

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6516214号
(P6516214)

(45) 発行日 令和1年5月22日(2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日(2019.4.26)

(51) Int.Cl.

C23F 1/44 (2006.01)
H01L 21/308 (2006.01)

F 1

C23F 1/44
H01L 21/308 F

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-58223 (P2015-58223)
 (22) 出願日 平成27年3月20日 (2015.3.20)
 (65) 公開番号 特開2016-176126 (P2016-176126A)
 (43) 公開日 平成28年10月6日 (2016.10.6)
 審査請求日 平成30年3月2日 (2018.3.2)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100118924
 弁理士 廣幸 正樹
 (72) 発明者 着能 真
 大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号
 パナソニック環境エンジニアリング株式会社内
 (72) 発明者 鬼頭 佑典
 大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号
 パナソニック環境エンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層膜用エッティング液とエッティング濃縮液およびエッティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【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み、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銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッティング液。

【請求項 2】

前記無機酸は硝酸である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ティング液。

【請求項 3】

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 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ティング液。

【請求項 4】

前記中性有機酸は、アラニンである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ティング液。

【請求項 5】

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

10

20

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ティング液。

【請求項 6】

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 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ティング液。

【請求項 7】

さらに銅イオンを 500 ppm 以上 700 ppm 以下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ティング液。

10

【請求項 8】

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、

水を含み、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銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッティング濃縮液。

【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

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

前記多層膜用エッティ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ティング方法。

【請求項 10】

前記多層膜用エッティング液を被処理基板に接触させる工程では、

30

前記多層膜用エッティング液の 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 9 に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッティング方法。

【発明の詳細な説明】

【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ティングする際に用いる、多層膜用エッティング液とエッティング濃縮液およびエッティング方法に関する。

【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。

40

【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

50

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、半導体の電気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】

F P D の配線は、スパッタリング法で形成された多層膜をウエ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、配線のウエ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。

10

(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とこと。

【0006】

第1の項目である、加工精度が高く一様であることは、ウエ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F P D 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。

20

【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。

30

【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)。

40

【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

50

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ティ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

10

【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ティングできるという内容が開示されているだけで、具体的なエッティ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、エッティングされてしまうという問題があるだけでなく、エッティ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。

20

【0016】

特許文献4は、銅層とモリブデン層の多層膜のエッティングを細部まで検討している。しかし、特許文献4のエッティング液の組成は、エッティ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ティング液の成分として用いると、エッティ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、エッティ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。

30

【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]で述べた配線のウエットエッティ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ティング液組成物を提供するものである。特に、エッティ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ティング液とその濃縮液およびエッティ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ティング液は、過酸化水素と、

40

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み、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。

【0021】

また、本発明に係るエッティング液は、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

50

含む多層膜用エッティング濃縮液は、
 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、
水を含み、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。

【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ティング方法は、
 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
水を含み、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エッティング濃縮液と水と過酸化水素を調合し多層膜用エッティング液を調合する工程と、
 前記多層膜用エッティ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】

本発明に係るエッティング液は、エッティングされた配線の断面形状が順テーパーとなり、
 またオーバーエッティングをしても、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、エッティング液中に析出
 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、エッティ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、本発明に係るエッティング濃縮液は、上記のエッティ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、エッティ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ティング液の濃度調整を容易にできる。

【0025】

また、本発明に係るエッティング方法は、上記のエッティング濃縮液と過酸化水素水を調合
 してエッティング液を調合し、被処理基板に接触させて、安定した組成のエッティング液
 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
 エッティ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ティングを行うことができる。

【0026】

また、本発明に係るエッティング液は、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】エッティ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ティ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ティ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。本発明に係るエッティング液は、エッティ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、析出物の原因是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

10

20

30

40

50

係るエッティング液は、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、エッティング性能、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>

銅のエッティングは、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、モリブデンのエッティングは、酸化され酸化モリブデン (MoO₃) 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、エッティング液全量の 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、またエッティ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、エッティ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、主としてエッティングされた配線の断面のテーパー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、エナント酸、カブリル酸、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、エッティ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】

10

20

30

40

50

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、エッティ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、エッティ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、アラニン若しくはアラニンが好適に利用できる。また、中性有機酸はエッティ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ティング液の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、ジアザビシ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-ブ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-ブロピルイソプロパノールアミン、2-アミノブロパン-1-オール、N-メチル-2-アミノ-ブロパン-1-オール、N-エチル-2-アミノ-ブロパン-1-オール、1-アミノブロパン-3-オール、N-メチル-1-アミノブロパン-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、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-メチルブロパン-2-オール、2-アミノ-2-メチルブロパン-1-オール、1-アミノペンタン-4-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-アミノブパン-2,3-ジオール、2-アミノブロパン-1,3-ジオール、トリス(オキシメチル)アミノメタン、1,2-ジアミノブロパン-3-オール、1,3-ジアミノブロパン-2-オール、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-ブロパノールが特に好ましい。また、アミン化合物はエッティ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>

10

20

30

40

50

本発明に係るエッティング液では、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。エッティ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>

本発明に係るエッティング液は、エッティングが進み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ティングレートは変化することが確認された。エッティング装置の運転は、エッティ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ティ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、エッティング液には、所定の範囲のCuイオンを含有させてもよい。具体的には、エッティ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、エッティ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ティング液には、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>

本発明のエッティング液には、これらの成分の他、水とエッティ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>

本発明に係るエッティング液は、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。本発明に係るエッティング液は、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>

本発明に係るエッティング液には、過酸化水素が用いられる。過酸化水素は自己分解する。そのためエッティング液には、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(「エッティング液原料」と呼ぶ。)と水を混ぜ合わせ、エッティ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ティ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】

エッティング液原料と水を調合したエッティング液原料の溶液を「エッティング濃縮液」と呼ぶ。エッティング濃縮液は、エッティ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

10

20

30

40

50

、「エッティング濃縮液」の水を減らした「エッティング高濃縮液」としてもよい。エッティング高濃縮液は水を20%以上70%以下含むものをいう。エッティング濃縮液は、水を70%より多く含む。したがって、本発明のエッティング液は、エッティ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、エッティ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】

<エッティング方法>

本発明に係るエッティ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10
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】

本発明に係るエッティング液は、保存の際に、過酸化水素水とエッティング高濃縮液および水（過酸化水素水とエッティ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ティ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、一定量の水にエッティング液原料を混ぜたエッティ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ティ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ティ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ティング液を調合する工程と呼んでもよい。また、エッティング濃縮液より濃度の高いエッティング高濃縮液と水と過酸化水素水を調合してエッティング液を調製してもよい。

【0053】

銅イオンは、エッティング液原料と水でエッティング濃縮液（若しくはエッティング高濃縮液）を調合する際、若しくはエッティング濃縮液と過酸化水素水でエッティ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、エッティ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ティング液に、追加でエッティ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、エッティング液中に銅イオンが存在するからである。

【0054】

エッティングを行う際は、上記の通り、pH 2以上5以下で、18以上40以下の条件でエッティング液を使用する。したがって、エッティングの被対象物も、この温度に余熱されるのが望ましい。被対処理基板をエッティ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ティング液を被処理基板に対して散布してもよいし、エッティ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ティ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】

10

20

30

40

50

【0056】

<各種評価方法の説明>

本発明に係るエッティング液に対しては、銅およびモリブデンのエッティングレート (nm / min)、エッティングされた配線の断面のテーパー角 (°)、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。）、オーバーエッティング耐性、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】

エッティングレートは、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 (比較例によつては 35 の場合もある。) のエッティング液に 20 から 60 秒間接触させた。

10

【0058】

エッティ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）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、エッティ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ティングする時間の間エッティング液に浸漬させ、エッティングを行った。エッティ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。

20

【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、ジャストエッティングは、エッティ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。

30

【0061】

切断面形状を図 1 に示す。図 1 (a) に示すように、基板 1 とエッティングされた傾斜面 6 のなす角度 5 をテーパー角 (°) とする。テーパー角 5 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 t1、Mo 層 3 の厚みを t0 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 より早くエッティングされた状態（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。

40

【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】

オーバーエッティング耐性（以下の表では「O.E. 耐性」と記す。）とは、ジャストエ

50

ツ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プー角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。

10

【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24h)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(三菱化学アナリティック製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。

20

【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%、
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。

30

【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。

40

【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)

50

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%、
 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%
 からなるエッティング液原料を水 93.29 質量% と調合し、エッティング濃縮液を調製した
 。

10

【0073】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量% のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティ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%、
 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%
 からなるエッティング液原料を水 93.33 質量% と調合し、エッティング濃縮液を調製した
 。

20

【0075】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量% のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

30

【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%、
 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%
 からなるエッティング液原料を水 92.32 質量% と調合し、エッティング濃縮液を調製した
 。

40

【0077】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4.50 質量% のエッティング液を調製した。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。エッティ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

50

、エッティ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%、
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%

からなるエッティング液原料を水91.14質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0079】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティ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%、
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%

からなるエッティング液原料を水92.19質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0081】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティ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%、
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%

からなるエッティング液原料を水92.43質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0083】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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

10

20

30

40

50

、エッティング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

【 0 0 8 4 】

(実施例 8)

硝酸を 1 . 2 9 質量 % 、

グリコール酸を 1 . 1 4 質量 % 、

リンゴ酸を 0 . 8 5 質量 % 、

アラニンを 1 . 4 2 質量 % 、

1 アミノ 2 プロパノールを 1 . 7 1 質量 % 、

2 - プトキシエタノールを 1 . 2 9 質量 %

からなるエッティング液原料を水 9 2 . 3 0 質量 % と調合し、エッティング濃縮液を調製した 10
。

【 0 0 8 5 】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4 . 5 0 質量 % のエッティング液を調製した。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 2 0 0 0 p p m 、モリブデンイオン濃度が 2 0 0 p p m になるように調製した。また、液温は 3 0 で用いた。エッティ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、エッティング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

【 0 0 8 6 】

(比較例 1)

硝酸を 0 . 1 7 質量 % 、

グリコール酸を 2 . 3 8 質量 % 、

グルタミン酸を 0 . 8 5 質量 %

アスパラギン酸を 0 . 4 2 質量 % 、

アラニンを 0 . 6 5 質量 % 、

1 アミノ 2 プロパノールを 1 . 5 5 質量 % 、

フェニル尿素を 0 . 1 1 質量 % 、

1 - プロパノールを 1 . 1 3 質量 %

からなるエッティング液原料を水 9 2 . 7 4 質量 % と調合し、エッティング濃縮液を調製した 20
。

【 0 0 8 7 】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4 . 5 0 質量 % のエッティング液を調製した。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 2 0 0 0 p p m 、モリブデンイオン濃度が 2 0 0 p p m になるように調製した。また、液温は 3 0 で用いた。エッティ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、エッティング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。 30

【 0 0 8 8 】

(比較例 2)

硝酸を 0 . 3 5 質量 % 、

グリコール酸を 2 . 9 0 質量 % 、

アラニンを 0 . 6 6 質量 % 、

1 アミノ 2 プロパノールを 1 . 7 7 質量 % 、

フェニル尿素を 0 . 1 1 質量 % 、

1 - プロパノールを 1 . 1 7 質量 %

からなるエッティング液原料を水 9 3 . 0 4 質量 % と調合し、エッティング濃縮液を調製した 40
。

【 0 0 8 9 】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が 4 . 5 0 質量 % のエッティング液を調製した。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 2 0 0 0 p p m 、モリブデンイオン濃度が 2 0 0 p p m になるように調製した。また、液温は 2 5 で用いた。エッティ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 50

、エッティ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%

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%

からなるエッティング液原料を水89.25質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0091】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティ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%
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%

からなるエッティング液原料を水90.84質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0093】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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、エッティ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%
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%、
からなるエッティング液原料を水93.48質量%と調合し、エッティング濃縮液を調製した。
。

【0095】

過酸化水素とエッティング濃縮液を混合し、過酸化水素濃度が4.50質量%のエッティング液を調製した。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。エッティ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

10

20

30

40

50

、エッティ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
	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
	フェニル尿素	0.11	0.11	0.11	0.11		0.11		
	1-ブロノール	1.16	1.15	1.16	1.16	1.16		1.16	
過水安定剤	BG(2-ブキシエタノール)	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

エッティング条件

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)	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎

【0097】

10

20

【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

10

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
テープ一角		○	-	○	○	○
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)	×	-	○	-	×

20

【0098】

30

【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

40

【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、本発明に係るエッティング液である。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、オーバーエッティング耐性が良好であったので、ジャストエッティ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ティングすることができた。また、これらの実施例のエッティング液は、MoとCuの膜厚比(t0/t1)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、硝酸濃度がエッティング液全量に対して1.0質量%以上あって、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、エッティ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、本発明に係るエッティング液は、過酸化水素を加えないエッティング濃縮液として、取り扱うことができる。つまり、エッティング液は、35wt%の濃度の過酸化水素溶液とエッティ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ティ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ティング濃縮液での組成比を示している。

10

【0107】

したがって、各構成材料同士のエッティング液としての組成比とエッティ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のエッティング濃縮液において硝酸は1.29質量%であるが、表3のエッティング液(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】**

本発明のエッティング液は、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。

20

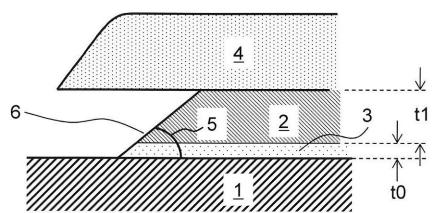
【符号の説明】**【0109】**

- 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

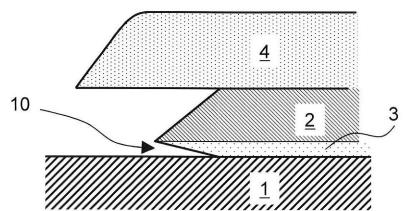
10 アンダーカット部分

30

【図1】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 淵上 真一郎

大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号 パナソニック環境エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 小佐野 善秀

大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号 パナソニック環境エンジニアリング株式会社内

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 特許第5051323(JP, B2)

特開2004-193620(JP, A)

特開2013-091820(JP, A)

特開昭52-086933(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 1/00-4/04

H01L 21/306-21/3063

H01L 21/308