

明 細 書

発明の名称：

エッチング剤、エッチング方法およびエッチング剤調製液

技術分野

[0001] 本発明は、チタン（以下、Tiと略記する場合がある。）系金属を有する半導体基板におけるチタン系金属の加工に関するものであり、さらに詳しくは、例えば金属チタン、チタニウムタングステン（以下、TiWと略記する場合がある。）合金などのチタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤およびエッチング方法などに関する。

背景技術

[0002] シリコン半導体に代表される半導体素子は、高性能化、小型化等の市場ニーズに対応して微細化、高集積化が進んできている。微細化、高集積化に伴い、微細な配線パターンを形成する金属として、配線抵抗の少ない銅が主に使用されている。このような銅配線に対するバリア層としては、金属チタンからなる金属層（金属膜）、金属タングステンからなる金属層（金属膜）、これらの金属の合金層（合金膜）などが知られている。

[0003] 金属配線の形成プロセスでは、このようなバリア層を構成する金属をエッチングする必要があり、従来は、これらの金属をエッチングするためのエッチング液として、例えばフッ酸と過酸化水素との混合液、リン酸と過酸化水素との混合液等の酸性のエッチング液などが用いられてきた。

[0004] しかしながら、過酸化水素は、例えば銅、銀、金等の金属によって過酸化水素の分解が促進されるため、過酸化水素を含むエッチング液は、液寿命が短い、エッチング液中の過酸化水素の濃度を適切にコントロールする必要があるなどといった問題点を有していることが知られている。

[0005] また、過酸化水素を含むエッチング液は、過酸化水素が分解するという問題点のほかにも、銅配線の表面を酸化してしまったり、銅配線等の金属配線

などを腐食してしまうなどの問題点も有していることが知られている。

[0006] このような問題点に着目したエッチング液またはエッチング剤として、従来より、例えば特定量の過酸化水素と特定量のリン酸塩からなるTiWをエッチングするためのエッチング液（例えば特許文献1等）、過酸化水素とキレート剤を含有する溶液からなる半導体基板上のTi系膜用エッチング剤（例えば特許文献2等）、特定量の過酸化水素と特定量のホスホン酸系化合物とからなる表面処理剤（例えば特許文献3等）、配線又は電極用の良導電性を有する金属の存在下、少なくとも過酸化水素水及びアルカリ成分を含有し、pHが7以下であることを特徴とするタングステン及び／又はチタン－タングステン合金をエッチングするためのエッチング液（例えば特許文献4等）、pHが3.0以上7.0以下の酸性域の水溶液であって、過酸化水素、アルカリ金属イオン及び防錆剤を含有することを特徴とするエッチング剤（例えば特許文献5等）、pHが7.0を超え8.0以下のアルカリ性域の水溶液であって、過酸化水素及び苛性アルカリを供給源とするアルカリ金属イオンを含有することを特徴とするエッチング剤（例えば特許文献5等）、エッチングされてはならない金属の存在下でチタンまたはチタン合金をエッチングするためのエッチング液であって、特定量の過酸化水素、特定量のリン酸、特定量のホスホン酸系化合物およびアンモニアからなる水溶液であるチタンまたはチタン合金皮膜のエッチング液（例えば特許文献6等）、過酸化水素、ヒドロキシル基を有するホスホン酸系キレート剤及び塩基性化合物と、銅防食剤又は／及び特定量のヒドロキシル基を有するホスホン酸系キレート剤以外の酸化力を有さない2種以上のアニオン種を少なくとも含む溶液からなる半導体基板用エッチング剤（例えば特許文献7等）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-311891号公報

特許文献2：特開2002-155382号公報

特許文献3：特開2003-328159号公報

特許文献4：特開2004-31791号公報

特許文献5：特開2005-163108号公報

特許文献6：特開2005-320608号公報

特許文献7：WO2009/081884再公表公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] これらのエッチング液またはエッチング剤を使用した洗浄プロセスによれば、金属配線などを腐食させずに、チタンまたはタングステンを選択的にエッチングできるとされており、半導体基板の洗浄プロセスにこれらのエッチング液またはエッチング剤が使用されている。

[0009] しかしながら、これらのエッチング剤を、チタン系金属と該チタン系金属に対して大容積の金属銅または銅合金とを有する半導体基板に使用すると、金属銅または銅合金がチタンに対して大容積であるがゆえに、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出量が多くなりすぎて、溶出した銅（酸化銅）が過酸化水素の分解を引き起こし、液寿命が短くなってしまったり、エッチング剤中の過酸化水素の濃度を適切にコントロールする必要があるなどの問題点を有することが分かった。このような背景のもと、エッチング剤中に含まれる過酸化水素の分解を抑制できるエッチング剤の開発が望まれている。

[0010] 本発明は、上記した状況に鑑みなされたものであり、チタン系金属と金属銅または銅合金を有する半導体基板に対して使用した場合であっても、過酸化水素の分解が抑制され、液寿命が長く、エッチング剤中の過酸化水素の濃度をコントロールする必要性が少ない、半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤、当該エッチング剤を用いることを特徴とするエッチング方法ならびに過酸化水素と混合して使用するためのエッチング剤調製液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の構成よりなる。

(1) 少なくとも以下の (A)、(B)、(C) および (D) を含む水溶液であって、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤。

(A) 過酸化水素

(B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤

(C) アルカリ金属水酸化物

(D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸

[0012] (2) 少なくとも以下の (A)、(B)、(C) および (D) を含む水溶液であるエッチング剤を用いて、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属の選択的なエッチングを行うことを特徴とするエッチング方法。

(A) 過酸化水素

(B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤

(C) アルカリ金属水酸化物

(D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸

[0013] (3) 少なくとも以下の (B)、(C) および (D) を含む水溶液であり、かつ (A) 過酸化水素を含んでなる溶液と混合するものであって、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤を調製するためのエッチング剤調製液。

(B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤

(C) アルカリ金属水酸化物

(D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸

発明の効果

[0014] 本発明のエッチング剤は、半導体素子の製造プロセスにおいて、例えば金

属チタン、チタン－タングステン合金などのチタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属をエッチングする工程に用いられるものであり、このような半導体基板に使用した場合であっても、過酸化水素の分解が抑制されるため、エッチング剤の液寿命が長く、エッチング剤中の過酸化水素の濃度をコントロールする必要性が少ないという効果を奏する。

[0015] また、本発明のエッチング方法は、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属をエッチングするための効果的な方法であり、本発明のエッチング剤を用いることで、エッチング剤中の過酸化水素の濃度変化を引き起こしにくいため、エッチングレートが安定し、ひいては所望量のチタン系金属がエッチングされた半導体基板を安定的に得ることができるという効果を奏する。

[0016] さらに、本発明のエッチング剤調製液は、過酸化水素と混合することにより、本発明のエッチング剤とすることができるものであり、例えば本発明のエッチング剤の使用時に、過酸化水素と上記エッチング剤調製液とで用時調製することにより、過酸化水素の分解をさらに抑制し、エッチング剤の液寿命をさらに長くすることができるという効果を奏する。

[0017] 本発明者らは上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、従来より知られている銅防食剤のなかでも、少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸を用いることで、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出を最も低減できることを見出し、さらに種々のキレート剤のなかでも、構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤を用いることによって、金属銅または銅合金から溶出した銅、より具体的には酸化銅をキレートし、銅（酸化銅）による過酸化水素の分解を抑制できることを見出した。すなわち、構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤と少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸とを組み合わせることによって、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出を抑制し、たとえ銅（酸化銅）が溶出したとしても

、銅（酸化銅）をキレートすることにより、過酸化水素への悪影響を低減できるのである。このような機構により過酸化水素の分解を抑制できるため、チタン系金属と金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属を安定的にエッチングできることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明を実施するための形態

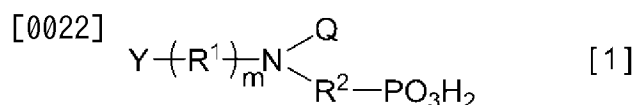
[0018] 本発明において、チタン系金属（Ti系金属）とは、Tiまたはチタニウム・タングステン合金（TiW合金）などのTiを主成分とする金属のことを指す。

[0019] ー本発明のチタン系金属用エッチング剤ー

本発明のエッチング剤は、少なくとも（A）過酸化水素、（B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、（C）アルカリ金属水酸化物および（D）少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液である。

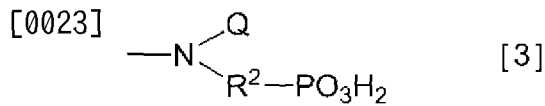
[0020] （A）過酸化水素は、Ti系金属を酸化し、アルカリ金属水酸化物によるTi系金属の溶解を容易にする目的で用いられ、例えば市販の過酸化水素水等が挙げられる。より具体的には、例えば市販の35%または60%過酸化水素水を、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、超純水等により後述する濃度に希釈した過酸化水素を用いればよい。

[0021] （B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤は、酸化されたTi系金属に配位して水溶性の錯体を形成し、Ti系金属の溶解を容易にするとともに、金属銅または銅合金から溶出した銅、より具体的には酸化銅をキレートすることにより、銅（酸化銅）による過酸化水素の分解を抑制する目的で用いられる。このようなホスホン酸系キレート剤としては、例えば下記一般式〔1〕または〔2〕で示されるものが挙げられる。

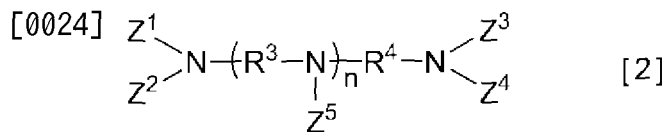


（式中、Qは、水素原子または $-R^2-PO_3H_2$ で示される基を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、アルキレン基を表し、Yは、水素原子、 $-R^2$

—P O₃ H₂で示される基または下記一般式〔3〕で示される基を表し、mは0または1を表す。ただし、Yが下記一般式〔3〕で示される基である場合は、mは1である。）



（式中、QおよびR²は上記に同じ。）



（式中、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルキレン基を表し、nは1～4の整数を表し、Z¹～Z⁴とn個のZ⁵のうち少なくとも4つは、ホスホン酸基を有するアルキル基、残りはアルキル基を表す。）

[0025] 一般式〔1〕におけるR¹で表されるアルキレン基としては、炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、2-エチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられ、なかでも、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキレン基が好ましく、そのなかでも、炭素数2のアルキレン基である、エチレン基がより好ましい。

[0026] 一般式〔1〕および〔3〕におけるR²で表されるアルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例

例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、2-エチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられ、なかでも、炭素数1~2のアルキレン基である、メチレン基、エチレン基が好ましく、そのなかでも、炭素数1のアルキレン基である、メチレン基がより好ましい。

[0027] 一般式 [1] および [3] におけるQとしては、 $-R^2-PO_3H_2$ で示される基がより好ましい。

[0028] 一般式 [1] におけるYとしては、 $-R^2-PO_3H_2$ で示される基または上記一般式 [3] で示される基がより好ましく、そのなかでも、 $-R^2-PO_3H_2$ で示される基が特に好ましい。

[0029] 一般式 [1] におけるmとしては、通常0または1であり、好ましくは0である。なお、mが0の場合は、一般式 [1] における R^1 で示される基は存在せず、Yで示される基と窒素原子とが直接結合していることを指す。

[0030] 一般式 [2] における R^3 および R^4 で表される炭素数1~4のアルキレン基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基等が挙げられ、なかでも、炭素数2のアルキレン基である、エチレン基が好ましい。

[0031] 一般式 [2] におけるnとしては、通常1~4の整数であり、好ましくは1~2の整数であり、より好ましくは1である。

[0032] 一般式 [2] における $Z^1 \sim Z^5$ で表されるアルキル基および「ホスホン酸基を有するアルキル基」におけるアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、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、s-ブチ

ル基、*t*-ブチル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1のアルキル基であるメチル基が好ましい。なお、上述の具体例において、*n*-はnormal-体を表し、*s*-はsec-体を表し、*t*-はtert-体を表す。

[0033] 一般式〔2〕における $Z^1 \sim Z^5$ で表される「ホスホン酸基を有するアルキル基」におけるホスホン酸基の数としては、通常1～2つであり、好ましくは1つである。

[0034] 一般式〔2〕における $Z^1 \sim Z^5$ で表されるホスホン酸基を有するアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状もしくは分枝状であって、ホスホン酸基を1つまたは2つ有するアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば（モノ）ホスホノメチル基、（モノ）ホスホノエチル基、（モノ）ホスホノ-*n*-プロピル基、（モノ）ホスホノイソプロピル基、（モノ）ホスホノ-*n*-ブチル基、（モノ）ホスホノイソブチル基、（モノ）ホスホノ-*s*-ブチル基、（モノ）ホスホノ-*t*-ブチル基、ジホスホノメチル基、ジホスホノエチル基、ジホスホノ-*n*-プロピル基、ジホスホノイソプロピル基、ジホスホノ-*n*-ブチル基、ジホスホノイソブチル基、ジホスホノ-*s*-ブチル基、ジホスホノ-*t*-ブチル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1～2であって、ホスホン酸基を1つ有するアルキル基である（モノ）ホスホノメチル基、（モノ）ホスホノエチル基が好ましく、そのなかでも、炭素数1であって、ホスホン酸基を1つ有するアルキル基である（モノ）ホスホノメチル基がより好ましい。なお、上述の具体例において、*n*-はnormal-体を表し、*s*-はsec-体を表し、*t*-はtert-体を表す。

[0035] 一般式〔2〕における $Z^1 \sim Z^5$ としては、 $Z^1 \sim Z^4$ と*n*個の Z^5 のすべてが、ホスホン酸基を有するアルキル基であることが好ましい

[0036] （B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の具体例としては、例えばエチルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）〔NTP O〕、エチレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）〔EDDPO〕、プロパンジアミンビス（メチレンホスホン酸）〔1, 2-プロピレンジアミンビス

(メチレンホスホン酸)、1, 3-プロピレンジアミンビス(メチレンホスホン酸)]、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) [EDTPO]、エチレンジアミンテトラ(エチレンホスホン酸)、プロパンジアミンテトラメチレンホスホン酸 [PDTMP] [1, 2-プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、1, 3-プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)]、1, 6-ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)等の一般式 [1] で示されるホスホン酸系キレート剤；例えばジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) [DEPPO]、ジエチレントリアミンペンタ(エチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(エチレンホスホン酸)等の一般式 [2] で示されるホスホン酸系キレート剤等が挙げられ、なかでも、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) [NTPPO]、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) [EDTPO]、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) [DEPPO] が好ましく、そのなかでも、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) [NTPPO]、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) [DEPPO] がより好ましく、さらにそのなかでも、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) [NTPPO] が特に好ましい。これらの好ましいホスホン酸キレート剤は、他のホスホン酸系キレート剤に比べて、過酸化水素の分解抑制効果が高いという点において好ましいキレート剤である。なお、これらのホスホン酸系キレート剤は、1種類のホスホン酸系キレート剤を単独で用いてもよいし、2種以上のホスホン酸系キレート剤を組み合わせ用いてもよい。また、これらのホスホン酸系キレート剤は、例えばホスホン酸のアルカリ金属塩等のホスホン酸塩、ホスホン酸エステルなどのホスホン酸誘導体を用いてもよい。これらのホスホン酸系キレート剤は、市販のものを用いてもよいし、自体公知の方法によって適宜合成したものをを用いてもよく、市販のホスホン酸系キレート剤には、該ホスホン酸系キレート剤以外に、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、超純水等の水を含むものもあるが、このような水を含んでいるホスホン酸系キレート剤

を使用しても何ら差し支えない。

[0037] (C) アルカリ金属水酸化物は、本発明のエッチング剤のpHを所望の範囲に調整・維持するとともに、過酸化水素によって酸化されたTi系金属を溶解させる目的で用いられる。このようなアルカリ金属水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられ、なかでも、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、そのなかでも、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムがより好ましい。これらの好ましいアルカリ金属水酸化物は、他のアルカリ金属水酸化物に比べて、金属銅または銅合金に対するTi系金属のエッチングレートが高い（高いTi/Cuの溶解速度比を有している）ばかりでなく、過酸化水素の分解抑制効果が高いという点において好ましいアルカリ金属水酸化物である。なお、これらのアルカリ金属水酸化物は、1種類のアルカリ金属水酸化物を単独で用いてもよいし、2種以上のアルカリ金属水酸化物を組み合わせ用いてもよい。また、これらのアルカリ金属水酸化物は、市販のものを用いればよい。

[0038] (D) 少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸は、金属銅または銅合金からの銅の溶出を抑制する目的で用いられる。すなわち、少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸は、銅防食剤として用いられる。このような少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸としては、例えばクエン酸等が挙げられる。なお、これらの有機酸は、1種類の有機酸を単独で用いてもよいし、2種以上の有機酸を組み合わせ用いてもよい。また、これらの有機酸は、市販のものを用いればよい。

[0039] 本発明のエッチング剤は、水溶液であるので水を含むものである。水としては、半導体素子の製造プロセスにおいて、半導体基板に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。水的具体例としては、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、超純水等が挙げられ、なかでも、超純水が好ましい。

超純水は、不純物をほとんど含まず、半導体素子の製造プロセスにおいて、半導体基板に悪影響を及ぼしにくいという点において好ましい水である。

[0040] 本発明のエッチング剤には、構成成分である（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）のほかに、必要に応じて、その他の成分として、（Ｅ）ｐＨ調整剤、（Ｆ）界面活性剤などが含まれていてもよい。

[0041] （Ｅ）ｐＨ調整剤は、本発明のエッチング剤のｐＨを所望の範囲に調整・維持できるという観点などから、適宜添加されていてもよい。このような（Ｅ）ｐＨ調整剤としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、フッ酸、炭酸等の無機酸が挙げられる。なお、これらのｐＨ調整剤は、１種類のｐＨ調整剤を単独で用いてもよいし、２種以上のｐＨ調整剤を組み合わせ用いてもよい。また、これらのｐＨ調整剤は、市販のものを用いればよい。

[0042] （Ｆ）界面活性剤は、本発明のエッチング剤の半導体基板表面への濡れ性を改善できるという観点などから、適宜添加されていてもよい。このような（Ｆ）界面活性剤としては、例えばカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤の具体例としては、例えばモノステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、トリステアリルアンモニウムクロライド等の第１級～第３級のアルキルアミン塩；例えばポリエチレンポリアミン等の変性脂肪族ポリアミン等が挙げられる。アニオン性界面活性剤の具体例としては、例えばアルキルカルボン酸ナトリウム塩、アルキルカルボン酸カリウム塩、アルキルカルボン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸カリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸アンモニウム塩、Ｎ-アシルサルコシン酸ナトリウム塩、Ｎ-アシルサルコシン酸カリウム塩、Ｎ-アシルサルコシン酸アンモニウム塩、Ｎ-アシルグルタミン酸ナトリウム塩、Ｎ-アシルグルタミン酸カリウム塩、Ｎ-アシルグルタミン

酸アンモニウム塩等の分子内にカルボキシル基を有するアニオン性界面活性剤；例えばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルスルホン酸カリウム塩、アルキルスルホン酸アンモニウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸カリウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等のアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸カリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸アンモニウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンナトリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンカリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンアンモニウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸カリウム等のジアルキルスルホコハク酸カリウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸アンモニウム等のジアルキルスルホコハク酸アンモニウム塩等の分子中にスルホン酸基を有するアニオン性界面活性剤；例えばラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸ナトリウム塩、例えばラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸カリウム塩、例えばラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸アンモニウム塩等の分子中に硫酸エステル基を有するアニオン性界面活性剤；例えばアルキルホスホン酸ナトリウム塩、アルキルホスホン酸カリウム塩、アルキルホスホン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸カリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸アンモニウム塩等の分子内にホスホン酸基を有するアニオン性界面活性剤等

が挙げられる。ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えばポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルケニルエーテル、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、例えばポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、例えばポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレンモノアルキレート、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミン等のビスポリオキシエチレンアルキルアミン、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミド等のビスポリオキシエチレンアルキルアミド、例えばN, N-ジメチルアルキルアミノキシド等のアルキルアミノキシド等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、例えばアルキル-N, N-ジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキル-N, N-ジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等のカルボキシベタイン；例えばアルキル-N, N-ジメチルスルホエチレンアンモニウムベタイン等のスルホベタイン；例えば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等のイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。なお、これらの界面活性剤は、1種類の界面活性剤を単独で用いてもよいし、2種以上の界面活性剤を組み合わせて用いてもよい。また、これらの界面活性剤は、市販のものをを用いればよい。

[0043] 本発明のエッチング剤は、半導体素子を構成する部材などに悪影響を及ぼさずにTi系金属をエッチングできるという観点からすると、上記(A)、(B)、(C)および(D)以外の他の成分を含まないものが望ましい場合がある。なお、「他の成分を含まない(上記(A)、(B)、(C)および(D)のみからなる)」とは、他の成分を、上記部材などに悪影響を及ぼすおそれがある量以上を含まないことをいう。すなわち、他の成分がごく微量含まれていること(ごく微量の他の成分が混入していること)までも排除するわけではなく、他の成分を実質的に含まないことを意味する。

[0044] 本発明のエッチング剤の(A)過酸化水素、(B)構造中に窒素原子を有

するホスホン酸系キレート剤、(C) アルカリ金属水酸化物および(D) 少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸、ならびに補助成分である(E) pH調整剤および(F) 界面活性剤は、以下に示す重量%濃度に調整することが望ましい。

[0045] (A) 過酸化水素の重量%濃度は、エッチング剤の総重量に対する(A)の重量%として、通常10～33重量%、好ましくは10～30重量%である。(A)の重量%濃度が10重量%未満の場合には、Ti系金属のエッチング速度が極めて遅くなってしまうおそれがある。(A)の重量%濃度が33重量%を超えると、金属銅または銅合金から溶出した銅(酸化銅)によって過酸化水素が分解し、過酸化水素の分解による異常発熱が生じるおそれがある。

[0046] (B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の重量%濃度は、エッチング剤の総重量に対する(B)の重量%として、通常0.05～5重量%、好ましくは0.05～3重量%、より好ましくは0.1～3重量%である。(B)の重量%濃度が0.05重量%未満の場合には、金属銅または銅合金から溶出した銅(酸化銅)を補足(キレート)しきれず、補足(キレート)しきれなかった銅(酸化銅)によって過酸化水素が分解し、過酸化水素の分解による異常発熱が生じるおそれがある。(B)の重量%濃度が5重量%を超えると、エッチング対象であるTi系金属の選択性が低下するおそれがある。

[0047] (C) アルカリ金属水酸化物の重量%濃度は、エッチング剤の総重量に対する(C)の重量%として、通常0.2～5重量%、好ましくは0.2～4重量%、より好ましくは0.3～4重量%である。(C)の重量%濃度が0.2重量%未満の場合には、Ti系金属のエッチング速度が低下するおそれがある。(C)の重量%濃度が5重量%を超えると、過酸化水素の自己分解を引き起こし、過酸化水素の自己分解による異常発熱が生じるおそれがある。

[0048] (D) 少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル

基を有する有機酸の重量％濃度は、エッチング剤の総重量に対する（Ｄ）の重量％として、通常０．０１～５重量％、好ましくは０．０３～３重量％、より好ましくは０．０４～１重量％である。（Ｄ）の重量％濃度が０．０１重量％未満の場合には、金属銅または銅合金から銅が溶出しやすくなるおそれがある。（Ｄ）の重量％濃度が５重量％を超えると、エッチング対象であるＴｉ系金属の選択性が低下するおそれがある。

[0049] （Ｅ）ｐＨ調整剤の重量％濃度は、エッチング剤の総重量に対する（Ｅ）の重量％として、通常０．０５～４重量％、好ましくは０．２～３重量％である。（Ｅ）の重量％濃度が４重量％を超えると、Ｔｉ系金属のエッチング速度が低下するおそれがある。

[0050] （Ｆ）界面活性剤の重量％濃度は、エッチング剤の総重量に対する（Ｆ）の重量％として、通常０．００１～１重量％、好ましくは０．０１～０．５重量％である。（Ｆ）の重量％濃度が１重量％を超えると、Ｔｉ系金属のエッチング速度が低下するおそれがある。

[0051] 本発明のエッチング剤は、中性ないしアルカリ性の水溶液であり、なかでも、７以上１０以下のｐＨを有する水溶液であることが好ましく、そのなかでも、７．５以上９．５以下のｐＨを有する水溶液であることがより好ましく、８．０を超え９．５以下のｐＨを有する水溶液であることが特に好ましい。水溶液のｐＨが７未満の場合には、Ｔｉ系金属のエッチング速度が低下するおそれや、（Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の錯形成能が低下するおそれ、あるいはエッチング対象であるＴｉ系金属の選択性が低下するおそれがある。水溶液のｐＨが１０を超えると、過酸化水素の安定性が低下することで、過酸化水素の自己分解を引き起こして、過酸化水素の自己分解による異常発熱が生じるおそれや、エッチング対象であるＴｉ系金属の選択性が低下するおそれ、あるいは後述するシリコン（Ｓｉ）基板などの半導体部材を腐食するおそれがある。また、本発明のエッチング剤をこのような好ましい範囲にｐＨを調整することにより、エッチング剤によるエッチングレートを所望のレートとすることができ、金属銅または銅合金

がほとんどエッチングされずに、Ti系金属のみがエッチングされた半導体基板を安定して得ることができる。なお、pHの調整は、おもに(C)アルカリ金属水酸化物の含有量を調整することにより行えばよい。

[0052] 本発明のエッチング剤のpHは、希釈せずにJIS Z 8802-1984に準拠して、市販のpHメーターを用いて測定される。

[0053] 本発明のエッチング剤の調製方法は、(A)過酸化水素、(B)構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、(C)アルカリ金属水酸化物および(D)少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸、ならびに要すれば(E)pH調整剤および(F)界面活性剤を含む水溶液を調製できる方法であれば、調製方法自体には特に制限はない。調製方法の具体例としては、例えば超純水に、(B)構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、(C)アルカリ金属水酸化物および(D)少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸を添加後、要すれば(F)界面活性剤を添加し、さらに必要に応じて(E)pH調整剤を添加してpHを調整した後、攪拌して均一な水溶液にする方法などが挙げられる。このようにして調製した本発明のエッチング剤は、使用前にろ過処理等を行ってもよい。

[0054] 本発明のエッチング剤を調製する際に使用される攪拌・混合装置としては、例えば攪拌機や分散機等が挙げられる。攪拌機としては、例えばメカニカルスターラー、マグネチックスターラー等が挙げられる。また、分散機としては、例えばホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、ビーズミル等が挙げられる。

[0055] ー本発明のエッチング方法ー

本発明のエッチング方法は、少なくとも(A)過酸化水素、(B)構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、(C)アルカリ金属水酸化物および(D)少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液であるエッチング剤を用いて、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上の

チタン系金属の選択的なエッチングを行うことを特徴とするものである。すなわち、本発明のエッチング方法は、本発明のエッチング剤を用いることを特徴とするものであり、エッチング方法自体には特に制限はない。

[0056] 本発明のエッチング方法の具体例としては、まず初めに、上記の調製方法により所定の濃度範囲に調製した本発明のエッチング剤を用意する。次いで、例えば本発明のエッチング剤に、Ti系金属と該Ti系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板を浸漬することによって、Ti系金属を選択的にエッチングすることができる。なお、エッチングの様式は浸漬式に限定されず、浸漬式のほか、半導体基板を回転させながら本発明のエッチング剤を滴下するスピンド（滴下）式、本発明のエッチング剤を噴霧する噴霧（スプレー）式などの通常この分野で行われる様式を適宜採用すればよい。

[0057] 本発明のエッチング方法における半導体基板の処理方式としては、枚葉方式、バッチ方式のいずれを採用してもよい。枚葉方式とは、一般的に半導体基板を1枚ずつ処理する方法といわれるものであり、バッチ方式とは、一般的に複数枚の半導体基板を同時に処理する方法といわれるものである。

[0058] 本発明のエッチング方法におけるエッチング温度は、通常この分野で行われるエッチング温度であれば特に制限はない。エッチング温度の具体例としては、例えば10～50℃である。

[0059] 本発明のエッチング方法におけるエッチング時間は、エッチング対象であるTi系金属の形状や厚みなどに依存するため一概に言えるものではないが、実用的には、例えば通常30秒～1時間、好ましくは1～30分、より好ましくは1～10分である。

[0060] ー本発明のエッチング剤調製液ー

本発明のエッチング剤調製液は、少なくとも（B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、（C）アルカリ金属水酸化物および（D）少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液であり、かつ（A）過酸化水素を含んでなる溶液と混合するものであって、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅

合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤を調製するためのものである。

[0061] すなわち、本発明のエッチング剤調製液は、（Ａ）過酸化水素を含んでなる溶液と混合して本発明のエッチング剤を調製するために用いられるものであり、本発明のエッチング剤の供給形態として、２液系で供給される場合の（Ａ）過酸化水素を含んでなる溶液以外のものが含まれる水溶液のことを指す。

[0062] このように、本発明のエッチング剤を、（Ａ）過酸化水素を含んでなる溶液と、少なくとも（Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、（Ｃ）アルカリ金属水酸化物および（Ｄ）少なくとも１つのヒドロキシル基と少なくとも３つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液であるエッチング剤調製液の２液系で供給し、本発明のエッチング剤の使用時に、これらを混合して本発明のエッチング剤とすることにより、過酸化水素の分解をさらに抑制し、エッチング剤の液寿命をさらに長くすることができる。このため、本発明のエッチング剤調製液と（Ａ）過酸化水素を含んでなる溶液との混合は、本発明のエッチング剤を使用する直前に行うことが望ましい。

[0063] 本発明のエッチング剤調製液における（Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、（Ｃ）アルカリ金属水酸化物および（Ｄ）少なくとも１つのヒドロキシル基と少なくとも３つのカルボキシル基を有する有機酸の各構成成分の重量％濃度は、（Ａ）過酸化水素を含む溶液と混合して本発明のエッチング剤とした際に、各構成成分（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）の重量％濃度が上述した重量％濃度になりさえすれば特に制限はないが、例えば重量％濃度が以下に示す範囲に調整された各成分を含むエッチング剤調製液を調製し、これと（Ａ）過酸化水素を含んでなる溶液とを混合して、本発明のエッチング剤を調製すればよい。

[0064] 本発明のエッチング剤調製液中の（Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の重量％濃度は、エッチング剤調製液の総重量に対する（Ｂ）の重量％として、通常１～１０重量％、好ましくは１～８重量％、より

好ましくは2～6重量%である。

[0065] 本発明のエッチング剤調製液中の(C)アルカリ金属水酸化物の重量%濃度は、エッチング剤調製液の総重量に対する(C)の重量%として、通常4～10重量%、好ましくは5～10重量%、より好ましくは6～10重量%である。

[0066] 本発明のエッチング剤調製液中の(D)少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸の重量%濃度は、エッチング剤調製液の総重量に対する(D)の重量%として、通常0.2～10重量%、好ましくは0.2～8重量%、より好ましくは0.4～6重量%である。

[0067] 本発明のエッチング剤調製液には、構成成分である(B)、(C)および(D)のほかに、必要に応じて、その他の成分として、(E)pH調整剤、(F)界面活性剤などが含まれていてもよい。本発明のエッチング剤調製液中のこれらの重量%濃度は、(A)過酸化水素を含む溶液と混合して本発明のエッチング剤とした際に、各成分(E)および(F)の重量%濃度が上述した重量%濃度になりさえすれば特に制限はない。

[0068] このような重量%濃度に調整された(B)、(C)および(D)、ならびに要すれば(E)および(F)の各成分を含むエッチング剤調製液は、通常20～35重量%、好ましくは20～30重量%、より好ましくは25～30重量%の(A)過酸化水素を含んでなる溶液と混合すればよい。

[0069] (A)過酸化水素を含んでなる溶液(第1液)と、本発明のエッチング剤調製液(第2液)の混合比[第1液:第2液]は、重量比基準で、通常50:50～95:5、好ましくは60:40～90:10、より好ましくは70:30～80:20である。

[0070] (A)過酸化水素を含んでなる溶液と、本発明のエッチング剤調製液との混合方法、すなわち、(A)過酸化水素を含んでなる溶液と、本発明のエッチング剤調製液からの本発明のエッチング剤の調製方法は、上述した調製方法を適宜採用すればよく、調製の際に使用される攪拌・混合装置も、上述し

た攪拌・混合装置を用いればよい。

[0071] (A) 過酸化水素を含んでなる溶液および本発明のエッチング剤調製液の pH は、特に制限されず、これらの溶液を混合した際の pH、すなわち、これらを混合して本発明のエッチング剤とした際の pH が、上述した pH になりさえすればよい。言い換えれば、(A) 過酸化水素を含んでなる溶液と本発明のエッチング剤調製液を混合した際の pH が、通常中性ないしアルカリ性、好ましくは 7 以上 10 以下、より好ましくは 7.5 以上 9.5 以下、さらに好ましくは 8.0 を超え 9.5 以下の pH を有する本発明のエッチング剤となるように、(A) 過酸化水素を含んでなる溶液と本発明のエッチング剤調製液の pH を調整すればよい。

[0072] 本発明のエッチング剤調製液は、保存時、流通時などの未使用時において、容積をできるだけ小さくするために、各構成成分 (B)、(C) および (D) の重量%濃度を、上述した重量%濃度の例えば 10 倍～100 倍高濃度にしても何ら問題はない。このような高濃度の成分を有する本発明のエッチング剤調製液は、調製時などにおいて、適宜水等で希釈して用いることができる。

[0073] ー本発明にかかる半導体基板ー

本発明にかかる半導体基板は、半導体基板を構成するウエハの上部に少なくとも Ti 系金属を有し、さらに、該 Ti 系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板である。半導体基板を構成するウエハの具体例としては、例えばシリコン (Si) ウエハ、シリコンカーバイド (SiC) ウエハ、シリコンを含む樹脂系ウエハ (ガラスエポキシウエハ) 等のシリコン系材料からなるウエハ、ガリウムリン (GaP) ウエハ、ガリウムヒ素 (GaAs) ウエハ、インジウムリン (InP) ウエハ等が挙げられる。また、シリコン (Si) ウエハとしては、シリコン (Si) ウエハに例えばリン (P)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb) 等の 5 価の原子をドーピングした n 型シリコン (Si) ウエハ、シリコン (Si) ウエハに例えばホウ素 (B)、ガリウム (Ga) 等の 3 価の原子をドーピングした p 型シリコン (Si) ウエハであ

ってもよい。なお、シリコン（Si）ウエハのシリコン（Si）としては、例えばアモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン、ポリシリコンのいずれであってもよい。このようなウエハのなかでも、本発明のエッチング剤およびエッチング方法は、シリコン（Si）ウエハ、シリコンカーバイド（SiC）ウエハ、シリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハに好適に用いられる。

[0074] 本発明にかかる半導体基板は、上述したウエハの上部に絶縁膜を有していてもよい。当該絶縁膜の具体例としては、例えば二酸化ケイ素（SiO₂）膜、オルトケイ酸テトラエチルSi（OC₂H₅）₄膜〔TEOS膜〕等のシリコン酸化膜、例えば窒化シリコン（Si₃N₄）、窒化炭化シリコン（SiNC）等のシリコン窒化膜、例えば低誘電率（Low-k）膜〔SiOC膜、SiC膜等〕などが挙げられる。

[0075] 本発明にかかる半導体基板は、少なくともTi系金属を有するものであるが、当該Ti系金属は、上述したように金属Ti単独からなるものであってもよいし、金属Tiと他の金属とからなる合金（Ti系合金）であってもよい。ここでいうTi系合金とは、Tiを主成分とする合金であり、例えばタングステン（W）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）等から選ばれる1種以上の金属とTiとからなる合金が挙げられる。このような合金の具体例としては、例えばチタン－タングステン合金（TiW合金）、チタン－ニッケル合金（TiNi合金）、チタン－アルミニウム合金（TiAl合金）等が挙げられる。本発明のエッチング剤およびエッチング方法は、金属Tiまたはチタン－タングステン合金（TiW合金）に好適に用いられる。

[0076] 本発明にかかるTi系金属は、本発明にかかる半導体基板において、バリアメタル、密着層等を構成する金属である。

[0077] 本発明にかかる半導体基板は、Ti系金属の上部に金属銅または銅合金を有するものであるが、当該金属銅または銅合金は、密着層、配線またはバンパ等を構成する金属である。

[0078] 本発明にかかる金属銅または銅合金が、銅配線または銅合金配線である場

合、ここでいう銅合金配線とは、銅を主成分とする銅合金配線であり、例えばマグネシウム（Mg）、マンガン（Mn）、ニッケル（Ni）等から選ばれる1種以上の金属と銅とからなる銅合金配線が挙げられる。このような銅合金配線の具体例としては、例えば銅－マグネシウム合金配線（CuMg合金配線）、銅－マンガン合金配線（CuMn合金配線）、銅－ニッケル合金配線（CuNi合金配線）等が挙げられる。

[0079] 本発明にかかるTi系金属が密着層である場合、本発明にかかる半導体基板は、Ti系金属以外の金属からなるバリアメタルを有していてもよい。当該バリアメタルの具体例としては、例えばタンタル（Ta）、窒化タンタル（Ta）等が挙げられる。

[0080] 本発明にかかる半導体基板は、鉛（Pb）フリーはんだバンプを有していてもよい。ここでいう鉛（Pb）フリーはんだバンプを構成する金属としては、例えば銅（Cu）、スズ（Sn）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、銀（Ag）、金（Au）、インジウム（In）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等から選ばれる金属からなるものが挙げられる。鉛（Pb）フリーはんだバンプが金属銅または銅合金からなるバンプである場合のバンプを構成する金属としては、銅からなるバンプ、あるいはスズ（Sn）から選ばれる1種以上の金属と銅とからなる銅合金バンプが挙げられる。このような銅合金バンプの具体例としては、例えば銅－スズ合金バンプ（CuSn合金バンプ）等が挙げられる。

[0081] 本発明にかかる半導体基板が、金属銅または銅合金からなるバンプを有する場合には、配線は、金属銅または銅合金以外の金属からなる配線であってもよい。当該配線を構成する金属としては、例えばアルミニウム（Al）、金（Au）等が挙げられる。このような配線の具体例としては、例えばアルミニウム（Al）配線、金（Au）配線等が挙げられる。

[0082] 本発明にかかる半導体基板が、鉛（Pb）フリーはんだバンプを有する場合には、当該半導体基板は、上述した金属配線と当該バンプとの接着性を高めるために、これらの間に、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、銅（

Cu)等の金属からなる導体・接着部位を有していてもよい。

[0083] 上述のバリアメタル、密着層、金属配線、鉛(Pb)フリーはんだバンプ、導体・接着部位を形成する方法としては、通常この分野で行われる方法であれば特に制限されず、具体的には、例えば本発明にかかる半導体基板を構成するウエハ上に、レジストなどで回路を形成した後、鍍金、化学気相蒸着を採用して、当該バリアメタル、密着層、金属配線、鉛(Pb)フリーはんだバンプ、導体・接着部位を形成すればよい。

実施例

[0084] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の例中における%は、特記しない限り重量基準(w/w)%である。

[0085] 実施例1 本発明のエッチング剤の調製－1

超純水に、表1に示す重量%となるように、過酸化水素(和光純薬工業株式会社製)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)7ナトリウム塩(32%水溶液)(イタルマッチジャパン株式会社製)、水酸化カリウム(和光純薬工業株式会社製)およびクエン酸(小松屋株式会社製)を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤1とした。

[0086] 比較例1 比較用エッチング剤の調製－1

超純水に、表1に示す重量%となるように、過酸化水素(和光純薬工業株式会社製)、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ビス(ホスホン酸)(60%水溶液)(和光純薬工業株式会社製)、水酸化カリウム(和光純薬工業株式会社製)およびクエン酸(小松屋株式会社製)を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤2とした。

[0087] 比較例2 比較用エッチング剤の調製－2

超純水に、表1に示す重量%となるように、過酸化水素(和光純薬工業株式会社製)、エチレンジアミン四酢酸(和光純薬工業株式会社製)、水酸化

カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤3とした。

[0088] 実施例1および比較例1～2のエッチング剤の組成（成分および重量％）を表1に示す。

[0089] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2
	エッチング剤1	エッチング剤2	エッチング剤3
過酸化水素(重量%)	24.5	24.5	24.5
キレート剤 (重量%)	DEPPO 1.5	HEDPO 1.5	EDTA 1.5
水酸化カリウム(重量%)	3.0	3.0	3.0
クエン酸(重量%)	0.1	0.1	0.1
水(重量%)	70.9	70.9	70.9
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) HEDPO: 1-ヒドロキシエタン-1,1-ビス(ホスホン酸) EDTA: エチレンジアミン四酢酸			

[0090] 実験例1～3 エッチング剤1～3の浸漬試験

実施例1および比較例1～2で得られた各エッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、40℃に加温した当該エッチング剤に、1cm×2cmのチタン板（レアメタリック社製）と、2cm×2cmの銅板（レアメタリック社製）を各1枚ずつ同時に300分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎（30、60、180、300分）に金属含量分析用として100μL、過酸化水素分析用として100μLをそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、1%硝酸水溶液で100倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析装置（装置名：ICP-AES SPS-3100；SII社製）で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チタンおよび金属銅の溶解量と、チタンおよび銅のエッチングレートを算出した。その結果を表2に示す。

また、過酸化水素分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、0.

5 Nの硫酸水溶液で10 mLにメスアップし、0.02 mol/Lの過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法により過酸化水素の含有量を算出した。その結果を表3に示す。

なお、これらの実験例は、チタン板および銅板を各々1枚ずつ最長300分間浸漬し続けた実験であるが、本実験例は、実際のエッチング剤の使用時において、複数枚の半導体基板を連続して浸漬する方法を想定したモデル実験であり、最長300分間、複数枚の半導体基板をエッチングして、同一のエッチング剤を連続使用した場合のエッチングレートと過酸化水素の分解率を比較したものである。

[0091] [表2]

時間 (min.)	実験例1 エッチング剤1		実験例2 エッチング剤2		実験例3 エッチング剤3	
	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)
30	158	1.8	120	1.3	165	0.4
60	145	1.2	128	1.3	164	0.4
180	149	1.0	141	1.2	180	0.5
300	138	1.1	135	1.0	177	0.5
平均値	148	1.3	131	1.2	172	0.5
Ti/Cu 溶解速度比	114		109		344	

[0092] [表3]

時間 (min.)	実験例1 エッチング剤1		実験例2 エッチング剤2		実験例3 エッチング剤3	
	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)
0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0
30	24.2	1.2	24.2	1.1	24.3	0.8
60	24.0	1.8	23.6	3.8	23.3	4.9
180	23.1	5.5	16.0	34.6	18.4	25.0
300	20.8	14.8	8.4	65.6	13.3	45.5
H ₂ O ₂ 分解率: (エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%) - 各時間のH ₂ O ₂ 含量(%) / エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%) × 100						

[0093] 実験例1～3の結果から明らかなように、本発明のエッチング剤（エッチング剤1）は、Ti/Cuの溶解速度比が高いだけでなく、エッチングを開始してから300分後の過酸化水素の分解率が他のエッチング剤（エッチン

グ剤 2 および 3) と比較して最も低い 14.8%であり、過酸化水素の分解が最も抑制されていることが分かった(実験例 1)。これに対して、比較例 1 のエッチング剤(エッチング剤 2)は、本発明のエッチング剤と同等程度の Ti/Cu の溶解速度比を有しているが、過酸化水素の分解率が非常に高く、エッチングを開始してから 300 分後には、過酸化水素の 7 割近くが分解してしまっていることが分かった(実験例 2)。また、比較例 2 のエッチング剤(エッチング剤 3)は、本発明のエッチング剤よりも Ti/Cu の溶解速度比が高いものであったが、過酸化水素の分解率が高く、エッチングを開始してから 300 分後には、過酸化水素の 5 割近くが分解してしまっていることが分かった(実験例 3)。実験例 1～3 の銅のエッチングレートの結果から、いずれの場合においても銅板から銅(酸化銅)が溶出しているものの、本発明のエッチング剤によるエッチングが、銅板からの銅(酸化銅)の溶出量が最も多い。それにもかかわらず、本発明のエッチング剤における過酸化水素の分解が最も抑制されていることから、本発明にかかるキレート剤である、構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤が、銅(酸化銅)に対して最も高いキレート能を有し、銅(酸化銅)をキレートすることによって、過酸化水素の分解を抑制(防止)しているものと考えられる。

[0094] 実施例 2 本発明のエッチング剤の調製－2

超純水に、表 4 に示す重量%となるように、過酸化水素(和光純薬工業株式会社製)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)7ナトリウム塩(32%水溶液)(イタルマッチジャパン株式会社製)、水酸化カリウム(和光純薬工業株式会社製)およびクエン酸(小松屋株式会社製)を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 4 とした。

[0095] 比較例 3 比較用エッチング剤の調製－3

超純水に、表 4 に示す重量%となるように、過酸化水素(和光純薬工業株式会社製)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)7ナトリウム塩(32%水溶液)(イタルマッチジャパン株式会社製)、水酸化カリ

ウム（和光純薬工業株式会社製）および酒石酸（和光純薬工業株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤5とした。

[0096] 比較例4 比較用エッチング剤の調製－4

超純水に、表4に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびリンゴ酸（和光純薬工業株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤6とした。

[0097] 比較例5 比較用エッチング剤の調製－5

超純水に、表4に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）および1,2,3-プロパントリカルボン酸（和光純薬工業株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤7とした。

[0098] 比較例6 比較用エッチング剤の調製－6

超純水に、表4に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびベンゾトリアゾール（和光純薬工業株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤8とした。

[0099] 実施例2および比較例3～6のエッチング剤の組成（成分および重量%）を表4に示す。

[0100] [表4]

	実施例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	エッチング剤 4	エッチング剤 5	エッチング剤 6	エッチング剤 7	エッチング剤 8
過酸化水素 (重量%)	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
DEPPO (重量%)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
水酸化カリウム (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
有機酸 [銅防食剤] (重量%)	クエン酸 0.1	酒石酸 0.1	リンゴ酸 0.1	1,2,3-プロパン トリカルボン酸 0.1	BTAA 0.1
水 (重量%)	70.6	70.6	70.6	70.6	70.6
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) BTAA: ペンツトリアゾール					

[0101] 実験例 4 ～ 8 エッチング剤 4 ～ 8 の浸漬試験

実施例 2 および比較例 3 ～ 6 で得られた各エッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、当該エッチング剤に、室温（25℃）下で、2 cm × 2 cm のチタン板（レアメタリック社製）と、2 cm × 2 cm の銅板（レアメタリック社製）を各 2 枚ずつ同時に 300 分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎（60、120、180、240、300 分）に金属含量分析用として 100 μL、過酸化水素分析用として 100 μL をそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、1%硝酸水溶液で 100 倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析装置（装置名：ICP-AES SPS-3100；SII 社製）で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チタンおよび金属銅の溶解量と、チタンおよび銅のエッチングレートを算出した。その結果を表 5 に示す。

また、過酸化水素分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、0.5 N の硫酸水溶液で 10 mL にメスアップし、0.02 mol/L の過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法により過酸化水素の含有量を算出した。その結果を表 6 に示す。

なお、これらの実験例は、チタン板および銅板を各々 2 枚ずつ最長 300 分間浸漬し続けた実験であるが、本実験例は、実際のエッチング剤の使用時

において、複数枚の半導体基板を連続して浸漬する方法を想定したモデル実験であり、最長300分間、複数枚の半導体基板をエッチングして、同一のエッチング剤を連続使用した場合のエッチングレートと過酸化水素の分解率を比較したものである。

[0102] [表5]

時間 (min.)	実験例4 エッチング剤4		実験例5 エッチング剤5		実験例6 エッチング剤6		実験例7 エッチング剤7		実験例8 エッチング剤8	
	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)
60	61	0.0	65	0.7	62	0.6	66	0.7	63	0.0
120	61	0.3	67	0.7	63	0.7	67	0.8	66	0.0
180	64	0.6	71	0.8	65	0.8	70	0.9	67	0.1
240	62	0.6	71	0.9	66	0.9	72	1.0	68	0.3
300	64	0.7	77	1.0	70	1.0	74	1.0	76	0.9
平均値	62	0.4	70	0.8	65	0.8	70	0.9	68	0.3
Ti/Cu 溶解速度比	155		88		81		78		227	

[0103] [表6]

時間 (min.)	実験例4 エッチング剤4		実験例5 エッチング剤5		実験例6 エッチング剤6		実験例7 エッチング剤7		実験例8 エッチング剤8	
	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)
0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0
60	24.3	0.8	24.2	1.2	24.4	0.4	24.3	0.8	24.3	0.8
120	24.0	2.0	23.8	2.9	23.9	2.4	23.7	3.3	24.1	1.6
180	23.9	2.4	23.5	4.1	23.3	4.9	23.1	5.7	23.4	4.5
240	23.6	3.7	22.7	7.3	21.9	10.6	22.2	9.4	21.8	11.0
300	22.6	7.8	21.1	13.9	20.9	14.7	20.4	16.7	19.0	22.4
H ₂ O ₂ 分解率: {エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%) - 各時間のH ₂ O ₂ 含量(%) / エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%) } × 100										

[0104] 実験例4～8の結果から明らかなように、本発明のエッチング剤（エッチング剤4）は、エッチングを開始してから300分後の過酸化水素の分解率が他のエッチング剤（エッチング剤5～8）と比較して最も低い7.8%であり、過酸化水素の分解が最も抑制されていることが分かった（実験例4）。実験例4～7の銅のエッチングレートの結果から、エッチング剤を長時間連続使用した場合には、本発明のエッチング剤によるエッチングが、銅板からの銅（酸化銅）の溶出量を最も抑制していることが分かった。これらのことから、有機酸（銅防食剤）のなかでも、本発明にかかる有機酸（銅防食剤）である、少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸（銅防食剤）が、銅からの銅（酸化銅）の溶出を最も抑

制でき、ひいては、銅（酸化銅）による過酸化水素の分解を抑制しているものと考えられる。また、従来から知られている銅防食剤であるベンゾトリアゾールを含有するエッチング剤（エッチング剤 8）と比較しても、エッチング剤を長時間連続使用した場合には、本発明のエッチング剤の方が、過酸化水素の分解が抑制されていることが分かった。

[0105] 比較例 7 比較用エッチング剤の調製－ 7

超純水に、表 7 に示す重量％となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸） 7 ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびベンゾトリアゾール（和光純薬工業株式会社製）を加え、適宜攪拌し、比較用エッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 9 とした。

[0106] 比較例 8 比較用エッチング剤の調製－ 8

超純水に、表 7 に示す重量％となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、エチレンジアミン（和光純薬工業株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋（株）株式会社製）を加えたところ、過酸化水素とエチレンジアミンが激しく反応し、過酸化水素が急激に分解してしまったため、比較用エッチング剤 10 を得ることができなかった。

[0107] 比較例 9 比較用エッチング剤の調製－ 9

超純水に、表 7 に示す重量％となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、エタノールアミン（和光純薬工業株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋（株）株式会社製）を加えたところ、過酸化水素とエタノールアミンが激しく反応し、過酸化水素が急激に分解してしまったため、比較用エッチング剤 11 を得ることができなかった。

[0108] 比較例 7 ～ 9 のエッチング剤の組成（成分および重量％）を実施例 1 のエ

エッチング剤の組成と併せて表 7 に示す。

[0109] [表7]

	実施例 1	比較例 7	比較例 8	比較例 9
	エッチング剤 1	エッチング剤 9	エッチング剤 10	エッチング剤 11
過酸化水素 (重量%)	24.5	24.5	24.5	24.5
キレート剤 (重量%)	DEPPO 1.5	DEPPO 1.5	エチレンジアミン 1.5	エタノールアミン 1.5
水酸化カリウム (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0
有機酸 [銅防食剤] (重量%)	クエン酸 0.1	BTA 0.1	クエン酸 0.1	クエン酸 0.1
水 (重量%)	70.9	70.9	70.9	70.9
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) BTA: ベンゾトリアゾール				

[0110] 実験例 9 エッチング剤 9 の浸漬試験

比較例 7 で得られたエッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、40℃に加熱した当該エッチング剤に、1cm×2cmのチタン板（レアメタリック社製）と、2cm×2cmの銅板（レアメタリック社製）を各1枚ずつ同時に300分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎（30、60、180、300分）に金属含量分析用として100μL、過酸化水素分析用として100μLをそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングしたエッチング剤は、1%硝酸水溶液で100倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析装置（装置名：ICP-AES SPS-3100；SII社製）で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チタンおよび金属銅の溶解量と、チタンおよび銅のエッチングレートを算出した。その結果を実験例 1 の結果と併せて表 8 に示す。

また、過酸化水素分析用としてサンプリングしたエッチング剤は、0.5Nの硫酸水溶液で10mLにメスアップし、0.02mol/Lの過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法により過酸化水素の含有量を算出した。その結果を実験例 1 の結果と併せて表 9 に示す。

なお、本実験例は、チタン板および銅板を各々1枚ずつ最長300分間浸

漬し続けた実験であるが、本実験例は、実際のエッチング剤の使用時において、複数枚の半導体基板を連続して浸漬する方法を想定したモデル実験であり、最長300分間、複数枚の半導体基板をエッチングして、同一のエッチング剤を連続使用した場合のエッチングレートと過酸化水素の分解率を比較したものである。

[0111] [表8]

時間 (min.)	実験例1 エッチング剤1		実験例9 エッチング剤9	
	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)
30	158	1.8	151	0.0
60	145	1.2	153	0.4
180	149	1.0	160	0.7
300	138	1.1	165	1.5
平均値	148	1.3	157	0.7
Ti/Cu 溶解速度比	114		241	

[0112] [表9]

時間 (min.)	実験例1 エッチング剤1		実験例9 エッチング剤9	
	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)
0	24.5	0.0	24.5	0.0
30	24.2	1.2	24.4	0.4
60	24.0	1.8	24.1	1.6
180	23.1	5.5	22.1	9.8
300	20.8	14.8	17.6	28.2
H ₂ O ₂ 分解率: (エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%)-各時間のH ₂ O ₂ 含量(%)/ エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%))×100				

[0113] 実験例9のエッチング剤（エッチング剤9）は、本発明にかかるキレート剤であるジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）の含有量を、実験例8のエッチング剤（エッチング剤8）に比べて0.3重量%少ない1.5重量%とし、銅板からの銅（酸化銅）の溶出量が、過酸化水素の分解にどの程度影響を及ぼすかについて確認した。実験例1および9の結果から明

らかなように、従来から知られている銅防食剤であるベンゾトリアゾールを含有するエッチング剤（エッチング剤 9）に比べて、本発明のエッチング剤（エッチング剤 1）によるエッチングの方が、銅板からの銅（酸化銅）の総溶出量が多くなっている。実験例 1 の本発明のエッチング剤（エッチング剤 1）と実験例 9 のエッチング剤（エッチング剤 9）とでは、銅防食剤の種類が異なるだけであるから、銅防食剤の防食効果の観点のみから言えば、実験例 9 のエッチング剤（エッチング剤 9）によるエッチングの方が、銅板からの銅（酸化銅）の溶出量が少ないため、過酸化水素の分解が抑制されるはずである。しかしながら、表 9 の結果から明らかなように、むしろ、実験例 1 の本発明のエッチング剤（エッチング剤 1）に比べて、実験例 9 のエッチング剤（エッチング剤 9）は、過酸化水素の分解がおよそ 2 倍の速さで進行しているという結果が得られた。詳細は定かではないが、ベンゾトリアゾールが過酸化水素に対して悪影響を及ぼしていることが示唆され、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出を抑制しさえすれば、過酸化水素の分解を抑制できるわけではないということを表している。また、比較例 8 および 9 の結果から明らかなように、従来から知られているキレート剤であるエチレンジアミンを含有するエッチング剤（エッチング剤 10）およびエタノールアミンを含有するエッチング剤（エッチング剤 11）では、これらのキレート剤が過酸化水素と反応して、過酸化水素が急激に分解してしまうという結果が得られた。これらの結果から、銅防食剤は、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出を抑制しさえすれば何でもよいというわけではなく、過酸化水素に対して悪影響を及ぼさずに、金属銅または銅合金からの銅（酸化銅）の溶出を効果的に抑制できるものでなければならず、また、キレート剤は、銅（酸化銅）を補足（キレート）できるものであれば何でもよいというわけではなく、過酸化水素に対して悪影響を及ぼさずに、銅（酸化銅）を効果的に補足（キレート）できるものでなければならないということが分かった。以上のことから、過酸化水素の分解を抑制しつつ、Ti 系金属を選択的にエッチングするためには、銅防食剤としては、クエン酸などの本発明にか

かる有機酸を選択する必要がある、キレート剤としては、構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤を選択する必要があることが分かった。

[0114] 実施例 3～6 本発明のエッチング剤の調製－3～6

超純水に、表 10 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7 ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤をそれぞれ得た。得られたエッチング剤の pH はすべて 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 12～15 とした。

[0115] 実施例 3～6 のエッチング剤の組成（成分および重量%）を表 10 に示す。

[0116] [表10]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	エッチング剤 12	エッチング剤 13	エッチング剤 14	エッチング剤 15
過酸化水素 (重量%)	24.5	24.5	24.5	24.5
DEPPO (重量%)	0.4	0.5	0.6	0.8
水酸化カリウム (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0
クエン酸 (重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1
水 (重量%)	72.0	71.9	71.8	71.6
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)				

[0117] 実験例 10～13 エッチング剤 12～15 の浸漬試験

実施例 3～6 で得られた各エッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、40℃に加温した当該エッチング剤に、1cm×2cmのチタン板（レアメタリック社製）と、2cm×2cmの銅板（レアメタリック社製）を各1枚ずつ同時に300分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎（30、60、180、300分）に金属含量分析用として100μL、過酸化水素分析用として100μLをそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、1%硝酸水溶液で100倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析

装置（装置名：ICP-AES SPS-3100；SII社製）で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チタンおよび金属銅の溶解量と、チタンおよび銅のエッチングレートを算出した。その結果を表11に示す。

また、過酸化水素分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、0.5 Nの硫酸水溶液で10 mLにメスアップし、0.02 mol/Lの過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法により過酸化水素の含有量を算出した。その結果を表12に示す。

なお、これらの実験例は、チタン板および銅板を各々1枚ずつ最長300分間浸漬し続けた実験であるが、本実験例は、実際のエッチング剤の使用時において、複数枚の半導体基板を連続して浸漬する方法を想定したモデル実験であり、最長300分間、複数枚の半導体基板をエッチングして、同一のエッチング剤を連続使用した場合のエッチングレートと過酸化水素の分解率を比較したものである。

[0118] [表11]

時間 (min.)	実験例10 エッチング剤12		実験例11 エッチング剤13		実験例12 エッチング剤14		実験例13 エッチング剤15	
	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)
30	145	0.0	168	0.0	165	0.0	154	0.0
60	151	0.0	168	0.2	168	0.3	159	0.3
180	159	0.3	177	0.4	183	0.5	176	0.6
300	173	0.3	178	0.4	189	0.6	176	0.7
平均値	157	0.1	173	0.3	176	0.4	166	0.4
Ti/Cu 溶解速度比	1209		686		502		442	

[0119]

[表12]

時間 (min.)	実験例 10		実験例 11		実験例 12		実験例 13	
	エッチング剤 12		エッチング剤 13		エッチング剤 14		エッチング剤 15	
	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)
0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0
30	24.4	0.4	24.5	0.0	24.5	0.0	24.4	0.4
60	24.2	1.2	24.4	0.4	24.4	0.4	24.4	0.4
180	23.6	3.7	24.0	2.0	24.2	1.2	24.2	1.2
300	21.7	11.4	22.0	10.2	22.1	9.8	22.3	9.0
H ₂ O ₂ 分解率: (エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%) - 各時間のH ₂ O ₂ 含量(%) / エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%))×100								

[0120] 実験例 10～13の結果から明らかなように、本発明にかかるキレート剤の含有量が多いほど、銅（酸化銅）による過酸化水素の分解を抑制できることが分かった。また、いずれのエッチング剤を用いたエッチングでも、高い Ti/Cu の溶解速度比を有し、かつ過酸化水素の分解を抑制できることが分かった。

[0121] 実施例 7 本発明のエッチング剤の調製－ 7

超純水に、表 13 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7 ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.2 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 16 とした。

[0122] 実施例 8 本発明のエッチング剤の調製－ 8

超純水に、表 13 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7 ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 17 とした。

[0123] 実施例 9 本発明のエッチング剤の調製－ 9

超純水に、表 13 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業

株式会社製)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)7ナトリウム塩(32%水溶液)(イタルマッチジャパン株式会社製)、水酸化リチウム(和光純薬工業株式会社製)およびクエン酸(小松屋株式会社製)を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤18とした。

[0124] 実施例7～9のエッチング剤の組成(成分および重量%)を実施例1のエッチング剤の組成と併せて表13に示す。

[0125] [表13]

	実施例1	実施例7	実施例8	実施例9
	エッチング剤1	エッチング剤16	エッチング剤17	エッチング剤18
過酸化水素(重量%)	24.5	24.5	24.5	24.5
DEPPO(重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5
アルカリ金属水酸化物 (重量%)	KOH 3.0	NaOH 3.0	NaOH 2.8	LiOH 1.7
クエン酸(重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1
水(重量%)	70.9	70.9	71.1	72.2
pH	9.0	9.2	9.0	9.0
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) KOH: 水酸化カリウム NaOH: 水酸化ナトリウム LiOH: 水酸化リチウム				

[0126] 実験例14～16 エッチング剤16～18の浸漬試験

実施例7～9で得られた各エッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、40℃に加温した当該エッチング剤に、1cm×2cmのチタン板(レアメタリック社製)と、2cm×2cmの銅板(レアメタリック社製)を各1枚ずつ同時に300分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎(30、60、180、300分)に金属含量分析用として100μL、過酸化水素分析用として100μLをそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、1%硝酸水溶液で100倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析装置(装置名: ICP-AES SPS-3100; SII社製)で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チ

[0129] 実験例 1 および 14 ~ 16 の結果から明らかなように、本発明にかかるアルカリ金属水酸化物のなかでも、水酸化リチウムおよび水酸化ナトリウムを含有するエッチング剤（エッチング剤 16 ~ 18）によるエッチングの方が、チタンのエッチングレートが高く、結果として、高い Ti/Cu の溶解速度比を有することが分かった。また、該エッチング剤は、水酸化カリウムを含有するエッチング剤（エッチング剤 1）に比べて、過酸化水素の分解を同程度以下に抑制できることが分かった。これらの結果から、本発明にかかるアルカリ金属水酸化物のなかでも、水酸化リチウムおよび水酸化ナトリウムが好ましいアルカリ金属水酸化物であることが分かった。

[0130] 実施例 10 本発明のエッチング剤の調製 - 10

超純水に、表 16 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7 ナトリウム塩（32%水溶液）（イタルマッチジャパン株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 19 とした。

[0131] 実施例 11 本発明のエッチング剤の調製 - 11

超純水に、表 16 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（株式会社同人化学研究所製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤の pH は 9.0 であった。当該エッチング剤をエッチング剤 20 とした。

[0132] 実施例 12 本発明のエッチング剤の調製 - 12

超純水に、表 16 に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）（50%水溶液）（東京化成工業株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチン

グ剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤21とした。

[0133] 比較例10 比較用エッチング剤の調製－10

超純水に、表16に示す重量%となるように、過酸化水素（和光純薬工業株式会社製）、1-ヒドロキシエタン-1,1-ビス（ホスホン酸）（60%水溶液）（和光純薬工業株式会社製）、水酸化カリウム（和光純薬工業株式会社製）およびクエン酸（小松屋株式会社製）を加え、適宜攪拌し、本発明のエッチング剤を得た。得られたエッチング剤のpHは9.0であった。当該エッチング剤をエッチング剤22とした。

[0134] 実施例10～12および比較例10のエッチング剤の組成（成分および重量%）を表16に示す。

[0135] [表16]

	実施例10	実施例11	実施例12	比較例10
	エッチング剤19	エッチング剤20	エッチング剤21	エッチング剤22
過酸化水素(重量%)	24.5	24.5	24.5	24.5
キレート剤 (重量%)	DEPPO 1.5	EDTPO 1.5	NTPO 1.5	HEDPO 1.5
水酸化カリウム(重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0
クエン酸(重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1
水(重量%)	70.9	70.9	70.9	70.9
DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) EDTPO: エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) NTPO: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) HEDPO: 1-ヒドロキシエタン-1,1-ビス(ホスホン酸)				

[0136] 実験例17～20 エッチング剤19～22の浸漬試験

実施例10～12および比較例10で得られた各エッチング剤をポリプロピレン製の容器に入れ、40℃に加温した当該エッチング剤に、3cm×2cmのチタン板（レアメタリック社製）と、4cm×2cmの銅板（レアメタリック社製）を各1枚ずつ同時に300分間浸漬した。エッチング中、所定の時間毎（30、60、180、300分）に金属含量分析用として100μL、過酸化水素分析用として100μLをそれぞれサンプリングした。

金属含量分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、1%硝酸水溶液で100倍希釈し、金属チタンと金属銅の含有量をプラズマ発光分光分析装置（装置名：ICP-AES SPS-3100；SII社製）で測定した。測定した含有量の結果から、チタン板および銅板の単位面積あたりの金属チタンおよび金属銅の溶解量と、チタンおよび銅のエッチングレートを算出した。その結果を表17に示す。

また、過酸化水素分析用としてサンプリングした各エッチング剤は、0.5Nの硫酸水溶液で10mLにメスアップし、0.02mol/Lの過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法により過酸化水素の含有量を算出した。その結果を表18に示す。

なお、これらの実験例は、チタン板および銅板を各々1枚ずつ最長300分間浸漬し続けた実験であり、実験例1～16の実験条件と比較して、チタン板の面積を1.5倍～3倍および銅板の面積を2倍にして実施した例である。本実験例は、実際のエッチング剤の使用時よりも過酷な条件でのモデル実験であり、キレート剤の違いによる過酸化水素の分解抑制効果の違いを確認したものである。

[0137] [表17]

時間 (min.)	実験例 17 エッチング剤 19		実験例 18 エッチング剤 20		実験例 19 エッチング剤 21		実験例 20 エッチング剤 22	
	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)	Ti E/R (nm/min.)	Cu E/R (nm/min.)
30	139	1.7	93	0.5	106	2.3	118	2.4
60	151	1.4	112	0.5	107	1.9	138	2.1
180	164	1.3	120	0.3	114	1.7	—	—
300	147	1.3	139	0.3	118	1.6	—	—
平均値	150	1.4	116	0.4	111	1.9	—	—
Ti/Cu 溶解速度比	106		301		59		—	

[0138]

[表18]

時間 (min.)	実験例 17 エッチング剤 19		実験例 18 エッチング剤 20		実験例 19 エッチング剤 21		実験例 20 エッチング剤 22	
	H ₂ O ₂ 含量 {%}	H ₂ O ₂ 分解率 {%}	H ₂ O ₂ 含量 {%}	H ₂ O ₂ 分解率 {%}	H ₂ O ₂ 含量 {%}	H ₂ O ₂ 分解率 {%}	H ₂ O ₂ 含量 {%}	H ₂ O ₂ 分解率 {%}
0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0	24.5	0.0
30	24.5	0.0	24.4	0.4	24.3	0.8	24.0	2.0
60	24.3	0.8	24.2	1.2	24.3	0.8	20.5	16.3
180	23.6	3.7	22.5	8.2	24.1	1.6	0.0	100.0
300	17.2	29.8	14.8	39.6	19.7	19.6	0.0	100.0
H ₂ O ₂ 分解率: (エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%)-各時間のH ₂ O ₂ 含量(%)/エッチング0min.のH ₂ O ₂ 含量(%))×100								

[0139] 実験例 17～19の結果から明らかなように、本発明にかかるキレート剤のなかでも、過酸化水素の分解抑制効果の点において、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）を含有するエッチング剤（エッチング剤 19）およびニトリロトリス（メチレンホスホン酸）を含有するエッチング剤（エッチング剤 21）が好ましく、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）を含有するエッチング剤（エッチング剤 21）が最も過酸化水素の分解を抑制できることが分かった。また、実験例 20の結果から明らかなように、構造中に窒素原子を有さないホスホン酸系キレート剤を含有するエッチング剤（エッチング剤 22）では、該エッチング剤を長時間連続使用すると、急激に過酸化水素が分解してしまい、長時間使用し続けることは困難であることが分かった。

[0140] 以上の結果から、（B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤と（D）少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸を組み合わせた本発明のエッチング剤のみが、Ti/Cu の溶解速度比を低下させることなく、過酸化水素の分解を最も抑制（防止）でき、結果として、液寿命が長くなることから、長時間連続使用が可能なエッチング剤となることが分かった。また、本発明のエッチング剤は、適度なエッチングレートを持していることから、エッチングレートがコントロールし易いエッチング剤であることが分かった。

産業上の利用可能性

- [0141] 本発明のエッチング剤は、Ti系金属と該Ti系金属を有する半導体基板におけるTi系金属の加工に用いるエッチング剤であり、さらに詳しくは、Ti系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のTi系金属のエッチング剤として好ましいエッチング剤である。
- [0142] 本発明のエッチング方法は、Ti系金属を有する半導体基板におけるTi系金属の加工に好適なエッチング方法であり、さらに詳しくは、Ti系金属と該Ti系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のTi系金属の選択的エッチングに適したエッチング方法である。
- [0143] 本発明のエッチング剤調製液は、過酸化水素を含んでなる溶液と混合することにより、本発明のエッチング剤とすることができるものであり、本発明のエッチング剤の用時調製に適した調製液である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも以下の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）を含む水溶液であって、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤。
- （Ａ）過酸化水素
- （Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤
- （Ｃ）アルカリ金属水酸化物
- （Ｄ）少なくとも１つのヒドロキシル基と少なくとも３つのカルボキシル基を有する有機酸
- [請求項2] 前記エッチング剤のｐＨの範囲が、７～１０である、請求項１に記載のエッチング剤。
- [請求項3] （Ａ）過酸化水素の含有量が１０～３３重量％、（Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の含有量が０．０５～５重量％、（Ｃ）アルカリ金属水酸化物の含有量が０．２～５重量％および（Ｄ）少なくとも１つのヒドロキシル基と少なくとも３つのカルボキシル基を有する有機酸の含有量が０．０１～５重量％である、請求項１に記載のエッチング剤。
- [請求項4] （Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤が、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）またはジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）である、請求項１に記載のエッチング剤。
- [請求項5] （Ｂ）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤が、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）である、請求項１に記載のエッチング剤。
- [請求項6] （Ｃ）アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウムからなる群より選ばれるものである、請求項１に記載のエッチング剤。
- [請求項7] （Ｃ）アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリ

ウムである、請求項 1 に記載のエッチング剤。

[請求項8] (D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸が、クエン酸である、請求項 1 に記載のエッチング剤。

[請求項9] 前記水溶液が、実質的に (A)、(B)、(C) および (D) のみからなる、請求項 1 に記載のエッチング剤。

[請求項10] (A) 過酸化水素を含んでなる溶液と、(B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、(C) アルカリ金属水酸化物および (D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液であるエッチング剤調製液から調製される、請求項 1 に記載のエッチング剤。

[請求項11] 20～35 重量%の (A) 過酸化水素を含んでなる溶液と、1～10 重量%の (B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤、4～10 重量%の (C) アルカリ金属水酸化物および 0.2～10 重量%の (D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸を含む水溶液であるエッチング剤調製液とを、重量比基準で、混合比 50 : 50～95 : 5 の割合で混合して調製される、請求項 1 に記載のエッチング剤。

[請求項12] 少なくとも以下の (A)、(B)、(C) および (D) を含む水溶液であるエッチング剤を用いて、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属の選択的なエッチングを行うことを特徴とするエッチング方法。

(A) 過酸化水素

(B) 構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤

(C) アルカリ金属水酸化物

(D) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基と少なくとも 3 つのカルボキシル基を有する有機酸

[請求項13] 前記エッチング剤の pH の範囲が、7～10 である、請求項 12 に記

載のエッチング方法。

[請求項14] 前記チタン系金属が、層状構造のものまたは膜状構造のものであって、前記金属銅または銅合金が、膜状構造のもの、配線構造のものまたはバンプ状構造のものである、請求項12に記載のエッチング方法。

[請求項15] 少なくとも以下の（B）、（C）および（D）を含む水溶液であり、かつ（A）過酸化水素を含んでなる溶液と混合するものであって、チタン系金属と該チタン系金属の上部に金属銅または銅合金を有する半導体基板上のチタン系金属用エッチング剤を調製するためのエッチング剤調製液。

（B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤

（C）アルカリ金属水酸化物

（D）少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸

[請求項16] （B）構造中に窒素原子を有するホスホン酸系キレート剤の含有量が1～10重量%、（C）アルカリ金属水酸化物の含有量が4～10重量%および（D）少なくとも1つのヒドロキシル基と少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機酸の含有量が0.2～10重量%である、請求項15に記載のエッチング剤調製液。

[請求項17] 20～35重量%の（A）過酸化水素を含んでなる溶液と混合してエッチング剤を調製するために用いられる、請求項16に記載のエッチング剤調製液。

[請求項18] （A）過酸化水素を含んでなる溶液との混合比が、重量比基準で50：50～95：5である、請求項17に記載のエッチング剤調製液。