

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5132859号  
(P5132859)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl. F1  
C03C 15/00 (2006.01) C03C 15/00 B

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-255387 (P2001-255387)	(73) 特許権者	000162847
(22) 出願日	平成13年8月24日 (2001. 8. 24)		ステラケミファ株式会社
(65) 公開番号	特開2003-63842 (P2003-63842A)		大阪府大阪市中央区淡路町 3 丁目 6 番 3 号
(43) 公開日	平成15年3月5日 (2003. 3. 5)		NMプラザ御堂筋
審査請求日	平成20年7月24日 (2008. 7. 24)	(74) 代理人	100168583
			弁理士 前井 宏之
		(72) 発明者	菊山 裕久
			大阪府堺市海山町 7 丁 2 2 7 番地ステラケ
			ミファ株式会社内
		(72) 発明者	官下 雅之
			大阪府堺市海山町 7 丁 2 2 7 番地ステラケ
			ミファ株式会社内
		(72) 発明者	藪根 辰弘
			大阪府堺市海山町 7 丁 2 2 7 番地ステラケ
			ミファ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分を有するガラス基板用の微細加工表面処理液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸を少なくとも一種以上含有する溶液であり、該フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸の含有量を  $x$  [mol/kg]、熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを  $f(x)$  [ /min ] とした場合に、該溶液は、 $x = x_1$  において極大値  $f(x_1)$ 、 $x = x_2$  (ただし  $x_1 < x_2$ ) において極小値  $f(x_2)$  を有し、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$  の範囲で該フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸を含有することを特徴とする多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項 2】

フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸が無機酸であり、一価あるいは多価の酸であることを特徴とする請求項 1 記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項 3】

フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸が、HCl、HBr、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項 4】

界面活性剤を重量%で 0.0001 ~ 1% 含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のい

いずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項5】

多成分を有するガラス基板は、珪酸を主成分とし、さらに、Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zrのいずれか1種以上を含有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項6】

前記ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項7】

フッ化水素酸の含有量は、25mol/kg以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項8】

フッ化アンモニウムの含有量は0.001～11mol/kgであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【請求項9】

フッ化水素酸よりも酸解離定数大きい酸の添加量 $x_1$ が、ガラス基板のエッチングを行う液温で結晶が析出しない最大添加量 $x_3$ を有し、 $x_1 < x_3$  [mol/kg]の範囲であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多成分を有するガラス基板用の微細加工表面処理液に係り、更に詳しくは半導体素子製造時に、種々のカチオンおよびそれらのカチオン酸化物を有するガラス基板を微細加工するため湿式でエッチング・洗浄する目的、及び微細加工された半導体素子を有するガラス基板表面をエッチング・洗浄する目的に対して、極めて有効である多成分を有するガラス基板用の微細加工表面処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】

フラットパネルディスプレイ用製造の湿式プロセスにおいて、種々のカチオンおよびそれらのカチオン酸化物を有するガラス基板表面及びその微細加工済み表面のエッチング・洗浄及びパターニングの清浄化・精密化は、ディスプレイの高精細化の進展と共に益々必要性が高まっている。フッ化水素酸(HF)及びフッ化水素酸(HF)とフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の混合溶液(バッファードフッ酸(BHF))は共にこのプロセスの重要かつ必要不可欠の微細加工表面処理剤として、エッチング・洗浄の目的に使用されているが、更なる高精細化のため、その高性能化と高機能化が必要となってきた。

【0003】

液晶や有機ELなどのフラットパネルディスプレイ用のガラス基板に関しては、ディスプレイの軽量化・省電力化等の要求により薄型化が進んでいる。ところが、製造プロセスにおいて、いわゆるマザーガラスとしては生産効率・コスト低減の面から、大型化している。この大型の基板を薄くして製造を行う場合、どうしてもプロセス上で必要とされる機械強度等の面から、薄型化に限界が生じる。そこで、更なる薄型化をおこなうためには、基板自体を微細加工処理する必要がある。

【0004】

ところが、種々のカチオンおよびそれらの酸化物を有する基板、特に多成分を有するガラス基板等を用いる製造プロセスにおいて、それらの基板を従来のフッ化水素酸およびバッファードフッ酸でエッチング・洗浄を行うと

10

20

30

40

50

結晶が析出して基板表面に付着する。

処理後の基板表面が大きくあれる。

等により、不均一なエッチング及び洗浄が進行する問題が生じている。

【 0 0 0 5 】

1 に関しては、付着した結晶の分析から、基板中に含まれるカチオン由来のフッ化物であることが分かった。これらのカチオンフッ化物は、水溶性が低く、フッ化水素酸およびパフアードフッ酸に対する溶解度も非常に低いため結晶として析出し、基板表面に付着することが分かった。このことは本発明者が初めて知見したものである。

【 0 0 0 6 】

2 に関しては、析出した結晶の基板表面への付着によりエッチングが阻害されるため、および/または、基板中に含まれるカチオンおよびそれらの酸化物のエッチング反応速度がそれぞれ異なり、結果としてエッチレートおよびエッチング量にばらつきが生じるためである。なお、このことは本発明者らが初めて知見したものである。

【 0 0 0 7 】

この基板自体を微細加工処理する技術において最も重要となるのは、基板自体に表面あれを生じさせることなく均一に加工処理することである。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、多成分を有する例えば液晶や有機ELなどのフラットパネルディスプレイ用のガラス基板自体を結晶の析出及び表面あれを生じさせることなく均一に加工する事が出来る多成分を有するガラス基板用の微細加工表面処理液を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を少なくとも一種以上含有することを特徴とする多成分を有するガラス基板用の微細加工表面処理液を提供することにより、上記の課題が解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、第1には、フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を少なくとも一種以上含有することを特徴とする多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は第2には、フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を少なくとも一種以上含有する溶液であり、該フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有量を  $x$  [mol/kg]、熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを  $f(x)$  [ /min ] とした場合に、該溶液は、 $x = x_1$  おいて極大値  $f(x_1)$  を有し、

$x > x_1$  の範囲で該フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有することを特徴とする多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、第3には、フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を少なくとも一種以上含有する溶液であり、該フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有量を  $x$  [mol/kg]、熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを  $f(x)$  [ /min ] とした場合に、該溶液は、 $x = x_1$  において極大値  $f(x_1)$ 、 $x = x_2$  (ただし  $x_1 < x_2$ ) において極小値  $f(x_2)$  を有し、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$  の範囲で該フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有することを特徴とする多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【 0 0 1 3 】

10

20

30

40

50

また、本発明は、第4には、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸が無機酸であり、一価あるいは多価の酸であることを特徴とする前項10ないし12のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【0014】

また、本発明は、第5には、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸が、HCl、HBr、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のいずれか1種以上であることを特徴とする前項10ないし13のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【0015】

また、本発明は第6には、界面活性剤を重量%で0.0001~1%含むことを特徴とする前項10ないし14のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

10

【0016】

また、本発明は第7には、多成分を有するガラス基板は、珪酸を主成分とし、さらに、Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zrのいずれか1種以上を含有することを特徴とする前項10ないし15のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【0017】

また、本発明は第8には、前記ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板であることを特徴とする前項10ないし16のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

20

【0018】

また、本発明は第9には、フッ化水素酸の含有量は、25mol/kg以下であることを特徴とする前項10ないし17のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【0019】

また、本発明は第10には、フッ化アンモニウムの含有量は0.001~11mol/kgであることを特徴とする前項10ないし18のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

【0020】

また、本発明は第11には、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の添加量 $x_1$ が、ガラス基板のエッチングを行う液温で結晶が析出しない最大添加量 $x_3$ を有し、 $x_1 < x_3$  [mol/kg]の範囲であることを特徴とする前項10ないし19のいずれか1項記載の多成分を有するガラス基板用の均一組成を有する微細加工表面処理液である。

30

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。まず、結晶が析出と、基板表面の荒れの原因の探求を行った。

【0022】

エッチング反応によりガラス基板中に含まれる金属成分が薬液中へ溶解して生じたガラス基板に由来するカチオンが、薬液中に含有されるアニオン種、例えばフッ素イオン(F<sup>-</sup>イオン)と反応して使用薬液に対して極めて溶解性の低い金属塩(例えばフッ化塩)を生じ、これらがガラス基板表面に析出・付着して、エッチングを阻害するために被エッチング面が凹凸となりその結果ガラス基板が不透明になる。

40

【0023】

また、種々のカチオン及びそれらの酸化物等の多成分を含有するガラス基板表面をエッチングすると、それらのエッチレートが大きく異なるため不均一なエッチングが進行することにより、被エッチング面が荒れ、被エッチング面に凹凸が発生する。

【0024】

これらを解決するためには、ガラス基板中に含まれる各成分のエッチレートを均一にする

50

ことおよびそれらが溶解してイオン化したカチオンから、溶解性の極めて低いそれらのフッ化物を生成させないことが必要である。そのためには、カチオンおよびそれらの酸化物が高い溶解性を有し、薬液中へ溶解後、薬液中でイオンとして安定に存在できることが最も望ましい。

【0025】

難溶性のフッ化物を生成させないためには、薬液中の $F^-$ イオン濃度を下げることが効果的である。

【0026】

ところが、ガラス基板自体の主たる成分がシリコン酸化物であるため、ガラス基板をエッチングするためにはフッ化水素酸あるいはバッファードフッ酸の様に、シリコン酸化物を溶解する能力を有した薬液に限られてくる。

10

【0027】

また、シリコン酸化物のエッチング反応におけるドミナントイオンは $HF^{2-}$ イオンである。

【0028】

従って、多成分を有するガラス基板を均一にエッチングするためには、薬液中の $F^-$ イオンを減少させる一方で、 $HF^{2-}$ イオンを効率よく生成する必要がある。このためには、 $HF$ よりも酸解離定数が大きい酸を最適添加することで、フッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムのうち少なくともいずれかを含有する溶液中の $HF$ の解離を制御したエッチングおよび洗浄液が必要である。酸解離定数が $HF$ 以下である酸では、 $HF^{2-}$ イオンを効率よく生成することは困難である。

20

【0029】

そのために、本発明では、フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムを含有するとともに、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を少なくとも一種以上含有することが必要である。

【0030】

本発明の多成分を有するガラス基板用のエッチング液は、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有量を $x [mol/kg]$ とした場合に、ガラス基板のエッチングを行う液温で結晶が析出しない最大添加量 $x_3$ を有し、 $x < x_3$ の範囲内で該フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を含有することが、薬液組成が均一になり、被エッチング面の荒れが抑制される点で好ましい。 $x > x_3$ の場合は、薬液中に存在する析出結晶が被エッチング面の界面荒れに作用したり、該析出結晶が運搬中等に容器との接触により生じる微粒子が被エッチング面の界面荒れに作用する等の問題が生じる可能性がある。

30

また、熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを $f(x) [min]$ とした場合に、該溶液は、 $x = x_1$ において極大値 $f(x_1)$ （ただし $x_1 < x_3$ ）を有することがガラス基板由来成分の溶解性に優れる点で好ましく、 $x = x_2$ （ただし $x_1 < x_2$ ）において極小値 $f(x_2)$ を有することがガラス基板由来成分の溶解性に特に優れる点で好ましい。

【0031】

次に上記の通り各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

40

【0032】

フッ化水素酸およびバッファードフッ酸中では、 $HF$ や $NH_4F$ がイオンに解離することにより、 $F^-$ イオンが存在する。 $F^-$ イオンが存在すると、薬液中の $H^+$ イオンと解離平衡反応を生じて、未解離の $HF$ や $HF^{2-}$ イオンが生成する。これらの薬液に、フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸を添加すると、薬液中の $F^-$ イオンと添加された $H^+$ イオンとが新たに解離平衡反応を生じて、未解離の $HF$ や $HF^{2-}$ イオンが生成することで、液中の $F^-$ イオンが消費され減少してゆく。その結果、エッチング反応のドミナントイオンが $HF^{2-}$ イオンである熱シリコン酸化膜のエッチレート $f(x)$ は、酸の添加量 $x$ と共に増加し、ある点（ $x = x_1$ ）で極大値 $f(x_1)$ を示す。

【0033】

50

ところが、極大値を示した後更に酸を添加してゆくと、HFの酸解離平衡状態を保つために $\text{HF}^{2-}$ イオンの分解によるHFおよび $\text{F}^-$ の生成とこの生成した $\text{F}^-$ と添加された $\text{H}^+$ とがHFを生成する新たな解離平衡状態が生じると思われる。その結果、 $\text{HF}^{2-}$ イオンの濃度が減少し熱シリコン酸化膜のエッチレートは低下してゆくと考えられる。そして、ある点( $x = x_2$ )で極小値 $f(x_2)$ を示す。

【0034】

また、極小値を示した後更に酸添加量 $x$ が増加すると、再び熱シリコン酸化膜に対するエッチレート $f(x)$ が増加する。

【0035】

この様に、フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸を添加することで、液中の解離状態を制御して液中の $\text{F}^-$ イオン濃度を低減することが出来る。

10

【0036】

極大値 $f(x_1)$ を示す添加量 $x_1$ より多くフッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸を添加し、 $\text{F}^-$ イオン濃度を制御することにより、ガラス基板中の各成分が薬液中に溶解して生じたカチオンが溶解性の極めて低いそれらのフッ化物を生成することを制御できる。

【0037】

フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸の添加量 $x$ を

$x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$ の範囲内に設定することが、ガラス面に結晶物の付着や凹凸を生じることなく均一で初期と同等の透明度を維持したエッチングが可能となる点で好ましく、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 3 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 3$ の範囲内に設定することがより好ましく、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 4 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 4$ の範囲内に設定することが特に好ましい。

20

【0038】

なお、極小値 $f(x_2)$ を与える酸添加量 $x_2$  [mol/kg]が $x_2 + (x_2 - x_1) / 2 < x_3$ の場合には、フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸の添加量 $x$ は $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_3$ の範囲内であることが好ましく、極小値 $f(x_2)$ を与える酸添加量 $x_2$  [mol/kg]が均一組成の薬液において存在しない場合には、 $x_1 - (x_3 - x_1) / 2 < x < x_3$ の範囲内であることが好ましい。

【0039】

添加する酸の種類は特に限定されるものではなく、塩酸、硝酸、硫酸、臭化水素酸等の無機酸でも酒石酸、酒石酸、ヨウド酢酸、フマル酸、マレイン酸等の有機酸でも良い。薬液組成が均一になる点で親水性の酸が好ましい。また、被エッチング面の有機物汚染を抑制できる点で無機酸が好ましく、その中でも酸解離定数が大きい点で塩酸、硝酸、硫酸、臭化水素酸がより好ましい。

30

添加する酸としては、一価の酸あるいは多価の酸を用いることができる。多価の酸の場合、少ない添加量で多くの $\text{H}^+$ を得ることができる利点がある。

本発明の効果が最もバランス良い点で $\text{HCl}$ が特に好ましいが、ガラス基板中のカチオンおよびそれらのカチオン酸化物の存在率を考慮して添加する酸の種類を選定する必要がある。

添加する酸は、1種のみでも良く、複数の酸を併用しても良い。

40

【0040】

また、エッチングの均一性の更なる向上やレジストなどに対する濡れ性の向上あるいは粒子付着等の抑制効果のために界面活性剤を含有することも被エッチング面の荒れを抑制できる点で好ましく、その含量は本発明のエッチング剤に対して0.0001~1重量%であることが好ましい。

【0041】

熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを実験的に求めておけば、極大値、極小値を与えるフッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸の添加量 $x$ を容易に得ることができる。

【0042】

本発明においては、ガラス基板中の各成分が薬液中に溶解して生じたカチオンの溶解性は

50

、フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸の添加量  $x$  が  $x > x_1$  の範囲内であることが好ましく、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x$  の範囲内であることがより好ましい。

【0043】

また、ガラス面に結晶物の付着や凹凸を生じることなく、初期と同等の透明度を維持した均一エッチングを可能とせしめるには、フッ化水素よりも酸解離定数の大きな酸の添加量  $x$  は、 $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$  の範囲内であることが好ましい。

【0044】

本発明の多成分を有するガラス基板用のエッチング液は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸を必須成分とし、界面活性剤を任意に含有することができるが、その他の化合物も本発明を阻害しない範囲内において含有することが可能である。

10

【0045】

また、本発明の多成分を有するガラス基板用のエッチング液中に含まれる金属成分は、特に限定されるものではないが、ガラス基板由来成分の溶解性の向上並びに被エッチング面を荒さない等の点において、その濃度が1 [ppb] 以下であることが好ましく、0.5 [ppb] 以下であることがより好ましく、0.01 [ppb] 以下であることがさらに好ましい。

【0046】

多成分を有するガラス基板は、珪酸を主成分としていれば含有される金属成分は特に限定されるものではないが、Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zrのいずれか1種以上を含有するものに対し本発明は特に効果的である。

20

【0047】

前記ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板が対象として好適である。

【0048】

フッ化水素酸の含有量は、25 mol / kg 以下であることが好ましい。

【0049】

フッ化アンモニウムの含有量は0.001 ~ 11 mol / kg であることが好ましい。

【0050】

フッ化水素酸よりも酸解離定数が大きい酸の含有量  $x$  としては、ガラス基板のエッチングを行う液温で結晶が析出しない最大添加量  $x_3$  を有し、 $x < x_3$  [mol / kg] の範囲内であることが好ましい。

30

また、該薬液の結晶析出温度は20 以下であることが調液段階での析出を防止する上から好ましい。

【0051】

【実施例】

以下、実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

【0052】

先ず、企画実験として塩酸添加量の異なる塩酸混酸 BHF を調整した。調液した塩酸混酸 BHF の組成と特徴は下表1の通りである。

40

【0053】

【表1】

HF	NH <sub>4</sub> F	塩酸	ガラス基板に対する エッチレート(23°C)	特徴
[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]	[Å/min]	
0.5	1	0.25	1440	
		0.5	2260	熱酸化膜に対するエッチレートが最大
		1.25	3820	
		2.5	5000	熱酸化膜に対するエッチレートが最小
		3.25	6120	
1	3	1	3050	
		2	6700	熱酸化膜に対するエッチレートが最大
		3	9580	
		4	12910	熱酸化膜に対するエッチレートが最小
		5	15560	
3	3	0.5	4230	
		1.5	8090	熱酸化膜に対するエッチレートが最大
		2.75	13640	
		4	21060	熱酸化膜に対するエッチレートが最小
		4.5	22780	
5	4	0.5	8310	
		1.5	14480	熱酸化膜に対するエッチレートが最大
		2.25	18480	
		4	25200	

10

## 【0054】

ガラス基板の例として、今回実験に用いたLCD（液晶ディスプレイ）用ガラス基板をEDX（エネルギー分散型X線分析装置）にて成分分析した結果を表2に示します。

## 【0055】

## 【表2】

元素	原子量	元素の存在比率
		[wt%]
Si	28.09	30.43
O	16.00	46.65
Al	26.98	8.74
Ba	137.3	9.42
Ca	40.08	2.25
Ga	69.72	0.26
Mg	24.31	0.25
Sb	121.8	0.11
Sn	118.7	0.19
Sr	87.62	1.60
Zr	91.22	0.10

30

## 【0056】

表1の示した薬液組成のうち、1[mol/kg]-HF/3[mol/kg]-NH<sub>4</sub>F組成のBHFについて塩酸添加量x[mol/kg]としたとき（以下、1/3/x系と記す場合がある。）、薬液温度が23℃での熱シリコン酸化膜に対するエッチレートf(x)の塩酸添加量x[mol/kg]への依存性を図1に示す。

40

## 【0057】

なお、図1中にx<sub>1</sub>、x<sub>2</sub>、x<sub>3</sub>は、それぞれ熱シリコン酸化膜に対するエッチレートf(x)が極大値を示す酸添加量、極小値を示す酸添加量、結晶析出がない酸添加最大量をそれぞれ表しています。

## 【0058】

ガラス基板をエッチングして、エッチング量に対して、薬液量を大過剰とすることで基板中のカチオンが薬液中で完全に溶解した均一組成の薬液について、エッチング量とガラス基板由来のカチオンの溶出量との関係を調べた。

薬液中のガラス基板由来のカチオンの溶出量は、ICP-MS（誘導結合高周波数プラズマ質量分析装置：横河ヒュウレットパカード社製HP-4500）を用いて行った。

50

## 【 0 0 5 9 】

ガラス基板由来のカチオンとして、A 1 成分について測定した結果を図 2 にしめす。

## 【 0 0 6 0 】

図 2 から、エッチング量に一次的に比例して薬液中の A 1 成分の量が増加していることから A 1 成分がガラス基板中で均一に存在していることが分かります。

また、このガラス基板を種々の組成の薬液でエッチングした場合、エッチング量に対して、薬液中へ溶出した A 1 成分の量がこの一次直線の値より小さくなる場合は、ガラス基板中から A 1 成分がエッチングされなかった、あるいはエッチングにより溶出した後、用いた薬液に対する溶解性が低い A 1 成分の塩（例えばフッ化物）の結晶を生成し、析出したことを示している。

10

すなわち、種々の組成の薬液を用いて、ガラス基板中の各カチオンについて同様の測定を行うことで、該カチオンの該薬液に対する溶解性を評価できる。

## 【 0 0 6 1 】

そこで、 $1.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{HF} / 3.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{NH}_4\text{F}$  組成の BHF について塩酸添加量  $x$  に対して、ガラス基板をエッチングした場合のエッチング量と薬液中に溶出したガラス基板由来のカチオン成分の量との関係を調べた結果をガラス基板中に含まれる主なカチオン成分として、図 3 に Ba、図 4 に Ca、図 5 に Sr、について示します。

## 【 0 0 6 2 】

前記の図 2、図 3、図 4、図 5 から、 $1.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{HF} / 3.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{NH}_4\text{F}$  組成の BHF について塩酸添加量  $x$  に対して、 $x_1$  でガラス基板中に含まれる主なカチオン成分として A 1、Ba、Ca、Sr の該薬液中への溶解性が増加することがわかります。

20

さらに、 $1 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{HF} / 3 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{NH}_4\text{F}$  組成の BHF において、HCl の添加量  $x$  とし、熱シリコン酸化膜に対する液温 23 でのエッチレート  $f(x)$  が極大値を示す  $x = x_1 [\text{mol} / \text{kg}]$  は  $x_1 = 2 [\text{mol} / \text{kg}]$ 、エッチレート  $f(x)$  が極小値を示す  $x = x_2 [\text{mol} / \text{kg}]$  は  $x_2 = 4 (\text{mol} / \text{kg})$  となり、

$x = x_2 - (x_2 - x_1) / 2 = \{ 4 - (4 - 2) / 2 \}$  すなわち  $x = 3$  より添加量  $x$  の薬液ではガラス基板中に含まれる主なカチオン成分の薬液中への溶解性がより優れることがわかります。

30

なお、ガラス基板の主成分である珪素 (Si) ・珪酸 (SiO<sub>2</sub>) の溶解性については、該薬液は極めて良好である。

## 【 0 0 6 3 】

ここで、ガラス基板に含有される金属元素に関して、フッ化物としての水に対する溶解度は塩化物等の他のハロゲン化塩と比較して溶解度が低いことが知られている。つまり、F 以外のハロゲン種を導入することによりフッ化塩の一部でも他のハロゲン塩に置換できればガラス基板洗浄液の基板中に存在するカチオンに起因した難溶性の結晶 (フッ化塩) の析出が減少することが期待できる。

## 【 0 0 6 4 】

HCl の添加により薬液中へ H<sup>+</sup> イオンと Cl<sup>-</sup> イオンが添加されることになる。この H<sup>+</sup> イオンの添加により薬液中の解離平衡反応が制御されることによる薬液中の F<sup>-</sup> イオン濃度の低下と Cl<sup>-</sup> イオンの添加により、ガラス基板に含有されるカチオン成分が溶出後、F 化物よりも溶解性の高い Cl 化物を生成するため基板中に存在するカチオンに起因した結晶の析出が減少する。

40

## 【 0 0 6 5 】

薬液中の HF および HCl の全酸量が同じ場合には、HF に対する塩酸の比率 (Cl / F 比率) が大きい程、溶解性に優れることが分かった。

## 【 0 0 6 6 】

本発明者らは、表 1 に示した種々の薬液組成について調べた結果、HCl の添加量  $x$  とし

50

、薬液の熱シリコン酸化膜に対する液温 23 でのエッチレート  $f(x)$  が極大値を示す  $x = x_1$  [mol/kg] とエッチレート  $f(x)$  が極小値を示す  $x = x_2$  (mol/kg) としたとき、 $x = \{x_2 - (x_2 - x_1) / 2\}$  で、 $x$  の増加にともないガラス基板中に含まれるカチオンの溶解性が増加することを明らかとした。

【0067】

次に、エッチング後のガラス基板表面のマイクロラフネスの評価について開示する。

【0068】

1.0 [mol/kg] - HF / 3.0 [mol/kg] - NH<sub>4</sub>F 組成の BHF について塩酸添加量  $x$  に対して、ガラス基板を 25  $\mu$ m、50  $\mu$ m、100  $\mu$ m エッチングした後の基板表面のマイクロラフネスを、Ra 値を測定することで調べた結果を表 3 に示します。マイクロラフネス (Ra 値) の測定は、ステップ 250 (TENCOR 社製) を用いて行った。

10

【0069】

【表 3】

酸添加量 [mol/kg]	ガラス基板のエッチング量 [Å]		
	25 $\mu$ m	50 $\mu$ m	100 $\mu$ m
1	22	520	1200
2	38	44	70
3	38	44	70
3.5	33	47	65
3.75	30	44	63
4	12	18	22
4.25	24	39	53
4.5	26	43	56
5	29	46	58

20

【0070】

表 3 から、1.0 [mol/kg] - HF / 3.0 [mol/kg] - NH<sub>4</sub>F 組成の BHF については、塩酸添加量  $x$  が、 $3 < x < 5$  で基板表面のマイクロラフネスの増加が抑制されていることがわかります。つまり、1 [mol/kg] - HF / 3 [mol/kg] - NH<sub>4</sub>F 組成の BHF において、HCl の添加量  $x$  とした場合、熱シリコン酸化膜に対する液温 23 でのエッチレート  $f(x)$  が極大値を示す  $x = x_1$  [mol/kg] は  $x_1 = 2$  [mol/kg]、エッチレート  $f(x)$  が極小値を示す  $x = x_2$  (mol/kg) は  $x_2 = 4$  (mol/kg) となり、

30

$x > x_2 - (x_2 - x_1) / 2 = \{4 - (4 - 2) / 2\} = 3$  (すなわち  $x > 3$ ) かつ、

$x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2 = \{4 + (4 - 2) / 2\} = 5$  (すなわち  $x < 5$ )

すなわち、 $3 < x < 5$  で、ガラス基板表面のマイクロラフネスの増加を抑制できることがわかります。

これは、酸添加が少ないと溶解性の不足から結晶が析出し、被エッチング面の表面に結晶が付着する等の原因でエッチング量の増大にともない荒れやすくなるため等のためである。

40

なお、1.0 [mol/kg] - HF / 3.0 [mol/kg] - NH<sub>4</sub>F / 4.0 [mol/kg] - HCl 組成の HCl を HNO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に変えた薬液について評価した結果は、HCl の場合と同等の性能が確認された。

【0071】

本発明者らは、表 1 に示した種々の薬液組成について、前項と同様にしてエッチング後のガラス基板表面の表面マイクロラフネス (Ra 値) を調べた結果、HCl の添加量  $x$  とし、薬液の熱シリコン酸化膜に対する液温 23 でのエッチレート  $f(x)$  が極大値を示す  $x = x_1$  [mol/kg] とエッチレート  $f(x)$  が極小値を示す  $x = x_2$  (mol/kg) としたとき、

$x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$  で基板表面のマイクロ

50

ラフネスの増加が抑制されることを明らかとした。

なお、 $1.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{HF} / 3.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{NH}_4\text{F} / 4.0 [\text{mol} / \text{kg}] - \text{HCl}$  組成の  $\text{HCl}$  を  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に変えた薬液について評価した結果は、 $\text{HCl}$  の場合と同等の性能が確認された。

【0072】

上記のガラス基板に含まれるカチオンの溶解性の向上およびエッチング後のガラス基板表面のマイクロラフネス増加の抑制の両点から、 $\text{BHF}$  に  $\text{HCl}$  を添加した薬液については、フラットパネルディスプレイ用の多成分を有するガラス基板自体を結晶の析出及び表面あれを生じさせることなく均一に加工する事が出来き、

$\text{HCl}$  の添加量を  $x$  とし、薬液の熱シリコン酸化膜に対する液温  $23$  でのエッチレート  $f(x)$  が極大値を示す  $x = x_1$   $[\text{mol} / \text{kg}]$  とエッチレート  $f(x)$  が極小値を示す  $x = x_2$   $(\text{mol} / \text{kg})$  としたとき、

$$x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x < x_2 + (x_2 - x_1) / 2$$

の範囲で  $\text{HCl}$  を添加することでより均一に加工する事が出来る事が分かった。

【0073】

【発明の効果】

本発明は、多成分を有する例えば液晶や有機ELなどのフラットパネルディスプレイ用のガラス基板自体を結晶の析出及び表面あれを生じさせることなく加工する事が出来る。

【0074】

また、本発明の処理液はフィルターの洗浄液としても用いることができる。すなわち、ガラスのエッチングを行った後の液中にはガラス中のカチオンと反応したフッ化反応物が含まれている。フッ化反応物を除去し液をろ過するためにフィルタ等を通させるが、使用を重ねるにつれ、やがてフィルタは目詰まりを起こす。そこで、フィルタを本発明のエッチング液により洗浄すれば目詰まりの原因であるフッ化反応物をフィルターから除去することができ、フィルターの再生が可能となる。

【0075】

また、本発明における酸添加濃度域においては多成分を有するガラス基板表面が表面荒れを生じることなく均一にエッチングされるので、エッチング後の表面を観察することにより、凹凸が生じていればガラス基板中のその箇所に、気泡等も含めた某かの欠陥を生じていたことが分かる。従って、このガラス基板を均一にエッチングできる薬液にてエッチングを行うことでガラス基板の欠陥検出が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フッ化水素酸よりも解離定数が大きい酸の含有量と熱酸化膜のエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図2】A1成分の結晶析出濃度と酸添加量の関係を示した図である。

【図3】Ba成分の結晶析出濃度と酸添加量の関係を示した図である。

【図4】Ca成分の結晶析出濃度と酸添加量の関係を示した図である。

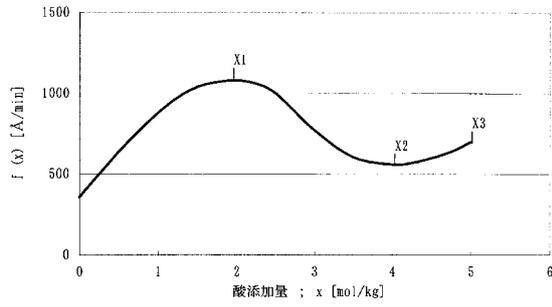
【図5】Sr成分の結晶析出濃度と酸添加量の関係を示した図である。

10

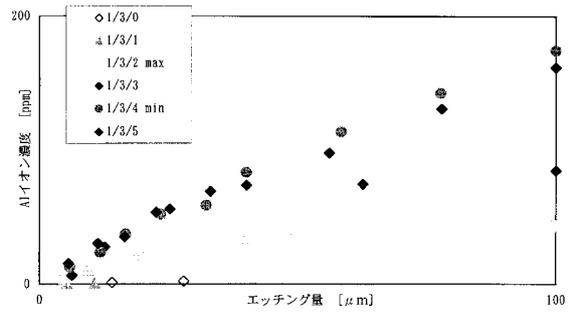
20

30

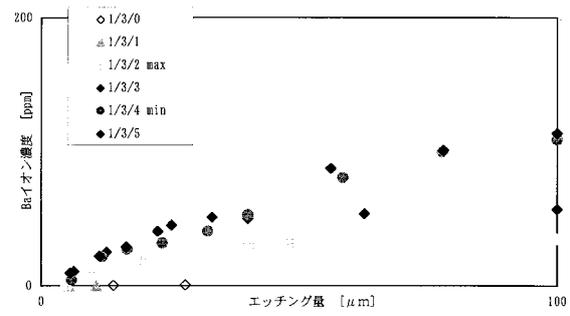
【 図 1 】



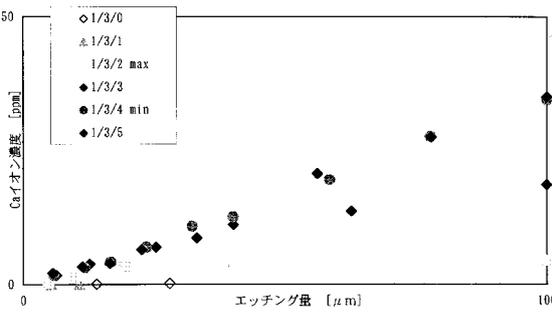
【 図 2 】



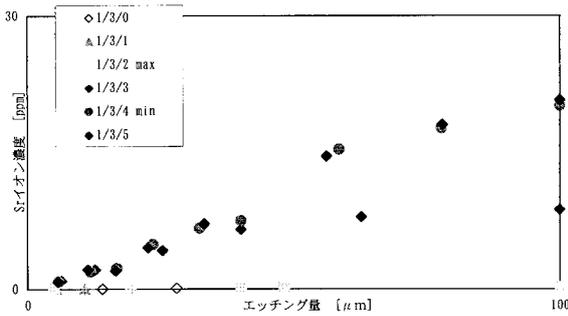
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉05 東北大学大学院工学研究科電子工学科内

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開昭52-144020(JP,A)  
特開昭53-084018(JP,A)  
特開昭57-047744(JP,A)  
特開平04-185693(JP,A)  
特開平07-172866(JP,A)  
特開2002-110554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 15/00 - 23/00

H01L 21/306 - 21/308