

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 979**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2003 E 03017569 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 1389745**

54 Título: **Soluciones de tensioactivos diol acetilénicos y procedimientos de su uso de las mismas**

30 Prioridad:

**12.08.2002 US 218068**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.04.2015**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)  
7201 HAMILTON BOULEVARD  
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, PENG;  
CURZI, DANIELLE MEGAN KING;  
KARWACKI, EUGENE JOSEPH JR. y  
BARBER, LESLIE COX**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 534 979 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Soluciones de tensioactivos diol acetilénicos y procedimientos de su uso de las mismas

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere, de manera general, a un procedimiento para la fabricación de dispositivos semiconductores. Más específicamente, la presente invención se refiere a una solución acuosa para el tratamiento de la superficie de un sustrato y a un procedimiento para su uso.

10 En el año 2004, el recién actualizado *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, expuso que las características críticas, medidas de acuerdo con la longitud del puerto de MPUs y el ½ paso de los dispositivos DRAM (Dynamic Random Acces Memory), romperían la barrera de los 100 nm. La Dimensión Crítica (CD) es una magnitud de control del procedimiento que está íntimamente monitorizada. A la tecnología nodo de 90 nm, el control de la CD, medida de acuerdo con la exigencia 3-sigma, se aproximará a 3,0 nm que es aproximadamente el tamaño de las moléculas del polímero que comprenden el fotoprotector. Además, el tamaño de las obleas que están siendo procesadas es cada vez mayor. Como un resultado de ello, esta magnitud de control ha de ser reproducida sobre obleas mayores, de 300 mm.

15 Paralelamente a la reducción en las geometrías de las líneas, existe la necesidad del control de la luz durante el procedimiento litográfico. La litografía es un procedimiento crítico para la fabricación de componentes semiconductores y de circuitos integrados (IC). En resumen, el procedimiento litográfico típico implica el recubrimiento de un sustrato con una capa protectora positiva o negativa, la exposición del sustrato a una fuente de radiación para proporcionar una imagen, y el revelado del sustrato para formar una capa de resistente patrón sobre el sustrato. Esta capa patrón actúa como una máscara por los posteriores procedimientos de formación de patrones del sustrato, tales como ataque, dopado, y/o recubrimiento con metales, otros materiales semiconductores, o materiales aislantes.

20 Una estrategia para enfrentarse a la necesidad de control de la DC más estrecho puede ser el mejorar el procedimiento de revelado. Esta vía es cada vez más importante dado que la próxima generación de fotoprotectores para la litografía de 193 nm serán más hidrófobos y, en consecuencia, más resistentes a la humectación del revelador. Una pobre humectación del fotoprotector por parte del revelador puede conducir a defectos, así como a una reducción en el control de la DC. Es de esperar que estos problemas puedan amplificarse con la tendencia hacia el procesado de 300 mm, puesto que se necesitará ser humectada simultáneamente más área superficial sobre el sustrato. El procedimiento actual para mejorar la humectación sobre la superficie del protector antes del revelado del fotoprotector usa agua desionizada (DI). Sin embargo, este procedimiento puede no ser adecuado para preparar la superficie del sustrato para la futura generación de protectores.

25 La capacidad para reducir la tensión superficial del agua al aire y la intercara líquida es de gran importancia en una diversidad de aplicaciones, puesto que la disminución de tensión superficial está generalmente relacionada con el incremento de humectación del agua sobre la superficie del sustrato. La reducción de tensión superficial en sistemas a base de agua se logra, generalmente, mediante la adición de tensioactivos. El comportamiento de la tensión superficial en equilibrio es importante cuando el sistema está en reposo, aunque la capacidad para reducir la tensión superficial bajo condiciones dinámicas es de gran importancia en aplicaciones en las que se usan altas velocidades de creación de superficies, es decir, recubrimiento por giro, rotación, recubrimiento por pulverización, y similares. La tensión superficial dinámica proporciona una medida de la capacidad de la solución para reducir la tensión superficial y proporcionar humectación bajo condiciones de aplicación a alta velocidad. Además, en ciertas aplicaciones tales como durante aplicación por pulverización, es ventajoso que el tensioactivo reduzca la tensión superficial de la formulación de manera tal que minimice la generación de burbujas y de espumación.

30 Los tensioactivos han sido agregados a soluciones de pre-lavado antes de la etapa de revelado para mejorar el contraste en el revelado de fotoprotectores positivos. Por ejemplo, la Patente EP 0231028 B1 describe el tratamiento de una película de fotoprotector en un baño de pre-inmersión que contiene una base orgánica y solución catiónica y lavado con agua DI antes del revelado de la película de fotoprotector en una solución de revelador que contiene una base orgánica y tensioactivo fluoroquímico. De manera similar, la Patente EP 0178495 B1 describe el tratamiento de una película de fotoprotector con una solución de pre-inmersión que contiene una base de metal alcalino acuosa y un tensioactivo fluoroquímico o carboxilado y lavado con agua DI antes del revelado de la película de fotoprotector en una solución de revelador que contiene un hidróxido de metal alcalino acuoso y opcionalmente un tensioactivo fluoroquímico o carboxilado. Ambas referencias usan un procedimiento de dos soluciones que incluyen una etapa de lavado con agua DI entre las etapas de pre-inmersión y de revelado. No obstante, puede ser deseable tratar la superficie del sustrato y lograr los beneficios de una humectación mejorada en menos etapas. Igualmente, puede ser deseable tratar la superficie del sustrato con un lavado dinámico en lugar de uno estático.

35 40 45 50 55 La Solicitud de Patente Japonesa 2002/148821 describe el recubrimiento de una oblea que tiene un protector de polímero a base de silicona y flúor con un fluorotensioactivo para mejorar la humectabilidad del revelador.

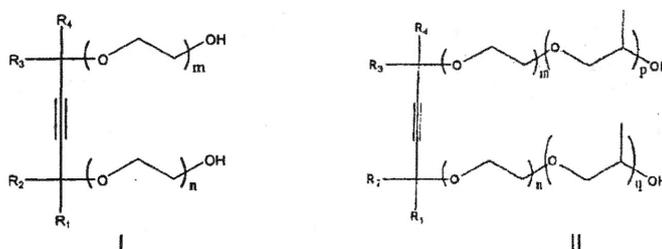
De acuerdo con ello, existe una necesidad en la técnica de proporcionar una solución acuosa para preparar la superficie de un sustrato antes del revelado u otras etapas dentro del procedimiento de litografía. Existe una necesidad

adicional de proporcionar soluciones acuosas que mejoren la humectabilidad de la superficie, por ejemplo, mediante la reducción del ángulo de contacto de una solución de tratamiento posteriormente aplicada sobre el sustrato. Existe igualmente una necesidad en la técnica de soluciones acuosas que comprendan un tensioactivo que trabaje de manera eficaz en aplicaciones a alta velocidad sin la indeseable generación de espuma y burbujas. Además, existe una necesidad en la técnica de una solución acuosa que reduzca el número de etapas de tratamiento.

**Breve sumario de la invención**

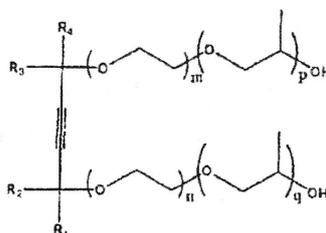
La presente invención satisface algunas, sino todas, las necesidades de la técnica al proporcionar una solución acuosa que comprende uno o más tensioactivos de tipo diol acetilénico para preparar la superficie de un sustrato. La solución acuosa de la presente invención puede usarse para modificar el carácter de la superficie del sustrato desde una superficie hidrófoba hasta una superficie substancialmente más hidrófila, o viceversa. Como un resultado de este tratamiento, el sustrato puede exhibir humectabilidad mejorada, revelado potenciado, control de la CD mejorado, defectos reducidos, y/o rendimiento incrementado mediante la consecución de velocidades de revelado más rápidas.

Específicamente, en una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para mejorar la humectabilidad de un sustrato. El procedimiento comprende las etapas de puesta en contacto del sustrato con una solución acuosa que comprende 10 ppm a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



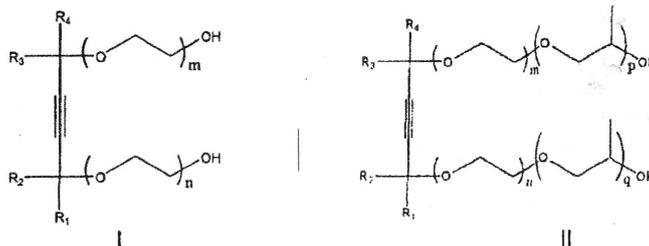
en las que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y m, n, p, y q son números que varían desde 0 hasta 20; recubrimiento del sustrato con un recubrimiento protector para proporcionar un sustrato recubierto con protector; exposición de al menos una porción del sustrato recubierto con protector a una fuente de radiación durante un tiempo suficiente para proporcionar un patrón sobre el recubrimiento protector; y aplicación de la solución de revelador acuosa al sustrato para disolver al menos una porción del recubrimiento protector; caracterizado porque la etapa de puesta en contacto se produce en una o más etapas o bien antes de que el sustrato haya sido recubierto con el protector o bien después de que el sustrato haya sido recubierto con el recubrimiento protector y antes de la etapa de aplicación, o ambas. En ciertas realizaciones, la etapa de puesta en contacto puede llevarse a cabo después de la etapa de recubrimiento.

Una realización adicional de la presente invención es el procedimiento anteriormente mencionado en el que al menos un tensioactivo tiene la fórmula:



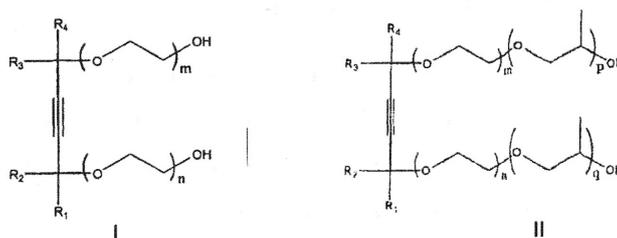
en la que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y m, n, p, y q son números que varían desde 0 hasta 20. En ciertas realizaciones, la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo antes de la etapa de recubrimiento.

En otra realización aún de la presente invención, se proporciona un procedimiento para mejorar la humectabilidad de un sustrato mediante la disminución del ángulo de contacto de una solución de revelador acuoso sobre la superficie del sustrato. El procedimiento comprende las etapas de puesta en contacto del sustrato con una solución acuosa que comprende 10 ppm a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



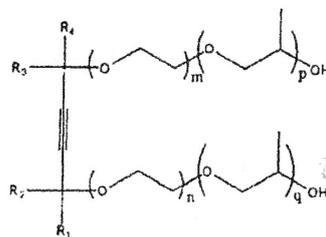
5 en las que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20; recubrimiento del sustrato con un recubrimiento protector para proporcionar un sustrato recubierto con protector; exposición de al menos una porción del sustrato recubierto con protector a una fuente de radiación durante un tiempo suficiente para proporcionar un patrón sobre el recubrimiento protector; puesta en contacto del sustrato recubierto con protector con la solución acuosa; y aplicación de la solución de revelador acuosa al sustrato para disolver al menos una porción del recubrimiento protector; caracterizado porque la etapa de puesta en contacto se produce en una o más etapas o bien antes de que el sustrato haya sido recubierto con el protector o bien después de que el sustrato haya sido recubierto con el protector y antes de la etapa de aplicación, o ambas.

10 En otra realización aún de la presente invención, se proporciona una solución acuosa que consiste en: (i) agua; (ii) adición al agua, de un disolvente, el cual no reacciona con el tensioactivo obtenido de diol acetilénico contenido en él; y 10 a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



15 en las que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20.

20 En otra realización todavía de la presente invención, se proporciona la solución acuosa anteriormente mencionada en la que al menos un tensioactivo tiene la fórmula:



25 en la que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20.

Estos y otros aspectos de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada siguiente.

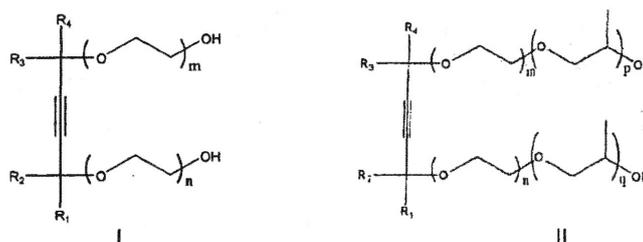
**Descripción detallada de la invención**

30 La presente invención está dirigida a soluciones acuosas que tienen al menos un tensioactivo que es un derivado diol acetilénico y procedimientos para su uso. La solución acuosa de la presente invención puede usarse para modificar el carácter de la superficie del sustrato desde una superficie hidrófoba hasta una superficie substancialmente más hidrófila, o vice versa. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la solución acuosa de la presente invención puede

usarse para tratar una superficie de un substrato que está recubierto con una capa de recubrimiento protector antes del revelado del protector. De esta manera, puede mejorarse la humectabilidad de la superficie del substrato.

El término "solución acuosa", tal como se usa en la presente invención, describe un disolvente o medio de dispersión líquido que comprende al menos 80 por ciento en peso, preferiblemente 90 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos 95 por ciento en peso de agua. En realizaciones en las que se usa un disolvente además de, o en lugar de agua, el disolvente seleccionado no reaccionará con el tensioactivo obtenido de diol acetilénico contenido en él o el substrato. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, hidrocarburos (por ejemplo, pentano o hexano); halocarburos (por ejemplo, Freón 113); éteres (por ejemplo, éter etílico (Et<sub>2</sub>O), tetrahidrofurano ("THF") o diglima (dietilenglicol dimetil éter)); nitrilos (por ejemplo, CH<sub>3</sub>CN); o compuestos aromáticos (por ejemplo, benzotri-fluoruro). Otros ejemplos todavía de disolventes incluyen lactatos, piruvatos, y dioles. Estos disolventes incluyen, pero sin limitarse a ellos, acetona, 1,4-dioxano, 1,3-dioxano, acetato de etilo, ciclohexanona, acetona, 1-metil-2-pirrodianona (NMP), y metil etil cetona. Otros disolventes incluyen dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil pirrolidona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, glicerol y derivados, naftaleno y versiones substituidas, anhídrido de ácido acético, ácido propiónico y anhídrido de ácido propiónico, dimetil sulfona, benzofenona, difenil sulfona, fenol, m-cresol, dimetil sulfóxido, difenil éter, terpenilo, y similares. Otros disolventes todavía incluyen propileno glicol propil éter (PGPE), 3-heptanol, 2-metil-1-pentanol, 5-metil-2-hexanol, 3-hexanol, 2-heptano, 2-hexanol, 2,3-dimetil-3-pentanol, propileno glicol metil éter acetato (PGMEA), etileno glicol, alcohol isopropílico (IPA), n-butil éter, propileno glicol n-butil éter (PGBE), 1-butoxi-2-propanol, 2-metil-3-pentanol, acetato de 2-metoxietilo, 2-butoxietanol, acetoacetato de 2-etoxietilo, 1-pentanol, y propileno glicol metil éter. Los disolventes anteriormente enumerados pueden usarse solos o en combinación con dos o más disolventes.

Las soluciones acuosas de la presente invención contienen uno o más tensioactivos no iónicos obtenidos de dioles acetilénicos. Los tensioactivos de la presente invención pueden representarse mediante la fórmula I o la fórmula II siguientes:



en las que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y m, n, p, y q son números que varían desde 0 hasta 20. Los tensioactivos se encuentran comercialmente disponibles de Air Products and Chemicals, Inc. de Allenton, PA, los cesionarios de la presente invención, bajo los nombres comerciales SURFY-NOL® y DYNOL®. En ciertas realizaciones preferidas, la porción diol acetilénica de la molécula de las fórmulas I o II es 2,4,5,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol ó 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol. Los tensioactivos obtenidos de dioles acetilénicos de la presente invención pueden prepararse por un cierto número de vías, incluyéndolos los procedimientos descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. No. 6.313.182 y EP 1.115.035 A1, las cuales están cedidas al cesionario de la presente invención e incorporadas en la presente invención por referencia en su totalidad.

En la fórmula I y II, los restos de óxido de alquileo representados mediante (OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) son unidades molares de óxido de etileno (EO) polimerizadas (n + m) y los restos representados mediante (OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) son unidades molares de óxido de propileno (PO) polimerizadas (p + q). El valor de (n + m) puede variar desde 0 hasta 30, preferiblemente desde 1,3 hasta 15, y más preferiblemente desde 1,3 hasta 10. El valor de (p + q) puede variar desde 0 hasta 30, preferiblemente desde 1 hasta 10, y más preferiblemente desde 1 hasta 2.

En ciertas realizaciones, la solución acuosa puede contener un dispersante. La cantidad de dispersante que se agrega a la solución acuosa varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 10.000 ppm, preferiblemente aproximadamente 10 hasta aproximadamente 5.000 ppm, y más preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 1.000 ppm. El término dispersante, tal como se usa en la presente invención, describe compuestos que potencian la dispersión de partículas tales como polvo, residuos de tratamientos, hidrocarburos, óxidos metálicos, pigmento u otros contaminantes de dentro de la solución acuosa. Los dispersantes adecuados para la presente invención tienen, preferiblemente, un peso molecular promedio en número que varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 10.000.

En ciertas realizaciones preferidas, el dispersante puede ser un compuesto iónico o no iónico. El compuesto iónico o no iónico puede comprender además un copolímero, un oligómero, o un tensioactivo, solo o en combinación. El término copolímero, tal como se usa en la presente invención, se refiere a un compuesto polímero que consiste en más de un compuesto polimérico tal como copolímeros de bloque, estrella o injertados. Los ejemplos de un dispersante copolímero no iónico incluyen compuestos poliméricos tales como los copolímeros EO-PO-EO tri-bloque

PLURONIC® L121, L123, L31, L81, L101 y P123 (BASF, Inc.). El término oligómero, tal como se usa en la presente invención, se refiere a un compuesto polímero que consiste en únicamente unas pocas unidades de monómero. Los ejemplos de dispersantes oligómeros iónicos incluyen los oligómeros SMA®1440 y 2625 (Elf Alfochem).

5 El dispersante puede comprender además un tensioactivo. Los tensioactivos típicos muestran una naturaleza anfifílica, lo que significa que pueden ser tanto hidrófilos como hidrófobos al mismo tiempo. Los tensioactivos anfifílicos poseen un grupo o grupos de cabeza hidrófilos, los cuales tiene una fuerte afinidad por el agua y una cola hidrófoba, la cual es organofílica y repele el agua. Los tensioactivos pueden ser iónicos (es decir, aniónico, catiónico) o no iónico. Ejemplos adicionales de tensioactivos incluyen tensioactivos de silicona, tensioactivos de poli(óxido de alquilo), y tensioactivos fluoroquímicos. Los tensioactivos no iónicos adecuados para uso en la solución acuosa incluyen, pero sin limitarse a ellos, etoxilatos de octil y nonil fenol tales como TRITON® X-114, X-102, X-45, X-15 y alcohol etoxilatos tales como BRIJ® 56 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH) (ICI), BRIJ® 58 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH) (ICI). Ejemplos adicionales todavía de tensioactivos incluyen etoxilatos de alcohol (primario y secundario), etoxilatos de amina, glucósidos, glucamidas, polietileno glicoles, poli(etileno glicol-co-propileno glicol), u otros tensioactivos proporcionados en la referencia McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for de Year 2000, publicado por Manufacturers Confectioners Publishing Co. de Glen Rock, N.J.

Opcionalmente, pueden agregarse otros diversos aditivos a la solución acuosa dependiendo de la aplicación. Estos aditivos pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, colorantes, agentes humectantes, antiespumantes, agentes tampomantes, y otros tensioactivos. Generalmente, la cantidad de cada uno de estos aditivos sería de aproximadamente 0,0001 hasta 1, más preferiblemente 0,0001 hasta 0,1 por ciento en peso, en base al peso total de la solución acuosa. En realizaciones en las que se agrega uno o más tensioactivos adicionales a la solución acuosa, el tensioactivo puede ser cualquiera de los tensioactivos divulgados en la presente invención.

La solución acuosa de la presente invención puede prepararse mezclando el tensioactivo obtenido de diol acetilénico con agua y/o otros disolventes y cualquier aditivo adicional. En ciertas realizaciones, el mezclado puede realizarse a una temperatura que varía desde aproximadamente 40 hasta 60°C, para afectar la disolución de los ingredientes contenidos en ella. La solución acuosa resultante puede opcionalmente filtrarse para eliminar toda partícula sin disolver que pudiera potencialmente perjudicar al sustrato.

La solución acuosa de la presente invención se aplica, o pone en contacto, con la superficie de un sustrato. Los sustratos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, materiales tales como arseniuro de galio ("GaAs"), silicio, tántalo, cobre, cerámicos, aleaciones de aluminio/cobre, poliimidadas, y composiciones que contienen silicio tales como silicio cristalino, polisilicio, silicio amorfo, silicio epitaxial, dióxido de silicio ("SiO<sub>2</sub>"), nitruro de silicio, dióxido de silicio dopado, y similares. Ejemplos adicionales de sustratos incluyen silicio, aluminio, o resinas poliméricas. En ciertas realizaciones, la superficie del sustrato puede ser imprimada con un promotor de la adhesión convencional, tal como hexametildisilazano (HMDS) antes de aplicar un recubrimiento resistente. Sin embargo, en ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, el tratamiento de la superficie con la solución acuosa de la presente invención antes del recubrimiento resistente elimina la necesidad del HMDS.

La solución acuosa puede usarse para tratar la superficie de un sustrato antes y/o después de que la superficie del sustrato ha sido recubierta con un recubrimiento protector. En otras palabras, la etapa de puesta en contacto puede producirse en una o más etapas bien antes y/o después de que el sustrato ha sido recubierto con protector. En realizaciones en las que la etapa de puesta en contacto se produce antes del recubrimiento del sustrato con protector, la solución acuosa puede mejorar la humectación del recubrimiento protector a la superficie del sustrato. En este caso, la solución acuosa altera el carácter de la superficie desde una naturaleza hidrófila a una más hidrófoba, facilitando el subsiguiente recubrimiento de un material orgánico hidrófobo tal como recubrimientos protectores o dieléctricos de bajo k. En realizaciones en las que la etapa de puesta en contacto se produce después del recubrimiento del sustrato con protector, la solución acuosa puede mejorar la humectación de la solución de revelador acuosa a la superficie recubierta con protector. En este caso, se estima que la aplicación de la solución acuosa puede alterar el carácter de la superficie desde una superficie más hidrófoba a una superficie más hidrófila.

En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto se produce después de que el sustrato ha sido recubierto con un recubrimiento protector. Algunos ejemplos no limitativos de recubrimientos protectores incluyen recubrimientos protectores fenólicos; recubrimientos protectores para anchos de línea de 157 nm; recubrimientos protectores para anchos de línea de 193 nm, tales como IBM COBRA 3000 (olefina cíclica) y JSR AT 5000 (COMA) que tienen generadores de yodonio foto ácido (PAGs); recubrimientos protectores de ultravioleta profundo (DUV), tales como Shipley ApexE (polihidroxiestireno modificado) y Shipley UV6 (copolímero de hidroxiestireno y acrilato de t-butilo); y material de recubrimiento resistente al haz de electrones, tal como poli(metilmetacrilato) (PMMA). En ciertas realizaciones de la presente invención, el sustrato puede ser igualmente recubierto con un recubrimiento antireflectante (ARC). Los ejemplos de recubrimientos ARC adecuados usados pueden ser cualquiera de los recubrimientos fabricados por Brewer Science and Shipley Co. de Malborough, Mass.

Después de aplicar el recubrimiento protector, el sustrato puede ser cocido para evaporar todo disolvente existente en la composición del protector y para endurecer el recubrimiento depositado sobre el sustrato. A continuación, el sustrato recubierto con el protector es expuesto a una fuente de radiación para proporcionar un diseño patrón que se ha impuesto sobre las áreas expuestas de la superficie recubierta con protector. Los ejemplos de fuentes de

radiación adecuadas incluyen, pero sin limitarse a ellos, luz visible, luz ultravioleta (UV), luz ultravioleta profunda (DUV), luz ultravioleta (UV) extendida de 157 nm, haz de electrones; o energía radiante de rayos X.

Dependiendo de si el recubrimiento protector es positivo o negativo, la radiación puede o bien incrementar o bien disminuir su solubilidad en un revelador acuoso alcalino, posteriormente aplicado, tal como una solución que contenga hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). En un recubrimiento protector positivo, las áreas enmascaradas de la radiación permanecen después del revelado, en tanto que las áreas expuestas son eliminadas por disolución. En un recubrimiento protector negativo, se produce lo contrario. En ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, la solución acuosa puede usarse para tratar sustratos que tengan un recubrimiento protector positivo.

La solución acuosa se aplica, preferiblemente, a la superficie del sustrato en forma de una solución preparada. Sin embargo, en realizaciones alternativas, la solución acuosa puede prepararse dentro de la corriente de lavado, justamente antes o durante la puesta en contacto con la superficie del sustrato. Por ejemplo, puede inyectarse una cierta cantidad de uno o más tensioactivos obtenidos de diol acetilénico dentro de una corriente continua de agua u otro medio disolvente que opcionalmente incluye otros aditivos, formándose, de esta forma, la solución acuosa. En algunas realizaciones de la presente invención, el al menos un tensioactivo puede igualmente depositarse sobre, o comprender, el material de un dispositivo de gran área superficial tal como un cartucho o filtro (el cual puede incluir o no otros aditivos). A continuación, se pasa una corriente de agua y/o disolvente a través del cartucho o filtro, formándose, de esta manera, la solución acuosa. En otra realización aún de la presente invención, la solución acuosa se prepara durante la etapa de puesta en contacto. En este caso, se introduce al menos un tensioactivo mediante un dispositivo de goteo, u otros medios, a la superficie del sustrato. A continuación, se introduce agua y/u otro disolvente a la superficie del sustrato y se mezcla con al menos un tensioactivo sobre la superficie del sustrato, formándose, de esta manera la solución acuosa.

En una realización alternativa de la invención, se proporciona una composición concentrada que puede diluirse en agua y/o otros disolventes para proporcionar la solución acuosa. Una composición concentrada de la invención, o "concentrado" permite diluir el concentrado a la concentración y pH deseados. Igualmente, un concentrado permite una vida media mayor y un más fácil transporte y almacenamiento del producto.

Para la puesta en contacto de la solución acuosa con la superficie del sustrato, pueden usarse una diversidad de medios. Las condiciones reales de la etapa de puesta en contacto (es decir, temperatura, tiempo, etc.) pueden variar dentro de intervalos amplios y generalmente dependientes de una diversidad de factores, tales como, pero sin limitarse a ellos, la naturaleza y cantidad de residuo sobre la superficie del sustrato y la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie del sustrato, etc. La etapa de puesta en contacto puede llevarse a cabo o bien mediante un procedimiento dinámico, tal como, por ejemplo, un procedimiento racionalizado para la aplicación de la solución acuosa sobre la superficie del sustrato, o bien mediante un procedimiento estático, tal como, por ejemplo, un lavado por encharcamiento o inmersión del sustrato dentro de un baño que contiene la solución acuosa. Igualmente, la solución acuosa puede pulverizarse sobre la superficie del sustrato en un procedimiento dinámico, tal como en un procedimiento continuo, o pulverizarse sobre la superficie y dejarse permanecer en ella en un procedimiento estático. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en un procedimiento dinámico. La duración de la etapa de conducción, o tiempo de contacto de la solución acuosa a la superficie del sustrato, puede variar desde una fracción de un segundo hasta unos centenares de segundos. Preferiblemente, la duración puede variar desde 1 hasta 200 segundos, preferiblemente desde 1 hasta 150 segundos, y más preferiblemente desde 1 hasta 40 segundos. El intervalo de temperatura para la etapa de puesta en contacto puede variar desde 10 hasta 100°C, y más preferiblemente desde 10 hasta 40°C.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el sustrato puede secarse para eliminar todo agua residual (y todo disolvente, si se ha agregado) usada para suministrar el tensioactivo de tipo diol acetilénico a la superficie del sustrato. El agua residual puede eliminarse de manera substancial mediante rotación, calentamiento, secado al aire u otros medios, a fin de depositar una película fina de tensioactivo(s) de diol acetilénico sobre la superficie del sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede darse vueltas a una velocidad de 500 rpm para eliminar la mayor parte del agua en la solución acuosa. La etapa de secado puede producirse después de cada aplicación de la solución acuosa, es decir, antes del recubrimiento del sustrato con recubrimiento resistente y/o antes de la aplicación de la solución de revelador acuoso.

La humectabilidad de una solución con base acuosa aplicada a continuación, tal como una solución de revelador acuoso alcalino, puede determinarse, por ejemplo, midiendo el ángulo de contacto. En ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, el ángulo de contacto de la solución de revelador acuosa sobre la superficie de un sustrato recubierto con protector se mide a un intervalo de tiempo de 30 segundos.

La invención se ilustrará con mayor detalle con referencia a los ejemplos siguientes, pero debería darse por entendido que la presente invención no se considera que esté limitada a los mismos. Respecto a esto, la solución acuosa de la presente invención, y los procedimientos para su uso, pueden usarse en otras aplicaciones en las cuales una superficie de un sustrato necesite ser tratada para potenciar la humectabilidad de un fluido aplicado posteriormente. Para los ejemplos siguientes, la humectabilidad de la solución acuosa se midió sobre el analizador en forma de gota DSA 10 Kruss, suministrado por Kruss USA de Charlotte, N.C., usando el procedimiento de gota Sessile. En este procedimiento, las propiedades humectantes de una región localizada sobre la superficie de un sustrato recu-

bierto con protector se valoran midiendo el ángulo de contacto entre la línea basal de una gotita de una solución de revelador acuoso y la tangente a la base de la gotita. Una cámara de alta velocidad captura la dispersión de la gotita a una velocidad de 2 imágenes por segundo durante 2 minutos y se mide el ángulo de contacto.

**Ejemplos**

**5 Ejemplo Comparativo 1: Pre-tratamiento de una superficie de sustrato recubierto con protector con agua desionizada**

Se recubrió una oblea de silicio de 100 mm suministrada por Wafernet Inc. de San Jose, Ca, con un recubrimiento protector fenólico SFR 510A suministrado por Shipley Inc., de Marlborough, Mass, usando un procedimiento de recubrimiento giratorio a una velocidad de giro de 3.200 rpm. Mediante un dispositivo de goteo se dispensó agua desionizada sobre la superficie de la oblea recubierta con protector que giraba a una velocidad de 200 rpm. La oblea recubierta con protector se dejó secar durante un periodo de 20 segundos para eliminar el exceso de agua. Después de esto, se midió el ángulo de contacto del revelador 0,26N TMAH sobre la superficie recubierta con protector La Tabla I proporciona el valor del ángulo de contacto a diferentes tiempos de goteo expresados en segundos.

**15 Ejemplos 1a a 1d: Pre-tratamiento de una superficie de sustrato recubierto con protector con agua desionizada**

Se prepararon de la siguiente manera soluciones acuosas de tensioactivo a base de 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol ( $m + n = 4, p + q = 0$ ), o tensioactivo DYNOL® 604 suministrado por Air Products and Chemicals, Inc., de Allentown, PA. Se cargó un matraz volumétrico con cantidades variables del tensioactivo. Se agregó una cierta cantidad de DI al matraz volumétrico para alcanzar una cantidad de 100 ml a temperatura ambiente. La mezcla se agitó hasta que el tensioactivo se disolvió en él, para formar la solución acuosa. En la Tabla I se proporcionan las cantidades de tensioactivo en las soluciones acuosas de los Ejemplos 1a a 1d.

Se recubrieron cuatro obleas de silicio de 100 mm suministradas por Wafernet Inc. de San Jose, Ca, con un recubrimiento protector fenólico SFR 510A suministrado por Shipley Inc., de Marlborough, Mass, usando un procedimiento de recubrimiento giratorio a una velocidad de giro de 3.200 rpm. Las superficies de los sustratos recubiertos con protector se pre-humidificaron con las soluciones acuosas de los Ejemplos 1a a 1d. Las obleas recubiertas con protector se dejaron secar durante un periodo de 20 segundos para eliminar el exceso de agua. Después de esto, se midió el ángulo de contacto del revelador 0,26N TMAH sobre los sustratos recubiertos con protector. La Tabla I lista los valores del ángulo de contacto a diferentes tiempos de goteo expresados en segundos.

Tal como ilustra la Tabla I, los ángulos de contacto del revelador TMAH sobre el sustrato recubierto con protector que fueron tratados con las soluciones acuosas de la presente invención, fueron más pequeños que los de los sustratos recubiertos con protector tratados únicamente con agua DI. Esto indica que los tensioactivos son mejor adsorbidos sobre superficies recubiertas con protector que han sido tratados con las soluciones acuosas de la presente invención, mejorándose, de esta forma, la humectación entre el revelador y el protector. Además, las cantidades más altas de tensioactivo dentro de la solución acuosa pueden conducir a mayor adsorción de tensioactivo y mayor mejora de la humectación.

TABLA I

Composición pre-húmeda	Angulo de contacto (0 segundos)	Angulo de contacto (5 segundos)	Angulo de contacto (10 segundos)	Angulo de contacto (30 segundos)
Comp. Ej. 1 –Agua DI	51,7	49,7	48,6	45,8
Ej. 1a – 60 ppm tensioact.	60,5	50,4	46,6	39,4
Ej. 1b – 125 ppm tensioact.	59,4	45,7	41,4	33,7
Ej. 1c – 250 ppm tensioact.	49,0	40,3	37,0	31,1
Ej. 1d – 400 ppm tensioact.	47,3	37,4	34,5	29,1

**Ejemplo Comparativo 2: Pre-tratamiento de una superficie de sustrato recubierto con protector con agua desionizada**

Se recubrió una oblea de silicio de 100 mm suministrada por Wafernet Inc. de San Jose, Ca, con un recubrimiento protector fenólico SFR 510A suministrado por Shipley Inc., de Marlborough, Mass, usando un procedimiento de recubrimiento giratorio a una velocidad de giro de 3.200 rpm. Mediante un dispositivo de goteo se dispensó agua desionizada sobre la superficie de la oblea recubierta una velocidad de giro de 200 rpm. La oblea recubierta con protector se dejó secar durante un periodo de 20 segundos para eliminar el exceso de agua. Después de esto, se

midió el ángulo de contacto del revelador 0,26N TMAH sobre la superficie del protector. La Tabla II proporciona el valor del ángulo de contacto a diferentes tiempos de goteo expresados en segundos.

**Ejemplos 2a a 2d: Pre-tratamiento de una superficie de sustrato recubierto con protector con agua desionizada**

5 Se prepararon de la siguiente manera soluciones acuosas de tensioactivo a base de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol ( $m + n = 5, p + q = 2$ ), o SURFYNOL® 2502 suministrado por Air Products and Chemicals, Inc., de Allentown, PA. Se cargó un matraz volumétrico con cantidades variables del tensioactivo. Se agregó una cierta cantidad de DI al matraz volumétrico para alcanzar una cantidad de 100 ml a temperatura ambiente. La mezcla se agitó hasta que el tensioactivo se disolvió en él, para formar la solución acuosa. En la Tabla II se proporcionan las cantidades de tensioactivo en las soluciones acuosas de los Ejemplos 2a a 2d.

10 Se recubrieron cuatro obleas de silicio de 100 mm suministradas por Wafernet Inc. de San Jose, Ca, con un recubrimiento protector fenólico SFR 510A suministrado por Shipley Inc., de Marlborough, Mass, usando un procedimiento de recubrimiento giratorio a una velocidad de giro de 3.200 rpm. Las superficies de los sustratos recubiertos con protector se pre-humidificaron con las soluciones acuosas de los Ejemplos 2a a 2d.

15 Las obleas recubiertas con protector se dejaron secar durante un periodo de 20 segundos para eliminar el exceso de agua. Después de esto, se midió el ángulo de contacto del revelador 0,26N TMAH sobre la superficie de los sustratos recubiertos con protector. La Tabla II lista los valores del ángulo de contacto a diferentes tiempos de goteo expresados en segundos.

20 Tal como ilustra la Tabla II, los ángulos de contacto del revelador TMAH sobre el sustrato recubierto con protector que fueron tratados con las soluciones acuosas de la presente invención, fueron más pequeños que los de sobre el recubrimiento resistente tratado únicamente con agua DI. Esto indica que los tensioactivos son mejor adsorbidos sobre superficie recubierta con protector después de tratamiento con las soluciones acuosas de la presente invención, mejorándose, de esta forma, la humectación entre el revelador y el protector. Además, las cantidades mas altas de tensioactivo dentro de la solución acuosa pueden conducir a mayor adsorción de tensioactivo y mayor mejora de la humectación.

TABLA II

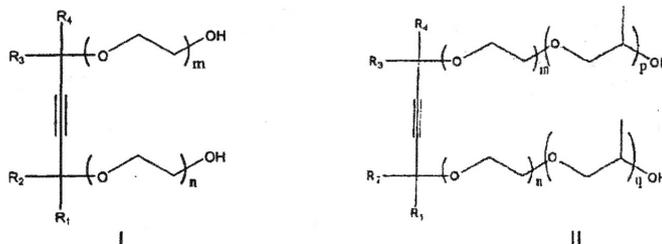
Composición pre-húmeda	Angulo de contacto (0 segundos)	Angulo de contacto (5 segundos)	Angulo de contacto (10 segundos)	Angulo de contacto (30 segundos)
Comp. Ej. 2 –Agua DI	46,7	40,8	38,1	31,4
Ej. 2a – 60 ppm tensioact.	51,6	39,7	35,8	27,3
Ej. 2b – 125 ppm tensioact.	52,1	37,2	33,3	25,0
Ej. 2c – 250 ppm tensioact.	44,4	33,4	29,8	23,4
Ej. 2d – 400 ppm tensioact.	43,2	33,3	29,7	23,0

30 Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a ejemplos específicos de la misma, resultará obvio para un experto en la técnica que pueden llevarse a cabo cambios y modificaciones en ella sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la humectabilidad de un sustrato, comprendiendo el procedimiento:

la puesta en contacto del sustrato con una solución acuosa que comprende de 10 ppm a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



5

en las que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20;

10

recubrimiento del sustrato con un recubrimiento protector para proporcionar un sustrato recubierto con protector;

exposición de al menos una porción del sustrato recubierto con protector a una fuente de radiación durante un tiempo suficiente para proporcionar un patrón sobre el recubrimiento protector; y

aplicación de la solución de revelador acuosa al sustrato para disolver al menos una porción del recubrimiento protector;

15

**caracterizado porque**

la etapa de puesta en contacto se produce en una o más etapas o bien antes de que el sustrato haya sido recubierto con el protector o bien después de que el sustrato haya sido recubierto con el protector y antes de la etapa de aplicación, o ambas.

20

2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de puesta en contacto del sustrato recubierto con protector con la solución acuosa.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acuosa comprende además desde 10 hasta 10.000 ppm de al menos un dispersante.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que al menos un dispersante comprende un compuesto iónico.

5. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que al menos un dispersante comprende un compuesto no iónico.

25

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el valor de  $(n + m)$  varía desde 0 hasta 30.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el valor de  $(n + m)$  varía desde 1,3 hasta 15.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el valor de  $(p + q)$  varía desde 0 hasta 30.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el valor de  $(p + q)$  varía desde 1 hasta 10.

30

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acuosa se forma antes de la etapa de puesta en contacto.

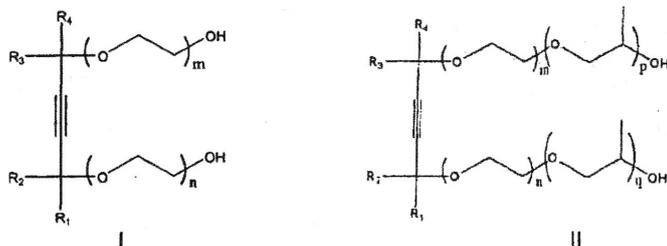
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acuosa se forma durante la etapa de puesta en contacto.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos un tensioactivo tiene la fórmula (II).

35

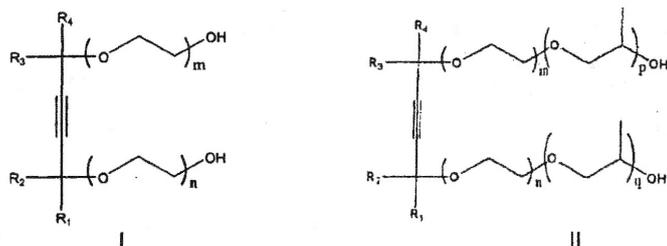
13. El procedimiento de la reivindicación 1, para mejorar la humectabilidad de un sustrato mediante la reducción del ángulo de contacto de una solución de revelador acuoso, comprendiendo el procedimiento:

la puesta en contacto del sustrato con una solución acuosa que comprende 10 ppm a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



en las que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20;

- 5 recubrimiento del sustrato con un recubrimiento protector para proporcionar un sustrato recubierto con protector;
- exposición de al menos una porción del sustrato recubierto con protector a una fuente de radiación durante un tiempo suficiente para proporcionar un patrón sobre el recubrimiento protector;
- puesta en contacto del sustrato recubierto con protector con la solución acuosa; y
- 10 aplicación de la solución de revelador acuosa al sustrato para disolver al menos una porción del recubrimiento protector.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el ángulo de contacto de la solución de revelador acuoso sobre la superficie del sustrato recubierto con protector es de  $60^\circ$  o menor a los 30 segundos.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el ángulo de contacto de la solución de revelador acuoso sobre la superficie del sustrato recubierto con protector es de  $50^\circ$  o menor a los 30 segundos.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el ángulo de contacto de la solución de revelador acuoso sobre la superficie del sustrato recubierto con protector es de  $40^\circ$  o menor a los 30 segundos.
17. Una solución acuosa, consistiendo la solución en: (i) agua, (ii) además de agua, un disolvente el cual no reacciona con el tensioactivo obtenido de diol acetilénico contenido en él; y
- 20 10 ppm a 10.000 ppm de al menos un tensioactivo que tiene la fórmula (I) o (II):



en las que  $R_1$  y  $R_4$  son una cadena alquilo recta o ramificada que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son o bien H o bien una cadena alquilo que tiene desde 1 hasta 5 átomos de carbono; y  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , y  $q$  son números que varían desde 0 hasta 20.

- 25 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la solución acuosa comprende además desde 10 hasta 10.000 ppm de al menos un dispersante.
19. La solución acuosa de la reivindicación 18, en la que al menos un dispersante comprende un compuesto iónico.
20. La solución acuosa de la reivindicación 18, en la que al menos un dispersante comprende un compuesto no iónico.
- 30 21. La solución acuosa de la reivindicación 17, en la que el valor de  $(n + m)$  varía desde 0 hasta 30.
22. La solución acuosa de la reivindicación 21, en la que el valor de  $(n + m)$  varía desde 1,3 hasta 15.
23. La solución acuosa de la reivindicación 17, en la que el valor de  $(p + q)$  varía desde 0 hasta 30.

24. La solución acuosa de la reivindicación 23, en la que el valor de  $(p + q)$  varía desde 1 hasta 10.
25. La solución acuosa de la reivindicación 17, en la que al menos un tensioactivo tiene la fórmula (II).