



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 303 314 7

(22) 29.05.87

(44) 30.11.88

(71) Humboldt-Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, Berlin 1086, DD

(72) Abraham, Werner, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Siegert, Steffen, Dipl.-Chem.; Eggert, Lutz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Paul, Lieselotte, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bendig, Jürgen, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Trocken entwickelbarer Negativphotoresist

(55) Photoresist, Plasmaätzen, Plasmaentwicklung, RF-Plasma, Sauerstoffplasma, Bisazid, Silan, Silylether, Phenolharz, Polymethacrylsäuremethylester

(57) Der negativ arbeitende UV-Photokopierlack besteht aus einem Polymer, zum Beispiel PMMA, Polystyren oder einem Phenolharz sowie aromatischen Bisaziden oder Bisacylaziden als aktinische Komponenten und einem siliziumhaltigen Dotanten, beispielsweise einem Silylether oder einem Silan. Durch die Photolyse der Azide wird die Flüchtigkeit der siliziumhaltigen Dotanten stark herabgesetzt, so daß diese nur aus den unbelichteten Zonen thermisch ausgetrieben werden können, während in den belichteten Arealen Silylreste verbleiben. Dadurch kann der bildmäßig belichtete Photolack nach einem Temperschritt in einem Sauerstoffplasma entwickelt werden. Die Ätzzatenverhältnisse von belichteten und unbelichteten Zonen betragen zwischen 6 und 8. Der beschriebene Photokopierlack kann als Schutzmaske in Einschicht- oder Mehrschichtsystemen für die Produktion mikroelektronischer Bauelemente verwendet werden.

Patentanspruch:

1. Trocknen entwickelbarer Negativphotoresist zur Verwendung als Einschichtresist oder als Toplayer für ein Mehrschichtsystem, bestehend aus einer Lösung eines Polymeren und Dotanten in einem organischen Lösungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Lösung als Polymer einen Polyacrylsäureester, ein Polystyren oder ein Phenolharz, als Dotanten ein Bisazid der allgemeinen Formel I, in der $R^1 = N_3$ oder CON_3 , $R^2 = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, NO_2 , $COOH$, $COCH_3$ oder $Ar-Z$ mit $Ar =$ Phenylen oder Naphthylen und $Z = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $X = CH_2$, O , S , SO_2 oder NH und $I = 0$ oder 1 bedeuten, oder ein Bisazid der allgemeinen Formel II, in der R^1 und R^2 für N_3 oder CON_3 und R^3 für H , Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, NO_2 , $COOH$, $COCH_3$ oder $Ar-Z$ mit $Ar =$ Phenylen oder Naphthylen und $Z = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$ oder $N(Alkyl)_2$ stehen, und eine siliziumhaltige Verbindung der allgemeinen Formel III, in der $(Y)_mSiR^4_3$ mit $R^4 =$ Alkyl und $Y = CH_2$, O oder NH und $m = 0$ oder 1 und R^1 und R^2 gleich oder verschieden H , Alkyl, Halogen oder $(Y)_mSiR^4_3$ mit der für R^4 , Y und m erklärten Bedeutung darstellen, oder eine Verbindung der allgemeinen Formel IV mit R^1 und R^2 gleich oder verschieden Alkyl, Aralkyl oder Alkoxy und gegebenenfalls einen Sensibilisator enthält.
2. Negativphotoresist nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polyacrylsäureester beispielsweise Polymethacrylsäuremethylester eingesetzt wird.
3. Negativphotoresist nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Bisazid I beispielsweise 3,3'-Diazidodiphenylsulfon oder als Bisazid II beispielsweise Terephthalsäurediazid eingesetzt wird.
4. Negativphotoresist nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als siliziumhaltige Verbindung beispielsweise 1,2,3-Tris(trimethylsilyl)-pyrogallol oder Benzyltrimethylsilan oder Tetraethoxysilan eingesetzt wird.
5. Negativphotoresist nach den Ansprüchen 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Lösung als Sensibilisator ein Triplettgenerator oder ein Elektronendonator, beispielsweise Benzophenon, Michlers Keton, Pyren oder ein aromatisches Amin zugesetzt wird.
6. Negativphotoresist nach den Ansprüchen 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis der Masse der Dotanten I oder II und III oder IV gleich oder verschieden 0,2 bis 1,5 zur Masse des eingesetzten Polymeren in der Lösung beträgt.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen gegenüber UV-Licht sensitiven, trocken entwickelbaren Negativphotoresist, der in der Einschicht- oder Mehrschichttechnologie in der Fertigung mikroelektronischer Bauelemente verwendet werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Photokopierlacke, die für mikrolithographische Zwecke geeignet sind, zeichnen sich normalerweise durch eine Löslichkeitsdifferenzierung von aktinischer Strahlung ausgesetzten Arealen gegenüber Dunkelzonen aus. Damit sind Strahlungsintensitätsunterschiede in differentielle Löslichkeitsänderungen und damit in ein Relief übertragbar. Man unterscheidet zwischen negativ (Lichthärtung) und positiv (Lichtenthärtung) arbeitenden Systemen.

Photokopierlacke dieser Art finden bei der Herstellung integrierter Schaltkreise in der Mikroelektronikindustrie als Schutzschichten Verwendung (H. Steppan, G. Buhr, H. Vollmann, Angew. Chem. **94** [1982] 471).

Für hohe Integrationsgrade, wie sie die VLSI-Technologie darstellt, sind detailgetreue Strukturübertragungen von der Vorlage in die Substratschicht in der Größenordnung von $1\mu m$ erforderlich (SPIE 633 [1986] „Optical Microlithography“). Eine Variante zur Erreichung dieses Zieles, die gegenüber der Naßentwicklung technologische Vorteile bietet, ist die Entwicklung des Reliefbildes mittels eines RF-Plasmas (S. J. Fonasch, Solid State Techn. **1985** 150), die anisotrop gestaltet werden kann.

Negativ arbeitende, trocken entwickelbare Photokopierlacke wurden auf der Basis von Polymethylisopropenylketon als Polymer und Bisaziden vorgeschlagen (M. Tsuda, J. Imaging Techn. **11** [1985] 158, JP 597 2441). Es ist weiterhin bekannt, daß durch die Einführung von Silylgruppen in Polymere deren Resistenz gegenüber einem Sauerstoffplasma beträchtlich erhöht werden kann (E. Reichmanis, G. Smolinski, G. W. Wilkins, Solid State Techn. **1985** 130). Durch die Verknüpfung der Silylierungsreaktion mit einem strahlen- oder photochemischen Schritt kann eine bildmäßige Silylierung von Polymeren erreicht werden. Durch die Entwicklung des Bildes im Sauerstoffplasma kann dann in einem trockenen Verfahren die Strukturzeugung erfolgen. Ein

solches Prinzip ist mit der Gasphasensilylierung photochemisch erzeugter reaktiver Zentren im Polymer verwirklicht worden (F. Coopmans, B. Roland, SPIE Proc. 633 [1986], EP 184567, EP 186798). Weitere Verfahren nutzen strahlenchemisch empfindliche Polymere, denen ein Silan zugesetzt wird (EP 67 067, EP 90 615).

Letztere Prinzipien sind nur für die zeit- und energieaufwendige Elektronenstrahlolithographie geeignet, da die verwendeten Polymere im UV-Bereich nur eine sehr geringe Empfindlichkeit aufweisen. Analoges gilt für die Gasphasensilylierung, die auf die Erzeugung einer erhöhten Diffusion im Polymer angewiesen ist und daneben den technologischen Nachteil einer zusätzlichen Gasphasenreaktion aufweist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen UV-empfindlichen, trocken entwickelbaren Negativphotoresist anzugeben, der keinen Arbeitsschritt in der Gasphase erfordert und in Einschichtsystemen oder als Toplayer in Mehrschichtsystemen zeit- und energiesparend zur Bilderzeugung verwendbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen UV-empfindlichen, trocken entwickelbaren Negativphotoresist, bestehend aus einer Lösung eines Polymeren und mindestens zwei Dotanten in einem organischen Lösungsmittel, zu entwickeln, der sich durch verbesserte plasmachemische Strukturübertragung gegenüber bekannten naß entwickelbaren Photokopierlacken auszeichnet und als Einschichtresist oder als Toplayer in Mehrschichtsystemen einsetzbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Negativphotoresist einer bisher nicht bekannten Zusammensetzung angegeben wird. Er besteht aus einer Lösung eines Polyacrylsäureesters, eines Polystyrens oder eines Phenolharzes und einem Bisazid der allgemeinen Formel I, in der $R^1 = N_3$ oder CON_3 , $R^2 = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, NO_2 , $COOH$, $COCH_3$ oder $Ar-Z$ mit $Ar =$ Phenylen oder Naphthylen und $Z = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $X = CH_2$, O , S , SO_2 oder NH und $I = 0$ oder 1 bedeuten, oder einem Bisazid der allgemeinen Formel II, in der R^1 und R^2 für N_3 oder CON_3 und R^3 für H , Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, NO_2 , $COOH$, $COCH_3$ oder $Ar-Z$ mit $Ar =$ Phenylen oder Naphthylen und $Z = H$, Alkyl, Alkoxy, NH_2 , $NHAlkyl$ oder $N(Alkyl)_2$ stehen, und eine siliziumhaltige Verbindung der allgemeinen Formel III, in der $(Y)_mSiR^4_m$ mit $R^4 =$ Alkyl und $Y = CH_2$, O oder NH und $m = 0$ oder 1 und R^1 und R^2 gleich oder verschiedenen H , Alkyl, Halogen oder $(Y)_mSiR^4_m$ mit der für R^4 , Y und m erklärten Bedeutung darstellen, oder eine Verbindung der allgemeinen Formel IV mit R^1 und R^2 gleich oder verschiedenen Alkyl, Aralkyl oder Alkoxy in einem organischen Lösungsmittel.

Die in der Lösung enthaltenen Bisazide I oder II und die siliziumhaltigen Verbindungen III oder IV sind Dotanten für das Polymere. Gegebenenfalls wird der Lösung außerdem ein Sensibilisator zugefügt.

Besonders geeignet als Negativphotoresist sind Lösungen, die Polymethacrylsäuremethylester und als Bisazide I oder II beispielsweise 3,3'-Diazidodiphenylsulfon oder Terephthalsäurediazid sowie als siliziumhaltige Verbindungen III oder IV 1,2,3-Tris-(trimethylsilyl)pyrogallol beziehungsweise Benzyltrimethylsilan oder Tetraethoxysilan enthalten. Als Sensibilisator kann ein Tripletgenerator oder ein Elektronendonator eingesetzt werden. Das Verhältnis der Masse der Dotanten I oder II und III oder IV beträgt in der Lösung gleich oder verschieden 0,2 bis 1,5 zur Masse des eingesetzten Polymeren.

Die Photolacke werden in der üblichen Weise in einer Schicht von 0,2 bis 3 µm auf eine gebräuchliche Unterlage aufgebracht. Die Bestrahlung der Schicht erfolgt durch eine mit Chrom beschichtete Quarzmaske mit dem ungefilterten oder gefilterten Licht einer Quecksilberhochdrucklampe oder mit einem Excimerlaser im Kontakt- oder Projektionsverfahren. Die eingesetzten aktinischen Bisazide der allgemeinen Formeln I oder II absorbieren Licht der Wellenlänge zwischen 250 und 350 nm in Abhängigkeit von den Substituenten. Durch Sensibilisatoren wie Benzophenon, Michlers Keton, Pyren oder ein aromatisches Amin kann eine zusätzliche Verlagerung der aktinischen Strahlung in den längerwelligen Bereich erzielt werden. Die durch die Photolyse der Bisazide erzeugten Nitrene reagieren mit den zugesetzten siliziumhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV, wodurch diese schwerflüchtig werden und in nicht vorhersehbarer Weise die Ätzresistenz des Polymeren erhöhen. In einem nachfolgenden Temperschritt wird aus den Dunkelzonen der nicht umgesetzte Dotant III oder IV ausgetrieben. Infolge des drastisch erhöhten Siliziumanteils in den belichteten Polymerarealen wird bei der Trockenentwicklung im Sauerstoffplasma eine erhöhte Ätzresistenz erzeugt, die es gestattet, die unbelichteten Areale abzutragen, während die Schichtdicke der belichteten Zonen bis zu 90 % erhalten bleibt.

Die erfindungsgemäßen Photokopierlacke lassen sich sowohl als Einschichtresist als auch bei Bedarf als Toplayer in Mehrschichtsystemen einsetzen, ohne daß die positiven Eigenschaften verloren gehen. Die Bilderzeugung erfordert bei dem erfindungsgemäßen Negativphotoresist kurze Belichtungszeiten, so daß Zeit und Energie im Vergleich zu der Verarbeitungstechnologie bekannter, trocken entwickelbarer Negativphotolacke eingespart wird. Außerdem entfällt bei dem angegebenen Resist der sonst nachgelagerte Verfahrensschritt der Gasphasensilylierung.

Ausführungsbeispiele

1. Eine Lösung von 1 g PMMA, 0,5 g 3,3'-Diazidodiphenylsulfon und 0,75 g 1,2,3-Tris-(trimethylsilyl)pyrogallol werden zusammen in 5 ml Cyclohexanon gelöst und durch Aufschleudern bei 3000 Umin^{-1} auf eine Siliziumunterlage aufgebracht. Nach Trocknen bei 40°C wird durch eine Maske mit einer Wellenlänge von 313 nm (Metallinterferenzfilter) 1 Minute belichtet. Durch anschließendes Tempern (30 Minuten bei 95°C) und Entwickeln in einem Plasmaätzreaktor (0,3 Torr O_2 , 30W) bei einer Elektroden temperatur von 60°C wird eine Negativkopie der Vorlage mit hoher Kantenschärfe erhalten. Die Auflösung beträgt $\leq 1 \mu\text{m}$. Das Ätzratenverhältnis von unbelichteten und belichteten Zonen beträgt 6.

2. Ein Gemisch von 1 g PMMA, 0,2 g Terephthalsäurediazid und 0,5 g 1,2,3-Tris-(trimethylsilyl)pyrogallol wird in 5 ml Chlorbenzen gelöst und analog Beispiel 1 auf Silizium aufgetragen. Nach 3minütiger Belichtung durch eine Maske mit Licht der Wellenlänge 254 nm wird analog Beispiel 1 getempert und im Sauerstoffplasma entwickelt, wodurch ein Negativ mit einer Auflösung von 1 μm entsteht. Das Ätzenverhältnis von unbelichteten und belichteten Zonen beträgt 7.
3. Eine Lösung von 1 g PMMA, 0,2 g Terephthalsäurediazid und 0,2 g 1,2,3-Tris-(trimethylsilyl)pyrogallol sowie 0,2 g Michlers Keton werden in 5 ml Cyclohexanon gelöst und analog Beispiel 1 aufgetragen und durch eine Maske mit Licht der Wellenlänge 365 nm (1 Minute) belichtet (HBO 500, Metallinterferenzfilter). Durch 30 Minuten Tempern analog Beispiel 1 wird das latente Bild erhalten, das durch Einwirkung eines Sauerstoffplasmas analog Beispiel 1 entwickelt werden kann.
-

