

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

民國 100 年 7 月 14 日修正

762899

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：095144857

※申請日期：95 年 12 月 01 日

※IPC 分類：G03F<sup>7</sup>/<sub>11</sub>

## 一、發明名稱：

(中) 一種包含下層矽樹脂膜與上層矽樹脂膜之基板

(英) Substrate comprising a lower silicone resin film and an upper  
silicone resin film

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 荻原勤

(英) OGIHARA, TSUTOMU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 上田貴史

(英) UEDA, TAKAFUMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/12/02 ; 2005-349671  有主張優先權

### 五、中文發明摘要

發明之名稱：一種包含下層矽樹脂膜與上層矽樹脂膜之基板

本發明提供一種，至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板；防反射用矽樹脂膜，兼備優越之光阻可混性與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性的雙方，因此能形成更高精確度之圖型的基板。

一種基板，其係至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板；其特徵為該防反射用矽樹脂膜，包含下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜。

### 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10：基板

11：有機膜

12：下層矽樹脂膜

13：上層矽樹脂膜

14：光阻膜

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

(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，在半導體元件等製造步驟中之微細加工製程，尤其藉由採用 KrF 準雷射光（248nm）、ArF 準分子雷射光（193nm）、F<sub>2</sub> 雷射光（157nm）、電子線、X 射線等高能量線作為曝光光源之薄膜的光阻膜，可形成更微細的圖型之多層光阻法者。更詳細而言，係有關採用如此的多層光阻法，至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板、及其製造方法、以及使用其之圖型形成方法者。

### 【先前技術】

伴隨著 LSI 之高積體化與高速度比，圖型尺寸的微細化急速發展。微影技術合併於此微細化，藉由光源的短波長化與相對於其之光阻膜材料的適當選擇，可達成微細圖型之形成。成為其中心者係單層使用的正型之光阻膜材料。此單層正型光阻膜材料，在光阻膜材料之樹脂中具有由相對於藉由氦系或氟系之氣體電漿的蝕刻具蝕刻耐性之骨架、且由於具有使曝光部份溶解之光阻機構，將曝光部份溶解而形成圖型；以形成圖型之光阻膜作為蝕刻光罩，將塗佈光阻膜材料之基板予以蝕刻加工。

不過，將使用之光阻膜的膜厚直接進行圖型微細化；即，使圖型寬度更為減小之情況，光阻膜之解像性能降低；又，藉由顯像液將光阻膜之圖型顯像時，縱橫比過度增

(2)

大，結果引起圖型崩塌。因此，伴隨圖型之微細化，光阻膜之膜厚被薄膜化。另一方面，由於曝光波長之短波長化，光阻膜所使用之樹脂，要求在曝光波長光吸收小的樹脂之故，相對於 i 線、KrF、ArF 之改變，改變為酚醛樹脂、聚羥基苯乙烯、丙烯酸系樹脂，現實上相對於上述蝕刻條件之蝕刻速度增快。因而，不得不將較薄、蝕刻耐性較弱之光阻膜的被加工基板進行蝕刻，確保光阻膜之蝕刻耐性成為當務之急。

另一方面，使用相對於將被加工基板予以加工之蝕刻條件，蝕刻耐性較弱，可形成微細圖型之光阻膜、與具有將被加工基板予以加工之蝕刻耐性，且光阻膜以具耐性之條件可形成圖型的下層膜；將光阻圖型一旦轉印於下層膜，進而以轉印圖型之下層膜作為蝕刻光罩將被加工基板予以蝕刻加工的方法，所謂多層光阻法之一的 2 層光阻法，自從前既被開發。代表性的方法，係光阻膜中使用含有矽之樹脂，下層膜使用芳香族系之樹脂的方法。依此方法，在含有含矽樹脂之光阻膜形成光阻圖型後，進行氧反應性離子蝕刻時，矽樹脂在氧電漿中成為蝕刻耐性高的氧化矽、同時芳香族系之樹脂在沒有氧化矽的蝕刻光罩之處所容易蝕刻去除，矽樹脂之光阻圖型轉印於含芳香族系樹脂的下層膜。此芳香族系樹脂，與單層光阻膜之情況不同，完全不要求光的透過性之故，可廣泛使用氟系、或氬系氣體電漿中蝕刻耐性高者。進而，以含此芳香族系樹脂之下層膜作為蝕刻光罩，藉由氟系、或氬系氣體電漿可將基板蝕

(3)

刻加工。

該 2 層光阻法，再加上單層光阻法中使用之採用一般的光阻膜材料而進行可為 3 層光阻法。3 層光阻法，一般上，在相對於 2 層光阻法之下層膜中使用的基板具有充分之蝕刻耐性含芳香族系的樹脂之有機膜上，置入含矽之中間層膜，於其上形成光阻膜。在使此 3 個之層形成圖型時，首先，在光阻膜上藉由微影法形成光阻圖型。其次，藉由可使光阻膜與含矽中間層膜之間的蝕刻選擇比增大之氟系氣體電漿，以光阻膜作為蝕刻光罩於含矽中間層膜形成圖型。接著，相對於所得圖型，進而進行氧反應性離子蝕刻時，形成圖型之含矽中間層膜成為蝕刻光罩，可將基板上之含芳香族系樹脂的有機膜予以蝕刻加工。如此之 3 層光阻法中將蝕刻條件組合，於基板加工時具有充分的蝕刻耐性，可在基板上形成蝕刻光罩圖型。

該 3 層光阻法中所使用之含矽中間層膜，大體上可分類為，由含 SOG 膜或防反射用矽樹脂膜之有機系含矽膜材料所形成的有機系含矽膜、與藉由電漿 CVD 法等所形成之氧化矽膜、氮化矽膜或氧化氮化矽膜等的無機系含矽膜。

其中，無機系含矽膜，為藉由高密度電漿 CVD 法所形成之無機系含矽膜的情況，獲得膜質為緻密者之故，在中間層膜之下層的有機膜之乾蝕刻中，離子衝擊耐性優越、可獲得全無膜緣或後退之對設計規則忠實的有機膜圖型（例如參照專利文獻 1）。不過，此情況必要導入價格高

(4)

昂的 CVD 用裝置；又，設置 CVD 用裝置必要廣闊的面積之故，成本上有問題。

因此，能以旋轉塗佈法等形成、不必 CVD 用裝置等特別之裝置的有機系含矽膜極受注目。其中，防反射用矽樹脂膜，具有抑制光學的反射之功能、儲存穩定性優越之故，特別受到注目，其開發熱列進行（例如參照專利文獻 2）。

於此，為在基板上形成精確度更高之圖型，於中間層膜，要求形成於上層之光阻膜的光阻圖型之形狀可保持良好；即，要求光阻可混性優越、且在下層有機膜的蝕刻之際蝕刻耐性優異者。以往，兼備優越之可混性、與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性的雙方之防反射用矽樹脂膜並不存在，期待其開發。

專利文獻 1：特開平 7-183194 號公報

專利文獻 2：特開平 2005-15779 號公報

#### 【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明鑑於上述之各項問題，以提供至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板；防反射用矽樹脂膜，兼備優越之光阻可混性與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性的雙方，因此能形成更高精確度之圖型的基板及其基板之製造方法為目的。

(5)

〔 課題之解決手段 〕

本發明為解決上述各項課題，提供一種基板（申請項 1），其係至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板；其特徵為該防反射用矽樹脂膜，包含下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜。

如此的，防反射用矽樹脂膜，為包含下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜者時，將有機膜予以蝕刻之際，下層比上層之蝕刻耐性優越；另一方面，上層比下層之光阻可混性優越。因此，使用形成如此之防反射用矽樹脂膜的基板，在基板形成圖型，與以往具有僅由 1 層所成之防反射用矽樹脂膜的基板比較，能以更高精確度在基板上形成圖型。

又，本發明之基板中，該下層矽樹脂膜之矽含量以 30 質量%以上為佳（申請項 2）。又，本發明之基板中，該下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下、該上層矽樹脂膜之碳含量以比該下層矽樹脂膜多為佳（申請項 3）。

如此，下層矽樹脂膜之矽含量為 30 質量%以上時、或下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下時，下層矽樹脂膜，在將有機膜予以蝕刻之際的蝕刻耐性為充分優越者。因此，能以更高精確度將圖型轉印於有機膜。

又，本發明之基板中，該上層矽樹脂膜之矽含量比該下層矽樹脂膜少、且以未達 35 質量%為佳（申請項 4）。

如此，上層矽樹脂膜之矽含量比下層矽樹脂膜少，且

(6)

未達 35 質量%、更佳為未達 30 質量%，光阻可混性為充分優異者。

又，本發明提供一種基板之製造方法，其係至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜的基板之製造方法；其特徵為至少在基板之上形成有機膜；在該有機膜之上形成下層矽樹脂膜，在該下層矽樹脂膜之上形成矽含量比該下層矽樹脂膜少的上層矽樹脂膜，形成包含該下層矽樹脂膜與該上層矽樹脂膜之防反射用矽樹脂膜，在該防反射用矽樹脂膜之上形成光阻膜；予以製造至少依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板（申請項 5）。

如此進行予以製造基板，該基板之防反射用矽樹脂膜，可為含有下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜者。如此之防反射用矽樹脂膜，將有機膜予以蝕刻之際，下層比上層之蝕刻耐性優越；另一方面，上層比下層之光阻可混性優越、又儲存穩定性優異。因此，使用如此之基板，在基板上形成圖型，與以往具有僅由 1 層所成之防反射用矽樹脂膜的基板比較，能以更高精確度在基板上形成圖型。

又，本發明之基板的製造方法中，該下層矽樹脂膜之矽含量以 30 質量%以上為佳（申請項 6）。又，本發明之基板的製造方法中，該下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下，該上層矽樹脂膜之碳含量以比該下層矽樹脂膜多為佳（申請項 7）。

(7)

如此，下層矽樹脂膜之矽含量為 30 質量%以上時、或下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下時，將有機膜予以蝕刻之際，下層矽樹脂膜成為蝕刻耐性充分優越者。因此，能以更高精確度將圖型轉印於有機膜。

又，本發明之基板的製造方法中，該上層矽樹脂膜之矽含量以比該下層矽樹脂膜少、且未達 35 質量%為佳（申請項 8）。

如此，上層矽樹脂膜之矽含量，比下層矽樹脂膜少、且未達 35 質量%，較佳為未達 30 質量%時，光阻可混性為充分優越者。

進而，本發明提供一種圖型形成方法，其係在基板上形成圖型之方法；其特徵為至少準備該本發明之基板，在該基板之該光阻膜上形成光阻圖型，以該形成光阻圖型之光阻膜為光罩，在該防反射用矽樹脂膜上形成圖型，以該形成圖型之防反射用矽樹脂膜為光罩，在有機膜上形成圖型，以該形成圖型之有機膜為光罩，在該基板上形成圖型（申請項 9）。

又，本發明提供一種圖型形成方法，其係在基板上形成圖型之方法；其特徵為至少藉由該本發明之基板的製造方法，製造至少依順序在有機膜上形成防反射用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜之基板後，在該光阻膜上形成光阻圖型，以該形成光阻圖型之光阻膜為光罩在該防反射用矽樹脂膜上形成圖型，以該形成圖型之防反射用矽樹脂為光罩在有機膜上形成圖型，以該形成圖型之有機膜為光罩，在

(8)

該基板上形成圖型（申請項 10）。

〔發明之功效〕

如上述說明，依本發明，防反射用矽樹脂膜，係含有下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少的上層矽樹脂膜之故，將有機膜予以蝕刻之際，下層矽樹脂膜之蝕刻耐性比上層優越；另一方面，上層之光阻可混性比下層優異。因此，使用形成如此之防反射用矽樹脂膜的基板，在基板上形成圖型，與以往具有僅由 1 層所成之防反射用矽樹脂膜的基板比較，能以更高精確度在基板上形成圖型。

〔發明之實施形態〕

就本發明更詳細說明如下。

如上所述，以往，成為中間層膜之防反射用矽樹脂膜，兼備優越之光阻可混性、與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性的雙方者並不存在，期待其開發。

本發明的同仁，經深入探討不斷研究之結果發現，為使優越之光阻可混性、與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性兩立，以含有上層矽樹脂膜與下層矽樹脂膜之 2 層作為防反射用矽樹脂膜，上層矽樹脂膜中使用光阻可混性優越者、下層矽樹脂膜中採用有機膜蝕刻時之蝕刻耐性高者時較為適合。即，本發明的同仁發現，防反射膜用矽樹脂膜為含有下層矽樹脂膜、與矽含量比下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜者時，將有機膜予以蝕刻之際，下層比上層之

(9)

蝕刻耐性優越；另一方面，上層比下層之光阻可混性優異，與以往具有僅由 1 層所成之防反射用矽樹脂膜的基板比較，能以更高精確度在基板上形成圖型，完成本發明。

還有，中間層膜為 2 層以上者，除上述以外，有（1）在藉由 CVD 法形成之無機系含矽膜之上，形成不含矽的防反射膜者、（2）在藉由 CVD 法形成之無機系含矽膜之上，形成防反射用矽樹脂膜者、（3）在 SOG 膜之上，形成不含矽的防反射膜者。不過，藉由 CVD 法形成無機系含矽膜之情況，成本上有問題。又，不含矽之防反射膜，於蝕刻時成為上層之光阻膜中有施加負荷的問題。又，SOG 膜有儲存穩定性不良之問題。

圖 1 為本發明的至少依順序在有機膜之上形成防反射膜用矽樹脂膜，於其上形成光阻膜的基板之一例的概略剖面圖。

基板 10，係在有機膜 11 之上依順序形成防反射用矽樹脂膜 16，於其上形成光阻膜者。又，防反射用矽樹脂膜 16，包含下層矽樹脂膜 12、與矽含量比下層矽樹脂膜 12 少之上層矽樹脂膜 13。

如此，防反射用矽樹脂膜含有下層矽樹脂膜、與矽含量比該下層矽樹脂膜少之上層矽樹脂膜時，在將有機膜予以蝕刻之際，下層比上層之蝕刻耐性優越；另一方面，上層比下層之光阻可混性優異。因此，使用形成如此之防反射用矽樹脂膜的基板，在基板上形成圖型，與以往具有僅由 1 層所成之防反射用矽樹脂膜的基板比較，能以更高精

(10)

確度在基板上形成圖型。

爲使下層矽樹脂膜 12，在有機膜蝕刻時之蝕刻耐性更加優越，下層矽樹脂膜 12 之矽含量以 30 質量%以上爲佳。更佳爲下層矽樹脂膜 12 之矽含量爲 30~46 質量%。又，下層矽樹脂膜 12 之碳含量爲 29 質量%以下、上層矽樹脂膜之碳含量，以比下層矽樹脂膜 12 多爲佳。更佳爲下層矽樹脂膜 12 之碳含量爲 0~27 質量%。

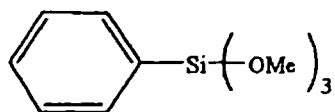
又，爲使上層矽樹脂膜 13 之光阻可混性更加優越，上層矽樹脂膜 13 之矽含量，以比下層矽樹脂膜 12 少、且未達 35 質量%爲佳，較佳爲未達 30 質量%，更佳爲 10 質量%以上未達 30 質量%，最佳爲 12 質量%以上未達 30 質量%。還有，此時上層矽樹脂膜 13 之碳含量，以 30~70 質量%爲佳。

於此，矽樹脂膜 12，13 之矽含量、碳含量，例如藉由矽樹脂之種類（聚合之單體的種類）、組合、聚合比等予以改變，可予以改變爲所期望之量。即，將矽含量多、碳含量少之單體多量聚合，可獲得矽含量多、碳含量少的矽樹脂。相反的，將矽含量少、碳含量多之單體多量聚合，可獲得矽含量少、碳含量多的矽樹脂。進而，聚合中所使用之單體的矽含量、碳含量可預先正確求得之故，以其爲基準，可予以決定聚合之單體的種類、組合、聚合比等，可正確控制所得矽樹脂之矽含量、碳含量。

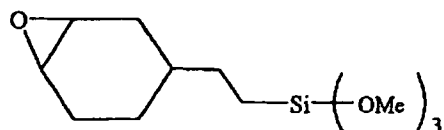
矽含量、碳含量的改變方法之一例，以下述所示之單體進行水解縮合的矽樹脂爲例，說明如下。

(11)

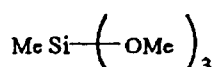
【化1】



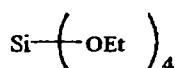
單體-1



單體-2



單體-3



單體-4

(上述式中，Me 為甲基；Et 為乙基)。

上述單體之中，單體 1 之完全水解物的矽含量為 22 質量%、碳含量為 56 質量%。又，單體 2 之完全水解物的矽含量為 15 質量%、碳含量為 54 質量%。又，單體 3 之完全水解物的矽含量為 41 質量%、碳含量為 18 質量%。進而，單體 4 之完全水解物的矽含量為 46 質量%、碳含量為 0 質量%。還有，單體中之剩餘部份為氧或氫。又，一般上，矽含量多時碳含量少，碳含量多時矽含量少。

以此等單體中之碳含量、矽含量為基準，可決定水解縮合之單體的種類、配合比；如下所述能正確控制矽樹脂中之矽含量、碳含量。

例如，使矽含量為 17 質量%、碳含量為 54 質量%時，以 20 莫耳%單體 1、80 莫耳%單體 2 之比例進行聚合為佳。

又，使矽含量為 24 質量%、碳含量為 40 質量%時，以 10 莫耳%單體 1、45 莫耳%單體 2、45 莫耳%單體 4 之

(12)

比例進行聚合為佳。

或，使矽含量為 32 質量%、碳含量為 32 質量%時，以 10 莫耳%單體 1、12 莫耳%單體 2、78 莫耳%單體 3 之比例進行聚合為佳。

如此之基板，如下述之說明，可藉由例如圖 2 所示之基板的製造方法予以製造。

首先，準備如圖 2 (a) 所示之形成圖型的基板。

其次，如圖 2 (b) 所示，在基板 10 之上形成有機膜 11。

有機膜 11，係在基板 10 上以旋轉塗佈法等予以形成。此有機膜，係將基板 10 進行蝕刻時作為光罩的作用之故，以蝕刻耐性高為佳；要求不與上層之下層矽樹脂膜 12 互混之故，在以旋轉塗佈等塗佈之後，藉由熱或酸予以交聯為佳。

其次，如圖 2 (c) 所示，在有機膜 11 之上形成下層矽樹脂膜 12。進而，如圖 2 (d) 所示，在下層矽樹脂膜 12 之上形成矽含量比下層矽樹脂膜 12 少的上層矽樹脂膜 13。藉此，形成含有下層矽樹脂膜 12 與上層矽樹脂膜 13 之防反射用矽樹脂膜 16。

下層矽樹脂膜 12、上層矽樹脂膜 13，均可與有機膜 11 同樣的以旋轉塗佈法等塗佈於有機膜 11 之上予以形成。以旋轉塗佈法等塗佈，使有機溶劑蒸發，為防止與成為上層之光阻膜 14 互混，以進行加熱促進交聯反應為佳。加熱溫度係在 80~300℃ 之範圍內、加熱時間係採用 10

(13)

秒 ~ 300 秒之範圍為佳。

其次，如圖 2 (e) 所示，在防反射用矽樹脂膜 16 之上形成光阻膜 14。

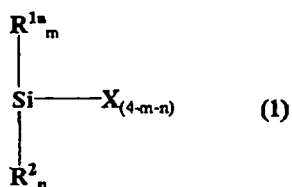
形成光阻膜 14 之方法，以採用與有機膜 11 等之形成時同樣的旋轉塗佈法為佳。將光阻膜材料以旋轉法等塗佈後，以進行預熱為佳。預熱之條件，以在 80 ~ 180°C 之溫度範圍、10 ~ 300 秒之時間範圍為佳。

經上述之步驟，如圖 1 所示，可製造依順序在有機膜 11 之上形成防反射用矽樹脂膜 16、於其上形成光阻膜 14 之基板。

於此，下層矽樹脂膜、上層矽樹脂膜，有將矽樹脂之側鏈與矽樹脂的側鏈間、矽樹脂之側鏈與矽樹脂的矽烷醇基間之任一的 1 以上交聯所形成者。又，此情況，下層矽樹脂膜、上層矽樹脂膜之交聯，以藉由矽樹脂側鏈之可交聯的羥基、環氧基之任一的 1 以上所形成者為佳。此等之矽樹脂膜，為儲存穩定性甚優異者。

如此之矽樹脂，例如可將下述一般式 (1) 所示之含矽化合物的 1 種或 2 種以上之混合物，進行水解、縮合而得。

【化 2】



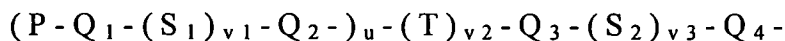
[上述式中， $R^{1a}$  為具有碳-氧單鍵結、碳-氧雙鍵結之中

(14)

的至少 1 個之有機基； $R^2$  為具有光吸收基之 1 價有機基； $X$  為相同或相異之鹵原子、氫原子、羥基、碳數 1~6 之烷氧基、或碳數 1~6 之烷基羰基氧基； $m$  與  $n$  分別為 0~3 之整數，滿足  $0 < (4-m-n) \leq 4$  之關係]。

由一般式 (1) 所示之含矽化合物而得的矽樹脂之較佳質量平均分子量，以 GPC (凝膠滲透色譜法) 為基準所測定之聚苯乙烯換算為 500~100 萬，更佳為 1,000~50 萬。

具有一般式 (1) 中之碳-氧單鍵結、碳-氧雙鍵結中之至少 1 個之有機基，較佳為碳數 2~30，進而較佳為選自環氧基、酯基、烷氧基、羰基之一種以上的有機基。有機基係含碳之基的意思，亦可含有氫、氮、硫等。具有一般式 (1) 中之碳-氧單鍵結、碳-氧雙鍵結中之至少 1 個的有機基，有例如下述者。

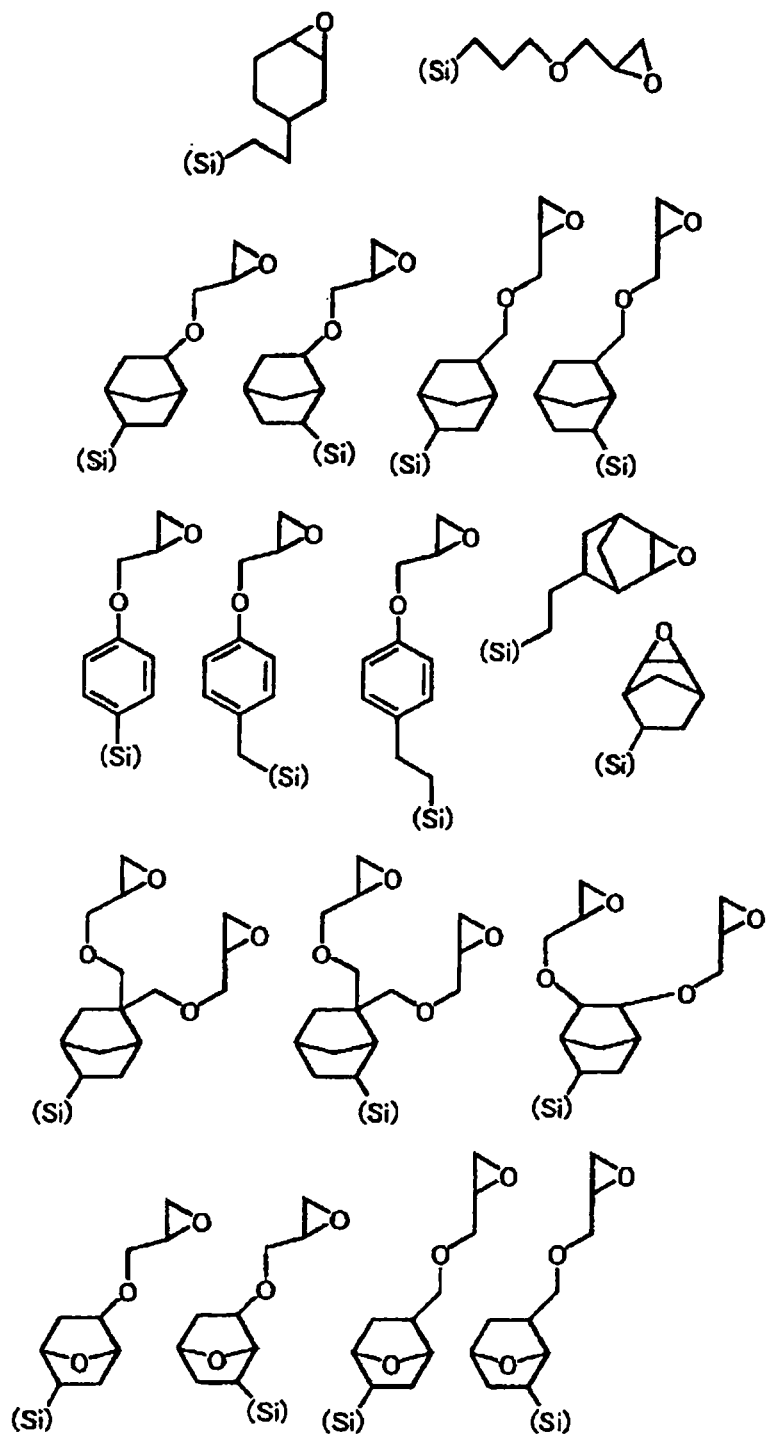


{ 上述式中， $P$  為氫原子、羥基、環氧環 ( $OCH_2CH-$ )、碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基羰基氧基、或碳數 1~6 之烷基羰基； $Q_1$  與  $Q_2$  與  $Q_3$  與  $Q_4$  為分別獨立之  $C_qH_{2q-p}P_p-$  [ 式中， $P$  為與上述相同者； $p$  為 0~3 之整數； $q$  為 0~10 之整數。 ]； $u$  為 0~3 之整數； $S_1$  與  $S_2$  為分別獨立之  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$  或  $OCOO$ 。  $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_3$  為分別獨立之 0 或 1；與此等同時， $T$  之例如下述所示。 $T$  中  $Q_2$  與  $Q_3$  鍵結之位置，沒有特別的限制，由於立體的要因，可考量反應性或反應中所使用之市售試藥的取



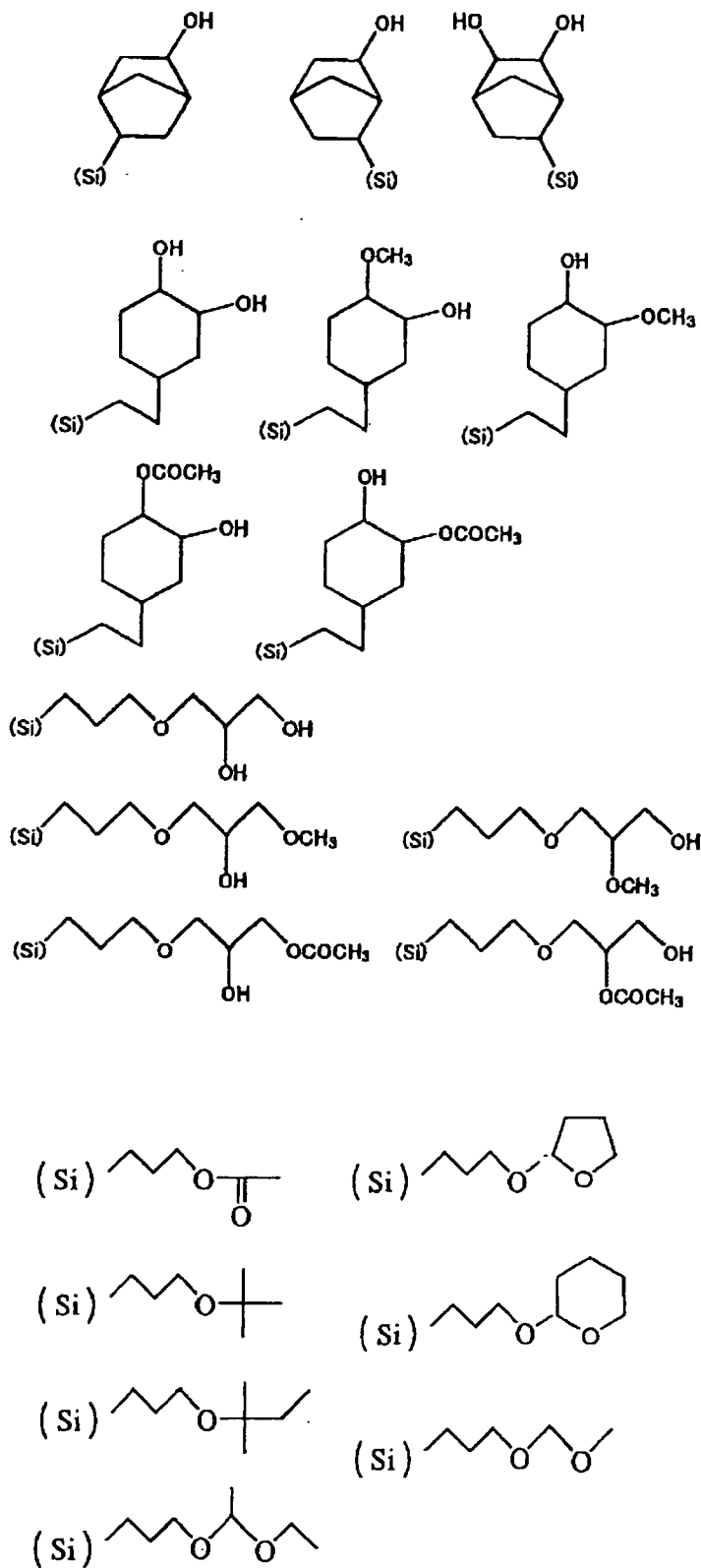
(16)

【化4】



(17)

【化5】

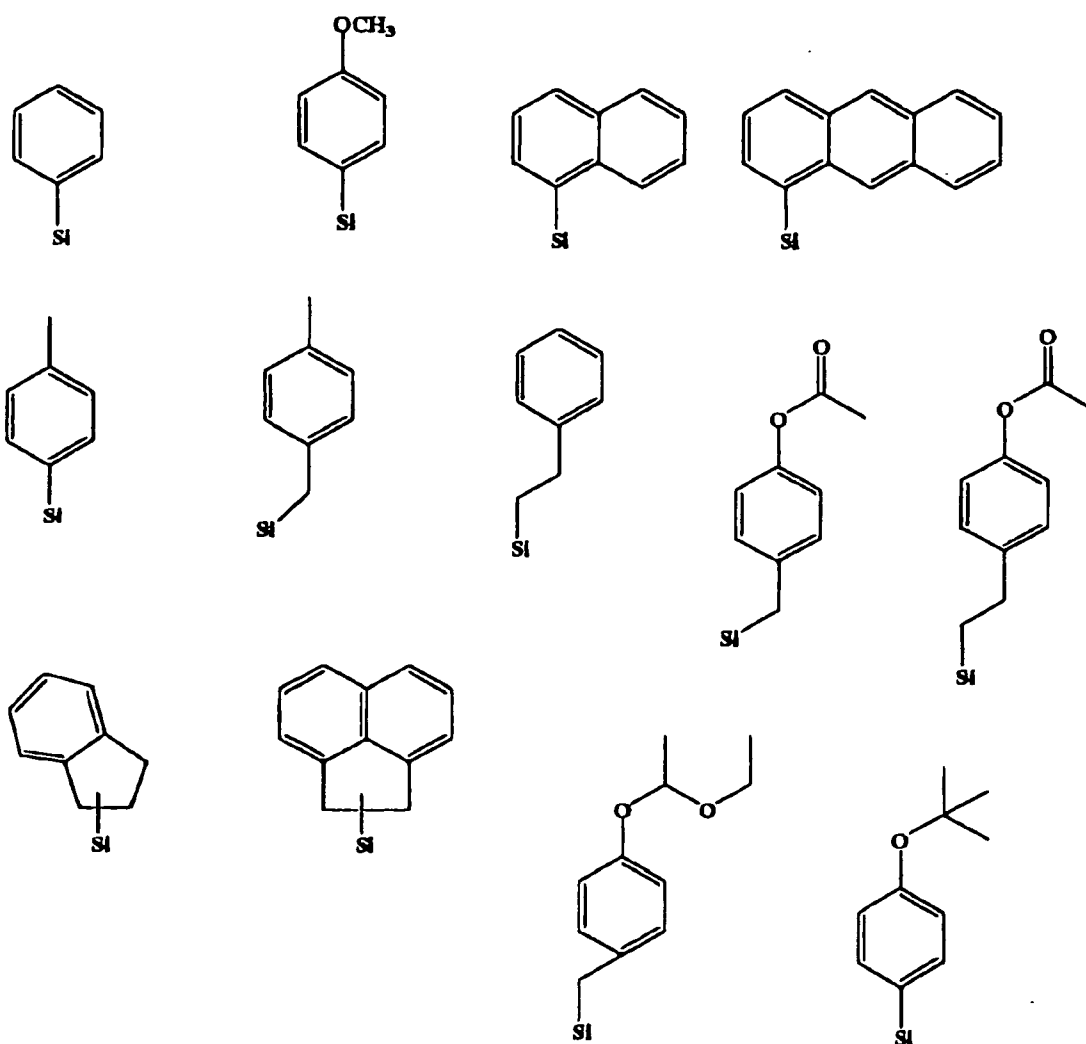


其次，一般式(1)中之光吸收基，係在波長 150~300nm 之間具有吸收之基，較佳為含有蔥環、萘環、苯環

(18)

之任一的 1 以上者。又，此等環中可具有 1 個以上之取代基。取代基以碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基或碳數 1~6 之縮醛基為佳，更佳為甲基、甲氧基、叔丁氧基、叔戊氧基、乙醯氧基、1-乙氧基乙氧基等。此例列舉如下。

【化 6】



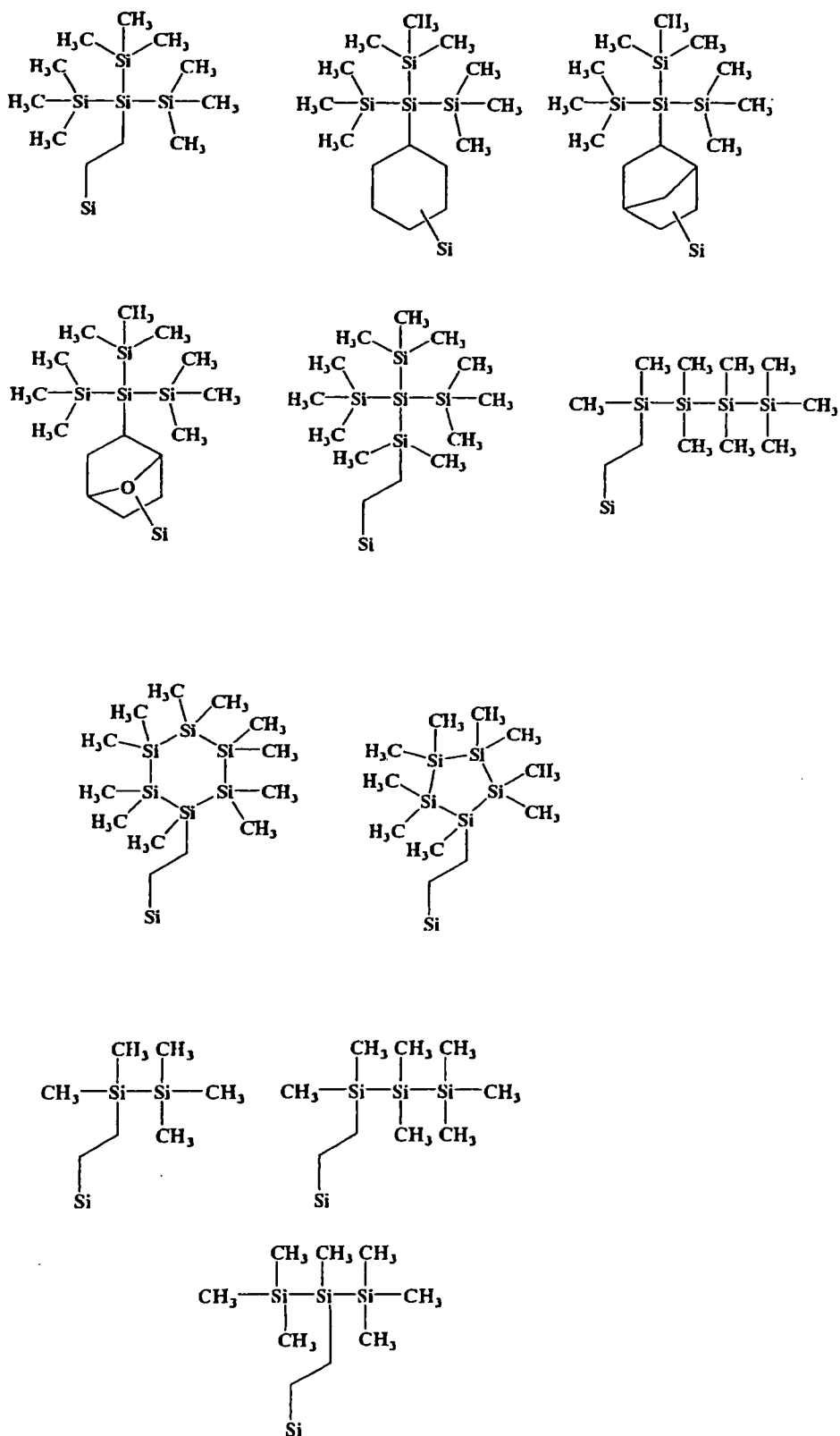
上述光吸收基之甲氧基、乙醯氧基、縮醛基，在聚合中或聚合後進行脫保護化，可作為羥基。

尤其使用波長 200nm 以下之微影法時，上述光吸收基以含有苯環者為佳。

(19)

又，上述芳香族系之光吸收基以外，亦可使用具有 Si-Si 鍵結之光吸收基。具體而言有下述列舉者。

【化7】



(20)

防反射用矽樹脂膜之矽樹脂，可將一般式(1)所示之含矽化合物(單體)藉由水解進行共縮合予以合成。

水解反應中之水量，每1莫耳單體以添加0.2~10莫耳為佳。此時可使用觸媒，有乙酸、丙酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、水楊酸、苯甲酸、甲酸、丙二酸、苯二甲酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、鹽酸、硫酸、硝酸、磺酸、甲基磺酸、甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸等酸；氫、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣、三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化膽鹼、氫氧化四丁基銨等鹼；四烷氧基鈦、三烷氧基單(乙醯丙酮)鈦、四烷氧基鋯、三烷氧基單(乙醯丙酮)鋯等金屬鉗合化合物等。

反應操作，亦可將水及觸媒溶解於有機溶劑中，於此添加單體。此時，單體亦可使用有機溶劑稀釋。反應溫度為0~100℃，較佳為10~80℃。單體滴下時，以加熱至10~50℃，其後升溫至40~80℃熟成之方法為佳。

另外的操作，亦可將不含水份之觸媒溶解於有機溶劑中，於此添加以水或有機溶劑稀釋之水。反應溫度為0~100℃，較佳為10~80℃。單體滴下時，以加熱至10~50℃，其後升溫至40~80℃熟成之方法為佳。

有機溶劑，以水溶性者為佳。以甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、乙腈、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙

(21)

二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚及此等之混合物為佳。

其後，添加難溶或不溶於上述之水的有機溶劑，將有機溶劑層分別、進行水洗，去除水解縮合中所使用之觸媒。此時，因應需求亦可將觸媒中和。

有機溶劑，以難溶或不溶於水者為佳。以四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基-2-正戊酮、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇單叔丁醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯及此等之混合物等為佳。

其後，將有機溶劑層分別、予以脫水。水份之殘留，使殘留之矽烷醇的縮合反應進行之故，必要充分進行。以硫酸鎂等之鹽或藉由分子篩之吸附法、或去除溶劑同時之共沸脫水法為佳。

又，另外之操作方法，亦可使用單體之水解縮合中所使用之有機溶劑，水中難溶或不溶者。例如以四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基-2-正戊酮、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁

(22)

酯、丙二醇單叔丁醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯及此等之混合物等為佳。

將單體溶解於此有機溶劑，添加水開始水解反應。

觸媒亦可添加於水中，亦可添加於有機溶劑中。反應溫度為  $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。水滴下時，以加熱至  $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，其後升溫至  $40\sim 80^{\circ}\text{C}$  熟成之方法為佳。

藉由調整此時之反應條件，可獲得末端為 Si-OH 及 / 或 Si-OR 之矽原子的比例為  $0.1\sim 50$  莫耳%之聚矽氧樹脂。此時之末端基，使用  $^{29}\text{Si-NMR}$  可輕易求得。末端為 Si-OH 及 / 或 Si-OR 之矽原子的比例為 A (莫耳%) 時，成為下述之式。

【數1】

$$A(\%) = \frac{\sum_{n=1}^3 (4-n)Q_n + \sum_{n=1}^2 (3-n)T_n + D_1}{4 \times \sum_{n=1}^4 Q_n + 3 \times \sum_{n=1}^3 T_n + 2 \times \sum_{n=1}^2 D_n} \times 100$$

於此， $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_4$  為 4 官能 Si 原子形成之矽氧烷鍵結之數； $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  為 3 官能 Si 原子形成之矽氧烷鍵結之數； $D_1$ 、 $D_2$  為 2 官能 Si 原子形成之矽氧烷鍵結之數。分別的鍵結之量，使用  $^{29}\text{Si-NMR}$  之尖峰值的積分者予以計算。

此時，A 為  $0.1$  莫耳%以下時，樹脂之交聯使用的末端 SiOH、SiOR 之數過少，塗佈膜不能充分硬化，與次步

(23)

驟所使用之光阻產生互混，有不能獲得矩形性良好的光阻圖型之情況；另一方面，A 為 50 莫耳%以上時，縮合不充分，只能獲得強度薄弱之塗佈膜，有產生光阻圖型崩場等不適合的情況。

進而，A 在 0.1 莫耳%以上 50 莫耳%以下之間，SiOH 與 Si-OR 之比率為所定的比例時，可獲得更充分硬化之塗佈膜。即，更佳為  $\text{Si-OH} / \text{Si-OR} = (100 / 0) \sim (20 / 80)$  之比例。此時， $-\text{SiOH} / -\text{SiOR}$  之比率，可使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 以 Si 原子之  $\alpha$  位的每 1 個碳原子之積分強度 (B) 作為內部標準而求得。即， $-\text{SiOR}$  之 R 為  $\text{R}_x\text{-CH}_2$  時，成為  $-\text{SiO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-R}_x$ ，由下線部之碳原子的積分強度之比求出 Si-OR 量 (B)。

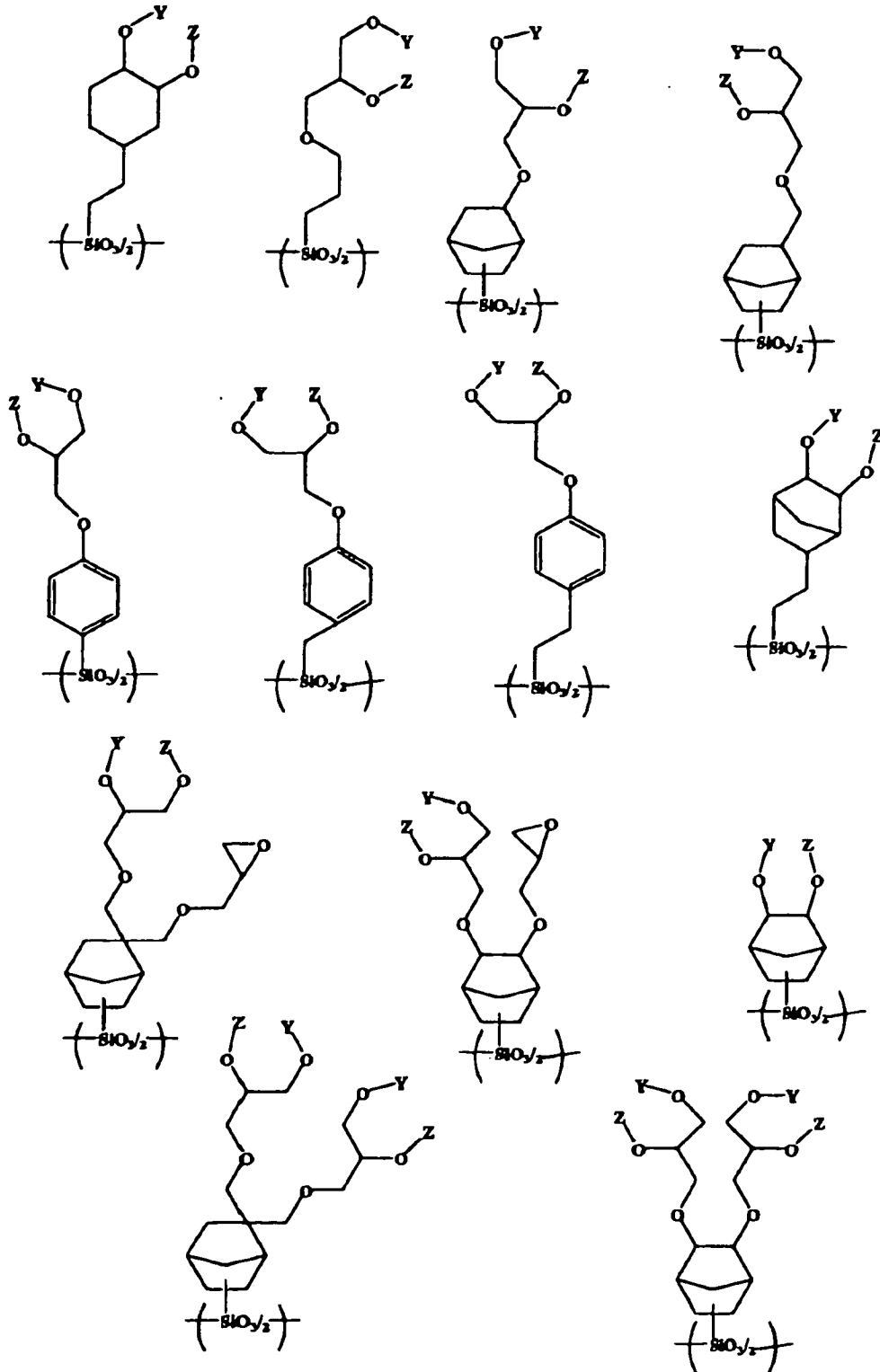
$^{29}\text{Si}$ -NMR 中，求出 Si-OH 及 Si-OR 的合計量 (C) 之故，SiOH 與 SiOR 之比率，成為  $\text{Si-OH} / \text{Si-OR} = (C-B) / B$ 。

Si-OR 之比例，比  $\text{Si-OH} / \text{Si-OR} = 20 / 80$  少時，Si-OH 相互間之縮合或 Si-OH 與 Si-OR 間之縮合容易進行，可獲得具有充分的強度、幾乎完全不產生互混之塗佈膜。

進而，含有碳-氧鍵結之有機基含環氧基的情況，形成矽樹脂（聚矽氧樹脂）後，藉由改性反應，可變換為具有含不同種類之碳-氧鍵結的有機基之改性矽樹脂（聚矽氧樹脂）。改性矽樹脂（聚矽氧樹脂）的重覆單位之例列舉如下。

(24)

【化8】



於此，Y、Z 為分別獨立之氫原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~8 之烷基羰基、碳數 1~6 之烷氧基羰基；具體而言有，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基

(25)

、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、2,2-二乙基丙基、環戊基、正己基、環己基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、三甲基乙醯基、環己基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

由基本之矽樹脂的變換，有一般所知悉之方法。例如，在酸、鹼或第4級銨觸媒之存在下，藉由將醇類或羧酸類加熱可輕易變換為改性矽樹脂。又，與羧酸類之反應中，羧酸本身成為觸媒之故，沒必要再添加觸媒。

此時所使用之酸觸媒，可使用鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、過氯酸、甲烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、三氟乙酸、三氟甲烷磺酸、草酸、乙酸、丙酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、水楊酸、苯甲酸、甲酸、丙二酸、苯二甲酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸等酸；又，鹼觸媒有，氫、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣、三乙胺、三乙醇胺、苄基二甲基胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化膽鹼、氫氧化四丁基胺等鹼；第4級銨觸媒有，氯化苄基三乙基銨、溴化苄基三乙基銨等。

可將如此而得之原來的矽樹脂及改性矽樹脂（以下，包含雙方及雙方之摻合物均稱為矽樹脂）摻合而使用。此時之摻合比，對所得防反射用矽樹脂膜材料之性能影響很大之故，可採用性能成為最高之隨意比例摻合。將所得混合物以加熱、攪拌、超音波照射、混煉等操作，使高分子化合物成為均勻之組成時，更佳。

(26)

又，防反射用矽樹脂膜材料中所使用之有機溶劑，為可溶解矽樹脂（聚矽氧樹脂）、酸產生劑、其他之添加劑等的有機溶劑時，任一均可使用。如此之有機溶劑有，例如環己酮、乙基-2-正戊基酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-乙基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚等醚類；丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇單叔丁醚乙酸酯等酯類； $\gamma$ -丁內酯等內酯類等。此等可1種單獨或2種以上混合使用；並非限定於此等者。此等有機溶劑中，以使用光阻成份中之酸產生劑的溶解性最優越之二乙二醇二乙醚或1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單乙醚乙酸酯及其混合溶劑為佳。

有機溶劑之使用量，相對於矽樹脂100質量份，為400~500,000質量份，更佳為500~100,000質量份。

防反射用矽樹脂膜中，可添加藉由熱更促進交聯反應之酸產生劑。酸產生劑，可添加藉由熱分解產生酸者、或藉由光照射產生酸者之任一。

添加之酸產生劑有：

(i) 下述一般式 (P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3) 或 (P1b) 之鎩鹽、

(ii) 下述一般式 (P2) 之重氮甲烷衍生物、

(iii) 下述一般式 (P3) 之乙二肼衍生物、

(27)

(iv) 下述一般式 (P4) 之雙磺衍生物、

(v) 下述一般式 (P5) 之 N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯、

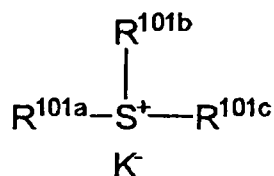
(vi)  $\beta$ -酮磺酸衍生物、

(vii) 二磺衍生物、

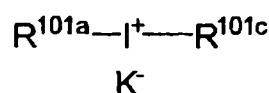
(viii) 硝基苄基磺酸酯衍生物、

(ix) 磺酸酯衍生物、等。

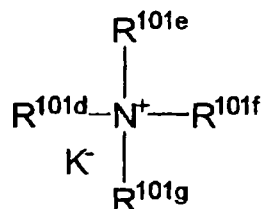
【化9】



P1a-1



P1a-2



P1a-3

[ 上述式中， $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ 、 $\text{R}^{101c}$  分別為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、鏈烯基、氧(代)烷基或氧(代)鏈烯基，碳數 6~20 之芳基，或碳數 7~12 之芳烷基或芳基氧(代)烷基；此等基之氫原子的一部份或全部，可被烷氧基等取代。又， $\text{R}^{101b}$  與  $\text{R}^{101c}$  亦可形成環，形成環時， $\text{R}^{101b}$ 、 $\text{R}^{101c}$  分別為碳數 1~6 之伸烷基。 $\text{K}^-$  為非親核性之抗衡離子。 $\text{R}^{101d}$ 、 $\text{R}^{101e}$ 、 $\text{R}^{101f}$ 、 $\text{R}^{101g}$ ，係  $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ 、 $\text{R}^{101c}$  中加入氫原子者。 $\text{R}^{101d}$  與  $\text{R}^{101e}$ 、 $\text{R}^{101d}$  與  $\text{R}^{101e}$  與  $\text{R}^{101f}$  亦可形成環，形成環時， $\text{R}^{101d}$  與  $\text{R}^{101e}$ 、及  $\text{R}^{101d}$  與  $\text{R}^{101e}$  與  $\text{R}^{101f}$  為碳數 3~10 之伸烷基。]

該  $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ 、 $\text{R}^{101c}$ 、 $\text{R}^{101d}$ 、 $\text{R}^{101e}$ 、 $\text{R}^{101f}$ 、 $\text{R}^{101g}$

(28)

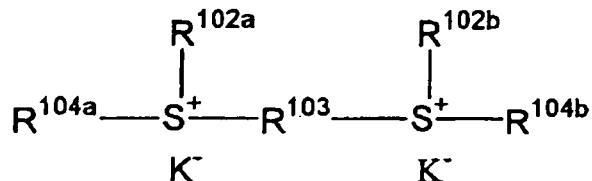
可互為相同或相異者；具體而言，烷基有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基乙基、4-乙基環己基、環己基乙基、冰片基、金剛烷基等。鏈烯基有，乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。氧（代）烷基有，2-氧（代）環戊基、2-氧（代）環己基、2-氧（代）丙基、2-環戊基-2-氧（代）乙基、2-環己基-2-氧（代）乙基、2-（4-乙基環己基）-2-氧（代）乙基等。芳基有，苯基、萘基等，或對-甲氧基苯基、間-甲氧基苯基、鄰-甲氧基苯基、乙氧基苯基、對-叔丁氧基苯基、間-叔丁氧基苯基等烷基苯基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁基苯基、二乙基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基有，苄基、苯基乙基、苯乙基等。芳基氧（代）烷基有，2-苯基-2-氧（代）乙基、2-（1-萘基）-2-氧（代）乙基、2-（2-萘基）-2-氧（代）乙基等2-芳基-2-氧（代）乙基等。

$K^+$  之非親核性抗衡離子有，氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟磺酸酯、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷基磺酸酯，甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸酯等芳基磺酸酯、甲磺醯酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。

(29)

(P1a-1) 與 (P1a-2) 具有光酸產生劑、熱酸產生劑雙方之效果，(P1a-3) 作用為熱酸產生劑。

【化10】



P1b

[上述式中， $\text{R}^{102a}$  與  $\text{R}^{102b}$  為分別獨立之碳數 1~8 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； $\text{R}^{103}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基； $\text{R}^{104a}$  與  $\text{R}^{104b}$  為分別獨立之碳數 3~7 的 2-氧(代)烷基； $\text{K}^-$  為非親核性抗衡離]。

$\text{R}^{102a}$  與  $\text{R}^{102b}$ ，具體而言有，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙基乙基、4-乙基環己基、環己基乙基等。

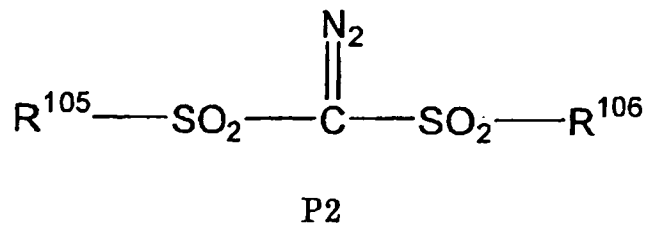
$\text{R}^{103}$  有，伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸 1,4-環己基、伸 1,2-環己基、伸 1,3-環戊基、伸 1,4-環辛基、伸 1,4-環己烷二甲基等。

$\text{R}^{104a}$  與  $\text{R}^{104b}$  有，2-氧(代)丙基、2-氧(代)環戊基、2-氧(代)環己基、2-氧(代)環庚基等。

$\text{K}^-$  有，與 (P1a-1)、(P1a-2) 及 (P1a-3) 所說明相同者等。

(30)

【化1 1】



[上述式中， $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$  為獨立之碳數 1~12 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或鹵化烷基，碳數 6~20 之芳基或鹵化芳基、或碳數 7~12 之芳烷基。]

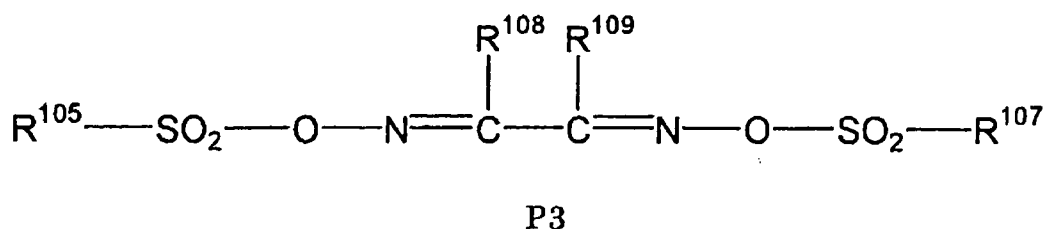
$\text{R}^{105}$  與  $\text{R}^{106}$  之烷基有，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、冰片基、金剛烷基等。

$\text{R}^{105}$  與  $\text{R}^{106}$  之鹵化烷基有，三氟乙基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。芳基有苯基、對-甲氧基苯基、間-甲氧基苯基、鄰-甲氧基苯基、乙氧基苯基、對-叔丁氧基苯基、間-叔丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁基苯基、二乙基苯基等烷基苯基。

$\text{R}^{105}$  與  $\text{R}^{106}$  之鹵化芳基有，氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等。

$\text{R}^{105}$  與  $\text{R}^{106}$  為之芳烷基有，苄基、苯乙基等。

【化1 2】

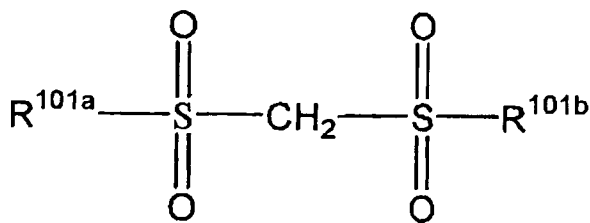


(31)

[ 上述式中， $R^{107}$  與  $R^{108}$  與  $R^{109}$  為獨立之碳數 1~12 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或鹵化烷基，碳數 6~20 之芳基或鹵化芳基，或碳數 7~12 之芳烷基； $R^{108}$  與  $R^{109}$  可互相鍵結形成環狀構造，形成環狀構造之情況， $R^{108}$  與  $R^{109}$  為分別獨立之碳數 1~6 的直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； $R^{105}$  與 P2 說明者相同。 ]

$R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$  之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基有，與  $R^{105}$ 、 $R^{106}$  說明者相同之基。還有， $R^{108}$ 、 $R^{109}$  之伸烷基有，伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

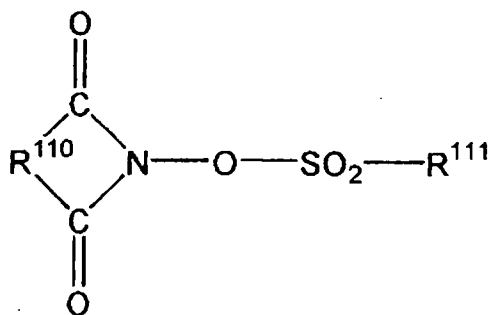
【化13】



P4

[ 上述式中， $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$  為與上述相同者。 ]

【化14】



P5

[ 上述式中， $R^{110}$  為碳數 6~10 之伸芳基、碳數 1~6 之伸烷基或碳數 2~6 之鏈烯基；此等基之氫原子的一部份

(32)

或全部，進而可被碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基或烷氧基、硝基、乙醯基、或苯基取代。R<sup>111</sup> 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或取代之烷基、鏈烯基或烷氧基烷基、苯基、或萘基；此等基之氫原子的一部份或全部，進而可被碳數 1~4 之烷基或烷氧基；碳數 1~4 之烷基、碳數 1~4 之烷氧基、硝基或乙醯基取代之苯基；碳數 3~5 之雜芳香族基；或可被氯原子、氟原子取代。}

R<sup>110</sup> 之伸芳基有，1,2-伸苯基、1,8-伸萘基等；伸烷基有，伸甲基、伸乙基、伸三甲基、伸四甲基、伸苯基乙基、冰片烷-2,3-二基等；鏈烯基有，1,2-乙烯基、1-苯基-1,2-乙烯基、5-冰片烯-2,3-二基等。

R<sup>111</sup> 之烷基有，與 R<sup>101a</sup>~R<sup>101c</sup> 同樣者；鏈烯基有，乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異戊烯基、1-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、二乙基烯丙基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、6-庚烯基、7-辛烯基等；烷氧基烷基有，甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基乙基、丁氧基乙基、戊氧基乙基、己氧基乙基、庚氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、丙氧基丙基、丁氧基丙基、甲氧基丁基、乙氧基丁基、丙氧基丁基、甲氧基戊基、乙氧基戊基、甲氧基己基、甲氧基庚基等。

還有，進而可被取代之碳數 1~4 的烷基有，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等；碳數 1~4 之烷氧基有，甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基

(33)

、正丁氧基、異丁氧基、叔丁氧基等。

可被碳數 1~4 之烷基、碳數 1~4 之烷氧基、硝基或乙醯基取代的苯基有，苯基、甲苯基、對-叔丁氧基苯基、對-乙醯基苯基、對-硝基苯基等。碳數 3~5 之雜芳香族基有，吡啶基、呋喃基等。

具體而言，鎊鹽有，例如三氟甲烷磺酸四乙基鎊、九氟丁烷磺酸四乙基鎊、九氟丁烷磺酸四正丁基鎊、九氟丁烷磺酸四苯基鎊、對-甲苯磺酸四乙基鎊、三氟甲烷磺酸二苯基鎊、三氟甲烷磺酸（對-叔丁氧基苯基）苯基鎊、對-甲苯磺酸二苯基鎊、對-甲苯磺酸（對-叔丁氧基苯基）苯基鎊、三氟甲烷磺酸三苯基鎊、三氟甲烷磺酸（對-叔丁氧基苯基）二苯基鎊、三氟甲烷磺酸雙（對-叔丁氧基苯基）苯基鎊、三氟甲烷磺酸三（對-叔丁氧基苯基）鎊、對-甲苯磺酸三苯基鎊、對-甲苯磺酸（對-叔丁氧基苯基）二苯基鎊、對-甲苯磺酸雙（對-叔丁氧基苯基）苯基鎊、對-甲苯磺酸三（對-叔丁氧基苯基）鎊、九氟丁烷磺酸三苯基鎊、丁烷磺酸三苯基鎊、三氟甲烷磺酸三乙基鎊、對-甲苯磺酸三乙基鎊、三氟甲烷磺酸環己基乙基（2-氧代）環己基）鎊、對-甲苯磺酸環己基乙基（2-氧（代）環己基）鎊、三氟甲烷磺酸二乙基苯基鎊、對-甲苯磺酸二乙基苯基鎊、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎊、對-甲苯磺酸二環己基苯基鎊、三氟甲烷磺酸三萘基鎊、三氟甲烷磺酸（2-冰片基）乙基（2-氧（代）環己基）鎊、乙烯雙〔乙基（2-氧（代）環戊基）鎊三氟甲烷磺

(34)

酸酯)、1,2'-萘基羰基乙基四氫噻吩鎊三氟磺酸酯等。

重氮甲烷衍生物有，雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(環戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(仲丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(叔丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(仲戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(叔戊基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(叔丁基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(叔戊基磺醯基)重氮甲烷、1-叔戊基磺醯基-1-(叔丁基磺醯基)重氮甲烷等。

乙二醇衍生物有，雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二醇、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二醇、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二醇、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)-2-乙基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-O-(甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二醇、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二醇、雙-O-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基

(35)

乙二肟、雙-O-(叔丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(全氟辛烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(環己烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(苯磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(對-氟苯磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(對-叔丁基苯磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-(苧烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二肟等。

雙磺衍生物有，雙萘基磺醯基甲烷、雙三氟乙基磺醯基甲烷、雙乙基磺醯基甲烷、雙丙基磺醯基甲烷、雙異丙基磺醯基甲烷、雙-對-甲苯磺醯基甲烷、雙苯磺醯基甲烷等。

$\beta$ -酮磺酸衍生物有，2-環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、2-異丙基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷等。

二磺衍生物有，二苯基二磺衍生物、二環己基二磺衍生物等。

硝基苄基磺酸酯衍生物有，對-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基酯、對-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基酯等。

磺酸酯衍生物有，1,2,3-三(甲烷磺醯基氧)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯基氧)苯、1,2,3-三(對-甲苯磺醯基氧)苯等。

N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物有，N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥

(36)

珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-辛烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對-甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對-甲氧基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-氯乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺-2,4,6-三乙基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-萘磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-萘磺酸酯、N-羥基-2-苯基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基-2-苯基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺對-甲苯磺酸酯、N-羥基萘二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘二醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基-5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基-5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基-5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺對-甲苯磺酸酯等。

較佳為三氟甲烷磺酸三苯基鎔、三氟甲烷磺酸（對-叔丁氧基苯基）二苯基鎔、三氟甲烷磺酸三（對-叔丁氧基苯基）鎔、對-甲苯磺酸三苯基鎔、對-甲苯磺酸（對-叔丁氧基苯基）二苯基鎔、對-甲苯磺酸三（對-叔丁氧基苯基）鎔、三氟甲烷磺酸三萘基鎔、三氟甲烷磺酸環己基乙基（2-氧（代）環己基）鎔、三氟甲烷磺酸（2-冰片基）乙基（2-氧（代）環己基）鎔、1,2'-萘基羰基乙基四氫噻吩鎔三氟磺酸酯等；

(37)

雙（苯磺醯基）重氮甲烷、雙（對-甲苯磺醯基）重氮甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（正丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（仲丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（正丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（叔丁基磺醯基）重氮甲烷等重氮甲烷衍生物；

雙-O-（對-甲苯磺醯基）- $\alpha$ -二乙基乙二肟、雙-O-（正丁烷磺醯基）- $\alpha$ -二乙基乙二肟等乙二肟衍生物；

雙萘基磺醯基甲烷等雙磺衍生物；

N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對-甲苯磺酸酯、N-羥基萘二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘二醯亞胺苯磺酸酯等 N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物等。

還有，該酸產生劑可 1 種單獨或 2 種以上組合使用。酸產生劑之添加量，相對於矽樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 0.3~40 質量份。在 0.1 質量份以上時，酸產生量充足，交聯反應更充分。又，在 50 質量份以下時，由於酸對上層之光阻膜移動，引起混合現象之可能性更小。

又，防反射用矽樹脂膜中，可添加中和劑。中和劑係為防止所產生之酸擴散至下步驟所塗佈的光阻膜之材料，有例如具有被選自羥甲基、烷氧基乙基、乙醯氧基乙基的

(38)

至少 1 個之基取代的環氧化合物、三聚氰胺化合物、鳥糞胺化合物、甘脲化合物或尿素化合物等。

中和劑之中，以環氧化合物為例有，三（2,3-環氧丙基）三聚異氰酸酯、三羥甲基甲烷三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、三羥乙基乙烷三環氧丙基醚等。

中和劑之中，三聚氰胺化合物之具體例有，六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基乙基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之羥甲基的 1~6 個經甲氧基乙基化之化合物及其混合物；六甲氧基乙基三聚氰胺、六乙醯氧基乙基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之羥甲基的 1~5 個經乙醯氧基乙基化之化合物或其混合物等。

中和劑之中，鳥糞胺化合物有，四羥甲基鳥糞胺、四甲氧基乙基鳥糞胺、四羥甲基鳥糞胺之 1~4 個羥甲基經甲氧基乙基化之化合物及其混合物；四甲氧基乙基鳥糞胺、四乙醯氧基鳥糞胺、四羥甲基鳥糞胺之 1~4 個羥甲基經乙醯氧基乙基化之化合物及其混合物等。

中和劑之中，甘脲化合物有，四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基乙基甘脲、四羥甲基甘脲之羥甲基的 1~4 個經甲氧基乙基化之化合物或其混合物；四羥甲基甘脲之羥甲基的 1~4 個經乙醯氧基乙基化之化合物或其混合物等。

中和劑之中，尿素化合物有，四羥甲基尿素、四甲氧基尿素、四甲氧基乙基尿素、四甲氧基尿素之 1~4 個羥甲基經甲氧基乙基化的化合物或其混合物等。

(39)

中和劑之添加量，相對於矽樹脂 100 質量份（以下均同），較佳為 0~50 質量份，更佳為 0~40 質量份。

其次，形成光阻膜所使用之光阻膜材料，可使用眾所周知者；例如，可使用基質樹脂與有機溶劑與酸產生劑之組合。基質樹脂有，由選自聚羥基苯乙烯及其衍生物、聚丙烯酸及其衍生物、聚甲基丙烯酸及其衍生物、羥基苯乙烯與丙烯酸與甲基丙烯酸及此等之衍生物所成的共聚物；選自環烯烴及其衍生物與順丁烯二酸酐與丙烯酸及其衍生物之 3 種以上的共聚物；選自環烯烴及其衍生物與馬來醯亞胺與丙烯酸及其衍生物之 3 種以上的共聚物；選自聚冰片烯及複分解開環聚合物所成群之一種以上的聚合物等。還有，於此所謂衍生物，係指所含丙烯酸衍生物之丙烯酸酯等、甲基丙烯酸衍生物之甲基丙烯酸酯等、羥基苯乙烯衍生物之烷氧基苯乙烯等，在主要骨架衍生後之殘留者而言。

尤其，KrF 準分子雷射用之光阻膜材料，係選自聚羥基苯乙烯（PHS）、羥基苯乙烯與苯乙烯與丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯與馬來醯亞胺 N 羧酸酯所形成之共聚物；ArF 準分子雷射用之光阻膜材料有，聚丙烯酸酯系、聚甲基丙烯酸酯系、冰片烯與順丁烯二酸酐之交替共聚合系、四環（十二）烯與順丁烯二酸酐之交替共聚系、聚冰片烯系、藉由開環聚合之複分解聚合系；並非限定於此等聚合系之聚合物。

正型之光阻膜材料的情況，一般為藉由酚或羧基之羥

(40)

基被酸不穩定基取代，使未曝光部份之溶解速度降低。即，與羧基之氫原子或酚性羥基之氫原子，被具有鹼溶解控制能的酸不穩定基取代，藉由以曝光產生酸之作用使該酸不穩定基離解，對鹼水溶液之溶解度增加的基質樹脂組合，可作為正型之光阻膜材料使用。

光阻膜材料中所使用之有機溶劑與酸產生劑，有與上述之矽樹脂膜材料的有機溶劑與酸產生劑相同者。光阻膜材料之各成份的添加量係，例如基質樹脂的添加量與矽樹脂膜材料中之矽樹脂的添加量相同；光阻膜材料中所使用之有機溶劑與酸產生劑的添加量，亦與矽樹脂膜材料之有機溶劑與酸產生劑相同。

又，有機膜之樹脂有，甲酚酚醛、萘酚酚醛、卡多魯二環戊二烯酚醛、非晶性碳、聚羥基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚砜等樹脂。

進而，此時所使用之基板 10，沒有特別的限制，可使用矽晶圓等。

各膜之厚度，例如有機膜 11 為 50~2000nm、防反射用矽樹脂膜 16 為 10~2000nm（上層矽樹脂膜 13 為 1~500nm、下層矽樹脂膜 12 為 9~1500nm）、光阻膜 13 為 0.1~1 $\mu$ m（較佳為 100~500nm）。並非限定於此等者。

其次，就本發明之圖型形成方法予以說明。

圖 3 為本發明的圖型形成方法之一例的說明圖。

如圖 2（e）所示，藉由本發明之基板的製造方法，製造依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜、於其上

(41)

形成光阻膜的基板後；首先，如圖 3 ( a ) 所示，進行圖型電路區域之曝光。

又，如圖 3 ( b ) 所示，藉由曝光後加熱 ( PEB ) ，以顯像液顯像，在光阻膜 14 形成光阻圖型。

本發明中，上層矽樹脂膜 13 之矽含量比下層矽樹脂膜 12 少。矽含量少時，成爲光阻可混性優越者。

其次，如圖 3 ( c ) 所示，以形成圖型之光阻膜 14 爲光罩，進行防反射用矽樹脂膜 16 之蝕刻，將光阻圖型轉印於防反射用矽樹脂膜 16，在防反射用矽樹脂膜 16 上形成圖型。

以光阻膜 14 作爲光罩，將防反射用矽樹脂膜 16 予以蝕刻時，使用碳氟系氣體、氮氣、二氧化碳氣體等進行蝕刻。

其次，如圖 3 ( d ) 所示，藉由氧電漿蝕刻等將形成於防反射用矽樹脂膜 16 之圖型轉印於有機膜 11，在有機膜 11 形成圖型。此時，光阻膜 14 亦同時蝕刻去除。

還有，乾蝕刻條件，除上述使用含氧之電漿的方法以外，可使用含氫-氮之氣體電漿的方法等。

本發明中，下層矽樹脂膜之矽含量比上層矽樹脂膜多。矽含量多時，將有機膜予以蝕刻之際的蝕刻耐性優越。

如此，本發明爲使優越之光阻可混性、與有機膜蝕刻時之高蝕刻耐性兩立，防反射用矽樹脂膜爲含有上層矽樹脂膜與下層矽樹脂膜之 2 層者。使用光阻可混性優異者作爲上層矽樹脂膜，使用有機膜蝕刻時之蝕刻耐性高者作爲

(42)

下層矽樹脂膜。因此，能以高精確度將圖型轉印於有機膜。

其次，如圖 3 ( e ) 所示，以形成圖型之有機膜 11 為光罩，進行基板 10 之蝕刻，將圖型轉印於基板 10，在基板 10 上形成圖型。

例如，基板 10 之被加工部份為氧化矽、金屬矽等時，以使用氟系乾蝕刻條件為佳。使用氟系乾蝕刻條件時，與基板之蝕刻同時，亦將殘留於有機膜 11 上之矽樹脂膜 16 去除。不過，並不限於其。使用單層光阻法之蝕刻條件的任一均可採用。例如亦可進行氬系乾蝕刻。

如上述進行，本發明能以高精確度在基板上形成圖型。

還有，藉由上述之步驟在基板 10 上形成圖型後，藉由例如氧電漿、或氬-氮蝕刻等，可將殘留於基板 10 之上的有機膜 11 去除 [ 參照圖 3 ( f ) ]。

### 【實施方式】

#### [ 實施例 ]

以實施例、比較例等更具有說明本發明如下；本發明並非限定於此等之記載者。

#### [ 合成例 1 ]

在 3,000ml 之玻璃製燒瓶中，加入乙醇 1,400g、純水 700g 及 25% 氬氧化四乙基銨 50g，攪拌之。在此混合物中

(43)

，於液溫 40℃ 滴下 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 139g 與苯基三甲氧基矽烷 32g 之混合物，其後於 40℃ 攪拌 2 小時。反應終止後，加入乙酸 35g 使反應停止，於減壓下將乙醇餾去。在所得液中，加入乙酸乙酯 2,000ml 將水層分離，以超純水洗淨有機液層 2 次，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 600g，將液溫加熱至 40℃ 同時於減壓下將乙酸乙酯餾去，即得聚合物之 PGMEA 溶液。

以其為聚合物 1，為測定此收率，精密秤取約 1g 之上述溶液後，以乾燥機在 150℃ 進行 1 小時之乾燥，再度秤量蒸發殘留份，相對於加料單體完全水解之理論值的收率 = 100%。藉此，反應中之加料原料全部變換為聚合物、完全水解，由加料組成可知，此聚合物之矽含量為 17 質量%、碳含量為 55 質量%。

〔合成例 2〕

在 3,000ml 之玻璃製燒瓶中，加入乙醇 1,400g、純水 700g 及 25% 氫氧化四乙基銨 50g，攪拌之。在此混合物中，於液溫 40℃ 滴下 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 79g、四乙氧基矽烷 70g 及苯基三甲氧基矽烷 14g 之混合物，其後於 40℃ 攪拌 2 小時。反應終止後加入乙酸 35g 使反應停止，於減壓下將乙醇餾去。在所得液中加入乙酸乙酯 2,000ml 將水層分離，以超純水洗淨有機液層 2 次，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 600g，將液溫加熱至 40℃ 同時於減壓下將乙酸乙酯餾去，即得聚合物之

(44)

PGMEA 溶液。

以其為聚合物 2，為測定此收率，精密秤取約 1g 之該溶液後，以乾燥機在 150℃ 進行 1 小時之乾燥，再度秤量蒸發殘留份，相對於加料單體全部完全水解之理論值的收率=100%。藉此，反應之加料原料全部變換為聚合物、完全水解，由加料組成可知，此聚合物中之矽含量為 24 質量%、碳含量為 42 質量%。

〔合成例 3〕

在 1,000ml 之玻璃製燒瓶中，加入甲醇 150g、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 22g、三甲氧基甲基矽烷 77g、苯基三甲氧基矽烷 14g 及草酸 1.5g。在此混合物中，於液溫 40℃ 滴下脫離子水 40g 及甲醇 20g 之混合溶液，其後於 40℃ 攪拌 12 小時。反應終止後，於減壓下將溶劑餾去。殘渣以乙酸乙酯 1,000ml 溶解，以洗淨用之脫離子水水洗、分液，將水層分離後，進而以脫離子水洗淨有機液層 2 次，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 600g，將液溫加熱至 40℃ 同時於減壓下將乙酸乙酯餾去，即得聚合物之 PGMEA 溶液。

以其為聚合物 3，為測定此收率，精密秤取約 1g 之該溶液後，以乾燥機在 150℃ 進行 1 小時之乾燥，再度秤量蒸發殘留份，相對於加料單體全部完全水解之理論值的收率=100%。藉此，反應之加料原料全部變換為聚合物、完全水解，由加料組成可知，此聚合物中之矽含量為 32

(45)

質量%、碳含量為 29 質量%。

[ 合成例 4 ]

在 1,000ml 之玻璃製燒瓶中，加入甲醇 150g、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 13g、三甲氧基甲基矽烷 41g、四乙氧基矽烷 62g、苯基三甲氧基矽烷 16g 及順丁烯二酸 1.5g。在此混合物中，於液溫 40℃ 滴下脫離子水 45g 及甲醇 20g 之混合液，其後於 40℃ 攪拌 12 小時。反應終止後，於減壓下餾去溶劑。殘渣以乙酸乙酯 1,000ml 溶解，以洗淨用之脫離子水洗、進行分液，將水層分離後，進而以脫離子水洗淨有機液層 2 次，將液溫加熱至 40℃ 同時於減壓下將乙酸乙酯餾去，殘渣溶解於乙醇 400g 中。

其次，在 3,000ml 之玻璃製燒瓶中，加入乙醇 1,400g、純水 700g 及 25% 氫氧化四甲基銨 50g，攪拌之。在此混合物中，於液溫 40℃ 滴下上述聚合之乙醇溶液，其後於 40℃ 攪拌 2 小時。反應終止後，加入乙酸 35g 使反應停止，於減壓下將乙醇餾去。在所得液中，加入乙酸乙酯 2,000ml 將水層分離，以超純水洗淨有機液層 2 次，加入丙二醇單甲醚 (PGME) 600g，將液溫加熱至 40℃ 同時於減壓下將乙酸乙酯餾去，即得聚合物之 PGME 溶液。

以其為聚合物 4，為測定此收率，精密秤取約 1g 之上述溶液後，以乾燥機在 150℃ 進行 1 小時之乾燥，再度秤量蒸發殘留份，相對於加料單體全部完全水解之理論值

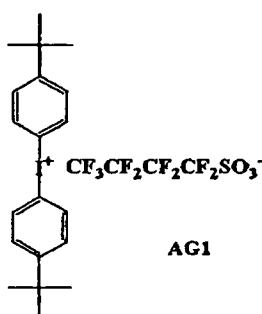
(46)

的收率 = 100%。藉此，反應之加料原料全部變換為聚合物、完全水解，由加料組成可知，此聚合物中之矽含量為 36 質量%、碳含量為 25 質量%。

#### < 矽樹脂膜材料之調製 >

如表 1 所示，將聚合物 1~4 所示之聚合物、AG1（參照下述構造式）所示之酸產生劑，以表 1 所示之比例溶解於含有 0.1 重量%的 FC-430（住友 3M 公司製）之有機溶劑中，藉由以 0.1 μm 之氟聚合物製的過濾網過濾，分別調製成矽樹脂膜材料之溶液（Sol 1~4）

#### 【化 15】



將此矽樹脂膜材料之溶液塗佈於矽基板上，於 200℃ 進行 60 秒之加熱，形成膜厚 193nm 之矽樹脂膜。就分別之矽樹脂膜，以 J.A.烏拉姆公司之可變射入角度的分光橢圓對稱器（VASE）求出在波長 193nm 之光學常數（折射率  $n$ 、消化係數  $k$ ）。其結果如表 1 所示。

(47)

〔表 1〕

矽樹脂膜材料	矽樹脂 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	在波長 193nm 之光學常數	
				n 值	k 值
Sol 1	聚合物 1 (40)	AG1 (0.2)	PGMEA (1000)	1.77	0.22
Sol 2	聚合物 2 (40)	AG1 (0.2)	PGMEA (1000)	1.76	0.15
Sol 3	聚合物 3 (40)	AG1 (0.4)	PGMEA (1000)	1.75	0.15
Sol 4	聚合物 4 (40)	AG1 (0.4)	PGME (1000)	1.74	0.15

< 乾蝕刻耐性試驗 >

其次，進行乾蝕刻耐性之試驗。

首先，以該折射率測定所使用之矽樹脂膜材料 Sol 1 ~ 4 分別形成矽樹脂膜薄膜 1 ~ 4。就此等以  $CF_3/CF_4$  系氣體及氧系之蝕刻條件，使用東京電子股份有限公司製之乾蝕刻裝置 TE-8500P，進行乾蝕刻耐性試驗。

蝕刻條件如下述之說明。

( $CF_3/CF_4$  系氣體之蝕刻條件)

小室壓力	40 Pa
RF 功率	1,300 W
間隙	9 mm
$CHF_3$ 氣體流量	30 ml / min
$CF_4$ 氣體流量	30 ml / min
Ar 氣體流量	100 ml / min
時間	30 秒

(48)

( 氧系之蝕刻條件 )

小室壓力	60 Pa
RF 功率	600 W
Ar 氣體流量	30 ml / min
O <sub>2</sub> 氣體流量	100 ml / min
時間	30 秒

又，測定蝕刻前後之矽樹脂矽的膜厚差。其結果如表 2 所示。

由表 2 可確認，薄膜 3，4，相對於以氧系之蝕刻，顯示優越的蝕刻耐性，尤其將下層的有機膜予以蝕刻之際，可成爲優越的蝕刻光罩。

[ 表 2 ]

矽樹脂膜	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系氣體蝕刻速度 (nm/min.)	O <sub>2</sub> 系氣體蝕刻速度 (nm/min.)
薄膜 1	140	17
薄膜 2	160	6
薄膜 3	250	1
薄膜 4	270	1

## [ 實施例 1 ]

首先，在基板上將 4,4'-(9H-芴-9-依利烯基)雙酚酚醛樹脂(分子量 11,000)之丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(樹脂 28 質量份、溶劑 100 質量份)旋轉塗佈，於 250℃ 加熱 1 分鐘，形成膜厚 300nm 之有機膜。

於其上旋轉塗佈上述調製之 Sol 4，於 220℃ 加熱 90

(49)

秒形成膜厚 70nm 之下層矽樹脂膜。

進而，於其上旋轉塗佈上述調製之 Sol 1，於 180℃ 加熱 90 秒，形成膜厚 10nm 之上層矽樹脂膜。

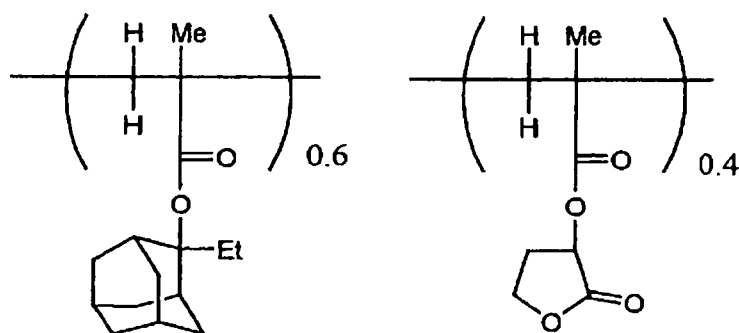
如此進行，形成含有下層矽樹脂膜與上層矽樹脂膜之防反射用矽樹脂膜。

其次，在防反射用矽樹脂膜上旋轉塗佈由下述組成所成的光阻膜材料，於 120℃ 加熱 60 秒，形成膜厚 250nm 之光阻膜。

此時所使用之光阻膜材料的組成如下述說明。

樹脂：聚合物 A (參照下述構造式)	10 質量份
光酸產生劑：三苯基鎳九氟丁烷磺酸酯	0.2 質量份
鹼性添加物：三乙醇胺	0.02 質量份
溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)	600 質量份

【化 16】



聚合物 A

Mw=8800

如此進行，製成依順序在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜、於其上形成光阻膜的基板。

其次，將光阻膜之圖型電路區域，以 ArF 曝光裝置 (尼控公司製，S305B、NA 0.68、 $\sigma$  0.85、2/3 輪帶照明、鉻光罩) 進行曝光；於 110℃ 加熱 90 秒後，使用 2.38%

(50)

氫氧化四乙基銨 (TMAH) 水溶液顯像，即得 110nm 之線與空間圖型。

觀測所得正型之光阻圖型的結果，觀測不到缺陷等，確認為矩形之圖型。

其次，以此光阻圖型為光罩，以相對於有機系材料矽樹脂膜之蝕刻速度為優位較高的乾蝕刻條件進行蝕刻。蝕刻條件係，採用東京電子公司製之乾蝕刻裝置 TE-8500P，使用小室壓力 40Pa、RF 功率 1,300W、間隙 9mm、 $\text{CHF}_3$  氣體流量 30ml/min、 $\text{CF}_4$  氣體流量 30ml/min、Ar 氣體流量 100ml/min。藉由此乾蝕刻可將防反射用矽樹脂膜予以蝕刻加工，且藉由光阻膜之側蝕刻，幾乎不受圖型改變之影響，能在防反射用矽樹脂膜形成圖型。

其次，相對於具有如此進行使圖型轉印之矽樹脂膜的基板，進而進行相對於矽樹脂膜之下層有機膜的蝕刻速度優勢較高之乾蝕刻。條件使用以氧電漿之反應性乾蝕刻（小室壓力 60Pa、RF 功率 600W、Ar 氣體流量 40sccm、 $\text{O}_2$  氣體流量 60sccm、間隙 9mm）。藉由此反應性乾蝕刻，作為光阻圖型而得之曝光圖型，以高精確度轉印於下層有機膜。

其次，以如此進行轉印圖型之有機膜作為蝕刻光罩，進行基板之蝕刻，在基板上形成圖型。此時，基板之被加工部份為氧化矽之故，使用氟系乾蝕刻條件。藉由此乾蝕刻條件，在基板之被加工部份形成圖型的同時，蝕刻去除有機膜上之防反射用矽樹脂膜。

(51)

其後，將殘留於基板上之有機膜，藉由氧氣電漿蝕刻去除。

觀測形成於基板上之圖型結果，確認形成良好圖型。

[ 實施例 2 ]

除使用 Sol 2 替代 Sol 1 作為上層矽樹脂膜材料，塗佈於下層矽樹脂膜之上，形成膜厚 5nm 之上層矽樹脂膜以外，完全以與該實施例 1 同樣的方法在基板上形成圖型。

其結果，形成光阻圖型後，觀測所得正型之光阻圖型的結果，觀測不到缺陷等，確認形成良好圖型。

[ 實施例 3 ]

除使用 Sol 3 替代 Sol 1 作為上層矽樹脂膜材料，塗佈於下層矽樹脂膜之上，形成膜厚 5nm 之上層矽樹脂膜以外，完全以與該實施例 1 同樣的方法在基板上形成圖型。

其結果，形成光阻圖型後，觀測所得正型之光阻圖型的結果，確認為大致矩形之圖型。但與實施例 1、2 比較，觀測到若干缺陷。

又，在基板上形成圖型後，觀測形成於基板之圖型的結果，確認形成良好的圖型。

[ 比較例 1 ]

(52)

防反射用矽樹脂膜，並非形成下層矽樹脂膜與上層矽樹脂膜之 2 層。除將 Sol 1 塗佈於有機膜上，形成僅 1 層之膜厚 80nm 的矽樹脂膜以外，完全以與該實施例 1 同樣的方法在基板上形成圖型。

不過，以防反射用矽樹脂膜作為蝕刻光罩，將下層有機膜進行蝕刻予以圖型轉印之際，矽樹脂膜之蝕刻耐性低，在藉由蝕刻氣體將有機膜加工中，完全消失，不能完成有機膜之加工。

〔比較例 2〕

防反射用矽樹脂膜，並非形成下層矽樹脂膜與上層矽樹脂膜之 2 層。除將 Sol 4 塗佈於有機膜上，形成僅 1 層之膜厚 80nm 的矽樹脂膜以外，完全以與該實施例 1 同樣的方法在基板上形成圖型。

不過，在光阻膜上形成光阻圖型後，觀測所得正型之圖型的結果，觀測到激烈之缺陷，確認不適合作為蝕刻光罩。

〔比較例 3〕

除使用 Sol 1 替代 Sol 4 作為下層矽樹脂膜塗佈於有機膜之上，形成膜厚 70nm 之下層矽樹脂膜、使用 Sol 4 替代 Sol 1 作為上層矽樹脂膜塗佈於下層矽樹脂膜之上，形成膜厚 10nm 之上層矽樹脂膜以外，完全以與該實施例 1 同樣的方法在基板上形成圖型。

(53)

不過，在光阻膜上形成光阻圖型後，觀測所得正型之圖型的結果，觀測到激烈之缺陷，確認不適合作為蝕刻光罩。

還有，本發明並非限定於上述實施形態者。上述實施形態為例示者。具有與本發明之申請專利範圍中記載的技術思想與實質上相同之構成、與同樣的作用效果者，均包含在本發明之技術範圍。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明之依順序至少在有機膜之上形成防反射用矽樹脂膜、於其上形成光阻膜的基板之一例的概略剖面圖。

圖 2 為本發明之基板的製造方法之一例的說明圖。

圖 3 為本發明的圖型形成方法之一例的說明圖。

#### 【主要元件符號說明】

10：基板

11：有機膜

12：下層矽樹脂膜

13：上層矽樹脂膜

14：光阻膜

16：防反射用矽樹脂膜

第 095144857 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 4 月 13 日修正

P1-2

## 十、申請專利範圍

1. 一種基板，其係為至少包含有機膜、在前述有機膜上形成之防反射用矽樹脂膜，及在前述防反射用矽樹脂膜上形成之光阻膜的基板，其特徵為，前述有機膜與光阻膜之間的前述防反射用矽樹脂膜為含有下層矽樹脂膜，與直接形成於前述下層矽樹脂膜上的較前述下層矽樹脂膜具有更低矽含量之上層矽樹脂膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之基板，其中前述下層矽樹脂膜之矽含量為 30 質量%以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之基板，其中前述下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下，前述上層矽樹脂膜之碳含量比前述下層矽樹脂膜多。

4. 如申請專利範圍第 2 項之基板，其中前述下層矽樹脂膜之碳含量為 29 質量%以下，前述上層矽樹脂膜之碳含量比前述下層矽樹脂膜多。

5. 如申請專利範圍第 1 項之基板，其中前述上層矽樹脂膜之矽含量未達 35 質量%。

6. 如申請專利範圍第 2 項之基板，其中前述上層矽樹脂膜之矽含量未達 35 質量%。

7. 如申請專利範圍第 4 項之基板，其中前述上層矽樹脂膜之矽含量未達 35 質量%。

8. 如申請專利範圍第 6 項之基板，其中前述上層矽樹脂

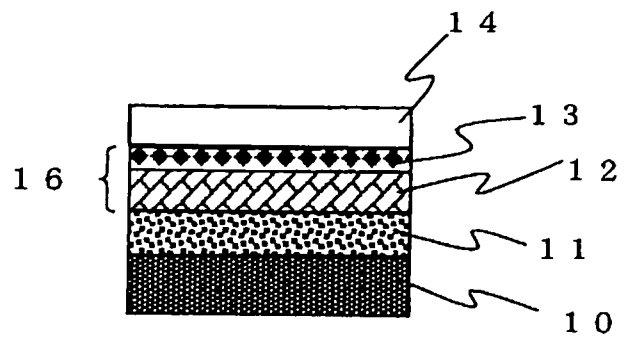
5/10

脂膜之矽含量未達 35 質量%。

公告本

762899

圖 1



# 圖 2

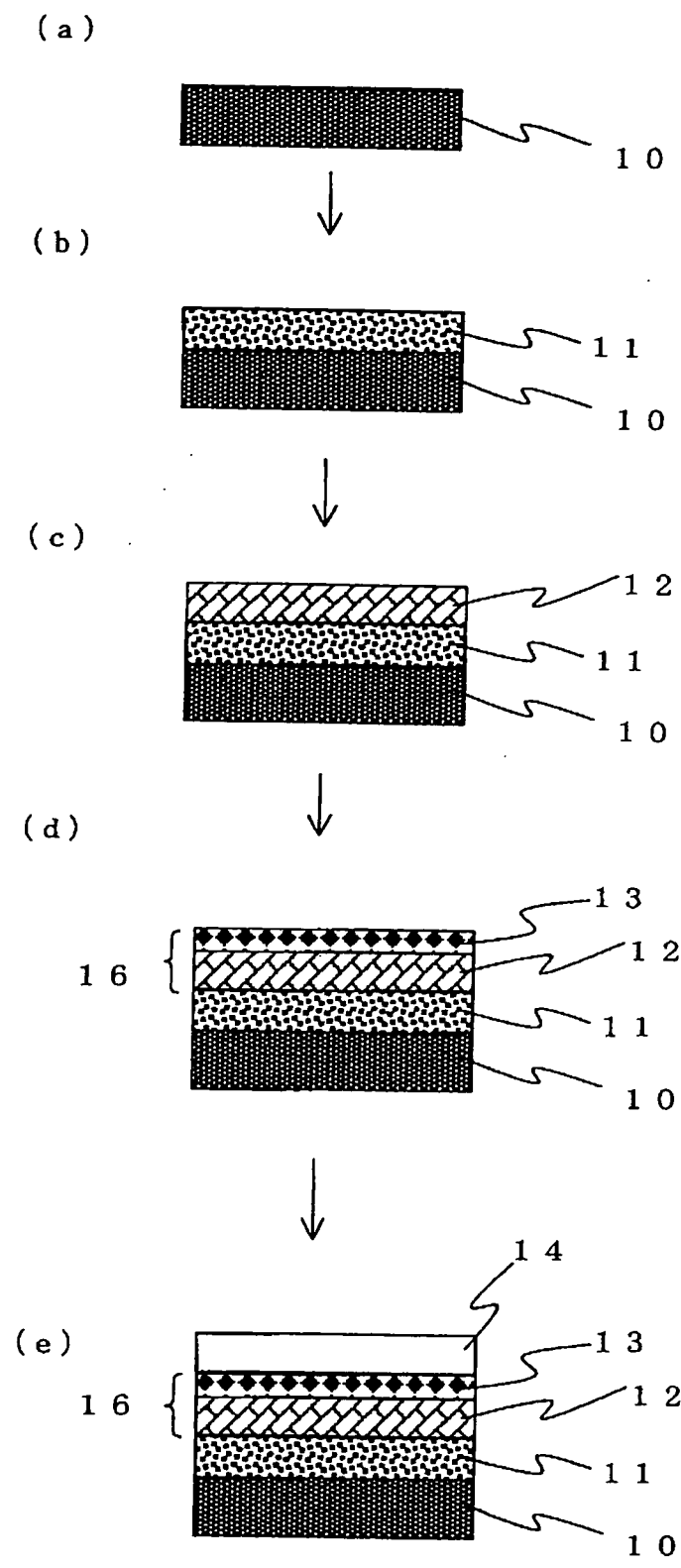


圖 3

