



(11) *Número de Publicação:* PT 909406 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
G03F001/00 A

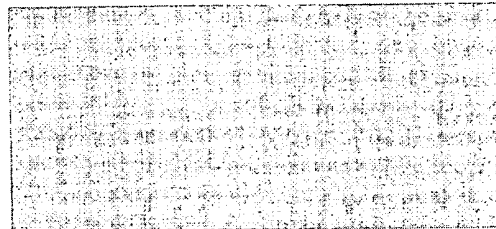
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.06.30</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1996.07.03 US 21460 P 1997.02.10 US 797444</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1999.04.21</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.11.21</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY 1007 MARKET STREET, WILMINGTON DELAWARE 19898 US</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> KENNETH GEORGE SHARP US ROGER HARQUAIL FRENCH US</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, Nº 14 - 3º 1200 LISBOA PT</p>
--	---

(54) *Epígrafe:* FILTROS DE FOTOMÁSCARA

(57) *Resumo:*

FILTROS DE FOTOMÁSCARA



## DESCRIÇÃO

### "FILTROS DE FOTOMÁSCARA"

#### ANTECEDENTES DO INVENTO

O presente invento diz respeito a filtros de fotomáscaras de comutação de fase para uso em fotolitografia com luz de comprimento de onda curta (isto é,  $< 400\text{nm}$ ). Mais especificamente, este invento refere-se a filtros de fotomáscaras de comutação de fase que reduzem a potência e alteram a fase de luz transmitida em  $180^\circ + 10^\circ$ , e seus múltiplos ímpares, relativamente à luz que propaga o mesmo curso no ar. Tais filtros de fotomáscara são bastante conhecidos na técnica da especialidade, como filtros (embutidos) de fotomáscara de comutação de fase redutores de potência, ou filtros de fotomáscara de comutação de fase de filmes tramados.

Os filtros de fotomáscara convencionais consistem usualmente num substrato, *e.g.*, chapa de sílica fundida tendo uma película opaca de crómio. As fotomáscaras são produzidas a partir destes, fornecendo um desejado modelo de zonas abertas no filme. Na prática, a luz é opticamente projectada através das zonas abertas da fotomáscara sobre a superfície de um substrato sensível à luz, nomeadamente uma pastilha semi-condutora de revestimento fotopolimérico. Usualmente, as fotomáscaras são iluminadas com luz visível ou luz ultravioleta. Uma limitação fundamental da imagiologia óptica é o facto de larguras de linha da ordem do comprimento de onda da luz iluminante estarem limitadas pela difracção. Por outras palavras, a luz possuindo um comprimento de onda da mesma ordem de magnitude da imagem óptica desejada será difractada e a

imagem projectada terá uma amplitude maior do que a imagem desejada.

A indústria electrónica procura estender a litografia óptica para fabrico de circuitos integrados de elevada densidade a dimensões críticas de  $0,25 \mu\text{m}$  e menores. Para alcançar este objectivo, os filtros de fotomáscaras litográficas precisarão de trabalhar com luz de onda curta, isto é,  $< 400 \text{ nm}$ . Dois comprimentos de onda tendo como objectivo litografia óptica no futuro são  $248 \text{ nm}$  (comprimento de onda de laser KrF) e  $193 \text{ nm}$  (comprimento de onda de laser ArF). Uma fotomáscara de comutação de fase aumenta o contraste padronizado de pequenos tipos de circuitos por interferência óptica destrutiva.

Neste esforço para ampliar o campo da litografia óptica, tem sido desenvolvida uma grande variedade de fotomáscaras de comutação de fase para gamas de luz visível e ultravioleta. Ver, e.g., B. J. Lin, "The Attenuating Phase-Shifting Mask, Solid State Technology" págs. 43-47, Janeiro de 1992. As fotomáscaras de comutação de fase de potência reduzida ("APS" – "Attenuated Phase-Shifting") utilizam um comutador de fase absorvente, parcialmente transmissor em lugar da parte cromada opaca convencional da película padronizada. A transmissão absoluta do comutador de fase absorvente é ajustada para um valor inferior a cerca de 0,20 para evitar a criação de linhas fantasma. Contudo, nem todos os comutadores de fase podem ser comutadores de fase e absorventes na quantidade desejada. Consequentemente, pode ser necessária, nalguns casos, uma estrutura de camadas múltiplas constituída por materiais de diferentes características absorventes e de comutação de fase.

Por exemplo, uma máscara APS existente no mercado, normalmente designada por APS de tipo "cromio não estanque", utiliza um filme de composição de oxicarbonitro de crómio possuindo uma composição variável de transição gradual partindo de uma composição rica em Cr-N na interface

substrato-filme para uma composição rica em Cr-O na interface filme-ar.

A composição rica em Cr-O serve também como revestimento anti-reflector. Enquanto que estas máscaras APS fornecem um determinado grau de comutação de fase, é necessário um outro procedimento, nomeadamente ataque iónico reactivo do substrato de sílica fundida, ou a adição de um segundo material, nomeadamente centrifugação em vidro, como comutador de fase, para alcançar a desejada comutação de fase de  $180^\circ$ , ou um respectivo múltiplo de número inteiro ímpar, no comprimento de onda litográfico escolhido.

O conceito de uma fotomáscara ou filtro de fotomáscara de comutação de fase que reduz a potência da luz e altera a sua fase num material de um só filme, de forma a produzir uma fotomáscara ou filtro de fotomáscara de comutação de fase embutida de redução de potência ("AES"), é revelado na Pat. dos E.U.A. 4.890.309.

Os filtros de fotomáscara AES conhecidos integram-se principalmente em duas categorias: (1) filtros de fotomáscara à base de Cr contendo Cr, óxido de Cr, carboneto de Cr, nitreto de Cr, fluoreto de Cr ou suas combinações (ver, *e.g.*, Pat. dos E.U.A. 5.459.002 e Pat. dos E.U.A. 5.415.953); e (2) filtros de fotomáscara à base de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , contendo  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  juntamente com um material predominantemente opaco, tal como MoN ou  $\text{MoSi}_2$ . Estes últimos materiais são usual e genericamente referidos como 'MoSiON'. Para além disso, os filtros de fotomáscara AES compreendendo camadas de carbono amorfo hidrogenado, tântalo e seus compostos com uma camada metálica de Cr, ou uma ou mais camadas formadas de um composto de háfnio, são também conhecidos na técnica da especialidade.

Os materiais poliméricos são conhecidos por serem úteis como

materiais de comutação de fase em máscaras APS. Por exemplo, organopolímeros depositados por revestimento de centrifugação são conhecidos por servirem de material de comutação de fase num tipo de cromo não estanque de máscara APS, como referido anteriormente. Estes fotofiltros de comutação de fase redutores de potência não são considerados um filtro de fotomáscara comutador de fase embutido redutor de potência porque o material polimérico, seja ele um material de centrifugação em vidro à base de silicato ou um material organopolimérico, que fornece o necessário grau de comutação de fase de luz transmitida, é um material distinto do material que determina de forma predominante o nível de redução de potência do fotofiltro. Ainda que estas máscaras APS poliméricas tenham utilidade no campo da pesquisa em litografia de comutação de fase, as desvantagens relacionadas com a produção de fotofiltros de comutação de fase utilizando materiais redutores de potência e comutadores de fase separados restringe o seu uso na produção comercial em larga escala. Nesta conformidade, as máscaras AES de eleição para uso comercial e, que, de facto, são muitíssimo utilizadas, são aquelas à base de materiais inorgânicos depositados a vapor, tais como as descritas, por exemplo, na Pat. dos E.U.A. 5.459.002 e Pat. dos E.U.A. 5.415.953.

#### RESUMO DO INVENTO

O presente invento apresenta um filtro de fotomáscara de comutação de fase embutido, de potência reduzida, transmissor polimérico, compreendendo pelo menos um material polimérico com:

- (a) um índice de refração (n) na gama de 1,2 a 2,0. De preferência, na gama de 1,26 a 1,8, a um comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm; e

- (b) um coeficiente de extinção (k) na gama de 1,04 a 0,8, de preferência na gama de 0,06 a 0,59, a um comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm,

em que o material polimérico é seleccionado de entre o grupo formado por:

- (i) um fluoropolímero amorfo contendo um cromóforo;
- (ii) organossilicatos contendo um grupo aromático, sendo os organossilicatos diluídos em silicatos inorgânicos, silicatos orgânicos ou uma sua mistura;
- (iii) e respectivas misturas,

desde que, quando o grupo aromático contido no organossilicato é fenilo, o comprimento de onda seleccionado é de 193 nm.

Os materiais poliméricos preferidos incluem fluoropolímeros amorfos, em particular terpolímeros de tetrafluoroetileno, dioxol e clorotrifluoroetileno, sendo os referidos fluoropolímeros amorfos, na sua forma mais preferida, impermeabilizados com um cromóforo, tal como um organossilano e organossilicatos funcionalizados com flúor, ou respectivas combinações.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um gráfico representando o índice de refração "n" (linha contínua) e coeficiente de extinção "k" (linha tracejada) de silicato de fenantrilo como função de energia (E)

A Figura 2 é um gráfico ilustrando a transmissão espectral (T) como função de energia (E) para um fotofiltro AES deste invento, para utilização num comprimento de onda litográfica de 193 nm.

A Figura 3 é um gráfico ilustrando a comutação de fase espectral (PS) como função de energia (E) para um fotofiltro AES deste invento, para utilização num comprimento de onda litográfica de 193 nm.

A Figura 4 é um gráfico ilustrando a transmissão espectral (T) como função de energia (E) para um fotofiltro AES deste invento, para utilização num comprimento de onda litográfica de 248 nm.

A Figura 5 é um gráfico ilustrando a comutação de fase espectral (PS) como função de energia (E) para um fotofiltro AES deste invento, para utilização num comprimento de onda litográfica de 248 nm.

A Figura 6 é um gráfico ilustrando a relação entre o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) dos materiais poliméricos adequados para uso nos fotofiltros AES deste invento com uma transmissão espectral (T) situada na gama de transmissão de 0,005 a 0,25 (numa base de transmissão absoluta) a um comprimento de onda litográfico ( $\lambda_L$ ) inferior a 400 nm.

A Figura 7 é um gráfico ilustrando a relação entre a espessura de filme (t) e o índice de refração (n) de um fotofiltro AES deste invento, para obtenção de comutação de fase e transmissão alvo num comprimento de onda litográfica de 193 nm.

A Figura 8 é um gráfico ilustrando a relação entre a espessura de filme (t) e o índice de refração (n) de um fotofiltro AES deste invento, para

obtenção de comutação de fase e transmissão alvo num comprimento de onda litográfica de 248 nm.

A Figura 9 é um gráfico representando o índice de refração "n" (linha contínua) e coeficiente de extinção "k" (linha tracejada) de TEFLON® AF2130 / 4-perfluoro-octilfenil-(trimetoxi)-silano como função de energia (E).

A Figura 10 é um gráfico representando o índice de refração "n" (linha contínua) e coeficiente de extinção "k" (linha tracejada) de polímeros interpenetrantes de polisilicato de TEFLON® AF2130 / 4-perfluoro-octilfenil-(trimetoxi)-silano como função de energia (E).

A Figura 11 é um gráfico representando o índice de refração "n" (linha contínua) e coeficiente de extinção "k" (linha tracejada) de 5% de silicato de fenilo como função de energia (E).

A Figura 12 é um espectro de absorção UV de um filme de silicato de fenilo de 1000 Å antes e depois do ataque iónico reactivo.

A Figura 13 é um gráfico representando a transmissão espectral (%T) como função de % de fenantrilo em fotofiltros AES deste invento, compreendendo filmes de polímeros de silicato de fenantrilo a comprimentos de onda litográficos de 193 nm e 248 nm.

A Figura 14 é um gráfico representando o índice de refração "n" (linha contínua) e coeficiente de extinção "k" (linha tracejada) de silicato de fenantrilo como função de energia (E).

## MEMÓRIA DESCRITIVA E FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Os fotofiltros AES adequados deste invento deverão possuir transmissões (no comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm) situadas na gama de transmissão de 0,005 a 0,25 (numa base de transmissão absoluta). A gama de transmissão preferida é uma transmissão de 0,02 a 0,14 num comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm. Como aqui utilizado, o termo "comutação de fase" significa uma comutação de fase de  $180^\circ + 10^\circ$ , ou seus múltiplos ímpares.

Uma vantagem específica deste invento reside na capacidade de produção de materiais poliméricos opticamente reguláveis, que têm as correctas constantes ópticas para equilibrar a redução de potência do material, representada pelo coeficiente de extinção dos materiais, e o poder de comutação de fase do material, representado pelo seu índice de refração.

## MATERIAL POLIMÉRICO ALVO E CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

O primeiro passo para pôr este invento em prática, consiste na demonstração do desempenho óptico de fotofiltros comutadores de fase embutidos, transmissores e redutores de potência para utilização a comprimentos de onda inferiores a 400 nm, tais como, por exemplo, 193 nm (aproximadamente 6,45 eV) e 248 nm (aproximadamente 5 eV), para que sejam definidas as constantes ópticas alvo dos materiais poliméricos. Isto produzirá uma série de figuras onde serão dados os critérios de concepção dos materiais de fotofiltros comutadores de fase embutidos transmissores de potência reduzida. Estes definirão, para um determinado índice de refração no comprimento de onda litográfico, o que deve ser o coeficiente de extinção do material polimérico e a

espessura de filme dos fotofiltros AES. Estes desenhos e critérios de concepção dos fotofiltros AES podem ser desenvolvidos.

As características ópticas (índice de refração "n" e coeficiente de extinção "k") são determinadas a partir de elipsometria espectroscópica angular variável a três ângulos incidentes de 186-800 nm, correspondendo a uma gama de energia de 1,5-6,65 eV, em combinação com dados de transmissão e reflexão óptica. As constantes ópticas foram ajustadas a estes dados simultaneamente, utilizando um modelo óptico do filme tendo em conta camadas interfaciais menos densas (50%) no substrato e na superfície de topo do filme. A partir do conhecimento da dependência espectral de características ópticas, pode ser calculada a espessura do filme correspondendo a comutação de fase de 180°, capacidade de transmissão óptica e reflectividade. Ver, na generalidade, a publicação de O.S.Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", págs. 55-62, Dover, NY, 1991, aqui incorporada como referência.

Utilizando estes processos, pode-se seleccionar os materiais poliméricos que possuem as propriedades ópticas necessárias para produzir fotofiltros comutadores de fase embutidos, transmissores, de potência reduzida de acordo com este invento, tanto com a desejada transmissão como com a desejada comutação de fase. As constantes ópticas alvo específicas do material polimérico desenvolvidas para fotofiltros comutadores de fase embutidos, transmissores, de potência reduzida a comprimentos de onda litográficos de 248 nm e 193 nm são aqui desenvolvidas seguidamente. A outros comprimentos de onda litográficos inferiores a 400 nm, estes materiais terão constantes ópticas diferentes. Contudo, um material polimérico, uma vez concebido para se situar dentro das gamas alvo das constantes ópticas aqui referidas, pode ser usado para produzir fotofiltros comutadores de fase embutidos, transmissores, de potência reduzida deste invento no desejado comprimento de onda litográfico inferior a

400 nm.

Como exemplo, é de considerar o desempenho de um determinado material polimérico, silicato de fenantrilo (descrito em maior detalhe no Exemplo 4 seguinte), concebido como um fotofiltro AES para uso, num caso, a um comprimento de onda litográfico de 193 nm e, noutra caso, a um comprimento de onda litográfico de 248 nm. As constantes ópticas espectrais deste material são reveladas na Figura 1 e têm valores de capacidade óptica nestas duas concepções de comprimento de onda de  $n+iK$  (193 nm) = 1,553 + i 0,157 e  $n+iK$  (248 nm) = 1.565 + i 0,302. Face a estes valores, pode ser concebido um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico de 193 nm com uma espessura de filme de 147,5 nm. A transmissão espectral deste fotofiltro AES a 193 nm é de 0,15 e a sua comutação de fase a 193 nm é de 180º, como pode ser visto na Figura 2 e Figura 3, respectivamente. Este mesmo material polimérico pode ser utilizado para produzir um fotofiltro AES para uso a 248 nm, com uma espessura de filme AES de 221,5 nm e terá uma transmissão de 0,031 (como mostrado na Figura 4) e uma comutação de fase de 180º (como mostrado na Figura 5) a um comprimento de onda litográfico de 243 nm.

A partir destes dados, é possível determinar as características ópticas requeridas dos materiais poliméricos para produzir filtros de fotomáscara de comutação de fase embutidos, transmissores, de potência reduzida, tendo um valor de transmissão absoluta situado na gama de transmissão de 0,005 a 0,25, ou na gama de transmissão preferida de 0,02 a 0,14 no desejado comprimento de onda litográfico inferior a 400 nm. No que concerne à Figura 6, são apresentados os valores do índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) para fotofiltros comutadores de fase embutidos, de potência reduzida para vários níveis de transmissão. Dentro destas gamas, deve existir uma relação entre o índice de refração dos polímeros a um determinado comprimento de onda litográfico e o coeficiente de extinção necessário do polímero para obtenção de

uma desejada transmissão do fotofiltro AES. Por conseguinte, os materiais poliméricos seleccionados para produzir fotofiltros AES devem situar-se da gama de  $n+ik$  entre  $T(\lambda L) = 0,005$  e  $T(\lambda L) = 0,25$  ou, de preferência, na gama de  $n+ik$  entre  $T(\lambda L) = 0,02$  a  $T(\lambda L) = 0,15$ .

Logo que tenha sido seleccionado um material polimérico com as características ópticas especificadas, pode então ser calculada a necessária espessura do filme de fotofiltro AES para o desejado comprimento de onda litográfico. Tipicamente, a espessura do filme de fotofiltro AES variará segundo o desejado comprimento de onda litográfico, como mostrado na Figura 7, para um comprimento de onda litográfico pretendido de 193 nm e, na Figura 8, para um comprimento de onda litográfico pretendido de 248 nm.

#### MATERIAIS POLIMÉRICOS PREFERIDOS

Os materiais poliméricos adequados para uso no presente invento são funcionalmente distintos dos comutadores inorgânicos em estado sólido mais comuns, tais como os da família de nitreto/óxido de cromo. Principalmente, o comportamento óptico dos materiais poliméricos resulta em geral de cromóforos moleculares isolados e não de grandes bandas em estado sólido em materiais inorgânicos típicos. Assim, a absorção em materiais poliméricos mostra valores máximos dependentes do comprimento de onda bastante reduzidos, em vez de bordos de absorção de largura acentuada encontrados em materiais inorgânicos típicos. Devido à amplitude bastante reduzida desta absorção molecular, é de esperar que um único cromóforo apresente valores muito diferentes de coeficiente de extinção tanto a 193 como a 248 nm.

Os materiais poliméricos úteis são fluoropolímeros amorfos

contendo um cromóforo e silicatos organicamente modificados, também conhecidos como organossilicatos contendo um grupo aromático. É particularmente desejável que os fluoropolímeros amorfos e/ou organossilicatos escolhidos sejam solúveis em líquido e adequados para revestimento por centrifugação. Filmes uniformes dentro da desejada gama de espessura de cerca de 100-400 nm podem ser produzidos rapidamente e com um investimento de capital substancialmente menor no caso de revestimento por centrifugação em vez de deposição de vapor.

#### FLUOROPOLÍMEROS AMORFOS

Uma classe de materiais poliméricos úteis na prática deste invento são fluoropolímeros amorfos tendo um índice de refração (no desejado comprimento de onda litográfico) situado numa gama de 1,2 a 2,0, de preferência na gama de 1,26 a 1,8 e um coeficiente de extinção (no desejado comprimento de onda litográfico) situado numa gama de 0,04 a 0,8, de preferência na gama de 0,06 a 0,59. Para que um determinado fluoropolímero amorfo exiba propriedades ópticas dentro das gamas anteriores, o fluoropolímero amorfo deve conter um cromóforo, tal como organosilano funcionalizado de flúor. Os fluoropolímeros amorfos específicos que podem satisfazer estes critérios incluem terpolímeros de tetrafluoroetileno, dioxol e clorotrifluoroetileno. Estes materiais poliméricos encontram-se no mercado e são usualmente caracterizados por baixas constantes dieléctricas e elevada resistência a um vasto número de reagentes químicos.

O fluoropolímero prototípico é politetrafluoroetileno, vendido por DuPont Company com a marca registada de TEFLON®. É um material altamente cristalino sem solventes conhecidos. No final dos anos 80, foi desenvolvida uma nova classe de fluoropolímeros solúveis. Por exemplo,

TEFLON® AF2130, um co-polímero de tetrafluoroetileno e perfluoro(2,3-dimetil-1,3-dioxol), é amorfo e solúvel numa variedade de solventes completamente fluorados. Ver, *e.g.*, P. R. Resnick, "The Preparation and Properties of a New Family of Amorphous Fluoropolymers: TEFLON® AF", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 167, pág. 105 – 110 (1990).

Uma das importantes características de TEFLON® AF é a sua extraordinária transparência em luz visível e UV. Embora demasiado transparente para AES (num factor de 500), como material puro, TEFLON® AF poderá ser usado como uma matriz transparente a que se pode adicionar um cromóforo adequado. Uma tal combinação de materiais pode existir na forma de moléculas isoladas numa fase fluoropolimérica contínua ou, de preferência, como um sistema de interpenetração em que o próprio cromóforo é um material polimérico que também forma uma fase contínua. Os polímeros interpenetrantes (IPNs), em que cada fase se enrosca na outra, são bem conhecidos na ciência ligada aos polímeros. Ver, *e.g.*, "Interpenetrating Polymer Networks", American Chem. Soc. Advances in Chemistry series, v. 239, D. Klempner, L. Sperlin and L. Utracki, eds., American Chem. Soc., Washington D.C. (1994). Um IPN deve possuir vantagens potenciais para melhorar a normalmente fraca adesão do fluoropolímero à sílica e para reduzir a tendência de separação de fase bruta do cromóforo relativamente ao fluoropolímero. A separação fásica em AES dará provavelmente origem a uma quantidade inaceitável de difusão de luz.

Tem surgido uma série de dificuldades químicas associadas à produção de AES à base de fluoropolímero. Os líquidos perfluoro são solventes muito fracos para moléculas ou polímeros que não contenham quantidades substanciais de flúor. Contudo, materiais completa ou substancialmente fluorados apresentam normalmente níveis muito pequenos de absorção UV e são, por isso, inadequados como fotofiltros AES. De acordo com este invento, este problema

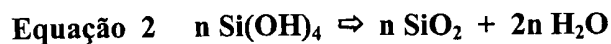
foi resolvido incorporando um fenilsilano de fluoroalquilo no TEFLON® AF, tanto numa base molecular como polimérica.

### ORGANOSSILICATOS

Uma outra classe de materiais poliméricos úteis são organossilicatos possuindo um índice de refração (no comprimento de onda litográfico seleccionado) dentro de uma gama de 1,2 a 2,0, de preferência, na gama de 1,26 a 1,8 e um coeficiente de extinção (no comprimento de onda litográfico seleccionado) dentro de uma gama de 0,04 a 0,8, de preferência, na gama de 0,06 a 0,59. Estes organossilicatos podem ser usados sozinhos ou em combinação com os fluoropolímeros amorfos descritos anteriormente. Os precursores de silano à base de solução para revestimentos lustrosos são bem conhecidos, a partir dos tipos de materiais de centrifugação em vidro e gel em solução. Os silanos podem conter quatro grupos alcoxi que são removidos por hidrólise, deixando grupos Si-OH disponíveis para formação reticular. Em alternativa, eles podem conter três desses grupos alcoxi e um grupo orgânico permanente (directamente ligado).

São apresentadas a seguir reacções químicas idealizadas para os dois casos.

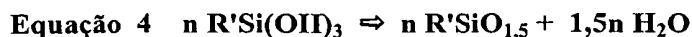
### SILICATOS INORGÂNICOS



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.

### SILICATOS ORGÂNICOS





R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, fenilo, fenantrilo, etc.

O produto reticulado condensado para a passagem de silicato orgânico, com a fórmula empírica R'SiO<sub>1,5</sub> é também conhecido como um silsesquioxano. Trata-se frequentemente de materiais solúveis e podem ser revestidos por centrifugação para darem filmes transparentes. Eles têm estabilidade térmica e adesão a sílica excelentes. Os materiais de organossilicato e a sua preparação foram recentemente revistos por R. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara and T. Suzuki, Chem. Ver. 95, 1409 (1995).

Os organossilicatos adequados contêm grupos aromáticos (isto é, derivados de benzeno e fenantreno) e têm uma muito forte absorção de UV. Dado estes cromóforos terem coeficientes de extinção superiores aos desejados, eles devem ser diluídos ou por silicatos inorgânicos puros (*e.g.*, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ou por outros silicatos orgânicos, em que o grupo R' é não absorvente ou fracamente absorvente no comprimento de onda litográfico seleccionado. Grupos metilo e outros grupos alquilo simples saturados são adequadamente não-absorventes. Uma molécula de diluente de organossilicato opticamente adequada seria então CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Apesar da forte absorção do grupo fenilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) a 193, ele é muito pouco absorvente a 248 nm para ser utilizado num fotofiltro AES. Contudo, um organossilicato à base do fenantreno de sistema aromático absorve fortemente quer a 193 quer a 248 nm.

No que respeita a cromóforos, é do conhecimento geral que moléculas aromáticas simples, tais como benzeno, ou moléculas aromáticas mais complexas contendo vários anéis aromáticos ligados ou fundidos em conjunto, tais como naftaleno, antraceno ou fenantreno, são todos fortes absorventes de irradiação UV. Estes tipos de estruturas retêm geralmente as suas propriedades

ópticas quando incorporados noutros sistemas moleculares, tais como silicatos aromáticos, que são úteis na prática deste invento. É também possível modificar até certo ponto as propriedades ópticas com determinados grupos funcionais, tais como nitro, especialmente quando esses grupos são doadores ou extractores fortemente electrónicos ou são conjugados com o anel aromático. O efeito de ligar vários anéis em conjunto, como no caso do fenantreno, é o de aumentar a absorção de UV para comprimentos de onda mais longos. Com materiais AES, a muito forte absorção de benzeno, isto é, do grupo fenilo, a 193 nm, pode ser ampliada para 248 nm no fenantreno.

#### EXEMPLOS

A nomenclatura utilizada nos exemplos seguintes é resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura

FAPS	4-perfluorooctilfenil(trimetoxi) silano
TEFLON® AF2130	Copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(2,3-dimetil) 1,3 dioxol
FEH	Trifluoroetanol
PhenanSi	9-phenantril(trimetoxi) silano
TEOS	tetraetoxisilano
diglime	Éter 2-metoxietílico
THF	tetrahidrofurano

#### EXEMPLO 1.

Um fluoropolímero amorfo, TEFLON® AF2130, foi sintetizado

por co-polimerização de radicais livres de clorotrifluoroetileno e perfluoro(2,3-dimetil) 1,3 dioxol nos rácios de peso aproximado de 85/15. O polímero de TEFLON® AF2130 foi dissolvido num solvente de líquido fluorocarbonado para dar uma solução a 6,1%, em peso. 100 mg de FAPS puro (sintetizado como descrito na Pat. dos E.U.A. 5.180.845) foram a seguir adicionados à solução de fluoropolímero, com agitação. A solução combinada foi a seguir utilizada para revestir por centrifugação um filme sobre um substrato de sílica fundida a uma velocidade de centrifugação de 2000 rpm, por um período de tempo de dois minutos.

O filme foi a seguir seco ao ar durante 10 minutos a 100°C para evaporar solvente residual. A espessura do filme, determinada por elipsometria, foi de 986 nm.

Foram determinadas as características ópticas do filme resultante. Como se pode ver das constantes ópticas espectrais da Figura 9, este FAPS/polímero de TEFLON® AF2130 tem constantes ópticas que se enquadram na gama preferida para produzir fotofiltros AES para uso a 193 nm. Na Tabela 2, os valores das constantes ópticas de FAPS/polímero de TEFLON® AF2130 são comparáveis às constantes de um polímero de TEFLON® AF2130 e verifica-se que TEFLON® AF2130 não se enquadra na gama preferida de constantes ópticas para produzir fotofiltros AES para uso quer a 248 nm, quer a 193 nm. Este FAPS/polímero de TEFLON® AF2130 produzirá um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 193 nm com uma transmissão  $T(193 \text{ nm}) = 1,3\%$  e uma comutação de fase de 180°, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 327 nm. Os rácios relativos de FAPS para TEFLON® AF2130 podem variar para se adaptar às gamas de constantes ópticas nos fotofiltros AES, de modo a produzirem fotofiltros AES com variantes transmissões e uma comutação de fase de 180°.

Tabela 2: Constantes Ópticas

Material	n + ik (193nm)	n + ik (248nm)
TEFLON® AF2130	1,37 + i 0,004	1,35 + i 0,0006
TEFLON® AF / FAPS	1,294 + i 0,20	1,335 + i 0,0006

## EXEMPLO 2.

Uma lâmina de sílica fundida foi revestida por centrifugação à velocidade de 1000 rpm durante dois minutos com uma solução de polisilicato de FAPS a 1,7% e de TEFLON® AF2130 a 2,9% em FC-40 (um solvente fluorocarbonado vendido por 3M). O filme foi aquecido ao ar para 280°C durante 30 minutos para remover o solvente e densificar a rede de polisilicato. A espessura do revestimento, determinada por profilometria, foi de 102 nm. O polisilicato de FAPS foi preparado dissolvendo 109 mg de FAPS em 650 gm de trifluoroetanol (FEH). A seguir, adicionou-se 100 mg de uma solução a 10%, em peso, de água desionizada em FEH. Obteve-se como resultado uma suspensão opaca. Adicionou-se a seguir 695 mg de FC-40 e a suspensão foi vigorosamente agitada. A suspensão tornou-se translúcida. Adicionou-se mais 153 mg da solução de água em FEH a 10% e a seguir todos os materiais voláteis foram removidos num forno a vácuo a 100°C. Um cristal sólido transparente permaneceu no fundo do recipiente. O cristal de polisilicato dissolveu-se rapidamente em 3 g de FC-40 a 75°C.

Foram determinadas as características ópticas do filme resultante. Como se pode ver das constantes ópticas espectrais da Figura 10, este polisilicato FAPS/polímero TEFLON® AF2130 tem constantes ópticas que se enquadram na gama preferida para produzir fotofiltros AES para uso a 193 nm.

Na Tabela 3, os valores das constantes ópticas desta combinação de polisilicato FAPS/TEFLON® AF2130 são comparáveis às constantes ópticas de um polímero de TEFLON® AF2130. Este polisilicato FAPS/TEFLON® AF2130 produzirá um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 193 nm com uma transmissão  $T(193 \text{ nm}) = 3,3\%$  e uma comutação de fase de  $180^\circ$ , quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 132 nm. Os rácios relativos de polisilicato FAPS para TEFLON® AF2130 podem variar para se adequar às gamas de constantes ópticas nos fotofiltros de AES de modo a produzirem fotofiltros AES com variantes transmissões e comutação de fase de  $180^\circ$ .

Tabela 3: Constantes Ópticas

Material	$n + ik (193\text{nm})$	$n + ik (248\text{nm})$
TEFLON® AF2130	$1,37 + i 0,004$	$1,35 + i 0,0006$
TEFLON® AF / FAPS Polissilicato IPN	$1,73 + i 0,38$	$1,49 + i 0,007$

### EXEMPLO 3.

1,738 g de 0,1 HCl em 2,054g de álcool isopropílico foram adicionados a uma solução de 4,821 g de TEOS e 0,254 g de feniltrimetoxisilano  $[C_6H_5Si(OMe)_3]$  em 2,051g de álcool isopropílico. A %, em peso, de sólidos é de 14,25. A relação molar de água para os silanos combinados é de 3,95. A solução combinada foi deixada em agitação à temperatura ambiente de um dia para o outro. Foram então adicionados 3,978 g de diglime e os componentes mais voláteis foram removidos numa linha de vácuo. A solução concentrada tinha a

forma de um óleo espesso transparente. Uma solução a 29,4% deste concentrado em diglime foi preparada e utilizada para revestimento por centrifugação. O revestimento foi feito a 1000 rpm durante 2 minutos e aquecido a 100°C durante 10 minutos. A espessura medida por profilometria de superfície foi de 298 nm.

Para além dos fluoropolímeros, podem ser utilizados organossilicatos para produzir fotofiltros de AES. Como pode ser visto das constantes ópticas espectrais da Figura 5, este polímero de silicato de fenilo a 5% tem constantes ópticas que se enquadram na gama preferida para produzir fotofiltros AES para uso a 193 nm. Na Tabela 4, os valores das constantes ópticas para polímero de silicato de fenilo a 100% e polímero de silicato de fenilo a 5% são comparáveis às constantes ópticas de uma sílica pura. Verifica-se a partir destes dados que a sílica pura não se enquadra na gama de constantes ópticas para produzir fotofiltros AES para uso quer a 248 nm quer a 193 nm. Para além disso pode verificar-se que o silicato de fenilo puro é demasiado absorvente e também se não enquadra na gama aceitável. O polímero de silicato de fenilo a 5% produzirá um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 193 nm com uma transmissão  $T(193 \text{ nm}) = 23,9\%$  e uma comutação de fase de 180º, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 123 nm. O teor em fenilo do organossilicato pode variar para se ajustar às gamas de constantes ópticas nos fotofiltros AES, de modo a produzirem fotofiltros AES com variantes transmissões e comutação de fase de 180º.

Tabela 4: Constantes Ópticas

Material	n + ik (193nm)	n + ik (248nm)
100% Silicato de Fenilo	1,940 + i 1,340	1,700 + i 0,008
5% Silicato de Fenilo	1,78 + i 0,16	1,78 + i 0,002
Sílica pura	1,5395 + i 0,0000	1,5395 + 0,0000

Uma outra característica desejável destes organossilicatos, em comparação com outros silicatos, é a sua capacidade de serem sujeitos a ataque iónico reactivo (RIE) com boa selectividade, ou ataque diferencial relativamente ao substrato de quartzo fundido. Isto pode ser visto dos resultados de um filme de silicato de fenilo num substrato de quartzo fundido que foi exposto a um plasma de oxigénio/flúor resultante de  $CF_4/O_2$  a 13,56 MHz. Uma exposição de cinco minutos do filme num substrato de quartzo fundido parcialmente encoberto removeu completamente o silicato orgânico, como pode ser visto na Figura 12 a partir dos espectros de absorção UV da amostra antes e depois da exposição RIE sem atacar o substrato de quartzo fundido. A aspereza de superfície do substrato foi avaliada por um profilómetro de superfície. Não foi evidente qualquer diferença significativa antes e depois do tratamento RIE.

EXEMPLO 4. O composto de PhenanSi foi sintetizado a partir da reacção de magnésio com 9-bromofenantreno seguida de reacção do resultante brometo de fenantril-magnésio com tetrametoxisilano, a saber:

10,27 g (0,040 mol) de 9-bromofenantreno dissolvido em 40 ml de THF foi adicionado durante 1 hora a 1,088 g (0,045 mol) de aparas de torno de Mg secas em 40 ml de THF mais 3 gotas de bromoetano, com agitação e à temperatura ambiente, sob uma cobertura de azoto. A solução castanha de Mgbr de fenantrilo resultante foi mantida a refluxo durante 3,5 horas e agitada à temperatura ambiente de um dia para o outro. A solução foi a seguir adicionada durante 45 minutos a 18,6 ml (0,126 mol) de tetrametoxisilano à temperatura ambiente. A reacção foi mantida a refluxo durante 5 horas e agitada à temperatura ambiente durante aproximadamente 70 horas. Os materiais voláteis foram a seguir removidos a vácuo e o resíduo sólido extraído com hexano, a seguir filtrado para isolar uma fracção solúvel em hexano. O hexano foi então removido a vácuo. Foram isolados 10,35 g (86,7% de produção) de um resíduo

sólido castanho. A identidade do produto foi confirmada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica e carbónica.

1,038 g de PhenanSi e 3,34g de TEOS foram dissolvidos em 9,07g de álcool isopropílico. 1,108 g de 0,1 N HCl foram a seguir adicionados e a solução foi deixada em agitação de um dia para o outro. 3,47 g desta solução foram então combinados com 2,85 g de diglime e os componentes mais voláteis foram removidos numa linha de vácuo. Foram a seguir adicionados mais 61,1 g de diglime para dar uma concentração útil para a desejada espessura de filme. A solução foi a seguir filtrada e utilizada para revestimento por centrifugação de sílica fundida na maneira explicada no Exemplo 2. A espessura a seco do filme medida por profilometria de superfície foi de 185 nm.

Foram determinadas as características ópticas do filme resultante. A absorção de polímeros contendo fenilo é muito mais forte a 193 nm do que a 248 nm. Os resultados são revelados na Figura 1 e registados na Tabela 5. As constantes ópticas para sílica pura e silicato de fenantrilo puro, em comparação com o polímero de silicato de fenantrilo a 18% deste exemplo, são também revelados na Tabela 5. Este polímero de silicato de fenantrilo a 18% produzirá um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 193 nm com uma transmissão  $T(193 \text{ nm}) = 15,1\%$  e uma comutação de fase de 180o, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 174 nm e este polímero produzirá também um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 248 nm com uma transmissão  $T(248 \text{ nm}) = 3,1\%$  e uma comutação de fase de 180o, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 221 nm. A concentração relativa de silicato de fenantrilo pode variar para se adaptar às gamas de constantes ópticas nos fotofiltros AES, de modo a produzirem fotofiltros AES com variantes transmissões e comutação de fase de 180o. As transmissões de fotofiltro AES são apresentadas na Figura

13 para uma série de polímeros com uma concentração variante de fenantrilo.

Tabela 5: Constantes Ópticas

Material	n + ik (193nm)	n + ik (248nm)
100% Silicato de Fenilo	1,382 + i 0,692	1,364 + i 0,665
18% Silicato de Fenilo	1,553 + i 0,157	1,565 + i 0,302
8% Silicato de Fenilo	1,611 + i 0,124	1,604 + i 0,229
2,3% Silicato de Fenilo	1,625 + i 0,039	1,622 + i 0,076
Sílica pura	1,5395 + i 0,0000	1,5395 + 0,0000

EXEMPLO 5.

623 g de silicato de fenantrilo e 163 mg de feniltrimetoxisilano foram dissolvidos em 4,79 g de TEOS. Adicionou-se a seguir 4,11 g de 2-propanol e depois 1,73 g de 0,1 N HCl. A amostra foi deixada em repouso à temperatura ambiente durante 16 horas. A seguir, adicionou-se 3,98 g de diglime. Os componentes mais voláteis (álcool, água e HCl) foram removidos do sistema sob vácuo de cerca de 1 torr ( $1,33 \times 10^2$  Pa) deixando um solvente quase só de diglime. Esta solução foi adicionada a 2,3 vezes o diglime puro, de modo a obter uma concentração adequada à desejada espessura de filme. Um filme de 193 nm de espessura (após secagem) foi então revestido por centrifugação a uma velocidade de 1000 rpm a partir da solução.

Foram determinadas as características ópticas do filme resultante. A absorção de polímeros contendo fenilo é muito mais forte a 193 nm do que a 248 nm, enquanto que fenantrilo é um bom absorvente tanto a 248 nm como a

193 nm.. Por conseguinte, torna-se possível, utilizando a flexibilidade inerente à química destes materiais poliméricos, produzir um silicato de fenantril-fenilo, para o qual pode ser usado um material polimérico para produzir fotofiltros AES com a mesma transmissão a diferentes comprimentos de onda litográfica. Este polímero apresenta a vantagem de se poder utilizar uma composição para produzir uma família de comutadores embutidos para múltiplos comprimentos de onda litográfica, em que apenas a espessura do filme de fotofiltro AES precisa de variar para utilização a cada comprimento de onda litográfica. A adaptação composicional de silicatos de fenantril-fenilo permitiu ao desenhador do fotofiltro AES a capacidade de ajustar independentemente as constantes ópticas aos casos de 248 nm e 193 nm, de modo a chegar a valores idênticos de  $n+ik$  para cada comprimento de onda. Assim, apenas existe um requisito quanto à espessura do filme de fotofiltro AES para determinar o comprimento de onda litográfico seleccionado. Isto pode ser verificado nas constantes ópticas espectrais, na Figura 14, do polímero de silicato de fenantrilo a 8% e de fenilo a 3%. A Tabela 6 regista as constantes ópticas deste polímero de silicato de fenantrilo a 8% e de fenilo a 3% e, para comparação, as constantes ópticas de silicato de fenantrilo a 8%, em que as constantes ópticas a 193 nm e 248 nm são diferentes. Este do polímero de silicato de fenantrilo a 8% e de fenilo a 3% produzirá um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 193 nm com uma transmissão  $T(193 \text{ nm}) = 17,8\%$  e uma comutação de fase de 180º, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 181 nm e este polímero produzirá também um fotofiltro AES para uso a um comprimento de onda litográfico seleccionado de 248 nm com uma transmissão  $T(248 \text{ nm}) = 18,9\%$  e uma comutação de fase de 180º, quando a escolha da espessura de filme do fotofiltro AES é de 137 nm. A concentração relativa de fenantrilo e fenilo no silicato pode variar para se ajustar às gamas de constantes ópticas nos fotofiltros AES, de modo a produzirem fotofiltros AES com variantes transmissões e comutação de fase de 180º, continuando ainda a

verificar-se o desenvolvimento de características ópticas comparáveis e transmissões de fotofiltro AES a comprimentos de onda litográfica tanto de 193 nm como de 248 nm.

Tabela 6: Constantes Ópticas

Material	n + ik (193nm)	n + ik (248nm)
8% Fenantrilo 3% Silicato de Fenilo	1,705 + i 0,171	1,687 + i 0,175
18% Silicato de Fenilo	1,611 + i 0,124	1,604 + i 0,229

Lisboa, 12 de Dezembro de 2001

*Alberto Canelas*

ALBERTO CANELAS  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA

## REIVINDICAÇÕES

1. Um filtro de fotomáscara de comutação de fase embutido, de potência reduzida, transmissor polimérico, compreendendo pelo menos um material polimérico com:

- (a) um índice de refração ( $n$ ) na gama de 1,2 a 2,0, a um comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm; e
- (b) um coeficiente de extinção ( $k$ ) na gama de 1,04 a 0,8, a um comprimento de onda litográfico seleccionado inferior a 400 nm.

em que o material polimérico é seleccionado de entre o grupo formado por:

- (i) um fluoropolímero amorfo contendo um cromóforo;
- (ii) organossilicatos contendo um grupo aromático, sendo os organossilicatos diluídos em silicatos inorgânicos, silicatos orgânicos ou uma sua mistura;
- (iii) e respectivas misturas,

desde que, quando o grupo aromático contido no organossilicato é fenilo, o comprimento de onda seleccionado é de 193 nm.

2. Um filtro de fotomáscara de acordo com a reivindicação 1, em que o índice de refração se situa na gama de 1,26 a 1,8 no comprimento de onda litográfica seleccionado.

3. Um filtro de fotomáscara de acordo com a reivindicação 1, em que o coeficiente de extinção se situa na gama de 0,06 a 0,59 no comprimento

de onda litográfica seleccionado.

4. Um filtro de fotomáscara de acordo com a reivindicação 1, em que o cromóforo contido no fluoropolímero é um organossilicato funcionalizado de flúor.

5. Um filtro de fotomáscara de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o fluoropolímero é TEFLON® AF2130.

6. Um filtro de fotomáscara de acordo com a reivindicação 5, em que o organossilicato funcionalizado de flúor é fluoroalquil-fenilsilano.

7. Um filtro de fotomáscara de acordo com a reivindicação 5 ou 6, em que o organossilicato funcionalizado de flúor é 4-perfluorooctilfenil(trimetoxi)silano.

8. Um filtro de fotomáscara de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o grupo aromático contido no organossilicato é seleccionado de entre o grupo formado por fenantrilo, naftilo, antrilo, fenilo, e respectivas misturas.

9. Um filtro de fotomáscara de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o grupo aromático contido no organossilicato é uma mistura de fenilo e fenantrilo.

10. Um filtro de fotomáscara de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o grupo aromático contido no organossilicato é fenantrilo.

Lisboa, 12 de Dezembro de 2001

*Alberto Canelas*

ALBERTO CANELAS  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA

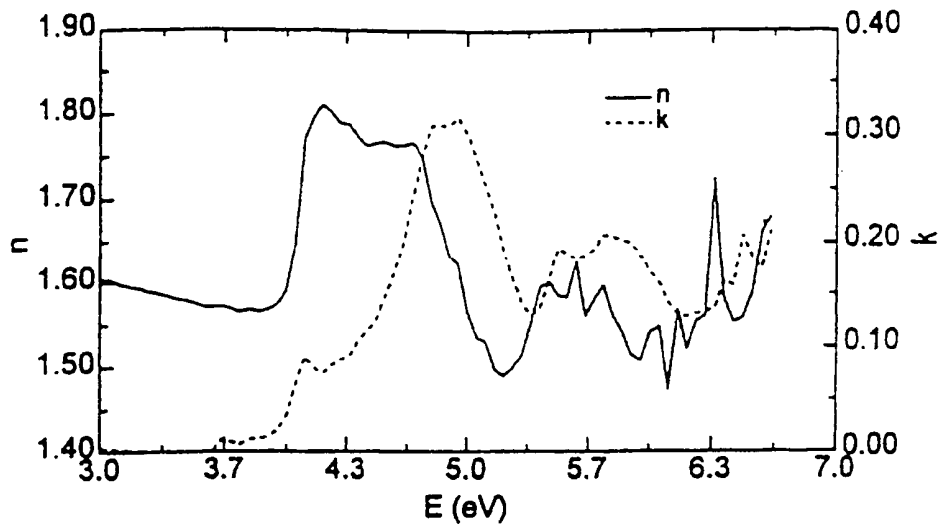


FIG. 1

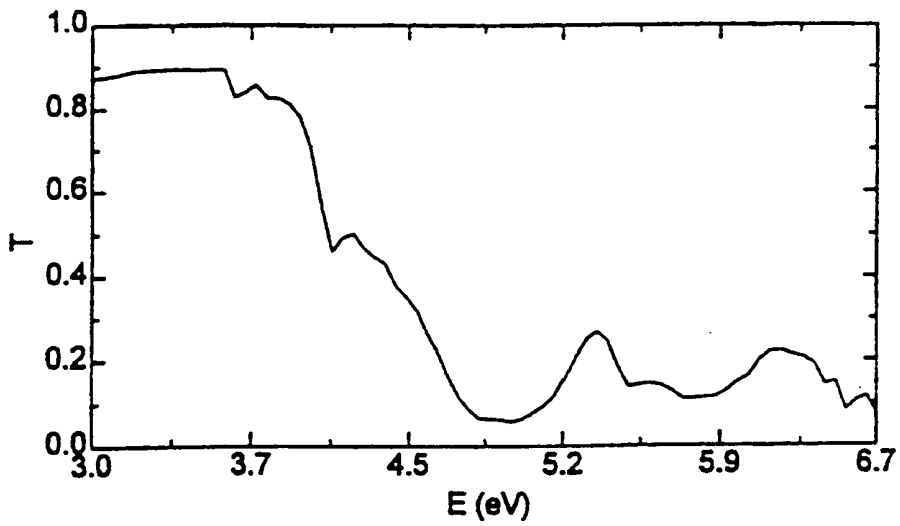


FIG. 2

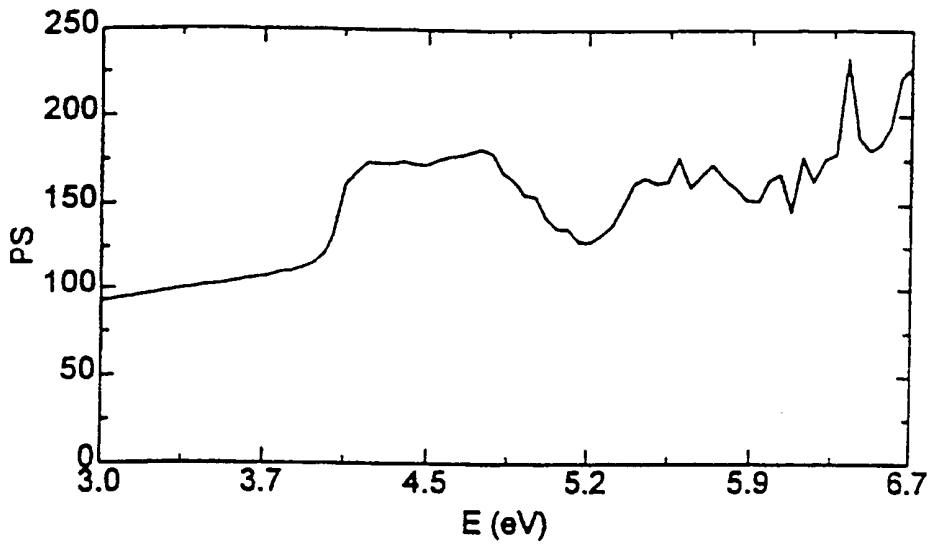


FIG.3

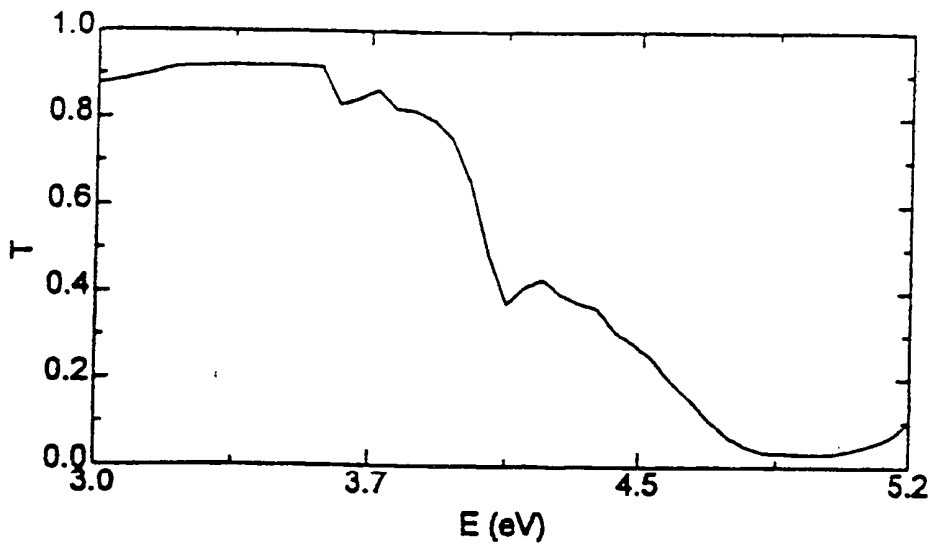


FIG.4

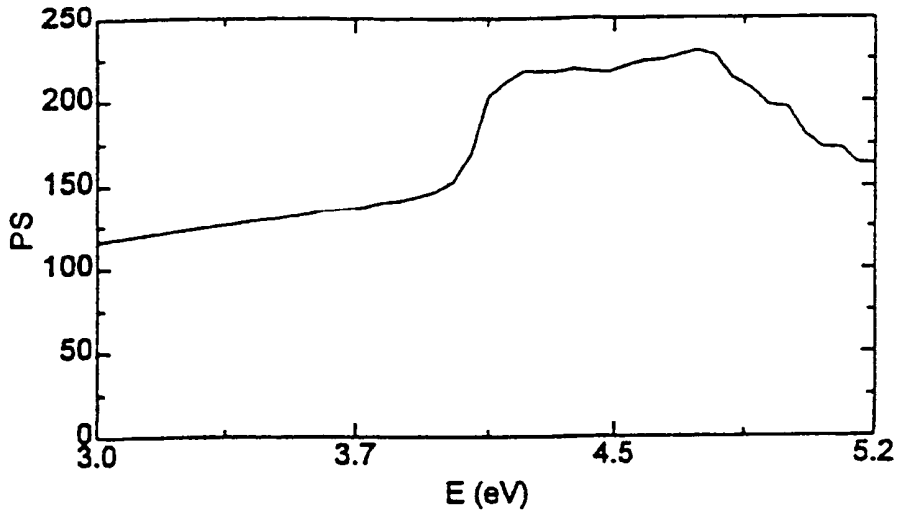


FIG.5

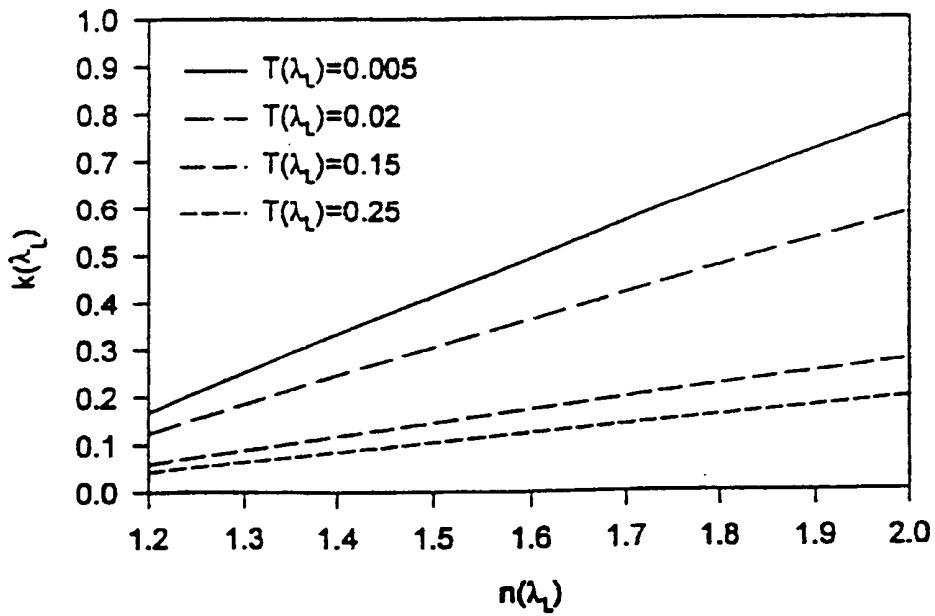


FIG.6

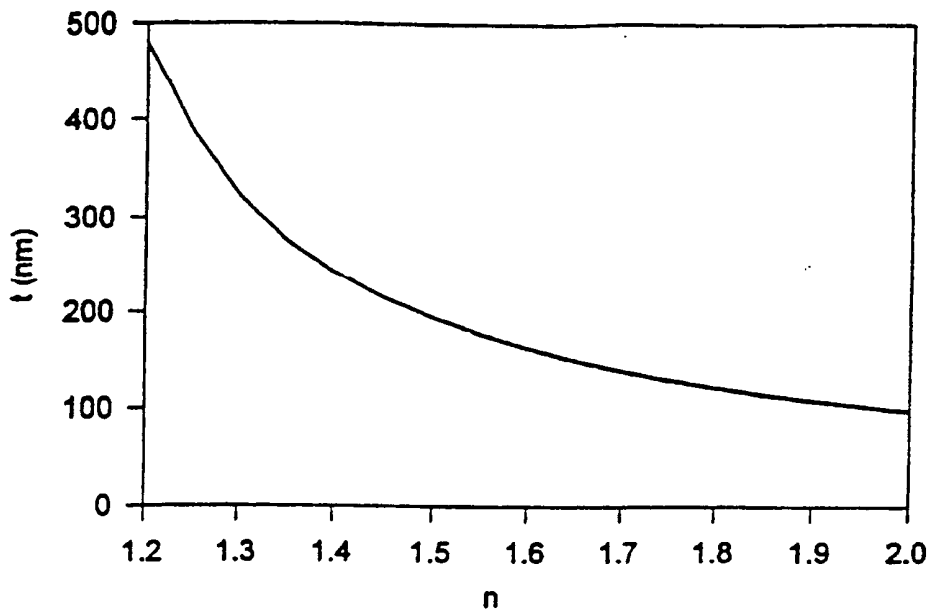


FIG. 7

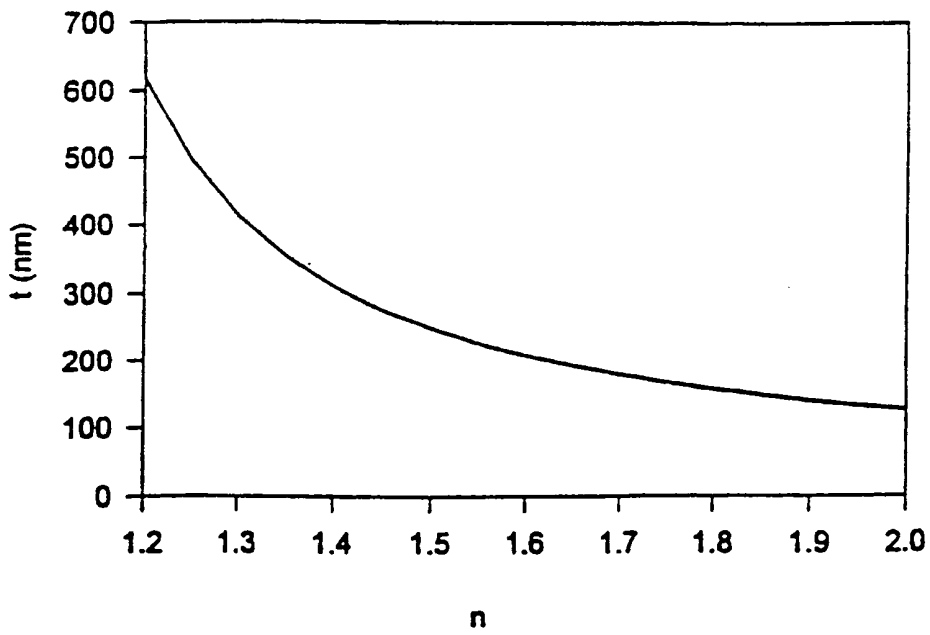


FIG. 8

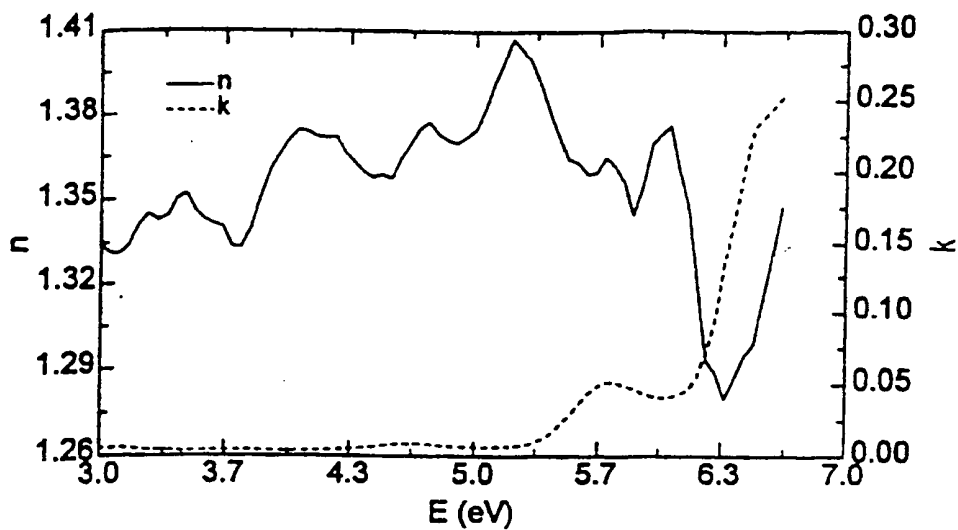


FIG. 9

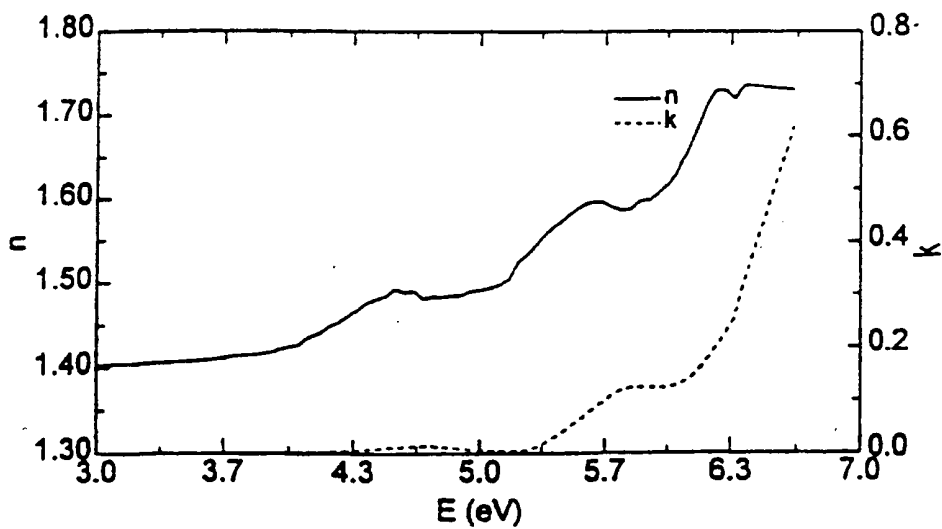


FIG. 10

*Albino Cones*

6/7

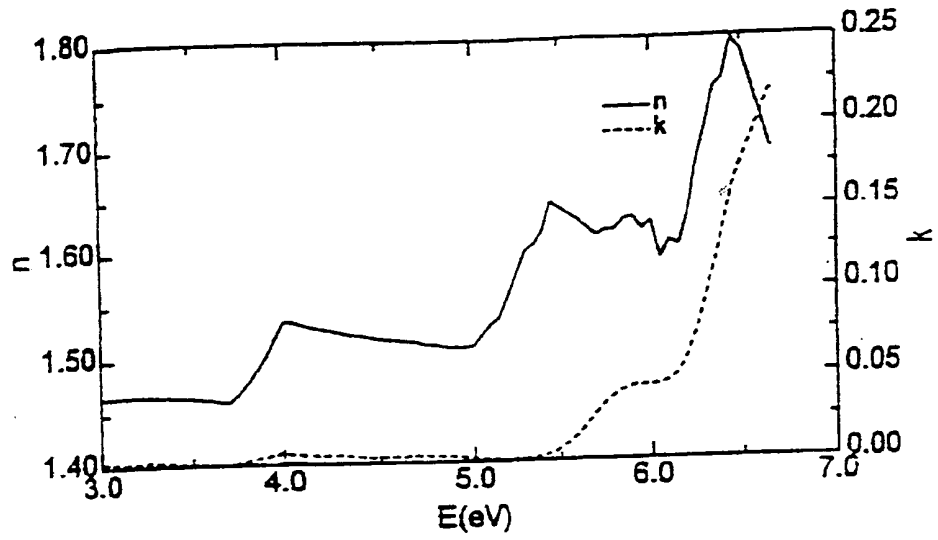


FIG. 11

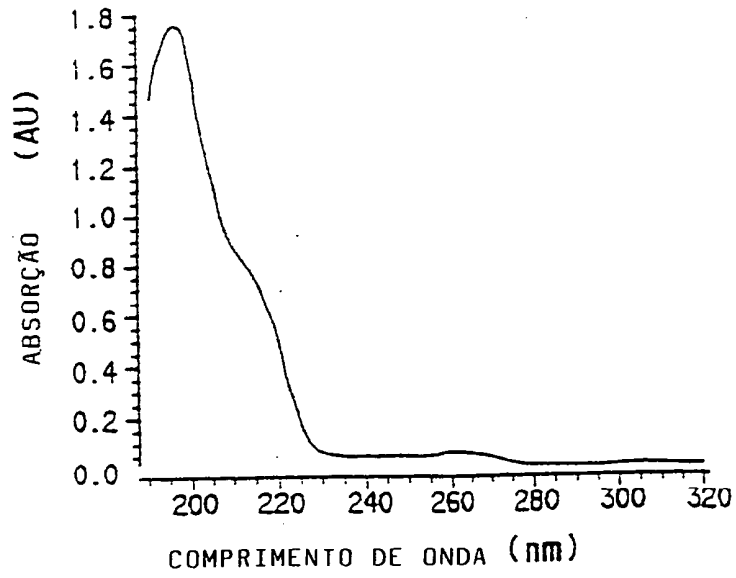


FIG. 12

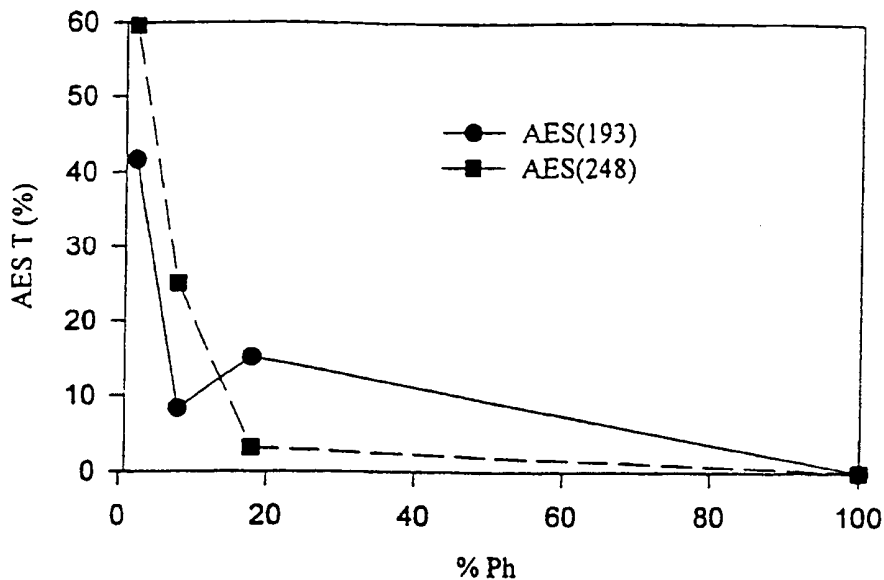


FIG. 13

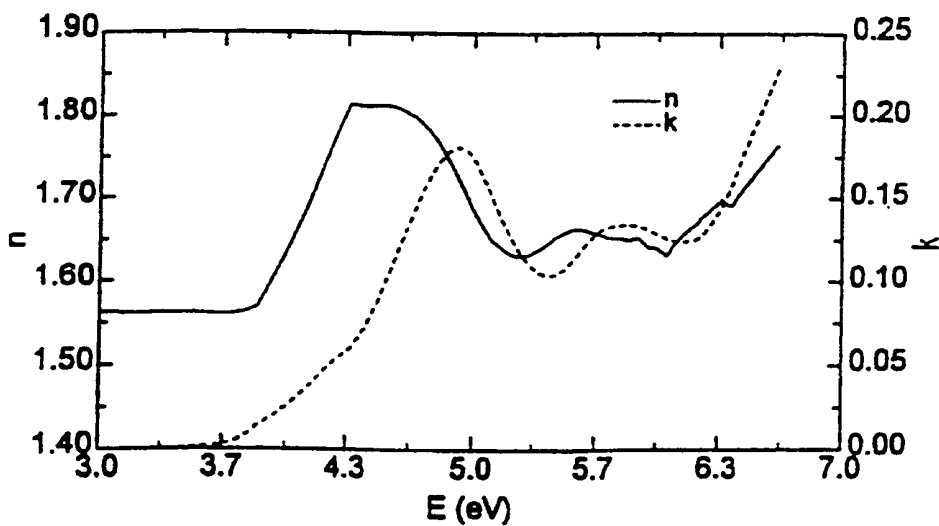


FIG. 14