

【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】0 0 0 7
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 0 0 7】

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、エッチング液のしみ込みによるエッチング痕（以下「エッチング溶液しみ痕」とよぶ）が生じることが確認されている。エッチング溶液しみ痕の結果、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。「エッチング溶液しみ痕」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し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】0 0 0 8
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 0 0 8】

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無い、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

酸が金属膜をエッチ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チング液に、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チング液組成物が提案されている（例えば特許文献５）。また、エッチ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チング面を有するテーパ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チング面を有するテーパ形状を形成するとともに、エッチング溶液しみ痕が生じないエッチ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チングし、適切なテーパ形状を形成し、且つ平滑な表面とするとともに、エッチング溶液しみ痕がない、エッチ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チングするエッチング液組成物は、アルキル硫酸エステル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チングレートを抑制することができ、その結果、金属膜のエッチング後の形状を安定したテーパ形状とすることができる。

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

【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、金属膜のエッチング後に形成されるエッチング面は、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、その結果エッチングレートを制御することができるため、金属膜のエッチング後の形状をテーパ角が小さく、安定したテーパ形状とすることができ、また、エッチング面は平滑になるとともに、エッチング溶液し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】

【 0 0 1 6 】

以下に本発明の実施の形態について記述する。

本発明のエッチング液組成物は、アルキル硫酸エステル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 】 0 0 1 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 9 】

本発明に用いられる界面活性剤の濃度は、十分なエッチングレート抑制効果を得ることができ、エッチング溶液しみ痕が発生することなく、安定したテーパ形状を形成でき、かつエッチング液への良好な溶解性を保つには、好ましくは、エッチ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 】 0 0 2 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 3 】

表1に本発明の実施例を比較例とともに示す。

表1に使用したエッチング液組成物の成分と組成比および該エッチ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チングレート)

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、エッチング液組成物に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チング量を測定した。

【 手 続 補 正 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 5

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 5 】

(アルミニウム膜のエッチング面の表面荒れおよびエッチング溶液しみ痕)

Si基板上に下地膜、アルミニウム膜を形成した基板を、エッチング液に42.5、エッチングレートから算出されるジャストエッチング時間の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チング面の表面荒れおよびエッチング溶液しみ痕を評価した。

【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 6 】

【表 1】

	りん酸 (質量%)	硝酸 (質量%)	酢酸 (質量%)	界面活性剤 (質量%)	エッチングレート (nm/min.)	テーパ 角 (°)	表面荒れ	エッチング 溶液しみ痕
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%となるエッチング液を使用した。

【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チングレートが抑制され、角度の小さい安定したテーパ形状を形成でき、さらに表面荒れ並びにエッチング溶液しみ痕が生じることがない。また、これらのエッチング液組成物は、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形状を形成できるが、エッチングレートが高く、制御が難しく、表面荒れが生じ、また、エッチング溶液しみ痕が生じた。

【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チング液組成物は、金属膜のエッチ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形状に形成することができるとともに、エッチング面に発生する表面荒れを防止することができ、エッチング溶液しみ痕を防止できる。

【 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チ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、適切なテーパ形状にエッチングすることができ、且つエッチング面を表面荒れのない平滑な面にすることができるとともに、エッチング溶液し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。