



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 172 A5

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

5(51) G 03 F 7/016
G 03 C 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingerichteten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 03 F / 335 062 4	(22)	30.11.89	(44)	21.11.91
<hr/>					
(71) Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, Unter den Linden 6, O - 1086 Berlin, DE					
(72) Baumbach, Beate, Dipl.-Chem.; Brandstädter, Hermann, Dipl.-Chem.; Baumbach, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Wilpert, André, Dipl.-Chem.; Jacob, Sabine, DE					
(73) Humboldt-Universität zu Berlin, O - 1086 Berlin; Akademie der Wissenschaften, ZIPC, O - 1190 Berlin; Fotochemische Werke Berlin, O - 1170 Berlin, DE					
<hr/>					
(54) Positiv arbeitender, siliciumhaltiger Photokopierlack					
<hr/>					

(55) Photokopierlack; Positivlack; Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan; Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid; Novolak; Lithographie; Ätzresistenz; Zweilagenmaskierung; Mikroelektronik
 (57) Die Erfindung betrifft einen positiv arbeitenden, siliciumhaltigen Photokopierlack, der sich durch eine erhöhte Ätzresistenz gegenüber reaktiver Iononätzung mit einem Sauerstoffplasma auszeichnet und damit besonders für die Zweilagenmaskierung geeignet ist. Die Bestandteile des Photokopierlackes sind ein mit Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan verestertes Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid, Novolak und ein Lösungsmittel. Anwendungsgebiet ist die Mikroelektronik.

Patentansprüche:

1. Positiv arbeitender, siliciumhaltiger Photokopierlack, bestehend aus einem 1,2-Naphthochinon-2-diazid-Derivat als lichtempfindlicher Komponente, einem Novolak als polymeren Bindemittel, einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, gekennzeichnet dadurch, daß er als lichtempfindliche Komponente ein mit Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan verestertes Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid der allgemeinen Formel I mit $R^1 = \text{Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl}$ enthält und der Gesamtstoffanteil im Photokopierlack 10 bis 45 Gew.-% und der Anteil der lichtempfindlichen Komponente am Gesamtstoff 10 bis 40 Gew.-% beträgt.
2. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß er eine Verbindung der allgemeinen Formel I mit der für R^1 erklärten Bedeutung enthält, die durch Veresterung von einem Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid mit Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan erhältlich ist.
3. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als lichtempfindliche Komponente, bevorzugt 5-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxy]-1,2-naphthochinon-2-diazid oder 7-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxo]-1,2-naphthochinon-2-diazid, eingesetzt wird.
4. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Gesamtstoffanteil im Photokopierlack vorzugsweise 30 Gew.-% und der Anteil der lichtempfindlichen Komponente am Gesamtstoff 30 Gew.-% beträgt.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen positiv arbeitenden, siliciumhaltigen Photokopierlack, der sich durch eine erhöhte Ätzresistenz gegenüber reaktiver Ionenätzung mit einem Sauerstoffplasma auszeichnet und damit für die Fertigung mikroelektronischer Bauelemente, insbesondere für die Zweilagernaskierung, geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Im Zusammenhang mit der Miniaturisierung in der Halbleitertechnik verkleinern sich die Linienbreiten der Bildmuster zur Herstellung integrierter Schaltkreise. Sie betragen beispielsweise bei einer dynamischen Speichervorrichtung von 4 Megabit 0,7 bis 0,8 μm . Dabei erhöht sich die Zahl der zu bearbeitenden Ebenen auf circa 25. Durch die jeweilige Bearbeitung entstehen Topologien. Die Höhendifferenzen führen bei der üblichen Photolithographie (Einschichtvariante):

- Beschichten mit Photolack
- Tempern
- Bildmäßige Belichtung
- Entwicklung
- Härtung

zu Abbildungsgenauigkeiten, die sowohl von Reflexionserscheinungen der gewellten Schicht als auch von Belichtungsdifferenzen an den unterschiedlichen Dicken der Schicht herrühren.

Zur Verminderung dieser Fehler werden Mehrschichtverfahren eingesetzt, wobei als wesentlich der Einsatz von Topologieausgleichsschichten zu betrachten ist. Auf diese Unterschicht werden weitere Schichten aufgebracht, zum Beispiel bei einer 3-Schichtvariante nach US-PS 4732841 Polydialkylsiloxane als Zwischenschicht und darüber eine übliche, aus Novolak und Naphthochinondiazid-Derivaten bestehende Positivkopierlackschicht (PKL-Schicht). Das System wird nach bildmäßiger Entwicklung der Oberschicht zuerst mit Fluor geätzt, wobei die Zwischenschicht an den freigelegten Stellen abgetragen wird. Die nachfolgende reaktive Ionenätzung mit O_2 (RIE/ O_2) nutzt dann die Widerstandsfähigkeit der Siloxanschicht sowie die Anisotropie des Ätzvorganges, um das Reliefbild über die Ätzmaske Polysiloxan in die Planarisierungsschicht zu übertragen. Diese 3-Schichtsysteme erfordern jedoch einen erheblichen zusätzlichen Arbeitsaufwand sowohl bei der Herstellung als auch bei der Nutzung, so daß immer mehr zu den Zweischichtvarianten übergegangen wird.

Hier wird die Planarisierungsschicht zuerst thermisch gehärtet, um ein Vermischen mit der lichtempfindlichen Oberschicht auszuschließen. Die Temperaturen liegen bei circa 200°C, als Unterschicht werden beispielsweise Novolak (EPÜ-PS 185030), AZ 1450 J (PKL, Handelsprodukt der Firma Hoechst, EPÜ-PS 285797) oder HPR 204 (PKL-Handelsprodukt der Firma Hunt, US-PS 4521274) verwendet.

Um eine genügende Ätzresistenz gegen RIE/ O_2 zu erzielen, müssen die gegen Sauerstoff resistenten Verbindungen (allgemein Si-Verbindungen, um ein Dotieren der Halbleitermaterialien bei dem Ätzvorgang zu vermeiden) in die lichtempfindliche Schicht eingebracht werden. Diese Schicht besteht in fast allen Fällen aus 1,2-Naphthochinon-diazid-4- oder -5-sulfonsäureestern mehrwertiger Phenolkörper, denen Novolake zugesetzt sind (DE-PS 1195166, EPÜ-PS 21716, 21718, 83971, DD-PS 211415, US-PS 4173470, 4377631), weil derartige Lackschichten bei der Positiv-Entwicklung mittels wäßrig-alkalischer Lösung nach der bildmäßigen Belichtung nicht quellen.

Der Zusatz niedrig molekularer Si-Verbindungen, wie Trimethylsilylnitril (US-PS 4791048), Trimethylsilylmethoxyphenol (DD-PS 266430) oder Resorcinmono-(trimethylsilylmethoxy)-ether (DE-PS 3615210) führt wegen der leichten Verdampfbarkeit dieser Verbindungen, besonders bei dem Tempervorgang, zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

Die Herstellung höher molekularer Si-haltiger Verbindungen als Bindemittel wird durch die Notwendigkeit begrenzt, daß zu ihrer Herstellung technisch schwer durchführbare Reaktionen (Grignard-Reaktion, Arbeiten mit metallischem Natrium usw.) notwendig sind. Das betrifft kornsilylierte Novolake (DE-PS 3810247, 3841571, US-PS 4521274) wie auch Copolymerisate aus p-Hydroxystyren mit Vinyltrialkylsilan oder mit (Trialkylsilyl)-alkylenmethacrylaten (DE-PS 3707841, EPÜ-PS 271708). Auch Siloxanderivate mit Hydroxyphenylgruppen in den Seitenketten (US-PS 4822716, EPÜ-PS 229629) oder partiell in der Hauptkette (DE-PS 3728858) sind technisch schwer herstellbar, zumal sie als Bindemittel eine entsprechende Alkalilöslichkeit aufweisen müssen.

Weiter wurde vorgeschlagen, als Bindemittel Si-haltige Ether oder Ester einzusetzen, die unter dem Einfluß der bei der Belichtung entstehenden Säuren gespalten werden und der abgespaltene Si-Anteil gegebenenfalls durch Tempern aus der Schicht entfernt werden kann, so daß sowohl eine alkalisch-wäßrige als auch eine RIE/O₂-Entwicklung des Bildes möglich erscheint (US-PS 4752652, 4786677, 4816376, DE-PS 3716848). Die leichte Spaltbarkeit dieser Systeme führt jedoch bereits bei geringfügiger Zersetzung des Lackes, zum Beispiel bei Lagerung oder dem Temperschritt bei dem Beschichtungsverfahren, sowie unter längerem Einfluß von Luftfeuchtigkeit zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

In einigen Patentschriften ist auch der Umsatz von Si-haltigen Verbindungen mit Naphthochinondiazid-sulfonsäurechloriden zu Si-haltigen lichtempfindlichen Komponenten offen gelegt worden. Beispielsweise wird in der DE-PS 3841571 der Umsatz von kornsilyliertem Trimethylsilylresorcin beschrieben, in der EPÜ-PS 229629 sowohl der Umsatz von monomeren p-(Trimethylsilylmethoxy)-phenol als auch von polymeren Siloxanen mit p-Hydroxyphenylgruppen in der Seitenkette und in der US-PS 4788127 die Veresterung des Phenolanteiles von Copolymeren aus Vinylphenol und Trimethylsilylalkylenmethacrylaten. Alle diese Verbindungen weisen jedoch den Nachteil auf, daß die Herstellung der silylierten Vorprodukte denselben Schwierigkeiten wie die Herstellung der entsprechenden silylierten Bindemittel unterliegt und deshalb äußerst kostenaufwendig ist.

Grundsätzlich haftet allen diesen Systemen weiterhin der Hauptfehler an, daß silylierte Bindemittel oder Zusätze bei der Herstellung der entsprechenden RIE/O₂-beständigen Resistlösungen verwendet werden müssen. Es ist einzuschätzen, daß bei höherer Integration wegen der schlechteren Tiefenschärfe der Belichtungsapparaturen die verwendbare Resistorschicht circa 0,5 µm Dicke besitzen darf. Die Topoglieausgleichsschicht kann mit 3 µm Schichtdicke eingesetzt werden. Daraus ergibt sich, daß die lichtempfindliche Schicht gegenüber RIE/O₂ eine relative Ätzresistenz von 6 aufweisen muß. Nach den Angaben der US-PS 4788127 ist dafür ein Si-Anteil in der Photokopierlackschicht von circa 8 % erforderlich. Dieser Anteil ist allein durch die lichtempfindliche Komponente bisher nicht erreichbar gewesen. Zum Beispiel haben Umsetzungsprodukte von kornsilyliertem Trimethylsilylresorcin mit Naphthochinondiazidsulfonsäuren nur einen Anteil von circa 12 % Silicium, der entsprechend üblichen Lackrezepturen (mindestens 2 Teile Novolak auf 1 Teil lichtempfindliche Komponente) auf 4 % der Gesamtrockenmasse zurückgeht, was lediglich eine relative Ätzresistenz von 1,5 ergibt.

Die lichtempfindlichen Komponenten sind die eigentlichen Träger der Löslichkeitsänderung, während die Bindemittel die Güte der Schichtbildung beeinflussen. Jede Änderung des Bindemittels oder jeder Zusatz beeinflußt die Eigenschaften des entsprechenden Resistes, wie Alkalilöslichkeit, Haftfestigkeit, Ätzresistenz, was bei den hoch optimierten Systemen grundsätzlich eine zusätzliche Verschlechterung bedeutet. Dagegen reicht es aus, wenn die lichtempfindlichen Komponenten durch eine Belichtung eine genügende Löslichkeitsänderung erfahren, um eine alkalisch-wäßrige Entwicklung zu ermöglichen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, einen positiv arbeitenden, siliciumhaltigen Photokopierlack zur Verfügung zu stellen, der eine verbesserte Ätzbeständigkeit gegenüber reaktiver Ionenätzung mit einem Sauerstoffplasma besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen positiv arbeitenden, siliciumhaltigen Photokopierlack mit verbesserter Ätzresistenz gegenüber reaktiver Ionenätzung mit einem Sauerstoffplasma zu entwickeln, der für die Zweilagenmaskierung geeignet ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Photokopierlack, bestehend aus einem bisher unbekannten 1,2-Naphthochinon-2-diazid-Derivat als lichtempfindlicher Komponente, einem Novolak als polymerem Bindemittel und einem Lösungsmittel, beziehungsweise einem Lösungsmittelgemisch, angegeben wird.

Als neue lichtempfindliche Komponente findet dabei ein mit Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan verestertes Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid der allgemeinen Formel I mit R¹ = Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl Verwendung.

Die bisher unbekannte lichtempfindliche Komponente der allgemeinen Formel I wird durch Veresterung von einem Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-diazid mit Tris-(trimethylsilyl-oxy)-chlorsilan erzeugt.

Als Bindemittel werden an sich bekannte Kresol-Formaldehyd-Mischharze, insbesondere aus mehreren Kresolen und Formaldehyd durch Cokondensation hergestellte Novolake, eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich Ketone, Ester, Aromaten, Ether, insbesondere Cyclohexanon, Alkylacetate, Dioxan, Xylen, Ethylglycolacetat sowie Gemische derselben.

Beispielsweise werden als neue lichtempfindliche Komponenten 5-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxy]-1,2-naphthochinon-2-diazid oder 7-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxy]-1,2-naphthochinon-2-diazid eingesetzt.

Entscheidende Besonderheit des erfindungsgemäßen Materials ist, daß eine neue lichtempfindliche Komponente eingesetzt wird, die eine erhöhte Ätzresistenz des Photokopierlackes gegenüber einer RIE/O₂-Ätzung bewirkt und gleichzeitig bei Belichtung eine genügend große Löslichkeitsänderung erfährt, um eine alkalisch-wäßrige Entwicklung zu ermöglichen.

Der erfindungsgemäße Photokopierlack besteht aus der neuen aktinischen Komponente, dem Novolack und einem geeigneten Lösungsmittel. Ein Zusatz weiterer Si-haltiger Komponenten beziehungsweise der Einsatz Si-haltiger Bindemittel zur Erhöhung des Si-Anteils im Resist ist im Gegensatz zu den bekannten Systemen nicht erforderlich.

Überraschenderweise reicht bereits ein Si-Gehalt am Gesamtstoff von 7,01 % (Beispiele 1 und 2) aus, um eine relative Ätzresistenz von über 16 gegenüber einem als Topologieausgleichsschicht verwendeten Photoresist, der den gleichen Novolak und ein reines 3,4,5-Tris-(1',2'-naphthochinon-2'-diazid-4'- (Vergleichsbeispiel 3) beziehungsweise -5'-sulfonyl-oxy)-propoxycarbonyl-benzen (Vergleichsbeispiel 4) enthält, zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Material kann entsprechend der üblichen Technologie

- Beschichten mit Photolack
 - Tempern
 - Bildmäßige Belichtung
 - wäßrig-alkalische Entwicklung
- einwandfrei verarbeitet werden.

Mit der neuen lichtempfindlichen Komponente kommt weiterhin eine vollständig metallionenfreie Verbindung zum Einsatz, wodurch gewährleistet wird, daß keine halbleiterdotterfähigen Materialien in das System gelangen.

Die lichtempfindliche Komponente wird in bekannter Weise zusammen mit dem Bindemittel im Lösungsmittel beziehungsweise im Lösungsmittelgemisch gelöst. Für die Herstellung des Photoresists ist es günstig, die lichtempfindliche Komponente in der Lösung des Bindemittels zu lösen.

Der Feststoffanteil im Photoresist beträgt 10 bis 45 Gew.-%, der Anteil der lichtempfindlichen Komponente am Gesamtstoff 10 bis 40 Gew.-%. Bevorzugt beträgt der Feststoffanteil 30 Gew.-% und der Anteil der lichtempfindlichen Komponente am Gesamtstoff 30 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Haftung, der Oberflächenbeschaffenheit der Resistorschicht sowie zur Vermeidung der Reflexion des Lichtes an den Phasengrenzen können dem erfindungsgemäßen Material übliche Zusatzmittel, wie Haftvermittler, Oberflächenglättungsmittel und dergleichen zugesetzt werden, ohne die ausgezeichneten Leistungsparameter zu beeinflussen.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

2,7 g 5-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxy]-1,2-naphthochinon-2-diazid werden in einer Lösung von 6,3 g o/m-Kresol-Novolak (Erweichungspunkt: 125°C) in 21 ml eines Gemisches aus 75 Vol.-% Ethylglykolacetat, 15 Vol.-% Butylacetat und 10 Vol.-% Xylen unter Röhren gelöst. Die Lacklösung wird durch einen PTFE-Filter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert. Mit dem so erhaltenen Photokopierlack werden Siliciumscheiben beschichtet (Schichtdicke 1,5 µm), 20 Minuten bei 90°C getempert und danach für eine Stunde einer reaktiven Ionenätzung mit O₂ ausgesetzt (Druck: 0,3 Torr, Leistung: 30W; Temperatur: 70°C).

Die Ätzrate (nachfolgend als r_A bezeichnet) wird aus der Differenz der Ausgangsschichtdicke der Resistorschicht d₀ und der Resistorschichtdicke nach der einstündigen RIE/O₂-Ätzung d₁, bezogen auf eine Ätzzeit von einer Stunde (in nm/h), ermittelt. Die relative Ätzresistenz Ä_{rel} bezieht sich auf die für das Vergleichsbeispiel 4 ermittelte Ätzrate (siehe Tabelle 1).

Beispiel 2

Unter Verwendung von 2,7 g 7-[Tris-(trimethylsilyl-oxy)-silyl-oxy]-1,2-naphthochinon-2-diazid und 6,3 g o/m-Kresol-Novolak wurde analog Beispiel 1 eine entsprechende Lacklösung hergestellt und untersucht (siehe Tabelle 1).

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Unter Verwendung von 2,7 g 3,4,5-Tris-(1',2'-naphthochinon-2'-diazid-sulfonyl-oxy)-propoxycarbonyl-benzen und 6,3 g o/m-Kresol-Novolak wurde analog Beispiel 1 eine entsprechende Lacklösung hergestellt und untersucht (siehe Tabelle 1).

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Unter Verwendung von 2,7 g 3,4,5-Tris-(1',2'-naphthochinon-2'-diazid-5'-sulfonyl-oxy)-propoxycarbonyl-benzen und 6,3 g o/m-Kresol-Novolak wurde analog Beispiel 1 eine entsprechende Lacklösung hergestellt und untersucht (siehe Tabelle 1).

In Tabelle 1 sind die Untersuchungsergebnisse der Ätzraten (r_A) und der relativen Ätzresistenz Ä_{rel} zusammengefaßt.

Es ist ersichtlich, daß unter Einsatz des erfindungsgemäßen Materials (Beispiele 1 und 2) eine relative Ätzresistenz von mindestens 16 erreicht werden kann.

Tabelle 1

Beispiel	A ¹ (%)	A ² (%)	A ³ (%)	A ⁴ (%)	r _A (nm/h)	Ä _{rel}
1	30	30	23,38	7,01	21,33	20,16
2	30	30	23,38	7,01	26,43	16,27
3	30	30	—	—	404,47	1,06
4	30	30	—	—	430,10	1,00

A¹ ... Gesamtstoffanteil im Photokopierlack

A² ... Anteil der lichtempfindlichen Komponente am Gesamtstoff

A³ ... Si-Gehalt in der lichtempfindlichen Komponente

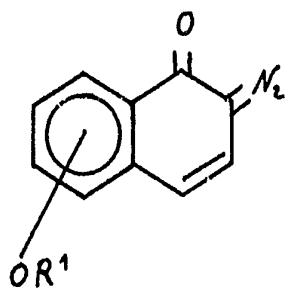
A⁴ ... Si-Gehalt im Gesamtstoff

r_A ... Ätzrate

Ä_{rel} ... relative Ätzresistenz (bezogen auf Vergleichsbeispiel 4)

296172

- 4 -



(I)