



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106460197 B

(45)授权公告日 2019.02.22

(21)申请号 201680001594.5

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(22)申请日 2016.03.15

务所(普通合伙) 11277

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 刘新宇

申请公布号 CN 106460197 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2017.02.22

C23F 1/18(2006.01)

(30)优先权数据

C23F 1/26(2006.01)

2015-058223 2015.03.20 JP

H01L 21/308(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.12.06

CN 1510169 A, 2004.07.07,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102762770 A, 2012.10.31,

PCT/JP2016/001462 2016.03.15

CN 103060810 A, 2013.04.24,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 104513981 A, 2015.04.15,

W02016/152091 JA 2016.09.29

CN 105765107 A, 2016.07.13,

(73)专利权人 松下知识产权经营株式会社

JP 2016176126 A, 2016.10.06,

地址 日本大阪府

CN 103717787 A, 2014.04.09,

(72)发明人 着能真 鬼头佑典 渊上真一郎

CN 104498951 A, 2015.04.08,

小佐野善秀

CN 104513983 A, 2015.04.15,

审查员 肖峰

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

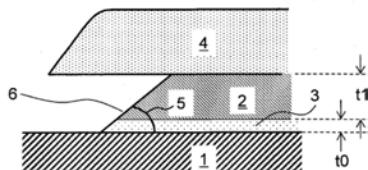
## (54)发明名称

多层膜用蚀刻液和蚀刻浓缩液及蚀刻方法

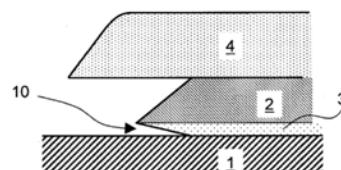
## (57)摘要

CN 106460197 B

对于用一组分将铜层和钼层的多层膜蚀刻的蚀刻液而言,与蚀刻后的边缘的截面形状没有底切而形成正锥形的形状上的要求同样地,蚀刻液中不会产生析出物在批量生产时使用时是重要的。含有过氧化氢、无机酸、酸性有机酸、中性有机酸、胺化合物和过氧化氢分解抑制剂的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液由于不含有唑化合物,因此在与过氧化氢之间不会生成反应物,蚀刻液中不会产生析出物。并且,蚀刻后的边缘的截面形状可以形成优选的正锥形形状。进而,由于也不含有磷化合物、氟化合物,因此废弃时环境负荷也轻。



(a)



(b)

1. 一种包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液, 其特征在于, 其含有:  
过氧化氢、  
无机酸、  
酸性有机酸、  
中性有机酸、  
胺化合物、和  
过氧化氢分解抑制剂,  
且不含有唑化合物、磷化合物和氟化合物,  
所述酸性有机酸含有乙醇酸、苹果酸这两种,  
所述过氧化氢分解抑制剂至少含有低级醇或醚。
2. 根据权利要求1所述的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液, 其特征在于, 所述无机酸为硝酸。
3. 根据权利要求1所述的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液, 其特征在于, 所述中性有机酸为β-丙氨酸。
4. 根据权利要求1所述的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液, 其特征在于, 所述胺化合物为1-氨基-2-丙醇。
5. 根据权利要求1所述的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液, 其特征在于, 其还含有500ppm以上且7000ppm以下的铜离子。
6. 一种包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻浓缩液, 其特征在于, 其含有:  
无机酸、  
酸性有机酸、  
中性有机酸、  
胺化合物、  
过氧化氢分解抑制剂、和  
水,  
且不含有唑化合物、磷化合物和氟化合物,  
所述酸性有机酸含有乙醇酸、苹果酸这两种,  
所述过氧化氢分解抑制剂至少含有低级醇或醚。
7. 一种包含铜层和钼层的多层膜的蚀刻方法, 其特征在于, 其包括如下工序:  
调配蚀刻浓缩液、水和过氧化氢, 从而调配多层膜用蚀刻液的工序,  
所述蚀刻浓缩液含有:  
无机酸、  
酸性有机酸、  
中性有机酸、  
胺化合物、  
过氧化氢分解抑制剂、和  
水,  
且不含有唑化合物、磷化合物和氟化合物; 以及  
使所述多层膜用蚀刻液与被处理基板接触的工序,

所述酸性有机酸含有乙醇酸、苹果酸这两种，

所述过氧化氢分解抑制剂至少含有低级醇或醚。

8. 根据权利要求7所述的包含铜层和钼层的多层膜的蚀刻方法，其特征在于，使所述多层膜用蚀刻液与被处理基板接触的工序是在所述多层膜用蚀刻液的pH处于2~5的范围、且液温为18℃~35℃的条件下进行的。

## 多层膜用蚀刻液和蚀刻浓缩液及蚀刻方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将液晶、有机EL等平板显示器的布线用中使用的铜层和钼层的多层膜蚀刻时使用的多层膜用蚀刻液和蚀刻浓缩液以及蚀刻方法。

### 背景技术

[0002] 对于液晶、有机电致发光(EL、Electro-Luminescence)等平板显示器(FPD)的薄膜晶体管(TFT、Thin Film Transistor)而言,作为布线材料,使用铝。近年,大画面且高清晰度的FPD普及,对于所使用的布线材料要求电阻低于铝。因此,近年将电阻低于铝的铜用作布线材料。

[0003] 在使用铜作为布线材料时,产生与基板之间的粘接力、和向半导体基材的扩散这两个问题。也就是说,栅极布线中使用的情况下,即使使用对基材的碰撞能量比较大的溅射法也有玻璃等基板之间粘接力不充分的情况。另外,源漏极布线中使用的情况下,所附着的铜扩散到成为基底的硅,产生半导体的电设计值改变的问题。

[0004] 为了解决这种问题,现在采用在基板、半导体基材上首先形成钼层,然后在其上形成铜层的多层结构。

[0005] FPD的布线是将用溅射法形成的多层膜通过湿法蚀刻来形成的。这是因为,由于可以一次性大面积形成,因此能够缩短工序。在此,对于布线的湿法蚀刻而言,以下方面是重要的。

[0006] (1) 加工精度高、一样。

[0007] (2) 加工后的布线截面为规定角度的正锥形。

[0008] (3) 通过蚀刻液中含有铜离子,而蚀刻性能不易劣化(浴液寿命长)。

[0009] (4) 析出物的产生少。

[0010] 作为第一项目的加工精度高、一样是进行微小区域加工的情况下必须要求的项目,并不仅是湿法蚀刻。作为第二项目的布线截面的形状是在一次性形成大面积的FPD的布线时,为了进行切实的布线形成而需要的形状。这是由于,若铜层和钼层的多层膜的被蚀刻的边缘部分可以由基板以30~60度的正锥形形成,则即使产生蚀刻不良、铜和钼的蚀刻速率的平衡不同,也能够确保可以确保产品品质的溶度(margin)。

[0011] 第三项目为蚀刻液自身寿命的问题。为了将大面积的基板蚀刻,需要大量的蚀刻液。从成本的观点考虑,这些蚀刻液也被循环使用。可以维持其蚀刻性能的期间(寿命)尽可能长时,成本变得便宜。

[0012] 另外,第四项目不仅是用于维持蚀刻装置的问题,而且是与产品的品质问题相关的问题。若由于蚀刻而产生析出物则产生蚀刻装置的配管堵塞或者使散布蚀刻液的喷淋喷嘴的孔堵塞。这些现象成为停止蚀刻装置运转的原因,导致成本的升高。另外,若析出物介由蚀刻液附着于产品上则成为短路、断路的原因,成为与产品品质直接相关的问题。

[0013] 关于铜层和钼层的多层膜的蚀刻液,有报告提出了含有选自中性盐和有机酸中的至少一者和过氧化氢的蚀刻液(专利文献1)。

[0014] 另外,报告了分别含有规定量的过氧化氢、有机酸、磷酸盐、作为第一添加剂的水溶性环胺化合物、作为第二添加剂的含有氨基和羧基中的一者的水溶性化合物、氟化合物和去离子水的铜钼膜的蚀刻溶液(专利文献2)。

[0015] 另外,有报告提出了含有过氧化氢、有机酸、三唑系化合物、氟化合物和超纯水的钼/铜/氮化钼多层膜布线用蚀刻液(专利文献3)。

[0016] 进而,报告了含有(A)过氧化氢,(B)不含有氟原子的无机酸,(C)选自琥珀酸、乙醇酸、乳酸、丙二酸和苹果酸中的至少一种有机酸,(D)碳数为2~10并且以其总基团数为2以上的方式具有氨基和羟基的胺化合物,(E)5-氨基-1H-四唑,和(F)过氧化氢稳定剂,所述蚀刻液的pH为2.5~5的包含铜层和钼层的多层薄膜用蚀刻液(专利文献4)。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本特开2002-302780号公报(日本专利4282927号)

[0020] 专利文献2:日本特开2004-193620号公报(日本专利4448322号)

[0021] 专利文献3:日本特开2007-005790号公报(日本专利5111790号)

[0022] 专利文献4:日本专利5051323号

## 发明内容

[0023] 发明要解决的问题

[0024] 专利文献1仅公开了在过氧化氢和有机酸的混合液的情况下,若调节过氧化氢的比率则可以同时蚀刻铜和钼的内容,完全没有公开具体的蚀刻液的组成。

[0025] 专利文献2、3在组成中使用氟化合物。因此,不仅存在玻璃基板、硅基板也被蚀刻的问题,而且在蚀刻液的废弃时也产生环境负荷增大的问题。

[0026] 专利文献4对于铜层和钼层的多层膜的蚀刻研究至细节。但是,专利文献4的蚀刻液的组成存在在蚀刻液中大量产生析出物的问题。

[0027] 另外,在使用磷化合物、氟化合物作为蚀刻液的成分时,虽然容易谋求作为蚀刻液的性能,但废弃时对环境的负担增大。

[0028] 另外,过氧化氢自身分解。若放置则过氧化氢的比率减少,蚀刻速率大幅变化。因此,必须将过氧化氢的分解抑制于某种程度。

[0029] 用于解决问题的方案

[0030] 本发明是鉴于上述问题而想到的,提供满足[背景技术]中所述的对于布线的湿法蚀刻而言重要的方面的包含铜层和钼层的多层膜的蚀刻液组合物。特别是提供蚀刻液中不会产生析出物、另外废弃时对环境的负荷也不会增大的蚀刻液、其浓缩液以及蚀刻方法。

[0031] 更具体而言,本发明的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻液的特征在于,其含有:

[0032] 过氧化氢、

[0033] 无机酸、

[0034] 酸性有机酸、

[0035] 中性有机酸、

[0036] 胺化合物、和

[0037] 过氧化氢分解抑制剂。

[0038] 另外,本发明的蚀刻液可以以浓缩液的状态构成,以使在保存时或转移时不会体积庞大。更具体而言,本发明的包含铜层和钼层的多层膜用蚀刻浓缩液的特征在于,其含有:

- [0039] 无机酸、
- [0040] 酸性有机酸、
- [0041] 中性有机酸、
- [0042] 胺化合物、
- [0043] 过氧化氢分解抑制剂、和
- [0044] 水。

[0045] 另外,本发明的包含铜层和钼层的多层膜的蚀刻方法的特征在于,其包括如下工序:

- [0046] 调配蚀刻浓缩液、水和过氧化氢,从而调配多层膜用蚀刻液的工序,
- [0047] 所述蚀刻浓缩液含有:
- [0048] 无机酸、
- [0049] 酸性有机酸、
- [0050] 中性有机酸、
- [0051] 胺化合物、
- [0052] 过氧化氢分解抑制剂、和
- [0053] 水;以及
- [0054] 使前述多层膜用蚀刻液与被处理基板接触的工序。

#### [0055] 发明的效果

[0056] 本发明的蚀刻液的被蚀刻的布线的截面形状形成正锥形,而且即使进行过蚀刻,也维持该形状。另外,由于构成为不含有若与过氧化氢一起使用则生成析出物的唑化合物,因此蚀刻液中没有析出物的产生,不会产生配管堵塞、喷淋喷嘴的孔堵塞等不良问题。因此,无需由于析出物的产生而停止蚀刻装置的运转,能够稳定地生产。

[0057] 另外,本发明的蚀刻浓缩液由于与上述蚀刻液相比不含有过氧化氢和规定量的水,因此可以不会体积庞大地或几乎不会产生继时变化地保存或转移。另外,由于将蚀刻浓缩液和过氧化氢分开来进行处理,因此可以容易地进行根据使用而成分浓度变化了的蚀刻液的浓度调整。

[0058] 另外,本发明的蚀刻方法由于调配上述的蚀刻浓缩液和过氧化氢溶液来调配蚀刻液,使其与被处理基板接触,因此可以随时制造稳定的组成的蚀刻液,可以进行所形成的布线的截面具有正锥形,即使进行过蚀刻、锥角也维持合适的角度范围的蚀刻。

[0059] 另外,本发明的蚀刻液由于不含有磷化合物、氯化合物、氟化合物等物质,具有废弃时对环境的负荷轻的优点。

#### 附图说明

- [0060] 图1为表示蚀刻中形成的布线的截面的概念图。

## 具体实施方式

[0061] 以下对于本发明的蚀刻液进行说明。需要说明的是，以下的说明表示本发明的蚀刻液的一实施方式，在不脱离本发明宗旨的范围内，可以改变以下的实施方式和实施例。本发明的蚀刻液的特征在于，蚀刻液中不会产生析出物。如后述的实施例中所示，强烈暗示了析出物的原因是由于过氧化氢与过氧化氢的反应物。因此，本发明的蚀刻液不含有过氧化氢。

[0062] 另外，为了降低环境负荷，也不含有磷化合物、氟化合物、氯化合物。但是，对蚀刻性能、产品品质不造成影响或者废弃时的环境负荷为各国规定的基准以下等情况下，也可以含有它们。而且，若为这样的量，则可以解释为不含有它们。

### [0063] <过氧化氢>

[0064] 对于铜的蚀刻而言，铜被氧化，形成氧化铜(CuO)，被无机酸溶解。另外，对于钼的蚀刻而言，钼被氧化形成氧化钼(MoO<sub>3</sub>)，溶解于水。过氧化氢用作将铜和钼氧化的氧化剂。过氧化氢优选为蚀刻液总量的3.50质量%以上且5.80质量%以下。需要说明的是，过氧化氢也称为“过水”。

### [0065] <无机酸>

[0066] 无机酸是为了将被氧化的铜溶解而使用的。为了不会对玻璃、硅等基板材料造成影响，另外为了在蚀刻液的废弃时减轻环境负荷，不使用磷化合物和氟化合物。另外，也不使用盐酸。可以合适地利用硝酸、硫酸。相对于蚀刻液总量，以0.01质量%以上且2.00质量%以下、优选0.02质量%以上且1.50质量%以下的范围含有无机酸。

### [0067] <有机酸>

[0068] 有机酸成分主要承担调整被蚀刻的布线截面的锥角的作用。另外，认为也具有某种程度的抑制过氧化氢分解的功能。有机酸成分中使用酸性有机酸和中性有机酸的组合。另外，也可以将酸性有机酸和中性有机酸这两者组合。

[0069] 作为可以使用的有机酸，除了碳数为1~18的脂肪族羧酸、碳数为6~10的芳香族羧酸之外，还优选列举出碳数为1~10的氨基酸等。

[0070] 作为碳数为1~18的脂肪族羧酸，优选列举出甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、乙醇酸、一缩二乙醇酸、丙酮酸、丙二酸、丁酸、羟基丁酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸、马来酸、富马酸、戊酸、戊二酸、衣康酸、己二酸、己酸、己二酸、柠檬酸、丙烷三羧酸、反式-乌头酸、庚酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等。

[0071] 作为碳数为6~10的芳香族羧酸，优选列举出苯甲酸、水杨酸、扁桃酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。

[0072] 另外，作为碳数为1~10的氨基酸，优选列举出氨基甲酸、丙氨酸、甘氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、肌氨酸、丝氨酸、谷酰胺、谷氨酸、4-氨基丁酸、亚氨基二丁酸、精氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、次氨基三乙酸等。

[0073] 上述有机酸中，作为酸性有机酸，可以合适地利用乙醇酸、苹果酸。特别是乙醇酸、苹果酸通过同时并用两种，可以得到合适的特性。需要说明的是，酸性有机酸相对于蚀刻液总量优选含有1质量%以上且7质量%以下。

[0074] 另外，同时使用乙醇酸、苹果酸的情况下，乙醇酸相对于蚀刻液总量优选含有0.5质量%以上且5.00质量%以下、更优选含有1.00质量%以上且2.00质量%以下为宜。另外，苹果酸相对于蚀刻液总量优选含有0.10质量%以上且1.00质量%以下、更优选含有0.50质

量%以上且0.80质量%以下。

[0075] 另外,作为中性有机酸,可以合适地利用甘氨酸、丙氨酸或 $\beta$ -丙氨酸。另外,中性有机酸相对于蚀刻液总量优选含有0.10质量%以上且3.00质量%以下。

[0076] <胺化合物>

[0077] 胺化合物主要承担调整蚀刻液的pH的作用。作为胺化合物,可以合适地利用碳数为2~10的胺化合物。更具体而言,优选列举出乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、1,3-二氨基丁烷、2,3-二氨基丁烷、五亚甲基二胺、2,4-二氨基戊烷、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、N-甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、三甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、三乙基乙二胺、1,2,3-三氨基丙烷、肼、三(2-氨基乙基)胺、四(氨基甲基)甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四乙基五胺、七亚乙基八胺、九亚乙基十胺、二氮杂二环十一烯等多胺;乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-氨基乙基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、N-甲基异丙醇胺、N-乙基异丙醇胺、N-丙基异丙醇胺、2-氨基丙烷-1-醇、N-甲基-2-氨基-丙烷-1-醇、N-乙基-2-氨基-丙烷-1-醇、1-氨基丙烷-3-醇、N-甲基-1-氨基丙烷-3-醇、N-乙基-1-氨基丙烷-3-醇、1-氨基丁烷-2-醇、N-甲基-1-氨基丁烷-2-醇、N-乙基-1-氨基丁烷-2-醇、2-氨基丁烷-1-醇、N-甲基-2-氨基丁烷-1-醇、N-乙基-2-氨基丁烷-1-醇、3-氨基丁烷-1-醇、N-甲基-3-氨基丁烷-1-醇、N-乙基-3-氨基丁烷-1-醇、1-氨基丁烷-4-醇、N-甲基-1-氨基丁烷-4-醇、N-乙基-1-氨基丁烷-4-醇、1-氨基-2-甲基丙烷-2-醇、2-氨基-2-甲基丙烷-1-醇、1-氨基戊烷-4-醇、2-氨基-4-甲基戊烷-1-醇、2-氨基己烷-1-醇、3-氨基庚烷-4-醇、1-氨基辛烷-2-醇、5-氨基辛烷-4-醇、1-氨基丙烷-2,3-二醇、2-氨基丙烷-1,3-二醇、三(氨基甲基)氨基甲烷、1,2-二氨基丙烷-3-醇、1,3-二氨基丙烷-2-醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、二甘醇胺等烷醇胺,它们可以单独使用或组合多种来使用。它们之中,特别优选为1-氨基-2-丙醇。另外,胺化合物相对于蚀刻液总量,优选含有0.50质量%以上且2.00质量%以下、更优选含有0.75质量%以上且1.50质量%以下为宜。

[0078] <过氧化氢分解抑制剂>

[0079] 本发明的蚀刻液中,利用过氧化氢作为氧化剂。过氧化氢由于自身分解,因此添加用于抑制其分解的分解抑制剂。这是为了延长蚀刻液的寿命。作为主要的过氧化氢分解抑制剂,除了苯基脲、烯丙基脲、1,3-二甲基脲、硫脲等脲系过氧化氢稳定剂之外,还优选列举出苯基乙酰胺、苯基乙二醇、1-丙醇、2-丙醇等低级醇,或2-丁氧基乙醇(乙二醇单丁基醚)等醚等。

[0080] 另外,由后述的实施例可知,上述的过氧化氢分解抑制剂通过共存作为酸性有机酸的苹果酸,过氧化氢分解抑制效果升高。认为这些物质作用于过氧化氢,抑制自由基的产生,由此抑制过氧化氢的分解。

[0081] <铜离子>

[0082] 对于本发明的蚀刻液,被确认到:在蚀刻推进从而含有Cu离子、Mo离子时,随着Cu离子浓度的增加而蚀刻速率变化。由于添加蚀刻浓缩液、过氧化氢溶液来控制蚀刻装置的运转,以使蚀刻速率的变化处于一定的容许范围内,因此优选即使在新液的状态下也处于该容许范围内。因此,蚀刻液中可以含有规定范围的Cu离子。具体而言,若相对于蚀刻液总

量Cu离子含有500ppm以上且7000ppm以下、优选2000ppm以上且4000ppm以下则容易设想蚀刻速率的变化,所以优选。

[0083] 另外,同样地本发明的蚀刻液中可以含有钼离子。Mo离子为Cu离子的大致十分之一的比率。因此,Mo离子含有50ppm以上且700ppm以下、优选200ppm以上且400ppm以下为宜。

[0084] <其它>

[0085] 本发明的蚀刻液中,除了这些成分之外,还可以添加水、以及在不会阻碍蚀刻性能的范围内的通常使用的各种添加剂。为了进行精密加工,因此水优选不存在异物。若为纯水或超纯水则优选。

[0086] <pH、温度>

[0087] 本发明的蚀刻液优选的是,以pH为2以上且5以下、更优选pH为3以上且4.5以下、最优选pH为3.3以上且3.9以下的范围使用。本发明的蚀刻液可以在18℃以上且40℃以下之间使用。更优选为18℃以上且35℃以下、最优选为20℃以上且32℃以下为宜。

[0088] <保存>

[0089] 本发明的蚀刻液中使用过氧化氢。过氧化氢自身分解。因此蚀刻液中含有过氧化氢分解抑制剂。但是,保存时,可以将过氧化氢溶液和其它液体分开来保存。另外,也可以将过氧化氢、除了铜离子之外的原料(称为“蚀刻液原料”)和水混合来调配蚀刻液原料的溶液。该溶液可以与后述的实施例中所示的蚀刻液的水的比率相比少的比率的水。

[0090] 将蚀刻液原料和水调配而成的蚀刻液原料的溶液称为“蚀刻浓缩液”。蚀刻浓缩液若与蚀刻液相比则正是由于没有过氧化氢而体积少,因此在保存、转移时便利。另外,为了进一步减少保存、转移时的体积,也可以形成将“蚀刻浓缩液”的水减少了的“蚀刻高浓缩液”。蚀刻高浓缩液指的是含有水20%以上且70%以下的浓缩液。蚀刻浓缩液含有多于70%的水。因此,本发明的蚀刻液可以将蚀刻浓缩液和过氧化氢溶液合并来完成,也可以将蚀刻高浓缩液、水和过氧化氢溶液合并来完成。

[0091] <蚀刻方法>

[0092] 使用本发明的蚀刻液的对象是钼为下层、铜为上层的铜层/钼层的多层膜。下层的钼层的厚度比上层的铜的厚度薄。其为若将下层的厚度设为t0、上层的厚度设为t1则t0/t1的范围处于0.01以上且0.2以下的范围内的构成。若t0/t1的范围在该范围之外、Mo层过厚则容易产生Mo层的残渣,相反地若过薄则不能实现作为Cu层的基底层的作用。

[0093] 另外,对于形成钼层和铜层的基板和基底层没有特别限定,可以以玻璃、硅、非晶硅为代表,为IGZO(由铟(Indium)、镓(Gallium)、锌(Zinc)、氧(Oxide)构成的无定形半导体)等金属氧化物。

[0094] 本发明的蚀刻液能够在保存时将过氧化氢溶液、蚀刻高浓缩液和水(也可以为过氧化氢溶液和蚀刻浓缩液)分开来保存。因此实际使用时,调配它们来完成蚀刻液。调配的方法若最终过氧化氢的浓度形成规定的浓度则没有限定。

[0095] 若示出一例则有调配在一定量的水混合蚀刻液原料而成的蚀刻浓缩液。过氧化氢通常以与本发明的蚀刻液的过氧化氢浓度相比高浓度的过氧化氢溶液形式供给。因此,调配过氧化氢溶液和蚀刻浓缩液各规定量。该工序可以称为调配多层膜用蚀刻液的工序。另外,也可以调配浓度比蚀刻浓缩液高的蚀刻高浓缩液、水和过氧化氢溶液来制造蚀刻液。

[0096] 可以在用蚀刻液原料和水调配蚀刻浓缩液(或蚀刻高浓缩液)时、或者用蚀刻浓

液和过氧化氢溶液调配蚀刻液时中的任意一阶段混入铜离子。当然也可以在调配蚀刻液后添加铜离子。需要说明的是,在已经使用过的蚀刻液中追加注入蚀刻浓缩液和过氧化氢溶液的情况下,也可以不加入铜离子。这是由于在蚀刻液中已经存在铜离子。

[0097] 进行蚀刻时,如上所述在pH为2以上且5以下、18℃以上且40℃以下的条件下使用蚀刻液。因此,蚀刻的被对象物也优选余热到该温度。对于使被处理基板与蚀刻液接触的方法没有特别限定。可以以喷淋式的方式由上方对于被处理基板散布蚀刻液,也可以在蚀刻液的池子浸渍被处理基板的方法。该工序可以称为使多层膜用蚀刻液与被处理基板接触的工序。

[0098] 需要说明的是,被处理基板指的是在玻璃等基材之上层叠钼层(Mo层)和铜层(Cu层)、在该层叠膜上形成用于形成图案的保护剂层的图案的状态的基板。

#### [0099] 实施例

##### [0100] <各种评价方法的说明>

[0101] 对于本发明的蚀刻液,以铜和钼的蚀刻速率(nm/分钟)、被蚀刻的布线截面的锥角(°)、钼层的底切、残留于基板上的钼层(称为“Mo残渣”)、过蚀刻耐性、析出物的有无、过氧化氢分解速度(质量%/天)的项目进行评价。

[0102] 蚀刻速率如以下所述测定。首先在形成有热氧化膜100nm的硅晶圆上通过溅射法,对于铜而言以300nm、对于钼而言以150nm的厚度分别形成单层膜。使该铜膜和钼膜与30℃(通过比较例可知有时为35℃)的蚀刻液接触20~60秒。

[0103] 蚀刻前后的膜的电阻值使用恒定电流施加方式的四端子四探针法电阻率计(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制:MCP-T610型)测定。由该电阻值的变化算出膜厚变化,算出蚀刻速率。

[0104] 锥角(以下的表中记载为“锥角”)如以下所述测定。首先,在玻璃基板上通过溅射法以20nm的厚度成膜钼层,在其上接着以300nm的厚度成膜铜层,制作Cu/Mo的多层膜样品。在该铜层上形成图案化为布线形状的保护剂,作为锥角评价用的基材。也就是说,锥角评价用基材包含基板、钼层和其上的铜层、铜层上的图案化的保护剂层。将该锥角评价用基材在进行适当蚀刻的时间期间浸渍于蚀刻液,进行蚀刻。将蚀刻后的样品洗涤,进行干燥后,将布线部分切断,观察切割面。

[0105] 对于切割面的观测,使用扫描电子显微镜(SEM、Scanning Electron Microscope)(日立株式会社制:SU8020型),在加速电压1kV、30000~50000倍的条件下进行。需要说明的是,适当蚀刻为由蚀刻开始直至膜透过光为止的时间。膜透过光的时刻通过肉眼确认。

[0106] 切割面形状如图1所示。如图1的(a)所示,基板1与被蚀刻的斜面6所形成的角度5作为锥角(°)。若锥角5为30°以上且60°以下则判断为圆圈(○)。若处于该角度的范围外则判断为叉(×)。需要说明的是,“圆圈”指的是成功或合格,“叉”指的是失败或不合格。以下的评价中也相同。需要说明的是,图1的(a)中,Mo层以标记3表示、Cu层以标记2表示、保护剂层以标记4表示。另外,Cu层2的厚度以t1表示、Mo层3的厚度以t0表示。

[0107] 钼层3的底切(以下的表中记载为“Mo底切”),如图1的(b)的标记10所示,指的是钼层3与基板1之间与铜层2相比快速地被蚀刻的状态(倒锥形)。评价可以在锥角5的评价时同时进行。对于钼层3的底切10,在SEM的30000倍~50000倍的观测时没有发现则判断为圆圈(○)、发现则判断为叉(×)。

[0108] 对于Mo残渣(以下的表中记载为“Mo残渣”)而言,在利用光学显微镜和SEM进行的观察中,确认了残渣则判定为叉(×)、没有确认则判定为圆圈(○)。需要说明的是,光学显微镜以100倍左右倍率、在明视野观察和暗视野观察下观察。另外,利用SEM时以30000倍~50000倍进行观察。

[0109] 对于过蚀刻耐性(以下的表中记载为“O.E.耐性”)而言,观测适当蚀刻所花费的时间的2倍的时间蚀刻时的锥角5、钼层3的底切10、Mo残渣,全部评价为“圆圈”时才判断为圆圈(○)。即使任意一者判断为“叉”则为叉(×)。

[0110] 对于析出物的有无而言,调配蚀刻液后,利用瓶子在室温放置规定时间(数天),肉眼判断瓶子内是否产生析出物。产生析出物的情况下,用滤纸过滤蚀刻液,对于残留于滤纸上的异物进行纯水洗涤、室温干燥,所得到的晶体物、粉体用FT-IR(岛津制作所制造的IR affinity)、SEM-EDX(堀场制作所制)分析。若肉眼没有观测到析出物则判断为圆圈(○)、肉眼确认了的情况下判断为叉(×)。

[0111] 重要的是,蚀刻液不会产生析出物以及布线的截面形状合适,为了延长溶液寿命,过氧化氢的分解速度也是重要的项目。在此作为参考,过氧化氢分解速度也作为评价项目进行调查。

[0112] 关于过氧化氢分解速度(以下的表中记载为“过水分解速度”),对于蚀刻液刚调配之后以及经过规定时间之后(约24h)的过氧化氢浓度,将滴定试剂设为高锰酸钾,使用自动滴定装置(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制造的GP-200)进行测定。接着由过氧化氢浓度的变化量算出分解速度。

[0113] 24小时后的过氧化氢浓度的减少量若不足0.24质量%则评价为双圈(◎),若为0.24质量%以上且0.96质量%以下则评价为圆圈(○),若超过0.96质量%则评价为叉(×)。24小时后的过氧化氢浓度的减少量例如记载为“0.24质量%/天”。需要说明的是,在此,双圈表示合格基准中特别优选的结果。另外,关于全部评价,虽然不满足圆圈评价的条件、但是与边界值极其接近的值的情况下,评价为三角(△)。

[0114] (实施例1)

[0115] 将包含硝酸1.29质量%、

[0116] 乙醇酸1.14质量%、

[0117] 苹果酸0.85质量%、

[0118] β-丙氨酸1.42质量%、

[0119] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、

[0120] 苯基脲0.11质量%、

[0121] 1-丙醇1.16质量%、

[0122] 2-丁氧基乙醇1.29质量%

[0123] 的蚀刻液原料与水91.03质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0124] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0125] 需要说明的是,表1~表4中,2-丁氧基乙醇记载为“BG(2-丁氧基乙醇)”。另外,表1

和表2所示的过氧化氢浓度表示相对于全部蚀刻液的过氧化氢浓度。

[0126] (实施例2)

- [0127] 将包含硝酸0.09质量%、
- [0128] 乙醇酸1.44质量%、
- [0129] 苹果酸0.86质量%、
- [0130]  $\beta$ -丙氨酸0.91质量%、
- [0131] 1-氨基-2-丙醇0.87质量%、
- [0132] 苯基脲0.11质量%、
- [0133] 1-丙醇1.15质量%、
- [0134] 2-丁氧基乙醇1.28质量%

[0135] 的蚀刻液原料与水93.29质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0136] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0137] (实施例3)

- [0138] 将包含硝酸0.18质量%、
- [0139] 乙醇酸1.30质量%、
- [0140] 苹果酸0.87质量%、
- [0141]  $\beta$ -丙氨酸0.91质量%、
- [0142] 1-氨基-2-丙醇0.86质量%、
- [0143] 苯基脲0.11质量%、
- [0144] 1-丙醇1.16质量%、
- [0145] 2-丁氧基乙醇1.28质量%

[0146] 的蚀刻液原料与水93.33质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0147] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0148] (实施例4)

- [0149] 将包含硝酸1.29质量%、
- [0150] 乙醇酸1.14质量%、
- [0151] 苹果酸0.85质量%、
- [0152]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、
- [0153] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、
- [0154] 苯基脲0.11质量%、
- [0155] 1-丙醇1.16质量%

[0156] 的蚀刻液原料与水92.32质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0157] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加

入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0158] (实施例5)

- [0159] 将包含硝酸1.29质量%、
- [0160] 乙醇酸1.14质量%、
- [0161] 苹果酸0.85质量%、
- [0162]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、
- [0163] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、
- [0164] 1-丙醇1.16质量%、
- [0165] 2-丁氧基乙醇1.29质量%

[0166] 的蚀刻液原料与水91.14质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0167] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0168] (实施例6)

- [0169] 将包含硝酸1.29质量%、
- [0170] 乙醇酸1.14质量%、
- [0171] 苹果酸0.85质量%、
- [0172]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、
- [0173] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、
- [0174] 芳基脲0.11质量%、
- [0175] 2-丁氧基乙醇1.29质量%

[0176] 的蚀刻液原料与水92.19质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0177] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0178] (实施例7)

- [0179] 将包含硝酸1.29质量%、
- [0180] 乙醇酸1.14质量%、
- [0181] 苹果酸0.85质量%、
- [0182]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、
- [0183] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、
- [0184] 1-丙醇1.16质量%

[0185] 的蚀刻液原料与水92.43质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0186] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。

在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外，在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0187] (实施例8)

[0188] 将包含硝酸1.29质量%、  
[0189] 乙醇酸1.14质量%、  
[0190] 苹果酸0.85质量%、  
[0191]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、  
[0192] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、  
[0193] 2-丁氧基乙醇1.29质量%

[0194] 的蚀刻液原料与水92.30质量%调配，制造蚀刻浓缩液。

[0195] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合，制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末，制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外，以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表1所示。另外，在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表3所示。

[0196] (比较例1)

[0197] 将包含硝酸0.17质量%、  
[0198] 乙醇酸2.38质量%、  
[0199] 谷氨酸0.85质量%、  
[0200] 天冬氨酸0.42质量%、  
[0201]  $\beta$ -丙氨酸0.65质量%、  
[0202] 1-氨基-2-丙醇1.55质量%、  
[0203] 苯基脲0.11质量%、  
[0204] 1-丙醇1.13质量%

[0205] 的蚀刻液原料与水92.74质量%调配，制造蚀刻浓缩液。

[0206] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合，制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末，制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外，以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表2所示。另外，在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表4所示。

[0207] (比较例2)

[0208] 将包含硝酸0.35质量%、  
[0209] 乙醇酸2.90质量%、  
[0210]  $\beta$ -丙氨酸0.66质量%、  
[0211] 1-氨基-2-丙醇1.77质量%、  
[0212] 苯基脲0.11质量%、  
[0213] 1-丙醇1.17质量%

[0214] 的蚀刻液原料与水93.04质量%调配，制造蚀刻浓缩液。

[0215] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合，制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末，制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外，以25℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表2所示。另外，在全部蚀刻液

中所占的各成分浓度如表4所示。

[0216] (比较例3)

[0217] 将包含硝酸1.30质量%、

[0218] 乙醇酸0.65质量%、

[0219] 乳酸3.57质量%、

[0220]  $\beta$ -丙氨酸1.43质量%、

[0221] 1-氨基-2-丙醇2.55质量%、

[0222] 苯基脲0.11质量%、

[0223] 1-丙醇1.14质量%

[0224] 的蚀刻液原料与水89.25质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0225] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以27.5℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表2所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表4所示。

[0226] (比较例4)

[0227] 将包含硝酸0.53质量%、

[0228] 乙醇酸2.74质量%、

[0229] 琥珀酸1.45质量%、

[0230]  $\beta$ -丙氨酸1.44质量%、

[0231] 1-氨基-2-丙醇1.75质量%、

[0232] 苯基脲0.11质量%、

[0233] 1-丙醇1.14质量%

[0234] 的蚀刻液原料与水90.84质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0235] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以25℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表2所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表4所示。

[0236] (比较例5)

[0237] 将包含硝酸1.29质量%、

[0238] 乙醇酸1.14质量%、

[0239] 苹果酸0.85质量%、

[0240]  $\beta$ -丙氨酸1.42质量%、

[0241] 1-氨基-2-丙醇1.71质量%、

[0242] 苯基脲0.11质量%、

[0243] 的蚀刻液原料与水93.48质量%调配,制造蚀刻浓缩液。

[0244] 将过氧化氢和蚀刻浓缩液混合,制造过氧化氢浓度4.50质量%的蚀刻液。进而加入硫酸铜和钼粉末,制成铜离子浓度2000ppm、钼离子浓度200ppm。另外,以30℃液温使用。在蚀刻浓缩液中所占的各成分浓度、和各评价事项的结果如表2所示。另外,在全部蚀刻液中所占的各成分浓度如表4所示。

[0245] [表1]

分类	成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
酸性有机酸	硝酸	1.29	0.09	0.18	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
	乙醇酸	1.14	1.44	1.30	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	乳酸								
	谷氨酸								
	天冬氨酸								
	琥珀酸								
中性有机酸	苹果酸	0.85	0.86	0.87	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
	$\beta$ -丙氨酸	1.42	0.91	0.91	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
	胺化合物	1.71	0.87	0.86	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
过水稳定剂	苯基脲	0.11	0.11	0.11	0.11		0.11		
	1-丙醇	1.16	1.15	1.16	1.16	1.16		1.16	
	BG(2-丁氨基乙醇)	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

[0246]

蚀刻条件

项目	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
过氧化氢浓度	wt%	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
Cu 浓度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Mo 浓度	ppm	200	200	200	200	200	200	200	200
温度	°C	30	30	30	30	30	30	30	30

评价结果

评价项目	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
锥角		○	○	○	○	○	○	○	○
Mo 底切		○	○	○	○	○	○	○	○
Mo 残渣		○	○	○	○	○	○	○	○
O.E. 耐性		○	○	○	○	○	○	○	○
析出物		○	○	○	○	○	○	○	○
过水分解速度	wt% / 天(30°C)	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎

[0247] [表2]

[0248]

分类	成分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
无机酸	硝酸	0.17	0.35	1.30	0.53	1.29
酸性有机酸	乙醇酸	2.38	2.90	0.65	2.74	1.14
	乳酸			3.57		
	谷氨酸	0.85				
	天冬氨酸	0.42				
	琥珀酸				1.45	
	苹果酸					0.85
中性有机酸	$\beta$ -丙氨酸	0.65	0.66	1.43	1.44	1.42
胺化合物	1-氨基-2-丙醇	1.55	1.77	2.55	1.75	1.71
过水稳定剂	苯基脲	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	1-丙醇	1.13	1.17	1.14	1.14	
	BG(2-丁氧基乙醇)					
	水	92.74	93.04	89.25	90.84	93.48
	pH	3.88	3.74	3.65	3.82	3.50

## 蚀刻条件

项目	单位	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
过氧化氢浓度	wt%	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
Cu 浓度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000
Mo 浓度	ppm	200	200	200	200	200
温度	°C	30	25	27.5	25	30

## 评价结果

评价项目	单位	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
锥角		○	-	○	○	○
Mo 底切		○	-	○	○	○
Mo 残渣		○	-	△	×	○
O.E.耐性		○	-	○	○	○
析出物		○	×	○	×	○
过水分解速度	wt%/天(30°C)	×	-	○	-	×

[0249] [表3]

[0250]

分类	成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
氧化剂	过氧化氢溶液	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
无机酸	硝酸	1.13	0.08	0.16	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13
酸性有机酸	乙醇酸	1.00	1.26	1.13	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	乳酸								
	谷氨酸								
	天冬氨酸								
	琥珀酸								
	苹果酸	0.74	0.75	0.76	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
中性有机酸	$\beta$ -丙氨酸	1.24	0.80	0.80	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
胺化合物	1-氨基-2-丙醇	1.50	0.76	0.75	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
过水稳定剂	苯基脲	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10		
	1-丙醇	1.02	1.01	1.01	1.02	1.02		1.02	
	BG(2-丁氧基乙醇)	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

[0251] [表4]

分类	成分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
氧化剂	过氧化氢溶液	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
无机酸	硝酸	0.15	0.31	1.13	0.46	1.13
酸性有机酸	乙醇酸	2.08	2.53	0.57	2.40	1.00
	乳酸			3.12		
	谷氨酸	0.74				
	天冬氨酸	0.37				
	琥珀酸				1.27	
	苹果酸					0.74
中性有机酸	$\beta$ -丙氨酸	0.56	0.58	1.25	1.26	1.24
胺化合物	1-氨基-2-丙醇	1.35	1.54	2.23	1.53	1.50
过水稳定剂	苯基脲	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	1-丙醇	1.00	1.00	1.00	1.00	
	BG(2-丁氧基乙醇)					
	水	89.15	89.44	86.10	87.48	89.79
	pH	3.88	3.74	3.65	3.82	3.50

[0252] [0253] &lt;结果&gt;

[0254] 实施例1～实施例8为本发明的蚀刻液。由于不含有唑化合物，与过氧化氢之间不会产生反应物，没有析出物。酸性有机酸中同时使用乙醇酸、苹果酸这两种。这些样品，没有析出物，而且锥角、Mo底切、Mo残渣、O.E.耐性中的任意一项目都为圆圈评价。进而，过氧化氢分解速度也不足0.96质量%/天，可以得到优选的结果。

[0255] 另外，由于过蚀刻耐性良好，因此从适当蚀刻所耗时间直至2倍时间为止，可以维持良好的锥角而进行蚀刻。另外，对于这些实施例的蚀刻液，即使Mo与Cu的膜厚比( $t_0/t_1$ )与实施例的情况(20/300)不同、膜厚比处于0.01以上且0.2以下之间则也可以实现30°以上且60°以下的锥角。

[0256] 实施例1、5、6、8的过氧化氢分解速度极小、可以实现较长的有效期。若观察此时的与组成的对应则可知硝酸浓度相对于蚀刻液总量为1.0质量%以上、且含有2-丁氧基乙醇时(当然含有酸性有机酸、中性有机酸、胺化合物)过氧化氢的分解速度得到抑制。

[0257] 过氧化氢分解抑制剂使用苯基脲、1-丙醇、2-丁氧基乙醇,但是若至少含有1-丙醇和2-丁氧基乙醇中的任意一种则过氧化氢的分解速度得到抑制。但是如比较例1那样即使含有1-丙醇、若不含有苹果酸则也不能抑制过氧化氢的分解。由此可以得到下述结论:过氧化氢分解抑制剂通过与苹果酸一起使用,可以有效地抑制过氧化氢分解。

[0258] 另外,比较例5为使用了苯基脲和苹果酸的例子,然而不能以实施例的各样品的程度来抑制过氧化氢分解。但是由实施例各样品的结果可知,可以与1-丙醇和/或2-丁氧基乙醇一起利用。

[0259] 比较例2和4观测到析出物。因此对于比较例2,对于析出物以外的物性没有进行测定。析出物的产生原因不明确。但是,若乙醇酸的浓度相对于蚀刻液总量超过2.1质量%则结果产生析出物。

[0260] 如已经记载那样,本发明的蚀刻液可以不加入过氧化氢的蚀刻浓缩液的形式进行处理。也就是说,蚀刻液可以将35wt%的浓度的过氧化氢溶液和蚀刻浓缩液混合、用作表3(对于比较例而言表4)所示的本发明的蚀刻液。表1(对于比较例而言表2)示出不含有过氧化氢的蚀刻浓缩液中的组成比。

[0261] 因此,各构成材料彼此的作用蚀刻液的组成比和作为蚀刻浓缩液的组成比,可以使用表1、2和表3、4分别读取。例如若以实施例1为例则在表1的蚀刻浓缩液中、硝酸为1.29质量%,但是在表3的蚀刻液(加入有过氧化氢的状态)中、为1.13质量%。

#### [0262] 产业上的可利用性

[0263] 本发明的蚀刻液,无论液晶显示器、等离子体显示器、有机EL等FPD等产品,都可以广泛利用于使用形成于玻璃基板、硅基板、非晶硅基板、金属氧化物基板等基板上或者由这些材质形成的基底层上的钼层和铜层层叠而成的布线的情况。

#### [0264] 附图标记说明

[0265] 1 基板

[0266] 2 铜层

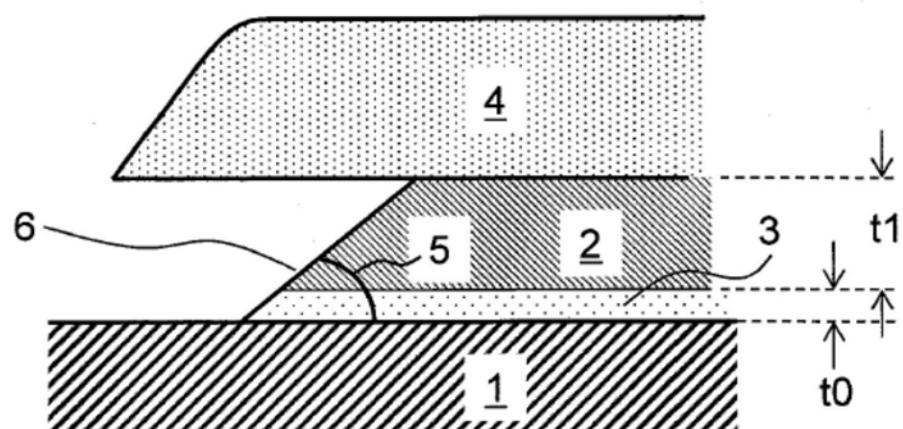
[0267] 3 钼层

[0268] 4 保护剂(层)

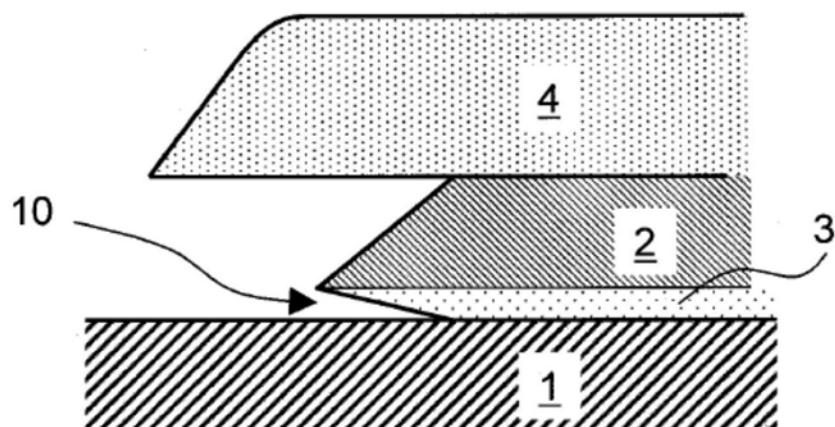
[0269] 5 锥角

[0270] 6 斜面

[0271] 10 底切部分



(a)



(b)

图1