

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7096800号

(P7096800)

(45)発行日 令和4年7月6日(2022.7.6)

(24)登録日 令和4年6月28日(2022.6.28)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/306 (2006.01)

H 0 1 L 21/306

E

H 0 1 L 21/308 (2006.01)

H 0 1 L 21/308

E

C 0 9 K 13/04 (2006.01)

C 0 9 K 13/04

1 0 1

C 0 9 K 13/02 (2006.01)

C 0 9 K 13/02

請求項の数 7 (全17頁)

(21)出願番号 特願2019-146516(P2019-146516)

(22)出願日 令和1年8月8日(2019.8.8)

(65)公開番号 特開2020-96161(P2020-96161A)

(43)公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)

審査請求日 令和3年4月26日(2021.4.26)

(31)優先権主張番号 特願2018-162917(P2018-162917)

(32)優先日 平成30年8月31日(2018.8.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2018-225074(P2018-225074)

(32)優先日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番

10号

(74)代理人 110000040

特許業務法人池内アンドパートナーズ

(72)発明者 木村 陽介

和歌山市湊1334番地 花王株式会社

研究所内

(72)発明者 佐藤 寛司

和歌山市湊1334番地 花王株式会社

研究所内

(72)発明者 大山 翼

和歌山市湊1334番地 花王株式会社

研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチング液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、

p K a が2以下の高温安定化剤と、リン酸と、珪素化合物を含む溶液と、水とを配合してなり、

前記珪素化合物を含む溶液は、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液であり、

高温化安定化剤の配合量が0.1質量%未満であり、

リン酸の配合量が7.0質量%以上であり、

高温安定化剤の質量(M1)に対するリン酸の質量(M2)の比(質量比M2/M1)が800以上である、エッチング液。

【請求項2】

p K a が2以下の高温安定化剤は、p K a が2以下の有機酸である、請求項1に記載のエッチング液。

【請求項3】

25におけるp Hが2以下である、請求項1又は2に記載のエッチング液。

【請求項4】

エッチング温度が110以上180以下である、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】

エッチング液のフィルタ通流量が 10 g / 3 分以上である、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】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、エッチング方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、シリコン窒化膜用のエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造過程において、シリコン窒化膜（以下、「SiN膜」ともいう）とシリコン酸化膜（以下、「SiO₂膜」ともいう）とを有する基板から、前記SiN膜を選択的にエッチングして除去する工程が行われている。従来、SiN膜のエッチング方法としては、150度以上の高温下でリン酸を使用してエッチングする方法が知られている。

20

【0003】

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、SiO₂膜に対するSiN膜のエッチング速度の比を高める方法が提案されている（例えば、特許文献1～6）。

【0004】

特許文献1には、第四級アンモニウム、塩基性化合物、酸を含む、窒化ケイ素用エッチング液を用いる方法が提案されている。

特許文献2には、リン酸化合物、ケイ素含有化合物、及び水を含むエッチング液を沸騰させて用いるエッチング方法が提案されている。

特許文献3には、無機酸と、シラン無機酸塩と、溶媒を含むエッチング液を用いる方法が提案されている。

30

特許文献4には、リン酸と、リン酸の第1酸解離指数pKaよりも小さい酸解離指数を有する酸と、ケイ酸化合物と、水とを含み、リン酸と酸との質量比（リン酸/酸）は0.82以上725以下であるエッチング液が提案されている。

特許文献5には、3～20重量%のフッ酸と、5～40重量%の硝酸と、10～60重量%の酢酸と、2～20重量%の促進剤と、残部の水と、を含み、促進剤は、アンモニウム系化合物及びスルホン酸系化合物から選択されるいずれか一つまたは二つ以上である、半導体基板用のエッチング液が提案されている。

特許文献6には、水とリン酸を有するリン酸水溶液と、該リン酸水溶液に可溶な有機化合物の塩と、を含有するエッチング液が提案されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2012-33561号公報

特開2014-99480号公報

特開2016-29717号公報

国際公開第2018/168874号

特開2015-504247号公報

特開2018-56185号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

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、シリコン窒化膜をより効率よく除去することが要求されている。特に、3次元NAND型フラッシュメモリ等のような3次元半導体装置の製造過程において、生産性、収率の観点よりSiO₂膜に対するSiN膜のエッチング速度の比のさらなる向上が求められている。さらに、150以上の高温下でリン酸を使用する従来のエッチング方法では、エッチング液中にケイ酸由来の析出物が発生し凝集すると、エッチング液の循環使用においてフィルタが閉塞するという問題がある。

【0007】

そこで、本開示は、一態様において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できるエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法を提供する。さらに、本開示は、その他の態様において、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比を向上できるエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、pKaが2以下の高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる、エッチング液に関する。

【0009】

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用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、エッチング方法に関する。

【0010】

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用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、半導体基板の製造方法に関する。

【発明の効果】**【0011】**

本開示によれば、一態様において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できるエッチング液を提供できる。さらに、本開示は、その他の態様において、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比を向上できるエッチング液を提供できる。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

本開示は、一態様において、pKaが2以下の高温安定化剤をエッチング液に配合することで、エッチング工程中に生成されるケイ酸由来の析出物の凝集を抑制でき、150以上の高温下でエッチング液を循環使用する際にフィルタの閉塞を抑制できるという知見に基づく。

【0013】

本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、pKaが2以下の高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる、エッチング液（以下、「本態様1のエッチング液」ともいう）に関する。本態様1のエッチング液によれば、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できる。さらに、本態様1のエッチング液によれば、一又は複数の実施形態において、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比（以下、「SiN/SiO₂選択速度比」ともいう）を維持できる。

【0014】

本態様 1 のエッチング液が、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できるという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。

本態様 1 では、一又は複数の実施形態において、エッチング液に配合された pK_a 2 以下の高温安定化剤が、エッチング工程中に生成されるケイ酸由来の析出物（例えば、シリカ）の表面にイオン結合することで、該ケイ酸由来の析出物の凝集が抑制され、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制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。

【0015】

さらに、本開示は、その他の態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを配合してなるエッチング液（以下、「本態様 2 のエッチング液」ともいう）に関する。本態様 2 のエッチング液によれば、その他の一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を向上できる。

【0016】

本態様 2 のエッチング液が、その他の一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を向上できるという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。

本態様 2 では、その他の一又は複数の実施形態において、シリカ及びアルカリを含む溶液を配合したエッチング液を用いることで、シリコン酸化膜の溶解が抑制され、 SiN/SiO_2 選択速度比が向上すると考えられる。

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。

【0017】

本開示において、「高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる」とは、高温安定化剤、リン酸、及び水だけでなく、必要に応じて任意成分を配合できることを意味する。

本開示において、「シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを配合してなる」とは、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、及び水だけでなく、必要に応じて任意成分を配合できることを意味する。

また、本開示において、エッチング液における各成分の配合量は、エッチング液中の含有量として読み替えることができる。

【0018】

[高温安定化剤]

本開示のエッチング液は、一態様において、高温安定化剤が配合されている。本開示のエッチング液は、その他の態様において、高温安定化剤をさらに配合してなるものであってもよい。高温安定化剤は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0019】

高温安定化剤としては、例えば、 pK_a が 2 以下の高温安定化剤が挙げられる。高温安定化剤の pK_a は、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、2 以下が好ましく、1.5 以下がより好ましく、1.0 以下が更に好ましい。 pK_a は、実施例に記載の方法により求めることができる。

【0020】

pK_a が 2 以下の高温安定化剤としては、例えば、 pK_a が 2 以下の有機酸が挙げられる。 pK_a が 2 以下の有機酸としては、 pK_a が 2 以下のスルホン酸化合物、マレイン酸 (pK_a : 1.87)、及びシュウ酸 (pK_a : 1.27) から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。 pK_a が 2 以下のスルホン酸化合物としては、例えば、パラトルエンスルホン酸 (pK_a : -2.8)、ベンゼンスルホン酸 (pK_a : 0.7) 等が挙げられる。これらの中でも、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、 pK_a が 2 以下の高温安定化剤は、 pK_a が 2 以下のスルホン酸化合物が好ましく、パラトルエンスルホン酸及びベンゼンスルホン酸の少なくとも一方がより好ましい。これらは 1 種単独でも用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本開示のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、高温安定化剤の質量（ $M1$ ）に対するリン酸の質量（ $M2$ ）の比（質量比 $M2/M1$ ）は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、800以上が好ましく、1000以上がより好ましく、1500以上が更に好ましく、そして、82000以下が好ましく、41000以下がより好ましく、27000以下が更に好ましい。より具体的には、質量比 $M2/M1$ は、800以上82000以下が好ましく、1000以上41000以下がより好ましく、1500以上27000以下が更に好ましい。

【 0 0 2 2 】

本開示のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、高温安定化剤のモル量（ $m1$ ）に対するリン酸のモル量（ $m2$ ）の比（モル比 $m2/m1$ ）は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、1000以上が好ましく、2500以上がより好ましく、4500以上が更に好ましく、そして、140000以下が好ましく、72000以下がより好ましく、48000以下が更に好ましい。より具体的には、モル比 $m2/m1$ は、1000以上140000以下が好ましく、2500以上72000以下がより好ましく、4500以上48000以下が更に好ましい。

【 0 0 2 3 】

本開示のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、本開示のエッチング液における高温安定化剤の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、0.1質量%未満が更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液における高温安定化剤の配合量は、0.001質量%以上1.0質量%以下が好ましく、0.003質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.005質量%以上0.1質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以上0.1質量%未満が更に好ましい。高温安定化剤が2種以上の組合せである場合、高温安定化剤の配合量はそれらの合計配合量である。

【 0 0 2 4 】

〔リン酸〕

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、リン酸が配合されている。本開示のエッチング液におけるリン酸の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、85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におけるリン酸の配合量は、50質量%以上95質量%以下が好ましく、70質量%以上90質量%以下がより好ましく、80質量%以上85質量%以下が更に好ましい。

【 0 0 2 5 】

〔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、水が配合されている。本開示のエッチング液に含まれる水としては、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

〔珪素化合物を含む溶液〕

本開示のエッチング液は、一態様において、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、珪素化合物を含む溶液をさらに配合してなるものとすることができる。珪素化合物としては、珪素を含む無機珪素化合物、又は、珪素を含む有機珪素化合物が挙げられる。無機珪素化合物としては、例えば、シリカ

10

20

30

40

50

、無機シラン化合物等が挙げられる。有機珪素化合物としては、例えば、有機シラン化合物等が挙げられる。 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、珪素化合物を含む溶液は、シリカ及びアルカリを含む溶液が好ましい。したがって、本開示のエッチング液は、一態様において、シリカ及びアルカリを含む溶液をさらに配合してなる。本開示のエッチング液は、その他の態様において、シリカ及びアルカリを含む溶液が配合されている。

【0027】

珪素化合物を含む溶液がシリカ及びアルカリを含む溶液である場合、本開示のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液（以下、「本開示のシリカ溶解液」ともいう）であることが好ましい。本開示のシリカ溶解液は、一又は複数の実施形態において、シリカが各種粒径測定機や外観で検出限界以下まで溶解しているシリカ溶解液である。なお、後述するように、シリカ溶解液は、未溶解のシリカを含んでいてもよい。本開示のシリカ溶解液は、例えば、シリカとアルカリとを混合し、シリカを溶解させることにより得られる。シリカの溶解方法としては、例えば、加温処理、加圧処理、又は機械的粉碎処理等が挙げられ、これらを組み合わせて用いてもよい。加温条件としては、例えば、 $60 \sim 100$ と設定することができる。加圧条件としては、例えば、 $0 \sim 3 \text{ MPa}$ と設定することができる。機械的粉碎は、例えば、ボールミル等を用いて行うことができる。また、シリカをアルカリに溶解させる際に、超音波振動が付与されていてもよい。アルカリと混合される前のシリカの状態は、特に限定されなくてもよく、例えば、粉末状、ゾル状、又はゲル状が挙げられる。

【0028】

<シリカ>

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるシリカ（溶解前のシリカ）としては、例えば、結晶性シリカ、非晶質シリカ、フュームドシリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられ、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、フュームドシリカ及びコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカとしては、例えば、珪酸アルカリ水溶液を原料とした粒子成長による方法（以下、「水ガラス法」ともいう）、及び、アルコキシシランの加水分解物の縮合による方法（以下、「ゾルゲル法」ともいう）により得たものが挙げられる。水ガラス法及びゾルゲル法により得られるシリカ粒子は、従来から公知の方法によって製造できる。シリカは、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0029】

<アルカリ>

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるアルカリとしては、一又は複数の実施形態において、有機アルカリ又は無機アルカリが挙げられる。

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられる有機アルカリは、シリカを溶解できるものであればよく、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。第四級アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ TMAH ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ TEAH ）、及びトリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ ETMAH ）から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、 TMAH が好ましい。

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられる無機アルカリは、シリカを溶解できるものであればよく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

一又は複数の実施形態において、本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるアルカリとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ TMAH ）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ ETMAH ）、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0030】

本開示のシリカ溶解液には、一又は複数の実施形態において、アルカリに溶解しなかったシリカが含まれていてもよい。すなわち、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、溶解していないシリカを含んでいてもよい。溶解していないシリカは、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、微小シリカであることが好ましい。微小シリカの平均粒子径としては、例えば、0.1 nm以上1000 nm以下が挙げられる。本開示において、シリカの平均粒子径は、動的光散乱法において検出角173°で測定される散乱強度分布に基づく平均粒径である。具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0031】

珪素化合物を含む溶液がシリカ及びアルカリを含む溶液である場合、本開示のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、SiN/SiO₂選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、本開示のエッチング液における溶解したシリカの含有量が0.0005質量%以上1質量%以下となるよう配合されることが好ましい。本開示のエッチング液における溶解したシリカの含有量（以下、「シリカ溶解量」ともいう）は、SiN/SiO₂選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1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におけるシリカ溶解量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

【0032】

本開示のエッチング液における珪素化合物の含有量は、SiN/SiO₂選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1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における珪素化合物の含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

【0033】

珪素化合物がシリカである場合、本開示のエッチング液におけるシリカの含有量（溶解したシリカ及び未溶解のシリカの合計含有量）は、SiN/SiO₂選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1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におけるシリカの含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

【0034】

〔リン酸系ポリマー〕

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、リン酸系ポリマーをさらに配合してなるものであってもよい。リン酸系ポリマーとしては、ポリビニルホスホン酸（PVPA）等が挙げられる。リン酸系ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

本開示のエッチング液におけるリン酸系ポリマーの配合量は、SiN/SiO₂選択速度比の向上、及びSiO₂基板への析出抑制の観点から、0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.03質量%以上が更に好ましく、そして、同

10

20

30

40

50

様の観点から、5.0質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.5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におけるリン酸系ポリマーの配合量は、0.005質量%以上5.0質量%以下が好ましく、0.01質量%以上1.0質量%以下がより好ましく、0.03質量%以上0.5質量%以下が更に好ましい。リン酸系ポリマーが2種以上の組合せである場合、リン酸系ポリマーの配合量はそれらの合計配合量である。

【0036】

[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、リン酸以外の酸、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。

10

【0037】

[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、高温安定化剤、リン酸、水、並びに、所望により上述した任意成分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、少なくとも高温安定化剤、リン酸及び水を配合する工程を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本態様1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「少なくとも高温安定化剤、リン酸及び水を配合する」とは、一又は複数の実施形態において、高温安定化剤、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分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、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。

20

【0038】

本開示のエッチング液は、その他の態様において、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、水、並びに、所望により上述した任意成分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、その他の態様において、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分を配合する工程（以下、「配合工程」ともいう）を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本態様2のエッチング液製造方法」ともいう）に関する。本態様2のエッチング液製造方法は、一又は複数の実施形態において、シリカとアルカリとを混合してシリカ溶解液を調製する工程をさらに含むことができる。

30

本開示において「配合する」とは、その他の一又は複数の実施形態において、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分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、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。

【0039】

本開示のエッチング液製造方法の配合工程において、シリカ及びアルカリを含む溶液を配合する場合、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、シリカ及びアルカリを含む溶液が、本開示のエッチング液における溶解したシリカの含有量が上述した範囲内となるように配合されることが好ましい。

40

【0040】

本開示のエッチング液のpHは、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上が更に好ましく、そして、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.0以下が更に好ましい。より具体的には、pHは、0.1以上2以下が好ましく、0.2以上1.5以下がより好ましく、0.3以上1.0以下が更に好ましい。本開示において、エッチング液のpHは、2.5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。

【0041】

50

本開示のエッチング液の $0.2 \mu\text{m}$ フィルタ通液量は、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、 $10 \text{ g} / 3 \text{ 分以上}$ が好ましく、 $20 \text{ g} / 3 \text{ 分以上}$ がより好ましく、 $25 \text{ g} / 3 \text{ 分以上}$ が更に好ましい。本開示において、 $0.2 \mu\text{m}$ フィルタ通液量は、実施例に記載の方法に算出できる。

【0042】

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およ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が好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて水やリン酸水溶液等を用いて適宜希釈してエッチング工程で使用する事ができる。希釈割合としては $5 \sim 100$ 倍が好ましい。

【0043】

[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。

【0044】

本開示のキットとしては、一態様において、例えば、高温安定化剤を含む溶液（a 液）と、リン酸を含む溶液（b 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。該キットは、珪素化合物を含む溶液（c 液）をさらに含むもの（3 液型）であってもよいし、a 液又は b 液のいずれかに c 液が配合されていてよい。a 液と b 液とが混合された後、必要に応じて水又はリン酸水溶液を用いて希釈されてもよい。a 液又は b 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。b 液に含まれるリン酸は、エッチング液の調製に使用するリン酸の全量でもよいし、一部でもよい。a 液及び b 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。本態様のキットによれば、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能なエッチング液が得られうる。さらに、本態様のキットによれば、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比を維持できるエッチング液が得られうる。

【0045】

本開示のキットとしては、その他の態様において、例えば、シリカ及びアルカリを含む溶液（第 1 液）と、リン酸を含む溶液（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。前記第 1 液と前記第 2 液とが混合された後、必要に応じて水又はリン酸水溶液を用いて希釈されてもよい。前記第 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 2 液に含まれるリン酸は、エッチング液の調製に使用するリン酸の全量でもよいし、一部でもよい。前記第 1 液及び前記第 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。本態様のキットによれば、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比を向上可能なエッチング液が得られうる。

【0046】

[被処理基板]

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処理基板は、一又は複数の実施形態において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板である。基板としては、例えば、半導体、フラットパネルディスプレイに使用される基板等が挙げられる。シリコン窒化膜としては、例えば、低圧化学気相成長法（LPCVD 法）、プラズマ化学気相成長法（PECVD 法）、原子層堆積法（ALD 法）等により形成された窒化膜が挙げられる。シリコン酸化膜としては、例えば、熱酸化法、LPCVD 法、PECVD 法、ALD 法等により形成された酸化膜が挙げられる。

【0047】

[半導体基板の製造方法]

本開示は、一態様において、本態様 1 のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本態様 1 の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。

10

20

30

40

50

本態様 1 の半導体基板製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能である。さらに、本態様 1 の半導体基板製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比を維持できる。したがって、本態様 1 の半導体基板製造方法によれば、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

本開示は、その他の態様において、本態様 2 のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本態様 2 の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。本態様 2 の半導体基板製造方法によれば、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比の向上が可能である。したがって、本態様 2 の半導体基板製造方法によれば、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

10

【0048】

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。

【0049】

本開示のエッチング工程において、エッチング液のエッチング温度は、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比の向上の観点から、 110°C 以上が好ましく、 120°C 以上がより好ましく、 140°C 以上が更に好ましく、 150°C 以上が更に好ましく、そして、 250°C 以下が好ましく、 230°C 以下がより好ましく、 200°C 以下が更に好ましく、 180°C 以下が更に好ましい。より具体的には、一又は複数の実施形態において、エッチング液のエッチング温度は、 120°C 以上 250°C 以下が好ましく、 140°C 以上 230°C 以下がより好ましく、 150°C 以上 200°C 以下が更に好ましい。その他の一又は複数の実施形態において、エッチング液のエッチング温度 110°C 以上 180°C 以下が好ましい。

20

【0050】

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、30分以上270分以下に設定できる。

【0051】

本開示のエッチング工程において、シリコン窒化膜のエッチング速度は、生産性向上の観点から、 40°C /分以上が好ましく、 50°C /分以上がより好ましく、 60°C /分以上が更に好ましい。

30

【0052】

本開示のエッチング工程において、シリコン酸化膜のエッチング速度は、生産性向上の観点から、 1.0°C /分以下が好ましく、 0.5°C /分以下がより好ましく、 0.3°C /分以下が更に好ましい。

【0053】

本開示のエッチング工程において、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比は、生産性向上の観点から、 150 以上が好ましく、 200 以上がより好ましく、 300 以上が更に好ましい。

【0054】

[エッチング方法]

本開示は、一態様において、本態様 1 のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、エッチング方法（以下、「本態様 1 のエッチング方法」ともいう）に関する。本態様 1 のエッチング方法を使用することにより、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能である。さらに、本態様 1 のエッチング方法を使用することにより、一または複数の実施形態において、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比を維持できる。したがって、本態様 1 のエッチング方法によれば、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。

40

本開示は、その他の態様において、本態様 2 のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、エッチング方法（以下、「本態様 2 のエッチング方法」ともいう）に関する。本態

50

様 2 のエッチング方法を使用することにより、 $\text{SiN} / \text{SiO}_2$ 選択速度比の向上が可能である。したがって、本態様 2 のエッチング方法によれば、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。

具体的なエッチングの方法及び条件は、上述した本開示の半導体基板の製造方法と同じようにすることができる。

【実施例】

【0055】

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。

【0056】

1. 実施例 1 ~ 12、15 ~ 16 及び比較例 1 ~ 2、参考例 4 ~ 5 のエッチング液の調製 (実施例 1)

シリカ水溶液 (シリカ: 表 1 に示す A1) とアルカリ水溶液 (アルカリ: TMAH) と水を混合し、60 で 24 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液 (スルホン酸化合物: PTS) とを配合して実施例 1 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。実施例 1 のエッチング液における各成分の配合量 (質量%、有効分) 及びシリカ溶解量 (質量%) を表 1 に示した。

(実施例 2 ~ 4)

質量比 M2 / M1 が表 1 に示す質量比となるように高温安定化剤の配合量を変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 4 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 5 ~ 7)

高温安定化剤の種類を、表 1 に示す高温安定化剤に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、実施例 5 ~ 7 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 8)

シリカ水溶液 (シリカ: 表 1 に示す A1) とアルカリ水溶液 (アルカリ: ETMAH) と水を混合し、60 で 24 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液 (スルホン酸化合物: PTS) とを配合して実施例 8 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 9)

質量比 M2 / M1 が表 1 に示す質量比となるように高温安定化剤の配合量を変更したこと以外、実施例 8 と同様にして、実施例 9 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 10)

シリカ水溶液 (シリカ: 表 1 に示す A1) とアルカリ水溶液 (アルカリ: NaOH) と水を混合し、60 で 24 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液 (スルホン酸化合物: PTS) とを配合して実施例 10 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 11)

シリカ水溶液 (シリカ: 表 1 に示す A1) とアルカリ水溶液 (アルカリ: KOH) と水を混合し、60 で 24 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液 (スルホン酸化合物: PTS) とを配合して実施例 11 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

(実施例 12)

シリカ水溶液 (シリカ: 表 1 に示す A2) とアルカリ水溶液 (アルカリ: TMAH) と水を混合し、60 で 24 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

上記得られたシリカ溶解液を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、実施例 12 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。

10

20

30

40

50

(実施例 15 ~ 16)

珪酸化合物を含む溶液(珪酸化合物:表1に示すA6~7)と、リン酸水溶液と、高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液(スルホン酸化合物:PTS)と、を配合して実施例15~16のエッチング液(pH0.45)を得た。

(比較例1~2)

高温安定化剤の種類を表1に示すように変更したこと以外、実施例1と同様にして、比較例1~2のエッチング液(pH0.45)を得た。

(参考例4~5)

珪酸化合物を含む溶液(珪酸化合物:表1に示すA6~7)と、リン酸水溶液と、を配合して参考例4~5のエッチング液(pH0.45)を得た。

調製した実施例1~12、15~16及び比較例1~2、参考例4~5のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)、シリカ溶解量(質量%)又は珪素化合物の含有量(質量%)、質量比M2/M1、モル比m2/m1を表1に示した。

【0057】

2. 参考例1~3、実施例13~14及び比較例3~7エッチング液の調製

(参考例1~3)

シリカ水溶液(シリカ:表2に示すA1~A3)とアルカリ水溶液(アルカリ:TMAH)と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液とを配合して参考例1~3のエッチング液(pH0.45)を得た。参考例1~3のエッチング液におけるリン酸の配合量(質量%、有効分)及びシリカ溶解量(質量%)を表2に示した。

(実施例13)

シリカ溶解液には、参考例1と同様のものを用いた。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液とリン酸系ポリマー水溶液(リン酸系ポリマー:PVP)とスルホン酸化合物水溶液(スルホン酸化合物:PTS)とを配合して実施例13のエッチング液(pH0.45)を得た。実施例13のエッチング液におけるリン酸、PVP及びPTSの配合量(質量%、有効分)及びシリカ溶解量(質量%)を表2に示した。

(実施例14)

シリカ溶解液には、参考例1と同様のものを用いた。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液とリン酸系ポリマー水溶液(リン酸系ポリマー:PVP)とスルホン酸化合物水溶液(スルホン酸化合物:PTS)とを配合して実施例14のエッチング液(pH0.45)を得た。実施例14のエッチング液におけるリン酸、PVP及びPTSの配合量(質量%、有効分)及びシリカ溶解量(質量%)を表2に示した。

(比較例3)

シラン化合物(表2に示すA4)とアルカリ水溶液(アルカリ:TMAH)とを混合し、60℃で24時間加熱することにより、比較例3のエッチング液(pH0.45)を得た。比較例3のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)は、リン酸:83質量%、シラン化合物:1.5質量%、TMAH:0.13質量%である。

(比較例4)

比較例4のエッチング液には、リン酸水溶液(燐化学工業(株)社製)(pH0.45)を用いた。比較例4のエッチング液におけるリン酸の配合量(質量%、有効分)は、83質量%である。

(比較例5)

比較例5のエッチング液には、アルカリ水溶液(アルカリ:塩化テトラメチルアンモニウム、富士フィルム和光純薬(株)社製)とリン酸水溶液との混合液(pH0.45)を用いた。比較例5のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)は、リン酸:83質量%、アルカリ:0.13質量%である。

(比較例6)

比較例 6 のエッチング液には、シラン化合物（表 2 に示す A 5）を含む水溶液とリン酸水溶液との混合液（pH 0.45）を用いた。比較例 6 のエッチング液における各成分の配合量（質量％、有効分）は、リン酸：83 質量％、シラン化合物：0.02 質量％である。（比較例 7）

比較例 7 のエッチング液には、表 2 に示すシラン化合物 A 5 と表 2 に示すアルカリ（富士フィルム和光純薬（株）社製の塩化テトラメチルアンモニウム）を含む水溶液とリン酸水溶液との混合液（pH 0.45）を用いた。比較例 7 のエッチング液における各成分の配合量（質量％、有効分）は、リン酸：83 質量％、シラン化合物：0.02 質量％、アルカリ：0.13 質量％である。

【0058】

エッチング液の調製には、下記成分を用いた。

（珪素化合物）

A 1：フュードシリカ [平均粒径 5 nm、トクヤマ社製の「QS30」]

A 2：ゾルゲル法コロイダルシリカ [平均粒径 6 nm、扶桑化学社製の「PL-06」]

A 3：水ガラス法コロイダルシリカ [平均粒径 7 nm、日揮触媒化成社製の「SI-550」]

A 4：TEOS（テトラエトキシシラン）[富士フィルム和光純薬社製のオルトけい酸テトラエチル]

A 5：シラン無機酸塩[リン酸に TEOS を混合し 90 にて 15 時間加熱することで合成し得た。]

A 6：メチルシリケートオリゴマー [三菱ケミカル（株）社製]

A 7：3-[[3-アミノプロピル（ジメチル）シリル]オキシ-ジメチルシリル]プロパン-1-アミン [富士フィルム和光純薬（株）社製]

（リン酸）

リン酸水溶液 [リン酸濃度 85％、燐化学工業社製]

（添加剤）

リン酸系ポリマー [ポリビニルホスホン酸（PVPA）、丸善石油化学社製、重量平均分子量 10,000]

スルホン酸化合物 [パラトルエンスルホン酸（PTS）、明友産業社製]（高温安定化剤）

ベンゼンスルホン酸 [富士フィルム和光純薬社製]（高温安定化剤）

マレイン酸 [富士フィルム和光純薬社製]（高温安定化剤）

シュウ酸 [富士フィルム和光純薬社製]（高温安定化剤）

トルイル酸 [富士フィルム和光純薬社製]

クレゾール [富士フィルム和光純薬社製]

【0059】

3. 各パラメータの測定方法

（1）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。

【0060】

（2）シリカの平均粒径

シリカをイオン交換水で希釈し、シリカ粒子を 1 質量％含有する分散液を作製した。そして、該分散液を下記測定装置内に投入し、シリカ粒子の体積粒度分布を得た。得られた体積粒度分布の累積体積頻度が 50％となる粒径（Z-average 値）を二次粒子径とした。

測定機器：マルバーン ゼータサイザー ナノ「Nano S」

測定条件：サンプル量 1.5 mL

：レーザー He-Ne、3.0 mW、633 nm

：散乱光検出角 173°

（3）pKa

マレイン酸、シュウ酸、トルイル酸、クレゾールの pKa 値は、京都電子工業株式会社製

10

20

30

40

50

「MCU-710」を用いて全量滴定法により滴定曲線から求めた。滴定液として塩酸を用いて測定した。

パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸の pK_a 値は、公知文献（Chemicalbook等）を参照した。

【0061】

4. エッチング液の評価

[エッチング速度及び選択速度比]

各組成に調製したエッチング液（実施例1～16、参考例1～5及び比較例1～7）に、予めシリコン窒化膜（SiN膜）の厚みを測定した $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ のシリコン窒化膜ウエハを浸漬させ、 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ で90分間エッチングさせた。その後、冷却、水洗浄した後に再度、シリコン窒化膜の厚みを測定し、その差分をエッチング量とした。膜厚の測定には、光干渉式膜厚測定装置（SCREEN社、「ランダムエース VM-100」）を用いた。

10

また、シリコン酸化膜（SiO₂膜）としては $1.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ のLP-TEOSを使用し、シリコン窒化膜と同条件で実施し、シリコン酸化膜のエッチング量を求めた。

そして、下記式により、シリコン窒化膜のエッチング速度、シリコン酸化膜のエッチング速度、選択速度比を算出した。算出結果を表1～2に示した。

シリコン窒化膜（SiN膜）のエッチング速度（ nm/min ）＝シリコン窒化膜エッチング量（ nm ）／90（ min ）

シリコン酸化膜（SiO₂膜）のエッチング速度（ nm/min ）＝シリコン酸化膜エッチング量（ nm ）／90（ min ）

20

選択速度比＝シリコン窒化膜エッチング速度／シリコン酸化膜エッチング速度

【0062】

[循環安定性の評価]

実施例1～12、15～16、参考例1、4～5及び比較例1～2のエッチング液の循環安定性の評価を行った。

まず、各組成に調製したエッチング剤を $160 \sim 170^\circ\text{C}$ で120分間加熱し、その後室温まで冷却させる。そして、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ フィルタ〔ADVANTEC社製、「DISMIC」〕、シリンジフィルタ、材質：親水性ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）〕を用いて、 0.25 MPa の圧力下における3分間の通液量を測定した。

30

【0063】

40

50

【表 1】

表1	配合													リン酸/高温安定化 剤	エッチング速度		選択速度比 (SiN/SiO2)	循環安定性 0.2μmフィルタ 通液量(g/3min)
	リン酸	珪素化合物を含む溶液／シリカ溶解液					高温安定化剤											
		シリカ源	エッチング液中の シリカ溶解量	アルカリ	エッチング液中の アルカリ配合量	種類	濃度	pKa	質量比 M2/M1	モル比 m2/m1								
			種類	質量%	種類		質量%				SiN膜 Å/min	SiO2膜 Å/min						
実施例1	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.21	305	27			
実施例2	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.03	-2.8	2767	4797	65	0.20	325	25			
実施例3	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.05	-2.8	1660	2878	64	0.21	305	23			
実施例4	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.1	-2.8	830	1439	65	0.21	310	14			
実施例5	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	ベンゼンスルホン酸	0.01	0.7	8300	13220	66	0.22	300	26			
実施例6	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	マレイン酸	0.01	1.87	8300	9706	65	0.21	310	12			
実施例7	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	シュウ酸	0.01	1.27	8300	7531	66	0.21	314	18			
実施例8	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.22	291	25			
実施例9	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.05	-2.8	1660	2878	64	0.21	305	24			
実施例10	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	NaOH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	66	0.22	300	25			
実施例11	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	KOH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	65	0.19	342	25			
実施例12	83	A2	コロイダルシリカ (ソルゲル法)	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	65	0.18	361	26			
実施例15	83	A6	メチルシリケートオリゴ マー	珪素化合物 0.02	-	-	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.35	183	14			
実施例16	83	A7	3-[[[3-アミノプロ ピル(ジメチル)シリル] オキシシ-ジメチルシリル]]プロパン-1-アミン	珪素化合物 0.02	-	-	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	8.50	8	11			
参考例1	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	-	64	0.21	307	2			
比較例1	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	トルイール酸	0.01	4.4	8300	8534.69	64	0.2	320	6			
比較例2	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	クレゾール	0.01	10.6	8300	9036.73	64	0.21	305	4			
参考例4	83	A6	メチルシリケートオリゴ マー	珪素化合物 0.02	-	-	-	-	-	-	-	64	0.35	183	1			
参考例5	83	A7	3-[[[3-アミノプロ ピル(ジメチル)シリル] オキシシ-ジメチルシリル]]プロパン-1-アミン	珪素化合物 0.02	-	-	-	-	-	-	-	64	8.50	8	1			

【0064】

表1に示されるように、特定の高温安定化剤とリン酸とが配合されている実施例1～12はいずれも、SiN/SiO₂選択速度比が良好であった。また、実施例1～12は、特定の高温安定化剤が配合されていない参考例1及び比較例1～2に比べて、0.2 μmフィルタの通液量が多かったことから、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できると考えられる。特定の高温安定化剤とリン酸とが配合されている実施例15～16は、特定の高温安定化剤が配合されていない参考例4～5に比べて、0.2 μmフィルタの通液量が多かったことから、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できると考えられる。

【0065】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2	配合										エッチング速度		選択速度比 (SiN/SiO2)
	リン酸	シリカ溶解液				リン酸系 ポリマー	スルホン酸化合物 (高温安定化剤)						
		シリカ源	アルカリ	エッチング液中の シリカ溶解量	エッチング液中の アルカリ配合量								
				種類	種類			質量%	質量%	質量%	質量%	Å/min	
参考例1	83	A1	フェュームドシリカ	TMAH	0.02	0.13	-	-	64	0.21	307		
参考例2	83	A2	コロイダルシリカ (ゾルゲル法)	TMAH	0.02	0.13	-	-	64	0.17	381		
参考例3	83	A3	コロイダルシリカ (水ガラス法)	TMAH	0.02	0.13	-	-	64	0.19	328		
実施例13	83	A1	フェュームドシリカ	TMAH	0.02	0.13	0.05	0.01	65	0.19	336		
実施例14	83	A1	フェュームドシリカ	TMAH	0.02	0.13	0.5	0.01	64	0.13	497		
比較例3	83	A4	TEOS	TMAH	-	0.13	-	-	64	4.65	14		
比較例4	83	-	-	-	-	-	-	-	70	16.00	4		
比較例5	83	-	-	塩化テトラメチル アンモニウム	-	0.13	-	-	70	13.99	5		
比較例6	83	A5	シラン無機酸塩	-	-	-	-	-	61	0.51	121		
比較例7	83	A5	シラン無機酸塩	塩化テトラメチル アンモニウム	-	0.13	-	-	63	0.55	115		

【0066】

表2に示されるように、シリカ溶解液が配合されている実施例13～14及び参考例1～3のエッチング液は、シリカ溶解液が配合されていない比較例3～7に比べて、SiN/SiO₂選択速度比が向上していた。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本開示のエッチング液は、高密度化又は高集積化用の半導体基板の製造方法において有用である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 岡崎 翔太
和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 北山 博昭
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社内
- 審査官 田中 崇大
- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 5 8 5 0 0 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 3 3 5 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 2 4 4 5 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6
H 0 1 L 2 1 / 3 0 8
C 0 9 K 1 3 / 0 4
C 0 9 K 1 3 / 0 2