

(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.

H01L 21/308 (2006.01)  
G03F 1/54 (2012.01)  
C23F 1/26 (2006.01)

F 1

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

F

L

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2007-195594 (P2007-195594)

(22) 出願日

平成19年7月27日 (2007.7.27)

(65) 公開番号

特開2009-32914 (P2009-32914A)

(43) 公開日

平成21年2月12日 (2009.2.12)

審査請求日

平成21年5月28日 (2009.5.28)

(73) 特許権者 000183923

株式会社DNPファインケミカル  
神奈川県横浜市緑区青砥町450番地

(74) 代理人 100098707

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450番地 ザ  
・インクテック株式会社内

審査官 越本 秀幸

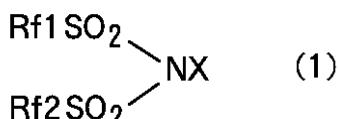
最終頁に続く

(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Rf1およびRf2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100質量部に対して、前記E成分を0.001~0.1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】**

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

**【請求項 5】**

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

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、フォトマスクを製造するために使用するエッティング液に関し、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マスクが得られるエッティング液に関する。 10

**【背景技術】****【0002】**

一般にフォトマスク製造に使用されるエッティング液は、次のフォトマスク製造工程におけるエッティング工程で用いられている。即ち、フォトマスク製造工程は、ソーダー石灰、ホワイトクラウン、ホウケイ酸等のソーダーライムガラス、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ドルコーター法、浸漬法、スプレイ法、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リ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、エッティング液にてクロム等の金属薄膜をエッティングした後、レジスト膜を剥離して、フォトマスクを製造している。前記のフォトマスク製造工程で使用されるエッティング液は、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、シリコンウェ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マスクは、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いる。このために、前記のフォトマスク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マスクが得られる電子線レジストに代わりつつある。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ティング液に対する濡れ性が悪いためにエッティングにおいて高微細精度のエッティング精度が得られない。 30

**【0004】**

しかしながら、前記のフォトマスク製造工程において、従来のアルキルアリー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ティング液は、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充分な性能を発揮できない。特に、強酸のエッティ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ティ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ティ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ティング液（特許文献1）が提案されているが、エッティ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ティング材（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、エッティング後の形状欠陥（クロムエッティングのクロム残）等の外観品質に問題が生じる。したがって、現在のところエッティ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ティング液が提供されていないのが現状である。

**【0006】**

10

20

30

40

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】

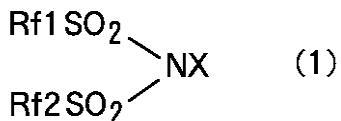
【0007】

本発明は、フォトマスク用のエッティング液において、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ティング液よりも、被エッティング材（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ティング効果を持った、保存安定性のよいフォトマスク用のエッティング液の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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ティング液が、被エッティング材（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、エッティ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ティング効果を持つエッティング液であることを見い出した。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ティング液であって、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ティング剤と、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ティング液を提供する。



（上記式中のRf1およびRf2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、エッティング液100質量部に対してE成分を0.001～0.1質量部含有しており、エッティング剤の濃度が、15～25質量%であり、表面張力が19～25mN/mであるエッティング液を提供する。

【発明の効果】

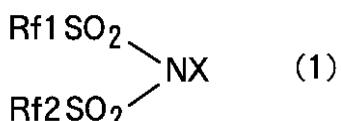
【0009】

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ティング特性に優れたエッティング液が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

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。



（上記式中のRf1およびRf2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fonyimid 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。

10

20

30

40

50

## 【0011】

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、エッティ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成分がエッティ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。

## 【0012】

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、エッティング液に添加した場合、白濁の傾向があり、また、他の金属塩はエッティング液に対して溶解性が良くなく、好ましくない。上記の金属塩の内で、カリウム塩が特に有効である。

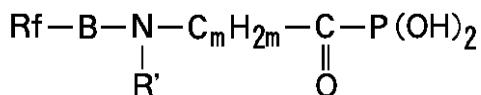
10

## 【0013】

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スルfony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ティング液に使用した場合、エッティング性、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ティング液が得られる。

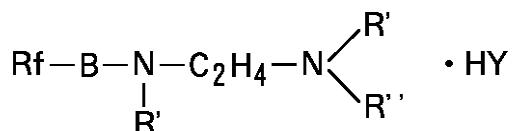
## 【0014】

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<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>COOM、RfBNR<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub>M、RfCH<sub>2</sub>O<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SO<sub>3</sub>M、



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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H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<sub>2</sub>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ティ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、エッティングむらが発生しやすい。特に、エッティ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、エッティ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ティング工程において、これらの析出物は微量でもエッティングむらの原因にもなる。また、エッティ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、エッティング効果に影響を及ぼす濡れ性、エッティング性、エッティ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ティ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

## 【0015】

本発明のエッティング液を構成するエッティング剤としては、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。上記エッティング剤の内

40

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。フォトマスク用エッティ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。上記のエッティング剤の濃度の上限濃度を超えると、エッティング剤の溶解性が悪くなり、上記のエッティング剤の下限未満の濃度であると、エッティ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、エッティング後、フォトマスク上に残留物として残る危険性があり、フォトマスク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、前記のエッティング液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、エッティ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】

本発明のエッティング液は、表面張力が好ましくは19～25mN/mであるが、より好ましくは表面張力は19～23mN/mである。表面張力が25mN/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、エッティング効果が低下する問題がある。一方、表面張力が19mN/m未満は、エッティングに対して有効な効果がない。

## 【0018】

本発明のエッティング液は、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マスクの製造に使用できる。クロムフォトマスク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800～1200nm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400～600nm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、レジスト膜のベーリング硬化、デスカム工程を経た後、本発明のエッティ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秒間エッティングを行うことにより高品質のフォトマスクが得られる。

## 【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)(エッティング液K1～K4)

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

## [エッティング剤]

- ・ 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<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NK(ビスペルフルオロブタンスルフォンイミドカリウム塩)

## 【0020】

10

20

30

40

表1

		実施例			
		1	2	3	4
エッティング液		K1	K2	K3	K4
エッティング剤	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 ) ( エッティング液 L 1 ~ L 3 )

表2のように各々の成分を配合し、よく混合攪拌し、エッティング液 L 1 ~ L 3 を調製した。なお、表2中のエッティング剤および界面活性剤は下記のとおりである。

[ エッティング剤 ]

- ・ 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
エッティング液		L1	L2	L3
エッティング剤	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ティング液のエッティング性、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。

( エッティング性 )

10

20

40

50

前記の各々のエッティング液を使用して、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 800 nm、次に、酸化クロム 300 nm 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-9 HS 31 ] を膜厚 400 nm 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ティングマシン ( 滝沢産業製 NE-7000 ) にてエッティングした後、クロムフォトマスク上のエッティング残りを 1000 倍の顕微鏡で判定した。評価結果を表 3 に示す。

## 評価点

：エッティング残りが認められない。

×：エッティング残りが認められる。

10

## 【0024】

## (保存性)

前記の各々のエッティング液を 4 ヶ月以上 25 の状態で放置して、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

：エッティング液に、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。

×：エッティング液に、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)

前記の各々のエッティング液中の E 成分または界面活性剤のエッティ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、エッティ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)

前記の各々のエッティング液をエレクトロン平衡式法 ( 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
エッティング液		K1	K2	K3	K4	L1	L2	L3
物性	エッティング性	◎	◎	◎	◎	×	×	×
	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

## 【0028】

上記の評価結果より、本発明のエッティング液は、従来のフッ素系界面活性剤を含有したエッティング液に比べて、電子線レジストおよび被エッティ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

微細精度のエッティング効果が得られる優れたエッティ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】

【0029】

本発明のエッティング液は、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マスクを製造するためのエッティ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)

H 01 L 21 / 308  
H 01 L 21 / 306  
G 03 F 1 / 08  
C 23 F 1 / 26