

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97127010

※ 申請日期：2008 年 7 月 16 日

※IPC 分類：

603F 7/004 (2006.01)

07D 317/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有縮醛基團之酸放大劑及包括該酸放大劑之光阻組合物

ACID-AMPLIFIER HAVING ACETAL GROUP AND PHOTORESIST
COMPOSITION INCLUDING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

韓商·東進世美肯股份有限公司

DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

李富燮

LEE, BOO-SUP

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國仁川廣域市西區佳佐洞 472-2 番地 (郵便番號：404-253)

472-2, Gajwa-dong, Seo-gu, Incheon, 404-253, Korea

國籍：(中文/英文)

韓國/Korea

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 李正烈/LEE, JUNG-YOUL

2. 俞敏子/YOO, MIN-JA

3. 金貞植/KIM, JEONG-SIK

4. 林瑛培/LIM, YOUNG-BAE

5. 李載禹/LEE, JAE-WOO

6. 金宰賢/KIM, JAE-HYUN

國 籍：(中文/英文)

1. 韓國/Korea

2. 韓國/Korea

3. 韓國/Korea

4. 韓國/Korea

5. 韓國/Korea

6. 韓國/Korea

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2007年7月20日；10-2007-0073117

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

6.金宰賢/KIM, JAE-HYUN

國 籍：(中文/英文)

1.韓國/Korea

2.韓國/Korea

3.韓國/Korea

4.韓國/Korea

5.韓國/Korea

6.韓國/Korea

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2007年7月20日；10-2007-0073117

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

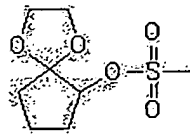
本發明有關一酸放大劑及包括該酸放大劑之光阻組合物，且更詳言之為有關一具有縮醛基團之酸放大劑及包括該酸放大劑之光阻組合物。包含於本發明光阻組合物中之酸放大劑在後-曝光-烘烤(PEB)期間產出酸(第二酸)，其係經由一光-酸產生劑(PAG)在曝光製程產生酸(第一酸)而誘發。因此，可改良光阻圖樣之線邊緣粗糙度(LER)及光阻光敏性。

【先前技術】

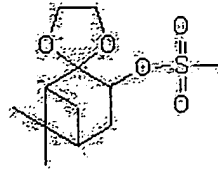
光微影為一種可在半導體晶圓或顯示器元件之玻璃上形成半導體晶片或顯示器元件之電路圖樣的製程。此光阻組合物為光顯影製程最重要的材料。故，目前隨著半導體元件及顯示器元件的圖樣愈來愈精細，更增加對高解析度光阻組合物之需求。

傳統酸-放大光阻組合物包括一聚合物樹脂、一PAG、一有機溶劑，及必要的話，一鹼化合物。因為傳統光阻組合物包括可做為一主要成份的聚合物樹脂，其具有優良之機械性質(如處理性、塗覆安定性及耐蝕刻性)，且易於在後續包括蝕刻製程、一離子植入製程等之製程後去除。在此光阻組合物中，對曝光光源具有良好光敏性之PAG可使光阻的圖樣精細。然而，僅有傳統PAG，光阻光敏性不能充分增加。因此，形成之光阻圖樣的LER仍未能滿足需求。

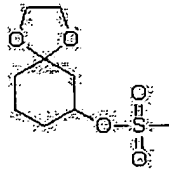
【通式1b】



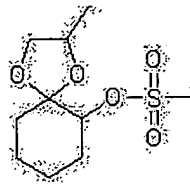
【通式1c】



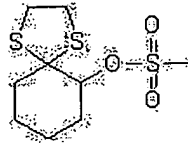
【通式1d】



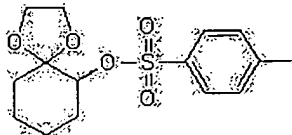
【通式1e】



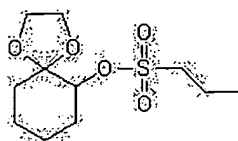
【通式1f】


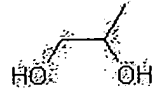
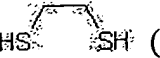


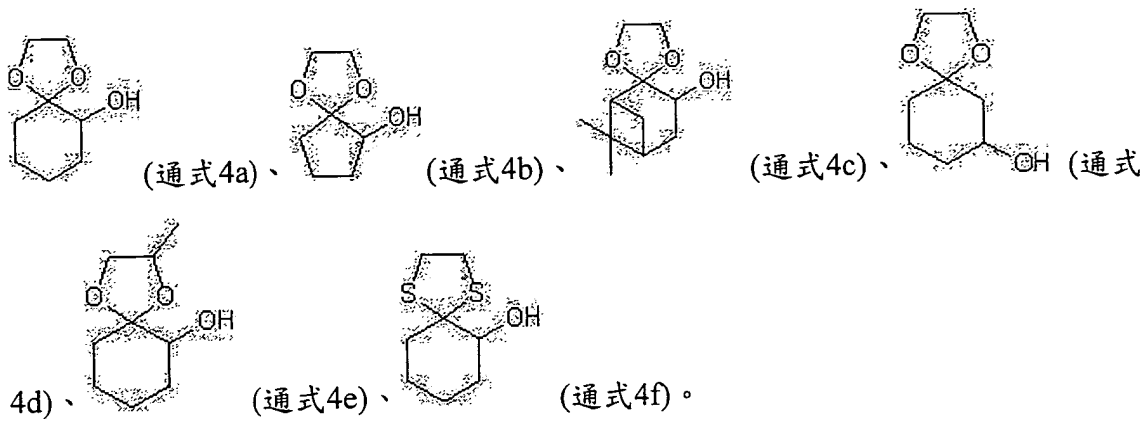
【通式1g】



【通式1h】

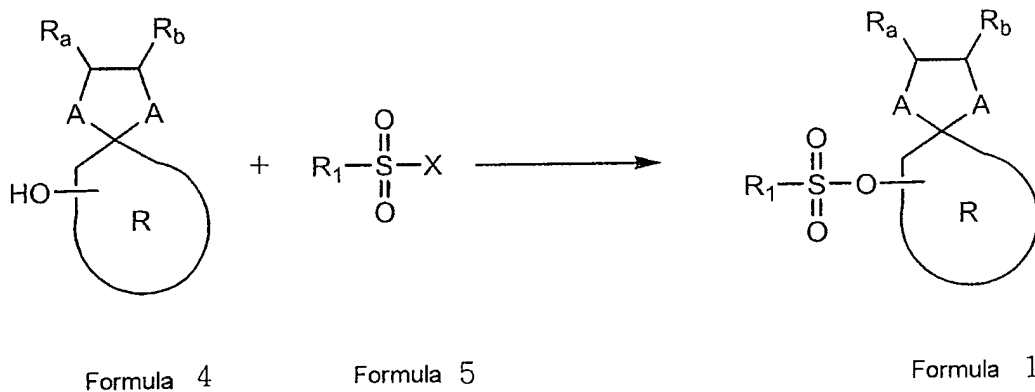


3表示之化合物的範例包括  (通式3a)、 (通式3b)、
 (通式3c)。由通式4表示之中間產物的範例包括



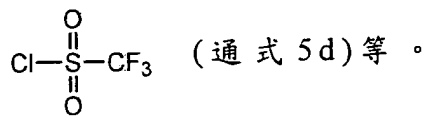
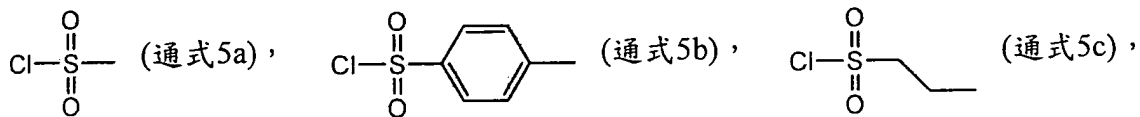
接著，如在下列反應2所示，將通式4表示之中間產物及通式5表示之磺醯鹵化物反應以製備通式1之酸放大劑。反應2之反應係在室溫及大氣壓下進行。反應產物以水沖洗數次以除去副產物並接著以己烷等再結晶，以製備通式1之酸放大劑。

【反應2】



在反應2中，R、R₁、R_a、R_b及A相同於在通式1中定義

者，X表示鹵素原子，較佳為氯原子或溴原子，且由通式5表示之磺醯鹵化物包括



本發明酸放大劑在後-曝光-烘烤(PEB)期間生成一酸(第二酸)，其由一光-酸產生劑(PAG)在曝光製程產生之酸(第一酸)誘發。因此，改良光阻圖樣之LER及光阻光敏性。

本發明之光阻組合物包括由通式1表示之酸放大劑、一光敏性聚合物、一PAG及一有機溶劑。且若需要，光阻組合物更包括一鹼化合物如一淬熄劑及一表面活性劑。通式1表示之酸放大劑的量為0.01~5重量%，較佳為0.5~2重量%及光敏性聚合物的量為3~10重量%，較佳為3~5重量%。PAG的較佳量為相對100重量份之光敏性聚合物之0.05~10重量份，且光阻組合物的其餘組份為有機溶劑。若使用鹼化合物，其量為總光阻組合物之0.01~10重量%，較佳為0.01~2重量%。

若酸放大劑的量太少，則生成的第二酸量太少，故LER的改良少。若酸放大劑的量太多，則生成過量的第二酸而使圖樣外廓不平且接觸的黏附力會變弱。因此，不易形成圖樣。若光敏性聚合物的量太少，則其難以形成具有預期厚度的阻劑膜。若光敏性聚合物的量太多，則在晶圓上圖樣的厚

表面活性劑在需要時可加至本發明之光阻組合物，以改良光阻組合物的混合均勻性、光阻組合物的塗覆性質以及在曝光後之光阻膜的顯影性質。至於表面活性劑，可使用任何可用於光阻組合物之傳統表面活性劑。表面活性劑之範例包括氟系表面活性劑或氟-矽系表面活性劑。表面活性劑的量相對於固體含量100重量份之光阻組合物為0.001~2重量份，較佳為0.01~1重量份。若表面活性劑太少，則表面活性劑的功能不足以作用，若表面活性劑的量太多，則光阻性質在除了塗覆性質外，如形狀安定性或組合物貯存安定性會有不利的影響。

為了以本發明之光阻組合物形成一光阻圖樣，可進行下列傳統光微影製程。首先，光阻組合物施用或塗覆於一基材上，如矽晶圓、一鋁基材等，例如以一旋轉塗佈形成一光阻層。光阻層曝光至一預定圖樣的光。在曝光後，若需要，熱處理(加熱)光阻圖樣，此稱之為PEB(後曝光烘烤)，且顯影以形成光阻圖樣。至於用於顯影製程的顯影溶液，可使用一包含濃度為0.1至10重量%之鹼化合物如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、四甲基氫氧化銨(TMAH)之鹼水溶液。若需要，顯影溶液更包括水可溶有機溶劑如甲醇、乙醇及適當量的表面活性劑。

本說明書於後文中提供較佳實施例以對本發明更瞭解。然而，本發明並未受限於下列實施例。

[實施例1-1至1-6]由通式4表示之中間產物的合成

通式2羥基酮化合物及具有二醇基或硫代醇基之通式3化合物依下列表1所示加至一反應器，且接著加入100毫升之四氫呋喃(THF)溶劑至反應器中以溶解反應物。接著攪拌溶解的反應物並維持於室溫。3.4克對-甲苯磺酸(PTSA)滴入至攪拌的反應物。在完成PTSA的滴入後，反應器溫度調節至60°C且反應器的內容物攪拌12小時。在完成攪拌後，倒入200毫升去離子水至反應器中。接著反應產物以300毫升二氯甲烷萃取三次。由前述反應獲得的有機溶液以無水硫酸鎂乾燥並在減壓下蒸餾。由蒸餾作用中生成的化合物以丙酮再結晶以製備標的化合物(通式4a至4f)，產率如下列表1所示。

【表 1】

	通式2	使用量	通式3	使用量	合成產物	合成量	產率
實施例 1-1	通式2a	22.8g (0.2 mol)	通式3a	12.4g (0.2 mol)	通式4a	27.2g	86%
實施例 1-2	通式2b	20.0g (0.2 mol)	通式3a	12.4g (0.2 mol)	通式4b	26.0g	90%
實施例 1-3	通式2c	30.8g (0.2mol)	通式3a	12.4g (0.2 mol)	通式4c	33.3g	84%
實施例 1-4	通式2d	22.8g (0.2mol)	通式3a	12.4g (0.2 mol)	通式4d	27.8g	88%
實施例 1-5	通式2a	22.8g (0.2mol)	通式3b	15.2g (0.2 mol)	通式4e	31.7g	92%
實施例 1-6	通式2a	22.8g (0.2 mol)	通式3c	18.8g (0.2 mol)	通式4f	28.9g	76%

[實施例2-1至2-9]由通式1表示之酸放大劑的製備

如下表2所示在實施例1-1至1-6分別獲得之通式4的中間產物及21.2克(0.21莫耳)之三-乙基胺加入至反應器中，

實施例 2-9	通式4a	15.8克 (0.1莫耳)	通式5d	17.7克 (0.105莫耳)	通式1i	21.6克	71%
------------	------	------------------	------	--------------------	------	-------	-----

在此些中獲得之化合物的¹H-NMR數據如下。

由通式1ba表示之化合物的¹H-NMR(CDCl₃, 內部標準):

δ(ppm) 4.52(CH, 1H), 3.78(CH₂, 4H), 2.91(CH₃, 3H), 1.73(CH₂, 2H), 1.56(CH₂, 2H), 1.45(CH₂, 2H), 1.36(CH₂, 2H)。

由通式1b表示之化合物的¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ(ppm) 4.53(CH, 1H), 3.77(CH₂, 4H), 2.89(CH₃, 3H), 1.73(CH₂, 2H), 1.66(CH₂, 2H), 1.49(CH₂, 2H)。

由通式1c表示之化合物的¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ(ppm) 4.33(CH, 1H), 3.78(CH₂, 4H), 2.91(CH₃, 3H), 2.01(CH, 1H), 1.56(CH₂, 2H), 1.47(CH, 1H), 1.39(CH₂, 2H), 1.09(CH₃, 6H)。

由通式1d表示之化合物的¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ(ppm) 4.41(CH, 1H), 3.77(CH₂, 4H), 2.90(CH₃, 3H), 1.86(CH₂, 2H), 1.73(CH₂, 2H), 1.56(CH₂, 2H), 1.45(CH₂, 2H)。

由通式1e表示之化合物的¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ(ppm) 4.50(CH, 1H), 4.01(CH₂, 1H), 3.86(CH₂, 2H), 2.91(CH₃, 3H), 1.72(CH₂, 2H), 1.56(CH₂, 2H), 1.45(CH₂, 2H), 1.36(CH₂, 2H), 1.12(CH₃, 3H)。

由通式1f表示之化合物的¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 4.53(CH, 1H), 2.91(CH₂, 4H), 2.88(CH₃, 3H), 2.25(CH₂, 2H), 1.65(CH₂, 2H), 1.40(CH₂, 2H), 1.32(CH₂, 2H)。

由通式 1g 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 7.82(CH, 2H), 7.31(CH, 2H), 4.46(CH, 1H), 3.77(CH₂, 4H), 2.44(C₃, 3H), 1.75(CH₂, 2H), 1.56(CH₂, 2H), 1.46(CH₂, 2H), 1.35(CH₂, 2H)。

由通式 1h 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 4.51(CH, 1H), 3.9(CH₂, 4H), 3.24(CH₂, 2H), 1.83(CH₂, 2H), 1.72(CH₂, 2H), 1.56(CH₂, 2H), 1.45(CH₂, 2H), 1.36(CH₂, 2H), 0.90(CH₃, 3H)。

由通式 1i 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 4.64(CH, 1H), 3.80(CH₂, 4H), 1.74(CH₂, 2H), 1.52(CH₂, 2H), 1.44(CH₂, 2H), 1.35(CH₂, 2H)。

由通式 4a 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 4.01(CH₂, 4H), 3.78(CH, 1H), 1.65(CH₂, 2H), 1.52(CH₂, 2H), 1.43(CH₂, 2H), 1.34(CH₂, 2H)。

由通式 4b 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 3.99(CH₂, 4H), 3.80(CH, 1H), 1.75(CH₂, 2H), 1.66(CH₂, 2H), 1.55(CH₂, 2H)。

由通式 4c 表示之化合物的 ¹H-NMR (CDCl₃, 內部標準):

δ (ppm) 4.01(CH₂, 4H), 3.71(CH, 1H), 2.01(CH, 1H), 1.54(CH₂, 2H), 1.44(CH, 1H), 1.35(CH₂, 2H), 1.08(CH₃, 6H)。

由通式 4d 表示之化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 內部標準):

$\delta(\text{ppm})$ 4.00(CH_2 , 4H), 3.15(CH , 1H), 1.88(CH_2 , 2H), 1.62(CH_2 , 2H), 1.54(CH_2 , 2H), 1.48(CH_2 , 2H)。

由通式 4e 表示之化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 內部標準):

$\delta(\text{ppm})$ 4.11(CH , 1H), 3.95(CH_2 , 2H), 3.80(CH , 1H), 1.64(CH_2 , 2H), 1.53(CH_2 , 2H), 1.44(CH_2 , 2H), 1.34(CH_2 , 2H), 1.18(CH_3 , 6H)。

由通式 4f 表示之化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 內部標準):

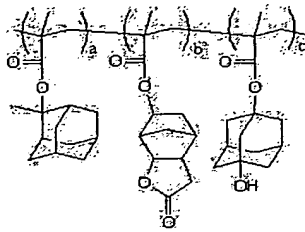
$\delta(\text{ppm})$ 3.65(CH , 1H), 2.91(CH_2 , 4H), 2.25(CH_2 , 2H), 1.65(CH_3 , 2H), 1.39(CH_2 , 2H), 1.34(CH_2 , 2H)。

[實施例 3-1 至 3-9 與比較實施例 1]

光阻組合物之製備及使用該光阻組合物形成之光阻圖樣

如下表 3 所示之在實施例 2-1 至 2-9 之每一者中製得的酸放大劑化合物, 2.0 克由通式 6 表示之光敏性聚合物(重量平均分子量(Mw): 8,500, PD(多分散性)= 1.81), 0.08 克三苯基三氟甲磺酸銻, 0.02 克之三乙醇胺及 0.01 克 R08(由 Dainippon Ink & Chemicals (DIC) 公司製造的油可溶之表面活性劑)混入 20 克 PGMEA 有機溶劑中。接著進行過濾以製備在實施例 3-1 至 3-9 之每一者的光阻組合物。且, 亦使用除了酸放大劑化合物外相同於實施例 3-1 至 3-9 的組份製備比較實施例 1 的光阻組合物。

【通式 6】



在通式 6 中，a、b 及 c 各自重複單元的莫耳比例分別為 40%、35% 及 25%。

實施例 3-1 至 3-9 與比較實施例 1 的各別光阻組合物施用至一晶圓上以形成光阻層。該光阻層在 130°C 預烘烤 90 秒，並接著曝光於具有 0.60 數值孔徑之 ArF 準分子雷射。然後，PEB (後曝光烘烤) 在 130°C 進行 90 秒。在 PEB 後，光阻層顯影 30 秒以形成 0.14 μm 之線與間隙圖樣 (1:1)。在顯影製程中，使用 2.38 重量 % 之四甲基氫氧化銨 (TMAH) 為顯影溶液。測量形成之圖樣的最小解析度、對焦邊界 (對焦深度)、曝光能量之最佳量 (EOP 敏性) 及 LER (線邊緣粗糙度) 且結果顯示於下表 3、第 1 圖及第 2 圖中。曝光能量之最佳量 (EOP 敏性) 為意指當形成之圖樣為 0.14 μm 之線與間隙圖樣 (1:1) 時的曝光量。對焦邊界的深度為意義為曝光可達到之阻劑圖樣深度，其中阻劑圖樣的大小為 0.4 μm ± 10%。

【表 3】

實施例	酸放大劑 化合物	使用量(g)	最小解析 度[μm]	對焦深度 [μm]	EOP mJ/cm ²	LER [nm]
實施例 3-1	通式1a	0.024	0.060	0.45	21	4.2
實施例 3-2	通式1b	0.022	0.065	0.40	22	4.0
實施例 3-3	通式1c	0.028	0.060	0.35	22	4.1
實施例 3-4	通式1d	0.024	0.065	0.50	25	4.2
實施例 3-5	通式1e	0.025	0.065	0.45	21	3.8
實施例 3-6	通式1f	0.027	0.060	0.40	24	5.4
實施例 3-7	通式1g	0.033	0.065	0.40	26	4.1
實施例 3-8	通式1h	0.026	0.060	0.45	22	5.0
實施例 3-9	通式1i	0.029	0.060	0.40	19	5.4
比較實施 例 1	-	-	0.065	0.35	29	7.8

由表 3，包含本發明酸放大劑化合物之光阻組合物與未含酸放大劑化合物的光阻組合物相比可進一步改良 LER、光微影製程速度及對焦邊界。且，50 nm 線與間隙圖樣可藉由使用在實施例 3-1 至 3-9 中製備的光阻組合物及 EUV 曝光設備而形成。

如前述，本發明之酸放大劑及光阻組合物可改良製程之對焦邊界以及光阻圖樣 LER 與光阻光敏性，藉此形成一精細光阻圖樣。

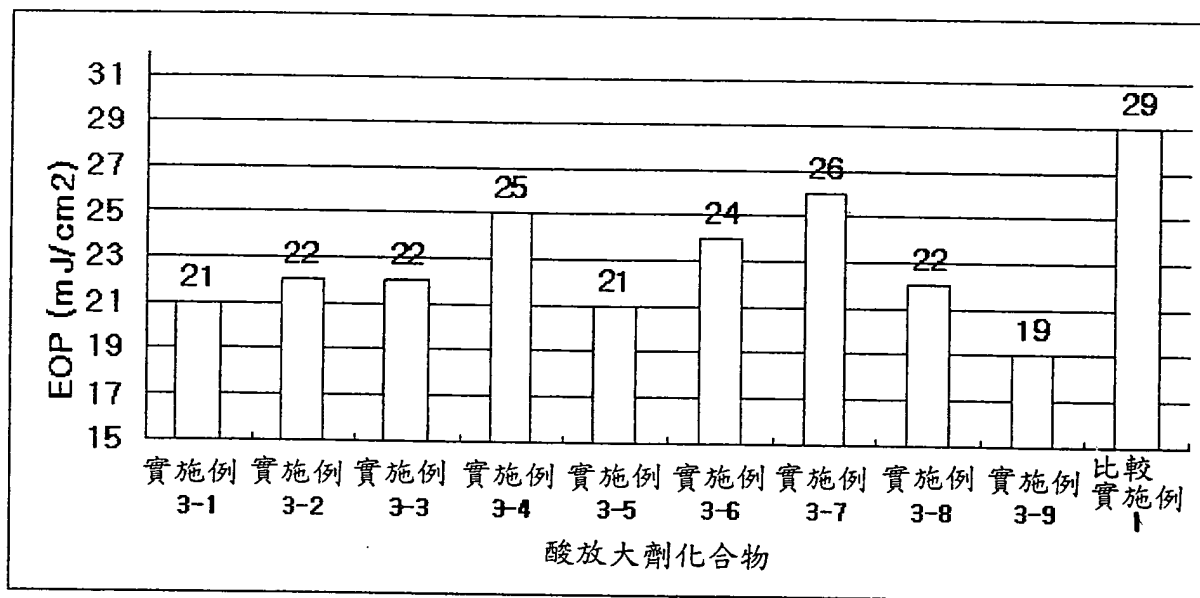
【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示一長條圖，其說明使用由本發明實施例與一比較實施例獲得之光阻組合物而形成的光阻圖樣之 EOP (mJ/cm²)。

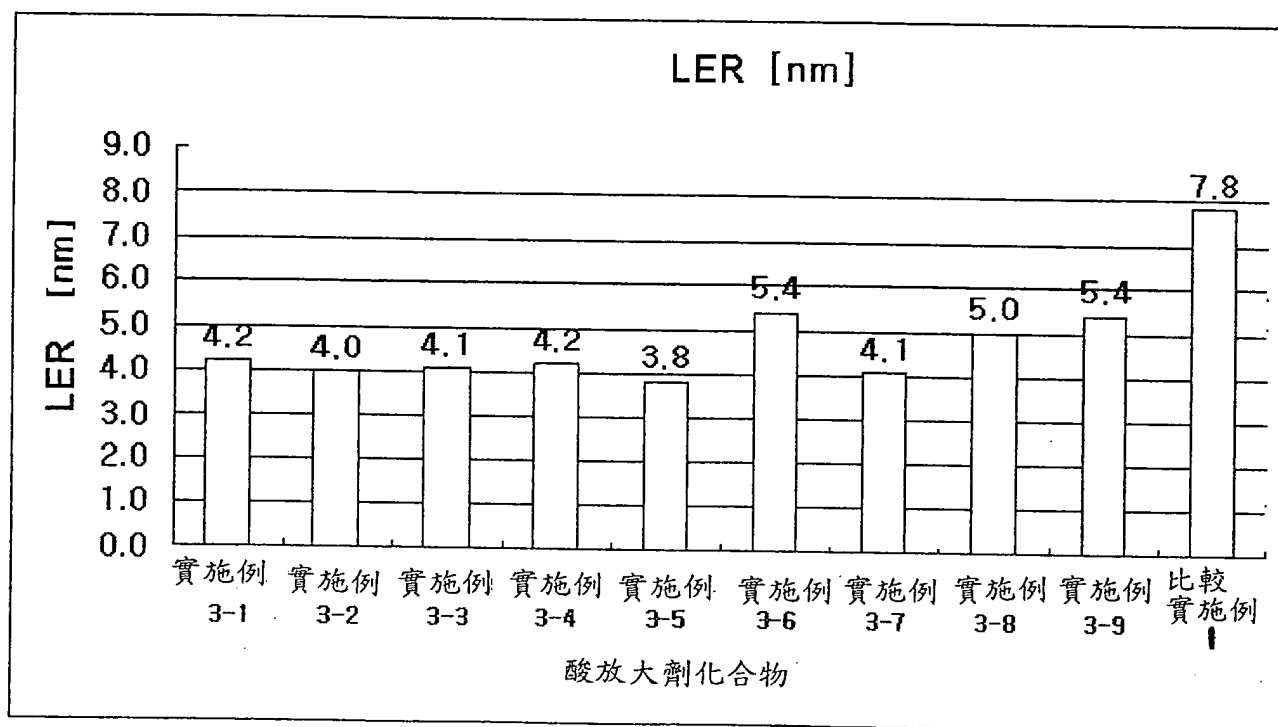
第 2 圖為一長條圖，其說明使用由本發明實施例與一比較實施例獲得之光阻組合物而形成的光阻圖樣之 LER。

【主要元件符號說明】

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

- (一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

100年9月20日修正替換頁

第 97127010 號專利案 100 年 9 月修正

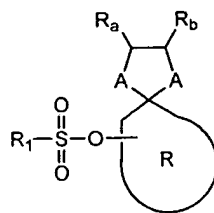
【發明內容】

因此，本發明的目的為提供一酸放大劑，其可改良光阻圖樣之 LER 及光阻光敏性，及一包含該酸放大劑的光阻組合物。

本發明之另一目的為提供一酸放大劑(其可改良製程之對焦邊界且可用於形成精細光阻圖樣)，及一包含該酸放大劑的光阻組合物。

為達到此些目的，本發明提供一酸放大劑，其具有通式 1 之結構且可藉由曝光 PAG 至光所產生的一酸而生成一第二酸。

【通式 1】



在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單環或多環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物。R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴，且 A 為氧原子(O)或硫原子(S)。

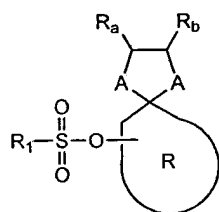
本發明亦提供一光阻組合物，其包含 0.01~5 重量%之具有通式 1 結構之酸放大劑、3~10 重量%之光敏性聚合物、相對於 100 重量份之光敏性聚合物之 0.05~10 重量份之 PAG 且其餘為有機溶劑。

【實施方式】

本發明之更完整的瞭解及許多附帶優點可藉由參考後文詳細說明而有更佳的瞭解。

本發明新穎之酸放大劑，其為一可經曝光至光源下產生的酸誘發而生成一第二酸的化合物，其在分子中含有縮醛基或硫代縮醛基結構。詳言之，此新穎之酸放大劑具有下列通式 1 之結構。

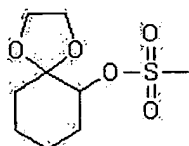
【通式 1】



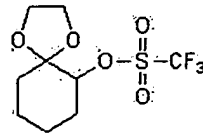
在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單環或多環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物。R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴，且 A 為氧原子 (O) 或硫原子 (S)。用於做為 R₁ 之線性烴的範例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、第三-丁基、正-丁基及己基等。用於做為 R₁ 之全氟化合物的範例包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基及全氟己基等。用於做為 R₁ 之芳香族化合物的範例包括苯基、甲苯基及第三-丁基苯基等。且，R、R₁、R_a 及 R_b 可以具有 C₁~C₄ 烷基或鹵素原子之取代基或不含取代基。

由通式 1 表示之酸放大劑的代表範例如下。

【通式 1a】

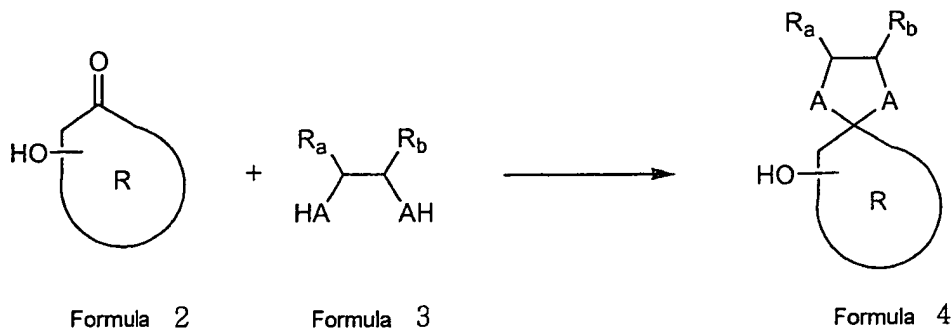


【通式 1i】



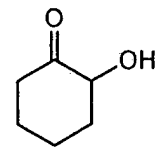
為了製造通式 1 之酸放大劑，首先，製備一由通式 4 表示之中間產物，其係藉由將通式 2 之羥基酮化合物與一具有二醇基或硫代醇基之通式 3 的化合物反應而得，如下列反應 1 所示。

【反應 1】

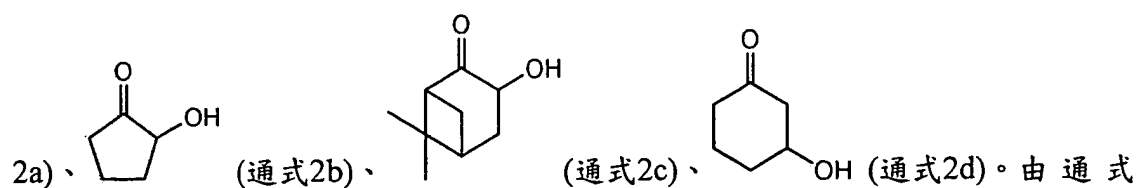


在反應 1 中，R、R_a、R_b及 A 與通式 1 中的定義相同。反應 1 之反應係在室溫及大氣壓下進行。反應產物以水沖洗數次以除去副-產物並接著在丙酮中再結晶，故製備通式 4 之中間產物。

由通式 2 表示之羥基酮化合物的範例包括



(通式



度不一致。且，若鹼化合物的量太少，則其不易控制在曝光製程中產生之酸的擴散，故圖樣外廓不均。若鹼化合物的量太多，則產生之酸的擴散被抑制，故圖樣不易形成。再者，若PAG的量太少，則光阻組合物的光敏性可能降低。若PAG的量太多，則阻劑圖樣的外廓可能破壞，因為PAG吸收大量的紫外線且PAG產生大量的酸。

至於光敏性聚合物，可使用任何用於光阻的傳統光敏性聚合物，其可與一酸反應以改變對顯影劑的溶解度。可較佳使用一光敏性聚合物，其具有對酸敏感的保護基且接著可由酸分離。光敏性聚合物可為嵌段共聚物或無規共聚物，且光敏性聚合物的重量平均分子量(Mw)較佳為3,000~20,000。至於PAG，可使用任何傳統的PAG，其可在曝光時產生一酸。PAG的非限制實施例包括鎊鹽類，例如鎊鹽類或鎊鹽類。尤其，PAG為選自由下列組成之組群選出者：酞醯亞胺基三氟甲磺酸鹽、二硝基苯甲基甲苯磺酸鹽、正-癸基二磺及萘亞胺基三氟甲磺酸鹽。且，PAG係選自由下列化合物組成的組群中：二苯基三氟甲磺酸鎊、二苯基九氟丁磺酸鎊(diphenyl iodonium nonaflate)、二苯基六氟磷酸鎊、二苯基六氟砷酸鎊、二苯基六氟鎘酸鎊、二苯基對-甲氧基苯基三氟甲磺酸鎊、二苯基對-甲苯基三氟甲磺酸鎊、二苯基對-第三-丁基苯基三氟甲磺酸鎊、二苯基對-異丁基苯基三氟甲磺酸鎊、三苯基三氟甲磺酸鎊、三(對-第三-丁基苯基)三氟甲磺酸鎊、二苯基對-甲氧基苯基九氟丁磺酸鎊(diphenyl p-methoxyphenyl sulfonium nonaflate)、二苯基對-甲苯

九氟丁磺酸銻(diphenyl p-toluenyl sulfonium nonaflate)、二苯基對-第三-丁基苯基九氟丁磺酸銻(diphenyl p-tert-butylphenyl sulfonium nonaflate)、二苯基對-異丁基苯基九氟丁磺酸銻(diphenyl p-isobutylphenyl sulfonium nonaflate)、三苯基九氟丁磺酸銻(triphenylsulfonium nonaflate)、三(對-第三-丁基苯基)九氟丁磺酸銻(tris(p-tert-butylphenyl) sulfonium nonaflate)、三苯基六氟砷酸銻、三苯基六氟銻酸銻、三苯基三氟甲磺酸銻及二丁基苯基三氟甲磺酸銻。

可使用傳統多種用於光阻組合物之有機溶劑做為本發明之光阻組合物的有機溶劑。範例之有機溶劑包括但未限制為乙二醇單甲基乙醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇、單乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異戊酮、環己酮、二噁烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲基丙酮酸、乙基丙酮酸、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、3-乙氧基乙基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、乙基 2-羥基丙酸酯、乙基 2-羥基-2-甲基丙酸酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、甲基 2-羥基-3-甲基丁酸酯、甲基 3-甲氧基-2-甲基丙酸酯、乙基 3-乙氧基丙酸酯、乙基 3-甲氧基-2-甲基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯及其等之混合物。做為淬熄劑的鹼化合物包括三-乙基胺、三-異-丁基胺、三-異-辛基胺、二乙醇胺、三-乙醇胺及其等之混合物。

且接著加入 100 毫升 THF 為溶劑至反應器中以溶解反應物。接著攪拌溶解的反應物並維持於 0°C。此時，由溶解通式 5 表示之磺醯鹵化物於 500 毫升 THF 中所製成的溶液依下列表 2 所示緩慢經一滴入漏斗滴入至反應器中。在滴入磺醯鹵化物完成後，反應器之內容物攪拌 6 小時，同時反應器的溫度調節至室溫。在攪拌後，攪拌之反應溶液過濾以除去產生的鹽類，並倒入 200 毫升去離子水至反應器中。接著，反應產物以 300 毫升二氯甲烷萃取 3 次。由前述反應獲得之有機溶液以無水硫酸鎂乾燥並在減壓下蒸餾。蒸餾作用獲得之化合物以己烷再結晶而製得標的化合物(通式 1a 至 1i)，其產率顯示於下表 2。

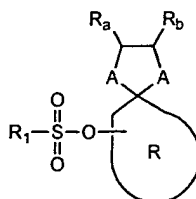
【表 2】

	通式3	使用量	通式5	使用量	合成產物	合成量	產率
實施例 2-1	通式4a	15.8克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1a	18.6克	75%
實施例 2-2	通式4b	14.4克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1b	18.9克	81%
實施例 2-3	通式4c	19.8克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1c	22.1克	76%
實施例 2-4	通式4d	15.8克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1d	19.6克	79%
實施例 2-5	通式4e	17.2克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1e	20.8克	79%
實施例 2-6	通式4f	19.0克 (0.1莫耳)	通式5a	12.0克 (0.105莫耳)	通式1f	23.4克	83%
實施例 2-7	通式4a	15.8克 (0.1莫耳)	通式5b	20.0克 (0.105莫耳)	通式1g	31.6克	92%
實施例 2-8	通式4a	15.8克 (0.1莫耳)	通式5c	15.0克 (0.105莫耳)	通式1h	23.9克	86%

五、中文發明摘要：

本發明揭露一具有一縮醛基的酸放大劑及包含該酸放大劑的光阻組合物。此酸放大劑在後-曝光-烘烤(PEB)時間產生一酸(第二酸)，該酸係經由一光-酸產生劑(PAG)在曝光製程生的酸(第一酸)誘發，以致可改良光阻圖樣之線邊緣粗糙度(LER)及光阻光敏性。此酸放大劑具有下列通式 1 之結構。

[通式 1]

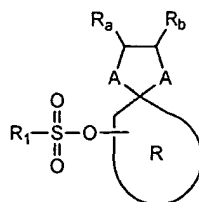


在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單-環或多-環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物。R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴且 A 為氧原子(O)或硫原子(S)。

六、英文發明摘要：

An acid-amplifier having an acetal group and a photoresist composition including the same, are disclosed. The acid-amplifier produces an acid (second acid) during a post-exposure-bake (PEB), which is induced by an acid (first acid) generated from a photo-acid generator (PAG) at the exposure process so that a line edge roughness (LER) of the photoresist pattern and photoresist energy sensitivity are improved. The acid-amplifier has a structure of following Formula 1.

[Formula 1]



in Formula 1, R is C₄~C₂₀ mono-cyclic or multi-cyclic saturated hydrocarbon, R₁ is C₁~C₁₀ linear hydrocarbon, C₁~C₁₀ perfluoro compound or C₅~C₂₀ aromatic compound, R_a and R_b are independently hydrogen atom or C₁~C₄ saturated hydrocarbon and A is independently oxygen atom (O) or sulfur atom (S).

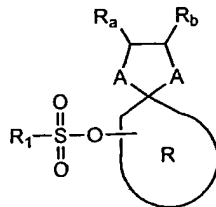
100年9月20日修正本

第97127010號專利案100年9月修正

十、申請專利範圍：

1. 一種酸放大劑，具有下列通式1之結構，

[通式 1]

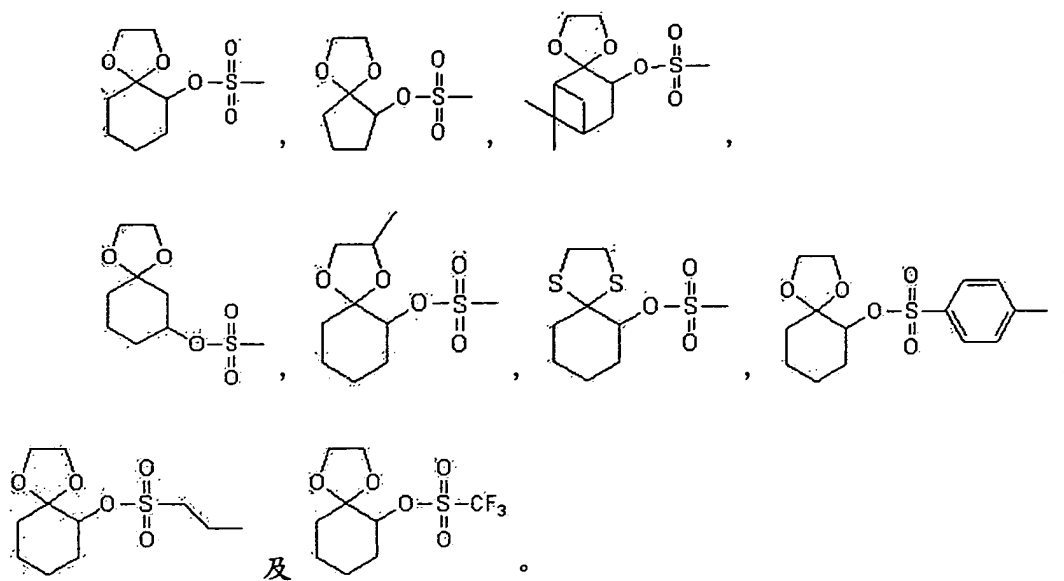


在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單-環或多-環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物，R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴，且 A 為氧原子(O)或硫原子(S)；

且該酸放大劑可產生一第二酸，該第二酸係由在曝光下生成的一酸所誘發。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之酸放大劑，其中做為 R₁ 之線性烴係選自由甲基、乙基、丙基、異丙基、第三-丁基、正-丁基及己基組成的組群中，做為 R₁ 之全氟化合物係選自由全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基及全氟己基組成的組群中，且做為 R₁ 之芳香族化合物係選自由苯基、甲苯基及第三-丁基苯基組成的組群中。

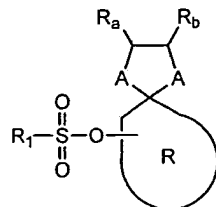
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之酸放大劑，其中該酸放大劑為選自由下列組成的組群中：



4. 一種光阻組合物，其包含：

0.01~5.0 重量%之具有下列通式 1 之結構的酸放大劑；

[通式 1]



在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單-環或多-環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物，R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴，且 A 為氧原子(O)或硫原子(S)；

3~10 重量%之光敏性聚合物；

相對於每 100 重量份之光敏性聚合物而言，0.05~10 重量份之光-酸產生劑；及

一有機溶劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之光阻組合物，其更包含 0.01~10 重量%之鹼化合物，其中該鹼化合物為選自由三-乙基胺、三-異-丁基胺、三-異-辛基胺、二乙醇胺、三-乙醇胺及其等之混合物所組成的組群。

6. 一種形成光阻圖樣的方法，包含下列步驟：

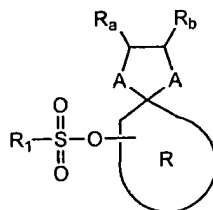
a) 塗覆一光阻組合物於一基材上以形成一光阻層；

其中該光阻組合物包含：

0.01~5.0 重量%之具有下列通式 1 結構之一酸放大劑，

其中

[通式 1]



在通式 1 中，R 為 C₄~C₂₀ 單-環或多-環飽和烴，R₁ 為 C₁~C₁₀ 線性烴、C₁~C₁₀ 全氟化合物、或 C₅~C₂₀ 芳香族化合物，R_a 及 R_b 分別為氫原子或 C₁~C₄ 飽和烴，且 A 為氧原子(O)或硫原子(S)；

3~10 重量%之光敏性聚合物；

相對於每 100 重量份之光敏性聚合物而言，0.05~10 重量份之光-酸產生劑；及

一有機溶劑；

b) 將該光阻層暴露至一光線下；

- c) 加熱該曝光之光阻層；及
- d) 顯影該加熱之光阻層以形成該光阻圖樣。