

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-537444  
(P2010-537444A)

(43) 公表日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(51) Int.Cl.

H O 1 L 21/308 (2006.01)

F 1

H O 1 L 21/308

F

テーマコード(参考)

5 F O 4 3

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-522406 (P2010-522406)  
 (86) (22) 出願日 平成20年10月2日 (2008.10.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年2月24日 (2010.2.24)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/063221  
 (87) 國際公開番号 WO2009/047203  
 (87) 國際公開日 平成21年4月16日 (2009.4.16)  
 (31) 優先権主張番号 096137710  
 (32) 優先日 平成19年10月8日 (2007.10.8)  
 (33) 優先権主張国 台湾(TW)  
 (31) 優先権主張番号 200710167317.4  
 (32) 優先日 平成19年10月22日 (2007.10.22)  
 (33) 優先権主張国 中国(CN)

(71) 出願人 508020155  
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ  
 ア  
 B A S F S E  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ  
 エン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshaf e  
 n, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エッティング剤組成物及び金属Cu/Moのためのエッティング方法

## (57) 【要約】

本発明は、金属Cu/Moをエッティングするのに適したエッティング剤組成物であって、該組成物の全質量に対して、1~25質量%の過酸化水素；該組成物の全質量に対して、0.1~15質量%のアミノ酸；該組成物の全質量に対して、0.1~15質量%のpH安定剤；該組成物の全質量に対して、0.01~2質量%のフッ素含有酸；該組成物の全質量に対して、0.01~3質量%の酸性pH調整剤と、水性媒体とを含む組成物を提供する。本発明は、また、本発明のエッティング剤組成物を用いて金属Cu/Moをエッティングする方法を提供する。

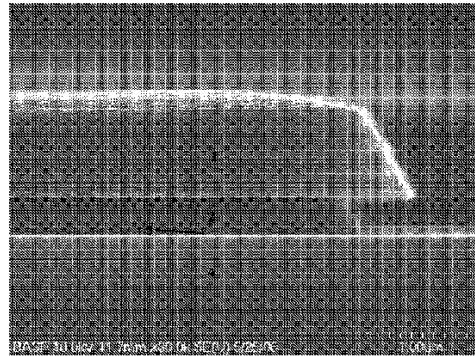


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属 Cu / Mo のエッチングに適したエッチング剤組成物であって、該組成物の全質量に対して：

1 ~ 2.5 質量 % の過酸化水素；  
 0.1 ~ 1.5 質量 % のアミノ酸；  
 0.1 ~ 1.5 質量 % の pH 安定剤；  
 0.01 ~ 2 質量 % のフッ素含有酸；  
 0.01 ~ 3 質量 % の酸性 pH 調整剤；及び  
 水性媒体

10

を含有するエッチング剤組成物。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のエッチング剤組成物であって、該組成物の全質量に対して：

3 ~ 20 質量 % の過酸化水素；  
 0.5 ~ 5 質量 % のアミノ酸；  
 0.8 ~ 3 質量 % の pH 安定剤；  
 0.01 ~ 0.3 質量 % のフッ素含有酸；  
 0.02 ~ 0.5 質量 % の酸性 pH 調整剤；及び  
 水性媒体

20

を含有する前記エッチング剤組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物であって、水性媒体が脱イオン水である前記エッチング剤組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物であって、アミノ酸が、グリシン、アラニン及びそれらの混合物からなる群から選択される前記エッチング剤組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物であって、pH 安定剤が、フッ化アンモニウム (NH<sub>4</sub>F)、二フッ化アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA 塩) 及びそれらの混合物からなる群から選択される前記エッチング剤組成物。

30

## 【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物であって、フッ素含有酸が、フッ化水素酸 (HF)、フルオロケイ酸 (H<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>) 及びそれらの混合物からなる群から選択される前記エッチング剤組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物であって、酸性 pH 調整剤が、リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、リン酸アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH)、シュウ酸 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、クエン酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 及びそれらの混合物からなる群から選択される前記エッチング剤組成物。

## 【請求項 8】

pH 範囲 4 ~ 6.5 を有する請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物。

40

## 【請求項 9】

フラットパネルディスプレイ、集積回路、フリップチップ、プリント回路基板、カラー フィルタ、マイクロエレクトロマシン又は Cu / Mo 二重層の他の用途のエッチングプロセスに使用するための、請求項 1 又は 2 に記載のエッチング剤組成物。

## 【請求項 10】

金属 Cu / Mo のエッチング方法において、  
 基板を提供すること；  
 前記基板上に Mo 層を形成すること；  
 前記 Mo 層上に Cu 層を形成すること；

50

前記 Cu 層上にパターン形成されたマスク層を形成すること；及び  
前記の Cu 層及び Mo 層を、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のエッティング剤組成物によって前記のパターン形成されたマスク層によってエッティングすること；  
を含む前記方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法において、Mo 層が Mo もしくは Mo 合金から形成され、かつ Cu 層が Cu もしくは Cu 合金から形成される前記方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に記載の方法において、Mo 層及び Cu 層が、物理蒸着 (PVD) 、化学蒸着 (CVD) 、電気メッキ又は無電解メッキによって形成される前記方法。 10

【請求項 1 3】

請求項 1 0 に記載の方法において、パターン形成されたマスク層がホトレジストによって形成される前記方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 に記載の方法において、Cu 層及び Mo 層が 15 ~ 40 の範囲の温度でエッティングされる前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Cu / Mo 二重層をエッティングするために、かつ Cu / Mo 二重層のためのエッティングパターンを定義するために適したエッティング剤組成物に関する。本発明のエッティング剤組成物は、フラットパネルディスプレイ、集積回路、フリップチップ、プリント回路基板、カラーフィルタ、マイクロエレクトロマシン又は Cu / Mo 二重層の他の用途に適用できる。 20

【0002】

従来の技術

半導体、フラットパネルディスプレイ及びマイクロエレクトロマシンは、より大きなサイズ及び高い応答速度に発展しているので、慣用のアルミニウムワイヤは、電子移行速度に関する要求を満たすことができない。従って、より低い抵抗を有する金属材料（例えば銅）であって、電流伝達速度を改善する利点を有するものが、ワイヤとして採用される。しかしながら、銅は低い抵抗という利点を有するものの、銅はさらに、酸化されやすいことと、ドライエッティングできないという 2 つの欠点を有する。更に、銅とガラス基板もしくはシリコン基板との間の付着も不十分である。実際には、銅ワイヤを適用することは困難である。それにもかかわらず、銅と前記の基板との間にモリブデン層を付加することで、銅ワイヤと該基板との付着の問題は解決できる。こうして、Cu / Mo 二重層は、金属ワイヤの現像の間の主要な構造となる。 30

【0003】

しかしながら、Cu / Mo 二重層を基礎とするエッティングプロセスにおいては、以下の問題が生じ、かつそれを解決する必要がある：

1. Cu / Mo のエッティング速度の選択比における差を排除することが困難であること。
2. ワイヤの CD ロスが大きすぎること。
3. ワイヤ側部の傾斜角が 90° より大きいかそれと等しいこと。

【0004】

集中的な調査の末に、本発明の発明者は、本発明のエッティング剤組成物を用いて Cu / Mo 二重層のエッティングをすることで、効果的に前記の問題点が解決できることを見出した。

【0005】

発明の要旨

従って、本発明は、金属 Cu / Mo をエッティングするのに適したエッティング剤組成物であって、該組成物の全質量に対して、1 ~ 25 質量 % の過酸化水素；該組成物の全質量に

対して、0.1～15質量%のアミノ酸；該組成物の全質量に対して、0.1～15質量%のpH安定剤；該組成物の全質量に対して、0.01～2質量%のフッ素含有酸；該組成物の全質量に対して、0.01～3質量%の酸性pH調整剤と、水性媒体とを含む組成物を提供する。

## 【0006】

本発明のエッティング剤組成物は、Cu/Mo電気回路パターンの形成に使用する場合に、好適かつ均一なエッティング速度と、低いアンダーカットと、好適なアンダーカット縁角を達成するという利点を有する。

## 【0007】

本発明は、また、本発明のエッティング剤組成物を用いて金属Cu/Moをエッティングする方法を提供する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

【図1】図1は、本発明のエッティング剤組成物でエッティングした後の積層物の側面図である。

【図2】図2は、本発明のエッティング剤組成物でエッティングした後の積層物の1000倍拡大した光学顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明のエッティング剤組成物でエッティングし、ホトレジストを除去した後の積層物の上面図である。

## 【0009】

発明の詳細な説明  
本発明の金属Cu/Moをエッティングするのに適したエッティング剤組成物は、過酸化水素、アミノ酸、pH安定剤、フッ素含有酸、酸性pH調整剤、及び水性媒体を含む。

## 【0010】

理論に縛られることなく、本発明の組成物に使用される過酸化水素は、Cu及びMoを酸化できるものである。本発明の一実施態様によれば、過酸化水素は、エッティング剤組成物の全質量に対して、1～25質量%、好ましくは3～20質量%の範囲の量で存在する。

## 【0011】

理論に縛られることなく、本発明の組成物に使用されるアミノ酸は、Cu及びMoをエッティングできるものである。本発明の一実施態様によれば、本発明の組成物に適したアミノ酸は、それらに制限されることなく、グリシン、アラニンもしくはそれらの混合物を含む。ここで使用した用語"混合物"は、前記の任意のアミノ酸の1もしくはそれより多くの混合物を意味する。好ましくは、本発明で使用されるアミノ酸は、グリシンもしくはアラニンである。使用されるアミノ酸の量は、エッティング剤組成物の全質量に対して、0.1～15質量%、好ましくは0.5～5質量%の範囲である。

## 【0012】

本発明で使用されるpH安定剤は、エッティング剤組成物のpH値を安定化すべきである。本発明の一実施態様によれば、本発明の組成物に適したpH安定剤は、それらに制限されないが、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)、ニフッ化アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA塩)もしくはそれらの混合物を含む。ここで使用した用語"混合物"は、前記の任意のpH安定剤の1もしくはそれより多くの混合物を意味する。好ましくは、本発明で使用されるpH安定剤は、フッ化アンモニウムである。使用されるpH安定剤の量は、エッティング剤組成物の全質量に対して、0.1～15質量%、好ましくは0.8～3質量%の範囲である。

## 【0013】

理論に縛られることなく、本発明で使用されるフッ素含有酸は、Mo残分を基板から除去すべきである。本発明の一実施態様によれば、本発明の組成物に適したフッ素含有酸は、それらに制限されることなく、フッ化水素酸(HF)、フルオロケイ酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>)もしくはそれらの混合物を含む。ここで使用した用語"混合物"は、前記の任意のフッ素含

10

20

30

40

50

有酸の 1 もしくはそれより多くの混合物を意味する。好ましくは、本発明で使用されるフッ素含有酸は、フッ化水素酸である。使用されるフッ素含有酸の量は、エッティング剤組成物の全質量に対して、0.01～2質量%、好ましくは0.01～0.3質量%の範囲である。

【0014】

本発明の一実施態様によれば、本発明の組成物に適した酸性pH調整剤は、それらに制限されないが、リン酸( $H_3PO_4$ )、リン酸アンモニウム( $(NH_4)H_2PO_4$ )、酢酸( $CH_3COOH$ )、シュウ酸( $C_2H_2O_4$ )、クエン酸( $C_6H_8O_7$ )もしくはそれらの混合物を含む。ここで使用した用語"混合物"は、前記の任意の酸性pH調整剤の1もしくはそれより多くの混合物を意味する。好ましくは、本発明で使用される酸性pH調整剤は、リン酸もしくはリン酸アンモニウムである。使用される酸性pH調整剤の量は、エッティング剤組成物の全質量に対して、0.01～3質量%、好ましくは0.02～0.5質量%の範囲である。

10

【0015】

本発明で使用される酸性pH調整剤は、Cu/Moエッティング速度の適した選択比を得るために、エッティング剤組成物のpH値を調整することができる。本発明の一実施態様によれば、本発明のエッティング剤組成物のpHは、4～6.5の範囲である。好ましくは、本発明のエッティング剤組成物のpHは、5である。

20

【0016】

本発明で使用される水性媒体は、当業者によく知られている。例えば、本発明のエッティング剤組成物の製造において、水、好ましくは脱イオン水を使用してよい。

【0017】

場合により、本発明のエッティング剤組成物は、更に、当業者によく知られ、かつ本発明のエッティング剤組成物に悪影響をもたらさない他の成分を含むことができる。

【0018】

本発明のエッティング剤組成物は、Cu/Mo電気回路パターンの形成に使用する場合に、好適かつ均一なエッティング速度と、低いアンダーカットと、好適なアンダーカット縁角を達成するという利点を有する。本発明の一実施態様によれば、本発明のエッティング剤組成物は、フラットパネルディスプレイ、集積回路、フリップチップ、プリント回路基板、カラーフィルタ、マイクロエレクトロマシン又はCu/Mo二重層の他の用途のエッティングプロセスに適用できる。

30

【0019】

従って、本発明は、更に、金属Cu/Moのエッティング方法において、基板を提供すること；

前記基板上にMo層を形成すること；

前記Mo層上にCu層を形成すること；

前記Cu層上にパターン形成されたマスク層を形成すること；及び

前記のCu層及びMo層を、前記定義の成分と割合を有するエッティング剤組成物によって前記のパターン形成されたマスク層によってエッティングすること；  
を含む方法を提供する。

40

【0020】

本発明の一実施態様によれば、本発明の金属Cu/Moのエッティング方法で使用されるMo層は、MoもしくはMo合金から形成され、かつ本発明のCu/Moのエッティング方法で使用されるCu層は、CuもしくはCu合金から形成される。更に、前記のMo層及びCu層は、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、電気メッキ又は無電解メッキによって形成される。

【0021】

本発明の金属Cu/Moのエッティング方法で使用される基板は、当業者によく知られたものであり、例えばガラス基板、シリコンウェハ基板、ポリイミド基板又はエポキシ銅箔基板である。

50

## 【0022】

本発明の一実施態様によれば、本発明の金属Cu/Moのエッティング方法で使用されるパターン形成されたマスク層は、ホトレジストによって形成される。

## 【0023】

本発明の一実施態様によれば、前記のCu層及びMo層は、15~40、好ましくは25~30の範囲の温度でエッティングされる。

## 【0024】

以下の実施例を使用して本発明を更に説明するが、これは本発明の範囲を制限することを意図するものではない。当業者によって容易になし得るいかなる変更もしくは改変も本願明細書及び特許請求の範囲の開示の範囲内に含まれる。

10

## 【0025】

## 実施例

## (1) エッティング剤組成物の製造

以下の成分：

8質量%の過酸化水素；

3質量%のグリシン；

2質量%のフッ化アンモニウム；

0.02質量%のフッ化水素酸；

0.08質量%のリン酸；及び

86.9質量%の脱イオン水

20

を含むエッティング剤組成物を製造する。

## 【0026】

## (2) エッティング作業

Mo層とCu層は、ガラス基板上に、順番に物理蒸着によって形成され、次いで保護的ホトレジストが、Cu層上に形成され、それが、試験する基板を形成するためのエッティングパターンを定義する。試験する基板を、前記に挙げた成分を有するエッティング剤組成物中に浸して、エッティングプロセスを行う。エッティング作業のための詳しい条件は以下のとおりである：

Cu/Moの厚さ：Cu 3000 / Mo 300；

エッティング温度：25；及び

エッティング時間：90秒

30

## (3) 結果

図1は、本発明のエッティング剤組成物でエッティングした後の積層物の側面図を示しており、その際、符号1はホトレジスト層を指し、符号2はCu層を指し、符号3はMo層を指し、かつ符号4はガラス基板を指す。図2は、本発明のエッティング剤組成物でエッティングした後の積層物の1000倍拡大した光学顕微鏡写真である。

## 【0027】

図1に示されるように、エッティング後のCu/MoワイヤのCDロスは小さい。ワイヤ側部は、傾斜台形であった。更に、Mo層からアンダーカットは観察されなかった。エッティング結果は優れていた。

40

## 【0028】

引き続き、ホトレジスト層を、エッティング後に試験する基板から除去する。試験する基板の走査型電子顕微鏡(SEM)の上面図を、図3に示す。図3に示されるように、Cu/Moワイヤの縁部は滑らかであった。ガラス基板の表面は清浄であり、金属残分を有さなかった。

## 【0029】

本発明の様々な変更が可能であることはたやすく明らかとなり、当業者にはそれらはたやすく示唆され、考慮されるものである。

## 【符号の説明】

## 【0030】

50

1 ホトレジスト層、 2 Cu層、 3 Mo層、 4 ガラス基板

【図1】

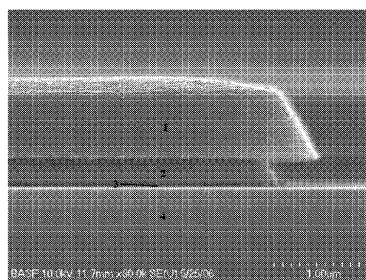


FIG. 1

【図3】

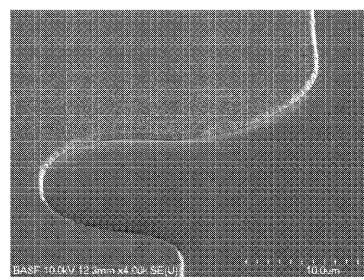


FIG. 3

【図2】

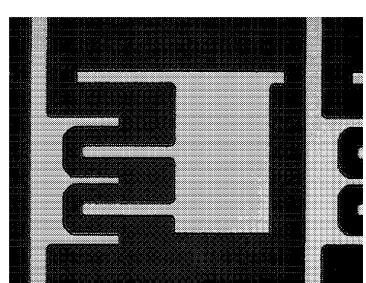


FIG. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/063221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C09K13/08 C23F1/18 C23F1/26 H01L21/3213

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09K C23F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/118814 A1 (KIM SEONG-SU [KR] ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) claims 1,3,9-11 paragraphs [0019], [0044], [0045], [0051] figure 5A	1-14
X	WO 2006/138235 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]; BERNHARD DAVID D [US]; WANG WEIHUA [US];) 28 December 2006 (2006-12-28) claims 1,2,4,6-8 paragraphs [0027], [0039], [0046], [0066]	1-9
P, X	EP 1 975 987 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 1 October 2008 (2008-10-01) the whole document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 January 2009

26/01/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dominguez Gutiérrez

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2008/063221

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004118814	A1 24-06-2004	CN 1510169	A	07-07-2004
		JP 2004193620	A	08-07-2004
		KR 20040051502	A	18-06-2004
		TW 231275	B	21-04-2005
		US 2008286974	A1	20-11-2008
WO 2006138235	A 28-12-2006	CN 101233601	A	30-07-2008
		EP 1894230	A2	05-03-2008
		KR 20080015027	A	15-02-2008
EP 1975987	A 01-10-2008	WO 2008121952	A1	09-10-2008

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,K  
M,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO  
,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 チエン ウェイ リン

台湾 台北 カウンティ チンシャン クイ-ジーシヤン ロード ナンバー 15-8 2 フロ  
ア

(72)発明者 モー スン サイ

台湾 タオユエン カウンティ ツォンリー チュン-チェン ロード セクション 4 レーン  
588 アレー 7 ナンバー 9

F ターム(参考) 5F043 AA27 BB18 GG02