

(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  
2023年6月22日(22.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/112453 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/308* (2006.01) *CH1D 7/26* (2006.01) SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/038107 (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, 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).
- (22) 国際出願日: 2022年10月12日(12.10.2022)
- (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 2021-205279 2021年12月17日(17.12.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松井 一真 (MATSUI Kazuma); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 秀 ▲ てつ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 弁理士法人日栄国際特許事務所 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, 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,

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR REMOVING LANTHANUM COMPOUND AND PROCESSING LIQUID FOR LANTHANUM COMPOUND REMOVAL

(54) 発明の名称: ランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液

(57) Abstract: The present invention provides a method for removing a lanthanum compound, the method being capable of selectively removing a lanthanum compound over materials that are not the targets of removal. This method for removing a lanthanum compound comprises a removal step in which a lanthanum compound is removed from a material to be processed containing the lanthanum compound that is the target of removal and materials that are not the targets of removal by bringing a processing liquid for lanthanum compound removal into contact with the material to be processed. The processing liquid for lanthanum compound removal is an aqueous solution that contains a salt of an  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid, while having a pH of 5 to 10.

(57) 要約: 非除去対象物に比べてランタン化合物を選択的に除去することが可能なランタン化合物の除去方法を提供する。ランタン化合物の除去方法は、除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、被処理物からランタン化合物を除去する除去工程を備える。ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液である。



WO 2023/112453 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液

技術分野

[0001] 本発明は、ランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子等の電子デバイスにおいては、ゲートの材料として複数種の金属酸化物が用いられる場合がある。そのため、金属酸化物の微細加工を行う際には、特定種の金属酸化物を選択的にエッチングする手法が必要となる。

金属酸化物を選択的にエッチングする手法としては、処理液を接触させることにより金属酸化物を除去する方法が知られている。例えば特許文献1には、シリコン基板からHigh- $\kappa$ 膜を除去するための除去用処理液が開示されている。この除去用処理液は、フッ化物イオンを含有する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報 第4221601号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示の除去用処理液をランタン化合物の除去に対して用いると、フッ化物イオンとランタン化合物の反応によって不溶性のフッ化ランタン ( $\text{LaF}_3$ ) が生成するため、電子デバイスからランタン化合物を除去できなくなるおそれがあった。また、特許文献1に開示の除去用処理液は、ランタン化合物以外の物質も除去してしまうおそれがあるため、除去すべきでない部分（除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物）も除去されるおそれがあった。

本発明は、非除去対象物に比べてランタン化合物を選択的に除去すること

が可能なランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の [1] ~ [11] の通りである。

[1] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去する除去工程を備え、

前記ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つ pH が 5 以上 10 以下である水溶液であるランタン化合物の除去方法。

[0006] [2] 前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩が  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩である [1] に記載のランタン化合物の除去方法。

[3] 前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸が、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、及びグリコール酸から選択される少なくとも 1 種である [1] 又は [2] に記載のランタン化合物の除去方法。

[0007] [4] 前記非除去対象物が、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、及び窒化チタンから選択される少なくとも 1 種を含有する [1] ~ [3] のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

[5] 前記非除去対象物の除去速度に対する前記ランタン化合物の除去速度の比が 10 以上である [1] ~ [4] のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

[0008] [6] 前記ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度が 0.5 質量%以下である [1] ~ [5] のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

[7] 前記ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度が 5 質量%以下である [1] ~ [6] のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方

法。

[0009] [8] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去するランタン化合物除去用処理液であって、

$\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つ pH が 5 以上 10 以下である水溶液であり、前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が 0.1 質量% 以上 60 質量% 以下であるランタン化合物除去用処理液。

[0010] [9] 前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩が  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩である [8] に記載のランタン化合物除去用処理液。

[10] フッ化物イオンの濃度が 0.5 質量% 以下である [8] 又は [9] に記載のランタン化合物除去用処理液。

[11] 過酸化水素の濃度が 5 質量% 以下である [8] ~ [10] のいずれか一項に記載のランタン化合物除去用処理液。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、非除去対象物に比べてランタン化合物を選択的に除去することが可能である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0013] 本実施形態に係るランタン化合物の除去方法は、除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、被処理物からランタン化合物を除去する除去工程を備える。そして、ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つ pH が 5 以上 10 以下である水溶液である。

[0014] また、本実施形態に係るランタン化合物除去用処理液は、除去の対象であ

るランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、被処理物からランタン化合物を除去する処理液である。そして、本実施形態に係るランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液であり、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が0.1質量%以上60質量%以下である。

[0015]  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩はランタンに対してキレート作用を有するので、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させると、ランタン化合物はランタン化合物除去用処理液中の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成して、被処理物から除去される。

[0016] これに対して、ランタン化合物以外の物質の中には、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくいものもあるので、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくい物質で形成された部分は非除去対象物となり、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させても、非除去対象物は被処理物からほとんど除去されない。

[0017] よって、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法によれば、除去対象物であるランタン化合物を非除去対象物に対して選択的に除去することが可能である。そのため、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法は、半導体素子等の電子デバイスの製造に適用することができる。

[0018] 例えば、液晶ディスプレイ、半導体素子等の電子デバイスの製造時に、ランタン化合物が付着した基板（本発明の構成要件である「被処理物」に相当する）に対して、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法を適用すると、ランタン化合物除去用処理液中の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩が、キレート作用によってランタン化合物と錯体を形成するため、基板に付着したランタン化合物が除去されて、基板の表面が清浄化される。

[0019] 以下、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液について、さらに詳細に説明する。

〔ランタン化合物〕

ランタン化合物は、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象である除去対象物である。ランタン化合物としては、例えば、ランタン酸化物、ランタン窒化物、ランタン酸窒化物が挙げられる。ランタン酸化物とは、構造中にランタン（La）と酸素原子（O）を有する化合物を意味する。ランタン窒化物とは、構造中にランタンと窒素原子（N）を有する化合物を意味する。ランタン酸窒化物とは、構造中にランタンと酸素原子と窒素原子を有する化合物を意味する。なお、ランタン化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020] 具体的には、ランタン酸化物としては、酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、ランタンアルミネート（ $\text{LaAlO}_3$ ）やランタンハフネート（ $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ）等が挙げられる。ランタン窒化物としては、窒化ランタン（ $\text{LaN}$ ）等が挙げられる。ランタン酸窒化物としては、酸窒化ランタンチタネート（ $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ）等が挙げられる。

[0021] なお、ランタン化合物中にランタン以外の金属、例えばハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）等を有していても除去対象物になり得る。除去のしやすさ（例えば、ランタン化合物除去用処理液によってランタン化合物をエッチングして除去する場合であれば、エッチング速度を意味する）の観点から、ランタン化合物に含有されるランタン原子の含有量は、1モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上がさらに好ましい。

また、ランタン酸化物、ランタン窒化物、及びランタン酸窒化物の形態は特に限定されるものではなく、例えば、膜状、箔状、粉末状、粒子状、塊状でもよい。

[0022] [非除去対象物]

ランタン化合物除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくい物質であれば、特に限定されるものではないが、例えば、ケイ素材料、ランタン以外の金属の単体、ランタン以外の金属の酸化物、ランタン以外の金属の窒化物、ランタ

ン以外の金属の酸窒化物等が挙げられる。

[0023] これらは、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩とほとんどキレートを形成しないか、又は、ランタン化合物と比べてキレートの形成に長時間を要する。したがって、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させても、非除去対象物は被処理物からほとんど除去されない。

[0024] ケイ素材料の例としては、ポリシリコン (Si)、アモルファスシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素が挙げられる。酸化ケイ素とは、ケイ素及び酸素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) を挙げることができる。窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を挙げることができる。

[0025] また、ランタン以外の金属の単体の例としては、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウム、チタンが挙げられる。ランタン以外の金属の酸化物の例としては、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) が挙げられる。ランタン以外の金属の窒化物の例としては、窒化チタン (TiN) が挙げられる。非除去対象物は、上記の物質のうち1種で構成されていてもよいし、2種以上で構成されていてもよい。

[0026] また、非除去対象物はランタン化合物を含有していてもよいが、ランタン化合物除去用処理液によって非除去対象物が除去されにくいようにするためには、その含有量は1質量%未満であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%未満であることがよりさらに好ましい。

[0027] 非除去対象物が膜状又は箔状である場合は、その厚さは0.1nm以上であることが好ましく、1nm以上であることがより好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。また、非除去対象物が塊状である場合は、その短径は、1nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることがさらに好ましい。非除去対象物が上記範囲の大きさであれば、ランタン化合物除去用処理液によって除去されにくい。

[0028] 非除去対象物は、例えば電子デバイスを構成する物質であり、電子デバイスにおいて、例えば配線材料、チャンネル材料、ゲート材料、バリアメタルとして用いられる物質である。非除去対象物の除去速度に対するランタン化合物の除去速度の比は、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましい。上記除去速度の比が10以上であれば、非除去対象物の除去を抑えつつ、ランタン化合物を選択的に除去することが可能である。

[0029] [ランタン化合物除去用処理液]

ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液である。

ランタン化合物除去用処理液のpHは、5以上10以下であるが、5以上9以下であることが好ましく、7以上9以下であることがより好ましく、7以上8以下であることがさらに好ましい。ランタン化合物除去用処理液のpHが上記数値範囲内であれば、ランタン化合物の除去が進行しやすい。

[0030] ランタン化合物除去用処理液のpHは、アンモニア水等の塩基性水溶液を配合することによって調整することができる。なお、本発明におけるランタン化合物除去用処理液のpHは、除去工程において被処理物に接触している際のランタン化合物除去用処理液の温度でのpHである。

[0031]  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の種類は特に限定されるものではなく、例としては、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アリールアンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。

[0032] これらの塩の中では、安全性の高さ、取り扱い性の高さ、及び経済性から、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましく、アンモニウム塩がより好ましい。 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸と塩基と水を混合して水溶液とすれば、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の水溶液を得ることができる。アルキルアンモニウム塩のアルキル基の種類は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の水溶性が2g/100mL-H<sub>2</sub>Oよりも高けれ

ば特に制限はなく、例えば炭素数4以下のアルキル基を用いることができる。

[0033]  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の種類は、ランタン化合物のキレート錯体を形成することが可能であれば特に限定されるものではないが、例としては、クエン酸 ( $C_6H_8O_7$ )、酒石酸 ( $C_4H_6O_6$ )、リンゴ酸 ( $C_4H_6O_5$ )、グリコール酸 ( $C_2H_4O_3$ )、乳酸 ( $C_3H_6O_3$ )、2-メチル乳酸 ( $C_4H_8O_3$ )、タルトロン酸 ( $C_3H_4O_5$ )、キナ酸 ( $C_7H_{12}O_6$ ) が挙げられる。

[0034] これらの  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の中では、取り扱い性の高さ及びランタン化合物の除去効果の高さから、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸が好ましい。

以上説明した  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] ランタン化合物除去用処理液における  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量は、0.1質量%以上60質量%以下であるが、3質量%以上60質量%以下であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。ランタン化合物除去用処理液における  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が上記数値範囲内であれば、除去対象物であるランタン化合物の除去速度が速く、より実用的である。 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の水に対する溶解度 ( $g/100mL-H_2O$ ) は高いことが好ましく、2以上であることが好ましい。

[0036] ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩以外の成分を含有していてもよい。例えば、酸化剤、湿潤剤、界面活性剤、着色剤、発泡防止剤等を含有していてもよい。

ただし、ランタン化合物除去用処理液は、フッ化物イオン及び過酸化水素をなるべく含有しないことが好ましい。例えば、ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度は1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、500質量ppm以下であることがさらに好ましく、100質量ppm以下であることが特に好ましい。また、

ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度は5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、100質量ppm未満であることがさらに好ましい。ランタン化合物除去用処理液にフッ化物イオン又は過酸化水素が含有されていると、ランタン化合物の除去速度が低下するおそれがあることに加えて、非除去対象物も除去されるおそれがある。

[0037] [被処理物]

被処理物は、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象である除去対象物（ランタン化合物）と、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物と、を有する。

本実施形態に係るランタン化合物の除去方法を適用可能な被処理物の種類は、除去対象物であるランタン化合物及び非除去対象物を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば電子デバイスが挙げられる。

[0038] 電子デバイスの具体例としては、液晶ディスプレイ、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor（MOSFET））等の半導体素子、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）素子、ハードディスクが挙げられる。

[0039] 本実施形態に係るランタン化合物の除去方法によれば、非除去対象物である酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、窒化チタン等がほとんど除去されないので、電子デバイス等の被処理物に対して悪影響をほとんど与えることなく、ランタン化合物を除去することができる。

[0040] [ランタン化合物の除去方法]

本実施形態に係るランタン化合物の除去方法において、ランタン化合物にランタン化合物除去用処理液を接触させる方法は特に限定されるものではないが、例としては、浸漬、噴霧、塗布、掛け流し等の方法が挙げられる。ただし、ランタン化合物にランタン化合物除去用処理液を接触させるために用

いる装置の簡素化という観点からは、浸漬法が好ましい。

[0041] 浸漬法における処理条件は、ランタン化合物の種類やランタン化合物除去用処理液の組成によっても異なるが、例えば、ランタン化合物に接触させる際のランタン化合物除去用処理液の温度（処理温度）は、0℃以上100℃以下であることが好ましく、10℃以上90℃以下であることがより好ましく、20℃以上80℃以下であることがさらに好ましい。

[0042] さらに、ランタン化合物とランタン化合物除去用処理液との接触時間（処理時間）は、1秒以上180分以下であることが好ましく、5秒以上90分以下であることがより好ましく、10秒以上60分以下であることがさらに好ましい。

なお、このような浸漬処理は、除去対象物であるランタン化合物を有する被処理物（例えば基板）をランタン化合物除去用処理液に単に浸漬することにより行ってもよいが、超音波の印加や攪拌を行っているランタン化合物除去用処理液に浸漬することにより行ってもよい。

[0043] ランタン化合物を除去する処理が施された被処理物を、水等の洗浄液で洗浄すれば、被処理物の表面上に残留した $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩や、ランタン化合物を含有する汚染物質を被処理物から除去することができる。洗浄液の種類は特に限定されるものではないが、純水等の水のみで洗浄することが可能であり、アルコール等の有機溶剤を用いる必要性はない。ランタン化合物除去用処理液や洗浄液に有機溶剤を用いる必要性がないため、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法は、人体や環境に対して悪影響を及ぼしにくい。

## 実施例

[0044] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

（実施例1）

ランタン化合物除去用処理液として、濃度5質量%のクエン酸三アンモニウム水溶液を用意した。このランタン化合物除去用処理液の25℃におけるpHは、7.6である。このランタン化合物除去用処理液40mLが入った

容量100mLのポリプロピレン製容器を水浴にて加温し、ランタン化合物除去用処理液の温度を25℃とした。なお、ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度は、100質量ppm未満であった。

[0045] 次に、被処理物として、薄膜が成膜された8種のシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）を用意した。すなわち、薄膜の種類は、膜厚100nmの酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）膜、膜厚100nmの酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）膜、膜厚100nmの酸化ハフニウム（ $\text{HfO}_2$ ）膜、膜厚100nmの酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）膜、膜厚100nmの窒化チタン（ $\text{TiN}$ ）膜、膜厚100nmの二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）膜、膜厚100nmの窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）膜、膜厚100nmのポリシリコン膜の8種であり、これらのうちいずれか1種の薄膜が成膜されたシリコン基板をそれぞれ用意した。このシリコン基板の形状は、一辺2cmの正形状である。

[0046] これら8種のシリコン基板を25℃のランタン化合物除去用処理液中に5分間浸漬し、静置して、薄膜の除去（エッチング）を行った。ランタン化合物除去用処理液から各シリコン基板を取り出し、それぞれのシリコン基板全体を純水で洗浄した。そして、各シリコン基板上の薄膜の膜厚を測定した。薄膜の膜厚の測定は、フィルメトリクス株式会社製のF20膜厚測定システムを用いて行った。

[0047] そして、エッチング前後における各薄膜の膜厚差をそれぞれ算出し、その膜厚差を浸漬時間（処理時間）で除することにより、各薄膜の除去速度をそれぞれ算出した。なお、F20膜厚測定システムによる膜厚の測定条件は以下のとおりである。また、測定結果を表1に示す。

[0048] 測定圧力：大気圧（101.3kPa）  
測定温度：28℃  
測定雰囲気：大気中  
酸化ランタンの測定波長領域：250～950nm  
酸化アルミニウムの測定波長領域：300～1200nm  
酸化ハフニウムの測定波長領域：250～950nm

酸化ジルコニウムの測定波長領域：250～930 nm

窒化チタンの測定波長領域：150～1300 nm

二酸化ケイ素の測定波長領域：200～1000 nm

窒化ケイ素の測定波長領域：900～1700 nm

ポリシリコンの測定波長領域：600～1100 nm

[0049]



ランタン化合物除去用処理液の組成（ $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の種類及び濃度、添加剤の種類及び濃度など）、フッ化物イオンの濃度、処理温度におけるpH、処理温度、及び処理時間を、表1に記載のとおりとした点以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、各薄膜の除去速度をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。

[0051] 実施例1～3の結果から分かるように、クエン酸三アンモニウム水溶液をランタン化合物除去用処理液として用いることにより、酸化ランタンを実用的な速度で除去することができる。また、ランタン化合物除去用処理液の温度が高いほど除去速度が速く、ランタン化合物除去用処理液中のクエン酸三アンモニウムの濃度が高いほど、除去速度が速かった。

[0052] 一方、実施例1、4の結果から分かるように、ランタン化合物除去用処理液に過酸化水素が含有されていると、酸化ランタンの除去速度が低下した。また、非除去対象物に関しては、窒化チタンの除去速度は向上するものの、その他の非除去対象物の除去は殆ど進行しなかった。

実施例5～8の結果から分かるように、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩としてクエン酸二アンモニウム、酒石酸二アンモニウム、リンゴ酸二アンモニウム、乳酸アンモニウムを用いても、酸化ランタンの選択的な除去は問題なく進行した。

[0053] 実施例9の結果から分かるように、ランタン化合物除去用処理液中にフッ化アンモニウムが含有されていると、酸化ランタンの除去は進行するが、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコンの除去も同時に進行した。また、酸化ランタンの一部がフッ素化されてフッ化ランタンが生成し、シリコン基板上に残留した。

[0054] 実施例10～13の結果から分かるように、除去対象物が窒化ランタン、ランタンハフネート、ランタンアルミネート、酸窒化ランタンチタネートであっても、ランタン化合物の選択的な除去は問題なく進行した。

実施例14、15の結果から分かるように、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩としてクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウムを用いても、酸化ラン

タンの選択的な除去は問題なく進行した。

[0055] 比較例 1、2 の結果から分かるように、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の代わりにアンモニアやクエン酸を用いても、酸化ランタンの除去は進行しなかった。このことにより、ランタン化合物の除去はアンモニウムイオンとクエン酸イオンが共存することによって促進されることが分かる。

[0056] 比較例 3、4 の結果から分かるように、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の代わりにプロピオン酸アンモニウムや $\gamma$ -ヒドロキシ酪酸アンモニウムを用いても、酸化ランタンの除去は進行しなかった。このことより、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を用いた場合にランタン化合物の除去が進行しやすいことが分かる。

[0057] 比較例 5 の結果から分かるように、クエン酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液を用いてシリコン基板を処理したところ、酸化ランタンの除去は進行せずフッ化ランタンが生成した。また、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、窒化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコンのエッチングが進行した。

## 請求の範囲

- [請求項1] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去する除去工程を備え、
- 前記ランタン化合物除去用処理液は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液であるランタン化合物の除去方法。
- [請求項2] 前記 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩が $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩である請求項1に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項3] 前記 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸が、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、及びグリコール酸から選択される少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項4] 前記非除去対象物が、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、及び窒化チタンから選択される少なくとも1種を含有する請求項1～3のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項5] 前記非除去対象物の除去速度に対する前記ランタン化合物の除去速度の比が10以上である請求項1～4のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項6] 前記ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度が0.5質量%以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項7] 前記ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度が5質量%以下である請求項1～6のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項8] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、前記被処理物から前

記ランタン化合物を除去するランタン化合物除去用処理液であって、  
 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つ pH が 5 以上 10 以下  
である水溶液であり、前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が  
0.1 質量%以上 60 質量%以下であるランタン化合物除去用処理液  
。

[請求項9] 前記  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の塩が  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の  
アンモニウム塩である請求項 8 に記載のランタン化合物除去用処理液  
。

[請求項10] フッ化物イオンの濃度が 0.5 質量%以下である請求項 8 又は請求  
項 9 に記載のランタン化合物除去用処理液。

[請求項11] 過酸化水素の濃度が 5 質量%以下である請求項 8 ~ 10 のいずれか  
一項に記載のランタン化合物除去用処理液。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/038107**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/308</i> (2006.01)i; <i>C11D 7/26</i> (2006.01)i FI: H01L21/308 E; C11D7/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/308; C11D7/26		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-296593 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 21 October 2004 (2004-10-21) paragraphs [0008]-[0015], fig. 1	1-11
A	JP 2020-536377 A (VERSUM MATERIALS US, LLC) 10 December 2020 (2020-12-10) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2010-287752 A (IMEC) 24 December 2010 (2010-12-24) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2021/005980 A1 (FUJIFILM CORP) 14 January 2021 (2021-01-14) entire text, all drawings	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>07 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 December 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/038107**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-296593	A	21 October 2004	(Family: none)	
JP	2020-536377	A	10 December 2020	US 2019/0103282	A1
				entire text, all drawings	
				WO 2019/067836	A1
				EP 3684887	A1
				TW 201920765	A
				KR 10-2020-0051838	A
				CN 111164183	A
JP	2010-287752	A	24 December 2010	US 2010/0317185	A1
				entire text, all drawings	
				EP 2261957	A2
				KR 10-2010-0133902	A
				TW 201110209	A
WO	2021/005980	A1	14 January 2021	US 2022/0119960	A1
				entire text, all drawings	
				KR 10-2022-0016516	A
				TW 202102721	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/308(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i FI: H01L21/308 E; C11D7/26		
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）） H01L21/308; C11D7/26 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 2004-296593 A (三菱瓦斯化学株式会社) 21.10.2004 (2004-10-21) [0008]-[0015], 図1	1-11
A	JP 2020-536377 A (パーサム マテリアルズ ユーエス, リミテッド ライアビリティ カンパニー) 10.12.2020 (2020-12-10) 全文, 全図	1-11
A	JP 2010-287752 A (アイメック) 24.12.2010 (2010-12-24) 全文, 全図	1-11
A	WO 2021/005980 A1 (富士フイルム株式会社) 14.01.2021 (2021-01-14) 全文, 全図	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的技术水準を示すもの “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	国際調査報告の発送日	
07.11.2022	20.12.2022	
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）  鈴木 智之 50 1163  電話番号 03-3581-1101 内線 3559	

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/JP2022/038107

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-296593 A	21.10.2004	(ファミリーなし)	
JP 2020-536377 A	10.12.2020	US 2019/0103282 A1 全文, 全図 WO 2019/067836 A1 EP 3684887 A1 TW 201920765 A KR 10-2020-0051838 A CN 111164183 A	
JP 2010-287752 A	24.12.2010	US 2010/0317185 A1 全文, 全図 EP 2261957 A2 KR 10-2010-0133902 A TW 201110209 A	
WO 2021/005980 A1	14.01.2021	US 2022/0119960 A1 全文, 全図 KR 10-2022-0016516 A TW 202102721 A	