

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-172004

(P2017-172004A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C 2 3 F	1/18	(2006.01)	C 2 3 F	1/18	4 K 0 5 7	
H O 1 L	21/308	(2006.01)	H O 1 L	21/308	F	5 E 3 3 9
H O 1 L	21/306	(2006.01)	H O 1 L	21/306	F	5 F 0 4 3
H O 5 K	3/06	(2006.01)	H O 5 K	3/06	N	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-60133 (P2016-60133)	(71) 出願人	000000387
(22) 出願日	平成28年3月24日 (2016.3.24)		株式会社 A D E K A
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏
		(74) 代理人	100161115
			弁理士 飯野 智史
		(72) 発明者	齊藤 康太
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株
			式会社 A D E K A 内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅系層用エッチング液組成物及びエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 括れが少なく且つ直線性が良好な細線を形成することができる銅系層用エッチング液組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 第二銅イオン供給源 銅イオンとして 0.1 質量% ~ 20 質量%と、(B) 塩化水素 0.1 質量% ~ 20 質量%と、(C) 5 - アミノ - 1 H - テトラゾール等のアゾール系化合物 0.01 質量% ~ 5 質量%と、(D) エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム等のアミン化合物 0.01 質量% ~ 5 質量%と、水とを含むことを特徴とする銅系層用エッチング液組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

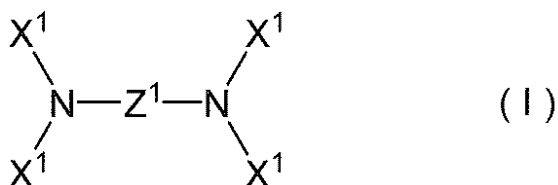
【請求項 1】

- (A) 第二銅イオン供給源 銅イオンとして 0.1 質量% ~ 20 質量%、
 (B) 塩化水素 0.1 質量% ~ 20 質量%、
 (C) アゾール系化合物及び窒素原子を 1 つ以上含み且つ 3 つの 2 重結合を有する複素 6 員環を構造中に有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.01 質量% ~ 5 質量%、
 (D) エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、下記一般式 (I) で表されるアミン化合物、下記一般式 (II) で表されるアミン化合物及び下記一般式 (III) で表されるアミン化合物から選ばれる少なくとも 1 種のアミン化合物 0.01 質量% ~ 5 質量%、及び

10

水を含むことを特徴とする銅系層用エッチング液組成物。

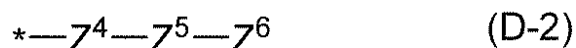
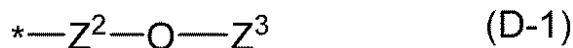
【化 1】



(式中、 Z^1 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 Z^1 が炭素原子数 2 のアルカンジイル基である場合、 X^1 は下記一般式 (D-1) で表される基を表し、 Z^1 が炭素原子数 1、3、4、5 又は 6 のアルカンジイル基である場合、 X^1 は下記一般式 (D-2) で表される基を表す。)

20

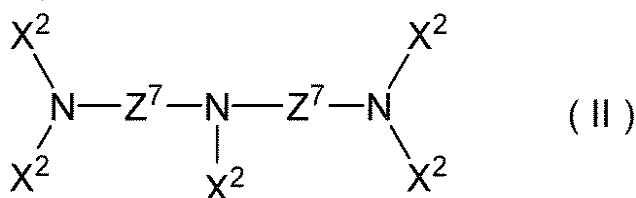
【化 2】



(式中、 Z^2 及び Z^4 は炭素原子数 1 ~ 3 のアルカンジイル基を表し、 Z^5 は - O - 又は - C O O - を表し、 Z^3 及び Z^6 は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。* は結合手を表す。)

30

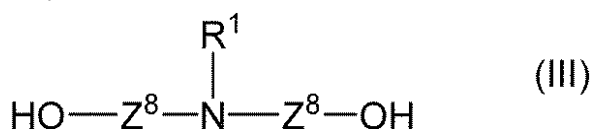
【化 3】



(式中、 Z^7 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 X^2 は上記一般式 (D-2) で表される基を表す。)

40

【化 4】



(式中、 Z^8 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 ~ 20 のシクロアルキルアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基を表す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の銅系層用エッチング液組成物を用いて、銅系層をエッチングする方法

50

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅系層をエッチングするために用いられる特定の成分を含有するエッチング液組成物及び該エッチング液組成物を用いたエッチング方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フラットパネルディスプレイ等に代表される表示デバイスの配線材料は、ディスプレイの大型化及び高解像度化といった要求を満たすために銅や銅合金を主成分とする配線が採用されている。ウェットエッチング法によって銅配線パターンを形成する技術は種々知られている。

10

【0003】

例えば、特許文献1には、酸と、第二銅イオン源と、テトラゾール類と、水と、特定の構造の官能基を有する重合体とを含むエッチング液が開示されている。また、特許文献2には、塩化第二銅を主成分とする溶液中に、トリアゾール系化合物を添加してなることを特徴とするエッチング液が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

20

【特許文献1】特開2009-221596号公報

【特許文献2】国際公開第2005/086551号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

塩化第二銅等の第二銅イオン源を含有する従来のエッチング液組成物を用いて銅系層をエッチングして細線を形成しようとした場合、細線が括れ形状になってしまうことが問題となっていた。上記括れ形状とは、細線の断面を観察した場合に、細線上部の幅及び細線下部の幅と比較して、細線の中央部の幅が狭くなっている形状を示す。また、従来のエッチング液組成物では、得られる細線が蛇行してしまうことから、直線性の良い細線を得ることが難しかった。

30

【0006】

したがって、本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、銅系層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物において、括れの少ない細線を形成することができ、更に、直線性が良好な細線を形成することができるエッチング液組成物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】

【0007】

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、特定の成分を含有するエッチング液組成物が上記問題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

40

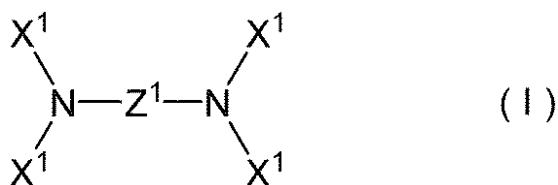
【0008】

すなわち、本発明は、(A)第二銅イオン供給源 銅イオンとして0.1質量%~20質量%、(B)塩化水素 0.1質量%~20質量%、(C)アゾール系化合物及び窒素原子を1つ以上含み且つ3つの2重結合を有する複素6員環を構造中に有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 0.01質量%~5質量%、(D)エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、下記一般式(I)で表されるアミン化合物、下記一般式(II)で表されるアミン化合物及び下記一般式(III)で表されるアミン化合物から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物 0.01質量%~5質量%、及び水を含むことを特徴とする銅系層用エッチング液組成物を提供するものである。

【0009】

50

【化 1】



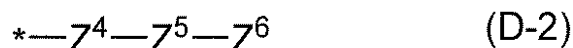
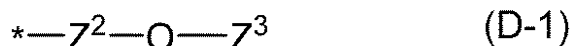
【0010】

(式中、 Z^1 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 Z^1 が炭素原子数 2 のアルカンジイル基である場合、 X^1 は下記一般式 (D - 1) で表される基を表し、 Z^1 が炭素原子数 1、3、4、5 又は 6 のアルカンジイル基である場合、 X^1 は下記一般式 (D - 2) で表される基を表す。)

10

【0011】

【化 2】



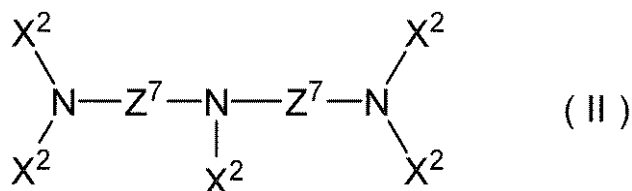
【0012】

(式中、 Z^2 及び Z^4 は炭素原子数 1 ~ 3 のアルカンジイル基を表し、 Z^5 は - O - 又は - C O O - を表し、 Z^3 及び Z^6 は水素原子又はアルカリ金属原子を表す。* は結合手を表す。)

20

【0013】

【化 3】



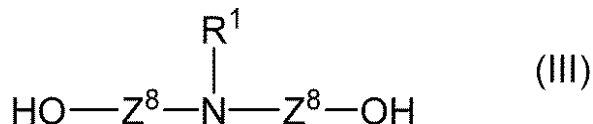
30

【0014】

(式中、 Z^7 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 X^2 は上記一般式 (D - 2) で表される基を表す。)

【0015】

【化 4】



【0016】

(式中、 Z^8 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 ~ 20 のシクロアルキルアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基を表す。)

40

【0017】

また、本発明は、上記銅系層用エッチング液組成物を用いて、銅系層をエッチングする方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、銅系層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物において、括れの少ない細線を形成することができ、更に、直線性が良好な細線を形成すること

50

ができるエッチング液組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

本明細書に記載する「エッチング」とは、化学薬品などの腐食作用を利用した塑形ないし表面加工の技法を意味し、具体的な用途としては例えば、除去剤、表面平滑化剤、表面粗化剤、パターン形成用薬剤、基体に微量付着した成分の洗浄液などを挙げることができる。本発明の銅系層用エッチング液組成物は、銅を含有する層の除去速度が早いことから除去剤として好適に用いることができる。また、本発明の銅系層用エッチング液組成物は、3次元構造を有する微細な形状のパターンを形成する際に用いた場合に、矩形などの所望の形状のパターンを得ることができることから、パターン形成用薬剤としても好適に用いることができる。

10

【0020】

本明細書に記載する「銅系層」とは、銅を含む層であればよく、特に限定するものではないが、例えば、銅を10質量%以上含有する導電層が挙げられる。例えば、金属銅及び銅ニッケル合金等に代表される銅合金から選ばれる少なくとも1種からなる層を総称するものである。

【0021】

本発明の銅系層用エッチング液組成物に用いられる(A)第二銅イオン供給源(以下、(A)成分と略す場合がある。)は、銅(II)イオンをエッチング液組成物中に供給できる化合物であればよく、特に限定されるものではない。好ましい(A)成分としては、例えば、塩化銅(II)、臭化銅(II)、硫酸銅(II)、水酸化銅(II)などを挙げることができる。これらの第二銅イオン供給源は、単独で使用してもよいし、又は2種以上の混合物で使用してもよい。これらの第二銅イオン供給源の中でも、塩化銅(II)を用いた場合にはエッチング液組成物の安定性が良好であり、更に、エッチング速度を制御しやすいことから特に好ましい。

20

【0022】

本発明の銅系層用エッチング液組成物における(A)成分の濃度は、銅イオンとして0.1質量%~20質量%の範囲である。(A)成分の濃度は、被エッチング体である銅系層の厚みや幅によって上記濃度範囲内で適宜調節すればよいが、1質量%~10質量%である場合はエッチング速度の制御を行いやすいことから特に好ましい。(A)成分の濃度が0.1質量%未満の場合、十分なエッチング速度が得られない。一方、(A)成分の濃度が20質量%超の場合、エッチング速度の制御が困難となる場合がある。

30

【0023】

本発明の銅系層用エッチング液組成物における(B)塩化水素(以下、(B)成分と略す場合がある。)の濃度は、0.1質量%~20質量%の範囲である。(B)成分の濃度は、被エッチング体である銅系層の厚みや幅によって上記濃度範囲内で適宜調節すればよいが、1質量%~10質量%である場合はエッチング速度の制御を行いやすく、直線性が良好な細線を形成する効果が高いことから特に好ましい。(B)成分の濃度が0.1質量%未満の場合、十分なエッチング速度が得られない。一方、(B)成分の濃度が20質量%超の場合は、被エッチング体が厚い場合に細線を形成できなくなる場合がある。

40

【0024】

本発明の銅系層用エッチング液組成物に用いられる(C)アゾール系化合物及び窒素原子を1つ以上含み且つ3つの2重結合を有する複素6員環を構造中に有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下、(C)成分と略す場合がある。)の濃度は、0.01質量%~5質量%の範囲である。(C)成分の濃度は、被エッチング体である銅系層の厚みや幅によって上記濃度範囲内で適宜調節すればよいが、括れの少ない細線を得る効果が高いという点で、0.05質量%~1質量%であることが好ましく、0.05質量%~0.5質量%であることが特に好ましい。(C)成分の濃度が0.01質量%未満の場合、形成される細線上部の幅が狭くなる場合がある。一方、(C)成分の濃度が5質量%

50

超の場合、被エッチング体をエッチングできない場合がある。

【0025】

上記アゾール系化合物は、特に限定されるものではなく、窒素原子を1つ以上含み且つ2つの2重結合を有する複素5員環を構造中に有する化合物であればよいが、例えば、1-メチルピロールに代表されるアルキルピロール及びピロールなどのアゾール化合物；1-メチルイミダゾールに代表されるアルキルイミダゾール、アデニン、1,3-イミダゾール及びピラゾールなどのジアゾール化合物；1,2,4-トリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール及び3-アミノ-1H-トリアゾールなどのトリアゾール化合物；1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール及び5-アミノ-1H-テトラゾール（以下、5-アミノテトラゾールと略す場合がある。）などのテトラゾール化合物；1,3-チアゾール、4-メチルチアゾール及びイソチアゾールなどのチアゾール化合物、イソオキサゾールなどのオキサゾール化合物が挙げられる。これらのアゾール系化合物のなかでも、5-アミノテトラゾールを用いた場合は、括れの少ない細線を形成する効果及び直線性が良好な細線を形成する効果が高いことから特に好ましい。

10

【0026】

上記窒素原子を1つ以上含み且つ3つの2重結合を有する複素6員環を構造中に有する化合物は、特に限定されるものではなく、窒素原子を1つ以上含み且つ3つの2重結合を有する複素6員環を構造中に有する化合物であればよいが、例えば、2-メチルピリジンに代表されるアルキルピリジン化合物、2-アミノピリジン及び2-(2-アミノエチル)ピリジンに代表されるアミノピリジン化合物、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン及びテトラジンが挙げられる。

20

【0027】

本発明の銅系層用エッチング液組成物に用いられる(D)エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、上記一般式(I)で表されるアミン化合物、上記一般式(II)で表されるアミン化合物及び上記一般式(III)で表されるアミン化合物から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物（以下、(D)成分と略す場合がある。）の濃度は、0.01質量%～5質量%の範囲である。(D)成分の濃度は、被エッチング体である銅系層の厚みや幅によって上記濃度範囲内で適宜調節すればよいが、0.05質量%～2質量%である場合は括れの少ない細線を得る効果が高いことから特に好ましい。(D)成分の濃度が0.01質量%未満の場合、配合効果が発現しない。一方、(D)成分の濃度が5質量%超の場合、細線を形成する際にショート（細線間の短絡）が発生する場合がある。

30

【0028】

上記一般式(I)、上記一般式(II)及び上記一般式(III)において、Z¹、Z⁷及びZ⁸で表される炭素原子数1～6のアルカンジイル基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ヘキシレン、ヘプチレン等が挙げられる。

【0029】

上記一般式(D-1)及び(D-2)において、Z²及びZ⁴で表される炭素原子数1～3のアルカンジイル基としては、メチレン、エチレン、プロピレン及びイソプロピレンが挙げられる。これらのなかでも、メチレン及びイソプロピレンが特に好ましい。

40

【0030】

上記一般式(D-1)及び(D-2)において、Z³及びZ⁶で表されるアルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。これらのなかでも、ナトリウムが特に好ましい。

【0031】

上記一般式(III)において、R¹で表される炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル

50

、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

上記一般式 (I I I) において、 R^1 で表される炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基とは、3 ~ 20 の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ピシクロ [1 . 1 . 1] ペンタニル等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上記一般式 (I I I) において、 R^1 で表される炭素原子数 4 ~ 20 のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子のうち少なくとも一つが、シクロアルキル基で置換された 4 ~ 20 の炭素原子を有する基を意味する。炭素原子数 4 ~ 20 のシクロアルキルアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルプロピル、シクロヘキシルブチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルエチル、シクロデシルエチル、アダマンチルプロピル、デカヒドロナフチルプロピル等が挙げられる

【 0 0 3 4 】

上記一般式 (I I I) において、 R^1 で表される炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスレニル、上記アルキル基で 1 つ以上置換されたフェニル、ピフェニル、ナフチル、アンスリル等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

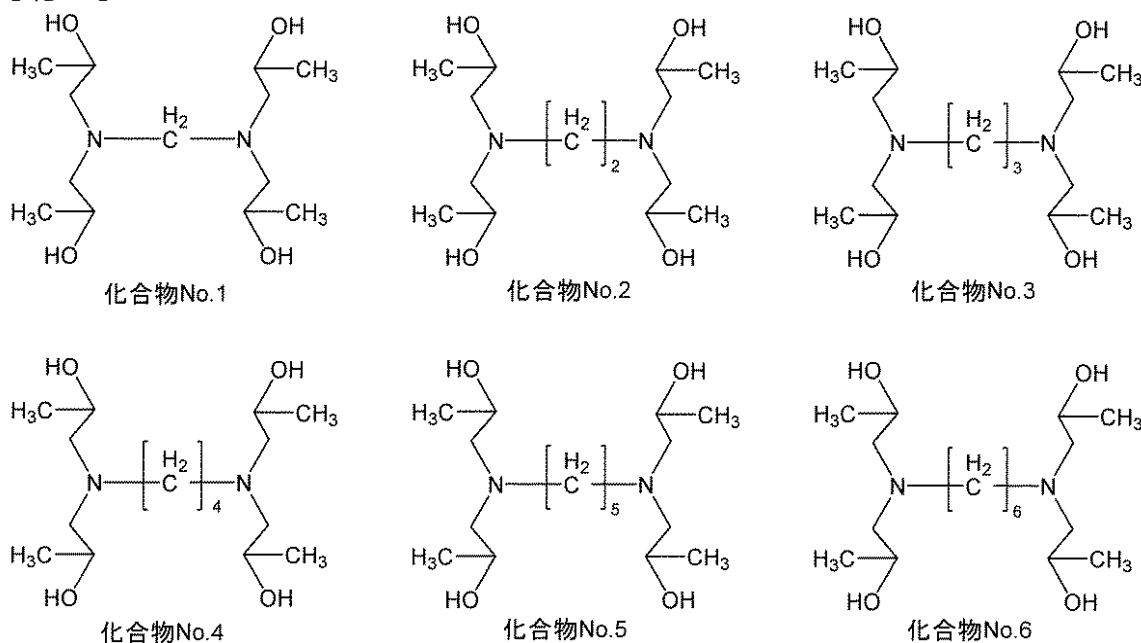
上記一般式 (I I I) における好ましい R^1 は炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、炭素原子数 5 ~ 6 のシクロアルキル基がより好ましく、シクロヘキシル基が特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

上記一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、下記化合物 No. 1 ~ No. 22 で表される化合物が挙げられる。

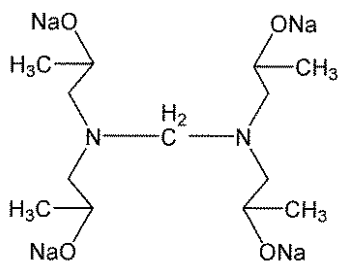
【 0 0 3 7 】

【 化 5 】

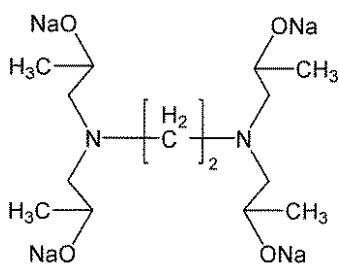


【 0 0 3 8 】

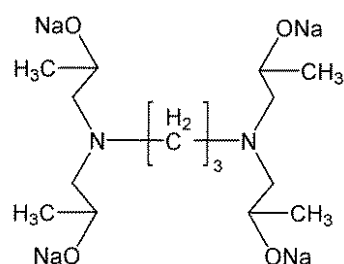
【化 6】



化合物No.7

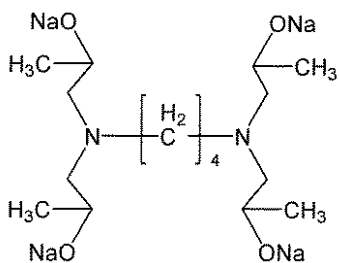


化合物No.8

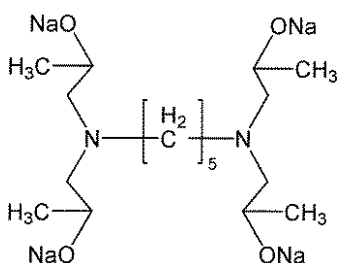


化合物No.9

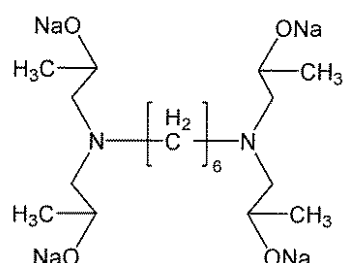
10



化合物No.10



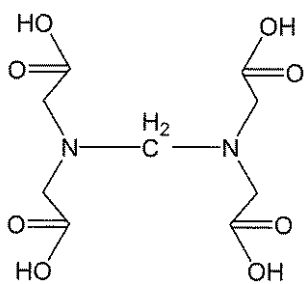
化合物No.11



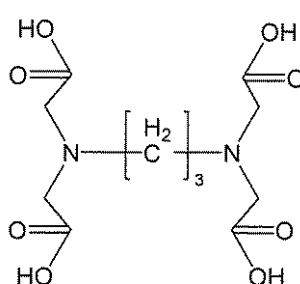
化合物No.12

【 0 0 3 9 】

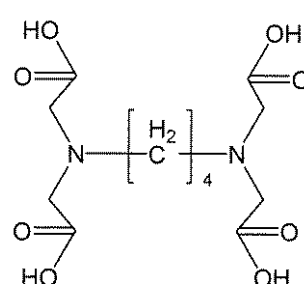
【化 7】



化合物No.13

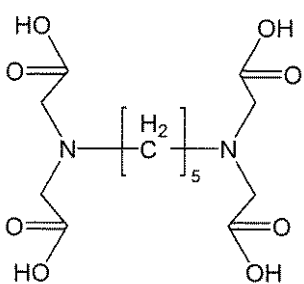


化合物No.14

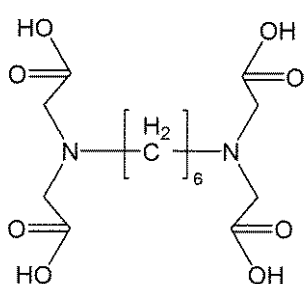


化合物No.15

20



化合物No.16

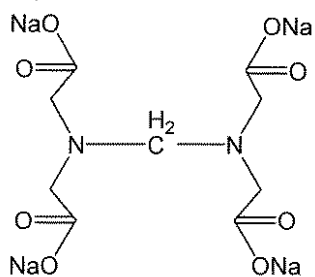


化合物No.17

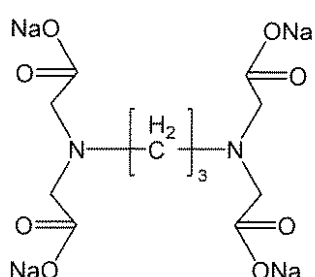
30

【 0 0 4 0 】

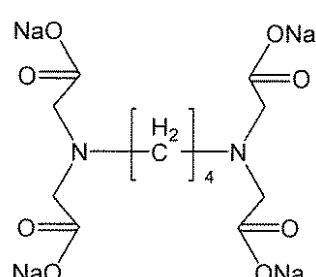
【化 8】



化合物No.18

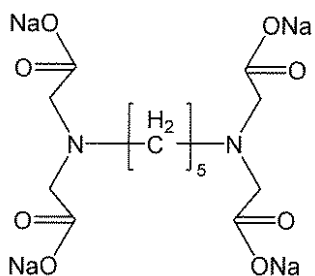


化合物No.19

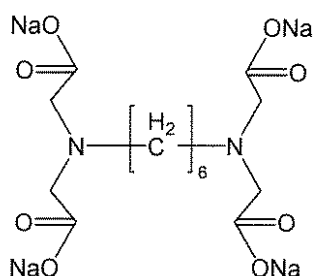


化合物No.20

10



化合物No.21



化合物No.22

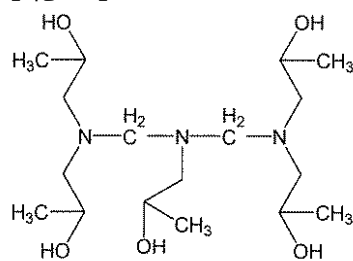
【 0 0 4 1】

20

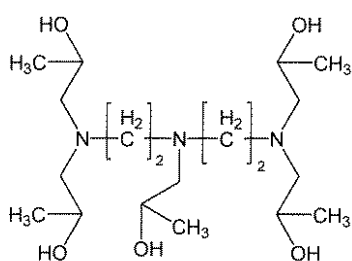
上記一般式 (I I) で表される化合物の好ましい具体例としては、下記化合物 No . 23 ~ No . 46 で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2】

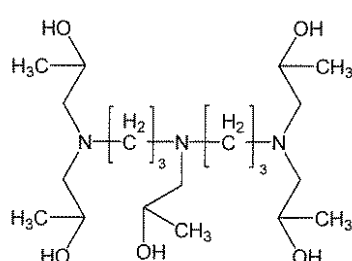
【化 9】



化合物No.23

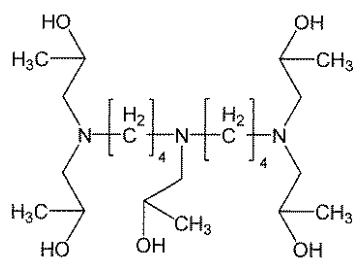


化合物No.24

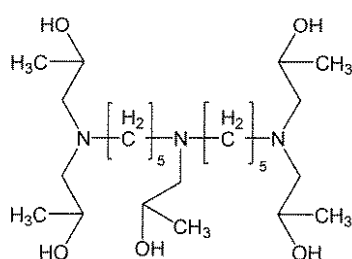


化合物No.25

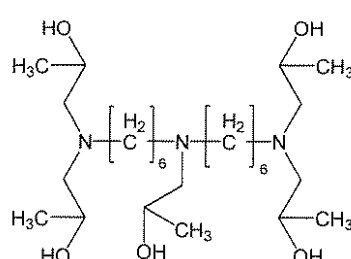
30



化合物No.26



化合物No.27

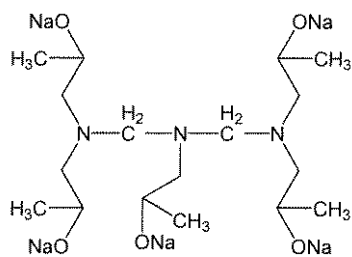


化合物No.28

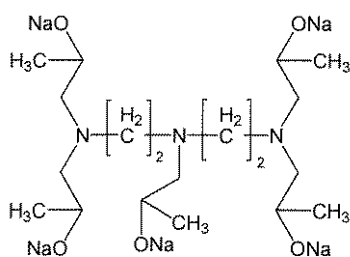
40

【 0 0 4 3】

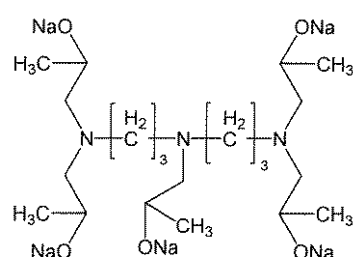
【化 1 0】



化合物No.29

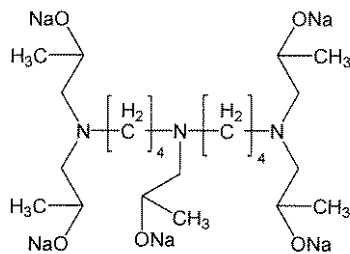


化合物No.30

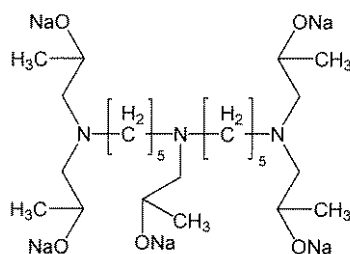


化合物No.31

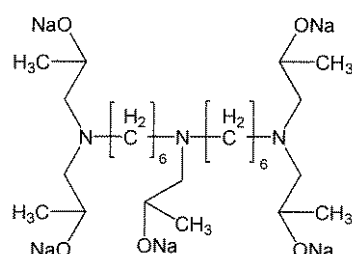
10



化合物No.32



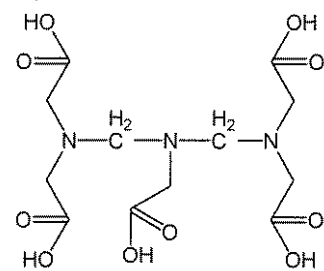
化合物No.33



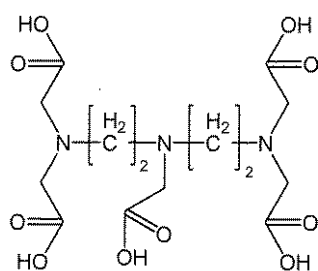
化合物No.34

【 0 0 4 4】

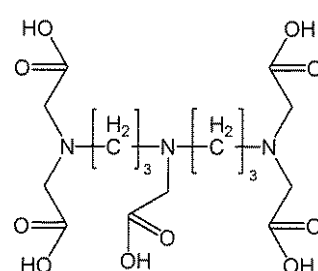
【化 1 1】



化合物No.35

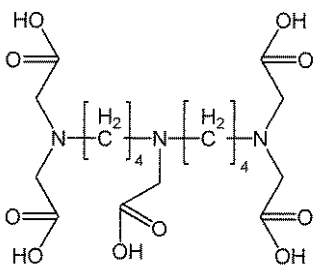


化合物No.36

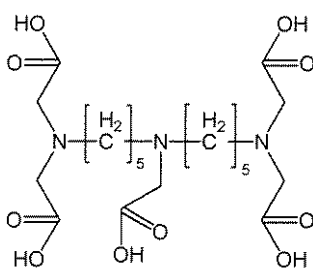


化合物No.37

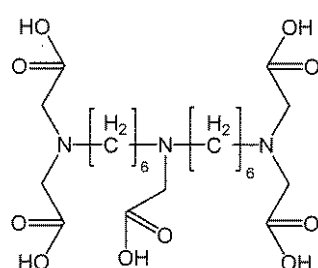
20



化合物No.38



化合物No.39

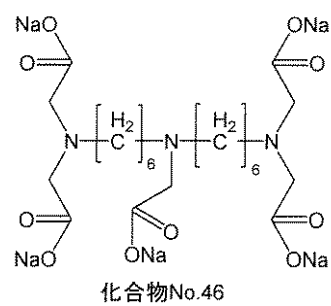
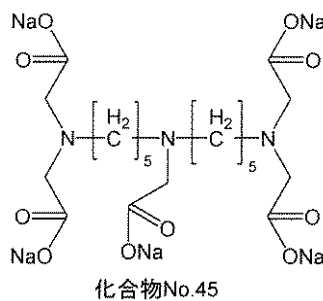
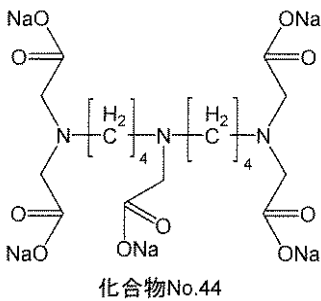
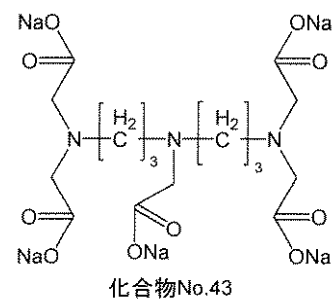
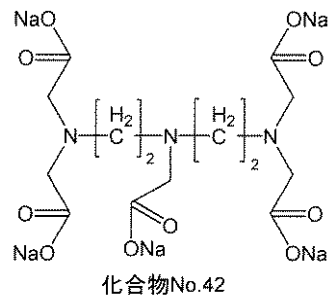
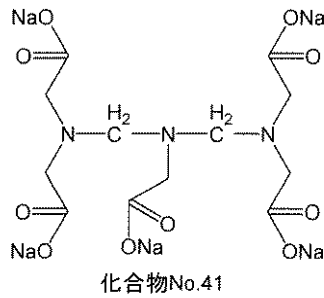


化合物No.40

30

【 0 0 4 5】

【化 1 2】



10

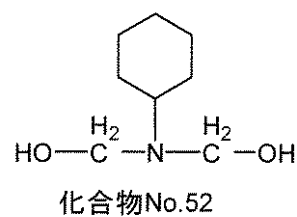
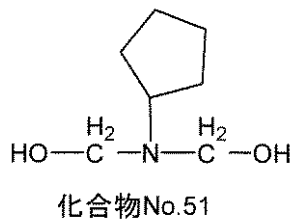
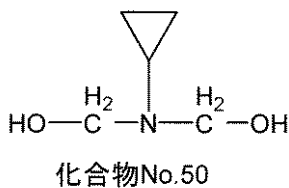
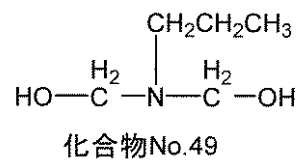
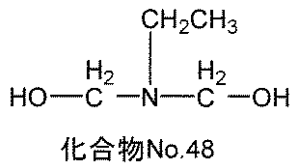
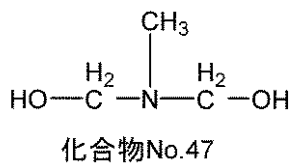
【 0 0 4 6】

上記一般式 (I I I) で表される化合物の好ましい具体例としては、下記化合物 N o . 4 7 ~ N o . 5 8 で表される化合物が挙げられる。

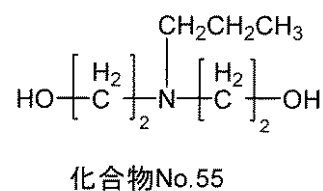
20

【 0 0 4 7】

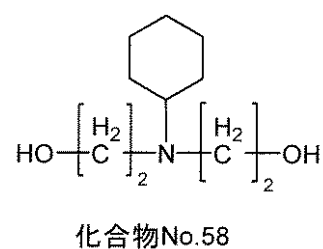
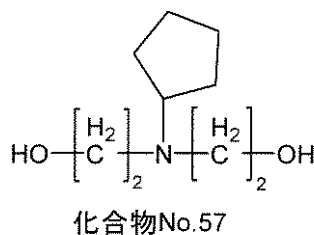
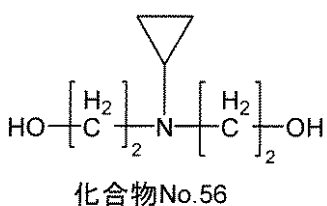
【化 1 3】



30



40



【 0 0 4 8】

本発明の銅系層用エッチング液組成物における (D) 成分として、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム及び化合物 N o . 2 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を

50

用いた場合、括れの少ない細線を形成する効果及び直線性が良好な細線を形成する効果が高いことから特に好ましい。

【0049】

本発明の銅系層用エッチング液組成物は、上記成分以外の成分は水である。上記成分を必要量含有する水溶液である場合が好ましい。

【0050】

また、本発明の銅系層用エッチング液組成物には、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分のほかに、本発明の効果を阻害することのない範囲で、周知の添加剤を配合させることができる。当該添加剤としては、銅系層用エッチング液組成物の安定化剤、各成分の可溶化剤、消泡剤、pH調整剤、比重調整剤、粘度調整剤、濡れ性改善剤、キレート剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤等が挙げられる。これらを使用する場合の濃度は、一般的に、0.001質量%～50質量%の範囲である。

10

【0051】

上記pH調整剤としては、例えば、硫酸及び硝酸などの無機酸及びそれらの塩、水溶性の有機酸及びそれらの塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属類、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどの水酸化アルカリ土類金属類、炭酸アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの4級アンモニウムヒドロキシド類、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ヒドロキシエチルアミンなどの有機アミン類、炭酸水素アンモニウム、アンモニアなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、又は2種類以上の混合物で使用してもよい。これらを使用する場合は、所望とするpHとなるだけ添加すればいい。本発明の銅系層用エッチング液組成物のpHは5未満であることが望ましく、pHは3未満であることが好ましく、pHは1未満であることが特に好ましい。

20

【0052】

上記界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性活性剤及び両性界面活性剤を添加することができる。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、アルキレンジアミンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム又はブロック付加物、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、N-長鎖アルキルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。なかでも、アルキレンジアミンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム又はブロック付加物を用いた場合は、得られる細線の直線性が良好であり、エッチング液の保存安定性が良好であることから好ましい。アルキレンジアミンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム又はブロック付加物のなかでもリバー型であるものを用いた場合は、低起泡性であることからさらに好ましい。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

30

40

50

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、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、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。これらを使用する場合の濃度は、一般的に、0.001質量%～10質量%の範囲である。

【0053】

本発明の銅系層用エッチング液組成物を用いて銅系層をエッチングするためエッチング方法としては、特に限定されるものではなく、周知一般のエッチング方法を用いればよい。例えば、ディップ式、スプレー式、スピンス式によるエッチング方法が挙げられる。

10

【0054】

例えば、スプレー式のエッチング方法によって、ガラス基板上に銅系層が形成された基体をエッチングする場合には、該基材へ本発明の銅系層用エッチング液組成物を適切な条件にて噴霧することで、ガラス基板上の銅系層をエッチングすることができる。

【0055】

スプレー式のエッチング方法におけるエッチング条件は特に限定されるものではなく、被エッチング体の形状や膜厚などに応じて任意に設定することができる。例えば、スプレー圧は0.001MPa～1.0MPaの範囲から選択することができ、このなかでも0.01MPa～0.5MPaが好ましく、0.05MPa～0.3MPaが特に好ましい。また、エッチング温度は、10～50が好ましく、30～45が特に好ましい。銅系層用エッチング液組成物の温度は反応熱により上昇することがあるので、必要なら上記温度範囲内に維持するよう公知の手段によって温度制御してもよい。また、エッチング時間は、被エッチング体が完全にエッチングされるのに十分必要な時間とすればよいので特に限定されるものではない。例えば、膜厚18μm程度、線幅25μm程度及び開口部25μm程度の被エッチング体であれば、上記温度範囲であれば30秒～300秒程度エッチングを行えばよい。

20

【0056】

例えば、ディップ式のエッチング方法によって、シリコン基板上に銅系層が形成された基材をエッチングする場合には、該基材を本発明の銅系層用エッチング液組成物に浸し、適切なエッチング条件にて浸漬した後に引き上げることでエッチングすることができる。

30

【0057】

ディップ式のエッチング方法におけるエッチング条件は特に限定されるものではなく、被エッチング体の形状や膜厚などに応じて任意に設定することができる。例えば、エッチング温度は、10～60が好ましく、30～50が特に好ましい。銅系層用エッチング液組成物の温度は反応熱により上昇することがあるので、必要なら上記温度範囲内に維持するよう公知の手段によって温度制御してもよい。また、エッチング時間は、被エッチング体が完全にエッチングされるのに十分必要な時間とすればよいので特に限定されるものではない。例えば、膜厚12μm程度の被エッチング体であれば、上記温度範囲であれば5分～24時間程度エッチングを行えばよい。

40

【0058】

本発明の銅系層用エッチング液組成物及び該銅系層用エッチング液組成物を用いたエッチング方法は、主に液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネル、有機EL、太陽電池、照明器具等の電極や配線を加工する際に使用される。

【実施例】

【0059】

以下、実施例及び比較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。

【0060】

【実施例1】

表1に示す配合で実施例組成物No.1～17を調製した。各実施例組成物において、

50

残部は水である。また、各実施例組成物の pH は 1 未満であった。なお、表 1 中の (A) 成分の濃度 (質量 %) は銅イオンの濃度である。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表1

実施例 組成物	(A)成分 (質量%)	(B)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)	(D)成分 (質量%)
No. 1	塩化第二銅 (1.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 2	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 3	塩化第二銅 (10.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 4	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (1.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 5	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (10.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 6	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.4)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (0.15)
No. 7	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (1.0)
No. 8	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 2 (0.15)
No. 9	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 2 (1.0)
No. 10	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 14 (0.15)
No. 11	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 14 (1.0)
No. 12	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 17 (0.15)
No. 13	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 17 (1.0)
No. 14	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 36 (0.15)
No. 15	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 36 (1.0)
No. 16	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 58 (0.15)
No. 17	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	化合物No. 58 (1.0)

【 0 0 6 2 】

[製造例 1]

10

20

30

40

50

表 2 に示す配合で比較組成物 No. 1 ~ 5 を調製した。各比較組成物において、残部は水である。なお、表 2 中の (A) 成分の濃度 (質量 %) は銅イオンの濃度である。

【 0 0 6 3 】

【 表 2 】

表2

比較 組成物	(A)成分 (質量%)	(B)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)	(D)成分 (質量%)
No. 1	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	無し
No. 2	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸 (0.15)
No. 3	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (0.15)
No. 4	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム (0.15)
No. 5	塩化第二銅 (5.0)	塩化水素 (5.0)	5-アミノテトラゾール (0.15)	N, N' -ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン (0.15)

10

20

【 0 0 6 4 】

[実施例 2]

厚さ 18 μm の銅層を形成したガラスエポキシ基体上に、ドライフィルムレジストを用いて線幅 26 μm 、開口幅 24 μm のパターンを形成した試験基板を用意した。実施例組成物 No. 1 ~ 17 を用いて、各々スプレー圧: 0.15 MPa、温度: 35 条件下でエッチング処理を行なった。エッチング処理時間は、各々のエッチング液組成物において、細線間の残渣が無くなる時間だけ実施した。その後、7 質量% 塩化水素水溶液を用いてスプレー処理 (スプレー圧: 0.15 MPa、温度: 30、処理時間: 30 秒) し、基板表面の酸化物・異物を除去した。更に、3 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 (50) に 1 分間浸漬させてドライフィルムレジストを除去することで細線を得た。

30

【 0 0 6 5 】

[比較例 1]

実施例組成物 No. 1 ~ 17 の代わりに比較組成物 No. 1 ~ 5 を使用すること以外は実施例 2 と同様にして細線を得た。

【 0 0 6 6 】

[評価例 1]

実施例 2 及び比較例 1 によって得られた細線について、該細線の上部を光学顕微鏡で観察し、直線性を評価した。蛇行が見られるものを - とし、蛇行が見られないものを + として評価した。結果を表 3 に示す。また、実施例 2 及び比較例 1 によって得られた細線について、該細線の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、細線上部の幅、細線中央部の幅及び細線下部の幅を計測し、細線上部の幅及び細線下部の幅を比べて狭い方の幅と、細線中央部の幅との差 (L) を下記式により求めて括れを評価した。L が 2.0 μm 未満である場合を ++、L が 2.0 μm 以上 4.0 μm 未満である場合を +、L が 4.0 μm 以上である場合を - として評価した。L が小さいほど括れが少なく、良好な形状の細線を形成することができたことを意味する。結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 6 7 】

【 数 1 】

$$L = (\text{細線上部の幅及び細線下部の幅を比べて狭い方の幅}) - \text{細線中央部の幅}$$

50

【 0 0 6 8 】

【 表 3 】

表3

	エッチング液組成物	直線性	括れ
評価例1-1	実施例組成物No. 1	+	++
評価例1-2	実施例組成物No. 2	+	++
評価例1-3	実施例組成物No. 3	+	++
評価例1-4	実施例組成物No. 4	+	++
評価例1-5	実施例組成物No. 5	+	++
評価例1-6	実施例組成物No. 6	+	++
評価例1-7	実施例組成物No. 7	+	++
評価例1-8	実施例組成物No. 8	+	++
評価例1-9	実施例組成物No. 9	+	++
評価例1-10	実施例組成物No. 10	+	+
評価例1-11	実施例組成物No. 11	+	+
評価例1-12	実施例組成物No. 12	+	+
評価例1-13	実施例組成物No. 13	+	+
評価例1-14	実施例組成物No. 14	+	+
評価例1-15	実施例組成物No. 15	+	+
評価例1-16	実施例組成物No. 16	+	+
評価例1-17	実施例組成物No. 17	+	+
評価例1-18	比較組成物No. 1	—	—
評価例1-19	比較組成物No. 2	—	—
評価例1-20	比較組成物No. 3	—	—
評価例1-21	比較組成物No. 4	—	—
評価例1-22	比較組成物No. 5	—	—

【 0 0 6 9 】

表3の結果より、比較組成物No. 1～5を用いた評価例1-18～1-22は全てで細線に蛇行が発生しており、また、大きく括れが発生していることも確認できた。実施例組成物No. 1～17を用いた評価例1-1～1-17は全てで蛇行が発生しておらず、また括れも殆どなかった。特に、評価例1-1～1-9は括れが非常に小さく、綺麗な矩形の細線を形成することができていた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 森 貴裕

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内

(72)発明者 桧垣 忠宏

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内

(72)発明者 岸 裕一郎

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内

Fターム(参考) 4K057 WA12 WB04 WE08 WF06 WG01 WG02 WG03 WG04 WG06 WG08
WM03 WM04

5E339 BC02 BE13 BE17 GG02

5F043 AA26 BB18 DD07 GG02