



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116661243 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202310403043.3

(22) 申请日 2023.04.14

(71) 申请人 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 洪勇波 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 覃蛟

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/30 (2006.01)

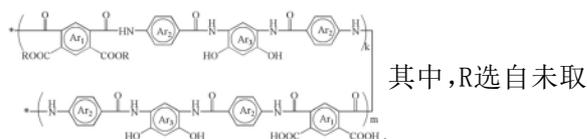
权利要求书3页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

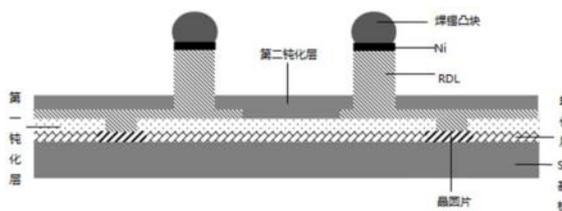
感光性聚酰亚胺组合物、固化物和电子部件

(57) 摘要

本发明涉及感光性介电材料技术领域,具体而言,涉及感光性聚酰亚胺组合物、固化物和电子部件。感光性聚酰亚胺组合物含有下述成分(a)可溶于碱性水溶液的嵌段聚合物;其选自下述结构式所示化合物

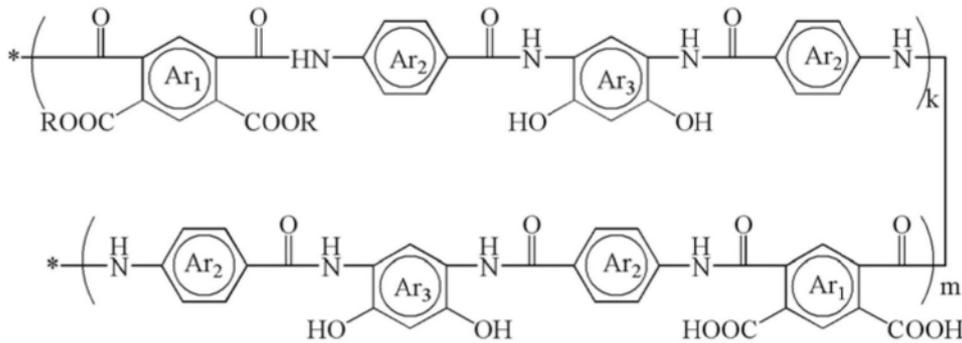


代烷基的一种,Ar₁选自4价有机基团,Ar₂选自2价有机基团,Ar₃选自4价有机基团;k+m=5~200,m/k=0.01~0.5;(b)光敏剂;(c)热交联剂;成分(c)包含成分(C1)含有环氧基的交联剂和成分(C2)含有CH₂OR的交联剂;(d)硅烷偶联剂。该感光性聚酰亚胺组合物具有优异的灵敏度、分辨率和能成复制精细的图案,且固化后翘曲应力低、具有高化学稳定性和粘结性。



1. 一种感光性聚酰亚胺组合物,其特征在于,含有下述成分(a)、(b)、(c)和(d):

(a)可溶于碱性水溶液的嵌段聚合物;其选自下述式1所示化合物



式 1

其中,R选自未取代烷基的一种,Ar₁选自4价有机基团,Ar₂选自2价有机基团,Ar₃选自4价有机基团;k+m=5~200,m/k=0.01~0.5;

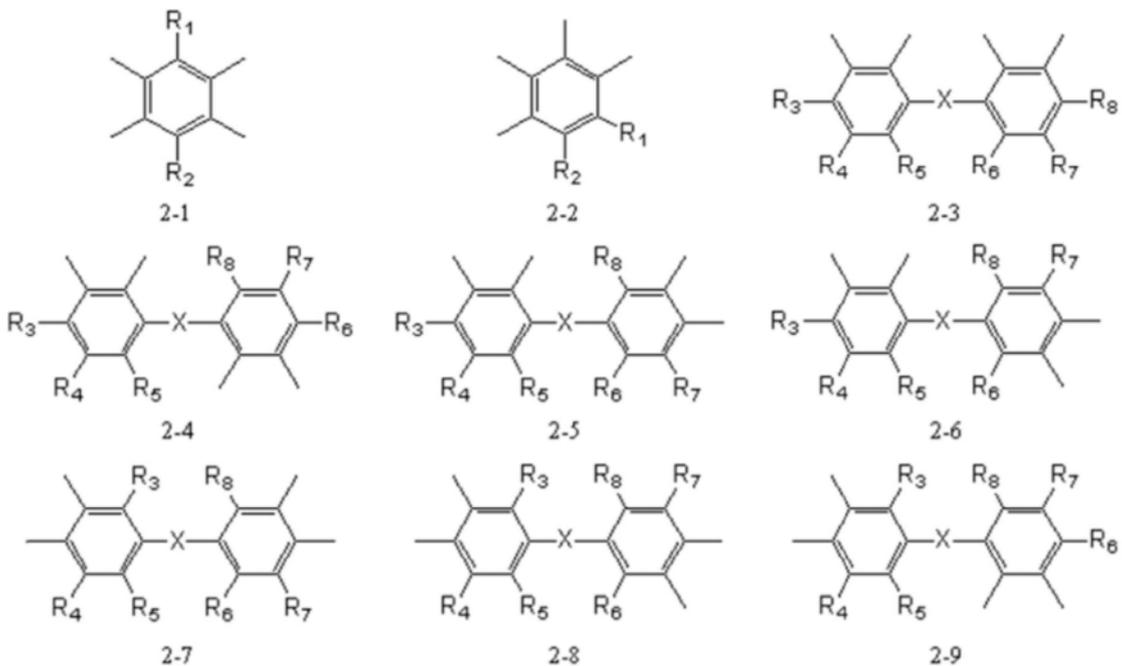
(b)光敏剂;

(c)热交联剂;成分(c)包含成分(C1)含有环氧基的交联剂和成分(C2)含有CH₂OR的交联剂;

(d)硅烷偶联剂。

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,R选自C1-C10未取代烷基,优选为C1-C5未取代烷基,更优选为C1-C3未取代烷基,最优选为CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂的任意一种。

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,Ar₁每次出现时相同或不同地选自式2-1至式2-9所示的4价有机基团中的任意一种:



其中,R₁-R₈均为一价有机基团,X为二价基团,

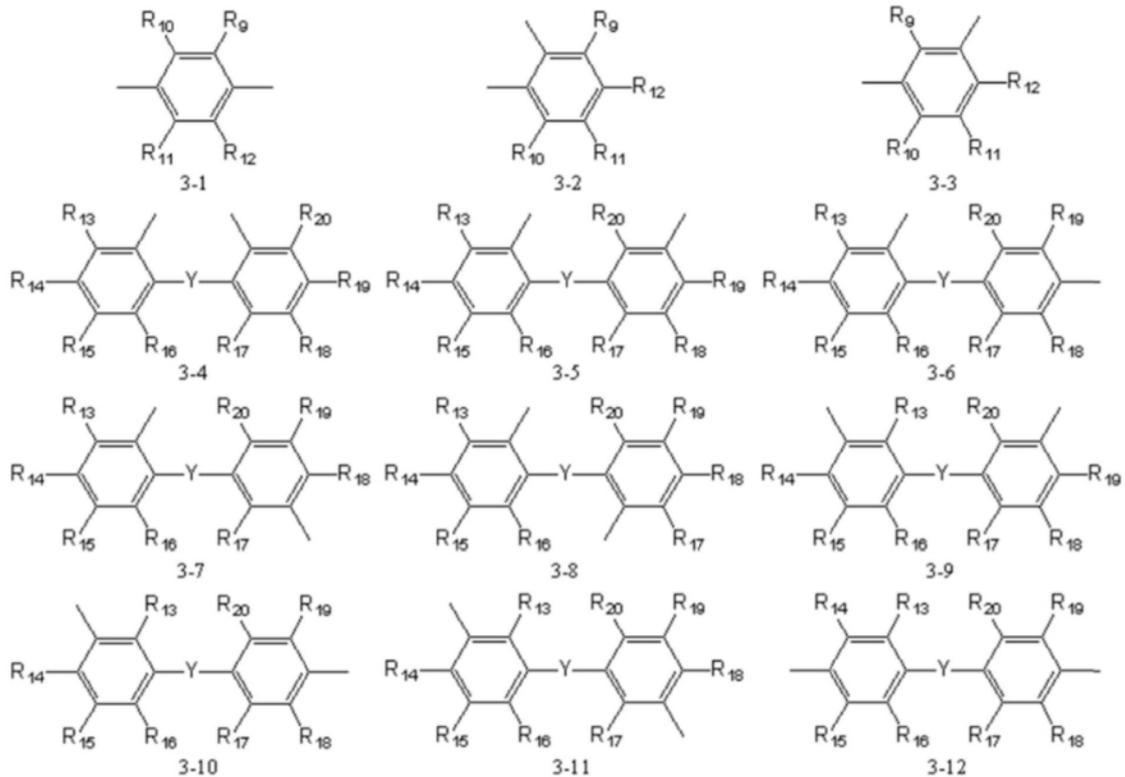
优选地,R₁-R₈各自独立地选自氢、卤素、C1-C5取代或未取代烷基中的任意一种;优选

地, R_1 - R_8 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种;

优选地, X选自氧原子、C1-C5取代或未取代亚烷基、硫原子、砜基和羰基中的任意一种;

优选地, X选自氧原子、亚甲基、硫原子、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种;

优选地, Ar_2 每次出现时相同或不同地选自式3-1至式3-12所示的2价有机基团中的任意一种:



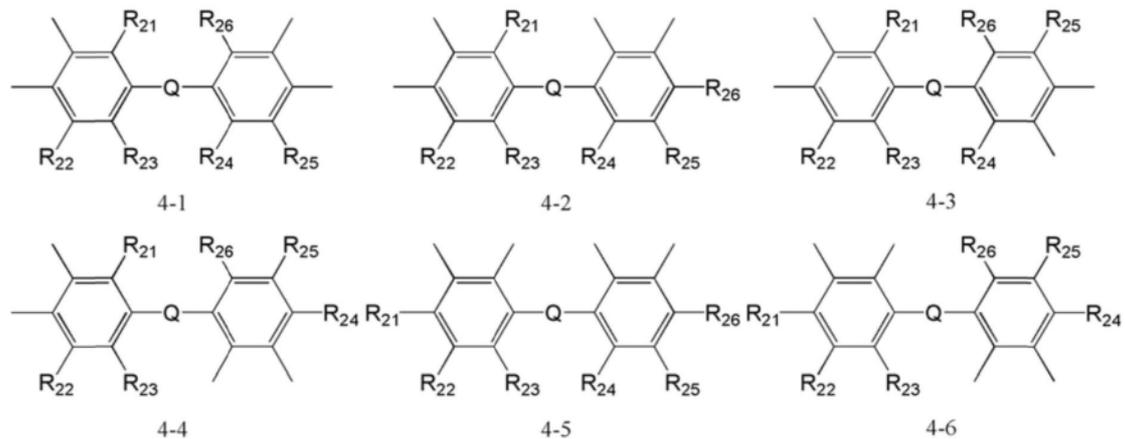
其中, R_9 - R_{20} 均为一价有机基团, Y为二价基团;

优选地, R_9 - R_{20} 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5取代或未取代烷基中的任意一种; 优选地, R_9 - R_{20} 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种;

优选地, Y选自氧原子、C1-C5取代或未取代亚烷基、硫原子、砜基和羰基中的任意一种;

优选地, Y选自氧原子、亚甲基、硫原子、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种;

优选地, Ar_3 每次出现时相同或不同地选自式4-1至4-6所示的4价有机基团中的任意一种:



其中, R_{21} - R_{26} 均为一价有机基团, Q为二价基团;

优选地, R_{21} - R_{26} 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5取代或未取代烷基中的任意一种;优选地, R_{21} - R_{26} 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种;

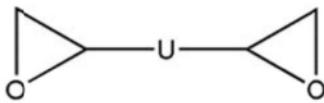
优选地, Q选自氧原子、C1-C5取代或未取代亚烷基、硫原子、砷基和羰基中的任意一种;

优选地, Q选自氧原子、亚甲基、硫原子、砷基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种;

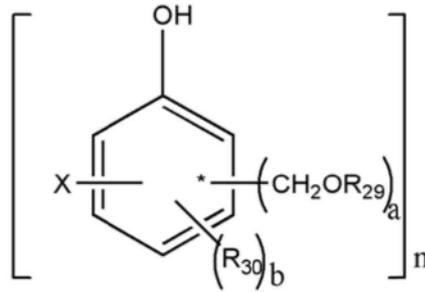
优选地, 所述嵌段聚合物的重均分子量为3000-200000, 优选为5000-100000。

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, 所述光敏剂为醌二叠氮化合物。

5. 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(c)选自式5-1或式5-2所示的化合物,



5-1



5-2

其中, 式5-1中, U选自含有脂环或芳香环的二价有机基团;

式5-2中, R_{29} 选自氢原子或一价有机基团, R_{30} 选自一价有机基团, n 为1-4的整数, X选自单键或1-4价的有机基团; a 为1-4的整数, b 为0-3的整数, 当 a 为2、3或4时, R_{29} 相同或不同, 当 b 为2或3时, R_{30} 相同或不同。

6. 根据权利要求1-5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, 所述成分(b)的含量为5-20重量份, 所述成分(c)的含量为5-30重量份, 其中c1的含量为5-15重量份, c2的含量为0.1-15份, 所述成分(d)的含量为0.5-10重量份。

7. 根据权利要求1-5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含有溶剂和流平剂中的任意一种或至少两种的组合;

优选地, 以所述成分(a)的含量为100重量份计, 所述溶剂的含量为100-200重量份, 所述流平剂的含量为100-1000ppm。

8. 一种图形的制造方法, 其特征在于, 其包含将权利要求1-7中任一项所述的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;

优选地, 所述曝光的工序中使用的光源为i射线。

9. 一种固化物, 其特征在于, 所述固化物通过将权利要求1-7中任一项所述的感光性聚酰亚胺组合物固化而形成;

优选地, 所述固化物包括表面保护膜或层间绝缘膜。

10. 一种电子部件, 其特征在于, 所述电子部件具有权利要求9所述的固化物。

感光性聚酰亚胺组合物、固化物和电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性介电材料技术领域,具体而言,涉及感光性聚酰亚胺组合物、固化物和电子部件。

背景技术

[0002] 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。但是由于近些年来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。而为了改善上述问题,可以采用能够用于碱性水溶液显影的正性感光聚酰亚胺材料,具体方法例如在聚酰亚胺前体中通过酯键导入2-硝基苄基的方法、在可溶性二羟基酰亚胺或聚苯并恶唑前体中混合重氮萘醌的方法等。但是上述正性感光聚酰亚胺组合物在高温固化后,翘曲应力高,且灵敏度低,因此,不能广泛使用。

[0003] 鉴于此,特提出本发明。

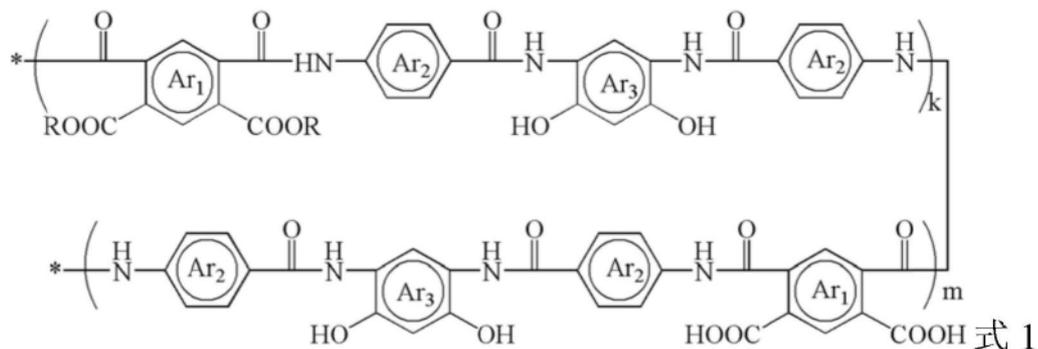
发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供感光性聚酰亚胺组合物、固化物和电子部件。本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物具有优异的灵敏度、分辨率和能成复制精细的图案,且固化后翘曲应力低、具有高化学稳定性和粘结性。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 第一方面,本发明提供一种感光性聚酰亚胺组合物,含有下述成分(a)、(b)、(c)和(d):

[0007] (a)可溶于碱性水溶液的嵌段聚合物;其选自下述式1所示化合物



[0009] 其中,R选自未取代烷基的一种,Ar₁选自4价有机基团,Ar₂选自2价有机基团,Ar₃选自4价有机基团;k+m=5~200,m/k=0.01~0.5;

[0010] (b)光敏剂;

[0011] (c)热交联剂;成分(c)包含成分(C1)含有环氧基的交联剂和成分(C2)含有CH₂OR的交联剂;

[0012] (d)硅烷偶联剂。

[0013] 第二方面,本发明提供一种图形的制造方法,其包含将前述实施方式中任一项所述的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;

[0014] 优选地,所述曝光的工序中使用的光源为i射线。

[0015] 第三方面,本发明提供一种固化物,所述固化物通过将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;

[0016] 优选地,所述固化物包括表面保护膜或层间绝缘膜。

[0017] 第四方面,本发明提供一种电子部件,所述电子部件具有前述实施方式所述的固化物。

[0018] 本发明具有以下有益效果:本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物曝光于紫外光的部分易溶于碱性水溶液,而未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。且该感光性聚酰亚胺组合物灵敏度优异,分辨率高,高温固化后具有低翘曲应力,高粘结性以及良好的化学耐受性。

附图说明

[0019] 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。

[0020] 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

[0021] 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。

[0022] 本发明实施例提供一种感光性聚酰亚胺组合物,其含有包括以下成分:

[0023] (a)可溶于碱性水溶液的嵌段聚合物;(b)光敏剂;(c)热交联剂;(d)硅烷偶联剂。

[0024] 感光性聚酰亚胺组合物曝光于紫外光的部分易溶于碱性水溶液,而未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。本发明的感光性聚酰亚胺组合物通过增大图形曝光部分与未曝光部分相对于碱性显影液的溶解速度比(溶解对比度),从而敏感度和分辨率优异。同时,该感光性聚酰亚胺组合物高温固化后翘曲应力低,化学耐受性和粘结性均优异。

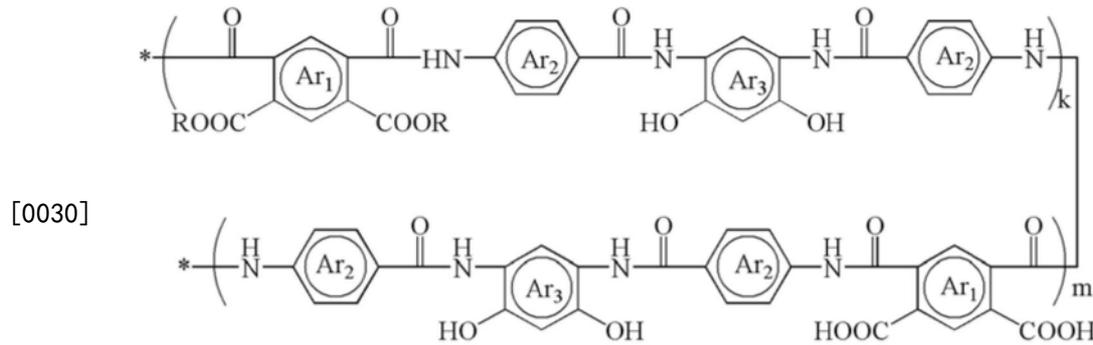
[0025] 首先,对成分(a)在碱性水溶液中可溶的一个标准做以下说明。制作将成分(a)单独或其他成分一起溶解于任一溶剂中所得到的感光性组合物旋涂在硅片等基板上所形成的膜厚5 μ m左右的涂膜,在20-25 $^{\circ}$ C下将该涂膜浸渍于四甲基氢氧化铵水溶液中,能够溶解形成均匀的溶液时,所使用的成分(a)在碱性水溶液中是可溶的。

[0026] 上述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、有机氨水溶液等。

[0027] 就作为成分(a)的可溶于碱性水溶液的嵌段聚合物而言,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或聚噁唑系聚合物,具体优选为两类聚合物的交替嵌段聚合物。

[0028] 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、或这两方的基团的聚合物。

[0029] 进一步地,成分(a)更优选为聚酰胺酯-聚羟基酰胺的嵌段共聚物,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具有下述式1所示的结构单元的聚合物:

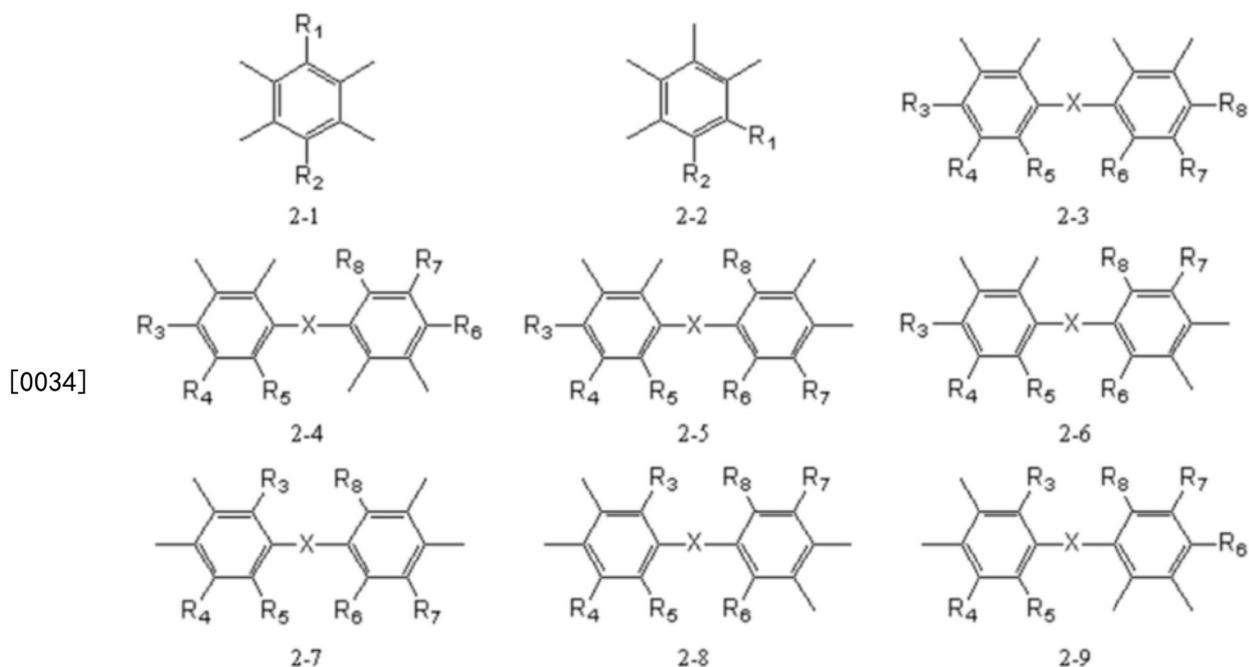


式 1

[0031] 其中,R选自未取代烷基的一种,Ar₁选自4价有机基团,Ar₂选自2价有机基团,Ar₃选自4价有机基团;k+m=5~200例如,5、10、15、20、25、35、40、50、70、75、80、85、95、100、110、120、135、150、160、175、180、185、190、195以及200等5-200之间的任意数值。m/k=0.01~0.5;例如,0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45以及0.5等0-0.5之间的任意数值。

[0032] 式1所示的含有羟基的酰胺结构可最终通过固化脱水闭环而转化为噁唑体,而酰胺酯结构可以通过固化脱醇闭环而转化成酰亚胺,由此固化后的薄膜具有优异的化学耐受性和低翘曲应力。

[0033] 进一步地,Ar₁每次出现时相同或不同地选自下述式2所示的4价有机基团中的任意一种:



式 2

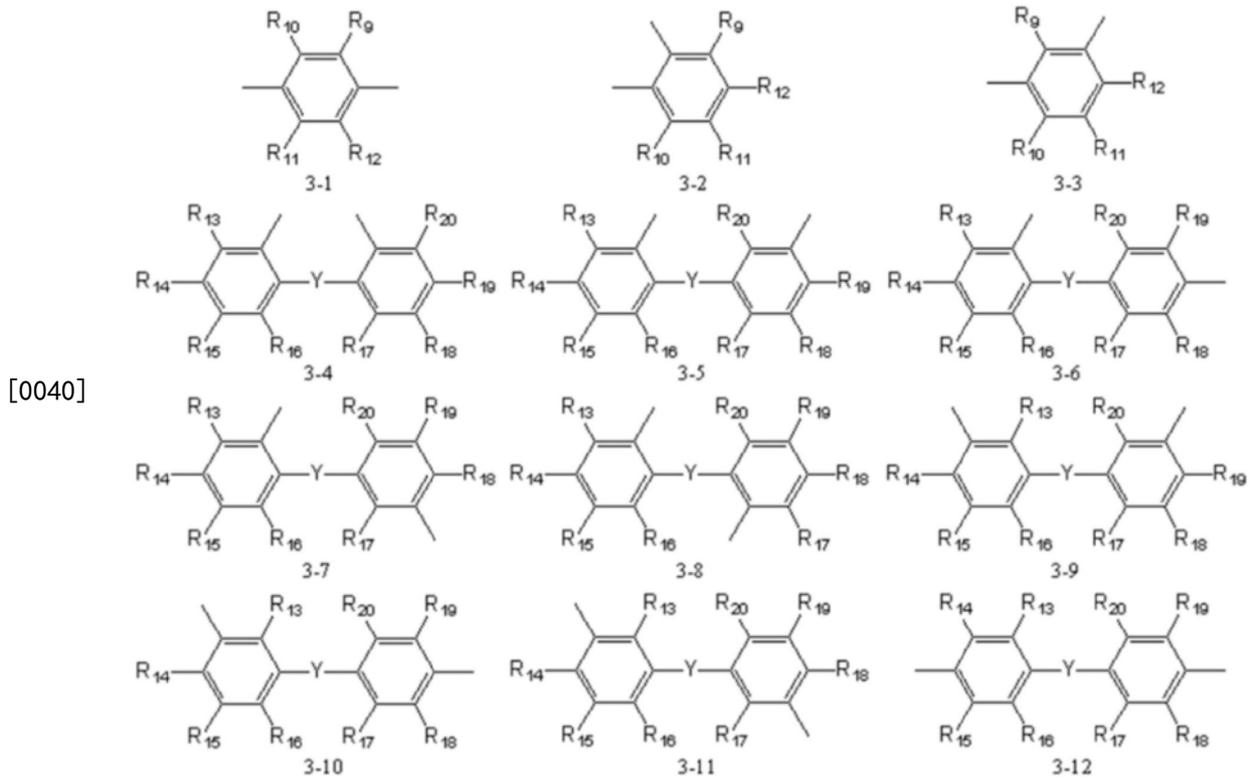
[0035] 其中, R_1 - R_8 均为一价有机基团, X 为二价基团。

[0036] 具体地, R_1 - R_8 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5 取代或未取代烷基中的任意一种; 优选地, R_1 - R_8 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种。

[0037] X 选自氧原子、C1-C5 取代或未取代亚烷基、硫原子、砷基和羰基中的任意一种, X 选自氧原子、亚甲基、硫原子、砷基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0038] 具体地, 式 1 中, Ar_1 为 4 价有机基团, 一般是四羧基二酸酐或其衍生物与二胺形成的酰胺酯结构的来自于四羧基二酸酐或其衍生物的残基, 优选为 4 价的芳香族基团, 优选具有如下结构的四羧基二酸酐或其衍生物残基, 4 个结合部位都存在于芳香环上, 作为这样的四羧基二酸酐, 可以举出: 均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)砷二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-花四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐、丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐等脂肪族的四羧酸二酐等。上述这些可单独使用, 或将两种以上组合使用。

[0039] 进一步地, Ar_2 每次出现时相同或不同地选自式 3 所示的 2 价有机基团中的任意一种:



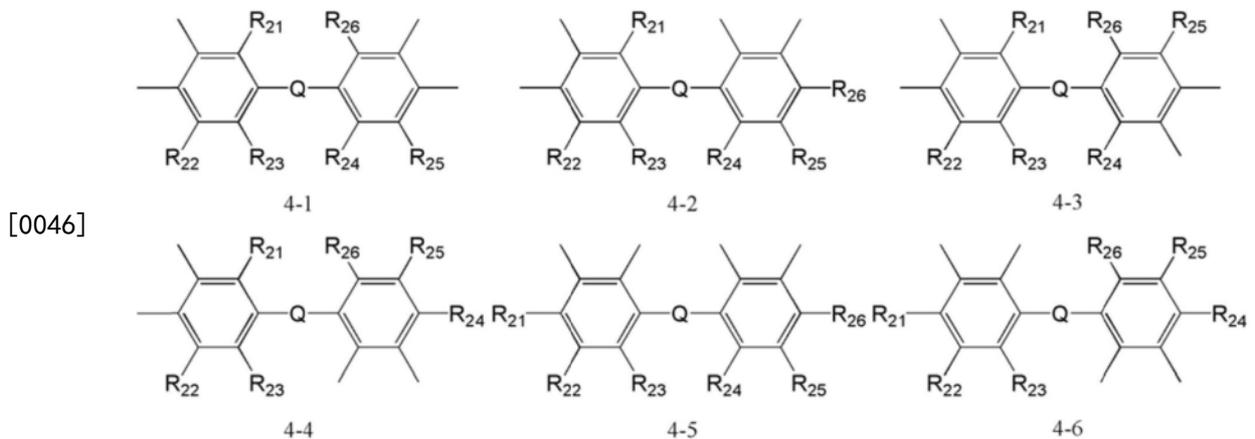
[0041] 其中, R_9 - R_{20} 均为一价有机基团, Y 为二价基团;

[0042] 具体地, R_9 - R_{20} 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5取代或未取代烷基中的任意一种; 优选地, R_9 - R_{20} 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种。

[0043] Y 选自氧原子、C1-C5取代或未取代亚烷基、硫原子、砜基和羰基中的任意一种; Y 选自氧原子、亚甲基、硫原子、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0044] 进一步地, 式1中, Ar_2 为2价有机基团, 一般是氨基酸与二胺形成的酰胺结构的来自于氨基酸的残基, 优选为2价的芳香族基团, 优选具有如下结构的氨基酸残基, 2个结合部位都存在与芳香环上, 作为这样的氨基酸, 可以举出对氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸、邻氨基苯甲酸等。它们可以单独使用一种, 也可以组合两种以上。

[0045] 进一步地, Ar_3 每次出现时相同或不同地选自式4所示的4价有机基团中的任意一种:



[0047] 其中, R_{21} - R_{26} 均为一价有机基团, Q 为二价基团;

[0048] 优选地, R_{21} - R_{26} 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5取代或未取代烷基中的任意一种;

优选地, R_{21} - R_{26} 各自独立地选自氢、氟原子、甲基和三氟甲基中的任意一种。

[0049] Q选自氧原子、C1-C5取代或未取代亚烷基、硫原子、砜基和羰基中的任意一种;Q选自氧原子、亚甲基、硫原子、砜基、羰基、 $C(CH_3)_2$ 和 $C(CF_3)_2$ 中的任意一种。

[0050] 具体地,式1中, Ar_3 为4价有机基团,一般是含羟基二胺与氨基酸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,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,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。

[0051] 另外,为了提高对底材的粘附,只要不破坏耐热性, Ar_3 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、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等。

[0052] 式1所示的芳香族聚酰胺的末端基团根据 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 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%。

[0053] 需要说明的是:(1)上述 R_1 - R_{26} 中提及的卤素不限于F,还可以为溴和氯等。

[0054] (2)上述 R_1 - R_{26} 中提及的C1-C5取代或未取代烷基,可以为C1-C3取代或未取代烷基,例如可以为甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、异丁基、叔丁基等未取代烷基,也可以是三氟甲基、三氟乙基、二氟甲基、三氯甲基等取代烷基。

[0055] (3)上述 R_1 - R_{26} 中提及的C1-C5取代或未取代亚烷基,可以C1-C3未取代亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等未取代亚烷基,也可以C1-C3取代亚烷基,例如卤素(氟、溴、氯)取代亚甲基、卤素取代亚乙基等。

[0056] 该聚合物对于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:m是含有羧基的酰胺单元,m和k的摩尔比例为 $m=1-33$ 摩尔%, $k=67-99$ 摩尔%。过大的m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。因此通过调节酚羟基及羧基的碱溶性基团的量,聚合物在碱性水溶液中的溶解速度发生变化,因此能够得到具有适度的溶解速度的感光性聚酰亚胺组合物。

[0057] 进一步地,该聚合物m+k为成分(a)的重复结构单元的数目,m+k的值为5-200。当m+k小于5时,组合物的粘度太小,导致组合物不能用作厚膜,而当m+k大于200时,该组合物变得在碱性水溶液中不溶。

[0058] 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。

[0059] 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。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。

[0060] 在本发明实施例中,具有式1所示的结构单元的嵌段聚合物,一般先采用二酐与醇经酯化再酰氯化制得二酰氯化合物,另羟基二胺和二酐缩合成齐聚物,然后再与制得的二酰氯化合物聚合获得。

[0061] 具体而言,第一步,可以通过醇与二酐反应制备二酸二酯,然后经酰氯化制备二酰氯二酯。第二步,将含有羟基的二胺化合物与二酐进行缩聚反应制备端氨基的聚羟基酰胺齐聚物。第三步,将第一步制备的二酰氯二酯和端氨基聚羟基酰胺经缩合反应制备嵌段聚合物。

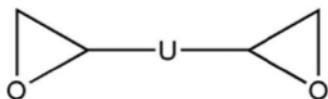
[0062] 在本发明中,对于成分(b)醌二叠氮化合物,可优选使用二叠氮基萘醌-5-磺酰基、二叠氮基萘醌-4-磺酰基等。在本发明中,既可以获得在同一分子中并用了二叠氮基萘醌-5-磺酰基、二叠氮基萘醌-4-磺酰基的二叠氮基萘醌磺酰基酯化合物,也可以将二叠氮基萘醌-5-磺酰基酯化合物、二叠氮基萘醌-4-磺酰基酯化合物混合使用。

[0063] 其中(b)醌二叠氮化合物更优选包含由苯酚化合物与二叠氮基萘醌-5-磺酰基形成的酯。由此可以在i线曝光下获得高的灵敏度。

[0064] 相对于100重量份(a)成分的聚酰亚胺,(b)醌二叠氮化合物的含量优选为5-20份,更优选8-15份,例如为5份、8份、10份、12份、15份、16份、18份以及20份等5-20份之间的任意数值。通过使醌二叠氮化合物的含量为上述范围,可以实现更高的灵敏度,进而可以根据需要添加敏化剂等。

[0065] 关于本发明实施例提供的感光性聚酰亚胺组合物,基于容易获得固化膜的目的,可以含有(c)热交联剂。作为成分(c1),其为具有环氧基的交联剂,作为成分(c2),其为具有 $-CH_2OR$ (R是氢原子或1价的有机基团)基团的交联剂,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(c2)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。

[0066] 在本发明中,成分(c1)是结构上具有环氧基团的交联剂。其中成分(c1)选自由下述式5-1所示的化合物,

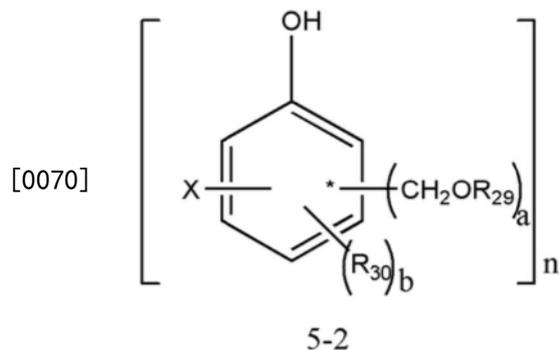


[0067]

5-1

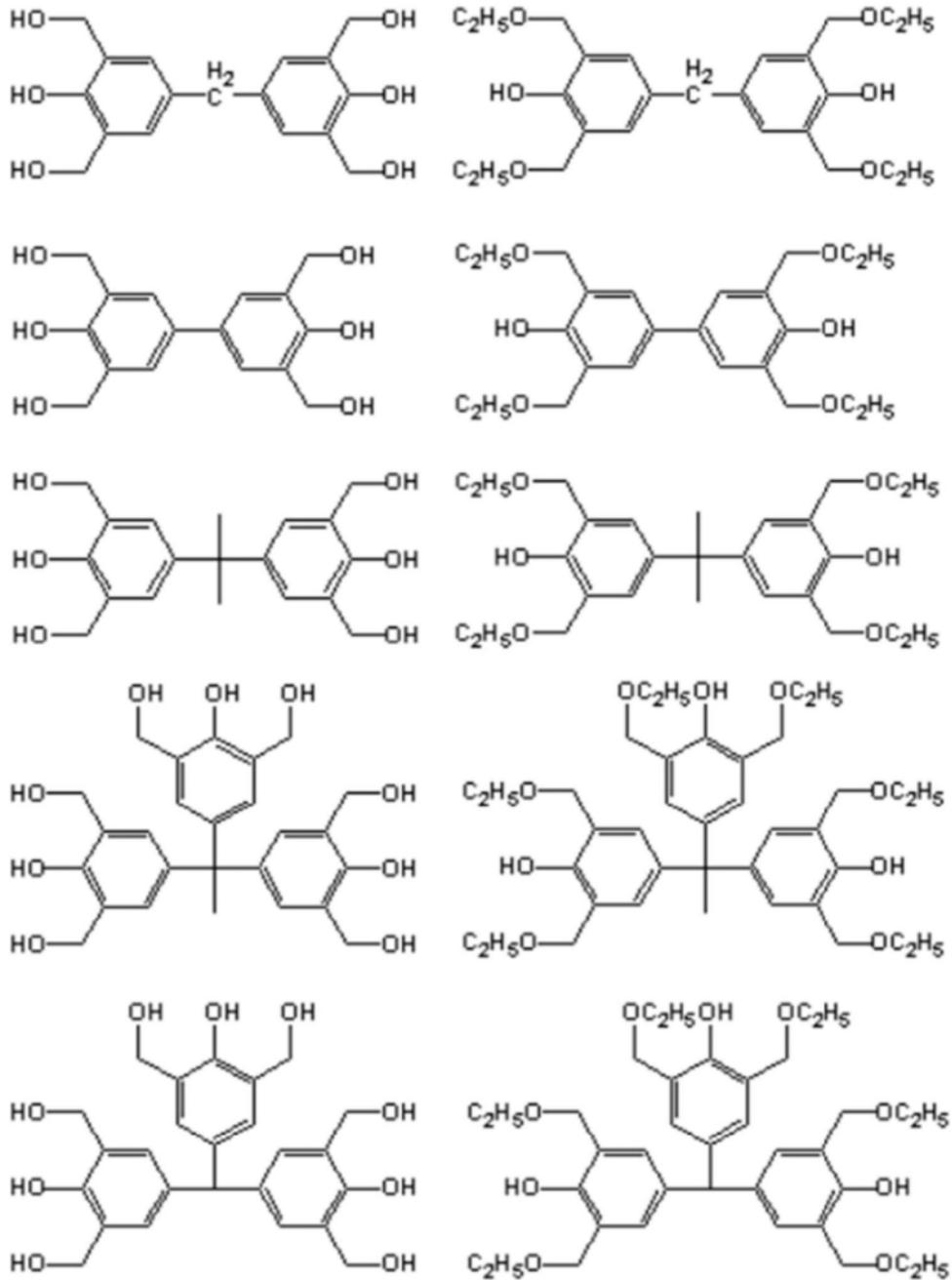
[0068] 以下表示式5-1所示的化合物的具体例,例如,可举出Epiclon(注册商标)850-S、Epiclon HP-4032、Epiclon HP-7200、Epiclon HP-820、Epiclon HP-4700、Epiclon EXA-4710、Epiclon HP-4770、Epiclon EXA-859CRP、Epiclon EXA-4880、Epiclon EXA-4850、Epiclon EXA-4816、Epiclon EXA-4822(以上,商品名,Dainippon Ink and Chemicals, Inc.制)、Rikaresin(注册商标)BP0-20E、Rikaresin BE0-60E(以上,商品名,新日本理化制)、EP-4003S、EP-4000S(以上,商品名,ADEKA制)等。它们可以单独使用,或者混合2种以上使用。另外该成分可以单独或组合两种以上使用这些化合物。

[0069] 在本发明中,成分(c2)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(c2)选自下述式5-2所示的化合物。



[0071] 式5-2中, R_{29} 选自氢原子或一价有机基团, R_{30} 选自一价有机基团, n 为1-4的整数, X 选自单键或1-4价的有机基团。 a 为1-4的整数, b 为0-3的整数,当 a 为2、3或4时, R_{29} 相同或不同,当 b 为2或3时, R_{30} 相同或不同。

[0072] 以下式5-2-1表示式5-2所示的化合物的具体例,该成分可以单独或组合两种以上使用这些化合物。



[0073]

式 5-2-1

[0074] 此外,式5-2中,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_{29} 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_{30} 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。

[0075] 上述式5-2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。

[0076] 相对于成分(a)的聚酰亚胺100质量份,成分(c)的热交联剂含量优选为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,并具有低固化翘曲性,进而若为10质量份以上,则耐化学药品性更高,低固化翘曲性更好,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。

[0077] 进一步地,c1的含量为5-15重量份,例如5份、6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、13份、14份以及15份等5-15份之间的任意数值;c2的含量为0.1-15份,例如0.1份、0.5份、1份、2份、5份、7份、8份、10份、13份、14份以及15份等0.1-15份之间的任意数值。

[0078] 本发明的聚酰亚胺组合物进一步含有(d)硅烷偶联剂,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。

[0079] 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粘结性。含有有机硅烷化合物的情况下,有机硅烷化合物的含量相对于(a)成分100质量份,更优选为0.5-15质量份,进一步优选为0.5-10质量份。例如为0.5份、1份、2份、3份、4份、5份、6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、13份、14份以及15份等0.5-15份之间的任意数值。

[0080] 本发明的聚酰亚胺组合物进一步含有(e)溶剂,优选为有机溶剂。例如可以使用酮类、酯类、内酯类、醚类、卤代烃类、烃类等。具体例如可列举: 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。还可以使用: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。

[0081] 包含成分(e)的情况下,相对于成分(a)100质量份,成分(e)的配合量优选为50-1000质量份,更优选为100-200质量份。例如为50份、60份、70份、100份、150份、200份、300份、400份、500份、600份、700份、800份、900份以及1000份等50-1000份之间的任意数值。

[0082] 本发明可以进一步含有(f)流平剂,流平剂可以选择表面活性剂,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;

[0083] Polyflow(商品名、共荣社化学(株)制)等丙烯酸聚合物表面活性剂等。

[0084] 接下来,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)-(f)成分等均匀混合,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,优选在不破坏聚酰亚胺组合物的性能的范围设定加热温度,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。

[0085] 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。

[0086] 本发明实施例提供的固化物可以通过对上述正性感光性聚酰亚胺组合物进行固化而获得。本发明的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。

[0087] 制造图案固化膜的方法例如具备:在基板上涂布上述正性感光性聚酰亚胺组合物并干燥而形成感光性聚酰亚胺膜的工序(成膜工序);使感光性聚酰亚胺膜曝光的工序(曝光工序);利用碱水溶液将曝光后的感光性聚酰亚胺膜显影,从而形成图案聚酰亚胺膜的工序(显影工序);以及将图案聚酰亚胺膜加热的工序(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。

[0088] 成膜工序中,例如通过浸渍法、喷雾法、丝网印刷法、旋涂法等将上述正性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,也可以将所涂布的正性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。所得感光性聚酰亚胺膜的膜厚优选为5-20 μm 。

[0089] 曝光工序中,例如,对于形成在基板上的感光性聚酰亚胺膜,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。

[0090] 显影工序中,例如将曝光工序后的感光性聚酰亚胺膜的曝光部用显影液除去,从而将感光性聚酰亚胺膜图案化。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、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聚酰亚胺膜称为图案聚酰亚胺膜。

[0091] 加热工序中,通过将图案聚酰亚胺膜或感光性聚酰亚胺膜加热,能够使感光性聚酰亚胺组合物固化。特别是将图案聚酰亚胺膜固化而得到的膜称为图案固化膜。加热温度优选为100-500℃,优选小于或等于400℃,更优选小于或等于375℃,进一步优选为300-350℃。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。

[0092] 本发明的固化物能够用作层间绝缘膜或表面保护膜等。

[0093] 本发明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,本发明的半导体封装结构示意图如图1所示。

[0094] 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。

[0095] 作为上述半导体装置,例如可举出晶片级芯片尺寸封装(WLCSP)、扇出型晶片级封装(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。

[0096] 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。

[0097] Bis-AP-AF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷

[0098] PNDC:对硝基苯甲酰氯

[0099] SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷

[0100] ODPA:4,4'-氧双邻苯二甲酸酐

[0101] MAP:间氨基苯酚

[0102] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0103] GBL; γ -丁内酯

[0104] TMAH:四甲基氢氧化铵

[0105] SOCl_2 :氯化亚砷

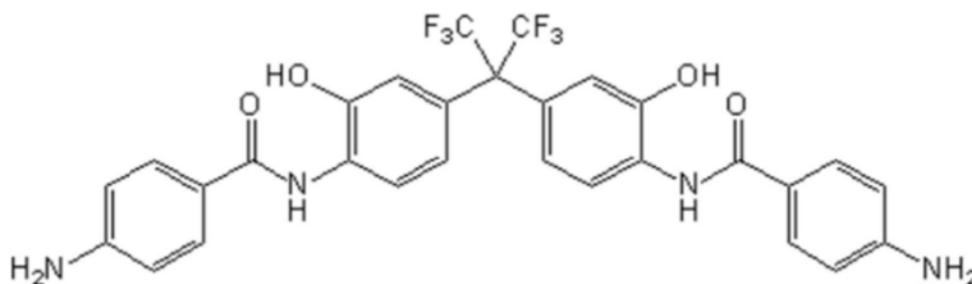
[0106] 合成例1

[0107] 本实施例提供一种含有羟基的二胺的制备方法,包括:

[0108] 在干燥的氮气流下,将18.3g (0.05mol) Bis-AP-AF溶解于100g丙酮中,随后将所得到的溶液冷却到 -10°C 。随后,向其中滴加18.56g (0.1mol) PNDC的50g丙酮溶液,使得该反应溶液的温度不超过 0°C 。滴加完毕后,返回室温,滤出析出的白色固体,在 50°C 下真空干燥。

[0109] 将固体30g加入300mL的不锈钢高压釜中,使其分散于甲基熔纤剂250mL中,加入5%钨碳2g,向其中用气球导入氢气,在室温下进行还原反应。约2小时后,确认气球没有进一步收缩,使反应终止。反应结束后,过滤除去催化剂,减压浓缩,获得二胺化合物(I),将获得的固体直接用于反应。

[0110]



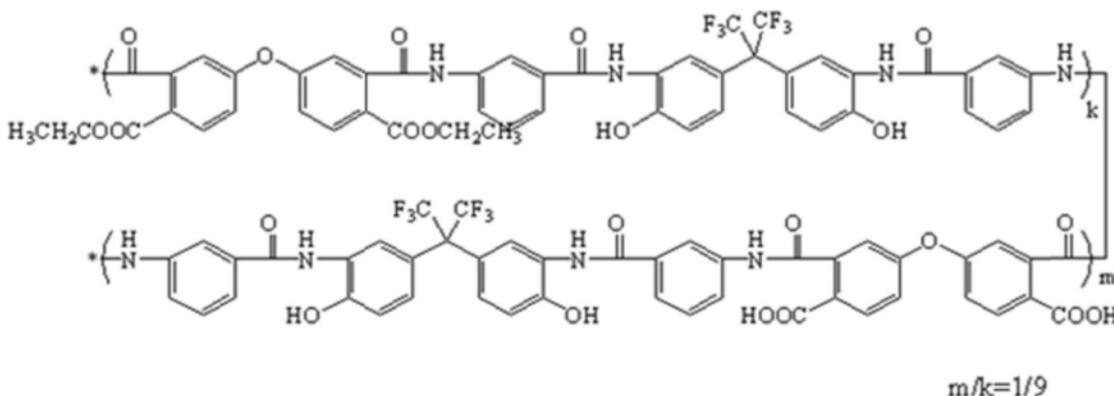
[0111] 二胺化合物(I)

[0112] 合成例2

[0113] 本实施例提供一种聚合物A的合成方法,包括:

[0114] 在干燥的氮气流下,投入28.08g (0.09mol) ODP A、8.3g (0.18mol) 乙醇、14.24g (0.18mol) 吡啶,300g 四氢呋喃,60℃下反应8h。而后将体系降温至0℃,滴加23.4g (0.198mol) SOCl₂,而后继续反应1h,减蒸得到二酸二酰氯化合物。

[0115] 将54.4g (0.09mol) 二胺(I) 溶解在220g NMP中,向其中加入3.1g (0.01mol) ODP A与12g NMP,在20℃下反应3小时。之后加入2.2g (0.02mol) MAP与14.24g (0.198mol) 吡啶。其后降温至-10℃,滴加减蒸得到的二酰氯二酯,继续在-10℃下反应1小时。反应结束后,将溶液投入到5L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,分子量为21000,酯化度为90%。



[0117] 具体地测试方法如下:

[0118] (1) 分子量的测定

[0119] 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39,000。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。

[0120] 测定装置:检测器株式会社日立制作所制L4000UV

[0121] 泵:株式会社日立制作所制L6000

[0122] 株式会社岛津制作所制C-R4A Chromatopac

[0123] 测定条件:色谱柱Gelpack GL-S300MDT-5×2根

[0124] 洗提液:THF/DMF = 1/1(容积比)、LiBr (0.03mol/L)、H₃PO₄ (0.06mol/L) 流速:1.0mL/min,检测器:UV270nm

[0125] (2) 酯化率的测定

[0126] 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)。

[0127] 测定设备:Bruker BioSpin公司制AV400M

[0128] 磁场强度:400MHz

[0129] 基准物质:四甲基硅烷(TMS)

[0130] 溶剂:二甲基亚砷(DMSO)

[0131] 合成例3

[0132] 相对于合成例2,将二酰氯二酯的摩尔数改为0.8mol,ODPA的摩尔数改为0.2mol,得到聚合物C,其分子量为22000,酯化度为80%。 $m/k=2/8$ 。

[0133] 合成例4

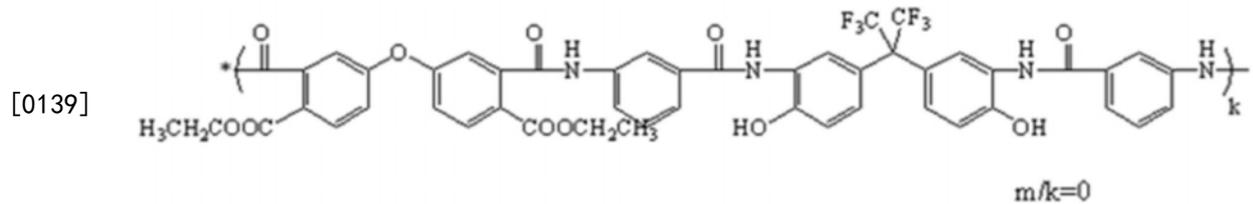
[0134] 相对于合成例2,将二酰氯二酯的摩尔数改为0.7mol,ODPA的摩尔数改为0.3mol,得到聚合物D,其分子量为21000,酯化度为70%。 $m/k=3/7$ 。

[0135] 合成例5

[0136] 将二酰氯二酯的摩尔数改为0.6mol,ODPA的摩尔数改为0.4mol,得到聚合物E,其分子量为21000,酯化度为60%。 $m/k=4/6$ 。

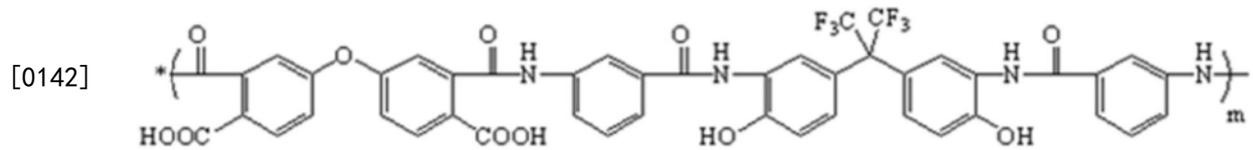
[0137] 合成例6

[0138] 将二酰氯二酯的摩尔数改为1mol,ODPA的摩尔数改为0mol,得到聚合物F,其分子量为22000,酯化度为100%。 $m/k=0$ 。



[0140] 合成例7

[0141] 将二酰氯二酯的摩尔数改为0mol,ODPA的摩尔数改为1mol,得到聚合物G,其分子量为20000,酯化度为0%。

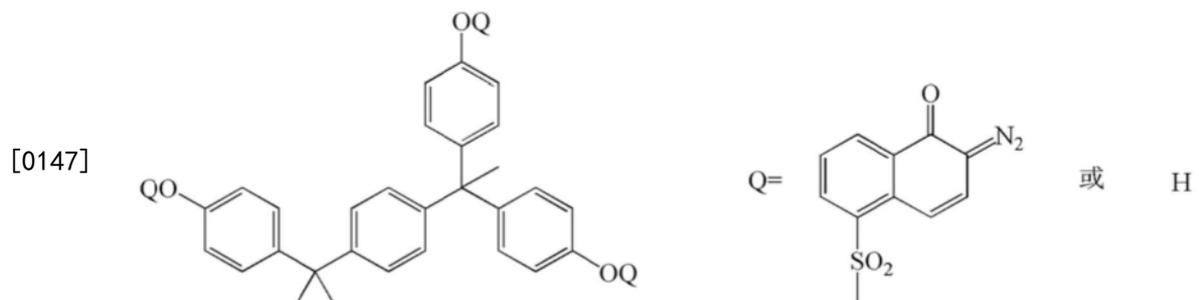


[0143] 实施例1-10和对比例1-2

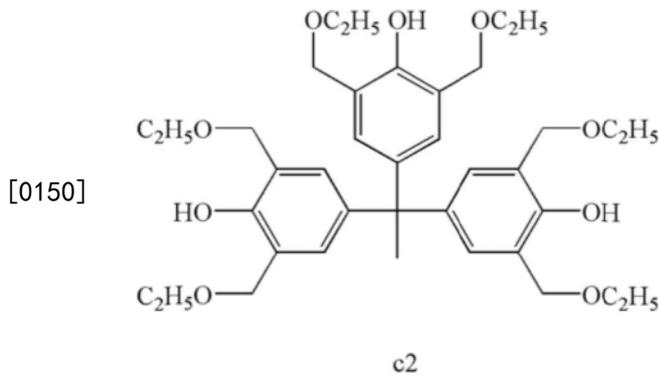
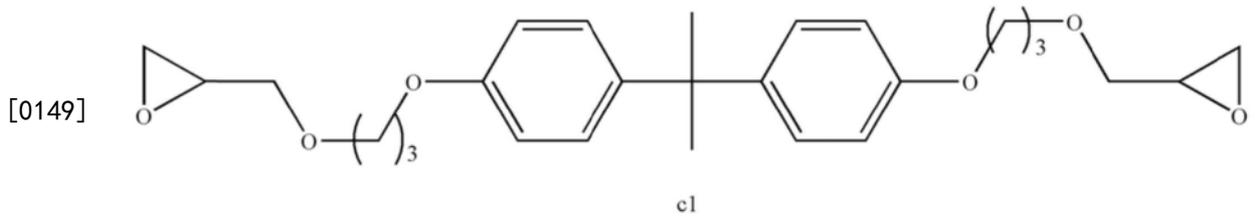
[0144] 按照表1-2所示的成分和配合量调制实施例1-5和对比例1的感光性聚酰亚胺组合物。表1的配合量为相对于100质量份成分(a)的各成分的质量份。

[0145] 所使用的各成分如下所述。

[0146] 成分(b):光敏剂



[0148] 成分(c):热交联剂



- [0151] 成分(d) :溶剂
- [0152] d1:GBL(γ -丁内酯)
- [0153] d2:EL(乳酸乙酯)
- [0154] 成分(e) :硅烷偶联剂
- [0155] e1: γ -脲丙基三乙氧基硅烷
- [0156] e2: 乙烯基三乙氧基硅烷
- [0157] 表1

[0158]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
成分(a)	聚合物 A	100	100	100	100	100	-
	聚合物 B	-	-	-	-	-	100
	聚合物 C						
	聚合物 D						
	聚合物 E						
	聚合物 F						
	聚合物 G						
成分(b)		12	12	15	12	15	13
成分(c)	c1	10	15	10	5	10	10
	c2	5	10	10	10	15	10
成分(d)	d1	144	144	144	144	144	144
	d2	36	36	36	36	36	36
成分(e)	e1	2	2	2	2	-	2
	e2	-	-	-	-	2	-

[0159] 表2

[0160]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 1	对比例 2
成分(a)	聚合物 A						-

[0161]	聚合物 B	-	-	-	-	-	-
	聚合物 C	100					
	聚合物 D		100				
	聚合物 E			100	100		
	聚合物 F					100	
	聚合物 G						100
	成分(b)	15	17	15	17	12	17
成分(c)	c1	10	10	10	10		
	c2	15	10	10	10	10	10
成分(d)	d1	144	144	144	144	144	144
	d2	36	36	36	36	36	36
成分(e)	e1	2	2	2	2	-	2
	e2	-	-	-	-	-	-

[0162] 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:

[0163] (1) 显影膜的制作

[0164] 将实施例及对比例中制作的感光性聚酰亚胺组合物(清漆)旋涂于8英寸硅晶片上,然后,使用热板(Tokyo Electron Ltd.制,涂布显影装置Mark-7)于120℃热处理(预焙)3分钟,制作厚6 μm 的预焙膜。使用i线步进机(Nikon Corporation制,NSR-2005i9C)以50~400 mJ/cm^2 的曝光量、10 mJ/cm^2 的步进将得到的预焙膜曝光。曝光后,对于感光性聚酰亚胺组合物而言,于100℃曝光1分钟后进行烘焙。对感光性聚酰亚胺组合物进行曝光后烘焙后,利用2.38重量%的四甲基铵(TMAH)水溶液(三菱气体化学(株)制,ELM-D)显影90秒,然后用纯水漂洗,得到显影膜。

[0165] (2) 膜厚的测定方法

[0166] 对于预焙后及显影后的膜厚而言,使用Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制光干涉式膜厚测定装置LAMBDA ACE STM-602,以折射率1.63进行测定。

[0167] (3) 显影膜损失量的计算

[0168] 显影膜损失量按照下式计算。由于预焙后的膜厚为6 μm ,所以显影膜损失量优选小于1 μm 。将显影膜损失量小于1 μm 的情形判定为“A”,将1-1.5 μm 的情形判定为“B”,将2 μm 以上的情形判定为“C”。

[0169] 显影膜损失量(μm) = 预焙后的膜厚 - 显影后的膜厚。结果示于表3中。

[0170] (4) 翘曲的测定

[0171] 使用涂布显影装置ACT-8利用旋涂法涂布清漆并进行预焙,使在120℃下进行3分钟的预焙后的膜厚为10 μm ,之后,使用惰性烘箱,在氧浓度为20ppm以下的条件下以3.5℃/分钟的速率升温至200℃,于200℃进行加热处理1小时。在温度变为50℃以下时取出晶片,使用压力装置FLX2908(KLA Tencor公司制)测定该固化膜。结果是,将35MPa以上的情形视为不充分(D),30MPa以上、小于35MPa的情形视为良好(C),20MPa以上、小于30MPa的情形视为更好(B),小于20MPa的情形视为最好(A)。

[0172] (5) 灵敏度评价

[0173] 曝光及显影后,将以1对1的宽度形成20 μm 的线与间隙图案(1L/1S)的曝光量(称为最佳曝光量 E_{op})作为灵敏度。若 E_{th} 为200 mJ/cm^2 以下,则可以判断为高灵敏度。更优选为150 mJ/cm^2 以下。结果示于表3中。

[0174] (6)耐化学药品性评价

[0175] 利用移液管涂布于上述固化物。将涂布后的固化物置于200℃的氮气烘箱中并保持60分钟。之后,将固化物从加热板上转移,并冷却至室温。利用25%NaOH水溶液对冷却后的固化物进行清洗并进行干燥后,测定膜厚。

[0176] 根据膜厚变化来算出膜厚变化率(%)。如果值为正,则意味着膜膨胀,如果值为负,则意味着膜溶解。结果示于表3中。

[0177] (7)粘接性评价

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] A:残留的格子为100~80。

[0181] B:残留的格子小于80。

[0182] 结果示于表3中。

[0183] 表3

	显影膜损失	翘曲应力	灵敏度	耐化学药品	粘接性
实施例 1	A	A	130mJ/cm ²	无变化	A
实施例 2	A	A	110mJ/cm ²	无变化	A
实施例 3	A	A	150mJ/cm ²	无变化	A
实施例 4	A	A	110mJ/cm ²	无变化	A
实施例 5	A	A	135mJ/cm ²	无变化	A
实施例 6	A	A	120mJ/cm ²	无变化	A
实施例 7	A	A	115mJ/cm ²	无变化	A
实施例 8	A	A	120mJ/cm ²	无变化	A
实施例 9	B	A	105mJ/cm ²	无变化	A
实施例 10	B	A	110mJ/cm ²	无变化	A
对比例 1	A	C	400mJ/cm ²	无变化	B
对比例 2	C	C	无法形成有效图案	膜减 10%	A

[0185] 从表3可以看出,本发明实施例1-10提供的感光性聚酰亚胺组合物均具有较小的显影膜损失量,优异的低翘曲应力,并且具有优异的耐化学药品性。与实施例相比,对比例1的翘曲应力较高。而对比例2的显影膜损失较大,翘曲应力高,耐化学稳定性较差。

[0186] 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。

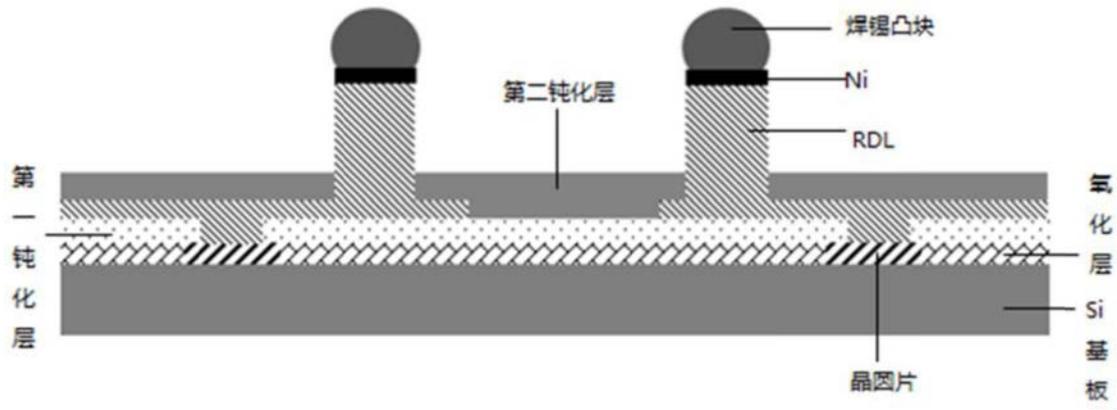


图1