

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。

[0004] 特開2016-29717号公報（特許文献1）には、第1無機酸と、第2無機酸とシラン化合物とを反応させて製造された少なくとも1つのシラン無機酸塩と、溶媒とを含むエッチング用組成物が提案されている。

特開2018-85513号公報（特許文献2）には、無機酸と、シロキサン化合物と、アンモニウム系化合物と、溶媒とを含むエッチング組成物が提案されている。

特開2020-96162号公報（特許文献3）には、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が提案されている。

[0005] また、S i O₂膜及びS i N膜のうち、S i N膜を選択的に除去する方法として、例えば、国際公開第2021/242755号（特許文献4）には、セリアコート無機酸化物粒子と、エチレンオキシ基（EO）及びプロピレンオキシ基（PO）の少なくとも1種の基及び置換エチレンジアミン基を有するシリコーン含有化合物と、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する非イオ

ン性有機分子と、溶媒と、を含む研磨液組成物が提案されている。

発明の概要

[0006] 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、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物と、リン酸と、水とを含有する、エッチング液に関する。

[0007] 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。

[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み、前記基板は、半導体に使用するための基板である、半導体基板の製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0009] 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。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（Si(OH)₄）とリン酸アンモニウム（(NH₄)₃PO₄）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（SiO₂）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。特に、エッチング工程中に生成されるシリカの濃度が高くても（例えば、200 ppm）、SiO₂膜上に析出、付着するのを抑制可能なエッチング液が求められている。

[0010] そこで、本開示は、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。

[0011] 本開示によれば、一態様において、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可能なエッチング液を提供できる。

[0012] 本開示は、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、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物と、リン酸と、水とを含有する、エッチング液（以下、「本開示のエッチング液」ともいう）に関する。

本開示のエッチング液によれば、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。

[0013] 本開示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。

本開示では、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物、例えば、式（ⅠⅠ）で表されるシロキサン化合物がエッチング工程中に生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ やシリカもしくは SiO_2 膜表面に吸着する。また、 SiO_2 膜表面に吸着した場合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は SiO_2 膜表面に吸着した前記シロキサン化合物との反応によりシリカの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。

[0014] 本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物、リン酸、水、並びに必要に応じて任意成分を配合することにより調製できる。すなわち、本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物と、リン酸と、水とを配合してなる。

本開示において、「配合してなる」とは、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物、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。また、本開示において、エッチ

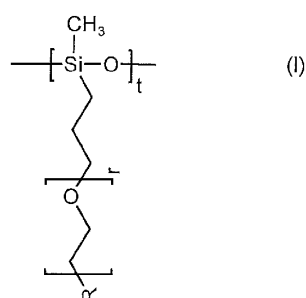
ング液における各成分の配合量は、エッチング液中の含有量として読み替えることができる。

[0015] [アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物]

本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物を含有する。本開示のエッチング液には、一又は複数の実施形態において、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物が配合されている。アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルキレンオキシ基としては、例えば、エチレンオキシ基（EO）及びプロピレンオキシ基（PO）から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、EOが好ましい。

[0016] 本開示におけるアルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物は、シリカの SiO_2 膜への析出、付着抑制の観点から、下記式（I）で表される構造を有するシロキサン化合物であることが好ましく、下記式（II）で表されるシロキサン化合物であることがより好ましい。

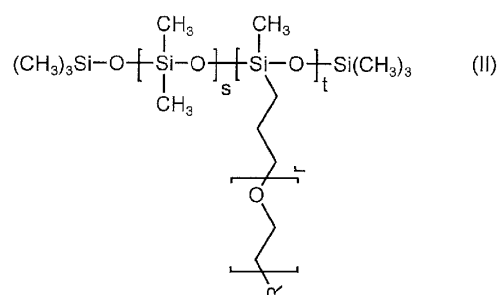
[0017] [化1]



前記式（I）中、Rは、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、又はアニオン性基である。tは1以上50以下であり、rは1以上30以下である。

[0018]

[化2]



観点から、1以上25以下が好ましく、3以上20以下がより好ましい。

[0020] 前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物のHLBは、シリカのSiO₂膜への析出、付着抑制の観点から、4以上が好ましく、5以上がより好ましく、10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。

[0021] 前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物としては、例えば、PEG－7ジメチコンリン酸（HLB：14.6）、PEG－3ジメチコン（HLB：4.5）、PEG－10ジメチコン（HLB：4.5又は14）、及びトリシロキサンエトキシレート（HLB：5.4）から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0022] 本開示のエッチング液における前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物の配合量は、シリカのSiO₂膜への析出、付着抑制の観点から、0.03質量%以上が好ましく、0.04質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、0.2質量%以下が好ましく、0.15質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。同様の観点から、本開示のエッチング液における前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物の配合量は、0.03質量%以上0.2質量%以下が好ましく、0.04質量%以上0.15質量%以下がより好ましく、0.05質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物が2種以上の組合せの場合、前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物の配合量はそれらの合計配合量をいう。

本開示のエッチング液における前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物の配合量は、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（SiN/SiO₂選択速度比）を向上する観点

から、0.01質量%以上が好ましく、0.02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、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.08質量%以下が更に好ましく、0.05質量%以下が更に好ましい。同様の観点から、本開示のエッチング液における前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物の配合量は、0.01質量%以上0.2質量%以下が好ましく、0.02質量%以上0.1質量%以下がより好ましく、0.03質量%以上0.08質量%以下が更に好ましく、0.03質量%以上0.05質量%以下が更に好ましい。

[0023] [リン酸]

本開示のエッチング液におけるリン酸の配合量は、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（以下、「 SiN/SiO_2 選択速度比」ともいう）を向上する観点から、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。同様の観点から、本開示のエッチング液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。

[0024] [水]

本開示のエッチング液に含まれる水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等が挙げられる。本開示のエッチング液における水の配合量は、2質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、7質量%以上が更に好ましく、そして、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

[0025] [高温安定化剤]

本開示のエッチング液は、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含有する又は配合してなるものであってもよい。高温安定化剤としては、スルホン酸化合物、マレイン酸及びシュウ酸から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。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、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

[0026] [有機ホスホン酸化合物]

本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、 SiN/SiO_2 選択速度比を向上する観点、及び／又は、シリカの SiO_2 膜への析出、付着をさらに抑制する観点から、有機ホスホン酸化合物をさらに含有する又は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、 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、例えば、ポリビニルホスホン酸（PVPA）等のリン酸系ポリマー、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。

[0027] [ノニオン性界面活性剤]

本開示のエッチング液は、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、付着をさらに抑制する観点から、ノニオン性界面活性剤をさらに含有する又は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、例えば、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。

[0028] [その他の成分]

本開示のエッチング液は、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含有する又は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。

[0029] [エッチング液の製造方法]

本開示は、一態様において、上記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物、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、「本開示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「配合する」とは、上記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物、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。

[0030] 本開示のエッチング液のpHは、 SiN/SiO_2 選択速度比を向上する観点から、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以下が更に好ましい。同様の観点から、本開示のエッチング液の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、使用時のエッチング液の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。

[0031] 本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、エッチング温度が110℃以上250℃以下であるエッチングに使用するためのものである。

[0032] 本開示のエッチング液は、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で好ましい。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。

[0033] [キット]

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

本開示のキットとしては、例えば、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物を含む溶液（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。

本開示のキットによれば、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、付着を抑制可能なエッチング液が得られうる。

[0034] [被処理基板]

本開示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。シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板は、一又は複数の実施形態において、複数のシリコン窒化膜と複数のシリコン酸化膜とが交互に積層された3次元構造を有する基板であってもよい。基板としては、例えば、半導体に使用するための基板、フラットパネルディスプレイに使用するための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。

本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、3次元NAND型フラッシュメモリ等の3次元半導体装置の製造に好適に使用できる。例

えば、本開示のエッチング液は、一又は複数の実施形態において、複数のシリコン窒化膜と複数のシリコン酸化膜とが交互に積層された3次元構造を有する基板のエッチングに使用することができる。

[0035] [エッチング方法]

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（以下、「エッチング工程」ともいう）を含む、エッチング方法（以下、「本開示のエッチング方法」ともいう）に関する。

本開示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。前記エッチング工程におけるエッチングの方法及び条件は、後述する本開示の半導体基板の製造方法におけるエッチング工程と同じようにすることができる。

[0036] [半導体基板の製造方法]

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（エッチング工程）を含み、前記基板は、半導体に使用するための基板である、半導体基板の製造方法（以下、「本開示の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。

本開示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、付着を抑制可能であるため、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。

[0037] 前記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。

[0038] 前記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℃以下が更に好ましく、180℃以下が更に好ましい。同様の観点から、エッチング液のエッチング温度は、110℃以上250℃以下が好ましく、120℃以上230℃以下がより好ましく、140℃以上200℃以下が更に好ましく、150℃以上180℃以下が更に好ましい。

[0039] 前記エッチング工程において、エッチング時間は、例えば、好ましくは30分以上、より好ましくは60分以上であり、そして、好ましくは270分以下、より好ましくは180分以下に設定できる。

[0040] 前記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 Å/分以上が好ましく、50 Å/分以上がより好ましく、60 Å/分以上が更に好ましい。

[0041] 前記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 Å/分以下が好ましく、0.5 Å/分以下がより好ましく、0.3 Å/分以下が更に好ましい。

[0042] 前記エッチング工程において、SiN/SiO₂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。

実施例

[0043] 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。

[0044] 1. エッチング液の調製（実施例1～7及び比較例1～4）

表1に示す式(Ⅰ)で表されるシロキサン化合物又は添加剤とリン酸水溶液と必要に応じて水を配合して実施例1～7及び比較例1～4のエッチング液(pH0.45)を得た。各エッチング液におけるシロキサン化合物又は添加剤、リン酸及び水の配合量(質量%、有効分)を表1に示した。

[0045] エッチング液の調製には、下記成分を用いた。

(式(Ⅰ)で表されるシロキサン化合物)

PEG-7ジメチコンリン酸[フェニックス・ケミカル社製の“PS-100”、HLB:14.6]

PEG-3ジメチコン[信越化学工業社製の“KF-6015”、HLB:4.5]

PEG-10ジメチコン[信越化学工業社製の“KF-6017”、HLB:4.5]

PEG-10ジメチコン[信越化学工業社製の“KF-6043”、HLB:14]

トリシロキサンエトキシレート[バイオメディカルサイエンス社製の“SILWET L-77”、HLB:5.4]

(添加剤)

PVPA (ポリビニルホスホン酸) [丸善石油化学(株)]

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]

ジメチルジメトキシシラン[東京化成工業(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]

[0046] 2. 各パラメータの測定方法

[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。

[0047] [式(11)]で表されるシロキサン化合物のr、s、tの算出方法]

¹H-NMR(核磁気共鳴装置)にて変性率とEO付加モル数rを算出し、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により平均分子量を測定し、それらの値からs、tを算出した。

<¹H-NMRの条件>

装置: JNM-ESCA400(日本電子社製)

積算回数: 8回

緩和待ち時間: 30s

パルス角：45°

<SECの条件>

カラム：K-806L+K-806L（昭和電工社製）

溶離液：1mmol/LファーマミンDM20/CHCl₃

流量：1.0mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI

注入量：100μL

分子量標準：ポリスチレン

[0048] 3. 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1～7及び比較例1～4）にコロイダルシリカ（PL-1、扶桑化学工業社製）をSi濃度200ppmとなるように添加し、予めシリコン窒化膜（SiN膜）の厚みを測定した1cm×1cmのシリコン窒化膜ウエハを浸漬させ、160℃～170℃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1.5cm×1cm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に示した。また、シリコン酸化膜のエッチング速度の値から、シリカのシリコン酸化膜への析出、付着の抑制効果を評価でき、シリコン酸化膜のエッチング速度の値がマイナスの場合は、シリカがシリコン酸化膜に析出、付着していると判断でき、前記数値が0Å/minに近いほど、シリカのシリコン酸化膜への析

出、抑制効果が高いと判断できる。

シリコン窒化膜（SiN膜）のエッチング速度（Å/min）＝シリコン窒化膜エッチング量（Å）／90（min）

シリコン酸化膜（SiO₂膜）のエッチング速度（Å/min）＝シリコン酸化膜エッチング量（Å）／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

[0049]

[表1]

表1	配合										エッチング速度		選択速度比 (SiN/SiO2)						
	リン酸 配合量 (質量%)	水 配合量 (質量%)	種類	t	s	t/(s+t)*100	HLB値	配合量 (質量%)	式 (II) で表されるシロキサン化合物又は添加物										
									SiN膜 Å/min	SiO2膜 Å/min									
実施例 1	83	16.95	PEG-7ジメチコンリン酸 (R=リン酸基、r =7)	1	1	50	14.6	0.05			65	0.04	1625						
実施例 2	83	16.95	PEG-7ジメチコンリン酸 (R=リン酸基、r =7)	1	1	50	14.6	0.03			65	0.05	1300						
実施例 3	83	16.95	PEG-7ジメチコンリン酸 (R=リン酸基、r =7)	1	1	50	14.6	0.1			65	0.06	1083						
実施例 4	83	16.95	PEG-3ジメチコン (R=メチル基、r =3)	4	50	7	4.5	0.05			65	0.10	650						
実施例 5	83	16.95	PEG-10ジメチコン (R=メチル基、r =11)	5	117	4	4.5	0.05			65	0.09	722						
実施例 6	83	16.95	PEG-10ジメチコン (R=メチル基、r =16)	15	44	25	14	0.05			65	0.05	1300						
実施例 7	83	16.95	トリシロキリンエトキシレート (R=メトキシ基、r =1)	1	0	100	5.4	0.05			65	0.07	929						
比較例1	83	17	-				-	-			65	-8.94	-7						
比較例2	83	16.95	PVPA					0.05			64	-6.50	-10						
比較例3	83	16	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					1			65	-3.87	-17						
比較例4	83	16	ジメチルジメトキシシラン					1			64	-0.67	-96						

[0050] 表 1 に示されるように、式 (11) で表されるシロキサン化合物を含む実施例 1 ～ 7 のエッチング液は、式 (11) で表されるシロキサン化合物を含まない比較例 1 ～ 4 に比べて、シリカの SiO_2 膜への析出、付着が抑制されており、さらに、 SiN/SiO_2 選択速度比が向上していた。

産業上の利用可能性

[0051] 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。

請求の範囲

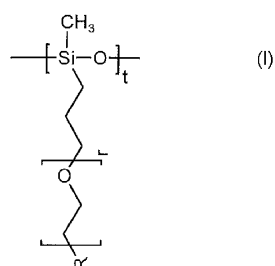
〔請求項1〕 シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜を有する基板からシリコン窒化膜を除去する工程用のエッチング液であって、

アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物と、リン酸と、水とを含有する、エッチング液。

〔請求項2〕 前記エッチング液は、アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物と、リン酸と、水とを配合してなる、請求項1に記載のエッチング液。

〔請求項3〕 前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物は、下記式（Ⅰ）で表される構造を有するシロキサン化合物である、請求項1又は2に記載のエッチング液。

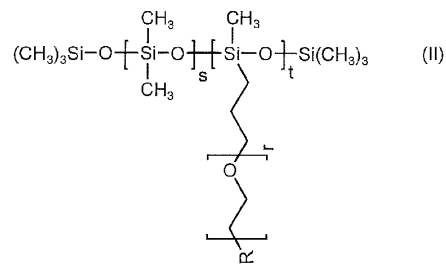
〔化1〕



前記式（Ⅰ）中、Rは、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、又はアニオン性基である。tは1以上50以下であり、rは1以上30以下である。

〔請求項4〕 前記アルキレンオキシ基を有する化合物で修飾されたシロキサン化合物は、下記式（ⅠⅠ）で表されるシロキサン化合物である、請求項1から3のいずれかに記載のエッチング液。

[化2]



前記式（ⅠⅠ）中、Rは、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、又はアニオン性基である。t / (s + t) × 100が4以上であり、rは1以上30以下である。

[請求項5] 前記式（Ⅰ）及び式（ⅠⅠ）中のRは、メチル基、メトキシ基又はリン酸基である、請求項3又は4に記載のエッチング液。

[請求項6] 前記式（Ⅰ）及び式（ⅠⅠ）中のRは、リン酸基である、請求項3又は4に記載のエッチング液。

[請求項7] 前記エッチング液のpHは2以下である、請求項1から6のいずれかに記載のエッチング液。

[請求項8] エッチング温度が110℃以上250℃以下であるエッチングに使用するための、請求項1から7のいずれかに記載のエッチング液。

[請求項9] 請求項1から8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。

[請求項10] 請求項1から8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み、

前記基板は、半導体に使用するための基板である、半導体基板の製造方法。