



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01031**

(22) Data de depozit: **29/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2015 BOPI nr. **9/2015**

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**TWI 313399 (B); MY 140476 (A);
MY 137961 (A); MY 137955 (A)**

(54) **FOTOREZIST CU SENSIBILIZATORI CONȚINÂND
PĂMÂNTURI RARE**



RO 130592 B1

1 Prezenta invenție se referă la un fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare,
utilizat în general în domeniile de fabricație a circuitelor integrate, de litografiere și în chimia
3 polimerilor. În mod particular, invenția descrie compoziții de fotorezist și un procedeu de
realizare a acestora. Fotorezistul cu sensibilizatori conținând pământuri rare este util în
5 litografierea circuitelor integrate cu lumină vizibilă.

În procesul de producție a componentelor electronice care necesită litografiere (circuite
7 integrate și circuite imprimate), faza de corodare a straturilor multiple este una dintre cele mai
importante etape. Procedeu este utilizat pe scară largă, și constă în acoperirea substratului cu
9 fotorezist, expunerea acestuia la lumină ultravioletă (UV), urmată de corodarea selectivă a unor
zone ale substratului. Se cunosc două tipuri de fotorezist:

11 a) fotorezistul pozitiv, care permite corodarea substratului în zonele expuse;

13 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
15 largă, cu trei linii intense la 436 nm (linia G), 405 nm (linia H) și 365 nm (linia I). Linia cea mai
intensă este linia I. Cercetările recente din domeniul litografiei s-au orientat spre realizarea de
17 compoziții de fotorezist sensibile la radiațiile laser. Litografia DUV (Deep-UV) utilizează radiații
cu lungimile de undă 248 nm și 193 nm, furnizate de laserii cu excimeri: KrF (248 nm) și ArF
19 (193 nm). Pentru litografia EUV (Extreme-UV) se cercetează surse de radiații X emise de
plasme realizate cu laseri de mare putere. Lungimea de undă a radiației selectate pentru
21 utilizarea în domeniul litografiei EUV este 13,5 nm. S-au realizat compoziții de fotorezist
specifice pentru fiecare lungime de undă utilizată în litografie. De exemplu, pentru 248 nm
23 (fotorezist KrF), fotorezistul conține rășini fenolice, iar pentru 193 nm (fotorezist ArF), compoziția
include rășini metacrilice.

25 Fotosensibilitatea fotorezistului este determinată de prezența fotosensibilizatorului.
Brevetul **US 5225312** descrie un fotorezist pozitiv, având fotosensibilizatori coloranți, pe bază
27 de cumarină. Alte exemple de brevete SUA cu fotosensibilizatori coloranți organici sunt:
US 6376150; 5976770; 5128232 și 5492790.

29 Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții de fotorezist
având sensibilitate mărită în domeniul radiației vizibile.

31 Fotorezistul cu sensibilizatori conținând pământuri rare, conform invenției, este constituit
din două componente:

33 a) un fotorezist pozitiv sau negativ sensibil la radiații UV/DUV/EUV, dizolvat într-un
solvent organic compatibil, în proporție de 2...20% masice;

35 b) 0,1...10% dintr-un compus cu pământuri rare, dizolvat în același solvent ca foto-
rezistul, pământuri rare ce permit înregistrarea unei imagini la expunerea cu lumină aparținând
37 spectrului vizibil.

În fotorezist, compusul cu pământuri rare conține unul sau mai multe pământuri rare
39 selectate din grupul constând din: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), samariu (Sm),
europiu (Eu), gadoliniu (Gd), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), holmi (Ho), erbiu (Er), tuliu (Tm) și
41 yterbiu (Yb). Compusul de pământ rar constă din una sau mai multe săruri selectate din grupul
constând din: nitrat, naftenat, stearat, lactat, citrat, butoxid, acetat și acetilacetonat.

43 Doparea cu pământuri rare a unui fotorezist necesită existența unei solubilități ridicate
a compusului cu pământuri rare în anumiți solvenți organici.

45 Solventul organic pentru fotorezistul pozitiv și fotorezistul negativ este ales dintre
acetona, metil etil cetona, ciclohexanonă, benzen, clorbenzen, toluen, eteri de glicol, alcool
47 izopropilic, etanol și metanol sau amestecuri ale acestora.

RO 130592 B1

Compusul de pământ rar este unul sau mai mulți complecși de pământuri rare, selectați din grupul constând din: RE-picolinat, RE-lisamină, RE(fod) ₃ în care fod = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat, RE(TTA) ₃ Phen în care TTA = tenoil trifluoroacetona, Phen = 1,10-fenantrolină, RE(DBM) ₃ Phen în care DBM = dibenzoilmetan, Phen = 1,10-fenantrolină, RE-p-dicetonă și RE-fulerină, în care RE= pământ rar.	1 3 5
Fotorezistul pozitiv este un fotorezist de tip novolac/chinon diazină, iar fotorezistul negativ este un fotorezist de tip SU-8 pe bază de rășină epoxidică.	7
Procedeul de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, conform invenției, are următoarele etape în care:	9
a) se dizolvă într-un solvent organic o cantitate de 2...20% dintr-un fotorezist sensibil la radiații UV/DUV/EUV, sub agitare până la dizolvare completă, timp de 15 min, la o temperatură de 40°C, după care	11
b) se adaugă și se amestecă 0,1...10% dintr-un compus/complex cu pământuri rare solubil în soluția de la punctul (a) sau în faza de monomer a procesului de polimerizare a fotorezistului sensibil la radiații UV/DUV/EUV, timp de 10 min și la o temperatură de 40°C, până la omogenizare, după care	13 15
c) se realizează straturi subțiri, de grosimi de ordinul 4...20 nm, cu ajutorul unui spiner la o turație de 4000 rot/min.	17
În procedeul de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, compusul/complexul de pământ rar este introdus în faza de monomer a procesului de polimerizare a fotorezistului sensibil la radiații UV/DUV/EUV.	19 21
Avantajul aplicării prezentei invenției constă în înlocuirea surselor intense de lumină cu diode laser de mică putere. Compușii pământurilor rare trebuie să fie stabili termic, pentru a rezista procesului de polimerizare. În acest mod, compușii pământurilor rare pot fi introduși în compoziția fotorezistului fără să fie necesari solvenți organici.	23 25
În cele ce urmează se va descrie în detaliu conținutul invenției cu referire și la exemplele de realizare.	27
Invenția se referă la compoziții de fotorezist utilizate în domeniul litografiei cu lumină vizibilă și al procedeelor de producere a acestor compoziții. Radiația vizibilă are o lungime de undă cuprinsă între 450 nm și 780 nm.	29
Invenția este prezentată în detaliu prin următoarele exemple, care sunt date numai cu caracter ilustrativ. O metodă de producere a unui fotorezist cu sensibilizatori având pământuri rare constă în amestecarea a două soluții, una conținând fotorezistul sensibil la radiații UV/DUV/EUV dizolvat într-un solvent organic, iar a doua soluție conține compusul de pământuri rare dizolvat în același solvent. În invenție, se poate utiliza orice solvent organic ce dizolvă amândouă componentele, și nu reacționează la lumină.	31 33 35
Compozițiile de fotorezist pozitiv, bazate pe novolac și chinonă diazină, sunt utilizate frecvent în domeniul litografiei. Solvenții asociați acestui tip de fotorezist sunt: acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, ciclopentanona, benzenul, clorbenzenul, toluenul, eterii de glicol, alcoolul izopropilic, etanolul și metanolul.	37 39
Alt mod de a include ionii de pământ rar în fotorezist constă în complexarea lor cu liganți organici.	41
Întrucât radiația optică, datorită caracterului ondulatoriu al luminii, impune o limitare a rezoluției în litografie, s-au realizat cercetări pentru depășirea acestei plafonări.	43
Fotorezistii cu sensibilizatori conținând pământuri rare prezintă un efect de confinare cuantică multifotonică, și permit depășirea barierei difracției luminii. În timpul expunerii fotorezistului cu sensibilizatori conținând pământuri rare, radiația laser este absorbită de către ionii pământurilor rare, formându-se excitoni Frenkel într-o sferă cu diametrul de circa 1...2 μm.	45 47

RO 130592 B1

1 Întrucât excitonii interacționează prin intermediul rețelei polimerului rezistului, are loc un
transfer de energie către zona centrală a sferei. Transferul de energie are caracter cuantic,
3 implică cel puțin 3 fotoni, și se efectuează pe o distanță de 500 nm, rezultând în final o
concentrare a energiei într-o sferă cu un diametru controlat în domeniul 1...20 nm, în funcție de
5 fluența radiației și de timpul de expunere.

Energia localizată pe ionii de pământuri rare va fi transferată rețelei polimerului printr-un
7 exciton cu transfer de sarcină. Structura polimerului din zona sferei mici se va modifica la
concentrarea mărită de energie. Viteza de dizolvare a polimerului în soluția de dezvoltare va
9 fi diferită în zona sferei mici, față de restul polimerului. Astfel se pot obține structuri complexe
cu dimensiuni în domeniul micrometric și nanometric.

11 Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției, fără ca acestea să limiteze
posibilitățile de realizare a fotorezistului.

13 Exemplul 1

15 Se dizolvă separat, în 200 ml acetonă, 3,2 g dintr-un fotorezist de tip novolac/chinon
diazină și naftenat de europiu. Amândouă soluțiile se amestecă pentru a se obține în final
compoziția (exprimată în procente masice): fotorezist de tip novolac/chinonă diazină (18%),
17 naftenat de europiu (3 %) și acetonă (79 %). Compoziția se aplică uniform, cu un spiner, pe
suprafața unei plachete de siliciu de 4 țoli. Placheta acoperită se încălzește 90 s la 110°C.
19 Expunerea plachetei se realizează la o fluență de 50 mJ/cm² cu lumină verde ($\lambda = 532$ nm),
furnizată de un laser Nd:YAG dublat. O grilă Ugra, conținând linii și spații de diverse dimensiuni,
21 a fost utilizată pentru înregistrare. Dezvoltarea plachetei expuse s-a efectuat timp de 16 s într-o
soluție 7% (procente masice) de NaOH în apă deionizată. Placheta a fost ulterior spălată în apă
23 deionizată și uscată pe spiner. Imaginile obținute prezintă nivelurile de gri ale grilei.

25 Exemplul 2

27 O compoziție de fotorezist a fost realizată într-un mod similar cu cel prezentat în
exemplul 1, prin înlocuirea naftenatului de europiu cu un amestec de Sm(NO₃)₃ și Ce(NO₃)₃.
Azotații hidratați de lantanide au fost preparați prin dizolvarea în acid azotic 50% a oxizilor
corespunzători, operația fiind urmată de evaporarea soluției în bain-marie. Sm(NO₃)₃ și
29 Ce(NO₃)₃ reprezintă fiecare 1,5% din masa compoziției. Scrierea cu radiația laser s-a efectuat
la o fluență de 20 mJ/cm² cu radiație laser de 532 nm. Restul procedurii descrise în exemplul
31 1 a rămas neschimbată. Inspectarea imaginii dezvoltate confirmă prezența clară a liniilor și
spațiilor de 500 nm.

33 Exemplul 3

35 O modalitate de încorporare a ionilor pământurilor rare în fotorezist constă în
încapsularea ionilor în complecși de pământuri rare, urmată de doparea directă cu aceștia.
Complexul utilizat în acest exemplu este Eu (fod)₃ sau europiu tri(6,6,7,7,8,8, 8-heptafluoro-
37 2,2-dimetil-3,5-octandionat), achiziționat de la Aldrich. Doparea fotorezistului se realizează prin
amestecarea complexului cu monomerii. Complexul de europiu reprezintă 0,7% din masa
39 compoziției. Copolimerii glicidil metacrilat-alil glicidil eter se prepară prin dizolvarea monomerilor
într-un solvent, în prezența catalizatorului, la temperatură scăzută. Într-un balon de 3000 ml se
41 introduce 360 g glicidil metacrilat, 60 g alil glicidil eter, 750 ml de metil etil cetonă, 2,95 g Eu
(fod)₃ și 0,982 g peroxid de benzoil. Soluția este omogenizată și încălzită la o temperatură de
43 88°C. După începerea reacției, timp de 90 min se adaugă lent o soluție de 2,97 g peroxid de
benzoil în 300 ml de metil etil cetonă. Procesul de polimerizare durează 5 h, după care
45 amestecul de reacție este răcit la temperatura camerei. În continuare se adaugă, cu agitare,
200 ml de metil etil cetonă. Soluția se filtrează și se adaugă lent la 8 l de metanol. Precipitatul

RO 130592 B1

alb format este colectat și spălat în metanol. După uscare în vid, se obțin 195 g de copolimeri. 1
Fotorezistul se prepară prin amestecarea a 5 g de copolimeri glicidil metacrilat-alil glicidil eter 3
cu 5 g o-clortoluen, 44,4 ml butironitril și 0,25 g 2,5-dietoxi-4-(p-toliltio)benzen diazoniu 3
hexafluoro-fosfat. Expunerea la radiația laser a fost stabilită la 100 mJ/cm². Restul procedurii 5
descrise în exemplul 1 a rămas neschimbată. Developarea plachetei expuse s-a efectuat într-o 5
soluție de acetonă cu metil etil cetonă. Rezultatul înregistrării constă în linii și spații de 500 nm 7
având contrast bun. 7
În timp ce invenția a fost descrisă cu exemplele detaliate, se consideră că se pot efectua 9
diverse variante, care să nu afecteze spiritul și scopul acestei invenții. 9

Revendicări

1
3 1. Fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, **caracterizat prin aceea că** este constituit din două componente:

5 a) 2...20% dintr-un fotorezist pozitiv sau negativ, sensibil la radiații UV/DUV/EUV, dizolvat într-un solvent organic compatibil;

7 b) 0,1...10% dintr-un compus cu pământuri rare, dizolvat în același solvent ca fotorezistul, pământuri rare ce permit înregistrarea unei imagini la expunere cu lumină aparținând
9 spectrului vizibil.

11 2. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul compus cu pământuri rare conține unul sau mai multe pământuri rare selectate din grupul constând din: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), samariu (Sm), europiu (Eu), gadoliniu (Gd), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), holmiu (Ho), erbiu (Er), tuliu (Tm) și yterbiu (Yb).

13 3. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul compus de pământ rar constă din una sau mai multe săruri selectate din grupul constând din: nitrat, naftenat, stearat, lactat, citrat, butoxid, acetat și acetilacetonat.

15 4. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul organic pentru fotorezistul pozitiv și fotorezistul negativ este ales dintre acetonă, metil etil cetonă, ciclohexanonă, benzen, clorbenzen, toluen, eteri de glicol, alcool izopropilic, etanol și metanol, sau amestecuri ale acestora.

17 5. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul compus de pământ rar este unul sau mai mulți complecși de pământuri rare selectați din grupul constând
19 din: RE-picolinat, RE-lisamină, RE(fod)₃ în care fod = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionat, RE(TTA)₃Phen în care TTA = tenoil trifluoroacetonă, Phen = 1,10-fenantrolină,
21 RE(DBM)₃Phen în care DBM = dibenzoilmetan, Phen = 1,10-fenantrolină, RE-p-dicetonă și RE-fulerină, în care RE= pământ rar.

23 6. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fotorezistul pozitiv este un fotorezist de tip novolac/chinon diazină.

25 7. Fotorezist conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fotorezistul negativ este un fotorezist de tip SU-8 pe bază de rășină epoxidică.

27 8. Procedeu de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape în care:

29 a) se dizolvă într-un solvent organic o cantitate de 2...20% dintr-un fotorezist sensibil la radiații UV/DUV/EUV, sub agitare până la dizolvare completă, timp de 15 min, la o temperatură
31 de 40°C, după care

33 b) se adaugă și se amestecă 0,1...10% dintr-un compus/complex cu pământuri rare solubil în soluția de la punctul (a) sau în faza de monomer a procesului de polimerizare a
35 fotorezistului sensibil la radiații UV/DUV/EUV, timp de 10 min și la o temperatură de 40°C, până la omogenizare, după care

37 c) se realizează straturi subțiri, de grosimi de ordinul 4...20 nm, cu ajutorul unui spiner
39 la o rotație de 4000 rot/min.

41 9. Procedeu de realizare a unui fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare, conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că** acest compus/complex de pământ rar este
43 introdus în faza de monomer a procesului de polimerizare a fotorezistului sensibil la radiații UV/DUV/EUV.
45

