

金属エッチング液

Etching Solution for Metal

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第五研究室 室長 工学博士 加藤 勝
MASARU KATO, Ph.D.

Group Manager Central Research Laboratory
Technology & Development Division Kanto Chemical Co.,INC

1. 序

現在の半導体産業、電子機器の製造は、フォトファブリケーション技術がなければ成り立たないと言っても過言ではない。フォトファブリケーションとは写真の現像技術を用いて、被加工物(ウェハ、基板等)に画像(回路)を描き、化学的、物理的または他の方法で加工して、回路を形成する技術である。このフォトファブリケーションにおいて、特定のガスもしくは溶液により、金、銀、アルミニウムなどの金属材料やITO等の金属酸化物を浸食除去して加工する技術が、エッチングなどである。エッチングにはガス、プラズマ、各種ビームなどによるドライエッチングと溶液を用いるウェットエッチングがある。ドライエッチングは微細加工に対応できるのが最大の特長であるが、反面、真

空や特定の雰囲気を保つ必要があり、そのため製造設備は高額になる。また、加工面積にも制限があるため量産性に問題がある。一方、ウェットエッチングは微細化の点でドライエッチングに劣るが、特殊な装置を必要とせず、量産性、コストの点で優れた方法である。現在それぞれの特長を生かして、半導体デバイスやFPD(フラットパネルディスプレイ)の製造工程に利用されているが、汎用性に優れたウェットエッチング液の高機能化に対する要望は多く、様々な改良が加えられている。ここでは、ウェットエッチングの基本的な反応メカニズムと、最近需要が伸びている金エッチング液について紹介する。

2. ウェットエッチングの反応メカニズム

金属のウェットエッチングは金属を酸化溶解させる強制的な腐食現象である。但し、単に金属を溶解除去すればよいというものではなく、溶解後の寸法精度や表面状態などが重要であり、いわば条件を厳しく制御された腐食現象である。ウェットエッチングは腐食現象の熱力学や速度論により反応の可能性やエッチング速度が説明される。以下に腐食反応のメカニズムについて簡単に示す。

●水溶液中の腐食反応機構熱力学および速度論^{1)~4)}

腐食反応は熱力学的に金属溶解(もしくは酸化物生成)のアノード反応と、酸化剤のカソード反応、それぞれの単一電極反応が組み合わせられ、電流の過不足無く同時に進行する複合電極反応として説明できる。腐食反応の電流電位曲線を模式的に図1に示す。

金属の腐食反応は金属が水和イオンとして溶解するア

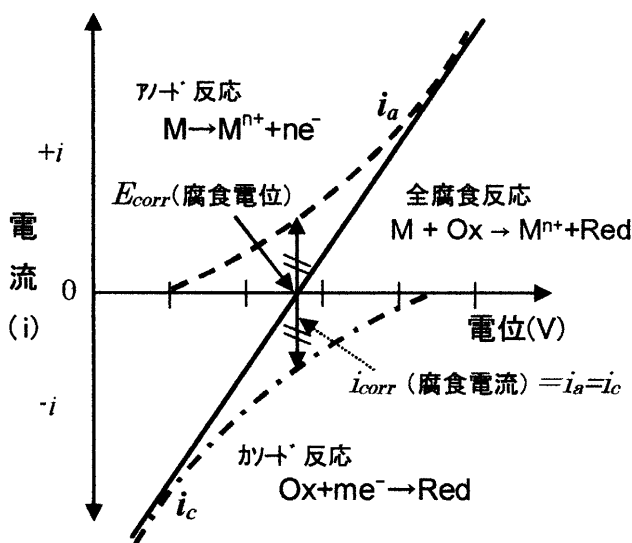


図1 腐食反応の電流電位曲線モデル図

ノード酸化反応である(式(1)、図1破線)。この反応が進行するためには環境中の酸化剤Oxのカソード還元反応が同時に生じる必要がある(式(2)、図1一点破線)。腐食反応が進むかどうかは、それぞれの単一電極反応の酸化還元電位から計算される電位差即ち ΔG :標準自由エネルギーの値から判断できる。アノード反応の標準酸化還元電位のほうがカソード反応の標準酸化還元電位より卑($a < b$)であれば、腐食反応は進行する。図1中実線で示した電流電位曲線が全体の腐食反応である。

〈金属の腐食反応〉

金属Mのアノード酸化反応



酸化剤Oxのカソード還元反応



更に、腐食反応の速度は電流電位曲線(図1)から推測することができる。腐食反応はアノード反応とカソード反応の組み合わせで生じるので、両者の速度の等しい条件が腐食反応速度を与える。アノード反応とカソード反応の速度、すなわち電流密度をそれぞれ、 i_a および i_c で表すと、式(3)が自然腐食条件における腐食電流密度 i_{corr} である。このとき、外部的に電流が取り出されるわけではない。また、このときの電極電位を腐食電位 E_{corr} と呼ぶ。

$$i_a = i_c = i_{\text{corr}} \quad (3)$$

水溶液中の鉄の腐食を例に具体的な反応を示す。式(4)に示す鉄の酸化溶解反応の標準酸化還元電位は $E_0 = -0.44 \text{ V vs NHE}$ であり、この反応と同時に進行するカソード反応として、酸性溶液中では式(5)に示す水素イオンの還元反応 $E_0 = 0$ (水素発生型腐食)、中性以上の条件では式(6)に示す溶存酸素の還元反応 $E_0 = 0.40$ (酸素還元型)などがある。中性溶液では溶解とともに鉄イオンの酸化や OH^- イオンと鉄イオンとの沈殿皮膜生成反応などが起こり反応は複雑である。特に、溶存酸素の還元反応は、大気、河川、海水中の腐食反応を支配するカソード反応として重要である。

〈鉄の腐食例〉

金属酸化アノード反応

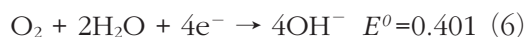


水溶液のカソード反応

酸性(水素の還元反応)



中性以上(溶存酸素の還元反応)



腐食反応や防食法を熱力学的平衡条件から考える場合は、標準電極電位とNernstの式から計算される熱力学的に安定な化学種を電極電位とpH条件の領域毎に示した電位-pH線図(Pourbaix-Diagram)が重要である。

腐食や防食で取り扱う金属は主に鉄系、加えて銅、亜鉛、アルミなどいずれもそれほど酸化還元電位が貴ではない金属であることから、水素または溶存酸素の還元反応式(5)または(6)と組み合わせられると腐食が進む。一方、防食手法として金属上に薄い酸化膜を生成させて環境側へのバリア層をつくる方法がとられ、また、合金化することでも金属の耐食性は変化する。これに対して電子工業分野においてウェットエッチング加工が必要となる金属は、アルミニウム、モリブデンなど比較的酸化還元電位が卑な金属に加え、金、銀、パラジウム、白金などの貴金属が対象となる。

貴金属は電位-pH線図を書いた場合、貴金属の溶解化学種の安定領域は、pH全域わたって水素発生電位より貴であることから、酸化性物質を含まない水溶液中では自発的な腐食(酸化)は起こさない。そのため、これら貴金属のエッチング(酸化溶解)には、より貴な電位で還元する強力な酸化剤を用いる、溶解を容易にする錯形成しやすい配位子を組み合わせるなどの対策が必要である。貴金属の反応例として金に関係する酸化還元反応およびその標準酸化還元電位を表1に示す⁵⁾。金の標準酸化還元電位はすべての金属のなかで最も貴であり、最も酸化しにくい、配位子としてCN、SCN、ハロゲンなどが存在すれば卑な電位においても酸化することがわかる。エッチング反応を考える場合の参考として、酸化剤として利用できそうな化学種の酸化還元反応を、金に関係する反応と同時に表1に示す。これらの反応式

から電位-pH線図を作成し、酸化溶解(エッチング)の可能性を考察できる。

前述の腐食反応の平衡論、速度論に基づいてエッチング液を考えることができる。但し、エッチングの場合は、このほかに様々な条件を満足する必要がある。即ち、数100～数1000 Åオーダーの寸法精度に対応したエッチング速度の制御、サイドエッチング(エッチングの際に基板面に垂直な方向だけでなく、平面方向(側壁面)にもエッチングが進行する現象)やアンダーカット(マスクの下に回り込んだ腐食現象)の低減、処理後の残留部分の表面モロロジーやエッチング残渣のなどである。図2に示すようにエッチングの深さ方向の進行量に対する横方向(=サイドエッチングまたはアンダーカット)へのエッチング進行量の比率をエッチングファクターと呼ぶが⁶⁾、加工精度の向上のためにはこのエッチングファクターの大きいエッチング液が望まれている。エッチングファクターは下地金属、レジスト、エッチング方法などの影響を受けるため、より複雑な反応が関与する。更に、実用性を考慮した場合は金属の回収、廃液のリサイクル処理や環境対策も考慮しなければならない。このように実用的なエッチング液の開発においては、基本的な腐食反応の他に様々な反応を考慮し、最適な組成および使用方法が決められている。次項にエッチング液の具体的な例として金エッチング液について紹介する。

3. 金エッチング液

電子工業分野での金エッチングは微細加工が目的である。例えば、半導体ウェハへの金バンプ電極形成においては、電気金めっきとフォトリソレーションにより金を厚付けした後、ウェハ全面に施しためっき通電用のスパッタリング金シード層薄膜をエッチング液で除去することで、バンプ電極を形成する。このようなバンプ形成で用いられる微細加工用のエッチング液のみならず、単純に金を溶解可能な液を広義に金エッチング液とすると、めっき不良品の修復や完全な金の回収除去を目的とした剥離液までがその範疇に入り、剥離液としては水酸化アルカリとシアン化アルカリ、塩酸などを用いて強制的に溶解させる電解型が多い。一方微細加工を目的とした浸漬型のエッチング液としては「シアン系」、「王水系」、「よう素系」がある。

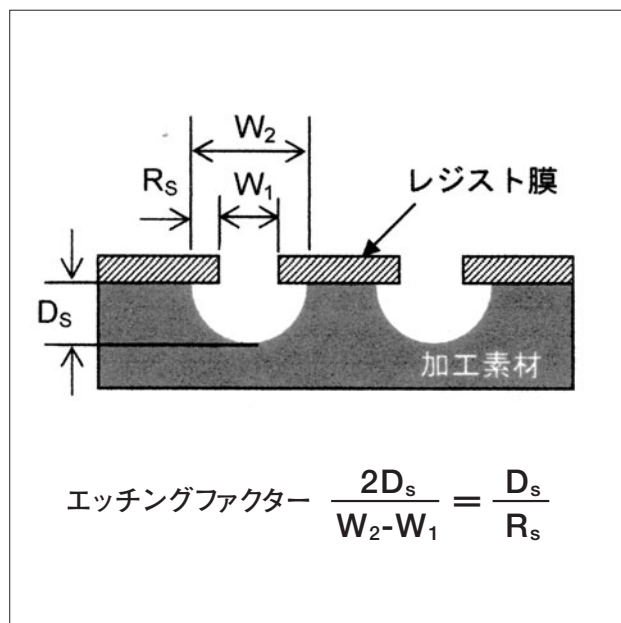


図2 エッチングファクターの説明

これらの液を含めて現在知られている『金エッチング液』を表2に示した。それぞれの特徴を以下に示す。

「シアン系」エッチング液は、金とシアンイオンが極めて安定な錯体を形成するため、適切な酸化剤が共存する条件下で容易に金をエッチングすることができる。剥離目的では浸漬型、電解型を問わず、溶液が強アルカリ性で、毒物であるシアンを用いるという扱いにくさが問題である。そのため、金の剥離液として使用されるが電子部品のエッチング微細加工にはあまり用いられない。

王水は金、白金等の貴金属を溶解できる強力な酸化力をもつ混酸として良く知られており、実用面でも半導体基板のエッチング加工に使用されている。しかし、液自体が不安定で取り扱いにくいという問題点がある。

「よう素系」はよう素とよう化物からなり、液性が中性で扱い易く、成分濃度によるエッチング速度の制御も容易であることから、半導体基板における金薄膜の微細加工用エッチング液として多用されてきた。よう素系では微細パターンの精密加工に対応できるよう低級アルコールや脂肪族カルボン酸等の有機溶剤や各種添加剤を用いる事で濡れ性や均一性の向上が計られてきた。筆者の研究室においても、よう素系をベースに高解像度金エッチング液の開発を行い、有機添加剤を用いた新しいエッチング液(製品名『AURUM』シリーズ)を開発した。

表1 金およびエッチングに利用可能性のある化学種の反応および標準酸化還元電位⁵⁾

Auの酸化還元反応	E°, V	酸化剤として可能性のある反応	E°, V
$Au^{+} + e^{-} = Au$	+1.69	$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} = 2SO_4^{2-}$	+2.01
$Au^{3+} + 3e^{-} = Au$	+1.49	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = 2H_2O$	+1.77
$Au(OH)_3 + 3H^{+} + 3e^{-} = Au + 3H_2O$	+1.45	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} = Mn^{2+} + 4H_2O +$	+1.51
$Au^{3+} + 2e^{-} = Au^{+}$	+1.29	$Cr_2O_7^{-} + 14H^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$AuCl_2^{-} + e^{-} = Au + 2Cl^{-}$	+1.13	$2HNO_2 + 4H^{+} + 4e^{-} = N_2O + 3H_2O$	+1.29
$AuCl_4^{-} + 3e^{-} = Au + 4Cl^{-}$	+1.00	$HNO_2 + H^{+} + e^{-} = NO + H_2O$	+1.00
$AuCl_4^{-} + 2e^{-} = AuCl_2^{-} + 2Cl^{-}$	+0.96	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} = NO + 2H_2O$	+0.96
$AuBr_4^{-} + 2e^{-} = AuBr_2^{-} + 2Br^{-}$	+0.96	$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} = HNO_2 + H_2O$	+0.94
$AuBr_4^{-} + 3e^{-} = Au + 4Br^{-}$	+0.87	$ClO^{-} + 2H_2O + 2e^{-} = Cl^{-} + 2OH^{-}$	+0.89
$AuBr_4^{-} + 2e^{-} = AuBr_2^{-} + 2Br^{-}$	+0.82	$2HNO_2 + H^{+} + 4e^{-} = H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0.86
$Au(SCN)_2^{-} + e^{-} = Au + 2SCN^{-}$	+0.69	$HNO_2 + 7H^{+} + 6e^{-} = NH_4^{+} + 2H_2O$	+0.86
$Au(SCN)_4^{-} + 3e^{-} = Au + 4SCN^{-}$	+0.65	$2NO_3^{-} + 4H^{+} + 2e^{-} = N_2O_4 + 2H_2O$	+0.80
$Au(SCN)_4^{-} + 2e^{-} = Au(SCN)_2^{-} + 2SCN^{-}$	+0.65	$C_6H_4O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = C_6H_6O_2$	+0.70
$AuO_2^{-} + 2H_2O + 3e^{-} = Au + 4OH^{-}$	+0.50	$I_2(aq) + 2e^{-} = 2I^{-}$	+0.62
$AuI + e^{-} = Au + I^{-}$	+0.50	$I_2(s) + 2e^{-} = 2I^{-}$	+0.54
$Au(CN)_2^{-} + e^{-} = Au + 2CN^{-}$	+0.60	$I_3^{-} + 2e^{-} = 3I^{-}$	+0.53

表2 金の剥離液、エッチング液

	No.	組 成 物	使用条件	備 考	文 献
シ ア ン 系	1	32g/L NaCN, 65ml/L 過酸化水素水	加熱浸漬		7), 10)
	2	5~30g/L NaCN, 30~70g/L 酸化剤	40~80℃、浸漬	Ni上の金剥離	8)
	3	90g/L NaCN, 15g/L NaOH	電解6V	銅素地上の電解剥離	7), 9)
	4	50g/L $K_3Fe(CN)_6$, 20g/L KCN 10g/L Na_2CO_3 , KH_2PO_4 (pH9調整用)	電解, 40-50℃、2-6V	電解剥離液	9)
王 水 ・ 酸 系	5	66mL 32%塩酸 + 34mL 65%硝酸	数秒~数分	マクロ腐食用	10), 11)
	6	60mL 32%塩酸 + 20mL 65%硝酸	数秒~数分	ミクロ腐食用	12)
	7	5% 塩酸	陽極電解	電解剥離液	7)
	8	32% 塩酸	電解5V、1~2分	電解腐食	11)
	9	32%塩酸100mL、酸化クロム(VI) 1~5g	数秒~数分	ミクロ腐食用	11)
よ う 素 系	10	よう素+よう化アルカリ(又はアンモニウム)	室温	微細加工用	12)
	11	よう素+よう化アルカリ+有機溶媒	室温	〃	12), 13), 14)
	12	ハロゲン単体+ハロゲン化塩+有機溶媒	加温(30~80℃)	貴金属回収用	15), 16), 17)

表3に添加剤を含まないよう素系エッチング液(弊社従来品)と『AURUM』の特性を示す。バンプ形成におけるシード層のエッチングを考えた場合、添加剤の有無にかかわらず実用上エッチング速度は1000 Å/min前後で用いられ、実基板の処理時間は数秒から長くとも1分以内である。微細パターンのエッチングが可能かどうかの目安となる接触角に着目すると、添加剤なしでは60°以上で純水より若干低い程度であるが、添加剤を用いることで接触角は20~40°まで下がる。但し、有機溶剤などの添加による解像度の改良は1970年代から行われており、目新しい手法ではない^{12~14)}。これまで用いられていた低級アルコール等の溶剤系では、揮発による組成変化によるエッチング速度の変化が大きいという問題があったが、『AURUM』では、添加剤の選択により組成変化およびエッチング性

能変化がほとんどない組成を実現した。更に、図3に示すようにエッチング後の表面状態が従来品では多孔性の粗い表面となるが、『AURUM』では平滑な表面状態とすることができた。その他、『AURUM』は、金の最大溶解能が大きい、消防法上危険物ではないなど、実使用上有効な特長を備えている。『AURUM』は従来よう素系エッチング液と比較して、エッチングに関与する基本成分は同じだが、添加剤の選択によりエッチング特性が大きく変化したエッチング液である。

4. よう素系金エッチング液の溶解反応

最後に、よう素系エッチング液の反応について示す。よう素系エッチング液は古くから用いられているにもかか

表3 よう素系エッチング液の比較 従来型(添加剤なし)と『AURUM』の特性の比較

	従来型エッチング液(弊社製品)	『AURUM-300系』
基本組成	I ₂ + KI (又はNH ₄ I)	I ₂ + KI(又はNH ₄ I) + 有機添加剤
接触角(ベアSi上)	66~70°	29~37°
エッチング速度	1300 Å/min(30℃)	1000 Å/min(30°)
表面状態	粗	平滑(良好)
組成安定性	徐々に変化	安定

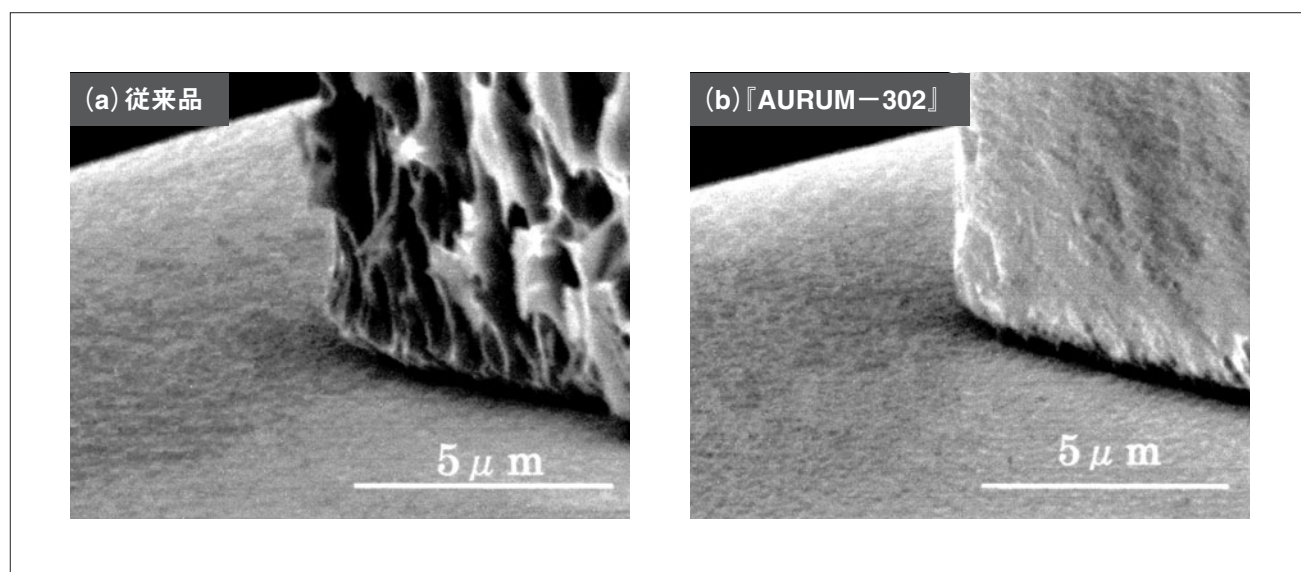
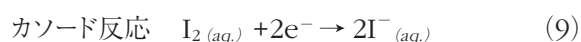
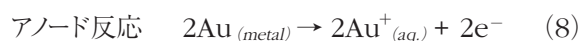
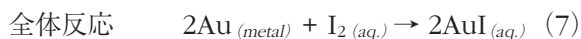


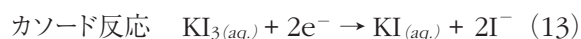
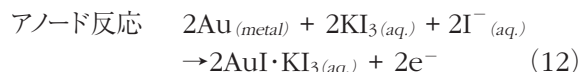
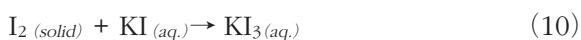
図3 エッチング後のAuバンプ外観 (a)従来品 (b)『AURUM』

わらず、反応の詳細についてはあまり報告されていない。反応報告例のいくつかを以下に紹介する。

LeibovtztらはKI+I₂系を例にとって以下のような反応機構を提案している¹⁸⁾。この系の活性成分は酸化剤I₂であり、金は単純に式(7)のように酸化溶解する。また、部分反応として式(8)のアノード酸化反応と式(9)のカソード還元反応が同時に進行していると考えている。



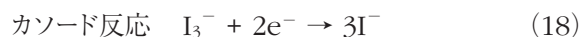
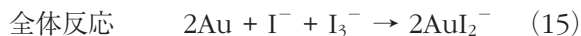
しかし、I₂とAuIはどちらも水に不溶であるから、KI溶液中では式(10)および(11)に示す反応により溶解していると考え、錯形成を含めたアノード反応、カソード反応は下式(12)および(13)のように示される。



反応式(12)および(13)をまとめた全反応式は(14)のように示され、実際にはAuI₄⁻の形態で溶解している可能性が考えられる。



一方、DavisとTrain¹⁹⁾、QiとHiskey²⁰⁾はよう素とよう化物中の金の溶解反応において、よう素が酸化剤、よう化物が錯化剤として働き、式(15)に従いAuI₂⁻錯体として溶解することを報告している。X.Wang²¹⁾らは、ほう酸とKIの溶液中での金電極を用いたアノード電解実験でAuI₂⁻の錯安定度定数を調べた結果 3.4×10^{18} であった。また、式(15)の溶解反応は式(16)～(18)の部分反応により進むとしている。



水溶液系のよう素-よう化物系水溶液中での知見ではないが、中道らはハロゲン単体-ハロゲン化4級アンモニウム塩、有機溶媒系での貴金属の溶解について報告している。溶解物を元素分析および可視吸収スペクトル分析から解析を行った結果、溶解物は下に示すようなポリハロゲン貴金属錯イオンと4級アンモニウムイオンもしくはアルカリ金属イオンからなるイオン対であることを報告している。この生成物の構造からみて、貴金属の溶解は、まず貴金属がハロゲン単体により貴金属ハロゲン化物に変換され、次に、これがハロゲン化塩と反応してイオン対になるという2段階の過程を経ると考察している。



(M : 貴金属、X : ハロゲン、
A⁺ : 四級アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン)

著者の研究室においても、よう素系金エッチング液のエッチング速度は添加よう素(I₂)濃度により直線的に変化することを確認しており、金溶解の活性種はI₃⁻と考えているが、金の溶解限界量を調べるとAuI₂⁻、AuI₄⁻どちらの錯体の形態をとっても添加I₂量との量論関係が明確に一致しない。よう素-よう化物系液による金エッチングの反応機構については詳しい検討を進めており、また別の機会に紹介できればと考えている。

5. まとめ

現在の半導体産業、電子機器の製造においてエッチングは必要不可欠な技術であり、特にウェットエッチングは量産性やコストの点にも優れた技術である。また、微細化への対応力はドライエッチングに劣るが、接続端子やバンプ形成など数μm～数100μmオーダーの加工には十分な方法である。このウェットエッチングは水溶液中で

の金属の溶解反応であるから、腐食における熱力学的平衡や反応速度を基本に考えることができる。これらを基本に、解像度、表面状態、濡れ性、均一性、サイドエッチング等々の因子を考慮した上でエッチング液を設計しなければならない。今回例示した金以外の金属においても、添加剤や反応種を検討することで、解像度や選択性の向上が可能であり、従来にない特性を有したエッチング液の開発が期待される。

参考文献

- 電気学会通信教育会編, 電気化学改訂版, pp208-215 (1976)
- 電気化学会編, 第5版電気化学便覧(丸善④), 423(2000)
- 腐食防食協会編, 材料環境学入門(丸善④), 247(1993)
- 大野渙, 春山志郎, 日本金属学会会報, **20**(12), 979(1981)
- John.A.Dean, *Langer's Handbook of Chemistry*
- 豊永 実, 表面技術, **49**, 1038(1998)
- 榎本英彦, 表面技術, **48** (5), 489(1997)
- 岩沢裕之, 表面技術, **48** (5), 507(1997)
- 青江徹博, 表面技術, **48** (5), 501(1997)
- 加藤凡典, 表面技術, **49**, 1031(1998)
- Gunter Prtzwow著, 内田裕久, 内田晴久訳, 『組織学とエッチングマニュアル』日刊工業新聞社発行, p83(1997)
- 堂田喜久雄, 笹野晃, 公開特許公報 特開昭48-25639 (1973)
- 古池進, 松田俊夫, 公開特許公報 特開昭58-16074(1983)
- 斉藤範之, 三好勝, 公開特許公報 特開2003-109949(2003)
- 中尾幸道, 埴山亨二, 山内愛造, 日本産業技術振興協会技術資料, 200, 44(1990)
- Y.Nakao, J.Chem.Research(S), 1991, 228(1991)
- 中尾 幸道, 公開特許公報 特開平6-340932(1994)
- Leibovitz et al., USpat5221421(1993)
- A.Davis and T.Tran, Hydrometallurgy, **26**, 163(1991)
- P.H.Qi and J.B.Hiskey, Hydrometallurgy, **27**, 47(1991)
- X.Wang, N.Issaev, J.G.Osteryoung, Electrochem.Proc. **96-6**, 308(1996)

金エッチング液 Au Etchant

AURUM series

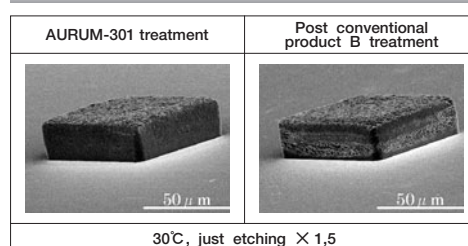
金はバンプ用材料や配線材料として広く使用されています。当社のAURUM seriesは、優れた加工形状を実現したよう素系の金薄膜エッチング液です。

特 徴

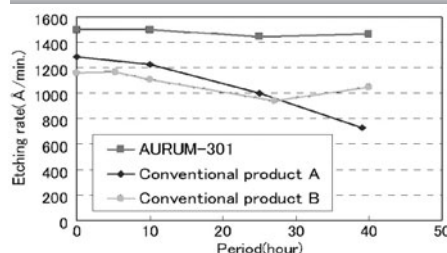
- エッチング残渣が少なく、高精細なパターンニングが可能です。
- エッチング後のバンプ表面モロロジーが良好です。
- 液ライフが長く、コストリダクションに優れています。
- PRTR法規制対象外の薬品です。

性 能

エッチング後のバンプ表面腐食性評価結果



開放放置時のエッチングレート



関東化学株式会社 電子材料事業本部

〒103-0023
東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 マルサンビル1F
TEL : 03(3667) 6811 FAX : 03(3667) 0440