(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
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004789 A1

(51) 国際特許分類:
C23F 1/00 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
C23F 1/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061397

(22) 国際出願日: 2010 年 7 月 5 日(05.07.2010)

(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 2009-162713 2009 年 7 月 9 日(09.07.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村　裕介 (**NAKAMURA, Yusuke**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我　道治，外 (**SOGA, Michiharu** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号　国際ビルディング　８階　曾我特許事務所 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

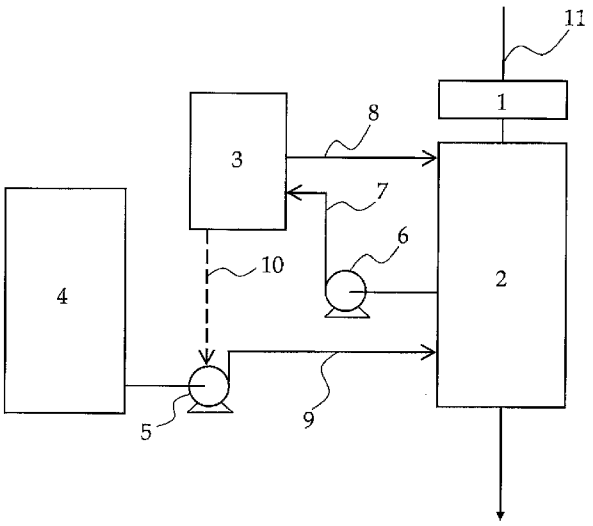
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: WET ETCHING SYSTEM FOR COPPER-CONTAINING MATERIAL, AND PATTERNING METHOD

(54) 発明の名称 : 銅含有材料のウエットエッチングシステム及びパターニング方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a wet etching system for a copper-containing material, which is characterized by comprising an exposure means for exposing a copper-containing material, which is provided with a pattern of a positive photosensitive resist on the surface, to light, and a wet etching means for wet etching the copper-containing material that has been exposed to light by the exposure means. The wet etching system is capable of forming a fine circuit pattern (a circuit wiring line), which is required for a Tape BGA, a TCP, a COF and the like, without suffering from shape defects (in particular, while maintaining an adequate top width for the circuit wiring line).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/004789 A1

本発明は、ポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料を露光する露光手段と、前記露光手段により露光された銅含有材料をウエットエッチングするウエットエッチング手段とを有することを特徴とする銅含有材料のウエットエッチングシステムである。本発明のウエットエッチングシステムによれば、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ及びＣＯＦ等に要求される微細な回路パターン（回路配線）を形状不良なしに（特に、回路配線上部幅を維持しつつ）形成することができる。

明　細　書

発明の名称 ：

銅含有材料のウエットエッチングシステム及びパターニング方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅含有材料をパターニングするためのウエットエッチングシステム及びパターニング方法に関し、詳細には、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ及びＣＯＦ等に要求される微細な回路パターン（回路配線）を形状不良なく形成し得る銅含有材料のウエットエッチングシステム及びパターニング方法に関する。

背景技術

[0002] 表面に回路配線を形成したプリント配線板（或いはフィルム）が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられている。そして、近年の電子機器の小型化及び高機能化の要求に伴い、プリント配線板（或いはフィルム）の回路配線についても、高密度化及び薄型化が望まれている。

高密度の回路配線を形成する方法としては、サブトラクティブ法やセミアディティブ法と呼ばれる方法が知られており、これらの方法ではウエットエッチングが行われている。

[0003] 微細な回路配線を形成するためには、エッチング低部分の残膜がないこと、上部からみた回路配線の側面が直線となること（直線性）、回路配線の断面が矩形となること、及び高いエッチングファクターを示すことが理想であるが、実際には、残膜、直線性の乱れ、サイドエッチング、アンダーカット、及び回路配線上部幅（以下、「トップ幅」ということもある）の細りによるエッチングファクターの低下等の形状不良が起こる。そのため、ウエットエッチングでは、これらの形状不良を抑制することが望まれている。特に、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ、ＣＯＦ等に要求される微細な回路配線では、ボンディングエリアを保持すると共に放熱性を高めるため、回路配線上部幅を維持しなければならない。

[0004] 上記のような回路配線の形状不良については、エッチング剤組成物の成分を工夫することで改良する技術が種々報告されている。

例えば、特許文献１には、酸化剤である２価鉄イオン、塩酸、銅含有材料エッチング促進剤、及び銅含有材料エッチング抑制剤を必須成分とするエッチング剤組成物を用いたセミアディティブ法による回路パターン形成方法が開示されている。ここで、銅含有材料エッチング抑制剤としては、アミン類化合物の活性水素基にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加した化合物が開示されており、銅表面の清浄化効果やレベリング性を向上させる成分としてリン酸を使用することも開示されている。

[0005] また、特許文献２には、銅の酸化剤、塩酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる酸、ポリアルキレングリコール及びポリアミンとポリアルキレングリコールとの共重合体からなる群より選ばれる重合体を含有する水溶液からなり、サイドエッチ、回路配線上部が細くなることを抑制した銅又は銅合金のエッチング剤組成物が開示されている。ここで、銅の酸化剤としては第二銅イオン及び第二鉄イオンが開示されており、第二銅イオンを生じさせる化合物としては塩化銅（ＩＩ）、臭化銅（ＩＩ）及び水酸化銅（ＩＩ）、第二鉄イオンを発生させる化合物としては塩化鉄（ＩＩＩ）、臭化鉄（ＩＩＩ）、ヨウ化鉄（ＩＩＩ）、硫酸鉄（ＩＩＩ）、硝酸鉄（ＩＩＩ）及び酢酸鉄（ＩＩＩ）が開示されている。また、ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体が開示されており、ポリアミンとポリアルキレングリコールとの共重合体としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、Ｎ－エチルエチレンジアミン等のエチレンジアミンと、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体との共重合体が開示されている。

[0006] さらに、特許文献３には、酸化性金属イオン源、無機酸又は有機酸から選ばれる酸、環内にある異原子として窒素原子のみを有するアゾールを含有す

る水溶液からなり、アンダーカットを抑制したエッチング剤組成物が開示されている。ここで、酸化性金属イオン源としては第二銅イオンや第二鉄イオンが開示されており、酸としてはリン酸が開示されている。また、表面形状が均一なエッチングを行なうため、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマー等のようなノニオン性界面活性剤を使用することも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００３－１３８３８９号公報

特許文献2：特開２００４－２５６９０１号公報

特許文献3：特開２００５－３３０５７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１及び２に開示されたエッチング剤組成物は、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ及びＣＯＦ等に要求される微細な回路パターンに対して均一なエッチングを行なうことができず、その結果、回路形状不良（特に、直線性の不良）やショート等が発生するという問題がある。また、特許文献３に開示されたエッチング剤組成物は、分散性が低く、微細な回路パターンに対しての液抜け性が悪いため、回路形状不良（特に、部分的なアンダーカット）に起因する回路剥がれや、リン酸と銅又は鉄との塩に由来するスラッジの発生によってショートが発生する等の問題がある。

[0009] 本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、形状不良なしに（特に、回路配線上部幅を維持しつつ）微細な回路パターンを形成し得る銅含有材料のウエットエッチングシステム及びパターニング方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、露光及び現

像によってパターン形成されたポジ型感光性レジストを表面に有する銅含有材料を、再び露光させた後にウエットエッチングすることで、上記問題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

[0011] すなわち、本発明は、ポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料を露光する露光手段と、前記露光手段により露光された銅含有材料をウエットエッチングするウエットエッチング手段とを有することを特徴とする銅含有材料のウエットエッチングシステムである。

また、本発明は、ポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料を露光した後、（Ａ）第二銅イオン及び第二鉄イオンから選択される少なくとも１つの酸化剤成分０．１～１５質量%、及び（Ｂ）エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選択される少なくとも１つを（ポリ）アミン類化合物の活性水素に付加した化合物０．００１～５質量%を含む水溶液からなるエッチング剤組成物を用いてウエットエッチングすることを特徴とする銅含有材料のパターニング方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、形状不良なしに（特に、回路配線上部幅を維持しつつ）微細な回路パターンを形成し得るウエットエッチングシステム及びパターニング方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のウエットエッチングシステムの概略図である。

[図2]本発明のロールトゥロール方式のウエットエッチングシステムの概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 実施の形態１.

本発明のウエットエッチングシステムは、所定の銅含有材料を露光する露光手段と、当該露光手段により露光された銅含有材料をウエットエッチングする手段とを有する。

このウエットエッチングシステムに供給される銅含有材料は、ポジ型感光

性レジストを用いたフォトリソグラフィーによって所望のパターン（レジスト像）が形成されたものである。ここで、フォトリソグラフィーは、当該技術分野において公知であり、露光及び現像によって所望のパターンを形成する技術である。このフォトリソグラフィーによる所望のパターンの形成は、公知の方法に準じて行なうことができる。なお、このフォトリソグラフィーにおける露光手段は、本発明のウエットエッチングシステムにおける露光手段と区別される。

[0015] 本発明において使用可能なポジ型感光性レジストとしては、特に限定されず、当該技術分野において公知のものを使用することができる。ポジ型感光性レジストとしては、例えば、フェノールノボラック樹脂；クレゾールノボラック樹脂；その他のアルキル基含有ノボラック樹脂；ビスフェノールＡ型ノボラック樹脂；ビスフェノールＦ型ノボラック樹脂；ビフェノールノボラック樹脂；ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリアミドフェノール樹脂；ハイドロキノンノボラック樹脂等をベースとしたノボラック系レジスト；ポリヒドロキシスチレン及びその誘導体；ポリアクリル酸及びその誘導体；ポリメタクリル酸及びその誘導体；ヒドロキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの誘導体から選択される３種以上の物質の共重合体；シクロオレフィン及びその誘導体、無水マレイン酸、並びにアクリル酸及びその誘導体から選ばれる３種以上の物質の共重合体；シクロオレフィン及びその誘導体、マレイミド、並びにアクリル酸及びその誘導体から選ばれる３種以上の物質の共重合体；ポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される１種以上の高分子重合体に、アルカリ溶解制御能を有する酸不安定基を部分的に置換した高分子重合体をベースとしたレジストが挙げられる。これらの中でも、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ、ＣＯＦ等の製造において主に使用されているノボラック系レジストが好ましい。

[0016] 一般的なウエットエッチングシステムは、ポジ型感光性レジストのパターン（レジスト像）が表面に形成された銅含有材料をウエットエッチングするウエットエッチング手段を有するが、本発明のウエットエッチングシステム

は、当該ウエットエッチング手段の前に露光手段を更に有する。この露光手段は、ポジ型感光性レジストのパターン（レジスト像）が表面に形成された銅含有材料を露光し、レジスト像の軟化又は溶解性の変化等の変質を生じさせる。変質したレジストは、ウエットエッチングの際に、回路配線の上部の角を保護して回路配線上部幅の細りを抑制し、回路パターンの形状不良を防止する。

[0017] 本発明のウエットエッチングシステムは、露光手段を設けること以外は、一般的に知られた銅含有材料のウエットエッチングシステムに準じて構成することができる。

本発明のウエットエッチングシステムは、露光手段と、エッチング剤組成物タンク、エッチング槽及びエッチング剤組成物吐出装置を有するウエットエッチング手段とを基本構成とし、ポジ型感光性レジストのパターンを除去する手段をウエットエッチング手段の後に設けることができる。また、これらの手段の前後に洗浄手段や乾燥手段を設けてもよく、エッチング処理対象物（銅含有材料）をエッチング槽に導入すると共にエッチング槽から取出す搬送手段を使用してもよい。さらに、ウエットエッチングの方式は、バッチ式及びフロー式のどちらでもよく、エッチング剤組成物の酸化還元電位、比重又はｐＨによるオートコントロールシステムを設けてもよい。なお、オートコントロールシステムを設ける場合は、エッチング剤組成物の組成をコントロールするための検出制御装置、及びエッチング成分補給液供給装置等を設ける必要がある。

[0018] 本発明のウエットエッチングシステムの一例について、その概略図を図１に示す。本発明のウエットエッチングシステムは、露光手段１と、ウエットエッチング手段２とを基本構成として有している。ウエットエッチング手段２は、エッチング剤組成物タンク、エッチング槽及びエッチング剤組成物吐出装置（図示していない）を有しており、ウエットエッチング手段２には、検出制御装置３及びエッチング成分補給液タンク４が接続されている。検出制御装置３には、エッチング剤組成物送液装置６によってウエットエッチン

グ手段２から送液管７を介してエッチング剤組成物が供給される。検出制御装置３は、エッチング剤組成物の酸化還元電位、比重、ｐＨ等の組成の指標となる分析等を行い、エッチング剤組成物の組成が所定の範囲となるように、制御信号１０をエッチング成分補給送液装置５に送信する。エッチング成分補給送液装置５は、受信した信号に従い、エッチング成分補給液タンク４から送液管９を介してエッチング成分補給液をウエットエッチング手段２に供給する。また、検出制御装置３によって分析等が行なわれたエッチング剤組成物は、送液管８を介してウエットエッチング手段２に戻される。

[0019] 本発明のウエットエッチングシステムでは、ウエットエッチング処理対象物であるポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料が、搬送ルート１１に従い、露光手段１及びウエットエッチング手段２を順次通り、次の工程に搬送される。搬送手段としては、特に限定されず、例えば、各種コンベヤ、ロボットアーム、及びローダ・アンローダ等の搬送装置を用いることができる。

[0020] 本発明のウエットエッチングシステムは、回路配線上部幅の細りを抑制しつつ微細な回路パターンを形成することができるので、ＴａｐｅＢＧＡ、ＴＣＰ、ＣＯＦの加工サイズに相当する厚さ１～２０μｍ、エッチングスペース１～２０μｍのパターニングに適用することができる。特に、本発明のウエットエッチングシステムは、厚さ１～１０μｍ、エッチングスペース１～１０μｍのＣＯＦテープの製造に適している。

これらの製造に適した本発明のウエットエッチングシステムの一例について、その概略図を図２に示す。図２は、ロールトゥロール方式のウエットエッチングシステムである。なお、当該ウエットエッチングシステムには、図１の３～１０の構成を付加してもよい。

[0021] 本発明のウエットエッチングシステムにおける露光手段１の光源としては、特に限定されず、一般的なフォトリソグラフィーの光源と同様のものを使用することができる。例えば、光源として、蛍光灯、ＣＲＴ、キセノンランプ、タングステンランプ、カーボンアーク灯、ＬＥＤ、メタルハライドラン

プ、超高圧水銀ランプ、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー及び半導体レーザー等が挙げられる。

また、照射する放射線についても、ＵＶ領域のものであれば特に限定されず、例えば、ｉ線、ｈ線、ｇ線が挙げられる。これらは、それぞれを選択的に照射しても、３線を含む輝線として照射してもよい。

さらに、照射する光量は、少な過ぎると充分な効果を得ることができず、多過ぎるとウエットエッチング処理時間が長くなることがあるので、１０～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、５０～２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

[0022] 実施の形態２.

本発明の銅含有材料のパターニング方法は、ポジ型感光性レジストのパターン（レジスト像）が表面に形成された銅含有材料を露光した後、所定のエッチング剤組成物を用いてウエットエッチングすることによって行なう。この方法によれば、露光によって変質したレジスト像が、ウエットエッチングの際に、回路配線の上部の角を保護して回路配線上部幅の細りを抑制し、回路パターンの形状不良を抑制することができる。

露光方法は、一般的なフォトリソグラフィーと同様であり、上述した通りである。

[0023] ウエットエッチングに用いられるエッチング剤組成物は、（Ａ）第二銅イオン及び第二鉄イオンから選択される少なくとも１つの酸化剤成分（以下、「（Ａ）成分」という）と、（Ｂ）エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選択される少なくとも１つを（ポリ）アミン類化合物の活性水素に付加した化合物（以下、「（Ｂ）成分」という）とを含む水溶液からなる。

このエッチング剤組成物によって回路配線上部幅の細りが抑制される理由は明確ではないが、（Ｂ）成分がレジスト像に浸透して軟化を促進させ、回路配線上部の角を保護するか、又は（Ｂ）成分が銅含有材料とレジスト像との界面付近に特異的に局在化して部分的なエッチング抑制を行うことに起因

している と考えられる。

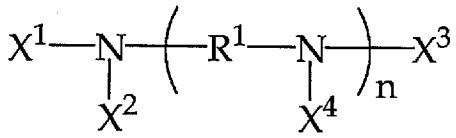
[0024] （Ａ）成分は、銅含有材料を酸化させてエッチングを行う機能を有する成分であり、第二銅イオン及び第二鉄イオンをそれぞれ単独で、又はそれらを混合して使用することができる。これらの第二銅イオン及び第二鉄イオンは、銅、銅（ＩＩ）化合物及び鉄（ＩＩＩ）化合物をそれぞれ供給源として配合することにより、エッチング剤組成物に含有させることができる。銅（ＩＩ）化合物としては、例えば、塩化銅（ＩＩ）、臭化銅（ＩＩ）、硫酸銅（ＩＩ）、及び水酸化銅（ＩＩ）等が挙げられる。また、鉄（ＩＩＩ）化合物としては、例えば、塩化鉄（ＩＩＩ）、臭化鉄（ＩＩＩ）、ヨウ化鉄（ＩＩＩ）、硫酸鉄（ＩＩＩ）、硝酸鉄（ＩＩＩ）、及び酢酸鉄（ＩＩＩ）等が挙げられる。これらの化合物は、単独又は２種類以上を混合して使用することができる。また、これらの第二銅イオン又は第二鉄イオン供給源の中でも、コスト、エッチング剤組成物の安定性、及びエッチング速度の制御性の観点から、銅、塩化銅（ＩＩ）、硫酸銅（ＩＩ）及び塩化鉄（ＩＩＩ）が好ましく、銅、硫酸銅（ＩＩ）及び塩化鉄（ＩＩＩ）がより好ましい。

[0025] エッチング剤組成物における（Ａ）成分の濃度は、イオン換算で０．１～１５質量%、好ましくは１～１０質量%である。ここで、イオン換算とは、第二銅イオン又は第二鉄イオンを単独で使用する場合には、第二銅イオン換算又は第二鉄イオン換算を意味し、第二銅イオン及び第二鉄イオンを混合して使用する場合には、第二銅イオン及び第二鉄イオンの両方のイオン換算を意味する。（Ａ）成分の濃度が０．１質量%未満であると、エッチング時間が長くなるため、レジストの劣化や生産性の低下が生じる。一方、（Ａ）成分の濃度が１５質量%を超えると、エッチング速度が制御できなくなり、トップ幅の維持が困難となる。

[0026] （Ｂ）成分は、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選択される少なくとも１つを（ポリ）アミン類化合物の活性水素に付加した化合物である。この化合物を構成する（ポリ）アミン類化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ

イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールイソプロパノールアミン、ジエタノールイソプロパノールアミン、及びエタノールジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン；これらのアルカノールアミンをアルキル置換したアルキルアルカノールアミン；並びに下記一般式（１）で表される化合物等が挙げられる。

[0027] [化1]



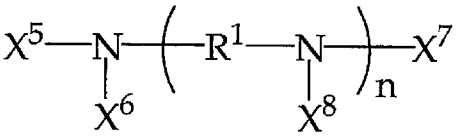
(1)

[0028] 上記式（１）中、R^1は、炭素数２～６のアルキレン基を表し、X^1～X^4は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、且つX^1～X^4の少なくとも１つは水素であり、ｎは０～５の数である。ここで、X^1～X^4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル及び第三ブチル等が挙げられる。また、R^1のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブチレン、ペンチレン、ペンチレン及びヘキシレン等が挙げられる。

エチレンオキサイドとプロプレンオキサイドの両方が（ポリ）アミン類化合物の活性水素に付加される場合、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドは、ブロック付加でもよく、ランダム付加でもよい。また、（Ｂ）成分は、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0029] 中でも（Ｂ）成分は、トップ幅の維持効果に最も優れる下記一般式（２）で表される化合物が好ましい。

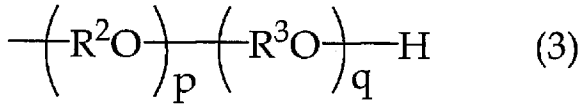
[0030] [化2]



(2)

[0031] 上記式（２）中、R^1は、炭素数２～６のアルキレン基を表し、X^5～X^7は、下記一般式（３）で表される基を表し、X^8は、水素原子又は下記一般式（３）で表される基を表し、ｎは、１～５の数を表す。

[0032] [化3]



(3)

[0033] 上記式（３）中、R^2、R^3は、エチレン基又はプロピレン基を表し、ｐ及びｑは、化合物の数平均分子量が２００～１０，０００となる数を表す。

特に、R^2がプロピレン基であり、R^3がエチレン基であるものが、トップ幅の維持効果が顕著であるため好ましく、ｎが１であり、X^5～X^8の全てが一般式（３）で表される一般式（２）の化合物が入手容易であるため好ましい。

[0034] また、（Ｂ）成分の数平均分子量は、２００よりも小さいと充分な回路形状の向上が得られない場合があり、１０，０００よりも大きいと充分なエッチング速度を得ることができず、エッチングが不充分な場合がある。そのため、（Ｂ）成分の数平均分子量は、２００～１００００が好ましい。特に、（Ｂ）成分の数平均分子量が２００～５，０００であると、エッチング速度が良好であるので最も好ましい。

[0035] エッチング剤組成物における（Ｂ）成分の濃度は、０．００１～５質量%、好ましくは０．０５～２質量%である。（Ｂ）成分の濃度が０．００１質量%よりも低いと充分な使用効果が得られない。一方、（Ｂ）成分の濃度が５質量よりも高いと、レジスト界面への浸透によるパターン形状不良等が生じる。

[0036] エッチング剤組成物は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外に、エッチング剤組成物に含有される周知の成分を含有してもよい。周知の成分としては、例えば、無機酸、有機酸、グリコールエーテル類化合物、界面活性剤、アミノ酸類化合物、アゾール類化合物、ピリミジン類化合物、チオ尿素類化合物、アミン類化合物、アルキルピロリドン類化合物、有機キレート剤化合物、ポリアクリルアミド類化合物、過酸化水素、過硫酸塩、無機塩、第一銅イオン、及び第一鉄イオンが挙げられる。これらの周知の成分を使用する場合の濃度は、特に限定されないが、一般的に０．００１質量%～１０質量%の範囲である。

[0037] 無機酸は、エッチングされる銅含有材料表面の銅酸化膜や銅塩化物を除去する機能、酸化剤を安定化させる機能、及び銅含有材料に対するレベリング性を向上させる機能を有し、エッチングを促進する成分である。無機酸としては、例えば、硝酸、塩化水素、硫酸、リン酸、ポリリン酸が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。また、これらの中でも塩化水素は、エッチングの制御が容易であるため好ましい。リン酸も、銅裏面のＮｉ－Ｃｒシード層に対するエッチングを促進する効果があるため好ましい。

エッチング剤組成物に無機酸を配合する場合、無機酸の濃度は０．０５～１０質量%であることが好ましい。無機酸の濃度が０．０５質量%よりも低いと、充分な使用効果を得ることができない場合がある。一方、無機酸の濃度が１０質量%よりも高いと、エッチングが過剰となってエッチング速度の制御ができなくなり、回路配線の形状不良等が生じる場合がある。

[0038] 有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、スルファミン酸、ニコチン酸、アスコルビン酸、ヒドロキシピバリン酸、レブリン酸及びβ－クロロプロピオン酸等のカルボン酸類；並びにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、２－ヒドロキシエタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸及びトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0039] グリコールエーテル類化合物としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングルコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プ

ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル及び３－メチル－３－メトキシ－３－メトキシブタノール等の低分子グリコールエーテル化合物；並びにポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル及びポリエチレングリコールモノブチルエーテル等の高分子グリコールエーテル化合物が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0040] 界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、（Ｂ）成分以外のノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、硫化オレフィン塩、高級アルキルスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、硫酸化脂肪酸塩、スルホン化脂肪酸塩、リン酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、グリセライド硫酸エステル塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、α－スルホ脂肪酸メチルエステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩、スルホコハク酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸塩、Ｎ－アシル－Ｎ－メチルタウリンの塩、Ｎ－アシルグルタミン酸又はその塩、アシルオキシエタンスルホン酸塩、アルコキシエタンスルホン酸塩、Ｎ－アシル－β－アラニン又はその塩、Ｎ－アシル－Ｎ－カルボキシエチルタウリン又はその塩、Ｎ－アシル－Ｎ－カルボキシメチルグリシン又はそ

の塩、アシル乳酸塩、Ｎ－アシルサルコシン塩、及びアルキル又はアルケニルアミノカルボキシメチル硫酸塩等が挙げられる。

[0041] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの付加形態は、ランダム状、ブロック状の何れでもよい）、ポリエチレングリコールプロピレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリン脂肪酸エステル又はそのエチレンオキサイド付加物、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸モノエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸－Ｎ－メチルモノエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸ジエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキル（ポリ）グリセリンエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸メチルエステルエトキシレート、及びＮ－長鎖アルキルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。

[0042] カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル（アルケニル）トリメチルアンモニウム塩、ジアルキル（アルケニル）ジメチルアンモニウム塩、アルキル（アルケニル）四級アンモニウム塩、エーテル基或いはエステル基或いはアミド基を含有するモノ或いはジアルキル（アルケニル）四級アンモニウム塩、アルキル（アルケニル）ピリジニウム塩、アルキル（アルケニル）ジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキル（アルケニル）イソキノリニウム塩、ジアルキル（アルケニル）モルホニウム塩、ポリオキシエチレンアルキル（アルケニル）アミン、アルキル（アルケニル）アミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、及び塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン、スルホベタイン、ホスホベタイン、アミドアミノ酸、及びイミダゾリニウムベタイン系界面

活性剤等が挙げられる。

上記の界面活性剤は、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0043] アミノ酸類化合物としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、フェニルアラニン、トリプトファン、グルタミン酸、アスパラギン酸、リシン、アルギニン、ヒスチジン等のアミノ酸、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0044] アゾール類化合物としては、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－ウンデシル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－メチルベンゾイミダゾール等のアルキルイミダゾール類；ベンゾイミダゾール、２－メチルベンゾイミダゾール、２－ウンデシルベンゾイミダゾール、２－フェニルベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール類；１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、５－フェニル－１，２，４－トリアゾール、５－アミノ－１，２，４－トリアゾール、１，２，３－ベンゾトリアゾール、１－アミノベンゾトリアゾール、４－アミノベンゾトリアゾール、１－ビスアミノメチルベンゾトリアゾール、１－メチル－ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－クロロベンゾトリアゾール等のトリアゾール類；１Ｈ－テトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾール、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール、５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－フェニル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－シクロヘキシル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾール等のテトラゾール類；ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－フェニルチアゾール、２－アミノベンゾチアゾール、２－アミノ－６－ニトロベンゾチアゾール、２－アミノ－６－メトキシベンゾチアゾール、２－アミノ－６－クロロベンゾチアゾール等のチアゾール類が挙

げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0045] ピリミジン類化合物としては、例えば、ジアミノピリミジン、トリアミノピリミジン、テトラアミノピリミジン、及びメルカプトピリミジン等が挙げられる。これらは、単独又は複数を混合して用いることができる。

[0046] チオ尿素類化合物としては、例えば、チオ尿素、エチレンチオ尿素、チオジグリコール、及びメルカプタン等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0047] アミン類化合物としては、例えば、ジアミルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリアミルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールイソプロパノールアミン、ジエタノールイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジン、これらの塩酸塩等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0048] アルキルピロリドン類化合物としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－プロピル－２－ピロリドン、Ｎ－ブチル－２－ピロリドン、Ｎ－アミル－２－ピロリドン、Ｎ－ヘキシル－２－ピロリドン、Ｎ－ヘプチル－２－ピロリドン、及びＮ－オクチル－２－ピロリドン等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0049] 有機キレート剤化合物としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、テトラエチレンペンタミン七酢酸、ペンタエチレンヘキサミン八酢酸、ニトリロ三酢酸、並びにそれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0050] ポリアクリルアミド類化合物としては、例えば、ポリアクリルアミド、及びｔ－ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。これらは、単独又

は２種類以上を混合して用いることができる。

[0051] 過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸カリウム等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0052] 無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、及び塩素酸カリウム等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0053] 第一銅イオンを与える化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、及び水酸化第一銅等が挙げられる。また、第一鉄イオンを与える化合物としては、塩化第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、及び酢酸第一鉄等が挙げられる。これらは、単独又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0054] エッチング剤組成物は、上記の成分と水とを混合することにより調製することができる。混合方法は特に限定されず、周知の混合装置を用いて混合すればよい。

[0055] 本発明のパターニング方法における上記のエッチング剤組成物を用いた銅含有材料のエッチングは、周知一般の方法により行うことができる。被エッチング材料である銅含有材料としては、銀銅合金、アルミニウム銅合金等の銅合金及び銅が挙げられ、特に銅が好適である。また、エッチング方法についても特に限定されず、浸漬法やスプレー法等を用いることができ、エッチングの条件についても、使用するエッチング剤組成物やエッチング方法に応じて適宜調整すればよい。加えて、バッチ式、フロー式、エッチャントの酸化還元電位や比重、酸濃度によるオートコントロール式等の周知の様々な方式を用いてもよい。

ウエットエッチングを行なう際の各種条件は、特に限定されず、使用する

エッチング剤組成物の種類にあわせて適宜設定すればよい。上記のエッチング剤組成物を用いてスプレー法によりエッチングを行なう場合、ウエットエッチングの処理温度は３０～５０℃、処理圧力は０．０５～０．２ＭＰａ、処理時間は２０～３００秒であることが好ましい。

[0056] また、ウエットエッチングに用いられるエッチング剤組成物には、ウエットエッチングを繰り返すことによる液の劣化を回復させるために補給液を加えてもよい。特に、オートコントロールシステムによるウエットエッチング方法を採用する場合、補給液は、エッチングシステムに予めセットされ、エッチング剤組成物に添加される。補給液は、例えば、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、無機酸成分及び水であり、（Ａ）成分、無機酸の濃度は、ウエットエッチングに使用されるエッチング剤組成物におけるそれらの濃度の１～２０倍程度である。

[0057] ウエットエッチングを行った後、ポジ型感光性レジストのパターンは除去される。当該レジストパターンの除去は、ポジ型感光性レジストの種類に応じて適切なレジスト除去剤を使用して除去すればよい。レジスト除去剤としては、フォトリソグラフィーの際に用いたレジスト除去剤と同じものを用いることができる。レジスト除去剤としては、例えば、アルカリ水溶液系除去剤等が挙げられる。アルカリ水溶液系除去剤のアルカリ成分としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等が挙げられる。また、アルカリ水溶液系除去剤は、補助剤及び添加剤として、各種の有機アミン、ヒドラジン、有機溶媒及び界面活性剤等を含有してもよい。

[0058] 上記のような本発明の銅含有材料のパターニング方法は、形状不良なしに微細な回路パターンを形成することができるので、プリント配線基板、パッケージ用基板、ＣＯＦテープ、ＴＡＢ等の様々な製造用途で使用することができる。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明が

限定されるものではない。

（エッチング剤組成物の調製）

表１に記載の化合物と、４．９質量%の塩化第二鉄（第二鉄イオンの含有量：１．７質量%）と、６．６質量%の塩化第二銅（第二銅イオンの含有量：３．１質量%）と、０．２質量%の塩化水素と、０．９４質量%のリン酸と、水とを配合することにより、エッチング剤組成物ａ～ｈを得た。エッチング剤組成物中の表１に記載の化合物の含有量については表２に示す。なお、エッチング剤組成物中の含有量の残部は水である。

[0060] [表1]

化合物	構造又は名称	数平均分子量	エチレンオキサイド基の含有量(質量%)
No. 1	エチレンジアミンのプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドのブロック付加物 一般式(2)の化合物(式中、R^1＝エチレン、n＝1、R^2＝プロピレン、R^3＝エチレン、X^8は水素原子ではない)	280	40
No. 2	〃	500	40
No. 3	〃	3, 500	20
No. 4	〃	5, 000	40
No. 5	エチレンジアミンのプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドのブロック付加物 一般式(2)の化合物(式中、R^1＝エチレン、n＝1、R^2＝エチレン、R^3＝プロピレン、X^8は水素原子ではない)	4, 350	30
No. 6	ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物	2, 200	40
No. 7	$C_{13}H_{27}O(C_3H_6O)_3(C_2H_4O)_{10}H$	800	50
No. 8	エチレングリコールモノメチルエーテル	-	-

[0061] [表2]

エッチング剤組成物	化合物(含有量:質量%)
a	No. 1(1. 2)、No. 6(0. 4)、No. 8(1. 5)
b	No. 2(1. 2)、No. 6(0. 4)、No. 8(1. 5)
c	No. 3(0. 2)、No. 4(0. 5)
d	No. 3(0. 2)、No. 4(0. 5)、No. 8(0. 9)
e	No. 5(0. 2)、No. 6(0. 8)、No. 8(1. 5)
f	No. 7(0. 3)、No. 6(0. 3)
g	No. 8(1. 0)
h	-

[0062] （実施例１－１～１－５、比較例１－１～１－１１）

銅厚８μｍのＣＯＦテープ基材（５０ｍｍラ５０ｍｍ）にノボラック系ポジ型感光性レジスト（ＰＭＥＲ－Ｐ；東京応化株式会社製）を塗布して乾燥させた後、露光装置（ＵＦＸ－２４５８Ｂ；ウシオ電機株式会社製）を用いて露光し、現像及びリンスを行うことにより、ピッチ２５μｍ及びスペース６μｍのレジストパターンを形成した。

次に、レジストパターンを形成したＣＯＦテープ基材を、露光装置（超高圧水銀ランプ）を用い、表３に記載の露光条件で露光処理を行った。その後、上記のエッチング剤組成物を用い、処理温度４５℃、処理圧力０．０５ＭＰａの条件下で、ジャストエッチングとなる秒数（６０～１００秒）の間スプレーすることでウエットエッチングを行なった。そして、レジスト除去剤（アセトン）を用いてレジストパターンを除去し、銅回路パターンを得た。得られた銅回路パターンの形状について、下記の評価を行なった。

[0063] （１）配線上部幅（トップ幅）

レーザー顕微鏡像から測定した。単位はμｍである。

（２）配線下部幅（ボトム幅）

レーザー顕微鏡像から測定した。単位はμｍである。

（３）エッチングファクター

以下の式より算出した。

エッチングファクター＝銅厚（μｍ）／｛（Ｂ－Ｔ）／２｝

式中、Ｔはトップ幅（μｍ）、Ｂはボトム幅（μｍ）である。

これらの評価結果について、表３及び４に示す。

[0064]

[表3]

	露光条件	エッチング剤組成物	評価項目		
			(1)	(2)	(3)
実施例1－1	i線 100mJ／cm^2	a	11.2	12.3	14.5
比較例1－1	露光なし	a	9.1	12.7	4.4
実施例1－2	i線 100mJ／cm^2	b	11.1	12.0	17.8
比較例1－2	露光なし	b	9.9	12.2	7.0
実施例1－3	i線 100mJ／cm^2	c	9.8	11.9	7.6
比較例1－3	露光なし	c	8.0	12.0	4.0
実施例1－4	i線 100mJ／cm^2	d	10.8	11.6	20.0
比較例1－4	露光なし	d	8.7	11.4	5.9
実施例1－5	i線 100mJ／cm^2	e	8.4	11.3	5.5
比較例1－5	露光なし	e	8.6	12.5	4.1

[0065] [表4]

	露光条件	エッチング剤組成物	評価項目		
			(1)	(2)	(3)
比較例1－6	i線 100mJ／cm^2	f	5.6	12.1	2.5
比較例1－7	露光なし	f	5.5	12.8	2.2
比較例1－8	i線 100mJ／cm^2	g	4.1	11.7	2.2
比較例1－9	露光なし	g	4.3	11.8	2.1
比較例1－10	i線 100mJ／cm^2	h	4.2	12.2	2.0
比較例1－11	露光なし	h	4.3	12.1	2.1

[0066] 表３及び４の結果に示されているように、露光した後に、化合物Ｎｏ．１～５を含有するエッチング剤組成物ａ～ｅを用いてウエットエッチングした実施例１－１～１－５は、トップ幅の減少が少なく、エッチングファクターが向上した。特に、エッチング剤組成物ａ～ｄを用いてウエットエッチングした実施例１－１～１－４は、エッチング剤組成物ｅを用いてウエットエッチングした実施例１－５に比べて、トップ幅の減少がより一層少なく、エッ

チングファクターの向上も大きかった。

一方、露光を行なわずにウエットエッチングした比較例１－１～１～５は、トップ幅の減少を充分に抑制できず、エッチングファクターが低下した。また、エッチング剤組成物ｆ～ｈを用いてウエットエッチングした比較例１－６～１－１１は、露光の有無に関らず、トップ幅の減少を充分に抑制できず、エッチングファクターが低下した。

[0067] （実施例２－１～２－５、比較例２－１～２－５）

銅厚８μｍのＣＯＦテープ基材（５０ｍｍラ５０ｍｍ）にノボラック系ポジ型感光性レジスト（ＰＭＥＲ－Ｐ；東京応化株式会社製）を塗布して乾燥させた後、露光装置（ＵＦＸ－２４５８Ｂ；ウシオ電機社製）を用いて露光し、次いで現像及びリンスを行うことにより、表５に記載のピッチ及びスペースを有するレジストパターンを形成した。

次に、レジストパターンを形成したＣＯＦテープ基材を、露光装置（超高圧水銀ランプ）を用い、表５に記載の露光条件で露光処理を行った。その後、エッチング剤組成物ｄを用い、処理温度４５℃、処理圧力０．０５ＭＰａの条件下で、９０秒間スプレーすることでウエットエッチングを行なった。そして、レジスト除去剤（アセトン）を用いてレジストパターンを除去し、銅回路パターンを得た。得られた銅回路パターンの形状について、上記（１）～（３）の評価を行なった。

[0068]

[表5]

	露光条件	レジストパターン	評価項目		
			(1)	(2)	(3)
実施例2－1	i線 200mJ／cm^2	ピッチ:25μm スペース:6μm	11.3	13.3	8.0
比較例2－1	露光なし	ピッチ:25μm スペース:6μm	9.4	13.4	4.0
実施例2－2	i線 200mJ／cm^2	ピッチ:25μm スペース:7μm	9.8	12.5	5.9
比較例2－2	露光なし	ピッチ:25μm スペース:7μm	8.0	12.8	3.3
実施例2－3	i線 200mJ／cm^2	ピッチ:25μm スペース:8μm	8.1	11.7	4.4
比較例2－3	露光なし	ピッチ:25μm スペース:8μm	7.3	12.1	3.3
実施例2－4	i線 200mJ／cm^2	ピッチ:25μm スペース:9μm	6.5	9.5	5.3
比較例2－4	露光なし	ピッチ:25μm スペース:9μm	5.8	9.4	4.4
実施例2－5	i線 100mJ／cm^2	ピッチ:20μm スペース:5μm	7.6	9.8	7.2
比較例2－5	露光なし	ピッチ:20μm スペース:5μm	5.6	10.1	3.6

[0069] 表５の結果に示されているように、エッチング時間を一定とし、露光条件及びレジストパターン（ピッチ及びスペース）を変えても、トップ幅の減少が少なく、エッチングファクターが向上した。

以上の結果からわかるように、本発明によれば、形状不良なしに（特に、回路配線上部幅を維持しつつ）微細な回路パターンを形成し得るウエットエッチングシステム及びパターニング方法を提供することができる。

[0070] なお、本国際出願は、２００９年７月９日に出願した日本国特許出願第２００９－１６２７１３号に基づく優先権を主張するものであり、この日本国特許出願の全内容を本国際出願に援用する。

請求の範囲

[請求項1] ポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料を露光する露光手段と、

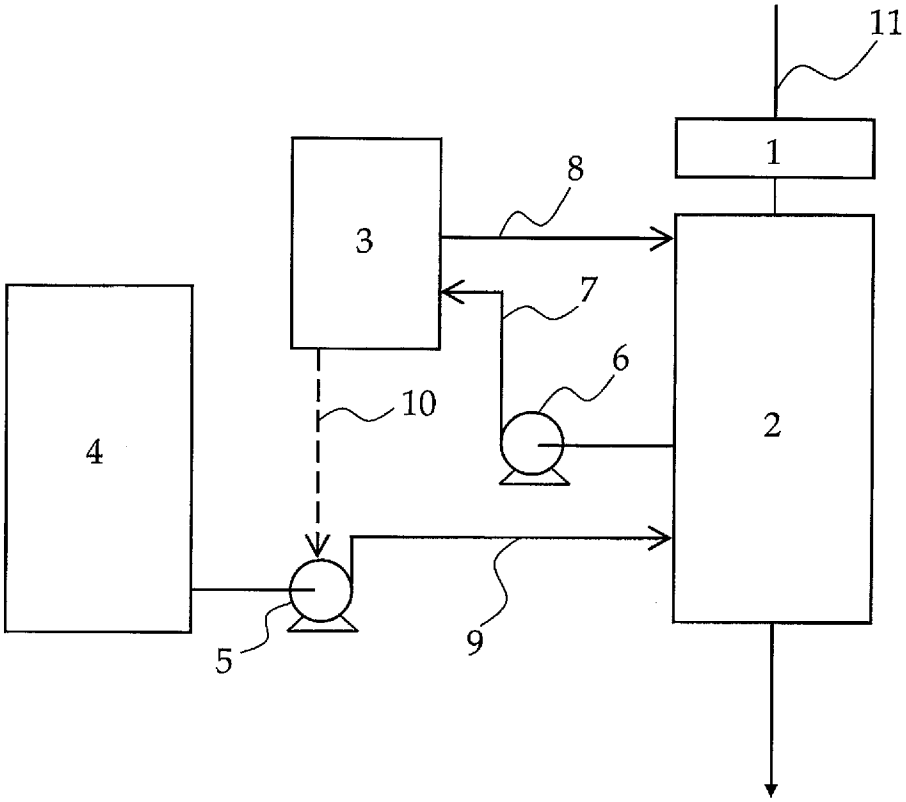
前記露光手段により露光された銅含有材料をウエットエッチングするウエットエッチング手段と

を有することを特徴とする銅含有材料のウエットエッチングシステム。

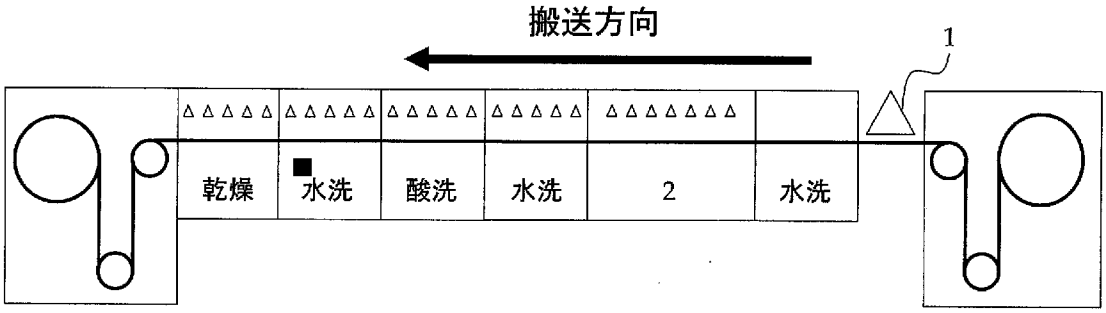
[請求項2] ポジ型感光性レジストのパターンが表面に形成された銅含有材料を露光した後、（Ａ）第二銅イオン及び第二鉄イオンから選択される少なくとも１つの酸化剤成分０．１～１５質量%、及び（Ｂ）エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選択される少なくとも１つを（ポリ）アミン類化合物の活性水素に付加した化合物０．００１～５質量%を含む水溶液からなるエッチング剤組成物を用いてウエットエッチングすることを特徴とする銅含有材料のパターニング方法。

WO 2011/004789 PCT/JP2010/061397

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/061397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23F1/00(2006.01)i, *C23F1/18*(2006.01)i, *H05K3/06*(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)
C23F1/00, C23F1/18, H05K3/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 06-280052 A (Canon Inc.), 04 October 1994 (04.10.1994), claims; paragraphs [0005] to [0016] (Family: none)	1 2
Y	JP 2004-256901 A (MEC Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; paragraphs [0026] to [0033] & CN 1570212 A	2
Y	JP 2003-138389 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims; paragraphs [0009] to [0013]; table 1 (Family: none)	2

☐ 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	Date of mailing of the international search report
23 July, 2010 (23.07.10)	03 August, 2010 (03.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６１３９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23F1/00(2006.01)i, C23F1/18(2006.01)i, H05K3/06(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.　C23F1/00, C23F1/18, H05K3/06

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

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
X Y	JP 06-280052 A（キヤノン株式会社）1994.10.04, 特許請求の範囲、段落【０００５】－【００１６】 （ファミリーなし）	1 2
Y	JP 2004-256901 A（メック株式会社）2004.09.16, 特許請求の範囲、段落【００２６】－【００３３】 & CN 1570212 A	2

☑　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	国際調査報告の発送日
２３．０７．２０１０	０３．０８．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｅ　３５４８
市枝　信之
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 2003-138389 A (旭電化工業株式会社) 2003.05.14, 特許請求の範囲、段落【０００９】－【００１３】、表１ (ファミリーなし)	2