

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.006

低温固化负性光敏聚酰亚胺的制备与性能

韩兵, 李铭新, 楚存鲁, 王建伟
(波米科技有限公司, 山东聊城 252300)

摘要:以4,4'-联苯醚二酐与4,4'-二氨基二苯醚等为原料,合成了聚酰胺酸酯(PAE)树脂,再以此树脂与助剂进行复配,制备了负性光敏聚酰亚胺(PSPI)胶液,再将所制胶液固化成膜,得到PSPI涂膜。利用凝胶渗透色谱、傅里叶变换红外光谱、热重分析等对PAE树脂与PSPI涂膜的相关性能进行了表征,同时对PSPI涂膜的附着性能与耐药性进行了研究。结果表明,成功合成了PAE树脂;含1.5%(质量分数)偶联剂的PSPI胶液200℃的固化膜在硅基材和铜基材上均具有较好的附着性能;200℃固化的PSPI涂膜的酰亚胺化率高达90%,PSPI薄膜的5%热失重温度为315℃,10%热失重温度为351℃,在590℃的质量保持率为56%,且其具有较好的耐药性;200℃固化的PSPI涂膜经200 mJ/cm²曝光显影后的图案开口清晰,棱角分明。以上实验结果表明,成功制备了可200℃低温固化的负性PSPI,在半导体先进封装等领域具有极大的实用价值。

关键词: 负性; 光敏聚酰亚胺; 低温固化; 涂膜; 性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0031-05

Preparation and Properties of Low-temperature Curable Negative Photosensitive Polyimide

Han Bing, Li Mingxin, Chu Cunlu, Wang Jianwei
(Pome Technology Co., Ltd., Liaocheng 252300, China)

Abstract : With 4,4'-diphenyl ether dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether as raw materials, polyamic acid ester (PAE) resin was synthesized, and then the negative photosensitive polyimide (PSPI) adhesive solution was prepared by compounding the resin with additives. The PSPI coating was obtained by curing the adhesive solution into film. The related properties of PAE resin and PSPI coating were characterized by gel permeation chromatography, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis, and the adhesion properties and drug resistance of PSPI coating were also studied. The results show that PAE resin is successfully synthesized. Coatings cured at 200℃ of PSPI adhesive solution which containing 1.5% (mass fraction) coupling agent have good adhesion properties on silicon and copper substrates. The imidization rate of PSPI coating cured at 200℃ is as high as 90%, the 5% and 10% thermal weight loss temperature of the PSPI film reach 315℃ and 351℃ respectively. The mass retention rate of the film at 590℃ is 56%, and it has good drug resistance. The pattern of PSPI coating cured at 200℃ which was exposed at 200 mJ/cm² and developed has adequate resolution and edge sharpness. The above experimental results show that the negative PSPI, which can be cured at a low temperature of 200℃, has been successfully prepared and has great practical value in semiconductor advanced packaging and other fields.

Keywords : negative ; photosensitive polyimide ; low-temperature curable ; coating ; property

聚酰亚胺(PI)是一类综合性能优良的高分子材料,凭借其优良的热稳定性、力学性能与介电性能等^[1-2],已广泛应用于微电子与半导体封装领域^[3]。在PI实际应用中,光敏聚酰亚胺(PSPI)具有感光性,可较易实现高分辨率图案,无需涂覆光刻胶以形

成图案,从而避免了移除光刻胶等步骤,简化了应用流程,因此在微电子与半导体封装领域得到了规模化应用^[4]。PSPI按照曝光后获得图案的机理不同可分为正性和负性两大类^[5],其中负性PSPI可用作功能性增韧保护涂层^[6-7],在微电子与半导体封装领

通信作者: 李铭新, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为聚酰亚胺材料

收稿日期: 2022-04-06

引用格式: 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.

域中的需求量较大。

负性 PSPI 根据光致显影机理不同可分为酯型、离子型、光产酸 (PAG) 型、光产碱 (PBG) 型和自增感型,其中酯型是应用较稳定且已规模商业化的类型之一。在实际应用时,PSPI 胶液需要进行加热固化成膜来完成酰亚胺化反应,加热温度一般在 300℃ 以上。随着先进封装的不断发展,晶圆尺寸更大、厚度更薄,在高温酰亚胺化过程中,晶圆由于应力作用可能发生翘曲变形^[8-10],成为半导体封装领域的一个难题。因此,急需开发出可低温固化的 PSPI,即可实现 200℃ 左右的固化温度,以减少晶圆和平板的翘曲问题^[11-12],同时固化涂层具有优良的基材附着力、热稳定性、力学性能和介电性能^[13-14]。为满足以上需求,低温固化型 PSPI 成为了近年来研究的热点。Ogura 等^[15]采用 PBG 为催化剂催化聚酰胺酸 (PAA) 进行酰亚胺化反应,以实现低温固化的效果,通过此方法虽可实现低温固化,但由于需添加大量的催化剂,导致 PSPI 固化涂层的热稳定性较差,难以满足使用需求。另有研究^[16]首先合成了一种负性光敏聚酰胺酸酯 (PAE) 树脂,与光敏剂、交联剂、附着力促进剂和其他相关助剂在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中复配,制备出一种负性低温固化型 PSPI 胶液。研究发现,聚合物主链结构与交联剂种类对酰亚胺化温度、固化膜力学性能、耐热性及耐溶剂性均有重要影响。在此研究基础上,通过添加合适的交联剂开发出的 PSPI 固化温度低于 300℃,涂层固化后膜收缩率较低,耐溶剂性显著提高,综合性能较佳,但进行酰亚胺化的所需温度仍然较高。

酯型负性 PSPI 由于在实际应用中性能稳定可靠,且可实现规模化生产,因此可作为负性低温固化型 PSPI 的潜在应用产品类型。国内尚未开发出可商业化的负性低温固化型 PSPI 产品,针对此产品的迫切应用需求,笔者采用 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) 与 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 等为原材料,首先合成了负性光敏 PAE 树脂,将此树脂与光敏剂、交联剂、偶联剂等相关助剂进行复配,制备了负性 PSPI 胶液,再将该负性 PSPI 胶液固化成膜,分别对 PAE 树脂与 PSPI 涂膜的相关性能进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ODPA: 纯度 97%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

ODA: 纯度 98%,阿拉丁试剂(上海)有限公

司;

NMP: 电子级,迈奇化学股份有限公司;

吡啶、氯化亚砷 (SOCl₂)、环戊酮、氢氧化钾: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU): 纯度 99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

对苯二酚 (HQ): 分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

氢氟酸: 分析纯,纯度 ≥ 40%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

丙二醇甲醚乙酸酯: 纯度 99%,国药集团化学试剂有限公司;

光引发剂 OXE-1: 纯度 99%,常州泰德化工有限公司;

交联剂 X: 多官能团烷基丙烯酸酯型,自制;

偶联剂 Y: 硅烷型,自制。

1.2 主要设备及仪器

匀胶机: KW-4A 型,中国科学院微电子研究所;

热台: ND-3LA 型,日本 ASONE 公司;

划格器: A-5125 型,德国 BYK 公司;

台阶仪: P-7 型,美国 KLA-Tencor 公司;

曝光机: BG-401A 型,中国电子科技集团公司第四十五研究所;

显微镜: MX63-F 型,日本奥林巴斯公司;

真空无氧烤箱: MOLZK-32D1 型,合肥真萍电子科技有限公司;

真空干燥箱: DZG-6050 型,上海森信实验设备有限公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: LC-20AD 型,日本岛津公司;

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

热重 (TG) 分析仪: TGA55 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 实验步骤

(1) PAE 树脂的制备。

在装有机机械搅拌、温度计和氮气保护装置的三口烧瓶中,将 155.11 g (0.5 mol) ODPA,130.8 g (1.005 mol) HEMA,1.1 g HQ 及 0.5 g DBU 溶解于 500 g NMP 中,55℃ 搅拌反应 4 h,冷却至 25℃,继续反应 20 h,记为反应液 1。

将盛有反应液 1 的三口烧瓶置于冰浴中,搅拌

状态下于 1 h 内向其中滴加 120.15 g (1.01 mol) SOCl_2 , 保持反应温度在 $0 \sim 10^\circ\text{C}$ 继续反应 2 h, 记为反应液 2。

在装有机机械搅拌、温度计和氮气保护装置的三口烧瓶中, 加入 90.11 g (0.45 mol) ODA、150 g 吡啶、0.35 g HQ 和 500 g NMP, 搅拌使其溶解形成均相透明二胺溶液。使用滴液漏斗, 搅拌状态下于 3 h 向反应液 2 中滴加此二胺溶液, 保持反应温度在 $0 \sim 10^\circ\text{C}$ 继续反应 3 h。反应结束, 将反应液倒入去离子水中, 过滤收集析出固体, 经洗涤后进行真空干燥, 得到 PAE 树脂。合成路线如图 1 所示。

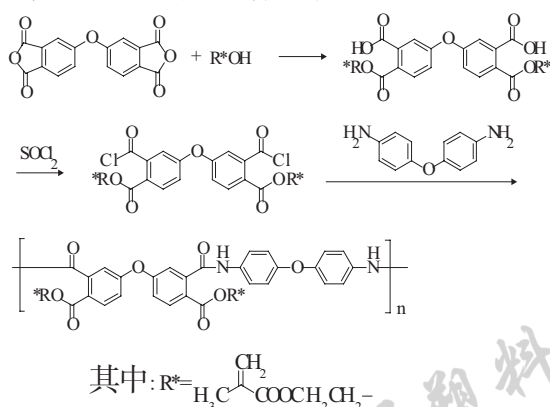


图 1 PAE 树脂合成路线

(2) PSPI 胶液的制备。

在配有黄光灯的超净间内, 称取 50 g PAE 树脂溶于 70 g NMP 溶剂中, 再依次加入 0.2 g 阻聚剂 HQ, 2.5 g 光引发剂 OXE-1, 10 g 交联剂 X 与不同配比的偶联剂 Y, 在 25°C 条件下混合搅拌均匀, 形成均相溶液, 过滤除去杂质得到 PSPI 溶液。

(3) PSPI 涂膜的制备。

利用匀胶机将偶联剂质量含量分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% 与 2.0% 的 PSPI 胶液依次均匀涂覆到硅基板上, 将其分别放在 120°C 的热台上软烘 3 min, 得到膜厚为 $10 \sim 12 \mu\text{m}$ 的涂膜。利用划格器将各涂膜划出 10 行 $\times$ 10 列的方格, 再将各涂膜放置在真空无氧烤箱中, 氮气保护下加热固化, 经 1 h 升温至 200°C , 保持 200°C 加热 2 h, 再在烤箱中自然冷却至 50°C 以下, 得到各涂膜。再利用匀胶机将偶联剂含量分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% 与 2.0% 的 PSPI 胶液依次均匀涂覆到铜基板上, 重复后续操作过程, 得到各涂膜。

1.4 性能测试与表征

GPC 测试: 通过标准聚苯乙烯换算来测定 PAE 树脂的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n)。

附着性能测试: 采用划格法, 对涂膜在硅基材和铜基材上的附着性能进行评价: 每 100 划格层膜被胶带剥离掉 0 格为“最佳”; 每 100 划格层膜被胶带剥离掉 1~10 格为“佳”; 每 100 划格层膜被胶带剥离掉超过 11 格为“差”。

FTIR 测试: 扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} 。

TG 测试: 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $50 \sim 590^\circ\text{C}$, 氮气气氛。

耐药性测试: 将被测试的 PSPI 薄膜分别在 25°C 的 NMP, 80°C 的 NMP, 100°C 的 10% KOH 中浸泡 15, 5, 5 min, 再用去离子水分别冲洗 5 min, 风干后在光学显微镜下观察薄膜是否产生裂纹等异常。

微观形貌观测: 将曝光显影后的光刻涂膜置于显微镜下观测, 查看图案形貌。

2 结果与讨论

2.1 PAE 树脂表征

采用 GPC 和 FTIR 分别对合成的 PAE 树脂进行表征, 结果分别见表 1 和图 2 所示。由表 1 可知, 根据实验设计的原料配比, 合成 PAE 树脂的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 分别为 32 935 和 17 640, 分子量分布系数 (PDI) 为 1.86; 由图 2 可知, 1500 cm^{-1} 是苯环骨架特征峰, 1780 cm^{-1} 是酰亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动特征峰, 1722 cm^{-1} 是酰亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动特征峰, 1375 cm^{-1} 是酰亚胺 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动特征峰, 732 cm^{-1} 是酰亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 变形振动特征峰。由 GPC 和 FTIR 数据可知, 成功合成了 PAE 树脂。

表 1 GPC 测试的 PAE 树脂分子量

M_w	M_n	PDI
32 935	17 640	1.86

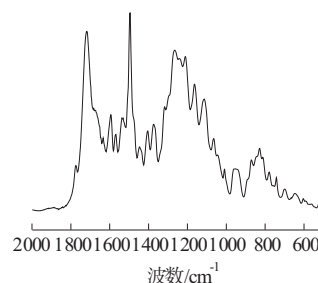


图 2 PAE 树脂的 FTIR 谱图

2.2 附着性能分析

不同偶联剂含量的 PSPI 涂膜的基材附着性能结果见表 2。由表 2 可知, 不含偶联剂的涂膜与

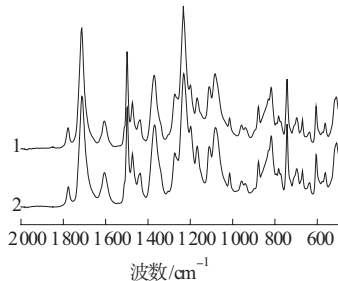
含 0.5% 偶联剂的涂膜在硅基材上的附着性能评价等级均为“差”,偶 3 联剂含量为 1.0% 的涂膜在硅基材上的附着性能逐渐改善,评价等级为“佳”,偶联剂含量分别为 1.5% 与 2.0% 的涂膜在硅基材上的附着性能评价等级均为“最佳”。不含偶联剂的涂膜与含 0.5% 偶联剂的涂膜在铜基材上的附着性能评价等级均为“差”,偶联剂质量含量为 1.0% 的涂膜在铜基材上的附着性能逐渐改善,评价等级为“佳”,偶联剂含量分别为 1.5% 与 2.0% 的涂膜在铜基材上的附着性能评价等级均为“最佳”。综合硅基材和铜基材的附着力测试结果,将偶联剂含量控制为 1.5% 时,PSPI 涂膜具有最佳的基材附着性能,在此配方基础上继续研究其它相关性能。

表 2 不同偶联剂含量的 PSPI 涂膜的基材附着性能

偶联剂 Y 质量含量 / %	硅附着性能	铜附着性能
0	差	差
0.5	差	差
1.0	佳	佳
1.5	最佳	最佳
2.0	最佳	最佳

2.3 FTIR 分析

将偶联剂质量含量为 1.5% 的 PSPI 胶液均匀涂覆到硅基板上进行制膜(除不需要划格处理,参考 1.3.3 中制膜方法),得到 200℃ 固化的 PSPI 涂膜。重复此制膜过程,在此基础上再经 1 h 升温至 350℃,保持 350℃ 加热 1 h,再在烤箱中自然冷却至 50℃ 以下,得到 350℃ 固化的 PSPI 涂膜。PSPI 涂膜的 FTIR 谱图如图 3 所示,谱图 1 和谱图 2 分别代表 200℃ 固化和 350℃ 固化的 PSPI 涂膜。通过对比 200℃ 固化和 350℃ 固化的 PSPI 涂膜在 1375 cm^{-1} 酰亚胺 C—N 伸缩振动特征与 1500 cm^{-1} 苯环骨架特征峰的比值可知,200℃ 固化的 PSPI 涂膜的酰亚胺化率高达 90%。由于在胶液配方中引入了自制交联剂组分,使此 PSPI 具有可 200℃ 低温固化的特性,这在半导体先进封装领域具有很大的实用价值。



1—200℃ 固化; 2—350℃ 固化

图 3 不同固化温度的 PSPI 涂膜的 FTIR 谱图

2.4 TG 分析

将 200℃ 固化的涂覆 PSPI 涂膜的硅基板浸泡在氢氟酸中 5~10 min,再用水冲洗并风干,得到厚度为 10~12 μm 的 PSPI 薄膜。对该 PSPI 薄膜进行 TG 测试, TG 曲线如图 4 所示,相应的 TG 参数见表 3。由图 4 和表 3 可知,200℃ 固化的 PSPI 薄膜的 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 为 315℃,10% 热失重温度 ($T_{10\%}$) 为 351℃,薄膜在 590℃ 的质量保持率为 56%,由 TG 数据知 200℃ 固化的 PSPI 薄膜具有良好的热稳定性。

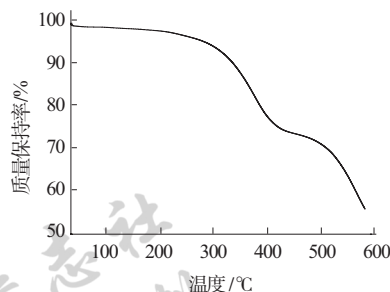


图 4 200℃ 固化的 PSPI 薄膜的 TG 曲线

表 3 200℃ 固化的 PSPI 薄膜的 TG 参数

样品名称	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	590℃ 质量保持率 / %
200℃ 固化 PSPI 薄膜	315	351	56

2.5 耐药性分析

对 200℃ 固化的 PSPI 薄膜进行耐药性测试,结果见表 4。由表 4 可知,PSPI 薄膜分别在 25℃ 的 NMP,80℃ 的 NMP,100℃ 的 10% KOH 中浸泡 15,5,5 min,经冲洗风干后将薄膜置于显微镜下,观察浸泡后的薄膜状态,发现薄膜状态无异常。由此可知,200℃ 固化的 PSPI 薄膜具有良好的耐药性。

表 4 200℃ 固化的 PSPI 薄膜耐药性

化学试剂	测试条件	PSPI 薄膜状态
NMP	25℃ /15min	无异常
NMP	80℃ /5min	无异常
10% KOH	100℃ /5min	无异常

2.6 微观形貌

利用匀胶机将偶联剂质量含量为 1.5% 的 PSPI 胶液均匀涂覆到硅基板上,将其放在 120℃ 的热台上软烘 3 min,在其表面上放置掩膜版,采用紫外灯 (i 线) 在 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 曝光 30 s,在环戊酮中显影,再经丙二醇甲醚乙酸酯冲洗并风干后,将其放置在真空无氧烤箱中,氮气氛围保护下加热固化,经 1 h 升温至 200℃,保持 200℃ 加热 2 h,再在烤箱中自然冷却至 50℃ 以下,得到厚度为 10~12 μm 的 PSPI 涂膜。PSPI 涂膜经 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 曝光显影后的显微

镜图案如图 5 所示,由图 5 可以看出,图案的开口清晰,棱角分明,具有较好的感光性与分辨率。

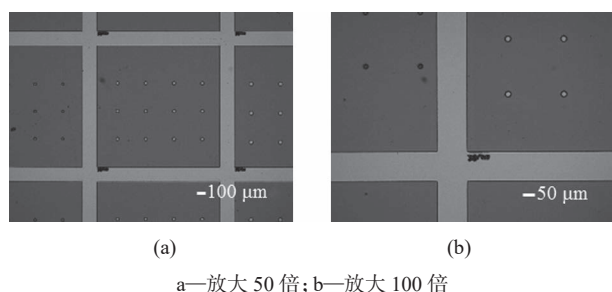


图 5 PSPI 涂膜经 200 mJ/cm² 曝光显影后的显微镜图案

3 结论

通过单体 ODPA 和 ODA 合成了 PAE 树脂,以此树脂为成膜基体与助剂复配,制备了负性 PSPI 胶液,再将胶液固化成膜,分别对 PAE 树脂和 PSPI 涂膜的相关性能进行了测试研究。

(1) GPC 和 FTIR 测试结果表明,成功合成了 PAE 树脂。

(2) 含 1.5% 偶联剂的 PSPI 胶液 200℃ 的固化膜在硅基材和铜基材上均具有较好的附着性能。

(3) 200℃ 固化的 PSPI 涂膜的酰亚胺化率高达 90%,说明 PSPI 具有优异的低温固化特性,实用价值较高。

(4) 200℃ 固化的 PSPI 薄膜的 $T_{5\%}$ 为 315℃, $T_{10\%}$ 为 351℃,在 590℃ 的质量保持率为 56%,具有良好的热稳定性。

(5) 耐药性实验结果表明,200℃ 固化的 PSPI 薄膜具有较好的耐药性。

(6) 显微镜观测显示,200℃ 固化的 PSPI 涂膜经 200 mJ/cm² 曝光显影后的图案开口清晰,棱角分明,具有较好的感光性与分辨率。

(7) 成功制备了可 200℃ 低温固化的负性 PSPI,在半导体先进封装等领域具有极大的实用价值。

参考文献

- [1] An Yuancheng, Jia Yanjiang, Zhi Xinxi, et al. Preimidized auto photosensitive polyimides containing methyl substituted benzanilide units with increased high temperature dimensional stability for advanced optical applications: Preparation and properties[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 228. DOI:10.1007/s10965-021-02591-1.
- [2] Song G, Heo Y, Baek J, et al. The improved photosensitivity of photosensitive polyimides containing o-nitrobenzyl ether groups induced by the addition of photoacid generator[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59:340–352.
- [3] Oyama T. Photosensitive engineering plastics based on reaction development patterning[J]. Polymer Journal, 2018, 50:419–429.
- [4] Fu M, Higashihara T, Ueda M. Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers[J]. Polymer Journal, 2018, 50:57–76.
- [5] Chen M, Lai C, Chen H, et al. Preparation of photosensitive polyimides (PSPIs) and their feasible evaluation for lithographic insulation patterns (LIPs) of integrated circuits (ICs) without negative photoresists[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 88:132–138.
- [6] Motobe T, Ohe M, Yamazaki N, et al. Next generation photosensitive dielectric materials for advanced packaging applications[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31:451–456.
- [7] Araki H, Kiuchi Y, Shimada A, et al. Low Df polyimide with photosensitivity for high frequency applications[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 33:165–170.
- [8] Iwashita K. Study of low temperature curable polybenzoxazole precursors containing aliphatic dicarboxylic acid structures[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30:225–230.
- [9] Tomikawa M, Matsumura K, Shoji Y, et al. Development of photosensitive polyimide b-stage sheet having high Cu migration resistance[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30:181–185.
- [10] 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, 30:153–155.
- [11] Komine T, Tanimoto A, Aoki Y, et al. Low-Temperature Curable Dielectric Materials with Higher Reliability. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31:625–628.
- [12] 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, 30:231–233.
- [13] Masuda Y, Hashimoto K, Shoji Y, et al. Redistribution layer preparation on glass panel for panel level fan out package by photosensitive polyimide[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31:629–632.
- [14] Sasaki T. Low temperature curable polyimide for advanced package[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29(3):379–382.
- [15] Ogura T, Higashihara T, Ueda M. Low-CTE photosensitive polyimide based on semialicyclic poly(amic acid) and photobase generator[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48:1317–1323.
- [16] Takahashi H, Suzuki E, Suzuki K, et al. Low stress, high modulus, photosensitive polyimide[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28:215–218.