



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105566552 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201610124285.9

G03F 7/004(2006.01)

(22)申请日 2016.03.04

(56)对比文件

CN 103467646 A, 2013.12.25,

CN 104211867 A, 2014.12.17,

US 2013/0011783 A1, 2013.01.10,

CN 105237669 A, 2016.01.13,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105566552 A

(43)申请公布日 2016.05.11

审查员 王碧云

(73)专利权人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72)发明人 刘敬成 徐文佳 李虎 刘仁
袁妍 刘晓亚

(51)Int.Cl.

C08F 212/14(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/32(2006.01)

C08F 8/00(2006.01)

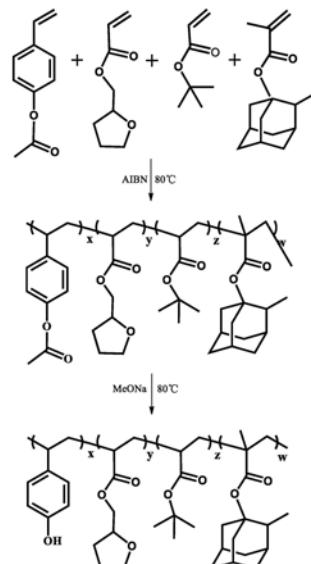
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种丙烯酸酯共聚物及其制成的248nm光刻胶组合物

(57)摘要

本发明公开了一种自由基共聚合法制备的248nm深紫外光刻胶用丙烯酸酯共聚物，属于光刻胶领域。该丙烯酸酯共聚物主要是以对乙酰氧基苯乙烯(ASM)、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯(MAM)、丙烯酸叔丁酯(TBA)、丙烯酸四氢呋喃酯(TA)为共聚单体，在引发剂存在下进行自由基共聚，制得丙烯酸酯共聚物，再加入一定量的甲醇钠和甲醇进行醇解，得到的共聚物最终应用在248nm光刻胶中。本发明制备方法简单，反应条件温和，所制备的共聚物适用于248nm光刻胶。



1. 一种由丙烯酸酯共聚物制成的248nm光刻胶组合物,其特征在于所述248nm光刻胶组合物所含组分及各组分的质量分数为:

丙烯酸酯共聚物	11~18%
产酸剂	0.2~3%
溶剂	80~88%
碱性添加剂	0.01~0.05%
流平剂	0.03~0.10%;

所述丙烯酸酯共聚物,所含组分及各组分所占的质量 分数为:

对乙酰氧基苯乙烯	20~40%
丙烯酸叔丁酯	10~20%
丙烯酸四氢呋喃酯	5~15%
2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯	1~15%
引发剂	5~15%
溶剂	35~50%;

所述共聚物的制备方法包括如下步骤:

(1) 在单口烧瓶中加入20~40%对乙酰氧基苯乙烯、10~20%丙烯酸叔丁酯、5~15%丙烯酸四氢呋喃酯、1~15%2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、5~15%引发 剂、35~50%溶剂,向单口烧瓶中通氮气5min除氧后密封;所述引发剂为偶氮 二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化二苯甲酰、叔丁基过 氧化氢、苯甲酸过氧化氢中的一种或多种;所述溶剂为甲醇;

(2) 将单口烧瓶置于70~90℃油浴反应20~24小时,反应结束后往单口瓶中加入甲醇钠甲醇溶液进行醇解,醇解4~8h,反应结束;所述甲醇钠甲醇溶液中 甲醇钠与对乙酰氧基苯乙烯的摩尔比为1~1.1:1;

(3) 以丙酮为溶剂,水为沉淀剂,将步骤(2)所得产物反复溶解、沉淀3 次,将沉淀物置于30℃真空烘箱干燥,得白色固体,即为所述丙烯酸酯共聚物。

2. 根据权利要求1所述的248nm光刻胶组合物,其特征在于所述产酸剂为 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) 碘鎓四氟硼酸盐、双(4-叔丁基苯) 碘鎓六氟磷酸盐、双(4-叔丁苯基) 碘 鎇三氟甲磺酸盐、双(4-叔丁基苯基) 碘鎓全氟-1-丁烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基) 碘鎓全氟辛烷磺酸盐、三苯基锍六氟磷酸 盐、三苯基锍鎓三氟甲磺酸盐、三苯基锍鎓樟脑磺酸盐、三苯基锍鎓全氟-1-丁 基磺酸盐、三苯基锍鎓全氟辛烷磺酸盐、4-甲氧苯基苯基碘鎓三氟代甲烷磺酸盐、对-甲苯基二苯基锍鎓三氟甲磺酸盐、对甲苯基二苯基锍全氟辛烷磺酸盐、对甲 苯基二苯基锍全氟-1-丁烷磺酸盐、对甲苯基二苯基锍樟脑磺酸盐、2,4,6-三 甲基苯基二苯基锍三氟代甲烷磺酸盐、4-叔-丁基苯基二苯基锍三氟代甲烷磺酸 盐、4-苯基苯硫基二苯基锍六氟代磷酸盐、1-(2-萘酰甲基) 硫醇鎓三氟代甲烷磺 酸盐、4-羟基-1-萘基二甲基锍三氟代甲烷磺酸盐、2-甲基-4,6-双(三氯代甲基)-1, 3,5-三嗪、2,4,6-三(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯代甲基)-1, 3,5-三嗪、2-(4-氯代苯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧苯基)-4, 6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧苯基)-4, 6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧-

1-萘基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3, 5-三嗪、2-(苯并[d][1,3]二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4,5-三甲氧苯乙烯基)-4, 6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-二甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1, 3,5-三嗪、2-(2-甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-丁氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-戊氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3, 5-三嗪、二苯基二砜、二对甲苯基二砜、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-氯代苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对-甲苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-叔-丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲苯基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、(苯甲酰)(苯基磺酰基)重氮甲烷、对-甲苯磺酸1-苯甲酰-1-苯基甲酯(所谓的安息香甲苯磺酸酯)、对-甲苯磺酸2-苯甲酰-2-羟基-2-苯基乙酯(所谓的A-羟甲基安息香甲苯磺酸酯)、三甲烷磺酸1,2,3-苯三基酯、对-甲苯磺酸2,6-二硝基苯甲酯、对-甲苯磺酸2-硝基苯甲酯、对-甲苯磺酸4-硝基苯甲酯、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-丁烷磺酸)丁二酰亚胺、N-(全氟辛烷磺酸)丁二酰亚胺、N-(全氟-1-丁烷磺酸)邻苯二甲酰亚胺、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-丁烷磺酸)-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-丁烷磺酸)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)萘甲叉酰亚胺中的任意一种或者几种；所述溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯、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多种；所述碱性添加剂为四正丁基氢氧化铵、四丁基乙酸铵、2,6-二异丙基苯胺、三乙醇胺中的一种或多种；所述流平剂为月桂醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯十六烷基醚、脱水山梨醇单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐硬脂酸酯中的一种或多种。

一种丙烯酸酯共聚物及其制成的248nm光刻胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及功能高分子材料领域,尤其是涉及一种丙烯酸酯类单体聚合所得的丙烯酸酯共聚物以及用其制备248nm的光刻胶组合物。

背景技术

[0002] 光致抗蚀剂又称光刻胶,在微电子行业具有重要地位,可借助其曝光前后溶解性能的变化,将电路图形转移到基板上制备微电子线路。

[0003] 因现代微电子工业的快速发展,集成电路的线宽已步入到深亚微米级和纳米级内,随之而来的是光刻技术的同步提升。248nm光刻胶组合物主要基于248nmKrF准分子激光光刻光刻技术,其通常属于化学增幅型光刻胶。

[0004] 化学增幅型光刻胶主要是由感光树脂、光产酸剂、添加剂和溶剂四种主要成分组成的对光敏感的混合液体。感光树脂经光照后,曝光区能很快地发生化学反应,光产酸剂会发生光化学分解而产生少量酸,在加热条件下,这些酸则会催化曝光区的聚合物发生分解(正性光刻胶)或交联(负性光刻胶),使其在显影液中的溶解性发生变化,而酸自身并不会被反应所消耗,可循环使用,因而很大程度上增加了曝光的量子效率和灵敏度。经适当的显影处理,溶去可溶性部分,就可得到所需图像。在光刻胶的主要组分中,感光树脂最为重要,其决定光刻胶的溶解速率,抗蚀刻性等。

[0005] 目前,经研究发现,丙烯酸酯类共聚物合成工艺简单、分辨率和灵敏度高等优点,且丙烯酸酯单体种类多,可以根据树脂的各种性能要求选择合适的单体进行共聚。因此在248nm光刻胶领域中有着非常大的应用价值。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供一种丙烯酸酯共聚物及其制成的248nm光刻胶组合物。本发明光刻胶组合物具有良好的附着力、耐磨性、较高硬度、耐化学腐蚀性以及良好的耐蚀刻性的优点。

[0007] 本发明的技术方案:

[0008] 一种丙烯酸酯共聚物,该共聚物所含组分及各组分所占的质量分数为:

对乙酰氧基苯乙烯	20~40%
丙烯酸叔丁酯	10~20%
丙烯酸四氢呋喃酯	5~15%
2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯	1~15%
引发剂	5~15%
溶剂	35~50%。

[0010] 所述共聚物的制备方法包括如下步骤:

[0011] (1) 在单口烧瓶中加入20~40%对乙酰氧基苯乙烯、10~20%丙烯酸叔丁酯、5~15%丙烯酸四氢呋喃酯、1~15%2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、5~15%引发剂、35~50%溶剂,向单口烧瓶中通氮气5min除氧后密封;所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化氢、苯甲酸过氧化氢中的一种或多种;所述溶剂为甲醇;

[0012] (2) 将单口烧瓶置于70~90℃油浴反应20~24小时,反应结束后往单口瓶中加入甲醇钠甲醇溶液进行醇解,醇解4~8h,反应结束;所述甲醇钠甲醇溶液中甲醇钠与对乙酰氧基苯乙烯的摩尔比为1~1.1:1;

[0013] (3) 以丙酮为溶剂,水为沉淀剂,将步骤(2)所得产物反复溶解、沉淀3次,将沉淀物置于30℃真空烘箱干燥,得白色固体,即为所述丙烯酸酯共聚物。

[0014] 一种由所述丙烯酸酯共聚物制成的248nm光刻胶组合物,所述248nm光刻胶组合物所含组分及各组分的质量分数为:

丙烯酸酯共聚物	11~18%
产酸剂	0.2~3%
[0015] 溶剂	80~86%
碱性添加剂	0.01~0.05%
流平剂	0.03~0.10%。

[0016] 所述产酸剂为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)碘鎓四氟硼酸盐、双(4-叔丁基苯)碘鎓六氟磷酸盐、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-丁烷磺酸盐、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、三苯基锍六氟磷酸盐、三苯基锍鎓三氟甲磺酸盐、三苯基锍鎓樟脑磺酸盐、三苯基锍鎓全氟-1-丁基磺酸盐、三苯基锍鎓全氟辛烷磺酸盐、4-甲氧苯基苯基碘鎓三氟代甲烷磺酸盐、对-甲苯基二苯基锍鎓三氟甲磺酸盐、对甲苯基二苯基锍全氟辛烷磺酸盐、对甲苯基二苯基锍全氟-1-丁烷磺酸盐、对甲苯基二苯基锍樟脑磺酸盐、2,4,6-三甲基苯基二苯基锍三氟代甲烷磺酸盐、4-叔-丁基苯基二苯基锍三氟代甲烷磺酸盐、4-苯基苯硫基二苯基锍六氟代磷酸盐、1-(2-萘酰甲基)硫醇鎓三氟代甲烷磺酸盐、4-羟基-1-萘基二甲基锍三氟代甲烷磺酸盐、2-甲基-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-氯代苯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧-1-萘基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(苯并[d][1,3]二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4,5-三甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-二甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(2-甲氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-丁氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-戊氧苯乙烯基)-4,6-双(三氯代甲基)-1,3,5-三嗪、二苯基二砜、二对甲苯基二砜、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-氯代苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对-甲苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-叔-丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2,

4-二甲苯基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、(苯甲酰)(苯基磺酰基)重氮甲烷、对-甲苯磺酸1-苯甲酰-1-苯基甲酯(所谓的安息香甲苯磺酸酯)、对-甲苯磺酸2-苯甲酰-2-羟基-2-苯基乙酯(所谓的A-羟甲基安息香甲苯磺酸酯)、三甲烷磺酸1,2,3-苯三基酯、对-甲苯磺酸2,6-二硝基苯甲酯、对-甲苯磺酸2-硝基苯甲酯、对-甲苯磺酸4-硝基苯甲酯、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-丁烷磺酸)丁二酰亚胺、N-(全氟辛烷磺酸)丁二酰亚胺、N-(全氟-1-丁烷磺酸)邻苯二甲酰亚胺、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-丁烷磺酸)-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-丁烷磺酸)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)萘甲叉酰亚胺中的任意一种或者几种；所述溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯、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多种；所述碱性添加剂为四正丁基氢氧化铵、四丁基乙酸铵、三正辛、2,6-二异丙基苯胺、三乙醇胺中的一种或多种；所述流平剂为月桂醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯十六烷基醚、脱水山梨醇单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐硬脂酸酯中的一种或多种。

[0017] 本发明的有益技术效果：

[0018] (1) 本发明采用对乙酰氧基苯乙烯、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸四氢呋喃酯等共聚物单体，对乙酰氧基苯乙烯在醇解过程中乙酰基变成羟基，增加光刻胶在248nm曝光下的光透明性，并且提高光刻胶与硅片之间的附着力，丙烯酸叔丁酯在产酸剂的作用下脱去叔丁基变为丙烯酸能提高在碱性显影液中的溶解性，2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯由于具有脂环族结构，含碳量比较高可以提高树脂的抗蚀刻性。

[0019] (2) 本发明通过调节引发剂的用量与反应温度来调节所制备共聚物的分子量及其分布，本发明聚合条件温和，聚合物分子量及其分布可控性强，聚合物产物性能优异，制备操作简单，产物应用性能好。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1中醇解前、后的共聚物结构图。

[0021] 图2为本发明实施例1中醇解前、后的共聚物红外光谱图。

[0022] 图3为本发明实施例1中醇解前、后的共聚物核磁谱图。

[0023] 图4为由实施例1制备的丙烯酸共聚物制成的光刻胶组合物显影后的超景深显微镜图片。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例，对本发明进行具体描述。

[0025] 实施例1

[0026] 一种丙烯酸共聚物，所述共聚物的制备方法包括如下步骤：

[0027] 往100ml的单口瓶中加入8.921g对乙酰氧基苯乙烯(ASM)、2.563g丙烯酸叔丁酯(TBA)、1.562g丙烯酸四氢呋喃酯(TA)、3.515g 2-甲基-2-甲基丙烯酸金刚烷酯(MAM)、

1.987g偶氮二异丁腈(AIBN)和34.446g溶剂甲醇,往烧瓶中通氮气5min除去氧后密封,置于80℃油浴反应20h,再加入34.446g甲醇和0.297g甲醇钠醇解6h,将所得产物溶于丙酮,水为沉淀剂,溶解沉淀3次,将沉淀物置于30℃真空干燥箱干燥,得到白色固体,即为所述丙烯酸共聚物。

[0028] 反应过程中醇解反应前后产物的红外光谱如图2所示;醇解反应前后产物的核磁谱图如图3所示。

[0029] 图2为合成共聚物过程中醇解前后产物的红外谱图,由图可知,760cm⁻¹和700cm⁻¹处为单取代苯环的面外弯曲振动峰,3000cm⁻¹左右处为C-H的伸缩振动峰,1375cm⁻¹处为甲基中C-H的弯曲振动峰;曲线a中1770cm⁻¹处为酯基上C=O的伸缩振动峰,1200cm⁻¹处为C-O-C羧酸酯中的伸缩振动峰;曲线b中酯基上C=O峰较弱,在1700cm⁻¹处峰较强;在3700cm⁻¹~3100cm⁻¹有宽的吸收峰为脱乙酰基之后,与苯环相连的-OH的伸缩振动峰,说明有部分保护基团脱去。

[0030] 图3为合成共聚物过程中醇解前后产物的核磁谱图,以氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆,δ=2.5)为溶剂。图a,b中δ=0.9为主链上-CH₃上的H,δ=1.7和δ=1.9为主链-CH₂-上的H,δ=2.3为主链中δ=-CH-中的H,δ=3.3和δ=3.7附近为与氧原子相连的-CH及-CH₂上的H,δ=6.5附近为的苯环上的H.b中δ=9处为酚羟基上的H,说明保护基团已经脱去。

[0031] 光刻胶组合物的制备及显影测试,各组分成分的质量及显影工艺方法包括如下步骤:

[0032] 在避光条件下取合成成膜树脂丙烯酸酯共聚物11.92g,产酸剂二苯基碘鎓樟脑磺酸盐0.48g,溶剂87.5g,碱性添加剂四正丁基氢氧化铵0.04g,流平剂山梨糖醇酐单棕榈酸酯0.06g光刻胶组分放入洁净的20mL玻璃瓶中,磁力搅拌24h,待搅拌均匀后通过0.45μm有机系超滤膜过滤入洁净的,得到液态248nm光刻胶组合物。

[0033] 用体积比为2:1的H₂SO₄/H₂O₂在120℃清洗0.3mm硅片10min,再用去离子水清洗,再采用丙酮脱脂棉球擦拭。将硅片吸附于匀胶机的匀胶台上,吸取少量光刻胶将硅晶片的表面涂满,调整好转速在2500rpm和匀胶时间为20s进行涂胶。将烘箱调至130℃,待温度到达设定温度且烘箱内热量分布均匀后,将涂有光刻胶的硅片放在上面,烘烤90s时间。将前烘后的硅片置于曝光机的曝光台上,放上掩膜版,对曝光机进行图形对准调节,设定好曝光时间和曝光剂量,进行曝光。将曝光后的硅片从曝光台上取下,放入配置好的质量分数为2wt%的四甲基氢氧化铵显影液中,开始计时显影,同时仔细观察显影程度,并不时振荡显影液,使其浓度均匀。充分显影后,迅速取出放入去离子水中,进行定影,并洗除残留的显影液。将定影后的硅片置于烘盘上在100℃下进行后烘30min。

[0034] 如图4所示,从图中可以看出图案线路清晰、笔直,且图像分辨率为1μm。

[0035] 实施例2

[0036] 一种丙烯酸共聚物,所述共聚物的制备方法包括如下步骤:

[0037] 往100ml的单口瓶中加入8.921对乙酰氧基苯乙烯(ASM)、2.563g丙烯酸叔丁酯(TBA)、1.562g丙烯酸四氢呋喃酯(TA)、3.515g 2-甲基-2-甲基丙烯酸金刚烷酯(MAM)、1.987g偶氮二异丁腈(AIBN)和34.446g溶剂甲醇,往烧瓶中通氮气5min除去氧后密封,置于70℃油浴反应20h,再加入34.446g甲醇和0.297g甲醇钠醇解6h,然后升温80℃醇解6h,将所得产物溶于丙酮,水为沉淀剂,溶解沉淀3次,将沉淀物置于30℃真空干燥箱干燥,得到白色

固体,即为所述丙烯酸共聚物。

[0038] 光刻胶组合物的制备及显影测试,各组分成分的质量及显影工艺方法包括如下步骤:

[0039] 在避光条件下取合成成膜树脂丙烯酸酯共聚物11.92g,产酸剂二苯基碘鎓樟脑磺酸盐0.48g,溶剂87.5g,碱性添加剂四正丁基氢氧化铵0.04g,流平剂山梨糖醇酐单棕榈酸酯0.06g光刻胶组分放入洁净的20mL玻璃瓶中,磁力搅拌24h,待搅拌均匀后通过0.45μm有机系超滤膜过滤入洁净的,得到液态248nm光刻胶组合物。

[0040] 用体积比为2:1的H₂SO₄/H₂O₂在120℃清洗0.3mm硅片10min,再用去离子水清洗,再采用丙酮脱脂棉球擦拭。将硅片吸附于匀胶机的匀胶台上,吸取少量光刻胶将硅晶片的表面涂满,调整好转速在2500rpm和匀胶时间为20s进行涂胶。将烘箱调至130℃,待温度到达设定温度且烘箱内热量分布均匀后,将涂有光刻胶的硅片放在上面,烘烤90s时间。将前烘后的硅片置于曝光机的曝光台上,放上掩膜版,对曝光机进行图形对准调节,设定好曝光时间和曝光剂量,进行曝光。将曝光后的硅片从曝光台上取下,放入配置好的质量分数为2wt%的四甲基氢氧化铵显影液中,开始计时显影,同时仔细观察显影程度,并不时振荡显影液,使其浓度均匀。充分显影后,迅速取出放入去离子水中,进行定影,并洗除残留的显影液。将定影后的硅片置于烘盘上在100℃下进行后烘30min。

[0041] 实施例3

[0042] 一种丙烯酸共聚物,所述共聚物的制备方法包括如下步骤:

[0043] 往100ml的单口瓶中加入8.921对乙酰氧基苯乙烯(ASM)、2.563g丙烯酸叔丁酯(TBA)、1.562g丙烯酸四氢呋喃酯(TA)、3.515g 2-甲基-2-甲基丙烯酸金刚烷酯(MAM)、2.429g偶氮二异丁腈(AIBN)和35.389g溶剂甲醇,往烧瓶中通氮气5min除去氧后密封,置于80℃油浴反应20h,再加入34.446g甲醇和0.297g甲醇钠醇解6h,将所得产物溶于丙酮,水为沉淀剂,溶解沉淀3次,将沉淀物置于30℃真空干燥箱干燥,得到白色固体,即为所述丙烯酸共聚物。

[0044] 光刻胶组合物的制备及显影测试,各组分成分的质量及显影工艺方法包括如下步骤:

[0045] 在避光条件下取合成成膜树脂丙烯酸酯共聚物11.92g,产酸剂二苯基碘鎓樟脑磺酸盐0.48g,溶剂87.5g,碱性添加剂四正丁基氢氧化铵0.04g,流平剂山梨糖醇酐单棕榈酸酯0.06g光刻胶组分放入洁净的20mL玻璃瓶中,磁力搅拌24h,待搅拌均匀后通过0.45μm有机系超滤膜过滤入洁净的,得到液态248nm光刻胶组合物。

[0046] 用体积比为2:1的H₂SO₄/H₂O₂在120℃清洗0.3mm硅片10min,再用去离子水清洗,再采用丙酮脱脂棉球擦拭。将硅片吸附于匀胶机的匀胶台上,吸取少量光刻胶将硅晶片的表面涂满,调整好转速在2500rpm和匀胶时间为20s进行涂胶。将烘箱调至130℃,待温度到达设定温度且烘箱内热量分布均匀后,将涂有光刻胶的硅片放在上面,烘烤90s时间。将前烘后的硅片置于曝光机的曝光台上,放上掩膜版,对曝光机进行图形对准调节,设定好曝光时间和曝光剂量,进行曝光。将曝光后的硅片从曝光台上取下,放入配置好的质量分数为2wt%的四甲基氢氧化铵显影液中,开始计时显影,同时仔细观察显影程度,并不时振荡显影液,使其浓度均匀。充分显影后,迅速取出放入去离子水中,进行定影,并洗除残留的显影液。将定影后的硅片置于烘盘上在100℃下进行后烘30min。

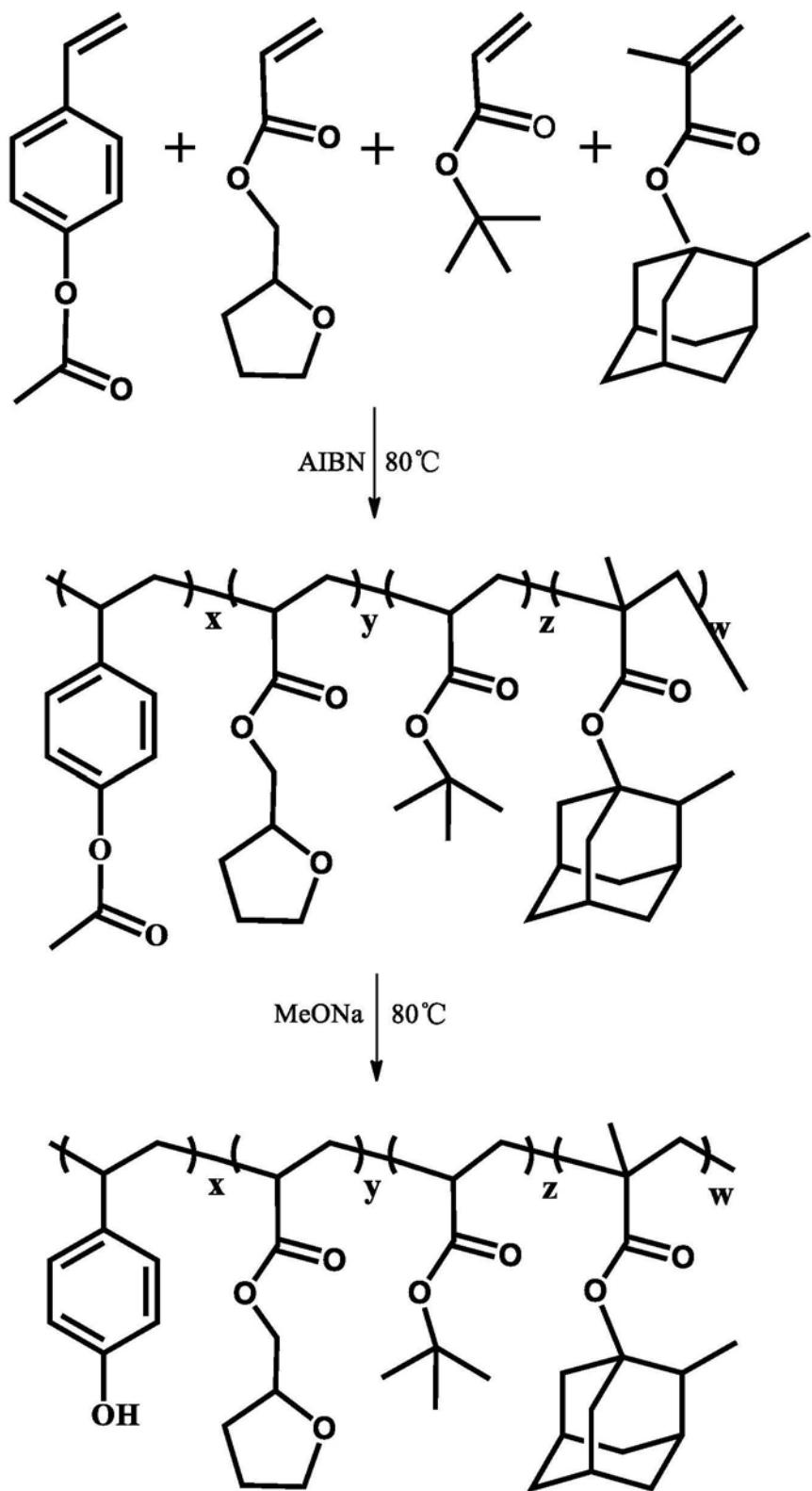


图1

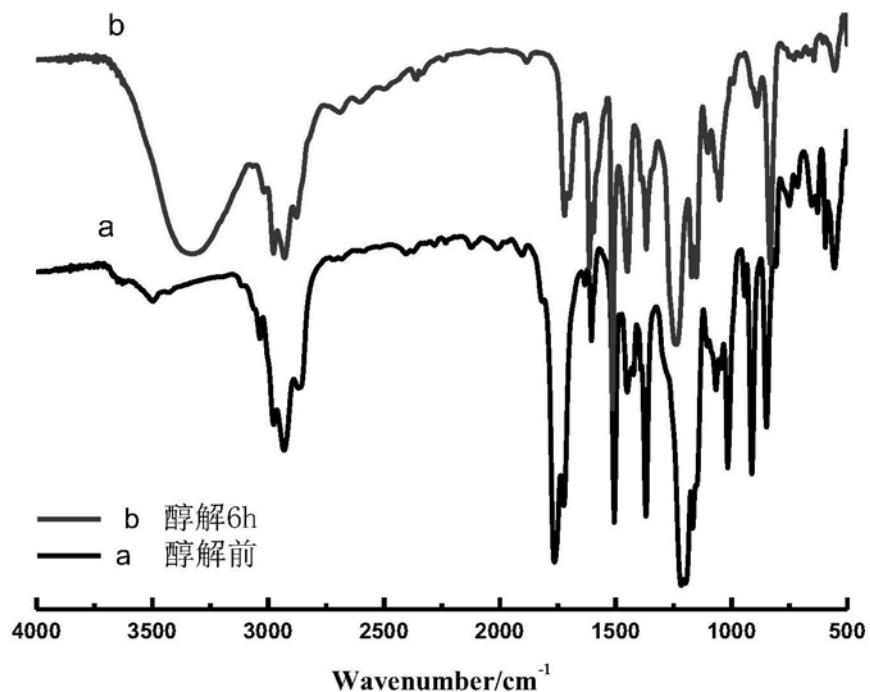


图2

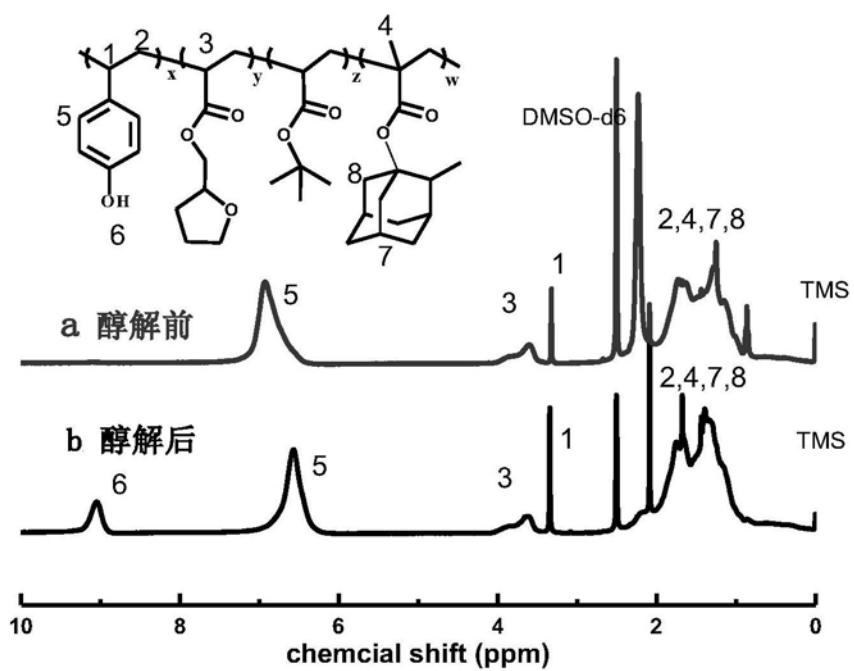


图3

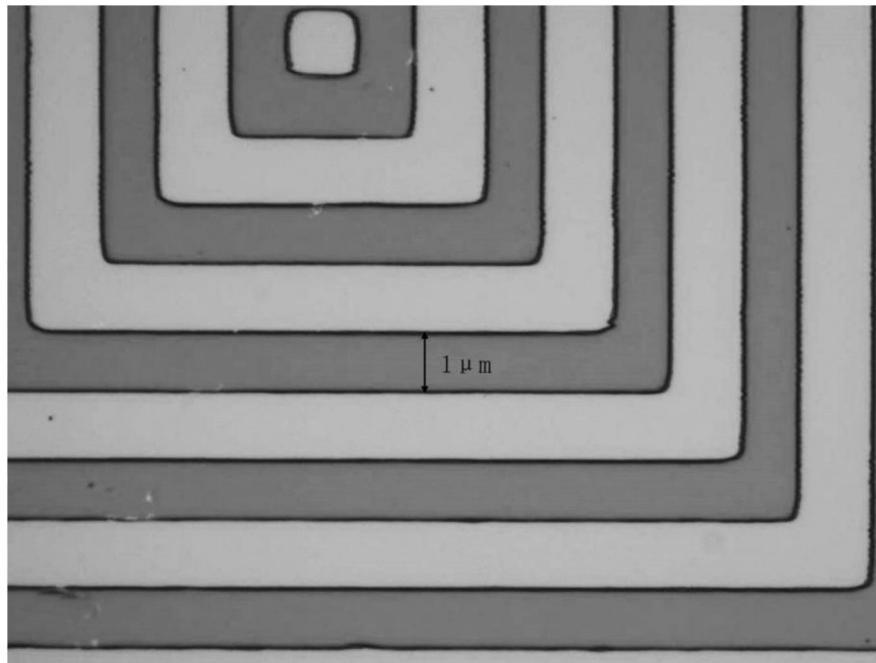


图4