(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-105341
(P2009-105341A)
(43)公開日　平成21年5月14日(2009.5.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/308	(2006.01)	H01L	21/308	F	4K057
C23F 1/26	(2006.01)	C23F	1/26		5F033
C23F 1/38	(2006.01)	C23F	1/38		5F043
H01L 21/3213	(2006.01)	H01L	21/88	C	
H01L 21/3205	(2006.01)	H01L	21/88	M	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

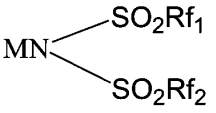
(21)出願番号　特願2007-278091 (P2007-278091)
(22)出願日　平成19年10月25日 (2007.10.25)

(71)出願人　507353278
株式会社　マイクロプロセス
埼玉県越谷市南越谷４－１２－５　朝日プラザ越谷２０３
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100095500
弁理士　伊藤　正和
(74)代理人　100101247
弁理士　高橋　俊一
(74)代理人　100098327
弁理士　高松　俊雄
(72)発明者　渡辺　和夫
埼玉県越谷市南越谷４－１２－５　朝日プラザ越谷２０３

最終頁に続く

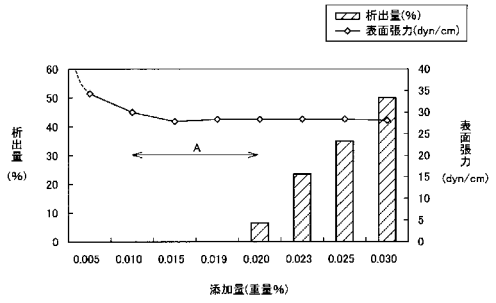
(54)【発明の名称】エッチング剤組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法

(57)【要約】
【課題】低発泡性で、かつ消泡性に優れたエッチング剤組成物を提供する。
【解決手段】第二セリウムと、次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、水と、を含み、

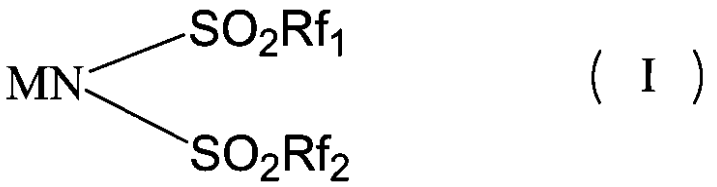


（Ｉ）

（式中、Rf_1、Rf_2は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Mは、カリウム（K）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）
ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量%以上０．０２重量%未満含まれるエッチング剤組成物。
【選択図】図１

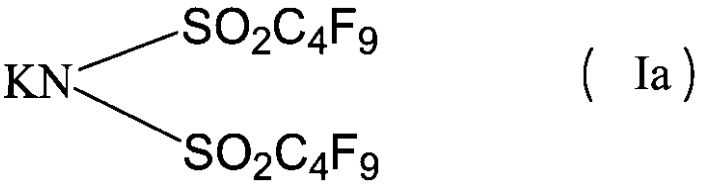


【特許請求の範囲】
【請求項１】
第二セリウム塩と、
次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、
【化１】



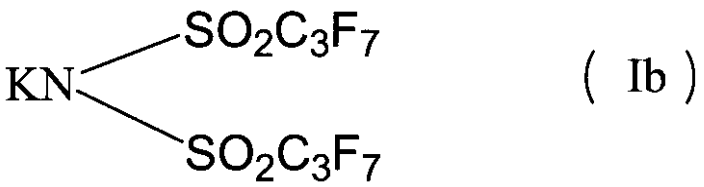
（Ｉ）

（式中、Ｒｆ$_1$、Ｒｆ$_2$は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Ｍは、カリウム（Ｋ）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）
水と、を含み、
前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２重量％未満含まれることを特徴とするエッチング剤組成物。
【請求項２】
前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、前記エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１５重量％以上０．０２０重量％未満含まれることを特徴とする請求項１記載のエッチング剤組成物。
【請求項３】
前記式Ｉ中のＲｆ$_1$、Ｒｆ$_2$が、独立して３個または４個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項１または２記載のエッチング剤組成物。
【請求項４】
前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、次式Ｉａ
【化２】



（Ｉａ）

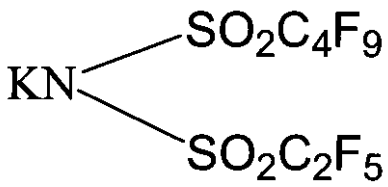
で示されるものであることを特徴とする請求項３に記載のエッチング剤組成物。
【請求項５】
前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、次式Ｉｂ
【化３】



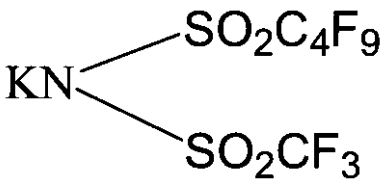
（Ｉｂ）

で示されるものであることを特徴とする請求項３に記載のエッチング剤組成物。
【請求項６】
前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、次式Ｉｃ、Ｉｄ、Ｉｅ、Ｉｆのうちのいずれか１つ

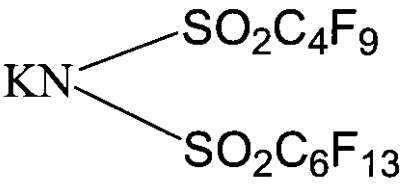
【化４】



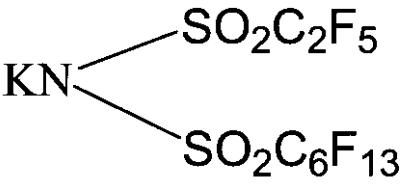
(Ic)



(Id)



(Ie)



(If)

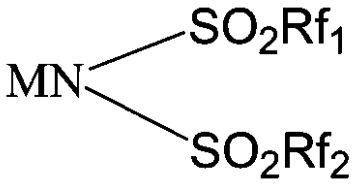
で示されるものであることを特徴とする請求項３に記載のエッチング剤組成物。

【請求項７】

ファインピッチでレジストパターンが配置された基板の露出部分に、

第二セリウム塩と、次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、水とを含み、

【化５】



(I)

（式中、Ｒｆ$_1$、Ｒｆ$_2$は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Ｍは、カリウム（Ｋ）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）

前記ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２重量％未満含まれるエッチング剤組成物を適用する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はエッチング剤組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

クロム材のエッチング工程において、クロムエッチング液のレジストに対する濡れ性を改善する方法として、フッ素系界面活性剤を添加したクロムエッチング剤組成物を用いることが提案されている（例えば特許文献１参照）。

【０００３】

ところが、環境問題に対する配慮からフッ素系界面活性剤の使用が制限されつつあり、特許文献１にかかる発明の実施が困難になってきている。

【０００４】

特許文献１のエッチング剤組成物の製造（攪拌）工程においては、エッチング剤組成物の発泡により生じた泡がエッチング剤組成物の表面を覆うため、エッチング剤組成物の主成分が溶解しているか否かの視認が困難であった。また、エッチング剤組成物をエッチング製造ラインに供給する際にエッチング液中に発生した泡が混入したまま供給され、エッチングの進行状況の確認が困難であった。つまり発生した泡が基板（クロム材）表面を覆うため、エッチング剤組成物が基板表面に塗れ広がっているか否かの視認が困難であった。

【０００５】

さらに、エッチング剤組成物の中に混入された泡がクロム材表面に付着した状態でエッチングを行うと、泡が付着した部分のクロム材のエッチングが遅れるため、高精度なエッチングが得られない等の問題が生じていた。集積回路は、年を追うごとに高集積化され、ダイナミックランダムメモリー(ＤＲＡＭ)を例にとれば、線幅６０ｎｍのＤＲＡＭの本格生産が開始されつつある。また、ＴＦＴ・ＬＣＤ ＴＶの生産も第８世代(マスクサイズ１２２０×１４００ｍｍ)が本格生産されており、第１０世代も計画されている。それに伴いフォトマスクに対する線幅精度及び面内均一性に対する要求も年々厳しくなってきている。このようなファインパターンのエッチングが要求される現状において、エッチング剤組成物中に混在する泡がエッチングムラの原因の一つになるとして、今まで以上に大きな問題となってきている。

【特許文献１】特許公報昭６３－４５４６１公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

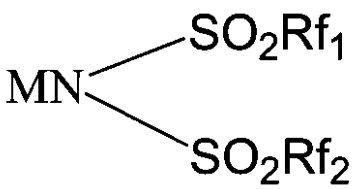
本発明の目的は、低発泡性で、かつ消泡性に優れたエッチング剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の特徴は、第二セリウム塩と、次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、水とを含み、

【化６】



（Ｉ）

【０００８】

（式中、Rf_1、Rf_2は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Ｍは、カリウム（Ｋ）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）

ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２重量％未満含まれるエッチング剤組成物であることを要旨とする。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、低発泡性で、かつ消泡性に優れたエッチング剤組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

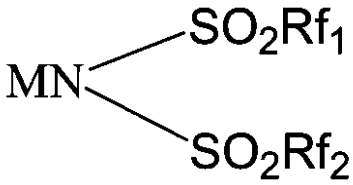
以下に、実施形態を挙げて本発明の説明を行うが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。尚、図中同一の機能又は類似の機能を有するものについては、同一又は類似の符号を付して説明を省略する。

【００１１】

〈エッチング剤組成物〉

実施形態にかかるエッチング剤組成物は、第二セリウム塩と、次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、水とを含み、ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２重量％未満含まれる。

【化７】



（Ｉ）

【００１２】

（式中、Rf_1、Rf_2は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Ｍは、カリウム（Ｋ）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）

実施形態にかかるエッチング剤組成物は、低発泡性でしかも消泡性に優れる。そのため、泡の発生を防止するという従来の課題が解消されるため、エッチング剤組成物の製造工程や使用工程における作業性が向上する。またファインパターンのエッチングが可能となる。

【００１３】

さらに、例えば特許文献１にかかる界面活性剤を含む従来のエッチング剤組成物においては、主成分の溶解性が低いため、凝析物が析出後、ろ過していた。しかし数日放置すると主成分が再度析出してくるという問題があった。そのため、製造ラインを連続して運転する際には、エッチング剤組成物中の析出物を定期的に取り除かなければならなかった。ところが実施形態にかかるエッチング剤組成物によれば、エッチング剤組成物を調製後２４時間後に一度析出物を取り除けば、エッチング剤組成物を低温（５℃以下）に数週間以上放置しても内容物が析出することがない。そのため、析出物の除去作業がなくなるため作業工程の簡略化を図ることができる。

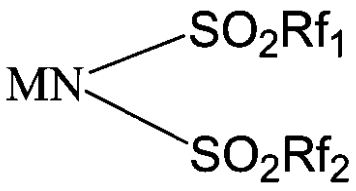
【００１４】

第二セリウム塩としては、強酸の第二セリウム塩またはこれらとその酸のアンモニウム塩との複塩が好ましく、硫酸第二セリウム、硝酸第二セリウム、硫酸第二セリウムアンモニウム、硝酸第二セリウムアンモニウムなどが挙げられる。これらは、単独でまたは混合物として用いることができる。第二セリウム塩は、通常水１ｌに対し、１０～３００ｇの量で用いる。

【００１５】

フッ素界面活性剤としてのビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミドおよびその塩としては、次式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を用いることができる。

【化８】



（Ｉ）

【００１６】

（式中、Rf_1、Rf_2は、独立して３個以上７個以下の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であり、Ｍは、カリウム（Ｋ）または無機もしくは有機のカチオンを示す。）

式Ｉ中のアニオン部分[$^-$Ｎ（SO_2Rf_1）（SO_2Rf_2）]は、Et_3N（もしくは類似の塩基）の存在下でSO_2Rf_1及びSO_2Rf_2をNH_3と反応させることによりまたはEt_3N（もしくは類似の塩基）の存在下でSO_2Rf_1及びSO_2Rf_2を$SO_2Rf_1NH_2$（もしくは$SO_2Rf_2NH_2$）と反応させることにより調製することができる。

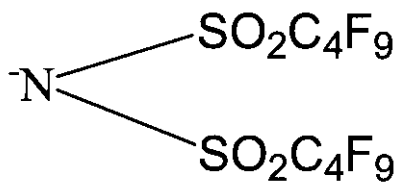
【００１７】

これらの界面活性剤は、ワークに悪影響を与えず、環境規制の制限がないものであれば特に制限なく、さまざまな金属カチオンおよび非金属カチオンを含有しうる。例としては、任意のアルカリ金属カチオン、任意のアルカリ土類金属カチオン（例えば、Li^+、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}）、H^+、H_3O^+、NH_4^+、Zn^{2+}、Cu^{2+}、ならびに種々の有機窒素、有機エーテル、およびリンのオニウムカチオンが挙げられる。なかでもK^+が好ましい。

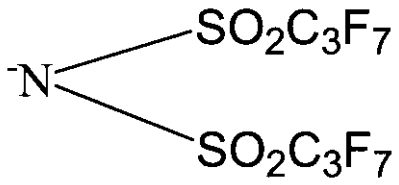
【００１８】

好適な界面活性剤としては、カチオンとしてのH^+、NH^{4+}、H_3O^+、Na^+、K^+、Li^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、および種々のアンモニウムカチオンと、次式Ｉａ－１、Ｉｂ－１、Ｉｃ－１、Ｉｄ－１、Ｉｅ－１、Ｉｆ－１で示されるアニオンのうちのいずれかと、の組合せを有する塩が挙げられる。

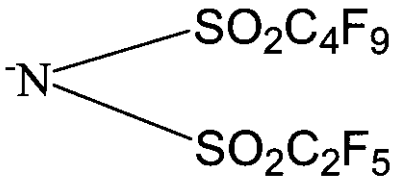
【化９】



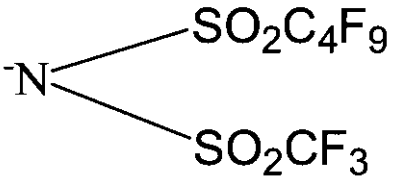
(Ia-1)



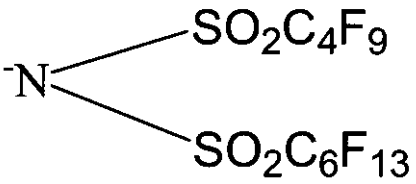
(Ib-1)



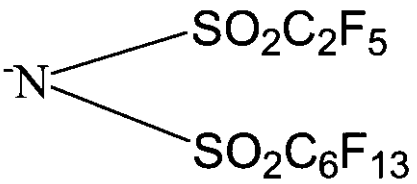
(Ic-1)



(Id-1)



(Ie-1)



(If-1)

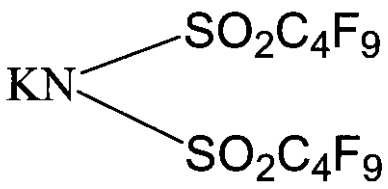
【００１９】

これら界面活性剤は、単独で、あるいは２種またはそれ以上の混合系として用いることができる。

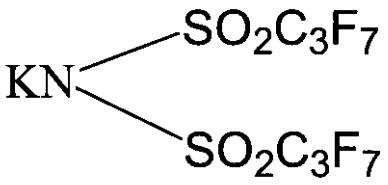
【００２０】

ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩としては、式Ｉ中のＲｆ$_1$、Ｒｆ$_2$が、独立して３個または４個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であることが好ましい。具体的にはビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩としては、式Ｉａ～式Ｉｆで示されるものであることが好ましく、なかでも式Ｉａもしくは次式Ｉｂで示されるものであることが特に好ましい。

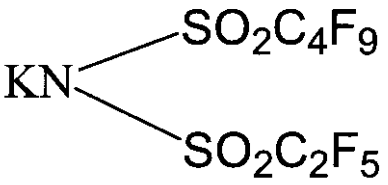
【化１０】



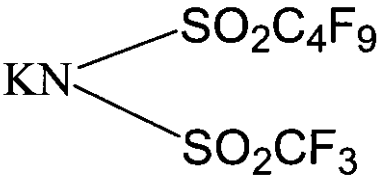
(Ia)



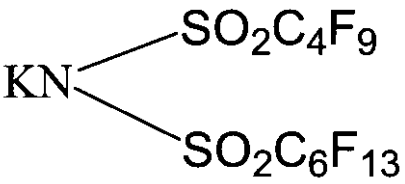
(Ib)



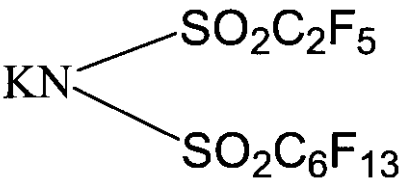
(Ic)



(Id)



(Ie)



(If)

【００２１】

ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２０重量％未満含まれることが好ましい。後に実施例１で図１を用いて説明するように０．０１重量％未満だと十分な界面活性効果が得られず、０．０２０重量％よりも大きいと添加量に見合う界面活性効果が得られず経済的に不利であるからである。また０．０２０重量％よりも大きいと析出物が析出してくるからである。特に０．０１５重量％以上０．０２０重量％未満含まれることが好ましい。界面活性効果が最適値となるからである。

【００２２】

エッチング剤組成物の調製は、各成分を単に混合するだけでよく、それらの添加順序は特に限定されない。例えば、界面活性剤水溶液をまず調製し、それを第二セリウム塩および必要に応じ過塩素酸等の水溶液に適量混合すればよい。

【００２３】

好ましくは、１～７日間放置して凝析物が析出したときは、濾過して凝析物を除去する。凝析物の量は、微量であるので、組成、エッチング効果、表面張力にはほとんど影響を与えない。

【００２４】

エッチング剤組成物には、各成分に加え、過塩素酸等、第二セリウム塩の作用に悪影響を与えない成分（例えば、アルコール、ケトンなどの水溶性有機液体）を添加することもできる。

【００２５】

[使用方法]

本実施形態にかかるエッチング剤組成物の用途は特に制限されないが、低発泡性でしかも消泡性に優れさらに保存性も良好であるという特性を活かせる用途に用いられることが好ましい。具体的にはクロム材のエッチング剤として用いることが好ましい。より具体的には半導体例えば液晶表示装置（ＬＣＤ）の製造におけるエッチング剤として用いられることが好ましい。

【００２６】

（その他の実施形態）

上記のように、本発明は実施形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

【００２７】

例えば、ファインピッチでレジストパターンが配置されたクロム基板の露出部分に、第二セリウム塩と、式Ｉで示されるビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩を含むフッ素界面活性剤と、水とを含み、ビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド及びその塩が、エッチング剤組成物の全重量基準で０．０１重量％以上０．０２重量％未満含まれる実施形態にかかるエッチング剤組成物を適用する工程を含む半導体装置の製造方法が挙げられる。ここで「適用」とは広義に解釈されるものとし、例えば塗布、噴霧、カーテンコーティング、スピンコーティング等の種々の概念が含まれる。基板の材質に制限はないが、硝子、石英、液晶等が挙げられる。ファインピッチのパターンの例としては、液晶表示装置（ＬＣＤ）に用いられる薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）領域や信号配線領域等が挙げられる。

【００２８】

このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

【実施例】

【００２９】

（実施例１）：エッチング剤組成物の調製

硝酸第二セリウムアンモニウム１６５ｇ、過塩素酸(７０％)４０ｍｌ、水１ｌ、さらに界面活性剤として（$C_4F_9SO_2$）$_2$ＮＫをエッチング剤組成物の全重量基準で表１に示す重量％になるように混合することにより複数のエッチング剤組成物を調製した。得られた試料について界面活性剤の添加量と、析出量及び表面張力との関係を調べた。表面張力測定は室温（２５℃）で行い、析出実験は析出物の析出量が多くなる傾向にある冬季を想定した低温下（５℃）に試料を静置して行なった。得られた結果を図１に示す。

【表１】

表１

添加量(重量%)	0.005	0.01	0.015	0.019	0.02	0.023	0.025	0.03
析出量（%）	0	0	0	0	6.5	23.5	35	50
表面張力(dyn/cm)	34.3	30	27.9	28.4	28.4	28.4	28.4	28.1

【００３０】

界面活性剤の添加量が０．０１０重量％を超えたところで表面張力が最適値に近づき、また界面活性剤の添加量が０．０２０重量％よりも少なくなると内容物が析出しないことが分かった。以上より添加量の最適値は図１中の矢印Ａで示される０．０１０重量％以上０．０２０重量％未満の範囲、より好ましくは０．０１５重量％以上０．０２０重量％未満であることが実施例より分かった。尚、図１中の傍線の点線部（予想線）は、添加量を０．００５未満にすると表面張力が上がることを示している。

【００３１】

（実施例２）：エッチング剤組成物の調製

硝酸第二セリウムアンモニウム１６５ｇ、過塩素酸(７０％)４０ｍｌ、水１１、さらに表２に示す界面活性剤がエッチング剤組成物の全重量基準で１５０重量％になるように混合することによりエッチング剤組成物を調製した。得られた試料について後に説明する評価基準に従い消泡性試験、析出性等の試験を行った。得られた結果を表２に示す。

【００３２】

（実施例３）、（比較例１，２，３）

界面活性剤を表２に示すものに置き換えたことを除き、実施例２と同様に実験を行なった。得られた結果をまとめて表２に示す。

【表２】

表2

	界面活性剤	添加量	消泡性	析出性
実施例2	$(C_4F_9SO_2)_2NK$	150重量%	2秒以内	8週間以上析出しなかった。
実施例3	$(C_3F_7SO_2)_2NK$	150重量%	2秒以内	8週間以上析出しなかった。
比較例1	$C_8F_{17}SO_3H$	150重量%	60分	3日目で析出した。
比較例2	$C_8F_{17}SO_3K$	150重量%	60分	3日目で析出した。
比較例3	$C_8F_{17}COOH$	150重量%	60分	3日目で析出した。

【００３３】

実施例２，３によれば消泡性、析出性が極めて良好であることが分かった。

【００３４】

（評価基準）

（消泡性試験）

１００ｍｇサンプル管に試料３０ｍＬを入れ、封をした後サンプル管を１０回激しく振った。サンプル管を静置し発生した泡が消えるまでの時間を測定した。

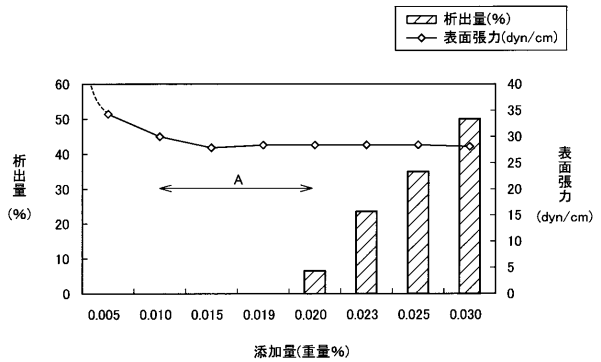
【００３５】

（析出試験）

１００ｍｇサンプル管に試料３０ｍＬを入れ試料を５℃で２４時間静置した。そして２４時間後に析出物を取り除き再びサンプル管を５℃に静置した。その後析出物が観察されるまでの期間を確認した。

【００３６】
（析出量測定）
析出量は、ろ過乾燥後電子天秤にて測定し、析出量(％)は以下の式にて求めた。
【００３７】
析出量(％)＝（析出量／添加量）×１００
（表面張力）
ＪＩＳ－Ｋ３３６２に規定されている試験方法に基づいて２５℃で表面張力（ｄｙｎ／ｃｍ）を測定した。伊藤製作所製商品名「デュヌイ表面張力計」の測定装置を用いた。
【図面の簡単な説明】
【００３８】
【図１】界面活性剤の添加量と、析出量及び表面張力との関係を示す図である。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01L 23/52 (2006.01)		

(72)発明者　渡辺　茂輝
埼玉県越谷市南越谷４－１２－５　朝日プラザ越谷２０３

Ｆターム(参考) 4K057 WA10 WB08 WE02 WE03 WE23 WF10 WN01
5F033 HH17 QQ20 WW04
5F043 AA26 BB18