

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4897604号  
(P4897604)

(45) 発行日 平成24年3月14日 (2012. 3. 14)

(24) 登録日 平成24年1月6日 (2012. 1. 6)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/308 (2006. 01)

GO 3 F 1/54 (2012. 01)

C 2 3 F 1/26 (2006. 01)

HO 1 L 21/308 F

GO 3 F 1/08 L

C 2 3 F 1/26

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-195594 (P2007-195594)	(73) 特許権者	000183923
(22) 出願日	平成19年7月27日 (2007. 7. 27)		株式会社 D N P ファインケミカル
(65) 公開番号	特開2009-32914 (P2009-32914A)		神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 〇 番地
(43) 公開日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	平成21年5月28日 (2009. 5. 28)		弁理士 近藤 利英子
		(72) 発明者	小松 利夫
			神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 〇 番地 ザ
			・ インクテック株式会社内
		審査官	越本 秀幸

最終頁に続く

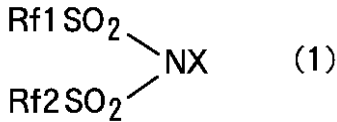
(54) 【発明の名称】 フォトマスク製造用のエッチング液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロムおよび / または酸化クロムからなる金属薄膜を用いたフォトマスクの製造に用いられるエッチング液であって、

下記一般式 ( 1 ) で表わされる化合物 ( 以下、「E 成分」という ) と、  
硝酸第二セリウムアンモニウムおよび過塩素酸を含むエッチング剤と、を含有することを特徴とするフォトマスク製造用のエッチング液。



10

( 上記式中の R f 1 および R f 2 は、いずれも、アルキル基の H の全部を F で置き換えた炭素数が 4 の直鎖のフッ化炭素基または分岐鎖を有するフッ化炭素基であり、X は、カリウム、リチウム、またはナトリウムイオンである。 )

【請求項 2】

前記 X が、カリウムである請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 3】

エッチング液 1 〇 〇 質量部に対して、前記 E 成分を 0 . 0 〇 1 ~ 0 . 1 質量部含有している請求項 1 または 2 に記載のエッチング液。

20

## 【請求項 4】

前記エッチング剤の濃度が、15～25質量%である請求項1～3のいずれか1項に記載のエッチング液。

## 【請求項 5】

表面張力が、19～25 mN / mである請求項1～4のいずれか1項に記載のエッチング液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フォトリソグラフィを製造するために使用するエッチング液に関し、さらに詳しくは、集積回路の高度化および超小型化に対応した高微細精度と歩留のよい半導体集積回路の製造に使用するフォトリソグラフィが得られるエッチング液に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

一般にフォトリソグラフィ製造に使用されるエッチング液は、次のフォトリソグラフィ製造工程におけるエッチング工程で用いられている。即ち、フォトリソグラフィ製造工程は、ソーダ石灰、ホワイトクラウン、ホウケイ酸等のソーダライムガラス、無アルカリ、アルミノケイ酸等の低膨張ガラス、合成石英等の石英ガラス等のガラス基板に、クロム等の金属薄膜を蒸着やスパッタリング等の方法で形成した後、ポジ型電子線レジストあるいはネガ型電子線レジスト等の電子線レジストや紫外線レジスト等のレジストをスピンコート法、浸漬法、スプレー法、パドル法等の方法にて金属薄膜に均一にコーティングした後、所望のパターンを電子線等で露光描画させた後、有機溶剤やアルカリ水溶液等の現像液にて現像する。現像後、レジスト膜の硬化をベーキング等によって行い、デスカム（クロムとレジスト表面をわずかに削る）工程を経て、エッチング液にてクロム等の金属薄膜をエッチングした後、レジスト膜を剥離して、フォトリソグラフィを製造している。前記のフォトリソグラフィ製造工程で使用されるエッチング液は、単体で、あるいは濡れ性の向上を目的として界面活性剤を添加して使用されている。

20

## 【0003】

近年、シリコンウエハーに半導体の集積回路図を焼きつける原板としてのフォトリソグラフィは、その精度が0.13マイクロメートル以下の超微細精度を必要とするほど集積度が高くなってきている。このために、前記のフォトリソグラフィ製造に使用されるレジストも、紫外線レジストから超微細精度のフォトリソグラフィが得られる電子線レジストに変わりつつある。しかしながら、上記の電子線レジストは、紫外線レジストに比べてエッチング液に対する濡れ性が悪いためにエッチングにおいて高微細精度のエッチング精度が得られない。

30

## 【0004】

しかしながら、前記のフォトリソグラフィ製造工程において、従来のアルキルアリアルスルホン酸塩やスルホコハク酸エステル塩等の炭化水素系の界面活性剤を添加したエッチング液は、耐酸化性等の化学安定性、保存安定性および濡れ性等において十分な性能を発揮できない。特に、強酸のエッチング剤によって経時変化の傾向があり、このために高精度のエッチング効果を得ることに問題があり、その代替えの界面活性剤を使用したエッチング液の提供が望まれている。

40

## 【0005】

そのために、これまでに前記の添加剤以外の界面活性剤として、ある種のフッ素系の界面活性剤を使用したエッチング液（特許文献1）が提案されているが、エッチング水溶液との溶解性・相溶性、レジストパターンや被エッチング材（クロム等の金属薄膜）への濡れ性や保存安定性等の性能が充分でなく、エッチング後の形状欠陥（クロムエッチングのクロム残）等の外観品質に問題が生じる。したがって、現在のところエッチングの加工精度等のパターン寸法精度等の集積度アップによる高精度化に対応したエッチング液が提供されていないのが現状である。

## 【0006】

50

【特許文献 1】特許第 3 8 0 9 0 4 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、フォトマスク用のエッチング液において、従来の炭化水素系やフッ素系等の界面活性剤を添加したエッチング液よりも、被エッチング材（クロム等の金属薄膜）や特に電子線レジストパターンに対する湿潤濡れ性が優れており、安定した高微細精度のエッチング効果を持った、保存安定性のよいフォトマスク用のエッチング液の提供を目的とする。

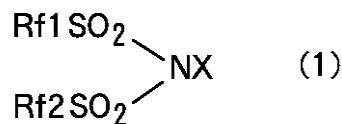
【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式（1）で表わされる化合物（以下、「E 成分」という）系の界面活性剤を含有するエッチング液が、被エッチング材（クロム等の金属薄膜）やレジストパターンへの湿潤濡れ性、エッチング水溶液との溶解性・相溶性、保存安定性等の性能が優れており、集積度アップに対応した高微細精度化のエッチング効果を持つエッチング液であることを見出した。本発明は、クロムおよび／または酸化クロムからなる金属薄膜を用いたフォトマスクの製造に用いられるエッチング液であって、下記一般式（1）で表わされる化合物と、硝酸第二セリウムアンモニウムおよび過塩素酸を含むエッチング剤と、を含有することを特徴とするフォトマスク製造用のエッチング液を提供する。

20



（上記式中の R f 1 および R f 2 は、いずれも、アルキル基の H の全部を F で置き換えた炭素数が 4 の直鎖のフッ化炭素基または分岐鎖を有するフッ化炭素基であり、X は、カリウム、リチウム、またはナトリウムイオンである。）

また、本発明の好ましい実施形態では、前記 X がカリウムであり、エッチング液 1 0 0 質量部に対して E 成分を 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量部含有しており、エッチング剤の濃度が、1 5 ~ 2 5 質量％であり、表面張力が 1 9 ~ 2 5 m N / m であるエッチング液を提供する。

30

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

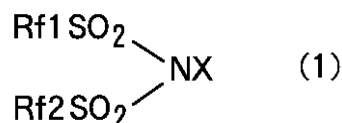
本発明によれば、集積回路の高度化および超小型化に対応した高微細精度と歩留のよいフォトマスクが得られるエッチング特性に優れたエッチング液が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明を主として特徴づける E 成分は、下記一般式（1）で表わされる化合物系の界面活性剤である。

40



（上記式中の R f 1 および R f 2 は、いずれも、アルキル基の H の全部を F で置き換えた炭素数が 4 の直鎖のフッ化炭素基または分岐鎖を有するフッ化炭素基であり、X は、カリウム、リチウム、またはナトリウムイオンである。）

上記の E 成分であるビスペルフルオロアルキルスルホンイミド塩は、単独でも、あるいは 2 種以上の混合物としても使用することができる。

50

## 【 0 0 1 1 】

上記 E 成分を構成するフッ化炭素基の炭素数は、いずれも 4 である。炭素数が、4 を超える場合には、エッチング液に対する溶解性が悪くなる問題があり、また、4 未満になると、上記 E 成分がエッチング液に解けやすくなるが、界面活性剤としての性能が悪くなる問題がある。

## 【 0 0 1 2 】

E 成分の金属塩としては、カリウム、リチウム、またはナトリウム塩である。その他の塩、例えば、アンモニウム塩は、エッチング液に添加した場合、白濁の傾向があり、また、他の金属塩はエッチング液に対して溶解性が良くなく、好ましくない。上記の金属塩の内、カリウム塩が特に有効である。

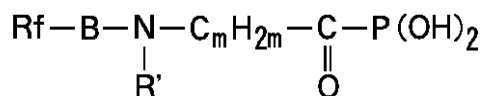
10

## 【 0 0 1 3 】

前記のフッ化炭素基の炭素数がいずれも 4 で、その金属塩がカリウムである E 成分としては、ビスペルフルオロブタン sulfon イミドカリウム塩が挙げられる。上記化合物は、特に、フォトマスク用エッチング液に使用した場合、エッチング性、溶解性、表面張力、保存性に対して優れた効果を発揮するエッチング液が得られる。

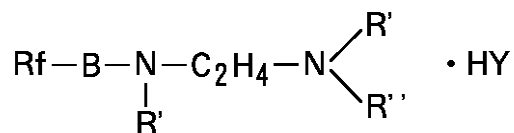
## 【 0 0 1 4 】

一般に、フッ素系界面活性剤として、前記の E 成分以外に  $RfCOOM$ 、 $RfSO_2N$  ( $R$ )  $CH_2COOM$ 、 $RfBNR$   $C_2H_4OSO_3M$ 、 $RfCH_2OC_mH_{2m}SO_3M$ 、



20

等の陰イオン界面活性剤、



等の陽イオン界面活性剤、 $RfOH$ 、 $RfBN(C_2H_4O)_nH$  等の非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤等の上記の化学式のフッ素系界面活性剤がある。なお、上記式において  $Rf$  はフッ化炭素基であり、 $B$  は  $CO$  または  $SO_2$  であり、 $R'$  及び  $R''$  は  $H$  または低級アルキル基であり、 $M$  はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、 $Y$  はハロゲン酸根であり、 $HY$  は酸を示す。しかしながら、これらの従来のフッ素系界面活性剤は、ある一定の表面張力の低下、熱安定性および耐酸化性等の性能では、従来の界面活性剤より特徴があるが、フォトマスクのエッチング液との溶解性や相溶性が悪く、クロム等の金属薄膜上に形成された超微細のレジストパターンの間隙に対する湿潤濡れ性が悪く、間隙部の底のコーナー部に泡溜りが発現し、エッチングむらが発生しやすい。特に、エッチング液中のこれらフッ素系界面活性剤は、溶解性が悪く界面活性剤の結晶が析出したり、沈殿したり、あるいは混合した時点では、溶解しているが、数日放置以降には沈殿物が発現するため、エッチング液を濾過して使用しなければならない。また、濾過後も経時変化によって再結晶や沈殿の発現の問題があり、フォトマスクのエッチング工程において、これらの析出物は微量でもエッチングむらの原因にもなる。また、エッチング効果に影響を及ぼす濡れ性の表面張力にバラツキが発現し、安定した歩留のよい高精度のフォトマスクが得られない。このために、エッチング効果に影響を及ぼす濡れ性、エッチング性、エッチング液の経時変化の保存安定性等のフォトマスク用エッチング液としての性能がとりづらいために好ましくない。

30

40

## 【 0 0 1 5 】

本発明のエッチング液を構成するエッチング剤としては、好ましくは硝酸第二セリウムアンモニウムと、過塩素酸または酢酸とを含むものが挙げられる。上記エッチング剤の内

50

で、特に、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸との混合物が好ましく使用される。フォトリソ用エッチング液として優れた効果を発揮するためには、硝酸第二セリウムアンモニウム 3 ~ 35 質量部に過塩素酸を 5 ~ 10 質量部混合して、これらをイオン交換水に溶解して 2 ~ 40 質量%、好ましくは 15 ~ 25 質量%の濃度の水溶液が好適に用いられる。上記のエッチング剤の濃度の上限濃度を超えると、エッチング剤の溶解性が悪くなり、上記のエッチング剤の下限未満の濃度であると、エッチング速度が遅くなる問題がある。なお、E 成分以外の添加剤等は、エッチング後、フォトリソ上に残留物として残る危険性があり、フォトリソの解像度等への影響から、極力添加しない方が好ましい。

#### 【0016】

前記の E 成分は、前記のエッチング液 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.1 質量部、好ましくは 0.002 ~ 0.06 質量部の割合で使用する。E 成分の使用量が、上記の上限質量部を超えると、E 成分の溶解性が悪くなり、上記の下限質量部未満であると、エッチング液の表面張力が低下せず、良好な湿潤濡れ性の効果が得られない問題がある。

#### 【0017】

本発明のエッチング液は、表面張力が好ましくは 19 ~ 25 mN/m であるが、より好ましくは表面張力は 19 ~ 23 mN/m である。表面張力が 25 mN/m を超えると、湿潤濡れ性が悪くなり、クロム等の金属薄膜上に形成されたレジストパターンの超微細の間隙に対する濡れ性が悪くなり、エッチング効果が低下する問題がある。一方、表面張力が 19 mN/m 未満は、エッチングに対して有効な効果がない。

#### 【0018】

本発明のエッチング液は、クロム、酸化クロム、モリブデン、タンタル等の金属薄膜、およびそれらの複合金属薄膜を使用したフォトリソの製造に使用できる。クロムフォトリソの製造における使用例としては、石英ガラスを洗浄処理した後、クロムをスパッタリングあるいは真空蒸着によって、石英ガラス上に 800 ~ 1200 nm の薄膜を形成し、その上に、ポリブチルスルホンとポリグリシジルメタクリレート - ポリエチルアクリレートの共重合体等のネガ型電子線レジスト、ポジ型電子線レジスト、ジアゾナフトキノン増感剤を含むフェノールホルムアルデヒド樹脂等のポジ型紫外線分解型レジスト等、X 線硬化型レジスト等のレジストを 400 ~ 600 nm の膜厚にコーティングし、集積回路パターンを電子線等で露光描画させた後、現像液にて現像処理して、レジスト膜のベーキング硬化、デスラム工程を経た後、本発明のエッチング液を使用してスプレイ法あるいは浸漬法によって 20 秒間 ~ 80 秒間エッチングを行うことにより高品質のフォトリソが得られる。

#### 【実施例】

#### 【0019】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。文中「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 4) (エッチング液 K1 ~ K4)

表 1 のように各々の成分を配合し、よく混合攪拌し、本発明のエッチング液 K1 ~ K4 を調製した。なお、表 1 中のエッチング剤および E 成分は下記のとおりである。

#### [エッチング剤]

- ・ a : 硝酸第二セリウムアンモニウム
- ・ b : 過塩素酸 (40 % 水溶液)

#### [E 成分]

( $C_4F_9SO_2$ )<sub>2</sub>NK (ビスペルフルオロブタン sulfoniミドカリウム塩)

#### 【0020】

10

20

30

40

表1

		実施例			
		1	2	3	4
エッチング液		K1	K2	K3	K4
エッチング剤	a	17.0	17.0	12.0	17.0
	b	12.5	12.5	12.5	12.5
E成分		0.009	0.05	0.05	0.1
イオン交換水		70.5	70.5	75.5	70.5

上記表中の数値は部数を表わす。

【0021】

(比較例1～3)(エッチング液L1～L3)

表2のように各々の成分を配合し、よく混合攪拌し、エッチング液L1～L3を調製した。なお、表2中のエッチング剤および界面活性剤は下記のとおりである。

[エッチング剤]

- ・a：硝酸第二セリウムアンモニウム
- ・b：過塩素酸(40%水溶液)

[界面活性剤]

- ・c：直鎖のフッ化炭素基を有する $C_8F_{17}SO_3K$ 単体
- ・d：分岐鎖のフッ化炭素基を有する $C_8F_{17}SO_3K$ 単体
- ・e：直鎖のフッ化炭素基を有する $C_8F_{17}SO_3K$ 85部と分岐鎖のフッ化炭素基を有する $C_8F_{17}SO_3K$ 15部との混合物

【0022】

表2

		比較例		
		1	2	3
エッチング液		L1	L2	L3
エッチング剤	a	17.0	17.0	17.0
	b	12.5	12.5	12.5
界面活性剤	c	0.05	—	—
	d	—	0.05	—
	e	—	—	0.05
イオン交換水		70.5	70.5	70.5

上記表中の数値は部数を表わす。

【0023】

前記で得られた各々のエッチング液のエッチング性、保存安定性、溶解性および表面張力について、下記の測定方法により評価した。

(エッチング性)

前記の各々のエッチング液を使用して、洗浄処理された石英ガラス基板上にスパッタリング法により、クロム800nm、次に、酸化クロム300nmからなる複合薄膜層を形成し、該薄膜層上に電子線レジスト〔東レ（株）製、EBR-9HS31〕を膜厚400nmに塗布し、塗布後、電子線露光および現像を行い、現像後、現像されたレジストパターンをスプレイエッチングマシン（滝沢産業製NE-7000）にてエッチングした後、クロムフォトリソマスク上のエッチング残りを1000倍の顕微鏡で判定した。評価結果を表3に示す。

評価点

：エッチング残りが認められない。

×：エッチング残りが認められる。

10

#### 【0024】

（保存性）

前記の各々のエッチング液を4ヶ月以上25℃の状態に放置して、沈殿物、結晶物の発現および表面張力の変化を測定した。評価結果を表3に示す。

評価点

：エッチング液に、沈殿物、結晶物の発現および表面張力の変化が認められない。

×：エッチング液に、沈殿物および結晶物の発現があり、表面張力が高くなる。

#### 【0025】

（溶解性）

前記の各々のエッチング液中のE成分または界面活性剤のエッチング液に対する溶解性を下記の基準で肉眼にて判定した。評価結果を表3に示す。

20

評価点

：上記成分の結晶が液の表面に析出あるいは沈殿が認められず、溶解性が良好である。

×：上記成分が、エッチング液の表面に析出、あるいは沈殿し、溶解性が悪い。

#### 【0026】

（表面張力）

前記の各々のエッチング液をエレктロン平衡式法（白金板吊り下げ法）により判定した。評価結果（25℃、mN/m）を表3に示す。

#### 【0027】

30

表3

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
エッチング液		K1	K2	K3	K4	L1	L2	L3
物性	エッチング性	◎	◎	◎	◎	×	×	×
	保存性	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
	溶解性	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
	表面張力 (mN/m)	22.0	21.5	21.0	19.5	28.0	35.0	26.0

40

#### 【0028】

上記の評価結果より、本発明のエッチング液は、従来のフッ素系界面活性剤を含有したエッチング液に比べて、電子線レジストおよび被エッチング材に対する湿潤濡れ性が優れており、析出物や沈殿物等の析出凝析物の発現がない安定した溶解性と保存性、および高

50

微細精度のエッチング効果が得られる優れたエッチング性を有していることが実証されている。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 9 】

本発明のエッチング液は、集積回路の高度化および小型化に対応した高微細精度と歩留のよい半導体集積回路の製造に使用するフォトリソマスクを製造するためのエッチング液として有効に使用することができる。



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平02-285081(JP,A)  
特表2004-533511(JP,A)  
特開平05-271967(JP,A)  
特開2004-059973(JP,A)  
特表2006-514706(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L	21/308
H01L	21/306
G03F	1/08
C23F	1/26