

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/102690 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G03F 1/08**, [DE/DE]; Märterleinsweg 16, 91058 Erlangen (DE).
7/40, 7/075 **SEBALD, Michael** [DE/DE]; Mitteldorfer Weg 14, 91085
Weisendorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01394
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 2003 (30.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 23 997.5 29. Mai 2002 (29.05.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INFINEON TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81669 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIRCH, Oliver**
- (74) **Anwalt: KOTTMANN, Dieter**; Müller, Hoffmann & Partner, Patentanwälte, Innere Wiener Strasse 17, 81667 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, KR, US.
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (DE, FR, GB, IE, IT, NL).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING PHOTORESIST MASKS FOR STRUCTURING SEMICONDUCTOR SUBSTRATES BY MEANS OF OPTICAL LITHOGRAPHY

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FOTOMASKEN FÜR DIE STRUKTURIERUNG VON HALBLEITERSUBSTRATEN DURCH OPTISCHE LITHOGRAFIE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing photoresist masks for structuring semiconductors. According to the inventive method, a resist comprising a polymer with silicon-containing groups is used. The silicon atoms in an oxygen-containing plasma are converted into silicon dioxide for the structuring process, said silicon dioxide protecting the regions of the absorber, which are arranged beneath the silicon dioxide, from being eroded by the plasma.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fotomasken für die Strukturierung von Halbleitern. Dabei wird ein Resist verwendet, welcher ein Polymer mit siliziumhaltigen Gruppen enthält. Bei der Strukturierung in einem sauerstoffhaltigen Plasma werden die Siliziumatome in Siliziumdioxid umgewandelt, das unter dem Siliziumdioxid angeordnete Bereiche des Absorbers vor einem Abtrag durch das Plasma schützt.



WO 03/102690 A2

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Fotomasken für die Strukturierung von Halbleitersubstraten durch optische Lithografie

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fotomasken für die optische Lithografie. Die Fotomasken eignen sich für eine Strukturierung von Halbleitersubstraten, z.B. Siliziumwafern.

10

Bei der Herstellung von Mikrochips werden für die Strukturierung von Halbleitersubstraten lithografische Verfahren verwendet. Als Halbleitersubstrat dienen im Allgemeinen Siliziumwafer, in welche auch schon Strukturen oder Bauelemente
15 eingebracht worden sein können. Zunächst wird auf dem Halbleitersubstrat eine dünne Schicht eines Fotoresists aufgebracht, dessen chemische oder physikalische Eigenschaften durch Belichtung verändert werden können. Der Fotoresist wird belichtet, wobei im Allgemeinen monochromatisches Licht, insbesondere Laserlicht, verwendet wird. In den Strahlengang
20 zwischen Strahlungsquelle und Fotoresist wird eine Fotomaske eingebracht, welche alle Informationen über die abzubildende Struktur enthält. Im einfachsten Fall entspricht die in der Fotomaske enthaltene Struktur einem um das ungefähr 5-fache vergrößerten Abbild der auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugenden Struktur. Diese Struktur wird mit Hilfe einer entsprechenden Optik auf den Fotoresist projiziert, so dass der Fotoresist abschnittsweise belichtet wird und beispielsweise in den belichteten Abschnitten eine chemische Modifikation des
25 Fotoresists bewirkt wird. Der belichtete Fotoresist wird mit einem Entwickler entwickelt, wobei selektiv beispielsweise nur die belichteten Bereiche abgelöst werden. Die verbleibenden unbelichteten Resistabschnitte dienen dann als Maske für eine Bearbeitung des Halbleitersubstrats. Die durch die Resistmaske vorgegebene Struktur kann beispielsweise durch trockenes Ätzen mit einem Ätzplasma in das Halbleitersubstrat
30 übertragen werden, um beispielsweise Gräben für Grabenkondensatoren zu erzeugen. Die Resiststrukturen können jedoch auch

mit einem weiteren Material aufgefüllt werden, beispielsweise Polysilizium, um Leiterbahnen zu erzeugen.

Die im Strahlengang angeordnete Fotomaske wird durch Be-
5 schreiben eines mit einem Fotolack beschichteten Substrats
mit einem Elektronenstrahl hergestellt. Dazu wird zunächst
auf einem transparenten Substrat, im Allgemeinen ein Quarz-
glas, eine Schicht eines Absorbermaterials aufgebracht. Bei
COG-Masken (COG = "Chrom On Glass") als einfachstem Beispiel
10 für eine Fotomaske, besteht das Absorbermaterial aus einer
dünnen Chromschicht. Um die Schicht des Absorbermaterials,
also beispielsweise die Chromschicht, strukturieren zu kön-
nen, wird auf die Chromschicht zunächst eine Schicht eines
Fotolacks aufgetragen, der durch Bestrahlung in seinen Eigen-
15 schaften verändert werden kann. Gegenwärtig wird als Foto-
lackschicht üblicherweise eine Schicht aus Polymethylmeth-
acrylat (PMMA) verwendet. Diese Fotolackschicht wird an-
schließend mit Hilfe eines Maskenschreibers mit einem Elekt-
ronenstrahl beschrieben. Dabei werden diejenigen Bereichen,
20 in welchen die Chromschicht in einem späteren Arbeitsgang
abgetragen werden soll, um transparente Abschnitte der Maske
zu erhalten, mit dem Elektronenstrahl belichtet. Durch die
Energie des Elektronenstrahls wird das Polymethylmethacrylat
in kleinere Bruchstücke gespalten. Für die Entwicklung des
25 belichteten Fotolacks wird die unterschiedliche Löslichkeit
des PMMA und der durch die Belichtung aus dem PMMA
entstandenen Bruchstücke in einem Lösungsmittel ausgenutzt.
Auf dem belichteten Fotolack wird dazu ein Entwickler
aufgegeben, meist ein organisches Lösungsmittel, das selektiv
30 nur die aus dem PMMA in den belichteten Bereichen
entstandenen Bruchstücke löst, während in den unbelichteten
Bereichen das PMMA unverändert auf der Chromschicht
verbleibt. Die aus dem Fotolack entstandene Struktur wird nun
mit Hilfe eines Ätzplasmas in die darunter angeordnete
35 Chromschicht übertragen. Dazu wird mit einer
Sauerstoff/Chlor-Gasmischung gearbeitet, um flüchtige
Chromverbindungen zu bilden. In den von der Maske nicht
bedeckten freiliegenden Abschnitten wird die Chromschicht ab-

getragen und das unter der Chromschicht angeordnete transparente Quarzsubstrat freigelegt.

Durch den im Ätzplasma enthaltenen Sauerstoffanteil werden
5 die gegenwärtig verwendeten Fotolacke jedoch sehr stark angegriffen, so dass an den Kanten der aus dem Fotolack erzeugten Struktur der Fotolack abgetragen wird und die darunter angeordnete Chromschicht nicht mehr geschützt ist. Dadurch kommt es zu einem starken lateralen Strukturverlust an den Chrom-
10 kanten. Übliche Metrologieverluste im Chrom liegen bei ca. 50 nm pro Kante. Nach dem Ätzprozess können die aus der Chromschicht erzeugten Absorberlinien daher bis zu 100 nm schmaler sein als die durch den Fotolack definierte Breite. Dieser Strukturverlust wurde bisher bereits im Maskenlayout
15 berücksichtigt und ein entsprechender Strukturvorhalt vorgesehen. Die aus der Chromschicht zu erzeugenden Absorberlinien wurden also einfach im Maskenlayout verbreitert. Für Strukturdimensionen von mehr als 0,25 µm, wie sie bei den derzeit für die Herstellung von Mikrochips verwendeten Fotomasken
20 auftreten, bereitet dies auch keinerlei Schwierigkeiten. Mit abnehmenden Dimensionen der im Halbleitersubstrat zu erzeugenden Strukturen nimmt jedoch auch die Größe der in der Fotomaske enthaltenen Absorberstrukturen ab. Ferner treten bei der Abbildung sehr kleiner Strukturen Beugungs- und Interferenz-
25 effekte auf, welche die Auflösung der Fotomaske verschlechtern. Zur Verbesserung der Auflösung ergänzt man daher die abzubildenden Strukturelemente in der Fotomaske um nicht abbildende Elemente, um so bei der Strukturierung von Halbleitersubstraten eine Versteilung des Übergangs zwischen be-
30 lichteten und unbelichteten Abschnitten auf dem Fotoresist zu erreichen. Die nicht abbildenden Strukturen der Fotomaske weisen dabei eine Linienbreite auf, welche unterhalb des Auflösungsvermögens der Abbildungsvorrichtung liegt. Das Auflösungsvermögen wird insbesondere durch die Wellenlänge der für
35 die Belichtung des Fotoresists verwendeten Strahlung bestimmt. Dieses Verfahren zur Verbesserung der Abbildung durch Einführung nicht abbildender Strukturelemente in die Fotomaske wird auch als OPC (Optical Proximity Correction) bezeich-

net. Dies bewirkt, dass die abgebildete Struktur und die Struktur der Fotomaske nicht mehr ähnlich sind. Die Fotomaske enthält also neben den abzubildenden Strukturen noch Hilfsstrukturen. Bei der Herstellung der Fotomaske muss daher eine
5 deutlich höhere Anzahl von Strukturelementen erzeugt werden, als es der abgebildeten Struktur entspricht. Berücksichtigt man die durch die Verkleinerung der im Halbleitersubstrat zu erzeugenden Strukturen bedingte Verkleinerung der Dimensionen der Fotomaske, wird unmittelbar ersichtlich, dass der Spielraum, der für einen Strukturvorhalt bei der Herstellung der
10 Fotomaske zur Verfügung steht, kontinuierlich abnimmt bzw. nicht mehr vorhanden ist. Die nicht abbildenden Hilfsstrukturen der Fotomaske erreichen in naher Zukunft Dimensionen von bis hinab zu 100 nm und weniger und müssen in definiertem Abstand zu den Hauptstrukturen der Fotomaske angeordnet sein.
15 Bei diesen sehr feinen Strukturdimensionen ist eine Vorabkorrektur des Maskenlayouts, also ein Strukturvorhalt, nicht mehr möglich. Bei einem geforderten Abstand von beispielsweise 100 nm und einem gleichzeitigen Strukturvorhalt von jeweils 50 nm pro Kante würden die Strukturen bereits im Layout
20 zu einer einzigen Linie zusammenfallen.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von Fotomasken besteht darin, dass der strukturierte Fotolack an den Kanten
25 besonders stark durch das Plasma abgetragen wird und daher die Kanten abgerundet werden. Zunächst rechtwinklige Resiststrukturen werden daher nicht exakt in die Absorberschicht übertragen. Derzeit steht kein Fotolack zur Verfügung, mit welchem Strukturen mit einem Linienabstand von 50 nm in der
30 Chrommaske erzeugt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren für die Herstellung von Fotomasken für die optische Lithografie zur Verfügung zu stellen, mit welchem auch Strukturen mit einem
35 sehr geringen Linienabstand in einer Absorberschicht erzeugt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Fotomaschinen für die optische Lithografie, wobei:
ein transparentes Substrat bereitgestellt wird,
auf dem transparenten Substrat eine erste Schicht aus einem
5 Absorbermaterial abgeschieden wird,
auf der ersten Schicht eine Schicht eines Resists für die Elektronenstrahlolithografie aufgebracht wird, welcher mindestens umfasst:

10 ein filmbildendes Polymer, welches Siliziumatome umfasst; und
ein Lösungsmittel.

und im Resist enthaltenes Lösungsmittel verdampft wird, so dass eine zweite Schicht erhalten wird, welche das filmbildende Polymer enthält,

15 die zweite Schicht mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschrieben wird, so dass ein Abbild in der zweiten Schicht erzeugt wird, das belichtete und unbelichtete Bereiche umfasst,
20 auf die zweite Schicht ein Entwickler gegeben wird, welcher die belichteten Bereiche des Abbilds löst, so dass ein strukturierter Resist mit einer Struktur erhalten wird, in welcher die unbelichteten Bereiche Stege und die belichteten Bereiche zwischen den Stegen angeordnete Gräben bilden, und
25 die Struktur des strukturierten Resists in die erste Schicht aus dem Absorbermaterial übertragen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch die Verwendung eines Resists aus, welcher ein filmbildendes Polymer
30 umfasst, das Siliziumatome enthält, wobei der Anteil der Siliziumatome im filmbildenden Polymer vorzugsweise möglichst hoch gewählt wird. Im Sauerstoffplasma wird das filmbildende Polymer bzw. die in diesem enthaltenen Siliziumatome in Siliziumdioxid umgewandelt. Siliziumdioxid ist gegenüber einem
35 weiteren Angriff des Sauerstoffplasmas weitgehend inert. Während des Plasmaätzens tritt daher kein bzw. nur ein sehr geringer Strukturverlust auf, so dass eine mit einem Elektronenstrahl in dem Resist definierte Struktur mit hoher Exakt-

heit in die Schicht des Absorbermaterials übertragen werden kann. Es ist daher nicht mehr notwendig, beim Design der Fotomaske einen Strukturvorhalt vorzusehen, weshalb auch Strukturen mit sehr geringen Abmessungen von weniger als 100 nm
5 problemlos in der Fotomaske erzeugt werden können. Ferner kann ein Abrunden von Kanten weitgehend unterdrückt werden, so dass auch komplexe Strukturen, welche beispielsweise rechte Winkel bzw. Kanten umfassen, exakt dargestellt werden können. Als weiterer Vorteil kann beim Übertragen einer aus dem
10 Resist erzeugten Struktur in ein Absorbermaterial mit einem erheblich höheren Sauerstoffgehalt des Plasmas gearbeitet werden, so dass ein Verarmen des Ätzplasmas, welches auch als Loadingeffekt bezeichnet wird, vermieden werden kann.

15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein transparentes Substrat bereitgestellt. Das Substrat ist für die Belichtungsstrahlung, welche später für die Strukturierung eines Halbleitersubstrats verwendet wird, transparent und besteht im Allgemeinen aus Quarzglas. Auf das
20 Substrat wird anschließend eine erste Schicht aus einem Absorbermaterial abgeschieden. Für die Herstellung von COG-Masken wird dazu beispielsweise eine Chromschicht abgeschieden. Die Abscheidung kann beispielsweise durch Sputtern erfolgen. Als Absorbermaterial können jedoch auch andere Materialien verwendet werden, beispielsweise halbtransparente Materialien oder phasenschiebende Materialien. Beispiele für
25 weitere Materialien sind Titan oder MoSi.

Auf der ersten Schicht wird anschließend eine Schicht des oben beschriebenen Resists für die Elektronenstrahlolithografie
30 aufgetragen. Dazu können übliche Verfahren verwendet werden, beispielsweise Aufschleudern, Aufsprühen oder Tauchverfahren. Um einen festen Resistfilm zu erhalten, wird anschließend das im Resist enthaltene Lösungsmittel verdampft, so dass eine
35 zweite Schicht aus dem im Resist enthaltenen filmbildenden Polymer erhalten wird. Dazu kann das Substrat der aufgetragenen Resistschicht beispielsweise erwärmt werden. Der Resistfilm wird nun mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls

beschrieben, so dass ein Abbild in der zweiten Schicht erzeugt wird, das belichtete und unbelichtete Bereiche umfasst. Durch das Beschreiben mit einem Elektronenstrahl wird ein bestimmtes Maskenlayout in die aus dem filmbildenden Polymer gebildete zweite Schicht eingeprägt. Durch die Energie des Elektronenstrahls wird das Polymer in kürzere Bruchstücke gespalten, so dass eine chemische Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen erfolgt. Zum Beschreiben des Resistfilms können übliche Maskenschreiber verwendet werden. Auf die zweite Schicht wird nun ein Entwickler gegeben, welcher die belichteten Bereiche des Abbilds löst, so dass ein strukturierter Resist erhalten wird, in welchem die unbelichteten Bereiche des Abbilds Stege bilden und die belichteten Bereiche des Abbilds zwischen den Stegen angeordnete Gräben bilden. Als Entwickler wird geeignet ein organisches Lösungsmittel verwendet, welches das filmbildende Polymer nicht löst, in dem jedoch die aus dem filmbildenden Polymer entstandenen Bruchstücke löslich sind. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Butyllactat, γ -Butyrolacton, Methylethylketon, Isopropanol oder Methylisobutylketon. Die Lösungsmittel können alleine oder auch als Gemisch aus mehreren Lösungsmitteln verwendet werden. Geeignet ist zum Beispiel eine 1:1-Mischung aus Methylethylketon und Isopropanol. Für die Aufgabe des Entwicklers können übliche Verfahren verwendet werden, beispielsweise Puddle-Verfahren oder Tauchverfahren. Überschüssiger Entwickler kann anschließend entfernt werden. Die Struktur kann nun in die erste Schicht aus dem Absorbermaterial übertragen werden, indem das Absorbermaterial in den in den Gräben freiliegenden Abschnitten z.B. mit einem geeigneten Plasma durch Ätzen entfernt wird. Das Plasma weist dabei eine übliche Zusammensetzung auf, wie sie bei den bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von COG-Masken bereits verwendet wurde. Das Plasma kann jedoch einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen, um Verarmungseffekte zurückzudrängen. Durch das Plasma werden die im filmbildenden Polymer enthaltenen Siliziumatome in Siliziumdioxid umgewandelt, welches als schützende Schicht auf denjenigen Abschnitten der

ersten Schicht aus dem Absorbermaterial verbleiben, welche in der fertigen Fotomaske die Absorberstrukturen bilden.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Resist umfasst
5 ein filmbildendes Polymer, welches einen möglichst hohen Anteil an Siliziumatomen umfasst, sowie ein Lösungsmittel. Als Lösungsmittel können alle gängigen Lösungsmittel oder deren Gemische verwendet werden, die in der Lage sind, das filmbildende siliziumhaltige Polymer in einer klaren, homogenen und
10 lagerstabilen Lösung aufzunehmen und die bei der Beschichtung des transparenten Substrats eine gute Schichtqualität gewährleisten. Als Lösungsmittel des Resists kann zum Beispiel Methoxypropylacetat, Cyclopentanon und Cyclohexanon, γ -Butyrolacton, Ethyllactat, Diethylenglykol, Dimethylether oder ein
15 Gemisch aus wenigstens zwei dieser Lösungsmittel verwendet werden. Zur Herstellung des Resists wird das filmbildende siliziumhaltige Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Geeignete Zusammensetzungen des Resists liegen in den folgenden Bereichen:

20

filmbildendes siliziumhaltiges Polymer: 1 - 50 Gew.-%, bevorzugt 2 - 10 Gew.-%;

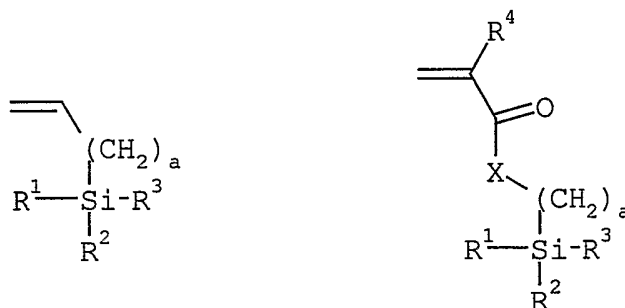
Lösungsmittel: 50 - 99 Gew.-%, bevorzugt 88 - 97 Gew.-%.

25 Dem Resist können zusätzliche weitere Komponenten/Additive zugesetzt werden, die das Resistsystem vorteilhaft bezüglich Auflösung, Filmbildungseigenschaften, Lagerstabilität, Strahlungsempfindlichkeit und Standzeiteffekt beeinflussen. Neben dem filmbildenden siliziumhaltigen Polymer und dem Lösungsmittel kann der Resist zum Beispiel Sensibilisatoren oder Lösungsvermittler enthalten.
30

Die Struktur des filmbildenden Polymers lässt sich innerhalb weiter Grenzen variieren, wobei jedoch immer ein ausreichend
35 hoher Gehalt an Siliziumatomen gewährleistet sein muss, um eine ausreichende Stabilität der aus dem Resist erzeugten Strukturen gegenüber einem Ätzplasma mit einem hohen Sauerstoffgehalt zu gewährleisten.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfasst das
 filmbildende Polymer neben zumindest einer weiteren Wiederho-
 lungseinheit erste Wiederholungseinheiten, die zumindest eine
 5 seitenständige siliziumhaltige Gruppe tragen.

Das filmbildende Polymer lässt sich mit üblichen Verfahren
 durch radikalische Copolymerisation eines siliziumhaltigen
 Comonomers und weiterer Comonomerer herstellen. Die Comonome-
 10 re umfassen dazu jeweils zumindest eine radikalisch polymeri-
 sierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, sodass das
 Polymer eine aus Kohlenstoffatomen gebildete Hauptkette auf-
 weist. Die radikalische Polymerisation kann in Lösung oder
 auch in einem lösungsmittelfreien System durchgeführt werden.
 15 Als Radikalstarter für die radikalische Polymerisation können
 übliche Radikalstarter verwendet werden, beispielsweise Ben-
 zoylperoxid oder Azoisobutyronitril (AIBN). Durch das silizi-
 umhaltige Comonomer werden siliziumhaltige Gruppen in das
 filmbildende Polymer eingeführt, wobei die siliziumhaltigen
 20 Gruppen seitenständig zur Polymerhauptkette angeordnet sind.
 Das siliziumhaltige Comonomer kann eine große Strukturviel-
 falt aufweisen, wobei jedoch bevorzugt ist, dass das erste
 Comonomer neben der polymerisierbaren Kohlenstoff-
 Kohlenstoff-Doppelbindung und der siliziumhaltigen Gruppe
 25 keine weiteren funktionellen Gruppen umfasst. Beispiele für
 geeignete Comonomere sind im Folgenden gezeigt:



30 Dabei bedeutet:

R^1 , R^2 , R^3 : eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

R⁴: ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

X: Sauerstoff oder eine NH-Gruppe;

a: eine ganze Zahl zwischen 1 und 10.

5

Als siliziumhaltige Comonomere sind Trimethylallylsilan sowie Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt.

10 Die aus dem siliziumhaltigen Comonomer abgeleitete erste Wiederholungseinheit ist im filmbildenden Polymer bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 90 mol-%, insbesondere bevorzugt 50 bis 90 mol-% enthalten.

15 Neben den siliziumhaltigen ersten Wiederholungseinheiten enthält das oben beschriebene filmbildende Polymer gemäß einer bevorzugten Ausführungsform als weitere Wiederholungseinheiten zweite Wiederholungseinheiten, die von inerten Comonomeren abgeleitet sind. Unter inerten Comonomeren werden Comonomere verstanden, welche neben der polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten, welche eine chemische Modifikation des
20 filmbildenden Polymers ermöglichen, beispielsweise durch eine Abspaltung von Gruppen oder durch eine nachträgliche Anknüpfung von Gruppen durch Reaktion mit dem filmbildenden Polymer. In diesem Fall enthält der Resist neben dem filmbildenden Polymer und dem Lösungsmittel bevorzugt keine weiteren Bestandteile. Die Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Abschnitten des Resists erfolgt daher durch eine
25 Fragmentierung der Polymerhauptkette.
30

Als zweite Wiederholungseinheiten werden bevorzugt Wiederholungseinheiten verwendet, die von Alkylestern der (Meth)acrylsäure abgeleitet sind. Die Alkylkette der Ester umfasst dabei bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, wobei die Alkylketten geradkettig oder verzweigt sein können. Besonders bevorzugt sind die zweiten Wiederholungseinheiten von Methacrylsäuremethylester abgeleitet.
35

Neben den siliziumhaltigen ersten Wiederholungseinheiten und den gegebenenfalls enthaltenen, von inerten Comonomeren abgeleiteten zweiten Wiederholungseinheiten kann das filmbildende Polymer weitere Wiederholungseinheiten enthalten, welche eine nachträgliche Modifikation des filmbildenden Polymers ermöglichen. Zu diesem Zweck umfasst das filmbildende Polymer als weitere Wiederholungseinheiten dritte Wiederholungseinheiten, welche zumindest eine Ankergruppe enthalten. Unter einer Ankergruppe wird eine funktionelle Gruppe verstanden, welche unter Ausbildung einer kovalenten Bindung nukleophil von einer nukleophilen Gruppe angegriffen werden kann, so dass nachträglich Gruppen in das filmbildende Polymer eingeführt werden können.

15

Dazu wird auf den strukturierten Resist ein Nachverstärkungsagens gegeben, welches eine Gruppe umfasst, die an die Ankergruppe koordinieren kann. Die im filmbildenden Polymer enthaltenen Ankergruppen müssen eine ausreichende Reaktivität aufweisen, um innerhalb von in für eine industrielle Anwendung geeigneten Zeiträumen eine ausreichende Reaktion mit einem Nachverstärkungsreagenz eingehen zu können, durch welche Gruppen zur Erhöhung der Ätzresistenz in das Polymer eingeführt werden. Ankergruppen, welche eine ausreichende Reaktivität aufweisen, sind beispielsweise Isocyanate, Epoxyde, Ketene, Oxirane, Urethane oder Säureanhydride. Als besonders vorteilhaft haben sich Carbonsäureanhydridgruppen erwiesen, da sie einerseits eine ausreichende Stabilität aufweisen, um eine unkomplizierte Herstellung und Verarbeitung des filmbildenden Polymers bzw. des Resists zu ermöglichen und andererseits eine ausreichend hohe Reaktivität aufweisen, um innerhalb von für eine industrielle Anwendung interessanten Zeiträumen eine Umsetzung mit einem Nachverstärkungsagens einzugehen. Besonders bevorzugt sind daher dritte Wiederholungseinheiten, welche von einem zumindest einfach ungesättigten Carbonsäureanhydrid abgeleitet sind. Unter zumindest einfach ungesättigt wird dabei verstanden, dass das Carbonsäureanhydrid zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-

35

Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist. Als Comonomere, durch welche eine Ankergruppe in das filmbildende Polymer eingeführt werden kann, sind beispielsweise Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Norbornendicarbonsäureanhydrid oder Methacrylsäureanhydrid geeignet. Ein besonders
5 geeignetes zumindest einfach ungesättigtes Carbonsäureanhydrid ist Maleinsäureanhydrid. Maleinsäureanhydrid lässt sich ohne weiteres während einer Herstellung des filmbildenden Polymers durch radikalische Polymerisation als Comonomer
10 in das Polymer einführen. Die von Maleinsäureanhydrid abgeleiteten dritten Wiederholungseinheiten weisen eine ausreichende Reaktivität für eine Umsetzung mit einem Nachverstärkungsagens auf, um eine technische Anwendung zu ermöglichen. Ferner kann Maleinsäureanhydrid kostengünstig bezogen werden.

15

Die am Nachverstärkungsagens vorgesehene Gruppe muss andererseits eine bestimmte Nukleophilie aufweisen, um mit den Ankergruppen des filmbildenden Polymers reagieren zu können. Geeignete nukleophile Gruppen sind beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen oder insbesondere bevorzugt Amino-
20 gruppen. Um eine Anknüpfung des Nachverstärkungsagens zu ermöglichen, wird das Nachverstärkungsagens für eine bestimmte Zeit auf dem strukturierten Resist belassen, so dass das Nachverstärkungsagens an das filmbildende Polymer gebunden
25 wird und eine nachverstärkte Struktur erhalten wird. Die Zeit, welche für die Reaktion des Nachverstärkungsagens mit den Ankergruppen des filmbildenden Polymers benötigt wird, lässt sich beispielsweise durch die Konzentration, in der das Nachverstärkungsagens auf den strukturierten Resist aufgebracht wird, oder durch die Temperatur, bei welcher die Reaktion durchgeführt wird, steuern. Die Reaktion mit dem Nach-
30 verstärkungsagens erfolgt in dem Maß, bis eine bestimmte Modifikation des filmbildenden Polymers erreicht ist. Überschüssiges Nachverstärkungsagens kann nach Abschluss der Reaktion entfernt werden. Auf diese Weise lässt sich der Siliziumgehalt des Polymers nachträglich erhöhen, indem zusätzliche siliziumhaltige Gruppen in das filmbildende Polymer eingeführt werden. Es kann dabei nicht nur die Ätzresistenz des
35

strukturierten Resists erhöht werden sondern auch die Breite der Strukturen nach dem Entwickeln nachträglich vergrößert werden und auf diese Weise nachträglich ein Strukturvorhalt erzeugt werden. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens muss das Polymer nicht bereits siliziumhaltige Gruppen enthalten, um eine ausreichende Ätzresistenz im Sauerstoffplasma zu gewährleisten, da die siliziumhaltigen Gruppen nachträglich in das Polymer eingeführt werden können und so eine ausreichende Ätzresistenz der nachverstärkten Strukturen erreicht werden kann.

Die nachverstärkte Struktur wird dann, wie oben beschrieben, in die erste Schicht aus dem Absorbermaterial übertragen. Dazu wird das in den Gräben der Resiststruktur freiliegende Absorbermaterial weggeätzt.

Das Nachverstärkungsmittel kann aus der Gasphase auf den strukturierten Resist aufgebracht werden. Bevorzugt wird das Nachverstärkungsmittel jedoch als Lösung auf den strukturierten Resist aufgebracht. Durch das Lösungsmittel kann das filmbildende Polymer im strukturierten Resist angequollen werden, wodurch das Nachverstärkungsmittel auch in tiefere Bereiche der Resiststruktur eindringen kann, um dort mit den Ankergruppen des filmbildenden Polymers zu reagieren. Ferner lässt sich überschüssiges Nachverstärkungsmittel einfach durch Abschleudern oder Spülen entfernen.

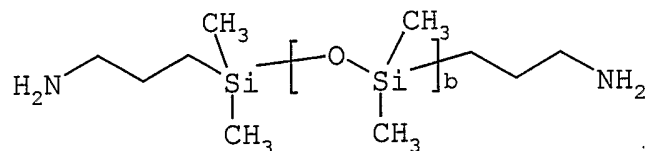
Das Nachverstärkungsmittel kann auch gelöst im Entwickler auf den belichteten Resist aufgegeben werden. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Entwicklung des belichteten Resists und die Nachverstärkung des strukturierten Resists gleichzeitig in einem Arbeitsschritt, wodurch sich die Herstellung der nachverstärkten Struktur vereinfachen und verkürzen lässt.

Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens lässt sich die Ätzstabilität des Resists gegenüber einem Sauerstoffplasma nachträglich erhöhen. Dazu werden erfindungsgemäß zusätzliche si-

litziumhaltige Gruppen in das Polymer eingeführt, welche im Sauerstoffplasma in nichtflüchtiges Siliziumdioxid umgewandelt werden und eine Schutzschicht auf dem Absorbermaterial ausbilden. Das Nachverstärkungsmittel umfasst dazu eine siliziumhaltige Gruppe.

Besonders bevorzugt umfasst das Nachverstärkungsmittel zumindest zwei reaktive Gruppen. Bei der Nachverstärkung wird durch das Nachverstärkungsmittel eine weitere Vernetzung des Polymers bewirkt, wodurch sich die Stabilität der Resiststruktur erhöht und ein Ablösen des nachverstärkten Resists durch ein Lösungsmittel weitgehend unterdrückt wird.

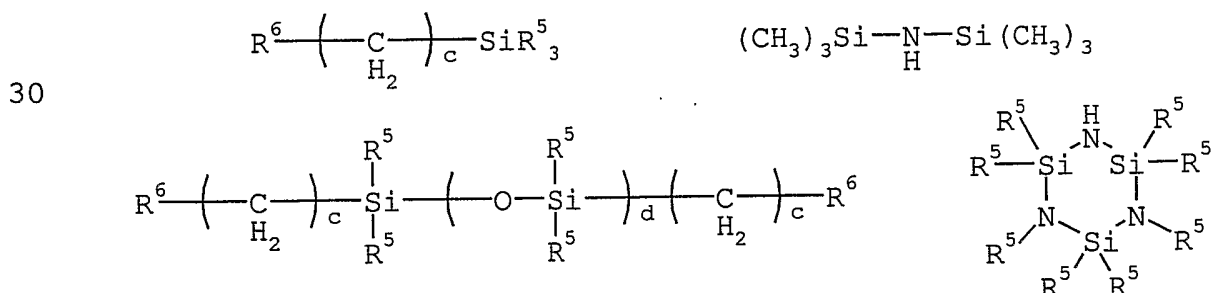
Bevorzugt ist das Verstärkungsmittel eine basisch funktionalisierte Siliziumverbindung, insbesondere ein Aminosiloxan. Besonders bewährt haben sich kettenförmige Methylsiloxane mit endständigen Aminopropyleinheiten und 2 bis 51, vorzugsweise aber 2 bis 12 Siliziumatomen pro Molekül. Ein derartiges kettenförmiges Dimethylsiloxan ist im Folgenden mit seiner Strukturformel dargestellt.



$$b = 1 \text{ bis } 50$$

25

Weitere Beispiele für Nachverstärkungsmittel mit aminofunktionellen Gruppen lassen sich durch die folgenden allgemeinen Strukturformeln darstellen.

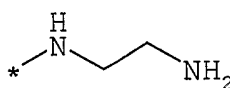
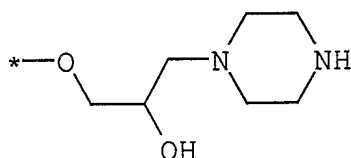
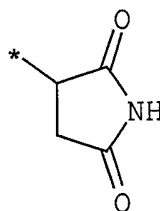
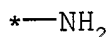


30

wobei

- 5 c eine ganze Zahl zwischen 1 und 20 ist,
 d eine ganze Zahl zwischen 0 und 30 ist,
 $R^5 = H, \text{ Alkyl, Aryl; und}$
 $R^6 =$

10



Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Resists ent-
 hält das filmbildende Polymer erste Wiederholungseinheiten,
 15 welche Siliziumatome enthalten, sowie dritte Wiederholungs-
 einheiten, welche Ankergruppen umfassen. Gegebenenfalls kann
 das Polymer noch zweite Wiederholungseinheiten umfassen, wel-
 che keine reaktiven Gruppen aufweisen, beispielsweise Acryla-
 20 te, Methacrylate oder auch von Styrol abgeleitete Wiederho-
 lungseinheiten. Die Differenzierung des Resistfilms erfolgt
 bei einem derartigen Resist ebenfalls durch Fragmentierung
 der Polymerhauptkette unter der Einwirkung eines fokussierten
 Elektronenstrahls. Die Entwicklung des belichteten Resist-
 25 films erfolgt dann mit einem Lösungsmittel, in welchem die
 Polymerfragmente leichter löslich sind als das filmbildende
 Polymer selbst. Dabei werden meist organische Lösungsmittel
 verwendet, beispielsweise die weiter oben genannten.

30 Einen anderen Mechanismus der Differenzierung zwischen be-
 lichteten und unbelichteten Bereichen wird ermöglicht, wenn
 das filmbildende Polymer neben den zumindest eine silizium-

haltige Gruppe umfassenden erste Wiederholungseinheiten als weitere Wiederholungseinheiten vierte Wiederholungseinheiten umfasst, die eine säurelabile Gruppe aufweisen, welche unter Einwirkung von Säuren gespalten werden und eine Gruppe freisetzen, die eine Erhöhung der Löslichkeit des Polymers in wässrigen alkalischen Entwicklern bewirken.

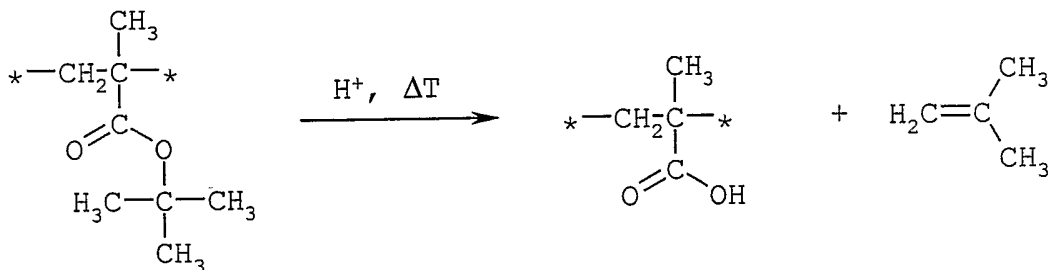
In dieser Ausführungsform des Verfahrens ist der Resist als chemisch verstärkter Resist ausgebildet. Um die Säure für die Spaltung der säurelabilen Gruppen zur Verfügung zu stellen, ist im Resist zusätzlich ein Fotosäurebildner enthalten.

Bei einem derartigen Resist wird eine Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen durch die unterschiedliche Polarität des Polymers erreicht. In den unbelichteten Bereichen verbleibt das filmbildende Polymer in seinem ursprünglichen unpolaren Zustand und ist daher in einem alkalischen wässrigen Entwickler nicht löslich. In den belichteten Bereichen sind die säurelabilen Gruppen gespalten worden, wodurch polare Gruppen freigesetzt sind. Dies bewirkt, dass das Polymer nun in alkalischen wässrigen Entwicklerlösungen gut löslich ist und daher der Resist bei der Entwicklung nur in den belichteten Bereichen von der Entwicklerlösung gelöst wird.

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst wie oben erläutert auf der ersten Schicht des Absorbermaterials eine Schicht des Resists erzeugt und mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschrieben, so dass ein Abbild in der zweiten Schicht erzeugt wird, das belichtete und unbelichtete Bereiche umfasst. Durch das Belichten mit dem Elektronenstrahl wird aus dem Fotosäurebildner eine starke Säure freigesetzt. Man erhält also zunächst ein latentes Bild der gewünschten Struktur. Anschließend wird der belichtete Resist erwärmt, im Allgemeinen auf Temperaturen im Bereich von 80 bis 150°C. Dabei werden die säurelabilen Gruppen unter dem Einfluss der Säure gespalten und der Resistfilm

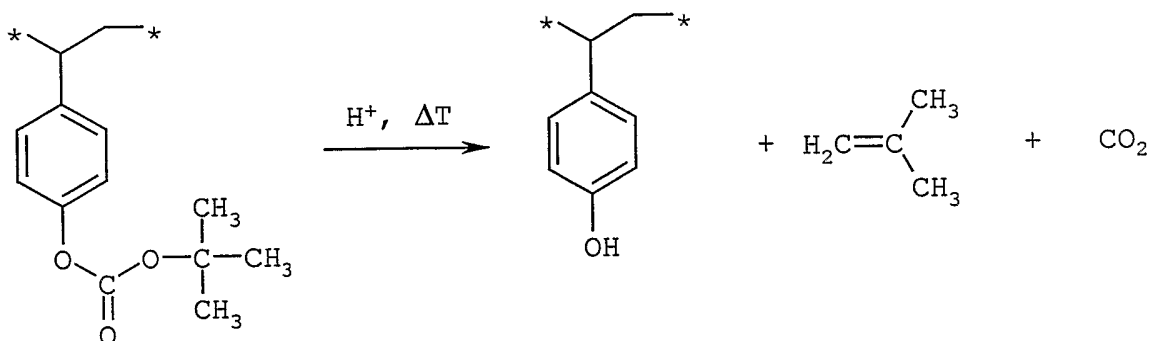
kontrastiert, d.h. die gewünschte Struktur chemisch in den Resistfilm eingepägt.

Die Spaltung des säurelabilen Restes unter Freisetzung einer polaren Gruppe ist im Folgenden beispielhaft an zwei bevorzugten Wiederholungseinheiten dargestellt. Im ersten Beispiel umfasst die Wiederholungseinheit eine tert.-Butylestergruppe, aus der unter Einwirkung von Säure eine Carboxylgruppe freigesetzt wird.



Im zweiten Beispiel umfasst die säurelabile Gruppe einen tert.-Butoxycarbonyloxyrest, welcher an eine phenolische Hydroxylgruppe gebunden ist. Unter Einwirkung von Säure wird als polare Gruppe daher eine saure Hydroxylgruppe freigesetzt.

20



Durch die chemische Verstärkung weist der Resist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber einer Belichtung mit dem Elektronenstrahl auf, weshalb sich die Belichtungszeiten verkürzen lassen. Dadurch können Standzeiteffekte, die beispielsweise

25

durch eine Diffusion der freigesetzten Säure oder durch Neutralisation der freigesetzten Säure durch aus der Umgebung eingetragene basische Verbindungen verursacht werden, wirksam zurückgedrängt werden.

5

Die Entwicklung des belichteten und kontrastierten Resistfilms folgt anschließend mit einem wässrigen alkalischen Entwickler, beispielsweise einer 2,38 %-igen wässrigen Tetramethylammoniumlösung. Derartige Entwickler können von kommerziellen Anbietern bezogen werden. In den belichteten Bereichen wird der Fotoresist durch den Entwickler abgelöst und das unter dem Fotoresist angeordnete Absorbermaterial freigelegt. Es erfolgt dann, wie oben beschrieben, wieder eine Übertragung der Struktur in die erste Schicht aus dem Absorbermaterial. Dazu wird das Absorbermaterial in den freiliegenden Abschnitten weggeätzt, vorzugsweise mit einem Plasma, beispielsweise einem Sauerstoff/Chlorplasma.

Das filmbildende Polymer kann bei dieser Ausführungsform lediglich aus ersten Wiederholungseinheiten aufgebaut sein, welche eine siliziumhaltige Gruppe umfassen, sowie vierten Wiederholungseinheiten, welche eine säurelabile Gruppe aufweisen. Ein derartiges filmbildendes Polymer eignet sich dann für die Herstellung von Fotomasken, wenn durch die erste Wiederholungseinheit bereits ein ausreichend hoher Gehalt an Siliziumatomen im filmbildenden Polymer enthalten ist. Durch den katalytischen Effekt der freigesetzten Säure sind für die Belichtung des Resists nur geringe Belichtungs Dosen erforderlich, das heißt, es werden kurze Belichtungszeiten und damit rasche Durchlaufzeiten bei der Maskenherstellung möglich.

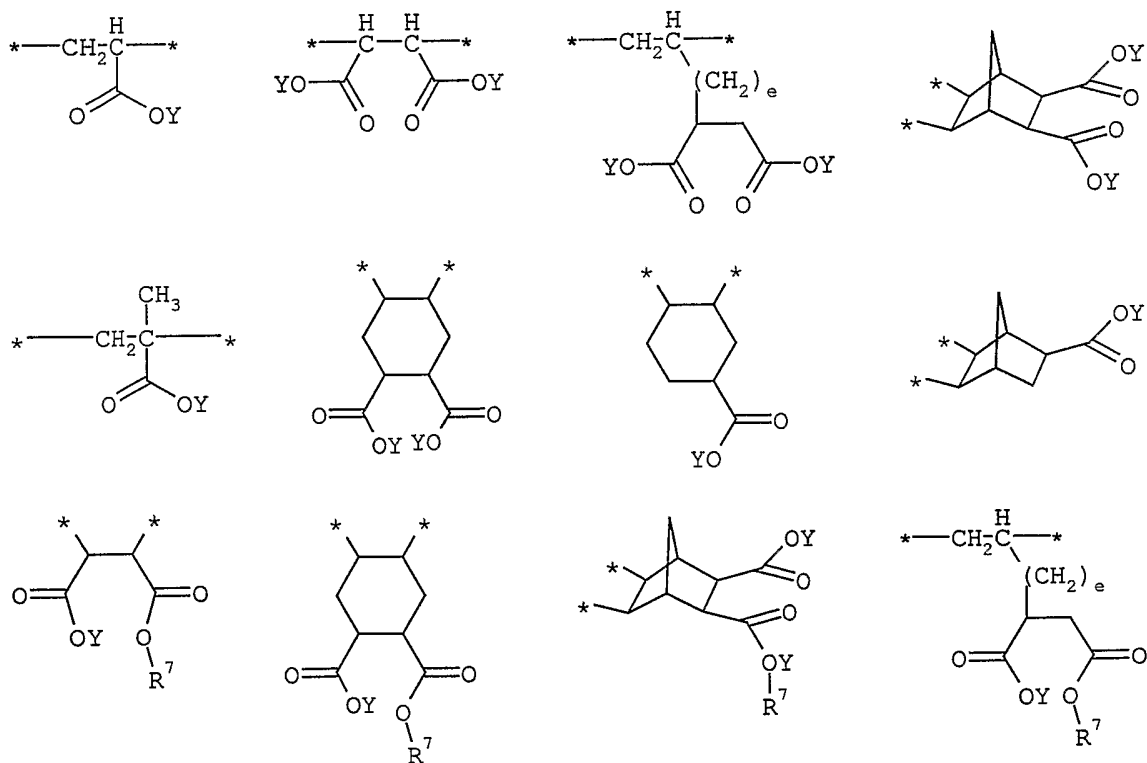
Die ersten und vierten Wiederholungseinheiten können durch zweite Wiederholungseinheiten ergänzt werden, die von inerten Comonomeren abgeleitet sind, insbesondere Acrylaten und Methacrylaten.

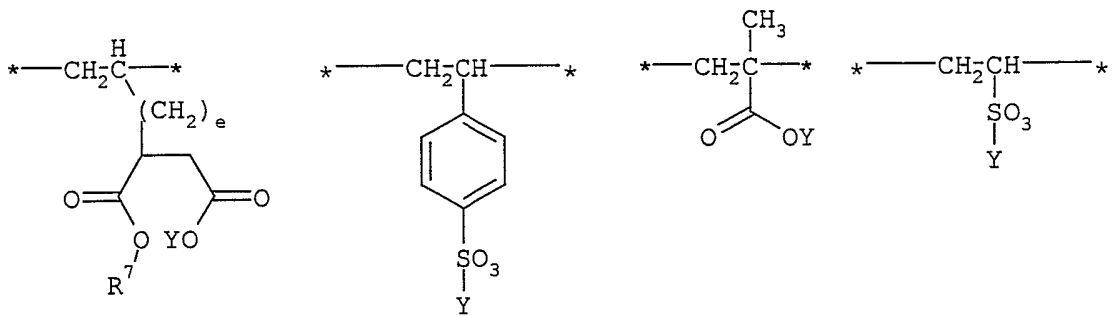
Sofern der Resist einer Nachverstärkungsreaktion zugänglich sein soll, kann das filmbildende Polymer zusätzlich auch

dritte Wiederholungseinheiten aufweisen, die eine Ankergruppe aufweisen.

Als Monomere, durch welche eine säurelabile Gruppe in das Polymer eingeführt werden kann, sind beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Maleinsäuremono- und -diester, Itaconsäuremono- und -diester, Norbornencarbonsäureester oder auch Norbornendicarbonsäuremono- und -diester geeignet. Entsprechende Wiederholungseinheiten des Polymers sind im weiteren dargestellt. Y steht dabei für einen durch Säure spaltbaren Rest, nach dessen Spaltung eine polare Gruppe, beispielsweise eine Carboxyl- oder eine Hydroxylgruppe freigesetzt wird. Als säurelabile Gruppen kommen zum Beispiel in Betracht: tert.-Alkylester-, tert.-Butoxycarbonyloxy-, Tetrahydrofuranyl-, Tetrahydropyranyl-, tert.-Butylether-, Lacton- oder Acetalgruppen. tert.-Butylester sind besonders bevorzugt. R⁷ steht für einen nicht säurelabilen Rest, beispielsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Ferner bezeichnet e eine ganze Zahl zwischen 1 und 10.

20





Der zusätzlich im Resist enthaltene Fotosäurebildner muss eine ausreichend hohe Empfindlichkeit für den Elektronenstrahl aufweisen, um eine für eine zügige Spaltung der säurelabilen Gruppen erforderliche Säuremenge freisetzen zu können. Als Fotosäurebildner können alle Verbindungen eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Säure freisetzen. Vorteilhaft werden Oniumverbindungen verwendet, wie sie zum Beispiel in der EP 0 955 562 A1 beschrieben sind. Der Fotosäurebildner ist im Resist in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten.

Eine weitere Möglichkeit, einen hohen Anteil an Siliziumatomen im Resist bereitzustellen, besteht darin, als filmbildendes Polymer ein Siloxan vorzusehen. Die Siloxane sind vorteilhaft mit seitenständigen Kohlenstoffketten substituiert, wobei die Kohlenstoffketten auch funktionelle Gruppen umfassen können, beispielsweise säurelabile Gruppen, die unter Einwirkung von Säure gespalten werden und polare Gruppen freisetzen, welche eine Erhöhung der Löslichkeit des Polymers in polaren alkalischen Entwicklern bewirken. Als säurelabile Gruppen können beispielsweise die bereits oben genannten Gruppen verwendet werden.

Die Herstellung derartiger Siloxane kann auf mehrere Arten erfolgen, etwa durch Aufpfropfen von reaktiven Monomeren auf siliziumhaltige Hauptkettenpolymere. Es kann dabei nur eine einzelne Verbindung als Monomer verwendet werden, oder auch mehrere verschiedene Monomere copolymerisiert werden. Der Aufbau der aus Kohlenstoffatomen gebildeten seitenständigen Polymerteilkette kann beispielsweise durch radikalische Poly-

merisation in Gegenwart von siliziumhaltigen Polymeren mit seitenständigen aliphatischen Gruppen erfolgen. Die Anknüpfung der aus Kunststoffatomen aufgebauten Polymerteilketten erfolgt dabei über eine Kettenübertragungsreaktion. Bei diesem Verfahren muss jedoch eine breite Verteilung des Molekulargewichts der Reaktionsprodukte in Kauf genommen werden. Eine gezielte Anbindung der polymeren Seitenkette an die siliziumhaltige Hauptkette ist ebenfalls nur schwer zu steuern.

10 Wesentlich definiertere Produkte erhält man durch eine katalytische Umsetzung von Hydrosiloxanverbindungen oder Hydrosilsesquioxanverbindungen mit Dienen in Gegenwart von Platin/Platinkomplexen und anschließender radikalischer oder anionischer Copolymerisation geeigneter ungesättigter Monomere.

15 Die Polymere des erfindungsgemäßen Fotoresists können auch durch Copolymerisation von Polymeren, welche in ihrer Hauptkette alternierende Silizium- und Sauerstoffatome aufweisen und bei denen eine ungesättigte Gruppe, wie eine Vinylphenylengruppe, seitenständig an die Hauptkette gebunden ist, mit

20 geeigneten ungesättigten Monomeren copolymerisiert werden, wobei die aus Kohlenstoffatomen gebildete Seitenkette erzeugt wird.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Polymere durch direkte katalytische Umsetzung von Hydrosiloxan- oder Hydrosilsesquioxanverbindungen mit reaktiven ungesättigten Oligomeren oder Polymeren.

Eine bevorzugte Klasse von Siloxanen, welche als filmbildendes Polymer im erfindungsgemäßen Resist geeignet sind, wird durch Verbindungen der Formel I gebildet.

R¹¹: Wasserstoff, Halogen, Pseudohalogen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

5 R¹²: Wasserstoff oder eine Polymerkette, wobei die Kette aus Kohlenstoffatomen gebildet ist;

R^s: Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine säurelabile Gruppe;

10 m, o: 0 oder eine ganze Zahl, die größer oder gleich 1 ist, wobei die Summe aus m und o größer als 10 ist;

n: eine ganze Zahl, die größer oder gleich 1 ist;

15 q: 0 oder eine ganze Zahl, die größer oder gleich 1 ist;

p: eine ganze Zahl, die größer oder gleich 1 ist;

20 wobei die durch die Indizes m, n und o gekennzeichneten, sich wiederholenden Einheiten in beliebiger Reihenfolge angeordnet sein können. n ist vorzugsweise kleiner als 20, q ist vorzugsweise 0 oder 1.

25 Bevorzugt wird m und o zwischen 25 und 500, insbesondere zwischen 50 und 500 gewählt. p wird bevorzugt zwischen 1 und 500, insbesondere bevorzugt zwischen 5 und 50 gewählt. Der Wert der Indizes wird dabei aus dem jeweiligen Maximum der Molekulargewichtsverteilung des im erfindungsgemäßen Resist enthaltenen Polymers bestimmt.

30

Die an die Siloxankette gebundenen Reste R⁸, R⁹, R¹⁰ sind bevorzugt eine Methylgruppe, eine Cyclohexylgruppe oder eine Phenylgruppe, wobei die Reste R⁸, R⁹ und R¹⁰ bei jedem Auftreten an der Siloxankette auch unterschiedliche Bedeutungen
35 aufweisen können. An der Siloxankette können auch polare Gruppen vorgesehen sein, welche durch säurelabile Gruppen geschützt sind. Ein Beispiel hierfür ist eine tert.-Butoxycarbonylphenoxygruppe. An die Siloxanhauptkette sind

seitenständig polymere Teilketten gebunden, deren Kette von Kohlenstoffatomen gebildet wird. Diese Seitenkette kann kleine unpolare Substituenten R^{11} tragen, wie Methylgruppen, Trichlormethylgruppen oder Nitrilgruppen. Ferner umfasst die
 5 polymere Seitenkette Gruppen R^s , die als säurelabile Gruppen ausgeführt sein können.

Die Seitenkette umfasst ferner einen Rest R^{12} , welcher die aus Kohlenstoffatomen gebildete seitenständige Kette fort-
 10 setzt. Es können hier unterschiedliche Monomere zum Einsatz gelangen. Beispiele sind Methylacrylate, Methylmethacrylate oder Styrolerivate. Diese Monomere können entweder in Form einer Blockcopolymerisation oder durch Copolymerisation mit den die Gruppe R^s enthaltenen Monomeren in die Seitenkette
 15 eingebaut werden.

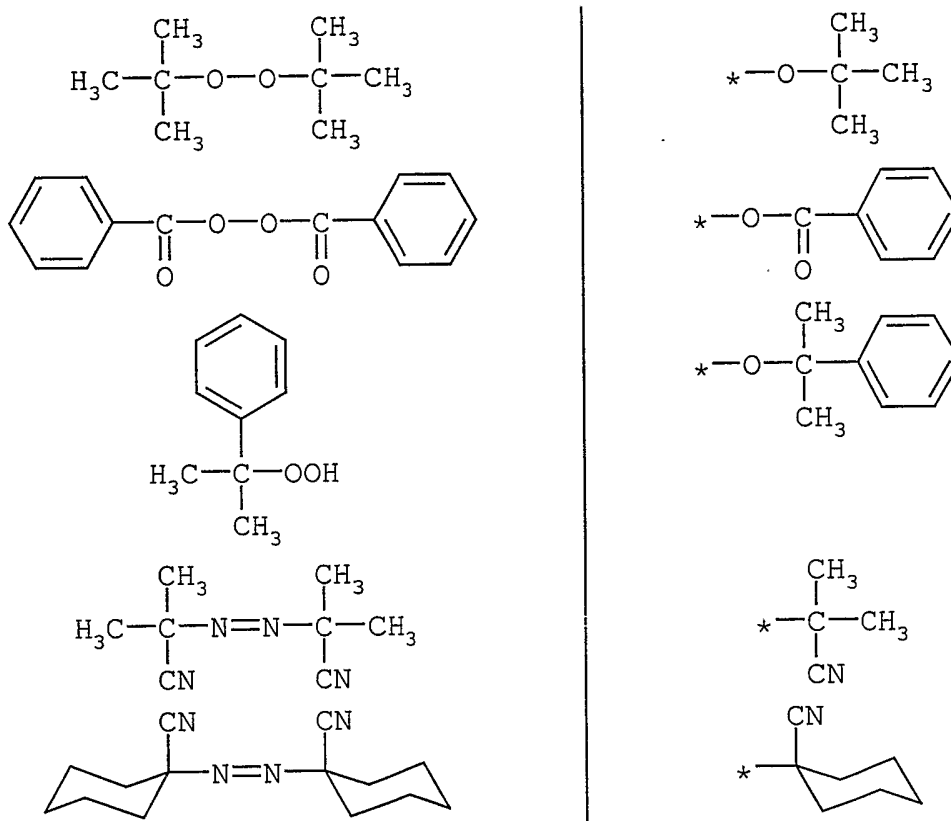
Die Anknüpfung der Seitenkette an die Siloxanhauptkette erfolgt durch die oben beschriebene Reaktion, beispielsweise durch Pfropfung oder durch Copolymerisation des mit einem po-
 20 lymerisierbaren Rest substituierten Siloxans mit den Monomeren, welche die seitenständige Kohlenstoffkette bilden.

Je nach Reaktionsbedingungen kann die Gruppe R^i ein Wasserstoffatom sein oder eine Initiatorgruppe, durch welche bei-
 25 spielsweise eine radikalische Polymerisation ausgelöst wurde, oder eine Polymerkette mit einer Initiatorgruppe. Beispiele für radikalische Initiatoren und aus diesen hervorgegangene Initiatorgruppen sind in Tabelle 1 angegeben.

30 Tabelle 1

Beispiele für radikalische Initiatoren und aus diesen hervorgegangene Initiatorgruppen R^i

Initiator für radikalische Polymerisation	Am Polymer verbleibende Gruppe R^i
$Na_2S_2O_8$	*-SO ₄ Na



5 Neben den gezeigten Initiatoren für eine radikalische Polymerisation können auch andere Diacylperoxide oder Azoverbindungen verwendet werden.

Als kationische Initiatoren eignen sich beispielsweise BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 sowie andere Lewisäuren. R^+ ist in diesem Fall meist ein Wasserstoffatom.

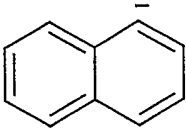
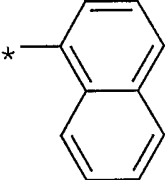
10

Beispiele für anionische Initiatoren sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Beispiele für anionische Initiatoren und aus diesen hervorgegangene Initiatorgruppen Rⁱ

5

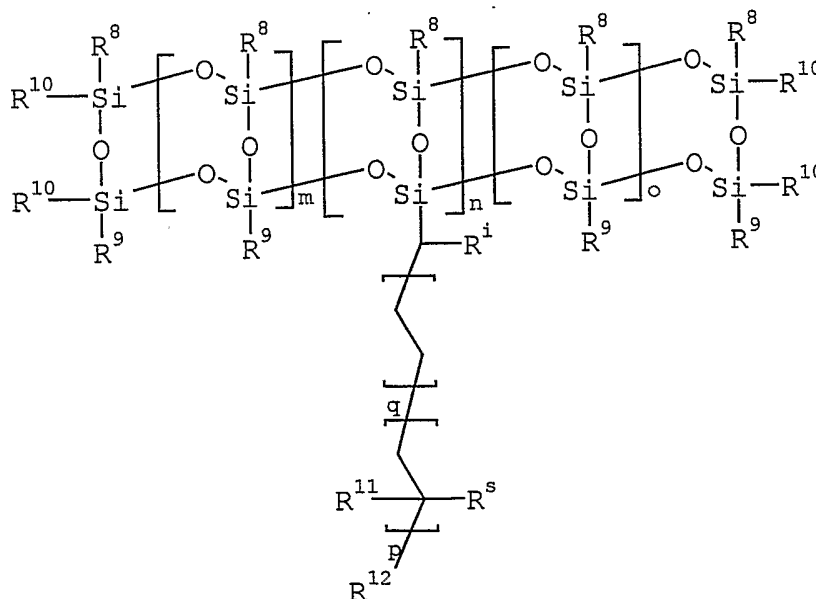
Initiatorklasse	Initiator	am Polymer verbleibende Gruppe R ⁱ
Alkoholate	$\text{K}^+ \text{ } ^-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$*-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Metallamide	$\text{Na}^+ \text{NH}_2^-$	$-\text{NH}_2$
Metallalkyle	$\text{Li}^+ \text{ } ^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	$\text{K}^+ \text{ } ^-\text{C}_{10}\text{H}_7$ 	

Der Anteil der Siliziumatome im Resist lässt sich noch weiter erhöhen, wenn das Siloxan als Silsesquioxan ausgeführt ist.

Ein Beispiel für geeigneten Silsesquioxane sind Verbindungen

10

der Formel II.



FORMEL II

Wobei die Rest R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^i und R^s sowie die Indizes m , n , o , p und q die bei Formel I angegebene Bedeutung aufweisen. Die von einem Silsesquioxan abgeleiteten Polymere lassen sich durch die gleichen Verfahren herstellen, wie oben
5 beschrieben.

In den Siloxanen bzw. Silsesquioxanen können die seitenständigen polymeren Kohlenstoffketten auch Ankergruppen aufweisen, die für eine Nachverstärkung des Resists zur Verfügung stehen. Hier können ebenso wie oben beschrieben, zum Beispiel
10 Carbonsäureanhydridgruppen eingeführt werden. Diese werden bei der Herstellung der polymeren Seitenkette durch Copolymerisation von Monomeren, wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Norbornendicarbonsäureanhydrid, Cyclohexandicarbonsäureanhydrid oder mit Acrylsäureanhydrid in die Seitenkette
15 eingeführt.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf eine beigefügte Figur näher erläutert. Gleiche Gegenstände sind dabei mit gleichen
20 Bezugszeichen bezeichnet. Die Figuren zeigen im Einzelnen:

- Fig. 1 eine Abfolge der Arbeitsschritte bei der Herstellung einer COG-Maske nach dem Stand der Technik;
25 Fig. 2 eine Abfolge der Arbeitsschritte beim erfindungsgemäßen Verfahren;
Fig. 3 eine Abfolge der Arbeitsschritte beim erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die Resiststrukturen
30 chemisch nachverstärkt werden.

Fig. 1 zeigt die Arbeitsschritte, welche beim Herstellen einer COG-Maske mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchlaufen werden. Auf einem transparenten Quarzsubstrat
35 1 wird zunächst durch Sputtern eine Schicht 2 aus Chrom aufgebracht. Auf die Chromschicht 2 wird eine Schicht aus Polymethylmethacrylat aufgebracht und anschließend mit einem fokussierten Elektronenstrahl belichtet. Bei der Entwicklung

mit einem organischen Lösungsmittel werden selektiv nur die Bereiche der PMMA-Schicht abgelöst, welche zuvor mit dem Elektronenstrahl belichtet worden waren. Man erhält daher nach der Entwicklung eine in Fig. 1a dargestellte Anordnung. Auf dem transparenten Quarzsubstrat 1 ist eine dünne Chromschicht 2 angeordnet auf welcher wiederum Stege 3 aus PMMA angeordnet sind. Zwischen den Stegen 3 befinden sich Gräben 4, welche den belichteten Abschnitten des Resists entsprechen und in welchen die Chromschicht 2 frei liegt. Wird die freiliegende Chromschicht nun mit einem Sauerstoff/Chlorplasma geätzt, wird nicht nur das in den Gräben freiliegende Material abgetragen, sondern auch Teile der Stege 3. Dadurch vergrößert sich, wie in Fig. 1b dargestellt, die Breite der Gräben 4 bzw. verringert sich die Breite der Stege 3. Entsprechend zur Breite der Stege 3 fällt auch die Breite der Absorberstrukturen 5 aus. Abschließend werden die Stege 3 aus PMMA entfernt, beispielsweise durch Veraschen im Sauerstoffplasma oder durch Ablösen mit einem geeigneten Lösungsmittel. Man erhält die in Fig. 1c im Querschnitt dargestellte Fotomaske. Auf dem Quarzsubstrat 1 sind Absorberstrukturen 5 aus Chrom angeordnet. Die Absorberstrukturen 5 weisen eine geringere Breite auf als die ursprünglich im Resist erzeugten Stege 3 (Fig. 1a). Durch das Ätzen muss bei dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik also ein Strukturverlust in Kauf genommen werden.

25

In Fig. 2 sind die Verfahrensschritte für eine Herstellung der Fotomaske mit einem siliziumhaltigen Resist dargestellt. Zunächst wird wie bei Fig. 1 erläutert, auf einem Quarzsubstrat 1 eine dünne Schicht aus einem Absorbermaterial (z.B. Chrom) aufgebracht. Auf die Chromschicht 2 wird anschließend eine Schicht eines siliziumhaltigen Resists aufgebracht und mit einem fokussierten Elektronenstrahl eine Struktur in die Resistschicht eingeschrieben. Durch die Belichtung mit dem Elektronenstrahl erfolgt eine Modifikation des im Resist enthaltenen filmbildenden Polymers. Dabei erfolgt entweder eine Fragmentierung des Polymers in kleinere Bruchstücke oder es erfolgt, in Kombination mit einem anschließenden Temperaturschritt, eine Freisetzung von polaren Gruppen am Polymer

35

durch Spaltung säurelabiler Gruppen. Der belichtete Resist wird anschließend entwickelt. Dazu wird entweder ein organisches Lösungsmittel verwendet, in welchem die Polymerfragmente löslich sind oder es wird ein wässrig alkalischer Entwickler verwendet, in welchem die polare Form des Polymers löslich ist. Man gelangt zu einem in Fig. 2a dargestellten Aufbau. Auf einem Quarzsubstrat 1 ist eine dünne Schicht aus Chrom angeordnet, auf welche wiederum Stege 3 aus dem Resistmaterial angeordnet sind. Zwischen den Stegen 3 befinden sich wiederum Gräben 4, in welchen das Chrom der Chromschicht 2 frei liegt. Das in den Gräben 4 freiliegende Chrom wird nun wiederum mit einem Plasma weggeätzt. Dabei werden die im filmbildenden Polymer enthaltenen Siliziumatome in Siliziumdioxid überführt, welches eine schützende Schicht 6 ausbildet, welche einen Angriff des Plasmas auf die darunter liegenden Abschnitte 7 der Chromschicht verhindert. Da die Abschnitte 6 aus Siliziumdioxid weitgehend gegen das Plasma inert sind, erfolgt kein Strukturverlust beim Abtrag der in den Gräben 4 freiliegenden Abschnitte der Chromschicht 2, so dass die Breite der schützenden Abschnitte 6 weitgehend der Breite der Stege 3 entspricht (Fig. 2b). Abschließend werden die Abschnitte 6 entfernt. Dies kann beispielsweise nasschemisch mit üblichen, kommerziell angebotenen Strippern erfolgen. Diese Stripper sind im Allgemeinen stark alkalische organische Reagentien. Man erhält die in Fig. 2c im Querschnitt dargestellte Chrommaske. Auf einem Quarzsubstrat 1 sind Absorberstrukturen 5 angeordnet, deren Breite weitgehend der Breite der Resiststege 3 entspricht.

Ein eventuell auftretender Strukturverlust kann ausgeglichen werden, indem der strukturierte Resist chemisch nachverstärkt wird. Die bei dieser Verfahrensvariante durchlaufenden Schritte sind in Fig. 3 dargestellt. Fig. 3a entspricht dabei dem Zustand, wie er auch in Fig. 2a dargestellt ist. Der Resist umfasst jedoch hier ein Polymer, welches Ankergruppen zur Anknüpfung eines Nachverstärkungsagens aufweist. Fig. 3a zeigt ein transparentes Quarzsubstrat 1, auf welchem wiederum eine dünne Chromschicht 3 angeordnet ist, auf welcher wieder-

um Stege 3 angeordnet sind, die jedoch ein Polymer enthalten, welches Ankergruppen umfasst. Da in diesem Fall nachträglich siliziumhaltige Gruppen in das Polymer eingeführt werden, kann auch ein siliziumfreies Polymer für die Herstellung der Stege 3 verwendet werden. Auf die in Fig. 3a dargestellte Resiststruktur wird nun eine Lösung eines Nachverstärkungssagens gegeben. Das Nachverstärkungssagens wird an die Ankergruppen des Polymers gebunden, wodurch eine Volumenzunahme der Stege 3 bewirkt wird. Dadurch wachsen die Stege 3, wie in Fig. 3b gezeigt, in ihrer Breite und Höhe an. Die Stege 3 weisen also nun eine im Vergleich zum in Fig. 3a gezeigten Zustand vergrößerte Breite und die Gräben 4 entsprechend eine verringerte Breite auf. Wird nun in den in den Gräben 4 freiliegenden Bereichen die Chromschicht mit einem Plasma geätzt, kann ein durch einen geringfügigen Angriff des Plasmas auf das Material der Stege 3 verursachter Verlust der Breite der Stege 3 ausgeglichen werden. Der durch die chemische Nachverstärkung erhaltene Strukturvorhalt wird durch das Plasma abgetragen, so dass nach dem Ätzen, wie in Fig. 3c dargestellt, die Stege 3 wieder eine im Vergleich zur Fig. 3b geringere Breite aufweisen. Im Gegensatz zu den in Fig. 1a dargestellten Verfahren kann der durch die Nachverstärkung erreichte Zuwachs in der Breite der Stege 3 jedoch so gesteuert werden, dass die Absorberstrukturen 5 in der gewünschten Breite erhalten werden. Abschließend erfolgt wiederum ein Abtrag der Resiststege 3, beispielsweise mit einem geeigneten Stripper, so dass man zu der in Fig. 3d dargestellten Maske gelangt. Auf einem Quarzsubstrat 1 sind Absorberstrukturen 5 dargestellt, die eine ähnliche Breite aufweisen, wie die in Fig. 3a dargestellten Resiststege 3.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fotomasken für die optische Lithografie, wobei:

- 5 ein transparentes Substrat bereitgestellt wird,
auf dem transparenten Substrat eine erste Schicht aus einem Absorbermaterial abgeschieden wird,
auf der ersten Schicht eine Schicht eines Resists für die Elektronenstrahlolithografie aufgebracht wird, welcher mindestens
10 tens umfasst:

ein filmbildendes Polymer, welches Siliziumatome umfasst; und ein Lösungsmittel.

- 15 und im Resist enthaltenes Lösungsmittel verdampft wird, so dass eine zweite Schicht erhalten wird, welche das filmbildende Polymer enthält,
die zweite Schicht mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschrieben wird, so dass ein Abbild in der zweiten Schicht
20 erzeugt wird, das belichtete und unbelichtete Bereiche umfasst,
auf die zweite Schicht ein Entwickler gegeben wird, welcher die belichteten Bereiche des Abbilds löst, so dass ein strukturierter Resist mit einer Struktur erhalten wird, in welcher
25 die unbelichteten Bereiche Stege und die belichteten Bereiche zwischen den Stegen angeordnete Gräben bilden, und die Struktur des strukturierten Resists in die erste Schicht aus dem Absorbermaterial übertragen wird.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Polymer neben zumindest einer weiteren Wiederholungseinheit erste Wiederholungseinheiten umfasst, die zumindest eine seitenständige siliziumhaltige Gruppe tragen.

- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das filmbildende Polymer als weitere Wiederholungseinheit zweite Wiederholungseinheiten umfasst, die abgeleitet sind von einem Comono-

mer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, welche gebildet ist aus Alkylestern der (Meth)acrylsäure.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
5 das filmbildende Polymer als weitere Wiederholungseinheiten
dritte Wiederholungseinheiten umfasst, welche Ankergruppen
enthält, und auf den strukturierten Resist ein Nachverstär-
kungsagens gegeben wird, welches eine Gruppe umfasst, die an
die Ankergruppen koordinieren kann, das Nachverstärkungsagens
10 für eine bestimmte Zeit auf dem strukturierten Resist belas-
sen wird, so dass das Nachverstärkungsagens an das Polymer
gebunden wird, und wobei eine nachverstärkte Struktur erhal-
ten wird,
gegebenenfalls überschüssiges Nachverstärkungsagens entfernt
15 wird, und
die nachverstärkte Struktur in die erste Schicht aus dem Ab-
sorbermaterial übertragen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das weitere Comonomer ein
20 zumindest einfach ungesättigtes Carbonsäureanhydrid ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Nachverstär-
kungsagens siliziumhaltige Gruppen umfasst.

25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
das filmbildende Polymer als weitere Wiederholungseinheit
vierte Wiederholungseinheiten aufweist, die zumindest eine
säurelabile Gruppen umfassen, welche unter Einwirkung von
Säure gespalten wird und eine Gruppe freisetzen, die eine Er-
30 höhung der Löslichkeit des filmbildenden Polymers in wässri-
gen alkalischen Entwicklern bewirkt, und weiter ein Fotosäu-
rebildner im Resist enthalten ist, und nach dem Erzeugen des
Abbilds mit einem Elektronenstrahl der Resist erwärmt wird,
so dass in den belichteten Bereichen die säurelabilen Gruppen
35 am Polymer gespalten werden, und der Entwickler ein wässriger
basischer Entwickler ist, in welchem das polare Polymer lös-
lich ist und das unpolare Polymer unlöslich ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Polymer ein Siloxan ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Siloxan ein Silses-
5 quioxan ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei an das Siloxan Gruppen gebunden sind, die eine Ankergruppe umfassen und/oder eine säurelabile Gruppe, die unter Einwirkung von Säure gespalten wird und eine Gruppe freisetzt, die eine Erhöhung der
10 Löslichkeit des Siloxans in polaren alkalischen Entwicklern bewirkt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
15 die Struktur durch Ätzen mit einem Plasma in die erste Schicht übertragen wird.

