

明 細 書

発明の名称： エッチング液

技術分野

[0001] 本開示は、エッチング液及びこれを用いたエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造過程において、例えば、タングステン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、銅、ニッケル、コバルト、チタン、窒化チタン、アルミナ、アルミニウム及びイリジウム等の少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングして所定のパターン形状に加工する工程が行われている。

近年の半導体分野においては高集積化が進んでおり、配線の複雑化や微細化が求められており、パターンの加工技術やエッチング液に対する要求も高まりつつあり、様々なエッチング方法やエッチング液が提案されている。

[0003] 例えば、特開2013-237873号公報（特許文献1）では、モリブデン又はモリブデン合金の金属薄膜の少なくとも1層を有する金属膜のエッチングに使用される、リン酸、硝酸、1分子中に3個以上のアミノ基を含有するポリアルキレンポリアミンを含有するエッチング液が提案されている。

特開2021-114569公報（特許文献2）では、酸化剤（例えば、硝酸）と触媒（例えば、リン酸）と水分調整剤（例えば、有機酸）とを含み、水分調整剤の割合が酸化剤及び触媒の合計の割合よりも多い第1エッチング液を、モリブデン膜を含む積層膜を有する基板に供給する工程と、基板に対して第1エッチング液を供給した後、水分調整剤の割合が第1エッチング液よりも多い第2エッチング液を基板に供給する工程と、を含む、基板処理方法が提案されている。

特表2022-502835号公報（特許文献3）では、酸化アルミニウム、タングステン及び／又は窒化チタンを選択的にエッチングするためのエ

ッチング液として、約65～90重量%のリン酸と、約0.01～4重量%の酢酸と、0.01～5重量%の硝酸と、水と、を含むエッチング液が提案されている。

発明の概要

[0004] 本開示は、一態様において、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液に関する。

[0005] 本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含み、エッチング時のエッチング液の温度が20℃以上50℃以下である、エッチング方法に関する。

[0006] 本開示は、一態様において、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物の塩と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を含有し、エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液に関する。

[0007] 本開示は、一態様において、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中の有機酸の配合量は80質量%以上である、エッチング液に関する。

[0008] 本開示は、一態様において、モリブデンを含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である少なくとも1種の窒素含有化合物と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液に関する。

[0009] 本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、少なくとも 1 種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含む、電子部品の製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0010] エッチング液としては、リン酸、硝酸及び有機酸（例えば酢酸）を含む混酸水溶液（強酸性水溶液）が一般的に使用されている。また、エッチング液には、エッチング後の被エッチング層表面（金属膜表面）の品質を損なわないため等の理由でエッチング抑制剤として窒素含有化合物が使用されることがある。特許文献 1 では、酢酸を必須成分としないエッチング液にポリアルキレンポリアミンを添加することが提案されているが、前記混酸水溶液にポリアルキレンポリアミン等の助剤を添加すると、濁りが発生し、エッチング液の保存安定性が悪化するという問題がある。

[0011] そこで、本開示は、一態様において、保存安定性に優れ、エッチングの抑制及びエッチング後の被エッチング層表面の品質向上を発揮できるエッチング液及びこれを用いたエッチング方法を提供する。

[0012] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定の窒素含有化合物と 50 質量%以上の有機酸を含む酸とを含有する又は配合してなるエッチング液を用いることで、エッチングの抑制と、エッチング後の被エッチング層表面の品質向上（被エッチング層の均一なエッチング）とを発揮しつつ、保存安定性を向上できることを見いだした。

[0013] 本開示は、一態様において、少なくとも 1 種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比 C/N が 2.2 以上である窒素含有化合物と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中の有機酸の配合量は 50 質量%以上である、エッチング液（以下、「本開示のエッチング液」ともいう）に関する。

[0014] 本開示によれば、一態様において、保存安定性に優れ、エッチングの抑制及びエッチング後の被エッチング層表面の品質向上を発揮ができるエッチン

グ液を提供できる。

[0015] 本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。

エッチング液として一般的に使用されている、リン酸、硝酸及び有機酸（例えば酢酸）を含む混酸水溶液（強酸性水溶液）にエッチング抑制剤として多価アミン等の窒素含有化合物を混合すると、多価アミンは混酸水溶液中で酸と塩を形成しうる。特に、例えば、親水基である窒素原子が分子中に多く含まれる多価アミンの場合、親水性の多価アミンと酸との塩は水系溶媒に溶解しやすい。疎水基であるメチレン基が分子中に多く含まれる多価アミンの場合、疎水性の多価アミンと酸との塩は水系溶媒には溶解しづらい。

一方で、低pHの混酸水溶液（強酸性水溶液）中では有機酸は乖離しておらず、有機酸の配合量が多くなると混酸水溶液の疎水度が上昇する。そのため、疎水性の多価アミンと酸との塩は溶解可能だが、親水性の多価アミンと酸との塩の溶解性が極端に低下してしまい白濁する。

本開示では、エッチング抑制剤として、疎水性もしくは両親媒性が高い特定の窒素含有化合物（一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物）を用い、この窒素含有化合物と50質量%以上の有機酸を含む混酸とを組み合わせることで、前記窒素含有化合物と酸との塩の溶解性を向上させ、エッチング液の保存安定性を向上できると考えられる。

また、エッチング抑制剤として用いる窒素含有化合物が金属表面に作用し、酸によるエッチングを抑制することは知られている。本開示では、高濃度の有機酸が混酸水溶液の粘度を低下させるため、酸自体や窒素含有化合物の拡散性を向上させ、表面の均一なエッチングが達成される、すなわち、エッチング抑制とエッチング後の被エッチング層表面の品質向上を発揮できると考えられる。

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0016] [一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nが2.2以上である

窒素含有化合物（成分A）]

本開示のエッチング液は、一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物（以下、「成分A」ともいう）を含有する又は配合してなる。

成分Aの一分子中の炭素数（C）は、保存安定性及びエッチング抑制の観点から、4以上が好ましく、8以上がより好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、24以下が好ましく、18以下がより好ましい。同様の観点から、成分Aの一分子中の炭素数は、4以上24以下が好ましく、8以上18以下がより好ましい。

成分Aの一分子中の窒素数（N）は、保存安定性及びエッチング抑制の観点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、3以下が好ましい。同様の観点から、成分Aの一分子中の窒素数は、1以上3以下が好ましい。

成分Aの一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nは、一又は複数の実施形態において、保存安定性及びエッチング抑制の観点から、2.2以上であって、2.3以上が好ましく、4以上がより好ましく、8以上が更に好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、20以下が好ましく、18以下がより好ましい。より具体的には、成分Aの比C/Nは、2.2以上20以下が好ましく、4以上18以下がより好ましく、8以上18以下が更に好ましい。

本開示のエッチング液に含まれる又は配合される成分Aは、一又は複数の実施形態において、脂肪族アミン、芳香族アミン、及び、アミノアルコールから選ばれる少なくとも1種の窒素含有化合物である。

成分Aは1種でもよいし、2種以上の組合せでもよい。

[0017] 成分Aは、一又は複数の実施形態において、前記窒素含有化合物の塩の形態であってもよい。成分Aは、一又は複数の実施形態において、エッチング液中で酸と塩を形成しうる。

したがって、本開示は、その他の態様において、少なくとも1種の金属を

含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、成分Aの塩と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を含有し、エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液に関する。

[0018] (脂肪族アミン)

成分Aは、一又は複数の実施形態において、脂肪族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、1級、2級又は3級の脂肪族アミンが挙げられる。前記脂肪族アミンは、1種でもよいし、2種以上の組合せでもよい。

本開示において、1級、2級又は3級の脂肪族アミンとは、アンモニア(NH_3)の少なくとも1つの水素原子が炭化水素基に置換された化合物である。1級脂肪族アミンは、一又は複数の実施形態において、アンモニアの1つの水素原子が炭化水素基に置換されたものであり、2級脂肪族アミンは、アンモニアの2つの水素原子が炭化水素基に置換されたものであり、3級脂肪族アミンは、アンモニアの3つの水素原子が炭化水素基に置換されたものである。前記炭化水素基としては、例えば、炭素数1以上24以下の炭化水素基が挙げられる。前記炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。前記炭化水素基は、不飽和結合を含んでいてもよい。前記炭化水素基は、一部が酸素原子等で置換されたものであってもよい。

前記脂肪族アミンの炭素数は、保存安定性及びエッチング抑制の観点から、4以上が好ましく、8以上がより好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、24以下が好ましく、18以下がより好ましい。同様の観点から、1級、2級又は3級の脂肪族アミンの炭素数は、4以上24以下が好ましく、8以上18以下がより好ましい。

前記脂肪族アミン一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nは、保存安定性の観点から、4以上が好ましく、6以上がより好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、24以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が更に好ましい。同様の観点から、前記脂肪族アミン一分子中の炭素数と窒素数との比C/Nは、4以上24以下が好ましく、6以上20以下がより好ましく、6以上18以下が更に好ましい。

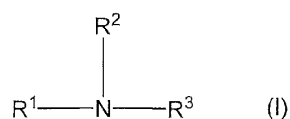
前記1級脂肪族アミンとしては、オレイルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、アミノデカン、アミノウンデカン、アミノドデカン（ドデシルアミン）、アミノトリデカン、テトラデシルアミン、アミノペンタデカン、ヘキサデシルアミン、アミノヘプタデカン、ステアリルアミン（オクタデシルアミン）、アミノノナデカン、2-エチルヘキシルアミンなどが挙げられる。

前記2級脂肪族アミンとしては、メチルヘキシルアミン、メチルペンチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルデシルアミン、メチルウンデシルアミン、メチルドデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、N-ブチルエチレンジアミンなどが挙げられる。

前記3級脂肪族アミンとしては、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、メチルペンチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルデシルアミン、メチルウンデシルアミン、メチルドデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミンなどが挙げられる。

前記脂肪族アミンは、一又は複数の実施形態において、下記式（I）で表される化合物の1種以上であってもよい。

[化1]



上記式（I）中、R¹は、炭素数1以上18以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数1以上18以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、又は、炭素数1以上18以下の環状炭化水素基であり、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記環状炭化水素基は、アミノ基、又は、エーテル結合を含んでいてもよい。

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上8以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数1以上8以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、又は、炭素数が1以上8以下の環状炭化水素基であり、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記環状炭化水素基は、アミノ基、又は、エーテル結合を含んでもよい。

上記式(1)中、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、 R^1 は、炭素数1以上18以下の直鎖アルキル基、アミノ基を有する炭素数1以上18以上の直鎖アルキル基、又は、炭素数1以上18以下の分岐鎖のアルケニル基が好ましく挙げられる。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、又は、アミノ基を有する炭素数1以上8以下の直鎖のアルキル基が好ましく挙げられる。

[0019] (芳香族アミン)

成分Aは、一又は複数の実施形態において、芳香族アミンが挙げられる。前記芳香族アミンは、1種でもよいし、2種以上の組合せでもよい。

本開示において、芳香族アミンとは、アンモニア(NH_3)の少なくとも1つの水素原子が芳香環に置換された化合物である。芳香族アミンは、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、アンモニアの1つの水素原子が芳香環に置換された1級芳香族アミンが好ましい。芳香環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。芳香環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1以上12以下のアルキル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。分岐鎖状のアルキル基としては、例えば、イソプロピル基が挙げられる。

前記芳香族アミンとしては、エッチング抑制及び保存安定性の観点から、アニリン誘導体(例えば、アニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン等)；トリアゾール誘導体(例えば、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール等)；イミダゾール誘導体；キノリン誘導体(例えば、イソキノリン等)；などが挙げられる。

[0020] (アミノアルコール)

成分 A は、一又は複数の実施形態において、アミノアルコールが挙げられる。前記アミノアルコールは、1 種でもよいし、2 種以上の組合せでもよい。

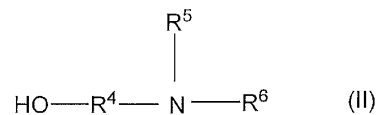
本開示において、アミノアルコール（アルカノールアミン）とは、水酸基及びアミノ基を有する化合物である。アミノ基としては、1 級、2 級又は 3 級アミノ基が挙げられ、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、1 級アミノ基が好ましい。

前記アミノアルコールの炭素数としては、保存安定性の観点から、2 以上 24 以下が好ましく、4 以上 18 以下がより好ましく、4 以上 12 以下が更に好ましい。

前記アミノアルコールとしては、例えば、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

前記アミノアルコール（成分 A）は、一又は複数の実施形態において、下記式（I）で表される化合物の 1 種以上であってよい。

[化2]



上記式（I）中、 R^4 は、炭素数 2 以上 6 以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、前記アルキル基は、エーテル基を有していてもよい。

R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、水素原子、又は、炭素数 2 以上 6 以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基であり、前記アルキル基は、アミノ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基を有していてもよい。

上記式（I）中、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、 R^4 のアルキル基は直鎖であることが好ましい。同様の観点から、 R^4 は、エーテル基を有する、炭素数 2 以上 6 以下の直鎖アルキル基が好ましく、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、水素原子が好ましい。

[0021] 成分 A としては、一又は複数の実施形態において、エッチング抑制及び被

エッチング層の品質向上の観点から、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、オレイルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、アニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、5-メチルベンゾトリアゾール、及び、2-（2-アミノエトキシ）エタノールから選ばれる少なくとも1種が好ましく、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、オレイルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、アニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、5-メチルベンゾトリアゾール、及び、2-（2-アミノエトキシ）エタノールから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0022] 本開示のエッチング液に含まれる成分Aの分子量は、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、70以上が好ましく、120以上がより好ましく、150以上が更に好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、350以下が好ましく、300以下が好ましく、250以下がより好ましい。より具体的には、前記成分Aの分子量は、70以上350以下が好ましく、120以上300以下がより好ましく、150以上250以下が更に好ましい。

[0023] 本開示のエッチング液中の成分Aの配合量は、エッチング抑制及び被エッチング層の品質向上の観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、そして、保存安定性の観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。同様の観点から、本開示のエッチング液中の成分Aの配合量は、0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.1質量%以上3質量%以下がより好ましく、0.5質量%以上2質量%以下が更に好ましい。成分Aが2種以上の組合せである場合、成分Aの配合量はそれらの合計配合量である。

[0024] [酸]

本開示のエッチング液に含まれる又は配合される酸は、有機酸、硝酸及び

リン酸を含む酸である。保存安定性の観点から、本開示のエッチング液に含まれる又は配合される酸は、一又は複数の実施形態において、有機酸、硝酸及びリン酸からなるもの（混酸）が挙げられる。

本開示のエッチング液中の酸の配合量は、エッチング抑制及び保存安定性の観点から、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

[0025] （有機酸）

有機酸としては、保存安定性の観点から、酢酸、無水酢酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、グリコール酸、マロン酸、シュウ酸、乳酸及びペンタン酸から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらのなかでも、同様の観点から、有機酸としては、酢酸、無水酢酸、メトキシ酢酸及びエトキシ酢酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、酢酸がより好ましい。有機酸は1種でもよいし、2種以上の組合せでもよい。本開示のエッチング液を調製する際に有機酸として無水酢酸を使用する場合、無水酢酸がエッチング液中の水分と反応することで、酢酸と水に変換し、エッチング液中の水分量の低減化が可能である。

本開示のエッチング液中の有機酸の配合量は、被エッチング層の品質向上及び保存安定性の観点、並びに、エッチング液の粘度低減の観点から、50質量%以上であって、70質量%以上が好ましく、80質量%以上又は85質量%以上がより好ましく、そして、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液中の有機酸の配合量は、50質量%以上95質量%以下が好ましく、70質量%以上90質量%以下又は80質量%以上90質量%以下がより好ましい。有機酸が2種以上の組合せである場合、有機酸の配合量はそれらの合計配合量である。

したがって、本開示は、その他の態様において、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、成分Aと、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中

の有機酸の配合量は80質量%以上である、エッチング液に関する。

[0026] (硝酸)

本開示のエッチング液中の硝酸の配合量は、被エッチング層の品質向上の観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、そして、被エッチング層の品質向上及び保存安定性の観点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液中の硝酸の配合量は、0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.5質量%以上8質量%以下がより好ましく、1質量%以上5質量%以下が更に好ましい。

[0027] (リン酸)

本開示のエッチング液中のリン酸の配合量は、被エッチング層の品質向上の観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、そして、被エッチング層の品質向上及び保存安定性の観点から、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液中のリン酸の配合量は、0.1質量%以上40質量%以下が好ましく、0.5質量%以上20質量%以下がより好ましく、1質量%以上10質量%以下が更に好ましい。

[0028] 本開示のエッチング液における有機酸とリン酸の配合量の質量比（有機酸／リン酸）は、エッチング抑制の観点から、1.2以上が好ましく、3.5以上、5以上、又は6以上がより好ましく、そして、同様にエッチング抑制の観点から、950以下が好ましく、100以下、50以下又は20以下がより好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液における質量比（有機酸／リン酸）は、1.2以上950以下が好ましく、3.5以上100以下、5以上50以下、又は6以上20以下がより好ましい。

[0029] 本開示のエッチング液における有機酸と前記窒素含有化合物（成分A）の配合量の質量比（有機酸／窒素含有化合物）は、エッチング抑制の観点、及

び、エッチング液の粘度低減の観点から、10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30以上が更に好ましく、40以上がより更に好ましく、50以上がより更に好ましく、そして、同様の観点から、10,000以下が好ましく、5,000以下がより好ましく、2,500以下が更に好ましく、1,000以下がより更に好ましく、500以下がより更に好ましく、100以下がより更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液における質量比（有機酸／窒素含有化合物）は、10以上10,000以下が好ましく、20以上5,000以下がより好ましく、30以上2,500以下が更に好ましく、40以上1,000以下がより更に好ましく、50以上500以下がより更に好ましく、50以上100以下がより更に好ましい。

[0030] （他の酸）

本開示のエッチング液に含まれる又は配合される酸は、硝酸、リン酸及び有機酸以外の他の酸を更に含有してもよい。他の酸としては、硝酸及びリン酸以外の無機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、フッ酸等が挙げられる。

[0031] [水]

本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、さらに、水を含む又は配合してなる。本開示のエッチング液に含まれる又は配合される水としては、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等が挙げられる。

[0032] 本開示のエッチング液中の水の配合量は、被エッチング層の品質向上の観点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

[0033] [その他の成分]

本開示のエッチング液は、本開示の効果が損なわれない範囲で、その他の成分をさらに配合してなるものであってもよい。その他の成分としては、キレート剤、界面活性剤、可溶化剤、防腐剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0034] 本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、ポリアルキレ

ンイミン及びポリアルキレンポリアミンを実質的に含まないものとして行うことができる。前記ポリアルキレンイミンとしては、例えば、ポリエチレンイミンが挙げられる。前記ポリアルキレンポリアミンとしては、1分子中に3個以上のアミノ基を含有するポリアルキレンポリアミンが挙げられ、例えば、トリエチレンテトラミンが挙げられる。

本開示のエッチング液中のポリアルキレンイミン及びポリアルキレンポリアミンの含有量は、0.01質量%未満が好ましく、0.001質量%以下がより好ましく、0質量%（すなわち、含まないこと）が更に好ましい。

[0035] [エッチング液の製造方法]

本開示のエッチング液は、一態様において、成分Aと、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、水と、所望により上述した任意成分とを公知の方法で配合することにより得られる。したがって、本開示は、一態様において、少なくとも、成分Aと、有機酸と、硝酸と、リン酸と、水とを配合する工程を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本開示のエッチング液製造方法」ともいう）に関する。

本開示において「少なくとも、成分Aと、有機酸と、硝酸と、リン酸と、水とを配合する」とは、一又は複数の実施形態において、成分Aと、有機酸と、硝酸と、リン酸と、水と、必要に応じて上述した任意成分とを同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は、特に限定されなくてもよい。前記配合は、例えば、プロペラ型攪拌機、ポンプによる液循環攪拌、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。

本開示のエッチング液製造方法において各成分の好ましい配合量は、上述した本開示のエッチング液中の各成分の好ましい配合量と同じとすることができる。

[0036] 本開示において「エッチング液中の各成分の配合量」とは、一又は複数の実施形態において、エッチング工程に使用される、すなわち、エッチング処理への使用を開始する時点（使用時）でのエッチング液の各成分の配合量を

いう。

本開示のエッチング液中の各成分の配合量は、一又は複数の実施形態において、本開示のエッチング液中の各成分の含有量とみなすことができる。ただし、中和の影響を受ける場合は、配合量と含有量が異なる場合がある。

[0037] 本開示のエッチング液の実施形態は、全ての成分が予め混合された状態で市場に供給される、いわゆる1液型であってもよいし、使用時に混合される、いわゆる2液型であってもよい。2液型のエッチング液の一実施形態としては、成分Aを含む溶液（第1液）と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸水溶液（第2液）とから構成され、使用時に第1液と第2液とが混合されるものが挙げられる。第1液と第2液とが混合された後、必要に応じて水又は酸水溶液を用いて希釈されてもよい。第1液又は第2液には、エッチング液の調製に使用する水の全量又は一部が含まれていてもよい。第1液及び第2液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。

[0038] 本開示のエッチング液のpHは、保存安定性の観点から、2以下が好ましく、1以下がより好ましい。なお、本開示のエッチング液のpHは、好ましくは−2.5以上、より好ましくは−2以上とすることができる。本開示において、エッチング液のpHは、25℃における値であって、pHメータを用いて測定でき、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

[0039] 本開示のエッチング液の25℃における粘度は、被エッチング層の品質向上の観点から、1 mPa・s以上が好ましく、2 mPa・s以上がより好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、40 mPa・s以下が好ましく、25 mPa・s以下がより好ましく、10 mPa・s以下が更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液の粘度は、1 mPa・s以上25 mPa・s以下が好ましく、2 mPa・s以上10 mPa・s以下がより好ましい。本開示において、エッチング液の粘度は、B型粘度計やウペローデ粘度計といった汎用の粘度計を用いて測定でき、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。エッチング液の25℃にける粘度は、例えば、水や有機溶剤により調整できる。

[0040] 本開示のエッチング液は、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存及び供給されてもよい。この場合、製造・輸送コストを低くできる点で好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて水又は酸水溶液を用いて適宜希釈してエッチング工程で使用するすることができる。希釈割合は例えば、5～100倍とすることができる。

[0041] [キット]

本開示は、その他の態様において、本開示のエッチング液を製造するためのキット（以下、「本開示のキット」ともいう）に関する。

本開示のキットとしては、例えば、成分Aを含む溶液（第1液）と、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸水溶液（第2液）とを相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合されるキット（2液型エッチング液）が挙げられる。第1液と第2液とが混合された後、必要に応じて水又は酸水溶液を用いて希釈されてもよい。第1液又は第2液には、エッチング液の調製に使用する水の全量又は一部が含まれていてもよい。第1液及び第2液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。本開示のキットによれば、保存安定性に優れるエッチング液を調製できる。

[0042] [被エッチング層]

本開示のエッチング液を用いてエッチング処理される被エッチング層は、一又は複数の実施形態において、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層である。ここで、金属としては、本開示の効果の奏する限り特に限定されるものではないが、例えば、タングステン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、銅、ニッケル、コバルト、チタン、窒化チタン、アルミナ、アルミニウム及びイリジウムから選ばれる少なくとも1種の金属が挙げられる。これらの中でも、本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、タングステン、モリブデン、ニオブ、タンタル及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の金属を含む被エッチング層のエッチングに用いられることが好ましく、一又は複数の実施形態において、モリブデン膜のエッチングに好

適に用いられる。すなわち、被エッチング層としては、一又は複数の実施形態において、モリブデン膜が挙げられる。

したがって、本開示は、その他の態様において、モリブデンを含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、成分Aと、有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、を配合してなり、エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液に関する。

前記被エッチング層は、一又は複数の実施形態において、基板上に形成された被エッチング層である。基板としては、半導体ウエハ（半導体基板）、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、FED（Field Emission Display）用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトリソ用基板、セラミック基板、及び太陽電池用基板から選ばれる少なくとも1種の基板が挙げられる。

[0043] [エッチング方法]

本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程（以下、「本開示のエッチング工程」ともいう）を含み、エッチング時のエッチング液の温度が20℃以上50℃以下である、エッチング方法（以下、「本開示のエッチング方法」ともいう）に関する。本開示のエッチング方法によれば、一又は複数の実施形態において、保存安定性に優れるエッチング液を用いることで、半導体基板の生産性を向上できる。

[0044] 本開示のエッチング工程において、エッチング処理方法としては、例えば、浸漬式エッチング、枚葉式エッチング等が挙げられる。

[0045] 本開示のエッチング工程におけるエッチング時のエッチング液の温度（エッチング温度）は、被エッチング層の品質向上の観点から、20℃以上が好ましく、25℃以上がより好ましく、30℃以上が更に好ましく、そして、被エッチング層の品質向上の観点から、50℃以下が好ましく、45℃以下がより好ましく、40℃以下が更に好ましい。より具体的には、エッチング温度は、20℃以上50℃以下が好ましく、25℃以上45℃以下がより好

ましく、30℃以上40℃以下が更に好ましい。

[0046] 本開示のエッチング工程において、エッチング時間は、例えば、1分以上180分以下に設定できる。被エッチング層の品質向上の観点から、好ましくは15分以上90分以下、より好ましくは30分以上60分以下である。

[0047] 本開示のエッチング液及び本開示のエッチング方法は、一又は複数の実施形態において、電子デバイス、特に、半導体ウエハ（半導体基板）の製造工程において、金属をエッチングするために用いることができる。金属としては、上述した金属が挙げられる。

本開示のエッチング液及び本開示のエッチング方法は、一又は複数の実施形態において、半導体ウエハ（半導体基板）、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、FED（Field Emission Display）用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトマスク用基板、セラミック基板、及び太陽電池用基板から選ばれる少なくとも1種の基板の作製に好適に用いることができる。これにより、被エッチング層の均一なエッチングを実現でき、生産性、収率を向上できる。

本開示のエッチング液及び本開示のエッチング方法は、一又は複数の実施形態において、電子デバイス、特に、NAND型フラッシュメモリを含む不揮発性メモリ等の半導体メモリの製造工程において、電極をエッチングするために用いることができる。

本開示のエッチング液及び本開示のエッチング方法は、一又は複数の実施形態において、三次元構造を有するパターンの作製に好適に用いることができる。これにより、大容量化されたメモリ等の高度なデバイスを得ることができる。

本開示のエッチング液及び本開示のエッチング方法は、例えば、特開2020-145412号公報に開示されるようなエッチング方法に用いることができる。

[0048] [電子部品の製造方法]

本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、少なくとも

1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程（エッチング工程）を含む、電子部品の製造方法（以下、「本開示の電子部品製造方法」ともいう）に関する。電子部品としては、例えば、半導体ウエハ（半導体基板）、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、FED（Field Emission Display）用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトリソマスク用基板、セラミック基板、及び太陽電池用基板から選ばれる少なくとも1種の基板；NAND型フラッシュメモリを含む不揮発性メモリ等の半導体メモリ；等が挙げられる。本開示の電子部品製造方法のエッチング工程におけるエッチング処理方法やエッチング処理条件としては、上述した本開示のエッチング方法のエッチング工程と同様のエッチング処理方法やエッチング処理条件が挙げられる。被エッチング層としては、上述した被エッチング層が挙げられる。

[0049] 本開示はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

<1> 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、

一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物と、

有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、

を配合してなり、

エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液

。

<2> 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、

一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物の塩と、

有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、

を含有し、

エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液

。

<3> 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、

一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物と、

有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、

を配合してなり、

エッチング液中の有機酸の配合量は80質量%以上である、エッチング液

。

<4> モリブデンを含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、

一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である少なくとも1種の窒素含有化合物と、

有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、

を配合してなり、

エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液

。

<5> 前記窒素含有化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミン、及び、アミノアルコールから選ばれる少なくとも1種である、<1>から<4>のいずれかに記載のエッチング液。

<6> 前記脂肪族アミンは、一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが4以上である、<5>に記載のエッチング液。

<7> 前記窒素含有化合物が1級、2級又は3級の脂肪族アミンである、<1>から<6>のいずれかに記載のエッチング液。

<8> 前記1級の脂肪族アミンが、オレイルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、アミノデカン、アミノウンデカン、アミノドデカン(ドデシルアミン)、アミノトリデカン、テトラデシルアミン、

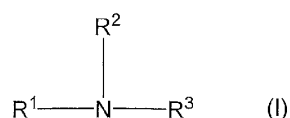
アミノペンタデカン、ヘキサデシルアミン、アミノヘプタデカン、ステアリルアミン（オクタデシルアミン）、アミノノナデカン、及び2-エチルヘキシルアミンから選ばれる1種以上である、＜7＞に記載のエッチング液。

＜9＞ 前記2級の脂肪族アミンが、メチルヘキシルアミン、メチルペンチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルデシルアミン、メチルウンデシルアミン、メチルドデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、及びN-ブチルエチレンジアミンから選ばれる1種以上である、＜7＞又は＜8＞に記載のエッチング液。

＜10＞ 前記3級の脂肪族アミンがジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、メチルペンチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルデシルアミン、メチルウンデシルアミン、メチルドデシルアミン、及びジメチルオクタデシルアミンから選ばれる1種以上である、＜7＞から＜9＞のいずれかに記載のエッチング液。

＜11＞ 前記脂肪族アミンが、下記式（I）で表される化合物の1種以上である、＜5＞から＜10＞のいずれかに記載のエッチング液。

[化3]



上記式（I）中、R¹は、炭素数1以上18以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数1以上18以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、又は、炭素数1以上18以下の環状炭化水素基であり、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記環状炭化水素基は、アミノ基、又は、エーテル結合を含んでいてもよい。

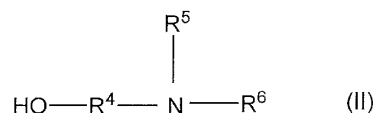
R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上8以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数1以上8以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、又は、炭素数が1以上8以下の環状炭化水素基であり、前記アル

キル基、前記アルケニル基及び前記環状炭化水素基は、アミノ基、又は、エーテル結合を含んでもよい。

<12> 前記芳香族アミンが、アニリン誘導体（例えば、アニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン等）；トリアゾール誘導体（例えば、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール等）；イミダゾール誘導体；キノリン誘導体（例えば、イソキノリン等）から選ばれる1種以上である、<5>から<11>のいずれかに記載のエッチング液。

<13> 前記アミノアルコールが、下記式（II）で表される化合物の1種以上である、<5>から<12>のいずれかに記載のエッチング液。

[化4]



上記式（II）中、 R^4 は、炭素数2以上6以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、前記アルキル基は、エーテル基を有していてもよい。

R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、水素原子、又は、炭素数2以上6以下の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基であり、前記アルキル基は、アミノ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基を有していてもよい。

<14> 前記有機酸は、酢酸、無水酢酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、グリコール酸、マロン酸、シュウ酸、乳酸及びペンタン酸から選ばれる少なくとも1種である、<1>から<13>のいずれかに記載のエッチング液。

<15> 前記窒素含有化合物の配合量は0.01質量%以上5質量%以下、又は0.1質量%以上3質量%以下、又は0.5質量%以上2質量%以下である、<1>から<14>のいずれかに記載のエッチング液。

<16> 前記有機酸の配合量又は含有量は、50質量%以上95質量%以下、又は70質量%以上90質量%以下である、<1>から<15>のいずれかに記載のエッチング液。

<17> 前記硝酸の配合量又は含有量は、0.1質量%以上10質量%以下、又は0.5質量%以上8質量%以下、又は1質量%以上5質量%以下である、<1>から<16>のいずれかに記載のエッチング液。

<18> 前記リン酸の配合量又は含有量は、0.1質量%以上40質量%以下、又は0.5質量%以上20質量%以下、又は1質量%以上10質量%である、<1>から<17>のいずれかに記載のエッチング液。

<19> 前記有機酸と前記リン酸との配合量又は含有量の質量比（有機酸／リン酸）は、1.2以上950以下、又は3.5以上100以下、又は5以上50以下、又は6以上20以下である、<1>から<18>のいずれかに記載のエッチング液。

<20> 前記有機酸と前記窒素含有化合物との配合量又は含有量の質量比（有機酸／窒素含有化合物）は、10以上10,000以下、又は20以上5,000以下、又は30以上2,500以下、又は40以上1,000以下、又は50以上500以下、又は50以上100以下である、<1>から<19>のいずれかに記載のエッチング液。

<21> さらに、水を配合してなる、<1>から<20>のいずれかに記載のエッチング液。

<22> 前記エッチング液のpHが、2以下、又は1以下である、<1>から<21>のいずれかに記載のエッチング液。

<23> 前記エッチング液のpHが、-2.5以上、又は-2以上である、<1>から<22>のいずれかに記載のエッチング液。

<24> 前記エッチング液の25℃における粘度は、1mPa・s以上25mPa・s以下、又は2mPa・s以上10mPa・s以下である、<1>から<23>のいずれかに記載のエッチング液。

<25> <1>から<24>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含み、エッチング時のエッチング液の温度が20℃以上50℃以下である、エッチング方法。

<26> 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、

一分子中の炭素数(C)と窒素数(N)との比C/Nが2.2以上である窒素含有化合物と、

有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、

を配合してなり、

前記窒素含有化合物が、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、オレイルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、アニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、5-メチルベンゾトリアゾール、及び、2-(2-アミノエトキシ)エタノールから選ばれる少なくとも1種であり、

エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上であり、

エッチング液中の前記有機酸と前記窒素含有化合物の配合量の質量比(有機酸/窒素含有化合物)は、10以上10,000以下である、エッチング液。

<27> <1>から<24>及び<26>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含む、電子部品の製造方法。

実施例

[0050] 以下に、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0051] 1. エッチング液の調製(実施例1~15、比較例1~9)

表1に示す硝酸、リン酸、酢酸、表1に示す窒素含有化合物及び水を配合して実施例1~15、及び比較例1~9のエッチング液(pH:-2.0~-1.5)を得た。

表1に示す各成分の配合量(質量%、有効分)である。水の配合量は、酸と窒素含有化合物とを除いた残余である。なお、水の配合量には、酸水溶液

等に含まれる水の配合量も含まれる。

[0052] エッチング液の調製には、下記成分を用いた。

<酸>

酢酸 [富士フイルム和光純薬株式会社、濃度 100%]

硝酸 [富士フイルム和光純薬株式会社、濃度 70%]

リン酸 [燐化学工業社製、濃度 85%]

<窒素含有化合物>

(脂肪族アミン)

ブチルアミン [東京化成工業株式会社]

オクチルアミン [東京化成工業株式会社]

ドデシルアミン [東京化成工業株式会社]

オクタデシルアミン [東京化成工業株式会社]

メチルオクタデシルアミン [東京化成工業株式会社]

ジメチルオクタデシルアミン [東京化成工業株式会社]

オレイルアミン [東京化成工業株式会社]

2-エチルヘキシルアミン [東京化成工業株式会社]

ビス(ヘキサメチレン)トリアミン [東京化成工業株式会社]

(芳香族アミン)

アニリン [東京化成工業株式会社]

2, 6-ジイソプロピルアニリン [東京化成工業株式会社]

5-メチルベンゾトリアゾール [東京化成工業株式会社]

(アミノアルコール)

2-(2-アミノエトキシ)エタノール [東京化成工業株式会社]

(フェノール類)

カテコール [東京化成工業株式会社]

(ポリアルキレンポリアミン)

トリエチレンテトラミン [分子量 146.23、東ソー株式会社]

(ポリアルキレンイミン)

ポリエチレンイミン（PEI）〔数平均分子量1,800、株式会社日本触媒製の「エポミンSP-018」〕

<水>

水〔栗田工業株式会社製の連続純水製造装置（ピュアコンティ PC-200 OVR L型）とサブシステム（マクエース KC-05H型）を用いて製造した超純水〕

[0053] [エッチング液のpH]

エッチング液の25℃におけるpH値は、pHメータ（東亜ディーケーケー社製）を用いて測定した値であり、pHメータの電極をエッチング液へ浸漬して1分後の数値である。

[0054] [エッチング液の粘度]

エッチング液の粘度（単位：mPa・s）は、下記粘度計を用いて下記条件で測定した。

装置名：東機産業社製のTVB-10形粘度計(恒温槽付き)

ローター：Spindle No. M1, Cord No. 20

回転数：100rpm, 60秒後の粘度値を測定

測定温度：25℃

装置が表示する恒温槽内の温度が25℃になった後で30分経過後、粘度を測定

[0055] 2. エッチング液の評価

[溶解性（保存安定性）]

表1に示す配合量（質量％）で表1に示す混酸と窒素含有化合物とを混合し、エッチング液20mLを調製した。それらを10分攪拌した後、目視で溶解性を確認した。溶解性の評価基準としては、0℃～40℃の温度範囲において溶け残りがなく、エッチング液が無色透明又は淡黄色透明である場合をA、0℃～40℃の温度範囲において溶け残りはあるが、エッチング液が無色透明又は淡黄色透明である場合をB、0℃～40℃の温度範囲においてエッチング液が白濁やその他の状態（例えば、黒色に変化）の場合をCとし

、表 1 に示した。別途、特記すべき点も同欄に記載する。

[0056] [エッチング抑制率の評価]

特定のエッチング液を例にとる。そのエッチング液を構成する混酸単体でのエッチング速度を α とし、混酸と窒素含有化合物を混合したエッチング液のエッチング速度を β とすると、エッチング抑制率を下記式により算出する。結果を表 1 に示した。

$$\text{エッチング抑制率 (\%)} = 100 \times (\alpha - \beta) / \alpha$$

[0057] [基板表面の状態]

表 1 に示す各組成に調製したエッチング液（実施例 1 ～ 15 及び比較例 1 ～ 5、9）に予め重量を測定した縦 2 cm、横 2 cm、厚み 0.1 mm のモリブデン板を浸漬させ、モリブデン板は各温度、各処理時間でエッチングさせた。ただし、混酸単体と窒素含有化合物を含むエッチング液は同エッチング条件での試験とする。その後、水洗浄した後に再度、モリブデン板の表面を KEYENCE 社製の形状測定レーザマイクロスコープ VK-9710（レンズ倍率 150 倍）を用いて観察した写真を同装置の表面粗さモードで解析した。そして、エッチングむらの指標となる面精度を、下記式により求めた。モリブデン板のエッチングむらの評価を下記評価基準に基づいて行った。結果を表 1 に示した。

$$\text{面精度 (\%)} = \text{エッチング後の表面粗さ} / \text{エッチング前の表面粗さ} \times 100$$

<評価基準>

4 : 面精度 150 % 未満

3 : 面精度 150 % 以上 200 % 未満

2 : 面精度 200 % 以上 300 % 未満

1 : 面精度 300 % 以上

[0058]

[表1]

表1		エッチング液						エッチング条件			評価	
		窒素含有化合物		酸			粘度 [mPa·s]	温度 [℃]	エッチング 時間 [min]	溶解性 (透明〜淡黄色)	エッチング 抑制率 [%]	基板表面の 状態
				炭素数と 窒素数との 比C/N	配合量 [質量%]	酢酸 配合量 [質量%]	硝酸 配合量 [質量%]	リン酸 配合量 [質量%]				
比較例1 (未処理の板)	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
比較例2	なし	—	—	—	—	90	2	5	30	—	0	1
実施例1	オレイルアミン	18	1	90	2	5	2.7	30	30	A	99	4
比較例3	なし	—	—	—	—	80	2	13	30	—	0	1
実施例2	ブチルアミン	4	1	80	2	13	5.45	30	30	A	78	3
実施例3	オクチルアミン	8	1	80	2	13		30	30	A	78	3
実施例4	ドデシルアミン	12	1	80	2	13		30	30	A	93	4
実施例5	オクタデシルアミン	18	1	80	2	13		30	30	A	98	4
実施例6	メチルオクタデシルアミン	19	1	80	2	13		30	30	A	90	4
実施例7	ジメチルオクタデシルアミン	20	1	80	2	13		30	30	A	90	4
実施例8	オレイルアミン	18	1	80	2	13	5.8	30	30	A	98	4
実施例9	2-エチルヘキシルアミン	8	1	80	2	13		30	30	A	85	3
実施例10	アニリン	6	1	80	2	13		30	30	A	98	4
実施例11	2,6-ジイソプロピルアニリン	12	1	80	2	13		30	30	A	98	4
実施例12	5-メチルベンゾトリアール	2.3	1	80	2	13		30	30	A	96	4
実施例13	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	4	1	80	2	13		30	30	A	95	4
実施例14	ビス(ヘキサメチレン)トリアミン	4	1	80	2	13		30	30	A	98	4
比較例4	なし	—	—	—	—	55	2	34	30	—	0	1
実施例15	オレイルアミン	18	1	55	2	34	22.02	30	30	A	95	4
比較例5	なし	—	—	—	—	30	2	56	30	—	0	1
比較例9	オレイルアミン	18	1	30	2	56		30	30	B	62	2
比較例6	カデコール	—	1	80	2	13		30	—	C	—	—
比較例7	トリエチレンテトラミン	1.5	1	80	2	13		30	—	C	—	—
比較例8	ホリチレンイミン	2.0	1	80	2	13		30	—	C	—	—

[0059] 表 1 に示されるように、窒素含有化合物として比 C/N が 2.2 以上の窒素含有化合物を含む実施例 1 ～ 15 のエッチング液はいずれも、窒素含有化合物の代わりにカテコール（フェノール類）を含む比較例 6 のエッチング液、窒素含有化合物として比 C/N が 2.2 未満の窒素含有化合物を含む比較例 7 ～ 8 のエッチング液に比べて、溶解性が良好で、保存安定性に優れていることが分かった。

さらに、酢酸の配合量が 50 質量%以上で、比 C/N が 2.2 以上の窒素含有化合物を含む実施例 1 ～ 15 のエッチング液は、酢酸の配合量が 50 質量%以上で、窒素含有化合物を含まない比較例 2 ～ 4、酢酸の配合量が 30 質量%で、窒素含有化合物を含まない比較例 5 のエッチング液に比べて、エッチング抑制に優れ、基板表面の状態が良好であった。

また、酢酸の配合量が 50 質量%未満である比較例 9 のエッチング液は、酢酸の配合量が 50 質量%以上である実施例 1、8、15 に比べて、基板表面の状態が良好ではなかった。

産業上の利用可能性

[0060] 本開示のエッチング液は、保存安定性に優れ、エッチングの抑制及びエッチング後の被エッチング層表面の品質向上を発揮できるため、大容量の半導体メモリの製造方法において有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、
 一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C／Nが2．2以上である窒素含有化合物と、
 有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、
 を配合してなり、
 エッチング液中の有機酸の配合量は50質量%以上である、エッチング液。
- [請求項2] 前記窒素含有化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミン、及び、アミノアルコールから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 前記脂肪族アミンは、一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C／Nが4以上である、請求項2に記載のエッチング液。
- [請求項4] 前記有機酸は、酢酸、無水酢酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、グリコール酸、マロン酸、シュウ酸、乳酸及びペンタン酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項1から3のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項5] 前記窒素含有化合物の配合量は0．01質量%以上5質量%以下である、請求項1から4のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項6] 前記有機酸と前記窒素含有化合物の配合量の質量比（有機酸／窒素含有化合物）は、10以上10，000以下である、請求項1から5のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項7] さらに、水を配合してなる、請求項1から6のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項8] 前記エッチング液のpHが2以下である、請求項1から7のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項9] 請求項1から8のいずれかに記載のエッチング液を用いて、少なく

とも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含み、
エッチング時のエッチング液の温度が20℃以上50℃以下である
、エッチング方法。

[請求項10] 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、
一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C／Nが2．2以上である窒素含有化合物の塩と、
有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、
を含有し、
エッチング液中の有機酸の配合量は50質量％以上である、エッチング液。

[請求項11] 少なくとも1種の金属を含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、
一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C／Nが2．2以上である窒素含有化合物と、
有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、
を配合してなり、
エッチング液中の有機酸の配合量は80質量％以上である、エッチング液。

[請求項12] モリブデンを含む被エッチング層をエッチングするためのエッチング液であって、
一分子中の炭素数（C）と窒素数（N）との比C／Nが2．2以上である少なくとも1種の窒素含有化合物と、
有機酸、硝酸及びリン酸を含む酸と、
を配合してなり、
エッチング液中の有機酸の配合量は50質量％以上である、エッチング液。

[請求項13] 請求項1～8、10、11及び12のいずれかに記載のエッチング

液を用いて、少なくとも 1 種の金属を含む被エッチング層をエッチングする工程を含む、電子部品の製造方法。