



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvortrag

(11) **DD 295 421 A5**

5(51) G 03 C 1/73  
G 03 F 7/26

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD G 03 C / 341 818 7 (22) 19.06.90 (44) 31.10.91

---

(71) siehe (73)

(72) Wilpert, André, Dipl.-Chem.; Holfter, Hagen, Dipl.-Chem.; Bendig, Jürgen, Doz. Dr. sc. nat., DE

(73) Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, Unter den Linden 6, O - 1086 Berlin, DE

---

(54) **Positiv arbeitender Photokopierlack mit chemischer Verstärkung**

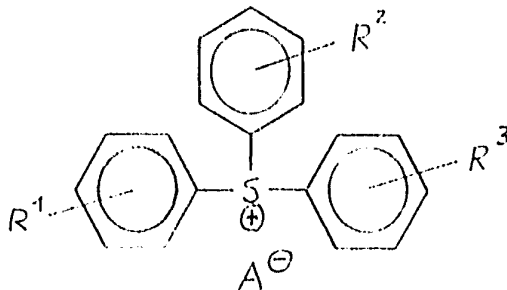
---

(55) Photokopierlack; Positivlack; chemische Verstärkung; Tief-UV-Lack; Laserlithographie; Triarylsulfoniumsalze; Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren); Mikroelektronik

(57) Die Erfindung betrifft einen positiv arbeitenden Photokopierlack mit chemischer Verstärkung, der für Belichtungen im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 360 nm eingesetzt werden kann, sich in Verbindung mit einem chemischen Verstärkungsschritt durch eine hohe Empfindlichkeit und ein hohes Auflösungsvermögen auszeichnet und Kontaminationen durch das Basismaterial ausschließt. Der Photokopierlack besteht aus einem oder mehreren Triarylsulfoniumsalzen mit fluorhaltigen Sulfonaten als Anionen, einem Poly(tert.-butoxycarbonyloxy-styren) und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

**Patentanspruch:**

1. Positiv arbeitender Photokopierlack mit chemischer Verstärkung, bestehend aus einer oder mehreren lichtempfindlichen Komponenten, einem Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Photokopierlack aus einem Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel I,



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeuten und A<sup>⊖</sup> für

CF<sub>3</sub>-(CXY)<sub>n</sub>-CFZ-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> mit

X = H, F, CF<sub>3</sub>,

Y = F,

Z = H, F,

n = 0 bis 6

oder für

CF<sub>3</sub>-(CXY)<sub>n</sub>-B-(CFZ)<sub>m</sub>-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> mit

B = O-CF<sub>2</sub>, O-C(=O)

X = H, F, CF<sub>3</sub>,

Y = F, CF<sub>3</sub>, H,

Z = F, CF<sub>3</sub>,

n = 1 bis 8,

m = 1,2

steht,

dem Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) und dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch besteht und die lichtempfindliche Komponente in einer Konzentration von 4 Gew.-% bis 25 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt enthalten ist.

2. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Photokopierlack als lichtempfindliche Komponente vorzugsweise Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1,1,1,2-tetrafluoroethansulfonat, Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-heptafluoropropansulfonat, Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1-pentafluoroethoxycarbonyl-1,2,2,2-tetrafluoroethansulfonat oder Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-(pentafluoroethoxy)-propan-2-sulfonat enthält.
3. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel vorzugsweise Cyclohexanon, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Butylacetat, Xylen oder ein Gemisch von mindestens zwei dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.
4. Positiv arbeitender Photokopierlack nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die lichtempfindliche Komponente vorzugsweise mit einem Anteil von 20 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt zugesetzt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft einen positiv arbeitenden Photokopierlack mit chemischer Verstärkung, der für Belichtungen im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 360 nm eingesetzt werden kann und für die Fertigung mikroelektronischer Bauelemente geeignet ist.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

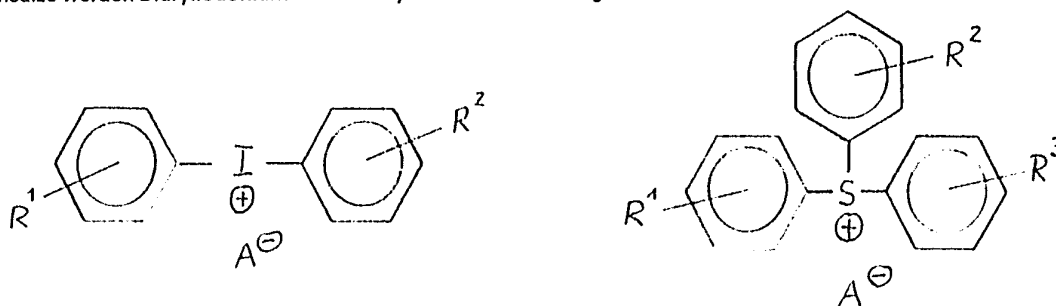
Positiv-Photokopierlacke bestehen in der Regel aus einem Naphthochinondiazid-Derivat als lichtempfindlicher Komponente und Novolak als polymerem Bindemittel (Photoresiste vom AZ-Typ; H.-J. Timpe, H. Baumann, Photopolymere, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988). Bei Belichtung erfolgt photochemische Umwandlung des Naphthochinondiazides in die entsprechende Indencarbonsäure, wodurch die Löslichkeit in den belichteten Bereichen drastisch erhöht wird. Als Entwickler werden wäßrig-alkalische Lösungen eingesetzt (H. Böttcher, J. Bendig, H.-J. Timpe, G. Hopf, M. Fox, Technical Photochemistry, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Berlin 1990).

Das Auflösungsvermögen der Photoresiste vom AZ-Typ wird durch die Wellenlänge des Expositionslichtes limitiert, je kürzerwellig der spektrale Arbeitspunkt um so höher das potentielle Auflösungsvermögen (T. Iwayanagi, T. Ueno, S. Nonogaki, H. Ito, C. G. Willson, ACS-Symp. Ser. 218, 1988, 109). Da die Photoresiste vom AZ-Typ im Tief-UV-Bereich (190 nm bis 360 nm) nur bedingt oder nicht geeignet sind, wurden alternative Photoresiste entwickelt (US 4.491.628, US 4.552.833, EP 0.292.821, DE 2.718.254, EP 0.266.654).

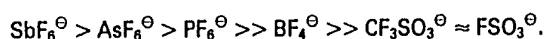
Dabei lassen sich zwei Typen unterscheiden:

1. Zweikomponentenresiste auf der Basis eines Oniumsalzes als lichtempfindlicher Komponente und einem Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) als polymerem Bindemittel.
2. Dreikomponentenresiste auf der Basis eines Oniumsalzes als lichtempfindlicher Komponente, einem Acetal oder Ketal als Löslichkeitsinhibitor und einem Novolak oder Polyvinylphenol als polymerem Bindemittel.

Gemeinsam ist diesen Systemen, daß als lichtempfindliche Systeme Oniumsalze eingesetzt werden. Bei Photolyse dieser Verbindungen werden Brönstedt-Säuren erzeugt (Säuregenerierung), die in einem nachgelagerten Tempersschritt mit chemischer Verstärkung (CD) das tert.-BOC-substituierte Polymere beziehungsweise den Löslichkeitsinhibitor zerstören. Als Oniumsalze werden Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze eingesetzt.



Günstige lithographische Ergebnisse werden erzielt, wenn die Oniumsalze mit den Anionen ( $A^{\ominus}$ ) Hexafluorophosphat ( $PF_6^{\ominus}$ ) oder Hexafluoroarsenat ( $AsF_6^{\ominus}$ ) eingesetzt werden. Da diese Anionen jedoch als potentielle Dotanden und wegen der daraus resultierenden Gefahr der Kontamination durch das Basismaterial für die Anwendung in der Bauelementefertigung ausscheiden, wurden entsprechend modifizierte Oniumsalze, insbesondere Derivate der Trifluormethansulfonsäure, getestet. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Photopolymerisation zeigt sich, daß diese Onium-Trifluormethansulfonate hinsichtlich der Empfindlichkeit die bekannten Hexafluorophosphate und Hexafluoroarsenate bei weitem nicht erreichen (H.-J. Timpe, H. Baumann, Photopolymere, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988). Die gefundene Abstufung beträgt



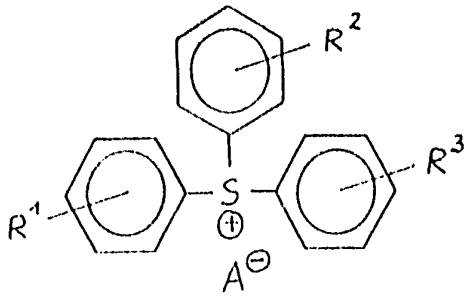
### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen positiv arbeitenden Photokopierlack mit chemischer Verstärkung zu entwickeln, der im Wellenlängenbereich 190 nm bis 360 nm arbeitet, eine hohe Empfindlichkeit und ein hohes Auflösungsvermögen besitzt und auf Grund seiner Zusammensetzung die Kontamination von potentiellen Dotanden durch das Basismaterial ausschließt.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen positiv arbeitenden Photokopierlack mit chemischer Verstärkung zu entwickeln, der im Wellenlängenbereich 190 nm bis 360 nm arbeitet, hohe Empfindlichkeit und hohes Auflösungsvermögen besitzt und Kontaminationen von potentiellen Dotanden ausschließt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein positiv arbeitender Photokopierlack mit chemischer Verstärkung, bestehend aus einer oder mehreren lichtempfindlichen Komponenten, einem Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) und einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch eingesetzt wird, wobei der Photokopierlack aus einem Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel I,



in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeuten und  $A^\ominus$  für

$CF_3-(CXY)_n-CFZ-SO_3^\ominus$  mit  
 $X = H, F, CF_3$ ,  
 $Y = F$ ,  
 $Z = H, F$ ,  
 $n = 0$  bis  $6$

oder für

$CF_3-(CXY)_n-B-(CFZ)_m-SO_3^\ominus$  mit  
 $B = O-CF_2, O-\overset{O}{\parallel}{C}$   
 $X = H, F, CF_3$ ,  
 $Y = F, CF_3, H$ ,  
 $Z = F, CF_3$ ,  
 $n = 1$  bis  $8$ ,  
 $m = 1, 2$

steht,

dem Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) und dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch besteht.

Für die Herstellung des Photoresistes werden in üblicher Weise 10 bis 40 Gew.-% Feststoff im Lösungsmittel oder im Lösungsmittelgemisch gelöst. Der Anteil der lichtempfindlichen Komponente beträgt dabei 4 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%. Als Lösungsmittel sind Ketone, Ester, Ether, Aromate, Alkohole oder Gemische derselben geeignet. Günstige Eigenschaften besitzen Ethylglycolacetat, Methylglycolacetat, Butylacetat, Cyclohexanon und Xylen.

Die Photoresistschichten werden durch Aufschleudern oder ähnliche übliche Techniken erzeugt. Für die lithographische Anwendung sind Schichtdicken von 0,2  $\mu m$  bis 6  $\mu m$  geeignet. Die Schichtdicke kann durch Variation des Feststoffgehaltes und der daraus resultierenden Resistviskosität gezielt eingestellt werden.

Für die Belichtung der Resistschichten sind Quecksilberdampf Lampen, Quecksilberhochdruck- und -niederdrucklampen oder Excimerlaser (ArF: 193 nm; KrF: 248 nm; XeCl: 308 nm) geeignet.

Nach der Resistexposition erfolgt die chemische Verstärkung durch Temperung bei 60°C bis 120°C. Die dafür notwendige Temperzeit beträgt in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur 10 s bis 10 Minuten.

Für die Entwicklung des verstärkten latenten Bildes sind wässrig-alkalische Entwickler geeignet, vorzugsweise Natron- und Kalilauge, Silikat- und Phosphatlösungen oder metallionenfrie Basen (Tetramethylammoniumhydroxid, Cholin).

Das erfindungsgemäße Material zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Dabei überraschte, daß die Photokopierlacke der bisher unbekanntenen Triarylsulfonium-sulfonate der allgemeinen Formel I mit den für  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $A^\ominus$  angegebenen Bedeutungen eine höhere Empfindlichkeit besitzen als die der bekannten Hexafluorophosphate, -arsenate und auch der Trifluormethansulfonate. Tabelle 1 zeigt, daß nach Photolyse und Thermolyse unter vergleichbaren Bedingungen die Resistschichten mit den Triarylsulfonium-sulfonaten der allgemeinen Formel I unvorhersehbar wesentlich kürzere Entwicklungszeiten benötigen. Die gefundene Abstufung widerspricht dem bisherigen Kenntnisstand, wonach nur die Hexafluoroantimonate, -phosphate und -arsenate ausreichend reaktiv sind, während die Sulfonate analog anderen Anionen wie den Halogeniden nur einen geringen Effekt bewirken.

Tabelle 1

Notwendige Entwicklungszeit für ausgewählte Resiste unter vergleichbaren Bedingungen  
 Polymer: Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren)

	Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-				
	$PF_6^\ominus$	$AsF_6^\ominus$	$CH_3CFHSO_3^\ominus$	$BF_4^\ominus$	$CF_3SO_3^\ominus$
Entwicklungszeit <sup>1)</sup>	110 s	80 s	35 s	> 5 min	150 s

1 Entwickler E 270 (Fotochemische Werke Berlin).

Die im erfindungsgemäßen Material eingesetzten Triarylsulfonium-sulfonate der allgemeinen Formel I sind neu, es sind Salze an sich bekannter Kationen mit neuen Anionen. Ihre Synthese erfolgt durch Umsetzung der bekannten Triarylsulfonium-chloride (J.V. Crivello, J.L. Lee, Polym. J. 17, 1985, 73) mit den entsprechenden Alkalisulfonatlösungen.

Die Herstellung der Alkalisulfonatlösungen, die ein Anion der allgemeinen Formel  $\text{CF}_3-(\text{CXY})_n-\text{CF}_2-\text{SO}_3^\ominus$  mit der für X, Y, Z und n angegebenen Bedeutung enthalten, erfolgt durch Hydrolyse von bekannten (D. C. England, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1960, 6181) 3-substituierten 3,4,4-Trifluor-1,2-oxa-thiethan-S,S-dioxiden. Alkalisulfonate, die Anionen der allgemeinen Formel  $\text{CF}_3-(\text{CXY})_n-\text{B}-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3^\ominus$  mit  $\text{B}=\text{O}-\text{CO}$  und der für X, Y, Z, n und m angegebenen Bedeutung enthalten, werden durch Umsetzung von 3-substituierten 3,4,4-Trifluor-1,2-oxa-thiethan-S,S-dioxiden mit den entsprechenden Alkoholen und anschließende Hydrolyse erhalten (J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 27, 1988, 1376). Erfolgt die Hydrolyse erst nach einer selektiven Fluorierung der Carbonylgruppe mit  $\text{SF}_4$ , so kommt man zu den Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{CF}_3-(\text{CXY})_n-\text{B}-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3^\ominus$  mit  $\text{B}=\text{O}-\text{CF}_2$  und der für X, Y, Z, n und m angegebenen Bedeutung. Bei der Vereinigung der wäßrigen Lösungen von Triarylsulfoniumchlorid und entsprechendem Alkalisulfonat fallen die Triarylsulfonium-sulfonate der Formel I als Niederschlag an. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Anionen im Photoresistmaterial wird bei der Anwendung vermieden, daß das zu bearbeitende Basismaterial in Kontakt mit potentiellen Dotanden kommt. Anhand atomabsorptionsspektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Metallionengehalt beziehungsweise der Gehalt an potentiellen Dotanden im erfindungsgemäßen Material deutlich kleiner 1 ppm ist. Aus diesem Grunde sind bei der Anwendung Kontaminationen auszuschließen.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1 (Tab. 1)

10g Poly(tert.-butoxycarbonyl-oxy-styren) und 2,5g Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1,1,1,2-tetrafluoroethansulfonat werden in 2,4g Cyclohexanon gelöst.

Die Lacklösung wird feinstfiltriert (0,2 µm) und bei 4000 min<sup>-1</sup> auf Siliciumwafer aufgeschleudert. Die erhaltenen Schichten wurden bei 90°C 15 min getrocknet. Die resultierende Schichtdicke betrug 0,6 µm.

Die Photolackschicht wurde durch eine Quarzmaske mit dem Licht einer HBO 500 (Kontaktverfahren) belichtet. Anschließend erfolgte 5 min die Temperung bei 90°C. Für die Entwicklung der Strukturen wurde der Entwickler E 270 benutzt (Entwicklungszeit 35s).

#### Beispiel 2

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, für die Resistexposition wurde jedoch ein XeCl-Laser (308nm) benutzt.

#### Beispiel 3

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, für die Resistexposition wurde jedoch ein KrF-Laser (248nm) benutzt.

#### Beispiel 4

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-heptafluoropropansulfonat eingesetzt.

#### Beispiel 5

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-(pentafluoroethoxy)-propan-2-sulfonat eingesetzt.

#### Beispiel 6

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-1-pentafluoroethoxycarbonyl-1,2,2,2-tetrafluoroethansulfonat eingesetzt.

#### Beispiel 7

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 6 und 1, als Lösungsmittel wurde jedoch ein Gemisch von Ethylglykolacetat, Butylacetat und p-Xylen (80 Gew.-%:10 Gew.-%:10 Gew.-%) eingesetzt.

#### Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel, Tab. 1)

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-hexafluoroarsenat eingesetzt.

#### Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel, Tab. 1)

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-hexafluorophosphat eingesetzt.

#### Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel, Tab. 1)

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-tetrafluoroborat eingesetzt.

#### Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel, Tab. 1)

Herstellung der Resistlösung, Belichtung und Verarbeitung erfolgte analog Beispiel 1, als aktinische Komponente wurde jedoch Diphenyl-(4-thiophenoxy-phenyl)-sulfonium-trifluoromethansulfonat eingesetzt.