



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202505000 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：113127665 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09K13/06 (2006.01) H01L21/02 (2006.01)
H01L21/306 (2006.01) H01L21/311 (2006.01)
H01L29/788 (2006.01) H01L29/792 (2006.01)
H10B41/27 (2023.01) H10B43/27 (2023.01)

(30)優先權：2023/07/25 日本 2023-121097
2023/11/13 日本 2023-192709

(71)申請人：日商東曹股份有限公司 (日本) TOSOH CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：平高遥 HIRATAKA, YO (JP)；山下勲 YAMASHITA, ISAO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱
蝕刻組成物、蝕刻組成物的製造方法、矽氮化膜的蝕刻方法及半導體記憶體的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽酸鹽矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。本發明的蝕刻組成物含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物及溶媒。另外，製造本發明的蝕刻組成物的本發明的方法包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。

【發明摘要】

【中文發明名稱】蝕刻組合物

【英文發明名稱】ETCHING COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽酸鹽矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。本發明的蝕刻組成物含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物及溶媒。另外，製造本發明的蝕刻組成物的本發明的方法包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】蝕刻組合物

【英文發明名稱】ETCHING COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種蝕刻組成物、進而是適於矽氮化膜的選擇性蝕刻的蝕刻組成物。

【先前技術】

【0002】 反及（Not AND，NAND）型快閃記憶體是藉由具有蝕刻步驟的製造方法來製造，所述蝕刻步驟是自交替積層了二氧化矽（ SiO_2 ）膜等的矽氧化膜與氮化矽（ Si_3N_4 ）膜等矽氮化膜的基板僅選擇性地去除矽氮化膜。為了高速化、大容量化，NAND 型快閃記憶體的電路結構自平面型變化為三維（3 Dimension，3D）型，且更加微細化。為了製作具有微細的結構的 NAND 型快閃記憶體，在蝕刻步驟中，要求可進一步選擇性地去除矽氮化膜的蝕刻組成物，特別是，正在研究一種包含矽烷化合物作為添加劑的磷酸系的蝕刻組成物。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中揭示了一種包含矽烷偶合劑與水的矽氮化物的蝕刻組成物。所述蝕刻組成物藉由包含無機矽酸鹽，矽氮化膜的蝕刻速度相對於矽氧化膜的蝕刻速度為 1000 以上，而顯示出矽氮化膜的高選擇性。另外，在非專利文獻 1 中報告了一種含有烯丙基三甲氧基矽烷作為添加劑的磷酸系蝕刻組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1] 日本專利特開 2020-145343 號

[非專利文獻]

【0005】 [非專利文獻 1]應用表面科學(Applied Surface Science)，
第 608 卷，155143 (2023 年)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 專利文獻 1 中，藉由添加矽酸鹽而蝕刻選擇性變高。然而，包含矽酸鹽的蝕刻組成物在蝕刻後產生抗衡陽離子，特別是鈉等金屬抗衡陽離子的污染。另一方面，非專利文獻 1 中所揭示的蝕刻組成物中，即使添加劑的含量為 0.1 M (0.95 質量%) 的比較高的濃度，蝕刻選擇比亦限於 120~280 左右，不具有充分的選擇性。

【0007】 本揭示的目的在於提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。

[解決課題之手段]

【0008】 在本揭示中，對包含矽烷化合物的磷酸系蝕刻組成物進行了研究。其結果，發現包含特定的矽烷化合物作為添加劑的磷酸系的蝕刻組成物中，即使添加劑為少量，亦顯示出優異的蝕刻選擇

比，特別是顯示出與非專利文獻 1 中所揭示的烯丙基三甲氧基矽烷相同程度以上的蝕刻選擇比。

【0009】 即，本發明如申請專利範圍的記載所述，另外，本揭示的主旨如以下所述。

[1] 一種蝕刻組成物，含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物、及溶媒。

[2] 如所述[1]所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下。

[3] 如所述[1]或[2]所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下。

[4] 如所述[1]至[3]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述磷酸的濃度為 60 質量%以上且 95 質量%以下。

[5] 如所述[1]至[4]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒包含水。

[6] 如所述[1]至[5]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒為水醇混合溶媒。

[7] 如所述[1]至[6]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的分解物為通式 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ （式中，Met 為甲基，n 為 1 至 3 中的任一整數）所表示的矽烷化合物。

[8] 一種製造方法，為如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物的製造方法，包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶

液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。

[9] 一種矽氮化膜的蝕刻方法，使用如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物。

[10] 一種半導體記憶體的製造方法，包括使用如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物進行蝕刻。

[發明的效果]

【0010】 藉由本揭示，可提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 示出實施形態的一例對本揭示進行說明。本實施形態中的術語如以下所示般。另外，本說明書中所揭示的各結構及參數可設為任意的組合，另外，本說明書中所揭示的值的上限及下限可設為任意的組合。

【0012】 [蝕刻組成物]

本實施形態為含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物及溶媒的蝕刻組成物。本實施形態的蝕刻組成物可用於矽氮化膜的選擇性蝕刻、特別是自具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板的矽氮化膜的選擇性蝕刻。

【0013】 （磷酸）

本實施形態的蝕刻組成物包含磷酸。藉由磷酸進行矽氮化膜的蝕刻。

【0014】 本實施形態的蝕刻組成物所含有的磷酸可列舉選自正磷酸（ H_3PO_4 ）、焦磷酸（ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、偏磷酸（ HPO_3 ） $_n$ （ n 為正整數）、及聚磷酸（ $\text{HO}(\text{HPO}_3)_n\text{H}$ ）（ n 為正整數）的群組中的一種以上。

【0015】 關於本實施形態的蝕刻組成物中的磷酸的含量，作為相對於蝕刻組成物的質量而言的磷酸的質量比例，可列舉 60 質量%以上或 80 質量%以上，且為 95 質量%以下或 90 質量%以下。另外，所述質量比例較佳為 60 質量%以上且 95 質量%以下，或 80 質量%以上且 90 質量%以下。

【0016】 本實施形態的蝕刻組成物中的磷酸的含量為相對於蝕刻組成物的質量而言的磷酸的質量比例。

【0017】 （烯丙基三甲氧基矽烷）

本實施形態的蝕刻組成物含有烯丙基三甲氧基矽烷。烯丙基三甲氧基矽烷作為矽烷化合物添加劑而被包含。藉此，本實施形態的蝕刻組成物顯示出高蝕刻選擇比。

【0018】 進而，本實施形態的蝕刻組成物除了包含烯丙基三甲氧基矽烷之外，亦包含烯丙基三甲氧基矽烷的分解物（以下亦稱為「部分分解物」）。部分分解物為烯丙基三甲氧基矽烷藉由水解等部分地分解而成的矽烷化合物，且認為其在矽氧化膜上的皮膜形成能力、即保護層的形成能力較烯丙基三甲氧基矽烷高。因此，藉

由含有部分分解物，可進一步抑制矽氧化膜的蝕刻。另外，認為部分分解物亦較佳為用於抑制烯丙基三甲氧基矽烷來源的析出物。

【0019】 部分分解物可列舉通式 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ （式中，Met 為甲基，n 為 1 至 3 中的任一整數）所表示的矽烷化合物。

【0020】 關於烯丙基三甲氧基矽烷的含量，作為相對於蝕刻組成物的質量而言的烯丙基三甲氧基矽烷的質量比例，可列舉 0.005 質量%以上、0.01 質量%以上、0.02 質量%以上、0.05 質量%以上、或 0.1 質量%以上，且為 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、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。另外，烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下、0.005 質量%以上且 3 質量%以下、0.005 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.25 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.175 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.2 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.175 質量%以下、或 0.1 質量%以上且 0.3 質量%以下。若烯丙基三甲氧基矽烷的含量滿足所述範圍，則蝕刻選擇比容易變高，另外可抑制烯丙基三甲氧基矽烷來源的析出物。藉由抑制所述析出物，本實施形態的蝕刻組成物可應用於

具有更微細的結構的積層而成的基板的蝕刻。另外，並非烯丙基三甲氧基矽烷的含量越多蝕刻選擇比越高，為了獲得高蝕刻選擇比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.3 質量%以下、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。在本實施形態的蝕刻組成物中，為方便起見，只要將部分分解物與烯丙基三甲氧基矽烷的合計含量視作烯丙基三甲氧基矽烷的含量即可。

【0021】 （溶媒）

本實施形態的蝕刻組成物含有溶媒。溶媒只要為水及醇中的至少任一者、進而為水即可。水只要為選自離子交換水、蒸餾水、純水及超純水的群組中的一種以上即可。另外，在磷酸及烯丙基三甲氧基矽烷的原料為溶液的情況下，所述溶液的溶媒可作為本實施形態的蝕刻組成物的溶媒發揮功能。溶媒較佳為水及醇，更佳為水及甲醇、且進而為水醇混合溶媒。溶媒特佳為水與藉由烯丙基三甲氧基矽烷的水解而生成的甲醇。

【0022】 （其他成分）

本實施形態的蝕刻組成物只要在不損害其效果的範圍內，則亦可包含烯丙基三甲氧基矽烷以外的添加劑、例如烯丙基三甲氧基矽烷以外的矽化合物及氟化合物中的至少任一者。

【0023】 再者，如上所述，本實施形態的蝕刻組成物不需要矽酸鹽。因此，本實施形態的蝕刻組成物可降低抗衡陽離子、特別是鈉等金屬抗衡陽離子的濃度。例如，本實施形態的蝕刻組成物中，金屬離子濃度可為 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、或 0.0001 質量%（1 ppm）以下。作為金屬離子濃度的下限，可列舉超過 0 質量%且 0.00001 質量%以上。

【0024】（組成（含有率））

本實施形態的蝕刻組成物的組成（含有率）可利用公知的方法來測定。例如，只要磷酸含量藉由鉬藍吸光光度法求出、水分量藉由卡爾費雪（Karl Fischer）水分計求出、而且烯丙基三甲氧基矽烷的含量藉由核磁共振分析求出即可。只要金屬離子濃度藉由感應耦合電漿質譜（inductively coupled plasma-mass spectrometry，ICP-MASS）求出即可。

【0025】 [蝕刻組成物的製造方法]

作為本實施形態的蝕刻組成物的較佳的製造方法，可列舉包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理（以下亦稱為「熱處理步驟」）的製造方法。藉由所述熱處理，烯丙基三甲氧基矽烷部分地分解並生成部分分解物。認為部分分解物的矽氧化膜的保護層的形成能力高，藉此顯示出高蝕刻選擇比。另外，與部分分解物一起生成甲醇，溶媒成為水與醇的混合溶媒。再者，關於本實施形態，「水溶液」是指溶媒至少含有水的溶液，特別是溶媒的 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、或 90 質量%以上為水的溶液。作為水溶液中的水的含量的上限，可例示 99 質量%以下、98 質量%以下、或 95 質量%以下。作為水溶液中的水的含量，可例示 1 質量%以上且 99 質量%以下、10 質量%以上且 98 質量%以下、或 50 質量%以上且 95 質量%以下。

【0026】 供於熱處理步驟的包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液（以下亦稱為「原料水溶液」）含有磷酸及烯丙基三甲氧基矽烷，而且，作為溶媒，只要包含水即可。原料水溶液較佳為混合磷酸水溶液與烯丙基三甲氧基矽烷而獲得的狀態，更佳為在磷酸水溶液中添加烯丙基三甲氧基矽烷而獲得的狀態。

【0027】 原料水溶液中的磷酸的含量可列舉 60 質量%以上或 80 質量%以上，且為 95 質量%以下或 90 質量%以下。所述含量較佳為 60 質量%以上且 95 質量%以下、或 80 質量%以上且 90 質量%以下。

【0028】 原料水溶液中的烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.005 質量%以上、0.01 質量%以上、0.02 質量%以上、0.05 質量%以上、或 0.1 質量%以上，且為 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、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。另外，所述含量較佳為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下、0.005 質量%以上且 3 質量%以下、0.005 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.5 質

量%以下、0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.25 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.175 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.2 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.175 質量%以下、或 0.1 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0029】 熱處理步驟例如使原料水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。藉此，認為烯丙基三甲氧基矽烷產生局部分解。其結果，認為在生成甲醇的同時，烯丙基三甲氧基矽烷成為更容易在矽氧化膜上形成保護層的狀態。熱處理較佳為在密閉狀態下進行。另一方面，若為 160℃ 以上，則烯丙基三甲氧基矽烷的分解過度進行，部分分解物的生成受到阻礙，蝕刻選擇比降低。作為較佳的熱處理條件，可列舉以下的條件。

熱處理環境 ：氧化環境或惰性環境，較佳為大氣環境

熱處理溫度 ：80℃ 以上、100℃ 以上、110℃ 以上、115℃ 以上、或 120℃ 以上、且小於 160℃、155℃ 以下、150℃ 以下、140℃ 以下、或 130℃ 以下（例如 80℃ 以上且小於 160℃、100℃ 以上且 155℃ 以下、110℃ 以上且 150℃ 以下、115℃ 以上且 140℃ 以下、或 120℃ 以上且 130℃ 以下）

熱處理壓力 ：自生壓力

【0030】 熱處理時間只要根據要製造的蝕刻組成物的量、或製造裝置的規模適宜調整即可，例如可為 5 分鐘以上或 7 分鐘以上，

且可為 120 小時以下、30 分鐘以下、或 15 分鐘以下。另外，作為熱處理時間，例如可列舉 5 分鐘以上且 120 小時以下、5 分鐘以上且 30 分鐘以下、或 7 分鐘以上且 15 分鐘以下。

【0031】 [蝕刻方法]

本實施形態的蝕刻組成物可用於矽氮化膜的蝕刻處理、特別是具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板中的矽氮化膜的選擇性蝕刻。使用本實施形態的蝕刻組成物的矽氮化膜的蝕刻只要藉由如下蝕刻方法進行即可：包括使本實施形態的蝕刻組成物與具有矽氮化膜的基板、特別是具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板接觸（以下亦稱為「蝕刻步驟」）。

【0032】 蝕刻步驟提供具有矽氮化膜的基板。基板只要是作為半導體、進而是作為 NAND 記憶體中使用的半導體而使用的基板即可，可列舉選自矽基板、SiC 基板、藍寶石基板及玻璃基板的群組中的一種以上，較佳為矽基板。

【0033】 基板在其表面具有矽氮化膜。矽氮化膜例如可列舉藉由選自低壓化學氣相生長法（低壓化學氣相沈積（low pressure chemical vapor deposition, LPCVD）法）、電漿化學氣相生長法（電漿增強化學氣相沈積（plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD）法）及原子層堆積法（原子層沈積（atomic layer deposition, ALD）法）的群組中的一種以上而成膜的矽氮化膜。

【0034】 基板除了具有矽氮化膜以外，亦可具有矽氧化膜（以下，將具有矽氮化膜及矽氧化膜中的至少任一者的基板亦稱為「帶膜

的基板」)。矽氧化膜的成膜方法為任意，作為矽氧化膜，例如可列舉藉由選自熱氧化法、低壓化學氣相生長法（LPCVD 法）、電漿化學氣相生長法（PECVD 法）及原子層堆積法（ALD 法）的群組中的一種以上而成膜的矽氧化膜、進而藉由 PECVD 法及熱氧化法中的至少任一者而成膜的矽氧化膜。

【0035】 基板亦可為具有矽氮化膜及矽氧化膜的基板、特別是具有積層了矽氮化膜及矽氧化膜的積層膜的基板。

【0036】 在蝕刻步驟中，使本實施形態的蝕刻組成物與具有矽氮化膜的基板接觸。藉此，矽氮化膜被蝕刻。蝕刻組成物與基板的接觸方法為任意，例如可列舉：將具有矽氮化膜的基板浸漬於本實施形態的蝕刻組成物中、使本實施形態的蝕刻組成物在具有矽氮化膜的基板中流通、向具有矽氮化膜的基板吹附本實施形態的蝕刻組成物等。

【0037】 接觸的溫度只要為利用磷酸的蝕刻進行的溫度即可，例如可為 100℃ 以上、120℃ 以上、140℃ 以上、或 150℃ 以上，且可為 200℃ 以下、180℃ 以下、170℃ 以下、或 160℃ 以下。所述溫度例如可列舉 100℃ 以上且 200℃ 以下、或 120℃ 以上且 180℃ 以下，較佳為 140℃ 以上且 170℃ 以下、或 150℃ 以上且 160℃ 以下。

【0038】 所接觸的時間只要根據供於蝕刻步驟的基板的大小、或矽氮化膜的形狀、進而目標蝕刻程度來適宜調整即可，所接觸的時間越長蝕刻越進行。作為所接觸的時間，例如可為 1 分鐘以上、或 5 分鐘以上，且可列舉 1440 分鐘以下、或 240 分鐘以下。作為所

述時間，例如可列舉 1 分鐘以上且 1440 分鐘以下、進而 5 分鐘以上且 240 分鐘以下。

【0039】 本實施形態的蝕刻組成物可應用於包括使用其進行蝕刻的半導體記憶體的製造方法，進而本實施形態的蝕刻組成物可應用於包括使用其進行蝕刻的具有 3D 結構的半導體記憶體的製造方法。

[實施例]

【0040】 以下，藉由實施例對本揭示進行詳細說明。然而，本揭示並不限定於該些實施例。

【0041】 （膜厚測定）

使用金剛石切割器將具有矽氮化膜或矽氧化膜的矽基板（以下，亦稱為「帶膜的基板」）分別切斷為 10 mm×10 mm 見方的板狀並作為測定試樣。使用顯微分光膜厚計（裝置名：OPTM-F1、大塚電子公司製造），在以下的條件下測定帶膜的晶圓的膜厚。對每一個樣品進行 5 處測定，並將其平均值設為測定試樣的膜厚。

累計次數	: 20 次
曝光時間	: 100 msec
波長範圍	: 230 nm～800 nm

【0042】 實施例 1 至實施例 10

以成為下述表 1 的組成的方式，秤量烯丙基三甲氧基矽烷（產品名：烯丙基三甲氧基矽烷（Allyltrimethoxysilane），東京化成工業公司製造）並填充至 100 mL 的塑膠容器中後，慢慢添加 85%磷

酸水溶液（產品名：EL-S，磷化學工業公司製造），獲得混合水溶液。所獲得的混合水溶液在攪拌後，連同塑膠容器一起在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘進行加熱處理，獲得本實施例的蝕刻組成物。

【0043】 比較例 1

代替烯丙基三甲氧基矽烷 0.500 g 而使用正辛基三甲氧基矽烷 0.500 g，除此之外，藉由與實施例 8 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0044】 比較例 2

代替烯丙基三甲氧基矽烷 0.500 g 而使用十六烷基三乙氧基矽烷 0.500 g，除此之外，藉由與實施例 8 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0045】 比較例 3

不進行在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘的加熱處理，除此之外，藉由與實施例 2 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0046】 再者，如上所述般獲得的實施例及比較例的蝕刻組成物實質上不含有金屬離子。

【0047】 [蝕刻處理]

將具有藉由 PECVD 法而成膜的矽氮化膜的帶矽氮化膜的矽基板、及具有藉由 PECVD 法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板分別含浸於實施例 1 至實施例 9 及比較例 1 至比較例 3 的蝕刻組成物，藉由在 157℃ 下進行加熱處理來進行蝕刻處理。帶矽氮

化膜的矽基板的蝕刻處理的時間設為 5 分鐘。另一方面，矽氧化膜在將蝕刻處理的時間設為 10 分鐘的情況下完全未被蝕刻。因此，帶矽氧化膜的矽基板的蝕刻處理的時間設為 240 分鐘。

【0048】 蝕刻處理後，對利用純水清洗及風乾後的帶膜的基板、及蝕刻處理前的帶膜的基板進行膜厚測定，根據所獲得的結果，藉由以下的式子求出蝕刻速度及蝕刻選擇比。

$$\text{【0049】} \quad ER = (T_{BF} - T_{AF}) / E_t \quad (1)$$

在上式中，ER 為蝕刻速度[nm/min]， T_{AF} 為蝕刻處理後膜厚[nm]， T_{BF} 為蝕刻處理前的膜厚[nm]，及 E_t 為蝕刻處理時間[min]。

$$\text{【0050】} \quad ES = ER_{SiN} / ER_{SiO_2} \quad (2)$$

在上式中，ES 為蝕刻選擇比， ER_{SiN} 為矽氮化膜的蝕刻速度[nm/min]，及 ER_{SiO_2} 為矽氧化膜的蝕刻速度[nm/min]。將結果示於表 1 中。

【0051】 [表 1]

	製備條件			評價
	烯丙基三甲氧基矽烷* [質量%]	85%磷酸水 溶液 [質量%]	加熱處理 (大氣環境、120 ℃、10 分鐘)	蝕刻 選擇比
實施例 1	0.010	99.990	有	147
實施例 2	0.025	99.975	有	234
實施例 3	0.050	99.950	有	705
實施例 4	0.075	99.925	有	520
實施例 5	0.100	99.900	有	1700
實施例 6	0.125	99.875	有	1200
實施例 7	0.175	99.825	有	28000
實施例 8	0.500	99.500	有	13000
實施例 9	2.500	97.500	有	13000
實施例 10	5.000	95.000	有	-
比較例 1	0.500 ^{*1} (正辛基三甲 氧基矽烷)	99.500	有	113
比較例 2	0.500 ^{*2} (十六烷基三 乙氧基矽烷)	99.500	有	92

※1 在比較例 1 中為正辛基三甲氧基矽烷
※2 在比較例 2 中為十六烷基三乙氧基矽烷

【0052】 根據上表，可確認烯丙基三甲氧基矽烷的含量到一定程度之前，有隨著烯丙基三甲氧基矽烷的含量變多而蝕刻選擇比變高的傾向，特別是若烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.175 質量%以上，則顯示出非常高的蝕刻選擇比。進而，可確認烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.025 質量%的實施例 2 的蝕刻組成物中的蝕刻選擇比為 234，顯示出與非專利文獻 1 中所揭示的蝕刻選擇比為相同程度的選擇性。另一方面，確認到由於與烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.500 質量%及 2.500 質量%的實施例 8 及實施例 9 相比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.175 質量%的實施例 7 的蝕刻選擇比高，因此為了獲得高蝕刻選擇比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量具有適當的範圍。

【0053】 根據比較例 1 及比較例 2 的比較，可確認矽烷化合物的烷基鏈越短蝕刻選擇比越高。進而可確認，比較例 1 及實施例 8 中，儘管矽烷化合物的烷基鏈為相同程度且相同量的矽烷化合物含量，但實施例 8 的蝕刻選擇比（13000）較比較例 1 的蝕刻選擇比（113）相當大（100 倍以上）。進而可確認，非專利文獻 1 中所揭示的添加劑濃度（0.1 M）的 1/10 左右的添加劑含量（0.100 質量%）的實施例 5 的蝕刻選擇比為 1700，所述選擇比與非專利文獻 1 的蝕刻組成物相比極高。

【0054】 [表 2]

	製備條件			評價
	烯丙基三甲氧基矽烷 [質量%]	85%磷酸水溶液 [質量%]	加熱處理 （大氣環境、120℃、 10 分鐘）	蝕刻 選擇比
實施例 2	0.025	99.975	有	234
比較例 3	0.025	99.975	無	155

【0055】 根據表 2，可確認藉由進行了在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘的加熱處理的實施例 2 與未進行所述加熱處理的比較例 3 的對比，未進行加熱處理的蝕刻組成物與進行了所述加熱處理的蝕刻組成物相比蝕刻選擇比低。藉此可確認，存在因所述加熱處理而產生的烯丙基三甲氧基矽烷的分解物，藉此蝕刻選擇比提高。

【0056】 另外，使用實施例 7 的蝕刻組成物，與具有利用 PECVD 法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板的蝕刻處理一併進行具有利用熱氧化法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板的蝕

刻處理。將結果示於下述的表 3 中。

【0057】 [表 3]

	蝕刻速度[nm/min]		蝕刻選擇比
	矽氮化膜 (PECVD 法)	矽氧化膜 (熱氧化法)	
實施例 7	42	0.0019	22000

【0058】 根據上表，可確認與使用利用 PECVD 法而成膜的矽氧化膜時的蝕刻選擇比相比，使用利用熱氧化法而成膜的矽氧化膜時的蝕刻選擇比為相同程度。藉此，可確認本實施例的蝕刻組成物無論矽氧化膜的成膜方法如何，均可進行蝕刻選擇比高的蝕刻。

【符號說明】

【0059】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種蝕刻組成物，含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物、及溶媒。

【請求項2】 如請求項 1 所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述磷酸的濃度為 60 質量%以上且 95 質量%以下。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒包含水。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒為水醇混合溶媒。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的分解物為通式 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ 所表示的矽烷化合物，式中 Met 為甲基，n 為 1 至 3 中的任一整數。

【請求項8】 一種製造方法，為如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物的製造方法，包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80°C 以上且小於 160°C 下進行熱處理。

【請求項9】 一種矽氮化膜的蝕刻方法，使用如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物。

【請求項10】 一種半導體記憶體的製造方法，包括使用如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物進行蝕刻。



【發明摘要】

【中文發明名稱】蝕刻組成物、蝕刻組成物的製造方法、矽氮化膜的蝕刻方法及半導體記憶體的製造方法

【英文發明名稱】 ETCHING COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING ETCHING COMPOSITION, METHOD FOR ETCHING SILICON NITRIDE FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR MEMORY

【中文】

本發明提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽酸鹽矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。本發明的蝕刻組成物含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物及溶媒。另外，製造本發明的蝕刻組成物的本發明的方法包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】蝕刻組成物、蝕刻組成物的製造方法、矽氮化膜的蝕刻方法及半導體記憶體的製造方法

【英文發明名稱】 ETCHING COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING ETCHING COMPOSITION, METHOD FOR ETCHING SILICON NITRIDE FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR MEMORY

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種蝕刻組成物、進而是適於矽氮化膜的選擇性蝕刻的蝕刻組成物。

【先前技術】

【0002】 反及（Not AND，NAND）型快閃記憶體是藉由具有蝕刻步驟的製造方法來製造，所述蝕刻步驟是自交替積層了二氧化矽（ SiO_2 ）膜等的矽氧化膜與氮化矽（ Si_3N_4 ）膜等矽氮化膜的基板僅選擇性地去除矽氮化膜。為了高速化、大容量化，NAND型快閃記憶體的電路結構自平面型變化為三維（3 Dimension，3D）型，且更加微細化。為了製作具有微細的結構的NAND型快閃記憶體，在蝕刻步驟中，要求可進一步選擇性地去除矽氮化膜的蝕刻組成物，特別是，正在研究一種包含矽烷化合物作為添加劑的磷酸系的蝕刻組成物。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中揭示了一種包含矽烷偶合劑與水

的矽氮化物的蝕刻組成物。所述蝕刻組成物藉由包含無機矽酸鹽，矽氮化膜的蝕刻速度相對於矽氧化膜的蝕刻速度為 1000 以上，而顯示出矽氮化膜的高選擇性。另外，在非專利文獻 1 中報告了一種含有烯丙基三甲氧基矽烷作為添加劑的磷酸系蝕刻組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1] 日本專利特開 2020-145343 號

[非專利文獻]

【0005】 [非專利文獻 1]應用表面科學(Applied Surface Science)，第 608 卷，155143 (2023 年)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 專利文獻 1 中，藉由添加矽酸鹽而蝕刻選擇性變高。然而，包含矽酸鹽的蝕刻組成物在蝕刻後產生抗衡陽離子，特別是鈉等金屬抗衡陽離子的污染。另一方面，非專利文獻 1 中所揭示的蝕刻組成物中，即使添加劑的含量為 0.1 M (0.95 質量%) 的比較高的濃度，蝕刻選擇比亦限於 120~280 左右，不具有充分的選擇性。

【0007】 本揭示的目的在於提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者，所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽，而且即使是少量的添加劑含量，與現有的矽烷系蝕刻組成物相比，矽氮化膜相對於矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。

[解決課題之手段]

【0008】 在本揭示中，對包含矽烷化合物的磷酸系蝕刻組成物進行了研究。其結果，發現包含特定的矽烷化合物作為添加劑的磷酸系的蝕刻組成物中，即使添加劑為少量，亦顯示出優異的蝕刻選擇比，特別是顯示出與非專利文獻 1 中所揭示的烯丙基三甲氧基矽烷相同程度以上的蝕刻選擇比。

【0009】 即，本發明如申請專利範圍的記載所述，另外，本揭示的主旨如以下所述。

[1] 一種蝕刻組成物，含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物、及溶媒。

[2] 如所述[1]所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下。

[3] 如所述[1]或[2]所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下。

[4] 如所述[1]至[3]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述磷酸的濃度為 60 質量%以上且 95 質量%以下。

[5] 如所述[1]至[4]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒包含水。

[6] 如所述[1]至[5]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒為水醇混合溶媒。

[7] 如所述[1]至[6]中任一項所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的分解物為通式

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ (式中, Met 為甲基, n 為 1 至 3 中的任一整數) 所表示的矽烷化合物。

[8] 一種製造方法, 為如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物的製造方法, 包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80°C 以上且小於 160°C 下進行熱處理。

[9] 一種矽氮化膜的蝕刻方法, 使用如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物。

[10] 一種半導體記憶體的製造方法, 包括使用如所述[1]至[7]中任一項所述的蝕刻組成物進行蝕刻。

[發明的效果]

【0010】 藉由本揭示, 可提供一種蝕刻組成物及其製造方法中的至少任一者, 所述蝕刻組成物不需要矽酸鹽, 而且即使是少量的添加劑含量, 與現有的矽烷系蝕刻組成物相比, 矽氮化膜相對於矽氧化膜的蝕刻選擇比亦高。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 示出實施形態的一例對本揭示進行說明。本實施形態中的術語如以下所示般。另外, 本說明書中所揭示的各結構及參數可設為任意的組合, 另外, 本說明書中所揭示的值的上限及下限可設為任意的組合。

【0012】 [蝕刻組成物]

本實施形態為含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物及溶媒的蝕刻組成物。本實施形態的蝕刻組成物可用於矽氮化膜的選擇性蝕刻、特別是自具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板的矽氮化膜的選擇性蝕刻。

【0013】 （磷酸）

本實施形態的蝕刻組成物包含磷酸。藉由磷酸進行矽氮化膜的蝕刻。

【0014】 本實施形態的蝕刻組成物所含有的磷酸可列舉選自正磷酸（ H_3PO_4 ）、焦磷酸（ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、偏磷酸（ HPO_3 ） $_n$ （ n 為正整數）、及聚磷酸（ $\text{HO}(\text{HPO}_3)_n\text{H}$ ）（ n 為正整數）的群組中的一種以上。

【0015】 關於本實施形態的蝕刻組成物中的磷酸的含量，作為相對於蝕刻組成物的質量而言的磷酸的質量比例，可列舉 60 質量%以上或 80 質量%以上，且為 95 質量%以下或 90 質量%以下。另外，所述質量比例較佳為 60 質量%以上且 95 質量%以下，或 80 質量%以上且 90 質量%以下。

【0016】 本實施形態的蝕刻組成物中的磷酸的含量為相對於蝕刻組成物的質量而言的磷酸的質量比例。

【0017】 （烯丙基三甲氧基矽烷）

本實施形態的蝕刻組成物含有烯丙基三甲氧基矽烷。烯丙基三甲氧基矽烷作為矽烷化合物添加劑而被包含。藉此，本實施形態的蝕刻組成物顯示出高蝕刻選擇比。

【0018】 進而，本實施形態的蝕刻組成物除了包含烯丙基三甲氧

基矽烷之外，亦包含烯丙基三甲氧基矽烷的分解物（以下亦稱為「部分分解物」）。部分分解物為烯丙基三甲氧基矽烷藉由水解等部分地分解而成的矽烷化合物，且認為其在矽氧化膜上的皮膜形成能力、即保護層的形成能力較烯丙基三甲氧基矽烷高。因此，藉由含有部分分解物，可進一步抑制矽氧化膜的蝕刻。另外，認為部分分解物亦較佳為用於抑制烯丙基三甲氧基矽烷來源的析出物。

【0019】 部分分解物可列舉通式 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ （式中，Met 為甲基，n 為 1 至 3 中的任一整數）所表示的矽烷化合物。

【0020】 關於烯丙基三甲氧基矽烷的含量，作為相對於蝕刻組成物的質量而言的烯丙基三甲氧基矽烷的質量比例，可列舉 0.005 質量%以上、0.01 質量%以上、0.02 質量%以上、0.05 質量%以上、或 0.1 質量%以上，且為 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、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。另外，烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下、0.005 質量%以上且 3 質量%以下、0.005 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.25 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.175 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.2

質量%以下、0.05 質量%以上且 0.175 質量%以下、或 0.1 質量%以上且 0.3 質量%以下。若烯丙基三甲氧基矽烷的含量滿足所述範圍，則蝕刻選擇比容易變高，另外可抑制烯丙基三甲氧基矽烷來源的析出物。藉由抑制所述析出物，本實施形態的蝕刻組成物可應用於具有更微細的結構的積層而成的基板的蝕刻。另外，並非烯丙基三甲氧基矽烷的含量越多蝕刻選擇比越高，為了獲得高蝕刻選擇比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.3 質量%以下、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。在本實施形態的蝕刻組成物中，為方便起見，只要將部分分解物與烯丙基三甲氧基矽烷的合計含量視作烯丙基三甲氧基矽烷的含量即可。

【0021】（溶媒）

本實施形態的蝕刻組成物含有溶媒。溶媒只要為水及醇中的至少任一者、進而為水即可。水只要為選自離子交換水、蒸餾水、純水及超純水的群組中的一種以上即可。另外，在磷酸及烯丙基三甲氧基矽烷的原料為溶液的情況下，所述溶液的溶媒可作為本實施形態的蝕刻組成物的溶媒發揮功能。溶媒較佳為水及醇，更佳為水及甲醇、且進而為水醇混合溶媒。溶媒特佳為水與藉由烯丙基三甲氧基矽烷的水解而生成的甲醇。

【0022】（其他成分）

本實施形態的蝕刻組成物只要在不損害其效果的範圍內，則亦可包含烯丙基三甲氧基矽烷以外的添加劑、例如烯丙基三甲氧基矽烷以外的矽化合物及氟化合物中的至少任一者。

【0023】 再者，如上所述，本實施形態的蝕刻組成物不需要矽酸鹽。因此，本實施形態的蝕刻組成物可降低抗衡陽離子、特別是鈉等金屬抗衡陽離子的濃度。例如，本實施形態的蝕刻組成物中，金屬離子濃度可為 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、或 0.0001 質量%（1 ppm）以下。作為金屬離子濃度的下限，可列舉超過 0 質量%且 0.00001 質量%以上。

【0024】 （組成（含有率））

本實施形態的蝕刻組成物的組成（含有率）可利用公知的方法來測定。例如，只要磷酸含量藉由鉬藍吸光光度法求出、水分量藉由卡爾費雪（Karl Fischer）水分計求出、而且烯丙基三甲氧基矽烷的含量藉由核磁共振分析求出即可。只要金屬離子濃度藉由感應耦合電漿質譜（inductively coupled plasma-mass spectrometry，ICP-MASS）求出即可。

【0025】 [蝕刻組成物的製造方法]

作為本實施形態的蝕刻組成物的較佳的製造方法，可列舉包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理（以下亦稱為「熱處理步驟」）的製造方法。藉由所述熱處理，烯丙基三甲氧基矽烷部分地分解並生成部分分解物。認為部分分解物的矽氧化膜的保護層的形成能力高，藉此顯示出高蝕刻選擇比。另外，與部分分解物一起生成甲醇，溶媒成為水

與醇的混合溶媒。再者，關於本實施形態，「水溶液」是指溶媒至少含有水的溶液，特別是溶媒的 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、或 90 質量%以上為水的溶液。作為水溶液中的水的含量的上限，可例示 99 質量%以下、98 質量%以下、或 95 質量%以下。作為水溶液中的水的含量，可例示 1 質量%以上且 99 質量%以下、10 質量%以上且 98 質量%以下、或 50 質量%以上且 95 質量%以下。

【0026】 供於熱處理步驟的包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液（以下亦稱為「原料水溶液」）含有磷酸及烯丙基三甲氧基矽烷，而且，作為溶媒，只要包含水即可。原料水溶液較佳為混合磷酸水溶液與烯丙基三甲氧基矽烷而獲得的狀態，更佳為在磷酸水溶液中添加烯丙基三甲氧基矽烷而獲得的狀態。

【0027】 原料水溶液中的磷酸的含量可列舉 60 質量%以上或 80 質量%以上，且為 95 質量%以下或 90 質量%以下。所述含量較佳為 60 質量%以上且 95 質量%以下、或 80 質量%以上且 90 質量%以下。

【0028】 原料水溶液中的烯丙基三甲氧基矽烷的含量較佳為 0.005 質量%以上、0.01 質量%以上、0.02 質量%以上、0.05 質量%以上、或 0.1 質量%以上，且為 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、0.25 質量%以下、0.2 質量%以下、或 0.175 質量%以下。另外，所述含量較佳為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下、0.005 質量%以上且 3 質量%以下、0.005 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.8 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.25 質量%以下、0.02 質量%以上且 0.175 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.3 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.2 質量%以下、0.05 質量%以上且 0.175 質量%以下、或 0.1 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0029】 熱處理步驟例如使原料水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。藉此，認為烯丙基三甲氧基矽烷產生局部分解。其結果，認為在生成甲醇的同時，烯丙基三甲氧基矽烷成為更容易在矽氧化膜上形成保護層的狀態。熱處理較佳為在密閉狀態下進行。另一方面，若為 160℃ 以上，則烯丙基三甲氧基矽烷的分解過度進行，部分分解物的生成受到阻礙，蝕刻選擇比降低。作為較佳的熱處理條件，可列舉以下的條件。

熱處理環境：氧化環境或惰性環境，較佳為大氣環境

熱處理溫度：80℃ 以上、100℃ 以上、110℃ 以上、115℃ 以上、或 120℃ 以上、且小於 160℃、155℃ 以下、150℃ 以下、140℃ 以下、或 130℃ 以下（例如 80℃ 以上且小於 160℃、100℃ 以上且 155℃ 以下、110℃ 以上且 150℃ 以下、115℃ 以上且 140℃ 以

下、或 120°C 以上且 130°C 以下)

熱處理壓力：自生壓力

【0030】熱處理時間只要根據要製造的蝕刻組成物的量、或製造裝置的規模適宜調整即可，例如可為 5 分鐘以上或 7 分鐘以上，且可為 120 小時以下、30 分鐘以下、或 15 分鐘以下。另外，作為熱處理時間，例如可列舉 5 分鐘以上且 120 小時以下、5 分鐘以上且 30 分鐘以下、或 7 分鐘以上且 15 分鐘以下。

【0031】[蝕刻方法]

本實施形態的蝕刻組成物可用於矽氮化膜的蝕刻處理、特別是具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板中的矽氮化膜的選擇性蝕刻。使用本實施形態的蝕刻組成物的矽氮化膜的蝕刻只要藉由如下蝕刻方法進行即可：包括使本實施形態的蝕刻組成物與具有矽氮化膜的基板、特別是具有矽氧化膜及矽氮化膜的基板接觸(以下亦稱為「蝕刻步驟」)。

【0032】蝕刻步驟提供具有矽氮化膜的基板。基板只要是作為半導體、進而是作為 NAND 記憶體中使用的半導體而使用的基板即可，可列舉選自矽基板、SiC 基板、藍寶石基板及玻璃基板的群組中的一種以上，較佳為矽基板。

【0033】基板在其表面具有矽氮化膜。矽氮化膜例如可列舉藉由選自低壓化學氣相生長法(低壓化學氣相沈積(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)法)、電漿化學氣相生長法(電漿增強化學氣相沈積(plasma enhanced chemical vapor deposition,

PECVD)法)及原子層堆積法(原子層沈積(atomic layer deposition, ALD)法)的群組中的一種以上而成膜的矽氮化膜。

【0034】 基板除了具有矽氮化膜以外，亦可具有矽氧化膜(以下，將具有矽氮化膜及矽氧化膜中的至少任一者的基板亦稱為「帶膜的基板」)。矽氧化膜的成膜方法為任意，作為矽氧化膜，例如可列舉藉由選自熱氧化法、低壓化學氣相生長法(LPCVD法)、電漿化學氣相生長法(PECVD法)及原子層堆積法(ALD法)的群組中的一種以上而成膜的矽氧化膜、進而藉由PECVD法及熱氧化法中的至少任一者而成膜的矽氧化膜。

【0035】 基板亦可為具有矽氮化膜及矽氧化膜的基板、特別是具有積層了矽氮化膜及矽氧化膜的積層膜的基板。

【0036】 在蝕刻步驟中，使本實施形態的蝕刻組成物與具有矽氮化膜的基板接觸。藉此，矽氮化膜被蝕刻。蝕刻組成物與基板的接觸方法為任意，例如可列舉：將具有矽氮化膜的基板浸漬於本實施形態的蝕刻組成物中、使本實施形態的蝕刻組成物在具有矽氮化膜的基板中流通、向具有矽氮化膜的基板吹附本實施形態的蝕刻組成物等。

【0037】 接觸的溫度只要為利用磷酸的蝕刻進行的溫度即可，例如可為100℃以上、120℃以上、140℃以上、或150℃以上，且可為200℃以下、180℃以下、170℃以下、或160℃以下。所述溫度例如可列舉100℃以上且200℃以下、或120℃以上且180℃以下，較佳為140℃以上且170℃以下、或150℃以上且160℃以下。

【0038】 所接觸的時間只要根據供於蝕刻步驟的基板的大小、或矽氮化膜的形狀、進而目標蝕刻程度來適宜調整即可，所接觸的時間越長蝕刻越進行。作為所接觸的時間，例如可為 1 分鐘以上、或 5 分鐘以上，且可列舉 1440 分鐘以下、或 240 分鐘以下。作為所述時間，例如可列舉 1 分鐘以上且 1440 分鐘以下、進而 5 分鐘以上且 240 分鐘以下。

【0039】 本實施形態的蝕刻組成物可應用於包括使用其進行蝕刻的半導體記憶體的製造方法，進而本實施形態的蝕刻組成物可應用於包括使用其進行蝕刻的具有 3D 結構的半導體記憶體的製造方法。

[實施例]

【0040】 以下，藉由實施例對本揭示進行詳細說明。然而，本揭示並不限定於該些實施例。

【0041】 （膜厚測定）

使用金剛石切割器將具有矽氮化膜或矽氧化膜的矽基板（以下，亦稱為「帶膜的基板」）分別切斷為 10 mm×10 mm 見方的板狀並作為測定試樣。使用顯微分光膜厚計（裝置名：OPTM-F1、大塚電子公司製造），在以下的條件下測定帶膜的晶圓的膜厚。對每一個樣品進行 5 處測定，並將其平均值設為測定試樣的膜厚。

累計次數	: 20 次
曝光時間	: 100 msec
波長範圍	: 230 nm～800 nm

【0042】 實施例 1 至實施例 10

以成為下述表 1 的組成的方式，秤量烯丙基三甲氧基矽烷(產品名：烯丙基三甲氧基矽烷 (Allyltrimethoxysilane)，東京化成工業公司製造)並填充至 100 mL 的塑膠容器中後，慢慢添加 85%磷酸水溶液(產品名：EL-S，燐化學工業公司製造)，獲得混合水溶液。所獲得的混合水溶液在攪拌後，連同塑膠容器一起在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘進行加熱處理，獲得本實施例的蝕刻組成物。

【0043】 比較例 1

代替烯丙基三甲氧基矽烷 0.500 g 而使用正辛基三甲氧基矽烷 0.500 g，除此之外，藉由與實施例 8 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0044】 比較例 2

代替烯丙基三甲氧基矽烷 0.500 g 而使用十六烷基三乙氧基矽烷 0.500 g，除此之外，藉由與實施例 8 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0045】 比較例 3

不進行在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘的加熱處理，除此之外，藉由與實施例 2 同樣的方法獲得本比較例的蝕刻組成物。

【0046】 再者，如上所述般獲得的實施例及比較例的蝕刻組成物實質上不含有金屬離子。

【0047】 [蝕刻處理]

將具有藉由 PECVD 法而成膜的矽氮化膜的帶矽氮化膜的矽基板、及具有藉由 PECVD 法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板分別含浸於實施例 1 至實施例 9 及比較例 1 至比較例 3 的蝕刻組成物，藉由在 157℃ 下進行加熱處理來進行蝕刻處理。帶矽氮化膜的矽基板的蝕刻處理的時間設為 5 分鐘。另一方面，矽氧化膜在將蝕刻處理的時間設為 10 分鐘的情況下完全未被蝕刻。因此，帶矽氧化膜的矽基板的蝕刻處理的時間設為 240 分鐘。

【0048】 蝕刻處理後，對利用純水清洗及風乾後的帶膜的基板、及蝕刻處理前的帶膜的基板進行膜厚測定，根據所獲得的結果，藉由以下的式子求出蝕刻速度及蝕刻選擇比。

【0049】
$$ER = (T_{BF} - T_{AF}) / E_t \quad (1)$$

在上式中，ER 為蝕刻速度[nm/min]， T_{AF} 為蝕刻處理後膜厚[nm]， T_{BF} 為蝕刻處理前的膜厚[nm]，及 E_t 為蝕刻處理時間[min]。

【0050】
$$ES = ER_{SiN} / ER_{SiO_2} \quad (2)$$

在上式中，ES 為蝕刻選擇比， ER_{SiN} 為矽氮化膜的蝕刻速度[nm/min]，及 ER_{SiO_2} 為矽氧化膜的蝕刻速度[nm/min]。將結果示於表 1 中。

【0051】 [表 1]

	製備條件			評價
	烯丙基三甲氧基矽烷* [質量%]	85%磷酸水 溶液 [質量%]	加熱處理 (大氣環境、120 ℃、10 分鐘)	蝕刻 選擇比
實施例 1	0.010	99.990	有	147
實施例 2	0.025	99.975	有	234
實施例 3	0.050	99.950	有	705
實施例 4	0.075	99.925	有	520
實施例 5	0.100	99.900	有	1700
實施例 6	0.125	99.875	有	1200
實施例 7	0.175	99.825	有	28000
實施例 8	0.500	99.500	有	13000
實施例 9	2.500	97.500	有	13000
實施例 10	5.000	95.000	有	-
比較例 1	0.500 ^{*1} (正辛基三甲 氧基矽烷)	99.500	有	113
比較例 2	0.500 ^{*2} (十六烷基三 乙氧基矽烷)	99.500	有	92

※1 在比較例 1 中為正辛基三甲氧基矽烷
※2 在比較例 2 中為十六烷基三乙氧基矽烷

【0052】 根據上表，可確認烯丙基三甲氧基矽烷的含量到一定程度之前，有隨著烯丙基三甲氧基矽烷的含量變多而蝕刻選擇比變高的傾向，特別是若烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.175 質量%以上，則顯示出非常高的蝕刻選擇比。進而，可確認烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.025 質量%的實施例 2 的蝕刻組成物中的蝕刻選擇比為 234，顯示出與非專利文獻 1 中所揭示的蝕刻選擇比為相同程度的選擇性。另一方面，確認到由於與烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.500 質量%及 2.500 質量%的實施例 8 及實施例 9 相比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.175 質量%的實施例 7 的蝕刻選擇比高，因此為了獲得高蝕刻選擇比，烯丙基三甲氧基矽烷的含量具有適當的範圍。

【0053】 根據比較例 1 及比較例 2 的比較，可確認矽烷化合物的烷基鏈越短蝕刻選擇比越高。進而可確認，比較例 1 及實施例 8 中，儘管矽烷化合物的烷基鏈為相同程度且相同量的矽烷化合物含量，但實施例 8 的蝕刻選擇比（13000）較比較例 1 的蝕刻選擇比（113）相當大（100 倍以上）。進而可確認，非專利文獻 1 中所揭示的添加劑濃度（0.1 M）的 1/10 左右的添加劑含量（0.100 質量%）的實施例 5 的蝕刻選擇比為 1700，所述選擇比與非專利文獻 1 的蝕刻組成物相比極高。

【0054】 [表 2]

	製備條件			評價
	烯丙基三甲氧基矽烷 [質量%]	85%磷酸水溶液 [質量%]	加熱處理 （大氣環境、120℃、 10 分鐘）	蝕刻 選擇比
實施例 2	0.025	99.975	有	234
比較例 3	0.025	99.975	無	155

【0055】 根據表 2，可確認藉由進行了在大氣環境下、以 120℃ 歷經 10 分鐘的加熱處理的實施例 2 與未進行所述加熱處理的比較例 3 的對比，未進行加熱處理的蝕刻組成物與進行了所述加熱處理的蝕刻組成物相比蝕刻選擇比低。藉此可確認，存在因所述加熱處理而產生的烯丙基三甲氧基矽烷的分解物，藉此蝕刻選擇比提高。

【0056】 另外，使用實施例 7 的蝕刻組成物，與具有利用 PECVD 法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板的蝕刻處理一併進行具有利用熱氧化法而成膜的矽氧化膜的帶矽氧化膜的矽基板的蝕

刻處理。將結果示於下述的表 3 中。

【0057】 [表 3]

	蝕刻速度[nm/min]		蝕刻選擇比
	矽氮化膜 (PECVD 法)	矽氧化膜 (熱氧化法)	
實施例 7	42	0.0019	22000

【0058】 根據上表，可確認與使用利用 PECVD 法而成膜的矽氧化膜時的蝕刻選擇比相比，使用利用熱氧化法而成膜的矽氧化膜時的蝕刻選擇比為相同程度。藉此，可確認本實施例的蝕刻組成物無論矽氧化膜的成膜方法如何，均可進行蝕刻選擇比高的蝕刻。

【符號說明】

【0059】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種蝕刻組成物，含有磷酸、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷的分解物、及溶媒。

【請求項2】 如請求項 1 所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.005 質量%以上且 10 質量%以下。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的含量為 0.02 質量%以上且 0.5 質量%以下。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述磷酸的濃度為 60 質量%以上且 95 質量%以下。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒包含水。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述溶媒為水醇混合溶媒。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述的蝕刻組成物，其中，所述烯丙基三甲氧基矽烷的分解物為通式 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OMet})_{3-n}$ 所表示的矽烷化合物，式中 Met 為甲基，n 為 1 至 3 中的任一整數。

【請求項8】 一種蝕刻組成物的製造方法，為如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物的製造方法，包括使包含烯丙基三甲氧基矽烷及磷酸的水溶液在 80℃ 以上且小於 160℃ 下進行熱處理。

【請求項9】 一種矽氮化膜的蝕刻方法，使用如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物。

【請求項10】 一種半導體記憶體的製造方法，包括使用如請求項 1 至 7 中任一項所述的蝕刻組成物進行蝕刻。