

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/32

H01L 21/027



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00804925.4

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1175320C

[22] 申请日 2000.3.3 [21] 申请号 00804925.4

[30] 优先权

[32] 1999.3.12 [33] US [31] 09/268,438

[86] 国际申请 PCT/EP2000/001831 2000.3.3

[87] 国际公布 WO2000/055691 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.12

[71] 专利权人 科莱恩金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

共同专利权人 摩托罗拉公司

[72] 发明人 R·D·莱德 R·R·丹梅尔

J·P·萨根 M·A·斯帕克

审查员 侯海慧

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 适用于生成亚微米级宽金属线图案的制法

[57] 摘要

本发明涉及在底材上提供图案的方法用在金属解除法中,此方法包括:1)用液体正性光刻胶涂布底材,2)将涂布的底材进行软烘烤,3)将该底材与含约0.005%体积-0.05%体积的亚烷基二醇烷基醚的碱性显影剂水溶液接触,4)将有图案的掩模放在底材上,5)经过掩模将底材曝光,6)将底材进行后曝光烘烤,7)任选地,将底材进行充分曝光,8)用碱性显影剂水溶液将底材显影。本发明还涉及含约0.005-0.5%体积的亚烷基二醇烷基醚的新的氢氧化铵显影剂溶液,以及涉及这种新显影剂溶液的制造方法。

ISSN 1008-4274

1. 制造具有光刻胶剖面凸起和光刻胶剖面的侧壁的负性斜面的有图案的光刻胶层的方法，此方法包括：

- 1) 在底材上涂布一层液体正性光刻胶，
- 2) 将步骤 1 得到的涂布的底材软烘烤，以从光刻胶层中基本上除去光刻胶溶剂，
- 3) 将步骤 2 得到的软烘烤过的涂布的底材上的光刻胶层与含 0.005%体积-0.5%体积的 C1-C4 亚烷基二醇 C1-C4 烷基醚的氢氧化铵显影剂接触。
- 4) 将含图案的掩模置于步骤 3 软烘烤过的涂布的底材上的光刻胶层上方；
- 5) 将步骤 3 软烘烤过涂布的底材上的光刻胶层部分经步骤 4 的掩模曝光于光化射线下，
- 6) 将步骤 5 的软烘烤过的涂布的底材上的光刻胶层进行后曝光烘烤，以及
- 7) 任选地，将步骤 6 的软烘烤的涂布的底材上的光刻胶层用光化射线充分曝光。
- 8) 将步骤 6 或 7 中的涂布过的底材上的光刻胶层用碱性显影剂水溶液显影。

2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 3 中的碱性显影剂水溶液是四甲基氢氧化铵显影剂。

3. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 3 中 C1-C4 亚烷基二醇 C1-C4 烷基醚是丙二醇 C1-C4 烷基醚。

4. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 3 中 C1-C4 亚烷基二醇 C1-C4 烷基醚是丙二醇甲醚。

5. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 8 中的碱性显影剂水溶液是氢氧化铵。

6. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 8 中的碱性显影剂水溶液是四甲

基氢氧化铵。

7. 包括氢氧化铵水溶液的碱性浸泡水溶液，其中该溶液还含 0.005% 体积-0.5% 体积的丙二醇甲醚。

8. 权利要求 7 的碱性浸泡水溶液，其当量浓度为 0.20-0.30。

9. 生产权利要求 7 的碱性浸泡水溶液的方法，包括：

a) 提供碱性化合物在水中的溶液；以及

b) 将步骤 a) 的溶液同丙二醇甲醚混合，后者的用量应足以使浸泡液含 0.005% 体积-0.5% 体积的所说的丙二醇甲醚。

10. 权利要求 9 的方法，其中得到的碱性浸泡水溶液的当量浓度为 0.20-0.30。

适用于生成亚微米级宽金属线图案的制法

本发明涉及用于在适宜的底材上形成有图案金属层的单层的光刻胶层升除法 (lift-off process)。本发明方法制造具有出色的光刻胶剖面凸起和光刻胶剖面的侧壁的负性斜面的有图案的光刻胶层，这些方法可减少生产时间，有助于提高生产率。

在制造集成电路中形成金属图案是关键过程。许多年来使用两种蚀刻方法。第一种是湿式蚀刻法，以后又开发了干式蚀刻法。随着有关金属在增强集成电路性能方面的作用的知识的增长，更多的金属材料用于制造集成电路。几年前提出的解除法可以消除湿式和干式蚀刻法存在的缺点。这些解除法可以不需要在金属、光刻胶和底材之间蚀刻选择性最优化。这些方法也消除了在底材表面的反映局部状况上制作图案的许多难点。几乎任何金属、金属合金或金属组合物可以沉积在光刻胶薄膜上。因此可以根据它们的电移或其它性能考虑而不是根据蚀刻选择性来选择金属。此外，其它缺点，如导体间保留的残余硅、由于侧面蚀刻而导体广泛减少、以及在湿式蚀刻中相邻导体间的间隔增大等可得到避免。在解除法中生成具有负性斜面的侧壁是关键步骤。

解除法与一般的方法不同，一般方法用光刻胶和掩模，这样，所需要的金属化区域得到保护，而其它区域仍然可曝光和蚀刻掉。而在解除法中，底材除了需要金属化区域外的所有区域由光刻胶的薄膜覆盖。然后沉积金属并在光刻胶之上用金属层覆盖整个底材，在未受到光刻胶保护的区域同底材的表面接触。然后，将光刻胶除去，将不需要的金属层从底材解除。此后在底材的表面只留下所要求的金属图案。

在底材上制作金属线图案的解除法可以免去或最少使用化学或等离子体蚀刻，这时，这种方法步骤同所用的方法和材料是不希望的或是不相容的。在砷化镓 (GaAs) 底材处理中，一般的金属化方法要求使用金属复合物以生成金属触点和传输线。用在这些方法中的一般金属包括铝、

金、镍、铬、铂、钽和钛。所要求的结构可以使用两或三层这些金属，常常是混合使用。化学蚀刻这些金属常需要很强和很苛刻的化学品，这也会侵袭砷化镓底材并使得到的微电子装置的性能下降。

需要控制紧密线宽时，常使用解除法。湿式化学蚀刻在本性上一般是各向同性的。由于处理金属薄膜造成的偏差，常会造成底材沉积层厚度的不同。这种薄膜厚度的不同要求底材（如晶片）长时间蚀刻以确保完成蚀刻。此结果在光刻胶掩模下各向同性化学蚀刻时造成线宽降低。这种极端情况是在薄膜厚度是最低时出现。然而，解除法绝对取决于光刻胶的控制。因此，与金属层厚度变化或蚀刻方法变化无关，而保持一致的线宽。

使用正性光刻胶组合物的公开在现有技术中的典型的解除法包括：1）在适宜的底材上涂布单层的光刻胶，2）热处理涂布的底材将光刻胶黏结在底材表面上，3）将热处理过的底材浸于芳族溶剂（如氯苯）浴中，4）再次热处理涂布过的底材，5）将光刻胶层以所要求的图案形状曝光于光化射线下，6）将曝光的光刻胶层显影以除去未曝光的部分，从而在光刻胶层生成所要求的图案的形状，7）在有图案的光刻胶层沉积金属层，并使底材表面曝光，8）将底材浸于溶剂浴中，以除去光刻胶层和沉积在光刻胶层上的金属层，同时在底材表面上留下沉积的金属图案。

美国专利 4,814,258 涉及金属解除法，在此方法中使用具有并列于砷化镓底材表面的聚二甲基戊二酰亚胺（PMGI）平面层和相邻于 PGMI 平面层的光刻胶层的砷化镓底材。所公开的方法包括：1）将光刻胶层和 PGMI 平面层浸泡在溶剂中，从而降低光刻胶层的溶解度和增加 PGMI 平面层的溶解度，2）显影 PGMI 平面层，从而在平面层和光刻胶层之间生成浮雕剖面。在这种现有技术的优选的实施方案中，显影步骤是将底材在标称光下充分曝光进行的，相对于 PGMI 平面层光刻胶层具有的正性的掩模性质。

本发明涉及在适宜的底材上提供图案的改进方法，适用于单层金属解除法，以在适宜的底材例如砷化镓或硅晶片上制造金属图案。本发明方法包括：

- 1) 在适宜的底材上涂布液体正性光刻胶层,
- 2) 将步骤 1 中涂布的底材进行软烘烤, 以从光刻胶层中基本上除去光刻胶溶剂,
- 3) 将步骤 2 中的软烘烤涂布的底材上的光刻胶层与碱性显影剂水溶液接触, 所述显影剂优选为氢氧化铵显影剂, 更优选为四甲基氢氧化铵 (TMAH) 显影剂, 以及最优选为含约 0.005% 体积—0.5% 体积的 C1-C4 亚烷基二醇烷基醚, 优选为丙二醇烷基醚如丙二醇甲醚的四甲基氢氧化铵显影剂,
- 4) 将含图案的掩模置于得自步骤 3 的软烘烤的涂布过的底材上的光刻胶层上方,
- 5) 将得自步骤 3 的软烘烤的涂布过的底材上的光刻胶层部分经步骤 4 的掩模曝光于光化射线下, 如 i-线曝光,
- 6) 将得自步骤 5 的软烘烤的涂布过的底材上的光刻胶层进行后曝光烘烤, 以及
- 7) 任选地, 将得自步骤 6 的软烘烤涂布过的底材上的光刻胶层充分曝光于光化射线下, 如用宽带照射,
- 8) 将得自步骤 6 或 7 的涂布过的底材上的光刻胶层用碱性显影剂水溶液 (如氢氧化铵, 优选为四甲基氢氧化铵显影剂) 显影。

在步骤 1 中, 优选将正性光刻胶沉积在旋转的底材 (如砷化镓或硅晶片) 上。优选的旋转速度为 1,000 转/分钟—约 6,000 转/分钟, 更优选为约 2,000—5,000 转/分钟。步骤 2 的软烘烤优选在尽可能低的温度下进行, 温度为约 45—75℃, 更优选约为 50—60℃, 最优选约为 55—60℃, 时间约为 60 秒—180 秒, 优选约为 60—120 秒。

本发明的方法可以得到在光刻胶侧壁顶部具有基本上负性斜面的侧壁的剖面。这使得可以进行基本上没有金属沉积在侧壁上的金属沉积方法。这确保在要除去的金属和仍保留的金属之间有明显的不连续性, 并在底材上得到导电金属图案。这也消除了除最需要的光滑金属剖面外的过量金属沉积。

本发明还提供了改进的氢氧化铵 (优选为四甲基氢氧化铵) 的显影剂

水溶液，这种显影水溶液中含约 0.005%体积—0.5%体积的 C1-C4 亚烷基二醇的 C1-C4 烷基醚，优选为丙二醇烷基醚，如丙二醇甲醚，以及提供了制造这种显影剂的方法，该方法包括：

1) 提供含碱性化合物的显影剂水溶液，优选为氢氧化铵，最优选为四甲基氢氧化铵，在水中其优选浓度为约 0.20-0.30 当量 (“N”)；以及

2) 将步骤 1) 的显影剂溶液同 C1-C4 亚烷基二醇 C1-C4 烷基醚混合，后者的用量应足以使得到的显影剂溶液含约 0.005%体积-0.5%体积的所说的 C1-C4 亚烷基二醇 C1-C4 烷基醚。

本发明用下面的实施例说明：

实施例 1

提供 995 毫升的四甲基氢氧化铵的显影剂水溶液(0.261 当量 AZ® 300 MIF 显影剂，可从 Clariant Corp. 得到)。还提供 5 毫升的丙二醇甲醚 (PGME)，将 PGME 同 300 MIF 显影剂混合。得到的显影剂溶液含 0.5% 体积 PGME。

实施例 2

将 1 体积的在实施例 1 中制得的显影剂溶液同 9 体积的 0.261 当量的 AZ® 300 MIF 显影剂混合，所得到的显影剂溶液含 0.05% 体积的 PGME。

实施例 3

将 1 体积的在实施例 2 中制得的显影剂溶液同 9 体积的 0.261 当量的 AZ® 300 MIF 显影剂混合，得到的显影剂溶液含 0.005% 体积 PGME。

实施例 4

4 英寸涂有六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底涂的砷化镓晶片以 3500 转/分钟的速度涂以 AZ® 7908 液体光刻胶 (从 Clariant Corp. 得到)，得到膜厚 0.90 微米。然后将涂布过的晶片在 90℃ 的热盘上软烘烤 60 秒。然后将软烘烤过的晶片浸于实施例 1 (浸泡步骤) 制得的显影液中 2 分钟。然后将涂布的晶片在 0.54 NA i-线分档器以 300 毫焦/平方厘米 (mJ) 剂量曝光，使用分辨率试验光栅。然后将曝光的晶片在 145℃ 热盘上进行后曝光烘烤 (PEBed) 45 秒钟。然后将晶片浸于 AZ® 300 MIF 显影剂溶液 2 分钟，用去离子 (DI) 水漂洗并干燥。标称 0.5 微米分离间隔的扫描电

子显微镜照片观测显示，在剖面的每一侧壁有 0.16 微米凸起。

实施例 5

4 英寸涂有六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底漆的砷化镓晶片以 3500 转/分钟的速度涂以 AZ® 7908 液体光刻胶 (从 Clariant Corp. 得到)，得到膜厚 0.90 微米。然后将所涂的晶片在 90℃ 的热盘上软烘烤 60 秒。然后将软烘烤过的晶片浸于实施例 3 中制得的显影液中 2 分钟。然后将涂布的晶片在 0.54 NA i-线分档器以 340 毫焦/平方厘米 (mJ) 剂量曝光，使用分辨率试验光栅。然后将曝光的晶片在 145℃ 炉中进行后曝光烘烤 (PEBed) 45 秒钟。然后将后曝光烘烤的晶片用 Perkin Elmer™ Aligner (可产生宽带光照，波长为 365-436 纳米) 以 80 毫焦剂量曝光。将晶片然后浸于 AZ® 300 MIF 显影剂溶液中 1 分钟，用去离子 (DI) 水漂洗并干燥。标称 0.5 微米分离间隔的扫描电子显微镜照片观测显示，在剖面的每一侧壁有 0.25 微米凸起。

实施例 6

4 英寸涂有六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底漆的砷化镓晶片以 3500 转/分钟的速度涂以 AZ® 7908 液体光刻胶 (从 Clariant Corp. 得到) 达到膜厚 0.90 微米。然后将所涂的晶片在 90℃ 的热盘上软烘烤 60 秒。然后将软烘烤过的晶片浸于实施例 1 (浸泡步骤) 中制得的显影液中 2 分钟。然后将涂布的晶片在 0.54 NA i-线分档器以 300 毫焦/平方厘米 (mJ) 剂量曝光，使用分辨率试验光栅。然后将曝光的晶片在 145℃ 炉中进行后曝光烘烤 45 秒钟。然后将晶片浸于 AZ® 300 MIF 显影剂溶液中 2 分钟，用去离子 (DI) 水漂洗并干燥。标称 0.5 微米分离间隔的扫描电子显微镜照片观测显示，在剖面的每一侧壁有 0.09 微米凸起。

对比实施例 7

重复实施例 4 的方法，但是没有浸泡或充分曝光步骤。标称 0.5 微米分离间隔的扫描电子显微镜照片观测显示，在剖面的任何侧壁没有可测得的凸起。