



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910255 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200880124283. 3

C08G 77/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 05

C08G 77/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 77/22 (2006. 01)

61/019, 714 2008. 01. 08 US

C08L 83/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 07. 08

WO 2007094848 A2, 2007. 08. 23, 说明书全

文.

(86) PCT申请的申请数据

US 20060089478 A1, 2006. 04. 27, 说明书全

PCT/US2008/085643 2008. 12. 05

文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 岳瑞娟

W02009/088600 EN 2009. 07. 16

(73) 专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 A·白旗

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 77/46 (2006. 01)

C08G 77/42 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

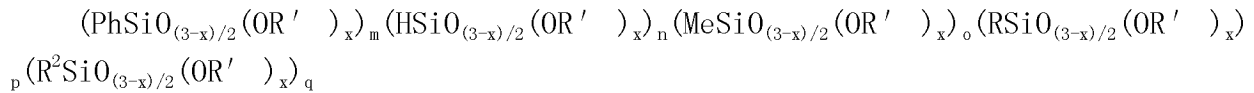
倍半硅氧烷树脂

(57) 摘要

可用于抗反射涂层中的倍半硅氧烷树脂, 其中该倍半硅氧烷树脂具有式 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m (\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n (\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o (\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p (\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$, 其中 Ph 是苯基; Me 是甲基; R 选自含硫有机官能团; R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基; R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基; x 值为 0、1 或 2; m 值为 0.01-0.97; n 值为 0.01-0.97; o 值为 0.01-0.97; p 值为 0.01-0.97; q 值为 0-0.96; 且 $m+n+o+p+q \approx 1$ 。

CN 101910255 B

1. 一种具有下式的倍半硅氧烷树脂：



其中 Ph 是苯基；Me 是甲基；R 选自含硫有机官能团；R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基；R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基；x 值为 0、1 或 2；m 值为 0.01-0.97；n 值为 0.01-0.97；o 值为 0.01-0.97；p 值为 0.01-0.97；q 值为 0-0.96；且 m+n+o+p+q ≈ 1。

2. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中 m 值为 0.02-0.7，n 值为 0.05-0.90，o 值为 0.05-0.90，p 值为 0.02-0.20 和 q 值为 0-0.25。

3. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中 R 是式 HS(CH₂)_z- 的硫烷基，其中 z 值为 1-18。

4. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中 R 是式 R³SS(CH₂)_z- 和 R³SSS(CH₂)_z- 的多硫基，其中 R³ 是氢原子、C1-C4 烷基、或芳基，和 z 为 1-18。

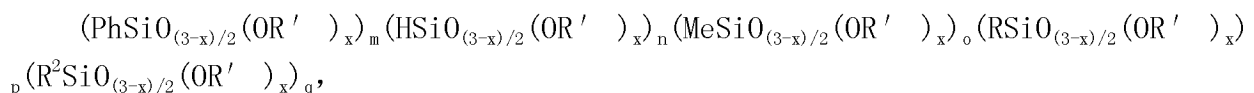
5. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中 R 是硫丙基。

6. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中 R² 是 -(CH₂)₂-C(O)-OMe。

7. 权利要求 1 的倍半硅氧烷树脂，其中该树脂具有在 500-50,000 范围内的重均分子量。

8. 一种抗反射涂层组合物，其包含：

(i) 具有下式的倍半硅氧烷树脂：



其中 Ph 是苯基；Me 是甲基；R 选自含硫有机官能团；R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基；R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基；x 值为 0、1 或 2；m 值为 0.01-0.97；n 值为 0.01-0.97；o 值为 0.01-0.97；p 值为 0.01-0.97；q 值为 0-0.96；且 m+n+o+p+q ≈ 1；和

(ii) 溶剂。

9. 权利要求 8 的抗反射涂层组合物，其中 m 值为 0.02-0.7，n 值为 0.05-0.90，o 值为 0.05-0.90，p 值为 0.02-0.20 和 q 值为 0-0.25。

10. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中 R 是式 HS(CH₂)_z- 的硫烷基，其中 z 值为 1-18。

11. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中 R 是式 R³SS(CH₂)_z- 和 R³SSS(CH₂)_z- 的多硫基，其中 R³ 是氢原子、C1-C4 烷基、或芳基，和 z 为 1-18。

12. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中 R 是硫丙基。

13. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中 R² 是 -(CH₂)₂-C(O)-OMe。

14. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中该树脂具有在 500-50,000 范围内的重均分子量。

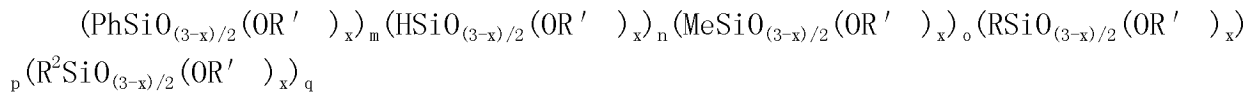
15. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中溶剂选自 1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇单甲基乙基乙酸酯和环己酮。

16. 权利要求 8 的抗发射涂层组合物，其中该组合物另外包含自由基引发剂。

17. 一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法，其包含：

(A) 将抗反射涂层组合物施加到电子器件上，该组合物包含

(i) 具有下式的倍半硅氧烷树脂



其中 Ph 是苯基 ;Me 是甲基 ;R 选自含硫有机官能团 ;R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基 ;R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基 ;x 值为 0、1 或 2 ;m 值为 0.01-0.97 ;n 值为 0.01-0.97 ;o 值为 0.01-0.97 ;p 值为 0.01-0.97 ;q 值为 0-0.96 ;且 m+n+o+p+q ≈ 1 ;和

(ii) 溶剂,和

(B) 去除溶剂并固化倍半硅氧烷树脂以在电子器件上形成抗反射涂层。

18. 权利要求 17 的方法,其中 R 是巯丙基。

19. 权利要求 17 的方法,其中 R² 是 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{OMe}$ 。

20. 权利要求 17 的方法,其中溶剂选自 1- 甲氧基 -2- 丙醇、丙二醇单甲基乙基乙酸酯和环己酮。

21. 权利要求 17 的方法,其中该组合物另外包含自由基引发剂。

22. 权利要求 17 的方法,其中通过旋涂、浸涂、喷涂、淋涂或丝网印刷施加 ARC 组合物。

23. 权利要求 17 的方法,其中通过在 80-450°C 下加热 0.1-60 分钟固化倍半硅氧烷树脂。

24. 权利要求 23 的方法,其中在惰性气氛中加热倍半硅氧烷树脂。

倍半硅氧烷树脂

[0001] 相关申请的交互参考

[0002] 无

[0003] 发明背景

[0004] 随着半导体工业对较小特征尺寸的持续需求,最近已出现 193nm 光学平版印刷术作为制造低于 100nm 特征器件的技术。利用该较短波长的光需要底部抗反射涂层 (BARC) 以降低基板上的反射并通过吸收已穿过光刻胶的光来抑制光刻胶摆动固化。可商购的抗反射涂料 (ARC) 由有机和无机材料组成。通常而言,显示良好抗蚀性的无机 ARC 是 CVD 基并且易具有极端表面结构的所有综合缺点。有机 ARC 材料是通过旋压法施加并具有极佳填充和平坦化性能,但对有机光刻胶的蚀刻选择性较差。因此,强烈需要能提供无机和有机 ARC 材料组合优点的材料。

发明内容

[0005] 本发明涉及可用于抗反射涂料中的倍半硅氧烷树脂,其中该倍半硅氧烷树脂具有下式:

[0006] $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o(\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p(\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$

[0007] 其中 Ph 是苯基;Me 是甲基;R 选自含硫有机官能团;R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基;R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基;x 值为 0、1 或 2;m 值为 0.01-0.97;n 值为 0.01-0.97;o 值为 0.01-0.97;p 值为 0.01-0.97;q 值为 0-0.96;且 m+n+o+p+q ≈ 1。当抗反射涂料中使用该树脂时,可在去除阶段剥离涂层。此外,对作为 193nm ARC 材料的所需固化性能和剥离能力,倍半硅氧烷树脂中必需存在氢原子基团。

[0008] 本发明还涉及抗反射涂层 (ARC) 组合物,其包含:

[0009] (i) 具有下式的倍半硅氧烷树脂:

[0010] $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o(\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p(\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$

[0011] 其中 Ph 是苯基;Me 是甲基;R 选自含硫有机官能团;R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基;R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基;x 值为 0、1 或 2;m 值为 0.01-0.97;n 值为 0.01-0.97;o 值为 0.01-0.97;p 值为 0.01-0.97;q 值为 0-0.96;且 m+n+o+p+q ≈ 1;和

[0012] (ii) 溶剂。

[0013] 本发明还涉及一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法,其包括:

[0014] (A) 将 ARC 组合物施加到电子器件上,该组合物包含:

[0015] (i) 具有下式的倍半硅氧烷树脂:

[0016] $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o(\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p(\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$

[0017] 其中 Ph 是苯基;Me 是甲基;R 选自含硫有机官能团;R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基;R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基;x 值为 0、1 或 2;m 值为 0.01-0.97;n 值

为 0.01-0.97 ;o 值为 0.01-0.97 ;p 值为 0.01-0.97 ;q 值为 0-0.96 ;且 $m+n+o+p+q \approx 1$;和

[0018] (ii) 溶剂,和

[0019] (B) 去除溶剂并固化倍半硅氧烷树脂以在电子器件上形成抗反射涂层。

[0020] 发明详述

[0021] 可用于形成抗反射涂层的倍半硅氧烷树脂具有下式 :

[0022] $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o(\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p(\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$

[0023] 其中 Ph 是苯基 ;Me 是甲基 ;R 选自含硫有机官能团 ;R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基 ;R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基 ;x 值为 0、1 或 2 ;m 值为 0.01-0.97 ;n 值为 0.01-0.97 ;o 值为 0.01-0.97 ;p 值为 0.01-0.97 ;q 值为 0-0.96 ;且 $m+n+o+p+q \approx 1$ 。通常, m 值为 0.02-0.7, 或者 0.05-0.15。通常, n 值为 0.05-0.90, 或者 0.10-0.30。通常, o 值为 0.05-0.90, 或者 0.25-0.75。通常, p 值为 0.02-0.20, 或者 0.05-0.5。通常, q 值为 0-0.25, 或者 0-0.15。

[0024] 在该树脂中,R 是含硫官能团。R 可列举为具有通式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_z-$ (其中 z 值为 1-18) 的硫烷基,具有通式 $\text{R}^3\text{S}(\text{CH}_2)_z-$ 、 $\text{R}^3\text{SS}(\text{CH}_2)_z-$ 和 $\text{R}^3\text{SSS}(\text{CH}_2)_z-$ (其中 R³ 是氢原子) 的硫化物或多硫化化合物, C1-C4 烷基如甲基、乙基或丙基, 或芳基如苯基。R 可进一步列举为疏丙基、疏乙基和疏甲基。

[0025] R' 独立地为氢原子或具有 1-4 个碳原子的烃基。R' 可进一步列举为 H、甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基。

[0026] R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基。酯基可以是任何包含至少一个酯官能团的有机取代基。聚醚基是具有经由氧原子连接的烃基单元的有机取代基,可由下列结构表示 (但不限于) : $-(\text{CH}_2)_a[\text{O}(\text{CH}_2)_b]_c\text{OR}'$, 其中 $a = 2-12$; $b = 2-6$; $c = 2-200$;R' = H、烷基或其它有机基团。聚氧化乙烯基是具有至少一个重复单元 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t-$ 的基团,其中 t 是选自 0-50 的数。此处适用的酯基的实例为 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ 和 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{OMe}$ 。此处适用的聚醚基的实例为 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7-\text{OMe}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7-\text{OH}$ 和 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7-\text{OAc}$ 。此处适用的聚氧化乙烯基的实例为 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_t-\text{OMe}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_t-\text{OC}(\text{O})\text{Me}$ 和 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_t-\text{OH}$ 。

[0027] 制备倍半硅氧烷树脂的常用方法包括合适硅烷的水解和缩合。通过该方法,由于不完全水解或缩合,倍半硅氧烷树脂中可能保留残余的 -OH 和 / 或 -OR'。如果倍半硅氧烷树脂中包含 -OR' 基团的单元总量超过 40 摩尔%,则树脂可能出现胶凝和不稳定。通常倍半硅氧烷树脂包含小于 5 摩尔%的含 -OR' 单元,或小于 1 摩尔%。

[0028] 倍半硅氧烷树脂具有通过采用 RI 检测和聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱法所测得在 500-50,000 范围内,或者在 2500-25,000 范围内,或者在 4,000-20,000 范围内的重均分子量 (Mw)。

[0029] 倍半硅氧烷可通过本领域中已知的方法制得。例如,它们可使用授予 Becker 等人的美国专利第 6,281,285 号和授予 Bank 等人的美国专利第 5,010,159 号中提出的方法,通过三氯硅烷的水解和缩合制得。或者,倍半硅氧烷树脂可通过烷氧基硅烷的水解和缩合制得。

[0030] 通常,在溶剂的存在下制备倍半硅氧烷树脂。任何合适的不含可参与水解和 / 或

缩合反应的官能团的有机或硅氧烷溶剂均可用于制备倍半硅氧烷树脂。溶剂一般是以基于溶剂和硅烷反应物总重的 40-98 重量%，或者 70-90 重量%的量使用。该反应可以双相或单相体系进行。

[0031] 适用的有机溶剂可例示但不限于饱和脂族烃如正戊烷、己烷、正庚烷和异辛烷；环脂族烃如环戊烷和环己烷；芳族烃如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯；醚如四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚；酮如甲基异丁基酮（MIBK）和环己酮；卤素取代的烷烃如三氯乙烷；卤化芳族烃如溴苯和氯苯；酯如丙二醇单甲醚乙酸酯（PGMEA）、异丁酸异丁酯和丙酸丙酯。适用的硅氧烷溶剂可例示但不限于环状硅氧烷如八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷。可使用单一溶剂或使用溶剂混合物。

[0032] 制备倍半硅氧烷树脂的反应可在任何温度下进行，只要其不引起明显胶凝或引起倍半硅氧烷树脂固化即可。通常，反应在 5-150℃ 范围内（建议在 50-100℃ 范围内）的温度下进行。

[0033] 形成倍半硅氧烷树脂的时间取决于许多因素如温度、硅烷反应物的类型和用量以及催化剂用量（如果存在）。反应时间通常从几分钟至几小时。本领域技术人员将能容易确定完成反应的所需时间。可用于加速反应的催化剂包括但不限于硝酸、硫酸、盐酸及其它。

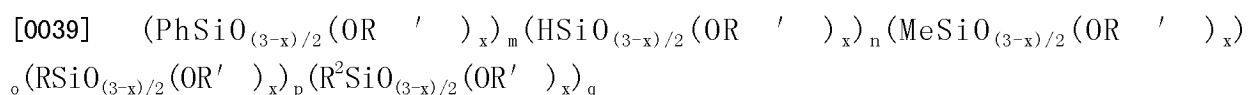
[0034] 完成反应后，可任选去除催化剂。去除催化剂的方法是本领域所熟知的并且包括中和、汽提或水洗或其组合。催化剂可能对硅氧烷树脂的储存寿命（是在溶液中时）有负面影响，因此建议将其除去。

[0035] 在制备倍半硅氧烷树脂的方法中，完成反应后，在降低压力下可将挥发成分从倍半硅氧烷树脂溶液中去除。这种挥发成分包括醇副产物、过量水、催化剂、盐酸（氯硅烷路线）和溶剂。去除挥发成分的方法在本领域中是已知的并且包括例如蒸馏。

[0036] 制备倍半硅氧烷树脂的反应后，可进行多个任选步骤以获得所需形式的倍半硅氧烷树脂。例如，倍半硅氧烷树脂可通过去除溶剂以固体形式回收。溶剂去除的方法并不重要并且许多方法是本领域熟知的（例如，加热和 / 或真空蒸馏）。一旦以固体形式回收倍半硅氧烷树脂，则可任选将树脂重新溶解在相同或另一溶剂中以供特定用途。或者，如果最终产品需要不同溶剂（不同于反应中所用的溶剂），则可通过添加第二溶剂和例如通过蒸馏去除第一溶剂而完成溶剂交换。此外，溶剂中树脂浓度可通过去除一些溶剂或添加附加量的溶剂进行调整。

[0037] 本发明还涉及抗反射涂层（ARC）组合物，其包含：

[0038] (i) 具有下式的倍半硅氧烷树脂：



[0040] 其中 Ph 是苯基；Me 是甲基；R 选自含硫有机官能团；R' 是氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基；R² 选自酯基、聚醚基和聚氧化乙烯基；x 值为 0、1 或 2；m 值为 0.01-0.97；n 值为 0.01-0.97；o 值为 0.01-0.97；p 值为 0.01-0.97；q 值为 0-0.96；且 m+n+o+p+q ≈ 1；和

[0041] (ii) 溶剂。

[0042] 适用的溶剂 (ii) 尤其包括但不限于 1- 甲氧基 -2- 丙醇、丙二醇单甲基乙基乙酸酯和环己酮。ARC 组合物通常包含基于 ARC 组合物总重的约 10wt% - 约 99.9wt%，或者

80-95wt%的溶剂。

[0043] ARC 组合物可包含自由基引发剂或其它添加剂。适合的自由基引发剂包括过氧化物和光引发剂如过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、偶氮双异丁腈 (AIBN) 及其它。自由基引发剂通常是以基于 ARC 组合物总重的至多 1000ppm, 或者 10-500ppm 的量存在。其它添加剂可包括但不限于光酸和热酸产生剂、光碱和热碱产生剂。

[0044] 抗反射涂层组合物是通过将倍半硅氧烷树脂、溶剂和任选自由基引发剂或其它添加剂一起混合而形成。通常就在使用之前将自由基引发剂和其它添加剂加入涂层组合物中以防止过早固化。

[0045] 将抗反射涂层组合物施加到电子器件上以产生涂布的基板。去除溶剂并固化倍半硅氧烷树脂以在电子器件上产生抗反射涂层。

[0046] 电子器件通常为半导体器件, 如欲用于制备半导体组件的硅基器件和砷化镓基器件。通常, 器件包含至少一个半导体层和多个其它包含各种传导、半导或绝缘材料的层。

[0047] 向电子器件施加 ARC 组合物的具体方法包括但不限于旋涂、浸涂、喷涂、淋涂、丝网印刷和其它方法。优选的施加方法是旋涂。通常涂布包括在约 2000RPM 下旋转电子器件并将 ARC 组合物添加到旋转电子器件表面上。

[0048] 去除溶剂并固化倍半硅氧烷树脂以在电子器件上形成抗反射涂层。固化一般包括将涂层加热到足够温度达足够时间以引起固化。当发生足够交联以致倍半硅氧烷树脂基本不溶于施加它的溶剂时, 发生固化。例如, 通过在 80-450°C 下加热涂布的电子器件 0.1-60 分钟、或者在 150-275°C 下 0.5-5 分钟、或者在 200-250°C 下 0.5-2 分钟进行固化。在固化步骤期间可使用任何加热方法。例如, 可将涂布的电子器件放置在石英管炉、对流烘箱中或使其置于热板上。或者, 抗反射涂层可在光活性添加剂如光-酸产生剂 (PAG) 或光碱产生剂的存在下经紫外线照射而固化。

[0049] 为防止固化期间涂布的组合物中的倍半硅氧烷树脂与氧或碳反应, 固化步骤可在惰性气氛下进行。在此适用的惰性气氛包括但不限于氮气和氩气。“惰性”是指环境包含小于 50ppm, 优选小于 10ppm 的氧气。进行固化和去除步骤的压力并不重要。固化步骤通常在大气压力下进行, 但也可在低于或高于大气压的压力下进行。

[0050] 一旦固化, 则包含抗反射涂层的电子器件可用于进一步基板加工步骤如光刻法中。当用于光刻法中时, 在抗反射涂层上形成抗蚀剂图像。形成抗蚀剂图像的方法包括 (a) 在抗反射涂层顶部形成抗蚀剂组合物的膜; (b) 使抗蚀剂膜图像化地暴露在辐射中以制备曝光的膜; 和 (c) 使曝光的膜显影, 产生图像。电子器件上的抗反射涂层尤其适合与图像化地暴露在波长为 157nm-365nm 的紫外线辐射或者波长为 157nm-193nm 的紫外线辐射中的抗蚀剂组合物一起使用。抗蚀剂膜中一旦产生图像, 则图案就被蚀刻在抗反射涂层中。可利用已知蚀刻材料去除抗反射涂层。可利用附加步骤或去除抗蚀剂膜和保留抗反射涂层以制备具有所需结构的器件。

[0051] ARC 涂层组合物可在较低温度下固化并且它们产生可通过剥离溶液去除的涂层。已发现, 本文制备的抗反射涂层具有较好溶剂 (例如 PGMEA) 和 TMAH 抗性。

[0052] 包括下列实施例以说明本发明的实施方案。本领域技术人员应当理解, 依照本发明人所公开的代表技术的实例中所公开的技术可在本发明的实施例中发挥作用, 因此被认为组成其优选实践模式。然而鉴于本发明, 本领域技术人员应当理解, 在不脱离本发明精

神和范围的情况下,在所公开的具体实施方案中可做出很多改变并且仍获得相似或类似结果。

实施例

[0053] 包括下列实施例以说明本发明的实施方案。本领域技术人员应当理解,依照本发明人所公开的代表技术的实例中所公开的技术可在本发明的实施例中发挥作用,因此被认为组成其优选实践模式。然而鉴于本发明,本领域技术人员应当理解,在不脱离本发明精神和范围的情况下,在所公开的具体实施方案中可做出很多改变并且仍获得相似或类似结果。所有百分比是 wt%。

[0054] 实施例 1-12

[0055] 反应物的用量列在表 1 中。在氮气下,将 PGMEA、苯基三氯硅烷(硅烷 1)、三氯硅烷(硅烷 2)、甲基三氯硅烷(硅烷 3)和 2-(甲酯基)乙基三氯硅烷(硅烷 4)以及疏丙基三甲氧基硅烷(硅烷 5)的混合物加入反应器中。在 90 分钟内,将 PGMEA 和水的溶液加入三氯硅烷溶液中。使反应稠化并在 20°C 下再搅拌 1 小时。将所得反应产物经水或水/乙酸乙酯洗涤并分离。然后向树脂溶液中加入乙醇并将溶液汽提至约 22wt%。然后向溶液中加入冷的正己烷并收集底层。加入额外 PGMEA 并将溶液汽提至在 PGMEA 中 < 10wt% 固体。将该溶液用附加 PGMEA 稀释至 10wt%。将溶液通过 0.20 微米 PTFE 过滤器过滤。制得通式为 T(H)T(Me)T(Ph)T(R²)T(R) 的树脂。结果列于表 2 中。试验 4/5 以一次试验形式进行并使产物分馏以获得两种不同 Mw 的树脂。

[0056] 表 1:反应物的用量(克)

[0057]

试验	PGMEA	PhSiCl ₃	HSiCl ₃	MeSiCl ₃	硅烷 4	硅烷 5	水
1	1400	17.5	29.8	106.9	0.0	16.2	44.0
2	1463	17.5	29.8	98.7	0.0	27.0	44.0
3	1527	17.5	29.8	90.4	0.0	37.8	44.0
4/5	1545	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
6	1545	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
7	1672	17.5	29.8	74.0	18.3	43.2	44.0
8	1800	17.5	29.8	57.5	18.3	64.8	44.0
9	1250	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
10	1402	23.8	40.6	123.3	0.0	51.5	60.0
11	1463	23.8	40.6	112.1	0.0	66.3	60.0

12	1402	23.8	40.6	123.3	0.0	51.5	60.0
----	------	------	------	-------	-----	------	------

[0058] 表 2

[0059]

试验	T(H)	T(Me)	T(Ph)	T(R ²)	T(R)	Mn	Mw	n@193	k@193	溶剂损失 PGMEA*	溶剂损失 TMAH*	水角度	表面能
1	20%	65%	7.5%	0	7.5%	4780	11800	1.678	0.155	175	21	89.33	27.4
2	20%	60%	7.5%	0	12.5%	3750	8690	1.69	0.169	373	34	88.67	26.2
3	20%	55%	7.5%	0	17.5%	3270	7260	1.704	0.176	454	46	88.67	28.1
4	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	3700	8160	1.68	0.153	11	28		
5	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	2290	4130	1.687	0.166	58	17	85.00	30.1
6	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	3350	7520	1.681	0.155	34	31	84.17	30.4
7	20%	45%	7.5%	7.5%	20%	2310	4720	1.701	0.164	64	69	83.00	31.0
8	20%	35%	7.5%	7.5%	30%	1970	3660	1.723	0.168	109	160	81.83	31.5
9	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	4820	11500	1.680	0.153	20	33	88.67	30.1
10	20%	55%	7.5%	0	17.5%	6460	16100	1.689	0.164	109	24	88.17	27.1
11	20%	50%	7.5%	0	22.5%	4680	10700	1.712	0.171	466	64	90.33	26.0
12	20%	55%	7.5%	0	17.5%	6080	15200	1.724	0.192	284	29	90.00	26.1

[0060] *250℃ 1 分钟烘烤后的损失(A)

[0061] R² = -CH₂CH₂C(O)OMe[0062] R = -CH₂CH₂CH₂SH