



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103012652 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201210546705. 4

(22) 申请日 2012. 12. 14

(73) 专利权人 京东方科技集团股份有限公司  
地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 10 号

(72) 发明人 刘陆 舒适 齐永莲 徐传祥

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理  
有限公司 11291

代理人 黄志华

(56) 对比文件

EP 1182033 A1, 2002. 02. 27,  
CN 101613276 A, 2009. 12. 30,  
CN 1376662 A, 2002. 10. 30,  
CN 1550506 A, 2004. 12. 01,

审查员 陆守东

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006. 01)  
C08F 220/14 (2006. 01)  
C08F 220/02 (2006. 01)  
C08F 220/18 (2006. 01)  
C08F 8/26 (2006. 01)  
G03F 7/027 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

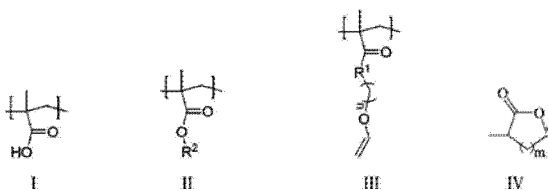
(54) 发明名称

含有乙烯基醚基团的共聚物及其制备方法和应用

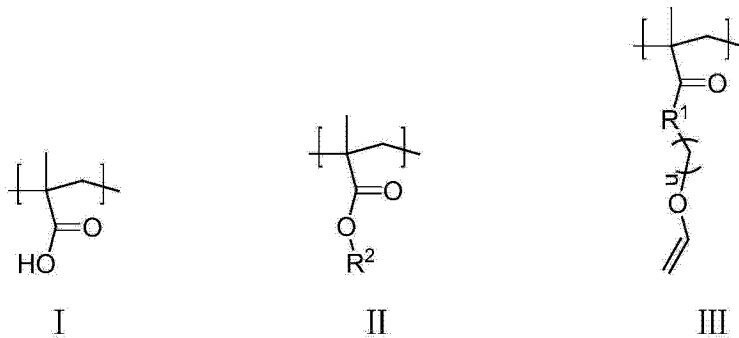
(57) 摘要

本发明提供一种含有乙烯基醚基团的共聚物及其制备方法和应用,所述共聚物由通式 I、II、III所示的结构单元组成,其中, R<sup>1</sup>为 O 或 HN, R<sup>2</sup>为碳原子数 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团(m 表示 1-3 的正整数), n 为 1-4 的正整数,通式 I、II、III所示的结构单元的摩尔数分别为 x、y、z, 并且 x:y:z=3-8:1-4:1-5, 所述共聚物的重均分子量为 5000-20000。添加有该共聚物的彩色光阻剂能够提高感度。并且, 该共聚物在碱性溶液中具有溶解性, 所以, 添加有该共聚物的彩色光阻剂具有良好的显影性。

CN 103012652 B

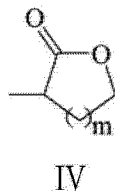


1. 一种含有乙烯基醚基团的共聚物,其特征在于,由通式 I、II、III所示的结构单元组成,



其中,  $R^1$  为 O 或 HN,

$R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团,其中,  $m$  表示 1-3 的正整数,



$n$  为 1-4 的正整数,通式 I、II、III所示的结构单元的摩尔数分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ,并且  $x:y:z = 3-8:1-4:1-5$ ,

所述共聚物的重均分子量为 5000-20000。

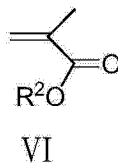
2. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其特征在于,所述共聚物为无规共聚物或嵌段共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚物,其特征在于,  $x:y:z = 4-6:2-3:2-4$ ,所述共聚物的重均分子量为 14000-17000。

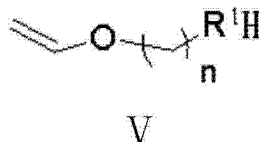
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚物,其特征在于,  $R^2$  为甲基、乙基或丁内酯基,  $n$  为 2-4 的正整数。

5. 制备权利要求 1-4 中任一项所述的共聚物的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 由甲基丙烯酸、通式 VI 所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯共聚得到共聚物 1;

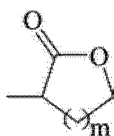


(2) 向所述共聚物 1 中滴加通式 V 所示的乙烯基醚,得所述共聚物,



其中,  $R^1$  为 O 或 HN,

$R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团,其中,  $m$  表示 1-3 的正整数,



IV

n 为 1-4 的正整数。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,步骤(1)如下进行:甲基丙烯酸、通式 VI 所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯在引发剂的作用下,于 50-90℃下反应 8-20h,得到共聚物 1;所述步骤(2)如下进行:在 35-50℃下将通式 V 所示的乙烯基醚经 1-3h 滴加到所述共聚物 1 中,反应 5-20 小时,得到所述共聚物。

7. 权利要求 1 至 4 中任一项所述的共聚物在制备彩色光阻剂中的应用。

8. 一种彩色光阻剂,其特征在于,包含权利要求 1 至 4 中任一项所述的共聚物。

9. 根据权利要求 8 所述的彩色光阻剂,其特征在于,还包括自由基聚合引发剂和阳离子聚合引发剂。

10. 根据权利要求 9 所述的彩色光阻剂,其特征在于,所述自由基聚合引发剂为选自 1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮和 2-异丙基硫杂蒽酮中的一种或几种;所述阳离子聚合引发剂为选自  $AlCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $SnCl_4$ 、PAG-201、 $ZnCl_2$  或  $TiBr_4$  中的一种或几种。

## 含有乙烯基醚基团的共聚物及其制备方法和应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有乙烯基醚基团的共聚物及其制备方法和应用。

## 背景技术

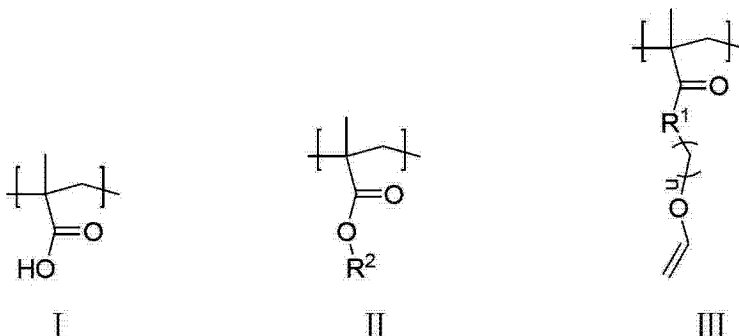
[0002] 彩色光阻剂主要由颜料液、碱溶性成膜树脂、多官能度单体和光引发剂构成(参见中国专利申请CN101613276A)。甲基丙烯酸类树脂是彩色光阻剂中通常使用的成膜树脂,其具有高度的透明性及分辨率。在甲基丙烯酸类成膜树脂侧链上具有一定比例的双键,所以能够在自由基聚合引发剂的作用下发生高分子链间的聚合,或者与小分子发生交联反应。通常引入的双键为甲基丙烯酸双键,所发生的聚合为自由基聚合,而自由基聚合易受到氧的阻聚作用的干扰,有时导致彩色光阻剂的感度下降,显影性差。

## 发明内容

[0003] 鉴于上述彩色光阻剂的感度下降,显影性差的问题,本发明提供一种含有乙烯基醚基团的共聚物、其制备方法以及利用该共聚物制备得到的彩色光阻剂,具体方案如下。

[0004] 一种含有乙烯基醚基团的共聚物,其由通式 I、II、III所示的结构单元组成,

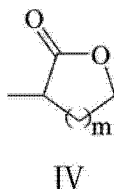
[0005]



[0006] 其中,  $R^1$  为 O 或 HN,

[0007]  $R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团,其中,优选为甲基、乙基或丁内酯基,

[0008]



[0009] 其中, m 表示 1-3 的正整数,

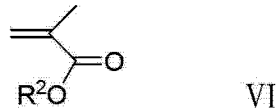
[0010] n 为 1-4 的正整数,优选 2-4 的正整数,通式 I、II、III所示的结构单元的摩尔数分别为 x、y、z,并且  $x:y:z=3-8:1-4:1-5$ ,优选  $x:y:z=4-6:2-3:2-4$ ,所述共聚物的重均分子量为 5000-20000,优选为 14000-17000。

[0011] 所述共聚物可以为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0012] 上述共聚物的制备方法包括以下步骤：

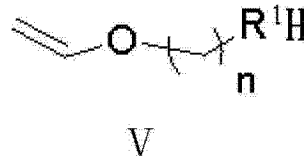
[0013] (1) 由甲基丙烯酸、通式VI所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯共聚得到共聚物1；

[0014]



[0015] (2) 向所述共聚物1中滴加通式V所示的乙烯基醚，得所述共聚物，

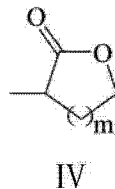
[0016]



[0017] 其中， $R^1$  为 O 或 HN，

[0018]  $R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式IV所示的基团，其中， $m$  表示 1-3 的正整数，

[0019]



[0020]  $n$  为 1-4 的正整数。

[0021] 上述制备方法可以如下进行：甲基丙烯酸、通式VI所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯在引发剂的作用下，于 50-90℃ 下反应 8-20h，得到共聚物1；接下来，在 35-50℃ 下将通式V所示的乙烯基醚经 1-3h 滴加到所述共聚物1中，反应 5-20 小时，得到本发明的共聚物。

[0022] 本发明还涉及上述共聚物在制备彩色光阻剂中的应用。

[0023] 另外，本发明还涉及一种彩色光阻剂，其中包含上述含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0024] 优选所述彩色光阻剂中还包括自由基聚合引发剂和阳离子聚合引发剂。

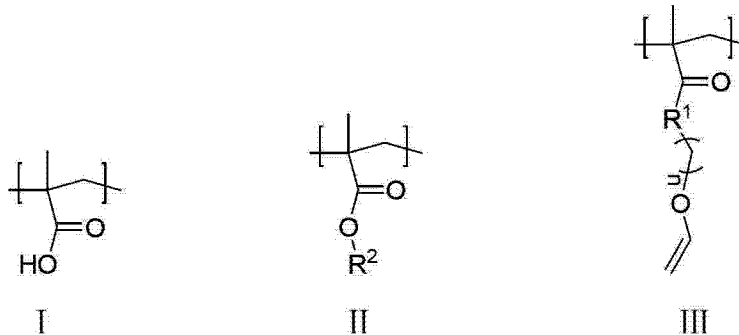
[0025] 其中，所述自由基聚合引发剂为选自 1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-(4-甲基硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮和 2-异丙基硫杂蒽酮中的一种或几种；所述阳离子聚合引发剂为选自  $AlCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $SnCl_4$ 、PAG-201、 $ZnCl_2$  或  $TiBr_4$  中的一种或几种。

[0026] 本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物，在分子侧链中引入乙烯基醚类双键，乙烯基醚可以在自由基聚合引发剂和阳离子聚合引发剂下发生聚合。由于阳离子聚合不受氧气干扰，聚合效率高，所以，添加有该共聚物的彩色光阻剂可提高感度。并且，由于本发明的共聚物含有甲基丙烯酸单元，使其具有一定程度的酸性，在碱性溶液中具有溶解性，所以，添加有该共聚物的彩色光阻剂具有良好的显影性。另外，本发明的共聚物中含有极性基团羧基，有助于改善膜的粘附性，所以，添加有本发明共聚物的彩色光阻剂具有良好的成膜性。本发明的共聚物中含有甲基丙烯酸酯单元，有利于调节膜的柔韧性。而且，本发明的共聚物的原料简单易得，操作工艺简单，成本较低。

## 具体实施方式

[0027] 本发明涉及一种含有乙烯基醚基团的共聚物,其由通式 I、II、III所示的结构单元组成,

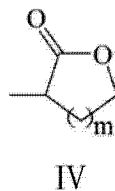
[0028]



[0029] 其中,  $R^1$  为  $O$  或  $HN$ ,

[0030]  $R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团(其中,  $m$  表示 1-3 的正整数,优选  $m$  为 1。)。所述碳原子数为 1-4 的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基,优选  $R^2$  为甲基、乙基或丁内酯基,

[0031]



[0032]  $n$  为 1-4 的正整数,优选  $n$  为 2-4 的正整数,

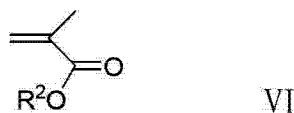
[0033] 通式 I、II、III所示的结构单元的摩尔数分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ,并且  $x:y:z=3-8:1-4:1-5$ ,优选  $x:y:z=4-6:2-3:2-4$ ,所述共聚物的重均分子量为 5000-20000,优选为 14000-17000。

[0034] 所述共聚物可以为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0035] 上述共聚物的制备方法包括以下步骤:

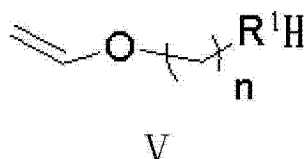
[0036] (1) 由甲基丙烯酸、通式 VI 所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯共聚得到共聚物 1;

[0037]



[0038] (2) 向所述共聚物 1 中滴加通式 V 所示的乙烯基醚,得所述共聚物,

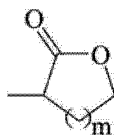
[0039]



[0040] 其中,  $R^1$  为  $O$  或  $HN$ ,

[0041]  $R^2$  为碳原子数为 1-4 的烷基、环己基或通式 IV 所示的基团, 其中,  $m$  表示 1-3 的正整数,

[0042]



IV

[0043]  $n$  为 1-4 的正整数。

[0044] 该制备方法中所使用的溶剂可以为二氧六环、四氢呋喃、吡啶、二氯甲烷、氯仿、甲苯、丙酮、乙腈、正己烷等中的一种或几种。

[0045] 上述制备方法可以如下进行: 甲基丙烯酸、通式 VII 所示的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氯在引发剂的作用下, 于 50-90°C 下反应 8-20h, 得到共聚物 1; 接下来, 在 35-50°C 下将通式 V 所示的乙烯基醚经 1-3h 滴加到所述共聚物 1 中, 反应 5-20 小时, 得到所述共聚物。

[0046] 所述引发剂可以为偶氮二异丁腈 (AIBN)、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、过硫酸钾、过硫酸铵等中的一种或几种。

[0047] 本发明还涉及上述共聚物在制备彩色光阻剂中的应用。

[0048] 另外, 本发明还涉及一种彩色光阻剂, 其中包含上述含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0049] 优选所述彩色光阻剂中还包括自由基聚合引发剂和阳离子聚合引发剂。

[0050] 其中, 所述自由基聚合引发剂可以使用本领域通常使用的自由基聚合引发剂, 例如可以是选自 1- 羟基环己基苯基甲酮 (即, 光引发剂 184)、2- 甲基 -1- (4- 甲硫基苯基) -2- 吗啉基 -1- 丙酮 (即, 光引发剂 907) 和 2- 异丙基硫杂蒽酮 (即, 光引发剂 ITX) 中的一种或几种; 所述阳离子聚合引发剂可以使用本领域通常使用的阳离子聚合引发剂, 例如可以是选自  $AlCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $SnCl_4$ 、PAG-201、 $ZnCl_2$  或  $TiBr_4$  中的一种或几种。

[0051] 下面列举实施例具体说明本发明的共聚物, 但本发明并不限于所列举的实施例。需要说明的是, 本发明中红外光谱采用 Nicolet 公司 750X 型红外光谱仪进行测定, 并且通过 GPC 方法测定重均分子量。

[0052] 含有乙烯基醚基团的共聚物的制备

[0053] 实施例 1

[0054] 在氮气保护下, 向反应容器中加入 43.0g (约 0.5mol) 甲基丙烯酸、20.0g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸甲酯、31.4g (约 0.3mol) 甲基丙烯酰氯、0.9g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环, 升温至 50-90°C (优选 70°C 左右), 反应 8-20h (优选 12h 左右) 后, 向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至 35-50°C (优选 40°C 左右), 经 1-3h (优选 2 小时左右) 向其中滴加 0.3mol 羟乙基乙烯基醚, 滴加完毕后, 反应约 10h, 降至室温, 向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液, 析出白色粉末, 抽滤, 将滤渣真空干燥 24 小时, 得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0055] 在该共聚物中, 由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 5:2:3, 所得共聚物的重均分子量为 16000。在该共聚物的红外光谱 (KBr) 中于  $1619cm^{-1}$  处可观察到吸收峰, 该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0056] 实施例 2

[0057] 在氮气保护下,向反应容器中加入 34.4g (约 0.4mol) 甲基丙烯酸、34.2g (约 0.3mol) 甲基丙烯酸乙酯、31.4g (约 0.3mol) 甲基丙烯酰氯、1.0g 偶氮二异丁腈以及 1200g 二氧六环,升温至 90℃左右,反应 15h 后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至 35℃左右,经 1 小时左右向其中滴加 0.3mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0058] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 4:3:3,所得共聚物的重均分子量为 15500。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于 1617 $\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

#### [0059] 实施例 3

[0060] 在氮气保护下,向反应容器中加入 43.0g (约 0.5mol) 甲基丙烯酸、43.6g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸(2-环丁酯基)酯、31.4g (约 0.3mol) 甲基丙烯酰氯、11.8g 过氧化苯甲酰以及 945g 二氧六环,升温至 50℃左右,反应 20 小时后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至 50℃左右,经 3 小时左右向其中滴加 0.3mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0061] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 5:2:3,所得共聚物的重均分子量为 17000。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于 1619 $\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

#### [0062] 实施例 4

[0063] 在氮气保护下,向反应容器中加入 34.4g (约 0.4mol) 甲基丙烯酸、22.8g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸乙酯、41.8g (约 0.4mol) 甲基丙烯酰氯、1.0g 过硫酸铵以及 1000g 四氢呋喃,升温至 70℃左右,反应 12h 后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至 40℃左右,经 2 小时左右向其中滴加 0.4mol 2-氨基乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0064] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 4:2:4,所得共聚物的重均分子量为 14000。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于 1619 $\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

#### [0065] 实施例 5

[0066] 在氮气保护下,向反应容器中加入 51.7g (约 0.6mol) 甲基丙烯酸、20.0g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸甲酯、20.9g (约 0.2mol) 甲基丙烯酰氯、0.9g 左右偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至 50℃左右,反应 15h 后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至 35 左右,经 1-3h (优选 2 小时左右)向其中滴加 0.2mol 羟丁基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0067] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 6:2:2,所得共聚物



的重均分子量为 14600。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于  $1618\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0068] 实施例 6

[0069] 在氮气保护下,向反应容器中加入 51.6g (约 0.6mol) 甲基丙烯酸、33.6g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸环己酯、21.0g (约 0.2mol) 甲基丙烯酰氯、0.9g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至  $70^{\circ}\text{C}$  左右,反应 8h 后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至  $40^{\circ}\text{C}$  左右,经 3 小时左右向其中滴加 0.2mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0070] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 3:1:1,所得共聚物的重均分子量为 5000。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于  $1618\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0071] 实施例 7

[0072] 在氮气保护下,向反应容器中加入 32.6g (约 0.38mol) 甲基丙烯酸、50.0g (约 0.5mol) 甲基丙烯酸甲酯、12.6g (约 0.12mol) 甲基丙烯酰氯、1.1g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至  $80^{\circ}\text{C}$  左右,反应 15 小时左右后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至  $35^{\circ}\text{C}$ ,经 1 小时左右向其中滴加 0.12mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0073] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 3:4:1,所得共聚物的重均分子量为 17000。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于  $1619\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0074] 实施例 8

[0075] 在氮气保护下,向反应容器中加入 49.0g (约 0.57mol) 甲基丙烯酸、7.0g (约 0.07mol) 甲基丙烯酸甲酯、37.6g (约 0.36mol) 甲基丙烯酰氯、0.9g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至  $90^{\circ}\text{C}$ ,反应 20h 后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至  $40^{\circ}\text{C}$ ,经 3h 向其中滴加 0.36mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物。

[0076] 在该共聚物中,由通式 I、II、III 所示的结构单元的摩尔数比为 8:1:5,所得共聚物的重均分子量为 16500。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于  $1619\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0077] 实施例 9

[0078] 在氮气保护下,向反应容器中加入 40.4g (约 0.47mol) 甲基丙烯酸、24.0g (约 0.24mol) 甲基丙烯酸甲酯、30.3g (约 0.29mol) 甲基丙烯酰氯、1.0g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至  $50^{\circ}\text{C}$  左右,反应 12h 左右后,向体系中加入 2-5 滴阻聚剂对苯二酚。然后将反应体系的温度降至  $35-50^{\circ}\text{C}$  (优选  $40^{\circ}\text{C}$  左右),经 1-3h (优选 2 小时左右)向其中滴加 0.29mol 羟乙基乙烯基醚,滴加完毕后,反应约 10h,降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到本发明的含有

乙烯基醚基团的共聚物。

[0079] 在该共聚物中,由通式 I、II、III所示的结构单元的摩尔数比为 8:4:5,所得共聚物的重均分子量为 20000。在该共聚物的红外光谱(KBr)中于  $1620\text{cm}^{-1}$  处可观察到吸收峰,该吸收峰源于乙烯基醚基团的双键振动。

[0080] 比较例 1

[0081] 在氮气保护下,向反应容器中加入 43.0g (约 0.5mol) 甲基丙烯酸、20.0g (约 0.2mol) 甲基丙烯酸甲酯、35.4g (约 0.3mol) 甲基丙烯酸羟乙酯、0.9g 偶氮二异丁腈以及 1000g 二氧六环,升温至  $70^{\circ}\text{C}$  左右,反应 12h 后,将反应体系降至室温,向反应体系中加入体积比为 1:1 的甲醇水溶液,析出白色粉末,抽滤,将滤渣真空干燥 24 小时,得到比较例 1 的甲基丙烯酸类共聚物。

[0082] 在该共聚物中,甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯的摩尔数比为 5:2:3,所得共聚物的重均分子量为 14300。

[0083] 酸值的测定方法

[0084] 称取 0.5-3g 样品,准确至 1mg,置于锥形瓶中。用移液管吸取 50ml 甲苯-无水乙醇(体积比为 1:1)混合溶剂,加入锥形瓶中,摇动锥形瓶至样品完全溶解。将溶液冷却至室温,加入 5 滴 0.1% 酚酞无水乙醇溶液指示液,将锥形瓶放在磁力搅拌器上,用氢氧化钾乙醇标准溶液滴定至粉红色并能保持 20s-30s 不消失即为终点。记下消耗的氢氧化钾乙醇标准溶液的毫升数,计算出酸值。

[0085]  $A_v = 56.1 * (V_1 - V_2) * c / m$

[0086]  $A_v$  共聚物的酸值 mgKOH/g

[0087]  $V_1$  测定样品时消耗的氢氧化钾乙醇标准溶液的体积(ml)

[0088]  $V_2$  空白试验时消耗的氢氧化钾乙醇标准溶液的体积(ml)

[0089]  $c$  氢氧化钾乙醇标准溶液的摩尔浓度(mol/L)

[0090]  $m$  样品质量(g)

[0091] 由实施例 1 至实施例 5 制备得到的含有乙烯基醚基团的共聚物的酸值见表 1。

[0092] 表 1

[0093]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1
酸值 (mgKOH/g)	168	129	160	132	195	193	124	190	155	170

[0094] 彩色光阻剂的制备

[0095] 按照下述表 2 所示的组成及含量称取各物质,将称取的各物质放入搅拌机中混合分散约 10 小时,利用直径为 0.2 微米的滤膜进行过滤,得滤液,即彩色光阻剂。

[0096] 需要说明的是,上述彩色光阻剂中使用的颜料可以是本领域通常使用的其他颜料,例如 CI 颜料黄、CI 颜料橙、CI 颜料紫等。对于多官能性单体,也可以使用本领域通常使用的其他含有二个以上双键的化合物,例如乙二醇二甲基丙烯酸酯等。对于彩色光阻剂中使用的溶剂,可以是通常使用的溶剂,例如是四氢呋喃、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇乙醚乙酸酯、丙酮、环己酮、丙二醇甲醚醋酸酯等,上述溶剂可以单独使用,也可以两种以上混合使用。

[0097] 接下来,使用匀胶机将彩色光阻剂旋涂在例如硅晶片、玻璃等上,形成彩色光阻剂层。依次经过在 70℃ 下前烘 30min,曝光,23℃ 下显影 30s,在 120℃ 下坚膜 30min。最后,对曝光后的彩色光阻剂层进行显影。作为用于显影过程的显影液,可以使用碱性显影液,其中包括浓度为 0.1-10wt% 的氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、四甲基氢氧化铵等碱性化合物的水溶液。

[0098] 感度的测定

[0099] 利用上述曝光显影方法,测定利用上述彩色光阻剂得到 20 μm 图案时所需的最小曝光量,即为彩色光阻剂的感度。

[0100] 成膜性的评价

[0101] 首先使用匀胶机将彩色光阻剂涂敷在硅片上,形成彩色光阻剂层,在 90℃ 下前烘 60s,并在避光条件下用分析天平称重得 W1;将硅片在 23℃、2.38wt% 的四甲基氢氧化铵溶液中浸泡 60s 后,水洗、烘干,称重得 W2;然后洗净剩余的彩色光阻剂,水洗烘干后称重得 W3,按照下述公式计算留膜率。当彩色光阻剂的留膜率为 95% 以上时,其成膜性良好;当彩色光阻剂的留膜率大于等于 85% 且小于 95% 时,其成膜性一般。

[0102] 留膜率 = (W2-W3) / (W1-W3) \* 100%

[0103] 表 2

[0104]

彩色光阻剂	共聚物 (g)	引发剂 (g)	颜料 (g)	多官能性单体 (g)	溶剂 (g)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	成膜性
实施例 10	实施例 1 (6g)	907/PAG 201=5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	127	良好
实施例 11	实施例 2 (6g)	907/PAG 201=5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	132	良好
实施例 12	实施例 3 (6g)	907/PAG 201=6:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	丙二醇甲醚醋酸酯 (42g)	135	良好
实施例 13	实施例 4 (6g)	907/PAG 201=4:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	环己酮 (42g)	139	一般
实施例 14	实施例 5 (6g)	907/PAG 201=5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	130	良好
实施例 15	实施例 6 (6g)	907/PAG 201=5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	146	良好
实施例 16	实施例 7 (6g)	907/PAG 201=5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	170	良好
实施例 17	实施例 8 (6g)	ITX/ BF <sub>3</sub> =4:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	丙二醇甲醚醋酸酯 (42g)	153	一般
实施例 18	实施例 9 (6g)	184/PAG 201=6:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	四氢呋喃 (42g)	158	良好
比较例 2	比较例 1 (6g)	907/AlCl <sub>3</sub> =5:1 (1.2g)	CI 颜料红 168 (6g)	DPHA (1g)	丙二醇甲醚醋酸酯 (42g)	350	良好

[0105] 注:DPHA 为双季戊四醇五 / 六丙烯酸酯;PAG 201 (常州强力电子材料有限公司,最大吸收波长 301nm)

[0106] 由表 2 可知,利用本发明的含有乙烯基醚基团的共聚物制备得到的彩色光阻剂具有优异的感度,并且成膜性总体而言良好。

[0107] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的构思和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。