

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C09D139/06

C09D 5/33



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97110125.6

[43]公开日 1997年12月24日

[11] 公开号 CN 1168401A

[22]申请日 97.4.24

[30]优先权

[32]96.4.25 [33]JP[31]129056/96

[71]申请人 赫司特日本有限公司

地址 日本国东京都

[72]发明人 吉田丈夫 田中初幸

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公  
司

代理人 文琦

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 抗反射涂层的成份

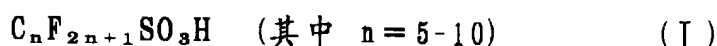
[57]摘要

一种抗反射涂层成分，它含有一种全氟烷基磺本、一种有机胺、一种聚乙烯吡咯烷酮、一种水溶性烷基硅氧烷聚合物和水。该成分可以形成抗反射涂层膜，这种膜具有低的折射率，减少形成不溶解性层的程度，而且不会在膜表面上产生细小颗粒和微小晶状物质。

# 权 利 要 求 书

1. 一种抗反射涂层的成份,该成份包含有一种全氟烷基磺酸、一种有机胺、一种聚乙烯吡咯烷酮、一种水溶性烷基硅氧烷聚合物和水。

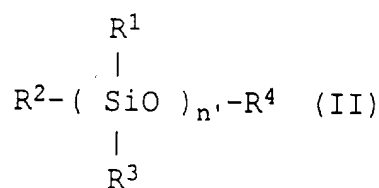
2. 根据根据要求1所述的抗反射涂层成份,其特征在于所述全氟烷基磺酸是一种由下列分子式(I)所代表的化合物:



3. 根据权利要求1所述的抗反射涂层成份,其特征在于所述有机胺是单乙醇胺。

4. 根据权利要求1所述的抗反射涂层成份,其特征在于所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为1,000-10,000。

5. 根据权利要求1所述的抗反射涂层成份,其特征在于所述水溶性烷基硅氧烷聚合物是一种由下列分子式(II)所代表的化合物:



(其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 可以相同或者不同,每一个代表-H、-OH、-CH<sub>3</sub>或-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H (m=1-20),  $n'$ 代表整数1-10)

6. 根据权利要求1所述的抗反射层成份,其特征在于该成份中各组份按重量份的配比如下:全氟烷基磺酸2-7;有机胺0.2-1;聚乙烯吡咯烷酮1;水溶性烷基硅氧烷聚合物0.001-0.10;水50-100。

7. 根据权利要求6所述的抗反射涂层成份,其特征在于该成份中聚乙烯吡咯烷酮对于全氟烷基磺酸的重量比为1:3-1:5,聚乙烯吡咯烷酮对有机胺的重量比为1:0.3-1:0.5。

8. 根据权利要求6所述的抗反射涂层成份,其特征在于所述水溶性烷基硅氧烷聚合物按重量占所述成份总量的0.001%-0.5%。

# 说明书

## 抗反射涂层的成份

本发明涉及一种抗反射涂层的成份。该成份用来在抗蚀膜上形成一抗反射涂层膜，以便在利用光致抗蚀剂(光刻胶)通过照相平板印刷术(光刻法)制作电路图形时能防止由于衬底反射光在抗蚀剂中的干涉作用而产生的电路图形尺寸精度的下降(或防止电路图形宽度尺寸的波动)。

半导体器件一般是通过照相平板印刷术制作的，该制作过程包括下述步骤：在衬底(例如硅片)上涂上一层光致抗蚀剂膜，通过放射性射线有选择性地照射在上述膜上形成电路图形，然后进行显影。

业内人士都知道，由放射性射线的选择性照射所形成的电路图形由于光干涉作用，其宽度尺寸产生波动。因此进行了大量的研究来尽量减小这种波动，日本专利申请公开文本Nos. 188598/1993, 69120/1994和148896/1994就是这些研究成果中的一部分。

上述第一专利申请所涉及的是一种在光致抗蚀剂膜上所形成的抗反射涂层的成份。根据该专利申请，上述成份包含有一种水溶性聚合剂粘合剂和一种水溶性碳氟化合物(例如全氟代羧酸和全氟磺酸季铵盐)。据悉这种成份可形成一层折射率为1.401的透明膜，当该透明膜应用到光刻法过程中时可减少由于光致抗蚀剂膜厚度的变化所引起的感光度波动，比没有应用抗反射涂层时的效果好得多。可以认为感光度的波动是由于光在抗蚀剂膜中多重干涉所致，而抗反射膜的折射率最好是 $\sqrt{(N_{\text{substrate}})} = 1.28 \sim 1.30$ 。

上述第二项专利申请所涉及的是一种在衬底上顺序涂上一层由酚醛清漆(酚醛树脂)和二叠氨基萘醌(Naphthoquinonediazide)组成的正性光致抗蚀剂和一层碱性抗反射膜，从而形成具有精确尺寸的光致抗蚀图形的制造方法。上述抗反射膜包含有一种水溶性聚合物(例如聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙烯胺)，并且利用有机碱(例如氢氧化四甲基胺)将其酸碱度调整到pH10左右。该抗反射涂层的折射率可以采用添加含氟聚合物或含氟表面活性剂的调整到期望值。

在正性光致抗蚀剂的上面形成抗反射膜的作用是这样的，抗反射膜中的有机碱对正性光致抗蚀剂中酚醛树脂和二叠氨基萘醌之间的交联反应起

催化作用，使其表面转变成为一种不溶性层面。该不溶性层防止了正性光致抗蚀膜产生磨损。另外，由于采用阿尔科 (ARCOR) 过程，上述专利申请中所公开的方法能使所产生的抗蚀图形具有稳定的尺寸。

上述第三个专利申请所公开的涉及一种用于抗蚀膜的涂层溶液，该溶液含有一种水溶性成膜组份和一种氟基表面活性剂，上述专利申请还涉及一种形成具有高尺寸精度的抗蚀图形的方法，该方法就是在抗蚀剂膜的表面上涂上一层上述用于形成抗反射膜的涂层溶液。所述水溶性成膜组份包括例如聚乙烯吡咯烷酮和分子中不含羧基的水溶性丙烯酸聚合物，而氟基表面活性剂包括例如全氟代羧酸、全氟磺酸、以及全氟磺酸季胺盐。

不幸的是，在上述第一项专利申请公开中，当抗蚀剂膜上涂上一层抗反射膜时，要进行显影的抗蚀图形上部(或不溶性层)有时在显影之后依然剩留下来。这种现象估计可能是由于在有季铵盐情况下酚醛树脂和二叠氮基萘醌互相反应造成的，使得图形表面处不溶于显影液。另外，上述抗反射涂层膜的折射率远不是理想的。

第二项专利申请的缺点是，该专利申请中所公开的抗反射膜只能应用在含有酚醛树脂和二叠氮基萘醌的正性光致抗蚀剂上。

第三项专利申请的缺点是，全氟代羧酸 ( $R_f\text{COOH}$ ) 单独使用时是水溶性的(也就是说，只在有一种碱的存在情况下才变成水溶性的)，全氟代羧酸季铵盐或全氟磺酸(其化学式分别为  $R_f\text{COOM}$ ,  $R_f\text{SO}_3\text{M}$ ) 在抗蚀剂表面上形成一不溶性层。

本发明就是要解决上述问题。因此本发明目的是提供一种抗反射涂层的成份，这种成份可以在光致抗蚀剂膜上形成一层高质量抗反射膜。

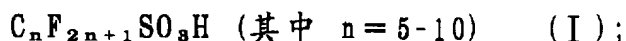
本发明人一直研究抗反射的涂层溶液，最近获得一种新的抗反射涂层成份，它主要由一种全氟代羧酸和一种有机胺组成(日本专利申请No. 平-7 131096, 申请日1995年5月1日)。但他们随后的研究却揭示出上述成份有不足之处，即把上述成份应用到抗蚀剂膜上后，在烘干阶段时抗蚀剂膜的厚度会缩减。研究发现厚度缩减程度在很大程度上取决于烘干温度和烘干时间。这可能是由于全氟烷基羧酸(一种弱酸)和有机胺(一种弱碱)之间的键结合力很弱，以至在烘干时的热能就能破坏该键结合，其结果是部分组份脱水浓缩。

鉴于上述问题，本发明人通过实验又制备了一种用全氟烷基磺酸(一种强酸)代替全氟烷基羧酸的抗反射膜。不象含有全氟烷基羧酸和有机胺的抗反射膜，新研制抗反射膜在烘干时收缩非常小。另外，还发现，与含有

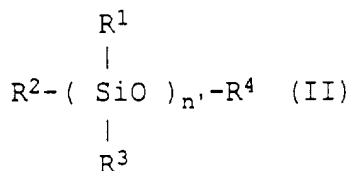
全氟烷基羧酸、有机胺以及水溶性聚合物的成份相比，上述新研究成份的抗反射膜的光折射率在短波长范围内(436-248纳米)较小。上述这些研究结果导致本发明的形成。

本发明包括下列内容：

一种抗反射涂层的成份，该成份包含有一种全氟烷基磺酸、一种有机胺、一种聚乙烯吡咯烷酮、一种水溶性烷基硅氧烷聚合物和水，其中所述全氟烷基磺酸是一种由下列分子式(I)所代表的化合物：



有机胺是单乙醇胺；聚乙烯吡咯烷酮的分子量为1,000-10,000，最好是2,000-5,000；水溶性烷基硅氧烷聚合物是一种由下列分子式(II)所代表的化合物：

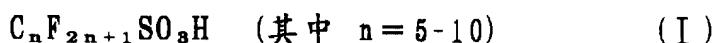


(其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 可以相同或者不同，每一个代表-H、-OH、-CH<sub>3</sub>或-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H (m=1-20)， $n'$ 代表整数1-10)。

上述抗反射层成份中，各组份按重量份的配比如下：全氟烷基磺酸2-7，最好是3-6；有机胺 0.2-1；最好是0.2-0.6；聚乙烯吡咯烷酮1；水溶性烷基硅氧烷聚合物 0.001-0.10，最好是0.01-0.08；水 50-100；其中聚乙烯吡咯烷酮对于全氟烷基磺酸的重量比为1:3-1:5，聚乙烯吡咯烷酮对有机胺的重量比为1:0.3-1:0.5；水溶性烷基硅氧烷聚合物按重量所述成份总量的0.001%-0.5%。

现在对本发明进行详细说明。

本发明的成份包含有作为一种组份的全氟烷基磺酸，其分子式(I)如下：



更具体说，分子式为C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H的全氟烷基磺酸最好。该组份起活性剂作用，不溶于水，但在有碱性物质存在情况下变成可溶性。

本发明的成份包含有作为另一种组份的聚乙烯吡咯烷酮，它起水溶性聚合物粘结剂作用。它应具备下列所要求的特性：

(i)当通过旋转涂覆工艺用本发明的成份进行涂敷时具有良好涂敷性能；

- (ii) 具有良好的与氟基表面活性剂混溶性;
- (iii) 在高温烘干(约150°C-160°C)后在水中具有高溶解度;
- (iv) 低折射率。

根据本发明, 聚乙烯吡咯烷酮的分子量选择为1,000-10,000, 最好是2,000-5,000。若分子量小于1,000, 就很难获得均质的涂膜。若分子量大于10,000, 本发明成份就会在旋转涂膜时拉紧, 或者说形成一层劣质涂层膜。

就全氟烷基磺酸/聚乙烯吡咯烷酮的比率说, 该比率越高, 则所形成膜的折射率越低。如果比率较高, 所形成的涂层膜作为一种抗反射涂层就具有优越性, 因为其折射率低。但在另一方面, 全氟烷基磺酸对聚乙烯吡咯烷酮是过量的话, 就会在涂层膜上产生相反的效果, 例如表面粗糙, 出现裂纹状图案, 成膜后随时间出现增多的颗粒, 以及成膜后随时间析出晶状物质。

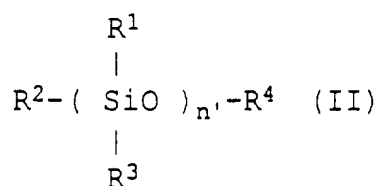
研究发现, 上述前两种现象与全氟烷基磺酸和有机胺之间的比率有密切关系, 而后两种现象则通过应用一种添加剂可以加以避免。

全氟烷基磺酸和有机胺之间的比率可以变化, 其结果在表1中展示出。只有当两组份之比率落在粗线框中时, 才有可能获得理想结果(较小表面粗糙度, 较少裂纹, 较少颗粒以及较少析出物)。

但是, 仅靠优选成份并不足以消除颗粒和析出的出现, 如果全氟烷基磺酸量增加的话。这种情况可以通过应用一种添加剂加以避免, 该添加剂是一种乳糖或木糖的衍生物。但是这种添加剂对于抗反射膜来说并不理想, 因为它增加抗反射膜的折射率。进行了大量研究之后, 本发明人发现, 只要在成份中加水溶性烷基硅氧烷聚合物就能制备一种无颗粒无析出的抗反射膜, 而又不增加折射率。

全氟烷基磺酸与全氟烷基羧酸不同之处在于含有前者的成份当它滴落在抗蚀膜上时, 其接触角大于含有后者的成份的接触角。对于一种抗蚀膜有较大接触角的成份有时使该成份难于涂敷在某种抗蚀剂上。对付这种麻烦的办法就是在成份中加进醇, 其量应不致损坏抗蚀剂膜。醇可减少在抗蚀剂膜上的接触角, 并有助于形成一均匀的涂层。

本发明中应用的水溶性烷基硅氧烷可以从市场上购得, 其商业品名为 "Polyflow-KL-245" (Kyoetsu Yushi有限公司出品), 其分子结构式为 (II):



如果以聚乙烯吡咯烷酮的量为1重量份计,那么水溶性烷基硅氧烷加入成份中的量则为0.001-0.10重量份,最好是0.01-0.08重量份。如果加入量少于0.001重量份,就显示不出所要求的效果。如果加入量超过0.10重量份,就很有可能出现析出现象。

上面提到过,全氟烷基磺酸在有碱性物质存在情况下是可溶解的。在本发明中应用的碱性物质是一种有机胺,最好是烷醇胺,而最好是单乙醇胺。

由于本发明的成份是全氟烷基磺酸、聚乙烯吡咯烷酮、有机胺、水溶性烷基硅氧烷聚合物以及水的组合,所以能形成一层均匀、稳定的、具有低折射率的涂层膜。该涂层膜溶液不会在抗蚀剂膜上形成不溶解层。

可往上述成份中加任意量的水,不过水的加量对于1重量份的聚乙烯吡咯烷酮来说最好是50-100重量份。净化过的水(或离子交换过的水)最为理想。

现通过实施例和比较实施例对本发明作更详细说明。这些实施例不构成对本发明范围的限制。实施例中各组份配比所占份额以重量计。

#### 实施例1

分子量为3,000的聚乙烯吡咯烷酮	1份
全氟辛烷磺酸	4份
2-氨基乙醇	0.35份
Polyflow-KL-245	0.004份

(水溶性烷基硅氧烷聚合物)

将上述组份混合并溶解在

水	94.646份
---	---------

将上述溶液进行过滤,滤器孔径为0.05微米。过滤后的溶液就可作为抗反射涂层的成份用。

在4英寸的硅片上涂敷一层正性光致抗蚀剂(Hoechst公司出品的'AZ-7800'),涂层厚度从1.0微米到1.5微米,每一档增值约为100埃(Å)。然后将上述抗反射涂层溶液涂敷在涂有抗蚀剂的硅片上,涂层厚度约为650埃(Å)。

抗反射涂层按下列顺序进行处理:90℃烘干90秒,i-线( $\lambda=365$ 纳米)分档器(stepper)照射,110℃烘干90秒,在TMAH显影液(2.38%)中显影60秒。每件试样(厚度不同)进行感光度测试。

测试结果发现,由驻波引起的感光度变化在有抗反射涂层的试样中的

要比无抗反射涂层的小，两者比率约为23比100。

测试还发现，抗反射涂层膜对于波长为365纳米的光说，其折射率为1.395。抗反射涂层膜经过一段时间后(制备后7天以上)未出现晶状物质，和膜层质量变坏现象。

### 实施例2

在100份实施例1中所述的抗反射涂层溶液中添加5份的异丙醇制备成本实施例的抗反射涂层成份。用实施例1中相同的办法将新制备的成份涂敷到光致抗蚀膜上。抗反射涂层膜然后进行涂层性能测试和感光度变化对抗蚀剂厚度的关系。

测试发现，添加异丙醇到抗反射溶液中去可以改善涂层性能(或者说改善抗反射溶液对抗蚀剂膜的浸润性)，因而减少接触角。测试还发现，抗反射涂层膜对波长为365纳米的光的折射率为1.392。经过一段时间后(制备后7天以上)在抗反射涂层膜中未发现什么变化。感光度变化对抗蚀剂厚度的关系类似于实施例1中情况(比率为24对100)。

### 比较实施例1

本实施例采用与实施例1相同的程序，只是省去'Polyflow-KL-245'(水溶性烷基硅氧烷聚合物)。测试发现，抗反射涂层膜对波长为365纳米的光的折射率为1.392。感光度变化对抗蚀剂膜厚度的关系与实施例1中情况类似(比率为24对100)。但在制备后两天在抗反射涂层膜中出现晶状物质。

### 实施例3

制备了一些抗反射涂层成份，制备时将'Polyflow-KL-245'的量固定在0.005份，而单乙醇胺(MEA)和全氟辛烷磺酸( $C_8F_{17}SO_3H$ )的量则相对于聚乙烯吡咯烷酮的量作变动，后者的量定1份，如表1所示。这些试样采用与实施例1中相同方法进行测试，测试结果列于表1中。

本发明说明书中的成份可以用来作为一种抗反射涂层膜，这种涂层膜具有低的折射率，减少形成不溶解层的程度，不会在其表面产生细小颗粒和微细晶状物质。



表 1

单乙醇 胺量(份)	全氟辛烷磺酸量(份)						
	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
0.2	1.399	1.393	1.388	1.384	1.379	1.375	1.371
	32	32	30	28	25	25	24
	优	优	良	劣	劣	劣	劣
0.25	1.4	1.395	1.389	1.385	1.382	1.375	1.373
	35	34	30	29	27	25	24
	优	优	优	良	劣	劣	劣
0.3	1.403	1.398	1.392	1.388	1.383	1.379	1.377
	38	35	31	30	27	25	-
	优	优	优	优	良	劣	劣
0.35	1.405	1.398	1.393	1.390	1.385	1.380	1.379
	38	36	33	31	28	26	-
	优	优	优	优	优	良	劣
0.4	1.406	1.401	1.394	1.391	1.387	1.384	1.382
	39	39	35	31	29	28	-
	优	优	优	优	优	优	劣
0.45	1.408	1.405	1.397	1.394	1.392	1.388	1.386
	39	40	37	34	30	28	-
	良	优	优	优	优	优	优
0.5	1.409	1.404	1.399	1.396	1.395	1.390	1.388
	39	40	38	35	33	30	-
	良	良	优	优	优	优	优
0.55	1.411	1.406	1.402	1.399	1.399	1.393	1.391
	40	40	38	38	36	32	-
	差	差	良	优	优	优	优
0.6	1.413	1.409	1.405	1.402	1.401	1.396	1.393
	43	41	40	37	38	34	-
	差	差	差	良	优	优	优

表1说明:

上行: 折射率

中行: 变动系数(有抗反射涂层试样对无抗反射涂层试样的感光度变化)

下行: 涂层随时间变化情况评级

涂层随时间变化情况评级:

优: 成膜后没有任何变化出现在膜表面上

良: 成膜后膜表面不会变成粗糙状,也没有晶状物质出现

差: 成膜后膜表面随时间消逝会变成粗糙状,但膜的性能未受影响

劣: 成膜后在膜周边出现微小晶状物质,但膜的性能不受影响