(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
2025年1月30日(30.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/023288 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/306 (2006.01) *C09K 13/06* (2006.01)
C09K 13/04 (2006.01) *H01L 21/308* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/026543

(22) 国際出願日： 2024年7月25日(25.07.2024)

(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 2023-121091 2023年7月25日(25.07.2023) JP
特願 2023-192706 2023年11月13日(13.11.2023) JP

(71) 出願人：東ソー株式会社 (**TOSOH CORPORATION**) [JP/JP]；〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者：平高 遥(**HIRATAKA, Yo**)；〒2521123 神奈川県綾瀬市早川２７４３番地１ 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 山下 勲(**YAMASHITA, Isao**)；〒2521123 神奈川県綾瀬市早川２７４３番地１ 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：青木 篤，外 (**AOKI, Atsushi** et al.)；〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２３番１号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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)）

(54) **Title:** ETCHING COMPOSITION

(54) 発明の名称： エッチング組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides an etching composition having a high etching selectivity of a silicon nitride film to a silicate silicon oxide film as compared with conventional silane-based etching compositions without requiring a silicate and even with a small amount of an additive, and provides a method for manufacturing the same. The etching composition according to the present invention contains phosphoric acid, allyltriethoxysilane, and a solvent. The method for producing the etching composition according the present invention includes heat-treating an aqueous solution containing allyltriethoxysilane and phosphoric acid at 80°C or more and less than 160°C.

(57) 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。

WO 2025/023288 A1

明　細　書

発明の名称 ： エッチング組成物

技術分野

[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。

[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

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２０－１４５３４３号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：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] 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。

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。

［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。

［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

[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。

[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、特にシリコン酸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ングが進行する。

[0014] 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（$H_4P_2O_7$）、メタリン酸（$(HPO_3)_n$（ｎは正の整数））、及びポリリン酸（$HO(HPO_3)_nH$）（ｎは正の整数）の群から選ばれる１以上が挙げられる。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] （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と考えられる。

[0018] 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

。）を含んでいてもよい。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。

[0019] 部分分解物は、一般式（CH_2＝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。

[0020] 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。

[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。

[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。

[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。

[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

[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撹拌後、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。

[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。

[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。

[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] $$ES = ER_{SiN} / ER_{SiO2} \quad (2)$$

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_{SiO2}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（n-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（０．１００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] 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（２５０００）は、比較例１のエッチング選択比（１１０）よりもかなり大きくなっていること（２２７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。

[0055] 大気雰囲気、１２０℃で１０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１１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。

[0056] また、実施例７のエッチング組成物を使用し、ＰＥＣＶＤ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。

[0057] [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

[0058] ＰＥＣＶＤ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ＰＥＣＶＤ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。

請求の範囲

[請求項1] リン酸、アリルトリエトキシシラン、及び溶媒を含有す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０．００５質量％以上１０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０．０１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] 前記リン酸の濃度が６０質量％以上９５質量％以下である、請求項１乃至３のいずれか一項に記載のエッチング組成物。

[請求項5] 前記溶媒が水を含む、請求項１乃至４のいずれか一項に記載のエッチング組成物。

[請求項6] 前記溶媒が水アルコール混合溶媒である、請求項１乃至５のいずれか一項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の分解物を含む、請求項１乃至６のいずれか一項に記載のエッチング組成物。

[請求項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、請求項１乃至７のいずれか一項に記載のエッチング組成物の製造方法。

[請求項9] 請求項１乃至７のいずれか一項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。

[請求項10] 請求項１乃至７のいずれか一項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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/026543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/306(2006.01)i; ***C09K 13/04***(2006.01)i; ***C09K 13/06***(2006.01)i; ***H01L 21/308***(2006.01)i
FI: H01L21/306 E; C09K13/04 101; C09K13/06; H01L21/308 E

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/306; C09K13/04; C09K13/06; H01L21/308

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/0009448 A1 (KANCA, J. A. III) 11 January 2007 (2007-01-11) claim 6, paragraphs [0011]-[0015], [0027], [0036]-[0038], [0064]	1-3, 5-7
A		4, 8-10
A	US 2019/0382659 A1 (ENF TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire text	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
13 September 2024	**24 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/026543

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2007/0009448 A1	11 January 2007	WO 2006/093777 A1	
US 2019/0382659 A1	19 December 2019	KR 10-2019-0142010 A	
		CN 110606954 A	
		TW 202000744 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/026543

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/306(2006.01)i; C09K 13/04(2006.01)i; C09K 13/06(2006.01)i; H01L 21/308(2006.01)i
FI: H01L21/306 E; C09K13/04 101; C09K13/06; H01L21/308 E

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/306; C09K13/04; C09K13/06; H01L21/308

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	US 2007/0009448 A1 (KANCA, John A. III) 11.01.2007 (2007-01-11) Claim 6, 段落[0011]-[0015], [0027], [0036]-[0038], [0064]	1-3, 5-7
A		4, 8-10
A	US 2019/0382659 A1 (ENF TECHNOLOGY CO., LTD.) 19.12.2019 (2019-12-19) 全文	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.09.2024	24.09.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
長谷川　直也 50 4549

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/026543

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2007/0009448 A1	11.01.2007	WO 2006/093777 A1	
US 2019/0382659 A1	19.12.2019	KR 10-2019-0142010 A	
		CN 110606954 A	
		TW 202000744 A	