

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610039656.X

[51] Int. Cl.

C08F 220/10 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

[43] 公开日 2006年10月18日

[11] 公开号 CN 1847274A

[22] 申请日 2006.4.19

[21] 申请号 200610039656.X

[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 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

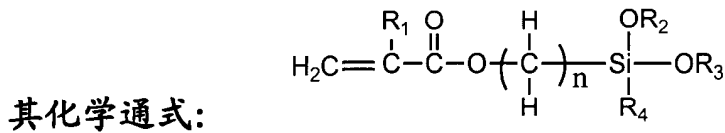
含硅偶联剂共聚物成膜树脂及其有机防反射涂膜

[57] 摘要

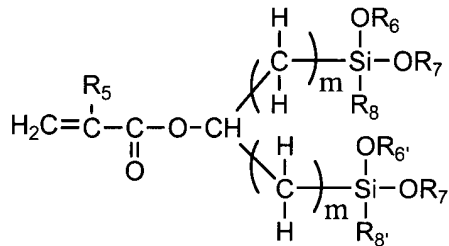
一种含硅偶联剂共聚物成膜树脂以及利用该树脂配制而成的用于以 KrF 激光(248nm)、ArF 激光(193nm)或者 F₂ 激光(157nm)为曝光光源的微电子光刻工艺中的有机底部防反射涂膜组合物。本发明成膜树脂主要由含硅丙烯酸酯类偶联剂单体 1-40 份重量和含吸光基团丙烯酸酯类单体 20-80 份重量,在自由基引发剂存在的条件下,通过在溶剂中进行共聚合反应以及相应的后处理制备而成。这种成膜树脂与稳定剂、流平剂等少量添加剂在溶剂中配制成防反射涂膜胶液。本方案利用含硅丙烯酸酯偶联剂既可以参与具有高吸光性的单体的共聚合形成具有良好的防反射性能的共聚物,也可以在加热情况下进行交联反应的特性,避免了在光刻过程中光刻胶底层与硅片之间的衍射与反射对光刻图形质量所带来的影响,获得了更好的光刻图形。

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)、含硅丙烯酸酯类偶联剂 1-40 份重量；



或者



式中：

$n=1-8$ ； $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ； $\text{R}_2=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_3=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_4=\text{OH}$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基；

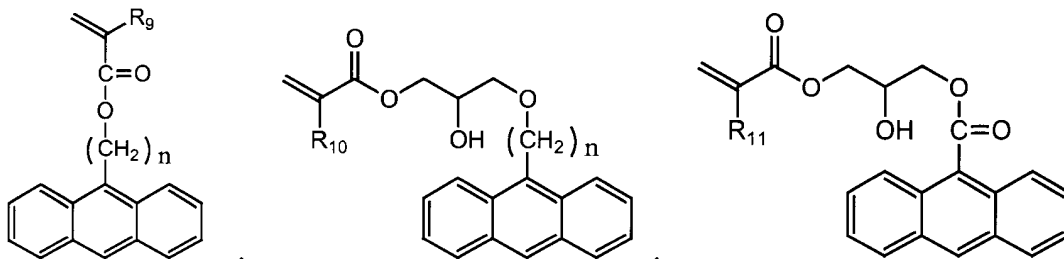
$m=1-8$ ； $\text{R}_5=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ； $\text{R}_6=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_6'=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_7=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_7'=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基； $\text{R}_8=\text{OH}$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基； $\text{R}_8'=\text{OH}$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基；

(2)、含吸光基团丙烯酸酯类单体 20-80 份重量；

所述含吸光基团丙烯酸酯类单体在以下两类物质范围中选择一种单体或两种单体：

①、含蒽基丙烯酸酯类单体

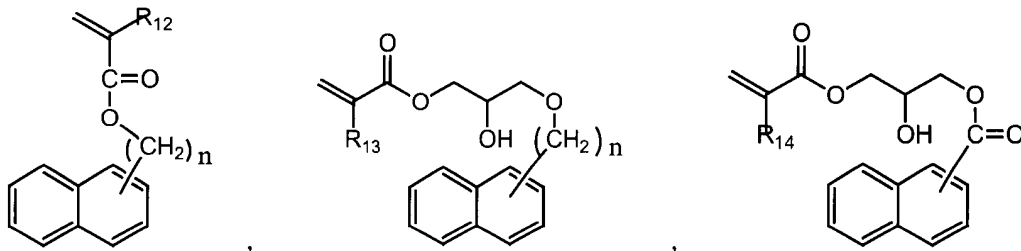
化学通式：



式中： $n=1-2$ ； $\text{R}_9=\text{H}$ 或 甲基； $\text{R}_{10}=\text{H}$ 或 甲基； $\text{R}_{11}=\text{H}$ 或 甲基；

②、含 1-萘基或 2-萘基吸光基团的丙烯酸酯类单体

其化学通式:



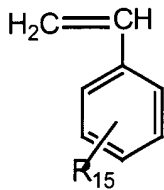
式中: $n=1-2$; $R_{12}=H$ 或甲基; $R_{13}=H$ 或甲基; $R_{14}=H$ 或甲基;

所述共聚物成膜树脂的分子量为 2000-100000, 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在以下两类物质范围中选择一种单体或两种单体 1~70 份重量:

①、苯乙烯类单体

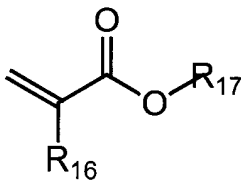
其化学通式:



式中: $R_{15}=H$ 、 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;

②、丙烯酸酯类单体

其化学通式:



式中: $R_{16}=H$ 或甲基; $R_{17}=H$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基。

3、一种有机防反射涂膜, 其特征在于: 主要由以下组份及其含量混合组成:

成膜树脂 2~30 份重量;

溶剂 70~98 份重量;

流平剂 0.1~1 份重量;

其中:

所述成膜树脂采用权利要求 1 所述的含硅偶联剂的共聚物成膜树脂;

所述溶剂, 选自下列物质之一:

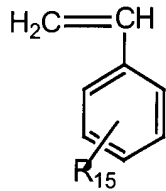
丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇单甲醚、乳酸乙酯、环己酮、甲基异丁基酮。

4、根据权利要求 3 所述的有机防反射涂膜, 其特征在于: 所述成膜树脂中

的共聚单体还包括在以下两类物质范围中选择一种单体或两种单体 1~70 份重量:

①、苯乙烯类单体

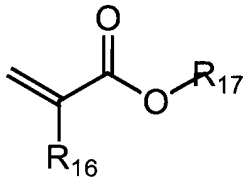
其化学通式:



式中: R₁₅=H、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 芳基或 C₁-C₂₀ 芳氧基;

②、丙烯酸酯类单体

其化学通式:



式中: R₁₆=H 或 甲基; R₁₇=H、C₁-C₂₀ 烷基或 C₁-C₂₀ 烷氧基。

含硅偶联剂共聚物成膜树脂及其有机防反射涂膜

技术领域

本发明涉及一种含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)、ArF 激光(193nm)或者 F₂ 激光(157nm)为曝光光源的微电子光刻工艺中的有机底部防反射涂层(涂膜)(BARC)组合物。

背景技术

大规模集成电路的制作需要通过光刻工艺来实现。在高分辨率的光刻工艺中,由于光刻胶的膜厚越来越薄,曝光过程中光线在光刻胶底层与硅片之间的衍射与反射情况越来越影响光刻图形的质量,导致光刻线条不垂直或不平整,以至无法成型,严重影响光刻过程的进行。为了解决这个问题,在光刻工艺中引入了防反射涂层的工艺过程,即在光刻之前,先在硅片或需要光刻的基质上涂一层可以吸收光线的涂层,然后在其上再涂光刻胶进行光刻,这样曝光光线到达光刻胶底层时即被防反射涂层吸收,避免了光线向光刻胶的反射或衍射的发生,从而保证了光刻图形的质量。人们称这种涂于光刻胶与硅片或基材之间的涂层为底部防反射涂层(涂膜)(BARC)。

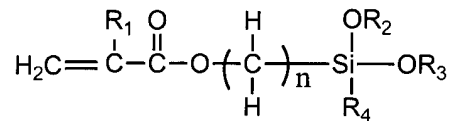
一般 BARC 涂层(涂膜)是一些有机(或无机)的对曝光波长的光线具有高吸收度的物质。在 g 线或 I 线光刻工艺中,一般使用无机防反射涂层,如 TiN、无定形碳等,而 SiON 一般作为一种光干涉材料应用于反射涂层中,它也可应用于 KrF 光刻工艺中。对有机 BARC 而言,一般应用于深紫外(DUV)光刻工艺中,它包含一种具有成膜性能的聚合物材料以及可以吸收特定光线的染料。这些染料可以混入聚合物中也可以化学键联接在聚合物分子链上。为了增加涂层的强度,减少在溶剂中的溶解性,以防止光刻过程中光刻胶层脱落,以往 BARC 涂膜要在聚合物中引入交联剂以及少量酸或碱作为交联催化剂,这些交联剂可以是配制过程中加入的现成交联剂,也可以是聚合物分子链上的具有交联功能的基团或组分。现有 BARC 涂膜的不足是:1、交联时可能有小分子物质产生影响涂膜本身的光洁度和平整性;2、由于酸或碱的存在,光刻过程中酸或碱可能会迁移到光刻胶涂层中去而影响光刻图形的质量。如果酸或碱迁移到正性化学增幅型光刻胶中,会导致光刻图形的变形,酸会引起刻蚀过度(undercut),而碱会引起刻蚀不足(footing)。

发明内容

本发明的目的是提供一种兼具高吸光性能和交联性能的共聚物成膜树脂及其有机防反射涂膜,以避免在光刻过程中光刻胶底层与硅片之间的衍射与反射对光刻图形质量所带来的影响,以获得更好的光刻图形。

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)、含硅丙烯酸酯类偶联剂 1-40 份重量;



其化学通式:

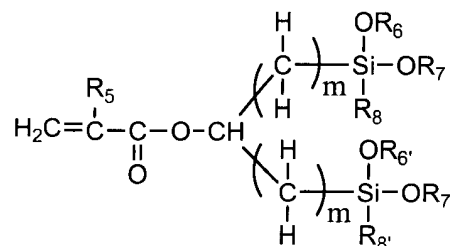
式中:

$n=1-8$; $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ; $\text{R}_2=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基; $\text{R}_3=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基; $\text{R}_4=\text{OH}$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 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);

或者



式中: $m=1-8$; $\text{R}_5=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ; $\text{R}_6=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基; $\text{R}_7=\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基;

$R_7=C_1-C_{20}$ 烷基; $R_7=C_1-C_{20}$ 烷基; $R_8=OH$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基;
 $R_8=OH$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基;

例如:

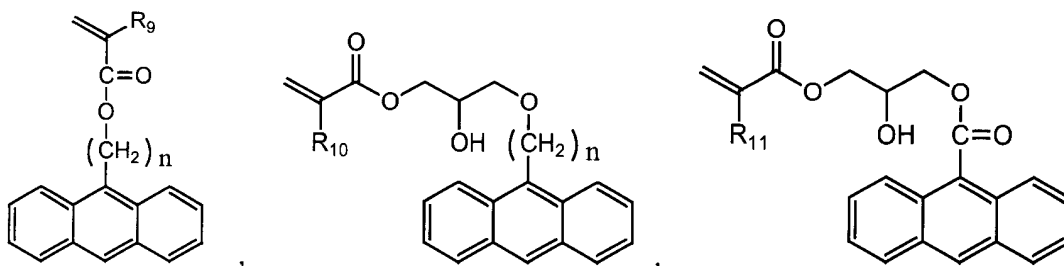
甲基丙烯酸亚甲基二(丙基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(丙基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 甲基丙烯酸亚甲基二(丙基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(丙基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 甲基丙烯酸亚甲基二(乙基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(乙基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 甲基丙烯酸亚甲基二(乙基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(乙基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 甲基丙烯酸亚甲基二(甲基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(甲基三烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 甲基丙烯酸亚甲基二(甲基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);
 丙烯酸亚甲基二(甲基二烷氧基硅烷酯) (其中烷氧基含 1-20 个碳原子);

(2)、含吸光基团丙烯酸酯类单体 20-80 份重量;

所述含吸光基团丙烯酸酯类单体在以下两类物质范围中选择一种单体或两种单体:

①、含蒽基丙烯酸酯类单体

化学通式:



式中: $n=1-2$; $R_9=H$ 或 甲基; $R_{10}=H$ 或 甲基; $R_{11}=H$ 或 甲基;

例如:

甲基丙烯酸-9-蒽甲基酯;
 丙烯酸-9-蒽甲基酯;
 甲基丙烯酸-9-蒽乙基酯;
 丙烯酸-9-蒽乙基酯;
 甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-甲基蒽)]丙基酯;
 丙烯酸[-2-羟基-3-(9-甲基蒽)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-乙基蒽)]丙基酯;

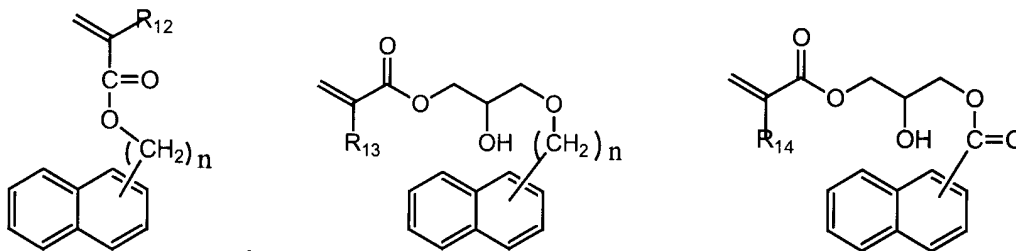
丙烯酸[-2-羟基-3-(9-乙基蒽)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-羧基蒽)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(9-羧基蒽)]丙基酯;

②、含 1-萘基或 2-萘基吸光基团的丙烯酸酯类单体

其化学通式:



式中: $n=1-2$; $R_{12}=H$ 或 甲基; $R_{13}=H$ 或 甲基; $R_{14}=H$ 或 甲基;

例如:

甲基丙烯酸-1-萘甲基酯;

甲基丙烯酸-2-萘甲基酯;

丙烯酸-1-萘甲基酯;

丙烯酸-2-萘甲基酯;

甲基丙烯酸-1-萘乙基酯;

甲基丙烯酸-2-萘乙基酯;

丙烯酸-1-萘乙基酯;

丙烯酸-2-萘乙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(2-甲基萘)]丙基酯

丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(2-甲基萘)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-乙基萘)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(2-乙基萘)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(1-乙基萘)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(2-乙基萘)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-羧基萘)]丙基酯;

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(2-羧基萘)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(1-羧基萘)]丙基酯;

丙烯酸[-2-羟基-3-(2-羧基萘)]丙基酯;

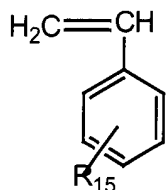
所述共聚物成膜树脂的分子量为 2000-100000，分子量分布为 1.4-2.8。

上述技术方案中的有关内容解释如下：

1、上述方案中，所述共聚单体还包括在以下两类物质范围中选择一种单体或两种单体 1~70 份重量：

①、苯乙烯类单体

其化学通式：



式中： $R_{15}=H$ 、 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；

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；

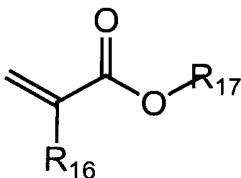
3, 5-二乙氧基苯乙烯；

对苯氧基苯乙烯；

对 2-羟乙氧基苯乙烯；

②、丙烯酸酯类单体

其化学通式：



式中： $R_{16}=H$ 或 甲基； $R_{17}=H$ 、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基；

例如：

甲基丙烯酸羟乙酯；

丙烯酸羟乙酯；

甲基丙烯酸甘油酯；

丙烯酸羟甘油酯；

甲基丙烯酸乙氧羟乙基酯；

丙烯酸乙氧羟乙基酯。

2、关于聚合反应

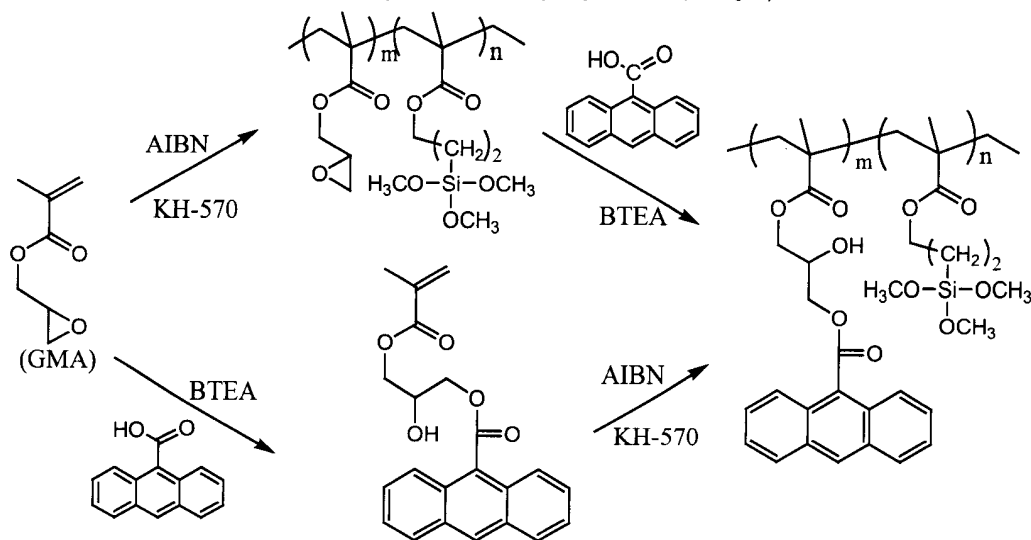
(1)、上述有共聚合反应可在各种溶剂单独或他们的混合物中进行，这些溶剂包括甲醇、乙醇、二氧六环、丙酮、环己酮，四氢呋喃、丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA)，丙二醇单甲醚 (PGME) 甲苯、苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷等。

(2)、这些共聚合反应可在各种自由基引发剂存在下进行，包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等偶氮引发剂，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：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 16~28 小时。

(4)、

某些共聚物除了可以直接由他们相应的单体共聚合形成之外，也可以由特定组成的聚合物经过适当的化学反应而得到。如下式所示：



上式说明，含吸光基团的共聚物可由以下两种途径获得：

①、第一步，由 GMA 单体与 KH-570 含硅单体在 AIBN 引发剂作用下，聚合获得中间聚合物；第二步，将该中间聚合物再与吸光基团在 BTEA 催化剂作用下进行化学反应，最终获得含吸光基团的共聚物。

②、第一步，由 GMA 单体与吸光基团在 BTEA 催化剂作用下进行化学反应，获得含吸光基团的单体；第二步，将该单体与 KH-570 含硅单体在 AIBN 引发剂作用下聚合，最终获得含吸光基团的共聚物。

实际操作中用那种方法，应根据工艺要求及成本计算来决定。

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

合成的共聚物溶液可以直接应用，如果需要，共聚物也可在甲醇、乙醇、异丙醇、庚烷、己烷、环己烷、戊烷、石油醚、乙醚等溶剂中沉淀分离，真空干燥后共聚物的收率为 50%-90%。

为达到上述目的，本发明有机防反射涂膜采用的技术方案是：一种有机防反射涂膜，主要由以下组份及其含量混合组成：

成膜树脂	2~30 份重量；
溶剂	70~98 份重量；
流平剂	0.1~1 份重量；

其中：

所述成膜树脂采用上述方案所述的含硅偶联剂的共聚物成膜树脂；

所述溶剂，选自下列物质之一：

丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乳酸乙酯、环己酮、甲基异丁基酮。

防反射涂层溶液的其他添加剂，还可以包括交联剂(可以不用)，催化剂(可以不用)，稳定剂等少量组分。

本发明的构思和特点：一般防反射涂层都需要具有热交联能力，使其在涂膜后加热发生交联反应，使涂膜具有良好抗刻蚀性能，同时对涂在反射层上面的光刻胶涂层具有良好附着力又不会因发生化学物质，如酸，碱或溶剂的转移产生不良影响。因此，某些 BARC 用加交联剂及催化剂的方法达到此目的。如加入 Cymel 303 或 Powderlink 1174 (Cytec Industries, Inc.) 等交联剂，以及 PTSA (对甲苯磺酸) 等酸性催化剂。本发明提供了一种兼具高吸光性能和交联性能的共聚物，它具有在加热情况下或在极小量水或酸存在下发生的自身交联作用，及与其他含羟基化合物进行交联反应的能力。这种含硅偶联剂与另一种含高吸光基团的单体进行共聚合获得一种具有交联能力的高吸光性的共聚

物成膜树脂,这种成膜树脂与稳定剂,流平剂等少量添加剂在合适的溶剂中配制成底部防反射涂层胶液,应用于深紫外光刻过程中。本方案利用含硅丙烯酸酯偶联剂既可以参与具有高吸光性的单体的共聚合形成具有良好的防反射性能的共聚物,也可以在加热情况下进行交联反应的特性,克服了外加酸、碱催化剂对光刻工艺的影响。

由于上述方案的运用,本发明与现有技术相比具有以下优点:

1、本发明由于自身具有交联性能,在加热条件下可以起到交联作用,不需要再加交联剂和相应的酸或碱催化剂,因此克服了以往防反射涂膜含有交联剂及酸或碱催化剂所带来的缺陷。

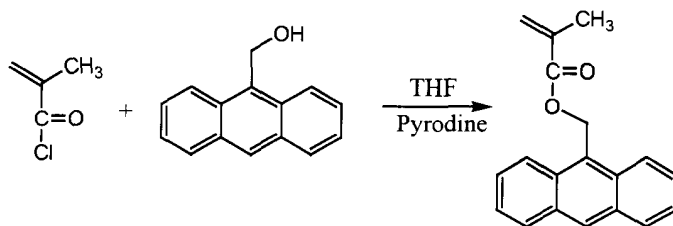
2、本发明由于采用的是含硅偶联剂,因此对硅芯片基质具有良好的粘附性,不容易脱落。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述:

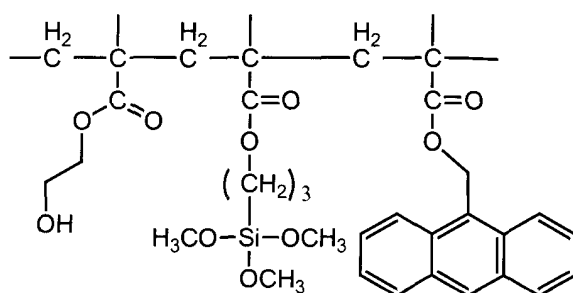
实施例一:

(1). 甲基丙烯酸-9-蒽甲基酯的合成:



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 104 克 9-甲基蒽醇,40.0 克吡啶,300 克四氢呋喃。慢慢加入甲基丙烯酸酰氯 54.5 克。加热至 60-65℃,继续搅拌 6 小时后,过滤除去固体。加入 300 克乙酸乙酯,水洗三次后真空浓缩得产物甲基丙烯酸-9-蒽甲基酯,收率 82%。

(2).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。共聚物成膜树脂的化学式(不表示序列结构)如下:

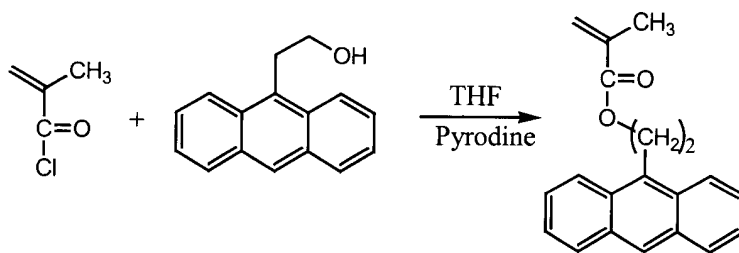


甲基丙烯酸-9-蒎甲基酯	48.3 克;
甲基丙烯酸-2-羟乙酯	28.5 克;
甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570)	18.6 克。

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，加入甲基丙烯酸-9-蒎甲基酯 48.3 克，甲基丙烯酸-2-羟乙酯 28.5 克，甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 (KH570) 18.6 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) 5.0 克在 20 克四氢呋喃中的溶液，继续反应回流 16-24 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，聚合物溶液在甲醇中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 85%。

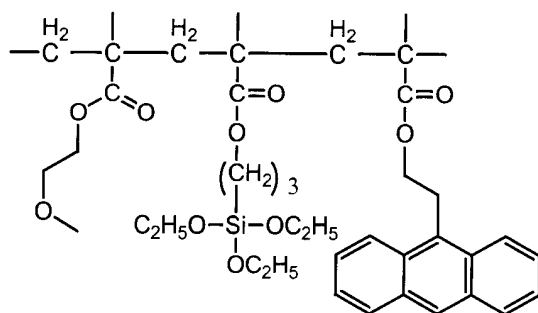
实施例二：

(1). 甲基丙烯酸-9-蒎乙基酯的合成：



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 111.0 克 9-乙基蒎醇，40.0 克吡啶，300 克四氢呋喃。慢慢加入甲基丙烯酸酰氯 54.5 克。加热至 60-65℃，继续搅拌 6 小时后，过滤除去固体。加入 300 克乙酸乙酯，水洗三次后真空浓缩得产物甲基丙烯酸-9-蒎乙基酯，收率 81%。

(2). 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，共聚物成膜树脂的化学式（不表示序列结构）如下：



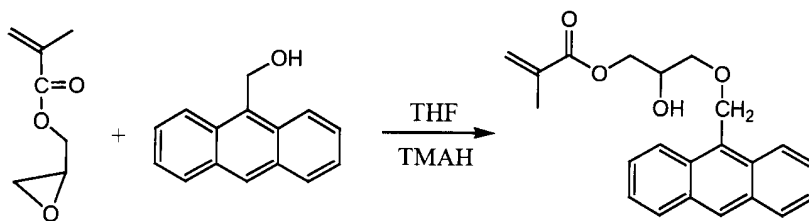
甲基丙烯酸-9-蒎乙基酯	50.7 克;
甲基丙烯酸-2-甲氧基乙基酯	36.0 克;

甲基丙烯酸丙基三乙氧基硅烷酯 18.9 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，加入甲基丙烯酸-9-蒎乙基酯 50.7 克，甲基丙烯酸-2-甲氧基乙基酯 36.0 克，甲基丙烯酸丙基三乙氧基硅烷酯 (KH570) 18.9 克，四氢呋喃 450 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) 5.5 克在 20 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，聚合物溶液在甲醇中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 86%。

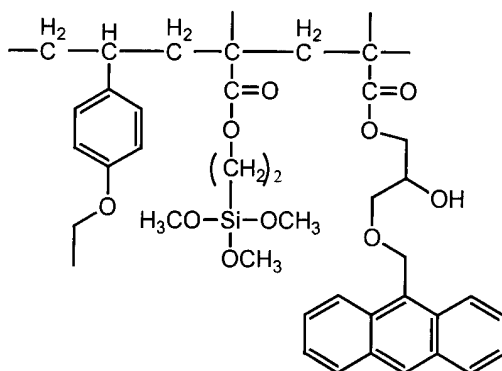
实施例三：

(1). 甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-蒎甲基)]丙基酯的合成：



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 104 克 9-蒎甲基醇，40.0 克四甲胺基氢氧化铵 (TMAH)，300 克丙二醇单甲醚 (PGME)。慢慢加入甲基丙烯酸环氧丙酯 72.5 克，加热至 120-125℃，继续搅拌 24 小时。加入 300 克乙酸乙酯，水洗三次后真空浓缩得产物甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-甲基蒎)]丙基酯，收率 82%。

(2). 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，共聚物成膜树脂的化学式（不表示序列结构）如下：



对乙氧基苯乙烯 20.0 克；

甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-甲基蒎)]丙基酯 46.7 克；

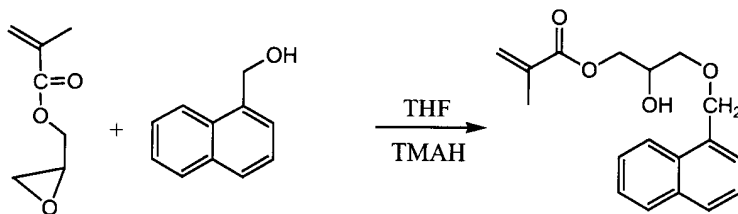
甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯 16.5 克。

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, 加入对乙氧基苯乙烯 20.0 克, 甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-甲基蒽)]丙基酯 46.7 克, 甲基丙烯酸乙基三甲氧基硅烷酯 16.5 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) 4.7 克在 100 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 1-24 小时后, 加入 80 克 A-21 (Rohm & Haas, Amberlyst 21) 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, 聚合物溶液在甲醇中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 80%。

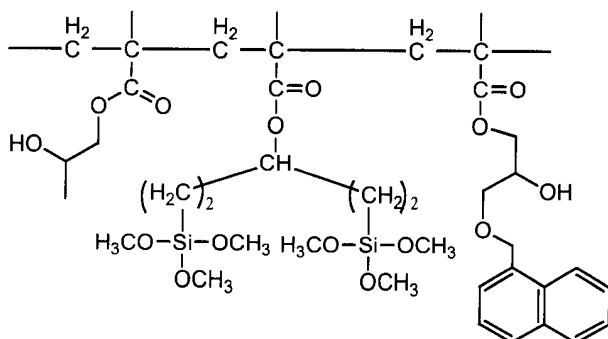
实施例四:

(1). 甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯的合成:



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 78.0 克 1-甲基萘醇, 40.0 克四甲胺基氢氧化铵(TMAH), 300 克丙二醇单甲醚 (PGME)。慢慢加入甲基丙烯酸环氧丙酯 72.5 克, 加热至 120-125℃, 继续搅拌 24 小时。加入 300 克乙酸乙酯, 水洗三次后真空浓缩得产物甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯, 收率 86%。

(2). 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, 共聚物成膜树脂的化学式 (不表示序列结构) 如下:



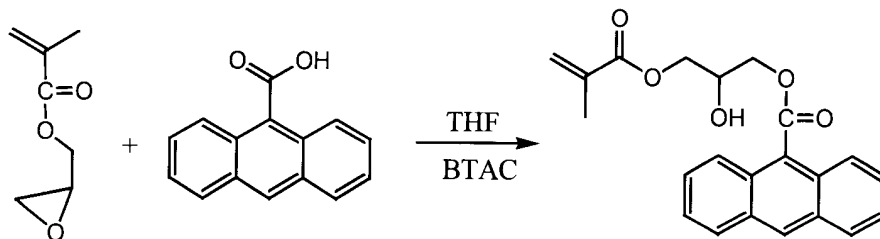
甲基丙烯酸-2-羟基丙基酯	24.4 克;
甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯	40.7 克;
甲基丙烯酸亚甲基双乙基三甲氧基硅烷酯	18.7 克。

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，加入甲基丙烯酸-2-羟基丙基酯 24.4 克，甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(1-甲基萘)]丙基酯 40.7 克，甲基丙烯酸亚甲基双乙基三甲氧基硅烷酯 18.7 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) 4.8 克在 100 克四氢呋喃中的溶液，继续反应回流 18-28 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，聚合物溶液在甲醇中沉淀，真空干燥后得聚合物固体，收率 82%。

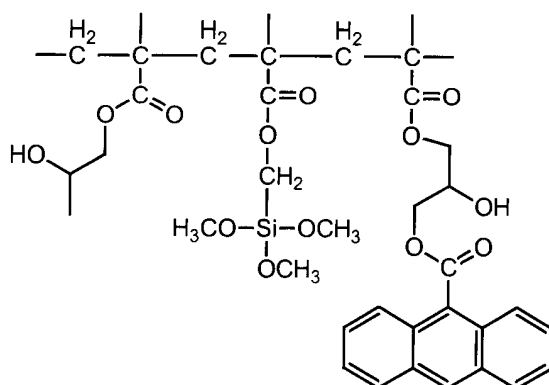
实施例五：

(1). 甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-羧基萘)]丙基酯的合成：



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 111.0 克 9-萘甲酸，113.8 克苄基三乙基氯化铵 (BTAC)，300 克四氢呋喃。慢慢加入甲基丙烯酸环氧丙酯 73.0 克，加热至 60-70℃，继续搅拌 16 小时。加入 300 克乙酸乙酯，水洗三次后真空浓缩得产物甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-羧基萘)]丙基酯，收率 84%。

(2). 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，共聚物成膜树脂的化学式（不表示序列结构）如下：



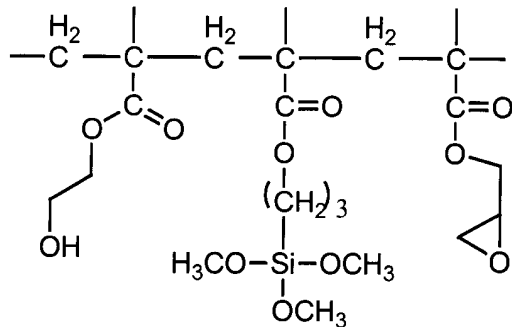
甲基丙烯酸-2-羟基丙基酯	23.8 克；
甲基丙烯酸[-2-羟基-3-(9-羧基萘)]丙基酯	40.8 克；
甲基丙烯酸甲基三甲氧基硅烷酯	11.1 克。

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，加入甲基丙烯酸-2-羟基丙基酯 23.8

克, 甲基丙烯酸[2-羟基-3-(9-羧基蒽)]丙基酯 40.8 克, 甲基丙烯酸甲基三甲氧基硅烷酯 11.1 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) 4.9 克在 100 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 8-18 小时后, 然后冷却至室温。用庚烷提取三次, 聚合物溶液在异丙醇中沉淀, 真空干燥后得聚合物固体, 收率 82%。

实施例六:

(1). 预聚物 (I) 的合成:



甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯

65.0 克;

甲基丙烯酸环氧丙基酯

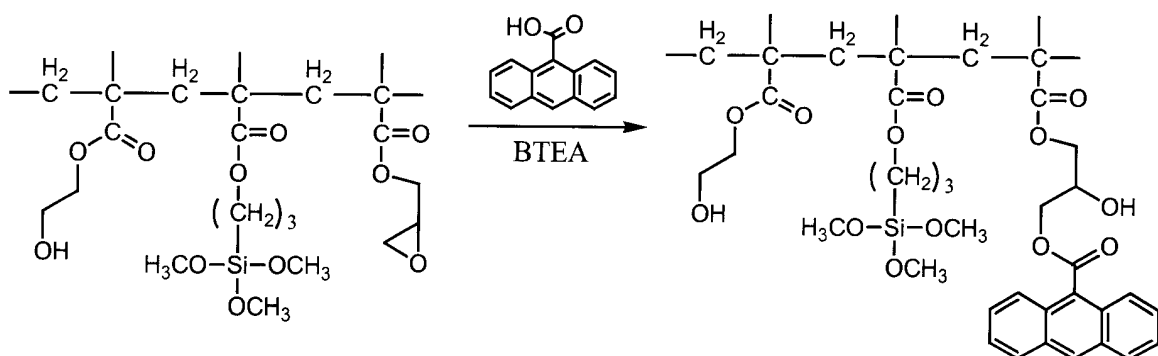
49.7 克;

甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯

37.2 克。

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, 加入甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 65.0 克, 甲基丙烯酸环氧丙酯 49.7 克, 甲基丙烯酸丙基三甲氧基硅烷酯 37.2 克, 丙二醇单甲醚 (PGME) 300 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) 7.5 克在 50 克四氢呋喃中的溶液, 继续反应回流 16-24 小时后, 然后冷却至室温, 得预聚物 (I) 502 克 (含固量约 30.2%)。

(2). 一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂, 由以上合成的预聚物 (I) 与 9-蒽甲酸在催化剂存在的条件下, 通过加热反应制备而成, 共聚物成膜树脂的化学式 (不表示序列结构) 如下:



9-蒽甲酸

111.0 克;

苜基三乙基氯化铵(BTAC)

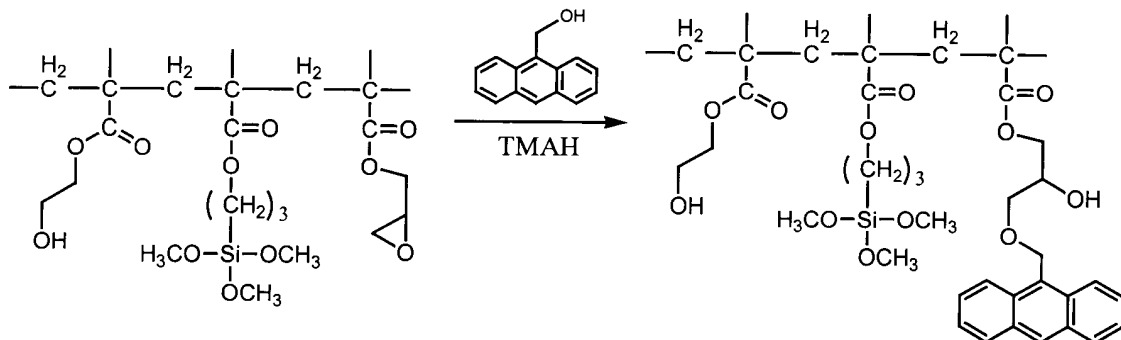
113.6 克;

预聚物 (I) 250.0 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，加入预聚物 (I) 250 克，9-蒽甲酸 111.0 克，苄基三乙基氯化铵 (BTAC) 114 克，丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 250 克，在搅拌下通氮气 10 分钟，然后加热至 120-125℃，继续反应回流 24 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，得聚合物溶液 (含固量约 25.4%)，待用。

实施例七：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由以上实施例六中合成的预聚物 (I) 与 9-蒽甲醇在催化剂存在的条件下，通过加热反应制备而成，共聚物成膜树脂的化学式 (不表示序列结构) 如下：

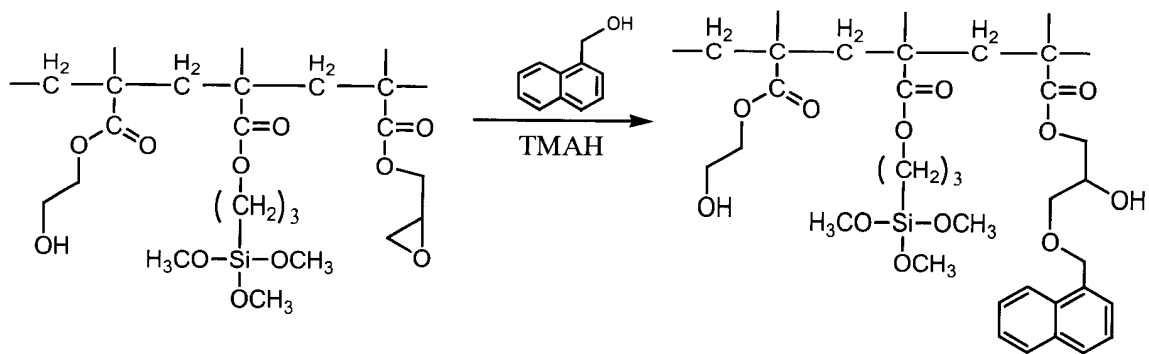


9-蒽甲醇	104.0 克；
四甲基氢氧化铵 (TMAH)	41.5 克；
预聚物 (I)	250.0 克。

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，加入预聚物 (I) 250.0 克，9-蒽甲醇 104.0 克，四甲基氢氧化铵 (TMAH) 41.5 克，丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 300 克，在氮气保护下加热至 120-125℃，继续反应回流 24 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，得聚合物溶液 (含固量约 25.2%)，待用。

实施例八：

一种含硅偶联剂的共聚物成膜树脂，由以上实施例六中合成的预聚物 (I) 与 1-萘甲醇在催化剂存在的条件下，通过加热反应制备而成，共聚物成膜树脂的化学式 (不表示序列结构) 如下：



1-萘甲醇	79.0 克;
四甲基氢氧化铵(TMAH)	41.5 克;
预聚物 (I)	250.0 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，加入预聚物 (I) 250.0 克，1-萘甲醇 79.0 克，四甲基氢氧化铵(TMAH) 41.5 克，丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 300 克，在氮气保护下加热至 120-125℃，继续反应回流 24 小时后，然后冷却至室温。用庚烷提取三次，得聚合物溶液 (含固量约 25.2%)，待用。

实施例九：

一种防反射涂膜的配制方法：在一个干净的新的 250 毫升聚丙烯塑料瓶中，加入 5.8 克实施例一中制备的共聚物，100 克电子级丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 溶剂，以及 0.12 克 9-蒎乙酮，0.15 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：上述配制的防反射涂膜在 6"-8" 硅片上以 2000-6000 转/分钟的速度旋转成膜，在 175℃ 热板上烘烤 90-180 秒钟，膜厚 100-1000Å，具有良好的吸光性能，适合用于以 KrF 激光 (248nm)，ArF 激光 (193nm) 或者 F₂ 激光 (157nm) 为曝光光源的微电子光刻工艺中的底层有机防反射涂层。

实施例十：

一种防反射涂层的配制方法：在一个干净的新的 250 毫升聚丙烯塑料瓶中，加入 20.0 克实施例七中制备的共聚物，80.0 克电子级丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 溶剂，以及 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 175℃热板上烘烤 90-180 秒钟，膜厚 100-1000Å，具有良好的吸光性能，适合用于以 KrF 激光（248nm），ArF 激光（193nm）或者 F₂ 激光（157nm）为曝光光源的微电子光刻工艺中的底层有机防反射涂层。

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。