

明 細 書

発明の名称：窒化ケイ素エッチング液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、３Ｄ不揮発性メモリセルを製造するための窒化ケイ素エッチング液組成物、および該エッチング液組成物を用いて３Ｄ不揮発性メモリセルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電源を供給しなくても記憶を保持するメモリである不揮発性メモリにおいて、ＮＡＮＤ型フラッシュメモリの技術革新が進んでいる。ＮＡＮＤ型フラッシュメモリは、スマートメディアやＳＳＤなどの記憶装置として利用されている。

[0003] ＮＡＮＤ型フラッシュメモリの構造は、従来は平面型（図１）であり、微細化が進むにつれて線幅が狭くなり、寿命や性能に悪影響を及ぼしていた。昨今では３Ｄ型（図２）の開発が進んでおり、縦に積層することにより、余裕をもった線幅で製造することでき、従来型と比べて長寿命、高速、大容量を実現している。

[0004] ３ＤＮＡＮＤフラッシュメモリの製造方法の一例としては、（１）二酸化ケイ素（ SiO_2 ）と窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）が交互に積層された基板において、（２）ドライエッチングによりホールを形成し、（３）該ホール中に絶縁膜（ SiO_2 ）で覆われたゲート電極（ p-Si 電極）を埋め込み、（４）ドライエッチングにより積層膜に溝（間隔）を形成し、（５）基板表面にイオン注入を行って不純物領域を形成し、（６）ウェットエッチングにより Si_3N_4 をエッチングし、（７）露出した基板および SiO_2 表面にバリアメタルとして TiN 、電極として W を製膜し、（８）混酸によって TiN および W を一括でエッチングする工程を経る。

[0005] 上記の工程（６）（図３）において Si_3N_4 をエッチングするエッチング液組成物として、リン酸、アンモニウムイオンおよびシリコン化合物を含む

エッチング液組成物が開示されている（特許文献1～3）。

エッチング液組成物中にリン酸およびシリコン化合物が含まれる場合、これらが反応して $\text{Si}(\text{OH})_x$ が発生する。 $\text{Si}(\text{OH})_x$ が存在すると、 SiO_2 と Si_3N_4 のエッチングレートがそれぞれ低下するが、 SiO_2 のエッチングレートの低下率の方が大きいため、結果的に SiO_2 に対する Si_3N_4 のエッチング選択比は向上する。一方で、 $\text{Si}(\text{OH})_x$ が過剰に存在すると飽和溶解度を超過して $\text{Si}(\text{OH})_x$ が SiO_2 表面に付着し、 SiO_2 の再成長（以下、「 SiO_2 のリグロース」という）が生じる（図4）。特許文献1～3には、エッチング液組成物中のアンモニウムイオンが $\text{Si}(\text{OH})_x$ と結合して、水溶性の化合物を形成することで、 SiO_2 のリグロースを抑制すると記載されている。

[0006] また、窒化ケイ素のエッチング液組成物として、無機酸、シロキサン化合物、アンモニウム系化合物、および溶媒を含むエッチング液組成物（特許文献4）、リン酸、2種または3種以上のシラン化合物からなる複合シラン、および水を含むエッチング液組成物（特許文献5）、ならびに、リン酸、シリコンを含む有機化合物および有機溶剤を含むエッチング液組成物（特許文献6）も開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第8940182号公報
特許文献2：米国特許第9136120号公報
特許文献3：米国特許第9368647号公報
特許文献4：特開2018-085513号公報
特許文献5：特開2018-182312号公報
特許文献6：特開2000-058500号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 3D NAND型のメモリセルの積層数増加が進む中、本発明者らは、 SiO_2 に対する Si_3N_4 のエッチング選択比を向上させるために、リン酸を含むエッチング液組成物中にシリコン化合物として Si_3N_4 を別途溶解させることを検討した。しかしながら、該溶解のためには高温かつ長時間の処理が必要であり、シリコン化合物の費用も嵩むという課題に直面した。さらに、メモリセルの積層数増加に伴って、 SiO_2 膜が従来の SiO_2 膜より薄くなる、すなわち、積層構造の単位セルにおけるアスペクト比が増大する場合、 Si_3N_4 のエッチングが終了した後、基板乾燥時の液の表面張力によって、 SiO_2 膜のパターンが倒壊することが懸念された（図5）。

そこで、本発明者らは、3D不揮発性メモリセルの製造において、 SiO_2 に対する実用的なエッチング選択比をもって Si_3N_4 を選択的にエッチングした上で、 SiO_2 のリグロースを抑制することができ、なおかつ SiO_2 膜のパターン倒壊を抑制し得る窒化ケイ素エッチング液組成物を提供することを課題として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決すべく鋭意研究する中で、本発明者らは、リン酸と1種または2種以上のシランカップリング剤と水とを含み、アンモニウムイオンを含まない、窒化ケイ素エッチング液組成物が、3D不揮発性メモリセルの製造において、 SiO_2 に対する実用的なエッチング選択比をもって Si_3N_4 を選択的にエッチングした上で、 SiO_2 のリグロースを抑制することができ、なおかつ SiO_2 膜のパターン倒壊を抑制し得ることを見出し、また、該エッチング液組成物が無機ケイ酸塩をさらに含む場合、 SiO_2 に対する Si_3N_4 のエッチング選択比をより向上させることができることを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明者らは、リン酸と1種または2種以上のシランカップリング剤と水とを含み、アンモニウムイオンを含まないエッチング液組成物が、3D不揮発性メモリセルの製造において、 SiO_2 に対する実用的なエッチング選択比をもって Si_3N_4 を選択的にエッチングした上で、 SiO_2 のリグロースを抑

制することができ、なおかつ SiO_2 膜のパターン倒壊を抑制し得る理由を以下のように推定している。

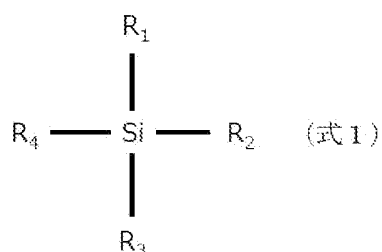
すなわち、エッチング液組成物がリン酸とシランカップリング剤を含むことにより、これらが反応して SiO_2 表面に吸着し、結果的に SiO_2 に対する Si_3N_4 のエッチング選択比が向上する。また、エッチング液組成物がシランカップリング剤を含むことにより、 SiO_2 表面への $\text{Si}(\text{OH})_x$ の付着が防がれ、 SiO_2 のリグロースを抑制することができる（図6）。さらに、該シランカップリング剤中に疎水基を含むことにより、 SiO_2 膜表面が疎水化されて、接触角が高くなり、 SiO_2 膜のパターン倒壊を防止し得ると推定される（図7）。

[0011] すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] リン酸と1種または2種以上のシランカップリング剤と水とを含み、アンモニウムイオンを含まない、3D不揮発性メモリセルを製造するための窒化ケイ素エッチング液組成物。

[2] シランカップリング剤が、式1

[化1]



式中

R^1 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^2 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^3 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^4 が、N原子、O原子、S原子、P原子、Cl原子およびF原子からなる群から選択される1または2以上を含む基である、

で表される化合物である、前記[1]に記載のエッチング液組成物。

[0012] [3] シランカップリング剤が、式1の R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、少なくとも2つがアルコキシ基である前記[2]に記載のエッチング液組成物。

[4] シランカップリング剤が、式1の R^4 にアミノ基またはメルカプト基を含む、前記[2]または[3]に記載のエッチング液組成物。

[5] シランカップリング剤が、式1の R^4 にさらにフェニル基またはオクチル基を含む、前記[2]～[4]のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[0013] [6] シランカップリング剤が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、トリメトキシ[3-(メチルアミノ)プロピル]シラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン、N-[2-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[8-(トリメトキシシリル)オクチル]エタン-1,2-ジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-ブタンアミン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、3-[(1,3-ジメチルブチリデン)アミノ]プロピルトリエトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン、およびN,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミンからなる群から選択される、前記[2]～[5]のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[0014] [7] リン酸を60～95重量%、シランカップリング剤を0.01～10重量%含む、前記[1]～[6]のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[8] 1種または2種以上の水溶性極性有機溶媒をさらに含む、前記[1]～[7]のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[9] 水溶性極性有機溶媒が、メタノール、エタノールおよびアセトンか

らなる群から選択される、前記〔８〕に記載のエッチング液組成物。

〔１０〕 無機ケイ酸塩をさらに含む、前記〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

〔１１〕 無機ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムである、前記〔１０〕に記載のエッチング液組成物。

[0015] 〔１２〕 ３Ｄ不揮発性メモリセルを製造する方法であって、

前記〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のエッチング液組成物を用いて、窒化ケイ素をエッチングすることを含む、前記方法。

〔１３〕 前記〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のエッチング液組成物を用いて、窒化ケイ素をエッチングすることにより得られる、３Ｄ不揮発性メモリセル。

発明の効果

[0016] 本発明のエッチング液組成物は、３Ｄ不揮発性メモリセルの製造において、 SiO_2 に対する実用的なエッチング選択比をもって Si_3N_4 を選択的にエッチングでき、さらに SiO_2 のリグロースを抑制することができ、なおかつ SiO_2 膜のパターン倒壊を抑制し得る。換言すると、エッチング液組成物中に Si_3N_4 を別途溶解させる必要なく、安全かつ短時間で、さらに経済的に Si_3N_4 を選択的にエッチングすることができる。さらに、エッチング液組成物中にアンモニウムイオンを含まなくても SiO_2 のリグロースを抑制することができるため、エッチング液組成物の製造コストを抑えることができる。また、高積層の３Ｄ不揮発性メモリセルの製造においても、 SiO_2 膜のパターンを倒壊させることなく、安定したパターンを有する該メモリセルを製造することができる。

また、本発明のエッチング液組成物が、無機ケイ酸塩をさらに含む場合、 SiO_2 に対する Si_3N_4 のエッチング選択比をさらに向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図１]平面型のＮＡＮＤフラッシュメモリの構造を示す図である。

[図2] 3 D型のNANDフラッシュメモリの構造を示す図である。

[図3] Si_3N_4 のエッチング前後を示す図である。

[図4] SiO_2 のリグロースの原理を示す図である。

[図5] SiO_2 膜のパターン倒壊の原理を示す図である。

[図6] SiO_2 のリグロース抑制の原理を示す図である。

[図7] SiO_2 膜のパターン倒壊抑制を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について、本発明の好適な実施形態に基づき、詳細に説明する。

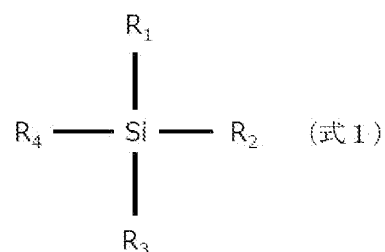
本発明は、リン酸と1種または2種以上のシランカップリング剤と水とを含み、アンモニウムイオンを含まない、3D不揮発性メモリセルを製造するための窒化ケイ素エッチング液組成物に関する。

[0019] 本発明のエッチング液組成物は、3D不揮発性メモリセルを製造するための窒化ケイ素エッチング液組成物である。

3D不揮発性メモリは、3D型の不揮発性メモリであれば、メモリの種類や演算形式は特に制限されず、例えば、3DNANDフラッシュメモリなどが挙げられる。本発明のエッチング液組成物は、3D不揮発性メモリの中でも、特に高積層または単位セルのアスペクト比が高いものの製造に好適であり、例えば、 SiO_2 膜の膜厚が10nm～50nmのものなどが挙げられる。

[0020] 本発明に用いられるシランカップリング剤は、特に制限されないが、式1

[化2]



式中

R_1 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、
 R_2 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、
 R_3 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、
 R_4 が、N原子、O原子、F原子、P原子、S原子およびC I 原子からなる群から選択される1または2以上を含む基である、
で表される化合物が好ましい。

[0021] 式1中の $R_1 \sim R_3$ のアルキル基は、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状および環状のアルキル基である。

直鎖状のアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

分枝鎖状のアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基などが挙げられる。

環状のアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0022] 式1中の $R_1 \sim R_3$ のアルコキシ基は、置換基を有していてもよい直鎖状、分枝鎖状および環状のアルコキシ基である。

直鎖状、分枝鎖状、環状のアルコキシ基としては、例えば、上記の直鎖状、分枝鎖状、環状のアルキル基の1位に酸素原子が位置するアルコキシ基が挙げられる。

[0023] R_4 が、N原子、O原子、F原子、P原子、S原子およびC I 原子からなる群から選択される1または2以上を含む基としては、特に制限されないが、例えば、アミノ基、アルコキシ基、フルオロ基、ホスフィン基、メルカプト基、クロロ基などが挙げられる。 R_4 は、アルキル基、フェニル基、エーテルなどをさらに含んでもよい。

[0024] シランカップリング剤としては、より好ましくは、式1の $R_1 \sim R_3$ のうち

少なくとも2つがアルコキシ基であるか、式1の R_4 にアミノ基もしくはメルカプト基を含むか、式1の R_4 にさらにフェニル基もしくは嵩の大きいアルキル基であるオクチル基を含む。さらに好ましくは、式1の $R_1 \sim R_3$ が各々メトキシ基もしくはエトキシ基であり、かつ式1の R_4 にアミノ基もしくはメルカプト基を含み、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、トリメトキシ[3-(メチルアミノ)プロピル]シラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-ブタンアミン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、3-[(1,3-ジメチルブチリデン)アミノ]プロピルトリエトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン、および(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシランなどが挙げられる。

[0025] 同様に、式1の $R_1 \sim R_3$ が各々メトキシ基もしくはエトキシ基であり、かつ式1の R_4 にさらにフェニル基もしくはオクチル基を含むもの、ならびに、式1の $R_1 \sim R_3$ が各々メトキシ基もしくはエトキシ基であり、かつ式1の R_4 にアミノ基もしくはメルカプト基を含み、 R_4 にさらにフェニル基もしくはオクチル基を含むものもさらに好ましく、例えば、トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン、N-[2-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、およびN,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[8-(トリメトキシシリル)オクチル]エタン-1,2-ジアミンなどが挙げられる。

[0026] シランカップリング剤は、入手しやすい原料として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシランが最も好ましい。一方で、 SiO_2 に

対する Si_3N_4 のエッチング選択比の観点から、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、N-[2-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-ブタンアミン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン、N-[8-(トリメトキシシリル)オクチル]エタン-1,2-ジアミン、トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン、およびN,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミンが最も好ましい。また、 SiO_2 膜のパターン倒壊抑制の観点から、トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン、およびN-[8-(トリメトキシシリル)オクチル]エタン-1,2-ジアミンが最も好ましい。

[0027] シランカップリング剤は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

シランカップリング剤のエッチング液組成物中の濃度は、特に制限されないが、0.01~10重量%であることが好ましく、0.05~5重量%であることがより好ましく、0.1~3重量%であることがさらに好ましい。

[0028] 本発明のエッチング液組成物は、リン酸を含む。リン酸のエッチング液組成物中の濃度は、特に制限されないが、60~95重量%であることが好ましく、80~95重量%であることがより好ましい。

[0029] 本発明のエッチング液組成物は、シランカップリング剤を0.01~10重量%、リン酸を60~95重量%含むことが好ましく、シランカップリング剤を0.05~5重量%、リン酸を80~95重量%含むことがより好ましく、シランカップリング剤を0.1~3重量%、リン酸を80~95重量%含むことがさらに好ましい。

[0030] 本発明のエッチング液組成物は、上記のシランカップリング剤とリン酸を

含み、これらが反応して SiO_2 表面に吸着することにより、結果的に SiO_2 に対して Si_3N_4 を選択的にエッチングすることができる。さらに、シランカップリング剤の式1の R_4 にN原子、O原子、F原子、P原子、S原子およびC原子からなる群から選択される1または2以上を含む基を有する、または、さらにフェニル基もしくは嵩の大きいアルキル基などを含むことにより、 SiO_2 のリグロースを抑制することができる。また、シランカップリング剤の R_4 に疎水基、例えば、嵩の大きいアルキル基、ハロゲン基、フェニル基などを含むことにより、 SiO_2 膜表面を疎水化し、 SiO_2 膜のパターンの倒壊を抑制し得る。

[0031] 本発明のエッチング液組成物は、水を含む。水は、リン酸、1種または2種以上のシランカップリング剤、および下記の含み得る追加成分以外の残部を構成する。

[0032] 本発明のエッチング液組成物は、水溶性極性有機溶媒をさらに含むと、エッチング液組成物におけるシランカップリング剤の溶解性が向上するため好ましい。

水溶性極性有機溶媒としては、特に制限されないが、メタノール、エタノールおよびアセトンが好ましく、メタノールおよびエタノールがより好ましい。水溶性極性有機溶媒は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0033] 本発明のエッチング液組成物は、無機ケイ酸塩をさらに含むと、 Si_3O_4 膜に対する SiO_2 膜の選択比が向上するため好ましい。無機ケイ酸塩は、エッチング液組成物中で $\text{Si}(\text{OH})_x$ を形成する。

無機ケイ酸塩としては、特に制限されないが、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムが好ましい。

[0034] 本発明のエッチング液組成物は、窒化ケイ素のエッチングを妨げない限り、水溶性極性有機溶媒および無機ケイ酸塩以外の追加成分を含んでもよく、例えば、フッ素化合物などが挙げられる。本発明のエッチング液組成物は、フッ素化合物をさらに含むと、 Si_3N_4 のエッチングレートが速くなるため

好ましい。フッ素化合物としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸が好ましく、ヘキサフルオロケイ酸がより好ましい。

[0035] 本発明のエッチング液組成物は、アンモニウムイオンを含まない。本発明のエッチング液組成物は、アンモニウムイオンを含まなくても、 SiO_2 のリグロースを抑制することができる。

[0036] また、本発明は、3D不揮発性メモリセルを製造する方法であって、本発明によるエッチング液組成物を用いて、窒化ケイ素をエッチングすることを含む、前記方法にも関する。さらに、本発明は、該方法により得られる3D不揮発性メモリセルにも関する。

実施例

[0037] 次に、本発明のエッチング液組成物について、以下に記載する実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] <評価1： Si_3N_4 膜/ SiO_2 膜のエッチング選択比>

(ウエハ(浸漬前)の作成)

Si 基板上に Si_3N_4 を製膜した基板を用い、 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ の大きさにカットして Si_3N_4 ウエハ(浸漬前)を得た。また、同様に、 SiO_2 を製膜した基板を用い、 SiO_2 ウエハ(浸漬前)を得た。

[0039] (Si_3N_4 ウエハの前処理)

上記 Si_3N_4 ウエハ(浸漬前)を、0.6重量%のフッ化水素酸水溶液に浸漬し、40秒間 25°C にて静置した。その後、該ウエハを取り出し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、 Si_3N_4 ウエハ(前処理後)を得た。

[0040] (エッチング液組成物へのウエハの浸漬)

上記 Si_3N_4 ウエハ(前処理後)を、表1の組成を有するエッチング液組成物100mL中に浸漬し、2~4分間 165°C にて攪拌浸漬した。その後、該ウエハを取り出し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、 Si_3N_4 ウエハ(浸漬後)を得た。

また、 SiO_2 ウエハ（浸漬前）に対しては、表1の組成を有するエッチング液組成物100mL中に浸漬し、30～60分間165℃にて攪拌浸漬した。その後、該ウエハを取り出し、超純水（DIW）を用いて1分間リンスすることにより、 SiO_2 ウエハ（浸漬後）を得た。

[0041] [表1]

サンプル	リン酸 (wt%)	シランカップリング剤	(wt%)	無機ケイ酸塩	(wt%)	水溶性極性 有機溶媒	(wt%)	水 (wt%)
比較例1	85.5	---	---	---	---	---	---	14.5
比較例2	85.22	---	---	ケイ酸カリウム	0.02	---	---	14.76
実施例1	85.07	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.5	---	---	---	---	14.43
実施例2	84.43	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.5	---	---	エタノール	0.75	14.32
実施例3	84.43	3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン	0.5	---	---	エタノール	0.75	14.32
実施例4	84.43	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.25	---	---	エタノール	0.75	14.32
		3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン	0.25					
実施例5	84.15	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.25	メタケイ酸 ナトリウム	0.03	エタノール	0.75	14.57
		3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン	0.25					
実施例6	84.15	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.25	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.75	14.58
		3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン	0.25					
実施例7	84.21	[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル] トリメトキシシラン	0.47	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.7	14.59
実施例8	83.99	トリメトキシ[3-(フェニルアミノ) プロピル]シラン	0.58	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.86	14.55
実施例9	83.07	N-[2-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル]- 3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.84	ケイ酸カリウム	0.02	メタノール	1.67	14.39
実施例10	83.51	N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]- 1-ブタンアミン	0.8	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	1.2	14.47
実施例11	84.09	[3-(ジエチルアミノ)プロピル] トリメトキシシラン	0.53	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.79	14.57
実施例12	84.07	(3-メルカプトプロピル) トリメトキシシラン	0.44	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.81	14.66
実施例13	84.03	N,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]- 3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン	1.39	ケイ酸カリウム	0.02	---	---	14.56
実施例14	83.8	N-[8-(トリメトキシシリル)オクチル] エタン-1,2-アミン	0.66	ケイ酸カリウム	0.02	エタノール	0.99	14.53

[0042] (エッチング液組成物のエッチングレートの測定)

上記 Si_3N_4 （前処理後）または SiO_2 ウエハ（浸漬前）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定し、上記 Si_3N_4 または SiO_2 ウエハ（浸漬後）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定した。浸漬前後の膜厚差より、エッチング液組成物の Si_3N_4 または SiO_2 に対するエッチングレート（E. R.）を算出し、さらに Si_3N_4 のエッチングレートを SiO_2 のエッチングレートで除することにより、 Si_3N_4 膜/ SiO_2 膜のエッチング選択比を算出した。結果を表2に示す。

[0043] <評価2：酸化膜成長の有無>

(ウエハ(浸漬前)の作成)

Si_3N_4 膜、 SiO_2 膜が交互に積層され、ドライエッチングにより積層膜に溝(間隔)が形成された基板を用い、 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさにカットして評価用のウエハを得た。

[0044] (評価用ウエハの前処理)

上記評価用ウエハ(浸漬前)を、0.6重量%のフッ化水素酸水溶液に浸漬し、40秒間 25°C にて静置した。その後、該ウエハを取り出し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、評価用ウエハ(前処理後)を得た。

[0045] (エッチング液組成物へのウエハの浸漬)

上記評価用ウエハ(前処理後)を、表1の組成を有するエッチング液組成物100mL中に浸漬し、60分間 165°C にて攪拌浸漬した。その後ウエハを取り出し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、上記評価用ウエハ(浸漬後)を得た。

[0046] (エッチング液組成物の酸化膜成長の確認)

上記評価用ウエハ(浸漬後)を、FE-SEM(日立ハイテクノロジーズ製、型番：SU8220)で観察し、酸化膜成長の有無を確認した。結果を表2に示す。

[0047] <評価3： SiO_2 膜上の水の接触角>

(ウエハ(浸漬前)の作成)

Si基板上に SiO_2 を製膜した基板を用い、 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさにカットして SiO_2 ウエハ(浸漬前)を得た。

[0048] (エッチング液組成物へのウエハの浸漬)

上記 SiO_2 ウエハ(浸漬前)を、表1の組成を有するエッチング液組成物100mL中に浸漬し、10分間 165°C にて攪拌浸漬した。その後、該ウエハを取り出し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、上記評価用ウエハ(浸漬後)を得た。

[0049] (エッチング液組成物の処理後の SiO_2 膜上の水の接触角測定)

上記 SiO_2 ウエハ(浸漬後)を、個液界面解析装置(協和界面科学製、型番: DropMaster 500)で接触角を測定した。結果を表2に示す。

[0050] [表2]

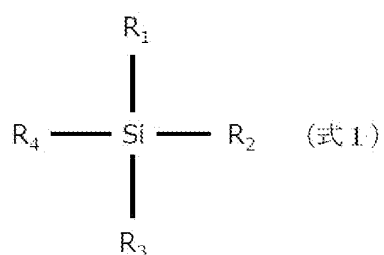
サンプル	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ エッチング選択比	酸化膜成長 の有無	SiO_2 膜上の 水の接触角
比較例1	73	無	5°未満
比較例2	1000以上	有	5°未満
実施例1	184	無	5.5°
実施例2	158	無	8.1°
実施例3	160	無	5.4°
実施例4	244	無	11.5°
実施例5	1000以上	無	5.9°
実施例6	1000以上	無	8.3°
実施例7	1000以上	無	5.2°
実施例8	1000以上	無	36.7°
実施例9	1000以上	無	72.5°
実施例10	1000以上	無	32.0°
実施例11	1000以上	無	15.3°
実施例12	1000以上	無	5.7°
実施例13	1000以上	無	29.1°
実施例14	1000以上	無	38.7°

請求の範囲

[請求項1] リン酸と1種または2種以上のシランカップリング剤と水とを含み、アンモニウムイオンを含まない、3D不揮発性メモリセルを製造するための窒化ケイ素エッチング液組成物。

[請求項2] シランカップリング剤が、式1

[化1]



式中

R^1 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^2 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^3 が、アルキル基またはアルコキシ基であり、

R^4 が、N原子、O原子、S原子、P原子、Cl原子およびF原子からなる群から選択される1または2以上を含む基である、

で表される化合物である、請求項1に記載のエッチング液組成物。

[請求項3] シランカップリング剤が、式1の R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、少なくとも2つがアルコキシ基である請求項2に記載のエッチング液組成物。

[請求項4] シランカップリング剤が、式1の R^4 にアミノ基またはメルカプト基を含む、請求項2または3に記載のエッチング液組成物。

[請求項5] シランカップリング剤が、式1の R^4 にさらにフェニル基またはオクチル基を含む、請求項2～4のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項6] シランカップリング剤が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミ

ノ) プロピルトリエトキシシラン、トリメトキシ [3- (メチルアミノ) プロピル] シラン、 [3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、トリメトキシ [3- (フェニルアミノ) プロピル] シラン、N- [2- (N-ビニルベンジルアミノ) エチル] -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- [8- (トリメトキシシリル) オクチル] エタン-1, 2-ジアミン、N- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] -1-ブタンアミン、 [3- (ジエチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、3- [(1, 3-ジメチルブチリデン)アミノ] プロピルトリエトキシシラン、 (3-メルカプトプロピル) トリメトキシシラン、 (3-メルカプトプロピル) トリエトキシシランおよびN, N-ビス [(ジフェニルホスフィノ) メチル] -3- (トリエトキシシリル) プロピルアミンからなる群から選択される、請求項2~5のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項7] リン酸を60~95重量%、シランカップリング剤を0.01~10重量%含む、請求項1~6のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項8] 1種または2種以上の水溶性極性有機溶媒をさらに含む、請求項1~7のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項9] 水溶性極性有機溶媒が、メタノール、エタノールおよびアセトンからなる群から選択される、請求項8に記載のエッチング液組成物。

[請求項10] 無機ケイ酸塩をさらに含む、請求項1~9のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。

[請求項11] 無機ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムである、請求項10に記載のエッチング液組成物。

[請求項12] 3D不揮発性メモリセルを製造する方法であって、
請求項1~11のいずれか一項に記載のエッチング液組成物を用いて、窒化ケイ素をエッチングすることを含む、前記方法。

[請求項13] 請求項1~11のいずれか一項に記載のエッチング液組成物を用い

て、窒化ケイ素をエッチングすることにより得られる、3D不揮発性メモリセル。