



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115536776 B

(45) 授权公告日 2023.08.29

(21) 申请号 202211266195.5

C08F 220/18 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.15

C08F 234/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G03F 7/039 (2006.01)

申请公布号 CN 115536776 A

G03F 7/004 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.12.30

(56) 对比文件

(73) 专利权人 瑞红(苏州)电子化学品股份有限公司

CN 101427181 A, 2009.05.06

地址 215000 江苏省苏州市吴中区吴中经济开发区民丰路501号

CN 115160495 A, 2022.10.11

CN 1615302 A, 2005.05.11

(72) 发明人 郑祥飞 徐亮 季昌彬 马骥

JP 2002179744 A, 2002.06.26

(74) 专利代理机构 上海维卓专利代理有限公司
31409

US 2001038969 A1, 2001.11.08

专利代理师 吴彦

US 2007072115 A1, 2007.03.29

刘敬成等. 含N-苯基马来酰亚胺甲基丙烯酸酯共聚物的合成及其在负性光致抗蚀剂中的应用.《影像科学与光化学》.2015,第33卷(第3期),第230-237页.

(51) Int. Cl.

审查员 刘向向

C08F 220/28 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

一种光刻胶用树脂及其制备方法及应用该树脂制得的光刻胶

(57) 摘要

本申请涉及光刻技术领域,更具体地说,它涉及一种光刻胶用树脂及其制备方法及应用该树脂制得的光刻胶。本申请涉及的一种光刻胶用树脂包括如下比例的各组分:N-取代的马来酰亚胺单体2~10mol%、A单体40~55mol%、B单体43~50mol%。本申请涉及的一种光刻胶用树脂的制备方法包括:溶解、加热反应、清洗、烘干等步骤。本申请涉及的一种光刻胶包括如下各组分:光刻胶用树脂、光致产酸剂、碱性添加剂、第三溶剂。本申请的光刻胶具有良好的耐热性、粘附性和耐蚀刻性能。

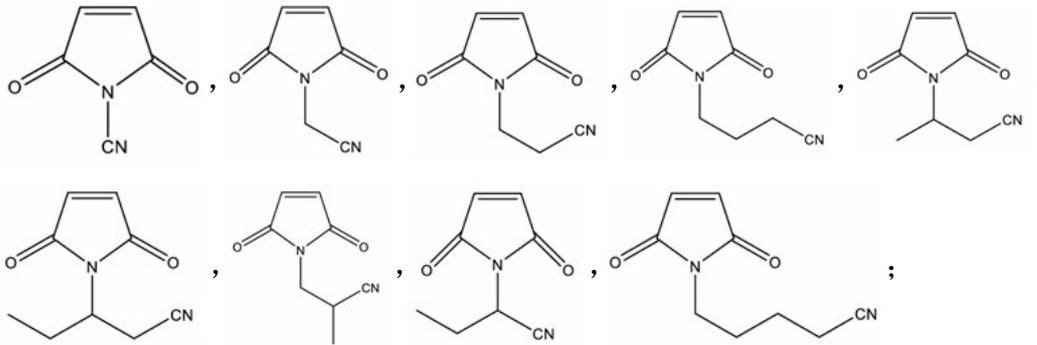
1. 一种光刻胶用树脂,其特征在于:包括如下比例的各组分:

N-取代的马来酰亚胺单体2~10mol%;

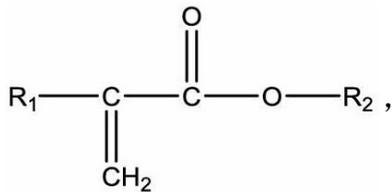
A单体40~55mol%;

B单体43~50mol%;

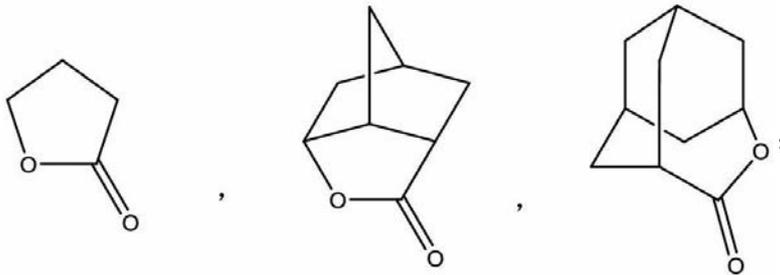
所述N-取代的马来酰亚胺单体的结构为如下所示结构中的一种:



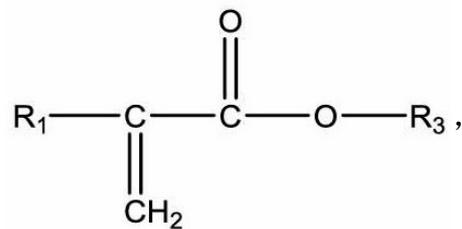
所述A单体结构通式如下:



其中,R₁为H或CH₃,R₂的结构如下所示结构中的一种:



所述B单体结构通式如下:



其中R₁为H或CH₃;R₃为烷基、脂肪环基或醇基。

2. 根据权利要求1所述的一种光刻胶用树脂,其特征在于:所述B单体选自1-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1-金刚烷基丙烯酸酯、丙烯酸金刚烷甲醇酯、甲基丙烯酸金刚烷甲醇酯、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基丙烯酸酯、2-异丙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-异丙基-2-金刚烷基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸1-乙基环己酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸叔丁酯基)降冰

片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸叔丁酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸甲基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸甲基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-甲基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-甲基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环戊酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环戊酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-甲酰1-乙基环戊酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-甲酰1-乙基环戊酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸2-丁内酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸2-丁内酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸2-己内酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸2-己内酯基)降冰片酯中的一种或者多种。

3. 权利要求1~2任意一项所述的光刻胶用树脂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1、按配比,将N-取代的马来酰亚胺单体、A单体、B单体和引发剂溶于第一溶剂得到溶液M;

S2、将步骤S1中得到的溶液M在 N_2 保护、温度为60~90°C并搅拌的条件下滴加入第一溶剂中,滴加时长为2~6h,然后继续加热10~20h,得溶液N;

S3、将步骤S2中得到的溶液N加入第二溶剂中并抽滤,然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂。

4. 权利要求1~2任意一项所述的光刻胶用树脂制得的光刻胶,其特征在于:包括如下各组分:

光刻胶用树脂;

光致产酸剂;

碱性添加剂;

第三溶剂;

所述光致产酸剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(0.5~10):100;

所述碱性添加剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(0.05~1):100;

所述第三溶剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(8~10):1。

5. 根据权利要求4所述的光刻胶,其特征在于:光致产酸剂选自重氮盐、硫鎓盐、碘鎓盐、磺酰基重氮甲烷、亚胺磺酸酯、硝基苄苯磺酸酯、磺酸肟酯类中的一种或者多种。

6. 根据权利要求4所述的光刻胶,其特征在于:所述碱性添加剂选自四正丁基氢氧化铵、四丁基乙酸铵、三正辛胺、2,6-二异丙基苯胺、三乙醇胺中的一种或者多种。

7. 根据权利要求4所述的光刻胶,其特征在于:所述第三溶剂选自丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、醋酸乙酯、2-庚酮、乙二醇单甲醚乙酸酯,环己酮、甲基戊酮醇、3-乙氧基丙酸中的一种或者多种。

一种光刻胶用树脂及其制备方法及其用该树脂制得的光刻胶

技术领域

[0001] 本申请涉及光刻技术领域,更具体地说,它涉及一种光刻胶用树脂及其制备方法及其用该树脂制得的光刻胶。

背景技术

[0002] 光刻胶,又称光致抗蚀剂,是指在紫外光、电子束、离子束、X-射线等的照射或辐射下溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料,在半导体行业中,光刻胶在集成电路芯片制造工艺方面占据重要地位。

[0003] 随着集成电路集成度的不断提高,集成电路尺寸不断变小,半导体行业对光刻胶的技术要求也越来越高,光刻胶分辨率由微米、亚微米向纳米级方向发展。在半导体行业中,相对于传统的I线、G线、KrF光刻胶,ArF正性光刻胶产品具有优异的分辨率,可达到 90~7nm,市占率达到48%左右,是目前先进集成电路制造工艺使用的主流光刻胶。

[0004] 常见的ArF正性光刻胶由树脂、光敏剂、添加剂溶剂等组成,其中树脂是ArF正性光刻胶性能的载体,对光刻胶的分辨率和线边粗糙度等性能有重要影响。

[0005] 目前国际主流光刻工艺所使用的光源波长为193nm,而常见的ArF正性光刻胶在用于193nm工艺时存在抗刻蚀能力较差的情况,针对这种情况,在半导体行业中,通常通过在ArF正性光刻胶成膜树脂结构中大量引入脂肪环结构、环烯烃类侧链、(甲基)丙烯酸羟乙酯侧链或丙烯腈侧链的方式,来提高光刻胶在193nm波长处低吸收性,从而提高ArF正性光刻胶在193nm波长处的耐蚀刻性能。

[0006] 但是,在ArF正性光刻胶成膜树脂结构中大量引入脂肪环结构会导致ArF正性光刻胶与基材之间的粘附力降低;环烯烃类单体虽然可以通过在ArF正性光刻胶成膜树脂结构中引入极性基团改善其抗刻蚀能力,但是该类单体需要金属催化剂才能聚合,增加了聚合工艺和后处理难度;(甲基)丙烯酸羟乙酯侧链和丙烯腈侧链的极性基团虽然可以提高光ArF正性光刻胶与基材之间的粘附力,但是其脂肪链结构降低了ArF正性光刻胶的耐热性和耐蚀刻性。

[0007] 鉴于此,有必要开发一种具有耐热性、高粘附性并且耐蚀刻性能高的ArF正性光刻胶。

发明内容

[0008] 为了提高ArF正性光刻胶的耐热性、粘附性和耐蚀刻性能,本申请提供一种光刻胶用树脂及其制备方法及其用该树脂制得的光刻胶。

[0009] 第一方面,本申请提供一种光刻胶用树脂,采用如下的技术方案:

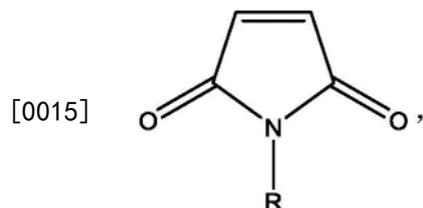
[0010] 一种光刻胶用树脂,包括如下比例的各组分:

[0011] N-取代的马来酰亚胺单体2~10mol%;

[0012] A单体40~55mol%;

[0013] B单体43~50mol%;

[0014] 所述N-取代的马来酰亚胺单体结构通式如下：



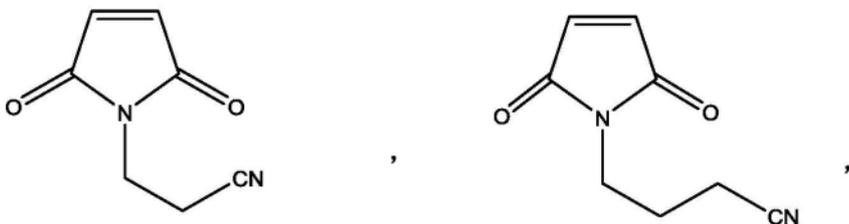
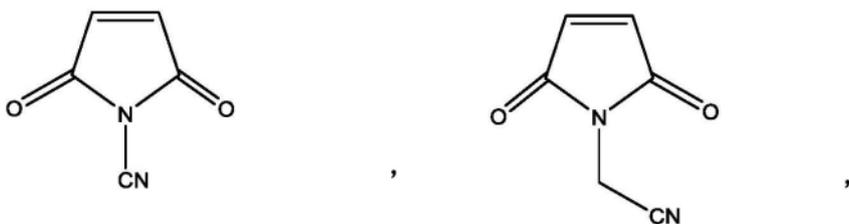
[0016] 其中R为含有腈基的取代基；

[0017] 所述A单体为侧链含有内酯的丙烯酸单体或侧链含有内酯的甲基丙烯酸单体；

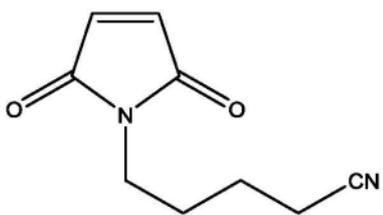
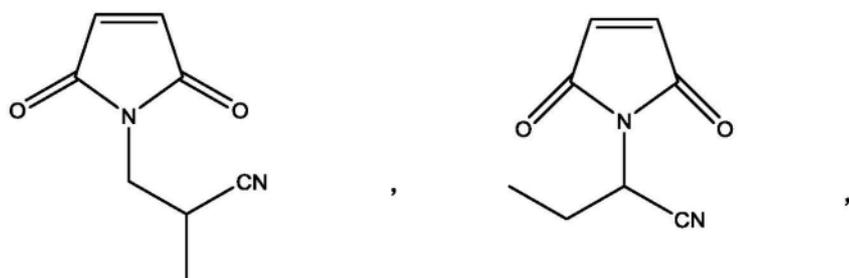
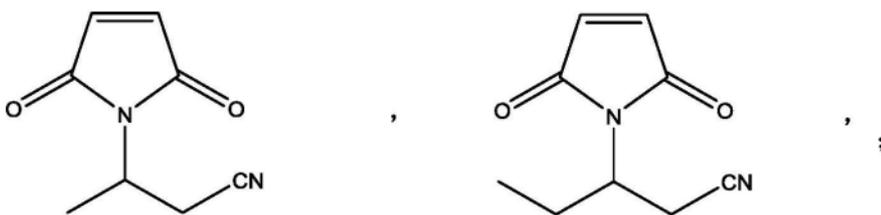
[0018] 所述B单体为侧链含有脱保护基团的丙烯酸单体或侧链含有脱保护基团的甲基丙烯酸单体。

[0019] 通过采用上述技术方案，在光刻胶用树脂中引入N-取代的马来酰亚胺结构单元，马来酰亚胺环的碳碳双键易参与自由基聚合，其环状结构引入到聚合物主链上，利于提高光刻胶的耐热性和耐蚀刻性；另外，马来酰亚胺侧链上的腈基具有较强的极性，可以赋予光刻胶用树脂较好的粘附力。

[0020] 在一个具体的可实施方案中，所述N-取代的马来酰亚胺单体的结构为如下所示结构中的一种：

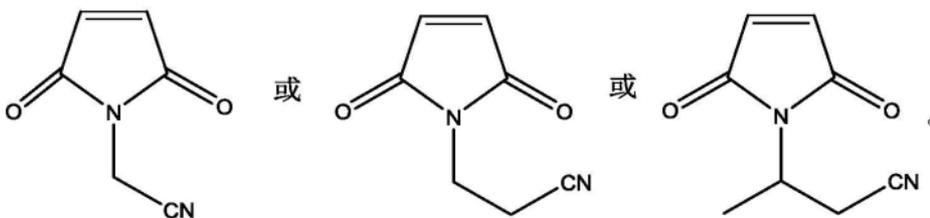


[0021]

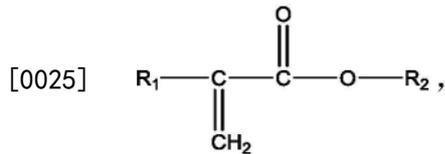


[0022] 优选的,N-取代的马来酰亚胺单体的结构为:

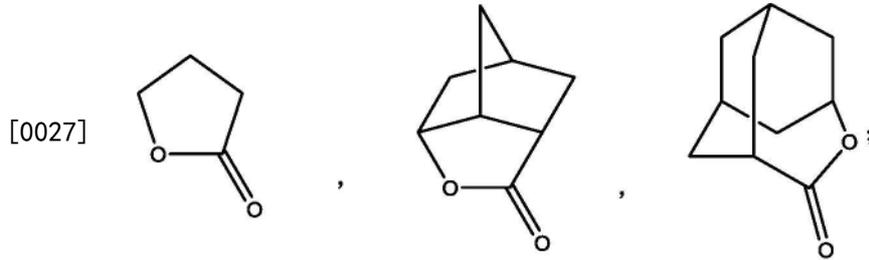
[0023]



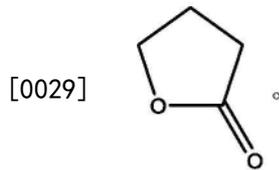
[0024] 在一个具体的可实施方案中,所述A单体结构通式如下:



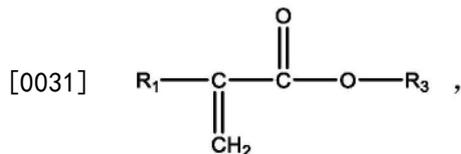
[0026] 其中, R_1 为 H 或 CH_3 , R_2 的结构如下所示结构中的一种:



[0028] 优选的, R_2 的结构为:



[0030] 在一个具体的可实施方案中, 所述 B 单体结构通式如下:



[0032] 其中 R_1 为 H 或 CH_3 ; R_3 为烷基、脂肪环基或醇基。

[0033] 在一个具体的可实施方案中, 所述 B 单体选自 1-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1-金刚烷基丙烯酸酯、丙烯酸金刚烷甲醇酯、甲基丙烯酸金刚烷甲醇酯、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基丙烯酸酯、2-异丙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-异丙基-2-金刚烷基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 1-乙基环己酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸叔丁酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸叔丁酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸甲基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸甲基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-甲基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-甲基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环戊酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环戊酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-甲酰1-乙基环戊酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-甲酰1-乙基环戊酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环己酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸1-乙基环己酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸2-丁内酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸2-丁内酯基)降冰片酯、甲基丙烯酸-5-(2-羧酸2-己内酯基)降冰片酯、丙烯酸-5-(2-羧酸2-己内酯基)降冰片酯中的一种或者多种;

[0034] 优选的, 所述 B 单体选自 2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 1-乙基环己酯中的一种或者多种。

[0035] 第二方面, 本申请提供光刻胶用树脂的制备方法, 采用如下的技术方案:

[0036] 一种光刻胶用树脂的制备方法, 包括以下步骤:

[0037] S1、按配比,将N-取代的马来酰亚胺单体、A单体、B单体和引发剂溶于第一溶剂得到溶液M;

[0038] S2、将步骤S1中得到的溶液M在N₂保护、温度为60~90℃并搅拌的条件下滴加入第一溶剂中,滴加时长为2~6h,然后继续加热10~20h,得溶液N;

[0039] S3、将步骤S2中得到的溶液N加入第二溶剂中并抽滤,然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂;

[0040] 优选的,第一溶剂选自乙酸丁酯、四氢呋喃中的一种或者多种;

[0041] 优选的,第二溶剂选自石油醚、正己烷、正庚烷、醇中一种或者多种;

[0042] 进一步优选的,第二溶剂选自石油醚、乙醇中的一种或者多种。

[0043] 通过采用上述技术方案,通过简单的工艺即可制得具有良好耐热性、粘附性和耐蚀刻性能的光刻胶用树脂,无需复杂的制备条件。

[0044] 第三方面,本申请提光刻胶用树脂制得的光刻胶,采用如下的技术方案:

[0045] 一种光刻胶用树脂制得的光刻胶,包括如下各组分:

[0046] 光刻胶用树脂;

[0047] 光致产酸剂;

[0048] 碱性添加剂;

[0049] 第三溶剂;

[0050] 所述光致产酸剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(0.5~10):100;

[0051] 所述碱性添加剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(0.05~1):100;

[0052] 所述第三溶剂与所述光刻胶用树脂的重量比为(8~10):1。

[0053] 在一个具体的可实施方案中,光致产酸剂选自重氮盐、硫鎓盐、碘鎓盐、磺酰基重氮甲烷、亚胺磺酸酯、硝基苄基磺酸酯、磺酸肟酯类中的一种或者多种;

[0054] 优选的,光致产酸剂选自氟硼酸重氮盐、双(环己磺酰基)重氮甲烷、N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯、对硝基苄基甲磺酸酯、0-(2,4,6-三甲基苯磺酰基)乙酰羟肟酸乙酯、2-(金刚烷-1-羰基)氧基)-1,1-二氟乙磺酸(4-甲基苯基)二苯基铈鎓盐,二苯基碘鎓三氟甲磺酸盐,二苯基碘鎓樟脑磺酸盐,二苯基碘鎓全氟-1-丁磺酸盐,二苯基碘鎓全氟辛烷磺酸盐,4-甲氧苯基苯基碘鎓三氟代甲烷磺酸盐,双(4-叔丁苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐,双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁磺酸盐,双(4-叔丁基苯基)碘鎓樟脑磺酸盐,双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟辛烷磺酸盐,三苯基铈鎓三氟甲磺酸盐,三苯基铈鎓樟脑磺酸盐,三苯基铈鎓全氟-1-丁磺酸盐,三苯基铈鎓全氟辛烷磺酸盐,4-甲氧苯基苯基碘鎓三氟代甲烷磺酸盐,对甲苯基二苯基铈鎓三氟甲磺酸盐,对甲苯基二苯基铈鎓全氟辛烷磺酸盐,对甲苯基二苯基铈鎓全氟-1-丁磺酸盐,对甲苯基二苯基铈鎓樟脑磺酸盐,2,4,6-三甲基苯基二苯基铈鎓三氟代甲烷磺酸盐,4-叔-丁基苯基二苯基铈鎓三氟代甲烷磺酸盐,1-(2-萘酰甲基)硫醇鎓三氟代甲烷磺酸盐,4-羟基-1-萘基二甲基铈鎓三氟代甲烷磺酸盐,N-(苯基磺酰基氧)丁二酰亚胺,N-(三氟代甲基磺酰基氧)丁二酰亚胺,N-(全氟-1-丁磺酸)丁二酰亚胺,N-(全氟辛烷磺酸)丁二酰亚胺,N-(三氟代甲基磺酰基氧)邻苯二甲酰亚胺,N-(全氟辛烷磺酸)邻苯二甲酰亚胺,N-(三氟代甲基磺酰基氧)-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺,N-(全氟-1-丁磺酸)-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺,N-(全氟辛烷磺酸)-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺,N-(三氟代甲基磺酰基氧)萘甲叉酰亚胺,N-(全氟-1-丁磺酸)萘甲叉酰亚胺,N-(全氟辛烷

磺酸) 萘甲叉酰亚胺, N-(10-樟脑磺酰基氧) 萘甲叉酰亚胺中的一种或者多种。

[0055] 优选的, 光致产酸剂为2-(金刚烷-1-羰基) 氧基)-1,1-二氟乙磺酸(4-甲基苯基) 二苯基铊鎓盐。

[0056] 通过采用上述技术方案, 本申请选用的光致产酸剂具备好的热稳定性和化学稳定性, 有利于制得的光刻胶用树脂的均一性。

[0057] 在一个具体的可实施方案中, 所述碱性添加剂选自四正丁基氢氧化铵、四丁基乙酸铵、三正辛胺、2,6-二异丙基苯胺、三乙醇胺中的一种或者多种; 优选的, 碱性添加剂为三正辛胺。

[0058] 在一个具体的可实施方案中, 所述第三溶剂选自丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、醋酸乙酯、2-庚酮、乙二醇单甲醚乙酸酯, 环己酮、甲基戊酮醇、3-乙氧基丙酸中的一种或者多种; 优选的, 第三溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯。

[0059] 综上所述, 本申请具有以下有益效果:

[0060] 1、马来酰亚胺侧链上的腈基具有较强的极性, 可以赋予光刻胶用树脂较好的粘附力。

[0061] 2、在光刻胶用树脂中引入马来酰亚胺环状结构, 利于提高光刻胶的耐热性和耐蚀刻性。

具体实施方式

[0062] 以下结合实施例对本申请作进一步详细说明。

[0063] 原料

[0064] 制备例和实施例中所用的部分原材料如表1所示:

[0065] 表1实施例和对比例中所用的部分原材料

	原料	CAS 号
	3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯	130224-95-2
	2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯	177080-67-0
	1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯	178889-45-7
	甲基丙烯酸 1-乙基环己酯	274248-09-8
	2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈	125483-82-1
	2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-乙腈	1184639-97-1
[0066]	2,5-二氢-β-甲基-2,5-二氧-1H-吡咯-1-丙腈	1248197-44-5
	偶氮二异丁腈	763-69-9
	2-(金刚烷-1-羰基)氧基)-1,1-二氟乙磺酸(4-甲基苯基)二苯基铊盐	1186620-71-2
	三正辛胺	1116-76-3
	丙二醇甲醚醋酸酯	108-65-6
	N-正丁基马来酰亚胺	608-406-5

[0067] 实施例和对比例中所用的相关原材料中未注明者,均为可以通过市购买获得的常规产品。

[0068] 光刻胶用树脂实施例

[0069] 实施例1

[0070] 一种光刻胶用树脂,包括以下摩尔百分比的原料:A单体55mol%、B单体43mol%和N-取代的马来酰亚胺单体2mol%。本实施例中,A单体选用3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯,B单体选用2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯,N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈,引发剂为偶氮二异丁腈。

[0071] 一种光刻胶用树脂由以下方法制备:

[0072] S1、在25℃下,将9.35g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、10.08g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、0.6g2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M;

[0073] S2、将步骤S1中得到的溶液M在N₂保护、温度为60℃并搅拌的条件下滴加入30g乙酸丁酯中,滴加时长为6h,然后继续加热20h,得溶液N;

[0074] S3、将步骤S2中得到的溶液N滴加入300g乙醇中,然后抽滤,得到初清洗聚合物;向初清洗聚合物中滴加四氢呋喃至全部溶解,得到聚合物溶液;

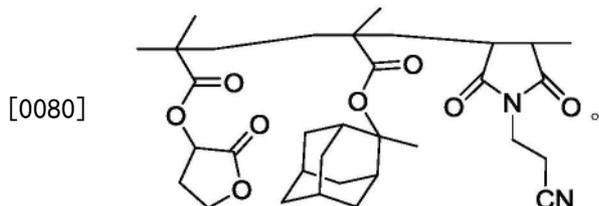
[0075] S4、将步骤S3中得到的聚合物溶液加入300g石油醚中并抽滤,然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂。

[0076] 产物分析:

[0077] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0078] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0079] 测试结果:产生红色沉淀。测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0081] 实施例2

[0082] 一种光刻胶用树脂,包括以下摩尔百分比的原料:A单体47.5mol%、B单体47.5mol%和N-取代的马来酰亚胺单体2.5mol%。本实施例中,A单体选用3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯,B单体选用2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯,N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈,引发剂为偶氮二异丁腈。

[0083] 一种光刻胶用树脂由以下方法制备:

[0084] S1、在25℃下,将8.08g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、11.13g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、0.75g2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液 M;

[0085] S2、将步骤S1中得到的溶液M在N₂保护、温度为80℃并搅拌的条件下滴加入30g乙酸丁酯中,滴加时长为4h,然后继续加热15h,得溶液N;

[0086] S3、将步骤S2中得到的溶液N滴加入300g乙醇中,然后抽滤,得到初清洗聚合物;向初清洗聚合物中滴加四氢呋喃至全部溶解,得到聚合物溶液;

[0087] S4、将步骤S3中得到的聚合物溶液加入300g石油醚中并抽滤,然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂。

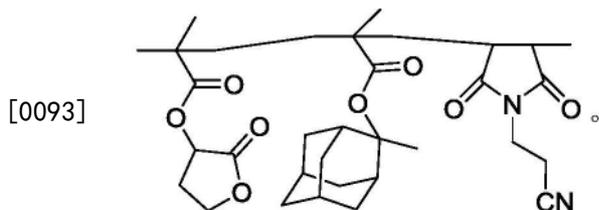
[0088] 产物分析:

[0089] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0090] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0091] 测试结果:产生红色沉淀。

[0092] 测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-丙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0094] 实施例3

[0095] 实施例3与实施例2相同,区别在于:

[0096] N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈;

[0097] S1、在25℃下,将8.08g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、11.13g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、0.68g2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液 M。

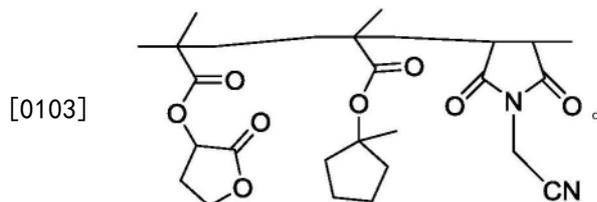
[0098] 产物分析:

[0099] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0100] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0101] 测试结果:产生红色沉淀。

[0102] 测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0104] 实施例4

[0105] 实施例4与实施例2相同,区别在于:

[0106] B单体选用1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯,N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈;

[0107] S1、在25℃下,将8.08g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、7.99g1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯、0.68g2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M。

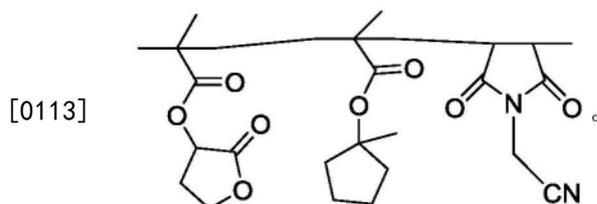
[0108] 产物分析:

[0109] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0110] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0111] 测试结果:产生红色沉淀。

[0112] 测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-乙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0114] 实施例5

[0115] 实施例5与实施例2相同,区别在于:

[0116] B单体选用甲基丙烯酸1-乙基环己酯,N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-β-甲基-2,5-二氧-1H-吡咯-1-丙腈;

[0117] S1、在25℃下,将7.91g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、9.13g甲基丙烯酸1-乙基环己酯、1.15g2,5-二氢-β-甲基-2,5-二氧-1H-吡咯-1-丙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M。

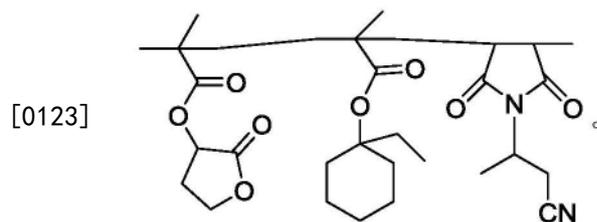
[0118] 产物分析:

[0119] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0120] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0121] 测试结果:产生红色沉淀。

[0122] 测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-β-甲基-2,5-二氧-1H-吡咯-1-丙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0124] 实施例6

[0125] 一种光刻胶用树脂,包括以下摩尔百分比的原料:A单体40mol%、B单体50mol%和N-取代的马来酰亚胺单体10mol%。本实施例中,A单体选用3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯,B单体选用2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯,N-取代的马来酰亚胺单体选用2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-丙腈,引发剂为偶氮二异丁腈。

[0126] 一种光刻胶用树脂由以下方法制备:

[0127] S1、在25℃下,将7.91g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、11.72g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、3g2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-丙腈和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M;

[0128] S2、将步骤S1中得到的溶液M在N₂保护、温度为90℃并搅拌的条件下滴加入30g乙酸丁酯中,滴加时长为2h,然后继续加热10h,得溶液N;

[0129] S3、将步骤S2中得到的溶液N滴加入300g乙醇中,然后抽滤,得到初清洗聚合物;向初清洗聚合物中滴加四氢呋喃至全部溶解,得到聚合物溶液;

[0130] S4、将步骤S3中得到的聚合物溶液加入300g石油醚中并抽滤,然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂。

[0131] 产物分析:

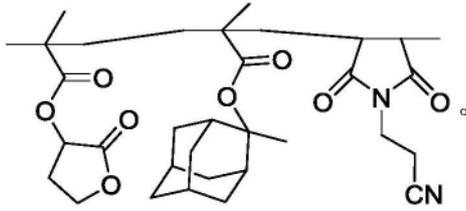
[0132] 将本实施例制得的光刻胶用树脂进行测试,测试方式如下:

[0133] 取步骤S4中得到的光刻胶用树脂0.1g,将光刻胶用树脂润湿后加入10ml0.5mol/L的氯化铁溶液中。

[0134] 测试结果:产生红色沉淀。

[0135] 测试结果表明光刻胶用树脂中含有腈基,说明光刻胶用树脂中引入了2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-丙腈单体。本实施例中光刻胶用树脂的结构式如下:

[0136]



[0137] 光刻胶实施例

[0138] 实施例7

[0139] 一种光刻胶由以下方法制备：

[0140] 将实施例1中得到的光刻胶用树脂2g、0.06g 2-(金刚烷-1-羰基)氧基)-1,1-二氟乙磺酸(4-甲基苯基)二苯基铊盐、0.012g三正辛胺溶于18g丙二醇甲醚醋酸酯中，即得光刻胶。

[0141] 实施例8~12

[0142] 实施例8~12与实施例7相同，区别在于光刻胶用树脂的来源不同，具体见表2：

[0143] 表2实施例8~12中光刻胶用树脂的来源

试验组	来源
实施例7	实施例1
实施例8	实施例2
实施例9	实施例3
实施例10	实施例4
实施例11	实施例5
实施例12	实施例6

[0144] 对比例

[0145] 对比例1

[0146] 一种光刻胶用树脂，包括以下摩尔百分比的原料：A单体50mol%和B单体50mol%。本对比例中，A单体选用3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯，B单体选用2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯，引发剂为偶氮二异丁腈。

[0147] 一种光刻胶用树脂由以下方法制备：

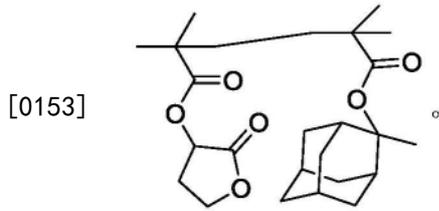
[0148] S1、在25℃下，将8.51g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、11.72g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M；

[0149] S2、将步骤S1中得到的溶液M在N₂保护、温度为80℃并搅拌的条件下滴加入30g乙酸丁酯中，滴加时长为4h，然后继续加热15h，得溶液N；

[0150] S3、将步骤S2中得到的溶液N滴加入300g乙醇中，然后抽滤，得到初清洗聚合物；向初清洗聚合物中滴加四氢呋喃至全部溶解，得到聚合物溶液；

[0151] S4、将步骤S3中得到的聚合物溶液加入300g石油醚中并抽滤，然后在真空下烘干即得光刻胶用树脂。

[0152] 本对比例中光刻胶用树脂的结构式如下：



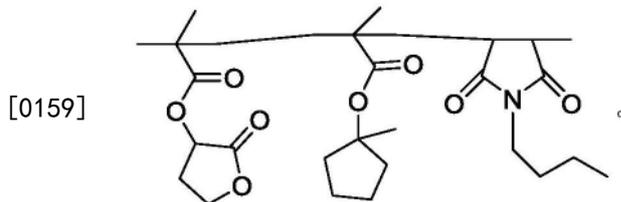
[0154] 对比例2

[0155] 对比例2和对比例1相同,区别在于:

[0156] 一种光刻胶用树脂,包括以下摩尔百分比的原料:A单体47.5mol%、B单体47.5mol%和N-正丁基马来酰亚胺2.5mol%。本对比例中,A单体选用3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯,B单体选用2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯,引发剂为偶氮二异丁腈。

[0157] S1、在25℃下,将8.08g3-甲基丙烯酸酯-4-丁内酯、11.13g2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、0.7gN-正丁基马来酰亚胺和0.99g偶氮二异丁腈溶于30g乙酸丁酯得到溶液M。

[0158] 本对比例中光刻胶用树脂的结构式如下:



[0160] 对比例3

[0161] 一种光刻胶由以下方法制备:

[0162] 将对比例1中得到的光刻胶用树脂2g、0.06g 2-(金刚烷-1-羰基)氧基)-1,1-二氟乙磺酸(4-甲基苯基)二苯基铊盐、0.012g三正辛胺溶于18g丙二醇甲醚醋酸酯中,即得光刻胶。

[0163] 对比例4

[0164] 对比例4和对比例3相同,区别在于:光刻胶用树脂来源于对比例2。

[0165] 表3实施例1~6和对比例1~2中部分组分的摩尔百分比

试验组	A 单体 /mol%	B 单体 /mol%	N-取代的马来酰亚 胺单体/mol%	N-正丁基马来酰亚 胺/mol%
实施例 1	55	43	2.0	0
[0166] 实施例 2	47.5	47.5	2.5	0
实施例 3	47.5	47.5	2.5	0
实施例 4	47.5	47.5	2.5	0
实施例 5	46.5	46.5	7.0	0

[0167]	实施例 6	40	50	10.0	0
	对比例 1	50	50	0	0
	对比例 2	47.5	47.5	0	2.5

[0168] 检测方法

[0169] (1) 实施例1~6和对比例1~2制得的光刻胶用树脂多分散性采用如下方案进行测试: 仪器: Waters-E2695型凝胶色谱仪测试方法: 在流动相为色谱纯THF、标样为聚苯乙烯(PSt)的条件下, 分别对实施例1~6和对比例1~2制得的光刻胶用树脂进行GPC测试, 并记录测得的分子量(Mw)和分子量分布(PDI)。

[0170] 实施例1~6和对比例1~2制得的光刻胶用树脂多分散性测试结果见表4:

[0171] 表4实施例1~6和对比例1~2制得的光刻胶用树脂多分散性

试验组	Mw/(g/mol)	PDI
实施例1	5294	1.56
实施例2	4694	1.50
实施例3	4667	1.49
实施例4	4640	1.49
实施例5	4608	1.46
实施例6	4571	1.43
对比例1	5329	1.61
对比例2	5281	1.59

[0172] (2) 实施例7~12和对比例3~4制得的光刻胶的耐热性能、粘附性能和耐蚀刻性能测试采用如下方案进行测试:

[0173] a、制作测试样品:

[0174] 将实施例7~12和对比例3~4制得的光刻胶涂膜后, 100℃下烘60s, 然后进行曝光处理, 曝光能量为35mJ/cm², 曝光后在110℃烘烤60s, 最后使用四甲基氢氧化铵显影液显影60s, 即得测试样品。

[0175] b、耐热性能测试:

[0176] 仪器: 梅特勒TGA/1100SF型热分析仪;

[0177] 测试方法: 升温速率10℃/min, 温度扫描范围50~600℃, 记录测试样品失重5%对应的温度。

[0178] c、粘附性能测试:

[0179] 仪器: 日立S-4800型扫描电子显微镜;

[0180] 测试方法: 观察测试样品光刻胶图形倒胶或脱落的情况。

[0181] d、耐蚀刻性能:

[0182] 测试方法: 采用氧气反应离子刻蚀光刻胶, 氧气流量200sccm, 并记录测试样刻蚀前后的膜厚和蚀刻时长。

[0183] 计算蚀刻速率: 蚀刻速率的计算公式为: 蚀刻速率 = (蚀刻前膜厚 - 蚀刻后膜厚) / 蚀刻时长。

[0184] 实施例7~12和对比例3~4测试样品的耐热性能和粘附性能见表5:

[0185] 表5实施例7~12和对比例3~4测试样品性能的测试结果

试验组	5%热失重/°C	粘附性能
实施例7	184	无倒胶无脱落
实施例8	187	无倒胶无脱落
实施例9	188	无倒胶无脱落
实施例10	189	无倒胶无脱落
实施例11	196	无倒胶无脱落
实施例12	198	无倒胶无脱落
对比例3	172	有倒胶有脱落
对比例4	188	有倒胶有脱落

[0186] 实施例7~12和对比例3~4测试样品的蚀刻速率见表6:

[0187] 表6实施例7~12和对比例3~4测试样品的蚀刻速率

试验组	蚀刻前膜厚 /nm	蚀刻后膜厚 /nm	蚀刻时间 /min	蚀刻速率 /(nm/min)
实施例 7	368	167	4.5	44.67
实施例 8	374	198	4.0	44.00
实施例 9	378	167	4.8	43.96
实施例 10	376	148	5.2	43.85
实施例 11	373	184	4.8	39.38
实施例 12	369	205	4.2	39.08
对比例 3	382	123	5.5	47.09
对比例 4	372	170	4.6	43.91

[0190] 通过表4可以看出,实施例1~6制得的光刻胶用树脂的分子量分布均小于对比例1~2,说明N-取代的马来酰亚胺单体有助于制得的光刻胶用树脂聚合更均匀。

[0191] 对比实施例1~6可知,随着光刻胶用树脂原料中N-取代的马来酰亚胺单体摩尔百分比的提高,制得的光刻胶用树脂的分子量分布数值逐渐减小,说明提高光刻胶用树脂原料中 N-取代的马来酰亚胺单体摩尔百分比有助于提高制得的高光刻胶用树脂的均匀性。

[0192] 通过表5可以看出,实施例7~12制得的光刻胶显影后均无倒胶无脱落,实施例7~12制得的光刻胶显影后的粘附性优于对比例3~4,说明在光刻胶用树脂中引入N-取代的马来酰亚胺结构单元有助于提高制得的光刻胶的粘附性能。这可能是由于马来酰亚胺侧链上的腈基具有较强的极性,可以赋予光刻胶用树脂较好的粘附力。

[0193] 对比实施例7~12和对比例3可知,实施例7~12制得的光刻胶热失重温度较均高于对比例3,说明在光刻胶用树脂中引入N-取代的马来酰亚胺结构单元有助于提高制得的

光刻胶的耐温性能。

[0194] 通过表6可以看出,对比实施例7~12和对比例3可知,实施例6~10制得的光刻胶显影后,蚀刻速率均小于对比例3,说明在光刻胶用树脂中引入N-取代的马来酰亚胺结构单元有助于提高制得的光刻胶的耐蚀刻性。

[0195] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。