



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01031

(22) Data de depozit: 29.10.2010

(41) Data publicării cererii:
30.09.2015 BOPI nr. 9/2015

(71) Solicitant:
• PAVEL EUGEN, CALEA MOȘILOR
NR. 274, BL. 18, SC. A, ET.9, AP. 34,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PAVEL EUGEN, CALEA MOȘILOR
NR. 274, BL. 18, SC. A, ET.9, AP. 34,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) FOTOREZIST CU SENSIBILIZATORI CONȚINÂND
PĂMÂNTURI RARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, și la o metodă de producere a acestuia, utile în litografierea circuitelor integrate cu lumină vizibilă. Compoziția conform invenției cuprinde două componente: un fotorezist sensibil la radiații UV/DUV/EUV și un compus cu pământuri rare, care permit înregistrarea unei imagini la expunerea la lumină din spectrul vizibil. Metoda conform invenției

constă într-o primă etapă de dizolvare, într-un solvent organic, a unui fotorezist sensibil la radiații UV/DUV/EUV, urmată de adăugarea și amestecarea unui compus cu pământuri rare, solubil în soluția obținută în prima etapă, și realizarea de straturi subțiri.

Revendicări: 17



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2010 01031
Data depozit .2.9.-10.-2010....

FOTOREZIST CU SENSIBILIZATORI CONTININD PAMINTURI RARE

Cererea de brevet de invenție „Fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare” este o continuare a cererii de brevet de invenție nr. 00835/19.10.2009 cu același titlu care a fost retrasă.

DOMENIUL TEHNIC AL INVENȚIEI

Prezenta invenție se referă în general la domeniile: fabricația circuitelor integrate, litografiere și chimia polimerilor. În mod particular, invenția descrie compoziții de fotorezist și metode de realizare a acestora. Fotorezistul cu sensibilizatori continind paminturi rare este util în litografierea circuitelor integrate cu lumina vizibilă.

STADIUL TEHNICII

În procesul de producție a componentelor electronice care necesită litografiere (circuitele integrate și circuitele imprimabile), faza de corodare a straturilor multiple este una dintre cele mai importante etape. Metoda utilizată pe scară largă constă în acoperirea substratului cu fotorezist, expunerea acestuia la lumina ultravioletă (UV), urmată de corodarea selectivă a unor zone ale substratului. Se cunosc două tipuri de fotorezist: a) fotorezistul pozitiv care permite corodarea substratului în zonele expuse, b) fotorezistul negativ care se polimerizează în zonele expuse, având drept urmare împiedicarea corodării substratului în aceste zone. Sursa uzuală de radiații UV este o lampă cu vapori de mercur, care emite într-o bandă largă, cu trei linii intense la 436nm (linia G), 405nm (linia H) și 365nm (linia I). Linia cea mai intensă este linia I. Cercetările recente din domeniul litografiei s-au orientat spre realizarea de compoziții de fotorezist sensibile la radiațiile laser. Litografia DUV (Deep-UV) utilizează radiații cu lungimile de undă 248nm și 193nm furnizate de laserii cu excimeri: KrF (248nm) și ArF (193nm). Pentru litografia EUV (Extreme-UV) se cercetează surse de radiații X, emise de plasmă realizate cu laseri de mare putere. Lungimea de undă a radiației selectate pentru

utilizarea in domeniul litografiei EUV este 13,5nm. S-au realizat compozitii de fotorezist, specifice pentru fiecare lungime de unda utilizata in litografie. De exemplu pentru 248nm (fotorezist KrF) fotorezistul contine rasini fenolice iar pentru 193nm (fotorezist ArF) compozitia include rasini metacrilice.

Fotosensibilitatea fotorezistului este determinata de prezenta fotosensibilizatorului. Brevetul SUA nr. 5,225,312 descrie un fotorezist pozitiv avind fotosensibilizatori coloranti pe baza de cumarina. Alte exemple de brevete SUA cu fotosensibilizatori coloranti organici sunt:

6,376,150; 5,976,770; 5,128,232 ; si 5,492,790.

Obiectivul principal al inventiei consta in realizarea unei compozitii de fotorezist avind sensibilitate marita in domeniul radiatiei vizibile. In vederea indeplinirii acestui obiectiv se descriu compozitii continind compusi cu paminturi rare.

Avantajul inventiei prezente consta in inlocuirea surselor intense de lumina cu diode laser de mica putere.

EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia se refera la compozitii de fotorezist utilizate in domeniul litografiei cu lumina vizibila si a metodelor de producere a acestor compozitii. Radiatia vizibila are o lungime de unda cuprinsa intre 450nm si 780nm.

Inventia prezenta se bazeaza pe sensibilizatori fundamental diferiti (compusi ai paminturilor rare) fata de sensibilizatorii utilizati (coloranti organici) in compozitiile conventionale de fotorezist. Colorantii organici au benzi largi de absorbtie, in timp ce ionii paminturilor rare au linii inguste de absorbtie. Aceasta proprietate determina ca laserii sa fie mult mai eficienti pentru compozitiile de fotorezist continind compusi ai paminturilor rare.

In acord cu alt aspect al inventiei prezente, se detaliaza o metoda de producere a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare. Metoda prezinta urmatoarele etape:

- dizolvarea intr-un solvent organic a unui fotorezist sensibil la radiatii UV/DUV/EUV,
- adaugarea si amestecarea unui compus cu paminturi rare solubil in solutia de la (a),
- realizarea de straturi subtiri.

Doparea cu paminturi rare a unui fotorezist, necesita existenta unei solubilitatii ridicate a compusului cu paminturi rare in anumiti solventi organici.

Unul dintre cele mai mari avantaje a includerii ionilor paminturilor rare in fotorezist consta in controlul nivelelor energetice prin selectarea vecinatatii ionilor. Transferul energetic dintre ioni si ligantii organici are eficienta cuantica apropiata de unitate.

In acord cu inventia prezenta, se descrie o alta metoda de producere a compozitiilor de fotorezist cu compusi ai paminturilor rare (saruri si/sau complexi ai paminturilor rare) care sunt inclusi in faza de monomer a procesului de polimerizare a fotorezistului.

Compusii paminturilor rare trebuie sa fie stabili termic pentru a rezista procesului de polimerizare. In acest mod, compusii paminturilor rare pot fi introdusi in compozitia fotorezistului fara sa fie necesari solventii organici.

DESCRIEREA DETALIATA A INVENTIEI

Inventia este prezentata in detaliu prin urmatoarele exemple, care sunt date numai cu caracter ilustrativ. O metoda de producere a unui fotorezist cu sensibilizatori avind paminturi rare, consta in amestecarea a doua solutii, una continind fotorezistul sensibil la radiatii UV/DUV/EUV dizolvat intr-un solvent organic, iar a doua solutie contine compusul de paminturi rare dizolvat in acelasi solvent. In inventie, se poate utiliza orice solvent organic care dizolva amindoua componentele si nu reactioneaza la lumina.

Compozitiile de fotorezist pozitiv bazate pe novolac si chinona diazina, sunt utilizate frecvent in domeniul litografiei. Solventii asociati acestui tip de fotorezist sunt: acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, benzenul, clorbenzenul, toluenul, eterii de glicol, alcoolul izopropilic, etanolul si metanolul.

Alt mod de a include ionii de pamint rar in fotorezist consta in complexarea lor cu liganti organici.



EXEMPLUL 1

Se dizolva separat in acetona un fotorezist de tip novolac/chinona diazina si naftenat de europiu. Amindoua solutiile se amesteca pentru a se obtine in final compozitia (exprimata in

procente masice): fotorezist de tip novolac/chinona diazina (18%), naftenat de europiu (3 %) si acetona (79 %). Compozitia se aplica uniform, cu un spinner, pe suprafata unei plachete de siliciu de 4 toli. Placheta acoperita, se incalzeste 90 secunde la 110° C. Expunerea plachetei se realizeaza la 50mJ/cm² cu lumina verde ($\lambda = 532\text{nm}$), furnizata de un laser Nd:YAG. O grila Ugra, continind linii si spatii de diverse dimensiuni, a fost utilizata pentru inregistrare. Developarea plachetei expuse s-a efectuat, timp de 16 secunde, intr-o solutie 7% (procente masice) de NaOH in apa deionizata. Placheta a fost ulterior spalata in apa deionizata si uscata pe spinner. Imaginile obtinute prezinta nivelurile de gri ale grilei.

EXEMPLUL 2

O compozitie de fotorezist a fost realizata intr-un mod similar cu cel prezentat in Exemplul 1, prin inlocuirea naftenatului de europiu cu un amestec de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ si $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Azotatii hidratati de lantanide au fost preparati prin dizolvarea in acid azotic 50% a oxizilor corespunzatori, operatia fiind urmata de evaporarea solutiei in bain-marin. $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ si $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ reprezinta fiecare 1,5% din masa compozitiei. Scrierea cu radiatia laser s-a efectuat la 20mJ/cm². Restul procedurii descrisa in Exemplul 1 a ramas neschimbata. Inspectarea imaginii developate confirma prezenta clara a liniilor si spatiilor de 500nm.

EXEMPLUL 3

O modalitate de incorporare a ionilor paminturilor rare in fotorezist consta in incapsularea ionilor in complexi de paminturi rare, urmata de doparea directa cu acestia. Complexul utilizat in acest exemplu este $\text{Eu}(\text{fod})_3$ sau europiu tri(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat), achizitionat de la Aldrich. Doparea fotorezistului se realizeaza prin amestecarea complexului cu monomerii. Complexul de europiu reprezinta 0,7% din masa compozitiei. Copolimerii glicidil metacrilat- alil glicidil eter, se prepara prin dizolvarea monomerilor intr-un solvent, in prezenta catalizatorului, la temperatura scazuta. Intr-un balon de 3000 ml se introduce 360 g glicidil metacrilat, 60 g alil glicidil eter, 750 ml de metil etil cetona, 2,95 g $\text{Eu}(\text{fod})_3$, si 0,982 g peroxid de benzoil. Solutia este omogenizata si incalzita la 88° C. Dupa inceperea reactiei, timp de 90 minute se adauga lent o solutie de 2,97 g peroxid de benzoil in

26

300 ml de metil etil cetona. Procesul de polimerizare dureaza 5 ore, dupa care amestecul de reactie este racit la temperatura camerei. In continuare se adauga, cu agitare, 200ml de metil etil cetona. Solutia se filtreaza si se adauga lent la 8 litri de metanol. Precipitatul alb este colectat si spalat in metanol. Dupa uscarea in vid se obtine 195g de copolimeri. Fotorezistul se prepara prin amestecarea a 5g de copolimeri glicidil metacrilat - alil glicidil eter cu 5g o-clortoluen, 44,4 ml butironitril si 0,25 g 2,5-dietoxi-4-(p-tolythio) benzen diazoniu hexafluorofosfat. Expunerea la radiatia laser a fost stabilita la $100\text{mJ}/\text{cm}^2$. Restul procedurii descrisa in Exemplul 1 a ramas neschimbata. Developarea plachetei expuse s-a efectuat intr-o solutie de acetona cu metil etil cetona. Rezultatul inregistrarii consta in linii si spatii de 500nm avind contrast bun.

In timp ce inventia a fost descrisa cu exemple detaliate, se considera ca se pot efectua diverse variante, care sa nu afecteze spiritul si scopul acestor inventii.

AW

REVEDICARI

1. O compozitie de fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare, caracterizata prin aceea ca are doua componente:
 - (a) un fotorezist sensibil la radiatii UV/DUV/EUV,
 - (b) un compus cu paminturi rare,care permit inregistrarea unei imagini la expunerea cu lumina apartinand spectrului vizibil.
2. O compozitie de fotorezist conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca, contine unul sau mai multe paminturi rare selectate din grupul: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), samariu (Sm), europiu (Eu), gadoliniu (Gd), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), holmiu (Ho), erbiu (Er), tuliu (Tm) si yterbiu (Yb).
3. O compozitie de fotorezist conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar reprezinta (in procente masice) intre 0,1% si 10% din compozitie.
4. O compozitie de fotorezist conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este una sau mai multe saruri selectate din grupul: nitrat, naftenat, stearat, lactat, citrat, butoxid, acetat si acetilacetonat.
5. O compozitie de fotorezist conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este unul sau mai multi complecsi de paminturi rare selectati din grupul: RE-picolinat, RE-lisamina, RE(fod)₃ (fod = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat), RE(TTA)₃Phen (TTA = thenoyl trifluoroacetan, Phen = 1,10- fenantrolina), RE(DBM)₃Phen (DBM = dibenzoilmetan, Phen = 1,10- fenantrolina),

AN

RE- β -dicetona si RE-fulerina.

6. O compozitie de fotorezist conform revendicarii **1**, caracterizata prin aceea ca fotorezistul este un fotorezist pozitiv.
7. O compozitie de fotorezist conform revendicarii **1**, caracterizata prin aceea ca fotorezistul pozitiv este un fotorezist de tip novolac/ chinona diazina.
8. O compozitie de fotorezist conform revendicarii **1**, caracterizata prin aceea ca fotorezistul este un fotorezist negativ.
9. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare, caracterizata prin aceea ca are urmatoarele etape:
 - (a) dizolvarea intr-un solvent organic a unui fotorezist sensibil la radiatii UV/DUV/EUV,
 - (b) adaugarea si amestecarea unui compus cu paminturi rare solubil in solutia de la (a),
 - (c) realizarea de straturi subtiri.
10. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii **9**, caracterizata prin aceea ca solventul organic este singur sau un amestec de solventi selectati din grupul: acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, benzen, clorbenzen, toluen, eteri de glicol, alcool izopropilic, etanol si metanol.
11. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii **9**, caracterizata prin aceea ca, contine unul sau mai multe paminturi rare selectate din grupul: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), samariu (Sm), europiu (Eu), gadolinu (Gd), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), holmiu (Ho), erbiu (Er), tuliu (Tm) si yterbiu (Yb).
12. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii **9**, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este una

sau mai multe saruri selectate din grupul: nitrat, naftenat, stearat, lactat, citrat, butoxid, acetat si acetilacetonat.

13. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii 9, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este unul sau mai multi complecsi de paminturi rare selectati din grupul: RE-picolinat, RE-lisamina, RE(fod)₃ (fod = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat), RE(TTA)₃Phen (TTA = thenoyl trifluoroaceton, Phen = 1,10- fenantrolina), RE(DBM)₃Phen (DBM = dibenzoilmetan, Phen = 1,10- fenantrolina), RE-β-dicetona si RE-fulerina.
14. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este introdus in faza de monomer a procesului de polimerizare a fotorezistului sensibil la radiatii UV/DUV/EUV.
15. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii 14, caracterizata prin aceea ca, contine unul sau mai multe paminturi rare selectate din grupul: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodin (Nd), samariu (Sm), europiu (Eu), gadolinu (Gd), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), holmiu (Ho), erbiu (Er), tuliu (Tm) si yterbiu (Yb).
16. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii 14, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este una sau mai multe saruri selectate din grupul: nitrat, naftenat, stearat, lactat, citrat, butoxid, acetat si acetilacetonat.
17. O metoda de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori continind paminturi rare conform revendicarii 14, caracterizata prin aceea ca, compusul de pamint rar este unul sau mai multi complecsi de paminturi rare selectati din grupul: RE-picolinat, RE-lisamina, RE(fod)₃ (fod = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat), RE(TTA)₃Phen (TTA = thenoyl trifluoroaceton, Phen = 1,10- fenantrolina),



M

RE(DBM)₃Phen (DBM = dibenzoilmetan, Phen = 1,10- fenantrolina),

RE-β-dicetona si RE-fulerina.

AM