

(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
2024年2月22日(22.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/038697 A1

(51) 国際特許分類:

C23F 1/18 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)
C23F 1/26 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)
H05K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024870

(22) 国際出願日: 2023年7月5日(05.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-131175 2022年8月19日(19.08.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大津 猛(OHTSU Takeru); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 大槻 亮太(OTSUKI Ryota); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 岸 裕一郎(KISHI Yuichiro); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 千葉 広之(CHIBA Hiroyuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 大宮 大輔(OMIYA Daisuke); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 小野 知瑛(ONO

Kazusa); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

(54) Title: COMPOSITION, ETCHING METHOD, AND LAMINATE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 組成物、エッチング方法、及び積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a composition that makes it possible to form a fine pattern having excellent dimensional accuracy with good productivity, while suppressing the occurrence of residue and etching unevenness; and an etching method and a laminate manufacturing method using said composition. The present invention provides a composition containing: (A) hydrogen peroxide; (B) an organic acid; (C) at least one substance selected from the group consisting of diethylaminoethanol, 1-amino-2-propanol, and N-methyldiethanolamine; and water. The present invention also provides an etching method and a laminate manufacturing method including a step for etching a metal layer by using said composition.

(57) 要約: 寸法精度に優れた微細なパターンを残渣やエッチングムラの発生を抑制しつつ生産性良く形成することが可能な組成物、並びにこの組成物を用いたエッチング方法及び積層体の製造方法を提供する。(A) 過酸化水素、(B) 有機酸、(C) ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種、並びに水を含む組成物である。また、この組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有するエッチング方法及び積層体の製造方法である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：組成物、エッチング方法、及び積層体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、特定の成分を含有する組成物、それを用いたエッチング方法及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フラットパネルディスプレイ等に代表される表示デバイスの配線材料は、ディスプレイの大型化及び高解像度化といった要求性能を満たすために、複数の金属層からなる配線材料が用いられることがある。

[0003] 例えば、特許文献1には、ディスプレイ配線に用いられる銅及びモリブデンの積層膜をエッチングするためのエッチング液として、過酸化水素、グリシン、リン酸、及び水を含有するエッチング液が開示されている。また、特許文献2には、銅及びモリブデンを含む多層膜をエッチングするエッチング液として、クエン酸、マレイン酸、銅イオン供給源、及びアンモニアを含有するエッチング液が開示されている。さらに、特許文献3には、過酸化水素、特定の酸、特定のアルカリ化合物、及びカフェインを含有するエッチング液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-060634号公報

特許文献2：特開2013-124418号公報

特許文献3：特開2017-115245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記の特許文献で開示されたエッチング液では、所望の寸法精度を有する微細なパターンを形成することが困難である、生産性良くパターンを形成することが困難である、又は断線やショートの原因となる残渣

やエッチングムラが発生しやすくなる、等の問題があった。

[0006] したがって、本発明はこれらの問題を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、寸法精度に優れた微細なパターンを残渣やエッチングムラの発生を抑制しつつ生産性良く形成することが可能な組成物を提供することにある。また、本発明の課題とするところは、上記組成物を用いたエッチング方法及び積層体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定の成分を含有する組成物が上記問題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、(A) 過酸化水素、(B) 有機酸、(C) ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種、並びに水を含有する組成物が提供される。

[0009] また、本発明によれば、上記の組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有するエッチング方法が提供される。

[0010] さらに、本発明によれば、上記の組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有する積層体の製造方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、寸法精度に優れた微細なパターンを形成することが可能な、銅系層やモリブデン系層などの金属層のエッチングに有用な組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記組成物を用いたエッチング方法及び積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]エッチング後の試験基板を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の一実施形態である組成物（以下、単に「本組成物」とも記す）は、(A) 過酸化水素（

以下、「(A)成分」とも記す)；(B)有機酸(以下、「(B)成分」とも記す)；(C)ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群よりから選択される少なくとも1種(以下、「(C)成分」とも記す)；並びに水を必須成分として含有する水溶液である。本組成物は、銅系層やモリブデン系層などの金属層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物として好適である。銅系層としては、銀銅合金、アルミニウム銅合金等の銅合金；及び銅などを含有層を挙げることができる。モリブデン系層としては、チタンモリブデン合金、タングステンモリブデン合金、ケイ素モリブデン合金等のモリブデン合金；及びモリブデンなどを含有層を挙げることができる。なかでも、本組成物は、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む金属層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物として好適である。また、本組成物は、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む積層体(金属層)をエッチングするために用いられるエッチング液組成物として特に好適である。

[0014] 本明細書における「エッチング」とは、化学薬品等の腐食作用を利用した塑形又は表面加工の技法を意味する。本組成物の具体的な用途としては、例えば、除去剤、表面平滑化剤、表面粗化剤、パターン形成用薬剤、及び基体に微量付着した成分の洗浄液等を挙げることができる。本組成物は、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層の除去速度を制御しやすいことから、除去剤として好適に用いることができる。また、本組成物は、3次元構造を有する微細な形状のパターンを形成する際に用いた場合に、矩形等の所望の形状のパターンを得ることができることから、パターン形成用薬剤としても好適に用いることができる。

[0015] 本組成物中の(A)成分の含有量は、1～20質量%であることが好ましく、2～16質量%であることがさらに好ましく、4～14質量%であることが特に好ましく、6～12質量%であることが最も好ましい。本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、(A)成分の含有量は、被エッチン

グ物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0016] (B) 成分としては、例えば、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、シュウ酸、グリコール酸、及びマンデル酸等を用いることができる。なかでも、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、及びコハク酸が好ましく、クエン酸が特に好ましい。これらの有機酸は、一種単独又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの有機酸は水和物であってもよい。

[0017] 本組成物中の (B) 成分の含有量は、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、1～20質量%であることが好ましく、2～16質量%であることがさらに好ましく、4～14質量%であることが特に好ましく、6～12質量%であることが最も好ましい。(B) 成分の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0018] 本組成物中、(A) 成分に対する (B) 成分の質量比率は、残渣、エッチングムラ及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、 $(B)/(A) = 0.1 \sim 1.0$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 5$ であることがさらに好ましく、 $0.5 \sim 2$ であることが特に好ましく、 $0.7 \sim 1.4$ であることが最も好ましい。

[0019] (C) 成分は、ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種である。なかでも、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、ジエチルアミノエタノール及び1-アミノ-2-プロパノールが好ましく、ジエチルアミノエタノールが特に好ましい。これらの化合物は、一種単独又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0020] 本組成物中の（C）成分の含有量は、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、1～20質量%であることが好ましく、2～16質量%であることがさらに好ましく、4～14質量%であることが特に好ましく、6～12質量%であることが最も好ましい。（C）成分の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。
- [0021] 本組成物中、（A）成分と（B）成分の合計に対する（C）成分の質量比率は、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、 $(C) / ((A) + (B)) = 0.01 \sim 5$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 3$ であることがさらに好ましく、 $0.1 \sim 2$ であることが特に好ましく、 $0.3 \sim 1$ であることが最も好ましい。
- [0022] 本組成物は、（A）成分を安定化させるための成分である（D）過酸化水素安定剤（以下、「（D）成分」とも記す）をさらに含有することが好ましい。（D）成分としては、例えば、2-ブトキシエタノール、フェニル尿素、フェノールスルホン酸、フェニルグリコール、フェニルエチレングリコール、アセトアニリド、フェナセチン、アセトアミドフェノール、ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-アミノフェノール、3,5-ジアミノ安息香酸、スルファニル酸、アニリン、N-メチルアニリン、8-ヒドロキシキノリン、アセトトルイド、ジフェニルアミン、フェノール、及びアニソール等を用いることができる。なかでも、過酸化水素の安定性に優れ、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、2-ブトキシエタノール及びフェニル尿素が好ましく、2-ブトキシエタノール及びフェニル尿素を併用することが特に好ましい。これらの化合物は、一種単独又は二種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0023] 本組成物中の（D）成分の含有量は、本組成物をエッチング液組成物とし

て用いる場合、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、0.01～5質量%であることが好ましく、0.1～3質量%であることがさらに好ましく、0.3～2質量%であることが特に好ましく、0.5～1質量%であることが最も好ましい。(D)成分の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0024] 本組成物中、(A)成分に対する(D)成分の質量比率は、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、 $(D)/(A) = 0.005 \sim 3$ であることが好ましく、0.01～1であることがさらに好ましく、0.02～0.5であることが特に好ましく、0.05～0.2であることが最も好ましい。

[0025] 本組成物は、水を必須成分として含有する水溶液である。水としては、イオン交換水、純水、及び超純水等の、イオン性物質や不純物を除去した水を用いることが好ましい。本組成物中の水の含有量は、50～99質量%程度であればよい。

[0026] 本組成物は、銅系層及びモリブデン系層等の金属層をエッチングするためのエッチング液組成物(エッチング液)、金属電解精錬用添加剤、めっき液用添加剤等として好適に用いることができる。なかでも、金属層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物として好適である。

[0027] 本組成物には、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、及び水以外の成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、(E)無機酸(以下、「(E)成分」とも記す)、(F)アゾール化合物(以下、「(F)成分」とも記す)、及び周知の添加剤や溶剤を配合することができる。

[0028] (E)成分としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、及びフッ化水素酸等を用いることができる。なかでも、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、リン酸が特に好ましい。これらの無機酸は、一種単独又は二

種以上を組み合わせる用いることができる。

[0029] 本組成物中の（E）成分の含有量は、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～3質量%であることがさらに好ましく、0.1～2質量%であることが特に好ましく、0.2～1質量%であることが最も好ましい。（E）成分の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0030] （F）成分としては、例えば、3-アミノトリアゾール、5-アミノテトラゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、5-メチルテトラゾール、及び5-フェニルテトラゾール等を用いることができる。なかでも、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、3-アミノトリアゾール及び5-アミノテトラゾールが好ましく、3-アミノトリアゾールが特に好ましい。これらのアゾール化合物は、一種単独又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0031] 本組成物中の（F）成分の含有量は、本組成物をエッチング液組成物として用いる場合、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しながら生産性良く微細な配線パターンを製造しやすいことから、0.001～1質量%であることが好ましく、0.003～0.5質量%であることがさらに好ましく、0.005～0.2質量%であることが特に好ましく、0.01～0.1質量%であることが最も好ましい。（F）成分の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0032] 添加剤としては、各成分の可溶化剤、pH調整剤、比重調整剤、粘度調整剤、濡れ性改善剤、キレート剤、酸化剤（過酸化水素を除く）、還元剤、及び界面活性剤等を挙げることができる。添加剤の含有量は、被エッチング物

の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0033] 溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、及びエーテル系溶剤等を用いることができる。アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール、イソプロピルアルコール、及び2-エチルヘキサノール等を挙げることができる。ケトン系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸プロピル等を挙げることができる。エーテル系溶剤としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びメチルセロソルブ等を挙げることができる。溶剤の含有量は、被エッチング物の厚さや幅等に応じて適宜調整することができる。

[0034] 本発明の一実施形態であるエッチング方法は、上記の本組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有する。また、本発明の一実施形態である積層体の製造方法は、上記の本組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有する。本実施形態のエッチング方法及び積層体の製造方法は、いずれも、上記の液組成物を用いること以外、周知一般のエッチング方法の工程を採用することができる。

[0035] 被エッチング物としては、金属層のなかでも、銅を含有する層（銅系層）及びモリブデンを含有する層（モリブデン系層）が特に好適である。銅系層としては、銀銅合金、アルミニウム銅合金等の銅合金を含有する層；及び銅を含有する層；を挙げることができる。なかでも、銅を含有する層が特に好適である。モリブデン系層としては、チタンモリブデン合金、タングステンモリブデン合金、ケイ素モリブデン合金等のモリブデン合金を含有する層；及びモリブデンを含有する層；を挙げることができる。なかでも、モリブデンを含有する層が特に好適である。

[0036] 具体的なエッチング方法としては、例えば、浸漬法やスプレー法等を採用することができる。エッチング条件についても、使用するエッチング液組成物の組成やエッチング方法に応じて適宜調整すればよい。さらに、バッチ式、フロー式、エッチャントの酸化還元電位や比重、酸濃度によるオートコン

トロール式等の周知の様々な方式を採用してもよい。

[0037] エッチング条件は特に限定されるものではなく、被エッチング物の形状や膜厚等に応じて任意に設定することができる。例えば、0.01～0.2 MPaでエッチング液組成物を噴霧することが好ましく、0.01～0.1 MPaで噴霧することがさらに好ましい。また、エッチング温度は10～60℃が好ましく、10～50℃がさらに好ましく、20～40℃が特に好ましい。エッチング液組成物の温度は反応熱により上昇することがあるので、必要に応じて、上記温度範囲内に維持されるように公知の手段により温度制御してもよい。エッチング時間は、被エッチング物を十分にエッチングすることができる時間とすればよい。例えば、膜厚10μm程度、線幅10μm程度、及び開口部10μm程度の被エッチング物を上記の温度範囲でエッチングする場合には、エッチング時間を10～300秒程度とすればよい。

[0038] 上記の組成物を用いるエッチング方法及び積層体の製造方法によれば、残渣の発生やエッチングムラの発生を抑制しながら、生産性良く微細なパターンを形成することができる。このため、ディスプレイ用基板やプリント配線用基板の他、微細なピッチが要求される各種基板の製造に好適に使用することができる。

[0039] <その他>

本実施形態の開示には、以下の様態が含まれる。

[1]

(A) 過酸化水素、

(B) 有機酸、

(C) ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種、並びに

水を含有する組成物。

[2]

(D) 過酸化水素安定剤をさらに含有する[1]に記載の組成物。

[3]

前記 (D) 成分が、フェニル尿素及び 2-ブトキシエタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種である [2] に記載の組成物。

[4]

前記 (A) 成分の含有量が 1 ~ 20 質量%であり、前記 (B) 成分の含有量が 1 ~ 20 質量%であり、前記 (C) 成分の含有量が 1 ~ 20 質量%である [1] ~ [3] のいずれかに記載の組成物。

[5]

(E) 無機酸をさらに含有する [1] ~ [4] のいずれかに記載の組成物。

[6]

金属層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物である [1] ~ [5] のいずれかに記載の組成物。

[7]

前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む [6] に記載の組成物。

[0040] [8]

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

[9]

前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む [8] に記載のエッチング方法。

[0041] [10]

[1] ~ [7] のいずれかに記載の組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有する積層体の製造方法。

[11]

前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む [10] に記載の積層体の製造方法。

実施例

[0042] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

[0043] 実施例及び比較例で使用した（A）成分を以下に示す。

[0044] a－1：過酸化水素

[0045] 実施例及び比較例で使用した（B）成分を以下に示す。

[0046] b－1：クエン酸

b－2：コハク酸

b－3：マロン酸

[0047] 実施例及び比較例で使用した（C）成分を以下に示す。

[0048] c－1：ジエチルアミノエタノール

c－2：1－アミノ－2－プロパノール

c－3：N－メチルジエタノールアミン

[0049] また、（C）成分の比較成分として、以下に示すc－4～c－7を用意した。

[0050] c－4：ジメチルアミノエタノール

c－5：ジメチルアミノメチルプロパノール

c－6：1－ジメチルアミノ－2－プロパノール

c－7：2－ジブチルアミノエタノール

[0051] 実施例及び比較例で使用した（D）成分を以下に示す。

[0052] d－1：フェニル尿素

d－2：2－ブトキシエタノール

d－3：フェノールスルホン酸

[0053] 実施例及び比較例で使用した（E）成分を以下に示す。

[0054] e－1：リン酸

e－2：硫酸

[0055] 実施例及び比較例で使用した（F）成分を以下に示す。

[0056] f－1：3－アミノトリアゾール

f - 2 : 5 - アミノテトラゾール

[0057] <エッチング液組成物の調製>

(実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 4)

表 1 に示す組成となるように、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分又はその比較成分、(D) 成分、(E) 成分、(F) 成分、及び水を混合して、実施例組成物 1 ~ 12 及び比較例組成物 1 ~ 4 を得た。なお、これらの組成物の組成における残部は水である。

[0058]

表1

組成物	(A)成分 質量%	(B)成分-1 質量%	(B)成分-2 質量%	(C)成分 質量%	(D)成分-1 質量%	(D)成分-2 質量%	(E)成分 質量%	(F)成分 質量%
実施例1	a-1 8	b-1 8	無し	c-1 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例2	a-1 8	b-1 8	無し	c-1 7	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例3	a-1 8	b-1 8	無し	c-1 11	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例4	a-1 10	b-1 8	無し	c-2 5	d-1 0.1	d-2 0.5	e-1 0.3	f-1 0.02
実施例5	a-1 8	b-1 8	無し	c-3 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例6	a-1 8	b-1 5	b-2 3	c-1 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例7	a-1 8	b-2 6	b-3 2	c-1 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例8	a-1 8	b-1 4	b-3 4	c-1 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-2 0.5	f-1 0.05
実施例9	a-1 8	b-1 8	無し	c-1 9	d-1 0.3	d-3 0.5	e-1 0.9	f-2 0.05
実施例10	a-1 10	b-1 7	無し	c-1 9	d-1 0.2	d-2 0.4	e-1 0.9	f-1 0.05
実施例11	a-1 7	b-1 9	無し	c-1 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.6	f-1 0.08
実施例12	a-1 8	b-1 8	無し	c-1 9	無し	無し	e-1 0.9	f-1 0.05
比較例1	a-1 8	b-1 8	無し	c-4 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
比較例2	a-1 8	b-1 8	無し	c-5 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
比較例3	a-1 8	b-1 8	無し	c-6 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05
比較例4	a-1 8	b-1 8	無し	c-7 9	d-1 0.3	d-2 0.5	e-1 0.9	f-1 0.05

[0059] <エッチング（パターン形成）>

(評価例1～12及び比較評価例1～4)

ガラス基体上に厚さ0.5 μm の銅層及び厚さ0.02 μm のモリブデン層を積層して配置した積層体を用意した。この積層体上に線幅10 μm 、開口部6 μm のパターンのフォトリソを形成して試験基板を作製した。作

製した試験基板に対し、調製したエッチング液組成物を用いて、処理温度 35℃、処理圧力 0.05 MPa の条件下で、ジャストエッチング時間スプレーするウェットエッチングを行った。ジャストエッチング時間とは、細線の断面における細線下部の幅が 8 μ m になるまでの時間をエッチング速度から算出した時間を意味する。その後、剥離液を用いてレジストパターンを除去し、パターン（細線）を形成した。

[0060] <評価>

電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を使用して、細線形成の有無、残渣の有無、エッチングムラの有無、及びアンダーカットについて確認した。エッチング後の試験基板を模式的に示す断面図を図 1 に示す。

[0061] （１）細線形成の有無

細線が形成されている場合を「++」と評価し、細線が形成されていない場合を「--」と評価した。結果を表 2 に示す。

（２）残渣の有無

細線全体に占める、残渣を有する細線の割合が 5 % 未満である場合を「++」、5 % 以上 10 % 未満である場合を「+」、10 % 以上である場合を「--」と評価した。結果を表 2 に示す。

（３）エッチングムラの有無

細線全体に占める、エッチングムラの割合が 5 % 未満である場合を「++」、5 % 以上 10 % 未満である場合を「+」、10 % 以上である場合を「--」と評価した。結果を表 2 に示す。

（４）アンダーカットの評価

銅層の配線幅よりもモリブデン層の配線幅の方が長い場合を「++」、銅層の配線幅とモリブデン層の配線幅が同じ場合を「+」、銅層の配線幅よりもモリブデン層の配線幅が短い場合を「--」と評価した。結果を表 2 に示す。

[0062]

表2

	組成物	処理時間 (秒)	細線形成 の有無	残渣の 有無	ムラの 有無	アンダーカット の評価
評価例1	実施例1	100	++	++	++	++
評価例2	実施例2	85	++	+	++	++
評価例3	実施例3	115	++	++	++	+
評価例4	実施例4	105	++	++	++	++
評価例5	実施例5	105	++	++	+	++
評価例6	実施例6	100	++	++	+	++
評価例7	実施例7	85	++	+	+	++
評価例8	実施例8	100	++	+	++	++
評価例9	実施例9	130	++	+	+	+
評価例10	実施例10	115	++	++	++	++
評価例11	実施例11	80	++	++	++	++
評価例12	実施例12	100	++	+	+	++
比較評価例1	比較例1	115	++	--	--	--
比較評価例2	比較例2	120	++	--	+	--
比較評価例3	比較例3	105	++	--	+	--
比較評価例4	比較例4	90	--			

[0063] 表2に示すように、評価例1～12では、残渣、エッチングムラ及びアンダーカットの発生を抑制しつつ生産性良くパターンを形成できたことが分かる。特に、評価例1、3～6、10、及び11では残渣の発生を特に抑制しつつ生産性良くパターンを形成できたこと、評価例1～4、8、10、及び11ではエッチングムラの発生を特に抑制しつつ生産性良くパターンを形成できたこと、評価例1、2、4～8、及び10～12ではアンダーカットの発生を特に抑制しつつ生産性良くパターンを形成できたことがそれぞれ分かる。

[0064] 一方、比較評価例2及び3では、パターンを形成できたものの残渣及びアンダーカットの発生を抑制することはできなかった。また、比較評価例1では、エッチングムラの発生も抑制できなかった。さらに、比較評価例4に至ってはパターンを形成することができなかった。以上より、本組成物を用いて金属層をエッチングすることで、残渣、エッチングムラ、及びアンダーカットの発生を抑制しつつ生産性良くパターンを形成できることが分かった。

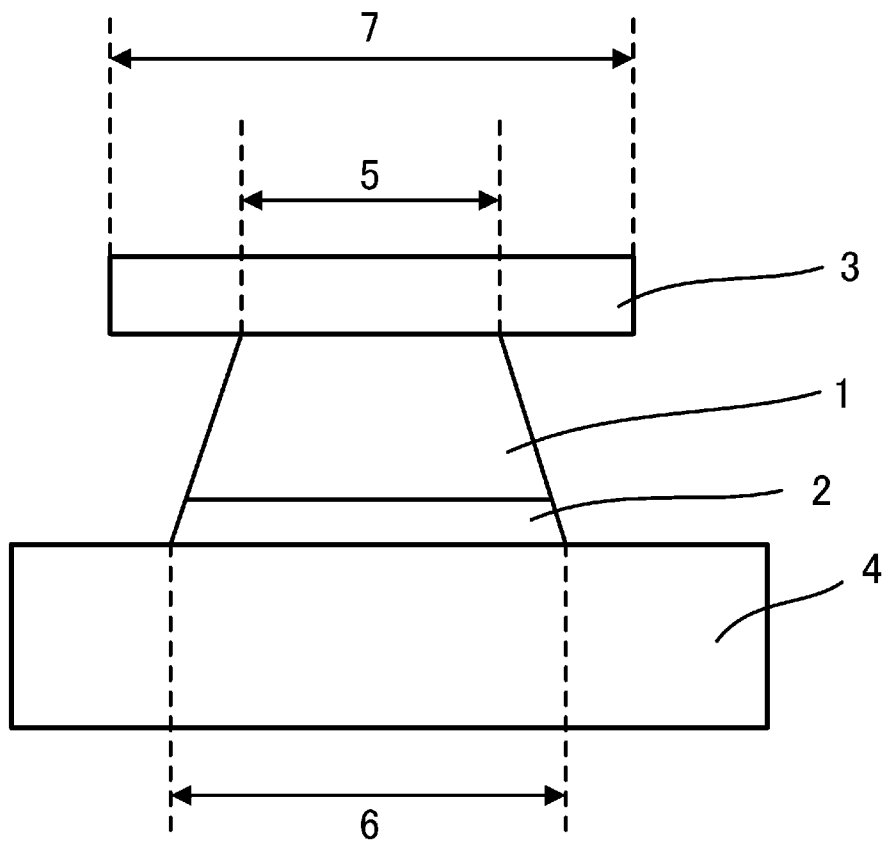
符号の説明

- [0065] 1 : 銅層
2 : モリブデン層
3 : レジスト
4 : ガラス基体
5 : 細線上部の幅
6 : 細線下部の幅
7 : レジストの線幅

請求の範囲

- [請求項1] (A) 過酸化水素、
(B) 有機酸、
(C) ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、及びN-メチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1種、並びに
水を含有する組成物。
- [請求項2] (D) 過酸化水素安定剤をさらに含有する請求項1に記載の組成物。
。
- [請求項3] 前記(D)成分が、フェニル尿素及び2-ブトキシエタノールからなる群より選択される少なくとも1種である請求項2に記載の組成物。
。
- [請求項4] 前記(A)成分の含有量が1～20質量%であり、前記(B)成分の含有量が1～20質量%であり、前記(C)成分の含有量が1～20質量%である請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項5] (E) 無機酸をさらに含有する請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項6] 金属層をエッチングするために用いられるエッチング液組成物である請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項7] 前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む請求項6に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項6に記載の組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有するエッチング方法。
- [請求項9] 前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む請求項8に記載のエッチング方法。
- [請求項10] 請求項6に記載の組成物を用いて金属層をエッチングする工程を有する積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記金属層が、銅を含有する層及びモリブデンを含有する層を含む請求項10に記載の積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F 1/18(2006.01)i; **C23F 1/26**(2006.01)i; **H05K 3/00**(2006.01)i; **H01L 21/306**(2006.01)i; **H01L 21/308**(2006.01)i
 FI: C23F1/18; C23F1/26; H01L21/308 F; H01L21/306 F; H05K3/00 R

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)

C23F1/00-4/04; H05K3/00; H01L21/306; H01L21/308

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	CN 110396693 A (DAXIN MATERIAL CORPORATION) 01 November 2019 (2019-11-01) claims, paragraphs [0002]-[0043]	1-11
X	WO 2016/152091 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 29 September 2016 (2016-09-29) claims, paragraphs [0028]-[0107]	1-11
X	JP 5051323 B2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 17 October 2012 (2012-10-17) claims, paragraphs [0011]-[0044]	1-11
X	WO 2018/047210 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 15 March 2018 (2018-03-15) claims, paragraphs [0026]-[0130]	1-4, 6-10
A		5
X	WO 2019/180915 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 26 September 2019 (2019-09-26) claims, paragraphs [0017]-[0088]	1-6, 8, 10
A		7, 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 September 2023

Date of mailing of the international search report

12 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024870

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/080383 A1 (KANTO KAGAKU) 26 May 2016 (2016-05-26)	1-4, 6-10
A	claims, paragraphs [0015]-[0071]	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/024870

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110396693	A	01 November 2019	(Family: none)	
WO	2016/152091	A1	29 September 2016	JP 2016-176126 A claims, paragraphs [0028]- [0107]	
JP	5051323	B2	17 October 2012	US 2012/0319033 A1 claims, paragraphs [0014]- [0055] EP 2537960 A1	
WO	2018/047210	A1	15 March 2018	(Family: none)	
WO	2019/180915	A1	26 September 2019	(Family: none)	
WO	2016/080383	A1	26 May 2016	US 2018/0298500 A1 claims, paragraphs [0033]- [0106]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23F 1/18(2006.01)i; C23F 1/26(2006.01)i; H05K 3/00(2006.01)i; H01L 21/306(2006.01)i; H01L 21/308(2006.01)i FI: C23F1/18; C23F1/26; H01L21/308 F; H01L21/306 F; H05K3/00 R										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23F1/00-4/04; H05K3/00; H01L21/306; H01L21/308										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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	CN 110396693 A (DAXIN MATERIAL CORPORATION) 01.11.2019 (2019-11-01) 特許請求の範囲, 0002-0043	1-11								
X	WO 2016/152091 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 29.09.2016 (2016-09-29) 請求の範囲, 0028-0107	1-11								
X	JP 5051323 B2 (三菱瓦斯化学株式会社) 17.10.2012 (2012-10-17) 特許請求の範囲, 0011-0044	1-11								
X	WO 2018/047210 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 15.03.2018 (2018-03-15) 請求の範囲, 0026-0130	1-4, 6-10								
A		5								
X	WO 2019/180915 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求の範囲, 0017-0088	1-6, 8, 10								
A		7, 9, 11								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 05.09.2023		国際調査報告の発送日 12.09.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 理絵 4E 5797 電話番号 03-3581-1101 内線 3469								

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	W0 2016/080383 A1 (関東化学株式会社) 26, 05, 2016 (2016 - 05 - 26)	1-4, 6-10
A	請求の範囲, 0 0 1 5 - 0 0 7 1	5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/024870

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	110396693	A	01.11.2019	(ファミリーなし)	
WO	2016/152091	A1	29.09.2016	JP 2016-176126 A	
				特許請求の範囲, 0 0 2 8 - 0 1 0 7	
JP	5051323	B2	17.10.2012	US 2012/0319033 A1	
				特許請求の範囲, 0 0 1 4 - 0 0 5 5	
				EP 2537960 A1	
WO	2018/047210	A1	15.03.2018	(ファミリーなし)	
WO	2019/180915	A1	26.09.2019	(ファミリーなし)	
WO	2016/080383	A1	26.05.2016	US 2018/0298500 A1	
				特許請求の範囲, 0 0 3 3 - 0 1 0 6	