

文章编号: 1008-9357(2026)04-0301-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260308001

高感度和高留膜率光敏聚酰亚胺光刻胶的制备及性能

纪昌炜, 李小杰, 魏 玮, 朱 叶, 罗 静, 刘敬成

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 光敏聚酰亚胺(PSPI)作为微电子工业的核心材料,具有优异的热稳定性、力学性能和介电特性,但其感度(E_{th})和留膜率不足是制约其光刻胶应用的关键问题,开发具有高感度、高留膜率的PSPI具有重要意义。以没食子酸的衍生物3,4,5-三羟基-*N*-(2-羟乙基)苯甲酰胺(GEA)和甲醇为原料,分别与二酐单体4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)开环反应,再与2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)反应合成了高性能聚酰胺酸酯聚合物(OGMFPAE)。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、凝胶渗透色谱(GPC)等对聚合物的结构与性能进行了表征,所合成的聚合物OGMFPAE在365、405、436 nm处展现出优异的光学透过率。此外,利用接近式曝光机测试了基于聚合物OGMFPAE制备的光刻胶性能。膜厚为2 μm 的PSPI光刻胶具有高感度($E_{th}<50\text{ mJ/cm}^2$),显影留膜率高于97%,固化留膜率高于90%,光刻图案形貌良好,线条清晰,分辨率高。当膜厚为11.5 μm 时,该光刻胶仍保持良好的感光性能,显影留膜率超过90%,固化留膜率超过75%。该光刻胶在有机发光二极管(OLED)显示、微机电系统(MEMS)及芯片封装中展现出良好的应用前景。

关键词: 没食子酸; 光敏聚酰亚胺; 光刻胶; 高留膜率; 高感度

中图分类号: O63

文献标志码: A

Preparation and Performance of Photosensitive Polyimide Photoresist with High Sensitivity and High Retention Rate

Ji Changwei, Li Xiaojie, Wei Wei, Zhu Ye, Luo Jing, Liu Jingcheng

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Photosensitive polyimide (PSPI), as a core material in the microelectronics industry, exhibits excellent thermal stability, mechanical properties, and dielectric characteristics. However, its insufficient photosensitivity (E_{th}) and retention rate are critical issues limiting its application in photoresists. Therefore, the development of polyimide photoresists with high sensitivity and high retention rate holds significant research importance. Using gallic acid derivatives, namely 3,4,5-trihydroxy-*N*-(2-hydroxyethyl) benzamide (GEA) and methanol as raw materials, a high-performance polyamic ester polymer (OGMFPAE) was synthesized via ring-opening reaction with the dianhydride monomer 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), followed by polymerization with 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (6FAP). The structure and

收稿日期: 2026-03-08

作者简介: 纪昌炜(1991—),男,福建南平人,硕士生,主要研究方向为聚酰亚胺光刻胶。E-mail: 6230657001@stu.jiangnan.edu.cn

通信联系人: 刘敬成, E-mail: liujingcheng@jiangnan.edu.cn

引用格式: 纪昌炜,李小杰,魏 玮,朱 叶,罗 静,刘敬成.高感度和高留膜率光敏聚酰亚胺光刻胶的制备及性能[J].功能高分子学报,2026,39(4): 301-310.

Citation: Ji Changwei, Li Xiaojie, Wei Wei, Zhu Ye, Luo Jing, Liu Jingcheng. Preparation and Performance of Photosensitive Polyimide Photoresist with High Sensitivity and High Retention Rate [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 301-310.

properties of the polymer were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), and gel permeation chromatography (GPC). The characterization results confirmed the successful synthesis of the polymer, and OGMFPAE exhibited excellent optical transmittance at 365, 405 nm, and 436 nm. Furthermore, the lithographic performance of the photoresist formulated with the OGMFPAE polymer was evaluated using a proximity exposure system. Results demonstrated that the prepared PSPI photoresist possesses high sensitivity ($E_{\text{th}} < 50 \text{ mJ/cm}^2$) at a film thickness of $2 \mu\text{m}$, with a developed film retention rate exceeding 97% and a cured film retention rate greater than 90%. Even at an $11.5 \mu\text{m}$ film thickness, the photoresist maintains good photosensitivity, achieving a developed retention rate higher than 90% and a cured retention rate higher than 75%. Well-defined photolithographic patterns with clear line profiles and high resolution were obtained, indicating promising application potential in organic light-emitting diode (OLED) displays, micro-electro-mechanical systems (MEMS), and chip packaging.

Key words: gallic acid; photosensitive polyimide; photoresist; high retention rate; high sensitivity

聚酰亚胺(PI)因其独特的芳香共轭结构与酰亚胺环结构,具备优异的热稳定性、高电气绝缘性、强耐化学腐蚀性以及良好的力学性能,素有“黄金塑料”之称^[1,2]。光敏聚酰亚胺(PSPI)既具备传统PI优异的物理化学性能,又兼具光敏材料的特性,可实现精密图案化加工,因此被广泛应用于半导体封装与显示面板领域的表面钝化层、应力缓冲层及层间绝缘膜^[3]。

PSPI 正性光刻胶可分为聚酰亚胺型与聚酰胺酸型两大体系^[4]。在聚酰胺酸型 PSPI 体系中,聚合物未发生酰亚胺化,因亲水性强、在碱性显影液中溶解速率过快、留膜率差而常导致光刻图案质量不佳^[5]。为抑制聚酰胺酸型 PSPI 的碱溶性,常在结构中引入三氟甲基等高疏水性基团^[6],或利用乙酯^[7]、硝基苯酯^[8,9]、甲乙醚酯^[10]、乙基乙烯基醚酯^[11,12]等对羧基进行部分酯化。这些方法制得的 PSPI 光刻胶与基底附着力更强、灵敏度更高,在常规溶剂中溶解性良好,极具应用价值^[13]。然而,要实现高光敏性,就需要在聚合物中保留一定比例的游离羧基,这不可避免地会导致显影留膜率低于 90%,固化留膜率低于 80%^[5,14],因此,在不牺牲光敏性的前提下提升 PSPI 的留膜率,具有重要的研究意义。

近年来,生物基光刻胶材料受到广泛关注,国内外的研究人员^[15-22]已成功采用茶多酚、香豆酸、单宁酸、厚朴酚等酚类化合物为原料,制备出高性能光刻胶材料。这类生物酚类化合物兼具碱溶性与优异的光学透过性,在光刻胶性能调控中发挥关键作用,对拓宽多酚类生物基化合物在光刻胶领域的应用具有重要指导意义。

基于上述研究思路,本文首次选用没食子酸衍生物——3,4,5-三羟基-*N*-(2-羟乙基)苯甲酰胺(GEA)作为生物基原料,分别将 GEA 和甲醇与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)发生开环反应,得到的单体分别命名为 ODGEA、ODMA,接着将 ODGEA、ODMA 与 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)进行聚合反应,获得聚酰胺酸酯聚合物(OGMFPAE)。以 OGMFPAE 为 PSPI 前驱体制备正性光刻胶(PR),并对其主要光刻性能进行了系统研究。该体系优势在于:(1)原料来源广泛,成本低廉;(2)分子结构中含有高密度酚羟基,可提供与羧酸相当的碱溶性并提供交联位点;(3)苯环结构赋予聚合物良好的刚性与热稳定性。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

GEA: 自制^[23]; $w=37\%$ 的浓盐酸、丙酮、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇、苯基二氯化磷(BPOD): 国药集团化学试剂有限公司; ODPA、6FAP: 天津众泰材料科技有限公司; 丙二醇甲醚(PGME)、四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液($w=2.38\%$): 苏州晶瑞化学股份有限公司; 光敏剂(PAC): TPPA250 型, 日本东洋合成株式会社; 六甲氧基甲基三聚氰胺树脂: Cymel303 型, 美国 Allnex 公司; 流平剂: BYK333 型, 德国毕克化学有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 将样品溶解在丙酮中并均匀涂布于溴化钾盐片上,采用日本 Shimadzu 公司 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪测试,扫描波长范围 $500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$): 采用瑞士 Bruker 公司 AVANCE III 型 400 MHz 核磁共振波谱仪,以四甲基硅烷(TMS)为内标,溶剂为氘代二甲亚砜($\text{DMSO-}d_6$)。

凝胶渗透色谱(GPC):采用美国 Agilent 公司 1100 型凝胶色谱仪测试聚合物的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)及多分散性指数(PDI)。流动相为四氢呋喃(THF),测试温度为 35 ℃,溶剂流速为 1.0 mL/min。

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis):采用美国 Agilent 公司 Cary 4000 型双光束紫外-可见分光光度计,取样品配制质量浓度为 0.1 mg/mL 的 NMP 溶液,然后用石英比色皿测试。

碱溶速率(r_{AD} , $\mu\text{m/s}$):将聚合物的丙二醇甲醚溶液($w=25\%$)旋涂于硅片表面,经 120 ℃ 前烘 120 s 后,测得初始膜厚(T_1)。采用 TMAH 的水溶液($w=2.38\%$)为显影液,在 23 ℃ 下喷淋显影 7 s 后干燥,测得显影后膜厚(T_2)。 $r_{AD}=(T_1-T_2)/7$,每组样品重复测试 3 次取平均值。

热性能:采用美国 TA 公司 TGA55 型热重分析仪测定样品受热后质量损失 5% 时对应的热分解温度($T_{d,5\%}$), N_2 流量 50 mL/min,升温速率 20 ℃/min,温度扫描范围 25~600 ℃。

差示扫描量热(DSC):采用瑞士 Mettler-Toledo 公司 822 e 型差示扫描量热仪测试玻璃化转变温度(T_g), N_2 流量 50 mL/min,升温速率 10 ℃/min。

光刻曝光机:日本 MIKASA 株式会社 MA-60 型,光源为 350 W 汞灯,主波长 365 nm(i 线)、405 nm(h 线)、436 nm(g 线),光照强度不低于 18 mW/cm²,曝光均匀度优于 $\pm 5\%$,掩膜版与基片的间隙为 50 μm 。

扫描电镜(SEM):日本日立高新技术公司 Regulus 8100 型,电子电压 10 kV。

显影留膜率(R_{DEV}):将前烘后晶圆的中心区域划分为 5 cm $\times$ 5 cm 的矩形区域,并进一步将其均匀划分为 25 个 1 cm $\times$ 1 cm 的测试子区。分别测量各子区膜厚,取其平均值记为前烘后平均膜厚(T_{PB})。经显影处理后,在相同位置再次测量 25 个子区的膜厚,计算显影后平均膜厚(T_{DEV}),显影留膜率按下式计算: $R_{DEV}=T_{DEV}/T_{PB}\times 100\%$,每组样品重复测试 5 次取平均值。

固化留膜率(R_C , %):将显影后晶圆置于高温真空烘箱中固化 1 h,固化后于相同位置测量 25 个子区膜厚,计算固化后平均膜厚(T_C), $R_C=T_C/T_{PB}$,每组样品重复测试 5 次,取平均值。

感度(E_{th}):采用接触式混线曝光机及灰阶掩模板,在同一晶圆上实现梯度曝光,显影后以恰好使光刻胶完全去除的曝光量称为感度,重复测试 5 次取平均值。

对比度(γ):在不同曝光量下分别测定光刻胶显影后的剩余膜厚。 $\gamma=1/\lg(E_f/E_0)$,其中 E_0 为膜厚随曝光量增加开始发生急剧下降时所对应的曝光量, E_f 为恰好使光刻胶完全显影干净所需的最小曝光量。通过测试不同曝光量下的膜厚变化,即可确定 E_0 与 E_f ,进而计算 γ 。

固化膜亚胺化率(R_I , %):采用 FT-IR 检测聚酰亚胺特征官能团(C—N 键)的吸收峰强度^[24, 25], $R_I=(A_{1375}/A_{1500})_{230}/(A_{1375}/A_{1500})_{320}$,其中, $(A_{1375}/A_{1500})_{230}$ 表示 230 ℃ 下 1 375 cm⁻¹ 与 1 500 cm⁻¹ 峰强度比值, $(A_{1375}/A_{1500})_{320}$ 表示 320 ℃ 下 1 375 cm⁻¹ 与 1 500 cm⁻¹ 峰强度比值(按 100% 亚胺化计算)。

能量窗口(EL):定义为在关键尺寸(D_C)变化不超过 $\pm 10\%$ 的前提下,允许的曝光量变化范围, $EL=|E_{+10\%}-E_{-10\%}|/E_{op}\times 100\%$,其中: $E_{+10\%}$ 为在 D_C 变化不超过+10%的前提下允许的最大曝光量, $E_{-10\%}$ 为在 D_C 变化不超过-10%的前提下允许的最小曝光量, E_{op} 为使 D_C 达到目标值的最佳曝光量。

1.3 聚合物 OGMFPAE 的合成

取 1 mol GEA 和 1 mol ODPA 加入三口瓶,加入 THF,75 ℃ 下搅拌加热 8 h 得到棕色溶液,将棕色溶液旋蒸除去 THF,得到固体粉末,即为多酚单体 ODGEA;取 1 mol 甲醇和 1 mol ODPA 加入三口瓶,加入 THF,75 ℃ 下搅拌加热 8 h 得到溶液,停止反应,将溶液旋蒸除去 THF,得到膏状化合物,即为酯基单体 ODMA。

取三口瓶,安装好回流与冷凝装置,加入一定量的 ODGEA 和 ODMA($n(\text{ODGEA})+n(\text{ODMA})=100\text{ mmol}$,ODGEA 的投料摩尔分数($f(\text{ODGEA})$)分别为 25%、50%、75%、100%)以及 NMP,将温度设为 25 ℃,搅拌至单体全部溶解呈澄清透明状。将预先溶解于 NMP 中的 BPOD 溶液缓慢滴入瓶内,随后在瓶内加入预先溶解于 NMP 的 6FAP 溶液($n(6\text{FAP})=100\text{ mmol}$),缓慢滴加后反应 2 h,随后将温度调为 50 ℃ 继续反应 10 h,停止反应得到聚合物溶液。将聚合物溶液滴入纯水中沉淀,抽滤、洗涤重复多次,得到的产物置于 45 ℃ 烘箱中烘干,得到最终产物 OGMFPAE。当 $f(\text{ODGEA})$ 分别为 25%、50%、75%、100% 时,所得聚合物分别标记为 OGMFPAE-25、OGMFPAE-50、OGMFPAE-75、OGMFPAE-100。聚合物 OGMFPAE 的合成路线如图 1 所示。

1.4 PSPI 光刻胶的制备和测试

将 18.75 g 聚合物 OGMFPAE、6.25 g PAC、2.5 g 六甲氧基甲基三聚氰胺树脂和 0.002 5 g 流平剂溶解于

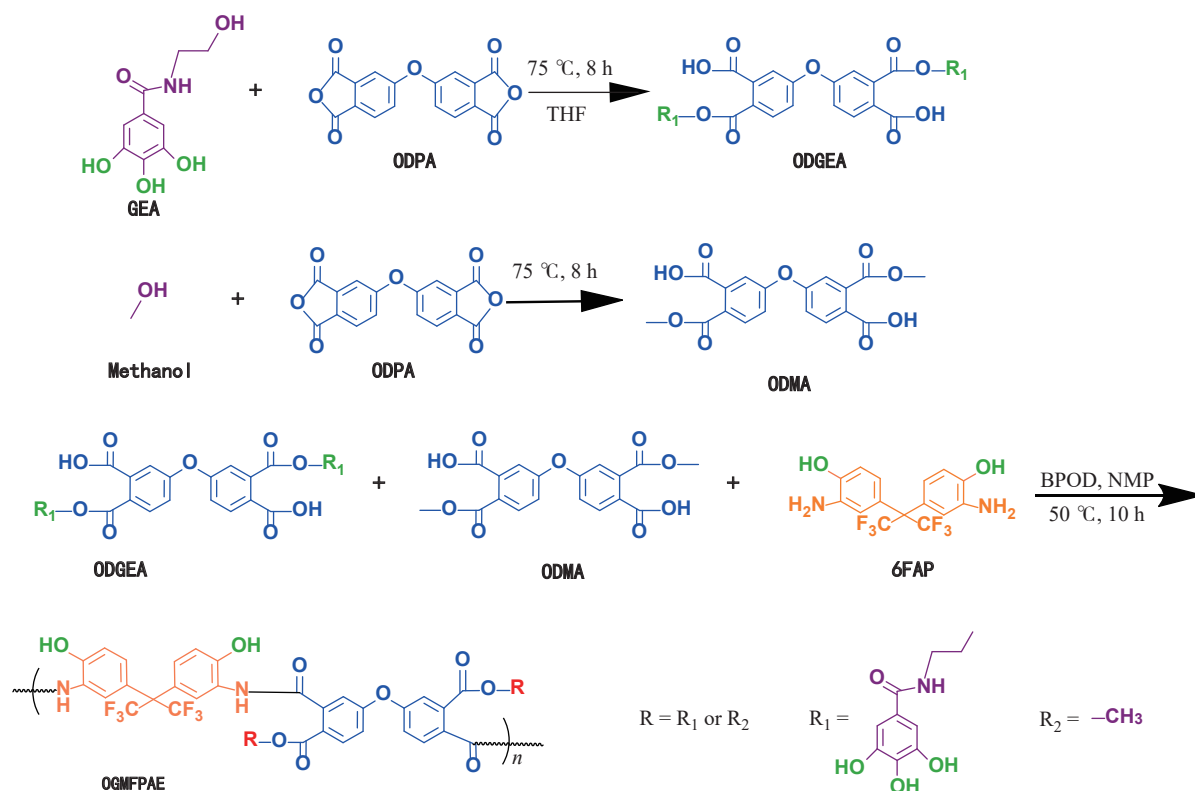


图 1 聚合物 OGMFPAE 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of OGMFPAE polymers

110 g PGME 溶剂中, 配制 PSPI 光刻胶溶液, PR 光刻胶的光刻工艺流程如图 2 所示, 其中包括旋涂 (Coating)、前烘 (Prebake)、曝光 (Exposure)、显影 (Development)、光刻图形测试 (Pattern test)、固化 (Cure) 等步骤, 具体步骤如下: 首先, 将光刻胶溶液旋涂在硅片上, 并在 120 °C 下前烘 120 s; 接着, 使用光刻机进行曝光, 将硅片在 TMAH 水溶液中 23 °C 喷淋显影 30 s, 然后用去离子水冲洗, 得到显影后图形, 并进行光刻测试; 最后将硅片置于 230 °C 真空烘箱中烘烤 1 h 制备出固化膜层 PR, 并进行测试。由聚合物 OGMFPAE-25、OGMFPAE-50、OGMFPAE-75、OGMFPAE-100 制得的光刻胶分别标记为 PR-25、PR-50、PR-75、PR-100。

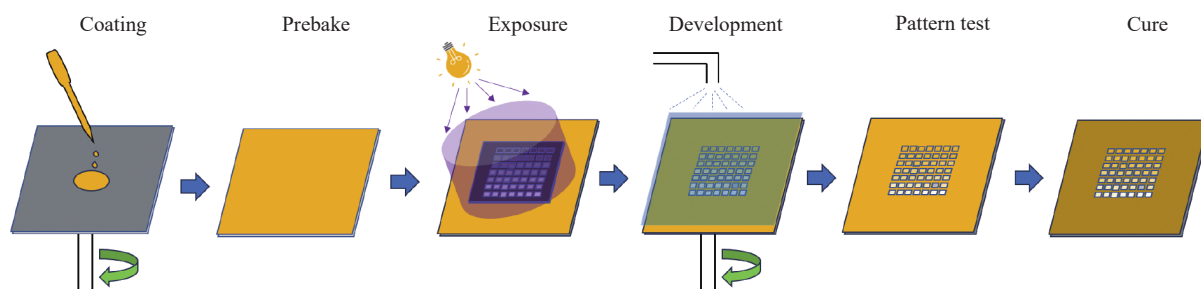


图 2 光刻胶的光刻工艺流程图

Fig. 2 Lithography process flow of the photoresists

2 结果与讨论

2.1 单体的结构表征

ODGEA 和 ODMA 的 ¹H-NMR 谱图如图 3 所示。从图 3(a)中可知, 化学位移 13.33 处归属于 ODPA 开环后形成的羧基峰, 说明开环反应成功, 9.05、8.65、8.15、4.32、3.52 处为 GEA 的特征峰, 且在 4.69 处 (GEA 的醇羟基峰) 未出峰, 说明 GEA 上的醇羟基已经全部与 ODPA 进行反应, 二酐已转变形成二酸二酯 ODGEA。同

样的,以甲醇为原料与 ODPA 反应得到了 ODMA,化学位移 13.33 处有一尖峰,归属于 ODPA 开环后形成的羧基峰(图 3(b)),说明开环成功,3.80 处为甲醇的甲基特征峰,且 4.48 处(甲醇的羟基峰)未出峰,说明甲醇上的醇羟基已经全部与 ODPA 进行反应,二酐已转变成 ODMA。核磁谱图说明单体被成功合成。

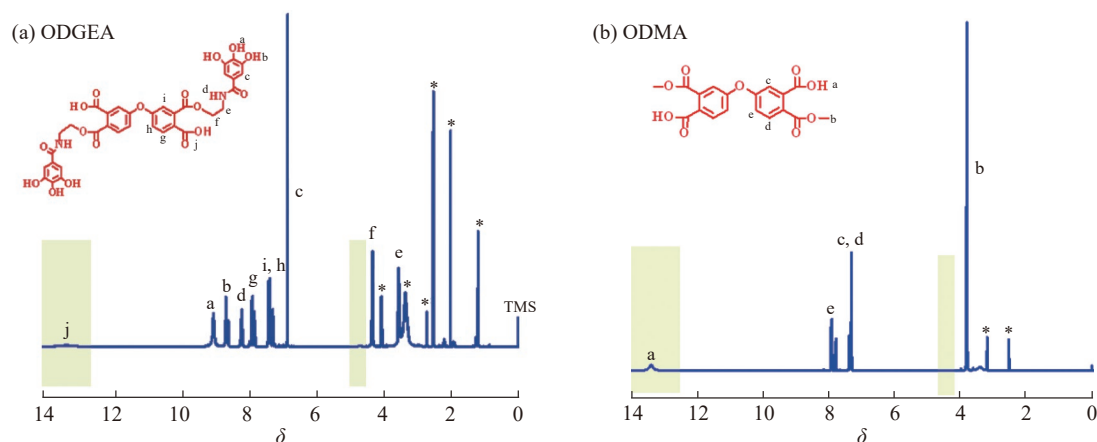


图3 (a)ODGEA 和(b)ODMA 的¹H-NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of (a) ODGEA and (b) ODMA

2.2 聚合物 OGMFP AE 的结构表征

图 4 为聚合物 OGMFP AE 的¹H-NMR 谱图。从图 4 可知,化学位移 13 处未出现特征峰,说明二酐二酯单体的羧基已与 6FAP 中的氨基反应完全,3.80 处出现的强特征峰为 ODMA 上的甲基,4.35 处为 ODGEA 的亚甲基峰,6.5~8.1 处为聚合物苯环峰。通过测算 f 峰(4.32 处)与 Ar-H 峰(6.5~8.1 处)的积分面积比以及 k 峰(3.80 处)与 Ar-H 峰(6.5~8.1 处)的积分面积比,可以计算出 ODGEA、ODMA、6FAP 的摩尔分数以及亚胺化率(主链在聚合过程中受热产生部分亚胺化),当投料中 *f*(ODGEA)分别为 25%、50%、75%、100% 时,聚合物中实际 *f*(ODGEA)分别为 22.9%、43.4%、69.7%、95.78%。以上数据说明聚合物 OGMFP AE 已成功合成,且聚合物中 ODGEA 的实际摩尔分数与投料摩尔分数相近,亚胺化率较低,聚合物中无羧基残留,主体为聚酰胺酸酯。

2.3 OGMFP AE 的 UV-Vis 谱图、分子量和溶解速率

OGMFP AE 的 UV-Vis 谱图如图 5 所示,OGMFP AE 在 270~310 nm 处有强吸收,主要为聚合物内大量的苯环吸收所致,在 365 nm(i-line)、405 nm(h-line)、436 nm(g-line)表现出非常高的透光性能,满足了 i-line、g-line 等光刻胶的光学要求。

聚合物 OGMFP AE 的分子量和碱溶速率如表 1 所示。随着 *f*(ODGEA)的增加,侧链基团占比增加,位阻效应增强,分子量相对降低。这是由于 ODGEA 侧链中含有体积较大的没食子酸衍生物结构,其空间位阻显著增强了聚合物链增长过程中的阻碍作用,限制了单体之间的有效碰撞与缩聚反应,导致聚合度降低、链增长受阻^[26, 27]。ODGEA 是一种多酚羟基化合物,随着 *f*(ODGEA)的增加,酚羟基呈弱酸性,可在碱性显影液中形成离子对,从而表现出良好的水溶性,进而影响聚合物的碱溶速率;而 ODMA 作为非酚羟基结构单元,可有效调控聚合物整体的碱溶速率,避免因酚羟基含量过高导致显影留膜率过低;此外,ODMA 中的甲基酯结构具有一定的疏水性,有助于平衡聚合物的亲疏水性能,改善成膜质量及显影选择性。因此,通过调节 *f*(ODGEA)可获得适宜的碱溶速率,这是平衡光刻胶曝光前后溶解性差异的关键。

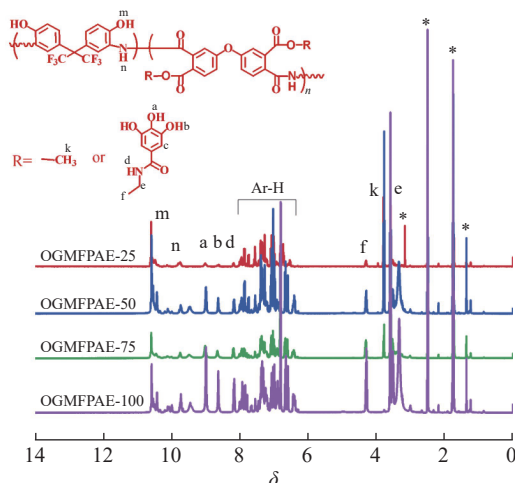


图4 聚合物 OGMFP AE 的¹H-NMR 谱图

Fig. 4 ¹H-NMR spectra of OGMFP AE polymers

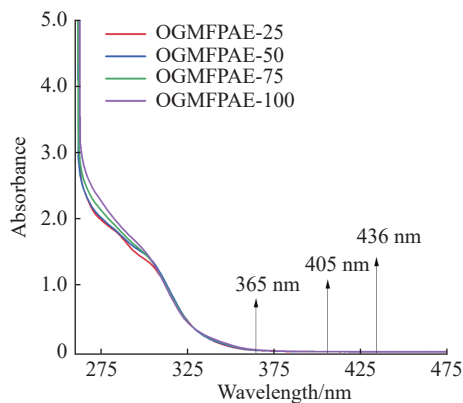


图 5 聚合物 OGMFPAE 的 UV-Vis 谱图

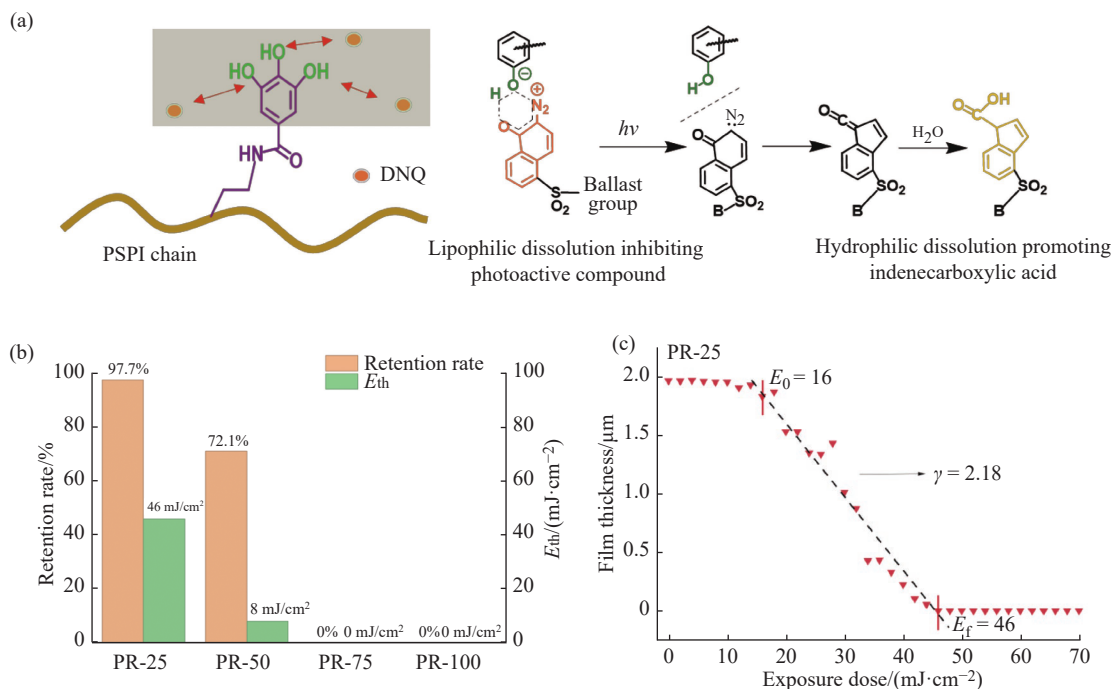
Fig. 5 UV-Vis spectra of OGMFPAE polymers

表 1 聚合物 OGMFPAE 的分子量及 r_{AD} Table 1 Molecular weight and r_{AD} of OGMFPAE polymers

Polymer	M_w	M_n	PDI	$r_{AD}/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
OGMFPAE-25	37 260	22 580	1.65	0.227
OGMFPAE-50	29 530	16 680	1.77	0.593
OGMFPAE-75	20 180	11 660	1.73	>0.7
OGMFPAE-100	13 970	8 310	1.68	>0.7

2.4 光刻性能测试

当光路透过掩膜版照到光刻胶表面时,膜层将发生化学变化,其机理如图 6(a)所示,烘烤后光刻胶 PSPI 中的酚羟基会与 PAC 上的重氮萘醌(DNQ)结构形成强氢键作用,从而抑制聚合物的碱溶性,曝光后, DNQ 发生 Wolff 重排,经水解生成茚羧酸^[2],本研究所设计的聚合物 OGMFPAE 侧链富含酚羟基,其与 DNQ 曝光前形成的强氢键网络在曝光后因 DNQ 结构破坏而被瓦解。更重要的是,新生成的茚羧酸与聚合物侧链酚羟基之间存在协同碱溶效应:茚羧酸提供强酸性基团,酚羟基提供辅助溶解位点,在两者共同作用下,曝光区域的碱溶速率显著增加,从而在显影过程中形成高溶解反差。PR 系列光刻胶的感度及显影留膜率如图 6(b)所示,可见 PR-25 表现出较高的感度($46 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)和优异的显影留膜率(97.7%),随着 $f(\text{ODGEA})$ 增加,其对应的光刻胶感度提升,显影留膜率下降,当 $f(\text{ODGEA})$ 达到 50% 时,虽然光刻胶拥有极高的感度($8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$),但显影留膜率仅为 72.1%,继续增加 $f(\text{ODGEA})$ 到 75% 和 100%,将造成基底显影过度,无胶残留,不能使用。综上所述,以 OGMFPAE-25 为原料配制的 PR-25 具有产业化应用价值。图 6(c)为 PR-25 光刻胶的 γ 曲线,从图中可以看出,其 γ 值为 2.18,意味着曝光区域与非曝光区域的溶解反差较大,预期形成高分辨率光刻图案。

图 6 PR 系列光刻胶(a)光刻过程中 PAC 与聚合物的反应机理, (b)显影留膜率及感度和(c) γ 曲线Fig. 6 (a) Reaction mechanism between PAC and the polymer during exposure, (b) developed retention rate and E_{th} , and (c) γ curves of PR series photoresists

2.5 光刻胶的留膜率和热性能

聚合物在亚胺化后会表现出更好的化学稳定性,亚胺化率高的聚合物可制备出高性能光刻胶^[24,28]。如图7(a)所示,利用红外光谱对PR-25进行了固化亚胺化率测试,可以得知在230℃固化时,胶样的亚胺化率已高达89%,说明230℃是适宜的固化温度,低于常规工艺的250~350℃^[29,30]。如图7(b)所示,PR-25的显影留膜率达到97.70%,固化留膜率达到90.23%(常规聚酰胺酯型光刻胶显影留膜率往往低于90%,固化留膜率低于80%)^[20-22],表现出优异的留膜效果,这是由于在显影阶段,OGMFPAE-25具备高的碱溶速率,因此所制胶样表现出高的碱溶性,感度高。然而,在固化过程中,由于OGMFPAE-25具有高密度的酚羟基,ODGEA单体的分子构型使酚羟基充分外露并悬挂于侧链,反应活性优异,可与交联剂高效发生交联反应。此外,单体骨架含苯环结构,有利于提升固化树脂的热稳定性。得益于OGMFPAE-25的精巧设计(高密度的苯环结构、高密度酚羟基、侧链排布),胶样膜层具备良好的耐热性($T_g=271^\circ\text{C}$, $T_{d,5\%}=346^\circ\text{C}$),满足PSPI光刻胶的耐热性需求(图7(c,d))。

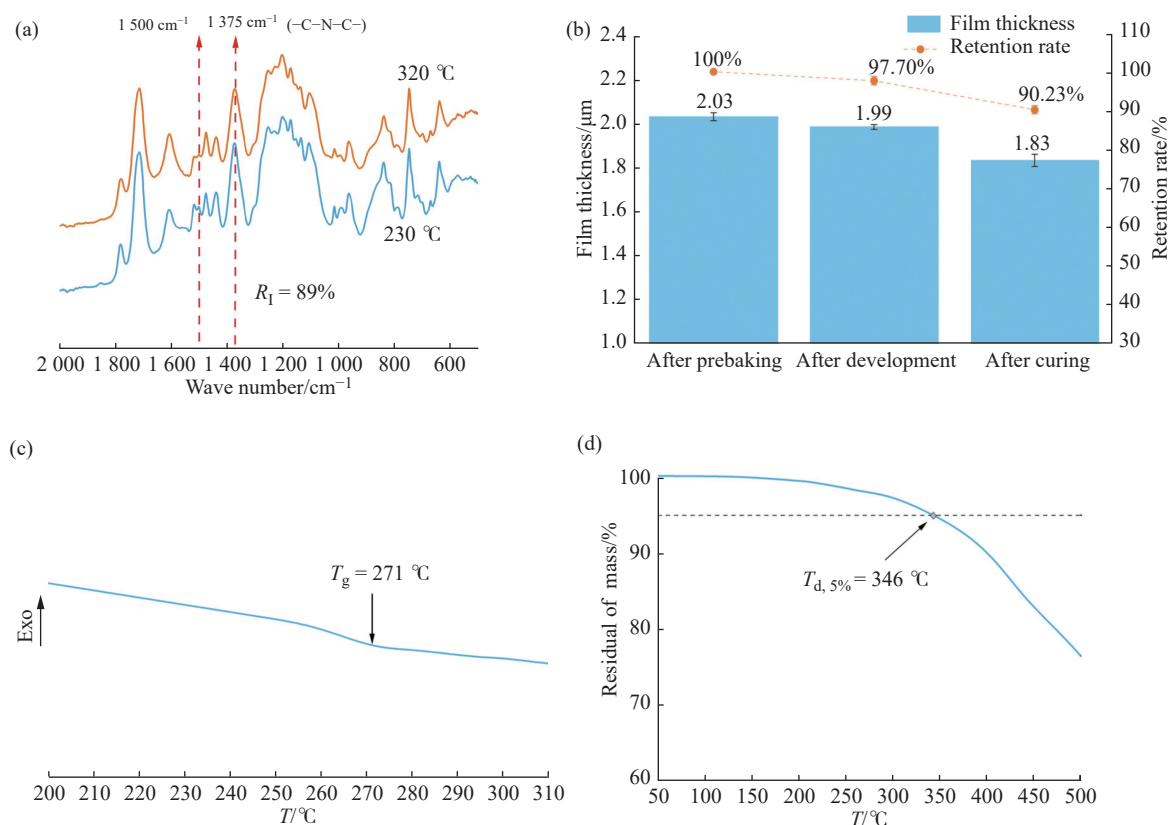


图7 PR-25光刻胶的(a)FT-IR光谱,(b)膜厚以及留膜率,(c)DSC曲线和(d)TGA曲线

Fig. 7 (a) FT-IR spectra, (b) film thickness and film retention rate, (c) DSC curves, and (d) TGA curves of PR-25 photoresist

2.6 PSPI光刻胶的光刻图案

对PR-25光刻胶进行光刻测试(图8(a)),此款光刻胶能呈现较好的光刻形貌,线条清晰,基底干净,且在微米级线条中未有剥离现象,极限分辨率为5 μm ,在接近式曝光系统中,已接近机台极限,5 μm 以下线条虽有缺陷,但依然存在,证明该胶样具有高分辨率。进一步测量了8 μm 线条固化前后在不同曝光量下的 D_c 变化(图8(b)),显影图像 D_c 随能量呈现很好的线性关系,且固化前后 D_c 具有很好的一致性,说明固化后的形貌无淌流或收缩,此胶样可以耐受230℃的高温。PR-25的 E_{op} 为90 mJ/cm²,能量窗口达到39%,表现出很宽的加工窗口。

在最佳曝光量下,不同线宽PR-25光刻胶的SEM截面形貌如图9所示。由PR-25光刻胶所制备的光刻图形侧壁呈适度倾斜形貌,胶面圆润无缺陷,倾斜角在30°~45°,本文所制备的PSPI光刻胶可适配高分辨率光刻应用需求,具备优异的实际应用潜力。

2.7 PSPI光刻胶的厚膜场景应用

在MEMS器件及芯片封装应用中,PSPI常作为通孔工艺的介质材料。此类应用通常对分辨率要求相对

较低($5\sim 30\ \mu\text{m}$),但对膜厚有较高要求^[31]($5\sim 30\ \mu\text{m}$)。为此,本文进一步考察了所制备胶样在高膜厚条件下的适用性。日本东丽公司开发的 PW1000 系列^[15]正性 PSPI 是高膜厚应用的典型代表,其在 $11.5\ \mu\text{m}$ 膜厚下显影留膜率为 87%,固化留膜率为 63%,最佳曝光量为 $450\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。为便于直接对比,本研究在相同膜厚条件下对 PR-25 胶样进行了性能评估。结果显示,其显影留膜率为 93.39%,固化留膜率为 75.20%,表现出优异的抗溶解性能(图 10(a))。

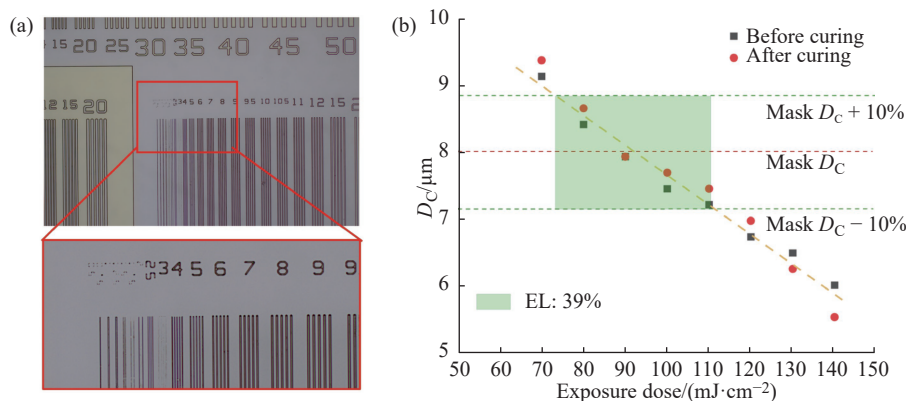


图 8 PR-25 光刻胶的(a)光刻显影 OM 图像及(b)8 μm 线条固化前后在不同曝光量下的 D_c

Fig. 8 (a) OM images of photolithography and development and (b) D_c of 8 μm line before and after curing at different exposure doses for PR-25 photoresist

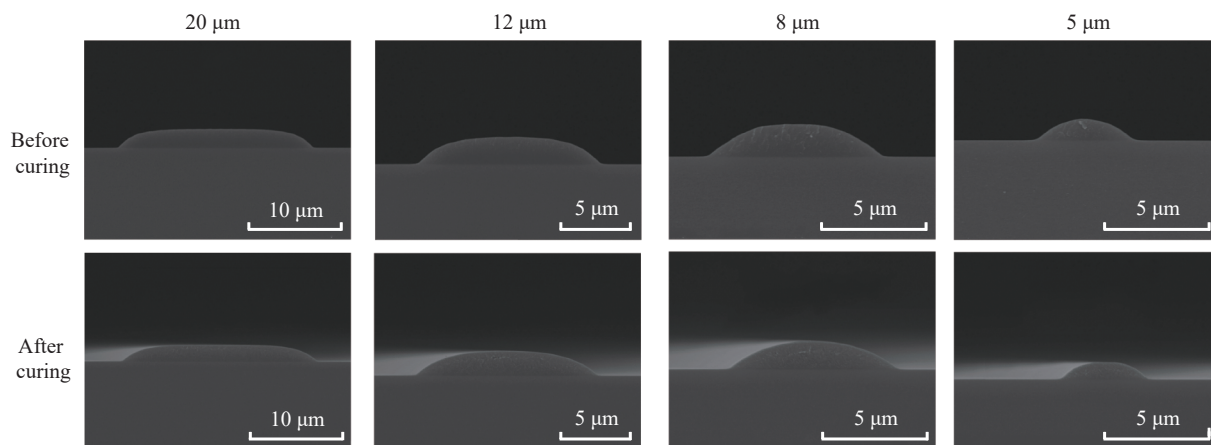


图 9 不同线宽 PR-25 光刻胶的 SEM 截面形貌

Fig. 9 SEM cross-sectional morphologies of PR-25 photoresist with different line widths

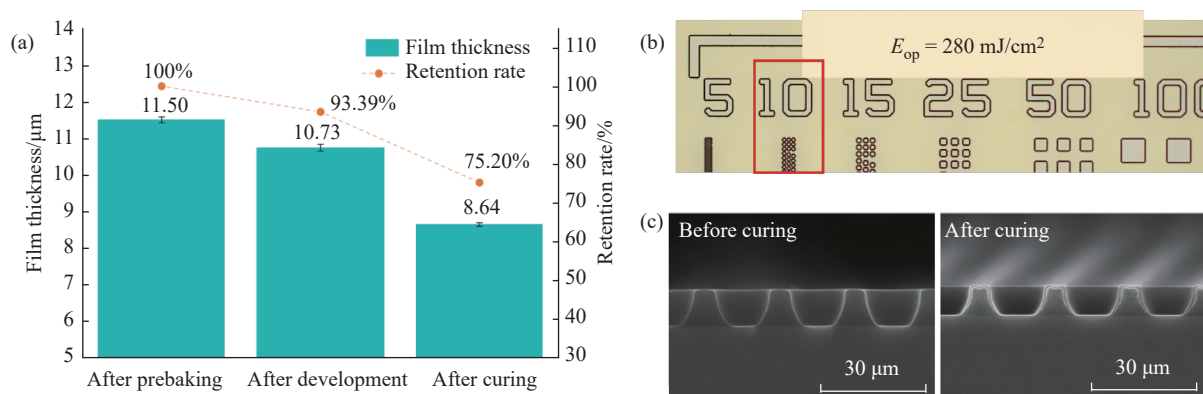


图 10 PR-25 光刻胶的(a)膜厚和留膜率, (b)10 μm 通孔显影图像和(c)固化前后 SEM 截面形貌

Fig. 10 (a) Film thickness and retention rate, (b) developed optical microscopy image of 10 μm holes and (c) SEM cross-sectional morphologies before and after curing of PR-25 photoresist

在分辨率方面,PR-25的最佳曝光量为 280 mJ/cm^2 ,在此条件下可获得清晰的 $10\text{ }\mu\text{m}$ 通孔图形,固化后膜层无起泡、无皲裂现象(图10(b))。相较于商业化PW1000产品,本文制备的PSPI光刻胶在显影留膜率、固化留膜率及光成像性能方面均表现更优。上述结果表明,所开发材料在大尺寸MEMS及封装领域具有良好的应用潜力。

3 结 论

(1)采用“先开环、后聚合”的策略,成功将不同比例的没食子酸基半酸半酯结构引入聚酰胺酸侧链,制备了一系列侧链含酚羟基的聚合物 OGMFPAE。

(2)聚合物 OGMFPAE 在 365、405、436 nm 处具有优异的光学透过率。

(3)PSPI 光刻胶具有高感度和高留膜率。光刻图案形貌良好,且固化后的膜层耐热性优异($T_{d,5\%}>340\text{ }^\circ\text{C}$),当膜厚为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时, $8\text{ }\mu\text{m}$ 线条能量窗口达到39%, $5\text{ }\mu\text{m}$ 线条清晰,分辨率高;当膜厚为 $11.5\text{ }\mu\text{m}$ 时,该光刻胶仍保持良好的感光性能,显影留膜率超过90%,固化留膜率超过75%。

参考文献:

- [1] 柴兴鹏,孙雪洁,韦嘉,俞燕蕾.三元共聚结构对智能形变聚酰亚胺性能的影响[J].*功能高分子学报*,2025,38(2):122-130.
CHAI X P, SUN X J, WEI J, YU Y L. Effect of terpolymer structure on properties of smart deformable polyimide [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(2): 122-130.
- [2] 郑凤,路庆华.聚酰亚胺正性光刻胶材料的制备及性能研究综述[J].*上海航天*,2017,34(3):136-147.
ZHENG F, LU Q H. Progress review on preparation and lithography performance of positive-tone photosensitivity polyimides [J]. *Shanghai Aerospace*, 2017, 34(3): 136-147.
- [3] 王思恩,张嘉豪,傅智楠,罗雄科,陶克文,王杰,王义明,郭旭虹.正性光敏型聚酰亚胺的研究和应用进展[J].*高分子材料科学与工程*,2023,39(10):173-181.
WANG S E, ZHANG J H, FU Z N, LUO X K, TAO K W, WANG J, WANG Y M, GUO X H. Progress in research and application of positive-type photosensitive polyimide [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(10): 173-181.
- [4] 张配英,尹玄文,李珍,陆学民,路庆华.曝光方式对负性光敏聚酰亚胺图形化的影响[J].*功能高分子学报*,2022,35(6):554-559.
ZHANG P Y, YIN X W, LI Z, LU X M, LU Q H. Effect of exposure methods on patterning of negative-tone photosensitive polyimide [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(6): 554-559.
- [5] 步颜倩.聚酰胺酸的酯化反应调控及其对正性聚酰亚胺光刻胶的光敏特性的影响[D].上海:东华大学,2025.
BU Y Q. Regulation of esterification reaction of polyamic acid and its effect on photosensitive properties of positive polyimide photoresist[D]. Shanghai: Donghua University, 2025.
- [6] INOUE Y, HIGASHIHARA T, UEDA M. Alkaline-developable positive-type photosensitive polyimide based on fluorinated poly(amic acid) and fluorinated diazonaphthoquinone [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26(3): 351-356.
- [7] TOMIKAWA M, YOSHIDA S, OKAMOTO N. Novel partial esterification reaction in poly(amic acid) and its application for positive-tone photosensitive polyimide precursor [J]. *Polymer Journal*, 2009, 41(8): 604-608.
- [8] LIM Y R, PARK H, BAE G, SEO M K, YUN H W, YOO S, MYUNG S, LIM J, LEE S S, AN K S, WON J C, SONG W, KIM Y H. Resist- and etching-free patterning mediated by predefined photosensitive polyimide for two-dimensional semiconductor-based photodetectors [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(5): 2001782.
- [9] SONG G S, HEO Y J, BAEK J J, LEE H, BAE G Y, CHOI K H, KOH W G, SHIN G. The improved photosensitivity of photosensitive polyimides containing *o*-nitrobenzyl ether groups induced by the addition of photoacid generator [J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(4): 340-352.
- [10] JUNG M S, LEE S K, HYEON-LEE J, PARK M K, JUNG H T. Preparation of a chemically amplified photosensitive polyimide based on norbornene-end-capped poly(amic acid ethoxymethylester) [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(22): 5520-5528.
- [11] YEH Y M, UEDA M, HSU C S. Alkaline-developable positive-type photosensitive polyimide with high mechanical strength and high resolution based on chain extendable poly(amic acid), thermally degradable cross-linker and photoacid generator [J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(7): 948-955.
- [12] OGURA T, HIGASHIHARA T, UEDA M. Direct patterning of poly(amic acid) and low-temperature imidization using a crosslinker,

- a photoacid generator, and a thermobase generator [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(13): 3362-3369.
- [13] ZHENG F, VAN SITTERT C G C E, LU Q. A computational probe into the dissolution inhibition effect of diazonaphthoquinone photoactive compounds on positive tone photosensitive polyimides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(3): 1704-1714.
- [14] 闫正. 光敏聚酰亚胺和光敏聚苯并噁唑的合成及图案化研究 [D]. 济南: 山东大学, 2023.
YAN Z. Synthesis and patterning of photosensitive polyimide and photosensitive polybenzoxazole [D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [15] TOMIKAWA M, SUWA M, YOSHIDA S, FUJITA Y, OKUDA R, OHBAYASHI G. Novel positive-type photosensitive polyimide coatings "PW-1000" [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2000, 13(2): 357-360.
- [16] 张康军, 牛欠欠, 顾宇晨, 范苏娜, 姚响, 张耀鹏. 丝素蛋白基功能及智能化材料研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2026, 39(1): 1-13.
ZHANG K J, NIU Q Q, GU Y C, FAN S N, YAO X, ZHANG Y P. Research progress of silk fibroin-based functional and intelligent materials [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2026, 39(1): 1-13.
- [17] JIANG B, YANG J, LI C, ZHANG L, ZHANG X, YANG P. Water-based photo- and electron-beam lithography using egg white as a resist [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(7): 1601243.
- [18] JI C, LIU J, ZHENG X, LIU R, YUAN Y, LIU X, MU Q. Photo-sensitive bio-based copolymer containing cholic acids: Novel functional materials for 248 nm photoresist [J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(9): 192.
- [19] BAI G, MA S, QIE R, LIU Z, SHI Y, LI C, WANG R, GUO X, ZHOU F, JIA X. UV-triggered surface-initiated polymerization from colorless green tea polyphenol-coated surfaces [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(15): 1256-1261.
- [20] TANG Z, GUO X, WANG H, CHEN H, KANG W. A new metallization method of modified tannic acid photoresist patterning [J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2024, 2(2): 284-288.
- [21] WEI Q, WANG L. Novel one-component positive-tone chemically amplified i-line molecular glass photoresist based on tannic acid [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2015, 31(4): 585-589.
- [22] MENG H, CHEN K, LI C, ZHANG L, HE Y, ZHAO Z, ZHANG Y. Innocuous solvent-based, low-temperature curable, and highly transparent photosensitive polyimides developed using soluble polyimides containing bio-based magnolol moieties [J]. *Chemical Science*, 2025, 16(7): 3157-3167.
- [23] JI C W, WEI W, LI X J, LIU J C. Synthesis and properties of a biophenolic end-capped polyimide photoresist with high film retention and sensitivity [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2026, 8(7): 5170-5182.
- [24] YANG W K, LIU F F, LI G M, ZHANG E S, XUE Y H, DONG Z X, QIU X P, JI X L. Comparison of different methods for determining the imidization degree of polyimide fibers [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(2): 209-220.
- [25] FAN S N, YUAN L L, WANG L Z, JIA B, MA J X, YANG H X, YANG S Y. Low-temperature curable negative-tone photosensitive polyimides: Structure and properties [J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 973.
- [26] LEI X F, ZHANG Z X, XIAO Y Y, YU Q Y, LIU Y W, MA X H, ZHANG Q Y. Tröger's base polyimide membranes with enhanced mechanical robustness for gas separation [J]. *Polymers*, 2025, 17(4): 524.
- [27] 钟敏, 王进, 刘杰, 江乾, 胡峰, 杨海洋, 黄安民, 杨军. 苯乙炔基封端型聚酰亚胺树脂及复合材料的制备与性能研究 [J]. *高分子通报*, 2024, 37(8): 1108-1116.
ZHONG M, WANG J, LIU J, JIANG Q, HU F, YANG H Y, HUANG A M, YANG J. Preparation and properties of phenylethynyl-terminated polyimide resins and their composites [J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 37(8): 1108-1116.
- [28] 吴嘉豪. 光敏共聚聚酰亚胺的制备及其性能研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2024.
WU J H. Preparation and properties of photosensitive copolyimide [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2024.
- [29] YE H, HOU B, PARK J, LEE S, KONG H, LEE N S, KWON H J, LEE S W, KIM S H. Low-temperature photocurable high-*k* polyimide insulator with methacrylate moieties for realizing low-voltage thin-film transistors and logic gates [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(15): 9531-9539.
- [30] WANG L Z, CAO X Y, JIA B, YUAN L L, YANG H X, YANG S Y. Positive-tone chemically amplified photosensitive polyimides with controllable taper angles [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 31: 101613.
- [31] SAJJAD L, USTAD R E, CHAVAN V D, SHEIKH Z A, AVATARE A T, KHAN M F, KIM H, KIM D K. Recent progress and challenges of photosensitive polyimides in advanced packaging: Technology beyond limit [J]. *European Polymer Journal*, 2025, 239: 114302.

(责任编辑: 王吉晶)