

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

G03F 7/033 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

[21] 申请号 200610038787.6

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1818782A

[22] 申请日 2006.3.13

[21] 申请号 200610038787.6

[71] 申请人 苏州华飞微电子材料有限公司

地址 215011 江苏省苏州市苏州新区灵岩街  
16号

[72] 发明人 冉瑞成 沈吉 庄学军

[74] 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限公司

代理人 马明渡

权利要求书 5 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

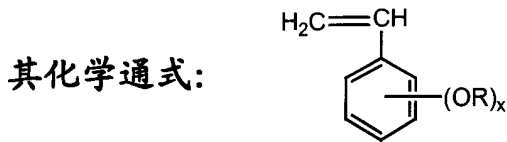
深紫外正性光刻胶及其成膜树脂

[57] 摘要

一种深紫外正性光刻胶及其成膜树脂，在一般以聚对羟基苯乙烯为基础的成膜树脂配方中引入了可以与之共聚合的含硅的丙烯酸酯类偶联剂，进行共聚合制备成一类新的成膜树脂。这种新的成膜树脂与光致酸、溶剂、以及其他添加剂组成光刻胶后，由于含硅丙烯酸酯类偶联剂单元的作用，增加了光刻胶与硅片之间的粘结性能。同时，也改善了抗干刻蚀的性能。即由于含硅的丙烯酸酯类偶联剂单元在成膜树脂中的存在，其硅片上的光刻胶胶膜在光刻过程中，在非曝光区，偶联剂中的 Si-OR 基团将减少胶膜在显影液中的溶解性，曝光区在光致酸形成的强酸作用下，偶联剂中 Si-OR 基团分解形成 Si-OH 而增加胶膜在碱性显影液中的溶解性，而这样就增加了曝光区与非曝光区对比度，而形成更加清晰的光刻图形。

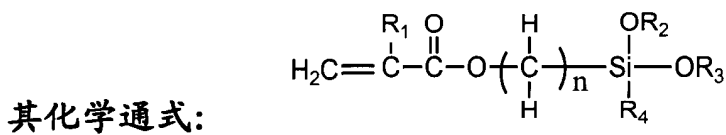
1、一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由共聚单体在自由基引发剂存在的条件下，通过在溶剂中进行共聚合反应以及相应的后处理制备而成，其特征在于：共聚单体包括：

(1)、含羟基苯乙烯单体 40%-90%重量；



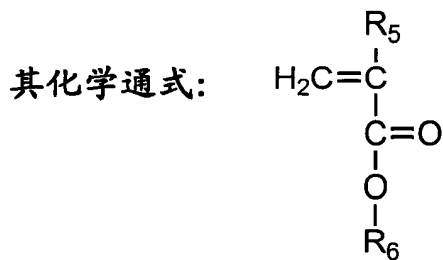
式中：R=H、乙酰基或丙酰基；X=1-2；

(2)、含硅丙烯酸酯类偶联剂 0.5%-20%重量；

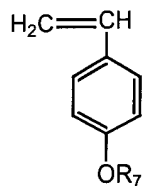


式中：n=1-8；R<sub>1</sub>=H、CH<sub>3</sub>或CF<sub>3</sub>；R<sub>2</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基；R<sub>3</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基；R<sub>4</sub>=OH、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基；

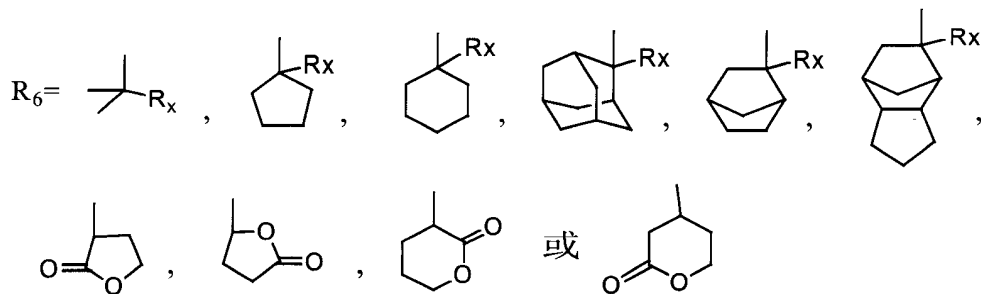
(3)、含酸敏基团单体 5%-60%重量；

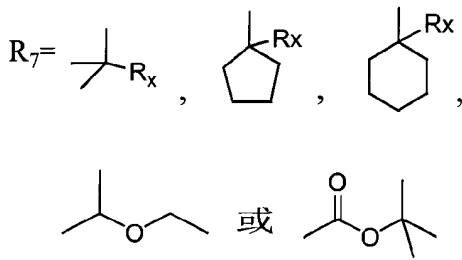


或者



式中：R<sub>5</sub>=H、CH<sub>3</sub>或CF<sub>3</sub>；



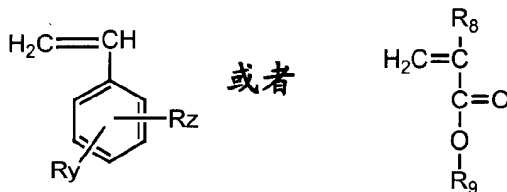


$R_x = CH_3$  或  $C_2H_5$  ;

所述共聚物成膜树脂的分子量为 4000-100000，分子量分布为 1.4-2.8。

2、根据权利要求 1 所述的成膜树脂，其特征在于：所述共聚单体还包括苯  
乙烯类单体或丙烯酸酯类单体 1~40%，

其化学通式：



式中：

$R_y = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_z = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_8 = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_9 = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基。

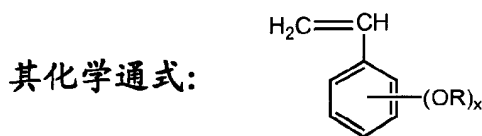
3、一种深紫外正性化学增幅型光刻胶，其特征在于：主要由以下组份及其  
含量混合组成：

- |      |               |
|------|---------------|
| 成膜树脂 | 10~30 份重量；    |
| 光致酸  | 0.5~5 份重量；    |
| 溶剂   | 70~90 份重量；    |
| 有机碱  | 0.01~0.5 份重量； |

其中：

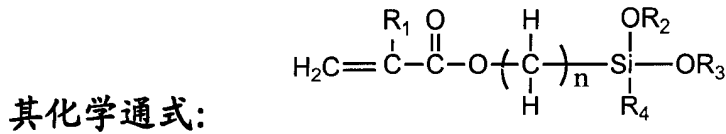
所述成膜树脂，由共聚单体在自由基引发剂存在的条件下，通过在溶剂中  
进行共聚合反应以及相应的后处理制备而成，共聚单体包括：

- (1)、含羟基苯乙烯单体 40%-90%重量；



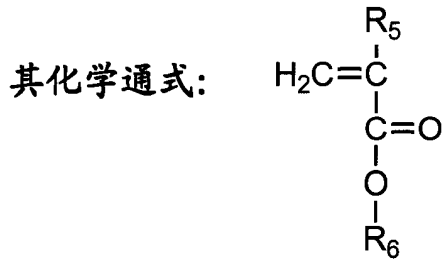
式中： $R = H$ 、乙酰基或丙酰基； $X = 1-2$ ；

**(2)、含硅丙烯酸酯类偶联剂 0.5%-20%重量;**

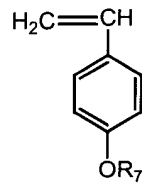


式中:  $n=1-8$ ;  $\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$  或  $\text{CF}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基;  $\text{R}_3=\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基;  
 $\text{R}_4=\text{OH}$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷氧基;

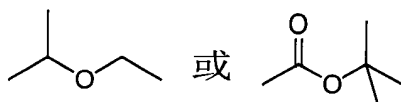
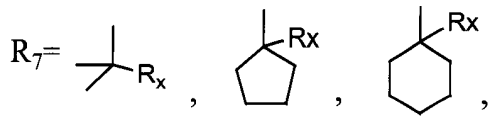
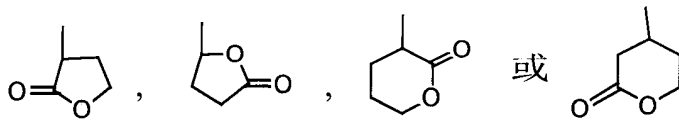
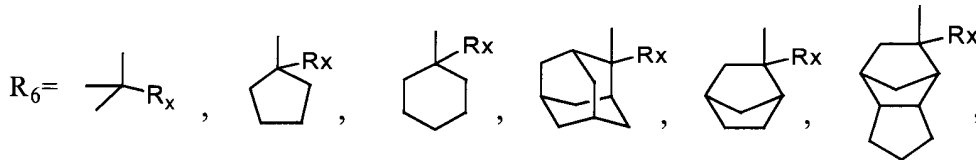
**(3)、含酸敏基团单体 5%-60%重量;**



或者



式中:  $\text{R}_5=\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$  或  $\text{CF}_3$ ;



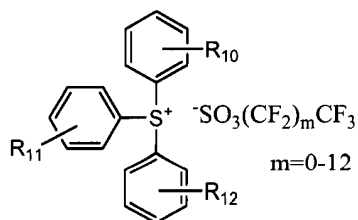
$\text{R}_x=\text{CH}_3$  或  $\text{C}_2\text{H}_5$  ;

所述共聚物成膜树脂的分子量为 4000-100000, 分子量分布为 1.4-2.8;

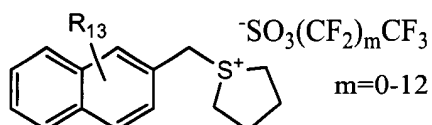
所述光致酸, 选自下列物质之一:

**(1)、硫鎓盐**

其化学通式:



或者



$R_{10} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

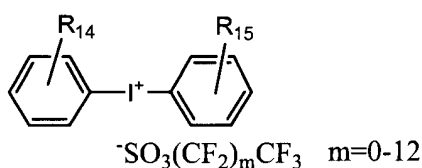
$R_{11} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

$R_{12} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

$R_{13} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

(2)、二芳基碘鎓盐

其化学通式:

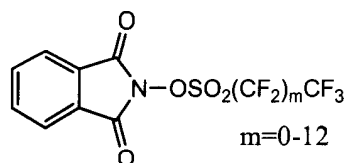


$R_{14} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

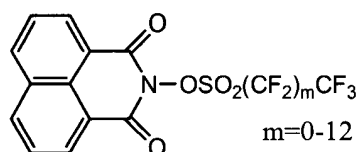
$R_{15} = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_1-C_{20}$  烷氧基;

(3)、酰亚胺磺酸酯

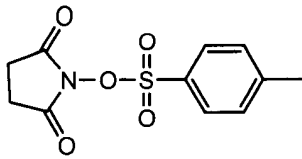
其化学通式:



或者



或者



所述溶剂，选自下列物质之一：

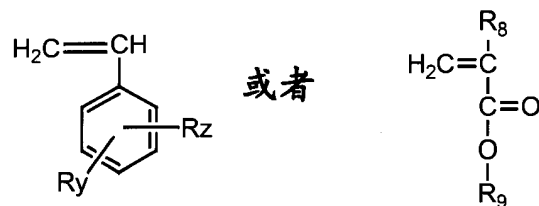
丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、甲基异丁基酮；

所述有机碱，选自下列物质之一：

三丙胺、三丁胺、三异丁胺、三辛胺、三乙醇胺、三乙氧基乙醇胺、三甲氧基甲氧基乙基胺、四甲基氢氧化铵。

4、根据权利要求3所述的光刻胶，其特征在于：所述成膜树脂中的共聚单体还包括苯乙烯类单体或丙烯酸酯类单体 1~40%，

其化学通式：



式中：

$R_y = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_z = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_8 = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基；

$R_9 = H$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳氧基。

## 深紫外正性光刻胶及其成膜树脂

### 技术领域

本发明涉及一种含有硅偶联剂的共聚物成膜树脂（亦称“成膜剂”）以及利用这种成膜树脂配制而成的用于以 KrF 激光（248nm）为曝光光源的深紫外（DUV）正性化学增幅型光刻胶组合物。

### 背景技术

光刻胶是大规模集成电路工业中进行光刻过程的关键功能材料。其中成膜树脂又是光刻胶的重要组成部分，其化学及物理性能直接影响光刻胶在大规模集成电路工业中的使用效果。

根据光刻胶工艺的不同，光刻胶又分为正性光刻胶与负性光刻胶两大类。所谓正性光刻胶是指在光刻过程中光刻胶薄膜上，图形曝光的部分最后被显影液洗去，留下未曝光的部分形成图形。

上世纪 80 年代开始发展起来的以聚羟基苯乙烯（PHS）为主要成分的成膜树脂及其光刻胶被广泛应用于制造大规模集成电路中以 KrF 激光（248nm）为曝光光源的深紫外（DUV）波段曝光的光刻工艺，其分辨率可达 0.25-0.18  $\mu\text{m}$  范围。其后，经过不断的改进，分辨率不断提高，且工艺性日益完善。但随着大规模集成电路工业的飞速发展，集成电路产品及品种的多样化，光刻工艺的不断改进，对光刻工艺过程中使用的关键功能材料，特别是光刻胶的要求也更高，种类及性能也要多样化、专门化。至今仍在不断的改进、发展和完善中。

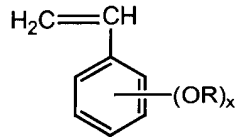
### 发明内容

本发明提供一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂及其应用的深紫外（DUV）波段曝光的正性化学增幅型光刻胶，其目的是要有效提高现有的以聚羟基苯乙烯（PHS）为基础的成膜剂及光刻胶与基材硅片的粘附性，减少未曝光区的膜厚损失，增加曝光区在碱性显影液中的溶解性，从而增加曝光区与非曝光区的对比度，以获得更好的图形。

为达到上述目的，本发明含硅偶联剂的共聚物成膜树脂采用的技术方案是：一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由共聚单体在自由基引发剂存在的条件下，通过在溶剂中进行共聚合反应以及相应的后处理制备而成，共聚单体包括：

- (1)、含羟基苯乙烯单体 40%-90%重量；

其化学通式:



式中: R=H、乙酰基或丙酰基; X=1-2。

例如:

对羟基苯乙烯;

对乙酰氧基苯乙烯;

间羟基苯乙烯;

间乙酰氧基苯乙烯;

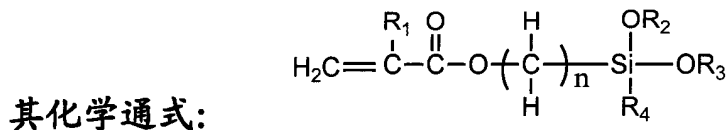
3,4-二羟基苯乙烯;

3,4-二乙酰氧基苯乙烯;

3,5-二羟基苯乙烯;

3,5-二乙酰氧基苯乙烯。

(2)、含硅丙烯酸酯类偶联剂 0.5%-20%重量;



式中: n=1-8; R<sub>1</sub>=H、CH<sub>3</sub> 或 CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基; R<sub>3</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基;  
R<sub>4</sub>=OH、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基。

例如:

甲基丙烯酸丙基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

丙烯酸丙基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

甲基丙烯酸丙基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

丙烯酸丙基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

甲基丙烯酸乙基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

丙烯酸乙基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

甲基丙烯酸乙基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

丙烯酸乙基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

甲基丙烯酸甲基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

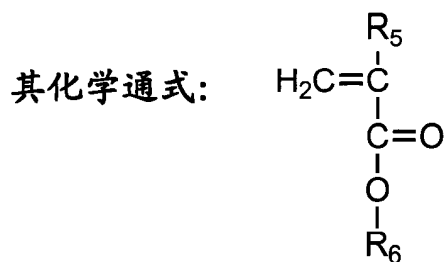
丙烯酸甲基三烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

甲基丙烯酸甲基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

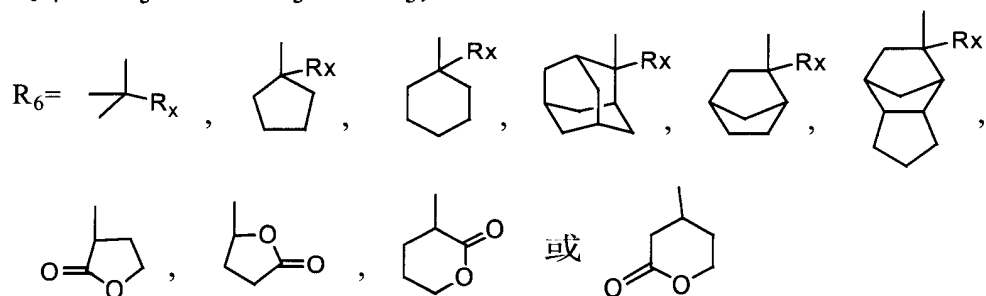
丙烯酸甲基二烷氧基硅烷酯 (其中烷氧基含 1-20 个碳原子)。

(3)、含酸敏基团单体 5%-60%重量;





式中:  $\text{R}_5 = \text{H}$ 、 $\text{CH}_3$  或  $\text{CF}_3$ ;



例如:

丙烯酸叔丁酯;

甲基丙烯酸叔丁酯;

丙烯酸叔戊酯;

甲基丙烯酸叔戊酯;

丙烯酸 1-甲基环戊酯;

甲基丙烯酸 1-甲基环戊酯;

丙烯酸 1-甲基环己酯;

甲基丙烯酸 1-甲基环己酯;

丙烯酸 1-乙基环戊酯;

甲基丙烯酸 1-乙基环戊酯;

丙烯酸 1-乙基环己酯;

甲基丙烯酸 1-乙基环己酯;

丙烯酸 2-甲基金刚烷醇酯;

甲基丙烯酸 2-甲基金刚烷醇酯;

丙烯酸 2-乙基金刚烷醇酯;

甲基丙烯酸 2-乙基金刚烷醇酯;

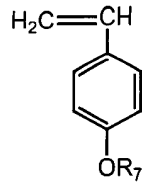
丙烯酸 2-丁内酯基酯;

甲基丙烯酸 2-丁内酯基酯;

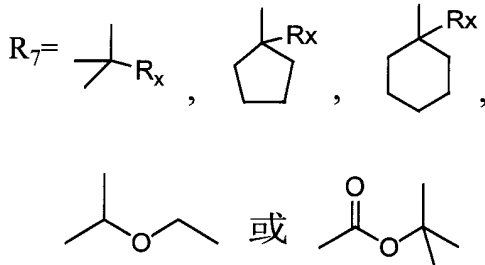
丙烯酸 2-己内酯基酯;

甲基丙烯酸 2-己内酯基酯。

或者其化学通式:



式中:



$R_x = \text{CH}_3$  或  $\text{C}_2\text{H}_5$  .

例如:

对叔丁氧基苯乙烯;

对叔戊氧基苯乙烯;

对叔丁基碳酸酯苯乙烯;

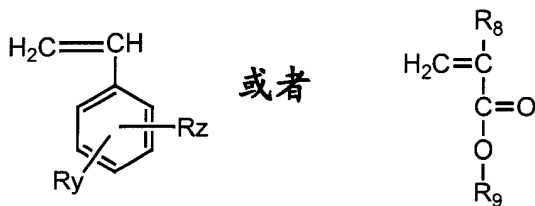
对 1-乙氧异乙氧基苯乙烯。

所述共聚物成膜树脂的分子量为 4000-100000, 分子量分布为 1.4-2.8。

上述技术方案中的有关内容解释如下:

1、所述共聚单体还包括苯乙烯类单体或丙烯酸酯类单体 1~40%，

其化学通式:



式中:

$R_y = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳氧基;

$R_z = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳氧基;

$R_8 = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳氧基;

$R_9 = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  芳氧基。

苯乙烯类单体例如:

苯乙烯;

对叔丁基苯乙烯;

对叔戊基苯乙烯;  
对乙氧基苯乙烯;  
3, 5-二甲氧基苯乙烯;  
3, 5-二乙氧基苯乙烯;  
对苯氧基苯乙烯;  
对 2-羟乙氧基苯乙烯。  
丙烯酸酯类单体例如:  
甲基丙烯酸异冰片酯;  
丙烯酸异冰片酯;  
甲基丙烯酸苄基酯;  
丙烯酸苄基酯;  
甲基丙烯酸联苯酯;  
丙烯酸联苯酯;  
甲基丙烯酸胆甾醇酯;  
丙烯酸胆甾醇酯;  
甲基丙烯酸金刚烷醇酯;  
丙烯酸金刚烷醇酯。

## 2、关于聚合反应

(1)、上述有共聚合反应可在各种溶剂单独或他们的混合物中进行, 这些溶剂选自甲醇、乙醇、二氧六环、丙酮、四氢呋喃、甲苯、苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷等。

(2)、这些共聚合反应可在各种自由基引发剂存在下进行, 包括偶氮二异丁睛、偶氮二异庚睛等偶氮引发剂, 以及各种过氧化物的自由基引发剂, 如叔丁基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化氢、苯甲酸过氧化氢, 过氧化苯甲酰等, 引发剂用量为单体总重量的 0.3%-15%。

(3)、自由基引发剂的加入可以采用两种方式: 第一种是在各共聚单体溶于溶剂后, 先加热到聚合温度, 然后加入引发剂进行聚合反应。第二种是在各共聚单体溶于溶剂后, 先加入引发剂, 然后再加温到聚合温度进行聚合反应。所述引发剂在这两种方式中可以一次性加入, 也可以分次加入。聚合反应的温度根据使用的溶剂和引发剂不同控制在 40~150° 范围。聚合反应时间也根据使用的溶剂和引发剂不同控制在 4~28 小时。

## 3. 聚合反应的后处理:

(1)、纯化处理

聚合反应完成后,未反应的残余单体及其部分有机杂质可用庚烷、己烷、环己烷、戊烷、石油醚、乙醚等溶剂提取后除去。

### (2)、分离固体共聚物

共聚物可在纯水、甲醇、甲醇和水的混合物、乙醇及其水的混合物、异丙醇及其水的混合物、庚烷、己烷、环己烷、戊烷、石油醚、乙醚等有机或无机溶剂中沉淀分离,真空干燥后共聚物的收率为60%-90%。

### (3)、聚合物的反应

某些共聚物除了可以直接由他们相应的单体共聚形成之外,也可以由特定的组成聚合物经过适当的化学反应而得到。如聚对羟基苯乙烯可由单体对羟基苯乙烯经由聚合反应获得,也可以由聚对乙酰氧基苯乙烯经水解反应除去乙酰基而得到聚对羟基苯乙烯。水解反应可以在酸性催化剂存在下进行,也可以在碱性催化剂存在下进行。如硫酸,盐酸,氢氧化铵,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化锂,甲醇钠,乙醇钠等,都可以作为水解反应的催化剂。

又如,聚对叔丁基碳酸酯苯乙烯,可由其单体直接聚合得到之外,也可以由聚对羟基苯乙烯与二碳酸二叔丁酯(DBDC)反应而获得。实际用那种方法,应根据工艺要求及成本计算来决定。

为达到上述目的,本发明光刻胶采用的技术方案是:一种深紫外正性化学增幅型光刻胶,主要由以下组份及其含量混合组成:

成膜树脂	10~30 份重量;
光致酸	0.5~5 份重量;
溶剂	70~90 份重量;
有机碱	0.01~0.5 份重量;

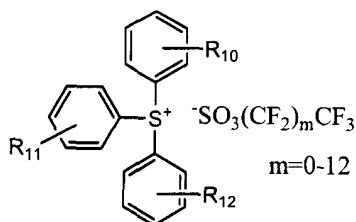
其中:

所述成膜树脂,采用上述相同技术方案,这里不重复描述。

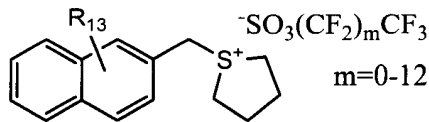
所述光致酸,选自下列物质之一:

#### (1)、硫鎓盐

其化学通式:



或者



$R_{10} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基；

$R_{11} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基；

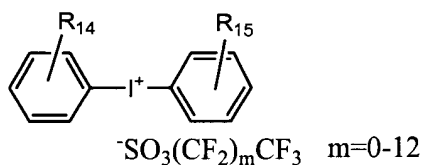
$R_{12} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基；

$R_{13} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基。

如三苯基硫鎓盐、三对甲苯基硫鎓盐、三对叔丁基苯基硫鎓盐、三(3, 5-二甲基苯基)硫鎓盐、三(3, 5-二叔丁基苯基)硫鎓盐等。配位阴离子为：三氟甲基磺酸，全氟丁基磺酸，对甲苯基磺酸，萘磺酸等。

### (2)、二芳基碘鎓盐

其化学通式：



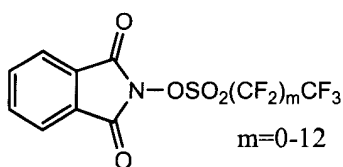
$R_{14} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基；

$R_{15} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷氧基。

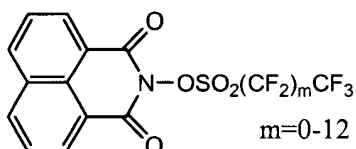
如二苯基碘鎓盐、二对甲苯基碘鎓盐，二对叔丁基苯基碘鎓盐等。配位阴离子为：三氟甲基磺酸，全氟丁基磺酸，对甲苯基磺酸，萘磺酸等。

### (3)、酰亚胺磺酸酯

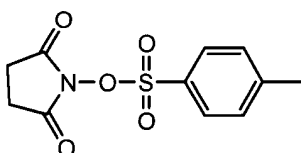
其化学通式：



或者



或者



如苯基酰亚胺苯磺酸酯，苯基酰亚胺甲苯磺酸酯，苯基酰亚胺萘磺酸酯，萘酰亚胺苯磺酸酯，萘酰亚胺三氟甲基磺酸酯等。

所述溶剂，选自下列物质之一：

丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、甲基异丁基酮；

所述有机碱，选自下列物质之一：

三丙胺、三丁胺、三异丁胺、三辛胺、三乙醇胺、三乙氧基乙醇胺、三甲氧基甲氧基乙基胺、四甲基氢氧化铵。

其他添加剂还可以有流平剂 0.01~0.3 份重量、阻溶剂、染料等少量组分。

本发明的构思和特点：在一般以聚对羟基苯乙烯为基础的成膜树脂配方中引入了可以与之共聚合的含硅的丙烯酸酯类偶联剂，进行共聚合制备成一类新的成膜树脂。这种新的成膜树脂由于含硅丙烯酸酯类偶联剂单元的作用，增加了光刻胶与硅片之间的粘结性能。同时，也改善了抗干刻蚀的性能。进一步说，由于含硅的丙烯酸酯类偶联剂单元在成膜树脂中的存在，其硅片上的光刻胶胶膜在光刻过程中，在非曝光区，偶联剂中的 Si-OR 基团将减少胶膜在显影液中的溶解性，曝光区在光致酸形成的强酸作用下，偶联剂中 Si-OR 基团分解形成 Si-OH 而增加胶膜在碱性显影液中的溶解性，而这样就增加了曝光区与非曝光区对比度，而形成更加清晰的光刻图形。

### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述：

实施例一：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由下列共聚单体及其含量，在自由基引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

间羟基苯乙烯 98.5 克；

苯乙烯 32.9 克；

甲基丙烯酸叔丁酯 30.5 克；

甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570) 7.0 克。

制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入间羟基苯乙烯 98.5 克，苯乙烯 32.9 克，甲基丙烯酸叔丁酯 30.5 克，甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570) 7.0 克，四氢呋喃 400 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 60~70℃，加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 9.5 克在 100 克四氢呋喃中的溶液，继续反应回流 6-24 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，聚合物溶液在纯水中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 85%。

**实施例二:**

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂, 由下列共聚单体及其含量, 在自由基引发剂存在的条件下, 通过加热进行共聚反应制备而成:

对乙酰氧基苯乙烯	132 克;
甲基丙烯酸异冰片脂	18 克;
对叔丁氧基苯乙烯	40 克;
甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570)	9 克。

制备方法是: 在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中, 加入对乙酰氧基苯乙烯 132 克, 甲基丙烯酸异冰片脂 18 克, 对叔丁氧基苯乙烯 40 克, 甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570) 9 克, 四氢呋喃 400 克, 在搅拌下通氮气 10 分钟, 然后加热至 60~70℃, 加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 12 克在 100 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 8-28 小时后, 加入 80 克 A-15 (Rohm & Haas, Amberlyst 15) 离子交换树脂及 200 克四氢呋喃, 回流反应 8 小时, 并蒸出约 100 毫升蒸出物, 然后冷却至室温。过滤除去离子交换树脂。用庚烷提取三次, 聚合物溶液在纯水中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 81%。

**实施例三:**

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂, 由下列共聚单体及其含量, 在自由基引发剂存在的条件下, 通过加热进行共聚反应制备而成:

对乙酰氧基苯乙烯	125 克;
对叔丁基苯乙烯	32 克;
丙烯酸 1-甲基环戊酯	36 克;
甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯	7 克。

制备方法是: 在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中, 加入对乙酰氧基苯乙烯 125 克, 对叔丁基苯乙烯 32 克, 丙烯酸 1-甲基环戊酯 36 克, 甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯 7 克, 四氢呋喃 400 克, 在搅拌下通氮气 10 分钟, 然后加热至 60~70℃, 加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 11 克在 100 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 8-18 小时后, 加入 3.0 乙醇钠, 15 分钟后加入 200 克四氢呋喃, 回流反应 8 小时, 并蒸出约 200 毫升蒸出物, 然后冷却至室温。用庚烷提取三次, 聚合物溶液在纯水中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 86%。

**实施例四:**

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂, 由下列共聚单体及其含量, 在自由基

引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

对羟基苯乙烯	120 克；
甲基丙烯酸 2-乙基金刚烷酯	64 克；
甲基丙烯酸丙基二甲氧基乙基硅烷酯	14 克。

制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入对羟基苯乙烯 120 克，甲基丙烯酸 2-乙基金刚烷酯 64 克，甲基丙烯酸丙基二甲氧基乙基硅烷酯 14 克，四氢呋喃 500 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 60~70℃，加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 9.8 克在 100 克四氢呋喃中的溶液，继续反应回流 4-18 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，聚合物溶液在纯水中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 85%。

实施例五：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由下列共聚单体及其含量，在自由基引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

对乙酰氧基苯乙烯	126 克；
苯乙烯	27 克；
丙烯酸 1-甲基环戊酯	36 克；
甲基丙烯酸甲基三甲氧基硅烷酯	9 克。

制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入对乙酰氧基苯乙烯 126 克，苯乙烯 27 克，丙烯酸 1-甲基环戊酯 36 克，甲基丙烯酸甲基三甲氧基硅烷酯 9 克，四氢呋喃 400 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 60~70℃，加入偶氮二异丁腈 (AIBN) 13 克在 100 克 THF 中的溶液，继续反应回流 8-24 小时后，加入 20 克苯乙烯-四氯化钛复合物(PS-TiCl<sub>4</sub>)及 200 克四氢呋喃，回流反应 4-8 小时，并蒸出约 200 毫升蒸出物，然后冷却至室温。过滤除去复合物(PS-TiCl<sub>4</sub>)树脂。聚合物溶液在纯水中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 78%。

实施例六：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由下列共聚单体及其含量，在自由基引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

对乙酰氧基苯乙烯	120 克；
丙烯酸异冰片脂	18 克；
对叔戊基苯乙烯	40 克；
甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570)	9 克。



制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入对乙酰氧基苯乙烯 120 克，丙烯酸异冰片脂 18 克，对叔戊基苯乙烯 40 克，甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570) 9 克，四氢呋喃 200 克，甲醇 200 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 60~70℃，加入叔丁基过氧化特戊酸酯 (26 克) 在 100 克甲醇中的溶液，继续反应回流 8-28 小时后，加入 80 克 A-15 (Rohm & Haas, Amberlyst 15) 离子交换树脂及 200 克甲醇，回流反应 8 小时，并蒸出约 100 毫升蒸出物，然后冷却至室温。过滤除去离子交换树脂。用庚烷提取三次，聚合物溶液在纯水中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 81%。

#### 实施例七：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由下列共聚单体及其含量，在自由基引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

对乙酰氧基苯乙烯	120 克；
对乙基苯乙烯	32 克；
丙烯酸 1-乙基环己酯	45 克；
甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯	7 克。

制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入对乙酰氧基苯乙烯 120 克，对乙基苯乙烯 32 克，丙烯酸 1-乙基环己酯 45 克，甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯 7 克，甲醇 300 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 60~70℃，加入叔丁基过氧化特戊酸酯 29 克在 100 克甲醇中的溶液，继续反应回流 8-18 小时后，加入 3.2 克乙醇钠，15 分钟后加入 200 克甲醇，回流反应 8 小时，并蒸出约 200 毫升蒸出物，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，聚合物溶液在纯水中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 82%。

#### 实施例八：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由下列共聚单体及其含量，在自由基引发剂存在的条件下，通过加热进行共聚反应制备而成：

对羟基苯乙烯	120 克；
甲基丙烯酸金刚烷酯	24 克；
甲基丙烯酸丙基二甲氧基乙基硅烷酯	9 克；
二碳酸二叔丁酯(DBDC)	66 克。

制备方法是：在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中，加入对羟基苯乙烯 120 克，甲基丙烯

酸金刚烷酯 24 克, 甲基丙烯酸丙基二甲氧基乙基硅烷酯 9 克, 四氢呋喃 400 克, 在搅拌下通氮气 10 分钟, 然后加热至 60~70℃, 加入偶氮二异丁腈(AIBN) 9.8 克在 100 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 4-18 小时后, 然后冷却至室温。加入 6 克 N,N-二甲胺基吡啶, 然后缓慢滴加 66 克二碳酸二叔丁酯(DBDC) 在 300 毫升 THF 中的溶液, 反应不断生成气泡(二氧化碳), 控制滴加速度, 防止大量泡沫产生。反应温度应控制在 40℃以下。当 DBDC 溶液加完之后, 继续搅拌反应 6 小时。然后每次用 200 毫升庚烷提取三次, 聚合物溶液在纯水中沉淀, 真空干燥。<sup>13</sup>C NMR 分析证明此聚合物中 29% 酚羟基由叔丁基碳酸酯基团所保护。用庚烷提取三次, 聚合物溶液在纯水中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 76%。

#### 实施例九:

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂, 由下列共聚单体及其含量, 在自由基引发剂存在的条件下, 通过加热进行共聚反应制备而成:

对乙酰氧基苯乙烯	120 克;
苯乙烯	22 克;
丙烯酸 2-丁内酯基酯	68 克;
甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯	7 克。

制备方法是: 在一个配备有电动搅拌器、冷凝器、温度计、温度控制器、加热套及氮气入口的 1000ml 三口瓶中, 加入对乙酰氧基苯乙烯 120 克, 苯乙烯 22 克, 丙烯酸 2-丁内酯基酯 68 克, 甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 7 克, 甲醇 300 克, 在搅拌下通氮气 10 分钟, 然后加热至 60~70℃, 加入叔丁基过氧化特戊酸酯 30 克在 100 克甲醇中的溶液, 继续反应回流 8-18 小时后, 加入 3.0 克甲醇钠, 15 分钟后加入 200 克甲醇, 回流反应 8 小时, 并蒸出约 200 毫升蒸出物, 然后冷却至室温。用庚烷提取三次, 聚合物溶液在纯水中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 84%。

#### 实施例十:

一种深紫外(248nm)光刻胶的配制方法: 在一个干净的新的 250 毫升聚丙烯塑料瓶中, 加入 17.0 克实施例一中制备的共聚物, 0.21 克三苯基三氟甲基硫鎓盐, 100 克电子级丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)溶剂, 以及 0.2 克正丁胺, 0.12 克表面活性剂。此混合物固定在一个机械振荡器上, 在室温下震荡 10-24 小时, 使其充分溶解。用 0.5 微米孔径的过滤器过滤一遍, 然后用 0.1 微米孔径的过滤器过滤一遍。

光刻实验方法及结果: 上述配制的光刻胶在 6"-8" 硅片上以 2000-6000 转

/分钟的速度旋转成膜，在 120℃热板上烘烤 90 秒钟，然后用 ASMAL 248nm 步进式曝光机 (NA=0.63) 上曝光。曝光强度 10-50 mJ/cm<sup>2</sup>。曝光后在 110℃热板上烘烤 90 秒钟，最后在 2.38% TMAH 显影液 (23℃) 中显影 60 秒钟，烘干后用电子显微镜检查光刻结果。结果证明此光刻胶分辨率可达 0.25-0.18 μm，并具有良好的光刻工艺操作允许范围。

上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。