

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年1月25日(2007.1.25)

【公開番号】特開2005-162893(P2005-162893A)

【公開日】平成17年6月23日(2005.6.23)

【年通号数】公開・登録公報2005-024

【出願番号】特願2003-404439(P2003-404439)

【国際特許分類】

C 0 9 K 13/06 (2006.01)

C 2 3 F 1/20 (2006.01)

H 0 1 L 21/308 (2006.01)

H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

【F I】

C 0 9 K 13/06

C 2 3 F 1/20

H 0 1 L 21/308 F

H 0 1 L 21/88 B

【手続補正書】

【提出日】平成18年12月4日(2006.12.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

一方、りん酸、硝酸、酢酸および水からなるエッチング液の硝酸の濃度が高い場合において、レジストが劣化してレジスト表面にヒビ割れが発生するが、ヒビ割れはレジスト表面に抑えられていることが報告されている(例えば特許文献2参照)。また、エッチング液によるレジストの収縮は一定以上は進行しないこと(例えば、特許文献3参照)、また、酢酸の添加によりレジストが保護されることが報告されている(例えば、非特許文献1参照)。しかしながら、硝酸濃度が高い場合において、エッチング後に電子顕微鏡でレジスト表面を観察すると、レジスト表面にヒビが入っているほか、エッチング面より内側のレジストと金属膜との界面に、エッチング液の滲み込みによるエッチング痕(以下「エッチング溶液滲み痕」とよぶ)が生じることが確認されている。エッチング溶液滲み痕の結果、レジストで覆われる金属膜表面はエッチングされて平坦でなくなり、所望の形状が得られないため問題となる。「エッチング溶液滲み痕」およびその防止方法について開示している先行技術はなく、また、硝酸が高濃度の場合にエッチング溶液滲み痕を起こさずにエッチングをする技術については未だなされていないのが現状である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

また、半導体プロセスの微細化の進行により、エッチング後の金属膜表面について、エッチング面に表面荒れのない、高い平滑性を有する高品質のものが求められている。添加剤を加えてエッチング後の金属膜表面の状態を改善する試みとして、例えば、気泡が金属膜表面に付着しているとエッチングが阻害されエッチング面の平滑性が失われるため、硝

酸が金属膜をエッティングする際に発生する水素の金属膜表面への付着を防止する目的で、りん酸、硝酸、酢酸及び水を主成分とするエッティング液に、さらにトリアルキルアミンオキサイド界面活性剤を添加したエッティング液組成物が提案されている（例えば特許文献5）。また、エッティング液の微細加工性を改善するために、濡れ性を向上する目的で界面活性剤を加えればよいことが知られているが（例えば、特許文献6）、表面荒れのない、高い平滑性を有した高品質なエッティング面を有するテーパー形状を形成することについては何も触れられていない。

以上のように、テーパー角が小さく、表面荒れのない、高い平滑性を有した高品質なエッティング面を有するテーパー形状を形成するとともに、エッティング溶液滲み痕が生じないエッティング液組成物は未だ開発されていない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

従って、本発明は、前記の問題点を解消し、金属膜、特にアルミニウム又はアルミニウム合金膜を制御性よくエッティングし、適切なテーパー形状を形成し、且つ平滑な表面とするとともに、エッティング溶液滲み痕がない、エッティング液組成物を提供することにある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の金属膜をエッティングするエッティング液組成物は、アルキル硫酸エステルまたはパーカルオロアルケニルフェニルエーテルスルホン酸及びそれらの塩のある特定の界面活性剤を含有することにより、金属膜、とくにアルミニウム又はアルミニウム合金膜のエッティングレートを抑制することができ、その結果、金属膜のエッティング後の形状を安定したテーパー形状とすることができます。

また、本発明の金属膜エッティング液組成物は、硝酸の濃度が高いにもかかわらず、エッティング溶液滲み痕が発生しない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

さらに、驚くべきことに、金属膜のエッティング後に形成されるエッティング面は、表面荒れのない、平滑な表面を得ることができる。そのメカニズムは、明確ではないが、本発明に用いられる界面活性剤が金属膜表面及びレジスト表面へ吸着することにより、金属膜表面及びレジスト表面を保護する役割を果たし、その結果エッティングレートを制御することができるため、金属膜のエッティング後の形状をテーパー角が小さく、安定したテーパー形状とすることができます、また、エッティング面は平滑になるとともに、エッティング溶液滲み痕が生じないことが考えられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

以下に本発明の実施の形態について記述する。

本発明のエッティング液組成物は、アルキル硫酸エステルまたはパーカルオロアルケニルフェニルエーテルスルホン酸及びそれらの塩からなる群から選択される1種または2種以上の界面活性剤を含有する。

これらの塩としては、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩であってもよいが、半導体基板を汚染する点を考慮すると、有機アミノ化合物との塩が好ましい。

特に、アルキル硫酸エステル塩は、アルキル硫酸エステルとトリエタノールアミンまたはモノエタノールアミンとの塩がより好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明に用いられる界面活性剤の濃度は、十分なエッティングレート抑制効果を得ることができ、エッティング溶液滲み痕が発生することなく、安定したテーパー形状を形成でき、かつエッティング液への良好な溶解性を保つには、好ましくは、エッティング液組成物全体に対して、0.001～10質量%であり、さらに好ましくは0.01～2質量%である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

表1に本発明の実施例を比較例とともに示す。

表1に使用したエッティング液組成物の成分と組成比および該エッティング液を使用して以下の項目について、以下の方法により測定評価した結果を示す。

(アルミニウム膜エッティングレート)

500nmの膜厚のアルミニウム膜上にレジストパターンを形成した基板を、エッティング液組成物に42.5、1分間浸漬処理し、水洗、乾燥後、レジストを剥離し、触針式膜厚計によりエッティング量を測定した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

(アルミニウム膜のエッティング面の表面荒れおよびエッティング溶液滲み痕)

Si基板上に下地膜、アルミニウム膜を形成した基板を、エッティング液に42.5、エッティングレートから算出されるジャストエッティング時間の1.2倍の時間で浸漬処理し、水洗、乾燥後レジスト剥離したものについて、電子顕微鏡観察を行いアルミニウム膜のエッティング面の表面荒れおよびエッティング溶液滲み痕を評価した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

【表1】

| | りん酸 (質量%) | 硝酸 (質量%) | 酢酸 (質量%) | 界面活性剤 (質量%) | エッティングレート (nm/min.) | テーパー 角(°) | 表面荒れ | エッティング 溶液滲み痕 |
|------|--------------|-------------|-------------|----------------|------------------------|--------------|------|-----------------|
| 実施例1 | 57.8 | 17.5 | 2.6 | A 0.08 | 161 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例2 | 59.8 | 17.5 | 2.6 | A 0.08 | 163 | 14 | ○ | ○ |
| 実施例3 | 55.8 | 17.5 | 2.6 | A 0.08 | 160 | 17 | ○ | ○ |
| 実施例4 | 57.8 | 17.5 | 2.6 | A 0.03 | 167 | 16 | ○ | ○ |
| 実施例5 | 57.8 | 17.5 | 2.6 | A 0.92 | 148 | 16 | ○ | ○ |
| 実施例6 | 57.8 | 17.5 | 2.6 | B 0.06 | 367 | 19 | ○ | ○ |
| 比較例1 | 57.8 | 17.5 | 2.6 | - | 453 | 33 | × | × |
| 比較例2 | 54.1 | 21.7 | 2.1 | - | 412 | 22 | × | × |
| 比較例3 | 57.1 | 21.7 | 2.1 | - | 450 | 17 | ×× | × |
| 比較例4 | 51.1 | 21.7 | 2.1 | - | 380 | 35 | × | × |
| 比較例5 | 54.1 | 23.7 | 2.1 | - | 446 | 16 | ×× | ×× |
| 比較例6 | 54.1 | 19.7 | 2.1 | - | 344 | 42 | × | × |
| 比較例7 | 54.1 | 21.7 | 5.1 | - | 420 | 24 | × | × |

A (トリエタノールアミンアルキルサルフェート:アルキル炭素数12~14)

B (パーフルオロアルケニルフェニルエーテルスルホン酸:アルケニル炭素数6)

○欠陥なし、×欠陥あり、××欠陥が著しい

表のりん酸、硝酸、酢酸、界面活性剤に水を加えると100質量%となるエッティング液を使用した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

[実施例1~6]

トリエタノールアミンアルキルサルフェートまたはパーフルオロアルケニルフェニルエーテルスルホン酸をりん酸、硝酸、酢酸および水の混合液に添加することにより、添加しない場合と比べエッティングレートが抑制され、角度の小さい安定したテーパー形状を形成でき、さらに表面荒れ並びにエッティング溶液滲み痕が生じることがない。また、これらのエッティング液組成物は、TSCA非該当であり、安全性にも優れる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

[比較例1~7]

硝酸、酢酸の組成比を高めることにより角度の小さいテーパー形状を形成できるが、エッティングレートが高く、制御が難しく、表面荒れが生じ、また、エッティング溶液滲み痕が生じた。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 2 9 】

以上の結果から本発明のエッティング液組成物は、金属膜のエッティング後の断面形状を制御性よく角度の小さい安定したテーパー形状に形成することができるとともに、エッティング面に発生する表面荒れを防止することができ、エッティング溶液滲み痕を防止できる。

【手続補正 1 4 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

本発明の金属膜のエッティング液組成物を使用することにより、金属膜を制御性よく、適切なテーパー形状にエッティングすることができ、且つエッティング面を表面荒れのない平滑な面にするとともに、エッティング溶液滲み痕が生じることを防止できる。従って、低抵抗な金属材料を必要とする多層配線等の分野におけるパターンの高密度化と微細化に対しても十分に対応することができる。