

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23F 1/26 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480023396.6

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1836061A

[22] 申请日 2004.8.6

[21] 申请号 200480023396.6

[30] 优先权

[32] 2003.8.19 [33] JP [31] 295380/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/011336 2004.8.6

[87] 国际公布 WO2005/017230 日 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.15

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 石川诚 河瀬康弘 齐藤范之

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

含钛层用蚀刻液以及含钛层的蚀刻方法

[57] 摘要

本发明提供含钛层用蚀刻液和含钛层蚀刻方法，所述蚀刻液是蚀刻形成在硅基板上或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的 1 种或 2 种或 2 种以上为主要成分的含钛层的蚀刻液，是含有氟硅酸的含钛层用蚀刻液，能够以快的蚀刻速度且不会侵蚀基板地选择性地蚀刻。所述蚀刻方法是使用该蚀刻液蚀刻硅基板或硅酸类玻璃基板上的含钛层的蚀刻方法。氟硅酸是氢氟酸和硅或氧化硅反应生成的物质，对于硅或硅酸类玻璃是非活性的，而对于钛、钛氧化物、钛氮化物或钛氧氮化物具有充分的蚀刻性能，对于硅基板上或硅酸类玻璃基板上含钛层的蚀刻具有充分的选择性。

1.一种含钛层用蚀刻液，该蚀刻液是，蚀刻形成在硅基板上或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的蚀刻液，其特征在于，该蚀刻液含有氟硅酸。

2.按照权利要求1记载的含钛层用蚀刻液，其中，该蚀刻液含有氧化剂。

3.按照权利要求1记载的含钛层用蚀刻液，其中，含钛层以钛氮化物和/或钛氧氮化物为主要成分，蚀刻液含有氧化剂。

4.按照权利要求2或3记载的含钛层用蚀刻液，其中，氧化剂为硝酸或过氧化氢。

5.按照权利要求1~4中任意一项记载的含钛层用蚀刻液，其中，蚀刻液含有选自醇类、二醇类、有机酸类以及表面活性剂中的至少1种。

6.按照权利要求5记载的含钛层用蚀刻液，其中，醇类、二醇类、有机酸类的碳原子数为1~4。

7.按照权利要求5记载的含钛层用蚀刻液，其中，表面活性剂是阴离子类表面活性剂和/或非离子类表面活性剂。

8.一种含钛层的蚀刻方法，该方法是通过蚀刻液蚀刻形成在硅基板上或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的方法，其特征在于，使用权利要求1~7中任意一项记载的含钛层用蚀刻液作为蚀刻液。

9.按照权利要求8记载的含钛层的蚀刻方法，该方法可以在形成在基板上的含钛层上形成含有钛以外的金属的图案。

10.按照权利要求9记载的含钛层的蚀刻方法，其中，钛以外的金属是选自箔、金、银、铜以及钯中的至少一种。

11.按照权利要求8~10中任意一项记载的含钛层的蚀刻方法，其中，钛氧化物是二氧化钛或低价氧化钛。

含钛层用蚀刻液以及含钛层的蚀刻方法

技术领域

本发明涉及含钛层用蚀刻液以及使用该蚀刻液的含钛层的蚀刻方法，详细地说，本发明涉及在半导体器件、液晶显示装置、IC卡等的制造中，在硅晶片或玻璃基板上设置金属布线材料时，适合于为了提高基板和金属布线材料的密合性而形成的作为衬底层的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氮氧化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的蚀刻的含钛层用蚀刻液以及使用该含钛层用蚀刻液的含钛层的蚀刻方法。

背景技术

钛是容易钝化的金属，即使只是放置在空气中，表面上也会形成氧化被膜。已知，例如，在将金属放到钛衬底膜上形成外壳(case)、将钛膜暴露在空气中时和不暴露在空气中的场合，在蚀刻时，与上部金属的密合性出现差异，钛膜被空气的氧化能力氧化形成牢固的氧化被膜。这样的钛膜通常不会溶解在氧化性的强酸中。因此，已知，要蚀刻钛或钛氧化物，需采用热浓磷酸、热浓硫酸、热浓盐酸作为基体(base)的强酸类等苛刻条件，或者使用以氢氟酸/硝酸混合液、氢氟酸/过氧水(過水)混合液、氟化铵/氢氟酸混合液等氢氟酸为基体的混合液。

但是，在蚀刻形成在硅基板上或玻璃基板上的钛层或钛氧化物层时，如果使用氢氟酸类的蚀刻液，蚀刻液会侵蚀硅基板或玻璃基板，难以选择性地只蚀刻钛层或钛氧化物层。

为解决该问题，可以考虑通过降低蚀刻液的氢氟酸浓度来表现出对钛或钛氧化物的选择性。但是，此时却不能得到期望的蚀刻速度。另外，在使用以氢氟酸类以外的磷酸、硫酸、盐酸等作为基液的蚀刻液时，如果不是相当苛刻的条件则难以得到期望的蚀刻速度。这样，对于在硅基板或玻璃基板上的钛层和/或钛氧化物层的蚀刻，尚未提供实用的方法。

作为硅基板或玻璃基板上的底层，不仅使用钛层或钛氧化物层，有时也使用钛氮化物层或钛氧氮化物层。钛氮化物层或钛氧氮化物层是比钛层或钛

氧化物层更为坚固的膜，钛氮化层或钛氧氮化层的蚀刻如果不是比钛层或钛氧化层的蚀刻时更为苛刻的条件，则不能进行实用的蚀刻。再有，难以表现出显示对硅基板或玻璃基板的选择性的蚀刻性能，尚未提供实用的方法。

可是，在半导体器件、液晶显示装置、IC 卡等制造中，在硅晶片或玻璃基板上设置金属布线材料时，基板与金属布线材料等的密合性极为重要。因此，在基板上形成由与基板的密合性差的金属布线材料构成的图案时，为提高基板和金属布线材料的密合性，就要形成衬底金属层。作为该衬底金属层的金属材料必须选择与基板密合性优异的金属，但与基板密合性优异的金属材料受到基板材质的限制，但可以举出例如，Al、Cr、Ti 等。在它们之后，作为显示密合力的物质，可以举出 Mo、W、Ta 等。这些金属材料中，Al 存在发生ヒロツク的问题，Cr 存在具有毒性的问题。

Mo、W、Ta 与 Ti 同样，是在空气中形成氧化膜而稳定的金属。但是，Mo 的耐腐蚀性差，比起单独使用来，大多合金化后再使用。W 也一样，比起单独使用来，大多是像 Ti-W 那样，以 W 与 Ti 合金化的形态使用。Ta 仅可以被氢氟酸·王水蚀刻，在加工性上存在问题，不合适的情况多，而且，由于昂贵，作为衬底金属材料缺乏广泛使用性。

因此，作为衬底金属，Ti 在耐腐蚀且电阻大（电流不易流通）这一点上备受期待，但是，如上所述，硅基板或玻璃基板上的 Ti 层，其选择性蚀刻困难，同时，在叠层作为金属布线材料的贵金属时，容易引起电腐蚀，在成型上也存在问题，因此，以往，作为金属布线材料的衬底金属，Cr 是主流，而采用 Ti 的例子少。但是，以后，由于 Cr 的毒性问题，只要解决 Ti 的上述问题，还是期望使用 Ti 作为代替 Cr 的衬底金属。

作为使用 Ti 金属的衬底层的处理方法，作为在镀铂处理之前的钛层表面的前处理的粗糙化表面处理剂，可以举出使用含有碘和氟硅酸的处理剂（参照专利文献 1）。该处理剂是通过与碘同时来发挥效果的处理剂，此外，该技术是关于表面粗糙化的技术，但不是完全除去钛层的蚀刻技术。另外可以举出，在从基板上除去（Ni、Co、Fe）CrAl（Ti）皮膜时，使用氟硅酸（参照专利文献 2）。这里使用的基板由超合金或聚合物构成，而且对于硅基板或玻璃基板上的钛层的选择性蚀刻没有任何涉及。

专利文献 1: 特开平 08-218185 号公报

专利文献 2: 特开 2002-53985 号公报

发明内容

发明要解决的课题

本发明是鉴于上述实际情况而作成的，其目的在于，提供一种含钛层用蚀刻液以及使用该含钛层用蚀刻液的含钛层的蚀刻方法，所述含钛层蚀刻液是可以以快的蚀刻速度并且不侵蚀基板地选择性地蚀刻形成在硅基板或硅酸类玻璃基板上的、以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的含钛层用蚀刻液。

本发明者们为解决上述课题反复深入研究的结果发现，对于钛材料，以氟硅酸(H_2SiF_6)为主要成分的蚀刻液虽然不及同浓度的氢氟酸类蚀刻液的蚀刻速度，但具有比例如，以往的磷酸、硫酸、盐酸类的蚀刻液的蚀刻速度快得多的蚀刻速度，并且，对于钛的选择性蚀刻是有效的。即，氟硅酸是氢氟酸和硅或氧化硅反应生成的物质，对于硅或硅酸类玻璃是非活性的，但对于钛具有充分的蚀刻性能，并且对于硅基板或硅酸类玻璃基板上的钛的蚀刻具有充分的选择性。

解决问题的方法

本发明是基于以上发现完成的，本发明的含钛层用蚀刻液是蚀刻形成在硅基板或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的蚀刻液，并且含有氟硅酸。

另外，本发明的含钛层用蚀刻液是蚀刻以钛氮化物和/或钛氧氮化物为主要成分的含钛层的蚀刻液，并含有氟硅酸以及氧化剂。

本发明的含钛层的蚀刻方法是通过蚀刻液蚀刻形成在硅基板或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层的方法，作为蚀刻液，使用上述的含钛层用蚀刻液。

发明效果

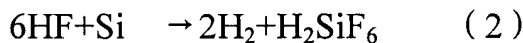
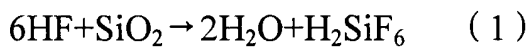
按照本发明，可以以快的蚀刻速度并且不侵蚀基板地选择性地蚀刻硅基板或硅酸类玻璃基板上含钛层。

实施发明的最佳方案

对本发明的实施方案进行说明。首先，对含钛层用蚀刻液进行阐述。另外，本发明的蚀刻液是将以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的1种或2种或2种以上为主要成分的含钛层为蚀刻对象的蚀刻液。这里，所谓“主要成分”是指层中的含量为50~100重量%。作为这样的“含钛层”可以举出，钛层、钛氧化物层、钛和钛氧化物的混合层、钛氮化物层、钛氧化物和钛氮化物的混合层、钛和钛氮化物和混合层、钛氧氮化物等。下面，为说明方便，有时将构成含钛层的钛、钛氧化物、钛氮化物、钛氧氮化物或它们的混合物总称为“钛”。

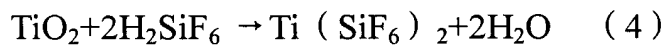
作为蚀刻液的有效成分使用的氟硅酸通常按照以下的反应式来制造。

[化1]



并且，在氟硅酸水溶液中，按照以下反应式溶解钛，进行蚀刻。

[化2]



在反应式(1)和(2)中，氢氟酸和Si、SiO₂发生可逆反应。在氢氟酸溶液中，Si、SiO₂如果为过量条件，则HF被完全消耗，氟硅酸溶解于水中，作为强酸发挥功能。即，在水中，H₂SiF₆以H⁺和SiF₆²⁻的形态解离，在这一点上，与BHF(氢氟酸/氟化铵水溶液)中的F⁻离子的解离完全不同。

但是，虽然依赖于其浓度，但氟硅酸水溶液温度上升到60℃或60℃以上时，氟硅酸自身发生分解，产生HF(氟化氢气体)和SiF₄(氟化硅气体)。并且，SiF₄迅速与水发生反应，生成SiO₂，SiO₂在水溶液中析出。因此，氟硅酸水溶液在高浓度条件或高温条件这样的苛刻条件下不能使用，但除苛刻条件以外，虽然与氢氟酸的作用不同，但是，通过SiF₆²⁻离子，可以得到与氢氟酸同样的钛的选择性蚀刻功能。

另一方面，钛在酸的存在下在还原氛围气体区域中由于离子化而存在溶解溶胶。作为反应式(3)的氧供给源，用空气中的氧就可以充分发挥作用，但通过适当添加作为氧化剂的硝酸或过氧化氢，可以调节蚀刻速度。

如反应式(3)以及(4)所示，钛一旦成为氧化物，之后用酸等溶解的蚀刻流程图中示出，在蚀刻中，必须经过氧化物的形态溶解，因此，在本发

明中，不仅钛单质，对于钛氧化物的单体也可以用氟硅酸溶解，并可以进行蚀刻。作为钛氧化物，从白色的二氧化钛到称为钛黑的低价氧化钛(Ti_xO_{2x-1} : X为1或1以上的整数)化合物，都可以通过本发明的蚀刻液进行蚀刻。

从反应式(1)、(2)、(3)以及(4)中可知，氟硅酸对于硅基板或硅酸类玻璃基板是非活性的，而对于钛却显示活性，因此，可以进行钛的选择性蚀刻。

如上所述，本发明的含钛层用蚀刻液，如上所述，也可以含有氧化剂，通过氧化剂可以调节蚀刻速度。作为该氧化剂，优选硝酸或过氧化氢。

特别是，氮化钛材料、钛氧氮化钛材料由于比钛或钛氧化材料坚固，因此通常优选同时使用氧化剂。即，钛氮化物、钛氧氮化物在氧化剂的作用下放出氮，钛氧化物作为中间物质生成，该钛氧化物溶解在氟硅酸中进行蚀刻。因此，在钛氮化物、钛氧氮化物的场合，可以用本发明的蚀刻液与钛氧化物的场合完全一样地进行蚀刻。

另外，本发明的含钛层用蚀刻液还可以含有从醇类、二醇类、有机酸类以及表面活性剂，优选碳原子数为4或4以下的醇类、碳原子数为4或4以下的二醇类、碳原子数为4或4以下的有机酸类、阴离子类表面活性剂以及非离子类表面活性剂中选择出的至少1种。通过含有它们，可以降低蚀刻液的表面张力，提高微细部分的蚀刻性，另外，可以得到防止后述的侧面蚀刻等的功能。

下面，详细地说明本发明的含钛层用蚀刻液。本发明的含钛层用蚀刻液是含有氟硅酸的液体，通常为氟硅酸水溶液。已知，该氟硅酸水溶液中的氟硅酸浓度为0.1~40重量%的范围时，氟硅酸的浓度对钛的蚀刻速度具有一次函数的关系。并且，氟硅酸水溶液的氟硅酸浓度即使超过20重量%也没有任何损害，但氟硅酸浓度超过50重量%时，由于氟硅酸的分解等含钛层用蚀刻液变得不稳定。另外，氟硅酸水溶液可以容易地制成40重量%或40重量%浓度以下的水溶液。因此，氟硅酸水溶液中的氟硅酸浓度通常为0.1~50重量%，优选1~40重量%，更加优选1~20重量%的范围。另外，氟硅酸浓度不足0.1重量%时，不能得到充分的蚀刻速度。

除了蚀刻钛氮化物或钛氧氮化物的场合，如上所述，为调整蚀刻速度，还可以向含钛层用蚀刻液中添加氧化剂。含钛层用蚀刻液中的氧化剂浓度依赖于使用的氧化剂的种类。例如，使用硝酸作为氧化剂时，含钛层用蚀刻液

中的硝酸浓度通常为 20 重量%或 20 重量%以下, 优选 10 重量%或 10 重量%以下。另外, 使用过氧化氢时, 含钛层用蚀刻液中的过氧化氢浓度通常为 10 重量%或 10 重量%以下, 优选 5 重量%或 5 重量%以下, 更加优选 3 重量%或 3 重量%以下。添加氧化剂时, 其浓度的下限值没有特别的限制, 但通常为 0.1 重量%。不足 0.1 重量%时, 不能表现出蚀刻速度的提高效果。另外, 在本发明中, 即使不添加氧化剂多数场合也可以得到充分的蚀刻速度。反倒是氧化剂浓度过高时, 在钛的表面形成坚固的氧化皮膜层, 形成的氧化膜的溶解需要时间, 其结果, 有可能损害后述的功能剂的功能。因此, 使用氧化剂时, 优选以低浓度使用。

另一方面, 蚀刻钛氮化物或钛氧氮化物时, 有必要将氮化物或氧氮化物转变为氧化物, 因此优选使用氧化剂。例如, 在使用硝酸作为氧化剂时, 含钛层用蚀刻液中的硝酸浓度的下限值通常为 10 重量%, 优选 20 重量%, 其上限值通常为 50 重量%, 优选 40 重量%。另外, 使用过氧化氢时, 含钛层用蚀刻液中的过氧化氢浓度的下限值通常为 5 重量%, 优选 10 重量%, 其上限值通常为 20 重量%, 优选 15 重量%。

通常, 蚀刻液的基本成分优选能溶解金属氧化物的配位化合物或酸和能氧化处理金属的氧化剂和用于将液体导入到微细部分的具有可以降低蚀刻液的表面张力等的功能的功能剂的混合体系。作为添加的功能剂, 通常从有机羧酸类的有机酸类、醇类、二醇类以及表面活性剂中选择。蚀刻液中的氧化剂的强度强时, 功能剂由于氧化剂而变质或劣化, 大多会丧失其功能, 通常, 功能剂的选择余地少。

因此, 作为功能剂, 大多只能使用相当于氧化生成物的有机酸类。但是, 如上所述, 通过使用氟硅酸的本发明的含钛层蚀刻液进行钛或钛氧化物的蚀刻时, 由于可以几乎不需要氧化剂或添加少量的氧化剂, 因此, 作为功能剂, 只要是可以溶解于氟硅酸水溶液、具有降低蚀刻液表面张力或接触角的功能、并且发挥可以将亲水类蚀刻液侵入夹在微细加工处理的疏水性抗蚀膜的间隙部分的功能的物质即可, 没有特别的限制, 可以举出。例如, 醇类、二醇类、有机酸类、表面活性剂等水溶性的化合物等。

这里, 作为钛氮化物和/或钛氧氮化物的蚀刻液, 如上所述, 由于使用规定量的氧化剂, 作为功能剂, 可以举出有机酸类, 具体地, 可以使用醋酸、甲磺酸、草酸等。

作为本发明的含钛层用蚀刻液中的添加的功能剂的醇类，通常可以举出，碳原子数为4或4以下，优选碳原子数为1~4的醇类，例如，可以举出，甲醇、乙醇、丙醇等。作为二醇类，通常可以举出，碳原子数为4或4以下，优选碳原子数为2~4的二醇类，例如，乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、它们的水溶性二醇醚类等。另外，作为酸类，通常可以举出，碳原子数为4或4以下，优选碳原子数1~4的有机羧酸，例如，作为一元酸，可以举出，甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等，作为二元酸，可以举出，草酸、丙二酸、柠檬酸、琥珀酸、戊二酸、苹果酸等。

作为表面活性剂，优选阴离子类表面活性剂以及非离子类表面活性剂，例如，作为阴离子类表面活性剂，可以举出苯磺酸十二烷酯，作为非离子类表面活性剂，可以举出聚氧化乙二醇醚类等。这些表面活性剂在含钛层用蚀刻液中的浓度的上限值通常为500重量ppm，优选200重量ppm，其下限值通常为10重量ppm。表面活性剂的浓度过多时，由于引起发泡，因此不优选，另外，表面活性剂的浓度不足10重量ppm时，不能表现出作为功能剂的效能。这些功能剂可以单独使用1种，另外，也可以通常2种或2种以上的混合物添加。

下面，对于这样的功能剂的进一步的效果进行说明。钛的电阻大，不适合布线材料，但对硅基板或硅酸类玻璃基板的密合性高，因此，作为对基板的密合性差的金属布线材料的衬底金属材料使用的例子较多。并且，采用在钛衬底层上形成含有其他金属材料的布线图案的叠层构造。在这种情况下，在基板上通过作为衬底层的钛层形成作为布线层的金属层，在此之上，再设置抗蚀图案，进行布线材料（以下，有时称为“上部金属”）的蚀刻后，进行钛层（以下有时称为“下部Ti”）的蚀刻。

作为直接形成在硅基板或硅酸类玻璃基板上时不能得到充分的密合性而剥离的布线金属材料，有Pt、Au、Ag、Cu、Pd等。可是，用其他蚀刻液蚀刻用抗蚀图案覆盖的上部金属，下部Ti露出后，通过本发明的含钛层用蚀刻液，可以将上部金属作为掩模图案蚀刻下部Ti。

此时，在上部金属和下部Ti不同的金属的叠层体系中，蚀刻液同时接触两种金属，因此，氧化电位低（离子化倾向大）的金属与单膜的情况比较，引起蚀刻速度加快的现象，例如，上部金属为Au时，Au的离子化电位为+1.6V，与此相对，Ti衬底层的离子化电位为-1.6V，Ti和Au的电位差为3.2V，

非常大。这样，电位差大，蚀刻时会极化，氧化电位高的部分成为阴极，氧化电位低的衬底金属以受到阳极氧化的形态而被电蚀。对于 Au，电位差大，在蚀刻速度容易加快 Ti 中，在上部 Au 的金属掩模下，进行下部 Ti 的侧向蚀刻，与单层相比，在叠层中，对于膜厚，侧向蚀刻速度通常会加快 50~100 倍。例如，在蚀刻厚度为 0.1 μm 的下部 Ti 的期间，有可能引起 5~10 μm 的侧向蚀刻（抗蚀膜间隙侧方向蚀刻）的现象。

上述的功能剂也可以发挥防止这样的问题的效果。即，在本发明的含钛层用蚀刻液中，在可以溶解氟硅酸的范围内，当提高功能剂浓度时，相应地，水分浓度下降。但是，水分浓度下降时，氢气产生的过电压变高，其结果，难以引起叠层金属间的电子移动，外表上的电蚀作用变小。侧向蚀刻被抑制。因此，能够控制水分浓度对于功能剂的选定也是重要的，通过用氟硅酸溶解钛，考虑对生成的钛盐的溶解度也是重要的。

另外，形成抗蚀图案时，由于有时抗蚀剂溶解于功能剂中，因此，有抗蚀剂时，有时添加作为功能剂的醇类受到限制。但是，抗蚀图案对于上述叠层结构的上部金属的蚀刻是必要的，但下部 Ti 的蚀刻时，上部金属不一定必须为金属掩模。因此，只要是即使在钛的蚀刻的同时，也可以除去抗蚀膜的情况，也可以使用醇类功能剂。

这样，通过使用功能剂，可以得到蚀刻液的表面张力降低、防止侧向蚀刻等效果。本发明的含钛层用蚀刻液中的表面活性剂以外的功能剂浓度，根据使用的功能剂的种类、要求性能而不同，但通常为 5~90 重量%，优选 40~80 重量%的范围。

本发明的含钛层用蚀刻液含有氟硅酸和视需要添加的上述的氧化剂和/或功能剂，优选其余部分实质上由水构成。对于蚀刻液中的粒子，由于伴随着基板上的图案尺寸微细化而有可能损害均匀蚀刻，因此优选除去，具体地，粒径为 0.5 μm 或 0.5 μm 以上的微粒数通常为 1000 个/ml 或 1000 个/ml 以下。除去蚀刻液的微粒可以通过例如，将制造的蚀刻液经由精密过滤器过滤来进行。此时，过滤的方式可以是一次通过式，但从微粒的除去效率的观点来看，更加优选循环式。

下面，示出对于每个蚀刻对象的本发明的含钛层用蚀刻液的优选组成，但本发明的含钛层用蚀刻液并不受到下列组成的任何限定。

<钛和钛氧化物用蚀刻液>

氟硅酸：通常为 0.1~40 重量%；

氧化剂：通常为 20 重量%或 20 重量%以下，优选 10 重量%或 10 重量%以下；

功能剂：通常为 90 重量%或 90 重量%以下，优选 80 重量%或 80 重量%以下。

<钛氮化物以及钛氧氮化物用蚀刻液>

氟硅酸：通常为 0.1~40 重量%；

氧化剂：通常为 10~50 重量%，优选 20~40 重量%；

功能剂：醋酸或甲磺酸的场合，通常为 30 重量%或 30 重量%以下，优选 20 重量%或 20 重量%以下。

本发明的含钛层的蚀刻方法包括使用含钛层用蚀刻液蚀刻硅基板或硅酸类玻璃基板上的含钛层。即，本发明的含钛层的蚀刻方法特别适合在基板上的含钛层上形成由钛以外的金属，优选铂、金、银、铜以及钯中的至少 1 种构成的图案的基板上的含钛层的蚀刻，保留含钛层上的金属图案，并且可以不侵蚀基板地有效地仅将金属图案间露出的含钛层蚀刻除去。

此时，蚀刻温度没有特别的限制，虽然常温容易使用，但提高温度可以使钛和蚀刻液的反应活性变高。但是，将温度提高到超过 60℃ 的高温时，如上所述，引起氟硅酸的分解。因此，蚀刻温度的上限值通常为 60℃，优选 50℃。蚀刻时的压力由于不会特别影响蚀刻性能，因此通常为常压。

作为蚀刻方式，可以合适地采用任意以往已知的方法，通常地，可以举出间歇浸渍方式或喷射方式等。另外，蚀刻方式对蚀刻性能没有特别的影响。蚀刻处理中，搅拌蚀刻液是优选的方案，另外，摇动蚀刻液中的处理基板也是优选方案。

另外，按照本发明进行蚀刻处理的硅基板或硅酸类玻璃基板上的含钛层的厚度没有特别的限制，但作为上述的衬底金属层的含钛层的厚度通常为 0.05~0.2 μm 左右。另外，这样的衬底含钛层上的金属布线材料层的厚度通常为 0.05~0.5 μm 左右。

实施例

下面，通过实施例更加详细地说明本发明，但本发明只要不超出其要点，则不受下面的实施例限定。

实施例 1:

将在 8B 硅晶片上形成 0.08 μm 厚的热氧化被膜的部件切断为长方形 (1cm \times 5cm 片) 作为硅试验片。另外, 将在形成了 0.08 μm 厚的该热氧化皮膜的 8B 硅晶片上通过溅射以 0.1 μm 的厚度成膜钛层的部件同样地切断为长方形, 作为蚀刻速度测定用钛试验片。该钛试验片用 SEM 观察, 钛层牢固地密合于硅热氧化膜上, 不能机械剥离, 与铬层的密合性完全相同。

制造这些试验片之后, 在 100ml 容量的 2 个烧杯中, 分别加入 50ml 不添加任何其他添加物的 15 重量%氟硅酸水溶液, 用搅拌机搅拌, 调整温度恒定为 50 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将试验片浸渍在氟硅酸水溶液中地悬吊并安装钛试验片和硅试验片。对于钛试验片, 测定用目视观察直到钛膜消失的时间的方法来研究蚀刻速度。另一方面, 对于硅试验片, 由于不能目视测定, 因此采用光干涉膜厚计来测定, 从计算膜厚减少分数的斜率求出蚀刻速度。钛的蚀刻速度和氧化硅的蚀刻速度的测定结果示于表 1。

比较例 1

在实施例 1 中, 除使用 80 重量%的浓硫酸水溶液代替作为蚀刻液的氟硅酸水溶液以外, 与实施例 1 同样地, 研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。结果示于表 1。

比较例 2

在实施例 1 中, 除使用 35 重量%的浓盐酸水溶液代替作为蚀刻液的氟硅酸水溶液以外, 与实施例 1 同样地, 研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。结果示于表 1。

比较例 3

在实施例 1 中, 除使用特氟隆 (テフロン) (注册商标) 制造的烧杯, 并使用 1 重量%的氢氟酸水溶液代替作为蚀刻液的氟硅酸水溶液以外, 与实施例 1 同样地, 研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。结果示于表 1。

[表 1]

	蚀刻液				蚀刻速度(nm/分)	
	蚀刻液成分		水浓度(重量 %)(计算值)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	钛	氧化硅
	种类	浓度(重量%)				
实施例 1	氟硅酸	15	85	50	3500	13
比较例 1	硫酸	80	20	50	264	1
比较例 2	盐酸	35	65	50	160	1
比较例 3	氢氟酸	1	99	50	2500	160

从表 1 可以得知,如果是含有氟硅酸的含钛层用蚀刻液,则几乎不会侵蚀硅基板,而是选择性地仅蚀刻钛层,而且,蚀刻速度非常快。

实施例 2

在 8B 硅晶片上形成厚度 $0.08\ \mu\text{m}$ 的热氧化被膜,在其上通过溅射成膜厚度为 $0.10\ \mu\text{m}$ 的钛膜,保持溅射的钛面不接触空气,接着,在其上通过溅射叠层成膜厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的金膜。在该叠层膜上,再附着抗蚀膜,从而准备形成图案的试验片。即,制成由硅基板/二氧化膜层/钛层/金层/图案抗蚀层构成的叠层试验片(1)。

在 100ml 容量的烧杯中,首先,为了蚀刻金层,加入 50ml 作为金蚀刻液的碘 3 重量%、碘化钾 9 重量%的水溶液,用搅拌机进行搅拌,将温度设定为恒定在 25°C ,并悬吊设置该叠层片(1)并使之浸渍。蚀刻直到目视观察抗蚀膜空隙间的金色消失,蚀刻除去抗蚀膜空隙间的金部分。此时,可以目视确认钛层完全没有被该蚀刻液蚀刻,而且从叠层膜纵向截面的面的 SEM 照片中的厚度测定也可确认钛层未被蚀刻。使用除去金后的叠层试验片(1)(称为试验片(2)),接着在 100ml 容量的烧杯中加入不添加任何其他添加物的 20 重量%的氟硅酸水溶液 50ml,用搅拌机进行搅拌,设定温度为恒定在 25°C ,以试验片浸渍在该水溶液中的方式将该试验片(2)悬吊并设置在上述水溶液中,进行钛层部分的蚀刻。当可以用目视观察确认抗蚀膜空隙间的钛膜消失并确认到下面的氧化膜层(有色)时,停止蚀刻,对叠层膜进行纵向截面的 SEM 照片观察,求出以下的计算值。

即,尽管金属成为金属掩膜,但仍可确认衬底钛层的侧方向的侧向蚀刻进行,在求得钛层的膜厚方向的蚀刻速度的同时,求出侧向蚀刻速度相对于该膜厚方向的蚀刻速度的比例作为侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表 2。此时,虽然在实施例 1 中也确认到了,但从厚度检查来看,仅钛层被侵蚀蚀刻,而与实施例 1 相比,有时温度下降,但没有确认到二氧化膜的侵蚀。

实施例 3

在实施例 2 中,除使用氟硅酸 20 重量%、丙二醇 55 重量%、水 25 重量%的水溶液作为钛层的蚀刻液以外,与实施例 2 同样地进行蚀刻,求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表 2。

实施例 4

在实施例 2 中,除使用氟硅酸 10 重量%、丙二醇 77 重量%、水 13 重

量%的水溶液作为钛层的蚀刻液以外，与实施例2同样地进行蚀刻，求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表2。

[表2]

	蚀刻液			钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类	
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比
	氟硅酸	丙二醇					
实施例2	20	0	80	25	240	17	金
实施例3	20	55	25	25	100	18	金
实施例4	10	77	13	25	46	3	金

(注)*: 任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为0nm/分。

由表2可知，在钛层上形成金层，并蚀刻金层，接着，用氟硅酸水溶液蚀刻钛层时，进行相对于厚度约17倍的侧向蚀刻(实施例2、3)，但通过调整功能剂的配合，可以将相对于该钛层的厚度的侧向蚀刻抑制为3倍(实施例4)。另外，金层不会被氟硅酸蚀刻。

实施例5

在实施例1中，除形成钛氮化物层来代替钛层，并且使用氟硅酸15重量%、硝酸23重量%的水溶液作为蚀刻液以外，与实施例1同样地，研究钛氮化物层和氧化硅的各蚀刻速度。其结果示于表3。

[表3]

	蚀刻液			蚀刻速度(nm/分)		
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	钛氮化物	氧化硅
	氟硅酸	硝酸				
实施例5	15	23	62	50	34	13

由表3可知，按照本发明的蚀刻液，钛氮化物和氧化硅和蚀刻速度虽然没有实施例1那样的差别，但也显著地表现出来，可以对钛氮化物层选择性地蚀刻。

实施例6、7

在实施例2和4中，除在钛层上形成银层以代替金层，并且使用磷酸44重量%、硝酸5重量%、乙酸30重量%的混合酸水溶液作为银蚀刻液来代替金蚀刻液以外，分别与实施例2(实施例6)、实施例4(实施例7)完全相同地进行钛层的蚀刻，同样地，求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表4。

[表 4]

	蚀刻液			钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类	
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比
	氟硅酸	丙二醇					
实施例 6	20	0	80	25	130	6	银
实施例 7	10	77	13	25	38	2	银

(注)*: 任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为 0nm/分。

由表 4 可以确认, 与实施例 2 的金层的情况同样, 由于在银和钛这样的不同种金属之间引起电蚀, 因此产生侧向蚀刻, 但通过在蚀刻液中大量添加丙二醇可以抑制侧向蚀刻。另外, 银层在没有氧化剂的氟硅酸中不会被蚀刻。

实施例 8、9

在实施例 2 和 4 中, 除在钛层上形成铜层以代替金层, 并且使用含有草酸铵 3 重量%和过氧化氢 0.5 重量%的水溶液作为铜蚀刻液来代替金蚀刻液以外, 分别与实施例 2 (实施例 8)、实施例 4 (实施例 9) 完全相同地进行钛层的蚀刻, 同样地, 求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表 5。

[表 5]

	蚀刻液			钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类	
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比
	氟硅酸	丙二醇					
实施例 8	20	0	80	25	130	4	铜
实施例 9	10	77	13	25	36	1	铜

(注)*: 任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为 0nm/分。

由表 5 可以确认, 与实施例 2 的金层的情况同样, 由于在铜和钛这样的不同种金属之间引起电蚀, 因此产生侧向蚀刻, 但通过在蚀刻液中大量添加丙二醇可以抑制侧向蚀刻。另外, 铜层在没有氧化剂的氟硅酸中不会被蚀刻。

实施例 10、11

在实施例 2 和 4 中, 除在钛层上形成铂层以代替金层, 并且使用硝酸 5 重量%、盐酸 10 重量%的王水液作为铂蚀刻液来代替金蚀刻液以外, 分别与实施例 2 (实施例 10)、实施例 4 (实施例 11) 完全相同地进行钛层的蚀刻, 同样地, 求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表 6。

[表 6]

	蚀刻液			钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类	
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比
	氟硅酸	丙二醇					
实施例 10	20	0	80	25	220	11	铂
实施例 11	10	77	13	25	42	3	铂

(注)*: 任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为 0nm/分。

由表 6 可以确认, 与实施例 2 的金层的情况同样, 由于在铂和钛这样的不同种金属之间引起电蚀, 因此产生侧向蚀刻, 但通过在蚀刻液中大量添加丙二醇可以抑制侧向蚀刻。另外, 铂层在没有氧化剂的氟硅酸中不会被蚀刻。

实施例 12、13

在实施例 2 和 4 中, 除在钛层上形成钯(Pd)层以代替金层, 并且使用硝酸 5 重量%、盐酸 10 重量%的王水液作为钯蚀刻液来代替金蚀刻液以外, 分别与实施例 2 (实施例 12)、实施例 4 (实施例 13) 完全相同地进行钛层的蚀刻, 同样地, 求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表 7。

[表 7]

	蚀刻液			钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类	
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比
	氟硅酸	丙二醇					
实施例 12	20	0	80	25	200	9	Pd
实施例 13	10	77	13	25	40	2	Pd

(注)*: 任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为 0nm/分。

由表 7 可以确认, 与实施例 2 的金层的情况同样, 由于在钯和钛这样的不同种金属之间引起电蚀, 因此产生侧向蚀刻, 但通过在蚀刻液中大量添加丙二醇可以抑制侧向蚀刻。另外, 钯层在没有氧化剂的氟硅酸中不会被蚀刻。

实施例 14

通过溅射在液晶用硅酸类玻璃上成膜厚度为 0.10 μm 的钛膜, 在其上涂布阳型酚醛清漆类抗蚀膜并照射紫外线, 由此形成图案, 用碱剂除去未曝光部(可溶部)之后, 在空气存在下, 于 130°C 下进行后烘烤加热处理。由此在从抗蚀固化膜的开口部露出的钛部分的表面上形成钛氧化层。

除使用这样形成了钛氧化物层的试验片和硅酸类玻璃的试验片作为实

验片以外,与实施例1同样地研究氧化钛的蚀刻速度和硅酸类玻璃的蚀刻速度。结果示于表8。

[表8]

	蚀刻液				蚀刻速度(nm/分)	
	蚀刻液成分		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	钛氮化物	硅酸类玻璃
	种类	浓度(重量%)				
实施例14	氟硅酸	15	85	50	3200	30

如表8所示,与实施例1中的钛蚀刻速度相比,氧化钛的蚀刻速度稍慢,但可以以充分的速度进行蚀刻。另一方面,硅酸类玻璃几乎不被蚀刻,与硅晶片上的氧化硅膜的蚀刻性能等同。因此,在钛氧化物层中,虽然蚀刻速度稍有下降,玻璃层的蚀刻速度上升,但可以获得玻璃层和氧化钛层之间充分的蚀刻速度差,也可以确认到蚀刻液对于氧化钛的选择性。

实施例15

在实施例2中,除使用氟硅酸20重量%和乙酸10重量%的蚀刻液作为钛的蚀刻液以外,与实施例2同样地进行蚀刻,求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚蚀刻比。结果示于表9。

[表9]

	蚀刻液				钛层的蚀刻速度*		钛层上的金属种类
	蚀刻液成分浓度(重量%)		水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	膜厚方向(nm/分)	侧向/膜厚的蚀刻比	
	氟硅酸	乙酸					
实施例15	20	10	70	25	600	7	金

(注)*:任一情况下氧化硅的蚀刻速度均为0nm/分。

如表9所示,通过使用含有醋酸的蚀刻液,钛的蚀刻速度提高,另一方面,侧向蚀刻有变小的倾向。该蚀刻速度的上升可以认为是由于乙酸带来的浸润性改善效果和酸强度提高效果所致,但没有详细的理论说明。另外,对于氧化硅等的蚀刻性没有变化。

实施例16

在实施例15中,除了使用氟硅酸20重量%、硝酸10重量%的蚀刻液作为钛的蚀刻液以外,同样地求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚比。结果示于表10。另外,采用以在该基板(硅基板/硅氧化膜/金层/图案抗蚀层)上已经除去金的实施例方法除去钛部分的基板,在抗蚀图案残余膜的间隙部分露出硅氧化膜的部分,使用纳米规格(ナノスペック)非接触型光干涉膜厚测定装置(ナノメトリックス公司制造L-6100),以氧化硅部分的

原基准膜厚为基准，求出测定处理后的膜厚，由此，计算出氧化硅部分的侵蚀部分，由其研究氧化硅的蚀刻速度。结果同时记于表 10。

实施例 17

在实施例 15 中，使用氟硅酸 20 重量%、过氧化氢 3 重量%的蚀刻液作为钛的蚀刻液以外，同样地求出钛层的膜厚方向的蚀刻速度和侧向/膜厚比。结果示于表 10。另外，采用以在该基板(硅基板/硅氧化膜/金层/图案抗蚀层)上已经除去金的实施例方法除去钛部分的基板，在抗蚀图案残余膜的间隙部分露出硅氧化膜的部分，使用纳米规格(ナノスペック)非接触型光干涉膜厚测定装置(ナノメトリックス社制 L-6100)，以氧化硅部分的原基准膜厚为基准，求出测定处理后的膜厚，由此，计算出氧化硅部分的侵蚀部分，由其研究氧化硅的蚀刻速度。结果同时记于表 10。

[表 10]

	蚀刻液				蚀刻速度(nm/分)		侧向/膜厚的蚀刻比	
	蚀刻液成分			水浓度(重量%)(计算值)	温度(°C)	钛		氧化硅
	氟硅酸浓度(重量%)	氧化剂						
种类		浓度(重量%)						
实施例 16	20	硝酸	10	70	25	600	2	7
实施例 17	20	过氧化氢	3	77	25	200	2	13

如表 10 所示，在使用硝酸的实施例 16 中，钛的蚀刻速度提高，侧向蚀刻有变小的倾向。对于该效果，一种观点认为是通过硝酸带来的浸润性改善效果和酸强度提高效果使蚀刻速度提高，但没有详细的理论说明。对于氧化硅等的蚀刻性，在添加该程度的硝酸浓度和低温条件下没有变化。

另外，在实施例 17 中，钛的蚀刻速度有下降的倾向，侧向蚀刻有被抑制的倾向。可知，钛材料在氧化剂多的条件下会在表面上形成氧化被膜形成钝化态，如实施例 14 所示，在表面上形成氧化皮膜时，蚀刻速度下降，因此，该蚀刻速度的下降被认为是酸带来的除去效果和氧化皮膜的形成效果的相互作用所致。

实施例 18

在 8B 硅晶片上形成 0.08 μm 厚度的热氧化皮膜，并且，通过溅射以 0.1 μm 的厚度成膜钛层，在该钛层上涂布阳型酚醛清漆类抗蚀膜，通过紫外线照射形成设计了各种间隔的各种图案之后，用碱剂除去未曝光部分(可溶部

分), 然后, 在空气存在下在 130℃ 下进行后烘烤处理。将该基板切断为长方形, 作为试验片。在本实施例中, 不制成其他的不同种金属叠层膜的形式, 而是 Si 基板/氧化硅/钛/抗蚀膜的叠层结构。

使用氟硅酸 20 重量%水溶液(基本液)作为钛的蚀刻液时, 布线间隔变窄时, 由于抗蚀剂为疏水性且该液为亲水性, 因此浸润性差, 不能发挥本来的蚀刻性能, 外观上的蚀刻速度变慢。因此, 在窄布线的情况下, 为使蚀刻液可以浸透, 除使用在氟硅酸 20 重量%水溶液中添加 10 重量%的正丙醇的蚀刻液作为蚀刻液以外, 与实施例 1 同样地进行蚀刻处理, 与实施例 1 同样地, 研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。结果示于表 11。

另外, 添加 13 重量%或 13 重量%以上的正丙醇时, 确认到抗蚀膜溶解剥离。在本实施例中, 还确认到, 对于具有 15 μm 或 15 μm 以下的间隙间隔的布线, 蚀刻液顺利地进入, 达到基本液不能代替的性能水平。另外, 作为氧化剂的硝酸或过氧化氢共存于该蚀刻液时, 确认到正丙醇发生变质, 在该蚀刻液中由于不使用这些氧化剂, 因此, 蚀刻液是稳定的。

实施例 19

在实施例 18 中, 除使用将作为阴离子类表面活性剂的苯磺酸十二烷基酯(DBS) 200 重量 ppm 代替正丙醇添加在氟硅酸 20 重量%水溶液中的水溶液作为蚀刻液以外, 同样地进行蚀刻处理, 并且同样地研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。其结果示于表 11。

另外, DBS 添加 500 重量 ppm 或 500 重量 ppm 以上时, 发泡剧烈, 以 200 重量 ppm 添加时, 发泡有稍微减少的趋势。在本实施例中, 还确认到, 对于具有 15 μm 或 15 μm 以下的间隙间隔的布线, 蚀刻液顺利地进入, 达到基本液不能取代的性能水平。另外, 作为氧化剂的硝酸或过氧化氢共存于该蚀刻液时, 确认到 DBS 被氧化, 随时间推移而失去效力, 在该蚀刻液中, 由于不添加这些氧化剂, 因此没有问题。

实施例 20

在实施例 19 中, 除使用将作为非离子类表面活性剂的聚氧化乙二醇烷基醚(POEG) 200 重量 ppm 代替阴离子类表面活性剂 DBS 添加在氟硅酸 20 重量%水溶液中的水溶液以外, 同样地进行蚀刻处理, 并且同样地研究钛和氧化硅的各蚀刻速度。其结果示于表 11。

另外, POEG 添加 500 重量 ppm 或 500 重量 ppm 以上时, 发泡剧烈,

以 200 重量 ppm 添加时, 发泡有稍微减少的趋势。并确认到, 在本实施例中, 对于具有 15 μm 或 15 μm 以下的间隙间隔的布线, 蚀刻液顺利地进入, 达到基本液不能取代的性能水平。另外, 作为氧化剂的硝酸或过氧化氢共存于该蚀刻液时, 确认到 POEG 被氧化, 随时间推移而失去效力, 在该蚀刻液中, 由于不添加这些氧化剂, 因此没有问题。

[表 11]

	蚀刻液					蚀刻速度(nm/分)		
	蚀刻液成分			水浓度 (重量 %)(计算 值)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	钛	氧化硅	
	氟硅酸 浓度(重 量%)	正丙 醇(重 量%)	表面活性剂 (重量 ppm)					
DBS			POGE					
实施例 18	20	10	0	0	60	50	3000	0
实施例 19	20	0	200	0	79.98	50	3200	0
实施例 20	20	0	0	200	79.98	50	3100	0

按照本发明, 由于可以选择性地以快的蚀刻速度除去形成在硅基板或硅酸类玻璃基板上的以选自钛、钛氧化物、钛氮化物以及钛氧氮化物中的 1 种或 2 种或 2 种以上为主要成分的含钛层, 因此, 在对硅基板或硅酸类玻璃基板形成密合性差的铂、金、银、铜、钯等图案时, 使用钛层、钛氧化物层、钛氮化物层或钛氧氮化物层时, 也可以容易地对该钛类衬底层进行蚀刻加工。因此, 按照本发明, 可以使用钛、钛氧化物、钛氮化物或钛氧氮化物代替以往的铬衬底金属作为衬底金属, 其工业价值极大。