



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101430509 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 200810178027.4

(22) 申请日 2005.01.21

(30) 优先权数据

10/764,227 2004.01.23 US

11/030,132 2005.01.07 US

(62) 分案原申请数据

200510054221.8 2005.01.21

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 张鹏 B·M·布德赫拉尔

G·E·帕里斯 L·C·巴伯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘健 李炳爱

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

审查员 李珍珍

权利要求书4页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

沉浸式石印流体

(57) 摘要

本发明公开了沉浸式石印流体,以及可以添加到沉浸流体中的合适添加剂,包含选自水流体、非水流体和其混合物的至少一种载体介质的沉浸流体,和包含至少一种载体介质和至少一种添加剂的沉浸流体,该至少一种添加剂在 140nm 到 365nm 的工作波长下可用于进行沉浸式石印。

1. 一种在 140nm 到 365nm 范围内的工作波长具有透光率为 50% 或更大的沉浸流体, 其包括: 至少一种选自双环己烷、丙三醇和顺式 -2- 甲基环己醇的载体介质; 和

1ppm 到最大溶解度极限的至少一种选自下列的添加剂: 烷基醇; 烷基乙氧基化物、烷基丙氧基化物及其衍生物; 烷基酸酯; 包含胺基的烷基胺; 烷基胺乙氧基化物; 炔属醇、炔属二醇及其环氧乙烷 / 环氧丙烷衍生物; 烷基聚糖苷; 嵌段低聚物; 环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物; 缩水甘油醚; 缩水甘油醚的葡糖胺衍生物; 脲; 含硅氧烷化合物; 氟代或者部分氟代的炔属醇、二醇及其衍生物。

2. 一种在具有光致抗蚀剂涂层的基质上提供利用光致抗蚀剂涂层的图案的方法, 所述方法包括以下步骤:

将沉浸流体应用到至少一部分具有光致抗蚀剂涂层的基质上, 然后通过光学设备将该涂覆有光致抗蚀剂的基质暴露在辐射中以提供利用光致抗蚀剂涂层的图案, 其中所述流体包括:

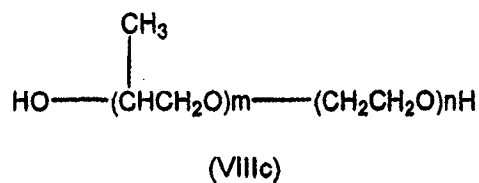
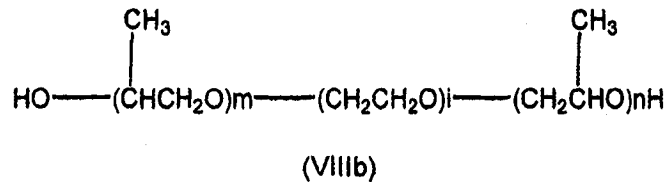
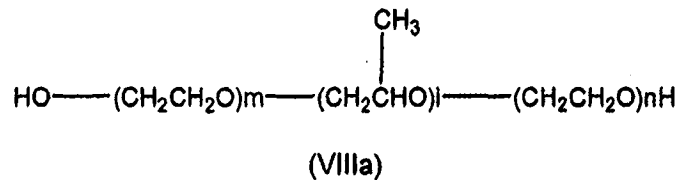
至少一种载体介质, 所述载体介质选自水流体、非水流体及水流体和非水流体的混合物, 其中该至少一种载体介质在工作波长下具有大于或等于水的折射率; 和

1ppm 到最大溶解度极限的至少一种选自下列的添加剂: 烷基醇; 烷基乙氧基化物、烷基丙氧基化物及其衍生物; 烷基酸酯; 包含胺基的烷基胺; 烷基胺乙氧基化物; 炔属醇、炔属二醇及其环氧乙烷 / 环氧丙烷衍生物; 烷基聚糖苷; 嵌段低聚物; 环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物; 缩水甘油醚; 缩水甘油醚的葡糖胺衍生物; 脲; 含硅氧烷化合物; 氟代或者部分氟代的炔属醇、二醇及其衍生物; 含氟表面活性剂; 离子性液体; 和盐; , 条件是如果至少一种添加剂是含氟表面活性剂, 则沉浸流体包含 1 重量% 或以上的水流体,

其中所述水流体选自去离子水、超纯水、蒸馏水、重蒸馏水、高效液相色谱级水或具有低金属含量的去离子水;

所述非水流体选自烃及其衍生物; 部分或者全部氟代的烃及其衍生物;  $\text{SF}_5$ - 官能化烃; 卤代烃; 醚; 酯及其衍生物; 乳酸盐; 丙酮酸盐; 酮; 酰胺; 乙酸酐; 丙酸酐; 硫醇; 砜; 亚砜; 醇; 酸; 硅酮; 1,4- 二氧杂环己烷; 1,3- 二氧杂环戊烷; 碳酸亚乙酯; 异丙二醇碳酸酯; 和间甲酚;

所述嵌段低聚物选自式 VIIIa、VIIIb 和 VIIIc 所示聚合物:



其中 m 和 n 分别独立地为 0 到 20 的数字, i 为 0 到 20 的数字;

所述盐选自金属盐、铵盐、铈盐、磷盐、卤化物盐、硫酸盐、硫化物盐、磺酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、膦酸盐、亚磷酸盐,及其衍生物。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述至少一种载体介质是水流体。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述至少一种添加剂选自烷基醇、离子性液体、盐、电解质及其混合物。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述至少一种载体介质是非水流体。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体:双环己烷、丙三醇和顺式-2-甲基环己醇。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述非水流体是双环己烷。

8. 权利要求 2 的方法,其中所述至少一种载体介质是水流体和非水流体的混合物,并且其中所述非水流体是水混溶性的。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体:甲醇、乙醇、异丙醇、丙三醇、乙二醇及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物和四氢呋喃。

10. 一种在具有光致抗蚀剂涂层的基质上提供利用光致抗蚀剂涂层的图案的方法,所述方法包括以下步骤:

将沉浸流体应用到至少一部分具有光致抗蚀剂涂层的基质上,然后通过光学设备将该涂覆有光致抗蚀剂的基质暴露在辐射中以提供利用光致抗蚀剂涂层的图案,其中所述流体包括:

至少一种载体介质,所述载体介质选自水流体、非水流体及水流体和非水流体的混合物,其中该至少一种载体介质在工作波长下具有大于或等于水的折射率;和

10ppm 到最大溶解度极限的至少一种添加剂:所述添加剂选自烷基醇,

其中所述水流体选自去离子水、超纯水、蒸馏水、重蒸馏水、高效液相色谱级水或具有

低金属含量的去离子水；

所述非水流体选自烃及其衍生物；部分或者全部氟代的烃及其衍生物； $\text{SF}_5$ -官能化烃；卤代烃；醚；酯及其衍生物；乳酸盐；丙酮酸盐；酮；酰胺；乙酸酐；丙酸酐；含硫化合物；醇；酸；硅酮；1,4-二氧杂环己烷；1,3-二氧杂环戊烷；碳酸亚乙酯；异丙二醇碳酸酯；和间甲酚。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述至少一种载体介质是水流体和非水流体的混合物，并且其中所述非水流体是水混溶性的。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体：甲醇、乙醇、异丙醇、丙三醇、乙二醇及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物和四氢呋喃。

13. 权利要求 10 的方法，其中所述至少一种载体介质是非水流体。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体：双环己烷、丙三醇和顺式-2-甲基环己醇。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述非水流体是双环己烷。

16. 权利要求 13 的方法，其中所述非水流体是烃，所述烃选自环烷烃和无环烷烃。

17. 权利要求 10 的方法，其中所述烷基醇是具有一个或多个羟基的聚合醇。

18. 一种在具有光致抗蚀剂涂层的基质上提供利用光致抗蚀剂涂层的图案的方法，所述方法包括以下步骤：

将沉浸流体应用到至少一部分具有光致抗蚀剂涂层的基质上，然后通过光学设备将该涂覆有光致抗蚀剂的基质暴露在辐射中以提供利用光致抗蚀剂涂层的图案，其中所述流体包括：

至少一种载体介质，所述载体介质选自非水流体及水流体和非水流体的混合物，其中该至少一种载体介质在工作波长下具有大于或等于水的折射率，其中当载体介质是水流体和非水流体的混合物时，非水流体可与水流体混溶或可与水混溶；

其中所述水流体选自去离子水、超纯水、蒸馏水、重蒸馏水、高效液相色谱级水或具有低金属含量的去离子水；

所述非水流体选自烃及其衍生物；部分或者全部氟代的烃及其衍生物； $\text{SF}_5$ -官能化烃；卤代烃；醚；酯及其衍生物；乳酸盐；丙酮酸盐；酮；酰胺；乙酸酐；丙酸酐；含硫化合物；醇；酸；硅酮；1,4-二氧杂环己烷；1,3-二氧杂环戊烷；碳酸亚乙酯；异丙二醇碳酸酯；和间甲酚。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述至少一种载体介质是水流体和非水流体的混合物，并且其中所述非水流体是水混溶性的。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体：甲醇、乙醇、异丙醇、丙三醇、乙二醇及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物和四氢呋喃。

21. 权利要求 18 的方法，其中所述至少一种载体介质是非水流体。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述非水流体是至少一种选自下列的流体：双环己烷、丙三醇和顺式-2-甲基环己醇。

23. 权利要求 21 的方法，其中所述非水流体是双环己烷。

24. 权利要求 21 的方法，其中所述非水流体包括烃，所述烃选自环烷烃和无环烷烃。

25. 权利要求 21 的方法，其中所述非水流体包括氟代烃，其中所述氟代烃选自全氟代

环己烷和全氟萘烷。

26. 权利要求 21 的方法,其中所述非水流体包括 SF<sub>5</sub>- 官能化烃。

27. 权利要求 21 的方法,其中所述非水流体包括含硫化合物,其中所述含硫化合物选自硫醇、砒和亚砒。

28. 一种在具有光致抗蚀剂涂层的基质上提供利用光致抗蚀剂涂层的图案的方法,所述方法包括以下步骤:

将双环己烷的流体层应用到至少一部分具有光致抗蚀剂涂层的基质上,然后通过光学设备将该涂覆有光致抗蚀剂的基质暴露在辐射中以提供利用光致抗蚀剂涂层的图案。

## 沉浸式石印流体

[0001] 本申请是申请号为 200510054221.8, 发明名称为“沉浸式石印流体”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请是 2004 年 1 月 23 提交的美国专利申请 No. 10/764, 227 的系列申请, 其公开的内容在本文中全文引用以供参考。

### 背景技术

[0004] 沉浸式石印在给定的曝光波长下能比常规的投影石印提供更好的分辨力增强和更高的数值孔径。例如, 沉浸式石印能将在 193nm 的波长下的石印延伸到 45nm 的节点或以下, 从而提供一种 157nm 的曝光波长, 远紫外 (EUV)、和其它可能的技术的备用方案。

[0005] 用光石印系统可以印刷的最小特征宽度 (W) 由瑞利方程  $W = (k_1 \lambda) / (NA)$  决定, 其中  $k_1$  是分辨率因子,  $\lambda$  是曝光辐射的波长, 而 NA 是数值孔径。数值孔径 (NA) 由方程  $NA = n \sin \alpha$  确定, 其中  $n$  是透镜周围介质的折射率, 而  $\alpha$  是透镜的接受角。对于将空气用作透镜和晶片之间的介质的曝光系统, NA 的物理极限是 1。空气是最差的介质, 因为当光离开玻璃时, 空气的折射率可导致相当高的挠度。由于水和玻璃的折射率分别约为 1.44 和 1.52, 发生挠度更少, 从而具有更强和更深的聚焦。

[0006] 在沉浸式石印中, 透镜和基质之间的空间用液体填充, 该液体在本文中称为沉浸流体, 具有大于 1 的折射率。沉浸流体优选的是应该在工作波长例如 193nm 和 157nm 下具有低的光学吸收, 与光致抗蚀剂和透镜材料兼容, 均匀并且无污染。对于 193nm 沉浸式石印, 优选的沉浸流体为超纯水。超纯水具有的折射率约为 1.44, 在高达 6mm 的工作距离处显示小于 5% 的吸光率, 与光致抗蚀剂和透镜材料兼容, 并且在其超纯形式中无污染。利用  $n = 1.44$  并且假设  $\sin \alpha$  能达到 0.93 应用瑞利方程, 193nm 的特征宽度能达到理论最小的分辨率为 36nm。还有被认为用于 15nm 沉浸式石印的其它沉浸流体是 KRYTOX™ 和全氟聚醚 (PFPE)。

[0007] 目前为止, 沉浸式石印还没有在商业半导体处理中广泛实现, 部分原因是, 有可能通过常规方法提高分辨率, 但也有部分原因是: 在进行沉浸式蚀刻中的实际限制。对于典型的 193nm 的曝光工具的晶片台 (stage) 从一个位置穿过扫描每一区域的标线影像的晶片到另一位置。为了获得高的生产能力, 台 (stage) 应该能很快加速、准确地移动到下一区域位置、停留、扫描图像, 并且然后在短时间间隔内移向下一个位置。沉浸流体一般利用该沉浸流体的射流引入到透镜和基质的抗蚀剂表面之间。透镜和抗蚀剂表面之间的空间, 在本文中被称为工作距离, 小于 6mm 或典型地为 1mm。由于各种因素, 如短的加工周期, 小的工作距离, 以及沉浸物流的动态学, 在透镜和涂覆抗蚀剂的晶片之间维持一致无气泡的液体是非常困难的。而且, 缺乏具有合适的光学透过特性并与石印系统化学兼容的沉浸流体。

[0008] 发展沉浸系统的要求急剧增长, 因为通过常规方法, 如减小波长, 获得分辨率提高的能力显得日益困难, 特别是在低于 365nm 的波长尤其如此。此外, 随着利用空气作为沉浸介质由石印方法产生的数值孔径或 NAs 接近理论极限, 利用常规方法的进展受到限制。因

此,需要一种与沉浸式石印系统,特别是具有工作波长小于 365nm 的那些系统,相兼容的沉浸流体。

#### [0009] 发明概述

[0010] 本文公开了包含至少一种载体介质的沉浸流体,包含至少一种载体和至少一种添加剂的沉浸流体,以及本文中使用的添加剂。在本发明的一个方面中,提供一种沉浸流体,其包括:约 1ppm 到最大溶解度极限的至少一种选自下列的添加剂:烷基醇;烷基乙氧基化物、烷基丙氧基化物、及其衍生物;烷基酸酯;包含胺基的烷基胺;烷基胺乙氧基化物;炔属醇、炔属二醇、及其环氧乙烷/环氧丙烷衍生物;烷基聚糖苷;嵌段低聚物;环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物;缩水甘油醚;缩水甘油醚的葡糖胺衍生物;脲;含硅氧烷化合物;氟代或者部分氟代的炔属醇、二醇及其衍生物;含氟表面活性剂;离子性液体;盐;和电解质,条件是如果至少一种添加剂是含氟表面活性剂,则沉浸流体包含约 1 重量%或以上的水流体。

[0011] 在本发明的另外一个方面中,提供在 140nm 到 365nm 范围内的工作波长具有透光率为 50%或更大的沉浸流体,该沉浸流体包括:至少一种载体介质,其选自水流体、非水流体、及其混合物,其中该至少一种载体介质在工作波长下具有大于或等于水的折射率;和具有约 1ppm 到最大溶解度极限的至少一种选自下列的添加剂:烷基醇;烷基乙氧基化物、烷基丙氧基化物、及其衍生物;烷基酸酯;包含胺基的烷基胺;烷基胺乙氧基化物;炔属醇、炔属二醇、及其环氧乙烷/环氧丙烷衍生物;烷基聚糖苷;嵌段低聚物;环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物;缩水甘油醚;缩水甘油醚的葡糖胺衍生物;脲;含硅氧烷化合物;氟代或者部分氟代的炔属醇、二醇及其衍生物;含氟表面活性剂;离子性液体;盐;和电解质,条件是如果至少一种添加剂是含氟表面活性剂,则沉浸流体包含约 1 重量%或以上的水流体。

[0012] 在本发明进一步的方面中,提供在 140nm 到 365nm 范围内的工作波长具有透光率为 50%或更大的沉浸流体,其包括:至少一种选自水流体、非水流体、及水流体和非水流体的混合物的载体介质,其中该至少一种载体介质在工作波长下具有大于或等于水的折射率,并且其中,如果该至少一种载体介质是混合物,则该非水流体是水混溶性的。

#### [0013] 几个附图的简述

[0014] 图 1 提供在未曝光的 193nm 光致抗蚀剂上本发明沉浸流体的各种实施方案的动态接触角的测量。

[0015] 图 2 提供利用 UV 光谱仪测量的超纯水和本发明沉浸流体的实施方案的吸收光谱。

[0016] 图 3 提供在本发明沉浸流体的各种实施方案中膜厚度的改变与超纯水的对比。

[0017] 图 4 在比较本文中公开的各种沉浸流体在 193nm 的波长下的绝对折射率。

[0018] 图 5 提供在未曝光的 193nm 光致抗蚀剂上本发明沉浸流体的各种实施方案的动态接触角的测量。

#### [0019] 发明详述

[0020] 本文公开了包含至少一种载体介质或者包含至少一种载体介质和至少一种添加剂的沉浸流体,该沉浸流体在 140 到 365nm 范围内的工作波长,特别是 157nm 和 / 或 193nm 的波长,适用于进行沉浸式石印。本文中使用的术语“载体介质”是指水流体、非水流体、或其混合物,它们本身可以单独使用,或者给其添加至少一种添加剂以提供一种沉浸流体。本文中使用的术语“流体”是指气体、液体、纳米颗粒悬浮液、过饱和液体,蒸汽,及其组合。在其中水流体、非水流体、和 / 或沉浸流体包含纳米悬浮液的实施方案中,此处包含的纳米颗

粒的平均粒径约为工作波长的 20% 或更小。

[0021] 人们认为：在该至少一种载体介质中，存在至少一种添加剂，例如在沉浸流体中的盐、表面活性剂、电解质或其混合物，或者该沉浸流体包含至少一种载体介质而没有添加至少一种添加剂，可提供至少以下一个益处：改善沉浸流体对涂覆抗蚀剂的基质的润湿；通过明显地减少微泡和纳米泡的形成来降低缺陷的形成；通过在耐沉浸流体界面或抗蚀剂保护层和沉浸流体界面上形成一个或者多个单层团聚体，从而防止从抗蚀剂中浸析出任何化学物质来保护抗蚀剂表面；当添加到在工作波长下具有等于或大于水的折射率的沉浸流体内，例如添加到在 193nm 的工作波长下折射率等于或大于 1.44 的沉浸流体内时，使特征尺寸最小化并使分辨率最大化，从而可以获得更小的特征尺寸；如果载体介质如水在 140 到 365nm 的波长范围内具有低的吸光率，则增加沉浸流体的折射率，只要在光致抗蚀剂和光学系统之间没有相互作用；通过向该载体介质添加至少一种添加剂使当暴露于光或热中时特征尺寸的变化最小化，该添加剂具有相反的折射率 / 温度特征 ( $dn/dT$ )，可以使暴露于激光或热中时折射率的变化达到最小或消除。而且，向载体介质添加至少一种添加剂，或载体介质本身，可以提供一种沉浸流体，该沉浸流体在一个或者多个工作波长下不明显地增加沉浸流体的吸光率，或维持吸光率低于 5%，或低于 1%，或低于 0.5%。包含至少一种载体介质和至少一种添加剂的沉浸流体，或包含至少一种载体介质的沉浸流体，可以表现出 50% 或更高，80% 或更高，或 90% 或更高的总透光率。

[0022] 如前面所述，沉浸流体可包含至少一种载体介质，该载体介质为添加有至少一种添加剂的水流体、非水流体、或其混合物，或者沉浸流体可以是载体介质本身。

[0023] 在一些实施方案中，载体介质可包括水流体。在这些实施方案中，在工作波长下，折射率可以等于或大于水的折射率，例如，在 193nm 的工作波长下，折射率为 1.44。而且，水流体在石印系统的工作波长如 140 到 365nm 的波长下传播光。本文所使用的术语“水”是指一种流体分散介质，含有至少 80 重量%，优选 90 重量%，和更优选至少 95 重量%的水。合适的水流体的实例包括去离子水、超纯水、蒸馏水、重蒸馏水、和高效液相色谱 (HPLC) 级水或具有低金属含量的去离子水。

[0024] 在一些实施方案中，载体介质可包括非水流体。在这些实施方案中，除了使用水流体之外，还使用了非水流体，或用非水流体代替水流体。在这些实施方案中，所选的非水流体优选为不与沉浸流体其它成分、基质上的光致抗蚀剂涂层、系统光学装置、或基质本身反应。在其中沉浸流体具有至少一种添加剂包含于其中的实施方案中，非水流体优选不与包含于其中的该至少一种添加剂反应。合适的流体包括，但不局限于，烃及其衍生物，包括，但不局限于，环烷烃和无环烷烃（例如，十二烷、己烷、戊烷、十六烷、环己烷、双环己烷、三环己烷、十氢化萘、和环戊烷、（部分或者全部）氟代的烃及其衍生物（例如，全氟代环己烷和全氟萘烷）； $SF_5$ -官能化烃；卤代烃（例如，Freon 113）；醚（例如，乙醚 ( $Et_2O$ )，四氢呋喃（“THF”）、乙二醇及其衍生物、单甲基醚、或 2-甲氧基乙基醚（二甘醇二甲醚）、和酯及其衍生物（例如，辛酸钠和全氟辛酸钠）。还有进一步的示范性流体包括乳酸盐、丙酮酸盐、和二醇。这些流体包括酮，例如，但不局限于，丙酮、乙酸乙酯、环己酮、丙酮、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、和甲基乙基酮。其它示范性非水流体包括酰胺，例如，但不局限于，二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙酸酐、丙酸酐等。示范性非水流体可以包括，但不局限于，含硫化合物，例如硫醇（例如，月桂基硫醇），砜（例如，二甲砜、二苯砜、亚砜（二甲亚砜）。还有进一



步的非水流体包括醇,例如丙二醇丙基醚 (PGPE)、甲醇、四氢糠醇、1-甲基环己醇、环己醇、2-甲基环己醇、金刚烷甲醇 (adamantemethanol)、环戊醇、二甲基-3-庚醇、二甲基-4-庚醇、十二烷醇、油醇、戊醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1-十二烷醇、环辛烷、乙醇、3-庚醇、2-甲基-1-戊醇、5-甲基-2-己醇、顺式-2-甲基环己醇、3-己醇、2-庚醇、2-己醇、2,3-二甲基-3-戊醇、丙二醇甲基醚的醋酸酯 (PGMEA)、乙二醇及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物、异丙醇 (IPA)、正丁基醚、丙二醇正丁基醚 (PGBE)、1-丁氧基-2-丙醇、2-甲基-3-戊醇、醋酸-2-甲氧基乙基酯、2-丁氧基乙醇、乙酰醋酸-2-乙氧基乙基酯、1-戊醇、丙二醇甲基醚、3,6-二甲基-3,6-辛醇、麦芽糖、山梨糖醇、甘露醇、过度、全部和部分水解聚(乙烯)醇、1,3-丁二醇、丙三醇及其衍生物例如硫甘油。进一步的非水流体可以包括酸,例如,硫酸、乳酸、辛酸、多磷酸、磷酸、六氟磷酸、酒石酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、二氯乙酸、丙酸、和柠檬酸。还有一些非水流体可以是硅酮例如硅油。还有进一步的非水流体包括 1,4-二氧杂环己烷、1,3-二氧杂环戊烷、碳酸亚乙酯、异丙二醇碳酸酯、和间甲酚。以上列举的非水流体可以单独使用,与一种或多种其它非水流体组合使用,或与水流体组合使用。

[0025] 在一些实施方案中,载体介质可包括至少一种水流体和至少一种非水流体的混合物。在这些实施方案中,沉浸流体可以含有至少一种非水流体,该非水流体可与水流体混溶或可与水混溶。在沉浸流体中非水流体的用量可以在约 1 到约 99 重量%,或约 1 到 50 重量%的范围内,在沉浸流体中平衡量的载体介质包括水流体。水混溶性非水流体的实例包括,但不局限于,甲醇、乙醇、异丙醇、丙三醇、乙二醇及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物和 THF。

[0026] 在一些实施方案中,一些非水流体,所具有的折射率大于或等于水的折射率并且在 140 到 365nm 的一个或多个工作波长下具有小于  $1\text{cm}^{-1}$ ,或小于  $0.5\text{cm}^{-1}$  的比吸光度,可以将这些非水流体加入到沉浸流体中以增加沉浸流体的折射率,其用量从 0.1 到 100%,或从 1 到 50%。在 193nm 的工作波长下,非水流体的折射率可以等于或者大于水或者大于 1.44。可以用于该工作波长的示范性非水流体包括,但不局限于,柠檬酸 ( $n = 1.496$ )、双环己烷 ( $n = 1.477$ )、丙三醇 ( $n = 1.4730$ ),或顺式-2-甲基环己醇 ( $n = 1.4633$ )。

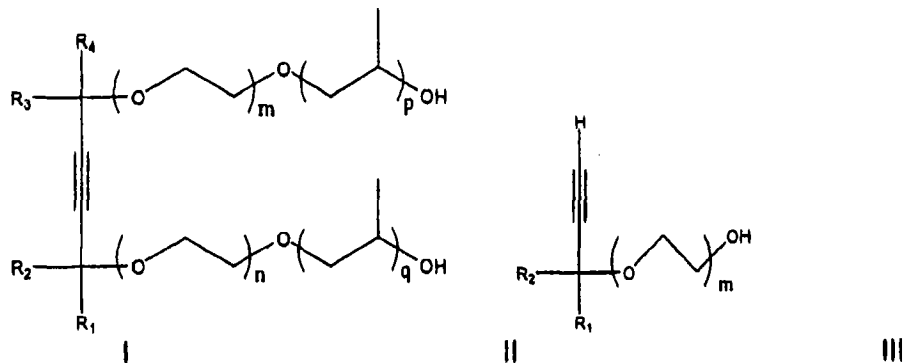
[0027] 在一些实施方案中,沉浸流体含有百万分之 10 份 (ppm) 到最大溶解度极限,或 1ppm 到 50 重量%,或 10ppm 到 10,000ppm 的至少一种添加剂。本文中使用的术语“最大溶解度极限”是指能够加入到载体介质中以提供均匀溶液而无相分离和 / 或该至少一种添加剂沉淀的该至少一种添加剂的最大用量。在沉浸流体中,可以单独使用,或与一种或多种其它至少一种添加剂组合使用的至少一种添加剂的实例包括:烷基醇,例如具有一个或多个羟基的聚合醇;烷基乙氧基化物、烷基丙氧基化物、及其 (PO) 衍生物,它们可以进一步包括单个和多个亲水单元(例如,二醇);烷基酸酯,例如,羧酸烷基酯或具有单个和多个羧基单元的烷基酸酯;烷基胺,例如具有一个或多个包括伯胺、仲胺和叔胺基在内的胺基的烷基胺;烷基胺乙氧基化物;炔属醇、炔属二醇、及其环氧乙烷 / 环氧丙烷衍生物;烷基聚糖苷;嵌段低聚物;环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物;缩水甘油醚或缩水甘油醚的葡糖胺衍生物,它具有至少一个选自烷基胺、烷基二胺、烷基醇、炔属醇及其组合的部分;脲例如烷基脲、或二烷基脲;含硅氧烷化合物,例如,聚硅氧烷、聚(二甲基)硅氧烷、聚硅氧烷聚酯的共聚物、或其衍生物;氟代或部分氟代炔属醇、二醇或及其衍生物;含氟表面活性剂;盐;和电解质。

以上列举的添加剂可以单独使用,或者与一种或多种其它添加剂组合使用。

[0028] 在一些实施方案中,至少一种添加剂是表面活性剂。典型的表面活性剂具有两亲性质,是指它们同时是亲水和疏水性的。两亲表面活性剂拥有一个或多个亲水前端基团和长的疏水尾端,亲水前端基团对水具有强的亲合力,疏水尾端是亲有机性的并且排斥水。在至少一种添加剂为表面活性剂的实施方案中,表面活性剂可以是离子型(例如,阴离子、阳离子、两性的)或非离子型的。

[0029] 在本发明的一些实施方案中,沉浸流体可以含有至少一种为炔属醇、炔属二醇、或其环氧乙烷/环氧丙烷衍生物的添加剂。可以在沉浸流体中用作至少一种添加剂的示范性炔属醇、炔属二醇或环氧乙烷/环氧丙烷衍生物可以用下式 I 到 III 表示:

[0030]



[0031] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>分别为具有3到10个碳原子的直链或支链烷基链;R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>分别独立为氢原子或具有1到5个碳原子的烷基链;并且m、n、p、和q分别独立为0到20中的数字。具有式I、II、或III的至少一种添加剂可以从本发明的受让人Allentown PA的AirProducts and Chemicals Inc. 公司买到,商品名为**SURFYNOL<sup>®</sup>**和**DYNOL<sup>®</sup>**。在一些实施方案中,分子式I或II的炔属二醇部分是2,4,5,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇或2,5,8,11-四甲基-6-十二碳炔-5,8-二醇。可以用许多方法制备具有式I到III的至少一种添加剂,包括例如授予本发明的受让人,并且在本文中全文引用供参考的美国专利No. 6,313,182和EP1115035A1公开的方法。

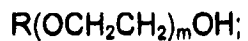
[0032] 在式I和II中,用(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)表示的环氧烷部分是(n+m)聚合环氧乙烷(EO)摩尔单位,并且用(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)表示的部分是(p+q)聚合环氧丙烷(PO)摩尔单位。(n+m)的值可以为0到30,优选为1.3到15,并且更优选为1.3到10。(p+q)的值可以为0到30,优选为1到10,并且更优选为1到2。

[0033] 在另外一些实施方案中,沉浸流体可以包含1ppm到最大溶解度极限或1ppm到50重量%或10ppm到10,000ppm的至少一种由下式(IV)到(XI)表示的添加剂:

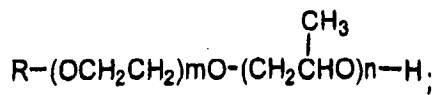
[0034]



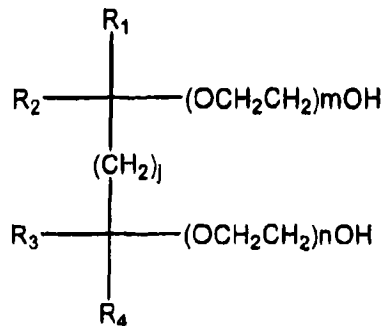
(IVa)



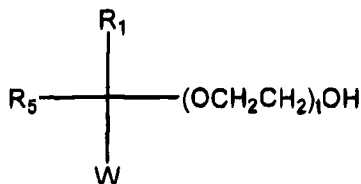
(IVb)



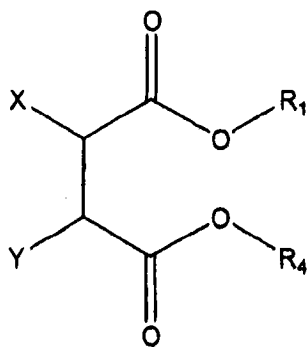
(IVc)



(IVd)



(IVe)



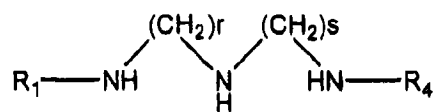
(Va)



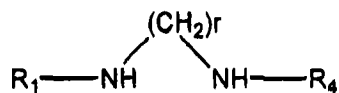
(Vb)



(Vc)

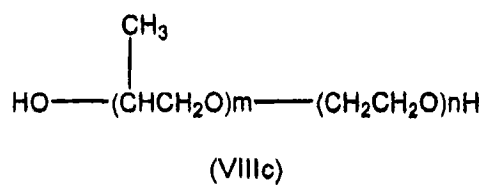
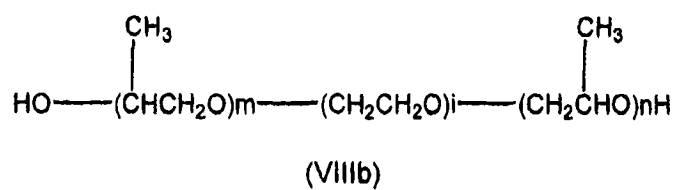
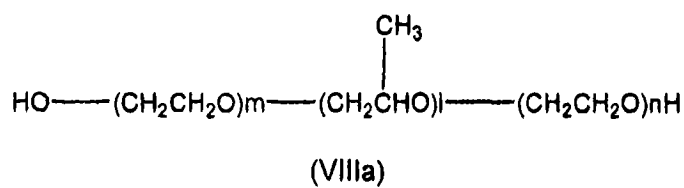
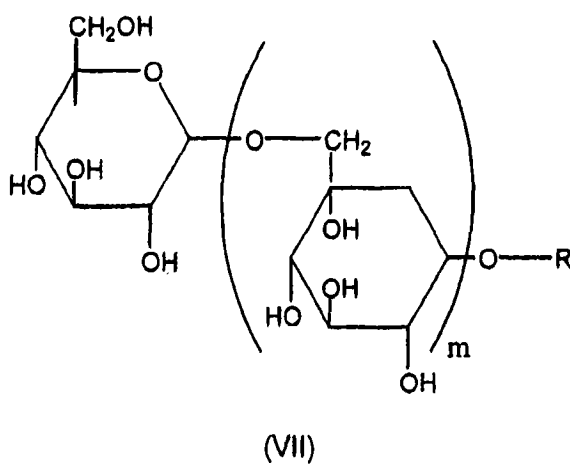
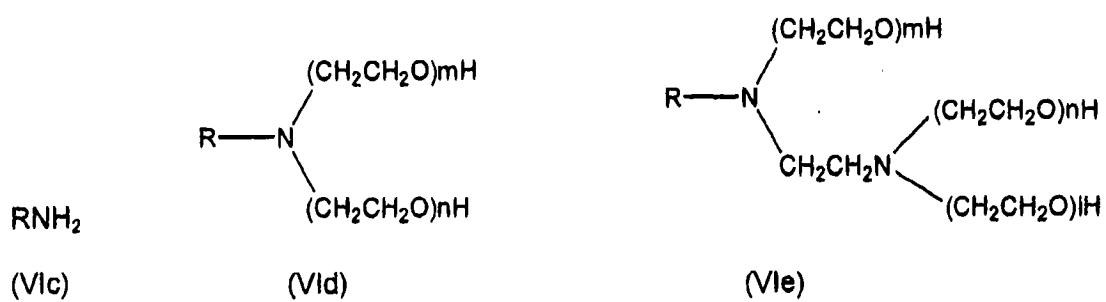


(VIa)

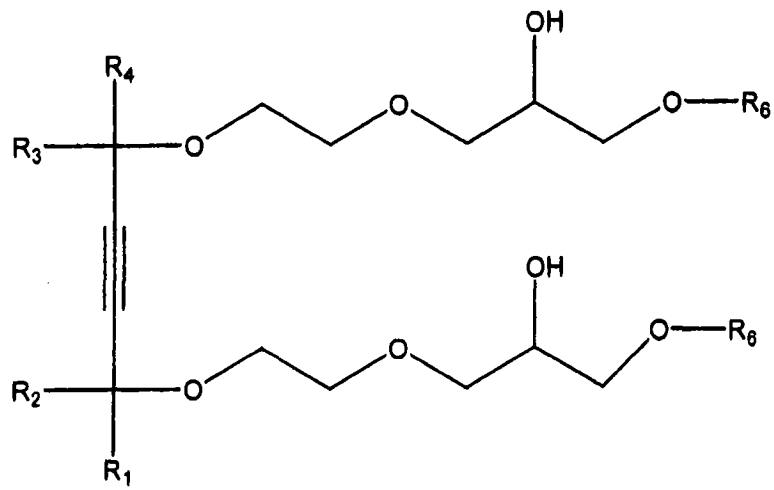


(VIb)

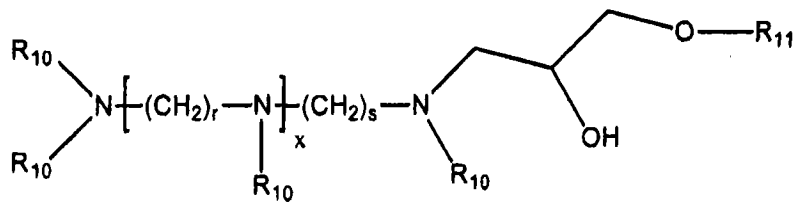
[0035]



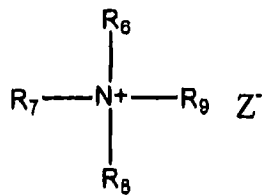
[0036]



(IXa)

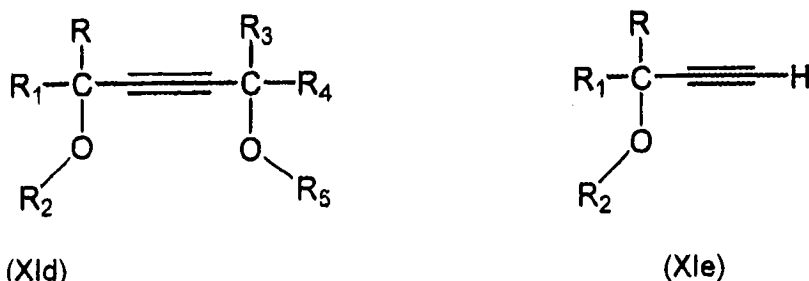
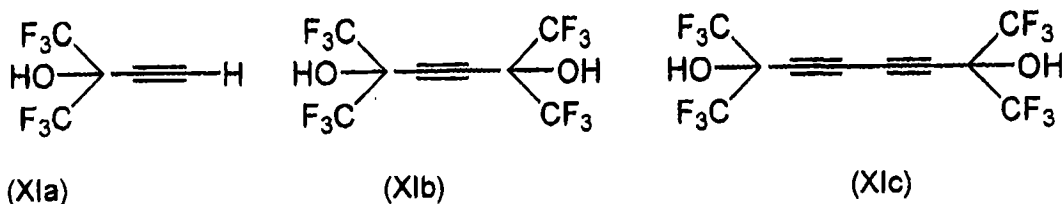


(IXb)



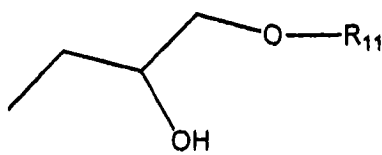
(X)

[0037]



[0038] 在以上每一个分子式中,  $R$ 、 $R_1$  和  $R_4$  分别独立地为具有 2 到 25 个碳原子、或 3 到 10 个碳原子的直链、支链、或环状烷基、氟烷基、全氟烷基;  $R_2$  和  $R_3$  分别独立地为氢原子、具有 1 到 10 或 1 到 5 个碳原子的直链、支链或环状烷基、氟烷基、全氟烷基;  $R_5$  是具有 1 到 10 个碳原子的直链、支链或环状烷基、氟烷基、全氟烷基;  $R_6$  是具有 4 到 16 个碳原子的直链、支链或环状烷基、氟烷基、全氟烷基;  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  分别独立地为具有 1 到 6 个碳原子的直链、支链或环状烷基、氟烷基、全氟烷基;  $R_{10}$  独立为氢或由式:

[0039]



[0040] 表示的基团;  $R_{11}$  是具有 4 到 22 个碳原子的直链、支链或环状烷基;  $W$  是氢原子或炔基;  $X$  和  $Y$  是氢原子或羟基;  $Z$  是卤原子、羟基、乙酸根、或羧酸根;  $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  分别独立地为 0 到 20 的数字;  $r$  和  $s$  分别独立地为 2 或 3;  $t$  为 0 到 2 的数字;  $i$  为 0 到 20 的数字;  $x$  是 1 到 6 的数字, 并且  $M$  是单价金属离子或铵离子。

[0041] 至少一种添加剂可以是烷基醇, 例如具有一个或多个羟基的聚合醇。示范性的烷基醇或聚合醇包括糖醇, 例如山梨糖醇, 或聚乙烯醇。至少一种添加剂可以是烷基醇、烷基乙氧基化物、或其环氧丙烷衍生物。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性烷基醇、烷基乙氧基化物、或其环氧丙烷衍生物可以用式 IVa 到 IVe 表示。式 IVd 添加剂的具体实例包括, 但不局限于, 2,4,7,9-四甲基-4,7-癸二醇。式 IVe 添加剂的具体实例包括, 但不局限于, 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和 2,6-二甲基-4-庚醇。至少一种添加剂可以是烷基酸酯, 例如羧酸烷基酯。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性烷基羧酸酯或烷基酸酯可以用式 Va 到 Vc 表示。式 IVa 添加剂的实例包括, 但不局限于, 酒石酸二异戊酯。至少一种添加剂可以是具有一个或多个包括伯、仲和叔胺基在内的胺基的烷基胺或烷基胺乙氧基化物。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性烷基胺或烷基胺乙氧基化物以用式 VIa 到 VIe 表示。式 VIa 添加剂的实例包括, 但不局限于,  $N,N'$ -双(1,3-二甲基丁基)乙二胺。至少一种添加剂可以是烷基聚糖苷。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性烷基聚糖苷以用式 VII 表示。至少一种添加剂可以是嵌段低聚物或环氧乙烷

和环氧丙烷的聚合物。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性嵌段低聚物或环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物可以用式 VIIIa 到 VIIIc 表示。至少一种添加剂可以是缩水甘油醚或具有烷基胺、烷基二胺、烷基醇、或炔属醇的葡糖胺衍生物。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性缩水甘油醚或葡糖胺衍生物可以用式 IXa 到 IXb 表示。式 IXb 添加剂的实例包括,但不局限于,二亚乙基三胺和正丁基缩水甘油醚的加合物。至少一种添加剂可以是脒,例如烷基脒或二烷基脒。至少一种添加剂可以是氟代或部分氟代的炔属醇或二醇及其衍生物。在沉浸流体中可以用作至少一种添加剂的示范性氟代或部分氟代炔属醇或二醇及其衍生物可以用式 XIa 到 XIe 表示。式 XIa 添加剂的实例包括,但不局限于,六氟丙醇乙炔。

[0042] 该至少一种添加剂可以是含氟表面活性剂,只要载体介质包含至少 1 重量%或更多的水流体。示范性含氟表面活性剂包括:具有 2 到 10 个碳原子的直链、支链或环状碳氟氢化合物,其中该碳氟氢化合物中氟原子多于氢原子: $F[CF(CF_2)CF_2]_n-O-[CH_2CH_2O]_m-H$ ;  $F(CF_2(CF_3)CF_2O)_nCFHCF_3$ , 其中  $n$  是 1 到 5 范围内的数字; $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$ , 其中  $n$  是 1 到 5 范围内的数字;和  $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_m-O-CF_2H$ , 其中  $(n+m)$  是 1 到 8 范围内的数字;全氟羧酸的铵盐混合物;氟代脂肪族酯,  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ , 其中  $x = 1$  或  $2$ ;  $y = 2$  或  $1$ ; 并且  $x+y = 3$  在各种异丙醇的水溶液中为 25-70 重量%;  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$  其中  $x = 1$  或  $2$ ;  $y = 2$  或  $1$ ; 并且  $x+y = 3$ ;  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$  在 4.5 重量%的乙酸水溶液中;全氟辛酸的铵盐。

[0043] 在一些实施方案中,至少一种添加剂可以是盐。示范性的盐包括:金属盐、铵盐、铊盐、镓盐、卤化物盐、硫酸盐、硫化物盐、磺酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、膦酸盐、亚磷酸盐,及其衍生物。金属盐的实例包括碱土金属盐,例如氯化钡、脱水氟磷酸钙 ( $n = 1.4338$ )、氯化镁、和硫酸镁;碱金属盐如氯化锂、氯化钾、氯化钠 ( $n = 1.5443$ )、亚硫酸氢钠、硫酸氢铯、磷酸氢铯、甲磺酸铯、高氯酸铯、和磷酸铯;和过渡金属盐如氯化镉。在一些实施方案中,盐可以是镓盐,例如氯化四丁基镓、四丁基镓甲磺酸盐、四丁基镓磷酸盐、溴化四丁基镓、溴化四辛基镓、三己基(十四烷基)-镓六氟磷酸盐、三己基(十四烷基)-镓六氟磷酸盐、和三己基(十四烷基)-镓双(三氟甲基磺酰基)亚胺。在一些实施方案中,盐可以是铊盐,例如三烷基铊盐如三甲基铊盐。在一些实施方案中,盐可以是硫酸盐或其烷基或烷基乙氧基化物衍生物,例如二甲基硫酸盐、十二烷基硫酸钠盐、甲基(三丁基)-镓甲基硫酸盐、十二烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、硫酸锌、硫酸镉、硫酸铯、和硫酸镧。在一些实施方案中,盐可以是磺酸盐,例如烷基磺酸盐、烷基乙氧化物磺酸盐、金刚烷(adamantemethane)磺酸盐、金刚烷磺酸钾、和二甲苯磺酸钠。在一些实施方案中,盐可以是卤化物盐,例如氯化铝、溴化铝、氟代铝、和碘化铝。至少一种添加剂可以是铵盐如烷基铵盐。

[0044] 在一些实施方案中,至少一种添加剂可以是电解质。在一些具体的实施方案中,电解质的折射率在 140 到 365nm 的工作波长下可等于或大于水的折射率,并且比吸光度小于  $1\text{cm}^{-1}$ , 或小于  $0.5\text{cm}^{-1}$ 。在工作波长为 193nm 时的实施方案中,折射率等于或大于 1.44。

[0045] 在一些实施方案中,沉浸流体可以含有离子性液体。本文中使用的术语“离子性液体”是指在室温或接近室温下为液体的有机盐。在一些实施方案中,离子性液体可以作为添加剂添加到沉浸流体中,例如水流体和/或非水流体。适合在本文中使用的离子性液体的实例包括三氟甲烷磺酸镧 III、六氟磷酸四甲基铵、四丁基镓、三(五氟乙基)三氟磷酸盐、

双(丙二酸根合(2-))硼酸四乙基铵、和 1-乙基-1-甲基吡咯烷六氟磷酸盐。

[0046] 可以将多种其它成分任意添加到沉浸流体中。这些成分可以包括,但不局限于,稳定剂、助溶剂、着色剂、润湿剂、消泡剂、缓冲剂、和其它额外的表面活性剂。通常,基于沉浸流体的总重量,这些添加剂的用量为约 0.0001 到 1 重量%,或约 0.0001 到 0.1 重量%。在沉浸流体中添加一种或多种额外表面活性剂的实施方案中,表面活性剂可以是本文中公开的或 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents 提供的任何表面活性剂。

[0047] 在沉浸流体含有至少一种添加剂的实施方案中,可以通过将至少一种添加剂与至少一种载体介质混合制备沉浸流体,该至少一种载体介质可以是含水和/或非水流体和任何额外成分。在一些实施方案中,一种或多种水流体如超纯水或 HPLC 水与约 1 到最大溶解度极限、或约 1 到约 50 重量%、或约 10ppm 到约 10,000ppm 的至少一种添加剂混合以提供沉浸流体。在一个可选实施方案中,约 1ppm 到最大溶解度极限、或约 1 到约 50 重量%、或约 10ppm 到约 10,000ppm 的至少一种添加剂与一种或多种水流体混合直到形成均匀的混合物,然后与一种或多种非水流体混合以提供沉浸流体。在还有进一步的实施方案中,一种或多种非水流体如本发明中公开的流体与约 1ppm 到最大溶解度极限的至少一种添加剂混合以提供沉浸流体。在上述实施方案中,可以在约 20 到 60°C、或在约 40 到 60°C 的温度范围内进行混合以实现包含于其中的成分分解并提供均匀的混合物。所生成的沉浸流体可以任选进行过滤以除去任何有可能对基质有害的不溶颗粒。

[0048] 在可选的实施方案中,沉浸流体可以包含载体介质,也就是至少一种水流体、至少一种非水流体、及其混合物。在其中沉浸流体是载体介质的混合物的实施方案中,可以在约 20 到 60°C、或在约 40 到 60°C 的温度范围内进行混合提供均匀的混合物。

[0049] 优选使用沉浸流体处理用光致抗蚀剂或光致抗蚀剂涂层涂覆的至少一部分基质表面。合适的基质包括,但不局限于,材料如砷化镓("GaAs")、硅、钽、铜、陶瓷、铝/铜合金、聚酰亚胺、和包含硅如晶体硅、多晶硅、无定型硅、外延硅、二氧化硅("SiO<sub>2</sub>")、氮化硅、掺杂二氧化、及类似物的组合物。进一步示范性的基质包括硅、铝、或聚脂。在一些实施方案中,沉浸流体接触至少一部分用光致抗蚀剂涂覆的基质,或涂覆光致抗蚀剂的基质并且基本上不与光致抗蚀剂涂层反应。示范性的光致抗蚀剂涂层包括,但不局限于,酚醛清漆树脂、聚乙烯苯酚共聚物、或对羟基苯乙烯和丙烯酸叔丁酯的共聚物。

[0050] 将沉浸流体应用到至少一部分具有光致抗蚀剂涂层的基质上。然后通过光学设备将该涂覆有光致抗蚀剂的基质暴露在辐射中以提供利用光致抗蚀剂涂层的图案。可以使用的辐射源的实例包括紫外(UV)光、电子束、x-射线、激光、灯、或离子束。在一些实施方案中,辐射源发出波长在 140nm 到 365nm 的工作波长范围内,如在 193nm 和 157nm 的光。在一些实施方案中,在曝光步骤之前可以进行预先烘焙或温和烘焙步骤。预先烘焙或温和烘焙步骤可以在热板上,在例如 90°C 到 150°C 的温度范围内进行一段时间,或 30 到 120 秒。

[0051] 辐射在碱性显影剂溶液如含有氢氧化四甲铵(TMAH)、氢氧化钾、氢氧化钠、或其它碱的处理溶液中溶解性的增加或减小,取决于光致抗蚀剂涂层是否是正的还是负的。显影剂溶液进一步的实例包括美国专利 6,455,234、6,268,115、6,238,849、6,127,101、和 6,120,978 中提供的那些溶液。在正的光致抗蚀剂涂层中,显影后辐射掩盖的区域被保留下来同时曝光的区域被溶解。在负的光致抗蚀剂涂层中,则相反。本发明的沉浸流体可以适合处理具有正的或负的光致抗蚀剂涂层的基质。形成图案的光致抗蚀剂图像可以通过各种



不同的方式显影,包括但不限于静止、沉浸、喷雾、或搅浊显影。形成图案的光致抗蚀剂图像显影后,将基质烘焙使包含于光致抗蚀剂中的聚合物硬化。烘焙步骤可以在例如 70°C 到 150°C 的温度范围内进行 30 到 120 秒。

[0052] 典型的沉浸式石印法使用一种具有伺服电机驱动晶片台的装置,该晶片台支持并定位处于光学设备例如透镜下的涂覆光致抗蚀剂的基质或晶片。光学设备也可以是棱镜、反射镜或其组合。通过一个或多个喷嘴将沉浸流体分配到至少一部分涂覆光致抗蚀剂的基质上以形成胶土。在暴露至少一部分涂覆光致抗蚀剂的基质之前,在工作波长下发光的辐射源然后穿过透镜和沉浸流体的胶土。

[0053] 优选将沉浸流体作为制备的溶液应用到涂覆光致抗蚀剂的基质上。然而,在可选的实施方案中,沉浸流体可以在与基质表面接触过程前或过程中应用物流来制备。例如,可以将定量的一种或多种添加剂注入含水和 / 或非水流体介质或沉浸流体的连续物流中,从而形成沉浸流体,含水和 / 或非水流体介质或沉浸流体可任意包括添加剂。在本发明的一些实施方案中,在应用沉浸流体后,将一部分至少一种添加剂添加到基质上。在本发明还有的其它实施方案中,至少一种添加剂也可以沉积或包含高表面积设备如滤筒或过滤器(其可以包括或不包括其它组分)的材料。水流体和 / 或非水流体的流然后经过滤筒或过滤器从而形成沉浸流体。在本发明的还有的其它实施方案中,沉浸流体在接触步骤中制备。关于这一点,将至少一种添加剂通过点滴器或其它方法引入到基质表面。然后将水流体和 / 或非水流体介质引入基质的表面,并且与在基质表面的至少一种添加剂混合,从而形成沉浸流体。

[0054] 在本发明可选的实施方案中,提供一种含有至少一种添加的浓缩组合物,它可以在水流体和 / 或非水流体介质中稀释以提供沉浸流体。本发明的浓缩组合物、或“浓缩物”允许将浓缩物稀释到所需的浓度和 pH。浓缩物也允许更长的保存限期并且使该产品更容易运输和储存。

[0055] 可以用各种方法使沉浸流体与基质表面接触。接触步骤的真实条件(也就是温度、时间等等)可以在大的范围内变化,并且通常取决于各种因素,例如,但不局限于,基质表面上残留物的性质和量以及基质表面的疏水性或亲水性等。接触步骤可以以动态方法如在基质表面上应用沉浸流体的流线型方法,或静态方法如搅浊应用。沉浸流体也可以以动态方法例如的连续方法喷雾到基质表面上,或喷雾到表面上并允许以静态方法保留在那儿。接触步骤的持续时间,或沉浸流体与基质表面的接触时间可以从零点几秒到几百秒变化,优选的持续时间为 1 到 200 秒或 1 到 150 秒、或 1 到 40 秒。接触步骤的温度范围可以在 10 到 100°C、或 10 到 40°C 的范围内变化。

[0056] 实施例

[0057] 实施例 1 动态表面张力

[0058] 通过 Languir1986,2 第 428 到 432 页公开的最大泡压法进行收集动态表面张力(DST)数据。在 0.1 气泡 / 秒 (b/s) 到 20b/s 的气泡速率范围内利用 Charlotte, N. C. 的 Kruss Inc. 制造的 Kruss BP2 气泡压力张力仪进行收集数据。

[0059] 动态表面张力数据提供有关至少一种添加剂在接近平衡 (0.1b/s) 到相对高的表面产生速率 20b/s 条件下的信息。高的气泡速率可相应于沉浸式石印的动态液体注入过程。希望在高气泡速率下,动态表面张力降低到超纯水以下(也就是,在 20b/s 下为 70-72

达因 / 厘米), 尤其是使涂覆光致抗蚀剂的基质具有较好的润湿。表 1 提供含有在 100mL 水流体超纯水中添加不同浓度烷基二醇添加剂 2,4,7,9- 四甲基 -4,7- 癸二醇的沉浸流体的 DST。烷基二醇添加剂在环境温度下添加到超纯水中同时搅拌提供均匀溶液。在高气泡速率下沉浸流体显示出的动态表面张力低于水或 72 达因 / 厘米。这表明本发明的沉浸流体在动态过程中可有效降低水的表面张力。

[0060] 表 1 : 动态表面张力

[0061]

添加剂浓度	DsT (达因 / 厘米) 0.1b/s	DST (达因 / 厘米) 1b/s	DsT (达因 / 厘米) 6b/s	DsT (达因 / 厘米) 15b/s	DST (达因 / 厘米) 20b/s
0.01 重量%	48.7	54.0	61.9	67.8	69.0
0.03 重量%	41.8	43.7	47.5	53.6	56.5
0.05 重量%	38.5	39.6	41.8	45.6	47.6

[0062] 实施例 2 润湿性能

[0063] 以超纯水作为对比, 利用 Cessile 点滴方法用美国 Charlotte, N. C. 的 Kruss 公司提供的 G10/DSA10Kruss 液滴形状分析仪测量含有烷基二醇添加剂 2,4,7,9- 四甲基 -4,7- 癸二醇的沉浸流体的润湿性能。在该方法中, 在涂覆光致抗蚀剂的基质表面的局部区域的润湿性能通过测量显影剂水溶液液滴的基线和该液滴基部切线之间的接触角进行评估。高速照相机在 2 帧每秒的速度下捕捉液体的扩散 2 分钟, 并且测量接触角。光致抗蚀剂是典型的丙烯酸酯型 193nm 抗蚀剂。

[0064] 通常, 在抗蚀剂表面, 低接触角显示较好的润湿性能。如表 II 所示, 添加剂的加入提高了抗蚀剂表面的润湿。

[0065] 表 II : UPW 与沉浸流体接触角的对比

[0066]

流体	接触角 (0 秒)	接触角 (5 秒)	接触角 (10 秒)	接触角 (30 秒)
超纯水	62.9	62.9	62.5	61.6
0.02 重量% 添加剂	54.1	53.5	52.8	51.8

[0067] 实施例 2a 到 2e 和比较例 (HPLC 水)

[0068] 0.01 重量% 或 100ppm 的下列添加剂: 疏水改性炔属二醇或环氧乙烷 [(2- 乙基己基) 氧基] 甲基 -, Rx prod w/ 聚乙二醇酯与 2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇 (2:1); 2,4,7,9- 四甲基 -4,7- 癸二醇; 2,4,7,9- 四甲基 -4,7- 癸二醇的乙氧基化物; 聚硅氧烷 - 聚酯共聚物或由 McDonald PA 的 Goldschmidt Chemical 公司制备的 TEGOWET™; 和乙氧基化非离子含氟表面活性剂或由 Wilmington 的 Dupont 制造的具有分子式:  $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$  的 ZONYL™, 其中  $y = 0$  到约 15, DE 分别与 100ml 由 Aldrich Chemical 制备的水流体 HPLC 水以提供沉浸流体 2a 到 2e。在环境温度下将添加剂添加到水流体 HPLC 水中, 同时搅拌以提供均匀的混合物。动态接触角测量, 或一段时间内的接触角测量, 在未曝光的 193nm 涂覆光致抗蚀剂的基质上对每一个沉浸流体 2a 到 2e 进行的测量, 并且以 HPLC 作对比, 根据实施例 2 中描述的方法获得。动态接触角测量结果在图 1 中提供。

[0069] 实施例 3:

[0070] 用 UV 光谱仪测量沉浸流体的吸光率。扫描波长从 210nm 到 185nm。如图 2 所示, 在

193nm的波长下,添加0.02重量%的添加剂2,4,7,9-四甲基-4,7-癸二醇仅仅稍微增加吸光率。添加剂足够将抗蚀剂的接触角降低15%,然而吸光率仅仅增加 $0.03-0.05\text{cm}^{-1}$ 。这种吸光率足够低以允许总透光率 $>95\%$ 的光学系统和抗蚀剂表面之间的工作距离为1mm。改进的润湿可以导致经过晶片的更均匀的图象形成并且增加图像分辨率。

[0071] 实施例4:

[0072] 用石英晶体微量天平(QCM)来研究未曝光的193nm涂光致抗蚀剂溶液的膜厚度的变化。型号为CHI405的CH器械用作驱动器和高分辨率频率计数器。该器械固定在流槽中。石英晶体由International Crystal Manufacturing制造。电极是金,厚度1000Å,直径0.201”。晶体谐振频率在 $7.995\text{MHz}\pm 10\text{Hz}$ 。石英晶体用光致抗蚀剂溶液旋涂。旋涂方法是1200转每分钟(RPM)旋转30秒和3000RPM旋转10秒。涂后烘焙(PAB)在 $125^\circ\text{C}$ 下进行4分钟。然后将晶体暴露于UV光下所需时间。然后将每一个晶体固定到传感器探针上并置于液体流槽中。利用CHI软件程序由Dell PC控制器械。每0.01秒收集频率数据。含有0.01重量%的至少一种添加剂的沉浸流体的流量在数据采集开始后15秒开始,以确保数据采集过程中无干扰。穿过流槽的停留时间约2秒,2分钟后停止试验。图3提供在100ml超纯水中含有0.01重量%或100ppm添加剂二甲基-4-庚醇、疏水改性炔属二醇和乙氧基化非离子含氟表面活性剂的沉浸流体的比较,并且以超纯水作为对比。

[0073] 实施例5:

[0074] 在环境温度下,通过混合形成均匀溶液制备各种沉浸流体,在沉浸流体中,200ml水流体超纯水中含有0.01重量%的至少一种添加剂。利用Ross-Miles泡沫高度测试法或ASTMD 1173-53测试每一沉浸流体的泡沫逸散。每一沉浸流体这种测试结果在表III中提供。

[0075] 表III

[0076]

添加剂	初始泡沫高度 (厘米)	0 泡沫的时 间(秒)	动态泡沫 高度(1)
2,4,7,9-四甲基-4,7-癸二醇	0	0	0
2-羟基-琥珀酸二丁酯	1.5	0	0
乙氧基化2,4,7,9-四甲基-5-癸炔 -4,7-二醇	1.3	30	0
疏水改性炔属二醇	1.7	>300	1.0
聚硅氧烷聚脂共聚物	0.4	3	0

[0077] (1) 测量1分钟后残留的泡沫,单位:厘米

[0078] 实施例6a到6j:

[0079] 各种沉浸流体在环境温度下通过混合形成均匀溶液制备。在表IV中提供包含沉浸流体、和在沉浸流体中的添加剂(如果存在)的载体介质的特征。示范性沉浸流体和对比例HPLC水的光学性能,也就是:吸光率、绝对折射率和折射率随温度的变化( $dn/dT$ ),被测量并且结果在表IV中提供。图4在193nm波长下比较本发明公开的各种沉浸流体的绝对折射率。吸光率、或A/I,利用Perkin-Elmer制造的双束UV可见光,Lamda 900光谱仪在193nm的波长下测试。绝对折射率利用被称为VUV-Visible Light,Hilger-ChanceRefractometer/Goniometer的试验装置在193nm的波长 $21.5^\circ\text{C}$ 下测量。折

射率随温度的变化 ( $dn/dT$ ) 通过将流体样品置于 V 型凹槽的熔合二氧化硅槽中形成测角仪进行测量, 其中在严格的温度控制 ( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ) 下控制温度并且隔绝大气。该测角仪在 193nm 或 157nm 的波长下获得具有吸光路径长度  $\geq 500$  微米的绝对折射率的测量结果。

[0080] 表 IV 中的结果说明: 本文中公开的沉浸流体可以具有比对比例或水更高的折射率并且  $dn/dT$  为 0。在一些情况下, 折射率相对高的沉浸流体可允许低于 45nm 节点的所需数值孔径 ( $NA > 1$ )。使用这些流体也可获得更大的聚焦深度并且可以桥接水基 193nm 沉浸和远 UV 石印之间的缺口。

[0081] 动态接触角的测量, 或一段时间内的接触角测量, 在未曝光的 193nm 涂覆光致抗蚀剂的基质上对沉浸流体 6b、6g、6j、6k 进行的测量, 并且以 HPLC 作对比, 根据实施例 2 中描述的方法获得。动态接触角测量结果在图 5 中提供。

[0082] 表 IV

[0083]

实施例	添加剂	载体介质	吸光率 (cm <sup>-1</sup> ) @193nm	n@193nm (21. °C)	dn/dT (°C)
对比例	-	水 (HPLC)	0.0400	1.4366	-1.00E-04
实施例 6a	硫酸锌 (50%)	水 (HPLC) (50%)	3.3050	1.4884	-1.60E-04
实施例 6b	甲磺酸铯 (70%)	水 (HPLC) (30%)	1.9390	1.5154	-
实施例 6c	三甲基硫甲基 硫酸盐 (40%)	水 (HPLC) (60%)	2.6230	1.4885	-
实施例 6d	-	1,3-丁二醇	5.4860	1.4656	-1.60E-04
实施例 6e	聚乙烯醇 (10%)	水 (HPLC) (90%)	5.3970	1.4556	7.90E-05
实施例 6f	-	丙三醇	>6	1.6159	-2.88E-04
实施例 6g	-	十二烷	1.1440	1.5573	-
实施例 6h	-	双环己烷	>6	1.6438	-7.30E-04
实施例 6i	-	环己烷	1.5230	1.5655	-
实施例 6j	-	甲磺酸 (50%) / 水 (HPLC) (50%)	0.9400	1.5010	-2.50E-04
实施例 6k	-	萘烷	>6	1.5606	-
实施例 6l	-	丙三醇 (50%) / 水 (HPLC) (50%)	>6	1.5727	-

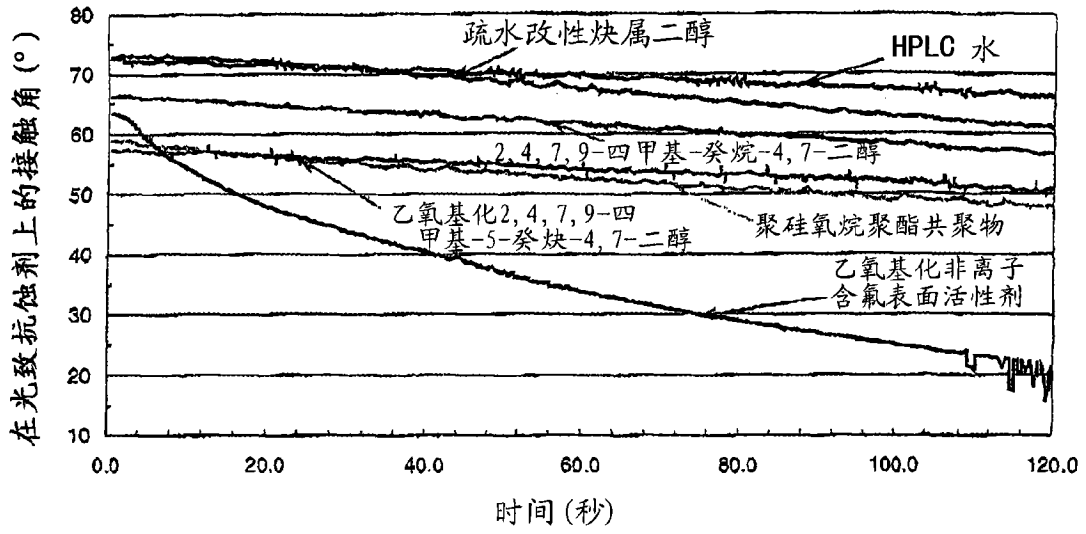


图 1

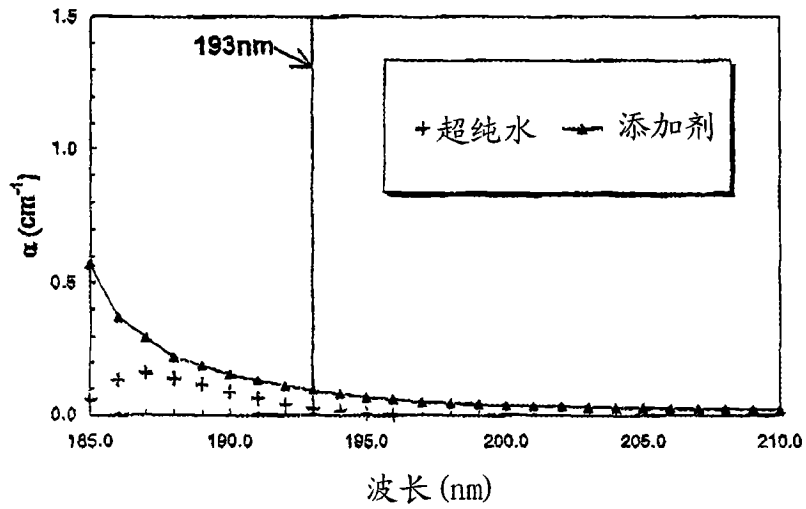


图 2

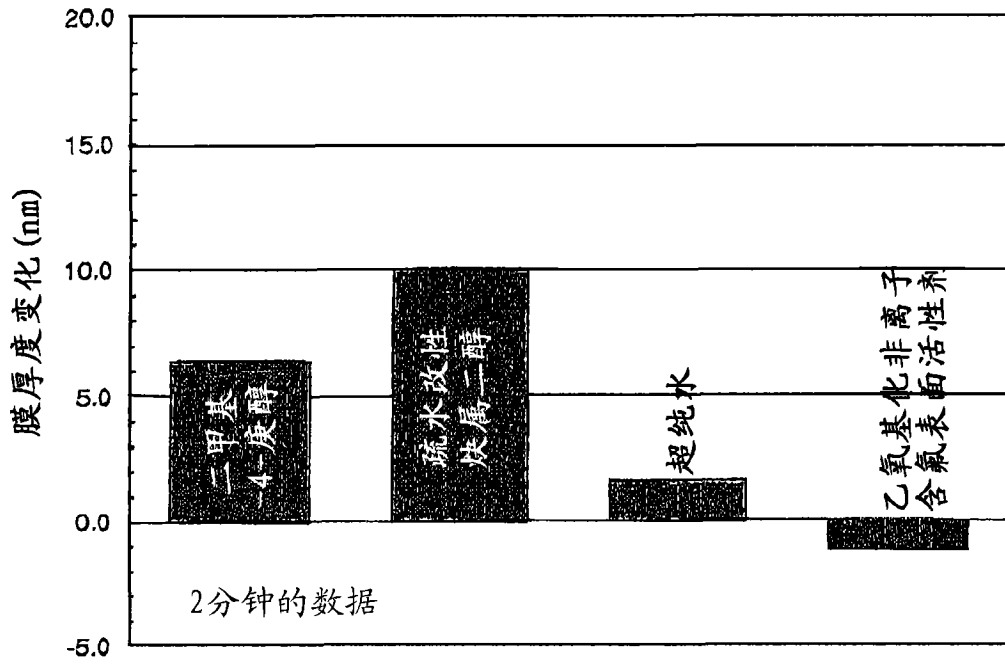


图 3

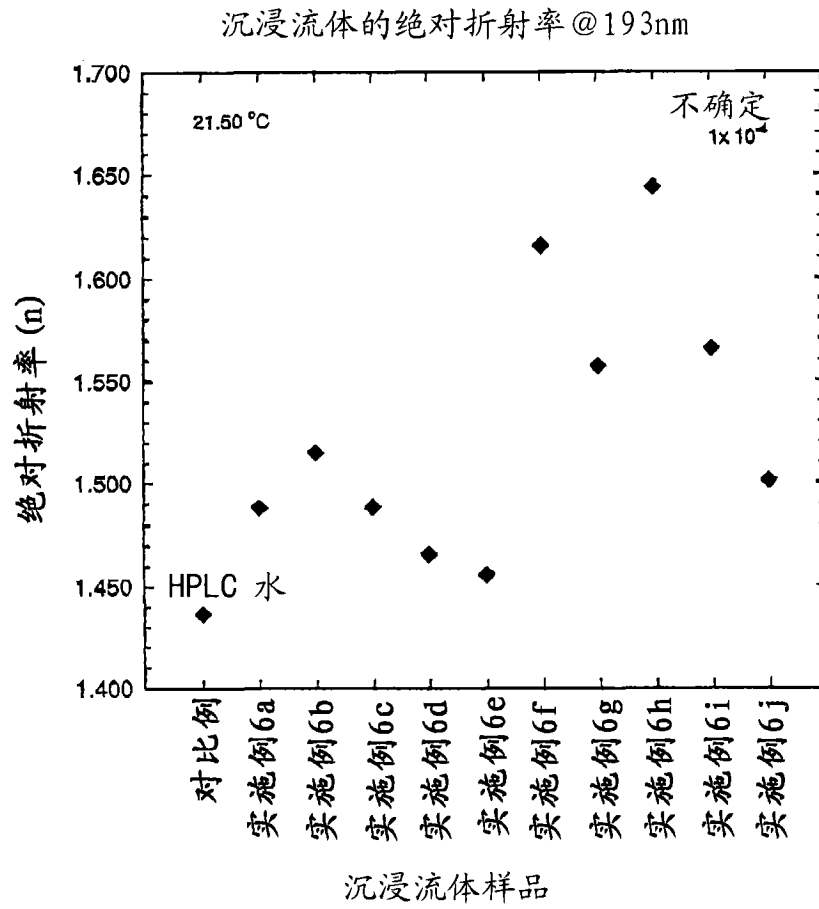


图 4



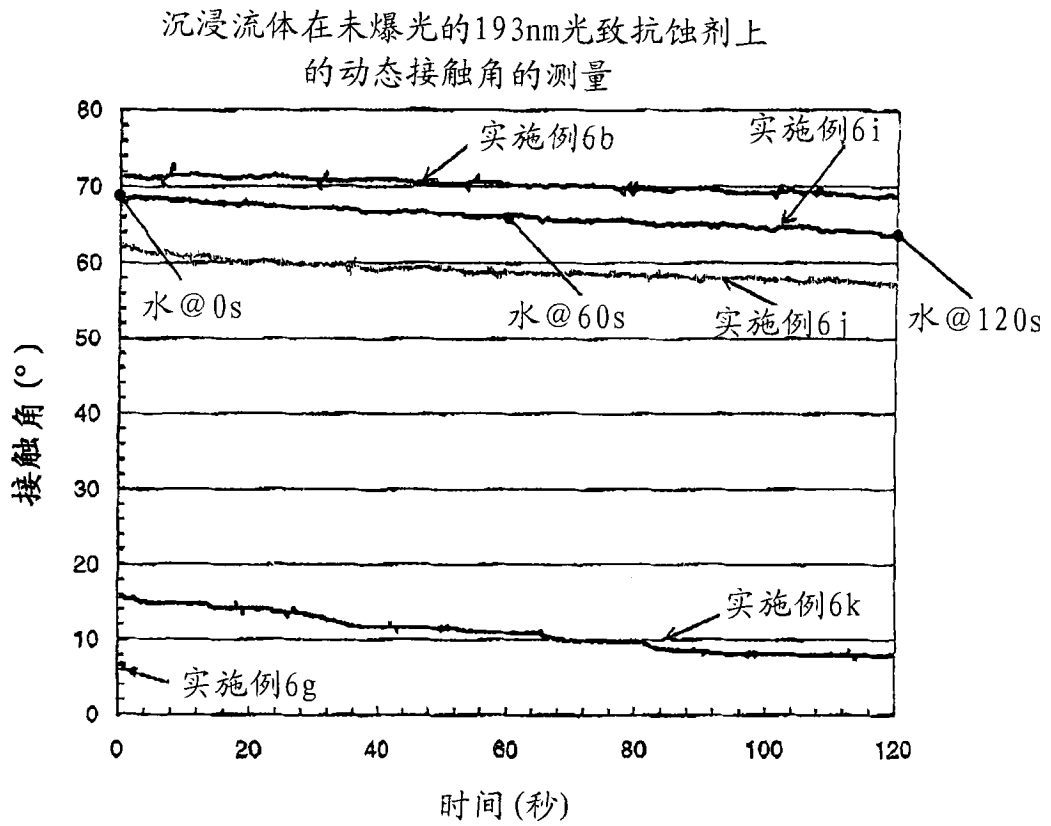


图 5