

(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
2018年5月31日(31.05.2018)



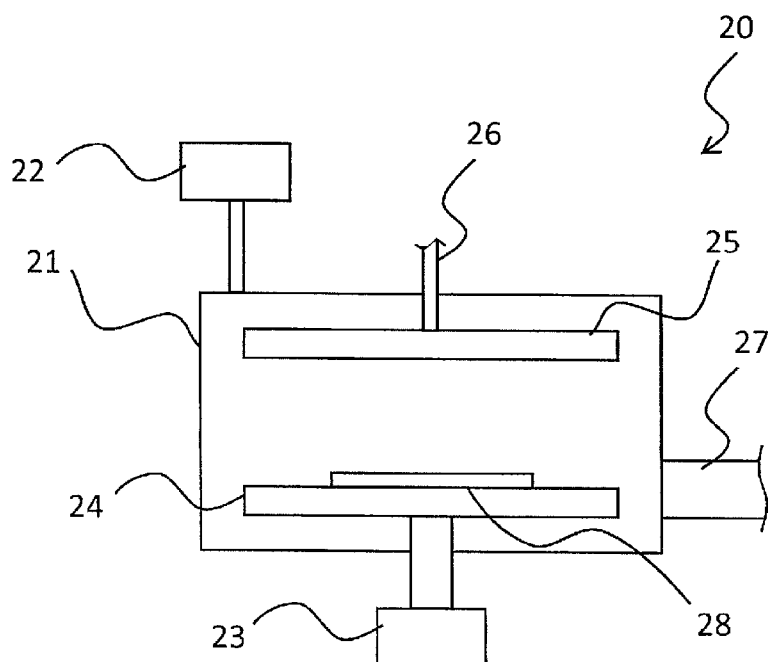
(10) 国際公開番号

WO 2018/096855 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038100
- (22) 国際出願日: 2017年10月23日(23.10.2017)
- (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 2016-229880 2016年11月28日(28.11.2016) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 大森 啓之 (OOMORI, Hiroyuki);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2
5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学
研究所内 Yamaguchi (JP). 八尾 章史 (YAO,
Akifumi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇
部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式
会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 毛利 勇
(MORI, Isamu); 〒7550001 山口県宇部市大字
沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式
会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番
2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国
特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) Title: DRY ETCHING AGENT COMPOSITION AND DRY ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: ドライエッチング剤組成物及びドライエッチング方法



(57) Abstract: Disclosed are: a dry etching agent composition which contains 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene and a hydrochlorofluorocarbon represented by $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (wherein x, y and z are integers of 1 or more and $x + y + z = 4$), and wherein the concentration of the hydrochlorofluorocarbon relative to 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene is 3 ppm by volume or more but less than 10,000 ppm by volume; and a use of this dry etching agent composition. The purpose of the present invention is to prevent corrosion of storage containers, pipes and etching chambers in



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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))

semiconductor production processes by suppressing the generation of an acidic substance by improving the storage stability of HFO-1234ze without deteriorating good etching characteristics of HFO-1234ze.

(57) 要約: 開示されるのは、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$) で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを含み、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満であるドライエッチング剤組成物、及びそれを用いた発明である。本発明では、半導体製造プロセスにおいて、HFO-1234zeの良好なエッチング特性を損なうことなく、HFO-1234zeの保存安定性を向上させて酸性物質の発生を抑制し、保存容器や配管、エッチングチャンバーの腐食を防ぐことを目的とする。

明 細 書

発明の名称：

ドライエッチング剤組成物及びドライエッチング方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン系材料をプラズマエッチングする方法や、それに用いるドライエッチング剤組成物とそれが充填された保存容器に関する。

発明の背景

[0002] 近年、半導体加工においては、微細化の検討が進められ、加工線幅が細くなると共に、加工線幅とトレンチ又はホールの深さとの比であるアスペクト比が劇的に増大する傾向にある。これらの半導体加工技術の発展に伴い、エッチング工程において使用されるエッチング剤についても開発が進められている。

[0003] このエッチング工程では、プラズマを用いたエッチング装置が広く使用され、処理ガスとしては、フォトレジスト（以下、PRと呼ぶ）膜やアモルファスカーボン（以下、a-Cと呼ぶ）膜に対して、SiO₂やSiN膜のみを高選択的に、例えば選択比3.0以上で、かつ高速で、例えば、SiO₂エッチング速度が50nm/min以上で、エッチングすることが求められる。

[0004] 従来、このようなエッチングガスとして、例えばCF₄ガス、c-C₄F₈ガス、C₄F₆ガス等の含フッ素飽和炭化水素、若しくは、含フッ素不飽和炭化水素が知られている。しかしながら、従来のガスでは選択比が十分でなく、加工時のエッチング形状が直線性を保てないなど、近年の微細化技術に対応が難しくなっている。

[0005] また、これらの含フッ素飽和炭化水素は、大気寿命の長い物質であり、高い地球温暖化係数（GWP）を有していることから京都議定書（COP3）において排出規制物質となっている。

[0006] 半導体産業においては、経済性が高く、微細化が可能な低GWPの代替物質が求められてきた。これらを満たすガスとして例えば、特許文献1には、

SiO_2 又は SiN を選択的にエッチングする方法として、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze)、添加ガス及び不活性ガスを用いた方法が開示されている。

[0007] 一方で HFO-1234ze を始めとするハイドロフルオロオレフィンとは、大気寿命が短いことから、その安定性についても検討がなされている。ハイドロフルオロオレフィンなどのガスは、一般に、貯蔵タンク、輸送用充填ボンベなどの容器に保存される。保存容器の材料としては、炭素鋼、マンガン鋼、クロムモリブデン鋼その他の低合金鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金、等が用いられる。大気と接触しない状況下であれば、高純度な HFO-1234ze は十分な安定性を有しているが、大気、特に酸素が混入した場合、保存状態によっては、分解が進行し、酸性物質が発生することがある。また、系内に存在する水分は、ハイドロフルオロオレフィンの分解によって発生する酸性物質による金属の腐食を加速することがある。そのため、実用上使用するためには、分解の進行を抑制し、酸性物質の発生を抑制する措置を講じる必要がある。しかしながら、分解挙動の詳細については、まだ不明な点が多く、その多くは経験的な手法に頼っている。

[0008] 特に、 HFO-1234ze をエッチングガスとして使用する場合、保存中に分解により生じた酸性物質が、保存容器や配管、エッチングチャンバーなどの金属材料を腐食してしまい、処理ガス中に金属成分が混入し、被処理対象物である半導体ウエハが金属成分で汚染されてしまうという問題点があるため、エッチングガスには高度の保存安定性が求められている。

[0009] 冷凍機等の冷媒組成物として用いられるハイドロフルオロオレフィンの分解を防ぐ方法として、例えば、特許文献2では、 HFO-1234ze 等に対して、メタノール、エタノール等のアルコール類を添加する方法が開示されている。また、特許文献3では、同種のテトラフルオロプロペンに対して、フタル酸のモノアルカリ金属塩を添加する方法が開示されている。

[0010] 一方、そもそもの分解の原因となっている酸素濃度を規定することにより保存容器内での安定性を高める方法も開示されている。例えば、特許文献4

では、あえて、保存容器の気相における酸素濃度を3体積ppmから3000体積ppmの範囲となるように酸素を添加することにより、テトラフルオロプロペンの分解を抑える方法が開示されている。また、特許文献5においては、冷凍機内でテトラフルオロプロペンを冷媒として使用する場合に、冷凍機内に混入した空気、特に酸素を取り除く空気吸着手段を設ける方法により、冷媒の劣化を抑制する方法が記載されている。

[0011] 保存容器や配管の腐食という点を考えると、HFO-1234ze内に含有される水分の除去も有効な手段であると考えられる。HFO-1234ze内に含有される水分については、特許文献6に記載されているようにゼオライトと接触させる方法や、特許文献7に記載されているように塩化リチウムを含有する水溶液に接触させる方法によって大幅に低下させられることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2012-114402号公報

特許文献2：WO2010/098447

特許文献3：WO2010/098451

特許文献4：WO2013/161724

特許文献5：WO2009/157325

特許文献6：特開2010-83818号公報

特許文献7：特許第4952834号

発明の概要

[0013] 特許文献1では、HFO-1234ze、添加ガス及び不活性ガスを用いたエッチング方法が開示されているが、HFO-1234zeの純度に関する記載がない。

[0014] 特許文献2記載のアルコール類を添加した冷媒組成物をエッチングガスとして使用することは、アルコール類がエッチング性能に大きな影響を及ぼすことが危惧されるため、適当でない。また、ウエハ上への金属のコンタミネ

ーションが半導体特性に影響を及ぼすことは周知の事実であり、特許文献3に記載されているような金属塩が添加されたガスは、エッチングガスとして適当でない。

[0015] 一方で、特許文献4記載の保存容器の気相における酸素濃度を3体積ppm以上3000体積ppm未満に規定する方法は、テトラフルオロプロペンをエッチングガスとして使用する場合、酸素と HFO-1234ze がボンベ内に共存すると、沸点の低い酸素が流通初期に多く含まれることになり、流通初期と後期でその組成が変化してしまう。特に酸素はエッチングプロセス上、酸化性ガスとして一般的に用いられる成分であり、酸素濃度が経時的に変化すると、プラズマ中での HFO-1234ze の分解挙動が安定せず、半導体製造プロセスにおいて、好ましくない。

[0016] また、エッチングガスとして使用する場合、ガスがプロセス内を循環しないため、特許文献5記載の空気吸着手段を設けても、ボンベ内の酸素濃度の低減につながらない。

[0017] HFO-1234ze の分解によって発生する酸の働きを抑制するため、前述の通り系内の水分を低下させる方法もある。しかしながら、 HFO-1234ze を製造する上で、水による HFO-1234ze の洗浄工程は一般的であり、乾燥工程を通したとしても、 HFO-1234ze 中に、水分が一定程度含まれることが多い。コストをかければ、水分値を限りなく低く抑えることは可能であるが、工業的には現実的ではない。

[0018] このような背景から、半導体製造プロセスにおいて、 HFO-1234ze の良好なエッチング特性を損なうことなく、 HFO-1234ze の保存安定性を向上させて酸性物質の発生を抑制し、保存容器や配管、エッチングチャンバーの腐食を防ぐ方法が望まれていた。

[0019] そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、エッチングガスとして使用する上で HFO-1234ze 中に R22 (CHClF_2) などのハイドロクロロフルオロカーボンが所定量含まれると、水分や酸素が微量に混入した HFO-1234ze の保存容器内での安定性が向上し、保存中の酸性物質の発生

を抑制でき、保存容器や配管の腐食を防ぐことができることを見出した。

また、その混合ガスを用いたエッチングにおいても、十分なPRとSiO₂との選択性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0020] すなわち、本発明は、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$) で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを含み、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満であるドライエッチング剤組成物と、それが充填され密閉された保存容器を提供する。

[0021] また、本発明は、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$) で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満で含むドライエッチング剤を、プラズマ化する工程と、プラズマ化したプラズマガスを用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、を有するドライエッチング方法を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明により、 HF O-1234ze の保存中の分解による酸性物質の発生を抑制することで、保存容器や配管、エッチングチャンバーの腐食を防ぐことができ、かつ、良好なエッチング特性を有する HF O-1234ze を含むドライエッチング剤組成物を得ることができた。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例・比較例で用いた保存試験容器10の概略図である。

[図2]実施例・比較例で用いた反応装置20の概略図である。

詳細な説明

[0024] 以下、本発明の実施形態について以下に説明する。なお、本発明の範囲は、これらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。

本発明によるドライエッチング方法では、ドライエッチング剤をプラズマ化する工程と、プラズマ化したプラズマガスを用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、を有するドライエッチング方法である。本発明のドライエッチング剤組成物は、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$)で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満で含むことを特徴とする。なお、以後の体積ppm、体積%の値は、25℃1気圧の環境下における値である。

[0025] 本発明で使用する1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンは、 HFO-1234ze とも呼ばれ、シス体とトランス体、又はZ体とE体のいずれでもよく、従来公知の方法で製造することができる。例えば、本発明者らは、特許第3465865号にて、工業的規模で得られる1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを気相フッ素化触媒存在下、HFを作用することにより HFO-1234ze を得る方法を開示している。また、特許第3821514号にて、1, 1, 3, 3, 3-ペンタクロロプロパンにHFを作用することにより HFO-1234ze を得る方法を開示している。

[0026] 本発明にて使用する $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$)で表されるハイドロクロロフルオロカーボンは、クロロジフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロフルオロメタンのいずれかである。その中でも、クロロジフルオロメタンを用いることが好ましい。クロロジフルオロメタンは、 R22 や HCClF_2 とも呼ばれ、化学式では CHClF_2 である。ハイドロクロロフルオロカーボンの含有量が、 HFO-1234ze に対して3体積ppm以上であれば、 HFO-1234ze の分解による酸の発生を抑制する十分な効果が認められた。特に、ハイドロクロロフルオロカーボンの含有量が、 HFO-1234ze に対して50体積ppm以上であってもよく、100体積ppm以上であってもよい。また、 CF_4 やC

H₄などR 2 2と似た構造の分子を用いた試験においては、同様な効果が認められなかった。

[0027] なお、ハイドロクロロフルオロカーボンは、金属塩とは異なり、ウエハへの金属のコンタミネーションを引き起こすことはない。

[0028] 一方、エッチング特性に及ぼす影響に注目すると、特許文献1には、H F O - 1 2 3 4 z eに含まれる二重結合が側壁保護に影響を及ぼしているとの記載がある。一方、ハイドロクロロフルオロカーボンはその分子内に二重結合を有しておらず、側壁保護の効果は乏しいと考えられる。そのため、ハイドロクロロフルオロカーボンの含有量は、エッチング特性への影響を考慮すると、H F O - 1 2 3 4 z eに対して1 0 0 0 0体積p p m未満が好ましい。なお、R 2 2の含有量は、エッチング特性への影響を考慮すると、H F O - 1 2 3 4 z eに対して1 0 0 0 0体積p p m未満であることがより好ましい。

[0029] H F O - 1 2 3 4 z eの保存容器としては、大気圧以上において、気液混合物を封入することのできる密閉容器であれば、特別な構造及び構成材料を必要とせず、広い範囲の形態及び機能を有することができる。例えば、一般的な高圧ガスの保存容器であるマンガン鋼ボンベやステンレス鋼ボンベが使用できる。保存容器内には、製造工程、精製工程、充填工程などにて、H F O - 1 2 3 4 z eに対して、酸素が1 0体積p p m以上1 0 0 0 0体積p p m以下、水が1体積p p m以上1 0 0 0 0体積p p m以下混入する場合がある。特に、酸素を1 0 0体積p p m以上含み、水を5体積p p m以上含む場合に、本発明を適用することが好ましく、酸素を5 0 0体積p p m以上含み、水を1 0体積p p m以上含む場合に、本発明を適用することがさらに好ましい。

[0030] 本発明において、使用するH F O - 1 2 3 4 z e及びハイドロクロロフルオロカーボンは、少なくとも99.9体積%以上に高純度化されていることが好ましい。

[0031] 次に、本願発明におけるドライエッチング剤を用いたエッチング方法につ

いて説明する。

[0032] 本発明のエッチング方法は、各種ドライエッチング条件下で実施可能である。H F O - 1 2 3 4 z e とハイドロクロロフルオロカーボンの混合ガスのみをエッチング剤に用いてもよいが、通常は費用対効果や、プラズマの安定性の観点から、あるいは、所望のエッチングレート、エッチング選択比及びエッチング形状となるように種々の添加ガスや不活性ガスを加えることができる。

[0033] 添加ガスとしては、O₂、O₃、CO、CO₂、COCl₂、COF₂、CF₂(OF)₂、CF₃OF、NO₂、NO、F₂、NF₃、Cl₂、Br₂、I₂、及びXF_n（式中XはCl、Br、又は、Iを示しnは整数を表し、1 ≤ n ≤ 7である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを使用することができる。また、所望のエッチング形状やエッチングレートを得るために、1種類以上の還元性ガス、フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、含ハロゲン化合物（例えば、H₂、HF、HI、HBr、HCl、NH₃、CF₄、CF₃H、CF₂H₂、CFH₃、C₂F₆、C₂F₄H₂、C₂F₅H、C₃F₈、C₃F₇H、C₃F₆H₂、C₃F₅H₃、C₃F₄H₄、C₃F₃H₅、C₃F₅H、C₃F₃H、C₃ClF₃H、C₄F₈、C₄F₆、C₅F₈及びC₅F₁₀からなる群から選ばれる少なくとも1種のガス）を加えてエッチングを行ってもよい。不活性ガスとしては、N₂、He、Ar、Ne、Kr及びXeからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを使用できる。

[0034] H F O - 1 2 3 4 z e とハイドロクロロフルオロカーボンの混合ガス、又は、H F O - 1 2 3 4 z e とR₂の混合ガスにさらに添加ガス及び／又は不活性ガスを含むエッチング剤の好ましい組成比を以下に示す。なお、各種ガスの体積%の総計は100体積%である。

[0035] H F O - 1 2 3 4 z e とハイドロクロロフルオロカーボンの混合ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは1～50体積%であり、より好ましくは5～40体積%であり、更に好ましくは10～30体積%である。

- [0036] また、添加ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは0～50体積%、より好ましくは0～10体積%である。
- [0037] また、不活性ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは0～98体積%、より好ましくは5～95体積%であり、更に好ましくは60～90体積%である。
- [0038] 本発明で用いるエッチング方法は、容量結合型プラズマ（CCP）エッチング、反応性イオンエッチング（RIE）、誘導結合型プラズマ（ICP）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマエッチング及びマイクロ波エッチング等の各種エッチング方法に限定されず、行うことができる。
- [0039] エッチングガスに含有されるガス成分についてはそれぞれ独立してチャンバー内に導入してもよく、又は保存容器後段において予め混合ガスとして調整した上で、チャンバー内に導入しても構わない。反応チャンバーに導入するドライエッチング剤の総流量は、反応チャンバーの容積、及び排気部の排気能力により、前記の濃度条件と圧力条件を考慮して適宜選択できる。
- [0040] エッチングを行う際の圧力は、安定したプラズマを得るため、及びイオンの直進性を高めてサイドエッチを抑制するため、5 Pa以下が好ましく、1 Pa以下が特に好ましい。一方で、チャンバー内の圧力が低すぎると、電離イオンが少なくなり十分なプラズマ密度が得られなくなることから、0.05 Pa以上であることが好ましい。
- [0041] また、エッチングを行う際の基板温度は100℃以下が好ましく、特に異方性エッチングを行うためには50℃以下、特に好ましくは、20℃以下とすることが望ましい。100℃を超える高温では、PRやa-C等のマスク材上への保護膜の形成が十分に行われず、選択性が低下することがある。また、高温では、側壁保護膜の形成が十分に行われず、エッチング形状が丸みを帯びた形状になる、所謂ボウイングと呼ばれる形状異常が発生することがある。
- [0042] また、エッチングを行う際に発生させる電極間のバイアス電圧については

、所望するエッチング形状により選択すればよい。例えば異方性エッチングを行う際には500V～10000V程度の電極間電圧を発生させイオンを高エネルギー化させることが望ましい。高すぎるバイアス電圧はイオンのエネルギーを増幅し、選択性の低下を招くことがある。

[0043] エッチング時間は素子製造プロセスの効率を考慮すると、30分以内であることが好ましい。ここで、エッチング時間とは、チャンバー内にプラズマを発生させ、ドライエッチング剤と試料とを反応させている時間である。

実施例

[0044] 以下に本発明の実施例を比較例とともに挙げるが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

[0045] [実施例1]

(保存安定性試験)

酸の発生による容器の腐食を評価するため、テストピースを用いた安定性試験を実施した。図1は、実施例・比較例で用いた保存試験容器10の概略図である。鉄製のテストピース11(2.0mm×10mm×30mm)を封入した、内容積100ccのSUS316製耐圧容器14を作製した。耐圧容器14は蓋13により密閉され、蓋13には耐圧容器14へガスを導入可能なバルブ12を有する。耐圧容器14に、予め精製して99.9体積%以上に高純度化したHFO-1234ze(E)に、R22を加えて3体積ppmとした混合ガス40gを封入した。そこに、空気の混入を想定して気相成分の4000体積ppmにあたる酸素を添加した。なお、容器内に含まれる水分は10体積ppmであった。この容器を、60日間にわたり100℃に保った。

[0046] 30日後にテストピースを取り出し、質量変化を測定すると共に、表面の状態を目視で観察した。その結果、テストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。

[0047] (エッチング試験)

R22がエッチング特性に及ぼす影響について調査するため、酸素を添加

する前のH F O - 1 2 3 4 z e (E) と R 2 2 との混合物を用いたエッチング試験を実施した。図2は、実施例・比較例で用いた反応装置20の概略図である。チャンバー21内には、ウエハを保持する機能を有し、ステージとしても機能する下部電極24と、上部電極25と、圧力計22が設置されている。また、チャンバー21上部には、ガス導入口26が接続されている。チャンバー21内は圧力を調整可能であると共に、高周波電源(13, 56 MHz)23によりドライエッチング剤を励起させることができる。これにより、下部電極24上に設置した試料28に対し励起させたドライエッチング剤を接触させ、試料28をエッチングすることができる。ドライエッチング剤を導入した状態で、高周波電源23から高周波電力を印加すると、プラズマ中のイオンと電子の移動速度の差から、上部電極25と下部電極24の間にバイアス電圧と呼ばれる直流電圧が発生させることができるように構成されている。チャンバー21内のガスはガス排出ライン27を経由して排出される。

[0048] 試料28として、S i O₂膜を有するシリコンウエハA、P R膜を有するシリコンウエハBを15℃に冷却したステージ上に設置した。S i O₂膜はC V D法により作製した。また、P R膜は塗布により作製した。

[0049] ここに、エッチング剤として、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(H F O - 1 2 3 4 z e (E)) と R 2 2 との混合物、O₂及びA rをそれぞれ、25 s c c m、25 s c c m、500 s c c mとし、十分に混合したこれらのガスをチャンバー内に流通させて高周波電力を400 Wで印加してエッチング剤をプラズマ化させることにより、エッチングを行った。

[0050] エッチング後に、シリコンウエハAのS i O₂膜及びシリコンウエハBのP R膜のエッチング前後の厚さの変化からエッチング速度を求めた。さらに、S i O₂のエッチング速度をP Rのエッチング速度で除した値をそれぞれのエッチング選択比として求めた。

[0051] その結果、実施例1においてS i O₂のエッチング速度は、77.7 nm/minであり、P Rのエッチング速度は、それぞれ15.1 nm/min

であった。従って、PRのSiO₂に対する選択比(SiO₂/PR)は、5.15であった。

[0052] [実施例2]

HFO-1234ze(E)にR22を加えて得られた、R22の含有量235体積ppmのHFO-1234ze(E)を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填したHFO-1234ze(E)に含まれる水分は12体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前のR22とHFO-1234ze(E)の混合物を用いて行った。その結果、SiO₂のエッチング速度は、79.2nm/min.であり、PRのエッチング速度は15.8nm/min.であった。従って、PRのSiO₂に対する選択比(SiO₂/PR)は、5.01であった。

[0053] [実施例3]

HFO-1234ze(E)にR22を加えて得られた、R22の含有量986体積ppmのHFO-1234ze(E)を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填したHFO-1234ze(E)に含まれる水分は15体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前のR22とHFO-1234ze(E)の混合物を用いて行った。その結果、SiO₂のエッチング速度は、78.5nm/min.であり、PRのエッチング速度は15.6nm/min.であった。従って、PRのSiO₂に対する選択比(SiO₂/PR)は、5.03であった。

[0054] [実施例4]

HFO-1234ze(E)にR22を加えて得られた、R22の含有量

3098体積ppmのHFO-1234ze(E)を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填したHFO-1234ze(E)に含まれる水分は11体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前のR22とHFO-1234ze(E)の混合物を用いて行った。その結果、SiO₂のエッチング速度は、76.1nm/min.であり、PRのエッチング速度は17.2nm/min.であった。従って、PRのSiO₂に対する選択比(SiO₂/PR)は、4.42であった。

[0055] [実施例5]

HFO-1234ze(E)にR22を加えて得られた、R22の含有量8029体積ppmのHFO-1234ze(E)を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填したHFO-1234ze(E)に含まれる水分は13体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前のR22とHFO-1234ze(E)の混合物を用いて行った。その結果、SiO₂のエッチング速度は、76.8nm/min.であり、PRのエッチング速度は17.4nm/min.であった。従って、PRのSiO₂に対する選択比(SiO₂/PR)は、4.41であった。

[0056] [実施例6]

R22の含有量3体積ppmのHFO-1234ze(E)を使用し、気相成分の500体積ppmに当たる酸素を添加した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填したHFO-1234ze(E)に含まれる水分は14体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピース

の見た目の変化も認められなかった。

[0057] [比較例 1]

R 2 2 の含有量 1 体積 p p m 未満の H F O - 1 2 3 4 z e (E) を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した H F O - 1 2 3 4 z e (E) に含まれる水分は 2 2 体積 p p m であった。その結果、テストピースに、試験前後で 0. 0 3 % の質量変化が認められ、表面に錆びと思われる着色が認められた。また、エッチング試験も実施例 1 と同様に、酸素添加前の H F O - 1 2 3 4 z e (E) を用いて行った。その結果、S i O₂ のエッチング速度は、7 7. 3 n m / m i n. であり、P R のエッチング速度は 1 4. 9 n m / m i n. であった。従って、P R の S i O₂ に対する選択比 (S i O₂ / P R) は、5. 1 9 であった。

[0058] [比較例 2]

H F O - 1 2 3 4 z e (E) に R 2 2 を加えて得られた、R 2 2 の含有量 1 2 5 2 1 体積 p p m の H F O - 1 2 3 4 z e (E) を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した H F O - 1 2 3 4 z e (E) に含まれる水分は 1 9 体積 p p m であった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は 0. 0 1 % 未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例 1 と同様に、酸素添加前の R 2 2 と H F O - 1 2 3 4 z e (E) の混合物を用いて行った。その結果、S i O₂ のエッチング速度は、6 8. 9 n m / m i n. であり、P R のエッチング速度は 1 7. 5 n m / m i n. であった。従って、P R の S i O₂ に対する選択比 (S i O₂ / P R) は、3. 9 4 であり、一般的に必要とされる 4. 0 以上の選択比が得られなかった。

[0059] [比較例 3]

R 2 2 の代わりに C F₄ を 2 8 8 体積 p p m 含む H F O - 1 2 3 4 z e (E) を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した H F O - 1 2 3 4 z e (E) に含まれる水分は 1 7 体積 p p m であった。その結果、テストピースに、試験前後で 0. 0 2 %

の質量変化が認められ、表面に錆びと思われる着色が認められた。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前の $\text{HFO}-1234ze$ (E)を用いて行った。その結果、 SiO_2 のエッチング速度は、 75.1 nm/min であり、PRのエッチング速度は 18.2 nm/min であった。従って、PRの SiO_2 に対する選択比 (SiO_2/PR) は、 4.13 であった。

[0060] [比較例4]

R22の代わりに CH_4 を用い、 CH_4 の含有量を9030体積ppmとした以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した $\text{HFO}-1234ze$ (E)に含まれる水分は35体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前の $\text{HFO}-1234ze$ (E)を用いて行った。その結果、 SiO_2 のエッチング速度は、 60.1 nm/min であった。一方、PRのエッチングは進行しておらず、膜上にデポジションが認められ、従って、PRの SiO_2 に対する選択比 (SiO_2/PR) は、理論上無限大であった。しかしながら、膜上にデポジションが生じると、エッチングすべきトレンチやホールがデポジション膜に覆われて閉塞してしまうため、実用上このような条件は採用されない。

[0061] [比較例5]

R22の代わりに CH_4 を用い、 CH_4 の含有量を14体積ppmとした以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した $\text{HFO}-1234ze$ (E)に含まれる水分は16体積ppmであった。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.03%であり、表面に錆びと思われる着色が僅かに認められた。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素添加前の $\text{HFO}-1234ze$ (E)を用いて行った。その結果、 SiO_2 のエッチング速度は、 74.7 nm/min であり、PRのエッチング速度は 15.1 nm/min であった。従って、PR

の SiO_2 に対する選択比 (SiO_2/PR) は、4.95であった。

[0062] [比較例6]

R22の含有量1体積ppm未満の $\text{HFO}-1234ze$ (E) を使用し、気相成分の500体積ppmに当たる酸素を添加した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。なお、耐圧容器内に充填した $\text{HFO}-1234ze$ (E) に含まれる水分は19体積ppmであった。その結果、テストピースに、試験前後で0.02%の質量変化が認められ、表面に錆びと思われる着色が認められた。

[0063] [参考例1]

参考例1では、十分な脱水処理を行うことにより、水分値を1ppm未満にまで低下させた $\text{HFO}-1234ze$ (E) を使用した。また、 $\text{HFO}-1234ze$ (E) には、R22を混合せず、R22の含有量が1ppm未満であることを確認した。それ以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッチング試験も実施例1と同様に、酸素混合前の $\text{HFO}-1234ze$ (E) を用いて行った。その結果、試験前後でのテストピースの質量変化は0.01%未満であり、テストピースの見た目の変化も認められなかった。

[0064] [参考例2]

試料28として、単結晶シリコンウエハ上に SiO_2 膜を5 μm 成膜し、膜上に線幅0.3 μm の開口部を設けたレジストを塗布したものをを用いて、実施例1の条件でエッチングを行った。エッチング後に、シリコンウエハの断面をSEMにより観察したところ、ボウイング等の形状異常はほとんど見られず、且つ、アスペクト比10以上の良好なエッチング特性が得られていることが確認された。

[0065] [参考例3]

試料28として、単結晶シリコンウエハ上に SiO_2 膜を5 μm 成膜し、膜上に線幅0.3 μm の開口部を設けたレジストを塗布したものをを用いて、実施例5の条件でエッチングを行った。エッチング後に、シリコンウエハの断

面をSEMにより観察したところ、ボウイング等の形状異常はほとんど見られず、且つ、アスペクト比10以上の良好なエッチング特性が得られていることが確認された。

[0066] [参考例4]

試料28として、単結晶シリコンウエハ上にSiO₂膜を5μm成膜し、膜上に線幅0.3μmの開口部を設けたレジストを塗布したものをを用いて、比較例2の条件でエッチングを行った。エッチング後に、シリコンウエハの断面をSEMにより観察したところ、途中までは、エッチングが進行していたものの、表面のレジスト部分がエッチングにより消失しており、SiO₂膜表面がエッチングされていた。

[0067] [表1]

		成分		酸素 添加量	水分	耐蝕試験		
		種類	含有量			期間	温度	質量変化
			[ppm]	[ppm]	[ppm]			
実施例	1	R22	3	4000	10	60	100	なし
実施例	2	R22	235	4000	12	60	100	なし
実施例	3	R22	986	4000	15	60	100	なし
実施例	4	R22	3098	4000	11	60	100	なし
実施例	5	R22	8029	4000	13	60	100	なし
実施例	6	R22	3	500	14	60	100	なし
比較例	1	R22	<1	4000	22	60	100	0.03
比較例	2	R22	12521	4000	19	60	100	なし
比較例	3	CF ₄	288	4000	17	60	100	0.02
比較例	4	CH ₄	9030	4000	35	60	100	なし
比較例	5	CH ₄	14	4000	16	60	100	0.03
比較例	6	R22	<1	500	19	60	100	0.02
参考例	1	-	-	4000	<1	60	100	なし

[0068]

[表2]

	成分		エッチング試験		
	種類	含有量	SiO ₂	PR	SiO ₂ /PR
		[ppm]	[nm/min.]		
実施例 1	R22	3	77.7	15.1	5.15
実施例 2	R22	235	79.2	15.8	5.01
実施例 3	R22	986	78.5	15.6	5.03
実施例 4	R22	3098	76.1	17.2	4.42
実施例 5	R22	8029	76.8	17.4	4.41
比較例 1	R22	<1	77.3	14.9	5.19
比較例 2	R22	12521	68.9	17.5	3.94
比較例 3	CF ₄	288	75.1	18.2	4.13
比較例 4	CH ₄	9030	60.1	0	depo
比較例 5	CH ₄	14	74.7	15.1	4.95

[0069] 以上の結果を表にまとめた。比較例 1 と比較例 6 においては、エッチング特性は良好であったものの、テストピースに腐食が生じていた。これは、酸素から発生したラジカルによって分解された H F O - 1 2 3 4 z e (E) から発生した酸が系内に存在した水分と反応し、鉄を腐食したものと考えられる。

[0070] 一方、実施例 1 ～ 6 の結果にあるように、R 2 2 を含有する H F O - 1 2 3 4 z e (E) では、これらの腐食が生じていなかった。腐食が抑制されたプロセスについては、不明な点が多いが、R 2 2 が酸素ラジカルによる H F O - 1 2 3 4 z e (E) の分解を抑制したか、若しくは、水分による酸の活性化を抑制したためと考えられる。特に、実施例 1 ～ 5 では、特許文献 4 で重合反応等が進行するとされている酸素 3 0 0 0 体積 p p m 以上であるが、R 2 2 を 3 体積 p p m 以上含むことにより、テストピースの腐食を生じていなかった。

[0071] しかしながら、H F O - 1 2 3 4 z e (E) 中の R 2 2 の含有量に応じて、P R に対するエッチング速度が変化した。各実施例においては、P R の S i O₂ に対する選択比 (S i O₂ / P R) が十分にあり、特に 1 0 0 0 体積 p p m 以下の実施例 1 ～ 3 は、S i O₂ / P R エッチング選択比が 5 を超えており

、良好であった。参考例 2、3 にあるようにホールパターンエッチングにおいても、孔の閉塞は生じなかった。従って、3 体積 ppm 以上 10000 体積 ppm 以下の R 2 2 を含む H F O - 1 2 3 4 z e (E) を用いた場合には、良好なエッチング特性が得られたといえる。

[0072] 一方、比較例 2 及び参考例 4 にあるように、10000 体積 ppm を超える R 2 2 を含んだ場合には、S i O₂/P R のエッチング選択比が低下した。パターンエッチングにおいては、レジスト部分がエッチングにより消失しており、S i O₂膜表面がエッチングされており、エッチングガスとしての性能が大きく悪化する結果となった。

[0073] H F O - 1 2 3 4 z e (E) はプラズマ状態で分解された場合に、その構造上、分子内に不飽和結合を有しており、重合性が高い化合物である。そのため、有機膜である P R 上に保護膜となる堆積膜を形成し、選択性の上昇に寄与していると考えられる。一方、R 2 2 は、そのような不飽和結合を有しておらず、重合性に乏しい。また、R 2 2 が多量に含まれているような系においては、R 2 2 自身の保護膜形成能が低いことに加えて、プラズマにより活性化した際に塩素が不飽和結合を攻撃し、重合性を低下させたため、選択性の低下につながったと考えられる。

[0074] 一方、比較例 3～5 では、R 2 2 以外の添加剤による影響について調査した。その結果、比較例 3 に示すように C F₄では、R 2 2 で見られたような、テストピースの腐食を低下させる効果が認められなかった。比較例 4 に示すように、C H₄を多量に含む場合、H F O - 1 2 3 4 z e の分解が抑制されたためか、テストピースの腐食は認められなかったが、一方で、エッチング特性への影響が大きく、添加剤として適当でなかった。一方、比較例 5 に示すように、C H₄を少量含む場合では、R 2 2 を含む場合と異なり、テストピースの腐食を抑える効果が認められなかった。

[0075] また、参考例 1 では、水分と酸素及び H F O - 1 2 3 4 z e (E) とテストピースの腐食の関係を確認した。この結果より、水分値が低い状況であれば、H F O - 1 2 3 4 z e (E) や O₂が直接的にテストピースを腐食させて

いるわけではないことが確認できた。

[0076] 参考例2と参考例3においては、良好なエッチング形状が得られ、R22を3体積ppm以上10000体積ppm未満含むHFO-1234ze(E)が、実用上優れたエッチング剤として作用することが分かった。一方で、参考例4から、R22を10000体積ppm以上含むHFO-1234ze(E)では、レジスト部分がエッチングにより消失してしまい、良好なエッチング剤として作用しなかった。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明は、半導体製造プロセスにおいて、SiO₂の選択的エッチング工程に利用可能である。

符号の説明

[0078] 10 保存試験容器
11 テストピース
12 バルブ
13 蓋
14 耐圧容器
20 反応装置
21 チャンバー
22 圧力計
23 高周波電源
24 下部電極
25 上部電極
26 ガス導入口
27 ガス排出ライン
28 試料

請求の範囲

- [請求項1] 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$)で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを含み、
- 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満であるドライエッチング剤組成物。
- [請求項2] 前記ハイドロクロロフルオロカーボンが、クロロジフルオロメタンであることを特徴とする請求項1に記載のドライエッチング剤組成物。
- [請求項3] 前記ドライエッチング剤組成物中のハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が、3体積ppm以上1000体積ppm未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載のドライエッチング剤組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のドライエッチング剤組成物が充填され密閉された保存容器。
- [請求項5] 前記保存容器中に、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対して、酸素を10体積ppm以上10000体積ppm以下含み、水を1体積ppm以上10000体積ppm以下含むことを特徴とする請求項4に記載の保存容器。
- [請求項6] 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $\text{CH}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$)で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満で含むドライエッチング剤を、プラズマ化する工程と、
- プラズマ化したプラズマガスを用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、
- を有するドライエッチング方法。
- [請求項7] 前記ハイドロクロロフルオロカーボンが、クロロジフルオロメタンで

あることを特徴とする請求項6に記載のドライエッチング方法。

[請求項8] 前記ドライエッチング剤中のハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が、3体積ppm以上1000体積ppm未満であることを特徴とする請求項6又は7に記載のドライエッチング方法。

[請求項9] 前記ドライエッチング剤中に、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対して、酸素を10体積ppm以上10000体積ppm以下含み、水を1体積ppm以上10000体積ppm以下含むことを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載のドライエッチング方法。

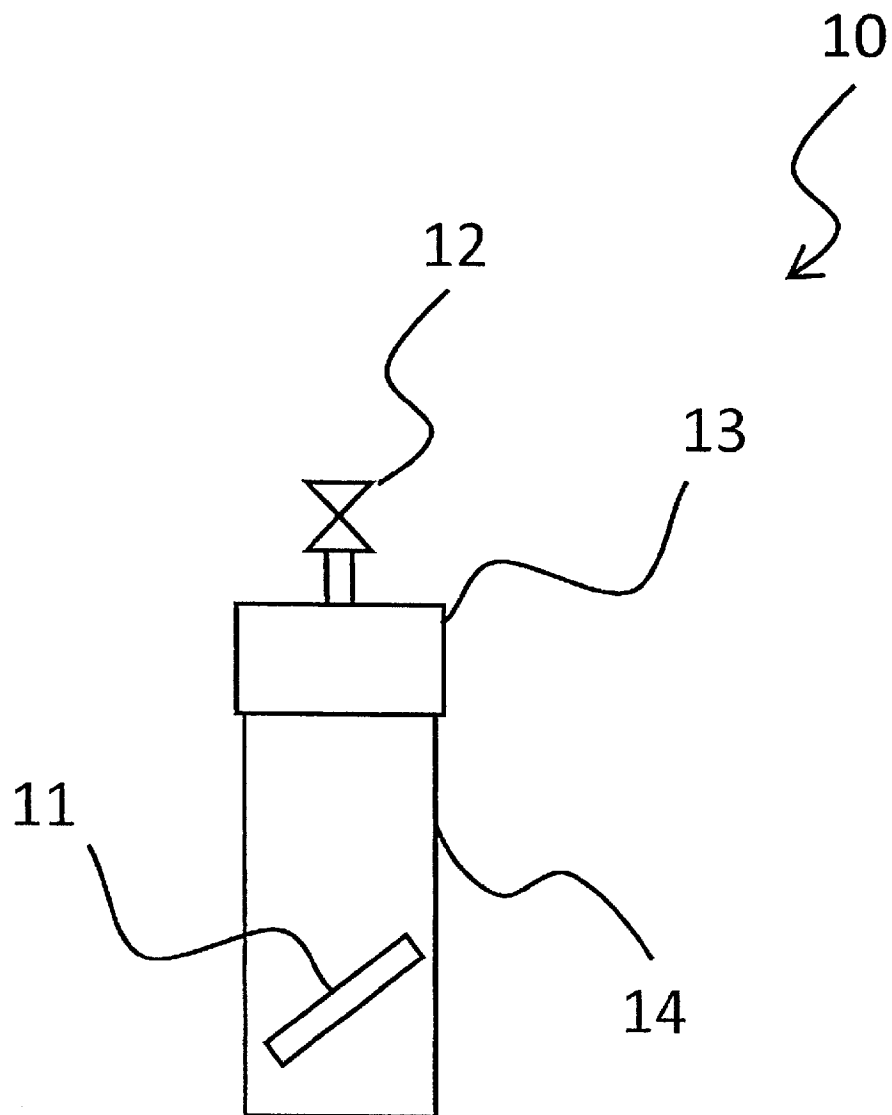
[請求項10] 前記エッチング剤が添加ガスを含み、
前記添加ガスが、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 $COCl_2$ 、 COF_2 、 $CF_2(OH)_2$ 、 CF_3OF 、 NO_2 、 NO 、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、及び XF_n （式中 X は Cl 、 Br 、又は、 I を示し n は整数を表し、 $1 \leq n \leq 7$ である。）からなる群より選ばれることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のドライエッチング方法。

[請求項11] さらに、前記ドライエッチング剤が不活性ガスを含み、
前記不活性ガスが N_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Kr 及び Xe からなる群より選ばれることを特徴とする請求項6～10のいずれか1項に記載のドライエッチング方法。

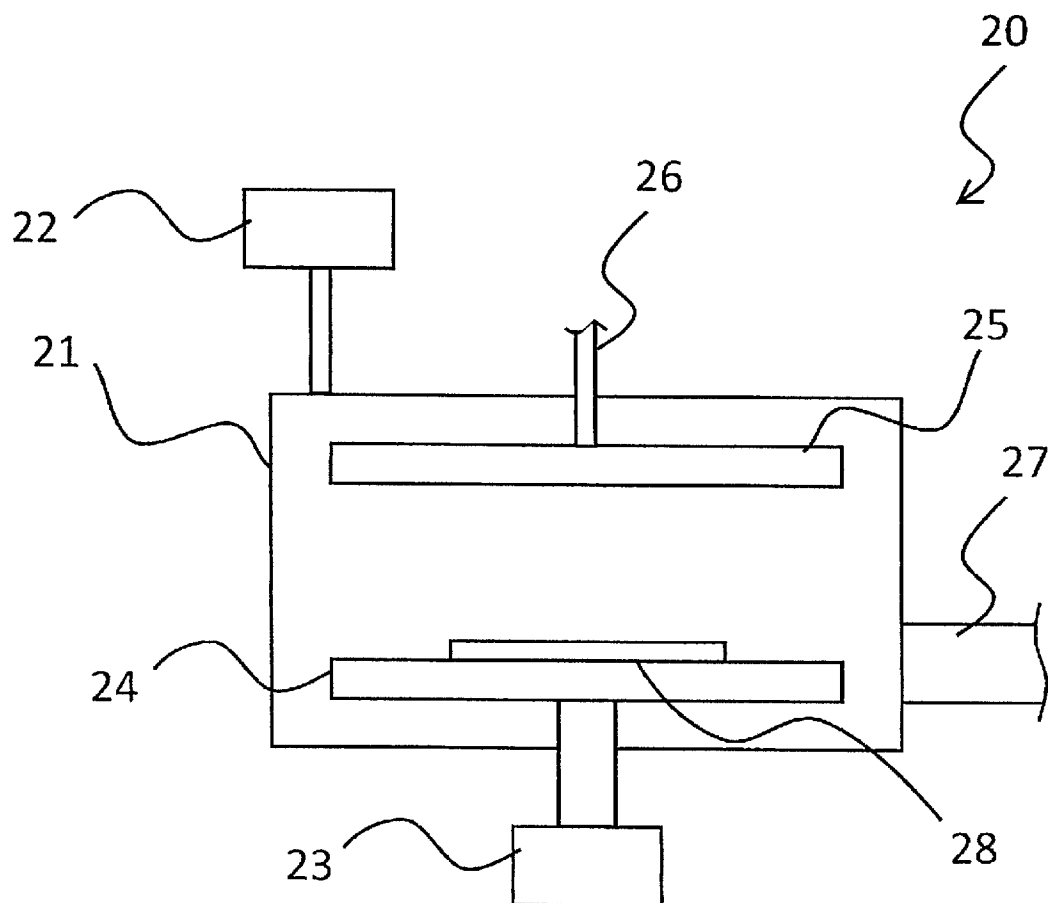
[請求項12] 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、 $CH_xCl_yF_z$ （ x 、 y 、 z は1以上の整数、 $x + y + z = 4$ ）で表されるハイドロクロロフルオロカーボンとを含む組成物を、保存容器内に充填し、密閉する保存方法であって、

保存容器中の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに対する前記ハイドロクロロフルオロカーボンの濃度が3体積ppm以上10000体積ppm未満であることを特徴とする1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの保存方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/3065 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01L21/3065

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-178514 A (MEXICHEM AMANCO HOLDING SA DE CV) 08 October 2015, paragraphs [0003]-[0018], [0044]-[0046], [0066]-[0067] & US 2012/0203037 A1, paragraphs [0003]-[0018], [0044]-[0046], [0077]-[0078] & WO 2011/045559 A1 & EP 2488475 A1 & AU 2010308156 A1 & KR 10-2012-0083909 A & MX 2012004110 A & CN 102695692 A	12 1, 3-6, 8-11 2, 7



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

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2016/181723 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 17 November 2016, paragraphs [0027]-[0041] & JP 2016-219786 A & TW 201642340 A	1, 3-6, 8-11 2, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2015-178514 A (メキシケム、アマンコ、ホールディング、 ソシエダッド、アノニマ、デ、カピタル、バリアブレ) 2015. 10. 08, 段落 0003-0018, 0044-0046, 0066-0067 & US 2012/0203037 A1, 段落 0003-0018, 0044-0046, 0077-0078 & WO 2011/045559 A1 & EP 2488475 A1 & AU 2010308156 A1 & KR 10-2012-0083909 A & MX 2012004110 A & CN 102695692 A	12 1, 3-6, 8-11 2, 7

☑ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 12. 2017

国際調査報告の発送日

09. 01. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齊田 寛史

50

5589

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2016/181723 A1 (セントラル硝子株式会社) 2016.11.17, 段落 0027-0041 & JP 2016-219786 A & TW 201642340 A	1, 3-6, 8-11 2, 7