

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6501858号
(P6501858)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.

H01L 21/308 (2006.01)

F 1

H01L 21/308

C

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-238195 (P2017-238195)
 (22) 出願日 平成29年12月13日 (2017.12.13)
 (62) 分割の表示 特願2013-193440 (P2013-193440)
 の分割
 原出願日 平成25年9月18日 (2013.9.18)
 (65) 公開番号 特開2018-41982 (P2018-41982A)
 (43) 公開日 平成30年3月15日 (2018.3.15)
 審査請求日 平成30年1月12日 (2018.1.12)

(73) 特許権者 591045677
 関東化學株式会社
 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 大和田 拓央
 埼玉県草加市稻荷1丁目7番1号 関東化
 學株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 清水 寿和
 埼玉県草加市稻荷1丁目7番1号 関東化
 學株式会社 中央研究所内
 審査官 宇多川 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属酸化物エッティング液組成物およびエッティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インジウム (In) を含む金属酸化物または亜鉛 (Zn) と In とを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物であって、

スルホン酸およびシュウ酸からなる群から選択される少なくとも 1 種の塩基酸、
 グリコール、乳酸、グリコール酸、メトキシ酢酸およびエトキシ酢酸からなる群から選
 択される少なくとも 1 種の水溶性有機溶剤、
 および水を含み、

塩基酸の解離段のいずれかにおける pK_a が、2.15 以下であり
 、

2.5 の水素イオン濃度 pH が、4 以下である

(ただし、硫酸、ハロゲン化水素酸、過ハロゲン酸、 KNO_3 、 CH_3COOK 、 $KHSO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 または K_3PO_4 を含むエッティング液組成物、ならびに、塩基酸がシュウ酸である場合に、ポリスルホン酸化合物、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンプロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸縮合物、水酸化第四級アンモニウム類、アルカリ金属類の水酸化物、アルカノールアミン類 (ただし、トリエタノールアミンを除く)、ヒドロキシリルアミン類、硫酸アンモニウム、アミド硫酸アンモニウムおよびチオ硫酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含むエッティング液組成物を除く) エッティング液組成物。

【請求項 2】

10

20

金属酸化物が、さらに、アルミニウム、ガリウムおよび錫からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む、請求項1に記載のエッティング液組成物。

【請求項3】

スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物である、請求項1または2に記載のエッティング液組成物。

【請求項4】

インジウム(Indium)を含む金属酸化物または亜鉛(Zinc)とInとを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物であって、

スルホン酸、

10

水溶性有機溶剤、

および水を含み、

25 の水素イオン濃度pHが、4以下である

(ただし、硫酸、ハロゲン化水素酸、過ハロゲン酸、 KNO_3 、 CH_3COOK 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 または K_3PO_4 を含むエッティング液組成物、ならびに、シュウ酸を含む場合に、ポリスルホン酸化合物、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸縮合物、水酸化第四級アンモニウム類、アルカリ金属類の水酸化物、アルカノールアミン類(ただし、トリエタノールアミンを除く)、ヒドロキシルアミン類、硫酸アンモニウム、アミド硫酸アンモニウムおよびチオ硫酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むエッティング液組成物を除く)エッティング液組成物。

20

【請求項5】

インジウム(Indium)を含む金属酸化物または亜鉛(Zinc)とInとを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物であって、

(i) 水と、シュウ酸と、アミド硫酸、ペルオキソ硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、硝酸、スルホン酸、乳酸、グリコール酸、メトキシ酢酸およびエトキシ酢酸からなる群から選択される少なくとも1種の酸とを含むか、または

(ii) 水と、スルホン酸と、メトキシ酢酸およびエトキシ酢酸からなる群から選択される少なくとも1種の酸とを含み、

25 の水素イオン濃度pHが、4以下である

30

(ただし、硫酸、ハロゲン化水素酸、過ハロゲン酸、 KNO_3 、 CH_3COOK 、 KHSO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 または K_3PO_4 を含むエッティング液組成物、ならびに、シュウ酸を含む場合に、ポリスルホン酸化合物、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸縮合物、水酸化第四級アンモニウム類、アルカリ金属類の水酸化物、アルカノールアミン類(ただし、トリエタノールアミンを除く)、ヒドロキシルアミン類、硫酸アンモニウム、アミド硫酸アンモニウムおよびチオ硫酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むエッティング液組成物を除く)エッティング液組成物。

【請求項6】

Inを含む金属酸化物からなる層またはZnとInとを含む金属酸化物からなる層の、厚み方向に対するエッティングレートが35で10nm/min.以上、200nm/min.以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載のエッティング液組成物。

40

【請求項7】

酢酸を含まない、請求項1～6のいずれか一項に記載のエッティング液組成物。

【請求項8】

さらに水溶性有機溶剤を含む、請求項1～3、5～7のいずれか一項に記載のエッティング液組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のエッティング液組成物を用いて、Inを含む金属酸化物またはZnとInとを含む金属酸化物を含む層をその表面に有する基板をエッティング

50

する方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のエッティング液組成物を用いて、In を含む金属酸化物またはZn とIn とを含む金属酸化物を含む層をその表面に有する基板をエッティングする工程を含む、配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子およびフラットパネルディスプレイ (FPD) 等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極として用いられる金属酸化物のエッティング液組成物および該工 10 ッチング液組成物を用いるエッティング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、軽量化および低消費電力化が進む中で、FPD の分野においては、薄膜トランジスタ (TFT) のチャネル材料として、従来大型テレビ用液晶パネル (LCD) 等に広く用いられているアモルファスシリコン (a-Si)、小型高精細LCD や有機ELディスプレイ (OELD) 等で用いられている低温ポリシリコン (LT-p-Si) に替わり、酸化物半導体の導入が検討されている。また、この酸化物半導体は、インジウム (In)、ガリウム (Ga) および亜鉛 (Zn) より構成されるIGZO が実用化されている。IGZO は、低温で成膜したアモルファス状態でも高い電子移動度 (~ 10 cm² / (V·s))、優れた駆動安定性、均一性を示す。また、200 以下で成膜できるため、プラスチック基板上への成膜が可能となり、OELD の TFT のチャネル材料として用いることで、フレキシブルディスプレイの実現が可能であることが非特許文 20 献 1 に示されている。

【0003】

また、LCD やOELD の透明電極には、従来酸化インジウム錫 (In-Sn-O) 系のITO が使用されてきており、FPD の大型化と市場の拡大とに伴い、需要が増加している。In は、Zn の副産物であり需要の急増に対応しにくいことと、価格が安定しないことから、In を含有しない、または含有量を低下させた透明電極の開発も進んでおり、Zn を含有した酸化インジウム亜鉛 (In-Zn-O) 系化合物 (IZO)、酸化アルミニウム亜鉛 (Al-Zn-O) 系化合物 (AZO)、酸化亜鉛 (Zn-O) 化合物 (ZnO) が提案されている。 30

【0004】

さらに、酸化物半導体は、特性に応じて太陽電池材料、発光ダイオード材料、ワイドバンドギャップ材料、抵抗変化メモリ材料への応用が期待され、IGZO 等のZn を含有する酸化物半導体は、多くの用途があり大変注目されている材料である。

【0005】

これらの金属酸化物を電子デバイスの電極、半導体素子等の微細電子部品として使用する際は、ガラスやプラスチックの基板上にスパッタリング法により成膜し、所望のパターンを形成する必要がある。特に電子デバイスの微細化、高性能化に伴い、形成するパターン寸法 (Critical Dimension; CD) も精密に制御する必要があるため、微細加工技術が極めて重要と考えられている。 40

【0006】

微細パターンを形成する技術は、リアクティブ・イオン・エッティング (RIE) 等のドライエッティングが挙げられ、炭化水素を含むエッティングガスを利用し、ドライエッティング残渣を発生させることなく、IGZO をエッティングする方法が特許文献 1 および 2 に提案されている。ドライエッティングは、プラズマ中に生成される化学的に活性なイオンが直進性を有するため、被加工物表面に対して垂直に入射し、フォトレジスト等のマスクパターンに忠実なパターン寸法を得ることができるために、微細加工に適している。

【0007】

しかしながら、ドライエッティングは、高価な真空装置や高周波発生装置が必要になるため、コスト面で不利であることに加えて、プラズマ状態のイオンが基板等にダメージを与える可能性がある。さらに加工後のパターン断面が基板に対して垂直または垂直に近い形状となるため、その後上層に SiO_2 等の絶縁膜でパターンを被覆する際に絶縁膜間に隙間の発生や被覆性の悪化が想定される。そのため、加工後のパターン形状は、出来るだけ CD を維持するとともに、ある程度のテーパー形状を求められる場合が多く、ドライエッティングでは制御が困難である。

【0008】

また、予めレジストパターンを形成し、その上にスパッタリング法でこれら酸化物半導体を全面に成膜し、その後レジストを除去することによって、開口された部分の材料を残すリフトオフ法によりパターンを形成する方法が非特許文献 2、3、4 および 5 に提案されている。

しかしながら、リフトオフ法は、高温でフォトレジストが溶解し変形してしまうという問題がある。また、フォトレジストを除去する際に酸化物半導体パターンの端が捲くれ上がって、その後パターン端を渡る配線が断線しやすく、歩留まりが低いという問題もある。さらに、リフトオフ後もレジスト片が残留し、基板を汚染してしまう問題がある。

【0009】

一方、化学薬品の含有成分による酸化還元や錯形成等の化学反応を用いたウェットエッティングは、エッティング液と被加工物とを接触させるためのエッティング槽やシャワーエッティング装置等の比較的安価な処理装置でパターンが形成できるため、エッティング液の成分、処理条件（温度、時間）、処理方法（浸漬時のエッティング液の流動、基板の揺動、シャワーによる噴霧等）を最適化することで、ドライエッティングと比較して容易にパターンを形成することができる。

【0010】

また、ウェットエッティングは、多くの場合ドライエッティングと異なりフォトレジスト等のマスクパターン下部にもエッティング液が染みこみながら進行する等方性エッティングのため、エッティング後の断面をテーパー形状にすることが可能である。

従来、LCD や OELD 等の FPD の TFT や電極形成には、ほとんどの場合ウェットエッティングが用いられ、ITO 等の透明電極や酸化物半導体のパターン形成にも多くのエッティング液が使用されている。

【0011】

ITO のエッティング液として、特許文献 3 には、発泡性を抑えられ、エッティング残渣の発生抑制を目的として、シュウ酸にポリスルホン酸化合物および / またはポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロックコポリマーを添加したエッティング液が、特許文献 4 には、シュウ酸とアルカリ性化合物とを含むエッティング液が、特許文献 5 には、シュウ酸にナフタレンスルホン酸縮合物とモノエタノールアミンまたは硫酸とを含むエッティング液が、それぞれ記載されている。シュウ酸を含まない ITO エッティング液として、特許文献 6 には、2 - ヒドロキシエタンスルホン酸とフッ化化合物とを含むエッティング液が、また特許文献 7 には、硫酸と硝酸とエッティング調整剤とを混合したエッティング液が、さらに、Zn と In とを含む金属酸化物のエッティング液として、特許文献 8 には、フッ酸、塩酸およびリン酸のいずれかと酢酸とを含む酸化亜鉛系のエッティング液が記載されている。

【0012】

また、酸化インジウム、ITO および IZO 等のエッティング液として、特許文献 9 には、シュウ酸と硫酸塩とを含むエッティング液が記載されている。特許文献 10 には、シュウ酸の部分中和物または完全中和物を含み、酸化亜鉛系材料を対象としたエッティング液が記載されている。ITO または IZO のエッティング液として、特許文献 11 には、シュウ酸と塩酸と界面活性剤とを含むエッティング液が記載されている。

【0013】

また、ITO、IZO 等のエッティング液として、特許文献 12 には、アンモニアと過酸化水素とを含むアルカリ性エッティング液が記載されている。IGZO のエッティング液とし

10

20

30

40

50

ては、特許文献 1 3 に、酢酸、クエン酸、塩酸または過塩素酸のいずれか 1 種を含むエッチング液が記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0 0 1 4】

【非特許文献 1】三浦建太郎、上田知正、山口一、東芝レビュー、Vol.67, 1, 2012, p.3 4-37

【非特許文献 2】K.Nomura et.al, Nature, Vol.432, 25 Nov 2004, p.488-492

【非特許文献 3】Applied Physics Letters, 11 Sep2006, Vol89, No.11, pp.112123-1 to 112123-3

10

【非特許文献 4】E. M. C. Fortunato et.al, Advanced Materials, 2005, 17, No.5, p. 590-594

【非特許文献 5】P. Barquinha et.al, Journal of Non-Crystalline Solid Vol.352, Issues 9-20, 2006, p.1749-1752

【特許文献】

【0 0 1 5】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 3 5 5 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 0 4 2 0 6 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 1 6 4 3 3 2 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 1 0 - 0 4 5 2 5 3 号公報

20

【特許文献 5】特開 2 0 1 1 - 0 4 9 6 0 2 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 1 2 - 1 2 9 3 4 6 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 9 - 1 7 7 1 8 9 号公報

【特許文献 8】米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 3 1 5 1 9 3 号明細書

【特許文献 9】特開 2 0 1 1 - 1 3 8 9 3 7 号公報

【特許文献 10】特開 2 0 1 0 - 1 0 3 2 1 4 号公報

【特許文献 11】特開 2 0 1 0 - 0 6 7 8 2 3 号公報

【特許文献 12】国際公開第 2 0 0 9 / 0 6 6 7 5 0 号

【特許文献 13】特開 2 0 0 8 - 0 4 1 6 9 5 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 6】

本発明の目的は、In を含む金属酸化物またはIn とZn を含む金属酸化物に微細パターンを形成する際使用できるエッチング液をターゲットとして、実用的なエッチングレートに制御でき、Zn の溶解性が高く、また使用中の組成変動が少なく、長い液ライフが実現できるという、新しいジャンルのエッチング液を提供することにあるが、この目的は、前記の従来技術では以下のような諸問題があるため、到底達成し得ないことを本発明者らは認識した。

【0 0 1 7】

例えば、前記特許文献 3 ~ 5 は、被加工物としてITO しか対象としておらず、Zn を含む金属酸化物のエッチングについても開示していないところ、シュウ酸を主成分としたエッチング液は、Zn の溶解性が低いため、一旦溶解したZn が一定期間放置後にエッチング液中に再析出する現象が発生するなどの問題がある。大型基板を用いて電子デバイスを製造する量産工場では、このようなエッチング液を用いた場合、頻繁に液交換や析出したZn の除去等のメンテナンスが必要となり、作業性の悪化とともにコスト面でも不利となる。

40

【0 0 1 8】

また、シュウ酸を含まないITO エッチング液を開示する前記特許文献 6 は、フッ素化合物を使用するため、ガラス基板を用いたデバイスではガラスへのダメージが懸念される。さらに硫酸および硝酸を混合したエッチング液を記載する前記特許文献 7 では、Zn を

50

含有した金属酸化物に適用した場合、エッティングレートが速すぎて、微細パターンでの適用が困難となる。

一方、 Zn と In とを含む金属酸化物のエッティング液を開示する前記特許文献8にはフッ酸、塩酸およびリン酸のいずれかと酢酸とを含む酸化亜鉛系のエッティング液が記載されているが、蒸気圧の高い酢酸を用いているため、使用中に酢酸の蒸発による組成変動が激しくエッティング特性を維持することが難しい。

【0019】

また、前記特許文献11に開示されているシュウ酸と塩酸と界面活性剤とを含むエッティング液は、塩酸を含んでいるため、 Zn を含む金属酸化物の溶解性が著しく向上するが、エッティングレートが速すぎて制御が難しくなり、微細パターンでの適用が困難となる。さらに塩酸は、塩化水素ガスを発生するため、エッティング装置等の工場内設備の腐食が懸念される。

前記特許文献12に開示されているアルカリ性エッティング液では、アンモニアの蒸発と過酸化水素水の分解とにより組成が変動しやすいため、頻繁な液交換を強いられる。

IGZOに対する酢酸、クエン酸、塩酸または過塩素酸のいずれか1種を含むエッティング液を開示している前記特許文献13において、酢酸またはクエン酸の水溶液では、IGZOのエッティングレートが小さ過ぎるのに対し、塩酸または過塩素酸の水溶液では、IGZOのエッティングレートが大き過ぎるため、実用的ではない。

【0020】

上記のような従来技術ではこれに到達し得ないことを認識するに至った。従って、本発明の目的は、半導体素子およびFPD等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極として用いられる、 In を含む金属酸化物および Zn と In とを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物において、各金属酸化物を同一組成で、実用的なエッティングレートに制御可能であり、なおかつ Zn の溶解性が高く、使用中の組成変動が少ないため、長い液ライフを可能にするエッティング液組成物を新たに提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

前記課題を解決すべく鋭意研究する中で、本発明者らは、ハロゲン水素酸および過ハロゲン酸を除く n （ n は1以上の整数）価の塩基酸に対する解離段を第 n 段としたとき、解離段の酸の特定の pK_a 値と、エッティング液組成物の特定の pH 値との組み合わせが、半導体素子およびFPD等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極として用いられる In を含む金属酸化物および Zn と In とを含む金属酸化物を微細加工を最適化し、さらに液ライフの長期化や装置等の周辺材料の腐食を防止できることを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

【0022】

すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] インジウム（ In ）を含む金属酸化物または亜鉛（ Zn ）と In とを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物であって、少なくとも1種の塩基酸および水を含み、塩基酸の解離段のいずれかにおける25の酸解離定数 pK_a が、2.15以下であり、25の水素イオン濃度 pH が、4以下である（ただし、ハロゲン化水素酸、過ハロゲン酸、 KNO_3 、 CH_3COOK 、 $KHSO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 または K_3PO_4 を含むエッティング液組成物、ならびに、塩基酸がシュウ酸である場合に、ポリスルホン酸化合物、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンプロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸縮合物、水酸化第四級アンモニウム類、アルカリ金属類の水酸化物、アルカノールアミン類（ただし、トリエタノールアミンを除く）、ヒドロキシリアルアミン類、硫酸アンモニウム、アミド硫酸アンモニウムおよびチオ硫酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むエッティング液組成物を除く）エッティング液組成物。

【0023】

[2] 金属酸化物が、さらに、アルミニウム、ガリウムおよび錫からなる群から選択さ

10

20

30

40

50

れる少なくとも 1 種の元素を含む、[1] に記載のエッティング液組成物。

[3] 塩基酸が、鉱酸、スルホン酸またはシウ酸である、[1] または [2] に記載のエッティング液組成物。

【0024】

[4] 鉱酸が、硫酸、アミド硫酸、ペルオキソ硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸または硝酸である、[3] に記載のエッティング液組成物。

[5] スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物である、[3] に記載のエッティング液組成物。

【0025】

[6] In を含む金属酸化物からなる層および Zn と In とを含む金属酸化物からなる層の、厚み方向に対するエッティングレートがともに 200 nm/min 以下である、[1] ~ [5] のいずれかに記載のエッティング液組成物。

[7] 酢酸を含まない、[1] ~ [6] のいずれかに記載のエッティング液組成物。

【0026】

[8] さらに水溶性有機溶剤を含む、[1] ~ [7] のいずれかに記載のエッティング液組成物。

[9] [1] ~ [8] のいずれかに記載のエッティング液組成物を用いて、 In を含む金属酸化物または Zn と In とを含む金属酸化物を含む層をその表面に有する基版をエッティングする方法。

【0027】

[10] [9] に記載の方法により、 In を含む金属酸化物または Zn と In とを含む金属酸化物を含む層をその表面に有する基版がエッティングされて得られる、配線基板。

[11] [1] ~ [8] のいずれかに記載のエッティング液組成物を用いて、 In を含む金属酸化物または Zn と In とを含む金属酸化物を含む層をその表面に有する基版をエッティングする工程を含む、配線基板の製造方法。

【発明の効果】

【0028】

本発明のエッティング液組成物は、F P D 等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極として用いられる In を含む金属酸化物および Zn と In とを含む金属酸化物を、好ましくは同一組成で、実用的なエッティングレートに制御でき、高精細ディスプレイの製造に必要な微細パターンの形成に適しており、さらに In および Zn に対する溶解性が高く、エッティング液中での In および Zn の再析出を抑制でき、さらにエッティング残渣が発生しにくいため、液ライフの長期化が可能となり、半導体素子や F P D 製造メーカーのコスト低減にも寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1は、本実施例において、(A) ガラス基板1と、その表面に形成されたIZO または I G Z O からなるスパッタリング膜2と、該膜の表面にレジストパターニングされたレジスト3とから構成される評価基板4、(B) 評価基板4に対し、本発明に係るエッティング液組成物により処理して得られた評価基板4a、および(C) 評価基板4aのレジスト3を剥離した評価基板4b それぞれの縦断面図を模式的に示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明について、本発明の好適な実施態様に基づき、詳細に説明する。

本発明は、一態様において、半導体素子および F P D 等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極として用いられる金属酸化物、特に In を含む金属酸化物または Zn と In とを含む金属酸化物をエッティングするためのエッティング液組成物に関し、少なくとも 1 種の塩基酸および水を含み、塩基酸の解離段のいずれかにおける 2.5 の酸解離定数 pK_a が、 2.15 以下であり、 2.5 の水素イオン濃度 pH が、 4 以下である(ただし、ハロゲ

10

20

30

40

50

ン化水素酸、過ハロゲン酸、 KNO_3 、 CH_3COOK 、 KHSO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 または K_3PO_4 を含むエッティング液組成物、ならびに、塩基酸がシュウ酸である場合に、ポリスルホン酸化合物、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸縮合物、水酸化第四級アンモニウム類、アルカリ金属類の水酸化物、アルカノールアミン類（ただし、トリエタノールアミンを除く）、ヒドロキシルアミン類、硫酸アンモニウム、アミド硫酸アンモニウムおよびチオ硫酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含むエッティング液組成物を除く）。

【0031】

本発明における「 In を含む金属酸化物」とは、 In-O 系化合物をはじめ、好ましくはさらに錫（ Sn ）を含んだ In-Sn-O （ITO）等が挙げられる。また「 Zn と In とを含む金属酸化物」とは、 In-Zn-O （IZO）、好ましくはさらにガリウム（Ga）を含んだ In-Ga-Zn-O （IGZO）等が挙げられる。これらの金属酸化物には、アルミニウム（Al）が不純物として少量含まれていてもよい。これらの金属酸化物は、通常スパッタリング法により成膜した基板として用いられる。

【0032】

本発明に用いられるハロゲン水素酸および過ハロゲン酸を除く n （ n は 1 以上の整数）価の塩基酸に対する解離段を第 n 段としたとき、いずれか 1 段以上の 25 における pK_a が 2.15 以下の酸は、IZO、IGZO 等の溶解に作用する。IZO や IGZO は、酸性溶液中ではイオン化（ Zn^{2+} ）となり、液中に溶解するが、酸性度が高いほどこの反応が迅速に進むと考えられる。そのため、水溶液中での酸性度を示す pKa は、できるだけ小さいほうが ZnO 、IZO、IGZO 等の溶解に有効である。

【0033】

ただし、塩酸やフッ酸等のハロゲン水素酸は、電気陰性度が高いことから、その他の酸よりもさらに IZO や IGZO のイオン化に強い作用を与えるため、エッティングレートが速すぎてしまい、高精細ディスプレイの微細な半導体素子や電極では、パターンが消失する場合もある。また、過ハロゲン酸は、過塩素酸が危険物第六類に指定されており、指定数量があり保管において制限がある。さらに過ヨウ素酸は、高価であり不純物も多いことから、清浄な表面が求められる電子デバイスの製造工程で使用する薬品としては不向きである。

【0034】

本発明において、エッティング液組成物の 25 における pH は、4 以下、好ましくは 3 以下、より好ましくは -5 ~ -3、さらに好ましくは -2 ~ -3 である。含まれる pKa が小さい塩基酸を用いても、エッティング液組成物の液性が酸性でなければ、前述のとおり IZO や IGZO のイオン化による溶解が進行しにくい。実際のエッティング液組成物の pH は、塩基酸の種類、塩基酸の含有量および他の成分の種類、含有量によって変動するが、4 以下が高精細パターンを形成でき、実用的に使用できる範囲である。

【0035】

金属酸化物が IZO の場合、エッティング液組成物の 25 における pH は、3 以下が好ましく、-5 ~ -3 がより好ましく、-3 ~ -3 がさらに好ましい。当該 pH が前記範囲内であると、実用的なエッティングレートに制御できるという観点から好適である。

また、金属酸化物が IGZO の場合、エッティング液組成物の 25 における pH は、4 以下が好ましく、-5 ~ -3 がより好ましく、-3 ~ -3 がさらに好ましい。当該 pH が前記範囲内であると、実用的なエッティングレートに制御できるという観点から好適である。

【0036】

本発明に用いられる塩基酸としては、鉛酸、スルホン酸またはシュウ酸が好ましい。

【0037】

鉛酸としては、特に限定されないが、例えば、硫酸、アミド硫酸、ペルオキソ硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、硝酸等が挙げられ、中でも、硫酸、リン酸が好ましい。

また、スルホン酸としては、特に限定されないが、例えば、メタンスルホン酸、エタン

10

20

30

40

50

スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、カンファースルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられ、中でも、メタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物が好ましい。

【0038】

さらに、これらの塩基酸は、酸化インジウムに対する溶解性が高く、特にシュウ酸は、インジウムイオン (In^{3+}) と錯形成することにより、特異的に高い溶解性を持ち、鉱酸やスルホン酸と共に存させることで、 In と Zn を含む金属酸化物に対して、高い溶解性を維持することができる。また、 Zn を含む金属酸化物に対して、エッティング液組成物としてシュウ酸と他の塩基酸の1種または2種以上とを併用する場合、シュウ酸を単独で用いる場合と比較して、 Zn の溶解性がより高く、かつ当該溶解性がより長期間維持される。このような観点から、シュウ酸と併用する他の塩基酸としては、リン酸、硝酸、メタンスルホン酸が好適である。10

金属酸化物が IZO である場合、本発明に用いられる塩基酸は、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、シュウ酸が好ましい。これにより実用的なエッティングレートに制御でき、サイドエッティング量を抑制することができるという効果が得られる。

また、金属酸化物が $IGZO$ である場合、本発明に用いられる塩基酸は、硫酸、リン酸、硝酸、メタンスルホン酸、シュウ酸が好ましい。これにより実用的なエッティングレートに制御でき、サイドエッティング量を抑制することができるという効果が得られる。

【0039】

また、本発明に用いられる塩基酸の含有量は、塩基酸の種類や他の成分の種類、その含有量によって変動するため、特に限定されるものではないが、エッティング液組成物を100重量% (wt%) とするとき、0.1wt% ~ 70.0wt% が好ましく、0.5wt% ~ 50wt% がより好ましく、3.0wt% ~ 40.0wt% がさらに好ましい。20

【0040】

金属酸化物が IZO である場合、塩基酸の含有量は、エッティング液組成物を100重量% (wt%) とするとき、1.0 ~ 50.0wt% が好ましく、2.0 ~ 45.0wt% がより好ましく、2.0 ~ 40.0wt% がさらに好ましい。塩基酸の含有量が前記範囲内であると、エッティングレートの制御、サイドエッティング量の抑制という観点から好適である。

また、金属酸化物が $IGZO$ である場合、塩基酸の含有量は、エッティング液組成物を100重量% (wt%) とするとき、0.1 ~ 70.0wt% が好ましく、0.5 ~ 60.0wt% がより好ましく、1.0 ~ 60.0wt% がさらに好ましい。塩基酸の含有量が前記範囲内であると、エッティングレートの制御、サイドエッティング量の抑制という観点から好適である。30

【0041】

塩基酸の含有量が0.1wt%以上であると、 Zn を含む金属酸化物のエッティングレートも、エッティングが完了するまでの時間も好適な範囲内となるため、生産性が向上し、さらにサイドエッティング量が小さく、微細パターンの加工が容易になる。また、含有量が70.0wt%以下であると、 Zn を含む金属酸化物のエッティングレートが速くなりすぎないため、エッティングの制御を十分に行え、サイドエッティング量も問題のない範囲に抑えることができる。40

【0042】

前記エッティングレートについては、 In を含む金属酸化物または Zn と In を含む金属酸化物からなる層（または膜）をその表面に有する基版に対し、該層（または該膜）の厚み方向に、10nm/min. 以上 200nm/min. 以下が好ましく、20nm/min. 以上 150nm/min. 以下がより好ましく、30nm/min. 以上 150nm/min. 以下がさらに好ましく、50nm/min. 以上 150nm/min. 以下が最も好ましい。エッティングレートが前記範囲内であると、エッティングが完了するまでの時間（例えば1 ~ 60分間）を最短にしつつ、サイドエッティング量を最小にすることができるため好適である。サイドエッティング量としては、図1 (B) のサイドエッティング量

5と定義する場合、1.00 μm以下が好ましい。

【0043】

さらに、本発明のエッティング液組成物は、好ましくは酢酸を含まない。酢酸は、蒸気圧が高く蒸発しやすいため、使用中に酢酸の蒸発による組成変動が生じやすく、エッティング特性を維持するために、頻繁に酢酸の添加や液交換を行なう場合がある。

【0044】

また、本発明のエッティング液組成物は、さらに水溶性有機溶剤を含んでもよい。水溶性有機溶剤は、塩基酸の解離を抑制し、Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物のエッティングレートを好適に抑制する場合に用いられる。水溶性有機溶剤としては、特に限定されないが、マスクとなるレジストへのダメージを考慮して、例えば、アルコール、グリコール、カルボン酸などが挙げられる。

【0045】

アルコールおよびグリコールとしては、1-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等の1価の脂肪族鎖状アルコール；1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等の2価の脂肪族鎖状アルコール；グリセリン等の3価の脂肪族鎖状アルコール；フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の脂肪族環状アルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール等のグリコール；および、それらの誘導体等が挙げられる。

【0046】

中でも比較的入手がしやすく安価で、人体への影響が少ない1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましく、中でも脂肪族アルコール、脂肪族グリコールおよびそれらの誘導体である1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールが特に好ましい。

【0047】

カルボン酸としては、例えば、蒸気圧の低い乳酸、グリコール酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等が挙げられ、中でも乳酸、グリコール酸が好ましい。

本発明のエッティング液組成物は、いかなる方法で製造するものであってもよい。例えば、本発明のエッティング液組成物は、公知のエッティング液に前記塩基酸等の成分を添加して調製することができる。また、各成分を水に混合することにより調製してもよい。

また、本発明のエッティング液組成物は、予め調製されている必要はなく、例えば、エッティングを行う直前において、前記方法により調製してもよい。

【0048】

10

20

30

40

50

また本発明は、一態様において、前述したようなエッティング液組成物を用いて、Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物を含む層または膜をその表面に有する基版を、好ましくは同一組成でエッティングする方法にも関する。

エッティングする際の温度、時間、浸漬時のエッティング液の流動条件および基板の搖動条件（エッティング液組成物をシャワーにして基板に噴霧する条件も含む）の最適化は当業者であれば適宜行うことができるが、特に温度については、30～50が好ましい。温度が上記範囲内であると、エッティング液組成物に含まれる水等の蒸発が抑制される、すなわち塩基酸等の濃度の変更が小さいため好適である。

【0049】

さらに本発明は、一態様において、前記のエッティングする方法により、Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物をそれぞれ含む層をその表面に有する基版がエッティングされて得られる、配線基板にも関する。

本発明において「配線基板」とは、前記「Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物をそれぞれ含む層をその表面に有する基版」のうち「Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物をそれぞれ含む層」に対して、本発明に係るエッティング液組成物を用いるエッティングにより所望のパターニングが施された基板をいい、半導体素子およびフラットパネルディスプレイ等の電子デバイスの酸化物半導体や透明電極も包含するものである。

得られる配線基板は、フラットパネルディスプレイ等の用途に合ったパターニング、寸法、構造を有することが好ましい。

【0050】

さらにまた本発明は、一態様において、前述した本発明に係るエッティング液組成物、好ましくは同一組成の当該エッティング液組成物を用いて、Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物をそれぞれ含む層をその表面に有する基版をエッティングする工程を含む、配線基板の製造方法にも関する。

本発明の製造方法に含まれるエッティング工程では、前述のエッティングする方法と同じエッティング条件でエッティングすることができる。

【実施例】

【0051】

次に、本発明のエッティング液組成物について、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例等に限定されるものではない。

【0052】

<評価1：金属酸化物のエッティングレート測定>

図1(A)に示すように、ガラス基板1の表面に、スパッタリング法によりIZOを70nmおよびIGZOを50nmそれぞれ成膜し、得られたスパッタリング膜2の表面に、レジストパターニングした2種類の評価基板4を作製し、また、表1に示すような塩基酸をその濃度で含むエッティング液組成物をそれぞれ調製した。

各評価基板4を2.0cm×2.0cmに割断し、各エッティング液組成物50mLが入ったポリエチレン容器中に35、10～60秒間攪拌浸漬し、超純水 rinsing を1分間行い、窒素プローラにより乾燥させて、評価基板4aが得られた(図1(B))。

【0053】

それら評価基板4aを、レジスト剥離液50mLが入ったガラス容器中に50、5分間の無攪拌浸漬後、再び超純水 rinsing を1分間行い、窒素プローラにより乾燥させて、評価基板4bが得られた(図1(C))。

各評価基板4bについて、触針式段差計を用いて、各種金属酸化物のエッティング量を測定し、浸漬時間とエッティング量とからエッティングレート(E.R.)を算出した。得られた結果を、エッティング液組成物に含まれる塩基酸およびその濃度とともに、表1に示す。

【0054】

10

20

30

40

【表1】

表1. 金属酸化物のエッティングレート

	塩基酸	25°CのpKa	エッティング液組成物のpH	濃度(wt%)	エッティングレート(nm/min.)	
					IZO	IGZO
実施例	1 硫酸	-10	0.3	4.8	91	124
	2 硝酸	-1.8	0.4	3.1	60	92
	3 リン酸	1.83	1.1	4.8	57	95
	4 アミド硫酸	0.99	0.7	4.7	35	68
	5 メタンスルホン酸	-2.0	0.4	4.7	29	52
	6 シュウ酸	1.27	0.9	4.4	98	138
	7 ナフタレンスルホン酸 ホルムアルデヒド縮合物	-	1.4	2.0	23	50
	8 リン酸 グリコール酸	1.83 3.83	1.0	5.0 9.0	51	90
	9 メタンスルホン酸 乳酸	-2.0 3.79	0.0	9.0 8.0	15	32
比較例	1 塩酸	-3.7	0.4	1.8	274	360
	2 酢酸	4.75	2.5	3.0	<10	<10
	3 ヨウ素酸	0.75	0.7	8.2	<10	<10
	4 クエン酸	3.09	1.6	5.7	<10	<10
	5 フッ化水素酸	2.67	2.3	1.0	1080	1200
	6 ホウ酸	9.24	4.1	3.1	<10	<10
	7 アンモニア水	9.10	11.4	0.9	<10	<10
	8 リン酸ニ水素カリウム	7.20	4.3	5.0	<10	<10
	9 アミド硫酸アンモニウム	-	5.0	5.0	<10	<10
	10 水酸化カリウム	16	13.5	2.5	<10	<10
	11 水酸化テトラメチルアンモニウム	-	13.2	2.5	<10	<10

10

20

【0055】

<評価2: pH変動によるIGZOエッティング特性>

<評価1>と同様にして、IGZOからなるスパッタリング膜2を有する評価基板4を作製した(図1(A))。

各エッティング液組成物としては、リン酸水素ニアンモニウム(6.4wt%、50mL)水溶液のpHをpHメーターで測定し、リン酸を滴下することにより、所定のpHに調整したものを使用した。

pHを調整した各エッティング液組成物に、評価基板4を35、10~60秒間攪拌浸漬し、超純水 rins を1分間行い、窒素プローブにより乾燥させて、評価基板4aを得た(図1(B))。

【0056】

その評価基板4aを、レジスト剥離液50mLが入ったガラス容器中に50、5分間の無攪拌浸漬後、再び超純水 rins を1分間行い、窒素プローブにより乾燥させた(図1(C))。

得られた評価基板4bについて、触針式段差計を用いて、IGZOのエッティング量を測定し、浸漬時間とエッティング量とからE.R.を算出した。さらに、得られたE.R.から、50nmのIGZOが、評価基板の厚み方向にエッティングされる時間を算出し、その2.0倍の時間で評価基板を浸漬させ、エッティング後の形状および残渣を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。表2に、各エッティング液組成物のpHおよび結果を示す。エッティング後の残渣の評価としては、残渣がないという状態を「」とし、残渣があるという状態を「×」とした。サイドエッティング量は、図1(B)の5の長さの部分を測定したものである。

【0057】

30

40

【表2】

表2. pH変動によるIGZOエッティング特性

		pH	エッティング レート (nm/min.)	サイド エッティング量 (μm)	エッティング後 の残渣の評価
実 施 例	10	1	150	0.09	○
	11	2	68	0.09	○
	12	3	21	0.1	○
	13	4	12	0.09	○
比 較 例	12	5	<10	—	—
	13	6	<10	—	—
	14	8	<10	—	—

表中、「—」は、測定不能または評価不能であることを示す。

【0058】

<評価3：塩基酸濃度変動によるIGZOエッティング特性>

<評価1>と同様にして評価基板4を作製した(図1(A))。

各評価基板4を2.0cm×2.0cmに割断し、各エッティング液組成物50mLが入ったポリエチレン容器中に35、10~60秒間攪拌浸漬し、超純水 rins を1分間行い、窒素プローラにより乾燥させた(図1(B))。

得られた評価基板4aをレジスト剥離液50mLが入ったガラス容器中に50、5分間の無攪拌浸漬を行った後、再び超純水 rins を1分間行い、窒素プローラにより乾燥させた(図1(C))。

【0059】

得られた評価基板4bについて、触針式段差計を用い、各種金属酸化物のエッティング量を測定し、浸漬時間とエッティング量とからE.R.を算出した。さらに、得られたE.R.から50nmのIGZOが、評価基板の厚み方向にエッティングされる時間を算出し、その2.0倍の時間で評価基板を浸漬させ、エッティング後の形状および残渣を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。表3に各エッティング液組成物および結果を示す。

【0060】

【表3】

表3. 塩基酸濃度変動によるIGZOエッティング特性

		塩基酸	エッティング 液組成物の pH	濃度 (wt%)	エッティング レート (nm/min.)	サイド エッティング量 (μm)	エッティング後 の残渣の評価
実 施 例	14	メタンスルホン酸	0.4	4.7	52	0.09	○
	15		0.0	9.3	65	0.10	○
	16		-0.5	26.3	68	0.10	○
	17		-0.9	41.5	49	0.09	○
	18		-1.3	58.2	28	0.09	○
比 較 例	15	フッ化水素酸	2.3	0.1	600	0.28	○
	16		2.3	1.0	3600	0.36	○

【0061】

<評価4：塩基酸組合せによるIGZOエッティング特性>

<評価1>と同様にして評価基板4を作製した(図1(A))。

10

20

30

40

50

各評価基板 4 を 2 . 0 c m × 2 . 0 c m に割断し、各エッチング液組成物 5 0 m L が入ったポリエチレン容器中に 3 5 、 1 0 ~ 6 0 秒間攪拌浸漬し、超純水 rinsing を 1 分間行い、窒素プローラにより乾燥させた(図 1 (B))。

得られた評価基板 4 a をレジスト剥離液 50 mL が入ったガラス容器中に 50 、 5 分間の無攪拌浸漬を行った後、再び超純水 rinsing を 1 分間行い、窒素プローラにより乾燥させた（図 1 (C) ）。

(0 0 6 2)

得られた評価基板 4 b について、触針式段差計を用い、各種金属酸化物のエッチング量を測定し、浸漬時間とエッチング量とから E . R . を算出した。さらに、得られた E . R . から 50 nm の I G Z O が、評価基板の厚み方向にエッチングされる時間を算出し、その 2 . 0 倍の時間で評価基板を浸漬させ、エッチング後の形状および残渣を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。表 4 に各エッチング液組成物および結果を示す。なお、メトキシ酢酸の 25 の p K a は 3 . 60 である。

[0 0 6 3]

【表4】

表4. 塩基酸組合せによるIGZOエッチング特性

		塩基酸の組合せ	エッチング液組成物のpH	塩基酸の濃度(wt%)	エッチングレート(nm/min.)	サイドエッチング量(μm)	エッチング後の残渣の評価
実施例	19	リン酸 グリコール酸	0.9	6.0 10.0	85	0.09	○
	20	リン酸 硝酸	0.2	9.4 3.0	138	0.09	○
	21	硝酸 メトキシ酢酸	-0.2	6.0 21.2	25	0.14	○
	22	メタンスルホン酸 シュウ酸	-0.8	40.0 0.5	127	0.14	○
	23	メタンスルホン酸 硫酸	-0.1	9.1 4.6	150	0.15	○
比較例 17		塩酸 硝酸	0.3	1.7 3.0	500	0.27	○

【産業上の利用可能性】

[0 0 6 4]

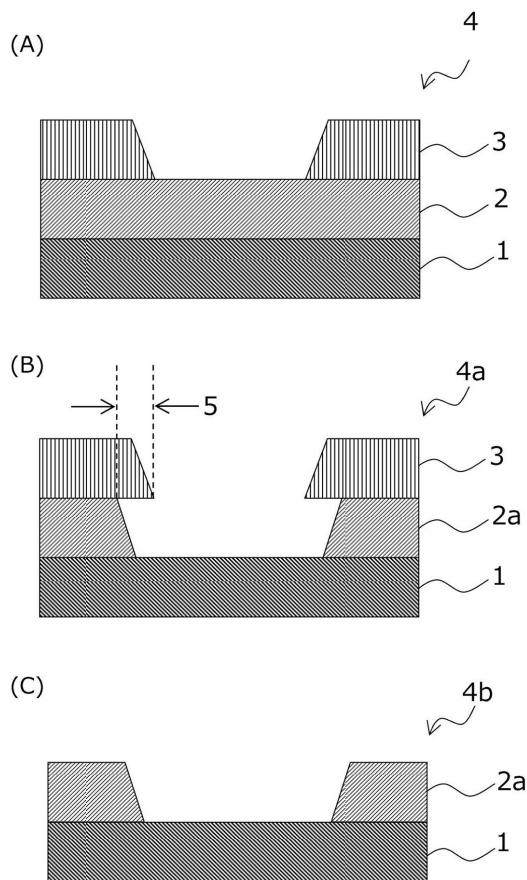
本発明のエッチング液組成物は、Inを含む金属酸化物およびZnとInとを含む金属酸化物を同一組成で、実用的なエッチングレートに制御できるため、携帯電話等に使用されるフラットパネルディスプレイなどを安価に大量生産することを可能とする。

【符号の説明】

[0 0 6 5]

- 1 . . . ガラス基板
 - 2 . . . IZO または IGZO からなるスパッタリング膜
 - 2 a . . エッチング後の IZO または IGZO からなるスパッタリング膜
 - 3 . . . レジストパターニングされたレジスト
 - 4 . . . 評価基板
 - 4 a . . エッチング後の評価基板
 - 4 b . . エッチングされた後、レジスト剥離された評価基板
 - 5 . . . サイドエッチング量

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-317856(JP,A)
特開2009-272544(JP,A)
特開2003-243677(JP,A)
特開平11-302876(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/308