(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6月13日(13.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/122103 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/028410

(22) 国際出願日： 2023年8月3日(03.08.2023)

(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 2022-196435 2022年12月8日(08.12.2022) JP

(71) 出願人：ラサ工業株式会社(**RASA INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]；〒1010021 東京都千代田区外神田一丁目１８番１３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：長尾 將 (**NAGAO Sho**)；〒1010021 東京都千代田区外神田一丁目１８番１３号 ラサ工業株式会社内 Tokyo (JP). 三井 孝雄 (**MITSUI Takao**)；〒1010021 東京都千代田区外神田一丁目１８番１３号 ラサ工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：沖中 仁 (**OKINAKA Jin**)；〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀１丁目５番１１号 ＫＤＸ土佐堀ビル１０階 スリーウェル国際特許事務所 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, 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,

(54) **Title:** ETCHING SOLUTION COMPOSITION

(54) 発明の名称： エッチング液組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides an etching solution composition which is capable of achieving a good balance between a high etching selectivity with respect to silicon nitride and suppression of silica deposition on a silicon oxide surface. Provided is an inorganic-acid-based etching solution composition for selectively etching silicon nitride from a semiconductor containing silicon nitride and silicon oxide, said etching solution composition comprising an etching inhibitor that inhibits etching of silicon oxide and a deposition inhibitor that inhibits deposition of silica on a silicon oxide surface, wherein the etching inhibitor includes a first etching inhibitor that includes, in the molecular structure thereof, not more than three alkoxy groups, hydroxyl groups, and/or functional groups that are a hydroxyl group precursor, and a second etching inhibitor that includes, in the molecular structure thereof, not less than four alkoxy groups, hydroxyl groups, and/or functional groups that are a hydroxyl group precursor.

(57) 要約：窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性と、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制とを両立できるエッチング液組成物を提供する。 窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするための無機酸ベースのエッチング液組成物であって、酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤と、酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制する析出抑制剤とを含有し、前記エッチング抑制剤は、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤と、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤とを含むエッチング液組成物。

WO 2024/122103 A1

［続葉有］

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 ： エッチング液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするための無機酸ベースのエッチング液組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体回路の高集積化・高容量化に伴い、より高精細なエッチング技術が求められている。例えば、３次元構造を有するＮＡＮＤ型フラッシュメモリ（３Ｄ　ＮＡＮＤ）の製造においては、窒化ケイ素膜と酸化ケイ素膜とを交互に積層し、これをエッチング液に浸漬するエッチング処理が行われるが、この際、窒化ケイ素膜のみを精密に除去することが求められる。そこで、エッチング処理において、高度なエッチング選択性を実現することを目指して、これまで様々なエッチング液（組成物）が開発されてきた。

[0003] 例えば、特許文献１に記載されているエッチング液組成物は、３次元半導体の製造過程で用いられるものであり、シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを配合した組成物である。特許文献１によれば、このようなエッチング液組成物を用いることで、酸化ケイ素膜のエッチングが抑制され、窒化ケイ素膜のエッチング選択性が向上するとされている（特許文献１の明細書第００１３段落を参照）。

[0004] また、他の技術として、特許文献２に記載されているように、水と、リン酸と、ヒドロキシル基含有溶媒とを配合したエッチング液組成物がある。特許文献２によれば、ヒドロキシル基含有溶媒として、ポリオール、グリコール、一価アルコール等が例示され、これらの成分が酸化ケイ素膜を保護するように機能するため、窒化ケイ素膜が優先的且つ選択的にエッチングされるとされている（特許文献２の明細書第００２５段落を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－９６１６０号公報

特許文献2：特開２０１８－２０７１０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、窒化ケイ素をリン酸及び水を含むエッチング液組成物でエッチングすると、液中にリン酸アンモニウム［$(NH_4)_3PO_4$］及びケイ酸［$SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$が生成するが、液中のケイ酸濃度が高くなると、これらが脱水縮合してシリカ［SiO_x］となり、酸化ケイ素の表面に析出し易くなる。このような析出は、半導体製品において、短絡や配線不良等の不具合の原因となり得るため、できるだけ排除しなければならない。

[0007] また、窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするためには、窒化ケイ素に対するエッチングレートを高めるとともに、酸化ケイ素に対するエッチングレートを低く抑える必要があるが、酸化ケイ素は水によってもエッチングされるため、水性のエッチング液組成物を使用する場合は、酸化ケイ素に対するエッチング抑制対策を検討する必要がある。

[0008] 上記の点に関し、特許文献１には「酸化ケイ素膜のエッチングが抑制され、窒化ケイ素膜のエッチング選択性が向上する」と記載されているものの、効果発現のメカニズムの詳細は不明とされている（同文献の第００１３段落を参照）。また、特許文献１のエッチング液組成物には、元々ケイ酸が含まれているため、窒化ケイ素をエッチングすると液中のケイ酸濃度が高まり、酸化ケイ素の表面にシリカとして析出し易くなると考えられる。

[0009] 特許文献２のエッチング液組成物は、ヒドロキシル基含有溶媒によって酸化ケイ素膜を保護するとされているが、そもそも窒化ケイ素のエッチング選択性が十分に高いとは言えず、図示されているデータによれば、最も高いものでも窒化ケイ素と酸化ケイ素との選択比は１３７に留まる（同文献の図２、図４、図６を参照）。また、特許文献２において、エッチング液組成物に含まれる水は、溶媒、残留物の除去、粘度改質剤、希釈液として機能するも

のとして認識されているが（同文献の第００２１段落を参照）、水が酸化ケイ素をエッチングする影響については、何ら認識ないし考慮されていない。

[0010] 従って、従来のエッチング液組成物では、選択比を高めつつ、酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制することは容易ではなく、未だに改善の余地が残されている。

[0011] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性と、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制とを両立できるエッチング液組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するための本発明に係るエッチング液組成物の特徴構成は、

窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするための無機酸ベースのエッチング液組成物であって、

酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤と、

酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制する析出抑制剤と

を含有し、

前記エッチング抑制剤は、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤と、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤とを含むことにある。

[0013] 本構成のエッチング液組成物によれば、酸化ケイ素が水によってエッチングされることをエッチング抑制剤により抑制しつつ、窒化ケイ素は主に無機酸によってエッチングされるので、窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体において、窒化ケイ素に対するエッチング選択性を向上させることができる。ここで、窒化ケイ素がエッチングされていない状態では液中のＳｉの濃度が低いため、酸化ケイ素に対するエッチング速度が大きくなることが懸念されるが、エッチング抑制剤として、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング

抑制剤と、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤とを含むものを使用することで、酸化ケイ素に対するエッチングが持続的に抑えられ、液中のＳｉの濃度に左右されずに、窒化ケイ素に対するエッチング選択性を長期に亘って維持することができる。また、析出抑制剤により酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制できるので、半導体製品に短絡や配線不良等の不具合が発生することを防止することができる。

[0014] 本発明に係るエッチング液組成物において、

前記第一のエッチング抑制剤は、アミノ基を有するシラン化合物であることが好ましい。

[0015] 本構成のエッチング液組成物によれば、第一のエッチング抑制剤としてアミノ基を有するシラン化合物を選択することにより、エッチング抑制剤による酸化ケイ素のエッチング抑制効果と、析出抑制剤による酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果とを両立させて、窒化ケイ素に対するエッチング選択性を向上させることができる。

[0016] 本発明に係るエッチング液組成物において、

前記第一のエッチング抑制剤は、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、及びＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びにこれらのアルコキシシランの加水分解物からなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0017] 本構成のエッチング液組成物によれば、第一のエッチング抑制剤として好適な化合物を含むため、エッチング抑制剤による酸化ケイ素のエッチング抑制効果と、析出抑制剤による酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果とを両立させて、窒化ケイ素に対するエッチング選択性をより向上させることができる。

[0018] 本発明に係るエッチング液組成物において、

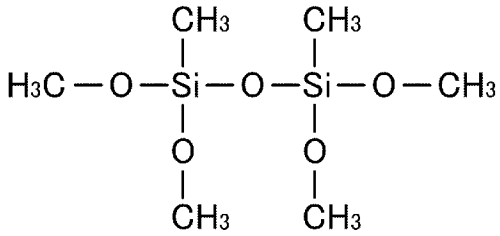
前記第二のエッチング抑制剤は、アルキル基、アミノ基、及びハロゲン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有するシラン化合物であることが好ましい。

[0019] 本構成のエッチング液組成物によれば、第二のエッチング抑制剤としてアルキル基、アミノ基、及びハロゲン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有するシラン化合物を選択することにより、エッチング抑制剤による酸化ケイ素のエッチング抑制効果と、析出抑制剤による酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果とを両立させて、窒化ケイ素に対するエッチング選択性を向上させることができる。

[0020] 本発明に係るエッチング液組成物において、

前記第二のエッチング抑制剤は、以下の化学構造式（１）：

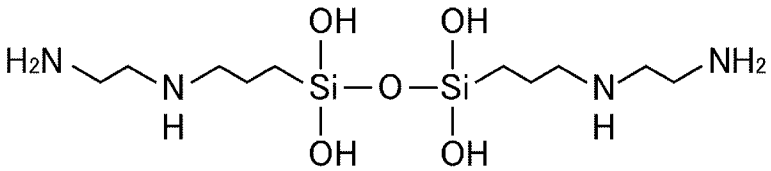
[0021] [化1]



・・・(1)

に示す１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、以下の化学構造式（２）：

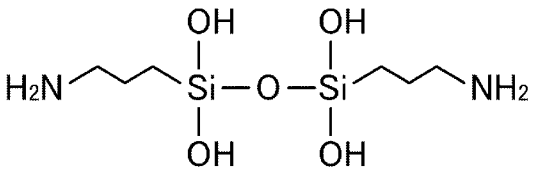
[0022] [化2]



・・・(2)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（３）：

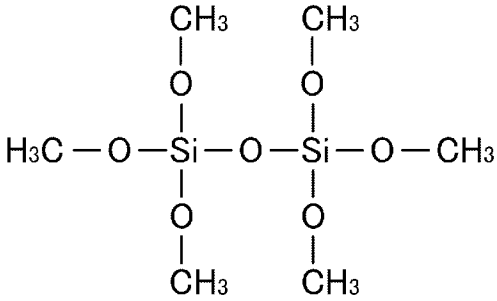
[0023] [化3]



・・・(3)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（４）：

[0024] [化4]



・・・(4)

に示すヘキサメトキシジシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、四塩化ケイ素、及びヘキサクロロジシランからなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0025] 本構成のエッチング液組成物によれば、第二のエッチング抑制剤として好適な化合物を含むため、エッチング抑制剤による酸化ケイ素のエッチング抑制効果と、析出抑制剤による酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果とを両立させて、窒化ケイ素に対するエッチング選択性をより向上させることができる。

[0026] 本発明に係るエッチング液組成物において、

前記析出抑制剤は、ヒドラジド類を含むことが好ましい。

[0027] 本構成のエッチング液組成物によれば、析出抑制剤としてヒドラジド類を選択することにより、優れた酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果が得られる。

[0028] 本発明に係るエッチング液組成物において、

前記ヒドラジド類は、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、コハク酸２，２ジメチルヒドラジド、及びアゼライン酸ジヒドラジドからなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0029] 本構成のエッチング液組成物によれば、析出抑制剤として好適な化合物を含むため、より優れた酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制効果が得られる。

[0030] 本発明に係るエッチング液組成物において、

未使用の状態において、液中に窒化ケイ素由来のＳｉが含まれないことが好ましい。

[0031] 本構成のエッチング液組成物によれば、未使用の状態において、液中に窒化ケイ素由来のＳｉが含まれないもの、すなわち新品のエッチング液組成物を使用することで、長期に亘って窒化ケイ素に対するエッチング選択性を維持することができる。

[0032] 本発明に係るエッチング液組成物において、

液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が、少なくとも３０００ｐｐｍとなるまで繰り返し使用可能であることが好ましい。

[0033] 本構成のエッチング液組成物によれば、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が、少なくとも３０００ｐｐｍとなるまで使用可能であるので、液の寿命が従来のエッチング液（リン酸）に比べて大幅に延びることになり、さらに少ない使用量でエッチング処理量が増加するため、大変経済的であるとともに、環境性能にも優れている。また、エッチング液組成物中に含まれるエッチング抑制剤によって酸化ケイ素膜のエッチングが抑制されるので、結果として窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性を達成することができる。さらに、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出を抑制しながら、選択比［R_1／R_2］を大きく向上させることができる。

[0034] 本発明に係るエッチング液組成物において、

窒化ケイ素のエッチングレート［R_1］と酸化ケイ素のエッチングレート［R_2］との比率である選択比［R_1／R_2］が、前記無機酸のみからなるエッチング液の選択比に対して、５．３倍以上に設定されていることが好ましい。

[0035] 本構成のエッチング液組成物によれば、選択比［R_1／R_2］を無機酸のみからなるエッチング液の選択比に対して、５．３倍以上に設定することで、窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性と、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制とを両立しながら、短時間でエッチング処理を行うことができる。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明に係るエッチング液組成物の実施形態について説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されることは意図しない。

[0037] 〔エッチング液組成物〕

本発明に係るエッチング液組成物は、窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするために使用される。以下、エッチング液組成物に含まれる各成分について説明する。

[0038] ＜無機酸＞

本発明に係るエッチング液組成物は、無機酸をベースとする。無機酸としては、リン酸、硫酸、硝酸、塩酸、及びこれらの無機酸の混酸等が挙げられる。これら無機酸のうち、リン酸が好ましい。リン酸は、希釈して使用する場合は水溶液の形態とされ、その濃度は５０～１００重量％（ｗｔ％）が好ましく、７０～９５重量％がより好ましく、８５～９５重量％がさらに好ましい。なお、リン酸は、エッチング液組成物の使用時に上記の濃度に調整されていればよく、例えば、低濃度のリン酸水溶液を含む原液を使用時又は使用前に濃縮したり、濃度が１００重量％を超えるリン酸（強リン酸）を含む原液を使用時又は使用前に水で希釈したり、或いは無水リン酸（P_2O_5）を使用時又は使用前に水に溶解させることで、上記の適切な濃度に調整することができる。

[0039] ＜エッチング抑制剤＞

本発明に係るエッチング液組成物は、酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤を含む。エッチング抑制剤は、化学構造が異なる複数種のエッチング抑制剤を含む。本実施形態では、エッチング抑制剤として、第一のエッチング抑制剤、及び第二のエッチング抑制剤を含むものとする。第一のエッチング抑制剤は、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する化合物であり、好ましくはアミノ基を有するシラン化合物である。第二のエッチング抑制剤は、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する化合物であり、好ましくはアルキル基、アミノ基、及びハロゲ

ン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有するシラン化合物である。水酸基を有する化合物については、液中で最終的に水酸基を有するように変化できる化合物であればよい。

[0040] ［第一のエッチング抑制剤］

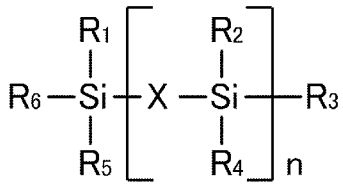
第一のエッチング抑制剤としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、ビニルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－４－アミノブチルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－５－アミノペンチルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－６－アミノヘキシルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、並びに上記の各アミノシランの塩酸塩、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、及び３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、並びに上記の各アルコキシシランの加水分解物等が挙げられる。これらの第一のエッチング抑制剤のうち、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－

アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、及びＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びにこれらのアルコキシシランの加水分解物が好ましい。上記の第一のエッチング抑制剤は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0041] ［第二のエッチング抑制剤］

第二のエッチング抑制剤は、一般に、以下の式（Ｉ）に示す化学構造を有する。

[0042] [化5]



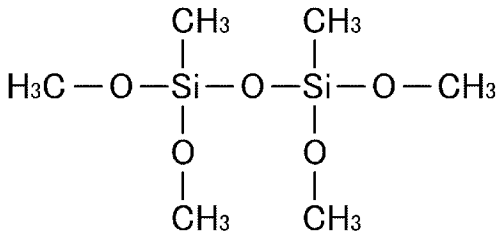
・・・(I)

ここで、式（Ｉ）中のＲ$_1$～Ｒ$_6$は置換基であり、これら置換基のうち少なくとも４個がアルコキシ基、水酸基、及び塩素からなる群から選択される少なくとも一種の特定の置換基であり、当該特定の置換基以外の置換基は、アルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、エチレンジアミン基、並びにこれらの置換基の誘導体又は複合基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基である。式（Ｉ）中のＸは、「Ｏ」（酸素原子）又は「－」（単結合）である。式（Ｉ）中のｎは、０～３の整数である。このように、第二のエッチング抑制剤は、アルコキシ基を有する化合物（シロキサン化合物又はジシラン化合物、以下同様）、及び水酸基を有する化合物の他、塩素を有する化合物を用いることもできる。なお、アルコキシ基を有する化合物、及び塩素を有する化合物は、加水分解されることで最終的に水酸基を有する化合物となる。

[0043] 第二のエッチング抑制剤の具体例としては、以下の化学構造式（１）：

[0044]

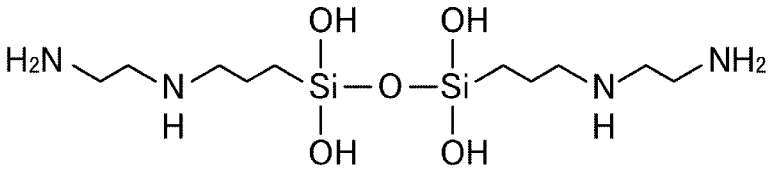
[化6]



・・・(1)

に示す１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、以下の化学構造式（２）：

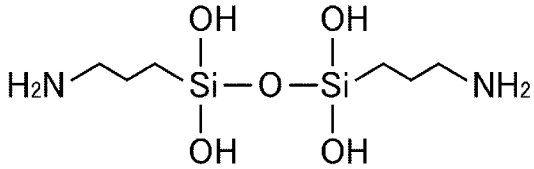
[0045] [化7]



・・・(2)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（３）：

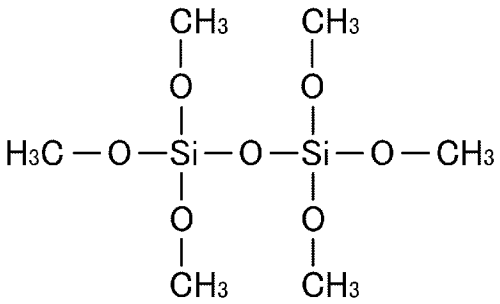
[0046] [化8]



・・・(3)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（４）：

[0047] [化9]



・・・(4)

に示すヘキサメトキシジシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサブトキシジシラン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサブトキシジシロキサン、１，３－ジメチルテトラエトキシジシロキサン、１，３－ジメチルテトラブトキシジシロキサ

ン、１，３－ジエチルテトラメトキシジシロキサン、１，３－ジエチルテトラエトキシジシロキサン、１，３－ジエチルテトラブトキシジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメトキシジシロキサン、１，３－ジビニルテトラエトキシジシロキサン、１，３－ジビニルテトラブトキシジシロキサン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメトキシジシロキサン、四塩化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、ヘキサクロロジシロキサン、１，３－ジメチルテトラクロロジシロキサン、１，３－ジエチルテトラクロロジシロキサン、及び１，３－ジブチルテトラクロロジシロキサン等が挙げられる。ちなみに市販されているシロキサン化合物としては、信越化学工業株式会社製のシランカップリング剤「Ｘ－１２－１０９８」、「Ｘ－１２－１１３５」、「ＫＢＰ－６４」、及び「ＫＢＰ－９０」等がある。上記の第二のエッチング抑制剤は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0048] ［エッチング抑制剤の含有量］

エッチング液組成物中のエッチング抑制剤の含有量は、第一のエッチング抑制剤の含有量については、０．５～２０重量％が好ましく、１～２０重量％がより好ましく、１～６重量％がさらに好ましい。第二のエッチング抑制剤の含有量については、０．０１～５重量％が好ましく、０．０１～１重量％がより好ましく、０．０９～０．６重量％がさらに好ましい。

[0049] ＜析出抑制剤＞

本発明に係るエッチング液組成物は、酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制する析出抑制剤を含む。析出抑制剤としては、ヒドラジン化合物、ピラゾール類、トリアゾール類、ヒドラジド類、イミダゾール骨格を有する化合物、ピロリジン骨格を有する化合物、ピペリジン骨格を有する化合物、モルホリン骨格を有する化合物、ピリジン骨格を有する化合物、ホスホン酸化合物、第４級アンモニウム骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、プリン骨格を有する化合物、及び尿素の骨格を有する化合物等が挙げられ、ヒドラジド類が好ましく使用される。上記の化合物及び類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。異なる二

種以上の析出抑制剤を用いると、エッチング処理における性能面だけでなく、液の長寿命化やコスト低減等の点においても、非常に有用なものとなり得る。エッチング液組成物中の析出抑制剤の含有量は、０．１～１重量％が好ましく、０．３～０．４重量％がより好ましい。

[0050] ［ヒドラジン化合物］

ヒドラジン化合物としては、ヒドラジン、ブチルヒドラジン、イソプロピルヒドラジン、ベンジルヒドラジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルヒドラジン、１，２－ジアセチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、Ｎ，Ｎ－ジカルバモイルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、モノ塩酸ヒドラジン、ジ塩酸ヒドラジン、ブチルヒドラジン塩酸塩、炭酸ヒドラジン、及びモノ臭化水素酸ヒドラジン等が挙げられる。上記のヒドラジン化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0051] ［ピラゾール類］

ピラゾール類としては、３，５－ジメチルピラゾール、及び３－メチル－５ピラゾン等が挙げられる。上記のピラゾール類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0052] ［トリアゾール類］

トリアゾール類としては、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、及び３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール等が挙げられる。上記のトリアゾール類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0053] ［ヒドラジド類］

ヒドラジド類としては、プロピオン酸ヒドラジド、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸ヒドラジド、ベンズヒドラジド、カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク

酸ジヒドラジド、コハク酸２，２ジメチルヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、２，６－ナフトエ酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸トリヒドラジド、ニトリロ三酢酸トリヒドラジド、１，３，５－シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、及び１，４，５，８－ナフトエ酸テトラヒドラジド等が挙げられる。これらのヒドラジド類のうち、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、コハク酸２，２ジメチルヒドラジド、及びアゼライン酸ジヒドラジドが好ましい。上記のヒドラジド類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0054] ［イミダゾール骨格を有する化合物］

イミダゾール骨格を有する化合物としては、イミダゾール、イミダゾールカルボン酸、イミド尿素、ジアゾリジニル尿素、３－（２－オキソイミダゾリジン－１－イル）安息香酸、及びイミダゾール塩酸塩等の化合物、並びに１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド、１，３－ジメチルイミダゾリウムメチル硫酸塩、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム酢酸塩、１－エチル－３－オクチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、１，３－ジメチルイミダゾリウムジメチルリン酸塩、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸、及び１－エチル－３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸等のイミダゾリウム塩類等が挙げられる。上記のイミダゾール骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0055] ［ピロリジン骨格を有する化合物］

ピロリジン骨格を有する化合物としては、ピロリジン、２－ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、ピログルタミン酸、及びピラセタム等の化合物、並びに１－エチル－１－メチルピロリジニウムクロリド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムクロリド、１－エチル－１－メチルピロリジニウム酢酸塩、１－エチル－１－メチルピロリジニウムテトラフルオロホウ酸、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラフルオロホウ酸、１－エチル－１－メチルピロリジニウムヘキサフルオロリン酸、及び１－ブチル－１－メチルピロリジニウムヘキサフルオロリン酸等のピロリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピロリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0056] ［ピペリジン骨格を有する化合物］

ピペリジン骨格を有する化合物としては、ピペリジン、ピペリジン－４－カルボン酸エチル、ピペリジン－２－イル酢酸、及びピペリジン－４－カルボン酸メチルアミド等の化合物、並びに（ピペリジニウム－１－イルメチル）トリフルオロボラート、１－ブチル－１－メチルピペリジニウムブロマイド、及び１－ブチル－１－メチルピペリジニウムビスイミド等のピペリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピペリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0057] ［モルホリン骨格を有する化合物］

モルホリン骨格を有する化合物としては、モルホリン、モルホリン－２－イルメタノール、モルホリン－３－オン、モルホリン－４－カルボチオ酸アミド、モルホリン－４－イル酢酸、及びモルホリン－４－イル酢酸エチル等の化合物、並びに４－エチル－４－メチルモルホリニウムブロマイド、及び４－（２－エトキシエチル）－４－メチルモルホリニウムビスイミド等のモルホニウム塩類等が挙げられる。上記のモルホリン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0058] ［ピリジン骨格を有する化合物］

ピリジン骨格を有する化合物としては、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン、ビピリジン、２，６－ルチジン、及びｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウム等の化合物、並びに１－ブチル－３－メチルピリジウムクロライド、１－ブチルピリジウムテトラフルオロホウ酸、及び１－ブチル－ピリジウムヘキサフルオロリン酸等のピリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0059] ［ホスホン酸化合物］

ホスホン酸化合物としては、ホスホン酸、ホスホン酸ジフェニル、ホスホン酸ブチル、ホスホン酸ジペンチル、及びリン酸アンモニウム等の化合物、並びにテトラブチルホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、テトラブチルホスホニウムビスイミド、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩類等が挙げられる。上記のホスホン酸化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0060] ［第４級アンモニウム骨格を有する化合物］

第４級アンモニウム骨格を有する化合物としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸、及び酢酸コリン等が挙げられる。上記の第４級アンモニウム骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0061] ［ピリミジン骨格を有する化合物］

ピリミジン骨格を有する化合物としては、チミン、シトシン、ウラシル、並びに上記の各化合物のヌクレオシド類、リボヌクレオシド類、及びデオキシリボヌクレオシド類等が挙げられる。上記のピリミジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0062] ［プリン骨格を有する化合物］

プリン骨格を有する化合物としては、プリン、アデニン、グアニン、尿酸、カフェイン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオフィリン、テオブロミン、イソグアニン、並びに上記の各化合物のヌクレオシド類、リボヌクレオチド類、及びデオキシリボヌクレオチド類等が挙げられる。上記のプリン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0063] ［尿素の骨格を有する化合物］

尿素の骨格を有する化合物としては、尿素、ヒドロキシ尿素、Ｎ，Ｎ－ジエチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ－ジブチルチオ尿素、ビウレア、ビウレット、Ｎ－アミジノチオ尿素等が挙げられる。上記の尿素の骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0064] 〔エッチング液組成物の調製〕

本発明に係るエッチング液組成物は、ベースとなる無機酸に、エッチング抑制剤及び析出抑制剤を添加することにより調製される。ここで、エッチング抑制剤及び析出抑制剤は、無機酸に直接添加することができるが、エッチング抑制剤及び析出抑制剤を溶媒に溶解又は懸濁させた状態で無機酸に添加してもよい。無機酸へのエッチング抑制剤及び析出抑制剤の添加は、常温で行ってもよいし、液を加温しながら行ってもよい。

[0065] ＜溶媒＞

エッチング抑制剤及び析出抑制剤を溶解又は懸濁させる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、２，２，２－トリフルオロエタノール等のアルコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル（ＣＰＭＥ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカー

ボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、４－フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、γ－ラクトン等のエステル、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、３－メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）等のアミド、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ヘキサメチルリン酸トリアミド（ＨＭＰＡ）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレア（ＴＭＵ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチルプロピレンウレア（ＤＭＰＵ）等のウレア、並びにイミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピペリジニウム塩、ピリジニウム塩、モルホニウム塩、ホスホニウム塩、第４級アンモニウム塩、スルホニウム塩等のイオン液体等が挙げられる。イオン液体については、カチオンは、イミダゾリウム骨格、ピロリジニウム骨格、ピペリジニウム骨格、モルホニウム骨格、ピリジニウム骨格、第４級ホスホニウム骨格、第４級アンモニウム骨格、及びスルホニウム骨格等が挙げられ、アニオンは、Br^-、BF_4^-、PF_6^-、$(CN)_2N^-$、Cl^-、I^-、$(CF_3SO_2)N^-$、$(F_2SO_2)N^-$、CH_3COO^-、HSO_4^-、$(CH_3)_2PO_4^-$、CF_3COO^-、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、及びSCN^-等が挙げられる。上記の溶媒は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0066] ＜界面活性剤＞

溶媒にエッチング抑制剤及び析出抑制剤を溶解又は懸濁させる場合、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤の何れについても使用可能であり、また、これらの界面活性剤を組み合わせて使用することも可能である。

[0067] 本発明に係るエッチング液組成物は、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度

が、所定濃度範囲で又は所定濃度に至るまで使用可能であることに大きな特徴がある。従来のエッチング液（リン酸）は、使用時間又は使用回数が増加するに連れて、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が増加し、当該Ｓｉの濃度がある程度高くなると、シリカの析出が発生することにより、疲労液として廃棄するか、疲労液を回収して再生する工程が必要となっていた。ところが、本発明に係るエッチング液組成物は、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が増加しても、シリカの析出を抑えることが可能である。その結果、液の寿命が従来のエッチング液（リン酸）に比べて大幅に延びることになり、しかも少ない使用量でエッチング処理量が増加するため、大変経済的であるとともに、環境性能にも優れている。また、エッチング液組成物中に含まれるエッチング抑制剤によって酸化ケイ素膜のエッチングが抑制されるので、結果として窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性を達成することができる。

[0068] ここで、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度（所定濃度）について説明する。上述のとおり、本発明に係るエッチング液組成物は、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が、所定濃度範囲で使用可能（すなわち、窒化ケイ素がエッチングされることによって上昇するＳｉの濃度が従来よりも著しく高い濃度に至っても使用可能）であるが、エッチング液組成物中のＳｉ成分は、シランカップリング剤等に由来するものも含まれる。しかしながら、シランカップリング剤等は、エッチング液中では任意の高温化においても安定的な構造を保っており、シランカップリング剤等に由来するＳｉ成分がシリカとして析出することなどによるエッチング液組成物の性能低下に関与するものではない。また、窒化ケイ素膜由来のＳｉ成分は、エッチング液中ではケイ酸［$SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$の状態で存在している。この場合、上記の所定濃度として、窒化ケイ素由来のＳｉ濃度が、少なくとも３０００ｐｐｍとなるまで（例えば、０～３０００ｐｐｍの任意の濃度において）、高選択なエッチングが可能となる。なお、本明細書では、エッチング液中の窒化ケイ素由来のＳｉ濃度の単位（ｐｐｍ）は、重量基準の単位（ｍｇ／ｋｇ）とする。

[0069] 以上のように調製された本発明に係るエッチング液組成物は、窒化ケイ素のエッチングレート［R_1］と酸化ケイ素のエッチングレート［R_2］との比率である選択比［R_1／R_2］が、無機酸のみからなるエッチング液の選択比に対して、５．３倍以上となり、窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性を有するものとなり得る。このような高い選択比［R_1／R_2］を有するエッチング液組成物であれば、窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性と、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出抑制とを両立しながら、短時間でエッチング処理を行うことが可能となる。なお、無機酸のみからなるエッチング液の選択比に対する本発明のエッチング液組成物の選択比［R_1／R_2］の倍率は、９倍以上となることが好ましく、１８倍以上となることがより好ましい。このような無機酸のみからなるエッチング液に対して高い選択比［R_1／R_2］を備えたエッチング液組成物を用いてエッチング処理を行えば、半導体製品に短絡や配線不良等の不具合が発生することを防止することができ、半導体製品の工業的生産（プロセス）を行う上で非常に大きなメリットがある。

実施例

[0070] 本発明に係るエッチング液組成物の実施例について説明する。この実施例では、エッチング液組成物の性能を確認するため、３Ｄ　ＮＡＮＤの製造工程の一部を想定したエッチング試験を行った。

[0071] ＜エッチング液組成物の調製＞

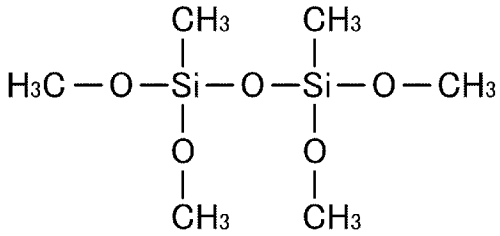
本発明に係るリン酸をベースとするエッチング液組成物として、エッチング抑制剤として第一のエッチング抑制剤及び第二のエッチング抑制剤と、析出抑制剤とを含有する実施例１～３４に係る各エッチング液組成物を調製した。また比較のため、エッチング抑制剤として第一のエッチング抑制剤のみと、析出抑制剤とを含有する比較例１～６、及び１４～１６に係る各エッチング液組成物、並びにエッチング抑制剤として第二のエッチング抑制剤のみと、析出抑制剤とを含有する比較例７～１３、及び１７～１９に係る各エッチング液組成物を調製した。さらに参考のため、エッチング抑制剤及び析出抑制剤の何れも含有しない参考例１に係るエッチング液（リン酸）を調製し

た。以下、各エッチング液組成物又はエッチング液の調製方法について説明する。

[0072] 〔実施例１〕

ベースとなる無機酸として濃度８５ｗｔ％に調整したリン酸水溶液（ラサ工業株式会社製、以降「８５％リン酸」等と称する。）を使用し、これを濃縮して８７％リン酸とした。この８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を３．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として以下の化学構造式（１）を有する１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン（フルオロケム社（Ｆｌｕｏｒｏｃｈｅｍ Ｌｔｄ．）製）を０．２０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１のエッチング液組成物とした。

[0073] [化10]



・・・(1)

[0074] 〔実施例２〕

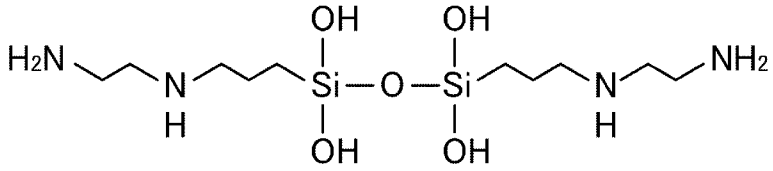
実施例１のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２のエッチング液組成物とした。なお、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度は、後述の「窒化ケイ素由来のＳｉ濃度測定方法」により測定した（以降の実施例、及び比較例においても同様である。）。

[0075] 〔実施例３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を３．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として以下の化学構造式（２）を

有するシロキサン化合物を０．０９ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例３のエッチング液組成物とした。

[0076] [化11]



・・・(2)

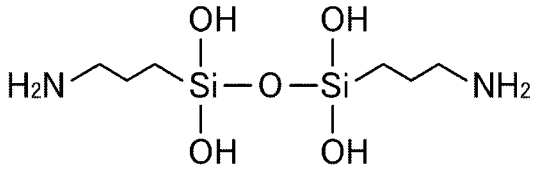
[0077] 〔実施例４〕

実施例３のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例４のエッチング液組成物とした。

[0078] 〔実施例５〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として以下の化学構造式（３）を有するシロキサン化合物を０．６０ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例５のエッチング液組成物とした。

[0079] [化12]



・・・(3)

[0080] 〔実施例６〕

実施例５のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例６のエッチング液組成物とした。

[0081] 〔実施例７〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤と

して３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（１）に示した１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン（フルオロケム社（Ｆｌｕｏｒｏｃｈｅｍ　Ｌｔｄ．）製）を０．２０ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例７のエッチング液組成物とした。

[0082] 〔実施例８〕

実施例７のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例８のエッチング液組成物とした。

[0083] 〔実施例９〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．０９ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例９のエッチング液組成物とした。

[0084] 〔実施例１０〕

実施例９のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例１０のエッチング液組成物とした。

[0085] 〔実施例１１〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．０９ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸２，２ジメチルヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１１のエッチング液組成物とした。

[0086] 〔実施例１２〕

実施例１１のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例１２のエッチング液組成物とした。

[0087] 〔実施例１３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤としてＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を３．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．１２ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１３のエッチング液組成物とした。

[0088] 〔実施例１４〕

実施例１３のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例１４のエッチング液組成物とした。

[0089] 〔実施例１５〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤としてＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を６．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．０９ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１５のエッチング液組成物とした。

[0090] 〔実施例１６〕

実施例１５のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例１６のエッチング液組成物とした。

[0091] 〔実施例１７〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤としてテトラメトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．０４ｗｔ％、析出抑制剤としてアゼライン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１７のエッチング液組成物とした。

[0092] 〔実施例１８〕

実施例１７のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例１８のエッチング液組成物とした。

[0093] 〔実施例１９〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤としてテトラエトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．２０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例１９のエッチング液組成物とした。

[0094] 〔実施例２０〕

実施例１９のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２０のエッチング液組成物とした。

[0095] 〔実施例２１〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤としてＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤とし

てテトラブトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例２１のエッチング液組成物とした。

[0096] 〔実施例２２〕

実施例２１のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２２のエッチング液組成物とした。

[0097] 〔実施例２３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として四塩化ケイ素（東京化成工業株式会社製）を０．１０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例２３のエッチング液組成物とした。

[0098] 〔実施例２４〕

実施例２３のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２４のエッチング液組成物とした。

[0099] 〔実施例２５〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤としてヘキサクロロジシラン（東京化成工業株式会社製）を０．０５ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例２５のエッチング液組成物とした。

[0100] 〔実施例２６〕

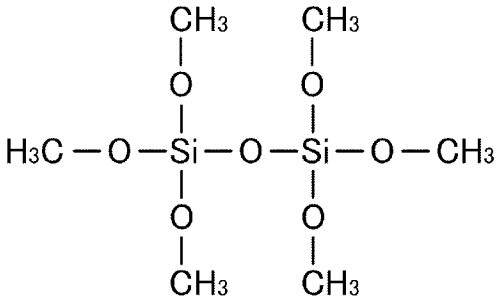
実施例２５のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ

、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２６のエッチング液組成物とした。

[0101] 〔実施例２７〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として以下の化学構造式（４）を有するヘキサメトキシジシロキサン（東京化成工業株式会社製）を０．０５ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例２７のエッチング液組成物とした。

[0102] [化13]



・・・(4)

〔実施例２８〕

実施例２７のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２００ｐｐｍに調整したものを実施例２８のエッチング液組成物とした。

[0103] 〔実施例２９〕

８５％リン酸（ラサ工業株式会社製）を希釈して８０％リン酸とした。この８０％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を１５．７０ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤としてテトラエトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．５０ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例２９のエッチング液組成物とした。

[0104] 〔実施例３０〕

実施例２９のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を２５００ｐｐｍに調整したものを実施例３０のエッチング液組成物とした。

[0105] 〔実施例３１〕

実施例２９と同様の手順で得た８０％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）の加水分解物を１５．４０ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤としてテトラエトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例３１のエッチング液組成物とした。

[0106] 〔実施例３２〕

実施例３１のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を３０００ｐｐｍに調整したものを実施例３２のエッチング液組成物とした。

[0107] 〔実施例３３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）の加水分解物を２．４０ｗｔ％、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．３０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを実施例３３のエッチング液組成物とした。

[0108] 〔実施例３４〕

実施例３３のエッチング液組成物に、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を４００ｐｐｍに調整したものを実施例３４のエッチング液組成物とした。

[0109] 〔比較例１〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１のエッチング液組成物とした。

[0110] 〔比較例２〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例２のエッチング液組成物とした。

[0111] 〔比較例３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を４．００ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸２，２ジメチルヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例３のエッチング液組成物とした。

[0112] 〔比較例４〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を１．００ｗｔ％及び３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を１．００ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例４のエッチング液組成物とした。

[0113] 〔比較例５〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤としてＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（

信越化学工業株式会社製）を３．００ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例５のエッチング液組成物とした。

[0114] 〔比較例６〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤としてＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を６．００ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例６のエッチング液組成物とした。

[0115] 〔比較例７〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（１）に示した１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン（フルオロケム社（Ｆｌｕｏｒｏｃｈｅｍ　Ｌｔｄ．）製）を０．２０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させた後、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を５０ｐｐｍに調整したものを比較例７のエッチング液組成物とした。

[0116] 〔比較例８〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．１５ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させた後、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を５０ｐｐｍに調整したものを比較例８のエッチング液組成物とした。

[0117] 〔比較例９〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（２）に示したシロキサン化合物を０．３０ｗｔ％、析出抑

制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例９のエッチング液組成物とした。

[0118] 〔比較例１０〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤としてテトラメトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．２０ｗｔ％、析出抑制剤としてアゼライン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１０のエッチング液組成物とした。

[0119] 〔比較例１１〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤としてテトラメトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させた後、所定量の窒化ケイ素を予め溶解させ、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度を５０ｐｐｍに調整したものを比較例１１のエッチング液組成物とした。

[0120] 〔比較例１２〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤としてテトラブトキシシラン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．５０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１２のエッチング液組成物とした。

[0121] 〔比較例１３〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、ヘキサメチルジシロキサン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を１．００ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．１０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１３のエッチング液組成物とした。なお、ヘキサメチルジシロキサンは、分子構造内に４個以上のアル

コキシ基及び／又は水酸基を有しないため、第二のエッチング抑制剤には該当しないが、比較例として取り扱うため、後述の表２では第二のエッチング抑制剤の欄に示した。

[0122] 〔比較例１４〕

実施例２９と同様の手順で得た８０％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）を１５．７０ｗｔ％、析出抑制剤としてコハク酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１４のエッチング液組成物とした。

[0123] 〔比較例１５〕

実施例２９と同様の手順で得た８０％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）の加水分解物を１５．４０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１５のエッチング液組成物とした。

[0124] 〔比較例１６〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第一のエッチング抑制剤として３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）の加水分解物を２．４０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１６のエッチング液組成物とした。

[0125] 〔比較例１７〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤として四塩化ケイ素（東京化成工業株式会社製）を０．３０ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．３０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１７のエッチング液組成物とした。

[0126] 〔比較例１８〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤としてヘキサクロロジシラン（東京化成工業株式会社製）を０．０５ｗｔ％、析出抑制剤としてアセトヒドラジドクロリド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１８のエッチング液組成物とした。

[0127] 〔比較例１９〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸に、第二のエッチング抑制剤として化学構造式（４）に示したヘキサメトキシジシロキサン（東京化成工業株式会社製）を０．０５ｗｔ％、析出抑制剤としてアジピン酸ジヒドラジド（富士フイルム和光純薬株式会社製）を０．４０ｗｔ％夫々添加し、液中に溶解させたものを比較例１９のエッチング液組成物とした。

[0128] 〔参考例１〕

実施例１と同様の手順で得た８７％リン酸を、そのまま参考例１のエッチング液とした。

[0129] ＜エッチング試験＞

次に、実施例１～３４、及び比較例１～１９に係るエッチング液組成物、並びに参考例１に係るエッチング液を用いて実施したエッチング試験における試験条件、及び測定方法等について説明する。

[0130] 〔試験条件〕

エッチング対象として、窒化ケイ素からなる試験片（窒化ケイ素膜）、及び酸化ケイ素からなる試験片（酸化ケイ素膜）を準備した。各試験片のサイズは、１．５ｃｍ×１．５ｃｍの正方形とした。エッチング処理時間（ｔ）は、窒化ケイ素膜については２０分とし、酸化ケイ素膜については６０分とした。エッチング処理温度は、１５８℃とした。

[0131] 〔窒化ケイ素由来のＳｉ濃度測定方法〕

エッチング液組成物のＳｉの濃度［Ｓｉ　１ａ］と、当該エッチング液組成物に窒化ケイ素が溶解した疲労液のＳｉの濃度［Ｓｉ　１ｂ］とを夫々測定し、以下の式（１）により窒化ケイ素由来のＳｉの濃度［Ｓｉ　１］を求

めた。

［Ｓｉ　１］　＝　［Ｓｉ　１ｂ］－［Ｓｉ　１ａ］　・・・（１）

ちなみに、エッチング液組成物のＳｉの濃度［Ｓｉ　１ａ］は、エッチング液組成物に含まれるエッチング抑制剤に由来するものである。なお、液中のＳｉ濃度の測定は、高分解能ＩＣＰ発光分光分析装置（製品名「ＰＳ３５２０」、株式会社日立ハイテクサイエンス社製）を使用し、ＩＣＰ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）により行った。

[0132] 〔エッチングレートの測定方法〕

エッチング処理前の窒化ケイ素膜の膜厚［T_{1a}］、エッチング処理後の窒化ケイ素膜の膜厚［T_{1b}］を夫々測定し、以下の式（２）から、窒化ケイ素のエッチングレート［R_1］を求めた。

［R_1］　＝　［T_{1a}］－［T_{1b}］　／　ｔ（２０分）　・・・（２）

同様に、エッチング処理前の酸化ケイ素膜の膜厚［T_{2a}］、エッチング処理後の酸化ケイ素膜の膜厚［T_{2b}］を夫々測定し、以下の式（３）から、酸化ケイ素のエッチングレート［R_2］を求めた。

［R_2］　＝　［T_{2a}］－［T_{2b}］　／　ｔ（６０分）　・・・（３）

そして、窒化ケイ素のエッチングレート［R_1］と酸化ケイ素のエッチングレート［R_2］との比率をとり、これを窒化ケイ素に対するエッチング選択性の指標である選択比［R_1／R_2］とした。なお、膜厚の測定には、光学干渉式膜厚モニター（製品名「Ａｖａ　Ｔｈｉｎｆｉｌｍ」、Ａｖａｎｔｅｓ社製、分解能１ｎｍ）を使用した。

[0133] 〔酸化ケイ素膜表面のシリカ析出評価〕

エッチング処理前の酸化ケイ素膜の膜厚［T_{2a}］と、エッチング処理後の酸化ケイ素膜の膜厚［T_{2b}］との差分（［T_{2a}］－［T_{2b}］）を求め、エッチング処理後の膜厚が増加している場合（上記差分がマイナスの値となっている場合）、酸化ケイ素の表面にシリカが析出していると判断できる。

[0134] 実施例１～３４に係る各エッチング液組成物の処方を以下の表１及び表２に、比較例１～１９に係る各エッチング液組成物の処方、及び参考例１に係

るエッチング液の処方を表３に示す。なお、第二のエッチング抑制剤の欄に記載している化学構造式（１）、化学構造式（２）、化学構造式（３）、及び化学構造式（４）は、先に示した１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、シロキサン化合物、又はヘキサメトキシジシロキサンである。表１～３には、各エッチング液組成物及びエッチング液を用いて行ったエッチング試験の結果もあわせて示す。

[0135] [表1]

	エッチング液組成物（wt%）				SiN由来のSi濃度（ppm）	SiNエッチングレート[R_1]（nm/min）	SiOエッチングレート[R_2]（nm/min）	選択比[R_1/R_2]	SiO膜厚差分（nm）
	無機酸	第一のエッチング抑制剤	第二のエッチング抑制剤	析出抑制剤					
実施例1	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（1） 0.20	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	2.97	0.008	371	0.5
実施例2	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（1） 0.20	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	200	3.48	0.000	∞	0
実施例3	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（2） 0.09	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	3.17	0.000	∞	0
実施例4	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（2） 0.09	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	200	3.33	0.000	∞	0
実施例5	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	化学構造式（3） 0.60	コハク酸ジヒドラジド 0.30	0	3.23	0.012	269	0.7
実施例6	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	化学構造式（3） 0.60	コハク酸ジヒドラジド 0.30	200	2.74	0.000	∞	0
実施例7	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（1） 0.20	コハク酸ジヒドラジド 0.30	0	3.56	0.008	445	0.5
実施例8	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（1） 0.20	コハク酸ジヒドラジド 0.30	200	3.11	0.000	∞	0
実施例9	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（2） 0.09	アセトヒドラジドクロリド 0.30	0	3.24	0.012	270	0.7
実施例10	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（2） 0.09	アセトヒドラジドクロリド 0.30	200	3.13	0.000	∞	0
実施例11	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（2） 0.09	コハク酸2,2ジメチルヒドラジド 0.30	0	3.40	0.007	486	0.4
実施例12	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	化学構造式（2） 0.09	コハク酸2,2ジメチルヒドラジド 0.30	200	3.29	0.000	∞	0
実施例13	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（2） 0.12	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	3.51	0.007	501	0.4
実施例14	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	化学構造式（2） 0.12	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	200	2.89	0.000	∞	0
実施例15	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 6.00	化学構造式（2） 0.09	アセトヒドラジドクロリド 0.30	0	3.58	0.025	143	1.5
実施例16	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 6.00	化学構造式（2） 0.09	アセトヒドラジドクロリド 0.30	200	3.18	0.000	∞	0
実施例17	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	テトラメトキシシラン 0.04	アゼライン酸ジヒドラジド 0.30	0	2.84	0.008	355	0.5
実施例18	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	テトラメトキシシラン 0.04	アゼライン酸ジヒドラジド 0.30	200	2.89	0.000	∞	0
実施例19	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	テトラエトキシシラン 0.20	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	3.17	0.010	317	0.6
実施例20	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	テトラエトキシシラン 0.20	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	200	2.85	0.000	∞	0
実施例21	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	テトラブトキシシラン 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	3.02	0.010	302	0.6
実施例22	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	テトラブトキシシラン 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	200	3.44	0.000	∞	0

[0136]

[表2]

	エッチング液組成物（wt%）				SiN由来のSi濃度（ppm）	SiNエッチングレート[R_1]（nm/min）	SiOエッチングレート[R_2]（nm/min）	選択比[R_1/R_2]	SiO膜厚差分（nm）
	無機酸	第一のエッチング抑制剤	第二のエッチング抑制剤	析出抑制剤					
実施例23	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	四塩化ケイ素 0.10	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	3.17	0.012	264	0.7
実施例24	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	四塩化ケイ素 0.10	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	200	3.08	0.000	∞	0
実施例25	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	ヘキサクロロジシラン 0.05	アセトヒドラジドクロリド 0.40	0	3.25	0.015	217	0.9
実施例26	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	ヘキサクロロジシラン 0.05	アセトヒドラジドクロリド 0.40	200	3.36	0.000	∞	0
実施例27	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	化学構造式（4） 0.05	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	2.98	0.008	373	0.5
実施例28	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	化学構造式（4） 0.05	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	200	3.14	0.000	∞	0
実施例29	リン酸 80	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 15.70	テトラエトキシシラン 0.50	コハク酸ジヒドラジド 0.30	0	2.94	0.000	∞	0
実施例30	リン酸 80	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 15.70	テトラエトキシシラン 0.50	コハク酸ジヒドラジド 0.30	2500	2.13	0.000	∞	0
実施例31	リン酸 80	3-アミノプロピルトリエトキシシラン加水分解物 15.40	テトラエトキシシラン 0.40	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	2.14	0.000	∞	0
実施例32	リン酸 80	3-アミノプロピルトリエトキシシラン加水分解物 15.40	テトラエトキシシラン 0.40	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	3000	1.85	0.000	∞	0
実施例33	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン加水分解物 2.40	化学構造式（2） 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	2.62	0.000	∞	0
実施例34	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン加水分解物 2.40	化学構造式（2） 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	400	2.43	0.000	∞	0

[0137]

[表3]

	エッチング液組成物（wt%）				SiN由来のSi濃度（ppm）	SiNエッチングレート[R_1]（nm/min）	SiOエッチングレート[R_2]（nm/min）	選択比[R_1/R_2]	SiO膜厚差分（nm）
	無機酸	第一のエッチング抑制剤	第二のエッチング抑制剤	析出抑制剤					
比較例1	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4.00	-	コハク酸ジヒドラジド 0.30	0	3.28	0.032	103	1.3
比較例2	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	-	アセトヒドラジドクロリド 0.30	0	3.18	0.025	127	1.5
比較例3	リン酸 87	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 4.00	-	コハク酸2,2ジメチルヒドラジド 0.30	0	3.59	0.037	97	1.3
比較例4	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 1.00 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 1.00	-	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	0	3.55	0.035	101	2.1
比較例5	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 3.00	-	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	3.56	0.033	108	2.0
比較例6	リン酸 87	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 6.00	-	アセトヒドラジドクロリド 0.30	0	3.82	0.072	53	4.3
比較例7	リン酸 87	-	化学構造式（1） 0.20	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	50	4.29	-0.008	-536	-0.5
比較例8	リン酸 87	-	化学構造式（2） 0.15	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	50	3.69	-0.028	-132	-1.7
比較例9	リン酸 87	-	化学構造式（2） 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	0	3.95	-0.035	-113	-2.1
比較例10	リン酸 87	-	テトラメトキシシラン 0.20	アゼライン酸ジヒドラジド 0.10	0	3.76	-0.010	-376	-0.6
比較例11	リン酸 87	-	テトラメトキシシラン 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	50	4.05	-0.010	-405	-0.6
比較例12	リン酸 87	-	テトラブトキシシラン 0.50	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	0	3.60	-0.020	-180	-1.2
比較例13	リン酸 87	-	ヘキサメチルジシロキサン 1.00	アジピン酸ジヒドラジド 0.10	0	4.40	0.177	25	10.6
比較例14	リン酸 80	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 15.70	-	コハク酸ジヒドラジド 0.30	0	3.00	0.023	130	1.4
比較例15	リン酸 80	3-アミノプロピルトリエトキシシラン 加水分解物 15.40	-	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	2.37	0.020	119	1.2
比較例16	リン酸 87	3-アミノプロピルトリメトキシシラン 加水分解物 2.40	-	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	2.86	0.022	130	1.3
比較例17	リン酸 87	-	四塩化ケイ素 0.30	アジピン酸ジヒドラジド 0.30	0	4.13	-0.020	-207	-1.2
比較例18	リン酸 87	-	ヘキサクロロジシラン 0.05	アセトヒドラジドクロリド 0.40	0	3.62	-0.008	-453	-0.5
比較例19	リン酸 87	-	化学構造式（4） 0.05	アジピン酸ジヒドラジド 0.40	0	3.94	-0.008	-493	-0.5
参考例1	リン酸 87	-	-	-	0	5.90	0.22	27	6.6

[0138] ＜考察＞

上記のエッチング試験の結果より、本発明に係るエッチング液組成物について、以下の新たな知見が得られた。

[0139] ［１］リン酸（無機酸）をベースとし、３－アミノプロピルトリメトキシシラン又はその加水分解物、３－アミノプロピルトリエトキシシラン又はその加水分解物、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、あるいはＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤）と、１，

３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、化学構造式（２）に示したシロキサン化合物、化学構造式（３）に示したシロキサン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、四塩化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、又はヘキサメトキシジシロキサン（分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤）と、ヒドラジド類として、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、コハク酸２，２ジメチルヒドラジド、又はアゼライン酸ジヒドラジド（析出抑制剤）とを含有する実施例１～３４に係るエッチング液組成物は、酸化ケイ素に対するエッチングレート［R_2］を低く抑えることができるため、結果として、窒化ケイ素膜に対するエッチング選択性が高まり、大きな選択比［R_1／R_2］を達成することができた。液中に窒化ケイ素由来のＳｉを含まない処方での比較では、選択比が最も低い実施例１５に係るエッチング液組成物（［R_1／R_2］＝１４３）であっても、リン酸（無機酸）のみからなる参考例１に係るエッチング液（［R_1／R_2］＝２７）に対して、選択比［R_1／R_2］が約５．３倍となる高い結果が得られた。そして、実施例１５に係るエッチング液組成物から液中の窒化ケイ素由来のＳｉ濃度を２００ｐｐｍに設定した実施例１６に係るエッチング液組成物では、選択比［R_1／R_2］の値は∞（無限大）となり、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出も確実に抑制されていた。この傾向は、実施例１５と実施例１６との関係以外の実施例であっても同様であった。

[0140] ［２］リン酸（無機酸）をベースとし、３－アミノプロピルトリメトキシシラン又はその加水分解物、３－アミノプロピルトリエトキシシラン又はその加水分解物、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、あるいはＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤）と、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、

又はコハク酸２，２ジメチルヒドラジド（析出抑制剤）とを含有するが、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤を含有しない比較例１～６、及び１４～１６に係るエッチング液組成物は、酸化ケイ素に対するエッチングレート［R_2］が大きくなるため、結果として、窒化ケイ素膜に対するエッチング選択性を高めることができず、選択比［R_1／R_2］は１３０以下であった。

[0141] ［３］リン酸（無機酸）をベースとし、１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、化学構造式（２）に示したシロキサン化合物、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシラン、四塩化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、又はヘキサメトキシジシロキサン（分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤）と、アジピン酸ジヒドラジド、又はアセトヒドラジドクロリド（析出抑制剤）とを含有するが、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤を含有しない比較例７～１２、及び１７～１９に係るエッチング液組成物は、酸化ケイ素に対するエッチングレート［R_2］がマイナスとなり、酸化ケイ素表面へのシリカの析出が確認された。なお、リン酸（無機酸）をベースとし、ヘキサメチルジシロキサンと、アジピン酸ジヒドラジド（析出抑制剤）とを含有する比較例１３に係るエッチング液組成物は、リン酸（無機酸）のみからなる参考例１に係るエッチング液と同程度の選択比（［R_1／R_2］＝２５）しか得られなかった。

[0142] ［４］以上の結果より、実施例１～３４に係るエッチング液組成物（本発明）は、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤と、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤と、ヒドラジド類を含む析出抑制剤とを同時に含有することにより、窒化ケイ素に対する高いエッチング選択性と、酸化ケ

イ素の表面へのシリカの析出抑制とを両立できることが明らかとなった。また、実施例３０及び３２によれば、本発明に係るエッチング液組成物は、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が２５００～３０００ｐｐｍに達した場合でも繰り返し使用可能であり、むしろ液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度がある程度にまで達した方が、酸化ケイ素の表面へのシリカの析出を抑制しながら、選択比［R_1／R_2］を大きく向上させることができることが判明した。なお、実施例として示していないが、本発明のエッチング液組成物は、実施例３０及び３２以外の組成であっても、液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が非常に高濃度（３０００ｐｐｍ程度）に達しても、繰り返し使用可能である。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明に係るエッチング液組成物は、特に、３次元構造を有するＮＡＮＤ型フラッシュメモリ（３Ｄ　ＮＡＮＤ）を工業的に生産する場面において有用なものであるが、従来の２次元構造を有するメモリを工業的に生産する場面においても利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 窒化ケイ素と酸化ケイ素とを含む半導体から窒化ケイ素を選択的にエッチングするための無機酸ベースのエッチング液組成物であって、

酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤と、

酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制する析出抑制剤とを含有し、

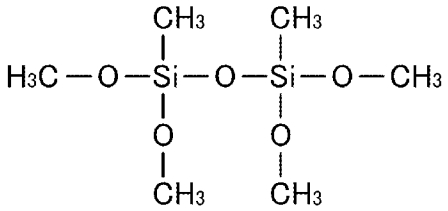
前記エッチング抑制剤は、分子構造内に３個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第一のエッチング抑制剤と、分子構造内に４個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有する第二のエッチング抑制剤とを含むエッチング液組成物。

[請求項2] 前記第一のエッチング抑制剤は、アミノ基を有するシラン化合物である請求項１に記載のエッチング液組成物。

[請求項3] 前記第一のエッチング抑制剤は、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、及びＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びにこれらのアルコキシシランの加水分解物からなる群から選択される少なくとも一種を含む請求項１に記載のエッチング液組成物。

[請求項4] 前記第二のエッチング抑制剤は、アルキル基、アミノ基、及びハロゲン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有するシラン化合物である請求項１に記載のエッチング液組成物。

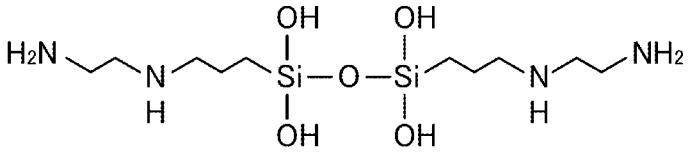
[請求項5] 前記第二のエッチング抑制剤は、以下の化学構造式（１）：



・・・(1)

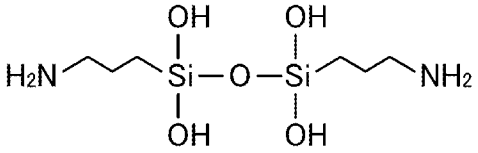
に示す１，３－ジメチルテトラメトキシジシロキサン、以下の化学構

造式（２）：



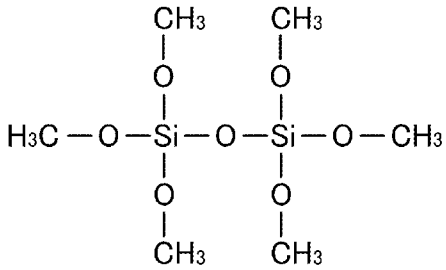
・・・(2)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（３）：



・・・(3)

に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（４）：



・・・(4)

に示すヘキサメトキシジシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、四塩化ケイ素、及びヘキサクロロジシランからなる群から選択される少なくとも一種を含む請求項１に記載のエッチング液組成物。

[請求項6] 前記析出抑制剤は、ヒドラジド類を含む請求項１に記載のエッチング液組成物。

[請求項7] 前記ヒドラジド類は、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、コハク酸２，２ジメチルヒドラジド、及びアゼライン酸ジヒドラジドからなる群から選択される少なくとも一種を含む請求項６に記載のエッチング液組成物。

[請求項8] 未使用の状態において、液中に窒化ケイ素由来のＳｉが含まれない請求項１～７の何れか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項9] 液中の窒化ケイ素由来のＳｉの濃度が、少なくとも３０００ｐｐｍとなるまで繰り返し使用可能である請求項８に記載のエッチング液組成物。

[請求項10] 窒化ケイ素のエッチングレート［R_1］と酸化ケイ素のエッチングレート［R_2］との比率である選択比［R_1／R_2］が、前記無機酸のみからなるエッチング液の選択比に対して、５．３倍以上に設定されている請求項１～７の何れか一項に記載のエッチング液組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/028410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/308(2006.01)i; ***H01L 21/306***(2006.01)i
FI: H01L21/308 E; H01L21/306 E

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; 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 1971-2023
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	US 2017/0321121 A1 (OCI COMPANY LTD.) 09 November 2017 (2017-11-09) paragraphs [0024], [0030], [0056]-[0058], [0072], [0106]-[0109], [0125]-[0133], [0162], example 1	1, 4, 5, 8, 10
A		2, 3, 6, 7, 9
A	JP 2009-021538 A (TOSOH CORP) 29 January 2009 (2009-01-29) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2020-503664 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2020-145343 A (KANTO KAGAKU KK) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text, all drawings	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 October 2023	**24 October 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/028410

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2017/0321121 A1	09 November 2017	KR 10-2017-0126049 A	
		CN 107345137 A	
		TW 201739900 A	
JP 2009-021538 A	29 January 2009	US 2008/0203060 A1	
		entire text, all drawings	
		KR 10-2008-0079999 A	
		TW 200849371 A	
JP 2020-503664 A	30 January 2020	US 2019/0136090 A1	
		entire text, all drawings	
		WO 2018/124705 A1	
		KR 10-2018-0075416 A	
		CN 109689838 A	
JP 2020-145343 A	10 September 2020	CN 113544822 A	
		KR 10-2021-0134971 A	
		TW 202043439 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/028410

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; H01L 21/306(2006.01)i
FI: H01L21/308 E; H01L21/306 E

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; 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	１９７１－２０２３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	US 2017/0321121 A1 (OCI COMPANY LTD.) 09.11.2017 (2017-11-09) 段落[0024], [0030], [0056]-[0058], [0072], [0106]-[0109], [0125]-[0133], [0162], Example 1	1, 4, 5, 8, 10
A		2, 3, 6, 7, 9
A	JP 2009-021538 A (東ソー株式会社) 29.01.2009 (2009-01-29) 全文, 全図	1-10
A	JP 2020-503664 A (ソウルブレイン シーオー., エルティーディー.) 30.01.2020 (2020-01-30) 全文, 全図	1-10
A	JP 2020-145343 A (関東化学株式会社) 10.09.2020 (2020-09-10) 全文, 全図	1-10

☐ 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	国際調査報告の発送日
10.10.2023	24.10.2023

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）
長谷川　直也 50 4549

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/JP2023/028410

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2017/0321121 A1	09.11.2017	KR 10-2017-0126049 A	
		CN 107345137 A	
		TW 201739900 A	
JP 2009-021538 A	29.01.2009	US 2008/0203060 A1	
		全文，全図	
		KR 10-2008-0079999 A	
		TW 200849371 A	
JP 2020-503664 A	30.01.2020	US 2019/0136090 A1	
		全文，全図	
		WO 2018/124705 A1	
		KR 10-2018-0075416 A	
		CN 109689838 A	
JP 2020-145343 A	10.09.2020	CN 113544822 A	
		KR 10-2021-0134971 A	
		TW 202043439 A	