

(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12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253067 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/308 (2006.01) C11D 7/28 (2006.01)
C09K 13/06 (2006.01) C11D 7/44 (2006.01)
C09K 13/08 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020238

(22) 国際出願日: 2024年6月3日(03.06.2024)

(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 2023-095307 2023年6月9日(09.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

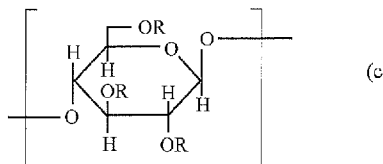
(72) 発明者: 望田 憲嗣 (MOCHIDA, Kenji); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 G - c h e m i c a l (G-CHEMICAL INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒5300002 大阪府大阪市北区曾根崎新地1-1-49 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, 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,

(54) Title: WET ETCHING SOLUTION, METHOD FOR MANUFACTURING ETCHED INORGANIC MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: ウェットエッチング液、エッチング処理された無機材料の製造方法、半導体デバイスの製造方法



(57) Abstract: Provided is a wet etching solution with which it is possible to efficiently etch an oxide film and a nitride film at an equal speed or at a speed close to the same. The wet etching solution according to the present disclosure contains hydrogen fluoride and water-soluble cellulose. The water-soluble cellulose is preferably a cellulose derivative that has a structural unit expressed by formula (c), or a salt thereof. In the formula, three R moieties may be the same or different, and each represents a hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a group wherein two or more hydrocarbon groups are bonded via a linking group. At least one among the three R moieties is a hydrocarbon group or a group wherein two or more hydrocarbon groups are bonded via a linking group. The hydrocarbon group may have a hydroxyl group or a carboxyl group.

(57) 要約: 酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度で効率よくエッチングできるウェットエッチング液を提供する。本開示のウェットエッチング液は、フッ化水素と水溶性セルロースを含む。前記水溶性セルロースは、下記式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩が好ましい。下記式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、炭化水素基、又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基を示す。但し、3つのRのうち、少なくとも1つは炭化水素基又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基である。前記炭化水素基はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有していてもよい。

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).

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：

ウェットエッチング液、エッチング処理された無機材料の製造方法、半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、ウェットエッチング液、前記ウェットエッチング液を用いて行うエッチング処理された無機材料の製造方法、及び前記ウェットエッチング液を用いて行う半導体デバイスの製造方法に関する。本開示は、2023年6月9日に日本に出願した、特願2023-095307号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体素子の製造工程では、CVD法等でシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を成膜し、これを絶縁膜として使用することが行われている。また、前記シリコン酸化膜とシリコン窒化膜は、除去することが求められる場合がある。

[0003] 前記シリコン酸化膜とシリコン窒化膜を除去する方法としては、ウェットエッチング法が知られている。ウェットエッチング法は、除去すべき膜を、ウェットエッチング液を用いて腐食・溶解する方法であり、除去すべき膜に応じて特定の酸を含むウェットエッチング液が選択して用いられる。シリコン酸化膜を除去する場合には、前記酸としてバッファードフッ酸が用いられる。また、シリコン窒化膜を除去する場合には前記酸として熱リン酸が用いられる（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-062278号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来のウェットエッチング液は、窒化膜のエッチング用であったとしても、酸化膜もある程度エッチングされ、酸化膜のエッチング用であったとしても、窒化膜もある程度エッチングされる。しかし、例えば、窒化膜エッチング用のウェットエッチング液である熱リン酸の場合、酸化膜のエッチングレートは、窒化膜のエッチングレートの30分の1程度であり、酸化膜と窒化膜のエッチングレートに大きな差異があった。

すなわち、ウェットエッチング法により、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度で効率よくエッチングする方法は知られていないのが現状である。

[0006] 従って、本開示の目的は、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度で効率よくエッチングできるウェットエッチング液を提供することにある。

本開示の他の目的は、前記ウェットエッチング液を用いて、エッチングされた表面層を有する無機材料を製造する方法を提供することにある。

本開示の他の目的は、前記ウェットエッチング液を用いて半導体デバイスを製造する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] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下の事項を見出した。

1. 水溶性セルロースが溶解した溶液を、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の表面層に供給すると、窒化膜には水溶性セルロースが付着するが、酸化膜には水溶性セルロースは付着し難く一旦付着しても容易に剥がれること

2. ウェットエッチング液としてフッ化水素酸を使用した場合、酸化膜より窒化膜が高いエッチングレートでエッチングされるが、フッ化水素酸に水溶性セルロースを添加すると、水溶性セルロースは酸化膜には付着せず、窒化膜にのみ付着して、窒化膜のエッチング速度を選択的に低下させるので、結果として、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度でエッチングでき

るようになること

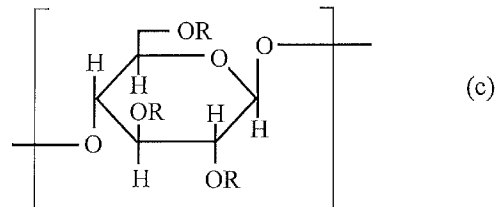
3. 水溶性セルロースは、酸性や室温以下の温度の水中では窒化膜に強固に付着するが、アルカリ性や室温を超える温度の水中では窒化膜から容易に剥離する性質を有するので、水のpHや温度を調整することで、窒化膜への付着と剥離をコントロールすることができること

本開示はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0008] すなわち、本開示は、フッ化水素と水溶性セルロースを含むウェットエッチング液を提供する。

[0009] 本開示は、また、前記水溶性セルロースが、下記式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である、前記ウェットエッチング液を提供する。

[化1]



(式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、炭化水素基、又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基を示す。但し、3つのRのうち、少なくとも1つは炭化水素基又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基である。前記炭化水素基はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有していてもよい)

[0010] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量は、例えば 50×10^4 以下である。

[0011] 前記水溶性セルロースの架橋度は、例えば0.3%以下である。

[0012] 前記水溶性セルロースの含有量は、例えばウェットエッチング液全量の0.005~0.5重量%である。

[0013] フッ化水素の含有量は、例えばウェットエッチング液全量の0.005~

30重量%である。

[0014] 本開示は、また、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に前記ウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を得る、エッチング処理された無機材料の製造方法を提供する。

[0015] 本開示は、また、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に前記ウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を含む半導体デバイスを得る、半導体デバイスの製造方法を提供する。

発明の効果

[0016] 本開示のウェットエッチング液を用いて、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料を処理すると、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度で効率よくエッチングすることができる。

また、エッチング処理中は前記ウェットエッチング液中に含まれる水溶性セルロースは、窒化膜に良好に密着するので剥がれることはないが、エッチング処理後は、温水やアルカリ水溶液で洗浄することで、容易に剥離させることができる。

そのため、前記ウェットエッチング液を使用すれば、酸化膜と窒化膜を一度に除去することができ、酸化膜と窒化膜が除去された無機材料を、簡便且つ効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0017] [ウェットエッチング液]

本開示のウェットエッチング液は、フッ化水素と水溶性セルロースを含む組成物である。

[0018] 前記ウェットエッチング液（又は、前記組成物）は、更に水を含んでいても良い。

[0019] （フッ化水素）

フッ化水素は、酸化膜と窒化膜の両方をエッチングする効果を有するが、

酸化膜に対して窒化膜をより選択的にエッチングする傾向がある。

[0020] フッ化水素酸による酸化膜のエッチングレート（例えば、20℃雰囲気下で、フッ化水素に酸化膜を浸漬した場合のエッチングレート）は、例えば20～30nm/minである。

[0021] フッ化水素酸による窒化膜のエッチングレート（例えば、20℃雰囲気下で、フッ化水素に窒化膜を浸漬した場合のエッチングレート）は、例えば35～45nm/minである。

[0022] 尚、前記フッ化水素酸のフッ化水素濃度は、例えば0.005～30重量%である。フッ化水素濃度の上限値は、好ましくは10重量%、より好ましくは8重量%、特に好ましくは6重量%、最も好ましくは5重量%、とりわけ好ましくは4.5重量%である。フッ化水素濃度の下限値は、好ましくは0.05重量%、より好ましくは0.1重量%、特に好ましくは0.5重量%、最も好ましくは1重量%、とりわけ好ましくは3重量%である。

[0023] バッファードフッ酸（フッ化水素とフッ化アンモニウムの混合物；40重量%フッ化アンモニウム溶液／50重量%フッ化水素酸の体積比は、例えば5～2000）は塩析効果が高いので、バッファードフッ酸を含むウェットエッチング液に水溶性セルロースを添加すると、水溶性セルロースは析出してしまうが、フッ化水素は塩析効果が小さい。そのため、フッ化水素を含むウェットエッチング液には、水溶性セルロースを良好に溶解させることができる。

[0024] 前記ウェットエッチング液全量において、フッ化水素の含有量は例えば0.005～30重量%である。フッ化水素の含有量の上限値は、好ましくは10重量%、より好ましくは8重量%、特に好ましくは6重量%、最も好ましくは5重量%、とりわけ好ましくは4.5重量%である。フッ化水素の含有量の下限値は、好ましくは0.05重量%、より好ましくは0.1重量%、特に好ましくは0.5重量%、最も好ましくは1重量%、とりわけ好ましくは3重量%である。

[0025] また、前記ウェットエッチング液は、フッ化水素以外の酸成分を含んでい

ても良いが、フッ化水素以外の酸成分の含有量は、前記ウェットエッチング液全量の0.005重量%以下であることが好ましく、0.001重量%以下であることが特に好ましく、実質的に含まないことが最も好ましい。

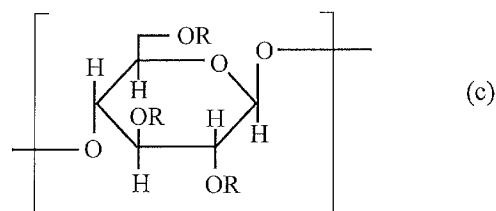
[0026] 更に、前記ウェットエッチング液は、フッ化水素以外のフッ素化合物（例えば、フッ化アンモニウム等のフッ化水素の塩）を含んでいても良いが、フッ化水素以外のフッ素化合物の含有量は、フッ化水素100重量部に対して例えば100重量部以下、好ましくは80重量部以下、より好ましくは50重量部以下、より好ましくは20重量部以下、更に好ましくは10重量部以下、特に好ましくは5重量部以下、最も好ましくは1重量部以下であり、実質的に含有しないことがとりわけ好ましい。

[0027] （水溶性セルロース）

前記水溶性セルロースは、例えば0～100℃（好ましくは20～60℃）の水に溶解性を示すセルロースであり、20℃における水への溶解度は例えば5重量%以上である。

[0028] 前記水溶性セルロースとしては、例えば、下記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はセルロース誘導体の塩が挙げられる。

[化2]



（式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、炭化水素基、又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基を示す。但し、3つのRのうち、少なくとも1つは炭化水素基又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基である。前記炭化水素基は置換基としてヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有していてもよい）

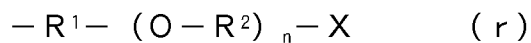
[0029] 前記炭化水素基は、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは

飽和脂肪族炭化水素基（すなわち、アルキル基）である。

[0030] 前記アルキル基（若しくは、飽和脂肪族炭化水素基）としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基等の炭素数1～5のアルキル基（詳細には、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）が挙げられる。前記アルキル基としては、なかでも炭素数1～3のアルキル基が好ましく、特に炭素数1～2のアルキル基が好ましい。

[0031] 前記連結基は、好ましくはエーテル結合（-O-）である。

[0032] 前記2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基としては、下記式（r）で表される基が好ましい。式（r）中の左端から延びる結合手が、上記式（c）中のOR基を構成する酸素原子に結合する。



[0033] 前記式中の R^1 、 R^2 は同一又は異なって炭化水素基（詳細には、2価の炭化水素基）を示す。前記炭化水素基は、好ましくは脂肪族炭化水素基、特に好ましくは飽和脂肪族炭化水素基（詳細には、アルキレン基）である。前記アルキレン基としては、メチレン基、ジメチレン基、メチルメチレン基、1-メチルエチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、トリメチレン基などの炭素数1～3のアルキレン基が好ましく、特に炭素数1～2のアルキレン基が好ましい。

[0034] 前記式中のXはヒドロキシル基又はカルボキシル基を示す。

[0035] 前記式中のnは（O- R^2 ）基の平均付加モル数を示し、例えば0超、好ましくは0を超え10以下、特に好ましくは1.5～3である。

[0036] 上記式（c）中の3つのRの少なくとも1つは、ヒドロキシル基を有する炭化水素基であることが好ましく、ヒドロキシル基を有するアルキル基（炭素数は、例えば1～3、好ましくは1～2）であることが特に好ましい。

[0037] 上記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体は、塩を形成していてもよい。

[0038] 前記塩としては、例えば、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、

カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩など）などの一価金属塩；アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩など）などの二価金属塩；第四級アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩又はこれらの複塩などが挙げられる。前記塩としては、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩や第四級アンモニウム塩が好ましい。

[0039] 例えば、前記セルロース誘導体に備わるヒドロキシル基又はカルボキシル基がナトリウム塩を形成している場合、ヒドロキシル基（ $-OH$ ）は $-ONa$ となり、カルボキシル基（ $-COOH$ ）は $-COONa$ となる。

[0040] 上記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体のエーテル化度（若しくは、ヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭化水素基の（総）置換度）は、例えば0.1～3.0の範囲から選択することができる。尚、セルロース誘導体のエーテル化度とは、セルロースを構成するグルコース単位の2位、3位、及び6位のヒドロキシル基のエーテル化度（置換度）の平均値である。

[0041] 前記エーテル化度は、窒化膜への付着性に優れ、酸化膜と窒化膜のエッチングレートを等化する効果に特に優れる点から、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、特に好ましくは1.0以上である。エーテル化度の上限値は、好ましくは2.5、より好ましくは2.0、特に好ましくは1.6である。

[0042] 前記水溶性セルロースとしては、具体的には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、及びこれらのアルカリ金属塩（例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム）等が挙げられる。これらの水溶性セルロースは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0043] 前記水溶性セルロースとしては、なかでも、酸化膜と窒化膜のエッチングレートを等化する効果に優れる点において、ヒドロキシエチルセルロース（

H E C) が好ましい。

[0044] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量 (M_w) は、例えば 50×10^4 以下であり、酸化膜と窒化膜のエッチングレートを等化する効果に優れる点において、 30×10^4 以下が好ましく、 20×10^4 以下が更に好ましく、 15×10^4 以下が更に好ましく、 12×10^4 以下が更に好ましく、 10×10^4 以下が特に好ましく、 5×10^4 以下が最も好ましく、 3×10^4 以下がとりわけ好ましい。また、前記水溶性セルロースの重量平均分子量 (M_w) は、 0.1×10^4 以上が好ましく、 0.3×10^4 以上がより好ましく、 0.5×10^4 以上が更に好ましく、 0.8×10^4 以上が特に好ましく、 1×10^4 以上が最も好ましい。

[0045] また、前記水溶性セルロースは、架橋剤（例えば、グリオキザール等）によって、水酸基同士が架橋されたものであっても良いが、なかでも、酸化膜と窒化膜のエッチングレートを等化する効果に優れる点において、前記水溶性セルロースの架橋度は 0.3% 以下が好ましく、更に好ましくは 0.25% 以下、更に好ましくは 0.2% 以下、更に好ましくは 0.1% 以下、特に好ましくは 0.1% 未満、最も好ましくは 0.05% 以下である。

[0046] 尚、水溶性セルロースの架橋度は D N P H テストにより求めることができる。

D N P H テストは、ジニトロフェニルヒドラジンによる誘導化を利用して架橋度を算出する方法であり、例えば下記手順 1～5 により架橋度を算出することができる。

[手順 1] 水溶性セルロース 200 mg を 0.1 N の塩酸水溶液 100 mL に溶解させて、セルロース溶液を得る。

[手順 2] 得られたセルロース溶液に、塩酸酸性にした 0.05% の 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液 20 mL を加え、 40°C で 60 分間反応させる。

[手順 3] 反応終了後、 8% K O H のエタノール溶液を加えて塩基性とする。

〔手順4〕遠心分離処理に付して得られた上層を採取し、575 nmの吸光度を測定する。

〔手順5〕グリオキザールを標品として作成した検量線から、架橋度を算出する。

[0047] 前記ウェットエッチング液全量において、水溶性セルロースの含有量は例えば0.005～0.5重量%である。水溶性セルロースの含有量の上限値は、好ましくは0.45重量%、特に好ましくは0.4重量%、最も好ましくは0.3重量%である。水溶性セルロースの含有量の下限値は、好ましくは0.01重量%、特に好ましくは0.03重量%、最も好ましくは0.05重量%である。

[0048] 前記ウェットエッチング液は、水溶性セルロース以外的高分子化合物を1種又は2種以上含有していても良いが、ウェットエッチング液に含まれる高分子化合物全量（100重量%）において水溶性セルロースの占める割合は、例えば50重量%以上であり、酸化膜と窒化膜のエッチングレートを等化する効果に優れる点において、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは99重量%以上である。

[0049] 上記水溶性セルロース以外的高分子化合物としては、例えば、ビニル系樹脂（ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリ（N-アルキルアクリルアミド）、ポリアリルアミン、ポリ（N-アルキルアリルアミン）、部分アミド化ポリアリルアミン、ポリ（ジアリルアミン）、アリルアミン-ジアリルアミン共重合体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸ブロック共重合体、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸エステルブロック共重合体等）、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール等）、ポリグリセリン、及び水溶性ナイロン等が挙げられる。

[0050] 尚、本開示において、「高分子化合物」とは、重量平均分子量（Mw）が

0. 1×10^4 以上（好ましくは0. 3×10^4 以上、更に好ましくは0. 5×10^4 以上、特に好ましくは0. 8×10^4 以上、最も好ましくは 1×10^4 以上）の化合物である。

[0051] また、前記ウェットエッチング液に含まれる水分以外の成分全量（100重量％）において、水溶性セルロースの占める割合は、例えば50重量％以上であり、好ましくは60重量％以上、更に好ましくは70重量％以上、更に好ましくは80重量％以上、特に好ましくは95重量％以上、最も好ましくは99重量％以上である。

[0052] 前記ウェットエッチング液は、上記成分以外にも更に他の成分〔例えば、分散剤、界面活性剤等の不揮発分；水；水溶性有機溶媒（例えば、ラクトン、多価アルコール）等の揮発分〕を含有していても良い。

[0053] 前記他の成分のうち、不揮発分の含有量は、前記水溶性セルロース100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、より好ましくは3重量部以下、更に好ましくは1重量部以下である。

[0054] 前記他の成分のうち、揮発分の含有量は、前記ウェットエッチング液に含まれる水100重量部に対して、50重量部以下が好ましく、より好ましくは30重量部以下、更に好ましくは10重量部以下、特に好ましくは5重量部以下、最も好ましくは1重量部以下である。

[0055] 尚、本開示において「揮発分」とは、前記ウェットエッチング液を常圧下において100℃で1時間加熱した時に揮発する成分である。

また、「不揮発分」とは、前記ウェットエッチング液を常圧下において100℃で1時間加熱した後に残る成分である。

[0056] 前記ウェットエッチング液は、例えば、フッ化水素と水溶性セルロースと、必要に応じて他の成分（例えば、水）を混合し、攪拌することにより調製することができる。

[0057] （用途）

前記ウェットエッチング液は、ウェットエッチング処理において使用される、酸化膜と窒化膜をエッチング（若しくは、腐食・溶解）する作用を有す

る溶液である。

- [0058] 前記ウェットエッチング液に含まれるフッ化水素は、酸化膜と窒化膜の両方を腐食・溶解する作用を有するが、窒化膜のエッチングレートが酸化膜のエッチングレートに比べて高い傾向がある。
- [0059] また、前記ウェットエッチング液に含まれる水溶性セルロースは、酸化膜には付着せず、窒化膜のみに付着してフッ化水素による窒化膜の腐食・溶解を抑制し、酸化膜のエッチングレートはそのままに、窒化膜のエッチングレートを低下させる効果を発揮する。
- [0060] 前記ウェットエッチング液は前記特性を有するフッ化水素と前記特性を有する水溶性セルロースを含有するため、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度で、効率よくエッチングできる。
- [0061] 「酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度でエッチングできる」とは、エッチングレート比〔窒化膜のエッチングレート／酸化膜のエッチングレート〕が1に近似しているということであり、エッチング選択比〔窒化膜／酸化膜〕が1に近似しているということである。
- [0062] 前記エッチングレート比は、例えば0.7～1.3、好ましくは0.75～1.25、更に好ましくは0.8～1.25、特に好ましくは0.9以上、1.20未満である。
- [0063] 前記エッチング選択比は、例えば0.7～1.3、好ましくは0.75～1.25、更に好ましくは0.8～1.25、特に好ましくは0.9以上、1.20未満である。
- [0064] 前記ウェットエッチング液による酸化膜と窒化膜のエッチングレートは、前記ウェットエッチング液中のフッ化水素濃度に依存するが、酸化膜又は窒化膜を備えた無機材料を、20℃において前記ウェットエッチング液に浸漬した場合の、酸化膜と窒化膜の各エッチングレートは、例えば5 nm/min以上であり、作業性を向上する観点から、好ましくは8 nm/min以上、特に好ましくは10 nm/min以上、最も好ましくは20 nm/min以上である。

[0065] [エッチング処理された無機材料の製造方法]

本開示のエッチング処理された無機材料の製造方法は、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、上述のウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を得る方法である。

[0066] 前記無機材料は、例えば、金属（例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、アルミニウム、ガリウム等）や半導体（例えば、シリコン等）が挙げられる。前記無機材料は、これらの中から、用途に応じて選択することができる。

[0067] 前記無機材料の形状は、特に限定されず、平板状、湾曲した板状、柱状、球状、円盤状等の種々の形状であってよい。また、溝や凹凸等の複雑な構造を有していてもよい。

[0068] 前記無機材料は表面層に酸化膜と窒化膜を含む。酸化膜が存在する領域と窒化膜が存在する領域は、隣接していても良いし、隔離されていても良い。

[0069] また、酸化膜と窒化膜を含む表面層は、無機材料に直接積層されていても良いし、絶縁膜や、配線を形成するための導電膜等を介して積層されていても良い。

[0070] 前記無機材料がシリコン基板（若しくは、シリコンウェハ）である場合、前記酸化膜と窒化膜は、それぞれ、酸化ケイ素（ SiO_2 ）膜と窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）膜である。

[0071] 前記酸化膜は、ホウ素やリン等の不純物がドーパされたものであっても良く、酸化ケイ素（ SiO_2 ）膜は、ホウ素がドーパされたBSG、リンがドーパされたPSG、ホウ素とリンがドーパされたBPSGであっても良い。

[0072] 前記窒化膜はプラズマ励起CVD法で成膜された膜であっても良いし、熱CVD法で製膜された膜であっても良いが、プラズマ励起CVD法で成膜された窒化膜の方が、前記ウェットエッチング液によりエッチングレートを調整し易く、酸化膜のエッチングレートと等化し易い点において好ましい。

[0073] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有するシリコン基板は、シリコン基板を、

熱酸化、CVD（化学気相成長）、PVD（物理気相成長）等の成膜処理に付すことで製造することができる。

[0074] 前記ウェットエッチング液を、無機材料の前記表面層に供給する方法としては、ディップ法とコーティング法等が挙げられる。

[0075] [1] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料を前記ウェットエッチング液に浸漬する方法（すなわち、ディップ法）

[2] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層上に前記ウェットエッチング液を散布する方法（すなわち、コーティング法）

[0076] 前記[1]において、浸漬時間は例えば0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。浸漬温度（例えば、浸漬時のウェットエッチング液温度）は、例えば20～30℃である。

[0077] 前記[2]において、無機材料の表面層上に前記ウェットエッチング液を散布する方法としては、例えば、スピコート、スタンピング、ディスペンス、スキージ法、噴霧、刷毛塗り等が挙げられる。

[0078] 前記表面層に、前記ウェットエッチング液が供給されると、ウェットエッチング液に含まれる水溶性セルロースは窒化膜に付着して、フッ化水素による窒化膜の腐食・溶解を抑制する作用を示す。一方、水溶性セルロースは酸化膜には付着せず、フッ化水素による酸化膜の腐食・溶解は水溶性セルロースによって抑制されない。これにより、酸化膜と窒化膜はエッチングレートの差が縮小し、等化する。

[0079] 前記エッチング処理された無機材料の製造方法は、前記工程以外にも他の工程を有していても良く、例えば前記工程に続き、無機材料に付着した水溶性セルロースを、温水又はアルカリ水溶液で洗浄・除去する工程を有していても良い。

[0080] 前記温水は、例えば40℃以上の水である。前記温水の温度は40～85℃が好ましい、前記温水のpHは、例えば6～8、好ましくは6.5～7.5である。前記温水としては、40℃以上の超純水が好ましい。

[0081] 前記アルカリ水溶液は、例えばpH8以上の水溶液である。前記アルカリ

水溶液のpHは好ましくは10以上、特に好ましくは12以上である。前記アルカリ水溶液の温度は、例えば40℃未満、好ましくは10℃以上、40℃未満、特に好ましくは20～30℃である。

[0082] 無機材料に付着した水溶性セルロースは、温水又はアルカリ水溶液で洗浄するだけで容易に除去することができるので、洗浄の際に、エッチング処理された無機材料が破損するのを防止することができる。

[0083] 前記製造方法により、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の、前記表面層に含まれる酸化膜と窒化膜が同程度に（好ましくは同時に、且つ同程度に）エッチング処理された無機材料を得ることができる。

[0084] [半導体デバイスの製造方法]

本開示の半導体デバイスの製造方法は、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、上述のウェットエッチング液を供給する工程（すなわち、ウェットエッチング処理工程）を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を含む半導体デバイスを得る方法である。

[0085] 半導体デバイスには、例えば、IC、LSI等の集積回路；レーザー、LED等の発光デバイス；太陽電池、光センサー、CMOSイメージセンサー等の受光デバイス；MEMS等の半導体センサー；メモリ、アナログIC、トランジスタ等が含まれる。

[0086] 前記ウェットエッチング処理工程を経て、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の、前記表面層に含まれる酸化膜と窒化膜が同程度に（好ましくは同時に、且つ同程度に）エッチング処理された無機材料が得られる。得られた、エッチング処理された無機材料を、その後、電極形成工程、ダイシング工程等に付すと半導体素子が得られ、得られた半導体素子を、更に、ワイヤボンディング工程、モールドイング工程等の従来公知の半導体デバイスの製造工程に付すことで、半導体デバイスを製造することができる。

[0087] 前記製造方法は、上記ウェットエッチング処理工程により極めて簡便に酸化膜と窒化膜をエッチングすることができるので作業性に優れる。

[0088] 以上、本開示の各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であって、本開示

の主旨から逸脱しない範囲において、適宜、構成の付加、省略、置換、及び変更が可能である。また、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

実施例

[0089] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0090] 実施例及び比較例で使用した高分子化合物、及び無機材料は以下の通りである。

(高分子化合物)

- ・ H E C 5 0 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 50×10^4)
- ・ H E C 2 5 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 25×10^4)
- ・ H E C 1 0 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 10×10^4)
- ・ H E C 6 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 6×10^4)
- ・ H E C 4 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 4×10^4)
- ・ H E C 2 : ヒドロキシエチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 2×10^4)
- ・ H P C 8 : ヒドロキシプロピルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 8×10^4)
- ・ H P M C 3 : ヒドロキシプロピルメチルセルロース (エーテル化度 1. 2 ~ 1. 4、重量平均分子量 3×10^4)
- ・ P E G 2 0 : ポリエチレングリコール (分子量 950 ~ 1050)
- ・ P A A 2 5 : ポリアクリル酸 (平均分子量 25000、富士フイルム和光純薬 (株) 製)

・ PVP40：ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 4×10^4 、シグマアルドリッチ社製）

（酸化膜又は窒化膜を有する無機材料）

・ Th-SiO₂：熱酸化により成膜された、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ の SiO₂ 膜付きシリコン基板、商品名「Th-SiO₂」、アドバンテック社製

・ PE-SiN：PE-CVDにより成膜された、厚さ 300 nm の Si₃N₄ 膜付きシリコン基板、商品名「PE-SiN」、アドバンテック社製

[0091] 酸化膜及び窒化膜の膜厚は、分光エリプソメーター（商品名「FE-5000」、大塚電子株式会社製）により測定した。

[0092] 実施例 1

（ウェットエッチング液の調製）

4.5 重量% のフッ化水素酸 100 g に対し、0.3 g の HEC4 を配合し、3 分間攪拌することによって、ウェットエッチング液 1 を調製した。

[0093] （ウェットエッチング処理）

無機材料としての Th-SiO₂ 及び PE-SiN を、20℃ 条件下、ウェットエッチング液 1 に 5 分間浸漬させた。

その後、Th-SiO₂ の SiO₂ 膜の厚み、及び PE-SiN の Si₃N₄ 膜の厚みを測定した。そして、各エッチングレートを算出し、エッチングレート比を算出した。

結果を下記表に示す。

[0094] 実施例 2～14、比較例 1～5

下記表に記載の通り条件変更を行った以外は実施例 1 と同様にして、ウェットエッチング液を得、得られたウェットエッチング液を使用してウェットエッチング処理を行って、エッチングレート及びエッチングレート比を算出した。

[0095]

[表1]

表 1

	フッ化水素 (wt%)	高分子化合物			エッチングレート (nm/min)		エッチングレート比 (Th-SiO ₂ /PE-SiN)
		種類	架橋率	wt%	Th-SiO ₂	PE-SiN	
実施例1	4.5	HEC4	0.00%	0.3	27.1	22.4	1.21
実施例2	4.5	HEC4	0.00%	0.1	27.2	22.3	1.22
実施例3	4.5	HEC4	0.00%	0.05	26.9	22.3	1.21
実施例4	4.5	HEC4	0.00%	0.01	27.0	22.5	1.20
実施例5	4.5	HEC2	0.02%	0.05	26.8	23.4	1.15
実施例6	4.5	HEC6	0.25%	0.05	27.0	25.3	1.07
実施例7	4.5	HEC10	0.10%	0.05	27.0	23.9	1.13
実施例8	4.5	HEC25	0.10%	0.05	26.9	31.3	0.86
実施例9	4.5	HEC50	0.11%	0.05	27.1	35.9	0.75
実施例10	4.5	HPC8	0.25%	0.05	27.3	37.2	0.73
実施例11	4.5	HPMC3	0.23%	0.05	27.1	36.4	0.74
比較例1	4.5	—	—	0	27.6	41.3	0.67
比較例2	4.5	PEG20	0%	0.05	27.4	41.5	0.66
比較例3	4.5	PAA25	0%	0.05	27.5	41.2	0.67
比較例4	4.5	PVP40	0%	0.05	27.0	41.1	0.66

[表2]

表 2

	フッ化水素 (wt%)	高分子化合物			エッチングレート (nm/min)		エッチングレート比 (Th-SiO ₂ /PE-SiN)
		種類	架橋率	wt%	Th-SiO ₂	PE-SiN	
実施例12	2.4	HEC4	0.00%	0.3	13.2	12.5	1.06
実施例13	2.4	HEC4	0.00%	0.1	13.1	12.6	1.04
実施例14	2.4	HEC4	0.00%	0.05	13.2	12.7	1.04
比較例5	2.4	なし	-	-	13.2	17.6	0.75

[0097] 上記表から、フッ化水素酸のみをウェットエッチング液として使用した場合は、窒化膜が酸化膜の1.3～1.5倍の速度でエッチングされるが、前

記ウェットエッチング液に水溶性セルロースを添加すると、窒化膜と酸化膜を等速度或いはそれに近い速度で、効率よくエッチングできるようになることから、本開示のウェットエッチング液を使用すれば、一度のウェットエッチング処理により、酸化膜と窒化膜を除去できることが分かる。

また、水溶性セルロースの重量平均分子量が低いものや、架橋度が低いものを使用すると、窒化膜と酸化膜のエッチングレート比をより1に近づけられることが分かる。

[0098] 以上のまとめとして、本開示の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] フッ化水素と水溶性セルロースを含むウェットエッチング液。

[2] 前記水溶性セルロースが、式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である、[1]に記載のウェットエッチング液。

[3] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量は 50×10^4 以下である[1]又は[2]に記載のウェットエッチング液。

[4] 前記水溶性セルロースの架橋度は0.3%以下である[1]～[3]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[5] 水溶性セルロースの含有量がウェットエッチング液全量の0.005～0.5重量%である、[1]～[4]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[6] フッ化水素の含有量がウェットエッチング液全量の0.005～30重量%である、[1]～[5]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[7] 更に、フッ化水素以外の酸成分を含有しても良いが、前記酸成分の含有量はウェットエッチング液全量の0.005重量%以下である、[1]～[6]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[8] 更に、フッ化水素以外のフッ素化合物を含有しても良いが、前記フッ素化合物の含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下

である、[1]～[6]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[9] 更に、フッ化水素の塩を含有しても良いが、フッ化水素の塩の含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下である、[1]～[6]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[10] 更に、フッ化アンモニウムを含有しても良いが、フッ化アンモニウムの含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下である、[1]～[6]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[11] 前記水溶性セルロースは、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びカルボキシエチルセルロースからなる群から選択されるセルロース誘導体、並びに前記セルロース誘導体のアルカリ金属塩から選択される少なくとも1種の化合物である、[1]～[10]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[12] 前記水溶性セルロースは、ヒドロキシエチルセルロース、又はヒドロキシエチルセルロースのアルカリ金属塩である、[1]～[10]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[13] ウェットエッチング液に含まれる高分子化合物全量において、すなわち重量平均分子量が 0.1×10^4 以上の化合物全量において、水溶性セルロースの占める割合は80重量%以上（好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは99重量%以上）である、[1]～[12]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[14] 更に、フッ化水素と水溶性セルロース以外の不揮発分を含有しても良いが、前記不揮発分の含有量は、前記水溶性セルロース100重量部に対して5重量部以下（好ましくは3重量部以下、特に好ましくは1重量部以下）である、[1]～[13]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[15] 更に水含有し、更にまた水以外の揮発分を含有しても良いが、

前記水以外の揮発分の含有量は、水 100 重量部に対して 50 重量部以下（好ましくは 30 重量部以下、特に好ましくは 10 重量部以下、最も好ましくは 5 重量部以下、とりわけ好ましくは 1 重量部以下）である、[1]～[14]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液。

[16] 酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）は 0.7～1.3 である、[1]～[15]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液。

[17] 酸化膜と窒化膜のエッチングレートは 5 nm/min 以上である、[1]～[16]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液。

[18] 酸化膜と窒化膜のエッチングレートは 5 nm/min 以上であり、且つ酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）は 0.7～1.3 である、[1]～[15]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液。

[19] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、[1]～[18]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を得る、エッチング処理された無機材料の製造方法。

[20] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、[1]～[18]の何れか 1 つに記載のウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を含む半導体デバイスを得る、半導体デバイスの製造方法。

[21] フッ化水素と水溶性セルロースを含む組成物。

[22] 前記水溶性セルロースが、式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である、[21]に記載の組成物。

[23] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量は 50×10^4 以下である [21] 又は [22] に記載の組成物。

[24] 前記水溶性セルロースの架橋度は 0.3% 以下である [21]～[23]の何れか 1 つに記載の組成物。

〔25〕 水溶性セルロースの含有量が前記組成物全量の0.005～0.5重量%である、〔21〕～〔24〕の何れか1つに記載の組成物。

〔26〕 フッ化水素の含有量が前記組成物全量の0.005～30重量%である、〔21〕～〔25〕の何れか1つに記載の組成物。

〔27〕 更に、フッ化水素以外の酸成分を含有しても良いが、前記酸成分の含有量は前記組成物全量の0.005重量%以下である、〔21〕～〔25〕の何れか1つに記載の組成物。

〔28〕 更に、フッ化水素以外のフッ素化合物を含有しても良いが、前記フッ素化合物の含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下である、〔21〕～〔25〕の何れか1つに記載の組成物。

〔29〕 更に、フッ化水素の塩を含有しても良いが、フッ化水素の塩の含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下である、〔21〕～〔25〕の何れか1つに記載の組成物。

〔30〕 更に、フッ化アンモニウムを含有しても良いが、フッ化アンモニウムの含有量は、フッ化水素100重量部に対して100重量部以下である、〔21〕～〔25〕の何れか1つに記載の組成物。

〔31〕 前記水溶性セルロースは、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びカルボキシエチルセルロースからなる群から選択されるセルロース誘導体、並びに前記セルロース誘導体のアルカリ金属塩から選択される少なくとも1種の化合物である、〔21〕～〔30〕の何れか1つに記載の組成物。

〔32〕 前記水溶性セルロースは、ヒドロキシエチルセルロース、又はヒドロキシエチルセルロースのアルカリ金属塩である、〔21〕～〔30〕の何れか1つに記載の組成物。

〔33〕 前記組成物に含まれる高分子化合物全量において、すなわち重量平均分子量が 0.1×10^4 以上の化合物全量において、水溶性セルロースの

占める割合は80重量%以上（好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは99重量%以上）である、[21]～[32]の何れか1つに記載の組成物。

[34] 更に、フッ化水素と水溶性セルロース以外の不揮発分を含有しても良いが、前記不揮発分の含有量は、前記水溶性セルロース100重量部に対して5重量部以下（好ましくは3重量部以下、特に好ましくは1重量部以下）である、[21]～[33]の何れか1つに記載の組成物。

[35] 更に水を含有し、更にまた水以外の揮発分を含有しても良いが、前記水以外の揮発分の含有量は、水100重量部に対して50重量部以下（好ましくは30重量部以下、特に好ましくは10重量部以下、最も好ましくは5重量部以下、とりわけ好ましくは1重量部以下）である、[21]～[34]の何れか1つに記載の組成物。

[36] 酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）は0.7～1.3である、[21]～[35]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[37] 酸化膜と窒化膜のエッチングレートは5nm/min以上である、[21]～[36]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[38] 酸化膜と窒化膜のエッチングレートは5nm/min以上であり、且つ酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）は0.7～1.3である、[21]～[35]の何れか1つに記載のウェットエッチング液。

[39] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、[21]～[38]の何れか1つに記載の組成物を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を得る、エッチング処理された無機材料の製造方法。

[40] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、[21]～[38]の何れか1つに記載の組成物を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を含む半導体デバイスを得る、半

導体デバイスの製造方法。

[41] [21]～[38]の何れか1つに記載の組成物のウェットエッチング液としての使用。

[42] フッ化水素と水溶性セルロースを混合してウェットエッチング液を製造する、ウェットエッチング液の製造方法。

[43] 前記水溶性セルロースが、式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である、[42]に記載のウェットエッチング液の製造方法。

[44] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量は 50×10^4 以下である

[42]又は[43]に記載のウェットエッチング液の製造方法。

[45] 前記水溶性セルロースの架橋度は0.3%以下である[42]～

[44]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[46] 水溶性セルロースの配合量を、ウェットエッチング液全量の0.005～0.5重量%とする、[42]～[45]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[47] フッ化水素の配合量を、ウェットエッチング液全量の0.005～30重量%とする、[42]～[46]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[48] 前記水溶性セルロースは、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びカルボキシエチルセルロースからなる群から選択されるセルロース誘導体、並びに前記セルロース誘導体のアルカリ金属塩から選択される少なくとも1種の化合物である、[42]～[47]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[49] 前記水溶性セルロースは、ヒドロキシエチルセルロース、又はヒドロキシエチルセルロースのアルカリ金属塩である、[42]～[47]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[50] 前記ウェットエッチング液が、酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）が0.7～1.3のウェットエッチング液である、
[42]～[49]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[51] 前記ウェットエッチング液が、酸化膜と窒化膜のエッチングレートが5nm/min以上のウェットエッチング液である、[42]～[50]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

[52] 前記ウェットエッチング液が、酸化膜と窒化膜のエッチングレートが5nm/min以上、且つ酸化膜と窒化膜のエッチングレート比（窒化膜／酸化膜）が0.7～1.3のウェットエッチング液である、[42]～[49]の何れか1つに記載のウェットエッチング液の製造方法。

産業上の利用可能性

[0099] フッ化水素は窒化膜に対して酸化膜を選択的にエッチングする傾向がある酸であるが、本開示のウェットエッチング液はフッ化水素と共に、窒化膜に選択的に密着することで、窒化膜のエッチング速度を選択的に低下させる作用を有する水溶性セルロースを含むため、前記ウェットエッチング液を酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料を処理すると、酸化膜と窒化膜を等速度或いはそれに近い速度でエッチングすることができる。

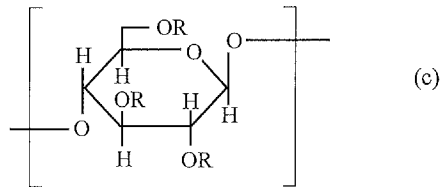
そのため、前記ウェットエッチング液は、酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料から、酸化膜と窒化膜を同時に除去する用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] フッ化水素と水溶性セルロースを含むウェットエッチング液。

[請求項2] 前記水溶性セルロースが、下記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である、請求項1に記載のウェットエッチング液。

[化1]



（式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、炭化水素基、又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基を示す。但し、3つのRのうち、少なくとも1つは炭化水素基又は2個以上の炭化水素基が連結基を介して結合した基である。前記炭化水素基はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有していてもよい）

[請求項3] 前記水溶性セルロースの重量平均分子量は 50×10^4 以下である、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液。

[請求項4] 前記水溶性セルロースの架橋度は0.3%以下である、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液。

[請求項5] 前記水溶性セルロースの含有量がウェットエッチング液全量の0.005～0.5重量%である、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液。

[請求項6] 前記フッ化水素の含有量がウェットエッチング液全量の0.005～30重量%である、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液。

[請求項7] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液を供給する工程を経て、

前記表面層がエッチング処理された無機材料を得る、エッチング処理された無機材料の製造方法。

[請求項8] 酸化膜と窒化膜を含む表面層を有する無機材料の前記表面層に、請求項1又は2に記載のウェットエッチング液を供給する工程を経て、前記表面層がエッチング処理された無機材料を含む半導体デバイスを得る、半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/308 (2006.01)i; C09K 13/06 (2006.01)i; C09K 13/08 (2006.01)i; C11D 7/28 (2006.01)i; C11D 7/44 (2006.01)i; H01L 21/306 (2006.01)i FI: H01L21/308 E; C09K13/08; H01L21/306 D; C11D7/28; C11D7/44; C09K13/06 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) H01L21/308; C09K13/06; C09K13/08; C11D7/28; C11D7/44; H01L21/306 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2018/021038 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 February 2018 (2018-02-01) paragraphs [0064]-[0071], [0102]-[0107]	1-8
A	JP 11-121442 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 30 April 1999 (1999-04-30)	1-8
A	JP 2002-208573 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 July 2002 (2002-07-26)	1-8
A	JP 2012-504871 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 23 February 2012 (2012-02-23)	1-8
A	WO 2010/113744 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07)	1-8
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 19 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020238

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2018/021038	A1	01 February 2018	US	2019/0136161	A1
				paragraphs [0190]-[0211], [0294]-[0309]		
				KR	10-2019-0015412	A
				TW	201809249	A

JP	11-121442	A	30 April 1999	US	5965465	A
				TW	394992	B
				KR	10-1999-0029281	A

JP	2002-208573	A	26 July 2002	(Family: none)		

JP	2012-504871	A	23 February 2012	US	2010/0112728	A1
				WO	2010/039936	A2
				KR	10-2011-0063845	A
				CN	102217042	A

WO	2010/113744	A1	07 October 2010	US	2012/0031872	A1
				EP	2415849	A1
				CN	102369258	A
				KR	10-2012-0003874	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; C09K 13/06(2006.01)i; C09K 13/08(2006.01)i; C11D 7/28(2006.01)i; C11D 7/44(2006.01)i; H01L 21/306(2006.01)i
FI: H01L21/308 E; C09K13/08; H01L21/306 D; C11D7/28; C11D7/44; C09K13/06

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; C09K13/06; C09K13/08; C11D7/28; C11D7/44; H01L21/306

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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	WO 2018/021038 A1（富士フイルム株式会社）01.02.2018（2018 - 02 - 01） 段落[0064]-[0071], [0102]-[0107]	1-8
A	JP 11-121442 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション） 30.04.1999（1999 - 04 - 30）	1-8
A	JP 2002-208573 A（日立化成工業株式会社）26.07.2002（2002 - 07 - 26）	1-8
A	JP 2012-504871 A（アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド） 23.02.2012（2012 - 02 - 23）	1-8
A	WO 2010/113744 A1（東レ株式会社）07.10.2010（2010 - 10 - 07）	1-8

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
19.07.2024

国際調査報告の発送日
30.07.2024

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）

小▲高▼ 孔頌 50 1982

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

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/JP2024/020238

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/021038	A1	01.02.2018	US	2019/0136161	A1	
				段落[0190]-[0211], [0294]-[0309]			
				KR	10-2019-0015412	A	
				TW	201809249	A	

JP	11-121442	A	30.04.1999	US	5965465	A	
				TW	394992	B	
				KR	10-1999-0029281	A	

JP	2002-208573	A	26.07.2002	(ファミリーなし)			

JP	2012-504871	A	23.02.2012	US	2010/0112728	A1	
				WO	2010/039936	A2	
				KR	10-2011-0063845	A	
				CN	102217042	A	

WO	2010/113744	A1	07.10.2010	US	2012/0031872	A1	
				EP	2415849	A1	
				CN	102369258	A	
				KR	10-2012-0003874	A	
