

# EUV 光刻胶专利分析及技术热点综述

冯 刚\*

(国家知识产权局专利局审协北京中心, 北京 100160)

**摘要:**分析了全球 EUV 光刻胶领域专利申请态势、主要申请人和技术分布,重点介绍了基体树脂和光产酸剂结构改进方面的技术热点,并展示了有价值的专利技术信息。

**关键词:** EUV 光刻胶; 专利分析; 技术热点

**中图分类号:** TN305.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)07-0011-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.003

## Overview of patent analysis and key technologies for EUV photoresist

FENG Gang\*

(Patent Examination Cooperation Center, SIPO, Beijing 100160, China)

**Abstract:** Application tendency, major applicants and technical distribution of global patents in the field of EUV are analyzed. Key technologies about molecular designing of base resins and structural improvement of photoacid generators are introduced in details. Moreover, valuable patent technical information is presented.

**Key words:** EUV photoresist; patent analysis; key technologies

光刻技术是制造智能设备、智能制造等新兴产业用高端芯片产品的核心技术。目前最成熟的光刻技术是 193 nm 浸没式光刻工艺,经多重曝光其能够实现特征尺寸已经达到 30 nm 以下。但随着摩尔定律不断演进,该光刻工艺已经很难满足 22 nm 节点以下光刻工艺对于分辨率、敏感度等性能的要求。2015 年国际半导体技术发展路线图已将曝光光源波长为 13.5 nm 的极紫外(EUV)光刻技术作为实现 22 nm 节点以下的最可行方案,与之配套的 EUV 光刻胶逐渐成为下一代光刻胶的研发重点<sup>[1-2]</sup>。

围绕 EUV 光刻胶的产业化发展,国家发布了一系列扶持政策,如《国家集成电路产业发展推进纲要》中提出“研发光刻机、刻蚀机、离子注入机等关键设备,开发光刻胶、大尺寸硅片等关键材料”;国家重点支持的高新技术领域(2015)中提到“高分辨率光刻胶及配套化学品作为精细化学品重要组成部分,是重点发展的新材料技术”;《中国制造 2025》重点领域技术路线图中明确将 EUV 光刻技术及 EUV 光刻胶列为新一代信息技术产业的发展重点之一。目前,除了高端光刻机,缺乏与之配套的高品质光刻胶一直是我国芯片产业发展的重要瓶颈。随着中美贸易摩擦将芯片国产化困境日益突显出来,尽快推动国内高端光刻胶产业快速发展,避免产业升级受制于人,已经到了刻不容缓的地步。

为此,全面了解全球 EUV 光刻胶的专利态势,准确把握提升光刻胶质量的关键技术,对于助力国内高端光刻胶产业发展而言,就显得十分必要。

## 1 EUV 光刻胶专利分析

考虑到日本公司相关技术总量和核心技术数量都在本领域占据绝对领先地位,对日本专利文献进行分析意义重大。为此,通过日本特许厅编制的 F-Term 分类号为入口展开专利分析。

### 1.1 专利申请态势

表 1 示出了 EUV 光刻胶领域全球专利申请量逐年变化情况。

表 1 EUV 光刻胶领域全球专利申请量态势

年份	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
申请量/件	6	2	7	11	15	23	48
年份	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
申请量/件	60	57	48	61	68	104	100
年份	2012	2013	2014	2015	2016	2017	
申请量/件	127	164	92	42	21	15	

由表 1 可以看出,相对于上世纪 90 年代末就达到技术成熟期的 ArF、KrF 类浸没式光刻胶而言, EUV 光刻胶受制于技术研发难度,在 2004 年以前一直处于技术孕育期。2005 年之后,由于光刻胶分子结构设计取得突破,相关专利申请量开始呈现稳

收稿日期:2018-11-22;修回日期:2019-05-26

作者简介:冯刚(1981-),男,工学硕士,副研究员,研究方向为材料学,通讯联系人,010-53962233,45095066@qq.com。

定稳长。2011 年前后,由于摩尔定律演进开始明显受制于浸没式光刻胶曝光极限,EUV 光刻胶发展受到极大关注,因而相关申请量呈爆发式增长。2014 年以后,随着 EUV 光刻技术进入成熟期,相关专利申请量有所下降。由于专利文献公开滞后,距离统计日期越近,申请量统计误差越大。

## 1.2 主要申请人

表 2 示出了 EUV 光刻胶领域主要申请人的 EUV 专利申请数量。

表 2 EUV 光刻胶领域主要申请人专利申请量

排名	申请人	申请量/件	排名	申请人	申请量/件
1	富士胶片	422	6	DOW	19
2	信越化学	137	7	东京应化	14
3	住友化学	119	8	JSR	12
4	罗姆哈斯	54	9	出光兴产	11
5	松下电器	23	10	三星电子	10

由表 2 可以看出,申请量排名前十位的申请人中,日本公司占有七席,并且富士胶片、信越化学、住友化学排名前三位,其申请量遥遥领先其他申请人,日本在 EUV 光刻胶领域的技术优势十分明显。

## 1.3 技术分布

表 3 示出了 EUV 光刻胶领域相关专利申请中涉及光刻胶性能的出现频次分布。此处的频次通过统计标引相关性能的 F-Term 分类号出现频次获得。

表 3 EUV 光刻胶领域专利申请性能指标频次分布

性能	分辨率	敏感度	图案形状	显影性能	其他
频次	229	221	220	106	51

由表 3 可以看出分辨率、敏感度、图案形状、显影性能是最受关注的性能指标,表明 EUV 光刻胶领域的技术改进多是围绕这些性能的改善而进行的。

进一步地,需要厘清本领域究竟采用哪些技术手段来获得良好的分辨率、敏感度、图案形状等光刻胶性能。表 4 示出了 EUV 光刻胶领域相关专利申请所涉及的主要性能指标的技术频次分布。

由表 4 可以看出,F-Term 分类号 2H125/AJ、2H125/AH、2H125/AF 出现频次较高,其含义解释如下:2H125/AJ 表示侧链具有酸或碱不稳定性基团的高分子(加成聚合物),2H125/AH 表示侧链具有酸或碱不稳定性基团的高分子(缩合聚合物),2H125/AF 的分类含义是产酸剂。可见,改善分辨

表 4 EUV 光刻胶领域专利申请主要性能指标的技术频次分布

F-Term	频次			
	分辨率	敏感度	图案外观	显影性能
2H125/AL	170	148	154	99
2H125/AK	10	10	8	0
2H125/AJ	1816	1619	1632	844
2H125/AH	1200	1078	1073	560
2H125/AG	2	4	5	0
2H125/AF	1812	1684	1689	835
2H125/AE	163	137	167	54

率、敏感度、图案形状、显影性能的技术手段相互重叠,均重点围绕具有酸或碱不稳定性基团的基体树脂、产酸剂的分子结构设计展开。

## 2 技术热点

在上述专利分析结论的基础上,通过对 2H125/AF、2H125/AH、2H125/AJ 进一步细分的 F-Term 分类号的出现频次进行统计,获取对 EUV 光刻胶基体树脂和产酸剂分子结构设计的改进重点。以下结合重点专利申请进一步详细介绍。

### 2.1 基体树脂的结构改进

#### 2.1.1 酸不稳定单元

以缩醛、缩酮、酯或醚的键合形式,采用酸不稳定基团对基体树脂中部分酚羟基或羧基进行保护,以增大曝光显影后光刻胶曝光部分与未曝光部分的溶解对比度,一直以来都是提升光刻胶性能的研究重点。

基体树脂中典型的缩醛结构见图 1、酯基结构见图 2。

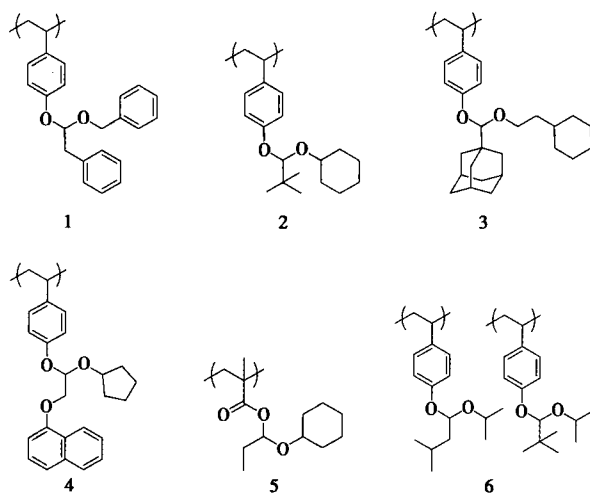


图 1 基体树脂中典型的缩醛结构

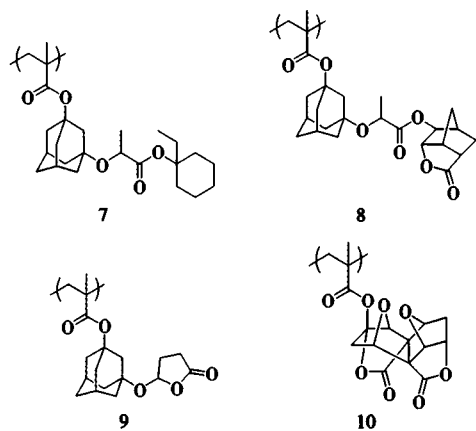


图2 基体树脂中典型的酯基结构

稻崎毅等报道了基体树脂中酚羟基上的氢原子被特定的酸不稳定性基团取代(如式1—式4所示),由于所述酸不稳定性基团在酸作用下分解产生的碳正离子(如Cardo阳离子)通过芳基不稳定化,与普通酸不稳定性基团相比,其酸分解反应的活化能更高,从而抑制室温附近酸不稳定性基团的分解反应,消除酸不稳定性基团分解反应与光产酸中和反应之间的竞争,从而改善光刻胶的分辨率和粗糙度<sup>[3-6]</sup>。EUV曝光评价显示,这类基体树脂能够获得25 mJ/cm<sup>2</sup>以下的敏感度和5 nm以下的线宽粗糙度(LWR)。同时,滝沢裕雄等报道了在基体树脂中引入质量分数为35%以上用于羧基保护的脱保护活化能低的缩醛结构(如式5),可以提高光刻胶的敏感度和对比度<sup>[7-8]</sup>。

使用如式6所示的含有多种缩醛保护基的基体树脂,这些保护基体积依次减小,酸分解反应速度依次增大,使得基体树脂在酸作用下所发生的脱保护基团反应分多个阶段进行,从而能够获得良好的酸分解反应速度和酸扩散的平衡,膜中酸分解反应均一进行,进而获得良好的图案形状和粗糙特性<sup>[9]</sup>。

除了缩醛基团外,特定的酯基也可以作为酸不稳定基团。山下裕子等报道了如式7—式9所示的通过金刚烷基连接的乙基环己基酯、脂环族内酯等酯基结构<sup>[10]</sup>;落合光良等报道了在基体树脂中引入如式10所示的大体积脂环族内酯单元<sup>[11]</sup>,含有所述单元的基体树脂其光刻图形的分辨率可以达到20 nm。当与光产酸单元或大体积光产酸剂配合使用时,可以进一步改善光刻胶的分辨率和粗糙特性<sup>[12]</sup>。

田中匠等报道了含有至少两个内酯结构的大体积脂环族甲基丙烯酸酯单元的基体树脂(如式10所示),其具有良好的粗糙特性和较少的涂布缺陷<sup>[13]</sup>。

### 2.1.2 光产酸单元

为抑制光产酸在光刻胶未曝光部分中的扩散,比较可行的途径之一是将光产酸剂共价键合至基体树脂分子内,以限制光产酸剂阴离子部分的自由迁移。

基体树脂中典型的光产酸单元见图3。

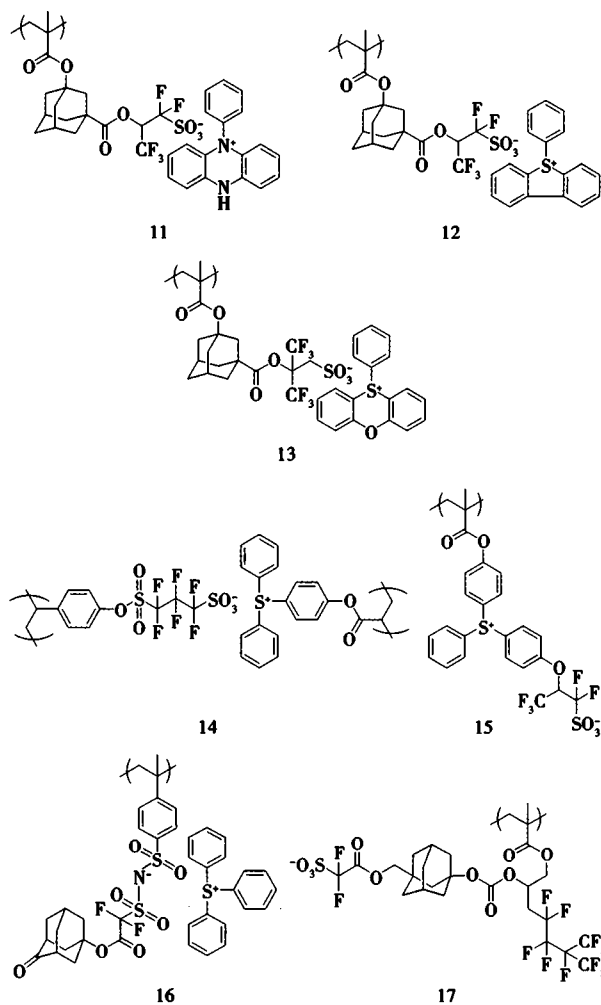


图3 基体树脂中典型的光产酸单元

在基体树脂的大体积酸不稳定基团上共价键合光产酸剂(如式11和式12所示),可以有效抑制光产酸扩散,由此可以改善分辨率和LWR<sup>[13]</sup>。尤其是式11中苯环与NH基键合形成的阳离子有助于发挥酸扩散抑制效果,同时该基体树脂对140~300 nm的带外光敏感度低,可以避免曝光时带外光对光刻胶敏感度的影响。将此类基体树脂与具有大体积脂环族结构的光产酸剂配合使用,可以进一步提升光产酸抑制效果。

大橋正樹等报道了在设计光产酸单元时,在磺基 $\alpha$ 位不引入亲电子基团(如三氟甲基),而在 $\beta$ 位引入亲电子基团(如式13所示),可以将光产酸

的酸强度控制在适宜范围内,从而改善主要受酸扩散影响的 LWR 性能<sup>[14]</sup>。

在基体树脂中同时分别引入含有阴离子部分的单元和含有阳离子部分的单元(如式 14 所示),通过阴离子部分与阳离子部分形成离子对而产生拟交联,可以提高光刻胶膜的玻璃化转变温度,抑制光产酸扩散,进而改善光刻图形的分辨率和 LER。曝光时上述拟交联被解除,由此能够提高溶解对比度和敏感度<sup>[15]</sup>。

大橋正樹等报道了在基体树脂中引入阴离子部分和阳离子部分共价键合成一体的光产酸单元(如式 15 所示),可以避免在曝光时产生的挥发性磺酸和挥发性铈阳离子分解物,降低光刻胶的产气量<sup>[16]</sup>。

此外,西村崇等报道了使用含有结构新颖的阴离子部分的光产酸单元(如式 16 所示),可以获得 47% 的图形崩塌宽容度(pattern collapse margin)<sup>[17]</sup>。坂本宏等报道了进一步增加光产酸单元中氟原子含量(如式 17 所示),可以进一步改善粗糙特性,经 EUV 曝光评价,其线边缘粗糙度(LER)约 3 nm<sup>[18]</sup>。

### 2.1.3 酚基单元

基体树脂中典型的酚基单元见图 4。

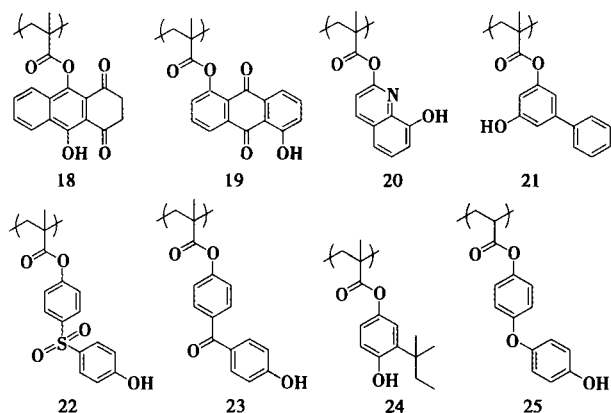


图 4 基体树脂中典型的酚基单元

畠山潤等报道了在正型光刻胶基体树脂分子中引入含有羟基蒽醌、羟基-2,3-二氢-1,4-蒽二酮、羟基喹啉、联苯酚、羟基二苯砜、羟基二苯酮等长共轭结构(如式 18—式 24 所示),或者被叔丁基或叔胺基等强供电子性基团取代基的酚基,由此都能获得很好的增感效果<sup>[19]</sup>。这些结构中的苯基既能提高光刻胶对 EUV 曝光的敏感度,又能抑制其在碱显影液中的溶胀。此外,具有这些结构的光刻胶在碱显影液中的溶解速度较低,可以减少显影后的膜损失。芳环结构中含有 N 杂原子的增感单元,还具有光产酸扩散抑制作用。EUV 曝光评价显示,使用这

些基体树脂的光刻胶,其敏感度约 10 mJ/cm<sup>2</sup>,分辨率约 20 nm,线宽粗糙度可以小于 4.0,综合性能十分优异。此外,在基体树脂中引入类似结构的羟基二苯醚甲基丙烯酸酯(如式 25 所示),也能改善光刻胶的分辨率<sup>[20]</sup>。

### 2.1.4 高 $T_g$ 单元

适当提高基体树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ ),可以在一定程度上起到抑制光产酸扩散的作用,同时有利于增强光刻图形的耐蚀刻性。

基体树脂中典型的高  $T_g$  单元见图 5。

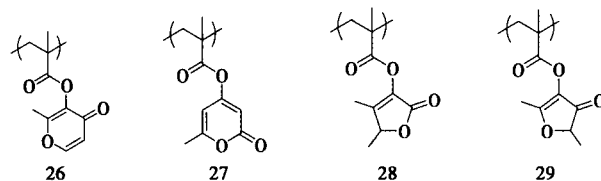


图 5 基体树脂中典型的高  $T_g$  单元

畠山潤等报道了使用具有 4-吡喃酯、2-吡喃酯、焦糖呋喃、呋喃酮等结构的甲基丙烯酸酯单体(如式 26—式 29 所示),可以提高基体树脂的  $T_g$ ,从而获得良好的酸扩散抑制能力,由此实现高分辨率和低线宽粗糙度<sup>[21]</sup>。优选地,在所述结构的环碳原子上引入甲基或乙基等疏水取代基,还可以抑制显影后光刻图形的膜损失。EUV 曝光评价显示,使用这类基体树脂的光刻胶其分辨率可以达到 20 nm 以下,同时 LWR 低于 4 nm。

### 2.1.5 其他功能单元

基体树脂中典型的其他功能单元见图 6。

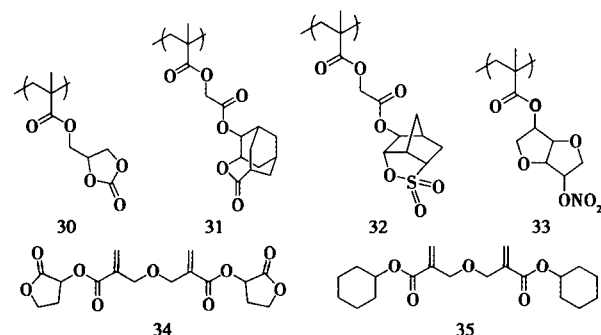


图 6 基体树脂中典型的其他功能单元

在基体树脂中引入含有环状碳酸酯、大体积脂环族内酯等结构的单元(如式 30 和式 31 所示),可以改善光刻胶的焦点宽容度(focus margin, DOF),经 EUV 曝光评价,其 DOF 约 150 nm<sup>[22]</sup>。在基体树脂中引入如式 32 所示的大体积脂环族磺酸内酯结构,其在 EUV 曝光评价中表现出约 2.24 nm 的低 LER<sup>[23]</sup>。

畠山潤等报道了使用含有异山梨醇硝酸酯的甲基丙烯酸酯单体制备基体树脂(如式 33 所示),由于其中存在较多亲水性醚键,与疏水性高的酸不稳定单元组合,在显影时可以获得高溶解对比度<sup>[24]</sup>。而且该单体中的醚键和硝基具有强极化作用,对光产酸扩散具有极好的抑制效果。

吉田勲等报道了使用带有两个酸不稳定基团的双官能单体制备基体树脂(如式 34 和式 35 所示),可以改善光刻胶的敏感度,EUV 曝光测试 20 nm<sup>[25]</sup>。优选地,所述酸不稳定基团具有内酯结构,由此可以进一步提高光刻图形的崩塌宽容度。

此外,在基体树脂中引入含有 Mg、Cu、Zn 或 Cs 的(甲基)丙烯酸盐、苯乙烯酸盐或乙烯基羧酸盐单元,可以防止图案写入中充电,而且其中的金属离子可以与光产酸发生离子交换,起到猝灭剂的作用<sup>[26]</sup>。

## 2.2 光产酸剂的结构改进

### 2.2.1 阴离子部分

由于光产酸的扩散与光产酸剂阴离子部分的结构密切相关,因而对阴离子部分进行结构改进有助于进一步提升光刻胶的性能。

光产酸剂阴离子部分的典型结构见图 7。

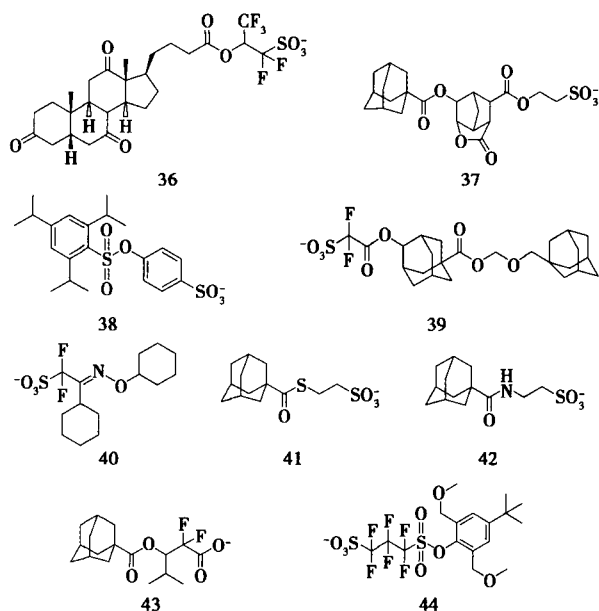


图 7 光产酸剂阴离子部分的典型结构

在光产酸剂的阴离子部分引入大体积的取代基,如脂环基、芳香基等(如式 36—式 39 所示),可以抑制光产酸剂产生的光产酸在光刻胶膜未曝光区域内的扩散,从而使光刻胶能够获得良好的图案崩塌宽容度和粗糙特性<sup>[27]</sup>。

土村智孝等报道了以  $\alpha$  位被氟原子取代的烷

基磺酸作为阴离子部分(如式 40 所示),能够降低光产酸剂的表面自由能,当涂膜时能够均匀分散在光刻胶膜内部,不会发生向光刻胶膜表面的迁移,由此能够获得优异的光刻图形<sup>[28]</sup>。优选地,该光产酸剂的阴离子部分还具有其他高极性基团或大体积基团,由此能够抑制该光产酸剂的扩散性,避免光产酸侵入未曝光区域,进而可以提高光刻胶的分辨率和曝光宽容度。EUV 曝光评价显示,使用此类光产酸剂的光刻胶,其分辨率可以达到 17.8 nm。

在光产酸剂的阴离子部分引入—S—、仲胺基、叔胺基等高极性基团(如式 41 和式 42 所示),其与基体树脂中的酚羟基形成氢键或分子间相互作用,使得所述光产酸剂能够均匀分布在光刻胶膜内,从而获得良好的光刻图形和较低的 LER<sup>[29]</sup>。EUV 曝光评价显示,使用该光产酸剂的光刻胶其敏感度为 10.3 mJ/cm<sup>2</sup>,分辨率为 20 nm,LER 为 3.8 nm。

土門大将等报道了以  $\alpha$  位被氟原子取代的羧酸作为光产酸剂的阴离子部分(如式 43 所示),由于其产生的光产酸酸性强于普通羧酸,但弱于芳基磺酸,因而其能够切断对酚羟基上的保护基团,但不会发生不希望的切断反应,由此可以使光刻胶获得 5 nm 以下的低 LER<sup>[30]</sup>。优选地,该阴离子部分具有双环或三环的刚性结构,可以进一步抑制光产酸的扩散。

在正型化学放大光刻胶中使用具有至少两个可交联基团(如羟甲基或烷氧基甲基)的光产酸剂(如式 44 所示),曝光后可以抑制光产酸的扩散性,从而能够提高敏感度、分辨率和耐干蚀刻性,并且浮渣特性和曝光后延迟稳定性优异<sup>[31]</sup>。EUV 曝光评价显示,使用该光产酸剂的正型光刻胶其敏感度为 18.6 mJ/cm<sup>2</sup>,分辨率为 20.0 nm,LER 为 4.5 nm。

### 2.2.2 阳离子部分

光产酸剂阳离子部分的典型结构见图 8。

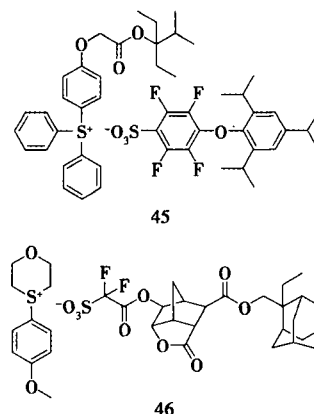


图 8 光产酸剂阳离子部分的典型结构

横川夏海等报道了在芳基鎗盐的芳环上引入对光产酸反应性高的低活化能基团(如式 45 所示)<sup>[32]</sup>,在曝光时可以提高其对光产酸的反应性,进而获得良好的分辨率和光刻图案形状。

坂本宏等报道了使用具有如式 46 所示的阳离子部分的光产酸剂,可以赋予光刻胶良好的线边缘粗糙度<sup>[33]</sup>。EUV 曝光评价表明,使用该光产酸剂的光刻胶,其 LER 可以低至 2.08 nm。

### 2.2.3 其他改进

滝沢裕雄等报道了具有甜菜碱结构且阳离子部分和阴离子部分连接在同一分子上的光产酸剂<sup>[34]</sup>。曝光时,该光产酸剂的阳离子部分分解后分子量变小,其结果是光刻胶曝光部分对碱显影液的溶解性增大而提升溶解对比度,从而能够获得良好的分辨率,而且还能使光刻胶保持较低的产气量(约 3.0%)。

选用光产酸 LogP 值(正辛醇/水分配系数的对数值)在 3.0 以下且分子量为 430 以上的光产酸剂,曝光后加热(PEB)时光产酸能够均匀扩散,从而得到分辨率和 LWR 俱佳的光刻图形<sup>[35]</sup>。

## 3 结语

日本在 EUV 光刻胶领域技术优势明显,其技术研发动态值得国内相关产业界及时关注和跟进。EUV 光刻胶的分辨率、敏感度、图案形状、显影性能是最受关注的性能指标,对于这些性能的提高目前主要围绕基体树脂和光产酸剂的结构改进而进行。在基体树脂中引入特定的酸不稳定单元、光产酸单元、酚基单元,对光产酸剂的阴离子部分进行分子设计,均是值得关注的技术热点。

### 参考文献

- [1] 韦亚一.超大规模集成电路先进光刻理论与应用[M].北京:科学出版社,2016:519-526.
- [2] 鹿国庆,吴义恒,李伶俐,等.应用于 22 nm 及以下节点的极紫外光刻胶研究进展[J].科学技术与工程,2016,16(11):120-127.
- [3] 稻崎毅,土村智孝.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これらを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法:特開 2013-47784A[P].2013-03-07.
- [4] 稻崎毅,川端健志,土村智孝,等.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これらを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法:特開 2013-214053A[P].2013-10-17.
- [5] 稻崎毅,川端健志,土村智孝,等.光化射线或辐射敏感树脂组合物,由其制备的光化射线或辐射敏感膜和形成图案的方法:CN103608728B[P].2017-07-25.
- [6] 稻崎毅,土村智孝.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これらを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法:特開 2013-11738A[P].2013-01-17.
- [7] 滝沢裕雄,平野修史,横川夏海,等.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これらを用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイス:特開 2014-41327A[P].2014-03-06.
- [8] 滝沢裕雄,平野修史,横川夏海,等.パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス:特開 2014-41328A[P].2014-03-06.
- [9] 横川夏海,滝沢裕雄,椿英明.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、これらを用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、並び電子デバイス:特開 2013-195844A[P].2013-09-30.
- [10] 山下裕子,安藤信雄,市川幸司.樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-79235A[P].2016-05-16.
- [11] 落合光良,山下裕子,市川幸司.樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-89125A[P].2016-05-23.
- [12] 山下裕子,西村崇,市川幸司.樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-80783A[P].2016-05-16.
- [13] 田中匠,古谷創,後藤研由.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法:特開 2017116880A[P].2017-06-29.
- [14] 大橋正樹,畠山潤,福島将大,等.化合物、高分子化合物、レジスト組成物、及びパターン形成方法:特開 2017-31377[P].2017-02-09.
- [15] 土村智孝,高橋秀知,平野修史.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにこれらを用いたレジスト膜及びパターン形成方法:特開 2012-48075A[P].2012-03-08.
- [16] 大橋正樹,畠山潤.スルホニウム塩、高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法:特開 2014-1259A[P].2014-01-09.
- [17] 西村崇,向井裕子,市川幸司.塩、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-47920A[P].2016-04-07.
- [18] 坂本宏,市川幸司.塩、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンを製造方法:特開 2016-108325A[P].2016-06-20.
- [19] 畠山潤,提箸正義.ポジ型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法:特開 2015-18069[P].2015-01-29.
- [20] 山下裕子,市川幸司.化合物、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-89124A[P].2016-05-23.
- [21] 畠山潤,長谷川幸士,提箸正義.ポジ型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法:特開 2015-166833A[P].2015-09-24.
- [22] 藤田真吾,荒木香,市川幸司.レジスト組成物:特開 2016-35570A[P].2016-03-17.
- [23] 吉田昌史,荒木香,市川幸司.レジスト組成物:特開 2016-35567A[P].2016-03-17.

(下转第 18 页)

用水源水质逐渐复杂化致使原水水质化验结果日益复杂;净化后出水少量残留,水质依旧达到或接近国家生活饮用水标准。换句话说,传统的净水技术和现行的监测项目对环境激素去除乏力和监测有限。

## 1.2 残留组分的威胁共性

对生活饮用水而言,常规水处理系统能够去除大部分环境激素。最不利和最危险的情况是环境激素进入管网,增加生活饮用水的潜在风险。管网末梢可能残留组分的特征:性质可能更稳定,分解周期

可能更长,对人体的威胁可能更大。目前已见报道的生活饮用水中可能残留的环境激素对人体的健康风险,主要包含下述三大类型<sup>[9]</sup>:有机化工原料<sup>[10-13]</sup>,大多数该类物质具有致癌风险,可诱发人体疾病,诱导人体细胞恶性转化;有机农药<sup>[14-16]</sup>,大多数该类物质毒性较大,易残留,极易富集于生物体以及水体和土壤中;重金属元素<sup>[16-17]</sup>,绝大部分可在人体内效仿激素,诱导细胞恶性转化,对人体健康构成潜在危害。详见表1。

表1 我国生活饮用水中可能残留环境激素的健康风险

类型	主要污染对象	健康风险
有机化工原料	双酚 A (BPAs)	致癌风险;生殖、发育、免疫和神经毒性;可能引发心脏病;低剂量诱发雌激素效应;干扰体内正常分泌物质的合成、释放、转运、代谢和结合
	邻苯二甲酸酯 (PAEs)	增加女性乳腺癌风险;干扰内分泌;效仿雌性激素;损害男性生殖系统健康
	多氯联苯 (PCBs)	致癌风险;生殖、免疫和神经等毒性;诱发脑部、皮肤和内脏疾病;脂溶性
有机农药	酯类农药	对人体急性毒作用与有机磷农药相似;代谢残留常滞留在土壤和水体中
	有机磷农药	损害人体免疫功能;高残留;尤其对水生生物属高毒;毒性强
	有机氯农药	对人、畜毒性较大;对酶和蛋白质亲和力较高;生物富集极强;极易累积于水体沉积物中;脂溶性;化学性质比有机磷类稳定、持久、难降解
重金属元素	砷、铬、镍等	致癌风险;少部分毒性极强,人体摄入极微量即可干扰人体代谢等功能

## 2 饮用水源环境激素的现状分析

### 2.1 水源污染引发净水工艺压力

饮用水安全面临着水源地污染、输配管网污染

和水处理工艺更新三大难题<sup>[18]</sup>,其中源头污染相对突出,大量暴露的废弃物是主要污染源。目前大多数地表饮用水源均会检出重金属和有机质,甚至水源地水库的浓度更高,其中一部分严重污染;水体底

(上接第16页)

- [24] 畠山潤,長谷川幸士.ポジ型レジスト材料並びこれを用いたパターン形成方法:特開 2015-138236A[P].2015-07-30.
- [25] 吉田敷,市川幸司.化合物、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンを製造方法:特開 2016-98350A[P].2016-05-30.
- [26] 畠山潤.ポジ型レジスト材料並びこれを用いたパターン形成方法:特開 2012-181511A[P].2012-09-20.
- [27] 土門大将,増永恵一,提箸正義,等.スルホニウム塩、レジスト組成物及びパターン形成方法:特開 2015-117200A[P].2015-06-25.26nm 4 LER.
- [28] 土村智孝,後藤研由.感活性光線性又は感放射線性組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、レジスト膜付きマスクブランクスのパターン形成方法:WIPO, 2017169746A1[P].2017-10-05.
- [29] 土村智孝.化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスク及びパターン形成方法、並びに、電子デバイスの製造方法及び電子デバイス:特開 2015-34963A[P].2015-02-19.
- [30] 土門大将,増永恵一,渡邊聡,等.化学増幅型ポジ型レジスト

組成物及びレジストパターン形成方法:特開 2015-169790A[P].2015-09-28.

- [31] 鶴田拓也,土村智孝,八尾忠輝.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、及び、フォトマスク:特開 2014-16478A[P].2014-01-30.
- [32] 横川夏海,滝沢裕雄,平野修史,等.化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス:特開 2014-199357A[P].2014-10-23.
- [33] 坂本宏,市川幸司.塩、酸発生剤、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法:特開 2016-130240A[P].2016-07-21.
- [34] 滝沢裕雄,土村智孝.感活性光線性又は感放射線性組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法及びレジスト膜、並びにこれらを用いた電子デバイスの製造方法及び電子デバイス:特開 2013-167826A[P].2013-08-29.
- [35] 岩戸薫.感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法:特開 2014-160143A[P].2014-09-04.■