



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111837075 B

(45) 授权公告日 2024.07.05

(21) 申请号 201980017900.8

(22) 申请日 2019.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111837075 A

(43) 申请公布日 2020.10.27

(30) 优先权数据  
62/646,946 2018.03.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.09.08

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/056911 2019.03.20

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/180058 EN 2019.09.26

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司  
地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菱田有高 本林央志 卢蕾  
陈春伟 卢炳宏 刘卫宏

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
专利代理师 姜煌

(51) Int.Cl.  
G03F 7/027 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1969231 A, 2007.05.23  
EP 2861638 A1, 2015.04.22

审查员 胡清慧

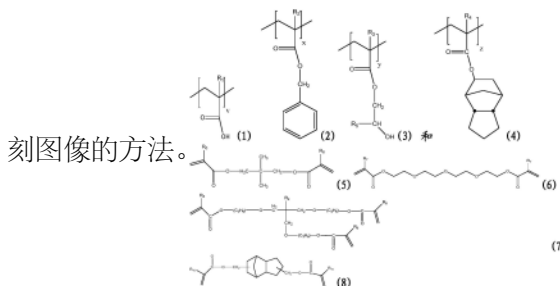
权利要求书10页 说明书30页

(54) 发明名称

负型超厚膜光刻胶

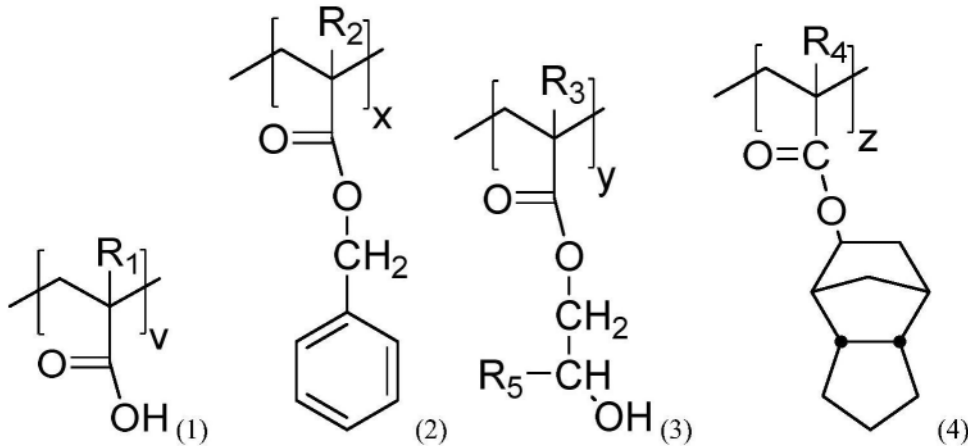
(57) 摘要

本发明涉及一种负型水性碱可显影光敏光刻胶组合物,其包含:a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元;其中v、x、y及z分别表示结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩尔%;b) 自由基光引发剂组分,其包含至少一种自由基光引发剂,所述自由基光引发剂通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化;c) 交联剂组分,其为由结构(5)、(6)及(7)的交联剂组成的混合物或结构(8)的单一交联剂;d) 自由基抑制剂组分;e) 任选的表面活性剂组分;f) 任选的溶解促进剂组分;及g) 溶剂。本发明还涉及使用此负型光刻胶产生光



1. 一种负型水性碱可显影光敏光刻胶组合物,其包含:

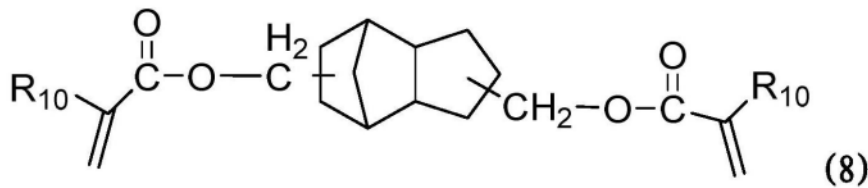
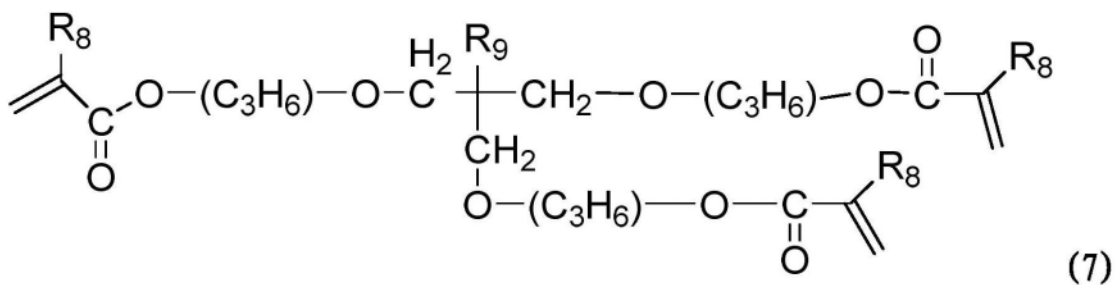
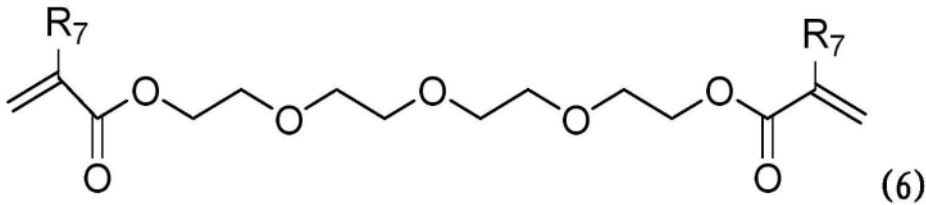
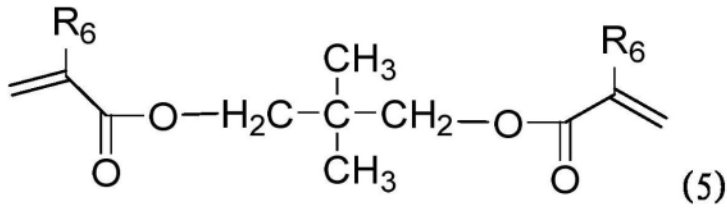
a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元



其中,  $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 分别表示所述聚合物中结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩尔%,且另外其中, $v$ 在20至40摩尔%范围内, $x$ 在20至60摩尔%范围内, $y$ 在5至20摩尔%范围内, $z$ 在3至20摩尔%范围内,且另外其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 独立地选自由H及 $CH_3$ 组成的组,且 $R_5$ 为 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基部分,且仍另外,其中摩尔% $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 的总和一定总计为100摩尔%;

b) 自由基光引发剂组分,其包含至少一种自由基光引发剂,所述自由基光引发剂通过360nm至440nm的宽辐射吸收而活化,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述自由基光引发剂组分b)的总重量的重量比是9至40;

c) 交联剂组分,其选自交联剂结构(5)、(6)及(7)的混合物,或结构(8)的单一交联剂,其中, $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 独立地选自H或甲基,且 $R_9$ 选自甲基或乙基,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述聚合物a)的总重量的重量比是在0.71至1.2范围内;

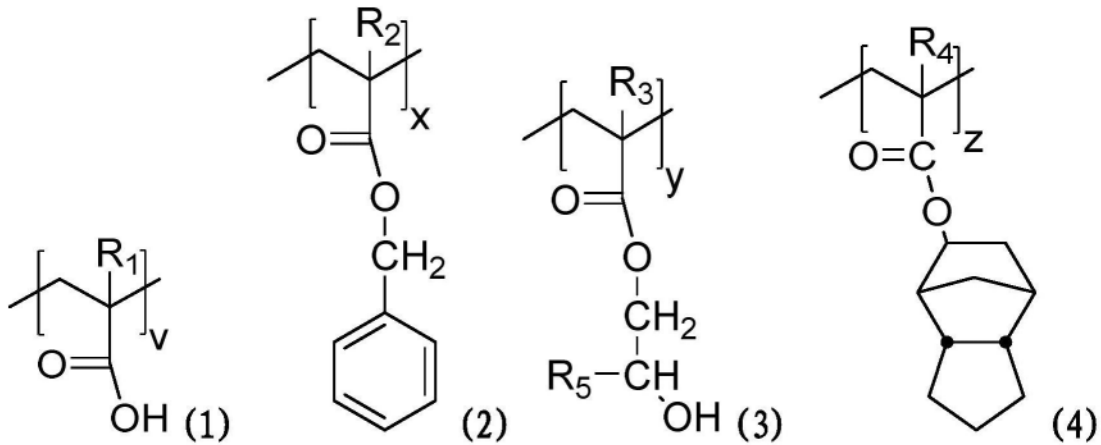


- d) 自由基抑制剂组分,其含有至少一种自由基抑制剂;  
 e) 任选的表面活性剂组分,其含有至少一种表面活性剂材料;  
 f) 任选的溶解促进剂组分;及  
 g) 溶剂;及

另外其中,该组合物不含着色剂、颜料、色淀颜料、有机粒子、无机粒子、金属氧化物粒子、金属粒子、复合氧化物粒子、金属硫化物粒子、金属氮化物粒子、金属酸性氮化物粒子、无机盐粒子、有机盐粒子、胶态粒子、纤维、环氧乙烷、基于环氧乙烷的交联剂、聚硅氧烷聚合物。

2. 一种负型水性碱可显影光敏光刻胶组合物,其基本由以下组成:

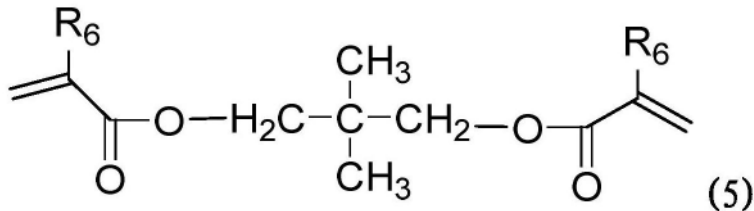
- a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元

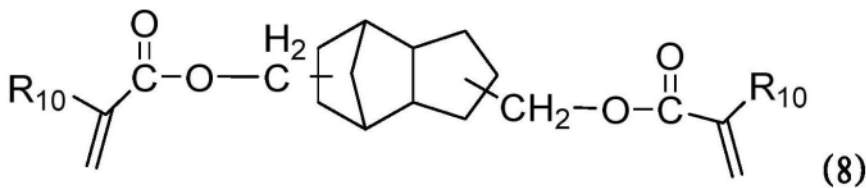
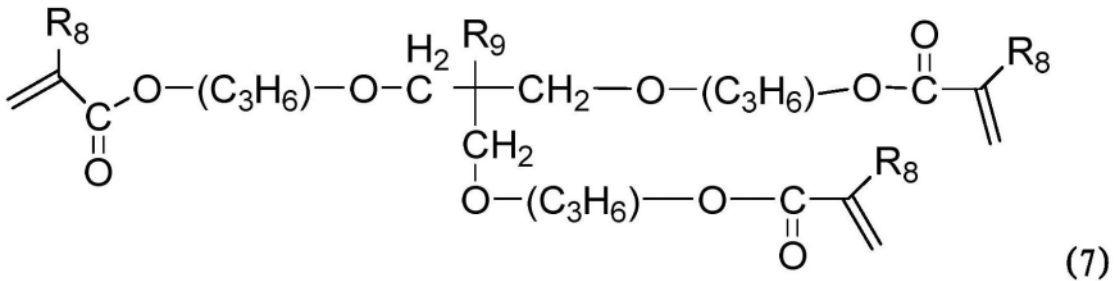
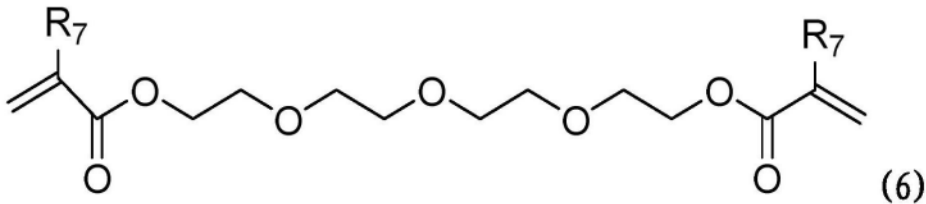


其中,  $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 分别表示所述聚合物中结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩尔%,且另外其中, $v$ 在20至40摩尔%范围内, $x$ 在20至60摩尔%范围内, $y$ 在5至20摩尔%范围内, $z$ 在3至20摩尔%范围内,且另外其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 独立地选自H及CH<sub>3</sub>组成的组,且 $R_5$ 为C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基部分,且仍另外,其中摩尔% $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 的总和一定总计为100摩尔%;

b) 自由基光引发剂组分,其包含至少一种自由基光引发剂,所述自由基光引发剂通过360nm至440nm的宽辐射吸收而活化,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与自由基光引发剂组分b)中通过360nm至440nm的宽辐射吸收而活化的所述自由基光引发剂的总重量的重量比是9至40;

c) 交联剂组分,其选自结构(5)、(6)及(7)的交联剂的混合物,或结构(8)的单一交联剂,其中, $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 独立地选自H或甲基,且 $R_9$ 选自甲基或乙基,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述聚合物a)的总重量的重量比是在0.71至1.2范围内;





- d) 自由基抑制剂组分,其含有至少一种自由基抑制剂;  
 e) 任选的表面活性剂组分,其含有至少一种表面活性剂材料;  
 f) 任选的溶解促进剂组分;及  
 g) 溶剂。

3. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述结构(3)中, $R_5$ 为 $C_1$ 至 $C_3$ 烷基。
4. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述结构(3)中, $R_5$ 为乙基或甲基。
5. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述结构(3)中, $R_5$ 为甲基。
6. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $v$ 在25至35摩尔%范围内。
7. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $x$ 在25至55摩尔%范围内。
8. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $y$ 在10至20摩尔%范围内。
9. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $z$ 在5至15摩尔%范围内。
10. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $v$ 在27至32摩尔%范围内。
11. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $x$ 在30至50摩尔%范围内。
12. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $y$ 在12至18摩尔%范围内。
13. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $z$ 在7至13摩尔%范围内。
14. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $v$ 在28至31摩尔%范围内。
15. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $x$ 在35至48摩尔%范围内。
16. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $y$ 在13至16摩尔%范围内。
17. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $z$ 在8至12摩尔%范围内。
18. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $v$ 为30摩尔%。
19. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $x$ 为45摩尔%。
20. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $y$ 为15摩尔%。
21. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $z$ 范围为10摩尔%。

22. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述聚合物中, $v$ 为30摩尔%, $x$ 为45摩尔%, $y$ 为15摩尔%且 $z$ 为10摩尔%。

23. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为(5)、(6)及(7)的所述混合物。

24. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(5)中 $R_6$ 为甲基的所述混合物。

25. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(5)中 $R_6$ 为H的所述混合物。

26. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(6)中 $R_7$ 为甲基的所述混合物。

27. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(6)中 $R_7$ 为H的所述混合物。

28. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(7)中 $R_8$ 为甲基的所述混合物。

29. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(7)中 $R_8$ 为H的所述混合物。

30. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(7)中 $R_9$ 为甲基的所述混合物。

31. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(7)中 $R_9$ 为乙基的所述混合物。

32. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为其中在(5)、(6)及(7)中, $R_6$ 为甲基, $R_7$ 为H, $R_8$ 为H且 $R_9$ 为乙基的所述混合物。

33. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为所述单一交联剂(8)。

34. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为所述单一交联剂(8),且其中 $R_{10}$ 为 $CH_3$ 。

35. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分为所述单一交联剂(8),且其中 $R_{10}$ 为H。

36. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)的总重量与聚合物a)的总重量的重量比是在0.75至1.1范围内。

37. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)的总重量与所述聚合物组分a)的总重量的重量比为0.80至1.0。

38. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)的总重量与所述通过宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂b)的总重量的重量比为9至30。

39. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述混合物;且另外其中(5)在该组合物的总重量的5重量%至20重量%范围内;(6)在该组合物的总重量的1重量%至10重量%范围内;且(7)在该组合物的总重量的5重量%至20重量%范围内。

40. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)以该组合物的总重量的26重量%至56重量%存在。

41. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所

述混合物,且以该组合物的总重量的26重量%至56重量%存在。

42. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述混合物,且以该组合物的总重量的26重量%至50重量%存在。


43. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)为所述单一交联剂(8),其在该组合物的总重量的26重量%至56重量%范围内。

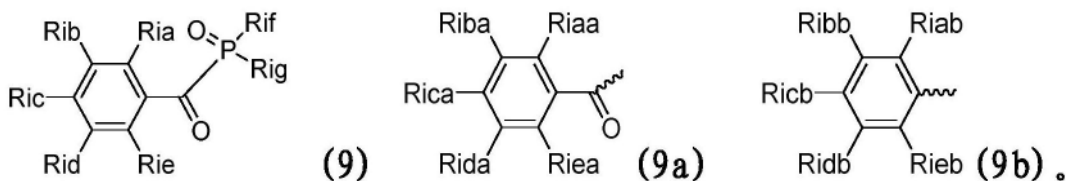
44. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述交联剂组分c)为所述单一交联剂(8),其在该组合物的26重量%至33重量%范围内。

45. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述通过宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂为如下自由基光引发剂:其摩尔吸收在i线(364.4nm)为至少 $200\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ;在h线(404.7)为至少 $100\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 及在g线(435.8nm)为至少 $20\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 。

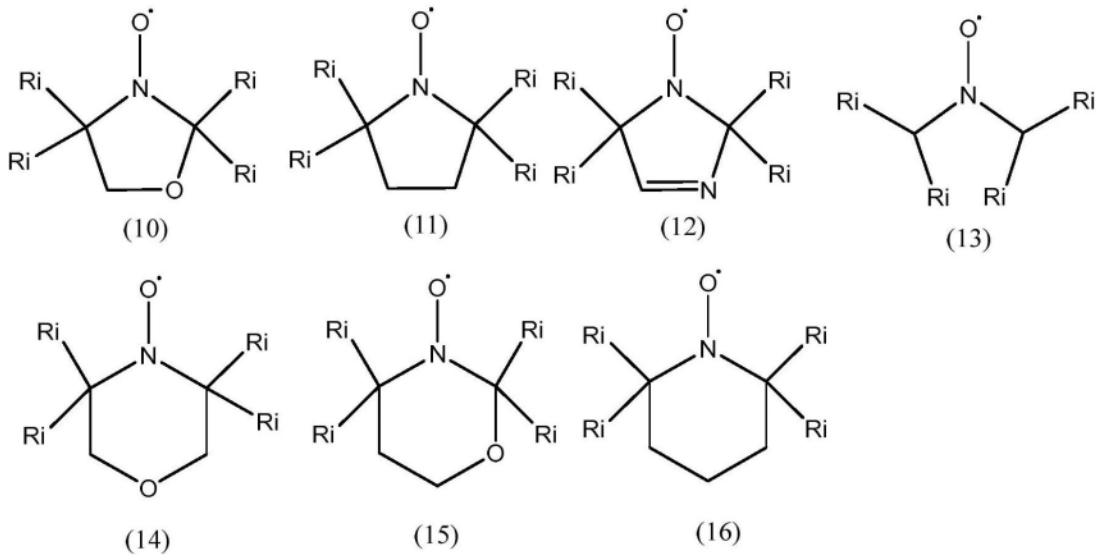
46. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述聚合物具有在该组合物的20至50重量%范围内的重量%。

47. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述自由基光引发剂组分b)中,所述通过宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂为选自自由氧化单(芳酰基)磷、氧化二(芳酰基)磷及氧化三(芳酰基)磷组成的组的氧化芳酰基磷光引发剂组分,或为这些不同氧化酰基磷光引发剂的混合物。

48. 根据权利要求1或2的组合物,其中在所述自由基光引发剂组分b)中,所述通过宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂为具有结构(9)的单一氧化芳酰基磷光引发剂或具有结构(9)的不同氧化芳酰基磷光引发剂的混合物;其中Ria、Rib、Ric、Rid及Rie独立地选自H、Cl或C-1至C-8烷基,且Rif独立地选自C-1至C-8烷氧基部分、具有结构(9a)的苯基酰基部分及具有结构(9b)的芳基,且Rig为具有结构(9a)的苯基酰基部分或具有结构(9b)的芳基;其中Riaa、Riba、Rica、Rida、Riea、Riab、Ribb、Ricb、Ridb及Rieb独立地选自H、Cl及C-1至C-8烷基,且  表示结构(9a)的所述苯基酰基或结构(9b)的所述苯基部分与结构(9)中的磷的连接点



49. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述自由基抑制剂为具有选自自由结构(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)及16组成的组的结构的氮氧化物,其中该Ri为单独地选自甲基、具有2至18个碳原子的直链烷基、具有2至18个碳原子的支链烷基的烷基,且另外其中Ri可相同或不同,且另外其中这些烷基可不经取代或经至少一个选自自由以下组成的组的取代基取代:羧基( $\text{CO}_2\text{H}$ )、烷基羧基( $\text{CO}_2\text{R}$ )、羟基(OH)、烷氧基(OR,其中R为具有1至18个碳原子的直链或支链烷基取代基)、氰基(CN)、氨基羰基烷基(NHCOR)、丁二酰亚氨基( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ )、磺酸( $\text{SO}_3\text{H}$ )、烷基磺酸酯( $\text{O-SO}_2\text{-R}$ )及烷基砜( $\text{SO}_2\text{R}$ ),且另外其中R为具有1至18个碳原子的直链或支链烷基取代基;



50. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述表面活性剂存在且选自由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及两性表面活性剂组成的组。

51. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述溶剂选自由以下组成的组:二醇醚衍生物、二醇醚酯衍生物、羧酸酯;酮衍生物、酰胺衍生物及其混合物。

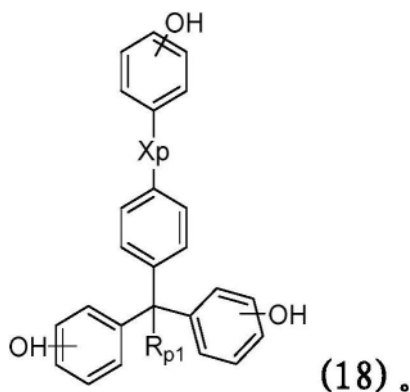
52. 根据权利要求51的组合物,其中所述溶剂选自由以下组成的组:二元酸的羧酸酯、二醇的二羧酸酯、羟基羧酸酯、酮酯;烷基氧基羧酸酯、酮醚衍生物、酮醇衍生物及其混合物。

53. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在。

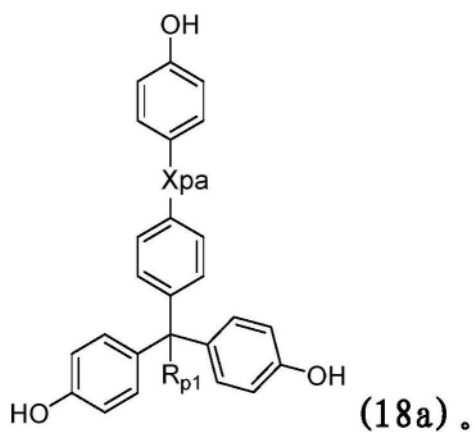
54. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且为包含羧酸基的化合物。

55. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且为包含多个酚基的化合物。

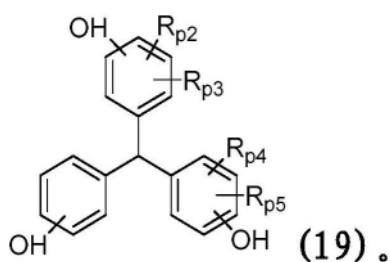
56. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且为化合物(18),其中连接基团Xp选自-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-及-SO<sub>2</sub>-;Rp1为氢或烷基部分;



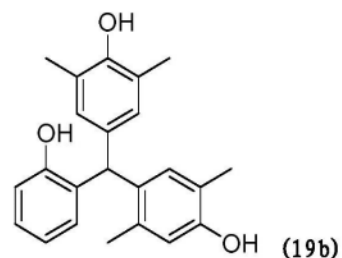
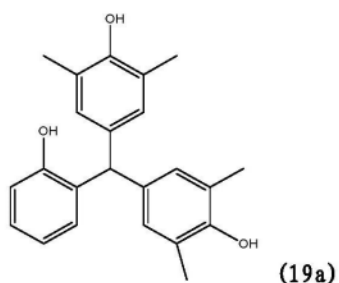
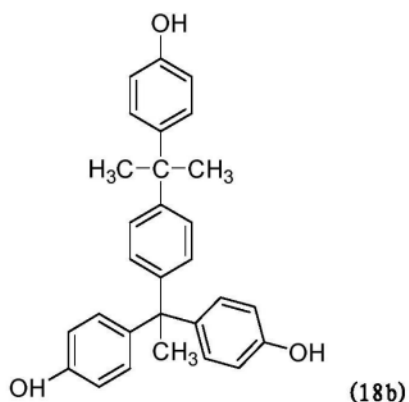
57. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且为化合物(18a),其中连接基团Xpa选自-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-及-SO<sub>2</sub>-;Rp1为氢或烷基部分;

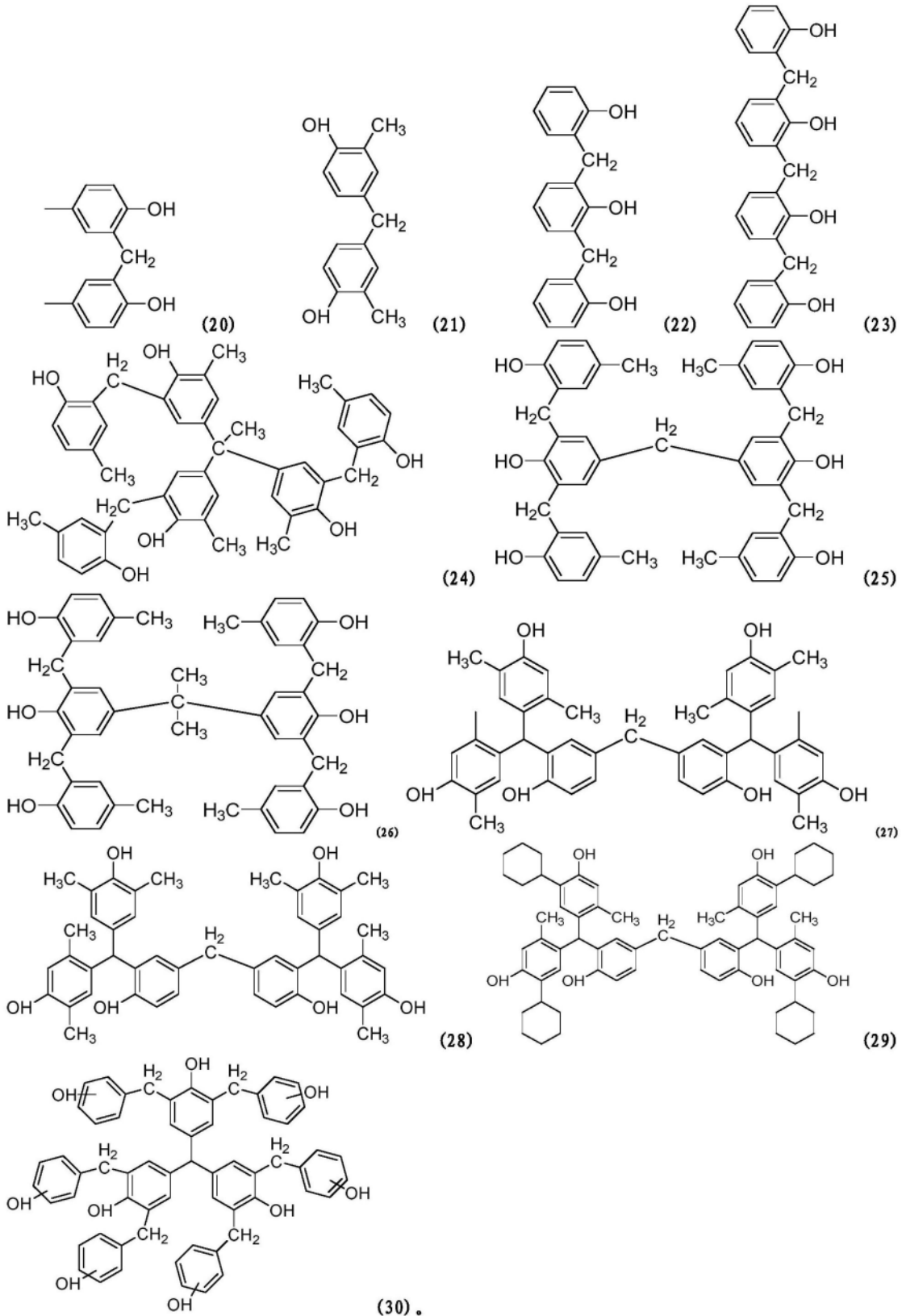


58. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且为化合物(19);其中Rp2、Rp3、Rp4、Rp5独立地选自氢或烷基部分



59. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂f)存在且选自化合物(18b)、(19a)、(19b)、(20)至(29)及(30);





60. 根据权利要求1或2的组合物,其中该任选的溶解促进剂组分以该组合物的总重量的0.1重量%至5.0重量%存在。

61. 一种方法,其包括以下步骤;

a') 将根据权利要求1至60中任一项的组合物施加于半导体基板上以形成第一涂层

b') 第一烘烤步骤,其中所述第一涂层在介于100°C至150°C范围内的温度下烘烤5至15分钟

c') 将步骤a)中所用的所述组合物施加于所述第一涂层的顶部上以形成第二涂层

d') 第二烘烤步骤,其中所述第一涂层及所述第二涂层在介于100°C至150°C范围内的温度下烘烤5至15分钟以形成组合涂层;

e') 经由掩模,通过使所述组合涂层曝光于波长在350至450nm范围内的辐射而形成经照射的组合涂层,形成该组合涂层中不溶于水性碱的曝光部分及该组合涂层中溶于水性碱的未曝光部分;以及

f') 用水性碱显影剂使在步骤e')中获得的所述经照射的涂层显影,其中该组合涂层的所述曝光部分保留,且该组合涂层的所述未曝光部分经移除,从而在该经照射的组合涂层中形成图像。

## 负型超厚膜光刻胶

### 技术领域

[0001] 本发明公开用于厚膜应用的负型光敏光刻胶组合物以及制造厚膜负型浮雕图像的方法。由这些组合物及方法制备的浮雕图像可用于形成适用于电子层间互连的金属凸块 (bump) 及支柱 (post)。其也可用于金属布线图案的电镀沉积的模板。已经发现这些光加工方法可用于诸如芯片级封装、微电子机器系统、高密度互连、液晶装置、有机晶体管、发光二极管、显示器等的应用。

### 背景技术

[0002] 许多电子组件的制造通常只能使用厚膜光敏光刻胶材料、组合物及方法轻易地实现。方法涉及用光敏光刻胶组合物涂布所需基板且干燥,随后经由含有所需线迹、凸块孔及其他结构图案的光掩模将光刻胶曝光于光化辐射。在负型光刻胶的情况下,曝光区域硬化,而未曝光区域通过适合的显影溶液(通常是水性碱)移除。在许多光加工方法中,经涂布及经干燥光刻胶的厚度要求为30微米,而线迹、凸块孔及其他结构具有可为至少15微米的尺寸。一旦线迹、凸块及其他结构经制造,则通常使用基于溶剂的溶液在剥离(stripping)方法中再次移除光刻胶。

[0003] 当前在厚膜光加工方法中使用的负型光敏光刻胶组合物基于聚-羟基-苯乙烯-共-丙烯酸(PSA)组合物。丙烯酸化单体及光敏自由基引发剂也存在于在光刻胶中,其在曝光于光化辐射时交联。当光刻胶曝光于光化辐射时产生自由基,其使丙烯酸酯单体交联,产生围绕PSA聚合物的聚合网状结构。当形成充分交联网状结构时,曝光于光化辐射的区域将不溶于显影溶液,而未曝光区域经溶解且移除,在基板上留下浮雕结构的图案。方法涉及将诸如金、铜、镍、锡及焊料的沉积金属(deposit metal)电镀成结构。通过剥离溶液移除曝光的光刻胶会产生所需金属结构。

[0004] 随着负型光敏光刻胶的厚度增加,使光刻胶完全固化变得更加困难,使得最接近基板的光刻胶底部比光刻胶顶部更少地固化,这可导致光刻胶的下切形状(undercutting)以及在电镀时不充分电镀(underplating)。改良底部固化的尝试包括添加具有3个或更多个丙烯酸酯取代基的丙烯酸酯单体,以及增加自由基引发剂的量及延长光固化光刻胶的时间,该过程可能使光刻胶顶部过度固化。此外,当前PSA聚合物已知为自由基抑制剂,其降低光产生的自由基的有效性,此降低它们充分固化光刻胶的能力。因此,因为PSA聚合物为这些当前负型光刻胶配制剂中的主要组分,所以其可充当极强抑制剂组分,且可导致光刻特征的表面倒角(rounding)中的光刻胶,其中迹线或孔顶部的线锐度(acuity)或清晰度(definition)被溶解掉,且在电镀时这产生横截面不为正方形或矩形的线。此外,这些当前PSA也由于此大自由基抑制作用,将产生不完全均匀的线,从而产生波浪且不笔直或仅展示略微凹入轮廓的金属线。不均匀的金属线、支柱及凸块产生非均一电信号。

[0005] 另一问题为在水性碱显影期间经曝光区域中的特征的侵蚀。

[0006] 另一问题为在显影或诸如电镀的其他方法期间的粘附力损失。

[0007] 另外,来自不良固化的负型光敏光刻胶的浮雕结构会导致光刻胶与电镀溶液的不

相容性,由于一些有机材料可萃取至溶液中,使电镀浴寿命有限。

[0008] 负型光敏光刻胶被固化时,通常难以在处理后的剥离步骤将其移除。通常使用碱性水溶液进行剥离。通常并非所有光刻胶均得以移除,尤其在高纵横比、高密度应用中,且所移除的经固化光刻胶通常为凝胶状的固体碎片,其可重新沉积或堵塞线及引起其他问题。

[0009] 因此,需要快速完全固化、具有非圆轮廓、在水性显影期间在曝光区域中不经历厚度损失、在光刻处理期间不出现粘附力损失、与电镀溶液相容、不含自由基淬灭材料、易于剥离、在显影期间不出现特征侵蚀且在等离子体去浮渣处理期间不开裂的负型光敏光刻胶。

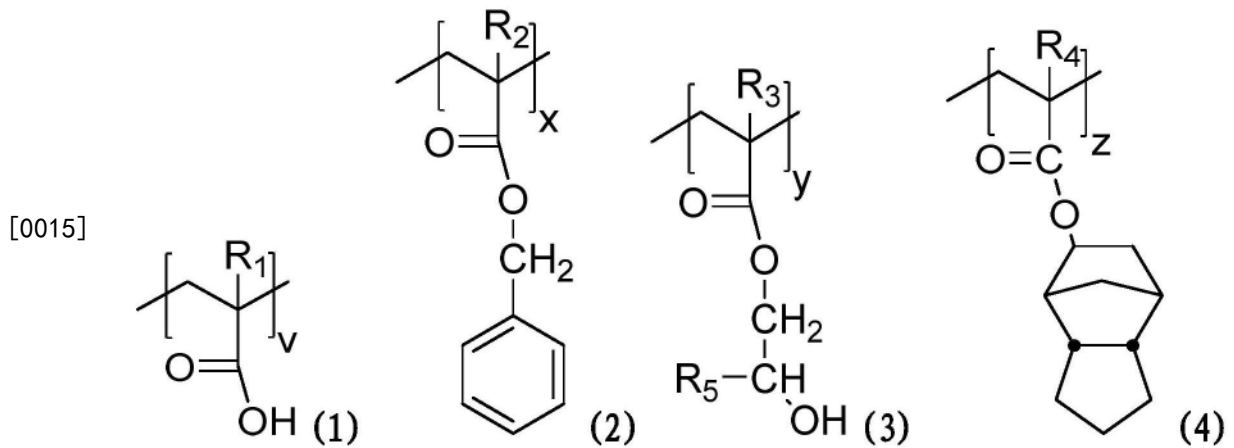
[0010] 当前材料与方法以在宽带或其他长UV辐射(也称为 $>300\text{nm}$ )下可成像的负型光刻胶为中心,在获得具有良好分辨率的图像及对诸如柱的高纵横比特征的方法宽容度方面有限,尤其在为铜电镀设计的光刻胶图案中。这些当前材料及方法在处理图案化厚膜之后不具有良好剥离能力,这为获得前述高纵横比所需的,且另外,不能在仍维持在水性碱显影期间对厚度损失的良好抗性以及在光刻方法期间对粘附力损失的抗性的同时在等离子体去浮渣处理期间对开裂具有抗性。因此,需要可获得高纵横比下有良好分辨率、良好剥离能力、对厚度损失、粘附力损失具有抗性,且此外与电镀相容且在等离子体去浮渣处理期间对开裂具有抗性的负型成像光刻胶的材料与方法。具体地,在维持这些特性的同时,提供可涂布为超厚膜(也称为20至约500微米,尤其约80至约300微米)的此类材料将尤其有利。本发明解决此需求。

[0011] 发明概述

[0012] 已出人意料地发现,基于含有新颖组合物的负型光敏光刻胶可用于在宽带成像之后提供在显影期间对图像侵蚀具有抗性的光刻图像,其在光刻处理期间对粘附力损失具有抗性,及还展示与电镀溶液的高相容性(尤其对高柱的Cu电镀应用),易于剥离且在等离子体去浮渣处理期间不出现开裂。这些新颖组合物可涂布于基板上以产生可成像的涂层,其中这些涂层在基板上的膜厚度可在5至400微米范围内。此外,可通过双重或三重涂布方法来制造来自这些新颖组合物的超厚涂层(例如,80至300微米),同时保持特征在于在高于4的高纵横比下有良好分辨率的良好负型光刻性能,及也有良好剥离能力(也称为,使用诸如RBV-788C(Vision Link Corp)的常规剥离剂在 $70^{\circ}\text{C}$ 下在30至90分钟后剥离图案化光刻胶)。

[0013] 在第一实施方案中,本文公开及要求保护负型光敏光刻胶组合物,其包含以下各者:

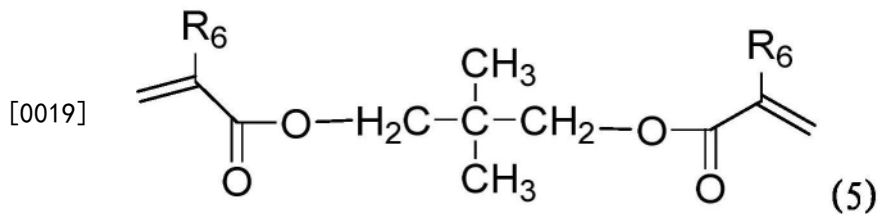
[0014] a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元

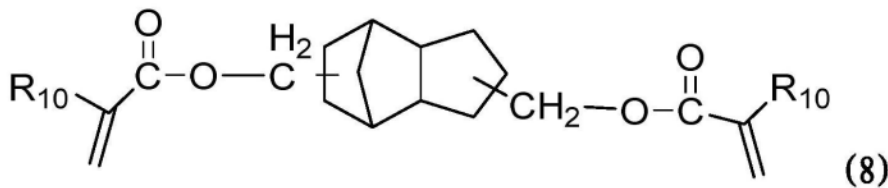
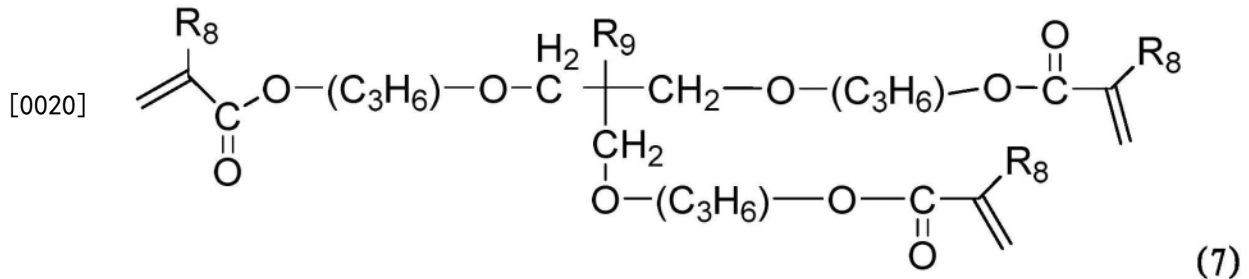
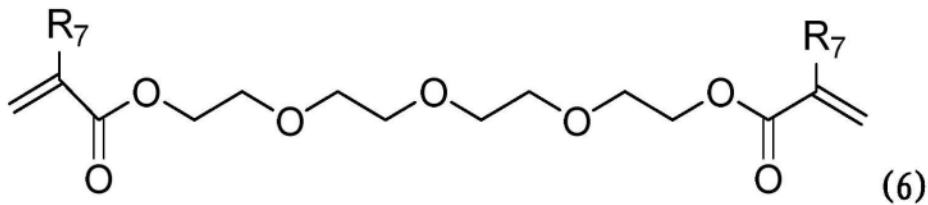


[0016] 其中 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 分别表示所述聚合物中结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩尔%，且另外其中， $v$ 在约20至约40摩尔%范围内， $x$ 在约20至约60摩尔%范围内， $y$ 在约5至约20摩尔%范围内， $z$ 在约3至约20摩尔%范围内，且另外其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 独立地选自由H及 $\text{CH}_3$ 组成的组，且 $R_5$ 为 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_4$ 烷基部分，且另外，其中摩尔% $v$ 、 $x$ 、 $y$ 及 $z$ 的总和一定总计为100摩尔%；

[0017] b) 自由基光引发剂组分，其包含至少一种自由基光引发剂，该自由基光引发剂通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化，且另外其中，所述交联剂组分c)的总重量与所述自由基光引发剂组分b)中通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂组分的总重量的重量比是约9至约40；

[0018] c) 交联剂组分，其由结构(5)、(6)及(7)的交联剂的混合物或结构(8)的单一交联剂组成，其中， $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 独立地选自H或甲基，且 $R_9$ 选自甲基或乙基，且另外其中，所述交联剂组分c)混合物的总重量与所述聚合物a)的总重量的重量比是在约0.71至约1.2范围内；





[0021] d) 自由基抑制剂组分,其含有至少一种自由基抑制剂;

[0022] e) 任选的表面活性剂组分,其含有至少一种表面活性剂材料;

[0023] f) 任选的溶解促进剂组分;及

[0024] g) 溶剂;

[0025] 且另外其中,该新颖组合物不含着色剂、颜料、色淀颜料、有机粒子、无机粒子、金属氧化物粒子、金属粒子、复合氧化物粒子、金属硫化物粒子、金属氮化物粒子、金属酸性氮化物粒子、无机盐粒子、有机盐粒子、胶态粒子、纤维、环氧乙烷、基于环氧乙烷的交联剂、聚硅氧烷聚合物。

[0026] 在第二方面实施方案中,本文公开及要求保护形成负型浮雕图像的方法,该方法包括通过以下方式形成负型光敏光刻胶层:将以上实施方案的负型光敏光刻胶组合物施加至基板且干燥,使光敏层成像曝光于光化辐射以形成潜像,以及使未曝光区域在显影剂中显影,其中成像曝光的光敏层任选进行热处理。

[0027] 在第三实施方案中,本文公开及要求保护以上实施方案的方法,其中在此实施方案的最广泛方面中,负型光敏光刻胶层的厚度在约5微米至约40微米范围内。此实施方案的其他方面以在约40至约500微米范围内、尤其在约80至约300微米范围内的超厚应用为目标。

[0028] 详细说明

[0029] 应理解,前文一般描述及以下详细描述均为例示性及解释性,且不限所要求保护的主体。在本申请中,除非另外特定陈述,否则单数的使用包括复数,字“一(a/an)”意谓“至少一个”,且使用“或”意谓“及/或”。此外,术语“包括(including)”以及其他形式(诸如“包括(includes)”及“包括(included)”)的使用不具限制性。此外,除非另外特定陈述,否则诸如“要素”或“组分”的术语涵盖包含一个单元的要素或组分以及包含超过一个单元的要素或组分。如本文所使用,除非另外指明,否则连接词“及”意欲为包括性的且连接词“或”

并不意欲为排他性的。例如,短语“或、或者”意欲为排他性的。如本文所使用,术语“及/或”是指前文要素的任何组合,包括使用单一要素。

[0030] 本文所用的章节标题出于组织目的而不应解释为限制所描述的主题。在本申请中所引用的所有文献或文献的部分(包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍及论文)在此明确地以引用的方式以其全文出于任何目的并入本文中。在并入文献中的一或多者及类似材料以与在本申请中术语的定义矛盾的方式定义术语的情况下,以本申请为准。

[0031] 如本文所使用,除非另外指明,否则连接词“及”意欲为包括性的且连接词“或”并不意欲为排他性的。例如,短语“或、或者”意欲为排他性的。

[0032] 如本文所使用,术语“光固化”及“光聚合”可互换地使用且是指自由基引发的固化或聚合。

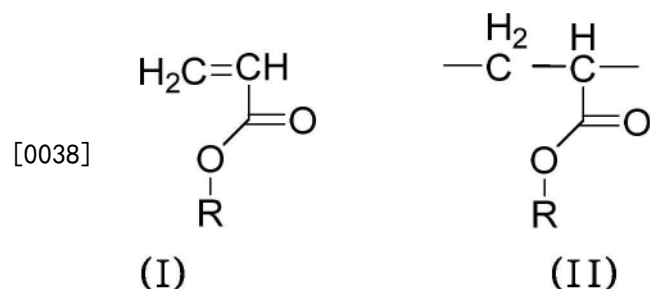
[0033] 如本文所使用,术语“自由基光引发剂”、“光引发剂”及“光自由基引发剂”同义,此外,这些术语还涵盖以光化学方式产生可引发(甲基)丙烯酸类、苯乙烯类及其他反应性烯烃部分的自由基诱导的聚合或交联的反应性自由基的任何其他化合物,这样的其他化合物包括某些光酸产生剂,其除了在用光(UV,可见光)照射时产生酸部分,还同时产生这样的反应性自由基。

[0034] 如本文中所使用,术语“宽带辐射”是在约360nm至约440nm的范围内的辐射。

[0035] 如本文所使用,术语“经干燥”是指在干燥方法之后残留少于5%溶剂的膜。

[0036] 如本文所使用,术语“重复单元”是指衍生自单体的聚合物重复单元。

[0037] 如本文所使用,应理解聚合物内的重复单元可通过其相对应单体提及。例如,丙烯酸酯单体(I)对应于其聚合物重复单元(II)。



[0039] 术语芳基是指具有一个连接点的芳族部分(例如苯基、蒎基、萘基及其类似基团)。除该连接点之外,芳基可经烷基、烷氧基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷氧基、芳基、芳氧基或卤素(例如F、Cl、I、Br)取代。

[0040] 术语烷基是指具有一个连接点的直链、支链或环状烷烃部分(例如甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环己基及其类似基团)。除该连接点之外,烷基可经烷基、芳基或卤素(例如F、Cl、I、Br)取代。特定烷基部分的碳数目如下:C1至C10直链烷基、C3至C10支链烷基、C3至C10环烷基、C4至C10脂环烷基。

[0041] 术语亚烷基是指具有两个连接点的直链、支链或环状烷烃部分(例如亚甲基、仲乙基、亚丙基及其类似基团)。除该连接点之外,亚烷基可经烷基、芳基或卤素(例如F、Cl、I、Br)取代。特定烷基部分的碳数目如下:C1至C10直链亚烷基、C3至C10支链亚烷基、C3至C10环亚烷基、C4至C10脂环亚烷基。

[0042] 术语烷基氧基与术语“烷氧基”同义,是指经由氧具有一个连接的直链、支链或环状烷烃部分(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、环己氧基及其类似基团)。

除该连接点之外,烷基可经烷基、芳基或卤素(例如F、Cl、I、Br)取代。特定烷基部分的碳原子数目如下:C1至C10直链烷氧基、C3至C10支链烷氧基、C3至C10环烷氧基、C4至C10脂环烷氧基。

[0043] 术语芳氧基是指如上文所定义经由氧具有一个连接点的芳基部分(例如苯氧基、萘氧基及其类似基团)。

[0044] 除非另外指明,否则术语“经取代”是指单价取代基,诸如烷基、烷氧基、卤素(例如F、Cl及Br)、芳基、芳氧基及其组合。

[0045] 如本文中所使用,术语“厚膜”是指厚度为5微米至100微米的膜,且术语“超厚膜”是指厚度为100微米至400微米的膜。

[0046] 在本文中,当描述光刻胶图像轮廓时,术语“笔直”及“略微凹入轮廓”指明可接受用于进一步处理的轮廓且指示本发明在可接受参数内工作。

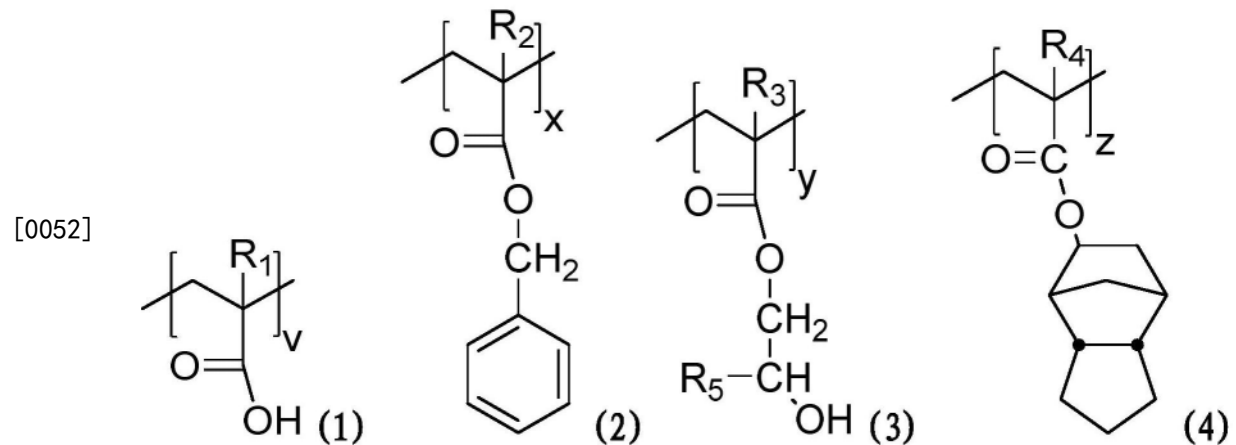
[0047] 在本文中,当描述本文所述的新颖组合物的聚合物组分a)时,应理解当描述结构(1)、(2)、(3)及(4)的重复单元的单独摩尔%范围时,将这些总计时,这些总和一定总计为100摩尔%重复单元。

[0048] 在本文中,当描述聚合物组分a)时,各重复单元v、x、y及z分别的摩尔%的总和一定总计为100%。

[0049] 在本文中,当描述本文所述的新颖组合物中的这些单独组分a)、b)、c)、d)、e)、f)及g)的单独重量%范围时,应理解,当求和这些组分时,若不存在其他补充组分或杂质,则其一定总计为100重量%。因为组分e)及f)为任选的组分,应进一步理解当不存在这些组分时,若不存在其他补充组分或杂质,则其余必需组分的总和也一定总计为100重量%。在任一情况下,若杂质或补充组分存在,则包括此杂质或其他补充组分的所有组分的总和一定总计为100重量%。

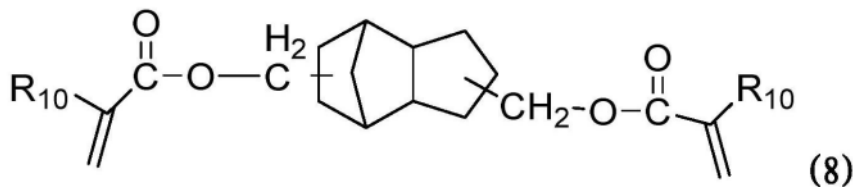
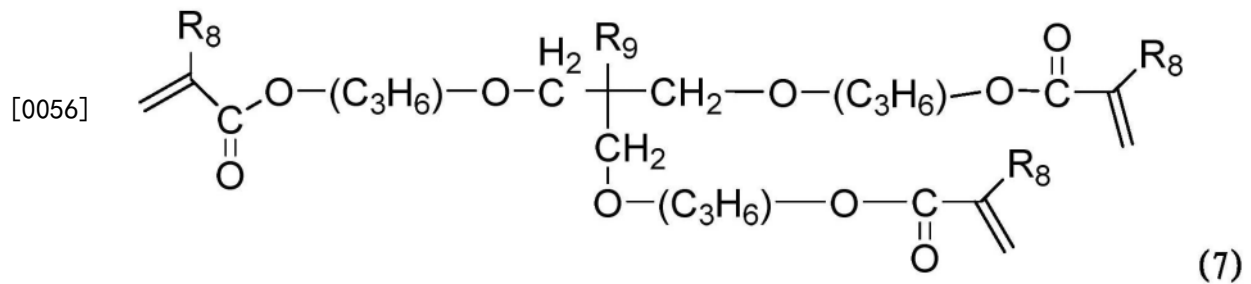
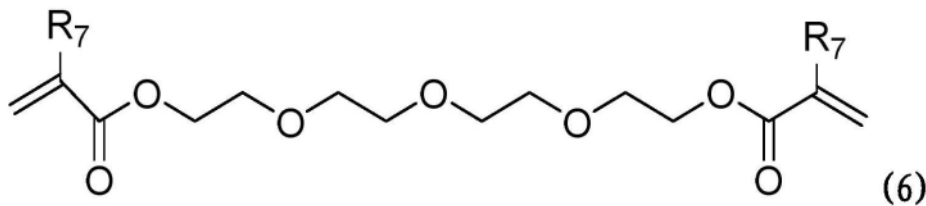
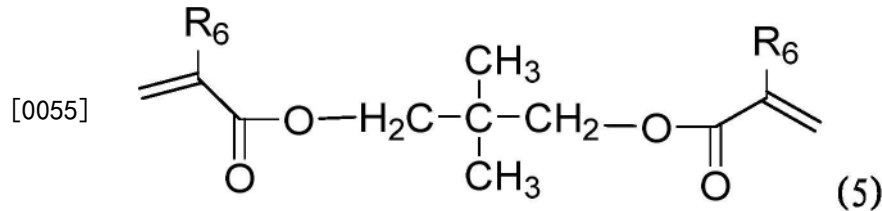
[0050] 本文公开负型水性碱可显影光敏光刻胶新颖组合物,其包含以下组分:

[0051] a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元,其中v、x、y及z分别表示所述聚合物中的结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩尔%,且另外其中,v在约20至约40摩尔%范围内,x在约20至约60摩尔%范围内,y在约5至约20摩尔%范围内,z在约3至约20摩尔%范围内,且另外其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 独立地选自由H及 $CH_3$ 组成的组,且 $R_5$ 为 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基部分,且另外,其中摩尔%v、x、y及z的总和一定总计为100摩尔%;



[0053] b) 自由基光引发剂组分,其包含至少一种自由基光引发剂,所述自由基光引发剂通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述自由基光引发剂组分b)中通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂组分的总重量的重量比是约9至约40;

[0054] c) 交联剂组分,其由结构(5)、(6)及(7)的交联剂的混合物或结构(8)的单一交联剂组成,其中, $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 独立地选自H或甲基,且 $R_9$ 选自甲基或乙基,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述聚合物a)的总重量的重量比是在约0.71至约1.2范围内;



[0057] d) 自由基抑制剂组分,其含有至少一种自由基抑制剂;

[0058] e) 任意的表面活性剂组分,其含有至少一种表面活性剂材料;

[0059] f) 任意的溶解促进剂组分;

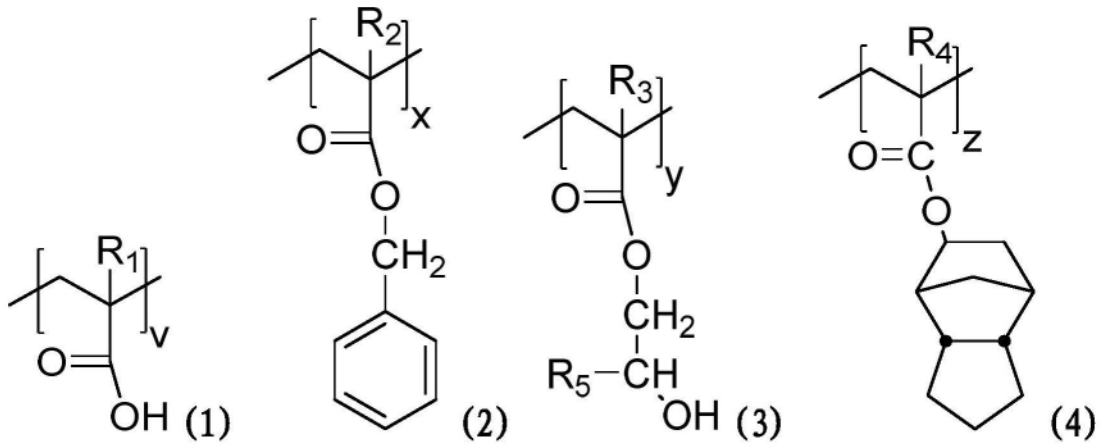
[0060] g) 溶剂;且另外其中,所述新颖组合物不含着色剂、颜料、色淀颜料、有机粒子、无机粒子、金属氧化物粒子、金属粒子、复合氧化物粒子、金属硫化物粒子、金属氮化物粒子、金属酸性氮化物粒子、无机盐粒子、有机盐粒子、胶态粒子、纤维、环氧乙烷、基于环氧乙烷的交联剂、聚硅氧烷聚合物。

[0061] 在另一方面中,该负型水性碱可显影光敏光刻胶新颖组合物为基本上由以下组分组成或由以下组分组成的组合物:

[0062] a) 聚合物,其含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元,但无其他类型的重复单元,其中v、x、y及z分别表示所述聚合物中的结构(1)、(2)、(3)及(4)的各重复单元的摩

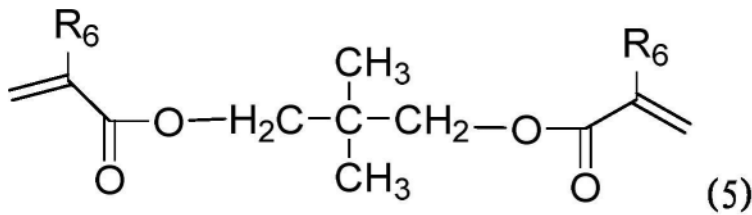
尔%,且另外其中,v在约20至约40摩尔%范围内,x在约20至约60摩尔%范围内,y在约5至约20摩尔%范围内,z在约3至约20摩尔%范围内,且另外其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 独立地选自由H及 $CH_3$ 组成的组,且 $R_5$ 为 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基部分,且另外,其中摩尔%v、x、y及z的总和一定总计为100摩尔%;

[0063]

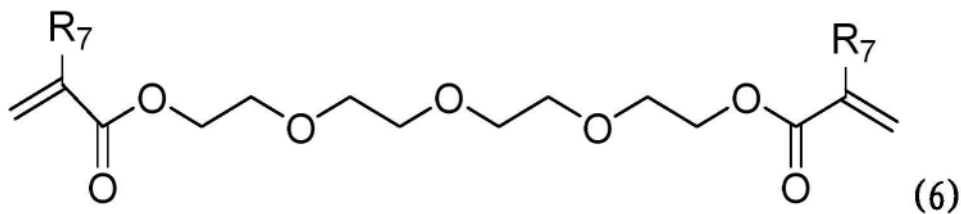


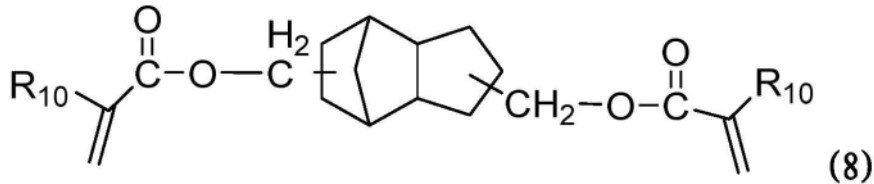
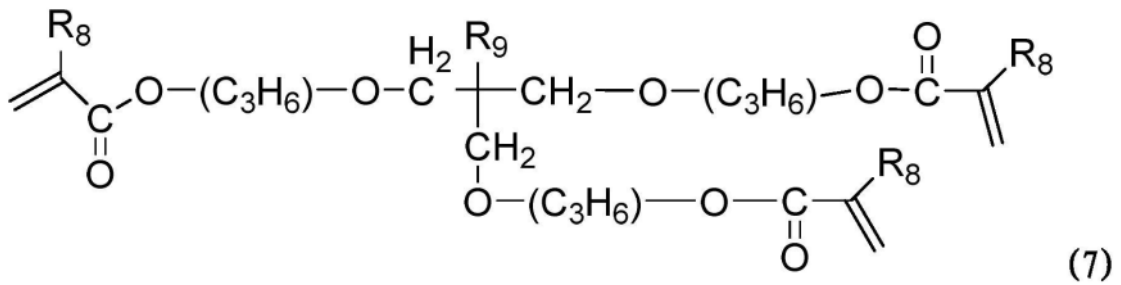
[0064] b) 自由基光引发剂组分,其包含至少一种自由基光引发剂,所述自由基光引发剂通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化,且另外其中,所述交联剂组分c)的总重量与所述自由基光引发剂组分b)的总重量的重量比;

[0065] c) 交联剂组分,其由结构(5)、(6)及(7)的交联剂的混合物或结构(8)的单一交联剂组成,其中, $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 独立地选自H或甲基,且 $R_9$ 选自甲基或乙基,且另外其中,所述交联剂c)混合物的总重量与所述聚合物a)的总重量的重量比是在约0.71至约1.2范围内;



[0066]





[0068] d) 自由基抑制剂组分,其含有至少一种自由基抑制剂;

[0069] e) 任选的表面活性剂组分,其含有至少一种表面活性剂材料;

[0070] f) 任选的溶解促进剂组分;及

[0071] g) 溶剂。

[0072] 对于组分a),在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有结构(1)、(2)、(3)及(4)的四种重复单元的聚合物的所述结构(1)的重复单元中, $R_1$ 为甲基。在此实施方案的另一方面中, $R_1$ 为H。

[0073] 在组分a)的另一实施方案中,在结构(2)的重复单元中, $R_2$ 为甲基;在此实施方案的另一方面中, $R_2$ 为H。

[0074] 在组分a)的另一实施方案中,在结构(3)的重复单元中, $R_5$ 为乙基或甲基。在新颖组合物的此方面的再一实施方案中,在所述结构(3)中, $R_5$ 为甲基。在此实施方案的另一方面中,结构(4)的重复单元, $R_3$ 为氢;在另一方面中, $R_3$ 为甲基。

[0075] 在组分a)的另一实施方案中,在结构(4)的重复单元中, $R_4$ 为甲基;在此实施方案的另一方面中, $R_4$ 为H。

[0076] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有四种重复单元的聚合物为如下聚合物:其中对于重复单元(1), $v$ 在约25至约35摩尔%范围内;在另一方面中, $v$ 在约27至约32摩尔%范围内;在又另一方面中, $v$ 在约28至约31摩尔%范围内;在再另一方面中, $v$ 为约30摩尔%。

[0077] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有四种重复单元的聚合物为如下聚合物:其中对于重复单元(2), $x$ 在约25至约55摩尔%范围内;在另一方面中, $x$ 在约30至约50摩尔%范围内;在再另一方面中, $x$ 在约35至约48摩尔%范围内;在又另一方面中, $x$ 为约45摩尔%。

[0078] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有四种重复单元的聚合物为如下聚合物:其中对于重复单元(3), $y$ 在约10至约20摩尔%范围内;在另一方面中, $y$ 在约12至约18摩尔%范围内;在又另一方面中, $y$ 在约13至约16摩尔%范围内;在再另一方面中, $y$ 为约15摩尔%。

[0079] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有四种重复单元的聚合物为如下聚合物:其中对于重复单元(4), $z$ 在约5至约15摩尔%范围内;在另一方面中, $z$ 在约7至约13摩尔%范围内;在再另一方面中, $z$ 在约8至约12摩尔%范围内;在又另一方面中, $z$ 为约10摩

尔%。

[0080] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,含有四种重复单元的聚合物组分b)为如下聚合物:其中分别地,具有结构(1)、(2)、(3)及(4)的重复单元,v为约30摩尔%,x为约45摩尔%,y为约15摩尔%且z为约10摩尔%。

[0081] 在本文中,当描述聚合物组分a)、光引发剂组分b)及交联剂组分c)具有不同重量%范围的实施方案时,应理解,在所有情况下,这些不同实施方案对于比率[c]/a)及比率[c]/b)将保持本文所描述比率范围中的至少一者。

[0082] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述交联剂组分c)以该组合物的总重量的约26重量%至约56重量%存在,所述交联剂组分c)以该组合物的总重量的约26重量%至约50重量%存在。

[0083] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述混合物,且此混合物为如下混合物:其中(5)在该组合物的总重量的约5重量%至约20重量%范围内;(6)在该组合物的总重量的约1重量%至约10重量%范围内;(7)在该组合物的总重量的约5重量%至约20重量%范围内。

[0084] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述混合物,且以该组合物的总重量的约26重量%至约56重量%存在。在此实施方案新颖组合物的另一方面中,所述交联剂混合物以该组合物的总重量的约26重量%至约50重量%存在。

[0085] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述交联剂组分c)为单一交联剂(8),且以该组合物的总重量的约26重量%至约56重量%存在。

[0086] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述交联剂组分c)为单一交联剂(8),且以该组合物的总重量的约26重量%至约50重量%存在。

[0087] 在上述新颖组合物中的一个特定方面中,所述交联剂组分c)为单一交联剂(8),其含量在该组合物的约26重量%至约56重量%范围内。在本发明的此方面的另一实施方案中,该单一交联剂(8)含量在该组合物的约26重量%至约33重量%范围内。

[0088] 在上述新颖组合物中的任一者中,所述自由基光引发剂组分b)包含至少一种通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂。在此实施方案的一个方面中,此组分b)中的自由基光引发剂中的至少一者的摩尔吸收在i线(364.4nm)至少为至少 $200\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ;在h线(404.7)为至少 $100\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ,及在g线(435.8nm)为至少 $20\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ,如在乙腈溶液中所测量,能够产生光自由基;在此实施方案的另一方面中,至少一者的摩尔吸收在h线(404.7)为至少 $100\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 且在g线(435.8nm)为至少 $20\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 。在此实施方案的另一方面中,此组分b)中的至少一种自由基光引发剂的摩尔吸收在i线(364.4nm)为至少 $1000\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ,在h线(404.7)为至少 $790\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 且在g线(435.8nm)为至少 $130\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ ,能够产生光自由基,如在乙腈溶液中所测量;在此实施方案的另一方面中,其摩尔吸收在h线(404.7)为至少 $790\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 且在g线(435.8nm)为至少 $130\text{AU}\cdot\text{升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1}$ 。在这些实施方案的另一方面中,此具有约360nm至约440nm的宽吸收的自由基光引发剂也为如下自由基光引发剂:其能够在这些波长下在光分解时破坏以产生自由基,使得当其图案化期间涂布为厚光刻胶膜且经照射时更深穿透至新颖组合物中。在此实施方案的另

一方面中,具有约400nm至约440nm的宽吸收的自由基光引发剂为如下自由基光引发剂:其能够在这些波长下在光分解时破坏以产生自由基,使得当其在图案化期间涂布为厚光刻胶膜且经照射时更深穿透至新颖组合物中。

[0089] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中,所述光引发剂组分b)可以该组合物的总重量的约0.25重量%至约3.5重量%存在。在此实施方案的另一方面中,所述光引发剂组分b)可以该组合物的总重量的约0.5重量%至约2.0重量%存在。

[0090] 在所述组分b)及c)的一个更特定实施方案中,全部所述交联剂组分c)与所述自由基光引发剂组分b)(其通过约360nm至约440nm的宽辐射吸收而活化)的总重量的所述比率初始指定在约9至约40,在其他实施方案中可指定为在如下的更狭小范围内:在一个实施方案中,其可在约9至约30的范围内。在此实施方案的另一方面中,比率可在约9.5至约30范围内。在此实施方案的另一方面中,比率可在约9.5至约28范围内。在此实施方案的又一方面中,其可在约9.7至约26范围内。

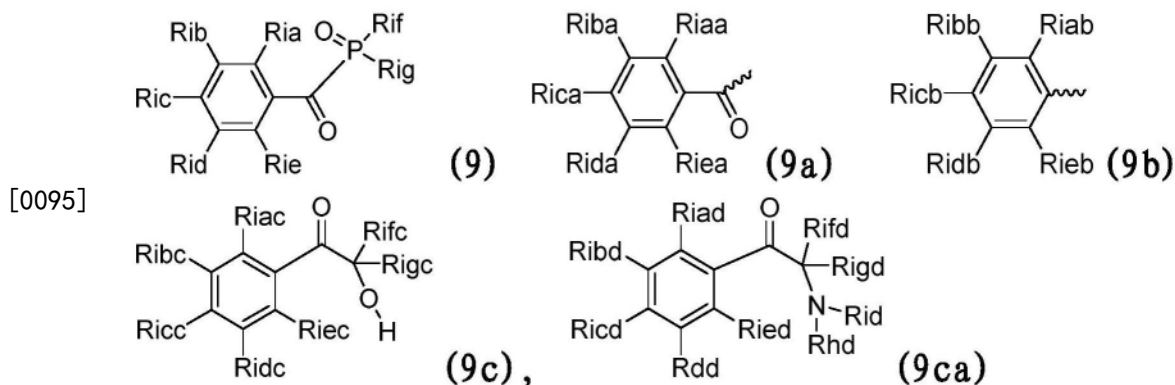
[0091] 在全部所述交联剂组分c)与所述自由基光引发剂b)的总重量的所述比率的另一更特定实施方案中;此比率可在约15至约30范围内。在此实施方案的又一方面中,该比率可在约18至约28范围内。在此实施方案的再一方面中,该比率可在约18至约25范围内。在再一更特定实施方案中,其可在约19至约22范围内。

[0092] 在所述自由基光引发剂组分b)的一个特定实施方案中,其包含通过宽辐射吸收而活化的自由基光引发剂,其为氧化芳基酰基-膦光引发剂组分。此氧化芳基酰基-膦光引发剂组分可选自氧化单(芳基酰基)-膦、氧化二(芳基酰基)-膦、氧化三(芳基酰基)-膦或不同氧化酰基膦光引发剂的混合物。

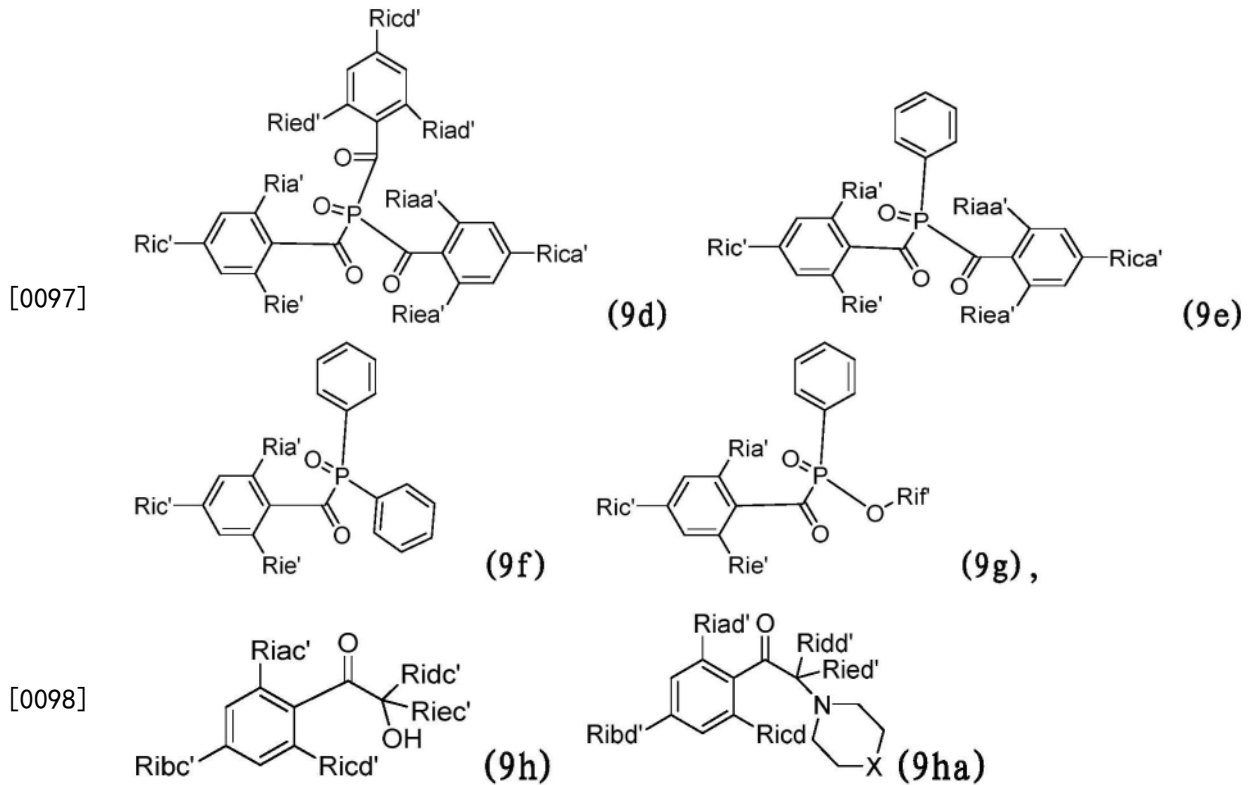
[0093] 任选地,在此实施方案中,除上文所描述的该氧化芳基酰基-膦光引发剂组分以外,组分c)中可存在额外其他类型的次要添加剂,诸如光引发剂及敏化剂。非限制性实例为诸如脞酯、二苯甲酮衍生物、二烯酮、咕吨酮、噻吨酮、烷芳基酮及其类似基团。此类次要添加剂的更特定非限制性实例为1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(0-苯甲酰基脞)-(OXE01);乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰脞)-(OXE-02);脞酯-光酸产生剂,氟化-(OXE-03);2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(**Irgacure®907**);卤化-2,5环己二烯酮、二苯甲酮、烷芳基酮或二酮类或其混合物。多种产生自由基的光引发剂中的任一者可用作本发明中的组分b)中的次要组分。二苯甲酮衍生物,诸如二苯甲酮、双-4,4'-二甲氨基二苯甲酮(米氏酮(Michler's ketone))、双-4,4'-二乙氨基二苯甲酮(乙基米氏酮)、经以下单取代或多取代的二苯甲酮:其他烷氨基、氯、甲氧基、经取代的咕吨酮、噻吨酮、蒽酮及茆酮以及烷基、氯及烷基氧基取代的噻吨酮为有用的自由基引发剂。也可使用经取代的环己二烯酮,诸如在4位中具有烷基及三氯甲基两种取代基。烷基芳基酮衍生物包括:酮醛基醇(ketaldehydyl alcohols),诸如安息香、新戊偶姻(pivaloin),及酮醇醚,诸如安息香烷基醚、安息香芳基醚、经 $\alpha$ 烃取代的芳族酮醇、安息香二烷基缩酮、苯偶酰、安息香酯、0-酰基化脞基酮及 $\alpha$ -氨基酮,诸如 $\alpha$ -氨基苯乙酮衍生物。诸如9,10-蒽醌、1,4-萘醌及菲醌的经取代或未经取代的多核醌也为可能的引发剂。适合作为电子及/或氢供体的叔胺也可用作引发组分的部分,诸如经取代的N,N-二烷基氨基苯衍生物及4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯。有用的二酮包括二乙酰基、2,3-二苯甲酰基-2-降冰片烯、苯甲酰基苯亚甲酰氯(benzoylbenzal chloride)、2,2-二溴-2(苯磺酰基)丙二酮、 $\alpha$ -萘

基、2,3-樟脑烷二酮、苯基丙酮酸及2,4-戊二酮。可使用的代表性醌包括4-苯醌、2-苯醌二叠氮、蒽醌、2-甲基蒽醌、2,6-二甲氧基蒽醌、2,4,8-三氯蒽醌、氨基蒽醌、1,4-萘醌衍生物及菲醌等。

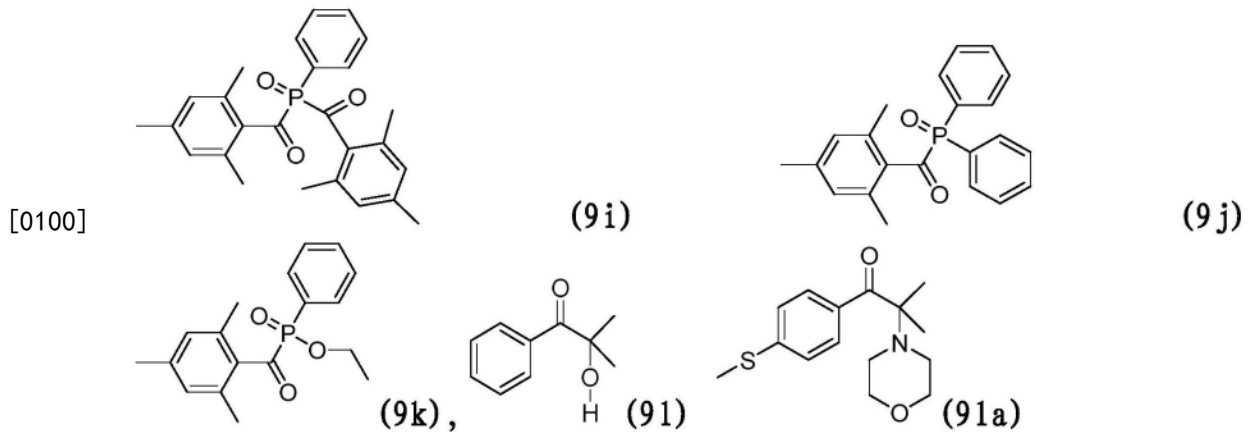
[0094] 在上文所描述的实施方案的一个方面中,其中主自由基光引发剂组分为氧化芳基酰基磷光引发剂或这些的混合物,其可选自具有结构(9)的一者;其中Ria、Rib、Ric、Rid及Rie独立地选自H、Cl或C-1至C-8烷基,且Rif独立地选自C-1至C-8烷氧基部分、具有结构(9a)的苯基酰基部分,及具有结构(9b)的芳基,且Rig为具有结构(9a)的苯基酰基部分,或具有结构(9b)的芳基;其中Riaa、Riba、Rica、Rida、Riea、Riab、Ribb、Ricb、Ridb及Rieb独立地选自H、Cl及C-1至C-8烷基,且 $\sim$ 表示结构(9a)的所述苯基酰基或结构(9b)的所述苯基部分与结构(9)中的磷的连接点。在此实施方案中,所述自由基光引发剂组分b)可包含由这些类型的酰基磷引发剂中的一者或这些的混合物。在此实施方案中,任选地,含有苯基酰基的具有结构(9c)或(9ca)的酮醛基醇或酮醛基氨基光引发剂也可以次要光引发剂组分的形式存在,其中在(9c)中,Riac、Ribc、Ricc、Ridc、Riec独立地选自C-1至C-8烷基、氢或C-1至C-8硫代烷基,且Rifc且Rigc独立地选自C-1至C-8烷基,且此外,其中在(9ca)中,Riad、Ribd、Ricd、Ridd、Ried独立地选自C-1至C-8烷基、氢或C-1至C-8硫代烷基,且Rifd及Rigd独立地选自C-1至C-8烷基,且Rh d及Rid独立地选自C-1至C-8烷基或为两个烷基连接在一起以形成含有氨基部分的五或六元环,其可任选还含有不邻近氮的氧。



[0096] 在自由基组分b)的所述光引发剂的一个特定实施方案中,此组分为具有结构(9d)、(9e)、(9f)、(9g)或这些的混合物的酰基磷光引发剂,其中,独立地,Ria'、Riaa'、Riad'、Ric'、Rica'、Ricd'、Rie'、Riea'及Ried'独立地选自H或C-1至C-8烷基,且Rif'为C1至C8烷基。在此实施方案的另一方面中,所述酰基磷光引发剂选自具有结构(9e)、(9f)、(9g)或这些的混合物的光引发剂。在又一实施方案中,所述光引发剂选自具有结构(9e)、(9f)或这些的混合物的光引发剂。在又一实施方案中,所述光引发剂选自具有结构(9e)、(9g)或这些的混合物的光引发剂。在再另一实施方案中,所述光引发剂为具有结构(9e)的光引发剂。任选地,在这些实施方案中,次要自由基引发剂含有苯基酰基的具有结构(9h)的酮醛基醇光引发剂或酮醛基氨基(9ha)也可作为所述自由基组分b)的所述光引发剂的一部分,其中在(9h)中,Riac'、Ribc'、Ricd'独立地为C-1至C-4烷基,且另外其中,Ridc'及Riec'独立地为C-1至C-8烷基,且在(9ha)中,Riad'、Ricd'为氢或C-1至C-4烷基,Ribd'为C-1至C-4烷基或C-1至C-4硫代烷基部分,Ridd'及Ried'独立地选自C-1至C-4烷基,且X为O、S或CH<sub>2</sub>。



[0099] 在自由基组分b)的所述光引发剂的一个特定实施方案中,此组分为具有结构(9i)、(9j)、(9k)或这些的混合物的酰基磷光引发剂。在此实施方案的另一方案中,所述酰基磷光引发剂选自具有结构(9i)、(9j)或这些的混合物的酰基磷光引发剂。在又一实施方案中,所述光引发剂选自具有结构(9i)、(9k)或这些的混合物的引发剂。在又一实施方案中,所述光引发剂选自具有结构(9j)、(9k)或这些的混合物的光引发剂。在又一实施方案中,所述光引发剂选自具有结构(9i)的光引发剂,任选地,在这些实施方案中,次要自由基引发剂,即具有结构(91)的含有苯基酰基的酮醛基醇或具有结构(91a)的含有苯基酰基的酮醛基氨基光引发剂也可为自由基组分b)的所述光引发剂的一部分。



[0101] 在自由基组分b)的所述光引发剂的一个特定实施方案中,其为结构(9i)的化合物。

[0102] 在以上新颖组合物中的任一者的一个实施方案中,所述自由基光引发剂组分b)的负载量在该溶液的约1至4重量%范围内。在此实施方案的一个方面中,这些光引发剂以该总溶液的约1.2至约3.5重量%存在。在此实施方案的另一方案中,自由基引发剂以约1.3至

约3.4重量%存在。在再另一方面中,其以约1.35至约3.35重量%存在。

[0103] 在上述新颖组合中任一者的一个方面中,对于交联剂组分c),其为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物。

[0104] 在本发明组合物的一个方面中,当组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述混合物时,其是如下的那些:其中,对于组分(5), $R_6$ 为甲基;在另一方面中, $R_6$ 为H。

[0105] 在本发明组合物的一个方面中,当交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物时,其是如下的那些:其中,(5), $R_6$ 为甲基;在另一方面中, $R_6$ 为H。

[0106] 在本发明组合物的一个方面中,当交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物时,其是如下的那些:其中,(6), $R_7$ 为甲基;在另一方面中, $R_7$ 为H。

[0107] 在本发明组合物的一个方面中,当交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物时,其是如下的那些:其中,(7), $R_8$ 为甲基;在另一方面中, $R_8$ 为H。

[0108] 在本发明组合物的一个方面中,当交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物时,其是如下的那些:其中,(7), $R_9$ 为甲基;在另一方面中, $R_9$ 为乙基。

[0109] 在本发明组合物的一个方面中,当交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的混合物时,其是如下的那些:其中, $R_6$ 为甲基、 $R_7$ 为H、 $R_8$ 为H且 $R_9$ 为乙基。

[0110] 在本发明组合物的一个方面中,交联剂组分c)为所述单一交联剂(8)。在此实施方案的另一面中, $R_{10}$ 为 $CH_3$ 。在此实施方案的另一面中, $R_{10}$ 为H。

[0111] 如上文所描述,所述交联剂组分c)与所述聚合物a)的重量比为约0.71至约1.2;然而,在另一方面中,此比率可在约0.75至约1.1范围内。在此实施方案的另一面中,所述交联剂组分c)与所述聚合物组分a)的重量比为约0.80至约1.0。

[0112] 鉴于上述比率的限制,在上述新颖组合中的任一者的一个方面中,所述聚合物具有该新颖组合约20至约50重量%的重量%。

[0113] 在上述新颖组合中的任一者的另一方面中,所述交联剂混合物为如下交联剂混合物:其中,(5)在所述新颖组合的总重量的约5重量%至约20重量%范围内;(6)在所述新颖组合的总重量的约1重量%至约10重量%范围内且(7)在所述新颖组合的总重量的约5重量%至约20重量%范围内。

[0114] 在上述新颖组合中的任一者的另一方面中,当所述交联剂组分c)为交联剂的所述混合物时,其为混合物,其中,(5)在所述新颖组合的总重量的约6重量%至约18重量%范围内,(6)在所述新颖组合的总重量的约1重量%至约8重量%范围内且(7)在所述新颖组合的总重量的约7重量%至约18重量%范围内。

[0115] 在上述新颖组合中的任一者的另一方面中,所述交联剂混合物为如下交联剂混合物:其中,(5)在所述新颖组合的总重量的约8重量%至约16重量%范围内,(6)在所述新颖组合的总重量的约1.5重量%至约6重量%范围内且(7)在所述新颖组合的总重量的约9.5重量%至约18重量%范围内。

[0116] 在上述新颖组合中的任一者的另一方面中,其中交联剂组分c)为交联剂(5)、(6)及(7)的所述交联剂混合物,其为如下混合物:其中,(5)在所述新颖组合的总重量的约9重量%至约15重量%范围内,(6)在所述新颖组合的总重量的约2.5重量%至约5重量%范围内且(7)在所述新颖组合的总重量的约10重量%至约20重量%范围内。

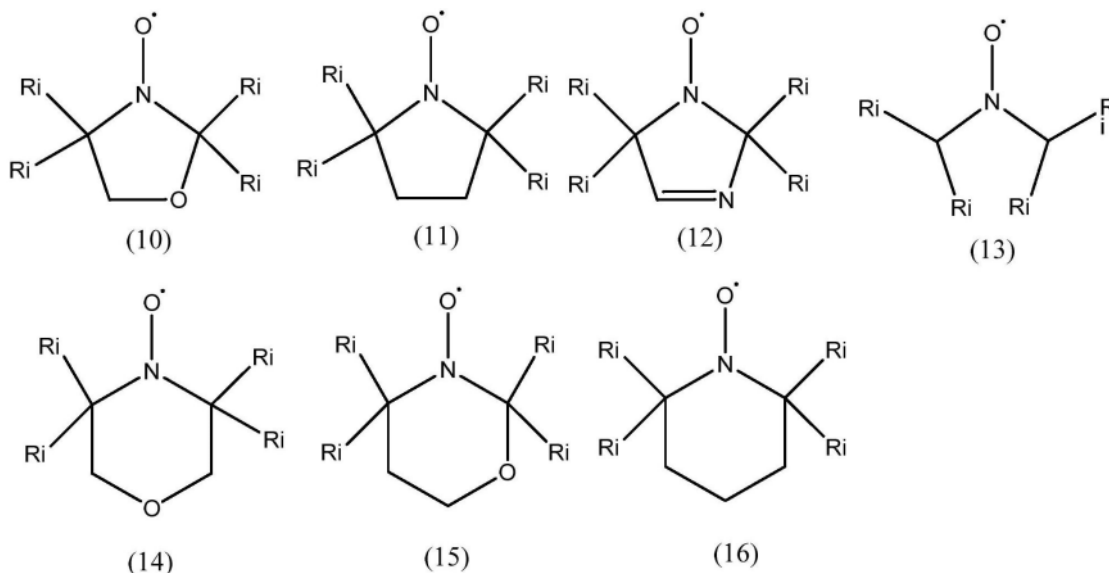
[0117] 在上述新颖组合中的任一者的另一方面中,其中交联剂组分c)为交联剂(5)、

(6) 及 (7) 的所述交联剂混合物, 其为如下混合物: 其中, (5) 在所述新颖组合物的总重量的约 10 重量% 至约 15 重量% 范围内, (6) 在所述新颖组合物的总重量的约 2.5 重量% 至约 4.5 重量% 范围内且 (7) 在所述新颖组合物的总重量的约 12 重量% 至约 18 重量% 范围内。

[0118] 已发现, 作为新颖组合物中的次要组分添加的小分子自由基抑制剂组分具有有利影响, 尤其在防止光刻胶基板界面处的特征的浮渣 (scumming) 方面。这与以下情形形成对比: 自由基抑制剂组分作为主要组分存在, 诸如在基于 PSA 的光刻胶系统中, 其中该光刻胶聚合物为自由基抑制剂, 可引起负型光刻胶的劣化成像, 如先前所论述。

[0119] 在上述新颖组合物中的任一者的一个方面中, 所述自由基抑制剂组分 d) 可以该组合物的总重量的 0.01 重量% 至约 0.7 重量% 存在。在此实施方案的另一方面中, 所述自由基抑制剂组分 d) 可以该组合物的总重量的约 0.05 重量% 至约 0.5 重量% 存在。在此实施方案的又一方面中, 自由基抑制剂组分的负载量可在新颖组合物的总重量的约 0.07 至约 0.4 重量% 范围内。

[0120] 组分 d) (本发明的自由基抑制剂组分) 包括抑制剂, 该抑制剂为含有稳定氮氧化物自由基的 5 元或 6 元杂环结构的稳定类似物及含有稳定氮氧化物自由基的烷基链的稳定类似物。适合结构的实例包括如下:



[0121] 如由以上结构 (10) 至 (16) 所说明, 需要邻近于氮氧化物自由基的碳原子的完全取代。需要抑制剂的此类取代为热稳定的且足够非挥发性。可考虑在环或链结构中的其他位置处的取代以进一步降低清除剂的挥发性。

[0122] 结构 (10) 至 (16) 中的适合 Ri 取代基为包括甲基 (CH<sub>3</sub>)、具有 2 至 18 个碳原子的直链烷基及具有 3 至 18 个碳原子的支链烷基的烷基。Ri 可相同或不同。这些直链及支链烷基可经进一步取代。此类取代基的实例为羧基 (CO<sub>2</sub>H)、烷基羧基 (CO<sub>2</sub>R)、羟基 (OH)、烷氧基 (OR)、氰基 (CN)、氨基羰基烷基 (NHCOR)、丁二酰亚氨基 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)、磺酸 (SO<sub>3</sub>H)、烷基磺酸酯 (O-SO<sub>2</sub>-R) 及烷基砜 (SO<sub>2</sub>R), 其中 R 为具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基取代基。适合取代基的其他实例包括具有 5 至 18 个碳原子的环烷基或聚环烷基取代基。这些环状取代基可经由一个键或两个键键结至 1 位 (即清除剂中与氮氧化物自由基相邻的碳原子)。

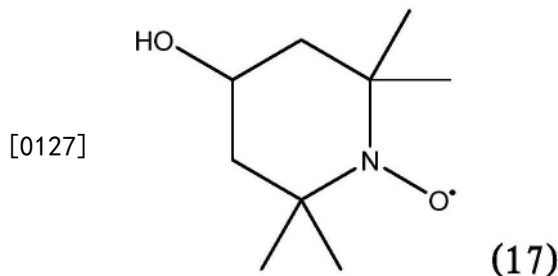
[0123] 如先前所提及, 抑制剂可经进一步取代以进一步降低其挥发性。这些取代基的实例包括上文所描述的经取代的烷基及环烷基。其他取代基包括烷基羰基 (RC=O)、羧基

(CO<sub>2</sub>H)、烷基羧酸酯(CO<sub>2</sub>R)、烷基磺酸酯(O-SO<sub>2</sub>R)、烷基亚磺酸酯(O-SO-R)、烷基砷(SO-R)及烷基醚(O-R),其中烷基如上文所定义。若这些取代基不对曝光辐射高度吸收,则为有利的。然而,可考虑使用诸如苯及萘的更具UV吸收性的芳基压载基(ballast group),其限制条件为这些取代基的数量不会不利地影响光刻性能。

[0124] 适合抑制剂的其他实例包括稳定自由基,其为适用于自由基聚合的抑制剂。此类自由基为本领域技术人员所已知。此类自由基的实例包括二苯基苦基偕胺肼、三苯基甲基、三苯基四联氨基(triphenyl verdazyl)及加尔万氧基(galvinoxyl)。清除剂的其他实例包括诸如四氯醌、苯醌及烷基取代的苯醌的醌。

[0125] 自由基抑制剂组分的负载量在新颖组合物总重量的约0.01至约0.1重量%范围内。

[0126] 在本发明的一个实施方案中,所述自由基抑制剂为4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基(Lignostab 1198) (17)。在本发明的此方面的一个实施方案中,(17)的负载量为新颖组合物的约0.01至约0.1重量%。在此实施方案的另一方面中,(16)的负载量为0.069重量%。



[0128] 在以上新颖组合物中的任一者的一个实施方案中,其进一步包含组分e)、表面活性剂组分。在此实施方案的一个方面中,该表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及两性表面活性剂组成的组。

[0129] 在一个特定实施方案中,其中所述新颖组合物含有表面活性剂,此表面活性剂为非离子型,例如聚氧化乙烯烷基醚,诸如聚氧化乙烯十二基醚、聚氧化乙烯油醚及聚氧化乙烯鲸蜡基醚;聚氧化乙烯脂肪酸二酯;聚氧基脂肪酸单酯;聚氧化乙烯-聚氧化丙烯嵌段聚合物;乙炔醇;乙炔二醇;乙炔醇的聚乙氧基化物;乙炔二醇衍生物,诸如乙炔二醇的聚乙氧基化物;含氟化合物表面活性剂,诸如Fluorad(商标名,由Sumitomo 3M Ltd.制造)、MEGAFACE(商品名,由DIC Corporation制造)诸如Megaface:R-2011(氟化聚合物)、R-40:(低聚物,具有氟、亲水性及亲脂性基团、非离子、液体)、R-41:(低聚物,具有氟及亲脂性基团、非离子、液体)、R43:(低聚物,具有氟及亲脂性基团、非离子、液体)MFS-344:(低聚物,具有氟及亲脂性基团、非离子、液体)。其他非离子表面活性剂包括:Surufuron(商品名,由Asahi Glass Co.,Ltd制造);及有机硅氧烷表面活性剂,诸如KP341(商品名,由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。上述乙炔二醇的实例包括3-甲基-1-丁炔基-3-醇、3-甲基-1-戊炔基-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔基-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔基3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇及2,5-二甲基-2,5-己二醇。在一个特定实施方案中,该表面活性剂为经氟硅改性的非离子表面活性剂。

[0130] 在一个特定实施方案中,其中所述新颖组合物含有表面活性剂,其中此表面活性剂为阴离子表面活性剂,此阴离子表面活性剂选自阴离子表面活性剂;其可选自烷基二苯

基醚二磺酸的铵盐及有机胺盐;烷基二苯基醚磺酸的铵盐及有机胺盐;烷基苯磺酸的铵盐及有机胺盐;聚氧乙烯烷基醚硫酸的铵盐及有机胺盐;及烷基硫酸的铵盐及有机胺盐。

[0131] 在一个特定实施方案中,其中所述新颖组合物含有表面活性剂,其中此表面活性剂为两性表面活性剂,该两性表面活性剂的实例包括2-烷基-N-羧基甲基-N-羟基乙基咪唑鎓甜菜碱及十二酸酰胺丙基羟基甜菜碱。

[0132] 在以上实施方案中,其中所述新颖组合物包含表面活性剂,这些表面活性剂可单独使用,或其两者或更多者可组合使用,且其掺合比率相对于新颖组合物的总重量通常为0.005至0.5重量%;优选0.01至0.4重量%,更优选0.1至0.4重量%。在此实施方案的一个方面中,该表面活性剂为3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基-1,2-戊烯酸及 $\alpha$ -(2-甲基-1-侧氧基-2-丙烯-1-基)- $\omega$ -羟基聚[氧基(甲基-1,2乙基二基)]的叔-Bu<sub>2</sub>-乙基己烷过氧酸酯引发的酯共聚物,[cas编号1108730-36-4][Megaface R-2011];在该实施方案中,负载量可在该总新颖组合物的约0.1至约0.4重量%范围内;在另一实施方案中约0.2至约0.3重量%范围内;且在另一实施方案中约0.24重量%。

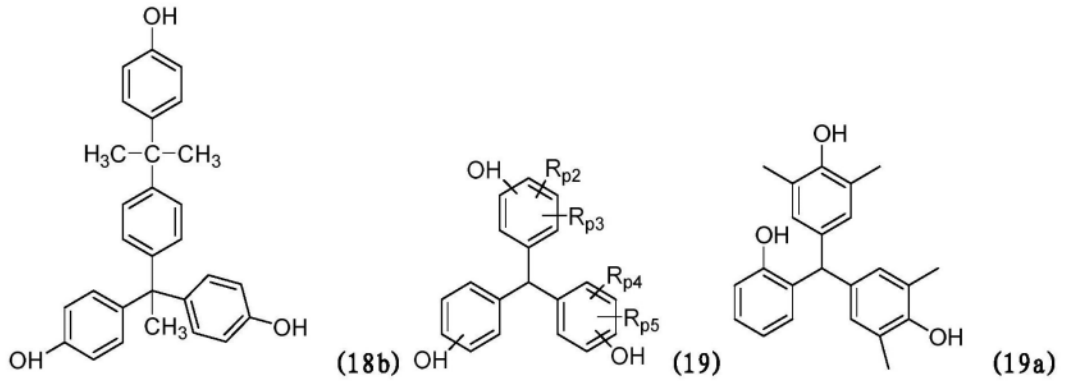
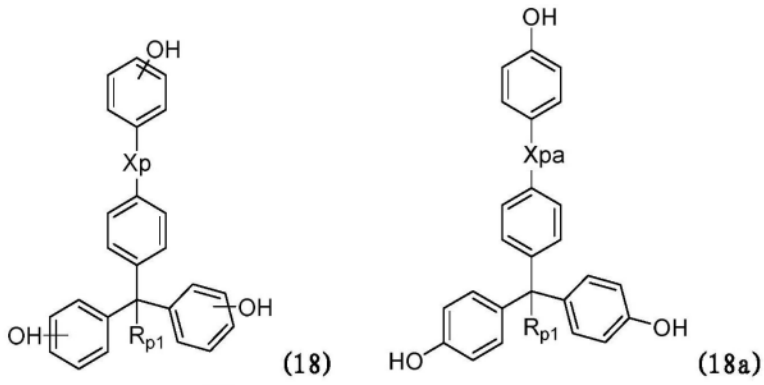
[0133] 在所有上述实施方案中,组分g),溶剂,这些可包括例如二醇醚衍生物,诸如乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚;二醇醚酯衍生物,诸如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯或丙二醇单甲醚乙酸酯;羧酸酯,诸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯;二元酸的羧酸酯,诸如二乙基氧基化物及丙二酸二乙酯;二醇的二羧酸酯,诸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯;及羟基羧酸酯,诸如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醇酸乙酯及丙酸乙基-3-羟基酯;酮酯,诸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯;烷氧基羧酸酯,诸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯;酮衍生物,诸如甲基乙基酮、乙酰丙酮、环戊酮、环己酮或2-庚酮;酮醚衍生物,诸如二丙酮醇甲醚;酮醇衍生物,诸如丙酮醇或二丙酮醇;内酯,诸如丁内酯;酰胺衍生物,诸如二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺、苯甲醚及其混合物。

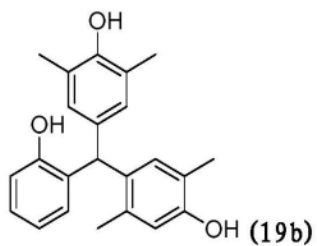
[0134] 在本发明的另一方面中,任选的溶解促进剂组分f)(在存在时)选自包含羧酸基的化合物或包含多个酚基的化合物。

[0135] 当组分f)为包含羧酸基的化合物时,此化合物必须为非挥发性羧酸,其沸点高于300°C,其在诸如0.26N四甲基氢氧化铵(TMAH)的水性碱中也具有良好溶解度。此类材料的非限制性实例为胆酸衍生物,诸如胆酸、石胆酸、脱氧胆酸及其类似物。

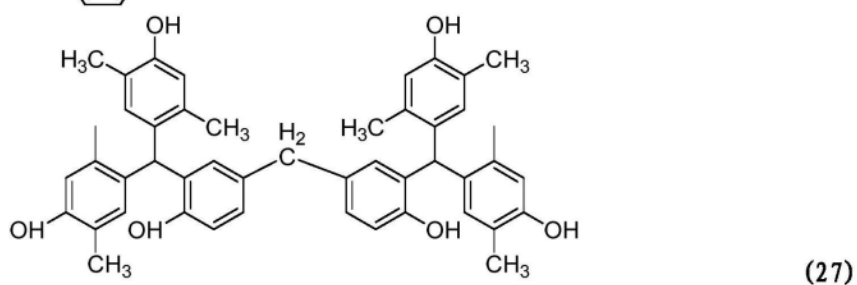
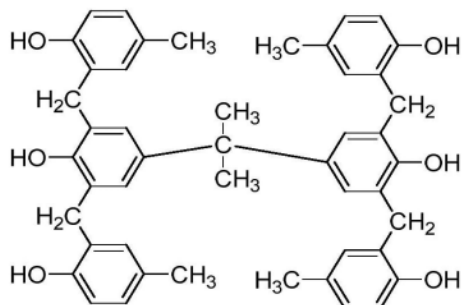
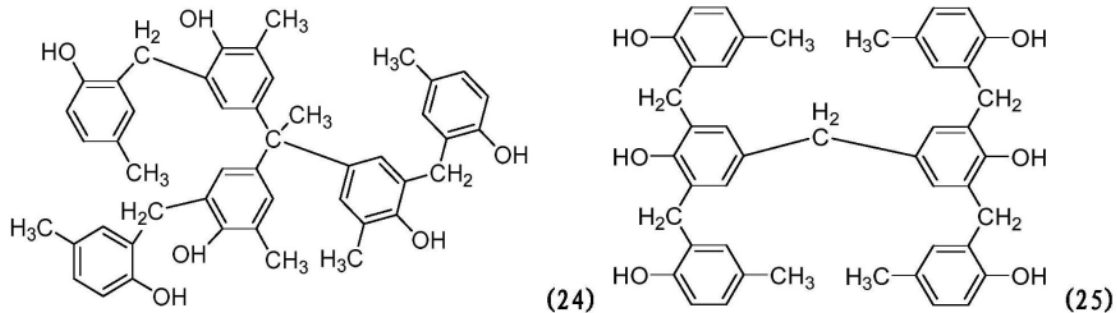
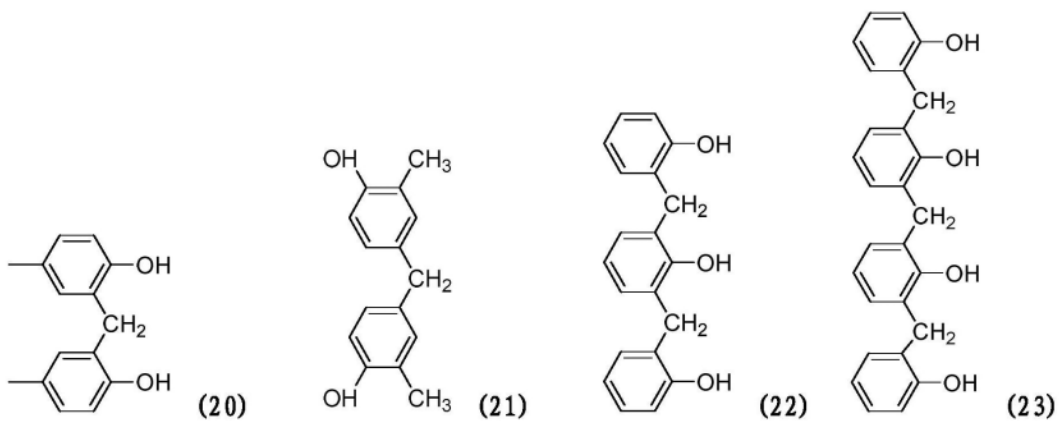
[0136] 当组分f)为包含多个酚基的化合物时,此类化合物还必须具有高于300°C的沸点,且在0.26N TMAH中具有良好溶解度。这些包含多个酚基的化合物可包含两个(二聚体)或更多个,诸如三聚体酚化合物、四聚体酚部分或更高级(例如10个酚部分),其中这些化合物中的酚部分经由诸如亚烷基部分、氧基部分、-SO<sub>2</sub>-部分及其类似部分的连接基团连接在一起。此类化合物的非限制性实例展示于结构(18)、(18a)、(18b)、(19)、(19a)、(19b)、(20)至(30)中,其中连接基团X<sub>p</sub>及X<sub>pa</sub>独立地选自-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-;Rp1为氢或烷基部分,Rp2、Rp3、Rp4、Rp5独立地选自氢或烷基部分。

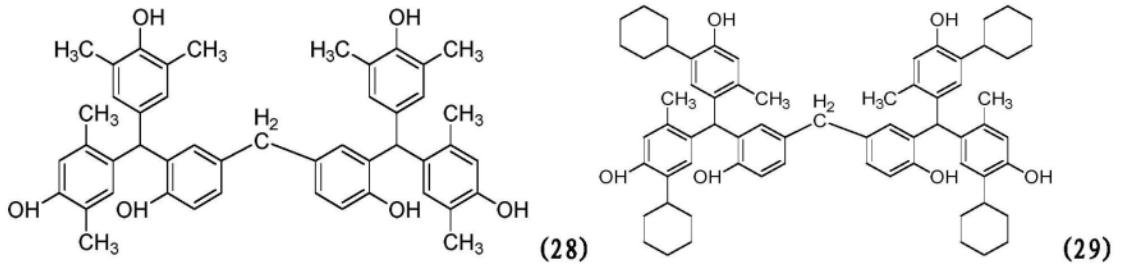
[0137]



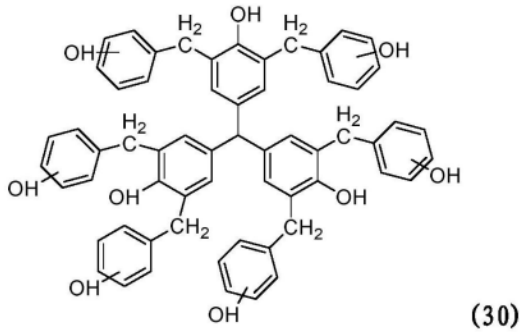


[0138]





[0139]



[0140] 在上述本发明组合物的一个实施方案中,其中存在任选的溶解促进剂f),此溶解促进剂具有如上文所描述的结构(18)。

[0141] 在上述本发明组合物的另一实施方案中,其中存在任选的溶解促进剂f),此溶解促进剂具有如上文所描述的结构(18a)。

[0142] 在以上本发明组合物的另一实施方案中,其中存在任选的溶解促进剂f),此溶解促进剂具有结构(19);其中如上文所描述,Rp2、Rp3、Rp4、Rp5独立地选自氢或烷基部分。

[0143] 在以上实施方案的另一方面中,其中存在任选的溶解促进剂组分f),其以该组合物的总重量%的约0.1重量%至约5.0重量%存在。在此实施方案的另一方面中,其以约0.5重量%至约4重量%存在。在又另一方面中,其以约1重量%至约3.6重量%存在。

[0144] 在本发明的另一方面中,组分g)(溶剂)选自由以下组成的组:二醇醚衍生物、二醇醚酯衍生物、羧酸酯、二元酸的羧酸酯、二醇的二羧酸酯、羟基羧酸酯、酮酯;烷基氧基羧酸酯、酮衍生物、酮醚衍生物、酮醇衍生物、酰胺衍生物及其混合物。

[0145] 在本发明的另一实施方案中,组分f)(溶剂)选自乙酸2-甲氧基-1-甲基乙酯(PGMEA)。

[0146] 使用单涂布步骤获得负型光刻胶图像的方法包括以下步骤;

[0147] a) 将上述新颖组合物中的任一者施加于半导体基板上以形成涂层;

[0148] b) 烘烤步骤,其中在第一烘烤步骤中,所述涂层在介于约100至约150°C范围内的第一烘烤温度下烘烤约5至约15分钟;接着在介于约100至约150°C范围内的第二烘烤温度下进行第二烘烤持续5至15分钟的第二烘烤时间;

[0149] c) 经由掩模使步骤b)中所烘烤的所述涂层曝光于波长在约350至约450nm范围内的辐射,形成不溶于水性碱显影剂的涂层的曝光部分及可溶于水性碱显影剂的涂层的未曝光部分;

[0150] d) 用水性碱显影剂使在步骤c)或d)中获得的所述涂层显影。

[0151] 在使用单涂布步骤获得负型光刻胶图像的方法的另一实施方案中,其中在烘烤步骤b)中,所述第一烘烤温度及所述第二烘烤温度可为约120°C至约150°C,且另外其中每一者可持续约6至约10分钟;在此步骤的又一实施方案中,所述第一烘烤及所述第二烘烤可为

约130℃持续约8分钟。

[0152] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中在步骤b)中的所述第一烘烤中,所述第一步骤的烘烤温度为约130℃。

[0153] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法中的烘烤步骤b)的所述第一烘烤温度时间为约8分钟。

[0154] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法中的烘烤步骤b)的所述第一烘烤温度为约130℃且该烘烤时间为约8分钟。

[0155] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法中的烘烤步骤b)的所述第二烘烤温度为约130℃。

[0156] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法中的烘烤步骤b)的所述第二烘烤温度时间为约8分钟。

[0157] 在以上负型成像的一个实施方案中,在单涂布方法中的烘烤步骤b),所述第二烘烤温度为约130℃且所述第二烘烤时间为约8分钟。

[0158] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤c)中所使用的辐射在约360nm至约440nm范围内。

[0159] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤c)中所使用的辐射在约400nm至约440nm范围内。

[0160] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤d)中所使用的辐射在约360nm至约440nm范围内。

[0161] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤d)中所使用的辐射在约400nm至约440nm范围内。

[0162] 在以上负型成像方法的一个实施方案中,使用双涂布方法代替单涂布,该方法包括以下步骤:

[0163] a') 将上述新颖组合物中的任一者施加于半导体基板上以形成第一涂层

[0164] b') 第一烘烤步骤,其中所述第一涂层在介于约100℃至约150℃范围内的温度下烘烤约5分钟至约15分钟

[0165] c') 在所述第一涂层的顶部上施加步骤a)中所用的所述新颖组合物以形成第二涂层

[0166] d') 第二烘烤,其中所述第一涂层及所述第二涂层在介于约100℃至约150℃范围内的温度下持续约5分钟至约15分钟以形成组合涂层。

[0167] e') 经由掩模,通过使所述组合涂层曝光于波长在约350至约450nm范围内的辐射而形成经照射的组合涂层,形成该组合涂层中不溶于水性碱的曝光部分及该组合涂层中溶于水性碱的未曝光部分;

[0168] f') 用水性碱显影剂使在步骤e')中获得的所述经照射涂层显影,其中该组合涂层的所述曝光部分保留,且该组合涂层的所述未曝光部分得以移除,从而在所述经照射的组合涂层中形成图像。

[0169] 在使用双涂布步骤获得负型光刻胶图像的所述方法的另一实施方案中,其中在所述第一烘烤步骤b')中,此烘烤温度可为约120℃至约150℃,且另外其中此烘烤时间可为约6至约10分钟;在又一实施方案中,此烘烤温度可为约130℃且此烘烤时间为约8分钟。

[0170] 在使用双涂布步骤获得负型光刻胶图像的所述方法的另一实施方案中,其中在所述第二烘烤步骤d')中,此烘烤温度可为约120°C至约150°C,且另外其中每一烘烤持续约6至约10分钟;在又另一实施方案中,此烘烤温度可为约130°C且此烘烤时间可为约8分钟。

[0171] 在使用单双涂布步骤获得负型光刻胶图像的方法的另一实施方案中,其中在烘烤步骤b')中,所述第一烘烤温度及所述第二烘烤温度可为约120°C至约150°C,且另外其中每一者持续约6至约10分钟;在此步骤的又另一实施方案中,所述第一烘烤及所述第二烘烤可为约130°C持续约8分钟。

[0172] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤e')中所使用的辐射在约360nm至约440nm范围内。

[0173] 在以上负型成像的一个实施方案中,单涂布方法为如下方法:其中步骤e')中所使用的辐射在约400nm至约440nm范围内。

[0174] 本发明的所需聚合物以及由其制成的新颖组合物能够在光固化之前溶解于适合显影剂中。典型显影剂包括水性碱性显影剂,包括氢氧化物,例如氢氧化四(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)铵、氢氧化胆碱、氢氧化锂、氢氧化钠或氢氧化钾;碳酸盐;碳酸氢盐;胺及其他碱性材料。在一些情况下及一些应用中,可使用行业中熟知的溶剂显影剂。

[0175] 当前公开的新颖组合物可进一步含有适用于其特定特性的聚合物。例如,可添加具有高酸值的聚合物以辅助显影阶段以及剥离阶段,诸如苯乙烯-共-顺丁烯二酸酐-半酯,其中该酯基可将某些特性赋予所述新颖组合物。

[0176] 也可使用能够与光产生的自由基反应的基于硅的材料。这些材料包括例如倍半氧硅烷完全或部分笼型材料以及梯型材料,其可包括在内以赋予所述新颖组合物及最终浮雕图像以改良的韧性、热稳定性及其他所需特性。丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及乙烯基可连接至硅材料以赋予可固化性。实例为八-丙烯酰(acrylo)-倍半氧硅烷类型的材料。

[0177] 本申请进一步公开形成负型浮雕图像的方法。将本发明的新颖组合物涂布至所选择的基板上并干燥。由此产生的膜随后经由负型掩模使用光化辐射成像曝光,该光化辐射输出含有适合于产生自由基的波长。曝光于辐射的图案固化或硬化。接着将显影剂施加至膜上,且未曝光于辐射的区域经溶解且从基板移除。

[0178] 可通过多种涂布方法中的任意者完成涂布,诸如旋涂、槽缝式涂布、浸涂、帘幕式涂布、滚涂、线涂或其他已知方法。将由此所施加涂层的溶剂干燥至小于5%的溶剂。可通过热板加热、对流、红外或用于从所涂布膜移除溶剂的其他已知方法进行干燥。在诸多厚膜应用中,需要在大于300nm的波长(诸如365nm、405nm、436nm及宽带)下小于1000mW的成像曝光能量。在曝光之后,将诸如0.25N四丁基氢氧化铵的合适显影剂施加至该膜。可通过旋涂、浸渍、喷雾或浸泡来施加显影剂,且可为约室温或可加热,视显影剂中的未经曝光以及曝光光刻胶的溶解度而定。用于厚膜光刻胶的典型应用需要3/1纵横比,其中厚度为30微米至60微米的光刻胶产生15微米至70微米宽的孔及沟槽。

[0179] 在移除未曝光区域之后,已在膜中形成图案,其中基板的表面现在能够进一步处理,诸如,将金属电镀至浮雕区域中,产生金属线、凸块、沟槽及其他结构。现在曝光的表面可在基板上进行材料的蚀刻。在蚀刻、电镀或其他处理之后,期望在负型光刻胶被设计为永久性材料(诸如永久电介质)的情况下,移除或剥离负型光刻胶。电镀及蚀刻方法在此项技术中均已熟知。剥离溶液通常为强碱溶液且通常经加热高于100°F。光刻胶通常固化得良

好,使得光刻胶不溶解于剥离溶液,而是溶胀并作为凝胶移除。

[0180] 当前本发明配制剂展示出与铜电镀溶液出乎意料地高度相容。就此而言,当前新颖组合物可在成像之后令人惊讶地对铜柱进行良好的选择性电镀,该铜柱的直径在约20微米至约500微米范围内,高度在约40微米至约400微米范围内,优选地约80微米至约300微米,且不在由成像的光刻胶覆盖的区域中电镀。

[0181] 此外,当将此新颖组合物在约5微米至约400微米的大厚度范围内涂布于基板上时,其可进行成像、电镀及剥离。同时,如上文所论述,这些新颖组合物尤其适用于其中以高纵横比生产诸如柱的特征的超厚应用,其中初始膜厚度在约40微米至约400微米范围内,优先在约80微米至约300微米范围内。已发现,在图案化时,新颖光刻胶可经历未经涂布铜柱的电镀,且受图案化新颖光刻胶保护免受电镀的区域不发生分层,因此确保在这些区域中不发生不期望的电镀。

[0182] 已发现,在电镀这些铜导柱后,可使用常规剥离剂(诸如基于TMAH的剥离剂)及有机溶剂(诸如DMSO、N-甲基吡咯烷酮、2-氨基乙醇及其类似溶剂,或此类有机溶剂的混合物)及表面活性剂使用常规条件容易地剥离受本发明光刻胶保护的区域。此类剥离剂及剥离方法的非限制性实例为使用RBV-788C剥离剂(Vision Link Corp)的剥离方法,其在70°C下采用持续30-90分钟。在如实施例部分中所描述的我们的实验中,我们使用此类剥离剂及剥离方法来在处理剥离图案化光刻胶。

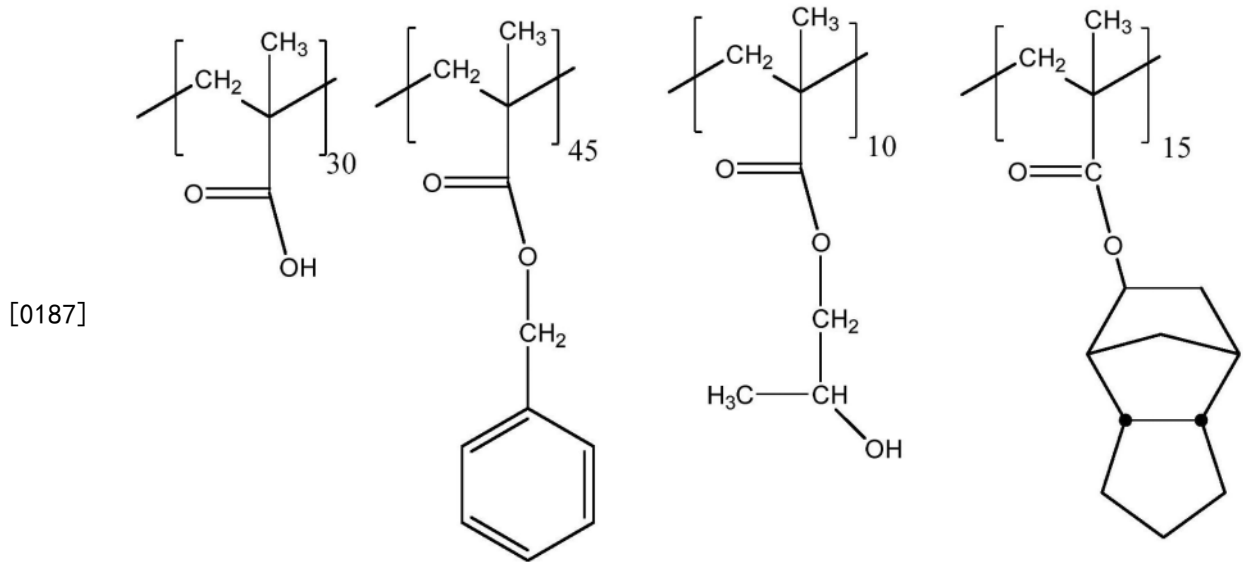
## 实施例

[0183] 现将参照本发明的更具体实施方案及为该实施方案提供支持的实验结果。然而,申请人指出,以下公开内容仅用于说明性目的且不欲以任何方式限制所要求保护的的主题的范围。

[0184] 制备用于实施例的测试溶液

[0185] 表1给出实施例的配制剂中所用的化学物质及其供货商的清单。

[0186] 所有溶液均通过以下方式制备:在旋转浇铸(spin casting)溶剂PGMEA(用于这些溶液的PGMEA的量为约16mL)中掺合聚合物,即聚[甲基丙烯酸-共-甲基丙烯酸苯甲酯-共-甲基丙烯酸三环(5.2.1.0/2.6)癸基酯-共-甲基丙烯酸2-羟丙酯(MIPHOTO CPR 215)(结构(31)给出各重复单元的摩尔%组成)与其他组分(例如光引发剂、交联剂等),如以下配制剂表中所指示。将此掺合物混合2天且随后过滤。



## (31)

[0188] 光刻成像

[0189] 表2给出用于实施例的成像中的光刻工具及其供货商的清单。通常,在涂布于基板上且烘烤之后,将所得光刻胶涂层曝光于1000-4000mJ/cm<sup>2</sup>下,且在旋涂机上使用0.26N四甲基氢氧化铵(TMAH)使该经曝光涂层显影。

[0190] 表3给出在曝光及显影之后在电镀期间以及在剥离期间用于处理光刻胶的成像后溶液及其供货商的清单。

[0191] 表4给出与光刻实验的处理及评估相关的不同工具的清单。

[0192] 表1化学物质

[0193]

组分	名称	制造商
MIPHOTO CPR 215	聚[甲基丙烯酸-共-甲基丙烯酸苯甲酯-共-甲基丙烯酸三环(5.2.1.0/2.6)癸基酯-共-甲基丙烯酸2-羟丙酯]	Miwon Commercial Co., Ltd. Miwon Bldg, 464 Anyang-ro, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, 430-806, Korea
Irgacure® 819	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物	BASF Japan Ltd. Roppongi Hills Mori Tower 21F 6-10-1 Roppongi, Minato-ku Tokyo 106-6121, Japan
Irgacure® OXE01	1,2-辛二酮, 1-[4-(苯硫基)苯基]-, 2-(0-苯甲酰基胍)	BASF Japan Ltd. Roppongi Hills Mori Tower 21F 6-10-1 Roppongi, Minato-ku Tokyo 106-6121, Japan
Irgacure® OXE-02	乙酮, 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-, 1-(0-乙酰胍)	
Lignostab® 1198	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基	Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd
NPG	新戊二醇二甲基丙烯酸酯	

[0194]

		687 Arimoto, Wakayama, 640-8390, Japan
SR-268	四乙二醇二丙烯酸酯	ARKEMA K.K. Technical Center 1F, Yokohama Business Park, 134 Godo-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 240-0005, Japan
SR-492	丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	
A-DCP	三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯	Shin-Nakamura Chemical Co Ltd, 687 Arimoto, Wakayama, 640-8390, JAPAN
Megafac® R2011	经氟硅改性的非离子表面活性剂	DIC Corporation DIC Building, 7-20, Nihonbashi 3-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-8233, Japan
TPPA	$\alpha, \alpha$ -双(4-羟苯基)-4-(4-羟基- $\alpha, \alpha$ -二甲 基苯甲基)乙苯	Honshu Chemical Chemical Co, Ltd, Yaesu-Daibiru Bldg., 1-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0031, Japan
PGMEA	丙二醇甲醚乙酸酯	DAICEL CORPORATION 2-18-1, Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8230, Japan

[0195] 表2光刻工具-

	名称	制造商
涂布器/显影器 (Developer)	CLEAN TRACK MARK 8	Tokyo Electron Limited Akasaka Biz Tower, 3-1 Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-6325, Japan
FT 测量	Foothill KT-22	Foothill Instruments, LLC San Juan, PR 00918 USA
步进器	PPS-8300	ORC MANUFACTURING CO., LTD. 3-9-6 Oyamagaoka, Machida-shi, Tokyo 194-0295, Japan
去浮渣方法	NE-5000N	ULVAC, Inc. 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543, Japan
扫描电子显微镜	S-4700	Hitachi High-Technologies Corporation 24-14, Nishi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8717, Japan

[0197] 表3成像后化学物质-

[0198]

	名称	制造商
电镀溶液	MICROFAB® SC-50	MacDermid Enthone Japan Ltd.

		480-28 Higashitoyoda, Hiratsuka City, 254-0082, Japan
[0199]	剥离溶液 RBV-788C 剥离剂	Vision Link Corp. 1-1-40-203 Suehirocho, Tsurumi, Yokohama, Kanagawa, 230-0045, Japan

[0200] -表4相关工具-

	名称	制造商
	涂布器/显影器 CLEAN TRACK MARK 8	Tokyo Electron Limited Akasaka Biz Tower, 3-1 Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-6325, Japan
	FT 测量 Foothill KT-22	Foothill Instruments, LLC San Juan, PR 00918 USA
[0201]	步进器 PPS-8300	ORC MANUFACTURING CO., LTD. 3-9-6 Oyamagaoka, Machida-shi, Tokyo 194-0295, Japan
	去浮渣方法 NE-5000N	ULVAC, Inc. 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543, Japan
	扫描电子显微镜 S-4700	Hitachi High-Technologies Corporation 24-14, Nishi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8717, Japan

[0202] 表5至表10概述光刻曝光及对所得图像进行的后处理。

[0203] 将该光刻胶涂布于铜晶种8英寸硅晶圆上,继而在热板上在130℃下干燥8分钟,将此方法再重复一次以获得膜厚度为250微米的涂层。该膜涂层在1000至4000mJ/cm<sup>2</sup>的能量下用ORC PPS-8300步进器曝光。用0.26N四甲基氢氧化铵水溶液进行显影。用Foothill KT-22膜厚度测量工具测量显影之前及之后的膜厚度,且计算膜厚度损失。为改善对电镀溶液的亲水性,在266Pa He压力、10Pa方法压力、20秒方法时间、100SCCM O<sub>2</sub>气体及1000W天线功率的条件下用ULVAC NE-5000N进行去浮渣方法。在去浮渣方法之后以肉眼观测确认是否开裂。进行光刻胶与电解质(MICROFAB®SC-50)的相容性研究,以确保电解质在化学及电化学条件下不侵蚀光刻胶。从具有2cm×2cm图案化晶圆的烧杯,在30℃下以4安培/分米<sup>2</sup>(ASD)的电流密度电镀Cu凸块持续150分钟。经电镀Cu结构的厚度随电流密度以及电镀时间变化。在电镀之后,光刻胶在70℃下用RBV-788C剥离剂移除。使用Hitachi S-4700电子显微镜,通过扫描电子显微照片(SEM)评估经电镀Cu结构及光刻胶侧壁轮廓的横截面。

[0204] 表5含有不同的光引发剂含量及光引发剂类型的配制剂

		比较实 施例 1	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较实 施例 2	比较实 施例 3
组分类型	组分名称	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
光刻胶聚合物 a) (17)	MIPHOOTO CPR 215	32.91	34.03	33.7	33.38	33.07	33.98	33.98
交联剂 c) (6)	SR-268	3.29	3.4	3.37	3.34	3.31	3.4	3.4
交联剂 (5)	NPG	13.16	13.61	13.48	13.35	13.23	13.59	13.59
交联剂 (7)	SR-492	16.46	17.02	16.58	16.69	16.53	16.99	16.99
	重量比 交联剂/聚合物	1	1	1	1	1	1	1
[0205] 引发剂 b)	Irgacure® 819	0.66	1.36	2.02	2.67	3.31	-	-
	总重量比 交联剂/引发剂)	49.9	25.02	16.68	12.50	9.99	24.99	24.99
引发剂 b)	Irgacure® OXE01	-	-	-	-	-	1.36	-
引发剂 b)	Irgacure® OXE-02	-	-	-	-	-	-	1.36
自由基抑制剂 d)	Lignostab® 1198	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
表面活性剂 e)	Megafac® R2011	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24
溶剂 g)	PGMEA	32.96	30.00	30.27	30	29.98	30.1	30.1
	总重量	100	100	100	100	100	100	100

[0206] 表6含有不同的光引发剂含量及光引发剂类型的配制剂的评估

	比较实 施例 1	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较实 施例 2	比较实 施例 3
表面品质	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥
能量(mJ/cm <sup>2</sup> )	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
膜厚度损失(%)	>10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
[0207] 轮廓	笔直	笔直	略微凹入 轮廓	略微凹 入轮廓	略微凹 入轮廓	笔直	笔直
粘附力	良好	良好	良好	良好	良好	差的	差的
解析度	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4
等离子去浮渣后	-	OK	-	-	-	-NA	-NA
与 Cu 电镀的相容性	-	是	-	-	-	-NA	NA-
剥离特性	合格	合格	合格 -	合格 -	合格 -	-NA	-NA

[0208] 合格=剥离时间在30与90分钟之间

[0209] 表7含有自由基抑制剂的配制剂

		实施例 1	实施例 5	实施例 6	实施例 7	
	组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	
	光刻胶聚合物 a) (31)	MIPHOTO CPR 215	34.03	34.1	34.15	34.48
	交联剂 c) (6)	SR-268	3.4	3.41	3.41	3.45
	交联剂 c) (5)	NPG	13.61	13.64	13.66	13.79
	交联剂 c) (7)	SR-492	17.02	17.05	17.07	17.24
[0210]	重量比交联剂/聚合物 c)/a)	1	1	1	1	
	引发剂 b)	Irgacure® 819	1.36	1.36	1.37	1.38
	重量比 交联剂/引发剂 c)/b)	25.02	25.07	24.91	24.98	
	自由基抑制剂 d)	Lignostab® 1198	0.34	0.2	0.1	0.07
	表面活性剂 e)	Megafac® R2011	0.24	0.24	0.24	0.24
	溶剂 g)	PGMEA	30	30.24	30	29.35
	总重量	100	100	100	100	

[0211] 表8含有自由基抑制剂的配制剂的评估

	实施例 1	实施例 5	实施例 6	实施例 7
表面品质	干燥	干燥	干燥	干燥
能量(mJ/cm <sup>2</sup> )	3000	2000	1700	1600
膜厚度损失(%)	<5	<5	<5	<5
[0212] 轮廓	笔直	笔直	笔直	笔直
粘附力	良好	良好	良好	良好
解析度微米	>4	>4	>4	>4
去浮渣后	OK	OK	OK	OK
与 Cu 电镀的相容性	是	是	是	是
剥离特性	合格	合格-	合格-	合格

[0213] 合格=剥离时间在30与90分钟之间

[0214] 表9含有不同重量%总负载的配制剂

组分类型		实施例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施例 10	比较实 施例 4	比较实 施例 5	比较实 施例 6	比较实 施例 7	比较实 施例 8	比较实 施例 9
	组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
[0215]	光刻胶聚合	MIPHOTO	34.48	34.43	35.15	30.91	35.45	35.72	36.15	32.99	32.99

[0216]

物 a) (16)	CPR 215										
b) 光引发剂	Irgacure® 819	1.38	1.38	1.41	1.37	1.42	1.43	1.45	1.32	1.32	1.32
c) 交联剂 (6)	SR-268	3.45	3.1	2.81	0	2.48	2.14	1.81	-	26.39	-
c) (5)	NPG	13.79	12.39	11.25	0	9.93	8.57	7.23	26.39	-	-
c) (7)	SR-492	17.24	15.49	14.06	0	12.41	10.72	9.04	-	-	26.39
c) (8)	A-DCP	0	0	0	27.47	0	0	0	0	0	0
	重量比交联剂/聚合物 c)/a)	1	0.90	0.80	0.89	0.70	0.60	0.50			
	重量比交联剂/引发剂 c)/b)	24.99	22.45	19.94	20.05	17.48	14.99	12.47	19.99	19.99	19.99
d) 自由基抑制剂	Lignostab® 1198	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
f) 溶解促进剂	TPPA	0	0	0	3.43	0	0	0	0	0	0
e) 表面活性剂	Megafac® R2011	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.23	0.23	0.23
g) 溶剂	PGMEA	29.35	32.9	35	36.5	37.99	41.1	44	39	39	39
	总重量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0217]

表10含有不同重量%总负载的配制剂的评估

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较实施例 4	比较实施例 5	比较实施例 6	比较实施例 7	比较实施例 8	比较实施例 9
表面品质	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥	发粘	干燥
能量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	1600	1600	1600	2000	1600	1600	1600	1600	NA	1600
膜厚度损失 (%)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	NA-	<5
轮廓	笔直	笔直	笔直	笔直	笔直	笔直	笔直	差的, 明显锥形	NA-	笔直
粘附力	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	NA-	良好
解析度: 纵横比	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4, 具有非常差的锥形	NA-	>2 差解析度
等离子体去浮渣后	OK	OK	OK	OK	开裂	开裂	开裂	NA-	NA-	NA

[0218]

[0219]

与 Cu 电镀的相容性	是	是	是	是	是	是	是	NA-	NA-	NA
剥离特性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	NA-	NA-	NA-

[0220] 合格=剥离时间在30与90分钟之间;OK=等离子体去浮渣后无开裂;开裂=去浮渣后观察到明显程度的开裂,NA=因差的特性而未进行

[0221] 表5展示自由基光引发剂的量及性质不同的光刻胶配制剂。具体地,比较实施例1(comp.EX.1)、实施例1至4展示配制剂,其中交联剂组分的总重量与光引发剂量的比率不同,但其全部采用芳基酰基磷引发剂类型,即**Irgacure®** 819,具有在约360nm至约440nm之间的宽吸收。如表6中可以看出,出乎意料地,这些组分比率较低的配制剂在所有筛检类别中均有良好特征,包括观测到可接受结果(即,笔直或略微凹入轮廓)的轮廓。具有49.9的高比率的比较实施例1虽然通过大多数筛检类别,但其对交联区域的侵蚀没有良好抗性,从而在用0.26N TMAH显影期间膜厚度的侵蚀大于10%。比较实施例2及比较实施例3展示使用在g线及i线吸收差或无吸收的自由基光引发剂的作用,含有这些光引发剂的配制剂在显影期间遭受粘附力损失。此重度粘附力损失妨碍了对这些材料进行等离子体去浮渣、与Cu电镀的相容性及剥离特性的进一步评估。类似地,表7展示属于本发明组合物的不同配制剂(实施例1、实施例5、实施例6、实施例7)。如表8中所示,这些配制剂在所有筛检标准中展示相同的出人意料良好特性。

[0222] 表9展示具有在1至0.5范围内的交联剂与聚合物的不同比率的配制剂(实施例7、实施例8、实施例9、实施例10、比较实施例4、比较实施例5、比较实施例6及比较实施例7、比较实施例8及比较实施例9)及省略交联剂组分的组分中的一者的配制剂。表10概述结果,且显示当使用0.70或更低的交联剂比率时,这导致等离子体去浮渣期间的广泛开裂。出乎意料地,在此表中,仅交联剂的总重量与聚合物的总重量的重量比较高的配制剂(实施例7、实施例8、实施例9、实施例10)可通过所有筛检标准。除此比率之外,交联剂组分的性质在维持所需特性方面也具有重要性。例如,使用交联剂(5)、(6)或(7)作为单一交联组分使特性急剧劣化(比较实施例7、比较实施例8、比较实施例9)。然而,交联剂(8)可用作单一交联组分而不显现任何有害现象。