(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 12 月 28 日 (28.12.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/246243 A1

(51) 国际专利分类号:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/087668

(22) 国际申请日: 2023 年 4 月 11 日 (11.04.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210701897.5 2022年6月21日 (21.06.2022) CN
202210701894.1 2022年6月21日 (21.06.2022) CN

(71) 申请人:清华大学(**TSINGHUA UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。北京华睿新能动力科技发展有限公司(**BEIJING VFORTUNE NEW ENERGY POWER TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村东路1号院8号楼一层CG05-277号, Beijing 100089 (CN)。

(72) 发明人:徐宏(**XU, Hong**); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。何向明(**HE, Xiangming**); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。刘天棋(**LIU, Tianqi**); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人:上海知锦知识产权代理事务所(特殊普通合伙)(**INTEBRIGHT LLP**); 中国上海市静安区北京西路968号804室(名义楼层7楼), Shanghai 200041 (CN)。

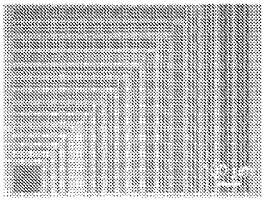
(81) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

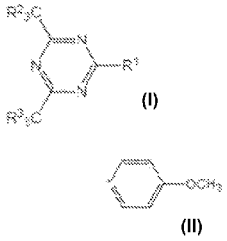
(84) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,

(54) **Title:** ULTRAVIOLET PHOTORESIST, AND ULTRAVIOLET PHOTORESIST PATTERNING METHOD AND USE

(54) 发明名称: 一种紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途

[图1A]





(I)

(II)

(57) **Abstract:** An ultraviolet photoresist, and an ultraviolet photoresist patterning method and use. The ultraviolet photoresist comprises an organic solvent, a photosensitizer, and a zirconia nanocluster. The chemical formula of the zirconia nanocluster is $Zr_xO_y(OH)_zL_m$, wherein $2\leq x\leq 20$, $2\leq y\leq 40$, $0\leq z\leq 40$, $4\leq m\leq 40$, and L is a carboxyl-containing organic ligand. The photosensitizer has the structure as shown in (I), wherein R^1 is as shown in (II), "*" represents a connection site, and R^2 and R^3 are each independently selected from -F, -Cl, -Br, or -I each time. The selection of the photosensitizer can greatly reduce the exposure dose and improve the photoetching speed.

(57) 摘要: 一种紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途。紫外光刻胶包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇,氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$,其中$2\leqslant x\leqslant 20$,$2\leqslant y\leqslant 40$,$0\leqslant z\leqslant 40$,$4\leqslant m\leqslant 40$,L为含有羧基的有机配体;光敏剂具有(I)所示结构,其中,R^1为(II),*表示连接位点;R^2及R^3每次出现分别独立地选自-F、-Cl、-Br或-I。光敏剂的选择能够大幅降低曝光剂量、提高光刻速度。

WO 2023/246243 A1

[见续页]

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称: 一种紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2022年06月21日申请的，申请号为202210701897.5，名称为“一种紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途”的中国专利申请的优先权，以及要求2022年06月21日申请的，申请号为202210701894.1，名称为“一种紫外光刻胶及紫外光刻胶图案化的方法”的中国专利申请的优先权，在此将其原文引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及光刻胶技术领域，具体而言，涉及一种紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途。

背景技术

[0004] 现阶段，半导体行业中的极大规模集成电路均由光刻技术进行加工制造，光刻加工技术的分辨率和线宽直接决定了集成电路的集成度、良率和成本。光刻加工技术是指利用光刻胶在曝光光束下发生溶解度的变化，从而将掩膜版上的图形转移到曝光衬底上的一种微纳加工技术。光刻胶是一类对光或者射线敏感的混合材料，当前紫外光刻胶主要由成膜树脂、光敏剂、溶剂和其他一些添加剂等组成，其中成膜树脂是光刻胶的主体成分。

[0005] 目前已商业化的紫外光刻胶是一种主要基于高分子化合物作为成膜树脂的感光材料，在使用过程中所需的曝光剂量较大、灵敏度较低。

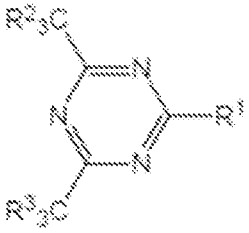
技术问题

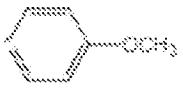
[0006] 基于此，本发明提供了一种曝光剂量小、灵敏度高的紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途。

技术解决方案

[0007] 本发明一方面，提供一种紫外光刻胶，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，所述氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

[0008] 所述光敏剂具有如下所示结构：



[0009] 其中，如上述所述的紫外光刻胶，R^1为：，★表示连接位点。

[0010] R^2及R^3每次出现分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[0011] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，R^2及R^3均为−Cl。

[0012] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，含有羧基的有机配体包括丙烯酸配位基、甲基丙烯 酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基及水杨酸配位基中的至少一种。

[0013] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，在所述有机溶剂中，氧化锆纳米团簇的质量百分含量为0.5%～15%，光敏剂的质量百分含量为0.001%～1%。

[0014] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，有机溶剂包括乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇中的至少一种。

[0015] 本发明另一方面，还提供一种紫外光刻胶图案化的方法，包括以下步骤：

[0016] 将上述所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；将所述紫外光刻胶膜在掩膜版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

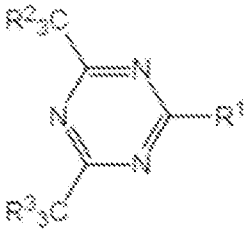
[0017] 可选的，所述显影剂包括甲苯、二甲苯、1,2−二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、异丙醇、异丁醇、异戊醇、4−甲基−2−戊醇、异丙氧基乙醇、1−甲氧基−2−丙醇、1−丙氧基−2−丙醇、1−丁氧基−2−丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2−庚酮及2−丁酮中的至少一种。

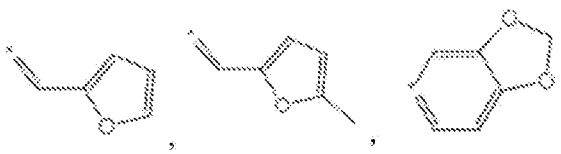
[0018] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶图案化的方法，紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光、254nm波长的深紫外光或13.5nm波长的极紫外光。进一步地，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量大于等于7mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量大于等于300mJ cm^{-2}。

[0019] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶也可以作为电子束光刻胶。

[0020] 本发明一方面，提供一种紫外光刻胶，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，所述氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

[0021] 所述光敏剂具有如下所示结构：



[0022] 其中，R^1选自  中任意一种，⋆表示连接位点，R^2及R^3每次出现分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[0023] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，R^2及R^3均为−Cl。

[0024] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，含有羧基的有机配体包括丙烯酸配位基、甲基丙烯酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基及水杨酸配位基中的至少一种。

[0025] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，在所述有机溶剂中，氧化锆纳米团簇的质量百分含量为0.5%～15%，光敏剂的质量百分含量为0.001%～1%。

[0026] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶，有机溶剂包括乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇中的至少一种。

[0027] 本发明另一方面，还提供一种紫外光刻胶图案化的方法，包括以下步骤：

[0028] 将上述所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；

[0029] 将所述紫外光刻胶膜在掩膜版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

[0030] 可选的，所述显影剂包括甲苯、二甲苯、1,2-二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、异丙醇、异丁醇、异戊醇、4-甲基-2-戊醇、异丙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2-庚酮及2-丁酮中的至少一种。

[0031] 可选的，如上述所述的紫外光刻胶图案化的方法，紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光、254nm波长的深紫外光或13.5nm波长的极紫外光。进一步地，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量大于等于12mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量大于等于200mJ cm^{-2}。

有益效果

[0032] 本发明的紫外光刻胶因采用氧化锆纳米团簇作为成膜树脂，其单一尺度仅为1nm-5nm，远小于高分子链的尺寸(一般大于20nm)。因此，相较于传统的高分子树脂型光刻胶，本发明的紫外光刻胶具有光刻出更小线宽图形的潜力。氧化锆纳米团簇成膜树脂在与光敏剂进行有效匹配后，紫外光刻胶的灵敏度得到了大幅度提高、曝光剂量大幅度下降，使得光刻效率大幅度提升。并且金属氧化物的存在使得光刻胶的力学性能和抗刻蚀性能优异，曝光图案在后续的显影工艺中几乎不发生变形和剥离，图案保真度高。

附图说明

[0033] 图1A和图1B为本发明实施例1中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0034] 图2A和图2B为本发明实施例1中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

[0035] 图3为本发明实施例2中电子束光刻曝光所得的曝光图案。

[0036] 图4A和图4B为本发明对比例1中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0037] 图5A和图5B为本发明对比例1中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

[0038] 图6A和图6B为本发明实施例3中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0039] 图7A和图7B为本发明实施例3中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

[0040] 图8A和图8B为本发明实施例4中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0041] 图9A和图9B为本发明实施例4中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

[0042] 图10A和图10B为本发明实施例5中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0043] 图11A和图11B为本发明实施例5中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

[0044] 图12A和图12B为本发明对比例2中曝光波长为254nm所得的曝光图案。

[0045] 图13A和图13B为本发明对比例2中曝光波长为365nm所得的曝光图案。

本发明的实施方式

[0046] 现将详细地提供本发明实施方式的参考，其一个或多个实例描述于下文。提供每一实例作为解释而非限制本发明。实际上，对本领域技术人员而言，显而易见的是，可以对本发明进行多种修改和变化而不背离本发明的范围或精神。例如，作为一个实施方式的部分而说明或描述的特征可以用于另一实施方式中，来产生更进一步的实施方式。

[0047] 因此，旨在本发明覆盖落入所附权利要求的范围及其等同范围中的此类修改和变化。本发明的其它对象、特征和方面公开于以下详细描述中或从中是显而易见的。本领域普通技术人员应理解本讨论仅是示例性实施方式的描述，而非意在限制本发明更广阔的方面。

[0048] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形，意在覆盖非排它性的包括。例如，包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

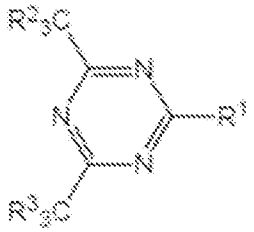
[0049] 除了在操作实施例中所示以外或另外表明之外，所有在说明书和权利要求中表示成分的量、物化性质等所使用的数字理解为在所有情况下通过术语“约”来调整。例如，因此，除非有相反的说明，否则上述说明书和所附权利要求书中

列出的数值参数均是近似值，本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性，适当改变这些近似值。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字以及该范围内的任何范围，例如，1至5包括1、1.1、1.3、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5等等。

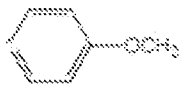
[0050] 光刻胶“灵敏度”是指：单位面积上入射的使光刻胶全部发生反应的最小光能量或最小电荷量(对电子束胶)。本发明中，紫外光刻胶灵敏度的单位用mJ cm^{-2}表示(数值越小，其光刻胶灵敏度越高)；电子束光刻胶灵敏度的单位用μC cm^{-2}表示(数值越小，其光刻胶灵敏度越高)。光刻胶灵敏度也可以用最小曝光剂量来反映，曝光剂量＝光强×曝光时间。

[0051] 本发明一方面，提供一种紫外光刻胶，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，其中氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

[0052] 所述光敏剂具有如下所示结构：



，

[0053] 其中，R^1为：，★表示连接位点；

，

[0054] R^2及R^3分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[0055] 所述紫外光刻胶中的光敏剂具有很高的光解产酸效率，光解产生的酸能够快速引发氧化锆纳米团簇发生化学反应，使得紫外光刻胶具有很高的灵敏度，从而降低了曝光剂量。

[0056] 本发明的紫外光刻胶因采用氧化锆纳米团簇作为成膜树脂，其单一尺度仅为1nm−5nm，远小于高分子链的尺寸(一般大于20nm)。因此，相较于传统的高分子树脂型光刻胶，本发明的紫外光刻胶具有光刻出更小线宽图形的潜力。氧化锆纳米团簇成膜树脂在与光敏剂进行有效匹配后，紫外光刻胶的灵敏度得到了大

幅度提高、曝光剂量大幅度下降，使得光刻效率大幅度提升。并且金属氧化物的存在使得光刻胶的力学性能和抗刻蚀性能优异，曝光图案在后续的显影工艺中几乎不发生变形和剥离，图案保真度高。

[0057] 在一些实施方式中，R^2及R^3均为−Cl。

[0058] 在一些实施方式中，含有羧基的有机配体包括但不限于丙烯酸配位基、甲基丙烯酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基、水杨酸配位基等。

[0059] 在一些实施方式中，在有机溶剂中，氧化锆纳米团簇的质量百分含量可以为0.5%～15%，还可以为1%、1.5%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、14.5%等。

[0060] 在一些实施方式中，在有机溶剂中，光敏剂的质量百分含量可以为0.001%～1%，还可以为0.002%、0.003%、0.005%、0.006%、0.008%、0.01%、0.02%、0.05%、0.08%、0.1%、0.12%、0.15%、0.3%、0.5%、0.8%等。

[0061] 在一些实施方式中，有机溶剂选用对光敏剂及氧化锆纳米团簇有较强溶解性的溶剂，以使光敏剂及氧化锆纳米团簇能够较好的溶解并均匀分散于有机溶剂中。将紫外光刻胶旋涂于基底上并干燥形成紫外光刻胶膜后，可以保证光敏剂及氧化锆纳米团簇能够均匀分散于紫外光刻胶膜中。在光刻曝光后，紫外光刻胶曝光区难以溶解于显影剂中，而紫外光刻胶非曝光区能够准确快速溶解。优选的，有机溶剂为本领域常用的任意一种即可，包括但不限于乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇等。

[0062] 本发明另一方面，还提供一种紫外光刻胶图案化的方法，包括以下步骤：

[0063] 将上述所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；

[0064] 将所述紫外光刻胶膜在掩膜版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

[0065] 在一些实施方式中，显影剂包括但不限于甲苯、二甲苯、1,2−二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、异丙醇、异丁醇、异戊醇、4−甲基−2−戊醇、异丙氧基乙醇、1−甲氧基−2−丙醇、1−丙氧基−2−丙醇、1−丁氧基−2−丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2−庚酮及2−丁酮中的至少一种。

[0066] 在一些实施方式中，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光或365nm波长的紫外光。紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量可以大于等于7mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量可以大于等于300mJ cm^{-2}。

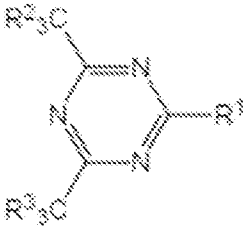
[0067] 在一些实施方式中，上述的紫外光刻胶还可以作为电子束光刻胶，使用电子束作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量可以低至120μC cm^{-2}以下。

[0068] 在一些实施方式中，基底可以选用本领域常用的任意一种基底材料，例如硅晶片、石英片、玻璃片等。

[0069] 在一些实施方式中，在形成光刻图案时，需要施加掩膜版对光线进行遮挡，以形成具有预设形状的紫外光刻图案。

[0070] 本发明另一方面，还提供一种紫外光刻胶，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，其中氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

[0071] 所述光敏剂具有如下所示结构：

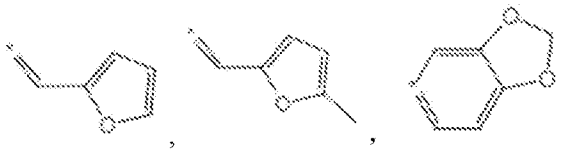


，

[0072] 其中，R^1为烷基取代或未取代的呋喃乙烯基或苯并二氧戊环基，R^2及R^3每次出现分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[0073] 本发明的紫外光刻胶因采用氧化锆纳米团簇作为成膜树脂，其单一尺度仅为1nm−5nm，远小于高分子链的尺寸(一般大于20nm)。因此，相较于传统的高分子树脂型光刻胶，本发明的紫外光刻胶具有光刻出更小线宽图形的潜力。氧化锆纳米团簇成膜树脂在与光敏剂进行有效匹配后，紫外光刻胶的灵敏度得到了大幅度提高、曝光剂量大幅度下降，使得光刻效 率大幅度提升。并且金属氧化物的存在使得光刻胶的力学性能和抗刻蚀性能优异，曝光图案在后续的显影工艺中几乎不发生变形和剥离，图案保真度高。

[0074] 在一些实施方式中，R^1选自以下基团中的任意一种：



[0075] 其中，⋆表示连接位点。

[0076] 在一些实施方式中，R^2及R^3均为−Cl。

[0077] 在一些实施方式中，光敏剂为2−(1,3−苯并二氧戊环−5−基)−4,6−双(三氯甲基)−1,3,5−三嗪、2−[2−(呋喃−2−基)乙烯基]−4,6−双(三氯甲基)−1,3,5−三嗪及2−[2−(5−甲基呋喃−2−基)乙烯基]−4,6−双(三氯甲基)−1,3,5−三嗪中的一种或多种。

[0078] 在一些实施方式中，含有羧基的有机配体包括但不限于丙烯酸配位基、甲基丙烯酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基、水杨酸配位基等。

[0079] 在一些实施方式中，在有机溶剂中，氧化锆纳米团簇的质量百分含量可以为0.5%～15%，还可以为1%、1.5%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、14.5%等。

[0080] 在一些实施方式中，在有机溶剂中，光敏剂的质量百分含量可以为0.001%～1%，还可以为0.002%、0.003%、0.005%、0.006%、0.008%、0.01%、0.02%、0.05%、0.08%、0.1%、0.12%、0.15%、0.3%、0.5%、0.8%等。

[0081] 在一些实施方式中，有机溶剂选用对光敏剂及氧化锆纳米团簇有较强溶解性的溶剂，以使光敏剂及氧化锆纳米团簇能够较好的溶解并均匀分散于有机溶剂中。将紫外光刻胶旋涂于基底上并干燥形成紫外光刻胶膜后，可以保证光敏剂及氧化锆纳米团簇能够均匀分散于紫外光刻胶膜中。在光刻曝光后，紫外光刻胶曝光区难以溶解于显影剂中，而紫外光刻胶非曝光区能够准确快速溶解。优选的，有机溶剂为本领域常用的任意一种或多种即可，包括但不限于乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇等。

[0082] 本发明另一方面，还提供一种紫外光刻胶图案化的方法，包括以下步骤：

[0083] 将上述所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；

[0084] 将所述紫外光刻胶膜在掩膜版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

[0085] 在一些实施方式中，显影剂包括但不限于甲苯、二甲苯、1,2-二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、异丙醇、异丁醇、异戊醇、4-甲基-2-戊醇、异丙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2-庚酮及2-丁酮中的至少一种。

[0086] 在一些实施方式中，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光或365nm波长的紫外光。紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量可以大于等于12mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量可以大于等于200mJ cm^{-2}。

[0087] 在一些实施方式中，基底可以选用本领域常用的任意一种基底材料，例如硅晶片、石英片、玻璃片等。

[0088] 在一些实施方式中，在形成光刻图案时，需要施加掩膜版对光线进行遮挡，以形成具有预设形状的紫外光刻图案。

[0089] 以下结合具体实施例对本发明的紫外光刻胶、紫外光刻胶图案化的方法及用途作进一步详细的说明。

[0090] 实施例1

[0091] 分别取0.03g 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-S-三嗪和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0092] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为7mJ cm^{-2}和300mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂

吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图1A、图1B以及图2A、图2B所示。

[0093] 实施例2

[0094] 分别取0.01g 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-S-三嗪和0.5g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于9.5g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将电子束光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将电子束光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0095] 取适量制备好的电子束光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入电子束光刻机中，使用电子束作为光源进行光刻曝光。使用电子束作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量为120μC cm^{-2}，显影时间为25s。电子束曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用高分辨扫描电子显微镜观察电子束光刻曝光所得图案，如图3所示。该电子束光刻曝光所得图案的分辨率为60nm。

[0096] 可以看出，实施例2所提供的紫外光刻胶可用于电子束光刻，并获得清晰的曝光图案，使用电子束作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量可以低至120μC cm^{-2}以下。

[0097] 实施例3

[0098] 分别取0.03g 2-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0099] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施

加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为12mJ cm^{-2}和200mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图6A、图6B和图7A、图7B所示。

[0100] 实施例4

[0101] 分别取0.03g 2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0102] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为54mJ cm^{-2}和800mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图8A、图8B和图9A、图9B所示。

[0103] 实施例5

[0104] 分别取0.03g 2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0105] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为72mJ cm^{-2}和3600mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图10A、图10B和图11A、图11B所示。

[0106] 对比例1

[0107] 本实施例与实施例1的制备方法基本相同，不同之处在于：光敏剂为2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、曝光剂量不同。具体步骤如下：

[0108] 分别取0.03g 2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0109] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为18mJ cm^{-2}和400mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图4A、图4B和图5A、图5B所示。

[0110] 从上述实施例1和对比例1可以看出，在曝光光源为254nm和365nm波长的紫外光的条件下，实施例1选用2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-S-三嗪作为光

敏剂与氧化锆纳米团簇作用时，曝光剂量分别为7mJ cm^{-2}和300mJ cm^{-2}；对比例1选用2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪作为光敏剂与氧化锆纳米团簇作用时，曝光剂量分别为18mJ cm^{-2}和400mJ cm^{-2}。由此可得，与对比例1相较，实施例1中将2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-S-三嗪作为光敏剂与氧化锆纳米团簇作用的感光效果更好，曝光剂量分别降低了61％和25％，实施例1能够大幅降低光刻胶的紫外曝光剂量、提高光刻速度。

[0111] 对比例2

[0112] 分别取0.03g N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯和0.75g氧化锆纳米团簇($Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CCH_3COO)_{12}$)溶于14.25g丙二醇单甲醚醋酸酯溶剂中，搅拌使其完全溶解。随后利用孔径为0.22μm的滤膜将紫外光刻胶溶液过滤两次。过滤完毕后，将紫外光刻胶溶液装于棕色玻璃瓶中，并于室温环境下避光保存。

[0113] 取适量制备好的紫外光刻胶溶液滴于干净的硅晶片表面，将基底材料放入转速为2000rpm，加速度为500rpm s^{-1}的匀胶机中匀胶1min。随后取出基底材料，放入烘胶机中于90℃烘1min。随后将基底材料放入紫外接触式光刻机中，并施加掩膜版，分别使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光。使用254nm和365nm波长的紫外光作为光源进行光刻曝光时，曝光剂量分别为144mJ cm^{-2}和6000mJ cm^{-2}，显影时间均为15s。紫外曝光结束后，取出基底材料，放入1,2-二乙酰氧基丙烷中显影，显影结束后用氮气枪将基底材料表面的残余显影剂吹干。利用金相显微镜观察254nm和365nm波长的光源光刻曝光所得图案，分别如图12A、图12B和图13A、图13B所示。

[0114] 从上述实施例3-5和对比例2可以看出，在曝光光源为254nm和365nm波长的紫外光的条件下，实施例3-5选用2-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪分别作为光敏剂与氧化锆纳米团簇作用时，曝光剂量分别为12mJ cm^{-2}和200mJ cm^{-2}、54mJ cm^{-2}和800mJ cm^{-2}、72mJ cm^{-2}和3600mJ cm^{-2}；对比例2中，当选用本发明限定之外的光敏剂与氧化锆纳米团簇反应时，曝光剂量分别为144mJ cm^{-2}和6000mJ cm^{-2}。由此

可得，本发明实施例提供的紫外光刻胶，在曝光过程中，氧化锆纳米团簇与限定的光敏剂相互作用，能够大幅降低光刻胶的紫外曝光剂量、提高光刻速度。

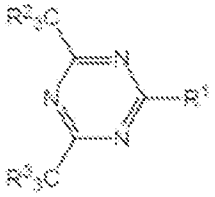
[0115] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

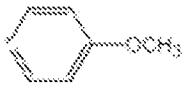
[0116] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

[权利要求 1] 一种紫外光刻胶，其特征在于，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，所述氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

所述光敏剂具有如下所示结构：



其中，R^1为  ，★表示连接位点；R^2及R^3每次出现分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述R^2及R^3均为−Cl。

[权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述含有羧基的有机配体包括丙烯酸配位基、甲基丙烯酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基及水杨酸配位基中的至少一种。

[权利要求 4] 根据权利要求1或2所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述光敏剂的质量百分含量为0.001%～1%。

[权利要求 5] 根据权利要求1或2所述的紫外光刻胶，其特征在于，在所述有机溶剂中，所述氧化锆纳米团簇的质量百分含量为0.5%～15%。

[权利要求 6] 根据权利要求1或2所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述有机溶剂包括乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇中的至少一种。

[权利要求 7] 一种紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，包括以下步骤：

将权利要求1−6之一所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；

将所述紫外光刻胶膜在掩模版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

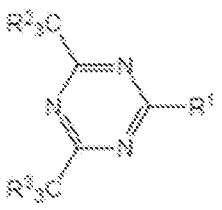
[权利要求 8] 根据权利要求7所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，所述显影剂包括甲苯、二甲苯、1,2-二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、 异丙醇、异丁醇、异戊醇、4-甲基-2-戊醇、异丙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2-庚酮及2-丁酮中的至少一种。

[权利要求 9] 根据权利要求7所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，所述紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光、254nm波长的深紫外光或13.5nm波长的极紫外光。

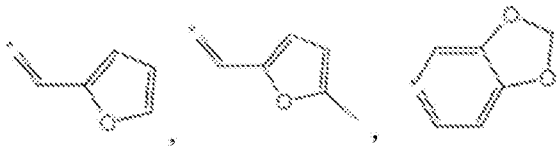
[权利要求 10] 根据权利要求7所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量大于等于7mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量大于等于300mJ cm^{-2}。

[权利要求 11] 一种电子束光刻胶，其特征在于，权利要求1-6任一项所述的紫外光刻胶作为电子束光刻胶。

[权利要求 12] 一种紫外光刻胶，其特征在于，包括有机溶剂、光敏剂及氧化锆纳米团簇，所述氧化锆纳米团簇的化学通式为$Zr_xO_y(OH)_zL_m$，其中$2\leqslant x\leqslant 20$，$2\leqslant y\leqslant 40$，$0\leqslant z\leqslant 40$，$4\leqslant m\leqslant 40$，L为含有羧基的有机配体；

所述光敏剂具有如下所示结构：

其中，R^1选自


中任意一种，*表示连接位点，R^2及R^3每次出现分别独立地选自−F、−Cl、−Br或−I。

[权利要求 13] 根据权利要求12所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述R^2及R^3均为−Cl。

[权利要求 14] 根据权利要求12或13所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述含有羧基的有机配体包括丙烯酸配位基、甲基丙烯酸配位基、1−羟基−2−萘甲酸配位基及水杨酸配位基中的至少一种。

[权利要求 15] 根据权利要求12或13所述的紫外光刻胶，其特征在于，在所述有机溶剂中，所述光敏剂的质量百分含量为0.001％～1％。

[权利要求 16] 根据权利要求12或13所述的紫外光刻胶，其特征在于，在所述有机溶剂中，所述氧化锆纳米团簇的质量百分含量为0.5％～15％。

[权利要求 17] 根据权利要求12或13所述的紫外光刻胶，其特征在于，所述有机溶剂包括乳酸乙酯、苯甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、甲基异丁酮及异丙醇中的至少一种。

[权利要求 18] 一种紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，包括以下步骤：

将权利要求12−17之一所述的紫外光刻胶旋涂于基底上，之后干燥形成紫外光刻胶膜；

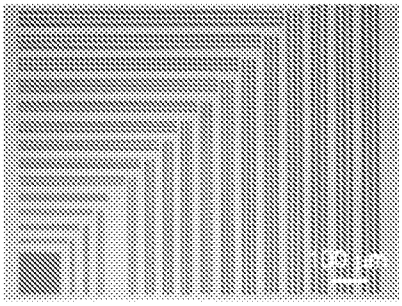
将所述紫外光刻胶膜在掩模版下进行紫外光刻曝光后置于显影剂中显影，以形成光刻图案。

[权利要求 19] 根据权利要求18所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，所述显影剂包括甲苯、二甲苯、1,2−二乙酰氧基丙烷、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、异丙醇、异丁醇、异戊醇、4−甲基−2−戊醇、异丙氧基乙醇、1−甲氧基−2−丙醇、1−丙氧基−2−丙醇、1−丁氧基−2−丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、丙二醇乙醚、2−庚酮及2−丁酮中的至少一种。

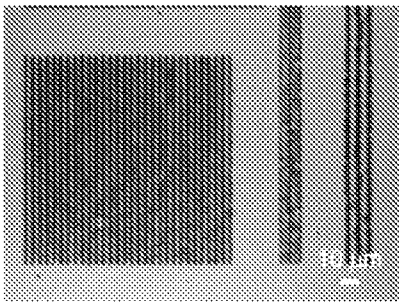
[权利要求 20] 根据权利要求18所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，所述紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光、254nm波长的深紫外光或13.5nm波长的极紫外光。

[权利要求 21] 根据权利要求18所述的紫外光刻胶图案化的方法，其特征在于，紫外光刻曝光的光源为254nm波长的深紫外光时，曝光剂量大于等于12mJ cm^{-2}；紫外光刻曝光的光源为365nm波长的紫外光时，曝光剂量大于等于200mJ cm^{-2}。

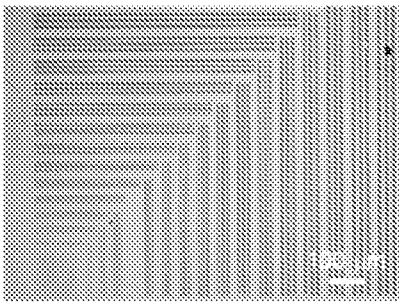
[图 1A]



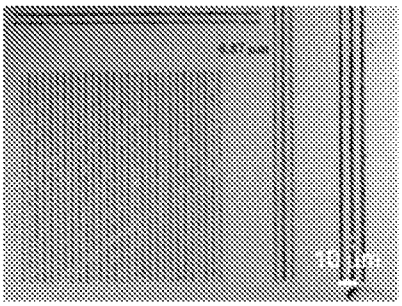
[图 1B]



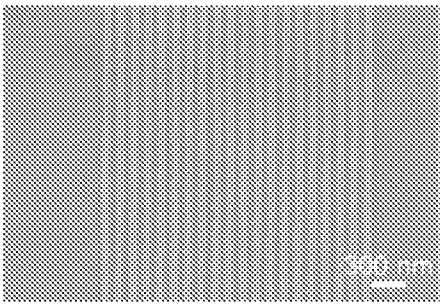
[图 2A]



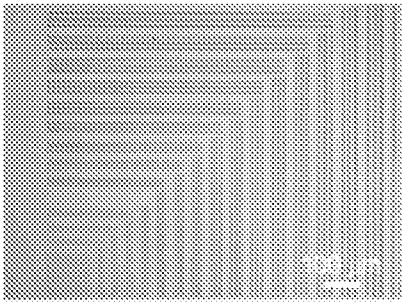
[图 2B]



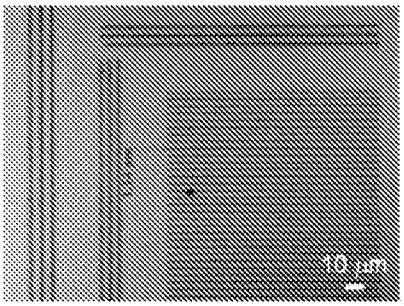
[图 3]



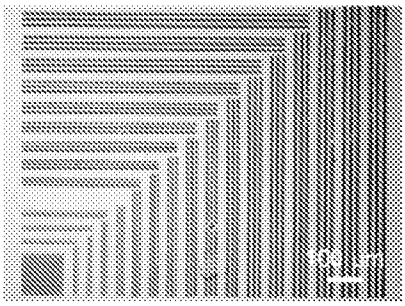
[图 4A]



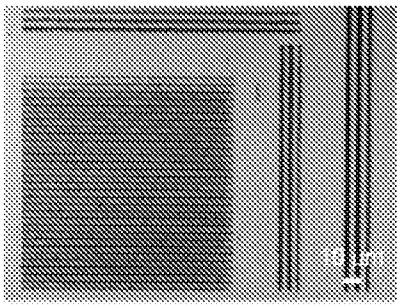
[图 4B]



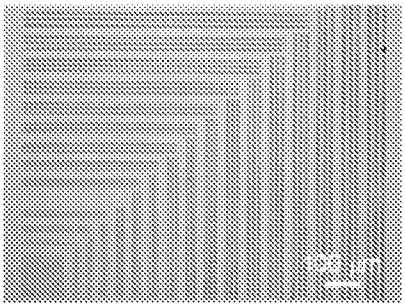
[图 5A]



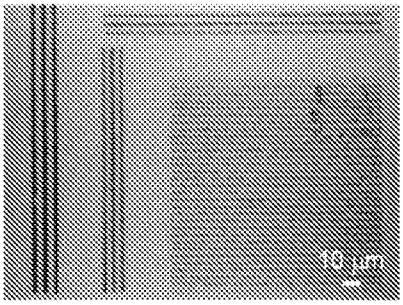
[图 5B]



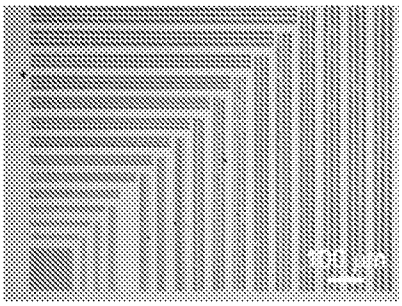
[图 6A]



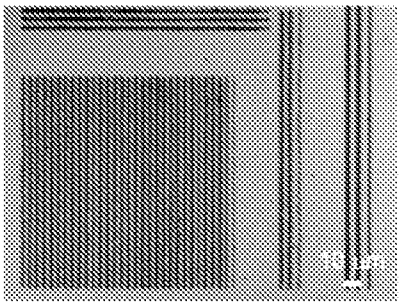
[图 6B]



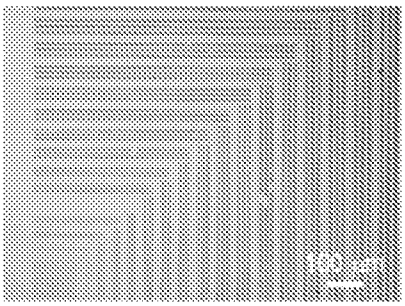
[图 7A]



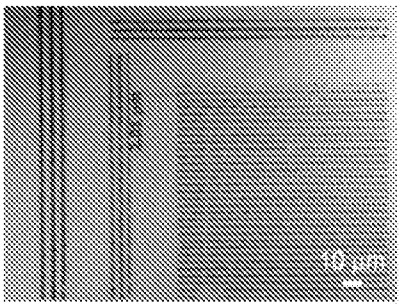
[图 7B]



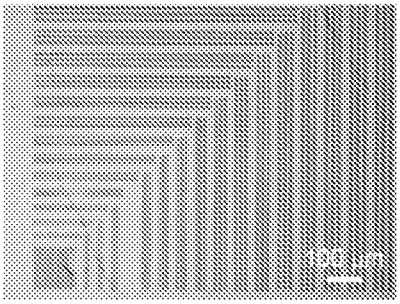
[图 8A]



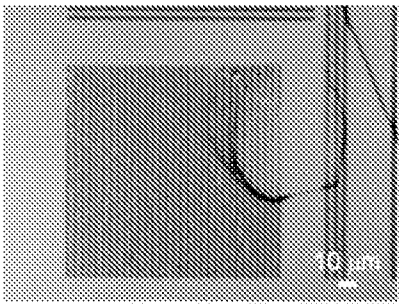
[图 8B]



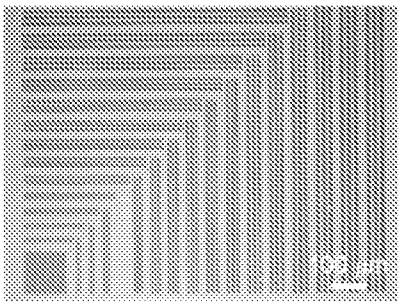
[图 9A]



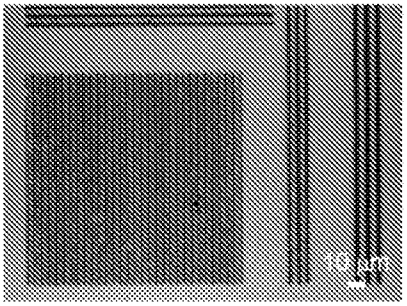
[图 9B]



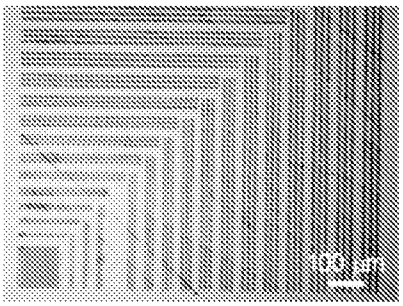
[图 10A]



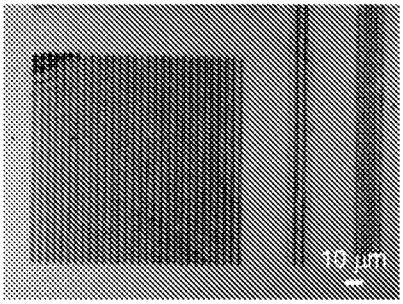
[图 10B]



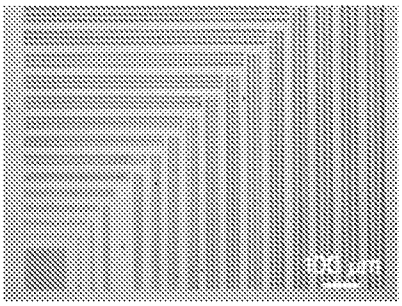
[图 11A]



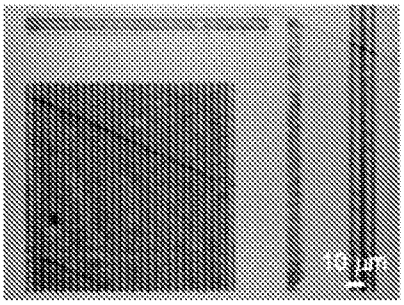
[图 11B]



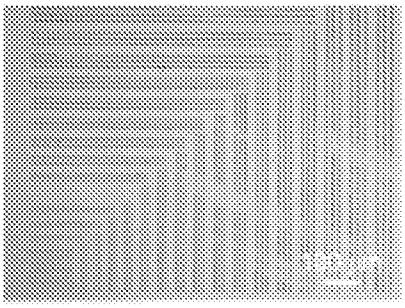
[图 12A]



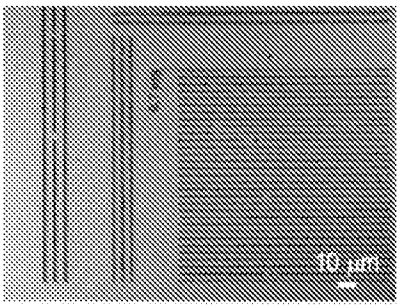
[图 12B]



[图 13A]



[图 13B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/087668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i; G03F7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: G03F7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXTC, ENTXT, STN: 清华大学, 徐宏, 何向明, 苯基, 三嗪, 光敏剂, 光敏化合物, 敏化剂, 紫外, 电子束, 三氯甲基, 三溴甲基, 三氟甲基, 三碘甲基, 甲氧基苯基, 灵敏度, 敏感度, 曝光剂量, 呋喃基 2w 乙烯基, 苯并二氧杂环戊烷, 苯并二氧五环, 苯并二恶茂, 苯并二噁茂, triazine, methoxyphenyl, photosensitive, sensitizer, photosensitizer, UV, ultraviolet, electron w beam, sensitivity, dosage, furyl, vinyl, ethenyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111948904 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 17 November 2020 (2020-11-17) description, paragraphs [0034]-[0057] and [0089]-[0099]	1-21
Y	JP 2004309777 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 04 November 2004 (2004-11-04) description, paragraph [0015]	1-21
A	CN 111766762 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 13 October 2020 (2020-10-13) entire document	1-21
A	CN 105384728 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 09 March 2016 (2016-03-09) entire document	1-21
A	WO 2005083521 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 09 September 2005 (2005-09-09) entire document	1-21
A	EP 0369645 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 23 May 1990 (1990-05-23) entire document	1-21

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 July 2023	**12 July 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004309778 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 04 November 2004 (2004-11-04) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/087668

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111948904	A	17 November 2020	WO	2022033366	A1	17 February 2022
				CN	111948904	B	01 April 2022
JP	2004309777	A	04 November 2004	JP	4318946	B2	26 August 2009
CN	111766762	A	13 October 2020	WO	2021259092	A1	30 December 2021
CN	105384728	A	09 March 2016	TW	201607966	A	01 March 2016
				TWI	663179	B	21 June 2019
				KR	20160023555	A	03 March 2016
				KR	102327347	B1	16 November 2021
				JP	2016044229	A	04 April 2016
				JP	2016222769	A	28 December 2016
				JP	6395505	B2	26 September 2018
				JP	6437388	B2	12 December 2018
				CN	105384728	B	21 December 2018
WO	2005083521	A1	09 September 2005	TW	200600970	A	01 January 2006
				JPWO	2005083521	A1	17 January 2008
EP	0369645	A1	23 May 1990	JPH	02229802	A	12 September 1990
				CA	2000855	A1	17 May 1990
JP	2004309778	A	04 November 2004	JP	4267356	B2	27 May 2009

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/087668

A. 主题的分类

G03F7/004(2006.01)i; G03F7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: G03F7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT, ENTXTC, ENTXT, STN: 清华大学, 徐宏, 何向明, 苯基, 三嗪, 光敏剂, 光敏化合物, 敏化剂, 紫外, 电子束, 三氯甲基, 三溴甲基, 三氟甲基, 三碘甲基, 甲氧基苯基, 灵敏度, 敏感度, 曝光剂量, 呋喃基 2w 乙烯基, 苯并二氧杂环戊烷, 苯并二氧五环, 苯并二恶茂, 苯并二噁茂, triazine, methoxyphenyl, photosensitive, sensitizer, photosensitizer, UV, ultraviolet, electron w beam, sensitivity, dosage, furyl, vinyl, ethenyl

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 111948904 A (清华大学 等) 2020年11月17日 (2020-11-17) 说明书第[0034]-[0057]、[0089]-[0099]段	1-21
Y	JP 2004309777 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 2004年11月4日 (2004-11-04) 说明书第[0015]段	1-21
A	CN 111766762 A (清华大学 等) 2020年10月13日 (2020-10-13) 全文	1-21
A	CN 105384728 A (日本化药株式会社) 2016年3月9日 (2016-03-09) 全文	1-21
A	WO 2005083521 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 2005年9月9日 (2005-09-09) 全文	1-21
A	EP 0369645 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1990年5月23日 (1990-05-23) 全文	1-21

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。　　☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年7月6日	2023年7月12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 王妍 电话号码 (+86) 010-53962401

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/087668

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2004309778 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 2004年11月4日 (2004-11-04) 全文	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/087668

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	111948904	A	2020年11月17日	WO	2022033366	A1	2022年2月17日
				CN	111948904	B	2022年4月1日
JP	2004309777	A	2004年11月4日	JP	4318946	B2	2009年8月26日
CN	111766762	A	2020年10月13日	WO	2021259092	A1	2021年12月30日
CN	105384728	A	2016年3月9日	TW	201607966	A	2016年3月1日
				TWI	663179	B	2019年6月21日
				KR	20160023555	A	2016年3月3日
				KR	102327347	B1	2021年11月16日
				JP	2016044229	A	2016年4月4日
				JP	2016222769	A	2016年12月28日
				JP	6395505	B2	2018年9月26日
				JP	6437388	B2	2018年12月12日
				CN	105384728	B	2018年12月21日
WO	2005083521	A1	2005年9月9日	TW	200600970	A	2006年1月1日
				JPWO	2005083521	A1	2008年1月17日
EP	0369645	A1	1990年5月23日	JPH	02229802	A	1990年9月12日
				CA	2000855	A1	1990年5月17日
JP	2004309778	A	2004年11月4日	JP	4267356	B2	2009年5月27日