

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02145886.3

[45] 授权公告日 2006年5月31日

[11] 授权公告号 CN 1258121C

[22] 申请日 2002.10.16 [21] 申请号 02145886.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.19 [33] JP [31] 2001-321711

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中西润次 难波克彦

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈长会

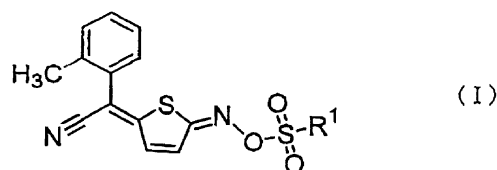
权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

化学放大型正性光刻胶组合物

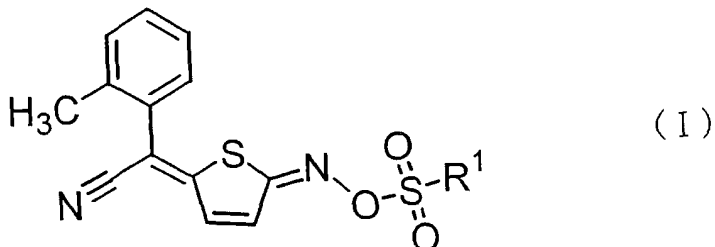
[57] 摘要

本发明提供了能够在保持高分辨率的同时获得高感光性的化学放大型正性光刻胶组合物，包括 (A) 下式 (I) 的化合物：其中， R^1 表示任选具有含氧原子或氮原子的取代基或任选被卤素原子取代的烃基；(B) 本身在碱水溶液中不溶或溶解性低但通过酸的作用而变成在碱水溶液中可溶的树脂；和 (C) 季铵盐。



1、化学放大型正性光刻胶组合物，包括：

5 0.1 至 20 份 (A) 下式 (I) 的化合物：



其中， R^1 表示非必要地具有含氧原子或氮原子的取代基或非必要地被卤素原子取代的烃基；

15 100 份 (B) 本身在碱水溶液中不溶或溶解性低但通过酸的作用而变成在碱水溶液中可溶的树脂，该树脂含有聚合单元，该聚合单元具有通过用缩醛型基团部分保护酚式羟基形成的结构；和

0.001 至 10 份 (C) 季铵盐。

20 2、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (B) 是含有具有通过用 1-乙氧基乙基部分保护酚式羟基形成的结构的聚合单元的树脂。

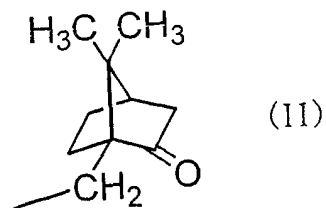
3、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (B) 是通过用 1-乙氧基乙基部分保护聚乙烯基酚中的羟基获得的树脂。

4、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (B) 是通过用 1-乙氧基乙基部分保护酚醛清漆树脂中的羟基获得的树脂。

25 5、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (A) 是式 (I) 的化合物，其中 R^1 表示正丙基、正丁基、正辛基、甲苯甲酰基，2,4,6-三甲基苯基，2,4,6-三异丙基苯基，4-十二烷基苯基，4-甲氧基苯基，2-萘基，苄基，或下式 (II) 的基团：

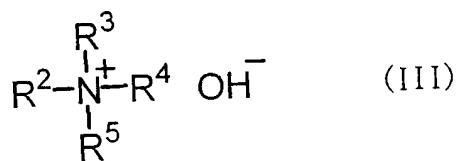
30

5



6、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (C) 是以下通式 (III) 的化合物：

10



其中，R²—R⁵各自独立表示非必要地具有含氧原子或氮原子的取代基，或非必要地被卤素原子取代的烃基，前提是 R²—R⁵基团能够一起形成环状结构。

7、根据权利要求 1 的化学放大型正性光刻胶组合物，其中组分 (C) 是选自氢氧化四甲基铵、氢氧化四正丁基铵、氢氧化四正己基铵、氢氧化四正辛基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化 3-(三氟甲基)-苯基三甲基铵和氢氧化(2-羟基乙基)三甲基铵中的化合物。

化学放大型正性光刻胶组合物

5

发明领域

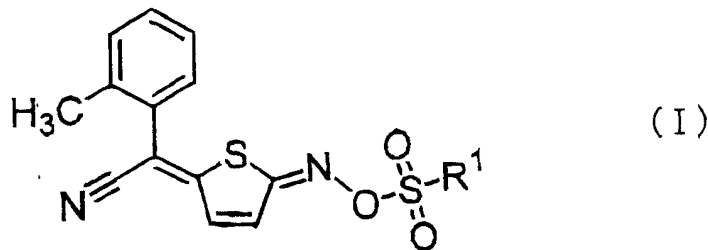
本发明涉及适合于通过高能量的辐射如紫外线（包括 g 线，i 线，受激准分子激光等）、电子束、X 射线、发射光等起作用的平版印刷术，尤其适合于用 g 线和 i 线照射的光刻胶组合物。

10

现有技术

通常，在液晶元件等的生产中，使用包括酚醛清漆树脂和萘醌二叠氮化物型感光材料的正性光刻胶组合物。希望在液晶元件等的生产中使用的
光刻胶组合物具有高感光度和高分辨率。然而，包括酚醛清漆树脂和
15 萘醌二叠氮化物型感光材料的这些正性光刻胶组合物一般难以同时满足高感光性和获得高分辨率，提高的感光性往往导致分辨率下降。正性光刻胶还包括化学放大型光刻胶和产酸剂，前者包含通过酸的作用从在碱水溶液中不溶或溶解性低的条件而变成碱溶性的树脂。然而，在这种化学放大型光刻胶中，如果下式 (I) 的化合物用作产酸剂，那么光刻胶的
20 外形极度变差，以及没有获得预期的分辨率：

25



其中，R¹ 表示任选具有含氧原子或氮原子的取代基或任选被卤素原子取代的烃基。

30

发明内容

本发明的概述

本发明的目的是提供具有极高的感光性，同时保持高分辨率的正性光刻胶组合物。

- 5 为实现该目的，本发明人进行了深入而细致的研究，结果发现，除了式 (I) 的化合物和本身在碱水溶液中不溶或溶解性低但通过酸的作用在碱水溶液中变成可溶的树脂以外，还包含季铵盐的正性光刻胶组合物能够在保持高分辨率的同时获得极高的感光性。这样，完成了本发明。

- 10 本发明提供了化学放大型正性光刻胶组合物，包括 (A) 式 (I) 的化合物，(B) 本身在碱水溶液中不溶或溶解性低但通过酸的作用而在碱水溶液中变成可溶的树脂，和 (C) 季铵盐。

优选实施方案的详细描述

- 15 在本发明的光刻胶组合物中，树脂组分本身在碱中不溶或溶解性低，但通过酸的作用引起的化学变化而变成碱溶性。这些树脂的实例包括通过将经酸的作用可离解的保护基团引入到在碱水溶液中可溶的树脂如具有酚骨架的树脂和具有 (甲基) 丙烯酸骨架的树脂中获得的树脂。具有对碱水溶液 (碱显色剂) 的分解抑制能力但对酸不稳定的这种基团能够从各种已知保护基团中选择。

- 20 它们的实例包括其中季碳键接于氧原子的基团如叔丁基，叔丁氧羰基或叔丁氧羰基甲基；缩醛类基团如四氢-2-吡喃基，四氢-2-呋喃基，1-乙氧基乙基，1-(2-甲基丙氧基)乙基，1-(2-甲氧基乙氧基)乙基，1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基，1-[2-(1-金刚烷氧基)乙基]乙基或 1-[2-(1-金刚烷羰基氧基)乙氧基]乙基；和非芳族环状化合物残基如 3-氧代环己基，4-甲基四氢-2-吡喃-4-基 (由甲羟戊酸内酯衍生)，2-甲基-2-金刚烷基，和 2-乙基-2-金刚烷基。在这些当中，1-乙氧基乙基是优选的，因为它具有对后曝光延迟的稳定性。因此，作为在本发明中的组分 (B)，优选的是含有具有通过用 1-乙氧基乙基部分保护酚式羟基形成的结构的聚合单元的树脂。具体地说，作为组分 (B) 优选的是通过用 1-乙氧基乙基部分保护聚乙烯基
30 酚中的羟基获得的树脂或通过用 1-乙氧基乙基部分保护酚醛清漆树脂中

的羟基获得的树脂。

保护基团如以上举例的那些取代了酚式羟基上的氢或羧基上的氢。这些保护基团能够通过已知的保护基团引入反应来引入到具有酚式羟基或羧基的碱溶性树脂上。此外，上述树脂还能够通过使用具有这种基团的不饱和化合物作为一种单体共聚来获得。

本发明的光刻胶组合物能够以不损害本发明的效果的量包括作为粘结剂组分的在碱水溶液中可溶的树脂（下文，在一些情况下称为碱溶性树脂）。作为碱溶性树脂，列举酚醛清漆树脂等。

酚醛清漆树脂通常通过酚型化合物和醛在酸催化剂的存在下的缩合来获得。在酚醛清漆树脂的生产中使用的酚型化合物的实例包括苯酚，邻、间、或对甲酚，2,3-、2,5-、3,4-或 3,5-二甲酚，2,3,5-三甲基酚，2-、3-或 4-叔丁基酚，2-叔丁基-4-或 5-甲基酚，2-、4-或 5-甲基间苯二酚，2-、3-或 4-甲氧基酚，2,3-、2,5-或 3,5-二甲氧基酚，2-甲氧基间苯二酚，4-叔丁基儿茶酚，2-、3-或 4-乙基酚，2,5-或 3,5-二乙基酚，2,3,5-三乙基酚，2-萘酚，1,3-、1,5-或 1,7-二羟基萘，通过二甲酚和羟基苯甲醛的缩合获得的多羟基三苯基甲烷型化合物，以及其它等等。这些酚化合物能够单独或以两种或多种的组合使用。

在酚醛清漆树脂的生产中使用的醛的实例包括脂族醛如甲醛，乙醛，丙醛，正丁醛，异丁醛，丙烯醛或巴豆醛；脂环族醛如环己醛，环戊醛，糠醛或呋喃基丙烯醛；芳族醛如苯甲醛，邻、间或对甲基苯甲醛，对乙基苯甲醛，2,4-、2,5-、3,4-或 3,5-二甲基苯甲醛或邻、间或对羟基苯甲醛；芳脂族醛如苯乙醛或肉桂醛；以及其它等等。这些醛还能够各自单独或如果需要以两种或多种的组合来使用。在这些醛当中，甲醛是优选使用的，因为它在工业上容易获得。

在酚型化合物与醛的缩合中使用的酸催化剂的实例包括无机酸如盐酸，硫酸，高氯酸或磷酸；有机酸如甲酸，乙酸，草酸，三氯乙酸或对甲苯磺酸；二价金属盐如乙酸锌，氯化锌或乙酸镁。这些酸催化剂还能够各自单独或以两种或多种的组合来使用。缩合反应能够根据普通方法进行，例如在 60—120℃范围内的温度下进行大约 2 到 30 小时。

关于通过缩合获得的酚醛清漆树脂，有可能的是，低分子量的组分通

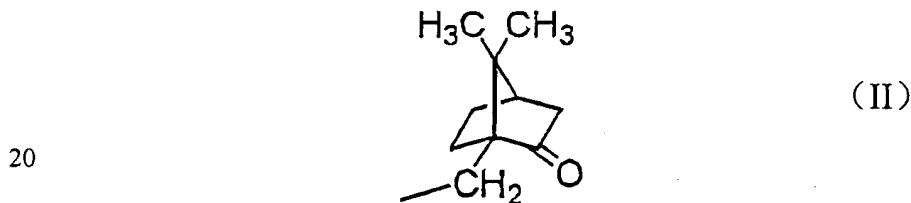
过进行诸如分馏等之类的操作来除去，以便缩小分子量分布，获得了主要由高分子量的组分组成的树脂。因为酚醛清漆树脂是低成本的，它对于减少光刻胶的成本是有用的。

5 本发明组合物中的产酸剂是通过用射线如光或电子束照射物质本身或含有该物质的光刻胶组合物而产生酸的物质。在化学放大型正性光刻胶组合物中，由产酸剂产生的酸将作用于上述树脂，以便离解对存在于树脂中的酸不稳定的基团。

在本发明中，使用在大约 436nm(g 线)和 365nm(i 线)显示大量吸收的式 (I) 的化合物作为产酸剂，即组分 (A)。

10 在式 (I) 中的烃基 R^1 的实例包括具有 1-12 个碳原子的烷基和具有 6-18 个碳原子的芳基。具有氧原子或氮原子的取代基的实例包括酯基，羟基，烷氧基，氧代基和硝基。作为卤素原子，列举氟、氯、溴等。

15 作为式 (I) 的化合物的具体实例包括其中 R^1 表示正丙基、正丁基、正辛基、甲苯甲酰基，2,4,6-三甲基苯基，2,4,6-三异丙基苯基，4-十二烷基苯基，4-甲氧基苯基，2-萘基，苄基，或下式 (II) 的基团的式 (I) 的那些化合物。



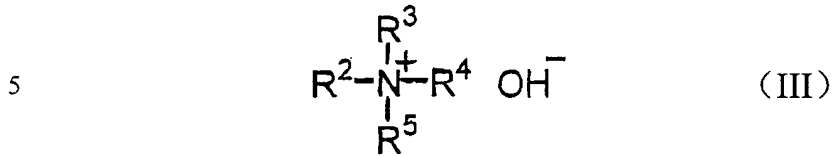
25 在本发明的光刻胶组合物中，能够共使用除了以上式 (I) 的产酸剂以外的产酸剂。这些其它产酸剂的实例包括鎇盐化合物，s-三嗪型有机卤素化合物，磺内酯化合物，磺酸酯化合物等。具体地说，列举以下化合物：

30 三氟甲磺酸二苯基碘鎇，
六氟锑酸 4-甲氧基苯基苯基碘鎇，
三氟甲磺酸 4-甲氧基苯基苯基碘鎇，
四氟硼酸双(4-叔丁基苯基) 碘鎇，

- 六氟磷酸双(4-叔丁基苯基) 碘鎓,
 六氟锑酸双(4-叔丁基苯基) 碘鎓,
 三氟甲磺酸双(4-叔丁基苯基) 碘鎓,
 六氟磷酸三苯基铈,
 5 六氟锑酸三苯基铈, \
 三氟甲磺酸三苯基铈,
 全氟丁烷磺酸 4-甲基苯基二苯基铈,
 全氟辛烷磺酸 4-甲基苯基二苯基铈,
 六氟锑酸 4-甲氧基苯基二苯基铈,
 10 三氟甲磺酸 4-甲氧基苯基二苯基铈,
 三氟甲磺酸对甲苯基二苯基铈,
 三氟甲磺酸 2,4,6-三甲基苯基二苯基铈,
 三氟甲磺酸 4-叔丁基苯基二苯基铈,
 六氟磷酸 4-苯基硫代苯基二苯基铈,
 15 六氟锑酸 4-苯基硫代苯基二苯基铈,
 六氟锑酸 1-(2-萘酚基甲基)硫醇鎓,
 三氟甲磺酸 1-(2-萘酚基甲基)硫醇鎓,
 六氟锑酸 4-羟基-1-萘基二甲基铈,
 三氟甲磺酸 4-羟基-1-萘基二甲基铈,
 20 2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(4-氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 25 2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(苯并[d][1,3-]二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(3,4,5-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
 30 2-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,

- 2-(2-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
2-(4-丁氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
2-(4-苯氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,
对甲苯磺酸 1-苯甲酰基-1-苯基甲酯 (一般称之为苯偶姻甲苯磺酸
5 酯),
对甲苯磺酸 2-苯甲酰基-2-羟基-2-苯乙酯 (一般称之为 α -羟甲基苯偶
姻甲苯磺酸酯)。
三甲磺酸 1,2,3-苯甲苯基酯,
对甲苯磺酸 2,6-二硝基苄酯,
10 对甲苯磺酸 2-硝基苄酯,
对甲苯磺酸 4-硝基苄酯,
二苯基二砒,
二-对-甲苯基二砒,
双(苯基磺酰基)重氮甲烷,
15 双(4-氯苯基磺酰基)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,
20 (苯甲酰基)(苯基磺酰基)重氮甲烷,
N-(苯基磺酰基氧基)丁二酰亚胺,
N-(三氟甲基磺酰基氧基)丁二酰亚胺,
N-(三氟甲基磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,
N-(三氟甲基磺酰基氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺,
25 N-(三氟甲基磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺,
N-(10-樟脑磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺,
4-甲氧基- α -[[[(4-甲基苯基)磺酰基]氧基]亚氨基]苯乙腈, 以及其它等
等。

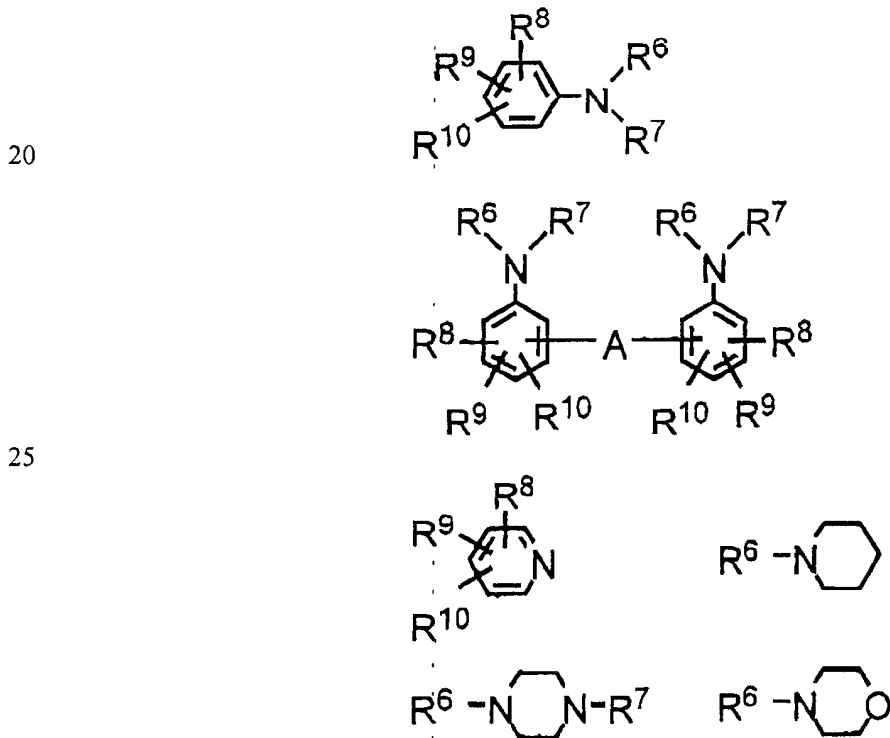
作为在本发明的光刻胶组合物中含有的季铵盐, 下面通式 (III) 的化
30 合物是优选的:

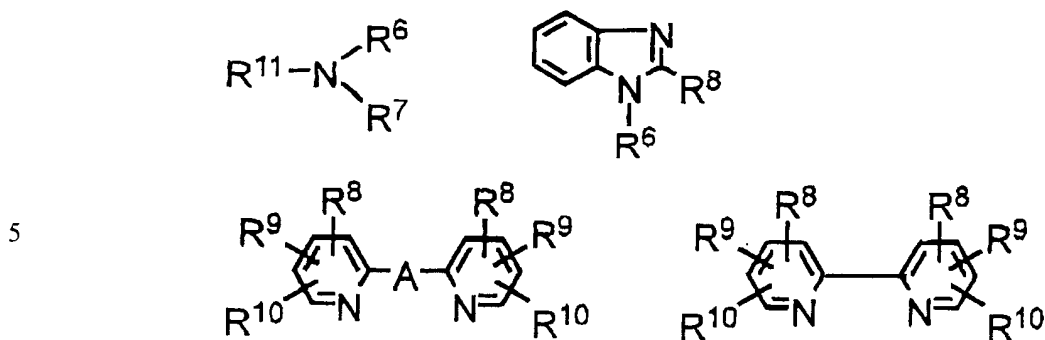


在该式中， R^2-R^5 各自独立表示任选具有含氧原子或氮原子的取代基，或任选被卤素原子取代的烃基。 R^2-R^5 基团的一些可以一起形成环状结构。

R^2-R^5 的具体实例包括，但不限于，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，正己基，环己基，正辛基，2-羟乙基，苯基和 3-(三氟甲基)苯基。

15 本发明的光刻胶组合物可以含有其它有机碱化合物，尤其以不损害本发明效果的量作为猝灭剂配混的含氮碱性有机化合物。这种含氮碱性有机化合物的具体实例包括以下各式的胺：





在式中，R⁶ 和 R⁷ 各自独立表示氢，烷基，环烷基或芳基。烷基，环
 烷基或芳基可以各自独立被羟基、氨基或具有 1—6 个碳原子的烷氧基所
 10 取代。该氨基可以被具有 1—4 个碳原子的烷基取代。该烷基优选具有大
 约 1—6 个碳原子，该环烷基优选具有大约 5—10 个碳原子，和该芳基优
 选具有大约 6—10 个碳原子。

R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自独立表示氢，烷基，环烷基，芳基或烷氧基。烷基，
 环烷基，芳基或烷氧基可以各自独立被羟基、氨基或具有 1—6 个碳原子
 15 的烷氧基取代。该氨基可以被具有 1—4 个碳原子的烷基取代。该烷基优
 选具有大约 1—6 个碳原子，该环烷基优选具有大约 5—10 个碳原子，该
 芳基优选具有大约 6—10 个碳原子，和该烷氧基优选具有大约 1—6 个碳
 原子。

R¹¹ 表示烷基或环烷基。该烷基或环烷基可以各自独立被羟基、氨基
 20 或具有 1—6 个碳原子的烷氧基取代。该氨基可以被具有 1—4 个碳原子
 的烷基取代。该烷基优选具有大约 1—6 个碳原子，和该环烷基优选具有
 大约 5—10 个碳原子。

A 表示亚烷基，羰基，亚氨基，硫醚，二硫醚。亚烷基可以具有大约
 2—6 个碳原子，和可以是线性或支化的。

25 在 R⁶—R¹¹ 中，能够表示线性结构和支化结构的那些可以采用任何一
 种结构。

此外，如在 JP-A-11-52575 中公开的具有哌啶骨架的位阻胺化合物也
 能够用作猝灭剂。

30 优选的是，本发明的光刻胶组合物含有 0.1—20 重量份的产酸剂组分
 (A)，基于 100 重量份的通过酸的作用变得可溶于碱水溶液中的树脂组

分 (B)。

还优选的是, 本发明的光刻胶组合物含有 0.001—10 重量份的季铵盐组分 (C), 基于 100 重量份的通过酸的作用变得可溶于碱水溶液中的树脂组分 (B)。

5 在本发明的一个优选实施方案中, 组分 (C) 是选自氢氧化四甲基铵、氢氧化四正丁基铵、氢氧化四正己基铵、氢氧化四正辛基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化 3-(三氟甲基)-苯基三甲基铵和氢氧化(2-羟基乙基)三甲基铵中的化合物。

此外, 该组合物还能够含有少量的各种添加剂如增感剂, 分解抑制剂, 10 其它树脂, 表面活性剂, 稳定剂, 染料等。

该光刻胶组合物通常采取含有溶解在溶剂中的组分的光刻胶液体组合物的形式, 以及通过普通方法施涂于基材如硅片等上。这里使用的溶剂可以是溶解这些组分、显示适合的干燥速度, 和在蒸发溶剂后产生均匀和平滑涂膜的溶剂。能够使用在本领域中通常使用的溶剂。它们的实例包括乙15 二醇醚酯如乙基溶纤剂乙酸酯, 甲基溶纤剂乙酸酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯; 酯如乳酸乙酯, 乙酸丁酯, 乙酸戊酯和丙酮酸乙酯; 酮如丙酮, 甲基异丁基酮, 2-庚酮和环己酮; 环酯如 γ -丁内酯; 醇如 3-甲氧基-1-丁醇等。这些溶剂能够各自单独或以两种或多种的组合来使用。

施涂于基材并干燥的光刻胶薄膜进行曝光处理以便形成图象, 然后, 20 进行热处理 (PEB) 以便促进保护基团去除反应, 然后用碱显色剂显色。这里使用的碱显色剂能够从各种碱水溶液中选择, 一般, 通常使用氢氧化四甲基铵和氢氧化(2-羟乙基)三甲基铵 (通称可淋) 的水溶液。

以下实施例将进一步具体地说明本发明, 但不限制本发明的范围。

在实施例中, 表示含量或用量的 % 和份按重量计, 除非另有规定。重25 均分子量(Mw)和多分散性(Mw/Mn)是使用聚苯乙烯作为标准通过凝胶渗透色谱法测定的值。

合成实施例 1: 聚羟基苯乙烯的部分 1-乙氧基乙基化化合物的生产

在 1 升茄形烧瓶中加入 40g 的聚(对羟基苯乙烯) (333mmol, 按对羟基30 苯乙烯单元计) 和 47mg(0.25mmol)的对甲苯磺酸一水合物, 再溶解在 720g 的丙二醇单甲基醚乙酸酯中。该溶液在 60°C 温度和 10 托压力的减压下进

行蒸馏，以及在共沸下脱水。蒸馏后的溶液的重量是 337g。将该溶液转移到用氮气吹扫的 500ml 四颈烧瓶中，再向此滴加 12.0g(166mmol)的乙基乙
烯基醚，然后它们在 25℃下反应 5 小时。向该反应溶液添加 62.3g 的丙二
醇单甲基醚乙酸酯和 320g 的甲基异丁基酮，此外，添加 240ml 的离子交
5 换水和搅拌该混合物。然后，让混合物静置，再除去有机层部分。向该有
机溶液再次添加 240ml 的离子交换水，搅拌混合物，然后使之静置以引起
分离，这样进行洗涤。再次进行用离子交换水进行洗涤和分离。然后，除
去有机层和在减压下蒸馏，以引起水和甲基异丁基酮与丙二醇单甲基醚乙
酸酯的共沸蒸馏，获得了丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液。

10 所得到的液体是其中聚(对羟基苯乙烯)的羟基被部分 1-乙氧基乙基醚
化的树脂的溶液，再通过 ¹H-NMR 分析该树脂，发现 36%的羟基已被 1-
乙氧基乙基醚化。该树脂被称为树脂 A1。

合成实施例 2：除低分子量体外的间甲酚酚醛清漆树脂的合成

向装有回流管、搅拌装置和温度计的 1L 四颈烧瓶中加入 218.3g 的间
15 甲酚，10.2g 的草酸二水合物，68.7g 的 90%乙酸和 203g 的甲基异丁基酮，
再将混合物加热到 80℃，再经 1 小时向这滴加 143.2g 的 37%甲醛水溶液。
此后，将混合物加热到回流温度和保持在同一温度下达 12 小时。

所得反应溶液用甲基异丁基酮稀释，以及用水洗涤和脱水，获得了酚
醛清漆树脂的 36.8%甲基异丁基酮溶液。将 612g 的该树脂溶液加入到 5L
20 底部排料型烧瓶中，用 1119g 的甲基异丁基酮稀释，再加入 1232g 的正庚
烷，在 60℃下搅拌混合物，静置，然后分离，获得了在下层的酚醛清漆树
脂溶液。该酚醛清漆树脂溶液用丙二醇甲基醚乙酸酯稀释，和然后浓缩，
获得了酚醛清漆树脂的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。该树脂被称为树脂 A2。

使用聚苯乙烯作为标准通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量该树脂，发
25 现分子量 1000 或 1000 以下的组分面积比是 3.28%，基于除未反应单体外
的总图形面积。该树脂具有 9079 的重均分子量。

接下来，除了在上述合成实施例中的树脂以外，使用以下原料制备光
刻胶组合物，再进行评价。

产酸剂 B1:

30 (5-甲苯甲酰基磺酰基氧基亚氨基-5H-硫亚苯-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

猝灭剂 C1: 氢氧化四丁基铵

猝灭剂 C2: 氢氧化四甲基铵

猝灭剂 C3: 二环己基甲基胺

猝灭剂 C4: 二异丙基苯胺

5 实施例 1—6 和对比实施例 1 和 2

将 13.5 份（按固体含量折算）的以表 1 所示比率（按固体含量折算）混合的树脂组分，产酸剂 B1（0.1 份）和表 1 所示的用量和种类的作为猝灭剂的季铵盐溶解在 40 份的丙二醇单甲基醚乙酸酯中，然后用孔径 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤，制备了光刻胶溶液。

10 使用旋转涂布器将上述光刻胶溶液施涂于用六甲基二硅氮烷处理硅片上，使得干燥后的膜厚度是 1.49 μm 。施涂光刻胶溶液后的预烘干在电热板上在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 60 秒钟。带有这样形成的光刻胶膜的硅片使用具有 365nm(i 线)的曝光波长的缩减投影曝光机[“NSR-2005i9C”，由 Nikon Corp. 生产，NA=0.57， $\sigma=0.8$]，同时逐渐改变曝光量来曝露于线状和空间光谱(line and space pattern)。然后，在电热板上，在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下进行后曝光烘烤达 60 秒。此外，使用 2.38%氢氧化四甲基铵水溶液(Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产的显色剂 SOPD) 进行划槽显色 (paddle development) 60 秒。用扫描电子显微镜观测显色后的图形，再通过以下方法测定有效感光性、分辨率和外形。结果表示在表 2 中。

20 有效感光性：它用其中 1.0 μm 线状和空间光谱是 1:1 的曝光量来表示。
分辨率：它用在有效感光性的曝光量下区分的线和空间光谱的最小尺寸来表示。

表 1

| No. | 树脂 | 产酸剂 | 猝灭剂 |
|---------|------------------|-----|-------------|
| 实施例 1 | A1/100% | B1 | C1/0.005 份 |
| 实施例 2 | A1/50% A2/50% | B1 | C1/0.005 份 |
| 实施例 3 | A1/50% A2/50% | B1 | C2/0.0015 份 |
| 对比实施例 1 | A1/50% | B1 | C3/0.005 份 |

| | | | |
|---------|------------------|----|------------|
| | A2/50% | | |
| 对比实施例 2 | A1/50% A2/50% | B1 | C4/0.005 份 |

表 2

| No. | 有效感光性 [msec/cm ²] | 分辨率[μ mm] |
|---------|----------------------------------|----------------|
| 实施例 1 | 54 | 0.27 |
| 实施例 2 | 46 | 0.45 |
| 实施例 3 | 42 | 0.5 |
| 对比实施例 1 | 167 | 0.95 |
| 对比实施例 2 | 85 | 0.6 |

5 本发明的化学放大型正性光刻胶组合物能够在保持高分辨率的同时获得高感光性。