

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 73/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97105274.3

[43]公开日 1999年2月3日

[11]公开号 CN 1206724A

[22]申请日 97.7.24 [21]申请号 97105274.3

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72]发明人 侯豪情 李悦生 丁孟贤

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 酯型光敏聚酰亚胺的制备方法

[57]摘要

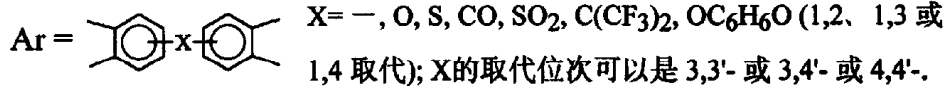
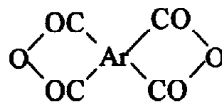
本发明属于酯型光敏聚酰亚胺(PSPI)的合成方法。本发明以芳香族四酸二酐和光敏醇为原料,经开环酯化、酰氯化、加适量二元胺低聚化形成界面缩聚反应的有机相,以水溶性二胺和氯化氢吸收剂的水溶液为另外一相,通过两相间的界面缩聚反应合成酯型光敏聚酰亚胺。用这种树脂配制的聚酰亚胺光刻胶对紫外光、X-光都有很高的灵敏度和分辨率;对各种衬底均有良好的粘附性能。这种高性能的光刻胶可用于制作集成电路和微机械等现代高技术领域。

(BJ)第 1456 号

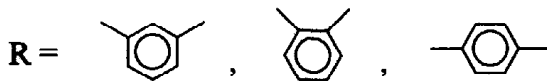
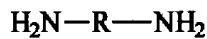
权 利 要 求 书

1. 一种酯型光敏聚酰亚胺(PSPDI)的合成方法, 其特征在于采用下列组份合成酯型高性能感光树脂:

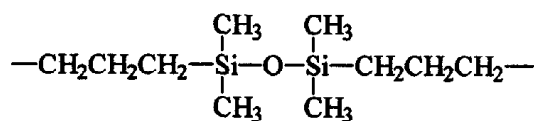
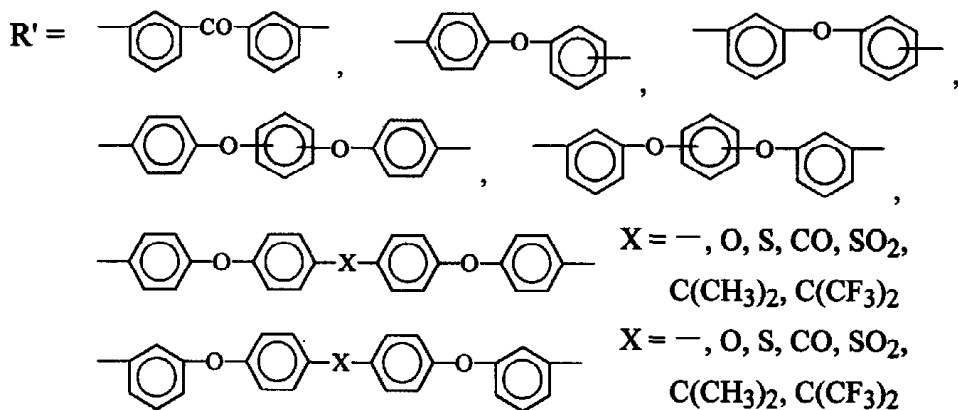
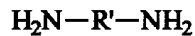
(1) 芳香性四酸二酐



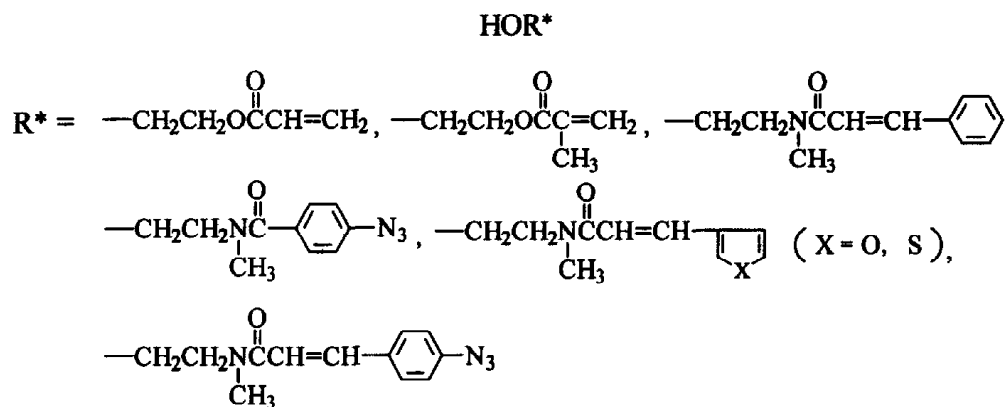
(2) 水溶性苯二胺



(3) 芳香二胺或硅氧烷二胺



(4) 光敏性醇



使用的芳香性四酸二酐可以是单一的，也可以是由二种或二种以上二酐的混合物；

溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰三胺、环丁砷、二氧六环、甲苯、二甲苯、苯、二氯甲烷、氯仿和水；

氯化氢吸收剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、三乙胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和吡啶。

说明书

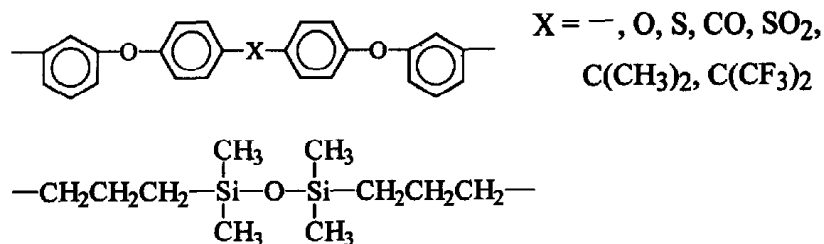
酯型光敏聚酰亚胺的制备方法

本发明属于酯型光敏聚酰亚胺 (PSPI) 的制备方法。聚酰亚胺光刻胶是近二十年发展起来的高性能感光树脂，具有耐热、化学稳定性好、电绝缘性优异、良好的机械强度以及可光刻性等高性能的新材料，在现代集成电路制造技术中，作为多层组装的层间绝缘材料；多层布线的介电材料及分离器件的钝化材料等方面得到了广泛的应用；在悄然兴起的微机械制造技术中，作为可直接光刻成形、耐腐蚀、耐高温的微细电铸模具材料，具有广泛的应用前景。

PSPI 是配制 PSPI 光刻胶的最主要成份，树脂的性能决定了光刻胶的良莠。PSPI 应具高的辐射灵敏度、低热膨胀系数、高粘结能力和简便的制备方法。现有的酯型 PSPI 是通过硅氧烷二胺共聚组份来改善与衬底的粘接性的。众所周知，硅氧烷组份的加入，会对树脂的热膨胀性能有不良的影响；现有的酯型 PSPI 的制备方法不是很复杂就是难以获得较高分子量的树脂。例如 R. Rubner 等人的方法 (Siemens Frosch. -U. Entwickl. -Ber. Bd., 1976, 5, Nr. 2)，是以均苯四酸二酐为原料，经开环酯化、酰氯化后与醚二胺在溶液中缩合而成。由于难于分离和纯化光敏性二酸二酯及二酯二酰氯单体，致使分子量不高，各项性能受到影响；又如 L. Minnema 等人的技术 (Polymer Engineering and Science, June 1988, Vol. 28, No. 12, 815)，是先制成较高分子量的聚酰胺酸溶液，然后与 *o*-(光敏性) 烷基化的异脲在溶液中进行大分子反应，虽然可以制得较高分子量的感光树脂，但是，大分子反应的低转化率导致树脂的光敏化程度不高，由此配制的光刻胶灵敏度不高。

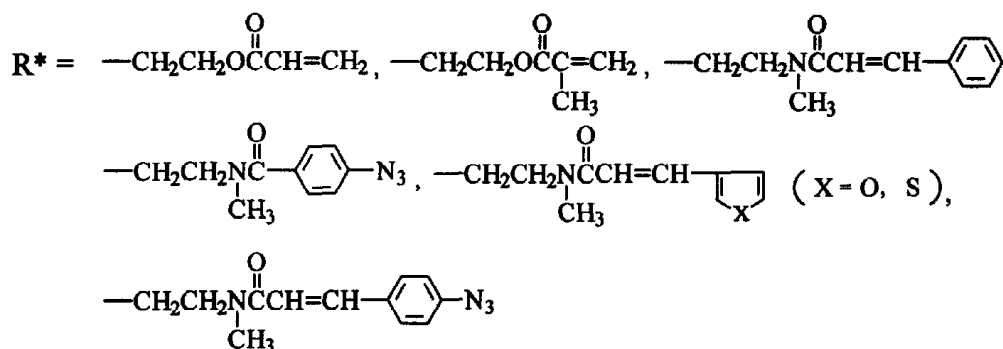
本发明的目的是提供一种合成酯型高性能感光树脂的新方法。采用新的单体组份，通过二酰氯和酰胺类低聚物二酰氯的混合物与水溶性二胺的界面缩合反应，制备一类新型高分子量的酯型 PSPI。该类树脂除具有高的感度、优良的耐热性、电绝缘性、粘结性，还有较低的膨胀系数，尤其是具有合成方法简便、溶剂回收率高、低污染排放等优点。

本发明合成的高分子量酯型 PSPI 具有下列结构：



(4) 光敏性醇

HOR*



使用的芳香性四酸二酐可以是单一的，也可以是由二种或二种以上二酐的混合物；

溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰三胺、环丁砜、二氧六环、甲苯、二甲苯、苯、二氯甲烷、氯仿和水；

氯化氢吸收剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、三乙胺、三乙醇胺、N,N-二甲基二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和吡啶。

由于本发明采用了芳香族单体和界面缩聚方法，制备的酯型光敏酰亚胺具有较高分子量、良好的感光性能和较高的粘结强度，而联苯型感光树脂更具有热膨胀系数低的优点。

实施例 1:

将 29.42 克联苯四酸二酐 (0.1 摩尔)、23.50 克 β -丙烯酸羟乙酯 (0.2 摩尔)、120 毫升 N,N-二甲基乙酰胺及 0.5 毫升吡啶加入 1000 毫升反应瓶中，在 50-52℃ 下搅拌反应 10 小时后，将温度降至 0-5℃，慢慢滴加 15.30 毫升亚硫酸氯 (0.2

摩尔), 滴完后, 温度升至室温, 继续搅拌 2.5 小时, 加入 5.82 克 1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯 (0.02 摩尔), 并搅拌 20 分钟, 然后往反应混合物中加入 750 毫升甲苯, 搅匀后过滤, 滤液作为界面缩聚的有机相, 于室温下加到快速搅拌中的 8.65 克间苯二胺 (0.08 摩尔)、8.4 克氢氧化钠 (0.21 摩尔) 和 1500 毫升水组成的溶液中, 进行 15 分钟的界面缩合反应。将反应混合物减压过滤, 回收甲苯 670 毫升, 滤饼用去离子水多次洗涤后滤干, 再用甲醇浸泡 24 小时, 过滤后, 室温真空干燥, 得产品 54.0 克, 特性粘度为 0.67 dL/g。用此树脂制成的光敏聚酰亚胺 (PSPI) 光刻胶, 对 365 nm 波段紫外光具有 15 mJ/cm² 的灵敏度, 1 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度); 对 X-射线的灵敏度为 1500 mA · mm/80μm 厚度, 0.2 mm 的分辨能力 (1 μm 厚度); 这种光刻胶对 Si、SO₂、Al 和 Au 等衬底具有良好的粘接性, 其粘接强度与相应的硅氧烷二胺共聚物相当。

实施例 2:

将 32.20 克二苯酮二酐 (0.1 摩尔) 代替实施例 1 中的联苯四酸二酐, 制成 PSPI 树脂, 过程同实施例 1。特性粘度为 0.63 dL/g 的树脂产品, 回收甲苯 640 毫升。用该树脂配制的 PSPI 光刻胶, 对 365 nm 波段的紫外光具有 45 mJ/cm² 的灵敏度, 1 μm 的分辨能力 (1 μm 厚度); 其粘接性能与相应的硅氧烷二胺共聚物相当。

实施例 3:

按实施例 1 相同条件和试剂用量, 酰氯化完毕后, 加入 1.76 毫升 1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲氧基二硅氧烷 (0.01 摩尔), 继续搅拌 20 分钟后, 加入 750 毫升甲苯, 搅匀后过滤, 滤液加入快速搅拌中的 1500 毫升水与 9.73 克间苯二胺 (0.09 摩尔) 和 8.4 克氢氧化钠 (0.21 摩尔) 组成的溶液中, 于室温下进行 15 分钟的界面反应, 获得 53.4 克特性粘度为 0.65 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 660 毫升。由该树脂配制的 PSPI 光刻胶对紫外光的灵敏度、光刻分辨能力及对衬底的粘附性与实施例 1 中的结果相同。

实施例 4:

按实施例 1 相同的条件和试剂用量, 酰氯化完毕后, 加入 750 毫升甲苯, 搅匀后过滤, 滤液于室温下加入快速搅拌中的 1500 毫升水与 10.81 克间苯二胺 (0.1 摩尔) 和 8.4 克氢氧化钠 (0.21 摩尔) 组成的溶液中, 进行 15 分钟的界面反应, 获得 56.0 克特性粘度为 0.77 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 670 毫升。由该树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 10-12 mJ/cm² 的感度, 1 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度); 但对衬底的粘附性较差, 尤其是在单晶硅和金衬底上, 容易脱胶。

实施例 5:

将 23.54 克联苯四酸二酐 (0.08 摩尔)、3.26 克二苯硫醚二酐 (0.01 摩尔)、3.32 克二苯酮二酐 (0.01 摩尔) 组成的混合酐代替实施例 1 中的 0.1 摩尔联苯酐, 制备光敏聚酰亚胺树脂, 过程同实施例 1。获得 52.0 克特性粘度为 0.52 dL/g 的粉末状树脂, 回收甲苯 630 毫升。将此树脂溶于 N-甲基吡咯烷酮与环己酮组成的混合溶剂 (1:1) 中, 形成不加任何添加剂的胶液。由此胶液制得的胶膜对 365 nm 波段紫外光具有 120 mJ/cm² 的灵敏度, 0.8 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度), 且胶膜对各种衬底均有较好的粘附性能。

实施例 6:

将 23.54 克联苯四酸二酐 (0.08 摩尔)、8.05 克 1,4-双(3',4'-苯酐氧基)苯 (0.02 摩尔) 组成的混合酐代替实施例 1 中的 29.42 克联苯四酸二酐, 制备 PSPI 树脂, 过程同实施例 1。得 52.0 克特性粘度为 0.50 dL/g 的粉末状树脂, 回收甲苯 610 毫升。由此树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 15 - 18 mJ/cm² 的灵敏度, 1 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度), 并对各种衬底均有较好的粘附性能。

实施例 7:

将实施例 1 中的 β-丙烯酸羟乙酯换成 39.04 克 N-甲基-N-(β-羟乙基)呋喃丙烯酰胺, 其它条件和试剂用量及实验步骤与实施例 1 相同。得 64.7 克特性粘度为 0.58 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 640 毫升。将该树脂及树脂量 5% 的米氏酮溶于 N-甲基吡咯烷酮和环己酮 (1:1) 的混合溶剂中, 形成胶液。由此胶液制成的胶膜在 365 nm 波段的紫外光下, 有 100 mJ/cm² 的感度, 0.8 - 1 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度), 该胶膜对各种衬底具有良好的粘接强度。

实施例 8:

用 4.24 克 3,3'-二苯酮二胺 (0.02 摩尔) 替代实施例 1 中的 5.82 克 1,3-双(4'-氨基氧基)苯, 制备光敏聚酰亚胺树脂, 过程同实施例 1。得 53.2 克特性粘度为 0.63 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 650 毫升。由此树脂配制的 PSPI 光刻胶, 对 365 nm 波段紫外光的灵敏度、光刻分辨能力及粘附性能与实施例 1 所得结果相同。

实施例 9:

用 14.71 克联苯四酸二酐 (0.05 摩尔) 和 16.31 克二苯硫醚二酐组成的混合酐替代实施例 1 中的 29.42 克联苯四酸二酐, 制备 PSPI 树脂, 过程与实施例 1 相同。得 48.0 克特性粘度为 0.44 dL/g 的粉末状树脂, 回收甲苯 620 毫升。用该树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 5 - 10 mJ/cm² 的灵敏度, 1 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度), 并对各种衬底都有良好的粘附性能。

实施例 10:

用 40.23 克 1,4-双(3',4'-苯酚氧基)苯 (0.1 摩尔) 及 10.81 克对苯二胺 (0.1 摩尔) 分别代替实施例 4 中的 29.42 克联苯四酸二酐和 10.81 克间苯二胺, 制备 PSPI 树脂, 过程与实施例 4 相同。得 58.0 克特性粘度为 0.41 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 620 毫升。用该树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 30 mJ/cm² 的灵敏度, 0.8 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度) 以及对各种衬底具有良好的粘附性。

实施例 11:

用 7.93 克 4,4'-双(3-氨基氧基)二苯酮替代实施例 1 中的 1,3-双(4'-氨基氧基)苯, 制备 PSPI 树脂, 过程与实施例 1 相同。得 55.0 克特性粘度为 0.59 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 650 毫升。用该树脂配制的 PSPI 光刻胶, 对 365 nm 波段紫外光具有 10 - 15 mJ/cm² 的灵敏度, 0.8 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度) 及对各种衬底具有优良的粘附性能。

实施例 12:

用 49.25 克 N-甲基-N-(b-羟乙基)-4-叠氮肉桂酰胺 (0.2 摩尔) 替代实施例 1 中的 b-丙烯酸羟乙酯, 其它条件和试剂用量及步骤与实施例 1 相同。得 70.0 克特性粘度为 0.60 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 640 毫升。将该树脂溶于 N,N-甲基吡咯烷酮和环丙酮 (1:1) 组成的混合溶剂中, 制成不加任何添加剂的 PSPI 光刻胶。其对 365 nm 波段紫外光的灵敏度为 80 mJ/cm², 且有 1 - 2 μm 的光刻分辨能力 (1 μm 厚度) 及对各种衬底有良好的粘附性。

实施例 13:

用 44.42 克六氟酐 (0.1 摩尔)、80 毫升甲苯和 40 毫升 N,N-二甲基乙酰胺组成的混合溶剂, 分别替代实施例 3 中的 29.42 克联苯酐和 120 毫升 N,N-二甲基乙酰胺, 其它条件和试剂用量及步骤与实施例 3 相同。获得 60.0 克特性粘度为 0.35 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 600 毫升。由该树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 20 - 25 mJ/cm² 的灵敏度, 0.5 μm 的光刻分辨能力 (0.5 μm 厚度) 及对各种衬底具有良好的粘附性。

实施例 14:

以 31.02 克 3,4'-二苯醚二酐 (0.1 摩尔)、10.81 克邻苯二胺 (0.1 摩尔) 分别替代实施例 4 中的联苯四酸二酐和间苯二胺, 制备 PSPI 树脂, 过程同实施例 4。获得 54.0 克特性粘度为 0.39 dL/g 的产品树脂, 回收甲苯 620 毫升。用该树脂配制的 PSPI 光刻胶对 365 nm 波段紫外光具有 25 - 30 mJ/cm² 的灵敏度, 0.8 - 1 μm 的光刻分辨能力 (0.5 μm 厚度) 以及对各种衬底具有优良的粘附性。

实施例 15:

以 40.23 克 1,3-双(3',4'-苯酐氧基)苯 (0.1 摩尔)、25.80 毫升 β -(2-甲基丙烯酸)羟乙酯 (0.2 摩尔) 及 40 毫升 N,N-二甲基乙酰胺和 80 毫升甲苯组成的混合溶剂分别替代实施例 4 中的联苯四酸二酐、 β -丙烯酸羟乙酯和 120 毫升 N,N-二甲基乙酰胺, 其它条件和过程与实施例 4 相同, 获得 53.2 克特性粘度为 0.40 dL/g 的 PSPI 树脂, 回收甲苯 630 毫升。将该树脂及其重量 5% 的米氏酮溶于 N-甲基吡咯烷酮和环己酮 (1:1) 的混合溶剂中, 所得胶液对 365 nm 波段紫外光具有 180 - 200 mJ/cm² 的灵敏度 (用体积比为 1:4 的 γ -丁内酯和环己酮的混合溶剂为显影液), 0.8 μ m 的光刻分辨能力 (1 μ m 厚度) 以及对各种衬底都有良好的粘附性。