

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4495863号
(P4495863)

(45) 発行日 平成22年7月7日(2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/32

G03F 7/38 (2006.01)

G03F 7/38 501

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30 576

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-605859 (P2000-605859)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月3日 (2000.3.3)
 (65) 公表番号 特表2002-539505 (P2002-539505A)
 (43) 公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2000/001831
 (87) 國際公開番号 WO2000/055691
 (87) 國際公開日 平成12年9月21日 (2000.9.21)
 審査請求日 平成18年12月12日 (2006.12.12)
 (31) 優先権主張番号 09/268,438
 (32) 優先日 平成11年3月12日 (1999.3.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596081005
 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
 スイス国、ツエーハー-4132・ムツテニツ、ロータウスシユトラーゼ・61
 (73) 特許権者 390009597
 モトローラ・インコーポレイテッド
 MOTOROLA INCORPORATED
 アメリカ合衆国イリノイ州シャンバード、
 イースト・アルゴンクイン・ロード130
 3
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半微量幅金属線を形成するのに適するパターンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトレジストプロフィールの側壁にオーバーハングおよび逆傾斜のフォトレジスト輪郭のあるパターン化フォトレジスト層を製造する方法において、

- 1) 液体のポジ型フォトレジストの層を基板に塗布し；
- 2) 第1段階からの被覆された基板をソフトベークして、フォトレジスト層からフォトレジスト溶剤を実質的に除き；
- 3) 第2段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層を0.005容量%～0.5容量%のC₁～C₄アルキレングリコール-C₁～C₄アルキルエーテルを含有する水性アルカリソーキング液と接触させ；
- 4) 第3段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層の上にパターン原画のあるマスクを置き；
- 5) 第3段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上に第4段階からのマスクを通してフォトレジスト層の一部を化学線に露光し；
- 6) 第5段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層を現像前ベークし、
- 7) 場合によっては第6段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層に化学線を照射し；
- 8) 第6または7段階からの被覆された基板に水性アルカリソーキング液でフォトレジスト層を現像する

10

20

各段階を含むことを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

第3段階において、ソーキング液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドソーキング液である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第3段階において、C₁～C₄アルキレンジリコール・C₁～C₄アルキルエーテルがプロピレンジリコール・C₁～C₄アルキルエーテルである請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

第3段階において、C₁～C₄アルキレンジリコール・C₁～C₄アルキルエーテルがプロピレンジリコールメチルエーテルである請求項1に記載の方法。 10

【請求項 5】

第8段階において、水性アルカリソーキング液が水酸化アンモニウムである請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

第8段階において、水性アルカリソーキング液がテトラメチル水酸化アンモニウムである請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

水に水酸化アンモニウムを溶解した溶液よりなる水性アルカリソーキング液において、該溶液が0.005容量%～0.5容量%のプロピレンジリコールメチルエーテルを含有する、上記水性アルカリソーキング液。 20

【請求項 8】

0.20～0.30の規定度を有する請求項7に記載の水性アルカリソーキング液。

【請求項 9】

請求項7に記載の水性アルカリソーキング液を製造する方法において、

a) 水性アルカリ化合物を水に溶解した溶液を準備しそして

b) a段階からの溶液を、0.005容量%～0.5容量%のプロピレンジリコールメチルエーテルを含有するソーキング液をもたらすのに十分な量のプロピレンジリコールメチルエーテルと混合する

各段階を含むことを特徴とする、上記方法。

【請求項 10】

得られるアルカリソーキング液が0.20～0.30の規定度を有する請求項9に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明の背景

本発明は、適当な基板の上にパターン化した金属層を形成するための単一フォトレジスト層・リフトオフ(lift-off)法に関する。この方法は、優れたフォトレジストプロフィール上のオーバーハングとフォトレジストプロフィールの側壁の逆傾斜(negative slope)と(これらの両方とも製造時間を短縮することによって生産性を向上させるのに役立つ)を有するパターン化フォトレジスト層を生成する。 40

【0002】

【従来の技術】

金属製パターン形成は集積回路を製造するための重要なプロセスである。二種類のエッチング法が長い年月の間利用されてきた。現像を行なう第一の方法は湿式エッチング法である。乾式エッチング法は後で開発された。集積回路の性能の向上における金属の役割についての知識が増加するにつれて、多くの金属材料が集積回路の製造に適用され利用されている。リフトオフ技術は湿式・および乾式エッチングの方法に内在する欠点を排除する為に数年前に提案された。かゝるリフトオフ法は金属、フォトレジストおよび基板の間のエッチング選択度を最適化する必要性を無くしている。この方法は基板の表面の反射地形(r 50

effective topographies) 上でのパターン化を含めた多くの困難をも排除する。更に大抵の金属、金属合金または金属組成物はフォトレジストフィルムの上に付着させることができる。それ故に金属はむしろエッチング選択度をベースとするよりも金属の電子移動または他の性能を考慮して選択することができる。更に他の欠点、例えば導体の間の領域に残る珪素残留物、側面エッチングによる導体の大幅な減少および湿式エッチングでの隣接導体同志の間のスペース増加が排除される。リフトオフ法では逆傾斜を有する側壁を形成することが重要な段階である。

【 0 0 0 3 】

リフトオフ法は、通例の方法と対称的に、フォトレジストおよびマスクを使用して所望の金属化の領域を保護しそして他の残留領域を露光しそしてエッチングで除去する。
10 リフトオフ法では基板は金属化が望まれる領域を除く全ての領域が薄いフィルムで被覆される。次いで金属を付着させそして基板全体をフォトレジストのトップを金属層で被覆しそしてフォトレジストによって保護されていない領域で基板の表面と金属層が接している。次いでフォトレジストを除きそして無用の金属層は基板からリフトオフされる。所望の金属パターンだけが基板の表面上に残る。

【 0 0 0 4 】

基板上に金属線をパターン化するリフトオフ法は、化学- またはプラズマエッチングという方法段階が望ましくないかまたは使用される方法または材料と相容性がない場合に、これらを使用する必要性を排除するかまたは最小限にするものである。ガリウム砒素 (Ga As) 基板の加工では、普通の金属化法は金属接触部および伝導線を形成するために金属材料を使用することを必要とする。かゝる方法で利用される代表的な金属にはアルミニウム、金、ニッケル、クロム、白金、タンタルおよびチタンが含まれる。必要とされる構造はこれらの金属の 2 つまたは 3 つの層をしばしば組合せて使用してもよい。これらの金属の化学的エッチングは Ga As 基板も侵食しそして得られる微小電子デバイスの性能を悪化させる非常に強力で侵食的な化学品を必要とする。
20

【 0 0 0 5 】

狭い線幅のコントロールが必要な場合には、リフトオフ法がしばしば必要とされる。湿式化学エッチングは普通は事実上等方性である。加工に関連した偏差があるために、金属フィルムはしばしば付着した層の厚さについて基板にわたって変化を示す。かゝるフィルムの厚さの変化は、完全なエッチングを完全に行なうために基板 (例えはウエ - ハ) を長時間にわたってエッチングすることを必要とする。これは、フォトレジストマスクの下で等方性化学エッチングを行なう時に線幅の減少を生じせしめる。これの最も極端な場合はフィルム厚さが最小である場合である。しかしながらリフトオフ法はフォトレジストのコントロールに圧倒的に依存している。それ故に一定の線幅が金属層の厚さまたはエッチング法における変化に無関係に維持される。
30

【 0 0 0 6 】

ポジ型フォトレジスト組成物を使用する従来技術に開示された代表的なリフトオフ法は、
1) 適当な基板の上にフォトレジストの単一層を塗布し、
2) 基板の表面にフォトレジストを接合するために、被覆された基板を熱処理し、
3) クロロベンゼンの様な芳香族系溶剤の浴中にこの熱処理された基板を漬け、
4) 被覆された基板を再び熱処理し、
5) 所望のパターンの形でフォトレジスト層を化学線に露光し、
6) 未露光の部分を除くために露光されたフォトレジスト層を現像しそしてそれ
によってフォトレジスト層中に所望のパターンの形を形成し、
7) パターン化したフォトレジスト層および露光した基板表面の上に金属層を付
着させ、
8) 基板を溶剤浴に漬けてフォトレジスト層およびフォトレジスト層の上に付着
した金属層を除き、一方基板の表面に付着した金属のパターンを残す
各段階を含んでいる。

【 0 0 0 7 】

10

20

30

40

50

米国特許第4,814,258号明細書はGaN基板の表面に並置されたポリジメチルゲルタルイミド(PMGI)の平坦化(planarization)層およびPMGI平坦化層に隣接するフォトレジスト層を持つGaN基板を利用する金属リフトオフ法に関する。ここに開示された方法は

1) フォトレジスト層およびPMGI平坦化層を溶剤に浸して、それによってフォトレジスト層の溶解性を低減しそして該PMGI平坦化層の溶解性を向上させ、

2) PMGI平坦化層を現像し、それによって平坦化層とフォトレジスト層との間にアンダーカットプロフィールを形成する

各段階を含んでいる。従来技術の方法の有利な実施態様では、現像段階をPMGI平坦化層に関してポジ型マスキング特性を有するフォトレジスト層と一緒に僅か(nominal)の光に基板を投光露光(flood exposing)することによって実施される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ガリウム砒素-またはシリコンウエハーの様な適当な基板の上に金属パターンを形成する単一レベルの金属リフトオフ法で使用するのに適する基板の上にパターンをもたらす改善された方法に関する。

【0009】

【課題を解決しようとする手段】

本発明の方法は、

1) 液体のポジ型フォトレジストの層を適当な基板に塗布し；

2) 第1段階からの被覆された基板をソフトベークして、フォトレジスト層からフォトレジスト溶剤を実質的に除き；

3) 第2段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層を約0.005容量%～0.5容量%のC₁～C₄アルキレングリコール-アルキルエーテル、好ましくはプロピレングリコールアルキルエーテル、例えばプロピレングリコールメチルエーテルを含有する水性アルカリソーキング液、好ましくは水酸化アンモニウムソーキング液、特に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)ソーキング液、最も好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドソーキング液と接触させ；

4) 第3段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層の上にパターン原画のあるマスクを置き；

5) 第3段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上に第4段階からのマスクを通してフォトレジスト層の一部を化学線、例えばi-線で露光し；

6) 第5段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層を現像前ベークし、

7) 場合によっては第6段階からの、被覆されソフトベークされた基板の上のフォトレジスト層に化学線、例えば広いバンドの照明を照射し；

8) 第6または7段階からの被覆された基板に水性アルカリソーキング液、例えば水酸化アンモニウムソーキング液、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドソーキング液でフォトレジスト層を現像する

各段階を含む。

【0010】

第1段階ではポジ型フォトレジストは基板、例えばガリウム砒素-またはシリコンウエハーを回転させている上に付着させるのが有利である。有利な回転速度は約1,000～約6,000回転/分、好ましくは約2,000～約5,000回転/分である。第2段階でのソフトベークは好ましくは出来るだけ低い温度、約45～約75、更に好ましくは約50～約60、特に好ましくは約55～約60で約60秒～約180秒、好ましくは約60秒～約120秒の間で実施する。

【0011】

本発明の方法はフォトレジスト側壁の頂部に実質的な逆(negative)傾斜を有する側壁を有するプロフィールをもたらし、これが側壁に付着する金属が実質的に存在しない金属の

10

20

30

40

50

付着法を可能とする。これは、除くべき金属と残留する金属との間に明らかな断絶の存在を保証し、基板の上に導電性金属パターンをもたらす。これはまた、最も望ましい滑らかな金属プロフィールの他に存在する過剰な金属を除去する。

【0012】

本発明はまた水酸化アンモニウム、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを水に溶解した改善された水性ソーキング液をもたらす。このソーキング液は約0.005容量%～約0.5容量%のC₁～C₄アルキレンジリコール-C₁～C₄アルキルエーテル、好ましくはプロピレンジリコールアルキルエーテル、例えばプロピレンジリコールメチルエーテルを含有している。本発明は更にかかるソーキング液を製造する方法に関する。この方法は、

10

1) 水性アルカリ化合物、好ましくは水酸化アンモニウム、特に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを水に好ましくは約0.20～約0.3規定(N)の濃度で溶解した溶液を準備しそして

2) 1段階からのソーキング液を、約0.005容量%～0.5容量%のC₁～C₄アルキレンジリコール-C₁～C₄アルキルエーテルを含有するソーキング液をもたらすのに十分な量の該C₁～C₄アルキレンジリコール-C₁～C₄アルキルエーテルと混合する各段階を含む。

【0013】

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

【0014】

20

【実施例】

実施例1：

水にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解した水性ソーキング液995mL(Clariant Corp.から入手できる0.261N AZ(R)300MIFソーキング剤)を準備する。5mLのプロピレンジリコールメチルエーテル(PGME)をも準備する。このPGMEを上記300MIFソーキング液と混合する。得られるソーキング液は0.5容量%のPGMEを含有している。

【0015】

実施例2：

実施例1で製造された1容量部のソーキング液を9容量部の0.261N AZ(R)300MIFソーキング剤と混合する。得られるソーキング液は0.05容量%のPGMEを含有している。

30

【0016】

実施例3：

実施例2で製造された1容量部のソーキング液を9容量部の0.261N AZ(R)300MIFソーキング剤と混合する。得られるソーキング液は0.005容量%のPGMEを含有している。

【0017】

実施例4：

ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で下塗りした4インチのガリウム砒素ウエハーに3500回転/分でAZ(R)7908液状フォトレジスト(Clariant Corp.から入手できる)を塗布して0.90ミクロメータの膜厚とする。被覆されたこのウエハーを次いでホットプレート上で90℃で60秒間ソフトベークする。ソフトベークされたウエハーを実施例1の方法によって製造されたソーキング剤中に2分間浸漬する(ソーケ段階)。塗布されたウエハーを次に、解像試験レクチルを使用して0.54NA*i*-線ステッパーで300ミリジュール/cm²(mJ)のドーズで露光する。次いで露光されたウエハーを145℃で45秒の間ホットプレート上で現像前ベークする。次にウエハーをAZ(R)300MIFソーキング液に2分間浸漬し、脱イオン水で濯ぎそして乾燥する。公称0.5ミクロメータの孤立空間を走査電子顕微鏡写真で観察すると、プロフィールの各側壁の上に0.16ミクロメータのオーバーハングが現れる。

40

50

【0018】

実施例5：

ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で下塗りした4インチのガリウム砒素ウエハーに3500回転／分でAZ^(R) 7908液状フォトレジスト（Clariant Corp.から入手できる）を塗布して0.90ミクロメータの膜厚とする。被覆されたウエハーを次いでホットプレート上で90°で60秒ソフトベークする。ソフトベークされたウエハーを実施例3の方法によって製造されたソーキング剤中に2分間浸漬する。塗布されたウエハーを次いで、解像試験レクチルを使用して0.54NA i-線ステッパーで340ミリジュール/cm²(mJ)のドーズで露光する。次いで露光されたウエハーを145°で45秒の間、オープン中で現像前ベークする。次に現像前ベークしたこのウエハーをPerkin Elmer^(R)露光装置（このものは365～436nmの波長をカバーする広い幅の照明を生じる）に80mJのドーゼで露光する。次にこのウエハーを1分間、AZ^(R) 300MF現像剤溶液に1分間浸漬し、脱イオン水で濯ぎそして乾燥する。公称0.5ミクロメータの孤立空間を走査電子顕微鏡写真で観察すると、プロフィールの各側壁の上に0.25ミクロメータのオーバーハングが現れる。10

【0019】

実施例6：

ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で下塗りした4インチのガリウム砒素ウエハーに3500回転／分でAZ^(R) 7908液状フォトレジスト（Clariant Corp.から入手できる）を塗布して0.90ミクロメータの膜厚とする。被覆されたウエハーを次いでホットプレート上で90°で60秒ソフトベークする。ソフトベークされたウエハーを実施例1の方法によって製造されたソーキング剤中に2分間浸漬する。塗布されたウエハーを次いで、解像試験レクチルを使用して0.54NA i-線ステッパーで300ミリジュール/cm²(mJ)のドーズで露光する。次いで露光されたウエハーを145°で45秒の間オープン中で現像前ベーク（PEB）する。次にウエハーをAZ^(R) 300 MFソーキング液に2分間浸漬し、脱イオン水で濯ぎそして乾燥する。公称0.5ミクロメータの孤立空間を走査電子顕微鏡写真で観察すると、プロフィールの各側壁の上に0.09ミクロメータのオーバーハングが現れる。20

【0020】

比較例7：

実施例4の操作を浸漬段階または露光を行なわずに繰り返す。公称0.5ミクロメータの孤立空間を走査電子顕微鏡で観察しても、プロフィールのいずれの側壁にもオーバーハングが測定できない。30

フロントページの続き

(74)代理人 100092244
弁理士 三原 恒男

(74)代理人 100093919
弁理士 奥村 義道

(74)代理人 100111486
弁理士 鍛冶澤 實

(72)発明者 レッド・ランディ・ディー
アメリカ合衆国、アリゾナ州 85225、チャンドラー、イー・ケント・アヴェニュー、1953

(72)発明者 ダンメル・ラルフ・アール
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822、フレミントン、キムビー・レイン、8
330

(72)発明者 サガン・ジョン・ピー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07825、ブレアーズタウン、ピー・オー・ボックス

(72)発明者 スパック・マーク・エイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08827、エディソン、ワン・ホール・ストリート

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平03-260655(JP,A)
特開平03-235322(JP,A)
特開平08-124848(JP,A)
特開昭61-151537(JP,A)
特開昭62-196656(JP,A)
特開昭64-019344(JP,A)
特開昭60-043654(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/32

G03F 7/38

H01L 21/027