

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-10779

(P2006-10779A)

(43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023 511	2H025
G03F 7/022 (2006.01)	G03F 7/022 601	2H096
G03F 7/26 (2006.01)	G03F 7/26 511	5F046
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 502R	
	HO1L 21/30 573	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-184096 (P2004-184096)	(71) 出願人	000214250 ナガセケムテックス株式会社 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
(22) 出願日	平成16年6月22日 (2004.6.22)	(74) 代理人	100104813 弁理士 古谷 信也
		(72) 発明者	池崎 洋次 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内
		(72) 発明者	山田 達也 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内
		(72) 発明者	西嶋 佳孝 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内

最終頁に続く

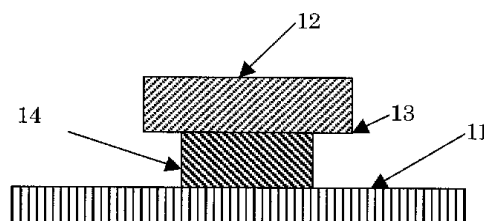
(54) 【発明の名称】 有機膜組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 2層フォトリソプロセスにおいて上層レジストと下層膜とのインターミキシングレイヤーを生ずることなく良好なアンダーカット形状を形成できる実用性の高い下層用組成物及びレジストパターン形成方法を提供する。

【解決の手段】 基板上に形成した下層有機膜と上層ボジ型フォトリソ膜との2層の膜を、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを上記基板上に形成するための上記下層有機膜用の組成物であって、3-メチルフェノールと4-メチルフェノールとの混合物であるフェノール成分(A1)と、芳香族アルデヒド及びホルムアルデヒドからなるアルデヒド成分(A2)とを縮合してなるアルカリ可溶性樹脂(A)と、溶剤(B)とからなる下層有機膜組成物、及び、これを用いたレジストパターン形成方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に形成した下層有機膜と上層ポジ型フォトリソグ膜との 2 層の有機膜を、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを前記基板上に形成するための前記下層有機膜用の組成物であって、

(A 1) 3 - メチルフェノールと 4 - メチルフェノールとの混合物であるフェノール成分と、

(A 2) 芳香族アルデヒド及びホルムアルデヒドからなるアルデヒド成分

とを縮合してなるアルカリ可溶性樹脂 (A) と、溶剤 (B) とを含有することを特徴とする有機膜組成物。

10

【請求項 2】

溶剤 (B) は、上層ポジ型フォトリソグ膜を形成するための組成物が含有する溶剤と同一の溶剤である請求項 1 記載の有機膜組成物。

【請求項 3】

溶剤 (B) は、グリコールエーテルエステルである請求項 2 記載の有機膜組成物。

【請求項 4】

アルカリ可溶性樹脂 (A) は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 4000 ~ 14000 のものである請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の有機膜組成物。

【請求項 5】

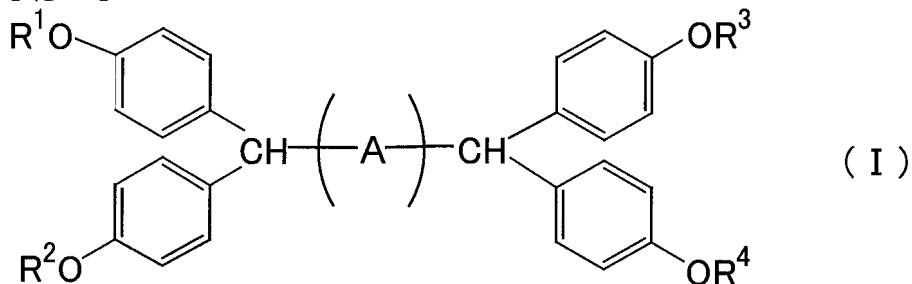
有機膜組成物は、ナフトキノンジアジド化合物を含有する感放射線性組成物である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の有機膜組成物。

20

【請求項 6】

ナフトキノンジアジド化合物は、下記一般式 (I) で示される化合物である請求項 5 記載の有機膜組成物。

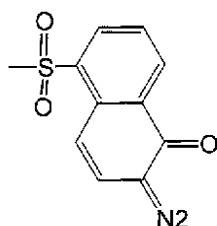
【化 1】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一若しくは異なって、水素原子又は下記式で表される基を示す。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも一つは、下記式で表される基である。)

【化 2】



40

A は、フェニレン基、分岐していても良い C_1 から C_{12} までのアルキレン基、置換していても良いアリーレン基、又は、ヘテロアリーレン基を示す。)

【請求項 7】

基板上に、請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の有機膜組成物を塗布し、130 以下の温度で

50

焼成して下層膜を形成後、前記下層膜の上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布、焼成して上層ポジ型フォトレジスト膜を形成した後、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを前記基板上に形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2層等の多層レジストプロセスにより、基板上にアンダーカット形状を有するレジストパターンを形成するのに有用な有機膜組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、半導体基板、誘電体基板、焦電性基板などの各種基板上に金属配線（配線パターンや電極パターンなどを含む）を形成する方法の一つとして、リフトオフ法が広く用いられている。このリフトオフ法は、基板上に露光・現像を経てレジストパターンを形成した後、レジストパターンをマスクとして基板上に配線材料（金属材料）を蒸着法やスパッタリング法などの方法により成膜し、レジスト膜の上及びレジスト膜が無い基板部分共に金属膜で被覆した後、レジストパターン上の金属膜の部分を、金属膜の下のレジスト膜を溶剤で溶かすことにより基板から浮き上がらせて除去し、結果的に基板上に直接成膜された金属膜部分が残るので、基板上に所望のパターンの金属配線が形成される方法である。

20

【0003】

このようなりフトオフ法により、基板上に金属配線を形成する場合、基板上に直接形成された金属配線とレジストパターン上の金属膜とを分離し、レジストパターン上の不要な金属膜を剥離しやくするために、図2に模式的に示すように、基板21の表面に、レジスト22の現像除去された開口領域の側面（内壁部）23がオーバーハング状で、アンダーカット部（すなわち、オーバーハング下の内壁部）24を備えたレジストパターンを形成し、内壁部に金属が蒸着されない部分を作り、その部分から溶剤によるリフトオフ加工を可能にすることが必要になる。なお、本明細書では、上記アンダーカット部を備えたレジストパターン内壁形状をアンダーカット形状という。

30

【0004】

かかるアンダーカット形状を形成する方法として、フォトレジストの上表面に芳香族溶剤、特にクロルベンゼンを浸透させ溶解を抑制する方法がよく知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、クロルベンゼンは、有害物質として、各種の法規制の対象となっており、産業用として使用するには好ましくない。また、単層レジストで、レジスト膜厚とレジストパターンの線幅との関係を示すスイングカーブの山部から谷部にいたる膜厚で被膜を形成し露光することによるアンダーカット形状形成法もある（例えば、特許文献2参照。）。この方法の場合、しかしながら、期待されるアンダーカット形状に達することが困難である。さらには、イメージリバーサルを利用したネガ型レジストによるアンダーカット形状形成法も知られている（例えば、特許文献3参照。）。ネガ型レジストは逆テーパ形状が得られやすいという利点があるが、しかしながら、この方法では、リフト

40

【0005】

上記方法はいずれも単層レジストプロセスである。しかし、単層法は工程数が少なくて済むが、工程制御は容易ではない。この点、オーバーハング形状を形成する手段として2層等の多層レジストプロセスも用いられており、良好なオーバーハング形状を制御性よく形成することができる。例えば、多層レジスト法を用いてアンダーカット形状を形成する方法として、下層用樹脂にPMGI（ポリジメチルグルタルイミド）を用い、上層にはノボラック系フォトレジストを用いる方法が知られている（例えば、特許文献4参照。）。しかしこの方法では、下層膜の形成過程において160以上の高温の焼成条件が要求される。高集積度の半導体集積回路、発光素子製造におけるフォトリソプロセスにおいては

50

、かかる高い焼成温度を適用することは一般的ではなく、このため、PMGIタイプの高温の焼成温度に対応した設備の増設が必要となる。

【0006】

一方、下層にもノボラック樹脂を含有する組成物を適用しようとする、上層フォトレジストと下層レジストとの界面でインターミキシングが発生し、その結果、(1)基板の面内で場所により膜厚が異なる、(2)基板の位置によりレジストパターンの側面形状が異なる、(3)基板の面内で場所によってはアンダーカット形状が形成されない、等の不具合が起きる。このため、上層組成物と下層組成物それぞれで可溶性溶剤が異なる材料の提案がなされている(例えば、特許文献5参照。)。しかし、このような材料を使用する場合、廃液を分別するため、それぞれ専用の塗布装置を用意しなければならないという不都合がある。また、上層、下層の成膜時の乾燥時間を規定することによりレジストパターンを形成する方法もあるが(例えば、特許文献6参照。)、この方法はそもそも、順テーパ形状を形成する目的の手法であり、しかも上層-下層間のインターミキシングを防ぐ手段としては十分とはいえない。このように、高い焼成温度を使用することなく、しかも、インターミキシングを回避できる下層用組成物はいまだ知られていない。

10

【0007】

【特許文献1】特開平8-124848号公報

【特許文献2】特開2000-162783号公報

【特許文献3】特開平6-27654号公報

【特許文献4】特開平02-17643号公報

【特許文献5】特開平11-20441号公報

【特許文献6】特開2002-231603号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述の現状に鑑みて、本発明は、半導体集積回路、発光素子等の製造工程において、高温の焼成温度に対応した設備の必要がなく単層レジストプロセス用の従来設備で容易に実施できる多層レジストプロセスのための、上層フォトレジストと下層有機膜とのインターミキシングレイヤーを生ずることなく良好なアンダーカット形状を形成できる実用性の高い下層用有機膜組成物及びレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、下層有機膜組成物として特定のアルカリ可溶性樹脂を使用することにより上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。即ち本発明は、基板上に形成した下層有機膜と上層ポジ型フォトレジスト膜との2層の有機膜を、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを上記基板上に形成するための上記下層有機膜用の組成物であって、

40

(A1)3-メチルフェノールと4-メチルフェノールとの混合物であるフェノール成分と、

(A2)芳香族アルデヒド及びホルムアルデヒドからなるアルデヒド成分

とを縮合してなるアルカリ可溶性樹脂(A)と、溶剤(B)とを含有する有機膜組成物である。

【0010】

本発明はまた、基板上に、上記有機膜組成物を塗布し、130以下の温度で焼成して下層レジスト膜を形成後、上記下層レジスト膜の上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布、焼成して上層ポジ型フォトレジスト膜を形成した後、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを上記基板上に形成するレジストパターン形成方法でもある。

【発明の効果】

50

【0011】

本発明は上述の構成により、上層と同じノボラック樹脂と溶剤を含有する下層有機膜組成物であっても、上層と下層の界面でインターミキシングが生じない。

本発明は上述の構成により、(1)基板の面内で場所により膜厚が異なる、(2)基板の位置によりレジストパターンの側面形状が異なる、(3)基板の面内で場所によってはアンダーカット形状が形成されない、等の不具合が起きること無く、容易に良好なオーバハング形状を形成することができる。

本発明は上述の構成により、130 以下の温度でレジスト膜を焼成することができ、PMGIタイプの高温度の焼成温度に対応した設備の増設が不要であり、単層レジストプロセスと同様の設備で実施可能である。

10

以下、本発明を詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の有機膜組成物は、基板上に形成した下層有機膜及び上層ポジ型フォトリソレジスト膜の2層の有機膜を、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを上記基板上に形成するための下層有機膜組成物である。上記基板としては、例えば、半導体基板、誘電体基板、焦電性基板などの各種基板が挙げられる。本発明の組成物は、所謂リフトオフ加工に使用される有機膜組成物である。従来の多層リフトオフ加工は、典型的には、基板上に先ず下層PMGIを塗布、高温焼成し、その上に上層フォトリソレジスト(ポジ型又はネガ型の)を塗布、焼成してレジスト膜を形成し、マスクを介して露光をし、この後、上層と下層のレジストの両方を現像処理するか、又は、上層レジスト膜を現像処理し、残った上層レジスト膜をマスクとして第2回目の露光をしてから下層レジスト膜を現像処理し、アンダーカット形状のレジストパターンを形成し(レジストパターン形成工程)、基板全体に金属膜を蒸着し、レジスト膜とともに不用部分の金属膜を除去する(リフトオフ工程)ことにより金属膜パターンを形成する。必要に応じて、この工程を繰り返して、多層の金属膜パターンを形成することもできる。本発明の下層有機膜組成物は、この従来の多層レジストプロセスによるアンダーカット形状のレジストパターン形成工程に代えて、低温焼成、1回露光の工程で良好なアンダーカット形状のレジストパターンを形成することができる利点がある。本発明の有機膜組成物には、感光剤を含有する有機膜組成物(レジスト組成物)と感光剤を含有しない有機膜組成物が含まれる。

20

30

【0013】

本発明の有機膜組成物においてアルカリ可溶性樹脂(A)は、3-メチルフェノールと4-メチルフェノールとの混合物であるフェノール成分(A1)と、芳香族アルデヒド及びホルムアルデヒドからなるアルデヒド成分(A2)とを縮合してなる。上記フェノール成分(A1)における3-メチルフェノールと4-メチルフェノールとの混合比(重量比)は、現像後の出来上がりのレジスト膜厚の観点から、好ましくは95:5~5:95であり、より好ましくは70:30~30:70である。

【0014】

上記アルデヒド成分(A2)は、芳香族アルデヒド及びホルムアルデヒドである。なお、本発明において、上記ホルムアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド自体のみならず、ホルムアルデヒドに代えて、又は、併用して、その前駆体を使用することもでき、そのような態様もまた本発明の態様である。なお、ホルムアルデヒドの前駆体とは、反応液中でホルムアルデヒドを与えることができる化合物をいう。上記芳香族アルデヒドとしては、例えば、サリチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等をあげることができ、これらの1種のみ又は2種以上を併用することができる。これらのうち好ましくはサリチルアルデヒド、ベンズアルデヒドである。芳香族アルデヒドとともにホルムアルデヒドを使用する場合、芳香族アルデヒドとホルムアルデヒドとの配合重量比は、70:30~5:95が好ましく、60:40~15:85がより好ましい。上記ホルムアルデヒドの前駆体とし

40

50

ては、例えば、ブチルヘミホルマール、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等が挙げられる。

【0015】

上記フェノール成分(A1)と上記アルデヒド成分(A2)との縮合は常法により行うことができ、例えば、両成分のバルク又は溶媒中での反応により行うことができる。その際に触媒として、有機酸(蟻酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸等)、無機酸(リン酸、塩酸、硫酸、過塩素酸等)、2価金属塩(酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム等)を使用することができる。その際、上記フェノール成分(A1)と上記アルデヒド成分(A2)との仕込み比は、通常、60~80:40~20等とすることができる。

【0016】

上記アルカリ可溶性樹脂(A)は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が4000~14000のものであることが好ましい。より好ましくは5000~13000である。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定することができる。

10

【0017】

上記アルカリ可溶性樹脂(A)は、得られた重縮合物をそのまま用いても良いし、常法により、オリゴマー成分を、樹脂の溶解性が異なる数種類の溶剤により、分画除去して使用しても良い。

【0018】

上記アルカリ可溶性樹脂(A)は、ノボラック樹脂であり、水不溶でアルカリ水溶液に可溶である。従って、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像処理することができる。

20

【0019】

本発明の有機膜組成物における溶剤(B)としては、例えば、2-ヘプタノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メトキシメチルプロピオネート、メチルジグリム、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類が挙げられる。これら溶剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても構わない。これらのうち、好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステルである。

30

【0020】

その際、上記溶剤(B)としては、後述する上層フォトレジスト樹脂組成物に含有される溶剤と同一の溶剤を使用することが好ましい。

40

【0021】

本発明の有機膜組成物において、上記溶剤(B)の配合量は、基板上に均質でピンホール、塗りむらの無い塗布膜ができる塗布が可能であれば特に制限はされない。通常、上記アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して100~500重量部が好ましく、より好ましくは130~300重量部である。

【0022】

本発明の有機膜組成物の製造方法は特に限定されず、上記アルカリ可溶性樹脂(A)及び後述する必要に応じて配合する成分を上記溶剤(B)に溶解して均一な溶液とすればよい。

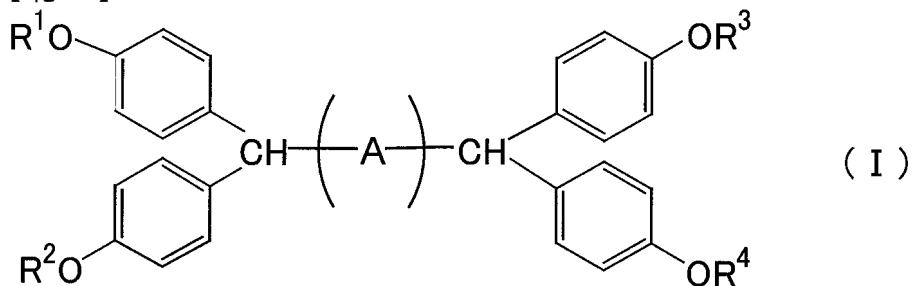
【0023】

50

本発明の有機膜組成物は、ナフトキノンジアジド化合物を含有させて感放射線性組成物とすることができる。この場合のナフトキノンジアジド化合物としては、例えば 2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホン酸又はナフトキノン - 1, 2 - ジアジド - 4 - スルホン酸との完全エステル化合物や部分エステル化合物などを挙げるができる。また、ナフトキノンジアジド化合物は、下記一般式 (I) で示される化合物も挙げられる。

【0024】

【化1】



10

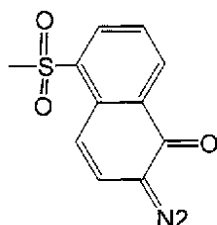
【0025】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一若しくは異なって、水素原子、又は、下記式で表される基である。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも一つは、下記式で表される基である。

20

【0026】

【化2】



30

【0027】

一般式 (I) 中、A は、フェニレン基、分岐していても良い C_1 から C_{12} までのアルキレン基、置換していても良いアリーレン基、又は、ヘテロアリーレン基を示す。

【0028】

一般式 (I) における A としては、o - フェニレン、m - フェニレン、p - フェニレン基等のフェニレン基；エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、プロピレン等のアルキレン基；アントラセニレン基、チエニレン基、テルフェニレン基、ピレニレン基、テルチエニレン基、ペリレニレン基等のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を挙げるができる。これらのうち、p - フェニレン基が好ましい。なお、ヘテロアリーレン基は、ヘテロ原子を含む芳香族複素環化合物から誘導される二価の基である。

40

【0029】

また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルソベンゾキノンジアジド、オルソナフトキノンジアジド、オルソアントラキノンジアジド又はオルソナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類などのこれら核置換誘導体、更にはオルソナフトキノンスルホニルクロリドと水酸基又はアミノ基を持つ化合物、例えばフェノール、p - メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノール A、ナフトール、カルピノール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール - 1, 3 - ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化され

50

た没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物なども用いることができる。これらは単独で用いても良いし、また2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0030】

これらのナフトキノンジアジド化合物は、例えば、代表的に説明すれば、上記ポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとをジオキサンの適当な溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなどのアルカリ存在下に縮合させ、完全エステル化又は部分エステル化する、等の方法により製造することができる。

10

【0031】

本発明の有機膜組成物は、本発明の目的を阻害しないかぎり、更に必要に応じて、例えばレジスト膜の性能などを改良するための樹脂、上記(A)以外のアルカリ可溶性樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、密着助剤、現像後のレジストパターンの視認性を良くするための染料、増感効果を向上させる増感剤などを含有させることができる。

【0032】

本発明のレジストパターン形成方法は、基板上に、上記有機膜組成物を塗布し、130以下の温度で焼成して下層有機膜を形成後、上記下層有機膜の上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布、焼成して上層ポジ型フォトレジスト膜を形成した後、マスクを介して露光し、現像することによりアンダーカット形状を有するレジストパターンを上記基板上に形成する。

20

【0033】

上記ポジ型フォトレジスト組成物としては特に限定されず、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と感光剤を溶剤に溶解させてなるものを使用することができる。具体的には、このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂についてはフェノール類とアルデヒド類との反応生成物が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2,5-キシレノール、3,6-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、4-メチル-2-t-ブチルフェノール、2

30

【0034】

上記感光剤としては、例えば、先に例示のものを挙げるることができる。

【0035】

上記溶剤としては、例えば、先に例示のものを挙げるることができる。

【0036】

また上記ポジ型フォトレジスト組成物としては、例えば、特開平6-130662号公報に記載の組成物、特開平6-51506号公報に記載の組成物、特開2000-171968号公報に記載の組成物等を使用することもできる。

40

【0037】

本発明のレジストパターン形成方法は、典型的には、例えば、図3に示すように、(i)下層有機膜層の形成、(ii)上層レジスト膜層の形成、(iii)2層膜の露光及び(iv)2層膜の現像、の工程からなる。以下、これを詳細に説明する。まず、上記本発明の有機膜組成物(感光剤を含有するか又は含有しない)を基板上にスピナー等で塗布し、130以下の温度、好ましくは80~125、より好ましくは100~120の温度で、好ましくは30~300秒、より好ましくは60~240秒、乾燥又は焼成させて下層有機膜を形成させる(工程(i))。この上に上記の各成分を含むポジ型フォトレ

50

ジスト液をスピナー等で塗布し、130 以下の温度、好ましくは80~125、より好ましくは90~120の温度で、好ましくは30~300秒、より好ましくは60~240秒、乾燥又は焼成させて上層フォトレジスト膜を形成させる(工程(ii))。これに低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用いて紫外線(好ましくはi線)によりマスクパターンを介して露光する(工程(iii))。つぎに、必要に応じて、好ましくは80~125、より好ましくは100~120程度の低温で、好ましくは30~240秒、より好ましくは60~180秒で、再度、乾燥又は焼成する。これを現像液、例えば1~10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬すると、上層レジスト膜、及び下層有機膜層の露光された部分が選択的に、一括して溶解除去され、アンダーカット形状のレジストパターンを基板上に形成することができる(工程(iv))。図1に本発明の方法で形成されるレジストパターンのアンダーカット形状を模式的に示す。基板11の表面に、上層フォトレジスト膜12と下層有機膜14がオーバーハング13を形成し、アンダーカット部、すなわち、オーバーハング下の内壁部を備えたレジストパターンが形成される。

10

【0038】

このようにして得られ、必要に応じて超純水リンス、乾燥したレジストパターンをマスクとして真空蒸着、スパッタリング等の公知の方法で金属膜蒸着後、金属膜ごとレジストパターンをレジスト剥離液を用いて剥離する(リフトオフ工程)ことにより、回路パターンが基板上に形成される。また、所望により上記レジストパターン形成工程とリフトオフ工程を繰り返して、多層の金属膜パターンを形成することもできる。

20

【0039】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

合成例1

ノボラック樹脂(a-1)の合成

表1に示すように、3-メチルフェノールと4-メチルフェノールとを重量比50:50の混合物と、サリチルアルデヒドとベンズアルデヒドの混合物を用い、常法に従い、シュウ酸を触媒に、100、120分間反応させて、クレゾールノボラック型樹脂(a-1)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)は、9500であった。

30

【0041】

合成例2~14

ノボラック樹脂(a-2)~(a-14)の合成

表1記載のモノマー及びアルデヒドを所定の重量仕込み、他は合成例1と同様に重合を実施し、ノボラック樹脂(a-2)~(a-14)を得た。

【0042】

合成例15

合成例1において、反応時間を100分とした以外は、同様に処理し、クレゾールノボラック型樹脂(a-15)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)は、7200であり、面積比による未反応モノマーの含有量は、6.1%であった。得られたクレゾールノボラック型樹脂(a-15)100gを酢酸エチル220gに23で溶解した後、攪拌下、n-ヘキサン220gを添加した。n-ヘキサン添加後、この混合物を更に30分間攪拌した後、1時間静置した。デカンテーションにより、上層を除去し、残った樹脂層を、減圧下(8~10mmHg)に温度70に加熱し、溶剤分を留去することにより、ノボラック樹脂(a-15)80gを得た。ノボラック樹脂(a-15)の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)は、9900であり、面積比によるモノマーの含有量は、0.7%であった。

40

【0043】

50

【表 1】

ノボラック樹脂	モノマー仕込み比(重量比)			アルデヒド仕込み比(重量比)		ポリスチレン 換算 重量平 均分子 量
	メチルフェノールA	メチルフェノールB	メチルフェノールC	アルデヒド1	アルデヒド2	
a-1	3-メチルフェノール 50	4-メチルフェノール 50	—	ホルムアルデヒド* 70	サリチルアルデヒド* 30	9500
a-2	3-メチルフェノール 50	4-メチルフェノール 50	—	ホルムアルデヒド* 65	サリチルアルデヒド** 35	5000
a-3	3-メチルフェノール 50	4-メチルフェノール 50	—	ホルムアルデヒド* 50	サリチルアルデヒド** 50	7000
a-4	3-メチルフェノール 50	4-メチルフェノール 50	—	ホルムアルデヒド* 70	ベンズアルデヒド* 30	6500
a-5	3-メチルフェノール 35	4-メチルフェノール 40	2,3,5-トリメチル フェノール 25	ホルムアルデヒド* 100	—	2100
a-6	3-メチルフェノール 35	4-メチルフェノール 40	2,3,5-トリメチル フェノール 25	ホルムアルデヒド* 100	—	2800
a-7	3-メチルフェノール 35	4-メチルフェノール 40	2,3,5-トリメチル フェノール 25	ホルムアルデヒド* 100	—	3300
a-8	3-メチルフェノール 60	4-メチルフェノール 30	3,5-キシレンール 10	ホルムアルデヒド* 100	—	12510
a-9	3-メチルフェノール 60	4-メチルフェノール 30	3,5-キシレンール 10	ホルムアルデヒド* 100	—	9400
a-10	3-メチルフェノール 47	4-メチルフェノール 23	3,5-キシレンール 30	ホルムアルデヒド* 100	—	4400
a-11	3-メチルフェノール 100	—	—	ホルムアルデヒド* 70	サリチルアルデヒド* 30	2000
a-12	3-メチルフェノール 40	4-メチルフェノール 60	—	ホルムアルデヒド* 100	—	2000
a-13	3-メチルフェノール 60	4-メチルフェノール 40	—	ホルムアルデヒド* 100	—	6400
a-14	3-メチルフェノール 60	4-メチルフェノール 40	—	ホルムアルデヒド* 100	—	12000
a-15	3-メチルフェノール 50	4-メチルフェノール 50	—	ホルムアルデヒド* 70	サリチルアルデヒド* 30	9900 (分画 後)

10

20

30

40

【0044】

実施例 A 1

ノボラック樹脂 (- 1) 100 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 340 g に溶解して均一な溶液とし、孔径 0.2 μm のマイクロフィルターを用いてろ過し、下層有機膜組成物 (Lw - R 1) を調製した。

< インターミキシングの評価 >

50

上層レジストとのインターミキシングを次のようにして評価した。すなわち、この下層有機膜組成物(Lw-R1)をシリコン基板上に膜厚2.0μmになるようにスピナー塗布した後、ホットプレート上で100℃、2分間バークした。その後、初期膜厚(X)を測定した。ついで下層有機膜組成物を塗布した基板上に、下層有機膜組成物(Lw-R1)が含有する溶剤と同じ溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5mLを滴下後、3秒間静置し、スピナーで溶剤を除去した。その後基板を120℃、2分間バークし、膜厚(Y)を測定した。

次の計算式により、残膜率を算出した。結果を表2に示した。

$$\text{残膜率}(\%) = (Y / X) \times 100$$

残膜率90%を超え100%以下を合格とした。

10

【0045】

実施例A2～A11、比較例A1～A10

以下、同様にしてノボラック樹脂(a-2)～(a-15)より、下層有機膜組成物(Lw-R2)～(Lw-R21)を調製し、下層有機膜組成物が含有する溶剤と同じ溶剤5mLを滴下し、残膜率を評価した。下層有機膜組成物と結果を表2に示した。

なお、表2中、略語の意味は以下のとおり。

PMA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E E P：3-エトキシエチルプロピオネート

E L：乳酸エチル

M A K：2-ヘプタノン

20

【0046】

【表 2】

	下層有機膜組成物	ノボラック樹脂		溶剤		評価結果 残膜率 (%)
		種類	添加量	種類	添加量	
実施例A1	Lw-R 1	a-1	100	PMA	340	97
実施例A2	Lw-R 2	a-1	100	EL	340	91
実施例A3	Lw-R 3	a-1	100	EEP	340	91
実施例A4	Lw-R 4	a-1	100	MAK	340	91
実施例A5	Lw-R 5	a-1	100	シクロヘキサノン	340	92
実施例A6	Lw-R 6	a-2	100	PMA	340	95
実施例A7	Lw-R 7	a-3	100	PMA	340	96
実施例A8	Lw-R 8	a-1	100	PMA EEP	170 170	93
実施例A9	Lw-R 9	a-15	100	PMA	340	97
実施例A10	Lw-R10	a-15 a-12	96 4	PMA	340	91
実施例A11	Lw-R11	a-4	100	PMA	340	92
比較例A1	Lw-R 12	a-5	100	PMA	340	0
比較例A2	Lw-R 13	a-6	100	PMA	340	1
比較例A3	Lw-R 14	a-7	100	PMA	340	1
比較例A4	Lw-R 15	a-8	100	PMA	340	28
比較例A5	Lw-R 16	a-9	100	PMA	340	17
比較例A6	Lw-R 17	a-10	100	PMA	340	2
比較例A7	Lw-R 18	a-11	100	PMA	340	2
比較例A8	Lw-R 19	a-12	100	PMA	340	13
比較例A9	Lw-R20	a-13	100	PMA	340	25
比較例A10	Lw-R 21	a-14	100	PMA	340	35

10

20

30

【0047】

<ナフトキノンジアジド化合物系感光剤の合成>

合成例 16

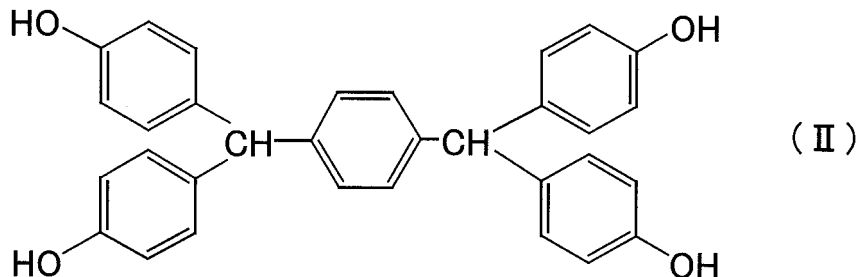
感光剤 (b-1) の合成

ポリヒドロキシ化合物として、次式 (II) で示される化合物を用い、この水酸基の 7.5 モル % に相当する量の 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライドをジオキサに溶解して、10% の溶液とした。この溶液を 20 ~ 25 に温度を制御しながら、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライドの 1.2 当量分のトリエチルアミンを 30 分間かけて滴下し、更に 2 時間保持して反応を完結させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液に投入し、析出してきた固形分を濾過、イオン交換水洗浄、乾燥して、ナフトキノンジアジド化合物感光剤 (b-1) を得た。

40

【0048】

【化3】



10

【0049】

合成例17

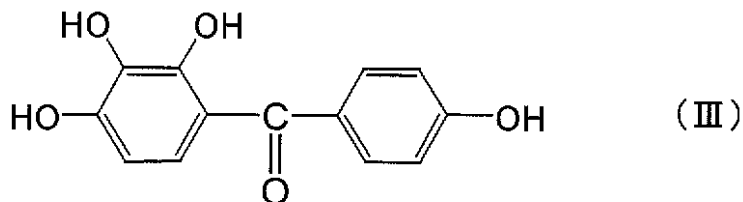
感光剤(b-2)の合成

ポリヒドロキシ化合物として、次式(III)で示される化合物を用い、この水酸基の75モル%に相当する量の1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドをジオキサンに溶解して、10%の溶液とした。この溶液を20~25℃に温度を制御しながら、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの1.2当量分のトリエチルアミンを30分間かけて滴下し、更に2時間保持して反応を完結させた。反応混合物を1%塩酸水溶液に投入し、析出してきた固形分を濾過、イオン交換水洗浄、乾燥して、ナフトキノンジアジド化合物感光剤(b-2)を得た。

20

【0050】

【化4】



【0051】

<上層用ポジ型レジスト組成物の調製>

30

調製例1~9

ノボラック樹脂(a-13)100重量部、ナフトキノンジアジド化合物(b-1)を16重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート240重量部を混合し、均一な溶液とした後、孔径0.2μmのマイクロフィルターを用いてろ過し、上層用ポジ型レジスト(UP-PR1)を調製した。

同様にして、表3に示した配合(重量部)で上層用ポジ型レジスト組成物(UP-PR2)~(UP-PR9)を調製した。

なお、表3中、略語の意味は以下のとおり。

PMA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

EEP:3-エトキシエチルプロピオネート

40

EL:乳酸エチル

MAK:2-ヘプタノン

【0052】

【表 3】

上層用ポジ型レジスト組成物	ノボラック樹脂		感光剤		溶剤	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
UP-PR 1	a-13	100.0	b-1	16.0	PMA	240.0
UP-PR 2	a-13	100.0	b-2	16.0	PMA	240.0
UP-PR 3	a-14	100.0	b-1	16.0	PMA	240.0
UP-PR 4	a-14	100.0	b-2	16.0	PMA	240.0
UP-PR 5	a-13	100.0	b-1	16.0	EL	240.0
UP-PR 6	a-13	100.0	b-1	16.0	EEP	240.0
UP-PR 7	a-13	100.0	b-1	16.0	MAK	240.0
UP-PR 8	a-13	100.0	b-1	16.0	シクロヘキサノン	240.0
UP-PR 9	a-13	100.0	b-1	16.0	PMA EEP	120.0 120.0

10

【0053】

20

実施例 B 1 ~ B 1 5、比較例 B 1 ~ B 1 0

直径 1 2 5 mm のシリコン基板上に、下層有機膜組成物 (L w - R 1) をスピナーを用いて塗布し、ホットプレートで 1 2 0 、 1 2 0 秒間乾燥して、1 . 0 μ m 膜厚の下層膜層を形成した。この下層膜層を形成した基板上に上層用ポジ型レジスト (U P - P R 1) をスピナーを用いて塗布し、ホットプレートで、1 2 0 で、1 2 0 秒間乾燥して、2 μ m 膜厚の上層膜層を形成した。

【0054】

<二層レジストパターン形成評価 (1) >

光学式膜厚計で、基板の中心部 (C)、基板の端から 2 c m の位置における任意の位置 (D) のレジスト膜の厚さを測定した。このときの露光前のレジスト膜の膜厚測定結果 (C 及び D) を次の基準で判断した。

$$E = (C / D) \times 1 0 0$$

： 9 0 E 1 0 0 (インターミキシングが無いが、2 層のレジスト膜厚と比較してインターミキシングレイヤー層が極めて狭く、形状に問題が無いレベル)

× : 0 < E < 9 0 (インターミキシングレイヤーが有り、基板面内で形状が著しく異なると判断され、上層レジスト滴下跡が目視で確認できる)

【0055】

この基板を i 線ステッパ (日立製作所製 L D 5 0 1 0 i) を用い、露光した後、1 1 0 で 6 0 秒間焼成をおこなった。露光した基板を、2 3 のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2 . 3 8 % 水溶液で 1 5 0 秒間 D I P 法により、現像し、超純水で 2 0 秒間リンスし、乾燥した。このようにして得られたシリコン基板の中心部 (E)、基板の端から 2 c m の位置における任意の位置 (F) の線幅 5 μ m ラインアンドスペースのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

断面形状は次の基準で判定した。

： E 及び F 共にパターン断面が同一な形状が得られていた。

： E、F 点での断面形状は、共にアンダーカット形状であるが、同一ではない。

× : インターミキシングが大きく、E 点において、アンダーカット形状が得られなかった。

【0056】

同様に上層用ポジ型レジスト組成物 (U P - P R 2) ~ (U P - P R 9) 及び下層有機

50

膜組成物 (Lw-R1) ~ (Lw-R21) を用いて評価した。結果を表4に示す。

【0057】

【表4】

	上層レジスト	下層有機膜組成物	膜厚測定判定結果 (E/%)	断面形状
実施例B1	UP-PR 1	Lw-R 1	○	○
実施例B2	UP-PR 2	Lw-R 7	○	○
実施例B3	UP-PR 6	Lw-R 3	○	○
実施例B4	UP-PR 4	Lw-R 1	○	○
実施例B5	UP-PR 5	Lw-R 2	○	○
実施例B6	UP-PR 7	Lw-R 4	○	○
実施例B7	UP-PR 8	Lw-R 5	○	○
実施例B8	UP-PR 1	Lw-R 6	○	○
実施例B9	UP-PR 1	Lw-R 7	○	○
実施例B10	UP-PR 9	Lw-R 8	○	○
実施例B11	UP-PR 9	Lw-R 1	○	○
実施例B12	UP-PR 3	Lw-R 8	○	○
実施例B13	UP-PR 1	Lw-R 9	○	○
実施例B14	UP-PR 2	Lw-R 10	○	○
実施例B15	UP-PR 3	Lw-R 11	○	○
比較例B1	UP-PR 1	Lw-R 12	×	×
比較例B2	UP-PR 2	Lw-R 13	×	×
比較例B3	UP-PR 1	Lw-R 14	×	×
比較例B4	UP-PR 1	Lw-R 15	×	△
比較例B5	UP-PR 1	Lw-R 16	×	×
比較例B6	UP-PR 1	Lw-R 17	×	△
比較例B7	UP-PR 2	Lw-R 18	×	×
比較例B8	UP-PR 2	Lw-R 19	×	×
比較例B9	UP-PR 1	Lw-R 20	×	×
比較例B10	UP-PR 1	Lw-R 21	×	×

10

20

30

40

【0058】

<感光剤含有下層有機膜組成物の調製>

実施例A12 ~ A23、比較例A11 ~ A13

ノボラック樹脂 (a-1) を100重量部、ナフトキノンジアジド化合物感光剤 (b-1) を16重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート280重量部を混合し、均一な溶液とした後、孔径0.2 μmのマイクロフィルターを用いてろ過し、感光剤含有下層有機膜組成物 (以下、下層レジスト組成物ともいう) (LW-PR1) を調製した。

50

【 0 0 5 9 】

同様に表 5 に示した組成（重量部）で下層レジスト組成物（LW - PR 2）～（LW - PR 1 2）及び（LW - PR 1 3）～（LW - PR 1 5）を調製した。

なお、表 5 中、略語の意味は以下のとおり。

PMA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

EEP：3 - エトキシエチルプロピオネート

EL：乳酸エチル

MAK：2 - ヘプタノン

【 0 0 6 0 】

【表 5】

	下層レジスト組成物	ノボラック樹脂		感光剤		溶剤	
		種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
実施例A12	Lw-PR 1	a-1	100	b-1	16.0	PMA	280
実施例A13	Lw-PR 2	a-2	100	b-1	16.0	PMA	280
実施例A14	Lw-PR 3	a-3	100	b-1	16.0	PMA	280
実施例A15	Lw-PR 4	a-1	100	b-1	16.0	PMA EEP	140 140
実施例A16	Lw-PR 5	a-1	100	b-1	16.0	EL	280
実施例A17	Lw-PR 6	a-1	100	b-1	16.0	EEP	280
実施例A18	Lw-PR 7	a-1	100	b-1	16.0	MAK	280
実施例A19	Lw-PR 8	a-1	100	b-1	16.0	シクロヘキサノン	280
実施例A20	Lw-PR 9	a-1	100	b-2	16.0	PMA	280
実施例A21	Lw-PR 10	a-15	100	b-1	16.0	PMA	280
実施例A22	Lw-PR 11	a-15 a-12	96 4	b-1	16.0	PMA	280
実施例A23	Lw-PR 12	a-4	100	b-1	16.0	PMA	280
比較例A11	Lw-PR 13	a-5	100	b-1	16.0	PMA	280
比較例A12	Lw-PR 14	a-6	100	b-1	16.0	PMA	280
比較例A13	Lw-PR 15	a-7	100	b-2	16.0	PMA	280

【 0 0 6 1 】

実施例 B 1 6 ~ B 3 1、比較例 B 1 1 ~ B 1 4

直径 1 2 5 mm のシリコン基板上に、下層レジスト組成物（LW - PR 1）をスピナーを用いて塗布し、ホットプレートで 1 2 0 で、1 2 0 秒間乾燥して、4 . 0 μ m 膜厚の下層膜層を形成した。この下層膜層を形成した基板上に上層用ポジ型レジスト組成物（UP - PR 1）をスピナーを用いて塗布し、ホットプレートで、1 2 0 で、1 2 0 秒間乾燥して、3 μ m 膜厚の上層膜層を形成した。

【 0 0 6 2 】

< 二層レジストパターン形成評価 (2) >

光学式膜厚計で、基板の中心部（G）、基板の端から 2 c m の位置における任意の位置（J）のレジスト膜の厚さを測定した。このときの露光前のレジスト膜の膜厚測定結果（G 及び J）を次の基準で判断した。

$$L = (G / J) \times 1 0 0$$

： 90 L 100 (インターミキシングが無いが、2層のレジスト膜厚と比較してインターミキシングレイヤー層が極めて狭く、形状に問題が無いレベル)

×： $0 < L < 90$ (インターミキシングレイヤーが有り、基板面内で形状が著しく異なると判断され、上層レジスト滴下跡が目視で確認できる)

【0063】

この基板をi線ステッパ(日立製作所製LD5010i)を用い、露光した後、23のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液で150秒間DIP法により、現像し、超純水で20秒間リンスし、乾燥した。このようにして得られたシリコン基板の中心部(M)、基板の端から2cmの位置における任意の位置(P)の線幅5 μ mラインアンドスペースのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

10

断面形状は次の基準で判定した。

： M及びP共に同一なパターン断面形状が得られていた。

： M、P点での断面形状は、共にアンダーカット形状であるが、同一ではない。

×： インターミキシングが大きく、M点において、アンダーカット形状が得られなかった。

【0064】

以下、同様に上層ポジ型レジスト組成物(UP-PR2)~(UP-PR9)及び下層レジスト(LW-PR2)~(LW-PR15)を用いて評価した。結果を表6に示した。

【0065】

20

【表 6】

	上層レジスト	下層レジスト	膜厚測定判定結果 (L)	断面形状
実施例B16	UP-PR 1	Lw-PR 1	○	○
実施例B17	UP-PR 2	Lw-PR 2	○	○
実施例B18	UP-PR 3	Lw-PR 3	○	○
実施例B19	UP-PR 4	Lw-PR 2	○	○
実施例B20	UP-PR 1	Lw-PR 4	○	○
実施例B21	UP-PR 3	Lw-PR 4	○	○
実施例B22	UP-PR 6	Lw-PR 6	○	○
実施例B23	UP-PR 7	Lw-PR 7	○	○
実施例B24	UP-PR 8	Lw-PR 8	○	○
実施例B25	UP-PR 9	Lw-PR 4	○	○
実施例B26	UP-PR 9	Lw-PR 2	○	○
実施例B27	UP-PR 1	Lw-PR 9	○	○
実施例B28	UP-PR 2	Lw-PR 10	○	○
実施例B29	UP-PR 3	Lw-PR 11	○	○
実施例B30	UP-PR 5	Lw-PR 5	○	○
実施例B31	UP-PR 4	Lw-PR 12	○	○
比較例B11	UP-PR 1	Lw-PR 13	×	×
比較例B12	UP-PR 2	Lw-PR 14	×	×
比較例B13	UP-PR 1	Lw-PR 15	×	△
比較例B14	UP-PR 1	Lw-PR 14	×	×

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明は、半導体集積回路、発光素子等の製造工程において、高温度の焼成温度に対応した設備の必要がなく単層レジストプロセス用の従来設備で容易に多層レジストプロセスを実施できるので電子部品の製造方法として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明のレジストパターン形成方法により形成される、アンダーカット形状のレジストパターンの模式断面図である。

【図2】従来の、アンダーカット形状のレジストパターンの模式断面図である。

【図3】本発明におけるパターン形成工程の概略である。

【符号の説明】

【0068】

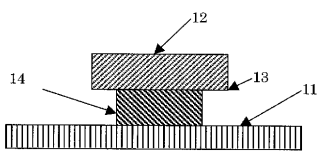
- 11、21、31．基板
- 12、33．上層フォトレジスト膜
- 13、23．オーバーハング
- 14、32．下層有機膜

40

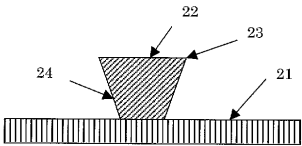
50

- 2 2 . フォトレジスト膜
- 2 4 . アンダーカット
- 3 4 . 露光部位
- 3 5 . フォトマスク遮光パターン

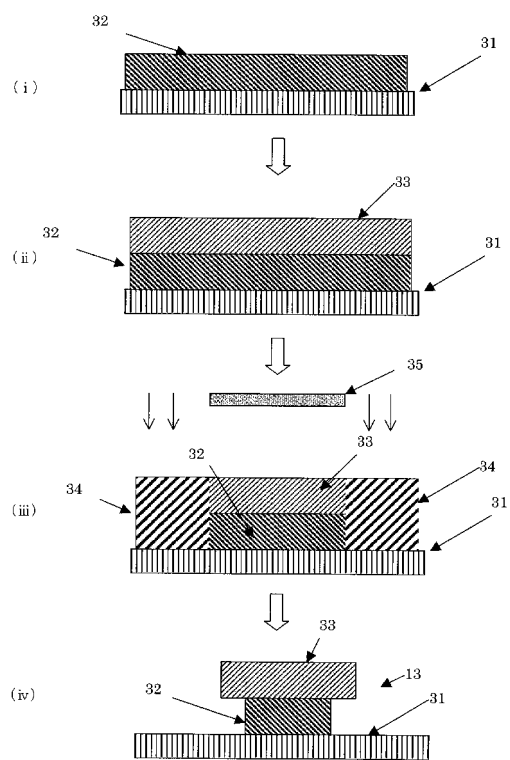
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/30 5 7 6

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC01 AD03 BE01 CB29 CB41 CB55 CB56
CC03 DA13 FA17
2H096 AA25 BA10 EA02 GA08 KA03 KA06
5F046 NA05 NA12