



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 20 660 B4** 2006.06.14

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 20 660.7**
(22) Anmeldetag: **27.04.2001**
(43) Offenlegungstag: **21.11.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03F 7/26** (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Infineon Technologies AG, 81669 München, DE

(74) Vertreter:
Zimmermann & Partner, 80331 München

(72) Erfinder:
**Sebald, Michael, 91085 Weisendorf, DE; Richter,
Ernst, 91058 Erlangen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 44 10 441 A1
DE 42 07 263 A1
US 60 57 084 A
US 56 50 261 A
EP 004 94 383 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht, umfassend die Schritte:

- a) ein Substrat wird bereitgestellt, auf dem zumindest in Teilbereichen eine Photolackschicht aufgebracht ist, wobei die Photolackschicht
 - aa) ein filmbildendes Polymer, das Molekülgruppen umfasst, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilösliche Gruppen überführt werden können, und
 - ab) einen Photobasengenerator, der bei Bestrahlung mit Licht aus einem definierten Wellenlängenbereich eine Base freisetzt, umfasst,
- b) die Photolackschicht wird in Teilbereichen mit Licht aus dem definierten Wellenlängenbereich bestrahlt,
- c) die Photolackschicht wird über einen bestimmten Zeitraum mit einer Säure in Kontakt gebracht, wobei die Säure in die Photolackschicht diffundiert,
- d) die Photolackschicht wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der die sauer katalysierte Abspaltungsreaktion erfolgt,
- e) die Photolackschicht wird entwickelt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Strukturieren einer Photolackschicht.

[0002] In der Halbleitertechnologie spielen photolithographische Verfahren zur Erzeugung integrierter Schaltungen auf einem Halbleitersubstrat eine zentrale Rolle. In diesen Verfahren werden typischerweise Photolackschichten auf die Oberfläche eines zu strukturierenden Substrats aufgebracht und anschließend durch Belichtung mit Strahlung aus einem geeigneten Wellenlängenbereich strukturbelichtet. Die Strukturbelichtung erfolgt dabei mittels einer Lithographiemaske, durch welche die Struktur, die in das Substrat übertragen werden soll, vorgegeben wird. Die belichteten Bereiche der Photolackschicht werden durch die Belichtung chemisch modifiziert und so ihre Polarität verändert. Dadurch weisen die belichteten und unbelichteten Bereiche des Photolacks gegenüber einem entsprechenden Entwickler unterschiedliche Löslichkeiten auf. Dies wird in dem anschließenden Entwicklungsschritt zur selektiven Entfernung der belichteten oder unbelichteten Bereiche ausgenutzt. Die auf dem Substrat verbleibenden Bereiche der Photolackschicht dienen in dem folgenden Strukturierungsschritt als Maske, welche die darunterliegende Substratschicht vor einem Materialabtrag oder einer Materialveränderung schützt. Ein solcher Strukturierungsschritt kann z.B. eine Plasmaätzung, eine nasschemische Ätzung oder eine Ionenimplantation sein.

[0003] Als Photolacke bzw. Photoresists haben sich sowohl bei den nass entwickelbaren Einlagenresists als auch bei den ganz oder teilweise trocken entwickelbaren Zweilagensystems chemisch verstärkte Resists (chemical amplification resists; CAR) besonders bewährt. Bei diesen Photolacken kommen Photosäuregeneratoren als photosensitive Verbindungen zum Einsatz. Eine Übersicht zu diesem Thema gibt H.Ito in Solid State Technology, Juli 1996 S. 164 ff. In einer ausgewählten Gruppe dieser Systeme wird die Löslichkeitsmodifikation durch das Prinzip der säurekatalysierten Spaltung erreicht. Dieses Prinzip kann sowohl in positiv als auch in negativ arbeitenden Resists zur Anwendung kommen.

[0004] Im Falle eines Positivresists wird aus einer unpolaren chemischen Gruppe, beispielsweise einer Carbonsäure-tert.-butylestergruppe, in Gegenwart einer photolytisch erzeugten Säure in einem Heizschritt eine polare Molekülgruppe, beispielsweise eine Carbonsäure, gebildet. Weitere Beispiele für unpolare "blockierte" Gruppen, die durch säurekatalysierte Reaktionen in korrespondierende polare Gruppen umgewandelt werden können, sind die tert.-Butoxycarbonyloxy- (t-BOC) oder Acetalgruppen. Durch die Umwandlung der unpolaren Gruppe in die korrespondierende polare Gruppe erfährt der Resist in den zuvor bestrahlten Bereichen eine Polaritätsänderung und wird so gegenüber einem polaren, wässrig-alkalischen Entwickler löslich. Dadurch können die belichteten Bereiche des Photoresists selektiv durch den Entwickler entfernt werden.

[0005] Im Gegensatz dazu wird in Negativresists durch die Belichtung eine Reduzierung der Löslichkeit des Photoresists in den belichteten Bereichen bewirkt. Um dies zu erreichen, weisen negativ arbeitende Photoresists in der Regel quervernetzbare Gruppen auf, die unter dem Einfluß von Bestrahlung Quervernetzungsreaktionen eingehen können. Durch die Quervernetzung wird die Löslichkeit der belichteten Bereiche des Photoresists in einem entsprechenden Entwickler herabgesetzt. Die quervernetzbaren Gruppen können entweder direkt an das Basispolymer gebunden sein oder als separate Quervernetzungskomponente im Photoresist vorliegen. In chemisch verstärkten, negativ arbeitenden Photolacken werden sauer-katalytisch quervernetzbare Gruppen verwendet, die von der photolytisch freigesetzten Säure aktiviert werden.

[0006] Aufgrund der immer höher werdenden Integrationsdichte in der Halbleitertechnologie ist die Genauigkeit, mit der das Resistprofil nach der Entwicklung auf einer zu strukturierenden Oberfläche erzeugt werden kann, von entscheidender Bedeutung. Das Resistprofil wird zum einen während der Belichtung durch die Lichtverteilung physikalisch eindeutig vordefiniert. Zum anderen wird es durch die Verteilung der durch die Belichtung photochemisch erzeugten Komponenten chemisch in die Resistschicht übertragen.

[0007] Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Resistmaterialien ist jedoch eine völlig unverfälschte Übertragung des durch die Lithographiemaske vorgegebenen Musters in das Resistprofil nicht möglich. Hier spielen insbesondere Interferenzeffekte und Lichtstreuung in dem Photoresist eine große Rolle. Aber auch die auf die Belichtung folgenden Schritte, wie z.B. die Entwicklung, beeinflussen die Qualität der Resistprofile. Die Qualität der Resistprofile wird wesentlich durch die Profilflanken bestimmt. Um in nachfolgenden Prozessschritten eine möglichst präzise Oberflächenstrukturierung zu erzielen, d.h. eine möglichst hohe Auflösung zu gewährleisten, wäre es ideal, wenn nach der Entwicklung des Photoresists nahezu senkrechte, glatte Profilflanken im Resistprofil erhalten werden könnten.

[0008] Negativ auf die zu erreichende Steilheit der Profilflanken wirkt sich das Lichtintensitätsprofil aus, das

sich bei der Belichtung im Photolack einstellt. Dieses charakteristische Intensitätsprofil, das auch "areal image" genannt wird, ist auf die im Photolack bei der Belichtung auftretende Lichtstreuung und Lichtabsorption zurückzuführen. Da der Photolack einen gewissen Anteil der einfallenden Strahlung absorbiert, nimmt die beobachtete Strahlungsintensität mit zunehmender Schichtdicke im Photolack ab. Folglich sind die oberflächennahen Bereiche der Photoresistschicht stärker belichtet. Dies führt bei Negativresists zu einer stärkeren Quervernetzung in den oberflächennahen Bereichen, die somit eine geringere Löslichkeit aufweisen als die oberflächenfernen Bereiche. In der anschließenden Entwicklung des belichteten Photoresists werden somit die oberflächenfernen Bereiche der Photoresistschicht stärker gelöst als die darüberliegenden oberflächennahen Bereiche, wodurch die Qualität der Profilflanken und somit die Auflösung verschlechtert wird.

[0009] Ein weiteres Problem bei Photolacken, in denen eine Löslichkeitsmodifikation durch Quervernetzungsreaktionen erreicht wird, liegt darin, dass im Zuge der Quervernetzungsreaktion ein dreidimensionales Netzpolymer in der Photoresistschicht ausgebildet wird. Dieses Netzpolymer weist gegenüber dem ursprünglichen, linearen schichtbildenden Polymer ein verändertes Entwicklungsverhalten auf, wodurch die einheitliche Auflösung der Photolackschicht entlang der Belichtungsgrenze erschwert wird. Dies führt zu "rauhem", d.h. ungenau definierten, z.B. ausgefranzten, Profilflanken.

Stand der Technik

[0010] Dokument US6057084 beschreibt einen Prozess, bei dem die Schrumpfung von in einem Photoresist geformten photolithographischer Strukturen verringert werden soll. Zu diesem Zweck wird der Photoresist nach einem strukturerzeugenden Entwicklungsschritt einem Material ausgesetzt, das aus der Gruppe bestehend aus zumindest einem Amin, zumindest einem Amid, zumindest einem Aldehyd und Stickstoff ausgewählt ist.

[0011] Dokument US5650261 beschreibt eine Zusammensetzung eines positiven Photoresists, mittels derer quervernetzte Bilder hergestellt werden sollen. Die Zusammensetzung enthält ein filmbildendes, Polymer enthaltendes säurehärtendes Harzsystem.

Aufgabenstellung

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht bereitzustellen, welches die oben beschriebenen Nachteile verringert bzw. ganz vermeidet. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine hohe Übertragungsgenauigkeit der durch die Lithographiemaske vorgegebenen Struktur in eine negativ arbeitende Photolackschicht erreicht wird.

[0013] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen und der Beschreibung.

[0014] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Strukturieren einer Photolackschicht bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst: Ein Substrat wird bereitgestellt, auf dem zumindest in Teilbereichen eine Photolackschicht aufgebracht ist. Die Photolackschicht umfasst ein filmbildendes Polymer, das Molekülgruppen umfasst, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilösliche Gruppen überführt werden können, und einen Photobasengenerator, der bei Bestrahlung mit Licht aus einem definierten Wellenlängenbereich eine Base freisetzt. Die Photolackschicht wird in Teilbereichen mit Licht aus dem definierten Wellenlängenbereich bestrahlt. Die Photolackschicht wird über einen bestimmten Zeitraum mit einer Säure in Kontakt gebracht, wobei die Säure in die Photolackschicht diffundiert. Die Photolackschicht wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der die sauer katalysierte Abspaltungsreaktion erfolgt. Die Photolackschicht wird entwickelt. In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es unerheblich, ob die Photolackschicht nach der Bestrahlung mit der Säure in Kontakt gebracht wird, oder ob dies vor der Bestrahlung erfolgt. Bevorzugt ist es jedoch, dass die Säurebehandlung nach der Belichtung erfolgt.

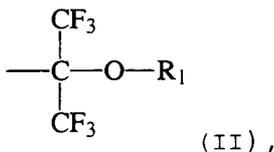
[0015] Der Begriff "alkalilösliche Gruppen" umfasst im Rahmen dieser Erfindung alle Gruppen, welche die Löslichkeit des filmbildenden Polymers in alkalischen Lösungen erhöhen. Unter diesen Begriff fallen somit insbesondere polare, funktionelle Gruppen, wie z.B. Carboxyl-, Hydroxyl- und Carboxamidgruppen, oder Gruppen, die diese funktionellen Gruppen aufweisen. Weiterhin sind unter diesem Begriff solche Gruppen zu verstehen, die nicht nur zu einer erhöhten Alkalilöslichkeit des Polymers beitragen, sondern auch solche, die zusätzlich noch die Transparenz des Polymers – und damit der Photolackschicht – für Licht mit sehr kurzen Wellenlängen erhöhen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass diese Gruppen teilweise oder ganz fluoriert sind.

Eine geeignete Gruppe ist z.B. die 1,1,1,3,3,3,-Hexafluoro-2-hydroxyisopropylgruppe, durch die die Transparenz des Polymers bei einer Wellenlänge von 157 nm erhöht wird.

[0016] Unter Molekülgruppen, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilöslichen Gruppen überführt werden können, sind säurelabile Gruppen zu verstehen, die eine nur geringe Alkalilöslichkeit besitzen und durch die Einwirkung von Säuren, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Temperaturbehandlung, ein Molekülfragment abspalten, wobei die alkalilöslichen Gruppen am oder in dem Polymer freigesetzt werden. Unter diesen Begriff fallen somit säurelabile Schutzgruppen wie sie regelmäßig bei Positivresists zum Einsatz kommen. Dabei können alle gängigen säurelabilen Schutzgruppen zum Einsatz kommen, wie z.B. Estergruppen, Ethergruppen, cyclische oder acyclische Acetalgruppen, cyclische oder acyclische Ketalgruppen, Silylether oder auch Cyanhydrine. Beispiele geeigneter Schutzgruppen sind z.B. in den US-Patentschriften 5,932,391 oder 6,114,086 aufgeführt. In diesem Sinn ist auch der Begriff „durch die photolytisch erzeugte Säure katalysierte Abspaltungsreaktion zu verstehen, d.h. daß die Abspaltungsreaktion unter Einwirkung der photolytisch freigesetzten Säure erfolgt.

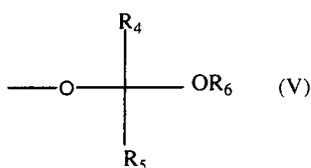
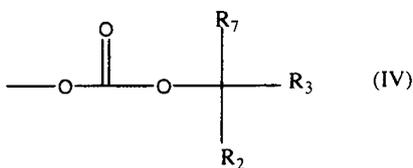
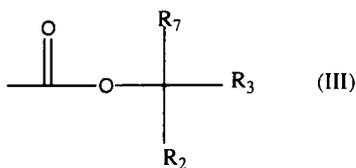
[0017] Besonders bevorzugte säurelabile Molekülgruppen in der vorliegenden Erfindung sind Ethergruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylether, insbesondere tert.-Butylether, Tetrahydrofuranylether und/oder Tetrahydropyranylether. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Carboxylsäureestern ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylester, insbesondere tert.-Butylester, Tetrahydrofuranylester, Tetrahydropyranylester, Alkylcyclohexylester und/oder Adamantylester. Ebenfalls bevorzugte säurelabile Molekülgruppen sind cyclische oder acyclische Ketale, cyclische oder acyclische Acetale oder Butoxycarbonyloxy-Gruppen.

[0018] Besonders bevorzugt sind säurelabile Molekülgruppen der allgemeinen Struktur gemäß Formel II



wobei R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus tert.-Alkyl-, insbesondere tert.-Butyl-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, tert.-Butoxycarbonyloxy- oder Acetalgruppen. Diese säurelabilen Molekülgruppen bieten den Vorteil, dass die am Polymer verbleibenden alkalilöslichen Gruppen zumindest teilweise fluoriert sind, wodurch die Absorption des filmbildenden Polymers im kurzwelligen Bereich reduziert wird.

[0019] Ebenfalls bevorzugte säurelabile Molekülgruppen sind Gruppen der allgemeinen Struktur gemäß Formel III, IV oder V



wobei R_7 , R_2 , und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und vorzugsweise R_7 , R_2 und R_3 Methyl sind und R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, mit der Bedingung, dass

nur R₄ oder R₅ Wasserstoff sein kann und R₆ nicht Wasserstoff ist.

[0020] Neben den säurelabilen Gruppen können weitere Gruppen im Polymer vorhanden sein, die die lithographischen Eigenschaften oder die Ätzresistenz des Photolacks verbessern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer zusätzlich noch weitere reaktive Gruppen, wie z.B. Anhydrid- oder Succinanhidridgruppen, auf. Diese reaktiven Gruppen ermöglichen eine nachträgliche chemische Behandlung, wie z.B. eine chemische Aufweitung der Maske durch eine Silylierungsreaktion. Durch eine solche chemische Nachbehandlung kann die kritische Dimension (CD), die in dem lithographischen Verfahren erreicht werden kann, weiter verringert werden.

[0021] Für die vorliegende Erfindung ist die Natur der Hauptkette des filmbildenden Polymers von geringer Bedeutung. In Frage kommen somit alle regelmäßig in Photoresists zum Einsatz kommenden Polymertypen. Geeignet sind z.B. Polymere mit reinen Kohlenstoffhauptketten, die z.B. durch Polymerisation von ungesättigten Monomeren wie Styrolen, Acrylaten oder Methacrylaten erhalten werden können. Ebenfalls geeignet sind Polymere mit Heteroatomen in den Hauptketten, wie z.B. Polysiloxane, Polyether oder Polyester. Die Hauptkette kann dabei zur Verbesserung der Transparenz des Polymers bei niedrigen Wellenlängen teilweise oder ganz aus fluorierten Bausteinen aufgebaut sein.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Base aus dem Photobasengenerator durch Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 150 bis 450 nm freigesetzt.

[0023] Besonders bevorzugt ist es dabei, dass das Polymer im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 450 nm eine an den Photobasengenerator angepasste Absorption aufweist. Dadurch wird die Effizienz des Photobasengenerators in dem Photoresist weiter gesteigert.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Photobasengenerator ausgewählt aus der Gruppe umfassend O-Acyloxime, insbesondere O-Phenylacetyl-2-acetonaphthonoxim, Benzoyloxycarbonyl-Derivate, insbesondere O-Nitrobenzyl-N-cyclohexylcarbamate, und Nifedipine, insbesondere N-Methylnifedipine. Diese Photobasengeneratoren sind besonders geeignet, da sie bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht aus dem Wellenlängenbereich von 150 bis 450 nm (DUV; deep-ultraviolett) eine Base freisetzen. Andere gängige Photobasengeneratoren können aber ebenfalls eingesetzt werden. Weitere Beispiele geeigneter Photobasengeneratoren sind z.B. in der US-Patentschrift US-5,650,261 aufgelistet.

[0025] Prinzipiell kann jede Methode zum in Kontakt bringen der Säure mit der Photolackschicht verwendet werden, bei der das Eindiffundieren der Säure in die Photolackschicht ermöglicht wird. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Photolackschicht einem säurehaltigen Gas ausgesetzt. Dabei kann das Gas nur aus der Säure selbst bestehen oder zusammen mit einem inerten Trägergas verwendet werden. Zum Beispiel kann als Trägergas ein Edelgas, z.B. Helium oder Argon, oder Stickstoff verwendet werden. Diese Varianten bieten den Vorteil, dass ein Wechsel von einer inerten Atmosphäre zu einer sauren Atmosphäre apparativ besonders einfach zu bewerkstelligen ist.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Photolackschicht mit einer Flüssigkeit benetzt, welche die Säure umfasst. Dabei kann die Flüssigkeit die Säure selbst oder eine Lösung der Säure in einem oder mehreren Lösungsmitteln sein. Dabei kommen als Säuren all jene Verbindungen in Betracht, die in die jeweils verwendete Photolackschicht eindiffundieren können, d.h. in dieser löslich sind, und die photolytisch erzeugte Base neutralisieren sowie die säurelabilen Schutzgruppen abspalten können.

[0027] Um die sauer katalysierte Abspaltungsreaktion in der Photoresistschicht auszulösen oder zu vervollständigen, wird in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens die Photolackschicht nach dem in Kontakt bringen mit der Säure auf eine Temperatur zwischen 80 bis 250°C erhitzt.

[0028] Zum Entwickeln der belichteten Photolackschicht werden vorzugsweise alkalische Lösungen verwendet. Als Lösungsmittel kommt hier vorzugsweise Wasser zum Einsatz. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Entwicklerlösung eine Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser verwendet.

[0029] Für die Verbesserung der Auflösung ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Kombination von Photobasengenerator und Säurebehandlung von entscheidender Bedeutung. Ohne daran gebunden sein zu wollen, wird vermutet, daß durch die Belichtung die Base aus dem Photobasengenerator in der Photolack-

schicht freigesetzt wird. In den unbelichteten Bereichen bleibt der Photobasengenerator hingegen unzersetzt. In den belichteten Bereichen nimmt die Konzentration an photolytisch erzeugter Base mit zunehmender Tiefe in der Photoresistschicht ab. Die mit der Photoresistschicht in Kontakt gebrachte Säure diffundiert in die Lack-schicht ein. Hierbei stellt sich ebenfalls ein Verteilungsgradient ein, so dass in den oberflächennahen Bereichen der Photoresistschicht eine höhere Konzentration an Säure vorliegt als in den oberflächenfernen Bereichen. In den belichteten Bereichen kommen so die photolytisch erzeugte Base und die eindiffundierte Säure in Kontakt und können sich dort gegenseitig neutralisieren. Durch den Heizschritt wird in den belichteten Bereichen zum einen die Neutralisationsreaktion ausgelöst oder vervollständigt, zum anderen kann die Säure die Abspaltung säurelabiler Schutzgruppen vom Polymer bewirken. In den unbelichteten Bereichen kommt es hingegen lediglich zu der Abspaltung der säurelabilen Schutzgruppen. Aufgrund der Neutralisation der Säure durch die photolytisch erzeugte Base werden in den belichteten Bereichen die säurelabilen Schutzgruppen nur in einem geringen Umfang abgespalten. Dies hat zur Folge, dass die Polarität, und somit die Löslichkeit, der Photolackschicht dort ebenfalls nur in einem geringen, unwesentlichen Umfang zunimmt. Durch das Zusammenwirken der photolytisch erzeugten Base und der eindiffundierten Säure in den belichteten Bereichen wird der Polaritätssprung entlang der Belichtungsgrenze wesentlich schärfer und es kommt zu einer Aufsteilung der Profilflanken. Zusätzlich erhält man beim Entwickeln glattere Profilflanken, da auf die Ausbildung eines Netzpolymers zur Polaritätserniedrigung verzichtet werden kann.

[0030] Bei diesem Verfahren können die Konzentration des Photobasengenerators in der Photolackschicht, die Quantenausbeute mit der der Zerfall des Photobasengenerators erfolgt und/oder die Diffusionsgeschwindigkeit der Säure in die Photolackschicht bzw. der freigesetzten Base an die Resistoberfläche berücksichtigt und aufeinander abgestimmt werden.

[0031] In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird die Photolackschicht dadurch auf das Substrat aufgebracht, dass eine Lösung umfassend ein Lösungsmittel, das filmbildende Polymer und den Photosäuregenerator auf das Substrat aufgetragen und anschließend das Lösungsmittel zumindest teilweise verdampft wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Photolackschicht auf das Substrat aufgeschleudert. Als Lösungsmittel können alle gängigen Photolacklösungsmittel oder deren Gemische verwendet werden, die in der Lage sind, die Resistkomponenten in einer klaren, partikelfreien und lagerstabilen Lösung aufzunehmen und bei der Beschichtung des Substrats eine gute Schichtqualität zu gewährleisten. Besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxypropylacetat, Cyclopentanon, Cyclohexanon, γ -Butyrolacton, Ethyllactat oder Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Lösungsmittel. Besonders bevorzugt ist 1-Methoxy-2-propylacetat als Lösungsmittel.

[0032] Das Lösungsmittel wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 bis 160 °C verdampft. In diesem sogenannten "Prebake"-Heizschritt wird das Lösungsmittel vorzugsweise vollständig aus dem Photolack getrieben.

[0033] Zum Aufbringen der Photolackschicht auf das Substrat werden in vorteilhaften Varianten der vorliegenden Erfindung Lösungen verwendet, die 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, filmbildendes Polymer, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, Photosäuregenerator und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 96 Gew.-%, Lösungsmittel umfassen. Die Summe aller in der Lösung vorhandenen Komponenten bilden dabei jeweils 100 Gew.-%.

[0034] Als weitere Komponenten kann die Lösung Additive enthalten, mit denen regelmäßig in Photolack-schichten, bzw. deren Lösungen, eine Verbesserung der Lagerstabilität, des Standzeitverhaltens, der Filmbildung, der Auflösung, der Strahlungsempfindlichkeit oder anderer produkt- oder prozessverbessernder Eigenschaften erreicht werden kann.

[0035] Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels verdeutlicht.

[0036] Eine Photolackschicht, wie sie oben beschrieben wurde, wird auf das zu strukturierende Substrat aufgeschleudert und in einem nachfolgenden Heizschritt (zwischen 60 und 160°C), bei dem das Lösungsmittel verdampfen kann, getrocknet. In der so erhaltenen festen Photolackschicht wird anschließend durch Bestrahlung der Photolackschicht mit Licht einer definierten Wellenlänge ein latentes Bild erzeugt. Die Strukturbelichtung erfolgt bei einer Wellenlänge von 248 nm durch eine Lithographiemaske.

[0037] Durch diese Belichtung wird die Base aus dem Photobasengenerator freigesetzt. Aufgrund der absorptionsbedingten Abschwächung der Lichtintensität innerhalb der Photolackschicht entsteht die uner-

wünschte Basenverteilung innerhalb der Lackschicht, bei der die Konzentration der Base mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche der Photolackschicht kontinuierlich abnimmt.

[0038] Um dem entgegenzuwirken, wird die Photolackschicht anschließend einer säurehaltigen Atmosphäre ausgesetzt, wobei die Säure in die Photolackschicht diffundiert. Dadurch stellt sich innerhalb der Photolackschicht ein Säuregradient ein, bei dem die Konzentration der Säure zur Oberfläche der Photolackschicht hin zunimmt. Als Folge dessen wird die photolytisch freigesetzte Base in den oberflächennahen, belichteten Bereichen der Photolackschicht zu einem größeren Anteil neutralisiert als in den tieferliegenden Bereichen dieser Schicht.

[0039] Im folgenden Heizschritt, dem sogenannten "Post-Exposure-Bake (PEB)", dessen Temperatur zwischen 80 und 250°C, also über der des ersten Heizschrittes liegt, werden einerseits durch die eindiffundierte Säure die funktionellen Schutzgruppen in dem filmbildenden Polymer gespalten, andererseits wird die Säure durch die photolytisch erzeugte Base neutralisiert. Zusätzlich wird durch den Heizschritt die Diffusion der Säure in die Polymerschicht erleichtert.

[0040] In den belichteten Bereichen der Photolackschicht, in denen die Säure zum überwiegenden Teil durch die Base neutralisiert wurde, bleibt der Resist somit gegenüber dem alkalischen Entwickler im wesentlichen unlöslich. Anschließend wird die Photolackschicht z.B. mit einer 2,38 Gew.-%-igen wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung behandelt, wodurch die unbelichteten Bereiche der Photolackschicht gelöst und entfernt werden. Dadurch wird ein negatives Reliefmuster in der Photolackschicht erzeugt, d.h. die unbelichteten Bereiche der Photolackmaske werden entfernt, während die belichteten Bereiche zurückbleiben. Letztere können in einem folgenden Strukturierungsschritt als schützende Maske dienen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht, umfassend die Schritte:

- a) ein Substrat wird bereitgestellt, auf dem zumindest in Teilbereichen eine Photolackschicht aufgebracht ist, wobei die Photolackschicht
 - aa) ein filmbildendes Polymer, das Molekülgruppen umfasst, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilösliche Gruppen überführt werden können, und
 - ab) einen Photobasengenerator, der bei Bestrahlung mit Licht aus einem definierten Wellenlängenbereich eine Base freisetzt, umfasst,
- b) die Photolackschicht wird in Teilbereichen mit Licht aus dem definierten Wellenlängenbereich bestrahlt,
- c) die Photolackschicht wird über einen bestimmten Zeitraum mit einer Säure in Kontakt gebracht, wobei die Säure in die Photolackschicht diffundiert,
- d) die Photolackschicht wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der die sauer katalysierte Abspaltungsreaktion erfolgt,
- e) die Photolackschicht wird entwickelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackschicht zum in Kontakt bringen mit der Säure mit einer Flüssigkeit benetzt wird, welche die Säure umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackschicht zum in Kontakt bringen mit der Säure einem Gas ausgesetzt wird, das die Säure umfasst.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas ein inertes Trägergas ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelgasen, insbesondere Helium oder Argon, und Stickstoff, umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure einen pKs-Wert von kleiner als 0 aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Supersäuren insbesondere magische Säure oder Gemische von H_2SO_4 mit SO_3 , HSO_3F , HSO_3Cl , $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$, oder HSbF_6 , Mineralsäuren, insbesondere Hexafluoroantimonsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure, Hydrogenchlorid, Hydrogenbromid und Hydrogeniodid, Sulfonsäuren, insbesondere Trifluormethansulfonsäure.

7. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackschicht in Schritt d) auf eine Temperatur zwischen 80 bis 250°C erhitzt wird.

8. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Base aus dem Photobasengenerator durch Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge zwischen 150 und 450 nm freigesetzt wird.

9. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 450 nm eine angepasste Absorption aufweist.

10. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Photobasengenerator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend O-Acyloxime, insbesondere O-Phenylacetyl-2-acetonaphthonoxim, Benzoyloxycarbonyl-Derivate, insbesondere O-Nitrobenzyl-N-cyclohexylcarbamate, und Nifedipine, insbesondere N-methylnifedipine.

11. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekülgruppen, welche die sauer katalysierten Abspaltungsreaktionen eingehen können,

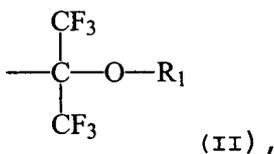
a) Carboxylsäureester ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylester, Tetrahydrofuranylester, Tetrahydropyranylester, Alkylcyclohexylester und/oder Adamantylester, oder

b) Ethergruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylether, insbesondere tert.-Butylether, Tetrahydrofuranylether und/oder Tetrahydropyranylether, oder

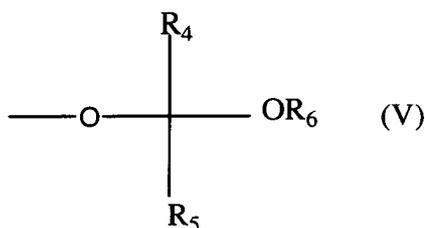
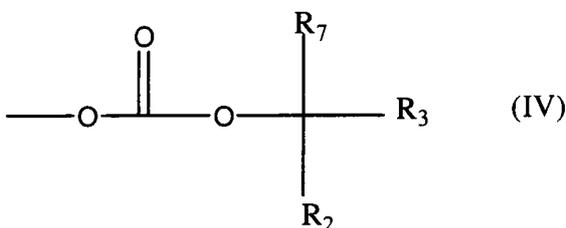
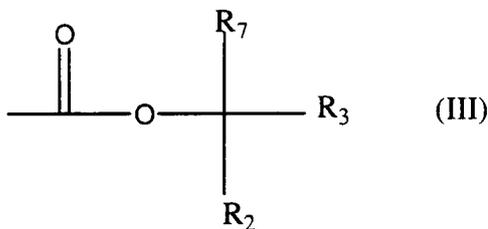
c) cyclische oder acyclische Ketale oder cyclische oder acyclische Acetale oder

d) Butoxycarbonyloxy-Gruppen sind.

12. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekülgruppen, welche die sauer katalysierten Abspaltungsreaktionen eingehen können, Gruppen mit der Struktur gemäß Formel II sind



wobei R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus tert.-Alkyl-, insbesondere tert.-Butyl-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, tert.-Butoxycarbonyloxy- oder Acetalgruppen, oder Gruppen mit der Struktur gemäß Formel III, IV oder V sind



wobei R_7 , R_2 , und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Pro-

pyl und Butyl, und vorzugsweise R_7 , R_2 und R_3 Methyl sind, und R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, mit der Bedingung, dass nur R_4 oder R_5 Wasserstoff sein kann und R_6 nicht Wasserstoff ist.

13. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das filmbildende Polymer Anhydrid- oder Succinanhydridstrukturen enthält.

14. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Photolackschicht auf dem Substrat dadurch erfolgt, dass eine Lösung umfassend ein Lösungsmittel, das filmbildende Polymer und den Photobasengenerator auf das Substrat aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel zumindest teilweise verdampft wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Methoxy-2-propylacetat, Cyclopentanon, Cyclohexanon, γ -Butyrolacton, Ethyl-lactat oder aus Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Lösungsmittel.

16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 60 bis 160 °C verdampft wird.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, filmbildendes Polymer, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 %, Photobasengenerator und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 96 Gew.-%, Lösungsmittel umfasst.

18. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Entwickeln eine Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen