



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103328610 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201280006322.6

(22)申请日 2012.01.17

(30)优先权数据

61/435,820 2011.01.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/050218 2012.01.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/101545 EN 2012.08.02

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 A·克里普 D·梅尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.

G09K 13/08(2006.01)

G03F 7/32(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

(56)对比文件

US 2009312432 A1, 2009.12.17,

WO 2008003444 A1, 2008.01.10,

WO 2008003446 A2, 2008.01.10,

CN 1694940 A, 2005.11.09,

CN 1637603 A, 2005.07.13,

US 2010152081 A1, 2010.06.17,

审查员 范海滨

权利要求书2页 说明书9页

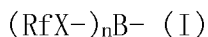
### (54)发明名称

具有至少三个短链全氟化基团的表面活性剂在制造具有行间距尺寸为50nm以下的图案的集成电路中的用途

### (57)摘要

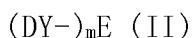
本发明涉及表面活性剂A在制造包含行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的集成电路中的用途,所述表面活性剂A的1重量%水溶液显示出<25mN/m的静态表面张力,所述表面活性剂A包含至少三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基、七氟异丙基和五氟硫烷基的短链全氟化基团R<sub>F</sub>;以及在浸渍光刻胶层、暴露于光化辐射的光刻胶层、用于暴光后的光刻胶层的显影剂溶液中和/或在用于包含行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的显影图案化光刻胶的化学冲洗溶液中使用表面活性剂A的光刻法。通过表面活性剂A,防止图案皱缩,降低线边缘粗糙,防止和除去水印瑕疵并通过除去颗粒而减少瑕疵。

1. 表面活性剂A在制造具有行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的集成电路中的用途,所述表面活性剂A用于防止图案皱缩、降低线边缘粗糙、防止和除去水印瑕疵以及通过除去颗粒减少瑕疵,所述表面活性剂A的1重量%水溶液显示出<25mN/m的静态表面张力,所述表面活性剂A含有至少三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基和五氟硫烷基的短链全氟化基团Rf,其中所述全氟化基团Rf经由连接体X键合于同一多价中心结构部分B上,所述连接体X选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子和二价有机连接基团L;Rf、B和X构成通式I的疏水基团D:



其中下标n为至少3的整数;

其中至少一个疏水基团D经由连接体Y键合于至少一个亲水基团E,所述亲水基团E选自阴离子基团、阳离子基团和非离子基团;所述连接体Y选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子或二价有机连接基团L;D、Y和E构成通式II的表面活性剂A:



其中下标m为至少1的整数。

2. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述表面活性剂A含有至少三个选自五氟乙基和1-七氟丙基的短链全氟化基团Rf。

3. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述中心结构部分B为碳原子或苯环。

4. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述疏水基团D选自 $(CF_3-)_3C-$ 、 $(C_2F_5-)_3C-$ 和 $(CF_3CF_2CF_2-)_3C-$ 。

5. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述亲水基团E选自羧酸基团、磺酸基团、硫酸基团、膦酸基团、磷酸基团、羧酸酯基团、磺酸酯基团、取代的磺酰亚胺、取代的磺酰胺基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团和磷酸酯基团。

6. 根据权利要求1-5中任一项的用途,其特征在于表面活性剂A用于浸渍光刻胶层、用于通过掩模和浸液暴露于光化辐射的光刻胶层的显影剂溶液中以及用于冲洗图案化材料层的化学冲洗溶液中,所述图案化材料层包含行间距尺寸为32nm及更小且纵横比>10的高纵横比结构。

7. 根据权利要求6的用途,其特征在于图案化材料层选自图案化显影光刻胶层、图案化屏障材料层、图案化多重堆叠材料层和图案化介电材料层。

8. 根据权利要求1-5中任一项的用途,其特征在于集成电路具有大规模集成(LSI)、极大规模集成(VLSI)或超大规模集成(ULSI)。

9. 根据权利要求6的用途,其特征在于集成电路具有大规模集成(LSI)、极大规模集成(VLSI)或超大规模集成(ULSI)。

10. 光刻法,其包括如下步骤:

(1)提供具有浸渍光刻胶层的基材;

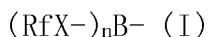
(2)通过掩模和浸液使光刻胶层暴露于光化辐射;

(3)将曝光后的光刻胶层用显影剂溶液显影以得到行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案;

(4)将化学冲洗溶液施用于显影的图案化光刻胶层上;和

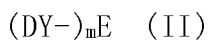
(5)在施用化学冲洗溶液以后将基材离心干燥,

其中浸渍光刻胶层、显影剂溶液和/或化学冲洗溶液包含至少一种表面活性剂A,所述表面活性剂A用于防止图案皱缩、降低线边缘粗糙、防止和除去水印瑕疵以及通过除去颗粒减少瑕疵,所述表面活性剂A的1重量%水溶液显示出 $<25\text{mN/m}$ 的静态表面张力,所述表面活性剂A含有至少三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基和五氟硫烷基的短链全氟化基团Rf,其中所述全氟化基团Rf经由连接体X键合于同一多价中心结构部分B上,所述连接体X选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子和二价有机连接基团L;Rf、B和X构成通式I的疏水基团D:



其中下标n为至少3的整数;

其中至少一个疏水基团D经由连接体Y键合于至少一个亲水基团E,所述亲水基团E选自阴离子基团、阳离子基团和非离子基团;所述连接体Y选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子或二价有机连接基团L;D、Y和E构成通式II的表面活性剂A:



其中下标m为至少1的整数。

11.根据权利要求10的光刻法,其特征在于所述表面活性剂A含有至少三个选自五氟乙基和1-七氟丙基的短链全氟化基团Rf。

12.根据权利要求10的光刻法,其特征在于所述中心结构部分B为碳原子或苯环。

13.根据权利要求10的光刻法,其特征在于所述疏水基团D选自 $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{C}-$ 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{C}-$ 。

14.根据权利要求10的光刻法,其特征在于所述亲水基团E选自羧酸基团、磺酸基团、硫酸基团、膦酸基团、磷酸基团、羧酸酯基团、磺酸酯基团、取代的磺酰亚胺、取代的磺酰胺基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团和磷酸酯基团。

15.根据权利要求10-14中任一项的光刻法,其特征在于显影的图案化光刻胶包含行间距尺寸为32nm及更小且纵横比 $>10$ 的图案。

## 具有至少三个短链全氟化基团的表面活性剂在制造具有行间距尺寸为50nm以下的图案的集成电路中的用途

[0001] 本发明涉及具有至少三个短链全氟化基团的表面活性剂在制造集成电路(IC),特别是具有大规模集成(LSI)、极大规模集成(VLSI)和超大规模集成(ULSI)的IC中的用途,所述IC具有行间距尺寸为50nm以下的高纵横比图案。

[0002] 所引文件

[0003] 本申请所引用的文件全部引入本文供参考。

[0004] 发明背景

[0005] 在具有LSI、VLSI和ULSI的IC的制造方法中,图案化材料层如图案化光刻胶层,含有或由一氮化钛、钽或一氮化钽组成的图案化屏障材料层,含有或由例如交替多晶硅和二氧化硅层堆叠组成的图案化多重堆叠材料层,和含有或由二氧化硅或低k或超低k介电材料组成的图案化介电材料层通过光刻技术产生。目前,这种图案化材料层包含尺寸甚至低于20nm且具有高纵横比的结构。

[0006] 光刻法为其中使掩模上的图案透射在基材如半导体晶片上的方法。半导体光刻法通常包括如下步骤:将光刻胶层施用于半导体基材的上表面上并使光刻胶通过掩模暴露于光化辐射,特别是波长例如为193nm的UV辐射。为使193nm光刻法延伸至20nm和15nm节点,作为分辨率增强技术开发了浸渍光刻法。在该技术中,光学体系的最终透镜与光刻胶表面之间的空隙被折射率大于1的液体介质,例如对于193nm的波长具有1.44的折射率的超纯水置换。然而,为避免浸出、水吸收和图案劣化,必须使用屏障涂层或防水光刻胶。然而,这些措施增加了制造方法的复杂性,因此是不利的。

[0007] 通常进行后暴露烘焙(PEB)以使曝光后的光刻胶聚合物分解。然后将包含分解的聚合物光刻胶的基材转移至成像室中以除去可溶于显影剂水溶液中的曝光后的光刻胶。通常将显影剂溶液如四甲基氢氧化铵(TMAH)以胶泥的形式施用于光刻胶表面上以使曝光后的光刻胶显影。然后将去离子水冲洗施用于基材上以除去光刻胶的溶解聚合物。然后将基材送入离心干燥方法中。其后,可将基材转移至下一工艺步骤中,其可包括硬烘焙方法以从光刻胶表面除去任何湿气。

[0008] 然而,该常规方法涉及多个问题。由于技术进展和尺寸需要变得越来越严格,需要光刻胶图案包含在基材上的相对薄且高的光刻胶结构或特征结构,即具有高纵横比的特征结构。这些结构可遭遇弯曲和/或皱缩,在离心干燥方法期间特别如此,因为由化学冲洗和离心干燥方法留下且置于相邻光刻胶特征结构之间的去离子水的过度毛细力。通过毛细力导致的小特征结构之间的最大应力 $\sigma$ 可如下所定义:

[0009]  $\sigma = 6 \cdot \gamma \cdot \cos\theta / D \cdot (H \cdot W)^2$ ,

[0010] 其中 $\gamma$ =流体的表面张力, $\theta$ =流体在特征结构材料表面上的接触角, $D$ =特征结构之间的距离, $H$ =特征结构的高度,且 $W$ =特征结构的宽度。因此,化学冲洗溶液的表面张力必须显著降低。

[0011] 浸渍石版印刷的另一解决方法可包括使用具有改性聚合物的光刻胶以使它更疏水。然而,该解决方法可降低显影溶液的可湿性。

[0012] 常规光刻法的另一问题是由于光刻胶和光学分辨率极限导致的线边缘粗糙(LER)。LER包括相对于特征结构的理想形式的水平和垂直偏差。尤其作为临界尺寸收缩, LER变得更有问题,并可导致IC器件制造方法中的收率损失。

[0013] 由于尺寸的收缩,除去颗粒以实现瑕疵减少也变成关键因素。这不仅适用于光刻胶图案,而且适用于其它图案化材料层。

[0014] 常规光刻法的另一问题是水印瑕疵的存在。当来自去离子水冲洗的去离子水不能从光刻胶的疏水表面上摆脱时,水印可在光刻胶上形成。光刻胶特别在隔离的或者非密图案化的区域中是疏水性。水印对收率和IC器件性能具有有害影响。

[0015] 美国专利申请US2008/0280230A1公开了含有醇,特别是异丁醇的化学冲洗溶液。此外,化学冲洗溶液可含有含氟表面活性剂,例如3M Novec™流体HFE-711PA、-7000、-7100、-7200和7500,3M Fluorinert™FC-72、-84、-77、-3255、-3283、-40、-43、-70、-4432、4430和-4434,或3M Novec™4200和4300。

[0016] 例如,3M Novec™4200为全氟烷基磺酰胺,3M Novec™4300为全氟烷基磺酸盐,HFE-7000为七氟-3-甲氧基丙烷,HFE-7100为九氟-4-甲氧基丁烷,HFE-7200为1-乙氧基-九氟丁烷,HFE-7500为3-乙氧基-十二氟-2-(三氟甲基)-己烷,HFE-711PA为1-甲氧基-九氟丁烷和异丙醇的共沸混合物。3M Fluorinert™系列表面活性剂通常用作惰性全氟化传热介质。

[0017] 美国专利申请US2008/0299487A1教导了上述含氟表面活性剂作为显影剂和化学冲洗溶液以及浸渍光刻胶材料的添加剂的用途。此外,也可使用3M L-18691,全氟烷基磺酰亚胺的水溶液。另外,提出以下含氟表面活性剂的使用:

[0018]  $-Rf-SO_3^-M^+$ , 其中Rf为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>全氟烷基,且M<sup>+</sup>为阳离子、质子或铵基团;

[0019]  $-Rf-SO_2N^--R^1M^+$ , 其中Rf和M<sup>+</sup>具有上述含义,且R<sup>1</sup>为氢原子、烷基、羟烷基、烷基氧化胺基团、烷基羧酸酯基团或氨基烷基,其中烷基、羟烷基、烷基氧化胺基团、烷基羧酸酯基团或氨基烷基优选具有1-6个碳原子,且羟烷基优选具有式 $-(CH_2)_x-OH$ , 其中x=1-6;和

[0020]  $-Rf-Q-R^1SO_3^-M^+$  其中Rf和M<sup>+</sup>具有上述含义,且R<sup>1</sup>为式 $-C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-$ 的亚烷基,其中n和m相互独立地为1-6,且o为0-1,且任选被悬链氧或氮基团取代,Q为-O-或-SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>-,其中R<sup>2</sup>为氢原子,或者烷基、芳基、羟烷基、氨基烷基,或具有1-6个碳原子的磺酸基烷基,其任选含有一个或多个悬链氧或氮杂原子;羟烷基可以具有式 $-C_pH_{2p}-OH$ , 其中p为1-6;氨基烷基可具有式 $-C_pH_{2p}-NR^3R^4$ , 其中p为1-6且R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢原子或具有1-6个碳原子的烷基。

[0021] 尽管含有这类含氟表面活性剂的现有技术化学冲洗溶液构成与常规含水化学冲洗溶液相比的改进,但仍存在改进的空间以满足IC制造工业不断提高的需求,特别是关于20nm以下技术节点中的图案皱缩。此外,这些现有技术含氟表面活性剂中的许多不容易生物降解,因此倾向于生物累积。

[0022] 国际专利申请W02008/003443A1、W02008/003445A1、W02008/003446A2和W02009/149807A1和美国专利申请US2009/0264525A1尤其公开了含有至少三个短链全氟化基团Rf和/或五氟硫烷基的含氟表面活性剂。这些已知的含氟表面活性剂发现大量应用,例如在织物、纸、玻璃、建筑物、涂料、清洁剂、化妆品、除草剂、农药、杀真菌剂、粘合剂、金属或矿物油技术以及用于半导体光刻法的特别涂层(光刻胶、顶部抗反射涂层、底部抗反射涂层)中[例

如参见W02008/003446A2,第14页第29行至第20页第20行]。没有公开含氟表面活性剂在制造节点为50nm以下,特别是32nm节点及更低的IC中的用途。

[0023] 发明目的

[0024] 本发明的目的是提供含有至少三个短链全氟化基团Rf和/或五氟烷基的含氟表面活性剂的新用途。

[0025] 特别地,所述含氟表面活性剂的新用途应容许将光刻胶层浸渍光刻、使通过掩模暴露于光化辐射的光刻胶层显影和/或将包含具有高纵横比且尺寸为50nm及更小,特别是32nm及更小的图案的图案化材料层化学冲洗,而不导致图案皱缩、线边缘粗糙(LER)和水印瑕疵。正相反,新用途应容许通过使由干扰效应导致的显影光刻胶图案的表面粗糙度平滑而显著降低LER,以有效防止和/或除去不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的水印瑕疵,并有效除去颗粒以实现不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的显著瑕疵减少。

[0026] 此外,本发明的另一目的是提供新光刻法,其容许将光刻胶层浸渍光刻,将暴光后的光刻胶层显影以及将图案化显影光刻胶层化学冲洗,而不导致图案皱缩、线边缘粗糙(LER)和水印瑕疵。正相反,新光刻法应容许通过使由干扰效应导致的显影光刻胶图案的表面粗糙度平滑而显著降低LER,以有效防止和/或除去不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的水印瑕疵,并有效除去颗粒以实现不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的显著瑕疵减少。

[0027] 发明概述

[0028] 因此,发现表面活性剂A在制造具有行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的集成电路中的新用途,所述表面活性剂的1重量%水溶液具有<25mN/m的静态表面张力,且所述表面活性剂A含有至少三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基、七氟异丙基和五氟烷基的短链全氟化基团Rf。

[0029] 在下文中,表面活性剂A的新用途称为“本发明用途”。

[0030] 此外,发现新光刻法,所述方法包括如下步骤:

[0031] (1)提供具有浸渍光刻胶层的基材;

[0032] (2)通过掩膜和浸液使光刻胶层暴露于光化辐射;

[0033] (3)将暴光后的光刻胶层用显影剂溶液显影以得到行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案;

[0034] (4)将化学冲洗溶液施用于显影的图案化光刻胶层上;和

[0035] (5)在施用化学冲洗溶液以后将基材离心干燥,

[0036] 其中浸渍光刻胶层、显影剂溶液和/或化学冲洗溶液包含至少一种表面活性剂A,所述表面活性剂A的1重量%水溶液显示出<25mN/m的静态表面张力,所述表面活性剂A含有至少三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基和五氟烷基的短链全氟化基团Rf。

[0037] 在下文中,新光刻法称为“本发明方法”。

[0038] 本发明优点

[0039] 鉴于现有技术,本领域技术人员惊讶且不能预期的是本发明目的可通过本发明用途和方法解决。

[0040] 特别令人惊讶的是本发明用途容许将光刻胶层浸渍光刻、使通过掩模暴露于光化辐射的光刻胶层显影和/或将图案化材料层,特别是包含具有行间距尺寸为50nm以下,特别是32nm及更小,最特别是20nm及更小且纵横比>3的图案的图案化显影光刻胶层化学冲洗,而不导致图案皱缩、线边缘粗糙(LER)和水印瑕疵。正相反,本发明用途应容许通过使由于干扰效应导致的显影光刻胶图案的表面粗糙度平滑而显著降低LER,以有效防止和/或除去不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的水印瑕疵,并有效除去颗粒,由此可实现不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的显著瑕疵减少。

[0041] 此外,令人惊讶的是本发明方法容许将光刻胶层浸渍光刻,将暴光后的光刻胶层显影以及将包含行间距尺寸为50nm以下,特别是32nm及更小,最特别是20nm及更小且纵横比>3的图案的图案化显影光刻胶层化学冲洗,而不导致图案皱缩、线边缘粗糙(LER)和水印瑕疵。正相反,本发明方法容许通过使由于干扰效应导致的显影光刻胶图案的表面粗糙度平滑而显著降低LER,以有效防止和/或除去不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的水印瑕疵,并有效除去颗粒,由此可实现不仅光刻胶图案上,而且其它图案化材料层上的显著瑕疵减少。

[0042] 除此之外,根据本发明用途和在本发明方法中使用的表面活性剂A是可生物降解的并且不显示生物累积。

[0043] 发明详述

[0044] 在其最宽方面,本发明涉及特别选择的表面活性剂A在制造包含行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的IC,特别是具有LSI、VLSI和/或ULSI的IC中的用途。

[0045] 特别地,表面活性剂A用作浸渍光刻胶中的添加剂以提高光刻胶层对浸液和显影剂溶液或化学冲洗溶液所含水的抗性,优选用作化学冲洗溶液中的添加剂。

[0046] 显影剂溶液用于将通过掩模暴露于光化辐射的光刻胶层显影。优选使用波长为193nm的UV辐射。

[0047] 化学冲洗溶液用于冲洗包含行间距尺寸为50nm以下且纵横比>3的图案的图案化材料层。

[0048] 更优选化学冲洗溶液用于冲洗具有32nm及更低的行间距尺寸,甚至更优选20nm及更低的行间距尺寸的图案,即用于20nm以下技术节点的图案。

[0049] 更优选化学冲洗溶液用于冲洗纵横比>10,甚至更优选>50的图案。最优选纵横比为至多75,如例如对于15nm闪存器件。

[0050] 图案化材料层可以为图案化光刻胶层,含有或由一氮化钛、钽或一氮化钽组成的图案化屏障材料层,含有或由至少两种不同材料的层组成的图案化多重堆叠材料层,所述不同材料选自硅、多晶硅、二氧化硅、低k和超低k材料、高k材料、不同于硅和多晶硅的半导体和金属;和含有或由二氧化硅或低k或超低k介电材料组成的图案化介电材料层。

[0051] 根据本发明使用的表面活性剂A的1重量%,优选0.1重量%,更优选0.01重量%,最优选0.002重量%水溶液显示出<25mN/m,更优选<20mN/m的静态表面张力。静态表面张力可仅使用上述浓度例如如美国专利申请US2009/0264525A1,实施例10,Determination of the Surface Tension,第30页,第[0302]段所述测量。

[0052] 表面活性剂A含有至少三个,优选三个选自三氟甲基、五氟乙基、1-七氟丙基、2-七氟丙基和五氟硫烷基,优选五氟乙基和1-七氟丙基的短链全氟化基团Rf。

[0053] 优选全氟化基团Rf键合于同一多价,优选4价中心结构部分B上。

[0054] 中心结构部分B可以为碳原子,烷基,优选具有2-16个碳原子的烷基,单环或多环烷基,优选具有5-12个碳原子的单环或多环烷基,以及单核或多核芳基,优选具有6-18个碳原子的单核或多核芳基。

[0055] 环烷基B和芳基B可含有至少一个选自氧、硫、氮和磷的杂原子。然而,优选这类基团B仅含有一个或不含杂原子使得不影响中心结构部分B的疏水性。

[0056] 烷基和环烷基B可含有至少一个选自双键和三键的重键。选择双键和/或三键的数目使得中心结构部分B不会变得太具反应性使得避免不想要的反应,例如分解、热引发聚合、光化辐射引发的聚合、浸液与光刻胶和/或显影剂溶液和化学冲洗溶液的其它组分的反应。

[0057] 最优选全氟化基团Rf键合于烷基B的同一碳原子上。

[0058] 合适的烷基B衍生自乙烷、丙烷、异丙烷、丁烷、2-甲基丙烷、戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、2-和3-甲基己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷和十六烷。

[0059] 最优选全氟化基团Rf键合于多核环烷基和芳基B的同一环上。

[0060] 合适环烷基B衍生自环戊烷、环己烷、环戊基环己烷、环己基环己烷、螺[3.4]辛烷、螺[4.4]壬烷、螺[5.4]癸烷、螺二环己烷、降茛烷、二环[3.2.1]辛烷和金刚烷。

[0061] 合适的芳基衍生自苯、联苯、邻-、间-和对联三苯、萘、蒽、菲和荧蒽。

[0062] 最优选使用的中心结构部分B为碳原子和苯环。

[0063] 在表面活性剂A中,全氟化基团Rf经由连接体X键合于多价中心结构部分B上,所述连接体X选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子和二价有机连接基团L。

[0064] 优选二价有机连接基团L选自短链线性亚烷基,优选具有1-4个碳原子的短链线性亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基和丁烷-1,4-二基;-C(O)-、-C(S)-、-C(O)-O-、-O-C(O)-O-、-O-C(S)-O-、-O-Si(-R)<sub>2</sub>-、-NR-、-N=N-、-NR-C(O)-、-NR-NR-C(O)-、-NR-NR-C(S)-、-O-C(O)-NR-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(O)-NR-、-NR-C(S)-NR-、-S-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-O-S(O)<sub>2</sub>-和-NR-S(O)<sub>2</sub>-。

[0065] 选择二价有机连接基团L使得它们不影响下文所述疏水基团D的疏水性。

[0066] 最优选连接体X选自共价键和氮原子。

[0067] 全氟化基团Rf、连接体X和中心结构部分B构成通式I的疏水基团D:

[0068] (RfX)<sub>n</sub>B-(I)

[0069] 其中下标n为至少3的整数,优选3。

[0070] 合适的通式I的疏水基团D的实例为:

[0071] -(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-;

[0072] -(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-;

[0073] -(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C-;

[0074] -[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-]<sub>3</sub>C-;

[0075] -[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-]<sub>2</sub>CH-;

[0076] -(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-,其中基团Rf在2,4,6-、2,3,6-、2,3,5-、2,3,4-或3,4,5-位上;

[0077] -(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-,其中基团Rf在2,4,6-、2,3,6-、2,3,5-、2,3,4-或3,4,5-位上;

[0078]  $-(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-)_3\text{C}_6\text{H}_2-$ , 其中基团Rf在2,4,6-、2,3,6-、2,3,5-、2,3,4-或3,4,5-位上;

[0079]  $-(\text{CF}_3)_2\text{CF}-)_3\text{C}_6\text{H}_2-$ , 其中基团Rf在2,4,6-、2,3,6-、2,3,5-、2,3,4-或3,4,5-位上;

[0080]  $-(\text{CF}_3)_2\text{N}-)_2\text{C}_6\text{H}_3-$ , 其中基团Rf在2,6-、2,5-、2,4-、2,3-或3,4-位上;或

[0081]  $-(\text{SF}_5-)_3\text{C}_6\text{H}_2-$ , 其中基团Rf在2,4,6-、2,3,6-、2,3,5-、2,3,4-或3,4,5-位上。

[0082] 最优选 $(\text{CF}_3-)_3\text{C}-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5-)_3\text{C}-$ 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-)_3\text{C}-$ , 最特别优选 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-)_3\text{C}-$ 用作疏水基团D。

[0083] 在表面活性剂A中, 至少一个, 优选1个疏水基团D键合于至少一个亲水基团E上。

[0084] 亲水基团E选自阴离子基团、阳离子基团和非离子基团。

[0085] 优选阴离子基团E选自羧酸基团、磺酸基团、硫酸基团、膦酸基团、磷酸基团、羧酸酯基团、磺酸酯基团、取代的磺酰亚胺和磺酰胺基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团和磷酸酯基团, 优选磺酸酯基团和带负电荷的取代磺酰亚胺和磺酰胺基团。优选抗衡离子选自铵、伯铵、仲铵、叔铵和季铵基团和锂、钠和钾阳离子, 特别是钠阳离子。

[0086] 优选阳离子基团E选自伯、仲、叔和季铵基团、季~~磷~~<sup>磷</sup>基团和叔铈基团。优选抗衡离子选自衍生自挥发性有机和无机酸, 优选甲酸、乙酸和HCl的阴离子。

[0087] 当亲水基团E仅由阴离子或阳离子基团E组成时, 所述基团直接键合于上述中心结构部分B上, 即连接体Y为共价键。

[0088] 优选非离子基团E选自羟基、具有至少一个羟基的基团和环状、线性和支化醚基团。

[0089] 当亲水基团E仅由羟基组成时, 所述基团直接键合于上述中心结构部分B上, 即连接体Y为共价键。

[0090] 更优选具有至少一个羟基的基团E衍生自多羟基化合物, 所述多羟基化合物选自乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、亚乙基丙二醇、二亚乙基丙二醇、亚乙基二丙二醇、甘油、1,2,3-三羟基-正丁烷、三羟甲基丙烷、赤藓醇、苏糖醇、季戊四醇、二-、三-、四-、五-、六-、七-、八-、九-、十-、十一-和十二甘油、-三羟甲基丙烷、-赤藓醇、-苏糖醇和-季戊四醇; 阿拉伯糖醇、核糖醇和木糖醇、半乳糖醇、甘露糖醇、葡萄糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇、麦芽糖醇、异麦芽糖、乳糖醇、艾杜糖醇、1,2,3,4-四羟基环己烷、1,2,3,4,5-五羟基环己烷、肌醇、青蟹肌醇、粘肌醇、手性肌醇、新肌醇、别肌醇、表肌醇和顺肌醇、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、艾杜糖、半乳糖和塔罗糖、脱水山梨糖醇以及1,5-和1,4-脱水山梨糖醇酯。其它合适的羟基化合物描述于美国专利申请US2009/0264525A1, 第2页, 第[0019]-[0026]段中。

[0091] 更优选环醚基团E衍生自选自四氢呋喃、四氢吡喃和1,4-二~~噁~~<sup>噁</sup>烷的环醚。

[0092] 更优选线性和支化醚基团E衍生自聚醚, 所述聚醚选自二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚合度优选为4-100的聚氧化乙烯、乙氧基化多羟基化合物, 特别是上述多羟基化合物。

[0093] 亲水基团E可以以任何合适的方式组合。因此, 亲水基团E可含有阴离子和阳离子基团使得产生两性或两性离子亲水基团E。同样, 非离子基团E可与阳离子和/或阴离子基团E中的任一种组合。

[0094] 在表面活性剂A中, 疏水基团D经由连接体Y键合于亲水基团E上, 因此构成通式II

的表面活性剂A:

[0095] (DY-)<sub>m</sub>E(II)

[0096] 其中下标m为至少1的整数。

[0097] 连接体Y选自共价键、硅原子、氮原子、磷原子、氧原子、硫原子和上述二价连接基团L。

[0098] 根据本发明用途可使用的合适表面活性剂A及其制备方法例如描述于国际专利申请中:

[0099] -W02008/003443A1,第3页第1行至第14页第12行以及第90页第11行至第144页第28行;

[0100] -W02008/003445A1,第3页第20行至第40页第11行以及第49页第1行至第62页第28行;

[0101] -W02008/003446A1,第3页第21行至第14页第28行以及第22页第11行至第88页第2行;

[0102] -W02009/14980A1,第3页第4行至第5页第13行以及第6页第26行至第13页第9行;

[0103] 以及美国专利申请:

[0104] -US2009/0264525A1,第页第[0001]段,第1页第[0012]段至第20页第[0171]段以及第22页第[0206]段至第30页第[0303]段。

[0105] 最优选,

[0106] -分子量为至多2000道尔顿,优选1500道尔顿,更优选1250,最优选900道尔顿的三(五氟乙基)甲磺酸钠盐和三(五氟乙基)甲磺酸钠盐的同系物,其中磺酸酯基团经由二价聚氧化乙烯基团与三(五氟乙基)甲基连接;

[0107] -分子量为至多2000道尔顿,优选1500道尔顿,更优选1250,最优选1000道尔顿的三(五氟乙基)苯磺酸钠盐和三(五氟乙基)苯磺酸钠盐的同系物,其中磺酸酯基团经由二价聚氧化乙烯基团与三(五氟乙基)苯基连接;

[0108] -分子量为至多2000道尔顿,优选1500道尔顿,更优选1250,最优选1000道尔顿的三(七氟丙-1-基)甲磺酸钠盐和三(七氟丙-1-基)甲磺酸钠盐的同系物,其中磺酸酯基团经由二价聚氧化乙烯基团与三(七氟丙-1-基)甲基连接;和

[0109] -分子量为至多2000道尔顿,优选1500道尔顿,更优选1250,最优选1000道尔顿的三(七氟丙-1-基)苯磺酸钠盐和三(七氟丙-1-基)苯磺酸钠盐的同系物,其中磺酸酯基团经由二价聚氧化乙烯基团与三(七氟丙-1-基)苯基连接,

[0110] 用作表面活性剂A。

[0111] 表面活性剂A特别适于本发明方法。

[0112] 本发明方法包括如下步骤:

[0113] (1)提供具有浸渍光刻胶层的基材;

[0114] (2)通过掩模和浸液使光刻胶层暴露于光化辐射;

[0115] (3)将曝光后的光刻胶层用显影剂溶液显影;

[0116] (4)将化学冲洗溶液施用于显影的图案化光刻胶层上以得到行间距尺寸为50nm以下,优选32nm及更低,最优选20nm及更低;且纵横比>3,优选>10,甚至更优选>50,最优选至多75的图案;和

- [0117] (5)在施用化学冲洗溶液以后将基材离心干燥,
- [0118] 用于制造IC器件、光学器件、微型机和机械精密器件的任何常规和已知基材可用于本发明方法中。优选基材为半导体基材,更优选硅晶片,包括硅-镓晶片,所述晶片常用于制造IC器件,特别是具有LSI、VLSI和ULSI的IC器件。
- [0119] 可使用任何常规和已知浸渍光刻胶。浸渍光刻胶可以已含有至少一种表面活性剂A。另外,浸渍光刻胶可含有其它表面活性剂。合适的其它表面活性剂例如描述于美国专利申请US2008/0299487A1,第6页第[0078]和[0079]段中。最优选浸渍光刻胶为正性光刻胶。
- [0120] 优选波长为193nm的UV辐射用作光化辐射。
- [0121] 优选超纯水用作浸液。
- [0122] 任何常规和已知显影剂溶液可用于使暴光后的光刻胶层显影。优选使用含有四甲基氢氧化铵(TMAH)的显影剂水溶液。更优选显影剂水溶液含有至少一种表面活性剂A。
- [0123] 优选化学冲洗溶液为水溶液。更优选显影剂水溶液含有至少一种表面活性剂A。
- [0124] 优选将化学冲洗溶液作为胶泥施用于暴光后且显影的光刻胶层上。
- [0125] 对本发明方法而言必不可少的是浸渍光刻胶、显影剂溶液或化学冲洗溶液中的至少一种含有至少一种表面活性剂A。最优选至少一种表面活性剂A包含在化学冲洗溶液中。
- [0126] 常用于半导体工业中的常规和已知设备可用于进行本发明方法。

## 实施例

- [0127] 使用表面活性剂A制造具有行间距尺寸为20nm且纵横比为50的特征结构的图案化光刻胶层
- [0128] 如下测试三(五氟乙基)甲磺酸钠盐和三(七氟丙-1-基)甲磺酸钠盐的同系物作为用于化学冲洗溶液的表面活性剂的合适性。
- [0129] 1.静态表面张力:
- [0130] 静态表面张力如美国专利申请US2009/0264525A1,实施例10,Determination of the Surface Tension,第30页,第[0302]段所述测量。
- [0131] 含有浓度仅为0.4重量%的同系物三(五氟乙基)甲磺酸钠盐的水溶液具有20.7mN/m的静态表面张力。临界胶束化浓度(CMC)为0.4重量%。
- [0132] 含有浓度仅为0.01重量%的三(七氟丙-1-基)甲烷同系物磺酸钠盐的水溶液具有17.5的静态表面张力。CMC为0.25重量%。
- [0133] 2.动态表面张力:
- [0134] 两种表面活性剂A在动态表面张力试验中在0.1重量%的浓度下在气泡张力计中都导致非常快的表面张力降低。
- [0135] 3.起泡试验:
- [0136] 在根据“Tego Norm”的起泡试验中,它们产生比标准表面活性剂全氟辛磺酸钠盐显著更少的泡沫。
- [0137] 因此,三(七氟丙-1-基)甲磺酸钠盐和三(五氟乙基)甲磺酸钠盐的同系物极好地适于化学冲洗溶液。
- [0138] 4.冲洗试验:
- [0139] 硅晶片具有1000nm厚浸渍光刻胶层。使用超纯水作为浸液使光刻胶层通过掩模暴

露于波长为193的UV辐射下。掩模含有尺寸为20nm的特征结构。其后将暴光后的光刻胶层烘焙并用含有TMAH的显影剂水溶液显影。使烘焙并显影的光刻胶层经受使用含有0.02重量%三(五氟乙基)甲磺酸钠盐同系物或0.01重量%三(七氟丙-1-基)甲磺酸钠盐同系物的化学冲洗溶液化学冲洗处理。化学冲洗溶液作为胶泥施用。其后将硅晶片离心干燥。干燥的硅晶片不显示任何水印。通过扫描电子显微术(SEM)和原子力显微术(AFM)可确证具有行间距尺寸为20nm且纵横比为50的特征结构的干图案化光刻胶层不显示任何图案皱缩。