



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107312173 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201710546486.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.07.06

C08G 73/10(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107312173 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.11.03

CN 102219901 A, 2011.10.19,

CN 101165079 A, 2008.04.23,

(30)优先权数据

JP 2009052042 A, 2009.03.12,

105139586 2016.11.30 TW

JP 2016021068 A, 2016.02.04,

(73)专利权人 长兴材料工业股份有限公司

审查员 郭春亮

地址 中国台湾高雄市三民区建工路五七八号

(72)发明人 何长鸿 吴仲仁 周孟彦 蒋舜人

黄勃喻 郑仲凯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

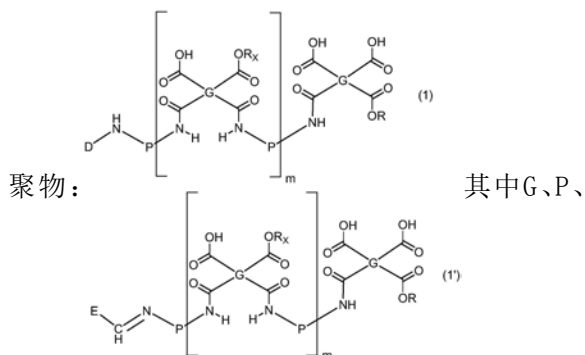
权利要求书9页 说明书34页

(54)发明名称

聚酰亚胺前体及其应用

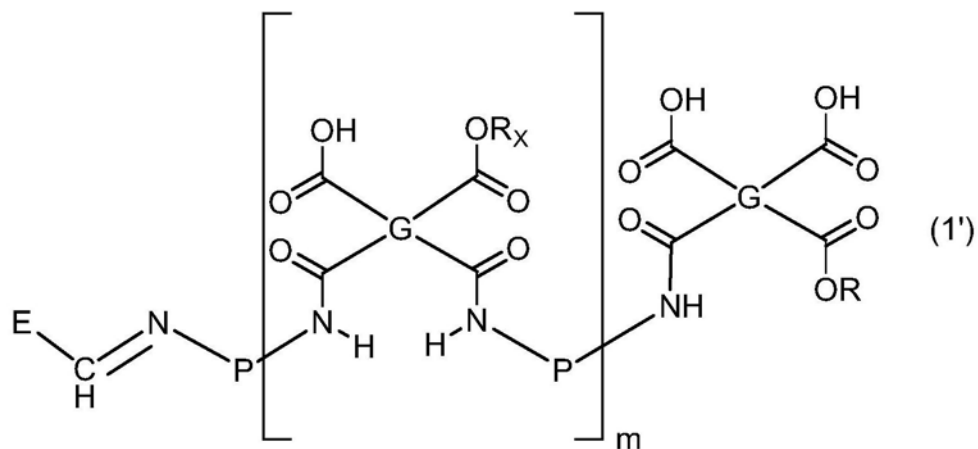
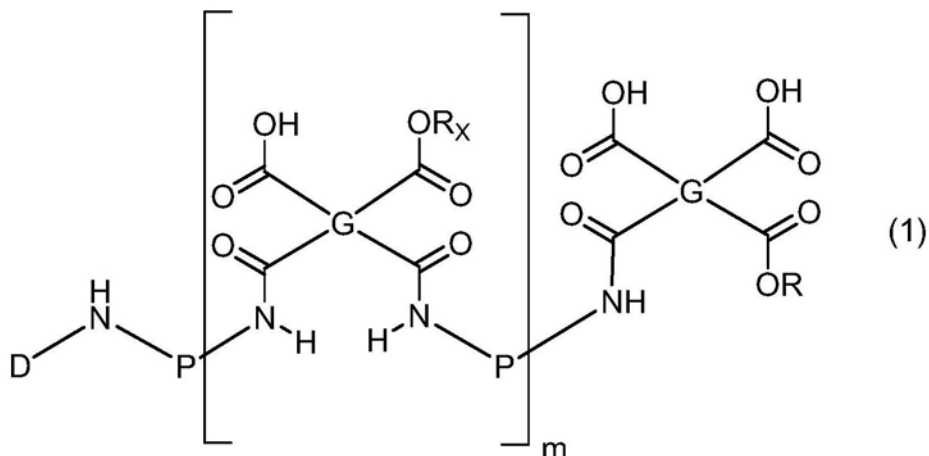
(57)摘要

本发明涉及聚酰亚胺前体及其应用。本发明提供一种具有式(1)或(1')的结构的酰胺酸酯低



R、R_x、D、E及m如说明书中所定义。本发明还提供包含上述酰胺酸酯低聚物的聚酰亚胺前体组合物、及由上述组合物所制得的聚酰亚胺。

1. 一种酰胺酸酯低聚物,其具有下式(1)或(1')的结构:



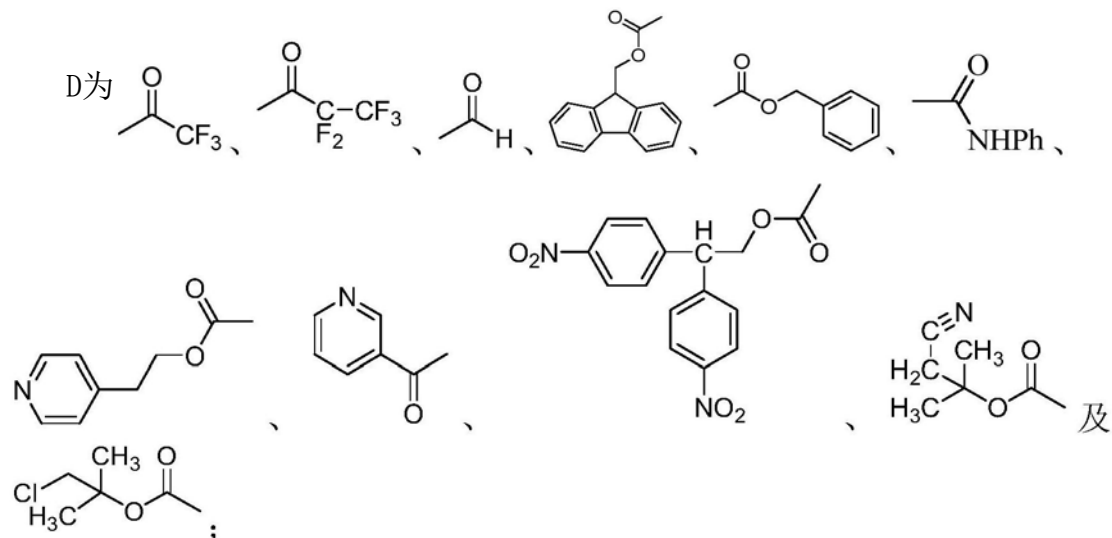
其中:

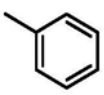
G各自独立为四价有机基团;

P各自独立为二价有机基团;

R为C₁-C₁₄烷基、未经取代或经一或多个选自羟基及C₁-C₄烷基的基团取代的C₆-C₁₄芳基、或具有烯属不饱和基的基团;

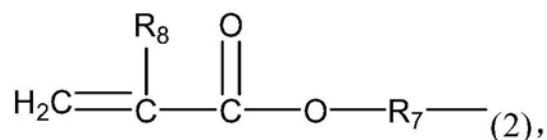
R_x各自独立为H、C₁-C₈烷基或具有烯属不饱和基的基团;



E为  及

m为1至100的整数。

2. 如权利要求1的低聚物,其中所述烯属不饱和基选自由以下基团所构成的组:乙烯基、丙烯基、甲基丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、乙烯基苯基、丙烯基苯基、丙烯氧基甲基、丙烯氧基乙基、丙烯氧基丙基、丙烯氧基丁基、丙烯氧基戊基、丙烯氧基己基、甲基丙烯氧基甲基、甲基丙烯氧基乙基、甲基丙烯氧基丙基、甲基丙烯氧基丁基、甲基丙烯氧基戊基、甲基丙烯氧基己基及具有下式(2)的基团:

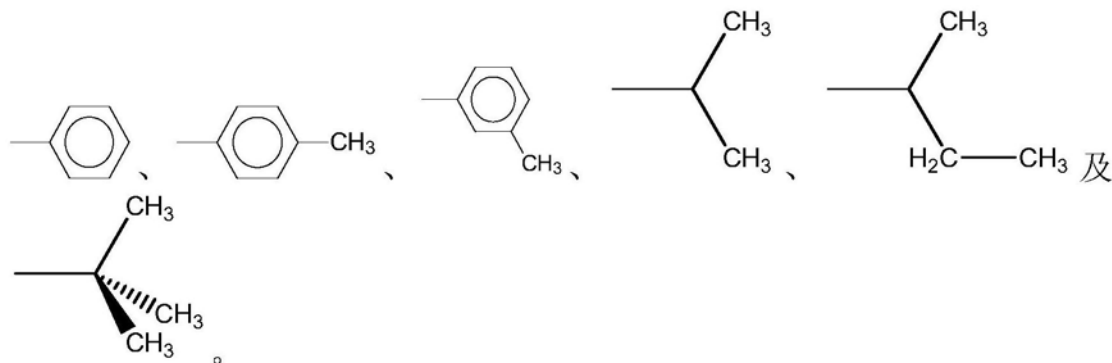
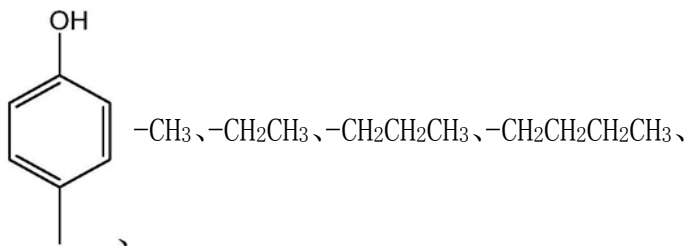
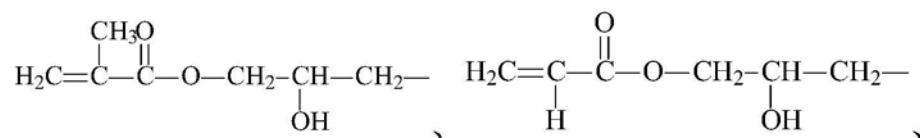
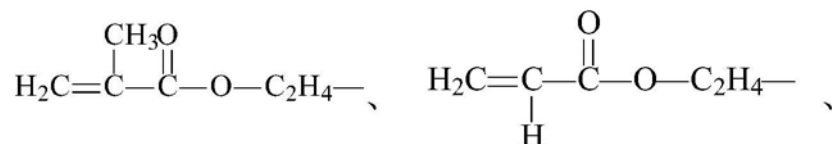


其中R₇为亚苯基、C₁-C₈亚烷基、C₂-C₈亚烯基、C₃-C₈亚环烷基、C₁-C₈羟基亚烷基或 $\left(\text{C}^{\text{H}_2}-\text{C}^{\text{H}_2}-\text{O}\right)_{n'}-\text{C}^{\text{H}}-\text{CH}_3$,

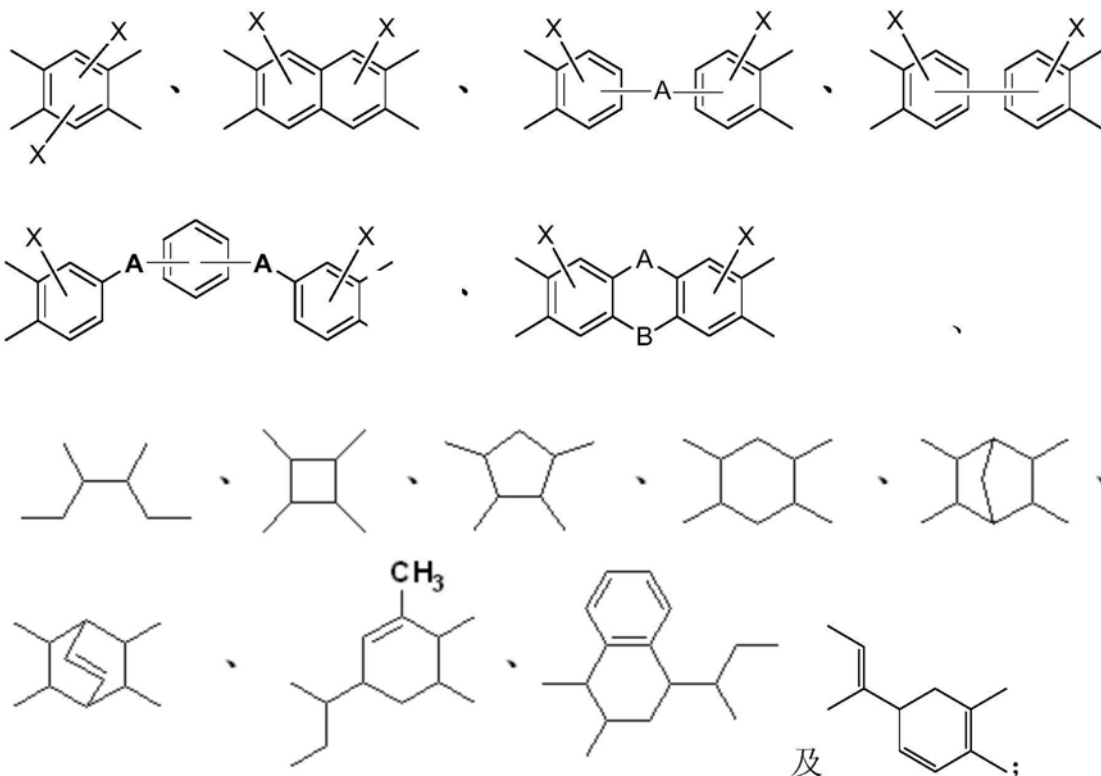
其中n'为1~4的整数;且

R₈为氢或C₁-C₄烷基。

3. 如权利要求1的低聚物,其中R各自独立选自由以下基团所构成的组:

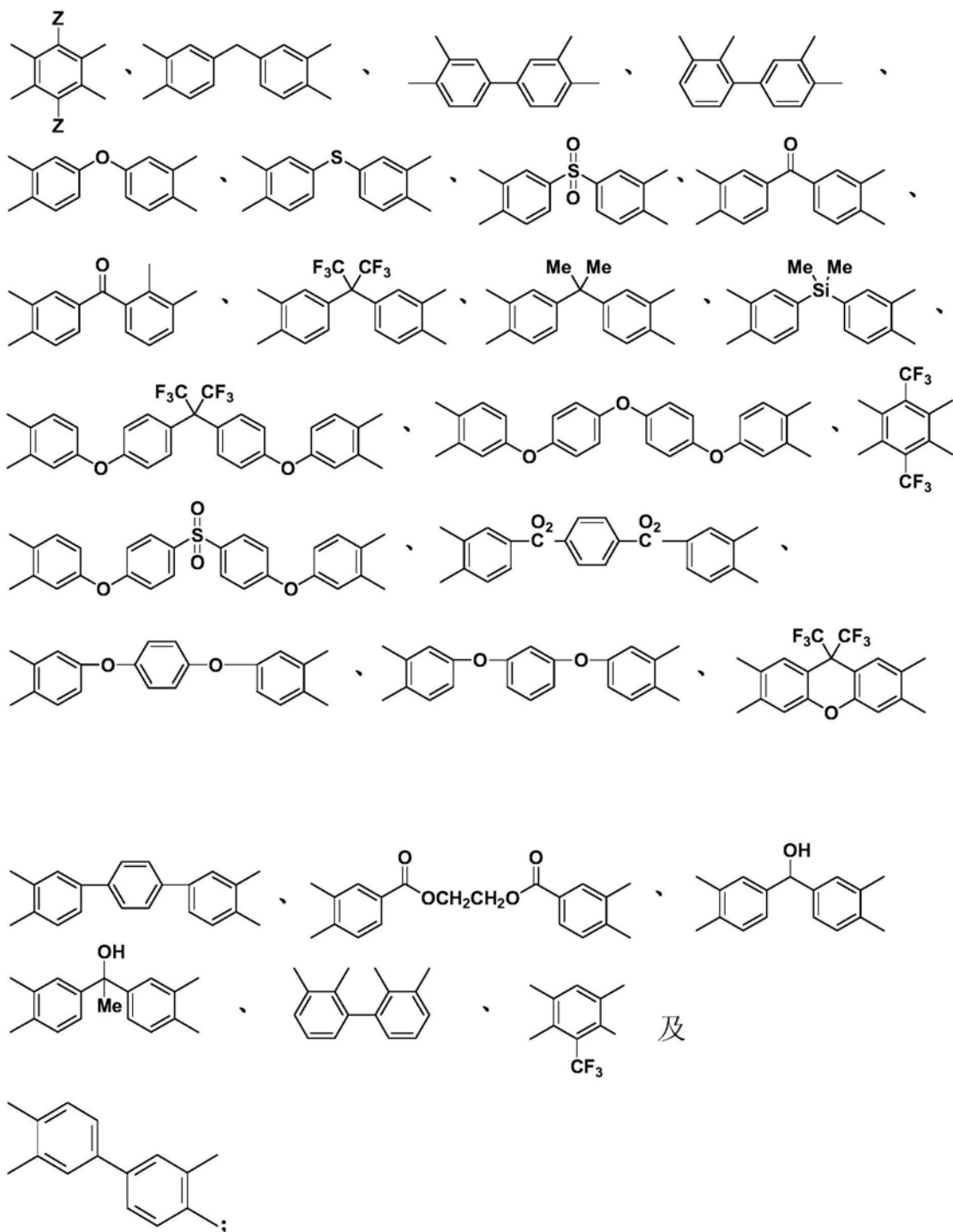


4. 如权利要求1的低聚物,其中所述四价有机基团选自由以下基团所构成的组:



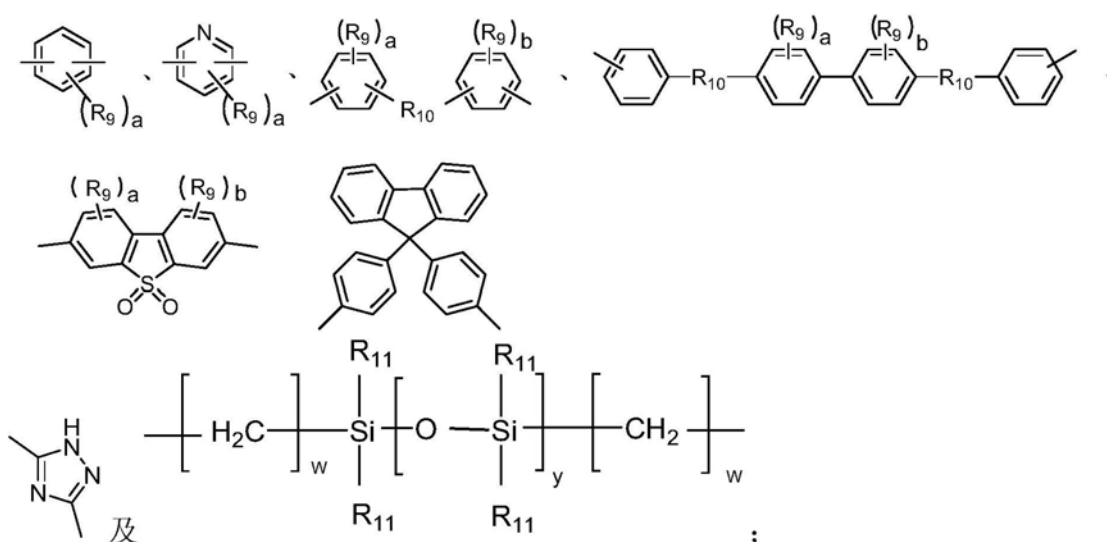
其中X各自独立为氢、卤素、C₁-C₄全氟烷基或C₁-C₄烷基；且A及B每次出现时各自独立为共价键、未经取代或经一或多个选自羟基及C₁-C₄烷基的基团取代的C₁-C₄亚烷基、C₁-C₄全氟亚烷基、C₁-C₄亚烷氧基、亚硅烷基、-O-、-S-、-C(O)-、-OC(O)-、-S(O)₂-、-C(=O)O-(C₁-C₄亚烷基)-OC(=O)-、-CONH-、亚苯基、亚联苯基或 $\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—K—C}_6\text{H}_4\text{—O—}$ 其中K为-O-、-S(O)₂-、C₁-C₄亚烷基或C₁-C₄全氟亚烷基。

5. 如权利要求1的低聚物，其中所述四价有机基团选自由以下基团所构成的组：



其中Z各自独立为氢、甲基、三氟甲基或卤素。

6.如权利要求1的低聚物,其中所述二价有机基团选自由以下基团所构成的组:



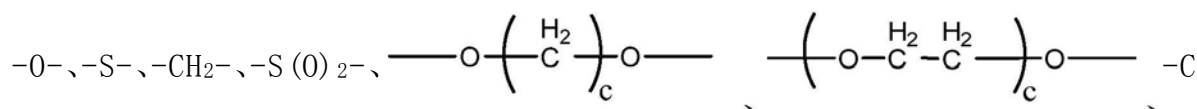
其中，

R_9 各自独立为H、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、-OH、-COOH、-NH₂或-SH；

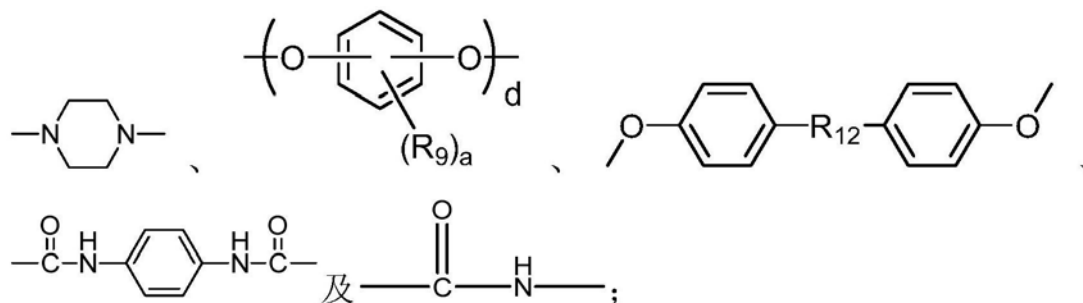
a 各自独立为0至4的整数；

b 各自独立为0至4的整数；及

R_{10} 为共价键或选自由以下基团所构成的组中的基团：



(CF₃)₂-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -CONH-,



其中，

c 和 d 各自独立为0-20的整数；

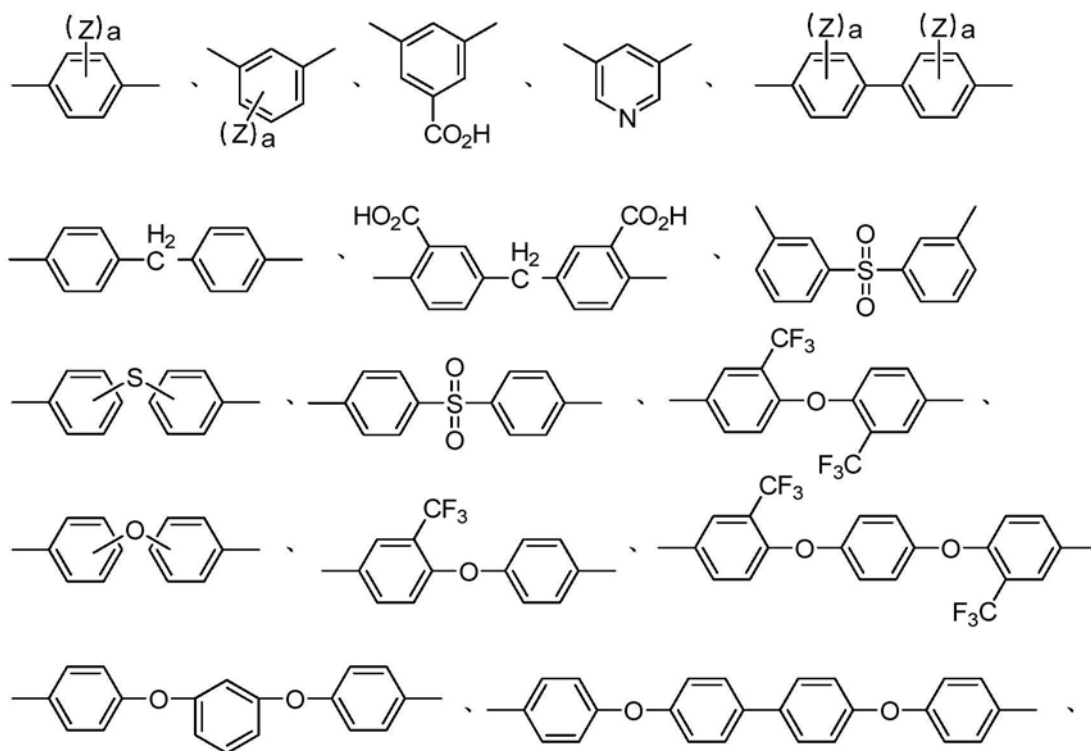
R_9 与 a 如前所述；

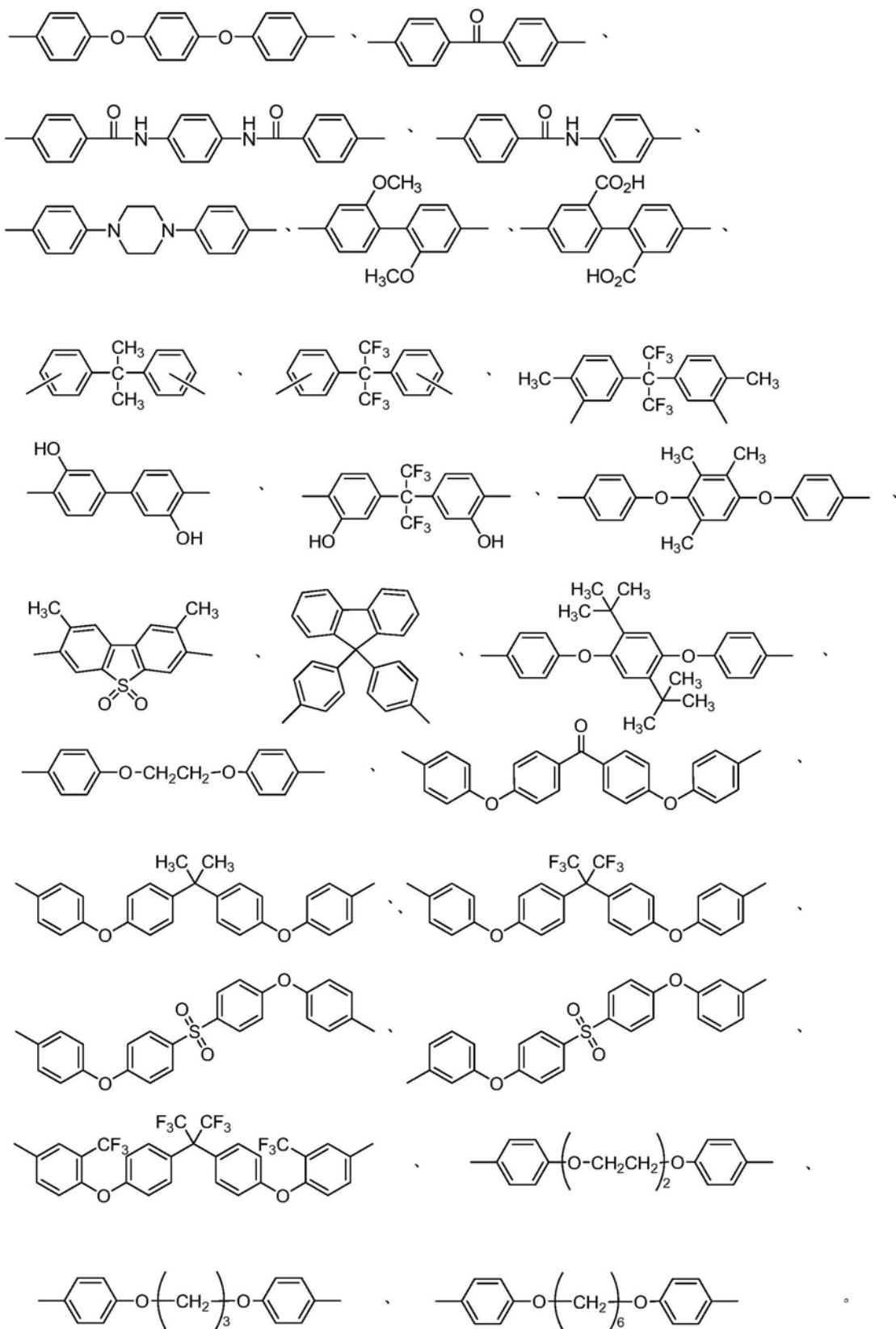
R_{12} 为-S(O)₂-, -C(O)-、共价键、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

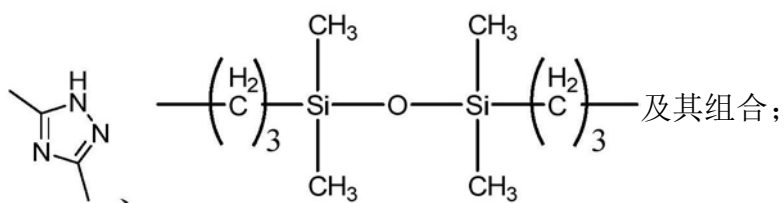
R_{11} 各自独立为氢、卤素、苯基、 C_1 - C_4 烷基、或 C_1 - C_4 全氟烷基；及

w 及 y 各自为1至3的整数。

7. 如权利要求6的低聚物，其中所述二价有机基团选自以下组：







其中，

a各自独立为0至4的整数；及

Z各自独立为氢、甲基、三氟甲基或卤素。

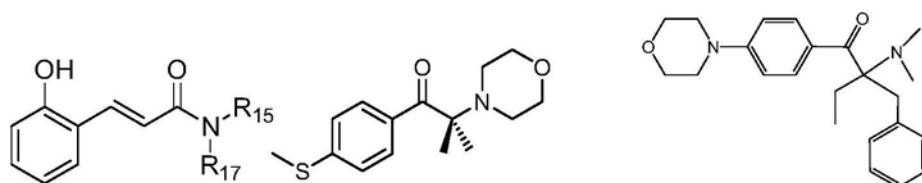
8. 如权利要求1的低聚物，其中m为2至25的整数。

9. 一种聚酰亚胺前体组合物，其包含如权利要求1至8中任一项的低聚物及溶剂。

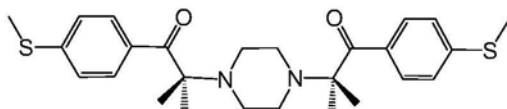
10. 如权利要求9的组合物，其中所述溶剂选自由N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、甲苯、二甲苯、二乙二醇二丁醚、N-辛基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基癸酰胺及其混合物所构成的组。

11. 如权利要求9的组合物，其中所述聚酰亚胺前体组合物为感光型聚酰亚胺前体组合物。

12. 如权利要求11的组合物，其进一步包含光碱产生剂，其中该光碱产生剂选自由以下物质所构成的组：

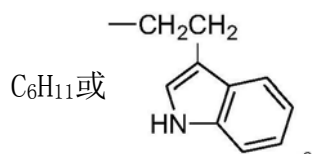
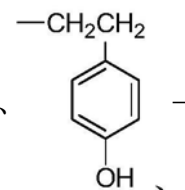


及



及其组合；

其中，R₁₇为甲基或乙基；R₁₅为甲基、乙基、丙基、苯基、苯甲基、-CH₂CH₂OH、



13. 如权利要求12的组合物，其中以100重量份的酰胺酸酯低聚物计，该光碱产生剂的含量为0.5至20重量份。

14. 如权利要求9至13中任一项的组合物，其进一步包含热碱产生剂。

15. 一种聚酰亚胺，其由如权利要求1至8中任一项的低聚物或如权利要求9至14中任一

项的前体组合物所制得。

聚酰亚胺前体及其应用

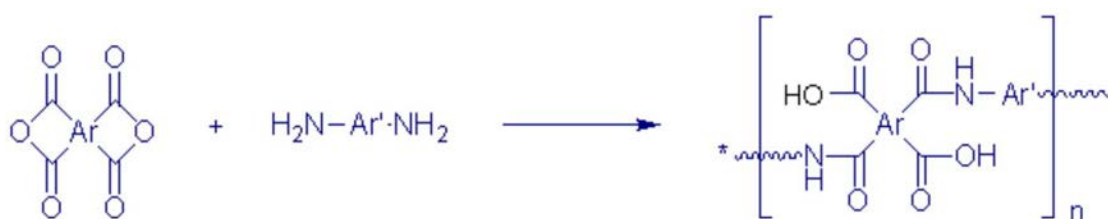
技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酰亚胺 (polyimide, 简称PI) 的前体, 本发明还涉及该前体在制备聚酰亚胺中的应用。

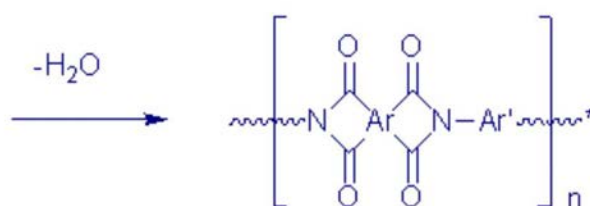
背景技术

[0002] 聚酰亚胺由于具有优异的热稳定性及良好的机械、电气及化学性质, 一直是高性能高分子材料的首选。聚酰亚胺于集成电路工业、电子封装、漆包线、印刷电路板、感测组件、分离膜及结构材料等应用上都相当重要, 并扮演着关键性材料的角色。

[0003] 一般以二阶段缩聚反应方式合成聚酰亚胺。第一阶段将二胺单体溶于如N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或二甲基亚砜 (DMSO) 的极性非质子性溶剂中, 再加入等摩尔二酞酸单体。其后, 于低温或常温下进行缩合反应, 形成聚酰亚胺前体 (precursor), 即, 聚酰胺酸 (poly (amic acid); 简称为PAA)。接着, 第二阶段通过加热酰亚胺化 (thermal imidization) 或化学酰亚胺化 (chemical imidization), 进行缩合脱水环化反应, 将聚酰胺酸转变为聚酰亚胺。上述制备聚酰亚胺的反应流程可简述如下。



[0004]



[0005] 在上述制备方法中, 若第一阶段所得到的聚酰胺酸分子量未达一定标准 (即, 分子量过小), 在酰亚胺化 (imidization) 后, 无法得到具有良好物性的聚酰亚胺膜。然而, 若第一阶段所得到的聚酰胺酸的分子量过高, 则其粘度便会太大, 以致于操作性变差, 易于在涂布时产生流平性不良等缺点。此外, 过高的聚酰胺酸分子量, 在进行第二阶段酰亚胺化时, 因分子间的交互作用以及分子链键长的缩短, 产生极大内应力, 致使所涂布的基材弯曲变形。

[0006] 台湾专利第096128743号申请案披露了一种可作为聚酰亚胺前体的酰胺酸酯低聚物。该酰胺酸酯低聚物一端具有氨基, 另一端则同时具有酯基 (-COOR) 及羧基 (-COOH) 的端基, 处于亚稳状态 (meta-stable status)。但是, 在长时间的储存下, 在多个酰胺酸酯低聚物中仍会有少部分的氨基与另一端 (即酯基 (-COOR) 及羧基 (-COOH) 的端基) 反应, 造成粘度

变高,操作性不佳。且,该酰胺酸酯低聚物末端氨基易与脱水剂反应,因此,不适用化学酰亚胺化(低温环化),仅能局限于传统高温加热方式的酰亚胺化(高温环化)。另外,以加热方式进行酰亚胺化,通常需在至少300℃的高温下持续进行数小时,才能得到100%酰亚胺化,此工艺费时且易产生工业安全问题,且当产物有较低键能的侧链时,高温的环境往往会在环化前破坏侧链。

[0007] 感光型聚酰亚胺(Photosensitive polyimide,PSPI)是在聚酰亚胺或其前体的结构中导入感光基,赋予其感光性,不但保有聚酰亚胺原有的优异机械、电气性质,又可兼具感光特性。在半导体工艺中,使用感光型聚酰亚胺,可取代原有光阻剂,简化工艺步骤,对于提升工艺合格率及降低成本都有帮助。

[0008] 含丙烯酰氧基的感光型聚酰亚胺为目前技术领域已知者。然而,此类基团会影响所希望的聚酰亚胺性质,因此,必须在曝光后,设法将其移除。然而,含丙烯酰氧基的化合物沸点通常高达250℃,若在半导体工艺中使用此类感光型聚酰亚胺,则必须使用较高的硬烘温度。

[0009] 美国专利第6,605,353号披露了有关以环氧化物(epoxy)改性的感光型聚酰亚胺。但是由于此聚合物以环氧化物与酸反应,其反应性不佳,且开环后的OH官能团会再与环氧基(epoxy)反应,因此会面临缺乏稳定性及热稳定性等问题。

[0010] 有鉴于此,本发明即针对前述多项问题所得到的研发成果。本申请人发明人发现一种新颖酰胺酸酯低聚物,其不但具有分子量低、易于涂布及储存稳定性佳的优点,且可于低温下脱水环化,制备具有优异机械、电气性质的聚酰亚胺。此外,本发明的酰胺酸酯低聚物具有特殊的结构设计,可在不含丙烯酰氧基下,直接应用于曝光显影工艺,不会有丙烯酰氧基残留而影响聚酰亚胺物性的问题。

发明内容

[0011] 本发明的一个目的在于提供一种新颖酰胺酸酯低聚物,该酰胺酸酯低聚物不但适用于加热酰亚胺化法且也适用于化学酰亚胺化法。

[0012] 本发明的另一个目的在于提供一种包含上述酰胺酸酯低聚物的聚酰亚胺前体组合物。

[0013] 本发明的再一个目的在于提供一种聚酰亚胺,其由上述酰胺酸酯低聚物或前体组合物所制得。

具体实施方式

[0014] 在本发明中,术语“烷基”指例如含有1至20个碳原子的直链或具有支链的饱和烃基,其实例包括(但不限于)甲基、乙基、丙基(如,正丙基或异丙基)、丁基(如,正丁基、异丁基或叔丁基)、戊基、己基及其类似基团。除非特别指明,在本发明中,“基”可经取代或未经取代。取代基例如但不限于:卤素、羟基、-CN、C₆-C₁₄芳基、5或6元含氮杂环基等。

[0015] 在本发明中,术语“芳基”指例如含有6至14个环碳原子的单环、双环或三环芳族碳环基,其实例包括(但不限于)苯基、茚基、萘基、茛基、蒽基、菲基及其类似基团。除非特别指明,在本发明中,“芳基”可经取代或未经取代。取代基例如但不限于:卤素、羟基、-NO₂、烷基等。

[0016] 在本发明中,术语“芳烷基”指由芳基及烷基所构成的基团,该基团可经由烷基或芳基与其他基团键结;其实例包括(但不限于)3-甲基苯基、4-甲基苯基及其类似基团。除非特别指明,该“芳基”部分及该“烷基”部分可经取代或未经取代,取代基如上所述。

[0017] 在本发明中,术语“卤素”意谓氟、氯、溴或碘,优选为氟、氯或溴。

[0018] 在本发明中,术语“烷氧基”指-O-烷基,其实例包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基及其类似基团。除非特别指明,该“烷基”部分可经取代或未经取代,取代基如上所述。

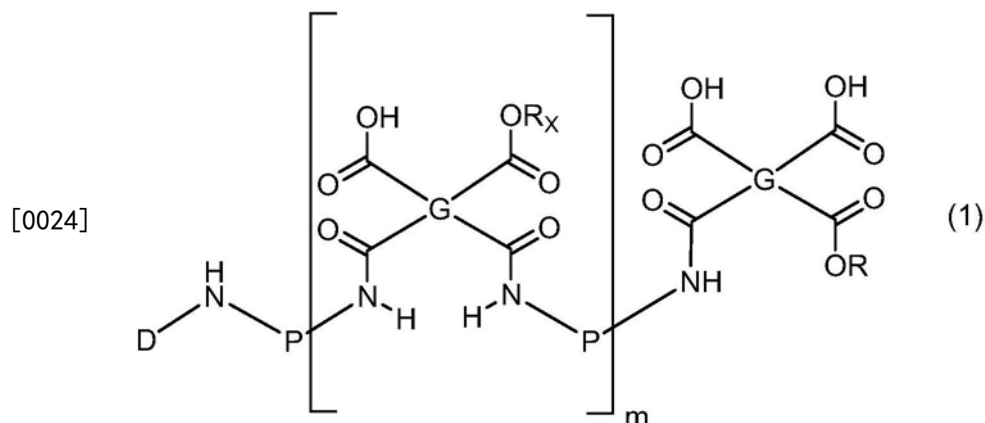
[0019] 在本发明中,术语“杂环基”指由碳原子及至少一个选自N、O或S的杂原子所构成的饱和、部分饱和(例如以前缀二氢、三氢、四氢、六氢等命名者)或不饱和的3至14元环基,优选为4至10元环基,更优选为5或6元环基;优选具有1至4个杂原子,更优选具有1至3个杂原子。该杂环基可为单环、双环或三环形环体系,其包含稠合环(例如与另一杂环或另一芳族碳环一起形成的稠合环)。除非特别指明,在本发明中,“杂环基”可经取代或未经取代。取代基例如但不限于:卤素、羟基、氧代基(oxo)、烷基、羟烷基、-NO₂等。

[0020] 在本发明中,术语“含氮杂环基”指至少一个环碳原子被N原子置换的杂环基,优选为5或6元含氮杂环基。

[0021] 在本发明中,术语“闭环反应(cyclization reaction)或环化”是指聚酰胺酸“酰亚胺化(imidization reaction)”为聚酰亚胺。

[0022] I. 酰胺酸酯低聚物及其制备方法

[0023] 本发明提供一种聚酰亚胺前体,其为具有下式(1)的酰胺酸酯低聚物:



[0025] 其中:

[0026] G各自独立为四价有机基团;

[0027] P各自独立为二价有机基团;

[0028] R为C₁-C₁₄烷基、未经取代或经一或多个选自羟基及C₁-C₄烷基的基团取代的C₆-C₁₄芳基、或具有烯属不饱和基的基团;

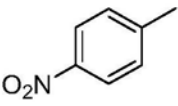
[0029] R_x各自独立为H、C₁-C₈烷基或具有烯属不饱和基的基团;

[0030] D为 经C₁-C₈烷基取代的5或6元含氮杂环基或经5

或6元含氮杂环基的基团取代的C₁-C₈烷基;

[0031] 其中R₁为H、C₁-C₈卤代烷基、经一或多个选自C₆-C₁₄芳基、5或6元含氮杂环基及氰基(-CN)取代的C₁-C₈烷氧基、C₁-C₈卤代烷氧基或-NR₅R₆;

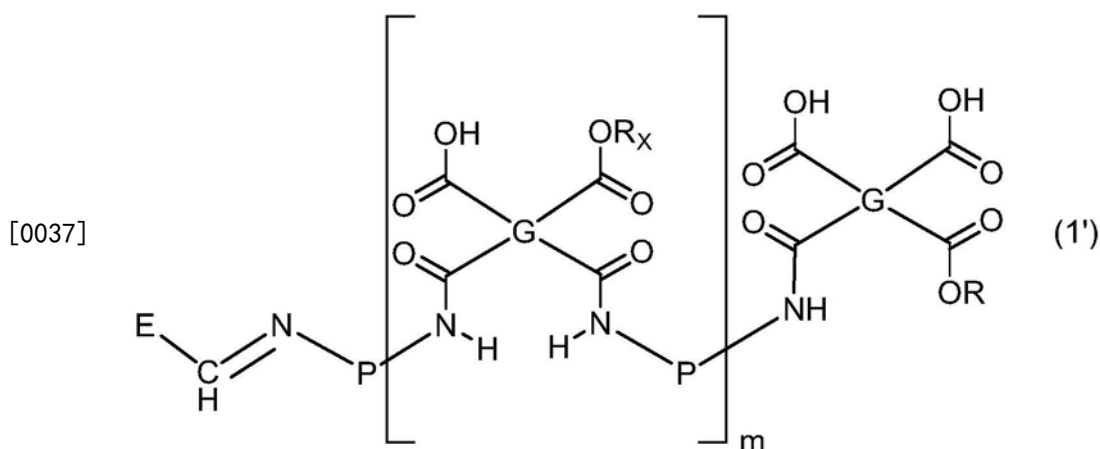
[0032] R₂及R₃为卤素;

[0033] R₄为甲基或  ;

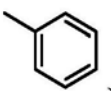
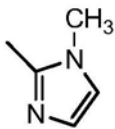
[0034] R₅及R₆可相同或不相同且各自独立为H、或未经取代或经一或多个烷基取代的C₆-C₁₄芳基;及

[0035] m为1至100的整数,优选为2至25的整数,更优选为4至15的整数。若m太大,则所得酰胺酸酯低聚物的分子量过大,具有粘度高而不利涂布及溶解度不佳而不利显影工艺的缺点。

[0036] 本发明另提供一种聚酰亚胺前体,其具下式(1')的酰胺酸酯低聚物:



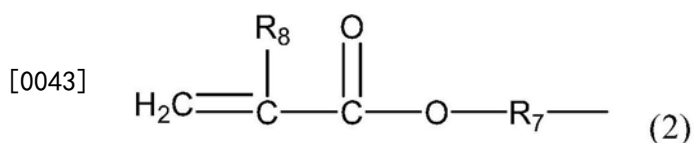
[0038] 其中:

[0039] E为  ,  或-N(CH₃)₂;且

[0040] G、P、R、R_x及m如前述所定义。


[0041] 上述C₁-C₁₄烷基可为直链或支链,优选可为甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基(即,异丁基)、正丁基、叔丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、戊基、己基、庚基或辛基。

[0042] 上述具有烯属不饱和基的基团指含有至少一个C=C键的基团,优选选自以下所构成的组:乙烯基、丙烯基、甲基丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、乙烯基苯基、丙烯基苯基、丙烯氧基甲基、丙烯氧基乙基、丙烯氧基丙基、丙烯氧基丁基、丙烯氧基戊基、丙烯氧基己基、甲基丙烯氧基甲基、甲基丙烯氧基乙基、甲基丙烯氧基丙基、甲基丙烯氧基丁基、甲基丙烯氧基戊基、甲基丙烯氧基己基及具有下式(2)的基团:

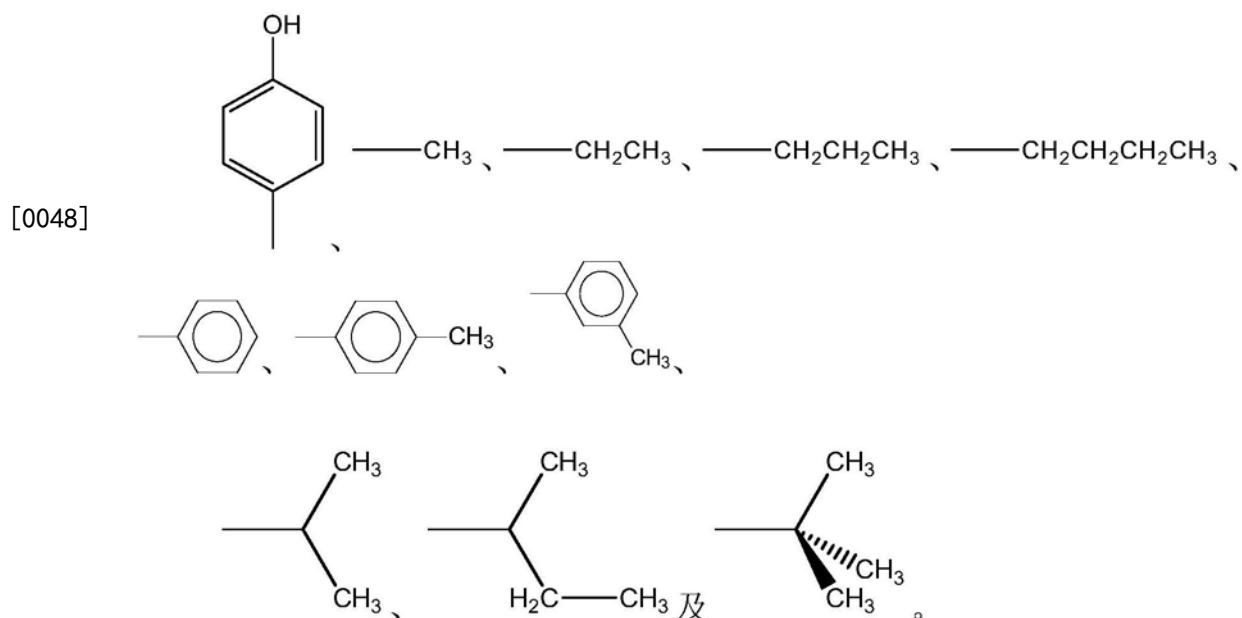
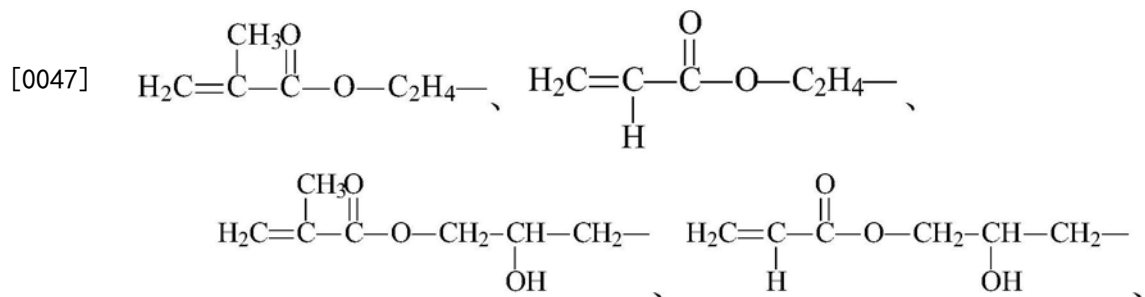


[0044] 其中R₇为亚苯基、C₁-C₈亚烷基、C₂-C₈亚烯基、C₃-C₈亚环烷基、C₁-C₈羟亚烷基或

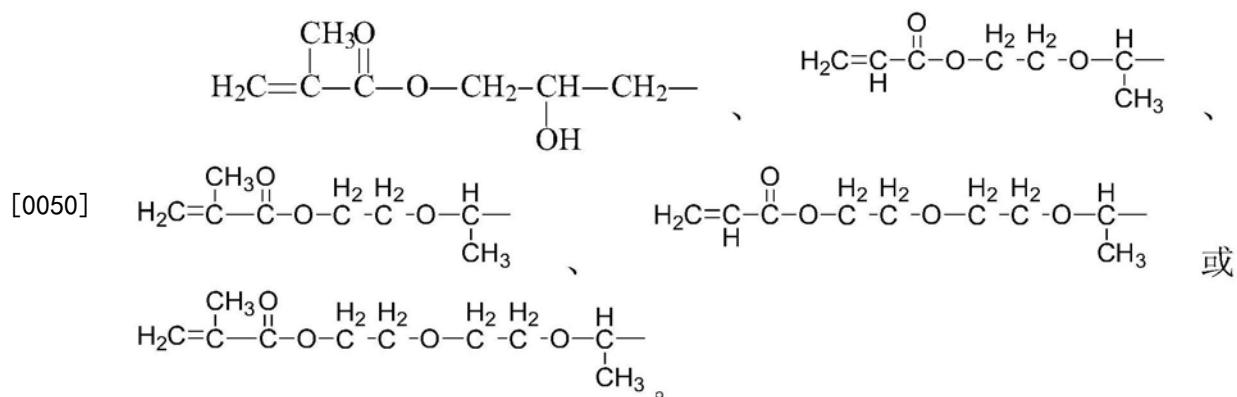
$\left(\text{C}^{\text{H}_2\text{H}_2} \text{—C—O} \right)_n \text{—C}^{\text{H}} \text{—}$ 其中 n' 为 1~4 的整数, 及 R_8 为氢或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基。

[0045] 上述 $\text{C}_6\text{—C}_{14}$ 芳基优选为: .

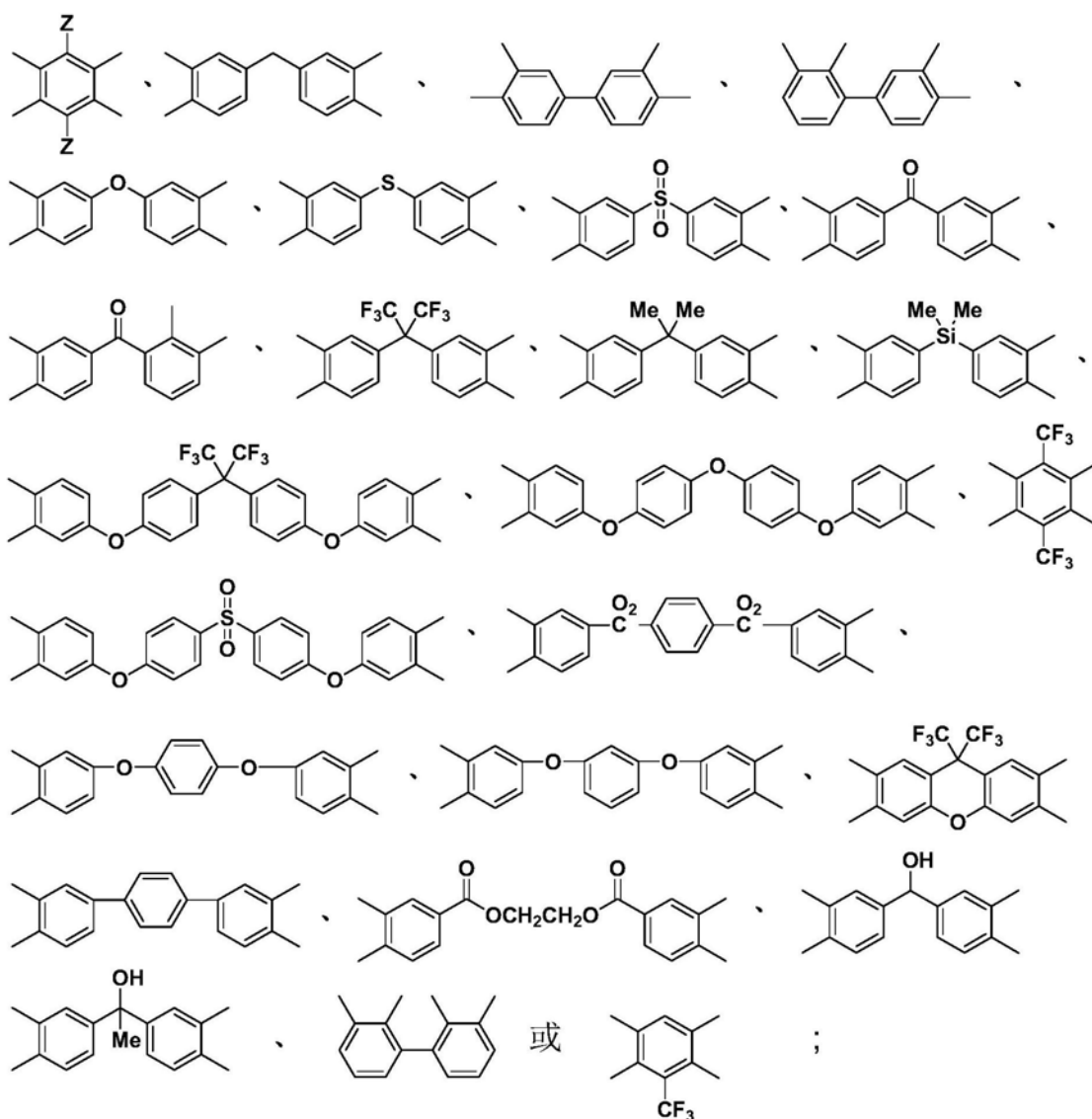
[0046] 根据本发明的优选实施方式, R 选自下列基团:



[0049] 根据本发明的优选实施方式, 基团 R_x 优选各自独立为 H、甲基、乙基、丙基、丁基、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯基、甲基丙烯酸乙酯基、丙烯酸乙酯基、丙烯基、甲基丙烯基、正丁烯基或异丁烯基, R_x 更优选各自独立为 H 或下式基团:



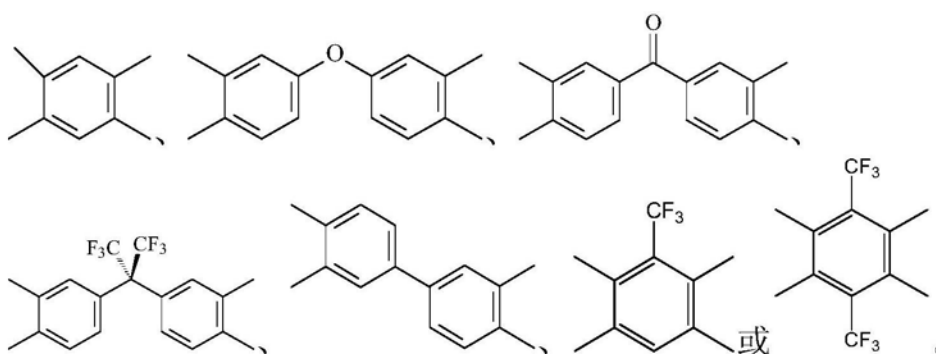
[0055]



[0056] 其中,Z各自独立为氢、甲基、三氟甲基或卤素。

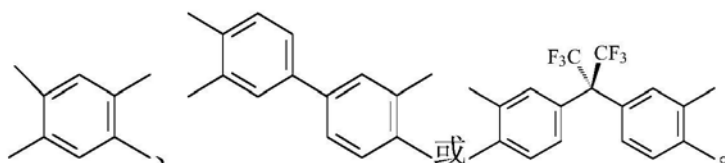
[0057] 更优选地,四价有机基团G各自独立为:

[0058]

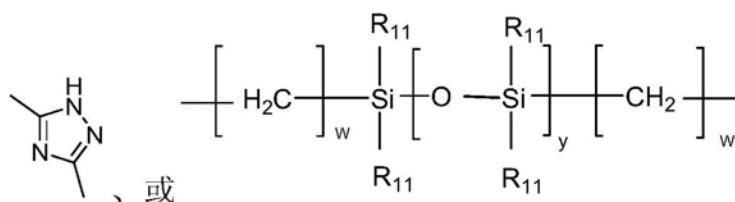
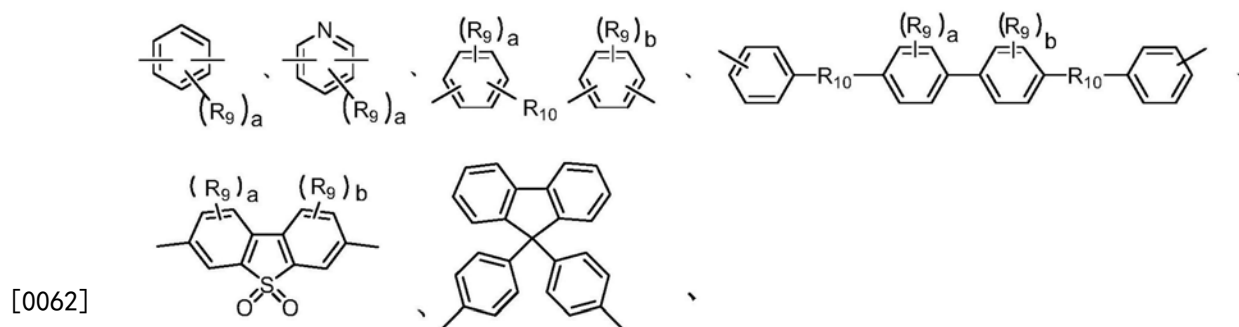


[0059] 在一个具体实施方式中,该四价有机基团G为

[0060]



[0061] 在本发明中,二价有机基团P并无特殊限制。一般而言,二价有机基团P可各自独立为二价芳香基团、二价杂环基团或二价含硅氧烷的基团,例如但不限于:



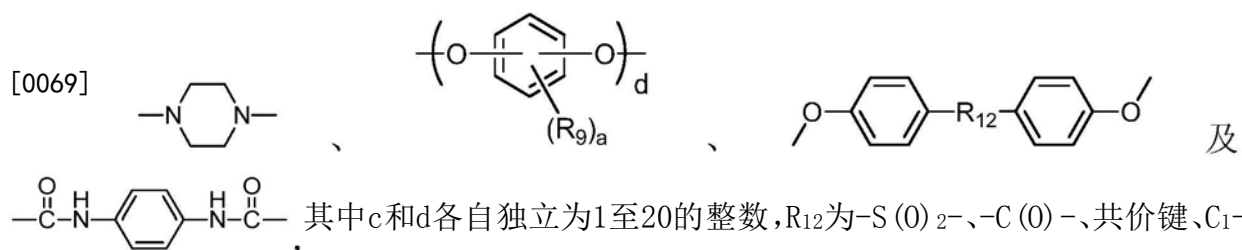
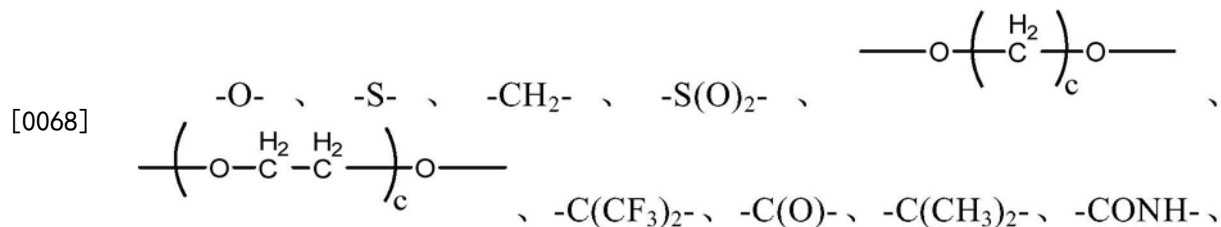
[0063] 其中:

[0064] R_9 各自独立为H、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、-OH、-COOH、-NH₂或-SH;

[0065] a 各自独立为0至4的整数;

[0066] b 各自独立为0至4的整数;

[0067] R_{10} 为共价键或选自以下基团所构成的组中的基团:

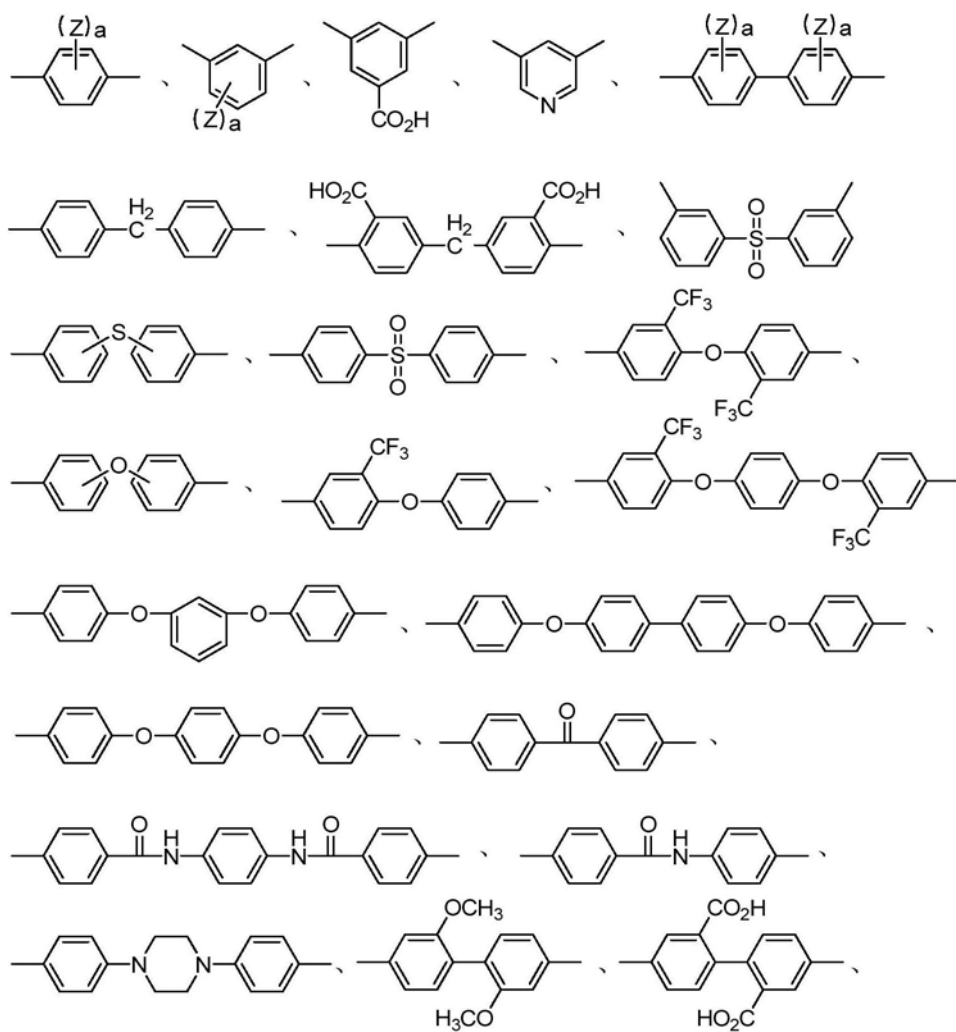


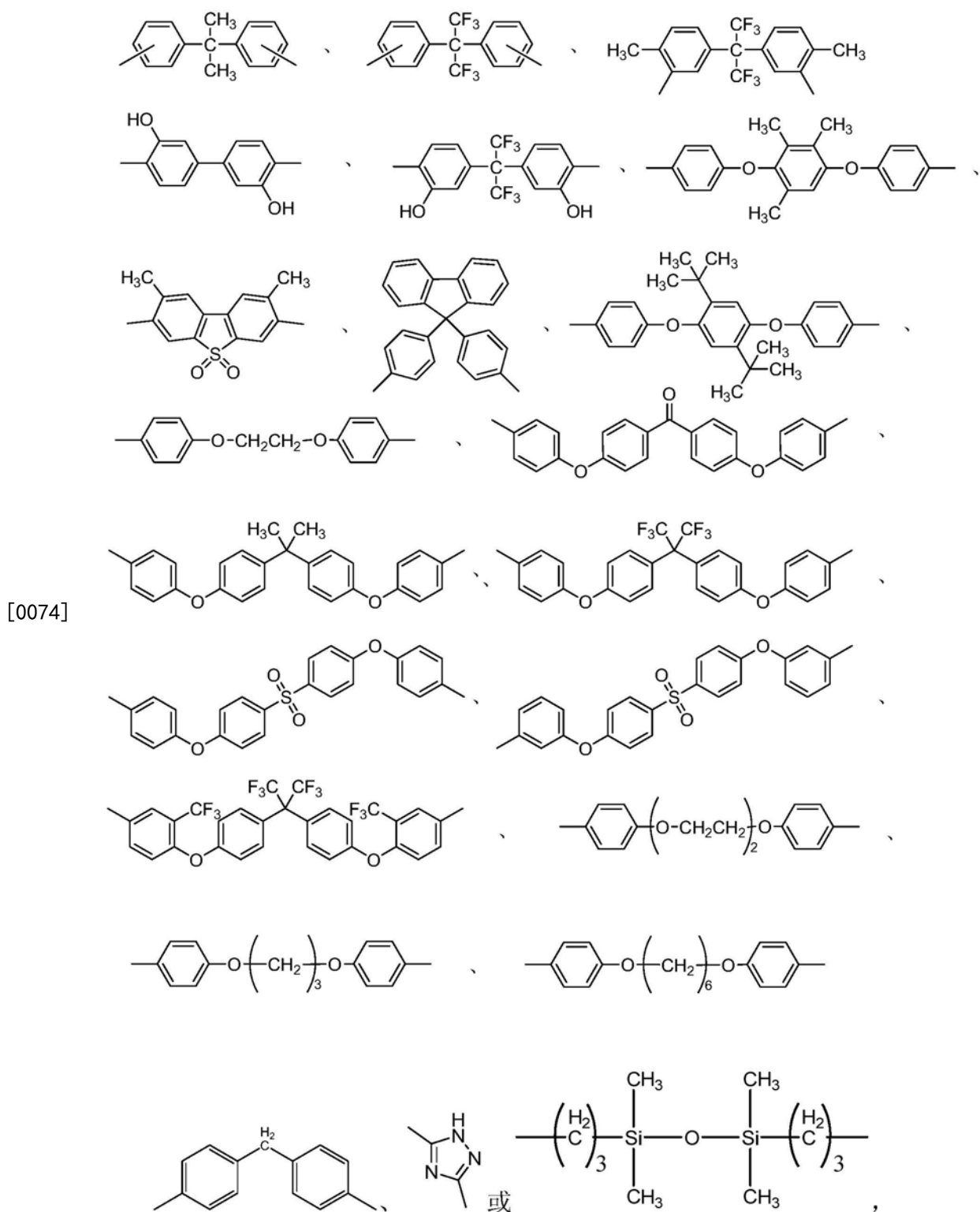
C_4 烷基或 C_1 - C_4 全氟烷基,且 R_9 及 a 如前述所定义;

[0070] R_{11} 各自独立为氢、卤素、苯基、 C_1 - C_4 烷基、或 C_1 - C_4 全氟烷基;且

[0071] w 及 y 各自独立为1至3的整数。

[0072] 优选地,二价有机基团P各自独立为:



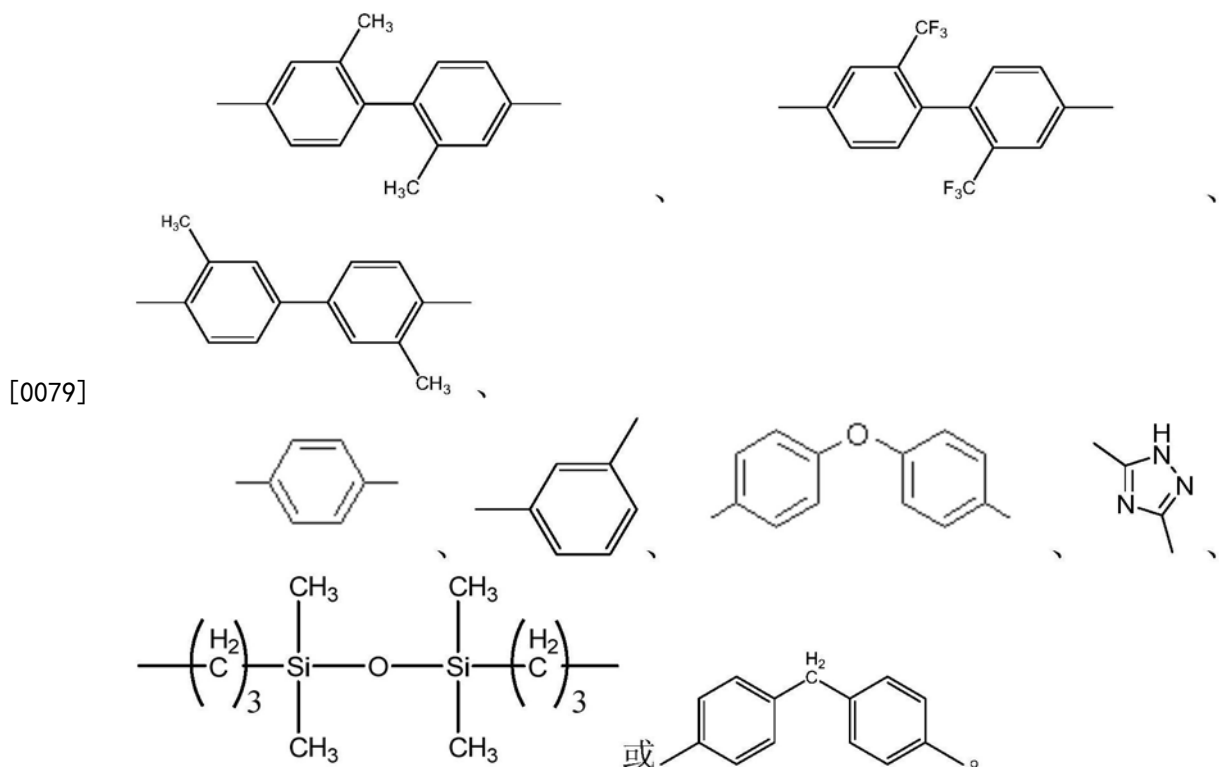


[0075] 其中：

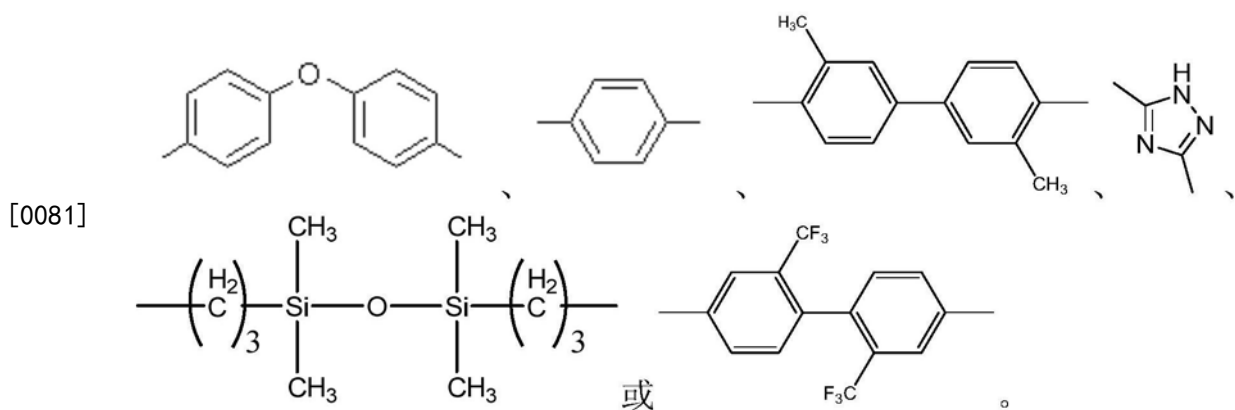
[0076] a各自独立为0至4的整数;及

[0077] Z各自独立为氢、甲基、三氟甲基或卤素。

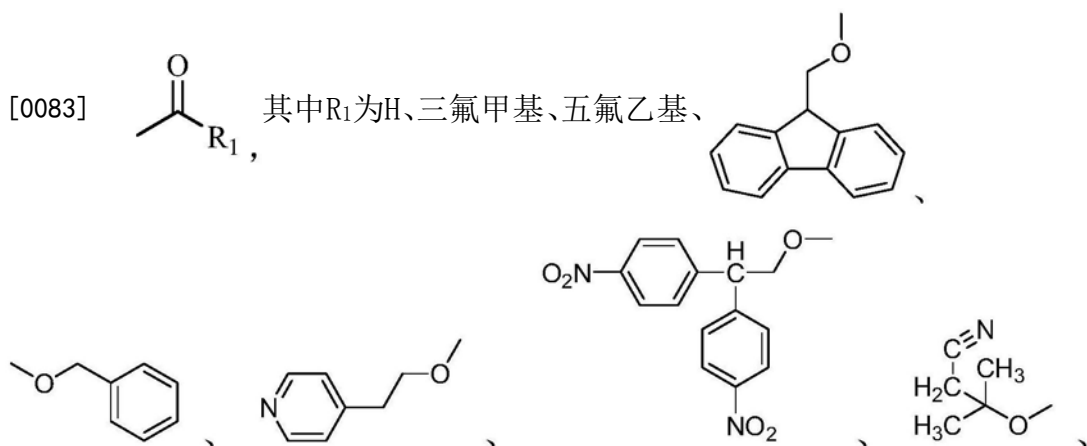
[0078] 更优选地,二价有机基团P各自独立为

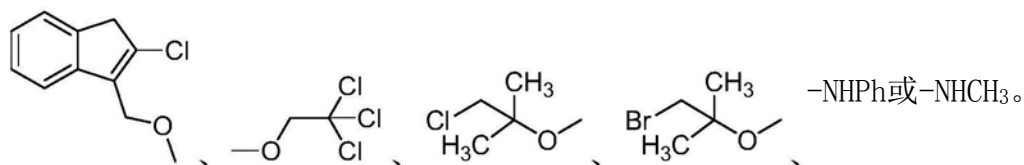


[0080] 在一个具体实施方式中,上述二价有机基团P为

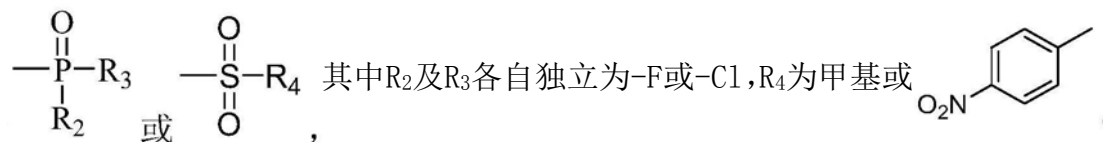


[0082] 根据本发明的一个实施方式,式(1)的酰胺酸酯低聚物所含取代基D为

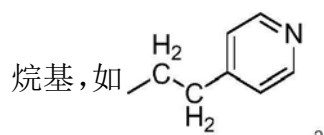




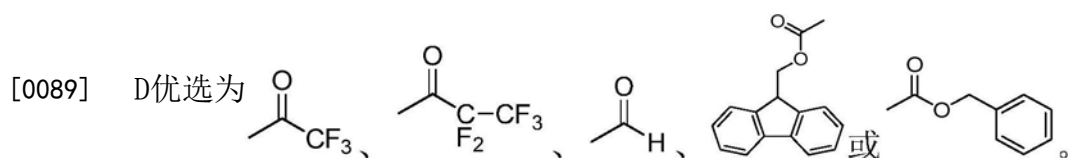
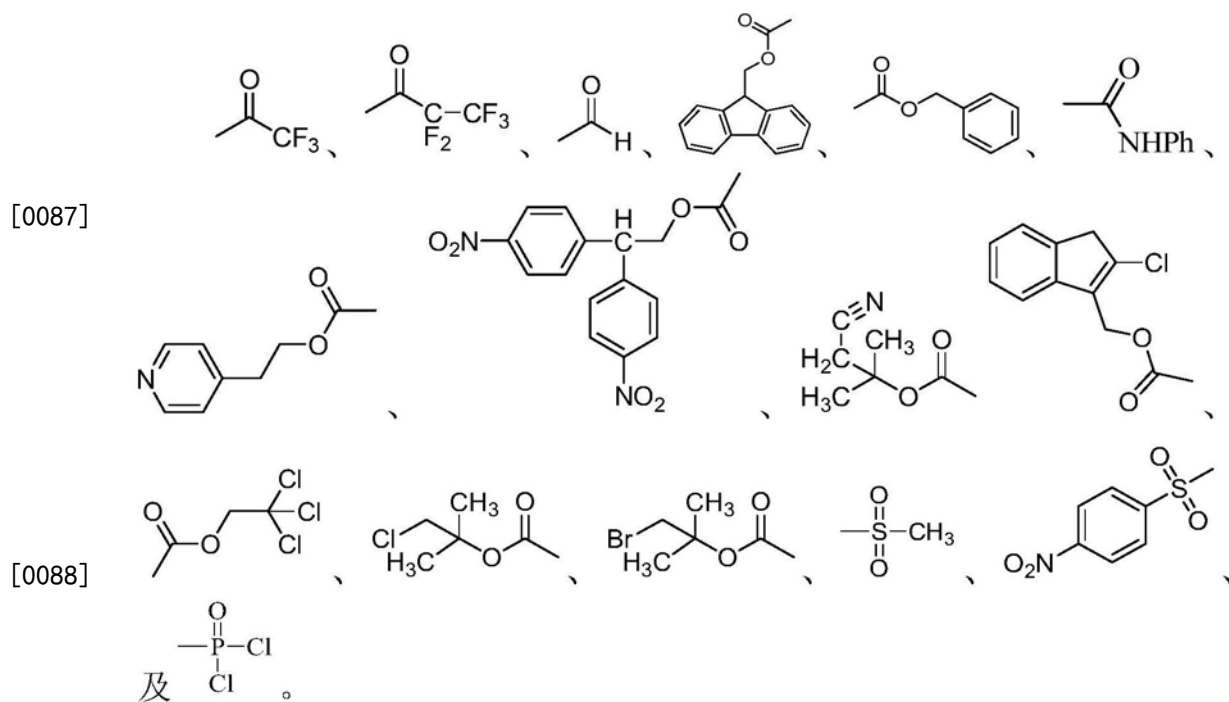
[0084] 根据本发明再一个实施方式,式(1)的酰胺酸酯低聚物所含取代基D为



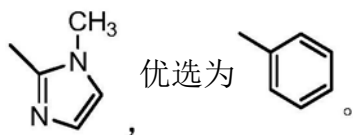
[0085] 根据本发明再一个实施方式,式(1)的酰胺酸酯低聚物所含取代基D为经C₁-C₈烷基



[0086] 根据本发明的一个具体实施方式,D为选自由以下基团所构成的组:



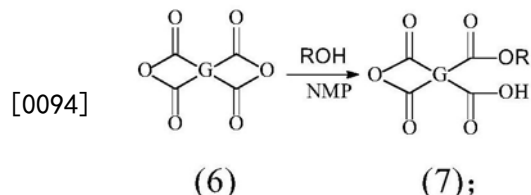
[0090] 根据本发明的一个实施方式,式(1')的酰胺酸酯低聚物所含取代基E为苯基或



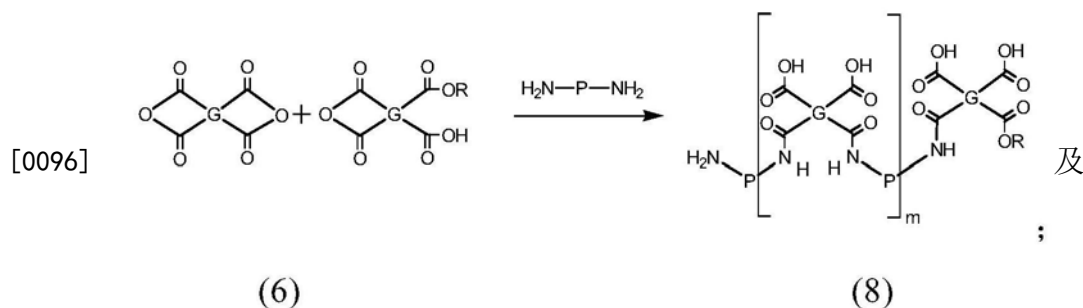
[0091] 制备方法

[0092] 本发明的酰胺酸酯低聚物可通过以下方式制备(但不以此为限):

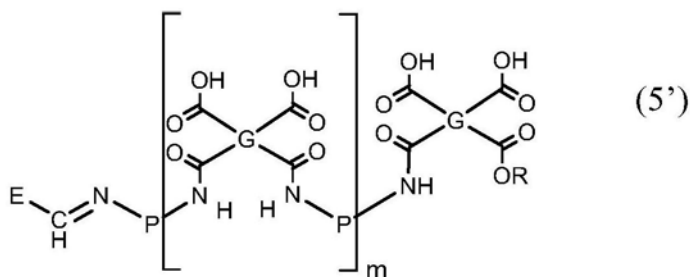
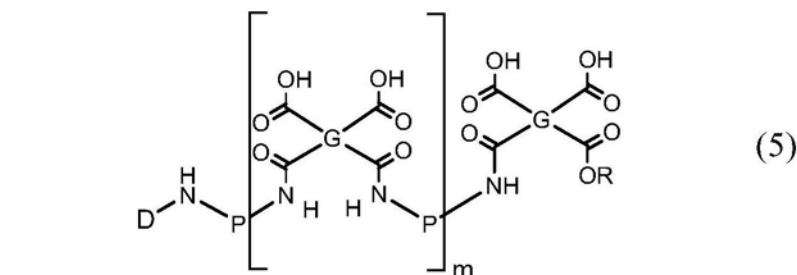
[0093] (a) 使式(6)的二酐与具有羟基的化合物(R-OH)在溶剂,例如N-甲基吡咯烷酮(NMP)存在下反应,形成式(7)化合物:



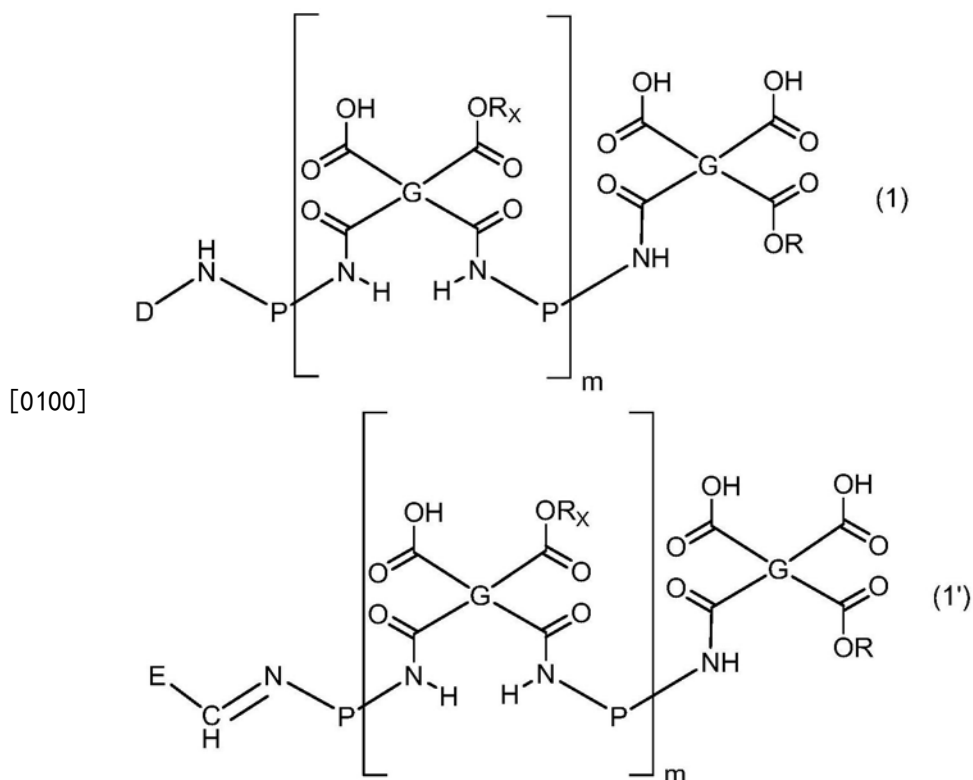
[0095] (b) 在步骤(a)产物中,添加二胺化合物(H₂N-P-NH₂)及式(6)的二酐,形成式(8)的酰胺酸酯低聚物:



[0097] (c) 添加带有前述基团D或E的化合物,使其与式(8)的酰胺酸酯低聚物反应,形成式(5)或(5')的酰胺酸酯低聚物:



[0099] (d) 视情况添加一或多种含基团(R_x)的化合物,例如环氧丙烯酸酯(epoxy acrylate),进行反应,形成式(1)或(1')酰胺酸酯低聚物,



[0101] 其中G、P、R、R_x、D、E及m如本文先前所定义。

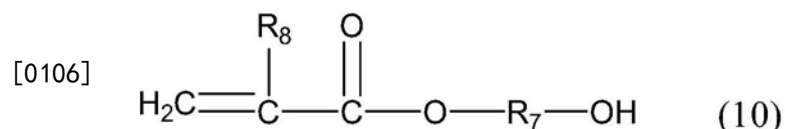
[0102] 步骤(a)所使用的二酐,一般可为脂肪族二酐或芳香族二酐,优选为芳香族二酐,其实例包括(但不限于)均苯四酸二酐(PMDA)、4,4'-二酐二酐(BPDA)、4,4'-六氟亚异丙基二酐二酐(6FDA)、1-(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P3FDA)、二苯甲酮-四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、1,4-双(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P6FDA)、1-(3',4'-二羧基苯基)-1,3,3-三甲基茚满-5,6-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-1,3,3-三甲基茚满-6,7-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-3-甲基茚满-5,6-二羧酸二酐、1-(3',4'-二羧基苯基)-3-甲基茚满-6,7-二羧酸二酐、2,3,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、4,4'-亚异丙基二酐二酐、3,3'-亚异丙基二酐二酐、4,4'-氧基二酐二酐、4,4'-磺酰基二酐二酐、3,3'-氧基二酐二酐、4,4'-亚甲基二酐二酐、4,4'-硫基二酐二酐、4,4'-亚乙基二酐二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡啶-2,3,5,6-四羧酸二酐或其组合。

[0103] 优选地,在步骤(a)中采用选自以下组的芳香族二酐:均苯四酸二酐(PMDA)、4,4'-二酐二酐(BPDA)、4,4'-六氟亚异丙基二酐二酐(6FDA)、1-(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P3FDA)、1,4-双(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P6FDA)、二苯甲酮-四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)及其混合物。在一个具体实施方式中,采用均苯四酸二酐(PMDA)。

[0104] 步骤(a)所使用的具有羟基的化合物可为醇类,例如一元醇、二元醇或多元醇,优

选为一元醇。可用于本发明的一元醇并无特殊限制,其可为烷基醇、芳烷基醇或芳基醇。举例言之(但不以此为限),该一元醇可为具有1至14个碳原子的直链或支链烷基醇,例如但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-甲基丙醇、正丁醇、异丁醇、新丁醇、1-甲基丁醇、2-甲基丁醇、戊醇、己醇、庚醇或辛醇;该一元醇也可具有6至14个碳原子的芳烷基醇或芳基醇,例如但不限于:苯酚、间甲苯酚或对甲苯酚。

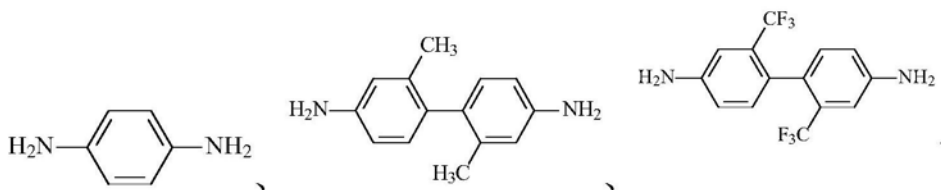
[0105] 上述具有羟基的化合物也可视需要带有感光性基团,例如,如先前所述的具有烯属不饱和基的基团,优选为具有下式(10)的化合物:



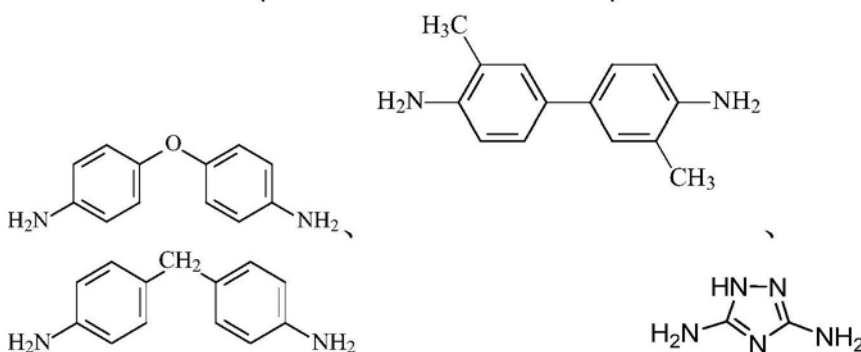
[0107] 其中R₇及R₈如本文先前所定义。优选地,式(10)化合物选自由以下物质所构成的组:丙烯酸-2-羟基乙酯(2-hydroxyethyl acrylate,HEA)、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate,HEMA)、及其组合。

[0108] 步骤(b)所使用的二胺化合物并无特殊限制,通常使用芳香族二胺。可用于本发明方法的芳香族二胺为本领域普通技术人员所熟知者,举例言之(但不以此为限),可选自由以下物质所构成的组:4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(pPDA)、间二甲基对二氨基联苯(DMDB)、间二(三氟甲基)对二氨基联苯(TFMB)、邻二甲基对二氨基联苯(oTLD)、4,4'-八氟联苯胺(OFB)、四氟-对-苯二胺(TFPD)、2,2'-5,5'-四氯联苯胺(TCB)、3,3'-二氯联苯胺(DCB)、2,2'-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-氧基-双[3-(三氟甲基)苯胺]、3,5-二氨基三氟甲苯(3,5-diaminobenzotrifluoride)、四氟-1,4-苯二胺(tetrafluorophenylenediamine)、四氟间苯二胺、1,4-双(4-氨基苯氧基)-2-叔丁基苯(BATB)、2,2'-二甲基-4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(DBAPB)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BAPPH)、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]原冰片烷(BAPN)、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满、4,4'-亚甲基双(邻-氯苯胺)、3,3'-二氯二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、1,5-二氨基萘、双(4-氨基苯基)二乙基硅烷、双(4-氨基苯基)二苯基硅烷、双(4-氨基苯基)乙基膦氧化物、N-(双(4-氨基苯基))-N-甲基胺、N-(双(4-氨基苯基))-N-苯基胺、4,4'-亚甲基双(2-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-甲氧基苯胺)、5,5'-亚甲基双(2-氨基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2-甲基苯胺)、4,4'-氧基双(2-甲氧基苯胺)、4,4'-氧基双(2-氯苯胺)、2,2'-双(4-氨基苯酚)、5,5'-氧基双(2-氨基苯酚)、4,4'-硫基双(2-甲基苯胺)、4,4'-硫基双(2-甲氧基苯胺)、4,4'-硫基双(2-氯苯胺)、4,4'-磺酰基双(2-甲基苯胺)、4,4'-磺酰基双(2-乙氧基苯胺)、4,4'-磺酰基双(2-氯苯胺)、5,5'-磺酰基双(2-氨基苯酚)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基联苯、间-苯二胺、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、4,4'-硫基二苯胺、4,4'-磺酰基二苯胺、4,4'-亚异丙基二苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二羧基联苯胺、2,4-甲苯基二胺、2,5-甲苯基二胺、2,6-甲苯基二胺、间-二甲苯基二胺、2,4-二氨基-5-氯甲苯、2,4-二氨基-6-氯甲苯、及其组合。较佳地,采用4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(pPDA)、间二甲基对二氨基联苯(DMDB)、间二(三氟甲基)对二氨基联苯(TFMB)、邻二甲基对二氨基联苯(oTLD)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑及其混合物。

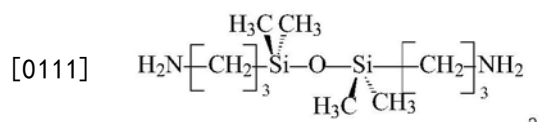
[0109] 优选地,在步骤(b)中采用选自由以下物质所构成的组中的二胺:



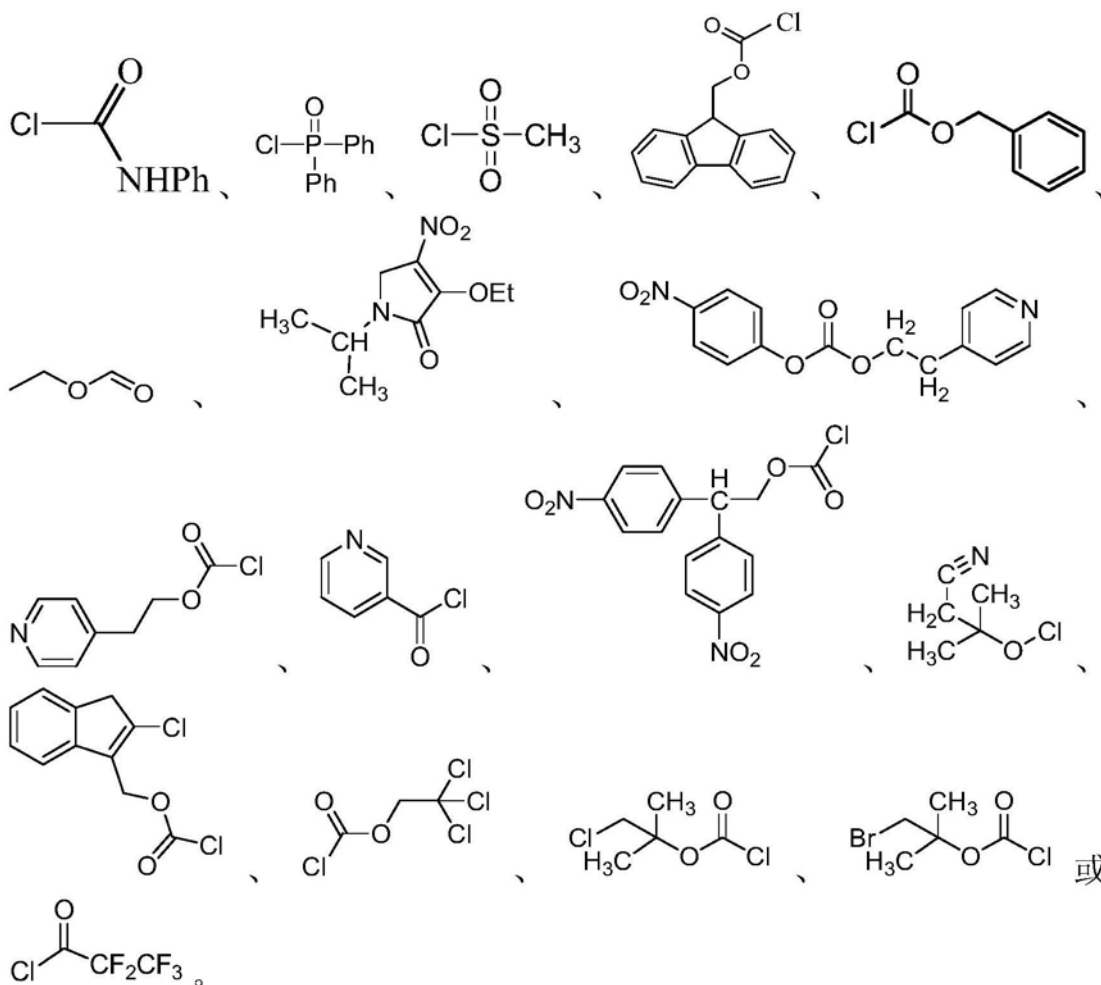
[0110]



及

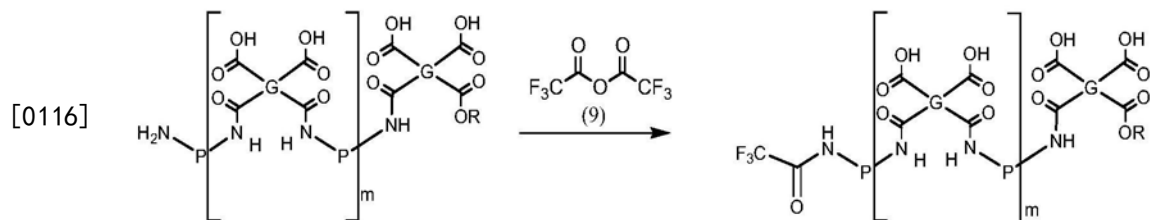



[0112] 步骤(c)所使用的带有基团D或E的化合物可为任何带有前述基团D或E且可与式(8)的酰胺酸酯低聚物的末端氨基反应的化合物,其例如但不限于三氟醋酸酐(Trifluoroacetic acid anhydride;TFAA)、苯甲醛、

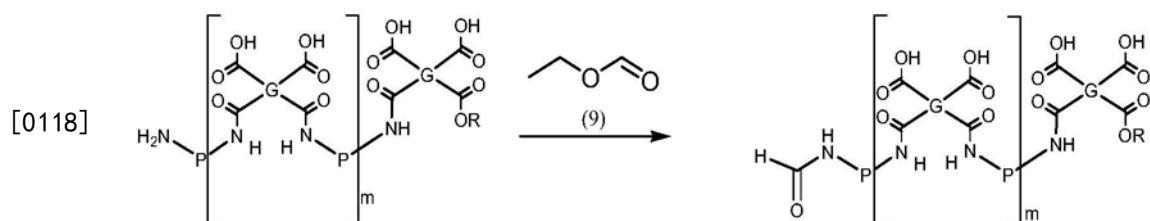


[0114] 过去由于长时间在室温下储存,式(8)的酰胺酸酯低聚物中会有少部分的氨基与另一端基团反应,造成粘度变高,操作性不佳。且,该酰胺酸酯低聚物末端氨基易与脱水剂反应。为解决上述问题,在本发明步骤(c)中,将该带有基团D或E的化合物作为保护剂,与式(8)化合物的末端氨基反应进行置换,产生于室温下具有稳定性且不会与脱水剂反应的末端基团。

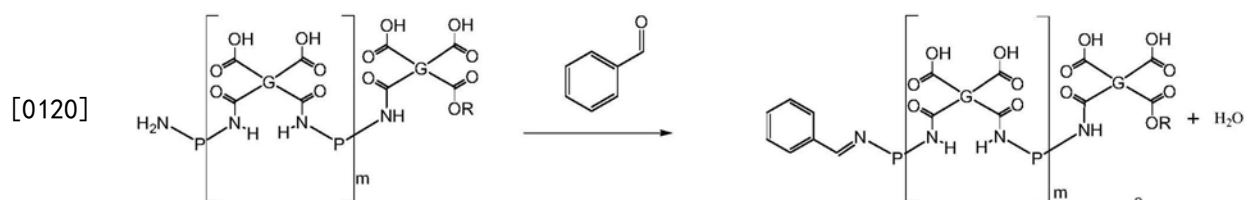
[0115] 若以三氟醋酸酐作为保护剂,其反应流程如下:



[0117] 若以  作为保护剂,其反应流程如下:



[0119] 若以苯甲醛作为保护剂,其反应流程如下:



[0121] 接上,由于式(8)的酰胺酸酯低聚物端基为氨基,氨基的氮原子上含有孤电子对,易作亲核试剂,若直接采用化学酰亚胺化法,式(8)的酰胺酸酯低聚物会与带有部分正电荷的碳原子反应,因此会和脱水剂(如乙酸酐)反应,发生酰化等反应,造成酰胺酸酯低聚物无法继续聚合成高分子量的聚酰亚胺。为解决此技术问题,本申请发明人研究发现可使用特定基团D或E对式(8)的酰胺酸酯低聚物的末端氨基进行改性,提供暂时性保护,避免酰胺酸酯低聚物的末端氨基和脱水剂反应。根据本发明所得的式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物,其末端具有特定基团D或E可保护氨基,使其在室温下的反应活性降低,不会与式(8)端基酯基(-COOR)及羧基(-COOH)端基或脱水剂产生反应,且基团D或E可在后续的加热工艺中脱除,故可提高储存稳定性并可使用化学酰亚胺法环化、聚合形成具有优异热性质、机械性质及拉伸性质的聚酰亚胺。再者,使用化学酰亚胺化法可进一步降低聚酰亚胺的硬烘温度。

[0122] 本发明所制得的式(1)或(1')酰胺酸酯低聚物的一端同时具有酯基(-COOR)及羧基(-COOH),另一端为由特定基团D或E取代的氨基,在室温或甚至50℃~90℃的较高温下不会产生聚合及环化。然而,当温度升高,基团D或E将会脱除还原成-NH₂,然后再进行聚合反应进一步聚合成更大的高分子,进而缩合而提供具优异热性质、机械性质及拉伸性质的聚酰亚胺。本发明的式(1)或(1')酰胺酸酯低聚物粘度小,涂布时,有高流平性与较佳的操作性能。本发明的式(1)或(1')酰胺酸酯低聚物储存稳定性佳,包含其的聚酰亚胺前体组合物不但可适用于加热酰亚胺化法,更适用于化学酰亚胺化法。相较于加热酰亚胺化法,化学酰亚胺化法可在较低的温度下操作,工艺快速且成膜性优良。此外本发明的(1)或(1')酰胺酸酯低聚物的基团D或E具有特殊设计,于碱性条件下会促进基团D或E脱除还原成-NH₂,因此可通过添加光碱产生剂,使其直接应用于曝光显影工艺,故可有效解决先前技术的问题。

[0123] II. 聚酰亚胺前体组合物

[0124] 本发明另提供一种聚酰亚胺前体组合物,其包含前述式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物及溶剂。上述聚酰亚胺前体组合物可为感光型聚酰亚胺前体组合物或非感光型聚酰亚胺前体组合物。

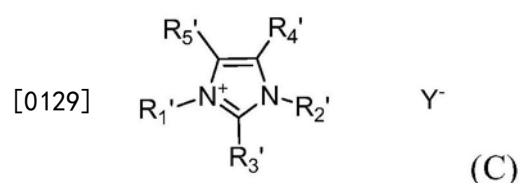
[0125] 本发明组合物所使用的溶剂优选为极性非质子溶剂。举例言之(但不以此为限),该溶剂可选自由以下溶剂所构成的组:二甲基亚砜(DMSO)、二乙基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethylacetamide,DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone,NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮(N-ethyl-2-pyrrolidone,NEP)、N-辛基-2-吡咯烷酮(N-octyl-2-pyrrolidone,NOP)、N,N-二甲基癸酰胺(N,N-dimethylcapramide)、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、二甲苯酚、卤代苯酚、邻苯二酚、四氢呋喃(THF)、二噁烷(二氧杂环己烷)、二氧戊环、环丙二醇甲醚(PGME)、四乙二醇二甲醚(TGDE)、甲醇、乙醇、丁醇、丁基溶纤剂、γ-丁内酯(γ-butyrolactone;GBL)、二甲苯(xylene)、甲苯(toluene)、六甲基邻酰胺、丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)及其混合物。该溶剂优选为选自由以下溶剂所构成的组中的溶剂:二甲基亚砜(DMSO)、二乙基亚砜、N,N-

二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮 (NEP)、N-辛基-2-吡咯烷酮 (N-octyl-2-pyrrolidone, NOP)、N,N-二甲基癸酰胺 (N,N-dimethylcapramide) 及 γ -丁内酯 (γ -butyrolactone; GBL)。在本发明的聚酰亚胺前体组合物中,以整体组合物的总重量计,该酰胺酸酯低聚物的含量为约15%至约70%,优选为25%至60%;且该溶剂的含量为30%至85%,优选为40%至75%。

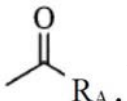
[0126] 碱性环境有利于脱除式 (1) 或 (1') 的酰胺酸酯低聚物末端的基团D或E,并促进酰胺酸酯低聚物进行环化及聚合以形成聚酰亚胺。然而,若直接将碱性化合物添加于组合物中,会导致储存稳定性降低等缺点。因此,本发明的聚酰亚胺前体组合物可视需要包含热碱产生剂或光碱产生剂,其通过加热或光照使热碱产生剂或光碱产生剂释放碱性化合物。

[0127] 举例言之,当添加热碱产生剂时,可在例如约50℃~约250℃的温度加热约5分钟~约180分钟的时间,使热碱产生剂释放碱性化合物,使式 (1) 或 (1') 的酰胺酸酯低聚物末端的基团D或E脱除,并进行环化、聚合以形成聚酰亚胺。相较于先前技术需于300℃~350℃的高温进行加热酰亚胺化,本发明聚酰亚胺前体组合物可通过添加热碱产生剂,使酰胺酸酯低聚物在较低的加热温度下酰亚胺化,因此,具有工艺上优势。

[0128] 本发明所用的热碱产生剂例如但不限于具有下式结构:

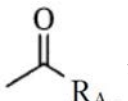


[0130] 其中R1'及R2'可相同或不相同且各自独立为H、C1-C6烷基、C1-C6卤代烷基、或经一

或多个C6-C14芳基取代的C1-C6烷基或  其中RA为C1-C6烷基、C1-C6卤代烷基、未经取

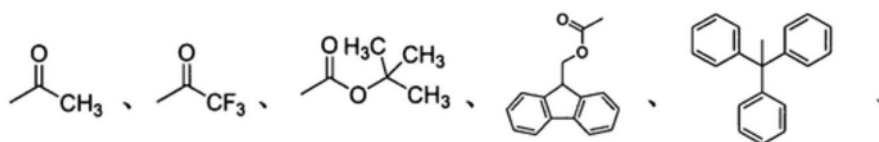
代或经一或多个C6-C14芳基取代的C1-C8烷氧基或-NRE_ER_F, R_E及R_F可相同或不相同且各自独立为H、未经取代或经一或多个C6-C14芳基取代的直链或支链C1-C14烷基或C6-C14芳基;及R3'、R4'及R5'可相同或不相同且各自独立为H、未经取代或经一或多个C6-C14芳基取代的C1-C6烷基、C1-C6羟烷基、C1-C6氰烷基或C6-C14芳基;Y⁻为阴离子基团。

[0131] 根据本发明的一个具体实施方式,式 (C) 中的基团R1'及R2'可相同或不相同且各自

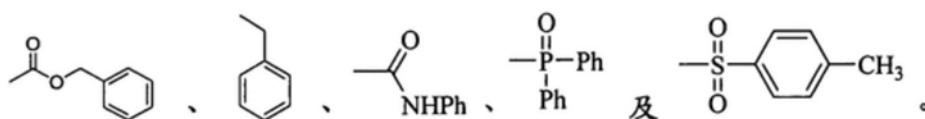
独立为C1-C6烷基或  其中RA为C1-C6烷基、C1-C6卤代烷基、未经取代或经一或多个C6-

C14芳基取代的C1-C8烷氧基或-NRE_ER_F。优选地,RA为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、三氟甲基、五氟乙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、苯甲氧基或苄甲氧基。

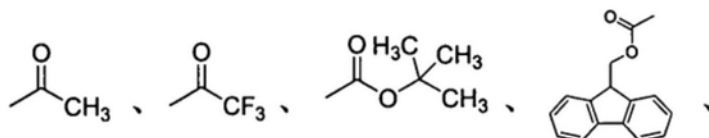
[0132] 根据本发明的一个具体实施方式,式 (C) 中的基团R1'及R2'可相同或不相同且各自独立为甲基、乙基、丙基、丁基或选自由以下基团所构成的组:



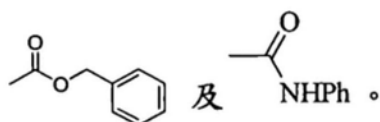
[0133]



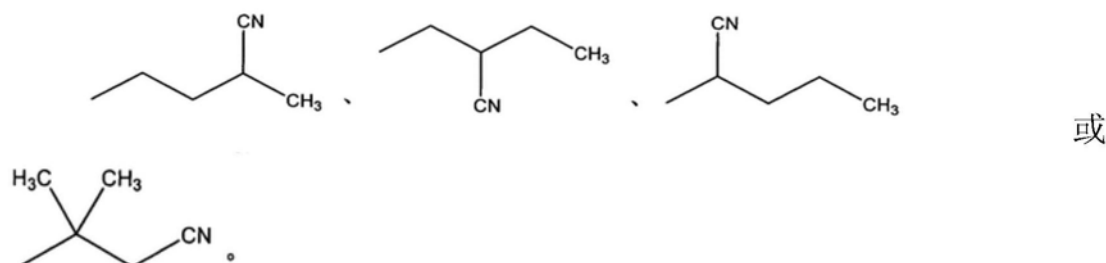
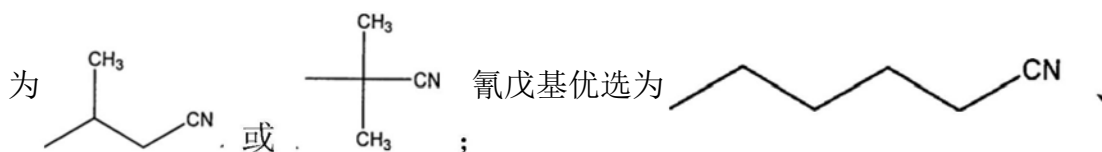
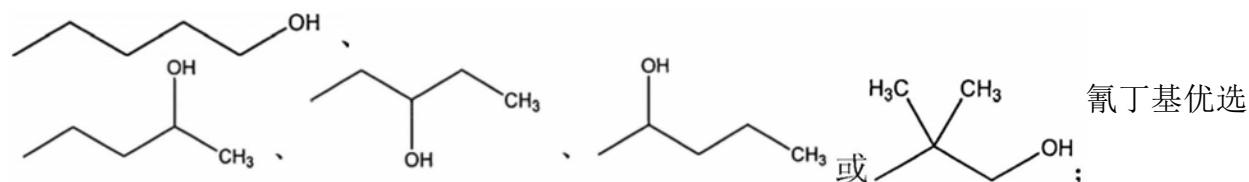
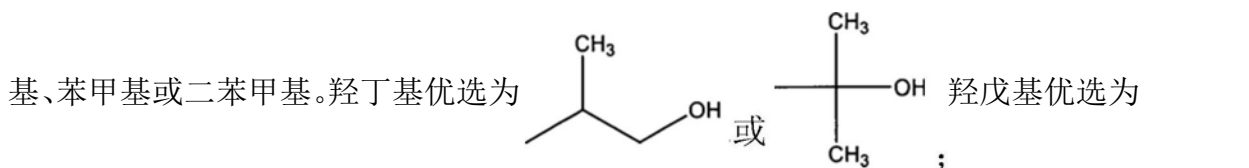
[0134] 优选地, R_1' 及 R_2' 可相同或不相同且各自独立为甲基、乙基或选自由以下基团所构成的组:



[0135]



[0136] 根据本发明的一个具体实施方式, 式 (C) 中的基团 R_3 、 R_4 及 R_5 可相同或不相同且各自独立为 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基、氰甲基、氰乙基、氰丙基、氰丁基、氰戊基、氰己基、苯基、苯甲基或二苯甲基。羟丁基优选为

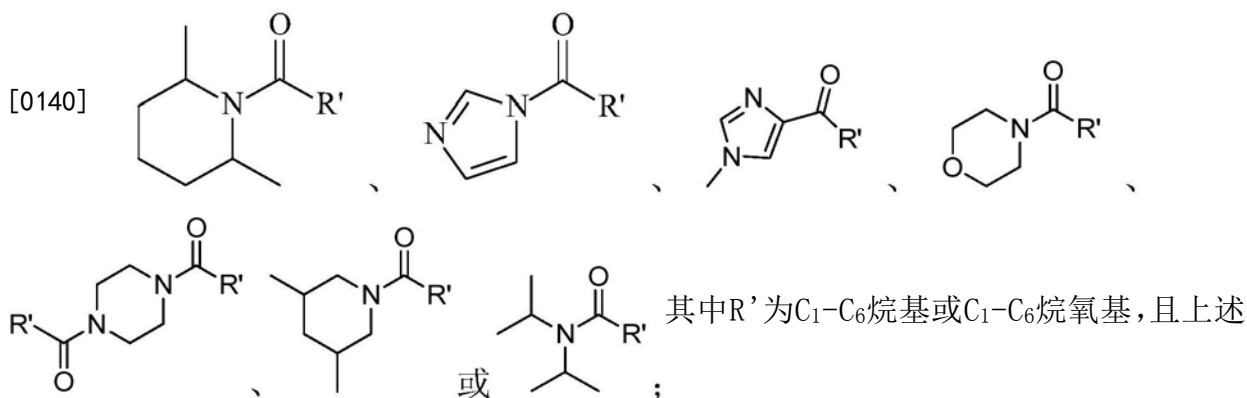


[0137] 优选地, R_3 、 R_4 及 R_5 可相同或不相同且各自独立为 H、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0138] 式 (C) 中的阴离子基团并无特殊限制, 其实例包括 (但不限于) 卤素离子、硫酸根、硝酸根、磷酸根、磺酸根、碳酸根、四氟硼酸根、硼酸根、氯酸根、碘酸根、六氟磷酸根、过氯酸

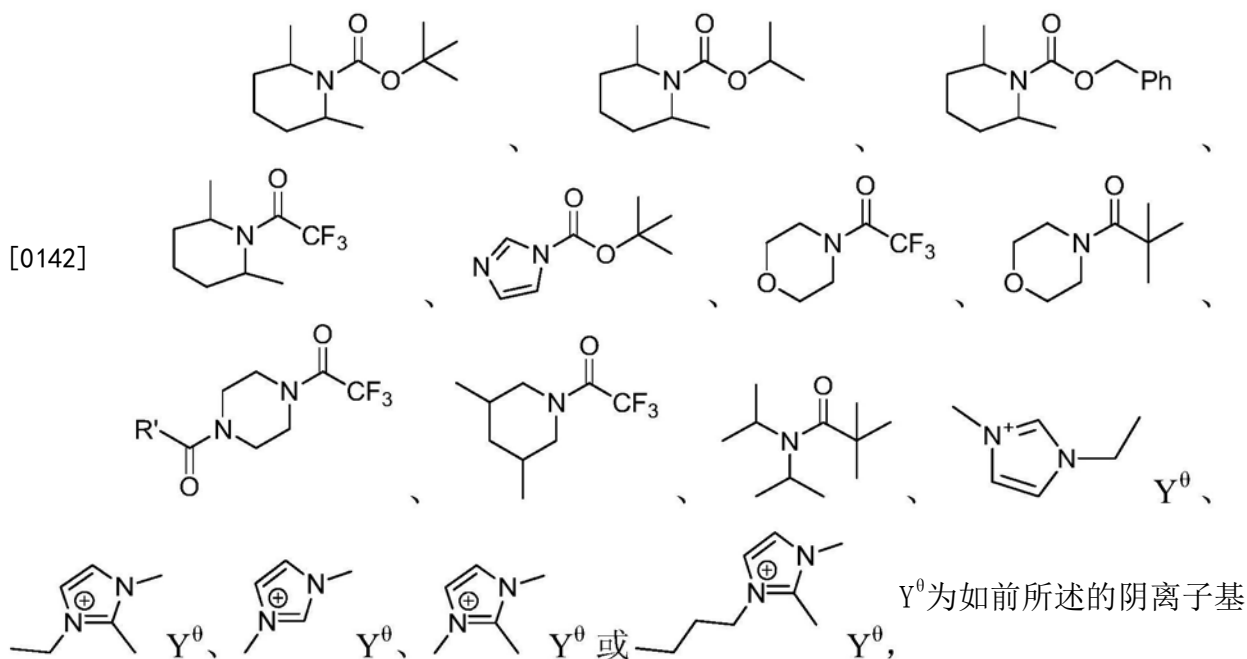
根、三氟甲烷磺酸根、三氟醋酸根、醋酸根、叔丁基碳酸根、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 或叔丁氧基阴离子 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 。根据本发明的一个具体实施方式,式(C)中的阴离子基团为卤素离子或四氟硼酸根。优选地,卤素离子为氟离子及氯离子。

[0139] 除上式(C)外,本发明所使用的热碱产生剂也可为:



基团可视需要经一或多个卤素原子或苯基取代。优选地, R' 为 $-\text{CF}_3$ 或叔丁氧基($-\text{O}-t\text{-butyl}$)。

[0141] 优选的热碱产生剂为:



团。

[0143] 本发明的聚酰亚胺前体组合物中,以100重量份的酰胺酸酯低聚物计,该热碱产生剂的含量为约0.5至约10重量份,优选为约2至约5重量份。

[0144] 本发明的聚酰亚胺前体组合物可视需要包含任何本领域普通技术人员已知可用于制备聚酰亚胺的添加剂,举例言之(但不以此为限):整平剂、消泡剂、偶合剂、脱水剂、催化剂、光引发剂及共引发剂等。上述添加剂的含量可由本领域普通技术人员通过常规实验调整。

[0145] 适用于本发明的光引发剂可选自由以下物质所构成的组(但不以此为限):二苯甲酮、二苯乙醇酮、2-羟基-2-甲基-1-苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羟基-环

己基-苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物及其组合。

[0146] 可用于本发明的偶合剂可选自由以下物质所构成的组(但不以此为限):3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APrTMOS)、3-三氨基丙基三乙氧基硅烷(APrTEOS)、3-氨基苯基三甲氧基硅烷(APTMOS)、3-氨基苯基三乙氧基硅烷(APTEOS)及其组合。

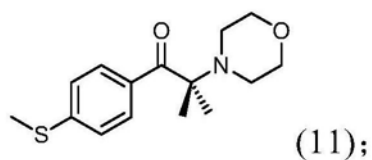
[0147] III.感光型聚酰亚胺前体组合物

[0148] 根据本发明的一个实施方式,本发明的聚酰亚胺前体组合物为感光型聚酰亚胺前体组合物,其包含如前所述的式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物及溶剂。

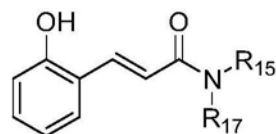
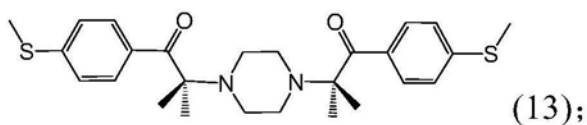
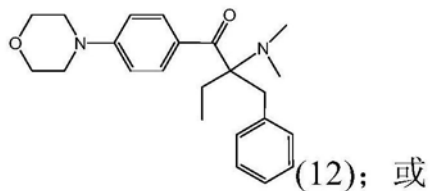
[0149] 一般感光型聚酰亚胺(Photosensitive polyimide,PSPI)是在聚酰亚胺或其前体的结构中导入可感光基(R*) (例如:丙烯酰氧基),赋予其感光性,在后续合成聚酰亚胺树脂的工艺中,能产生分子与分子间的化学接合而形成交链(crosslinking),造成曝光区与非曝光区的溶解度差异。然而,此类感光基团会影响所期望的聚酰亚胺性质,因此,必须在曝光后,设法将其移除,但往往含感光基团的化合物的沸点较高,例如含丙烯酰氧基的化合物沸点通常高达250℃,若在半导体工艺中使用此类感光型聚酰亚胺,则必须使用较高的硬烘温度。

[0150] 根据本发明的另一个实施方式,本发明的聚酰亚胺前体组合物为感光型聚酰亚胺前体组合物,其包含如前所述的式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物、溶剂及光碱产生剂。本发明所使用的式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物可不含可感光基(R*),利用添加光碱产生剂,使酰胺酸酯低聚物产生聚合和闭环反应造成曝光区与非曝光区的溶解度差异。故可以在不含可感光基的情况下,直接应用于曝光显影工艺,不会有可感光基残留而影响聚酰亚胺物性的问题。

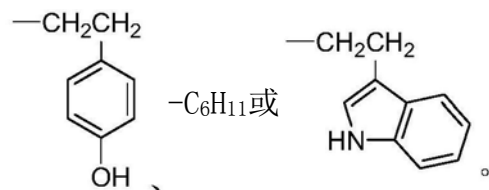
[0151] 本发明所使用的光碱产生剂可在光照后分解并释放出碱性化合物,提供适当的碱性环境,以利于酰胺酸酯低聚物环化、聚合而形成聚酰亚胺。上述光碱产生剂可为任何适当的公知光碱产生剂,且上述光碱产生剂优选地在光照前具有不大于6的pKa值,光照后所释放出的化合物具有大于8的pKa值,其例如但不限于下列化合物或其类似物:



[0152]

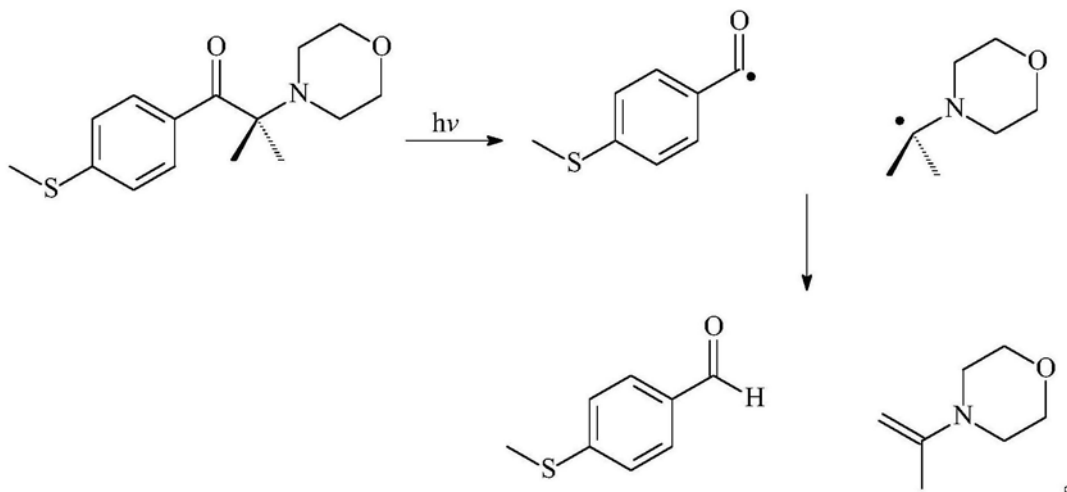


[0153] (14), 其中 R_{17} 为甲基或乙基, R_{15} 为甲基、乙基、丙基、苯基、苯甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

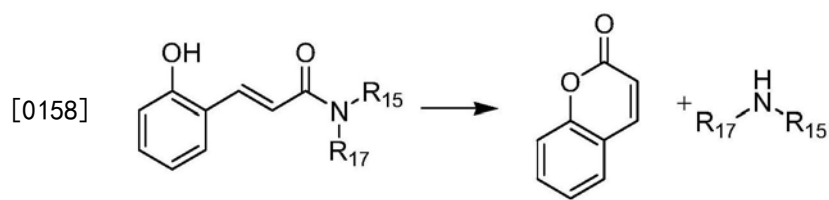


[0154] 上述式(11)至式(14)化合物在光照后的产物沸点低,有利于移除,特别适用于本发明作为光碱产生剂。

[0155] 以上述式(11)化合物为例,其光照后分解并释放出碱性化合物的反应流程如下:



[0157] 以上述式(14)化合物为例,其光照后分解并释放出碱性化合物的反应流程如下:



[0159] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物的溶剂可包含极性非质子溶剂,该极性非质子溶剂的优选种类如前所述。

[0160] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物中,以100重量份的酰胺酸酯低聚物计,该光碱产生剂的含量为约0.5至约20重量份,优选为约2至约10重量份。

[0161] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物也可视需要包含任何本领域普通技术人员已知可用于制备聚酰亚胺的添加剂及/或热碱产生剂,添加剂及热碱产生剂种类如前所述。

[0162] 根据本发明的另一个优选实施方式,本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物,包含上述式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物、光碱产生剂及热碱产生剂和溶剂。光碱产生剂可帮助感光显影,其经光照即会产生碱,使保护基脱除,有利闭环与聚合反应;而添加的热碱产生剂可降低环化温度,进一步帮助后续形成聚酰亚胺的闭环反应。在此优选实施方式中,以100重量份的酰胺酸酯低聚物计,该光碱产生剂的含量为约0.5至约20重量份,优选为约2至约10重量份;该热碱产生剂的含量为约0.5至约10重量份,优选为约2至约5重量份。

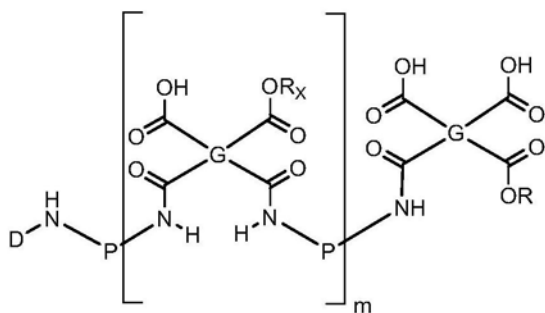
[0163] IV. 聚酰亚胺制备方法及图案化工艺

[0164] 本发明提供一种由上述聚酰亚胺前体组合物或感光型聚酰亚胺前体组合物所制得的聚酰亚胺。

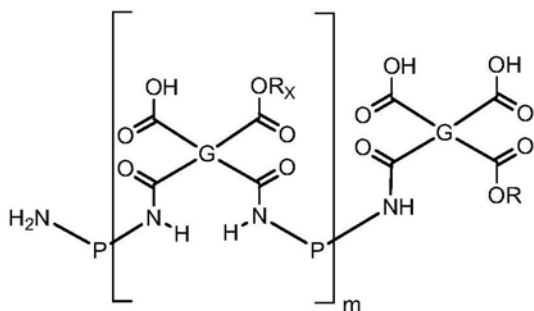
[0165] 1. 以加热酰亚胺化法或化学酰亚胺化法制备聚酰亚胺

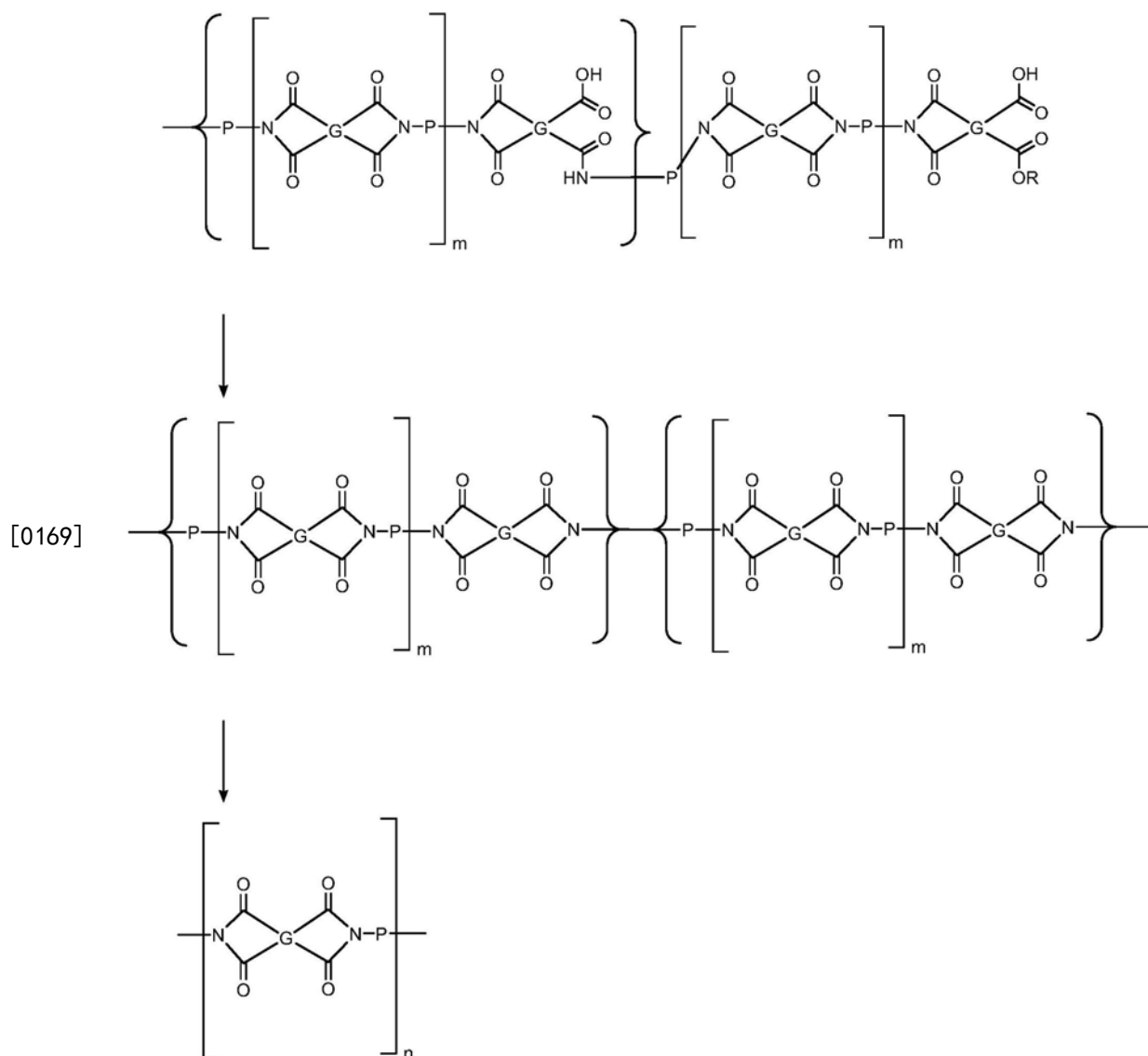
[0166] 本发明的聚酰亚胺前体组合物可使用加热酰亚胺化法或化学酰亚胺化法制备聚酰亚胺。

[0167] 举例言之(但不以此为限),在不受理论限制的情形下,使用加热酰亚胺化法,以本发明的聚酰亚胺前体组合物制备聚酰亚胺时,可能的反应机理如下:



[0168]





[0170] 其中, m 如前所定义, n 为 >500 的整数。

[0171] 例如, 采用加热酰亚胺化法, 可将本发明的聚酰亚胺前体组合物以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度上升至约 200°C , 保温 1 小时, 再升温至 300°C , 保温 2 小时, 以制备聚酰亚胺。

[0172] 例如, 采用化学酰亚胺化法, 可将本发明的含有热碱产生剂的聚酰亚胺前体组合物以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度上升至约 200°C , 保温 1 小时, 再升温至 250°C , 保温 2 小时, 以制备聚酰亚胺。

[0173] 2. 本发明感光型聚酰亚胺前体组合物于图案化工艺的应用

[0174] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物可应用于图案化工艺, 经光照及加热步骤, 使式 (1) 或 (1') 的酰胺酸酯低聚物聚合并环化成聚酰亚胺。

[0175] 以含光碱产生剂的感光型聚酰亚胺前体组合物为例, 可通过以下方法制备聚酰亚胺:

[0176] (I) 使用本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物, 进行光照, 使光碱产生剂分解并释放出碱性化合物, 提供碱性环境; 及

[0177] (II) 在碱性环境下, 视需要进行加热, 脱除式 (1) 或 (1') 的酰胺酸酯低聚物末端氨基上的基团 D 或 E; 进一步加热 (于 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热 $5\sim 30$ 分钟) 并使其环化并进一步发生部

分聚合反应、形成聚酰亚胺；

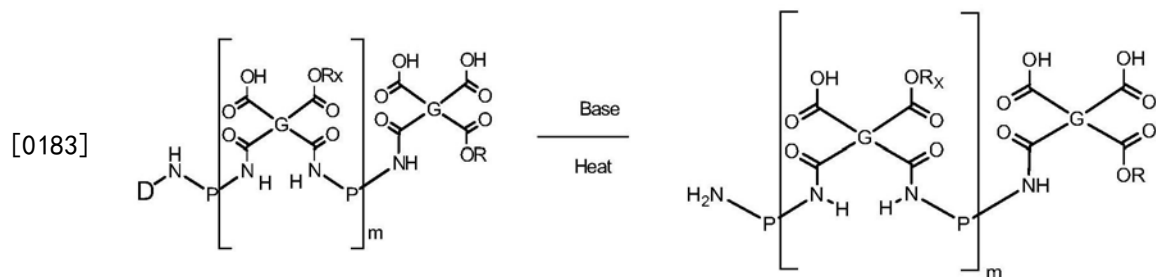
[0178] (III) 进行显影；

[0179] (IV) 最后进行高温环化(于250~350℃下0.5~3小时)，聚合形成具有图案化的聚酰亚胺。

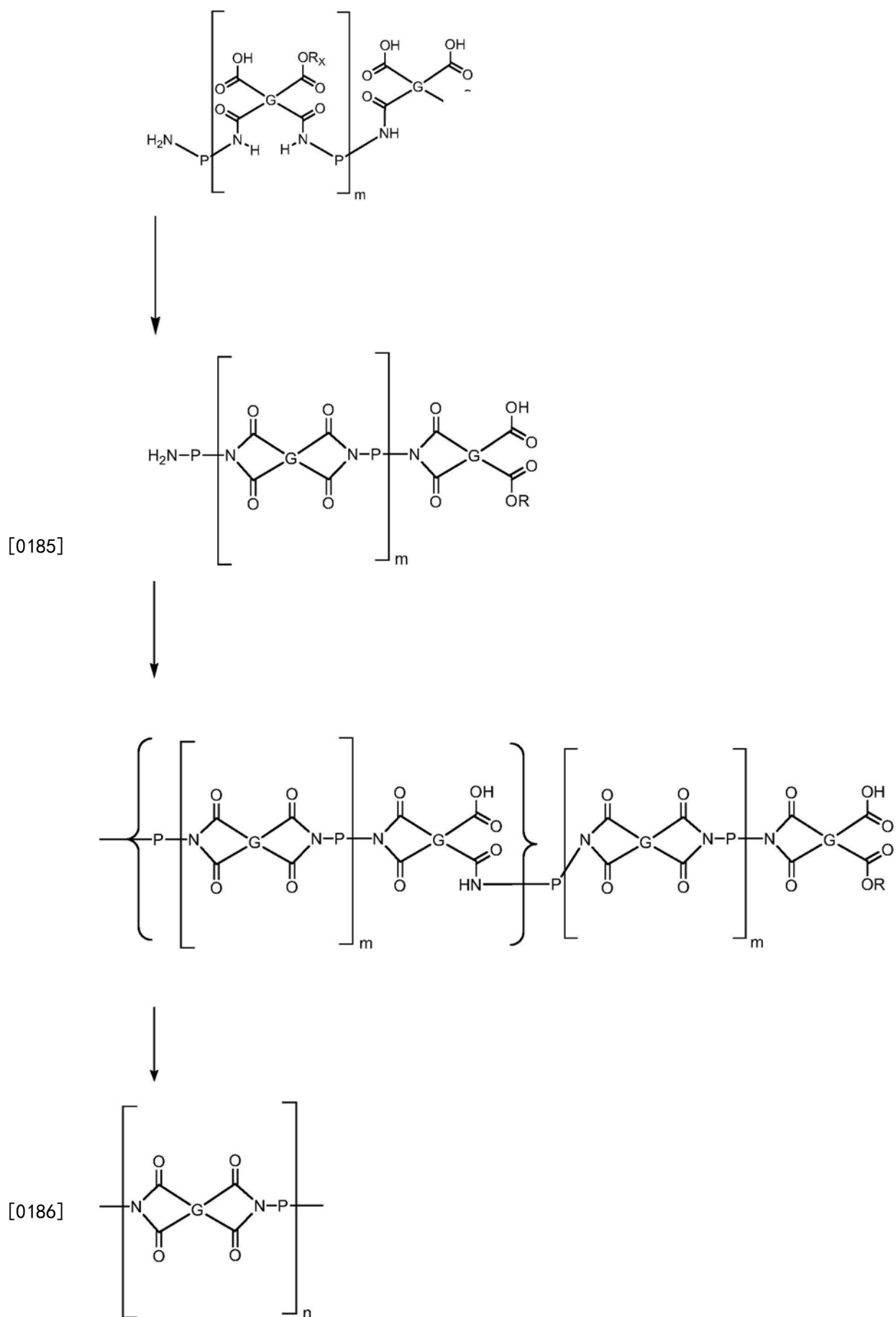
[0180] (V)

[0181] 以式(1)的酰胺酸酯低聚物为例，上述步骤(II)至(IV)的可能反应流程如下：

[0182] 脱除端氨基上的基团D



[0184] 环化形成聚酰亚胺



[0187] 其中,m如前所定义,n为>500的整数。

[0188] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物,因添加光碱产生剂或光碱产生剂与热碱产生剂的组合,而具有感光特性,可取代传统感光型聚酰亚胺,用于光阻、半导体的缓冲层、IC封装的重分布层及覆盖膜(coverlay)等。光碱产生剂可在光照后分解并释放出碱性化合物,提供适当的碱性环境,使酰胺酸酯低聚物在适当温度下脱除基团D或E,并促进酰胺酸酯低聚物环化与聚合形成聚酰亚胺。

[0189] 本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物具有感光特性,由于曝光区的酰胺酸酯低聚物发生环化与部分聚合,曝光区与非曝光区的组合物在曝光后溶解度有差异,从而可移除非曝光区的组合物而留下所期望的图案,因此,本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物特别适用于图案化工艺。此外,通过上述特征,使用本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物时,不需另外涂布光阻层,可减少工艺步骤,且可避免公知图案化方法因去除光阻层所导致的线路变形,而提高图案化工艺的合格率。

[0190] 举例言之(但不以此为限),可将本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物涂布于如聚苯二甲酸乙二醇酯(PET)的薄膜上,经烘烤成型,并转印、压合至铜箔上;随后进行曝光显影获得所需的图案,并使酰胺酸酯低聚物聚合、酰亚胺化,制得性质优异的聚酰亚胺覆盖膜(coverlay)。

[0191] 上述涂布及烘烤成膜步骤可以本领域所熟知的方式进行,转印压合步骤也是如此。

[0192] 上述曝光步骤可以任何本领域普通技术人员所知的方式进行,例如,使用紫外线、可见光、电子束或激光照射,优选使用紫外线。以光碱产生剂为例,在曝光步骤中,曝光区的光碱产生剂会分解并释放出碱性化合物,提供适合闭环反应发生与适合保护性基团D或E脱除的环境;然后,视需要进行曝光后烘烤(post-exposure bake)步骤以提升温度,可脱除式(1)或(1')的酰胺酸酯低聚物末端氨基上的保护性基团D或E,此时曝光区因碱性化合物存在,可进行环化反应且由于保护基团脱除形成-NH₂,可与另一端(即酯基(-COOR)及羧基(-COOH)的端基)反应,产生聚合。

[0193] 碱性环境可使本发明式(1)或(1')的保护基脱除并促进环化与聚合反应发生,因此,在曝光后烘烤步骤,非曝光区的酰胺酸酯低聚物上的保护基不会脱除,不会进行聚合反应。此外,曝光后烘烤步骤可去除膜内垂直方向的干涉情形与去除大部分溶剂,且部分的酰亚胺化聚合反应也可能在此步骤中发生。根据本发明,曝光后烘烤步骤优选在加热板或烘箱中,在约70至约150℃的温度下进行,历时约5至约30分钟。

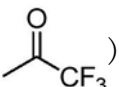
[0194] 由于曝光区的酰胺酸酯低聚物经曝光后烘烤后发生闭环与聚合,与未曝光区的酰胺酸酯低聚物产生溶解度差异,因此可通过显影步骤使未经曝光的区域溶解去除,再以水进行清洗(rinse),而得到所需的图案。所使用的显影剂,为本领域普通技术人员所熟知的显影剂。显影剂的实例例如(但不限于)K₂CO₃水溶液、Na₂CO₃水溶液、KOH水溶液、NaOH水溶液、或氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液。

[0195] 最后,将图案化后的薄膜进行固化步骤,使剩余的聚酰胺酸进行酰亚胺化反应,闭环形成聚酰亚胺,并移除溶剂及来自光碱产生剂及热碱产生剂的产物。根据本发明,优选地,选用的光碱产生剂分解后产生的产物具有低沸点,优选其沸点不大于250℃,更优选不大于225℃,如此,这些产物可在较低的温度下被移除。根据本发明的一个实施方式,上述固

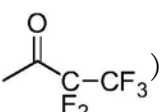
化步骤包含在约250℃至约350℃的温度进行历时约30至约180分钟的一段式或多段式烘烤。

[0196] 以下例示性地列举说明本发明的实施方式,以及阐释本发明的技术特征,并非用来限制本发明的保护范围。任何本领域普通技术人员可轻易完成的改变或等同的安排均落在本发明所主张的范围内,本发明的权利保护范围应以所附的权利要求书的范围为准。


[0197] 聚酰亚胺前体(酰胺酸酯低聚物)及其组合物的制备

[0198] 实施例1(式(1)酰胺酸酯低聚物;保护基D为 )

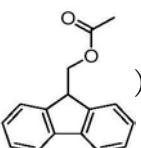
[0199] 将2.181克(0.01摩尔)的均苯四酸二酐(pyromellitic dianhydride;下文简称为PMDA)溶于200克的N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidinone;下文简称为NMP)中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2-hydroxyethylmethacrylate;下文简称为HEMA),加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的对苯二胺(para-phenylenediamine;下文简称为pPDA)加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.1003克(0.01摩尔)的三氟醋酸酐(trifluoroacetic acid anhydride;下文简称为TFAA)搅拌1小时后即可。

[0200] 实施例2(式(1)酰胺酸酯低聚物;保护基D为 )

[0201] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌六反应个小时。最后再加入3.1005克(0.01摩尔)的五氟丙酸酐(pentafluoropropionic anhydride;PTFA)搅拌1小时后即可。

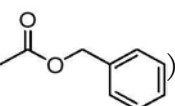
[0202] 实施例3(式(1)酰胺酸酯低聚物;保护基D为 )

[0203] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的对苯二胺pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入0.7408克(0.01摩尔)的甲酸乙酯(ethyl formate;简称为EF)搅拌1小时后即可。

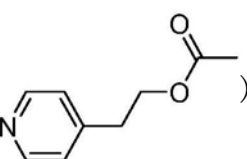
[0204] 实施例4(式(1)酰胺酸酯低聚物;保护基D为 )

[0205] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.5870克(0.01摩尔)的氯甲酸-9-苄基甲酯(9-

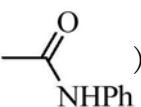
Fluorenylmethoxycarbonyl chloride; 简称为Fmoc-Cl) 搅拌1小时后, 再加入三乙基胺(Et_3N) 即可(用于中和反应后产生的HCl)。

[0206] 实施例5(式(1) 酰胺酸酯低聚物; 保护基D为 )

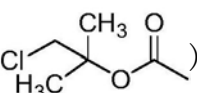
[0207] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中, 室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA, 加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中, 待完全溶解后, 再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA, 保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入1.7059克(0.01摩尔)的氯甲酸苯甲酯(Benzylchloroformate; 简称为BC) 搅拌1小时后, 再加入三乙基胺(Et_3N) 即可。

[0208] 实施例6(式(1) 酰胺酸酯低聚物; 保护基D为 )

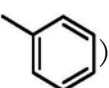
[0209] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中, 室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA, 加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中, 待完全溶解后, 再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA, 保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.8807克(0.01摩尔)的氯甲酸2-(吡啶-4-基) 乙酯(2-(pyridin-4-yl) ethyl carbonochloridate), 搅拌1小时后, 再加入三乙基胺(Et_3N) 即可。

[0210] 实施例7(式(1) 酰胺酸酯低聚物; 保护基D为 )

[0211] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中, 室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA, 加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中, 待完全溶解后, 再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA, 保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入1.1912克(0.01摩尔)的苯基异氰酸酯(Phenylisocyanate) 搅拌1小时后即可。

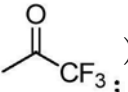
[0212] 实施例8(式(1) 酰胺酸酯低聚物; 保护基D为 )

[0213] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中, 室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA, 加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中, 待完全溶解后, 再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA, 保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入1.7102克(0.01摩尔)的氯甲酸1-氯-2-甲基丙基-2-基酯(1-chloro-2-methylpropan-2-yl chloroformate) 搅拌1小时后, 再加入三乙基胺(Et_3N) 即可。

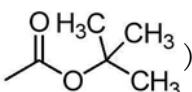
[0214] 实施例9(式(1') 酰胺酸酯低聚物; 保护基E为 )

[0215] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中, 室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA, 加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的

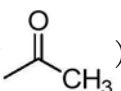
pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入1.4057克(0.01摩尔)的苯甲醛(Benzaldehyde)搅拌二十四个小时后即可。

[0216] 实施例10(式(1)酰胺酸酯低聚物;保护基D为 )

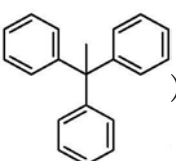
[0217] 将2.9422克(0.01摩尔)的4,4'-二酞酸二酐(BPDA)溶于200克的NMP中,加热至50℃且搅拌反应两个小时。慢慢滴入0.6010克的异丙醇(isopropyl alcohol, IPA),保温50℃下搅拌反应两个小时。再将20.024克(0.1摩尔)的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)加至溶液中,待完全溶解后,再加入26.4798克(0.09摩尔)的BPDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.1003克(0.01摩尔)的TFAA搅拌1小时后即可。

[0218] 比较例1(保护基为 )

[0219] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.1825克(0.01摩尔)的二碳酸二叔丁酯(Di-tert-butyl dicarbonate;简称为Boc₂O)搅拌1小时后即可。

[0220] 比较例2(保护基为 )

[0221] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入1.0209克(0.01摩尔)的醋酸酐(Acetic anhydride;简称为AA)搅拌1小时后即可。

[0222] 比较例3(保护基为 )

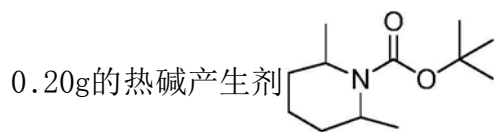
[0223] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。最后再加入2.7878克(0.01摩尔)的三苯甲基氯(Tritylchloride)与催化剂N,N-二甲基-4-吡啶胺(N,N-Dimethylpyridin-4-amine;4-DMAP)搅拌1小时后即可。

[0224] 比较例4(无保护基)

[0225] 将2.181克(0.01摩尔)的PMDA溶于200克的NMP中,室温下搅拌两个小时。慢慢滴入1.301克(0.01摩尔)的HEMA,加热至50℃且搅拌反应两个小时。再将10.8140克(0.1摩尔)的pPDA加至溶液中,待完全溶解后,再加入19.6308克(0.09摩尔)的PMDA,保温50℃下搅拌反应六个小时。

[0226] 含热碱产生剂的聚酰亚胺前体组合物及聚酰亚胺的制备

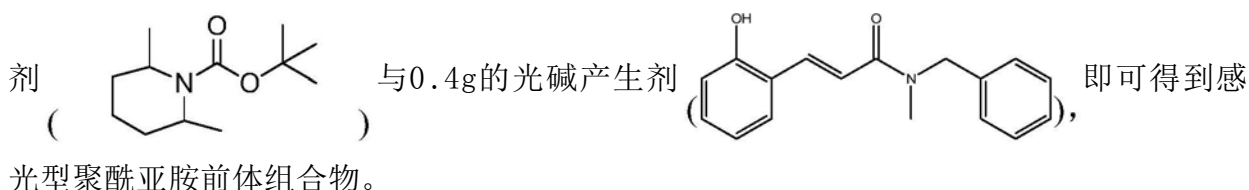
[0227] 将上述实施例与比较例所制备的聚酰亚胺前体组合物(溶剂为NMP)分别加入



[0228] 将各个聚酰亚胺前体组合物以刮刀均匀涂布在铜箔上,用烘箱进行烘烤;升温曲线分为两段,第一段在35分钟的内由室温升至150℃,并在150℃固定烘烤30分钟;第二段为150℃升至250℃,并在250℃固定烘烤120分钟,硬烘完将铜箔蚀刻除去,即可得到聚酰亚胺薄膜。

[0229] 感光型聚酰亚胺前体组合物

[0230] 将上述实施例与比较例所制备的聚酰亚胺前体组合物分别加入0.2g的热碱产生



[0231] 测试方式

[0232] 储存稳定性:

[0233] 将上述由实施例或比较例所获得的聚酰亚胺前体组合物置放于控制温湿度(25℃;55%RH)的环境下,选择利用Brookfield粘度计测试不同储存时间的聚酰亚胺前体组合物粘度的变化,并纪录粘度增加或减少到原始粘度的50%的天数。

[0234] 抗张强度:

[0235] 抗张强度(tensile strength)是依据IPC-TM-650(2.4.19)方法,使用设备为万能拉伸试验机,测量由上述实施例与比较例所获得的聚酰亚胺前体组合物所制备的聚酰亚胺薄膜(去除铜箔之后)的机械特性。

[0236] 聚酰亚胺层热膨胀系数(CTE)量测:

[0237] 以热机械分析仪(TMA,德州仪器公司的TA Q400仪器)量测聚酰亚胺薄膜的CTE资料。量测范围为0至500℃,升温速度为10℃/分。

[0238] 热裂解测试:

[0239] 以热重分析仪(TMA,德州仪器公司的TA Q5000仪器)量测聚酰亚胺薄膜的Td_{5%}资料。量测范围为0至600℃,升温速度为10℃/分。

[0240] 感光性测试:

[0241] 将由实施例1所获得的感光型聚酰亚胺前体组合物利用旋转涂布机均匀涂布于铜箔基板上。利用烘箱90℃进行3~5分钟烘干后,以UV曝光机进行曝光,再置入烘箱以120~150℃施以10~30分钟烘烤,膜厚约20μm,将其浸泡于1重量%浓度的K₂CO₃水溶液进行图案显影,量测浸泡30秒后曝光区与非曝光区的膜厚,计算于K₂CO₃水溶液下的溶解度。其结果如表2所示。

[0242] <测试结果>

[0243] 各实施例与比较例相关测试结果如表1-2所示:

[0244] 表1

	储存稳定性(天)	抗张强度(MPa)	CTE(ppm/℃)	热裂解(℃)
实施例 1	25	296	2.0	610
实施例 2	23	300	1.8	604
实施例 3	28	290	2.1	595
实施例 4	21	310	1.8	614
实施例 5	26	285	2.2	590
实施例 6	27	270	3.0	581
实施例 7	23	280	2.1	595
实施例 8	20	305	1.8	611
实施例 9	23	265	2.8	577
实施例 10	24	230	2.8	531
比较例 1	14	290	1.8	605
比较例 2	16	201	11	510
比较例 3	12	191	14	491
比较例 4	10	293	2.1	615

[0246] 由表1可知,本发明的聚酰亚胺前体组合物具有优异的储存稳定性,而由本发明聚酰亚胺前体组合物所制备的聚酰亚胺整体而言亦具有良好的高抗张强度及高热裂解性质。再者,亦可依据实际的应用领域而选择本发明的聚酰亚胺前体组合物,以制备具有适当热膨胀数的聚酰亚胺。

[0247] 表2感光测试

实施例 1	显影前膜厚(μm)	显影后膜厚(μm)	显影时间(秒)	溶解速率(μm/min)
曝光区	10	9.5	30	1.0
非曝光区	10	0	30	20

[0249] 由表2可知,本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物在显影后,曝光区与非曝光区的组合物在曝光后溶解度有显著差异,从而可移除非曝光区的组合物留下所期望的图案。因此,本发明的感光型聚酰亚胺前体组合物可用于感光显影,可应用于图案化工艺,可取代传统感光型聚酰亚胺,用于光阻、半导体的缓冲层、IC封装的重分布层及覆盖膜(coverlay)等。