

(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
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/012074 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 73/10 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/082186

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 22 日 (22.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010676325.7 2020 年 7 月 14 日 (14.07.2020) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。东莞华南设计创新院 (DONGGUAN SOUTH CHINA DESIGN INNOVATION INSTITUTE) [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖园区学府路 1 号 9 栋 318 室, Guangdong 523808 (CN)。

(72) 发明人: 闵永刚 (MIN, Yonggang); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。朋小康 (PENG, Xiaokang); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。廖松义 (LIAO, Songyi); 中国广东省广

州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。黄兴文 (HUANG, Xingwen); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。张诗洋 (ZHANG, Shiyang); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。刘荣涛 (LIU, Rongtao); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。赵晨 (ZHAO, Chen); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。刘屹东 (LIU, Yidong); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) Title: PHOTSENSITIVE POLYIMIDE COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种光敏聚酰亚胺复合材料及其制备方法

(57) Abstract: Provided is a method for preparing a photosensitive polyimide composite material, comprising the following steps: successively dissolving a diamine monomer, functionalized graphene quantum dots, and a dibasic anhydride monomer in an organic solvent, wherein the dibasic anhydride monomer is added in batches; preparing a polyamide acid solution by reaction for a preset period of time; then successively introducing a photosensitive tertiary amine and a photoinitiator, and performing stirring according to a preset period of time to obtain a mixed solution; spin-coating the mixed solution to obtain a photosensitive polyamide acid film; and performing gradient imidization in a specific temperature range to obtain a photosensitive polyimide composite material, wherein the functionalized graphene quantum dots are prepared by preparing graphene quantum dots using a citric acid pyrolysis method, and subjecting the graphene quantum dots to an amidation reaction with diaminopyridine. The preparation method is simple, and the prepared graphene quantum dots reach a nanometer level and have a large specific surface area, and can be uniformly dispersed in a photosensitive polyimide matrix after modification, thus obtaining a thin film material with a uniform and controllable thickness.

(57) 摘要: 提供了一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法, 包括以下步骤: 将二元胺单体、功能化石墨烯量子点以及二元酐单体先后溶解于有机溶剂中, 其中二元酐单体分批加入; 经预设时间反应制得聚酰胺酸溶液; 然后先后掺入光敏性叔胺和光引发剂, 按照预设时间搅拌后得到混合溶液; 将混合溶液旋转涂布, 得到光敏聚酰亚胺酸薄膜; 在一定温度范围内经梯度亚胺化处理得到光敏聚酰亚胺复合材料; 其中, 功能化石墨烯量子点利用柠檬酸热解法制得石墨烯量子点, 用二氨基吡啶与功能化石墨烯量子点进行酰化反应得到。制备方法简单, 所制备的石墨烯量子点达到纳米级, 比表面积大, 经改性后可以均匀分散在光敏聚酰亚胺基体中, 形成厚度均匀可控的薄膜材料。

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))。

一种光敏聚酰亚胺复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及光敏聚酰亚胺材料领域，尤其涉及一种光敏聚酰亚胺复合材料及其制备方法。

背景技术

光敏聚酰亚胺(PSPI)与传统光刻胶相比，由于聚酰亚胺本身有着很好的介电性能，因此在使用时无需涂覆仅起工作介质作用的光阻隔剂，可以大大缩短工序，提高生产效率，已广泛应用于集成电路封装领域。目前大多光敏聚酰亚胺集中在化学增幅体系和掺杂光引发剂等方面，虽然感光灵敏度及分辨率较高，但由于聚酰亚胺的高分子结构，对小分子助剂残余物的清除会有一些阻碍作用，进而对电子元件性能产生影响，而且掺小分子杂很大程度上影响聚酰亚胺本身的机械性能及热性能。由此开发高性能的本征型光敏聚酰亚胺是一大研究难题。

发明内容

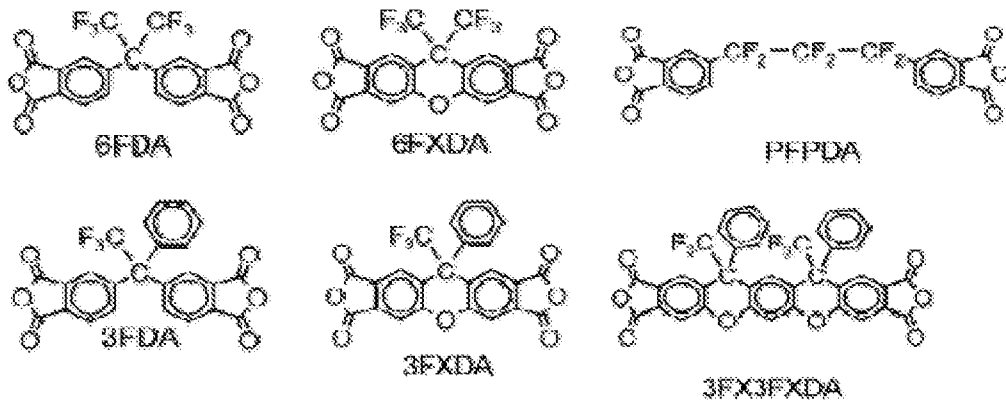
本发明为解决现有聚酰亚胺不利于使用的技术问题，提供了一种光敏聚酰亚胺复合材料及其制备方法。

本发明提供了一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，包括以下步骤：将二元胺单体、功能化石墨烯量子点以及二元酐单体先后溶解于有机溶剂中，其中二元酐单体分批加入；经预设时间反应制得聚酰胺酸溶液；然后先后掺入光敏性叔胺和光引发剂，按照预设时间搅拌后得到混合溶液；将混合溶液旋转涂布，得到光敏聚酰胺酸薄膜；在一定温度范围内经梯度亚胺化处理得到光敏聚酰亚胺复合材料；其中，功能化石墨烯量子点利用柠檬酸热解法制得石墨烯量子点，然后用二氨基吡啶与石墨烯量子点进行酰胺化反应得到。

进一步地，所述二元胺单体和二元酐单体的摩尔质量比为 1：(1~1.2)；所述功能化石墨烯量子点的质量与二元胺单体和二元酐单体的质量之和的比为 (0.1~10)：100；所述二元胺单体和二元酐单体的质量之和与有机溶剂的质量之比为 (0.5~2.5)：10。

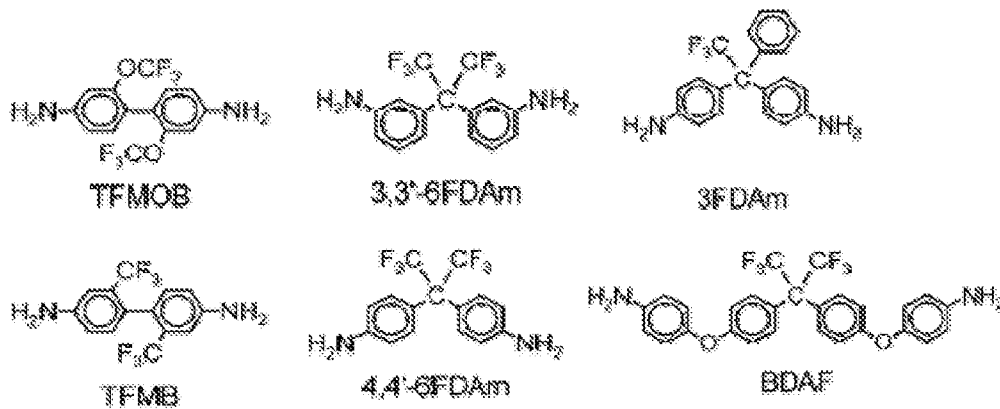
进一步地，所述的有机溶剂为 N，N-二甲基乙酰胺、N，N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

进一步地, 所述的所述二元酐单体为 6FDA、6FXDA、PFPDA、3FDA、3FXDA、3FX3FXDA 中的一种或多种, 其分子结构式如下所示:



进一步地, 所述的光敏叔胺为甲基丙烯酸二甲氨乙酯、4-叠氮基苯甲酸二甲氨乙酯或 1-(4-叠氮基苯基)丙烯酸二甲氨乙酯中的一种或多种。

进一步地, 所述的二元胺单体为 TFMOB、3,3'-6FDA_m、3FDA_m、TFMB、4,4'-6FDA_m 或 BDAF 中的一种以上, 其分子结构式如下所示:



进一步地, 所述光敏引发剂为 α, α' -二甲基苯偶酰缩酮(651)、 α, α' -乙氧基苯乙酮(DEAP)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)、四甲基米蚩酮(MK)和 2,4-二乙基硫杂蒽酮(DETX)中的一种或多种。

进一步地, 所述的柠檬酸热解法制备功能化石墨烯量子点温度范

围为 160~240°C。

进一步地，所述的二氨基吡啶为 2, 3-二氨基吡啶，2, 6-二氨基吡啶、2, 5-二氨基吡啶和 3, 4-二氨基吡啶中的一种或多种。

另一方面，本发明还提供一种光敏聚酰亚胺复合材料，所述光敏聚酰亚胺复合材料采用所述的制备方法制得。

本发明的有益效果是：本发明实施例采用二氨基吡啶对石墨烯量子点进行功能化改性，并利用原位聚合的方法可以使得石墨烯量子点在聚酰亚胺基体中的分散性可控，有效降低聚酰亚胺介电常数。在光敏聚酰亚胺中引入吡啶功能化的石墨烯量子点制备的复合薄膜材料，具有低的介电常数、亚胺化温度低、节省能耗、i 线曝光灵敏度以及分辨率较高等特点。本发明的制备方法简单，所制备的石墨烯量子点达到纳米级，比表面积大，经改性后可以均匀分散在光敏聚酰亚胺基体中，形成厚度均匀可控的薄膜材料。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

在本发明的描述中，需要理解的是，术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

在本发明中，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、

“连接”、“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

在本发明中，除非另有明确的规定和限定，第一特征在第二特征之“上”或之“下”可以包括第一和第二特征直接接触，也可以包括第一和第二特征不是直接接触而是通过它们之间的另外的特征接触。而且，第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”包括第一特征在第二特征正上方和斜上方，或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”包括第一特征在第二特征正下方和斜下方，或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

下面通过具体实施方式结合附图对本发明作进一步详细说明。

本发明提供了一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，包括以下步骤：将二元胺单体、功能化石墨烯量子点以及二元酐单体先后溶解于有机溶剂中，其中二元酐单体分批加入；经预设时间反应制得聚酰胺酸溶液；然后先后掺入光敏性叔胺和光引发剂，按照预设时间搅拌后得到混合溶液；将混合溶液旋转涂布，得到光敏聚酰胺酸薄膜；在一定温度范围内经梯度亚胺化处理得到光敏聚酰亚胺复合材料；其中，功能化石墨烯量子点利用柠檬酸热解法制得石墨烯量子点，然后用二氨基吡啶与功能化石墨烯量子点进行酰胺化反应得到。

所述的二氨基吡啶与石墨烯量子点酰胺化反应包括如下步骤：将石墨烯量子点分散于二氯亚砷和甲苯混合溶剂中，在 60~100 °C 温度范围内回流 12h，经四氢呋喃溶液清洗，干燥得到酰氯化石墨烯量子点；将酰氯化石墨烯量子点分散在四氢呋喃溶液中，加入二氨基吡啶，室温搅拌、通入氮气或氩气流，反应 6h，将产物进行透析、冷冻干燥得到氨基吡啶功能化石墨烯量子点。

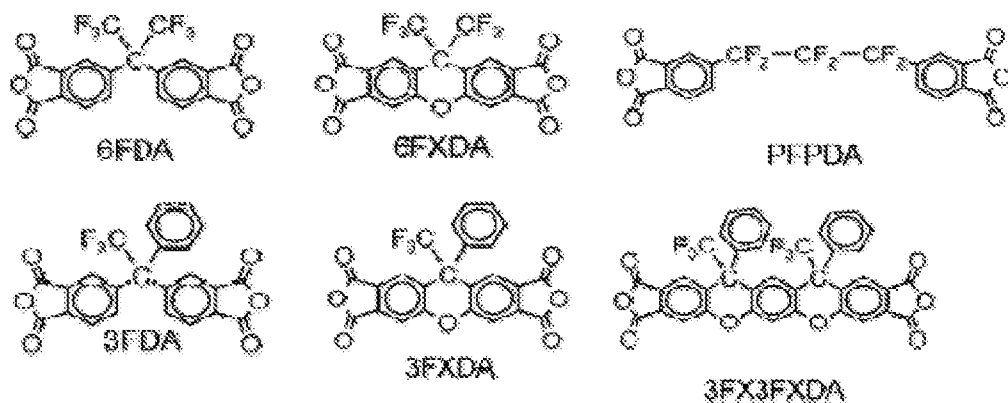
本发明实施例采用二氨基吡啶对石墨烯量子点进行功能化改性，并利用原位聚合的方法可以使得石墨烯量子点在聚酰亚胺基体中的分散性可控，有效降低聚酰亚胺介电常数。在光敏聚酰亚胺中引入吡啶功能化的石墨烯量子点制备的复合薄膜材料，具有低的介电常数、

亚胺化温度低、节省能耗、i 线曝光灵敏度以及分辨率较高等特点。本发明的制备方法简单，所制备的石墨烯量子点达到纳米级，比表面积大，经改性后可以均匀分散在光敏聚酰亚胺基体中，形成厚度均匀可控的薄膜材料。

在一个可选实施例中，所述二元胺单体和二元酐单体的摩尔质量比为 1: (1~1.2)；所述功能化石墨烯量子点的质量与二元胺单体和二元酐单体的质量之和的比为 (0.1~10): 100；所述二元胺单体和二元酐单体的质量之和与有机溶剂的质量之比为 (0.5~2.5): 10。

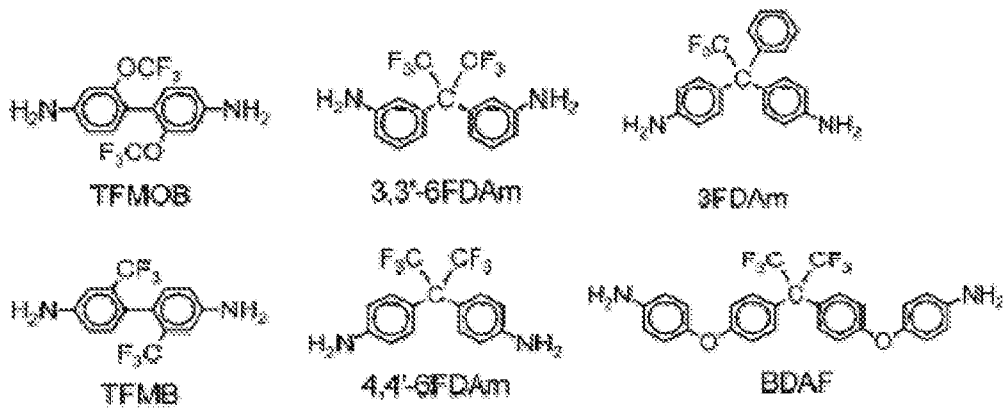
在一个可选实施例中，所述的有机溶剂为 N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

在一个可选实施例中，所述的所述二元酐单体为 6FDA、6FXDA、PFPDA、3FDA、3FXDA、3FX3FXDA 中的一种或多种，其分子结构式如下所示：



在一个可选实施例中，所述的光敏叔胺为甲基丙烯酸二甲氨乙酯、4-叠氮基苯甲酸二甲氨乙酯或 1-(4-叠氮基苯基)丙烯酸二甲氨乙酯中的一种或多种。

在一个可选实施例中，所述二元胺单体为 TFMOB、3, 3'-6FDAm、3FDAm、TFMB、4, 4'-6FDAm 或 BDAF 中的一种以上，其分子结构式如下所示：



在一个可选实施例中,所述光敏引发剂为 α , α' -二甲基苯偶酰缩酮(651)、 α , α' -乙氧基苯乙酮(DEAP)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)、四甲基米蚩酮(MK)和2,4-二乙基硫杂蒽酮(DETX)中的一种或多种。

在一个可选实施例中,所述的柠檬酸热解法制备功能化石墨烯量子点温度范围为160~240℃。所述的聚酰亚胺复合薄膜梯度亚胺化温度范围为100~400℃。

在一个可选实施例中,所述的二氨基吡啶为2,3-二氨基吡啶,2,6-二氨基吡啶、2,5-二氨基吡啶和3,4-二氨基吡啶中的一种或多种。

另一方面,本发明还提供一种光敏聚酰亚胺复合材料,所述光敏聚酰亚胺复合材料采用所述的制备方法制得。

本发明实施例采用二氨基吡啶对石墨烯量子点进行功能化改性,并利用原位聚合的方法可以使得石墨烯量子点在聚酰亚胺基体中的分散性可控,有效降低聚酰亚胺介电常数。在光敏聚酰亚胺中引入吡啶功能化的石墨烯量子点制备的复合薄膜材料,具有低的介电常数、亚胺化温度低、节省能耗、i线曝光灵敏度以及分辨率较高等特点。本发明的制备方法简单,所制备的石墨烯量子点达到纳米级,比表面积大,经改性后可以均匀分散在光敏聚酰亚胺基体中,形成厚度均匀可控的薄膜材料。

具体实施例如下:

实施例1

1. 取4.0g柠檬酸置于10 mL烧杯中,在200℃烘箱中加热30 min,得到棕色溶液,然后将棕色溶液用透析袋(截留分子量Da=500)

透析 3 天, 得到石墨烯量子点溶液, 然后经冷冻干燥 3 天后得到石墨烯量子点粉末 (GQDs);

2. 先将 1g GQDs 分散在 100 mL 二氯亚砷和 30 mL 苯溶液中, 经过 80 °C 回流 12h, 将回流产物通过四氢呋喃清洗, 并干燥 12h, 得到酰氯化 GQDs 粉末; 然后将 100mg 酰氯化 GQDs 粉末分散在四氢呋喃溶液中, 加入 20mg 2, 3-二氨基吡啶, 在室温搅拌下, 通入氮气反应 6h, 将产物用透析袋 (截留分子量 Da=500) 透析 3 天, 再将透析产物冷冻干燥 3 天后得到氨基吡啶功能化石墨烯量子点 (FGQDs-1);

3. 将 10 mmol 2, 2'-双(三氟甲基)-4, 4'-二氨基联苯 (TFMB)、0.05g (FGQDs-1) 和 10.1 mmol 六氟二酐 (6FDA) 先后溶解于 40 mL N, N-二甲基乙酰胺溶剂中 (六氟二酐分批加入), 在氮气气氛、室温下搅拌反应得到聚酰胺酸 (PAA) 混合溶液;

4. 在 PAA 混合溶液中加入 20.2 mmol 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 避光搅拌反应 1h 后加入 3 wt% 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP) 和 2 wt% 四甲基米蚩酮 (MK), 继续避光搅拌 2h 后得到光敏聚酰胺酸 (PSPAA) 混合溶液, 将 PSPAA 溶液进行旋转涂布, 得到光敏聚酰胺酸复合薄膜, 然后经 100°C、200°C、300°C、350°C、400°C 梯度亚胺化后, 得到光敏聚酰亚胺/石墨烯量子点复合薄膜材料。

测试上述所得光敏聚酰亚胺复合薄膜的平均厚度为 10 μm, 介电常数为 2.48 @1MHz, 吸水率为 0.51%, 经 UV 曝光测试这种 PSPAA 溶液对 i 线灵敏度为 140 mJ/cm², 显影后可形成 8μm 的负性光刻图案, 在半导体封装材料领域有着可观的应用前景。

实施例 2

1. 取 4.0g 柠檬酸置于 10 mL 烧杯中, 在 180 °C 烘箱中加热 45 min, 得到棕色溶液, 然后将棕色溶液用透析袋 (截留分子量 Da=500) 透析 3 天, 得到石墨烯量子点溶液, 然后经冷冻干燥 3 天后得到石墨烯量子点粉末 (GQDs);

2. 先将 1g GQDs 分散在 100 mL 二氯亚砷和 30 mL 苯溶液中, 经过 80 °C 回流 12h, 将回流产物通过四氢呋喃清洗, 并干燥 12h, 得到酰氯化 GQDs 粉末; 然后将 100mg 酰氯化 GQDs 粉末分散在四

氢呋喃溶液中，加入 20mg 2, 6-二氨基吡啶，在室温搅拌下，通入氩气流反应 6h，将产物用透析袋（截留分子量 Da=500）透析 3 天，再将透析产物冷冻干燥 3 天后得到氨基吡啶功能化石墨烯量子点（FGQDs-2）；

3. 将 10 mmol 2, 2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷（4, 4'-6FDAm）、0.05g（FGQDs-2）和 10.1 mmol 1, 3-双(3, 4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐（PFPDA）先后溶解于 40 mL N, N-二甲基甲酰胺溶剂中（六氟二酐分批加入），在氩气气氛、室温下搅拌反应生成聚酰胺酸（PAA）溶液；

4. 在 PAA 混合溶液中加入 20.2 mmol 4-叠氮基苯甲酸二甲氨乙酯，避光搅拌反应 1h 后加入 2 wt% α , α' -乙氧基苯乙酮（DEAP）和 3 wt% 2, 4-二乙基硫杂蒽酮（DETX），继续避光搅拌 2h 后得到光敏聚酰胺酸（PSPAA）混合溶液，将 PSPAA 溶液进行旋转涂布，得到光敏聚酰胺酸复合薄膜，然后经 100°C、200°C、300°C、350°C、400°C 梯度亚胺化后，得到光敏聚酰亚胺/石墨烯量子点复合薄膜材料。

测试上述所得光敏聚酰亚胺复合薄膜的平均厚度为 10 μm ，介电常数为 2.39 @1MHz，吸水率为 0.63%，经 UV 曝光测试这种 PSPAA 溶液对 i 线灵敏度为 155 mJ/cm²，显影后可形成 8 μm 的负性光刻图案。

实施例 3

1. 取 4.0g 柠檬酸置于 10 mL 烧杯中，在 220 °C 烘箱中加热 20 min，得到棕色溶液，然后将棕色溶液用透析袋（截留分子量 Da=500）透析 3 天，得到石墨烯量子点溶液，然后经冷冻干燥 3 天后得到石墨烯量子点粉末（GQDs）；

2. 先将 1g GQDs 分散在 100 mL 二氯亚砷和 30 mL 苯溶液中，经过 80 °C 回流 12h，将回流产物通过四氢呋喃清洗，并干燥 12h，得到酰氯化 GQDs 粉末；然后将 100mg 酰氯化 GQDs 粉末分散在四氢呋喃溶液中，加入 20mg 2, 5-二氨基吡啶，在室温搅拌下，通入氩气流反应 6h，将产物用透析袋（截留分子量 Da=500）透析 3 天，再将透析产物冷冻干燥 3 天后得到氨基吡啶功能化石墨烯量子点（FGQDs-3）；

3. 将 10 mmol 2, 2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷 (3, 3'-6FDAm)、0.05g FGQDs-3 和 10.1 mmol 4, 4'-(1-苯基-2, 2, 2-三氟乙叉)二邻苯二甲酸酐 (3FDA) 先后溶解于 40 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂中 (六氟二酐分批加入), 在氮气气氛、室温下搅拌反应生成聚酰胺酸(PAA)混合溶液;

4. 在 PAA 混合溶液中加入 20.2 mmol 1-(4-叠氮基苯基)丙烯酸二甲氨基乙酯, 避光搅拌反应 1h 后加入 5 wt% α , α' -二甲基苯偶酰缩酮 (651), 继续避光搅拌 2h 后得到光敏聚酰胺酸 (PSPAA) 混合溶液, 将 PSPAA 溶液进行旋转涂布, 得到光敏聚酰胺酸复合薄膜, 然后经 100°C、200°C、300°C、350°C、400°C 梯度亚胺化后, 得到光敏聚酰亚胺/石墨烯量子点复合薄膜材料。

测试上述所得光敏聚酰亚胺复合薄膜的平均厚度为 10 μm , 介电常数为 2.57 @1MHz, 吸水率为 0.59%, 经 UV 曝光测试这种 PSPAA 溶液对 i 线灵敏度为 134 mJ/cm², 显影后可形成 8 μm 的负性光刻图案。

在本说明书的描述中, 参考术语“一个实施方式”、“一些实施方式”、“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中, 对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且, 描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

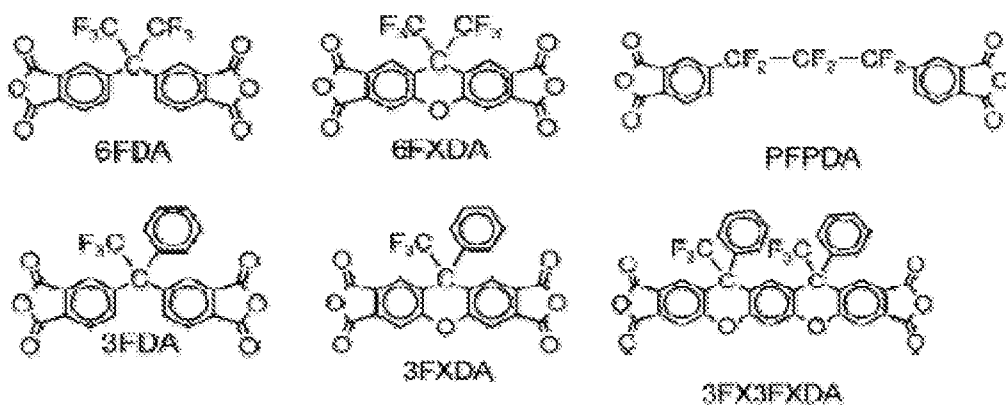
以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明, 不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换。

1. 一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将二元胺单体、功能化石墨烯量子点以及二元酐单体先后溶解于有机溶剂中，其中二元酐单体分批加入；经预设时间反应制得聚酰胺酸溶液；然后先后掺入光敏性叔胺和光引发剂，按照预设时间搅拌后得到混合溶液；将混合溶液旋转涂布，得到光敏聚酰胺酸薄膜；在一定温度范围内经梯度亚胺化处理得到光敏聚酰亚胺复合材料；其中，功能化石墨烯量子点利用柠檬酸热解法制得石墨烯量子点，然后用二氨基吡啶与石墨烯量子点进行酰胺化反应得到。

2. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征在于，所述二元胺单体和二元酐单体的摩尔质量比为 1: (1~1.2)；所述功能化石墨烯量子点的质量与二元胺单体和二元酐单体的质量之和的比为 (0.1~10): 100；所述二元胺单体和二元酐单体的质量之和与有机溶剂的质量之比为 (0.5~2.5): 10。

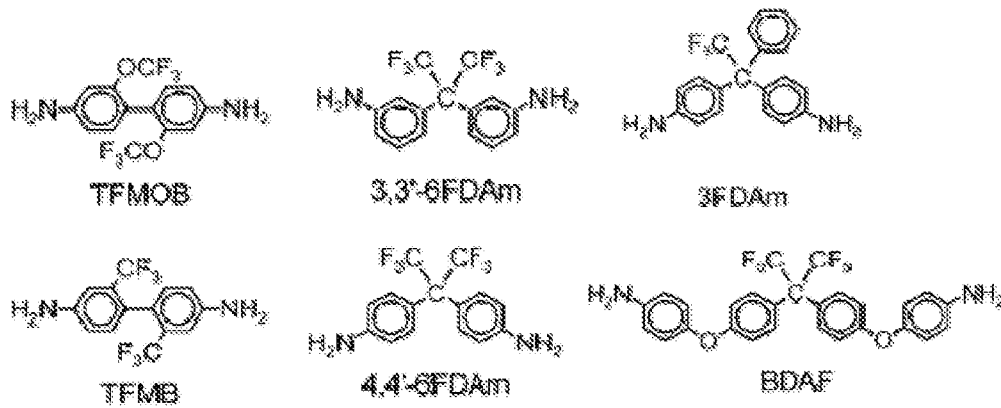
3. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征在于，所述的有机溶剂为 N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征在于，所述的所述二元酐单体为 6FDA、6FXDA、PFPDA、3FDA、3FXDA、3FX3FXDA 中的一种或多种，其分子结构式如下所示：



5. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征在于，所述的光敏叔胺为甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、4-叠氮基苯甲酸二甲氨基乙酯或 1-(4-叠氮基苯基)丙烯酸二甲氨基乙酯中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述的二元胺单体为TFMOB、3,3'-6FDAm、3FDAm、TFMB、4,4'-6FDAm或BDAF中的一种以上, 其分子结构式如下所示:



7. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述光敏引发剂为 α , α' -二甲基苯偶酰缩酮(651)、 α , α' -乙氧基苯乙酮(DEAP)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)、四甲基米蚩酮(MK)和2,4-二乙基硫杂蒽酮(DETX)中的一种或多种。

8. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述的柠檬酸热解法制备功能化石墨烯量子点温度范围为160~240°C。

9. 如权利要求1所述的一种光敏聚酰亚胺复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述的二氨基吡啶为2,3-二氨基吡啶, 2,6-二氨基吡啶、2,5-二氨基吡啶和3,4-二氨基吡啶中的一种或多种。

10. 一种光敏聚酰亚胺复合材料, 其特征在于, 所述光敏聚酰亚胺复合材料采用权利要求1~9任一项所述的制备方法制得。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/082186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)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)

C08G73; C08K9; C08K3; G03F7

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)

WPI, EPODOC, CNKI: 光敏, 光固化, 聚酰胺酸, 聚酰亚胺, 石墨烯, 量子点, 氟化单体, 叔胺, 柠檬酸, 二胺基吡啶, 酰胺化, photosensitive, photo, polyamic acid, polyimide, graphene, quantum, dot, fluorinate+, tertiary amine, citric acid, aminopyridine, amidate, amidating, amidation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111995750 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 27 November 2020 (2020-11-27) claims 1-10	1-10
Y	闫蕊 等 (YAN, Xin et al.). "石墨烯量子点/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究 (Preparation of Graphene Quantum Dots/Polyimide Composite Membrane and its Properties)" <i>现代化工 (Modern Chemical Industry)</i> , Vol. 39, No. 9, 17 September 2019 (2019-09-17), pp. 124-128	1-10
Y	CN 103554494 A (YIDUN NEW MATERIALS (SUZHOU) CO., LTD.) 05 February 2014 (2014-02-05) description, paragraphs [0005]-[0015]	1-10
Y	CN 110903649 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 24 March 2020 (2020-03-24) claims 1-4 and 8	4, 6, 10
A	CN 106536404 A (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 22 March 2017 (2017-03-22) entire document	1-10



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

18 May 2021

Date of mailing of the international search report

21 June 2021

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/082186

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111995750	A	27 November 2020	None			
CN	103554494	A	05 February 2014	None			
CN	110903649	A	24 March 2020	None			
CN	106536404	A	22 March 2017	KR	20170012345	A	02 February 2017
				IL	249163	D0	31 January 2017
				RU	2016150839	A	26 June 2018
				EP	3148925	A2	05 April 2017
				EP	3148925	A4	10 January 2018
				SG	11201609897 Y	A	29 December 2016
				JP	2017525781	A	07 September 2017
				CA	2950422	A1	18 February 2016
				WO	2016025051	A3	12 May 2016
				AU	2015302313	A1	22 December 2016
				WO	2016025051	A2	18 February 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/082186

A. 主题的分类

C08G 73/10(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)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)

C08G73; C08K9; C08K3; G03F7

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))

WPI, EP0DOC, CNKI:光敏, 光固化, 聚酰胺酸, 聚酰亚胺, 石墨烯, 量子点, 氟化单体, 叔胺, 柠檬酸, 二胺基吡啶, 酰胺化, photosensitive, photo, polyamic acid, polyimide, graphene, quantum, dot, fluorinate+, tertiary amine, citric acid, aminopyridine, amidate, amidating, amidation

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
PX	CN 111995750 A (广东工业大学等) 2020年 11月 27日 (2020 - 11 - 27) 权利要求1-10	1-10
Y	闫蕊等. “石墨烯量子点/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究” 现代化工, 第39卷, 第9期, 2019年 9月 17日 (2019 - 09 - 17), 第124-128页	1-10
Y	CN 103554494 A (倚顿新材料苏州有限公司) 2014年 2月 5日 (2014 - 02 - 05) 说明书第0005-0015段	1-10
Y	CN 110903649 A (广东工业大学等) 2020年 3月 24日 (2020 - 03 - 24) 权利要求1-4、8	4, 6, 10
A	CN 106536404 A (威廉马歇莱思大学) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 全文	1-10

☐ 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

2021年 5月 18日

国际检索报告邮寄日期

2021年 6月 21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

受权官员

陆挺峰

电话号码 86-(10)-53962185

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/082186

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	111995750	A	2020年 11月 27日	无			
CN	103554494	A	2014年 2月 5日	无			
CN	110903649	A	2020年 3月 24日	无			
CN	106536404	A	2017年 3月 22日	KR	20170012345	A	2017年 2月 2日
				IL	249163	D0	2017年 1月 31日
				RU	2016150839	A	2018年 6月 26日
				EP	3148925	A2	2017年 4月 5日
				EP	3148925	A4	2018年 1月 10日
				SG	11201609897Y	A	2016年 12月 29日
				JP	2017525781	A	2017年 9月 7日
				CA	2950422	A1	2016年 2月 18日
				WO	2016025051	A3	2016年 5月 12日
				AU	2015302313	A1	2016年 12月 22日
				WO	2016025051	A2	2016年 2月 18日