



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115636847 A

(43) 申请公布日 2023.01.24

(21) 申请号 202211659789.2

(22) 申请日 2022.12.23

(71) 申请人 明士(北京)新材料开发有限公司
地址 101399 北京市顺义区民泰路13号院4
号楼

(72) 发明人 李广凯 贾斌 陈兴 路延东
魏广彪 杨彦飞 肖晶晶 杨春影

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
专利代理师 董媛

(51) Int. Cl.

G07F 7/18 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

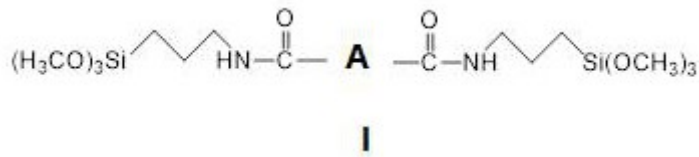
(54) 发明名称


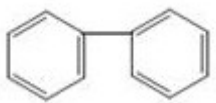
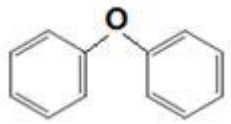
一种改性硅烷偶联剂及其制备方法与其正型感光性树脂组合物中应用

(57) 摘要

本发明公开一种改性硅烷偶联剂及其制备方法与其正型感光性树脂组合物中应用。本发明提供的改性硅烷偶联剂为具有酰胺结构的双硅烷偶联剂,其结构如式I所示。含有该改性硅烷偶联剂的正型感光性树脂组合物在室温下储存稳定性良好,其高温固化后获得的固化膜与基材的密合性优异。

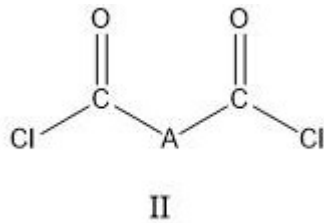
1. 一种改性硅烷偶联剂,其结构如式I所示:


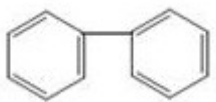
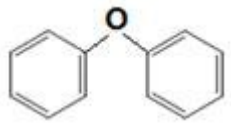


式I中,A为 、 或 。

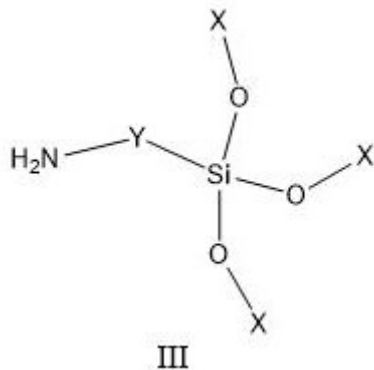
2. 权利要求1所述改性硅烷偶联剂的制备方法,包括如下步骤:在惰性气体保护、催化剂作用下,酰氯化合物与带有氨基的三烷氧基硅烷化合物进行改性反应,得到所述改性硅烷偶联剂;

所述酰氯化合物的结构如式II所示:



式II中,A为 、 或 ;

所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物的结构如式III所示:



式III中,X为甲基或乙基,Y为碳原子数3或以上的二价有机基团。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述酰氯化合物选自对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯和4,4'-二酰氯二苯醚中的一种。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物选自 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-氨基乙基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物与所述酰氯化合物的摩尔比为(2-2.05):1;

所述改性反应使用的溶剂四氢呋喃；

所述催化剂为三乙胺或吡啶。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物和所述催化剂通过滴加方式加入到含有所述酰氯化化合物的溶液中;所述滴加的过程中控制反应体系的温度在10℃以下。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述改性反应的反应条件为:滴加时温度控制为-10℃-10℃,滴加完后25℃水浴5-8h。

8. 一种正型感光性树脂组合物,包括如下组分:碱溶性树脂100重量份,权利要求1所述的改性硅烷偶联剂0.1~15重量份,光产酸剂10~25重量份,有机溶剂3-100重量份。

9. 根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:所述碱溶性树脂选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑前体及前述聚合物的共聚物中的一种或多种;

所述光产酸剂选自醌二叠氮类化合物、铈盐、磷盐、重氮鎓盐和碘鎓盐中的一种或多种;

所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、丙二醇单甲醚、丙酮、二异丁基酮、甲基乙基酮、γ-丁内酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或多种。

10. 根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:所述正型感光性树脂组合物还包括交联剂;

所述交联剂为含有热反应性基团的化合物;

所述交联剂与所述碱溶性树脂的重量比为(3-100):100。

一种改性硅烷偶联剂及其制备方法与其正型感光性树脂组合 物中应用

技术领域

[0001] 本发明属于半导体用高分子材料技术领域,尤其涉及一种改性硅烷偶联剂及其制备方法与其正型感光性树脂组合物中应用。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺和聚苯并噁唑等耐热性树脂具有优异的耐热性、电绝缘性、抗辐射性、机械特性等性能,因而被广泛应用在半导体元件的表面保护膜、层间绝缘膜、有机电致发光元件的绝缘层等。

[0003] 聚酰亚胺和聚苯并噁唑等耐热性树脂通常是以固化膜的形态被应用在半导体元器件上,由于加热固化后的膜会作为永久膜而残留在电子器件内,因此为确保半导体封装的可靠性,固化膜与半导体芯片表面材料的密合性非常重要,但是耐热性树脂因具有刚直的主链结构而与芯片表面材料的密合强度不高,尤其在由赋予了感光性的树脂组合物形成的固化膜的情况下,由于构成组合物的光产酸剂、热产酸剂、增感剂、抗氧化剂等添加物在加热固化后仍残留在固化膜中,因此存在比不含添加剂的感光组合物固化所制得的固化膜其密合性还低的情况。

[0004] 通过查阅文献资料可知,为提高感光性树脂组合物固化后所制得的固化膜与基材的粘附性,常用的方法有:对基材表面用硅烷偶联剂的稀溶液进行预处理;在感光性树脂组合物体系中添加硅烷偶联剂;在耐热性树脂聚合反应阶段添加含有可参与聚合反应的基团的有机硅单体,使大分子主链带有硅烷结构,从而增加固化膜与基材的粘附性等方法。在这些方法中,在树脂组合物中添加硅烷偶联剂以提高其固化后所制得的固化膜与基材的粘附性是最经济适用的方法。

[0005] 硅烷偶联剂是一种具有特殊结构的有机硅化合物,在它的分子中存在能与无机材料(如硅基、玻璃基、陶瓷基、金属基等材料)和与有机材料(如树脂)结合的反应性基团,通过硅烷偶联剂可使无机材料和有机材料的界面处偶联起来,增强两相间的密合性。

[0006] 普通的硅烷偶联剂由于与聚酰亚胺和聚苯并噁唑树脂的相容性较差,所以需要增加用量来保证固化膜与基材的密合性。但从保证胶液的储存稳定性出发,硅烷偶联剂的加入量又受到了限制,对于加入量不宜多的要求,固化膜与基材的密合性又得不到充分保障,尤其是经可靠性实验后固化膜与基材的密合性降低明显。

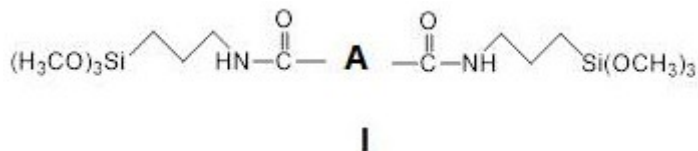
[0007] 专利CN107407869A中提到,感光性树脂组合物在加入带有脲基结构或硫代脲基结构的改性硅烷偶联剂后,可在较低温度下固化,制得与金属材料(特别是铜)的密合性优异的固化膜,但在光刻显影和高温固化时,相比其它偶联剂并无明显效果。专利CN102292675A中提到,将含有苯乙烯基结构的硅烷偶联剂和含有环氧基、巯基等基团的硅烷偶联剂混用,可以达到增加固化膜与基材粘附性的作用,但因为与树脂的相容性较差,加入量大,导致成本较高。

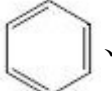
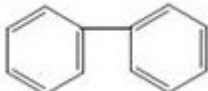
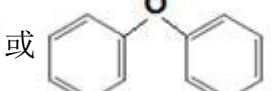
发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种改性硅烷偶联剂及其制备方法与在正型感光性树脂组合物中的应用。本发明提供的硅烷偶联剂与树脂的相容性好,可以较少的添加量加入到正型感光性树脂组合物中,使组合物在常温下储存,稳定性良好;同时添加有该硅烷偶联剂的正型感光性树脂组合物经高温固化所得固化膜和硅晶圆间的密合性好。同时本发明提供的硅烷偶联剂的制备方法工艺简单,原料方便易得,有一定的经济适用性。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

一种改性硅烷偶联剂,其结构如式I所示:

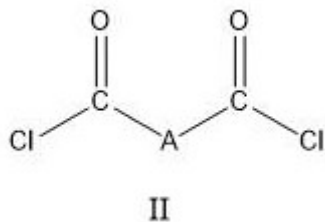


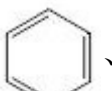
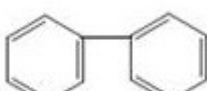
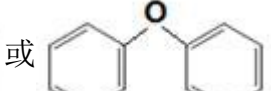
式I中,A为 、 或 。

[0010] 本发明还提供所述改性硅烷偶联剂的制备方法,包括如下步骤:

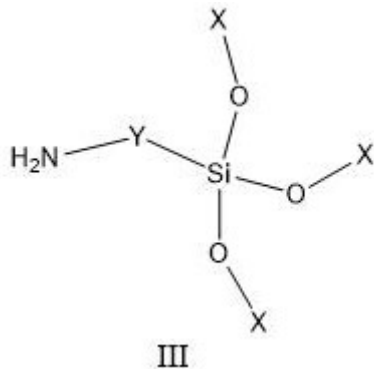
在惰性气体保护、催化剂作用下,酰氯化合物与带有氨基的三烷氧基硅烷化合物进行改性反应,得到所述改性硅烷偶联剂;

所述酰氯化合物的结构如式II所示:



式II中,A为 、 或 。

[0011] 所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物的结构如式III所示:



式III中,X为甲基或乙基,Y为碳原子数3或以上的二价有机基团。

[0012] 所述酰氯化合物优选对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯和4,4'-二酰氯二苯醚中的一

种。

[0013] 进一步地,所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物选自 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-氨基乙基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三乙氧基硅烷中的一种或多种;优选 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和/或 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0014] 进一步地,所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物与所述酰氯化合物的摩尔比为(2-2.05):1;优选2:1。

[0015] 进一步地,所述改性反应使用的溶剂为四氢呋喃。

[0016] 进一步地,所述催化剂为三乙胺或吡啶。

[0017] 进一步地,所述带有氨基的三烷氧基硅烷化合物和所述催化剂通过滴加方式加入到含有所述酰氯化合物的溶液中;所述滴加的过程中控制反应体系的温度在10°C以下。

[0018] 进一步地,所述改性反应的反应条件为:滴加时温度控制为-10°C-10°C,滴加完后25°C水浴5-8h。

[0019] 进一步地,所述改性反应结束后,将反应液过滤去除三乙胺盐,将滤液减压蒸发,除去残留的催化剂、溶剂、酸性副产物(盐酸等),得到纯化后的改性硅烷偶联剂。

[0020] 本发明还提供一种正型感光性树脂组合物,包括如下组分:碱溶性树脂100重量份,所述改性硅烷偶联剂0.1~15重量份,光产酸剂10~25重量份,有机溶剂3-100重量份。

[0021] 优选地,所述正型感光性树脂组合物,包括如下组分:碱溶性树脂100重量份,权利要求1所述的改性硅烷偶联剂0.5~10重量份,光产酸剂10~25重量份,有机溶剂5~80重量份。

[0022] 所述碱溶性树脂选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑前体及前述聚合物的共聚物中的一种或多种。

[0023] 所述聚酰亚胺及聚苯并噁唑为在主链结构内具有酰亚胺环或苯并噁唑环的环状结构的树脂,它们的前体即聚酰亚胺前体及聚苯并噁唑前体为通过脱水环化反应而分别形成酰亚胺环及苯并噁唑环结构的树脂。

[0024] 所述聚酰亚胺及其前体和聚苯并噁唑及其前体可通过本专业领域的技术人员所熟知的多种合成方法中的任意一种而制得。

[0025] 优选地,所述聚酰亚胺前体树脂的数均分子量Mn在8000~13000范围内,重均分子量Mw在15000~22000范围内,分子量分布系数PDI为1.3~2.5。

[0026] 所述聚苯并噁唑前体树脂的数均分子量Mn在10000~12000范围内,重均分子量Mw在18000~25000范围内,分子量分布系数PDI为1.5~2.5。

[0027] 所述光产酸剂选自醌二叠氮类化合物、铈盐、磷盐、重氮鎓盐和碘鎓盐中的一种或多种;优选醌二叠氮类化合物。

[0028] 所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃、丙二醇单甲醚、丙酮、二异丁基酮、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或多种。

[0029] 进一步地,所述正型感光性树脂组合物还包括交联剂;所述交联剂为含有热反应性基团的化合物;所述交联剂与所述碱溶性树脂的重量比为(3-100):100。

[0030] 本发明的有益效果如下:

1、本发明提供的改性硅烷偶联剂为具有酰胺结构的双硅烷偶联剂,通过酰胺键极

大地提高了偶联剂与聚酰亚胺前体树脂和聚苯并噁唑前体树脂的相容性,使得含有该改性硅烷偶联剂的正型感光性树脂组合物在室温下储存稳定性良好。

[0031] 2、本发明提供的改性偶联剂通过桥基连接两硅烷分子,延长了链长度,增加了与树脂相的相互作用,因而即使在少量加入的情况下,含有该改性硅烷偶联剂的正型感光性树脂组合物高温固化后获得的固化膜与基材的密合性经可靠性实验(130°C、2个大气压饱和蒸汽下放置500h)后依然优异。

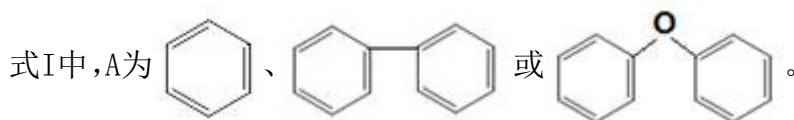
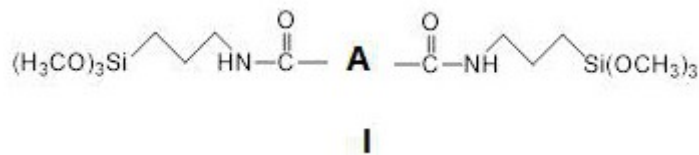
[0032] 3、本发明提供的改性硅烷偶联剂制作工艺简单,原料方便易得,有一定的经济适用性。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。

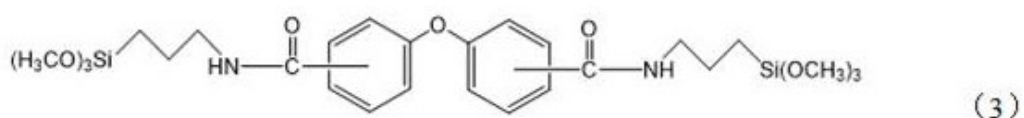
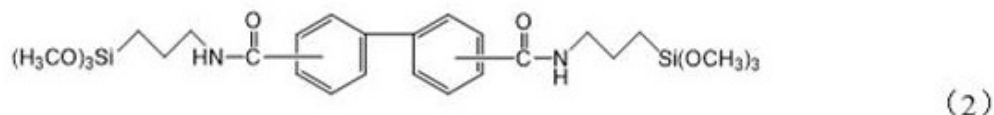
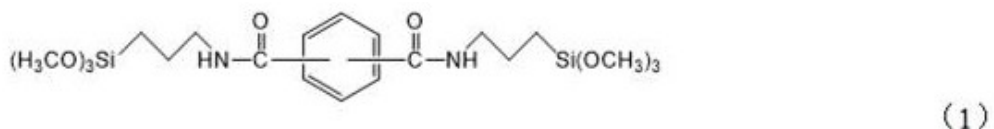
[0034] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0035] 本发明具体提供一种带有酰胺结构的双硅烷偶联剂,其结构如式I所示:

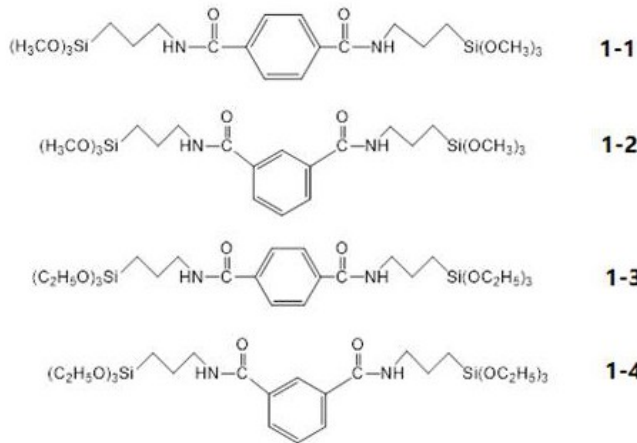


[0036] 本发明所述的改性硅烷偶联剂因含有酰胺结构,与聚酰亚胺(或前体)和聚苯并噁唑(或前体)树脂相容性好,因此,由它们所制备的组合物在室温下储存表现出良好的稳定性。同时,该改性硅烷偶联剂结构中通过桥基连接两硅烷分子,延长链长度,增强了与树脂相的相互作用,在树脂基和无机基界面处起到更好的偶联效果,即使加入量较少的情况下,固化膜与基材的密合性经可靠性实验后依然优异。

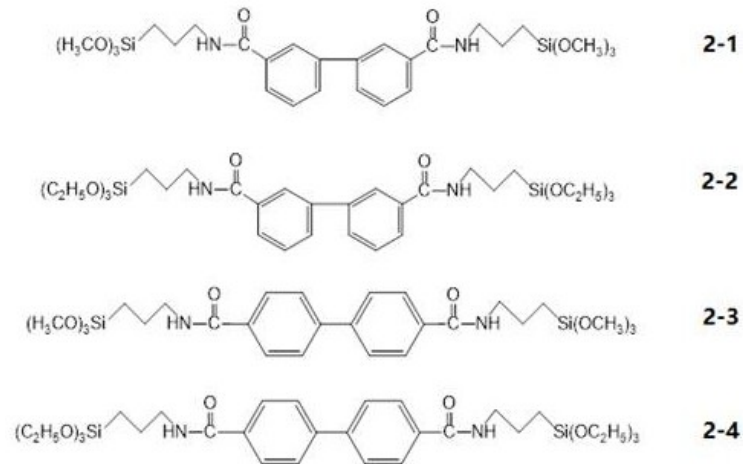
[0037] 所述改性硅烷偶联剂选自下述式(1)~(3)所示化合物中的一种或多种:



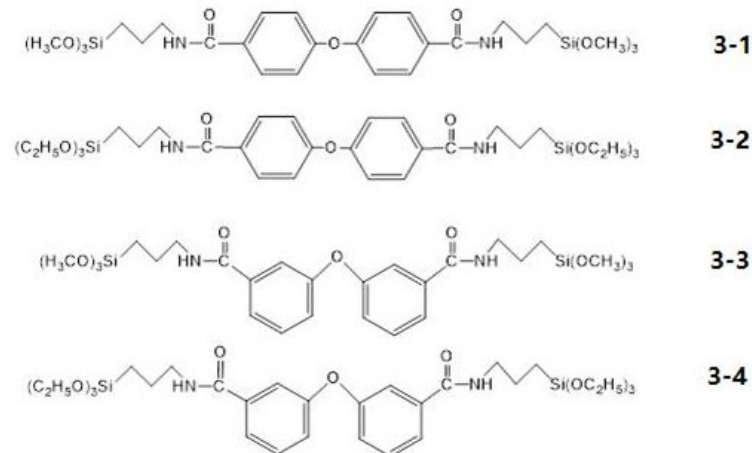
[0038] 式(1)所示化合物具体选自如下所示化合物中的一种或多种:



式(2)所示化合物具体选自如下所示化合物中的一种或多种:



式(3)所示化合物具体选自如下所示化合物中的一种或多种:



[0039] 本发明提供的所述改性硅烷偶联剂的制备方法,包括如下步骤:

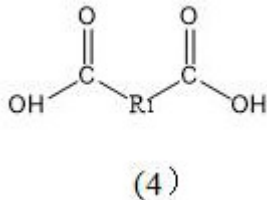
氮气流保护及冰浴条件下,向含有酰氯化合物的溶液中滴加含有溶剂、三乙胺(或吡啶)和含有氨基的三烷氧基硅烷化合物的混合液,控制体系温度在10℃以下;滴加结束后,于25℃温度下进行改性反应8小时;反应结束后过滤出三乙胺盐,将滤液减压蒸发,除去残留的三乙胺(吡啶)、溶剂、产生的盐酸、二氧化硫等酸性物质,得到纯化后的改性硅烷偶联剂。

[0040] 所述酰氯化合物选自对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯和4,4'-二酰氯二苯醚中的一

种。

[0041] 所述酰氯化化合物通过下述方法获得:氮气流保护及冰浴条件下,将二羧酸化合物溶于有机溶剂(此处所说的有机溶剂并无特别要求,能将二羧酸化合物充分溶解即可选用,优选低沸点、易挥发类溶剂)中,滴加2倍二羧酸化合物摩尔量的氯化亚砷,控制温度在0℃以下,进行酰氯化反应3h,减压蒸馏,得到酰氯化化合物。

[0042] 所述二羧酸化合物的结构如式(4)所示:

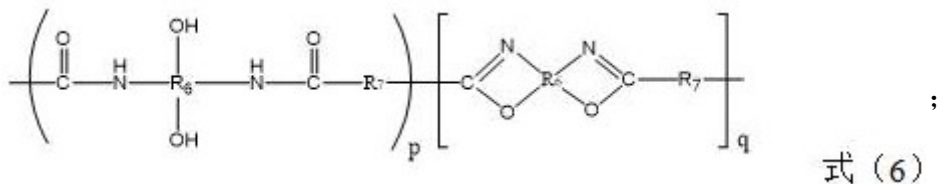
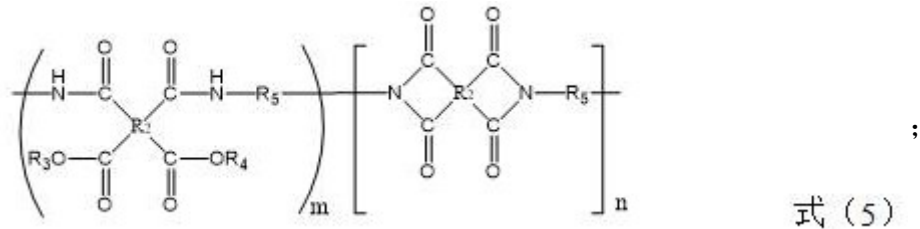


式(4)中,R₁表示单键或C₂以上的2价有机基团;

所述二羧酸化合物选自乙二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸、3,3'-二苯醚二甲酸、3,4'-二苯醚二甲酸、3',4-二苯醚二甲酸、双(4-羧基苯基)甲烷、双(3-羧基苯基)甲烷、2,2-双(4-羧基苯基)乙烷、2,2-双(3-羧基苯基)乙烷、4,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3',4-二苯甲酮二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、3,4'-联苯二甲酸、3',4-联苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸和1,3-环己烷二甲酸中的一种或多种;优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸和二苯醚二甲酸中的一种或多种。

[0043] 本发明还提供一种正型感光性树脂组合物,包括如下组分:碱溶性树脂(A)100重量份、所述改性硅烷偶联剂(B)0.1~15重量份、光产酸剂(C)10~25重量份及有机溶剂(D)3~100重量份。

[0044] 所述碱溶性树脂(A)选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑前体及前述聚合物的共聚物中的一种或多种。其具体结构如式(5)或式(6)所示:



式(5)、式(6)中:

R₂及R₆各自独立地表示碳原子数为6~36的4价有机基团;

R₅及R₇各自独立地表示碳原子数2~36的2价有机基团;

R₃及R₄各自独立地表示H或C₁~C₆的一价有机基团;

m、n、p、q各自独立地表示0~8000的整数,分别表示结构单元的重复数,且m>n,p>

q。

[0045] 所述“碱溶性”，指溶解于四甲基氢氧化铵、三乙胺、二甲基氨基吡啶、乙醇胺、二乙基氨基乙醇等有机碱或者氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等无机碱的水溶液。可选用这些碱溶液的一种或多种，具体而言，优选质量分数为2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液（该水溶液用作正型感光性树脂组合物曝光后的碱性显影液）。

[0046] 关于聚酰亚胺的制备可例举出如，通过使芳香族或脂肪族四羧酸、相应的四羧酸二酐、四羧酸经酯化和酰氯化后的化合物等，与芳香族或脂肪族二胺、含有硅烷结构的二胺等反应而得到，然后通过化学亚胺化的方法将制得的聚酰胺酸或聚酰胺酯脱水闭环，由此制得聚酰亚胺。关于化学亚胺化的方法，指将二甲苯类溶剂、酸酐类脱水剂、吡啶等碱性催化剂加入到前述制备的树脂溶液，进行加热脱水处理，从而制备出聚酰亚胺树脂。

[0047] 关于聚苯并噁唑的制备可例举出如，通过使含有酚羟基的二胺与二羧酸或者二羧酸对应的酰氯化合物在碱性催化下反应而制得，然后通过加热处理或化学处理进行脱水环化，从而制得聚苯并噁唑树脂。

[0048] 式(5)、式(6)中， $(m+n)$ 、 $(p+q)$ 可理解为树脂的聚合度，优选为5~15000，更优选10~10000，通过在该范围内，感光性树脂组合物经涂膜固化后，能制得耐热性和力学性能优异的固化膜，同时不会产生感光性方面的问题。

[0049] 进一步地， R_2 表示C6~C36的4价有机基团，即构成树脂重复单元中的四羧酸，作为构成四羧酸的结构，可举出：均苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-二(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、双(3,4-二羧基苯基)醚、双(3,4-二羧基苯基)砜等芳香族四羧酸，氢化均苯四甲酸、环戊烷四甲酸、环丁烷四甲酸等脂肪族四羧酸。上述四羧酸还可以以酸酐或者对应的酯化化合物的形式使用。

[0050] R_5 表示C2~C36的2价有机基团，即构成树脂重复单元中的二胺，作为二胺的例子，可举出对苯二胺、间苯二胺、联苯二胺、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯硫醚、3,4'-二氨基二苯硫醚、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯甲酮、1,4-二氨基-2,5-二羟基苯、1,3-二氨基-2,4-二羟基苯、1,3-二氨基-4,6-二羟基苯、二氨基苯酚等芳香族二胺，或者上述芳香族环的氢原子的一部分被碳原子数1~6的烷基、含氟烷基等取代而得到的二胺化合物。为增加树脂在碱液中的溶解性，优选含有酚羟基的二胺，本申请对含有酚羟基的芳香族二胺的种类不做限定，对所述芳香族二胺中含有的酚羟基的数量也不做限定，例如可以包含1-4个酚羟基，优选包含1-2个酚羟基，只要能够实现本发明的目的即可，更优选含有酚羟基和含氟烷基的二胺。

[0051] 为提高树脂固化膜的断裂伸长率，赋予固化膜材料一定的柔软性是必要的，通过在树脂结构中添加脂肪族二胺的方式可达到增加材料柔软性的效果，由此降低弹性模量，防止硅晶圆涂膜固化后的应力残留过大。

[0052] 作为具有脂肪族基团的二胺的具体化合物，可举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、2-

甲基-1,3-丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-环己二胺、1,3-环己二胺、1,4-环己二胺、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷等,此外,为增加树脂固化后的固化膜与基材的密合性,还可加入含硅烷结构的二胺,如:1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-双(对氨基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-双(间氨基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-双(对氨基苯乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等。

[0053] 上述通式(5)所表示的树脂结构中,在加入了脂肪族二胺的情况下,脂肪族二胺的加入量在全部二胺及其衍生物中的摩尔含量为5%以上,从耐热性的观点考虑,优选为30%以下。

[0054] 作为 R_2 及 R_5 ,均优选为具有芳香族环及/或脂肪族环的基团。当 $(m+n)$ 大于等于2时, R_2 及 R_5 各自可由单一的结构构成,也可包含多种结构。

[0055] 上述通式(5)中, R_2 表示的碳原子数为6~36的4价有机基团和 R_5 表示的碳原子数2~36的2价有机基团,优选含有氟烷基结构的基团, R_2 和 R_5 的总摩尔数为100%时,含氟烷基的有机基团的摩尔数为30%或以上。通过含有氟原子,当利用碱性水溶液进行显影时,能够对树脂固化膜的表面赋予斥水性,抑制显影液从树脂固化膜表面渗出等。另外,通过抑制溶剂的渗出,能够制成耐化学药品性优异的树脂固化膜。

[0056] 对于通式(5)而言,当 $m=0$ 时,表示聚酰亚胺,当 $n=0$ 时,表示聚酰亚胺前体,当 $m>0$ 及 $n>0$ 时,表示部分亚胺化的聚酰亚胺前体,优选 $m>n$ 。

[0057] 通式(6)中, R_6 表示碳原子数为6~36的4价有机基团, R_7 表示碳原子数2~36的2价有机基团。作为 R_6 及 R_7 ,均优选为具有芳香族环及/或脂肪族环的基团, R_6 及 R_7 可各自表示单一结构的有机基团,当 $p>0$ 且 $q>0$ 时,也可包含多种结构。

[0058] 通式(6)中, R_6 表示构成聚苯并噁唑或聚苯并噁唑前体的二羧酸基团,作为二羧酸的例子,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸、3,3'-二苯醚二甲酸、3,4'-二苯醚二甲酸、3',4'-二苯醚二甲酸、双(4-羧基苯基)甲烷、双(3-羧基苯基)甲烷、2,2-双(4-羧基苯基)乙烷、2,2-双(3-羧基苯基)乙烷、2-苯基-2,2-双(4-羧基苯基)乙烷、2-苯基-2,2-双(3-羧基苯基)乙烷、2,2-双(4-羧基苯基)丙烷、2,2-双(3-羧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羧基苯基)六氟丙烷、4,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3',4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、3,4'-联苯二甲酸、3',4'-联苯二甲酸、三苯基二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,2'-二甲基-4,4'-联苯二甲酸、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二甲酸、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二甲酸等芳香族二羧酸。

[0059] 作为二羧酸的例子,还可举出脂肪族环结构的二羧酸,如将上述对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸氢化后的1,4-环己烷二甲酸,1,3-环己烷二甲酸等。

[0060] 上述二羧酸可直接使用或经酰氯化后使用,可单一使用,也可组合多种使用,从树脂固化膜的耐热性观点出发,优选芳香族二羧酸。

[0061] 通式(6)中, R_7 表示碳原子数2~36的2价有机基团,即构成聚苯并噁唑树脂结构的双氨基酚基团,作为双氨基酚的具体例,可举出3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯、4,4'-

二氨基-3,3'-二羟基联苯、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷等其他公知的含有双氨基酚结构的二胺。还可使用这些二胺经与异氰酸酯反应后制得的二胺化合物。这些化合物可单独使用或使用其中2种或以上。

[0062] 通式(6)中, R_6 表示的碳原子数为6~36的4价有机基团和 R_7 表示的碳原子数2~36的2价有机基团,优选含有氟烷基结构的基团, R_6 和 R_7 的总摩尔数为100%时,含氟烷基的有机基团的摩尔数为20%~80%。

[0063] 对于通式(6)而言,当 $p=0$ 时,表示聚苯并噁唑,当 $q=0$ 时,表示聚苯并噁唑前体,当 $p>0$ 及 $q>0$ 时,表示部分环化的聚苯并噁唑前体,优选 $p>q$ 。

[0064] 为了提高正型感光性树脂组合物的保存稳定性,作为碱溶性树脂的聚酰亚胺及其前体和聚苯并噁唑及其前体,优选使用单胺、酸酐等单活性化合物作为封端剂将主链末端进行封端。

[0065] 作为单胺,可列举出苯胺、2-氨基间甲酚、2-氨基对甲苯酚、3-氨基邻甲酚、4-氨基邻甲酚、4-氨基间甲酚、5-氨基邻甲酚、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚、2-氨基三氟甲苯、3-氨基三氟甲苯、2-氨基甲苯、4-苯乙炔基苯胺、3-苯乙炔基苯胺、降冰片烯胺、丁胺、炔丙基胺等。

[0066] 作为酸酐,可列举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、环己烷二甲酸酐、降冰片稀二酸酐、3-甲基苯酐、4-甲基苯酐、乙酸酐、丙酸酐、氢化苯酐、4-苯乙炔苯酐、氢化4-甲基苯酐、3-氯代苯酐、3-溴代苯酐、4-氯代苯酐、4-溴代苯酐、全氯代苯酐、全溴代苯酐、3,4-二氯代苯酐、3,4-二溴代苯酐、马来酸酐、乙炔基邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、4-甲基邻苯二甲酸酐、苯基琥珀酸酐中的至少一种。

[0067] 本发明所述含有酰胺结构的双硅烷偶联剂的添加量,相对于组合物中碱溶性树脂100重量份而言优选为0.1~15重量份。在添加量小于0.1重量份时,树脂固化膜和基材的密合性难以达到理想效果,优选0.5重量份以上,在添加量大于15重量份时,会导致组合物在曝光阶段光敏性降低,因此优选为10.0重量份以下。该改性硅烷偶联剂还可以和其他硅烷偶联剂共同使用。

[0068] 所述光产酸剂(C)为醌二叠氮类化合物、铈盐、磷盐、重氮鎓盐、碘鎓盐等,优选醌二叠氮类化合物,可单独使用1种或混合使用2种及以上的醌二叠氮化合物。

[0069] 作为醌二叠氮类化合物,可列举出:

将二叠氮基醌的磺酸通过酯化反应键合于多羟基化合物而得到的化合物;

将二叠氮基醌的磺酸通过磺酰胺反应键合于多氨基化合物而得到的化合物;

将二叠氮基醌的磺酸通过酯化反应键合及/或通过磺酰胺反应键合于多羟基多氨基化合物而得到的化合物等。

[0070] 优选这些多羟基多氨基化合物的官能团被二叠氮基醌化合物取代的摩尔数为60%~90%。

[0071] 所述多羟基化合物为:Bis-Z、BisP-CP、BisOC-Z、BisOPP-Z、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA (tetrakisP-DO-BPA)、

TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、Methylenetris-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP (以上为商品名,可从本州化学工业(株)获得)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A (以上为商品名,可从旭有机材工业(株)获得)、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、双酚A、双酚E、亚甲基双酚等中的任意一种,但不限于此。

[0072] 作为醌二叠氮类化合物,优选含有二叠氮基萘醌-4-磺酰基的化合物和含有二叠氮基萘醌-5-磺酰基的化合物。

[0073] 光产酸剂(C)的加入量相对于树脂100重量份数而言,优选10~25重量份数,在这个范围内,既能赋予树脂组合物一定的感光度和灵敏度,又能使树脂组合物在碱性显影液中的溶解速率合理。

[0074] 本发明提供的感光性树脂组合物还含有溶剂。作为溶剂可列举出N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)等非质子性极性溶剂,四氢呋喃(THF)、丙二醇单甲醚(PGME)等醚类溶剂,丙酮、二异丁基酮、甲基乙基酮等酮类溶剂, γ -丁内酯(GBL)、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)等酯类溶剂,乙醇、丙醇、异丙醇等醇类。可选用以上溶剂中的一种或多种。

[0075] 为提升固化膜的热力学性能和耐化学药品性,该树脂组合物还可含有交联剂。所述交联剂为含有羟甲基、烷氧基甲基、环氧基、氧杂环丁烷基等热反应性基团的化合物。

[0076] 优选含有2个及以上烷氧基甲基或羟甲基的化合物,可列举出DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DMLMBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOMPTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP (以上为商品名,可从本州化学工业(株)获得)、MX-290、MX-280、MX-270、MX-279、MW-100LM、MX-750LM (以上为商品名,可从日本三和化学制药获得)。以上更优选含有4个及以上烷氧基甲基或羟甲基的化合物。

[0077] 作为含有环氧基的交联剂,优选具有至少2个环氧基的化合物,如:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、2,2-双(4-环氧丙氧基苯基)丙烷、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙基三缩水甘油醚、聚甲基(环氧丙氧基丙基)硅氧烷等,但不限于此。

[0078] 以上所述交联剂可使用其中2种或以上,其加入量相对于树脂100重量份数而言优选3重量份以上,更优选5重量份以上。在固化阶段,树脂和交联剂发生热交联反应,形成三维立体网状结构,膜的机械性能和耐热性提高,当交联度过高时,膜的柔软性变差,断裂伸长率降低,同时应力残留过高,导致硅晶圆翘曲,还存在固化膜与基材的密合性降低的可能,因此,交联剂加入量优选100重量份以下,更优选80重量份以下。

[0079] 特别说明的是,对于正型感光性树脂组合物,在使用了具有环氧基团的交联剂时,存在存储稳定性降低的问题,因此,优选使用含有2个及以上烷氧基甲基或羟甲基的交联剂,具有环氧基团的交联剂的使用量优选5重量份以下。

[0080] 以下对本发明所提供的感光性树脂组合物的制造方法进行说明：

在氮气流保护下，将碱溶性树脂(A)加入三口瓶中，加入溶剂(D)，搅拌溶解，待无块状树脂颗粒后，加入光产酸剂(C)，继续搅拌溶解，完全溶解后，加入改性硅烷偶联剂(B)，充分混合均匀后，使用0.22 μ m孔径的PTFE滤膜进行加压过滤，得到粘度为1500~2500cP的感光性树脂组合物。

[0081] 需要说明的是，过滤后的感光性树脂组合物需进行减压消泡处理，以便消去微小尺寸的气泡，避免对固化膜造成缺陷。

[0082] 接下来对使用本发明所提供的感光性树脂组合物来制备固化膜的方法进行说明：

将上述制备的感光性树脂组合物，利用喷涂、旋涂、刮刀法等工艺，涂布与硅晶圆、金属、玻璃板、导电ITO玻璃片等基材上，得到组合物胶膜，将该胶膜在100~130 $^{\circ}$ C的热台上烘烤2~5min，得到前烘膜，将该前烘膜在充氮烘箱中加热固化，固化条件为：150 $^{\circ}$ C温度下固化1h，然后升温至320 $^{\circ}$ C固化1h，从而制得固化膜。加热固化时，控制氧含量为100ppm以下。

[0083] 以下对该正型感光性树脂组合物的储存稳定性和使用该正型感光性树脂组合物制备的固化膜与基材的密合性的评估方法进行说明。

[0084] 本发明所述储存稳定性是以粘度变化来表征，具体指该正型感光性树脂组合物在冷冻(-18 $^{\circ}$ C)、冷藏(4 $^{\circ}$ C)、常温(23~25 $^{\circ}$ C)等温度环境下储存某段时间后粘度的变化值，具体指第3天、第5天、第7天、第14天、第21天、第28天组合物的粘度变化，以第28天的粘度变化作为判断该组合物储存稳定性是否良好，以Rv%(viscosity)定义为粘度变化率，-10% \leq Rv% \leq 10%判断为良好，10% \leq Rv%或Rv% \leq -10%判断为不良。

[0085] 关于粘度的测试方法，具体如下：

取1.5~2ml该感光性树脂组合物，放入锥板粘度计(型号 PC2TRVCJ0)样品池中，选取合适的转子，在样品温度25 $^{\circ}$ C \pm 0.1下进行测试。

[0086] 关于固化膜的制备，具体如下：

使用匀胶机，选择合理的转速，在6吋硅晶圆上涂布该感光性树脂组合物，然后使用热台在120 $^{\circ}$ C下前烘3min，将该预制膜放入程式高温充氮烘箱(型号为 HOC-DZH-45B2F)进行加热固化，固化升温程序为：150 $^{\circ}$ C温度下固化1h，然后升温至320 $^{\circ}$ C固化1h，控制氧含量为100ppm以下，从而制得固化后的固化膜。需要说明的是，防止固化膜高温下氧化老化，降温阶段烘箱温度在150 $^{\circ}$ C以上时，控制氧含量为100ppm以下是必要的。

[0087] 将固化后的6吋硅晶圆上裁分为A、B两部分，分别进行老化前后的密合性剥离实验。

[0088] 固化膜与基材的密合性通过剥离实验判断，具体如下：

利用百格刀将A部分硅晶圆上的固化膜划割出10 \times 10的小方格(方格尺寸约1mm \times 1mm)，拿毛刷清扫干净，用胶带(专用透明3M胶带)参照国家标准GB/T9286-1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》进行剥离试验，用放大镜观察剥离情况。

[0089] 按照上述同样的方法，利用百格刀将B部分硅晶圆上的固化膜划割出10 \times 10(方格尺寸约1mm \times 1mm)的小方格，拿毛刷清扫干净，然后放入HAST老化箱，设置130 $^{\circ}$ C、2个大气压饱和蒸汽、500h，进行老化实验。实验完成后，再采用上述同样的方法利用胶带进行剥离试验，用放大镜观察剥离情况。

[0090] 表1密合性评判标准：

级别	描述
0	划割边缘完全光滑无翘起, 无一格脱落
1	在划割交叉处有少许小块剥离, 但划格区受影响面积明显不大于 5%
2	在划割边缘或划割交叉处有明显剥离大于 5%, 但划格区受影响面积明显不大于 15%
3	沿划割边缘部分或全部以大碎片剥离, 或在不同部位的格子, 部分或全部剥离, 明显大于 15%, 但划格区受影响面积明显不大于 35%
4	沿划割边缘大碎片剥离, 格子部分或全部剥离明显大于 35%, 但划格区受影响面积明显不大于 65%
5	大于 4 级的严重剥离

评估标准: 0~1级为良好, 2~5级为不良。

[0091] 合成例1: 改性硅烷偶联剂B1的制备

在干燥氮气流下, 向配备有四氟搅拌浆、温度计、恒压滴液漏斗的500ml四口瓶中加入20.3g (0.1mol) 对苯二甲酰氯、100g四氢呋喃(以下简称THF)溶剂, 室温下搅拌至完全溶解, 冰浴降温至0℃以下, 缓慢滴加溶有35.86g (0.2mol) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、20.22 (0.2mol) 三乙胺、80g THF溶剂的混合溶液, 控制体系温度在10℃以下, 滴加结束后升温至25℃, 继续反应8h, 反应结束后过滤三乙胺盐酸盐, 将滤液减压蒸馏, 除去残留的三乙胺、盐酸、溶剂, 得到纯化后的改性硅烷偶联剂B1。

[0092] $^1\text{H NMR}$ (δ in ppm): 0.6 (q, 4H), 1.6 (q, 4H), 3.2 (t, 4H), 3.5 (t, 18H), 7.9 (s, 4H), 8.6 (s, 2H)。

[0093] 合成例2: 改性硅烷偶联剂B2的制备

将20.3g (0.1mol) 对苯二甲酰氯变更为20.3g (0.1mol) 间苯二甲酰氯, 除此之外, 利用与合成例1同样的方法制备, 得到改性硅烷偶联剂B2。

[0094] $^1\text{H NMR}$ (δ in ppm): 0.6 (q, 4H), 1.6 (q, 4H), 3.2 (t, 4H), 3.55 (t, 18H), 7.55 (q, 1H), 8.0 (t, 2H), 8.3 (s, 1H), 8.6 (s, 2H)。

[0095] 合成例3: 改性硅烷偶联剂B3的制备

将20.3g (0.1mol) 对苯二甲酰氯变更为29.51g (0.1mol) 4,4'-二酰氯二苯醚, 除此之外, 利用与合成例1同样的方法制备, 得到改性硅烷偶联剂B3。

[0096] $^1\text{H NMR}$ (δ in ppm): 0.6 (q, 4H), 1.6 (q, 4H), 3.2 (t, 4H), 3.55 (t, 18H), 7.1 (t, 4H), 7.9 (t, 4H), 8.5 (s, 2H)。

[0097] 合成例4: 改性硅烷偶联剂B4的制备

将35.86g (0.2mol) 氨基丙基三甲氧基硅烷变更为44.27g (0.2mol) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 除此之外, 利用与合成例1同样的方法制备, 得到改性硅烷偶联剂B4。

[0098] $^1\text{H NMR}$ (δ in ppm): 0.6 (q, 4H), 1.1 (t, 18H), 1.6 (q, 4H), 3.2 (t, 4H), 3.8 (t, 12H), 7.9 (t, 4H), 8.6 (s, 2H)。

[0099] 合成例5: 聚酰亚胺前体树脂A1的合成

在干燥氮气流下, 向配备有四氟搅拌浆、温度计、恒压滴液漏斗的500ml四口瓶中加入31.02g (0.1mol) 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA)、14.82g (0.2mol) 正丁醇、5.54g (0.07mol) 吡

啉和60gNMP溶剂,开启搅拌,升温至60℃,直至溶解完全,继续反应2h,然后冰浴降温至0℃以下,缓慢滴加23.79g (0.2mol)的 SOCl_2 ,控制反应温度在0℃以下,滴加结束后继续保持冰浴反应1h,结束后滴加溶有32.96g (0.09mol) 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下,称为6FBIS)、2.18g (0.02mol)作为封端剂的4-氨基苯酚、60gNMP溶剂的混合溶液,控制反应温度在10℃以下,滴加完成后升温至25℃,继续反应5h。反应结束后,将反应液以细流状态倒入2L去离子水中,得到析出的白色树脂聚合物沉淀。将树脂过滤,用去离子水继续浸泡2h,反复三次,得到洗涤干净的树脂,放入真空干燥箱,于70℃下干燥72h,即得干燥好的聚酰亚胺前体树脂A1。

[0100] 分子量的测试:基于GPC法的重均分子量的测定条件如下所述:

使用LiBr (0.03mol/L)、 H_3PO_4 (0.06mol/L)的NMP溶液作为淋洗剂,树脂的浓度0.5mg/ml的溶液进行测定,使用设备为Waters 2695 GPC,用PS标样进行分子量的标定。

[0101] 测得聚酰亚胺前体树脂A1的数均分子量 M_n 在8000~10000范围内,重均分子量 M_w 在15000~20000范围内,分子量分布系数PDI为1.5~2.5。

[0102] 合成例6:聚酰亚胺前体树脂A2的合成

将31.02g (0.1mol) 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)变更为29.42g (0.1mol) 3,4,3',4'-联苯二酐(BPDA),除此之外与合成例5同样的方法制备出聚酰亚胺前体树脂A2。

[0103] 使用上述分子量测试方法测试,测得聚酰亚胺前体树脂A2的数均分子量 M_n 在10000~13000范围内,重均分子量 M_w 在17000~22000范围内,分子量分布系数PDI为1.3~2.2。

[0104] 合成例7:聚苯并噁唑前体树脂A3的合成

在干燥氮气流下,向配备有四氟搅拌浆、温度计、恒压滴液漏斗的500ml四口瓶中加入29.51g (0.1mol) 4,4'-二甲酰氯二苯醚和80gNMP溶剂,开启搅拌,于室温下溶解完全,然后冰浴降温至0℃以下,缓慢滴加溶有31.13g (0.085mol) 6FBIS、3.27g (0.03mol)作为封端剂的对氨基苯酚、13.45g (0.17mol)吡啉、60gNMP溶剂的混合溶液,控制反应温度在10℃以下,滴加完成后升温至35℃,继续反应5h。反应结束后,将反应液以细流状态倒入2L去离子水中,得到析出的白色树脂聚合物沉淀。将树脂过滤,用去离子水继续浸泡2h,反复三次,得到洗涤干净的树脂,放入真空干燥箱,于70℃下干燥72h,即得干燥好的聚酰亚胺前体树脂A3。

[0105] 使用上述分子量测试方法测试,测得聚苯并噁唑前体树脂A3的数均分子量 M_n 在10000~12000范围内,重均分子量 M_w 在18000~25000范围内,分子量分布系数PDI为1.5~2.5。

[0106] 实施例1

在氮气流下,将10g树脂A1、15g γ -丁内酯(以下简称GBL)、1g光产酸剂(2,3,4-三羟基二苯甲酮与1,2-重氮萘醌-5-磺酸的酯)、0.3g改性硅烷偶联剂B1加入到三口瓶中,开启搅拌,待完全溶解后,利用加压过滤装置,使用0.22 μm 孔径的滤膜过滤,得到正型感光性树脂组合物。

[0107] 实施例2

将改性硅烷偶联剂B1变更为改性硅烷偶联剂B2,除此之外与实施例1相同。

[0108] 实施例3

将改性硅烷偶联剂B1变更为改性硅烷偶联剂B3,除此之外与实施例1相同。

[0109] 实施例4

将改性硅烷偶联剂B1变更为改性硅烷偶联剂B4,除此之外与实施例1相同。

[0110] 实施例5

将树脂A1变更为树脂A2,除此之外与实施例1相同。

[0111] 实施例6

将树脂A1变更为树脂A2,除此之外与实施例2相同。

[0112] 实施例7

将树脂A1变更为树脂A2,除此之外与实施例3相同。

[0113] 实施例8

将树脂A1变更为树脂A2,除此之外与实施例4相同。

[0114] 实施例9

将树脂A1变更为树脂A3,除此之外与实施例1相同。

[0115] 实施例10

将树脂A1变更为树脂A3,除此之外与实施例2相同。

[0116] 实施例11

将树脂A1变更为树脂A3,除此之外与实施例3相同。

[0117] 实施例12

将树脂A1变更为树脂A3,除此之外与实施例4相同。

[0118] 实施例13

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.1g,除此之外与实施例1相同。

[0119] 实施例14

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.2g,除此之外与实施例1相同。

[0120] 实施例15

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.4g,除此之外与实施例1相同。

[0121] 实施例16

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.5g,除此之外与实施例1相同。

[0122] 对比例1

在氮气流下,将10g树脂A1、15g γ -丁内酯(以下简称GBL)、1g光产酸剂(2,3,4-三羟基二苯甲酮与1,2-重氮萘醌-5-磺酸的酯)加入到三口瓶中,开启搅拌,待完全溶解后,利用加压过滤装置,使用0.22 μ m孔径的滤膜过滤,得到正型感光性树脂组合物。

[0123] 对比例2

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.3g APS(氨基丙基三甲氧基硅烷,阿拉丁产),除此之外与实施例1相同。

[0124] 对比例3

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.3g KBE903(氨基丙基三乙氧基硅烷,信越化学制),除此之外与实施例1相同。

[0125] 对比例4

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.3g KBM1003(乙烯基三甲氧基硅烷,信越化学制),除此之外与实施例1相同。

[0126] 对比例5

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.3g KBM403(γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,信越化学制),除此之外与实施例1相同。

[0127] 对比例6

将0.3g改性硅烷偶联剂B1变更为0.3g KBM503(γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,信越化学制),除此之外与实施例1相同。

[0128] 按照前面所述的感光性树脂组合物储存稳定性测试方法,对上述制备的感光性树脂组合物进行粘度跟踪测试,结果如表2。

[0129] 表2

组合物	树脂	硅烷偶联剂及加入量	第 28 天粘度变化值 Rv%	稳定性
实施例 1	A1	B1 3 份	7.3%	良好
实施例 2	A1	B2 3 份	6.5%	良好
实施例 3	A1	B3 3 份	5.5%	良好
实施例 4	A1	B4 3 份	5.2%	良好
实施例 5	A2	B1 3 份	3.7%	良好
实施例 6	A2	B2 3 份	3.0%	良好
实施例 7	A2	B3 3 份	4.2%	良好
实施例 8	A2	B4 3 份	3.5%	良好
实施例 9	A3	B1 3 份	6.7%	良好
实施例 10	A3	B2 3 份	4.9%	良好

实施例 11	A3	B3 3 份	5.9%	良好
实施例 12	A3	B4 3 份	5.5%	良好
实施例 13	A1	B1 1 份	3.5%	良好
实施例 14	A1	B1 2 份	4.7%	良好
实施例 15	A1	B1 4 份	8.5%	良好
实施例 16	A1	B1 5 份	9.2%	良好
对比例 1	A1	无添加	-1.2%	良好
对比例 2*	A1	APS 3 份	15.5%	不良
对比例 3*	A1	KBE903 3 份	12.6%	不良
对比例 4	A1	KBM1003 3 份	7.0%	良好
对比例 5	A1	KBM403 3 份	24.7%	不良
对比例 6	A1	KBM503 3 份	8.2%	良好

特别说明的是,对比例2和对比例3所制备的组合物,其颜色相对其他例组合物而言颜色偏深,曝光时影响光的透过率,导致显影变差,这是因为APS、KBE903硅烷化合物含有的活性氨基导致,因此对于正型感光性树脂组合物而言,不适合直接使用含有氨基的硅烷偶联剂,而本发明也基于此对含有氨基的硅烷偶联剂进行封端改性处理,得到较好的效果。

[0130] 按照前面所述的感光性树脂组合物经固化后的膜与基材密合性测试方法,对前述制备的感光性树脂组合物进行测试,结果如表3。

[0131] 表3

组合物	树脂	硅烷偶联剂及加入量	百格法 密合性测试		密合性
			HAST 前	HAST 后	
实施例 1	A1	B1 3 份	0	0	良好
实施例 2	A1	B2 3 份	0	1	良好
实施例 3	A1	B3 3 份	0	0	良好
实施例 4	A1	B4 3 份	0	1	良好
实施例 5	A2	B1 3 份	0	0	良好
实施例 6	A2	B2 3 份	0	1	良好
实施例 7	A2	B3 3 份	0	1	良好
实施例 8	A2	B4 3 份	0	1	良好
实施例 9	A3	B1 3 份	0	0	良好
实施例 10	A3	B2 3 份	0	1	良好
实施例 11	A3	B3 3 份	0	0	良好
实施例 12	A3	B4 3 份	0	1	良好
实施例 13	A1	B1 1 份	0	1	良好
实施例 14	A1	B1 2 份	0	1	良好
实施例 15	A1	B1 4 份	0	0	良好
实施例 16	A1	B1 5 份	0	0	良好
对比例 1	A1	无添加	2	5	不良
对比例 2	A1	APS 3 份	0	2	不良
对比例 3	A1	KBE903 3 份	1	3	不良
对比例 4	A1	KBM1003 3 份	1	2	不良
对比例 5	A1	KBM403 3 份	0	1	良好
对比例 6	A1	KBM503 3 份	1	2	不良

从表3可以看出,本发明提供的加入了含有酰胺键的改性双硅烷偶联剂的感光性树脂组合物,在储存稳定性和增加固化膜与基材的密合性方面相比加入了常规偶联剂的树脂组合物而言有着明显的改善。从实施例13、14中可以看出,该改性偶联剂即使加入量较少的情况下,固化膜与基材的密合性也能得到保证。

[0132] 作为含有氨基基团的偶联剂代表,APS和KBE903加入到本发明的正型感光性树脂

组合物中会导致组合物颜色变深,影响曝光,因此不选用。

[0133] 作为含有乙烯基双键结构的偶联剂,由KBE1003制备的组合物在储存稳定性方面表现良好,但在增加固化膜和硅晶圆间密合性方面,特别是经高热高湿老化试验后,并无较好效果。

[0134] KBM403含有环氧基,在增加两相间密合性方面表现优异,这是因为环氧基团和树脂发生化学键合,但也正因为存在此反应,导致组合物在常温下储存粘度增大,稳定性较差。具有丙烯酰氧基的KBM503存在和KBE1003同样的问题。

[0135] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。