

公告本
-----

## 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：93114541

※ 申請日期：93.5.21

※IPC 分類：G09D183/04

### 一、發明名稱：(中文/英文)

具高溼式蝕刻速率之以矽氧烷樹脂為基質之抗反射塗料組合物  
 SILOXANE RESIN-BASED ANTI-REFLECTIVE COATING  
 COMPOSITION HAVING HIGH WET ETCH RATE

### 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商道康寧公司

DOW CORNING CORPORATION

代表人：(中文/英文)

羅傑 哥布洛吉

GOBROGGE, ROGER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密蘭市西薩爾茲堡路2200號

2200 W. SALZBURG ROAD, MIDLAND, MICHIGAN 48686-0994,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 伯恩西亞 章

ZHONG, BIANXIAO

2. 艾力克 S 摩爾

MOYER, ERIC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國密西根州密蘭市林登街4308號

4308 LINDEN DRIVE MIDLAND MI 48640, USA

2. 美國密西根州密蘭市恩佐街4500號

4500 ANDRE STREET MIDLAND MI 48642, USA

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均美國 U.S.A.

#### 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：

1. 美國；2003年05月24日；60/473,669

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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】

本發明一般係關於用在製造半導體裝置之抗反射塗料領域。更特別地，其係關於由染色的矽氧烷樹脂所形成之抗反射塗料。

### 【先前技術】

光刻法為半導體製造業中已知之技術。在典型的光刻法中，半導體晶圓塗上一層屏蔽，又稱抗反射塗料層(ARC)。之後在ARC層上再塗上一層光阻層。然後再將光阻劑/ARC/半導體晶圓送至接近電磁輻射(EM)源，典型地為紫外線(UV)，其具有波長從約150奈米至約300奈米，且將光罩置入EM光源和光阻劑/ARC/半導體晶圓之間。此光罩通常對所用的EM波長不傳導，但由光阻層賦予所需之圖案區域可傳導。

當光源發射EM時，光罩讓EM曝曬於光阻層之特別且為使用者所定義之區域。正向光阻劑和負向光阻劑兩者均為所知。在正向光阻劑中，光阻劑曝曬於UV之區域，以及其下之ARC層區域均會在接下的顯影步驟中犧牲。

不管光刻法之細節，ARC層需要許多性質。一個性質為較高之吸光度係數，即相對較強的吸收所用EM波長之能力，而非反射EM高至光阻劑層。第二個性質對液態剝離劑之阻抗性較低，例如稀釋的氫氟酸，為了在照相平版印刷後更快且容易去除，且使由剝離劑對晶圓上低k值的雙電材料產生的傷害程度變得最少。

## 【發明內容】

在一具體實例中，本發明係關於一種組合物，其包括一種染色的矽氧烷樹脂，其含有分子式為 $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ ，其中每個X個別獨立為-O-，-OH-，或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，假設至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，其中Z<sub>n</sub>為多元環狀的芳香族碳氫化合物部分，其含有n個芳香環，每個m個別獨立為從1至約5之整數，每個n個別獨立為從1至約6之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ 。

在另一具體實例中，本發明係關於一種製備矽氧烷樹脂組合物之方法，其包括將三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷、和水在水解催化劑存在下反應，形成含有 $\text{HSiO}_{3/2}$ ， $\text{SiO}_{4/2}$ ， $(\text{HSiX}_{3/2})$ 和 $\text{SiX}'_{4/2}$ 單元之矽氧烷脂，其中X'獨立為-O-或-OH，且基本上不含有矽-碳鍵；並將矽氧烷樹脂與含有 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之分子式的化合物反應，其中每個m個別獨立為從1至約5之整數，而每個n個別獨立為從1至約6之整數，以形成矽氧烷樹脂化合物。此方法可為連續步驟或單一步驟進行。

在一進一步的具體實例中，本發明係關於一種製備在基材上之抗反射塗料的方法，其包括在基材上塗佈一種組合物，以形成一種塗覆的基材，其中之組合物含有矽氧烷樹脂，其具有分子式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ ，其中每個X個別獨立為-O-，-OH-，或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，假設至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，其中Z<sub>n</sub>為多元環狀的芳香族碳氫化合物部分，其含有n個芳香環，每個m個別獨立為從1至約

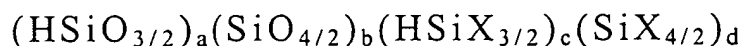
5之整數，每個n個別獨立為從1至約6之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ ；並將塗覆的基材硬化，而在基材上形成抗反射塗料。

此外在另一具體實例中，本發明係關於一種半導體晶圓，其為根據上述在基材上製造抗反射塗料之方法所製造。

本發明染色的矽氧烷樹脂組合物提供ARC層，其對波長從150奈米至約300奈米的紫外線具有相對較高的消除係數，以及對液態剝離劑例如稀釋的氫氟酸，又稱高速濕式蝕刻液具有較低的阻抗性。

### 【實施方式】

在一具體實例中，本發明係關於一種組合物，其包括一種矽氧烷樹脂含有分子式：



其中每個X個別獨立為-O-，-OH-，或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，假設至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，其中Z<sub>n</sub>為多元環狀的芳香族碳氫化合物部分，其含有n個芳香環，其中每個m個別獨立為從1至約5之整數，而每個n個別獨立為從1至約6之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ 。

HSiO<sub>3/2</sub>和SiO<sub>4/2</sub>單元為孰於此藝者所熟知。典型地一小部分之"SiO<sub>4/2</sub>"單元包含某些一個或多個矽醇(Si-OH)部分，即某些SiO<sub>4/2</sub>單元可能含有分子式例如HO-SiO<sub>3/2</sub>，(HO)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>等，並保有"SiO<sub>4/2</sub>"單元之範圍。

此HSiX<sub>3/2</sub>單元在此之定義參照為含有一個或多個下列結構之單元。為了方便起見，在下列每個結構中，三個非H

矽共價鍵中僅有一個顯示出來；未顯示出的兩個共價鍵可選自下列任何之結構。在一結構中，其中X為-O-， $\text{HSiX}_{3/2}$ 單元含有Si-O-，其意謂X部分之氧鍵結於樹脂另一單元之矽原子上。在另一結構中，其中之X為-OH， $\text{HSiX}_{3/2}$ 單元則含有Si-OH，其可參照為矽醇部分。在第三種結構中，其中X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>， $\text{HSiX}_{3/2}$ 單元則含有Si-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>。

如此所定義之 $\text{SiX}_{4/2}$ 單元參照為含有一個或多個下列結構之單元。為方便起見，在下列每一個結構中，四個矽鍵結僅有一個顯示出來；假如至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>時，未顯示出來的三個矽鍵結可選自下列的任何結構。在一個結構中，其中X為-O-， $\text{SiX}_{4/2}$ 單元含有Si-O-，其意謂X部分之氧是鍵結於樹脂另一單元之矽原子上。在另外的結構中，其中X為-OH， $\text{SiX}_{4/2}$ 單元含有Si-OH，其可參照為矽醇部分。在第三種結構中，其中之X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，則 $\text{SiX}_{4/2}$ 單元含有Si-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>。

在此所用"Z<sub>n</sub>"一詞參照為一個取代或未取代的多元環狀芳香族碳氫化合物部分，其含有n個芳香族環，其中n為1至約6的整數，如實例其中之苯基、萘基、菲基、蒽基、蒎基、芘基、或蒹基部分。在一具體實例中假設至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>3</sub>時，則X為個別獨立之-O-，-OH，或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>3</sub>。在一具體實例中，-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>3</sub>為一個9-蒽伸甲基部分(即m=1)。

設若每項之莫耳分率是在0和1之間(即 $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ )，且莫耳分率之總和為1時，則樹脂的不同

單元部分可有不同之變化。在一具體實例中，莫耳分率的值為  $0.3 \leq a \leq 0.7$ ， $0.3 \leq b \leq 0.7$ ，且  $0 < (c+d) \leq 0.6$ 。

本組合物更可包含有機溶劑。例證之溶劑包括，但非限制，其中有2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、和丙二醇單醚。本組合物可含有從約80%至約99重量%之溶劑。組合物更可含有在塗料應用上有用，或在其它應用上其組合物可用之另外成分。在一具體實例中，本組合物更包含水。本組合物可以含有從約0%至約15重量%的水。在另一具體實例中，組合物更含有一種非揮發性的酸例如硫酸( $H_2SO_4$ )，其可使中低溫的薄膜硬化變得更容易些。組合物可以含有從約百萬分之(組合物總重的百萬分之)0至約百萬分之500的酸。

在一個具體實例中，本發明係關於一種製備矽氧烷樹脂組合物之方法，包括：

(i)將三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷、和水在水解催化劑存在下反應，形成第一個矽氧烷樹脂，其含有分子式  $HSiO_{3/2}$ ， $SiO_{4/2}$ ， $HSiX'_{3/2}$ 和  $SiX'_{4/2}$ 單元，其中X'個別獨立為-O-或-OH，且實質上不含矽-碳鍵；以及

(ii)將第一個矽氧烷樹脂與含有  $HO-(CH_2)_m-Z_n$  分子式之化合物反應，形成矽氧烷樹脂組合物，其中分子式之每個m均個別獨立為從1至約5之整數，且每個n亦個別獨立為從1至約6之整數。

在反應步驟(i)中，三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷和水可以在水解催化劑存在下，反應形成第一個矽氧烷樹脂。



在此所用之"三烷氧基矽烷"為一種含有分子式 $\text{HSiR}_3$ 之化合物，其中每個R個別獨立為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 之烷氧基部份。例證的烷氧基部分其中包括但非限定，有甲氧基、正丙氧基、和正丁氧基部分。在一個具體實例中，三烷氧基矽烷為三乙氧基矽烷( $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ )。

在此所用之"四烷氧基矽烷"為一種含有分子式 $\text{HSiR}_4$ 之化合物，其中每個R個別獨立為如上所述之 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基部份。在一個具體實例中，四烷氧基矽烷為四乙氧基矽烷( $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ )。

三烷氧基矽烷：四烷氧基矽烷之重量比可從0:1至1:0。三烷氧基矽烷：四烷氧基矽烷的重量比越高，在第一矽氧烷樹脂中 $\text{HSiO}_{3/2}$ 對 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元的莫耳分率比越高。三烷氧基矽烷和四烷氧基矽烷可以共同參照為"烷氧基矽烷"。

反應(i)中水的含量在每莫耳份的烷氧基矽烷中可從約2莫耳份至約15莫耳份。在一具體實例中，水的含量在每莫耳份烷氧基矽烷中，可從約3莫耳份至約5莫耳份。雖然不為理論所限，含於反應(i)中的水成信是導致矽醇( $\text{Si-OH}$ )形成的部分。某些矽醇部分成信是與其它的矽醇部分( $\text{Si-OH}+\text{HO-Si}$ )進行縮合反應，形成二氧化矽連結( $\text{Si-O-Si}$ )和水( $\text{H}_2\text{O}$ )，但典型地並非全部。剩餘的矽醇部分還有縮合性，因而有潛力與醇的部分進行反應。

一般，烷氧基矽烷不是溶於水中就是少量地溶於水中。依此，反應(i)可以在有機溶劑中進行，其意謂烷氧基矽烷可以溶解於有機溶劑中，其如非較易溶解就是可混溶的。

在一具體實例中，有機溶劑為2-乙氧基乙醇。在另一具體實例中，有機溶劑為1-甲氧基-2-丙醇。有機溶劑可以任何足夠溶解其它反應混合物成分之量存在。在一具體實例中，有機溶劑：烷氧基矽烷的重量比至少為約10:1。在另一具體實例中，有機溶劑含量為反應混合物總重從約70%至約99%。

此外，反應(i)可在懸浮的水溶液中，或在水性乳液中進行，其中在後者的技術中，適當的界面活性劑或助溶劑可用來使烷氧基矽烷在水溶液中至少有較高的溶解性。

設若反應步驟(i)的溫度為第一矽氧烷樹脂可形成之溫度，則其溫度並非關鍵。

設若反應步驟(i)的持久性足夠持續至完成所需的程度，則其持久性並非關鍵。

反應步驟(i)可在催化劑存在下進行，其會促進反應(一種"水解催化劑")。此催化劑可為鹼或酸。在一具體實例中，反應步驟(i)可在礦物酸的存在下進行。有用的礦物酸包括但非限定，其中有HCl，HF，HBr，HNO<sub>3</sub>，和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。在一具體實例中，此催化劑為HCl。HCl或其它揮發性的酸之好處為揮發性酸可以在反應(i)完成後，很容易地以攪拌方式從組合物中除去。催化劑的量視其物性而定。如實例，當催化劑為HCl時，可使用反應混合物總量的0.05%至1%之HCl。

第一矽氧烷樹脂實質上不含矽-碳鍵，即鍵結於矽原子上的全部原子，低於約5莫耳%為碳。然而，某些矽-碳鍵可以

形成如反應之結果，例如經由少量的側反應或藉由反應物含矽-碳鍵污染物之存在。

在反應步驟(ii)中，第一矽氧烷樹脂可以與含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物反應以形成矽氧烷樹脂組合物，其中之分子式的每個 $m$ 為個別獨立從1至約5之整數，而每個 $n$ 為個別獨立從1至約6之整數。

含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物為技藝中所知且通常含有染料性質，其意謂它們在一個或多個電磁(EM)輻射波長下具有相對較高的破壞係數，例如波長在EM光譜的紫外線區域。相對較高的破壞係數導致較高的磨耗，以及在一或多種波長下有較低的EM輻射穿透性。在一具體實例中，含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物為9-蒽甲醇。在另一具體實例中，此化合物為羥苯甲醇。還有在另一具體實例中，此化合物為苯甲基氧基苯甲醇。

反應步驟(ii)可藉由將含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物加入含有第一矽氧烷樹脂之溶液、懸浮液、或乳液中來進行。視情況地，例如水或非揮發性礦物酸如 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之化合物可以在反應步驟(ii)之前或之後加入。在一具體實例中，每100重量份的總組合物中水的量從約0至約15重量份。在一具體實例中，每百萬份的總組合物重中非揮發性礦物酸的量從約0至約500份。

化合物 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 含量可從約1重量份化合物：1重量份第一矽氧烷樹脂，至約1重量份化合物：10重量份第一矽氧烷樹脂。

假如反應步驟(ii)的溫度為含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物可與第一矽氧烷樹脂之矽醇部分反應之溫度，則其並非關鍵。在一具體實例中，反應步驟(ii)可從約 $25^\circ\text{C}$ 至約反應成分(樹脂、含 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物、溶劑如果有的話、或水如果有的話，或其它可能需要存在於第二反應混合物之間者)的沸騰溫度下進行。

假如反應步驟(ii)的持久性足夠維持含 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物與第一矽氧烷樹脂的矽醇部分反應至完成所需的程度，則其持久性並非關鍵。在一具體實例中，反應步驟(ii)之持久性可以為約10分鐘至約60分鐘。

反應步驟(ii)可以在催化劑存在下進行，其促進在含有 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物與第一矽氧烷樹脂的矽醇部分之間之反應。催化劑可為鹼或酸。在一具體實例中，反應步驟(ii)可以在礦物酸的存在下進行。

如反應步驟(ii)之結果，第一矽氧烷樹脂以 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之部分取代。因為此部分具有染料性質，此產物可參照為"染色的矽氧烷樹脂"。

反應步驟(i)和反應步驟(ii)可以連續或同時地進行。在同時進行時，烷氧基矽烷、水、和含分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物在水解催化劑存在下反應，形成染色的矽氧烷樹脂。

在另一具體實例中，本發明係關於一種製備在基材上的抗反射塗料之方法，包括：

將一種組合物塗佈在基材上，形成一種塗覆的基材，其中組合物包括矽氧烷樹脂，其含有分子式  $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ ，其中每個 X 為獨立之  $-\text{O}-$ ， $-\text{OH}$  或  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ ，假設至少一個 X 為  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ ，其中  $\text{Z}_n$  為多環的芳香族碳氫化合物部分，含有  $n$  個芳香族環，其中每個  $m$  為獨立之從 1 至約 5 之整數，且每個  $n$  為獨立之從 1 至約 6 之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且  $a + b + c + d = 1$ ；以及

將塗覆的基材硬化，在基材上形成抗反射塗料。

在塗佈步驟中，組合物已如上所述。在矽氧烷樹脂中  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$  的存在賦予矽氧烷樹脂抗反射性質。基材可為任何材料，其需以組合物的矽氧烷樹脂塗佈。在一具體實例中此基材為半導體晶圓，例如矽晶圓。典型地，此晶圓可以含有至少一個半導體層以及其它許多層含有不同導電性、半導體性、或絕緣的材料。

塗佈可以用任何適當的技術進行。在一具體實例中，塗佈可以使用塗料進行。典型地，塗佈包括有將基材旋轉，例如約 2000 轉每分鐘，以及將溶液加入旋轉基材的表面。

將塗覆後的基材硬化而在基材上形成抗反射塗膜。硬化一般包括將塗膜的基材加熱至足夠的溫度以充分的時間使其硬化。在一具體實例中，塗膜的基材可在約  $50^\circ\text{C}$  至約  $300^\circ\text{C}$  下持續加熱約 0.1 分鐘至約 60 分鐘。在另一具體實例中，塗膜的基材可在約  $150^\circ\text{C}$  至約  $275^\circ\text{C}$  下持續加熱約 1 分鐘至約 5 分鐘。

要保護塗覆的組合物之染色矽氧烷樹脂與氧或碳在硬化的時候起反應，則硬化的步驟要在鈍性氣體中進行。在此所用"鈍性氣體"一詞意謂一種氣體或氣體之混合物，實質上缺乏含氧的氣體和含氮的氣體。鈍性氣體可以包括氮氣、鈍氣、或其混合物。在一具體實例中，鈍性氣體基本上由氮和其它成分(如果有的話)所組成，其為工業級或研究級氮氣之典型污染物。

一旦硬化後，含抗反射塗料的基材可以用於進一步之基材加工步驟，例如光刻法。

下列所包含的實例用來說明本發明較佳的具體實例。揭示於實例中的技術應感謝熟於此藝者，此實例遵循發明者發現的代表技術，在發明的實施中作用良好，也因此能視為建構其實施時之較佳模式。然而，這些熟於此藝者應按照本揭示，瞭解許多改變可在特別的具體實施例中完成，且這些所揭示之實施例仍得到相同或相似之結果，並未偏離本發明之精神及領域。

#### 實例 1

藉由結合在玻璃容器中的成分(A)2-乙氧基乙醇，(B)8.4% HCl/H<sub>2</sub>O溶液，(C)三乙氧基矽烷，(D)四乙氧基矽烷和(E)甲基三甲氧基矽烷，以表1中所述的量來製備矽氧烷樹脂樣品1-1到1-11。將所得的溶液加熱迴流10分鐘。根據表1加入(F)10%的硫酸水溶液。將反應產物在減壓70°C下除去揮發物，直到固成分變為2.64%。

表 1. 製備矽氧烷樹脂樣品

樣品	樹脂種類	重量份 (A)	重量份 (B)	重量份 (C)	重量份 (D)	重量份 (E)	重量份 (F)
1-1	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>n</sub>	91.07	0.74	6.19	0	0	0.75
1-2	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.8</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.2</sub>	91.08	2.76	4.67	1.49	0	0.75
1-3	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.6</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.4</sub>	91.11	2.77	3.31	2.80	0	0.75
1-4	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.4</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.6</sub>	91.13	2.79	2.10	3.99	0	0.75
1-5	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.2</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.8</sub>	91.15	2.80	1.00	5.06	0	0.75
1-6	(SiO <sub>4</sub> /2) <sub>n</sub>	91.16	2.81	0	6.03	0	0.75
1-7	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>n</sub>	93.77	2.17	0	0	4.06	0.75
1-8	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.75</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.25</sub>	93.10	2.33	0	1.54	3.02	0.75
1-9	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.5</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.5</sub>	92.45	2.49	0	3.06	2.00	0.75
1-10	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.25</sub> (SiO <sub>4</sub> /2) <sub>0.75</sub>	91.80	2.65	0	4.55	0.99	0.75
1-11	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.5</sub> (HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>0.5</sub>	92.58	2.42	2.73	0	2.27	0.75

## 實例 2

藉由混合 1.42 重量份之 9-蒽甲醇、100 重量份的樹脂溶液和 11.4 重量份的水，並根據表 2 的量來製備染色的矽氧烷樹脂樣品 2-1 至 2-6，並將混合物加熱迴流 40 分鐘。將產物通過 0.2 微米的過濾器過濾，以每分鐘 2000 轉速率旋轉噴塗在矽晶圓上，在 200°C 氮氣下使用快速熱處理器 (Rapid Thermal Processor) 硬化 3 分鐘。使用 Woolam Elliposometer 測量硬化塗膜的光學破壞係數，並以 0.2% HF 水溶液處理薄膜 2 分鐘，以水潤濕再用 2-乙氧基乙醇溶液來測量 HF 的蝕刻速率，並在蝕刻前後測量厚度。結果摘錄於表 2 中。實例 2-1 至 2-6 說明染色的矽氧烷樹脂實質上在有機溶劑中是不含 Si-C 鍵，使得薄膜在熱硬化後可以維持其光學性質，並具有高速的蝕刻速率。

表 2. 實質上不含 Si-C 鍵之染色矽氧烷樹脂樣品之製備和特化。(K 為破壞係數)。

ARC 樣品	樹脂前軀物	樹脂前軀物類型	K 在 248 奈米 200°C 硬化	HF 蝕刻速率 埃(Å)/分鐘
2-1	1-1	(HSiO <sub>3</sub> /2) <sub>n</sub>	0.31	>190
2-2	1-2	(HSiO <sub>3</sub> /2)0.8(SiO <sub>4</sub> /2)0.2	0.29	>190
2-3	1-3	(HSiO <sub>3</sub> /2)0.6(SiO <sub>4</sub> /2)0.4	0.30	>190
2-4	1-4	(HSiO <sub>3</sub> /2)0.4(SiO <sub>4</sub> /2)0.6	0.29	>190
2-5	1-5	(HSiO <sub>3</sub> /2)0.2(SiO <sub>4</sub> /2)0.8	0.36	>190
2-6	1-6	(SiO <sub>4</sub> /2) <sub>n</sub>	0.25	>190

### 比較實例 3

藉由混合 1.42 重量份的 9-蒽甲醇、100 重量份含實質 Si-C 鍵示於表 3 的樹脂溶液、和 11.4 重量份的水來製備染色的矽氧烷樹脂樣品 C3-1 至 C3-5，並將混合物加熱迴流 40 分鐘。將產物以 0.2 微米過濾器過濾，以每分鐘 2000 轉旋轉噴塗於矽晶圓上，並在 200°C 氮氣下使用快速熱處理器硬化 3 分鐘。使用 Woolam Elliposometer 測量硬化塗膜的光學破壞係數，並以 0.2% HF 水溶液處理薄膜 2 分鐘，以水潤濕再用 2-乙氧基乙醇溶液來測量 HF 的蝕刻速率，並在蝕刻前後測量厚度。結果摘錄於表 3 中。比較實例 C3-1 至 C3-5 說明含有較大的 Si-C 鍵比率以矽氧烷樹脂為主之組合物會使薄膜具有低的 HF 蝕刻速率。

表 3. 含較多 Si-C 鍵比率之染色矽氧烷樹脂樣品之製備和特化。(K 為破壞係數)。

ARC 樣品	樹脂前軀物	樹脂前軀物類型	K 在 248 奈米 200°C 硬化	HF 蝕刻速率 埃(Å)/分鐘
3-1	1-7	(MeSiO <sub>3</sub> /2) <sub>n</sub>	0.18	15
3-2	1-8	(MeSiO <sub>3</sub> /2)0.75(SiO <sub>4</sub> /2)0.25	0.25	17
3-3	1-9	(MeSiO <sub>3</sub> /2)0.5(SiO <sub>4</sub> /2)0.5	0.29	0



3-4	1-10	$(\text{MeSiO}_3/2)_{0.25}(\text{SiO}_4/2)_{0.75}$	0.24	39
3-5	1-11	$(\text{MeSiO}_3/2)_{0.5}(\text{HSiO}_3/2)_{0.5}$	0.20	56

所有組合物和揭示之方法以及在此之申請專利範圍均可製造並實行，不需按照所揭示者過度試驗。雖然本發明組合物和方法已用較佳具體實例說明，各式變化對熟於此藝者均可用於組合物和方法上，以及在此所述之方法的步驟上或步驟的順序上，而不脫離本發明的概念、精神和領域。更特別地，顯然某些相關的化學試劑可以取代在此所述之試劑，而可以達到相同或類似的結果。所有此類相似的取代基和改質劑明顯對熟於此藝者均認為是在如所附的申請專利範圍之本發明的精神、領域和觀念中。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種組合物，其包括一種矽氧烷樹脂具有分子式  $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ ，其中每個 X 個別獨立為 -O-，-OH-，或 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，其中每個 m 獨立為從 1 至約 5 之整數，Z 為芳香族分子團，且每個 n 獨立為從 1 至約 6 之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且  $a + b + c + d = 1$ 。亦揭示一種矽氧烷樹脂組合物之製備方法，以及一種製備在基材上之抗反射塗料之方法，其中此塗料係衍生自矽氧烷樹脂組合物。

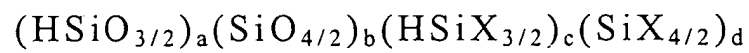
## 六、英文發明摘要：

Herein we disclose a composition, comprising a siloxane resin having the formula  $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ , wherein each X is independently -O-, -OH, or -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>, wherein each m is independently an integer from 1 to about 5, Z is an aromatic moiety, and each n is independently an integer from 1 to about 6;  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $0 < d < 1$ , and  $a + b + c + d = 1$ . We also disclose methods for preparing the siloxane resin composition and a method of preparing an anti-reflective coating on a substrate, wherein the anti-reflective coating is derived from the siloxane resin composition.

**七、指定代表圖：**

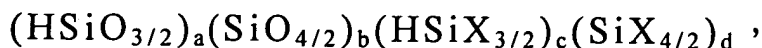
(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 十、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包括含下列分子式之矽氧烷樹脂：



其中每個X個別獨立為-O-，-OH-，或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，條件為至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>n</sub>，其中Z<sub>n</sub>為多元環狀的芳香族碳氫化合物分子團，含有n個芳香環，其中每個m個別獨立為從1至約5之整數，Z為芳香族部分，每個n個別獨立為從1至約6之整數；

$$0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, 0 < d < 1, \text{ 且 } a + b + c + d = 1.$$

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中  $0.3 \leq a \leq 0.7$ ,  $0.3 \leq b \leq 0.7$ ，且  $0 < (c+d) \leq 0.6$ 。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中每個X個別獨立為-O-，-OH-，或-O-(CH<sub>2</sub>)-Z<sub>3</sub>，條件為至少一個X為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>3</sub>。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sub>3</sub>為9-蒎伸甲基分子團。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包含一種有機溶劑。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中有機溶劑為2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、或丙二醇單醚。
7. 一種製備染色的矽氧烷樹脂組合物之方法，包括：
- (i) 將三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷、和水在水解催化劑存在下反應，形成第一個矽氧烷樹脂，其含有HSiO<sub>3/2</sub>，

$\text{SiO}_{4/2}$ ， $\text{HSiX}'_{3/2}$ 和 $\text{SiX}'_{4/2}$ 單元，其中 $\text{X}'$ 個別獨立為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{OH}$ ，且實質上不含矽-碳鍵；以及

(ii)將第一個矽氧烷樹脂與含有式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物反應，形成染色的矽氧烷樹脂組合物，其中每個 $m$ 均個別獨立為從1至約5之整數， $\text{Z}$ 為芳香族分子團，且每個 $n$ 亦個別獨立為從1至約6之整數。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中水解催化劑為一種鹼或酸。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中水解催化劑為一種礦物酸。
10. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中反應步驟(ii)是在約從 $25^\circ\text{C}$ 至第一矽氧烷樹脂或含有式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ 之化合物的沸騰溫度下進行，並持續約10分鐘至約60分鐘。
11. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中反應步驟(ii)是在礦物酸的存在下進行。
12. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中反應步驟(i)和(ii)是同時進行。
13. 一種製備在基材上的抗反射塗料之方法，包括：

(i)將一種組合物塗佈在基材上，形成一種塗覆的基材，其中組合物包括矽氧烷樹脂，其含有分子式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{HSiX}_{3/2})_c(\text{SiX}_{4/2})_d$ ，其中每個 $\text{X}$ 獨立為 $-\text{O}-$ ， $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ ，條件為至少一個 $\text{X}$ 為 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}_n$ ，其中 $\text{Z}_n$ 為多環的芳香族碳氫化合物分子團，含有 $n$ 個芳香族環，其中每個 $m$ 獨立為從1至約5之整數， $\text{Z}$ 為芳香族分子團

，且每個  $n$  獨立為從 1 至約 6 之整數； $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ，且  $a + b + c + d = 1$ ；以及

(ii) 將塗覆的基材硬化，在基材上形成抗反射塗料。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中硬化步驟(ii)包括在  $50^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  下將塗覆的基材加熱，持續 0.1 分鐘至 60 分鐘。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中硬化步驟(ii)包括在  $150^{\circ}\text{C}$  至  $275^{\circ}\text{C}$  下將塗覆的基材加熱，持續 1 分鐘至 5 分鐘。
16. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中硬化步驟(ii)是在鈍性氣體中進行。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中鈍性氣體基本上由氮氣組成。
18. 一種基板，其係用於製造半導體晶圓，其中該基板係根據申請專利範圍第 14 項之方法所製造。