

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152091 A1

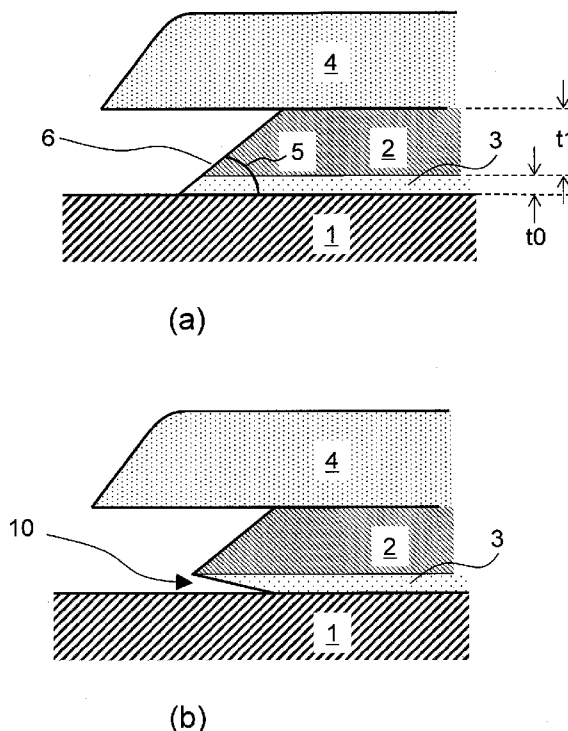
- (51) 国際特許分類:
C23F 1/18 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)
C23F 1/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001462
- (22) 国際出願日: 2016年3月15日(15.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-058223 2015年3月20日(20.03.2015) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 着能 真(CHAKUNO, Makoto). 鬼頭 佑典(KITO, Yusuke). 淵上 真一郎(FUCHIGAMI, Shinichirou). 小佐野 善秀(KOSANO, Yoshihide).
- (74) 代理人: 廣幸 正樹(HIROKOH, Masaki); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: ETCHING LIQUID FOR MULTILAYER FILM, ETCHING CONCENTRATE, AND ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: 多層膜用エッチング液とエッチング濃縮液およびエッチング方法

[図1]



(57) Abstract: When an etching liquid for etching, with a single liquid, a multilayer film formed of a copper layer and a molybdenum layer is to be used in mass production, it is important that the post-etching cross-sectional shape of the edge meets the morphological demand of having a forward tapered shape without any undercuts and that a precipitate does not develop in the etching liquid. This etching liquid for multilayer films including a copper layer and a molybdenum layer contains hydrogen peroxide, an inorganic acid, an acidic organic acid, a neutral organic acid, an amine compound, and a hydrogen peroxide decomposition inhibitor. Since the etching liquid does not contain an azole compound, the etching liquid does not generate a reactant with hydrogen peroxide and a precipitate is not produced in the etching liquid. In addition, the cross-sectional shape of the edge after the etching can be formed in a preferable forward tapered shape. Furthermore, since the etching liquid also does not contain a phosphorus compound or a fluorine compound, the etching liquid has a small environmental load upon being discarded.

(57) 要約:

[続葉有]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

銅層とモリブデン層の多層膜を 1 液でエッチングするエッチング液においては、エッチング後のエッジの断面形状が、アンダーカットがなく順テーパになっているという形状的な要求とともに、エッチング液中に析出物が発生しない事が、量産時に用いられる際に重要となる。過酸化水素と、無機酸と、酸性有機酸と、中性有機酸と、アミン化合物と、過酸化水素分解抑制剤を含む銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液は、アゾール化合物を含まないため、過酸化水素との間で反応物を生成することがなく、エッチング液中に析出物は生じない。しかも、エッチング後のエッジの断面形状が、好ましい順テーパ形状にすることができる。さらに、リン化合物、フッ素化合物も含まないため、廃棄の際に環境負荷も軽い。

明 細 書

発明の名称：

多層膜用エッチング液とエッチング濃縮液およびエッチング方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶、有機EL等のフラットパネルディスプレイの配線用に用いられる銅層およびモリブデン層の多層膜をエッチングする際に用いる、多層膜用エッチング液とエッチング濃縮液およびエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶や有機EL (Electro-Luminescence) 等のフラットパネルディスプレイ (FPD) のTFT (Thin Film Transistor) は、配線材料としてアルミニウムが使用されてきた。近年、大画面で高精細度のFPDが普及し、使用される配線材料には、アルミニウムよりも低抵抗のものが求められた。そこで、近年アルミニウムより低抵抗である銅を配線材料として用いられるようになった。

[0003] 銅を配線材料として用いると、基板との間の接着力と、半導体基材への拡散という2つの問題が生じる。つまり、ゲート配線で用いる場合は、比較的基材への衝突エネルギーが大きいとされるスパッタリング法を用いても、ガラスなどの基板の間で接着力が十分でない場合がある。また、ソース・ドレイン配線で用いる場合は、付着した銅が下地となるシリコンへ拡散し、半導体の電气的設計値を変えてしまうという問題が生じる。

[0004] この問題を解決するため、現在では、基板や半導体基材上にモリブデン層を最初に形成しておき、その上に銅層を形成する多層構造が採用されている。

[0005] FPDの配線は、スパッタリング法で形成された多層膜をウェットエッチングによって形成される。大面積を一気に形成できるので、工程の短縮化が可能だからである。ここで、配線のウェットエッチングには、以下の点が重要とされている。

- (1) 加工精度が高く一様であること。
- (2) 加工後の配線断面が所定の角度の順テーパーであること。
- (3) エッチング液中に銅イオンが含まれることでエッチング性能が劣化しにくい（バスライフが長い）こと。
- (4) 析出物の発生が少ないこと。

[0006] 第1の項目である、加工精度が高く一様であることは、ウェットエッチングだけでなく、微小領域の加工を行う場合は、必須に求められる項目である。第2の項目である配線断面の形状は、大面積のFPDの配線を一括形成する際に、確実な配線形成を行うために必要な形状である。これは、銅層とモリブデン層の多層膜のエッチングされたエッジの部分が、基板から30～60度の順テーパーで形成できていれば、仮にエッチング不良が発生し、銅およびモリブデンのエッチングレートのバランスが異なってしまっても、製品品質を確保できるマージンを確保することができるからである。

[0007] 第3の項目は、エッチング液自体のライフの問題である。大面積の基板をエッチングするためには、大量のエッチング液が必要である。これらのエッチング液は、コストの観点からも、循環使用される。そのエッチング性能を維持できる期間（ライフ）ができるだけ長い方がコストは安くなる。

[0008] また第4の項目は、エッチング装置の維持のための問題だけでなく、製品の品質問題にも係る問題である。エッチングによって、析出物が発生すると、エッチング装置の配管詰まりを生じさせたり、エッチング液を散布するシャワーノズルの孔を詰まらせたりする。これらの現象は、エッチング装置の運転を停止する原因となり、コストの上昇につながる。また、析出物が、エッチング液を介して製品上に付着すると、ショートや断線の原因となり、製品の品質に直接係る問題となる。

[0009] 銅層とモリブデン層の多層膜のエッチング液に関しては、中性塩と有機酸の中から選択された少なくとも1つと過酸化水素を含むエッチング液の報告がある（特許文献1）。

[0010] また、過酸化水素と、有機酸と、リン酸塩と、第1添加剤として水溶性サ

イクリックアミン化合物と、第2添加剤としてアミノ基及びカルボキシル基のうちの一つを含む水溶性化合物と、フッ素化合物と、脱イオン水をそれぞれ所定量含む銅モリブデン膜のエッチング溶液が報告されている（特許文献2）。

[0011] また、過酸化水素と、有機酸と、トリアゾール系化合物と、フッ素化合物と、超純水を含むモリブデン／銅／窒化モリブデン多重膜配線用エッチング液の報告がある（特許文献3）。

[0012] さらに、（A）過酸化水素、（B）フッ素原子を含有しない無機酸、（C）コハク酸、グリコール酸、乳酸、マロン酸及びリンゴ酸から選ばれる少なくとも一種である有機酸、（D）炭素数2～10であり、かつアミノ基と水酸基とをその合計基数が二以上となるように有するアミン化合物、（E）5-アミノ-1H-テトラゾール、及び（F）過酸化水素安定剤を含み、pHが2.5～5である銅層及びモリブデン層を含む多層薄膜用エッチング液が報告されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2002-302780号公報（特許4282927号）
特許文献2：特開2004-193620号公報（特許4448322号）
特許文献3：特開2007-005790号公報（特許5111790号）
特許文献4：特許5051323号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 特許文献1は、過酸化水素と有機酸の混合液の場合に、過酸化水素の比率を調節すれば、銅とモリブデンを同時にエッチングできるという内容が開示されているだけで、具体的なエッチング液の組成については全く開示されていない。

[0015] 特許文献2、3は組成中にフッ素化合物が使用されている。したがって、

ガラス基板やシリコン基板をも、エッチングされてしまうという問題があるだけでなく、エッチング液の廃棄の際に環境負荷が大きくなるという問題も発生する。

[0016] 特許文献4は、銅層とモリブデン層の多層膜のエッチングを細部まで検討している。しかし、特許文献4のエッチング液の組成は、エッチング液中に析出物が大量に発生するという問題が発生する。

[0017] また、リン化合物やフッ素化合物をエッチング液の成分として用いると、エッチング液としての性能は求めやすくなる一方、廃棄の際に環境への負担が大きくなる。

[0018] また、過酸化水素は自己分解する。放置すると過酸化水素の割合が減少し、エッチングレートが大きく変化する。したがって、過酸化水素の分解をある程度に抑制しなければならない。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明は上記の課題に鑑みて想到されたものであり、[背景技術]で述べた配線のウェットエッチングに重要とされる点を満足する銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング液組成物を提供するものである。特に、エッチング液中に析出物が発生せず、また廃棄の際に環境への負荷も大きくならないエッチング液とその濃縮液およびエッチング方法を提供する。

[0020] より具体的に本発明に係る銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液は、
過酸化水素と、
無機酸と、
酸性有機酸と、
中性有機酸と、
アミン化合物と、
過酸化水素分解抑制剤を含むことを特徴とする。

[0021] また、本発明に係るエッチング液は、保存の際若しくは移送の際に嵩張らないように、濃縮液の状態で構成することができる。より具体的に本発明に

係る銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング濃縮液は、
無機酸と、
酸性有機酸と、
中性有機酸と、
アミン化合物と、
過酸化水素分解抑制剤と、
水を含むことを特徴とする。

[0022] また、本発明に係る銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング方法は、
、
無機酸と、
酸性有機酸と、
中性有機酸と、
アミン化合物と、
過酸化水素分解抑制剤と
水を含むエッチング濃縮液と水と過酸化水素を調合し多層膜用エッチング液を調合する工程と、
前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0023] 本発明に係るエッチング液は、エッチングされた配線の断面形状が順テーパーとなり、またオーバーエッチングをしても、その形状は維持される。また、過酸化水素と共に用いると析出物を生成するアゾール化合物を含まない構成であるので、エッチング液中に析出物の発生はなく、配管詰まりやシャワーノズルの孔つまりといった不具合が発生しない。したがって、エッチング装置の運転を析出物の発生を原因として停止させる必要がなく、安定した生産が可能となる。

[0024] また、本発明に係るエッチング濃縮液は、上記のエッチング液から過酸化水素と所定量の水を含まないので、嵩張らずまた継時変化もほとんど起こさ

ずに、保存若しくは移送することができる。また、エッチング濃縮液と過酸化水素を分けて取り扱えるので、使用によって成分濃度が変化したエッチング液の濃度調整を容易にできる。

[0025] また、本発明に係るエッチング方法は、上記のエッチング濃縮液と過酸化水素水を調合してエッチング液を調合し、被処理基板に接触させるので、安定した組成のエッチング液をいつでも調製することができ、形成された配線の断面は、順テーパーを有し、オーバーエッチングしてもテーパー角は好適な角度の範囲を維持したエッチングを行うことができる。

[0026] また、本発明に係るエッチング液は、リン化合物、塩素化合物、フッ素化合物、といった物質が含まれていないため、廃棄する際に環境への負荷が軽いという利点がある。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]エッチングで形成された配線の断面を表す概念図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下本発明に係るエッチング液について説明する。なお、以下の説明は本発明に係るエッチング液の一実施形態を示すものであり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、以下の実施形態および実施例は改変されてもよい。本発明に係るエッチング液は、エッチング液中に析出物が生じない点に特徴がある。後述する実施例でも示されるように、析出物の原因はアゾール化合物と過酸化水素の反応物であることが強く示唆された。そこで、本発明に係るエッチング液は、アゾール化合物を含まない。

[0029] また、環境負荷を軽減するため、リン化合物、フッ素化合物、塩素化合物も含まない。ただし、エッチング性能、製品品質に影響を及ぼさない若しくは、廃棄の際の環境負荷が各国で定められた基準以下になるような場合は、含んでいても良い。また、そのような量であれば、含んでいないと解釈してよい。

[0030] <過酸化水素>

銅のエッチングは、銅が酸化され、酸化銅（CuO）となり、無機酸によ

り溶解される。また、モリブデンのエッチングは、酸化され酸化モリブデン (MoO_3) になり、水に溶解する。過酸化水素は、銅とモリブデンを酸化する酸化剤として用いられる。過酸化水素は、エッチング液全量の 3.50 質量%以上 5.80 質量%以下が好ましい。なお、過酸化水素は「過水」とも言う。

[0031] <無機酸>

無機酸は、酸化された銅を溶解するために用いられる。ガラスやシリコンといった基板材料に影響を与えないため、またエッチング液の廃棄の際に環境負荷を軽減するために、リン化合物およびフッ素化合物は用いない。また、塩酸も用いない。硝酸、硫酸が好適に利用できる。無機酸は、エッチング液全量に対して、0.01 質量%以上 2.00 質量%以下、好ましくは 0.02 質量%以上 1.50 質量%以下の範囲で含ませる。

[0032] <有機酸>

有機酸成分は、主としてエッチングされた配線の断面のテーパ角度を調整する役目を負う。また、過酸化水素の分解を抑制する機能もある程度有すると考えられる。有機酸成分には酸性有機酸と中性有機酸との組み合わせを用いる。また、酸性有機酸および中性有機酸の両方を組み合わせてもよい。

[0033] 使用できる有機酸としては、炭素数 1～18 の脂肪族カルボン酸、炭素数 6～10 の芳香族カルボン酸のほか、炭素数 1～10 のアミノ酸などが好ましく挙げられる。

[0034] 炭素数 1～18 の脂肪族カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、グリコール酸、ジグリコール酸、ピルビン酸、マロン酸、酪酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、吉草酸、グルタル酸、イタコン酸、アジピン酸、カプロン酸、アジピン酸、クエン酸、プロパントリカルボン酸、trans-アコニット酸、エナン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが好ましく挙げられる。

[0035] 炭素数 6～10 の芳香族カルボン酸としては、安息香酸、サリチル酸、マ

ンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが好ましく挙げられる。

[0036] また、炭素数1～10のアミノ酸としては、カルバミン酸、アラニン、グリシン、アスパラギン、アスパラギン酸、サルコシン、セリン、グルタミン、グルタミン酸、4-アミノ酪酸、イミノジ酪酸、アルギニン、ロイシン、イソロイシン、ニトリロ三酢酸などが好ましく挙げられる。

[0037] 上記有機酸のなかでも、酸性有機酸としてグリコール酸、リンゴ酸が好適に利用できる。特にグリコール酸、リンゴ酸は、二種を同時に併用することで、好適な特性を得ることができる。なお、酸性有機酸は、エッチング液全量に対して1質量%以上7質量%以下含有させるのが好ましい。

[0038] また、グリコール酸、リンゴ酸を同時に用いる場合は、グリコール酸は、エッチング液全量に対して0.5質量%以上5.00質量%以下が好ましく、より好ましくは1.00質量%以上2.00質量%以下含有させるのがよい。また、リンゴ酸は、エッチング液全量に対して、0.10質量%以上1.00質量%以下が好ましく、より好ましくは0.50質量%以上0.80質量%以下含有させるのがよい。

[0039] また、中性有機酸として、グリシン、アラニン若しくは β アラニンが好適に利用できる。また、中性有機酸はエッチング液全量に対して、0.10質量%以上3.00質量%以下含有させるのが好ましい。

[0040] <アミン化合物>

アミン化合物は主としてエッチング液のpH調整を担う。アミン化合物としては、炭素数2～10のものが好適に利用できる。より具体的には、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、N-メチルエチレ

ンジアミン、N，N－ジメチルエチレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、N－エチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、トリエチルエチレンジアミン、1，2，3－トリアミノプロパン、ヒドラジン、トリス（2－アミノエチル）アミン、テトラ（アミノメチル）メタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、ジアザビスクロウンデセンなどのポリアミン；エタノールアミン、N－メチルエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルエタノールアミン、N－アミノエチルエタノールアミン、N－プロピルエタノールアミン、N－ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1－アミノ－2－プロパノール、N－メチルイソプロパノールアミン、N－エチルイソプロパノールアミン、N－プロピルイソプロパノールアミン、2－アミノプロパン－1－オール、N－メチル－2－アミノプロパン－1－オール、N－エチル－2－アミノプロパン－1－オール、1－アミノプロパン－3－オール、N－メチル－1－アミノプロパン－3－オール、N－エチル－1－アミノプロパン－3－オール、1－アミノブタン－2－オール、N－メチル－1－アミノブタン－2－オール、N－エチル－1－アミノブタン－2－オール、2－アミノブタン－1－オール、N－メチル－2－アミノブタン－1－オール、N－エチル－2－アミノブタン－1－オール、3－アミノブタン－1－オール、N－メチル－3－アミノブタン－1－オール、N－エチル－3－アミノブタン－1－オール、1－アミノブタン－4－オール、N－メチル－1－アミノブタン－4－オール、N－エチル－1－アミノブタン－4－オール、1－アミノ－2－メチルプロパン－2－オール、2－アミノ－2－メチルプロパン－1－オール、1－アミノペンタン－4－オール、2－アミノ－4－メチルペンタン－1－オール、2－アミノヘキサン－1－オール、3－アミノヘプタン－4－オール、1－アミノオクタン－2－オール、5－アミノオクタン－4－オール、1－アミノブタン－2，3－ジオール、2－アミノプロパン－1，3－ジオール、トリス（オキシメチル）アミノメタン、1

、2-ジアミノプロパン-3-オール、1,3-ジアミノプロパン-2-オール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ジグリコールアミンなどのアルカノールアミンが好ましく挙げられ、これらを単独で又は複数を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、1-アミノ-2-プロパノールが特に好ましい。また、アミン化合物はエッチング液全量に対して、0.50質量%以上2.00質量%以下含有させるのが好ましく、より好ましくは0.75質量%以上1.50質量%以下含有させるのがよい。

[0041] <過酸化水素分解抑制剤>

本発明に係るエッチング液では、酸化剤として過酸化水素を利用している。過酸化水素は、自己分解するため、その分解を抑制する分解抑制剤を添加する。エッチング液のライフを長くするためである。主たる過酸化水素分解抑制剤としては、フェニル尿素、アリル尿素、1,3-ジメチル尿素、チオ尿素などの尿素系過酸化水素安定剤のほか、フェニル酢酸アミド、フェニルエチレングリコールや、1-プロパノール、2-プロパノール等の低級アルコール、また2-ブトキシエタノール（エチレングリコールモノブチルエーテル）などのエーテル等が好ましく挙げられる。

[0042] また、後述する実施例からも明らかになるが、上記の過酸化水素分解抑制剤は、酸性有機酸であるリンゴ酸が共存することで過酸化水素分解抑制効果が向上する。これらの物質は、過酸化水素に作用し、ラジカルの発生を抑制することで過酸化水素の分解を抑制すると考えられる。

[0043] <銅イオン>

本発明に係るエッチング液は、エッチングが進みCuイオンやMoイオンが含まれるようになると、Cuイオン濃度の増加に応じてエッチングレートは変化することが確認された。エッチング装置の運転は、エッチングレートの変化が一定の許容範囲に収まるようにエッチング濃縮液や過酸化水素水を添加して制御されるので、新液の状態でもこの許容範囲に収まるようにするのが好ましい。そこで、エッチング液には、所定の範囲のCuイオンを含有

させてもよい。具体的には、エッチング液全量に対してCuイオンを500 ppm以上7000 ppm以下、好ましくは、2000 ppm以上4000 ppm以下含ませれば、エッチングレートの変化を想定しやすく好ましい。

[0044] また、同様に本発明に係るエッチング液には、モリブデンイオンを含有させてもよい。Moイオンは、Cuイオンのおよそ10分の1の割合である。したがって、Moイオンは50以上700 ppm以下、好ましくは200 ppm以上400 ppm以下含ませても良い。

[0045] <その他>

本発明のエッチング液には、これらの成分の他、水とエッチング性能を阻害しない範囲で、通常用いられる各種添加剤が添加されてもよい。水は、精密加工を目的とするため、異物が存在しない物が望ましい。純水若しくは超純水であれば好ましい。

[0046] <pH、温度>

本発明に係るエッチング液は、pH 2以上5以下、より好ましくはpH 3以上4.5以下、もっとも好ましくはpH 3.3以上3.9以下の範囲で使用されるのが好ましい。本発明に係るエッチング液は、18℃以上40℃以下の間で使用することができる。より好ましくは18℃以上35℃以下であり、最も好ましくは20℃以上32℃以下がよい。

[0047] <保存>

本発明に係るエッチング液には、過酸化水素が用いられる。過酸化水素は自己分解する。そのためエッチング液には、過酸化水素分解抑制剤が含まれている。しかし、保存の際には、過酸化水素水とその他の液体を分けて保存しても良い。また、過酸化水素と銅イオンを除いた原料（「エッチング液原料」と呼ぶ。）と水を混ぜ合わせ、エッチング液原料の溶液を調合しておいてもよい。この溶液は、後述する実施例で示すエッチング液の水の割合より少ない割合の水であってもよい。

[0048] エッチング液原料と水を調合したエッチング液原料の溶液を「エッチング濃縮液」と呼ぶ。エッチング濃縮液は、エッチング液と比べると過酸化水素

が無い分だけ体積が少ないので、保存や移送の際には便利である。また、更に保存や移送の際の体積を減らすために、「エッチング濃縮液」の水を減らした「エッチング高濃縮液」としてもよい。エッチング高濃縮液は水を20%以上70%以下含むものをいう。エッチング濃縮液は、水を70%より多く含む。したがって、本発明のエッチング液は、エッチング濃縮液と過酸化水素水を合わせて完成してもよいし、エッチング高濃縮液と水と過酸化水素水を合わせて完成させてもよい。

[0049] <エッチング方法>

本発明に係るエッチング液を用いる対象は、モリブデンが下層で、銅が上層となった銅層／モリブデン層の多層膜である。下層のモリブデン層の厚みは、上層の銅の厚みより薄い。下層の厚みを t_0 とし上層の厚みを t_1 とすると、 t_0/t_1 の範囲が0.01以上0.2以下の範囲の構成である。 t_0/t_1 の範囲がこの範囲を外れて、Mo層が厚すぎると、Mo層の残渣が生じやすく、逆に薄すぎるとCu層の下地層としての役割を果たさなくなる。

[0050] また、モリブデン層および銅層が形成される基板および下地層は、特に限定されず、ガラス、シリコン、アモルファスシリコンを始め、IGZO（インジウム（Indium）、ガリウム（Gallium）、亜鉛（Zinc）、酸素（Oxide）から構成されるアモルファス半導体）等の金属酸化物であってもよい。

[0051] 本発明に係るエッチング液は、保存の際に、過酸化水素水とエッチング高濃縮液および水（過酸化水素水とエッチング濃縮液でもよい。）を分けて保存しておくことで保存が可能になる。そこで、実際に使用する際には、これらを調合してエッチング液を完成させる。調合の方法は、最終的に過酸化水素の濃度が所定の濃度になれば、限定されるものではない。

[0052] 一例を示すと、一定量の水にエッチング液原料を混ぜたエッチング濃縮液を調合しておく。過酸化水素は通常本発明に係るエッチング液の過酸化水素濃度より高い濃度の過酸化水素水として供給される。そこで、過酸化水素水

とエッチング濃縮液を所定量ずつ調合する。この工程は多層膜用エッチング液を調合する工程と呼んでもよい。また、エッチング濃縮液より濃度の高いエッチング高濃縮液と水と過酸化水素水を調合してエッチング液を調製してもよい。

[0053] 銅イオンは、エッチング液原料と水でエッチング濃縮液（若しくはエッチング高濃縮液）を調合する際、若しくはエッチング濃縮液と過酸化水素水でエッチング液を調合する際のいずれの段階でも混入させることができる。もちろん、エッチング液を調合してから添加しても良い。なお、すでに使用されているエッチング液に、追加でエッチング濃縮液と過酸化水素水を注ぎ足す場合には、銅イオンを入れなくてもよい。すでに、エッチング液中に銅イオンが存在するからである。

[0054] エッチングを行う際は、上記の通り、pH 2以上5以下で、18℃以上40℃以下の条件でエッチング液を使用する。したがって、エッチングの被対象物も、この温度に余熱されるのが望ましい。被処理基板をエッチング液に接触させる方法は、特に限定されない。シャワー式のように上方からエッチング液を被処理基板に対して散布してもよいし、エッチング液のプールに被処理基板をディップさせる方法でもよい。この工程は多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程と呼んでも良い。

[0055] なお、被処理基板とは、ガラス等の基材の上にモリブデン層（Mo層）と銅層（Cu層）が積層され、この積層膜にパターン形成のためのレジスト層のパターンが形成されている状態の基板である。

実施例

[0056] <各種評価方法の説明>

本発明に係るエッチング液に対しては、銅およびモリブデンのエッチングレート（nm/min）、エッチングされた配線の断面のテーパ角（°）、モリブデン層のアンダーカット、基板上に残ったモリブデン層（「Mo残渣」と呼ぶ。）、オーバーエッチング耐性、析出物の有無、過酸化水素分解速度（質量%/日）の項目で評価を行った。

- [0057] エッチングレートは、以下のようにして測定した。まず、熱酸化膜100 nmが形成されたシリコンウエハー上にスパッタ法により、銅は300 nm、モリブデンは150 nmの厚みでそれぞれ単層膜を形成した。この銅膜およびモリブデン膜を30℃（比較例によっては35℃の場合もある。）のエッチング液に20から60秒間接触させた。
- [0058] エッチング前後の膜の抵抗値を、定電流印加方式の4端子4探針法抵抗率計（三菱化学アナリテック製：MCP-T610型）を用いて測定した。この抵抗値の変化より膜厚変化を算出し、エッチングレートを算出した。
- [0059] テーパー角（以下の表では「テーパー角」と記す。）は以下のようにして測定した。まず、ガラス基板上にスパッタ法でモリブデン層を20 nmの厚みで成膜し、その上に続けて銅層を300 nmの厚みで成膜し、Cu/Moの多層膜サンプルを作製した。この銅層の上に配線形状にパターンニングしたレジストを形成し、テーパー角評価用の基材とした。つまり、テーパー角評価用基材は、基板とモリブデン層とその上の銅層と、銅層上のパターンニングされたレジスト層からなる。このテーパー角評価用基材をジャストエッチングする時間の間エッチング液に浸漬させ、エッチングを行った。エッチング後のサンプルを洗浄し、乾燥させた後、配線部分を切断し、切断面を観察した。
- [0060] 切断面の観測は、SEM（Scanning Electron Microscope）（日立製：SU8020型）を用い、加速電圧1 kV、30,000～50,000倍の条件で行った。なお、ジャストエッチングは、エッチング開始から膜が光を透過するまでの時間である。膜が光を透過した時点は目視で確認した。
- [0061] 切断面形状を図1に示す。図1（a）に示すように、基板1とエッチングされた傾斜面6のなす角度 θ をテーパー角（°）とする。テーパー角 θ は30°以上60°以下であればマル（○）と判断した。この角度の範囲外であれば、バツ（×）と判断した。なお、「マル」は成功若しくは合格を意味し、「バツ」は失敗若しくは不合格を意味する。以下の評価でも同じである。

なお、図1(a)では、Mo層は符号3、Cu層は符号2、レジスト層は符号4で表した。また、Cu層2の厚みは t_1 、Mo層3の厚みを t_0 で示した。

[0062] モリブデン層3のアンダーカット（以下の表では「Moアンダーカット」と記す。）は、図1(b)の符号10で示すように、モリブデン層3と基板1の間が銅層2より早くエッチングされた状態（逆テーパー）を言う。評価は、テーパー角5の評価の際に同時にできる。モリブデン層3のアンダーカット10は、SEMの30,000倍から50,000倍の観測で発見されなかったらマル(○)と判断し、発見されたらバツ(×)と判断した。

[0063] Mo残渣（以下の表では「Mo残渣」と記す。）は、光学顕微鏡とSEMによる観察で、残渣が確認されたらバツ(×)、確認されなければマル(○)と判定した。なお、光学顕微鏡は100倍程度の倍率で、明視野観察と暗視野観察で観察した。またSEMでは30,000倍から50,000倍で観察した。

[0064] オーバーエッチング耐性（以下の表では「O. E. 耐性」と記す。）とは、ジャストエッチングにかかる時間の2倍の時間エッチングした時のテーパー角5、モリブデン層3のアンダーカット10、Mo残渣を観測し、全て「マル」評価ならマル(○)と判断した。どれか1つでも「バツ」判断があればバツ(×)とした。

[0065] 析出物の有無は、エッチング液を調合後、ボトルにて所定時間（数日）室温放置しておき、ボトル内に析出物が生じるかどうかを目視で判断した。析出物が発生した場合は、ろ紙でエッチング液をろ過し、ろ紙上に残った異物を純水洗浄、室温乾燥させて、得られた結晶物や粉体をFT-IR（島津製作所製IR affinity）やSEM-EDX（堀場製作所製）で分析した。析出物が目視観測されなければ、マル(○)と判断し、目視確認された場合はバツ(×)と判断した。

[0066] エッチング液は、析出物が発生しない点と、配線の断面形状が適切であることが重要であるが、バスライフを長くするためには、過酸化水素の分解速

度も重要な項目となる。ここでは参考として過酸化水素分解速度も評価項目として調べた。

[0067] 過酸化水素分解速度（以下の表では「過水分解速度」と記す。）は、エッチング液調合直後及び所定時間経過後（約24 h）の過酸化水素濃度を、滴定試薬を過マンガン酸カリウムとし、自動滴定装置（三菱化学アナリテック製GP-200）を用いて測定した。そして、過酸化水素濃度の変化量から分解速度を算出した。

[0068] 24時間後の過酸化水素濃度の減少量が、0.24質量%未満であれば二重丸（◎）と評価し、0.24質量%以上、0.96質量%以下であればマル（○）と評価し、0.96質量%を超えるとバツ（×）と評価した。24時間後の過酸化水素濃度の減少量を例えば「0.24質量%/日」と記す。なお、ここで、二重丸というのは、合格基準の中でもとりわけ望ましい結果であることを表す。また、全ての評価に関して、マル評価の条件を満たさないものの、境界値に極めて近い値の場合は、三角（△）と評価した。

[0069] （実施例1）

硝酸を1.29質量%、
グリコール酸を1.14質量%、
リンゴ酸を0.85質量%、
βアラニンを1.42質量%、
1アミノ2プロパノールを1.71質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.16質量%
2-ブトキシエタノールを1.29質量%
からなるエッチング液原料を水91.03質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0070] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000 ppm、モリブデンイオン濃度が200 ppmになる

ように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0071] なお、表1ないし表4において、2-ブトキシエタノールを「BG（2-ブトキシエタノール）」と記した。また、表1および表2で示す過酸化水素濃度は、エッチング液全体に対する過酸化水素濃度を表す。

[0072] （実施例2）

硝酸を0.09質量%、
グリコール酸を1.44質量%、
リンゴ酸を0.86質量%、
βアラニンを0.91質量%、
1-アミノ2-プロパノールを0.87質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.15質量%
2-ブトキシエタノールを1.28質量%
からなるエッチング液原料を水93.29質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0073] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0074] （実施例3）

硝酸を0.18質量%、
グリコール酸を1.30質量%、
リンゴ酸を0.87質量%、
βアラニンを0.91質量%、

1 アミノ 2 プロパノールを 0.86 質量%、
フェニル尿素を 0.11 質量%、
1-プロパノールを 1.16 質量%
2-ブトキシエタノールを 1.28 質量%
からなるエッチング液原料を水 93.33 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0075] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm、モリブデンイオン濃度が 200 ppm になるように調製した。また、液温は 30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 1 に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

[0076] (実施例 4)

硝酸を 1.29 質量%、
グリコール酸を 1.14 質量%、
リンゴ酸を 0.85 質量%、
βアラニンを 1.42 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 1.71 質量%、
フェニル尿素を 0.11 質量%、
1-プロパノールを 1.16 質量%
からなるエッチング液原料を水 92.32 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0077] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm、モリブデンイオン濃度が 200 ppm になるように調製した。また、液温は 30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 1 に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

[0078] (実施例5)

硝酸を1.29質量%、
グリコール酸を1.14質量%、
リンゴ酸を0.85質量%、
 β アラニンを1.42質量%、
1アミノ2プロパノールを1.71質量%、
1-プロパノールを1.16質量%
2-ブトキシエタノールを1.29質量%
からなるエッチング液原料を水91.14質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0079] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0080] (実施例6)

硝酸を1.29質量%、
グリコール酸を1.14質量%、
リンゴ酸を0.85質量%、
 β アラニンを1.42質量%、
1アミノ2プロパノールを1.71質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
2-ブトキシエタノールを1.29質量%
からなるエッチング液原料を水92.19質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0081] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅

イオン濃度が2000 ppm、モリブデンイオン濃度が200 ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0082] (実施例7)

硝酸を1.29質量%、
グリコール酸を1.14質量%、
リンゴ酸を0.85質量%、
βアラニンを1.42質量%、
1アミノ2プロパノールを1.71質量%、
1-プロパノールを1.16質量%
からなるエッチング液原料を水92.43質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0083] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000 ppm、モリブデンイオン濃度が200 ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0084] (実施例8)

硝酸を1.29質量%、
グリコール酸を1.14質量%、
リンゴ酸を0.85質量%、
βアラニンを1.42質量%、
1アミノ2プロパノールを1.71質量%、
2-ブトキシエタノールを1.29質量%
からなるエッチング液原料を水92.30質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0085] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表3に示す。

[0086] (比較例1)

硝酸を0.17質量%、
グリコール酸を2.38質量%、
グルタミン酸を0.85質量%
アスパラギン酸を0.42質量%、
βアラニン0.65質量%、
1アミノ2プロパノールを1.55質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.13質量%
からなるエッチング液原料を水92.74質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0087] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表2に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表4に示す。

[0088] (比較例2)

硝酸を0.35質量%、
グリコール酸を2.90質量%、
βアラニン0.66質量%、
1アミノ2プロパノールを1.77質量%、

フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.17質量%
からなるエッチング液原料を水93.04質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0089] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は25℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表2に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表4に示す。

[0090] (比較例3)

硝酸を1.30質量%、
グリコール酸を0.65質量%、
乳酸を3.57質量%
 β アラニンを1.43質量%、
1-アミノ2-プロパノールを2.55質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.14質量%
からなるエッチング液原料を水89.25質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0091] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が2000ppm、モリブデンイオン濃度が200ppmになるように調製した。また、液温は27.5℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表2に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表4に示す。

[0092] (比較例4)

硝酸を0.53質量%、

グリコール酸を 2.74 質量%、
コハク酸を 1.45 質量%
 β アラニンを 1.44 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 1.75 質量%、
フェニル尿素を 0.11 質量%、
1-プロパノールを 1.14 質量%
からなるエッチング液原料を水 90.84 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0093] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm、モリブデンイオン濃度が 200 ppm になるように調製した。また、液温は 25℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。

[0094] (比較例 5)

硝酸を 1.29 質量%、
グリコール酸を 1.14 質量%、
リンゴ酸を 0.85 質量%
 β アラニンを 1.42 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 1.71 質量%、
フェニル尿素を 0.11 質量%、
からなるエッチング液原料を水 93.48 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0095] 過酸化水素とエッチング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅とモリブデン粉末を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm、モリブデンイオン濃度が 200 ppm になるように調製した。また、液温は 30℃で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また、エッチング液全体に

占める各成分濃度を表4に示す。

[0096] [表1]

分類	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
無機酸	硝酸	1.29	0.09	0.18	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
酸性有機酸	グリコール酸	1.14	1.44	1.30	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	乳酸								
	グルタミン酸								
	アスパラギン酸								
	コハク酸								
	リンゴ酸	0.85	0.86	0.87	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
中性有機酸	β アラニン	1.42	0.91	0.91	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.71	0.87	0.86	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
過水安定剤	フェニル尿素	0.11	0.11	0.11	0.11		0.11		
	1-プロパノール	1.16	1.15	1.16	1.16	1.16		1.16	
	BG(2-ブトキシエタノール)	1.29	1.28	1.28		1.29	1.29		1.29
	水	91.03	93.29	93.33	92.32	91.14	92.19	92.43	92.30
	pH	3.55	3.74	3.70	3.48	3.51	3.49	3.50	3.48
エッチング条件									
項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
過酸化水素濃度	wt%	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
Cu濃度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Mo濃度	ppm	200	200	200	200	200	200	200	200
温度	°C	30	30	30	30	30	30	30	30
評価結果									
評価項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
テーパ角		○	○	○	○	○	○	○	○
Moアンダーカット		○	○	○	○	○	○	○	○
Mo残渣		○	○	○	○	○	○	○	○
O.E.耐性		○	○	○	○	○	○	○	○
析出物		○	○	○	○	○	○	○	○
過水分解速度	wt%/d (30°C)	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎

[0097]

[表2]

分類	成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
無機酸	硝酸	0.17	0.35	1.30	0.53	1.29
酸性有機酸	グリコール酸	2.38	2.90	0.65	2.74	1.14
	乳酸			3.57		
	グルタミン酸	0.85				
	アスパラギン酸	0.42				
	コハク酸				1.45	
	リンゴ酸					0.85
中性有機酸	β アラニン	0.65	0.66	1.43	1.44	1.42
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.55	1.77	2.55	1.75	1.71
過水安定剤	フェニル尿素	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	1-プロパノール	1.13	1.17	1.14	1.14	
	BG(2-ブトキシエタノール)					
水		92.74	93.04	89.25	90.84	93.48
pH		3.88	3.74	3.65	3.82	3.50
エッチング条件						
項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
過酸化水素濃度	wt%	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
Cu濃度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000
Mo濃度	ppm	200	200	200	200	200
温度	°C	30	25	27.5	25	30
評価結果						
評価項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
テーパー角		○	-	○	○	○
Moアンダーカット		○	-	○	○	○
Mo残渣		○	-	△	×	○
O.E.耐性		○	-	○	○	○
析出物		○	×	○	×	○
過水分解速度	wt%/d (30°C)	×	-	○	-	×

[0098] [表3]

分類	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
酸化剤	過酸化水素水	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
無機酸	硝酸	1.13	0.08	0.16	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13
酸性有機酸	グリコール酸	1.00	1.26	1.13	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	乳酸								
	グルタミン酸								
	アスパラギン酸								
	コハク酸								
	リンゴ酸	0.74	0.75	0.76	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
中性有機酸	β アラニン	1.24	0.80	0.80	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.50	0.76	0.75	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
過水安定剤	フェニル尿素	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10		
	1-プロパノール	1.02	1.01	1.01	1.02	1.02		1.02	
	BG(2-ブトキシエタノール)	1.13	1.12	1.12		1.13	1.13		1.13
水		87.64	89.62	89.67	88.77	87.74	88.66	88.87	88.76
pH		3.55	3.74	3.70	3.48	3.51	3.49	3.50	3.48

[0099] [表4]

分類	成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
酸化剤	過酸化水素水	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
無機酸	硝酸	0.15	0.31	1.13	0.46	1.13
酸性有機酸	グリコール酸	2.08	2.53	0.57	2.40	1.00
	乳酸			3.12		
	グルタミン酸	0.74				
	アスパラギン酸	0.37				
	コハク酸				1.27	
	リンゴ酸					0.74
中性有機酸	β アラニン	0.56	0.58	1.25	1.26	1.24
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.35	1.54	2.23	1.53	1.50
過水安定剤	フェニル尿素	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	1-プロパノール	1.00	1.00	1.00	1.00	
	BG(2-ブトキシエタノール)					
水		89.15	89.44	86.10	87.48	89.79
pH		3.88	3.74	3.65	3.82	3.50

[0100] <結果>

実施例1から実施例8は、本発明に係るエッチング液である。アゾール化合物を含んでいないため、過酸化水素との間で反応物を生じず、析出物はない。酸性有機酸にグリコール酸、リンゴ酸の2種を同時に使用した。これらのサンプルは、析出物が無いうえに、テーパー角、Moアンダーカット、Mo残渣、O. E. 耐性のいずれの項目もマル評価であった。さらに、過酸化水素分解速度も0.96質量%/日未満であり、望ましい結果を得ることができた。

[0101] また、オーバーエッチング耐性が良好であったので、ジャストエッチングに費やす時間から2倍の時間までは良好なテーパー角を維持してエッチングすることができた。また、これらの実施例のエッチング液は、MoとCuの膜厚比(t_0/t_1)が実施例の場合(20/300)と異なっても、膜厚比が0.01以上0.2以下までの間にあれば、30°以上60°以下のテーパー角度を実現することができた。

[0102] 実施例1、5、6、8は、過酸化水素分解速度が極めて小さく、長いポットライフを実現することができた。この時の組成との対応を見ると、硝酸濃度がエッチング液全量に対して1.0質量%以上であって、2-ブトキシエ

タノールが含まれていたとき（酸性有機酸、中性有機酸、アミン化合物はもちろん含まれる）に過酸化水素の分解速度が抑制されていた。

[0103] 過酸化水素分解抑制剤は、フェニル尿素、1-プロパノール、2-ブトキシエタノールを用いたが、少なくとも1-プロパノールと2-ブトキシエタノールの何れかを含めば、過酸化水素の分解速度は抑制された。しかし、比較例1のように1-プロパノールが含まれていてもリンゴ酸が含まれていないと過酸化水素の分解を抑制できなかった。これより、過酸化水素分解抑制剤はリンゴ酸と共に使用することで、過酸化水素分解を効果的に抑制できたと結論できる。

[0104] また、比較例5は、フェニル尿素とリンゴ酸を用いた例であるが、実施例の各サンプルほど過酸化水素分解を抑制できなかった。しかし実施例各サンプルの結果からわかるように、1-プロパノールおよびまたは2-ブトキシエタノールと共に利用することができる。

[0105] 比較例2および4は析出物が観測された。したがって、比較例2については、析出物以外の物性について測定を行っていない。析出物の発生原因は明確ではない。しかし、エッチング液全量に対してグリコール酸の濃度が2.1質量%を超えると、析出物が生じる結果となった。

[0106] すでに記載しているように、本発明に係るエッチング液は、過酸化水素を加えないエッチング濃縮液として、取り扱うことができる。つまり、エッチング液は、35wt%の濃度の過酸化水素溶液とエッチング濃縮液を混合して、表3（比較例について表4）に示すような本発明に係るエッチング液として利用することができる。表1（比較例については表2）は、過酸化水素を含まないエッチング濃縮液での組成比を示している。

[0107] したがって、各構成材料同士のエッチング液としての組成比とエッチング濃縮液としての組成比は、表1、2と表3、4を用いてそれぞれ読み直すことができる。例えば、実施例1を例にとると、表1のエッチング濃縮液において硝酸は1.29質量%であるが、表3のエッチング液（過酸化水素が加えられた状態）では、1.13質量%となる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のエッチング液は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELなどFPDといった製品を問わず、ガラス基板、シリコン基板、アモルファスシリコン基板、金属酸化物基板等の基板上若しくは、これらの材質からなる下地層上に形成されたモリブデン層と銅層が積層された配線を用いる局面において、広く利用することができる。

符号の説明

- [0109] 1 基板
2 銅層
3 モリブデン層
4 レジスト（層）
5 テーパー角
6 傾斜面
10 アンダーカット部分

請求の範囲

- [請求項1] 過酸化水素と、
無機酸と、
酸性有機酸と、
中性有機酸と、
アミン化合物と、
過酸化水素分解抑制剤を含むことを特徴とする銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項2] アゾール化合物と、リン化合物と、フッ素化合物を含まないことを特徴とする請求項1に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項3] 前記無機酸は硝酸であることを特徴とする請求項1または2の何れかの請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項4] 前記酸性有機酸は、グリコール酸、リンゴ酸の2種を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1の請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項5] 前記中性有機酸は、 β アラニンであることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1の請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項6] 前記アミン化合物が、1-アミノ-2-プロパノールであることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1の請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項7] 前記過酸化水素分解抑制剤は少なくとも低級アルコールとエーテルの何れかを含むことを特徴とする請求項1乃至6の何れか1の請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。
- [請求項8] さらに銅イオンを500ppm以上7000ppm以下含むことを特徴とする請求項1乃至7の何れか1の請求項に記載された銅層とモ

リブデン層を含む多層膜用エッチング液。

[請求項9]

無機酸と、

酸性有機酸と、

中性有機酸と、

アミン化合物と、

過酸化水素分解抑制剤と、

水を含むことを特徴とする銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング濃縮液。

[請求項10]

無機酸と、

酸性有機酸と、

中性有機酸と、

アミン化合物と、

過酸化水素分解抑制剤と

水を含むエッチング濃縮液と水と過酸化水素を調合し多層膜用エッチング液を調合する工程と、

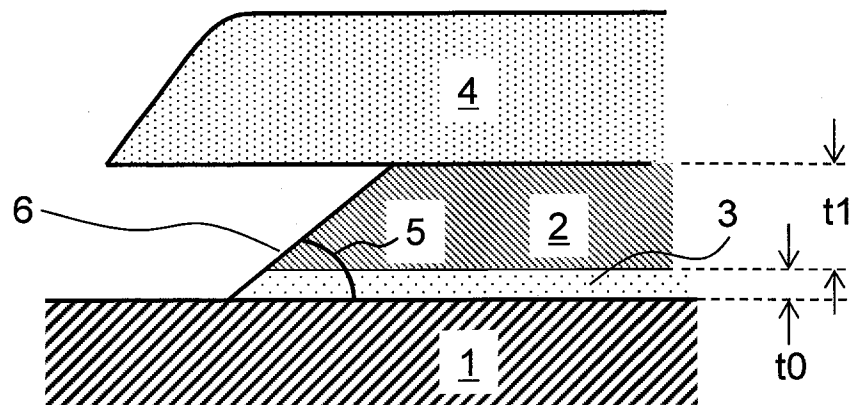
前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程を含むことを特徴とする銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング方法。

[請求項11]

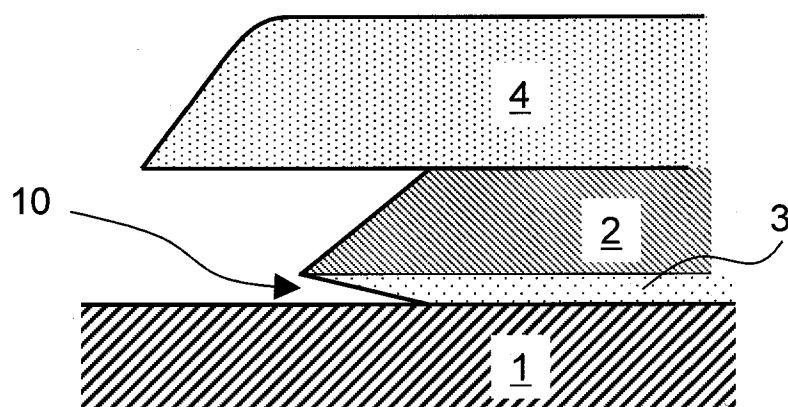
前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程では、

前記多層膜用エッチング液のpHが2から5の範囲であり、液温が18℃から35℃の条件で行なわれることを特徴とする請求項10に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング方法。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F1/18(2006.01)i, C23F1/26(2006.01)i, H01L21/308(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23F1/18, C23F1/26, H01L21/308

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	JP 5051323 B2 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 October 2012 (17.10.2012), entire text & US 2012/0319033 A1 whole document & WO 2011/099624 A1 & EP 2537960 A1 & CN 102762770 A & KR 10-2012-0130097 A & TW 201137176 A	1, 3-11 <u>2</u>
Y <u>A</u>	JP 2004-193620 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims 1 to 3, 6, 9; paragraph [0021] & US 2004/0118814 A1 claims 1 to 3, 6, 9; paragraph [0043] & KR 10-2004-0051502 A & TW 200420446 A & CN 1510169 A	1, 3-11 <u>2</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April 2016 (11.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-91820 A (Kanto Chemical Co., Inc.), 16 May 2013 (16.05.2013), claim 1; paragraphs [0020] to [0023], [0034] & CN 103060810 A & KR 10-2013-0045190 A & TW 201333266 A	5-8
Y	JP 52-86933 A (Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 July 1977 (20.07.1977), page 2, lower left column, line 10 to lower right column, line 5 & US 4040863 A column 2, lines 27 to 40 & GB 1547041 A & DE 2701409 A & FR 2338335 A & BE 850248 A1 & CH 624995 A	7-8
P,X	WO 2015/075765 A1 (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims 1 to 2, 4, 6 to 8, 11 to 14 & TW 201533272 A	1-3, 5-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23F1/18(2006.01)i, C23F1/26(2006.01)i, H01L21/308(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23F1/18, C23F1/26, H01L21/308

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 5051323 B2（三菱瓦斯化学株式会社）2012.10.17, 全文 & US 2012/0319033 A1(whole document) & WO 2011/099624 A1 & EP 2537960 A1 & CN 102762770 A & KR 10-2012-0130097 A & TW 201137176 A	1, 3-11 <u>2</u>
Y A	JP 2004-193620 A（エルジー・フィリップス エルシーデー カンパニー, リミテッド）2004.07.08, 請求項1-3, 6, 9, 【0021】 & US 2004/0118814 A1(claims1-3, 6, 9, paragraph0043) & KR 10-2004-0051502 A & TW 200420446 A & CN 1510169 A	1, 3-11 <u>2</u>

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 寿美

4 E

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-91820 A (関東化学株式会社) 2013.05.16, 請求項 1, 【0020】—【0023】, 【0034】 & CN 103060810 A & KR 10-2013-0045190 A & TW 201333266 A	5-8
Y	JP 52-86933 A (東海電化工業株式会社) 1977.07.20, 第2頁左下欄第10行—右下欄第5行 & US 4040863 A(column2line27-40) & GB 1547041 A & DE 2701409 A & FR 2338335 A & BE 850248 A1 & CH 624995 A	7-8
P, X	WO 2015/075765 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 2015.05.28, 請求項 1—2, 4, 6—8, 11—14 & TW 201533272 A	1-3, 5-11