(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367700号
(P7367700)

(45)発行日　令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日　令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類		FI		
C23F 1/18 (2006.01)		C23F	1/18	
H01L 21/308 (2006.01)		H01L	21/308	F
H01L 21/306 (2006.01)		H01L	21/306	F

請求項の数　9　（全18頁）

(21)出願番号　特願2020-558399(P2020-558399)
(86)(22)出願日　令和1年11月19日(2019.11.19)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/045158
(87)国際公開番号　WO2020/105605
(87)国際公開日　令和2年5月28日(2020.5.28)
審査請求日　令和4年9月21日(2022.9.21)
(31)優先権主張番号　特願2018-217067(P2018-217067)
(32)優先日　平成30年11月20日(2018.11.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(74)代理人　100092783
弁理士　小林 浩
(74)代理人　100110663
弁理士　杉山 共永
(74)代理人　100128761
弁理士　田村 恭子
(74)代理人　100104282
弁理士　鈴木 康仁
(72)発明者　深澤 隼
神奈川県足柄上郡山北町岸９５０番地
三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内
(72)発明者　藤井 智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　銅および銅合金を選択的にエッチングするためのエッチング液およびそれを用いた半導体基板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

銅および銅合金からなる群より選択される１種以上と、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む半導体基板において、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を選択的にエッチングするためのエッチング液であって、

（Ａ）過酸化水素をエッチング液の全質量に対して５～１０.５質量％、

（Ｂ）硝酸をエッチング液の全質量に対して０．３～６質量％、

（Ｃ）炭素数１～６のアルキル基、アミノ基、ならびに炭素数１～６のアルキル基およびフェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有する置換アミノ基からなる群より選択される１種以上の置換基を有していてもよい、トリアゾールおよびテトラアゾールからなる群より選択される１種以上の含窒素５員環化合物、ならびに

（Ｄ）（ｄ１）アルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミンおよびアンモニウム塩からなる群より選択される１種以上のｐＨ調整剤、（ｄ２）ホスホン酸化合物、または（ｄ３）これらの組み合わせ

を含み、

エッチング液のｐＨが０．７～１．６である、エッチング液。

【請求項２】

成分（Ｃ）が、５－メチルテトラゾール、５－アミノテトラゾールおよび１，２，４－トリアゾールからなる群より選択される１種以上の含窒素５員環化合物である、請求項１

に記載のエッチング液。
【請求項３】
成分（Ｃ）の濃度が、エッチング液の全質量に対して０．００５～２．０質量％である、請求項１または２に記載のエッチング液。
【請求項４】
エッチング液のｐＨが０．７～１．３である、請求項３に記載のエッチング液。
【請求項５】
エッチング液が、（ｄ２）ホスホン酸化合物を含む、請求項１から３のいずれか一項に記載のエッチング液。
【請求項６】
成分（ｄ２）が、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、およびそれらの塩からなる群より選択される１種以上のホスホン酸化合物である、請求項１から５のいずれか一項に記載のエッチング液。
【請求項７】
成分（ｄ２）の濃度が、エッチング液の全質量に対して０．００５～１．０質量％である、請求項１から６のいずれか一項に記載のエッチング液。
【請求項８】
銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を含む銅シード層を表面に有する半導体基材を準備する工程；
前記銅シード層の一部を露出する開口パターンを有するレジストパターンを形成する工程；
前記レジストパターンの前記開口パターンの開口部に露出する前記銅シード層の表面にニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとをこの順に配置するように形成する工程；
前記レジストパターンを除去する工程；および
前記レジストパターンを除去することで生じた、前記金属層Ａおよび前記金属層Ｂが形成されていない前記銅シード層の露出部を、請求項１から７のいずれか一項に記載のエッチング液と接触させて、前記銅シード層の露出部をエッチングする工程
を含む、半導体基板の製造方法。
【請求項９】
前記半導体基材上にニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとを含むバンプが形成される、請求項８に記載の半導体基板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を選択的にエッチングするためのエッチング液およびそれを用いた半導体基板の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
次世代のＤＲＡＭメモリやＮＡＮＤメモリに代表されるＴＳＶ（Through Silicon Via）などのバンプを使用した半導体基板の配線形成においては、ニッケル、ニッケル合金、錫、錫合金、金および金合金の溶解を抑制しつつ、銅および銅合金を選択的にエッチングする技術が要求される。
ニッケルおよびニッケル合金の溶解を抑制し、銅および銅合金を選択的にエッチングする技術は知られている（例えば、特許文献１から３）。
しかしながら、従来、配線材料として、ニッケルおよびニッケル合金のほか、錫、金およびこれらの合金を含む場合に、これらの金属の溶解を抑制しながら、銅および銅合金を選択的にエッチングする技術については検討されていない。

例えば、特許文献１では、過酸化水素と硝酸を所定の濃度比で含むエッチング液が開示されているが、このエッチング液では、配線材料として錫や金を含む場合にニッケルの溶解を防ぐことができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【文献】特開２００４－４３８９５号公報
国際公開第２０１１／０７４５８９号
国際公開第２０１７／１８８１０８号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

このような状況の下、配線材料として、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む場合に、これらの金属の溶解を抑制しつつ、銅および銅合金を選択的にエッチングすることができ、バンプを使用した半導体基板の配線形成に好適に用いることができるエッチング液の提供が求められている。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、以下に示す特定組成のエッチング液が、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、以下に示したエッチング液および半導体基板の製造方法等を提供するものである。

［１］銅および銅合金からなる群より選択される１種以上と、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む半導体基板において、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を選択的にエッチングするためのエッチング液であって、
（Ａ）過酸化水素をエッチング液の全質量に対して５～１０.５質量％、
（Ｂ）硝酸をエッチング液の全質量に対して０．３～６質量％、
（Ｃ）炭素数１～６のアルキル基、アミノ基、ならびに炭素数１～６のアルキル基およびフェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有する置換アミノ基からなる群より選択される１種以上の置換基を有していてもよい、トリアゾールおよびテトラアゾールからなる群より選択される１種以上の含窒素５員環化合物、ならびに
（Ｄ）（ｄ１）アルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミンおよびアンモニウム塩からなる群より選択される１種以上のｐＨ調整剤、（ｄ２）ホスホン酸化合物、または（ｄ３）これらの組み合わせ
を含む、エッチング液。

［２］成分（Ｃ）が、５－メチルテトラゾール、５－アミノテトラゾールおよび１，２，４－トリアゾールからなる群より選択される１種以上の含窒素５員環化合物である、［１］に記載のエッチング液。

［３］成分（Ｃ）の濃度が、エッチング液の全質量に対して０．００５～２．０質量％である、［１］または［２］に記載のエッチング液。

［４］エッチング液のｐＨが０．５～３．０である、［１］から［３］のいずれか一項に記載のエッチング液。

［５］エッチング液が、（ｄ２）ホスホン酸化合物を含む、［１］から［３］のいずれか一項に記載のエッチング液。

［６］成分（ｄ２）が、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、およびそれらの塩からなる群より選択される１種以上のホスホン酸化合物である、［１］から［５］のいずれか一項に記載のエッチング液。

［７］成分（ｄ２）の濃度が、エッチング液の全質量に対して０．００５～１．０質量％である、［１］から［６］のいずれか一項に記載のエッチング液。
［８］銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を含む銅シード層を表面に有する半導体基材を準備する工程；
前記銅シード層の一部を露出する開口パターンを有するレジストパターンを形成する工程；
前記レジストパターンの前記開口パターンの開口部に露出する前記銅シード層の表面にニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとをこの順に配置するように形成する工程；
前記レジストパターンを除去する工程；および
前記レジストパターンを除去することで生じた、前記金属層Ａおよび前記金属層Ｂが形成されていない前記銅シード層の露出部を、［１］から［７］のいずれか一項に記載のエッチング液と接触させて、前記銅シード層の露出部をエッチングする工程
を含む、半導体基板の製造方法。
［９］前記半導体基材上にニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとを含むバンプが形成される、［８］に記載の半導体基板の製造方法。
【発明の効果】
【０００６】
本発明によれば、銅および銅合金を選択的にエッチングするためのエッチング液を提供することができる。また、本発明によれば、該エッチング液を用いた半導体基板の製造方法を提供することができる。
本発明の好ましい態様によれば、該エッチング液を用いることにより、ニッケル、ニッケル合金、錫、錫合金、金および金合金の溶解を抑制しつつ、銅および銅合金を選択的にエッチングすることができる。また、本発明の好ましい態様によれば、該エッチング液は、バンプを使用した半導体基板の配線形成において好適に用いることができる。
【図面の簡単な説明】
【０００７】
【図１】図１（ａ）～（ｃ）は、基材準備工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図２】図２は、レジストパターン形成工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図３】図３は、銅めっき層形成工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図４】図４は、金属層形成工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図５】図５は、レジストパターン除去工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図６】図６は、エッチング工程の一例を模式的に示す工程図である。
【図７】図７は、バリアメタル層除去工程の一例を模式的に示す工程図である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
以下、本発明のエッチング液および半導体基板の製造方法等について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。
【０００９】
１．エッチング液
本発明のエッチング液は、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上と、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む半導体基板において、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を選択的にエッチングするためのエッチング液であって、
（Ａ）過酸化水素をエッチング液の全質量に対して５～１０.５質量％、
（Ｂ）硝酸をエッチング液の全質量に対して０．３～６質量％、
（Ｃ）炭素数１～６のアルキル基、アミノ基、ならびに炭素数１～６のアルキル基および

フェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有する置換アミノ基からなる群より選択される１種以上の置換基を有していてもよい、トリアゾールおよびテトラアゾールからなる群より選択される１種以上の含窒素５員環化合物、ならびに
（Ｄ）（ｄ１）アルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミンおよびアンモニウム塩からなる群より選択される１種以上のｐＨ調整剤、（ｄ２）ホスホン酸化合物、または（ｄ３）これらの組み合わせを含むことを特徴としている。

【００１０】

本発明の好ましい態様によれば、本発明のエッチング液は、上記したように特定成分を特定の比率で含有することで、配線材料として、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む場合に、これらの金属の溶解を抑えながら、銅および銅合金を選択的にエッチングすることができる。なお、本明細書において「ニッケル合金」とは、ニッケルに１種以上の金属元素または非金属元素を加えたものであって金属的性質を有するものであれば特に限定されない。「錫合金」、「金合金」および「銅合金」についても同様である。

【００１１】

以下、本発明のエッチング液に含まれる各成分について詳細に説明する。

【００１２】

[過酸化水素（Ａ）]

本発明において過酸化水素（Ａ）（以下、成分（Ａ）ともいう。）は、銅の酸化剤として機能する成分である。

過酸化水素（Ａ）のグレードは特に制限はなく、工業用および電子工業用など、様々なグレードのものを使用することができる。一般的には過酸化水素水溶液として用いることが入手性および操作性の点で好ましい。

【００１３】

エッチング液中の過酸化水素（Ａ）の濃度は、エッチング液の全質量に対して５～１０.５質量％の範囲であり、好ましくは６．０～１０．０質量％の範囲である。過酸化水素（Ａ）の濃度が上記範囲内にあることで、エッチング速度が良好なものとなる。また、配線材料の溶解を抑制することができる。

【００１４】

[硝酸（Ｂ）]

本発明おいて硝酸（Ｂ）（以下、成分（Ｂ）ともいう。）は、過酸化水素によって酸化された銅および銅合金のエッチング剤として作用する成分である。

【００１５】

エッチング液中の硝酸（Ｂ）の濃度は、０．３～６質量％の範囲であり、好ましくは０．５～５.０質量％、より好ましくは１．０～４．０質量％の範囲である。硝酸（Ｂ）の濃度が上記範囲内にあることで、エッチング速度が良好なものとなる。また、配線材料の溶解を抑制することができる。

【００１６】

[含窒素５員環化合物（Ｃ）]

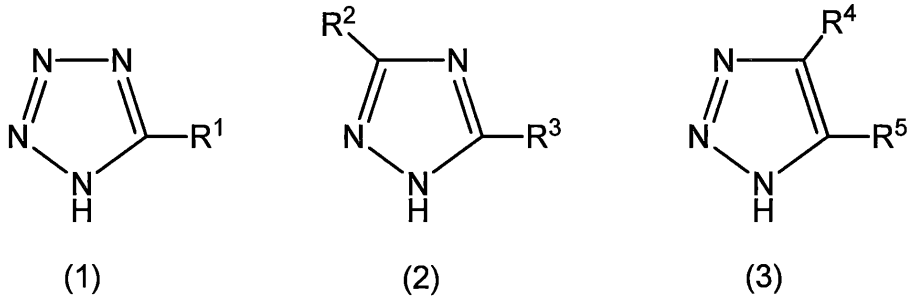
本発明において含窒素５員環化合物（Ｃ）（以下、成分（Ｃ）ともいう。）は、銅表面に吸着し、銅のエッチング速度の制御とニッケルや錫の腐食を低減する機能を有すると考えられる。

含窒素５員環化合物（Ｃ）は、炭素数１～６のアルキル基、アミノ基、ならびに炭素数１～６のアルキル基およびフェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有する置換アミノ基からなる群より選択される１種以上の置換基を有していてもよい、トリアゾールおよびテトラアゾールからなる群より選択される１種以上である。含窒素５員環化合物（Ｃ）は、１種で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００１７】

含窒素５員環化合物（Ｃ）としては、好ましくは、下記式（１）、式（２）または式（３）：

【化１】



(1) (2) (3)

［式（１）～式（３）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}およびＲ^{5}は、それぞれ独立して、（ｉ）水素原子、（ｉｉ）炭素数１～６のアルキル基、（ｉｉｉ）アミノ基、（ｉｖ）炭素数１～６のアルキル基およびフェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有する置換アミノ基からなる群より選択される。］
で示される化合物を挙げることができる。

【００１８】

炭素数１～６のアルキル基としては、直鎖または分岐のアルキル基およびシクロアルキル基が挙げられる。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては炭素数３～６のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【００１９】

置換アミノ基としては、炭素数１～６のアルキル基およびフェニル基からなる群より選択される１種以上の置換基を有するアミノ基であればよく特に制限されない。炭素数１～６のアルキル基については、上記で例示したとおりである。

【００２０】

含窒素５員環化合物（Ｃ）の好ましい具体例としては、５－メチルテトラゾール、５－アミノテトラゾール、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、およびテトラゾールを挙げることができる。これらの中でも、５－メチルテトラゾール、５－アミノテトラゾールおよび１，２，４－トリアゾールからなる群より選択される１種以上が特に好ましい。

【００２１】

エッチング液中の含窒素５員環化合物（Ｃ）の濃度は、エッチング液の全質量に対して０．００５～２.０質量％の範囲が好ましく、より好ましくは０．０１～１．０質量％、さらに好ましくは０．０５～０．５質量％の範囲である。含窒素５員環化合物（Ｃ）の濃度が上記範囲内にあることで、エッチング速度が良好なものとなる。また、配線材料の溶解を抑制することができる。

【００２２】

［成分（Ｄ）］

本発明においては、成分（Ｄ）として、（ｄ１）アルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミンおよびアンモニウム塩からなる群より選択される１種以上のｐＨ調整剤、（ｄ２）ホスホン酸化合物、または（ｄ３）これらの組み合わせを含む。成分（Ｄ）を含むことで、配線材料の溶解を抑制することができる。

【００２３】

［成分（ｄ１）］

成分（ｄ１）は、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミンおよびアンモニウム塩か

らなる群より選択される１種以上のｐＨ調整剤である。成分（ｄ１）を含むことで、エッチング液のｐＨを適切な範囲に調整することができる。

本発明のエッチング液におけるｐＨ範囲としては、特に限定されないが、０．５～３．０が好ましく、０．６～３．０がより好ましく、０．７～２．０がさらに好ましく、０．７～１．６が特に好ましく、０．７～１．３が最も好ましい。ただし、本発明のエッチング液が後述する成分（ｄ２）を含む場合はこの限りでなく、エッチング液のｐＨ範囲が上記範囲外であっても、配線材料の溶解を効果的に抑制することができる。

アルカリ金属水酸化物としては、アルカリ金属の水酸化物であれば特に限定されなく、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。

アミンとしては、アンモニアの水素原子が１から３個の有機基で置換された化合物であれば特に限定されなく、例えば、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、ジエチレングリコールアミン、１－アミノ－２－プロパノールおよびＮ－ヒドロキシルエチルピペラジンなどのアルカノールアミン；エチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミン、ｎ－ブチルアミン、３－メトキシプロピルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ｏ－キシレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、１－メチルブチルアミン、エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、２－アミノベンジルアミン、Ｎ－ベンジルエチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびトリエチレンテトラミンなどの水酸基を有しない有機アミンが挙げられる。

アンモニウム塩としては水溶性の４級アンモニウム塩であれば特に限定されない。例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウムまたは水酸化テトラエチルアンモニウムなどのアルカリ性の４級アンモニウム塩が挙げられる。

ｐＨ調整剤としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、トリエチルアミン、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、１－アミノ－２－プロパノールなどが好ましく使用できる。ｐＨ調整剤は、１種で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００２４】

［成分（ｄ２）］

成分（ｄ２）は、ホスホン酸化合物である。前述したとおり、成分（ｄ２）を含む場合、エッチング液のｐＨ範囲を所定の範囲に調整しない場合でも、所期の効果を得ることができる。

ホスホン酸化合物としては、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）、アミノトリ（メチレンホスホン酸）（ＡＴＰ）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＥＤＴＰ）、ｃｉｓ－シクロヘキサンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ｃｉｓ－ＣＤＴＰ）、ｔｒａｎｓ－シクロヘキサンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ｔｒａｎｓ－ＣＤＴＰ）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＨＤＴＰ）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（ＤＴＰＰ）、トリエチレンテトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）（ＴＴＨＰ）、トリ（２－アミノエチル）アミンヘキサ（メチレンホスホン酸）（ＴＡＥＨＰ）、テトラエチレンペンタミンヘプタ（メチレンホスホン酸）（ＴＰＨＰ）、ペンタエチレンヘキサミンオクタ（メチレンホスホン酸）（ＰＨＯＰ）、およびこれらの塩を挙げることができる。これらの中でも、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（ＤＴＰＰ）、およびそれらの塩からなる群より選択される１種以上のホスホン酸化合物が好ましく、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）およびその塩からなる群より選択される１種以上のホスホン酸化合物が特に好ましい。ホスホン酸化合物は、１種で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

成分（ｄ２）の濃度は、エッチング液の全質量に対して０．００５～１．０質量％の範囲が好ましく、より好ましくは０．００７５～０．５質量％、特に好ましくは０.０１～０．

１質量％の範囲である。
【００２５】
［成分（ｄ３）］
本発明のエッチング液は、成分（ｄ１）および成分（ｄ２）の組み合わせを含んでもよい。この場合、成分（ｄ１）および成分（ｄ２）の濃度は、それぞれ先に示した範囲に入っていればよく、また、ｐＨ範囲は先に示した範囲外であってもよい。
【００２６】
［その他の成分］
本発明のエッチング液は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）のほか、水および必要に応じてその他のエッチング液に通常用いられる各種添加剤の１種以上を、本発明のエッチング液の効果を害しない範囲で含むことができる。
水としては、蒸留、イオン交換処理、フイルター処理、各種吸着処理などによって、金属イオンや有機不純物、パーテイクルなどが除去されたものが好ましく、純水がより好ましく、特に超純水が好ましい。
また、本発明のエッチング液には、アルコール類、尿素、フェニル尿素、有機カルボン酸類等の公知の過酸化水素安定剤、およびエッチング速度調整剤等を必要に応じて添加してもよい。
なお、本発明のエッチング液は溶解液であることが好ましく、研磨粒子等の固形粒子は含有しない。
本発明のエッチング液において、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、成分（Ｄ）および水の合計含有量は、エッチング液の全質量に対して、７０～１００質量％の範囲が好ましく、より好ましくは８５～１００質量％、さらに好ましくは９０～１００質量％、特に好ましくは９５～１００質量％である。
【００２７】
［エッチング液の調製］
本発明のエッチング液は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、成分（Ｄ）および水、さらには必要に応じてその他の成分を均一に攪拌することで調製することができる。これらの成分の攪拌方法は特に制限されなく、エッチング液の調製において通常用いられる撹拌方法を採用することができる。
【００２８】
［エッチング液の用途］
本発明のエッチング液は、銅および銅合金のエッチングに用いることができる。特に、次世代のＤＲＡＭメモリやＮＡＮＤメモリに代表されるＴＳＶ（Through Silicon Via）などのバンプを使用した半導体基板の配線形成において、配線材料として、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上と、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上とを含む場合に、これらの金属の溶解を抑制しつつ、銅および銅合金から選ばれる少なくとも１種を選択的にエッチングするためのエッチング液として好適に用いることができる。
【００２９】
本発明のエッチング液の使用温度に特に制限はないが、１０～５０℃の温度が好ましく、より好ましくは２０～４５℃であり、さらに好ましくは２５～４０℃である。エッチング液の温度が１０℃以上であれば、エッチング速度が良好となるため、優れた生産効率が得られる。一方、エッチング液の温度が５０℃以下であれば、液組成変化を抑制し、エッチング条件を一定に保つことができる。エッチング液の温度を高くすることで、エッチング速度は上昇するが、エッチング液の組成変化（過酸化水素の分解）を小さく抑えることなども考慮した上で、適宜最適な処理温度を決定すればよい。
【００３０】
また、エッチング処理時間に特に制限はないが、２０～２４０秒が好ましく、３０～１２０秒がより好ましい。処理時間は、エッチング対象物の表面の状態、エッチング液の濃度、温度および処理方法等の種々の条件により適宜選択すればよい。

【００３１】
エッチング対象物にエッチング液を接触させる方法は特に制限されない。例えばエッチング液の滴下（枚葉スピン処理）またはスプレーなどの形式によりエッチング対象物に接触させる方法、またはエッチング対象物をエッチング液に浸漬させる方法などの湿式法（ウェット）エッチング方法を採用することができる。本発明においては、いずれの方法を採用してもよい。
【００３２】
２．半導体基板の製造方法
本発明の半導体基板の製造方法は、
銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を含む銅シード層を表面に有する半導体基材を準備する工程；
前記銅シード層の一部を露出する開口パターンを有するレジストパターンを形成する工程；
前記レジストパターンの前記開口パターンの開口部に露出する前記銅シード層の表面にニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとをこの順に配置するように形成する工程；
前記レジストパターンを除去する工程；および
前記レジストパターンを除去することで生じた、前記金属層Ａおよび前記金属層Ｂが形成されていない前記銅シード層の露出部を、本発明のエッチング液と接触させて、前記銅シード層の露出部をエッチングする工程
を含むことを特徴とする。
【００３３】
以下、本発明の半導体基板の製造方法の一例について図面を用いながら説明する。
【００３４】
［基材準備工程］
基材準備工程では、銅および銅合金からなる群より選択される１種以上を含む銅シード層を表面に有する半導体基材を準備する。
図１（ａ）～（ｃ）は、基材準備工程の一例を模式的に示す工程図である。
まず、図１（ａ）に示すように、平面部１１を有するシリコン基板１０を準備する。
次に、図１（ｂ）に示すように、シリコン基板１０の平面部１１に、底面１２ａおよび側面１２ｂから構成される窪み１２を形成する。窪み１２を形成する方法は特に制限されなく、レーザー加工法、ドリル加工法等の通常の方法を採用することができる。
次に、図１（ｃ）に示すように、シリコン基板１０の平面部１１、窪み１２の底面１２ａおよび側面１２ｂの表面に、銅シード層４０を形成する。銅シード層４０を形成する前に、任意に、シリコン酸化物層２０、その上にチタン層などのバリアメタル層３０を形成し、さらに銅シード層４０を順に配置してもよいし、その他の層を加えてもよい。これにより、窪み１２には、銅シード層４０、またはシリコン酸化物層２０、バリアメタル層３０および銅シード層４０が順に形成され、銅シード層４０を底面１ａおよび側面１ｂとする凹部１が形成される。このようにして、銅シード層４０を表面に有し、かつ、凹部１が形成された半導体基材１００を準備することができる。シリコン酸化物層、銅シード層およびバリアメタル層の形成方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、銅シード層およびバリアメタル層に関しては、スパッタ法が好ましく用いられる。
【００３５】
［レジストパターン形成工程］
次に、前記工程で得られた銅シード層の一部を露出する開口パターンを有するレジストパターンを形成する。
図２は、レジストパターン形成工程の一例を模式的に示す工程図である。
図２に示すように、凹部１の縁から外側に向かう銅シード層４０の表面の一部が露出す

るように銅シード層４０の表面にレジスト樹脂層５０を形成して、レジストパターンを形成する。レジストパターンの形成方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、液体レジストまたはドライフィルムレジストを用いてパターンを露光することによりレジストパターンを形成することができる。

【００３６】

［金属層形成工程］

次に、前記工程で形成されたレジストパターンの開口パターンの開口部に露出する銅シード層の表面に、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとをこの順に配置するように形成する。

なお、図３は、銅めっき層形成工程の一例を模式的に示す工程図である。金属層ＡおよびＢを形成する前に、図３に示すように、任意に、凹部１が埋まり、かつ、銅シード層４０の露出部を覆うように銅めっきを行い、銅めっき層６０を形成してもよい。

図４は、金属層形成工程の一例を模式的に示す工程図である。図４に示すように、銅めっき層６０の表面に金属層Ａ７０および金属層Ｂ８０をこの順に配置するように形成する。

本発明の他の実施形態においては、銅めっき層および金属層Ａの配置順が逆になっていてもよく、凹部１が埋まり、かつ、銅シード層４０の露出部を覆うように金属層Ａ６０を形成し、金属層Ａ６０の表面に銅めっき層７０および金属層Ｂ８０をこの順に配置するように形成してもよい。

また、銅めっき層を形成しなくてもよく、銅めっき層を形成しない場合、銅シード層４０の露出部に金属層Ａ７０および金属層Ｂ８０をこの順に配置するように形成する。なお、金属層Ａおよび金属層Ｂは、それぞれ、一層であっても、二層以上であってもよい。また、金属層Ａおよび金属層Ｂの間またはその前後に他の層を有していてもよい。これらの銅めっき層、金属層Ａ、金属層Ｂ等の形成方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、電解めっきが好ましく用いられる。

【００３７】

［レジストパターン除去工程］

図５は、レジストパターン除去工程の一例を模式的に示す工程図である。図５に示すように、レジスト樹脂層５０を除去する。レジスト樹脂層の除去方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。

【００３８】

［エッチング工程］

図６は、エッチング工程の一例を模式的に示す工程図である。図６に示すように、レジストパターンを除去することで生じた、金属層Ａ７０および金属層Ｂ８０が形成されていない銅シード層４０の露出部を、本発明のエッチング液と接触させて、前記銅シード層４０の露出部をエッチングする。これにより、バリアメタル層３０が露出し、銅シード層４０、銅めっき層６０、金属層Ａ７０および金属層Ｂ８０を有するバンプ２が形成される。なお、バンプ２は、銅シード層４０、金属層Ａ６０、銅めっき層７０および金属層Ｂ８０から構成されていてもよく、また銅めっき層を有していなくてもよい。これにより、半導体基板２００を製造することができる。

【００３９】

エッチング液の温度は、特に制限されないが、１０～５０℃の温度が好ましく、より好ましくは２０～４５℃であり、さらに好ましくは２５～４０℃である。エッチング液の温度が１０℃以上であれば、エッチング速度が良好となるため、優れた生産効率が得られる。一方、エッチング液の温度が５０℃以下であれば、液組成変化を抑制し、エッチング条件を一定に保つことができる。エッチング液の温度を高くすることで、エッチング速度は上昇するが、エッチング液の組成変化（過酸化水素の分解）を小さく抑えることなども考慮した上で、適宜最適な処理温度を決定すればよい。

【００４０】

エッチング処理時間に特に制限されないが、２０～２４０秒が好ましく、３０～１２０

秒がより好ましい。処理時間は、エッチング対象物の表面の状態、エッチング液の濃度、温度および処理方法等の種々の条件により適宜選択すればよい。

【００４１】

［バリアメタル層除去工程］

エッチング工程の後は、必要に応じてバリアメタル層を除去する。

図７は、バリアメタル層除去工程の一例を模式的に示す工程図である。図７に示すように、バリアメタル層３０の露出部を除去することにより、バリアメタル層３０、銅シード層４０、銅めっき層６０、金属層Ａ７０および金属層Ｂ８０を有するバンプ３を形成することができる。なお、バンプ３は、バリアメタル層３０、銅シード層４０、金属層Ａ６０、銅めっき層７０および金属層Ｂ８０から構成されていてもよく、また銅めっき層を有していなくてもよい。これにより、半導体基板２００を製造することができる。バリアメタル層の除去方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。

【００４２】

上記のようにして、ニッケルおよびニッケル合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ａと、錫、錫合金、金および金合金からなる群より選択される１種以上を含む金属層Ｂとを含むバンプが形成された半導体基板を製造することができる。本発明の好ましい態様によれば、上記のようにして製造された半導体基板は、次世代のＤＲＡＭメモリやＮＡＮＤメモリに代表されるＴＳＶ（Through Silicon Via）などにおいて好適に用いられる。

【実施例】

【００４３】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の効果を奏する限りにおいて適宜実施形態を変更することができる。

【００４４】

［実施例１～１５］

容量１Ｌのガラスビーカーに、表１に記載の組成で、過酸化水素（Ａ）、硝酸（Ｂ）、含窒素５員環化合物（Ｃ）、ｐＨ調整剤（ｄ１）、ホスホン酸化合物（ｄ２）またはこれらの組み合わせ（ｄ３）および純水を投入し、撹拌して均一な状態としてエッチング液を調製した。なお、ｐＨ調整剤の量は、すべて混合した時に目的のｐＨになるように添加した。

【００４５】

［比較例１～９］

表２に記載の組成を用いたことを除いて、上記実施例と同様にエッチング液を調製した。

【００４６】

［評価用基板の作製］

図５の構造を有する基板を評価用基板として使用した。なお、バリアメタル層３０としては、チタン層を用いた。金属層Ａ６０としては、ニッケル層を用いた。層７０として銅めっき層を用いた。金属層Ｂ８０としては、実施例１４については金層を用い、実施例１５については錫－銀合金層を用い、実施例１４および１５以外の実施例１から１３および比較例１から９については錫層を用いた。

【００４７】

（１）エッチング液のｐＨ値の測定

実施例および比較例で調製したエッチング液のｐＨ値を、株式会社堀場製作所のｐＨ／ＩＯＮメータ「堀場製作所製ｐＨメータ「Ｄ－５３」を用い、撹拌しているエッチング液に電極を浸漬し、２５℃で測定した。ｐＨ測定装置のｐＨ値の調整はｐＨ４およびｐＨ７の標準液を用いて行った。

【００４８】

（２）銅シード層のエッチング処理時間および腐食の評価

評価用基板に対し、実施例および比較例で調製したエッチング液を用いてエッチング処理した。

銅シード層のエッチング時間（ジャストエッチング時間）は、評価用基板を、３０℃または４０℃で、撹拌速度２００ｒｐｍに保ったエッチング液に浸漬して、厚み６００μｍの銅シード層が溶解し、チタン層が見える時間を計測して評価した。

ニッケル、錫、金および錫－銀合金の腐食評価はジャストエッチング時間の２倍の時間対象物を浸漬し、その後、純水で洗浄した後、乾燥して、後述する走査型電子顕微鏡観察により行った。

ジャストエッチング時間（秒）を以下の基準で評価した。評価基準は以下のとおりとした。ＥおよびＧが合格である。

Ｅ：３０～１２０秒

Ｇ：２０～３０秒または１２１～２４０秒

Ｂ：１９秒未満または２４１秒超

【００４９】

（３）走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ：Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）画像の観察

前記（２）で述べたエッチング処理後の評価用基板中のバンプまたは基板を株式会社日立ハイテクノロジーズ製収束イオンビーム加工装置「ＦＢ２２００」を用いて切断し、得られた断面（バンプ断面）を、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の走査型電子顕微鏡「Ｓ３４００Ｎ」を用いて観察倍率３０００倍（加速電圧５．０ｋＶ、エミッション電流３０μＡ）で観察し、ニッケル、錫、金および錫－銀合金に対する腐食の有無を確認した。評価基準は以下のとおりとした。Ｅが合格である。

Ｅ：腐食がＳＥＭにより確認できない

（処理前後のバンプ径の減少：０．５μｍ未満、金属表面異常がないこと）

Ｂ：腐食がＳＥＭにより確認できる

ＮＥ：銅シード層がエッチングされないため測定不能

ＷＥ：バンプ下の銅シード層の消失によりバンプの有無が確認できないため、測定不能

なお、表中、「－」は腐食試験を実施しなかったことを示す。

【００５０】

実施例の各種評価結果を表１に、比較例の各種評価結果を表２にそれぞれ示す。なお、表中、「残部」とは、エッチング液を１００質量％とした場合に必要とされる純水の含有量である。

【００５１】

【表１】

<表1>

	エッチング液										銅シード層エッチング温度	ジャストエッチング時間	ニッケル腐食評価	錫腐食評価	金腐食評価	錫-銀合金腐食評価
	過酸化水素	酸		含窒素5員環化合物		pH調整剤		ホスホン酸化合物		純水						
	質量%	化合物名	質量%	化合物名	質量%	化合物名	pH(測定値)	化合物名	質量%	質量%						
実施例1	5.8	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.06	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例2	6.5	硝酸	1.7	1,2,4-トリアゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例3	10.0	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.06	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例4	7.4	硝酸	0.5	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	40℃	E	E	E	-	-
実施例5	7.4	硝酸	5.0	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	40℃	E	E	E	-	-
実施例6	7.4	硝酸	1.7	5-メチルテトラゾール	0.04	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例7	7.4	硝酸	1.7	1,2,4-トリアゾール	1.0	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	G	E	E	-	-
実施例8	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化ナトリウム	0.7	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例9	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	TMAH	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例10	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	0.8	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例11	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.2	-	-	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例12	7.4	硝酸	2.1	5-アミノテトラゾール	0.08	-	-	HEDP	0.1	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例13	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	DTPP	0.01	残部	30℃	E	E	E	-	-
実施例14	5.8	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	-	E	-
実施例15	7.4	硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	-	-	E

【００５２】

【表２】

<表2>

	エッチング液											銅シード層エッチング温度	ジャストエッチング時間	ニッケル腐食評価	錫腐食評価	金腐食評価
	過酸化水素		酸		含窒素5員環化合物		pH調整剤		ホスホン酸化合物		純水					
	質量%		化合物名	質量%	化合物名	質量%	化合物名	pH(測定値)	化合物名	質量%	質量%					
比較例1	4.0		硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	G	B	E	-
比較例2	11.0		硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	E	B	-
比較例3	7.4		硝酸	0.2	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.5	-	-	残部	30℃	B	NE	NE	-
比較例4	7.4		硝酸	7.0	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	B	B	B	-
比較例5	7.4		-	-	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	5.0	-	-	残部	30℃	B	NE	NE	-
比較例6	7.4		硫酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	E	B	E	-
比較例7	7.4		硝酸	1.7	5-アミノテトラゾール	0.08	-	-	-	-	残部	30℃	E	E	B	-
比較例8	7.4		硝酸	1.7	1H-ベンゾトリアゾール	0.05	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	G	B	B	-
比較例9	7.4		硝酸	1.7	5-フェニル-1-テトラゾール	0.02	水酸化カリウム	1.0	-	-	残部	30℃	B	WE	WE	-

【００５３】

表１に示すとおり、実施例１～１５のエッチング液ではいずれも、ニッケル、錫、金および錫－銀合金の腐食を抑制しつつ、銅を選択的にエッチングすることが確認できた。

一方、表２に示すとおり、成分（Ａ）の組成比が本発明に規定する範囲を外れる場合、ニッケルおよび錫のいずれかの腐食が生じた（比較例１、２）。また、成分（Ｂ）の組成比が本発明に規定する範囲を外れる場合、あるいは、成分（Ｂ）を含有しない場合、銅シード層のエッチングは進行しなかった（比較例３、４および５）。

成分（Ｂ）の硝酸に替えて硫酸を用いた場合、銅シード層のエッチングは進行したが、ニッケルが腐食することがわかった（比較例６）。また、成分（Ｄ）を含有しない場合、

錫が腐食することがわかった（比較例７）。
成分（Ｃ）の含窒素５員環化合物を用いなかった場合、ニッケルおよび錫の腐食が生じたり（比較例８）、銅シード層のエッチングが進行せず、また、バンプの一部または全部が倒壊した（比較例９）。

【産業上の利用可能性】

【００５４】

本発明のエッチング液は、バンプを使用した半導体基板の配線形成において好適に用いることができる。本発明の好ましい態様によれば、ニッケル、ニッケル合金、錫、錫合金、金および金合金を含む配線材料の溶解を抑制しつつ、銅および銅合金を選択的にエッチングすることができる。

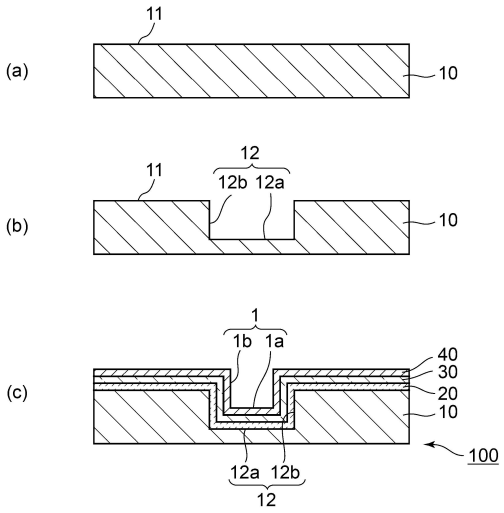
【符号の説明】

【００５５】

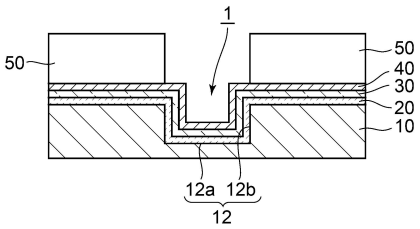
１　凹部
１ａ　凹部の底面
１ｂ　凹部の側面
２、３　バンプ
１０　シリコン基板
１１　平面部
１２　窪み
１２ａ　窪みの底面
１２ｂ　窪みの側面
２０　シリコン酸化物層
３０　バリアメタル層
４０　銅シード層
５０　レジスト樹脂層
６０　銅めっき層または金属層Ａ
７０　金属層Ａまたは銅めっき層
８０　金属層Ｂ
１００　半導体基材
２００　半導体基板

【図面】

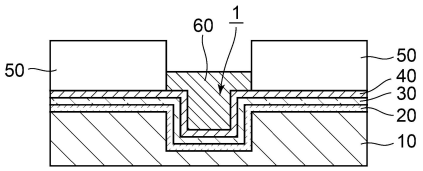
【図１】


(a)
11
10
(b)
11
12
12b 12a
10
(c)
1
1b 1a
40
30
20
10
100
12a 12b
12

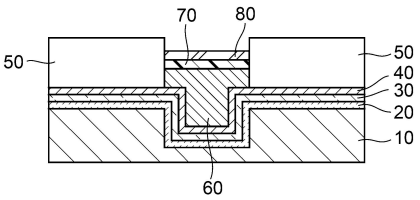
【図２】


1
50
50
40
30
20
10
12a 12b
12

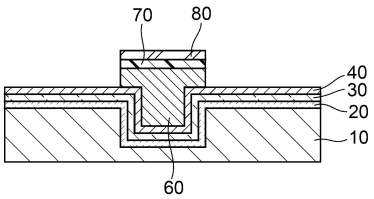
【図３】


60
1
50
50
40
30
20
10

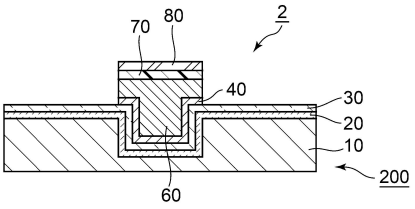
【図４】


70
80
50
50
40
30
20
10
60

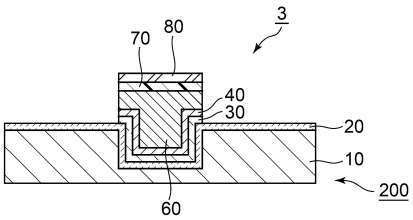
【図５】


70
80
40
30
20
10
60

【図６】


70
80
2
40
30
20
10
200
60

【図７】


3
70
80
40
30
20
10
200
60

フロントページの続き

神奈川県足柄上郡山北町岸９５０番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内
(72)発明者 松永 裕嗣
神奈川県足柄上郡山北町岸９５０番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内
審査官 祢屋 健太郎
(56)参考文献 国際公開第２０１１／０９９６２４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１５／０７５７６５（WO，Ａ１）
特開２０１６－０９８３８６（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｆ １／１８
Ｈ０１Ｌ ２１／３０８
Ｈ０１Ｌ ２１／３０６