



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117534836 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202311742225.X

(22) 申请日 2023. 12. 18

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

申请人 上海明士华新材料有限公司

明士新材料有限公司

(72) 发明人 路庆华 韩晓宇 秦蔚临 王博

单锋

(74) 专利代理机构 上海熠润知识产权代理有限

公司 31442

专利代理师 樊文娜 林高锋

(51) Int. Cl.

C08G 73/22 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

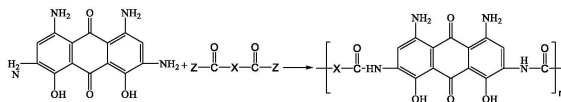
权利要求书3页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

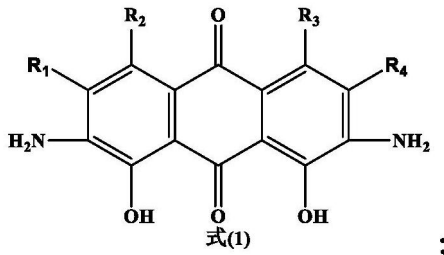
聚苯并噁唑前体及其制备方法、感光性树脂组合物

(57) 摘要

本申请公开一种苯并噁唑前体及其制备方法、感光性树脂组合物,其中所述苯并噁唑前体通过二胺单体和二羧酸类单体反应形成;其中所述二胺单体包括式(1)所示的二胺化合物,所述二羧酸类单体具有式(2)所示结构。本申请所述的聚苯并噁唑前体用于制备黑色矩阵时,不仅具有良好的遮光性,还兼具良好的光刻性能、力学性能、热学性能及耐化学药品腐蚀性。

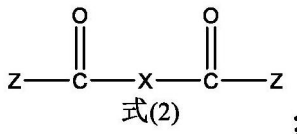


1. 一种聚苯并噁唑前体,其特征在于,通过二胺单体和二羧酸类单体反应形成;其中所述二胺单体包括式(1)所示的二胺化合物:



其中 $R_1 \sim R_4$ 分别选自氢、羟基、羧基、氨基、甲基、甲氧基、羰基、酯基、苯基和4-氨基苯基氨基中的一种;

所述二羧酸类单体具有式(2)所示结构:



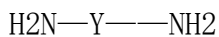
在式(2)中,X为二价有机基团,所述二价有机基团为脂肪族基团或芳香族基团;Z选自羟基或卤素基团。

2. 根据权利要求1所述的聚苯并噁唑前体,其特征在于,X为 $C_6 \sim C_{48}$ 的芳香族基团;优

选地,所述X为 或 , 其中A选自单键、亚烷基、 $-O-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}{C}-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}{S}-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ , \*代表与所述式(2)中羰基的连接部。

3. 根据权利要求1所述的聚苯并噁唑前体,其特征在于,所述二羧酸类单体选自具有芳香环的二羧酸、所述具有芳香环的二羧酸的二卤化物、所述具有芳香环的二羧酸的二羧酸酯、脂肪族系二羧酸、所述脂肪族系二羧酸的二卤化物或所述脂肪族系二羧酸的二羧酸酯;优选地,所述二羧酸类单体选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、5-溴间苯二甲酸、5-氟间苯二甲酸、5-氯间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二羧基联苯、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二酰氯二苯醚、4,4'-二羧基四苯基硅烷、双(4-羧基苯基)砷、2,2-双(对羧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、草酸、丙二酸、琥珀酸、1,2-环丁烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸。

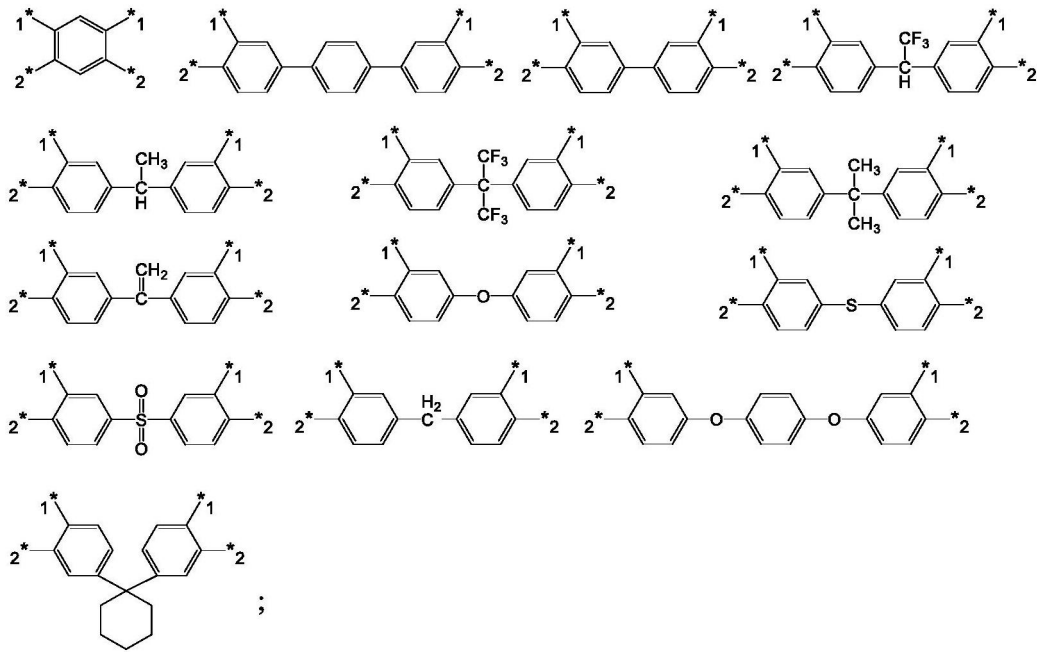
4. 根据权利要求1至3任一项所述的聚苯并噁唑前体,其特征在于,所述二胺单体还包括式(3)所示的二胺化合物:



式(3)

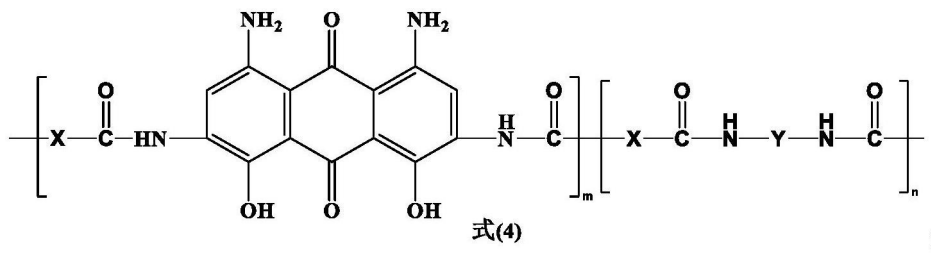
在式(3)中,Y为至少具有两个以上羟基的四价有机基团,所述四价有机基团为脂肪族基团或芳香族基团;所述四价有机基团优选为芳香族基团。

5. 根据权利要求4所述的聚苯并噁唑前体,其特征在于,所述Y选自以下四价有机基团:



其中,1\*和2\*中的一个代表与式(3)中氨基的连接部,另一个则代表与式(3)的Y中羟基的连接部。

6. 根据权利要求4所述的聚苯并噁唑前体,其特征在于,其结构式如式(4)所示:



在式(4)中,m为1~100,n为0~100,优选地,m为1~40,n为15~40。

7. 一种如权利要求1至6任一项所述的聚苯并噁唑前体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将二胺单体溶于第一溶剂中,得到二胺单体溶液,且在所述二胺单体中,式(1)所示的二胺化合物的摩尔百分比为0.1%~100%;

S2: 向所述二胺单体溶液中加入式(2)所示的二羧酸类单体,发生聚合反应得到聚苯并噁唑前体溶液。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、γ-丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、二丙酮醇、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧六环、二氧杂环己烷、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和丙二醇单甲醚乙酸酯中的至少一种;

和/或,步骤S2满足如下条件之一:1) 在0~10℃的冰浴条件下加入式(2)所示的二羧酸类单体,且聚合反应温度为0~35℃,聚合反应时间为2小时~10小时;2) 所述二胺单体与所

述式(2)所示的二羧酸类单体的摩尔比为1:(0.5~1)。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括:

步骤S3:在所述聚苯并噁唑前体溶液中加入封端剂进行封端反应,得到封端的聚苯并噁唑前体溶液,其中所述封端反应至少满足如下条件之一:a.所述封端剂与所述二胺单体的摩尔比为(0.02~0.2):1;b.所述封端反应的温度为10~35℃,时间为1小时~4小时;优选地,所述封端剂选自邻苯二甲酸酐(PA)、马来酸酐(MA)、丁二酸酐、2,3-吡嗪二酸酐、四氟苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐、四氢化苯酐、4-苯基炔基邻苯二甲酸酐、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、苯基琥珀酸酐、2,2'-联苯二甲酸酐中的至少一种;

步骤S4:将步骤S2或步骤S3所得体系滴入去离子水中,并将析出物经清洗、烘干得到干燥的聚苯并噁唑前体。

10. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,以重量分数计包括以下组分:权利要求1至6任一项所述的聚苯并噁唑前体100份,感光剂5~40份,第二溶剂30~10000份;优选地,所述感光剂包括光产酸剂、光产碱剂、交联剂、热产酸剂、增感剂、密合剂、表面活性剂、流平剂、细粒中的至少一种;优选地,所述第二溶剂包括N,N'-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基乙酰胺、二乙二醇二甲醚、环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯、四甲基脒、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺、吡啶、 $\gamma$ -丁内酯和二乙二醇单甲醚中的至少一种。

## 聚苯并噁唑前体及其制备方法、感光性树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本申请涉及光敏性聚合物技术领域,具体涉及一种聚苯并噁唑前体、该聚苯并噁唑前体的制备方法以及感光性树脂组合物。

### 背景技术

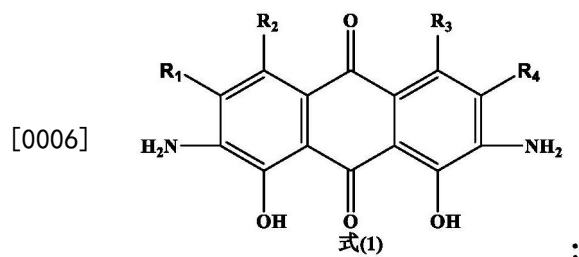
[0002] 液晶面板(LCD)光刻胶作为技术集中型产业,技术壁垒较高。目前只有日本、韩国、中国台湾等少量厂家具有量产LCD光刻胶的能力。近年来,随着液晶显示装置技术蓬勃发展,人们对于对比度的要求越来越高。在彩色滤光片和点间隙中放置黑色矩阵,黑色矩阵起到遮蔽光线以及为后续涂布的红绿蓝三原色光阻构建框架的作用,黑色矩阵的质量直接影响彩色滤光片的显色性能。

[0003] 为了改善液晶显示装置的对比度,在黑色矩阵中使用铬,主要是通过铬沉积在玻璃基板的表面,然后通过蚀刻方法形成图案。虽然这种方法使得黑色矩阵具有较高的光学密度和较强的力学性能,但是其也具有高成本、铬的高反射率和由含铬废水造成的环境污染等问题。而后,有研究者提出用颜料来制备具有黑色矩阵光刻胶组合物,但是又面临不被显影液溶解、显影时间长、显影效果不好等问题,导致不能获得高分辨率的图案,而且碳材料和有机染料的引入显著降低了黑色矩阵的电绝缘性能。虽然也有研究者使用非炭黑彩色颜料制备黑色矩阵,由于彩色颜料具有较差的光屏蔽,黑色矩阵光刻胶组合物需要高的混合比率,导致组合物的粘性增加,形成的膜的强度降低。

### 发明内容

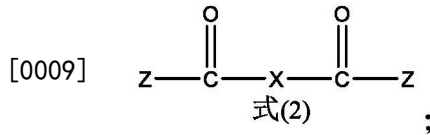
[0004] 本申请的目的在于提供一种聚苯并噁唑前体及其制备方法、感光性树脂组合物,用于制备黑色矩阵时,不仅具有良好的遮光性,还兼具良好的光刻性能、力学性能、热学性能及耐化学药品腐蚀性。

[0005] 为实现上述目的,本申请的技术方案提供一种聚苯并噁唑前体,通过二胺单体和二羧酸类单体反应形成;其中所述二胺单体包括式(1)所示的二胺化合物:



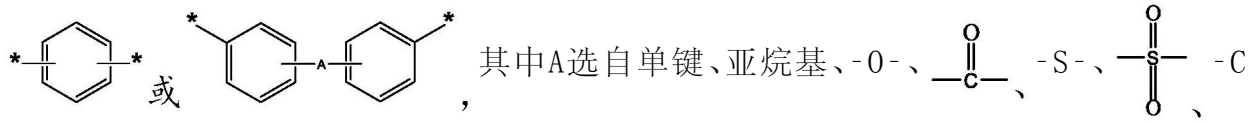
[0007] 其中 $R_1 \sim R_4$ 分别选自氢、羟基、羧基、氨基、甲基、甲氧基、羰基、酯基、苯基和4-氨基苯基氨基中的一种;

[0008] 所述二羧酸类单体具有式(2)所示结构:



[0010] 在式(2)中,X为二价有机基团,所述二价有机基团为脂肪族基团或芳香族基团;Z选自羟基或卤素基团。

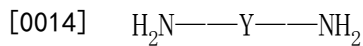
[0011] 在本申请的一些实施例中,X为C6~C48的芳香族基团;优选地,所述X为



(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,\*代表与所述式(2)中羰基的连接部。

[0012] 在本申请的一些实施例中,所述二羧酸类单体选自具有芳香环的二羧酸、所述具有芳香环的二羧酸的二卤化物、所述具有芳香环的二羧酸的二羧酸酯、脂肪族系二羧酸、所述脂肪族系二羧酸的二卤化物或所述脂肪族系二羧酸的二羧酸酯;优选地,所述二羧酸类单体选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、5-溴间苯二甲酸、5-氟间苯二甲酸、5-氯间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二羧基联苯、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二酰氯二苯醚、4,4'-二羧基四苯基硅烷、双(4-羧基苯基)砜、2,2-双(对羧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、草酸、丙二酸、琥珀酸、1,2-环丁烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸。

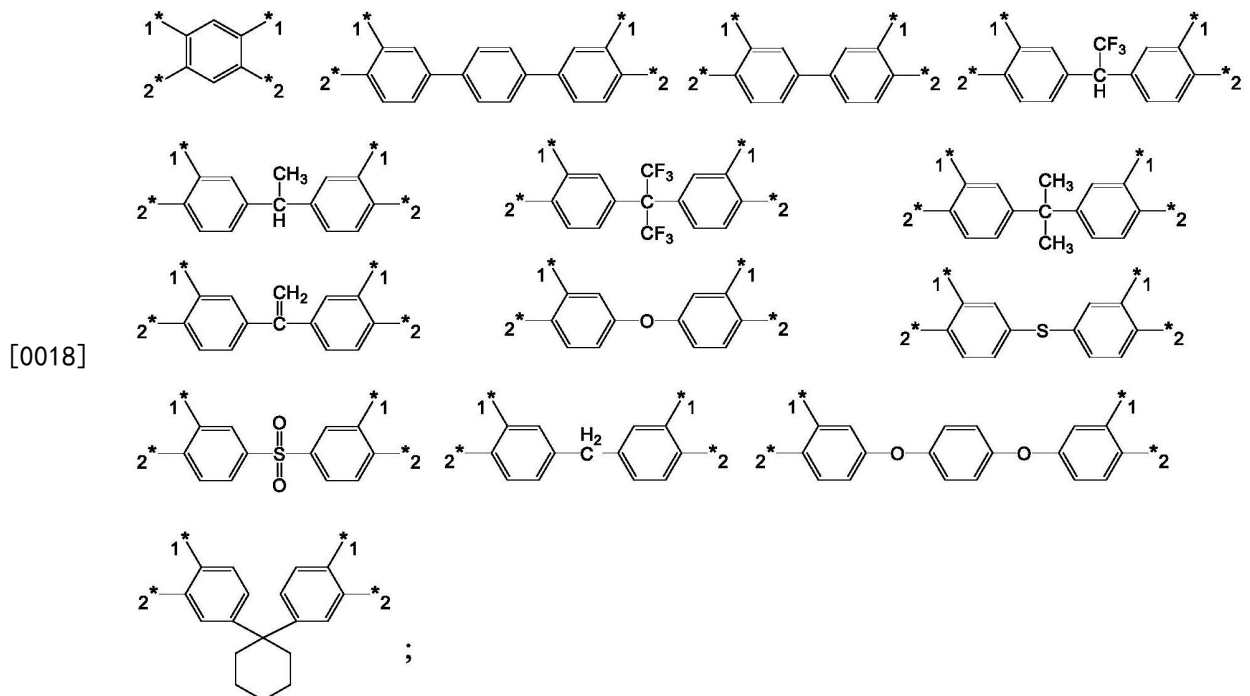
[0013] 在本申请的一些实施例中,所述二胺单体还包括式(3)所示的二胺化合物:



[0015] 式(3);

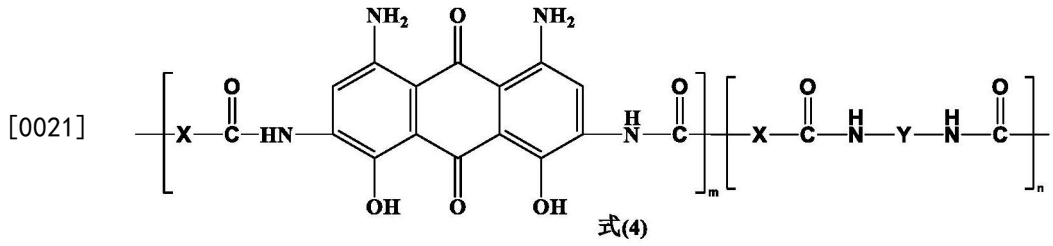
[0016] 在式(3)中,Y为至少具有两个以上羟基的四价有机基团,所述四价有机基团为脂肪族基团或芳香族基团;所述四价有机基团优选为芳香族基团。

[0017] 在本申请的一些实施例中,所述Y选自以下四价有机基团:



[0019] 其中,1\*和2\*中的一个代表与式(3)中氨基的连接部,另一个则代表与式(3)的Y中羟基的连接部。

[0020] 在本申请的一些实施例中,所述的聚苯并噁唑前体的结构式如式(4)所示:



[0022] 在式(4)中,m为1~100,n为0~100,优选地,m为1~40,n为15~40。

[0023] 本申请还提供一种聚苯并噁唑前体的制备方法,包括以下步骤:S1:将二胺单体溶于第一溶剂中,得到二胺单体溶液,且在所述二胺单体中,式(1)所示的二胺化合物的摩尔百分比为0.1%~100%;S2:向所述二胺单体溶液中加入式(2)所示的二羧酸类单体,发生聚合反应得到聚苯并噁唑前体溶液。

[0024] 在本申请的一些实施例中,所述第一溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 $\gamma$ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、二丙酮醇、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧六环、二氧杂环己烷、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和丙二醇单甲醚乙酸酯中的至少一种;和/或,步骤S2满足如下条件之一:1)在0~10℃的冰浴条件下加入式(2)所示的二羧酸类单体,且聚合反应温度为0~35℃,聚合反应时间为2小时~10小时;2)所述二胺单体与所述式(2)所示的二羧酸类单体的摩尔比为1:(0.5~1)。

[0025] 在本申请的一些实施例中,所述制备方法还包括:步骤S3:在所述聚苯并噁唑前体溶液中加入封端剂进行封端反应,得到封端的聚苯并噁唑前体溶液,其中所述封端反应至少满足如下条件之一:a.所述封端剂与所述二胺单体的摩尔比为(0.02~0.2):1;b.所述封端反应的温度为10~35℃,时间为1小时~4小时;优选地,所述封端剂选自邻苯二甲酸酐(PA)、马来酸酐(MA)、丁二酸酐、2,3-吡嗪二酸酐、四氟苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐、四氢化苯酐、4-苯基炔基邻苯二甲酸酐、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、苯基琥珀酸酐、2,2'-联苯二甲酸酐中的至少一种;步骤S4:将步骤S2或步骤S3所得体系滴入去离子水中,并将析出物经清洗、烘干得到干燥的聚苯并噁唑前体。

[0026] 本申请还提供一种感光性树脂组合物,以重量分数计包括以下组分:上述任一项所述的聚苯并噁唑前体100份,感光剂5~40份,第二溶剂30~10000份;优选地,所述感光剂包括光产酸剂、光产碱剂、交联剂、热产酸剂、增感剂、密合剂、表面活性剂、流平剂、细粒中的至少一种。优选地,所述第二溶剂包括N,N'-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基乙酰胺、二乙二醇二甲醚、环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯、四甲基脒、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、六甲基磷酰胺、吡啶、 $\gamma$ -丁内酯和二乙二醇单甲醚中的至少一种。

[0027] 与现有技术相比,本申请的聚苯并噁唑前体及其制备方法、感光性树脂组合物具

有如下有益效果：

[0028] 由于本申请的聚苯并噁唑前体引入了蒽醌结构，从而使包括该聚苯并噁唑前体的感光性树脂组合物形成的固化膜具有较好的遮光性，同时也具有较好的光刻性能、力学性能、热学性能和耐化学药品腐蚀性，将该感光性树脂组合物应用于黑色矩阵时，能够提高黑色矩阵的相关性能。

[0029] 该聚苯并噁唑前体的制备方法，原料方便易得，制备步骤和工艺条件简单且易于控制，便于工业化推广应用。

### 附图说明

[0030] 以下附图详细描述了本申请中披露的示例性实施例。其中相同的附图标记在附图的若干视图中表示类似的结构。本领域的一般技术人员将理解这些实施例是非限制性的、示例性的实施例，附图仅用于说明和描述的目的，并不旨在限制本申请的范围，其他方式的实施例也可能同样的完成本申请中的发明意图。应当理解，附图未按比例绘制。其中：

[0031] 图1为本申请实施例的一种聚苯并噁唑前体的制备路线图；

[0032] 图2为本申请实施例7制备的聚苯并噁唑前体的FT-IR图；

[0033] 图3为本申请实施例1制备的感光树脂组合物的光刻性能测试图；

[0034] 图4为本申请实施例4制备的感光树脂组合物的光刻性能测试图；

[0035] 图5为本申请实施例14的固化膜经N-甲基吡咯烷酮浸泡后的膜表面3D图。

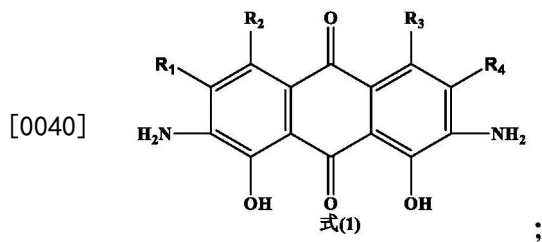
### 具体实施方式

[0036] 以下描述提供了本申请的特定应用场景和要求，目的是使本领域技术人员能够制造和使用本申请中的内容。对于本领域技术人员来说，对所公开的实施例的各种局部修改是显而易见的，并且在不脱离本申请的精神和范围的情况下，可以将这里定义的一般原理应用于其他实施例和应用。因此，本申请不限于所示的实施例，而是与权利要求一致的最宽范围。

[0037] 目前一些技术方案采用4,4'-二氨基二苯胺或4,4'-二氨基二苯醚作为二胺单体制备本征黑色聚酰亚胺薄膜，但是该本征黑色聚酰亚胺薄膜遮光性较差、力学性能不佳。

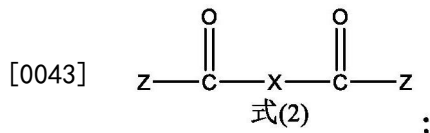
[0038] 基于此，本申请技术方案将具有蒽醌结构的二胺引入聚苯并噁唑前体，所述蒽醌结构可以吸收可见光，使得由聚苯并噁唑前体制备的感光性树脂组合物用于黑色矩阵时，具有良好的遮光性，同时还兼具良好的光刻性能、力学性能、热学性能、电性能及耐化学药品腐蚀性，且与光敏聚酰亚胺相比，光敏聚苯并噁唑的制备路线更为可控，有利于工业化生产。

[0039] 参考图1，本申请实施例提供一种聚苯并噁唑前体，通过二胺单体和二羧酸类单体反应形成。其中所述二胺单体包括式(1)所示的二胺化合物(1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌)：

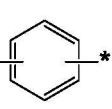
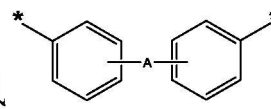
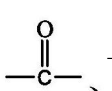
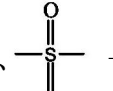
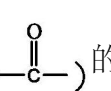


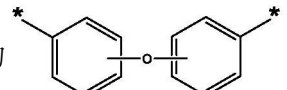
[0041] 其中 $R_1 \sim R_4$ 分别选自氢、羟基、羧基、氨基、甲基、甲氧基、羰基、酯基、苯基和4-氨基苯基氨基中的一种。

[0042] 所述二羧酸类单体具有式(2)所示结构:



[0044] 在式(2)中,X为二价有机基团,所述二价有机基团可以为脂肪族基团或芳香族基团,优选为芳香族基团。X的碳原子数优选为6~48,更为优选地为6~24。

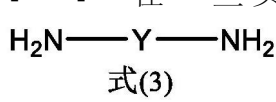
[0045] 在一些优选实施例中,X为  或  , 其中A选自单键、亚烷基、-O-、、-S-、、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,\*表示与式(2)中羰基()的连接部。

[0046] 在一些优选地实施例中,为了进一步提高感光性树脂组合物的显影性和固化膜的力学性能,使A为-O-,则所述二价有机基团的结构式为  。

[0047] 在式(2)中,Z选自羟基或卤素基团。为了进一步提高制备时的产率,Z优选为卤素基团。

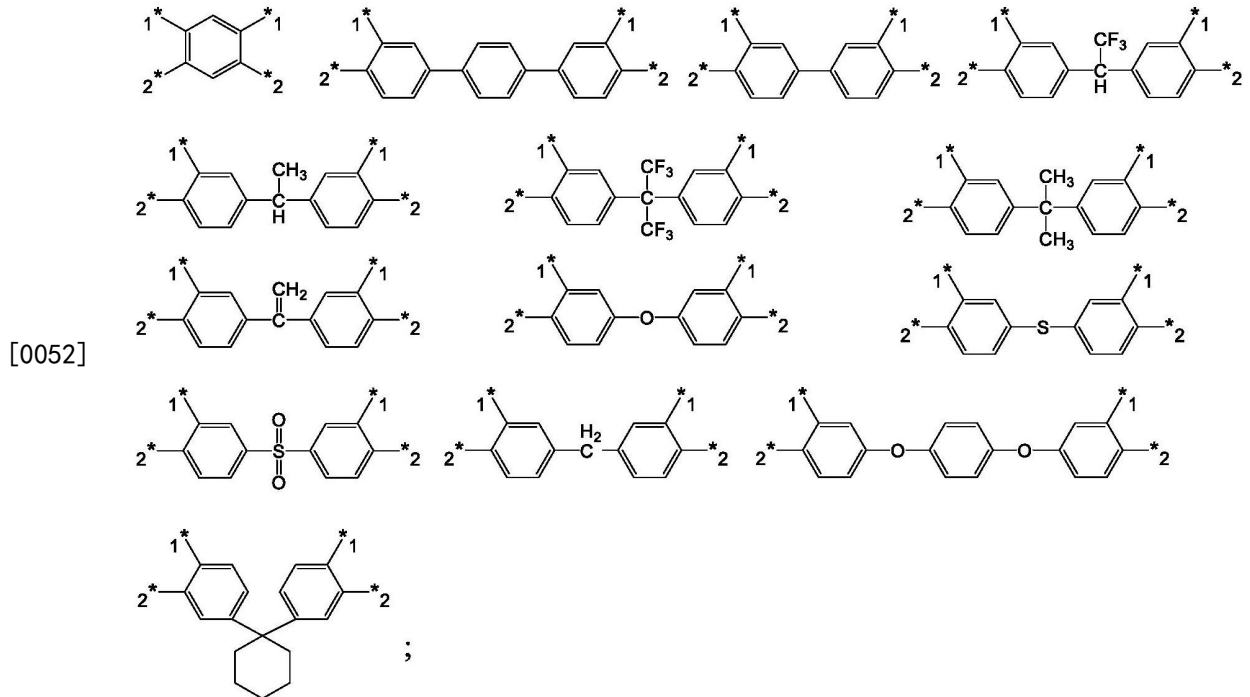
[0048] 在一些实施例中,所述二羧酸类单体选自具有芳香环的二羧酸、所述具有芳香环的二羧酸的二卤化物、所述具有芳香环的二羧酸的二羧酸酯、脂肪族系二羧酸、所述脂肪族系二羧酸的二卤化物或所述脂肪族系二羧酸的二羧酸酯;优选地,所述二羧酸类单体选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、5-溴间苯二甲酸、5-氟间苯二甲酸、5-氯间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二羧基联苯、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二酰氯二苯醚、4,4'-二羧基四苯基硅烷、双(4-羧基苯基)砜、2,2-双(对羧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、草酸、丙二酸、琥珀酸、1,2-环丁烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸。

[0049] 在一些实施例中,为了进一步提高感光性树脂组合物的显影性和固化膜的力学性能,所述二羧酸类单体优选为4,4'-二羧基二苯醚(即4,4'-二苯醚二羧酸)和其二卤化物(如4,4'-二酰氯二苯醚)。

[0050] 在一些实施例中,所述二胺单体还包括式(3)所示的二胺化合物:  
 式(3) 在式(3)中,Y为至少具有两个以上羟基的四价有机基团。所述四价有

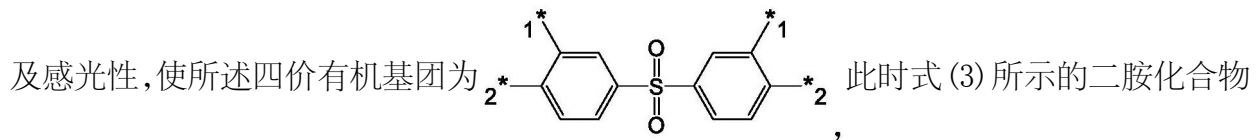
机基团可以为脂肪族基团或芳香族基团,优选为芳香族基团。所述Y中的羟基与式(3)中氨基的位置关系优选为邻位。Y的碳原子数优选为6~48,更优选地为6~24。

[0051] 在一些优选实施例中,所述Y选自以下四价有机基团:



[0053] 在上述四价有机基团中,1\*和2\*中的一个表示与式(3)中氨基(-NH<sub>2</sub>)的连接部,另一个则表示与式(3)的Y中羟基的连接部。

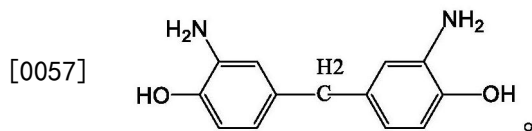
[0054] 在一些优选实施例中,为了进一步提高聚苯并噁唑前体在碱显影液中的溶解性以及感光性,使所述四价有机基团为



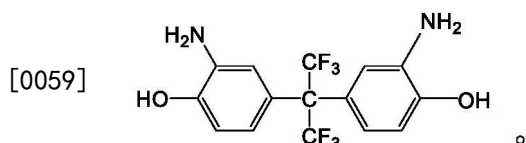
为3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜,其结构式如下:



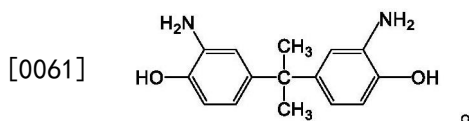
[0056] 在一些优选实施例中,式(3)所示的二胺化合物为4,4'-亚甲基双(2-氨基苯酚),其结构式如下:



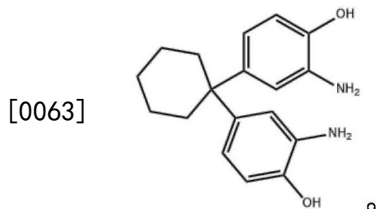
[0058] 在一些优选实施例中,式(3)所示的二胺化合物为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷,其结构式如下:



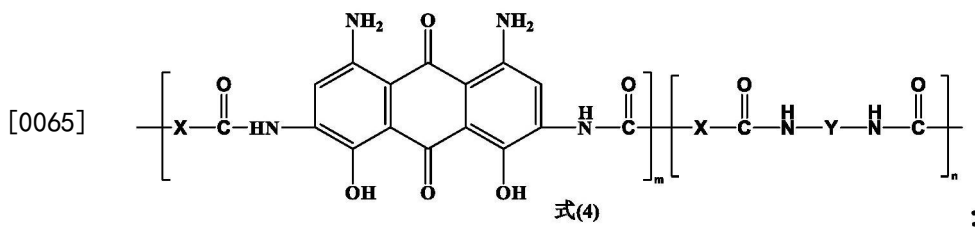
[0060] 在一些优选实施例中,式(3)所示的二胺化合物为2,2-双(4-羟基-3-氨基苯基)丙烷,其结构式如下:



[0062] 在一些优选实施例中,式(3)所示的二胺化合物为2,2'-二氨基-4,4'-(环己基-1,1-二基)二酚,其结构式如下:



[0064] 在一些实施例中,所述聚苯并噁唑前体的结构式如式(4)所示:



[0066] 在式(4)中,m为1以上的整数。优选地,m为1~100,更为优选地,m为1~40。n为0以上的整数。优选地,n为1~100,更为优选地,n为15~40。

[0067] 在一些优选实施例中,为了改善感光树脂组合物在碱显影液中的溶解性,优选所述聚苯并噁唑前体的数均分子量(Mn)为2000~40000,更优选的为3000~20000。优选所述聚苯并噁唑前体的重均分子量(Mw)为4000~80000,更优选的为6000~40000。所述聚苯并噁唑前体的Mw/Mn优选为1~5,更为优选地为1~3。在本申请实施例中,所述数均分子量和重均分子量均是采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的数值。

[0068] 在一些优选实施例中,为了进一步改善感光性树脂组合物形成的固化膜的遮光性,在所述聚苯并噁唑前体的结构式中,使 $m/(m+n) \times 100\% \geq 0.1\%$ 。更为优选地, $m/(m+n) \times 100\% \geq 5\%$ 。其中 $m/(m+n) \times 100\%$ 也代表了具有蒽醌结构的二胺与二羧酸类单体聚合形成的聚合物链段在总分子链中的长度占比,同时还代表了在二胺单体中,具有蒽醌结构的二胺化合物所占的摩尔百分含量。例如,在一些优选实施例中,所述具有蒽醌结构的二胺化合物的摩尔百分含量为0.1%,0.3%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%,3.0%,3.5%,4.0%,4.5%,5.0%,5.5%,6.0%,6.5%,7.0%,7.5%,8.0%,8.5%,9.0%,9.5%,10.0%,10.5%,11.0%,11.5%,12.0%,12.5%,13.0%,13.5%,14.0%,14.5%,15.0%,15.5%,16.0%,16.5%,17.0%,17.5%,18.0%,18.5%,19.0%,19.5%,20.0%,20.5%,21.0%,21.5%,22.0%,22.5%,23.0%,23.5%,24.0%,24.5%,25.0%,25.5%,26.0%,26.5%,27.0%,27.5%,28.0%,28.5%,29.0%,29.5%,30.0%,31.5%,32.0%,32.5%,33.0%,33.5%,34.0%,34.5%,35.0%,35.5%,36.0%,36.5%,37.0%,37.5%,38.0%,38.5%,39.0%,40.0%,40.5%,41.0%,41.5%,42.0%,42.5%,43.0%,43.5%,44.0%,44.5%,45.0%,45.5%,46.0%,46.5%,47.0%,47.5%,48.0%,48.5%,49.0%,49.5%,

50.0% , 55.0% , 60.0% , 65.0% , 70.0% , 75.0% , 80.0% , 85.0% , 90.0% , 95.0% , 100.0% , 或者它们中任意两个数值之间的范围或者子范围内的任意数值。

[0069] 在一些实施例中,所述二胺单体除了可以包括式(1)所示的二胺化合物、式(3)所示的二胺化合物之外,还可以包括以下二胺化合物中的至少一种:4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄基胺、对氨基苄基胺、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'-双[(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砜、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,

4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、2,6-双[4-(4-氨基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]苄腈和上述芳香族二胺中的芳香环上的全部或部分氢原子被卤素原子、碳原子数为1~3的烷基或烷氧基、氰基、或烷基或烷氧基的全部或部分氢原子被卤素原子所取代的碳原子数为1~3的卤代烷基或烷氧基取代而成的芳香族二胺等；4,4'-亚甲基双(环己基胺)、异佛尔酮二胺、反式-1,4-二氨基环己烷、顺式-1,4-二氨基环己烷、1,4-环己烷双(甲基胺)、2,5-双(氨基甲基)双环[2,2,1]庚烷、2,6-双(氨基甲基)双环[2,2,1]庚烷、3,8-双(氨基甲基)三环[5,2,1,0]癸烷、1,3-二氨基金刚烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)六氟丙烷、1,3-丙二胺、1,4-四亚甲基二胺、1,5-五亚甲基二胺、1,6-六亚甲基二胺、1,7-七亚甲基二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,9-九亚甲基二胺等脂肪族二胺。

[0070] 本申请实施例还提供上述的聚苯并噁唑前体的制备方法,包括以下步骤:

[0071] S1:将二胺单体溶于第一溶剂中,得到二胺单体溶液,且在所述二胺单体中,式(1)所示的二胺化合物的摩尔百分比为0.1%~100%;

[0072] S2:向所述二胺单体溶液中加入式(2)所示的二羧酸类单体,发生聚合反应得到聚苯并噁唑前体溶液。

[0073] 在一些实施例中,在步骤S1中,所述第一溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)、 $\gamma$ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、二丙酮醇、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧六环、二氧杂环己烷、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和丙二醇单甲醚乙酸酯中的至少一种。

[0074] 在一些优选实施例中,在步骤S2中,在0~10℃的冰浴条件下加入式(2)所示的二羧酸类单体,且聚合反应温度为0~35℃,聚合反应时间为2小时~10小时。

[0075] 在一些优选实施例中,所述二胺单体与所述式(2)所示的二羧酸类单体的摩尔比为1:(0.5~1)。

[0076] 在一些实施例中,所述制备方法还包括步骤S3:在所述聚苯并噁唑前体溶液中加入封端剂,进行封端反应。在一些优选实施例中,所述封端反应至少满足如下条件之一:a.所述封端剂与所述二胺单体的摩尔比为(0.02~0.2):1;b.所述封端反应的温度为10℃~35℃,时间为1小时~4小时。在一些实施例中,所述封端剂选自邻苯二甲酸酐(PA)、马来酸酐(MA)、丁二酸酐、2,3-吡嗪二酸酐、四氟苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐、四氢化苯酐、4-苯基炔基邻苯二甲酸酐、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、苯基琥珀酸酐、2,2'-联苯二甲酸酐中的至少一种。

[0077] 在一些实施例中,所述制备方法还包括:将步骤S2或步骤S3所得体系滴入去离子

水中,析出固体树脂;将所述固体树脂经清洗并烘干,得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。在一些实施例中,清洗所述固体树脂的清洗液可以选自蒸馏水、甲醇、乙醇、异丙醇等中的至少一种。干燥时可以采用鼓风烘箱、真空烘箱、冷冻干燥机、流化干燥机等方式中的至少一种。

[0078] 本申请实施例还提供一种感光性树脂组合物,包括上述的具有蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体和感光剂。通过引入具有蒽醌的二胺单体,使得制备的聚苯并噁唑前体具有本征黑特性,在550nm处具有优异的吸光性。

[0079] 在一些实施例中,除了上述的具有蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体,所述感光性树脂组合物还可以包括其他聚苯并噁唑前体。

[0080] 在一些优选实施例中,在所述感光性树脂组合物中,所述具有蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体占不挥发成分总质量的50%~99%,更为优选地,为60%~90%。

[0081] 在一些实施例中,在所述感光性树脂组合物中,所述具有蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体为100重量份,所述感光剂优选为5~40重量份,进一步优选为10~30重量份。

[0082] 在一些实施例中,所述感光剂包括光产酸剂和/或光产碱剂等。为了进一步提高分辨率,所述感光剂优选为光产酸剂。所述光产酸剂为通过紫外线、可见光等的光照射而产生酸的化合物,作为示例:萘醌二叠氮化合物、二芳基铊盐、三芳基铊盐、二烷基苯酰甲基铊盐、二芳基碘鎓盐、芳基重氮盐、芳香族四羧酸酯、芳香族磺酸酯、硝基苄基酯、芳香族N-氧酰亚胺磺酸酯、芳香族磺酰胺和苯并醌重氮磺酸酯等。进一步优选地,所述光产酸剂优选为萘醌二叠氮化合物。所述萘醌二叠氮化合物例如可以选自三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的萘醌二叠氮加成物(例如株式会社三宝化学研究所制的TS533、TS567、TS583、TS593)、四羟基二苯甲酮的萘醌二叠氮加成物(例如株式会社三宝化学研究所制备的BS550、BS570、BS599)和4-[4-[1,1-双(4-羟基苯基)乙基]- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯酚的萘醌二叠氮加成物(例如株式会社三宝化学研究所制的TKF-428、TKF-528)等。

[0083] 所述光产碱剂是通过紫外线、可见光等的光照射而分子结构变化、或分子裂解由此生成一种以上的碱性物质(仲胺和叔胺等)的化合物。作为所述光产碱剂,可以为离子型光产碱剂,也可以为非离子型光产碱剂。为了进一步提高所述感光性树脂组合物的灵敏度,所述光产碱剂优选为离子型光产碱剂。作为离子型光产碱剂,例如可以举出含芳香族成分羧酸与叔胺的盐等,作为其市售品,可以举出和光纯药株式会社制离子型PBG的WPBG-082、WPBG-167、WPBG-168、WPBG-266和WPBG-300等。作为非离子型的光产碱剂,例如可以为 $\alpha$ -氨基苯乙酮化合物、脲酯化合物、具有N-甲酰基化芳香族氨基、N-酰基化芳香族氨基、硝基苄基氨基甲酸酯基和烷氧基苄基氨基甲酸酯基等取代基的化合物等。作为其他光产碱剂,可以为和光纯药株式会社制备的WPBG-018(商品名:9-anthrylmethyl N,N'-diethylcarbamate)、WPBG-027(商品名:(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine)、WPBG-140(商品名:1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate)和WPBG-165等。

[0084] 在一些实施例中,所述感光性树脂组合物还可以包括交联剂。所述交联剂的添加,可以使所述感光性树脂组合物在220℃左右的低温固化条件下也可以得到充分的固化。在一些优选实施例中,在所述感光性树脂组合物中,所述具有蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体为100重量份,所述交联剂优选为0.1~30重量份,进一步优选为0.1~20重量份。

[0085] 所述交联剂优选为与聚苯并噁唑前体中的酚性羟基反应而能形成交联结构的化合物,例如具有环氧基等环状醚基、环硫化物基等环状硫醚基的交联剂、具有羟甲基等碳原子数为1~12的亚烷基与羟基键合而成的醇性羟基的交联剂、具有烷氧基甲基等醚键的化合物、具有三嗪环结构的交联剂、脲系交联剂等的至少一种。进一步优选地,所述交联剂为具有环状醚基、特别是具有环氧基的交联剂和具有醇性羟基、特别是键合有羟基的羟甲基的交联剂中的至少一种。

[0086] 在一些优选实施例中,所述交联剂包括具有环氧基的交联剂,该具有环氧基的交联剂与所述聚苯并噁唑前体中的羟基发生热反应,形成交联结构。具有环氧基的交联剂的官能团数优选为2~4。在具有环氧基的交联剂中,优选具有萘骨架的二官能团数以上的环氧化合物,不仅可以得到柔软性和耐化学品腐蚀性能更优异的绝缘膜,而且能实现与柔软性处于相反关系的低CTE化,可以抑制绝缘膜的翘曲、裂纹的发生。另外,从利于柔软性的角度考量,也可以适合使用双酚A型环氧化合物作为交联剂。

[0087] 在一些优选实施例中,所述交联剂包括具有羟甲基的交联剂,优选具有2个以上羟甲基。

[0088] 在一些优选实施例中,为了进一步促进聚苯并噁唑前体的环化反应,所述感光性树脂组合物还可以包括热产酸剂。在一些优选实施例中,为了改善光灵敏度,所述感光性树脂组合物还可以包括增感剂。在一些优选实施例中,为了进一步改善与基材的粘接性,所述感光性树脂组合物还可以包括硅烷偶联剂等密合剂。在一些优选实施例中,为了进一步提高所述感光性树脂组合物的加工特性及各种功能性,还可以添加各种有机或无机的低分子或高分子化合物。例如可以使用表面活性剂、流平剂、细粒等。细粒中包含聚苯乙烯、聚四氟乙烯等的有机细粒以及二氧化硅、碳、层状硅酸盐等的无机细粒。另外,所述感光性树脂组合物中还可以配混各种着色剂和纤维等。

[0089] 在一些实施例中,所述感光性树脂组合物还包括第二溶剂。所述第二溶剂的种类不限,只要可以使各组分溶解即可,例如包括N,N'-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基乙酰胺、二乙二醇二甲醚、环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺、吡啶、 $\gamma$ -丁内酯和二乙二醇单甲醚等的至少一种。

[0090] 在一些实施例中,在所述感光性树脂组合物中,所述具有葱醌二胺的聚苯并噁唑前体为100重量份,所述第二溶剂为30重量份~10000重量份。

[0091] 上述的感光性树脂组合物可以用于制备光刻胶。

[0092] 本申请实施例还提供一种干膜,该干膜为将上述的感光性树脂组合物进行干燥形成的树脂层,其厚度没有特别限定,根据实际用途确定,例如可以设为0.1 $\mu\text{m}$ ~150 $\mu\text{m}$ 。涂布方式不作限定,例如采用旋涂机、棒涂机、刮板涂布机、幕涂机和丝网印刷机等进行涂布,或用喷涂机进行喷雾涂布或喷墨法等。干燥方式可以是风干、利用烘箱或热板的热干燥、真空干燥等。另外,优选在不引起感光性树脂组合物中的聚苯并噁唑前体的闭环的条件下进行干燥。在一些优选实施例中,在70 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 、1分钟~30分钟的条件下进行自然干燥、送风干燥、或者加热干燥。为了简化操作方法,优选使用热板,干燥1分钟~20分钟。另外,也可以进行真空干燥,室温下干燥20分钟~1小时。

[0093] 本申请实施例还提供一种固化膜,该固化膜的制备方法包括:

[0094] S10:对上述的干膜进行曝光显影,形成图案膜;

[0095] S20:对所述图案膜进行加热固化。

[0096] 在步骤S10中,在曝光时采用的光源的波长可以为光产酸剂活化的波长。优选最大波长处于350nm~450nm的光源。曝光量根据膜厚等确定,通常可以设为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、优选可以设为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。作为曝光使用的曝光机,只要为搭载高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、水银短弧灯等且在350nm~450nm的范围内照射紫外线的装置即可。

[0097] 显影时可以采用已知的光致抗蚀剂的显影方法,例如旋转喷雾法、浆法、伴有超声波处理的浸渍法等。显影液可以选自氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠、氨水等无机碱类,或乙胺、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺等有机胺类,或四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵等季铵盐类的水溶液。另外,根据需要还可以在該水溶液中添加适量的甲醇、乙醇、异丙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂。

[0098] 形成所述图案膜后,还可以采用冲洗液对所述图案膜进行清洗。所述冲洗液选自蒸馏水、甲醇、乙醇和异丙醇等中的至少一种。

[0099] 在步骤S20中,通过加热使得感光性树脂组合物中所含的聚苯并噁唑前体进行环化反应,成为聚苯并噁唑。加热条件优选为 $220^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ ,5分钟~120分钟。加热时可以使用热板、烘箱和能设定温度程序的升温式烘箱,优选在氮气、氩气等非活性气体下进行加热。

[0100] 下面将结合本申请的实施例,对本申请的技术方案进行清楚和完整的描述。如无特别说明,所用的试剂和原材料都可通过商业途径购买。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0101] 实施例1

[0102] 聚苯并噁唑前体制备:

[0103] (1)取8.4000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于95.1000g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0104] (2)在氮气气氛下、 $5^\circ\text{C}$ 冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒8.5550g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、 $25^\circ\text{C}$ 下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0105] (3)在氮气气氛、 $25^\circ\text{C}$ 下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0106] (4)将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0107] 感光树脂组合物制备:

[0108] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0109] 实施例2

[0110] 聚苯并噁唑前体制备:

[0111] (1)取8.4000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,

5,7-四氨基蒽醌完全溶解于97.4600g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0112] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25℃下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0113] (3) 在氮气气氛、25℃下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酞酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0114] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0115] 感光树脂组合物制备:

[0116] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0117] 实施例3

[0118] 聚苯并噁唑前体制备:

[0119] (1) 取8.4000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于99.8200g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0120] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.7350g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25℃下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0121] (3) 在氮气气氛、25℃下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酞酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0122] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0123] 感光树脂组合物制备:

[0124] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0125] 实施例4

[0126] 聚苯并噁唑前体制备:

[0127] (1) 取7.7000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜与6.7500g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于97.6600g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0128] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25℃下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0129] (3) 在氮气气氛、25℃下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酞酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0130] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0131] 感光树脂组合物制备:

[0132] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的萘醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0133] 实施例5

[0134] 聚苯并噁唑前体制备:

[0135] (1) 取7.0000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜与7.5000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于97.8600g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0136] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25℃下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0137] (3) 在氮气气氛、25℃下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0138] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0139] 感光树脂组合物制备:

[0140] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的萘醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0141] 实施例6

[0142] 聚苯并噁唑前体制备:

[0143] (1) 取6.9000g的4,4'-亚甲基双(2-氨基苯酚)与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于99.6200g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0144] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25℃下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0145] (3) 在氮气气氛、25℃下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0146] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0147] 感光树脂组合物制备:

[0148] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的萘醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0149] 实施例7

[0150] 聚苯并噁唑前体制备:

[0151] (1) 取10.9800g的2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于107.7800g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0152] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰

氯二苯醚固体, 倾倒入后, 撤去冰浴, 在氮气气氛、25℃下, 反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0153] (3) 在氮气气氛、25℃下, 向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒入0.8200g的降冰片烯二酐固体, 反应2小时进行封端反应;

[0154] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中, 过滤更换去离子水, 再次浸泡洗涤、过滤, 重复多次, 烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0155] 感光树脂组合物制备:

[0156] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物, 三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮, 搅拌混合均匀, 得到感光树脂组合物。

[0157] 将实施例7制备的聚苯并噁唑前体经涂膜、烘烤制成干膜, 在350℃、氧含量低于100ppm的无氧环境中进行低温固化1小时, 得到固化后的PBO膜。将PBO膜进行傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试: 采用ThermoFisher科技有限公司Nicolet iS5型傅立叶红外光谱仪对样品进行测试, 测试范围覆盖4000~500 $\text{cm}^{-1}$ , 测试次数设置为32次, 测试时直接将样品置于ATR组件上, 获得如图2所示的FT-IR图。由图2所示, 1052 $\text{cm}^{-1}$ 处出现噁唑环上的C-O键伸缩振动峰, 而1539 $\text{cm}^{-1}$ 处的酰胺键的峰已消失, 证明该PBO膜已完全环化。

[0158] 实施例8

[0159] 聚苯并噁唑前体制备:

[0160] (1) 取7.7400g的2,2-双(4-羟基-3-氨基苯基)丙烷与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于94.8200g的N,N-二甲基乙酰胺中, 得到二胺单体溶液;

[0161] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下, 向二胺单体溶液里倾倒入9.1450g的4,4'-二氯二苯醚固体, 倾倒入后, 撤去冰浴, 在氮气气氛、25℃下, 反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0162] (3) 在氮气气氛、25℃下, 向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒入0.8200g的降冰片烯二酐固体, 反应2小时进行封端反应;

[0163] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中, 过滤更换去离子水, 再次浸泡洗涤、过滤, 重复多次, 烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0164] 感光树脂组合物制备:

[0165] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物, 三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮, 搅拌混合均匀, 得到感光树脂组合物。

[0166] 实施例9

[0167] 聚苯并噁唑前体制备:

[0168] (1) 取8.9400g的2,2'-二氨基-4,4'-(环己基-1,1-二基)二酚与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于99.6200g的N-甲基吡咯烷酮中, 得到二胺单体溶液;

[0169] (2) 在氮气气氛下、5℃冰浴条件下, 向二胺单体溶液里倾倒入9.1450g的4,4'-二氯二苯醚固体, 倾倒入后, 撤去冰浴, 在氮气气氛、25℃下, 反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0170] (3) 在氮气气氛、25℃下, 向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒入0.8200g的降冰片烯二酐

酞固体,反应2小时进行封端反应;

[0171] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0172] 感光树脂组合物制备:

[0173] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0174] 实施例10

[0175] 聚苯并噁唑前体制备:

[0176] (1) 取7.7400g的2,2-双(4-羟基-3-氨基苯基)丙烷与6.0000g的1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌完全溶解于99.8200g的N-甲基吡咯烷酮中,得到二胺单体溶液;

[0177] (2) 在氮气气氛下、5°C冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒9.1450g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25°C下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0178] (3) 在氮气气氛、25°C下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒0.8200g的降冰片烯二酸酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0179] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0180] 感光树脂组合物制备:

[0181] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0182] 对比例1

[0183] 聚苯并噁唑前体制备:

[0184] (1) 取14.000g的3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯砜完全溶解于109.9800g的N,N-二甲基乙酰胺中,得到二胺单体溶液;

[0185] (2) 在氮气气氛下、5°C冰浴条件下,向二胺单体溶液里倾倒12.0950g的4,4'-二酰氯二苯醚固体,倾倒完后,撤去冰浴,在氮气气氛、25°C下,反应4小时得到聚苯并噁唑前体溶液;

[0186] (3) 在氮气气氛、25°C下,向聚苯并噁唑前体溶液里倾倒1.4000g的降冰片烯二酸酐固体,反应2小时进行封端反应;

[0187] (4) 将封端后的产物体系均匀滴入去离子水中,过滤更换去离子水,再次浸泡洗涤、过滤,重复多次,烘干得到干燥的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体。

[0188] 感光树脂组合物制备:

[0189] 取10g本实施例制备的聚苯并噁唑前体、2g TS533(三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的蒽醌二叠氮加成物,三宝化学)、0.5g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和18g N-甲基吡咯烷酮,搅拌混合均匀,得到感光树脂组合物。

[0190] 重均分子量(Mw)和分子量分布指数(PDI)测定

[0191] 采用凝胶渗透色谱(GPC)检测实施例1~10制备的聚苯并噁唑前体的重均分子量

(Mw) 和分子量分布指数 (PDI)。测试方法为:以DMAc充满色谱柱,使之占据载体颗粒间的所有空隙和颗粒内部的空洞,然后以相同溶剂配置成的试样溶液自柱头加入,以相同的溶剂淋洗,色谱柱微端收集淋出液,计算淋出液的体积和浓度,将接收到的淋出液的总体积称为淋出体积。溶质的淋出体积与其分子量有关,分子量愈大其淋出体积就愈小。若试样是多分散性的,则可按照淋出的先后次序收集到一系列分子量从大到小的级分。检测结果如表1所示。

[0192] 表1实施例1~10制备的聚苯并噁唑前体的Mw和PDI

[0193]

组别	Mw	PDI
实施例1	8876	1.37
实施例2	11759	1.51
实施例3	15262	1.70
实施例4	13754	1.59
实施例5	16210	1.78
实施例6	12010	1.55
实施例7	12172	1.55
实施例8	10997	1.47
实施例9	12851	1.57
实施例10	11774	1.53
对比例1	13010	1.57

[0194] 吸光性能测试

[0195] 将实施例1~10制备的聚苯并噁唑前体分别溶于N-甲基吡咯烷酮中,将完全溶解的溶液进行压滤,除去不溶物,并在真空下脱泡,再经涂膜、高温(350℃)固化后得到测试样片,并通过调整涂膜过程的转速以得到不同厚度的薄膜。测试实施例1~10的测试样片在550nm处的OD值,其中表2示出了实施例1的薄膜在不同膜厚时的可见光吸光度测试结果。

[0196] 可见光吸光度测试方法:使用岛津UV-1900i测定薄膜在550nm处的吸光度,即为薄膜在550nm处的OD值。

[0197] 表2实施例1的薄膜在不同膜厚时的OD测试结果

[0198]

组别	膜厚/ $\mu\text{m}$	OD (550nm)
实施例 1	1.1258	0.63
	1.8965	1.08
	2.6578	1.48
	3.0859	1.72
	3.9685	2.21

[0199] 由表2可知,将膜厚视为自变量x,OD值视为因变量y,可计算出两者的回归直线方程为 $y=0.5529x+0.0159$ ,其中斜率表征着聚苯并噁唑前体对可见光吸收能力的强弱,斜率越大,代表聚苯并噁唑前体对可见光的吸收能力越强,遮光性越强。由此,可计算出实施例1~10制备的聚苯并噁唑前体对应的斜率如表3所示。

[0200] 表3实施例1~10制备的聚苯并噁唑前体对应的可见光吸收斜率

组别	可见光(550nm)吸收斜率
实施例1	0.5529
实施例2	0.5534
实施例3	0.5601
实施例4	0.6311
实施例5	0.7526
实施例6	0.5621
实施例7	0.5472
实施例8	0.5637
实施例9	0.5702
实施例10	0.5527
对比例1	0.0013

[0202] 由表3可知,不添加含蒽醌二胺的对比例1对550nm处的可见光吸收斜率极低,表明不添加含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体不具有吸收可见光的特性。可见光吸收的斜率主要取决于二胺单体中1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌的投料比例,而与另一种二胺化合物的种类、反应溶剂、聚合物分子量大小关系不大,且1,8-二羟基-2,4,5,7-四氨基蒽醌的投料比例越高,聚苯并噁唑前体对550nm处可见光的吸收能力越强。

[0203] 光刻性能测试

[0204] 将实施例1、实施例4制备的感光树脂组合物进行加压过滤,除去不溶物,并在真空下脱泡得到感光树脂组合物溶液,将感光树脂组合物旋涂于硅晶圆上,并置于120℃热板上前烘180s,挥发掉绝大部分溶剂得到干膜。采用步进式光刻机SSB320/10对干膜进行曝光,曝光量为500~1500mJ/cm<sup>2</sup>,采用质量分数为2.38%的TMAH(四甲基氢氧化铵)水溶液进行显影,显影时间为40s\*2次,在显微镜下观察图案。

[0205] 采用实施例1和实施例4的感光树脂组合物曝光显影后的图案分别如图3和图4所示。由图可知,实施例1和实施例4制备的感光树脂组合物曝光显影后,所得图案孔内无残胶,开孔尺寸与设定尺寸一致,具有较高的分辨率(3μm@3μm,即膜厚3μm开孔3μm),结果表明,含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体具有优良的光刻性能。

[0206] 实施例11

[0207] 将实施例1制备的感光树脂组合物经涂膜、烘烤、曝光、显影制成哑铃状样条,在300℃、氧含量低于100ppm的无氧环境中固化1小时,得到固化后的PBO样条。

[0208] 实施例12

[0209] 将实施例1制备的感光树脂组合物经涂膜、烘烤、曝光、显影制成哑铃状样条,在320℃、氧含量低于100ppm的无氧环境中固化1小时,得到固化后的PBO样条。

[0210] 实施例13

[0211] 将实施例1制备的感光树脂组合物经涂膜、烘烤、曝光、显影制成哑铃状样条,在350℃、氧含量低于100ppm的无氧环境中固化1小时,得到固化后的PBO样条。

[0212] 对比例2

[0213] 将对比例1制备的感光树脂组合物经涂膜、烘烤、曝光、显影制成哑铃状样条,在

350℃、氧含量低于100ppm的无氧环境中固化1小时,得到固化后的PBO样条。

[0214] 环化率测试

[0215] 采用ThermoFisher科技有限公司Nicolet iS5型傅立叶红外光谱仪在衰减全反射模式下对实施例11~13的PBO样条进行测试,以进行环化程度验证。通过测量1052 $\text{cm}^{-1}$ 处的噁唑环上C-O键信号强度来监测PBO膜的环化率,以实施例13的信号强度为作为环化率100%,得到如表4所示的环化率。环化率结果显示,本申请实施例的环化程度已经接近完全固化。

[0216] 力学性能测试

[0217] 对实施例11~13及对比例2的PBO样条的拉伸性能、热膨胀系数和动态热机械性能(DMA)进行测试,测试结果见表4。

[0218] 拉伸性能测试:采用珠海市三思泰捷电气设备有限公司CMT-1104型万用拉力机对样条的拉伸强度、杨氏模量以及断裂伸长率进行表征,测试按照《塑料拉伸性能标39准测试方法》(ASTM-D638)进行,以5mm/min的拉伸速度进行拉伸直至样条断裂。最终数据取5次测量结果的平均值。

[0219] TMA测试:采用美国TA Instruments有限公司Q400型静态热机械分析仪对样条的热膨胀系数(CTE)进行表征,以确定其在正常工作温度范围下的尺寸稳定性。在拉伸模式下,以30℃/min的升温速率在氮气气氛中升温至300℃并停留5min以消去残余的热力势,随后以相同速率降至室温,后以5℃/min的升温速率二次升温至390℃。静态力设定为0.05N,最终CTE值取50~150℃段。

[0220] DMA测试:采用美国TA Instruments有限公司Q800型动态热机械分析仪对样条的玻璃化转变温度(Tg)进行表征,以确定其正常工作温度上限。在动态拉升模式下,以5℃/min的升温速率在氮气气氛中升温至500℃,测试频率设定为1Hz。

[0221] 表4实施例11~13及对比例2的力学性能测试结果

项目	固化温度	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	E(MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	环化率 (%)
[0222] 实施例 11	300℃	308.60	51.89	3056	149.08	83.50	97.54%
实施例 12	320℃	313.48	41.36	2928	129.17	53.89	99.12%
实施例 13	350℃	322.54	53.22	2894	133.26	50.17	100%
对比例 2	350℃	324.10	59.33	2850	141.81	71.29	/

[0223] 表4显示了实施例1制备的含葱醌二胺的聚苯并噁唑前体在不同固化温度下的力学性能测试结果以及对比例2在350℃固化条件下的力学性能测试结果。结果表明,含葱醌二胺的聚苯并噁唑前体具有优异的力学性能。

[0224] 热学性能测试

[0225] 对实施例11~13及对比例2的PBO样条进行热重测试,测试结果见表5。

[0226] 采用美国TA Instruments有限公司Discovery TGA55型热重分析仪表征材料的稳定性。称取10-15mg样品并小心放置于氧化铝高温坩埚中,在氮气氛围下以20℃/min的升温速率升温至120℃,保持10min以除去样品中所包含的微量水分,再降至室温,随后二次升温,以10℃/min的升温速率升温至800℃,氮气压力不大于0.1MPa。测试结果如表5所示。

[0227] 表5实施例11~13及对比例2的热学性能测试结果

[0228] 项目	固化温度	Td1% (°C)	Td3% (°C)	Td5% (°C)
实施例11	300°C	344.14	406.66	452.56
实施例12	320°C	362.35	423.62	466.59
实施例13	350°C	385.13	448.31	488.23
对比例2	350°C	382.41	443.65	486.67

[0229] 表5示出了实施例1制备的含蒽醌二胺的聚苯并噁唑前体在不同固化温度下的热学性能测试结果和对比例2在350°C固化条件下的热学性能测试结果。根据测试结果可知,聚苯并噁唑前体的Td随着固化温度的升高而增大,且都超过了250°C。因此,本申请实施例制备的聚苯并噁唑前体具有优异的热学性能,满足使用需求。

[0230] 耐化学品腐蚀性能测试

[0231] 实施例14

[0232] 将实施例1的感光树脂组合物旋涂于硅晶圆上,并置于120°C热板上前烘180s,挥发掉绝大部分溶剂得到干膜,采用步进式光刻机SSB320/10对所述干膜进行曝光,曝光量为500~1500mJ/cm<sup>2</sup>,然后采用质量分数为2.38%的TMAH(四甲基氢氧化铵)水溶液进行显影,显影时间为40s\*2次,经淋洗液漂洗后得到未固化的正性树脂图案。将带有未固化的正性树脂图案的硅晶圆放置于氮气保护的鼓风烘箱(氧浓度100ppm以下)中先150°C固化30min,接着升温至300°C固化1h,得到固化膜。

[0233] 实施例15

[0234] 将实施例14的带有未固化的正性树脂图案的硅晶圆放置于氮气保护的鼓风烘箱(氧浓度100ppm以下)中先150°C固化30min,接着升温至320°C固化1h,得到固化膜。

[0235] 实施例16

[0236] 将实施例14的带有未固化的正性树脂图案的硅晶圆放置于氮气保护的鼓风烘箱(氧浓度100ppm以下)中先150°C固化30min,接着升温至350°C固化1h,得到固化膜。

[0237] 对比例3

[0238] 将对比例1的感光树脂组合物旋涂于硅晶圆上,并置于120°C热板上前烘180s,挥发掉绝大部分溶剂得到干膜,采用步进式光刻机SSB320/10对所述干膜进行曝光,曝光量为500~1500mJ/cm<sup>2</sup>,然后采用质量分数为2.38%的TMAH(四甲基氢氧化铵)水溶液进行显影,显影时间为20s\*2次,经淋洗液漂洗后得到未固化的正性树脂图案。将带有未固化的正性树脂图案的硅晶圆放置于氮气保护的鼓风烘箱(氧浓度100ppm以下)中先150°C固化30min,接着升温至350°C固化1h,得到固化膜。

[0239] 将实施例14~16及对比例3得到的带有固化膜的硅晶圆分别在有机试剂丙酮(25°C,60s)、氨水(25°C,60s)、HCl(25°C,60s)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液(25°C,180s)、N-甲基吡咯烷酮(25°C,30min)中浸泡,然后水洗、鼓风干燥后,用膜厚仪测定带有固化膜的硅晶圆浸泡前后膜厚的变化,通过光学显微镜观察图案,评定其耐化学品腐蚀性能。

[0240] 将浸泡前后膜厚变化不超过5%的耐化学药品性评价为A,将浸泡前后膜厚变化超过5%的耐化学药品性评价为B,将膜表面产生裂纹、图案边角开裂、图案边缘药剂渗入或固化膜从基板上剥离的情况的耐化学药品性评价为C,测试结果可参见表6。

[0241] 表6实施例14~16及对比例3的耐化学品腐蚀性能测试结果

项目	固化温度	丙酮	氨水	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N-甲基吡咯烷酮
[0242] 实施例 14	300°C	A	A	A	A	A
实施例 15	320°C	A	A	A	A	A
实施例 16	350°C	A	A	A	A	A
对比例 3	350°C	A	A	A	A	A

[0243] 由表6可知,本申请实施例制备的含葱醌二胺的聚苯并噁唑前体具有良好的耐化学品腐蚀性能。

[0244] 图5示出了实施例14的固化膜经N-甲基吡咯烷酮(25°C,30min)浸泡后膜表面3D图。由图5可以看到,膜表面平整,没有出现裂纹,证明了该固化膜具有优异的耐化学药品性。

[0245] 上述对实施例的描述是为了便于本技术领域的普通技术人员能理解和应用本申请。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其它实施例中而不必付出创造性的劳动。因此,本申请不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本申请披露的内容,在不脱离本申请范围和精神的情况下做出的改进和修改都本申请的范围之内。

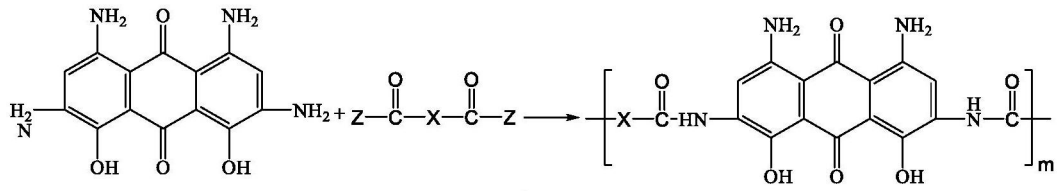


图1

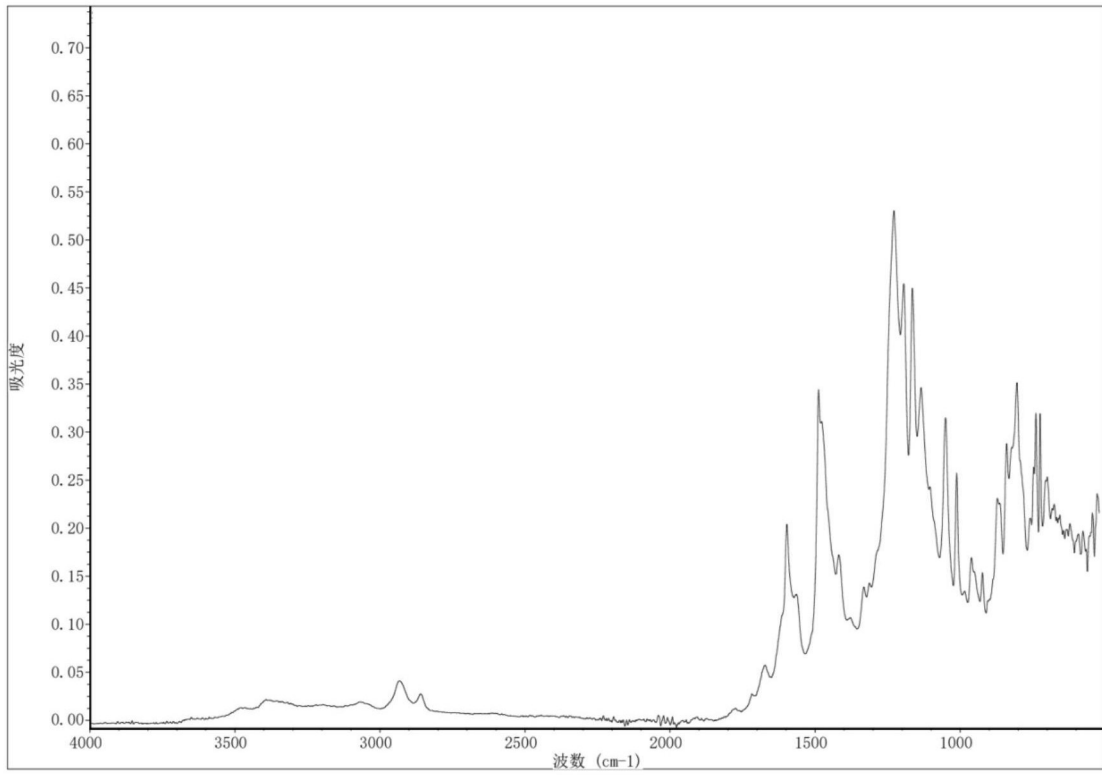


图2

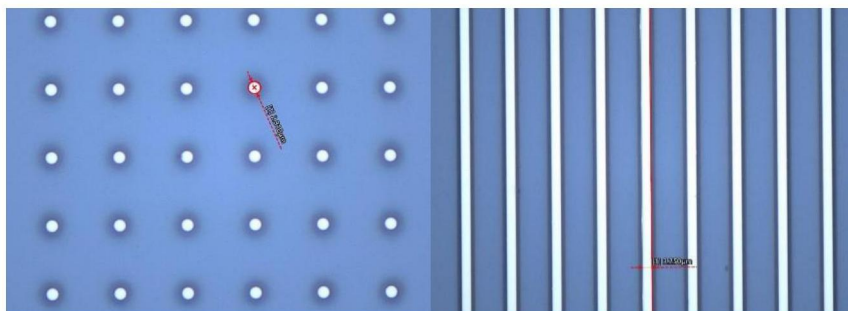


图3

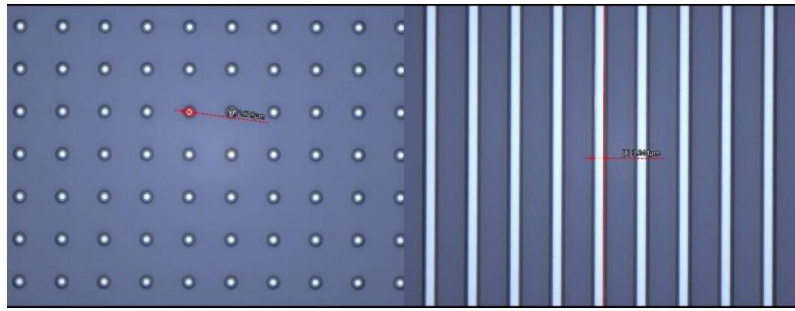


图4

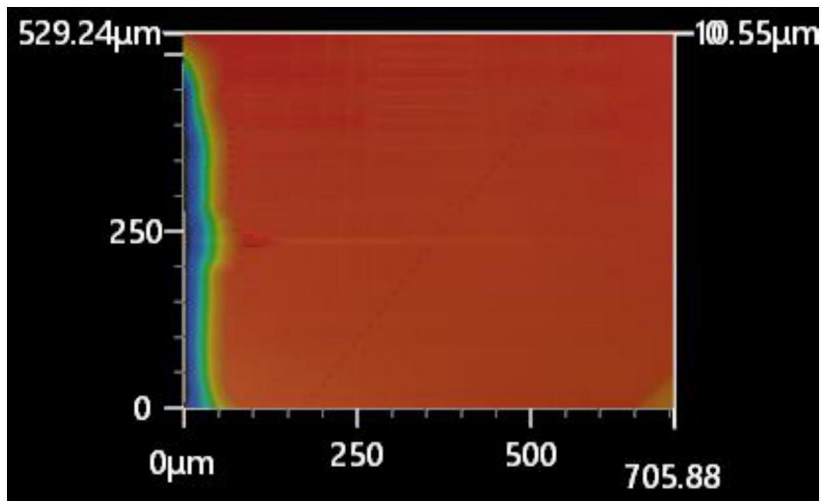


图5