

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/011363 A1

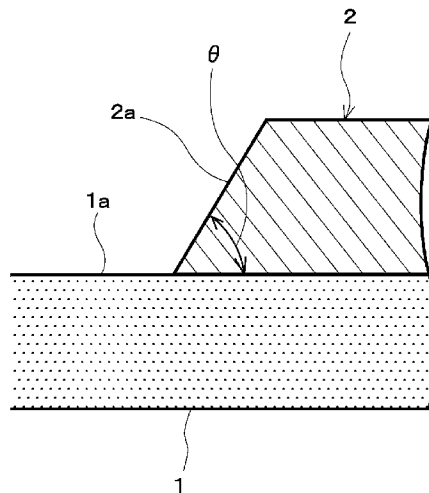
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062837
- (22) 国際出願日: 2008年7月16日 (16.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-188043 2007年7月19日 (19.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 林純薬工業株式会社 (Hayashi Pure Chemical Ind, Ltd.) [JP/JP]; 〒5400037 大阪府大阪市中央区内平野町3-2-12 Osaka (JP). 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2-5-5 Osaka (JP). 三洋半導体製造株式会社 (SANYO Semiconductor Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒9478502 新潟県小千谷市大字千谷甲3000番地 Niigata (JP). 三洋半導体株式会社 (Sanyo Semiconductor Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒3700596 群馬県邑楽郡大泉町坂田1-1-1 Gunma (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田湖次広 (TAGO, Tsuguhiro) [JP/JP]; 〒9478502 新潟県小千谷市大字千谷甲3000番地 三洋半導体製造株式会社内 Niigata (JP). 松田知丈 (MATSUDA, Tomotake) [JP/JP]; 〒5400037 大阪府大阪市中央区内平野町3-2-12 林純薬工業株式会社内 Osaka (JP). 木村真弓 (KIMURA, Mayumi) [JP/JP]; 〒5400037 大阪府大阪市中央区内平野町3-2-12 林純薬工業株式会社内 Osaka (JP). 青山哲男 (AOYAMA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5400037 大阪府大阪市中央区内平野町3-2-12 林純薬工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 伊藤英彦, 外 (ITOH, Hidehiko et al.); 〒5420082 大阪府大阪市中央区島之内1丁目21番19号 オリエンタル堺筋ビル アイミー国際特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ETCHING SOLUTION COMPOSITION

(54) 発明の名称: エッチング液組成物

[図1]



(57) Abstract: The object is to etch a metal film (e.g., an aluminum film, an aluminum alloy film) with good controllability while preventing or inhibiting the occurrence of resist bleeding, thereby producing a metal film having the intended tapered shape and excellent flatness. An aqueous solution containing phosphoric acid, nitric acid and an organic acid salt is used as an etching solution composition for etching a metal film on a substrate. The organic acid salt used may be at least one member selected from the group consisting of an ammonium salt, an amine salt, a quaternary ammonium salt and an alkali metal salt of at least one member selected from the group consisting of an aliphatic monocarboxylic acid, an aliphatic polycarboxylic acid, an aliphatic oxycarboxylic acid, an aromatic monocarboxylic acid, an aromatic polycarboxylic acid and an aromatic oxycarboxylic acid. The organic acid salt is used at a concentration ranging from 0.1 to 20 wt%. The etching solution composition can be used when the metal film is made of aluminum or an aluminum alloy.

[続葉有]



WO 2009/011363 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: アルミニウム膜やアルミニウム合金膜などの金属膜を制御性よく、かつ、レジスト滲みの発生を抑制、防止しつつエッチングし、意図するテーパ形状と、優れた平坦性を有する金属膜を得ることができるようにする。リン酸、硝酸、有機酸塩を含有する水溶液を、基板上の金属膜をエッチングするためのエッチング液組成物として用いる。前記有機酸塩として、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の、アンモニウム塩、アミン塩、第四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いる。また、前記有機酸塩の濃度を、0.1~20重量%の範囲とする。また、本発明のエッチング液組成物を、前記金属膜がアルミニウムまたはアルミニウム合金である場合に用いる。

明 細 書

エッチング液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば電子部品の配線形成などに用いられる、アルミニウム膜、アルミニウム合金膜などの金属膜をエッチングするためのエッチング液組成物に関し、詳しくは、半導体装置や液晶表示装置を構成する基板上に設けられたアルミニウム膜やアルミニウム合金膜などの金属膜をエッチングするためのエッチング液組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、各種の電子部品において、半導体基板やガラス基板などの表面に配線や電極などを形成する方法として、以下のようなエッチングによる方法が知られている。

[0003] まず、基板上に配線・電極材料(基材)であるアルミニウム膜やアルミニウム合金膜を形成する。それから、その表面にフォトリソグラフィ法により感光性樹脂を塗布して、露光・現像を行うことによりパターンマスクを形成する。

そして、このパターンマスクを用いてアルミニウム膜やアルミニウム合金膜のエッチングを行う。これにより、アルミニウム膜やアルミニウム合金膜所望のパターンの配線や電極を形成することが可能になる。

[0004] ところで、近年、半導体装置や液晶表示装置においては、製品の小型化や高性能化への要求が大きくなるにともない、これら装置が備えている配線や電極などに対する微小化、高性能化への要求もより厳しくなっている。そして、それに伴い、多層化が進行している技術分野においては、多層化に対応するため、エッチングされた配線の側面と、配線が形成されている基材(例えば、絶縁層や基板など)の表面のなす角度(以下この角度をテーパー角という)が、 90° 未満になるような形状(順テーパー形状)に、配線の断面形状を制御することが強く要望されている。

[0005] そして、近年の、パターンの高密度化と微細化に伴う、配線材料の低抵抗化の必要性などから、配線材料として、アルミニウムまたはアルミニウム合金が広く用いられて

いる。

[0006] また、多層配線を行う場合には、信号遅延を少なくする目的で下層配線の材料にアルミニウムまたはアルミニウム合金を用いられる。そして、上層配線と下層配線を電氣的に絶縁するため、下層のアルミニウム配線またはアルミニウム合金配線上に絶縁層を何らかの手段で形成した後、その上に、上層配線として、アルミニウム配線またはアルミニウム合金配線を形成することが行われている。

[0007] ここで、下層のアルミニウム配線またはアルミニウム合金配線は、その上に形成される絶縁層の被覆性を向上させるため、配線の断面形状を、順テーパ形状となるように制御することが必要になる。

この場合、下層のアルミニウム配線またはアルミニウム合金配線の断面形状の制御性が重要であり、断面形状が順テーパ形状の配線が得られない場合や、配線のテーパ角 θ が所望の範囲から外れた場合には、上層のアルミニウム配線またはアルミニウム合金配線が断線したり、絶縁層の生じるクラックを介して上層配線が下層配線と短絡したりする場合があります、信頼性が低下するという問題点がある。

[0008] ところで、一般的に、エッチングにより順テーパ形状の配線を形成する場合、リン酸／硝酸／酢酸の水溶液をエッチング液として用いて、アルミニウム膜またはアルミニウム合金膜をエッチングすることにより、順テーパ形状の配線を形成することは可能である。

[0009] 例えば、リン酸／硝酸／酢酸／水の容量比が16:2~8:2:1の混合液を用い、マスクとなるレジストを露光・現像処理して所定の配線形状にパターンニングした後、前記レジストを金属膜との密着性が十分なマスクが得られる焼成温度で焼成(ポストバーク)して形成した、金属膜との密着性に優れたマスクを用いてエッチングを行った場合には、配線の側面と、配線が形成されている基材(例えば、絶縁層や基板など)の表面のなす角度(テーパ角) θ が、 90° 未満で、 90° (垂直)に近い配線を得ることができる。

[0010] しかしながら、レジストの焼成温度が適切な温度より低い場合には、金属膜とのマスクの密着性が不十分になり、レジストと金属膜との界面にエッチング液が侵入して、金属膜のエッチング面は、金属膜がその上面側からもエッチングされるため、配線の側

面と配線の上面のなす角度が大きくなり、配線の側面が緩やかに傾斜した1段のテーパ形状を有する配線が形成されることが報告されており、エッチング液中の硝酸濃度がさらに高くなると、テーパ角が小さくなることが報告されている(特許文献1参照)。

[0011] 一方、硝酸濃度が低い場合には、テーパ角の大きい1段のテーパ形状を形成するが、硝酸濃度を高めると、レジストと金属膜との界面のエッチングレートが高くなり、レジストと金属膜との界面側に形成されるテーパ角が小さい一つ目の段と、一つ目の段よりも基板に近い側に形成されるテーパ角が大きい二つ目の段の二つの段を備えた順テーパ形状を有する配線が形成され、さらに硝酸濃度が高くなると、傾斜の小さい1段の順テーパ形状を有する配線が形成されることが知られている(特許文献2、特許文献3参照)。

[0012] しなしながら、エッチング液中の硝酸濃度を高くするとアルミニウム膜またはアルミニウム合金膜のエッチングレートは高くなるが、エッチングの制御性が低下し、制御性の良いテーパ形状を有する配線を得ることが困難になる。

[0013] また、リン酸/硝酸/酢酸/水の混合液であるエッチング液の硝酸濃度が高い場合は、硝酸によるレジストダメージが生じ、レジスト表面にひび割れが確認されたが、ひび割れはレジスト表面で抑えられていて、金属表面にはエッチング痕が確認されないことが報告されている(特許文献2参照)。

[0014] さらに、エッチング液によるレジストの収縮は一定以上進行しないことが報告されている(特許文献3)。

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(SEM)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、すなわち、エッチングが行われていない、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「レジストしみ」とよぶ)が生じることが確認される。そして、レジストしみの現象が発生すると、レジストで覆われている金属膜表面が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くなるという問題が発生する。

[0015] 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

、金属膜の表面荒れのない、優れた平坦性、平滑性を有する高品質な金属膜を得る方法が求められている。エッチング液に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、エッチング工程で気泡が金属膜表面に付着することにより、エッチングが阻害されエッチング面の平滑性が損なわれることを防止すべく、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回避することができるように、リン酸／硝酸／酢酸／水を主成分とするエッチング液に、トリアルキルアミノオキサイド系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4)。また、エッチング液の微細加工性を改善するために、濡れ性を改善する目的で界面活性剤を添加することが知られている(例えば、特許文献5)。

[0016] しかしながら、これらの特許文献4, 5には、表面荒れがなく、平滑性にすぐれた高品質な金属表面を有するテーパ形状の金属膜を形成することについては特に提案はなされていないのが実情である。

[0017] また、リン酸／硝酸／酢酸／水を主成分とするエッチング液に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およびそれらの塩である界面活性剤を添加したエッチング液が提案されている(特許文献6)。しかしながら、この特許文献6に記載された技術は界面活性剤を使用するため、さらには界面活性剤が、それ自身の溶媒を含有しているため、界面活性剤および溶媒がエッチング液によって酸化され、エッチング液の組成が変化しやすく、エッチングレートも変化するという問題点がある。

さらに、低いテーパ角(20°以下)に関して記載があるが、テーパ形状を所望の形状に制御することに関しては何ら記載がなく、レジスト滲みに関しても十分な解決策を開示しているとはいえないのが実情である。

[0018] 以上のように、テーパ角を精度よく制御することが可能で、レジスト滲みが生じず、表面荒れのない、優れた平坦性、平滑性を有する高品質なエッチング面を備えた順テーパ形状を有する金属膜を形成することが可能なエッチング液組成物が要望されているのが実情である。

特許文献1:特開平7-176525号公報

特許文献2:特開平6-122982号公報

特許文献3:特開2001-77098号公報

特許文献4:特表平4-506528号公報

特許文献5:特開2003-49285号公報

特許文献6:特開2005-162893号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0019] 本発明は上記実情に鑑み、上述の課題を解決するためになされたものであり、多層配線を有する半導体装置の上層配線の断線や短絡を防止し、歩留まりよく、信頼性に優れた半導体装置を得るため、金属膜、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を制御性よく、かつ、レジスト滲みを生じることなくエッチングすることが可能で、適切なテーパー形状と、優れた平坦性、平滑性を有する金属膜を得ることが可能なエッチング液組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0020] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意、検討を重ねた結果、下記のエッチング液組成物の発明を完成させるに至った。
- すなわち、本発明のエッチング液組成物は、基板上の金属膜をエッチングするためのエッチング液組成物であって、リン酸、硝酸、有機酸塩を含有する水溶液であることを特徴としている。
- [0021] また、本発明のエッチング液組成物においては、前記有機酸塩として、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の、アンモニウム塩、アミン塩、第四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。
- [0022] さらに、本発明のエッチング液組成物においては、有機酸塩の濃度が0.1~20重量%であることが望ましい。
- [0023] さらに、本発明のエッチング液組成物は、金属膜としてアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属膜をエッチングする場合に用いることが特に望ましい。

発明の効果

- [0024] 本発明のエッチング液組成物を、金属膜のエッチングに用いた場合、エッチングレートを制御することが可能になる。その結果、本発明のエッチング液組成物を用いて金属膜をエッチングすることにより、金属膜のエッチング後の形状を制御して、所望のテーパ形状を有する配線や電極を形成することができる。
- [0025] 有機酸塩として、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の、アンモニウム塩、アミン塩、第四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることにより、金属膜のエッチング後の形状を制御して、所望のテーパ形状を有する配線や電極をより確実に形成することができる。
- [0026] また、本発明のエッチング液組成物においては、有機酸塩の濃度を0.1～20重量%の範囲とすることにより、金属膜のエッチング後の形状を確実に制御して、所望のテーパ形状を有する配線や電極を形成することができる。
- [0027] さらに、本発明のエッチング液組成物を用いて、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属膜をエッチングした場合、エッチングレートやエッチング後の形状をより確実に制御することが可能になる。そして、その結果、意図するテーパ角を有し、安定したテーパ形状を有する配線や電極を得ることが可能になる。
- [0028] さらに、本発明の金属膜の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、レジスト滲みが発生しないという特徴を備えている。
- [0029] また、本発明のエッチング液組成物は、硝酸濃度が高いにもかかわらず、エッチング後にレジスト表面に見られるヒビの数を、従来のエッチング液を用いた場合に比べて少なくすることが可能で、レジストの劣化を抑制することができる。
- [0030] また、本発明の金属膜のエッチング液組成物を用いることにより、テーパ角が小さい場合にも、金属膜のエッチング後に形成されるエッチング面を、表面荒れのない平坦な表面とすることができる。
- [0031] また、本発明のエッチング液組成物は、界面活性剤、および界面活性剤自身の溶媒として用いられる有機溶媒などを含まないものであることから、エッチング液の組成

変化を抑制することが可能であるとともに、エッチングレートの変化を抑制することが可能であるため、エッチング液の使用可能時間(薬液ライフ)を長くすることができる。

[0032] また、本発明のエッチング液組成物を用いてエッチングを行った場合、レジストのパターニングの前処理の薬液処理温度や処理時間による、テーパー角の変動を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明のエッチング液組成物を用いて形成した金属膜(アルミニウム膜)のテーパー角を説明する図である。

符号の説明

[0034] 1 基板
1a 基板の表面
2 アルミニウム膜
2a アルミニウム膜の側面
 θ テーパー角

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下に本発明の実施の形態について説明する。

本発明のエッチング液組成物中の、リン酸の好ましい濃度は、30～80重量%であり、さらに好ましくは40～70重量%である。

[0036] また、本発明のエッチング液組成物中の、硝酸の好ましい濃度は、1～40重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。

[0037] また、本発明のエッチング液組成物に用いられる有機酸塩としては、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸などのアンモニウム塩、アミン塩、第四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩などが挙げられる。

[0038] 上記有機酸塩を構成する有機酸としては、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、トリメチル酢酸、カプロン酸などの脂肪族モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸などの脂肪族

ポリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族オキシカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル酸、トリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、サリチル酸、没食子酸などの芳香族オキシカルボン酸などが挙げられる。

[0039] また、上記有機酸塩としては、具体的には、上述の有機酸のアンモニウム塩、あるいはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、モルホリンなどのアミン塩、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム水酸化物などの第四級アンモニウム塩、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩が挙げられる。

[0040] 本発明のより好ましい有機酸塩としては、脂肪族モノカルボン酸のアンモニウム塩である、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、イソ酪酸アンモニウム、吉草酸アンモニウム、イソ吉草酸アンモニウム、トリメチル酢酸アンモニウム、カプロン酸アンモニウムなどが挙げられる。これらの有機酸塩は、入手しやすく、また溶解性も高く、取り扱いが容易である。

[0041] 本発明に使用される有機酸塩の濃度は、エッチングレートを十分に制御することが可能で、レジスト滲みを発生せず、安定したテーパー形状を有する配線、電極を形成する見地からは、好ましくは0.5~30重量%の範囲、さらに好ましくは1~20重量%の範囲である。

実施例

[0042] 以下に、本発明の実施例を示して、本発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない

[0043] <本発明の実施例にかかるエッチング液組成物の調製>

表1に示すような割合で、リン酸、硝酸、有機酸塩、および水を配合して、本発明の要件を備えた、本発明の実施例であるエッチング液組成物(実施例1~6)を調製した。

[0044] [表1]

	リン酸 (重量%)	硝酸 (重量%)	有機酸塩		水 (重量%)	エッチング レート (nm/min)	テーパ 角 (°)	表面荒れ	レジスト 滲み
			種類	(重量%)					
実施例 1	57.9	21.1	酢酸アン モニウム	2.0	19.0	378	30	○	○
実施例 2	57.0	20.7	酢酸アン モニウム	3.5	18.8	336	40	○	○
実施例 3	56.2	20.4	酢酸アン モニウム	5.0	18.4	312	50	○	○
実施例 4	54.3	19.9	酢酸アン モニウム	8.0	17.8	288	70	○	○
実施例 5	57.9	21.1	クエン酸 アンモニ ウム	2.0	19.0	360	40	○	○
実施例 6	57.9	21.1	乳酸アン モニウム	2.0	19.0	396	45	○	○

[0045] また、比較のため、表2に示すような割合で、リン酸、硝酸、有機酸である酢酸、およ

び水を配合して、本発明の要件を備えていない比較例としてのエッチング液組成物(比較例1～7)を調製した。

[0046] [表2]

	リン酸 (重量%)	硝酸 (重量%)	酢酸 (重量%)	界面 活性剤 (重量%)	水 (重量%)	エッチン グレート (nm/min)	テーパー 角 (°)	表面荒れ	レジスト 滲み
比較例 1	57.9	21.1	2.0	—	19.0	396	13	×	××
比較例 2	57.0	20.7	3.5	—	18.8	378	13	×	××
比較例 3	56.2	20.4	5.0	—	18.4	366	14	×	××
比較例 4	54.3	19.9	8.0	—	17.8	342	18	×	××
比較例 5	57.8	17.3	2.6	—	22.3	300	65	△	△
比較例 6	57.8	17.3	2.6	0.033	22.3	120	20	△	×
比較例 7	55.8	19.1	2.4	—	22.7	282	45	×	×

[0047] なお、この比較例1～7のエッチング液組成物は、表1に示すように、リン酸、硝酸、

有機酸である酢酸、および水を含有するが、有機酸塩を含有しない、本発明の範囲外のエッチング液組成物である。

ただし、比較例1～7のうち、比較例6には界面活性剤として、陰イオン性界面活性剤である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)が添加されている。

[0048] 表1, 2の各エッチング液組成物を使用して、以下に説明する方法により、金属膜のエッチングを行うとともに、以下の各項目について、測定、観察を行い、その特性を評価した。

[0049] <アルミニウム膜のエッチングレートの測定>

基板(Si基板)上にスパッタリング法により、アルミニウム膜を膜厚が400nmとなるように成膜した。

次に、基板上に形成された膜厚400nmのアルミニウム膜上に、レジストを塗布してレジストパターンを形成した。

それから、この基板を、表1及び2に示すエッチング液組成物に40℃の温度条件下に、数分間(エッチングレートを測定することが可能な時間)、浸漬してエッチングを行った。

エッチング終了後、水洗、乾燥を行い、レジストを剥離した後、触針式膜厚計によりエッチング量を測定し、エッチングレートを求めた。

[0050] <アルミニウム膜のテーパ角の測定> 基板(Si基板)上にスパッタリング法により、アルミニウム膜を膜厚が400nmとなるように成膜した。

そして、アルミニウム膜上に、レジストを塗布し、露光、現像を行ってレジストパターンを形成した。

それから、レジストパターンの形成された基板を、エッチング液に40℃の温度条件下に、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1.1倍の時間、浸漬処理した。

その後、水洗、乾燥を行い、レジストを剥離した後、電子顕微鏡(SEM)でアルミニウム膜のエッチング状態を観察し、エッチングにより形成されたテーパ形状を有するアルミニウム膜のテーパ角を測定した。

なお、ここでのテーパ角は、図1に示すように、基板1上に形成されたアルミニウム膜2の側面2aと、アルミニウム膜2が形成されている基板1の表面1aのなす角度 θ をいう。

[0051] <アルミニウム膜のエッチング面の表面荒れおよびレジスト滲みの観察>

基板(Si基板)上にスパッタリング法により、アルミニウム膜を膜厚が400nmとなるように成膜した。

そして、アルミニウム膜上に、レジストを塗布し、露光、現像を行ってレジストパターンを形成した。

それから、レジストパターンの形成された基板を、エッチング液に40°Cの温度条件下に、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1.1倍の時間、浸漬処理した。

その後、水洗、乾燥を行い、レジストを剥離した後、電子顕微鏡(SEM)でアルミニウム膜のエッチング面の表面荒れおよびレジスト滲みの状態を観察した。

[0052] 各実施例の試料(表1の実施例1~6)について行った、テーパ角、表面荒れ、レジスト滲みの測定、観察結果を表1に併せて示す。

また、同様にして比較例の試料(比較例1~7)の試料について行った、テーパ角、表面荒れ、レジスト滲みの測定、観察結果を表2に併せて示す。

なお、表1及び2の表面荒れ、およびレジスト滲みの評価において、欠陥が認められないものを○、若干の欠陥が認められたものを△、欠陥があるものを×、欠陥が著しいものを××として評価した。

[0053] 表1に示すように、リン酸、硝酸、有機酸塩および水を配合した、実施例1~6のエッチング液組成物を用いて、アルミニウム膜をエッチングした場合、任意のテーパ角を得ることができるとともに、表面荒れおよびレジスト滲みの全くない平滑なエッチング面が得られた。

なお、表1の実施例1~6の試料についてのテーパ角はそれぞれ、目標値に近いものであり、エッチング液組成物の組成や、エッチング条件により意図するようなテーパ角を有する金属膜(アルミニウム膜)が得られることがわかった。

[0054] この結果より、本発明の要件を備えたエッチング液組成物は、アルミニウム膜などの

金属膜を制御性よく、かつ、レジスト滲みを生じることなくエッチングして、適切なテーパー形状と、優れた平坦性、平滑性を有する金属膜を得ることが可能な優れたエッチング液組成物であることが確認された。

[0055] 一方、表2に示すように、有機酸(酢酸)を含有しているが、有機酸塩が配合されていない、比較例1～5および7のエッチング組成物を用いてエッチングした場合、テーパー角を制御することが困難で、任意のテーパー角を得ることができず、また表面荒れが生じ、顕著なレジスト滲みも認められた。

[0056] また、リン酸、硝酸、酢酸を含有する水溶液に界面活性剤を添加した比較例6のエッチング液組成物を用いてエッチングを行った場合、20°のテーパー角が得られたが、エッチングレートが低く、表面荒れやレジスト滲みの発生も認められた。

[0057] 上記実施例の試料と比較例の試料の比較から、本発明のエッチング液組成物の有意性は明らかであり、本発明のエッチング液組成物を用いることにより、効率よく、精度の高いエッチングを行うことが可能になることがわかる。

[0058] なお、上記実施例では金属膜がアルミニウム膜である場合を例にとって説明したが、本発明はアルミニウム合金膜をエッチングする場合にも適用することが可能である。

[0059] 本発明は、さらにその他の点においても、上記実施例に限定されるものではなく、有機酸塩の種類、各成分の配合割合、温度や時間などのエッチング条件、金属膜の厚みや配設態様などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

産業上の利用可能性

[0060] 上述のように、本発明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、意図するようなテーパー形状にエッチングすることが可能になる。

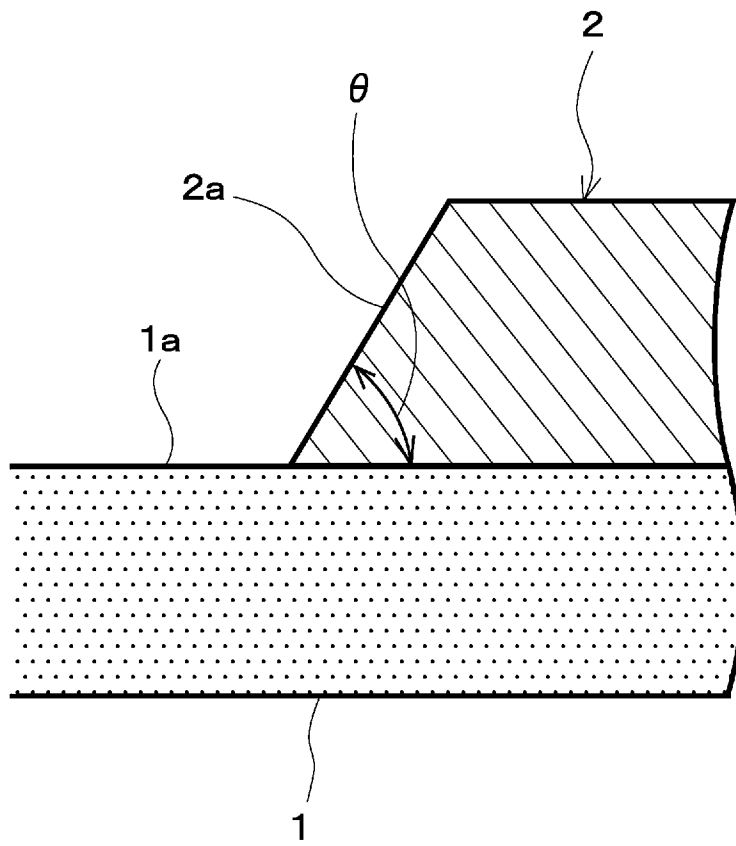
また、エッチング面を表面荒れのない平坦な面にすることが可能になるとともに、レジスト滲みの発生を防止することが可能になる。

したがって、本発明は、低抵抗で順テーパー形状を有する配線膜や電極を必要とする多層配線などの技術分野、すなわち、パターンの高密度化と微細化が必要な技術分野に広く適用することができる。

請求の範囲

- [1] 基板上の金属膜をエッチングするためのエッチング液組成物であつて、リン酸、硝酸、有機酸塩を含有する水溶液であることを特徴とするエッチング液組成物。
- [2] 前記有機酸塩が、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の、アンモニウム塩、アミン塩、第四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1記載のエッチング液組成物。
- [3] 前記有機酸塩の濃度が0.1～20重量%であることを特徴とする、請求項1または2記載のエッチング液組成物。
- [4] 前記金属膜がアルミニウムまたはアルミニウム合金であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のエッチング液組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/308 (2006.01) i		
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) H01L21/308		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-003005 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. Nos. [0018] to [0074]; Fig. 2 & US 2003/0207513 A1 & TW 245071 B & CN 1453829 A	1, 3, 4
X	JP 2005-085811 A (Advanced Display Inc.), 31 March, 2005 (31.03.05), Par. Nos. [0011] to [0069]; Fig. 1 & US 2006/0189123 A1	1, 3, 4
X	JP 2006-135282 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Par. Nos. [0015] to [0067] & US 2006/0094241 A1 & EP 1655773 A2 & KR 10-2006-0039631 A & CN 1769528 A	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 application or patent 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 18 September, 2008 (18.09.08)		Date of mailing of the international search report 30 September, 2008 (30.09.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-344939 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 21 December, 2006 (21.12.06), Claims 1 to 4; Par. No. [0030]; Figs. 1 to 3 & US 2006/0278606 A1 & KR 10-2006-0128210 A & CN 1877448 A	1-3
A	JP 2002-075959 A (Sharp Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. Nos. [0012] to [0018] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/308(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/308		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-003005 A (三菱化学株式会社) 2004.01.08, 段落【0018】—【0074】, 図2 & US 2003/0207513 A1 & TW 245071 B & CN 1453829 A	1, 3, 4
X	JP 2005-085811 A (株式会社アドバンスト・ディスプレイ) 2005.03.31, 段落【0011】—【0069】, 図1 & US 2006/0189123 A1	1, 3, 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.09.2008	国際調査報告の発送日 30.09.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今井 淳一 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4R 4036

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-135282 A (サムスン エレクトロニクス カンパニー リミテッド) 2006.05.25, 段落【0015】 - 【0067】 & US 2006/0094241 A1 & EP 1655773 A2 & KR 10-2006-0039631 A & CN 1769528 A	1-4
X	JP 2006-344939 A (三星電子株式会社) 2006.12.21, 【請求項1】 - 【請求項4】, 【0030】, 図1-3 & US 2006/0278606 A1 & KR 10-2006-0128210 A & CN 1877448 A	1-3
A	JP 2002-075959 A (シャープ株式会社) 2002.03.15, 段落【0012】 - 【0018】 (ファミリーなし)	1-4