

明 細 書

発明の名称： エッチング液

技術分野

[0001] 本開示は、シリコン窒化膜用のエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造過程において、シリコン窒化膜（以下、「S i N膜」ともいう）とシリコン酸化膜（以下、「S i O₂膜」ともいう）とを有する基板から、前記S i N膜を選択的にエッチングして除去する工程が行われている。従来、S i N膜のエッチング方法としては、150度以上の高温下でリン酸を使用してエッチングする方法が知られている。

[0003] 近年の半導体分野においては高集積化が進んでおり、配線の複雑化や微細化が求められており、S i O₂膜に対するS i N膜のエッチング速度の比を高める方法が提案されている（例えば、特許文献1～6）。

[0004] 特許文献1には、第四級アンモニウム、塩基性化合物、酸を含む、窒化ケイ素用エッチング液を用いる方法が提案されている。

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

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

特許文献4には、リン酸と、リン酸の第1酸解離指数pK_aよりも小さい酸解離指数を有する酸と、ケイ酸化合物と、水とを含み、リン酸と酸との質量比（リン酸／酸）は0.82以上7.25以下であるエッチング液が提案されている。

特許文献5には、3～20重量%のフッ酸と、5～40重量%の硝酸と、10～60重量%の酢酸と、2～20重量%の促進剤と、残部の水と、を含み、促進剤は、アンモニウム系化合物及びスルホン酸系化合物から選択され

るいずれか一つまたは二つ以上である、半導体基板用のエッチング液が提案されている。

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

[0005] また、150℃以上の高温下でリン酸を使用する従来のエッチング方法では、SiN膜の一部がケイ酸($\text{Si}(\text{OH})_4$)とリン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)に分解され、ケイ酸の一部が脱水反応することによりシリカ(SiO_2)が生成され、このシリカがSiO₂膜上に析出、付着するという問題がある。これに対し、例えば、特許文献7では、水とリン酸を有するリン酸水溶液と、該リン酸水溶液に可溶な有機化合物の塩と、を含有するエッチング液が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2012-33561号公報
特許文献2：特開2014-99480号公報
特許文献3：特開2016-29717号公報
特許文献4：国際公開第2018/168874号
特許文献5：特開2015-504247号公報
特許文献6：特開2018-56185号公報
特許文献7：特開2018-56185号公報

発明の概要

[0007] 本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを、配合してなる、エッチング液に関する。

[0008] 本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、エッチング方法に関する。

[0009] 本開示は、一態様において、本開示のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、半導体基板の製造方法に関する。

[0010] 本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液に添加される添加剤であって、

シリカ及びアルカリを含む溶液である、添加剤に関する。

[0011] 本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液を製造するためのキットであって、

シリカ及びアルカリを含む溶液（第1液）と、リン酸を含む溶液（第2液）とを相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合されるキットに関する。

発明を実施するための形態

[0012] 近年の半導体分野においては高集積化が進んでおり、配線の複雑化や微細化が求められており、シリコン窒化膜をより効率よく除去することが要求されている。特に、3次元NAND型フラッシュメモリ等のような3次元半導体装置の製造過程において、生産性、収率の観点よりSiO₂膜に対するSiN膜のエッチング速度の比のさらなる向上が求められている。

そこで、本開示は、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比を向上できるエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法を提供する。

[0013] すなわち、本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを配合してなるエッチング液（以下、「本態様1のエッチング液」ともいう）に関する。本態様1のエッチング液によれば、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比（以下、「SiN/SiO₂選択速度比」ともいう）を向上で

きる。

[0014] 本態様1の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のよう
に推察される。

本態様1では、シリカ及びアルカリを含む溶液を配合したエッチング液を
用いることで、シリコン酸化膜の溶解が抑制され、 SiN/SiO_2 選択速度
比が向上すると考えられる。

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0015] 本開示において、「シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを
配合してなる」とは、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、及び水だけ
でなく、必要に応じて任意成分を配合できることを意味する。

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

[0016] [シリカ及びアルカリを含む溶液]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、シリカ及び
アルカリを含む溶液が配合されている。

本態様1のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶
液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、
付着抑制の観点から、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ
溶解液（以下、「本開示のシリカ溶解液」ともいう）であることが好ましい。
本開示のシリカ溶解液は、一又は複数の実施形態において、シリカが各種
粒径測定機や外観で検出限界以下まで溶解しているシリカ溶解液である。な
お、後述するように、シリカ溶解液は、未溶解のシリカを含んでいてもよい。
本開示のシリカ溶解液は、例えば、シリカとアルカリとを混合し、シリカ
を溶解させることにより得られる。シリカの溶解方法としては、例えば、加
温処理、加圧処理、又は機械的粉碎処理等が挙げられ、これらを組み合わせ
て用いてもよい。加温条件としては、例えば、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ と設定するこ
とができる。加圧条件としては、例えば、 $0\sim 3\text{MPa}$ と設定することがで
きる。機械的粉碎は、例えば、ボールミル等を用いて行うことができる。ま

た、シリカをアルカリに溶解させる際に、超音波振動が付与されていてもよい。アルカリと混合される前のシリカの状態は、特に限定されなくてもよく、例えば、粉末状、ゾル状、又はゲル状が挙げられる。

[0017] <シリカ>

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるシリカ（溶解前のシリカ）としては、例えば、結晶性シリカ、非晶質シリカ、フュームドシリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカ、又はこれらを焼成した焼成シリカ等が挙げられる。これらのなかでも、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制、及び循環使用におけるフィルタの閉塞抑制の観点から、フュームドシリカ及びコロイダルシリカから選ばれる少なくとも1種が好ましい。コロイダルシリカとしては、例えば、珪酸アルカリ水溶液を原料とした粒子成長による方法（以下、「水ガラス法」ともいう）、及び、アルコキシシランの加水分解物の縮合による方法（以下、「ゾルゲル法」ともいう）により得たものが挙げられる。水ガラス法及びゾルゲル法により得られるシリカ粒子は、従来から公知の方法によって製造できる。 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、シリカの結晶化度は4%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。結晶化度は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。シリカは、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

[0018] <アルカリ>

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるアルカリとしては、一又は複数の実施形態において、有機アルカリ又は無機アルカリが挙げられる。アルカリは、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

本開示のシリカ溶解液の調製に用いられる有機アルカリは、シリカを溶解できるものであればよく、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。第四級アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH）、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキ

シド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）及びトリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH）の少なくとも一方が好ましく、TMAHがより好ましい。また、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞抑制の観点から、TMAHが好ましい。

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

一又は複数の実施形態において、本開示のシリカ溶解液の調製に用いられるアルカリとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH）、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH）、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0019] 本開示のシリカ溶解液には、一又は複数の実施形態において、アルカリに溶解しなかったシリカが含まれていてもよい。すなわち、本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、溶解していないシリカを含んでもよい。溶解していないシリカは、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、微小シリカであることが好ましい。微小シリカの平均粒子径としては、例えば、0.1 nm以上1000 nm以下が

挙げられる。本開示において、シリカの平均粒子径は、動的光散乱法において検出角 17.3° で測定される散乱強度分布に基づく平均粒径である。具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0020] 本態様1のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、本態様1のエッチング液における溶解したシリカの含有量が0.0005質量%以上1質量%以下となるよう配合されることが好ましい。本態様1のエッチング液における溶解したシリカの含有量（以下、「シリカ溶解量」ともいう）は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液におけるシリカ溶解量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

[0021] 本態様1のエッチング液におけるシリカの含有量（溶解したシリカ及び未溶解のシリカの合計含有量）は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液におけるシリカの含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

[0022] [リン酸]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、リン酸が配合されている。

本態様1のエッチング液におけるリン酸の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、85質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液中におけるリン酸の配合量は、50質量%以上95質量%以下が好ましく、70質量%以上90質量%以下がより好ましく、80質量%以上85質量%以下が更に好ましい。

[0023] [水]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、水が配合されている。

本態様1のエッチング液に含まれる水としては、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等が挙げられる。

[0024] [高温安定化剤]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、高温安定化剤をさらに配合してなるものであってもよい。高温安定化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 高温安定化剤としては、例えば、 pK_a が2以下の高温安定化剤が挙げられる。高温安定化剤の pK_a は、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.0以下が更に好ましい。 pK_a は、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0026] pK_a が2以下の高温安定化剤としては、例えば、 pK_a が2以下の有機酸が挙げられる。 pK_a が2以下の有機酸としては、 pK_a が2以下のスルホン酸化合物、マレイン酸(pK_a : 1.87)、及びシュウ酸(pK_a : 1.27)から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。 pK_a が2以下のスルホン酸化合物としては、例えば、パラトルエンスルホン酸(pK_a : -2.8)、ベ

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

[0027] 本態様1のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、高温安定化剤の質量($M1$)に対するリン酸の質量($M2$)の比(質量比 $M2/M1$)は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、800以上が好ましく、1000以上がより好ましく、1500以上が更に好ましく、そして、8200以下が好ましく、4100以下がより好ましく、2700以下が更に好ましい。より具体的には、質量比 $M2/M1$ は、800以上8200以下が好ましく、1000以上4100以下がより好ましく、1500以上2700以下が更に好ましい。

[0028] 本態様1のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、高温安定化剤のモル量($m1$)に対するリン酸のモル量($m2$)の比(モル比 $m2/m1$)は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、1000以上が好ましく、2500以上がより好ましく、4500以上が更に好ましく、そして、14000以下が好ましく、7200以下がより好ましく、4800以下が更に好ましい。より具体的には、モル比 $m2/m1$ は、1000以上14000以下が好ましく、2500以上7200以下がより好ましく、4500以上4800以下が更に好ましい。

[0029] 本態様1のエッチング液に高温安定化剤が配合されている場合、本態様1のエッチング液における高温安定化剤の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、シリカ凝集抑制、及び循環使用におけるフィルタの閉塞抑制の観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好

ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、0.1質量%未満が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液における高温安定化剤の配合量は、0.001質量%以上1.0質量%以下が好ましく、0.003質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.005質量%以上0.1質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以上0.1質量%未満が更に好ましい。高温安定化剤が2種以上の組合せである場合、高温安定化剤の配合量はそれらの合計配合量である。

[0030] [有機ホスホン酸化合物]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び／又は、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、有機ホスホン酸化合物をさらに配合してなるものであってもよい。有機ホスホン酸化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0031] 有機ホスホン酸化合物としては、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、リン酸系ポリマー、アルキルホスホン酸、アルケニルホスホン酸、アルキルエーテルホスホン酸等が挙げられる。

リン酸系ポリマーとしては、例えば、ポリビニルホスホン酸(PVPA)等が挙げられる。

アルキルホスホン酸のアルキル基の炭素数は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、そして、溶解性の観点から、18以下が好ましく、16以下がより好ましい。アルキルホスホン酸のアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。アルキルホスホン酸の具体例としては、ヘキシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、カプリルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、テトラデカシルホスホン酸等が挙げられる。

アルケニルホスホン酸のアルケニル基の炭素数は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、そして、溶解性の観点から、18以下が好ましく、16以下がより好ましい。アルケニルホスホン酸のアルケニル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

アルキルエーテルホスホン酸のアルキル基の炭素数は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、そして、溶解性の観点から、20以下が好ましく、18以下がより好ましい。アルケニルホスホン酸のアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよい。アルキルエーテルホスホン酸の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスホン酸等が挙げられる。

これらのなかでも、有機ホスホン酸化合物としては、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、ポリビニルホスホン酸、アルキルホスホン酸、及びアルキルエーテルホスホン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0032] 有機ホスホン酸化合物の分子量は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、1000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、7000以上が更に好ましく、そして、100000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、20000以下が更に好ましい。より具体的には、有機ホスホン酸化合物の分子量は、1000以上100000以下が好ましく、5000以上50000以下がより好ましく、7000以上20000以下が更に好ましい。有機ホスホン酸化合物の分子量は、その他の一又は複数の実施形態において、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、150以上が好ましく、200以上がより好ましく、300以上が更に好ましく、そして、100000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、20000以下が更に好ましい。より具体的には、有機ホスホン酸化合物の分子量は、150以上100000以下が好ましく、200以上5000

0以下がより好ましく、300以上20000以下が更に好ましい。

- [0033] 有機ホスホン酸化合物がリン酸系ポリマーである場合、有機ホスホン酸化合物の重量平均分子量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、1000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、7000以上が更に好ましく、そして、10000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、20000以下が更に好ましい。より具体的には、有機ホスホン酸化合物の分子量は、1000以上100000以下が好ましく、5000以上50000以下がより好ましく、7000以上20000以下が更に好ましい。本開示において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、例えば下記条件で測定できる。

<測定条件>

カラム：G4000PWXL+G2500 PWXL（東ソー社製）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー/ $\text{CH}_3\text{CN}=9/1$ （体積比）

カラム温度：40℃

流速：1.0mL/分

試料サイズ：5mg/mL

検出器：RI

標準物質：ポリエチレングリコール

- [0034] 本態様1のエッチング液に有機ホスホン酸化合物が配合されている場合、本態様1のエッチング液における有機ホスホン酸化合物の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.03質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、5.0質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液における有機ホスホン酸化合物の配合量は、0.005質量%以上5.0質量%以下が好ましく、0.01質量%以上1.0質量%以下がより好ましく、0.03

質量%以上0.5質量%以下が更に好ましい。有機ホスホン酸化合物が2種以上の組合せである場合、有機ホスホン酸化合物の配合量はそれらの合計配合量である。

[0035] [ノニオン性界面活性剤]

本態様1のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、ノニオン性界面活性剤をさらに配合してなるものとすることができる。ノニオン性界面活性剤としては、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが挙げられ、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルミリスチルエーテルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。ノニオン性界面活性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] 本態様1のエッチング液におけるノニオン性界面活性剤のHLBは、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、8以上が好ましく、12以上がより好ましく、15以上が更に好ましい。ここで、HLBとは、Davis, J. T.; Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd, London, 1, 426 (1957)に記載の官能基によって決まる基数を用い、HLB値を「7+親水基の基数の総和-親油基の基数の総和」で定義する値である。

[0037] 本態様1のエッチング液にノニオン性界面活性剤が配合されている場合、本態様1のエッチング液におけるノニオン性界面活性剤の配合量は、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.03質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様1のエッチング液におけるノニオン性界面活性剤の配合量は、0.001質量%以上10質量%以下が好ましく、0.01質量%以上5質量%以下がより好ましく、0.03質量%以上1質量%以下が更に好ましい。ノニオン性界面

活性剤が2種以上の組合せである場合、ノニオン性界面活性剤の配合量はそれらの合計配合量である。

[0038] [その他の成分]

本態様1のエッチング液は、本開示の効果が損なわれない範囲で、その他の成分をさらに配合してなるものであってもよい。その他の成分としては、リン酸以外の酸、キレート剤、上述したノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤、可溶化剤、防腐剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0039] 本開示において、シリカ及びアルカリを含む溶液、及び上述した任意成分（有機ホスホン酸化合物、高温安定化剤、ノニオン性界面活性剤、その他の成分）は、エッチング液に添加される添加剤である。したがって、本開示は、一態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液に添加される添加剤であって、シリカ及びアルカリを含む溶液を含む、添加剤（以下、「本開示の添加剤」ともいう）に関する。本開示の添加剤は、一又は複数の実施形態において、有機ホスホン酸化合物、高温安定化剤、及びノニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種をさらに含むことができる。本開示の添加剤は、一又は複数の実施形態において、リン酸をさらに含むことができる。

[0040] [エッチング液の製造方法]

本態様1のエッチング液は、例えば、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、水、並びに、所望により上述した任意成分（有機ホスホン酸化合物、高温安定化剤、ノニオン性界面活性剤、その他の成分）を公知の方法で配合することにより得られる。したがって、本開示は、一態様において、少なくともシリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸及び水を配合する工程（以下、「配合工程」ともいう）を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本態様1のエッチング液製造方法」ともいう）に関する。本態様1のエッチング液製造方法は、一又は複数の実施形態において、シリカとアルカリとを混合してシリカ溶解液を調製する工程をさらに含むことができる。

本開示において「少なくともシリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸及び水を配合する」とは、一又は複数の実施形態において、シリカ及びアルカリを含む溶液、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は、特に限定されなくてもよい。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。

[0041] 本態様1のエッチング液製造方法の配合工程において、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、シリカ及びアルカリを含む溶液が、本態様1のエッチング液における溶解したシリカの含有量が上述した範囲内となるように配合されることが好ましい。

[0042] 本態様1のエッチング液のpHは、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上が更に好ましく、そして、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.0以下が更に好ましい。より具体的には、pHは、0.1以上2以下が好ましく、0.2以上1.5以下がより好ましく、0.3以上1.0以下が更に好ましい。本開示において、エッチング液のpHは、25℃における値であって、pHメータを用いて測定でき、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

[0043] 本態様1のエッチング液の0.2 μm フィルタ通液量は、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、10 g / 3分以上が好ましく、20 g / 3分以上がより好ましく、25 g / 3分以上が更に好ましい。本開示において、0.2 μm フィルタ通液量は、実施例に記載の方法に算出できる。

[0044] 本態様1のエッチング液は、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存および供給されてもよい。この場合、製造・輸送コストを低くできる点が好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて水やリン酸水溶液等を用いて適宜希釈してエッチング工程で使用することができる。希釈割合としては5～100倍が好ましい。

[0045] [キット]

本開示は、一態様において、本態様1のエッチング液を製造するためのキット（以下、「本態様1のキット」ともいう）に関する。

本態様1のキットの一実施形態としては、例えば、シリカ及びアルカリを含む溶液（第1液）と、リン酸を含む溶液（第2液）とを相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合されるキット（2液型エッチング液）が挙げられる。前記第1液と前記第2液とが混合された後、必要に応じて水又はリン酸水溶液を用いて希釈されてもよい。前記第1液又は第2液には、エッチング液の調製に使用する水の全量又は一部が含まれていてもよい。第2液に含まれるリン酸は、エッチング液の調製に使用するリン酸の全量でもよいし、一部でもよい。前記第1液及び前記第2液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。本態様1のキットによれば、 SiN/SiO_2 選択速度比を向上可能なエッチング液が得られうる。

[0046] [被処理基板]

本態様1のエッチング液を用いてエッチング処理される被処理基板は、一又は複数の実施形態において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板である。基板としては、例えば、半導体、フラットパネルディスプレイに使用される基板等が挙げられる。シリコン窒化膜としては、例えば、低圧化学気相成長法（LPCVD法）、プラズマ化学気相成長法（PECVD法）、原子層堆積法（ALD法）等により形成された窒化膜が挙げられる。シリコン酸化膜としては、例えば、熱酸化法、LPCVD法、PECVD法、ALD法等により形成された酸化膜が挙げられる。

[0047] [半導体基板の製造方法]

本開示は、一態様において、本態様1のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（以下、「本開示のエッチング工程」ともいう）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本態様1の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。本態様1の半導体基板製造方法によれば、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上が可能である。したがって、本態様1の半導体基板製造方法によれば、品質が向

上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

[0048] 本開示のエッチング工程において、エッチング処理方法としては、例えば、浸漬式エッチング、枚葉式エッチング等が挙げられる。

[0049] 本開示のエッチング工程において、エッチング液のエッチング温度は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、 110°C 以上が好ましく、 120°C 以上がより好ましく、 140°C 以上が更に好ましく、 150°C 以上が更に好ましく、そして、 250°C 以下が好ましく、 230°C 以下がより好ましく、 200°C 以下が更に好ましく、 180°C 以下が更に好ましい。より具体的には、一又は複数の実施形態において、エッチング液のエッチング温度は、 120°C 以上 250°C 以下が好ましく、 140°C 以上 230°C 以下がより好ましく、 150°C 以上 200°C 以下が更に好ましい。その他の一又は複数の実施形態において、エッチング液のエッチング温度は、 110°C 以上 180°C 以下が好ましい。

[0050] 本開示のエッチング工程において、エッチング時間は、例えば、 30 分以上 270 分以下に設定できる。

[0051] 本開示のエッチング工程において、シリコン窒化膜のエッチング速度は、生産性向上の観点から、 $40\text{ \AA}/\text{分}$ 以上が好ましく、 $50\text{ \AA}/\text{分}$ 以上がより好ましく、 $60\text{ \AA}/\text{分}$ 以上が更に好ましい。

[0052] 本開示のエッチング工程において、シリコン酸化膜のエッチング速度は、生産性向上の観点から、 $1.0\text{ \AA}/\text{分}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ \AA}/\text{分}$ 以下がより好ましく、 $0.3\text{ \AA}/\text{分}$ 以下が更に好ましい。

[0053] 本開示のエッチング工程において、 SiN/SiO_2 選択速度比は、生産性向上の観点から、 150 以上が好ましく、 200 以上がより好ましく、 300 以上が更に好ましい。

[0054] [エッチング方法]

本開示は、一態様において、本態様1のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、エッチング方法（以下、「本態様1のエッチン

グ方法」ともいう)に関する。本態様1のエッチング方法を使用することにより、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上が可能であるため、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。

具体的なエッチングの方法及び条件は、上記態様1の半導体基板製造方法と同じようにすることができる。

[0055] さらに、本開示は、その他の態様において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できるエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法を提供する。

[0056] すなわち、本開示は、その他の態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、 pKa が2以下の高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる、エッチング液（以下、「本態様2のエッチング液」ともいう）に関する。本態様2のエッチング液によれば、一又は複数の実施形態において、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できる。さらに、本態様2のエッチング液によれば、一又は複数の実施形態において、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜のエッチング速度の比（以下、「 SiN/SiO_2 選択速度比」ともいう）を維持できる。

[0057] 本態様2の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。

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

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0058] 本開示において、「高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる」とは、高温安定化剤、リン酸、及び水だけでなく、必要に応じて任意成分を配合できることを意味する。

[0059] 本態様2のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、高温安定化剤が配合されている。本態様2における高温安定化剤としては、上記態様1の高温安定化剤が挙げられる。高温安定化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本態様2のエッチング液において、高温安定化剤の質量 ($M1$) に対するリン酸の質量 ($M2$) の比 (質量比 $M2/M1$)、高温安定化剤のモル量 ($m1$) に対するリン酸のモル量 ($m2$) の比 (モル比 $m2/m1$)、及び高温安定化剤の配合量はそれぞれ、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、上記態様1における質量比 $M2/M1$ 、モル比 $m2/m1$ 、高温安定化剤の配合量と同じ範囲であることが好ましい。

[0060] 本態様2のエッチング液は、一または複数の実施形態において、リン酸が配合されている。本態様2のエッチング液におけるリン酸の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、上記態様1のエッチング液におけるリン酸の配合量と同じ範囲であることが好ましい。

[0061] 本態様2のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、水が配合されている。本態様2における水としては、上記態様1と同じものが挙げられる。

[0062] 本態様2のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、珪素化合物を含む溶液をさらに配合してなるものとすることができる。珪素化合物としては、珪素を含む無機珪素化合物、又は、珪素を含む有機珪素化合物が挙げられる。無機珪素化合物としては、例えば、シリカ、無機シラン化合物等が挙げられる。有機珪素化合物としては、例えば、有機シラン化合物等が挙げられる。 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、珪素化合物を含む溶液は、シリカ及びアルカリを含む溶液が好ましい。したがって、本態様2のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、シリカ及びアルカリを含む溶液

をさらに配合してなるものとすることができる。

- [0063] 本態様2において、珪素化合物を含む溶液がシリカ及びアルカリを含む溶液である場合、本態様2のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液であることが好ましい。本態様2におけるシリカ溶解液としては、上記態様1のシリカ溶解液が挙げられる。
- [0064] 本態様2において、珪素化合物を含む溶液がシリカ及びアルカリを含む溶液である場合、本態様2のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、本態様2のエッチング液における溶解したシリカの含有量が0.0005質量%以上1質量%以下となるよう配合されることが好ましい。本態様2のエッチング液における溶解したシリカの含有量（シリカ溶解量）は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、上記態様1のエッチング液におけるシリカ溶解量と同じ範囲であることが好ましい。
- [0065] 本態様2のエッチング液に珪素化合物を含む溶液が配合されている場合、本態様2のエッチング液における珪素化合物の含有量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本態様2のエッチング液における珪素化合物の含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。
- [0066] 本態様2において、珪素化合物がシリカである場合、本態様2のエッチング液におけるシリカの含有量（溶解したシリカ及び未溶解のシリカの合計含

有量)は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及び循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、上記態様1のエッチング液におけるシリカの含有量と同じ範囲であることが好ましい。

[0067] 本態様2のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、有機ホスホン酸化合物をさらに配合してなるものであってもよい。有機ホスホン酸化合物としては、例えば、上記態様1の有機ホスホン酸化合物が挙げられる。有機ホスホン酸化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本態様2のエッチング液に有機ホスホン酸化合物が配合されている場合、本態様2における有機ホスホン酸化合物の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出抑制の観点から、上記態様1のエッチング液における有機ホスホン酸化合物の配合量と同じ範囲が好ましい。

[0068] 本態様2のエッチング液は、本開示の効果が損なわれない範囲で、その他の成分をさらに配合してなるものであってもよい。その他の成分としては、リン酸以外の酸、キレート剤、界面活性剤、可溶化剤、防腐剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0069] 本態様2のエッチング液は、例えば、高温安定化剤、リン酸、水、並びに、所望により上述した任意成分を公知の方法で配合することにより得られる。したがって、本開示は、その他の態様において、少なくとも高温安定化剤、リン酸及び水を配合する工程を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本態様2のエッチング液製造方法」ともいう）に関する。

本開示において「少なくとも高温安定化剤、リン酸及び水を配合する」とは、一又は複数の実施形態において、高温安定化剤、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は、特に限定されなくてもよい。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。

- [0070] 本態様2のエッチング液製造方法の配合工程において、シリカ及びアルカリを含む溶液を配合する場合、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、シリカ及びアルカリを含む溶液が、本態様2のエッチング液における溶解したシリカの含有量が上述した範囲内となるように配合されることが好ましい。
- [0071] 本態様2のエッチング液のpHは、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、上記態様1のエッチング液のpHと同じ範囲であることが好ましい。
- [0072] 本態様2のエッチング液の $0.2\ \mu\text{m}$ フィルタ通液量は、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、上記態様1と同じ範囲内であることが好ましい。
- [0073] 本態様2のエッチング液は、上記態様1のエッチング液と同様、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存及び供給されてもよく、希釈方法や希釈割合は上記態様1と同じにすることができる。
- [0074] 本開示は、その他の態様において、本態様2のエッチング液を製造するためのキット（以下、「本態様2のキット」ともいう）に関する。

本態様2のキットの一実地形態としては、例えば、高温安定化剤を含む溶液（a液）と、リン酸を含む溶液（b液）とを相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合されるキット（2液型エッチング液）が挙げられる。該キットは、珪素化合物を含む溶液（c液）をさらに含むもの（3液型）であってもよいし、a液又はb液のいずれかにc液が配合されていてもよい。a液とb液とが混合された後、必要に応じて水又はリン酸水溶液を用いて希釈されてもよい。a液又はb液には、エッチング液の調製に使用する水の全量又は一部が含まれていてもよい。b液に含まれるリン酸は、エッチング液の調製に使用するリン酸の全量でもよいし、一部でもよい。a液及びb液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。本態様2のキットによれば、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能なエッチング液が得られうる。さらに、本態様2のキットによれ

ば、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持できるエッチング液が得られうる。

[0075] 本態様2のエッチング液を用いてエッチング処理される被処理基板としては、上記態様1における被処理基板が挙げられる。

[0076] 本開示は、その他の態様において、本態様2のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本態様2の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。本態様2の半導体基板製造方法によれば、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能である。さらに、本態様2の半導体基板製造方法によれば、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持できる。したがって、本態様2の半導体基板製造方法によれば、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。具体的なエッチングの方法及び条件は、上記態様1の半導体基板製造方法と同じようにすることができる。

[0077] 本開示は、その他の態様において、本態様2のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、エッチング方法（以下、「本態様2のエッチング方法」ともいう）に関する。本態様2のエッチング方法を使用することにより、エッチング液の循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制可能である。さらに、本態様2のエッチング方法を使用することにより、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持できる。したがって、本態様2のエッチング方法によれば、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。具体的なエッチングの方法及び条件は、上記態様1の半導体基板製造方法と同じようにすることができる。

[0078] さらに、本開示は、その他の態様において、エッチング工程中に生成されるシリカのシリコン酸化膜への析出や付着を抑制できるエッチング液、これを用いたエッチング方法及び半導体基板の製造方法を提供する。

[0079] すなわち、本開示は、その他の態様において、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液

であって、有機ホスホン酸化合物と、リン酸と、水とを配合してなるエッチング液（以下、「本態様3のエッチング液」ともいう）に関する。本態様3のエッチング液によれば、一又は複数の実施形態において、エッチング工程中に生成されるシリカの SiO_2 膜への析出や付着を抑制できる。

[0080] 本態様3の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のよう
に推察される。

本態様3では、一又は複数の実施形態において、有機ホスホン酸化合物を配合したエッチング液を用いることで、有機ホスホン酸化合物がエッチング工程中に生成したシリカや SiO_2 膜表面に吸着し、 SiO_2 膜表面に吸着した場合には保護膜作用によりシリカの析出や付着を抑制し、シリカに付着した場合には SiO_2 膜表面に吸着した有機ホスホン酸化合物との反応により付着を抑制すると考えられる。

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0081] 本開示において、「有機ホスホン酸化合物と、リン酸と、水とを配合してなる」とは、有機ホスホン酸化合物、リン酸、及び水だけでなく、必要に応じて任意成分を配合できることを意味する。

[0082] 本態様3のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、有機ホスホン酸化合物が配合されている。本態様3における有機ホスホン酸化合物としては、上記態様1の有機ホスホン酸化合物が挙げられる。有機ホスホン酸化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本態様3のエッチング液における有機ホスホン酸化合物の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、上記態様1のエッチング液における有機ホスホン酸の配合量と同じ範囲であることが好ましい。

[0083] 本態様3のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、リン酸が配合されている。本態様3のエッチング液におけるリン酸の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、上記態様1のエッチング液における

リン酸の配合量と同じ範囲が好ましい。

[0084] 本態様3のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、水が配合されている。本態様3における水としては、上記態様1と同じものが挙げられる。

[0085] 本態様3のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、シリカ及びアルカリを含む溶液をさらに配合してなるものとすることができる。

本態様3のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液であることが好ましい。本態様3におけるシリカ溶解液としては、上記態様1のシリカ溶解液が挙げられる。

本態様3のエッチング液の調製に用いられるシリカ及びアルカリを含む溶液は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、本態様3のエッチング液における溶解したシリカの含有量が0.0005質量%以上1質量%以下となるよう配合されることが好ましい。本態様3のエッチング液における溶解したシリカの含有量（シリカ溶解量）は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、上記態様1のエッチング液におけるシリカ溶解量と同じ範囲であることが好ましい。

本態様3のエッチング液にシリカ及びアルカリを含む溶液が配合されている場合、本態様3のエッチング液におけるシリカの含有量（溶解したシリカ及び未溶解のシリカの合計含有量）は、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上、及びシリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、上記態様1のエッチング液におけるシリカの含有量と同じ範囲であることが好ましい。

[0086] 本態様3のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、スルホン酸化合物をさらに含有又は配合してなるものであってもよい。本態様3におけるスルホン酸化合物としては、上記態様1のスルホン酸

化合物が挙げられる。スルホン酸化合物は、1種単独でもよいし、2種以上を併合してもよい。

本態様3のエッチング液にスルホン酸化合物が配合されている場合、本態様3のエッチング液におけるスルホン酸化合物の配合量は、 SiN/SiO_2 選択速度比を維持しつつ循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、本開示のエッチング液におけるスルホン酸化合物の配合量は、0.001質量%以上1.0質量%以下が好ましく、0.003質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.005質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。スルホン酸化合物が2種以上の組合せである場合、スルホン酸化合物の配合量はそれらの合計配合量である。

[0087] 本態様3のエッチング液は、本開示の効果が損なわれない範囲で、その他の成分をさらに配合してなるものであってもよい。その他の成分としては、リン酸以外の酸、キレート剤、界面活性剤、可溶化剤、防腐剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0088] 本態様3のエッチング液は、例えば、有機ホスホン酸化合物、リン酸、及び水を配合することにより得られる。したがって、本開示は、その他の態様において、少なくとも有機ホスホン酸化合物、リン酸及び水を配合する工程を含む、エッチング液の製造方法（以下、「本態様3のエッチング液製造方法」ともいう）に関する。

本開示において「少なくとも有機ホスホン酸化合物、リン酸及び水を配合する」とは、一又は複数の実施形態において、有機ホスホン酸化合物、リン酸、水、並びに必要に応じて上述した任意成分を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は、特に限定されなくてもよい。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の

混合器を用いて行うことができる。

[0089] 本態様3のエッチング液製造方法の配合工程において、シリカ及びアルカリを含む溶液を配合する場合、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、シリカ及びアルカリを含む溶液が、本態様3のエッチング液における溶解したシリカの含有量が上述した範囲内となるように配合されることが好ましい。

[0090] 本態様3のエッチング液のpHは、 SiN/SiO_2 選択速度比の向上の観点から、上記態様1のエッチング液のpHと同じ範囲であることが好ましい。

[0091] 本態様3のエッチング液の $0.2\ \mu\text{m}$ フィルタ通液量は、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制する観点から、上記態様1と同じ範囲内であることが好ましい。

[0092] 本態様3のエッチング液は、上記態様1のエッチング液と同様、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存及び供給されてもよく、希釈方法や希釈割合は上記態様1と同じにすることができる。

[0093] 本開示は、その他の態様において、本態様3のエッチング液を製造するためのキット（以下、「本態様3のキット」ともいう）に関する。

本態様3のキットの一実施形態としては、例えば、有機ホスホン酸化合物を含む溶液（a'液）と、リン酸を含む溶液（b'液）とを相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合されるキット（2液型エッチング液）が挙げられる。該キットは、シリカ及びアルカリを含む溶液（c'液）をさらに含むもの（3液型）であってもよいし、a'液又はb'液のいずれかにc'液が配合されていてもよい。a'液とb'液とが混合された後、必要に応じて水又はリン酸水溶液を用いて希釈されてもよい。a'液又はb'液には、エッチング液の調製に使用する水の全量又は一部が含まれていてもよい。b'液に含まれるリン酸は、エッチング液の調製に使用するリン酸の全量でもよいし、一部でもよい。a'液及びb'液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。本態様3のキットによれば、エ

エッチング工程中に生成されるシリカの SiO_2 膜への析出、付着を抑制可能なエッチング液が得られうる。

[0094] 本態様3のエッチング液を用いてエッチング処理される被処理基板としては、上記態様1における被処理基板が挙げられる。

[0095] 本開示は、その他の態様において、本態様3のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本態様3の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。本態様3の半導体基板製造方法によれば、エッチング工程中に生成されるシリカの SiO_2 膜への析出、付着を抑制できる。したがって、本態様3の半導体基板製造方法によれば、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。具体的なエッチングの方法及び条件は、上記態様1の半導体基板製造方法と同じようにすることができる。

[0096] 本開示は、その他の態様において、本態様3のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程（エッチング工程）を含む、エッチング方法（以下、「本態様3のエッチング方法」ともいう）に関する。本態様3のエッチング方法を使用することにより、エッチング工程中に生成されるシリカの SiO_2 膜への析出、付着を抑制できる。したがって、本態様3のエッチング方法によれば、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。具体的なエッチングの方法及び条件は、上記態様1の半導体基板製造方法と同じようにすることができる。

[0097] さらに、本開示は、以下の一又は複数の実施形態に関する。

<1> シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、 pKa が2以下の高温安定化剤と、リン酸と、水とを配合してなる、エッチング液。

<2> 高温安定化剤の質量(M1)に対するリン酸の質量(M2)の比(質量比 $M2/M1$)が800以上である、<1>に記載のエッチング液。

<3> 珪素化合物を含む溶液をさらに配合してなる、<1>又は<2>に記載のエッチング液。

<4> 前記溶液は、シリカ及びアルカリを含む溶液である、<3>に記載のエッチング液。

<5> 前記溶液は、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液である、<4>に記載のエッチング液。

<6> pK_a が2以下の高温安定化剤は、 pK_a が2以下の有機酸である、<1>から<5>のいずれかに記載のエッチング液。

<7> 25℃におけるpHが2以下である、<1>から<6>のいずれかに記載のエッチング液。

<8> エッチング温度が110℃以上180℃以下である、<1>から<7>のいずれかに記載のエッチング液。

<9> エッチング液のフィルタ通流量が10g/3分以上である、<1>から<8>のいずれかに記載のエッチング液。

<10> <1>から<9>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、エッチング方法。

<11> <1>から<9>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、半導体基板の製造方法。

<12> シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、

有機ホスホン酸化合物と、リン酸と、水とを配合してなる、エッチング液。

<13> シリカ及びアルカリを含む溶液をさらに配合してなる、<12>に記載のエッチング液。

<14> 前記溶液は、シリカの少なくとも一部をアルカリで溶解したシリカ溶解液である、<13>に記載のエッチング液。

<15> アルカリで溶解される前のシリカは、フュームドシリカ及びコロイダルシリカから選ばれる少なくとも1種である、<14>に記載のエッチング液。

<16> エッチング液における溶解したシリカの含有量が、0.0005質量%以上1質量%以下である、<14>又は<15>に記載のエッチング液。

<17> アルカリは、有機アルカリ又は無機アルカリである、<13>から<16>のいずれかに記載のエッチング液。

<18> 有機ホスホン酸化合物の分子量は、150以上である、<12>から<17>のいずれかに記載のエッチング液。

<19> 有機ホスホン酸化合物は、ポリビニルホスホン酸、アルキルホスホン酸、及びアルキルエーテルホスホン酸から選ばれる少なくとも1種である、<12>から<18>のいずれかに記載のエッチング液。

<20> 25℃におけるpHが2以下である、<12>から<19>のいずれかに記載のエッチング液。

<21> エッチング温度が110℃以上180℃以下である、<12>から<20>のいずれかに記載のエッチング液。

<22> <12>から<21>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、エッチング方法。

<23> <12>から<21>のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程を含む、半導体基板の製造方法。

実施例

[0098] 以下に、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0099] 1. 実施例1～15及び比較例1～5のエッチング液の調製
(実施例1～3)

シリカ水溶液（シリカ：表 1 に示す A 1 ～ A 3）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液とを配合して実施例 1 ～ 3 のエッチング液（pH 0.45）を得た。実施例 1 ～ 3 のエッチング液におけるリン酸、アルカリの配合量（質量％、有効分）及びシリカ溶解量（質量％）を表 1 に示した。

（実施例 4）

シリカ溶解液には、実施例 1 と同様のものを用いた。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液（リン酸系ポリマー：PVPA）と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例 4 のエッチング液（pH 0.45）を得た。実施例 4 のエッチング液におけるリン酸、アルカリ、PVPA 及び PTS の配合量（質量％、有効分）及びシリカ溶解量（質量％）を表 1 に示した。

（実施例 5）

シリカ溶解液には、実施例 1 と同様のものを用いた。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液（リン酸系ポリマー：PVPA）と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例 5 のエッチング液（pH 0.45）を得た。実施例 5 のエッチング液におけるリン酸、アルカリ、PVPA 及び PTS の配合量（質量％、有効分）及びシリカ溶解量（質量％）を表 1 に示した。

（実施例 6）

シリカ水溶液（シリカ：表 1 に示す A 1）とアルカリ水溶液（アルカリ：ETMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、実施例 6 のシリカ溶解液を得た。

そして、実施例 6 のシリカ溶解液を用いたこと以外、実施例 1 と同様にし

て、実施例6のエッチング液（pH0.45）を得た。実施例6のエッチング液におけるリン酸、アルカリの配合量（質量%、有効分）及びシリカ溶解量（質量%）を表1に示した。

（実施例7）

シリカ水溶液（シリカ：表1に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：NaOH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、実施例7のシリカ溶解液を得た。

そして、実施例7のシリカ溶解液を用いたこと以外、実施例1と同様にし、実施例7のエッチング液（pH0.45）を得た。実施例7のエッチング液におけるリン酸、アルカリの配合量（質量%、有効分）及びシリカ溶解量（質量%）を表1に示した。

（実施例8）

シリカ水溶液（シリカ：表1に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：KOH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、実施例8のシリカ溶解液を得た。

そして、実施例8のシリカ溶解液を用いたこと以外、実施例1と同様にし、実施例8のエッチング液（pH0.45）を得た。実施例8のエッチング液におけるリン酸、アルカリの配合量（質量%、有効分）及びシリカ溶解量（質量%）を表1に示した。

（実施例9～10）

シリカ水溶液（シリカ：表1に示すA6～A7）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液とを配合して実施例9～10のエッチング液（pH0.45）を得た。実施例9～10のエッチング液におけるリン酸、アルカリの配合量（質量%、有効分）及びシリカ溶解量（質量%）を表1に示した。

（実施例11～15）

シリカ溶解液には、実施例 1 と同様のものを用いた。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と表 2 に示すノニオン性界面活性剤とを配合して実施例 11 ～ 15 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。各エッチング液における各成分の配合量 (質量%、有効分) 及びシリカ溶解量 (質量%) を表 2 に示した。

(比較例 1)

シラン化合物 (表 1 に示す A4) とアルカリ水溶液 (アルカリ: TMAH) とリン酸水溶液を混合し、60℃で24時間加温することにより、比較例 1 のエッチング液 (pH 0.45) を得た。比較例 1 のエッチング液における各成分の配合量 (質量%、有効分) は、リン酸: 83 質量%、シラン化合物: 1.5 質量%、TMAH: 0.13 質量%である。

(比較例 2)

比較例 2 のエッチング液には、リン酸水溶液 (磷化学工業 (株) 社製) (pH 0.45) を用いた。比較例 2 のエッチング液におけるリン酸の配合量 (質量%、有効分) は、83 質量%である。

(比較例 3)

比較例 3 のエッチング液には、アルカリ水溶液 (アルカリ: 塩化テトラメチルアンモニウム、富士フィルム和光純薬 (株) 社製) とリン酸水溶液との混合液 (pH 0.45) を用いた。比較例 3 のエッチング液における各成分の配合量 (質量%、有効分) は、リン酸: 83 質量%、アルカリ: 0.13 質量%である。

(比較例 4)

比較例 4 のエッチング液には、シラン化合物 (表 1 に示す A5) を含む水溶液とリン酸水溶液との混合液 (pH 0.45) を用いた。比較例 4 のエッチング液における各成分の配合量 (質量%、有効分) は、リン酸: 83 質量%、シラン化合物: 0.02 質量%である。

(比較例 5)

比較例 5 のエッチング液には、表 1 に示すシラン化合物 A5 と表 1 に示すア

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

[0100] 2. 実施例16～31、比較例6～7のエッチング液の調製

（実施例16）

シリカ水溶液（シリカ：表3に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例16のエッチング液（ pH 0.45）を得た。実施例16のエッチング液における各成分の配合量（質量%、有効分）及びシリカ溶解量（質量%）を表3に示した。

（実施例17～19）

質量比M2/M1が表3に示す質量比となるように高温安定化剤の配合量を変更したこと以外、実施例16と同様にして、実施例17～19のエッチング液（ pH 0.45）を得た。

（実施例20～22）

高温安定化剤の種類を、表3に示す高温安定化剤に変更したこと以外、実施例16と同様にして、実施例20～22のエッチング液（ pH 0.45）を得た。

（実施例23）

シリカ水溶液（シリカ：表3に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：ETMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスル

ホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例23のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例24）

質量比M2/M1が表3に示す質量比となるように高温安定化剤の配合量を変更したこと以外、実施例23と同様にして、実施例24のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例25）

シリカ水溶液（シリカ：表3に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：NaOH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例25のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例26）

シリカ水溶液（シリカ：表3に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：KOH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、得られたシリカ溶解液とリン酸水溶液と高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）とを配合して実施例26のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例27）

シリカ水溶液（シリカ：表3に示すA2）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

上記得られたシリカ溶解液を用いたこと以外、実施例16と同様にして、実施例27のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例28～29）

珪酸化合物を含む溶液（珪酸化合物：表3に示すA8～9）と、リン酸水

溶液と、高温安定化剤であるスルホン酸化合物水溶液（スルホン酸化合物：PTS）と、を配合して実施例28～29のエッチング液（pH0.45）を得た。

（実施例30～31）

高温安定化剤の種類を表3に示すように変更したこと以外、実施例16と同様にして、実施例30～31のエッチング液（pH0.45）を得た。

（比較例6～7）

珪酸化合物を含む溶液（珪酸化合物：表3に示すA8～9）と、リン酸水溶液と、を配合して比較例6～7のエッチング液（pH0.45）を得た。

調製した実施例16～31、及び比較例6～7のエッチング液における各成分の配合量（質量%、有効分）、シリカ溶解量（質量%）又は珪素化合物の含有量（質量%）、質量比M2/M1、モル比m2/m1を表3に示した。

[0101] 3. 実施例32～46のエッチング液の調製

（実施例32～33）

リン酸及びPVPAが表4に示す配合量（質量%、有効分）で配合された実施例32～33のエッチング液を得た。

（実施例34～38）

シリカ水溶液（シリカ：表5に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液（リン酸系ポリマー：PVPA）とを配合して実施例34～38のエッチング液（pH0.45）を得た。実施例34～38のエッチング液における各成分の配合量（質量%、有効分）、シリカ溶解量を表5に示した。

（実施例39～40）

シリカ水溶液（シリカ：表5に示すA1）とアルカリ水溶液（アルカリ：

ETMAH)と水とを混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液(リン酸系ポリマー:PVP A)とを配合して実施例39~40のエッチング液(pH0.45)を得た。実施例39~40のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)、シリカ溶解量を表5に示した。

(実施例41)

シリカ水溶液(シリカ:表5に示すA1)とアルカリ水溶液(アルカリ:NaOH)と水とを混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液(リン酸系ポリマー:PVP A)とを配合して実施例41のエッチング液(pH0.45)を得た。実施例41のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)、シリカ溶解量を表5に示した。

(実施例42)

シリカ水溶液(シリカ:表5に示すA1)とアルカリ水溶液(アルカリ:KOH)と水とを混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン酸系ポリマー水溶液(リン酸系ポリマー:PVP A)とを配合して実施例42のエッチング液(pH0.45)を得た。実施例42のエッチング液における各成分の配合量(質量%、有効分)、シリカ溶解量を表5に示した。

(実施例43)

シリカ水溶液(シリカ:表5に示すA2)とアルカリ水溶液(アルカリ:ETMAH)と水とを混合し、60℃で24時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と有機ホスホン酸化合物であるリン

酸系ポリマー水溶液（リン酸系ポリマー：PVP A）とを配合して実施例 4 3 のエッチング液（pH 0. 4 5）を得た。実施例 4 3 のエッチング液における各成分の配合量（質量%、有効分）、シリカ溶解量を表 5 に示した。

（実施例 4 4 ～ 4 6）

シリカ水溶液（シリカ：表 5 に示す A 1）とアルカリ水溶液（アルカリ：TMAH）と水を混合し、6 0℃で 2 4 時間加熱することにより、シリカ溶解液を得た。

そして、シリカ溶解液とリン酸水溶液と表 5 に示す有機ホスホン酸化合物とを配合して実施例 4 4 ～ 4 6 のエッチング液（pH 0. 4 5）を得た。実施例 4 4 ～ 4 6 のエッチング液における各成分の配合量（質量%、有効分）、シリカ溶解量を表 5 に示した。

[0102] エッチング液の調製には、下記成分を用いた。

（シリカ源）

A 1：フュームドシリカ [平均粒径 5 nm、トクヤマ社製の「QS 3 0」]

A 2：ゾルゲル法コロイダルシリカ [平均粒径 6 nm、扶桑化学社製の「PL-0 6」]

A 3：水ガラス法コロイダルシリカ [平均粒径 7 nm、日揮触媒化成社製の「SI-5 5 0」]

A 6：コロイダルシリカ A 3 を乾燥させた後、6 0 0℃で 2 時間焼成させることにより得られたシリカ

A 7：コロイダルシリカ A 3 を乾燥させた後、7 0 0℃で 2 時間焼成させることにより得られたシリカ

（シラン化合物）

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

A 5：シラン無機酸塩 [リン酸に TEOS を混合し 9 0℃にて 1 5 時間加熱することで合成し得た。]

（珪素化合物）

A 8 : メチルシリケートオリゴマー [三菱ケミカル (株) 社製]

A 9 : 3 - [[3 - アミノプロピル (ジメチル) シリル] オキシジメチル
シリル]] プロパン-1-アミン [富士フィルム和光純薬 (株) 社製]
(リン酸)

リン酸水溶液 [リン酸濃度 85%、燐化学工業社製]
(高温安定化剤)

スルホン酸化合物 [パラトルエンスルホン酸 (PTS)、明友産業社製]

ベンゼンスルホン酸 [富士フィルム和光純薬社製]

マレイン酸 [富士フィルム和光純薬社製]

シュウ酸 [富士フィルム和光純薬社製]

トルイル酸 [富士フィルム和光純薬社製]

クレゾール [富士フィルム和光純薬社製]

(有機ホスホン酸化合物)

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

オクチルホスホン酸 [富士フィルム和光純薬 (株)、分子量 190]

ドデシルホスホン酸 [富士フィルム和光純薬 (株)、分子量 250]

ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスホン酸 [東邦化学工業 (株) 社製
のフォスファノール RS-610、分子量 372]

(ノニオン性界面活性剤)

B 1 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル [花王社製、エマルゲン 103
、HLB : 8.1]

B 2 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル [花王社製、エマルゲン 108
、HLB : 12.1]

B 3 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル [花王社製、エマルゲン 150
、HLB : 18.4]

B 4 : ポリオキシエチレンオレイルエーテル [花王社製、エマルゲン 409
PV、HLB : 12]

B5：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルミリスチルエーテル〔花王社製、エマルゲンLS-106、HLB：12.5〕

[0103] 4. 各パラメータの測定方法

(1) エッチング液のpH

エッチング液の25℃におけるpH値は、pHメータ（東亜ディーケーケー社製）を用いて測定した値であり、pHメータの電極をエッチング液へ浸漬して1分後の数値である。

[0104] (2) シリカの平均粒径

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

測定機器：マルバーン ゼータサイザー ナノ「Nano S」

測定条件：サンプル量 1.5 mL

：レーザー He-Ne、3.0 mW、633 nm

：散乱光検出角 173°

[0105] (3) シリカの結晶化度

粉末X線回折測定機（リガク社製、Mini Flex600）にて測定し、20～23°付近に出現するピークの半値幅、回折角度を用い、下記シェラー式より結晶子径を求めた。結晶化度は、シェラー式より得られた結晶子径を用いて下記式から求めた。

シェラー式：結晶子径（Å）= $K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$

結晶化度 = （得られた粉末の結晶子径） / （結晶性シリカの結晶子径47.8 nm） × 100

[0106] (4) pKa

マレイン酸、シュウ酸、トルイル酸、クレゾールのpKa値は、京都電子工業株式会社製「MCU-710」を用いて全量滴定法により滴定曲線から求めた。滴定液として塩酸を用いて測定した。

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

[0107] 5. エッチング液の評価

[エッチング速度及び選択速度比]

各組成に調製したエッチング液 (実施例 1～46、比較例 1～7) に、予めシリコン窒化膜 (SiN 膜) の厚みを測定した $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ のシリコン窒化膜ウエハを浸漬させ、 $160^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ で 90 分間エッチングさせた。その後、冷却、水洗浄した後に再度、シリコン窒化膜の厚みを測定し、その差分をエッチング量とした。膜厚の測定には、光干渉式膜厚測定装置 (SCREEN 社、「ランダムエース VM-100」) を用いた。

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

そして、下記式により、シリコン窒化膜のエッチング速度、シリコン酸化膜のエッチング速度、選択速度比を算出した。算出結果を表 1～5 に示した。

シリコン窒化膜 (SiN 膜) のエッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) = シリコン窒化膜エッチング量 ($\text{\AA}$) / 90 (min)

シリコン酸化膜 (SiO₂ 膜) のエッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) = シリコン酸化膜エッチング量 ($\text{\AA}$) / 90 (min)

選択速度比 = シリコン窒化膜エッチング速度 / シリコン酸化膜エッチング速度

[0108] [シリカの SiO₂ 膜への析出、付着]

各組成に調製したエッチング液 (実施例 1、11～15、32～46、比較例 2) に、シリコン窒化物粉 (平均粒径: 30 nm、富士フイルム和光純薬社製) を 600 ppm 添加し、超音波で分散させた後、予め SiO₂ 酸化膜の厚みを測定した $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の熱酸化膜ウエハを浸漬させる。次に、0.5% フッ酸水溶液で 30 秒間浸漬、水洗浄させた $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ のシリコ

ン窒化膜ウエハを浸漬させ、 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ で90分間エッチングを行った。その後、冷却、水洗浄した後に、再度 SiO_2 酸化膜の厚みを測定した。膜厚の測定には、光干渉式膜厚測定装置（SCREEN社、「ランダムエース VM-100」）を用いた。

そして、下記式により、シリカの SiO_2 膜への析出、付着量を算出した。算出結果を表2、4～5に示した。

シリカのシリコン酸化膜への析出、付着量($\text{\AA}$) = (シリコン酸化膜のエッチング液浸漬後の厚み) - (シリコン酸化膜のエッチング液浸漬前の厚み)

[0109] [循環安定性の評価]

実施例1、16～31、及び比較例6～7のエッチング液の循環安定性の評価を行った。

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

[0110]

[表1]

表1	配合														エッチング速度			選択速度比 (SiN/SiO2)
	リン酸	シリカ溶解液					有機ホスホン 酸化合物	高温安定 化剤	エッチング液中の アルカリ配合量		エッチング速度							
		シリカ源	シリカの 結晶化度	エッチング液中の シリカ溶解量	アルカリ	質量%												
													種類	%	質量%	質量%	PTS	
質量%	種類	%	質量%	種類	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
実施例1	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	64	0.21	0.21	307			
実施例2	83	A2	コロイダルシリカ (ゾルゲル法)	0	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	64	0.17	0.17	381			
実施例3	83	A3	コロイダルシリカ (水ガラス法)	0	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	64	0.19	0.19	328			
実施例4	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	TMAH	0.13	0.05	0.01	0.01	0.01	65	0.19	0.19	336			
実施例5	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	TMAH	0.13	0.5	0.01	0.01	0.01	64	0.13	0.13	497			
実施例6	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	ETMAH	0.13	-	-	-	-	63	0.22	0.22	286			
実施例7	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	NaOH	0.13	-	-	-	-	64	0.21	0.21	305			
実施例8	83	A1	フュームドシリカ	0	0.02	KOH	0.13	-	-	-	-	63	0.21	0.21	300			
実施例9	83	A6	コロイダルシリカA3を乾 燥、焼成(600℃、2h)し て得られたシリカ	2.7	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	64	0.20	0.20	320			
実施例10	83	A7	コロイダルシリカA3を乾 燥、焼成(700℃、2h)し て得られたシリカ	3.8	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	65	0.22	0.22	295			
比較例1	83	A4	TEOS	-	-	TMAH	0.13	-	-	-	-	64	4.65	4.65	14			
比較例2	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	16.00	16.00	4			
比較例3	83	-	-	-	-	塩化テトラメチ ルアンモニウム	0.13	-	-	-	-	70	13.99	13.99	5			
比較例4	83	A5	シラン無機酸塩	-	-	-	-	-	-	-	-	61	0.51	0.51	121			
比較例5	83	A5	シラン無機酸塩	-	-	塩化テトラメチ ルアンモニウム	0.13	-	-	-	-	63	0.55	0.55	115			

[0111] [表2]

表2	配合											シリカの SiO ₂ 膜への 析出、付着量 (Å)			
	リン酸	シリカ溶解液					ノニオン界面活性剤				エッチング速度		選択速度比 (SiN/SiO ₂)		
		シリカ源	エッチング液中の シリカ溶解量	アルカリ	エッチング液中 アルカリ配合量	種類	HLB	配合量							
									質量%	種類				質量%	
															質量%
実施例1	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	64	0.21	307	35			
実施例11	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	B1	ポリオキシエチレンラウ リルエーテル	8.1	0.05	65	0.27	237	17		
実施例12	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	B2	ポリオキシエチレンラウ リルエーテル	12.1	0.05	65	0.26	253	20		
実施例13	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	B3	ポリオキシエチレンラウ リルエーテル	18.4	0.05	65	0.25	260	22		
実施例14	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	B4	ポリオキシエチレンオレ イルエーテル	12	0.05	64	0.29	223	19		
実施例15	83	フェームド シリカ	0.02	TMAH	0.13	B5	ポリオキシエチレンポリ オキシプロピレンラウリ ルミリスチルエーテル	12.5	0.05	65	0.24	272	24		

[0112] 表 1 に示されるように、シリカ溶解液が配合されている実施例 1 ～ 10 のエッチング液は、シリカ溶解液が配合されていない比較例 1 ～ 5 に比べて、 SiN/SiO_2 選択速度比が向上していた。

また、表 2 に示されるように、シリカ溶解液とリン酸とノニオン性界面活性剤が配合されている実施例 11 ～ 15 のエッチング液は、ノニオン界面活性剤が配合されていない実施例 1 に比べて、シリカの SiO_2 膜への析出、付着量が抑制されていた。

[0113]

[表3]

表3	リン酸	配合										リン酸/高温安定化剤		エッチング速度			選択速度比 (SiN/SiO ₂)	循環安定性
		高温安定化剤																
		珪素化合物を含む溶液/シリカ溶解液					高温安定化剤											
		シリカ源	エッチング液中のシリカ溶解量	アルカリ	エッチング液中のアルカリ配合量	種類	濃度 質量%	pKa	質量比 M2/M1	モル比 m2/m1	SiN膜 Å/min			SiO ₂ 膜 Å/min				
質量%	種類	質量%	種類	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	
実施例16	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.21	305	27			
実施例17	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.03	-2.8	2767	4797	65	0.20	325	25			
実施例18	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.05	-2.8	1680	2878	64	0.21	305	23			
実施例19	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.1	-2.8	830	1439	65	0.21	310	14			
実施例20	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	ベンゼンスルホン酸	0.01	0.7	8300	13220	66	0.22	300	26			
実施例21	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	マレイン酸	0.01	1.87	8300	9706	65	0.21	310	12			
実施例22	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	シュウ酸	0.01	1.27	8300	7531	66	0.21	314	18			
実施例23	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.22	291	25			
実施例24	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.05	-2.8	1680	2878	64	0.21	305	24			
実施例25	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	NaOH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	66	0.22	300	25			
実施例26	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	KOH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	65	0.19	342	25			
実施例27	83	A2	コロイダルシリカ (ゾルゲル法)	0.02	TMAH	0.13	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	65	0.18	361	26			
実施例28	83	A8	メチルシリケートオリゴマー	珪素化合物 0.02	-	-	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	0.35	183	14			
実施例29	83	A9	3-[[[3-アミノプロピル(ジメチル)シリル]オキシ-ジメチルシリル]プロパン-1-アミン]	珪素化合物 0.02	-	-	パラトルエンスルホン酸	0.01	-2.8	8300	14392	64	8.50	8	11			
実施例1	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	-	-	64	0.21	307	2			
実施例30	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	トリイール酸	0.01	4.4	8300	8534.69	64	0.2	320	6			
実施例31	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	クレゾール	0.01	10.6	8300	9036.73	64	0.21	305	4			
比較例6	83	A8	メチルシリケートオリゴマー	珪素化合物 0.02	-	-	-	-	-	-	-	64	0.35	183	1			
比較例7	83	A9	3-[[[3-アミノプロピル(ジメチル)シリル]オキシ-ジメチルシリル]プロパン-1-アミン]	珪素化合物 0.02	-	-	-	-	-	-	-	64	8.50	8	1			

[0114] 表3に示されるように、特定の高温安定化剤とリン酸とが配合されている

実施例 16～27 はいずれも、 SiN/SiO_2 選択速度比が良好であった。
 また、実施例 16～27 は、特定の高温安定化剤が配合されていない実施例 1 及び実施例 30～31 に比べて、 $0.2\ \mu\text{m}$ フィルタの通液量が多かったことから、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できると考えられる。特定の高温安定化剤とリン酸とが配合されている実施例 28～29 は、特定の高温安定化剤が配合されていない比較例 6～7 に比べて、 $0.2\ \mu\text{m}$ フィルタの通液量が多かったことから、循環使用におけるフィルタの閉塞を抑制できると考えられる。

[0115] [表4]

表4	配合		エッチング速度		選択速度比 (SiN/SiO2)	シリカの SiO2膜への 析出、付着量 (Å)
	リン酸	有機ホスホン 酸化合物				
		PVPA	SiN膜	SiO2膜		
		質量%	質量%	Å/min		
実施例32	83	0.05	65	14.2	5	71
実施例33	83	0.5	65	13.5	5	52
比較例2	83	—	70	16.00	4	80

[0116] 表4 に示されるように、有機ホスホン酸化合物とリン酸とが配合されている実施例 32～33 は、有機ホスホン酸が配合されていない比較例 2 に比べて、シリカの SiO_2 膜への析出、付着が抑制されていた。

[0117]

[表5]

表5	リン酸	配合										エッチング速度 SiN膜 A/min	SiO ₂ 膜 A/min	選択速度比 (SiN/SiO ₂)	シリカの SiO ₂ 膜への 析出、付着量 (Å)
		シリカ溶解液					有機ホスホン酸化合物								
		シリカ源	エッチング液中の シリカ溶解量		アルカリ	エッチング液中 アルカリ配合量	種類	重量平均 分子量	配合量						
			種類	質量%					質量%	質量%					
実施例1	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	-	-	-	64	0.21	307	35		
実施例34	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	0.05	65	0.19	333	20		
実施例35	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	0.10	62	0.16	395	11		
実施例36	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	0.50	59	0.13	452	9		
実施例37	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	1.00	56	0.12	475	3		
実施例38	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	5.00	52	0.10	498	2		
実施例39	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	PVPA	10000	0.05	64	0.18	356	19		
実施例40	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	ETMAH	0.13	PVPA	10000	0.50	59	0.14	420	8		
実施例41	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	NaOH	0.13	PVPA	10000	0.05	66	0.18	360	20		
実施例42	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	KOH	0.13	PVPA	10000	0.05	64	0.19	347	21		
実施例43	83	A2	コロイダルシリカ (ゾルゲル法)	0.02	TMAH	0.13	PVPA	10000	0.05	66	0.19	346	19		
実施例44	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	オクチルホスホン酸 CH ₃ -(CH ₂) ₇ -PO ₃ H ₂	分子量:190	0.05	65	0.19	341	24		
実施例45	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	ドデシルホスホン酸 CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -PO ₃ H ₂	分子量:250	0.05	65	0.19	342	21		
実施例46	83	A1	フェュームドシリカ	0.02	TMAH	0.13	ポリオキシエチレンア ルキル(12-15)エーテ ルホスホン酸	分子量:372	0.05	64	0.21	305	20		
比較例2	83	-	-	-	-	-	-	-	-	70	16.00	4	80		

[0118] 表5に示されるように、有機ホスホン酸化合物とリン酸とシリカ溶解液とが配合された実施例34～46は、有機ホスホン酸化合物とシリカ溶解液とが配合されていない比較例2、有機ホスホン酸化合物が配合されていない実施例1に比べて、シリカの SiO_2 膜への析出、付着がより抑制されつつ、 SiN/SiO_2 選択速度比がより向上していた。

産業上の利用可能性

[0119] 本開示のエッチング液は、高密度化又は高集積化用の半導体基板の製造方法において有用である。