

新的离子型光敏聚酰亚胺

侯豪情 李悦生 孟贤*

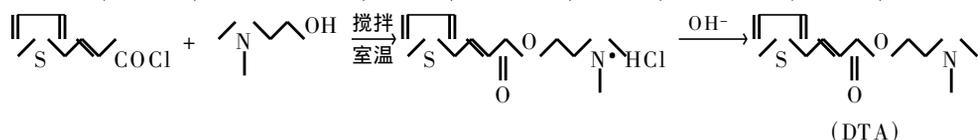
(中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院-中国石化总公司高分子化学联合开放实验室 长春 130022)

关键词 光敏聚酰亚胺, 制备, 光刻胶

离子型光敏聚酰亚胺(PSPI)是一种重要的耐热光敏材料^[1],其光敏基团是通过叔胺基与羧基相互作用而与聚酰胺酸分子主链相联接的.但叔胺对聚酰胺酸(PAA)的酰亚胺化反应有促进作用^[2,3],使离子型PSPI光刻胶在前烘工序阶段有部分酰亚胺化作用发生,降低了胶膜的溶解性能,造成显影困难,甚至产生部分不溶物,形成光刻不净的“底膜”.最近,我们设计合成了一种新的离子型PSPI光刻胶,研究了其感光特性和叔胺基的酰亚胺化催化作用对其光刻性能的影响.

噻吩丙烯酰氯由江西医学院特种试剂研究室提供;二苯硫醚二酐(TDPA)、二苯醚二胺(ODA)和*N,N*-二甲基乙醇胺等均为市售化学试剂.a-Step-200测厚仪(美国,Tencor公司);UV-A型光强计(北京师范大学光学仪器厂);FTS-7型红外光谱仪(美国,BIO-RAD公司);Varian Unity-400型核磁谱仪(美国);JXA-840扫描电镜(日本,JEOL公司);曝光装置自制.

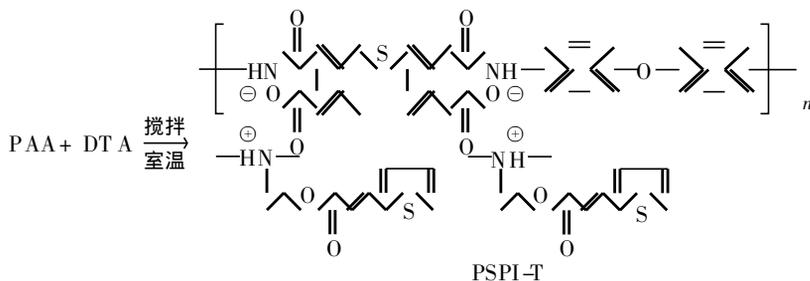
把25g噻吩丙烯酰氯和100mL甲苯加到250mL反应瓶中,搅拌下滴加15mL*N,N*-二甲基乙醇胺,1h后过滤得到30g白色晶体,将其溶解在水中,用5%NaOH溶液调节pH值至9,冷却后过滤得到粉末状粗产物,用50%乙醇重结晶得到24g微红色针状晶体,mp 30~31.元素分析C₁₁H₁₅O₂NS实验值(计算值)%:C 58.66(58.13),H 6.71(6.54),N 12.43(12.18),S 14.21(14.05).¹H NMR(丙酮-d₆)δ:2.21(d,—CH₃);2.65(m,—CH₂—N);4.35(t,—OCH₂—);6.40(d,CO—CH=),7.95(d,Ar—H),7.26(dd,Ar—H),7.70(d,Ar—H).



将45mL*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、25mL环己酮、7gTDPA和4.3gODA加入反应器中,室温搅拌6h,得到特性粘数为0.75dL/g的PAA溶液.把1.25gDTA加到10mLPAA溶液中,搅拌均匀得到离子型PSPI胶液(PSPI-T).

将PSPI-T光刻胶涂覆在7个硅片上,其中一片在13.3Pa的真空下室温干燥60h;其余分别在90,110,120,140,300℃下烘烤不同时间,然后用薄刀片揭下胶膜,用FT-IR测试膜的酰亚胺化程度.

按一般光刻程序,将PSPI-T胶液涂布在硅片上,在120℃下快速去除溶剂,通过掩模板将其放在365nmUV下曝光,并在NMP和环己酮的混合溶剂中显影.用a-Steper测厚仪测量显影留膜率,绘制其感光特性曲线.



结果与讨论

DTA 在 280~375 nm 波段有强的吸收,与目前微电子工业普遍采用的超高压汞灯光源的 365 nm 主发射线(*i* 线)匹配性好. 在 PSPI-T 光刻胶中,DTA 与 PAA 主链间通过离子键链接. 曝光后,聚合物分子间产生“离子键-共价键-离子键”的交联桥,导致曝光区和非曝光区间的溶解性能形成巨大差别,实现光刻成图.

图 1 表明 PSPI-T 在 365 nm UV 的灵敏度是 2500 J/m²,分辨率为 1~2 μm,比用叠氮苯甲酸(*N,N*-二甲氨基)乙醇酯做感光剂时(9200 J/m²)^[4] 高大约 3 倍. 这是因为后者的吸收峰在 300 nm 左右,与 *i* 线不匹配. 许多增感剂对 PSPI-T 的感光速度有促进作用. 例如在用量为 3% 的情况下,5-硝基苊、米氏酮、二苯酮、2-异丙基噻吨酮可将 PSPI-T 在 365 nm UV 的灵敏度分别提高到 1800、1500、2200、1750 J/m².

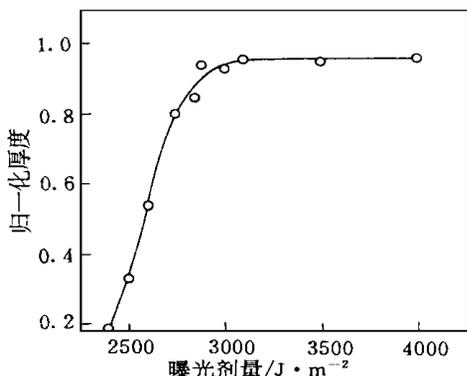


图 1 PSPI-T 的感光特性曲线 (在 365 nm UV 光源下)

有机碱的催化作用可使 PAA 的酰亚胺化反应速度提高一个数量级^[2]. PSPI-T 是一种 PAA 的叔胺盐,在加热的情况下,也容易发生酰亚胺化反应.

DTA、NMP 和环己酮在 1500 cm⁻¹处没有红外吸收;PSPI-T 中的苯环在 1500 cm⁻¹处有一特征吸收,其强度不随酰亚胺化程度而变化;酰亚胺键在 1380 cm⁻¹处有一特征吸收^[5]. 本文以 1500 cm⁻¹处的吸收峰作为标准,用付里叶变换红外光谱仪测量不同前烘条件下胶膜在 1380 cm⁻¹处的吸收强度 I_{1380} 和 1500 cm⁻¹ 处的吸收强度 I_{1500} ,并以 $r_i = I_{1380}/I_{1500}$ 作为不同前烘条件下的相对亚胺化程度. 假定 PSPI-T 在 300 °C 2 h 能达到 100% 亚胺化,此时的比值为 R ,则 r_i/R 为 PSPI-T 在不同前烘条件下的亚胺化程度. 表 1 给出了不同前烘条件下,PSPI-T 的亚胺化程度及胶膜的溶解性能. 表 1 表明,只有在 110 °C 或 120 °C 下快速挥发溶剂,胶膜的酰亚胺化程度不超过 30% 时才能对 PSPI-T 进行顺利显影. 图 2 是 PSPI-T 光刻图形的电镜照片. 可见 PSPI-T 是一种性能优异的离子型光刻胶,具有良好的发展前景.

图 2 PSPI-T 的光刻图形的扫描电镜照片

表 1 PSPI-T 在不同前烘条件下的亚胺化程度及其溶解性能

前烘温度/ 前烘时间	r_i/R	溶解性能		
		NMP/环己酮	NMP/乙醇	NMP
25 真空 60 h	0	+	+	+
90 30 min	0.67	-	-	±
110 70 s	0.21	+	+	+
120 30 s	0.24	+	+	+
120 60 s	0.29	+	±	+
140 60 s	0.54	±	-	±
140 180 s	0.88	-	-	-

+ 表示溶解; ± 表示部分溶解; - 表示不溶解。

参 考 文 献

- 1 侯豪情, 李悦生, 丁孟贤. 功能高分子学报, 1996, **9**: 217
- 2 John A, Kreuz A K, Endrey F P *et al.* *J Polym Sci Part A-1*, 1966, **4**: 2607
- 3 Kudryatsev V V, Koton M M, Meleshko T K *et al.* *Vysokomol Soedin*, 1975, **A17**: 1764
- 4 Kataoka F, Shoji F, Kojima M. *Polym Mater Sci Eng*, 1992, **66**: 239
- 5 Bessonov M I, Koton M M, Kudryatsev V V *et al.* Polyimides-thermally Stable Polymers(Translated from Russian by Backinowsky L V and Chenov M A). New York: Consultant's Bureau, 1987: 77

A Novel Ion-type Photosensitive Polyimide

Hou Haoqing, Li Yuesheng, Ding Mengxian*

(Polymer Chemistry Laboratory, Chinese Academy of Sciences and China Petro-Chemical Corporation, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A novel ion-type photosensitive polyimide (PSPI) with thiophen acrylic acid as photosensitizer was prepared. It has a sensitivity of 2500 J/m^2 and resolution of $1 \sim 2 \mu\text{m}$ under irradiation with Hg lamp of 365 nm wavelength. The catalytic influence of tertiary amine on the imidization of poly(amic acid) during PSPI preparation has been discussed as well.

Keywords photosensitive polyimide, preparation, photolithographic layer