



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 030 T2** 2008.02.07

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 163 550 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 030.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/06314**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 916 239.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/054105**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **14.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **30.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.02.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 5/3492** (2006.01)

**C08F 8/32** (2006.01)

**C08F 4/04** (2006.01)

**C08F 12/22** (2006.01)

**B41M 5/36** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**268430 12.03.1999 US**

(73) Patentinhaber:

**Fujifilm Electronic Materials USA, Inc., North  
Kingstown, R.I., US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FOSTER, Patrick, Franklin, Massachusetts 02038,  
US; SLATER, Sidney George, Cumberland, RI  
02864, US; STEINHAUSLER, Thomas,  
Cumberland, RI 02864, US; BLAKENEY, Andrew J.,  
Seekonk, MA 02771, US; BIAFORE, John Joseph,  
Providence, RI 02907, US**

(54) Bezeichnung: **DURCH WÄRME VERNETZBARE HYDROXYAMINO-UNTERSCHICHT FÜR LITHOGRAPHIE 193  
NM**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Tief-UV-Lithographie, die bei der Halbleiterherstellung verwendet wird, und insbesondere Grundsichten für chemisch verstärkte Zweischicht-Resistsysteme.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Die Produktion integrierter Schaltungen beruht auf der Verwendung photolithographischer Verfahren zur Bildauflösung der aktiven Elemente und Verbindungsstrukturen auf mikroelektronischen Vorrichtungen. Bis vor kurzem verwendete man für den Großteil der Mikrolithographieanwendungen g-Linien-(436 nm) und i-Linien-(365 nm) Lichtwellenlängen. Um bei der Auflösung kleinere Dimensionen zu erreichen, hat man jedoch die Lichtwellenlänge, die für die Mikrolithographie bei der Halbleiterherstellung verwendet wird, bis in die Tief-UV-Bereiche von 256 nm und 193 nm verkürzt. Das Problem bei der Verwendung von Tief-UV-Wellenlängen ist, dass die bei längeren Wellenlängen eingesetzten Resiste zu absorptiv und unempfindlich waren. Für die Verwendung von Tief-UV-Lichtwellenlängen wurden somit neue Resistmaterialien mit niedriger optischer Absorption und verstärkten Empfindlichkeiten benötigt.

**[0003]** Um die oben genannten Kriterien zu erfüllen, hat man vor kurzem unter Verwendung säurelabiler Polymere chemisch verstärkte Resistmaterialien entwickelt. Sie waren im Hinblick auf eine Erhöhung der Auflösung viel versprechend. Chemisch verstärkte Resistsysteme haben jedoch viele Nachteile. Ein Problem sind stehende-Wellen-Effekte, die auftreten, wenn monochromatisches Tief-UV-Licht beim Belichten von der Oberfläche eines reflexionsfähigen Substrats reflektiert wird. Die Bildung stehender Wellen in dem Resist verringert die Auflösung und verursacht Schwankungen in der Linienbreite. Zum Beispiel neigen stehende Wellen in einem Positiv-Resist zu "Footing" an der Resist-Substrat-Grenzfläche, wodurch sich die Auflösung des Resists verringert.

**[0004]** Weiterhin können sich die Profile chemisch verstärkten Resiste und die Auflösung aufgrund von Substratvergiftung verändern. Dieser Effekt tritt insbesondere auf, wenn das Substrat eine Nitridschicht aufweist. Man nimmt an, dass die N-H-Bindung in dem Nitridfilm die Säure an der Nitrid-Resist-Grenzfläche deaktiviert. Bei einem Positiv-Resist führt dies zu einem unlöslichen Bereich und entweder zu Resist-"Scumming" oder zu "Footing" an der Resist-Substrat-Grenzfläche.

**[0005]** Ferner erfordern es die lithographischen Seitenverhältnisse, dass die chemisch verstärkte Resist-schicht dünn ist, z.B. etwa 0,5 µm, damit Strukturen unter 0,18 µm gedruckt werden können. Dies erfordert wiederum, dass der Resist eine ausgezeichnete Plasmaätzbeständigkeit hat, so dass Resistbildstrukturen bis in das darunter liegende Substrat übertragen werden können. Zur Verringerung der Absorbanz des chemisch verstärkten Resists mussten jedoch aromatische Gruppen, wie diejenigen in Novolaken, entfernt werden, wodurch sich wiederum die Ätzbeständigkeit verringerte.

**[0006]** Die Verwendung einer Grundsicht oder eines Grundsichtfilms, die/der auf das Substrat aufgebracht wird, bevor der chemisch verstärkte Film aufgebracht wird, kann die oben genannten Probleme verringern. Die Grundsicht absorbiert den Großteil des Tief-UV-Lichts, was die stehenden-Wellen-Effekte abschwächt. Zusätzlich verhindert die Grundsicht die Desaktivierung des Säurekatalysators an der Resist-Substrat-Grenzfläche. Ferner kann die Grundsicht einige aromatische Gruppen enthalten, wodurch Ätzbeständigkeit bereitgestellt wird.

**[0007]** Beim typischen Zweischicht-Resist-Verfahren wird die Grundsicht auf das Substrat aufgetragen. Der chemisch verstärkte Resist wird dann auf die Grundsicht aufgebracht, mit Tief-UV-Licht belichtet und entwickelt, wodurch Bilder in der chemisch verstärkten Resist-Deckschicht gebildet werden. Das Zweischicht-Resistsystem wird dann in eine Sauerstoffplasmaätzumgebung eingebracht, um die Grundsicht in den Bereichen zu ätzen, an denen der chemisch verstärkte Resist durch die Entwicklung entfernt wurde. Der chemisch verstärkte Resist enthält in einem Zweischichtsystem üblicherweise Silizium und ist somit gegenüber dem Sauerstoffplasmaätzen beständig. Nach dem Ätzen der unteren Schicht kann das Resistsystem für die anschließende Verarbeitung, wie für Nicht-Sauerstoffplasmaätzchemie, verwendet werden, wodurch das darunter liegende Substrat entfernt wird.

**[0008]** Obwohl die Grundsicht stehende Wellen und Substratvergiftung abschwächt, bereitet sie andere Probleme. Erstens sind einige Grundsichten gegenüber der Lösungsmittelkomponente des chemisch ver-

stärkten Resists löslich. Wenn es zu einer Vermischung zwischen Deck- und Grundsichten kommt, die Auflösung und die Empfindlichkeit der Resist-Deckschicht werden nachteilig beeinflusst.

**[0009]** Wenn ein großer Unterschied im Brechungsindex zwischen dem chemisch verstärkten Resist und der Grundsicht besteht, wird zusätzlich Licht von der Grundsicht reflektiert, was zu stehenden-Wellen-Effekten in dem Resist führt. Somit muss der Brechungsindex zwischen den beiden Schichten angeglichen werden, so dass Reflektivitätseffekte minimiert werden.

**[0010]** Ein weiteres Problem mit Grundsichten ist, dass sie manchmal aufgrund des Einbaus aromatischer Gruppen zu absorbierend sind. Einige Halbleiterherstellungs-Tief-UV-Belichtungswerkzeuge verwenden die gleiche Lichtwellenlänge sowohl für das Belichten des Resists als auch für das Ausrichten der Belichtungsmaske mit der Schicht unter dem Resist. Ist die Grundsicht zu stark absorbierend, wird das für die Ausrichtung benötigte reflektierte Licht zu sehr abgeschwächt, um verwendbar zu sein. Ist die Grundsicht jedoch nicht ausreichend absorbierend, können stehende Wellen auftreten. Ein Formulierungsfachmann muss diese einander entgegenstehenden Ziele ausbalancieren.

**[0011]** Außerdem haben einige Grundsichten eine sehr schlechte Plasmaätzbeständigkeit gegenüber Plasmaätzchemie. Die Ätzbeständigkeit der Grundsicht sollte vergleichbar mit der Ätzrate von Novolakharzen sein, damit sie kommerziell nützlich sind.

**[0012]** Ferner erfordern einige Grundsichten UV-Belichtung, so dass Vernetzungen gebildet werden, bevor die strahlungsempfindliche Resist-Deckschicht aufgebracht werden kann. Das Problem bei UV-vernetzenden Grundsichten ist, dass sie zur Bildung ausreichender Vernetzungen lange Belichtungszeiten benötigen. Die langen Belichtungszeiten beschränken den Durchsatz stark und erhöhen die Kosten für die Herstellung integrierter Schaltungen. Zudem liefern die UV-Werkzeuge keine gleichmäßige Belichtung, so dass einige Bereiche der Grundsicht mehr als andere Bereiche der Grundsicht vernetzt sein können. Zusätzlich sind UV-Vernetzungs-Belichtungswerkzeuge sehr teuer und aufgrund von Kosten- und Raumbeschränkungen in den meisten Resistbeschichtungswerkzeugen nicht enthalten.

**[0013]** Einige Grundsichten werden mittels Erhitzen vernetzt. Das Problem bei diesen Grundsichten ist jedoch, dass sie hohe Härtungstemperaturen und lange Härtungszeiten erfordern, bevor die Deckschicht aufgebracht werden kann. Damit sie kommerziell einsetzbar sind, sollten die Grundsichten bei Temperaturen unterhalb von 250°C und für einen Zeitraum von weniger als 180 Sekunden hartbar sein. Nach dem Härten sollte die Grundsicht eine hohe Glasübergangstemperatur haben, damit sie gegenüber der anschließenden Hochtemperaturverarbeitung beständig ist.

**[0014]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine thermisch härtbare Polymerzusammensetzung bereitzustellen, die sich als Grundsicht bei der Tief-UV-Lithographie eignet. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Grundsicht, die bei Temperaturen von weniger als etwa 250°C und für einen Zeitraum von weniger als etwa 3 Minuten gehärtet wird. Es ist ferner eine Aufgabe dieser Erfindung, eine Grundsicht bereitzustellen, die gegenüber dem Lösungsmittelsystem der Deckschicht unlöslich ist, Reflektivitätseffekte minimiert und eine mit Novolaken vergleichbare Ätzrate aufweist.

**[0015]** Andere und weitere Aufgaben, Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung sind aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

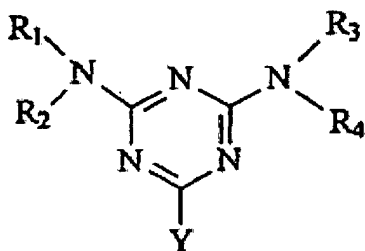
## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0016]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermisch härtbare Polymerzusammensetzung, umfassend ein hydroxylhaltiges Polymer, ein Amino-Vernetzungsmittel und einen thermische-Säure-Bildner. Die thermisch härtbare Polymerzusammensetzung kann in einem Lösungsmittel gelöst und als Grundsicht bei der Tief-UV-Lithographie eingesetzt werden.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG UND AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0017]** Diese Erfindung betrifft eine thermisch härtbare Polymerzusammensetzung, die zur Herstellung einer Grundsicht bei der Tief-UV-Lithographie verwendet werden kann. Die thermisch härtbare Polymerzusammensetzung umfasst ein hydroxylhaltiges Polymer, ein Amino-Vernetzungsmittel und einen thermische-Säure-Bildner, wobei das hydroxylhaltige Polymer von Hydroxystyrol stammende Monomereinheiten umfasst und außerdem Monomereinheiten umfasst, die von cycloaliphatischem Ester von Acryl- oder Methacrylsäure stam-

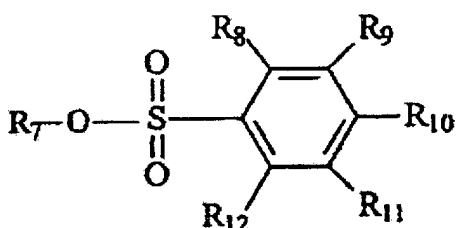
men, und das Amino-Vernetzungsmittel eine Verbindung der Formel



umfasst, worin Y  $\text{NR}_5\text{R}_6$  oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe ist,  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{OR}_{17}$  sind, wobei  $\text{R}_{17}$  eine Alkylgruppe mit etwa 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Wird die Zusammensetzung erhitzt, protoniert der thermische-Säure-Bildner das polyfunktionale Amino-Vernetzungsmittel, wodurch eine sehr starke elektrophile Gruppe entsteht. Diese Gruppe reagiert mit einer Hydroxylgruppe an dem hydroxylhaltigen Polymer unter Bildung einer gehärteten vernetzten Polymermatrix.

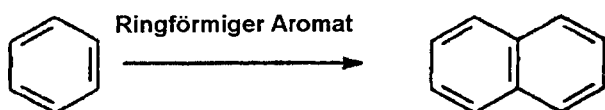
**[0018]** Beispiele für geeignete Melamin-Vernetzungsmittel sind Methoxyalkylmelamine, wie Hexamethoxymethylmelamin, Trimethoxymethylmelamin, Hexamethoxyethylmelamin, Tetramethoxyethylmelamin, Hexamethoxypropylmelamin, Pentamethoxypropylmelamin und dergleichen. Das bevorzugte Melamin-Vernetzungsmittel ist Hexamethoxymethylmelamin.

**[0019]** Der erfindungsgemäße thermische-Säure-Bildner hat die allgemeine Formel:



worin  $\text{R}_7$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder aromatische Gruppe ist, wobei die substituierte Gruppe eine Halogen-, Alkoxy-, aromatische, Nitro- oder Aminogruppe ist, und  $\text{R}_8$  bis  $\text{R}_{12}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff, linearem oder verzweigtem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino, Aryl, Alkenyl, Halogen, Acyloxy, Cycloalkyl oder ringförmigem Cycloalkyl, aus aromatisch oder heterocyclisch ausgewählt sind. Stärker bevorzugte thermische-Säure-Bildner sind Cyclohexyl-p-toluolsulfonat, Methyl-p-toluolsulfonat und Cyclohexyl-2,4,6-trisopropylbenzolsulfonat.

**[0020]** Ringförmig bedeutet, dass der Cycloalkyl-, der aromatische oder heterocyclische Ring mit dem Benzolring des thermische-Säure-Bildners verbunden ist, wie beispielsweise der nachstehend gezeigte ringförmige Aromat



**[0021]** Die bevorzugten thermische Säure-Bildner sind Cyclohexyl-p-toluolsulfonat, Methyl-p-toluolsulfonat, Bornyl-p-toluolsulfonat, Cyclohexyltrisopropylbenzolsulfonat und Cyclohexyl-4-methoxybenzolsulfonat.

**[0022]** Die vorstehend beschriebenen thermische-Säure-Bildner sollten nicht als Photosäurebildner betrachtet werden. Jegliche Empfindlichkeit, die die thermische-Säure-Bildner gegenüber UV-Licht hätten, sollte sehr klein sein, und ihr Einsatz als Photosäurebildner bei der Photolithographie ist nicht praktikabel.

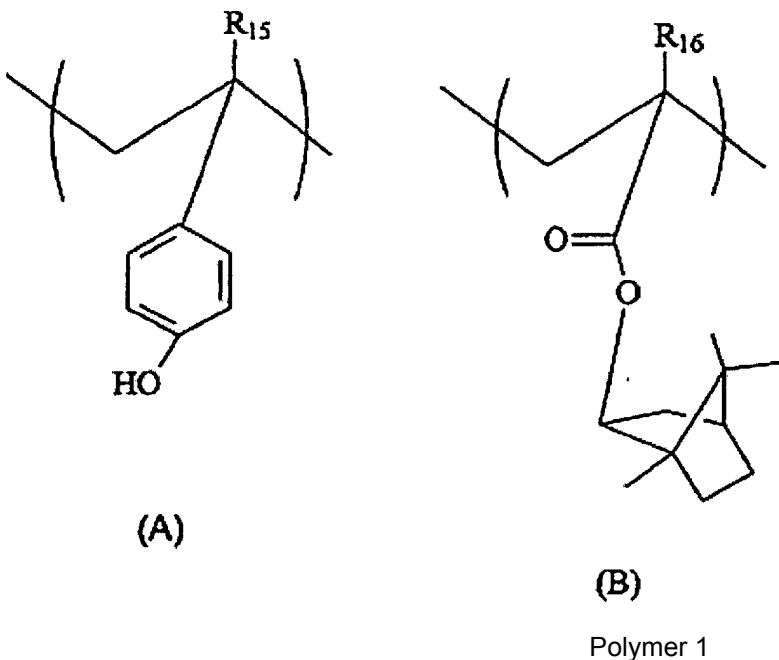
**[0023]** Geeignete Beispiele für Monomereinheiten cycloaliphatischer Ester von Acryl- oder Methacrylsäure sind Cyclohexylacrylat oder -methacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat oder -methacrylat und Isobornylacrylat oder -methacrylat, Adamantylacrylate und -methacrylate, Dicyclopentenylacrylate und -methacrylate, 2-(Dicyclopentenyl-oxo)ethylacrylate und -methacrylate und dergleichen. Die bevorzugten Monomereinheiten cycloaliphatischer Ester von Acryl- oder Methacrylsäure sind Isobornylacrylat oder -methacrylat.

**[0024]** Die thermisch härtbare Polymerzusammensetzung enthält vorzugsweise etwa 75 bis 95 Gew.-% und

stärker bevorzugt etwa 82 bis 95 Gew.-% hydroxylhaltiges Polymer. Die Menge an Amino-Vernetzungsmittel in der thermisch härtbaren Polymerzusammensetzung beträgt vorzugsweise etwa 3 bis 20 Gew.-% und stärker bevorzugt etwa 5 bis 15 Gew.-%. Die Menge an thermische-Säure-Bildner in der thermisch härtbaren Polymerzusammensetzung beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-% und stärker bevorzugt etwa 1,5 bis 3,5 Gew.-%.

**[0025]** Die erfindungsgemäße thermisch härtbare Polymerzusammensetzung sollte nicht mit einer signifikanten Vernetzung beginnen, bevor sie eine Temperatur von etwa 50°C erreicht hat. Eine signifikante Vernetzung unterhalb von 50°C kann zu Gelbildung bei Raumtemperatur führen, wodurch sich die Haltbarkeitsdauer verkürzt. Gelbildung führt zu ungleichmäßigen Beschichtungen und Variationen in der Linienbreite über das Substrat, wenn die thermisch härtbare Polymerzusammensetzung als Grundsicht bei der Mikrolithographie eingesetzt wird.

**[0026]** Die stärker bevorzugten erfindungsgemäßen Polymere umfassen Polymere mit den folgenden Monomereinheiten:



wobei  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig aus Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

**[0027]** Das Polymer 1 umfasst etwa 40 bis 75 Mol-% Isobornylacrylat oder -methacrylat- Monomereinheiten und etwa 25 bis 60 Mol-% Hydroxystyrol-Monomereinheiten. Die Polymerisation der vorstehend beschriebenen Polymere kann durch jedes geeignete Polymerisationsverfahren, wie Radikalpolymerisation, durchgeführt werden. Die zahlengemittelte Molekülmasse des Polymers 1 beträgt etwa 9 000 bis 38 000, vorzugsweise etwa 14 000 bis 20 000 und stärker bevorzugt etwa 18 000 bis 22 000.

**[0028]** Ein Vorteil der thermisch härtbaren Polymerzusammensetzung ist, dass sie bei einer Temperatur von weniger als etwa 250°C und für eine Dauer von weniger als etwa 180 Sekunden gehärtet werden kann. Dies macht sie als Grundsicht für ein Resistsystem besonders geeignet, bei dem Temperatur- und Zeitbeschränkungen für die kommerzielle Nutzbarkeit entscheidend sind. Vorzugsweise wird das thermisch härtbare Polymer bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C und stärker bevorzugt bei Temperaturen zwischen 180 und 220°C gehärtet. Die bevorzugten Härtingszeiten reichen von etwa 30 bis 180 Sekunden und stärker bevorzugt von etwa 60 bis 120 Sekunden.

**[0029]** Es war überraschend und unerwartet, dass die erfindungsgemäße thermisch härtbare Polymerzusammensetzung als Grundsicht für die Lithographie mit dem Amino-Vernetzungsmittel gut funktionierte. Es wurde befürchtet, dass die Stickstoffbindungen in der Vernetzungsgruppe die Säure in einem positiven strahlungsempfindlichen Resist deaktivieren würden, was zu einem unlöslichen Bereich und entweder zu Resist-Scumming oder -Footing an der Resist-Grundsicht-Grenzfläche geführt hätte. Die folgenden Beispiele zeigten jedoch, dass die Auflösung des Resists ausgezeichnet war und dass kein Scumming oder Footing an der Resist-Grundsicht-Grenzfläche auftrat.

**[0030]** Diese Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen detaillierter erläutert, die nicht der Beschränkung, sondern der Veranschaulichung dienen sollen.

## BEISPIEL 1

### Syntheseverfahren für Polymer 1

**[0031]** In einen 100-ml-Dreihals-Rundkolben, der mit einem magnetischen Rührstab, einem Zugabetrichter, einem Kühler und einem Stickstoffein- und -auslass ausgerüstet war, wurde ein Gemisch aus 21,0 g Isobornylmethacrylat, 9,0 g 4-Hydroxystyrol, 30 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0,45 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Das Gemisch wurde auf 65°C erhitzt und 18 Stunden lang gerührt. Die Lösung wurde durch Zugabe zu 1 Liter Hexanen ausgefällt, und der Niederschlag wurde filtriert. Der Feststoff wurde 1 Stunde unter Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet, anschließend in 80 ml THF gelöst und erneut in 1 Liter Hexanen ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und der Feststoff bei 4 mbar 24 Stunden lang getrocknet. Die Polymerausbeute lag bei 77-80%. Das vorstehende Polymer wurde in einem Gemisch aus 70 ml Isopropanol, 50 ml THF und 29,5 ml NH<sub>4</sub>OH unter einer Stickstoffatmosphäre resuspendiert. Nach Erhitzen unter Rückfluss über Nacht wurde die Lösung abgekühlt und durch Zugabe von 1 Liter Wasser gefällt. Die Suspension wurde filtriert und mit 50 ml Wasser und 50 ml Hexanen gewaschen. Der Feststoff wurde erneut in THF gelöst und durch Zugabe von 1,2 Liter Hexanen gefällt. Der Niederschlag wurde gemäß dem obigen Verfahren filtriert. Der Feststoff wurde bei 4 mbar 24 Stunden lang getrocknet. Die Molekülmassen und Molekülmassenverteilungen wurden unter Verwendung eines Flüssigkeitschromatographen von Waters Corp. gemessen. Die zahlengemittelte Molekülmasse betrug 25 923 und die Polydispersität (Mw/Mn) 2,80. Es wurden Messungen der thermischen Zersetzung (TGA) unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Thermogravimetrieanalysegerätes (TGA-7) durchgeführt, die einen Gewichtsverlust von 50% zwischen 260-380°C ergaben. Die Struktur und die Zusammensetzung der Polymere wurde unter Verwendung eines Bruker-250-MHz-NMR-Spektrometers analysiert. Die Mol-% Isobornylmethacrylat betrugen 60% und die Mol-% Hydroxystyrol 40%.

## BEISPIEL 2

### Thermisch härtbare Polymerzusammensetzung unter Verwendung von Polymer 1

**[0032]** Eine 15 Gew.-%ige thermisch hartbare Polymerzusammensetzung wurde durch Vereinigen von 2,18 g Polymer 1 aus dem vorstehenden Beispiel 1, 0,3 g Hexamethoxymethylmelamin und 0,8 g Cyclohexyl-p-toluolsulfonat in 17 g Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA) formuliert. Das Gemisch wurde über Nacht gewalzt, und die Grundsichtlösung wurde zweimal durch ein 0,1-µm-Teflonfilter filtriert.

## BEISPIEL 3

### Herstellung eines Zweischicht-Resists

**[0033]** Ein Silizium-Wafer wurde mit der Formulierung des Beispiels 1 schleuderbeschichtet und bei 200°C 1 min gebacken, so dass ein 0,50 µm dicker Film erhalten wurde. Eine strahlungsempfindliche Resist-Deckschicht wurde mittels Schleuderbeschichtung über die Grundsicht aufgebracht und bei 100°C 1 min gebacken, so dass ein 0,25 µm dicker Film erhalten wurde. Die strahlungsempfindliche Resist-Deckschicht war ein chemisch verstärktes Resistsystem, das ein Terpolymer aus Tetrahydropyranylmethacrylat/Methylmethacrylat/Methacryloxypropyltris-(trimethoxy)silan, ein Triphenylsulfoniumtriflat PAG (Photosäurebildner), eine Triphenylimidol-Basenverbindung und PGMEA-Lösungsmittel enthielt. Der beschichtete Wafer wurde dann unter Verwendung eines ISI-248-nm-Wellenlänge-Steppers belichtet. Der Wafer wurde nach dem Belichten bei 100°C 1 min gebacken und 30 s in 0,262 N wässrigem TMAH entwickelt. Der Wafer wurde trockenge-schleudert, und das Bild wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Die REMs zeigten, dass kein Scumming oder Footing an der Resist-Grundsicht-Grenzfläche, keine stehenden Wellen und kein Vermischen von Grundsicht und bildgebender Schicht aufgetreten waren. Die Zweischicht-Auflösung war ausgezeichnet und konnte Strukturen von nur 0,14 µm in einer dichten Linienstruktur und 0,12 µm bei einer isolierten Linienstruktur auflösen. Zusätzlich war die Glasübergangstemperatur der Grundsicht größer als 250°C, was zeigt, dass sie gegenüber einer anschließenden Hochtemperaturverarbeitung beständig ist. Zudem war die Sauerstoffplasmaätzrate der Grundsicht innerhalb von 15% der Ätzrate von Novolaken.

## BEISPIELE 4-11

## Herstellung und Lithographieergebnisse des Zweischicht-Resists

**[0034]** Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die Lithographieergebnisse verschiedener Formulierungen des Polymers 1 im Beispiel 2 mit einem Amino-Vernetzungsmittel (Hexamethoxymethylmelamin) und einem thermische-Säure-Bildner (Cyclohexyl-p-toluolsulfonat). Die Formulierung und die Lithographieverfahren sind die gleichen wie im Beispiel 2 und 3.

Tabelle 1

Beispiel	Polymer 1 (Gramm)	Vernet- zungsmittel (Gramm)	thermi- sche-Säu- re-Bildner (Gramm)	PGMEA (Gramm)	Auflösung dichte Lini- en (µm)	Auflösung isolierte Lini- en (µm)
4	2,75	0,15	0,11	17	0,14	0,13
5	2,60	0,30	0,11	17	0,14	0,13
6	2,70	0,23	0,08	17	0,14	0,12
7	2,81	0,15	0,05	17	0,14	0,13
8	2,41	0,27	0,04	15,4	0,14	0,12
9	3,71	0,68	0,11	25,5	0,15	0,13
10	3,94	0,45	0,11	25,5	0,14	0,12
11	4,16	0,23	0,11	25,5	0,15	0,13

**[0035]** Die REMs zeigten, dass kein Scumming oder Footing an der Resist-Grundschrift-Grenzfläche, keine stehenden Wellen und kein Vermischen von Grundschrift und bildgebender Schicht auftraten.

## BEISPIELE 12-13

## Herstellung und Lithographieergebnisse des Zweischicht-Resists

**[0036]** Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Lithographieergebnisse von zwei Copolymeren aus Hydroxystyrol und Isobornylmethacrylat, die mit dem Amino-Vernetzungsmittel und dem thermische-Säure-Bildner formuliert wurden, die in den Beispielen 4 bis 11 beschrieben sind. Das Polymer im Beispiel 12 enthält 55 Mol-% Hydroxystyrol und 45 Mol-% Isobornylmethacrylat. Das Polymer im Beispiel 13 enthält 25 Mol-% Hydroxystyrol und 75 Mol-% Isobornylmethacrylat.

Tabelle 2

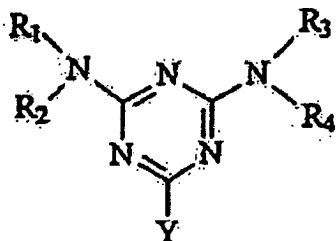
Beispiel	Polymer (Gramm)	Vernet- zungsmittel (Gramm)	thermi- sche-Säu- re-Bildner (Gramm)	PGMEA (Gramm)	Auflösung dichte Lini- en (µm)	Auflösung isolierte Lini- en (µm)
12	3,84	0,53	0,13	25,5	0,15	0,13
13	3,84	0,53	0,13	25,5	0,15	0,13

**[0037]** Die REMs zeigten, dass kein Scumming oder Footing an der Resist-Grundschrift-Grenzfläche, keine stehenden Wellen und kein Vermischen von Grundschrift und bildgebender Schicht auftraten.

**[0038]** Das Vorstehende veranschaulicht die vorliegende Erfindung und soll nicht so verstanden werden, dass es diese beschränkt. Die Erfindung ist durch die folgenden Ansprüche definiert, wobei Äquivalente zu den Ansprüchen hier eingeschlossen sein sollen.

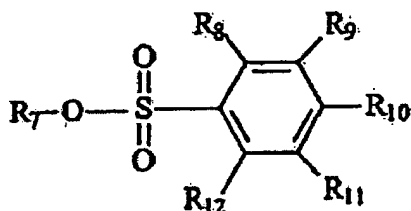
### Patentansprüche

1. Thermisch härtbare Polymerzusammensetzung, umfassend ein hydroxylhaltiges Polymer, ein Amino-Vernetzungsmittel und einen thermische-Säure-Bildner, wobei das hydroxylhaltige Polymer von Hydroxystyrol stammende Monomereinheiten umfasst und außerdem Monomereinheiten umfasst, die von cycloaliphatischem Ester von Acryl- oder Methacrylsäure stammen, und das Amino-Vernetzungsmittel eine Verbindung der Formel



umfasst, worin Y  $\text{NR}_5\text{R}_6$  oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe ist,  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{OR}_{17}$  sind, wobei  $\text{R}_{17}$  eine Alkylgruppe mit etwa 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der thermische-Säure-Bildner die allgemeine Struktur hat:

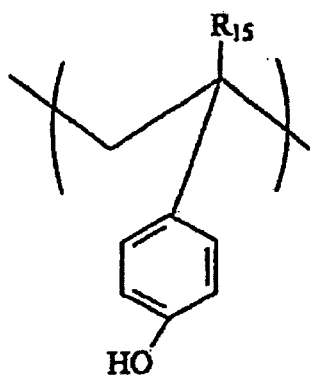


worin  $\text{R}_7$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder aromatische Gruppe ist, wobei die substituierte Gruppe ein Halogen, eine Alkoxy-, aromatische, Nitro- oder Aminogruppe ist, und  $\text{R}_8$  bis  $\text{R}_{12}$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff, linearem oder verzweigtem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino, Aryl, Alkenyl, Halogen, Acyloxy, Cycloalkyl oder ringförmigem Cycloalkyl, aus aromatisch oder heterocyclisch ausgewählt sind.

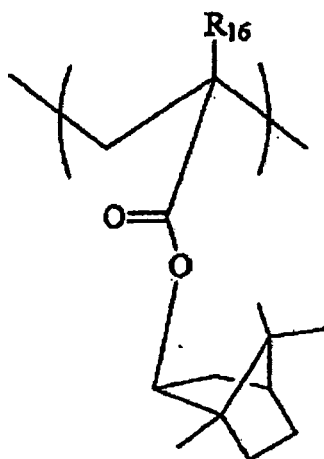
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die von cycloaliphatischem Ester von Acryl- oder Methacrylsäure stammende Monomereinheit aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylaten, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Isobomylacrylat, Isobornylmethacrylat, Adamantylacrylaten oder -methacrylaten, Dicyclopentylacrylaten oder -methacrylaten und 2-(Dicyclopentenyl)ethylenacrylaten oder -methacrylaten besteht.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das hydroxylhaltige Polymer die folgenden Monomereinheiten umfasst:





(A)



(B)

wobei  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoff oder ein Methyl sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Mol-% der Monomereinheit (A) etwa 25 bis 60 Mol-% betragen und die Mol-% der Monomereinheit (B) etwa 40 bis 75 Mol-% betragen.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei der thermische-Säure-Bildner aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Folgenden besteht: Cyclohexyl-p-toluolsulfonat, Menthyl-p-toluolsulfonat, Bornyl-p-toluolsulfonat, Cyclohexyltriisopropylbenzolsulfonat und Cyclohexyl-4-methoxybenzolsulfonat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen