



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I837443 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：109142463

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 02 日

(51) Int. Cl. :

C08G63/685 (2006.01)**C09D167/00 (2006.01)****C09D7/40 (2018.01)****G03F7/09 (2006.01)****G03F7/11 (2006.01)****G03F7/16 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：2019/12/31

美國

62/955,773

(71) 申請人：南韓商羅門哈斯電子材料韓國公司 (南韓) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：朴璉洪 PARK, JIN-HONG (KR)；姜紐璉 GHANG, YOO-JIN (KR)；金秀雄 KIM, SUWOONG (KR)；辛柔琳 SHIN, YOU-RIM (KR)；李晶真 LEE, JUNG-JUNE (KR)；沈載倫 SIM, JAE HWAN (KR)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW I280459B

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 43 頁

(54) 名稱

塗料組成物、經塗覆的基底及形成電子裝置的方法

(57) 摘要

一種塗料組成物，其包含含有異氰尿酸酯基團和可交聯基團的可交聯聚酯聚合物；交聯劑；以及酸催化劑，其中該可交聯聚酯聚合物和該交聯劑中的至少一種包括含碘聚合物。

A coating composition comprising a crosslinkable polyester polymer comprising an isocyanurate group and a crosslinkable group; a crosslinker; and an acid catalyst, wherein at least one of the crosslinkable polyester polymer and the crosslinker comprises an iodine-containing polymer.

I837443

【發明摘要】

【中文發明名稱】 塗料組成物、經塗覆的基底及形成電子裝置的方法

【英文發明名稱】 COATING COMPOSITION, COATED SUBSTRATE AND
METHOD OF FORMING ELECTRONIC DEVICE

【中文】

一種塗料組成物，其包含含有異氰脲酸酯基團和可交聯基團的可交聯聚酯聚合物；交聯劑；以及酸催化劑，其中該可交聯聚酯聚合物和該交聯劑中的至少一種包括含碘聚合物。

【英文】

A coating composition comprising a crosslinkable polyester polymer comprising an isocyanurate group and a crosslinkable group; a crosslinker; and an acid catalyst, wherein at least one of the crosslinkable polyester polymer and the crosslinker comprises an iodine-containing polymer.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 塗料組成物、經塗覆的基底及形成電子裝置的方法

【英文發明名稱】 COATING COMPOSITION, COATED SUBSTRATE AND
METHOD OF FORMING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 極紫外光刻(「EUVL」)係替代光學光刻用於特徵尺寸小於20 nm的體積半導體製造之領先技術選擇之一。極短的波長(13.4 nm)係多代技術所需的高解析度之關鍵促成因素。此外，整個系統概念-掃描曝光、投影光學、掩模格式和抗蝕劑技術-與用於當前光學技術的概念非常相似。與前幾代光刻技術一樣，EUVL由抗蝕劑技術、曝光工具技術和掩模技術組成。關鍵挑戰係EUV光源功率和生產量。EUV光源功率的任何改進都將直接影響當前嚴格的抗蝕劑靈敏度規範。實際上，EUVL成像中之主要問題係抗蝕劑靈敏度，靈敏度越低，所需的光源功率就越大，或者完全曝光抗蝕劑所需之曝光時間就越長。功率水平越低，雜訊對印刷線的線邊緣粗糙度(「LER」)之影響越大。

【0002】 改善EUVL靈敏度係關鍵促成因素。已經表明，EUV光吸收截面和二次電子產生率係EUVL靈敏度之關鍵因素。增加EUVL光阻劑靈敏度的一種方法係藉由增加其在13.5 nm處之吸收截面，這係可以使用已知的原子吸收來進行理論計算的材料之原子特性。構成抗蝕劑材料的典型原子(諸如碳、氧、氫和

氮) 在13.5 nm處具有很弱的吸收。氟原子具有稍高的吸收，並且已被用於尋找高EUV吸收之光阻劑。

【0004】 碘具有非常高的EUV光吸收截面。含碘的單體和相應的聚合物可用於光刻加工。該等材料主要應用於抗蝕劑組成物而不是底層組成物，除了美國專利案號9005873 B2，其描述了具有含有鹵素原子的酚醛清漆樹脂之底層組成物。仍然需要在具有高的乾蝕刻速率的底層組成物中使用的富含碘的單體和相應的聚合物，以賦予外塗覆的EUV光阻劑改善的靈敏度。

【發明內容】

【0005】 提供了一種塗料組成物，其包含含有異氰脲酸酯基團和可交聯基團的可交聯聚酯聚合物；交聯劑；以及酸催化劑，其中該可交聯聚酯聚合物和該交聯劑中的至少一個種包括含碘聚合物。

【0006】 另一方面提供了一種經塗覆的基底，其包括佈置在基底上的塗料組成物的層；以及佈置在該塗料組成物的層上的光阻劑層。

【0007】 仍另一方面提供了一種形成電子裝置的方法，該方法包括在基底上施加塗料組成物的層；將該塗料組成物固化以形成底層膜；將光阻劑組成物的層施加在該底層膜上以形成光阻劑層；將該光阻劑層以圖案方式暴露於輻射；以及使所暴露的光阻劑層顯影，以提供抗蝕劑浮雕圖像。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0008】現在將詳細參考示例性方面，其實例在本說明書中進行說明。在這方面，本發明之示例性方面可以具有不同的形式並且不應該被解釋為限制於在本文中闡述的描述。因此，下面僅描述示例性方面，以解釋本說明書之多個方面。本文所用的術語僅是為了描述具體方面之目的並且不旨在限制。

【0009】如本文使用的，術語「一個/一種 (a, an)」和「該」不表示數量的限制，並且除非在本文中以其他方式指出或與上下文明顯矛盾，否則被解釋為包括單數和複數二者。除非以其他方式明確指出，否則「或」意指「和/或」。與數量結合使用的修飾詞「約」包括所述值，並具有上下文所指定的含義（例如包括與特定數量的測量相關之誤差程度）。本文所揭露的全部範圍包括端點，並且該端點彼此可獨立組合。後綴「(s)」旨在包括其修飾的術語的單數和複數二者，由此包括至少一個該術語。「視需要的」或「視需要」意指隨後描述的事件或情況可能發生或可能不發生，並且該描述包括該事件發生的例子以及其沒有發生的例子。術語「第一」、「第二」和類似術語在本文不表示順序、數量、或重要性，而是用於將一個元件與另一個進行區分。當一個元件被稱為係「在」另一個元件「之上」時，它可以與該另一個元件或可能存在於其間的插入元件直接接觸。相反，當一個元件被稱為係「直接在」另一個元件「之上」時，不存在插入元件。應當理解，可以在各方面中以任何合適的方式來組合所描述的方面的元件、元件、限制和/或特徵。

【0010】如本文所用，術語「烴基」係指具有至少一個碳原子和至少一個氫原子的有機化合物，其視需要在指示的地方被一個或多個取代基取代；「烷基」係指直鏈或支鏈的飽和的烴，其具有指定的碳原子數並且具有為1的化合價；「仲烷基」係指具有為2的化合價的烷基；「羥烷基」係指被至少一個羥基（-OH）取代的烷基；「烷氧基」係指「烷基-O-」；「羧酸基」係指具有式「-C(=O)-OH」的基團；「環烷基」係指具有其中全部環成員係碳的一個或多個飽和環的單價基

團；「環伸烷基」係指具有為2的化合價的環烷基；「烯基」係指具有至少一個碳碳雙鍵的直鏈或支鏈的單價烴基；「烯氧基」係指「烯基-O-」；「伸烯基」係指具有為2的化合價的烯基；「環烯基」係指具有至少三個碳原子、具有至少一個碳碳雙鍵的非芳香族環狀的二價烴基；「炔基」係指具有至少一個碳碳三鍵的單價烴基；「芳基」係指單價芳香族單環或多環環系統，並且可以包括具有稠合到至少一個環烷基或雜環烷基環上的芳香族環的基團；「伸芳基」係指具有為2的化合價的芳基；「烷基芳基」係指已被烷基取代的芳基；「芳基烷基」係指已被芳基取代的烷基；「芳氧基」係指「芳基-O-」；以及「芳硫基」係指「芳基-S-」。

【0011】 前綴「雜」意指該化合物或基團包括作為代替碳原子的雜原子的至少一個成員（例如，1、2、3、或4、或更多個雜原子），其中該雜原子各自獨立地是N、O、S、Si、或P；「雜烷基」係指具有代替碳的1-3個雜原子的烷基；「雜環烷基」係指具有作為代替碳的環成員的1-3個雜原子的環烷基；「雜環伸烷基」係指具有為2的化合價的雜環烷基；「雜芳基」係指具有作為代替碳的環成員的1-4個雜原子的芳香族基團。

【0012】 術語「鹵素」意指氟（氟代）、氯（氯代）、溴（溴代）、或碘（碘代）的單價取代基。前綴「鹵代」意指包括代替氫原子的氟代、氯代、溴代、或碘代取代基中一個或多個的基團。可以存在鹵素基團（例如溴和氟）的組合或僅氟基團。

【0013】 「取代的」意指該基團上的至少一個氫原子被另一個基團替代，前提係不超過所指定的原子的正常價。當取代基係側氧基（即，=O）時，則碳原子上的兩個氫被替代。取代基或變數的組合係可允許的。可以存在於「取代的」位置上的示例性基團包括但不限於，硝基（-NO₂）、氰基（-CN）、羥基（-OH）、側氧基（=O）、胺基（-NH₂）、單-或二-(C₁₋₆)烷基胺基、烷醯基（如C₂₋₆烷醯基

如醯基)、甲醯基(-C(=O)H)、羧酸或其鹼金屬或銨鹽、C₂₋₆烷基酯(-C(=O)O-烷基或-OC(=O)-烷基)、C₇₋₁₃芳基酯(-C(=O)O-芳基或-OC(=O)-芳基)、醯胺基(-C(=O)NR₂, 其中R係氫或C₁₋₆烷基)、甲醯胺基(-CH₂C(=O)NR₂, 其中R係氫或C₁₋₆烷基)、鹵素、巯基(-SH)、C₁₋₆烷基硫基(-S-烷基)、氰硫基(-SCN)、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₉烷氧基、C₁₋₆鹵代烷氧基、C₃₋₁₂環烷基、C₅₋₁₈環烯基、具有至少一個芳香族環的C₆₋₁₂芳基(例如苯基、聯苯基、萘基等, 每個環係取代或未取代的芳香族的)、具有1至3個分開的或稠合的環以及6至18個環碳原子的C₇₋₁₉芳基烷基、具有1至3個分開的或稠合的環以及6至18個環碳原子的芳基烷氧基、C₇₋₁₂烷基芳基、C₄₋₁₂雜環烷基、C₃₋₁₂雜芳基、C₁₋₆烷基磺醯基(-S(=O)₂-烷基)、C₆₋₁₂芳基磺醯基(-S(=O)₂-芳基)、或甲苯磺醯基(CH₃C₆H₄SO₂-)。當基團係取代的時, 指示的碳原子數係基團中的碳原子的總數, 除了任何取代基的那些。例如, 基團-CH₂CH₂CN係被氰基取代的C₂烷基。

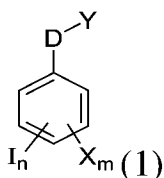
【0014】 術語「(甲基)丙烯酸酯」包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯二者, 術語「(甲基)烯丙基」包括甲基烯丙基和烯丙基二者, 並且術語「(甲基)丙烯醯胺」包括甲基丙烯醯胺和丙烯醯胺二者。

【0015】 諸位發明人已經發現, 衍生自目前揭露的含碘的聚酯和/或(甲基)丙烯酸酯聚合物的抗蝕劑底層膜可以在EUV光刻期間改善抗蝕劑靈敏度。目前揭露的抗蝕劑底層膜還可以實現比可比較的含鹵素的酚醛清漆樹脂更高的乾蝕刻速率, 如美國專利揭露號2012/004029 A1中所揭露的。例如, 本發明之塗料組成物可以獲得為可比較的含鹵素的酚醛清漆樹脂的乾蝕刻速率的至少約兩倍的乾法蝕刻速率。

【0016】 因此, 一方面提供了一種塗料組成物, 其包含可交聯聚酯聚合物; 交聯劑; 以及酸催化劑。可交聯聚酯聚合物包含異氰脲酸酯基團和可交聯基團。可交聯聚酯聚合物和交聯劑中的至少一個包含含碘聚合物。

【0017】塗料組成物的可交聯聚酯聚合物不交聯（即，非交聯），使得可以在塗料組成物中的組分交聯之前，將塗料組成物施加到基材上。除非上下文另有明確說明，否則可交聯聚酯聚合物可以是均聚物、共聚物、或低聚物。例如，可交聯聚酯聚合物可以是具有相同的重複結構單元的均聚物。可替代地，可交聯聚酯聚合物可以是具有兩個或更多個不同的重複結構單元的共聚物，並且可以是例如無規共聚物或嵌段共聚物。

【0018】在一個方面，可交聯聚酯聚合物係衍生自具有式 (1) 之化合物的含碘聚酯聚合物：



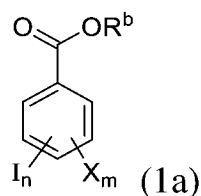
【0019】在式 (1) 中，D 係單鍵、或未取代或取代的 C₁₋₄ 伸烷基。應當理解，式 (1) 中的「I」係碘原子。在式 (1) 中，m 係 0 至 4 的整數，典型地是 0 或 1；n 係 1 至 3 的整數；並且 m 和 n 的和小於 6，典型地是 1 至 4、或 1 至 3、或 2 至 3 的整數。含碘聚酯聚合物 (1) 之至少一個氫原子被獨立地選自羥基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基及其組合的官能基取代。其中，羥基、羧基、或烷氧基係較佳的。

【0020】在式 (1) 中，Y 係 -H、-OH、-C(O)OH、-C(O)OR^b、或環氧基，其中，R^b 係氫、未取代或取代的 C₁₋₁₀ 烷基、未取代或取代的 C₃₋₃₀ 環烷基、未取代或取代的 C₁₋₃₀ 雜環烷基、未取代或取代的 C₆₋₃₀ 芳基、未取代或取代的 C₇₋₃₀ 芳基烷基、未取代或取代的 C₁₋₃₀ 雜芳基、或者未取代或取代的 C₃₋₃₀ 雜芳基烷基。

【0021】在式 (1) 中，每個 X 獨立地是 -F、-Cl、-Br、羥基、氰基、硝基、胺基、醯胺基、胍基、脞基、羧酸基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、未取代或取代的 C₁₋₃₀ 烷基、未取代或取代的 C₂₋₃₀ 烯基、未取代或取代的 C₂₋₃₀ 炔基、

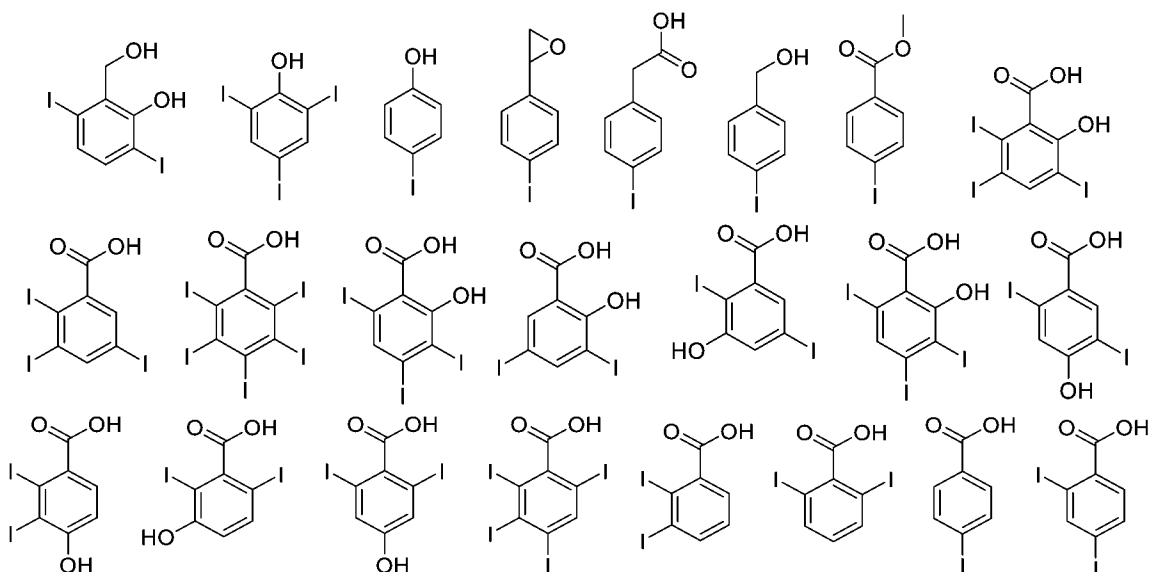
未取代或取代的C₁₋₃₀烷氧基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烯基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烯基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳氧基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳硫基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳氧基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳硫基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基。

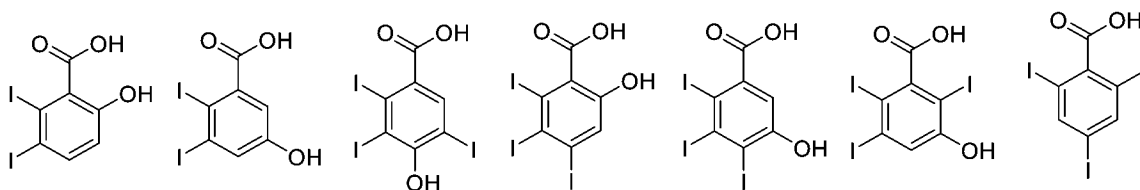
【0022】 在一個方面，具有式 (1) 之化合物可以是具有式 (1a) 之化合物：



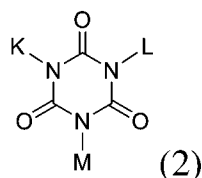
【0023】 在式 (1a) 中，I、X、m和n與式 (1) 中的相同。在式 (1a) 中，R^b係未取代或取代的C₁₋₁₀烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基。含碘聚酯聚合物 (1a) 之至少一個氫原子被獨立地選自羥基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基及其組合的官能基取代。其中，羥基、羧基、或烷氧基係較佳的。

【0024】 合適的具有式 (1) 之化合物包括例如以下：





【0025】 在一個方面，可交聯聚酯聚合物包含衍生自具有式 (2) 之單體的異氰尿酸酯重複單元：



【0026】 在式 (2) 中，K、L和M各自獨立地是直鏈或支鏈的C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基羰基、C₁₋₁₀烷醯氧基，其每一個視需要被羧酸基取代，或直鏈或支鏈的C₁₋₁₀經烷基，其視需要被C₁₋₅烷氧基羰基或C₁₋₅烷氧基取代。

【0027】 在式 (2) 中，對於K、L和M，C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基羰基、C₁₋₁₀烷醯氧基和C₁₋₁₀經烷基中的每一個視需要被鹵素、胺基、硫醇基、環氧基、醯胺基、C₁₋₅烷基、C₃₋₈環烷基、C₃₋₂₀雜環烷基、C₂₋₅烯基、C₁₋₅烷氧基、C₂₋₅烯氧基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₇₋₁₀烷基芳基、或C₇₋₁₀烷基芳氧基中的至少一個取代。C₃₋₈環烷基和C₃₋₂₀雜環烷基可以在至少一個環碳原子上視需要被側氧基基(=O)取代。聚酯聚合物(2)之至少一個氫原子被獨立地選自經基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基及其組合的官能基取代。其中，經基、羧基、或烷氧基係較佳的。

【0028】 可交聯聚酯聚合物和可交聯含碘聚酯聚合物可以藉由常規的縮聚技術形成，例如像，描述於Zeno W. Wicks, Jr, Frank N. Jones, S. Peter Pappas, 「Organic Coatings, Science and Technology [有機塗料科學與技術]」，第246-257頁 (John Wiley & Sons [約翰威利父子公司], 1999, 第二版) 及其中的參考文獻，或描述於Houben-Weyl, 「Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Makromolekulare Stoffe, Polyester [有機化學方法, 第E20卷, 大分子物質, 聚酯]」，

第1405-1429頁。(Georg Thieme Verlag, Stuttgart [喬治蒂姆出版社，斯圖加特] 1987) 及其中的參考文獻。一方面，將二醇或多元醇與二元羧酸或多元羧酸裝入到常規的聚合容器中，並在約150至280°C反應數小時。視需要，可以使用酯化催化劑以減少反應時間。還應理解，可以使用多元羧酸的酯化衍生物(如多元羧酸的二甲基酯或酸酐)來製備聚酯。示例性的多元醇和多元羧酸包括異氰脲酸酯多元醇和異氰脲酸酯多元羧酸。聚酯聚合物可以是直鏈或支鏈的。

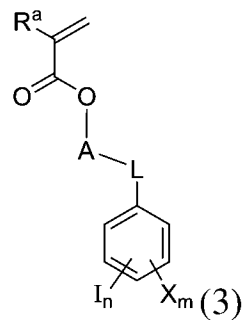
【0029】 合適的二元醇和多元醇包括但不限於乙二醇、二甘醇、三甘醇和高級聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇和高級聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及其他丁二醇、1,5-戊二醇及其他戊二醇、己二醇、癸二醇、以及十二烷二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊二醇、新戊四醇、環己烷二甲醇、二新戊四醇、1,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-苯二甲醇、2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇、異亞丙基雙(對伸苯基-氧基丙醇-2)、4,4'-二羥基-2,2'-二苯丙烷、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇(或1,3-環己烷二甲醇和1,4-環己烷二甲醇的混合物，可以是順式或反式)、山梨糖醇等、或其組合。

【0030】 在一個方面，可以使用任何合適的方法由衍生自具有式 (2) 之聚酯聚合物以及具有式 (1) 之化合物製備含碘聚酯聚合物。可以選擇反應條件和組分，以適應聚酯聚合物和具有式 (1) 之化合物中的每一個的反應性官能基。在另一方面，含碘聚酯聚合物可以由具有式 (1) 之化合物與異氰脲酸酯先質，如三(羥乙基)異氰脲酸酯、三(羧乙基)異氰脲酸酯、1,2-丙二醇、丙二醇單甲基醚等，在提供含碘聚酯聚合物的有效條件下反應來製備。

【0031】 較佳的是，本發明之可交聯聚合物將具有1,000至10,000,000克/莫耳(g/mol)、更典型地2,000至10,000 g/mol的重量平均分子量(Mw)以及500至1,000,000 g/mol的數目平均分子量(Mn)。分子量(Mw或Mn)藉由凝膠滲透層析法(GPC)適當地確定。

【0032】塗料組成物進一步包含交聯劑。本發明之交聯劑可以是小分子交聯劑或聚合物交聯劑，如含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物。可交聯聚合物和交聯劑中的至少一種包含含碘聚合物。如本文所用，「含碘聚合物」係指含碘聚酯聚合物或含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物。

【0033】在一個方面，交聯劑包括衍生自具有式 (3) 之單體的含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物：



【0034】在式 (3) 中， R^a 係氫、氟、氰基、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基，典型地是氫。

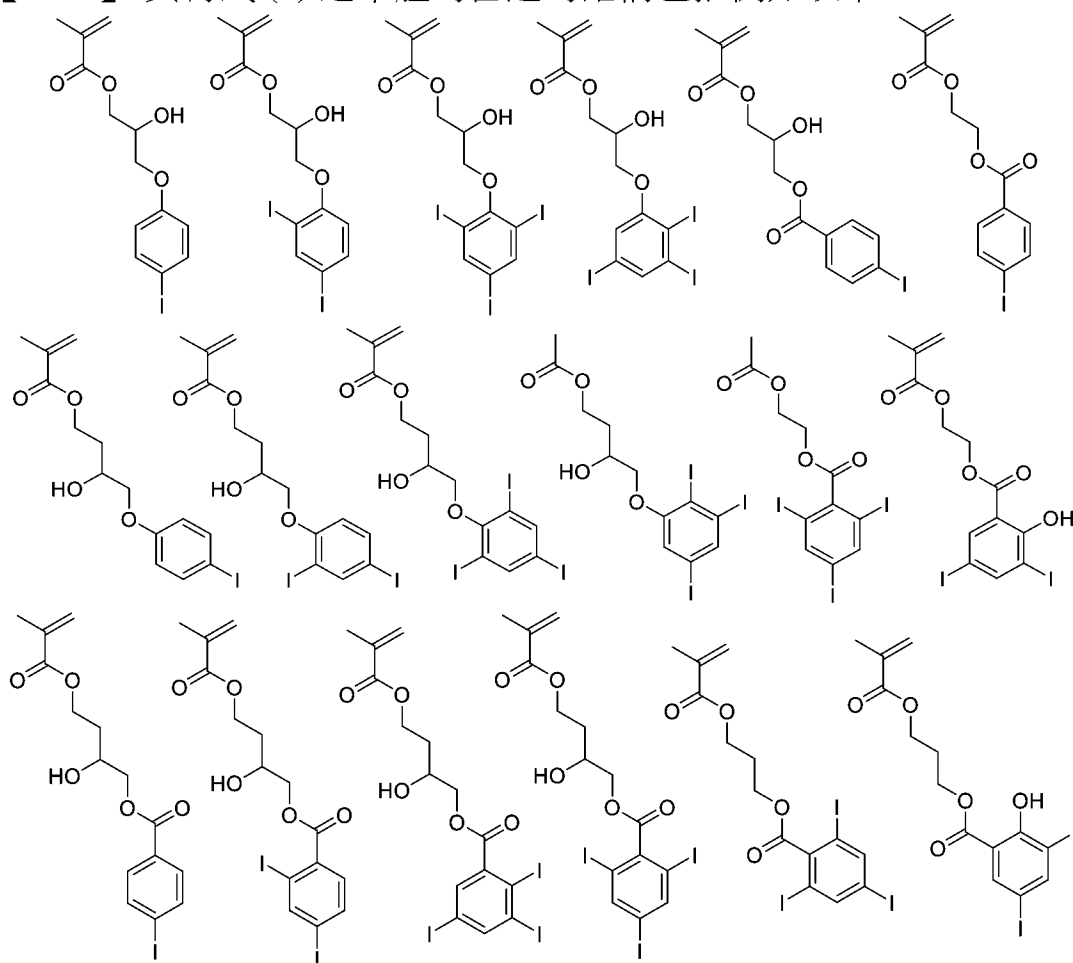
【0035】應當理解，式 (3) 中的「I」係碘原子。在式 (3) 中， m 係 0 至 4 的整數，典型地是 0 或 1； n 係 1 至 3 的整數；並且 m 和 n 的和小於 6，典型地是 1 至 4、或 1 至 3、或 2 至 3 的整數。

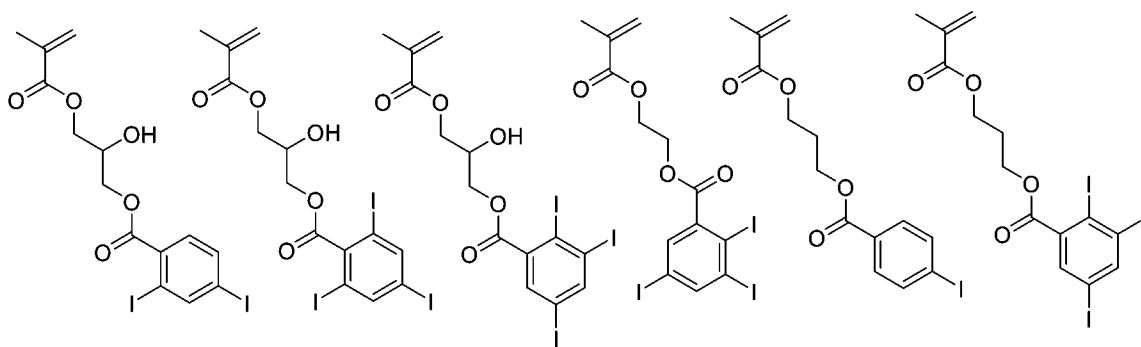
【0036】在式 (3) 中， L 係 $-O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-O(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)O-$ 、 $-NH(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)NH-$ 、 $-NH(CO)-$ 、 $-(CO)NH-$ 、 $-SO_2-$ 、或 $-SO-$ 。較佳的是， L 係 $-O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、或 $-(C=O)O-$ 。

【0037】在式 (3) 中， A 係未取代或取代的 C_{1-30} 伸烷基、未取代或取代的 C_{3-30} 環伸烷基、未取代或取代的 C_{1-30} 雜環伸烷基、未取代或取代的 C_{6-30} 伸芳基、未取代或取代的二價 C_{7-30} 芳基烷基、未取代或取代的 C_{1-30} 雜伸芳基、或者未取代或取代的二價 C_{3-30} 雜芳基烷基。較佳的是， A 係未取代或取代的 C_{1-30} 伸烷基，例如被羥基取代的 C_{1-10} 伸烷基。

【0038】 在式 (3) 中，每個X獨立地是-F、-Cl、-Br、羥基、氰基、硝基、胺基、醯胺基、胍基、脞基、羧酸基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、未取代或取代的C₁₋₃₀烷基、未取代或取代的C₂₋₃₀烯基、未取代或取代的C₂₋₃₀炔基、未取代或取代的C₁₋₃₀烷氧基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烯基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烯基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳氧基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳硫基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳氧基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳硫基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基。其中，羥基係較佳的。

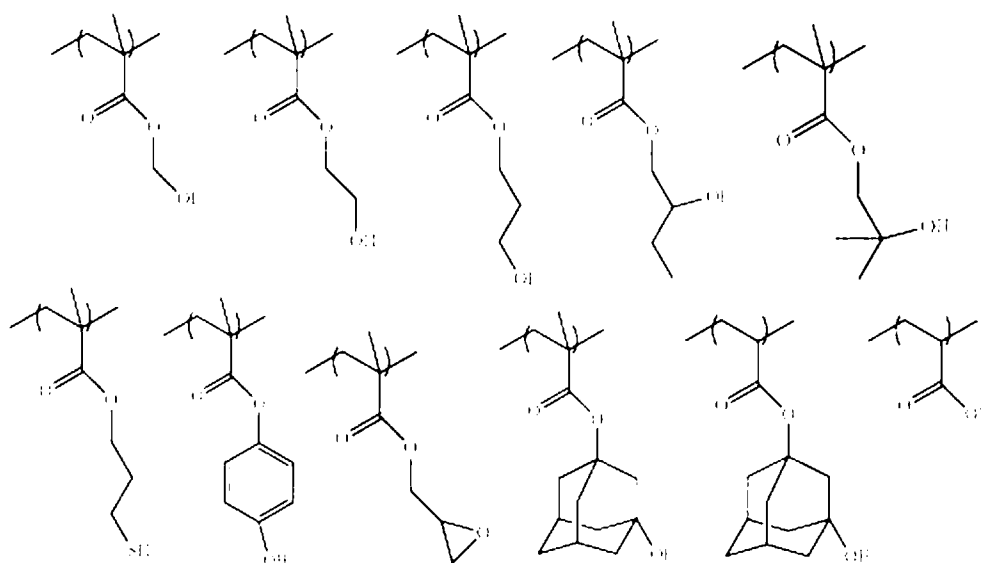
【0039】 具有式 (3) 之單體的合適的結構包括例如以下：

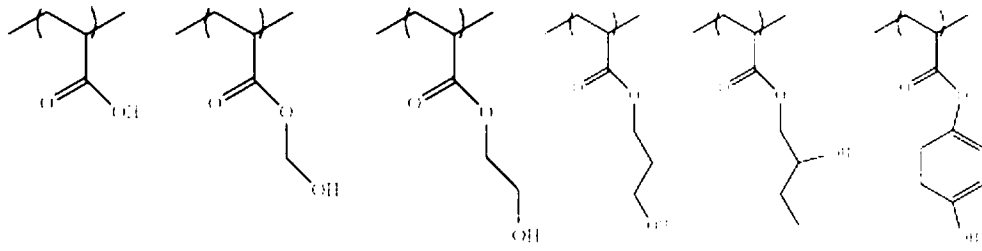




【0040】含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以是具有衍生自具有式 (3) 之單體的單元的均聚物，可以是具有衍生自具有式 (3) 之不同單體的不同單元的共聚物，或者可以是具有除衍生自具有式 (3) 之單體的單元之外的額外單元的共聚物。

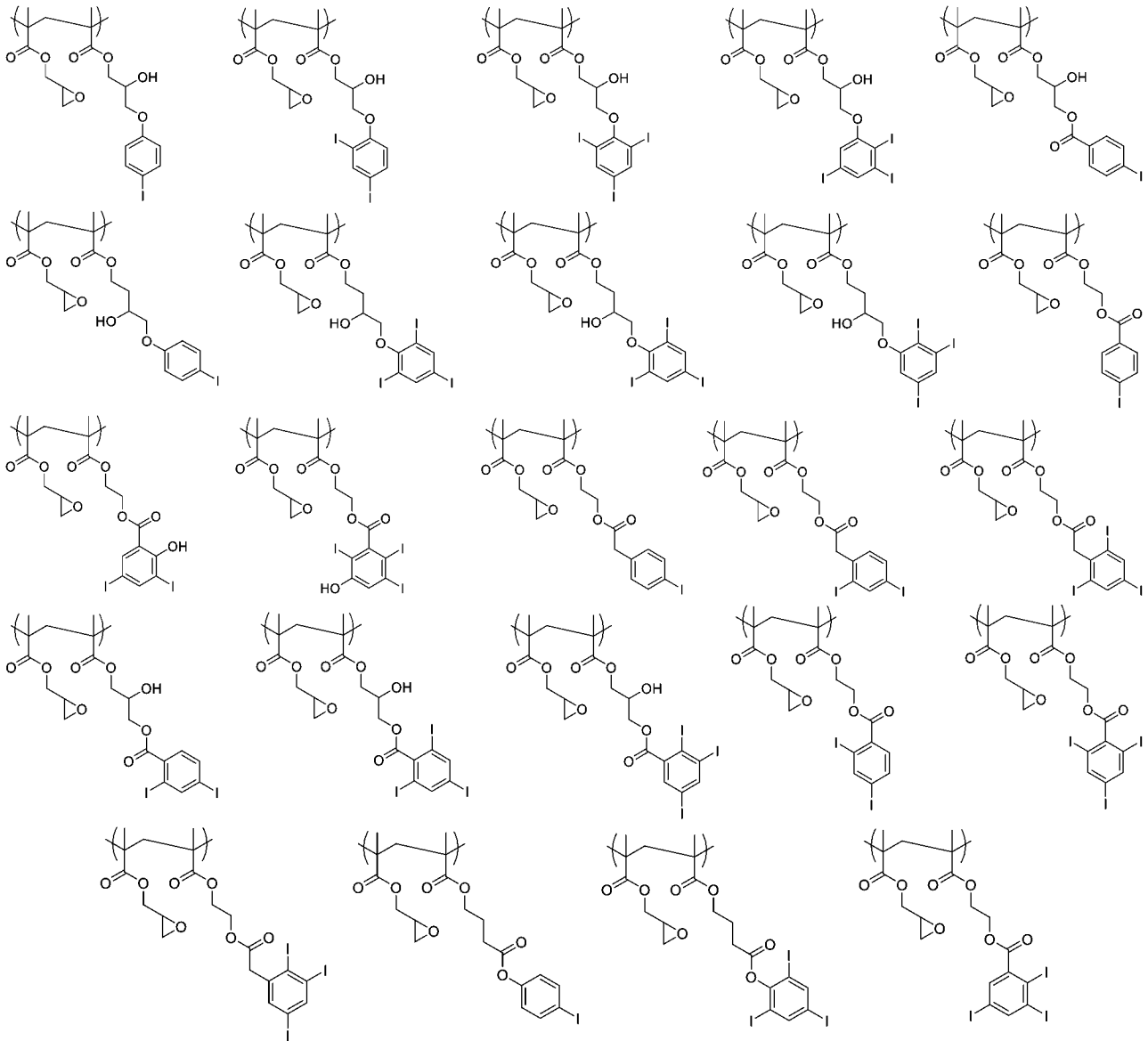
【0041】在一些方面，含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以衍生自進一步包含可交聯基團（如經基）的含碘單體。在另一方面，含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以進一步包含衍生自交聯單體（即，「交聯單元」）的結構單元，該交聯單體係不含碘的共聚單體。合適的交聯單體或交聯單元係具有與聚酯聚合物和含碘聚酯聚合物的可交聯基團反應的取代基的那些，並且可以包括具有側經基、硫醇基、環氧基等的單元。提供交聯官能度的示例性結構單元（其被稱為交聯單元）包括以下：





【0042】較佳的是，交聯單體包含環氧基。包含環氧基交聯單元的示例性

含碘聚(甲基)丙烯酸酯聚合物如下：



【0043】在一個方面，基於含碘聚(甲基)丙烯酸酯聚合物，該含碘聚(甲基)丙烯酸酯聚合物可以包含10至99 mol%、或30至99 mol%、或80至98 mol%的衍生自式(3)之重複單元以及1至90 mol%、或1至70 mol%、或2至20 mol%的交聯單元。在另一方面，基於含碘聚(甲基)丙烯酸酯聚合物，該含碘聚(甲基)

丙烯酸酯聚合物可以包含10至90 mol%、較佳的是20至60 mol%的衍生自式 (3) 之重複單元以及10至90 mol%、較佳的是40至80 mol%的交聯單元。

【0044】 含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以包含不同於具有式 (3) 之單體的其他重複結構單元以及交聯單元。其他重複結構單元可以包括例如出於調節塗料組成物的特性（如蝕刻速率和溶解度）目的的一種或多種額外單元。示例性額外單元可以包括為了溶解度的一種或多種（甲基）丙烯酸酯；為了更快的蝕刻速率的乙烯基醚、乙烯基酮、和乙烯基酯；較佳的是在側鏈上沒有可交聯基團。基於含胺聚合物，一種或多種額外單元（如果存在於該含胺聚合物中）可以以最高達69 mol%、較佳的是5至50 mol%的量使用。

【0045】 可以使用本領域中的任何方法來製備聚合物交聯劑，如含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物。例如，對應於本文描述的結構單元並且包括可聚合基團的一種或多種單體可以作為單體組成物組合，並且該單體隨後聚合以形成聚合物。示例性可聚合基團包括，但不限於，（甲基）丙烯酸酯、縮水甘油醚、N-乙烯基、乙烯基醚、乙烯基酯、乙烯基醯胺、苯乙烯、（甲基）丙烯醯胺、氰基丙烯酸酯、1,3-二烯、碳酸乙烯基酯、胺基甲酸乙烯基酯、馬來醯亞胺、 α -烯烴、衣康酸、乙烯基矽烷、烷氧基矽烷、鹵代矽烷、炔基等。含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以藉由在任何合適條件下聚合單體組成物來獲得，例如藉由在有效溫度下加熱、在有效波長下用光化輻射輻照、或其組合。該單體組成物可以進一步包括添加劑，如溶劑、聚合引發劑、固化催化劑、和類似物。

【0046】 此類溶劑的實例包括但不限於：烴，如烷烴、氟化烴、和芳香烴，醚，酮，酯，醇，及其混合物。特別合適的溶劑包括十二烷、均三甲苯、二甲苯、二苯醚、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、己內酯、2-庚酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、丙二醇單甲醚、癸醇、以及三級丁醇。

【0047】 含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物可以具有1,000至100,000克/莫耳（g/mol）、較佳的是2,000至50,000 g/mol、更較佳的是2,500至25,000 g/mol、甚至更較佳的是3,000至20,000 g/mol的重量平均分子量（ M_w ）。分子量可以藉由凝膠滲透層析法（GPC）測定。較佳的分子量將允許在合成期間較高的產量以及較低的溶脹/對該塗料組成物在使用時所接觸的溶劑的較高的汽提耐受性，例如在間隙填充、底層塗料、底部抗反射塗料（BARC）、光阻劑、和顯影劑材料中使用的溶劑。較高的溶脹/較低的汽提耐受性可能導致在外塗覆的光阻劑的圖案化期間圖案坍塌。

【0048】 含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物的多分散指數（PDI）沒有特別限制。在一個方面，PDI係1.05或更大、較佳的是1.05至2.0、更較佳的是1.2至2.0。

【0049】 其他不含碘的交聯劑係與可交聯聚合物進行酸催化交聯的任何交聯劑。可用於本發明之交聯劑包括例如：三乙烯基苯、二乙烯基甲苯；二乙烯基吡啶、二乙烯基萘和二乙烯基二甲苯；以及如乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基環己烷、甲基丙烯酸烯丙酯（「ALMA」）、乙二醇二甲基丙烯酸酯（「EGDMA」）、二乙二醇二甲基丙烯酸酯（「DEGDMA」）、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（「TMPTMA」）、二乙烯基苯（「DVB」）、甲基丙烯酸縮水甘油酯、2,2-二甲基丙烷1,3二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯、

甘油丙氧基三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇單羥基五丙烯酸酯、二乙烯基矽烷、三乙烯基矽烷、二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基矽烷、甲基三乙烯基矽烷、二苯基二乙烯基矽烷、二乙烯基苯基矽烷、三乙烯基苯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、四乙烯基矽烷、二甲基乙烯基二矽氧烷、聚(甲基乙烯基矽氧烷)、聚(乙烯基氫矽氧烷)、聚(苯基乙烯基矽氧烷)、四(C₁-C₈)烷氧基甘脲如四甲氧基甘脲和四丁氧基甘脲、及其組合。

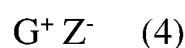
【0050】 可用於本發明之酸催化劑包括游離酸和酸產生劑。與本發明之塗料組成物相容並催化可交聯聚合物和交聯劑的交聯的任何游離酸適用於本發明。游離酸的實例包括但不限於磺酸，如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸和三氟甲磺酸。塗料組成物可以包含一種催化劑或可以包含兩種或更多種不同的酸催化劑。

【0051】 酸催化劑可以是熱酸產生劑 (TAG)，其係當加熱時能夠產生酸性部分的化合物。熱酸產生劑可以是非離子的或離子的。合適的非離子熱酸產生劑包括例如對甲苯磺酸環己酯、對甲苯磺酸甲酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸環己酯、硝基苄基酯、苯偶姻甲苯磺酸酯、甲苯磺酸2-硝基苄基酯、三(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-三酮、有機磺酸的烷基酯、對甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、草酸、鄰苯二甲酸、磷酸、樟腦磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、三異丙基萘磺酸、5-硝基鄰甲苯磺酸、5-磺基水楊酸、2,5-二甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟癸醯基萘磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘酚-5-磺酸、2-甲氧基-4-羥基-5-苯甲醯基-苯磺酸、以及它們的鹽、及其組合。合適的離子熱酸產生劑包括例如十二烷基苯磺酸三乙胺鹽、十二烷基苯二磺酸三乙胺鹽、對甲苯磺酸銨鹽、磺酸鹽，如碳環芳基（例如苯基、萘基、蒽基等）和雜芳基（例如噻吩基）磺酸鹽、脂肪族磺酸鹽和苯磺酸鹽。活化時產生磺酸的化合物通常是合適的。較佳的熱酸

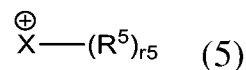
產生劑包括對甲苯磺酸銨鹽及其氟化衍生物。在實施方式中，酸催化劑包括N-苄基-N,N-二甲銨三氟甲磺酸酯。

【0052】 酸催化劑可以是光酸產生劑（PAG），其係當暴露於活化輻射時能夠產生酸性部分的化合物。合適的光酸產生劑包括例如硫化物和鎢類化合物。光酸產生劑包括但不限於二苯基碘六氟磷酸鹽、二苯基碘六氟砷酸鹽、二苯基碘六氟銻酸鹽、二苯基對甲氧基苯基三氟甲磺酸鹽、二苯基對甲苯基三氟甲磺酸鹽、二苯基對異丁基苯基三氟甲磺酸鹽、二苯基對三級丁基苯基三氟甲磺酸鹽、三苯基銻六氟磷酸鹽、三苯基銻六氟砷酸鹽、三苯基銻六氟銻酸鹽、三苯基銻三氟甲磺酸鹽、(4-三級丁基苯基)四亞甲基銻(3-羥基金剛烷基酯)-四氟丁磺酸鹽)、(4-三級丁基苯基)四亞甲基銻(金剛烷基酯)-四氟丁磺酸鹽)和二丁基萘基銻三氟甲磺酸鹽。較佳的PAG包括四亞甲基銻化合物。

【0053】 在塗料組成物中使用的合適的光酸產生劑包括本文揭露的用於外塗覆的光阻劑組成物的光酸產生劑。關於光酸產生劑在底層塗料組成物中的此種用途的討論，參見美國專利6,261,743。例如，光酸產生劑可以是具有式(4)之小分子化合物：

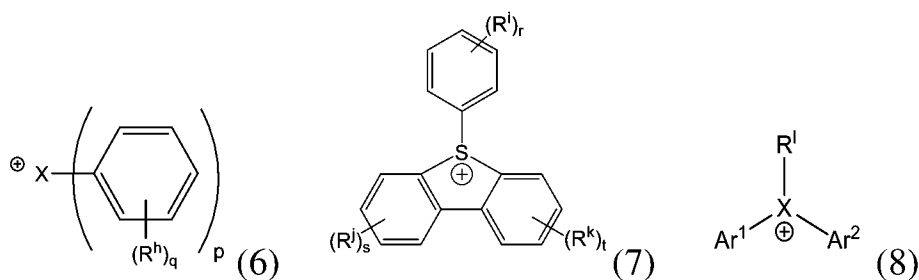


其中G具有式(5)：



【0054】 在式(5)中，X可以是S或I。每個R⁵附接至X並且可以獨立地是C₁₋₃₀烷基；多環或單環的C₃₋₃₀環烷基；多環或單環C₆₋₃₀芳基；或包含前述中至少一項的組合。r₅可以是2或3，前提係當X係I時，r₅係2，並且當X係S時，r₅係2或3。在式(4)中，Z可以包括磺酸、磺醯亞胺或磺醯胺的陰離子。

【0055】 例如，陽離子G⁺可以具有式(6)、(7)或(8)：



其中當X係I或S時， R^h 、 R^i 、 R^j 和 R^k 係未取代的或取代的並且各自獨立地是經基、腓、鹵素、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 氟烷基、 C_{3-30} 環烷基、 C_{1-30} 氟環烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 烷氧基羰基烷基、 C_{3-30} 烷氧基羰基烷氧基、 C_{3-30} 環烷氧基、 C_{5-30} 環烷氧基羰基烷基、 C_{5-30} 環烷氧基羰基烷氧基、 C_{1-30} 氟烷氧基、 C_{3-30} 氟烷氧基羰基烷基、 C_{3-30} 氟烷氧基羰基烷氧基、 C_{3-30} 氟環烷氧基、 C_{5-30} 氟環烷氧基羰基烷基、 C_{5-30} 氟環烷氧基羰基烷氧基、 C_{6-30} 芳基、 C_{6-30} 氟芳基、 C_{6-30} 芳氧基、或 C_{6-30} 氟芳氧基，其每一個係未取代的或取代的； Ar^1 和 Ar^2 獨立地是 C_{10-30} 稠合的或單鍵連接的多環芳基； R^l 係孤對電子，其中X係I，或 C_{6-20} 芳基，其中X係S；p係2或3的整數，其中當X係I時，p係2，並且當X係S時，p係3，q和r各自獨立地是0至5的整數，並且s和t各自獨立地是0至4的整數。

【0056】 在式 (6)、(7)、和 (8) 中， R^h 、 R^i 、 R^j 和 R^k 中的至少一項可以是酸可裂解基團。在一個方面，酸可裂解基團可以是 (i) 三級 C_{1-30} 烷氧基（例如三級丁氧基）、三級 C_{3-30} 環烷氧基、三級 C_{1-30} 氟烷氧基，(ii) 三級 C_{3-30} 烷氧基羰基烷基、三級 C_{5-30} 環烷氧基羰基烷基、三級 C_{3-30} 氟烷氧基羰基烷基，(iii) 三級 C_{3-30} 烷氧基羰基烷氧基、三級 C_{5-30} 環烷氧基羰基烷氧基、三級 C_{3-30} 氟烷氧基羰基烷氧基，或 (iv) 包括部分-O-C(R^{11} R 12)-O-的 C_{2-30} 縮醛基團（其中 R^{11} R 12 各自獨立地是氫或 C_{1-30} 烷基）。

【0057】 塗料組成物可以進一步包含任何合適的溶劑或溶劑混合物。合適的溶劑包括例如一種或多種氧基異丁酸酯，特別是2-經基異丁酸甲酯、2-經基異丁酸、乳酸乙酯，或乙二醇醚，如2-甲氧基乙基醚（二甘醇二甲醚）、乙二醇單

甲基醚和丙二醇單甲基醚中的一種或多種；具有醚和羥基部分兩者的溶劑，如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇和乙氧基丙醇；酯，如甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯和其他溶劑，如二元酯、碳酸丙烯酯和 γ -丁內酯。

【0058】 溶劑中乾組分的濃度將取決於若干因素，如施加方法。一般來說，塗料組成物的總固體含量可以是塗料組成物總重量的0.1至20 wt%，較佳的是，塗料組成物的總固體含量可以是塗料組成物總重量的0.1至5 wt%。

【0059】 基於塗料組成物的總固體，該塗料組成物中可交聯聚合物的量可以是55至98.9 wt%，例如60至90 wt%。

【0060】 基於塗料組成物的總固體，該塗料組成物中交聯劑的量可以是1至40 wt%，例如3至20 wt%。

【0061】 基於塗料組成物的總固體，該塗料組成物中酸催化劑的量可以是0.1至5 wt%、較佳的是0.1至3 wt%，例如0.4至3 wt%或0.2至2 wt%。

【0062】 例如，各自基於塗料組成物的總固體，該塗料組成物可以包含55至98.9 wt%的可交聯聚合物、1至40 wt%的交聯劑、以及0.1至5 wt%的酸催化劑。

【0063】 在較佳的實施方式中，各自基於塗料組成物的總固體量，該塗料組成物包含55至95 wt%的含碘聚酯聚合物；4至25 wt%的含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物，基於該含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物，其包含10至90 mol%、較佳的是20至60 mol%的衍生自式 (3) 之重複單元以及10至90 mol%、較佳的是40至80 mol%的交聯單元；以及0.1至20 wt%、較佳的是0.3至15 wt%的酸催化劑。

【0064】 視需要，塗料組成物可以包含一種或多種添加劑，包括例如表面活性劑和抗氧化劑。如果使用的話，此類視需要的添加劑各自典型地以基於塗料組成物的總固體的如0.01至10 wt%的少量存在於塗料組成物中。

【0065】典型的表面活性劑包括展現出兩親性質的那些，意味著它們可以同時既係親水性的又係疏水性的。兩親性表面活性劑具有一個或多個親水性頭基（其對於水具有強的親和力）以及親有機性並且排斥水的長疏水尾。合適的表面活性劑可以是離子的（即，陰離子的、陽離子的）或非離子的。表面活性劑的另外的實例包括矽酮表面活性劑、聚(氧化烯)表面活性劑、和含氟化合物表面活性劑。合適的非離子表面活性劑包括但不限於，辛基和王基苯酚乙氧基化物，如 TRITON X-114、X-100、X-45、X-15，以及支鏈的二級醇乙氧基化物，如 TERGITOL TMN-6（陶氏化學公司（Dow Chemical Company），美國密西根州米德蘭）。還另外的示例性的表面活性劑包括醇（一級醇和二級醇）乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡糖苷、葡糖胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)、或在由糖果製造商出版公司（Manufacturers Confectioners Publishing Co.）出版的Glen Rock, N.J的2000年北美版的*McCutcheon's Emulsifiers and Detergents* [麥卡琴乳化劑和清潔劑] 中揭露的其他表面活性劑。作為炔二醇衍生物的非離子表面活性劑也可以是合適的。此類表面活性劑可商購於賓夕法尼亞州亞蘭敦的空氣化工產品有限公司（Air Products and Chemicals, Inc.）並且以商品名SURFYNOL™和DYNOL™出售。額外的合適的表面活性劑包括其他聚合物化合物，如三嵌段EO-PO-EO共聚物PLURONIC™ 25R2、L121、L123、L31、L81、L101和P123（巴斯夫公司（BASF, Inc.））。

【0066】可以添加抗氧化劑，以防止或最小化塗料組成物中有機材料的氧化。合適的抗氧化劑包括例如，基於苯酚的抗氧化劑、由有機酸衍生物構成的抗氧化劑、含硫抗氧化劑、基於磷的抗氧化劑、基於胺的抗氧化劑、由胺-醛縮合物構成的抗氧化劑和由胺-酮縮合物構成的抗氧化劑。基於苯酚的抗氧化劑的實例包括經取代的苯酚，如1-氧基-3-甲基-4-異丙基苯、2,6-二-三級丁基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、4-羥基甲基-2,6-二-三級

丁基苯酚、丁基羥基苯甲醚、2-(1-甲基環己基)-4,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基-6-三級丁基苯酚、2-甲基-4,6-二壬基苯酚、2,6-二-三級丁基- α -二甲基胺基-對甲酚、6-(4-羥基-3,5-二-三級丁基苯胺基)2,4-雙辛基-硫代-1,3,5-三吡、正十八烷基-3-(4'-羥基-3',5'-二-三級丁基苯基)丙酸酯、辛基化苯酚、經芳烷基取代的苯酚、烷基化對甲酚和受阻酚；雙酚、三酚和多酚，如4,4'-二羥基二苯基、亞甲基-雙-(二甲基-4,6-苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-三級丁基苯酚)、4,4'-亞甲基-雙-(2,6-二-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6- α -甲基-苄基-對甲酚)、亞甲基交聯的多價烷基酚、4,4'-亞丁基雙-(3-甲基-6-三級丁基苯酚)、1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷、2,2'-二羥基-3,3'-二-(α -甲基環己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、烷基化雙酚、受阻雙酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二三級丁基-4-羥基苄基)苯、三-(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷、和四-[亞甲基-3-(3',5'-二三級丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷。合適的抗氧化劑係可商購的，例如，Irganox™抗氧化劑(汽巴特種化學品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))。

【0067】 在將塗料組成物佈置在基底上之前，可對其進行純化步驟。純化可以包括例如離心、過濾、蒸餾、傾析、蒸發、用離子交換珠處理等。

【0068】 可以藉由包括旋塗、浸塗、輥塗或其他常規塗覆技術的任何合適方法將塗料組成物作為層施加到基底上。較佳的是，塗料組成物藉由旋塗施加。對於旋塗，可以調節塗料組成物的固體含量，以基於所用的特定塗覆設備、溶液的黏度、塗覆工具的速度和允許用於旋轉的時間量來提供所希望的膜厚度。塗料組成物通常以0.02至0.5微米(μm)的乾燥層厚度、較佳的是0.04至0.20 μm 的乾燥層厚度施加在基底上。

【0069】 基底可以是任何尺寸和形狀的，並且較佳的是對於光刻法有用的那些，如矽、二氧化矽、絕緣體上矽(SOI)、應變矽、砷化鎵、和經塗覆的基

底。該基底可以包含一個或多個層。在該基底中含有的層可以是鋁、銅、鈾、錳、鐵、鎳、鋅、鈮、銀、鎘、鈹、鈦、鎢、鉑、汞、或其合金的一個或多個導電層；氮化物或矽化物；摻雜的非晶矽或摻雜的多晶矽；介電層，如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽或金屬氧化物的層；半導體層，如單晶矽；玻璃層；石英層；或其組合或混合物，但不限於此。較佳的是，該基底的最上層、或該基底的最外面的層包含（例如，塗覆有）軟金屬，如錳、鐵、鎳、銅、鋅、鈮、銀、鎘、鈹、鈦、鎢、鉑、汞、或其合金。可以藉由以下各種技術形成每個層，例如化學氣相沈積（CVD）如電漿增強CVD、低壓CVD或外延生長、物理氣相沈積（PVD）如濺射或蒸發、電鍍、或液體塗覆技術如旋塗。

【0070】 在一個方面，該基底的最外層包含限定有待填充的間隙的抗蝕劑浮雕圖像。有待填充的間隙可以存在於基礎基底材料其自身中或在基礎基底材料上方形成的層中，並且可以採取各種形式。該等間隙可以例如採取溝槽或孔洞的形式，並且較佳的是可以在寬度上係窄的並且具有高縱橫比。因而，在一些方面，該組成物係間隙填充組成物。

【0071】 抗蝕劑浮雕圖像典型地藉由平板印刷製程（lithographic process）形成，例如光刻製程或組裝製程（assembly process）如定向組裝（DSA）。蝕刻製程如各向異性乾蝕刻典型地用於圖案轉移到由其形成抗蝕劑浮雕圖像和間隙的下面層。該間隙可以採取例如孔洞、溝槽或線之間的空間或其他表面特徵的形式。例如，該間隙可能完全延伸穿過由其形成抗蝕劑浮雕圖像之材料層，使下面基底暴露。可以較佳的是，該間隙僅部分延伸穿過該材料層。在光刻製程的情況下，較佳的是使用小於300 nm（如248 nm、193 nm），或EUV波長（例如，13.4 nm或13.5 nm）的暴露輻射或電子束暴露。該等間隙可以採取例如具有高度 h 和寬度 w 的溝槽或孔洞的形式，並且可以具有相對窄的寬度和大的高度。根據本揭露的方法和組成物適用於填充具有相對高的縱橫比的間隙。如本文使用的，縱橫比

(AR) 被定義為 $AR = h/w$ ，其中 h 係間隙高度並且 w 係間隙寬度。典型地，間隙寬度係 1 nm 至 200 nm、例如 1 nm 至 100 nm、1 nm 至 50 nm、1 nm 至 25 nm 或 1 nm 至 10 nm，並且較佳的是小於 50 nm、例如小於 20 nm、小於 15 nm、小於 10 nm、或小於 5 nm。縱橫比典型地是 1 至 20，例如 2 至 20 或 5 至 20。

【0072】 被施加在基底上之後，視需要在相對低的溫度下將該組成物軟烘烤以從該塗料組成物層中去除任何溶劑和其他相對易揮發之組分。典型地，在小於或等於 150°C、較佳的是 60°C 至 125°C、並且更較佳的是 90°C 至 115°C 的溫度下烘烤基底。烘烤時間典型地是 10 秒至 10 分鐘、較佳的是 30 秒至 5 分鐘、並且更較佳的是 6 至 90 秒。當基底係晶圓時，此烘烤步驟可以藉由在熱板上加熱該晶圓來進行。

【0073】 在用另一種組成物或層外塗覆之前，可以視需要對所施加的組成物進行熱處理。此種熱處理可能引起組成物的硬化，包括交聯。此種交聯可以包括硬化和/或一種或多種組成物組分之間的共價鍵形成反應，並且可以調節塗料組成物層的水接觸角。例如，所施加的塗料組成物層可以在被佈置在基底上之後被固化。固化條件將隨組成物的組分而變化。固化條件可以使塗料組成物層基本上不溶於用來施加隨後的一個或多個層的溶劑以及鹼性水性顯影劑溶液。

【0074】 例如，塗料組成物層可以充分固化以使得該層不與隨後施加的層（如直接佈置在底層上的光阻劑或其他有機層）混雜。可以在含氧氣氛（如空氣）中或在惰性氣氛（如氮氣）中並且在足以提供固化塗層的條件（如加熱）下固化塗料組成物層。示例性固化係藉由在 150°C 或更高、並且較佳的是 150°C 至 450°C 的固化溫度下加熱塗料組成物層。更較佳的是，固化溫度係 180°C 或更高、還更較佳的是 200°C 或更高、並且甚至更較佳的是 200°C 至 400°C。當使用熱酸產生劑時，固化溫度應該足以使熱酸產生劑釋放酸從而說明組成物的固化。固化時間可以是 10 秒至 10 分鐘、較佳的是 30 秒至 5 分鐘、更較佳的是 45 秒至 5 分鐘、並且還更

較佳的是45至90秒。固化溫度可以基於希望的固化速率進行選擇以實現固化的塗料組成物層。

【0075】 如果固化步驟以使得溶劑和固化副產物的快速釋放不允許破壞膜品質的方式進行，則初始烘烤步驟可能不是必要的。例如，在相對低的溫度下開始並且然後逐漸增加至200°C至325°C的斜升式烘烤可以產生可接受的結果。在一些情況下，可以較佳的是具有兩階段固化製程，其中第一階段係小於200°C的較低烘烤溫度，並且第二階段係較佳的是200°C至400°C的較高烘烤溫度。兩階段固化製程促進預先存在的基底表面形貌的均勻填充和平坦化，例如溝槽和通孔的填充。

【0076】 在固化塗料組成物層之後，可以將一個或多個處理層（如光阻劑層、含矽層、硬掩膜層、BARC層等）佈置在固化的底層上。如本文使用的，「有機層」係指有機BARC層。例如，可以如藉由旋塗將光阻劑直接佈置在固化的底層的表面上。可替代地，可以將固化的塗層用作多層抗蝕劑製程的底部層，其中可以將一個或多個額外的層佈置在固化的塗層與光阻劑層之間。在此製程中，將底層塗料組成物的層佈置在基底上並如上所述進行固化，以形成塗層（即，固化的底層）。接下來，將一個或多個額外的層佈置在塗層上。例如，將含矽層或硬掩膜層直接佈置在塗層上。示例性含矽層包含可以被旋塗在底層上隨後固化的矽-BARC，或者可以藉由化學氣相沈積（CVD）佈置在塗料組成物層上的無機矽層如SiON或SiO₂。可以使用任何合適的硬掩膜並且可以藉由任何合適的技術將其沈積在塗層上，並且固化（適當時）。視需要，可以將有機BARC層直接置於含矽層或硬掩膜層上，並且適當地固化。

【0077】 將光阻劑直接佈置在固化的底層上、直接佈置在含矽層上（在三層製程中）或直接佈置在有機BARC層上（在四層製程中）。然後使用圖案化的光化輻射將光阻劑層成像（暴露），並且然後使用適當的顯影劑將暴露的光阻劑

層顯影以提供圖案化的光阻劑層。接下來，藉由本領域已知的適當的蝕刻技術（如藉由電漿蝕刻）將圖案從光阻劑層轉移到直接在其下方的層，產生三層製程中的圖案化的含矽層和四層製程中的圖案化的有機BARC層。如果使用四層製程，則接下來使用適當的圖案轉移技術（如電漿蝕刻）將圖案從有機BARC層轉移到含矽層或硬掩膜層。在將含矽層或硬掩膜層圖案化之後，然後使用適當的蝕刻技術（如O₂電漿）將塗層圖案化。在塗層的蝕刻期間，將任何剩餘的圖案化的光阻劑層和有機BARC層去除。接下來，然後如藉由適當的蝕刻技術將圖案轉移到基底，這還去除了任何剩餘的含矽層或硬掩膜層，隨後去除了任何剩餘的圖案化的塗層，以提供圖案化的基底。

【0078】 光阻劑組成物在相應的底層上形成為光阻劑層。例如，可以將光阻劑組成物直接施加到塗料組成物層上，或可以存在夾在塗料組成物層與光阻劑層之間的一個或多個中間層。光阻劑組成物可以包含基質聚合物、光酸產生劑、和溶劑。

【0079】 基質聚合物可以包含具有酸可裂解保護基團的至少一個單元。酸可裂解保護基團可以是例如，含有與基質聚合物的酯的羧基氧共價連接的三級非環狀烷基碳（例如，三級丁基）或三級脂環族碳（例如，甲基金剛烷基）的縮醛基團或酯基團。可以包括在基質聚合物中的合適單元可以是例如，衍生自（烷基）丙烯酸酯的單元，例如衍生自酸可裂解的（烷基）丙烯酸酯的單元。其具體實例包括衍生自丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、丙烯酸乙基苄基酯、甲基丙烯酸乙基苄基酯等的單元。可以包括在基質聚合物中的合適單元的另一個實例可以是衍生自非芳香族環狀烯烴（環內雙鍵）如視需要取代的降莖烯的單元。可以包括在基質聚合物中的合適單元的還另一個實例可以是衍生自酸酐例如馬來酸酐、衣康酸酐等的單元。另外，基質聚合物可以包含含有諸如氧和硫的雜原子的單元，並且例如，

雜環單元可以與基質聚合物的主鏈稠合。基質聚合物可以以兩種或更多種的共混物的形式使用。基質聚合物可以是可商購的或由熟悉該項技術者製備。光阻劑組成物的基質聚合物以足以使光阻劑的暴露塗層可用合適溶液顯影的量來使用，例如基於光阻劑組成物的總固體的50至95 wt%。基質聚合物的重量平均分子量 (M_w) 可以是小於100,000 g/mol，例如5,000至100,000 g/mol，例如5,000至15,000 g/mol。

【0080】 該光阻劑組成物可以進一步包含以足以在暴露於活化輻射後在該組成物的塗層中產生潛像的量使用的光活性材料，並且可以包含光酸產生劑。光酸產生劑的實例包括如以上描述的那些。

【0081】 光阻劑組成物可以包括溶劑，例如二醇醚，如2-甲氧基乙醚、乙二醇單甲醚和丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯，如乳酸乙酯和乳酸甲酯；丙酸酯，如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙基乙氧基丙酸酯和甲基-2-羥基異丁酸酯；甲基溶纖劑乙酸酯；芳香烴，如甲苯和二甲苯；酮，如丙酮、甲基乙基酮、環己酮和2-庚酮。此類溶劑可以單獨使用或以兩種或更多種溶劑的組合使用。

【0082】 可以藉由旋塗、浸塗、輥塗或其他常規塗覆技術將光阻劑組成物施加到一個或多個底層上。例如，可以使用旋塗。對於旋塗，可以基於所用的特定塗覆設備、溶液的黏度、塗覆工具的速度和允許用於旋轉的時間量來調節塗料溶液的固體含量以提供所希望的膜厚度。光阻劑組成物層的厚度可以是例如50至300 nm。

【0083】 可以將光阻劑組成物層軟烘烤以最小化該層中的溶劑含量，從而形成無黏性的塗料並且改進該層與基底的黏附性。軟烘烤可以在熱板上或在烘箱中進行。軟烘烤的溫度和時間將取決於光阻劑的特定材料和厚度。例如，典型的軟烘烤在90°C至150°C的溫度下進行30秒至90秒。

【0084】 另外，可以在光阻劑組成物層上形成外塗層（overcoating layer）。可以形成外塗層用於均勻的抗蝕劑圖案、在抗蝕劑的暴露過程期間降低反射率、改進的焦深和暴露寬容度以及缺陷減少。可以藉由旋塗技術使用外塗料組成物來形成外塗層。可以調節塗覆溶液的固體含量，以基於所用的特定塗覆設備、溶液的黏度、塗覆工具的速度和允許用於旋轉的時間量來提供所希望的膜厚度。外塗層的厚度可以是例如200至1,000埃（Å）。可以將外塗層軟烘烤以最小化層中的溶劑含量。軟烘烤可以在熱板上或在烘箱中進行。典型的軟烘烤在80°C至120°C的溫度下進行30秒至90秒。

【0085】 然後將光阻劑組成物層通過光掩模暴露於活化輻射以在暴露區域與非暴露區域之間產生溶解度差異。光掩模具有光學透明的區域和光學不透明的區域。暴露波長可以是例如400 nm或更小、300 nm或更小、或200 nm或更小，例如248 nm（例如，KrF準分子雷射）、193 nm（例如，ArF準分子雷射）、或EUV（13.5 nm）。暴露能量典型地是10至80毫焦耳/平方釐米（mJ/cm²），取決於暴露裝置和光敏組成物的組分。

【0086】 在光阻劑組成物層的暴露步驟後，進行暴露後烘烤（PEB）。PEB可以在熱板上或在烘箱中進行。PEB條件可以隨光阻劑組成物層的組分和厚度而變化。例如，典型的PEB在80°C至150°C的溫度下進行30秒至90秒。因此，由於光暴露區域與非暴露區域之間的溶解度差異，在光阻劑組成物層中產生潛像。

【0087】 然後將外塗層和暴露光阻劑組成物層顯影以去除非暴露區域，從而形成抗蝕劑圖案。顯影劑典型地是有機顯影劑，例如，選自酮、酯、醚、醯胺、烴、及其混合物的溶劑。合適的酮的實例包括丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮和甲基異丁基酮。合適的酯的實例包括乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇

單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和乳酸丙酯。合適的醚的實例包括二噁吡、四氫呋喃和二醇醚（例如，乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚和甲氧基甲基丁醇）。合適的醯胺的實例包括*N*-甲基-2-吡咯啉酮、*N,N*-二甲基乙醯胺和*N,N*-二甲基甲醯胺。合適的烴的實例包括芳香烴溶劑（例如，甲苯和二甲苯）。

【0088】 顯影劑可以含有可用於光阻劑組成物的溶劑，例如2-庚酮、乙酸丁酯（例如，乙酸正丁酯）。顯影劑可以含有該等溶劑的混合物，或者與上面描述的那些不同的溶劑混合或與水混合的所列出的溶劑中的一種或多種。例如，顯影劑可以含有第一有機溶劑和第二有機溶劑的混合物。第一有機溶劑的具體實例係C₄-C₉酮，例如2-庚酮或5-甲基-2-己酮；羧烷基酯，如2-羧基異丁酸甲酯、乳酸乙酯；和直鏈或支鏈C₅-C₆烷氧基烷基乙酸酯，如丙二醇單甲基醚乙酸酯。第二有機溶劑的實例係直鏈或支鏈C₆-C₈烷基酯，如乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、丙酸正丁酯、乙酸正己酯、丁酸正丁酯和丁酸異丁酯；和直鏈或支鏈C₈-C₉酮，如4-辛酮、2,5-二甲基-4-己酮、2,6-二甲基-4-庚酮，例如乙酸正丁酯、丙酸正丁酯或2,6-二甲基-4-庚酮。第一有機溶劑和第二有機溶劑的組合的實例包括2-庚酮/丙酸正丁酯、環己酮/丙酸正丁酯、PGMEA/丙酸正丁酯、5-甲基-2-己酮/丙酸正丁酯、2-庚酮/2,6-二甲基-4-庚酮、2-庚酮/乙酸正丁酯。在該等組合中，可以較佳的是2-庚酮/乙酸正丁酯或2-庚酮/丙酸正丁酯。溶劑可以以90至100 wt%，例如大於95 wt%、大於98 wt%、大於99 wt%或100 wt%的量存在於顯影劑中。

【0089】 顯影劑還可以包括視需要的添加劑，例如表面活性劑等。此類視需要的添加劑典型地將以較小的濃度例如0.01至5 wt%存在。

【0090】 可以藉由已知技術，例如旋塗或浸塗（puddle coating），將顯影劑施加在光阻劑組成物層上。顯影時間為有效去除光阻劑的非暴露區域的時間段。例如，顯影在室溫下進行5至30秒。可以藉由在100°C至150°C的溫度下進行幾分鐘額外的烘烤來將顯影光阻劑組成物層進一步固化。

【0091】 顯影基底可以具有從其中去除了光阻劑的基底區域，並且可以以選擇性的方式處理基底區域。例如，可以使用相關領域中眾所周知的方法將從其中去除了光阻劑的基底區域化學蝕刻或鍍覆。氫氟酸蝕刻溶液和諸如氧電漿蝕刻劑的電漿氣體蝕刻劑可以用作蝕刻劑。例如，可以去除塗料組成物層並且可以使用電漿氣體蝕刻劑來蝕刻基底。

【0092】 可以適當地使用濕蝕刻製程。濕蝕刻可以藉由用濕蝕刻組成物將有待蝕刻的表面（例如，金屬氮化物、或塗覆有一個或多個有機和/或無機層的金屬氮化物）暴露持續對濕蝕刻該表面（例如，金屬氮化物表面和/或其上的塗層）有效的時間和溫度來適當地進行。示例性濕蝕刻組成物包括氫氧化銨和過氧化物如過氧化氫的水性混合物、或酸如硫酸和過氧化物如過氧化氫的混合物。關於示例性組成物，參見US 2006/0226122。以下實例還提供了示例性濕蝕刻製程條件。如本文指出的，「濕蝕刻製程」意指用流體組成物處理藉由鄰接的光阻劑（在光阻劑圖像顯影後）限定的基底區域，該流體組成物典型地是與過氧化物試劑組合的酸或鹼，但無論如何與電漿乾蝕刻不同。

【0093】 可替代地，可以使用乾蝕刻製程。合適的乾蝕刻化學包括例如用O₂、CHF₃、CF₄、Ar、SF₆及其組合的電漿處理。其中，氧和氟化電漿蝕刻係典型的。視需要，蝕刻可以包括修整蝕刻，以進一步減小引導圖案寬度的寬度以製造更精細的圖案。引導圖案典型地具有例如1至30 nm的寬度以及5至500 nm的中心到中心的間距。例如，這對於釘紮墊層係典型的。如果應用係用於中性墊層，則引導圖案典型地具有例如5至300 nm的寬度以及12至500 nm的中心到中心的間距。

【0094】 當將塗料組成物用作間隙填充組成物時，進行基底的另外的加工以形成最終裝置，該最終裝置可以包括記憶體（例如，DRAM）或邏輯裝置。另外的加工可以包括例如在基底上方一次或多次形成層、拋光、化學機械平坦化（CMP）、離子注入、退火、CVD、PVD、外延生長、電鍍、和平板印刷技術如DSA和光刻法。較佳的是，可以例如藉由旋塗直接在交聯的間隙填充組成物上方進行含有溶劑的流體層的塗覆，而不與下面交聯材料混雜。

【0095】 以上方法和結構可以用於電子裝置（如半導體裝置）的製造，包括需要密集的線/空間圖案的存儲裝置，如動態隨機存取記憶體（DRAM）、同步動態隨機存取記憶體（SDRAM）、或用於數據存儲（如硬碟驅動器中）的密集特徵。應當理解，這種裝置係說明性的並且不應被解釋為限於此。

【0096】 以下非限制性實例說明本發明。

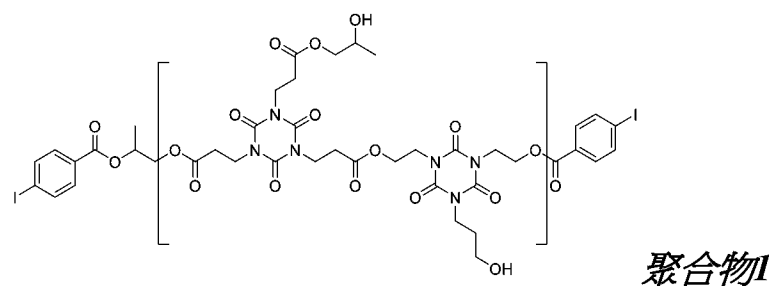
實例

聚合物的合成

聚合物1（具有可交聯基團的含碘聚酯）

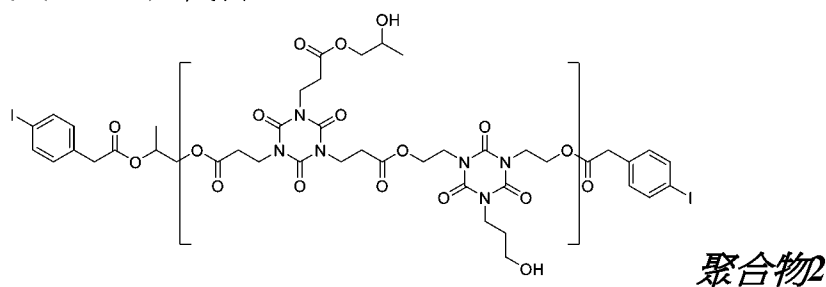
【0097】 在圓底燒瓶（RBF）中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯（THEIC，12.97 g）、三(羧乙基)異氰脲酸酯（TCEIC，17.15 g）、4-碘苯甲酸（IBA，12.32 g）、1,2-丙二醇（PD，7.56 g）、丙二醇單甲醚（PGME，10.0 g）、苯甲醚（50.0 g）、對甲苯磺酸（pTSA 0.47 g）。將燒瓶連接到具有迪安-斯達克分水器（dean-stark trap）和溫度計的冷凝器，以測量和控制整個聚合的溶液溫度。將燒瓶置於帶有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C並保持3小時。在此時間之後，在攪拌的同時使反應器冷卻至室溫。將聚合物溶液沈澱到十倍過量的異丙醇（IPA）中，並藉由過濾回收聚合物，並在40°C下真空乾燥24小時。將乾燥的粉末用四氫呋喃（THF，25%）重新溶解，然後沈澱到十倍過量的IPA中。藉由過濾收集所得白色聚合物產物，並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

第30頁，共 37 頁(發明說明書)



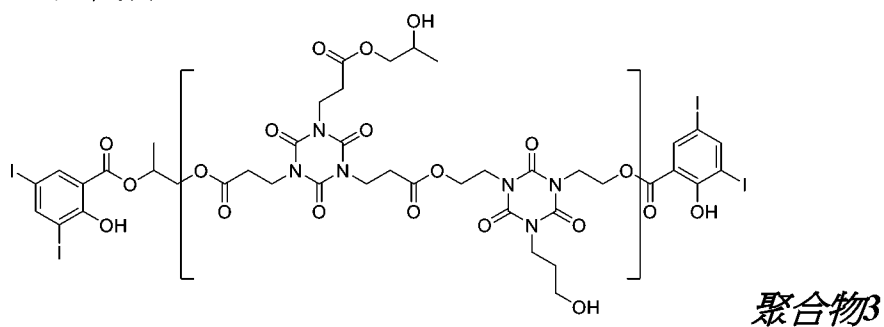
聚合物2 (具有可交聯基團的含碘聚酯)

【0098】 藉由與用於製備聚合物1相同的程序來製備聚合物2，除了使用2-(4-碘苯基)乙酸 (IPAA) 代替IBA。



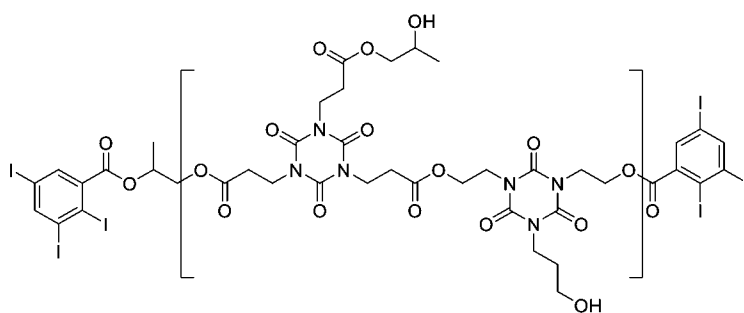
聚合物3 (具有可交聯基團的含碘聚酯)

【0099】 藉由與用於製備聚合物1相同的程序來製備聚合物3，除了使用二碘水楊酸 (DIS) 代替IBA。



聚合物4 (具有可交聯基團的含碘聚酯)

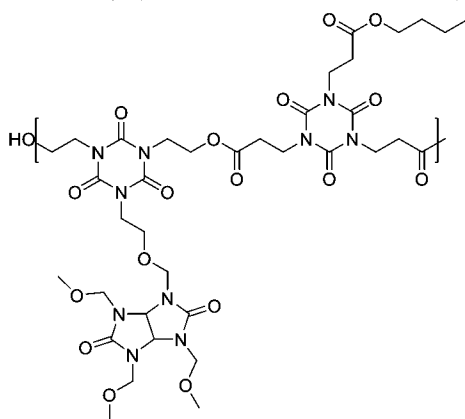
【0100】 藉由與用於製備聚合物1相同的程序來製備聚合物4，除了使用三碘苯甲酸 (TIB) 代替IBA。



聚合物4

聚合物5 (具有可交聯基團的聚酯)

【0101】 在配備有熱電偶和迪安-斯塔克冷凝器的RBF中裝入THEIC (30.4 g)、TCEIC (20.1 g)、正丁醇 (20.0 g)、對甲苯磺酸 (0.5 g) 和34 g 苯甲醚。將RBF在油浴中在150°C下加熱攪拌3小時，使其冷卻至室溫，並且然後用HBM (160 g) 稀釋。將所得溶液 (40 g) 與對甲苯磺酸 (0.07 g) 和1,3,4,6-四(甲氧基甲基)四氫咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮 (3.6 g) 合併，並在50°C下加熱攪拌4小時。將溶液用三乙胺 (0.4 mL) 淬滅，並冷卻至室溫。將產物用IPA和庚烷沈澱，藉由過濾收集，並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

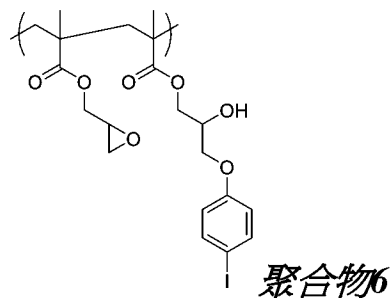


聚合物5

聚合物6 (具有可交聯基團的含碘丙烯酸聚合物)

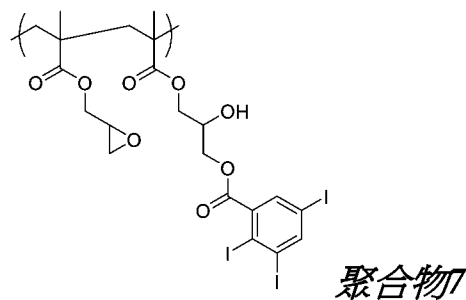
【0102】 在配備有熱電偶和冷凝器的第一RBF中裝入二甲基乙醯胺 (30.56 g)、甲基丙烯酸縮水甘油酯 (3.00 g)、4-碘苯酚 (4.64 g) 和四丁基溴化銨 (0.08 g)。將混合物在油浴中在80°C下加熱攪拌18小時，並且隨後使其冷卻至室溫。使用乙酸乙酯和水的組合萃取產物甲基丙烯酸2-羥基-3-(4-碘苯氧基)丙酯 (HIPPM)，藉由蒸發除去溶劑，並使產物在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

【0103】 在配備有熱電偶和冷凝器的第二RBF中裝入60g PGMEA，並在油浴中在80°C下加熱。然後在4小時的持續時間內，將甲基丙烯酸縮水甘油酯（GMA，25.13 g）、HIPPM（9.87 g）、二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)（V601，3.196 g）和45g PGMEA引入RBF中。將所得混合物再攪拌一小時，並且然後使其冷卻至室溫。用2-甲氧基-2-甲基丙烷（MTBE，2,000 g）使產物沈澱，藉由過濾收集，並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。



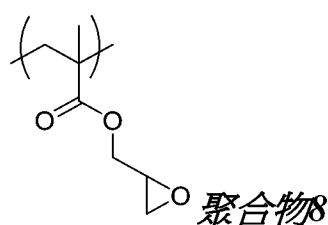
聚合物7（具有可交聯基團的含碘丙烯酸聚合物）

【0104】 藉由與用於製備聚合物6相同的程序來製備聚合物7，除了使用甲基丙烯酸2-羥基-3-(2,3,5-三碘苯氧基)丙酯（HTIBM，CAS登記號173979-81-2）代替HIPPM。



聚合物8（具有可交聯基團的丙烯酸聚合物）

【0105】 在RBF中裝入甲基丙烯酸縮水甘油酯（25.0 g）、偶氮引發劑（V-59，3.1 g）和丙二醇單甲醚乙酸酯（85.0 g），並在95°C下加熱4小時。在此時間之後，在攪拌的同時使反應器冷卻至室溫。使用十倍過量的MTBE藉由沈澱分離產物，藉由過濾收集，並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。



EUV底層組成物

【0106】藉由以表1中示出的量組合各組分來製備EUV底層組成物。在使用前，通過具有0.45微米孔徑的聚四氟乙烯過濾器過濾溶液。

[表1]

實例	聚合物	交聯劑	催化劑	溶劑
1	聚合物 1 (0.22 g)	TMEG (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
2	聚合物 2 (0.22 g)	TMEG (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
3	聚合物 5 (0.22 g)	聚合物 6 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
4	聚合物 5 (0.22 g)	聚合物 7 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
5	聚合物 3 (0.22 g)	聚合物 8 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.2 g) 、GBL (0.6 g)
6	聚合物 3 (0.16 g)	聚合物 7 (0.16 g)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.2 g) 、GBL (0.6 g)
7	聚合物 3 (0.22 g)	TMEG (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
8	聚合物 4 (0.22 g)	TMEG (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
9	聚合物 4 (0.22 g)	聚合物 8 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.2 g) 、GBL (0.6 g)
C1	聚合物 5 (0.22 g)	聚合物 8 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)
C2	MN 4603S (0.22 g)	聚合物 8 (74 mg)	T1 (4.5 mg)	HBM (8.32 g) 、PGMEA (20.8 g)

【0107】表1中使用以下縮寫：TMEG係四甲氧基甲基甘脲；PGMEA係丙二醇單甲醚乙酸酯；GBL係 γ -丁內酯；HBM係2-羥基異丁酸甲酯；T1係N-苄基-N,N-二甲基銨三氟甲磺酸鹽；MN 4603S係具有3,000 g/mol的Mw和2.0的PDI的甲酚酚醛清漆樹脂（作為MIPHOTO NOVOL 4603S從美源商事株式會社（Miwon Commercial Corp.）可獲得的）。

EUV吸收係數

【0108】藉由勞倫斯伯克利國家實驗室（Lawrence Berkeley National Lab.）的X射線光學中心運營的公共程式，基於原子組成和膜密度，計算出實例1至9以及對比實例1和2的底層組成物的EUV吸收係數（13.5 nm）。該等結果在表2中示出。

[表2]

底層組成物	計算的 EUV 吸收係數
實例 1	7.61
實例 2	7.58
實例 3	7.20
實例 4	7.31
實例 5	8.20
實例 6	8.62
實例 7	8.25
實例 8	8.49
實例 9	8.44
對比實例 1	6.89
對比實例 2	4.97

膜帶評估

【0109】 使用旋塗器以1500 rpm將底層組成物分別旋塗在矽晶圓上，並使用熱板在205°C下將晶圓加熱60秒以形成薄膜（膜厚度為20 nm）。將薄膜暴露於30 mL PGMEA : HBM (7 : 3) 混合物中90秒，並在熱板上在110°C下後烘烤60秒。測量初始塗覆的膜和暴露且後烘烤的膜的厚度，並計算膜厚度的變化（ Δ 帶）（暴露且後烘烤的膜的厚度-初始塗覆的膜的厚度）。結果在表3中示出。

[表3]

底層組成物	Δ 帶 (nm)
實例 1	-0.5
實例 2	-0.8
實例 3	-0.9
實例 4	-0.4
實例 5	-1.2
實例 6	-0.7
實例 7	-0.9
實例 8	-0.4
實例 9	-1.0
對比實例 1	-0.2
對比實例 2	-0.6

抗蝕劑圖案形成評估

【0110】 使用旋塗器以1500 rpm將底層組成物分別旋塗在矽晶圓上，並將晶圓在熱板上在205°C下加熱60秒，以形成用於電子束光刻的薄膜（膜厚度為5 nm）。用旋塗器以1200 rpm將抗蝕劑溶液（基於甲基丙烯酸酯的正型化學放大電

子束抗蝕劑)施加在薄膜上,並且然後在熱板上在110°C下加熱60秒以形成抗蝕劑膜(膜厚度為40 nm)。藉由使用電子束光刻工具(來自日本電子株式會社(JOEL) 100keV的JBX 9300FS)直接進行電子束刻寫來評估底層實例上30、70 nm的1至1 L/S圖案化抗蝕劑的操作劑量,以驗證較高EUV吸收的底層組成物的效果。實例4至6的底層組成物相對於對比實例1顯示出有意義的靈敏度改善。結果在表4中示出。

[表4]

底層組成物	用於 30 nm 半節距圖案化的 E_{op} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	用於 70 nm 半節距圖案化的 E_{op} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
實例 4	380	280
實例 5	400	300
實例 6	380	300
對比實例 1	420	380

乾蝕刻速率評估

【0111】用CF₄氣體與CCP型蝕刻器,使用以下條件確定實例1至9的底層組成物的蝕刻速率:CF₄ 100 sccm持續20秒,7 Mt RF功率,溫度:20°C。將兩個晶圓塗覆底層組成物,以1500 rpm旋轉並在205°C下烘烤。測量膜厚度。然後將塗覆的晶圓蝕刻20秒。再次測量每個晶圓的膜厚度。基於蝕刻製程之後膜厚度的減少來確定乾蝕刻速率。實例1至9的底層組成物顯示出比對比實例2的基於酚醛清漆的底層組成物更快的乾蝕刻速率,證明了對於圖案轉移製程,EUV光阻劑在蝕刻靈敏度方面的優勢。結果在表5中示出。

[表5]

底層組成物	蝕刻速率($\text{\AA}/\text{s}$)(相比對比實例 2)
實例 1	2.1
實例 2	2.2
實例 3	2.0
實例 4	2.1
實例 5	2.2
實例 6	1.9
實例 7	1.9
實例 8	2.0
實例 9	2.2
對比實例 2	1

第36頁,共 37 頁(發明說明書)

【0112】 雖然已經結合目前被認為係實際的示例性方面描述了本揭露，但是應當理解，本發明不限於所揭露之方面，而且相反地，旨在覆蓋包括在所附申請專利範圍的精神和範圍內之各種修改及等同佈置。

【符號說明】

【0113】 無

【生物材料寄存】

【0114】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種塗料組成物，其包含：

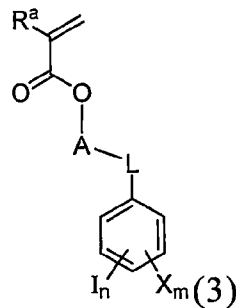
含有異氰脲酸酯基團和可交聯基團的可交聯聚酯聚合物，其中，該可交聯聚酯聚合物衍生自異氰脲酸酯多元醇和異氰脲酸酯多元羧酸、異氰脲酸酯多元羧酸的酯化衍生物、或其組合；

交聯劑；以及

酸催化劑；

其中，該可交聯聚酯聚合物和該交聯劑中的至少一種包含含碘聚合物，

其中，該交聯劑包含衍生自具有式 (3) 之單體的含碘聚(甲基)丙烯酸酯聚合物：



其中，在式 (3) 中，

R^a係氫、氟、氟基、C₁₋₁₀烷基、或C₁₋₁₀氟烷基；

A係未取代或取代的C₁₋₃₀伸烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環伸烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環伸烷基、未取代或取代的C₆₋₃₀伸芳基、未取代或取代的二價C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜伸芳基、或者未取代或取代的二價C₃₋₃₀雜芳基烷基；

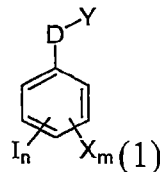
L係-O-、-O(C=O)-、-(C=O)O-、-O(SO₂)-、-(SO₂)O-、-NH(SO₂)-、-(SO₂)NH-、-NH(CO)-、-(CO)NH-、-SO₂-、或-SO-；

I係碘原子；

每個X獨立地是-F、-Cl、-Br、羥基、氰基、硝基、胺基、醯胺基、胍基、脞基、羧酸基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、未取代或取代的C₁₋₃₀烷基、未取代或取代的C₂₋₃₀烯基、未取代或取代的C₂₋₃₀炔基、未取代或取代的C₁₋₃₀烷氧基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烯基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烯基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳氧基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳硫基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳氧基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳硫基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基；並且

m係0至4的整數；n係1至3的整數；並且m和n的和小於6。

【請求項2】如請求項1所述之塗料組成物，其中，該可交聯聚酯聚合物包含衍生自具有式(1)之化合物的含碘聚酯聚合物：



其中，在式(I)中，

D係單鍵，或未取代或取代的C₁₋₄伸烷基；

Y係-H、-OH、-C(O)OH、-C(O)OR^b、或環氧基；

R^b係氫、未取代或取代的C₁₋₁₀烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基；

I係碘原子；

每個X獨立地是-F、-Cl、-Br、羥基、氰基、硝基、胺基、醯胺基、胍基、脞基、羧酸基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、未取代或取代的C₁₋₃₀烷

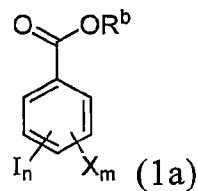
基、未取代或取代的C₂₋₃₀烯基、未取代或取代的C₂₋₃₀炔基、未取代或取代的C₁₋₃₀烷氧基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烯基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烯基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳氧基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳硫基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳氧基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳硫基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基；並且

m係0至4的整數；n係1至3的整數；並且m和n的和小於6。

【請求項3】如請求項2所述之塗料組成物，其中，

在式(1)中，D係單鍵，並且Y係-OH、-C(O)OH、或環氧基；或者

該具有式(1)之化合物具有式(1a)之結構：

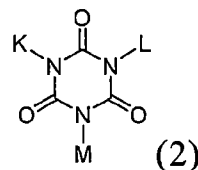


其中，在式(1a)中，

R^b係未取代或取代的C₁₋₁₀烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基；並且

I、X、m和n與請求項2中的相同。

【請求項4】如請求項2所述之塗料組成物，其中，該可交聯聚酯聚合物包含衍生自具有式(2)之單體的異氰尿酸酯重複單元；



其中，在式(2)中，

K、L和M各自獨立地是直鏈或支鏈的C₁₋₁₀烴基、C₁₋₁₀烷氧基羰基、C₁₋₁₀烷醯氧基，其每一個視需要被羧酸基，或直鏈或支鏈的C₁₋₁₀烴烷基取代，該直鏈或支鏈的C₁₋₁₀烴烷基視需要被C₁₋₅烷氧基羰基取代，

其中，該C₁₋₁₀烴基、該C₁₋₁₀烷氧基羰基、該C₁₋₁₀烷醯氧基和該C₁₋₁₀烴烷基中的每一個視需要被鹵素、胺基、硫醇基、環氧基、醯胺基、C₁₋₅烷基、C₃₋₈環烷基、C₃₋₂₀雜環烷基、C₂₋₅烯基、C₁₋₅烷氧基、C₂₋₅烯氧基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₇₋₁₀烷基芳基、或C₇₋₁₀烷基芳氧基中的至少一個取代，並且

其中，該聚酯聚合物的至少一個氫原子被獨立地選自烴基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基及其組合的官能基取代。

【請求項5】如請求項1所述之塗料組成物，其中，

每個X獨立地是-F、-Cl、-Br、氟基、硝基、胺基、醯胺基、胍基、脞基、羧酸基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、未取代或取代的C₁₋₃₀烷基、未取代或取代的C₂₋₃₀烯基、未取代或取代的C₂₋₃₀炔基、未取代或取代的C₁₋₃₀烷氧基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烷基、未取代或取代的C₃₋₃₀環烯基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜環烯基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳氧基、未取代或取代的C₆₋₃₀芳硫基、未取代或取代的C₇₋₃₀芳基烷基、未取代或取代的C₁₋₃₀雜芳基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳氧基、未取代或取代的C₂₋₃₀雜芳硫基、或者未取代或取代的C₃₋₃₀雜芳基烷基；並且

m係0至4的整數；n係1至3的整數；並且m和n的和小於6。

【請求項6】如請求項1所述之塗料組成物，其中，該含碘聚（甲基）丙烯酸酯聚合物包含選自烴基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基、或其組合的官能基。

【請求項7】如請求項1所述之塗料組成物，其中，該可交聯聚合物的可交聯基團包括選自羥基、羧基、硫醇、胺基、環氧基、烷氧基、醯胺基、乙烯基、或其組合的官能基。

【請求項8】如請求項1所述之塗料組成物，其進一步包含溶劑。

【請求項9】一種經塗覆的基底，其包括：

佈置在基底上的如請求項1至8中任一項所述之塗料組成物的層；以及
佈置在該塗料組成物的層上的光阻劑層。

【請求項10】一種形成電子裝置的方法，其包括：

將如請求項1至8中任一項所述之塗料組成物的層施加在基底上；

將該塗料組成物固化以形成底層膜；

將光阻劑組成物的層施加在該底層膜上以形成光阻劑層；

將該光阻劑層以圖案方式暴露於輻射；以及

使所暴露的光阻劑層顯影以提供抗蝕劑浮雕圖像。

【請求項11】如請求項10所述之方法，其中，該輻射係處於EUV波長。