[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F220/56
C09D133/26 H01L 21/027

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00107858.5

[43]公开日 2001年4月11日

[11]公开号 CN 1290713A

[22]申请日 2000.6.26 [21]申请号 00107858.5
[30]优先权
[32]1999.6.26 [33]KR [31]24470/1999
[71]申请人 现代电子产业株式会社
地址 韩国京畿道
[72]发明人 洪圣恩 郑旼镐 白基镐

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书7页 说明书22页 附图页数0页

[54]发明名称 有机抗反射涂料聚合物及其制备方法

[57]摘要

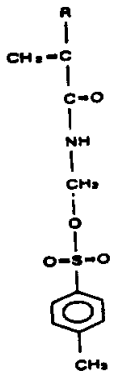
本发明涉及一种适用于采用193nm ArF辐射线的照相平版印刷方法的半导体器 件中的有机抗反射涂料用聚合物,及其制备方法。所述聚合物含 有在193nm波长处具有高吸收的苯基和酰胺键。当本发明的聚合物用在形成 超细图案的抗反射涂料中时，消除了由于晶片底层的光学性质及其上的光刻胶层厚度的改变而引 起的驻波,也可防止光从下层衍射及反射而引起临界尺寸变化。本发明的抗反 射涂料可稳定地生成适用于半导体器件的超细图案,且产率大大提高。还涉及 含有上述抗反射聚合物的组合物,含有该组合物的抗反射涂料以及含有这些抗 反射涂料的半导体器件。

ISSN1008-4274

00·06·26

权 利 要 求 书

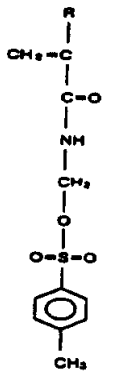
1、 一种包含由下述通式 3 表示的单体的聚合物：



(通式 3)

其中，R 是氢或甲基；且 n 为 2 或 3。

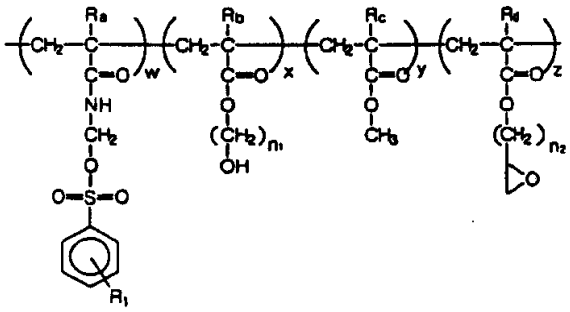
2、 一种制备由下述通式 3 表示的单体的方法，



(通式 3)

其中，R 是氢或甲基；其包括：将 N—羟甲基丙烯酰胺或 N—羟甲基甲基丙烯酰胺溶解在三乙胺中制成第一种溶液；将对-甲苯磺酰氯溶解在三乙胺中制成第二种溶液；将第一种和第二种溶液在氮气氛中反应；中和并洗涤所述反应物；提取有机溶剂层并从中除去水分；并在减压下蒸馏剩余物。

3、由下述通式 1 表示的一种聚合物：



（通式 1）

其中， R_a、R_b、R_c和 R_d均为氢或甲基；R_1表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1-C_5烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；w、x、y 和 z 均为 0.01-0.99 的摩尔分数；且 n_1和 n_2均为 1-4 的整数。

4、如权利要求 3 所述的聚合物，其中 R_1表示甲基。

5、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.25:0.1:0.3。

6、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.2:0.1:0.3。

7、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.25:0.1:0.3。

8、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.23:0.1:0.3。

9、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丁酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水

甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.2:0.1:0.3。

10、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟乙酯－丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.25:0.15:0.3。

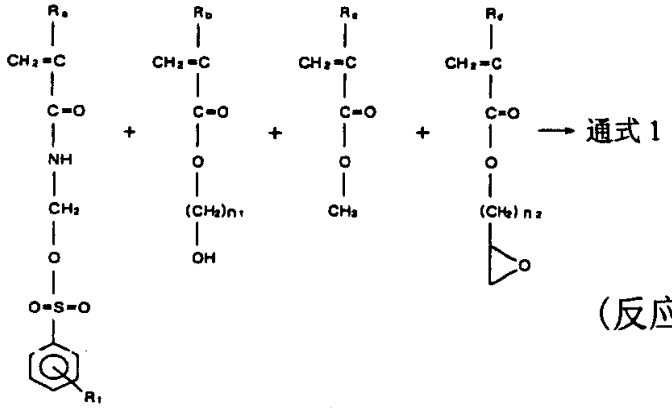
11、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.2:0.15:0.3。

12、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.25:0.15:0.3。

13、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟丙酯－丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.22:0.15:0.3。

14、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丁酯－丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)，且 w:x:y:z 的比率为 0.3:0.2:0.1:0.3。

15、制备如权利要求 3 的聚合物的方法，其包括将 N-对-甲苯磺酰烷基丙烯酰胺型单体、丙烯酸羟烷基酯型单体、丙烯酸烷基酯型单体和丙烯酸缩水甘油醚型单体借助于一种引发剂、在一种溶剂中进行聚合反应：



(反应式 1)

其中， R_a、R_b、R_c和 R_d均表示氢或甲基；R_1表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1-C_5烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；且 n_1和 n_2均为 1-4 的整数。

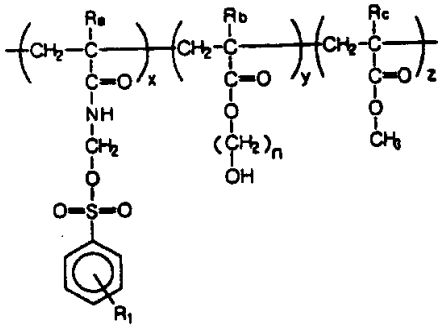
16、如权利要求 15 所述的方法，其中，R_1代表甲基且每种单体的摩尔分数为 0.01-0.99。

17、如权利要求 15 所述的方法，其中所述引发剂选自于 2,2-偶氮二异丁腈、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和叔丁基过氧化物。

18、如权利要求 15 所述的方法，其中所述溶剂选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二噁烷。

19、如权利要求 15 所述的方法，其中所述聚合反应在 50-80℃下进行。

20、由下述通式 2 表示的一种聚合物：



(通式 2)

其中， R_a、R_b和 R_c分别为氢或甲基；R_1表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1-C_5烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；x、y 和 z 均为 0.01-0.99 的摩尔分数；且 n 为 1-4 的整数。

21、如权利要求 20 所述的聚合物，其中 R_1表示甲基。

22、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(丙烯酰基甲苯磺酰乙基胺－丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比

率为 0.3:0.3:0.25。

23、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.33:0.35:0.25。

24、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.33:0.22。

25、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率 0.3:0.33:0.25。

26、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丁酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.3:0.3。

27、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.25:0.3。

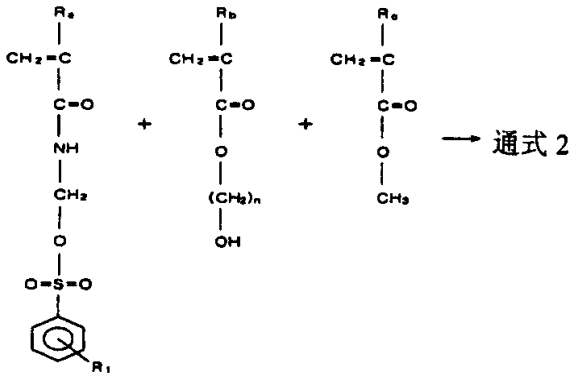
28、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟乙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.32:0.3。

29、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.33:0.3。

30、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－甲基丙烯酸羟丙酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.3:0.3。

31、如权利要求 20 所述的聚合物，其中所述聚合物是聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺－丙烯酸羟丁酯－甲基丙烯酸甲酯)，且 x:y:z 的比率为 0.3:0.33:0.3。

32、一种制备如权利要求 20 的聚合物的方法，其包括：如下述反应式 2 所示，将 N-对-甲苯磺酰烷基丙烯酰胺型单体、丙烯酸羟烷基酯型单体和丙烯酸烷基酯型单体借助于一种引发剂、在一种溶剂中进行聚合反应：



(反应式 2)

其中， R_a、R_b 和 R_c 均表示氢或甲基；R_1 表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1–C_5 烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；且 n 为 1–4 的整数；及每种单体的摩尔分数为 0.01–0.99。

33、如权利要求 32 所述的方法，其中，R_1 代表甲基。

34、如权利要求 32 所述的方法，其中所述引发剂选自于 2,2-偶氮二异丁腈、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和叔丁基过氧化物。

35、如权利要求 32 所述的方法，其中所述溶剂选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二噁烷。

36、如权利要求 32 所述的方法，其中所述聚合反应在 50–80℃下进行。

37、一种含有如权利要求 3 所述聚合物的抗反射涂料。

38、一种制备包含抗反射涂层的半导体器件的方法，其包括：将

权利要求3的聚合物溶解在200-5000重量%的一种有机溶剂中以形成一种涂料组合物；过滤该组合物，将该组合物涂覆到晶片上，并将经涂覆的晶片在100－300℃下硬烘烤10－1000秒。

39、如权利要求38所述的方法，其中所述有机溶剂选自于3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮和甲基醚乙酸丙二醇酯。

40、一种抗反射涂料，其包含如权利要求20的聚合物和一种选自于丙烯醛二甲缩醛、丙烯醛二乙缩醛和密胺型交联剂的添加剂。

41、制备一种包含抗反射涂层的半导体器件的方法，其包括：将权利要求20的聚合物溶解在200-5000重量%的一种有机溶剂中，然后溶解入一种选自于丙烯醛二甲缩醛、丙烯醛二乙缩醛和密胺型交联剂的添加剂以形成一种涂料组合物；过滤该组合物，将该组合物涂覆到晶片上，并将涂覆后的晶片在100－300℃下硬烘烤10－1000秒。

42、如权利要求41所述的方法，其中所述有机溶剂选自于3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮和甲基醚乙酸丙二醇酯。

43、如权利要求45所述的方法，其中所述添加剂的用量为0.1-30重量%。

44、一种包含如权利要求37－40所述的抗反射涂料组合物的半导体器件。

00·06·26

说　明　书

有机抗反射涂料聚合物及其制备方法

本发明涉及一种适合用在半导体器件的有机抗反射涂层中的有机聚合物，及其制备方法。更具体地说，本发明的聚合物可用于在制备64M、256M、1G、4G和16G DRAM半导体器件而采用193 nm(ArF)波长的照相平版印刷术时，涂布在半导体芯片上形成涂层以防止光从芯片的下层反射回来。包含本发明聚合物的抗反射涂料也可消除在使用ArF照射线时的驻波效应，以及由光刻胶层本身的厚度变化引起的反射/衍射。本发明也涉及含有上述聚合物的抗反射涂料组合物、由该组合物得到的抗反射涂料及其制备方法。

在用于制备半导体时制成超细图案的照相平版印刷方法中，将不可避免地所产生辐射线的驻波的反射陷波(reflective notching)。这个效应是由于涂覆在晶片上的底层的光学性质以及在光刻胶层的厚度变化，以及从底层衍射和反射的光引起临界尺寸改变而引起的。因此，已有人提议，将一被称为抗反射涂层的薄层引入至半导体器件上，以防止光从底层反射。这个抗反射涂层通常包含了在平版印刷方法中所用照射光源的波长范围内能吸光的有机材料。

根据所用的涂布材料，将抗反射涂料大体上分为无机和有机抗反射涂料，或根据工作机理，而分为吸光性和光干涉性的。

无机抗反射涂料主要用在采用波长为365nm的I-线辐照的照相平版印刷方法中。TiN或无定形碳广泛用在吸光性涂料中，而SiON则用在光干涉性涂料中。

无机SiON也用于采用KrF光源的超细图案形成工艺中的抗反射涂料。最近的趋势是尝试将有机化合物应用至抗反射涂料中。根据目前

已有的知识，合适的有机抗反射涂料必须满足下列基本要求：

首先，在形成图案的过程中，不应发生由于溶解在有机抗反射涂料所用的溶剂中而使光刻胶层从基材上剥离。由于这个原因，有机抗反射涂料需要设计成具有交联结构且无副产物产生。

其次，不应有化学物质如胺或酸迁移至有机抗反射涂料或从其中迁移出。这是因为如果有酸迁移，光敏图案的底端会出现划痕，而当有碱如胺迁移，则引起沉渣(footing)现象。

第三，有机抗反射涂料的蚀刻速度应比光敏层的蚀刻速度更快，这使得利用光敏薄膜作为掩蔽，蚀刻过程能有效地进行。

第四，抗反射涂料应以尽可能薄的厚度发挥作用。

迄今为止还未开发出适合用在使用 ArF 光源的制备超细图案的方法中的抗反射涂料。而且，由于还没见有可控制在 193nm 光源处的干涉的无机抗反射涂料，所以目前正在研究将有机化学物质用于抗反射涂料中。

因此，希望使用和开发一种有机抗反射涂料，其能够在特定波长处强吸收光而防止在平版印刷方法中驻波效应和光反射，并消除了从底层背衍射和反射光。

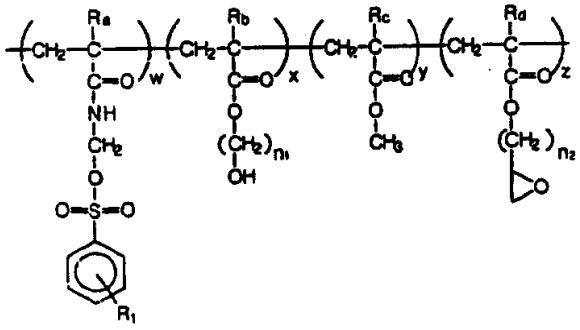
本发明提供一种新型的有机化合物，该有机化合物适合在采用193nm(ArF)和248nm(KrF)光源形成超细图案的照相平版印刷术的抗反射涂料中使用。

本发明提供了制备一种可在照相平版印刷术中使用的化合物的方法。

本发明还提供了一种含有上述化合物的抗反射涂料组合物及其制备方法。本发明也提供了由上述涂料组合物制成的抗反射涂料及其制备方法。

本发明的聚合物包含一种在 193nm 处具有高吸收的苯基和酰胺键的单体，所以该聚合物树脂可吸收 193nm 波长的光。通过添加具有环氧结构的另一种单体而将使用开环反应的交联机理引入至本发明的优选聚合物树脂中，以致于当聚合物树脂的涂层被“硬烘烤”时，也就是在 100－300℃下加热 10－1000 秒时，发生交联反应。从而，大大地提高了使用本发明的所述聚合物的抗反射涂层的成膜、紧密度和溶解性能。特别是，通过最高的本发明实现了交联反应效率和贮存稳定性。为了制得涂料组合物，本发明的抗反射涂料树脂在所有烃类溶剂中均具有极佳的溶解性，但其在硬烘烤后却具有极高的耐溶剂性以致于它们根本不溶解在任何溶剂中。这些优点使得所述树脂可毫无问题地涂覆形成抗反射涂层，该涂层阻止了在其上的光敏层上形成图案时产生划痕和沉渣问题。此外，由本发明的丙烯酰胺聚合物形成的涂层比光敏薄膜涂层具有更高的蚀刻速率，从而提高了它们之间的蚀刻选择比率。

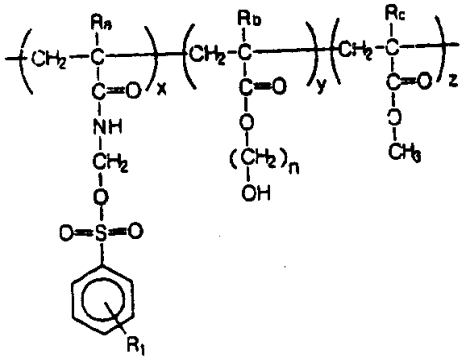
本发明的优选的共聚合物树脂由下述通式 1 和通式 2 表示：



(通式 1)

其中， R_a、R_b、R_c和 R_d均为氢或甲基；R_1表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1–C_5烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；w、x、y 和 z 均为 0.01-0.99 的摩尔分数；且 n_1和 n_2均为 1–4 的

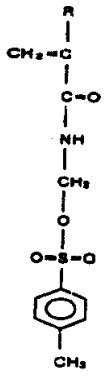
整数。



(通式 2)

其中， R_a、R_b和 R_c均为氢或甲基；R_1表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1-C_5烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；x、y 和 z 均为 0.01-0.99 的摩尔分数；且 n 为 1-4 的整数。

本发明的聚合物树脂特别适合用在有机抗反射涂料中，因为它们包含具有对 193nm 波长辐射线有极佳吸收的苯基和酰胺键的一种单体。优选的单体包含由下述通式 3 表示的 N-对-甲苯磺酰烷基丙烯酰胺型单体：



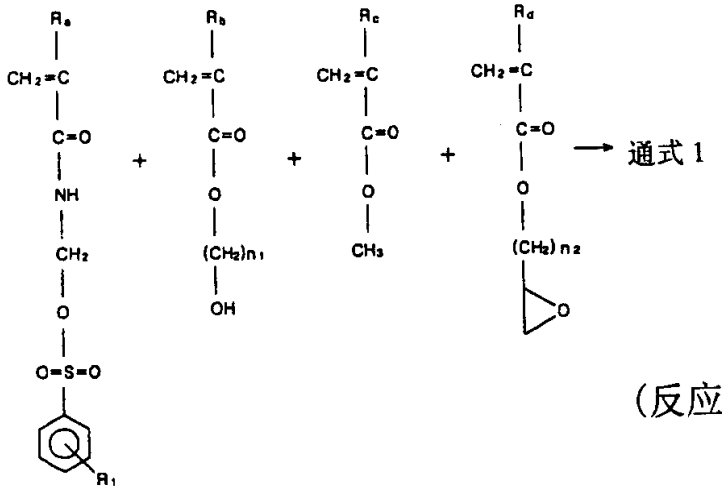
(通式 3)

其中，R 为氢或甲基。

通式 1 表示的聚合物 1 可按照下述的反应式 1 制备，其中将 N-对-甲苯磺酰烷基丙烯酰胺型单体、丙烯酸羟烷基酯型单体、丙烯酸甲酯型单体和丙烯酸缩水甘油醚型单体借助于一种引发剂、在一种溶剂中

00.06.26

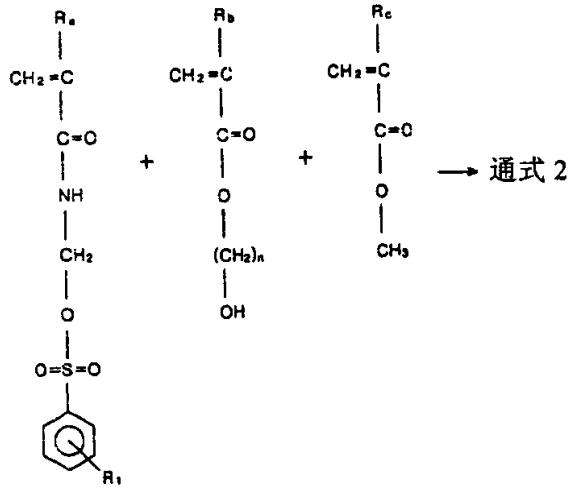
进行聚合反应。每种单体的摩尔分数为 0.01-0.99。



（反应式 1）

其中， R_a、R_b、R_c 和 R_d 均表示氢或甲基；R_1 表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1–C_5 烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；且 n_1 和 n_2 均为 1–4 的整数。

上述通式 2 表示的聚合物可按照下述的反应式 2 制得，其中将 N-对-甲苯磺酰烷基丙烯酰胺型单体、丙烯酸羟烷基酯型单体和丙烯酸甲酯型单体借助于一种引发剂、在一种溶剂中进行聚合反应。每种单体的摩尔分数为 0.01-0.99。



（反应式 2）

其中， R_a、R_b 和 R_c 均表示氢或甲基；R_1 表示氢、羟基，经取代或未取代的、直链或支链 C_1–C_5 烷基、环烷基、烷氧基烷基或环烷氧基烷基；且 n 为 1–4 的整数。

通常的自由基引发剂，优选 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和叔丁基过氧化物可用于引发制备通式 1 和通式 2 的聚合物的聚合反应。同时也可将通常的溶剂用于所述聚合反应中，溶剂优选选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮或二噁烷。制备通式 1 和通式 2 的聚合物的聚合反应优选在 50—80℃下进行。

本发明的半导体器件可按如下步骤制得：将通式 1 或 2 的共聚物单独地或者与 0.1-30 重量%的选自于丙烯醛、二乙基乙醛和密胺型交联剂的一种交联添加剂一同溶解在一种合适的有机溶剂中。过滤所得溶液并涂覆于晶片上，然后硬烘烤以制成交联的抗反射涂层。然后由此可采用常规方法制得半导体器件。

通常的有机溶剂可用于制备抗反射涂料组合物，优选 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮和甲基醚乙酸丙二醇酯。基于所用的抗反射涂料树脂共聚物的重量，所用溶剂的量优选为 200-5000 重量%。

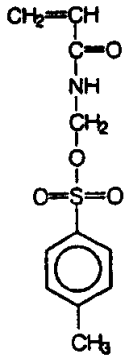
已经发现，本发明的抗反射涂料在采用 193nm ArF 辐射线制备超细图案的照相平版印刷方法中表现出优异性能。当采用 248 KrF、157nm F_2 激光、电子束(E-束)、超远紫外和离子束作为光源时，同样表现出这些性质。

下列实施例是用于更清楚地向本领域熟练人员展示本发明的原理和实施。因此，它们是某些优选实施方式的说明，并不用于限制本发明。

实施例 1　合成 N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺单体

将 48 重量%的 N—羟甲基丙烯酰胺单体水溶液加入至二乙醚或正己烷之后，沉淀该溶液、分离和干燥。将 30.33g(0.3mol) N—羟甲基丙烯酰胺和 66.73g(0.35mol) 对-甲苯磺酰氯分别添加至 40.48g(0.4mol)三乙胺中并使混合物完全溶解。在 500ml 圆底烧瓶

中，在氮气氛下使N—羟甲基丙烯酰胺/三乙胺混合物与在搅拌下缓慢地加入的对-甲苯磺酰氯/三乙胺混合物反应。将反应持续进行24小时以上。且在反应过程中，由TLC方法检测反应速率。反应完成之后，用硫酸中和反应混合物，并用去离子水洗涤，然后提取有机溶剂层中的反应物。用$MgSO_4$除去有机溶剂中的水并对剩余物进行减压蒸馏，就制得由下述化学式1表示的所述单体。产率为85—90%。

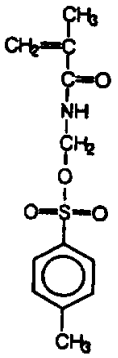


(化学式1)

实施例2　合成N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺单体

将48重量%的N—羟甲基甲基丙烯酰胺单体水溶液加入至二乙醚或正己烷之后，沉淀该溶液、分离和干燥。将34.54g(0.3mol) N—羟甲基甲基丙烯酰胺和 66.73g(0.35mol)对-甲苯磺酰氯分别添加至40.48g(0.4mol)三乙胺中并使混合物完全溶解。然后在500ml圆底烧瓶中，在氮气氛下使N—羟甲基甲基丙烯酰胺/三乙胺混合物与在搅拌下缓慢地加入的对-甲苯磺酰氯/三乙胺混合物反应。将反应持续进行24小时以上。且在反应过程中，由TLC方法检测反应速率。反应完成之后，用硫酸中和反应混合物，并用去离子水洗涤，然后提取有机溶剂层中的反应物。用$MgSO_4$除去有机溶剂中的水并对剩余物进行减压蒸馏，就制得由下述化学式2表示的所述单体。产率为85—90%。

00.06.26

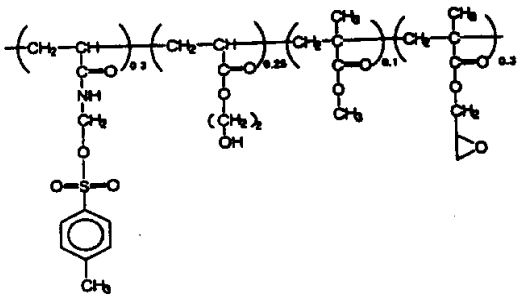


(化学式 2)

实施例 3

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯一甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、29g(0.25mol)丙烯酸羟乙酯、10.01(0.1mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2-偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 3 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯一甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物，产率为 70－75%。



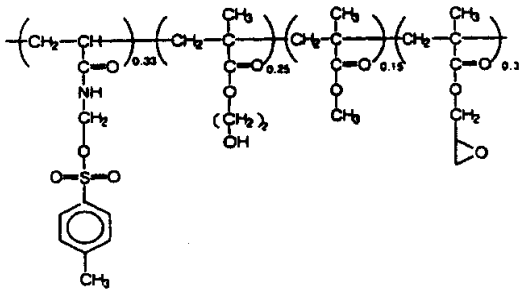
(化学式 3)

实施例 4

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

00·06·26

在 500ml 圆底烧瓶中加入 78.96g(0.33mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、26g(0.2mol)甲基丙烯酸羟乙酯、15.17g(0.15mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 4 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物，产率为 70—75%。



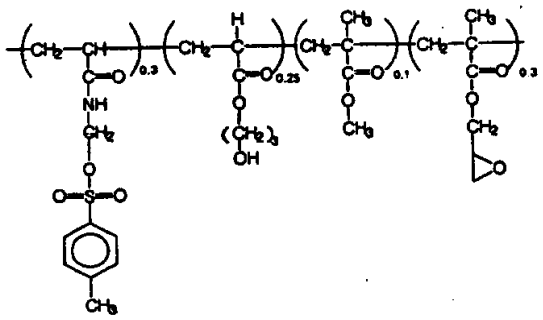
(化学式 4)

实施例 5

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、32.54g(0.25mol)丙烯酸羟丙酯、10.01g(0.1mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 5 表示的聚(N-甲苯

磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯一甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物，产率为70－75%。

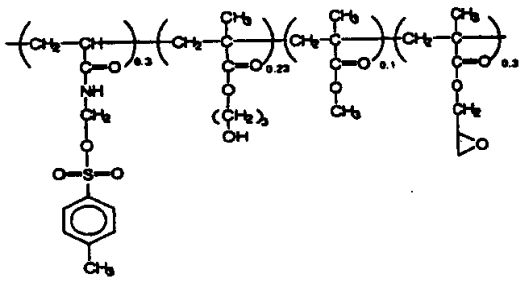


(化学式5)

实施例6

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯一甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在500ml圆底烧瓶中加入71.78g(0.33mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、33.14g(0.23mol)甲基丙烯酸羟丙酯、10.01g(0.1mol)甲基丙烯酸甲酯、和42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至300克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于60-75℃进行聚合反应5-20小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式6表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯一甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为70－75%。



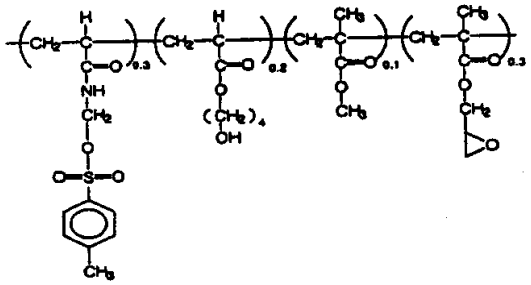
(化学式6)

00·06·26

实施例 7

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.33mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、28.83g(0.2mol)丙烯酸羟丁酯、10.01g(0.1mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 7 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 70－75%。



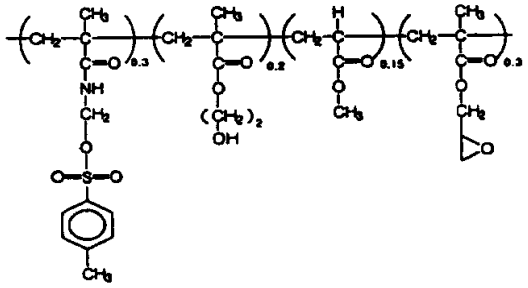
(化学式 7)

实施例 8

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、29.03g(0.25mol)甲基丙烯酸羟乙酯、15.02g(0.15mol)丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于

60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 8 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 70－75%。

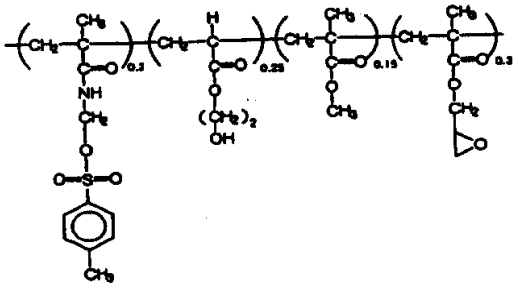


(化学式 8)

实施例 9

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、26.3g(0.2mol)丙烯酸羟乙酯、12.91g(0.15mol)丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2-偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 9 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 70－75%。



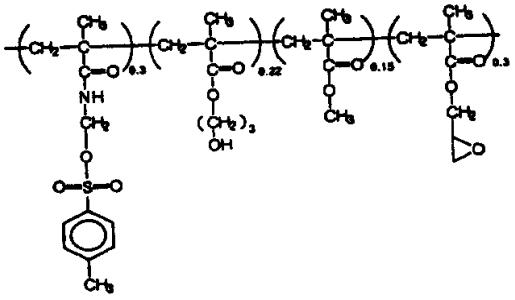
(化学式 9)

00·06·26

实施例 10

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、32.54g(0.25mol)丙烯酸羟乙酯、15.02g(0.15mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 10 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 70－75%。



(化学式 10)

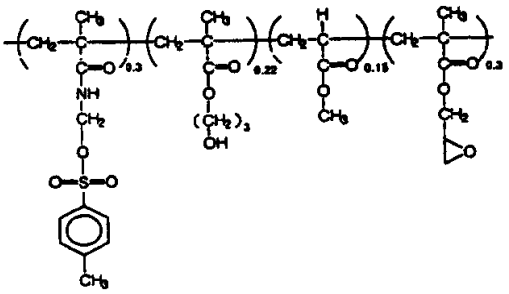
实施例 11

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、31.72g(0.22mol)甲基丙烯酸羟丙酯、12.91g(0.15mol)丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物

00·06·26

在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 11 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 65－70%。



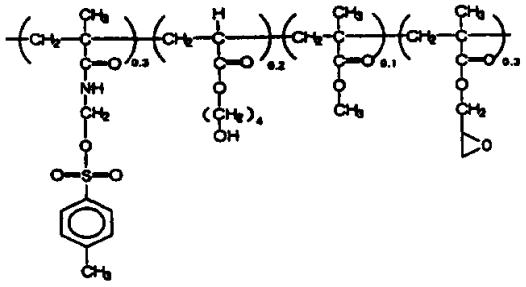
(化学式 11)

实施例 12

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、28.83g(0.2mol)丙烯酸羟丁酯、10.01g(0.15mol)甲基丙烯酸甲酯、和 42.65g(0.3mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 12 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物。产率为 65－70%。

00.06.26

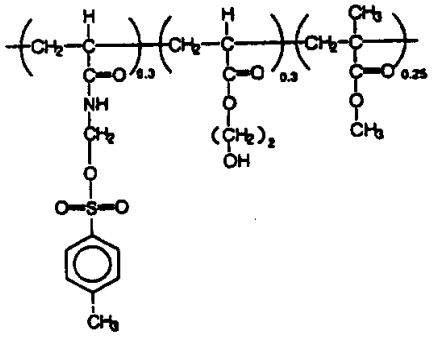


(化学式 12)

实施例 13

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、34.84g(0.3mol)丙烯酸羟乙酯和 25.03g(0.25mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 13 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。



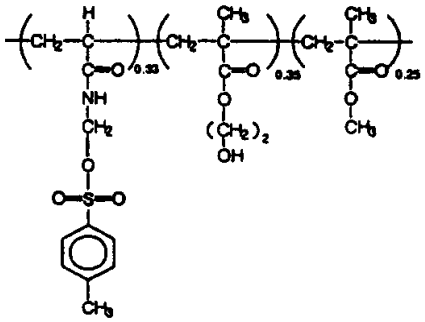
(化学式 13)

实施例 14

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 78.96g(0.33mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、45.55g(0.35mol)甲基丙烯酸羟乙酯和 25.03g(0.25mol)甲

基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 14 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。



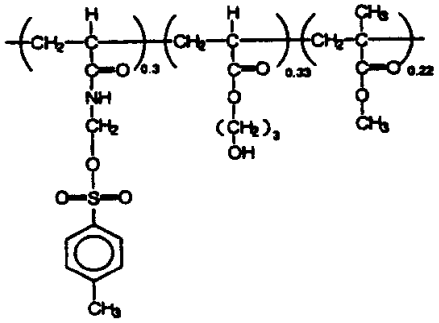
(化学式 14)

实施例 15

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、42.95g(0.33mol)丙烯酸羟丙酯和 22.03g(0.22mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 15 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。

00.06.26

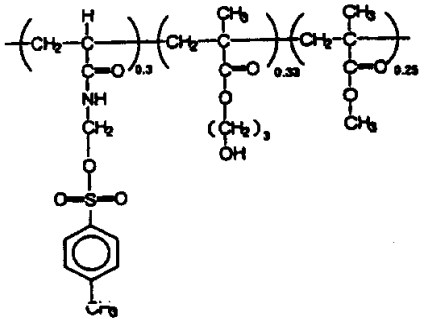


(化学式 15)

实施例 16

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、47.58g(0.33mol)甲基丙烯酸羟丙酯和 25.03g(0.25mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 16 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70—75%。

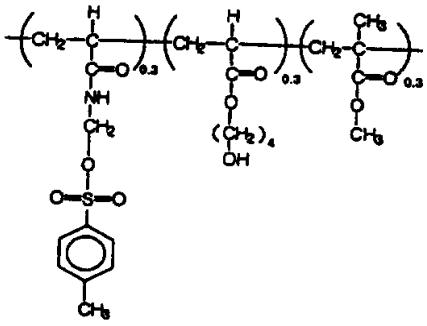


(化学式 16)

实施例 17

合成聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 71.78g(0.3mol) N-对-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺、43.25g(0.3mol)丙烯酸羟丁酯和 25.03g(0.3mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 17 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。



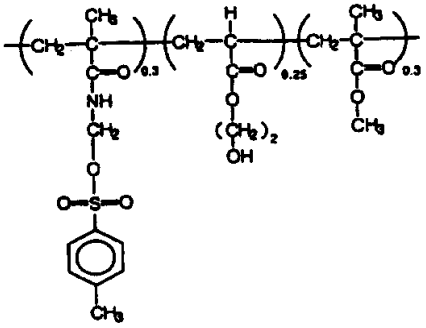
(化学式 17)

实施例 18

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol)N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、29.03g(0.25mol)丙烯酸羟乙酯和 29.03g(0.25mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 18 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。

00·06·26

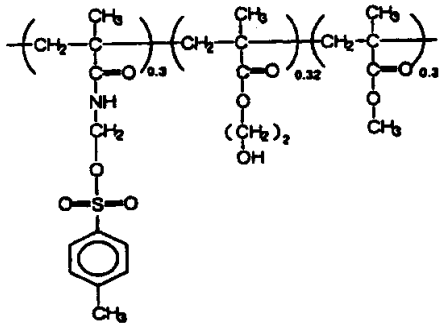


(化学式 18)

实施例 19

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol)N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、41.64g(0.32mol)甲基丙烯酸羟乙酯和 25.03g(0.3mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 19 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。



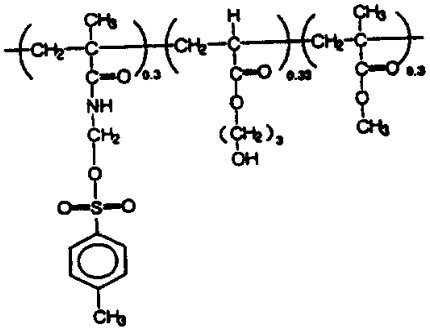
(化学式 19)

实施例 20

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol)N-对-甲苯磺酰甲基甲

基丙烯酰胺、42.95g(0.25mol)丙烯酸羟丙酯和 25.03g(0.3mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 20 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。



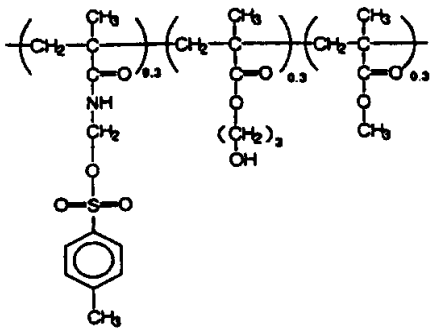
(化学式 20)

实施例 21

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol)N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、43.25g(0.3mol)甲基丙烯酸羟丙酯和 25.03g(0.3mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 21 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 70－75%。

00.06.26

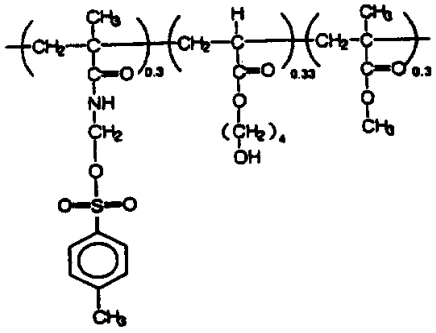


(化学式 21)

实施例 22

合成聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物

在 500ml 圆底烧瓶中加入 75.99g(0.3mol)N-对-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺、47.58g(0.33mol)丙烯酸羟丁酯和 25.03g(0.3mol)甲基丙烯酸甲酯。将该混合物在搅拌下加入至 300 克另外制得的四氢呋喃中并充分混合。然后在 0.1-3g 2,2 -偶氮二异丁腈存在下，在氮气氛中，使该反应混合物于 60-75℃进行聚合反应 5-20 小时。在聚合反应完成后，在乙醚或正己烷中沉淀所述溶液并过滤出沉淀物，且经干燥得到由下述化学式 22 表示的聚(N-甲苯磺酰甲基甲基丙烯酰胺-丙烯酸羟丁酯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物。产率为 65－70%。



(化学式 22)

实施例 23　　制备抗反射涂料涂膜

将由实施例 5-12 制得的、具有通式 1 表示的化学结构的一种树脂溶于 200-5000 重量%的甲基醚乙酸丙二醇酯(PGMEA)中。过滤该溶液

后，将其涂覆在晶片上，然后在 100-300℃下硬烘烤 10-1000 秒。然后可将光刻胶薄膜涂覆于由此制得的抗反射涂层上，并成像制得超细图案。

实施例 24　　制备抗反射涂料

将由实施例 13-22 制得的、具有通式 2 表示的化学结构的一种树脂溶于 200-5000 重量%的甲基醚乙酸丙二醇酯(PGMEA)中。将该溶液单独地或者与 0.1-30 重量%的选自于丙烯醛二甲缩醛、丙烯醛二乙醛和密胺型交联剂的一种交联添加剂结合使用，经过滤后，将其涂覆在晶片上，然后在 100-300℃下硬烘烤 10-1000 秒。然后可将光刻胶薄膜涂覆于由此制得的抗反射涂层上，并成像制得超细图案。

如上所述，通式 1 或 2 的抗反射涂料聚合物，例如化学式 3-22 的共聚物树脂，含有在 193nm 波长处具有极强辐射吸收的苯基和酰氨键，且因此适合于抗反射涂料。当本发明的聚合物用于制备半导体超细图像成型方法中作为抗反射涂料时，因为消除了从晶片底层引起的临界尺寸变化，从而可生成适用于 64M、256M、1G、4G 和 16G DRAM 半导体器件的超细图案，并大大提高了产率。