

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/075765 A1

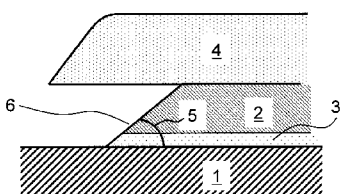
- (51) 国際特許分類:
C23F 1/18 (2006.01) C23F 1/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006915
- (22) 国際出願日: 2013年11月25日(25.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 着能 真 (CHAKUNO, Makoto). 小佐野善秀 (KOSANO, Yoshihide). 淵上 真一郎 (FUCHIGAMI, Shinichirou).
- (74) 代理人: 廣幸 正樹 (HIROKOH, Masaki); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビル Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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).

[続葉有]

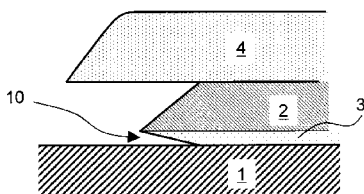
(54) Title: MULTILAYER-FILM ETCHANT, CONCENTRATED ETCHANT, AND ETCHING METHOD

(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

[図1]



(a)



(b)

(57) Abstract: When an etchant that alone can etch a multilayer film comprising a copper layer and a molybdenum layer is used during mass production, it is important for the cross-sectional shape of an edge after etching to satisfy the shape requirement of having a forward taper without an undercut, and that no precipitate be formed in the etchant. A multilayer-film etchant containing a copper layer and a molybdenum layer contains hydrogen peroxide, an inorganic acid, an acidic organic acid, a neutral organic acid, an amine compound, and a hydrogen peroxide decomposition inhibitor, but not an azole compound; therefore, no reaction products are generated from a reaction with the hydrogen peroxide, and no precipitates form in the etchant. Furthermore, the cross-sectional shape of the edge after etching can be formed into a desirable forward tapering shape. Containing no phosphorus compounds or fluorine compounds, the etchant will cause minimal damage to the environment when disposed.

(57) 要約: 銅層とモリブデン層の多層膜を1液でエッチングするエッチング液においては、エッチング後のエッジの断面形状が、アンダーカットがなく順テーパになっているという形状的な要求とともに、エッチング液中に析出物が発生しない事が、量産時に用いられる際に重要となる。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む銅層とモリブデン層を含む多層膜用エッチング液は、アゾール化合物を含まないため、過酸化水素との間で反応物を生成することがなく、エッチング液中に析出物は生じない。しかも、エッチング後のエッジの断面形状が、好ましい順テーパ形状にすることができる。さらに、リン化合物、フッ素化合物も含まないため、廃棄の際に環境負荷も軽い。

WO 2015/075765 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

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

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

[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、半導体の電气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] FPD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。
- (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ていく（バスライフが長い）こと。
- (4) 析出物の発生が少ないこと。

[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FPD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。

[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。

[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：特開2002-302780号公報（特許4282927号））。

- [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：特開2004-193620号公報（特許4448322号））。
- [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：特開2007-005790号公報（特許5111790号））。
- [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：特許5051323号）。

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

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。

[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。

課題を解決するための手段

[0018] 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]で述べた配線のウェ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。

[0019] 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むことを特徴とする。

[0020] 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、
水を含むことを特徴とする。

- [0021] また、本発明に係る銅層モリブデン層を含む多層膜用エッチング方法は、
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

- [0022] 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。
- [0023] 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。

[0024] 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、順テーパを有し、オーバーエッチングしてもテーパ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。

[0025] 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

[0026] [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

[0027] 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、本発明に係るエッチング液は、アゾール化合物を含まない。

[0028] 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。

[0029] <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3.50質量%~5.80質量%が好ましい。なお、過酸化水素は「過水」とも言う。

[0030] <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、0.01質量%から0.50質量%、好ましくは0.02質量%から0.20質量%の範囲で含ませる。

[0031] <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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

- [0035] 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。
- [0036] 上記有機酸のなかでも、酸性有機酸としてグリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、クエン酸が好適に利用できる。特にグリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン酸は、三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%から7質量%含有させるのが好ましい。
- [0037] また、グリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン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1質量%から5質量%が好ましく、より好ましくは1.50質量%から2.50質量%含有させるのがよい。また、アスパラギン酸は、エッチング液全量に対して、0.10質量%から1.00質量%が好ましく、より好ましくは0.20質量%から0.50質量%含有させるのがよい。また、グルタミン酸は、エッチング液全量に対して0.1質量%から1.0質量%が好ましく、より好ましくは0.60質量%から0.90質量%含有させるのがよい。
- [0038] また、中性有機酸として、グリシン、アラニン若しくは β 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%から3.00質量%含有させるのが好ましい。
- [0039] また、上記以外でグリコール酸と他の酸性有機酸の1種若しくは中性有機酸の1種を組み合わせてもよい。その場合は、グリコール酸は、エッチング液全量に対して1質量%から5質量%が好ましく、より好ましくは1.50質量%から2.30質量%含有させるのがよい。これに対して酸性有機酸若しくは中性有機酸はエッチング液全量に対して0.10質量%から1.00質量%含有させるのが好ましく、より好ましくは0.3質量%から0.7質量%がよい。
- [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、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、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

ーアミノブタンー1ーオール、1ーアミノブタンー4ーオール、Nーメチル1ーアミノブタンー4ーオール、Nーエチルー1ーアミノブタンー4ーオール、1ーアミノー2ーメチルプロパンー2ーオール、2ーアミノー2ーメチルプロパンー1ーオール、1ーアミノペンタンー4ーオール、2ーアミノー4ーメチルペンタンー1ーオール、2ーアミノヘキサンー1ーオール、3ーアミノヘプタンー4ーオール、1ーアミノオクタンー2ーオール、5ーアミノオクタンー4ーオール、1ーアミノプロパンー2, 3ージオール、2ーアミノプロパンー1, 3ージオール、トリス(オキシメチル)アミノメタン、1, 2ージアミノプロパンー3ーオール、1, 3ージアミノプロパンー2ーオール、2ー(2ーアミノエトキシ)エタノール、2ー(2ー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ーアミノー2ー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%から2.00質量%含有させるのが好ましく、より好ましくは1.00質量%から1.90質量%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ージメチル尿素、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ープロパノール、2ープロパノール等の低級アルコール等が好ましく挙げられる。

[0042] 特になかでもフェニル尿素が好ましく、より好ましくはフェニル尿素と1ープロパノールを併用するのが好ましい。過酸化水素分解抑制剤は、フェニル尿素であればエッチング液全量に対して、0.05質量%から0.20質量%含有させるのが好ましく、より好ましくは0.07質量%から0.12

質量%がよい。また、低級アルコールであれば、好ましくは0.10質量%から2.00質量%含有させ、より好ましくは0.80質量%から1.20質量%含ませるのがよい。

[0043] 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。なお、フェニル尿素はエッチング液全量に対して0.20質量%を超えて含有させると、フェニル基と過酸化水素が反応し、アゾール化合物と過酸化水素の反応物とは異なる析出物を生じる。

[0044] <キレート剤>

CuやMoがエッチングされエッチング液中に溶解することで、過酸化水素の分解が促進される。キレート剤は、CuやMoのような金属イオンに配位し、金属イオンが過酸化水素に接触するのを妨げることで、過酸化水素の分解を抑制すると考えられる。したがって、本明細書においてキレート剤とは、過酸化水素分解抑制剤と考えてもよい。

[0045] キレート剤としてはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸(HIDA)、エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸(EDDS)といったアルミノカルボン酸系キレート剤が好適に用いられる。キレート剤はエッチング液全量に対して0.50質量%から1.00質量%含有させるのが好ましく、より好適には0.60質量%から0.90質量%含有させるのがよい。

[0046] <ポリエーテル>

ポリエーテルは、Cuのエッチングレートの抑制剤になり得る。ポリエーテルを使用すると、エッチング断面テーパ角が小さくなるため、テーパ角の調整に好適に利用できる。特に無機酸として硫酸がある場合は、効果が大きい。ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール(PEG)が好適に利用させることができる。ポリエチレングリコールは、エッチング液全量に対して、0.10質量%から0.50質量%含有させるのが好ましく、より好ましくは0.20質量%から0.40質量%含有させるのがよい。

[0047] <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から7000ppm、好ましくは、2000ppmから4000ppm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。

[0048] <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。

[0049] <pH、温度>

本発明に係るエッチング液は、pH2～5、より好ましくはpH3～4.5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℃から40℃の間で使用することができる。より好ましくは18℃から35℃であり、最も好ましくは20℃から32℃がよい。

[0050] <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。

[0051] 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%から70%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。

[0052] <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から0.2まで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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] エッチングを行う際は、上記の通り、pH 2～5で、18℃から40℃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。

[0058] 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

[0059] <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。

[0060] 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℃(比較例によっては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。

[0061] 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)を用いて測定した。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。

[0062] テーパー角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。

[0063] 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。

[0064] 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 θ をテーパー角(°)とする。テーパー角は30~60°であればマル(O)と判断した。この角度の範囲外であれば、バツ(X)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。

- [0065] モリブデン層のアンダーカットは、図1 (b) の符号10で示すように、モリブデン層3と基板1の間が銅層より早くエッチングされた状態（逆テーパー）を言う。評価は、テーパー角の評価の際に同時にできる。モリブデン層のアンダーカットは、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。
- [0066] Mo残渣は、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3万倍から5万倍で観察した。
- [0067] オーバーエッチング耐性（「O. E. 耐性」とも呼ぶ。）とは、ジャスト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、モリブデン層のアンダーカット、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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。

[0070] 過酸化水素分解速度は、エッチング液調合直後及び所定時間経過後（約24 h）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。

[0071] 24時間（日）後の過酸化水素濃度の減少量が、1.0質量%未満であればマル（○）評価とし、1.0質量%以上あればバツ（×）評価とした。なお、過酸化水素分解速度がバツであったとしても、他の項目がマルであれば、本発明に係るエッチング液といってよい。なお、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。

[0072] （実施例1）

硫酸を0.06質量%、
グリコール酸を2.50質量%、
アスパラギン酸を0.44質量%、
グルタミン酸を0.87質量%、
βアラニンを0.66質量%、
1アミノ2プロパノールを1.61質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
エチレンジアミン四酢酸（以後「EDTA」ともいう。）を0.88質量%
からなるエッチング液原料を水92.87質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0073] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0074] （実施例2）

硫酸を0.07質量%、

グリコール酸を2.50質量%、
アスパラギン酸を0.45質量%、
グルタミン酸を0.88質量%、
βアラニンを0.66質量%、
1アミノ2プロパノールを1.61質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
エチレンジアミン四酢酸を0.88質量%
ポリエチレングリコール（以後「PEG」ともいう。）を0.33質量%
からなるエッチング液原料を水92.51質量%と調合し、エッチング濃縮
液を調製した。

[0075] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0076] （実施例3）

硝酸を0.19質量%、
グリコール酸を2.05質量%、
アスパラギン酸を0.44質量%、
グルタミン酸を0.90質量%、
βアラニンを0.66質量%、
1アミノ2プロパノールを1.94質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
エチレンジアミン四酢酸を0.87質量%
からなるエッチング液原料を水92.84質量%と調合し、エッチング濃縮
液を調製した。

[0077] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エ

エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0078] (実施例4)

硝酸を0.18質量%、
グリコール酸を2.55質量%、
アスパラギン酸を0.45質量%、
グルタミン酸を0.91質量%、
βアラニンを0.69質量%、
1アミノ2プロパノールを1.66質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
1-プロパノールを1.20質量%
からなるエッチング液原料を水92.25質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0079] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0080] (実施例5)

硫酸を0.05質量%、
グリコール酸を2.47質量%、
アスパラギン酸を0.44質量%、
グルタミン酸を0.87質量%、
グリシンを1.17質量%、
1アミノ2プロパノールを1.61質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
エチレンジアミン四酢酸を0.87質量%
からなるエッチング液原料を水92.41質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0081] 35%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5.3

0質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0082] (実施例6)

硫酸を0.07質量%、
グリコール酸を2.46質量%、
アスパラギン酸を0.44質量%、
グルタミン酸を0.87質量%、
βアラニンを1.74質量%、
1アミノ2プロパノールを1.58質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水92.73質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0083] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0084] (実施例7)

硫酸を0.07質量%、
グリコール酸を2.50質量%、
クエン酸を0.61質量%、
1アミノ2プロパノールを1.58質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水95.13質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0085] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エ

エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0086] (実施例8)

硫酸を0.07質量%、
グリコール酸を2.27質量%、
βアラニンを0.66質量%、
1アミノ2プロパノールを1.94質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
エチレンジアミン四酢酸を0.87質量%
ポリエーテルを0.34質量%
からなるエッチング液原料を水93.74質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0087] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は30℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表1に示す。

[0088] <アゾール化合物使用の比較例>

(比較例1)

グリコール酸を5.62質量%、
グリシンを5.20質量%、
1アミノ2プロパノールを1.31質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
5アミノ1Hテトラゾールを0.13質量%
からなるエッチング液原料を水87.63質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0089] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表2に示す。

[0090] (比較例 2)

硝酸を 3.91 質量%、
グリシンを 4.33 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 3.86 質量%、
フェニル尿素を 0.11 質量%、
5 アミノ 1 H テトラゾールを 0.11 質量%
からなるエッチング液原料を水 87.68 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0091] 35%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 5.30 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm になるように調製した。また、液温は 35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。

[0092] (比較例 3)

グリコール酸を 2.42 質量%、
グリシンを 1.25 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 0.67 質量%、
フェニル尿素を 0.12 質量%、
5 アミノ 1 H テトラゾールを 0.09 質量%
からなるエッチング液原料を水 95.45 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0093] 35%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 5.30 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm になるように調製した。また、液温は 35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。

[0094] (比較例 4)

グリコール酸を 2.65 質量%、
グリシンを 1.00 質量%、
βアラニン を 0.82 質量%、

1 アミノ 2 プロパノールを 0.39 質量%、
フェニル尿素を 0.12 質量%、
5 アミノ 1 H テトラゾールを 0.12 質量%
からなるエッチング液原料を水 94.90 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0095] 35%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 5.30 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm になるように調製した。また、液温は 35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。

[0096] (比較例 5)

硝酸を 0.12 質量%、
グエン酸を 2.45 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 2.62 質量%、
フェニル尿素を 0.08 質量%、
5 アミノ 1 H テトラゾールを 0.29 質量%
からなるエッチング液原料を水 94.44 質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0097] 35%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 5.30 質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が 2000 ppm になるように調製した。また、液温は 35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表 2 に示す。

[0098] (比較例 6)

硝酸を 0.08 質量%、
グリコール酸を 2.20 質量%、
マロン酸を 3.98 質量%、
乳酸を 1.01 質量%、
1 アミノ 2 プロパノールを 2.64 質量%、
フェニル尿素を 0.12 質量%、

5 アミノ 1 H テトラゾールを 0.14 質量%
からなるエッチング液原料を水 89.83 質量%と調合し、エッチング濃縮
液を調製した。

[0099] 35%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5.3
0質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度
が2000ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エ
ッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表2に示す。

<アゾール化合物不使用の比較例>

[0100] (比較例7)

グリコール酸を2.65質量%、
乳酸を1.00質量%、
1アミノ2プロパノールを2.52質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水93.72質量%と調合し、エッチング濃縮
液を調製した。

[0101] 35%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5.3
0質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度
が2000ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エ
ッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表3に示す。

[0102] (比較例8)

マロン酸を3.54質量%、
グリシンを1.40質量%、
1アミノ2プロパノールを1.64質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水93.31質量%と調合し、エッチング濃縮
液を調製した。

[0103] 35%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5.3
0質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度

が2000 ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表3に示す。

[0104] (比較例9)

クエン酸を3.61質量%、
グリシンを1.43質量%、
1アミノ2プロパノールを1.64質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水93.21質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0105] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000 ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表3に示す。

[0106] (比較例10)

乳酸を4.73質量%、
グリシンを1.39質量%、
1アミノ2プロパノールを1.72質量%、
フェニル尿素を0.11質量%、
からなるエッチング液原料を水92.05質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0107] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000 ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表3に示す。

[0108] (比較例11)

グリコール酸を2.80質量%、
グリシンを1.41質量%、
1アミノ2プロパノールを1.25質量%、

フェニル尿素を0.11質量%、

からなるエッチング液原料を水94.43質量%と調合し、エッチング濃縮液を調製した。

[0109] 35%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5.30質量%のエッチング液を調製した。さらに、硫酸銅を加えて銅イオン濃度が2000ppmになるように調製した。また、液温は35℃で用いた。エッチング液全体に占める各成分濃度と、各評価事項の結果を表3に示す。

[0110] [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
酸化剤	過酸化水素水	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
無機酸	硫酸	0.05	0.06			0.04	0.06	0.06	0.06
	硝酸			0.16	0.15				
酸性有機酸	グリコール酸	2.12	2.12	1.74	2.16	2.10	2.09	2.12	1.93
	アスパラギン酸	0.37	0.38	0.37	0.38	0.37	0.37		
	グルタミン酸	0.74	0.75	0.76	0.77	0.74	0.74		
	クエン酸							0.52	
中性有機酸	グリシン					0.99			
	βアラニン	0.56	0.56	0.56	0.59		1.48		0.56
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.37	1.37	1.65	1.41	1.37	1.34	1.34	1.65
過水安定剤	フェニル尿素	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	1-プロパノール				1.02				
キレート剤	EDTA(4H)	0.75	0.75	0.74		0.74			0.74
ポリエーテル	PEG(200)		0.28						0.29
アゾール化合物	5アミノ1Hテトラゾール								
	水	88.65	88.34	88.63	88.13	88.26	88.53	90.57	89.38
	pH	3.80	3.70	3.90	3.90	3.80	3.80	3.13	4.20

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
Cu濃度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
温度	℃	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
Cu E.R.	nm/min	250	228	260	270	228	214	360	237
Mo E.R.	nm/min	32	34	32	43	27	52	75	47
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	質量%/日(25℃)	○	○	○	○	○	△	△	△

[0111] [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	比較例6
酸化剤	過酸化水素水	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
無機酸	硫酸						
	硝酸		3.32			0.10	0.07
酸性有機酸	グリコール酸	4.77		2.05	2.25		1.87
	クエン酸					2.08	
	マロン酸						3.38
	乳酸						0.86
中性有機酸	グリシン	4.41	3.67	1.06	0.85		
	β アラニン				0.70		
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	1.11	3.28	0.57	0.33	2.22	2.24
過水安定剤	フェニル尿素	0.09	0.09	0.10	0.10	0.07	0.10
	1-プロパノール						
キレート剤	EDTA(4H)						
ポリエーテル	PEG(200)						
アゾール化合物	5アミノ1Hテトラゾール	0.11	0.09	0.08	0.10	0.25	0.12
	水	84.21	84.25	90.84	90.37	89.98	86.06
	pH	3.41	2.90	3.24	3.40	3.50	3.10

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	比較例6
Cu濃度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000
温度	°C	35	35	35	35	35	35

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	比較例6
Cu E.R.	nm/min	220	254	214	205	202	293
Mo E.R.	nm/min	60	113	127	104	129	114
テーパ角		×(大)	×(大)	×(大)	×(大)	×(大)	○
Moアンダーカット		×	×	×	×	×(大)	○
Mo残渣		○	○	○	○	○	○
O.E.耐性		×	×	×	×	×	△
析出物		×	×	×	×	×	×
過水分解速度	質量%/日 (25°C)	○	○	○	○	○	○

[0112]

[表3]

分類	成分	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
酸化剤	過酸化水素水	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
無機酸	硫酸					
	硝酸					
酸性有機酸	グリコール酸	2.25				2.38
	クエン酸			3.06		
	マロン酸		3.00			
	乳酸	0.85			4.01	
中性有機酸	グリシン		1.19	1.21	1.18	1.20
	β アラニン					
アミン化合物	1アミノ2プロパノール	2.14	1.39	1.39	1.46	1.06
過水安定剤	フェニル尿素	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	1-プロパノール					
キレート剤	EDTA(4H)					
ポリエーテル	PEG(200)					
アゾール化合物	5アミノ1Hテトラゾール					
	水	89.37	89.03	88.95	87.96	89.97
	pH	3.80	3.13	3.90	3.67	3.70

エッチング条件

項目	単位	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
Cu濃度	ppm	2000	2000	2000	2000	2000
温度	°C	35	35	35	35	35

評価結果

評価項目	単位	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
Cu E.R.	nm/min	269	563	257	409	257
Mo E.R.	nm/min	94	-	55	63	66
テーパ角		×(小)	-	×(小)	×(小)	×(小)
Moアンダーカット		○	-	○	○	○
Mo残渣		×	-	×	×	×
O.E.耐性		×	-	×	×	×
析出物		○	○	○	○	○
過水分解速度	質量%/日 (25°C)	×	○	×	×	×

[0113] <結果>

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、析出部はない。酸性有機酸にグリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン酸の3種を同時に使用した。これらの中でも、さらにEDTA若しくは1プロパノールを用いたもの（実施例1から5）では、析出物が無いうえに、テーパ角、M

○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0.1質量%/日未満であり、望ましい結果を得ることができた。

[0114] 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から0.2までの間にあれば、30°から60°のテーパ角度を実現することができた。

[0115] 実施例6は、実施例5と比べて中性有機酸をグリシンからβアラニンに置き換え、EDTAを添加しなかったものである。EDTAを抜いてしまうと、過酸化水素の分解速度 (質量%/日) は、1.0質量%/日を超えてしまった。しかし、エッチングされた配線の断面形状は良好であった。

[0116] 実施例7および8は、グリコール酸とクエン酸若しくはグリコール酸とβアラニンを用いて、CuとMoのエッチングレートを調整し、テーパ角を好適な範囲で形成することができた例である。ただし、過酸化水素分解速度は、1.0質量%/日を若干超えてしまった。これらのことより、本発明に係るエッチング液は、有機酸として少なくともグリコール酸を含み、過酸化水素と、無機酸と、アミン化合物と、過酸化水素安定剤を有するとも言ってもよい。また、キレート剤が含まれてもよい。

[0117] 比較例1から比較例6は、アゾール化合物が含まれている例である。アゾール化合物としては、5アミノ1Hテトラゾールを用いた。アゾール化合物を使用する効果としては、Cuのエッチングレートを抑えつつ、Moのエッチングレートを高めることができることである。したがって、無機酸とのバランスをとることで、テーパ角の制御が可能になる。

[0118] 比較例1から5は、Moのエッチングレートが大きく、テーパ角が大きくなった。比較例6はよく調整された組成で、銅のエッチングレートだけを高めるため、グリコール酸、マロン酸、乳酸の混合を用いた。比較例6では

、テーパ角は、好適な結果を得た。しかし、Moのエッチングレートがまだ速く、オーバーエッチングを行うと、わずかにMo層のアンダーカットが生じた。

[0119] 比較例1から6はこのようにテーパ角の調整が可能な組成であったが、アゾール化合物と過酸化水素が反応して析出物を発生した。

[0120] 比較例7から11は、アゾール化合物が含まれていない例である。比較例1から6に示したように、無機酸とアゾール化合物の組み合わせで、CuとMoのエッチングレートを調整することができた。比較例7から11は、アゾール化合物を使用しない場合として、有機酸とアミンを調整することによってCuとMoのエッチングレートを調整しようとしたものである。アミンは1アミノ2プロパノールを用いた。

[0121] 比較例7では、有機酸としてグリコール酸と乳酸を使用した。テーパ角が小さかった。比較例8では、マロン酸とグリシンを使用した。Cuのエッチングレートが高すぎて、膜が残らなかった。比較例9から11も中性有機酸と酸性有機酸の種類を変えたが、Cuのエッチングレートが高く、テーパ角は、良好な形状を得ることはできなかった。しかし、アゾール化合物が含まれていないので、析出物は発生しなかった。

[0122] 実施例は、比較例7から11で実証されたように、アゾール化合物を使用していないので、析出物が発生しない。また、比較例7から11と比較して、グリコール酸とアスパラギン酸とグルタミン酸を同時に用い、EDTA若しくは低級アルコールの1-プロパノールの何れかを用いることで、CuとMoのエッチングレートの比を調節することでエッチング部の好適な断面形状と析出物がなくバスライフも長いエッチング液を実現することができた。

産業上の利用可能性

[0123] 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。

符号の説明

- [0124] 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

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む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] 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] さらにアミノカルボン酸系キレート剤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] 前記無機酸は硫酸若しくは硝酸の少なくとも1つ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] 前記酸性有機酸は、グリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン酸の3種を含むことを特徴とする請求項1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] 前記中性有機酸は、グリシンと β アラニンの何れか一方である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] 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。
- [請求項8] 前記過酸化水素分解抑制剤はフェニル尿素または低級アルコールであることを特徴とする請求項1乃至7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9] 前記アルミノカルボン酸系キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至8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10] さらに、ポリエチレングリコールを含むことを特徴とする請求項1乃至9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11] さらに銅イオンを500~7000ppm含むことを特徴とする請求項1乃至10の何れか1の請求項に記載された銅層とモリブデン層含む多層膜用エッチング液。
- [請求項12] 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、
水を含むことを特徴とする銅層とモリブデン層含む多層膜用エッチング濃縮液。
- [請求項13] 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含む多層膜のエッチング方法。

[請求項14] 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13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。

補正された請求の範囲
[2014年10月14日(14.10.2014)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) 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] (削除)
- [請求項 3] (補正後) さらにアミノカルボン酸系キレート剤を含む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 4] (補正後) 前記無機酸は硫酸若しくは硝酸の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 または 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] (補正後) 前記酸性有機酸は、グリコール酸、アスパラギン酸、グルタミン酸の 3 種を含むことを特徴とする請求項 1、3 および 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] (補正後) 前記中性有機酸は、グリシンと β アラニンの何れか一方であることを特徴とする請求項 1 および 3 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] (補正後) 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 および 3 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。
- [請求項 8] (補正後) 前記過酸化水素分解抑制剤はフェニル尿素または低級アルコールであることを特徴とする請求項 1 および 3 乃至 7 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 9] (補正後) 前記アルミノカルボン酸系キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸のいずれかであることを特徴とする請求項 1 および 3 乃至 8 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 10] (補正後) さらに、ポリエチレングリコールを含むことを特徴とする請求項 1 および 3 乃至 9 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 11] (補正後) さらに銅イオンを 500~7000 ppm 含むことを特徴とする請求項 1 および 3 乃至 10 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 12] (補正後) 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 13] (補正後) 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含む多層膜のエッチング方法。

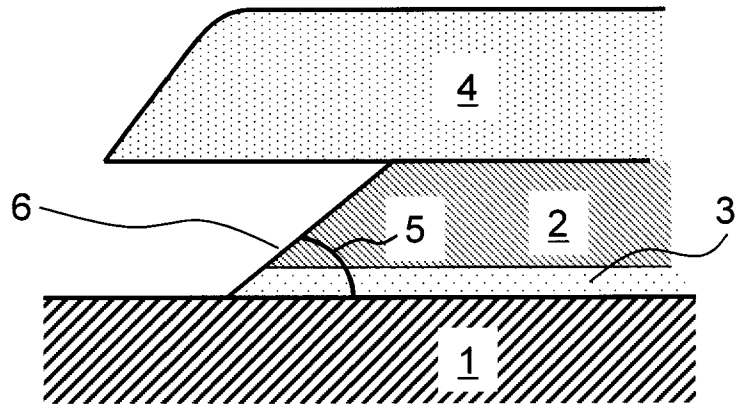
[請求項 14]

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 °C から 35 °C の条件で行なわれることを特徴とする請求項 13 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。

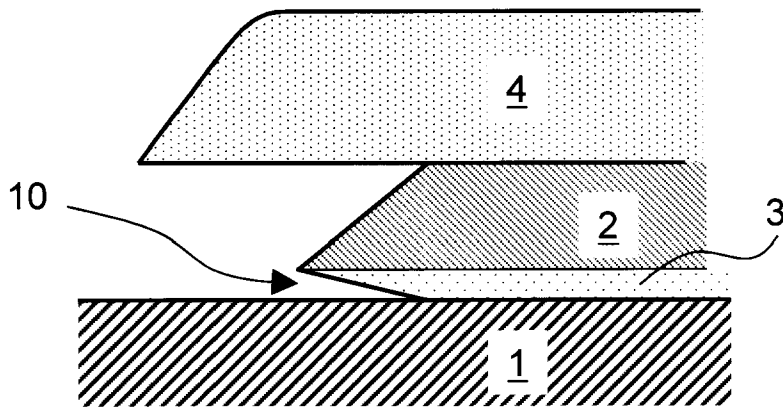
条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項、第12項および第13項に、第2項の特徴を記載し、第2項を削除した。それに応じ、第3項から第11項の第2項への従属を外した。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23F1/18(2006.01)i, C23F1/26(2006.01)i

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, C23F1/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5051323 B2 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 October 2012 (17.10.2012), claims; paragraphs [0008] to [0038] (Family: none)	1, 4-8, 11-14 3, 9-10
Y	JP 2010-080934 A (Techno Semichem Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0024], [0028] & KR 10-2010-0035250 A & CN 101684557 A & TW 201012971 A	3, 9-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 January, 2014 (30.01.14)	Date of mailing of the international search report 10 February, 2014 (10.02.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006915

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 2004-193620 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text & US 2004/0118814 A1 & US 2008/0286974 A1 & KR 10-2004-0051502 A & TW 231275 B & CN 1510169 A	1-14
A	JP 2013-060634 A (Tosoh Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23F1/18(2006.01)i, C23F1/26(2006.01)i		
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）） Int.Cl. C23F1/18, C23F1/26		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）		
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
X Y	JP 5051323 B2（三菱瓦斯化学株式会社）2012. 10. 17, 特許請求の範囲、段落【0008】－【0038】 （ファミリーなし）	1, 4-8, 11-14 3, 9-10
Y	JP 2010-080934 A（テクノ セミケム シーオー., エルティエディー.）2010. 04. 08, 特許請求の範囲、段落【0024】、【0028】 & KR 10-2010-0035250 A & CN 101684557 A & TW 201012971 A	3, 9-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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 30. 01. 2014	国際調査報告の発送日 10. 02. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 市枝 信之 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3548

C (続き) . 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 2004-193620 A (エルジー. フィリップス エルシーデー カンパニー, リミテッド) 2004. 07. 08, 全文 & US 2004/0118814 A1 & US 2008/0286974 A1 & KR 10-2004-0051502 A & TW 231275 B & CN 1510169 A	1-14
A	JP 2013-060634 A (東ソー株式会社) 2013. 04. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-14