

(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.

F I

C 2 3 F 1/44 (2006.01)
H O 1 L 21/308 (2006.01)C 2 3 F 1/44
H O 1 L 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 I P 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】 多層膜用エッチング液とエッチング濃縮液およびエッチング方法

(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チング液。

【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チング液。

【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チング液。

【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チング液。

【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チング液。

【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チング液。

【請求項 7】

さらに銅イオンを 500ppm 以上 7000ppm 以下含むことを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 の請求項に記載された銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液。

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チング濃縮液。

【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チング濃縮液と水と過酸化水素を調合し多層膜用エッチング液を調合する工程と、
前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程を含むことを特徴とする銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング方法。

20

【請求項 10】

前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程では、
前記多層膜用エッチング液の pH が 2 から 5 の範囲であり、液温が 18 から 35 の条件で行なわれることを特徴とする請求項 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チング方法。

30

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

【背景技術】

40

【0002】

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

【0003】

銅を配線材料として用いると、基板との間の接着力と、半導体基材への拡散という 2 つの問題が生じる。つまり、ゲート配線で用いる場合は、比較的基材への衝突エネルギーが大きいとされるスパッタリング法を用いても、ガラスなどの基板の間で接着力が十分でな

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、半導体の電氣的設計値を変えてしまうという問題が生じる。

【 0 0 0 4 】

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。

【 0 0 0 5 】

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(バ斯拉イフが長い)こと。

(4) 析出物の発生が少ないこと。

【 0 0 0 6 】

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

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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

【 0 0 0 9 】

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)。

【 0 0 1 0 】

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

【 0 0 1 1 】

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)。

【 0 0 1 2 】

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チング液が報告されている(特許文献4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2002-302780号公報(特許4282927号)

【特許文献2】特開2004-193620号公報(特許4448322号)

【特許文献3】特開2007-005790号公報(特許5111790号)

【特許文献4】特許5051323号

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チングできるという内容が開示されているだけで、具体的なエッチング液の組成については全く開示されていない。

【0015】

特許文献2、3は組成中にフッ素化合物が使用されている。したがって、ガラス基板やシリコン基板をも、エッチングされてしまうという問題があるだけでなく、エッチング液の廃棄の際に環境負荷が大きくなるという問題も発生する。

20

【0016】

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

【0017】

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

【0018】

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

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チングに重要とされる点を満足する銅層とモリブデン層を含む多層膜のエッチング液組成物を提供するものである。特に、エッチング液中に析出物が発生せず、また廃棄の際に環境への負荷も大きくなりえないエッチング液とその濃縮液およびエッチング方法を提供する。

【0020】

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

40

【0021】

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

50

含む多層膜用エッチング濃縮液は、

無機酸と、

酸性有機酸と、

中性有機酸と、

アミン化合物と、

過酸化水素分解抑制剤と、

水を含む、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チング方法は、

無機酸と、

酸性有機酸と、

中性有機酸と、

アミン化合物と、

過酸化水素分解抑制剤と

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

前記多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0023】

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

【0024】

また、本発明に係るエッチング濃縮液は、上記のエッチング液から過酸化水素と所定量の水を含まないので、嵩張らずまた継時変化もほとんど起こさずに、保存若しくは移送することができる。また、エッチング濃縮液と過酸化水素を分けて取り扱えるので、使用によって成分濃度が変化したエッチング液の濃度調整を容易にできる。

【0025】

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

【0026】

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

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】エッチングで形成された配線の断面を表す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

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

10

20

30

40

50

係るエッチング液は、アゾール化合物を含まない。

【 0 0 2 9 】

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

【 0 0 3 0 】

< 過酸化水素 >

銅のエッチングは、銅が酸化され、酸化銅 (CuO) となり、無機酸により溶解される。また、モリブデンのエッチングは、酸化され酸化モリブデン (MoO_3) になり、水に溶解する。過酸化水素は、銅とモリブデンを酸化する酸化剤として用いられる。過酸化水素は、エッチング液全量の 3 . 5 0 質量 % 以上 5 . 8 0 質量 % 以下が好ましい。なお、過酸化水素は「過水」とも言う。

【 0 0 3 1 】

< 無機酸 >

無機酸は、酸化された銅を溶解するために用いられる。ガラスやシリコンといった基板材料に影響を与えないため、またエッチング液の廃棄の際に環境負荷を軽減するために、リン化合物およびフッ素化合物は用いない。また、塩酸も用いない。硝酸、硫酸が好適に利用できる。無機酸は、エッチング液全量に対して、0 . 0 1 質量 % 以上 2 . 0 0 質量 % 以下、好ましくは 0 . 0 2 質量 % 以上 1 . 5 0 質量 % 以下の範囲で含ませる。

【 0 0 3 2 】

< 有機酸 >

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

【 0 0 3 3 】

使用できる有機酸としては、炭素数 1 ~ 1 8 の脂肪族カルボン酸、炭素数 6 ~ 1 0 の芳香族カルボン酸のほか、炭素数 1 ~ 1 0 のアミノ酸などが好ましく挙げられる。

【 0 0 3 4 】

炭素数 1 ~ 1 8 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、カブロン酸、アジピン酸、クエン酸、プロバントリカルボン酸、trans - アコニット酸、エナント酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが好ましく挙げられる。

【 0 0 3 5 】

炭素数 6 ~ 1 0 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。

【 0 0 3 6 】

また、炭素数 1 ~ 1 0 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。

【 0 0 3 7 】

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

【 0 0 3 8 】

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

【0039】

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

【0040】

<アミン化合物>

アミン化合物は主としてエッチング液の pH 調整を担う。アミン化合物としては、炭素数 2 ~ 10 のものが好適に利用できる。より具体的には、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジエチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1, 3 - ジアミノブタン、2, 3 - ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4 - ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、N - メチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、N - エチルエチレンジアミン、N, N - ジエチルエチレンジアミン、トリエチルエチレンジアミン、1, 2, 3 - トリアミノプロパン、ヒドラジン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチルペンタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンジカミン、ジアザビスクロウンデセンなどのポリアミン；エタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - アミノエチルエタノールアミン、N - プロピルエタノールアミン、N - ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1 - アミノ - 2 - プロパノール、N - メチルイソプロパノールアミン、N - エチルイソプロパノールアミン、N - プロピルイソプロパノールアミン、2 - アミノプロパン - 1 - オール、N - メチル - 2 - アミノ - プロパン - 1 - オール、N - エチル - 2 - アミノ - プロパン - 1 - オール、1 - アミノプロパン - 3 - オール、N - メチル - 1 - アミノプロパン - 3 - オール、N - エチル - 1 - アミノプロパン - 3 - オール、1 - アミノブタン - 2 - オール、N - メチル - 1 - アミノブタン - 2 - オール、N - エチル - 1 - アミノブタン - 2 オール、2 - アミノブタン - 1 - オール、N - メチル - 2 - アミノブタン - 1 - オール、N - エチル - 2 - アミノブタン - 1 - オール、3 - アミノブタン - 1 - オール、N - メチル - 3 - アミノブタン - 1 - オール、N - エチル - 3 - アミノブタン - 1 - オール、1 - アミノブタン - 4 - オール、N - メチル 1 - アミノブタン - 4 - オール、N - エチル - 1 - アミノブタン - 4 - オール、1 - アミノ - 2 - メチルプロパン - 2 - オール、2 - アミノ - 2 - メチルプロパン - 1 - オール、1 - アミノペンタン - 4 - オール、2 - アミノ - 4 - メチルペンタン - 1 - オール、2 - アミノヘキサン - 1 - オール、3 - アミノヘプタン - 4 - オール、1 - アミノオクタン - 2 - オール、5 - アミノオクタン - 4 - オール、1 - アミノブタン - 2, 3 - ジオール、2 - アミノプロパン - 1, 3 - ジオール、トリス(オキシメチル)アミノメタン、1, 2 - ジアミノプロパン - 3 - オール、1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール、2 - (2 - アミノエトキシ)エタノール、2 - (2 - アミノエチルアミノ)エタノール、ジグリコールアミンなどのアルカノールアミンが好ましく挙げられ、これらを単独で又は複数を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、1 - アミノ - 2 - プロパノールが特に好ましい。また、アミン化合物はエッチング液全量に対して、0.50 質量%以上 2.00 質量%以下含有させるのが好ましく、より好ましくは 0.75 質量%以上 1.50 質量%以下含有させるのがよい。

【0041】

<過酸化水素分解抑制剤>

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

【0042】

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

【0043】

<銅イオン>

本発明に係るエッチング液は、エッチングが進みCuイオンやMoイオンが含まれるようになると、Cuイオン濃度の増加に応じてエッチングレートは変化することが確認された。エッチング装置の運転は、エッチングレートの変化が一定の許容範囲に収まるようにエッチング濃縮液や過酸化水素水を添加して制御されるので、新液の状態でもこの許容範囲に収まるようにするのが好ましい。そこで、エッチング液には、所定の範囲のCuイオンを含有させてもよい。具体的には、エッチング液全量に対してCuイオンを500ppm以上7000ppm以下、好ましくは、2000ppm以上4000ppm以下含ませれば、エッチングレートの変化を想定しやすく好ましい。

【0044】

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

【0045】

<その他>

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

【0046】

<pH、温度>

本発明に係るエッチング液は、pH2以上5以下、より好ましくはpH3以上4.5以下、もっとも好ましくはpH3.3以上3.9以下の範囲で使用されるのが好ましい。本発明に係るエッチング液は、18℃以上40℃以下の間で使用することができる。より好ましくは18℃以上35℃以下であり、最も好ましくは20℃以上32℃以下がよい。

【0047】

<保存>

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

【0048】

エッチング液原料と水を調合したエッチング液原料の溶液を「エッチング濃縮液」と呼ぶ。エッチング濃縮液は、エッチング液と比べると過酸化水素が無い分だけ体積が少ないので、保存や移送の際には便利である。また、更に保存や移送の際の体積を減らすために

、「エッチング濃縮液」の水を減らした「エッチング高濃縮液」としてもよい。エッチング高濃縮液は水を20%以上70%以下含むものをいう。エッチング濃縮液は、水を70%より多く含む。したがって、本発明のエッチング液は、エッチング濃縮液と過酸化水素水を合わせて完成してもよいし、エッチング高濃縮液と水と過酸化水素水を合わせて完成させてもよい。

【0049】

＜エッチング方法＞

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

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

一例を示すと、一定量の水にエッチング液原料を混ぜたエッチング濃縮液を調合しておく。過酸化水素は通常本発明に係るエッチング液の過酸化水素濃度より高い濃度の過酸化水素水として供給される。そこで、過酸化水素水とエッチング濃縮液を所定量ずつ調合する。この工程は多層膜用エッチング液を調合する工程と呼んでもよい。また、エッチング濃縮液より濃度の高いエッチング高濃縮液と水と過酸化水素水を調合してエッチング液を調製してもよい。

【0053】

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

【0054】

エッチングを行う際は、上記の通り、pH2以上5以下で、18℃以上40℃以下の条件でエッチング液を使用する。したがって、エッチングの被対象物も、この温度に余熱されるのが望ましい。被対処理基板をエッチング液に接触させる方法は、特に限定されない。シャワー式のように上方からエッチング液を被処理基板に対して散布してもよいし、エッチング液のプールに被処理基板をディップさせる方法でもよい。この工程は多層膜用エッチング液を被処理基板に接触させる工程と呼んでもよい。

【0055】

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

【実施例】

【0056】

<各種評価方法の説明>

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

【0057】

エッチングレートは、以下のようにして測定した。まず、熱酸化膜100nm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300nm、モリブデンは150nm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

10

【0058】

は35の場合もある。）のエッチング液に20から60秒間接触させた。エッチング前後の膜の抵抗値を、定電流印加方式の4端子4探針法抵抗率計（三菱化学アナリテック製：MCP-T610型）用いて測定した。この抵抗値の変化より膜厚変化を算出し、エッチングレートを算出した。

【0059】

テーパ角（以下の表では「テーパ角」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20nmの厚みで成膜し、その上に続けて銅層を300nm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、テーパ角評価用の基材とした。つまり、テーパ角評価用基材は、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。このテーパ角評価用基材をジャストエッチングする時間の間エッチング液に浸漬させ、エッチングを行った。エッチング後のサンプルを洗浄し、乾燥させた後、配線部分を切断し、切断面を観察した。

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1kV、30,000～50,000倍の条件で行った。なお、ジャストエッチングは、エッチング開始から膜が光を透過するまでの時間である。膜が光を透過した時点は目視で確認した。

【0061】

切断面形状を図1に示す。図1（a）に示すように、基板1とエッチングされた傾斜面6のなす角度5をテーパ角（°）とする。テーパ角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。

30

【0062】

モリブデン層3のアンダーカット（以下の表では「Moアンダーカット」と記す。）は、図1（b）の符号10で示すように、モリブデン層3と基板1の間が銅層2より早くエッチングされた状態（逆テーパ）を言う。評価は、テーパ角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】

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

50

エッチングにかかる時間の2倍の時間エッチングした時のテーパー角5、モリブデン層3のアンダーカット10、Mo残渣を観測し、全て「マル」評価ならマル()と判断した。どれか1つでも「バツ」判断があればバツ(×)とした。

【0065】

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

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、バ斯拉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。

【0068】

20

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

10

【0073】

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

【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%
 からなるエッチング液原料を水 93.33 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

20

【0075】

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

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

40

【0077】

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

50

、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

(実施例 5)

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 %、
1 - プロパノールを 1 . 1 6 質量 %
2 - ブトキシエタノールを 1 . 2 9 質量 %
からなるエッチング液原料を水 9 1 . 1 4 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

10

【 0 0 7 9 】

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 . 5 0 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 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。

【 0 0 8 0 】

(実施例 6)

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 %、
フェニル尿素を 0 . 1 1 質量 %、
2 - ブトキシエタノールを 1 . 2 9 質量 %
からなるエッチング液原料を水 9 2 . 1 9 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

20

【 0 0 8 1 】

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 . 5 0 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 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。

30

【 0 0 8 2 】

(実施例 7)

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 %、
1 - プロパノールを 1 . 1 6 質量 %
からなるエッチング液原料を水 9 2 . 4 3 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

40

【 0 0 8 3 】

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 . 5 0 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 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

50

、エッチ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 - ブトキシエタノールを 1 . 2 9 質量 %
からなるエッチング液原料を水 9 2 . 3 0 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した

10

【 0 0 8 5 】

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 . 5 0 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 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。

【 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 %
からなるエッチング液原料を水 9 2 . 7 4 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した

20

【 0 0 8 7 】

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 . 5 0 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 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。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。

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

40

【 0 0 8 9 】

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 . 5 0 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 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。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また

50

、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。

【 0 0 9 0 】

(比較例 3)

硝酸を 1 . 3 0 質量 %、

グリコール酸を 0 . 6 5 質量 %、

乳酸を 3 . 5 7 質量 %

アラニンを 1 . 4 3 質量 %、

1 アミノ 2 プロパノールを 2 . 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 4 質量 %

からなるエッチング液原料を水 8 9 . 2 5 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

【 0 0 9 1 】

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 . 5 0 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 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 7 . 5

で用いた。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。

また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。

【 0 0 9 2 】

(比較例 4)

硝酸を 0 . 5 3 質量 %、

グリコール酸を 2 . 7 4 質量 %、

コハク酸を 1 . 4 5 質量 %

アラニンを 1 . 4 4 質量 %、

1 アミノ 2 プロパノールを 1 . 7 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 4 質量 %

からなるエッチング液原料を水 9 0 . 8 4 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

【 0 0 9 3 】

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 . 5 0 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 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。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また、エッチング液全体に占める各成分濃度を表 4 に示す。

【 0 0 9 4 】

(比較例 5)

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 %、

フェニル尿素を 0 . 1 1 質量 %、

からなるエッチング液原料を水 9 3 . 4 8 質量 % と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

【 0 0 9 5 】

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 . 5 0 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 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。エッチング濃縮液に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。また

、エッチング液全体に占める各成分濃度を表4に示す。

【0096】

【表1】

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

【0097】

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
評価結果						
評価項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
テーパー角		○	－	○	○	○
Moアンダーカット		○	－	○	○	○
Mo残渣		○	－	△	×	○
O.E.耐性		○	－	○	○	○
析出物		○	×	○	×	○
過水分解速度	wt%/d (30°C)	×	－	○	－	×

【 0 0 9 8 】

【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

【 0 0 9 9 】

【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

10

【0100】

< 結果 >

20

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

【0101】

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

30

【0102】

実施例 1、5、6、8 は、過酸化水素分解速度が極めて小さく、長いポットライフを実現することができた。この時の組成との対応を見ると、硝酸濃度がエッチング液全量に対して 1.0 質量%以上であって、2-ブトキシエタノールが含まれていたとき(酸性有機酸、中性有機酸、アミン化合物はもちろん含まれる)に過酸化水素の分解速度が抑制されていた。

【0103】

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

40

【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。

50

【 0 1 0 5 】

比較例 2 および 4 は析出物が観測された。したがって、比較例 2 については、析出物以外の物性について測定を行っていない。析出物の発生原因は明確ではない。しかし、エッチング液全量に対してグリコール酸の濃度が 2 . 1 質量 % を超えると、析出物が生じる結果となった。

【 0 1 0 6 】

すでに記載しているように、本発明に係るエッチング液は、過酸化水素を加えないエッチング濃縮液として、取り扱うことができる。つまり、エッチング液は、3 5 w t % の濃度の過酸化水素溶液とエッチング濃縮液を混合して、表 3 (比較例について表 4) に示すような本発明に係るエッチング液として利用することができる。表 1 (比較例については表 2) は、過酸化水素を含まないエッチング濃縮液での組成比を示している。

10

【 0 1 0 7 】

したがって、各構成材料同士のエッチング液としての組成比とエッチング濃縮液としての組成比は、表 1、2 と表 3、4 を用いてそれぞれ読み直すことができる。例えば、実施例 1 を例にとると、表 1 のエッチング濃縮液において硝酸は 1 . 2 9 質量 % であるが、表 3 のエッチング液 (過酸化水素が加えられた状態) では、1 . 1 3 質量 % となる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 8 】

本発明のエッチング液は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 E L など F P D 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

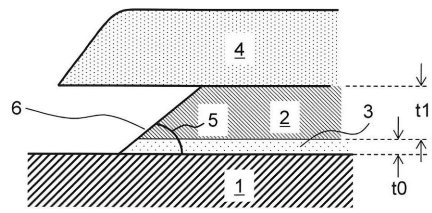
【 符号の説明 】

【 0 1 0 9 】

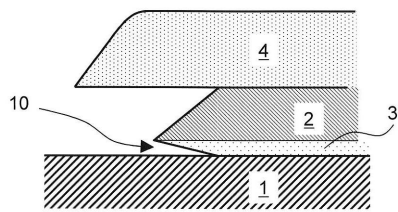
- 1 基板
- 2 銅層
- 3 モリブデン層
- 4 レジスト (層)
- 5 テーパー角
- 6 傾斜面
- 1 0 アンダーカット部分

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2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2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