



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I881428 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：112130593

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl. : C09K13/06 (2006.01)

C09K13/08 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L21/311 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/08 日本

2022-196435

(71)申請人：日商 R A S A 工業股份有限公司 (日本) RASA INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：長尾將 NAGAO, SHO (JP)；三井孝雄 MITSUI, TAKAO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201920615A

CN 109698142A

審查人員：杜玟玟

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

蝕刻液組成物

(57)摘要

本發明提供可兼具對於氮化矽的高蝕刻選擇性與抑制氧化矽朝二氧化矽表面之析出的蝕刻液組成物。

本發明之蝕刻液組成物係用以自包含氮化矽與二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽之無機酸基底的蝕刻液組成物，且含有抑制二氧化矽蝕刻之蝕刻抑制劑與抑制氧化矽於二氧化矽表面析出之析出抑制劑，前述蝕刻抑制劑包含：分子構造內具有 3 個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑；及分子構造內具有 4 個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑。



I881428

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蝕刻液組成物

【英文發明名稱】

ETCHANT COMPOSITION

【中文】

本發明提供可兼具對於氮化矽的高蝕刻選擇性與抑制氧化矽朝二氧化矽表面之析出的蝕刻液組成物。

本發明之蝕刻液組成物係用以自包含氮化矽與二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽之無機酸基底的蝕刻液組成物，且含有抑制二氧化矽蝕刻之蝕刻抑制劑與抑制氧化矽於二氧化矽表面析出之析出抑制劑，前述蝕刻抑制劑包含：分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑；及分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑。

【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】

蝕刻液組成物

【英文發明名稱】

ETCHANT COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於用以自包含氮化矽及二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽之無機酸基底之蝕刻液組成物。

【先前技術】

【0002】隨著近年來之半導體電路之高積體化・高容量化，而要求更高精細之蝕刻技術。例如，製造具有三維構造之NAND型快閃記憶體(3D NAND)時，係交替積層氮化矽膜與二氧化矽膜，將其浸漬於蝕刻液中進行蝕刻處理，但此時要求精密地僅去除氮化矽膜。因此，於蝕刻處理中，以實現高度蝕刻選擇性為目的，迄今已開發出各種蝕刻液(組成物)。

【0003】例如，專利文獻1中記載之蝕刻液組成物係於三維半導體製造過程中使用者，係調配有包含氧化矽及鹼的溶液、磷酸及水之組成物。根據專利文獻1，藉由使用此等蝕刻液組成物，可抑制二氧化矽膜的蝕刻，提高氮

化矽膜之蝕刻選擇性(參見專利文獻1之說明書第0013段落)。

【0004】又，作為其他技術，如專利文獻2所記載，有調配有水、磷酸、含羥基溶劑之蝕刻液組成物。根據專利文獻2，作為含羥基溶劑，例示有多元醇、二醇、一價醇等，由於該等成分係以保護二氧化矽膜發揮作用，故係優先且選擇性蝕刻氮化矽膜(參見專利文獻2之說明書第0025段落)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本特開2020-96160號公報

[專利文獻2] 日本特開2018-207108號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】但是，以包含磷酸及水之蝕刻液組成物蝕刻氮化矽時，於液中生成磷酸銨 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ 及矽酸 $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ ，於液中矽酸濃度變高時，該等會脫水縮合成為氧化矽 $[\text{SiO}_x]$ ，容易析出於二氧化矽表面。由於此等析出於半導體製品中可能成為短路或配線不良等缺陷之原因，故必須儘可能排除。

【0007】又，為了自包含氮化矽與二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽，必須提高對氮化矽之蝕刻率，且將對

於二氧化矽之蝕刻率抑制為較低，但由於二氧化矽即使以水亦會被蝕刻，因此在使用水性的蝕刻液組成物時，必須研究對於二氧化矽之抑制蝕刻對策。

【0008】關於上述方面，專利文獻1記載了「二氧化矽膜之蝕刻被抑制，氮化矽膜之蝕刻選擇性得到提高」，但展現效果之機制細節尚不清楚(參見該文獻第0013段落)。又，專利文獻1之蝕刻液組成物中，由於最初包含矽酸，故蝕刻氮化矽時液中之矽酸濃度提高，而認為容易作為氧化矽析出於二氧化矽表面。

【0009】專利文獻2之蝕刻液組成物雖藉由含羥基溶劑而保護二氧化矽膜，但尚不能說氮化矽的蝕刻選擇性足夠高，根據圖示之數據，氮化矽與二氧化矽之選擇比最高僅侷限至137(參見該文獻之圖2、圖4、圖6)。又，專利文獻2中，蝕刻液組成物中所含的水據認知係作為溶劑、殘留物去除、黏度改質劑、稀釋劑發揮作用(參見該文獻第0021段落)，關於水蝕刻二氧化矽之影響，未有任何識知或考慮。

【0010】因此，以往的蝕刻液組成物中，在提高選擇比的同時亦抑制氧化矽析出於二氧化矽表面並不容易，尚留有改善餘地。

【0011】本發明係鑑於上述問題而完成者，其目的在於提供可兼具對於氮化矽之高蝕刻選擇性與抑制氧化矽朝二氧化矽表面析出之蝕刻液組成物。

[用以解決課題之手段]

【0012】用以解決上述課題之本發明的蝕刻液組成物之特徵構造，係

用以自包含氮化矽與二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽之無機酸基底的蝕刻液組成物，且含有

抑制二氧化矽蝕刻之蝕刻抑制劑，與

抑制氧化矽於二氧化矽表面析出之析出抑制劑，

前述蝕刻抑制劑包含：分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑；及分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑。

【0013】依據本構成之蝕刻液組成物，可藉由蝕刻抑制劑抑制二氧化矽被水蝕刻，同時使氮化矽主要以無機酸予以蝕刻，故於包含氮化矽與二氧化矽之半導體中，可提高對於氮化矽之蝕刻選擇性。此處，由於在氮化矽不被蝕刻之狀態液中的Si濃度低，故有對二氧化矽之蝕刻速度變大之顧慮，但藉由作為蝕刻抑制劑，使用包含分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑及分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑，可持續抑制對於二氧化矽之蝕刻，且不受液中Si濃度之左右，而可長期維持對於氮化矽之蝕刻選擇性。且，由於可藉由析出抑制劑抑制氧化矽於二氧化矽表面之析出，故可防止於半導體製品產生短路或配線不良等問題。

【0014】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述第一蝕刻抑制劑係具有胺基之矽烷化合物。

【0015】依據本構成之蝕刻液組成物，藉由選擇具有胺基之矽烷化合物作為第一蝕刻抑制劑，可兼具蝕刻抑制劑所致之二氧化矽之蝕刻抑制效果與析出抑制劑所致之氧化矽於二氧化矽表面析出之抑制效果，可提高對於氮化矽之蝕刻選擇性。

【0016】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述第一蝕刻抑制劑係選自由3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷以及該等之烷氧基矽烷之水解物所成之群之至少一種。

【0017】依據本構成之蝕刻液組成物，由於包含適合化合物作為第一蝕刻抑制劑，故可兼具蝕刻抑制劑所致之二氧化矽之蝕刻抑制效果與析出抑制劑所致之氧化矽於二氧化矽表面析出之抑制效果，可提高對於氮化矽之蝕刻選擇性。

【0018】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述第二蝕刻抑制劑係具有選自由烷基、胺基及鹵基所成之群之至少一個官能基之矽烷化合物。

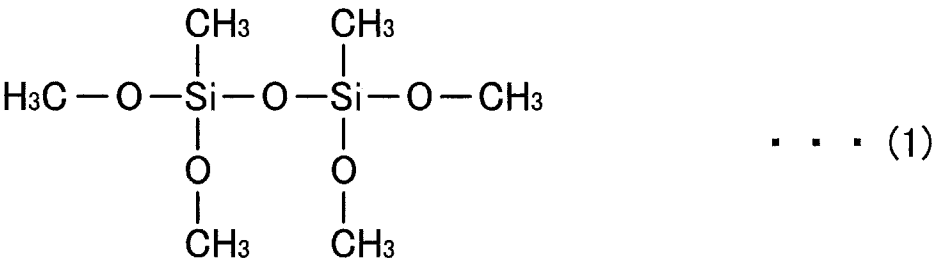
【0019】依據本構成之蝕刻液組成物，藉由選擇具有選自由烷基、胺基及鹵基所成之群之至少一個官能基之矽烷化合物作為第二蝕刻抑制劑，故可兼具蝕刻抑制劑所致之二氧化矽之蝕刻抑制效果與析出抑制劑所致之氧化矽於

二氧化矽表面析出之抑制效果，可提高對於氮化矽之蝕刻選擇性。

【0020】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述第二蝕刻抑制劑係選自由以下之化學構造式(1)表示之1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、

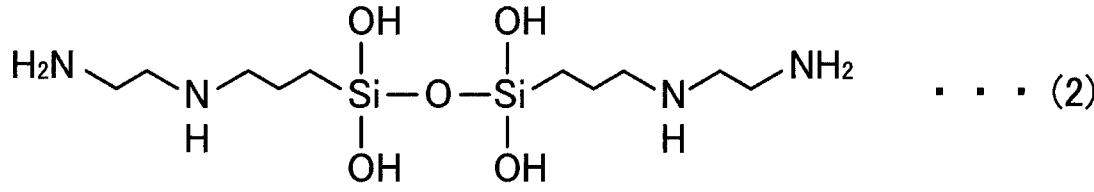
【0021】

【化1】



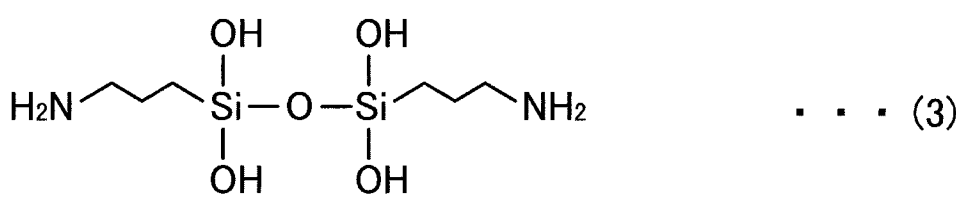
【0022】以下之化學構造式(2)表示之矽氧烷化合物、

【化2】



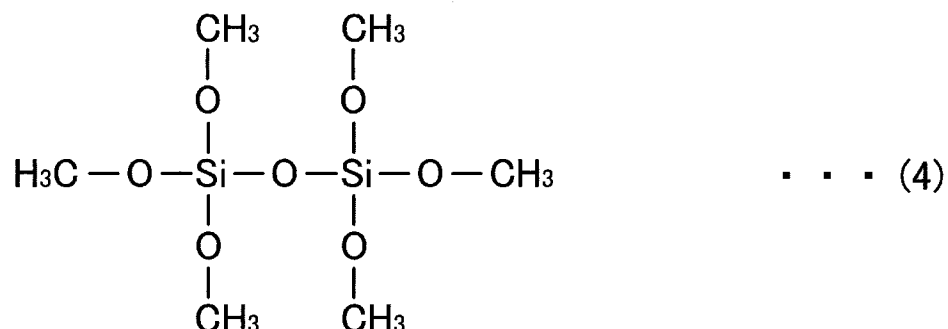
【0023】以下之化學構造式(3)表示之矽氧烷化合物、

【化3】



【0024】以下之化學構造式(4)表示之六甲氧基二矽氧烷、

【化 4】



四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四氯化矽及六氯二矽烷所成之群之至少一種。

【0025】依據本構成之蝕刻液組成物，由於包含適宜化合物作為第二蝕刻抑制劑，故可兼具蝕刻抑制劑所致之二氧化矽之蝕刻抑制效果與析出抑制劑所致之氧化矽於二氧化矽表面析出之抑制效果，可提高對於氮化矽之蝕刻選擇性。

【0026】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述析出抑制劑包含醯肼類。

【0027】依據本構成之蝕刻液組成物，藉由選擇醯肼類作為析出抑制劑，而獲得氧化矽於二氧化矽表面析出之優異抑制效果。

【0028】本發明之蝕刻液組成物中，較佳前述醯肼類包含選自由己二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、氯化乙醯肼、琥珀酸 2,2-二甲基醯肼及壬二酸二醯肼所成之群之至少一種。

【0029】依據本構成之蝕刻液組成物，由於包含適宜化合物作為析出抑制劑，故獲得氧化矽於二氧化矽表面析出之優異抑制效果。

【0030】本發明之蝕刻液組成物中，較佳於未使用狀態下，液中不含源自氮化矽之Si。

【0031】依據本構成之蝕刻液組成物，藉由於未使用狀態下，液中不含源自氮化矽之Si者，亦即使用新品的蝕刻液組成物，而可長期維持對於氮化矽之蝕刻選擇性。

【0032】本發明之蝕刻液組成物中，較佳重複使用直至液中源自氮化矽之Si濃度至少為3000ppm。

【0033】依據本構成之蝕刻液組成物，由於可使用直至液中源自氮化矽之Si濃度至少為3000ppm，故液壽命可比以往之蝕刻液(磷酸)更大幅延長，進而可以較少的使用量增加蝕刻處理量，故極具經濟性，且環境性能亦優異。且藉由蝕刻液組成物中所含之蝕刻抑制劑而抑制二氧化矽膜之蝕刻，結果可達成對於氮化矽之高蝕刻選擇性。進而，可一面抑制氧化矽於二氧化矽表面之析出，一面大幅提高選擇比 $[R_1/R_2]$ 。

【0034】本發明之蝕刻液組成物中，較佳氮化矽之蝕刻率 $[R_1]$ 與二氧化矽之蝕刻率 $[R_2]$ 之比率的選擇比 $[R_1/R_2]$ 係設定為相對於僅由前述無機酸所成之蝕刻液的選擇比為5.3倍以上。

【0035】依據本構成之蝕刻液組成物，藉由將選擇比 $[R_1/R_2]$ 設定為相對於僅由無機酸所成之蝕刻液的選擇比為5.3倍以上，可兼具對於氮化矽之高蝕刻選擇性與氧化矽於二氧化矽表面之析出抑制，同時可以短時間進行蝕刻處理。

【實施方式】

【0036】 針對本發明之蝕刻液組成物的實施形態加以說明。然而，本發明並非意欲限定於以下實施形態。

【0037】**[蝕刻液組成物]**

本發明之蝕刻液組成物係用以自包含氮化矽及二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽而使用。以下針對蝕刻液組成物所含之各成分加以說明。

【0038】**<無機酸>**

本發明之蝕刻液組成物係以無機酸為基底。作為無機酸舉例為磷酸、硫酸、硝酸、鹽酸及該等之無機酸的混合酸等。該等無機酸中，較佳為磷酸。磷酸於經稀釋使用時，設為水溶液形態，其濃度較佳為50~100重量%(wt%)，更佳為70~95重量%，又更佳為85~95重量%。又，磷酸只要在使用蝕刻液組成物時調整為上述濃度即可，例如，包含低濃度磷酸水溶液之原液於使用時或使用前予以濃縮，或包含濃度超過100重量%之磷酸(強磷酸)之原液於使用時或使用前用水稀釋，或將磷酸酐(P_2O_5)於使用時或使用前以水溶解，可調整至上述適當濃度。

【0039】**<蝕刻抑制劑>**

本發明之蝕刻液組成物包含抑制二氧化矽蝕刻之蝕刻

抑制劑。蝕刻抑制劑包含化學構造不同之複數種蝕刻抑制劑。本實施形態中，作為蝕刻抑制劑係包含第一蝕刻抑制劑及第二蝕刻抑制劑者。第一蝕刻抑制劑係分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的化合物，較佳為具有胺基之矽烷化合物。第二蝕刻抑制劑係分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的化合物，較佳為具有選自由烷基、胺基及鹵基所成之群之至少一個官能基之矽烷化合物。關於具有羥基之化合物，只要為於液中最終可變化為具有羥基之化合物即可。

【0040】

[第一蝕刻抑制劑]

作為第一蝕刻抑制劑可舉例為甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、對-苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-4-胺基丁基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-5-胺基戊基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-6-胺基己

基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷及上述之各胺基矽烷之鹽酸鹽、三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰尿酸酯、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷及3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸酐及上述各烷氧基矽烷之水解物等。該等第一蝕刻抑制劑中，較佳為3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷及N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷，及該等之烷氧基矽烷的水解物。上述第一蝕刻抑制劑可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

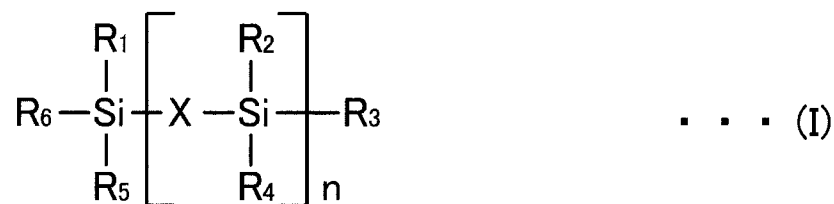
【0041】

[第二蝕刻抑制劑]

第二蝕刻抑制劑一般具有以下之式(1)表示之化學構造。

【0042】

【化5】



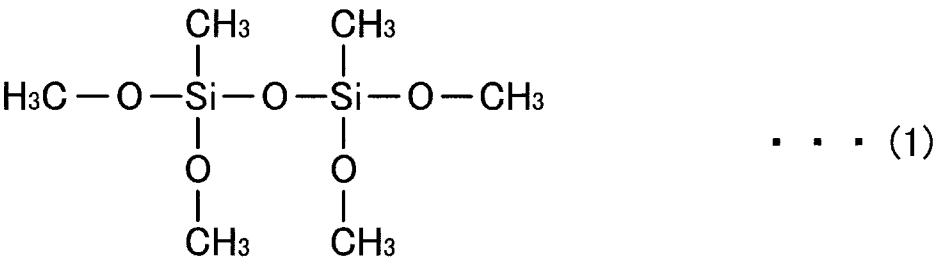
此處，式(I)中之 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 為取代基，該等取代基中至少4個係選自由烷氧基、羥基及氯所成之群之至少一種特定取

代基，該特定取代基以外之取代基係選自由烷基、芳基、
羰基、羧基、胺基、伸乙二胺基及該等取代基之衍生體或
複合基所成之群之至少一種取代基。式(I)中之X為「O」
(氧原子)或「-」(單鍵)。式(I)中之n為0~3之整數。因此，
第二蝕刻抑制劑，亦可使用具有烷氧基之化合物(矽氧烷
化合物或二矽烷化合物，以下同)、及具有羥基之化合
物，以及具有氯之化合物。又，具有烷氧基之化合物及具
有氯之化合物藉由水解最終成為具有羥基之化合物。

【0043】作為第二蝕刻抑制劑之具體例，可舉例以下
之化學構造式(1)表示之1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、

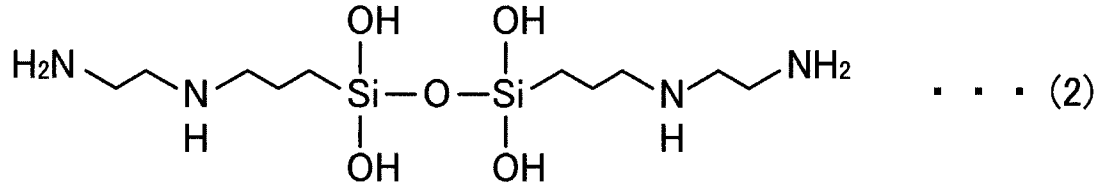
【0044】

【化6】



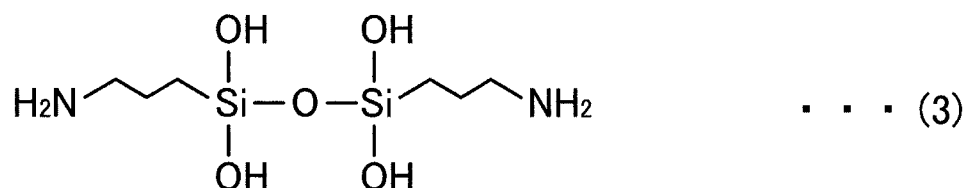
【0045】以下之化學構造式(2)表示之矽氧烷化合物、

【化7】



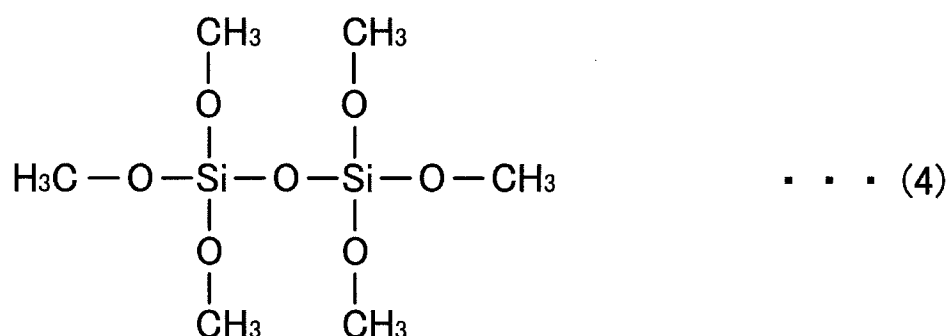
【0046】以下之化學構造式(3)表示之矽氧烷化合物、

【化 8】



【0047】 以下之化學構造式(4)表示之六甲氧基二矽氧烷、

【化 9】



四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、六甲氧基二矽烷、六乙氧基二矽烷、六丁氧基二矽烷、六甲氧基二矽氧烷、六乙氧基二矽氧烷、六丁氧基二矽氧烷、1,3-二甲基四乙氧基二矽氧烷、1,3-二甲基四丁氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四甲氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四乙氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四丁氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四甲氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四乙氧基二矽氧烷、1,3-二乙基四丁氧基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四甲氧基二矽氧烷、四氯化矽、六氯二矽烷、六氯二矽氧烷、1,3-二甲基四氯二矽氧烷、1,3-二乙基四氯二矽氧烷及1,3-二丁基四氯二矽氧烷等。順帶提及，作為市售之矽氧烷化合物，有信越化學工業股份有限公司製之矽烷偶合劑「X-12-1098」、「X-12-1135」、「KBP-64」及「KBP-90」

等。上述第二蝕刻抑制劑可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0048】

[蝕刻抑制劑之含量]

蝕刻液組成物中蝕刻抑制劑之含量，關於第一蝕刻抑制劑之含量，較佳為0.5~20重量%，更佳為1~20重量%，又更佳為1~6重量%。關於第二蝕刻抑制劑之含量，較佳為0.01~1重量%，更佳為0.01~5重量%，又更佳為0.09~0.6重量%。

【0049】

<析出抑制劑>

本發明之蝕刻液組成物包含抑制氧化矽於二氧化矽表面析出之析出抑制劑。作為析出抑制劑，較佳使用聯胺化合物、吡唑類、三唑類、醯肼類、具有咪唑骨架之化合物、具有吡咯啉骨架之化合物、具有哌啶骨架之化合物、具有嗎啉骨架之化合物、具有吡啶骨架之化合物、磷酸化合物、具有4級銨骨架之化合物、具有嘧啶骨架之化合物、具有嘌呤骨架之化合物及具有脲骨架之化合物等，較佳為醯肼類。上述化合物類可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。使用不同之兩種以上的析出抑制劑時，不僅就蝕刻處理之性能面，就延長液壽命及降低成本等方面亦非常有用。蝕刻液組成物中之析出抑制劑含量較佳為0.1~1重量%，更佳為0.3~0.4重量%。

【0050】

[聯胺化合物]

作為聯胺化合物，舉例為聯胺、丁基聯胺、異丙基聯胺、苄基聯胺、N,N-二甲基聯胺、1,2-二乙醯基聯胺、苯基聯胺、N,N-二胺基甲醯基聯胺、硫酸聯胺、單鹽酸聯胺、二鹽酸聯胺、丁基聯胺鹽酸鹽、碳酸聯胺及單氫溴酸聯胺等。上述聯胺化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0051】

[吡唑類]

作為吡唑類，舉例為3,5-二甲基吡唑及3-甲基-5-唑唑酮等。上述吡唑類可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0052】

[三唑類]

作為三唑類，舉例為4-胺基-1,2,4-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1-羥基苯并三唑及3-巰基-1,2,4-三唑等。上述三唑類可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0053】

[醯肼類]

作為醯肼類，可舉例為丙酸醯肼、月桂酸醯肼、水楊酸醯肼、甲醯肼、乙醯肼、氯化乙醯肼、對-羥基苯甲酸醯肼、萘甲酸醯肼、3-羥基-2-萘甲酸醯肼、苯并醯肼、碳二醯肼、草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、琥

珀酸 2,2-二甲基醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、壬二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、十二烷二酸二醯肼、馬來酸二醯肼、富馬酸二醯肼、酒石酸二醯肼、蘋果酸二醯肼、二乙醇酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼、對苯二甲酸二醯肼、2,6-萘二羧酸二醯肼、2,6-萘甲酸二醯肼、檸檬酸三醯肼、均苯三酸三醯肼、1,2,4-苯三羧酸三醯肼、氨基三乙酸三醯肼、1,3,5-環己烷三羧酸三醯肼、乙二胺四乙酸四醯肼及 1,4,5,8-萘甲酸四醯肼。該等醯肼類中，較佳為己二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、氯化乙醯肼、琥珀酸 2,2-二甲基醯肼及壬二酸二醯肼。上述醯肼類可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0054】

[具有咪唑骨架之化合物]

作為具有咪唑骨架之化合物舉例為咪唑、咪唑羧酸、醯亞胺脲、二唑啉基脲、3-(2-氧代咪唑啉-1-基)苯甲酸及咪唑鹽酸鹽等化合物，以及 1-乙基-3-甲基咪唑鎘氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑鎘氯化物、1,3-二甲基咪唑鎘甲基硫酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎘乙酸鹽、1-乙基-3-辛基咪唑鎘四氟硼酸鹽、1,3-二甲基咪唑鎘二甲基磷酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎘四氟硼酸及 1-乙基-3-甲基咪唑鎘六氟磷酸鹽等之咪唑鎘鹽類等。上述具有咪唑骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0055】

[具有吡咯啉骨架之化合物]

作為具有吡咯啉骨架之化合物，可舉例為吡咯啉、2-吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、焦麩胺酸及2-(2-氧代吡咯啉-1-基)乙醯胺(Piracetam)等之化合物，以及1-乙基-1-甲基吡咯啉鎘氯化物、1-丁基-1-甲基吡咯啉鎘氯化物、1-乙基-1-甲基吡咯啉鎘乙酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯啉鎘四氟硼酸、1-丁基-1-甲基吡咯啉鎘四氟硼酸、1-乙基-1-甲基吡咯啉鎘六氟磷酸及1-丁基-1-甲基吡咯啉鎘六氟磷酸等之吡咯啉鎘鹽類等。具有上述吡咯啉骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0056】

[具有哌啶骨架之化合物]

作為具有哌啶骨架之化合物，可舉例為哌啶、哌啶-4-羧酸乙酯、哌啶-2-基乙酸及哌啶-4-羧酸甲基醯胺等之化合物，以及(哌啶鎘-1-基甲基)三氟硼酸鹽、1-丁基-1-甲基哌啶鎘溴化物及1-丁基-1-甲基哌啶鎘雙醯亞胺等之哌啶鎘鹽類等。具有上述哌啶骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0057】

[具有嗎啉骨架之化合物]

作為具有嗎啉骨架之化合物，可舉例為嗎啉、嗎啉-2-基甲醇、嗎啉-3-酮、嗎啉-4-硫代羧醯胺、嗎啉-4-基乙酸及嗎啉-4-基乙酸乙酯等之化合物，及4-乙基-4-甲基嗎啉鎘溴化物及4-(2-乙氧基乙基)-4-甲基嗎啉鎘雙醯亞胺等

之嗎啉鎘鹽類等。上述具有嗎啉骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0058】

[具有吡啶骨架之化合物]

作為具有吡啶骨架之化合物，可舉例為吡啶、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、聯吡啶、2,6-二甲基吡啶及對-甲苯磺酸吡啶鎘等之化合物，及1-丁基-3-甲基吡啶鎘氯化物、1-丁基吡啶鎘四氟硼酸及1-丁基-吡啶鎘六氟磷酸等之吡啶鎘鹽類等。上述具有吡啶骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0059】

[磷酸化合物]

作為磷酸化合物，舉例為磷酸、磷酸二苯酯、磷酸丁酯、磷酸二戊酯及磷酸銨等之化合物，以及四丁基鎘六氟磷酸鹽、四丁基鎘雙鹽亞胺及四丁基鎘溴化物等之鎘鹽類。上述之磷酸化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0060】

[具有4級銨骨架之化合物]

作為具有4級銨骨架之化合物，舉例為氯化四甲基銨、氯化四丁基銨、溴化四甲基銨、氫氧化四甲基銨、碘化四甲基銨、溴化四丁基銨、四丁基銨硫酸氫鹽、四甲基銨六氟磷酸、四丁基銨六氟磷酸及乙酸膽鹼等。上述具有4級銨骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之

狀態使用。

【0061】

[具有嘧啶骨架化合物]

作為具有嘧啶骨架之化合物舉例為胸嘧啶、胞嘧啶、尿嘧啶及上述各化合物之核苷類、核糖核苷類及去氧核糖核苷類。上述具有嘧啶骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0062】

[具有嘌呤骨架之化合物]

作為具有嘌呤骨架之化合物，舉例為嘌呤、腺苷、鳥胺酸、尿酸、咖啡因、次黃嘌呤、黃嘌呤、茶鹼、可可鹼、異鳥胺酸以及上述各化合物之核苷類，核糖核苷類及去氧核糖核苷類等。上述具有嘌呤骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0063】

[具有脲骨架之化合物]

作為具有脲骨架之化合物，舉例為脲、羥基脲、N,N-二乙基硫脲、N,N-二丁基硫脲、縮二脲、雙縮脲、N-脒基硫脲等。上述具有脲骨架之化合物可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0064】

[蝕刻液組成物之調製]

本發明之蝕刻液組成物可藉由成為基底之無機酸中添加蝕刻抑制劑及析出抑制劑而調製。此處，蝕刻抑制劑及

析出抑制劑可直接添加於無機酸中，但亦可將蝕刻抑制劑及析出抑制劑以溶解或懸浮於溶劑中之狀態添加到無機酸中。蝕刻抑制劑及析出抑制劑對無機酸之添加，可在室溫進行，亦可邊將液加溫邊進行。

【0065】

<溶劑>

作為使蝕刻抑制劑及析出抑制劑溶解或懸浮之溶劑，可舉例為水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇、辛醇、苯甲醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、2,2,2-三氟乙醇等之醇，二乙醚、二異丙醚、二丁醚、環戊基甲基醚(CPME)、四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷等之醚，碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸4-氟乙酯等之碳酸酯，甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、 γ -內酯等之酯，乙腈、丙腈、戊腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、苯甲腈等之腈，N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)等之醯胺，二甲基亞砷(DMSO)、六甲基磷酸三醯胺(HMPA)、N,N,N',N'-四甲基脲(TMU)、N,N'-二甲基伸丙基脲(DMPU)等之脲，以及咪唑鎘鹽、吡咯啉鎘鹽、哌啶鎘鹽、吡啶鎘鹽、嗎啉鎘鹽、鎘鹽、4級銨鹽、鎘鹽等之離子液體等。關於離子液體，陽離子舉例為咪唑鎘骨架、吡咯啉鎘骨架、哌啶鎘骨架、嗎啉鎘骨架、吡啶鎘骨架、

4級磷骨架、4級銨骨架及銑骨架等，陰離子舉例為 Br^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 I^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{F}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 CH_3COO^- 、 HSO_4^- 、 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$ 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 及 SCN^- 等。上述溶劑可單獨使用，亦可以混合兩種以上之狀態使用。

【0066】

<界面活性劑>

將蝕刻抑制劑及析出抑制劑溶解或懸浮於溶劑時，亦可併用界面活性劑。作為界面活性劑，可使用陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩離子性界面活性劑及非離子性界面活性劑之任意者，且亦可組合使用該等界面活性劑。

【0067】本發明之蝕刻液組成物具有之較大特徵係可使用至液中源自氮化矽之Si濃度在特定濃度範圍或特定濃度。以往之蝕刻液(磷酸)，隨著使用時間或使用次數增加，液中源自氮化矽之Si濃度增加，該Si濃度高至某程度時，因發生氧化矽析出，故或作為疲勞液丟棄，或需要回收疲勞液並再生之步驟。然而，本發明之蝕刻液組成物，即使液中源自氮化矽之Si濃度增加，仍可抑制氧化矽析出。結果，與以往之蝕刻液(磷酸)相比，液壽命大幅延長，而且由於以少的使用量亦可增加蝕刻處理量，故非常經濟，就環境性能亦優異。且，由於二氧化矽膜之蝕刻被蝕刻液組成物中所含之蝕刻抑制劑抑制，結果可達成對氮化矽之高蝕刻選擇性。

【0068】此處，針對液中源自氮化矽之Si濃度(特定濃度)加以說明。如上述，本發明之蝕刻液組成物，於液中源自氮化矽之Si濃度於特定濃度範圍內可使用(亦即，即使因氮化矽被蝕刻而上升之Si濃度達到比以往顯著高的濃度仍可使用)，但蝕刻液組成物中之Si成分亦包含源自矽烷偶合劑等者。然而，矽烷偶合劑等在蝕刻液中即使任意高溫下均保持穩定構造，源自矽烷偶合劑等之Si成分不會參與蝕刻液組成物的性能因作為氧化矽析出等所致之降低。又，源自氮化矽膜之Si成分於蝕刻液中以矽酸 $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ 之狀態存在。該情況下，作為上述特定濃度，及至源自氮化矽之Si濃度至少成為3000ppm(例如於0~3000ppm之任意濃度下)，可進行高選擇性蝕刻。又本說明書中，蝕刻液中源自氮化矽之Si濃度的單位(ppm)係重量基準單位(mg/kg)。

【0069】如以上所調製之本發明的蝕刻液組成物，氮化矽之蝕刻率 $[R_1]$ 與二氧化矽之蝕刻率 $[R_2]$ 之比率的選擇比 $[R_1/R_2]$ ，係設定為相對於僅由無機酸所成之蝕刻液之選擇比，為5.3倍以上，可成為對氮化矽具有高蝕刻選擇性者。若為具有如此高選擇比 $[R_1/R_2]$ 之蝕刻液組成物，則可兼具對於氮化矽之高蝕刻選擇性與抑制氧化矽於二氧化矽表面之析出，並且可在短時間內進行蝕刻處理。又本發明之蝕刻液組成物的選擇比 $[R_1/R_2]$ 相對於僅由無機酸所成之蝕刻液的選擇比之倍率較佳為9倍以上，更佳為18倍以上。若使用此等具備相對於僅由無機酸所成之蝕刻液之高

選擇比 $[R_1/R_2]$ 的蝕刻液組成物進行蝕刻處理，則可防止於半導體製品發生短路或配線不良等缺陷，就進行半導體製品之工業生產(製程)方面具有非常大的優勢。

[實施例]

【0070】針對本發明之蝕刻液組成物的實施例加以說明。該實施例中，為了確認蝕刻液組成物之性能，進行假定為3D NAND之製造步驟之一部分的蝕刻試驗。

【0071】

<蝕刻液組成物之調製>

作為本發明之以磷酸為基底之蝕刻液組成物，調製含有作為蝕刻抑制劑之第一蝕刻抑制劑及第二蝕刻抑制劑及析出抑制劑的實施例1~34之各蝕刻液組成物。又為了進行比較，調製含有作為蝕刻抑制劑僅第一蝕刻抑制劑及析出抑制劑之比較例1~6及14~16之各蝕刻液組成物，及調製含有作為蝕刻抑制劑僅第二蝕刻抑制劑及析出抑制劑之比較例7~13及17~19之各蝕刻液組成物。為了進一步參考，調製蝕刻抑制劑及析出抑制劑均不含之參考例1的蝕刻液(磷酸)。以下，針對各蝕刻液組成物或蝕刻液之調製方法加以說明。

【0072】

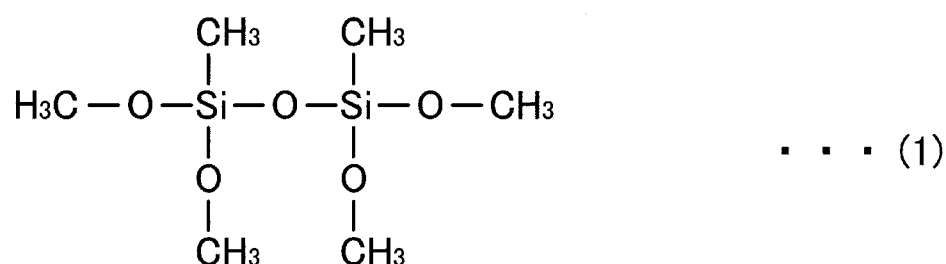
[實施例1]

作為成為基底的無機酸係使用調整為濃度85wt%之磷酸水溶液(RASA工業股份有限公司製，以下稱為「85%磷

酸」等)，將其濃縮成為87%磷酸。於該87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)3.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之具有以下化學構造式(1)之1,3-二甲基四甲氧基二矽烷(Fluorchem Ltd.製)0.20wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例1之蝕刻液組成物。

【0073】

【化10】



【0074】

[實施例2]

於實施例1之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例2之蝕刻液組成物。又，液中源自氮化矽之Si濃度可藉由後述之「源自氮化矽之Si濃度測定方法」測定(以下之實施例及比較例中亦相同)。

【0075】

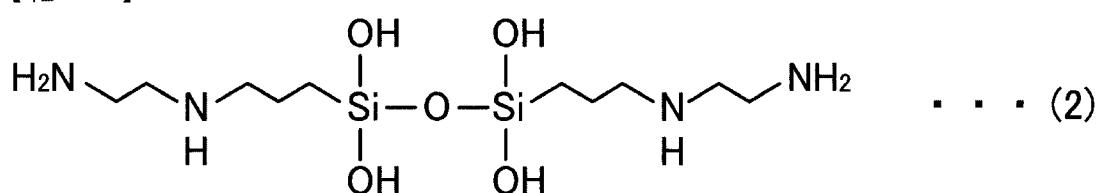
[實施例3]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化

學工業股份有限公司製)3.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之具有以下化學構造式(2)之矽氧烷化合物0.09wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例3之蝕刻液組成物。

【0076】

【化 1 1】



【0077】

[實施例4]

於實施例3之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例4之蝕刻液組成物。

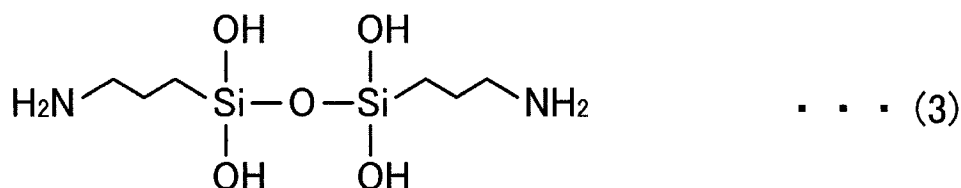
【0078】

[實施例5]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之具有以下化學構造式(3)之矽氧烷化合物0.60wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例5之蝕刻液組成物。

【 0079】

【化 1 2】



【 0080】

[實施例 6]

於實施例 5 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 6 之蝕刻液組成物。

【 0081】

[實施例 7]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(1)所示之 1,3-二甲基四甲氧基二矽烷(Fluorchem Ltd.製)0.20wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例 7 之蝕刻液組成物。

【 0082】

[實施例 8]

於實施例 7 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 8 之蝕刻液組成物。

【 0083】**[實施例 9]**

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物 0.09wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例 9 之蝕刻液組成物。

【 0084】**[實施例 10]**

於實施例 9 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 10 之蝕刻液組成物。

【 0085】**[實施例 11]**

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物 0.09wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸 2,2-二甲基醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例 11 之蝕刻液組成物。

【 0086】

[實施例 12]

於實施例 11 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 12 之蝕刻液組成物。

【 0087 】**[實施例 13]**

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)3.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物 0.12wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例 13 之蝕刻液組成物。

【 0088 】**[實施例 14]**

於實施例 13 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 14 之蝕刻液組成物。

【 0089 】**[實施例 15]**

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)6.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物

0.09wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例15之蝕刻液組成物。

【0090】

[實施例16]

於實施例15之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例16之蝕刻液組成物。

【0091】

[實施例17]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四甲氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.04wt%、作為析出抑制劑之王二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例17之蝕刻液組成物。

【0092】

[實施例18]

於實施例17之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例18之蝕刻液組成物。

【0093】

[實施例19]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四乙氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.20wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為實施例19之蝕刻液組成物。

【0094】

[實施例20]

於實施例19之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例20之蝕刻液組成物。

【0095】

[實施例21]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四丁氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為實施例21之蝕刻液組成物。

【0096】

[實施例22]

於實施例21之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮

化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例22之蝕刻液組成物。

【0097】

[實施例23]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四氯化矽(東京化成工業股份有限公司製)0.10wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例23之蝕刻液組成物。

【0098】

[實施例24]

於實施例23之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例24之蝕刻液組成物。

【0099】

[實施例25]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之六氯二矽烷(東京化成工業股份有限公司製)0.05wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為實施例25之

蝕刻液組成物。

【0100】

[實施例 26]

於實施例 25 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 200ppm 者，作為實施例 26 之蝕刻液組成物。

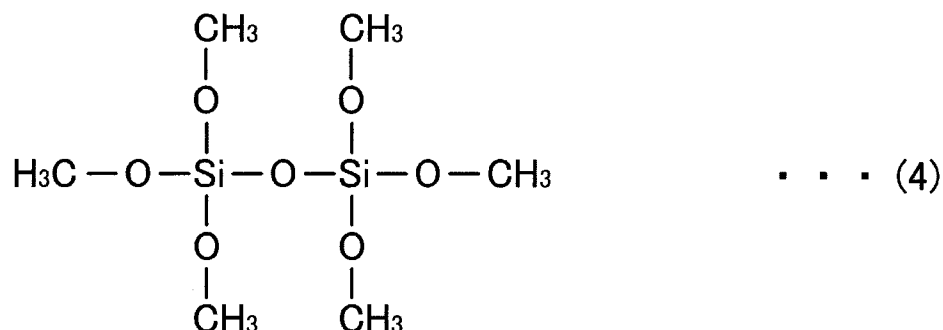
【0101】

[實施例 27]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為第二蝕刻抑制劑之具有以下化學構造式(4)之六甲氧基二矽氧烷(東京化成工業股份有限公司製)0.05wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為實施例 27 之蝕刻液組成物。

【0102】

【化 1 3】



[實施例 28]

於實施例 27 之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮

化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為200ppm者，作為實施例28之蝕刻液組成物。

【0103】

[實施例29]

將85%磷酸(RASA工業股份有限公司製)稀釋為80%磷酸。於該80%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)15.70wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四乙氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.50wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例29之蝕刻液組成物。

【0104】

[實施例30]

於實施例29之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為2500ppm者，作為實施例30之蝕刻液組成物。

【0105】

[實施例31]

於與實施例29同樣順序所得之80%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)之水解物15.40wt%、作為第二蝕刻抑制劑之四乙氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟

片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為實施例31之蝕刻液組成物。

【0106】

[實施例32]

於實施例31之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為3000ppm者，作為實施例32之蝕刻液組成物。

【0107】

[實施例33]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)之水解物2.40wt%、作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物0.30wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為實施例33之蝕刻液組成物。

【0108】

[實施例34]

於實施例33之蝕刻液組成物中，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為400ppm者，作為實施例34之蝕刻液組成物。

【0109】

[比較例1]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加

作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例1之蝕刻液組成物。

【0110】

[比較例2]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例2之蝕刻液組成物。

【0111】

[比較例3]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)4.00wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸2,2-二甲基醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例3之蝕刻液組成物。

【0112】

[比較例4]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)1.00wt%及3-胺基丙基三乙氧基矽

烷(信越化學工業股份有限公司製)1.00wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.10wt%，將該等溶解於液中者作為比較例4之蝕刻液組成物。

【0113】

[比較例5]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)3.00wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例5之蝕刻液組成物。

【0114】

[比較例6]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)6.00wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例6之蝕刻液組成物。

【0115】

[比較例7]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(1)所示之1,3-二甲基四

甲氧基二矽氧烷 (Fluorochem Ltd.) 0.20wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.10wt%，將該等於液中溶解後，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 50ppm 者，作為比較例 7 之蝕刻液組成物。

【0116】

[比較例 8]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式 (2) 所示之矽氧烷化合物 0.15wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.10wt%，將該等於液中溶解後，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之 Si 濃度調整為 50ppm 者，作為比較例 8 之蝕刻液組成物。

【0117】

[比較例 9]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式 (2) 所示之矽氧烷化合物 0.30wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.10wt%，將該等溶解於液中者作為比較例 9 之蝕刻液組成物。

【0118】

[比較例 10]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87% 磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之四甲氧基矽烷 (富士軟片和光純藥

股份有限公司製) 0.20wt%、作為析出抑制劑之王二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.10wt%，將該等溶解於液中者作為比較例10之蝕刻液組成物。

【0119】

[比較例11]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之四甲氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.30wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.10wt%，將該等於液中溶解後，預先溶解特定量之氮化矽，將液中源自氮化矽之Si濃度調整為50ppm者，作為比較例11之蝕刻液組成物。

【0120】

[比較例12]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之四丁氧基矽烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.50wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.10wt%，將該等溶解於液中者作為比較例12之蝕刻液組成物。

【0121】

[比較例13]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加六甲基二矽氧烷(富士軟片和光純藥股份有限公司製) 1.00wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光

純藥股份有限公司製)0.10wt%，將該等溶解於液中者作為比較例13之蝕刻液組成物。又，六甲基二矽氧烷由於分子構造內不具有4個以上之烷氧基及/或羥基，故未相當於第二蝕刻抑制劑，但由於作為比較例處理，故於後述表2中顯示於第二蝕刻抑制劑欄中。

【0122】

[比較例14]

於與實施例29同樣順序獲得之80%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)15.70wt%、作為析出抑制劑之琥珀酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例14之蝕刻液組成物。

【0123】

[比較例15]

於與實施例29同樣順序獲得之80%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)之水解物15.40wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例15之蝕刻液組成物。

【0124】

[比較例16]

於與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸中，分別添加作為第一蝕刻抑制劑之3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化

學工業股份有限公司製)之水解物 2.40wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.40wt%，將該等溶解於液中者作為比較例 16 之蝕刻液組成物。

【0125】

[比較例 17]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之四氯化矽(東京化成工業股份有限公司製)0.30wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公司製) 0.30wt%，將該等溶解於液中者作為比較例 17 之蝕刻液組成物。

【0126】

[比較例 18]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之六氯二矽烷(東京化成工業股份有限公司製)0.05wt%、作為析出抑制劑之乙醯肼氯化物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為比較例 18 之蝕刻液組成物。

【0127】

[比較例 19]

於與實施例 1 同樣順序獲得之 87%磷酸中，分別添加作為第二蝕刻抑制劑之化學構造式(4)所示之六甲氧基二矽氧烷(東京化成工業股份有限公司製)0.05wt%、作為析出抑制劑之己二酸二醯肼(富士軟片和光純藥股份有限公

司製)0.40wt%，將該等溶解於液中者作為比較例19之蝕刻液組成物。

【0128】

[參考例1]

將與實施例1同樣順序獲得之87%磷酸直接作為參考例1之蝕刻液。

【0129】

<蝕刻試驗>

其次，針對使用實施例1~34及比較例1~19之蝕刻液組成物，以及參考例1之蝕刻液實施之蝕刻試驗之試驗條件及測定方法等加以說明。

【0130】

[試驗條件]

準備由氮化矽所成之試驗片(氮化矽膜)及由二氧化矽所成之試驗片(二氧化矽膜)作為蝕刻對象。各試驗片之尺寸為1.5cm×1.5cm之正方形。蝕刻處理時間(t)係針對氮化矽膜為20分鐘。針對二氧化矽膜為60分鐘。蝕刻處理溫度為158℃。

【0131】

[源自氮化矽之Si濃度測定方法]

分別測定蝕刻液組成物的Si濃度[Si 1a]與氮化矽溶解於蝕刻液組成物之疲勞液的Si濃度[Si 1b]，藉由下述式(1)求出源自氮化矽之Si濃度[Si 1]。

$$[Si\ 1] = [Si\ 1b] - [Si\ 1a] \cdots (1)$$

附帶說明，蝕刻液組成物之 Si 濃度 [Si 1a] 係源自蝕刻液組成物中所含之蝕刻抑制劑。又，液中 Si 濃度之測定，係使用高解析度 ICP 發光分光分析裝置（製品名「PS3520」，日立高科技科學股份有限公司製），藉由 ICP 發光分光分析法 (ICP-AES) 進行。

【0132】

[蝕刻率測定方法]

分別測定蝕刻處理前之氮化矽膜的膜厚 [T_{1a}]、蝕刻處理後之氮化矽膜的膜厚 [T_{1b}]，自下述式 (2)，求出氮化矽之蝕刻率 [R₁]。

$$[R_1] = [T_{1a}] - [T_{1b}] / t \text{ (20分鐘)} \cdots (2)$$

同樣，分別測定蝕刻處理前之二氧化矽膜的膜厚 [T_{2a}]、蝕刻處理後之二氧化矽膜的膜厚 [T_{2b}]，自下述式 (3)，求出二氧化矽之蝕刻率 [R₂]。

$$[R_2] = [T_{2a}] - [T_{2b}] / t \text{ (60分鐘)} \cdots (3)$$

接著，求出氮化矽蝕刻率 [R₁] 與二氧化矽蝕刻率 [R₂] 之比率，將其作為對於氮化矽之蝕刻選擇性之指標的選擇比 [R₁/R₂]。又，膜厚之測定係使用光學干涉式膜厚監測器（製品名「Ava Thinfilm」，Avantes 公司製，分解能 1nm）。

【0133】

[二氧化矽膜表面之氧化矽析出評價]

求出蝕刻處理前二氧化矽膜的膜厚 [T_{2a}] 與蝕刻處理後之二氧化矽膜膜厚 [T_{2b}] 的差量 ([T_{2a}] - [T_{2b}])，於蝕刻處理

後之膜厚增加之情況(上述差量為負值之情況)，則可判斷氧化矽於二氧化矽表面析出。

【0134】實施例1~34之各蝕刻液組成物配方示於以下表1及表2，比較例1~19之各蝕刻液組成物配方以及參考例1之蝕刻液配方示於表3。又第二蝕刻抑制劑欄中記載之化學構造式(1)、化學構造式(2)、化學構造式(3)及化學構造式(4)係先前所示之1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、矽氧烷化合物或六甲氧基二矽氧烷。表1~3中，亦彙總顯示使用各蝕刻液組成物及蝕刻液進行之蝕刻試驗之結果。

【0135】

【表 1】

	蝕刻液組成物 (wt%)				源自SiN之Si濃度 (ppm)	SiN蝕刻率 [R ₁] (nm/min)	SiO蝕刻率 [R ₂] (nm/min)	選擇比 [R ₁ /R ₂]	SiO膜厚差量 (nm)
	無機酸	第一蝕刻抑制劑	第二蝕刻抑制劑	析出抑制劑					
實施例1	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(1) 0.20	己二酸二醯肼 0.30	0	2.97	0.008	371	0.5
實施例2	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(1) 0.20	己二酸二醯肼 0.30	200	3.48	0.000	∞	0
實施例3	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(2) 0.09	己二酸二醯肼 0.30	0	3.17	0.000	∞	0
實施例4	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(2) 0.09	己二酸二醯肼 0.30	200	3.33	0.000	∞	0
實施例5	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	化學構造式(3) 0.60	琥珀酸二醯肼 0.30	0	3.23	0.012	269	0.7
實施例6	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	化學構造式(3) 0.60	琥珀酸二醯肼 0.30	200	2.74	0.000	∞	0
實施例7	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(1) 0.20	琥珀酸二醯肼 0.30	0	3.56	0.008	445	0.5
實施例8	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(1) 0.20	琥珀酸二醯肼 0.30	200	3.11	0.000	∞	0
實施例9	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(2) 0.09	乙醯肼氯化物 0.30	0	3.24	0.012	270	0.7
實施例10	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(2) 0.09	乙醯肼氯化物 0.30	200	3.13	0.000	∞	0
實施例11	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(2) 0.09	琥珀酸2,2-二甲基醯肼 0.30	0	3.40	0.007	486	0.4
實施例12	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	化學構造式(2) 0.09	琥珀酸2,2-二甲基醯肼 0.30	200	3.29	0.000	∞	0
實施例13	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(2) 0.12	己二酸二醯肼 0.30	0	3.51	0.007	501	0.4
實施例14	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	化學構造式(2) 0.12	己二酸二醯肼 0.30	200	2.89	0.000	∞	0
實施例15	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷 6.00	化學構造式(2) 0.09	乙醯肼氯化物 0.30	0	3.58	0.025	143	1.5
實施例16	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷 6.00	化學構造式(2) 0.09	乙醯肼氯化物 0.30	200	3.18	0.000	∞	0
實施例17	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四甲氧基矽烷 0.04	壬二酸二醯肼 0.30	0	2.84	0.008	355	0.5
實施例18	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四甲氧基矽烷 0.04	壬二酸二醯肼 0.30	200	2.89	0.000	∞	0
實施例19	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	四乙氧基矽烷 0.20	己二酸二醯肼 0.40	0	3.17	0.010	317	0.6
實施例20	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	四乙氧基矽烷 0.20	己二酸二醯肼 0.40	200	2.85	0.000	∞	0
實施例21	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四丁氧基矽烷 0.30	己二酸二醯肼 0.40	0	3.02	0.010	302	0.6
實施例22	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四丁氧基矽烷 0.30	己二酸二醯肼 0.40	200	3.44	0.000	∞	0

【 0136】

【表 2】

	蝕刻液組成物 (wt%)				源自SiN之Si濃度 (ppm)	SiN蝕刻率 [R ₁] (nm/min)	SiO蝕刻率 [R ₂] (nm/min)	選擇比 [R ₁ /R ₂]	SiO膜厚差量 (nm)
	無機酸	第一蝕刻抑制劑	第二蝕刻抑制劑	析出抑制劑					
實施例23	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四氯化矽 0.10	己二酸二醴肼 0.30	0	3.17	0.012	264	0.7
實施例24	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	四氯化矽 0.10	己二酸二醴肼 0.30	200	3.08	0.000	∞	0
實施例25	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	六氯二矽烷 0.05	乙醴肼氯化物 0.40	0	3.25	0.015	217	0.9
實施例26	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	六氯二矽烷 0.05	乙醴肼氯化物 0.40	200	3.36	0.000	∞	0
實施例27	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	化學構造式(4) 0.05	己二酸二醴肼 0.40	0	2.98	0.008	373	0.5
實施例28	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	化學構造式(4) 0.05	己二酸二醴肼 0.40	200	3.14	0.000	∞	0
實施例29	磷酸 80	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15.70	四乙氧基矽烷 0.50	琥珀酸二醴肼 0.30	0	2.94	0.000	∞	0
實施例30	磷酸 80	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15.70	四乙氧基矽烷 0.50	琥珀酸二醴肼 0.30	2500	2.13	0.000	∞	0
實施例31	磷酸 80	3-胺基丙基三乙氧基矽烷水解物 15.40	四乙氧基矽烷 0.40	己二酸二醴肼 0.30	0	2.14	0.000	∞	0
實施例32	磷酸 80	3-胺基丙基三乙氧基矽烷水解物 15.40	四乙氧基矽烷 0.40	己二酸二醴肼 0.30	3000	1.85	0.000	∞	0
實施例33	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷水解物 2.40	化學構造式(2) 0.30	己二酸二醴肼 0.40	0	2.62	0.000	∞	0
實施例34	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷水解物 2.40	化學構造式(2) 0.30	己二酸二醴肼 0.40	400	2.43	0.000	∞	0

【 0137】

【表 3】

	蝕刻液組成物 (wt%)				源自SiN之Si濃度 (ppm)	SiN蝕刻率 [R ₁] (nm/min)	SiO蝕刻率 [R ₂] (nm/min)	選擇比 [R ₁ /R ₂]	SiO膜厚差量 (nm)
	無機酸	第一蝕刻抑制劑	第二蝕刻抑制劑	析出抑制劑					
比較例1	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 4.00	-	琥珀酸二醯肼 0.30	0	3.28	0.032	103	1.3
比較例2	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	-	乙醯肼氯化物 0.30	0	3.18	0.025	127	1.5
比較例3	磷酸 87	3-胺基丙基三乙氧基矽烷 4.00	-	琥珀酸2,2,2-甲基醯肼 0.30	0	3.59	0.037	97	1.3
比較例4	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 1.00 3-胺基丙基三乙氧基矽烷 1.00	-	己二酸二醯肼 0.10	0	3.55	0.035	101	2.1
比較例5	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 3.00	-	己二酸二醯肼 0.30	0	3.56	0.033	108	2.0
比較例6	磷酸 87	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷 6.00	-	乙醯肼氯化物 0.30	0	3.82	0.072	53	4.3
比較例7	磷酸 87	-	化學構造式(1) 0.20	己二酸二醯肼 0.10	50	4.29	-0.008	-536	-0.5
比較例8	磷酸 87	-	化學構造式(2) 0.15	己二酸二醯肼 0.10	50	3.69	-0.028	-132	-1.7
比較例9	磷酸 87	-	化學構造式(2) 0.30	己二酸二醯肼 0.10	0	3.95	-0.035	-113	-2.1
比較例10	磷酸 87	-	四甲氧基矽烷 0.20	壬二酸二醯肼 0.10	0	3.76	-0.010	-376	-0.6
比較例11	磷酸 87	-	四甲氧基矽烷 0.30	己二酸二醯肼 0.10	50	4.05	-0.010	-405	-0.6
比較例12	磷酸 87	-	四丁氧基矽烷 0.50	己二酸二醯肼 0.10	0	3.60	-0.020	-180	-1.2
比較例13	磷酸 87	-	六甲基二矽氧烷 1.00	己二酸二醯肼 0.10	0	4.40	0.177	25	10.6
比較例14	磷酸 80	3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15.70	-	琥珀酸二醯肼 0.30	0	3.00	0.023	130	1.4
比較例15	磷酸 80	3-胺基丙基三乙氧基矽烷水解物 15.40	-	己二酸二醯肼 0.30	0	2.37	0.020	119	1.2
比較例16	磷酸 87	3-胺基丙基三甲氧基矽烷水解物 2.40	-	己二酸二醯肼 0.40	0	2.86	0.022	130	1.3
比較例17	磷酸 87	-	四氯化矽 0.30	己二酸二醯肼 0.30	0	4.13	-0.020	-207	-1.2
比較例18	磷酸 87	-	六氯二矽烷 0.05	乙醯肼氯化物 0.40	0	3.62	-0.008	-453	-0.5
比較例19	磷酸 87	-	化學構造式(4) 0.05	己二酸二醯肼 0.40	0	3.94	-0.008	-493	-0.5
參考例1	磷酸 87	-	-	-	0	5.90	0.22	27	6.6

【 0138 】

<探討>

由上述蝕刻試驗之結果，針對本發明之蝕刻液組成物，獲得以下新的見解。

【 0139 】 [1] 以磷酸(無機酸)為基底，含有3-胺基丙基三甲氧基矽烷或其水解物、3-胺基丙基三乙氧基矽烷或其水解物、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷或N-

2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(分子構造內具有3個以下烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑)，與1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物、化學構造式(3)所示之矽氧烷化合物、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四氯化矽、六氯二矽烷或六甲氧基二矽氧烷(分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑)、與作為醯肼類之己二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、乙醯肼氯化物、琥珀酸2,2-二甲基醯肼或壬二酸二醯肼(析出抑制劑)之實施例1~34之蝕刻液組成物，由於可將對於二氧化矽的蝕刻率 $[R_2]$ 抑制為較低，結果，對氮化矽膜之蝕刻選擇性提高，可達成較大的選擇比 $[R_1/R_2]$ 。與液中不含源自氮化矽之Si的配方比較，即使是選擇比最低之實施例15之蝕刻液組成物($[R_1/R_2]=143$)，相對於僅由磷酸(無機酸)所成之參考例1之蝕刻液($[R_1/R_2]=27$)，選擇比($[R_1/R_2]$)為約5.3倍之較高結果。而且，自實施例15之蝕刻液組成物將液中源自氮化矽之Si濃度設為200ppm之實施例16之蝕刻液組成物中，選擇比($[R_1/R_2]$)之值成為 ∞ (無限大)，氧化矽於二氧化矽表面之析出亦確實受抑制。該傾向於實施例15與實施例16之關係以外的實施例亦同樣。

【0140】[2] 以磷酸(無機酸)為基底，含有3-胺基丙基三甲氧基矽烷或其水解物、3-胺基丙基三乙氧基矽烷或其水解物、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷或N-

2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(分子構造內具有3個以下烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑)，與己二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、乙醯肼氯化物或琥珀酸2,2-二甲基醯肼(析出抑制劑)，但不含分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑的比較例1~6及14~16之蝕刻液組成物，由於對於二氧化矽的蝕刻率 $[R_2]$ 變大，結果，無法提高對氮化矽膜之蝕刻選擇性，選擇比 $[R_1/R_2]$ 為130以下。

【0141】[3] 以磷酸(無機酸)為基底，含有1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、化學構造式(2)所示之矽氧烷化合物、四甲氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四氯化矽、六氯二矽烷或六甲氧基二矽氧烷(分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑)、與己二酸二醯肼或乙醯肼氯化物(析出抑制劑)，但不含分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑的比較例7~12及17~19之蝕刻液組成物，對於二氧化矽的蝕刻率 $[R_2]$ 變為負，確認氧化矽於二氧化矽表面析出。又，以磷酸(無機酸)為基底，含有六甲基二矽氧烷與己二酸二醯肼(析出抑制劑)之比較例13之蝕刻液組成物無法獲得與僅由磷酸(無機酸)所成之參考例1之蝕刻液同等程度之選擇比($[R_1/R_2]=25$)。

【0142】[4] 由以上結果可知，實施例1~34之蝕刻液

組成物(本發明)藉由同時含有分子構造內具有3個以下之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第一蝕刻抑制劑及分子構造內具有4個以上之烷氧基、羥基及/或成為羥基之前驅物之官能基的第二蝕刻抑制劑與包含醯肼類之析出抑制劑，可兼具對於氮化矽的高蝕刻選擇性與抑制氧化矽朝二氧化矽表面之析出。且，根據實施例30及32，本發明之蝕刻液組成物即使於液中源自氮化矽之Si濃度達到2500~3000ppm時亦可重複使用，反而是液中源自氮化矽之Si濃度達到某程度者，可抑制氧化矽於二氧化矽表面之析出，同時可大幅提高選擇比 $[R_1/R_2]$ 。又雖未作為實施例顯示，但本發明之蝕刻液組成物中，即使是實施例30及32以外之組成，即使液中源自氮化矽之Si濃度達到非常高濃度(約3000ppm)，仍可重複使用。

[產業上之可利用性]

【0143】本發明之蝕刻液組成物尤其就工業上生產具有三維構造的NAND型快閃記憶體(3D NAND)之情況下非常有用，但就以往之工業上生產具有二維構造的記憶體之情況下亦可利用。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種蝕刻液組成物，其係用以自包含氮化矽與二氧化矽之半導體選擇性蝕刻氮化矽之無機酸基底的蝕刻液組成物，且含有

抑制二氧化矽蝕刻之蝕刻抑制劑，與

抑制氧化矽於二氧化矽表面析出之析出抑制劑，

前述蝕刻抑制劑包含：第一蝕刻抑制劑及第二蝕刻抑制劑，

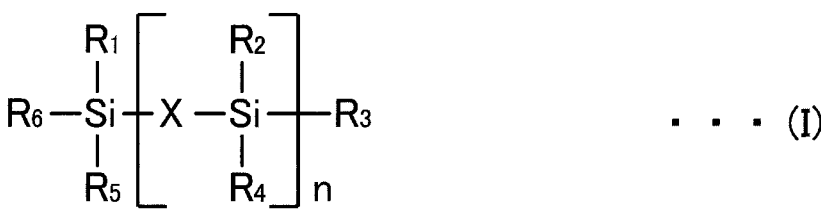
前述無機酸包含磷酸，

前述第一蝕刻抑制劑包含選自由甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、對-苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-4-胺基丁基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-5-胺基戊基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-6-胺基己基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、N-

苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷及上述之各胺基矽烷之鹽酸鹽、三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰尿酸酯、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸酐及上述各烷氧基矽烷之水解物所成之群之至少1種，

前述第二蝕刻抑制劑包含具有以下之式(1)表示之化學構造，

前述析出抑制劑包含醯肼類，

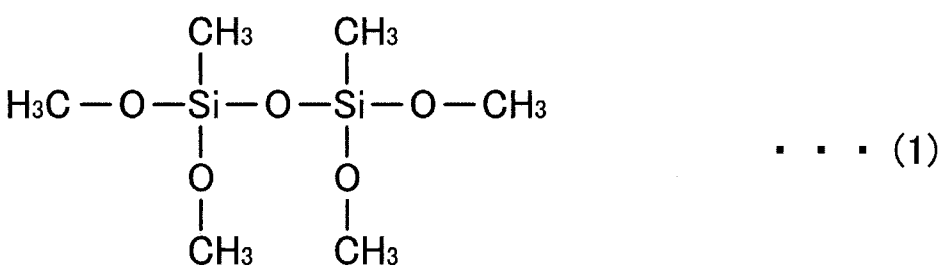


(此處，式(I)中之R₁~R₆為取代基，該等取代基中至少4個係選自由烷氧基、羥基及氯所成之群之至少一種特定取代基，該特定取代基以外之取代基係選自由烷基、芳基、羰基、羧基、胺基、伸乙二胺基及該等取代基之衍生體或複合基所成之群之至少一種取代基，式(I)中之X為「O」(氧原子)或「-」(單鍵)，式(I)中之n為0~3之整數)。

【請求項2】如請求項1之蝕刻液組成物，其中前述第一蝕刻抑制劑係選自由3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷以及該等之烷氧基矽烷之水解物所成之群之至少一種。

【請求項3】如請求項1之蝕刻液組成物，其中前述第

二蝕刻抑制劑係包含選自由以下之化學構造式(1)表示之
1,3-二甲基四甲氧基二矽氧烷、



少一種。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之蝕刻液組成物，其中於未使用狀態下，液中不含源自氮化矽之 Si。

【請求項 6】如請求項 5 之蝕刻液組成物，其可重複使用直至液中源自氮化矽之 Si 濃度至少為 3000ppm。

【請求項 7】如請求項 1 至 4 中任一項之蝕刻液組成物，其中氮化矽之蝕刻率 $[R_1]$ 與二氧化矽之蝕刻率 $[R_2]$ 之比率的選擇比 $[R_1/R_2]$ 係設定為相對於僅由前述無機酸所成之蝕刻液的選擇比為 5.3 倍以上。