺组合物未曝光于紫外光的部分易溶于碱性水溶液,而已曝光于紫外光的部分不溶于碱性水溶液,因而能够有效地复制精细的图案。此外,本发明的感光性聚酰亚胺组合物在低温固化下依然具有高耐热性和优异的耐化学药品性。

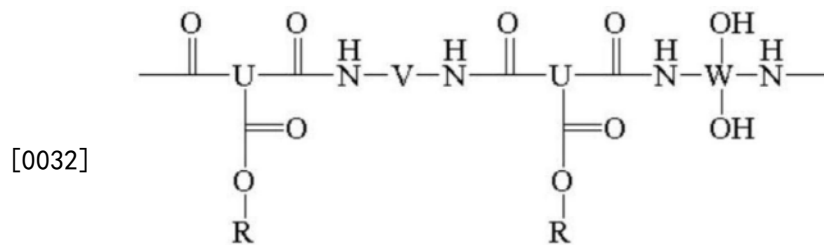
[0027] 首先,对成分(a)在碱性水溶液中可溶的一个标准做以下说明。制作将成分(a)单独或与其他成分一起溶解于任一溶剂中所得到的感光性组合物旋涂在硅片等基板上所形成的膜厚5 μm 左右的涂膜,在20-25 $^{\circ}\text{C}$ 下将该涂膜浸渍于四甲基氢氧化铵水溶液中,能够溶解形成均匀的溶液时,所使用的成分(a)在碱性水溶液中是可溶的。

[0028] 本发明实施例记载的碱性水溶液是指四甲基氢氧化铵水溶液、金属氢氧化物水溶液、有机胺水溶液等。

[0029] 作为成分(a)的可溶于碱性水溶液的聚合物而言,从加工性和耐热性的观点考虑,其主链骨架优选为聚酰亚胺系聚合物或聚噁唑系聚合物,具体优选为上述两类聚合物的交替嵌段聚合物。另外成分(a)可以是具有两种以上上述主链骨架的共聚物,或者两种以上聚合物的混合物。

[0030] 从碱性水溶液可溶性方面考虑,成分(a)优选为具有多个酚羟基、多个羧基或同时具有上述多个酚羟基和多个羧基的聚合物。

[0031] 成分(a)更优选为聚酰胺酯-聚羟基酰胺的共聚物,利用酚羟基和部分羧基的碱溶性、良好的感光性和膜特性的成分(a)为具有下述式1所示的结构单元的聚合物:

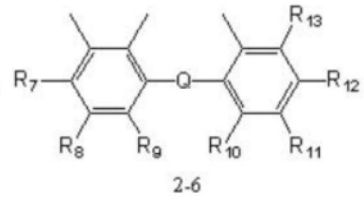
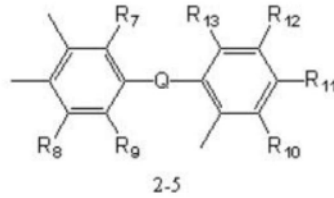
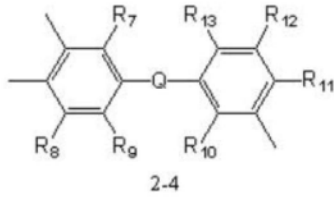
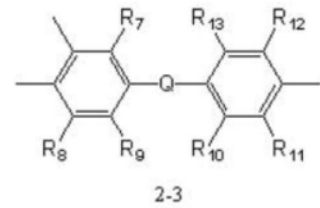
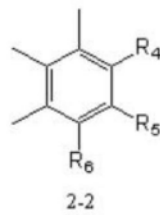
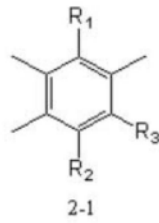


式1

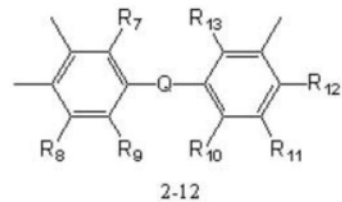
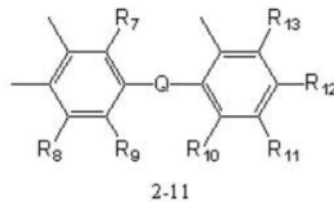
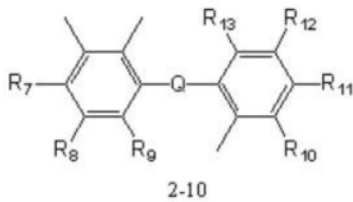
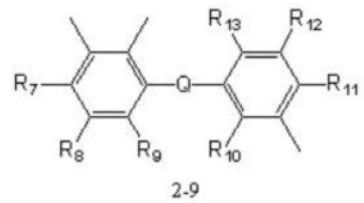
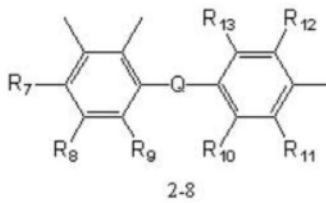
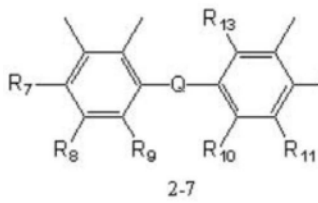
[0033] 其中,R每次出现时相同或不同地选自氢、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 组成的官能团中的任意一种;U为3价有机基团,V为2价有机基团,W为4价有机基团。

[0034] 式1所示的含有羟基的聚酰胺可最终通过固化脱水闭环而转化为噁唑体,含有酰胺酯的部分可最终通过固化脱出小分子转化为酰亚胺,由此固化后的薄膜具有优异的耐热性、机械性能和电性能。

[0035] 其中,U为3价有机基团,一般是偏三羧基酸酐与二胺形成的酰胺酯结构的来自于偏三羧基酸酐的残基,优选为3价的芳香族基团,优选具有如下结构的偏三羧基酸酐残基:



[0036]

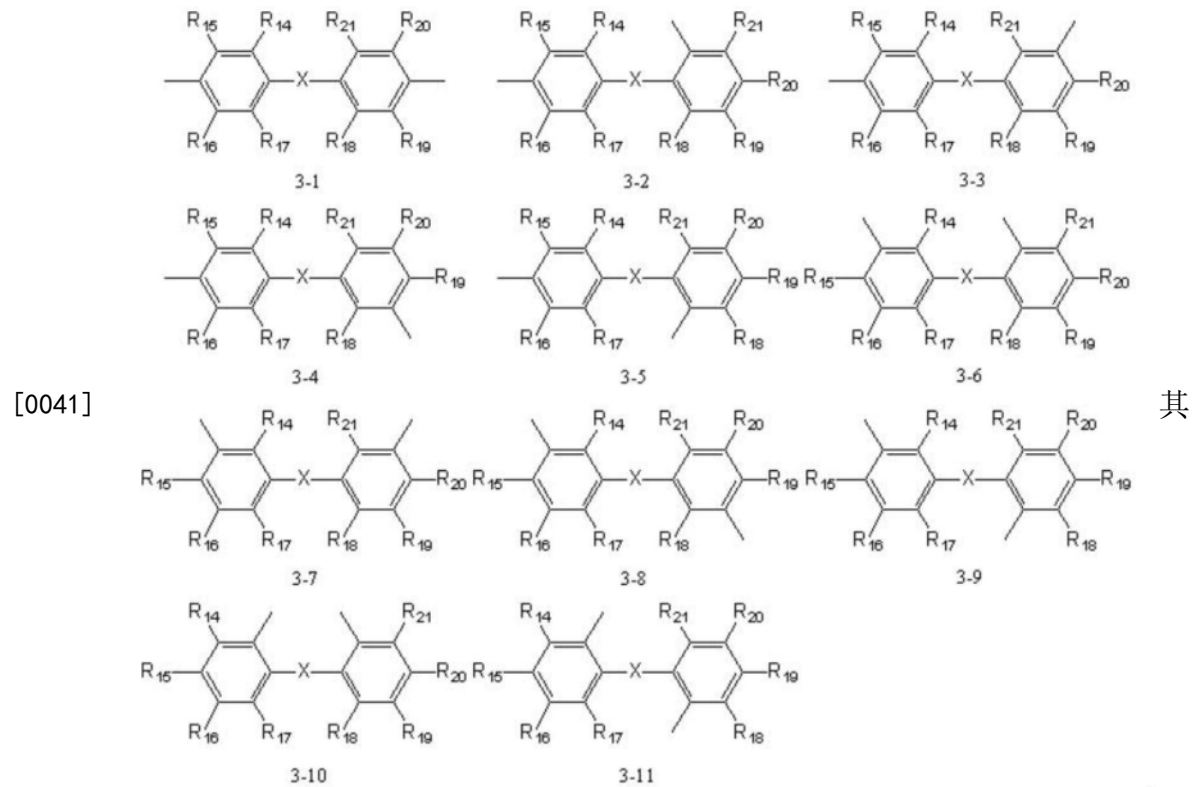


[0037] 其中, R_1 - R_{13} 均为一价有机基团, Q 为二价基团; 优选地, R_1 - R_{13} 分别各自独立地选自氢、卤素原子和取代或未取代的烷基中的任意一种, Q 选自氧原子、硫原子、羰基、砜基、亚烷基、取代或未取代支链烷基中的任意一种; 更优选地, R_1 - R_{13} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; Q 选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0038] 可见, U 的 3 个结合部位都存在于芳香环上, 作为这样的偏三羧基苯酐, 还可以举出 3-羧基邻苯二甲酸酐、2-羧基邻苯二甲酸酐。 U 的残基不限于这些, 这些化合物的残基可以单独或组合两种以上。

[0039] 需要说明的是, 本发明实施例中提供的结构式中“—”表示连接键。

[0040] 进一步地, 式 1 中 V 为 2 价有机基团, 一般是酸酐或羧基与二胺形成的酰胺酯结构的来自于二胺的残基, 优选为 2 价的芳香族基团, 优选具有如下结构的二胺残基:



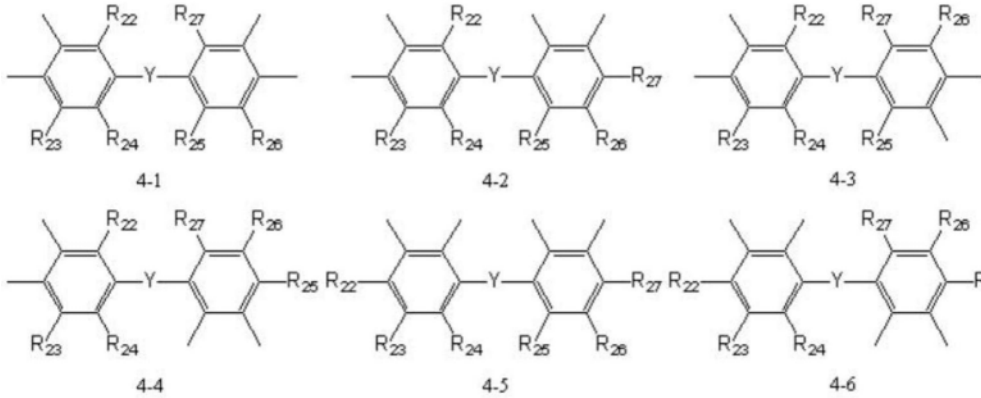
[0042] 中, R_{14} - R_{21} 均为一价有机基团, X 为二价基团; 优选地, R_{14} - R_{21} 分别独立选自氢、卤素原子和取代或未取代的烷基中的任意一种, X 选自氧原子、硫原子、羰基、砜基、亚烷基、取代或未取代支链烷基中的任意一种; 优选地, R_{14} - R_{21} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; X 选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0043] 可见, 2个结合部位都存在于芳香环上, 作为这样的二胺, 还可以举出对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、联苯二胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(氟)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、对苯二甲胺、间苯二甲胺、1,5-二氨基萘、4,4'-(或3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)二氨基二苯基醚、4,4'-(或3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)二氨基二苯基砜、4,4'-(或3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)二氨基二苯基硫醚、邻联甲苯胺、邻联甲苯胺砜、4,4'-亚甲基-双(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二异丙基苯胺)、2,4-二氨基均三甲苯、1,5-二氨基萘、4,4'-二苯甲酮二胺、双{4-(4'-氨基苯氧基)苯基}砜、2,2-双{4-(4'-氨基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、双{4-(3'-氨基苯氧基)苯基}砜、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、二氨基聚硅氧烷等。它们可以单独使用一种, 也可以组合两种以上。

[0044] 进一步地, 另外, 为了提高对底材的粘附, 只要不破坏耐热性, V 部分可以选择一定比例具有硅氧烷结构的脂肪族基团共聚, 优选1-10%摩尔的双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷或双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等。

[0045] 进一步地, 式1中 W 为4价有机基团, 一般是与偏三羧基酸酐反应而形成的酰胺结构的来自于二羟基二胺的残基, 优选为4价的芳香族基团, 作为其碳原子数, 优选为6-40, 更优选为碳原子数为6-40的4价芳香族基团。作为上述4价的芳香族基团, 优选具有如下结构的

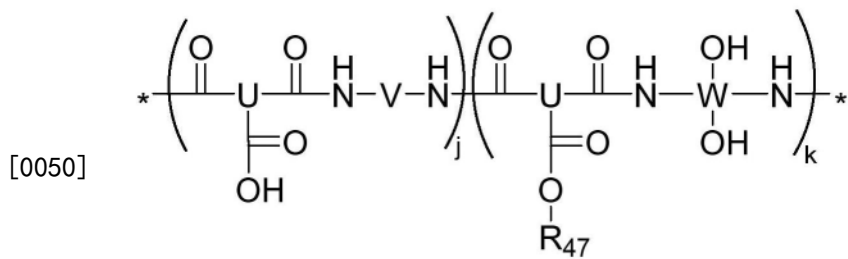
二胺的残基:



[0047] 中, R_{22} - R_{27} 均为一价有机基团, Y 为二价基团; 优选地, R_{22} - R_{27} 分别独立选自氢、卤素原子和取代或未取代的烷基中的任意一种, Y 选自氧原子、硫原子、羰基、砜基、亚烷基、取代或未取代支链烷基中的任意一种; 优选地, R_{22} - R_{27} 分别各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种; Y 选自氧原子、硫原子、亚甲基、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0048] 可见, 4个结合部位都在芳香环上, 2个羟基各自位于与W结合的邻位。作为这样的二胺类, 还可以举出3, 3'-二氨基-4, 4'-二羟基联苯、4, 4'-二氨基-3, 3'-二羟基联苯、二(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、二(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、二(3-氨基-4-羟基苯基)砜、二(4-氨基-3-羟基苯基)砜、二(3-氨基-4-羟基苯基)1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷、二(4-氨基-3-羟基苯基)1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷等。这种二胺的残基不限于这些, 这些化合物的残基可以单独或组合两种以上。

[0049] 进一步地, 对于成分(a)可溶于碱性水溶液的聚合物而言, 其碱性水溶液的可溶性源自于酚羟基和羧基, 因此优选包含一定比例以上的结构。更优选: j 是含有羧基的酰胺单元, k 是含有酯基的酰胺单元, j 和 k 的摩尔比例为 $j=10-50$ 摩尔%, $k=50-90$ 摩尔%。两个结构单元可以共混, 也可以共聚。另外, 过大的 j 单元会导致曝光区域有一定膜厚损失, 导致不能有效复制图案。



式 1-1

[0051] 式1-1中, R_{47} 每次出现时相同或不同地选自 $CH_2=CH-COOCH_2CH_2-$ 或 $CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH_2-$ 。U、V和W限于与式1相同。

[0052] $j+k$ 是本发明聚合物的重复结构单元的数目, 优选为3-200, 更优选为5-100。当 $j+k$ 小于3时, 组合物的粘度太小, 导致组合物不能用作厚膜, 而当 $j+k$ 大于200时, 该组合物变得在碱性水溶液中不溶。当式1表示的结构各自包含大于或等于10%重量的氟原子时, 在用碱性水溶液显影的过程中, 在薄膜的界面上表现出适当程度的防水, 防止在界面处渗透。但

是,当氟原子的含量超过20%重量时,在碱性水溶液中的溶解性减低。因此氟原子含量优选为10-20%重量。

[0053] 进一步地,式1所示的芳香族聚酰胺的末端基团根据U、V和W的投入比而成为羧酸或胺。根据需要,可以是一种或两种封端剂与聚合物末端反应而使一个末端或两个末端各自为饱和脂肪族基团、不饱和脂肪族基团、羧基、酚羟基、磺酸基或巯基等。此时,封端率优选为30-100%。

[0054] 对于成分(a)的分子量而言,以重均分子量计,优选为3000-200000,更优选为5000-100000。例如3000、5000、8000、10000、30000、50000、80000、100000、

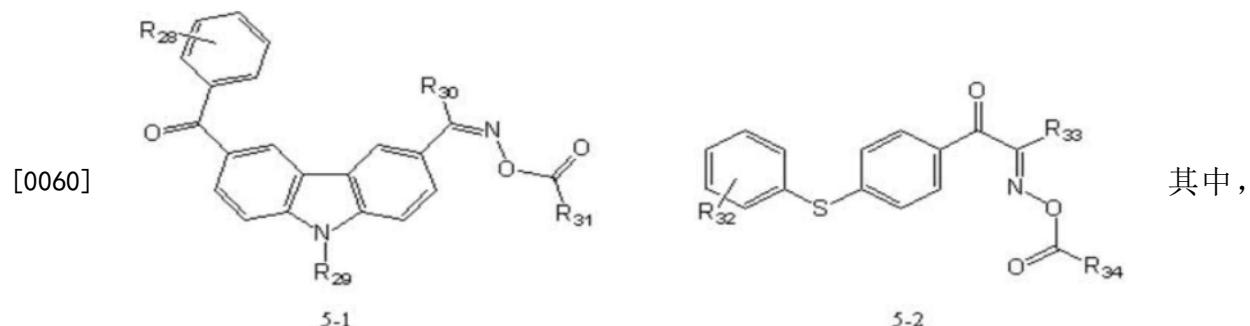
[0055] 130000、150000、180000或200000等3000-200000之间的任意数值或者任意两个数值形成的范围值。

[0056] 这里的分子量是通过凝胶渗透色谱法测定、由标准聚苯乙烯标准曲线换算得到的值。

[0057] 在本发明中,具有式1所示的结构单元的聚酰胺一般先采用偏甲酰氯邻苯二甲酸酐和含有羟基的二胺合成端酸酐的化合物,再与二胺通过缩聚反应形成聚酰胺结构,此后进行异酰亚胺化而后酯化获得。

[0058] 具体而言,第一步,可以通过偏甲酰氯邻苯二甲酸酐与含有羟基的二胺反应制备含有羟基的二酸酐化合物。第二步,将第一步合成的二酸酐化合物与二胺进行缩聚反应制备聚酰胺酸。第三步,在脱水剂存在下,将聚酰胺酸转化为聚异酰亚胺,此处的脱水剂优选为三氟乙酸酐。第四步,结合异酰亚胺具备酸酐的特性,加入丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯进行酯化反应,制得式1所述的聚合物。

[0059] 作为成分(b)的通过活性光线照射而产生自由基的化合物是光引发剂。活性光线可列举i射线等紫外线、可见光线或放射线等。作为成分(b),可列举:肟化合物、酰基氧化磷化合物、酰基二烷基甲烷化合物等。优选含有选自式5-1和/或式5-2所示的化合物组成的一种以上的化合物(以下称为成分(b1))。成分(b1)优选相对于活性光线敏感度高的成分,且优选为高敏感度的感光剂。

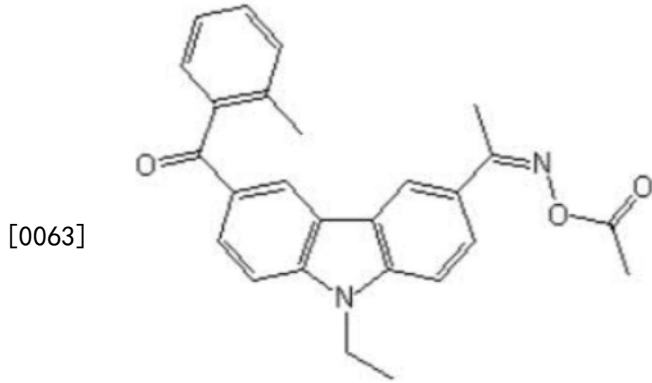


式5-1中,R₂₈为取代或未取代烷基,R₂₉选自H或取代或未取代烷基,R₃₀和R₃₁各自独立地选自H、取代或未取代烷基和取代或未取代芳基中的任意一种,优选地,R₂₈为碳原子数为1-12的烷基,R₂₉选自H或碳原子数为1-12的烷基,R₃₀和R₃₁各自独立地选自H、碳原子数1-12的烷基、苯基或甲苯基中的任意一种。

[0061] 式5-2中,R₃₂选自H、取代或未取代羟基、取代或未取代羧基、取代或未取代酯基和取代或未取代醚中的任意一种,R₃₃和R₃₄各自独立地选自H、取代或未取代烷基、取代或未取

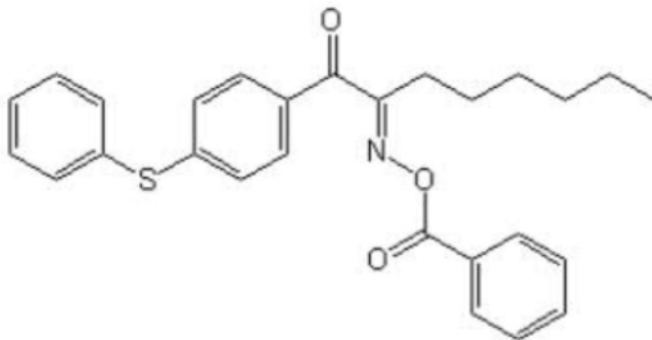
代环烷基、和取代或未取代芳基中的任意一种；优选地， R_{32} 选自H、-OH、-COOH、-OCH₂OH、-O(CH₂)₂OH、-COOCH₂OH或-COO(CH₂)₂OH中的任意一种， R_{33} 和 R_{34} 各自独立地选自H、碳原子数为1-12的烷基、碳原子数为4-10的环烷基、苯基或甲基中的任意一种。

[0062] 作为式5-1所示的化合物，列举如下述式5-1-1所示的化合物，其商品名为BASF制造的“IRGACURE OXE 02”。



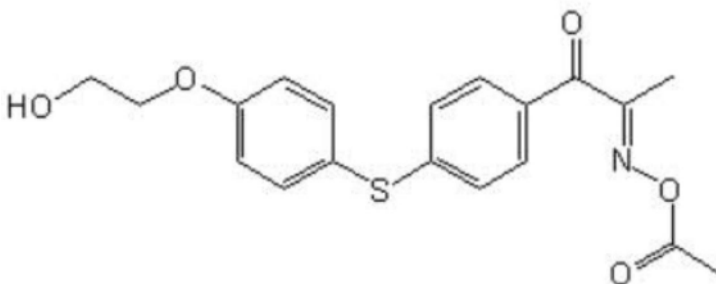
式 5-1-1

[0064] 作为式5-2所示的化合物，列举如下述式5-2-1所示的化合物，其商品名为BASF制造的“IRGACURE OXE 01”，另外可列举如下述式5-2-2所示的化合物，其商品名为ADEKA制造的“NCI-930”。



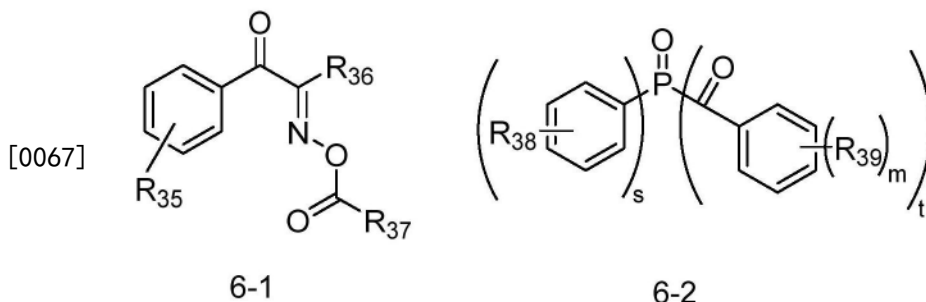
[0065]

式 5-2-1



式 5-2-2

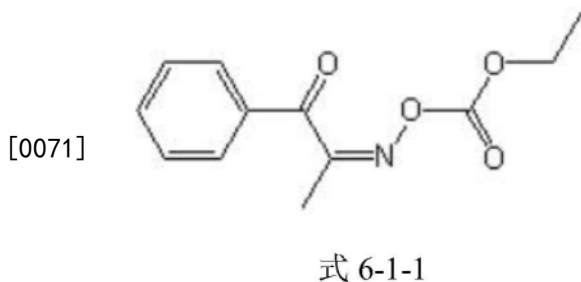
[0066] 另外，成分(b)优选含有选自由下述式6-1和/或式6-2所示的化合物中的一种以上的化合物(以下称为成分(b2))。成分(b2)优选相对于活性光线敏感度低的成分，且优选为标准敏感度的感光剂。



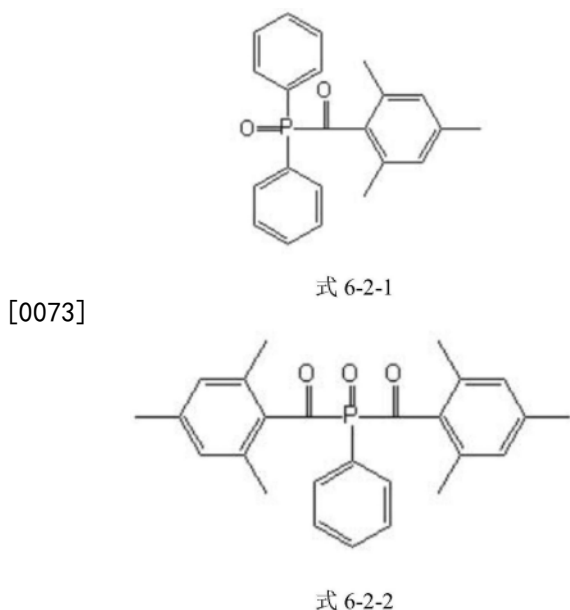
[0068] 式6-1中, R_{35} 选自氢原子或取代或未取代烷基, R_{36} 和 R_{37} 分别各自独立地选自氢原子、取代或未取代烷基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代环烷基、取代或未取代芳基中的任意一种; 优选地, R_{35} 选自氢原子或碳原子数为1-12的烷基, R_{36} 和 R_{37} 分别各自独立地选自氢原子、碳原子数为1-12的烷基、碳原子数为1-12的烷氧基、碳原子数为4-10的环烷基、苯基和甲基中的任意一种。

[0069] 式6-2中, R_{38} 和 R_{39} 分别各自独立地选自氢原子或取代或未取代烷基, m 为1-5的整数(例如1、2、3、4或5), s 和 t 各自独立地为0-3的整数(例如0、1、2或3), 并且 s 与 t 之和为3; 较优选地, R_{38} 和 R_{39} 分别各自独立地选自氢原子或碳原子数为1-12的烷基。

[0070] 作为式6-1所示的化合物, 列举如下述式6-1-1所示的化合物, 其商品名为Lambson制造的“G-1820(PDO)”。



[0072] 作为式6-2所示的化合物, 列举如下述式6-2-1所示的化合物, 其商品名为BASF制造的“IRGCURE TPO”。另外, 可列举下述式6-2-2所示的化合物, 其商品名为BASF制造的“IRGCURE819”。



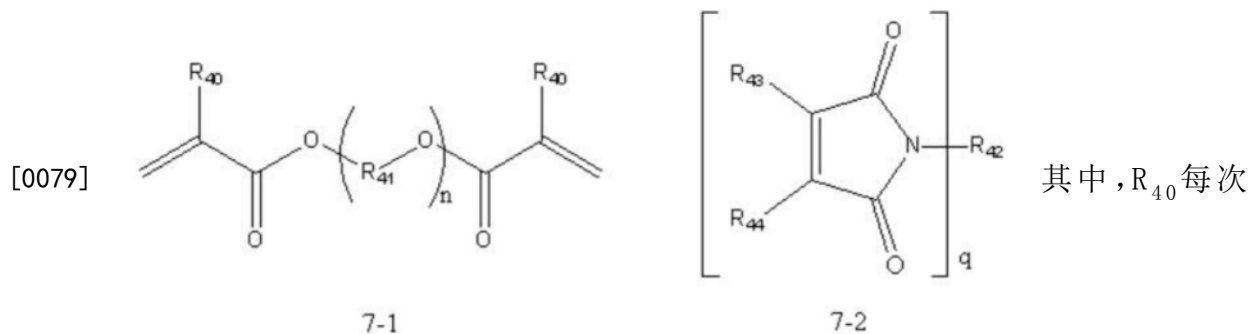
[0074] 关于成分 (b) 的使用以及用量,以所述成分 (a) 的含量为100重量份计,所述成分 (b) 的含量为0.05-20重量份。例如为0.05质量份、5质量份、10质量份、15质量份以及20质量份等0.05-50质量份之间的任意数值。

[0075] 进一步地,成分 (b) 可以单独使用一种,也可以组合两种以上。优选包含选自成分 (b1) 和成分 (b2) 组成中的一种以上。更优选地,包含成分 (b1) 和成分 (b2)。对于成分 (b) 而言,相对于成分 (a) 100质量份,成分 (b1) 的含量通常为0.05-5质量份,优选为0.05-1质量份,更优选为0.15-0.6质量份。例如可以是0.05质量份、0.08质量份、1质量份、0.15质量份、0.5质量份、0.6质量份、2质量份、2.5质量份、3质量份、3.5质量份、4质量份、5质量份以及6质量份等0.05-5质量份之间的任意数值。

[0076] 相对于成分 (a) 100质量份,成分 (b2) 的含量通常为0.5-10质量份,优选为0.5-5质量份。例如为0.5质量份、1质量份、2质量份、3质量份、4质量份、5质量份、6质量份、7质量份、8质量份、9质量份以及10质量份等0.5-10质量份之间的任意数值。

[0077] 含有成分 (b1) 和 (b2) 的情况下,两种成分的合计量优选为0.6-11质量份,更优选为1-6质量份,进一步优选为1.15-5.6质量份。例如,0.6质量份、1质量份、1.15质量份、1.5质量份、2质量份、3质量份、4质量份、5质量份、5.5质量份、5.6质量份、6质量份、7质量份、8质量份、9质量份、10质量份以及11质量份等0.6-11之间的任意数值。

[0078] 作为成分 (c) 选自下述式7-1和式7-2所示化合物中的至少一种:



出现时相同或不同地选自氢原子或取代或未取代烷基, R_{41} 每次出现时相同或不同地选自取代或未取代亚烷基, n 为2-5的整数; R_{42} 为单键、氢原子或者1-3价的有机基团, R_{43} 以及 R_{44} 分别独立地为氢原子、取代或未取代烷基、取代或未取代环烷基、取代或未取代芳基、取代或未取代烷氧基和卤原子中的任意一种,并且 q 为2-4的整数。

[0080] 具体地,成分 (c) 中多官能丙烯酸酯类化合物包括多官能团丙烯酸酯和多官能团甲基丙烯酸酯,具体可列举:二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯等。可以单独使用一种,也可以组合两种以上。

[0081] 成分 (c) 中的低分子量酰亚胺化合物,可以列举:1-1-苯基吡咯烷-2,5-二酮、琥珀酰亚胺、N-戊基琥珀酰亚胺、4-氨基-2,6-吡啶二酮、2,6(1H,3H)-吡啶二酮、N-乙基马来酰亚胺、氟酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(4-氯苯基)马来酰亚胺、N-(2-氯苯基)马来酰亚胺、N-(4-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(4-乙氧基苯基)马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-(2-硝基苯基)马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、1-(2,4-二甲基苯

基)-3-吡咯啉-2,5-二酮、1-(1,1'-联苯-4-基)-1H-吡咯-2,5-二酮、N-环己基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、1-(羟基甲基)-1H-吡咯-2,5-二酮、3-甲基-4-乙烯基-1H-吡咯-2,5-二酮、N-(4-氨基苯基)马来酰亚胺、3,4-二溴-3-吡咯啉-2,5-二酮、N-苄基马来酰亚胺、6,7-甲叉基二氧-4-甲基-3-马来酰亚胺香豆素、马来酰亚胺、2,3-二氯马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、N-(4-乙酰基苯基)马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-(1-苊基)马来酰亚胺、N-(4-甲氧基苯基)马来酰亚胺、N-(萤葱-3-基)马来酰亚胺、N-(4-乙烯基苯基)马来酰亚胺、N-(间乙烯基苯基)马来酰亚胺、4-[(2,5-二氧化-1-吡咯基)甲基]环己烷羧酸琥珀酰亚胺、曙红-5-马来酰亚胺(Eosin-5-maleimide)、鲨烯马来酰亚胺、N-(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺、二苯甲酮-4-马来酰亚胺、N-(3-硝基苯基)马来酰亚胺、N-(4-硝基苯基)马来酰亚胺、2,5-二氧化-3-吡咯啉-1-己烷酸、3-(N-马来酰亚胺基丙酰基)生物胞素、N-(2,4-二硝基苯胺)马来酰亚胺、香豆素马来酰亚胺、N-(4-溴苯基)马来酰亚胺、N-异丁基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺、N-辛基马来酰亚胺、N-癸基马来酰亚胺、N-溴甲基马来酰亚胺、N-氰基甲基马来酰亚胺、N-乙氧基甲基马来酰亚胺、N-3-硝基-4-甲基苄基马来酰亚胺、N-芳氧基甲基马来酰亚胺、N-氨基甲基马来酰亚胺、N-二乙基氨基甲基马来酰亚胺、N-二丁基氨基甲基马来酰亚胺、N-(1-哌啶基甲基)马来酰亚胺、N-(1-吗啉基甲基)马来酰亚胺、N-苯胺甲基马来酰亚胺、N-(2-乙氧基乙基)马来酰亚胺、丙酸-2-(2,5-二氧化-3-吡咯啉-1-基)乙酯、N-(2,2,2-三氟乙基)马来酰亚胺、N-(甲基马来酰乙基)马来酰亚胺、N-(3-乙酰氧基丙基)马来酰亚胺、1-(2-羟基丙基)-1H-吡咯-2,5-二酮、N-甲氧基马来酰亚胺、N-乙酰氧基马来酰亚胺、N-苄氧基马来酰亚胺、N-苯磺酰氧基马来酰亚胺、N-(二甲基氨基)马来酰亚胺、N-乙酰基氨基马来酰亚胺、N-(1-吗啉基)马来酰亚胺、N-(苯基磺酰基)马来酰亚胺、N-苯胺马来酰亚胺、N,N'-(1,2-亚苯基)双(马来酰亚胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(马来酰亚胺)、N,N'-亚乙基双(马来酰亚胺)、1,6-双马来酰亚胺己烷、N-十二烷基马来酰亚胺、N-(2-甲氧基苯基)马来酰亚胺、N-(氯甲基)马来酰亚胺、N,N'-(4-甲基-1,3-亚苯基)双(马来酰亚胺)、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷、N,N'-(1,4-亚苯基)双(马来酰亚胺)、聚亚苯基甲烷马来酰亚胺、N,N'-[磺酰基双(4,1-亚苯基)]双(马来酰亚胺)、N-[4-(苯偶氮基)苯基]马来酰亚胺、1,1'-(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)双(1H-吡咯-2,5-二酮)、1,1'-[亚甲基双(2-乙基-6-甲基-4,1-亚苯基)]双(1H-吡咯-2,5-二酮)、N,N'-[(1,3-亚苯基)双氧基双(3,1-亚苯基)]双(马来酰亚胺)、N-(4-马来酰亚胺丁酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(8-马来酰亚胺辛酰氧基)琥珀酰亚胺、4-[(2,5-二氧化-1-吡咯基)甲基]环己烷-1-羧酸3-硫代琥珀酰亚胺、2,2',3,3'-四苯基-N,N'-亚乙基二马来酰亚胺、荧光素马来酰亚胺、N,N',N''-[次氨基三(亚乙基)]三(马来酰亚胺)等。

[0082] 进一步地,从与聚苯并噁唑树脂的分子间相互作用的观点出发,低分子量酰亚胺化合物优选具有环状结构,更优选在环状结构中具有不饱和键。即便在环状结构中具有不饱和键的低分子量酰亚胺化合物之中,如由通式(7-2)表示的那样,具有平面性并且容易与酰亚胺/苯并噁唑立体堆积的马来酰亚胺结构的化合物从在聚酰亚胺/聚苯并噁唑树脂上的显影后密合性的观点出发更优选。

[0083] 进而,在具有马来酰亚胺结构的化合物之中,从通过交联反应而难以溶解在显影液中的观点出发,与1价的马来酰亚胺相比优选2价的马来酰亚胺。此外,2价的马来酰亚胺与3价的马来酰亚胺相比立体位阻小、并且容易与聚酰亚胺/聚苯并噁唑堆积。因此,从与聚

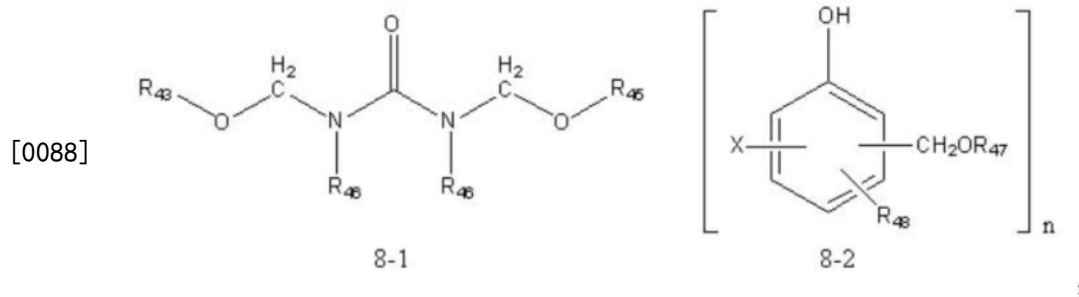
酰亚胺/聚苯并噁唑树脂的密合性的观点出发,进一步优选双马来酰亚胺。其中,双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷、或者聚亚苯基甲烷马来酰亚胺从抑制感光性聚酰亚胺组合物的固化时的收缩,并且提高与聚酰亚胺或者聚苯并噁唑树脂的密合性的观点出发进一步优选。

[0084] 对于成分(c)的用量,以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(c)的含量为1-40重量份;更优选为10-35重量份。例如1质量份、5质量份、10质量份、15质量份、20质量份、25质量份、30质量份、35质量份以及40质量份等1-40之间的任意数值。

[0085] 成分(C)的配合量不足1质量份时,密合性不充分,超过40质量份时,由该组合物得到的固化浮雕图案变脆,不适于钝化膜、缓冲涂膜、层间绝缘膜等用途。

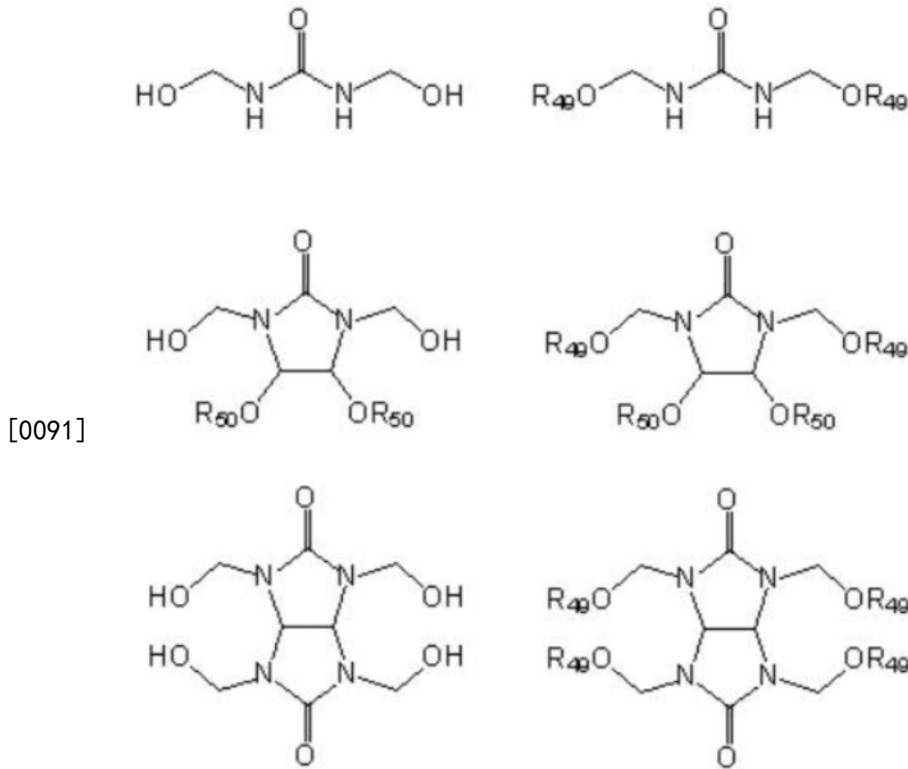
[0086] 作为成分(d),在对本发明的感光性聚合物组合物进行涂布、曝光和显影后进行加热处理工序中,其与作为成分(a)的聚合物反应而交联,或者在进行加热处理工序中自身聚合的化合物。此外,作为成分(d)的交联剂对于碱性水溶液具有亲和性,能够提高对于碱性水溶液的溶解速度。

[0087] 在本发明中,成分(d)是结构上具有 $-\text{CH}_2\text{OR}$ (R是氢原子或1价的有机基团)基团的交联剂。该基团在化合物中只要具有一个以上即可,但优选具有两个以上。其中成分(d)选自由下述式8-1和式8-2所示的化合物中的至少一种:



[0089] 对于式8-1, R_{45} 每次出现时相同或不同地选自氢原子或一价有机基团; R_{46} 每次出现时相同或不同地选自氢原子或一价有机基团,或者 R_{46} 相互结合而形成环结构。

[0090] 以下表示式8-1所示的化合物的具体例。另外该成分可以单独或组合两种以上使用这些化合物。

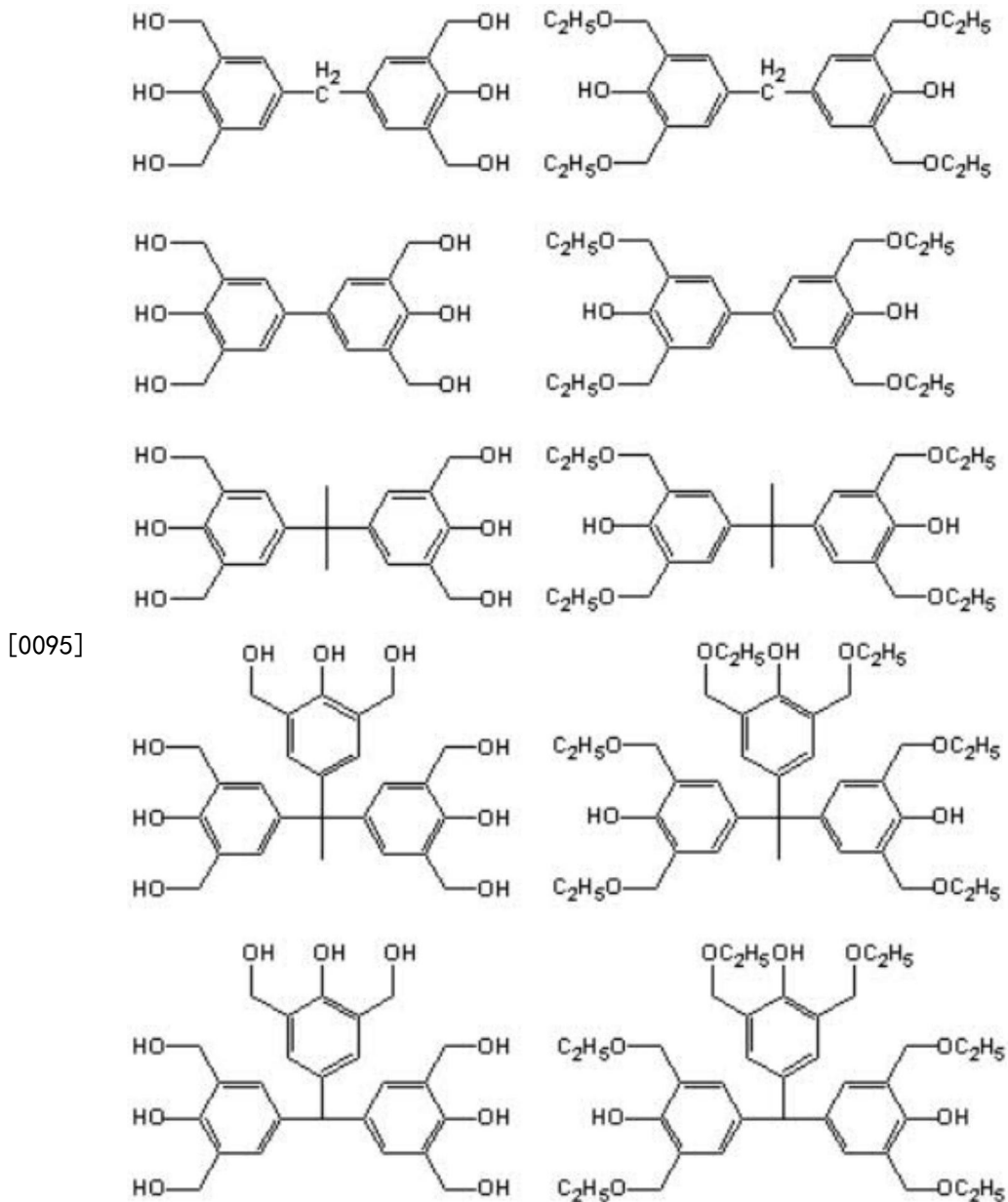


式 8-1-1

[0092] 式8-1-1中, R_{49} 分别各自独立地选自取代或未取代烷基; 优选地, R_{49} 每次出现时相同或不同地选自碳原子数为1-20的烷基, 优选为碳原子数为1-6的烷基, R_{50} 每次出现时相同或不同地选自碳原子数为1-10的烷基。

[0093] 对于式8-2, R_{47} 选自氢原子或一价有机基团, R_{48} 选自一价有机基团, X 为1-4价有机基团, n 为1-4的整数。而作为 X 的1-4价有机基团, 可以列举出碳原子数为1-10的烷基、碳原子数为2-10的亚烷基(例如亚乙基等)、碳原子数6-30的亚芳基(例如亚苯基等)、或者用氟原子等卤素原子取代这些羟基氢原子的一部分或全部而得的基团, 这些基团可以进一步包含苯基、砜基、羰基、醚键、硫醚键、酰胺键等。 R_{47} 选自氢、取代或未取代烷基和取代或未取代链烯基中的任意一种; R_{47} 更优选为氢、烷基或链烯基。烷基或链烯基的碳原子数优选为1-20。 R_{48} 选自取代或未取代烷基、取代或未取代链烯基、取代或未取代烷氧基烷基和取代或未取代醚中的任意一种; R_{48} 更优选为烷基、链烯基、烷氧基烷基或羟甲基, 碳原子数优选为1-20。

[0094] 以下式8-2-1表示式8-2所示的化合物的具体例。另外该成分可以单独或组合两种以上使用这些化合物。



式 8-2-1

[0096] 进一步地,上述式8-2所示的化合物的纯度优选为75%以上,更优选为85%以上。纯度为85%以上时,其保存稳定性优异,可以充分进行感光性聚酰亚胺组合物的交联反应。此外,由于可以减少成为吸水性基团的未反应基团,所以可以降低感光性聚酰亚胺组合物的吸水性。作为得到高纯度热交联剂的方法,可举出重结晶、蒸馏等。热交联剂的纯度可以利用液相色谱法求出。

[0097] 需要说明的是,本发明实施例提供的碳原子数为1-12的烷基,可以是碳原子数为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12的烷基,所述碳原子数为1-12的烷基的实例可以为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、辛基、庚基、癸基、十二烷基等。

[0098] 碳原子数为4-10的环烷基,可以是碳原子数为4、5、6、7、8、9或10的环烷基,所述碳原子数为4-10的环烷基的实例可以为环丁基、环戊基或环己基等。

[0099] 进一步地,相对于成分(a) 100质量份,成分(d)的含量优选为5质量份以上,更优选

为10质量份以上。若为5重量份以上,则固化膜的交联密度提高,耐化学药品性高,进而若为10质量份以上,则耐化学药品性更高,同时可以获得更高的机械性能。另外从组合物保存稳定性、机械强度方面考虑,优选为30质量份以下。因此,最优选为5-30份。例如为5重量份、10重量份、15重量份、20重量份、25重量份以及30重量份等5-30重量份之间的任意数值。

[0100] 进一步地,感光性聚酰亚胺组合物还包括下述成分(e)溶剂,以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(e)的含量为50-1000重量份,优选为100-200重量份;例如为50重量份、100重量份、130重量份、150重量份、180重量份、200重量份、300重量份、400重量份、500重量份、600重量份、700重量份、800重量份、900重量份以及1000重量份等50-1000重量份之间的任意数值。

[0101] 进一步地,成分(e)溶剂优选为有机溶剂。例如可列举: γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基亚砷、六甲基磷酰三胺、二甲基咪唑啉酮、四乙基脲、四甲基脲、乳酸乙酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺和N-乙酰基- ϵ -己内酰胺等极性溶剂。

[0102] 例如还可以使用酮类、酯类、内酯类、醚类、卤代烃类、烃类等。具体而言,例如可以使用:丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、丙二醇1-单甲醚2-乙酸酯等。成分(e)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0103] 感光性聚酰亚胺组合物还包括下述成分(f)粘接促进剂;以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(f)的含量为0.5-15重量份,优选为0.5-10重量份;例如为0.5重量份、1重量份、3重量份、5重量份、8重量份、10重量份、12重量份以及15重量份等0.5-15重量份之间的任意数值。

[0104] 具体地,成分(f)粘接促进剂一般为有机硅烷化合物,可列举作为有机硅烷化合物,可列举: γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、双(2-羟基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基甲酸三乙氧基甲硅烷基丙基乙酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙基胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。包含有机硅烷化合物时,能够提高感光性聚酰亚胺组合物固化后与基板的密合性。

[0105] 进一步地,从进一步提高防锈性的观点考虑,本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物还包括成分(g)防锈剂,以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(g)的含量为0.1-10重量份,优选为0.5-4重量份;例如包括0.1重量份、0.5重量份、1重量份、3重量份、5重量份、8重量份和10重量份等0.1-10重量份之间的任意数值。

[0106] 作为防锈剂,可列举:5-氨基-1H-四唑、1-甲基-5-氨基-四唑、1-甲基-5-巯基-1H-四唑、1-羧基甲基-5-氨基-四唑等。这些四唑化合物也可以为其水溶性盐。

[0107] 进一步地,本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物还包括成分(h)阻聚剂。以所述成分(a)的含量为100重量份计,所述成分(h)的含量为0.05-5.0重量份,更优选为0.1~2.0重量份。例如可以为0.05重量份、0.1重量份、0.5重量份、1重量份、1.5重量份、2重量份、2.5重量份、3重量份、3.5重量份、4重量份、4.5重量份以及5重量份等0.05-5.0重量份之间的任意数值。作为阻聚剂,可以使用1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环[3.2.2]-壬-2-烯-N,N-二氧化物等公知的化合物。

[0108] 进一步地,本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物还包括表面活性剂,从而提高与基板间的涂布性。作为表面活性剂,可以举出Fluorad(商品名、住友3M(株)制)、Megafac(商品名、DIC(株)制)、Surflon(商品名、旭硝子(株)制)等氟类表面活性剂;KP341(商品名、信越化学工业(株)制)、DBE(商品名、Chisso Corporation制)、Polyflow、Glanol(商品名、共荣社化学(株)制)、BYK(商品名、BYK-Chemie GmbH制)等有机硅氧烷表面活性剂;Polyflow(商品名、共荣社化学(株)制)等丙烯酸聚合物表面活性剂等。

[0109] 进一步地,对本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物的制造方法进行说明。例如,通过使上述(a)~(d)成分和根据需要使用的(e)~(h)成分、表面活性剂等均匀混合,可以得到感光性聚酰亚胺组合物。作为溶解方法,可以举出搅拌和加热。进行加热时,优选在不破坏感光性聚酰亚胺组合物的性能的范围内设定加热温度,通常为室温~80℃。此外,各成分的溶解顺序没有特别限定,例如包括从溶解性低的化合物开始依次溶解的方法。此外,对于表面活性剂和一部分密合改良剂等,在搅拌溶解时易产生气泡的成分,可以通过在溶解其他成分后最后进行添加来防止由产生气泡所导致的其他成分的溶解不良。

[0110] 所得的感光性聚酰亚胺组合物优选使用过滤器进行过滤、除去杂质和粒子。过滤器孔径为0.5~0.02 μm ,例如有0.5 μm 、0.2 μm 、0.1 μm 、0.05 μm 、0.02 μm 等,但不限于此。过滤器的材质包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙(NY)、聚四氟乙烯(PTFE)等,优选聚乙烯、尼龙。感光性聚酰亚胺组合物中含有无机粒子时,优选使用孔径比这些无机粒子的粒径大的过滤器。

[0111] 本发明实施例还提供一种固化物,其通过上述感光性聚酰亚胺组合物固化而形成。该固化物可以作为图案固化膜使用,也可以作为无图案的固化膜来使用。

[0112] 本发明实施例还提供一种图形的制造方法,即制备图案固化膜的方法,例如包括:在基板上涂布上述感光性聚酰亚胺组合物并干燥而形成感光性树脂膜的工序(成膜工序);使感光性树脂膜曝光的工序(曝光工序);利用碱水溶液将曝光后的感光性树脂膜显影,从而形成图案树脂膜的工序(显影工序);以及将图案树脂膜加热的工序(加热工序)。制造无图案的固化膜的方法例如具备上述成膜工序和加热工序。也可以进一步具备曝光工序。

[0113] 成膜工序中,例如通过浸渍法、喷雾法、丝网印刷法、旋涂法等将上述感光性聚酰亚胺组合物涂布在Cu等金属基板、玻璃基板、半导体、金属氧化物绝缘体(例如TiO₂、SiO₂等)、氮化硅等支撑基板上。从操作性的观点出发,也可以将所涂布的感光性聚酰亚胺组合物通过使用热板、烘箱等的加热(例如90~150℃、1~5分钟)进行干燥而使用。也可以在涂布之前用乙酸等清洗支撑基板。所得感光性树脂膜的膜厚优选为5~20 μm 。

[0114] 曝光工序中,例如,对于形成在基板上的感光性树脂膜,隔着掩模照射上述活性光线。从(a)成分的透明性的观点出发,可以合适地使用i射线的照射。曝光后,也可以根据需要进行曝光后加热(PEB)。曝光后加热的温度优选为70℃~140℃,曝光后加热的时间优选

为1分钟~5分钟。

[0115] 显影工序中,例如将曝光工序后的感光性树脂膜的曝光部用显影液除去,从而将感光性树脂膜图案化。作为显影液,在碱溶性感光性聚酰亚胺组合物的情况下,可合适地使用例如氢氧化钠、氢氧化钾、硅酸钠、氨、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺和四甲基氢氧化铵(TMAH)等碱水溶液。这些水溶液的碱浓度优选设为0.1~10质量%。进而,也可以在上述显影液中添加醇类或表面活性剂而使用。它们可以分别以相对于显影液100质量份优选为0.01~10质量份、更优选为0.1~5质量份的范围配合。将图案化后的感光性树脂膜称为图案树脂膜。

[0116] 加热工序中,通过将图案树脂膜或感光性树脂膜加热,能够使感光性聚酰亚胺组合物固化。特别是将图案树脂膜固化而得到的膜称为图案固化膜。加热温度优选为100~500℃,从充分防止热对电子部件产生的损伤的观点出发,优选小于或等于250℃,更优选小于或等于225℃,进一步优选为140~210℃。加热时间优选为20分钟~6小时,更优选为30分钟~3小时。也可以进行多阶段加热。加热处理例如可以使用石英管炉、热板、快速退火炉(rapid thermal anneal)、立式扩散炉、红外线固化炉、电子射线固化炉以及微波固化炉等烘箱等来进行。此外,也可以选择大气中、或氮气等非活性气氛中的任一者,但在氮气下进行能够防止图案的氧化,因此优选氮气等非活性气氛。

[0117] 本发明实施例提供的固化物能够用作层间绝缘膜或表面保护膜等。

[0118] 本发明实施例提供的层间绝缘膜和表面保护膜能够用于电子部件等,本发明的电子部件能够用于半导体装置等。所述半导体装置能够用于各种电子设备等,本发明实施例提供的半导体封装结构示意图如图1所示。

[0119] 由此,对支撑基板(特别是铜基板、铜合金基板)显示出优异的防锈效果和粘接效果,能够抑制固化膜、支撑基板(特别是铜基板、铜合金基板)的变色。

[0120] 作为上述半导体装置,例如可举出晶片级芯片尺寸封装(WLCSP)、扇外型晶片级封装(FOWLP)等半导体封装等。此外,也可将本发明的层间绝缘膜和表面保护膜用于电路形成基板,上述电路形成基板能够用于硬盘驱动用悬架、柔性配线板等。

[0121] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0122] 以下实施例及对比例的化合物、助剂及溶剂的简记的名称如下所述:

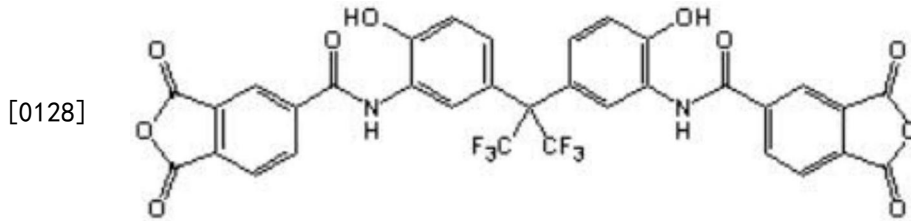
[0123] TMAC:邻苯二甲酸酐-4-甲酰氯; Bis-AP-AF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷; SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷; DMAP:4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯; TFAA:三氟乙酸酐; HEMA:甲基丙烯酸羟乙酯; MAP:间氨基苯酚; NMP:N-甲基2-吡咯烷酮; GBL; γ -丁内酯; TMAH:四甲基氢氧化铵; DCC:二环己基碳二亚胺。

[0124] 合成例1

[0125] 本实施例提供一种含羟基的酸酐的合成,具体如下:

[0126] 在干燥的氮气流下,将18.3g(0.05mol)Bis-AP-AF溶解于100g二氯甲烷中,随后将所得到的溶液冷却到-10℃。随后,向其中滴加20.09g(0.1mol)TMAC的50g二氯甲烷溶液,使得该反应溶液的温度不超过0℃。滴加完毕后,让该混合物于0℃下反应4小时。

[0127] 此后减压蒸馏浓缩溶液,得到酸酐(I)。



[0129] 酸酐(I)

[0130] 合成例2

[0131] 本实施例提供一种聚合物A的合成,具体如下:

[0132] 在干燥的氮气流下,将4.67g (0.022mol) DMAP、1.24g (0.005mol) SiDA溶解在50gNMP中,向其中一同加入21.4g (0.030mol) 合成例1合成的酸酐(I)与14gNMP,在20℃下反应1小时,然后在40℃继续反应2小时。之后加入0.65g (0.006mol) 作为封端剂的MAP,然后继续在40℃下反应1小时。其后加入6.84g (0.06mol) TFAA,继续在40℃下反应4小时。其后,滴加7.81g (0.06mol) HEMA,于40℃下继续反应4小时。反应结束后,将溶液投入到2L水中,通过过滤收集聚合物固体沉淀。在80℃的真空干燥机中干燥聚合物固体72小时,得到聚合物A。对聚合物A进行分子量测定和酯化率测定,测试方法如下:

[0133] (1)分子量的测定

[0134] 使用凝胶渗透色谱(GPC)法,通过标准聚苯乙烯换算在以下条件下求出数均分子量。聚合物A的数均分子量为40,000。使用相对于0.5mg A、溶剂[四氢呋喃(THF)/二甲基甲酰胺(DMF)=1/1(容积比)]为1mL的溶液进行测定。

[0135] 测定装置:检测器株式会社日立制作所制L4000UV

[0136] 泵:株式会社日立制作所制L6000

[0137] 株式会社岛津制作所制C-R4A Chromatopac

[0138] 测定条件:色谱柱Gelpack GL-S300MDT-5×2根

[0139] 洗提液:THF/DMF=1/1(容积比)、LiBr(0.03mol/L)、H3PO4(0.06mol/L)

[0140] 流速:1.0mL/min,检测器:UV270nm

[0141] (2)酯化率的测定

[0142] 另外,在以下的条件下进行NMR测定,算出A的酯化率(ODPA的羧基与HEMA的反应酯化率相对于聚酰胺酸的全部羧基为80摩尔%(剩余20摩尔%为羧基)。

[0143] 测定设备:Bruker BioSpin公司制AV400M

[0144] 磁场强度:400MHz

[0145] 基准物质:四甲基硅烷(TMS)

[0146] 溶剂:二甲基亚砷(DMSO)

[0147] 实施例1-10和对比例1-2

[0148] 按照表1和表2所示的成分和配合量调制实施例1-10和对比例1-2的感光性聚酰亚胺组合物。表1和表2的配合量为相对于100质量份成分(a)的各成分的质量份。

[0149] 所使用的各成分如下所述。

[0150] 成分(b):光引发剂

[0151] b1:IRUGCURE OXE 02(BASF制,乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰基肟))

[0152] b2:G-1820 (PDO) (Lambson株式会社制,1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟)

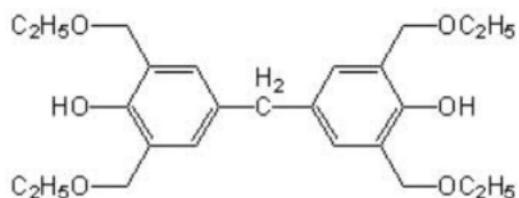
[0153] 成分(c):可聚合单体

[0154] c1:四乙二醇二甲基丙烯酸酯

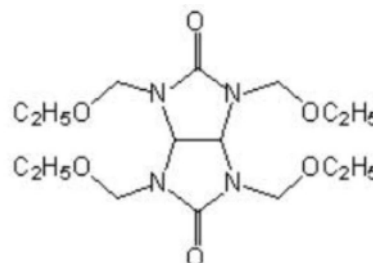
[0155] c2:二苯甲烷双马来酰亚胺

[0156] 成分(d):热交联剂

[0157]



d1



d2

[0158] 成分(e):溶剂

[0159] e1:GBL(γ -丁内酯)

[0160] e2:NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)

[0161] 成分(f):硅烷偶联剂

[0162] f1: γ -脲丙基三乙氧基硅烷

[0163] 成分(g):防锈剂

[0164] g1:5-氨基四氮唑

[0165] 成分(h):阻聚剂

[0166] h1:亚硝基二苯胺

[0167] 表1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
成分 (a)	聚合 物 A	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	b1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	b2	4	4	4	4	4	4	4	4
成分 (c)	c1	8	10	12	14	15	10	12	20
	c2	16	10	8	6	10	15	8	-
成分 (d)	d1	15	-	20	-	25		-	-
	d2	-	15	-	20	-	25	-	20
成分 (e)	e1	200	200	200	200	200	200	200	200
成分(f)	f1	2	2	2	2	2	2	2	2
成分 (g)	g1	1	1	1	1	1	1	1	1
成分 (h)	h1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0169] 对实施例及对比例中制作的感光性聚酰亚胺组合物进行性能评价,方法如下:

[0170] 固化膜的制作及镀覆液耐受性评价

[0171] 将制备的感光性聚合物组合物旋涂在铜基板上,在120℃加热3min而形成厚度为10μm的涂膜。对该涂膜进行曝光和显影以形成图形。将形成的图形在惰性气体烘箱中,在氮气气氛下,在200℃加热120min后而得到固化膜。

[0172] 将在该铜基板上图形化的固化膜在23℃,在以碱性水溶液为主要成分的无电解镍镀覆液中浸渍10min。通过自上方的使用金相显微镜的观察来评价有无从开口图形向基板与树脂层界面的药液渗透。将用金相显微镜可以确渗入为2μm以上的程度的情况评价为“X”,0.5μm以上且小于2μm的情况评价为“O”,完全不能确认渗入的情况评价为“◎”。结果示于表2中。

[0173] 粘接性评价

[0174] 利用上述固化物的制造方法,在Cu基板上制造固化物,所获得的固化物使用交叉切割导向器(crosscut guide)(COAT-TECH株式会社制造),利用剪切刀切入10×10的棋盘格的切痕,从而将固化物分割为100个小片。

[0175] 在上述固化物上贴附粘着带(3M日本株式会社制造),并剥离上述粘着带。根据剥离粘着带时从基板剥离的固化物的小片数量,如下述那样评价粘接性。

[0176] A:残留的格子为100~80。

[0177] B:残留的格子小于80。

[0178] 结果示于表2中。

[0179] 耐热性评价

[0180] 利用上述固化物的制造方法,在Cu基板上制造固化物,在稀酸溶液中浸泡剥离,裁剪为4mm*10mm的薄膜,在TMA设备上进行测试T_g。若T_g大于250℃,则评价为“◎”,若T_g小于250℃,则评价为“X”。

[0181] 表2

	耐热性	粘接性	镀覆液耐受性
实施例1	◎	◎	◎
实施例2	◎	◎	◎
实施例3	◎	◎	◎
实施例4	◎	◎	0
实施例5	◎	◎	◎
实施例6	◎	◎	◎
对比例1	◎	◎	X
对比例2	X	◎	◎

[0183] 产业上的可利用性

[0184] 本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物可用于层间绝缘膜、覆盖涂层或表面保护膜等,本发明的层间绝缘膜、覆盖涂层或表面保护膜可用于电子部件等。

[0185] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

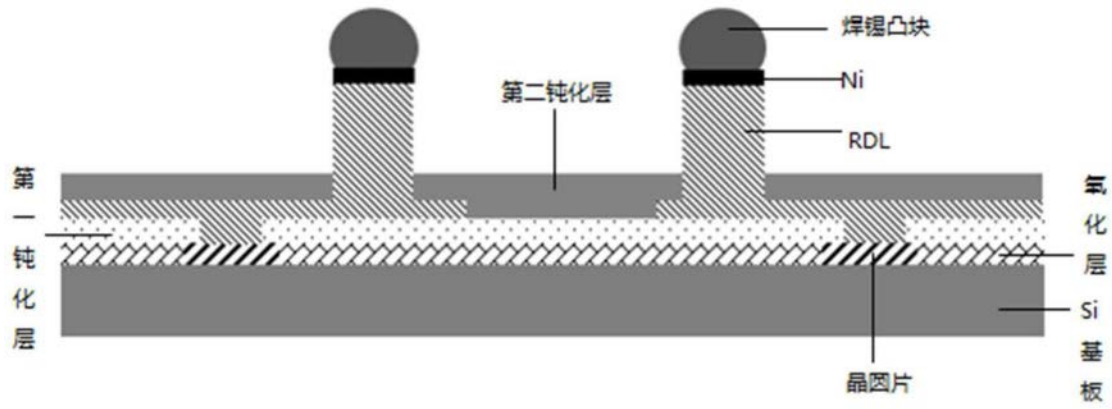


图1