

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7632779号
(P7632779)

(45)発行日 令和7年2月19日(2025.2.19)

(24)登録日 令和7年2月10日(2025.2.10)

(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 13/06 (2006.01)	C 0 9 K	13/06		

請求項の数 9 (全12頁)

(21)出願番号	特願2024-569039(P2024-569039)	(73)特許権者	000003300
(86)(22)出願日	令和6年7月25日(2024.7.25)		東ソー株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/026543		山口県周南市開成町4 5 6 0 番地
審査請求日	令和6年11月20日(2024.11.20)	(74)代理人	100099759
(31)優先権主張番号	特願2023-121091(P2023-121091)		弁理士 青木 篤
(32)優先日	令和5年7月25日(2023.7.25)	(74)代理人	100123582
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 三橋 真二
	日本国(JP)	(74)代理人	100117019
(31)優先権主張番号	特願2023-192706(P2023-192706)		弁理士 渡辺 陽一
(32)優先日	令和5年11月13日(2023.11.13)	(74)代理人	100166165
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 津田 英直
	日本国(JP)	(74)代理人	100138210
早期審査対象出願			弁理士 池田 達則
		(72)発明者	平高 遥
			神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチング組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有し、かつ
前記リン酸の濃度が6 0質量%以上9 5質量%以下である、
エッチング組成物。

【請求項2】

前記アリルトリエトキシシランの含有量が0 . 0 0 5質量%以上1 0質量%以下である
、請求項1に記載のエッチング組成物。

【請求項3】

前記アリルトリエトキシシランの含有量が0 . 0 1質量%以上0 . 5質量%以下である
、請求項1又は2に記載のエッチング組成物。

【請求項4】

前記溶媒が水を含む、請求項1又は2に記載のエッチング組成物。

【請求項5】

前記溶媒が水アルコール混合溶媒である、請求項1又は2に記載のエッチング組成物。

【請求項6】

アリルトリエトキシシランの分解物を含む、請求項1又は2に記載のエッチング組成物。

【請求項7】

アリルトリエトキシシラン及びリン酸を含む水溶液を8 0 以上1 6 0 未満で熱処理
することを含む、

10

エッチング組成物の製造方法であって、前記エッチング組成物が、リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有する、エッチング組成物の製造方法。

【請求項 8】

リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有するエッチング組成物を使用する、シリコン窒化膜のエッチング方法。

【請求項 9】

リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有するエッチング組成物を使用してエッチングすることを含む、半導体メモリの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、エッチング組成物、さらにはシリコン窒化膜の選択的エッチングに適したエッチング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

NAND型フラッシュメモリは、二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜などのシリコン酸化膜と窒化ケイ素 (Si_3N_4) 膜などのシリコン窒化膜とが交互に積層された基板から、シリコン窒化膜のみを選択的に除去するエッチング工程を有する製造方法により製造されている。高速化、大容量化のため、NAND型フラッシュメモリは平面型から3D型へ回路構造が変化し、かつ、より微細化している。微細な構造を有するNAND型フラッシュメモリを作製するため、エッチング工程では、シリコン窒化膜をより選択的にエッチング除去できるエッチング組成物が求められており、特にシラン化合物を添加剤として含むリン酸系のエッチング組成物が検討されている。

20

【0003】

例えば、特許文献1では、シランカップリング剤と水とを含むシリコン窒化物のエッチング組成物が開示されている。当該エッチング組成物は、無機ケイ酸塩を含むことでシリコン酸化膜のエッチング速度に対するシリコン窒化膜のエッチング速度が1000以上と、シリコン窒化膜の高い選択性を示すとされている。また、非特許文献1では、アリルメトキシシランを添加剤として含有するリン酸系のエッチング組成物が報告されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2020-145343号

【非特許文献】

【0005】

【文献】Applied Surface Science、第608巻、155143 (2023年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

特許文献1はケイ酸塩の添加により、エッチング選択性が高くなる。しかしながら、ケイ酸塩を含むエッチング組成物は、エッチング後、カウンターカチオン、特にナトリウム等の金属カウンターカチオンのコンタミが生じる。一方、非特許文献1で開示されたエッチング組成物は、添加剤の含有量が0.1M (0.95質量%)と比較的高濃度であってもエッチング選択比が120~280程度にとどまり、十分な選択性を有していなかった。

【0007】

本開示は、ケイ酸塩を必須とすることなく、なおかつ、少量の添加剤含有量であっても、従来のシラン系エッチング組成物と比べ、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比が高いエッチング組成物、及びその製造方法の少なくともいずれか、を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本開示においては、シラン化合物を含むリン酸系エッチング組成物について検討した。その結果、特定のシラン化合物を添加剤として含むリン酸系のエッチング組成物は添加剤が少量であっても、優れたエッチング選択比を示すこと、特に非特許文献1で開示されているアリルトリメトキシシランと同程度以上のエッチング選択比を示すことを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は請求の範囲の記載のとおりであり、また、本開示の要旨は以下のとおりである。

[1] リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有する、エッチング組成物。

10

[2] 前記アリルトリエトキシシランの含有量が0.005質量%以上10質量%以下である、上記[1]に記載のエッチング組成物。

[3] 前記アリルトリエトキシシランの含有量が0.01質量%以上0.5質量%以下である、上記[1]又は[2]に記載のエッチング組成物。

[4] 前記リン酸の濃度が60質量%以上95質量%以下である、上記[1]乃至[3]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物。

[5] 前記溶媒が水を含む、上記[1]乃至[4]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物。

[6] 前記溶媒が水アルコール混合溶媒である、上記[1]乃至[5]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物。

20

[7] アリルトリエトキシシランの分解物を含む、上記[1]乃至[6]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物。

[8] アリルトリエトキシシラン及びリン酸を含む水溶液を80以上160未満で熱処理することを含む、上記[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物の製造方法。

[9] 上記[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物を使用するシリコン窒化膜のエッチング方法。

[10] 上記[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載のエッチング組成物を使用してエッチングすることを含む、半導体メモリの製造方法。

【発明の効果】

30

【0010】

本開示により、ケイ酸塩を必須とすることなく、なおかつ、少量の添加剤含有量であっても、従来のシラン系エッチング組成物と比べ、シリコン窒化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比が高いエッチング組成物、及びその製造方法の少なくともいずれか、を提供することができる。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

本開示について、実施形態の一例を示して説明する。本実施形態における用語は以下に示すとおりである。また、本明細書で開示した各構成及びパラメータは任意の組合せとすることができ、また、本明細書で開示した値の上限及び下限は任意の組合せとすることができる。

40

【0012】**【エッチング組成物】**

本実施形態は、リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有するエッチング組成物である。本実施形態のエッチング組成物は、シリコン窒化膜の選択的なエッチング、特にシリコン窒化膜及びシリコン窒化膜を有する基板からのシリコン窒化膜の選択的なエッチングのために用いることができる。

【0013】**（リン酸）**

本実施形態のエッチング組成物はリン酸を含む。リン酸によりシリコン窒化膜のエッチ

50

ングが進行する。

【 0 0 1 4 】

本実施形態のエッチング組成物が含有するリン酸は、オルトリン酸 (H_3PO_4)、ピロリン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、メタリン酸 (HPO_3)_n (n は正の整数)、及びポリリン酸 ($\text{HO}(\text{HPO}_3)_n\text{H}$) (n は正の整数) の群から選ばれる 1 以上が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本実施形態のエッチング組成物におけるリン酸の含有量は、エッチング組成物の質量に対するリン酸の質量割合として、60 質量%以上又は 80 質量%以上であり、また、95 質量%以下又は 90 質量%以下であることが挙げられる。また、この質量割合は、60 質量%以上 95 質量%以下、又は、80 質量%以上 90 質量%以下であることが好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

本実施形態のエッチング組成物におけるリン酸の含有量は、エッチング組成物の質量に対するリン酸の質量割合である。

【 0 0 1 7 】

(アリルトリエトキシシラン)

本実施形態のエッチング組成物は、アリルトリエトキシシランを含有する。アリルトリエトキシシランはシラン化合物添加剤として含まれる。これにより、他のシラン化合物を含有するリン酸系のエッチング組成物、特にアリルトリメトキシシランを含有するリン酸系のエッチング組成物と比べ、本実施形態のエッチング組成物は、より低い添加剤含有量で高いエッチング選択比を示す。低い添加剤含有量であっても高いエッチング選択比を示す理由のひとつとして、他のシラン化合物、特にアリルトリメトキシシランと比べ、アリルトリエトキシシランは、シリコン酸化膜上に選択的に保護層を形成しやすく、このような保護層の形成により、シリコン酸化膜のエッチングが抑制されることが考えられる。

20

【 0 0 1 8 】

さらに、本実施形態のエッチング組成物は、アリルトリエトキシシランに加え、アリルトリエトキシシランの分解物 (以下、「部分分解物」ともいう。) を含んでもよい。部分分解物は、加水分解等によって、アリルトリエトキシシランが部分的に分解したシラン化合物であり、これはアリルトリエトキシシランよりシリコン酸化膜上での皮膜形成能、すなわち、保護層の形成能が高いと考えられる。したがって、部分分解物を含有することにより、シリコン酸化膜のエッチングがより抑制される。また、部分分解物は、アリルトリエトキシシラン由来の析出物を抑制するためにも好ましいと考えられる。

30

【 0 0 1 9 】

部分分解物は、一般式 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)Si(OH)_n(OEt)_{3-n} (式中、Et はエチル基、n は 1 乃至 3 のいずれかの整数) で表されるシラン化合物であることが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

アリルトリエトキシシランの含有量は、エッチング組成物の質量に対するアリルトリエトキシシランの質量割合として、0.005 質量%以上、0.01 質量%以上、0.05 質量%以上、又は、0.1 質量%以上であり、また、10 質量%以下、5 質量%以下、3 質量%以下、1 質量%以下、0.8 質量%以下、0.5 質量%以下、0.3 質量%以下、又は、0.25 質量%以下であることが挙げられる。また、アリルトリエトキシシランの含有量は、0.005 質量%以上 10 質量%以下、0.005 質量%以上 3 質量%以下、0.005 質量%以上 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上 0.5 質量%以下、0.01 質量%以上 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上 0.25 質量%以下、0.1 質量%以上 0.3 質量%以下、又は、0.1 質量%以上 0.25 質量%以下であることが好ましい。アリルトリエトキシシランの含有量がこの範囲を満たすと、エッチング選択比が高くなりやすく、また、アリルトリエトキシシラン由来の析出物を抑えられる。前記析出物の抑制により、本実施形態のエッチング組成物は、より微細な構造を有する積層された基板のエッチングに適用できる。また、アリルトリエトキシシランの含有量が多ければ多いほどエッチ

40

50

ング選択比が高くなるわけではなく、高いエッチング選択比を得るために、アリルトリエトキシシランの含有量は、0.3質量%以下、又は、0.25質量%以下であることが好ましい。本実施形態のエッチング組成物が部分分解物を含む場合、便宜的に、部分分解物と、アリルトリエトキシシランの合計含有量を、アリルトリエトキシシランの含有量とみなせばよい。

【0021】

(溶媒)

本実施形態のエッチング組成物は溶媒を含有する。溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれか、更には水であればよい。水は、イオン交換水、蒸留水、純水及び超純水の群から選ばれる1以上であればよい。また、リン酸及びアリルトリエトキシシランの原料が溶液である場合、この溶液の溶媒が、本実施形態のエッチング組成物の溶媒として機能することができる。溶媒は水及びアルコールであることが好ましく、水及びエタノールであること、また更には水アルコール混合溶媒であることがより好ましい。溶媒は、水と、アリルトリエトキシシランの加水分解より生成するエタノールであることが特に好ましい。

【0022】

(その他の成分)

本実施形態のエッチング組成物は、その効果の損なわない範囲であればアリルトリエトキシシラン以外の添加剤、例えば、アリルトリエトキシシラン以外のケイ素化合物及びフッ素化合物の少なくともいずれか、を含んでいてもよい。

【0023】

なお、上記のとおり、本実施形態のエッチング組成物は、ケイ酸塩を必須としない。したがって、本実施形態のエッチング組成物は、カウンターカチオン、特にナトリウム等の金属カウンターカチオンの濃度を低くすることができる。例えば、本実施形態のエッチング組成物は、金属イオン濃度が、1.00質量%以下、0.50質量%以下、0.10質量%以下、0.05質量%以下、0.01質量%以下、0.005質量%以下、0.001質量%以下、0.0005質量%以下、又は0.0001質量%(1ppm)以下であってよい。金属イオン濃度の下限として、0質量%超、0.00001質量%以上であることが挙げられる。

【0024】

(組成(含有率))

本実施形態のエッチング組成物の組成(含有率)は、公知の方法で測定することができる。例えば、リン酸含有量はモリブデン青吸光度法により、水分量はカールフィッシャー水分計により、また、アリルトリエトキシシランの含有量は核磁気共鳴分析により、求めればよい。金属イオン濃度は、ICP-MASSにより、求めればよい。

【0025】

[エッチング組成物の製造方法]

本実施形態のエッチング組成物の好ましい製造方法として、アリルトリエトキシシラン及びリン酸を含む水溶液を、80以上160未満で熱処理すること(以下、「熱処理工程」ともいう。)を含む製造方法が挙げられる。この熱処理により、アリルトリエトキシシランが部分的に分解し、部分分解物が生成する。部分分解物は、シリコン酸化膜の保護層の形成能が高く、これにより高いエッチング選択比を示すと考えられる。また、部分分解物と共にエタノールが生成し、溶媒が水及びアルコールの混合溶媒となる。なお、本実施形態に関して、「水溶液」は、溶媒が少なくとも水を含有している溶液、特に溶媒の1質量%以上、3質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上が水である溶液を意味している。水溶液における水の含有量の上限として、99質量%以下、98質量%以下、又は、95質量%以下が例示できる。水溶液における水の含有量として、1質量%以上99質量%以下、10質量%以上98質量%以下、又は、50質量%以上95質量%以下であることが例示できる。

【0026】

熱処理工程に供するアリルトリエトキシシラン及びリン酸を含む水溶液（以下、「原料水溶液」ともいう。）は、リン酸及びアリルトリエトキシシランを含有し、なおかつ、溶媒として水を含んでいればよい。原料水溶液は、リン酸水溶液とアリルトリエトキシシランとを混合して得られる状態のものであることが好ましく、リン酸水溶液にアリルトリエトキシシランを添加して得られる状態のものであることがより好ましい。

【0027】

原料水溶液におけるリン酸の含有量は、60質量%以上又は80質量%以上であり、また、95質量%以下又は90質量%以下であることが挙げられる。この含有量は、60質量%以上95質量%以下、又は、80質量%以上90質量%以下であることが好ましい。

【0028】

原料水溶液におけるアリルトリエトキシシランの含有量は、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は、0.1質量%以上であり、また、10質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.8質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、又は、0.25質量%であることが好ましい。また、この含有量は、0.005質量%以上10質量%以下、0.005質量%以上3質量%以下、0.005質量%以上0.8質量%以下、0.01質量%以上0.8質量%以下、0.01質量%以上0.5質量%以下、0.01質量%以上0.3質量%以下、0.05質量%以上0.3質量%以下、0.05質量%以上0.25質量%以下、0.1質量%以上0.3質量%以下、又は、0.1質量%以上0.25質量%以下であることが好ましい。

【0029】

熱処理工程は、例えば、原料水溶液を80 以上160 未満で熱処理する。これにより、アリルトリエトキシシランの局所的な分解が生じると考えられる。その結果、エタノールが生成すると共に、アリルトリエトキシシランがよりシリコン酸化膜に保護層を形成しやすい状態となると考えられる。熱処理は、密閉状態で行うことが好ましい。一方、160 以上では、アリルトリエトキシシランの分解が過度に進行し、エッチング選択比が低下する。好ましい熱処理条件として、以下の条件が挙げられる。

熱処理雰囲気：酸化雰囲気又は不活性雰囲気、好ましくは大気雰囲気

熱処理温度：80 以上、100 以上、110 以上、115 以上、又は120 以上、かつ、160 未満、155 以下、150 以下、140 以下、又は130 以下（例えば、80 以上160 未満、100 以上155 以下、110 以上150 以下、115 以上140 以下、又は120 以上130 以下）

熱処理圧力：自生圧

【0030】

熱処理時間は、製造するエッチング組成物の量や、製造装置の規模により適宜調整すればよく、例えば5分以上、又は7分以上であってよく、また120時間以下、30分以下、又は15分以下であってよい。また、熱処理時間としては、例えば、5分以上120時間以下、5分以上30分以下、又は、7分以上15分以下が挙げられる。

【0031】

なお、本実施形態のエッチング組成物の別の製造方法として、熱処理工程を有さない製造方法も挙げられる。すなわち、例えば、本実施形態のエッチング組成物の製造方法として、アリルトリエトキシシラン、及びアリルトリエトキシシランを含む溶液の少なくともいずれか、並びにリン酸、及びリン酸を含む溶液の少なくともいずれかを、溶媒と混合することを含む、製造方法が挙げられ、更には、リン酸を含む溶液及びアリルトリエトキシシランを混合することを含む、製造方法が挙げられる。

【0032】

[エッチング方法]

本実施形態のエッチング組成物は、シリコン窒化膜のエッチング処理、特にシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を有する基板におけるシリコン窒化膜の選択的なエッチングに使用することができる。本実施形態のエッチング組成物を使用するシリコン窒化膜のエッチングは、本実施形態のエッチング組成物と、シリコン窒化膜を有する基板、特にシリコン

10

20

30

40

50

酸化膜及びシリコン窒化膜を有する基板とを接触させること（以下、「エッチング工程」ともいう。）を含むエッチング方法、により行えばよい。

【0033】

エッチング工程は、シリコン窒化膜を有する基板を供する。基板は、半導体、更にはNANDメモリで使用される半導体として使用されるものであればよく、シリコン基板、SiC基板、サファイア基板及びガラス基板の群から選ばれる1以上が挙げられ、シリコン基板であることが好ましい。

【0034】

基板は、その表面にシリコン窒化膜を有する。シリコン窒化膜は、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）及び原子層堆積法（ALD法）の群から選ばれる1以上により成膜されたシリコン窒化膜であることが挙げられる。

10

【0035】

基板は、シリコン窒化膜に加え、シリコン酸化膜を有していてもよい（以下、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜の少なくともいずれかを有する基板を「膜付基板」ともいう。）。シリコン酸化膜の成膜方法は任意であるが、シリコン酸化膜として、例えば、熱酸化法、低圧化学気相成長法（LPCVD法）、プラズマ化学気相成長法（PECVD法）及び原子層堆積法（ALD法）の群から選ばれる1以上により成膜されたシリコン酸化膜、更にはPECVD法及び熱酸化法の少なくともいずれかにより成膜されたシリコン酸化膜が挙げられる。熱酸化法により成膜されたシリコン酸化膜は、本実施形態のエッチング組成物によるエッチングを受けにくい。

20

【0036】

基板は、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板、特にシリコン窒化膜及びシリコン酸化膜が積層した積層膜を有する基板であってもよい。

【0037】

エッチング工程では、本実施形態のエッチング組成物と、シリコン窒化膜を有する基板とを接触させる。これにより、シリコン窒化膜がエッチングされる。エッチング組成物と基板の接触方法は任意であり、例えば、本実施形態のエッチング組成物に、シリコン窒化膜を有する基板を浸漬すること、シリコン窒化膜を有する基板に本実施形態のエッチング組成物を流通させること、シリコン窒化膜を有する基板に本実施形態のエッチング組成物を吹き付けること、などが挙げられる。

30

【0038】

接触の温度は、リン酸によるエッチングが進行する温度であればよく、例えば、100以上、120以上、140以上、又は150以上であってよく、また200以下、180以下、170以下、又は160以下であってよい。この温度は、例えば、100以上200以下であり、また、120以上180以下が挙げられ、140以上170以下、又は、150以上160以下であることが好ましい。

【0039】

接触させる時間は、エッチング工程に供する基板の大きさや、シリコン窒化膜の形状、更には目的とするエッチング度合いにより適宜調整すればよく、接触させる時間が長くなるほどエッチングが進行する。接触させる時間として、例えば、1分以上、又は5分以上であってよく、また1440分以下、又は240分以下が挙げられる。この時間としては、例えば、1分以上1440分以下、更には5分以上240分以下が挙げられる。

40

【0040】

本実施形態のエッチング組成物は、これを使用してエッチングすることを含む、半導体メモリの製造方法、更には本実施形態のエッチング組成物は、これを使用してエッチングすることを含む、3D構造を有する半導体メモリの製造方法に適用することができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本開示を詳細に説明する。しかしながら、本開示はこれらの実施例

50

に限定されるものではない。

【0042】

(膜厚測定)

ダイヤモンドカッターを使用して、シリコン窒化膜又はシリコン酸化膜を有するシリコン基板(以下、「膜付基板」ともいう。)をそれぞれ10mm×10mm角の板状に切断し、測定試料とした。顕微分光膜厚計(装置名:OPTM-F1、大塚電子社製)を用い、以下の条件で膜付ウェハの膜厚を測定した。測定は、1サンプルにつき5点行い、その平均値を測定試料の膜厚とした。

積算回数 : 20回
露光時間 : 100msec
波長範囲 : 230~800nm

10

【0043】

実施例1乃至10

下記の表1の組成となるように、アリルトリエトキシシラン(製品名:Allyltriethoxysilane、東京化成工業社製)を秤量及び100mLのプラスチック容器に充填した後、85%リン酸水溶液(製品名:EL-S、燐化学工業社製)を徐々に添加し、混合水溶液を得た。得られた混合水溶液は攪拌後、プラスチック容器ごと、大気雰囲気、120℃で、10分間にわたって加熱処理し、本実施例のエッチング組成物を得た。

【0044】

実施例11

大気雰囲気、120℃で10分間にわたる加熱処理をしなかったこと以外は実施例3と同様な方法により、本実施例のエッチング組成物を得た。

20

【0045】

比較例1

アリルトリエトキシシラン0.250gの代わりにn-オクチルトリメトキシシラン0.250gを使用したこと以外は実施例7と同様な方法により、本比較例のエッチング組成物を得た。

【0046】

なお、上記のようにして得られた実施例及び比較例のエッチング組成物は、実質的に金属イオンを含有していなかった。

30

【0047】

[エッチング処理]

PECVD法により成膜したシリコン窒化膜を有するシリコン窒化膜付シリコン基板、及び、PECVD法により成膜したシリコン酸化膜を有するシリコン酸化膜付シリコン基板を、それぞれ、実施例1乃至8及び11並びに比較例1のエッチング組成物へ含浸し、157℃で加熱処理することでエッチング処理した。シリコン窒化膜付シリコン基板のエッチング処理の時間は5分とした。一方、シリコン酸化膜はエッチング処理の時間を10分とした場合に全くエッチングされなかった。そのため、シリコン酸化膜付シリコン基板のエッチング処理の時間は240分とした。

40

【0048】

エッチング処理後、純水で洗浄及び風乾した後の膜付基板、及び、エッチング処理前の膜付基板について膜厚測定を行い、得られた結果から、以下の式によりエッチング速度及びエッチング選択比を求めた。

【0049】

$$ER = (T_{BF} - T_{AF}) / E_t \quad (1)$$

上式において、ERはエッチング速度[nm/min]、T_{AF}はエッチング処理後膜厚[nm]、T_{BF}はエッチング処理前の膜厚[nm]、及び、E_tはエッチング処理時間[min]である。

【0050】

50

$$ES = ER_{SiN} / ER_{SiO_2} \quad (2)$$

上式において、 ES はエッチング選択比、 ER_{SiN} はシリコン窒化膜のエッチング速度 [nm/min]、及び、 ER_{SiO_2} はシリコン酸化膜のエッチング速度 [nm/min] である。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	調整条件			評価		
	アリルトリエトキシシラン [質量%]	85%リン酸 水溶液 [質量%]	加熱処理 (大気雰囲気、 120℃、 10 分間)	エッチング速度 [nm/min]		エッチング 選択比
				シリコン 窒化膜	シリコン 酸化膜	
実施例1	0.010	99.990	あり	47	0.19	250
実施例2	0.050	99.950	あり	43	0.091	470
実施例3	0.075	99.925	あり	31	0.039	810
実施例4	0.100	99.900	あり	41	0.028	1400
実施例5	0.125	99.875	あり	31	0.010	2900
実施例6	0.175	99.825	あり	31	0.0055	5600
実施例7	0.250	99.750	あり	37	0.0015	25000
実施例8	0.500	99.500	あり	34	0.0095	3600
実施例9	1.000	99.000	あり	-	-	-
実施例10	2.500	97.500	あり	-	-	-
実施例11	0.075	99.925	なし	30	0.036	830
比較例1	0.250 (<i>n</i> -オクチルトリメトキシシラン)	99.750	あり	39	0.35	110

【0052】

上表より、アリルトリエトキシシランの含有量がある程度までは、アリルトリエトキシシランの含有量が多くなるに従い、エッチング選択比が高くなる傾向があること、特に、シリコン酸化膜のエッチング速度の低下によりエッチング選択比が高くなる傾向があることが確認できた。他方で、アリルトリエトキシシランの含有量が0.500質量%である実施例8より、アリルトリエトキシシランの含有量が0.250質量%である実施例7の方が、エッチング選択比が高いことから、高いエッチング選択比を得るためには、アリルトリエトキシシランの含有量は適切な範囲があることが確認された。

【0053】

さらにアリルトリエトキシシランの含有量が0.010質量%である実施例1のエッチング組成物におけるエッチング選択比が250であり、この選択比は、非特許文献1で開示されたエッチング選択比と同程度であることが確認できた。さらに、非特許文献1で開示された添加剤濃度(0.1M)の1/10程度の添加剤含有量(0.010質量%)である実施例4は、エッチング選択比が1400であり、これは、アリルトリメトキシシランを添加剤として含む非特許文献1のエッチング組成物と比べて極めて高いエッチング選択比であることが確認できた。

【0054】

10

20

30

40

50

実施例 7 と比較例 1 の対比より、実施例 7 の方が、シリコン酸化膜のエッチング速度が低く、それによって実施例 7 のエッチング選択比 (2 5 0 0 0) は、比較例 1 のエッチング選択比 (1 1 0) よりもかなり大きくなっていること (2 2 7 倍) が確認できた。これより、アリルトリエトキシシランを含むことにより、エッチング選択比が高くなることが確認された。

【 0 0 5 5 】

大気雰囲気、1 2 0 で 1 0 分間にわたる加熱処理をした実施例 3 と、この加熱処理をしなかった実施例 1 1 の対比より、加熱処理しなかったエッチング組成物においても、加熱処理をしたエッチング組成物と同等のエッチング選択比が得られることが確認された。

【 0 0 5 6 】

また、実施例 7 のエッチング組成物を使用し、P E C V D 法で成膜したシリコン酸化膜を有するシリコン酸化膜付シリコン基板のエッチング処理と併せて、熱酸化法により成膜したシリコン酸化膜を有するシリコン酸化膜付シリコン基板のエッチング処理を行った。結果を下記の表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2 】

	エッチング速度[nm/min]	
	PECVD法 シリコン酸化膜	熱酸化法 シリコン酸化膜
実施例 7	0.0015	0.0010

【 0 0 5 8 】

P E C V D 法で成膜したシリコン酸化膜と比べ、熱酸化法で成膜したシリコン酸化膜のエッチング速度が遅いことが確認できた。これにより、シリコン酸化膜を熱酸化法で成膜し、シリコン窒化膜を P E C V D 法で成膜することにより、よりエッチング選択比の高いエッチングができることが確認できた。

10

20

30

40

50

【要約】

ケイ酸塩を必須とすることなく、なおかつ、少量の添加剤含有量であっても、従来のシラン系エッチング組成物と比べ、ケイ酸塩シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング選択比が高いエッチング組成物、及びその製造方法の少なくともいずれか、を提供する。本発明のエッチング組成物は、リン酸、アリルトリエトキシシラン及び溶媒を含有する。また、本発明のエッチング組成物を製造する本発明の方法は、アリルトリエトキシシラン及びリン酸を含む水溶液を 80 以上 160 未満で熱処理することを含む。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

ソー株式会社 東京研究センター内

(72)発明者 山下 勲

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京研究センター内

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 0 9 4 4 8 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 3 8 2 6 5 9 (U S , A 1)

(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 6