

(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 3 月 31 日 (31.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/062037 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 73/10 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/123877

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 27 日 (27.10.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011017412.8 2020 年 9 月 24 日 (24.09.2020) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 李长青 (LI, Changqing); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (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, 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,

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR RESIN, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用

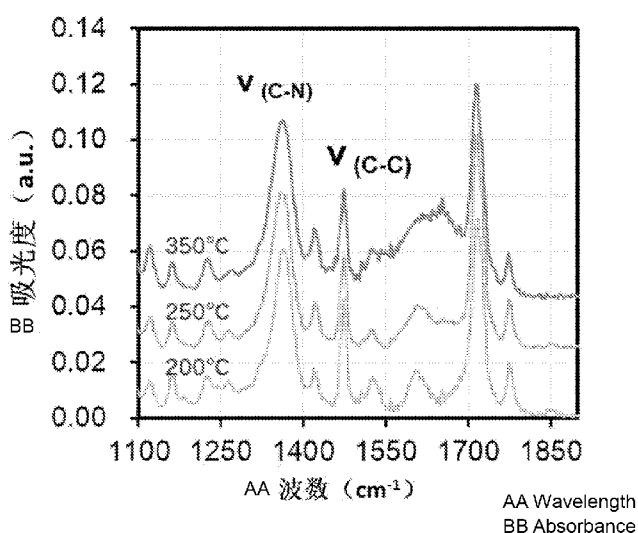


图 1

(57) Abstract: The present application provides a polyimide precursor resin, a preparation method therefor and use thereof. The polyimide precursor resin is obtained by means of polycondensation of a diamine monomer and an aromatic tetracarboxylic dianhydride. The diamine monomer comprises at least one compound having a structure as represented by formula I, and is a diamine monomer containing a N-hetero aromatic ring.

(57) 摘要: 本申请提供一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用, 所述聚酰亚胺前体树脂通过二胺单体和芳香族四羧酸二酐缩聚得到; 所述二胺单体中包括至少一种具有如式 I 所示结构的化合物, 是一种含有氮杂芳环的二胺单体。

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))。

一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于聚合物材料技术领域，涉及一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用。

背景技术

聚酰亚胺具有优异的机械性能、良好的耐热性、耐化学腐蚀性、抗辐射性能和良好的成膜性，被广泛应用于各个领域。在半导体电子领域中，聚酰亚胺可以应用于 α 粒子屏蔽层、应力缓冲层、层间介质材料或光敏再布线材料等，这些材料在现代微电子半导体产业中发挥着难以取代的重要作用。传统的聚酰亚胺前体树脂必须在至少 300~400℃ 下加热固化才能使其发挥聚酰亚胺的理想性能，这样的高温加工条件极大地限制了其在微电子领域中的应用范围，比如一些电子器件会在高温工作环境温度下失去效能。此外，高温过程常常引起塑封电路低熔焊锡的焊点开裂、脱落、重结晶等现象，破坏塑封器件的性能。随着芯片短小轻薄发展趋势的要求，在高温下处理的超薄晶圆器件中产生的残余应力，导致翘曲、剥离等严重问题，影响其使用可靠性；同时，降低固化温度还可以大大改善由于线性热膨胀系数 CTE 导致的热膨胀系数错配问题引起的残余应力问题。因此，开发固化温度低于 250℃、甚至低于 200℃ 的聚酰亚胺前体尤为重要。

所谓“低温固化”即指在 200~250℃、甚至低于该温度范围下提高聚酰亚胺的前体的亚胺化程度，使较低的温度下加热固化得到的聚酰亚胺与超过 300℃ 下加热固化得到的聚酰亚胺具有相当的机械性能和热学性能。聚酰亚胺的亚胺化过程涉及溶剂化效应、溶剂的挥发、亚胺环的脱水缩合、链段的运动和排布等

复杂过程。目前公开报道的主要有四种方式：第一，一步法。该方法可以在低温下实现聚酰胺酸的酰亚胺化过程，通常将脱水剂和催化剂加入聚酰胺酸溶液中，常见的脱水剂为乙酸酐，催化剂为有机胺，包括吡啶、喹啉、异喹啉、 β -皮考啉等。由于目前广泛应用的均苯、联苯类型的聚酰亚胺在有机溶液（如 *N*-甲基吡咯烷酮或 *N,N*-二甲基乙酰胺）中的溶解性极差，难以加工，因此这种方法只适用于可溶性聚酰亚胺体系。第二，低温固化加速剂法。目前报道的低温固化加速剂种类繁多，Masayuki Oba 研究了 26 种添加剂对聚酰胺酸溶液 100℃ 下酰亚胺化反应的催化效果，并发现其中对羟基苯甲酸、对羟基苯乙酸等 9 种加速剂反应效果最好（“Effect of curing accelerators on thermal imidization of polyamic acids at low temperature”, Masayuki Oba, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1996, 34, 651-658）。Mitsuru Ueda 等研究了一系列碱性化合物在低温下加速固化的效果，其中包括三乙烯二胺、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯（DBU）和 4-羟基吡啶（“Efficient Catalyst for Low Temperature Solid-Phase Imidization of Poly-amic acid”, Mitsuru Ueda 等, *Chemistry Letters*, 2004, 33, 1156-1157），发现碱性较强的 DBU 等添加量为体系质量 1w%时就可以实现在 200℃ 下的酰亚胺化。Shoya Uchida 等发现，聚乙二醇可以作为半芳香型聚酰亚胺体系的固化加速剂，当体系中加入 5~25w%的 PEG 可以实现在 230 摄氏度下加热固化（“Promotion of Thermal Imidization of Semi-Aliphatic Polyimide Precursors by Incorporation of Polyethylene Glycol and Their Modified Solid Structures”, Shoya Uchida 等, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2017, 30, 139-146）。第三，通过特定封端基团发生交联反应，该方法也称为 PMR 法（Polymerization of Monomer Reactants）。John F. Waters 等将单体末端使用降冰片烯进行封端，通过在 200℃ 下加热 1~2 h 形成端基交联的寡聚物（“Lower

temperature curing thermoset polyimides utilizing a substituted norbornene endcap”, John F. Waters 等, *Macromolecules*, 1992, 25, 3868-3873)。第四, 微波法。Hiroshi Matsutani 等报道了利用变频微波加热可以将传统聚酰亚胺的固化温度降低 50℃ 左右, 实现了聚酰亚胺在低温下的固化行为 (“Low temperature curing of polyimide wafer coatings”, Hiroshi Matsutani 等, *IEEE/CPMT/SEMI 29th International Electronics Manufacturing Technology Symposium*, 2004, 149-151)。

在上述四种现有技术中, 一步法的缺点在于适用的聚酰亚胺的种类十分有限, 只适用于可溶性的聚酰亚胺, 对于目前广泛使用的均苯、联苯型聚酰亚胺不能适用。固化加速剂法存在两大缺点, 其一, 低温固化加速剂的加入会导致其在薄膜中的残留问题, 由于这些加速剂的残留, 聚酰亚胺的力学性质会受到不同程度的负面影响, 甚至相比于不加入固化剂的薄膜力学性能会下降 50~70% 以上; 其二, 低温固化加速剂的用量通常比较大, 从文献中报道来看, 通常需要加入聚酰胺酸/聚酰胺酸酯两摩尔当量左右, 对于产业化生产来讲, 其带来的负面因素不可估量。末端交联基团法制备出得聚酰亚胺薄膜脆且薄, 其过高的交联程度大大破坏了薄膜的韧性。微波法得到的得聚酰亚胺薄膜的力学性质会受到较大影响, 这种方法的应用还属于探索阶段。

因此, 开发一种在不影响聚酰亚胺材料的各项性能的前提下、降低其固化温度的聚酰亚胺前体, 是本领域亟待解决的问题。

发明内容

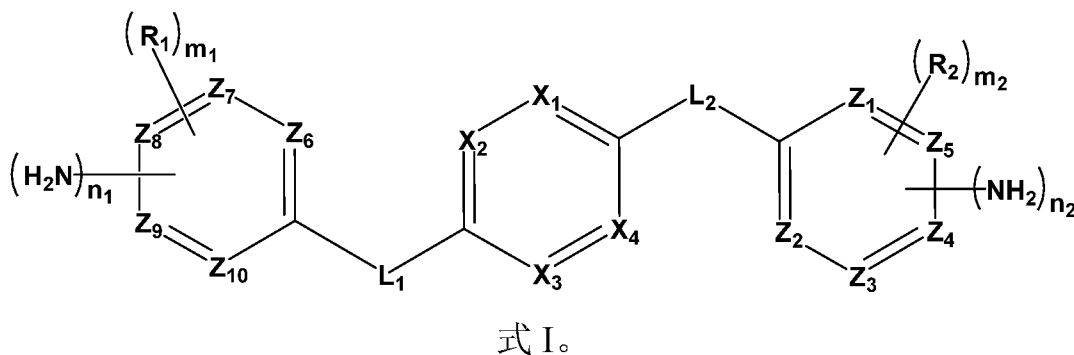
本申请的目的在于提供一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用, 通过引入具有特定结构的二胺单体, 其在聚酰亚胺前体树脂固化中具有自催化功能, 使所述聚酰亚胺前体树脂在低温下的亚胺化率显著提升, 实现低温固化, 从而充分满足了聚酰亚胺前体树脂在微电子芯片材料、封装材料以及层间介电层等

低温加工环境中的应用需求。

为达到此申请目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供一种聚酰亚胺前体树脂，所述聚酰亚胺前体树脂通过二胺单体和芳香族四羧酸二酐缩聚得到。

所述二胺单体中包括至少一种具有如式 I 所示结构的化合物：



式 I 中， X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 1 个为 N。

式 I 中， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 各自独立地选自 C 或 N。

式 I 中， L_1 、 L_2 各自独立地选自单键、C1~C12（例如 C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 或 C11 等）直链或支链亚烷基、-O-、-S-、-CO-O-、-CO-NH-、-CO-、-NH-、-CO-CH₂=CH₂-或砜基；其中，“ L_1 为单键”代表 Z_6 所在的六元环直接与 X_1 所在的六元环相连，“ L_2 为单键”代表 Z_1 所在的六元环直接与 X_1 所在的六元环相连；基团两侧的短直线代表接入键，并非甲基。

式 I 中， R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素、取代或未取代的 C1~C10（例如 C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8 或 C9 等）直链或支链烷基、取代或未取代的 C6~C30（例如 C6、C8、C10、C12、C13、C14、C15、C16、C18、C20、C22、C24、C26 或 C28 等）芳基、C1~C10（例如 C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8 或 C9 等）烷氧基、取代或未取代的 C1~C10（例如 C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8 或 C9 等）烷基硅基、C1~C10（例如 C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8 或 C9

等)烷基氨基、C1~C10(例如C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8或C9等)酰基、醛基或羧基中的任意一种;所述取代的取代基各自独立地选自氖、巯基、羟基或卤素。

本申请中,所述卤素都可以为氟、氯、溴或碘;下文涉及到相同描述,都具有相同含义。

式I中, n_1 、 n_2 各自独立地选自1~3的整数,例如1、2或3;且 n_1 与 n_2 之和 ≤ 4 。

式I中, m_1 、 m_2 各自独立地选自0~4的整数,例如0、1、2、3或4。

本申请提供的聚酰亚胺前体树脂通过二胺单体和芳香族四羧酸二酐缩聚得到,所述二胺单体中包括具有如式I所示结构的化合物。所述具有如式I所示结构的化合物中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中至少有1个为N,是一种含有氮杂芳环的二胺单体,氮杂芳环中含有 sp^2 杂化的氮原子,其本身具有碱性,可以在加热固化的聚酰亚胺前体树脂中发生自催化反应,加速亚胺化的反应进程。同时,由于氮原子具有较强的电负性,聚合物主链之间的相互作用会增强,提高聚合物薄膜的热稳定性。将这种含有氮原子的碱性官能团嵌入高分子链,既可以避免由于碱性固化加速剂在聚酰亚胺薄膜中的残留所导致的力学性能下降的问题,又可以通过增强分子链间的相互作用提高薄膜的力学性质。该结构单元在聚酰亚胺前体树脂固化过程中发挥自催化的功能,从而提高聚酰亚胺前体树脂在低于250℃、甚至低于200℃的低温下的亚胺化率,实现聚酰亚胺前体树脂的低温固化。这种特性将极大拓展聚酰亚胺前体树脂在微电子芯片材料、封装材料、层间介电层以及传统聚酰亚胺材料不能适应的低温固化加热环境中的使用,为聚酰亚胺前体树脂以及聚酰亚胺材料在微电子半导体产业的应用研究奠定基础。

可选地,所述 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中N原子的个数为1~3个,进一步可选为2

个。

作为本申请的可选技术方案，所述具有如式 I 所示结构的化合物中， X_1 所在的氮杂芳环可以为吡啶环、吡嗪环、嘧啶环或哒嗪环中的任意一种，进一步可选为吡嗪环或嘧啶环。吡嗪环或嘧啶环中含有 2 个 sp^2 杂化的氮原子，其本身具有较强的碱性，可在固化过程中通过自催化反应加速亚胺化的反应进程。同时，由于氮原子具有较强的电负性，能够有效增强聚合物主链之间的相互作用，提高聚合物薄膜的热稳定性和力学性质。将这种含有氮原子的碱性官能团嵌入高分子链，避免了固化加速剂在聚酰亚胺薄膜中的残留所导致的力学性能下降的问题。

可选地，所述 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 4 个为 C。

可选地，所述 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 4 个为 C。

可选地，所述 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 均为 C。

可选地， L_1 、 L_2 各自独立地选自单键、-O-、-S-或-NH-。

可选地，所述 R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素（例如氟、氯、溴或碘）、取代或未取代的 C1~C5（例如 C1、C2、C3、C4 或 C5）直链或支链烷基、取代或未取代的 C6~C12（例如 C6、C9、C10 或 C12）芳基、C1~C5（例如 C1、C2、C3、C4 或 C5）烷氧基、取代或未取代的 C1~C5（例如 C1、C2、C3、C4 或 C5）烷基硅基、C1~C5（例如 C1、C2、C3、C4 或 C5）烷基氨基、C1~C3 酰基、醛基或羧基中的任意一种；所述取代的取代基各自独立地选自氘或巯基。

可选地，所述 R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、醛基、羧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、巯甲基、巯乙基、

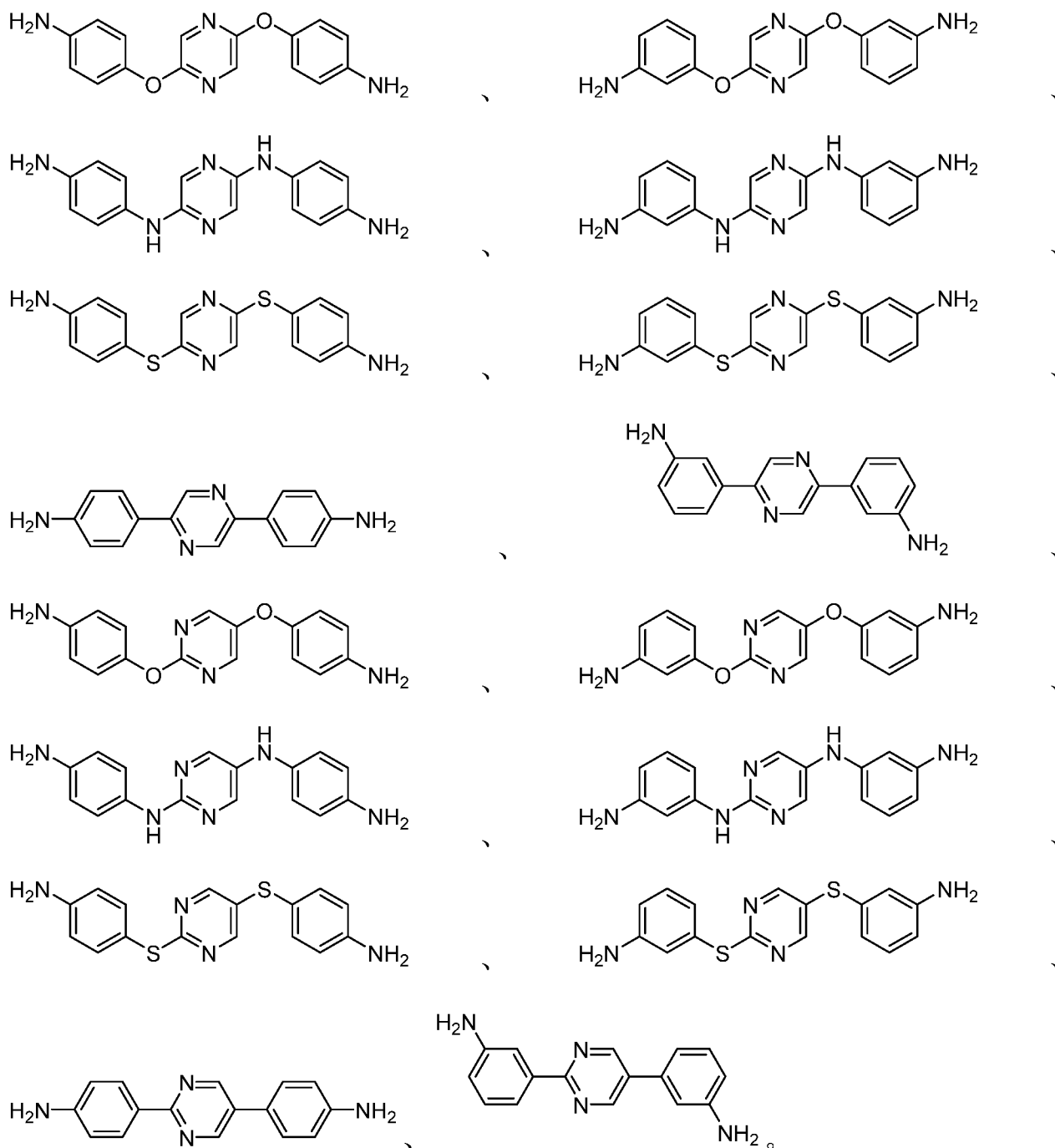
乙酰基、甲氨基、二甲氨基、乙氨基、丙氨基、三甲基硅基、氘代甲基或氘代三甲基硅基。

可选地，所述 n_1 、 n_2 各自独立地选自 1 或 2。

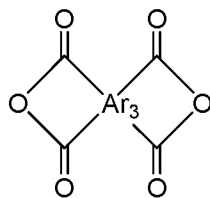
可选地，所述 n_1 、 n_2 均为 1。

可选地，所述 m_1 、 m_2 各自独立地选自 0~2 的整数，例如 0、1 或 2。

可选地，所述二胺单体包括如下化合物中的任意一种或至少两种的组合：



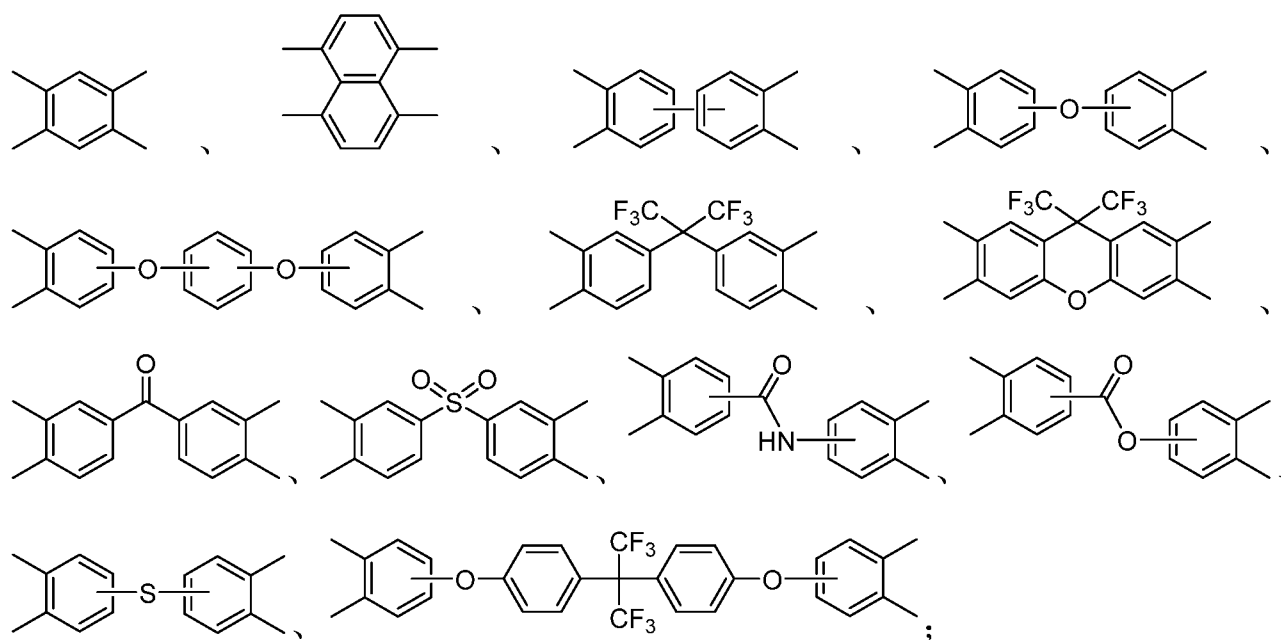
可选地，所述芳香族四羧酸二酐具有如式 II 所示结构：



式 II。

式 II 中，Ar₃ 选自 C₆~C₆₀（例如 C₆、C₉、C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₂₀、C₂₄、C₂₆、C₂₈、C₃₀、C₃₂、C₃₆、C₄₀、C₄₂、C₄₈、C₅₄ 或 C₆₀ 等）四价芳香族基团。

可选地，所述 Ar₃ 选自如下基团中的任意一种：



上述基团两侧的短直线代表基团的接入键，并非甲基。

另一方面，本申请提供一种如上所述的聚酰亚胺前体树脂的制备方法，所述制备方法包括：二胺单体和芳香族四羧酸二酐进行缩聚反应，得到所述聚酰亚胺前体树脂。

可选地，所述缩聚反应的温度为 0~30℃，例如 2℃、5℃、8℃、10℃、12℃、15℃、18℃、20℃、22℃、25℃或 28℃，以及上述点值之间的具体点值，限于

篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

可选地，所述缩聚反应的时间为 1~16 h，例如 1.5 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h、9 h、10 h、11 h、12 h、13 h、14 h 或 15 h，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

可选地，所述缩聚反应在保护气氛中进行；所述保护气氛可选为氮气。

可选地，所述缩聚反应在溶剂存在下进行。

可选地，所述溶剂包括 *N,N*-二甲基乙酰胺。

另一方面，本申请提供一种感光树脂，所述感光树脂包括如上所述的聚酰亚胺前体树脂和感光性单体的组合。

可选地，所述感光性单体包括二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、*N*-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、1,3-丙烯酰氧基-2-羟基丙烷、1,3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙烷、亚甲基双丙烯酰胺、*N,N*-二甲基丙烯酰胺或 *N*-羟甲基丙烯酰胺中的任意一种或至少两种的组合。

另一方面，本申请提供一种聚酰亚胺材料，所述聚酰亚胺材料通过如上所述的聚酰亚胺前体树脂固化得到。

可选地，所述聚酰亚胺材料为聚酰亚胺薄膜。

另一方面，本申请提供一种如上所述的感光树脂或如上所述的聚酰亚胺材料在光刻胶、半导体器件、显示器件或照明器件中的应用。

相对于现有技术，本申请具有以下有益效果：

本申请提供的聚酰亚胺前体树脂通过二胺单体和芳香族四羧酸二酐缩聚得到，所述二胺单体中包括至少一种具有如式 I 所示结构的化合物，所述化合物中含有氮杂芳环，能够在聚酰亚胺前体树脂固化过程中发挥自催化作用，使所述聚酰亚胺前体树脂在低温下的亚胺化率显著提升，进而在不高于 250℃ 的条件下实现固化。所述聚酰亚胺前体树脂在 200℃ 下加热固化的聚酰亚胺薄膜亚胺化率达到 63.2~73%，在 250℃ 加热固化的聚酰亚胺薄膜亚胺化率为 73.9~96%，比不含有特定二胺单体的普通聚酰亚胺前体树脂在相同温度下的亚胺化率提高了 1.8~14%。所述聚酰亚胺前体树脂能够在低温下实现固化，得到具有优异力学性能和热稳定性的聚酰亚胺薄膜，使聚酰亚胺薄膜的 5% 热失重温度能够提高 78℃ 以上，有效避免了高温固化引发的高应力残留，从而充分满足了聚酰亚胺前体树脂在微电子芯片材料、封装材料以及层间介电层等低温加工环境中的应用需求。

附图说明

图 1 为实施例 1 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA1 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图；

图 2 为实施例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA2 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图；

图 3 为对比例 1 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA-1C 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图；

图 4 为对比例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA-2C 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图；

图 5 为实施例 2、对比例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂固化成膜的断裂应力对比图；

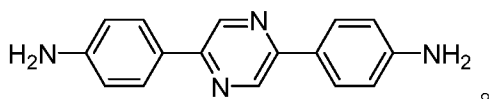
图 6 为应用例 2 中所述感光性树脂制成的光刻胶的光刻图案扫描电镜图。

具体实施方式

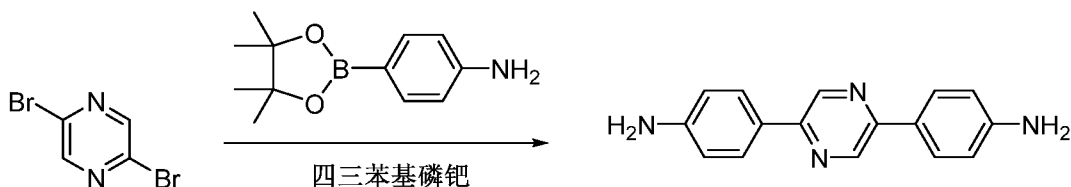
下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

制备例 1

一种二胺单体，4,4'-吡嗪-二苯胺，结构如下：



制备方法包括如下步骤：



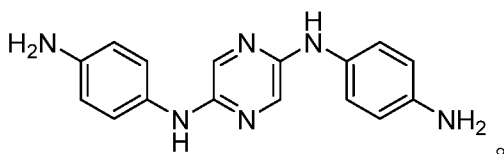
将 54 mmol 4-氨基苯硼酸酯、27 mmol 2,5-二溴吡嗪、3.24 mmol 四三苯基磷钯和 67.5 mmol 碳酸钾置于反应瓶中，保持在氮气氛围下，并加入 140 mL 溶剂（体积比为 4:1:1 的甲苯、乙醇和水的混合溶剂）；在氮气氛围下搅拌升温至 100℃并反应 24 h。反应完成后，用饱和食盐水洗涤 3 次，并加入无水硫酸钠干燥，该液体在真空下除去。通过柱层析分离，得到目标产物，产率为 63%。

4,4'-吡嗪-二苯胺的表征结果：

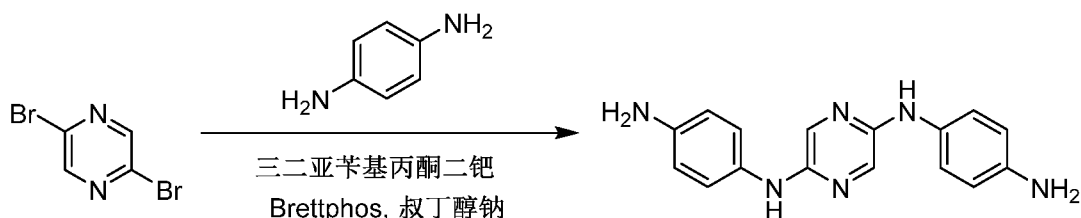
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 8.95 (s, 2H), 7.85 (d, $J_2 = 12.0$ Hz, 4H), 6.67 (d, $J_2 = 8.0$ Hz, 4H), 5.52 (s, 4H)。

制备例 2

一种二胺单体，结构如下：



制备方法包括如下步骤：



将 46 mmol 1,4-苯二胺、23 mmol 2,5-二溴吡嗪、2.3 mmol 三二亚苄基丙酮二钯、4.6 mmol 二环己基[3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基[1,1'-联苯]-2-基]膦 (Brettphos), 92 mmol 叔丁醇钠置于反应瓶中，保持在氮气氛围下，并加入 250 mL 甲苯，在氮气氛围下搅拌升温至 90℃ 并反应 24 h。反应完成后，在真空下除去溶剂，通过乙醇重结晶得到目标产物，产率为 51%。

所述二胺单体的表征结果：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 7.74 (m, 6H), 7.54 (m, 4H), 7.0 (m, 2H), 6.75 (m, 4H)。

实施例 1

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA1，通过 4,4'-吡嗪-二苯胺 (制备例 1) 和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 4,4'-吡嗪-二苯胺溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙

酰胺中，加入 0.05 mol 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA1。

实施例 2

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA2，通过 4,4'-吡嗪-二苯胺（制备例 1）和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 4,4'-吡嗪-二苯胺溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA2。

实施例 3

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA3，通过 4,4'-吡嗪-二苯胺（制备例 1）、4,4'-二氨基二苯醚和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.025 mol 4,4'-吡嗪-二苯胺和 0.025 mol 4,4'-二氨基二苯醚溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA3。

实施例 4

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA4，通过 2,5-双(4-氨基苯基)嘧啶（购自常州阳光药业）和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 2,5-双(4-氨基苯基)嘧啶溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA4。

实施例 5

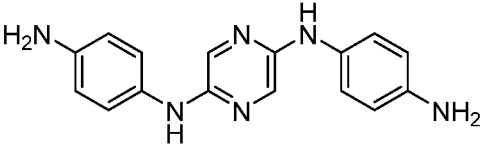
一种聚酰亚胺前体树脂 PAA5，通过 2,5-双(4-氨基苯基)嘧啶和 4,4'-氧双邻

苯二甲酸酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 2,5-双(4-氨基苯基)嘧啶溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA5。

实施例 6

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA6，通过制备例 2 提供的二胺单体

() 和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 制备例 2 提供的二胺单体溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA6。

实施例 7

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA7，通过制备例 2 提供的二胺单体和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 制备例 2 提供的二胺单体溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA7。

对比例 1

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA-1C，通过 4,4'-二氨基三连苯和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 4,4'-二氨基三连苯溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐，于 0°C 反应 1 h，升温至 25°C

继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA-1C。

对比例 2

一种聚酰亚胺前体树脂 PAA-2C，通过 4,4'-二氨基三连苯和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐缩聚得到；具体制备方法如下：

在干燥氮气流下，将 0.05 mol 4,4'-二氨基三连苯溶解于 100 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中，加入 0.05 mol 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐，于 0℃ 反应 1 h，升温至 25℃ 继续反应 12 h。反应结束后，得到聚酰亚胺前体树脂 PAA-2C。

应用例 1

一种聚酰亚胺薄膜，分别通过实施例 1~7、对比例 1~2 提供的聚酰亚胺前体树脂固化得到；具体方法如下：

将聚酰亚胺前体树脂以转速 1000 rpm/min 在 30 s 内均匀旋涂于 4 英寸硅片上，然后将硅片置于氮气烘箱（AS ONE/NDK-2K）中，首先在 65℃ 下加热 1 h，再以 1℃/min 升至 100℃，持温 1 h，再以 1℃/min 升至 150℃，持温 1 h，最后以 1℃/min 升至 200℃ 或 250℃ 作为终点温度，在终点温度持温 1 h。固化完成后冷却至室温并取出。在超纯水中超声震荡可以得到完整的聚酰亚胺薄膜。

（1）分别测试终点温度为 200℃ 或 250℃ 时得到的聚酰亚胺薄膜的亚胺化率，测试方法如下：

采用傅里叶变化衰减全反射红外光谱仪（ATR-FTIR, vertex 70）测试不同终点固化温度下固化得到的聚酰亚胺薄膜，图 1 为实施例 1 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA1 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图，图 2 为实施例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA2 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图，图 3 为对比例 1 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA-1C 在不同温度下固化的 ATR-FTIR 光谱对比图，图 4 为对比例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA-2C 在不同温度下固化

的 ATR-FTIR 光谱对比图。

亚胺化率的计算方法为：对比红外光谱图中聚酰亚胺环 C-N 伸缩振动峰和苯环 C-C 伸缩振动峰的峰面积之比，通过将 350℃ 下得到的该比值作为参比，计

算得到亚胺化率 α ，计算公式为：

$$\alpha = \frac{\left(\frac{S_{\nu(C-N)}}{S_{\nu(C-C)}} \right)_T}{\left(\frac{S_{\nu(C-N)}}{S_{\nu(C-C)}} \right)_{T=350^{\circ}\text{C}}} \times 100\%$$

，其中， $S_{\nu(C-N)}$ 为 C-N 伸缩振动峰面积， $S_{\nu(C-C)}$ 为 C-C 伸缩振动峰面积。

按照上述方法测试并计算实施例 1~7、对比例 1~2 提供的聚酰亚胺前体树脂在不同温度下的固化程度（亚胺化率），具体数据如表 1 所示。

表 1

		200℃的亚胺化率	250℃的亚胺化率
实施例 1	PAA1	72.2%	82.7%
实施例 2	PAA2	70.8%	95.4%
实施例 3	PAA3	63.2%	78.4%
实施例 4	PAA4	71.2%	83.9%
实施例 5	PAA5	69.5%	93.6%
实施例 6	PAA6	65.2%	73.9%
实施例 7	PAA7	67.8%	85.2%
对比例 1	PAA-1C	58.9%	72.1%
对比例 2	PAA-2C	62.0%	88.3%

结合图 1~4 以及表 1 的数据可知，实施例 1~2 中，当特定二胺单体 4,4'-吡嗪-二苯胺分别和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐缩聚形成相应的聚酰亚胺前体树脂 PAA1 和 PAA2 时，ATR-FTIR 光谱研究其在 200℃ 下加热的

固化形成的薄膜亚胺化率分别为 72.2%和 70.8%，而对比例 1~2 中使用与其结构相似但不含有吡嗪基团的二胺单体 4,4'-二氨基三连苯分别与 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐聚合形成相应的聚酰亚胺前体树脂 PAA-1C 和 PAA-2C，200℃下加热固化的聚酰亚胺薄膜亚胺化率分别为 58.9%和 62%，结果表明，在 200℃下，含有吡嗪单元的聚酰亚胺前体树脂的亚胺化率分别提高 13.3%和 8.8%；当加热温度为 250℃时，实施例 1~2 所述聚酰亚胺前体树脂的亚胺化率对比比例 1~2 提高 10.6%和 7.1%。由实施例 4 和 5 可知，使用含有与制备例 1 相似结构的嘧啶二胺所得到的 PAA4 和 PAA5 拥有与 PAA1 和 PAA2 相当的亚胺化率的提高水平，这说明具有相似含氮骨架的二胺单体同样可以降低聚酰亚胺前体的固化温度。同时，实施例 6 和 7 中使用制备例 2 提供的二胺单体得到的聚酰亚胺前体树脂 PAA6 和 PAA7 和对比例 1~2 相比，亚胺化率没有显著变化，但是明显低于其他实施例，可能的原因是来自于连接基团氮上的氢原子容易解离，造成吡啶环上氮原子电子云密度降低，因此碱性减弱的缘故。

（2）力学性能

聚酰亚胺薄膜的力学性能通过动态力学热分析仪（TA，DMA Q800）得出，将实施例 2 中提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA-2 和对比例 2 中的 PAA-2C 在终点固化温度 200℃时固化得到的聚酰亚胺薄膜裁剪成 3 mm×5 mm 的条状进行测试，得到的断裂应力对比图如图 5 所示。

从图 5 中可知，实施例 2 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA2 在 200℃固化形成的聚酰亚胺薄膜的断裂伸长率为 10%，断裂应力为 140 MPa，相比于对比例 2 中的 PAA-2C，性能有一倍的提高，由此也证明了采用含氮杂芳环的二胺单体得到的聚酰亚胺前体在低温固化下形成的聚酰亚胺薄膜，相对于不含氮的普通聚酰亚胺前体树脂低温固化得到的聚酰亚胺薄膜具有更优的力学性能。

(3) 热稳定性

通过热重同步分析仪 (METTLER, TGA/DSC2) 分析聚酰亚胺薄膜的热稳定性, 以 5% 热失重温度 ($T_d-5\%$) 评价聚酰亚胺薄膜的热稳定性, 得到的测试结果如表 2 所示。

根据表 2 的具体数据可知, 对比 PAA-2C 和 PAA1、PAA2、PAA3、PAA5 和 PAA7 在相同的低温固化条件下得到的聚酰亚胺薄膜, 不含有氮原子的 PAA-2C 低温固化得到的聚酰亚胺薄膜的 5% 热失重温度 ($T_d-5\%$) 明显低于其他薄膜, 证明本申请提供的氮杂芳环的二胺单体得到的聚酰亚胺前体在低温固化下形成的聚酰亚胺薄膜具有更好的热稳定性。

表 2

	$T_d-5\%$ (°C)
PAA1	593
PAA2	561
PAA3	561
PAA5	567
PAA7	561
PAA-2C	483

应用例 2

一种感光性树脂, 制备方法如下:

向实施例 3 提供的聚酰亚胺前体树脂 PAA350 g (固含量 15%) 中加入 200 mL *N,N*-二甲基乙酰胺进行稀释, 然后在氮气氛围下缓慢加入 7.5 mL 三氟乙酸酐, 并将温度升至 50°C 反应 2 h。之后加入 15 g 甲基丙烯酸羟基乙酯并在 50°C 下搅拌过夜。将得到的产物在甲醇中沉淀析出, 抽滤干燥得到灰黄色固体, 即

所述感光性树脂。

采用上述感光性树脂配制光刻胶，具体配方如下：1.0 重量份感光性树脂，0.03 重量份四乙基米氏酮，0.06 重量份邻氯代六芳基双咪唑，0.02 重量份 2-巯基苯并恶唑，30 重量份 *N*-甲基吡咯烷酮。

光刻胶的光刻性能测试：

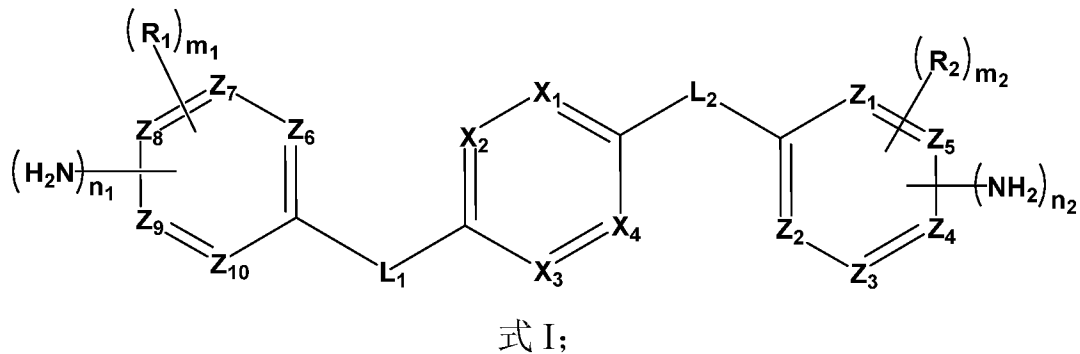
在紫外曝光机（EVG610）下，曝光量为 370 mJ/cm^2 ，显影时间为 20 s（显影液 KS5400），可以得到 $15 \mu\text{m} / 15 \mu\text{m}$ 线宽/线距的图案。通过扫描电子显微镜（SEM，NanoSEM 450）对所述图案进行测试，得到的扫描电镜图如图 6 所示。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的一种聚酰亚胺前体树脂及其制备方法和应用，但本申请并不局限于上述工艺步骤，即不意味着本申请必须依赖上述工艺步骤才能实施。

权 利 要 求 书

1、一种聚酰亚胺前体树脂，其通过二胺单体和芳香族四羧酸二酐缩聚得到；

所述二胺单体中包括至少一种具有如式 I 所示结构的化合物：



其中， X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 1 个为 N；

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 各自独立地选自 C 或 N；

L_1 、 L_2 各自独立地选自单键、C1~C12 直链或支链亚烷基、-O-、-S-、-CO-O-、-CO-NH-、-CO-、-NH-、-CO-CH₂=CH₂-或砜基；

R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素、取代或未取代的 C1~C10 直链或支链烷基、取代或未取代的 C6~C30 芳基、C1~C10 烷氧基、取代或未取代的 C1~C10 烷基硅基、C1~C10 烷基氨基、C1~C10 酰基、醛基或羧基中的任意一种；所述取代的取代基各自独立地选自氘、巯基、羟基或卤素；

n_1 、 n_2 各自独立地选自 1~3 的整数，且 n_1 与 n_2 之和 ≤ 4 ；

m_1 、 m_2 各自独立地选自 0~4 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中有 1~3 个为 N。

3、根据权利要求 2 所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中有 2 个为 N。

4、根据权利要求 1~3 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述 Z_1 、

Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 4 个为 C；

可选地，所述 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 各自独立地选自 C 或 N，且至少有 4 个为 C；

可选地，所述 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 均为 C；

可选地， L_1 、 L_2 各自独立地选自单键、-O-、-S-或-NH-。

5、根据权利要求 1~4 中任一项所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述 R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素、取代或未取代的 C1~C5 直链或支链烷基、取代或未取代的 C6~C12 芳基、C1~C5 烷氧基、取代或未取代的 C1~C5 烷基硅基、C1~C5 烷基氨基、C1~C3 酰基、醛基或羧基中的任意一种；所述取代的取代基各自独立地选自氘或巯基；

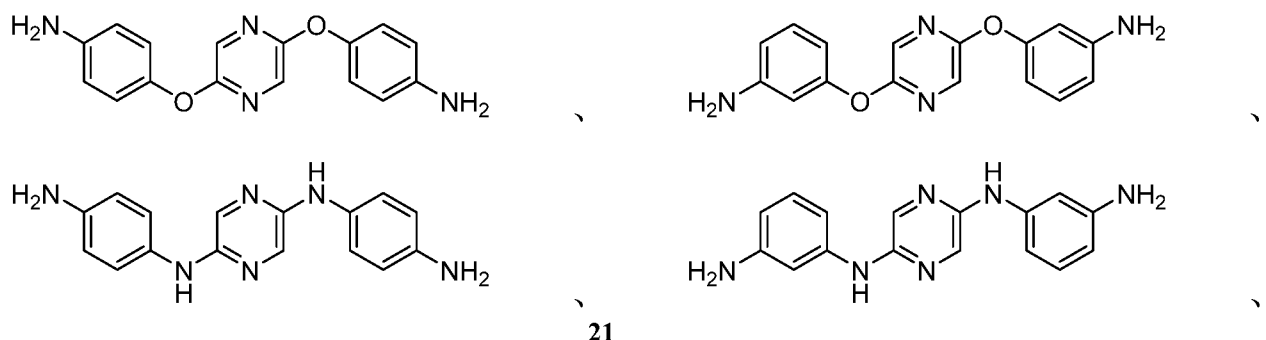
可选地，所述 R_1 、 R_2 各自独立地选自氘、卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、醛基、羧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、巯甲基、巯乙基、乙酰基、甲氨基、二甲氨基、乙氨基、丙氨基、三甲基硅基、氘代甲基或氘代三甲基硅基；

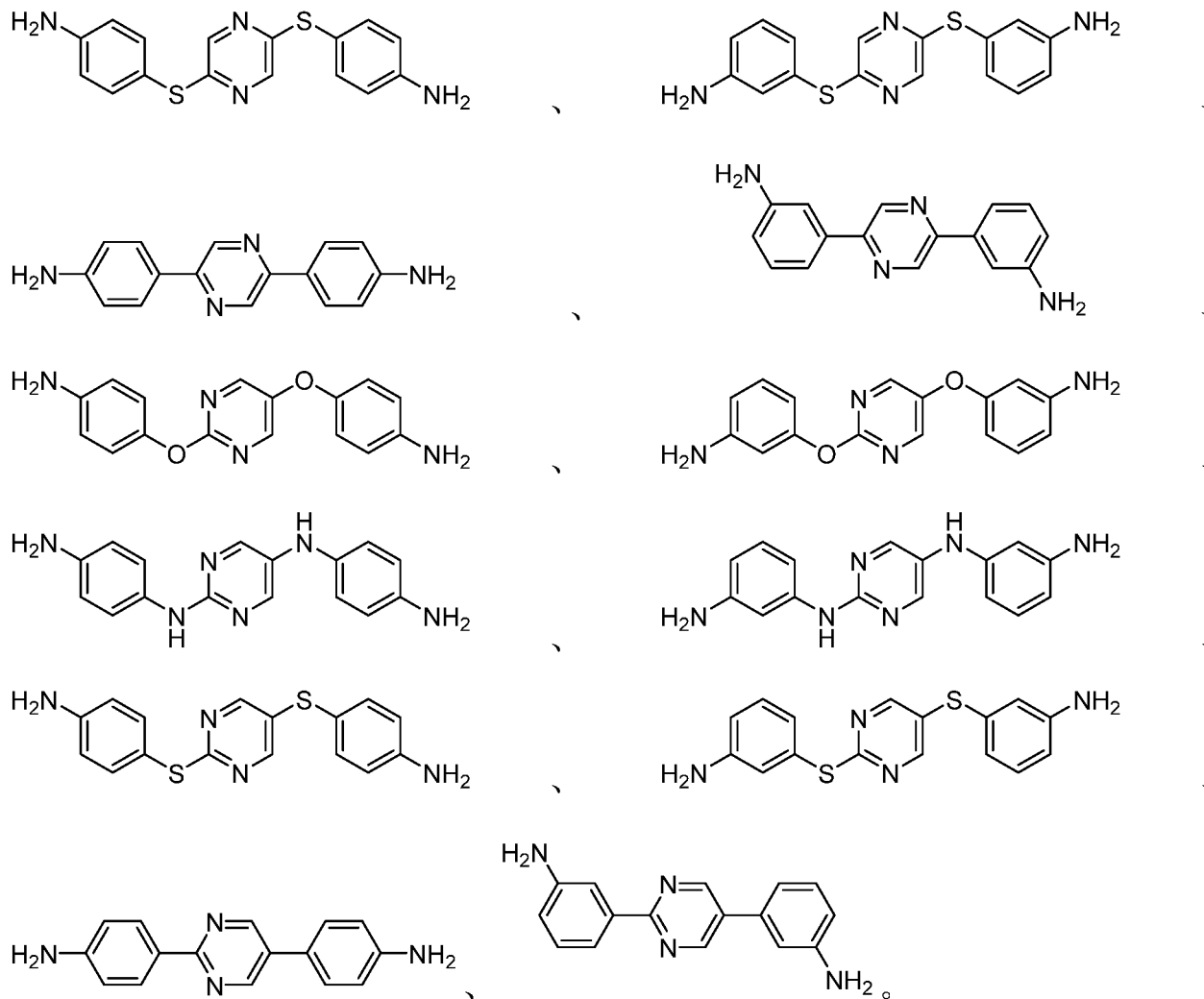
可选地，所述 n_1 、 n_2 各自独立地选自 1 或 2；

可选地，所述 n_1 、 n_2 均为 1；

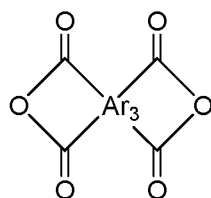
可选地，所述 m_1 、 m_2 各自独立地选自 0~2 的整数。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述二胺单体包括如下化合物中的任意一种或至少两种的组合：





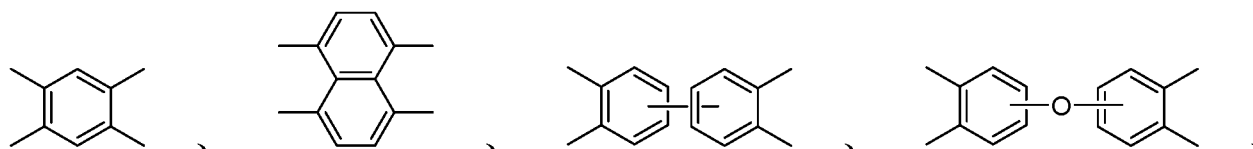
7、根据权利要求 1~6 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂，其中，所述芳香族四羧酸二酐具有如式 II 所示结构：

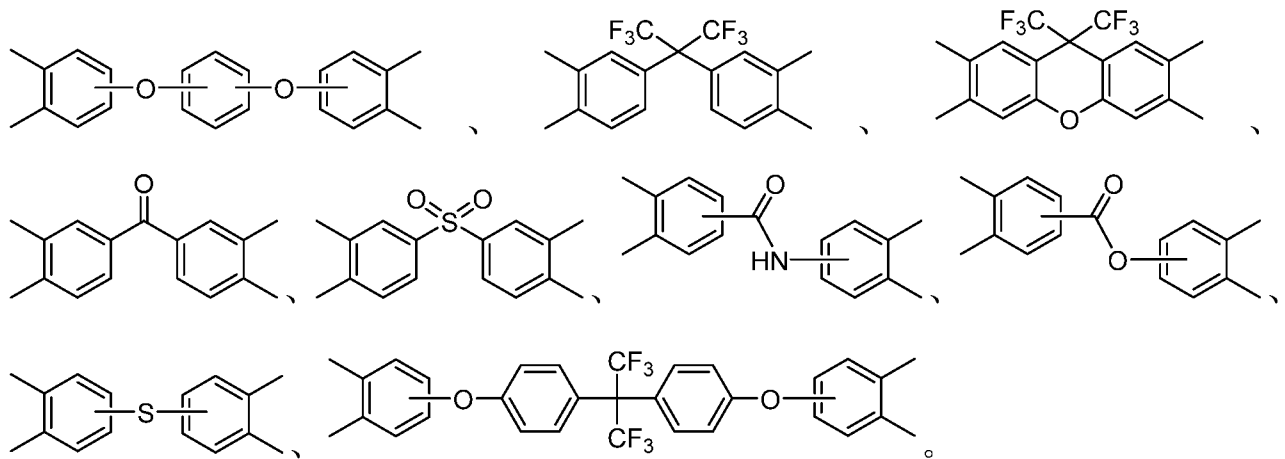


式 II；

其中， Ar_3 选自 C6~C60 四价芳香族基团；

可选地，所述 Ar_3 选自如下基团中的任意一种：





8、一种如权利要求 1~7 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂的制备方法，其包括：二胺单体和芳香族四羧酸二酐进行缩聚反应，得到所述聚酰亚胺前体树脂。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述缩聚反应的温度为 0~30℃；
可选地，所述缩聚反应的时间为 1~16 h；

可选地，所述缩聚反应在保护气氛中进行；

可选地，所述缩聚反应在溶剂存在下进行。

10、一种感光树脂，其包括如权利要求 1~7 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂和感光性单体的组合；

可选地，所述感光性单体包括二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、1,3-丙烯酰氧基-2-羟基丙烷、1,3-甲基丙烯酰氧基

-2-羟基丙烷、亚甲基双丙烯酰胺、*N,N*-二甲基丙烯酰胺或 *N*-羟甲基丙烯酰胺中的任意一种或至少两种的组合。

11、一种聚酰亚胺材料，其中，所述聚酰亚胺材料通过如权利要求 1~7 任一项所述的聚酰亚胺前体树脂固化得到；

可选地，所述聚酰亚胺材料为聚酰亚胺薄膜。

12、一种如权利要求 10 所述的感光树脂或如权利要求 11 所述的聚酰亚胺材料在光刻胶、半导体器件、显示器件或照明器件中的应用。

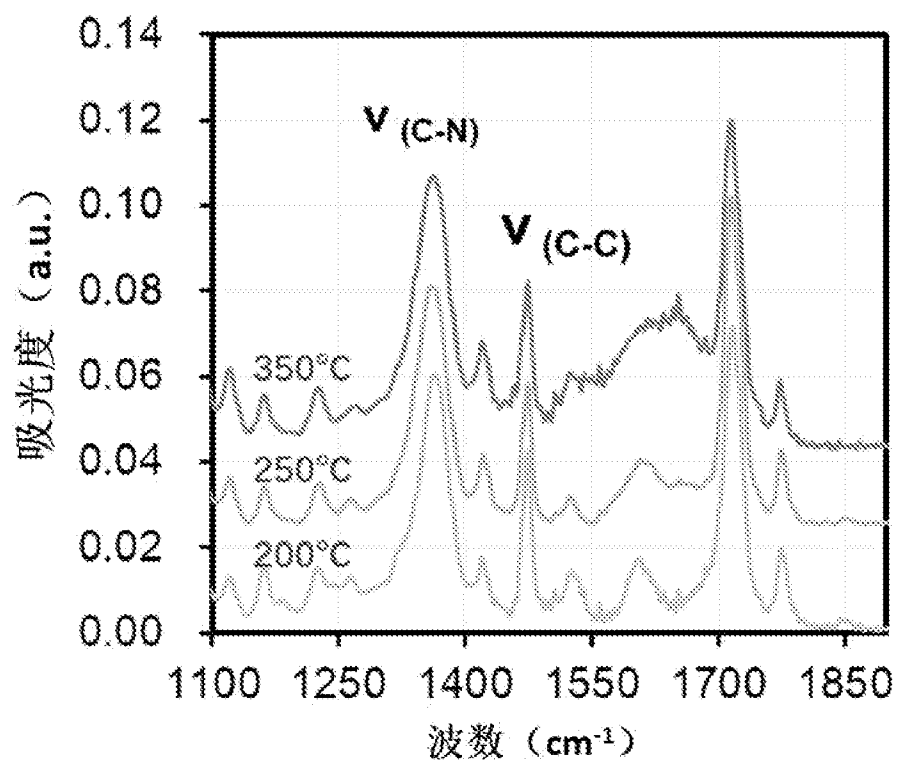


图 1

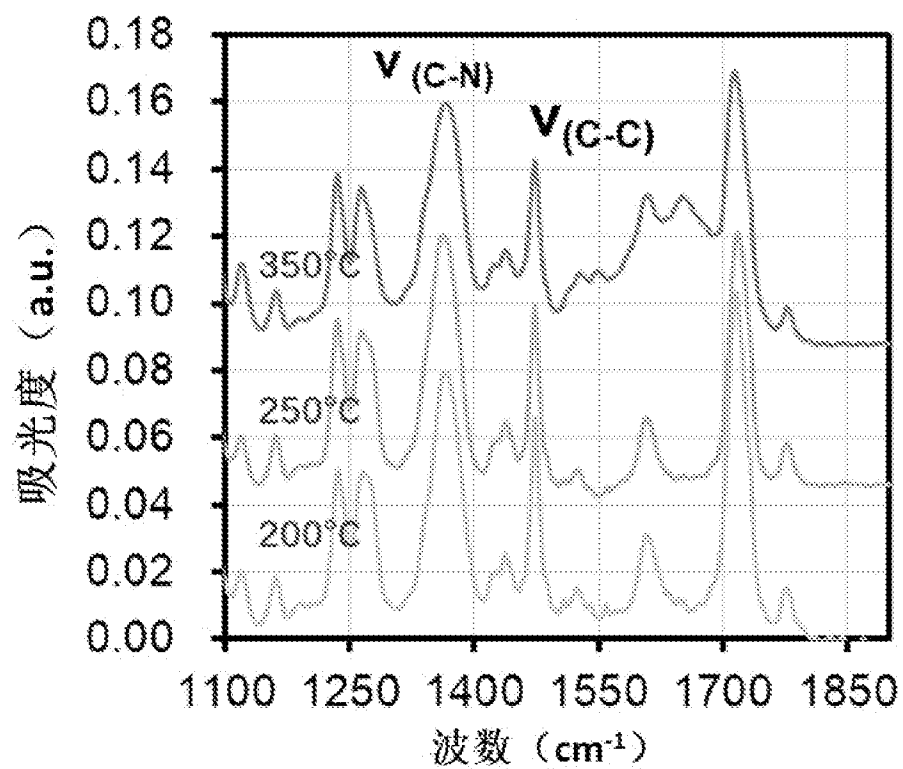


图 2

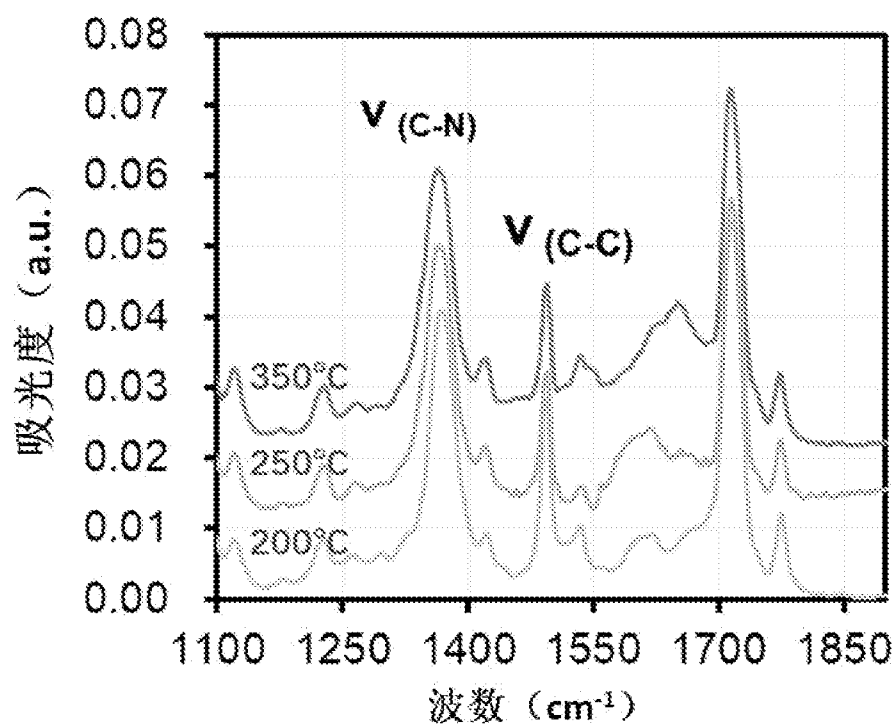


图 3

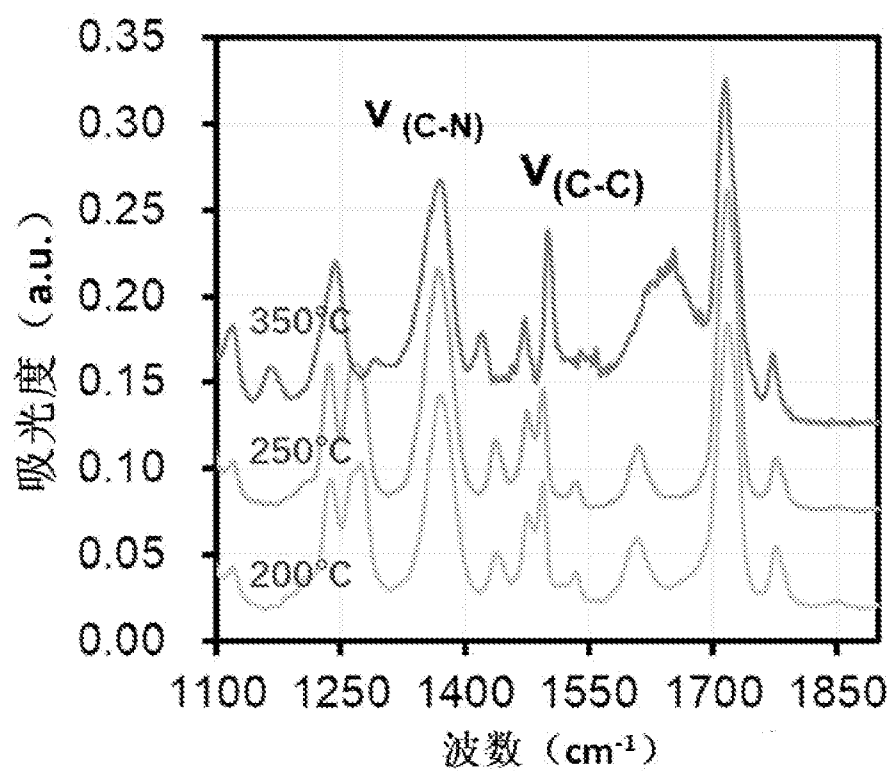


图 4

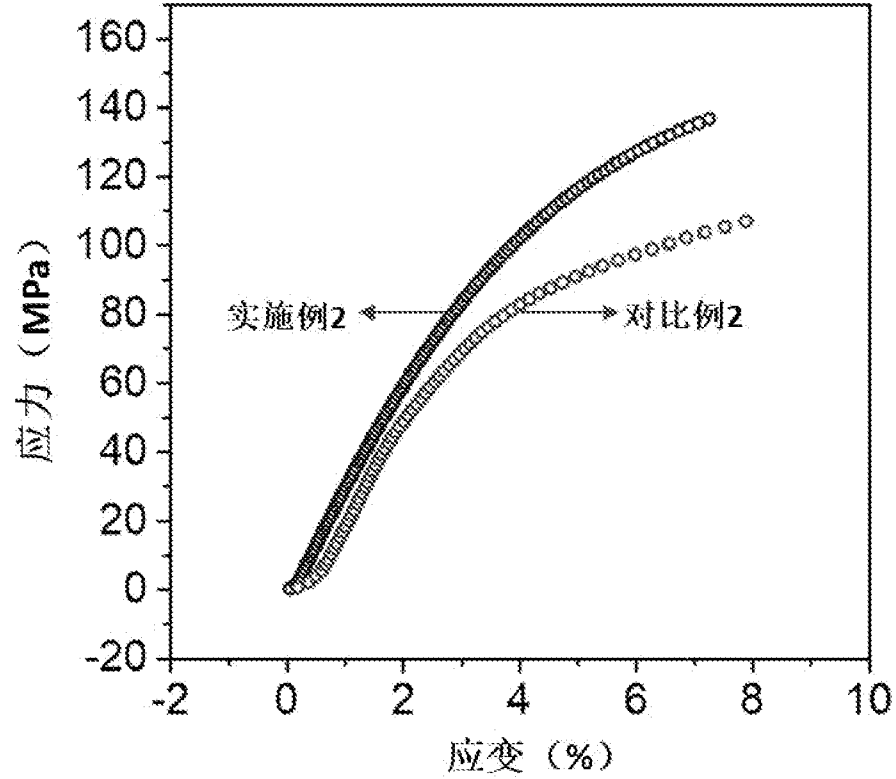


图 5

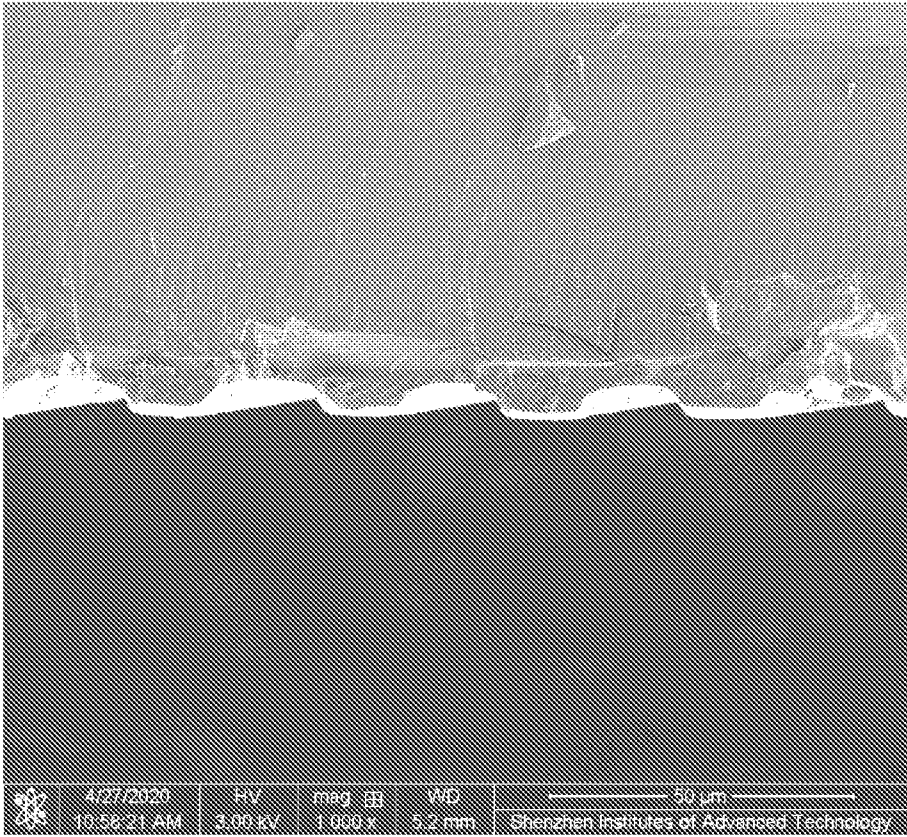


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/123877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/038(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; C08J5; C08L79; 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) CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, 万方, 读秀, 百度学术, 谷歌学术, ISI, STN; 中国科学院, 中科院, 李长青, 聚酰亚胺, 聚酰胺酸, 聚酰亚胺前体, 聚酰亚胺预聚物, 二胺, 氨基, 吡嗪, 嘧啶, 薄膜, 感光, 光敏; polyimide, polyamic acid, polyimide precursor, polyimide prepolymer, PI, diamine, amino, pyrazine, pyrimidine, film, photosensitive																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 109574915 A (FUYANG SINEVA MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 33-88, embodiment 2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102154018 A (CHISSO CORPORATION et al.) 17 August 2011 (2011-08-17) description, paragraphs 64-70, 149-153, 189-190</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 25 November 1987 (1987-11-25) embodiments</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>郭海泉 等 (GUO, Haiquan et al.). "含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能" ("Synthesis and Adhesion Properties of Polyimides Containing Diphenylpyrimidine") 高分子学报 (Acta Polymerica Sinica), No. 3, 20 March 2015 (2015-03-20), ISSN: 1000-3304, pp. 356-362</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 109574915 A (FUYANG SINEVA MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 33-88, embodiment 2	1-12	X	CN 102154018 A (CHISSO CORPORATION et al.) 17 August 2011 (2011-08-17) description, paragraphs 64-70, 149-153, 189-190	1-12	X	JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 25 November 1987 (1987-11-25) embodiments	1-12	X	郭海泉 等 (GUO, Haiquan et al.). "含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能" ("Synthesis and Adhesion Properties of Polyimides Containing Diphenylpyrimidine") 高分子学报 (Acta Polymerica Sinica), No. 3, 20 March 2015 (2015-03-20), ISSN: 1000-3304, pp. 356-362	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	CN 109574915 A (FUYANG SINEVA MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 33-88, embodiment 2	1-12															
X	CN 102154018 A (CHISSO CORPORATION et al.) 17 August 2011 (2011-08-17) description, paragraphs 64-70, 149-153, 189-190	1-12															
X	JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 25 November 1987 (1987-11-25) embodiments	1-12															
X	郭海泉 等 (GUO, Haiquan et al.). "含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能" ("Synthesis and Adhesion Properties of Polyimides Containing Diphenylpyrimidine") 高分子学报 (Acta Polymerica Sinica), No. 3, 20 March 2015 (2015-03-20), ISSN: 1000-3304, pp. 356-362	1-12															
☒ 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 06 June 2021		Date of mailing of the international search report 24 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

International application No.

PCT/CN2020/123877

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Longbo Luo et al. "'The dominant factor for mechanical property of polyimide films containing heterocyclic moieties: In-plane orientation, crystallization, or hydrogen bonding'" 《J. APPL. POLYM. SCI.》, Vol. 133, No. 39, 15 October 2016 (2016-10-15), ISSN: 1097-4628, p. 44000	1-12
A	马建标 等 (MA, Jianbiao et al.). "'感光高分子材料" (Non-official translation: "Photosensitive Polymer Material")" 《功能高分子材料》 化学工业出版社 第1版 ISBN 7-5025-2853-9 (Non-official translation: "Functional Polymeric Materials", Chemical Industry Press, 1st Edition, ISBN 7-5025-2853-9), 31 July 2000 (2000-07-31), pp. 291-300	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/123877

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109574915	A	05 April 2019	None			
CN	102154018	A	17 August 2011	KR	20110088394	A	03 August 2011
				JP	2011154100	A	11 August 2011
				TW	201125896	A	01 August 2011
				JP	5387428	B2	15 January 2014
JP	S62270623	A	25 November 1987	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/123877

A. 主题的分类 C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/038(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; C08J5; C08L79; 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)) CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, 万方, 读秀, 百度学术, 谷歌学术, ISI, STN; 中国科学院, 中科院, 李长青, 聚酰亚胺, 聚酰胺酸, 聚酰亚胺前体, 聚酰亚胺预聚物, 二胺, 氨基, 吡嗪, 嘧啶, 薄膜, 感光, 光敏; polyimide, polyamic acid, polyimide precursor, polyimide prepolymer, PI, diamine, amino, pyrazine, pyrimidine, film, photosensitive																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 109574915 A (阜阳欣奕华材料科技有限公司) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第33-88段、实施例2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102154018 A (智索株式会社等) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 说明书第64-70, 149-153, 189-190段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 1987年 11月 25日 (1987 - 11 - 25) 实施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>郭海泉等. “含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能” 《高分子学报》, 第3期, 2015年 3月 20日 (2015 - 03 - 20), ISSN: 1000-3304, 第356-362页</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 109574915 A (阜阳欣奕华材料科技有限公司) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第33-88段、实施例2	1-12	X	CN 102154018 A (智索株式会社等) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 说明书第64-70, 149-153, 189-190段	1-12	X	JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 1987年 11月 25日 (1987 - 11 - 25) 实施例	1-12	X	郭海泉等. “含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能” 《高分子学报》, 第3期, 2015年 3月 20日 (2015 - 03 - 20), ISSN: 1000-3304, 第356-362页	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 109574915 A (阜阳欣奕华材料科技有限公司) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第33-88段、实施例2	1-12															
X	CN 102154018 A (智索株式会社等) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 说明书第64-70, 149-153, 189-190段	1-12															
X	JP S62270623 A (DAICEL CHEM) 1987年 11月 25日 (1987 - 11 - 25) 实施例	1-12															
X	郭海泉等. “含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能” 《高分子学报》, 第3期, 2015年 3月 20日 (2015 - 03 - 20), ISSN: 1000-3304, 第356-362页	1-12															
☒ 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 6月 6日		国际检索报告邮寄日期 2021年 6月 24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 尹梦岩 电话号码 86-(20)-28958644															

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	Longbo Luo等. “The dominant factor for mechanical property of polyimide films containing heterocyclic moieties: In-plane orientation, crystallization, or hydrogen bonding” ” 《J. APPL. POLYM. SCI.》, 第133卷, 第39期, 2016年 10月 15日 (2016 - 10 - 15), ISSN: 1097-4628, 44000页	1-12
A	马建标等. ““感光高分子材料” ” 《功能高分子材料》 化学工业出版社 第1版 ISBN 7-5025-2853-9, 2000年 7月 31日 (2000 - 07 - 31), 第291-300页	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/123877

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	109574915	A	2019年 4月 5日	无			
CN	102154018	A	2011年 8月 17日	KR	20110088394	A	2011年 8月 3日
				JP	2011154100	A	2011年 8月 11日
				TW	201125896	A	2011年 8月 1日
				JP	5387428	B2	2014年 1月 15日
JP	S62270623	A	1987年 11月 25日	无			