

(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. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 21/308 (2006.01) H O 1 L 21/308 F 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)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年10月2日 (2008.10.2)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年2月24日 (2010.2.24)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/063221		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02009/047203		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成21年4月16日 (2009.4.16)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	096137710	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成19年10月8日 (2007.10.8)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	200710167317.4		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成19年10月22日 (2007.10.22)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

本発明は、金属Cu/Moをエッチングするの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、1～25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、本発明のエッチング剤組成物を用いて金属Cu/Moをエッチングする方法を提供する。

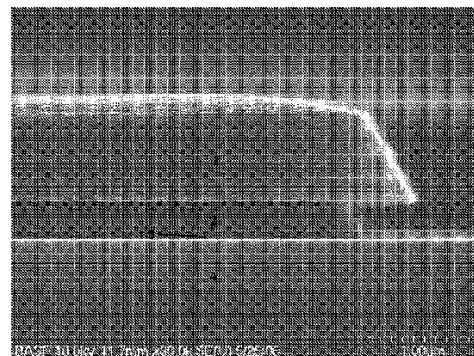


FIG. 1

【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 ～ 25 質量 % の過酸化水素；
- 0.1 ～ 15 質量 % のアミノ酸；
- 0.1 ～ 15 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

を含有するエッチング剤組成物。

10

【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

を含有する前記エッチング剤組成物。

20

【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_4F)、二フッ化アンモニウム ($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$)、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_2SiF_4) 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_3PO_4)、リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$)、酢酸 (CH_3COOH)、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、クエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 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。

40

【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。

【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ソン又は 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項に記載のエッチ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チングすること；
を含む前記方法。

【請求項11】

請求項10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12】

請求項10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13】

請求項10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14】

請求項10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チ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二重層をエッチングするために、かつCu/Mo二重層のためのエッチングパターンを定義するために適したエッチング剤組成物に関する。本発明のエッチング剤組成物は、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、ドライエッチ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チ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：

40

1. Cu/Moのエッチ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。
3. ワイヤ側部の傾斜角が90°より大きいと等しいこと。

【0004】

集中的な調査の末に、本発明の発明者は、本発明のエッチング剤組成物を用いてCu/Mo二重層のエッチングをすることで、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をエッチングするの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、1～25質量%の過酸化水素；該組成物の全質量に

50

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】

本発明のエッチング剤組成物は、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チング速度と、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、本発明のエッチング剤組成物を用いて金属Cu/Moをエッチ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、本発明のエッチング剤組成物でエッチングした後の積層物の側面図である。

【図2】図2は、本発明のエッチング剤組成物でエッチ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、本発明のエッチング剤組成物でエッチングし、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をエッチングするのに適したエッチング剤組成物は、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、エッチ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をエッチ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、エッチ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、エッチング剤組成物の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_4F)、二フッ化アンモニウム($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$)、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、エッチ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_2SiF_4)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、エッチ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（ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ）、酢酸（ CH_3COOH ）、シュウ酸（ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ）、クエン酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ）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、エッチ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 エッチング速度の適した選択比を得るために、エッチング剤組成物の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、本発明のエッチング剤組成物のｐＨは、４～６．５の範囲である。好ましくは、本発明のエッチング剤組成物のｐＨは、５である。

【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、本発明のエッチ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。

20

【００１７】

場合により、本発明のエッチング剤組成物は、更に、当業者によく知られ、かつ本発明のエッチ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】

本発明のエッチング剤組成物は、 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チング速度と、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、本発明のエッチング剤組成物は、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チ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；
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チ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チングすること；
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 のエッチ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 のエッチ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 のエッチ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

【 0 0 2 2 】

本発明の一実施態様によれば、本発明の金属 Cu / Mo のエッチング方法で使用す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。

【 0 0 2 3 】

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チングされる。

【 0 0 2 4 】

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

【 0 0 2 5 】

実施例

(1) エッチ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 . 0 2 質量 % のフッ化水素酸；

0 . 0 8 質量 % のリン酸；及び

8 6 . 9 質量 % の脱イオン水

20

を含むエッチング剤組成物を製造する。

【 0 0 2 6 】

(2) エッチング作業

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チ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チング剤組成物中に浸して、エッチングプロセスを行う。エッチ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 ；

エッチング温度：25 ；及び

30

エッチング時間：90 秒

(3) 結果

図 1 は、本発明のエッチング剤組成物でエッチ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、本発明のエッチング剤組成物でエッチ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。

【 0 0 2 7 】

図 1 に示されるように、エッチング後の 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。エッチング結果は優れていた。

40

【 0 0 2 8 】

引き続き、ホトレジスト層を、エッチ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。

【 0 0 2 9 】

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 】

【 0 0 3 0 】

50

1 ホトレジスト層、 2 Cu層、 3 Mo層、 4 ガラス基板

【図 1】

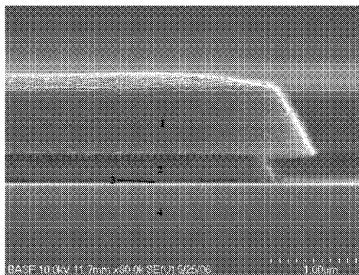


FIG. 1

【図 3】

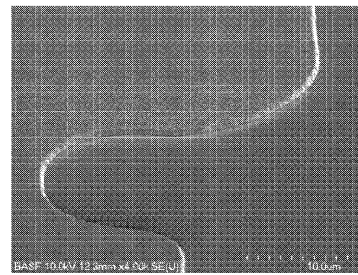


FIG. 3

【図 2】

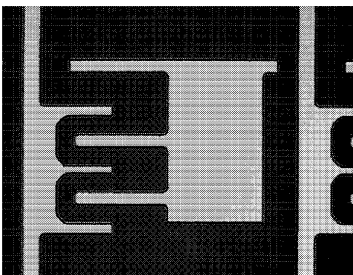


FIG. 2

【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) EP0-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
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 January 2009		Date of mailing of the international search report 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, TR), 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, KM, 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 チェン ウェイ リン

台湾 台北 カウンティ チンシャン クイ - ジーシャン 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