



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293.901 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 03 F 7/26

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

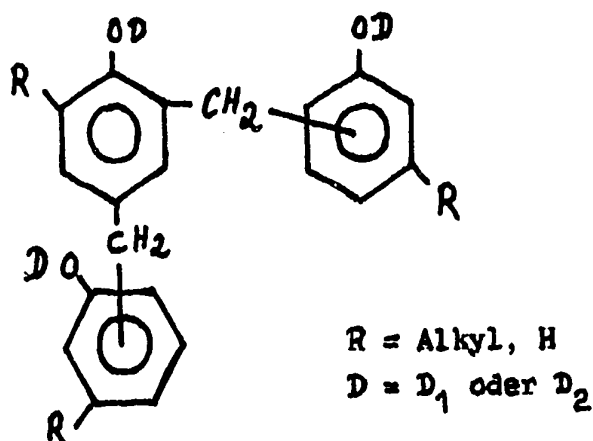
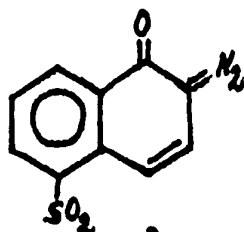
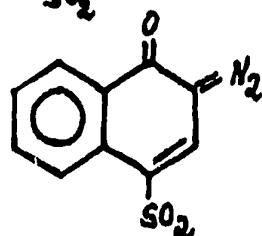
(21)	DD G 03 F / 340 009 8	(22)	24.04.90	(44)	12.09.91
(71)	VEB Fotochemische Werke Berlin, Friedrichshagener Straße 9, O - 1170 Berlin, DE				
(72)	Abraham, Hans Werner, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Mehliß, Georg, Dipl.-Chem.; Bauch, Lothar, Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Roll, Eckhard, Dipl.-Phys.; Heller, Gunhild, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Bauer, Joachim, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Dietrich, Burkhard, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Risto, Katrin, Dipl.-Chem.; Richter, Karola, Dipl.-Ing., DE				
(73)	VEB Fotochemische Werke Berlin, O - 1170 Berlin; Akademie der Wissenschaften, Institut für Halbleiterphysik, O - 1200 Frankfurt (Oder); Technische Universität Dresden, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Negativfotoresist mit trockener Entwicklung				

(55) Fotoresist; Novolak; Naphthochinondiazid; Plasma; RIE; Silylierung; Gasphase; Sauerstoff; Tetrafluorkohlenstoff; Lackmaske

(57) Ein Fotoresist auf der Basis von speziellen Novolakharzen als Bindemittel und auf dieses abgestimmten lichtempfindlichen Komponenten, die 1,2-Naphthochinondiazidderivate enthalten, wird beschrieben. Mit der angegebenen Fotoresistlösung ist es möglich, nach der bildmäßigen Belichtung eine Silylierung der belichteten Zonen aus der Gasphase durchzuführen (DESIRE- bzw. FOSTER-Prozeß). Anschließend kann in einem Einstufenprozeß im Sauerstoffplasma bzw. durch ein vorgeschaltetes Flashätzen mit einem CF_4/O_2 in einem Zweistufenprozeß entwickelt werden. Mittels des angegebenen Fotoresists lassen sich durch Belichtung mit 436 bzw. 365 nm Strukturen einer Auflösung von 0,5 µm erzeugen. Durch die erfindungsgemäße Komposition werden Vorteile hinsichtlich Empfindlichkeit, Selektivität, Silylierungszeit und Maßdurchgang erzielt.

Patentansprüche:

1. Negativfotoresist mit trockener Entwicklung für mikrolithografische Aufzeichnungszwecke, der in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder -gemisch filmbildend auf eine Unterlage eines Halbleitermaterials aufgebracht und aufgetrocknet ist und nach Belichtung mit UV- oder sichtbarem Licht und nach Gasphasensilylierung mit einem sauerstoffhaltigen Plasma entwickelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Negativfotoresist aus einem Bindemittel, bestehend aus einem Kondensationsprodukt aus Kresolgemischen und Formaldehyd und einer lichtempfindlichen Komponente der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls einem Farbstoff besteht.

D₁D₂

2. Negativfotoresist nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff ein Azofarbstoff eingesetzt wird.
3. Negativfotoresist nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Azofarbstoff Sudangelb eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Fotoresists für die Strukturierung von Halbleitermaterialien im Auflösungsgebiet des Sub- μm -Bereichs, der für die rationelle Fertigung mikroelektronischer Bauelemente im Multi-MBit-Speicherniveau geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die ständig steigenden Anforderungen an die Komplexität integrierter Schaltkreise erfordern eine weitere Miniaturisierung der abzubildenden Strukturen. Die unter Produktionsbedingungen zu gewährleistende Auflösung verlagert sich mehr und mehr in den Sub-Mikrometerbereich.

Da diese Strukturgrößen durch konventionelle Positivfotokopierlacke auf der Basis von Naphthochinondiazid/Novolak in Verbindung mit den üblichen Belichtungseinrichtungen (Expositionswellenlänge 436 bzw. 365 nm) nicht zu erreichen sind, ist eine Weiterentwicklung der Kopierlackssysteme in Verbindung mit einer veränderten Technologie der Lackmaskenherstellung notwendig. Für die Sub- μ m-Fotolithografie werden bei der dioptischen Projektion geringer Bildkontrast und geringe Bildraumtiefe zum gravierenden Problem. Daneben birgt die Topographie des Wafers Probleme für einen Fotoresist, der durchbelichtet werden muß, da unterschiedliche Schichtdicken unterschiedliche Bestrahlung erfordern.

Den oben beschriebenen Problemen kann dadurch begegnet werden, daß Mehrlagenresistsysteme verwendet werden, in denen die Funktionen des Resists auf mehrere Schichten verteilt werden (M. Hatzakis, J. Paraszczak, J. Shaw: Proc. Microelectronics Eng. [Lausanne], S. 386 [1981]).

Diese Problemlösung bringt aber eine hohe Komplexität in die Technologie, die kostenaufwendig ist.

Die Realisierung der Funktionen eines Mehrlagenresists in einer Schicht wird durch das Verfahren der Gasphasensilylierung (F. Coopmans, B. Roland: SPIE Proc. 631, 34 [1986]) beschrieben. Dabei wird die Naßentwicklung durch eine Entwicklung mittels Sauerstoffplasma abgelöst. Dieses Verfahren beruht auf einer selektiven Silylierung in den belichteten Gebieten. Durch thermische Reaktionen in den Dunkelzonen wird eine Verknüpfung der Novolakmatrix erreicht, wodurch die Eindiffusion des gasförmigen Silylierungsmittels behindert wird.

Im Verfahren der Gasphasensilylierung können übliche Positivfotoresiste auf der Basis von Naphthochinondiazidderivaten als lichtempfindliche Komponente (LEK) und Novolakharz als Bindemittel benutzt werden. Im EP 184 567 wird ein Prozeß beschrieben, der die Silylierung von Polymeren wie Phenolharz, Polystyren, Polyvinylcarbazol oder Polyvinylphenol ausnutzt. Dabei wird deutlich, daß die Leistungsfähigkeit der Materialien wesentlich durch die Polymerstruktur und die Struktur der lichtempfindlichen Komponente beeinflusst wird.

Es werden Bestrahlungswerte von 50–110 mJ/cm² und Silylierungszeiten zwischen 3 und 30 Minuten angegeben. Dabei erfordern die Systeme mit den höheren Empfindlichkeiten die längeren Silylierungszeiten. Relativ niedrige Empfindlichkeiten und lange Silylierungszeiten sind Nachteile der angegebenen Materialien, da sie die Produktivität des Lithografieprozesses vermindern.

Das gebräuchlichste Silylierungsmittel ist Hexamethyldisilazan. In der Patentschrift EP 291 670 werden Silylierungsmittel mit verbesserten Abgangsgruppen angegeben. Diese werden allerdings nur für modifizierte Novolakharze, zum Beispiel Poly-tert.-butyloxycarbonyloxystyren, eingesetzt.

Im EP 281 182 wird eine Verbesserung des Unterschiedes im Silylierungsgrad von belichteten und unbelichteten Zonen vorgeschlagen, die darin besteht, daß die Verknüpfung der Polymermatrix zur Verhinderung der Eindiffusion von Silylierungsmittel durch zusätzliche Schritte wie Belichtung im Vakuum oder durch Zusätze von Vernetzern verstärkt wird. Der Nachteil dieser Methoden besteht in den zusätzlichen technologischen Schritten bzw. in den auch thermisch labilen Zusätzen. In keinem der zitierten Patente wird auf Bildraumtiefe oder die Abhängigkeit der Maßhaltigkeit der Strukturen von der Bestrahlung eingegangen.

Ziel der Erfindung

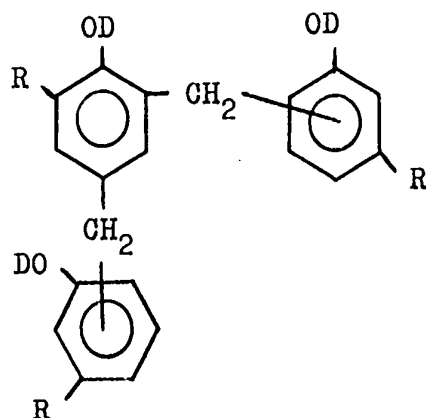
Ziel der Erfindung ist es, einen gegenüber UV- und sichtbarem Licht hochempfindlichen Fotoresist mit trockener Entwicklung anzugeben, der zeit- und energiesparend zur Verwendung als Maske für die Übertragung höchstauflöser Strukturen in Halbleitermaterialien geeignet ist und sich durch große Schärfentiefe und großen technologischen Spielraum auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

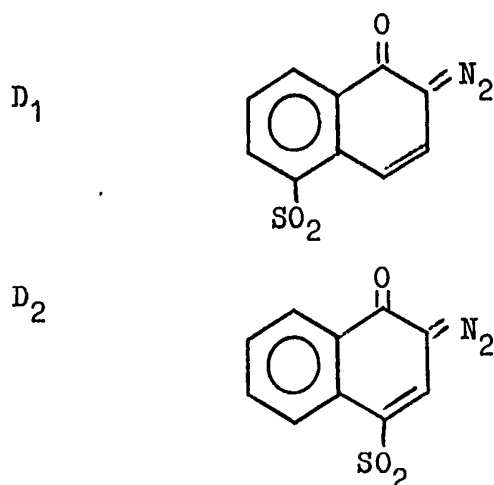
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen gegenüber UV- und sichtbarem Licht empfindlichen Fotoresist mit trockener Entwicklung anzugeben, der sich durch hohe Empfindlichkeit auszeichnet und bei Erhalt einer hohen Selektivität bezüglich der Silylierung von belichteten und unbelichteten Gebieten kurze Einwirkungszeiten des Silylierungsmittels erlaubt. Gleichzeitig sollen die Verarbeitungsbedingungen einen hohen Kontrast des Fotoresists ergeben, um eine Auflösung im Sub- μ m-Bereich zu ermöglichen, sowie eine möglichst große Schärfentiefe im Vergleich zum herkömmlichen, naß entwickelbaren Fotoresist garantieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Bindemittel ein Kondensationsprodukt aus einem o-/m-Kresolbismethylol und einem p-/m-Kresolgemisch mit definiertem Molekulargewicht und definierter Molekulargewichtsverteilung in einem geeigneten Lösungsmittel verwendet wird und mit einer lichtempfindlichen Komponente der allgemeinen Formel I gemischt wird.

Formel I



R = Alkyl, H
D = D₁ oder D₂



Das Masseverhältnis von Bindemittel zu LEK beträgt dabei 1:0,1 bis 1:1, vorzugsweise 1:0,5. Der filtrierte Fotoresist wird in üblicher Weise auf Siliciumscheiben aufgeschleudert und getrocknet. Die Belichtung durch eine geeignete Maske erfolgt mittels üblicher Belichtungseinrichtung (beispielsweise einem automatischen Überdeckungsrepeater AÜR-M von VEB Carl Zeiss Jena) mit einer Wellenlänge von 436 oder 365 nm. Nach einem Temperprozeß zwischen 130 und 175°C, der zwischen 10 s und 160 s erfordert, wird bei einer Temperatur zwischen 130 und 175°C die Gasphasensilylierung mittels Hexamethyldisilazan oder einem anderen geeigneten Silylierungsmittel durchgeführt. Die Silylierungszeiten liegen zwischen 50 und 600 s, vorzugsweise bei 120 s. Durch die spezifische Struktur von Bindemittel und lichtempfindlicher Komponente kommt es zu zwei Effekten. Die Silylierung der belichteten Zonen geht besonders schnell vonstatten, weil die Eindiffusion des Silylierungsmittels aus der Gasphase begünstigt ist. Durch den Temperprozeß nach der Belichtung (vor und während der Silylierung) findet zwischen Bindemittelmolekülen über die LEK eine Verknüpfung statt. Ohne diese Verknüpfung durch Zusätze oder besondere Verfahrensschritte unterstützen zu müssen, reicht die spezielle Kombination Novolakharz und LEK vom Typ I aus, eine genügend starke Silylierungselektivität zu erzeugen. RBS-Messungen (Abb. 1) belegen diese Aussage. Infolge der unterschiedlichen chemischen Reaktionen in belichteten und unbelichteten Gebieten entstehen bereits nach der Silylierung schwach strukturierte Bilder, weil die Schichtdicke der Dunkelzonen geringer als die der belichteten Gebiete ist. Die vollständige Überführung des Bildes in eine Reliefabbildung erfolgt anschließend in einem sauerstoffhaltigen Niederdruckplasma bei einem Druck, der anisotropes Ätzen gewährleistet. Dabei kann entweder zunächst mit einem Gemisch von Sauerstoff und fluorhaltigen Gasen und anschließend mit reinem Sauerstoff oder aus ausschließlich mit 100% Sauerstoff als Gasfüllung gearbeitet werden. Durch Anfärben des Fotoresists mit einem Azofarbstoff, der im Bereich der angewendeten Belichtungswellenlänge absorbiert, gelingt es, auch auf stark reflektierende Schichten eine Auflösung im Submikrometerbereich zu erzielen.

Ausführungsbeispiele

- 100 g eines Negativfotoresists werden hergestellt, indem 23 g Novolakharz mit einer Moldispersität von 3,9 und einem Fließpunkt von 135°C und 10,8 g lichtempfindlicher Komponente mit D = D₁ und R = CH₃, in 66 ml Ethylglycolacetat gelöst werden.
Zur Oberflächenglättung werden 0,2 g siliciumhaltiges Tensid NM 4235 (VEB Chemiewerk Nünchritz) zugesetzt. Die filtrierte Lacklösung wird durch Aufschleudern auf einer BET 150/1 (VEB Elektromat Dresden) auf eine Siliciumscheibe aufgebracht und bei 95°C getrocknet. Es entsteht eine Schichtdicke von 1,5 µm. Anschließend wird mittels AÜR-M eine Schablone projiziert. Die notwendige Bestrahlung beträgt 25 mJ/cm².
Nach der Belichtung wird 50 s bei 165°C getempert und anschließend während einer Zeitdauer von 180 s bei 165°C mit Hexamethyldisilazan silyliert. Die Strukturübertragung in die Resistschicht erfolgt mittels eines Zweistufenprozesses. Zuerst wird mit einem Gemisch von CF₄ und O₂ 60 s bei einem Druck von 3 Pa in einem Plasmaätzreaktor (ZWG der Akademie der Wissenschaften der DDR) geätzt. Anschließend wird bei einem Druck von 2 Pa mit reinem Sauerstoff durchgeätzt. Unter diesen Bedingungen wird eine Auflösung von Gräben und Stegen von jeweils 0,5 µm erreicht. Die ursprüngliche Schichtdicke bleibt zu 95% erhalten. Im günstigsten Beispiel der Erfindungsbeschreibung EP 184567 würde bei einer Bestrahlung von 50 mJ/cm² eine Silylierungszeit von 4 Minuten angegeben.
Neben den beschriebenen Vorteilen wird entsprechend der Zielstellung weiterhin erreicht, daß der Schärfentiefenbereich um 2 µm verbessert wird, verglichen mit der Lacktechnologie auf Basis von naßentwickelbaren Fotokopierlacken (AZ 1370 4,2 µm). Gleichzeitig wird ein beträchtlich flacherer Anstieg der Maßdurchgangskurve erhalten, als es beispielsweise bei AZ 1370 der Fall ist.
- Analog Beispiel 1 werden 100 g einer Lacklösung hergestellt, in der 10,8 g LEK mit D = D₂ und R = CH₃ gelöst sind. Analog Beispiel 1 wird beschichtet und getrocknet, sowie mit einer Wellenlänge von 365 nm durch eine Maske belichtet. Die erforderliche Bestrahlung beträgt in diesem Fall 30 mJ/cm², die dazu gehörende Silylierungszeit beträgt 3 min. Nach dem Entwicklungsprozeß bleiben 90% der ursprünglichen Schichtdicke erhalten.

3. Analog Beispiel 1 werden 100g einer Lacklösung hergestellt, in der 10,8g LEK mit $D = D_1$ und $R = H$ gelöst sind. Analog Beispiel 1 wird beschichtet, getrocknet und belichtet. Die erforderliche Bestrahlung beträgt 30 mJ/cm^2 . Anschließend wird bei 50 s bei 179°C getempert und 2 Minuten mit Hexamethyldisilazan silyliert. Die Entwicklung des latenten Bildes erfolgt analog Beispiel 1. Die erreichte Auflösung liegt im Bereich um $0,5 \mu\text{m}$.
4. Eine Lacklösung analog Beispiel 1 wird zusätzlich mit 0,6g Sudangelb versetzt und anschließend filtriert. Analog Beispiel 1 wird beschichtet, getrocknet, silyliert und im Sauerstoffplasma entwickelt. Mit einer Bestrahlung von 60 mJ/cm^2 wird ein 95%iger Schichtaufbau erhalten. Die notwendige Silylierungszeit beträgt 2,5 min.

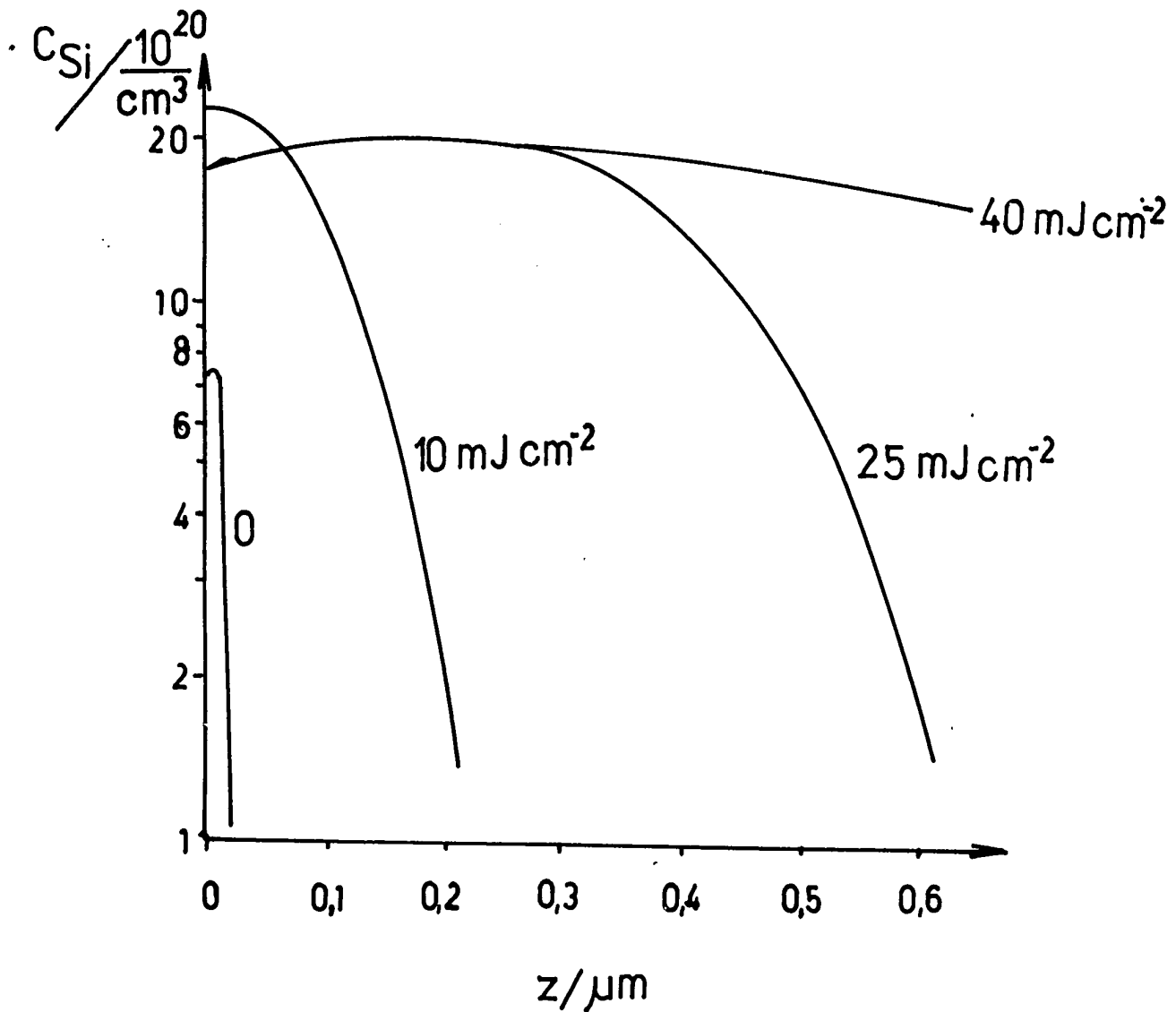


Abb.1 Konzentration der in den Resist nach Beispiel 1 eingebauten Si-Atome in Abhängigkeit von Bestrahlung und Schichttiefe