

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 4 月 6 日 (06.04.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/051686 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 401/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/122570
- (22) 国际申请日: 2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111163870.7 2021年9月30日 (30.09.2021) CN
- (71) 申请人: 华为技术有限公司 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)

[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。

- (72) 发明人: 刘付林(LIU, Fulin); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 赵建章(ZHAO, Jianzhang); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, 大连理工大学西部校区, 化工学院精细化工国家重点实验室, Liaoning 116024 (CN)。 秦德君(QIN, Dejun); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 吴琦(WU, Qi); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 许成强(XU, Chengqiang); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 张雪(ZHANG, Xue); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, 大连理工大学西部校区, 化工学院精细化工国家重点实验室,

(54) Title: PHOTSENSITIVE MOLECULE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 感光分子及其应用

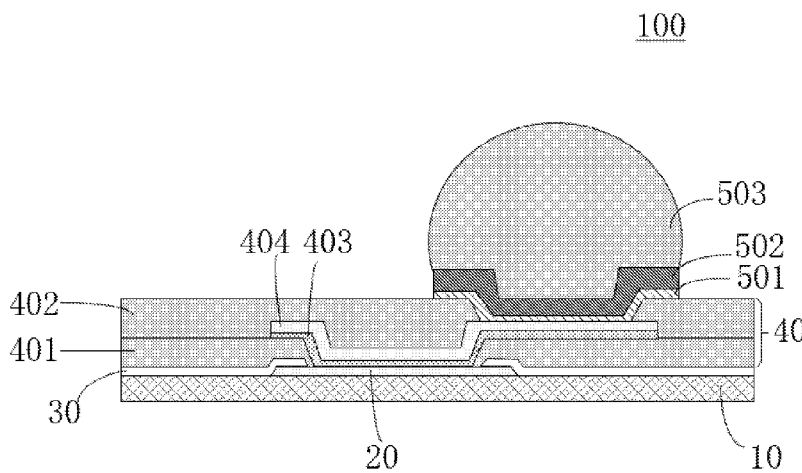


图 1

(57) Abstract: Embodiments of the present application provide a photosensitive molecule, a photoacid generator containing the photosensitive molecule, and a photosensitive resin composition. The molecular structure of the photosensitive molecule comprises a main structure containing a naphthalene ring, a heterocyclic group X linked with the naphthalene ring in the main structure, and R₂ linked with the heterocyclic group. R₂ is selected from one of halogen, aryl, aralkyl, alkaryl, haloaryl, alkoxy aryl, epoxy alkyl, epoxy aryl, hydroxyalkyl, hydroxyaryl, hydroxyalkyl-substituted hydroxyaryl, aminoaryl, alkyl ether, aryl ether, epoxy alkoxy, epoxy alkoxy-substituted aryl, or alkoxy silane. According to the photosensitive molecule, the heterocyclic structure and a specific R₂

Liaoning 116024 (CN)。胡梦雨(HU, Mengyu); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, 大连理工大学西部校区, 化工学院精细化工国家重点实验室, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

group are introduced into the naphthalene ring, such that the pattern resolution of the photosensitive resin composition and the adhesion to interfaces such as copper and silicon can be effectively improved, the photosensitive molecule is endowed with multiple functions, and the formula of the resin composition is simplified.

(57) 摘要: 本申请实施例提供一种感光分子和包含该感光分子的光产酸剂和感光树脂组合物, 其分子结构包括含萘环的主结构、与主结构中萘环连接的杂环基X, 与杂环基连接的R₂; R₂选自卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。该感光分子通过在萘环上引入杂环结构和特定的R₂基团, 可有效改善感光树脂组合物的图案分辨率, 及与铜、硅等界面的粘附性, 赋予感光分子多功能, 简化树脂组合物配方。

感光分子及其应用

本申请要求于 2021 年 9 月 30 日提交中国专利局、申请号为 202111163870.7、申请名称为“感光分子及其应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请实施例涉及感光材料技术领域，特别是涉及一种感光分子、光产酸剂、感光树脂组合物、固化膜和电子器件。

背景技术

化学增幅（Chemical Amplification, CA）型感光树脂组合物具有高的感光性和灵敏度，可以在光刻工艺中形成清晰的超精细图案，其基本原理为光产酸剂（Photo acid Generator, PAG）受到光源照射产酸，而后在烘烤的过程中，产生的酸持续催化交联剂发生交联、或交联剂和聚合物树脂发生交联，导致聚合物树脂的曝光区域和未曝光区域在显影液中形成明显的溶解度差异，即曝光区域由于发生交联溶解性急剧下降，而非曝光区域依然保持较好的溶解性，从而显示出光刻图案。

近年来半导体封装领域的感光介质材料也逐渐使用化学增幅型的光产酸剂。感光介质材料作为半导体封装材料的重要组成部分之一，不仅需要具有良好的光刻性能，还需要固化后的树脂具有良好的综合性能。其中，PAG 的综合性能对光刻性能的影响至关重要，针对 i-line（365nm）感光树脂组合物而言，PAG 在 i-line 的吸收决定了光刻组合物的灵敏度，同时，光照后的光产酸效率、分子的溶解性等也会影响最终的图案精细程度。在实际应用场景中，感光介质材料最终需要作为绝缘层留在器件中，为解决铜界面处铜离子的迁移问题、光刻图案的分辨率问题、显影过程中的残胶问题以及树脂与基底材料粘附性等问题，组合物配方中还需加入杂环类化合物、增溶剂、偶联剂等助剂，使得现有感光树脂组合物的配方非常复杂。

鉴于上述，有必要开发一种能够有效提升光刻效果、改善固化后树脂性能、简化感光树脂组合物的配方的光产酸剂。

发明内容

本申请实施例提供一种感光分子和包含该感光分子的光产酸剂和感光树脂组合物，包含该感光分子的光产酸剂可有效改善感光树脂组合物的整体光刻效果，提高图案分辨率，改善固化后树脂与铜、硅等界面的粘附性，降低感光树脂组合物的配方复杂程度。

具体地，本申请实施例第一方面提供一种感光分子，所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X，与所述杂环基连接的 R₂；

所述杂环基 X 选自含有 O、N 或 S 的杂环基；所述 R₂ 选自卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

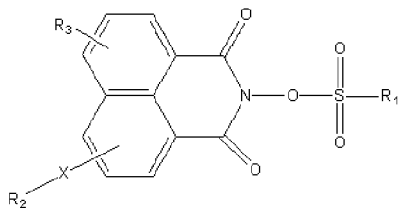
本申请实施例提供的感光分子，通过萘酰亚胺衍生化得到，萘酰亚胺结构较稳定、合成简便、产率高，通过在萘酰亚胺结构的萘环上引入杂环结构 X 和特定的 R₂ 基团，可赋予感光

分子多功能，作为光产酸剂使用时，可有效改善感光树脂组合物的图案分辨率，改善固化后树脂与铜、硅等界面的粘附性，简化组合物配方。其中，萘环上引入的杂环基 X 具有一定的抗离子迁移能力和特殊的电子效应，能够有效提升光产酸剂在 i-line (365nm) 处的吸光，减少在可见光处的吸光，改善光刻效果；同时杂环基 X 易衍生化，杂环基 X 的引入有利于进一步引入各种结构的功能基团 R_2 ，从而赋予光产酸剂更多功能。在杂环结构 X 和特定的 R_2 基团的协同作用下可以有效改善光刻效果以及树脂组合物的综合性能，改善固化后树脂与铜、硅等界面的粘附性，也可简化感光树脂组合物的配方。

本申请实施方式中，所述取代磺酸基表示为 $-SO_3R_1$ ，所述 R_1 选自烷基、芳基、烷基芳基、卤代烷基或卤代芳基。

本申请实施方式中，所述感光分子的分子结构还包括与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的 R_3 ， R_3 包括氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯芳基、芳烯基、炔芳基、芳炔基、卤代烷基、卤代芳基、烷氧基烷基、烷氧基芳基、环氧烷基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基烷基、氨基芳基、氰基烷基、氰基芳基、羧基烷基、羧基芳基、酯基烷基、酯基芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基醇基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

本申请实施方式中，感光分子的分子结构可以是如式 (I) 所示：

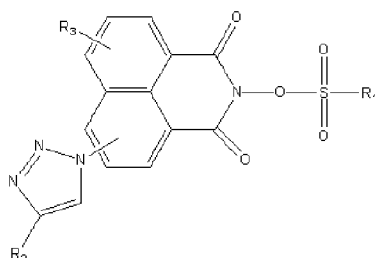


(I);

本申请实施方式中，杂环基 X、以及 R_3 可以是在萘环上的任意碳位上，即杂环基 X、以及 R_3 可以是与萘环上的任意位置的碳原子相连接。一些实施方式中，杂环基 X、 R_3 分别位于萘的不同环的任意碳位上。 R_2 也可以是位于杂环基 X 的任意碳位上。

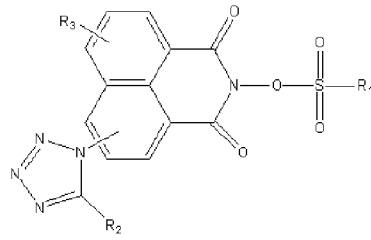
本申请实施方式中，杂环基 X 是指构成环的原子除碳原子外还有其他原子的有机环状基团，杂环基可以有一个杂原子，也可以有两个或更多个杂原子，杂原子可以是一种原子，也可以是两种不同的原子；杂环基可以通过杂原子与萘环上的碳原子连接，也可以是通过碳原子与萘环上的碳原子连接。本申请实施方式中，X 可以是选自含有 O、N 或 S 的五元杂环基、六元杂环基、或苯并杂环基。其中五元杂环基具体可以是源自咪唑、噻吩、吡咯、噻唑、咪唑、三氮唑、四氮唑等五元杂环化合物；六元杂环基可以是源自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪等六元杂环化合物。

本申请一些实施方式中，所述 X 为含有三个氮原子的五元或六元杂环基，且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。本申请一实施方式中，X 为含有三个氮原子的五元杂环基，感光分子的分子结构如式 (I-a) 所示：



式 (I-a)。

本申请一些实施方式中,所述X为含有四个氮原子的五元或六元杂环基,且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。本申请一实施方式中,X为含有四个氮原子的五元杂环基,感光分子的分子结构如式(I-b)所示:



式(I-b)。

本申请实施方式中, R_2 为包含芳基的基团时,芳基可以是苯基、萘基等。

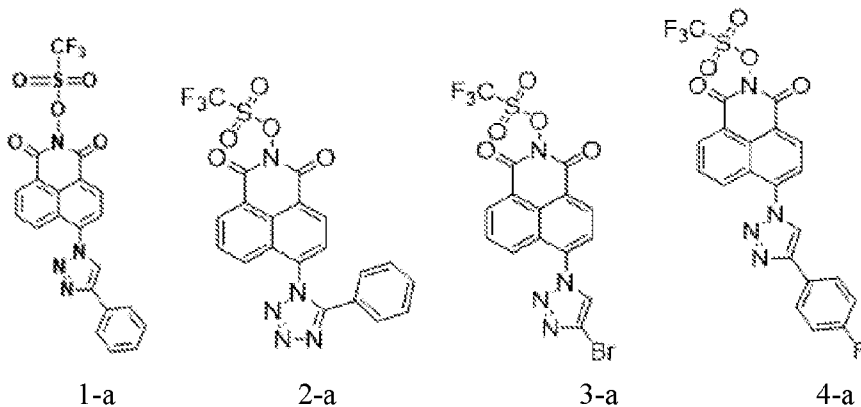
本申请一些实施方式中, R_2 为含有端羟基的基团,具体地, R_2 可以是羟基烷基、羟基芳基。 R_2 为含有端羟基的基团,还可以调节树脂组合物的碱溶性,从而提升树脂组合物在碱性显影液中的溶解度,减少曝光或非曝光区域的残胶现象,提升图案分辨率。

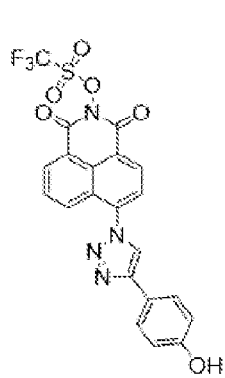
本申请一些实施方式中, R_2 为含有环氧基的基团,具体地是以环氧基封端的基团,例如可以是环氧烷基、环氧芳基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基等。 R_2 含有环氧基能够提高树脂的交联程度,从而可以有效调节图案平整度,提升光刻效果。其中,环氧烷基可以是环氧丙基、环氧丁基、环氧戊基、环氧己基等;环氧烷氧基即环氧烷氧基可以是环氧丙氧基、环氧丁氧基、环氧戊氧基、环氧己氧基等;环氧烷氧基取代芳基可以是环氧丙氧基取代苯基、环氧丁氧基取代苯基、环氧戊氧基取代苯基、环氧己氧基取代苯基等。

本申请一些实施方式中, R_2 为含烷氧基硅烷的基团,具体地,所述含烷氧基硅烷的基团可以是包括含 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷的基团。 R_2 为烷氧基硅烷基封端的基团。 R_2 为含烷氧基硅烷的基团,可有效提高感光树脂组合物的固化膜与硅片、金属层等基底之间的粘附力,避免漂胶现象的产生,而且硅氧键具有较好的柔韧性和耐热性,可以提高固化膜的柔韧性和耐热性。

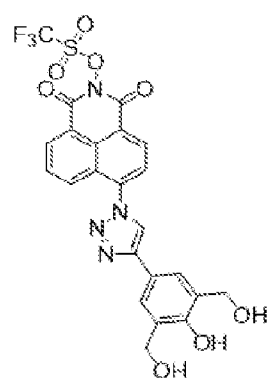
本申请实施方式中,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时,含碳基团具有适合的碳原子数能够使得光产酸剂在有机溶剂中具有适合的溶解度,同时具有较好的感光性和光产酸能力,有利于提升光刻效果。本申请一些实施方式中, R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时,碳原子数为1-20。本申请一些实施方式中, R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时,碳原子数为4-20。

本申请一些实施方式中,所述感光分子的分子结构如式1-a至23-a所示:

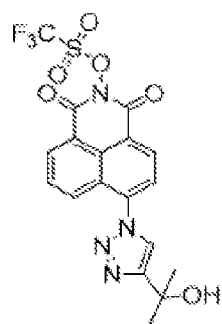




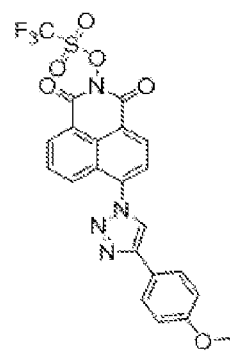
5-a



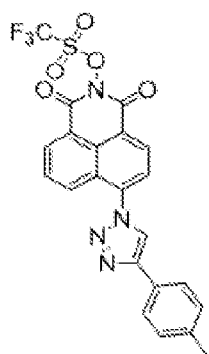
6-a



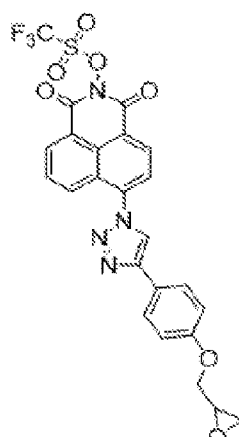
7-a



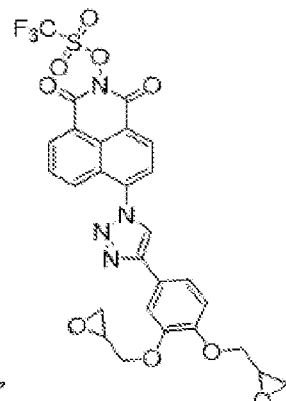
8-a



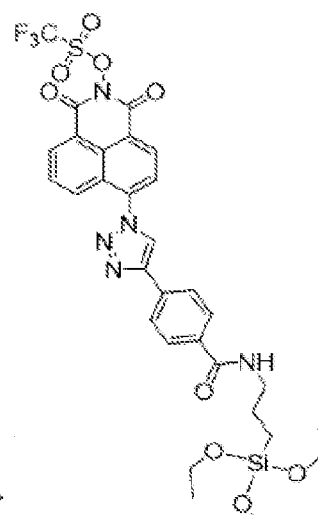
9-a



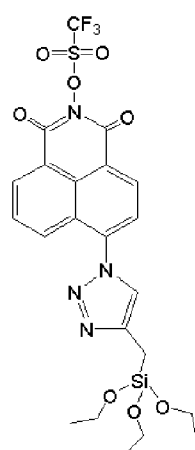
10-a



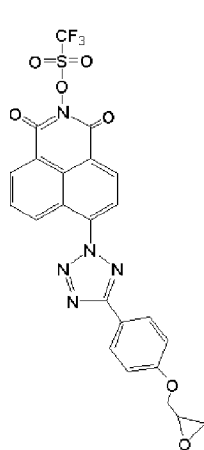
11-a



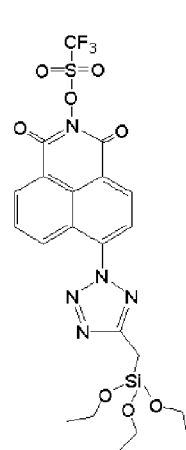
12-a



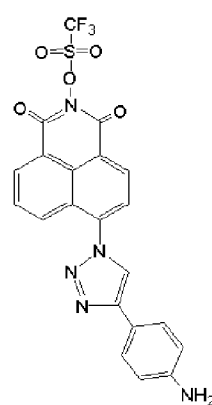
13-a



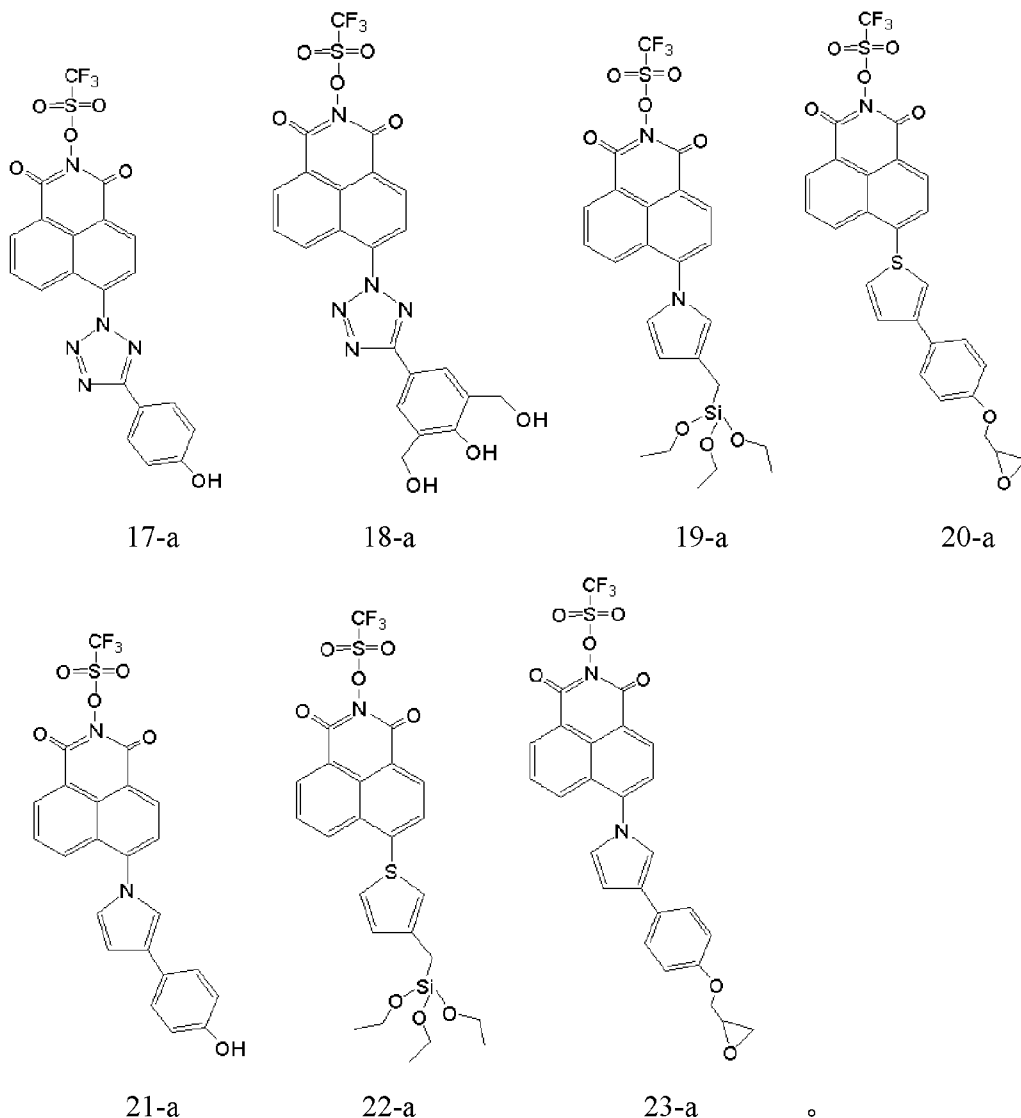
14-a



15-a



16-a



本申请实施例第二方面提供一种感光分子，所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的所述取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X，与所述杂环基连接的 R₂；所述感光分子采用如下方法制备得到：

将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位接枝取代杂环基-X-R₂，并在酞基酰胺化后接枝取代磺酸基，得到感光分子；其中，X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基；R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

本申请实施例第三方面提供一种感光分子的制备方法，包括：

将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位接枝取代杂环基-X-R₂，并在酞基酰胺化后接枝取代磺酸基，得到感光分子，所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的所述取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X，与所述杂环基连接的 R₂；其中，X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基；R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

本申请实施例第四方面提供一种光产酸剂，该光产酸剂包括本申请实施例第一方面或第二方面所述的感光分子，或者包括第三方面所述制备方法制备得到的感光分子。

本申请实施例第五方面提供上述的感光分子或光产酸剂在图案化处理中的应用。

本申请实施例第六方面提供一种感光树脂组合物，所述感光树脂组合物包括树脂或树脂前驱体、交联剂、本申请实施例第四方面所述的光产酸剂。

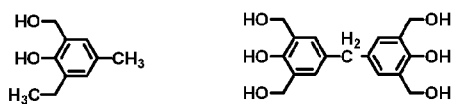
本申请的感光树脂组合物可以是负型感光树脂组合物。负型感光树脂组合物经曝光显影后，未曝光部分被洗掉，曝光部分保留。本申请实施例负型感光树脂组合物的图案化原理为：光产酸剂受到光源照射产酸（取代或非取代磺酸），在后续热处理的过程中，产生的酸持续催化交联剂发生交联、或交联剂和聚合物树脂发生交联，导致聚合物树脂的曝光区域和未曝光区域在显影液中形成明显的溶解度差异，即曝光区域由于发生交联溶解性急剧下降，而非曝光区域依然保持较好的溶解性，最终未曝光区域被洗掉，曝光区域保留，从而显示出光刻图案。

本申请的感光树脂组合物也可以是正型感光树脂组合物。正型感光树脂组合物经曝光显影后，曝光部分被洗掉，未曝光部分保留。

本申请实施方式中，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中光产酸剂为 0.5-20 质量份。一些实施例中，光产酸剂可为 3-15 质量份。一些实施例中，光产酸剂可为 5-10 质量份。

本申请实施方式中，感光树脂组合物中的树脂或树脂前驱体可以根据实际应用需求进行选择。感光树脂组合物中可以是包含一种或多种树脂组分。一些实施方式中，所述树脂包括酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯并环丁烯树脂、苯并噁唑树脂、聚酰亚胺树脂中的一种或多种。一些实施方式中，所述树脂前驱体包括酚醛树脂前驱体、环氧树脂前驱体、丙烯酸树脂前驱体、苯并环丁烯树脂前驱体、苯并噁唑树脂前驱体、聚酰亚胺树脂前驱体中的一种或多种。本申请实施方式中，树脂的重均分子量可为 5000-100000；一些实施例中，树脂的重均分子量可为 10000-80000；一些实施例中，树脂的重均分子量可为 20000-50000。

本申请实施方式中，所述交联剂包括多羟基交联剂，具体地多羟基交联剂可以是含有苜基醇结构的化合物单体。该单体在酸性条件下，可以发生交联，形成聚合型大分子，溶解度降低。一些实施方式中，含有苜基醇结构的化合物单体可以是如式 A 所示的化合物 2,6-双(羟甲基)-4-甲酚，或如式 B 所示的化合物。



式 A

式 B

本申请实施方式中，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中所述交联剂为 1-30 质量份。一些实施例中，交联剂可为 5-25 质量份。一些实施例中，交联剂可为 10-20 质量份。

本申请实施方式中，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中所述有机溶剂为 130-740 质量份。一些实施例中，有机溶剂可为 195-520 质量份。一些实施例中，有机溶剂可为 240-390 质量份。

本申请实施方式中，所述感光树脂组合物还包括有机溶剂。

本申请实施方式中，所述有机溶剂可以是包括酯类、酮类、醚类或酰胺类有机溶剂中的一种或多种。

本申请实施方式中，采用所述感光树脂组合物进行图案化时所需作用在所述感光树脂组合物上的曝光能量为 80 mJ/cm^2 - 170 mJ/cm^2 。

本申请实施例第七方面提供一种图案形成方法，包括：

将本申请实施例第六方面所述的感光树脂组合物涂覆在基体上，形成涂膜；

根据预设图案曝光所述涂膜；

采用显影液显影曝光后的所述涂膜获得树脂图案；

对所述树脂图案进行热处理。

本申请实施例第八方面提供一种固化膜，所述固化膜为第三方面所述感光树脂组合物的固化膜。

本申请实施方式中，所述固化膜上的图案的分辨率小于或等于 $4\mu\text{m}$ 。

本申请实施方式中，所述固化膜上的图案的倾角大于 65° 。

本申请实施例还提供一种电子器件，所述电子器件包括本申请实施例第八方面所述的固化膜；或者所述电子器件包括由包含第一方面所述感光分子的组合物固化形成的固化膜。

本申请实施方式中，所述电子器件包括硅片或金属层，所述固化膜设置在硅片或金属层上，所述固化膜与所述硅片之间的附着力达到国标《GBT9286-1998》可靠性百格测试 3B 或 4B 标准；所述固化膜与所述金属层之间的附着力达到国标可靠性百格测试 4B 或 5B 标准。

本申请实施方式中，所述固化膜在所述电子器件中作为保护层、钝化层、层间绝缘层、缓冲层、平坦化层、 α 射线屏蔽层或再布线层。

附图说明

图 1 为本申请实施例提供的电子器件 100 的封装结构示意图；

图 2 和图 3 为本申请实施例 3 的感光树脂组合物的光刻效果图；

图 4 为本申请实施例 4 的感光树脂组合物的光刻效果图；

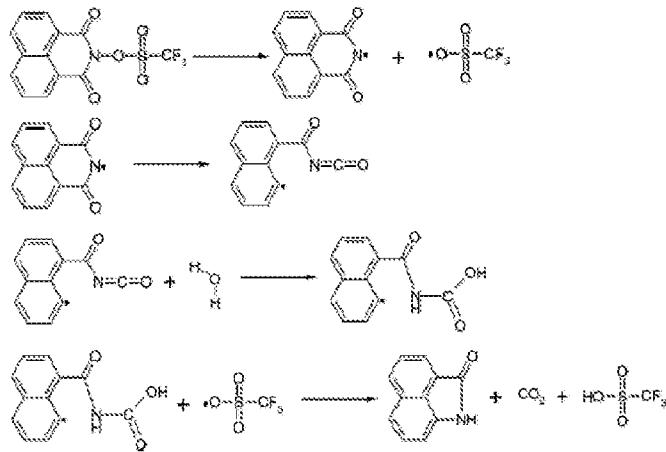
图 5 为本申请对比例 1 的感光树脂组合物的光刻效果图；

图 6 和图 7 为本申请对比例 2 的感光树脂组合物的光刻效果图。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例进行说明。

负性胶凭借自身优异的耐热性能与机械性能，广泛用于芯片封装领域，当前的负性胶采用的主流路线为在树脂分子结构中引入可光交联的基团（如丙烯酸类），在光照下，光引发剂产生自由基引发曝光处的聚合物交联，形成溶解度差异。近年来，化学增幅的原理逐渐从精细的光刻胶引入到感光介质材料，以羧酰亚胺（NI）型光产酸剂为例，如式 C 所示，为 NI 型光产酸剂的光致产酸机理，NI 型光产酸剂在光照下发生 Norrish I 型裂解，产生磺酸，产生的磺酸在曝光处可以引发多羟基类交联剂的交联反应，因为酸仅仅起到一个催化作用而并非参与反应，因此仅需少量的光产酸剂即可持续催化曝光处的交联反应。



式 C

考虑到感光介质材料光敏性能与固化后固化膜物化性能的平衡, 本申请实施例提供一种感光分子, 及包括该感光分子的光产酸剂和包含光产酸剂的感光树脂组合物, 该感光分子为萘酰亚胺衍生物, 通过在萘环上引入杂环结构, 感光分子可以获得萘酰亚胺和杂环结构两种结构的性能优势, 改善感光分子的吸光特性, 而且杂环结构的引入增大了衍生化的范围, 通过在杂环或萘环上引入各种官能团, 可以赋予感光分子多功能性, 使得光照后原本没有作用的萘酰亚胺主体结构具有粘附性、交联性等, 进一步提升曝光区与非曝光区的溶解度差异, 最终有效改善感光树脂组合物的整体光刻效果, 提高图案分辨率, 改善固化后树脂在硅、铜等界面的粘附性, 同时降低感光树脂组合物的配方复杂程度。

本申请实施例提供一种感光分子, 该感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与萘酰亚胺结构中氮原子连接的取代磺酸基、以及与萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X, 与杂环基连接的 R_2 ; 其中, 杂环基 X 选自含有 O、N 或 S 的杂环基; R_2 基团选自卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

本申请实施例的感光分子可以用作光产酸剂, 也可以是用于其他有感光需求的应用场景, 下面主要以感光分子作为光产酸剂使用进行详细介绍。

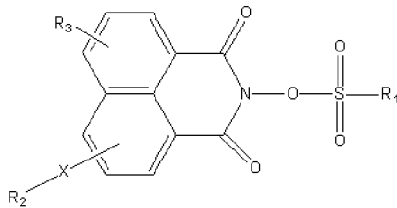
本申请实施例提供的光产酸剂, 通过萘酰亚胺衍生化得到, 萘酰亚胺结构较稳定、合成简便、产率高, 引入的杂环基 X 和 R_2 基团具有一定的抗离子迁移能力和特殊的电子效应, 能够很好地调控光产酸剂的吸光范围与吸光度, 有效提升光产酸剂在 i-line 处的吸光, 减少在可见光处的吸光, 改善光刻效果; 而且能够提高包含该光产酸剂的树脂组合物固化膜具有良好的硅界面、铜界面粘附性能; 另外, 功能基团 R_2 还可赋予光产酸剂更多功能, 改善光刻效果和树脂组合物的综合性能, 简化感光树脂组合物的配方。

本申请实施方式中, 取代磺酸基表示为 $-SO_3R_1$, R_1 可包括烷基、芳基、烷基芳基、卤代烷基或卤代芳基。烷基可以是 C_1-C_{20} 的烷基, 例如可以是甲基、乙基等。芳基可以是苯基。烷基芳基可以是 C_7-C_{20} 的烷基芳基, 例如可以是甲基苯基、乙基苯基等。卤代烷基可以是 C_1-C_{20} 的卤代烷基, 例如可以是三氟甲基、三氟乙基等。卤代芳基可以是 C_6-C_{20} 的卤代芳基, 例如可以是氟代苯基、溴代苯基等。

本申请实施方式中, 光产酸剂的分子结构还包括与萘酰亚胺结构中萘环连接的 R_3 , R_3 选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯芳基、芳烯基、炔芳基、芳

炔基、卤代烷基、卤代芳基、烷氧基烷基、烷氧基芳基、环氧烷基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基烷基、氨基芳基、氰基烷基、氰基芳基、羧基烷基、羧基芳基、酯基烷基、酯基芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基醇基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。 R_3 通过选择不同的基团可以一定程度改善光产酸剂的吸光波长和吸光度以及树脂组合物的综合性能。

本申请实施方式中，光产酸剂的分子结构可以是如式 (I) 所示：



(I)。

本申请实施方式中，杂环基 X、 R_3 可以是在萘环上的任意碳位上，即杂环基 X、 R_3 可以是与萘环上的任意位置的碳相连接。一些实施方式中，杂环基 X、 R_3 分别位于萘的不同环的任意碳位上。 R_2 也可以是位于杂环基 X 的任意碳位上。

本申请实施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 包含卤素时，卤素可以是包括氟、氯、溴、碘。

本申请实施方式中， R_3 各种基团的具体选择范围可以是与 R_2 的选择范围相同。

本申请实施方式中， R_2 、 R_3 中，芳基可以是苯基（如式 1-a 和 2-a）；芳烷基可以是苯甲基、苯乙基等；烷芳基可以是甲基取代苯基（如式 9-a）、乙基取代苯基等；卤代芳基可以是氟代苯基（如式 4-a）、溴代苯基、氯代苯基等；烷氧基芳基可以是甲氧基苯基（如式 8-a）、乙氧基苯基等；环氧烷基可以是环氧丙基、环氧丁基、环氧戊基、环氧己基等；环氧芳基可以是环氧乙基苯基、环氧丙基苯基；羟基烷基可以包括羟基正丁基、羟基异丙基（如式 7-a）；羟基芳基包括羟基苯基（如式 5-a）、二羟基苯基；羟基烷基取代羟基芳基包括羟基烷基取代羟基苯基，例如羟基甲基取代羟基苯基（如式 6-a）；氨基芳基可以是氨基取代苯基（如式 16-a）；烷基醚基可包括乙醚基等；芳基醚基可包括苯甲基醚基、苯乙基醚基等；环氧烷氧基可以是环氧丙氧基、环氧丁氧基、环氧戊氧基、环氧己氧基等；环氧烷氧基取代芳基可以是环氧丙氧基取代苯基（如式 10-a 和式 11-a）、环氧丁氧基取代苯基、环氧戊氧基取代苯基、环氧己氧基取代苯基等；含烷氧基硅烷的基团（如式 12-a 和式 13-a）可以是包括含 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三（ β -甲氧基乙氧基）硅烷的基团。

本申请实施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时，含碳基团具有适合的碳原子数能够使得光产酸剂在有机溶剂中具有适合的溶解度，同时具有较好的感光性和光产酸能力，有利于提升光刻效果。本申请一些实施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时，碳原子数为 1-20。具体地， R_1 、 R_2 、 R_3 为含碳基团时，碳原子数可为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20。

本申请一些实施方式中， R_2 为含有端羟基的基团，具体地， R_2 可以是羟基烷基、羟基芳基。 R_2 为含有端羟基的基团，还可以调节树脂组合物的碱溶性，从而提升树脂组合物在碱性显影液中的溶解度，减少曝光或非曝光区域的残胶现象，提升图案分辨率和图形形貌规整度。

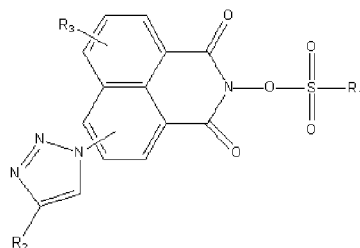
本申请一些实施方式中， R_2 为含有环氧基的基团，具体地是以环氧基封端的基团，例如

可以是环氧烷基、环氧芳基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基等。 R_2 含有环氧基能够提高树脂的交联程度，从而可以有效调节图案平整度，提升光刻效果。其中，环氧烷基可以是环氧丙基、环氧丁基、环氧戊基、环氧己基等；环氧烷氧基可以是环氧丙氧基、环氧丁氧基、环氧戊氧基、环氧己氧基等；环氧烷氧基取代芳基可以是环氧丙氧基取代苯基、环氧丁氧基取代苯基、环氧戊氧基取代苯基、环氧己氧基取代苯基等。

本申请一些实施方式中， R_2 为含烷氧基硅烷的基团，具体地，含烷氧基硅烷的基团可以是包括含 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷的基团。具体地， R_2 中烷氧基硅烷部分源自上述烷氧基硅烷。 R_2 为烷氧基硅烷基封端的基团，即 R_2 的末端为烷氧基硅烷基。 R_2 为含烷氧基硅烷的基团，可有效提高感光树脂组合物的固化膜与硅片、金属层等基底之间的粘附力，避免漂胶现象的产生，而且硅氧键具有较好的柔韧性，可以提高固化膜的柔韧性，烷氧基硅烷位阻效应大，有利于维持树脂固化膜的耐热性，可提高保留该固化膜的器件的稳定性。

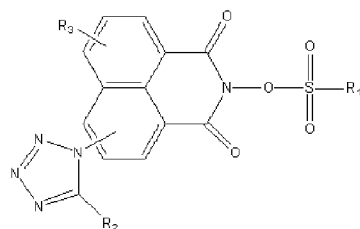
本申请实施方式中，杂环基是指构成环的原子除碳原子外还有其他原子的有机环状基团，杂环基可以有一个杂原子，也可以有两个或更多个杂原子，杂原子可以是一种原子，也可以是两种不同的原子；杂环基可以通过杂原子与萘环上的碳原子连接，也可以是通过碳原子与萘环上的碳原子连接。本申请实施方式中，X 可以是选自含有 O、N 或 S 的五元杂环基、六元杂环基、或苯并杂环基。其中五元杂环基具体可以是源自咪唑、噻吩、吡咯、噻唑、咪唑、三氮唑、四氮唑等五元杂环化合物；六元杂环基可以是源自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪等六元杂环化合物。

本申请一些实施方式中，杂环基 X 为含有三个氮原子的五元或六元杂环基，且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。本申请一实施方式中，X 为含有三个氮原子的五元杂环基，光产酸剂的分子结构如式 (I-a) 所示：



式 (I-a)。

本申请一些实施方式中，杂环基 X 为含有四个氮原子的五元或六元杂环基，且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。本申请一实施方式中，X 为含有四个氮原子的五元杂环基，光产酸剂的分子结构如式 (I-b) 所示：

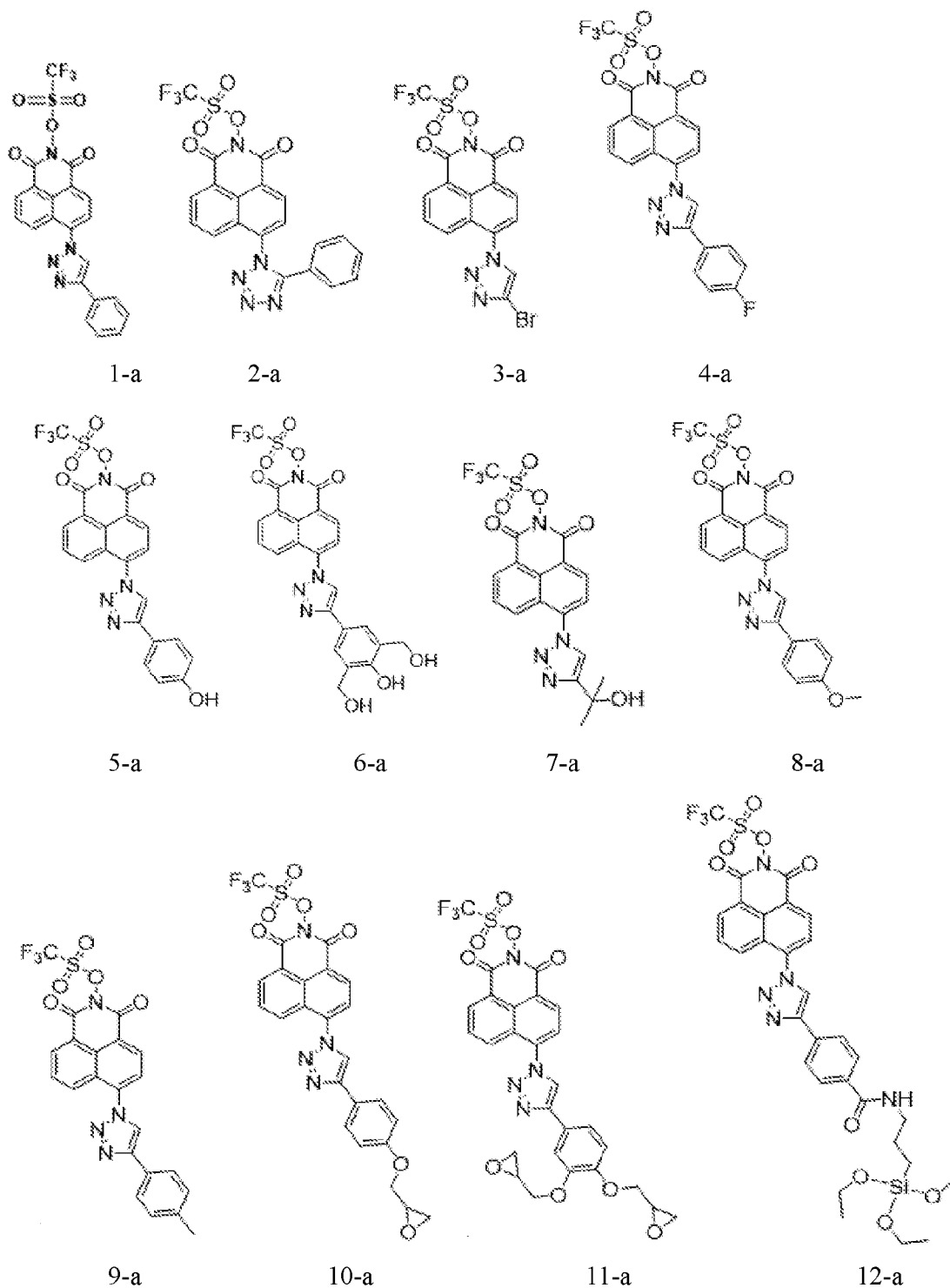


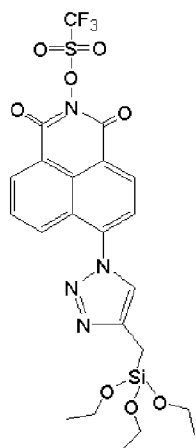
式 (I-b)。

本申请实施例，杂环基 X 为含有三个氮原子或四个氮原子的五元或六元杂环基，在合

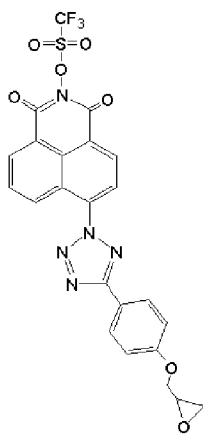
成上可以通过萘环上的-N₃与乙炔基或甲腈反应实现,无需提纯,且该结构吸电性可较好地调控光产酸剂的吸光波长,同时氮唑类易与金属离子(如铜离子)形成配合物,能有效减少铜离子等金属离子向树脂组合物固化膜中迁移扩散,还有利于提升树脂组合物自身与铜界面、硅界面作用的能力。

本申请一些实施方式中,所述光产酸剂的分子结构如式 1-a 至 23-a 所示:

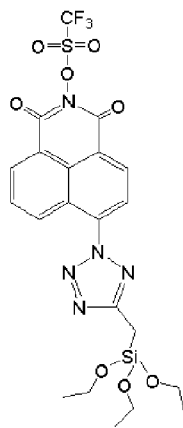




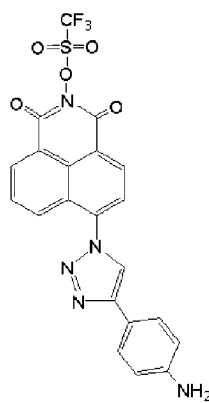
13-a



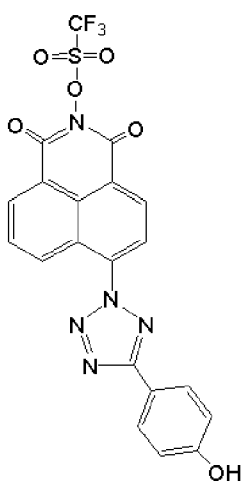
14-a



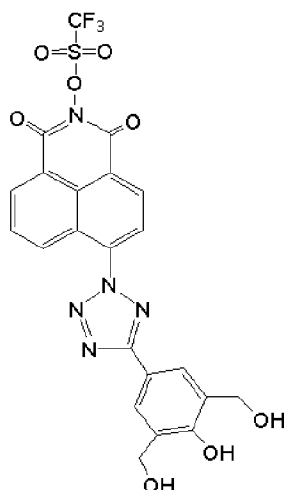
15-a



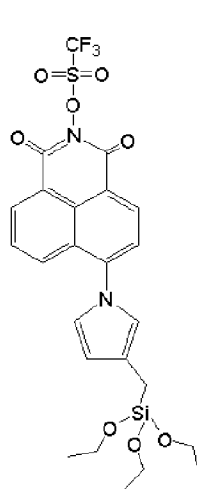
16-a



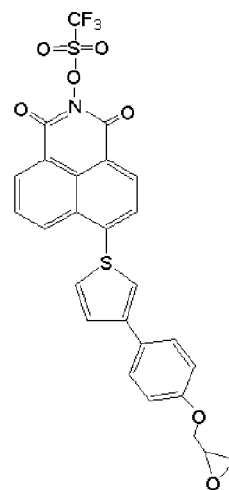
17-a



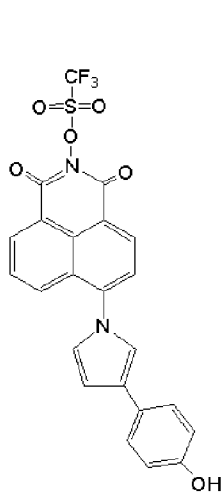
18-a



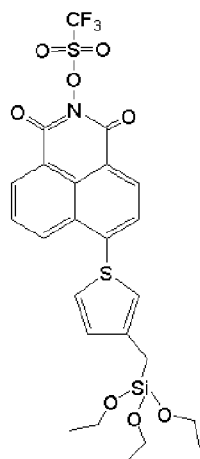
19-a



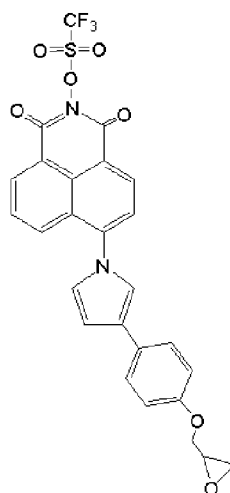
20-a



21-a



22-a



23-a

本申请实施例提供一种光产酸剂的制备方法，包括：

将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位接枝取代杂环基-X-R₂，并在酐基酰胺化后接枝取代磺酸基，得到光产酸剂，其中，X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基；R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷

基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷的基团。

一些实施方式中，当 X 为三氮唑或四氮唑基团时，可以是将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位叠氮化后，再实现取代杂环基-X-R₂ 的接枝。叠氮化过程可以是采用叠氮化钠。

本申请实施方式中，酐基酰胺化过程可以是加入酰胺化试剂，具体可以是包括盐酸羟胺，酰胺化过程还可以加入碳酸氢钠，接枝取代磺酸基的过程可以是加入取代磺酸酐。

以光产酸剂 1-a 为例，其制备方法具体可以是包括：

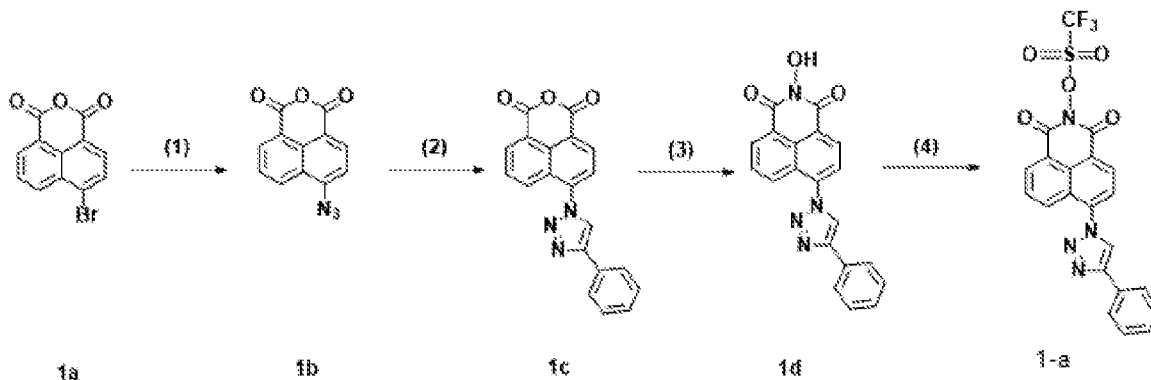
(1) 将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐（化合物 1a）溶解在 DMF（N,N-二甲基甲酰胺）中，室温下加入叠氮化钠，50°C-80°C 反应。反应结束后，反应液通过冰水析出，过滤收集黄色沉淀，干燥后得到化合物 1b。

(2) 将化合物 1b 和苯乙炔溶解在四氢呋喃 THF 和水的混合溶液中（THF:H₂O 体积比可以是 4:1），氮气气氛下先后加入五水硫酸铜和抗坏血酸钠，加热回流反应。反应结束后，将反应液倒入冰水中析出，过滤收集黄绿色沉淀，干燥后得到化合物 1c。

(3) 将化合物 1c、盐酸羟胺和碳酸氢钠加入乙醇中，加热回流反应，反应结束后减压抽滤，用乙醇、去离子水洗涤，干燥得到橙黄色粉末化合物 1d。

(4) 将上述化合物 1d 溶于乙腈中，在氮气氛围下，冰浴下滴加吡啶和三氟甲磺酸酐，再加热至 50-80°C 进行反应，反应结束后，待反应液冷却到室温，抽滤，滤渣用乙腈冲洗后用油泵抽干，得到白色粉末化合物，即为光产酸剂 1-a。

上述反应过程如下所示：



本申请实施例还提供一种感光树脂组合物，感光树脂组合物包括树脂或树脂前驱体、交联剂、本申请实施例上述的光产酸剂、以及有机溶剂。

本申请的感光树脂组合物可以是负型感光树脂组合物。负型感光树脂组合物经曝光显影后，未曝光部分被洗掉，曝光部分保留。本申请实施例负型感光树脂组合物的图案化原理为：光产酸剂受到光源照射产酸（取代或非取代磺酸），在后续热处理的过程中，产生的酸持续催化交联剂发生交联、或交联剂和聚合物树脂发生交联，导致聚合物树脂的曝光区域和未曝光区域在显影液中形成明显的溶解度差异，即曝光区域由于发生交联溶解性急剧下降，而非曝光区域依然保持较好的溶解性，最终未曝光区域被洗掉，曝光区域保留，从而显示出光刻图案。

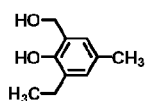
本申请的感光树脂组合物也可以是正型感光树脂组合物。正型感光树脂组合物经曝光显影后，曝光部分被洗掉，未曝光部分保留。本申请实施例正型感光树脂组合物的图案化原理为：在前烘过程中，组合物中的乙烯基醚与树脂分子链上的羟基反应，不溶于碱性显影液，曝光后 PAG 产生 H⁺，催化曝光区的乙烯基醚脱除，露出原有的羟基，变为可溶于碱性显影

液，而非曝光区依然不溶。

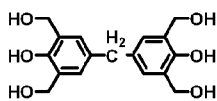
本申请实施方式中，以高分子树脂为 100 质量份计，感光树脂组合物中光产酸剂可为 0.5-20 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中光产酸剂为 3-15 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中光产酸剂为 7-12 质量份。具体实施例中，感光树脂组合物中光产酸剂的质量份为 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 份。本申请实施例的光产酸剂在 i-line 处的吸光度高，则光产酸剂的光敏感性高、光产酸能力强，从而可以更好地形成酸，催化交联反应的发生，提升曝光区和非曝光区的溶解度差异，提升图案的分辨率。

本申请实施例的光产酸剂对树脂具有普适性，没有特殊要求。本申请实施方式中，感光树脂组合物中的树脂或树脂前驱体可以根据实际应用需求进行选择，树脂或树脂前驱体可以是自行制备得到，也可以是通过市售购得。感光树脂组合物中可以是包含一种或多种树脂组分。一些实施方式中，树脂包括酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯并环丁烯树脂、苯并噁唑树脂、聚酰亚胺树脂中的一种或多种。一些实施方式中，树脂前驱体包括酚醛树脂前驱体、环氧树脂前驱体、丙烯酸树脂前驱体、苯并环丁烯树脂前驱体、苯并噁唑树脂前驱体、聚酰亚胺树脂前驱体中的一种或多种。本申请实施方式中，树脂的重均分子量可为 5000-100000；一些实施例中，树脂的重均分子量可为 10000-80000；一些实施例中，树脂的重均分子量可为 20000-50000。

本申请实施方式中，交联剂包括多羟基交联剂，具体地交联剂可以是含有苜基醇结构的化合物单体。该单体在酸性条件下，可以发生交联，形成聚合型大分子，溶解度降低。一些实施方式中，含有苜基醇结构的化合物单体可以是如式 A 所示的化合物 2,6-双(羟甲基)-4-甲酚，或如式 B 所示的化合物 (MBHP)。



式 A



式 B

本申请实施方式中，以高分子树脂为 100 质量份计，感光树脂组合物中交联剂为 1-30 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中交联剂为 5-25 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中交联剂为 10-20 质量份。

本申请实施方式中，以高分子树脂为 100 质量份计，感光树脂组合物中有机溶剂为 130-740 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中有机溶剂为 195-520 质量份。一些实施例中，感光树脂组合物中有机溶剂为 240-390 质量份。

本申请实施方式中，有机溶剂可以是包括酯类、酮类、醚类或酰胺类有机溶剂中的一种或多种。其中，酯类有机溶剂可以是乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁内酯、ε-己内酯、δ-戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯、3-烷氧基丙酸烷基酯类、2-烷氧基丙酸烷基酯类、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等。酮类有机溶剂可以是甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮等。醚类有机溶剂可以是二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二

醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等。酰胺类有机溶剂可以是 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等。

本申请实施方式中，上述感光树脂组合物可以是将树脂或树脂前驱体、交联剂、光产酸剂、以及有机溶剂混合均匀后制备得到。

本申请实施方式中，采用感光树脂组合物进行图案化时所需作用在感光树脂组合物上的曝光能量为 80 mJ/cm^2 - 170 mJ/cm^2 。具体实施例中，曝光能量可以是 80 mJ/cm^2 、 90 mJ/cm^2 、 100 mJ/cm^2 、 110 mJ/cm^2 、 120 mJ/cm^2 、 130 mJ/cm^2 、 150 mJ/cm^2 、 160 mJ/cm^2 、 170 mJ/cm^2 。

本申请实施例还提供一种图案形成方法，包括：

S01、将本申请实施例上述的感光树脂组合物涂覆在基体上，形成涂膜；

基体可以硅基材质或金属材质（例如铜），涂膜的厚度可以根据实际需要进行调整。涂膜形成后可通过加热干燥涂膜，使部分溶剂挥发。

S02、根据预设图案曝光涂膜；

本申请实施方式中，曝光涂膜时可使用 365 nm 汞灯光源进行曝光，曝光能量可以是 80 mJ/cm^2 - 170 mJ/cm^2 。曝光后可进行干燥处理。

S03、采用显影液显影曝光后的涂膜获得树脂图案；

本申请实施方式中，显影液可以是根据感光树脂组合物的溶解性能确定，例如可以是碱性显影液。对于负型感光树脂组合物，曝光区域保留，而非曝光区域被洗掉，从而形成树脂图案。

S04、对树脂图案进行热处理。热处理可以使树脂实现固化形成固化膜，热处理的温度可以是 100 - 350°C ，具体温度可根据树脂的固化性能而定，一些实施方式中，热处理可以是采用程序升温固化，例如可以是按照 100°C （1 h） $\rightarrow 200^\circ\text{C}$ （1 h） $\rightarrow 300^\circ\text{C}$ （1 h）的程序升温固化。程度升温固化有利于固化完全，形成膜层均匀、稳定、质量高的固化膜。

本申请实施例还提供一种固化膜，固化膜为上述感光树脂组合物的固化膜，由上述感光树脂组合物经固化得到。该固化膜为图案化的固化膜，由上述感光树脂组合物经光刻固化得到。

本申请实施方式中，固化膜上的图案的分辨率为小于或等于 $4\mu\text{m}$ 。图案的分辨率值越小，表示图案的分辨率越高。图案的分辨率可以是 $4\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 。

本申请实施方式中，固化膜上的图案的倾角为 $>65^\circ$ 。具体地，固化膜上的图案的倾角可以是 70° 、 75° 、 80° 、 85° 、 90° 。倾角是图案相对基底膜层平面的倾斜角度，倾角越接近 90° 表明图案化的效果越好。

本申请实施例还提供一种电子器件 100，电子器件 100 包括本申请实施例上述的固化膜。固化膜在电子器件 100 中可作为保护层、钝化层、层间绝缘层、缓冲层、平坦化层、 α 射线屏蔽层或再布线层等。图 1 为电子器件 100 的局部封装结构示意图，电子器件 100 包括半导体芯片 10，设置在半导体芯片 10 的一个表面上的焊盘 20，设置在芯片 10 和焊盘 20 上的钝化层 30，钝化层 30 上形成有再布线层 40，再布线层 40 包括第一介电层 401、第二介电层 402、再布线种子层 403 和再布线金属层 404。第一介电层 401 设置在钝化层 30 上，第一介电层 401 上形成有使焊盘 20 露出的过孔，再布线种子层 403 和再布线金属层 404 依次形成在过孔中，第二介电层 402 设置在第一介电层 401 上并覆盖再布线金属层 404，第二介电层 402 上形成有使再布线金属层 404 露出的过孔，过孔内依次形成有金属连接层 501、凸块下金属层 502、焊锡凸块 503。半导体芯片 10 可以是任意形式的芯片，例如可以是处于裸态的集成电路（IC），焊盘 20 可包括铝等导电材料，钝化层 30 可以是包括氧化物、氮化物等。第一介电层 401 和

第二介电层 402 可为本申请实施例的感光树脂组合物固化形成的图案化的固化膜。再布线金属层 404 为铜层。金属连接层 501 可以是 Ti/Cu 溅射层，凸块下金属层 502 可以是 Ni 层。在半导体芯片的封装结构中，通常存在固化膜与硅、铜的结合界面，本申请实施例通过采用本申请实施例感光树脂组合物形成固化膜，可以有效改善固化膜与硅、铜的结合界面，提升封装结构的稳定性。

本申请实施方式中，固化膜设置在硅片或金属层上，固化膜与硅片之间的附着力达到国标可靠性百格测试 3B 或 4B 标准；固化膜与金属层之间的附着力达到国标可靠性百格测试 4B 或 5B 标准。金属层例如可为铜层。

本申请实施例提供的光产酸剂还可以用于各类感光材料中，例如涂料、油墨、抗蚀剂、负型感光材料、光刻材料等。

下面分多个实施例对本申请实施例进行进一步的说明。

实施例 1

(一) 光产酸剂 1-a 的合成

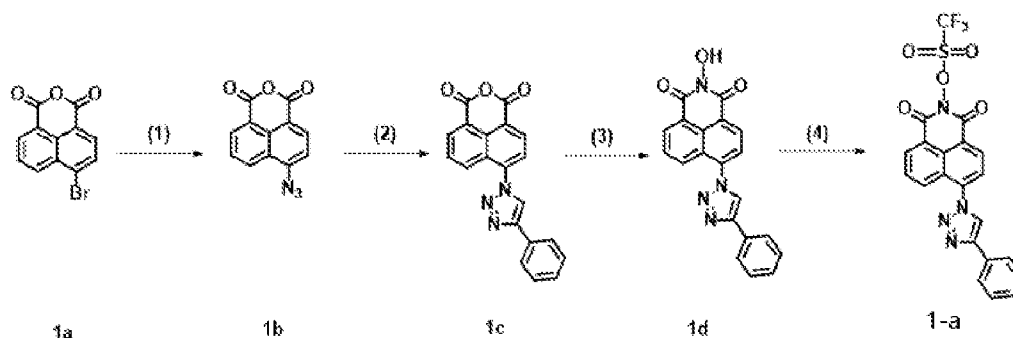
(1) 将化合物 1a 溶解在 DMF 中，室温下滴加等摩尔比的叠氮化钠的水溶液，高温下反应 2 h。反应结束后，待反应液冷却到室温后倒入冰水中析出，过滤收集黄色沉淀，鼓风干燥 7 h 得到化合物 1b。

(2) 将化合物 1b 和过量苯乙炔（约 4 倍摩尔量）溶解在四氢呋喃 THF 和水的混合溶液中，氮气气氛下先后加入等摩尔量的五水硫酸铜和 5 倍摩尔量的抗坏血酸钠，高温回流反应 5 h。将反应液倒入冰水中析出，过滤收集黄绿色沉淀，鼓风干燥 4 h 得到化合物 1c。

(3) 将化合物 1c、盐酸羟胺和碳酸氢钠按照摩尔比 5:6:6 的比例溶解于乙醇中。在高温下回流 8 小时，减压抽滤，用乙醇、去离子水反复洗涤，鼓风干燥得到橙黄色粉末化合物 1d。

(4) 将化合物 1d 溶于乙腈中，在氮气氛围和冰浴下滴加 2 倍摩尔量的吡啶和 2 倍摩尔量的三氟甲磺酸酐，高温下反应 3 h，反应结束后，待反应液冷却到室温，直接抽滤，滤渣用乙腈冲洗后用油泵抽干，得到白色粉末化合物即光产酸剂 1-a。光产酸剂 1-a 表征结果：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8.87-8.84 (m, 2H), 8.57-8.55 (d, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.02-7.99 (m, 4H), 7.56-7.52 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 1H)。质谱[M+H]⁺: 计算值为 489.0，实验值为 489.1。

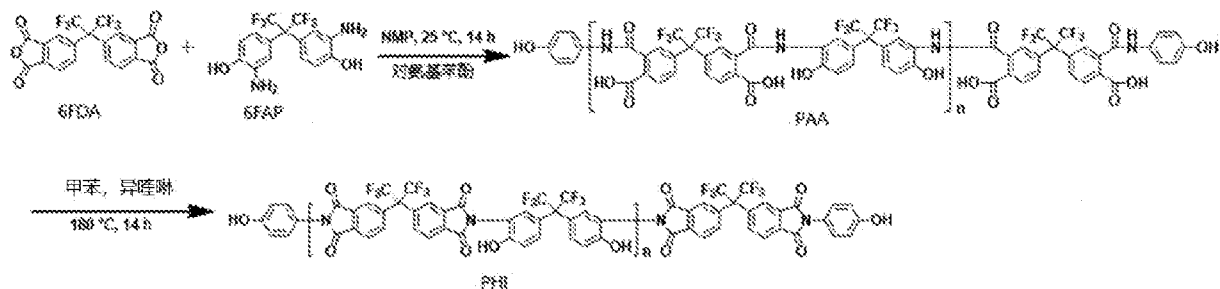
上述步骤 (1) 至步骤 (4) 的合成反应过程如下所示：



(二) 感光树脂组合物的制备

将 6FAP (36.6 g, 100 mmol) 和对氨基苯酚 (0.655 g, 6 mmol) 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中搅拌溶解完全后，氮气环境下加入 6FDA (45.6 g, 103 mmol) 并调节固含量至 25 wt.%, 室温搅拌 14 h，得到粘稠液体 PAA。然后加入甲苯 40 mL，异喹啉 6 滴，升温至 180°C，回流反应 14 h。将体系中甲苯全部蒸出，冷却至室温，在乙醇：水体积比为 1:1 的混合溶剂中

析出，120 °C 真空干燥 12 h，得到灰白色固体聚酰亚胺树脂 PHI，树脂的分子量为 30000 左右。聚酰亚胺树脂 PHI 的制备过程反应式如下所示，式中 n 表示聚合度。



取 100 质量份的分子量 30000 左右的 PHI 树脂、10 质量份实施例 1 制备的光产酸剂以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 303 质量份的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使得组合物的总固含量（树脂、产酸剂、交联剂三种固体的总量占溶剂的质量分数）为 30 wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

（三）图案化的固化膜的制备

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上成膜，在 110 °C 的热板上加热前烘 3 min 使部分溶剂挥发，得到干燥后的组合物涂膜。将该膜置于掩膜下，使用 365 nm 汞灯光源的接触式曝光机进行曝光，曝光能量范围为 100-150 mJ/cm²。曝光后的膜在热板上 130 °C 烘 2 min 后；在显影机中进行喷淋显影后用去离子水漂洗，曝光区域的膜层被保留，非曝光区域的膜层被去除，氮气吹去硅片上残留的液体，然后按照 100 °C（1 h）→ 200 °C（1 h）→ 300 °C（1 h）的程序升温固化，形成图案化的固化膜。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上成膜，在 110 °C 的热板上加热前烘 3 min 使部分溶剂挥发，得到干燥后的组合物涂膜。将该膜置于掩膜下，使用 365 nm 汞灯光源进行曝光，曝光能量为 100-150 mJ/cm²。曝光后的膜在热板上 130 °C 烘 2 min 后；在显影机中进行喷淋显影后用去离子水漂洗，氮气吹去铜片上残留的液体，然后按照 100 °C（1 h）→ 200 °C（1 h）→ 300 °C（1 h）的程序升温固化，形成图案化的固化膜。

将实施例 1 制备的光产酸剂采用紫外可见光谱仪进行测试，获知实施例 1 制备的光产酸剂在 i-line 处吸光度好，对 365nm 的光具有较好吸收，光敏感度高。

采用本申请实施例 1 的感光树脂组合物的进行图案化，结果显示线宽 4 μm 掩膜版下的光刻图案条纹清晰平整无残胶粘连，该感光树脂组合物可获得的图案分辨率为 4 μm。

采用百格测试法对实施例 1 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试，结果显示实施例 1 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力分别达到国标可靠性百格测试 3B 与 4B 标准。

百格测试参照标准《GBT9286-1998》进行。国标百格测试包括以下 6 个等级：5B 标准：切口的边缘完全光滑、格子边缘没有任何剥落；4B 标准：切口相交处有小片剥落，划格区实际破损不超过 5%；3B 标准：切口的边缘或相交处有剥落，破损面积大于 5%，小于 15%；2B 标准：切口边缘有部分剥落或大片剥落，或部分格子整片剥落，破损面积大于 15%，小于 35%；1B 标准：切口边缘大片剥落，或部分格子整片剥落，破损面积大于 35%，小于 65%；0B 标准：破损面积大于 65%。

本申请实施例的光产酸剂通过在萘酰亚胺的萘环上引入氮唑环，并在氮唑环上引入基苯基，利用苯基与氮唑环的特殊电子效应调控光产酸剂的最佳吸光波长落在 345~355 nm，同时

可以使固化膜与硅、铜之间的附着力具有较高水平。

实施例 2

(一) 光产酸剂 6-a 的合成

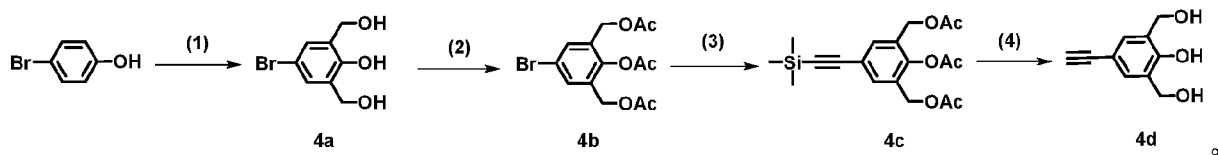
(1) 将 4-溴苯酚和氢氧化钾按摩尔比 3:4 溶解在 2-丙醇中, 滴加 0.3 mL 甲醛水溶液后, 在 40°C 下加热搅拌 48 小时。冷却到室温后, 倒入 1 mL 盐酸后静置 6 h 形成红色沉淀。抽滤去除红色沉淀后再静置两天, 析出白色沉淀, 干燥后得到白色固体的化合物 4a。

(2) 将 95 mg 化合物 4a 溶解在吡啶中, 冰水浴的条件下滴加 0.2 mL 的乙酸酐。在室温下搅拌 1.5 h 后, 加入 10 mL 的乙酸乙酯。用五水硫酸铜溶液洗涤以除去吡啶, 有机层干燥后旋蒸浓缩, 用乙酸乙酯和正己烷柱层析后得到白色的固体化合物 4b。

(3) 将 128 mg 化合物 4b 及 0.07 mL 三甲基硅乙炔溶解在三乙胺中, 氮气气氛下加入 6.7 mg 三苯基磷、8.3 mg 碘化亚铜及 5.2 mg 双(三苯基磷)二氯化钯。加热回流 24 h。过滤, 旋蒸除去溶剂, 用乙酸乙酯和正己烷柱层析后得到棕色液体化合物 4c。

(4) 在冰水浴的条件下, 向氢化铝锂的 THF 溶液中滴加化合物 4c 的 THF 溶液, 室温下搅拌 2 h, 冰水浴条件下滴加 1 mL 的去离子水。将反应液在室温下继续搅拌 12 h。加入 10 mL HCl 水溶液反应液以沉淀出铝盐。过滤, 减压旋蒸后, 用乙酸乙酯溶解后再用饱和食盐水洗涤, 有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸除去溶剂, 得到白色固体化合物 4d (即羟甲基取代羟基苯乙炔)。

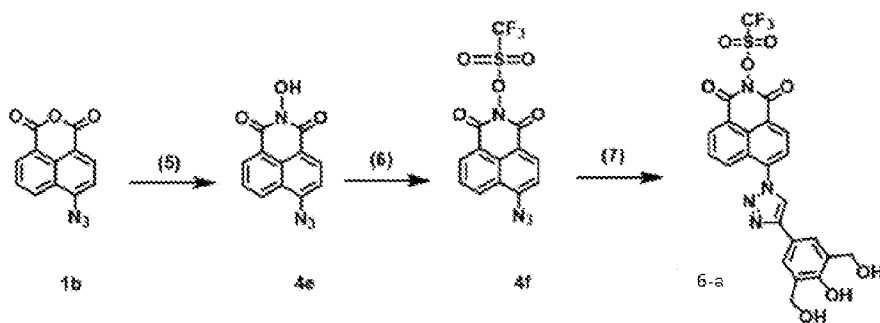
上述步骤 (1) 至步骤 (4) 的合成反应过程如下所示:



(5) 将化合物 1b、盐酸羟胺和碳酸氢钠按摩尔比 5:6:6 的比例溶解于乙醇中。高温下回流 8 小时, 减压抽滤, 用乙醇、去离子水反复洗涤, 鼓风干燥得到橙黄色粉末化合物 4e。

(6) 将化合物 4e 溶于乙腈中, 在氮气氛围和冰浴下滴加 2 倍摩尔量的吡啶和 2 倍摩尔量的三氟甲磺酸酐, 高温反应 3 h, 反应结束后, 待反应液冷却到室温, 直接抽滤, 滤渣用乙腈冲洗后用油泵抽干, 得到为黄色粉末的化合物 4f。(7) 将等摩尔比的化合物 4f 和化合物 4d 溶解在 THF 溶液中, 氮气气氛下先后加入等摩尔量的五水硫酸铜和 5 倍摩尔量的抗坏血酸钠, 高温回流反应 5 h。将反应液倒入冰水中析出, 过滤收集黄绿色沉淀, 鼓风干燥 4 h 得到光产酸剂 6-a。质谱[M+H]⁺计算值为 564.0, 实验值为 564.1。

上述步骤 (5) 至步骤 (7) 的合成反应过程如下所示:



(二) 感光树脂组合物的制备

取 100 质量份的分子量 30000 左右的 PHI 树脂、8 质量份实施例 2 制备的光产酸剂以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 298 质量份 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使得组合物的总固含量为 30wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

（三）图案化的固化膜的制备

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 80-150 mJ/cm²。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 80-150 mJ/cm²。

将实施例 2 制备的光产酸剂采用紫外可见光谱仪进行测试，获知实施例 2 制备的光产酸剂在 i-line 处吸光度好，对 365nm 的光具有较好吸收，光敏感度高。

采用本申请实施例 2 的感光树脂组合物进行图案化，结果显示，线宽 2μm 掩膜版下的光刻图案条纹清晰平整无残胶粘连，该感光树脂组合物可获得的图案分辨率为 2μm。

采用百格测试法对实施例 2 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试，结果显示实施例 2 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力分别达到国标可靠性百格测试 3B 与 4B 标准。

本申请实施例的光产酸剂通过在萘酰亚胺的萘环上引入氮唑环，并在氮唑环上引入多羟基苯基，一方面可以利用多羟基苯基与氮唑环的电子效应调控光产酸剂的最佳吸光波长落在 350~360 nm；同时可以使固化膜与硅、铜之间的附着力具有较高水平；另外通过多羟基苯基可以提高树脂组合物在碱性显影液中的溶解性，从而最终可提高图案的分辨率，减少非曝光区的残胶现象。

实施例 3

（一）光产酸剂 10-a 的合成

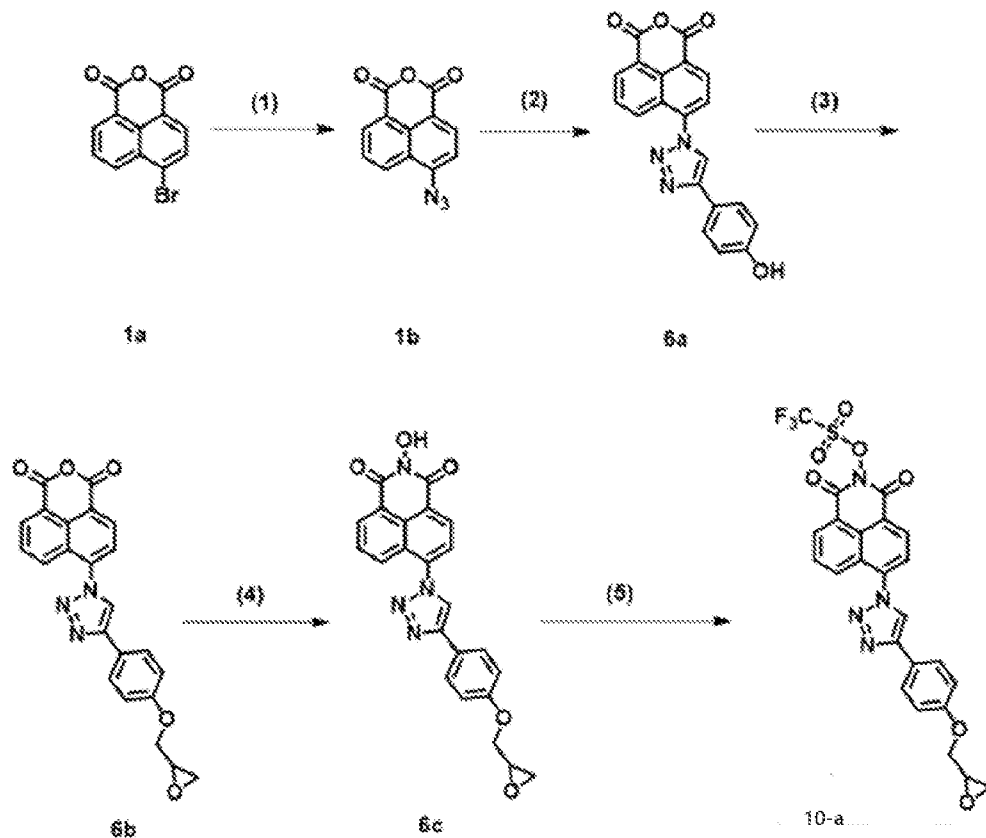
（1）将化合物 1a 溶解在 DMF（N,N-二甲基甲酰胺）中，室温下将滴加等摩尔量的叠氮化钠的水溶液到反应体系中高温反应 2 h。反应结束后，待反应液冷却到室温后倒入冰水中析出，过滤收集黄色沉淀，50 °C 鼓风干燥 7 h 得到化合物 1b。（2）将等摩尔比的化合物 1b 和 4-乙炔基苯酚溶解于 DMF 中，加入等摩尔量的五水硫酸铜 5 倍摩尔量的抗坏血酸钠。反应混合物在高温下搅拌反应 14 h，倒入冰水中，抽滤得到固体沉淀。用冷水洗涤沉淀后，烘干，得到化合物 6a。

（3）将化合物 6a 和 NaH 按摩尔比为 1:3 的比例加入无水四氢呋喃中。氮气气氛下室温搅拌 1 小时后，将 5 倍摩尔量环氧氯丙烷的四氢呋喃溶液逐滴加入反应混合物。加热回流 8 小时，冷却至室温后，将溶液混合物倒入水中，并用乙醚萃取。合并有机层，用无水 Na₂SO₄ 干燥，旋蒸除去溶剂，通过柱色谱法提纯即可得到化合物 6b。

（4）将化合物 6b、盐酸羟胺、碳酸氢钠按摩尔比 5:6:6 的比例溶解于乙醇中。回流反应 3 h，冷却到室温后抽滤，用乙醇、去离子水反复洗涤，70 °C 下鼓风干燥得到橙黄色粉末化合物 6c。

（5）将化合物 6c 溶于乙腈，滴加 2 倍摩尔量的吡啶与 2 倍摩尔量的三氟甲烷磺酰氯。高温反应 15 h，旋蒸除去溶剂，经硅胶柱层析提纯得到光产酸剂 10-a。质谱[M+H]⁺：计算值为 560.1，实验值为 560.2。

上述步骤（1）至步骤（5）的合成反应过程如下所示：



(二) 感光树脂组合物的制备

取 100 质量份的分子量 30000 左右的 PHI 树脂、8 质量份实施例 3 中合成的光产酸剂以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 298 质量份的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，使得组合物的总固含量为 30wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

(三) 图案化的固化膜的制备

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 $100\text{--}150\text{ mJ/cm}^2$ 。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 $100\text{--}150\text{ mJ/cm}^2$ 。

将实施例 3 制备的光产酸剂采用紫外可见光谱仪进行测试，获知实施例 3 制备的光产酸剂在 i-line 处吸光度好，对 365nm 的光具有较好吸收，光敏感度高。

图 2 和图 3 为本申请实施例 3 的感光树脂组合物的光刻效果图，具体地，图 2 为线宽 $8\mu\text{m}$ 掩膜版下的光刻图案（固化后）；图 3 为线宽 $4\mu\text{m}$ 掩膜版下的光刻图案（固化后）。由图 2 可知，线宽 $8\mu\text{m}$ 掩膜版下的光刻图案陡直无塌陷，图案清晰平整。由图 3 可知，线宽 $4\mu\text{m}$ 掩膜版下的光刻图案可基本显影开出，该感光树脂组合物可获得的最佳图案分辨率约为 $4\mu\text{m}$ 。

采用百格测试法对实施例 3 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试，结果显示实施例 3 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力均达到国标可靠性百格测试 4B 标准。

本申请实施例的光产酸剂通过在萘酰亚胺的萘环上引入氮唑环，并在氮唑环上引入环氧烷氧基取代苯基，一方面可以利用环氧烷氧基取代苯基与氮唑环的电子效应调控光产酸剂的最佳吸光波长落在 355~380 nm；同时可以使固化膜与硅、铜之间的附着力具有较高水平；另

外通过环氧基团在酸催化与高温下能够发生交联反应，可以提高树脂在显影与固化过程中的交联程度，提升图案的平整度，倾角由普通的 60°-70° 提高到 90° 附近。

实施例 4

(一) 光产酸剂 13-a 的制备

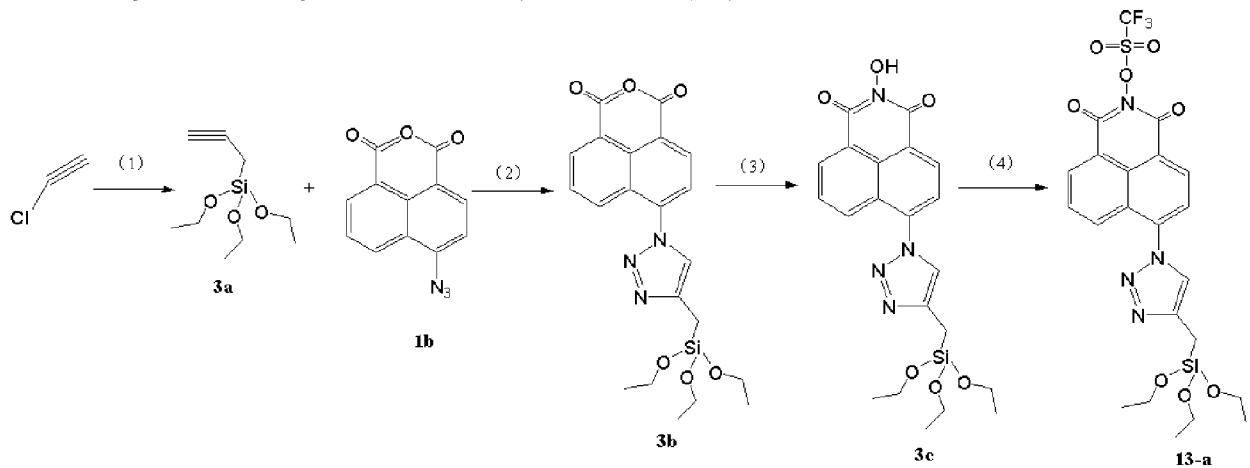
(1) 将催化量的氯化铜和 N,N-二异丙基乙胺溶解在乙醚中，在冰水浴的条件下，缓慢滴加等摩尔量的 3-氯丙炔和三氯硅烷的混合乙醚溶液，升到室温后搅拌 2 h。将反应液中的固体过滤后，80 °C 的条件下减压蒸馏，得到化合物 3a。

(2) 将化合物 1b 和过量化合物 3a (约 4 倍摩尔量) 溶解在 THF 中，氮气气氛下先后加入等摩尔量的五水硫酸铜和 5 倍摩尔量的抗坏血酸钠，高温回流反应 5 h。将反应液倒入冰水中析出，过滤收集黄绿色沉淀，鼓风干燥 4 h 得到化合物 3b。

(3) 将化合物 3b、盐酸羟胺和碳酸氢钠按摩尔比 5:6:6 的比例溶于乙醇中，高温回流 8 小时，减压抽滤，用乙醇、去离子水反复洗涤，70 °C 鼓风干燥得到橙黄色粉末化合物 3c。

(4) 将化合物 3c 溶于乙腈中，在氮气氛围和冰浴下滴加 2 倍摩尔量的吡啶和 2 倍摩尔量的三氟甲磺酸酐，60 °C 反应 3 h 后冷却到室温，直接抽滤，滤渣用乙腈冲洗后用油泵抽干，得到为白色粉末的光产酸剂 13-a。质谱 $[M+H]^+$ ：计算值为 588.1，实验值为 588.2。

上述步骤 (1) 至步骤 (4) 的合成反应过程如下所示：



(二) 感光树脂组合物的制备

取 100 质量份的分子量 30000 左右的 PHI 树脂、12 质量份实施例 4 中合成的光产酸剂以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 308 质量份的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，使得组合物的总固含量为 30 wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

(三) 图案化的固化膜的制备

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 120-170 mJ/cm²。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 120-170 mJ/cm²。

将实施例 4 制备的光产酸剂采用紫外可见光谱仪进行测试，获知实施例 4 制备的光产酸剂在 i-line 处吸光度好，对 365nm 的光具有较好吸收，光敏感度高。

图 4 为本申请实施例 4 的感光树脂组合物的光刻效果图，具体地为不同线宽掩膜版下的

光刻图案（固化后）。由图 4 可知，线宽 $2\mu\text{m}$ 掩膜版下的光刻图案清晰平整无残胶粘连，该感光树脂组合物可获得的图案分辨率为 $2\mu\text{m}$ 。

采用百格测试法对实施例 4 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试，结果显示实施例 4 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力分别达到国标可靠性百格测试 4B 与 5B 标准。

本申请实施例的光产酸剂通过在萘酰亚胺的萘环上引入氮唑环，并在氮唑环上引入末端含烷氧基硅烷的取代苯基，一方面可以利用取代苯基与氮唑环的电子效应调控光产酸剂的最佳吸光波长落在 380 nm 附近，提高 i-line 光敏感性；同时通过末端的烷氧基硅烷基团可以更进一步提高固化膜与硅片、铜片之间的附着力，消除了漂胶现象，同时可提高固化膜层结构稳定性。

实施例 5

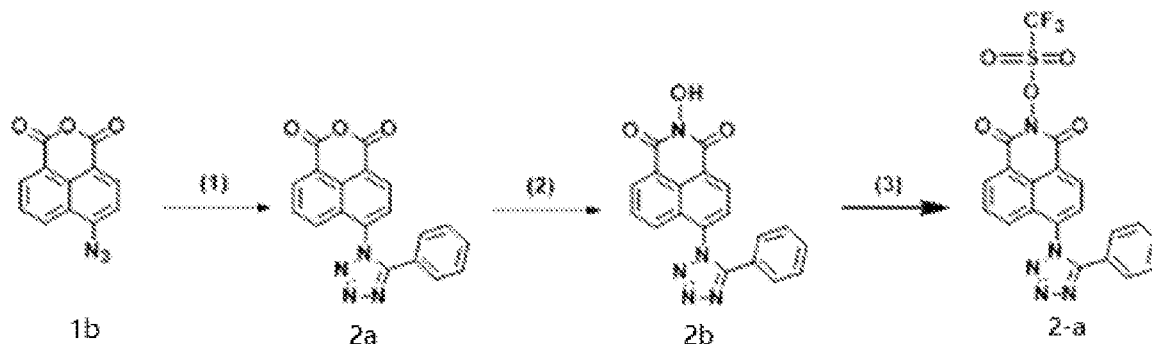
（一）光产酸剂 2-a 的制备

（1）将化合物 1b 和过量苯甲腈（约 4 倍摩尔量）溶解在 THF 中，氮气气氛下先后加入等摩尔量的五水硫酸铜和 5 倍摩尔量的抗坏血酸钠，高温回流反应 5 h。将反应液倒入冰水中析出，过滤收集黄绿色沉淀，鼓风干燥 4 h 得到化合物 2a。

（2）将化合物 2a、盐酸羟胺和碳酸氢钠按照摩尔比 5:6:6 的比例溶解于乙醇中。高温回流 8 小时，减压抽滤，用乙醇、去离子水反复洗涤，鼓风干燥得到橙黄色粉末化合物 2b。

（3）将化合物 2b 溶于乙腈中，在氮气氛围和冰浴下滴加 2 倍摩尔量的吡啶和 2 倍摩尔量的三氟甲磺酸酐， 60°C 反应 3 h 后冷却到室温，直接抽滤，滤渣用乙腈冲洗后用油泵抽干，得到为白色粉末的光产酸剂 2-a。质谱 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 计算值为 489.0，实验值为 489.1。

上述步骤（1）至步骤（3）的合成反应过程如下所示：



（二）感光树脂组合物的制备

取 100 质量份的分子量 30000 左右的 PHI 树脂、10 质量份实施例 5 中合成的光产酸剂以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 303 质量份的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使得组合物的总固含量为 30 wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

（三）图案化的固化膜的制备

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 $100\text{--}150\text{ mJ/cm}^2$ 。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 $100\text{--}150\text{ mJ/cm}^2$ 。

将实施例 5 制备的光产酸剂采用紫外可见光谱仪进行测试，获知实施例 5 制备的光产酸

剂在 i-line 处吸光度好, 对 365nm 的光具有较好吸收, 光敏感度高。

采用本申请实施例 4 的感光树脂组合物进行图案化, 结果显示线宽 4 μ m 掩膜版下的光刻图案清晰平整, 无粘连, 该感光树脂组合物可获得的最佳图案分辨率约为 4 μ m。

采用百格测试法对实施例 4 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试, 结果显示实施例 5 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力分别达到国标可靠性百格测试 3B 与 4B 标准。

本申请实施例的光产酸剂通过在萘酰亚胺的萘环上引入四氮唑环, 并在四氮唑环上引入取代苯基, 可以利用苯基与四氮唑环的电子效应调控光产酸剂的最佳吸光波长落在 345-360 nm 附近, 提高 i-line 光敏感性; 同时可以使固化膜与硅、铜之间的附着力具有较高水平。

对比例 1

感光树脂组合物的制备: 取实施例 1 合成的 100 质量份的 PHI-30000 树脂、12 质量份的光产酸剂 PTMA ((5-丙基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基) - (2-甲基苯基) 乙腈) 以及 20 质量份的交联剂 MBHP, 溶解于 298 质量份的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 使得组合物的总固含量为 30 wt.%, 搅拌混合均匀后真空脱泡, 形成感光树脂组合物。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜, 方法同实施例 1, 其中曝光过程中的曝光能量为 150-200 mJ/cm²。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜, 方法同实施例 1, 其中曝光过程中的曝光能量为 150-200 mJ/cm²。

对比例 1 中光产酸剂 PTMA 的最佳吸光波长在 415nm, i-line 处吸光度不佳。

图 5 为本申请对比例 1 的感光树脂组合物的光刻效果图, 具体地为不同线宽掩膜版下的光刻图案 (固化后)。从图 5 可以看出, 采用本申请对比例 1 的感光树脂组合物光刻显影后漂胶严重, 底膜与硅片的粘附力不足, 勉强可以得到 10 μ m 分辨率的条纹。

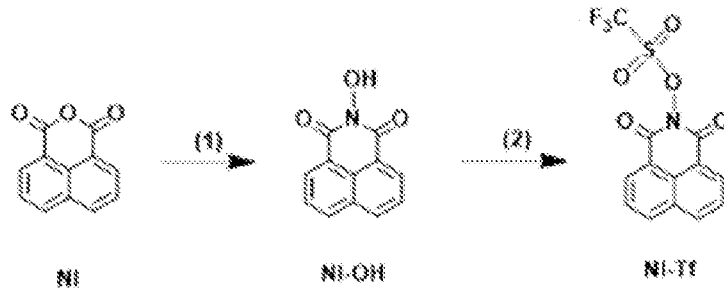
采用百格测试法对对比例 1 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试, 结果显示对比例 1 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力均达到国标可靠性百格测试 2B 标准。

对比例 2

(一) 无取代的萘酰亚胺型光产酸剂的合成

(1) 将 1,8-萘二酐、盐酸羟胺和碳酸氢钠按照比 5:6:6 的比例溶解于乙醇, 高温下回流 3 h。将反应混合物减压抽滤, 用乙醇和水反复洗涤, 80°C 干燥得到深黄色粉末 NI-OH。

(2) 将 NI-OH 和吡啶按照摩尔比 2:3 的比例溶解于乙腈, 冰浴下缓慢滴加与吡啶等摩尔量的三氟甲磺酸酐。高温搅拌反应 12 小时后 (TLC 监测反应, 产物点不再增加), 减压旋蒸得到棕黄色固体。粗产物经硅胶柱层析得到白色固体, 即无取代的萘酰亚胺型光产酸剂 NI-Tf。1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ : 8.65-8.62 (m, 4H), 7.96-8.00 (m, 2H)。质谱 [M+H]⁺: 计算值为 346.0, 实验值为 346.0。



(二) 感光树脂组合物的制备

取 100 质量份的 PHI-30000 树脂、10 质量份对比例 2 中合成的 PAG 以及 20 质量份的交联剂 MBHP，溶解于 303 质量份的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使得组合物的总固含量为 30 wt.%，搅拌混合均匀后真空脱泡，形成感光树脂组合物。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在硅片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 150-200 mJ/cm²。

将配制好的感光树脂组合物旋涂在铜片上制得图案化的固化膜，方法同实施例 1，其中曝光过程中的曝光能量为 150-200 mJ/cm²。

对比例 2 的光产酸剂的最佳吸收波长在 340nm，在 i-line 处吸光度一般。

图 6 和图 7 为本申请对比例 2 的感光树脂组合物的光刻效果图，其中，图 6 为线宽 8μm 掩膜版下的光刻图案（固化后）；图 7 为线宽 4μm 掩膜版下的光刻图案（固化后）。从图 6 可以看出，线宽 8μm 掩膜版下的光刻图案条纹溶解收缩导致平整度差，从图 7 可以看出，线宽 4μm 掩膜版下的光刻图案条纹间显影不净导致粘连严重。对比例 2 的感光树脂组合物的图案分辨率为 8μm。

采用百格测试法对对比例 2 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力进行测试，结果显示对比例 2 固化膜与硅片、以及固化膜与铜片之间的附着力均达到国标可靠性百格测试 3B 标准。

将实施例 1-5 与对比例 1-2 中光产酸剂的最佳吸光波长、感光树脂组合物的光刻性能以及感光树脂组合物固化膜与硅、铜界面的粘附性结果汇总如表 1 所示。

表 1. 实施例与对比例试验结果

对象	吸光波长 (nm)	曝光剂量 (mj/cm ²)	分辨率 (μm)	硅界面粘附 (百格法)	铜界面粘附 (百格法)
实施例 1	345-355	100-150	4	3B	4B
实施例 2	350-360	80-150	2	3B	4B
实施例 3	355-380	100-150	4	4B	4B
实施例 4	380	120-170	2	4B	5B
实施例 5	345-360	100-150	4	3B	4B
对比例 1	415	150-200	10	2B	2B
对比例 2	340	150-200	8	3B	3B

由表 1 的结果可知，相比对比例 1-2，本申请实施例 1-5 的光产酸剂的最佳吸光波长向 365 nm 靠近，且 i-line 处的吸光度较高，因此光刻图案的分辨率提升，实施例 1-5 显示至少可以获得 4μm 的分辨率。相比对比例 1-2，本申请实施例 1-5 的感光树脂组合物固化膜与硅、铜界面的粘附性提升。一些实施例中，采用本申请实施例的光产酸剂还可以一定程度使曝光过程中所需曝光剂量降低。

权利要求书

1. 一种感光分子, 其特征在于, 所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X, 与所述杂环基连接的 R₂;

所述杂环基 X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基; 所述 R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

2. 如权利要求 1 所述的感光分子, 其特征在于, 所述取代磺酸基表示为 -SO₃R₁, 所述 R₁ 包括烷基、芳基、烷基芳基、卤代烷基或卤代芳基中的一个基团。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的感光分子, 其特征在于, 所述杂环基 X 为含有三个氮原子的五元或六元杂环基, 且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的感光分子, 其特征在于, 所述杂环基 X 为含有四个氮原子的五元或六元杂环基, 且其中的一个氮原子与萘环的碳原子连接。

5. 如权利要求 1-4 任一项所述的感光分子, 其特征在于, 所述含烷氧基硅烷的基团包括含 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷中的一个基团。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的感光分子, 其特征在于, 所述感光分子的分子结构还包括与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的 R₃, R₃ 包括氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯芳基、芳烯基、炔芳基、芳炔基、卤代烷基、卤代芳基、烷氧基烷基、烷氧基芳基、环氧烷基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基烷基、氨基芳基、氰基烷基、氰基芳基、羧基烷基、羧基芳基、酯基烷基、酯基芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基醇基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

7. 如权利要求 6 所述的感光分子, 其特征在于, 所述 R₁、R₂、R₃ 为含碳基团时, 碳原子数为 1-20。

8. 一种感光分子, 其特征在于, 所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的所述取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X, 与所述杂环基连接的 R₂; 所述感光分子采用如下方法制备得到:

将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位接枝取代杂环基-X-R₂, 并在酞基酰胺化后接枝取代磺酸基, 得到感光分子; 其中, X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基; R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

9. 一种感光分子的制备方法, 其特征在于, 包括:

将 4-溴-1,8-萘二甲酸酐中的溴取代位接枝取代杂环基-X-R₂, 并在酞基酰胺化后接枝取代磺酸基, 得到感光分子, 所述感光分子的分子结构包括萘酰亚胺结构、与所述萘酰亚胺结构中氮原子连接的所述取代磺酸基、以及与所述萘酰亚胺结构中萘环连接的杂环基 X, 与所述杂环基连接的 R₂; 其中, X 包括含有 O、N 或 S 的杂环基; R₂ 包括卤素、芳基、芳烷基、烷

芳基、卤代芳基、烷氧基芳基、环氧烷基、环氧芳基、羟基烷基、羟基芳基、羟基烷基取代羟基芳基、氨基芳基、烷基醚基、芳基醚基、环氧烷氧基、环氧烷氧基取代芳基、或含烷氧基硅烷中的一个基团。

10. 一种光产酸剂，其特征在于，所述光产酸剂包括权利要求 1-8 任一项所述的感光分子或权利要求 9 所述的制备方法制备得到的感光分子。

11. 如权利要求 1-8 任一项所述的感光分子，或权利要求 9 所述的制备方法制备得到的感光分子，或如权利要求 10 所述的光产酸剂在图案化处理中的应用。

12. 一种感光树脂组合物，其特征在于，所述感光树脂组合物包括树脂或树脂前驱体、交联剂和如权利要求 10 所述的光产酸剂。

13. 如权利要求 12 所述的感光树脂组合物，其特征在于，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中光产酸剂为 0.5-20 质量份。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的感光树脂组合物，其特征在于，所述树脂包括酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯并环丁烯树脂、苯并噁唑树脂、聚酰亚胺树脂中的一种或多种。

15. 如权利要求 12-14 任一项所述的感光树脂组合物，其特征在于，所述交联剂包括多羟基交联剂，所述多羟基交联剂包括含有苄基醇结构的化合物单体。

16. 如权利要求 12-15 任一项所述的感光树脂组合物，其特征在于，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中所述交联剂为 1-30 质量份。

17. 如权利要求 12-16 任一项所述的感光树脂组合物，其特征在于，所述感光树脂组合物还包括有机溶剂。

18. 如权利要求 17 所述的感光树脂组合物，其特征在于，以树脂为 100 质量份计，所述感光树脂组合物中所述有机溶剂为 130-740 质量份。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的感光树脂组合物，其特征在于，所述有机溶剂包括酯类、酮类、醚类或酰胺类有机溶剂中的一种或多种。

20. 如权利要求 12-19 任一项所述的感光树脂组合物，其特征在于，采用所述感光树脂组合物进行图案化时所需作用在所述感光树脂组合物上的曝光能量为 80 -170mJ/cm²。

21. 一种图案形成方法，其特征在于，包括：

将权利要求 12-20 任一项所述的感光树脂组合物涂覆在基体上，形成涂膜；

根据预设图案曝光所述涂膜；

采用显影液显影曝光后的所述涂膜获得树脂图案；

对所述树脂图案进行热处理。

22. 一种固化膜，其特征在于，所述固化膜为权利要求 12-20 任一项所述感光树脂组合物的固化膜。

23. 如权利要求 22 所述的固化膜，其特征在于，所述固化膜为图案化的固化膜，所述固化膜上的图案的分辨率小于或等于 4μm。

24. 一种电子器件，其特征在于，所述电子器件包括权利要求 22 或 23 所述的固化膜，或者所述电子器件包括由包含权利要求 1-8 任一项所述的感光分子的组合物固化形成的固化膜。

25. 如权利要求 24 所述的电子器件，其特征在于，所述电子器件包括硅片或金属层，所述固化膜设置在所述硅片或金属层上；所述固化膜与所述硅片之间的附着力达到国标可靠性百格测试 3B 或 4B 标准；所述固化膜与所述金属层之间的附着力达到国标可靠性百格测试 4B 或 5B 标准。

26. 如权利要求 24 或 25 所述的电子器件, 其特征在于, 所述固化膜在所述电子器件中作为保护层、钝化层、层间绝缘层、缓冲层、平坦化层、 α 射线屏蔽层或再布线层。

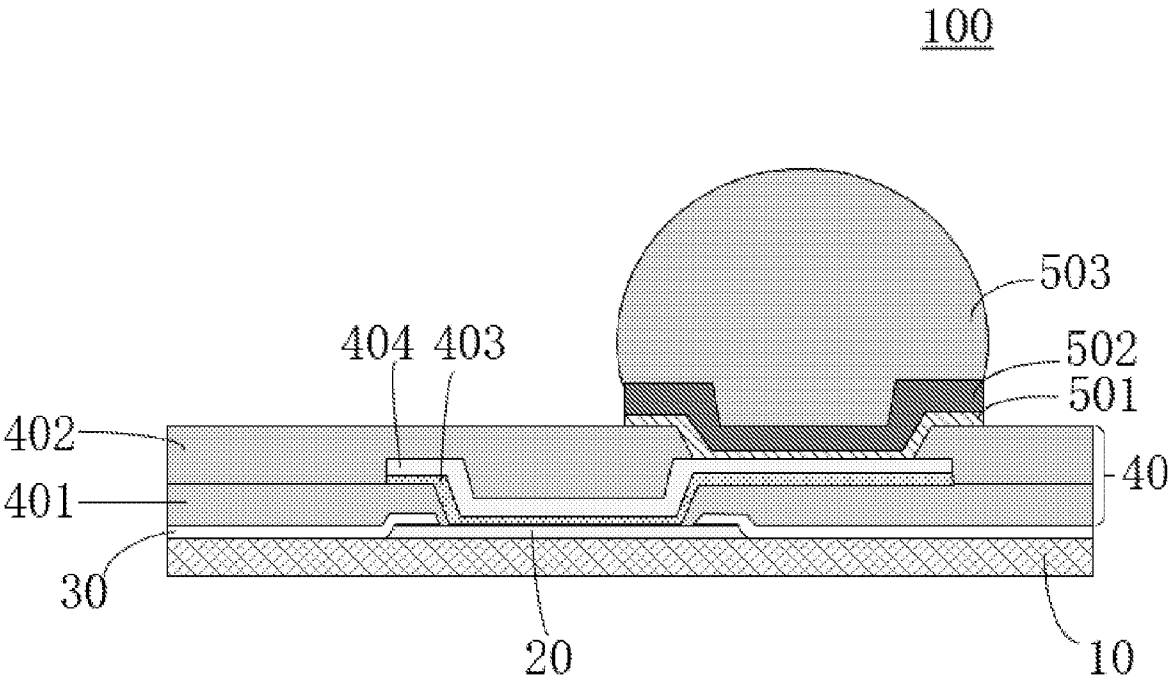


图 1

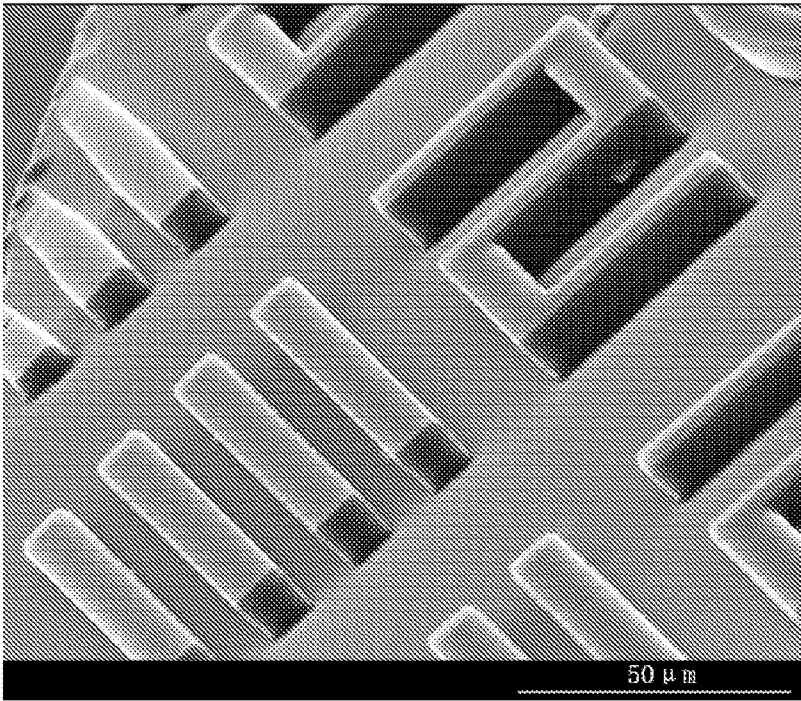


图 2

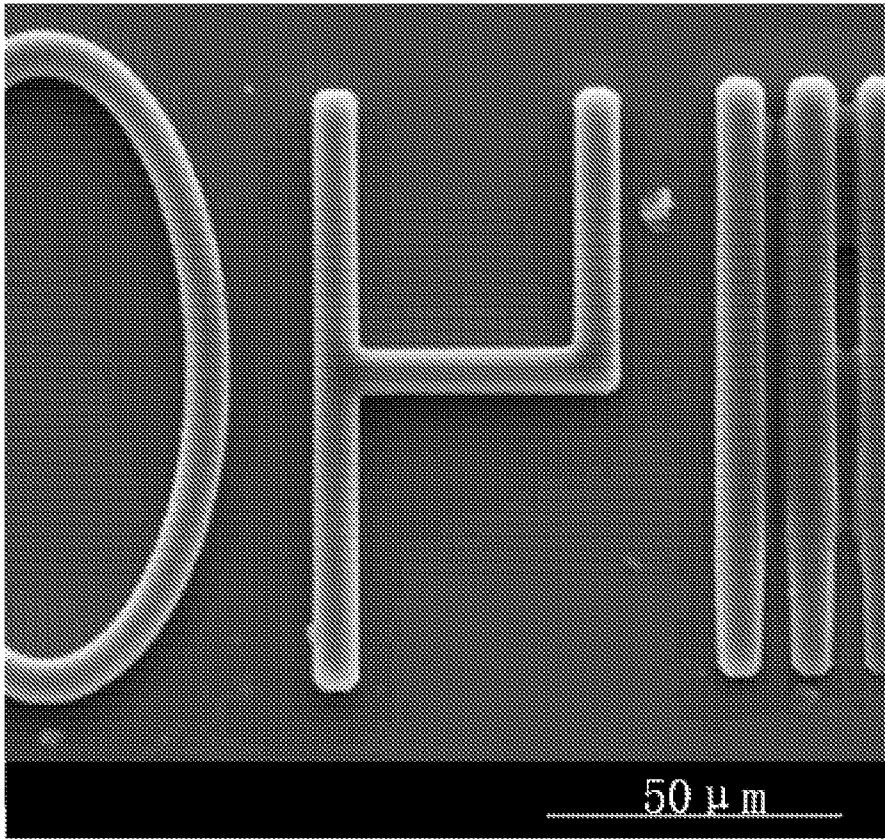


图 3

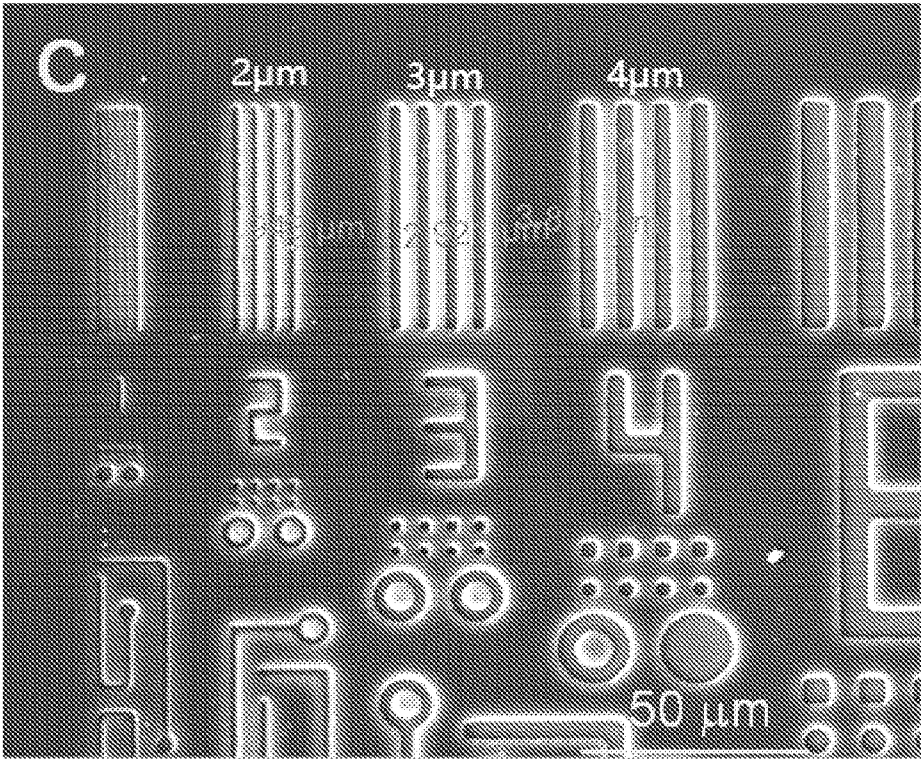


图 4

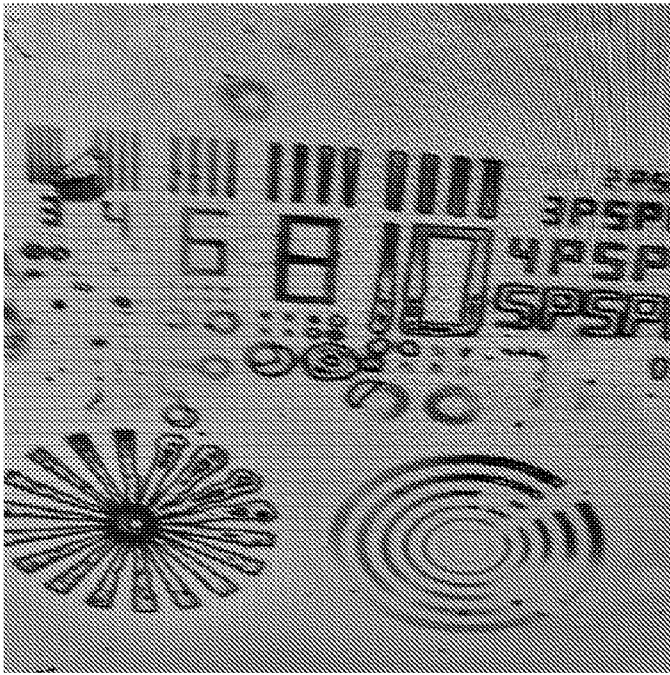


图 5

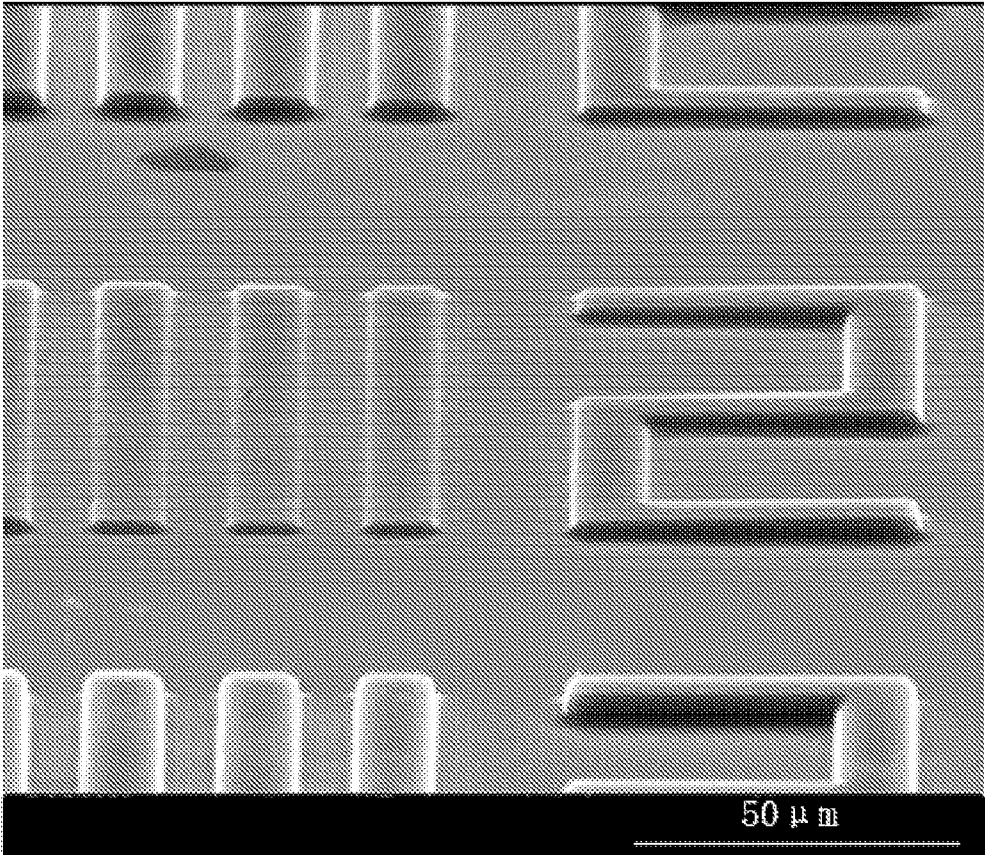


图 6

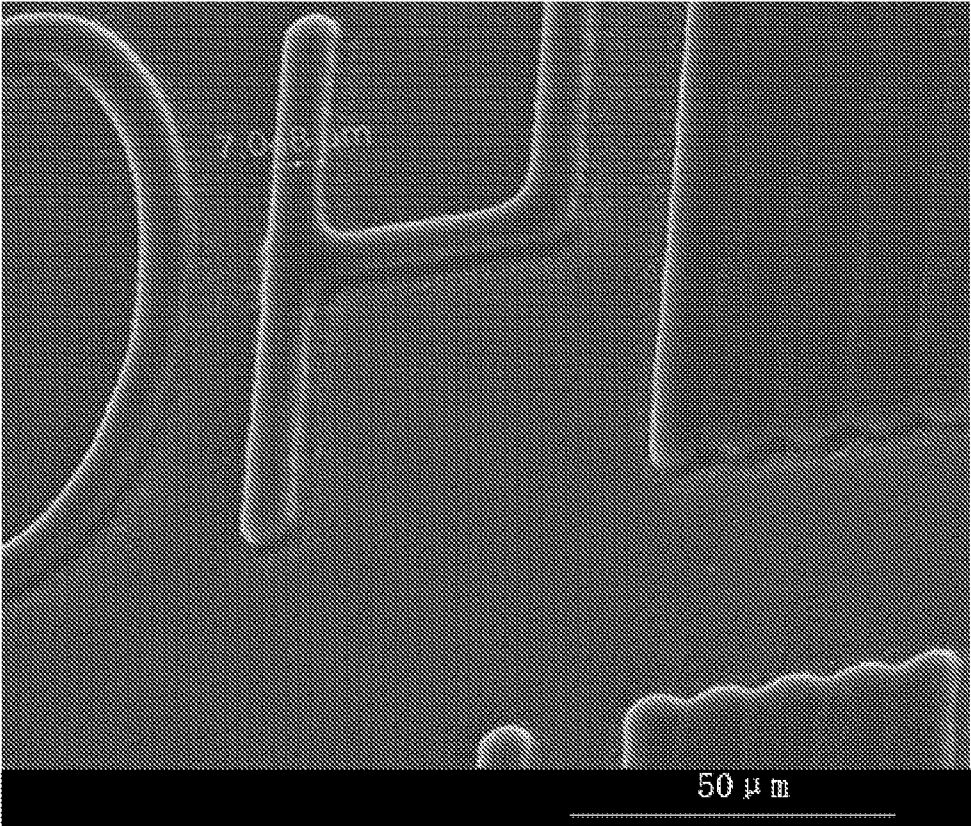


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/122570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 401/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; G03F 7/004(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C09D; G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; ENTXT; WPABS; DWPI; VEN; CNKI; STN (CAPLUS, REGISTRY, MARPAT): 感光, 光产酸, 树脂, photoacid, photosensitive, resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112552280 A (CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. et al.) 26 March 2021 (2021-03-26) description, pages 3-6, compounds A2-1, A2-4, A7-1, A7-2, A7-3, A7-5, A8-2, and A8-5, embodiment 12, pages 18-19, and table 2	1-26
X	CN 103995437 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS (LUXEMBOURG) S.A.R.L.) 20 August 2014 (2014-08-20) claims 1-10, and description, embodiments 1-10, and table 1	1-26
PX	CN 114516863 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. et al.) 20 May 2022 (2022-05-20) claims 1-21, description, embodiments 1-11, composition embodiments 1-11, and table 3	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 2022

Date of mailing of the international search report

05 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/122570

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112552280	A	26 March 2021	None			
CN	103995437	A	20 August 2014	JP	2014160199	A	04 September 2014
				KR	20140104355	A	28 August 2014
				TW	201437765	A	01 October 2014
CN	114516863	A	20 May 2022	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/122570

A. 主题的分类

C07D 401/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; G03F 7/004(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C09D; G03F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT; ENTXT; WPABS; DWPI; VEN; CNKI; STN(CAPLUS, REGISTRY, MARPAT):感光, 光产酸, 树脂, photoacid, photosensitive, resin

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 112552280 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 说明书第3-6页化合物A2-1, A2-4, A7-1, A7-2, A7-3, A7-5, A8-2, A8-5, 实施例12, 第18页至第19页, 表2	1-26
X	CN 103995437 A (AZ电子材料卢森堡有限公司) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20) 权利要求1-10, 说明书实施例1-10, 表1	1-26
PX	CN 114516863 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2022年5月20日 (2022 - 05 - 20) 权利要求1-21, 说明书实施例1-11, 组合物实施例1-11, 表3	1-26

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年12月27日

国际检索报告邮寄日期

2023年1月5日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

韩雅婷

电话号码 (86-10)62086315

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/122570

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112552280	A	2021年3月26日	无			
CN	103995437	A	2014年8月20日	JP	2014160199	A	2014年9月4日
				KR	20140104355	A	2014年8月28日
				TW	201437765	A	2014年10月1日
CN	114516863	A	2022年5月20日	无			