

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN
2. 日本 / JAPAN
3. 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤川 和宏/FUJIKAWA, KAZUHIRO
2. 田湖 次廣/TAGO, TSUGUHIRO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN
2. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2003 年 12 月 3 日；2003-404439

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN
2. 日本 / JAPAN
3. 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤川 和宏/FUJIKAWA, KAZUHIRO
2. 田湖 次廣/TAGO, TSUGUHIRO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN
2. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2003 年 12 月 3 日；2003-404439

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種在液晶顯示裝置、半導體裝置等之製造步驟所使用金屬膜之蝕刻液組成物。

【先前技術】

液晶顯示裝置、半導體裝置等之製造步驟所使用金屬膜蝕刻液，一般而言，已知有氟酸和硝酸和乙酸和水之混合液、氟酸和硝酸和水之混合液、氟酸和氟化銨和水之混合液、鹽酸和硝酸之混合液、硝酸二銻銨(IV)和硝酸和水之混合液、硝酸二銻銨(IV)和高氯酸和水之混合液、磷酸和硝酸和乙酸和水之混合液、或是磷酸和硝酸和水之混合液等。

此等之中，磷酸系之蝕刻液因為安定而且便宜，並且對下層絕緣膜之影響較小、具有優良的蝕刻控制性而被大量使用。

在如液晶顯示裝置、半導體裝置等須要多層配線之領域，為了適應多層薄膜化，將配線之剖面控制為錐狀(taper shape)為今後之重要課題。

例如，作為配線材料隨著圖案之高密度化及微細化，配線材料必須低電阻化等，雖然可以使用鋁或是鋁合金，但是典型的多層配線係藉由某種方法將絕緣層形成在鋁或是鋁合金配線上後，更在其上層形成鋁或是鋁合金配線。為了改良上層的絕緣層之被覆性，下層的鋁或是鋁合

金配線之剖面有必要為錐狀。此時，將下層部的配線控制為錐狀(側蝕刻之控制)係重要的，若未能得到錐狀時會造成上層部的配線之斷線等。

在濕蝕刻法，可以使用磷酸-硝酸-乙酸-水混合物對鋁或是鋁合金膜進行蝕刻，來形成錐狀配線。有報告提到，就磷酸-硝酸-乙酸-水之容量比為 16:2~8:2:1 的混合液而言，藉由適當的抗蝕劑燒成溫度，抗蝕劑可以充分黏附在金屬膜上面而可以進行接近於垂直之較大錐角的蝕刻，但是若抗蝕劑之燒成溫度比適當的溫度低一些時，因為蝕刻液侵入抗蝕劑與金屬膜的界面，會形成金屬膜的蝕刻面往金屬膜中央方向傾斜之 1 段錐狀，硝酸濃度較高時錐角會變小(例如，參照專利文獻 1)。另一方面，已知硝酸的濃度較低時會形成具有較大錐角之 1 段錐狀，但是更提高硝酸的濃度時，因為在抗蝕劑與金屬膜之間的界面之蝕刻速度提高的結果，會形成 2 段錐狀，亦即在抗蝕劑與金屬膜之界面側所形成的較小錐角段，與在基板側所形成的較大錐角段，更提高硝酸的濃度時，會形成傾斜較小的 1 段錐狀(例如，參照專利文獻 2、專利文獻 3、非專利文獻 1)。但是，提高硝酸濃度時鋁或是鋁合金膜的蝕刻速度增高，蝕刻的控制性變差，難以得到作為目標之錐狀。

又，從抗蝕膜露出的鋁之面積越大，蝕刻速度越高，例如有揭示為了得到 30~50 範圍之所希望錐角，以乾蝕刻形成配線形狀後，更形成抗蝕劑圖案，在錐狀形成配線的端面部分及與其鄰接之未配線部分，進行抗蝕劑開

口後，使用由磷酸、硝酸、乙酸及水等所構成之蝕刻液(最適當硝酸濃度為 11.36%~12.78 重量%)來對鋁膜進行蝕刻之技術(例如參照專利文獻 4)，因為配線形成必須使用乾蝕刻步驟，以及在配線端面形成錐狀必須使用濕蝕刻，兩方都必要而較為繁雜。

另一方面，有報告提到由磷酸、硝酸、乙酸及水等所構成之蝕刻液之硝酸濃度高時，雖然抗蝕劑會劣化而在抗蝕劑表面產生裂痕，但是該裂痕被抑制在抗蝕劑表面(例如，參照專利文獻 2)。又，因蝕刻液所造成的抗蝕劑收縮只會進行到某程度(例如，參照專利文獻 3)，又，有報告提到藉由添加乙酸可以保護抗蝕劑(例如參照非專利文獻 1)。但是，當硝酸濃度高時，以電子顯微鏡觀察蝕刻後之抗蝕劑的表面時，除了在抗蝕劑的表面有裂痕之外，已確認在比蝕刻面更內側的抗蝕劑與金屬膜之界面，會發生由蝕刻液滲入所造成的蝕刻痕跡(以下稱為「蝕刻溶液滲入痕跡」)。蝕刻溶液滲入之結果，有抗蝕劑所覆蓋的金屬膜表面被蝕刻而變為不平坦，無法得到所希望形狀之問題存在。並沒有揭示「蝕刻溶液滲入」及其防止方法之習知技術，又，當硝酸係高濃度時，目前並沒有有關不會造成「蝕刻溶液滲入」之蝕刻技術。

又，由於進行半導體製程之微細化，要求在蝕刻後的金屬膜表面不可以粗糙、具有高平滑性之高品質。有加入添加劑來試圖改善蝕刻後的金屬膜表面，例如，因為若有氣泡附著金屬膜表面時，會妨礙蝕刻而使蝕刻表面之平滑

性消失，為了防止當硝酸蝕刻金屬膜時所發生的氫附著於金屬膜表面之目的，有提案揭示一種在以磷酸、硝酸、乙酸及水為主成分之蝕刻液中，更添加三烷基胺氧化物表面活性劑而成之蝕刻液組成物(例如專利文獻 5)。又，已知為了改善蝕刻液之微細加工性、改良濕潤性之目的，可以添加表面活性劑(例如，專利文獻 6)，完全沒有提到關於如何形成一種表面不粗糙、具有高平滑性之高品質的蝕刻面之錐形。

如上所述，尚未開發出一種蝕刻液組成物，在形成具有錐角小、表面粗糙小、高平滑性之高品質蝕刻面之錐狀的同時，不會發生蝕刻溶液滲入痕跡。

[專利文獻 1] 特開平 7-176525 號公報

[專利文獻 2] 特開平 6-122982 號公報

[專利文獻 3] 特開 2001-77098 號公報

[專利文獻 4] 特開 2003-127397 號公報

[專利文獻 5] 特表平 4-506528 號公報

[專利文獻 6] 特開 2003-49285 號公報

[非專利文獻 1] 山口陸、二口友昭、松田敏廣、谷野克己、「III.電子電路用蝕刻液之研究」平成 7 年青年研究者培育研究發表會、P.17~22。

【發明內容】

因此，本發明係提供一種蝕刻液組成物，用以消除前述問題點，特別是在對鋁或是鋁合金膜進行控制性良好的

蝕刻、形成作為目標之錐狀，而且具有平滑表面的同時，不會發生蝕刻溶液滲入痕跡。

本發明者等在專心、重覆檢討當中，發現使進行蝕刻金屬膜之蝕刻液組成物中，含有特定的表面活性劑硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類中至少 1 種，可以解決如此的問題，更進一步研究的結果，完成了本發明。

亦即，本發明係有關於一種前述蝕刻液組成物，係蝕刻金屬膜之蝕刻液組成物，其特徵為，含有選自由硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類所組成群組中 1 種或是 2 種以上之表面活性劑。

又，本發明係有關於前述蝕刻液組成物，其中硫酸烷酯之鹽類係硫酸烷酯與三乙醇胺或是單乙醇胺之鹽類。

而且，本發明係有關於前述蝕刻液組成物，其中表面活性劑濃度為 0.001~10 重量 %。

又，本發明係有關於前述蝕刻液組成物，其中含有磷酸、硝酸、乙酸及水。

而且，本發明係有關於前述蝕刻液組成物，其中金屬膜係鋁或鋁合金膜。

本發明之蝕刻金屬膜之蝕刻液組成物，藉由含有硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類之特定表面活性劑，可以抑制對金屬膜、特別是鋁或是鋁合金膜之蝕刻，結果，可以使金屬膜之蝕刻後的形狀為作為目標形狀之錐狀。

又，本發明的金屬膜蝕刻液組成物，僅管硝酸的濃度

高，但是亦不會發生蝕刻溶液滲入痕跡。

而且，值得驚訝的是，在金屬膜蝕刻後所形成的蝕刻面，可以得到表面不粗糙之平滑表面。其機構雖然不明確，但是可以認為藉由本發明所使用的表面活性劑附著於金屬膜表面及抗蝕刻劑表面，可以達成保護金屬表面及抗蝕刻劑表面之任務，結果因為可以控制蝕刻速度，金屬膜之蝕刻後的形狀具有較小的錐角、可以形成作為目標之錐形，又，在蝕刻面變為平滑之同時，亦不會發生蝕刻溶液滲入痕跡。

又，本發明之蝕刻液組成物，儘管硝酸的濃度高，但是在蝕刻後之抗蝕刻劑的表面所觀察到的裂痕比習知之蝕刻液少，可以抑制抗蝕刻劑的劣化。

而且，含有如此表面活性劑之本發明的蝕刻液組成物，不符合 TSCA(美國有害物質管制法；the Toxic Substances Control Act)，屬於安全性高之物。

【實施方式】

以下詳述本發明實施例。

本發明含有選自由硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類所組成群中 1 種或是 2 種以上之表面活性劑。

其等之鹽類，雖然亦可採用鈉鹽等鹼金屬鹽，但是考慮對半導體基板污染之觀點，最好是採用有機胺化合物。

特別是硫酸烷酯之鹽類，以硫酸烷酯與三乙醇胺或是

單乙醇胺之鹽類為較佳。

本發明之蝕刻液組成物，係用以蝕刻金屬膜，特別是
可以適合使用於鋁或是鋁合金膜。

本發明之蝕刻液組成物，所使用之硫酸烷酯及其鹽類
之烷基係直鏈或是分支鏈狀之烷基，碳數為 8~18 為佳，
以 12~14 為更佳。

又，全氟烯基苯基醚磺酸及其鹽類之烯基係直鏈狀或
是分支鏈狀之烯基，碳數以 3~12 為佳，碳數以 6 為更佳。

本發明所用之表面活性劑濃度，為了具有充分的蝕刻
速度抑制效果，不會發生蝕刻溶液滲入痕跡，可以形成作
為目標之錐狀，且保持對蝕刻液之良好溶解性，相對於蝕
刻液全體為 0.001~10 重量%，以 0.01~2 重量%為更佳。

本發明之蝕刻液組成物的主成分，使用於鋁或是鋁合金
膜時，特別是以磷酸、硝酸、乙酸及水為佳。

各成分之濃度可以廣範圍地決定鋁合是鋁合金膜之
蝕刻速度。磷酸濃度以 30.0~60.0 重量%為佳，以 45.0~60.0
重量%為更佳，硝酸濃度以 10.0~40.0 重量%為佳，以
15.0~30.0 重量%為更佳，乙酸濃度以 1.0~20.0 重量%為
佳，以 2.0~15.0 重量%為更佳，

使用上述範圍內濃度之磷酸、硝酸、乙酸及水時，因
可以得到 150nm/min 以上之實用性蝕刻速度而較佳。

(實施例)

以下同時例示本發明之實施例及比較例，來詳細說明
本發明，但是本發明並不受到此等實施例之限定。

實施例 1	57.8	17.5	2.6	A 0.08	161	15	○	○
實施例 2	59.8	17.5	2.6	A 0.08	163	14	○	○
實施例 3	55.8	17.5	2.6	A 0.08	160	17	○	○
實施例 4	57.8	17.5	2.6	A 0.03	167	16	○	○
實施例 5	57.8	17.5	2.6	A 0.92	148	16	○	○
實施例 6	57.8	17.5	2.6	B 0.06	367	19	○	○
比較例 1	57.8	17.5	2.6	-	453	33	×	×
比較例 2	54.1	21.7	2.1	-	412	22	×	×
比較例 3	57.1	21.7	2.1	-	450	17	× ×	×
比較例 4	51.1	21.7	2.1	-	380	35	×	×
比較例 5	54.1	23.7	2.1	-	446	16	× ×	× ×
比較例 6	54.1	19.7	2.1	-	344	42	×	×
比較例 7	54.1	21.7	5.1	-	420	24	×	×

A (三乙醇胺硫酸烷酯：烷基碳數 12~14)

B (全氟烯基苯基醚磺酸：烯基碳數 6)

○ 無缺陷 × 有缺陷 × × 缺陷明顯

使用在表中之磷酸、硝酸、乙酸、表面活性劑中添加水成為 100 重量 % 之蝕刻液。

[實施例 1~6]

在磷酸、硝酸、乙酸及水之混合液中添加三乙醇胺硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸，與未添加時比較，結果可以抑制蝕刻速度，可以形成作為目標之角度較小的錐狀，而且不會發生表面粗糙及蝕刻溶液滲入痕跡。又，此

等蝕刻液組成物，因不符合 TSCA 而具有優良的安全性。

[比較例 1~7]

藉由提高硝酸、乙酸之組成比，雖然可以形成角度小之錐狀，但是因為蝕刻速度高而難以控制，有表面粗糙發生，又，有蝕刻溶液滲入痕跡發生。

從以上結果，可以知道本發明之蝕刻液組成物，金屬膜之蝕刻後的剖面形狀，可以控制性良好地形成作為目標之角度較小的錐狀，同時可以防止蝕刻面發表表面粗糙，可以防止蝕刻溶液滲入痕跡。

藉由使用本發明之金屬膜蝕刻液組成物，可以控制性良好地對金屬膜進行蝕刻來形成作為目標之錐狀，而且在可以使蝕刻面成為表面不粗糙的平滑面之同時，可以防止發生蝕刻溶液滲入痕跡。因此，在必須低電阻金屬材料之多層配線等領域，可以充分地適應圖案之高密度化及微細化。

【圖式簡單說明】

無

【元件代表符號簡單說明】

無

伍、中文發明摘要：

提供一種蝕刻液組成物，可以控制性良好地對金屬膜進行蝕刻，形成目標錐狀而且平滑的表面，同時沒有蝕刻溶液滲入痕跡。

一種蝕刻金屬膜之蝕刻液組成物，其特徵為，含有選由自硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類所組成群組中 1 種或是 2 種以上之表面活性劑。

陸、英文發明摘要：

The present invention aim to provide an etching solution composition which enables to etch a metal film in a controllable manner, from a desired definite tapered shape, and obtain a smooth surface without causing etching solution exudation trace. Said problems have been solved by the present invention, which is an etching solution composition for etching metal films containing one or more surfactants selected from the group consisting of alkyl sulfate or perfluoroalkenyl phenyl ether sulfonic acid and the salts thereof.

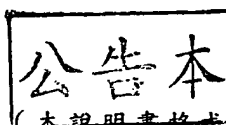
柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



發明專利說明書

99年12月29日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93136040

※ 申請日期：2004 年 11 月 23 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

C33F 1/60 (2006.01)

金屬膜之蝕刻液組成物

ETCHING SOLUTION COMPOSITION FOR METAL FILMS

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 日商・關東化學股份有限公司
Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha
2. 日商・三洋電機股份有限公司
Sanyo Electric Co., Ltd.
3. 日商・三洋半導體製造股份有限公司
Sanyo Semiconductor Manufacturing Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

1. 野澤俊太郎 / NOZAWA, SHUNTARO
2. 桑野幸德 / KUWANO, YUKINORI
3. 坂東淳史 / BANDO, ATSUSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都中央區日本橋本町 3 丁目 2 番 8 號
2-8, Nihonbashihoncho 3-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan
2. 日本國大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 號
5-5, Keihanhondori 2-chome, Moriguchi-shi, Osaka, Japan
3. 日本國新潟縣小千谷市大字千谷甲 3000 番地
Koh 3000, Ooaza-Chiya, Ojiya-shi, Niigata, Japan

表 1 且時顯示本發明之實施例和比較例。

表 1 顯示所使用之蝕刻液組成物之成分和組成比，以及使用蝕刻液藉由以下項目之以下方法，進行測定評價之結果。

(鋁膜蝕刻速度)

將在 500nm 膜厚之鋁膜上形成有抗蝕刻劑圖案之基板，在蝕刻液組成物中進行 42.5℃、1 分鐘之浸漬處理，水洗、乾燥後，將抗蝕刻劑剝離，使用觸針式高度差計來進行蝕刻量之測定。

(鋁膜錐角)

將在 Si 基板上形成有底膜、鋁膜之基板，進行 42.5℃、以從蝕刻速度算出之恰當蝕刻時間之 1.2 倍為浸漬時間之浸漬處理，水洗、乾燥後，對已剝離抗蝕刻劑之物，進行電子顯微鏡觀察來測定錐狀之錐角。

(鋁膜之蝕刻面的表面粗糙及蝕刻溶液滲入痕跡)

將在 Si 基板上形成有底膜、鋁膜之基板，進行 42.5℃、以從蝕刻速度算出之恰當蝕刻時間之 1.2 倍為浸漬時間之浸漬處理，水洗、乾燥後，對已剝離抗蝕刻劑之物，進行電子顯微鏡觀察來評價蝕刻面的表面粗糙及蝕刻溶液滲入痕跡。

[表 1]

	磷酸	硝酸	乙酸	表面活性劑	蝕刻速度	錐角	表面粗糙	蝕刻溶液滲入痕跡
	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(nm/min)	(°)		

73136040 100-10 修正

100年10月6日修(變)正替換頁

拾、申請專利範圍：

1. 一種蝕刻金屬膜之蝕刻液組成物，其特徵為，含有：表面活性劑、磷酸、硝酸、乙酸及水，該表面活性劑係選自由硫酸烷酯或是全氟烯基苯基醚磺酸及其等之鹽類所組成群組中 1 種或是 2 種以上，表面活性劑濃度為 0.001~10 重量%，磷酸濃度為 30.0~60.0 重量%，硝酸濃度為 10.0~40.0 重量%，乙酸濃度為 1.0~20.0 重量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻液組成物，其中硫酸烷酯之鹽類係硫酸烷酯與三乙醇胺或是單乙醇胺之鹽類。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻液組成物，其中金屬膜係鋁或鋁合金膜。
4. 一種蝕刻金屬膜之方法，其係使用申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻液組成物。