

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013139216/05, 17.01.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.01.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.01.2011 US 61/435,820

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2015 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 20.05.2016 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2004044092 A1, 27.05.2004 ;. US
2005153232 A1, 14.07.2005 ;. US 2010152081 A1,
17.06.2010 ;. RU 2194295 C2, 10.12.2002. SU
396664 A1, 29.08.1973.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.08.2013(86) Заявка РСТ:
IB 2012/050218 (17.01.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/101545 (02.08.2012)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

КЛИПП Андреас (DE),
МАЙЕР Дитер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ SE (DE)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ПО МЕНЬШЕЙ
МЕРЕ ТРИ КОРОТКОЦЕПОЧНЫЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ГРУППЫ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
МИКРОСХЕМ, ИМЕЮЩИХ РИСУНКИ С РАССТОЯНИЯМИ МЕЖДУ ЛИНИЯМИ МЕНЕЕ 50
НМ

(57) Реферат:

Описано применение поверхностно-активных веществ А, 1 мас.% водный раствор которых имеет статическое поверхностное натяжение <25 мН/м. Указанные поверхностно-активные вещества А содержат три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметила, пентафторэтила, 1-гептафторпропила, 2-гептафторпропила, гептафторизопропила и пентафторсульфанила, для производства микросхем. Способ фотолитографии с

применением поверхностно-активных веществ А в иммерсионных фоторезистных слоях, фоторезистных слоях, подвергающихся воздействию актиничного излучения, проявляющих растворах для экспонированных фоторезистных слоев и/или в химических промывочных растворах для проявленных структурированных фоторезистов, содержащих структуры с расстояниями между линиями менее 50 нм и со значениями аспектного отношения >3. Посредством поверхностно-активных веществ А

предотвращается разрушение структур,
уменьшается размытие края изображения,
удаляются дефекты в виде следов от воды и

предотвращается их появление, а также
уменьшаются дефекты вследствие удаления
частиц. 2 н. и 13 з. п. ф-лы, 1 пр.

R U 2 5 8 4 2 0 4 C 2

R U 2 5 8 4 2 0 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013139216/05, 17.01.2012**(24) Effective date for property rights:
17.01.2012

Priority:

(30) Convention priority:
25.01.2011 US 61/435,820(43) Application published: **10.03.2015** Bull. № 7(45) Date of publication: **20.05.2016** Bull. № 14(85) Commencement of national phase: **26.08.2013**(86) PCT application:
IB 2012/050218 (17.01.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/101545 (02.08.2012)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KLIPP Andreas (DE),
MAJER Diter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) **USE OF SURFACTANTS, CONTAINING AT LEAST THREE SHORT-CHAIN PERFLUORINATED GROUPS, FOR PRODUCTION OF MICROCHIPS, HAVING PATTERNS WITH DISTANCE BETWEEN LINES OF LESS THAN 50 NM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is use of surface-active substances A, 1 WT% water solution of which has static surface tension of < 25 mN/m. Said surfactants A contain three short-chain perfluorinated groups R_f, selected from group consisting of trifluoromethyl, pentafluoroethyl, 1-heptafluoropropyl, 2-heptafluoropropyl, heptafluoroisopropyl and pentafluorosulfanyl, for production of chips. Method of photolithography using surfactants A in immersion photoresist layers, photoresist layers exposed to actinic

radiation, development solutions for exposed photoresist layers and/or in chemical flushing solutions for developed structured photoresists containing structures with distances between lines of less than 50 nm and with values of aspect ratio > 3.

EFFECT: surfactants A prevent destruction of structures, reduce blur of image edges, delete defects in the form of traces from water and prevent their occurrence, as well as reduce defects due to removal of particles.

15 cl, 1 dwg

Настоящее изобретение касается нового применения поверхностно-активных веществ, содержащих по меньшей мере три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, для производства микросхем (IC), в частности микросхем, имеющих интеграцию высокого уровня (LSI), интеграцию сверхвысокого уровня (VLSI) и интеграцию ультравысокого уровня (ULSI), где указанные микросхемы имеют рисунки с высоким аспектным отношением и с расстояниями между линиями менее 50 нм.

Процитированные документы

Процитированные в настоящей заявке документы включены в настоящий текст в полном объеме посредством ссылки.

Уровень техники

В процессе производства микросхем с LSI, VLSI и ULSI структурированные слои материалов, такие как структурированные фоторезистные слои, структурированные слои изолирующего материала, содержащие или состоящие из нитрида титана, тантала или нитрида тантала, структурированные слои многостопочных материалов, содержащих или состоящих из стопок, например чередующиеся слои поликремния и диоксида кремния, и структурированные слои диэлектрика, содержащие или состоящие из диоксида кремния, или слои из материалов с пониженной или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью, получают по технологиям фотолитографии. В настоящее время, такие структурированные слои материалов представляют собой структуры с размерами даже меньше 20 нм при высоком аспектном отношении.

Фотолитография представляет собой метод, в котором рисунок на маске проецируется на субстрат, такой как полупроводниковая пластинка. Полупроводниковая фотолитография обычно включает стадию нанесения слоя фоторезиста на поверхность полупроводникового субстрата и облучение фоторезиста актиничным излучением, в частности УФ-светом с длиной волны, например, 193 нм, через маску. Для распространения метода 193 нм фотолитографии на узлы с расстоянием 20 нм и 15 нм, была разработана иммерсионная фотолитография как методика повышения разрешения. По этой методике, воздушная прослойка между последней линзой оптической системы и поверхностью фоторезиста заменяется на жидкую среду, имеющую показатель преломления выше единицы, например ультрачистой водой, имеющей показатель преломления 1.44 при длине волны 193 нм. Однако, во избежание протечек, поглощения влаги и разрушения структуры, необходимо применять барьерный слой или влагоустойчивый фоторезист. Но эти меры усложняют процесс производства и поэтому не обеспечивают преимуществ.

Часто осуществляют сушку проявленного фоторезиста (PEB), чтобы расщепить облученные полимеры фоторезиста. Субстрат, содержащий расщепленный полимерный фоторезист, затем переносят в проявочную камеру для удаления облученного фоторезиста, растворимого в водных проявляющих растворах. Обычно проявляющий раствор, такой как раствор гидроксида тетраметиламмония (ТМАН), наносят на поверхность резиста в виде лужицы, для проявки облученного фоторезиста. Затем применяют промывку субстрата деионизованной водой для удаления растворенных полимеров фоторезистов. После этого субстрат сушат при центрифугировании. После этого субстрат можно вводить в следующую технологическую стадию, которая может включать процесс второй сушки, предназначенный для удаления влаги с поверхности фоторезиста.

Однако описанный общепринятый процесс имеет несколько проблем. По мере усложнения технологий и ужесточения требований к размерам, рисунок слоя фоторезиста должен включать относительно тонкие и высокие структуры фоторезиста на субстрате,

т.е. структуры, имеющие высокое аспектное отношение. Такие структуры могут изгибаться и/или разрушаться, в частности, во время сушки при центрифугировании, вследствие избыточных капиллярных сил деионизованной воды, остающейся после химической промывки и сушки при центрифугировании и находящейся между соседними фоторезистными конструкциями. Максимальную нагрузку σ между малыми конструкциями, вызываемую капиллярными силами, можно определить следующим образом:

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

где γ = поверхностное натяжение жидкости, θ = угол смачивания жидкости на поверхности материала конструкции, D = расстояние между конструкциями, H = высота конструкций и W = ширина конструкций. Следовательно, необходимо значительно уменьшить поверхностное натяжение химических промывочных растворов.

Другое решение для иммерсионной литографии может включать применение фоторезистов с модифицированными полимерами для придания им большей гидрофобности. Однако такой раствор может уменьшить смачивающую способность проявляющего раствора.

Другой проблемой обычного фотолитографического процесса является размытие края изображения (LER) вследствие ограничений резиста и оптического разрешения. LER включает горизонтальные и вертикальные отклонения от идеальной формы конструкции. Особенно по мере уменьшения критических размеров, LER становится все большей проблемой и может приводить к снижению выхода в процессе производства микросхем.

Вследствие уменьшения размеров, удаление частиц для снижения количества дефектов также становится критическим фактором. Это относится не только к рисункам фоторезистов, но также к другим структурированным слоям материалов.

Дополнительной проблемой обычного фотолитографического процесса является наличие дефектов, связанных со следами от воды. Следы от воды могут образовываться на фоторезистах вследствие того, что не удается полностью удалить деионизованную воду с гидрофобной поверхности фоторезиста после промывки деионизованной водой. Фоторезист может быть гидрофобным особенно в областях с изолированным, или несплошным, рисунком. Следы от воды отрицательно сказываются на выходе и работе микросхем.

Заявка на патент США US 2008/0280230 A1 описывает химический промывочный раствор, содержащий спирт, в частности изобутиловый спирт. Кроме того, описанный химический промывочный раствор может содержать фторсодержащие поверхностно-активные вещества, такие как 3M Novec™ жидкость HFE-711PA, -7000, -7100, -7200 и 7500, 3M Fluorinert™ FC-72, -84, -77, -3255, -3283, -40, -43, -70, -4432, 4430 и -4434 или 3M Novec™ 4200 и 4300.

Например, 3M Novec™ 4200 представляет собой перфторалкил сульфонамид, 3M Novec™ 4300 представляет собой перфторалкил сульфонат, HFE-7000 представляет собой гептафтор-3-метоксипропан, HFE-7100 представляет собой нонафтор-4-метоксибутан, HFE-7200 представляет собой 1-этокси-нонафторбутан, HFE-7500 представляет собой 3-этокси-додекафтор-2-(трифторметил)-гексан и HFE-711PA представляет собой азеотроп 1-метокси-нонафторбутана и изопропанола. Поверхностно-активные вещества серии 3M Fluorinert™ обычно применяют в качестве инертных перфторированных сред для теплообменников.

Заявка на патент США US 2008/0299487 A1 описывает применение указанных выше фторсодержащих поверхностно-активных веществ в качестве добавок для проявляющих

и химических промывочных растворов, а также для материала иммерсионных фоторезистов. Кроме того, может также применяться 3М L-18691, водный раствор перфторалкил сульфонида. Дополнительно, предлагается использование следующих фторсодержащих поверхностно-активных веществ:

5 - $Rf - SO_3^- M^+$, где Rf представляет собой C1-C12 перфторалкильную группу и M^+ представляет собой катион, протон или аммониевую группу;

10 - $Rf-SO_2N-R^1M^+$, где Rf и M^+ имеют указанное выше значение, и R^1 представляет собой атом водорода, алкильную группу, гидроксиалкильную группу, алкиламин оксидную группу, алкилкарбоксилатную группу или аминокислотную группу, алкил, гидроксиалкил, алкиламин оксид, алкилкарбоксилатные и аминокислотные группы, содержащие предпочтительно 1-6 атомов углерода, и гидроксиалкил, предпочтительно имеющий формулу $-(CH_2)_x-OH$, где $x=1-6$; и

15 - $Rf - Q - R^1SO_3^- M^+$, где Rf и M^+ имеют указанное выше значение, и R^1 представляет собой алкилен формулы $-C_nH_{2n}(CHON)_oC_mH_{2m}-$, где n и m независимо друг от друга равны 1-6, и o равно 0-1, и необязательно имеет заместитель в виде группы, содержащей в цепи атомы кислорода или азота, Q представляет собой -O- или $-SO_2NR^2-$, где R^2 представляет собой атом водорода или алкильную, арильную, гидроксиалкильную, аминокислотную или сульфатоалкильную группу, содержащую 1-6 атомов углерода, необязательно содержащую один или больше кислородных или азотных гетероатомов в цепи; гидроксиалкильная группа может отвечать формуле $-C_pH_{2p}-OH$, где p равно 1-6; аминокислотная группа может отвечать формуле $-C_pH_{2p}-NR^3R^4$, где p равно 1-6, и R^3 и R^4 независимо друг от друга могут представлять собой атомы водорода или алкильные группы, содержащие 1-6 атомов углерода.

Хотя описанные в существующем уровне техники химические промывочные растворы, содержащие такие фторсодержащие поверхностно-активные вещества, представляют собой значительное улучшение в сравнении с обычными водными химическими промывочными растворами, по-прежнему имеется простор для дальнейших улучшений, направленных на удовлетворение постоянно растущих требований к производству микросхем, в частности в проблеме разрушения структур в технологиях с расстояниями между узлами менее 20 нм. Кроме того, многие из ранее известных фторсодержащих поверхностно-активных веществ не являются легко биоразлагаемыми, и поэтому способны к биоаккумуляции.

В международных патентных заявках WO 2008/003443 A1, WO 2008/003445 A1, WO 2008/003446 A2 и WO 2009/149807 A1, а также в заявке на патент США US 2009/0264525 A1, среди прочего описаны фторсодержащие поверхностно-активные вещества, содержащие по меньшей мере 3 короткоцепочечные перфторированные группы Rf и/или пentaфторсульфанильные группы. Эти известные фторсодержащие поверхностно-активные вещества находят множество применений, например в текстильной, бумажной, стеклянной промышленности, строительстве, индустрии покрытий, чистящих и косметических средств, гербицидах, пестицидах, фунгицидах, адгезивах, металлургии или нефтеперерабатывающей промышленности, а также в специальных покрытиях для полупроводниковой фотолитографии (фоторезист, верхнее противоотражающее покрытие, нижнее противоотражающее покрытие) [см., например, WO 2008/003446 A2, стр. 14, строка 29 - стр.20, строка 20]. Не описано применение указанных

фторсодержащих поверхностно-активных веществ для производства микросхем с расстоянием между узлами меньше 50 нм, в частности с расстоянием между узлами 32 нм и меньше.

Задачи изобретения

5 Задачей настоящего изобретения является разработка нового применения фторсодержащих поверхностно-активных веществ, содержащих по меньшей мере три короткоцепочечные перфторированные группы Rf и/или пентафторсульфанильные группы.

10 В частности, новое применение указанных фторсодержащих поверхностно-активных веществ должно позволять проводить иммерсионную фотолитографию фоторезистных слоев, проявление фоторезистных слоев под действием актиничного излучения через маску и/или химическую промывку структурированных слоев материалов, содержащих структуры с высоким аспектным отношением и размерами 50 нм и меньше, в частности 32 нм и меньше, не вызывая разрушения структур, размытия края изображения (LER) 15 и появления следов от воды. Напротив, новое применение должно делать возможным значительное уменьшение LER путем сглаживания шероховатости поверхностей проявляемых рисунков на фоторезисте, которая вызывается эффектом интерференции, эффективное предотвращение появления и/или удаление водяных дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов, 20 и эффективное удаление частиц для обеспечения значительного уменьшения количества дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также на других структурированных слоях материалов.

Кроме того, другой задачей настоящего изобретения является разработка нового способа фотолитографии, который позволяет проводить иммерсионную 25 фотолитографию фоторезистных слоев, проявление экспонированных фоторезистных слоев и химическую промывку структурированных экспонированных фоторезистных слоев, не вызывая разрушения структур, размытия края изображения (LER) и появления следов от воды. Напротив, новый способ фотолитографии должен делать возможным значительное уменьшение LER путем сглаживания шероховатости поверхностей 30 проявляемых рисунков на фоторезисте, которая вызывается эффектом интерференции, эффективное предотвращение появления и/или удаление водяных дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов, и эффективное удаление частиц для обеспечения значительного уменьшения количества дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других 35 структурированных слоях материалов.

Краткое описание изобретения

Соответственно, было обнаружено новое применение поверхностно-активных веществ А для производства микросхем с рисунками, имеющими расстояние между 40 линиями меньше 50 нм и значения аспектного отношения >3 , где 1 мас.% водные растворы указанных поверхностно-активных веществ имеют статическое поверхностное натяжение <25 мН/м, и указанные поверхностно-активные вещества А содержат по меньшей мере три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметила, пентафторэтила, 1-гептафторпропила, 2-гептафторпропила, гептафторизопропила и пентафторсульфанила.

45 Далее по тексту, новое применение поверхностно-активных веществ А называют "применением по настоящему изобретению".

Кроме того, был разработан новый способ фотолитографии, включающий следующие стадии:

(1) получение субстрата, имеющего иммерсионный фоторезистный слой;
 (2) облучение фоторезистного слоя актиничным излучением через маску и иммерсионную жидкость;

(3) проявка экспонированного фоторезистного слоя проявляющим раствором с получением рисунка, имеющего расстояния между линиями менее 50 нм и значения аспектного отношения >3 ;

(4) нанесение химического промывочного раствора на проявленный структурированный фоторезистный слой; и

(5) сушка субстрата при центрифугировании после нанесения химического промывочного раствора,

где иммерсионный фоторезистный слой, проявляющий раствор и/или химический промывочный раствор содержит (или содержат) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А, 1 мас.% водный раствор которого имеет статическое поверхностное натяжение <25 мН/м, где указанное поверхностно-активное вещество А содержит по меньшей мере три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметильной, пентафторэтильной, 1-гептафторпропильной, 2-гептафторпропильной и пентафторсульфанильной групп.

Далее по тексту, новый способ фотолитографии называют "способ фотолитографии по настоящему изобретению".

Преимущества настоящего изобретения

В свете существующего уровня техники, было удивительным и не могло ожидать квалифицированным специалистом в данной области техники, что задачи настоящего изобретения могут быть решены посредством применения и способа по настоящему изобретению.

Особенно неожиданным было то, что применение по настоящему изобретению позволяет проводить иммерсионную фотолитографию фоторезистных слоев, проявление фоторезистных слоев, подвергшихся воздействию актиничного излучения через маску, и/или химическую промывку структурированных слоев материалов, в частности структурированных проявленных фоторезистных слоев, содержащих структуры, имеющие расстояния между линиями менее 50 нм, в частности 32 нм и меньше, и особенно 20 нм и меньше, и значения аспектного отношения >3 , не вызывая разрушения структур, размытия края изображения (LER) и появления следов от воды. Напротив, применение по настоящему изобретению делает возможным значительное уменьшение LER путем сглаживания шероховатости поверхностей проявляемых рисунков на фоторезисте, которая вызывается эффектом интерференции, эффективное предотвращение появления и/или удаление водяных дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов, и эффективное удаление частиц для обеспечения значительного уменьшения количества дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов.

Кроме того, неожиданным было то, что способ по настоящему изобретению позволяет проводить иммерсионную фотолитографию фоторезистных слоев, проявление экспонированных фоторезистных слоев и химическую промывку структурированных проявленных фоторезистных слоев, содержащих структуры с расстояниями между линиями 50 нм, в частности 32 нм и меньше, и особенно 20 нм и меньше, и значения аспектного отношения >3 , не вызывая разрушения структур, размытия края изображения (LER) и появления следов от воды. Напротив, процесс по настоящему изобретению сделал возможным значительное уменьшение LER путем сглаживания шероховатости

поверхностей проявляемых рисунков на фоторезисте, которая вызывается эффектом интерференции, эффективное предотвращение появления и/или удаления водяных дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов, и эффективное удаление частиц для обеспечения

5 значительного уменьшения количества дефектов не только на рисунках на фоторезисте, но также и на других структурированных слоях материалов.

Кроме того, поверхностно-активные вещества А, используемые в соответствии с применением по настоящему изобретению и в способе по настоящему изобретению, являются биоразлагаемыми и не демонстрируют биоаккумуляции.

10 Подробное описание изобретения

В самом широком аспекте, настоящее изобретение касается применения специально подобранных поверхностно-активных веществ А в производстве микросхем, в частности микросхем с LSI, VLSI и/или ULSI, содержащих структуры, имеющие расстояния между

15 линиями менее 50 нм и значения аспектного отношения >3 .

В частности, поверхностно-активные вещества А применяют в качестве добавок в иммерсионных фоторезистах для увеличения устойчивости резистных слоев к иммерсионным жидкостям и к воде, содержащейся в проявляющих растворах или в химических промывочных растворах, предпочтительно в качестве добавок к химическим промывочным растворам.

20 Проявляющие растворы используются для проявления фоторезистных слоев, подвергающихся воздействию актиничного излучения через маску. Предпочтительно, используют УФ-излучение с длиной волны 193 нм.

Химические промывочные растворы применяют для промывки структурированных слоев материалов, содержащих структуры с расстояниями между линиями менее 50 нм

25 и значениями аспектного отношения >3 .

Более предпочтительно, химические промывочные растворы применяют для промывки структур с расстояниями между линиями 32 нм и ниже, и еще более предпочтительно с расстояниями между линиями 20 нм и ниже, т.е. структур для технологий с расстоянием между узлами меньше 20 нм.

30 Более предпочтительно, химические промывочные растворы применяют для промывки структур, имеющих значения аспектного отношения >10 , еще более предпочтительно >50 . Наиболее предпочтительно, аспектное отношение находится в диапазоне до 75, как, например, для 15 нм флэш-устройств.

Структурированные слои материалов могут представлять собой структурированные

35 фоторезистные слои, структурированные слои изолирующего материала, содержащие или состоящие из нитрида титана, тантала или нитрида тантала, структурированные слои многостопочных материалов, содержащих или состоящих из слоев по меньшей мере двух разных материалов, выбранных из группы, состоящей из кремния, поликремния, диоксида кремния, материалов с пониженной или сверхнизкой

40 диэлектрической проницаемостью, материалов с повышенной диэлектрической проницаемостью, полупроводников, отличных от кремния и поликремния и металлов; и структурированные слои диэлектрических материалов, содержащие или состоящие из диоксида кремния или диэлектрических материалов с пониженной или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью.

45 1 мас.%, предпочтительно 0.1 мас.%, более предпочтительно 0.01 мас.% и наиболее предпочтительно 0.002 мас.% водные растворы поверхностно-активных веществ А, используемые согласно применению по настоящему изобретению, имеют статическое поверхностное натяжение <25 мН/м, более предпочтительно <20 мН/м. Статическое

поверхностное натяжение можно измерять как описано, например, в заявке на патент США US 2009/0264525 A1, Пример 10, Определение поверхностного натяжения, стр. 30, абзац [0302], за исключением того, что применяются перечисленные выше концентрации.

5 Поверхностно-активные вещества А содержат по меньшей мере три, предпочтительно три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметила, пентафторэтила, 1-гептафторпропила, 2-гептафторпропила и пентафторсульфанила, предпочтительно пентафторэтила и 1-гептафторпропила.

Предпочтительно перфторированные группы Rf связаны с одним и тем же
10 многовалентным, предпочтительно четырехвалентным центральным фрагментом В.

Центральный фрагмент В может представлять собой атом углерода, алкильную группу, предпочтительно содержащую 2-16 атомов углерода, моноциклическую или полициклическую циклоалкильную группу, предпочтительно содержащую 5-12 атомов углерода, и одноядерную или полиядерную арильную группу, предпочтительно
15 содержащую 6-18 атомов углерода.

Циклоалкильные группы В и арильные группы В могут содержать по меньшей мере один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы, азота и фосфора. Однако предпочтительно, чтобы такие группы В содержали только один гетероатом или совсем не содержали гетероатомов, чтобы гидрофобность центрального фрагмента
20 В не менялась.

Алкильные группы и циклоалкильные группы В могут содержать по меньшей мере одну кратную связь, выбранную из двойных связей и тройных связей. Количество двойных связей и/или тройных связей выбирают таким образом, чтобы центральный
25 фрагмент В не становился слишком реакционно-способным, чтобы не протекали нежелательные реакции, такие как разложение, термически инициируемая полимеризация, инициируемая актиничным излучением полимеризация, реакция с иммерсионными жидкостями, с фоторезистами и/или другими компонентами проявляющих растворов и химических промывочных растворов.

Наиболее предпочтительно, перфторированные группы Rf связаны с одним и тем
30 же атомом углерода алкильной группы В.

Подходящие алкильные группы В являются производными этана, пропана, изопропана, бутана, 2-метилпропана, пентана, изопентана, неопентана, гексана, 2- и 3-метилгексана, гептана, октана, изооктана, нонана, декана, ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана.

35 Наиболее предпочтительно, перфторированные группы Rf связаны с одним и тем же кольцом полиядерных циклоалкильных и арильных групп В.

Подходящие циклоалкильные группы В являются производными циклопентана, циклогексана, циклопентил-циклогексана, циклогексил-циклогексана, спиро[3.4]октана, спиро[4.4]нонана, спиро[5.4]декана, спиробициклогексана, норборнана, бицикло[3.2.1]
40 октана и адамантана.

Подходящие арильные группы являются производными бензола, бифенила, о-, м- и п-терфенила, нафталина, антрацена, фенантрена и флуорантена.

Наиболее предпочтительно используемые центральные фрагменты В представляют собой атом углерода и бензольное кольцо.

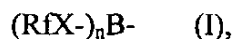
45 В поверхностно-активном веществе А, перфторированные группы Rf связаны с мультивалентным центральным фрагментом В через линкер Х, выбранный из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния, атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы и двухвалентных органических линкерных групп L.

Предпочтительно, двухвалентные органические линкерные группы L выбраны из группы, состоящей из короткоцепочечных линейных алкиленовых групп, предпочтительно содержащих 1-4 атомов углерода, например метилен, этилен, триметилен и бутан-1,4-диил; -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -O-C(S)-O-, -O-Si(-R)₂-,
 5 -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)₂-, -O-S(O)₂- и -NR-S(O)₂-.

Двухвалентные органические линкерные группы L выбирают таким образом, чтобы они не оказывали влияния на гидрофобность гидрофобной группы D, описанной далее по тексту.

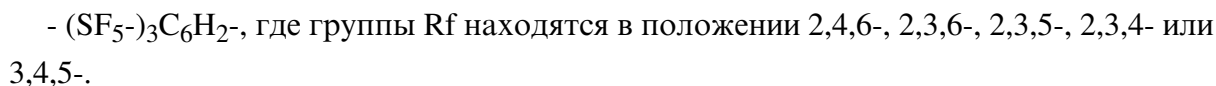
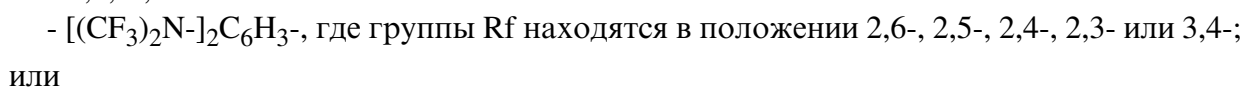
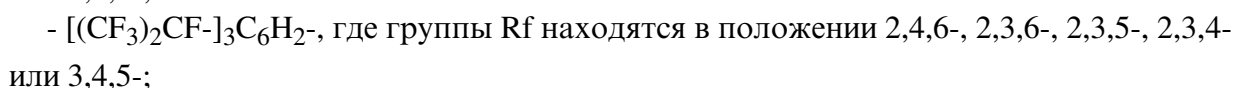
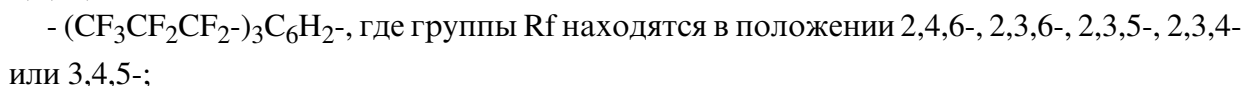
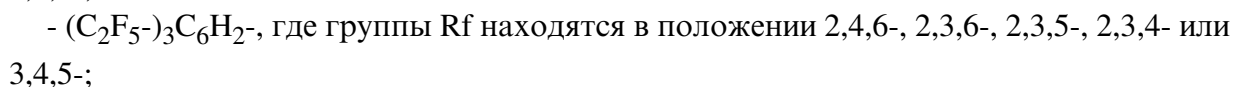
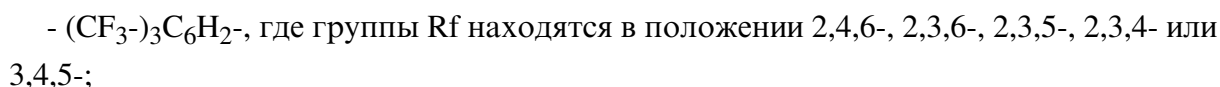
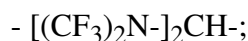
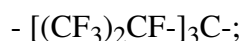
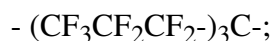
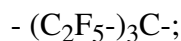
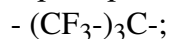
10 Наиболее предпочтительно, линкер X выбран из группы, состоящей из ковалентных связей и атомов азота.

Перфторированные группы R_f, линкеры X и центральный фрагмент В составляют гидрофобную группу D общей формулы I:



где коэффициент n представляет собой целое число, равное по меньшей мере 3, предпочтительно 3.

Примерами подходящих гидрофобных групп D общей формулы I являются:



Наиболее предпочтительно, (CF₃)₃C-, (C₂F₅)₃C- и (CF₃CF₂CF₂)₃C-, и наиболее
 40 предпочтительно (CF₃CF₂CF₂)₃C- применяется (или применяются) в качестве гидрофобной группы D.

В поверхностно-активном веществе А, по меньшей мере одна, предпочтительно одна гидрофобная группа D связана с по меньшей мере одной гидрофильной группой Е.

45 Гидрофильная группа Е выбрана из группы, состоящей из анионных групп, катионных групп и неионных групп.

Предпочтительно, анионные группы Е выбраны из группы, состоящей из карбоксильных групп, сульфоновых кислотных групп, серных кислотных групп, фосфоновых кислотных групп, фосфорных кислотных групп, карбоксилатных групп,

сульфонатных групп, замещенных сульфониимидных и сульфонамидных групп, сульфатных групп, фосфонатных групп и фосфатных групп, предпочтительно из сульфонатных групп и отрицательно заряженных замещенных сульфониимидных и сульфонамидных групп. Предпочтительно, противоионы выбраны из группы, состоящей

5 из аммониевых, первичных аммониевых, вторичных аммониевых, третичных аммониевых и четвертичных аммониевых групп, и из катионов лития, натрия и калия, в частности из катионов натрия.

Предпочтительно, катионные группы Е выбраны из группы, состоящей из первичных, вторичных, третичных и четвертичных аммониевых групп, четвертичных фосфониевых

10 групп и третичных сульфониевых групп.

Предпочтительно, противоионы выбраны из анионов, являющихся производными летучих органических и неорганических кислот, предпочтительно муравьиной кислоты, уксусной кислоты и HCl.

Когда гидрофильная группа Е состоит только из анионных или катионных групп Е,

15 указанные группы непосредственно связаны с описанным выше центральным фрагментом В, т.е. линкер Y представляет собой ковалентную связь.

Предпочтительно, неионные группы Е выбраны из группы, состоящей из гидроксигрупп, групп, содержащих по меньшей мере одну гидроксигруппу, и циклических, линейных или разветвленных простоэфирных групп.

Когда гидрофильная группа Е состоит только из гидроксигруппы, указанная группа

20 непосредственно связана с описанным выше центральным фрагментом В, т.е. линкер Y представляет собой ковалентную связь

Более предпочтительно, группы Е, содержащие по меньшей мере одну гидроксигруппу, являются производными полигидроксисоединений, выбранных из группы,

25 состоящей из следующих соединений: этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, этиленпропиленгликоль, диэтиленпропиленгликоль, этилендипропиленгликоль, глицерин, 1,2,3-тригидрокси-н-бутан, триметилолпропан, эритритол, треитол, пентаэритритол, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-, ундека- и

30 додекаглицерин, -триметилолпропан, -эритритол, -треитол и -пентаэритритол; арабинит, рибит и ксилит, галактит, маннит, глюцит, аллит, альтрит, мальтит, изомальт, лактит, идит, 1,2,3,4-тетрагидроксициклогексан, 1,2,3,4,5-пентагидроксициклогексан, мио-, сцилло-, муко-, хиро-, нео-, алло-, эпи- и цис-инозит, аллоза, альтроза, глюкоза, манноза, идоза, галактоза и талоза, сорбитан, и 1.5- и 1.4-сорбитановые эфиры. Дополнительные

35 подходящие гидроксисоединения описаны в заявке на патент США US 2009/0264525 A1, стр. 2, абзацы [0019]-[0026].

Более предпочтительно, циклические простоэфирные группы Е являются производными циклических простых эфиров, выбранных из группы, состоящей из тетрагидрофурана, тетрагидропирана и 1,4-диоксана.

Более предпочтительно, линейные и разветвленные простоэфирные группы Е являются производными полиэфиров, выбранных из группы, состоящей из диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, трипропиленгликоля, полиэтиленоксида, предпочтительно имеющего степень полимеризации от 4 до 100, и этоксилированных полигидроксисоединений, в частности описанных выше

45 полигидроксисоединений.

Гидрофильные группы Е можно комбинировать любым подходящим способом. Так, гидрофильные группы Е могут содержать анионные и катионные группы, так что в результате получаются амфотерные или цвиттер-ионные гидрофильные группы Е.

Аналогично, неионные группы E можно комбинировать с любой из катионных и/или анионных групп E.

В поверхностно-активном веществе A, гидрофобная группа D связана с гидрофильной группой E через линкер Y, давая таким образом поверхностно-активное вещество A общей формулы II:



где коэффициент m представляет собой целое число, равное по меньшей мере 1.

Линкер Y выбран из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния, атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы и описанных выше двухвалентных линкерных групп L.

Подходящие поверхностно-активные вещества A, которые могут использоваться в соответствии с применением по настоящему изобретению, и способы их получения описаны, например, в международных патентных заявках:

- WO 2008/003443 A1, страница 3, строка 1 - страница 14, строка 12, в связке со страницей 90, строка 11 - страница 144, строка 28;

- WO 2008/003445 A1, страница 3, строка 20 - страница 40, строка 11, в связке со страницей 49, строка 1 - страница 62, строка 28;

- WO 2008/003446 A1, страница 3, строка 21 - страница 14, строка 28 в связке со страницей 22, строка 11 - страница 88, строка 2; и

- WO 2009/14980 A1, страница 3, строка 4 - страница 5, строка 13 в связке со страницей 6, строка 26, - страница 13, строка 9;

и в заявке на патент США

- US 2009/0264525 A1, страница 1, абзац [0001], страница 1, абзац [0012] - страница 20, [0171] в связке со страницей 22, абзац [0206] - страница 30, абзац [0303].

Наиболее предпочтительно,

- натриевая соль трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты и натриевая соль гомологов трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты, имеющих молекулярный вес до 2000 дальтон, предпочтительно 1500 дальтон, более предпочтительно 1250 дальтон и наиболее предпочтительно 900 дальтон, где сульфонатная группа связана с трис(пентафторэтил)метильной группой через двухвалентную полиоксиэтиленовую группу;

- натриевая соль трис(пентафторэтил)бензолсульфоновой кислоты и натриевая гомологов трис(пентафторэтил)бензолсульфоновой кислоты, имеющих молекулярный вес до 2000 дальтон, предпочтительно 1500 дальтон, более предпочтительно 1250 дальтон и наиболее предпочтительно 1000 дальтон, где сульфонатная группа связана с трис(пентафторэтил)фенильной группой через двухвалентную полиоксиэтиленовую группу;

- натриевая соль трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты и натриевая соль гомологов трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты имеющих молекулярный вес до 2000 дальтон, предпочтительно 1500 дальтон, более предпочтительно 1250 дальтон и наиболее предпочтительно 1000 дальтон, где сульфонатная группа связана с трис(гептафторпроп-1-ил)метильной группой через двухвалентную полиоксиэтиленовую группу; и

- натриевая соль трис(гептафторпроп-1-ил)бензолсульфоновой кислоты и натриевая соль гомологов трис(гептафторпроп-1-ил)бензолсульфоновой кислоты, имеющих молекулярный вес до 2000 дальтон, предпочтительно 1500 дальтон, более предпочтительно 1250 дальтон и наиболее предпочтительно 10000 дальтон, где

сульфонатная группа связана с трис(гептафторпроп-1-ил)фенильной группой через двухвалентную полиоксиэтиленовую группу применяются в качестве поверхностно-активных веществ А.

Поверхностно-активные вещества А особенно хорошо подходят для способа по настоящему изобретению.

Способ по настоящему изобретению включает следующие стадии:

(1) получение субстрата, имеющего иммерсионный фоторезистный слой;

(2) облучение фоторезистного слоя актиничным излучением через маску и иммерсионную жидкость;

(3) проявка экспонированного фоторезистного слоя проявляющим раствором;

(4) нанесение химического промывочного раствора на проявленный структурированный фоторезистный слой с получением рисунка с расстояниями между линиями менее 50 нм, предпочтительно 32 нм и меньше, и наиболее предпочтительно 20 нм и меньше; и значения аспектного отношения >3 , предпочтительно >10 , еще более предпочтительно >50 и наиболее предпочтительно до 75; и

(5) сушка субстрата при центрифугировании после нанесения химического промывочного раствора.

Любые общеупотребимые и известные субстраты, применяемые для производства микросхем, оптических устройств, микромашин и прецизионных механических устройств, могут применяться в способе по настоящему изобретению. Предпочтительно, субстрат представляет собой полупроводниковый субстрат, более предпочтительно кремниевую пластину, включая кремний-гафниевую пластину, которые обычно применяются для производства микросхем, в частности микросхем с LSI, VLSI и ULSI.

Могут применяться любые общеупотребимые и известные иммерсионные фоторезисты. Иммерсионный фоторезист может уже содержать по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А. Кроме того, иммерсионные фоторезисты могут содержать дополнительные поверхностно-активные вещества. Подходящие дополнительные поверхностно-активные вещества описаны, например, в заявке на патент США US 2008/0299487 A1, страница 6, абзацы [0078]-[0079]. Наиболее предпочтительно, иммерсионный фоторезист представляет собой позитивный резист.

Предпочтительно, в качестве актиничного излучения применяют УФ-излучение с длиной волны 193 нм.

Предпочтительно, в качестве иммерсионной жидкости применяют ультрачистую воду.

Любые общеупотребимые и известные проявляющие растворы можно применять для проявления экспонированного фоторезистного слоя. Предпочтительно, применяют водные проявляющие растворы, содержащие гидроксид тетраметиламмония (ТМАН). Более предпочтительно, водные проявляющие растворы содержат по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А.

Предпочтительно, химические промывочные растворы представляют собой водные растворы. Более предпочтительно, водные проявляющие растворы содержат по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А.

Предпочтительно, химические промывочные растворы наносят на экспонированные и проявленные фоторезистные слои в виде лужиц.

Для способа по настоящему изобретению существенно, чтобы по меньшей мере один из иммерсионного фоторезиста, проявляющего раствора или химического промывочного раствора содержал по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А. Наиболее предпочтительно, по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А содержится

в химическом промывочном растворе.

Для осуществления способа по настоящему изобретению можно использовать общепотребимое и известное оборудование, обычно применяемое в полупроводниковой промышленности.

5 Пример

Производство структурированных фоторезистных слоев, содержащих структуры с расстоянием между линиями 20 нм и с аспектным отношением 50, с применением поверхностно-активных веществ А

10 Пригодность натриевой соли гомологов трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты и натриевой соли гомологов трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты в качестве поверхностно-активных веществ для химических промывочных растворов тестировали описанным далее образом.

1. Статическое поверхностное натяжение:

15 Статическое поверхностное натяжение измеряли как описано в заявке на патент США US 2009/0264525 A1, Пример 10, определение поверхностного натяжения, страница 30, абзац [0302].

Водный раствор, содержащий натриевую соль гомолога трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты в концентрации всего 0.4 мас.% имел статическое поверхностное натяжение 20.7 мН/м. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составляет 0.4 мас.%.

Водный раствор, содержащий натриевую соль гомолога трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты в концентрации всего 0.01 мас.%, имел статическое поверхностное натяжение 17.5. ККМ составил 0.25 мас.%.

2. Динамическое поверхностное натяжение:

25 Оба поверхностно-активных вещества А вызывали очень быстрое уменьшение поверхностного натяжения в тесте динамического поверхностного натяжения в пузырьковом тензиометре в концентрациях 0.1 мас.%.

3. Испытание на вспенивание:

30 В испытании на вспенивание согласно "Tego Norm", испытываемые вещества давали намного меньше пены, чем стандартное поверхностно-активное вещество - натриевая соль перфтороктансульфоновой кислоты.

Следовательно, натриевая соль гомологов трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты и натриевая соль гомологов трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты прекрасно подходят для химических промывочных растворов.

4. Тест промывки:

На кремниевые пластинки наносили слои иммерсионного фоторезиста толщиной 1000 нм. Фоторезистные слои облучали УФ-светом с длиной волны 193 нм через маску, применяя ультрачистую воду в качестве иммерсионной среды. Маска содержала структуры с размерами 20 нм. После этого экспонированные фоторезистные слои обжигали и проявляли водным проявляющим раствором, содержащим ТМАН. Обожженные и проявленные фоторезистные слои подвергали химической промывке с использованием химических промывочных растворов, содержащих 0.02 мас.% натриевой соли гомологов трис(пентафторэтил)метансульфоновой кислоты или 0.01 мас.% натриевой соли гомологов трис(гептафторпроп-1-ил)метансульфоновой кислоты. Химические промывочные растворы наносили в виде лужиц. После этого кремниевые пластинки сушили при центрифугировании. На высушенных кремниевых пластинках не наблюдалось следов от воды. Было подтверждено сканирующей электронной

микроскопией (СЭМ) и атомно-силовой микроскопией (АСМ), что высушенные структурированные фоторезистные слои, содержащие структуры с расстояниями между линиями 20 нм и с аспектным отношением 50, не демонстрировали никаких признаков разрушения структуры.

5

Формула изобретения

1. Применение поверхностно-активных веществ А, 1 мас.% водные растворы которых имеют статическое поверхностное натяжение <25 мН/м, где указанные поверхностно-активные вещества А содержат по меньшей мере три короткоцепочечные

10

перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметила, пентафторэтила, 1-гептафторпропила, 2-гептафторпропила и пентафторсульфанила, для производства микросхем, имеющих рисунки с расстояниями между линиями менее 50 нм и со значениями аспектного отношения >3.

2. Применение по п.1, отличающееся тем, что перфторированные группы Rf связаны

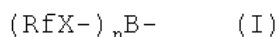
15

с одним и тем же мультивалентным центральным фрагментом В.

3. Применение по п.2, отличающееся тем, что перфторированные группы Rf в поверхностно-активном веществе А связаны с мультивалентным центральным фрагментом В через линкер Х, выбранный из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния, атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы и

20

двухвалентных органических линкерных групп L; где Rf, В и Х составляют гидрофобную группу D общей формулы I:



где коэффициент n представляет собой целое число, равное по меньшей мере 3.

4. Применение по п.2, отличающееся тем, что поверхностно-активное вещество А

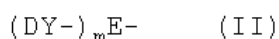
25

содержит по меньшей мере одну гидрофобную группу D.

5. Применение по п.3, отличающееся тем, что по меньшей мере одна гидрофобная группа D связана с по меньшей мере одной гидрофильной группой Е, выбранной из группы, состоящей из анионных групп, катионных групп и неионных групп, через линкер Y, выбранный из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния,

30

атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы или двухвалентных органических линкерных групп L; причем D, Y и Е составляют поверхностно-активное вещество А общей формулы II:



где коэффициент m представляет собой целое число, равное по меньшей мере 1.

35

6. Применение по п.1, отличающееся тем, что поверхностно-активные вещества А применяются в иммерсионных фоторезистных слоях, проявляющих растворах для фоторезистных слоев, подвергающихся воздействию актиничного излучения через маску и иммерсионную жидкость, и в химических промывочных растворах для промывки структурированных слоев материалов, содержащих структуры с высоким аспектным

40

отношением, с расстояниями между линиями 32 нм и менее и со значениями аспектного отношения >10.

7. Применение по п.6, отличающееся тем, что структурированные слои материалов выбираются из группы, состоящей из структурированных проявленных фоторезистных слоев, структурированных слоев изолирующего материала, структурированных слоев

45

многоstopочных материалов и структурированных слоев диэлектрика.

8. Применение по п.1, отличающееся тем, что поверхностно-активные вещества А применяются для предотвращения разрушения структур, уменьшения размытия края изображения, для предотвращения и удаления дефектов в виде следов от воды и для

уменьшения дефектов путем удаления частиц.

9. Применение по любому из пп.1-8, отличающееся тем, что микросхемы имеют интеграцию высокого уровня (LSI), интеграцию сверхвысокого уровня (VLSI) или интеграцию ультравысокого уровня (ULSI).

10. Способ фотолитографии, включающий следующие стадии:

(1) получение субстрата, имеющего иммерсионный фоторезистный слой;

(2) облучение фоторезистного слоя актиничным излучением через маску и иммерсионную жидкость;

(3) проявка экспонированного фоторезистного слоя проявляющим раствором с получением рисунка с расстояниями между линиями менее 50 нм и со значениями аспектного отношения >3 ;

(4) нанесение химического промывочного раствора на проявленный структурированный фоторезистный слой; и

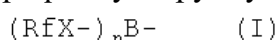
(5) сушка субстрата при центрифугировании после нанесения химического промывочного раствора,

где иммерсионный фоторезистный слой, проявляющий раствор и/или химический промывочный раствор содержит или содержат по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество А, 1 мас.% водный раствор которого имеет статическое поверхностное натяжение <25 мН/м, и указанное поверхностно-активное вещество А содержит по меньшей мере три короткоцепочечные перфторированные группы Rf, выбранные из группы, состоящей из трифторметильной, пентафторэтильной, 1-гептафторпропильной, 2-гептафторпропильной и пентафторсульфанильной групп.

11. Способ фотолитографии по п.10, отличающийся тем, что перфторированные группы Rf в поверхностно-активном веществе А связаны с одним и тем же

мультивалентным центральным фрагментом В.

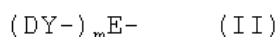
12. Способ фотолитографии по п.11, отличающийся тем, что перфторированные группы Rf в поверхностно-активном веществе А связаны с мультивалентным центральным фрагментом В линкером Х, выбранным из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния, атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы и двухвалентных органических связующих L; причем Rf, В и Х составляют гидрофобную группу D общей формулы I:



где коэффициент n представляет собой целое число, равное по меньшей мере 3.

13. Способ фотолитографии по п.11, отличающийся тем, что поверхностно-активное вещество А содержит по меньшей мере одну гидрофобную группу D.

14. Способ фотолитографии по п.12, отличающийся тем, что по меньшей мере одна гидрофобная группа D связана с по меньшей мере одной гидрофильной группой Е, выбранной из группы, состоящей из анионных групп, катионных групп и неионных групп, через линкер Y, выбранный из группы, состоящей из ковалентных связей, атомов кремния, атомов азота, атомов фосфора, атомов кислорода, атомов серы или двухвалентных органических линкерных групп L; где D, Y и Е составляют поверхностно-активное вещество А общей формулы II:



где коэффициент m представляет собой целое число, равное по меньшей мере 1.

15. Способ фотолитографии по любому из пп.10-14, отличающийся тем, что проявленные структурированные фоторезисты содержат структуры с расстояниями между линиями 32 нм и менее и значениями аспектного отношения >10 .