

化学亚胺化程度对正性光敏聚酰亚胺影响

朱丹阳^a 金锐^b 吴作林^a 韩宝春^a 杨正华^a 张春华^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所, 高分子复合材料工程实验室 长春 130022;

^b全球能源互联网研究院 北京 102211)

摘要 选用2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺(TFDB)与二苯醚四甲酸二酐(ODPA)作为聚合物的基本骨架进行缩聚反应生成聚酰胺酸,再经过化学亚胺化得到可溶性聚酰亚胺(PI)。通过调节2-甲基吡啶在亚胺化试剂中的含量以达到控制酰亚胺化程度的目的,探讨不同亚胺化程度的PI胶的显影性能。结果表明,当 $n(2\text{-甲基吡啶}):n(\text{乙酐})=1:5$ 时,所合成的光敏聚酰亚胺的显影性能最优。

关键词 正性光敏聚酰亚胺;化学亚胺化;溶解性;光刻

中图分类号:O633.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)03-0276-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.03.160195

正性光敏聚酰亚胺主要是由可在碱性水溶液中溶解的带有羟基或者羧基的聚酰亚胺与光敏剂邻重氮萘醌磺酸酯类物质(DNQ)组成^[1]。分子结构中含有羟基或者羧基的芳香二胺种类非常少,限制了正性光敏聚酰亚胺的结构设计。聚酰胺酸结构中含有羧基,在碱性水溶液中的溶解性能非常好。若将其作为成膜剂,需要满足其在显影时具有非常良好的阻溶作用的条件,否则就会出现胶膜被大部分溶解,无法得到完整图形。目前,DNQ结构上进一步改进的空间已经很小,配胶时,单纯增加DNQ的含量会极大地影响材料的力学性能。

为了降低成膜剂(聚酰胺酸)在碱性水溶液的溶解性,Hsu等^[2-3]报道了把聚酰胺酸的部分羧基转化为酯基,起到一定的降低溶解性作用,但在最终生成聚酰亚胺(PI)过程中需脱掉酯化基团,否则残留在胶膜中势必会影响胶膜的性能。采用酯化的方式对溶解性降低的作用是有限的,依然存在着暗膜损失率高的问题,且合成过程比较繁琐。Hayase等^[4]将DNQ直接与聚酰胺酸溶液混合,配成混合型正性光敏聚酰亚胺,为了降低羧基的比例,采用曝光后在140~160℃下后烘的方式,促使聚合物分子链上的羧基在高温下部分发生环化脱水反应生成亚胺环。采用该方式需精准控制温度,这是因为,当温度超过140℃后亚胺化反应对温度极其敏感,温度稍高或稍低会造成亚胺化比例过高或不足,亚胺化比例达不到适宜的范围,无法取得预期的降溶效果;另外DNQ在高温下会发生分解,DNQ分解后阻溶作用随即消失。显然,采用后烘的方式在实验室阶段可以实现,但对于生产阶段却相当困难,很容易造成产品批次稳定性的差异。由此可见,降低DNQ分子链中羧基的比例是降低其溶解性的关键^[5]。

本文采用将聚酰胺酸部分化学亚胺化的方式,通过控制催化剂与亚胺化试剂的摩尔比来控制聚合物分子链上亚胺化的程度,从而降低树脂的溶解性。选用2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺(TFDB)与二苯醚四甲酸二酐(ODPA)作为聚合物的主链,采用化学亚胺化合成出部分亚胺化的可溶性树脂,与DNQ类光敏阻溶剂配制成光敏聚酰亚胺。着重讨论化学亚胺化时催化剂的用量对亚胺化程度的影响,及不同的亚胺化程度下光敏聚酰亚胺的显影性能。以期在合成聚酰亚胺过程中实现低温条件下烘干溶剂的目的,克服高温烘烤出现的热亚胺化比例难于控制、DNQ发生分解等一系列问题,进而有效地保证批次稳定性,更易于光敏聚酰亚胺制备工艺控制。

2016-05-11 收稿,2016-06-13 修回,2016-07-06 接受

国家电网公司科技项目:高压IGBT芯片表面钝化工艺研究(5455DW150005)

通讯联系人:张春华,副研究员;Tel:0431-85262400;E-mail:chhzhang@ciac.ac.cn;研究方向:高性能聚酰亚胺新材料

1 实验部分

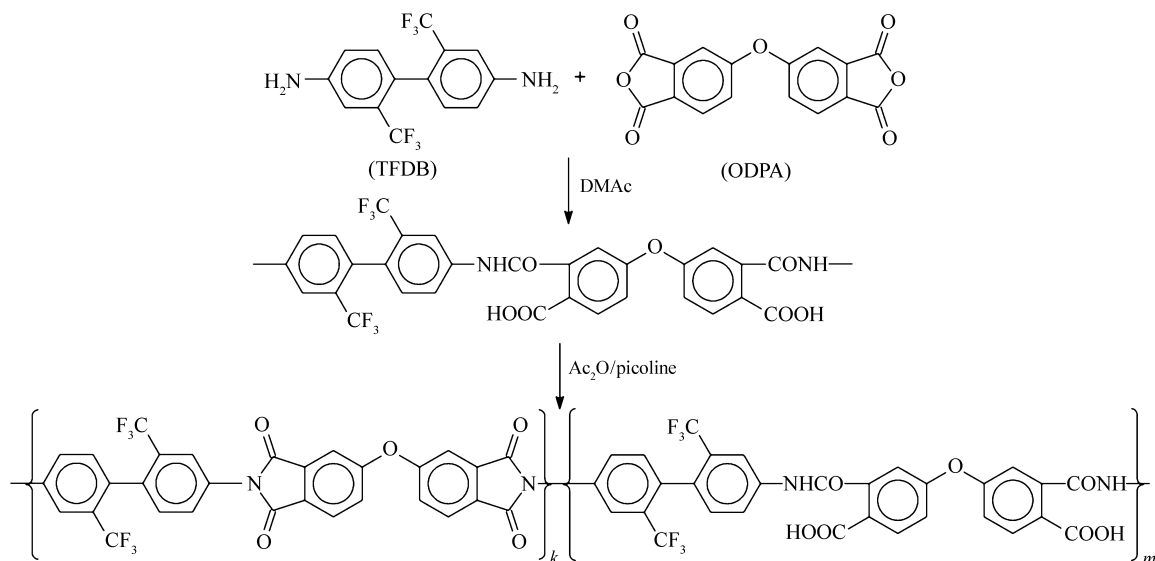
1.1 仪器和试剂

MDA-400M 型紫外曝光机(韩国迈达斯公司);70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司);YVM-3020A 型二次元影像测量仪(东莞市源兴光学仪器有限公司),放大倍数 30 ~ 266。

2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺(TFDB, $\geq 99.99\%$, 江苏常州阳光药业有限公司),直接使用;二苯醚四甲酸二酐(ODPA, $\geq 99.99\%$, 江苏常州阳光药业有限公司),使用前原料经 200 °C 高温处理 8 h;2-甲基吡啶($\geq 99\%$)、乙酸酐($\geq 99.3\%$)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, $\geq 99.9\%$)均购于北京化学试剂厂;DNQ($\geq 99.3\%$, 东京化成),直接使用;四甲基氢氧化铵(TMAOH, $\geq 25\%$, 北京伊诺凯科技有限公司)。

1.2 树脂的合成

按照 Scheme 1 合成目标产物。具体的操作步骤为,室温下,在 N_2 气的氛围中,将 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺 6.41 g (20 mmol) 加入到 100 mL 三口烧瓶中,加入 30 mL DMAc 开启机械搅拌,约 30 min 待固体物完全溶解后向其中加入 6.20 g (20 mmol) ODPA,补加 20 mL DMAc 继续搅拌 6 h,此时胶液的表现黏度不再继续增加,得到质量分数为 20% 的聚酰胺酸胶液(PAA)。



室温下,向上述 PAA 中加入 5.10 g (50 mmol) 乙酸酐和 2-甲基吡啶(试验中对其用量进行调整),反应 6 h 后将胶液沉到去离子水中,得到的固体树脂经去离子水 3 次洗涤过滤后,80 °C 烘干,得到可溶树脂。通过调节 2-甲基吡啶与乙酸酐的摩尔比(0:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6),合成出了亚胺化程度不同的多种树脂,分别记为 0#、1#、2#、3#、4#和 5#。

1.3 红外测试实验

将合成的固体树脂配成质量分数为 3% 的四氢呋喃(THF)溶液涂到氟化钙片上,置于水平板上在超静环境下室温放置 6 h,待大部分溶剂挥发、胶膜固化后,再将其放入真空干燥管中室温下真空抽干 48 h,在氟化钙片上得到厚度为 2 ~ 3 μm 的薄膜。采用室温下真空干燥处理手段既可保证内部的溶剂完全除净,又可保证在处理过程中聚合物分子链不继续发生亚胺化反应。对上述薄膜进行变温红外测试,变温幅度为 20 °C,变温范围为 20 ~ 180 °C。

1.4 光刻实验

按照 $m(\text{DNQ}):m(\text{树脂}) = 1:10$ 进行配胶,旋涂在硅片上形成液体胶膜在 120 °C 下烘烤 5 min,固化

后,得到可用于曝光厚度为8~10 μm 的胶膜。经高压汞灯365 nm(i线)下曝光2 min,光刻结束后立即将其浸于质量分数为2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液中进行显影。

2 结果与讨论

2.1 树脂在溶剂中的溶解性能

可溶性聚酰亚胺是聚酰亚胺领域一个大的研究方向。为提高聚酰亚胺的溶解性,可通过对其进行分子结构设计,如:分子链中引入大的侧基^[6-7]、三氟甲基^[8-9]、柔性基团^[10-11]等,也可以采用扭曲或非平面结构^[12],及采用共聚破坏分子的对称结构等方法提高聚酰亚胺的溶解性^[13]。但不同结构的可溶树脂在有机溶剂中也存在着溶解性的差异,同时分子链上羧基的含量也决定树脂在有机溶剂中的溶解性能^[14]。树脂溶解性能的差异,直接影响到配制光敏聚酰亚胺时溶剂的选择与配伍,因此,考察树脂在不同有机溶剂中的溶解性能非常重要。

表1中给出树脂在不同溶剂中的溶解性能,从测试的结果看,随着2-甲基吡啶含量的减少,树脂的溶解性能逐步增强,说明减少催化剂的用量,树脂的亚胺化程度也随之降低。

表1 亚胺化时2-甲基吡啶与乙酸酐不同摩尔比所合成的树脂在不同溶剂中的溶解性能

Table 1 Differences of resin solubility with different molar ratios of 2-methylpyridine and acetic anhydride

No	$n(\text{catalyst}):n(\text{acetic anhydride})$	Solvent						
		DMAc	1,4-Butyrolactone	THF	Ethyl acetate	Acetone	Ethanol	Deionized water
0#	0:1	++	++	++	+	+	+	—
1#	1:2	++	++	+	—	—	—	—
2#	1:3	++	++	+	—	—	—	—
3#	1:4	++	++	+	+	+	—	—
4#	1:5	++	++	+	+	+	—	—
5#	1:6	++	++	++	+	+	—	—

++ : The resin is dissolved in the solvent quickly; + : the resin can be dissolved in the solvent, but is slow to dissolve; — : the resin does not dissolve in the solvent.

2.2 红外谱图分析

通过红外表征手段考察了样品在升温过程中结构的变化,如图1所示。在FTIR谱图中,1375 cm^{-1} 处的特征峰归属于PI分子的酰亚胺环碳氮键的伸缩振动吸收峰,1720和1780 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于PI分子中酰亚胺环羰基的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰。从谱图1A中,在20~140 $^{\circ}\text{C}$ 时,0#树脂在1375与1780 cm^{-1} 处均没有出现酰亚胺环羰基特征吸收峰。当温度达到160 $^{\circ}\text{C}$ 时,在1375和1780 cm^{-1} 处,开始出现酰亚胺环羰基特征峰。当温度达到180 $^{\circ}\text{C}$ 时,酰亚胺环羰基特征峰已十分明显。这表明在没有催化剂的存在条件下,仅加入乙酸酐,即使搅拌6 h后,亚胺化反应也几乎不发生。另外,发生热亚胺化反应的温度起始点在140~160 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

从谱图1B~1F上可以明显地观测到,20 $^{\circ}\text{C}$ 时,在1375、1720和1780 cm^{-1} 处均出现了亚胺化的特征峰,特征峰的峰强度随着催化剂量增加而稍微增强,但特征峰面积很小,温度达到160 $^{\circ}\text{C}$ 时峰面积才显著增加。说明加入催化剂和亚胺化试剂后可以促进酰亚胺化反应的发生,但反应并不彻底;除此之外,随着2-甲基吡啶用量的减少,在20 $^{\circ}\text{C}$ 时,特征峰的峰高逐渐降低,说明催化剂在化学亚胺化的反应中起到了非常关键的作用,亚胺化的程度完全可以通过催化剂的含量来进行有效地调控。

2.3 树脂在四甲基氢氧化铵中的溶解速率测试

树脂在四甲基氢氧化铵水溶液中的溶解速率直接影响到曝光后的显影时间与图形的清晰度,显影速率在光敏聚酰亚胺中是一项重要的指标,它直接关系到生产的效率和图形的质量。

表2中树脂在质量分数为2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液中的溶解速率与表1中树脂在有机溶剂中的溶解性能变化的趋势是一致的,亚胺化程度越高溶解性越差,溶解速率越低。

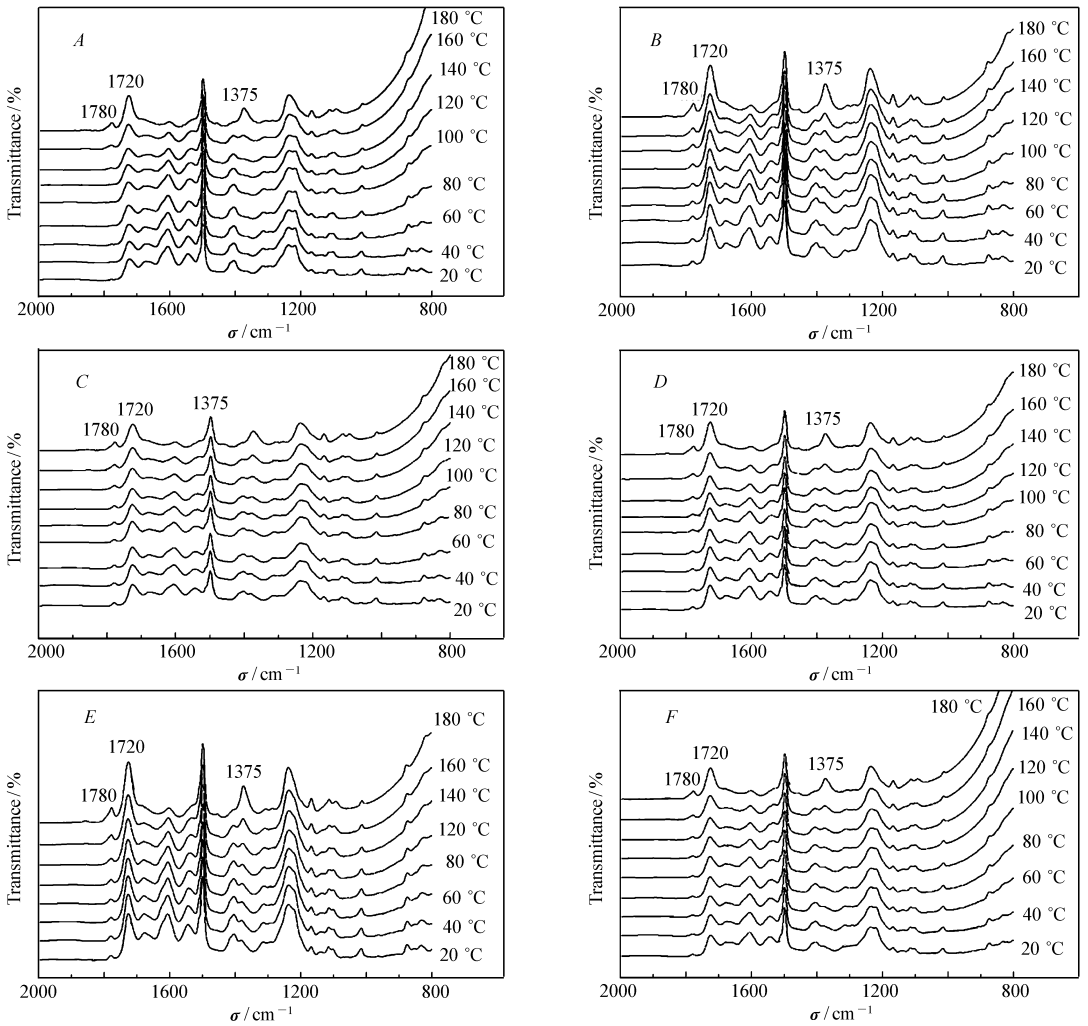


图 1 树脂 FT IR 变温测试谱图

Fig.1 FT IR spectra of the resin temperature change test

$n(\text{catalyst}):n(\text{acetic anhydride})$:A.0:1; B.1:2; C.1:3; D.1:4; E.1:5; F.1:6

表 2 PI 树脂在 2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液中的溶解速率

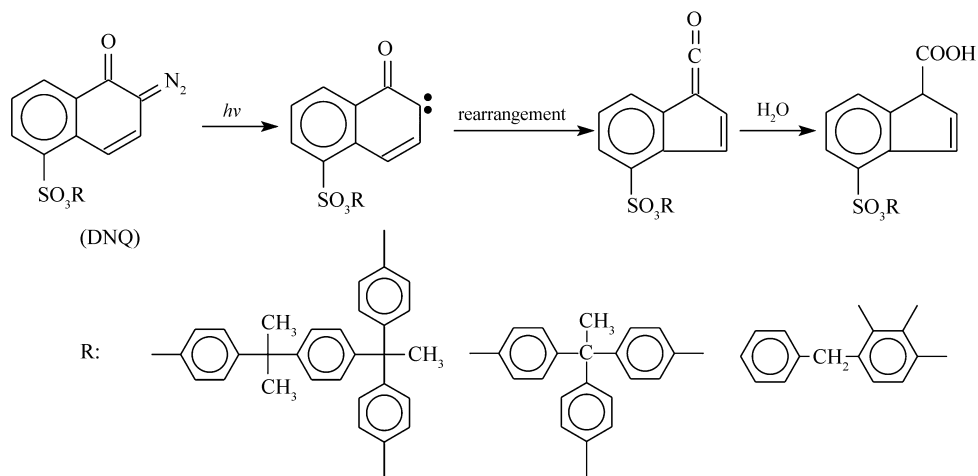
Table 2 The dissolution rate of PI resin in 2.38% mass fraction tetramethylammonium hydroxide

$n(\text{catalyst}):n(\text{acetic anhydride})$	0:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Dissolution time/s	15	180	120	100	40	25

2.4 光刻显影

Scheme 2 给出了邻重氮萘醌磺酸酯类物质(DNQ)光反应机理, DNQ 本身不溶于碱性水溶液中, 它的存在阻隔了树脂与碱性水溶液的接触. DNQ 接受辐照后经过一系列光化学反应, 先生成烯酮中间体, 烯酮中间体再进一步与水反应生成可溶于碱性水溶液的茛菪化合物, 胶膜上曝光的部分被溶解, 未曝光的部分留下来形成图形.

结合图 2 与表 3 分析发现, 当 $n(2\text{-甲基吡啶}):n(\text{乙酸酐}) < 1:6$ 时, 所合成的树脂由于溶解速度过快, DNQ 无法起到有效的阻溶作用, 显影后表 3 中 0#和 5#树脂的胶膜完全被溶掉, 无法得到图形. 表 3 中 1#、2#和 3#树脂亚胺化程度过高溶解性能下降, 显影时间过长, 长时间浸泡在显影液中会影响 DNQ 的阻溶作用, 导致留膜率过低, 最低留膜率仅 30%; 与其相对应图 2A、图 2B 和图 2C 的图形线条发生了溶胀, 厚度不均匀, 图形边缘出现缺陷. 而表 3 中 4#树脂的亚胺化程度适宜, 留膜率达到了 90%; 相对应图 2D 的图形边缘清晰, 分辨率达到 5 μm , 且光刻的灵敏度很高, 在高压汞灯 365 nm(i 线)下曝光



Scheme 2 Photochemical reaction mechanism of DNQ

2 min即可得到清晰的图形。

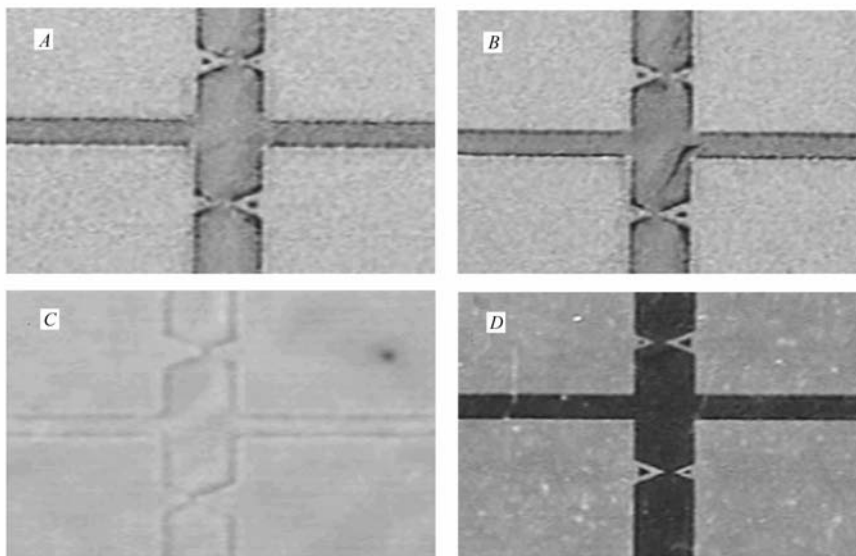


图 2 显影后的 PI 树脂光刻图形

Fig. 2 Photolithographic patterns of PI resin obtained after development
 $n(\text{catalyst}):n(\text{acetic anhydride})$: A. 1:2; B. 1:3; C. 1:4; D. 1:5

表 3 显影后 PI 树脂光刻图形留膜率

Table 3 The extent of PI resin film loss after development

$n(\text{catalyst}):n(\text{acetic anhydride})$	0:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Film thickness before development/ μm	10	10	10	10	10	10
Film thickness after development/ μm	0	3~5	4~5	6	9	0

3 结 论

正性光敏聚酰亚胺在有机溶剂和碱性显影液中的溶解性直接影响到图形的精度。本文通过调节催化剂与环化脱水剂的摩尔比,控制聚合物分子链上亚胺化的程度,以达到控制树脂在有机溶剂和碱性显影液中溶解性能的目的。随着 2-甲基吡啶的增加,聚酰胺酸亚胺化程度逐步加深。亚胺化程度加深的同时树脂在有机溶剂和显影液中的溶解度逐步降低。当 $n(2\text{-甲基吡啶}):n(\text{乙酸酐})=1:5$ 时,所合成的树脂在配胶时具备相对宽泛的溶剂选择性;经曝光显影后得到的图形精度最高,且暗膜的损失率最低。

参 考 文 献

- [1] Fukushima T, Hosokawa K, Oyama T, *et al.* Synthesis and Positive-imaging Photosensitivity of Soluble Polyimides Having Pendant Carboxyl Groups[J]. *Polym Sci Polym Chem*, 2001, **39**(6):934-946.
- [2] Hsu S L C, Lee P I, King J S, *et al.* Synthesis and Characterization of a Positive-working Aqueous-base-developable Photosensitive Polyimide Precursor[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, **86**(2):352-358.
- [3] Hsu S L C, Lee P I, King J S, *et al.* Novel Positive-working Aqueous-base Developable Photosensitive Polyimide Precursors Based on Diazonaphthoquinone-capped Polyamic Ester[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, **90**(8):2293-2300.
- [4] Hayase S, Takano K, Mtkogami Y, *et al.* High-temperature-post-exposure Bake Process (HIT-PEB) for Base-developable Polyimides Consisting of Diazonaphthoquinones and Polyamic Acids[J]. *Electrochem Soc*, 1991, **138**(12):3625-3629.
- [5] DING Mengxian. Polyimides: Chemistry, Relationship Between Structure and Properties and Materials [M]. Beijing: Science Press, 2006 (in Chinese).
丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [6] Lu Q H, Yin J, Xu H J, *et al.* Preparation and Properties of Organo-soluble Polyimides Based-on 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane and Conventional Dianhydrides[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, **10**(72):1299-1304.
- [7] Ayala D, Lozano A E, Abajo J D, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Polyimides with Bulky Pendant Groups[J]. *J Appl Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1999, **6**(37):805-814.
- [8] Yen C T, Chen W C, Liaw D J, *et al.* Synthesis and Properties of New Polyimide-silica Hybrid Films Through Both Intrachain and Interchain Bonding[J]. *Polym J*, 2003, **23**(44):7079-7087.
- [9] Li F, Fang S W, Ge J J, *et al.* Diamine Architecture Effects on Glass Transitions, Relaxation Processes and Other Material Properties in Organo-soluble Aromatic Polyimide Film[J]. *Polym J*, 1999, **16**(40):4571-4583.
- [10] Kim I C, Kim J H, Lee K H, *et al.* Preparation of Soluble Polyimides and Ultrafiltration Membrane Performances[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, **1**(75):1-9.
- [11] Eichstadt A E, Ward T C, Bagwell M D, *et al.* Synthesis and Characterization of Amorphous Partially Aliphatic Polyimide Copolymers Based on Bisphenol-adihydrides[J]. *Macromolecules*, 2002, **20**(35):7561-7568.
- [12] Banihashemi A, Abdolmaleki A. Novel Aromatic Polyimides Derived from Benzofuro[2,3-b]benzofuran-2,3,8,9-tetracarboxylic dianhydride (BBTDA) [J]. *Eur Polym J*, 2004, **8**(40):1629-1635.
- [13] Chen B K, Tsai Y J, Tsay S Y. 2,6-Diamino-4-phenylphenol (DAPP) Copolymerized Polyimides: Synthesis and Characterization[J]. *Polym Int*, 2006, **1**(55):93-100.
- [14] Hayase R, Kihara N, Oyasato N, *et al.* Positive Photosensitive Polyimides Using Polyamic Acid Esters with Phenol Moieties [J]. *Appl Polym Sci*, 1994, **51**(11):1971-1978.

Effect of the Degree of Chemical Imidization on the Positive Photosensitive Polyimide

ZHU Danyang^a, JIN Rui^b, WU Zuolin^a, HAN Baochun^a, YANG Zhenghua^a, ZHANG Chunhua^{a*}

(^aPolymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bGlobal Energy Interconnection Research Institute, Beijing 102211, China)

Abstract Condensation polymerization of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diamino biphenyl (TFDB) and 3,3',4,4'-tetracarboxydiphthalic ether dianhydride (ODPA) gives a soluble polyimide. The effect of the degree of chemical imidization on positive photosensitive polyimide performance was investigated by adjusting the content of α -picoline in the imidization reagent to control the extent of the imide. The results show that the photosensitive polyimide has the best developing performance when the mole ratio of α -picoline to acetic anhydride is 1 to 5 in the process of chemical imidization.

Keywords positive photosensitive polyimide; chemical imidization; solubility; photolithography

Received 2016-05-11; Revised 2016-06-13; Accepted 2016-07-06

Supported by the Project of the State Grid Corporation; Technology of High Voltage IGBT chip Surface Passivation (No. 5455DW150005)

Corresponding author: ZHANG Chunhua, associate professor; Tel: 0431-85262400; E-mail: chhzhang@ciac.ac.cn; Research interests: new high-performance polyimide materials