http://pmse.scu.edu.cn

聚对羟基苯乙烯衍生物及其共聚物的制备与成膜性能

廖耘皎，张睿杰，王雨楠，张 凯，杨鸣波
(四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065)

摘要：聚对羟基苯乙烯成膜树脂因其优异的抗刻蚀能力和良好的深紫外透过率被广泛用于光刻技术，然而，其衍生物聚对叔丁氧酰氧基苯乙烯的玻璃化转变温度低，成膜性较差，导致其在光刻胶中的应用受到限制。为解决该问题，文中引入刚性结构3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯(HADMA)来探究刚性结构及含量对树脂玻璃化转变温度和成膜性的影响。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱证明了共聚物的合成。进一步通过差示扫描量热法、热重分析仪等方法表征了材料的热性能，利用流变仪、台阶仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜讨论了刚性结构对材料成膜性能的影响。结果表明，随着HADMA含量的增加，聚合物的玻璃化转变温度从111.7 ℃提升至132.4 ℃，聚合物膜开裂和孔洞情况得到显著改善，表面粗糙度保持在2 nm内，证明引入刚性结构3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯能有效提高其玻璃化转变温度和成膜性能。

关键词：聚对羟基苯乙烯；共聚物；玻璃化转变温度；成膜性
中图分类号：TN305.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0036-10

近年来，半导体技术快速发展，极大地推动了经济发展和科技进步，光刻技术是半导体工业中至关重要的关键技术之一。随着芯片对光刻胶分辨率要求的不断提高，光刻技术经历了从G线(436 nm)\I线 (365 nm) 到深紫外 (DUV：248 nm和193 nm)再到极紫外 (EUV：13.5 nm) 的演进过程，光刻胶也随之迭代更新[1]。光刻胶(Photoresist，PR)一般由成膜树脂、光敏剂、溶剂和添加剂等组成，根据显示效果可分为正性光刻胶和负性光刻胶。早期传统负性光刻胶主要是肉桂酸酯类和环化橡胶型，但前者在硅片上的黏附性较差，后者显影时会发生溶胀，无法满足大规模集成电路对高分辨率的需求。早期的正性光刻胶主要是酚醛树脂类，其中重氮萘醌化合物 (DNQ) 的量子产率较低，只有0.15~0.3[2]，难以满足高感度的要求。

随着技术的飞速发展，根据Rayleigh公式$R=k_1\lambda/NA$[3]，光刻胶的分辨率随曝光波长缩短而提高[4]。化学增幅技术有效地满足了光刻胶对高感度的需求，推动芯片的分辨率逐步进入更小尺寸。但传统的光刻胶在DUV存在各种问题，如非光漂白性[5]，光敏性差，透明度低等。为追求高透明度，人们尝试使用甲基丙烯酸酯类，但其显影原理是基于分子链断裂，所需能量大且抗刻蚀性能差。纯聚对羟基苯乙烯 (PHS)含有大量的苯环，抗刻蚀能力强，同时在248 nm处的光学密度为0.22 μm^{-1}，透明性好[6]，而叔丁氧羰基保护的聚对羟基苯乙烯更加透明，其光学密度仅为0.1 μm^{-1}，与此同时，聚对羟基苯乙烯的溶解性和热稳定均优于邻位和间位[7]，其优越的性能奠定了聚羟基苯乙烯作为KrF (248 nm) 光刻胶主要树脂成分的基础[8, 9]。早期的聚对羟基苯乙烯羟基保护率为100%，但出现了聚合物亲油性太高导致的薄膜易破裂，与基底黏附性差，中烘质量损失大，收缩

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0192
收稿日期：2024-04-10
基金项目：四川省科技厅2022年国际科技创新合作项目(2022YFH0085)
通讯联系人：杨鸣波，主要从事高分子材料成型加工方法及加工工艺的研究，E-mail: yangmb@scu.edu.cn；
张凯，主要从事高分子材料微纳结构制备与调控的研究，E-mail: k.zhang@scu.edu.cn

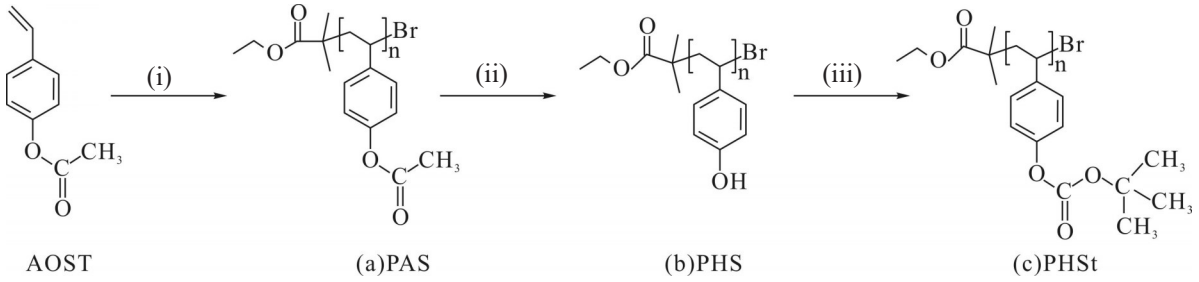


Fig. 1 Synthetic route of PHSt: (i) ATRP polymerization at 110 ℃; (ii) $N_2H_4 \cdot xH_2O$, room temperature; (iii) ditert-butyl dicarbonate, K_2CO_3, ice bath

明显等问题。

本文通过可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 将3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯(HADMA)单体引入PHSt体系中，制备了不同HADMA含量的共聚物。由于金刚烷基具有较大的空间位阻和高碳含量，能够提升树脂的玻璃化转变温度（T_g）和耐刻蚀性[10, 11]。研究结果表明，成功合成了共聚物P(HSt-*co*-HADMA)，其不仅有效提高了成膜树脂的T_g，同时也显著改善了树脂的成膜性能。

1　实验部分

1.1　原料及试剂

乙酰氧基苯乙烯 (AOST，≥98%) 、3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯 (HADMA，≥98%) 、2-溴异丁酸乙酯 (EB≥98%) 、2-氰基-2-丙基苯并二硫 (CPDB，≥97%) 、偶氮二异丁腈 (AIBN，≥98%) 、甲醇钠 (98%) 、4-二甲氨基吡啶 (DMAP，99%) 、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA，优级纯) 、丙二醇甲醚 (PGME，优级纯) 、无水四氢呋喃 (分析纯)：上海阿达玛斯试剂有限公司；1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺 (HMTETA，≥98%) 、无水K_2CO_3 (99%) 、二叔丁基二碳酸酯 (BOC，99%) 、732强酸苯乙烯阳离子交换树脂 (分析纯)：阿拉丁试剂 (上海) 有限公司；溴化亚铜 (Cu(I)Br)：上海皓鸿生物医药科技有限公司；水合肼：分析纯（80%），天津市北方天医化学试剂厂；N, N-二甲基甲酰胺、无水甲醇、石油醚：分析纯，海鸿供应商，直接使用未进一步纯化。

1.2　聚对叔丁氧酰氧基苯乙烯聚合物(PHSt)的合成

Fig.1为PHSt的合成路线。主要包括以下3个步骤：(1) 将单体AOST、引发剂EB、Cu(I)Br和HMTETA按一定比例加入到Schlenk管中混合搅拌，反复冷冻抽真空3次，氮气保护，然后通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 在110 ℃反应12 h，使用THF终止反应并将其溶解，石油醚沉淀过滤，60 ℃真空干燥12 h得到白色粉末，即聚对乙酰氧基苯乙烯 (PAS，Fig.1(a))。(2) 将所得PAS溶解在THF中，加入等摩尔数水合肼，室温反应12 h，然后反沉降到水中抽滤，在60 ℃真空烘箱中干燥12 h得到PHS (Fig.1(b)) 。(3) 将上述产物Fig.1(b)溶解到DMF后加入K_2CO_3和二叔丁基二碳酸酯，冰浴反应12 h，反沉降到水中，35 ℃真空干燥24 h得到聚合物PHSt (Fig.1(c)) 。

1.3　聚对叔丁氧酰氧基苯乙烯-3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯共聚物(P(HSt-*co*-HADMA))的合成

Fig.2为P (HSt-*co*-HADMA) 的合成路线。(1) 依次向Schlenk管加入AOST，HADMA，AIBN，CPDB和PGMEA，反复冷冻抽真空3次，氮气保护，于75 ℃反应12 h，直接沉降到石油醚中，过滤后60 ℃真空干燥12 h得到共聚物P(AS-*co*-HADMA) (Fig.2(a))。其中改变AOST与HADMA投料摩尔比*n*=[AOST]/[HADMA]=9，4，1.5，分别命名为P(AS9-*co*-HADMA1)，P(AS8-*co*-HADMA2)和P(AS6-*co*-HADMA4)，测得产率为80%~95%以上。(2) 将所得聚合物与CH_3ONa，CH_3OH混合，90 ℃回流10 h，除去离子后反沉降到水中抽滤，60 ℃真空干燥12 h得到聚合物P(HS-*co*-HADMA) (Fig.2(b))。(3) 将P(HS-*co*-HADMA) 溶于DMF，加入DMAP和二叔丁基二碳酸酯，冰浴12 h，反沉降到水中，抽滤后得到白色粉末，于35 ℃真空烘干24 h得到P(HSt-*co*-HADMA) (Fig.2(c)) 。

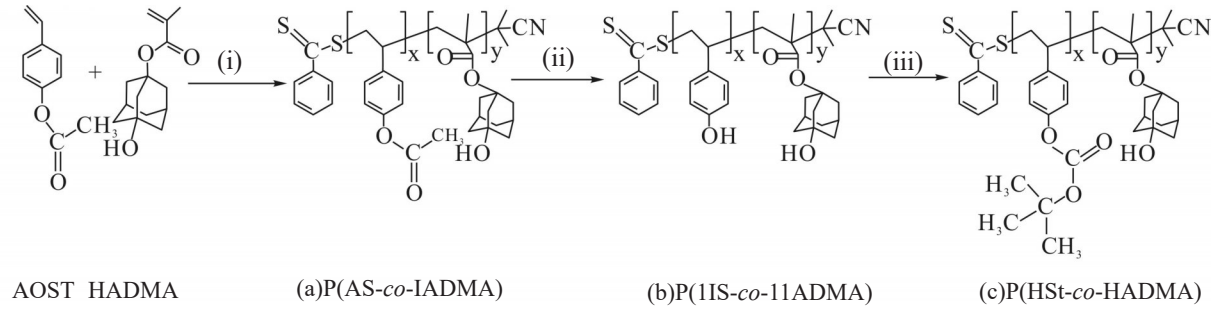


Fig. 2 Synthetic route of P(HSt-*co*-HADMA): (i) RAFT polymerization at 75 ℃; (ii) CH_3ONa/CH_3OH, 90 ℃; (iii) ditert-butyl dicarbonate, DMAP, ice bath

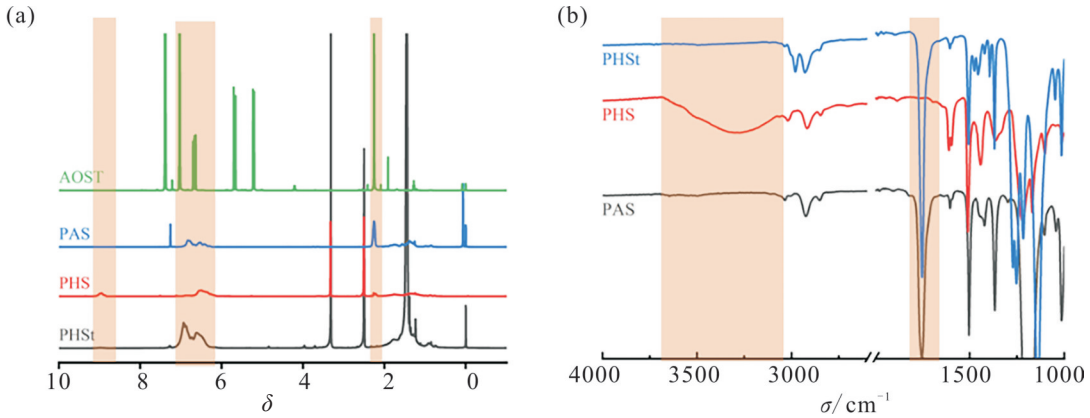


Fig. 3 (a) ^{1}H-NMR spectra of PAS, PHS and PHSt; (b) FT-IR transmittance spectra of PAS, PHS and PHSt

1.4 聚合物薄膜的制备

将聚合物PHSt或P(HSt-*co*-HADMA)溶于混合溶剂(V(PGMEA):V(PGME)=7:3)中，配置成质量分数10%，15%和20%的聚合物溶液，超声溶解并搅拌得到均匀溶液。通过0.22 μm的滤膜过滤聚合物溶液，将制得的溶液通过KW-4B匀胶机旋涂到硅片上，在60 ℃过夜烘干。

1.5 测试与表征

1.5.1 聚合物的结构分析：采用核磁共振氢谱(^{1}H-NMR，德国Bruker，AvanCE II-400 MHz)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR，美国Thermo Fisher，Nicolet6700；扫描范围400~4000 cm^{-1})表征所合成聚合物的化学结构，氘代溶剂为氘代二甲亚砜(99.8%，含0.02%内标物TMS)和氘代氯仿(99.8%，含0.02%内标物TMS)。采用凝胶渗透色谱(GPC，HLC-8320, 日本Tocho)，配备RI检测器，对聚合物的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散性指数(PDI)进行测定，流动相为四氢呋喃，测定温度为25 ℃，流速为0.6 mL/min，采用PS标准品进行标定。

1.5.2 聚合物性能测试：采用热重分析仪(TGA，瑞士MettlerToledo)对共聚物的热稳定性进行分析，样品在N_2气氛中以10 ℃ /min的升温速率从30 ℃升温至800 ℃。使用差示扫描量热仪(DSC，Q20，美国TA)对共聚物的热性能进行测试，以30 ℃/min的升温速率从40 ℃升温至90 ℃并恒温3 min，再以10 ℃/min的速率降温至25 ℃并恒温3 min，最后以10 ℃/min的速率升温至200 ℃，记录二次升温曲线。采用动态流变仪(TA-HR20，美国)测试聚合物溶液在稳态剪切下0.1~200 rad/s的稳态剪切黏度。

1.5.3 薄膜形貌表征：并采用台阶仪(德国Bruker，Dektak XT探针式轮廓仪)测试薄膜厚度，探针力度3 N，扫描范围500 μm。采用场发射扫描电镜(SEM，日本日立Regulus8220)和原子力显微镜(AFM，德国Bruker，Icon)表征样品表面形貌。

2　结果与讨论

2.1　聚合物的结构表征

通过ATRP聚合、改性和接枝制备得到了PHSt。利用^{1}H-NMR和FT-IR对PHSt及中间产物的结构进行了表征，如Fig.3(a)所示。PAS化学位移在δ2.19的信号峰对应于O—CO—CH_3中的特征氢，δ6.00~7.00的信号峰归属于苯环中的质子[12]，可以看到，通过聚合AOST单体，苯环处的特征峰从尖峰变成了PAS中苯环的宽峰，证明聚合物PAS成功合成。PHS的曲线中δ8.97出现了羟基质子峰，通过积分面积得到还原度为85.4%。^{1}H-NMR(400 MHz，DMSO)，δ_{PHS}：8.8~9.3(OH，8.86H)，2.1~2.4(OCOCH_3，4.54H)。在PHSt测试结果中观察到了代表叔丁基碳酸酯(*t*-Boc)的特征峰(δ1.453，Fig.3(a))，说明*t*-Boc已成功接枝，根据积分面积计算得到接枝率为88.8%。^{1}H-NMR(400 MHz，DMSO)，δ：8.8~9.3(OH，0.79H)，6~7(ArH，28.25H)。

Fig.3(b)为PAS，PHS和PHSt的红外吸收谱图。由图可知，PAS中1755 cm^{-1}处为乙酰氧基的羰基伸缩振动峰。还原反应得到的PHS，在3274 cm^{-1}处出现强的酚羟基—OH伸缩振动峰，同时乙酰氧基峰消失。通过接枝得到PHSt，酚羟基峰减弱，1752 cm^{-1}出

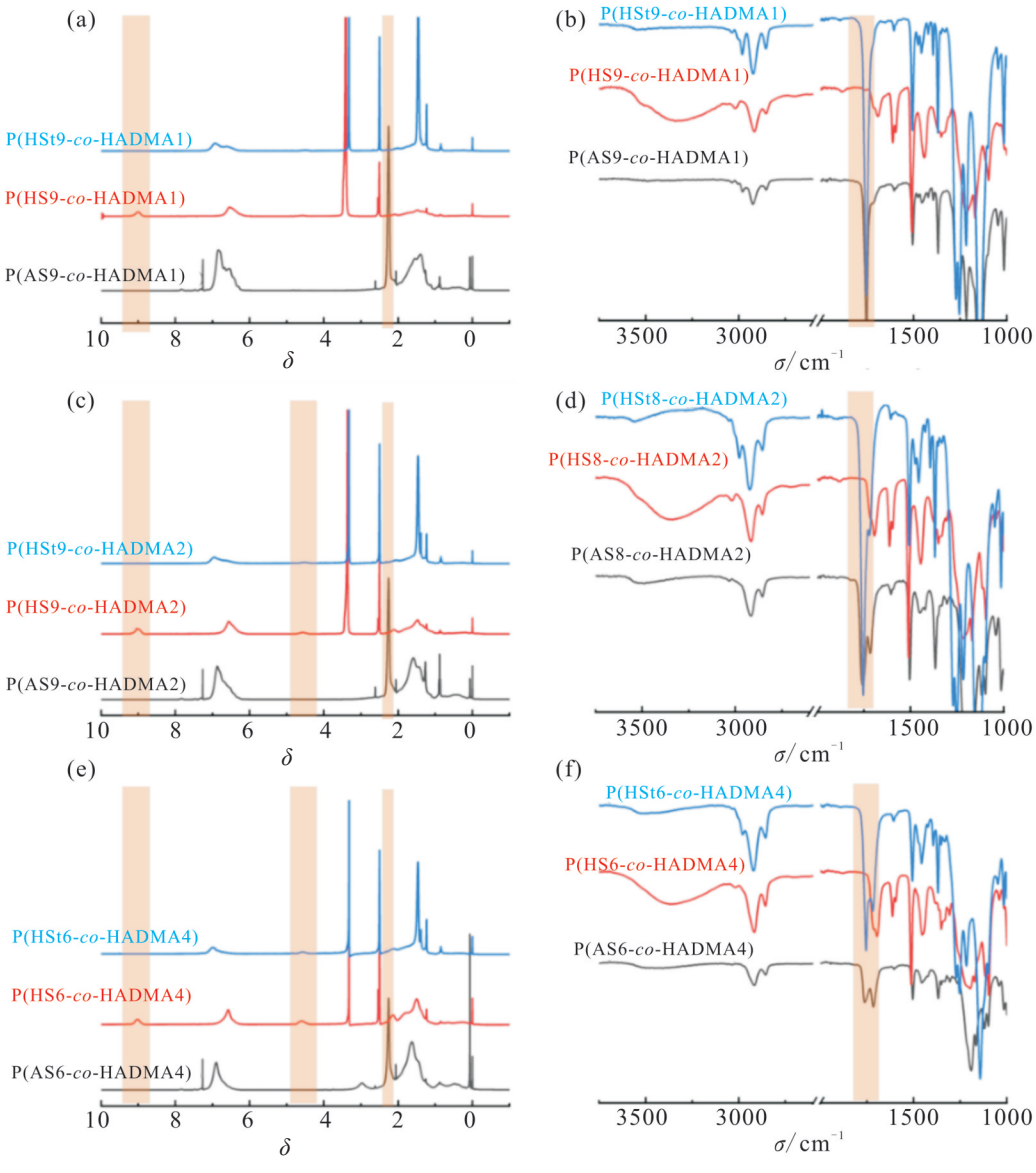


Fig. 4　^{1}H-NMR spectra of P(HSt-co-HADMA) and its intermediates with different ratios of (a) 9:1, (b) 8:2, (c) 6:4; FT-IR transmittance spectra of P(HSt-*co*-HADMA) and its intermediates with different ratios of (d) 9:1, (e) 8:2 and (f) 6:4

Tab. 1 Synthetic formula of the polymer PAS and (AS-HADMA)

Sample	[M][a] /mmol	CPDB/mmol	Initiator /mmol	*t*/h	Conv.[b] /%	HADMA introduction ratio[c] /%	$\overline{M}_n$[d]	PDI[d]
PAS	30		0.6	12	80.5	0	8140	1.48
(AS-HADMA9:1)	30	0.3	0.15	12	71.6	18.4	6600	1.45
(AS-HADMA8:2)	30	0.3	0.15	12	73.5	27.6	6880	1.54
(AS-HADMA6:4)	30	0.3	0.15	12	72.5	46.4	7290	1.55

[a]mole feed ratios of monomers: *n*(AOST)+*n*(HADMA)=30 mmol; [b]conversion was measured by weight method; [c]compositions of the copolymer precursors calculated from ^{1}H-NMR; [d] molecular weight was measured by GPC

现叔丁基碳酸酯的羰基特征峰[12, 13]。综上所述，NMR和FT-IR表征均证实了PHSt的成功合成。

进一步利用RAFT、改性和接枝制备得到了共聚物P(HSt-*co*-HADMA)。利用^{1}H-NMR和FT-IR对所得共聚物进行了结构表征。如Fig.4(a)所示，δ2.26是乙酰氧基上的甲基峰，通过还原反应得到PHS的羟基吸收峰为δ9.01，Fig.4(a)中P(HS9-HADMA1)的^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)化学位移为δ8.8~9.2 (Ar-OH，8.61H)，4.4~4.8 (HADMA-OH，1.94H)，通过积分计算得到HADMA的占比为18.4%，如Tab.1所示。接枝叔丁基碳酸酯(*t*-Boc)后得到P(HSt9-*co*-HADMA1)，在δ1.46处测得叔丁氧酰氧基—C$(CH_3)_3$信号峰，说明成功接枝*t*-Boc。

Fig.4(b)为P(AS9-*co*-HADMA1)的红外吸收谱图，1756 cm^{-1}处有乙酰氧基的羰基伸缩振动，乙酰氧基水解反应得到了酚羟基，在3383 cm^{-1}有宽的羟基吸收峰[14]，同时在1718 cm^{-1}处有丙烯酸酯羰基峰，接枝*t*-Boc后，1756 cm^{-1}处出现了*t*-Boc羰基峰[15]，丙烯酸酯的羰基峰(C=O)发生蓝移，与*t*-Boc等发生部分重叠，从而在1700~1800 cm^{-1}出现双峰。因此，FT-IR进一步证明了共聚物P(HSt9-*co*-HADMA1)的成功制备。

当改变HADMA的比例*n*=[AOST]/[HADMA]为4和1.5时，在Fig.4(c)和Fig.4(e)中均可以看到δ分别为2.26，9.01和1.46的乙酰氧基，酚羟基和叔丁氧基酰氧基，以及HADMA中羟基的特征峰（δ4.4~4.8），说明具有不同HADMA含量的P(HSt-*co*-HADMA)共聚物也成功制备。Fig.4(c)和Fig.4(e)中，$\delta_{P(HS8\text{-}co\text{-}HADMA2)}$：8.8~9.2(OH，9.23H)，4.4~4.8(HADMA-OH，3.52H)；$\delta_{P(HS6\text{-}co\text{-}HADMA4)}$：8.8~9.2(OH，5.56H)，4.4~4.8(HADMA-OH，4.82H)，通过同样的计算方法得到HADMA在P(AS8-*co*-HADMA2)和P(AS6-*co*-HADMA4)中的占比分别为27.6%和46.4%。

Fig.4(d)和Fig.4(f)分别为*n*=4与*n*=1.5的FT-IR图。可以发现，在P(AS-*co*-HADMA)和P(HSt-*co*-HADMA)曲线中，随着HADMA含量的增加，在3500 cm^{-1}处有明显的金刚烷羟基峰。在制备P(HS-*co*-HADMA)时，结果表明，除了乙酰氧基外，水解反应不会脱去其他酯基，丙烯酸酯的羰基峰发生红移。接枝*t*-Boc到酚羟基上后，可以明显观察到丙烯酸酯羰基的蓝移，随着HADMA含量的增加，羰基双峰中1720 cm^{-1}的峰面积有所增加。^{1}H-NMR和FT-IR表征说明成功合成了P(HSt-*co*-HADMA)。

采用GPC对聚合物的相对分子质量进行表征，Tab.1列出了不同HADMA含量的聚合物的相对分子质量及其分布。由测试结果可知，随着HADMA含量的增加，共聚物的相对分子质量逐渐增加，数均分子质量($\overline{M}_n$)在(6.5~8.1)×10^{3}之间，相对分子质量分布(PDI)在1~1.5。从核磁计算结果中可以看出HADMA的含量都略高于投料比。

2.2 热性能分析

Fig.5为所制备聚合物的热性能分析。由Fig.5(a)可知，均聚物PHSt和共聚物P(HSt-*co*-HADMA)均未出现明显的结晶峰，都属于非晶聚合物。随着HADMA含量的增加，聚合物的T_g逐渐升高，从PHSt的111.7 ℃升高至P(HSt6-*co*-HADMA4)的132.8 ℃。这是由于随着金刚烷结构的增加，空间位阻增大，使聚合物的侧链运动变得困难，导致玻璃化

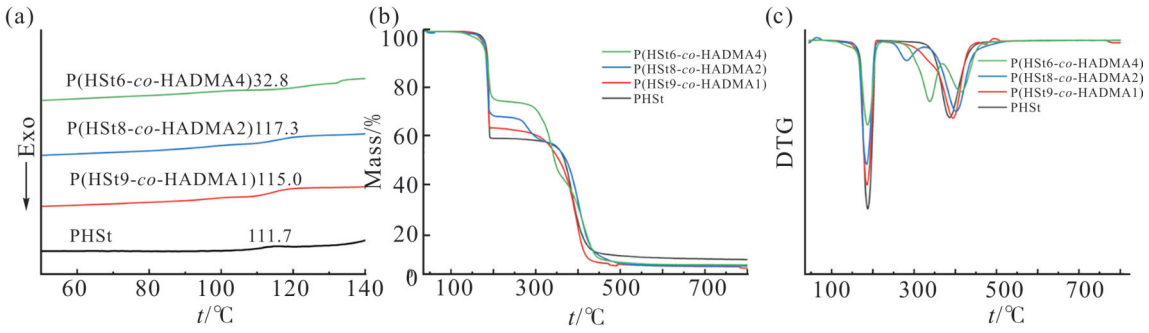


Fig. 5 DSC curves of polymer: (a) PHSt and P(HSt-*co*-HADMA) with different HADMA contents; (b, c) TGA and DTG curves of polymer PHSt and P(HSt-*co*-HADMA) with different HADMA contents

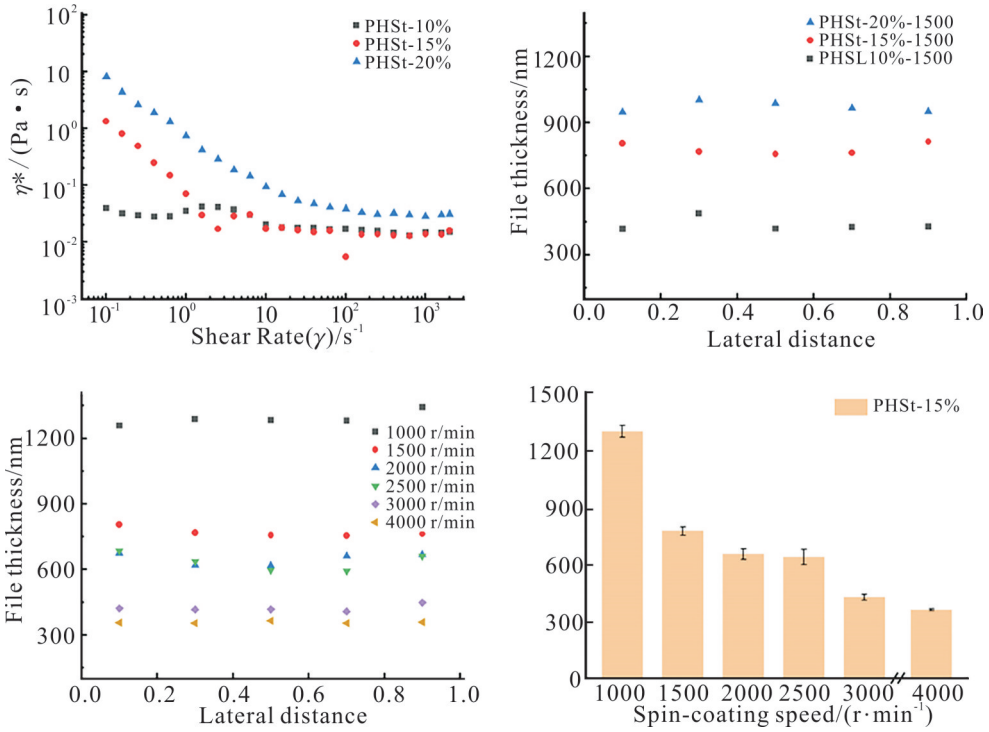


Fig. 6 (a) Rheological curves of samples with different concentrations; (b) film thickness uniformity of different concentrations of PHSt with 1500 rad/s; (c) film thickness uniformity and (d) average film thickness of PHSt at different rotational speeds with a polymer solution mass fraction of 15%

转变温度升高[16, 17]。结合Fig.5(b)和Fig.5(c)的TGA结果，可以看出，*t*-Boc的热分解温度范围为140.0~210.0 ℃。根据Fig.5(b)中第1阶段*t*-Boc热失重百分比，可得到PHSt和P(HSt-*co*-HADMA)中*t*-Boc的含量分别为71.3%，64.7%，59.9%和55.7%。从Fig.5(c)中发现，当温度达到240 ℃后丙烯酸酯开始分解，苯环从300 ℃开始分解，聚合物在500 ℃分解基本结束[18]，其热稳定性有所降低。DSC和TGA分析可以证明，共聚HADMAs虽然小幅度降低了材料的热稳定性，但环状结构将玻璃化转变温度从111.7 ℃提升至132.8 ℃，有利于提高成膜树脂的光刻分辨率[19]。

2.3　成膜性能

从Fig.6(a)可以看出，聚合物溶液表现出典型的剪切变稀流变行为，且流变曲线具有明显的分段性，即在低剪切速率下，其黏度随剪切速率增加而降低，分子链呈无规且高度缠结的状态，抵抗流动阻力大，

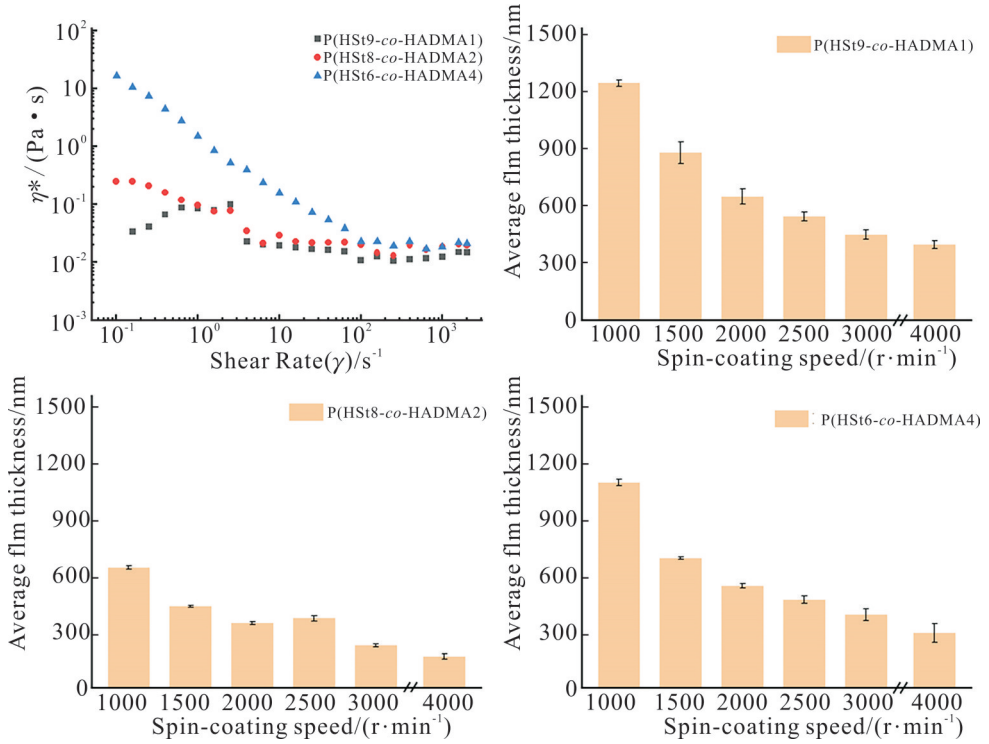


Fig. 7 (a) Rheological curves of samples P(HSt9-*co*-HADMA1), P(HSt8-*co*-HADMA2), P(HSt6-*co*-HADMA4); (b~d) average film thickness and its uniformity of P(HSt-*co*-HADMA) thickness at different speeds of 1000~4000 r/min with a polymer solution mass fraction of 15%

表现为假塑性流体。随着剪切速率的增加(>10 s^{-1}),分子链开始解缠结,流动阻力减小,表现出较低的黏度。Fig.6(b)为不同浓度的聚合物溶液在1500 r/min转速下所制备的薄膜的厚度,可以看出,随着浓度的降低膜厚减小,这主要是由于聚合物溶液的黏度随浓度增加而增加。当提高薄膜旋涂转速时,薄膜厚度可由1300 nm降至350 nm(如Fig.6(c)所示),从而获得不同膜厚的光刻涂层,且随着转速的增加,膜厚的均匀性也逐渐增加(Fig.6(d))。

从Fig.7(a)可以看出,共聚物溶液同样表现出剪切变稀的流变特性。随着剪切速率的增加(0.1~10 s^{-1}),溶液黏度迅速降低(降幅达2个数量级),最后趋于平缓。这说明共聚物溶液同样具有假塑型流体的剪切特性,属于典型的非牛顿流体。通过改变转速可以发现(Fig.7(b~d)),随着转速的增加,膜厚逐渐减小。这表明通过改变旋涂转速可以实现对聚合物薄膜厚度的调控,使之达到不同的目标厚度。然而,当体系中丙烯酸酯含量不同的时候,分子间相互作用力也会相应发生改变,进而影响薄膜的厚度分布。

通过增加甲基丙烯酸酯的含量,观察到甲基丙烯酸酯链的增加导致聚合物溶液的黏度增加。然而,在相同转速下,随着甲基丙烯酸酯含量的增加,聚合物膜厚呈现先减小后增加的趋势。这一现象的可能原因在于无规共聚物中,当疏水基团占据主导地位时,金刚烷的羟基增强了与苯环之间的分子内相互作用。增加羟基金刚烷丙烯酸酯导致聚合物链段更为紧密地排列,使得在旋涂过程中聚合物分子更难在基板表面展开,从而减小了膜的厚度。此外,加工过程中溶剂挥发速率增加,也可能导致高速旋转下所得到的膜厚较低。当丙烯酸酯的含量达到一定程度时,例如在P(HSt6-*co*-HADMA4)体系中,观察到其膜厚大于P(HSt8-*co*-HADMA2)。这可能是由于羟基与苯环之间的相互作用更强,分子间相互缠结使聚合物薄膜的厚度有所增加[20]。总体而言,丙烯酸酯的添加增加了聚合物体系的分子主链柔性,使得共聚物具有更低的剪切稳定性指数和更好的剪切稳定性能,但随着丙烯酸酯含量的增加,共聚物的剪切稳定性能有所减弱。

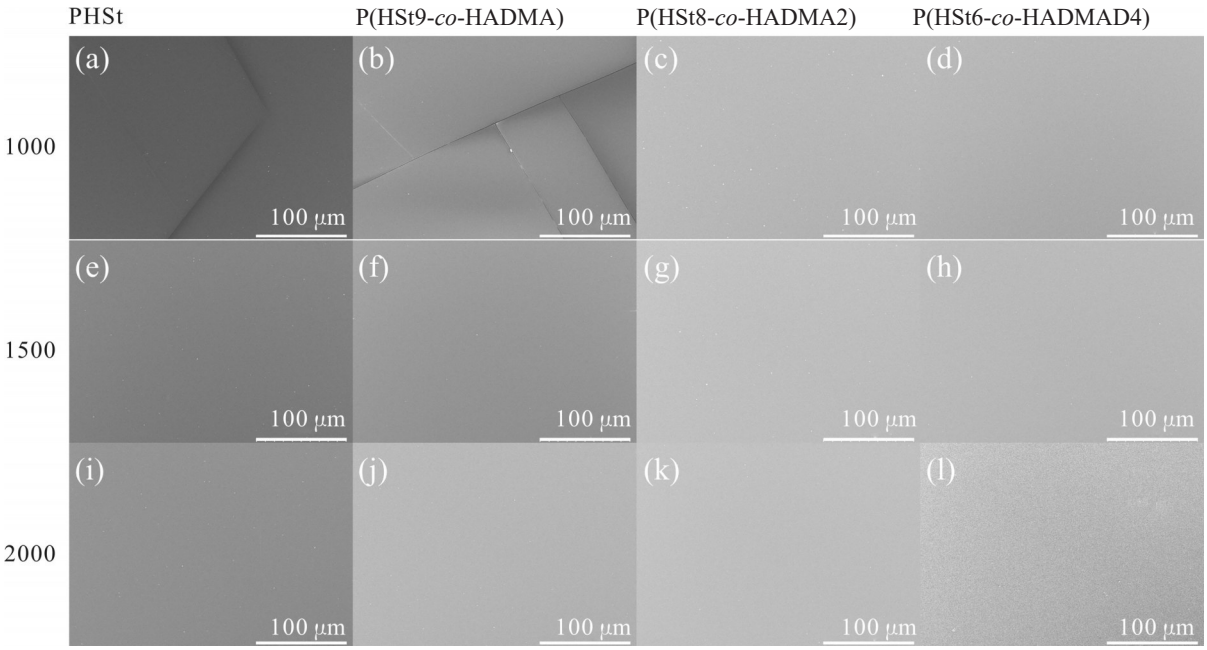


Fig. 8 SEM micrographs of film obtained from 15% polymer solutions (PHSt, P(HSt9-*co*-HADMA1), P(HSt8-*co*-HADMA2), P(HSt6-*co*-HADMA4)) at different speeds of (a~d) 1000 r/min, (e~h) 1500 r/min and (i~l) 2000 r/min

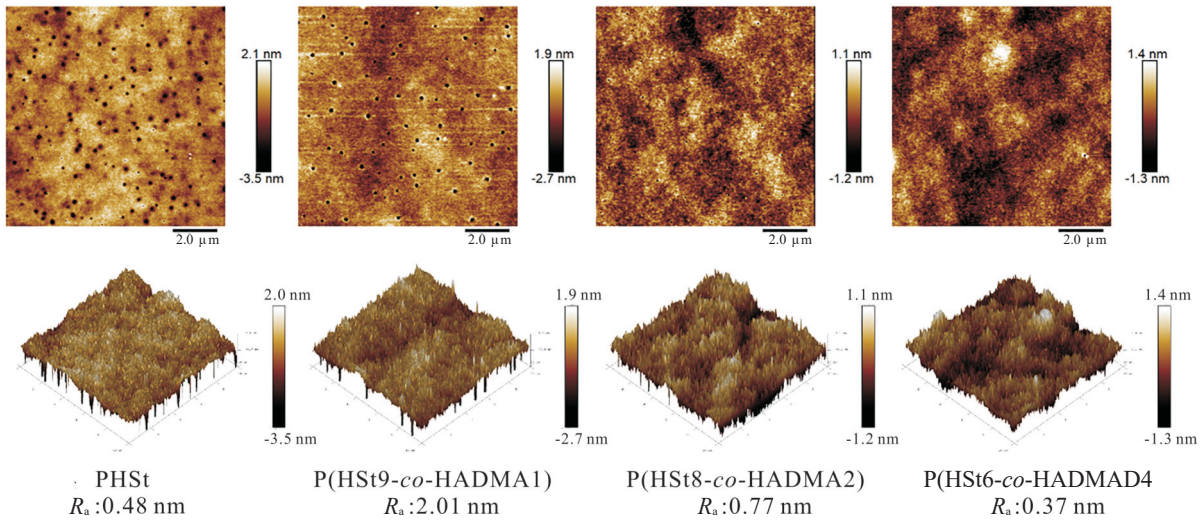


Fig. 9 AFM micrographs of PHSt, P(HSt9-*co*-HADMA1), P(HSt8-*co*-HADMA2) amd P(HSt6-*co*-HADMA4) films at 2500 r/min with a polymer solution mass fraction of 15%

Fig.8给出了4种聚合物在不同转速下形成的旋涂膜的表面形貌图。研究表明，低转速条件下制得的聚合物厚膜在溶剂挥发过程中，聚对羟基苯乙烯的羟基保护率过高，导致聚合物的疏水性增强，使得形成的薄膜容易发生破裂，并且附着性与基底的结合性较差。随着丙烯酸酯共聚含量的增加，聚合物膜在扫描电镜下可以观察到较为平整的聚合物薄膜。尽管金刚烷基具有较高的疏水性，可能导致水溶性较差，包括附着力和裂缝形成等问题，但羟基的引入使得溶解度参数从8.45提升至10.5[21]，同时，羟基的引入也会增强与基底的黏附力。因此通过共聚3-羟基-1-金刚烷甲基丙烯酸酯可以有效改善厚膜开裂的问题。

采用原子力显微镜进一步研究了膜的表面形貌及其表面粗糙度，Fig.9为PHSt，P(HSt9-*co*-HADMA1)，P(HSt8-*co*-HADMA2)和P(HSt6-*co*-

HADMA4) 的原子力显微镜形貌图。由图可知，在没任何预处理的基底上形成的膜出现孔洞，这是可能是由于聚合物亲油性太高，同时与基底的黏附性太差，在成膜过程中，溶剂挥发，分子链收缩缠结，形成宏观上的100 nm左右的孔。随着丙烯酸酯的引入，表面孔洞的情况得到改善，可能原因是引入的丙烯酸酯增加了主链柔性，其表面粗糙度也在2 nm以下，P(HSt6-*co*-HADMA4) 的表面孔隙基本消失，且表面粗糙度从2.01 nm提高到了0.37 nm。证明该共聚物其的表面粗糙度和缺陷空洞均有所改善。

3 结论

通过RAFT聚合得到了含有不同HADMA比例的P(HSt-*co*-HADMA)共聚物，该共聚物通过引入大体积侧基（3-羟基-1-金刚烷基）不仅有效提高了PHSt的玻璃化转变温度，改善了后续酸扩散的加工窗口，还有效提高了其成膜性，随着HADMA含量的增加，薄膜开裂情况得以改善，表面粗糙度降低。通过调整浓度和转速可以得到不同厚度的聚合物薄膜，从而制备符合不同光刻需求的膜材料，为后续光刻胶设计和工艺条件提供了思路。

参考文献：

[1] Wang X, Tao P, Wang Q, *et al*. Trends in photoresist materials for extreme ultraviolet lithography: a review[J]. Materials Today, 2023, 67: 299-319.

[2] Henderson C L. Photoresists and advanced patterning[M]// Matyjaszewski K, Möller M. Polymer science: a comprehensive reference. Elsevier, 2012: 37-76.

[3] Goldfarb D L. Evolution of patterning materials towards the Moore’s Law 2.0 Era[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2022, 61: SD0802.

[4] 李艳丽, 刘显和, 伍强. 先进光刻技术的发展历程与最新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(9): 0922006.
Li Y L, Liu X H, Wu Q. Evolution and updates of advanced photolithography technology[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(9): 0922006.

[5] Sturtevant J, Conley W, Webber S. Photosensitization in dyed and undyed APEX-E DUV resist[M]. Austin: SPIE, 1996.

[6] Ito H, Pederson L, Chiong K, *et al*. Sensitive electron beam resist systems based on acid- catalyzed deprotection[M]. California: SPIE, 1989..

[7] Dammel R, Rahman M D, Lu P H, *et al*. Lithographic performance of isomeric hydroxystyrene polymers [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1994, 5: 28-40.

[8] Spampinato V, Franquet A, De Simone D, *et al*. SIMS analysis of thin EUV photoresist films[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94: 2408-2415.

[9] Kim M, Moon J, Park S, *et al*. Selective dissolution resistance control of EUV photoresist using multiscale simulation: rational design of hybrid system [J]. Macromolecules, 2020, 53: 4748-4763.

[10] 刘佳, 张威, 张望军, 等. 一种碱溶性感光负性光刻胶树脂: 中国, 114874381A[P]. 2022-08-09.

[11] 郭银龙, 向艳丽, 向玉玲, 等. 丙烯酸酯改性胺固化剂对环氧树脂防火涂料玻璃化转变温度及性能的调控[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 56-63.
Guo Y L, Xiang Y L, Xiang Y L, *et al*. Regulation of acrylate modified amine curing agent on glass transition temperature and properties of epoxy fire retardant coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 56-63.

[12] 鈴木文哉, 佐藤絵理子, 松本章一. 側鎖に tert-ブトキシカルボニル基を有するポリマーの熱分解挙動と易解体性接着材料への応用[J]. 日本接着学会誌, 2017, 53(1): 4-10.

[13] Rao J, Ma H, Baettig J, *et al*. Self- assembly of an interacting binary blend of diblock copolymers in thin films: a potential route to porous materials with reactive nanochannel chemistry [J]. Soft Matter, 2014, 10: 5755-5762.

[14] Li H, Liu J, Zheng X, *et al*. Synthesis of chemically amplified photoresist polymer containing four (METH) acrylate monomers via RAFT polymerization and its application for KrF lithography [J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23: 1-7.

[15] Wang Q Q, Zhang C Y, Yan C F, *et al*. One- component chemically amplified resist composed of polymeric sulfonium salt PAGs for high resolution patterning[J]. European Polymer Journal, 2019, 114: 11-8.

[16] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学

出版社, 2000.

[17] Wu W, Ouyang Q, He L, *et al*. Optical and thermal properties of polymethyl methacrylate (PMMA) bearing phenyl and adamantyl substituents[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 130018.

[18] Ahn K D, Koo D I, Kim S J. t-BOC maleimide copolymers for thermally stable deep UV resists by chemical amplification[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 1991, 4: 433-443.

[19] 徐文佳, 郑祥飞, 纪昌炜, 等. 248 nm光刻胶用丙烯酸酯共聚物的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 1-5.
Xu W J, Zheng X F, Ji C W, *et al*. Synthesis of methacrylic copolymers applied in 248 nm photoresist[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(11): 1-5.

[20] 马明月, 张冰冰, 郑兴邦, 等. 蛋白质和磷脂对天然胶乳成膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 99-103.
Ma M Y, Zhang B B, Zheng X B, *et al*. Effect of proteins and phospholipids on film formation properties of natural rubber latex [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5): 99-103.

[21] Shida N, Ushirogouchi T, Asakawa K, *et al*. Advanced materials for 193- nm resists[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2000, 13: 601-606.

Preparation and Film-Forming Properties of Poly(p-hydroxystyrene) Derivatives and Their Copolymers

Yunjiao Liao, Ruijie Zhang, Yunan Wang, Kai Zhang, Mingbo Yang
(*College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: The film-forming resin of poly(p-hydroxystyrene) was widely used in lithography technology due to its superior anti-etching ability and good deep ultraviolet transmittance. However, low glass transition temperature and film-forming properties of its derivative poly (p-tert-butoxyacyloxystyrene) (PHSt) limit its application in photoresist. In order to solve this problem, this work introduced the rigid structure 3-hydroxy-1-adamantane methacrylate (HADMA) into PHSt to explore its influences on the T_g and film-forming properties of the photoresist. The synthesis of the copolymer was proved by FT-IR, ^{1}H-NMR and GPC. The thermal properties were further characterized by TGA and DSC. The effects of HADMA on the performance of the materials were discussed by rheometer, step profiler, SEM and AFM. It shows that with the increase of HADMA content, the T_g of the polymer increases from 111.7 ℃ to 132.4 ℃, the quality of the polymer films is obviously improved, including the number of cracking and hole defects is reduced and the surface roughness is reduced. It is proved that introducing the rigid structure HADMA into PHSt can effectively improve T_g and film-forming properties.

Keywords: poly(p-hydroxystyrene); copolymer; glass transition temperature; film-forming property