

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.004

# 高感光低温固化正性光敏聚酰亚胺的制备及性能

王珂, 盛泽东, 公聪聪, 李铭新, 陈存浩, 冯保锦, 张义腾

(波米科技有限公司, 山东聊城 252300)

**摘要:** 采用2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)与2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐( $\alpha$ -ODPA)和降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2'-降冰片-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)以及衣康酸酐等原料,合成一种可溶性聚酰亚胺(PI)树脂,与光敏剂、增感剂、硅烷偶联剂、交联剂、溶剂复配,制备出一种高感光、低温固化正性光敏聚酰亚胺(PSPI)材料。利用傅里叶变换红外光谱仪、动态热机械分析仪等设备表征材料的相关性能。结果表明,成功合成出透过率高、衣康酸酐封端的可溶性PI树脂;正性PSPI胶液经120℃烘烤获得的涂层膜在200 mJ/cm<sup>2</sup>的i线能量下曝光后显影,图案分辨率达到5 μm,具有高感光性;当硅烷偶联剂KH-560与QX-335组合使用时,固化薄膜在硅基材上的附着力最佳;200℃固化获得的薄膜在30℃下的拉伸强度为150 MPa,断裂伸长率为11.4%,具有优异的力学性能。固化薄膜热失重5%时的温度为341℃,热失重10%时的温度为398℃,500℃处依然保持78%的高质量保持率,同时玻璃化转变温度为270℃以及损耗角正切值峰值对应温度为316℃,具有优异的热稳定性。固化薄膜在N-甲基吡咯烷酮、丙酮、10% KOH溶液、1% HF溶液中均保持良好的化学品耐受性。综上表明,该材料可满足半导体先进封装制程所需的高感光、低温固化的工艺及性能要求。

**关键词:** 高感光;低温固化;正性;光敏聚酰亚胺;先进封装

**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0026-08

## Preparation and properties of high-sensitivity and low-temperature curing positive photosensitive polyimide

WANG Ke, SHENG Zedong, GONG Congcong, LI Mingxin, CHEN Cunhao, FENG Baojin, ZHANG Yiteng

(POME Technology Co., Ltd., Liaocheng 252300, China)

**Abstract :** The soluble polyimide (PI) resin was synthesized using raw materials such as 2,2-bis (3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (6FAP), 2,3,3',4'-tetracarboxydiphenyl oxide dianhydride ( $\alpha$ -ODPA), 5,5'-ethylene-5,5'-carbonylbis (4,7-methanooctahydroisobenzofuran-1,3-dione)(CpODA) and itaconic anhydride. A high-sensitivity, low-temperature curing positive photosensitive polyimide (PSPI) was prepared by compounding the resin with photosensitizers, sensitizers, silane coupling agents, cross-linking agents, and solvents. The properties of materials were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, dynamic thermo mechanical analyzer, etc. The results show that a soluble PI resin with high transmittance and end capped with itaconic anhydride is successfully synthesized. The coating film obtained by baking positive PSPI solution at 120℃ is developed after exposure at 200 mJ/cm<sup>2</sup> i-line energy. The pattern resolution is 5 μm, indicating high-sensitivity. When the silane coupling agent KH-560 is used together with the other (QX-335), the adhesion of the cured film on the silicon substrate is optimal. The tensile strength of the film obtained by curing at 200℃ is 150 MPa at a testing temperature of 30℃, and the elongation at break is 11.4%, indicating excellent mechanical properties. The temperature at 5% thermal weight loss of the cured film is 341℃, the temperature at 10% thermal weight loss is 398℃, the cured film still maintains a high quality retention rate of 78% at 500℃, at the same time, the glass transition temperature is 270℃ and temperature corresponds to peak tangent loss value is 316℃, demonstrating excellent thermal stability. The cured film maintains good chemical stability in N-methylpyrrolidone, acetone, 10wt% KOH solution, and 1wt% HF solution. In summary, this material can meet the process and performance requirements of high-sensitivity and low-temperature curing required for semiconductor advanced packaging.

**Keywords :** high-sensitivity ; low-temperature curing ; positive ; photosensitive polyimide ; advanced packaging

**基金项目:** 山东省重大科技创新工程项目(2023CXGC010315),山东省竞争性创新平台项目(2024CXPT050)

**通信作者:** 李铭新, 硕士, 高级工程师, 主要从事聚酰亚胺材料研究工作

**收稿日期:** 2025-08-10

**引用格式:** 王珂, 盛泽东, 公聪聪, 等. 高感光低温固化正性光敏聚酰亚胺的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9):26-33.

WANG Ke, SHENG Zedong, GONG Congcong, et al. Preparation and properties of high-sensitivity and low-temperature curing positive photosensitive polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9):26-33.

光敏性聚酰亚胺(PSPI)材料具有优异的感光特性,经紫外光线曝光显影,直接得到具有精细结构的图案,与传统光刻胶相比,简化了光刻工艺,因此在半导体先进封装领域得到了规模化应用<sup>[1-4]</sup>。根据曝光机理的差异,PSPI材料分为正性PSPI和负性PSPI两类。与负性PSPI相比,正性PSPI因具有图案分辨率高、碱性水溶液显影绿色环保等特点,逐渐成为PSPI的市场主流产品<sup>[5-9]</sup>。

目前业界主流的正性PSPI材料感光性偏低,需要较高的曝光能量才能实现高分辨率图案,曝光时间长,不仅影响工作效率,还降低曝光机的使用寿命,大大增加生产成本,限制了半导体行业的发展。此外,目前商品化PSPI产品一般需要在>300 °C的高温下才能亚胺化,但高的固化温度会造成PSPI材料变形翘曲、重构晶圆的环氧模塑料失效、低熔焊锡的焊点开裂等现象<sup>[10-16]</sup>,对器件质量产生了严重的不良影响。

为了实现低温固化,Shoji等<sup>[17]</sup>通过合成具有柔性链段的聚酰亚胺(PI)树脂,包含该PI树脂的PSPI实现了低温固化和低应力。由于该PI树脂在合成过程中已经亚胺化,后直接经过低温处理获得固化薄膜,不再需要高温(>300 °C)处理,从而防止出现残余应力高、收缩严重、放气多等问题,但传统PI树脂普遍存在溶解性能不佳和光学透过率较低等问题<sup>[18-20]</sup>。另外,Azuma等<sup>[21]</sup>使用双功能交联剂实现了光敏聚酰亚胺完全酰亚胺化和低应力。交联剂的引入可以增加PSPI分子链之间相互缠结,因此有利于发生固化。但是如果树脂本身不含交联性基团,仅通过添加交联剂,很难保证低温条件下固化薄膜具有充分的力学性能和热稳定性<sup>[22-23]</sup>。黄健等<sup>[24]</sup>直接在聚酰亚胺分子链中引入重氮萘醌(DNQ)光敏基团,制备出一种新型光敏聚酰亚胺,具有很好的感光性,但是光敏基团的数量不易准确控制,很难实现产业化。与上述自增感型正性PSPI相比,外加光敏剂的分子设计窗口更宽,胶液的敏感度更容易调节。目前商品化的低温固化正性PSPI产品有日本东丽的LT-系列和DL系列,国内研究起步较晚,国内低温固化正性PSPI存在膜性能差、感光性低等问题。

为了解决上述问题,笔者采用降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2'-降冰片-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)

和2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐( $\alpha$ -ODPA)两种二酐与2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)二胺通过聚合反应先合成聚酰胺酸(PAA),再用含不饱和双键的衣康酸酐进行封端,最后通过乙酸酐/吡啶进行化学亚胺化得到PI树脂,将PI树脂与光敏剂、增感剂、硅烷偶联剂、交联剂、溶剂复配,制备出一款正性PSPI胶液。

研究文献表明脂肪族二酐单体CpODA具有降冰片烷骨架和螺环刚性结构,可以显著提高树脂的透明度、溶解性及耐热性<sup>[26-27]</sup>。通过合成单体组成中含CpODA且含可低温交联基团的可溶性PI树脂以及配方中引入含不饱和双键的交联剂,不仅提高PSPI胶液的感光性,还实现低温(200 °C)固化,并且固化薄膜具有优异力学性能、热性能及化学品耐受性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

6FAP:纯度 $\geq 99.5\%$ ,上海华恩熠新材料科技有限公司;

$\alpha$ -ODPA:纯度 $\geq 99\%$ ,天津众泰材料科技有限公司;

4,4'-联苯醚二酐(ODPA):纯度 $\geq 99.5\%$ ,天津众泰材料科技有限公司;

CpODA:纯度>95%,梯希爱(上海)化工发展有限公司;

衣康酸酐:纯度>99%,上海凯赛化工有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP)、1,4-丁内酯(GBL):纯度99.9%,电子级,濮阳市新迈奇材料股份有限公司;

光敏剂(醌二叠氮化合物):TPPA-300A,日本东洋合成工业株式会社;

增感剂(酚羟基化合物):TrisP-PA,日本东洋合成工业株式会社;

3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷:KH-560,南京全希新材料有限公司;

3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷:QX-335,南京全希新材料有限公司;

交联剂C:自制,自有专利:ZL202210203306.1,结构式见图1;

显影液:2.38%(质量分数)四甲基氢氧化铵(TMAH)的水溶液,江阴润玛电子材料股份有限

公司。

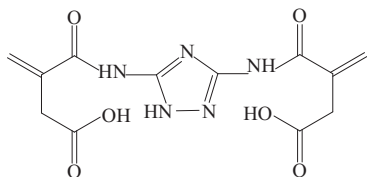


图1 交联剂C结构式

Fig. 1 Structure of crosslinking agent C

## 1.2 主要仪器设备

匀胶机: EZ4, 江苏雷博科学仪器有限公司;

烤胶机: HP10, 江苏雷博科学仪器有限公司;

台阶仪: P-7, 美国KLA-Tencor公司;

曝光机: BG-401A, 中国电子科技集团公司第四十五研究所;

紫外辐照计: UV-A, 北京师大光电技术有限公司;

显微镜: MX63-F, 奥林巴斯(中国)有限公司;

高温真空无氧烤箱: MOLZK-32D1, 合肥真萍电子科技有限公司;

高压加速老化试验机: PCT-30, 东莞市泓进检测仪器有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: LC-20AD, 日本岛津公司;

紫外-可见分光光度计: UV-2600, 日本岛津公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: IRAffinity-1S, 日本岛津公司;

热重(TG)分析仪: TGA55, 美国TA仪器公司;

动态热机械(DMA)分析仪: DMA850, 美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪: DSC25, 美国TA仪器公司。

## 1.3 试样制备

### 1.3.1 PI树脂的制备

#### (1) 聚酰胺酸(PAA)制备。

氮气保护下, 将 18.61 g (0.06 mol)  $\alpha$ -ODPA、11.53 g (0.03 mol) CpODA、500 g NMP 放入 1 000 mL 三口烧瓶中搅拌溶解, 得到二酐溶液。将 36.63 g (0.1 mol) 6FAP、100 g NMP 加入另一个三口烧瓶中搅拌溶解, 得到二胺溶液。将上述二酐溶液通过漏斗滴加到二胺溶液中, 滴加时间 2 h。滴加结束后, 30 °C 保温反应 6 h, 得到聚酰胺酸(PAA-1)溶液。

将 PAA-1 中 18.61 g (0.06 mol)  $\alpha$ -ODPA 和 11.53

g (0.03 mol) CpODA 的二酐单体全部换成 27.92 g (0.09 mol) ODPDA, 其他均保持一致, 得到聚酰胺酸(PAA-2)溶液。

将 PAA-1 中的  $\alpha$ -ODPA 二酐单体换成等量的 ODPDA, 其它均保持一致, 得到聚酰胺酸(PAA-3)溶液。

将 PAA-1 中 18.61 g (0.06 mol)  $\alpha$ -ODPA 和 11.53 g (0.03 mol) CpODA 的二酐单体全部换成 27.92 g (0.09 mol)  $\alpha$ -ODPA, 其他均保持一致, 得到聚酰胺酸(PAA-4)溶液。

#### (2) 封端。

在上述各 PAA 溶液中分别加入 2.24 g (0.02 mol) 衣康酸酐, 30 °C 下反应 1 h 进行封端。

#### (3) 亚胺化。

封端结束后, 在上述各反应溶液分别加入 30.63 g (0.3 mol) 乙酸酐和 23.73 g (0.3 mol) 吡啶, 30 °C 下反应 20 h 进行亚胺化。

#### (4) 析出干燥。

反应结束后, 将各反应液倒入 5~10 L 的去离子水中进行析出, 用去离子水将析出树脂洗涤 2~3 次, 离心后放入烘箱 80 °C 干燥 48 h, 即得到树脂 PI-1, PI-2, PI-3, PI-4, 其化学结构如图 2 所示。

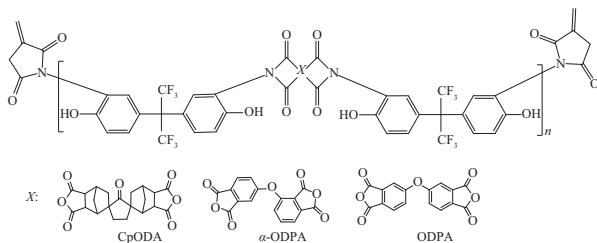


图2 PI树脂的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of PI resin

### 1.3.2 高感光、低温固化正性 PSPI 胶液的制备

在洁净间黄光区, 将 10.0 g 上述制备的 PI 树脂、20.0 g NMP 加入三口烧瓶中, 待树脂搅拌溶解完全后, 加入 2.0 g 光敏剂 TPPA-300A、0.5 g 增感剂 TrisP-PA、0.1 g 偶联剂 KH-560、0.1 g 偶联剂 QX-335 和 1.0 g 自制交联剂 C 继续搅拌至完全溶解, 最后以规格为 0.45  $\mu$ m 的聚四氟乙烯滤膜对胶液实施过滤。

### 1.3.3 固化薄膜的制备

利用匀胶机将上述 PSPI 胶液均匀涂覆到 Si 基材上, 然后置于 120 °C 的烤胶机上进行 3 min 烘烤, 得到厚度为 10~15  $\mu$ m 的涂层膜。将上述涂层膜放入无氧烤箱中进行热处理。具体过程如下: 第一



步,30 min升温至150℃,保温1 h;第二步,30 min升温至200℃,保温1 h;第三步,降温至室温。

将固化后片子放于氢氟酸( $\geq 40\%$ )中进行腐蚀脱膜,浸泡5~10 min后,用镊子将薄膜剥离下来,去离子水冲洗后进行烘干。

#### 1.4 测试与表征

##### 1.4.1 分子量测试

依据GB/T 36214.1-2018,将PI树脂在NMP中溶解得到固含量为0.1%的溶液,流动相为NMP,标准聚苯乙烯换算来测定PI的重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ )。

##### 1.4.2 傅里叶变换红外光谱分析

采用KBr压片法,扫描范围:500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率:400  $\text{cm}^{-1}$ 。

##### 1.4.3 溶解性测试

将100 g的NMP,GBL分别置于烧杯中,连续分别向上述溶剂加入一定量的树脂,溶解(25℃)至饱和状态时树脂的质量为其在溶剂中的溶解度。采用树脂在溶剂中的溶解度来表征其溶解性大小,单位为g/100 g溶剂。

##### 1.4.4 光学测试

将PI-1 ( $\alpha$ -ODPA, CpODA)和PI-4 ( $\alpha$ -ODPA)与NMP溶解配成树脂溶液(黏度范围1 000~2 000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ),均匀涂覆到玻璃基材上,120℃烘烤3 min得到膜厚为10  $\mu\text{m}$ 树脂胶膜。采用紫外-可见分光光度计测试胶膜的透过率。

##### 1.4.5 感光性评价

通过显微镜观察显影后图案形貌,将图案的最小开口尺寸作为分辨率,表征该正性PSPI胶液的感光性。

##### 1.4.6 附着力测试

将表1中所述的正性PSPI胶液分别均匀涂覆到Si基材上,按1.3.3固化过程进行固化,将各固化薄膜放在高压加速老化试验机中进行200 h老化(121℃,0.2 MPa),老化结束后,依据GB/T 9286-2021进行剥离,记录胶带剥离下的格数。

判定标准: $<5$ 个,视为“优”, $<10$ 个,视为“良”, $\geq 10$ 个,视为“差”。

##### 1.4.7 DMA分析

样条规格:长15 mm、宽3 mm,拉伸速率为3 N/min,测试温度为30℃;测试频率为1.0 Hz,升温速率为3℃/min,由室温升温至400℃。

表1 包含不同结构偶联剂的胶液

Tab. 1 Adhesive solutions containing different structure of coupling agents

| Samples | Types of coupling agents |
|---------|--------------------------|
| PSPI-1  | None                     |
| PSPI-2  | KH-560                   |
| PSPI-3  | QX-335                   |
| PSPI-4  | KH-560+ QX-335           |

##### 1.4.8 TG分析

固化薄膜质量约10 mg,升温速率为10℃/min,由室温升温至600℃,氮气气氛。

##### 1.4.9 DSC分析

固化薄膜质量约10 mg,升温速率为10℃/min,由室温升温至400℃,氮气气氛。

##### 1.4.10 化学品耐受性

固化薄膜的化学品耐受性测试标准参考国外对标产品说明书及下游客户端要求,将固化薄膜分别在NMP、丙酮中室温浸泡15 min,在碱性溶液10% KOH中40℃浸泡10 min,在酸性溶液1% HF中室温浸泡15 min后,用去离子水清洗干净,干燥后在显微镜下观察固化薄膜表面情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PI树脂表征

#### 2.1.1 溶解性

不同单体组成的各PI树脂在溶剂NMP和GBL中的溶解度情况见表2。由表2可知,树脂PI-1的溶解度最高,主要归因于 $\alpha$ -ODPA相比于ODPA不仅具有柔性醚键还具有不对称结构,同时CpODA具有脂环族结构,分子主链的规整性被破坏,分子链间的相互作用力减弱,因此提高了树脂PI-1在有机溶剂中的溶解性能。

表2 由不同单体组成的树脂的溶解性能

Tab. 2 Solubility of resin composed of different monomers

| Samples | Monomer               | Solubility/<br>[g·(100 g NMP) <sup>-1</sup> ] | Solubility/<br>[g·(100 g GBL) <sup>-1</sup> ] |
|---------|-----------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| PI-1    | $\alpha$ -ODPA, CpODA | 40                                            | 33                                            |
| PI-2    | ODPA                  | 26                                            | 22                                            |
| PI-3    | ODPA, CpODA           | 35                                            | 30                                            |
| PI-4    | $\alpha$ -ODPA        | 30                                            | 27                                            |

#### 2.1.2 FTIR和GPC分析

利用FTIR仪和GPC对不同单体组成的PI树脂进行表征,见图3。由图3可知,1 722  $\text{cm}^{-1}$ 和1 782  $\text{cm}^{-1}$ 分别是酰亚胺( $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$ )结构中 $\text{C}=\text{O}$ 的对称及不对称伸缩振动峰,1 379  $\text{cm}^{-1}$ 是酰亚胺结构中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰,1 517  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环骨架

峰,表明成功合成了PI树脂;1 610  $\text{cm}^{-1}$ 是衣康酸酐的C=C双键的伸缩振动峰,960  $\text{cm}^{-1}$ 附近是衣康酸酐的C=C双键上C—H面外弯曲振动峰,表明成功合成了衣康酸酐封端的PI树脂。另外,各PI树脂的分子量见表3,其中重均分子量( $M_w$ )为1.7万~1.8万和数均分子量( $M_n$ )为1.1万~1.2万,分布系数(PDI)为1.48~1.50。

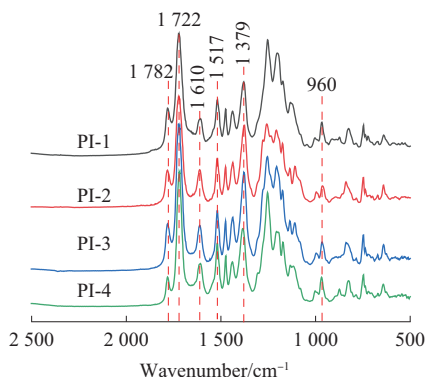


图3 PI树脂的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PI resin

表3 树脂分子量数据

Tab. 3 Molecular weight data of resin

| Sample | $M_w$  | $M_n$  | PDI  |
|--------|--------|--------|------|
| PI-1   | 17 625 | 11 806 | 1.49 |
| PI-2   | 17 358 | 11 738 | 1.48 |
| PI-3   | 17 721 | 11 825 | 1.50 |
| PI-4   | 17 524 | 11 753 | 1.49 |

Notes:  $M_w$  is weight average molecular weight;  $M_n$  is number average molecular weight; PDI is polydispersity index.

### 2.1.3 光学测试

采用紫外可见分光光度计测试树脂膜的透过率,见图4所示。由图4可知,PI-1 ( $\alpha$ -ODPA, CpODA)树脂膜在波长365 nm处的透过率为72%,PI-4 ( $\alpha$ -ODPA)树脂膜在波长365 nm处的透过率为54%,证明CpODA的引入可以提高树脂的透过率。

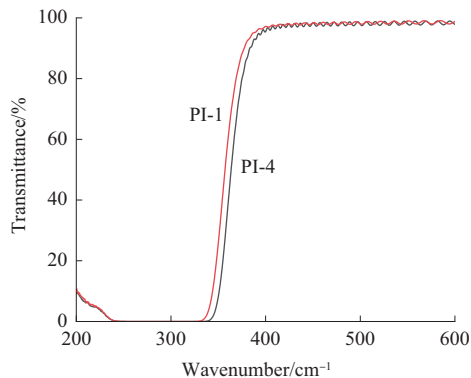


图4 PI树脂膜的透射紫外-可见光谱(10  $\mu\text{m}$ 膜厚)

Fig. 4 Transmission UV-vis spectra of PI resin films (10  $\mu\text{m}$  thick)

### 2.2 胶液感光性分析

利用匀胶机将胶液均匀地涂覆到4寸硅片上,120  $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤3 min,得到膜厚为10  $\mu\text{m}$ 的涂层膜。将其放置在曝光机上,放上掩膜版,选择365 nm光线(i-line),用200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量对涂层膜进行曝光。将曝光后的硅片放到碱性显影液(2.38% TMAH水溶液)中进行显影,温度控制在(25 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$ ,显影时间120 s。显影结束后,用去离子水对其清洗并在匀胶机上甩干,置于显微镜下,以200倍率观察图案形貌。由树脂PI-1制备的PSPI胶液经匀胶、烘烤、曝光、显影后,十字架和线条图案分辨率均达到5  $\mu\text{m}$ ,开口清晰,如图5a和图5b所示,而由树脂PI-4制备的PSPI胶液显影后图案分辨率为10  $\mu\text{m}$ ,分辨率为9  $\mu\text{m}$ 的图案未显透,如图5c和图5d所示。这表明包含二酐单体CpODA的树脂PI-1制备的PSPI胶液感光性优于不含二酐单体CpODA的树脂PI-4制备的PSPI胶液,进一步证明了CpODA的引入可以提高PSPI胶液的感光性。

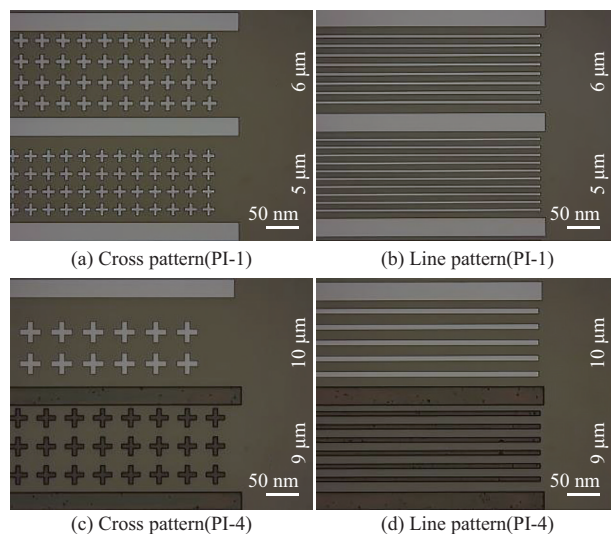


图5 显微镜下光刻图案照片

Fig. 5 Photolithography pattern photos under microscope

### 2.3 固化薄膜的性能表征

对获得的固化薄膜分别进行附着力、力学性能、热稳定性及化学品耐受性的相关评价表征。

#### 2.3.1 附着力性能表征

含不同结构偶联剂的固化薄膜在高压加速老化200 h后,各固化薄膜与硅基材附着力情况见表4。不含偶联剂的固化薄膜在硅基材上的附着力为“差”,仅含偶联剂KH-560或仅含QX-335的固化薄膜在硅基材上的附着力为“良”,同时含偶联剂KH-560和QX-335的固化薄膜在硅基材上的附着力为

“优”。该PSPI胶液固化薄膜与硅基材优异的附着力取决于含环氧基团的硅烷偶联剂KH-560与含异氰酸酯基团的硅烷偶联剂QX-335的组合使用。

表4 包含不同结构偶联剂的固化薄膜与硅基材的附着力情况

Tab. 4 Adhesion between cured films containing different structure of coupling agents and silicon substrate

| Samples | Coupling agent | Adhesion performance |
|---------|----------------|----------------------|
| PSPI-1  | None           | Poor                 |
| PSPI-2  | KH-560         | Good                 |
| PSPI-3  | QX-335         | Good                 |
| PSPI-4  | KH-560+QX-335  | Excellent            |

### 2.3.2 力学性能表征

采用DMA仪测试200℃固化获得的固化薄膜的力学性能,图6为固化薄膜的力学性能曲线,该固化薄膜在30℃下的拉伸强度达到150 MPa,断裂伸长率达到11.4%,表明该固化薄膜具有优异的力学性能。

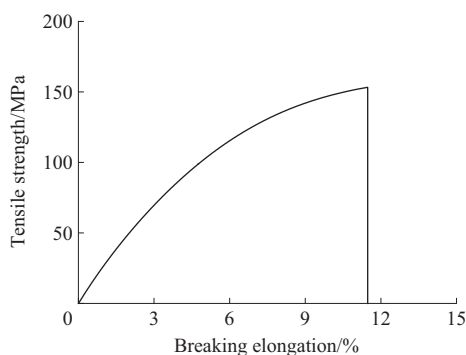


图6 固化薄膜的拉伸强度和断裂伸长率曲线

Fig. 6 Tensile strength and breaking elongation curve of cured film

利用DMA仪进一步测试固化薄膜的热力学性能,结果如图7所示。在测试的温度范围内,固化薄膜的储能模量大于损耗模量且损耗角正切值( $\tan\delta$ )在316℃处出现峰值,该峰值通常代表玻璃化转变温度( $T_g$ ),进一步证实该固化薄膜具有高的热力学稳定性。

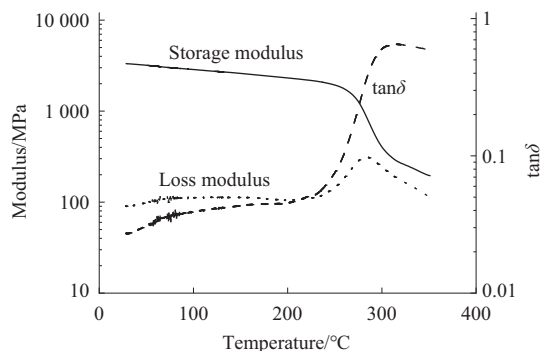


图7 固化薄膜的DMA曲线

Fig. 7 DMA curve of cured film

### 2.3.3 热稳定性表征

#### (1) TG分析。

采用TG仪测试200℃固化获得的固化薄膜的热稳定性,测试结果见图8和表5。该固化薄膜热失重5%时的温度为341℃,热失重10%时的温度为398℃,500℃处依然保持78%的高质量保持率,显示出优异的热稳定性。

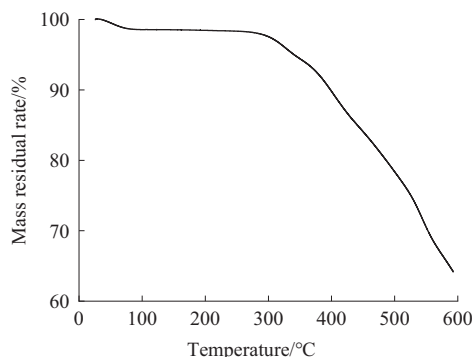


图8 固化薄膜的TG曲线

Fig. 8 TG curve of cured film

表5 固化薄膜的TG参数

Tab. 5 TG parameters of cured film

| Sample     | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | Mass residual rate at 500 $^{\circ}\text{C}/\%$ |
|------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|
| Cured film | 341                        | 398                         | 78                                              |

Notes:  $T_{5\%}$  is temperature at 10% thermal weight loss;  $T_{10\%}$  is temperature at 10% thermal weight loss.

#### (2) DSC分析。

采用DSC仪测试200℃固化获得的固化薄膜的 $T_g$ ,图9为固化交联后薄膜的DSC曲线,其中方框标记区域为该固化薄膜由玻璃态向弹性态的转变区,该固化薄膜的 $T_g$ 值高达270℃,显示出优异的耐热性。

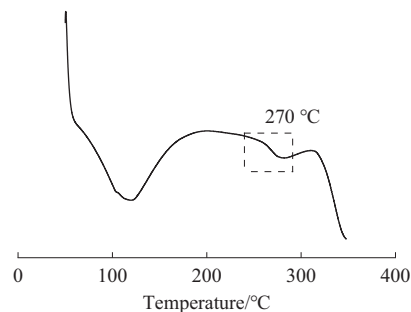


图9 固化薄膜的DSC曲线

Fig. 9 DSC curve of cured film

### 2.3.4 化学品耐受性表征

将200℃固化获得的固化薄膜分别在溶剂NMP和丙酮中室温浸泡15 min,在碱性溶液10% KOH中40℃下浸泡10 min,在酸性溶液1% HF室



温下浸泡 15 min,用去离子水清洗干净,干燥后在显微镜下观察固化薄膜是否出现裂纹、溶解等现象。图 10 为显微镜下固化薄膜耐化性测试后的照片。表 6 为固化薄膜在各化学试剂的化学品耐受性。

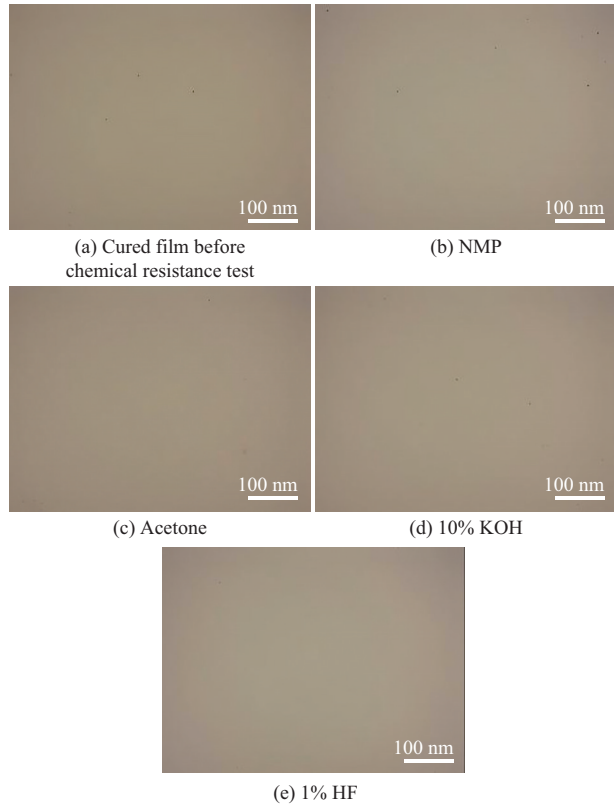


图 10 显微镜下固化薄膜耐化学性测试前后的照片  
Fig. 10 Photos of cured film under microscope before and after chemical resistance test

由图 10 和表 6 可知,200 °C 固化获得的固化薄膜经过各化学试剂浸泡后表面无裂纹出现且膜厚基本不变,即具有优异的化学品耐受性。

表 6 固化薄膜在各化学试剂中的化学品耐受性  
Tab. 6 Chemical resistance of cured film in various chemical reagents

| Reagent | Condition    | Curing film surface | Film thickness variation |
|---------|--------------|---------------------|--------------------------|
| NMP     | RT/15 min    | No change           | <1%                      |
| Acetone | RT/15 min    | No change           | <1%                      |
| 10%KOH  | 40 °C/10 min | No change           | <1%                      |
| 1%HF    | RT/15 min    | No change           | <1%                      |

上述数据表明:该正性 PSPI 胶液即使在 200 °C 固化获得的固化薄膜仍具有优异的膜性能。这主要归因于 PI 树脂分子链中含苯环、降冰片烷骨架和螺环结构等刚性结构,同时分子链末端含有不饱和双键以及配方中引入含不饱和双键的交联剂。故在 200 °C 热处理过程中,树脂和/或交联剂之间通过

衣康酸酐中不饱和双键发生碳碳双黏联聚合反应从而形成空间网络交联结构体,显著增强固化薄膜的力学性能、热稳定性及化学品耐受性。

### 3 结论

采用 6FAP,  $\alpha$ -ODPA, CpODA、衣康酸酐等原料成功合成出可溶性 PI 树脂,与光敏剂、增感剂、硅烷偶联剂、交联剂、溶剂复配,制备出一种高感光、低温固化正性 PSPI 材料,对其相关性能进行一系列表征,结果表明:

(1)成功合成出衣康酸酐基封端的可溶性 PI 树脂且树脂 i 线透过率提升到 72%。

(2)该正性 PSPI 胶液经 120 °C 烘烤获得的涂层层膜在 200 mJ/cm<sup>2</sup> 的 i 线能量下曝光后显影,图案分辨率达到 5  $\mu$ m,具有高感光性。

(3)当硅烷偶联剂 KH-560 和 QX-335 组合使用时,固化薄膜在硅基材上的附着力最佳。

(4)200 °C 固化获得的固化薄膜仍具有优异的力学性能、热稳定性和化学品耐受性。

综上所述,成功制备出一种高性能正性 PSPI 材料,适用于高感光、低温固化领域,在半导体先进封装领域具有极大的应用前景。

### 参考文献

- [1] YAMASHITA T. Photosensitive polyimides: fundamentals and applications[M]. New York: Routledge, 1995. DOI: 10.1201/9780203743423.
- [2] TANIMOTO A, AOKI Y, KIMURA M, et al. Development of positive-tone photodefinable material for redistribution layer[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30(2): 231–233.
- [3] 韩兵,李铭新,楚存鲁,等. 低温固化负性光敏聚酰亚胺的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):31–35.  
HAN Bing, LI Mingxin, CHU Cunlu, et al. Preparation and properties of low-temperature curable negative photosensitive polyimide [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):31–35.
- [4] 唐衍超,张翠红,李铭新. 可低温固化正性光敏聚酰亚胺的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10):7–12.  
TANG Yanchao, ZHANG Cuihong, LI Mingxin. Preparation and properties of low-temperature curable positive-tone photosensitive polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10):7–12.
- [5] FUKUKAWA K I, UEDA M. Recent progress of photosensitive polyimides[J]. Polymer Journal, 2008, 40(4):281–296.
- [6] TOMIKAWA M, OKUDA R, OHNISHI H. Photosensitive polyimide for packaging applications[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28(1):73–77.
- [7] MOTOBE T, OHE M, YAMAZAKI N, et al. Next generation photosensitive dielectric materials for advanced packaging applica-

- tions[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31(4):451–456.
- [8] MENG H F, CHEN K J, LI C Y, et al. Low-CTE, strong-adhesion, and high-resolution photosensitive polyimide materials for advanced packaging applications: Structure and properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(6):3 815–3 825.
- [9] FU M C, HIGASHIHARA T, UEDA M. Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers[J]. Polymer Journal, 2018, 50(1):57–76.
- [10] SHOJI Y, KOYAMA Y, MASUDA Y, et al. Development of novel low-temperature curable positive-tone photosensitive polyimide with high elongation[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29(2):277–282.
- [11] HUANG S, LV X L, LAI X W, et al. A strategy to prepare low-temperature curable photosensitive polyimide with good comprehensive performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477. DOI:10.1016/j.ccej.2023.146858.
- [12] KIMURA M, AOKI Y, SANGCHUL L, et al. Low temperature curable photosensitive dielectric material with high resolution[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30(2): 153–155.
- [13] SASAKI T. Low temperature curable polyimide for advanced package[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29(3):379–382.
- [14] 唐衍超, 张翠红, 李铭新. 可低温固化正性光敏聚酰亚胺的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10):7–12.  
TANG Yanchao, ZHANG Cuihong, LI Mingxin. Preparation and properties of low-temperature curable positive-tone photosensitive polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 7–12.
- [15] 李铭新, 韩兵, 王珂. 低温固化型光敏聚酰亚胺的研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12):157–161.  
LI Mingxin, HAN Bing, WANG Ke. Progress in research and application of low-temperature curable photosensitive polyimides [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12):157–161.
- [16] 王涛. 低温固化低介电光敏聚酰亚胺复合材料的制备与性能研究[D]. 深圳:中国科学院大学(中国科学院深圳先进技术研究院), 2023.  
WANG Tao. Preparation and properties of low dielectric photosensitive polyimide composites cured at low temperature[D]. Shenzhen: Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, 2023.
- [17] SHOJI Y, HASHIMOTO K, KOYAMA Y, et al. Low stress and low temperature curable photosensitive polyimide[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2021, 34(2):195–199.
- [18] LI C Q, WANG Y X, YIN Y Y, et al. A comprehensive study of pyrazine-contained and low-temperature curable polyimide[J]. Polymer, 2021, 228. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123963.
- [19] 朋小康, 黄兴文, 刘荣涛, 等. 光敏聚酰亚胺: 低温固化设计策略[J]. 材料导报, 2022, 36(19):184–192.  
PENG Xiaokang, HUANG Xingwen, LIU Rongtao, et al. Photosensitive polyimide: Design strategy of low-temperature curing[J]. Materials Reports, 2022, 36(19):184–192.
- [20] 张翠红, 韩兵, 唐衍超, 等. 一种PI感光干膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4):29–34.  
ZHANG Cuihong, HAN Bing, TANG Yanchao, et al. Preparation and properties of PI photosensitive dry film[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4):29–34.
- [21] AZUMA A, ABE S, SASAKI M. Effect of cross-linker on photosensitive polyimide to achieve full imidization and lower stress for good reliability[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2021, 34(2):201–204.
- [22] 李铭新, 王珂, 门秀婷, 等. 一种化合物及其制备方法、利用该化合物制备的树脂、低温固化树脂组合物: CN114940675A[P]. 2022-08-26.  
LI Mingxin, WANG Ke, Men Xiuting, et al. Compound, preparation method thereof, resin prepared from compound, and low-temperature curing resin composition: CN114940675A[P]. 2022-08-26.
- [23] 公聪聪, 李铭新, 盛泽东. 一种聚酰亚胺树脂及其制备方法和应用: CN105461922A[P]. 2022-09-16.  
GONG Congcong, LI Mingxin, SHENG Zedong, et al. A polyimide resin and its preparation method and application: CN114437350A[P]. 2022-09-16.
- [24] 黄健, 魏桂荣. 一种光敏聚酰亚胺及其制备方法: CN111333837 B[P]. 2020-11-17.  
HUANG Jian, WEI Guirong. A photosensitive polyimide and its preparation method: CN107793565A[P]. 2020-11-17.
- [25] KIMURA R, MATSUMOTO T. Colorless and thermally stable polymer—An alicyclic polyimide with cyclopentanone bis-spiroborbornane structure[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2011, 68(3): 127–131.
- [26] LIU Y Y, WANG Y K, WU D Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28). DOI:10.1002/app.52604.