

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



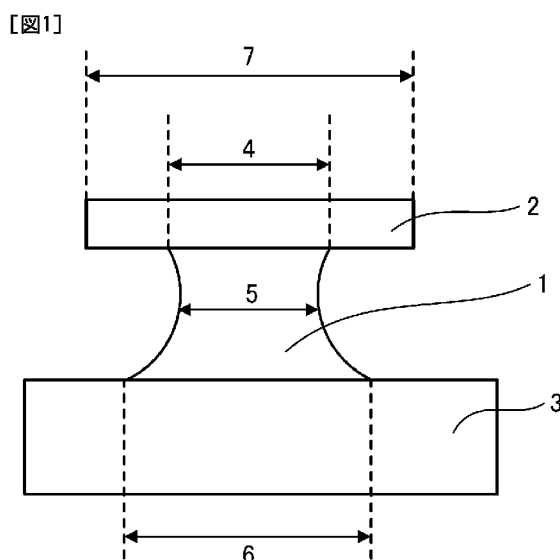
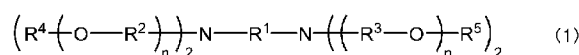
(10) 国際公開番号

WO 2020/261995 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 1/18 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022859
- (22) 国際出願日: 2020年6月10日(10.06.2020)
- (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 2019-121484 2019年6月28日(28.06.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 徹司(ABE Tetsuji); 〒1168554 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 Tokyo (JP). 野口 裕太(NOGUCHI Yuta); 〒1168554 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル5階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: COMPOSITION AND ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: 組成物及びエッチング方法



(57) Abstract: Provided is a composition that can be used to etch a metal layer, e.g. a copper layer, and that makes it possible to form a fine pattern that has excellent dimensional precision and little cross-sectional narrowing of fine lines while suppressing the generation of a residual film. A composition that is an aqueous solution that contains (A) 0.1–25 mass% of at least one type of component selected from the group that consists of cupric ions and ferric ions, (B) 0.1–30 mass% of chloride ions, (C) 0.01–10 mass% of a compound that is represented by general formula (1) and has a number

KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

average molecular weight of 350–1,200, (D) 0.01–10 mass% of at least one type of component selected from the group that consists of unsaturated carboxylic acids and salts and anhydrides thereof, and water.

(57) 要約：細線の断面の括れが小さく、寸法精度に優れた微細なパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成することが可能な、銅系層等の金属層のエッチングに有用な組成物を提供する。（A）第二銅イオン及び第二鉄イオンからなる群より選択される少なくとも1種の成分0.1～25質量％；（B）塩化物イオン0.1～30質量％；（C）下記一般式（1）で表される、数平均分子量350～1,200の化合物0.01～10質量％；（D）不飽和カルボン酸、その塩及び無水物からなる群より選択される少なくとも1種の成分0.01～10質量％；並びに水を含有する水溶液である組成物。

明 細 書

発明の名称：組成物及びエッチング方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定の化合物を含有する組成物、及びそれを用いたエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] プリント基板や半導体パッケージ基板等の回路形成法として、回路パターンを後から基板に付け加えるアディティブ法や、基板上の金属箔から不要部分を除去して回路パターンを形成するサブトラクティブ法（エッチング法）が知られている。現在、製造コストの低いサブトラクティブ法（エッチング法）がプリント基板の製造に一般的に採用されている。そして、近年の電子デバイスの小型化及び高性能化に伴い、矩形に近い断面形状を有する微細なパターンをプリント基板上に形成しうるエッチング液の開発が進められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、酸化第二銅、蟻酸、塩化ナトリウム、ポリマー及びアセチレングリコールポリオキシエチレン付加物を含有するマイクロエッチング剤が開示されている。また、特許文献2には、エッチング液として、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸、及びエチレンジアミンテトラポリオキシエチレンポリオキシプロピレンを含有する、銅又は銅合金用エッチング液が開示されている。また、特許文献3には、硝酸、硝酸第二鉄、不飽和カルボン酸を含有するマイクロエッチング剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013／187537号

特許文献2：特開2012－107286号公報

特許文献3：特開平9－241870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記の特許文献で開示されたエッチング液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、細線の断面が括れ形状になってしまうこと、所望の寸法精度を有する微細なパターンを形成することが困難であること、及び断線やショートの原因となる残膜が発生しやすくなる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、細線の断面形状において、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。

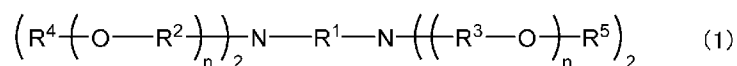
[0006] したがって、本発明は、細線の断面の括れが小さく、寸法精度に優れた微細なパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成することが可能な、銅系層等の金属層のエッチングに有用な組成物を提供しようとするものである。また、本発明は、上記組成物を用いたエッチング方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定の成分を含有する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。

[0008] すなわち、本発明によれば、(A) 第二銅イオン及び第二鉄イオンからなる群より選択される少なくとも1種の成分0.1～25質量％；(B) 塩化物イオン0.1～30質量％；(C) 下記一般式(1)で表される化合物0.01～10質量％；(D) 不飽和カルボン酸、その塩及び無水物からなる群より選択される少なくとも1種の成分0.01～10質量％；並びに水を含有する水溶液である組成物が提供される。

[0009]



(前記一般式(1)中、 R^1 は、単結合、又は炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^4 及び R^5

は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 n は、それぞれ独立に、前記一般式 (1) で表される化合物の数平均分子量が 350 ～ 1,200 となる数を表す。)

[0010] また、本発明によれば、上記の組成物を用いてエッチングする工程を有するエッチング方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、細線の断面の括れが小さく、寸法精度に優れた微細なパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成することが可能な、銅系層等の金属層のエッチングに有用な組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記組成物を用いたエッチング方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]エッチング後の試験基板を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の一実施形態の組成物（以下、「本組成物」と記載することがある。）は、(A) 第二銅イオン及び第二鉄イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種の成分（以下、「(A) 成分」とも記す。）；(B) 塩化物イオン（以下、「(B) 成分」とも記す。）；(C) 一般式 (1) で表される化合物（以下、「(C) 成分」とも記す。）；(D) 不飽和カルボン酸、その塩及び無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分（以下、「(D) 成分」とも記す。）；並びに水を必須成分として含有する水溶液である。

[0014] 本組成物は、銅系層等の金属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として好適である。銅系層としては、銀銅合金、及びアルミニウム銅合金等の銅合金；並びに銅等を含む層を挙げることができる。なかでも、本組成物は、銅を含む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として好適である。

[0015] 本明細書における「エッチング」とは、化学薬品等の腐食作用を利用した塑形又は表面加工の技法を意味する。本組成物によるエッチング液組成物の

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等を挙げることができる。上記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の形成に用いると、矩形等の所望の形状のパターンを得ることができるため、パターン形成用薬剤として好適に用いることができる。また、銅を含有する層の除去速度が速いことから除去剤としても好適に用いることができる。

[0016] (A)成分としては、第二銅イオン及び第二鉄イオンをそれぞれ単独で、又はこれらを組み合わせて用いる。銅(II)化合物を配合することで、第二銅イオンを組成物に含有させることができる。すなわち、第二銅イオンの供給源として銅(II)化合物を用いることができる。また、鉄(III)化合物を配合することで、第二鉄イオンを組成物に含有させることができる。すなわち、第二鉄イオンの供給源として鉄(III)化合物を用いることができる。

[0017] 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)等を挙げることができる。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)等を挙げることができる。これらの化合物のうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの化合物のなかでも、塩化銅(II)及び塩化鉄(III)が好ましく、塩化銅(II)がさらに好ましい。

[0018] 本組成物中の(A)成分の濃度は、0.1～25質量%であり、好ましくは0.5～23質量%、さらに好ましくは1～20質量%である。例えば、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、(A)成分の濃度は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。(A)成分の濃度は、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、第二銅イオンの濃度又は第二鉄イオンの濃度を意味する。また、第二銅イオン及び第二鉄イオンを組み合わせて(混合して)使用する場合には、第二銅イオ

ンの濃度と第二鉄イオンの濃度との和を意味する。例えば、塩化銅（ⅠⅠ）を10質量%含有する場合には、（A）成分の濃度は約4.7質量%である。また、塩化銅（ⅠⅠ）を10質量%含有し、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）を10質量%含有する場合には、（A）成分の濃度は約8.2質量%である。第二銅イオン及び第二鉄イオンを組み合わせ（混合して）使用する場合には、第二鉄イオンの濃度は5質量%未満であることが好ましい。

[0019] （B）成分（塩化物イオン）の供給源としては、塩化水素、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化アンモニウム、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、塩化銅（ⅠⅠ）、塩化マンガン（ⅠⅠ）、塩化コバルト（ⅠⅠ）、塩化セリウム（ⅠⅠⅠ）、及び塩化亜鉛（ⅠⅠ）等を用いることができる。これらの（B）成分の供給源のうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度を制御しやすいこと、及び配線パターンの形状を制御しやすいこと等の理由から、塩化水素、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、及び塩化銅（ⅠⅠ）が好ましく、塩化水素がさらに好ましい。

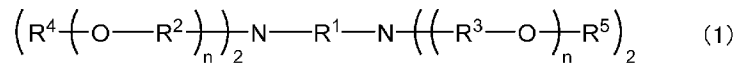
[0020] 本組成物中の（B）成分の濃度は、0.1～30質量%であり、好ましくは0.5～28質量%、さらに好ましくは1～25質量%である。例えば、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、（B）成分の濃度は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。（B）成分の濃度が0.1質量%未満であると、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度が不十分になることがある。一方、（B）成分の濃度が30質量%を超えると、装置部材の腐食等の不具合が生じやすくなることもある。

[0021] 本組成物中、（A）成分に対する（B）成分の質量比率は、好ましくは（B）／（A）＝0.5～2であり、より好ましくは0.6～1.8であり、さらに好ましくは0.7～1.7であり、特に好ましくは0.8～1.7である。（B）／（A）の値が2以下であると、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合に寸法精度に優れた微細な配線パターンを形成しやすく

なる。一方、 $(B) / (A)$ の値が 0.5 以上であると、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合にエッチング速度を高めやすくなる。

[0022] (C) 成分は、下記一般式 (1) で表される、数平均分子量 350 ~ 1,200 の化合物である。この (C) 成分のうちの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0023]



(一般式 (1) 中、 R^1 は、単結合、又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 n は、それぞれ独立に、一般式 (1) で表される化合物の数平均分子量が 350 ~ 1,200 となる数を表す。)

[0024] 一般式 (1) において、 R^1 は、単結合、又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基を表す。また、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基を表す。 R^1 、 R^2 、及び R^3 で表される炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、エチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、及び 2-メチルプロピレン基を挙げることができる。アルカンジイル基は 1 種のみでもよいし、2 種以上の組合せでもよい。本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度を制御しやすく、サイドエッチングを抑制しやすくなることから、 R^1 はエチレン基が好ましく、 R^2 及び R^3 はメチルエチレン基が好ましい。

[0025] 一般式 (1) において、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 で表される炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メ

チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基を挙げることができる。本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度を制御しやすく、サイドエッチングを抑制しやすくなることから、 R^4 及び R^5 は水素原子が好ましい。

[0026] 一般式(1)において、 n は、それぞれ独立に、一般式(1)で表される化合物の数平均分子量が350～1,200となる数を表す。本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度を制御しやすく、サイドエッチングを抑制しやすくなることから、 n は、数平均分子量が450～1,050となる数であることが好ましく、550～950となる数であることがさらに好ましい。なお、上記数平均分子量は、ポリスチレンを標準とするGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）にて決定することができる。

[0027] 一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、下記式No. 1～No. 36で表される化合物を挙げることができる。下記式No. 1～No. 36中、「Me」はメチル基を表し、「Et」はエチル基を表し、「iPr」はイソプロピル基を表す。また、 n は、それぞれ独立に、No. 1～No. 36で表される化合物の数平均分子量が350～1,200となる数を表す。

[0028]

くは0.05～8質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。(C)成分の濃度が0.01質量%未満であると、(C)成分を配合することによる所望の効果をを得ることができないことがある。一方、(C)成分の濃度が10質量%超であると、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、エッチング速度が低下しやすくなる。また、銅系層等の金属層とレジストとの界面にエッチング液組成物が浸透しやすくなり、パターン形状に不良等が生じやすくなる場合がある。

[0034] 本組成物中、(A)成分と(B)成分の和に対する(C)成分の質量比率は、好ましくは $(C) / ((A) + (B)) = 0.005 \sim 0.2$ であり、より好ましくは0.01～0.15であり、さらに好ましくは0.015～0.1である。 $(C) / ((A) + (B))$ の値が0.2以下であると、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合にエッチング速度を高めやすくなる。一方、 $(C) / ((A) + (B))$ の値が0.005以上であると、(C)成分を配合することによる所望の効果を得やすくなる。

[0035] 本組成物に用いられる(D)成分は、特に限定されるものではなく、周知一般の不飽和カルボン酸、その塩及び無水物のうちの1種又は2種類以上を用いることができる。本明細書において、不飽和カルボン酸には芳香族カルボン酸も含まれる。不飽和カルボン酸としては、例えば、フタル酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、ピロメリット酸、ピリジンジカルボン酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、及び没食子酸等を挙げることができる。また、これらの塩及びこれらの無水物を、それぞれ不飽和カルボン酸の塩及び不飽和カルボン酸の無水物として例示することができる。不飽和カルボン酸の塩を構成する陽イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、及びアンモニウムイオン等を挙げることができる。

[0036] (D)成分の上記具体例のなかでも、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、得られる細線の断面の括れが小さくなることから、フタル酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、ピロメリット酸、ピリジンジカルボ

ン酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、及び没食子酸、並びにそれらの塩及び無水物が好ましい。これらのなかでも、アセチレンジカルボン酸一カリウム、フタル酸水素カリウム、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、及び没食子酸がより好ましく、アセチレンジカルボン酸一カリウムがさらに好ましい。

[0037] 本組成物中の(D)成分の濃度は、0.01～10質量%であり、好ましくは0.03～5質量%、さらに好ましくは0.05～1質量%である。(D)成分の濃度が0.01質量%未満であると、本組成物をエッチング液組成物として用いても、細線の断面の括れが小さいパターンを形成しにくく、(D)成分の濃度が10質量%を超えても、(D)成分を配合することによる効果は向上しにくい。

[0038] 本組成物中、(A)成分と(B)成分と(C)成分の和に対する(D)成分の質量比率は、好ましくは $(D) / ((A) + (B) + (C)) = 0.0005 \sim 0.1$ であり、より好ましくは $0.0001 \sim 0.05$ であり、さらに好ましくは $0.0003 \sim 0.04$ であり、特に好ましくは $0.0005 \sim 0.03$ である。 $(D) / ((A) + (B) + (C))$ の値が0.1以下であると、(D)成分を溶解しやすくなる。一方、 $(D) / ((A) + (B) + (C))$ の値が0.0005以上であると、(D)成分を配合することによる所望の効果を得やすくなる。

[0039] 本組成物は、水を必須成分として含有する、各成分が水に溶解した水溶液である。水としては、イオン交換水、純水、及び超純水等の、イオン性物質や不純物を除去した水を用いることができる。本組成物中の水の含有量は、50～99質量%程度であればよい。

[0040] 本組成物は、銅系層等の金属層をエッチングするためのエッチング剤(エッチング液)、無電解めっき液用添加剤、金属電解精錬用添加剤、農薬、及び殺虫剤等として好適に用いることができる。なかでも、金属層をエッチングするために用いられるエッチング剤組成物として好適である。

[0041] 本組成物がエッチング液組成物である場合、このエッチング液組成物には、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び水以外の成分とし

て、本発明の効果を損なわない範囲で周知の添加剤や溶剤を配合することができる。添加剤としては、エッチング液組成物の安定化剤、各成分の可溶化剤、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、界面活性剤等を挙げることができる。これらの添加剤の濃度は、それぞれ0.001～50質量%の範囲内とすればよく、0.001～49質量%の範囲内であることが好ましく、0.001～40質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0042] pH調整剤としては、例えば、硫酸、硝酸等の無機酸、及びそれらの塩；水溶性の有機酸、及びその塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等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、水酸化バリウム等の水酸化アルカリ土類金属類；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等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、コリン等の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等の有機アミン類；炭酸アンモニウム；炭酸水素アンモニウム；アンモニア；等を挙げることができる。これらのpH調整剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。pH調整剤の含有量は、エッチング液組成物のpHが所望とするpHとなる量とすればよい。

[0043] キレート剤としては、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、及びそれらのアルカリ金属（好ましくはナトリウム）塩等のアミノカルボン酸系キレート剤；ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸、及びそれらのアルカリ金属（好ましくはナトリウム）塩等のホスホン酸系キレート剤；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、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、それらの無水物、及びそれらのアルカリ金属（好ましくはナトリウム）塩

等の2価以上のカルボン酸化合物、2価以上のカルボン酸化合物が脱水した一無水物や二無水物を挙げることができる。エッチング液組成物中のキレート剤の濃度は、一般的に、0.01～40質量%の範囲内であり、好ましくは0.05～30質量%の範囲内である。

[0044] 界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤を用いることができる。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）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、塩化ベンゼトニウム等を挙げることができる。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の界面活性剤等を挙げることができる。エッチング液組成物中の界面活性剤の濃度は、一般的に、0.001～10質量%の範囲である。

[0045] 溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、及びエーテル系溶剤等を用いることができる。アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール、イソプロピルアルコール、及び2-エチルヘキサノール等を挙げることができる。ケトン系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸プロピル等を挙げることができる。エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、及びメチルセロソルブ等を挙げることができる。

[0046] 本発明の一実施形態のエッチング方法は、上述の本組成物（エッチング液組成物）を用いてエッチングする工程を有する。このエッチング方法は、上記のエッチング液組成物を用いること以外、周知一般のエッチング方法の工程を採用することができる。被エッチング物としては、金属層のなかでも、

特に銅系層が好適である。銅系層としては、銀銅合金、アルミニウム銅合金等の銅合金；及び銅等を含む層を挙げることができる。なかでも、特に銅が好適である。具体的なエッチング方法としては、例えば、浸漬法やスプレー法等を採用することができる。エッチング条件についても、使用するエッチング液組成物の組成やエッチング方法に応じて適宜調整すればよい。さらに、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採用してもよい。

[0047] エッチング条件は特に限定されるものではなく、被エッチング物の形状や膜厚等に応じて任意に設定することができる。例えば、0.01～0.2 MPaでエッチング液組成物を噴霧することが好ましく、0.01～0.1 MPaで噴霧することがさらに好ましい。また、エッチング温度は10～50℃が好ましく、20～50℃がさらに好ましい。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、必要に応じて、上記温度範囲内に維持されるように公知の手段により温度制御してもよい。エッチング時間は、被エッチング物を十分にエッチングすることができる時間とすればよい。例えば、膜厚1 μm程度、線幅10 μm程度、及び開口部100 μm程度の被エッチング物を上記の温度範囲でエッチングする場合には、エッチング時間を10～300秒程度とすればよい。

[0048] 上記のエッチング液組成物を用いるエッチング方法によれば、残膜の発生を抑制しながら、細線の断面の括れが小さい微細なパターンを形成することができる。このため、プリント配線基板の他、微細なピッチが要求されるパッケージ用基板、COF、TAB用途のサブトラクティブ法に好適に使用することができる。

[0049] 以上詳述した通り、上述の実施形態については、以下の構成を採ることが可能である。

[1] (A) 第二銅イオン及び第二鉄イオンからなる群より選択される少なくとも1種の成分0.1～25質量%；(B) 塩化物イオン0.1～30質量%；(C) 上記一般式(1)で表される化合物0.01～10質量%；

(D) 不飽和カルボン酸、その塩及び無水物からなる群より選択される少なくとも1種の成分0.01～10質量%；並びに水を含む水溶液である組成物。

[2] 前記(A)成分に対する前記(B)成分の質量比率が、 $(B)/(A) = 0.5 \sim 2$ である、上記[1]に記載の組成物。

[3] 前記(A)成分と前記(B)成分の和に対する前記(C)成分の質量比率が、 $(C)/((A) + (B)) = 0.005 \sim 0.2$ である、上記[1]又は[2]に記載の組成物。

[4] 前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分の和に対する前記(D)成分の質量比率が、 $(D)/((A) + (B) + (C)) = 0.0005 \sim 0.1$ である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[5] 金属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である上記[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6] 前記金属層が、銅系層である上記[5]に記載の組成物。

[7] 上記[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を用いてエッチングする工程を有するエッチング方法。

実施例

[0050] 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。

[0051] 実施例及び比較例で使用した(C)成分及びその比較成分の数平均分子量を表1に示す。表1中の(C)成分であるc-1、c-2及びc-3は、いずれも上記式No. 17で表される化合物であって、上記式No. 17中のnが、上記式No. 17で表される化合物の数平均分子量が表1に示す値となる数の化合物である。また、(C)成分の比較成分であるc-4は、上記式No. 17中のnが、上記式No. 17で表される化合物の数平均分子量が表1に示す値となる数であること以外は、上記式No. 17と同様の式で表される化合物である。

[0052]

表 1

(C)成分又はその比較成分	数平均分子量
c-1	850
c-2	650
c-3	1,100
c-4	1,500

[0053] 実施例及び比較例で使用した (D) 成分を以下に示す。

[0054] d-1 : アセチレンジカルボン酸一カリウム

d-2 : フタル酸水素カリウム

d-3 : ピロメリット酸

d-4 : 2, 6-ピリジンジカルボン酸

d-5 : フマル酸水素ナトリウム

d-6 : 没食子酸

d-10 : 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸

[0055] また、(D) 成分の比較成分として、以下に示す d-7 ~ d-9 を用意した。

d-7 : 酢酸ナトリウム

d-8 : 酒石酸カリウムナトリウム

d-9 : 酒石酸

[0056] <実施例 1 (実施例 1-1 ~ 1-14) 及び比較例 1 (比較例 1-1 ~ 1-6) >

表 2 に示す組成となるように、塩化銅 (II)、塩化水素、(C) 成分又はその比較成分、(D) 成分又はその比較成分、及び水を混合して、エッチング液組成物 No. 1 ~ 20 を得た。なお、表 2 に示すエッチング液組成物の組成における残部は水である。

[0057]

表2

	エッチング液 組成物No.	(A)成分 第二銅イオン 質量%	(B)成分 塩化物イオン 質量%	(C)成分 種類／質量%	(D)成分 種類／質量%
実施例1-1	1	12	15	c-1／0.5 c-2／1.5	d-1／0.3
実施例1-2	2	12	15	c-1／1.0 c-2／1.0	d-1／0.2
実施例1-3	3	12	15	c-1／1.0	d-1／0.1
実施例1-4	4	12	15	c-1／1.0	d-1／0.2
実施例1-5	5	12	15	c-1／1.0	d-1／0.3
実施例1-6	6	12	15	c-2／1.0	d-1／0.2
実施例1-7	7	12	15	c-3／1.0	d-1／0.3
実施例1-8	8	12	15	c-1／1.0	d-2／0.3
実施例1-9	9	9	15	c-2／1.0	d-2／0.2
実施例1-10	10	9	12	c-1／1.0	d-3／0.2
実施例1-11	11	12	15	c-1／0.5	d-4／0.2
実施例1-12	12	12	15	c-1／1.0	d-5／0.5
実施例1-13	13	12	15	c-1／1.0	d-6／0.2
実施例1-14	14	12	15	c-1／1.0	d-10／0.1
比較例1-1	15	12	15	c-1／0.5 c-2／1.5	d-7／0.3
比較例1-2	16	12	15	c-1／1.0	d-8／0.3
比較例1-3	17	12	15	c-1／1.0	d-9／0.3
比較例1-4	18	12	15	c-1／1.0	—
比較例1-5	19	12	15	c-4／1.0	d-1／0.3
比較例1-6	20	12	15	—	d-1／0.3

[0058] <実施例2（実施例2-1～2-14）及び比較例2（比較例2-1～2-6）>

ポリイミド樹脂基体上に厚さ8 μm の銅箔を積層した基体を用意した。この基体の銅箔上に線幅11 μm 、開口部5 μm のパターンのフォトリソを形成して試験基板を作製した。作製した試験基板に対し、調製したエッチング液組成物を用いて、処理温度45℃、処理圧力0.05 MPaの条件下で、ジャストエッチング時間（60～120秒）スプレーするウェットエッチングを行った。ジャストエッチング時間とは、細線の断面における細線下部の幅が8 μm になるまでの時間をエッチング速度から算出した時間を意味する。その後、剥離液を用いてレジストパターンを除去し、パターン（細線）を形成した。

[0059] <評価>

レーザー顕微鏡を使用して、細線形成の有無及び残膜の有無を確認した。

また、集束イオンビーム加工観察装置（JIB-4000、日本電子社製）を使用して、細線の断面を加工し、細線の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。そして、細線の断面のSEM像より、細線幅の測定を行った。具体的には、エッチング後の試験基板を模式的に示す断面図である図1を参照して説明すると、エッチングされた銅箔1の断面におけるレジスト2側の幅（細線上部の幅）4を測定した。また、その細線上部の幅4や、エッチングされた銅箔1の断面における樹脂基体3側の幅（細線下部の幅）6よりも括れて狭くなっている細線中央部の幅5を測定した。以下に示す（1）～（5）の評価結果及び測定結果を表3に示す。なお、残膜（エッチング部分の残り）がないことは、断線やショートが発生しにくいことを意味する。また、括れ幅が小さいほど、矩形に近い断面形状を有する細線であることを意味する。

[0060] （1）細線形成の有無

細線が形成されている場合を「++」と評価し、細線が形成されていない場合を「--」と評価した。

（2）残膜の有無

残膜がない場合を「++」と評価し、残膜がある場合を「--」と評価した。

（3）細線上部の幅

上記の通り測定した値をとった。単位は「 μm 」である。

（4）細線中央部の幅

上記の通り測定した値をとった。単位は「 μm 」である。

（5）括れ幅

下記式から算出した。単位は「 μm 」である。ただし、細線が形成されていない場合は、細線上部の幅及び細線中央部の幅を測定できないので「測定不可」とした。

「括れ幅」＝「細線上部の幅の測定値」－「細線中央部の幅の測定値」

[0061]

表3

	エッチング液 組成物No.	処理時間 (秒)	評価項目				
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
実施例2-1	1	80	++	++	5.8	5.4	0.4
実施例2-2	2	85	++	++	5.7	5.2	0.5
実施例2-3	3	90	++	++	5.9	5.3	0.6
実施例2-4	4	90	++	++	6.0	5.7	0.3
実施例2-5	5	95	++	++	6.1	5.4	0.7
実施例2-6	6	65	++	++	5.5	4.7	0.8
実施例2-7	7	110	++	++	5.7	4.8	0.9
実施例2-8	8	70	++	++	6.1	4.9	1.2
実施例2-9	9	75	++	++	5.8	4.5	1.3
実施例2-10	10	90	++	++	5.5	3.8	1.7
実施例2-11	11	70	++	++	5.8	4.0	1.8
実施例2-12	12	90	++	++	6.1	4.2	1.9
実施例2-13	13	85	++	++	6.2	5.2	1.0
実施例2-14	14	75	++	++	5.8	4.9	0.9
比較例2-1	15	80	++	++	5.8	3.1	2.7
比較例2-2	16	70	++	++	5.7	2.9	2.8
比較例2-3	17	75	++	++	5.6	2.7	2.9
比較例2-4	18	70	++	++	5.1	2.6	2.5
比較例2-5	19	120	++	++	5.5	3.0	2.5
比較例2-6	20	60	--	--	測定不可	測定不可	測定不可

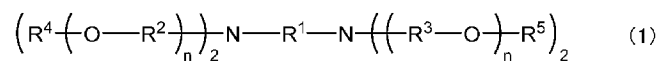
[0062] 表3に示すように、実施例2-1～2-14では、括れ幅が2.0 μm 未満であり、括れ幅の小さいパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成できたことがわかる。なかでも、実施例2-1～2-9、実施例2-13、及び実施例2-14では、括れ幅が1.5 μm 未満であり、括れ幅のより小さいパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成できたことがわかる。特に、実施例2-1～2-7及び実施例2-14では、括れ幅が1.0 μm 未満であり、括れ幅の特に小さいパターンを残膜の発生を抑制しつつ形成できたことがわかる。一方、比較例2-1～2-5では、括れ幅が2.5 μm 以上であり、括れ幅の大きいパターンが形成されたことがわかる。また、比較例2-6ではパターンが形成されなかった。以上の結果より、本実施例によれば、断線やショートの原因となる残膜が発生しにくく、括れが小さく、所望とする寸法精度を有する微細なパターンを形成することが可能なエッチング用の組成物及びエッチング方法を提供することができる。

符号の説明

- [0063] 1 : 銅箔
2 : レジスト
3 : 樹脂基体
4 : 細線上部の幅
5 : 細線中央部の幅
6 : 細線下部の幅
7 : レジストの線幅

請求の範囲

- [請求項1] (A) 第二銅イオン及び第二鉄イオンからなる群より選択される少なくとも1種の成分0.1～25質量%；
 (B) 塩化物イオン0.1～30質量%；
 (C) 下記一般式(1)で表される化合物0.01～10質量%；
 (D) 不飽和カルボン酸、その塩及び無水物からなる群より選択される少なくとも1種の成分0.01～10質量%；
 並びに水を含有する水溶液である組成物。



(前記一般式(1)中、 R^1 は、単結合、又は炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 n は、それぞれ独立に、前記一般式(1)で表される化合物の数平均分子量が350～1,200となる数を表す。)

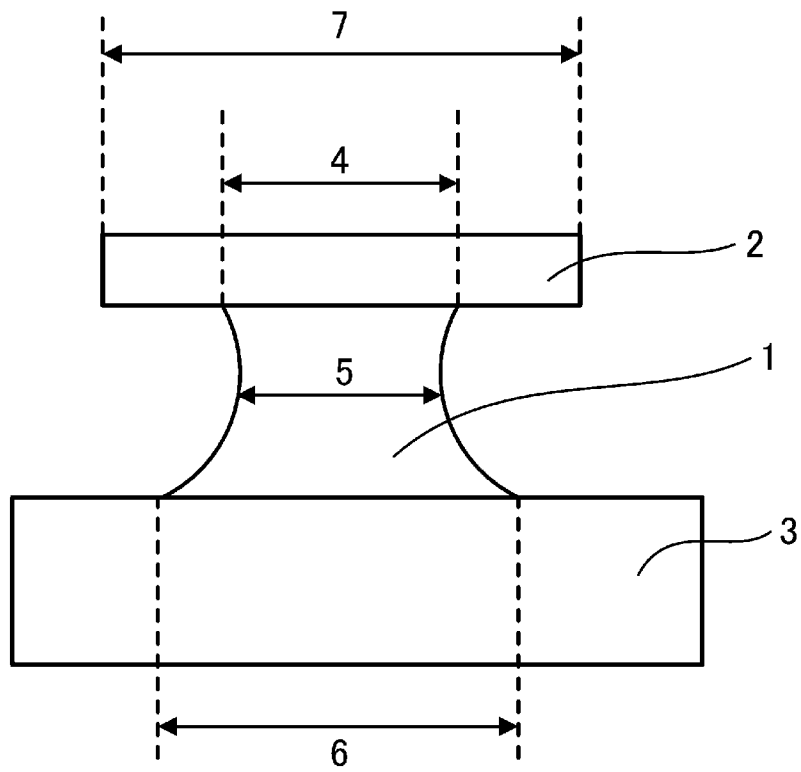
- [請求項2] 前記(A)成分に対する前記(B)成分の質量比率が、 $(B)/(A) = 0.5 \sim 2$ である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記(A)成分と前記(B)成分の和に対する前記(C)成分の質量比率が、 $(C)/((A) + (B)) = 0.005 \sim 0.2$ である、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分の和に対する前記(D)成分の質量比率が、 $(D)/((A) + (B) + (C)) = 0.0005 \sim 0.1$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 金属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であ

る請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6] 前記金属層が、銅系層である請求項 5 に記載の組成物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の組成物を用いてエッチングする工程を有するエッチング方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F 1/18 (2006.01) i; H01L 21/306 (2006.01) i; H05K 3/06 (2006.01) i

FI: C23F1/18; H01L21/306 F; H05K3/06 N

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; H01L21/306; H05K3/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-209178 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 12.08.1997 (1997-08-12) entire text	1-7
A	JP 9-241870 A (MEC CO., LTD.) 16.09.1997 (1997-09-16) entire text	1-7
A	JP 2001-200380 A (MEC CO., LTD.) 24.07.2001 (2001-07-24) entire text	1-7
A	JP 2003-138389 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 14.05.2003 (2003-05-14) entire text	1-7
A	JP 2004-256901 A (MEC CO., LTD.) 16.09.2004 (2004-09-16) entire text	1-7
A	JP 2011-017053 A (ADEKA CORPORATION) 27.01.2011 (2011-01-27) entire text	1-7



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

"I" 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

27 August 2020 (27.08.2020)

Date of mailing of the international search report

08 September 2020 (08.09.2020)

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/JP2020/022859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-140651 A (ADEKA CORPORATION) 26.07.2012 (2012-07-26) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022859

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 9-209178 A	12 Aug. 1997	(Family: none)	
JP 9-241870 A	16 Sep. 1997	US 5885476 A whole document EP 794269 A1 KR 10-0470812 B1	
JP 2001-200380 A	24 Jul. 2001	US 6426020 B1 whole document DE 10055506 A1	
JP 2003-138389 A	14 May 2003	(Family: none)	
JP 2004-256901 A	16 Sep. 2004	CN 1570212 A	
JP 2011-017053 A	27 Jan. 2011	CN 101949013 A KR 10-2011-0005207 A	
JP 2012-140651 A	26 Jul. 2012	KR 10-2012-0075395 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23F 1/18(2006.01)i; H01L 21/306(2006.01)i; H05K 3/06(2006.01)i FI: C23F1/18; H01L21/306 F; H05K3/06 N		
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）） C23F1/18; H01L21/306; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/JST7580/JSTChina (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
A	JP 9-209178 A (旭電化工業株式会社) 12.08.1997 (1997-08-12) 全文	1-7
A	JP 9-241870 A (メック株式会社) 16.09.1997 (1997-09-16) 全文	1-7
A	JP 2001-200380 A (メック株式会社) 24.07.2001 (2001-07-24) 全文	1-7
A	JP 2003-138389 A (旭電化工業株式会社) 14.05.2003 (2003-05-14) 全文	1-7
A	JP 2004-256901 A (メック株式会社) 16.09.2004 (2004-09-16) 全文	1-7
A	JP 2011-017053 A (株式会社ADEKA) 27.01.2011 (2011-01-27) 全文	1-7
A	JP 2012-140651 A (株式会社ADEKA) 26.07.2012 (2012-07-26) 全文	1-7
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 27.08.2020		国際調査報告の発送日 08.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 菅原 愛 4E 5372 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022859

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	9-209178	A	12.08.1997	(ファミリーなし)	
JP	9-241870	A	16.09.1997	US 5885476	A
				Whole document	
				EP 794269	A1
				KR 10-0470812	B1
JP	2001-200380	A	24.07.2001	US 6426020	B1
				Whole document	
				DE 10055506	A1
JP	2003-138389	A	14.05.2003	(ファミリーなし)	
JP	2004-256901	A	16.09.2004	CN 1570212	A
JP	2011-017053	A	27.01.2011	CN 101949013	A
				KR 10-2011-0005207	A
JP	2012-140651	A	26.07.2012	KR 10-2012-0075395	A