



(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 I821442 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：108138803

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : *C07C31/20 (2006.01)* *C07C31/22 (2006.01)*
C07C59/01 (2006.01) *C07C59/245 (2006.01)*
C08G63/685 (2006.01) *C08G63/91 (2006.01)*
C09D167/00 (2006.01) *G03F7/11 (2006.01)*
G03F7/16 (2006.01) *G03F7/20 (2006.01)*
G03F7/32 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/31 美國 16/176,245

(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：沈載倫 SIM, JAE HWAN (KR)；金秀雄 KIM, SU WOONG (KR)；朴璉洪 PARK, JIN HONG (KR)；金明烈 KIM, MYUNG YEOL (KR)；姜紐璉 GHANG, YOO-JIN (KR)；林載峰 LIM, JAE-BONG (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200613919A

TW 201541114A

審查人員：葉猷全

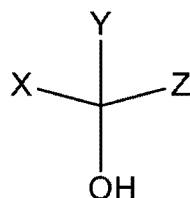
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

形成用於 EUV 光蝕刻製程的抗蝕劑底層膜之塗料組成物

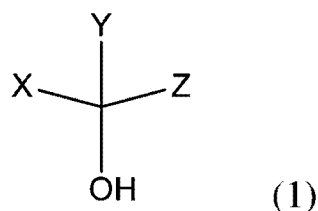
(57)摘要

一種由化學式 (1) 表示的單體：



其中 X、Y 和 Z 與說明書中描述的相同，以及一種包含衍生自該單體的重複單元的聚合物。

A monomer represented by Chemical Formula (1):



wherein, X, Y, and Z are the same as described in the specification, and the polymer including repeat units derived from the monomer.



公告本

I821442

【發明摘要】

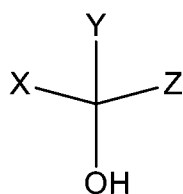
【中文發明名稱】 形成用於EUV光蝕刻製程的抗蝕劑底層膜之塗料組成物

【英文發明名稱】 COATING COMPOSITION FOR FORMING RESIST

UNDERLAYER FILM FOR EUV LITHOGRAPHY PROCESS

【中文】

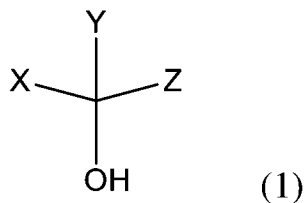
一種由化學式 (1) 表示的單體：



其中X、Y和Z與說明書中描述的相同，以及一種包含衍生自該單體的重複單元的聚合物。

【英文】

A monomer represented by Chemical Formula (1):



wherein, X, Y, and Z are the same as described in the specification, and the polymer including repeat units derived from the monomer.

【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】 形成用於EUV光蝕刻製程的抗蝕劑底層膜之塗料組成物

【英文發明名稱】 COATING COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM FOR EUV LITHOGRAPHY PROCESS

【技術領域】

【0001】 本揭露總體上涉及與光阻劑組成物一起使用的底層塗料組成物。具體地，本揭露提供了用於形成用於遠紫外（「EUV」）光蝕刻的抗蝕劑底層膜的塗料組成物。

【先前技術】

【0002】 EUV光蝕刻係替代光學光蝕刻用於特徵尺寸為幾奈米的體積半導體製造的領先技術選擇之一。目前，EUV光蝕刻已經成為超過193 nm浸沒製程的較佳圖案化技術，用於10 nm以下產品節點的高容量製造。

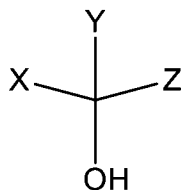
【0003】 眾所周知，EUV光蝕刻中暴露區域處的光子數量遠小於ArF光蝕刻中暴露區域處的光子數量。由於缺少光子和縮小的圖案節距，散粒雜訊對圖案輪廓的影響變得更加顯著。結果，在最近的EUV光蝕刻技術中出現了在ArF光蝕刻中沒有觀察到的新問題。作為最嚴重的問題，已經報導了具有3x nm節距的線到空間圖案處的奈米橋接缺陷。在整個圖案藉由蝕刻製程轉移後，會導致致命的橋接缺陷。

【0004】已經發現，奈米橋接缺陷係由藉由EUV圖案化機制在光阻劑的底部處的固有酸缺乏引起的。因此，需要一種化學方法來減輕這種缺陷。仍然需要能夠減輕光阻劑中奈米橋接缺陷的新材料。

【發明內容】

【0005】已經發現，為新設計的聚合物結構與具有高EUV吸收的光酸產生劑之間的介面提供附加酸的某些底層組成物改善了EUV光阻劑的光速和浮渣/底腳輪廓。與CVD硬掩模堆疊件上的光阻劑相比，本申請中描述的組成物顯著減少了奈米橋接缺陷。

【0006】一個實施方式提供了一種由化學式 (1) 表示的單體：



其中，

X係直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5取代的烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴基；

Y係氫、直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、或C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴基；並且

Z係直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴基，

其中該C1至C10烴基、該C1至C10烷氧基羰基、該C1至C10烷醯氧基、以及該C1至C10烴烷基中的每一個視需要被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：氟、氯、溴、碘、烴基、硫醇基、羧酸基團、C1至C5烷基、C3至C8環烷基、C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基、C6至C10芳基、C6至C10芳氧基、C7至C10烷芳基、以及C7至C10烷基芳氧基。

【0007】 另一個實施方式提供了一種聚合物，該聚合物包含衍生自該單體的重複單元。

【0008】 仍另一個實施方式提供了一種底層塗料組成物，該底層塗料組成物包含聚合物、交聯劑和溶劑。該組成物可進一步包含光酸產生劑。

【0009】 又另一個實施方式提供了一種形成電子裝置之方法，該方法包括：

- (a) 將該底層塗料組成物的層施加在基底上；
- (b) 將該底層塗料組成物固化以形成底層膜；
- (c) 將光阻劑組成物的層施加在該底層膜上以形成光阻劑層；
- (d) 將該光阻劑層以圖案方式暴露於輻射；以及
- (e) 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】

【0010】 無

【實施方式】

【0011】 現在將詳細參考示例性實施方式，其實例在本說明書中展示。就這一點而言，本示例性實施方式可以具有不同的形式並且不應該被解釋為限制

于本文所示的描述。因此，下面僅藉由參考附圖來描述示例性實施方式，以解釋本說明書的多個方面。如本文使用的，術語「和/或」包括相關列出項中的一個或多個的任何和全部組合。當如「.....中的至少一個/種」的表述在元件列表之前時，其修飾整個元件列表並且不修飾列表中的單個元件。

【0012】 將理解的是，當一個元件被稱為係「在」另一個元件「之上」時，它可以與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。

【0013】 將理解的是，儘管術語第一、第二、第三等可以在本文中用於描述不同元件、部件、區域、層和/或部分，但該等元件、部件、區域、層和/或部分不應被該等術語限制。該等術語僅用於區分一個元件、部件、區域、層或部分與另一個元件、部件、區域、層或部分。因此，以下討論的第一元件、部件、區域、層或部分可在不背離本實施方式傳授內容的情況下被稱為第二元件、部件、區域、層或部分。

【0014】 本文使用的術語僅用於描述具體實施方式的目的，並非旨在進行限制。除非上下文另有明確指示，否則如本文使用的，單數形式「一個/種」(a/an)和「該」(the)還旨在包括複數形式。

【0015】 進一步將理解，當在本說明書中使用時，術語「包含(comprises)」和/或「包含(comprising)」，或「包括(includes)」和/或「包括(including)」指定該特徵、區域、整數、步驟、操作、元件和/或部件的存在，但不排除一個或多個其他特徵、區域、整數、步驟、操作、元件、部件和/或其組的存在或添加。

【0016】 考慮到所討論的測量和與特定量的測量相關的誤差（即測量系統的限度），如本文使用的「約」包括規定值並且意指在如由熟悉該項技術者確定

的特定值的可接受偏差範圍內。例如，「約」可以意指在一個或多個標準差內，或者在規定值的 $\pm 30\%$ 、 20% 、 10% 、 5% 內。

【0017】 除非另有定義，否則本文使用的所有術語（包括技術和科學術語）均具有與本發明所屬領域普通技術人員所通常理解的相同含義。進一步將理解，術語（如常用詞典中定義的那些）應被解釋為具有與其在相關領域和本揭露的上下文中的含義一致的含義，並且除非本文明確如此定義，否則將不會被解釋為理想化或過於正式的意義。

【0018】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，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，其視需要被其中指示的一個或多個取代基取代。

【0019】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「**烷基**」係指衍生自直鏈或支鏈飽和脂族烴的基團，其具有指定的碳原子數並且具有至少為1的化合價。

【0020】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「**羥烷基**」係指被至少一個羥基（-OH）取代的烷基。

【0021】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「**烷氧基**」係指「**烷基-O-**」，其中術語「**烷基**」具有與上述「**烷基**」相同的含義。

【0022】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「**烷醯氧基**」係指具有式「**烷基-C(=O)-O-**」的基團，其中「**烷基**」具有與上述「**烷基**」相同的含義。

【0023】 如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「**烷氧基羰基**」係指具有式「**烷基-O-C(=O)-**」的基團，其中「**烷基**」具有與上述「**烷基**」相同的含義。

【0024】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「羧酸基團」係指具有式「-C(=O)-OH」的基團。

【0025】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「環烷基」係指具有一個或多個飽和環的單價基團，其中所有環成員都是碳。

【0026】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「烯基」係指具有至少一個碳-碳雙鍵的直鏈或支鏈單價烴基。

【0027】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「烯氧基」係指「烯基-O-」，其中術語「烯基」具有與上述「烯基」相同的含義。

【0028】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，單獨或組合使用的術語「芳基」係指含有至少一個環並具有指定碳原子數的芳族或雜芳族烴。術語「芳基」可以解釋為包括具有稠合到至少一個環烷基或雜環烷基環的芳族或雜芳族環的基團。「芳基」可以包括一個或多個獨立地選自氮（N）、氧（O）、磷（P）和硫（S）的雜原子。

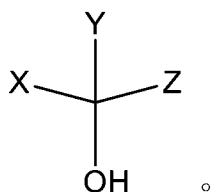
【0029】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「芳氧基」係指「芳基-O-」，其中術語「芳基」具有與上述「芳基」相同的含義。

【0030】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「烷基芳基」係指共價連接到與化合物連接的取代或未取代的芳基的烷基。

【0031】如本文使用的，當沒有另外提供定義時，術語「烷基芳氧基」係指「烷基芳基-O-」，其中術語「烷基芳基」具有與上述「烷基芳基」相同的含義。

單體

【0032】在一個實施方式中，提供了一種由化學式 (1) 表示的單體：



【0033】 在化學式 (1) 中，X 可以是直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基、C1 至 C10 烷氧基羰基、C1 至 C10 烷醯氧基、羧酸基團、或者可以被 C1 至 C5 烷氧基羰基或 C1 至 C5 取代的烷氧基取代的直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基。

【0034】 在化學式 (1) 中，Y 可以是氫、直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基、C1 至 C10 烷氧基羰基、C1 至 C10 烷醯氧基、羧酸基團、或者可以被 C1 至 C5 烷氧基羰基或 C1 至 C5 烷氧基取代的直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基。

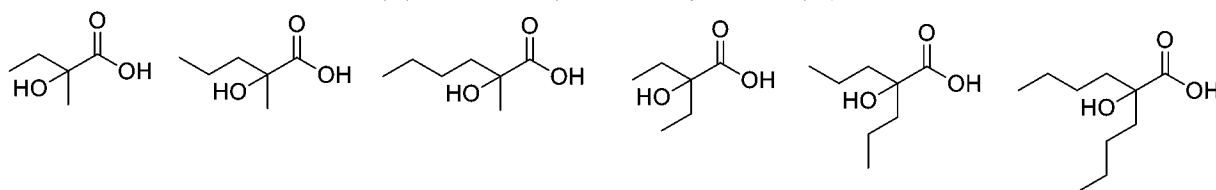
【0035】 在化學式 (1) 中，Z 可以是直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基、C1 至 C10 烷氧基羰基、C1 至 C10 烷醯氧基、羧酸基團、或者可以被 C1 至 C5 烷氧基羰基或 C1 至 C5 烷氧基取代的直鏈或支鏈 C1 至 C10 烴基。

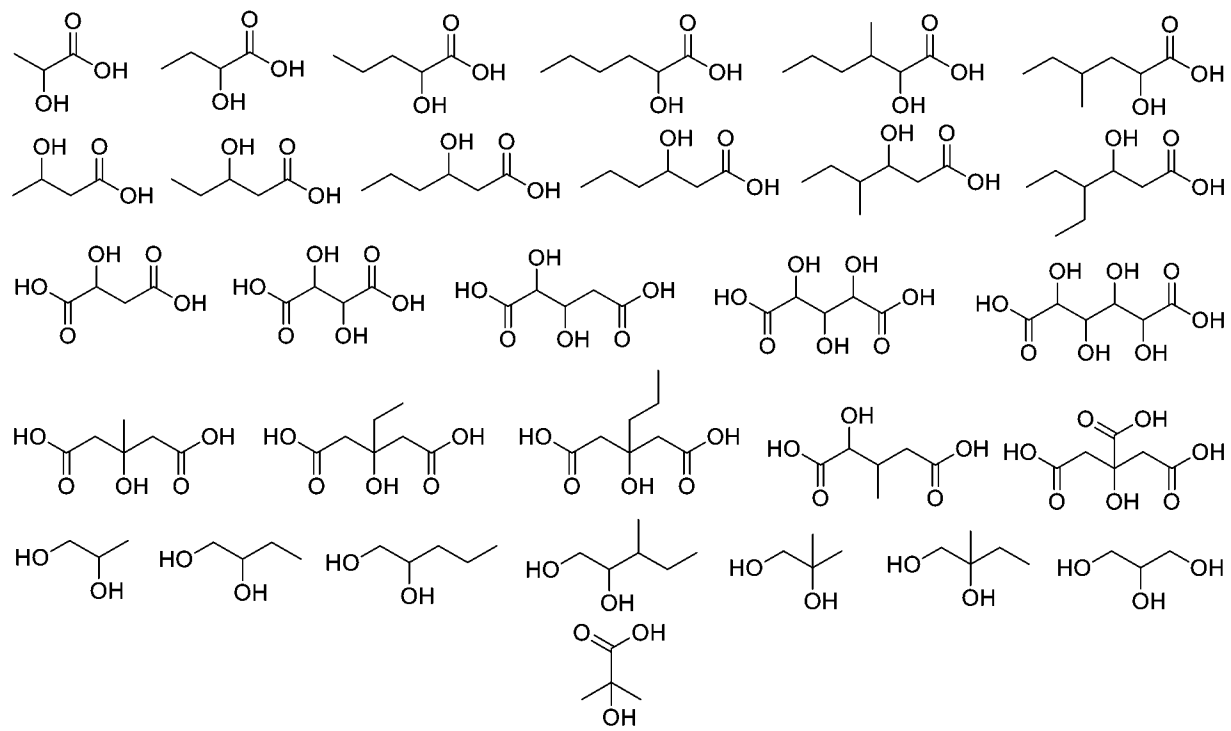
【0036】 基團 X、Y 和 Z 可以進一步包括取代基。在一些實施方式中，構成化學式 (1) 中的 X、Y 和 Z 的 C1 至 C10 烴基、C1 至 C10 烷氧基羰基、C1 至 C10 烷醯氧基、以及 C1 至 C10 烴基中的每一個可以被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：氟、氯、溴、碘、烴基、C1 至 C5 烷基、C3 至 C8 環烷基、C2 至 C5 烯基、C1 至 C5 烷氧基、C2 至 C5 烯氧基、C6 至 C10 芳基、C6 至 C10 芳氧基、C7 至 C10 烷芳基、以及 C7 至 C10 烷基芳氧基。

【0037】 在一些實施方式中，取代基可以是烴基。也就是說 X、Y 和 Z 中的每一個可以包括 1、2、3、4 或 5 個烴基。在其他實施方式中，取代基可以是羧酸基團。也就是說 X、Y 和 Z 中的每一個可以包括 1、2、3、4 或 5 個羧酸基團。

【0038】 當 Y 係氫時，由化學式 (1) 表示的單體可以是二級醇。當 Y 係除了氫之外的基團時，由化學式 (1) 表示的單體可以是三級醇。

【0039】 由化學式 (1) 表示的單體的非限制性實例包括以下化合物：



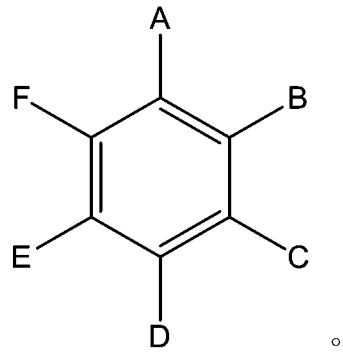


聚合物

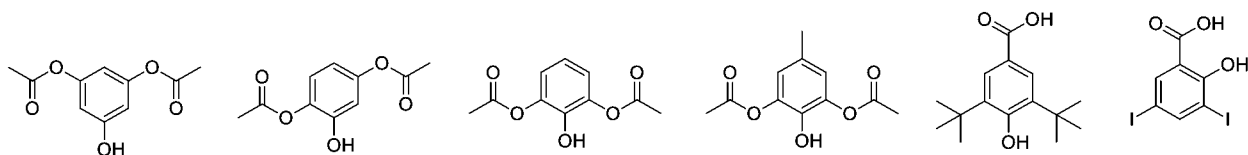
【0040】 在另一個實施方式中，提供了一種聚合物，該聚合物包含衍生自以上單體的重複單元。聚合物的特徵可以藉由參考單體的上述特徵來理解。在聚合物中，選自X、Y和Z中的至少一項可以包含羧酸基團。

【0041】 基於聚合物中重複單元的總數，衍生自由化學式 (1) 表示的單體的重複單元的量可以是5-30 mol%，例如10-20 mol%。

【0042】 聚合物可以進一步包含衍生自由化學式 (2) 表示的單體的重複單元：



【0043】 由化學式 (2) 表示的單體的非限制性實例包括以下化合物：



【0044】 基於聚合物中重複單元的總數，衍生自由化學式 (2) 表示的單體的重複單元的量可以是10-40 mol%，例如15-30 mol%。

【0045】 在化學式 (2) 中，A、B、C、D、E和F可以各自獨立地是氫、鹵素、羥基、羧酸基團、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷氧基、直鏈或支鏈C1至C10烷基、C1至C10烷氧基羰基、或C1至C10烷酯氧基。

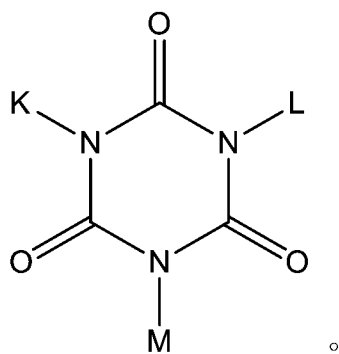
【0046】 構成A、B、C、D、E和F的C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷氧基、C1至C10烷基、C1至C10烷氧基羰基、以及C1至C10烷酯氧基中的每一個可以被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：氟、氯、溴、碘、C1至C5烷基、C3至C8環烷基、C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基、C6至C10芳基、C6至C10芳氧基、C7至C10烷基芳基、以及C7至C10烷基芳氧基。

【0047】 在化學式 (2) 中，選自A、B、C、D、E和F中的至少一項可以包含羥基。羥基的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0048】 在化學式 (2) 中，選自A、B、C、D、E和F中的至少一項可以包含一個或多個碘原子。碘原子的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0049】 在化學式 (2) 中，選自A、B、C、D、E和F中的至少一項可以包含一個或多個羧酸基團。羧酸基團的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0050】 聚合物可以進一步包含衍生自由化學式 (3) 表示的單體的重複單元：



【0051】 在化學式 (3) 中，K、L和M可以各自獨立地是直鏈或支鏈C1至C10 烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷酯氧基，其中該等基團中的每一個可以被羧酸基團取代。K、L和M可以各自獨立地是直鏈或支鏈C1至C10烴烷基，其可以被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5取代的烷氧基取代。選自K、L和M中的至少一項可以包含選自由以下各項組成的群組的鹵素原子：氟、氯、溴和碘，烴基，羧基或其組合。

【0052】 在化學式 (3) 中，選自K、L和M中的至少一項可以包含一個或多個鹵素原子。鹵素原子的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0053】 在化學式 (3) 中，選自K、L和M中的至少一項可以包含烴烷基。化合物中烴基的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0054】 在化學式 (3) 中，選自K、L和M中的至少一項可以包含一個或多個羧酸基團。羧酸基團的數量可以是1、2、3、4或5，但不限於此。

【0055】 基於聚合物中重複單元的總數，衍生自由化學式 (3) 表示的單體的重複單元的量可以是10至60 mol%，例如30至50 mol%。

底層塗料組成物和膜

【0056】 另一個實施方式提供了一種底層塗料組成物，該底層塗料組成物包含聚合物、交聯劑和溶劑。

【0057】 底層塗料組成物可以是交聯的有機膜，其可以具有大幅度減小的厚度。在一些實施方式中，底層塗料組成物膜層的乾燥厚度可以是約200 Å或更

小、約150 Å或更小、約100 Å或更小、約90 Å或更小、約80 Å或更小、約70 Å或更小、約60 Å或更小、或約50 Å或更小。在示例性實施方式中，所施加的底層塗料組成物可以適當地具有50 Å或更小的厚度。

【0058】底層塗料組成物在基底上的施加方法在相關領域通常使用的方法之中沒有特別限制。示例性方法可以包括但不限於浸漬、噴塗或旋塗。例如，可以將底層塗料組成物旋塗在基底上。此外，可以將塗料組成物旋塗在基底上並進行熱處理，以提供至少基本上沒有針孔的塗料組成物層。

【0059】在一些實施方式中，可以將底層塗料組成物層適當地進行熱處理以除去溶劑，並提供具有100 Å或更小、或60 Å或50 Å或更小的厚度的經熱處理的塗料組成物層。熱處理可以在多種條件下進行，如在約160°C或更大、或約180°C或更大、或約200°C或更大的溫度下進行30至90秒。

【0060】底層塗料組成物的溶劑組分可以是單一溶劑或可以包括兩種或更多種不同溶劑的混合物。適當地，多種溶劑中的每一種可以彼此混溶。

【0061】底層塗料組成物的聚合物組分可以具有約1,000至約10,000,000道耳頓，例如約2,000至約10,000道耳頓的重均分子量（ M_w ），以及約500至約1,000,000道耳頓，例如約2,000至約10,000道耳頓的數目平均分子量（ M_n ）。組成物的聚合物的分子量（ M_w 或 M_n ）可以適當地藉由凝膠滲透層析法來確定。

【0062】在多個實施方式中，聚合物組分可以是底層塗料組成物的主要固體組分。例如，聚合物可以適當地以基於塗料組成物的總固體含量50至99.9重量百分比，例如基於塗料組成物的總固體含量80或85至95重量百分比、98重量百分比、大於99（或甚至100）重量百分比的量存在。如本文使用的，塗料組成物的「固體含量」係指除溶劑載體之外的塗料組成物的所有材料。

【0063】 用於本發明底層塗料組成物的合適的聚合物和聚合物膜可以基於本申請實例中描述的程序並藉由與本申請實例中描述的程序模擬而容易地製備，這係熟悉該項技術者容易理解的。

【0064】 如以上所討論的，在某些實施方式中，除了樹脂之外或作為樹脂的組分，塗料組成物可以包含交聯劑。例如，塗料組成物可以包含基於胺的交聯劑，如三聚氰胺材料，包括如由氰特工業公司(Cytec Industries)製造的和在Cymel 300、301、303、350、370、380、1116和1130的商品名下銷售的三聚氰胺樹脂；甘脲，包括可從氰特工業公司獲得的那些甘脲；以及苯三聚氰二胺和基於脲的材料，包括樹脂，如可從氰特工業公司以名稱Cymel 1123和1125獲得的苯三聚氰二胺樹脂，以及可從氰特工業公司以名稱Powderlink 1174和1196獲得的脲樹脂。除了係可商購的之外，此類基於胺的交聯劑可以例如，藉由丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺共聚物與甲醛在含有醇的溶液中的反應來製備，或可替代地藉由N-烷氧基甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與其他合適單體的共聚來製備。

【0065】 底層塗料組成物還可以含有附加的染料化合物，該染料化合物吸收用於暴露外塗覆的光阻劑層的輻射。

【0066】 底層塗料組成物可以進一步含有其他材料，如一種或多種酸產生劑，包括一種或多種熱酸產生劑和/或光酸產生劑。在底層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。

【0067】 為了製成液體底層塗料組成物，可以將塗料組成物的組分溶解在合適的溶劑中，該溶劑例如像一種或多種氧基異丁酸酯，特別是甲基-2-羥基異丁酸酯、乳酸乙酯或二醇醚中的一種或多種，如2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇單甲醚和丙二醇單甲醚；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；2-羥基異丁酸甲酯；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。

【0068】如所討論的，溶劑組分可以含有一種或多種具有200°C或更大的沸點的溶劑。在一些實施方式中，具有大於200°C的沸點的溶劑包括 γ -丁內酯、N-甲基吡咯啉和苯甲酸苄酯。

【0069】還如所討論的，提供了底層塗料組成物，該底層塗料組成物包含存在於塗料組成物中的所有溶劑的總重量百分比的至少0.5或1係一種或多種具有200°C或更大的沸點的溶劑，如以下項中的一種或多種： γ -丁內酯；N-甲基吡咯啉；和/或苯甲酸苄酯。在某些方面，底層塗料組成物將含有不超過70、60、50、40、30、20、或10的一種或多種溶劑，該溶劑具有200°C或更大的沸點（如 γ -丁內酯；N-甲基吡咯啉；和/或苯甲酸苄酯），基於存在於塗料組成物中的溶劑的總重量。

【0070】溶劑中乾組分的濃度將取決於若干因素，如施加方法。通常，底層塗料組成物的固體含量從塗料組成物的總重量的約0.1至20重量百分比變化，較佳的是固體含量從塗料組成物的約0.1至10重量百分比變化。

【0071】底層塗料組成物可以與一種或多種光酸產生劑一起配製。在底層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化學式 (IV) 之小分子化合物：

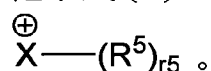
化學式 (IV)

$G^+ Z^-$

其中G具有化學式 (V)：

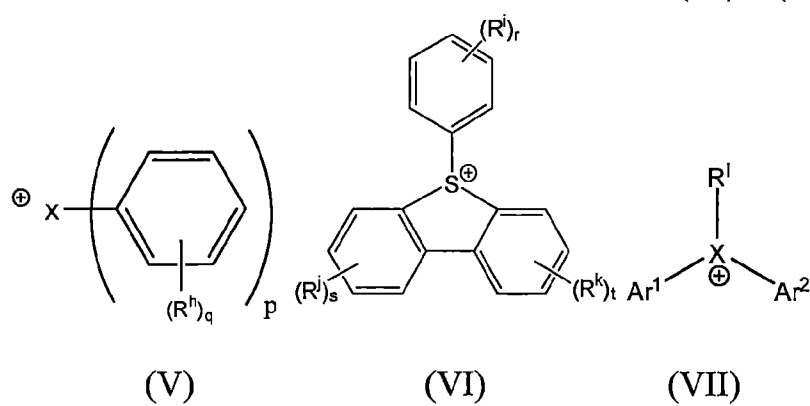
第13頁，共 26 頁(發明說明書)

化學式 (V)



【0072】 在化學式 (V) 中，X 可以是 S 或 I。每個 R^5 附接到 X 並且可以獨立地是 C_{1-30} 烷基；多環或單環 C_{3-30} 環烷基；多環或單環 C_{6-30} 芳基；或者包含前述中的至少一項的組合。 $r5$ 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。在化學式 (IV) 中，Z 可以包括磺酸、磺鹽亞胺或磺鹽胺的陰離子。

【0073】 例如，陽離子 G^+ 可以具有化學式 (VI)、(VII) 或 (VIII)：



其中

X 係 I 或 S，

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羥基、腈、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；

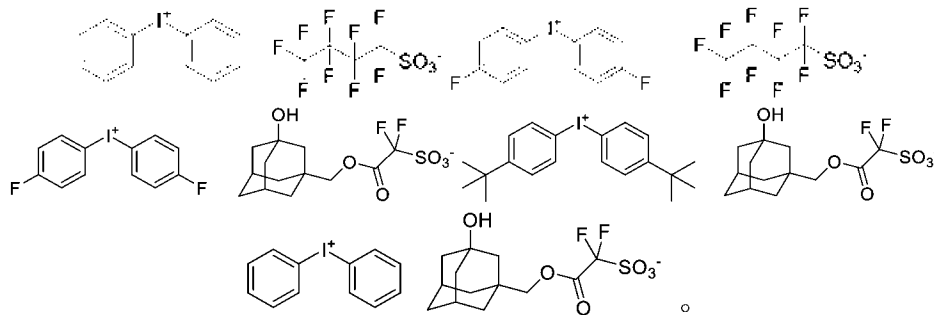
p係2或3的整數，其中當X係I時，p係2，並且當X係S，p係3，

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。

【0074】 在化學式 (VI)、(VII) 和 (VIII) 中， R^h 、 R^i 、 R^j 和 R^k 中的至少一項可以是可酸切割的基團。在一個實施方式中，可酸切割的基團可以是 (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）。

【0075】 光酸產生劑的非限制性實例包括以下化合物：



【0076】 光酸產生劑的量可以是基於組成物的總重量1-15重量%，例如4-10重量%。

【0077】 光阻劑的其他組分可以包括溶劑和表面活性劑。

【0078】 通常適用於溶解、分配和塗覆組分的溶劑可以包括苯甲醚，醇（包括乳酸乙酯、2-羥基丁酸甲酯（HBM）、1-甲氧基-2-丙醇（也稱為丙二醇甲醚，PGME）和1-乙氧基-2-丙醇），酯（包括乙酸正丁酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯（也稱為丙二醇甲醚乙酸酯，PGMEA）、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸

酯和 γ -丁內酯)，酮（包括環己酮和2-庚酮），以及包含前述溶劑中的至少一項的組合。

經塗覆的基底

【0079】 本文揭露的底層塗料組成物可以用於形成包含該底層塗料組成物的膜，其中在基底上的膜構成了經塗覆的基底。此種經塗覆的基底可以包括：(a) 基底，在其表面具有一個或多個待圖案化的層；(b) 佈置在基底上的底層塗料組成物的層；以及 (c) 光阻劑組成物的層，其佈置在該底層塗料組成物的層上或佈置在一個或多個待圖案化的層上。例如，可以使用小於248 nm、並且特別是193 nm的波長處的紫外輻射或者藉由使用EUV進行圖案化。可圖案化的膜因此可以包括光酸產生劑。

形成電子裝置的方法

【0080】 因此，形成電子裝置之方法可以包括：(a) 用該底層塗料組成物的層塗覆基底；(b) 將該底層塗料組成物固化以形成底層膜；(c) 將光阻劑組成物的層施加在該底層膜上以形成光阻劑層；(d) 將該光阻劑層以圖案方式暴露於輻射；以及 (e) 使所暴露的光阻劑層顯影以提供抗蝕劑浮雕圖像。

【0081】 基底可以具有任何尺寸和形狀，並且可以例如是可用於光蝕刻法的那些，如矽、二氧化矽、在絕緣體上的矽（SOI）、應變矽、砷化鎵，經塗覆的基底，包括塗覆有氮化矽、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭、超薄柵氧化物（如氧化鉛）的那些，金屬或經金屬塗覆的基底，包括塗覆有鈦、鉭、銅、鋁、鎢及其合金的那些，以及其組合。例如，本文的基底的表面包括待圖案化的臨界尺寸層，包括例如用於半導體製造的基底上的一個或多個柵級層或其他臨界尺寸層。此類基底可以例如包括矽、SOI、應變矽和其他此類基底材料，形成為具有例如像200 mm、300 mm或更大直徑的尺寸，或者可用於晶圓製造生產的其他尺寸的圓形晶圓。

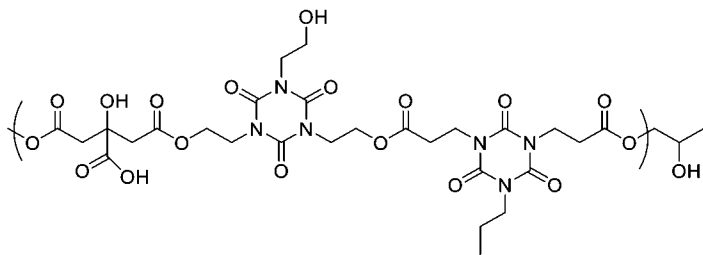
【0082】根據本發明的實施方式的抗蝕劑底層塗料組成物藉由新設計的聚合物結構和具有高EUV吸收的光酸產生向介面提供附加的酸，使得可以改善EUV光阻劑的光速、浮渣/底腳輪廓。藉由相同的機制，與CVD硬掩模堆疊件上的光阻劑相比，在所有圖案轉移之後觀察到的奈米橋接缺陷可以顯著減少。

【0083】在下文中，參考實例更詳細地展示本揭露。然而，該等實例係示例性的，並且本揭露不限於此。

實例

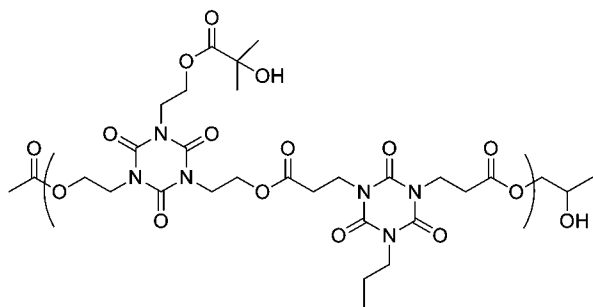
聚合物的合成

【0084】 聚合物實例1



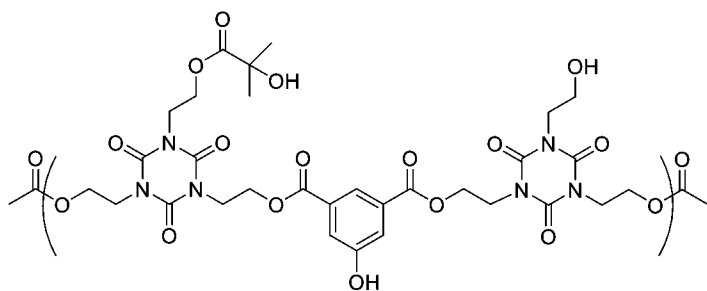
【0085】向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯 (15.24 g)、三(羧乙基)異氰脲酸酯 (14.26 g)、檸檬酸 (11.21 g)、1,2-丙二醇 (5.33 g)、丙二醇單甲醚 (10.0 g)、苯甲醚 (50.0 g) 和對甲苯磺酸 (0.44 g)。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持4小時。此後，在攪拌的同時使反應器冷卻至室溫。將聚合物溶液沈澱到十倍過量的異丙醇中，並且藉由過濾和在40°C下真空乾燥24小時回收聚合物。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將白色產物過濾並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

【0086】 聚合物實例2



【0087】 向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯 (14.28 g)、三(羧乙基)異氰脲酸酯 (18.88 g)、1,2-丙二醇 (9.25 g)、2-羥基異丁酸 (7.59 g)、苯甲醚 (50.0 g)、對甲苯磺酸 (0.58 g)。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持4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中，並且藉由過濾和在40°C下真空乾燥24小時回收聚合物。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將白色產物過濾並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

【0088】 聚合物實例3

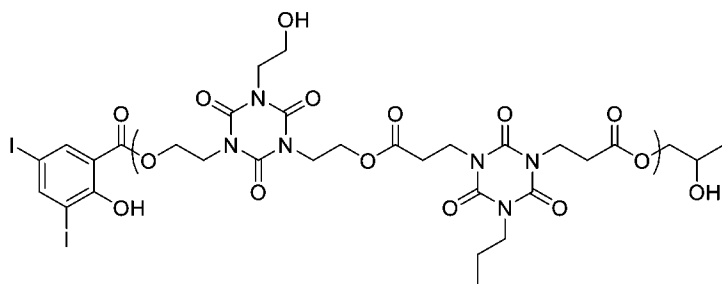


【0089】 向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯 (29.26 g)、二甲基-5-羥基間苯二甲酸酯 (10.10 g)、2-羥基異丁酸 (10.00 g)、苯甲醚 (44.61 g)、對甲苯磺酸 (0.99 g)。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持8小時。在此時間之後，在攪

拌的同時使反應器冷卻至40°C。藉由加入2-羥基異丁酸甲酯（約20重量%）稀釋所得混合物。

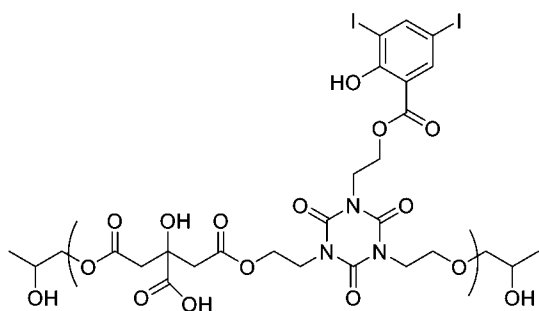
【0090】 向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入反應混合物（131.80 g）、四甲氧基甲基甘脲（6.49 g）、對甲苯磺酸（在反應之前，分析反應混合物的游離對甲苯磺酸含量，然後將其調節至基於溶液的重量75 ppm）。燒瓶配備有氮氣入口、水冷冷凝器和溫度計，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在70°C，並維持5小時。反應結束後，在攪拌的同時使反應器冷卻至室溫。將聚合物溶液沈澱到十倍過量的異丙醇中，並且藉由過濾和在50°C下真空乾燥24小時回收聚合物。

【0091】 聚合物實例4



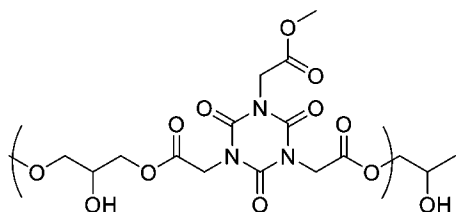
【0092】 向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯（11.37 g）、三(羧乙基)異氰脲酸酯（15.03 g）、二碘水楊酸（16.98 g）、1,2-丙二醇（6.63 g）、丙二醇單甲醚（10.0 g）、苯甲醚（50.0 g）和對甲苯磺酸（0.41 g）。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持3小時。在此時間之後，在攪拌的同時使反應器冷卻至室溫。將聚合物溶液沈澱到十倍過量的異丙醇中，並且藉由過濾和在40°C下真空乾燥24小時回收聚合物。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將白色產物過濾並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

【0093】 聚合物實例5



【0094】向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入三(羥乙基)異氰脲酸酯 (15.24 g)、檸檬酸 (11.21 g)、二碘水楊酸 (18.21 g)、1,2-丙二醇 (5.33 g)、丙二醇單甲醚 (10.0 g)、苯甲醚 (50.0 g)、對甲苯磺酸 (0.44 g)。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持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中，並且藉由過濾和在40°C下真空乾燥24小時回收聚合物。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將白色產物過濾並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

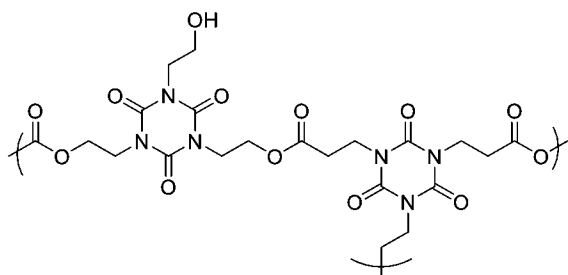
【0095】聚合物實例6



【0096】向250 mL 3頸圓底燒瓶中裝入甘油 (5.41 g)、三(羥甲基)異氰脲酸酯 (35.64 g)、1,2-丙二醇 (8.95 g)、苯甲醚 (50.0 g)、對甲苯磺酸 (0.56 g)。將燒瓶連接到配備有迪安-斯達克分水器和溫度計的冷凝器上，以測量和控制整個聚合中的溶液溫度。將燒瓶置於配備有磁力攪拌器的矽油浴中。將反應器溫度設定在150°C，並維持2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中，並且藉由過濾和在40°C下真空

乾燥24小時回收聚合物。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將乾燥的粉末用四氫呋喃再溶解，並且然後從十倍過量的異丙醇中沈澱出來。將白色產物過濾並在真空烘箱中在40°C下乾燥24小時。

【0097】 對比聚合物實例1



【0098】 3頸100 mL圓底燒瓶配備有熱電偶、迪安-斯達克分水器、冷凝器和加熱油浴。將三(2-羥乙基)異氰脲酸酯(30.4 g)、三(2-羧乙基)異氰脲酸酯(20.1 g, 58.2 mmol)、正丁醇(20.0 g, 270.0 mmol)、對甲苯磺酸(0.5 g, 2.8 mmol)和34 g苯甲醚稱重到燒瓶中。在攪拌下將反應混合物加熱至150°C持續3小時，冷卻至室溫，並將混合物溶液用異丙醇/庚烷沈澱，過濾並在40°C下真空乾燥24小時。

光酸產生劑 (PAG) 的製備

【0099】 PAG合成實例1

【0100】 向配備有攪拌棒的乾淨的100 mL圓底燒瓶中加入雙(4-三級丁基苯基)碘鎢氯化物(1.000 g, 2.332 mmol)在二氯甲烷(10 mL)中的溶液和九氟-1-丁烷硫酸鎂(1.142 g, 3.732 mmol)在H₂O(10 mL)中的另一種溶液。將反應混合物在室溫下攪拌過夜。將有機層分離並用5 mL H₂O洗滌三次。將溶劑在減壓下蒸發並將所得固體在真空烘箱中乾燥。獲得1.425 g(88%)呈白色固體的產物。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8.16 (dt, 4H), 7.55 (dt, 4H), 1.26 (s, 18H)。¹⁹F NMR (564.686 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = -80.42 (t, 3F), -114.82 (t, 2F), -121.37 (q, 2F), -125.66 (t, 2F)。

【0101】 PAG合成實例2

【0102】 向配備有攪拌棒的乾淨的100 mL圓底燒瓶中加入二苯基碘鎘三氟甲烷硫酸鹽（1.024 g，2.380 mmol）在二氯甲烷（10 mL）中的溶液和九氟-1-丁烷硫酸鋰（1.093 g，3.571 mmol）在H₂O（10 mL）中的另一種溶液。將反應混合物在室溫下攪拌過夜。將有機層分離並用5 mL H₂O洗滌三次。將溶劑在減壓下蒸發並將所得固體在真空烘箱中乾燥。獲得1.100 g（80 %）呈白色固體的產物。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8.26-8.24 (m, 4H), 7.67 (tt, 2H), 7.54 (tt, 4H)。¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = -80.42 (t, 3F), -114.82 (t, 2F), -121.37 (q, 2F), -125.66 (t, 2F)。

【0103】 PAG合成實例3

【0104】 向配備有攪拌棒的乾淨的100 mL圓底燒瓶中加入雙(4-氟苯基)碘鎘三氟甲烷硫酸鹽（1.000 g，2.145 mmol）在二氯甲烷（10 mL）中的溶液和九氟-1-丁烷硫酸鋰（1.050 g，3.432 mmol）在H₂O（10 mL）中的另一種溶液。將反應混合物在室溫下攪拌過夜。將有機層分離並用5 mL H₂O洗滌三次。將溶劑在減壓下蒸發並將所得固體在真空烘箱中乾燥。獲得1.144 g（87 %）呈白色固體的產物。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8.35-8.32 (m, 4H), 7.45-7.41 (m, 4H)。¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = -80.41 (t, 3F), -106.63 (t, 2F), -114.82 (t, 2F), -121.37 (q, 2F), -125.66 (t, 2F)。

【0105】 PAG合成實例4

【0106】 向配備有攪拌棒的乾淨的1 L圓底燒瓶中加入雙(4-三級丁基苯基)碘鎘氯化物（20.000 g，46.644 mmol）在二氯甲烷（250 mL）中的溶液和Na-AdOHDFMS（25.350 g，69.966 mmol）在H₂O（250 mL）中的另一種溶液。將反應混合物在室溫下攪拌過夜。將有機層分離並用150 mL H₂O洗滌三次。將溶劑在減壓下蒸發並將所得固體在真空烘箱中乾燥。獲得30.305 g（89 %）呈白色固

體的產物。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8.15 (dt, 4H), 7.55 (dt, 4H), 4.42 (s, 1H), 3.86 (s, 2H), 2.09 (m, 2H), 1.53-1.36 (m, 12H), 1.27 (s, 18H)。

【0107】 PAG合成實例5

【0108】 向配備有攪拌棒的乾淨的250 mL圓底燒瓶中加入雙(4-氟苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸鹽 (3.19 g, 6.83 mmol) 在二氯甲烷 (100 mL) 中的溶液和1,1-二氟-2-(((1*r*,3*s*,5*R*,7*S*)-3-羥基金剛烷-1-基)甲氧基)-2-氧乙烷-1-磺酸鈉 (2.338 g, 10.26 mmol) 在去離子水中的另一種溶液。在室溫下攪拌16小時後，移除H₂O層。取中間體的粗NMR譜檢查反應進程。加入更多含有1,1-二氟-2-(((1*r*,3*s*,5*R*,7*S*)-3-羥基金剛烷-1-基)甲氧基)-2-氧乙烷-1-磺酸鈉 (1.6 g, 5.1 mmol) 的溶液。在室溫下攪拌16小時後，加入0.31 g的1,1-二氟-2-(((1*r*,3*s*,5*R*,7*S*)-3-羥基金剛烷-1-基)甲氧基)-2-氧乙烷-1-磺酸鈉。將水相和有機相分離。將有機相用水 (15 mL) 洗滌三次，並在減壓下除去溶劑。獲得呈固體的產物 - 3.9 g (86%)。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) : δ (ppm) 8.32(m, 4H), 7.42(m, 4H), 4.43(s, 1H), 3.86(s, 2H), 2.09(m, 2H), 1.53-1.38(m, 12H)。¹⁹F NMR (564 MHz, DMSO-*d*₆) : δ (ppm) -106.66(s, 2H), -109.00(s, 2H)。

【0109】 PAG合成實例6

【0110】 向配備有攪拌棒的乾淨的100 mL圓底燒瓶中加入二苯基碘鎘三氟甲烷磺酸鹽 (1 g, 2.34 mmol) 在二氯甲烷 (30 mL) 中的溶液和1,1-二氟-2-(((1*r*,3*s*,5*R*,7*S*)-3-羥基金剛烷-1-基)甲氧基)-2-氧乙烷-1-磺酸鈉 (1.7 g, 4.69 mmol) 在去離子水 (15 mL) 中的另一種溶液。在室溫下攪拌16小時後，移除H₂O層。取中間體的粗NMR譜檢查反應進程。加入更多含有1,1-二氟-2-(((1*R*,3*S*,5*R*,7*S*)-3-羥基金剛烷-1-基)甲氧基)-2-氧乙烷-1-磺酸鈉 (0.43 g, 1.17 mmol) 的溶液。在室溫下攪拌16小時後，將水相和有機相分離。將有機相用水 (7 mL) 洗滌八次，並在減壓下除去溶劑。獲得呈固體的產物 - 0.8 g (55%)。¹H NMR (600 MHz, DMSO-

d6) : δ (ppm) 8.24(m, 4H), 7.67(m, 2H), 7.54(m, 4H), 4.42(s, 1H), 3.86(s, 2H), 2.09(m, 2H), 1.55-1.38(m, 12H) 。 ^{19}F NMR (564 MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) -109.00(s, 2H) 。

PAG的還原電位測量

【0111】 使用裝配有鉑工作電極、鉑絲輔助電極和Ag/AgCl參比電極的BASi Epsilon恒電位儀進行電化學實驗。每次使用前，所有儀器（電極、分析室和攪拌棒）都用丙酮清潔。電解質溶液由在無水乙腈中的0.1 M六氟磷酸四丁基銨(TBAH)組成。吹掃後，在向溶液中加入10⁻³ M分析物(在這種情況下為PAG)之前，獲取基線讀數。相對於Ag/AgCl，測量掃過0至-2.0 V的電化學電位窗口。電位掃描的掃描速率為0.1 V/s，其中步長為0.01 V。結果總結在表1中。

[表1]

PAG	還原電位 (V)
TPS-Nf (對比實例)	-1.27
PAG 1	-0.83
PAG 2	-0.69

底層塗料組成物的製備

【0112】 組成物實例1

【0113】 將0.24 g實例1的聚合物、0.02 g作為交聯劑的四甲氧基甲基甘脲和0.003 g的2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽溶解在27.9 g的甲基-2-羥基異丁酸酯、69.8 g丙二醇單甲醚乙酸酯和2 g的 γ -丁內酯溶劑混合物中以獲得溶液。然後，將溶液通過PTFE 0.45微米膜濾器過濾。

【0114】 組成物實例2

【0115】 將0.20 g實例2的聚合物、0.02 g作為交聯劑的四甲氧基甲基甘脲和0.003 g的2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽溶解在27.9 g的甲基-2-羥基異丁酸

酯、69.8 g丙二醇單甲醚乙酸酯和2 g的 γ -丁內酯溶劑混合物中以獲得溶液。然後，將溶液通過PTFE 0.45微米膜濾器過濾。

【0116】 組成物實例3

【0117】 將0.20 g實例3的聚合物、0.02 g作為交聯劑的四甲氧基甲基甘脲和0.003 g的2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽溶解在27.9 g的甲基-2-羥基異丁酸酯、69.8 g丙二醇單甲醚乙酸酯和2 g的 γ -丁內酯溶劑混合物中以獲得溶液。然後，將溶液通過PTFE 0.45微米膜濾器過濾。

【0118】 組成物實例4

【0119】 將0.20 g實例3的聚合物、0.02 g作為交聯劑的四甲氧基甲基甘脲、0.003 g的2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽和0.03 g的PAG 1溶解在27.9 g的甲基-2-羥基異丁酸酯、69.8 g丙二醇單甲醚乙酸酯和2 g的 γ -丁內酯溶劑混合物中以獲得溶液。然後，將溶液通過PTFE 0.45微米膜濾器過濾。

【0120】 對比組成物實例1

【0121】 將0.15 g實例1的對比聚合物、0.01 g作為交聯劑的四甲氧基甲基甘脲和0.002 g的2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽溶解在97.8 g的甲基-2-羥基異丁酸酯和2 g的 γ -丁內酯溶劑混合物中以獲得溶液。然後，將溶液通過PTFE 0.45微米膜濾器過濾。

抗蝕劑圖案形成測試

【0122】 使用旋轉器在1,500 rpm下將所有製備的組成物旋塗在矽晶圓上，並將晶圓在熱板上在205°C下加熱1分鐘，以形成用於電子束光蝕刻的薄膜（膜厚度為5 nm）。在用於電子束光蝕刻的抗蝕劑底層膜上，用旋轉器施加抗蝕劑溶液（基於甲基丙烯酸酯的正類型化學放大電子束抗蝕劑），並在熱板上加熱以形成抗蝕劑膜（膜厚度為40 nm）。底層實例上40 nm 1至1 L/S圖案化抗蝕劑的操作劑

量藉由電子束光蝕刻工具（來自日本電子株式會社（JOEL）100keV的JBX 9300FS）進行直接電子束寫入評估。

[表2]

抗蝕劑底層 成膜組成物	用於 40 nm 半 節距圖案化的 E _{op} (uC/cm ²)	在 E _{op} 的頂視圖輪廓
實例 1	260	沒有浮渣和橋
實例 2	260	沒有浮渣和橋
實例 3	260	沒有浮渣和橋
實例 4	240	沒有浮渣和橋
對比實例 1	520	浮渣和嚴重的橋

【0123】 本發明中的實例示出比常規底層（對比實例）快得多的E_{op}，從而藉由本發明中聚合物和PAG的特定功能部分證明了附加的酸產生概念。採用電子束光蝕刻作為測試方法，因為電子束中CAR的圖案化機制與EUV光蝕刻相同。頂視圖輪廓也驗證了本發明的優點。本發明的工作實例沒有示出浮渣和橋，而對比實例上的光阻劑在L/S圖案上展現了嚴重的橋。

【0124】 雖然已經結合目前被認為係實際的示例性實施方式描述了本揭露，但是應當理解，本發明不限於所揭露的實施方式，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的各種修改和等同佈置。

【符號說明】

【0125】 無

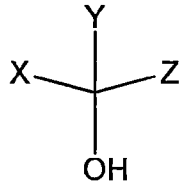
【生物材料寄存】

【0126】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種底層塗料組成物，其包含：

聚合物，其包含衍生自由化學式 (1) 表示的單體的重複單元：



其中，

X係直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5取代的烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴烷基；

Y係氫、直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴烷基；並且

Z係直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1至C10烷醯氧基、羧酸基團、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5烷氧基取代的直鏈或支鏈C1至C10烴烷基，

其中該C1至C10烴基、該C1至C10烷氧基羰基、該C1至C10烷醯氧基、以及該C1至C10烴烷基中的每一個視需要被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：氟、氯、溴、碘、烴基、硫醇基、羧酸基團、C1至C5烷基、C3至C8環烷基、C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基、C6至C10芳基、C6至C10芳氧基、C7至C10烷芳基、以及C7至C10烷基芳氧基；

前提係選自X、Y和Z中的至少一項為：

直鏈或支鏈C1至C10烴基被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：
 烴基、硫醇基、羧酸基、C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基，C6至C10
 芳氧基和C7至C10烷基芳氧基，

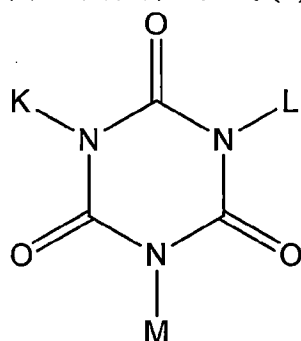
C1至C10的烷氧基羰基，

C1至C10的烷醯氧基，

羧酸基團，或

直鏈或支鏈的C1至C10烴烷基，其視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5烷
 氧基取代；以及

衍生自由化學式 (3) 表示的單體的重複單元：



其中，

K、L和M各自獨立地是直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、C1
 至C10烷醯氧基、或者視需要被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5取代的烷氧基取代
 的直鏈或支鏈C1至C10烴烷基，該直鏈或支鏈C1至C10烴基、該C1至C10烷氧基
 羰基、該C1至C10烷醯氧基中的每一個視需要被羧酸基團取代，

其中該C1至C10烴基、該C1至C10烷氧基羰基、該C1至C10烷醯氧基、以及
 該C1至C10烴烷基中的每一個視需要被選自由以下各項組成的群組中的至少一
 項取代：氟、氯、溴、碘、C1至C5烷基、C3至C8環烷基、C2至C5烯基、C1至C5
 烷氧基、C2至C5烯氧基、C6至C10芳基、C6至C10芳氧基、C7至C10烴芳基、以
 及C7至C10烷基芳氧基，

其中選自K、L和M中的至少兩項係獨立地選自由以下各項組成的群組：

直鏈或支鏈C1至C10烴基被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：
羧酸基團、C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基，C6至C10芳氧基和C7至C10烷基芳氧基，

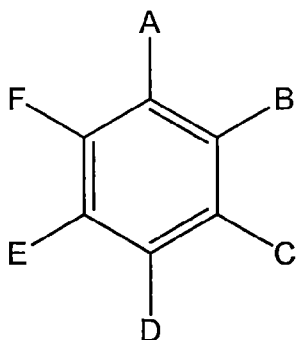
C1至C10烷氧基羰基，視需要地被羧酸基團取代，

C1至C10烷酯氧基，視需要地被羧酸基團取代，以及

直鏈或支鏈C1至C10烴烷基，視需要地被C1至C5烷氧基羰基或C1至C5經取代的烷氧基取代；以及

基於該底層塗料組成物的總固體含量為4至15重量%的光酸產生劑，其包含碘鎗陽離子。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物，其中該聚合物進一步包含衍生自由化學式 (2) 表示的單體的重複單元：



其中，

A、B、C、D、E和F各自獨立地是氫、鹵素、烴基、羧酸基團、C1至C10烷氧基、直鏈或支鏈C1至C10烴基、C1至C10烷氧基羰基、或C1至C10烷酯氧基，

其中該C1至C10烷氧基、該C1至C10烴基、該C1至C10烷氧基羰基、以及該C1至C10烷酯氧基中的每一個視需要被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：氟、氯、溴、碘、C1至C5烷基、C3至C8環烷基、C2至C5烯基、C1至C5

烷氧基、C2至C5烯氧基、C6至C10芳基、C6至C10芳氧基、C7至C10烷芳基、以及C7至C10烷基芳氧基，

前提係選自A、B、C、D、E和F中的至少一項係經基，且

其中選自A、B、C、D、E和F中的至少兩項係獨立地選自由以下各項組成的群組：

經基，

羧酸基團，

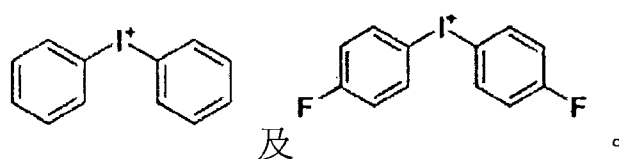
C1至C10烷氧基，

直鏈或支鏈C1至C10經基被選自由以下各項組成的群組中的至少一項取代：
C2至C5烯基、C1至C5烷氧基、C2至C5烯氧基，C6至C10芳氧基和C7至C10烷基芳氧基，

C1至C10烷氧基羰基，以及

C1至C10烷鹽氧基。

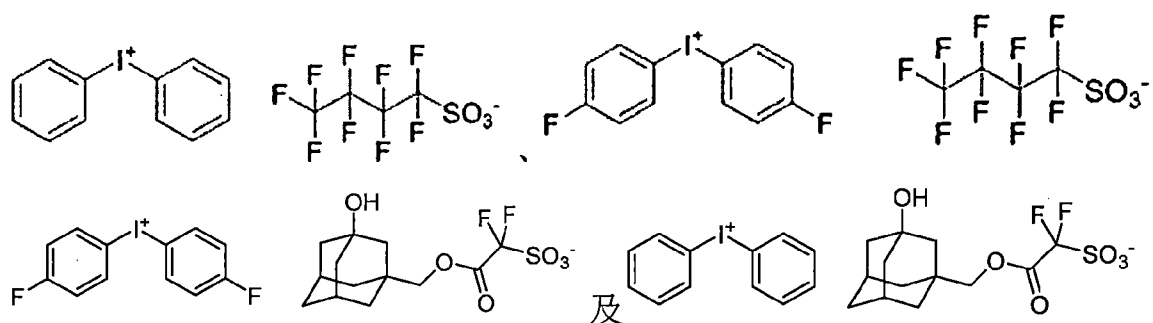
【第3項】如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物，其中，該光酸產生劑的碘鎰陽離子係選自下述之至少一者：



【第4項】如申請專利範圍第2項所述之聚合物，其中，在化學式(2)中，選自A、B、C、D、E和F中的至少一項包含碘。

【第5項】如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物，其中，在化學式(3)中，選自K、L和M中的至少一項包含經烷基。

【第6項】如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物，其中該光酸產生劑係選自下述之至少一者：



【第7項】一種經塗覆的基底，其包括：

佈置在基底上的如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物的層，以及
佈置在該底層塗料組合的層上的光阻劑層。

【第8項】一種形成電子裝置之方法，其包括：

- (a) 將如申請專利範圍第1項所述之底層塗料組成物的層施加在基底上；
- (b) 將該底層塗料組成物固化以形成底層膜；
- (c) 將光阻劑組成物的層施加在該底層膜上以形成光阻劑層；
- (d) 將該光阻劑層以圖案方式暴露於輻射；以及
- (e) 使所暴露的光阻劑層顯影以提供抗蝕劑浮雕圖像。