



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197557.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133901C

[22] 申请日 1997.8.22 [21] 申请号 97197557.4

[30] 优先权

[32] 1996.9.2 [33] CH [31] 2147/1996

[86] 国际申请 PCT/EP97/04566 1997.8.22

[87] 国际公布 WO98/10335 英 1998.3.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.1

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 K·迪特利克 M·昆兹

H·雅马托 C·德勒奥

[56] 参考文献

EP0361907A2 1990.04.04 G03F7/004

EP0361907A2 1990.04.04 G03F7/004

EP0571330A1 1993.11.24 G03F7/004

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

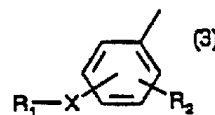
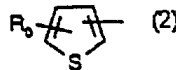
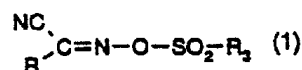
代理人 吴玉和 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 用于高感光的高分辨性 I-谱线光致
抗蚀剂的烷基磺酰肼化合物

[57] 摘要

本发明公开了式 1 肼烷基磺酸酯化合物作为光敏酸产生体在可用碱性介质显影且对波长为 340 - 390 纳米的射线敏感的化学放大性光致抗蚀剂以及对上述波长范围适用的相应组成的正型和负型光致抗蚀剂中的应用: 其中 R 代表萘基, (2) 或 (3); R₀ 代表 R₁-X 基团或 R₂; X 代表直接连键, 氧原子或硫原子; R₁ 代表氢, C₁-C₄ 烷基或未取代的或被选自氯、溴、C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基所取代的苯基; R₂ 代表氢或 C₁-C₄ 烷基; 且 R₃ 代表直链或支链 C₁-C₁₂ 烷基, 该烷基为未取代的或被一个或多个卤原子取代。



1. 一种可光活化的组合物，该组合物包括：

a) 5-30 重量%的至少一种在酸作用下能够交联的化合物，和

c) 0.5-25 重量%的至少一种选自 α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3-甲氧基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3,4-二甲基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-3-乙腈， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（异丙基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（丁磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（辛磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（十二烷基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（3-氯丙基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（三氟甲基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（辛磺酰氧基亚氨基）-4-甲氧基苄基氰和 α -（3-氯丙基磺酰氧基亚氨基）-4-甲氧基苄基氰的化合物作为光引发剂。

2. 一种可光活化的组合物，该组合物包括：

b) 75-99.5 重量%的至少一种在酸作用下其溶解性能被增加的化合物，和

c) 0.5-25 重量%的至少一种选自 α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3-甲氧基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3,4-二甲基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-3-乙腈， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（异丙基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（丁磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（辛磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（十二烷基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（3-氯丙基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（三氟甲基磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（辛磺酰氧基亚氨基）-4-甲氧基苄基氰和 α -（3-氯丙基磺酰氧基亚氨基）-4-甲氧基苄基氰的化合物作为光引发剂。

3. 一种可用碱性介质显影且对波长为 340-390 纳米的射线敏感的化学放大性正型光致抗蚀剂，该抗蚀剂包括 75-99.5 重量% 其中包含有能被酸催化除去的保护基的成膜聚合物，和 0.5-25 重量%选自 α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3-甲氧基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）-3,4-二甲基苄基氰， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-3-乙腈， α -（甲磺酰氧基亚氨基）噻吩-2-乙腈， α -（异丙基磺

酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(丁磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(辛磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(十二烷基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -
5 - (辛磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰和 α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰的肟烷基磺酸酯, 其中的百分量按组合物的固含量计。

4. 一种可用碱性介质显影且对波长为 340-390 纳米的射线敏感的化学放大性负型光致抗蚀剂, 该抗蚀剂包括 1-15 重量%的选自 α -
10 - (甲磺酰氧基亚氨基)-3-甲氧基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3, 4-二甲基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-3-乙腈, α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(异丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(丁磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(辛磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(十二烷基磺酰
15 氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(辛磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰和 α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰的肟烷基磺酸酯; 40-80 重量%用作粘
20 接料的酚醛树脂和 5-30 重量%作为交联剂的氨基树脂, 所有这些百分量均按组合物的固含量计。

用于高感光的高分辨性 I - 谱线
光致抗蚀剂的烷基磺酰肼化合物

5 技术领域

本发明涉及特定肼烷基磺酸酯化合物, 即含有结构单元

10 $\text{>C=N-O-SO}_2\text{-烷基}$ 的化合物, 并涉及它们在可用碱性介质显影的化学放大性光致抗蚀剂 (photoresists)、印刷板、彩色滤光片或影像记录材料中作为光敏酸产生体的应用, 它们在相应的正型光致抗蚀剂中作为溶解抑制剂的应用, 以及利用这种光致抗蚀剂、印刷板或影像记录材料产生影像的方法。

背景技术

15 化学放大性光致抗蚀剂应理解为是指这样一种抗蚀剂 (resist) 组合物, 当照射时, 其中的光敏组分仅产生催化该抗蚀剂中至少一种酸敏感组分进行化学反应所需量的酸, 结果, 光致抗蚀剂中照射区和非照射区之间溶解度的最终差异被首先显现出来。

20 US-A-4540598 中公开了基于大量光敏肼磺酸酯和常规酸固化树脂的工业涂料制剂。这些制剂首先采用光化射线照射固化, 特别是采用 250 - 400 纳米射线照射。肼磺酸酯产生酸, 从而即使在非常低的温度下也能发生热固化, 结果其中的物质变得不溶于常规溶剂。据此推断不出落在本专利说明书所教导的一般范围内的大量涂料制剂的相应抗蚀剂膜的成影像曝光性质、或这些涂料制剂的相关性质以及影像特性。通过辐射, 微溶于碱水溶液显影剂的肼磺酸酯转化成可溶的游离酸形式。通过与适当的成膜树脂结合, 它们从而可用作生产正型光致抗蚀剂用的溶解抑制剂。

25 基于肼磺酸酯和碱溶性粘接料 (binder) (典型地为甲酚甲醛树脂或羟甲基丙烯酸酯/丙烯酸共聚物) 的常规正型光致抗蚀剂也是已知的, 并记载在 EP-A-0 241 423 中。根据这一文献, 可使用波长为 200 - 600nm 的射线来曝光光致抗蚀剂。然而, 这些光致抗蚀剂的缺点在于分辨率和感光度从来没有同时令人完全满意。特别是当用汞 i-谱线(波长 365 纳米) 范围内射线辐射曝光时, 这种缺陷就更为严重。由于中高压汞灯是能辐射出这些具有良好强度的波长射线的廉价辐射源, 因而这种射线常常用于光致抗蚀剂膜的成影像曝光。

30

在 Masamitsu Shirai 和 Masahiro Tsunooka 的“亚氨基磺酸酯化合物的光化学及其在化学放大性光致抗蚀剂中的应用”一文中(光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology), Vol. 3(3), 1990, p. 301-304), 还公开了基于肟磺酸酯作为酸产生体和聚(对-叔丁氧基羰氧基苯乙烯)为酸敏组分的化学放大性光致抗蚀剂。经照射曝光后, 酸产生体产生的酸催化苯乙烯组分分解成聚(对-羟基苯乙烯), 结果, 曝光部分变得溶于碱性显影剂。因而采用这种显影剂可以得到正型影像。其中所述的肟磺酸酯在 UV/VIS 光谱中的大约 250 纳米处具有最大吸收, 但对 313 纳米波长和更高波长射线的吸收强度却较低。例如, 已发现这些组合物对波长为 313 纳米的射线具有较低的感光度。

GB-A 2 306 958 中描述了肟磺酸酯用作对波长大于 390nm 的光特别适用的光敏酸产生体的用途。但采用这些引发剂得到的光致抗蚀剂的分辨率和感光度并不能令人满意。

因此, 本领域仍然需要对热及化学物质稳定的反应性非离子潜在酸产生体, 它们在光(特别是采用具有汞 i-谱线波长(365nm)的射线)活化之后可用作各种不同的酸催化反应的催化剂, 例如缩聚反应, 酸催化解聚反应, 酸催化亲电取代反应或酸催化脱保护基反应。而且特别需要能被光活化并能得到高敏感性和高分辨率体系的酸产生体, 其中所述体系具有改进的诸如蚀刻性能和侧壁浸渍特性。此外, 还需要在曝光时能转化成酸并可在抗蚀剂组成中用作溶解抑制剂的化合物。

US 5 627 011 中公开了肟磺酸酯化合物在高感光度的高分辨性 i-谱线光致抗蚀剂中的应用。但这一文献仅提及了能产生芳族磺酸的肟磺酸酯化合物。令人惊奇的是, 现已发现, 当通过光化学方法产生烷基磺酸时, 能得到具有高感光度、分辨率和优越的抗蚀性能的抗蚀剂。

US 4 451 286 除了不含任何磺酸基团的肟以外, 还公开了化合物甲磺酰氧基亚氨基苄基氟、甲磺酰氧基亚氨基苄基氟和甲磺酰氧基亚氨基-3-噻吩基氟与氯-N-乙酰苯胺类化合物结合用作植物保护剂。

发明内容

本发明提供了具有良好分辨率和高感光度的光致抗蚀剂组合物。特别是当这种光致抗蚀剂组合物在波长大约为 365 纳米的汞 i-谱线区进行辐射曝光时，能够更好地观测到这些特性。

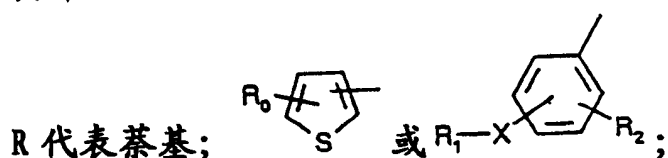
- 5 令人惊奇的是，在可用碱水溶液介质显影的化学放大性光致抗蚀剂组合物中采用根据分子发色部分而特定选择的下述式 I 肟烷基磺酸酯作为光敏酸产生体，可以获得良好的分辨率和高感光度。这种肟烷基磺酸酯对含有能进行酸催化化学反应的酸敏组分的相应正型和负型光致抗蚀剂都适用，其中所进行的化学反应能改变组合物在碱水溶液
- 10 显影剂中的溶解度。

因此，本发明涉及可光活化的组合物，该组合物包括：

- a) 至少一种在酸作用下能够交联的化合物，和/或
- b) 至少一种在酸作用下其溶解性能被改变的化合物，和
- c) 至少一种作为光引发剂的式 1 化合物：



其中



R₀ 代表 R₁-X 基团或 R₂；

X 为直接连键或氧原子；

- 20 R₁ 代表氢，C₁-C₄ 烷基，该烷基为未取代的或被苯基、OH 或 C₁-C₄-烷氧基取代，或者可被 -O- 原子间断，或者 R₁ 代表未取代的或被选自氯，溴，C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基所取代的苯基；

R₂ 代表氢或 C₁-C₄ 烷基；和

- 25 R₃ 代表直链或支链 C₁-C₁₂ 烷基，该烷基为未取代的或被一个或多个卤原子取代，或者 R₃ 代表苯基-C₁-C₂ 烷基或樟脑基 (campheryl)，

该组合物还可以含有其它光引发剂，增感剂和/或除组分 c) 之外的添加剂。

本发明还涉及式 I 化合物在对滤长至多 390 纳米的射线敏感的光致抗蚀剂中作为光敏酸产生体的用途。

- 30 本发明进一步涉及可用碱性介质显影且对波长在 340-390 纳米范围内的射线敏感的化学放大性光致抗蚀剂，这种光致抗蚀剂基于肟

烷基磺酸酯作为光敏酸产生体，并含有作为脞烷基磺酸酯的上述式 1 化合物。

根据本发明，还可以使用式 1 脞烷基磺酸酯的异构体（顺式-反式异构体，也称作 E/Z-或顺/反-异构体）混合物。

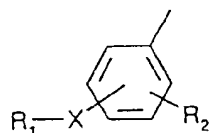
5 具体讲，本发明的目的是提供包括式 1 化合物的光致抗蚀剂。这些光致抗蚀剂包括可用碱性介质显影且对波长在 340-390 纳米范围内的射线敏感的化学放大性正型光致抗蚀剂，它们基于脞烷基磺酸酯作为光敏酸产生体，并含有作为脞烷基磺酸酯的上述式 1 化合物，其中 X, R, R₀, R₁, R₂ 以及 R₃ 的定义也同上。

10 本发明的另一实施方案涉及可用碱性介质显影且对波长在 340-390 纳米范围内的射线敏感的化学放大性负型光致抗蚀剂，它们基于脞烷基磺酸酯作为光敏酸产生体，并含有作为脞烷基磺酸酯的上述式 1 化合物，其中 R, R₀, R₃ 和 X 的定义同上，而 R₁ 则代表氢，C₁-C₄ 烷基或未取代的或被选自氯，溴，C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基所取代的苯基，且 R₂ 代表氢或 C₁-C₄ 烷基。

15 本发明光致抗蚀剂的这两种实施方案都能够很容易地分辨其大小在亚微米范围内的结构单元，典型的是具有小至 0.3 μm 的结构单元，并且所用射线的波长在大约 340-390 纳米范围内。另外，显影后保留在基材上的光致抗蚀剂结构还显色出非常优良的侧壁浸渍性 (steepness)。这类抗蚀剂对选定射线进一步显示出优越的石印敏感性。由于选择为酸产生体的脞烷基磺酸酯仅能吸收极低程度的这种波长射线，因而这种石印敏感性质是完全意想不到的。因此，就石印性质而言，本发明的新颖光致抗蚀剂与远 UV 抗蚀剂相当，但还具有对近 UV 区辐射起作用的优点，从曝光的技术角度来讲，近 UV 区可能更

25 容易使用。

本发明的光致抗蚀剂优选包括式 1 化合物，其中 R 为：

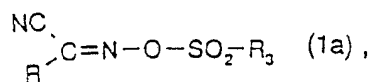


30 ; X 为直接连键或氧原子；R₁ 代表 C₁-C₄ 烷基或苯基；R₃ 代表直链或支链 C₁-C₁₂ 烷基，该烷基为未取代的或被一个或多个卤原子取代。

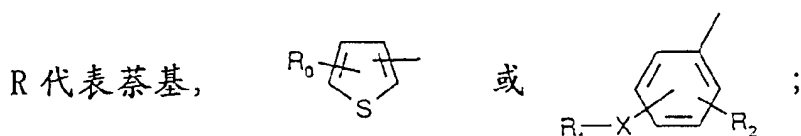
本发明还涉及式 1 化合物作为在酸作用下可进行交联的化合物的光引发剂或/和作为在酸作用下溶解性能被改变的化合物的溶解抑制剂的应用, 其中进行例如成影像照射。

一些式 1 化合物是新的。因此, 本发明还涉及式 1a 化合物:

5



其中:



10

R_0 代表 R_1-X 基团或 R_2 ;

X 代表直接连键, 氧原子或硫原子;

R_1 代表氢, C_1-C_4 烷基或苯基, 其为未取代的或被选自氯, 溴, C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 烷氧基的基团所取代;

15

R_2 代表氢或 C_1-C_4 烷基; 和

R_3 代表直链或支链 C_1-C_{12} 烷基, 该烷基为未取代的或被一个或多个卤原子取代,

其条件是, 如果 R_3 为甲基, 则 R 不能为萘基, 苯基或 3-噻吩基。

20

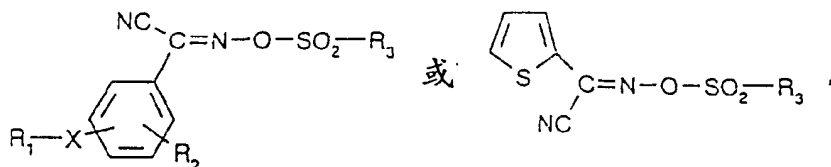
定义为 C_1-C_4 烷基的 R_1 和 R_2 可彼此独立地代表甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基或叔丁基。

25

定义为直链或支链 C_1-C_{12} 烷基的 R_3 一般可以是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正辛基或正-十二烷基。如果 C_1-C_{12} 烷基 R_3 被卤原子取代, 则其为例如氯甲基, 三氯甲基, 3-氯丙基, 三氟甲基或衍生自所列举烷基的全氟化基团。被一个或多个卤素取代的是指被例如 1-3 个或 1-2 个卤原子取代, 优选被 1-3 个卤原子取代。

本发明优选的。光致抗蚀剂、印刷板、彩色滤光片或影像记录系统包括下述各式的芳烷基磺酸酯化合物:

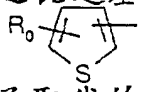
30



其中:

X 代表直接连键或氧原子, R_1 代表氢, 苯基或 C_1 - C_4 烷基, R_2 代表氢或 C_1 - C_4 烷基, 以及 R_3 代表直链或支链 C_1 - C_8 烷基, 三氯甲基或三氟甲基。

- 5 其中, 特别优选包含如下定义的膦磺酸酯化合物的那些光致抗蚀剂: 其中 X 代表直接连键或氧原子, R_1 代表 C_1 - C_4 烷基基团 (优选甲基或乙基) 或苯基, 且 R_2 代表氢或甲基。更特别优选的是, X 代表直接连键或氧, R_1 代表甲基, R_2 代表氢原子或甲基, 以及 R_3 代表 CH_3 , CCl_3 或 CF_3 基团。

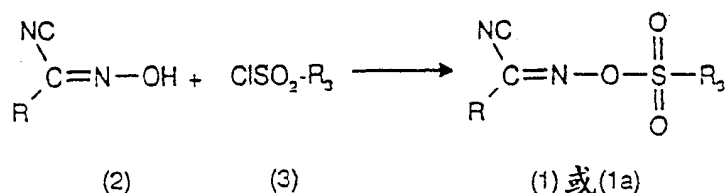
- 10 同样还优选基于式 1 化合物作为酸产生体的光致抗蚀剂, 其中 R 代表 , R_0 代表氢, 以及 R_3 代表未取代的或被一个或多个卤原子取代的直链或支链 C_1 - C_{12} 烷基。

优选的化合物为这些式 1a 化合物, 其中 X 代表直接连键或氧原子; R_1 代表氢或 C_1 - C_4 烷基, 且 R_3 代表未取代的或被一个或多个卤原子取代的 C_1 - C_8 烷基, 或 CCl_3 或 CF_3 。

- 15 特别有意义的化合物包括:

- α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3-甲氧基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3,4-二甲基苄基氰, α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-3-乙腈, α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(异丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(丁磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(辛磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(十二烷基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(十二烷基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, α -(辛磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰, α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰。其异构体 (顺式/反式异构体, 也称作 E/Z-或顺/反-异构体) 混合物也是新的。
- 25

- 新的式 1 或 1a 膦烷基磺酸酯可按照文献中所述方法制备, 例如通过使合适的式 2 游离膦与式 3 烷基磺酰卤在碱如三乙胺存在下反应制备, 或者通过膦盐与烷基磺酰氯反应制备。这些方法尤见 EP-A 48615 中所述。
- 30



反应适宜在叔胺存在下在惰性有机溶剂中进行。

- 5 肼的钠盐可通过例如使相应的肼与醇钠在二甲基甲酰胺(DMF)中反应制得。

通过适宜的烷基磺酸衍生物(典型的为肼基丙二腈或肼基氰基乙酸酯)与合适的 1, 3-偶极化合物(如腈氧化物)的 1, 3-偶极环加成反应, 还可以制得带有 5 元芳族杂环取代基的肼烷基磺酸衍生物。这种合成法尤见 J. Perrocheau, R. Carre, 比利时化学会学报(Bull. Soc. Chim. Belege) 1994, 103, 9 中所述。

肼烷基磺酸酯可以以顺式或反式形式得到, 也可以以这两种构象异构体混合物形式得到。根据本发明, 不仅可以使单一构象异构体, 还可以使用两种构象异构体的任何混合物。

- 15 反应所需的肼(2)可以类似已知方法制备, 例如, 通过使含有活性亚甲基基团的化合物(例如苄基氰衍生物或苯乙酸衍生物)与亚硝酸烷基酯(例如亚硝酸甲酯或亚硝酸异戊酯), 以及醇钠(例如甲醇钠)反应。这类反应尤其见有机化合物的系统鉴定法(The systematic identification of organic compounds) John Wiley and Sons, New York, 1980, p.181、大分子化学(Die Makromolekulare Chemie), 1967, 108, 170, 或有机合成(Organic Synthesis), 1979, 59, 95 中所述。

肼也可以通过例如由相应的羰基化合物或硫代羰基化合物与羟基胺反应制得。它们还可以通过亚硝化羟基芳族化合物而制得。

- 25 烷基磺酰卤(3)的制备对本领域技术人员而言也是公知的, 例如, 见常规化学教科书中所述。

在光固化组合物中, 肼磺酸酯起着潜在固化催化剂的作用: 当用光照射时, 它们产生能催化交联反应的酸。另外, 照射产生的酸例如能够催化适宜的酸敏保护基自聚合物结构中脱去, 或催化其骨架中包含酸敏基团的聚合物裂解。其它应用包括例如基于 pH 变化或基于酸敏感保护基保护的颜料的溶解性变化的变色体系。

最后，微溶于碱水溶液显影剂的胍磺酸酯通过光诱导转化成游离酸而溶于显影剂，结果，它们可与适当的成膜树脂结合用作溶解抑制剂。

能够酸催化交联的树脂例如多官能醇或羟基丙烯酸与聚酯树脂的混合物，或部分水解的聚乙烯醇缩醛或聚乙烯醇与多官能缩醛衍生物的混合物。在某些条件下，还可能发生酸催化的缩醛官能化树脂自缩合作用。

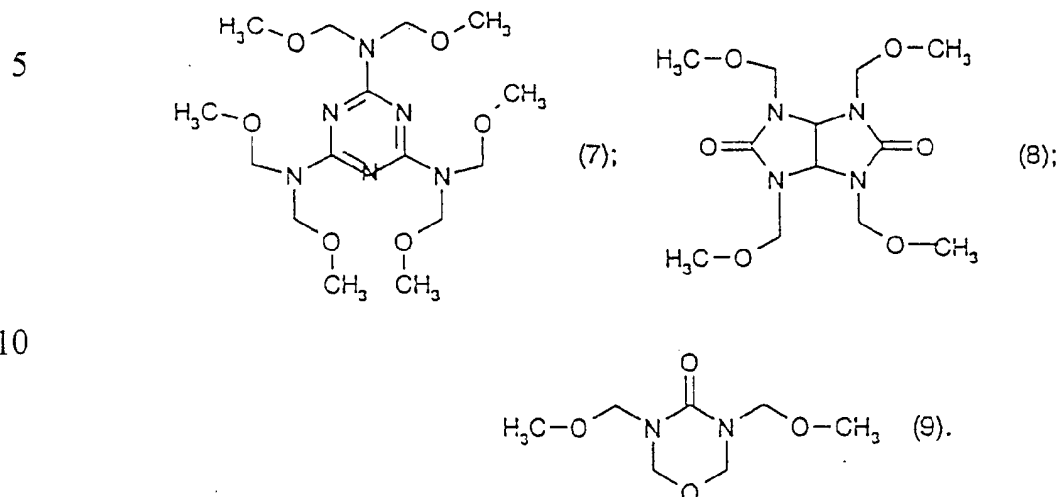
此外，胍磺酸酯还可用作例如硅氧烷树脂的光活化硬化剂。这些树脂例如可以通过酸催化水解发生自缩合作用，或者与树脂的另一组分发生交联，这种组分如多官能醇，羟基丙烯酸或聚酯树脂，部分水解的聚乙烯醇缩醛或聚乙烯醇。聚硅氧烷的这种缩聚作用在例如 J. J. Lebrun, H. Pode, 综合聚合物科学 (Comprehensive Polymer Science), Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989 中有描述。

如上所述，在照射抗蚀剂期间或之后，抗蚀剂材料发生酸催化反应，结果导致照射部分与非照射部分之间的溶解性存在差异，依据抗蚀剂中所存在的其它组分，这种差异分成两种类型。如果本发明组合物包括能增加组合物在显影剂中溶解性的组分，则这种抗蚀剂为正型抗蚀剂，反之，如果这些组分降低组合物的溶解性，则这种抗蚀剂为负型抗蚀剂。

能产生负型抗蚀剂特性的酸敏组分尤为这类化合物，即在酸催化下（其中的酸在照射式 I 化合物的过程中形成），它们自身能进行交联反应，或能与组合物中的一种或多种其它组分进行交联反应。这类化合物例如是已知的酸固化树脂，例如丙烯酸、聚酯、醇酸、密胺、尿素、环氧以及酚醛树脂，或它们的混合物。氨基树脂和环氧树脂非常适宜。这类酸固化树脂通常是已知的，例如见 Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 15 (1978), p. 613-628 中所述。它们通常应以 2-40 重量%，优选 5-30 重量%浓度存在，（按负型组合物的总固含量计）。

作为酸固化树脂，更特别优选氨基树脂，例如非醚化或醚化密胺，尿素，脲或缩二脲树脂，优选甲基化密胺树脂或丁基化密胺树脂，相应的甘脲和糖脲(urones)。在本文中，树脂应理解为是指常规技术

混合物（通常还包括低聚物），以及纯净和高纯度的化合物。最优选的酸固化树脂为 N-甲氧基甲基密胺（式 7）和四甲氧基甲基甘脲（式 8）以及 N, N'-二甲氧基甲基糖脲（式 9）：



式 I 化合物在负型抗蚀剂中的浓度一般为 0.1 - 30 重量%，优选至多 20 重量%，这同样基于组合物的总固含量。更特别优选 1 - 15 重量%浓度。

适当时，负型组合物中可另外包括成膜聚合物粘接料(binder)。这种粘接料优选为碱溶性酚醛树脂。非常适合此目的的粘接料例如由醛（一般为乙醛或糠醛，但尤其是甲醛）与苯酚衍生得到的线性酚醛树脂，其中所述苯酚例如未取代苯酚，单-或二-氯代苯酚（如对-氯苯酚），被 C₁-C₉烷基单-或二-取代的苯酚（例如邻-、间-或对-甲苯酚，各种二甲苯酚，对-叔丁基苯酚，对-壬基苯酚），对-苯基苯酚，间苯二酚，双（4-羟基苯基）甲烷或 2, 2-双（4-羟基苯基）丙烷。同样合适的还有基于烯属不饱和苯酚的均-和共聚物，例如乙烯基-和 1-丙烯基-取代的苯酚（如对-乙烯基苯酚或对-(1-丙烯基)苯酚）的均聚物，或这些苯酚与一种或多种烯属不饱和物质（例如苯乙烯）的共聚物。粘接料的量通常应为 30 - 95 重量%，或者优选为 40 - 80 重量%。

本发明的一个特殊实施方案是包括对波长大于 390 纳米的工作射线适用的且可用碱介质显影的负型光致抗蚀剂，该光致抗蚀剂包括上面所述的式 I 胍烷基磺酸酯、用作粘接料的碱溶性酚醛树脂以及酸催化时能自身或与粘接料进行交联反应的组分。

特别优选的负型抗蚀剂包括 1 - 15 重量%肟烷基磺酸酯, 40 - 99 重量%用作粘接料的酚醛树脂(例如上述那些树脂中的任一种), 以及 0.5 - 30 重量%作为交联剂的密胺树脂, 所有这些百分重量均与组合物的固含量有关。采用线性酚醛树脂作为粘接料能得到具有特别优良特性的负型抗蚀剂。

优选使用包含高纯净或技术形式的 N- 甲氧基甲基密胺或四甲氧基甲基甘脲以及 N, N'-二甲氧基甲基糖脲作为氨基树脂的负型抗蚀剂。

肟磺酸酯还可以在负型抗蚀剂体系中用作例如聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的酸催化交联反应的酸产生体, 它们能通过光化学方法激活。这种交联反应尤其见 Chae 等人在 Pollimo 1993, 17(3), 292 中所述。

如下定义的单体或聚合物在本发明的新颖光致抗蚀剂组合物中还能产生正型性质: 这些单体或聚合物为碱不溶的, 但在酸存在下能够发生裂解, 或者能进行分子内重排, 从而使反应产物在常规碱性显影剂中能够溶解, 和/或使另外的碱不溶且耐酸的附加粘接料在显影剂中变得可溶。这类物质以下称作溶解抑制剂。

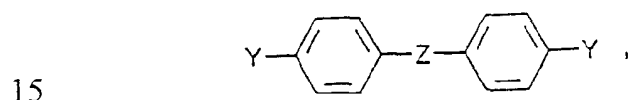
因此, 本发明的另一特殊实施方案是包括对波长在 340 - 390 纳米之间的工作射线适用的且在碱性介质中可显影的正型光致抗蚀剂, 该光致抗蚀剂包括式 I 化合物以及至少一种下述化合物: 这种化合物实质上能防止组合物溶于碱性显影剂, 但在酸存在下能够如此裂解, 以致反应产物在显影剂中变得可溶, 和/或使实质上不溶于显影剂的附加耐酸添加剂也溶于显影剂。

带有官能团的单体和聚合物可用作溶解抑制剂, 这些官能团本身在碱性介质中是可溶的(例如芳族羟基, 羧基, 仲氨基和酮或醛基), 但经与适当化合物反应能够化学改性成不溶于碱水溶液, 在这种反应中形成的保护基能够再次被酸催化剂裂解, 结果官能团再恢复成其原来形式。

用于保护羟基、羧基或仲氨基的适宜化合物包括例如二氢呋喃或 3, 4-二氢吡喃以及它们的衍生物, 苄基卤, 烷基卤, 卤代乙酸, 卤代乙酸酯, 氯碳酸酯, 烷基磺酰卤, 芳磺酰卤, 二碳酸二烷基酯或三烷基甲硅烷基卤, 所述反应可以按已知方式进行。对于酮和醛基的保

护, 适宜的是按常规方式将其转化为缩酮和缩醛。这类化学放大性正型抗蚀剂体系尤其见下列文献中所述: E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, 化学材料(Chem. Mater.) 1991, 3, 394; C. G. Willson, 《微平板印刷简介》(Introduction to Microlithography) 2nd Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139.

特别优选载有保护住了的芳族羟基基团的化合物, 这些化合物不仅可以为单体, 同样还可以为聚合物。芳族单体优选包含一个或多个含有 6-14 个(优选 6 个)环碳原子的芳核(优选 2-6 个芳核)。除含有保护住的羟基基团外, 芳核当然还可以包含其它取代基, 优选 C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 烷氧基或卤素。特别优选的单体溶解抑制剂为双苯基类化合物, 即式:



化合物, 其中 Y 各自为酸敏感基团(例如酚羟基), 它被适当的酸敏感基团如醚、碳酸酯、甲硅烷基、四氢吡喃基或四氢呋喃基保护(例如参见 EP-A 475903), 且 Z 为直接单键或者可以为下述基团之一: -S-; -O-; -SO-; -SO₂-; -CO-; -C(R_a)(R_b)-, 其中 R_a 可以为氢, 甲基或芳基, 且 R_b 可以为氢或甲基。特别优选的二价基团 -C(R_a)(R_b)- 为 -CH₂-; -C(CH₃)₂- 和 C(CH₃)(Ph)-。优选的聚合物溶解抑制剂衍生自常规的酚醛树脂, 典型地是衍生自聚乙烯苯酚类, 其中的羟基基团也以上述方式被保护住。载有所示种类保护基的溶解抑制剂在本领域中是公知的。载有碳酸酯基团的抑制剂尤见下列文献中所述: Dennis R. McKean, Scott A. McDonald, Nicholas, J. Clecak 和 C. Grant Willison, “基于酚醛树脂的远紫外抗蚀剂”, SpiE Vol. 920 抗蚀剂技术和加工的进展 V(Advances in Resist Technology and Processing V) (1988), p. 60-63, 或 Masamitsu Shhirai 和 Masahiro Tsunooka, “亚氨基磺酸酯的光化学及其在化学放大抗蚀剂方面的应用”, 光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology), Vol. 3(3), 1990, p. 301-304。它们可以按照标准已知方法制备, 例如, 按 J. M. J. Frechet, E. Eichler, H. Ito

和 C.G. Willson 在聚合物(Polymer) 24(1983), p. 995 中所述方法制备。载有三烷基甲硅烷氧基或叔丁氧基基团的溶解抑制剂在 EP-A-0 329 610 中有记载, 载有四氢呋喃基和四氢吡喃基类型保护基的抑制剂特别见 N. Hayashi, S.M. A. Hesp, T. Ueno, M. Toriumi, T. Iwayanagi 和 S. Nonogaki 在英国聚合物材料科学(Polym. Mat. Sci. Eng.) 61 (1989), p.417-421 中所述, 而载有取代四氢吡喃基的芳族化合物则详细记载于 EP-A-0 475 903 内。通过在酸性条件下按常规方式加成 3, 4-二氢吡喃或 3, 4-二氢呋喃, 可以得到保护基。

在上述类型的正型抗蚀剂中, 成膜用的聚合型溶解抑制剂可以是光致抗蚀剂中的唯一粘接料, 或者可以与酸溶性粘接料以及(如果合适的话)单体型溶解抑制剂混合使用。

酸溶性粘接料的实例包括酚醛树脂, 特别是那些基于邻-、间-或对-甲苯酚和甲醛的树脂, 也可以是聚(对-羟基苯乙烯), 聚(对-羟基- α -甲基苯乙烯)以及对-羟基苯乙烯、对-羟基- α -甲基苯乙烯与乙酰氧基苯乙烯的共聚物。

聚合型溶解抑制剂的实例包括酚醛树脂, 特别是那些基于邻-、间-或对-甲苯酚和甲醛的树脂, 聚(对-羟基苯乙烯), 聚(对-羟基- α -甲基苯乙烯), 对-羟基苯乙烯或对-羟基- α -甲基苯乙烯与乙酰氧基苯乙烯或丙烯酸和/或甲基丙烯酸以及(甲基)丙烯酸酯的共聚物, 它们按已知方式与二氢呋喃、3, 4-二氢吡喃、苄基卤、烷基卤、卤代乙酸、卤代乙酸酯、氯碳酸酯、烷基磺酰卤、芳族磺酰卤、二碳酸二烷基酯或三烷基甲硅烷基卤反应。同样合适的聚合物还有对-(2-四氢吡喃基)氧基苯乙烯或对-(叔丁氧基羰基)氧基苯乙烯与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和/或对乙酰氧基苯乙烯的聚合物和对羟基苯乙烯和/或对-(2-四氢吡喃基)氧基苯乙烯与(甲基)丙烯酸 3-羟基苄酯的聚合物, 如果需要的话它们可通过上面所列的任一种化合物另外加以保护。

特别合适的上述抑制剂为能透过波长范围在 180-1000nm 的射线且载有在酸催化脱保护后能改变溶解性的基团以及能增加酸产生体溶解性并确保在碱水溶液中能显影的疏水和亲水基团的聚合物。这类聚合物的实例包括由相应的单体经共聚或三聚制得的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。在干法蚀刻法情形下, 为了提高抗蚀性(resistance),

单体也可以载有有机硅基团。单体的实例包括：(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸叔丁酯，(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯，(甲基)丙烯酸 3-氧代环己酯，(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯，(甲基)丙烯酸金刚烷酯，(甲基)丙烯酸环己酯，(甲基)丙烯酸降冰片酯。

因此，本发明还涉及包括用作光敏酸产生体的式 I 化合物的化学放大性正型抗蚀剂，以及包括能透过至多 180nm 波长范围的聚合物的光致抗蚀剂。

本发明的正型抗蚀剂的一个特殊实施方案是包括 75-99.5 重量%成膜聚合物（其中包含有能被酸催化除去的保护基），和 0.5-25 重量%式 I 膦烷基磺酸酯，其中的百分量基于组合物的固含量。在本文中，优选包含 80-99 重量%所述聚合物和 1-20 重量%膦烷基磺酸酯的组合物。

另一实施方案涉及这样一种正型抗蚀剂，其包括 40-90 重量%用作粘接料的酸溶性成膜聚合物，5-40 重量%含有能被酸催化除去的保护基的单体或聚合物，以及 0.5-25 重量%式 I 膦烷基磺酸酯，其中的百分重量基于组合物的固含量。这些组合物中，优选那些包含 50-85 重量%酸溶性粘接料，10-30 重量%单体或聚合型溶解抑制剂以及 1-15 重量%膦烷基磺酸酯。

膦磺酸酯也可用作可光活化的加溶剂。在这种情况下，是将化合物加到成膜材料中，这种材料基本上不包含在加热或光化射线照射时能与膦磺酸酯进行聚合反应的组分。但是，膦磺酸酯能降低成膜材料在合适显影剂介质中的溶解速度。通过光化射线照射混合物，可以消去这种抑制作用，从而产生正型影像。这种应用尤见 EP-A-241 423 中所述。

最后，本发明的另一特殊实施方案提供了一种正型抗蚀剂，该抗蚀剂包括式 I 化合物和这样一种粘接料，即其本身实质上不溶于碱性显影剂，但在式 I 化合物的光解产物存在下而在显影剂中变得溶解的粘接料。在这种情况下，所述膦磺酸酯化合物的量通常为 5-50 重量%（按组合物的固含量计）。

本发明膦烷基磺酸酯在根据从聚合物中除去保护基的原理而起作用的化学放大体系中的应用一般产生正型抗蚀剂。在许多应用方

面，正型抗蚀剂要优于负型抗蚀剂。特别是由于它们具有更高分辨率的缘故。然而，为了综合正型抗蚀剂的高分辨率优点和负型抗蚀剂特性，还特别感兴趣的是应用正型抗蚀剂机理产生负影像。这一过程可以通过引入如 EP-A-361 906 中所述的所谓影像反转步骤完成。为此，
5 在显影步骤之前，首先用例如气体碱处理成影像照射的抗蚀剂材料，成影像产生的酸被中和。尔后对其全部区域进行第二次照射，其后进行热处理，然后按常规方式显影负影像。

除上述组分外，还可以向包含新颖膦烷基磺酸酯的负型及正型光致抗蚀剂组合物中加入能促进或放大酸形成的化合物。这类酸放大剂
10 尤见 K. Arimitsu 等人在光聚合物科学与技术杂志(J. Photopolym. Sci Technol.) 1995, 8, pp. 43, K. Kudo 等人在光聚合物科学与技术杂志 1995, pp. 551 中所述。

除上述成分外，负型和正型光致抗蚀剂组合物都可以另外包括一种或多种光致抗蚀剂中常规使用的添加剂，其用量为本领域技术人员
15 所熟知的。这些添加剂例如流动调节剂，湿润剂，粘合剂，触变剂，着色剂，颜料，填料，溶解促进剂等。但不应加入另外能在汞 i-谱线的工作射线下敏化组合物的物质，因为这类物质通常会降低抗蚀剂的分辨率。除组分 c) 外，能用于本发明新组合物中的光敏剂的典型实例特别为芳族羰基化合物如二苯酮，占吨酮，噻吨酮，蒽酮和 3-酰基
20 香豆素衍生物以及 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉，但还可以为曙红，若丹明和赤藓红着色剂。

对某些用途而言，需使用含有单体或低聚组分的树脂混合物，其中所述组分含有可聚不饱和基团。这类表面涂料还可以采用式 1 化合物
25 固化。除组分 c) 之外，还可以使用 1. 自由基聚合引发剂或 2. 光引发剂。前者在加热处理过程中引发不饱和基团的聚合作用，而后者则在 UV 照射过程中引发不饱和基团的聚合作用。可用于本发明组合物的附加光引发剂的实例包括例如自由基光引发剂，典型的为下列各类化合物：二苯酮类，乙酰苯衍生物，如 α -羟基环烷基苯基酮，二
30 烷氧基乙酰苯， α -羟基-或 α -氨基乙酰苯，4-芳酰基-1, 3-二氧戊环，苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮，单酰基氧化膦，二酰基氧化膦或二茂合钛。特别合适的附加光引发剂的说明性实例包括：1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷，1-(4-异丙基苯甲

酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷, 1-苯甲酰基-1-羟基-1-甲基乙烷, 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷, 1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷, 二苯酮, 苯基-1-羟基环己基酮, (4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷, 1-(3, 4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲氨基丁-1-酮, (4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷, 苯偶酰酮缩二甲醇, 双(环戊二烯基)-双(2, 6-二氟-3-吡咯基苯基)合钛, 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦, 双(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-(2, 4, 4-三甲基-戊基)氧化膦, 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 4-二戊氧基苯基氧化膦或双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。其它合适的附加光引发剂见 US 专利 4 950 581, 第 20 栏的第 35 行至第 21 栏的 35 行中所述。其它实例为三卤代甲基三嗪衍生物或六芳基联咪唑基化合物。

附加的光引发剂的其它实例还包括例如阳离子型光引发剂, 典型的为过氧化物, 如过氧化苯甲酰(其它适宜的过氧化物记载于 US 专利 4 950 581 中第 19 栏的 17-25 行内), 芳族铈盐或碘鎓盐, 如 USP 4950481 中的第 18 栏的第 60 行至第 19 栏的第 10 行内所述的那些化合物, 或环戊二烯基芳烃-铁(II)-配合物盐, 典型的为(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)-六氟合磷酸铁(II)。

为进行涂布, 组合物通常还必须包括溶剂。合适溶剂的实例为乙酸乙酯, 丙酸 3-甲氧基甲酯, 丙酮酸乙酯, 2-庚酮, 二甘醇二甲醚, 环戊酮, 环己酮, γ -丁内酯, 乙基甲基酮, 2-乙氧基乙醇, 乙酸 2-乙氧基乙酯, 尤为乙酸 1-甲氧基-2-丙酯。溶剂还可以是混合物形式, 例如两种或多种上述溶剂的混合物。有关溶剂及其浓度的选择取决于例如组合物的性质和涂布方法。

采用已知的涂布方法, 例如旋转涂布法, 浸渍法, 刮涂法, 幕式淋涂法, 刷涂法, 喷涂和逆向辊涂法, 可以将溶液均匀地涂布在基材上。也可以先在临时性的挠性支持上涂布光敏层, 然后通过涂料转移(层压)再涂布得到最后的基材上。

涂布量(涂层厚度)和基材(被涂底材)的性质取决于需期望的涂布领域。原则上, 涂层厚度的范围包括大约从 0.1 μm 至大于 100 μm 的任何值。

本发明组合物可能使用的领域如下：用作电子领域的光致抗蚀剂（如抗蚀剂，电镀抗蚀剂或焊接抗蚀剂），集成电路或薄膜晶体管抗蚀剂（TFT-抗蚀剂）的制备，印刷板的制备，如胶印板或丝网印刷模板的制备，用于蚀刻模件或在立体石板印刷技术中的应用，在彩色滤光片或影像记录材料方面的应用，且优选在集成电路的制备中用作微抗蚀剂。因此，被涂底材和工艺条件是变化的。

作为优选，当使用本发明组合物用作集成和大规模集成电路的微抗蚀剂时，涂层厚度一般为 $0.1 - 10 \mu\text{m}$ ，优选 $0.5 - 5 \mu\text{m}$ ，最优选 $0.5 - 1.5 \mu\text{m}$ 。

10 当在供如离子注入用的抗蚀剂中使用本发明组合物时，涂层厚度一般为 $0.1 - 10 \mu\text{m}$ ，优选 $4 - 8 \mu\text{m}$ 。通过选择合适的取代基 R1 和 R2，可以如此调节抗蚀剂的光密度，具体讲就是使厚度较厚的涂层也能令人满意地固化。

15 本发明的组合物还特别适合用作各类基材的涂料组合物，这些基材包括木材，织物，纸张，陶瓷，玻璃，塑料，如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素酯（尤为膜形式），而且涂布适合涂布金属，如 Ni, Fe, Zn, Mg, Co, 或尤其是 Cu 和 Al, 以及还有 Si, 氧化硅或氮化硅，通过成影像照射，影像被施加在其上。

20 涂布操作之后，溶剂一般要通过加热除去，在基材上形成光致抗蚀剂层。当然，干燥温度必须低于抗蚀剂中的某些组分可能会发生热固化的温度。特别是在负型光抗蚀剂情况下更必须加以注意。一般来讲，干燥温度不应超过 $80 - 130^\circ\text{C}$ 。

25 然后成影像照射抗蚀剂涂层。这种采用光化射线以预定图案方式进行的照射不仅包括通过一含有预定图案的光掩模（例如透明正片）照射，而且还包括采用激光束在计算机的控制下在被涂底材的表面上移动进行的照射，从而产生影像。

30 合适的辐射源是能辐射出波长大约为 $180 - 390$ ，例如大约 $340 - 360$ 或优选 $360 - 390$ 纳米的射线的辐射源。点光源和平面透光光源（反光灯系统）都是适宜的。其实例包括：碳弧灯，氙弧灯，中压、高压及低压汞灯，这些汞灯任选地掺杂有金属卤化物（金属卤化物灯），微波激发金属蒸汽灯，准分子激光器，超光化荧光灯，荧光灯，氙灯丝灯，电子闪光灯，照相用散光灯，由同步加速器或激光等离子

体产生的电子束和 X-射线束。特别适宜的是汞蒸汽灯，尤其是中压和高压汞灯，如果需要的话，滤掉其辐射出的其它波长的发射谱线。这种情况尤其适用于短波长射线。灯与欲照射的本发明基材之间的距离是可变的（例如 2cm -150cm），这取决于预定用途和灯的种类和/或强度。适宜的激光光源例如氩离子激光，它能辐射出波长为 364 - 388 纳米的射线。根据照射种类，使用与光聚合物涂料接触的光掩模并不是绝对必需的；可控激光束能够直接写入到涂层上。为此，本发明材料的高敏感性是非常优越的，它允许在比较低的强度有高写入速度。照射时，在表面涂层的照射部分的组合物中的脞烷基磺酸酯分解形成磺酸。

照射和（如果需要的话）热处理之后，组合物的非照射部分（在正型抗蚀剂情况下）或照射部分在负型抗蚀剂情况下可按照本领域公知的方式用显影剂除去。

在显影步骤之前，通常需要提供一段时间以便使抗蚀剂组合物的酸敏感组分进行反应。为促进反应并因此使抗蚀剂涂层的照射和非照射部分在显影剂中的溶解度产生足够区别，涂层在显影之前最好先进行加热。加热还可以在照射过程中进行或开始。优选使用的温度为 60 - 150℃。加热时间取决于加热方法，并且如果需要的话，本领域技术人员可以采用一些常规方法很容易地确定最佳加热时间。一般为几秒钟至数分钟。例如，当采用加热板加热时，非常适宜的加热时间为 10 - 300 秒，而当使用对流烘箱时则为 1 - 30 分钟。

然后显影涂层，照射后更易溶于显影剂中的涂层部分被除去。如果需要的话，轻微摇动被显影物，在显影浴中小心刷擦涂层或喷雾显影均能促进显影步骤。可使用抗蚀剂技术领域常用的碱水溶液显影剂进行显影。这类显影剂包括例如钠或钾的氢氧化物，相应的碳酸盐，碳酸氢盐，硅酸盐或偏硅酸盐，不过更优选无金属碱，如氨和胺，例如乙胺，正丙胺，二乙胺，二正丙胺，三乙胺，甲基二乙胺，链烷醇胺，例如二甲基乙醇胺，三乙醇胺，氢氧化季铵，例如四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵。显影剂溶液的浓度一般为至多 0.5N，但通常是在使用前以适当方式稀释。例如，具有大约 0.1 当量浓度的溶液非常合适。显影剂的选择取决于光致抗蚀剂的性质，尤其取决于所用粘料或所产生的光解产物的性质。如有必要，显影剂水溶液还可以包括

相对少量显影剂和/或有机溶剂。可加到显影剂流体中的典型的有机溶剂包括如环己酮, 2-乙氧基乙醇, 甲苯, 丙酮, 异丙醇以及两种或多种这些溶剂的混合物。典型的水/有机显影剂体系是以丁基溶纤剂®/水为基础的体系。

- 5 因此, 本发明还涉及产生影像的方法, 该方法包括使用本发明组合物涂布基材, 用波长为 340-390 纳米的射线以希望的图案方式照射涂层, 在加热期之后, 利用碱水溶液显影剂除去涂层中更易溶解部分。

另一方面, 本发明还涉及本发明的新组合物在生产印刷板、彩色滤光片, 抗蚀剂材料和影像记录材料方面的应用, 还涉及式 1 或 1a 化合物作为对波长低于 390nm 的射线敏感的光敏酸产生体在生产印刷板、彩色滤光片、抗蚀剂材料或影像记录材料中的应用, 或在全息影像记录材料中的应用。

从 EP-A-592 139 中可知, 胍磺酸酯可在适于表面处理和清洗玻璃、铝和钢铁表面的组合物中可用作能被光激活的酸产生体。与使用游离酸相比, 这些化合物在这类有机硅系统中的使用能够得得到具有更好贮藏稳定性的组合物。

当胍磺酸酯与颜色随 pH 变化而改变的着色剂一起使用时, 它们还可用于生产所谓的“印出”影像, 如日本专利申请 JP-A 平 4 328 552 或 US-A-5 237 059 中所述。按照 EP-A-199 672, 这种变色体系可用于监测对热或辐射敏感的物品。

除变色外, 在酸催化脱保护可溶性颜料分子的过程中, 有可能沉淀出颜料结晶; 这样它们可以用于生产彩色滤光片。

式 1 化合物一般以 0.1 - 30 重量%, 如 0.5 - 10 重量%, 优选 1 - 5 重量%的量加入到可被光激活的组合物内。

25 具体实施方式

本发明用下列实施例更详细地说明。在说明书的其余部分和权利要求中, 份数和百分数均为重量比, 不过另有说明除外。

实施例 1: 制备 α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氰和 α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰

30 1.1. α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氰

将 64.5 克甲醇、365 克二甲苯和 80 克氢氧化钠 (2 摩尔) 以及 147 克 (1 摩尔) 4-甲氧基苄乙腈一同放入到反应器内。然后在 40℃ 下于

2 小时内滴加 125 克 (1.07 摩尔) 亚硝酸异戊酯。在此温度下搅拌反应混合物 2 小时, 尔后在室温下续搅拌 20 小时。随后加水稀释反应混合物形成乳状液, 利用氢氧化钠水溶液调节 pH 到 14, 之后分离有机相。将水相用盐酸酸化, 产物用乙醚提取。干燥乙醚相, 尔后除去乙醚。经甲苯重结晶后得到 142 克 α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氨, 相应的产率为理论值的 80.6%。

$^1\text{H-NMR}$ 光谱 (丙酮- d_6) 显示, 在 7.06 和 7.72ppm 的芳族范围内存在两个对称多峰 (4H), 在 3.87 ppm 处存在一个单峰 (3H), 以及在 12.37ppm 处也存在一个单峰 (1H)。

10 1.2. α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氨

将 20 克 (0.114 摩尔) α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氨溶于 100 毫升四氢呋喃 (THF), 加入 17.2 克 (0.17 摩尔) 三乙胺。冷却下, 向此混合物中逐滴加入 14.3 克 (0.12 摩尔) 甲磺酰氯/50 毫升 THF 溶液。然后温热此混合物到室温, 搅拌 12 小时。随后用 300 毫升 CH_2Cl_2 稀释反应溶液, 并用水、稀盐酸和水依次洗涤, 硫酸镁干燥。过滤之后, 用旋转蒸发器蒸除溶剂, 并将所得的淡棕色粗产物用甲苯重结晶, 得到 23.9 克 (83%) α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氨, 为米色结晶, m. p. 124-125°C。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表明产物为纯净立体异构体。

20 元素分析: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (254.25):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	47.24	3.96	11.02	12.61
实测值:	47.25	3.90	10.97	12.65

25 实施例 2: α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3-甲氧基苄基氨

2.1. α -羟基亚氨基-3-甲氧基苄基氨

按照 1.1. 中所述的类似方法, 采用 3-甲氧基苄基氨代替 4-甲氧基苄基氨作为起始物质, 并用亚硝酸甲酯气体 (按照有机合成 (Org. Synthesis) 59, 95 (1979) 所述制得) 代替亚硝酸异戊酯来制备 α -羟基亚氨基-3-甲氧基苄基氨。得到无色粉末 α -羟基-3-甲氧基苄基氨, 产率 45%, m. p. 86-87°C。 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 与所建议的

结构一致: 8.84 (s, OH), ; 7.35-7.25 (m, 3 芳族 H); 7.05 (m, 1 芳族 H); 3.84 (s, CH₃O).

2.2. α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3-甲氧基苄基氟

按照 1.2. 中所述的类似方法, 在 23.9 克 (0.236 摩尔) 三乙胺存在下使 27.7 克 (0.157 摩尔) α -羟基亚氨基-3-甲氧基苄基氟与 19.8 克 (0.173 摩尔) 甲磺酰氯反应. 经甲苯重结晶后得到 19.1 克 (48%) α -(甲磺酰氧基亚氨基)-3-甲氧基苄基氟, 系白色结晶, m.p. 105-107°C.

元素分析: C₁₀H₁₀N₂O₄S (254.25):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	47.24	3.96	11.02	12.61
实测值:	47.45	4.01	11.42	12.64

实施例 3: 制备 α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苄基氟

3.1. α -羟基亚氨基-4-甲基苄基氟

将 131.2 克 (1 摩尔) 对-甲苯乙腈放入到磺化烧瓶内, 加入 40 克 (1 摩尔) 溶在 325 毫升甲醇内的氢氧化钠. 将这一溶液在冰浴中冷却到 0-5°C. 在此温度及搅拌下, 于 3 小时内通入 1 摩尔亚硝酸甲酯气体 (该化合物通过向 83 克 NaNO₂ 在 50 毫升水和 53 毫升甲醇中的溶液内加入 31.5 毫升浓 H₂SO₄/65 毫升水就地制备 (参见有机合成 1979, 59, 95)). 然后移去冰浴, 在室温下搅拌所形成的红色溶液过夜. 用旋转蒸发器蒸去甲醇, 然后向橙色残留物中加入水和甲苯. 分离水相, 用甲苯洗涤两次, 再用浓 HCl 酸化. 尔后用乙酸乙酯提取所得橙色乳状液三次, 并水洗提取液, 硫酸镁干燥. 过滤后, 蒸除溶剂, 得到黄橙色油状物, 将其放置固化. 用甲苯重结晶后得到 133.6 克 (理论值的 83%) α -羟基亚氨基-4-甲基苄基氟, 为米色固体, 熔点 110.5-114.5°C. ¹H-NMR 光谱与所建议的结构一致.

3.2. α -(甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苄基氟

将 33.6 克 (0.21 摩尔) α -羟基亚氨基-4-甲基苄基氟和 31.9 克 (0.31 摩尔) 三乙胺溶于 425 毫升四氢呋喃, 然后在 0-5°C 下向此溶液内逐滴加入 26.44 克 (0.23 摩尔) 甲磺酰氯. 加完之后, 将混合物在 0°C 搅拌 30 分钟, 然后在室温下搅拌过夜.

随后过滤反应混合物，将滤液用氯化钠饱和溶液洗涤，并用硫酸镁干燥。尔后采用旋转蒸发器蒸去溶剂，并将得到的固体残留物用甲苯重结晶，由此得到 37.3 克 (75%) α - (甲磺酰氧基亚氨基) - 4-甲基苄基氰，为无色粉末，m. p. 97.5-102.5℃。¹H-NMR 光谱表明其

元素分析: $C_{10}H_{10}N_2O_3S$ (238.26):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	50.41	4.23	11.76	13.46
实测值:	50.47	4.34	11.92	13.56

实施例 4: 制备 α - (甲磺酰氧基亚氨基) - 3, 4-二甲基苄基氰

4.1. α -羟基亚氨基 - 3, 4-二甲基苄基氰

如上 3.1. 中所述，在磺化烧瓶内使 37.6 克 (0.26 摩尔) 3, 4-二甲基乙腈与 0.52 摩尔 亚硝酸甲酯气体反应。按常规方式分离之后，得到 23.2 克 (50%) α -羟基亚氨基 - 3, 4-二甲基苄基氰，为棕色树脂。该粗产物无需进行进一步纯化而直接用于下一步骤中。

4.2. α - (甲磺酰氧基亚氨基) - 3, 4-二甲基苄基氰

如上 3.2 中所述，使 23.2 克 (0.13 摩尔) α -羟基亚氨基 - 3, 4-二甲基苄基氰与 27.2 毫升 (0.20 摩尔)三乙胺和 11.1 毫升 (0.14 摩尔)甲磺酰氯在四氢呋喃中反应。经常规处理后，得到 32.6 克粗产物，进而用异丙醇重结晶，得到 30.5 克 (93%) α - (甲磺酰氧基亚氨基) - 3, 4-二甲基苄基氰，为淡棕色粉末，m. p. 91-95℃。

实施例 5: 制备 α - (甲磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 3-乙腈

5.1. α -羟基亚氨基噻吩 - 3-乙腈

按照上面 3.1 中所述的类似方法，在磺化烧瓶内放入 59 克 (0.48 摩尔)噻吩 - 3-乙腈，并加入 19.2 克 (0.48 摩尔)氢氧化钠/200 毫升甲醇溶液。在 0-5℃及搅拌下，于 4.5 小时内导入 0.48 摩尔气态亚硝酸甲酯。然后移去冰浴，将所形成的棕色溶液在室温下搅拌过夜。采用旋转蒸发器蒸去甲醇，向所得橙色残留物中加入水和乙酸乙酯。分离水相，用乙酸乙酯洗涤两次，继而用浓 HCl 酸化。将水相用乙酸乙酯提取两次，并水洗提取液，用硫酸镁干燥。过滤后蒸除溶剂，得到棕色固体，随后用甲苯重结晶，得到 28.6 克 (理论值的 39%) α

- 羟基亚氨基噻吩-3-乙腈, 为米色固体, 熔点 96-106℃. ¹H-NMR 光谱与所建议的结构一致。

5.2. α-(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-3-乙腈

按照上面 3.2 中所述的类似方法, 将 15.2 克 (0.1 摩尔) α-羟基亚氨基噻吩-3-乙腈和 15.2 克 (0.15 摩尔) 三乙胺溶于 150 毫升四氢呋喃, 在 0-5℃ 下向此溶液内滴加入 12.6 克 (0.11 摩尔) 甲磺酰氯。加完之后, 先将混合物在 0℃ 搅拌 30 分钟, 然后在室温下搅拌过夜。过滤反应混合物, 并将滤液用稀盐酸和氯化钠饱和溶液洗涤, 之后用硫酸镁干燥。用旋转蒸发器蒸去溶剂后得到一固体残留物, 进而用乙酸乙酯/己烷 (2:1) 重结晶, 得到 11.2 克 (49%) α-(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-3-乙腈, 为无色粉末, m. p. 116-124℃. ¹H-NMR 光谱表明其为纯净顺式异构体 (实施例 5a)

元素分析: C₇H₆N₂O₃S (230.26):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
15 计算值:	36.51	2.63	12.17	27.85
实测值:	36.58	2.54	11.92	28.70

浓缩母液, 进一步得到 3.0 克 (13%) 无色固体, m. p. 105-112℃. ¹H-NMR 光谱表明其为 α-(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-3-乙腈的反式-与顺式-异构体 (80: 20) 混合物 (实施例 5b)。

20 实施例 6: 制备 α-(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈

6.1 α-羟基亚氨基噻吩-2-乙腈

如上面 3.1 中所述, 在搅拌和有 28 克 (0.7 摩尔) 氢氧化钠/210 毫升甲醇存在下, 于 0-5℃ 下, 在大约 4.5 小时内向 86 克 (0.7 摩尔) 噻吩-2-乙腈中导入 0.7 摩尔气态亚硝酸甲酯。然后移去冰浴, 在室温下搅拌所形成的棕色溶液过夜。蒸除溶剂, 向残留物中加入水和甲苯。分离水相, 用乙酸乙酯洗涤两次, 继而用浓 HCl 酸化。将水相用甲苯提取两次, 并水洗提取液, 硫酸镁干燥。过滤后, 蒸除溶剂, 并将余下的棕色固体用甲苯重结晶, 得到 28.6 克 (理论值的 39%) α-羟基亚氨基噻吩-2-乙腈, 为米色固体, 熔点 105-109℃. ¹H-NMR 光谱与所建议的结构一致。

元素分析: C₆H₄N₂OS (152.06):

C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
-------	-------	-------	-------

计算值:	47.36	2.65	18.41	21.07
实测值:	47.48	2.65	18.26	21.04

6.2 α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈

- 5 按照上面 3.2 中所述的类似反应, 将 38 克 (0.25 摩尔) α -羟基亚氨基噻吩-2-乙腈和 37.95 克 (0.375 摩尔)三乙胺溶于 350 毫升四氢呋喃, 然后在 0-5℃下向这一溶液中逐滴加入 31.5 克 (0.275 摩尔)甲磺酰氯。加完之后, 先将混合物在 0℃搅拌 30 分钟, 然后在室温下搅拌过夜。过滤反应混合物, 并将滤液用氯化钠饱和溶液洗涤, 10 硫酸镁干燥。用旋转蒸发器蒸去溶剂, 得到一灰色固体, 然后用甲苯重结晶。得到 52.4 克 (91%) α -(甲磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈, 为米色结晶, m. p. 108-111℃。¹H-NMR 光谱表明其为顺式-与反式异构体的 55: 45 混合物。

元素分析: C₇H₆N₂O₃S₂ (230.26):

15		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
	计算值:	36.51	2.63	12.17	27.85
	实测值:	36.89	2.60	12.22	28.23

实施例 7-11

- 按照实施例 5.2 中所述的类似方法, 通过反应 α -羟基亚氨基噻吩-2-乙腈与相应的磺酰氯, 制得下列实施例化合物。

实施例 7: α -(异丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈

- 通过 α -羟基亚氨基噻吩-2-乙腈与异丙基磺酰氯反应进行制备。重结晶后得到 60% 收率的 α -(异丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈的顺式-与反式-异构体 (50:50) 混合物 (¹H-NMR 分析), 为米色 25 结晶, m. p. 80-82℃ (实施例 7a)。

元素分析: C₉H₁₀N₂O₃S₂ (258.31):

		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
	计算值:	41.85	3.90	10.84	24.82
30	实测值:	41.89	3.93	10.76	24.84

浓缩母液, 另外得到 24% 产率相同物质的顺式 - 与反式异构体的 25: 75 混合物, m. p. 76-80°C (实施例 7b).

元素分析: $C_9H_{10}N_2O_3S_2$ (258.31):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
5 计算值:	41.85	3.90	10.84	24.82
实测值:	42.13	3.90	10.55	25.01

实施例 8: α - (丁磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈

10 通过 α - 羟基亚氨基噻吩 - 2 - 乙腈与丁磺酰氯反应进行制备。硅胶层析后得到 90% 收率的 α - (丁磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈的顺式 - 与反式异构体 (35: 65) 混合物 (^1H -NMR 分析), 为淡红色粘性油状物, 放置后固化成树脂状。

元素分析: $C_{10}H_{12}N_2O_3S_2$ (272.34):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
15 计算值:	44.10	4.44	10.29	23.54
实测值:	44.22	4.30	10.16	23.77

实施例 9: α - (辛磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈

20 通过 α - 羟基亚氨基噻吩 - 2 - 乙腈与 1 - 辛磺酰氯反应制得。经甲苯重结晶后得到 41% 产率 α - (辛磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈的顺式 - 与反式异构体 (78: 22) 混合物 (^1H -NMR 分析), 为淡褐色结晶, m. p. 77-82°C (实施例 9a).

元素分析: $C_{14}H_{20}N_2O_3S_2$ (328.44):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
25 计算值:	51.20	6.14	8.53	19.52
实测值:	50.94	6.10	8.56	19.56

浓缩母液进一步得到 44% 产率相同物质的顺式 - 与反式 - 异构体 (33: 67) 混合物, m. p. 48-55°C (实施例 9b).

元素分析: $C_{14}H_{20}N_2O_3S_2$ (328.44):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
30 计算值:	51.20	6.14	8.53	19.52
实测值:	51.47	6.05	8.31	19.45

实施例 10: α - (十二烷基磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈

通过 α - 羟基亚氨基噻吩 - 2 - 乙腈与十二烷基磺酰氯反应制备。经甲苯重结晶后得到 41% 产率 α - (十二烷基磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈的顺式 - 与反式异构体 (90: 10) 混合物 ($^1\text{H-NMR}$ 分析), 为淡棕色的结晶, m. p. 94.5-97°C (实施例 10a)。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (384.55):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	56.22	7.34	7.28	16.67
10 实测值:	55.95	7.23	7.54	16.72

浓缩母液并进行柱层析(硅胶, 洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯 5: 1), 进一步得到 11% 产率相同物质的顺式 - 与反式 - 异构体 (20: 80) 混合物, m. p. 66-69°C (实施例 10b)。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (384.55):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	56.22	7.34	7.28	16.67
15 实测值:	57.39	7.71	6.65	15.58

实施例 11: α - (3 - 氯丙基磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈

20 通过 α - 羟基亚氨基噻吩 - 2 - 乙腈与 3 - 氯丙烷磺酰氯反应制得。经硅胶柱层析后得到 90% 产率 α - (3 - 氯丙基磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈的顺式 - 与反式异构体 (60: 40) 混合物 ($^1\text{H-NMR}$ 分析), 为树脂形式, 放置后固化。M. p. = 56 - 58°C。

元素分析: $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (292.76):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	36.92	3.10	9.57	21.90
25 实测值:	36.71	3.19	9.20	21.99

实施例 12: α - (三氟甲基磺酰氧基亚氨基) 噻吩 - 2 - 乙腈

30 将 10 克 (0.065 摩尔) α - 羟基亚氨基噻吩 - 2 - 乙腈悬浮在 100 毫升二氯甲烷中, 然后加入 5.2 克 (0.065 摩尔) 吡啶。随后在 -30 - -20°C 下向此悬浮液中滴加入 19.5 克 (0.07 摩尔) 三氟甲磺酐。加

完之后，在-20℃下搅拌混合物 1 小时，然后再于室温下搅拌过夜。接着将反应混合物倾入到冰/水中，水相用二氯甲烷提取，并用硫酸镁干燥合并的有机相。通过硅胶过滤粗产物（洗脱剂：乙酸乙酯），浓缩溶液并在 0-5℃下贮存。一段时间后，沉淀出 5 克(26%)淡棕色结晶 α -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)噻吩-2-乙腈，m. p. 47-48℃。¹H-NMR 光谱表明其为顺式-与反式异构体的 1: 1 混合物。

元素分析: C₇H₃F₃N₂O₃S₂ (284.23):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	29.59	1.06	9.86	22.56
10 实测值:	29.92	1.11	9.89	22.61

实施例 13-14

按照实施例 1.2 的方法，通过 α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氯与相应的磺酰氯反应制备下列实施例化合物。

15

实施例 13: α -(辛磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氯

通过反应 α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氯与 1-辛烷磺酰氯制得。经硅胶层析后（洗脱剂：己烷：乙酸乙酯 4: 1）得到 77% 产率 α -(辛磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氯的顺式与反式异构体（63: 37）混合物(¹H-NMR 分析)，为略带黄色的橙色粘性油状物。

20

元素分析: C₁₇H₂₄ClN₂O₄S (352.45):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	57.93	6.86	7.95	9.10
实测值:	58.19	7.02	7.69	8.90

25

实施例 14: α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氯

通过反应 α -羟基亚氨基-4-甲氧基苄基氯与 3-氯丙烷磺酰氯制得。经硅胶层析后（洗脱剂：己烷：乙酸乙酯 4: 1）得到 50% 收率 α -(3-氯丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氯的顺式与反式异构体（58: 42）混合物(¹H-NMR 分析)，为黄橙色粘性油状物(实施例 14a)。

30

元素分析: C₁₂H₁₃ClN₂O₄S (316.76):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	45.50	4.14	8.84	10.12
实测值:	46.21	4.02	9.52	9.93

第二个层析馏份另外提供了 7% 收率 α - (3 - 氯丙基磺酰氧基亚氨基) - 4 - 甲氧基苄基氰的顺式与反式异构体 (87: 13) 混合物 (¹H-NMR 分析), 系淡黄色粘性油状物 (实施例 14b)。

元素分析: C₁₂H₁₃ClN₂O₄S (316.76):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	45.50	4.14	8.84	10.12
10 实测值:	45.82	4.11	9.08	9.97

实施例 15: 光致抗蚀剂的制备

取 65 份聚乙烯苯酚 (Mw=4000, Maruzen Chemicals), 30 份六(甲氧基甲基)密胺 (Cymel[®]303, Cyanamid) 和 5 份受试化合物进行混合。

15 将 2.5 克此混合物溶于 7.5 克 含有 1000ppm 流动调节剂 (FC430) 的乙酸 1-甲氧基 - 2 - 丙酯内。通过旋转涂布技术, 以 5000 转/分钟速度将所形成的这种溶液涂布到已抛光且用六甲基二硅氮烷处理过的硅片侧面上, 涂布时间为 30s, 硅片直径 10.2 cm (4 英寸)。结果形成厚 1 μ m 的涂层。在加热板上于 110℃ 下干燥涂敷板 60 秒钟以除去溶

20 剂, 得到厚大约 1 μ m 的膜。将如此得到的样片通过一带有不同灰色级谱区的掩模, 利用能选择性透过 365nm 波长光线 (Cannon PLA 501, 高压汞灯) 的干涉滤光片进行成影像照射。然后在 110℃ 下加热样片 60 秒, 以便照射部分发生交联反应, 此反应由照射所产生的酸催化。然后在 2.38% 四甲基氢氧化铵溶液中显影 60 秒。然后测定显影后达到

25 相当于显影前膜厚度所需的辐射剂量。膜厚度的测量采用 Zeiss Axiotron (白光干扰) 进行。所需的辐射剂量越低, 则潜在的光硬化剂的反应性就越高。结果列于表 1 内。这些结果表明, 采用本发明的光硬化剂能够得到具有高感度的负型抗蚀剂。

表 1

下述实施例的光硬化剂	在 365nm 处的感光度 [mJ/cm ²]
1	13

2	14
6	40
7a	40
8	45
9a	30
10a	50
11	50
13	15
14a	15

实施例 16: 正型抗蚀剂的制备

16a: 类似 U.Schadeli 等人在 USP 5558978 (1996) 中所述, 进行粘接料聚合物(binder polymer)的制备: 由四氢-2H-吡喃氧基苯
5 乙烯、N-羟基甲基马来酰亚胺和 N-乙酰氧基甲基马来酰亚胺组成的三元共聚物:

在 1000 毫升圆底烧瓶内, 将 56.29 克 (276 毫摩尔) 四氢-2H-吡喃氧基苯乙烯、8.76 克 (58 毫摩尔) N-羟基甲基马来酰亚胺、
35.00 克 (207 毫摩尔) N-乙酰氧基甲基马来酰亚胺和 4.0 克 过氧
10 化二苯甲酰在 400 毫升四氢呋喃中的溶液在氮气氛下于 60℃ 搅拌 4 小时。冷却反应溶液, 然后用 2 升甲醇沉淀。滤出所形成的沉淀物, 真空(20 mbar)干燥, 得到 88.1 克 (理论值的 88%) 白色粉末。

GPC(聚苯乙烯校准): $M_n=10600$, $M_w=67800$, $PD=6.4$

TGA(10℃/min): 在 170-250℃ 之间失重 25%。

15 16b: 正型 i-谱线抗蚀剂的制备

16b.1: 通过在 6 克 乙酸 1-甲氧基-2-丙酯中溶解 0.98 克 实施
例 16a 的聚合物和 20 毫克实施例 1 的光引发剂制备抗蚀剂溶液。通过
旋转涂布技术, 以 1300 转/分钟速率将此溶液涂布到 3 英寸直径的
硅片上。随后在 100℃ 干燥抗蚀剂 1 分钟, 得到涂层厚 1.1 纳米的膜。
20 采用 Ushio UXM-502 MD 型汞灯, 通过一窄带干扰滤光片和铬/石英掩模在 365nm 和 36mJ/cm² 剂量下成影像照射上述膜。然后将硅片在加热
板上于 100℃ 加热 1 分钟, 然后在 0.262N 氢氧化四甲铵水溶液中显

影，抗蚀剂膜的已照射部分溶解，而非照射部分仍然保留。得到具有良好分辨率的掩模正影像。

16b.2: 通过在 6 克 乙酸 1-甲氧基-2-丙酯中溶解 0.98 克 实施例 16a 的聚合物和 20 毫克实施例 2 的光引发剂制备抗蚀剂溶液。通过旋转涂布技术，以 1300 转/分钟速率将此溶液涂布到 3 英寸直径的硅片上。随后在 100℃干燥 1 分钟，得到涂层厚 1.1 纳米的膜。采用 Ushio UXM-502 MD 型汞灯，通过一窄带干扰滤光片和铬/石英掩模在 365nm 和 32mJ/cm² 剂量下成影像照射上述膜。然后将硅片在加热板上于 100℃加热 1 分钟，接着在 0.262N 氢氧化四甲铵水溶液中显影，抗蚀剂膜的已照射部分溶解，而非照射部分仍然保留。得到具有良好分辨率的掩模正性影像。

16b.3: 通过在 6 克 乙酸 1-甲氧基-2-丙酯中溶解 0.98 克 实施例 16a 的聚合物和 20 毫克实施例 6 的光引发剂制备抗蚀剂溶液。通过旋转涂布技术，以 1300 转/分钟速率将此溶液涂布到 3 英寸直径的硅片上。随后在 100℃干燥 1 分钟，得到涂层厚 1.1 纳米的膜。采用 Ushio UXM-502 MD 型汞灯，通过一窄带干扰滤光片和铬/石英掩模在 365nm 和 72mJ/cm² 剂量下成影像照射上述膜。然后将硅片在加热板上于 100℃加热 1 分钟，随后在 0.262N 氢氧化四甲铵水溶液中显影，抗蚀剂膜的已照射部分溶解，而非照射部分仍然保留。得到具有良好分辨率的掩模正性图形。