

明 細 書

発明の名称： エッチング液の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体のエッチングに使用する又は使用した無機酸ベースのエッチング液を拡散透析法により再生するエッチング液の再生方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体回路の高集積化・高容量化に伴い、より高精細なエッチング技術が求められている。特に、酸化ケイ素膜とともに犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体（例えば、2DNAND、3DNAND、CMOS、DRAM、3DRAM、ロジックIC等）の製造においては、窒化ケイ素膜のみを精密に除去することが求められる。そこで、エッチング液においては、高度なエッチング選択性を実現するため、酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤が配合されている。

[0003] 例えば、特許文献1に記載されているエッチング液は、3次元半導体の製造過程で用いられるものであり、シリカ及びアルカリを含む溶液と、リン酸と、水とを配合した組成物である。特許文献1によれば、このようなエッチング液を用いることで、酸化ケイ素膜のエッチングが抑制され、窒化ケイ素膜のエッチング選択性が向上するとされている（特許文献1の明細書第0013段落を参照）。

[0004] ところで、エッチング液は、廃棄する際に処理コストが嵩むことから、再利用することが望まれている。ところが、半導体のエッチング処理に使用されたエッチング液（疲労液）は、半導体に由来するSi化合物を多く含むため、使用済みのエッチング液を再利用するにはエッチング液からSi化合物を取り除く必要がある。

[0005] エッチング液に含まれるSi化合物を除去する方法としては、例えば、特許文献2に記載されているフィルターによる除去方法がある。特許文献2によれば、フィルターとしてSi化合物の除去速度が高い濾材を使用すること

で、工業的プロセスに適したエッチング液の再生を行うことができるとされている（特許文献2の明細書第0018段落を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2020-96160号公報

特許文献2：特許第4944558号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、特許文献1のエッチング液には、元々添加物としてシリカ（ケイ酸）が含まれているため、窒化ケイ素のエッチング処理を行うと液中のケイ酸濃度がさらに高まることとなり、その結果、液中にシリカが微細な結晶となって析出し易くなる。このため、特許文献1のエッチング液を再生するにあたり、特許文献2のようなフィルターを使用すると、短時間でフィルターが目詰まりを起こす虞がある。

[0008] また、近年使用されるエッチング液には、ユーザーからの高機能化の要請を受け、エッチング液に溶解しているSi化合物がシリカとして半導体基板上に析出することが抑制されるように設計されているものがある。なお、このようなシリカの析出が抑制されたエッチング液を従来のエッチング液と区別するため、本明細書では「高機能エッチング液」と称する。高機能エッチング液は、シリカの析出を抑制する析出抑制剤が配合されているため、Si化合物は液中に溶解した状態で存在している。このため、高機能エッチング液を再生するにあたっては、特許文献2のようなフィルターによる除去方法では、そもそも液中のSi化合物を除去することはできない。

[0009] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、半導体のエッチング処理に使用したエッチング液（疲労液）を再生するにあたり、従来のエッチング液だけでなく、エッチング液にシリカの析出抑制剤が配合された高機能エッチング液についても再生が可能なエッチング液の再生方法を提供する

ことを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するための本発明に係るエッチング液の再生方法の特徴構成は、

半導体のエッチングに使用する又は使用した無機酸ベースのエッチング液を拡散透析法により再生するエッチング液の再生方法であって、

透析助剤を含むエッチング液を、陰イオン交換膜を介して水と接触させることにより、当該エッチング液に含まれる無機酸を水に抽出する抽出工程を包含することにある。

[0011] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、半導体のエッチングに使用する又は使用した無機酸ベースのエッチング液を再生するにあたり、従来行われていたフィルターによる濾過ではなく、陰イオン交換膜を使用した拡散透析法を採用している。拡散透析法は、エッチング液を、陰イオン交換膜を介して水と接触させることにより、当該エッチング液に含まれる無機酸を水に抽出する方法である。ここで、エッチング液には透析助剤が含まれているため、拡散透析の最中に目詰まりを起こすことなく無機酸を回収することができる。したがって、従来のエッチング液だけでなく、エッチング液にシリカの析出を抑制する析出抑制剤が配合された高機能エッチング液についても再生が可能となる。

[0012] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、

前記抽出工程の前に、エッチング液に透析助剤を添加して前記透析助剤を含むエッチング液とする添加工程を包含することが好ましい。

[0013] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、拡散透析法によってエッチング液の再生を行うにあたり、抽出工程の前に、エッチング液（使用済の液）に透析助剤が添加される（添加工程）。これにより、陰イオン交換膜の透析性が十分に維持され、エッチング液に含まれる無機酸を効率的に水に抽出することができる。その結果、使用後のエッチング液（疲労液）を再びエッチング液として再生できることは勿論、エッチング液以外の各種用途にも利用

可能な状態に再生することができる。

- [0014] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記半導体をエッチングする前に、エッチング液に透析助剤の全部又は一部を添加して前記透析助剤を含むエッチング液とする準備工程を包含することが好ましい。
- [0015] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、拡散透析法によってエッチング液の再生を行うにあたり、半導体をエッチングする前に、エッチング液（未使用の液）に透析助剤の全部又は一部が添加される（準備工程）。これにより、陰イオン交換膜の透析性が十分に維持され、エッチング液に含まれる無機酸を効率的に水に抽出することができる。その結果、使用後のエッチング液（疲労液）を再びエッチング液として再生できることは勿論、エッチング液以外の各種用途にも利用可能な状態に再生することができる。なお、エッチング液（未使用の液）に透析助剤の一部が添加される場合、透析助剤の残部を抽出工程の前にエッチング液（使用済の液）に添加することができる。
- [0016] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記透析助剤は、ヘテロ原子含有化合物であることが好ましい。
- [0017] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、透析助剤としてヘテロ原子含有化合物を用いることにより、透析効率が向上し、その結果、エッチング液に含まれる無機酸を効率的に水に抽出することができる。
- [0018] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記ヘテロ原子含有化合物は、S i 原子含有化合物、N原子含有化合物、及び／又はP原子含有化合物であることが好ましい。
- [0019] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、透析助剤としてS i 原子含有化合物、N原子含有化合物、及び／又はP原子含有化合物を用いることにより、透析効率がより向上し、その結果、エッチング液に含まれる無機酸をより効率的に水に抽出することができる。
- [0020] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、

前記S i 原子含有化合物は、分子構造内に3個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物、並びに／或いは分子構造内に4個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物、並びに／或いはハロゲン原子を含有するシラン化合物であることが好ましい。

[0021] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、透析助剤として上掲のシラン化合物を用いることにより、特に優れた透析効率を実現することができる。

[0022] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記N原子含有化合物は、ヒドラジド類、及び／又はアンモニウム化合物であることが好ましい。

[0023] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、透析助剤としてヒドラジド類、及び／又はアンモニウム化合物を用いることにより、特に優れた透析効率を実現することができる。

[0024] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記P原子含有化合物は、ホスホン酸化合物であることが好ましい。

[0025] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、透析助剤としてホスホン酸化合物を用いることにより、特に優れた透析効率を実現することができる。

[0026] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記無機酸は、リン酸であることが好ましい。

[0027] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、無機酸としてリン酸をベースとした半導体のエッチング液の再生に適したものとなる。

[0028] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記エッチング液は、前記半導体由来のS i を所定濃度以上の濃度で含有することが好ましい。

[0029] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、半導体由来のS i を所定濃度以上の濃度で含有するエッチング液であれば再生を行い得るため、有用である。

[0030] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、

前記エッチング液は、前記半導体のエッチングに使用した疲労液であることが好ましい。

[0031] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、特に半導体のエッチングに使用した疲労液に対して行われることで、再生を行うメリットが大きいものとなる。

[0032] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記抽出工程は、陰イオン交換膜を介した前記エッチング液と前記水との向流接触により行われることが好ましい。

[0033] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、向流接触を行うことにより、エッチング液に含まれる無機酸を水に効率よく抽出することができる。

[0034] 本発明に係るエッチング液の再生方法において、
前記半導体は、犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体であることが好ましい。

[0035] 本構成のエッチング液の再生方法によれば、窒化ケイ素由来のSi濃度が高いエッチング液（疲労液）の再生に適したものとなる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]図1は、エッチング液を再生するための再生装置の概略構成図である。

[図2]図2は、本発明に係るエッチング液の再生方法を表すフローチャートである。

[図3]図3は、実施例1～6及び比較例1のエッチング液から回収したリン酸の回収率のグラフである。

[図4]図4は、実施例7及び比較例2によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[図5]図5は、実施例8及び比較例3によるエッチング試験（透析助剤あり）の結果のグラフである。

[図6]図6は、実施例9によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[図7]図7は、実施例10によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグ

ラフである。

[図8]図8は、実施例11によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[図9]図9は、実施例12によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[図10]図10は、実施例13によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[図11]図11は、実施例14によるエッチング試験（透析助剤あり）、及び比較例4によるエッチング試験の結果のグラフである。

[図12]図12は、実施例15によるエッチング試験（透析助剤あり）、及び比較例5によるエッチング試験の結果のグラフである。

[図13]図13は、実施例16によるエッチング試験（透析助剤あり）、及び比較例6によるエッチング試験の結果のグラフである。

[図14]図14は、実施例17によるエッチング試験（透析助剤あり）、及び比較例7によるエッチング試験の結果のグラフである。

[図15]図15は、実施例18によるエッチング試験（透析助剤あり）、及び比較例8によるエッチング試験の結果のグラフである。

発明を実施するための形態

[0037] 本発明に係るエッチング液の再生方法に関する実施形態について説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されることは意図しない。

[0038] [エッチング液]

本発明に係るエッチング液の再生方法において、再生対象となるエッチング液は、半導体のエッチングに使用する又は使用したエッチング液である。ここで、半導体のエッチングに使用するエッチング液とは、未使用のものではないがまだ使用可能な状態にあるエッチング液が挙げられる。半導体のエッチングに使用したエッチング液とは、十分に使用し尽されたエッチング液（いわゆる疲労液）が挙げられる。本発明に係るエッチング液の再生方法は、従来のエッチング液のみならず、シリカの析出を抑制する高機能化された

エッチング液（高機能エッチング液）の再生にも対応するものである。

[0039] 本発明に係るエッチング液の再生方法に供されるエッチング液（処理液）は、無機酸をベースとし、透析助剤を含む。透析助剤は、陰イオン交換膜によるエッチング液の拡散透析を行う際に透析効率を向上させるように、或いは透析抵抗の増加を抑制するように機能する。以下、エッチング液に含まれる無機酸及び透析助剤について説明する。

[0040] <無機酸>

無機酸としては、リン酸、硫酸、硝酸、塩酸、及びこれらの無機酸の混酸等が挙げられる。これら無機酸のうち、リン酸が好ましい。リン酸は、希釈して使用する場合は水溶液の形態とされ、その濃度は50～100重量%（wt%）が好ましく、70～95重量%がより好ましく、85～95重量%がさらに好ましい。なお、リン酸は、エッチング液の使用時に上記の濃度に調整されていればよく、例えば、低濃度のリン酸水溶液を含む原液を使用時又は使用前に濃縮したり、濃度が100重量%を超えるリン酸（強リン酸）を含む原液を使用時又は使用前に水で希釈したり、或いは無水リン酸（ P_2O_5 ）を使用時又は使用前に水に溶解させることで、上記の適切な濃度に調整することができる。

[0041] <透析助剤>

透析助剤としては、ヘテロ原子含有化合物が挙げられる。ヘテロ原子含有化合物としては、Si原子含有化合物、N原子含有化合物、及び／又はP原子含有化合物が挙げられる。なお、Si原子含有化合物は、酸化ケイ素のエッチングを抑制するエッチング抑制剤としても機能し得るものであり、N原子含有化合物、及びP原子含有化合物は、酸化ケイ素の表面にシリカが析出することを抑制する析出抑制剤としても機能し得るものである。

[0042] [Si原子含有化合物]

Si原子含有化合物としては、主に、分子構造内に3個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物（これを「第一のシラン化合物」と称する。）、並びに／或いは分子構造内

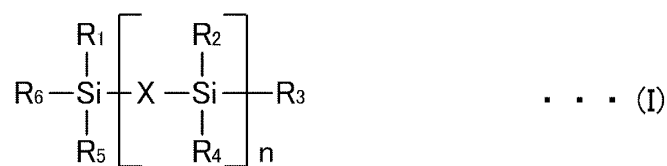
に4個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物（これを「第二のシラン化合物」と称する。）が挙げられる。第一のシラン化合物及び第二のシラン化合物において、水酸基を有するものについては、液中で最終的に水酸基を有するように変化できるシラン化合物であればよい。エッチング液中のSi原子含有化合物の含有量は、第一のシラン化合物については、0.5～20重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましく、1～6重量%がさらに好ましい。第二のシラン化合物については、0.01～5重量%が好ましく、0.01～1重量%がより好ましく、0.09～0.6重量%がさらに好ましい。以下、Si原子含有化合物について例示する。

[0043] 第一のシラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-4-アミノブチルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-5-アミノペンチルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-6-アミノヘキシルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-ア

ミノプロピルトリメトキシシラン、並びに上記の各アミノシランの塩酸塩、トリスー（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、及び3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、並びに上記の各アルコキシシランの加水分解物等が挙げられる。これらの第一のシラン化合物のうち、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、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びにこれらのアルコキシシランの加水分解物が好ましい。上記の第一のシラン化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0044] 第二のシラン化合物は、一般に、以下の式（I）に示す化学構造を有する。

[0045] [化1]

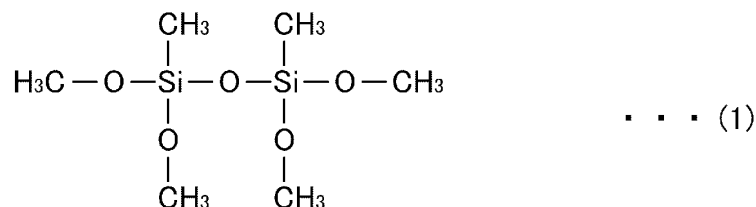


ここで、式（I）中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は置換基であり、これら置換基のうち少なくとも4個がアルコキシ基、水酸基、及び塩素からなる群から選択される少なくとも一種の特定の置換基であり、当該特定の置換基以外の置換基は、アルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、エチレンジアミン基、並びにこれらの置換基の誘導体又は複合基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基である。式（I）中のXは、「O」（酸素原子）又は「-」（単結合）である。式（I）中のnは、0～3の整数である。このように、第二のシラン化合物は、アルコキシ基を有する化合物（シロキサン化合物又はジシラン化合物、以下同様）、及び水酸基を有する化合物の他、塩素を有する化合物を用いることもできる。なお、アルコキシ基を有する化合物、及び塩素を有する化合物は、加水分解されることで最終的に

水酸基を有する化合物となる。

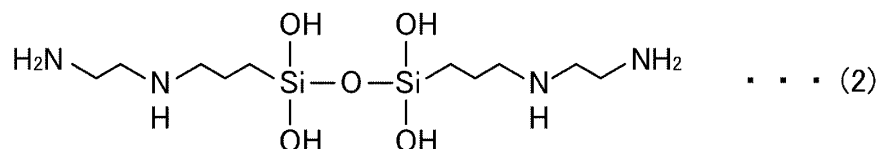
[0046] 第二のシラン化合物の具体例としては、以下の化学構造式（１）：

[0047] [化2]



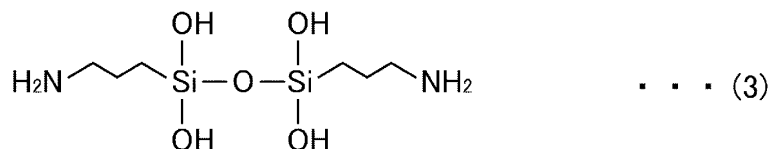
に示す 1, 3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、以下の化学構造式（２）：

[0048] [化3]



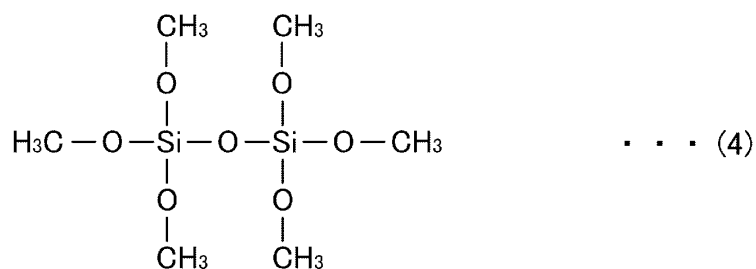
に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（３）：

[0049] [化4]



に示すシロキサン化合物、以下の化学構造式（４）：

[0050] [化5]



に示すヘキサメトキシジシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサブトキシジシラン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキ

サエトキシジシロキサン、ヘキサブトキシジシロキサン、1, 3-ジメチルテトラエトキシジシロキサン、1, 3-ジメチルテトラブトキシジシロキサン、1, 3-ジエチルテトラメトキシジシロキサン、1, 3-ジエチルテトラエトキシジシロキサン、1, 3-ジエチルテトラブトキシジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメトキシジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラブトキシジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメトキシジシロキサン、四塩化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、ヘキサクロロジシロキサン、1, 3-ジメチルテトラクロロジシロキサン、1, 3-ジエチルテトラクロロジシロキサン、及び1, 3-ジブチルテトラクロロジシロキサン等が挙げられる。ちなみに市販されているシロキサン化合物としては、信越化学工業株式会社製のシランカップリング剤「X-12-1098」、「X-12-1135」、「KB P-64」、及び「KB P-90」等がある。上記の第二のシラン化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0051] Si原子含有化合物には、上記の第一のシラン化合物、及び第二のシラン化合物の他に、ハロゲン原子を含有するシラン化合物を含めることも可能である。ハロゲン原子を含有するシラン化合物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸又はその塩等が挙げられる。

[0052] [N原子含有化合物]

N原子含有化合物としては、ヒドラジン化合物、ピラゾール類、トリアゾール類、ヒドラジド類、アンモニウム化合物、イミダゾール骨格を有する化合物、ピロリジン骨格を有する化合物、ピペリジン骨格を有する化合物、モルホリン骨格を有する化合物、ピリジン骨格を有する化合物、第4級アンモニウム骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、プリン骨格を有する化合物、及び尿素の骨格を有する化合物等が挙げられ、ヒドラジド類、及びアンモニウム化合物が好ましく使用される。上記の化合物及び類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。異なる二種以上のN原子含有化合物を用いると、エッチング処理における性能面だけ

でなく、液の長寿命化やコスト低減等の点においても、非常に有用なものとなり得る。エッチング液中のN原子含有化合物の含有量は、0.1～1重量%が好ましく、0.3～0.4重量%がより好ましい。以下、N原子含有化合物について例示する。

[0053] [ヒドラジン化合物]

ヒドラジン化合物としては、ヒドラジン、ブチルヒドラジン、イソプロピルヒドラジン、ベンジルヒドラジン、N,N-ジメチルヒドラジン、1,2-ジアセチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、N,N-ジカルバモイルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、モノ塩酸ヒドラジン、ジ塩酸ヒドラジン、ブチルヒドラジン塩酸塩、炭酸ヒドラジン、及びモノ臭化水素酸ヒドラジン等が挙げられる。上記のヒドラジン化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0054] [ピラゾール類]

ピラゾール類としては、3,5-ジメチルピラゾール、及び3-メチル-5-ピラゾン等が挙げられる。上記のピラゾール類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0055] [トリアゾール類]

トリアゾール類としては、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、及び3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール等が挙げられる。上記のトリアゾール類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0056] [ヒドラジド類]

ヒドラジド類としては、プロピオン酸ヒドラジド、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、ベンズヒドラジド、カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク

酸ジヒドラジド、コハク酸2, 2ジメチルヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリヒドラジド、ニトリロ三酢酸トリヒドラジド、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、及び1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等が挙げられる。これらのヒドラジド類のうち、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アセトヒドラジドクロリド、コハク酸2, 2ジメチルヒドラジド、及びアゼライン酸ジヒドラジドが好ましい。上記のヒドラジド類は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0057] [アンモニウム化合物]

アンモニウム化合物としては、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、及び塩化アンモニウム等が挙げられ、リン酸アンモニウムが好ましい。上記のアンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0058] [イミダゾール骨格を有する化合物]

イミダゾール骨格を有する化合物としては、イミダゾール、イミダゾールカルボン酸、イミド尿素、ジアゾリジニル尿素、3-(2-オキソイミダゾリジン-1-イル)安息香酸、及びイミダゾール塩酸塩等の化合物、並びに1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジメチルイミダゾリウムメチル硫酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩、1-エチル-3-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1, 3-ジメチルイミダゾリ

ウムジメチルリン酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸、及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムリン酸等のイミダゾリウム塩類等が挙げられる。上記のイミダゾール骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0059] [ピロリジン骨格を有する化合物]

ピロリジン骨格を有する化合物としては、ピロリジン、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、ピログルタミン酸、及びピラセタム等の化合物、並びに1-エチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、1-エチル-1-メチルピロリジニウム酢酸塩、1-エチル-1-メチルピロリジニウムテトラフルオロホウ酸、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムテトラフルオロホウ酸、1-エチル-1-メチルピロリジニウムヘキサフルオロリン酸、及び1-ブチル-1-メチルピロリジニウムヘキサフルオロリン酸等のピロリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピロリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0060] [ピペリジン骨格を有する化合物]

ピペリジン骨格を有する化合物としては、ピペリジン、ピペリジン-4-カルボン酸エチル、ピペリジン-2-イル酢酸、及びピペリジン-4-カルボン酸メチルアミド等の化合物、並びに（ピペリジニウム-1-イルメチル）トリフルオロボラート、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムブロマイド、及び1-ブチル-1-メチルピペリジニウムビスイミド等のピペリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピペリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0061] [モルホリン骨格を有する化合物]

モルホリン骨格を有する化合物としては、モルホリン、モルホリン-2-イルメタノール、モルホリン-3-オン、モルホリン-4-カルボチオ酸アミド、モルホリン-4-イル酢酸、及びモルホリン-4-イル酢酸エチル等の化合物、並びに4-エチル-4-メチルモルホリニウムブロマイド、及び

4-（2-エトキシエチル）-4-メチルモルホリニウムビスイミド等のモルホニウム塩類等が挙げられる。上記のモルホリン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0062] [ピリジン骨格を有する化合物]

ピリジン骨格を有する化合物としては、ピリジン、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン、ビピリジン、2，6-ルチジン、及びp-トルエンスルホン酸ピリジニウム等の化合物、並びに1-ブチル-3-メチルピリジニウムクロライド、1-ブチルピリジニウムテトラフルオロホウ酸、及び1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロリン酸等のピリジニウム塩類等が挙げられる。上記のピリジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0063] [第4級アンモニウム骨格を有する化合物]

第4級アンモニウム骨格を有する化合物としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸、及び酢酸コリン等が挙げられる。上記の第4級アンモニウム骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0064] [ピリミジン骨格を有する化合物]

ピリミジン骨格を有する化合物としては、チミン、シトシン、ウラシル、並びに上記の各化合物のヌクレオシド類、リボヌクレオシド類、及びデオキシリボヌクレオシド類等が挙げられる。上記のピリミジン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0065] [プリン骨格を有する化合物]

プリン骨格を有する化合物としては、プリン、アデニン、グアニン、尿酸、カフェイン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオフィリン、テオブロミン

、イソグアニン、並びに上記の各化合物のヌクレオシド類、リボヌクレオシド類、及びデオキシリボヌクレオシド類等が挙げられる。上記のプリン骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0066] [尿素の骨格を有する化合物]

尿素の骨格を有する化合物としては、尿素、ヒドロキシ尿素、N，N－ジエチルチオ尿素、N，N－ジブチルチオ尿素、ビウレア、ビウレット、N－アミノチオ尿素等が挙げられる。上記の尿素の骨格を有する化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0067] [P原子含有化合物]

P原子含有化合物としては、ホスホン酸化合物が挙げられる。ホスホン酸化合物としては、ホスホン酸、ホスホン酸ジフェニル、ホスホン酸ブチル、ホスホン酸ジペンチル、亜リン酸、次亜リン酸、及びリン酸アンモニウム等の化合物、並びにテトラブチルホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、テトラブチルホスホニウムビスイミド、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩類等が挙げられる。なお、リン酸アンモニウム化合物は、P原子含有化合物であるが、N原子含有化合物でもある。上記のホスホン酸化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0068] [再生処理前のエッチング液の調製]

再生処理に供されるエッチング液は、透析助剤を添加することにより調製される。透析助剤は、エッチング液に直接添加することができるが、透析助剤を溶媒に溶解又は懸濁させた状態でエッチング液に添加してもよい。エッチング液に透析助剤を添加するタイミングは、半導体のエッチングに使用した疲労液に添加することが一般的であるが、半導体のエッチングに使用する前の新品のエッチング液に予め添加しておくことも可能である。エッチング液への透析助剤の添加は、常温で行ってもよいし、液を加温しながら行ってもよい。

[0069] <溶媒>

透析助剤を溶解又は懸濁させる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール等のアルコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル (CPME)、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、 γ -ラクトン等のエステル、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) 等のアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)、N, N, N', N'-テトラメチルウレア (TMU)、N, N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) 等のウレア、並びにイミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピペリジニウム塩、ピリジニウム塩、モルホニウム塩、ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩等のイオン液体等が挙げられる。イオン液体については、カチオンは、イミダゾリウム骨格、ピロリジニウム骨格、ピペリジニウム骨格、モルホニウム骨格、ピリジニウム骨格、第4級ホスホニウム骨格、第4級アンモニウム骨格、及びスルホニウム骨格等が挙げられ、アニオンは、 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_3

SO_3^- 、及び SCN^- 等が挙げられる。上記の溶媒は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合した状態で用いてもよい。

[0070] <界面活性剤>

溶媒に透析助剤を溶解又は懸濁させる場合、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤の何れについても使用可能であり、また、これらの界面活性剤を組み合わせ使用することも可能である。

[0071] [エッチング液の再生]

エッチング液を半導体のエッチングに使用すると、液中に窒化ケイ素由来の Si 成分が徐々に蓄積され、その Si 濃度が所定濃度を超えると使用できなくなる。一方、高機能エッチング液では、シランカップリング剤等に由来する Si 成分も含まれている。しかしながら、高機能エッチング液は、液中の窒化ケイ素由来の Si の濃度が従来のエッチング液よりも著しく高い濃度に至っても使用可能である。その理由は、シランカップリング剤等は、エッチング液中では任意の高温化においても安定的な構造を保っており、シランカップリング剤等に由来する Si 成分がシリカとして析出することなどによるエッチング液の性能低下に関与するものではないからである。

[0072] しかしながら、高機能エッチング液においても、液中の窒化ケイ素由来の Si 濃度があまりにも高くなり過ぎると、 Si 成分が凝集するなどしてシリカの微結晶となり、液中に析出し易くなる。そこで、本発明では、使用後のエッチング液（疲労液）について再生処理を行うことで再びエッチング液（高機能エッチング液を含む）として、あるいはその他の様々な製品として再利用可能としている。

[0073] 以下、本発明のエッチング液の再生方法に関する実施形態について説明する。なお、以下の実施形態では、エッチング液のベースとなる無機酸としてリン酸（ H_3PO_4 ）を使用するものとする。なお、エッチング液に使用するリン酸の濃度の単位（％）については、重量％とする。エッチング液中の窒

化ケイ素由来のS i 濃度の単位 (p p m) については、重量基準の単位 (m g / k g) とする。

[0074] <再生装置>

初めに、本発明のエッチング液の再生方法を実施するために用いる再生装置について説明する。図1は、エッチング液を再生するための再生装置100の概略構成図である。図1(a)は、再生装置100の全体構成図であり、図1(b)は、図1(a)において破線楕円部Aで囲った再生装置100の部分拡大図である。再生装置100は、半導体のエッチングに使用する又は使用したエッチング液を再生するものである。再生装置100は、主な構成として、使用済みのエッチング液を貯留する原液貯留槽10、水を貯留する貯水槽20、透析助剤を貯留する助剤貯留槽30、エッチング液を再生する拡散透析装置40、拡散透析装置40から発生した処理液(以下、「回収酸」とも称する。)を貯留する処理液貯留槽50、及び拡散透析装置40から排出される排液(以下、「脱酸液」とも称する。)を貯留する排液貯留槽60を備える。なお、透析助剤の全部を半導体のエッチングに使用する前の新品のエッチング液に予め添加しておいてもよく、この場合、助剤貯留槽30は省略することができる。また、透析助剤の一部を半導体のエッチングに使用する前の新品のエッチング液に予め添加しておいてもよく、この場合、透析助剤の残部を助剤貯留槽30に貯留すればよい。

[0075] 原液貯留槽10には、犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体(例えば、2DNAND、3DNAND、CMOS、DRAM、3DRAM、ロジックIC等)のエッチングに使用したリン酸ベースのエッチング液(疲労液)が貯留される。このエッチング液は使用済みであることから、窒化ケイ素由来のS i が所定濃度以上の濃度で含まれたものとなる。窒化ケイ素由来のS i の濃度(所定濃度)は、通常10p p m以上であるが、例えば、50~2000p p m程度の範囲が想定され、3000p p mとなることもある。

[0076] 貯水槽20には、エッチング液の再生に使用される水が貯留される。当該水は、エッチング液からリン酸を抽出する媒体となるため純水であることが

好ましい。

- [0077] 助剤貯留槽 30 には、透析助剤を水に溶解させた水溶液が貯留される。透析助剤としては、上述した各種のヘテロ原子含有化合物を使用することができる。透析助剤は、助剤添加用ポンプ 31 により原液貯留槽 10 に添加される。なお、エッチング液に既に十分量のヘテロ原子含有化合物が含まれている場合は、透析助剤がすでに添加されているものとみなし、原液貯留槽 10 への透析助剤の添加量を低減したり、原液貯留槽 10 への透析助剤の添加を省略することも可能である。
- [0078] 拡散透析装置 40 は、主な構成として、複数の陰イオン交換膜 42 を有する。複数の陰イオン交換膜 42 は、両端からフレーム 41 で挟持されている。陰イオン交換膜 42 の数は、適宜設定することができる。各陰イオン交換膜 42 は、スペーサ（図示せず）を介して、一定の間隔をあけて並列に配置される。これにより、隣り合う陰イオン交換膜 42 の間に空間 43 が並列するように形成される。夫々の空間 43 には、原液貯留槽 10 から原液用ポンプ 11 によって搬送されるエッチング液、又は貯水槽 20 から水用ポンプ 21 によって搬送される水が交互に対向する方向に通流される。これにより、エッチング液及び水は、陰イオン交換膜 42 を介して向流接触する。なお、エッチング液は、拡散透析装置 40 に導入される前に必要に応じて濾過装置 12 に通してもよい。これにより、エッチング液中に存在する不溶分を除去できるため、拡散透析中に陰イオン交換膜 42 が閉塞することを確実に防止することができる。
- [0079] 処理液貯留槽 50 には、拡散透析装置 40 で処理された回収酸（リン酸水溶液）が貯留される。リン酸水溶液は、処理液用ポンプ 51 で汲み出され、必要に応じて濃縮装置 52 を通した後、再利用に供される。
- [0080] 排液貯留槽 60 には、拡散透析装置 40 で発生した排液（エッチング液からリン酸を抽出した後の脱酸液）が貯留される。排液は、排液用ポンプ 61 で汲み出された後、必要に応じて図示しない排液処理設備で中和処理や脱 Si 処理等が行われる。

[0081] <再生方法>

図2は、本発明に係るエッチング液の再生方法を表すフローチャートである。エッチング液の再生方法は、必須の工程として、透析助剤を含むエッチング液に含まれる無機酸を水に抽出する抽出工程を包含する。また、好ましい工程として、抽出工程の前のエッチング液に透析助剤を添加する添加工程を包含する。さらに、必要に応じて行われる追加の工程として、抽出工程の前の濾過工程、及び抽出工程の後の濃縮工程を包含する。なお、図2に示した各工程とは別に、半導体をエッチングする前のエッチング液に透析助剤を添加する準備工程を行う場合もある。以下の実施形態では、エッチング液の再生方法として、添加工程及び抽出工程を行うケースを例に挙げて説明する。

[0082] 例えば、リン酸濃度が H_3PO_4 として80～100%の使用済みエッチング液（疲労液）の再生を行うにあたり、エッチング液に透析助剤が添加される（S1；添加工程）。透析助剤は、水に溶解させた水溶液の形態で添加されることが好ましいが、固体（粉末）の透析助剤をエッチング液に直接添加することも可能である。エッチング液に粉末の透析助剤を添加する場合は、図1（a）に示した助剤貯留槽30及び助剤添加用ポンプ31の代わりに、例えば、スクリーフィーダーを用いることができる。

[0083] 透析助剤が添加されたエッチング液は、陰イオン交換膜を介して水と接触させることにより、当該エッチング液に含まれるリン酸が水に抽出される（S3；抽出工程）。ここで、抽出工程についてより詳細に説明する。使用後のエッチング液には、通常、窒化ケイ素由来のSiが所定濃度以上の濃度で含まれている。一般に、エッチング液中にSi化合物が蓄積されると（Si濃度が高くなると）、上述したように、Si化合物がシリカの微細な結晶となって析出し易くなる。しかしながら、本発明においては、エッチング液に透析助剤が添加されているため、Si化合物は液中で安定な状態を維持し、シリカの析出が抑制されたものとなっている。一方、このようなシリカの析出が抑制されたエッチング液は、従来のフィルターによる濾過では液中のS

i 成分まで取り除くことはできない。そこで、本発明では、陰イオン交換膜を使用した拡散透析法を採用している。拡散透析法は、陰イオン交換膜を介してエッチング液と水とを接触させることにより、エッチング液に含まれるリン酸を水に移動させる方法である。本発明では、拡散透析法によってリン酸を抽出するにあたり、エッチング液と水とを陰イオン交換膜を介して向流接触させている。図1(a)に示す例では、隣り合う陰イオン交換膜42の間に並列して形成される複数の空間43のうち、図の左から偶数列の空間43に陰イオン交換膜42の下方からエッチング液を通流させ、奇数列の空間43に陰イオン交換膜42の上方から純水を通過させている。エッチング液には、図1(b)に示すように、リン酸イオン(PO_4^{3-})とケイ素を含む陽イオン(Si^+)とが含まれている。なお、ケイ素は、それ単独ではイオン化し難い元素のため、実際には錯イオン等の形態で存在すると考えられるが、本明細書及び図1(b)では便宜上、ケイ素イオン(Si^+)として説明する。陰イオン交換膜を介したエッチング液と水とを向流接触させると、エッチング液中のリン酸イオンは陰イオン交換膜42を通過して水に移動することができるが、ケイ素イオンは陰イオン交換膜42を通過できずにエッチング液中に残存する。エッチング液には透析助剤が添加されているため、拡散透析を行っている最中は陰イオン交換膜42の透析性は維持される。したがって、本発明によれば、エッチング液に含まれるリン酸を効率的に水に抽出(回収)することができる。

[0084] 本発明のエッチング液の再生方法においては、必須の工程ではないが、抽出工程(S3)を行う前に、エッチング液を濾過しておくことも可能である(S2; 濾過工程)。濾過工程(S2)を行うことにより、エッチング液中に存在する不溶分を除去できるため、抽出工程(S3)を行う際に陰イオン交換膜42が閉塞することを確実に防止することができる。また、必要に応じて、抽出工程(S3)の後に、抽出工程(S3)により得られたリン酸を含む処理液を濃縮することも可能である(S4; 濃縮工程)。

[0085] 以上のように、本発明のエッチング液の再生方法は、陰イオン交換膜を介

してエッチング液と水とを接触させることにより、当該エッチング液に含まれるリン酸を水に抽出する拡散透析法によりエッチング液を再生するものである。本発明によれば、処理液（回収酸）を再びエッチング液として再生できることは勿論、エッチング液以外の各種用途にも利用可能な状態に再生することができる。

[0086] また、エッチング液に透析助剤が含まれていることにより、エッチング液中の窒化ケイ素由来のS i 濃度が1 0 p p m程度になったときから5 0～2 0 0 0 p p m程度まで、さらには3 0 0 0 p p m程度の非常に高濃度となってもシリカの析出が起こらず、陰イオン交換膜の透析性が十分に維持される。その結果、エッチング液に含まれるリン酸を効率的に水に抽出することができる。

[0087] このように、本発明のエッチング液の再生方法であれば、従来のエッチング液だけでなく、エッチング液にシリカの析出を抑制する析出抑制剤が配合された高機能エッチング液についても再生が可能となる。

実施例

[0088] 以下、本発明のエッチング液の再生方法による実施例について説明する。なお、各実施例中に記載する各成分の添加量（エッチング液中の含有量）として表される％は、特に断りのない限り重量％とする。

[0089] <エッチング液（疲労液）の調製>

[実施例 1]

濃度が8 5％のリン酸（ラサ工業株式会社製）に窒化ケイ素膜を溶解してS i 濃度を2 0 0 p p mに調整した。この液を8 0～1 0 0℃で加熱することにより水分を蒸発させてリン酸濃度を8 7％に調整し、さらに透析助剤として3－アミノプロピルトリメトキシシラン（2％）、アジピン酸ジヒドラジド（0. 2％）を夫々添加し、実施例1のエッチング液（模擬液）を得た。実施例1のエッチング液を用いた場合、抽出工程の前に、エッチング液に透析助剤を添加する添加工程を行ったことに相当する。

[0090] [実施例 2]

透析助剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3%）のみを添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、実施例2のエッチング液を得た。

[0091] [実施例3]

透析助剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3%）、ヘキサフルオロケイ酸（0.001%）を夫々添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、実施例3のエッチング液を得た。

[0092] [実施例4]

透析助剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン加水分解物（1.2%）、リン酸アンモニウム（0.1%）を夫々添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、実施例4のエッチング液を得た。

[0093] [実施例5]

透析助剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン加水分解物（1.2%）、亜リン酸（0.1%）を夫々添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、実施例5のエッチング液を得た。

[0094] [実施例6]

濃度が85%のリン酸（ラサ工業株式会社製）に透析助剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン加水分解物（10.2%）、前述の化学構式（2）に示すシロキサン化合物（0.34%）、アジピン酸ジヒドラジド（0.3%）を夫々添加し、次いで窒化ケイ素膜を溶解してSi濃度を2000ppmに調整した。この液を80～100℃で加熱することにより水分を蒸発させてリン酸濃度を87%に調整し、実施例6のエッチング液を得た。実施例6のエッチング液を用いた場合、半導体をエッチングする前に、エッチング液に透析助剤を添加する準備工程を行ったことに相当する。

[0095] [比較例1]

透析助剤を添加しなかった（すなわち、透析助剤を含まない）こと以外は実施例1と同様の操作を行い、比較例1のエッチング液を得た。

[0096] <再生試験>

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 のエッチング液を図 1 に示す再生装置 100 を用いて拡散透析を行った。

[0097] 図 3 は、実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 のエッチング液から回収したリン酸の回収率のグラフである。実施例 1 のエッチング液は、30 日間に亘って約 90 % のリン酸回収率を維持しており、陰イオン交換膜が閉塞することはなかった。実施例 2 ～ 5 のエッチング液についても、少なくとも 7 日間に亘って約 90 % 又はそれ以上のリン酸回収率を維持していた。なお、実施例 2 ～ 5 については、8 日目以降の再生試験は実施しなかったが、これは、実施例 1 に見られた傾向から、実施例 2 ～ 5 についても同様に、少なくとも 30 日程度はリン酸の回収率を維持し得ることが予想されたためである。実施例 6 のエッチング液については、初日（1 日目）から 7 日目までのリン酸回収率は約 73 ～ 74 % 程度であったが、それでも陰イオン交換膜が閉塞することはなかった。これに対し、透析助剤を含まない比較例 1 のエッチング液は、リン酸回収率は初日（1 日目）から 60 % 程度に留まり、その後陰イオン交換膜が閉塞したため再生試験を継続することができなかった。

[0098] <再生エッチング液の性能確認試験 1>

本発明のエッチング液の再生方法により再生したエッチング液について、新品のエッチング液と比べてエッチング性能が低下していないかを確認するため、性能確認試験を実施した。性能確認試験は、先ず、実施例 1 のエッチング液を再生装置 100 に供して再生した再生エッチング液及び新品エッチング液の夫々に対して「透析助剤を添加しない系」（実施例 7、比較例 2）及び「透析助剤を添加した系」（実施例 8、比較例 3）について行った。

[0099] [透析助剤を添加しない系：実施例 7、比較例 2]

リン酸の濃度調整（87 %）、及び液中の Si 濃度調整（0 ～ 100 ppm）をした再生エッチング液を使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 7-1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 7-2）を実施した。また、新品のエッチング液についても同様に、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（比較例 2-1）、及び窒化ケイ素膜に対する

エッチング試験（比較例 2－2）を実施した。

[0100] 図 4 は、実施例 7 及び比較例 2 によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。実施例 7－1 及び比較例 2－1 による酸化ケイ素に対するエッチング試験の結果を図 4（a）に示す。実施例 7－2 及び比較例 2－2 による窒化ケイ素に対するエッチング試験の結果を図 4（b）に示す。酸化ケイ素膜とともに犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体の製造においては、酸化ケイ素に対するエッチングレートを低く維持し、窒化ケイ素に対するエッチングレートを高く維持することが望ましい。酸化ケイ素に対するエッチング特性については、再生したエッチング液は、S i 濃度が 0～100ppm の範囲において、新品のエッチング液と同等又はそれ以上の酸化ケイ素に対するエッチング抑制効果が確認された。窒化ケイ素に対するエッチング特性については、再生したエッチング液は、S i 濃度が 0～100ppm の範囲において、新品のエッチング液と同等又はそれ以上の窒化ケイ素に対するエッチング効果が確認された。特に S i 濃度が低い領域において、再生したエッチング液は、新品のエッチング液と比較して、酸化ケイ素に対するエッチング抑制効果が優れる結果となった。この理由について、再生エッチング液には窒化ケイ素に由来しない S i 化合物（例えば、エッチング抑制剤や透析助剤に由来する S i 化合物）が若干含まれており、当該 S i 化合物が酸化ケイ素に対してエッチングを抑制するように作用するためと考えられる。

[0101] [透析助剤を添加した系：実施例 8、比較例 3]

リン酸の濃度調整（87％）、及び液中の S i 濃度調整（0～200ppm）をした再生エッチング液に、透析助剤として 3－アミノプロピルトリメトキシシラン（2％）、アジピン酸ジヒドラジド（0.2％）を夫々添加したものを使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 8－1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 8－2）を実施した。また、新品のエッチング液についても同様に、透析助剤として 3－アミノプロピルトリメトキシシラン（2％）、アジピン酸ジヒドラジド（0.2％）を

夫々添加したものを使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（比較例 3-1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（比較例 3-2）を実施した。

[0102] 図 5 は、実施例 8 及び比較例 3 によるエッチング試験（透析助剤あり）の結果のグラフである。実施例 8-1 及び比較例 3-1 による酸化ケイ素に対するエッチング試験の結果を図 5（a）に示す。実施例 8-2 及び比較例 3-2 による窒化ケイ素に対するエッチング試験の結果を図 5（b）に示す。酸化ケイ素に対するエッチング特性については、再生したエッチング液は、Si 濃度が 0～200 ppm の範囲において、新品のエッチング液と同等の酸化ケイ素に対するエッチング抑制効果が確認された。窒化ケイ素に対するエッチング特性については、再生したエッチング液は、Si 濃度が 0～200 ppm の範囲において、新品のエッチング液と同等の窒化ケイ素に対するエッチング効果が確認された。再生エッチング液には窒化ケイ素に由来しない Si 化合物が若干含まれているため、実施例 7 及び比較例 2 では、再生エッチング液の方が新品エッチング液よりも優れた性能（窒化ケイ素に対するエッチングレートが高く、酸化ケイ素に対するエッチングレートが低い）を示す結果となったが、実施例 8 及び比較例 3 では、透析助剤として 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（2%）、アジピン酸ジヒドラジド（0.2%）を夫々添加したことで、新品のエッチング液にも窒化ケイ素に由来しない Si 化合物が含まれることになり、その結果、再生エッチング液と新品のエッチング液との性能差が縮まったものと考えられる。

[0103] [選択比]

実施例 7～8、及び比較例 2～3 について、窒化ケイ素に対するエッチングレート（ R_1 ）、及び酸化ケイ素に対するエッチングレート（ R_2 ）から求められる選択比（ R_1/R_2 ）を以下の表 1 に示す。選択比（ R_1/R_2 ）の絶対値が大きいほど、酸化ケイ素に対するエッチングを抑制しつつ、窒化ケイ素に対して高いエッチング性が得られていることから、エッチング選択性に優れたエッチング液と評価できる。実施例 7～8 の再生エッチング液は、比

較例 2～3 の新品のエッチング液と同等又はそれ以上の選択比 (R_1/R_2) を達成することができ、十分に使用可能なものであった。

[0104] [表1]

	SiN由来のSi濃度 (ppm)	SiNエッチングレート[R_1] (nm/min)	SiOエッチングレート[R_2] (nm/min)	選択比 [R_1/R_2]
実施例7	0	6.07	0.108	56
	50	5.93	0.018	329
	100	5.83	-0.007	-833
実施例8	0	4.89	0.045	109
	50	4.65	0.015	310
	100	4.83	0.003	1610
	150	4.84	0.001	4840
	200	4.71	0.000	∞
比較例2	0	5.61	0.228	25
	50	5.57	0.047	119
	100	5.25	-0.005	-1050
比較例3	0	4.89	0.044	111
	50	4.65	0.021	221
	100	4.83	0.005	966
	150	4.84	0.000	∞
	200	4.71	0.000	∞

[0105] <再生エッチング液の性能確認試験 2>

さらに、実施例 2～6 の各エッチング液を再生装置 100 に供して再生した再生エッチング液についても、「透析助剤を添加しない系」（実施例 9～13）、及び「透析助剤を添加した系」（実施例 14～18）について性能確認試験を実施した。また、比較のため、新品のエッチング液に透析助剤を添加した実施例 2～6 の各エッチング液そのもの（比較例 4～8）についても、同様の性能確認試験を実施した。

[0106] [実施例 9～13：透析助剤を添加しない系]

リン酸の濃度調整（87%）、及び液中の Si 濃度調整（0～100 ppm）をした再生エッチング液を使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 9-1～13-1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 9-2～13-2）を実施した。図 6～10 は、実施例 9～13 によるエッチング試験（透析助剤なし）の結果のグラフである。

[0107] [実施例 14～18：透析助剤を添加した系]

リン酸の濃度調整（87%）、及び液中の Si 濃度調整（0～2000 ppm）をした再生エッチング液に、実施例 2～6 で使用した透析助剤と同じ透析助剤を夫々添加したものを使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 14-1～18-1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（実施例 14-2～18-2）を実施した。図 11～15 は、実施例 14～18 によるエッチング試験（透析助剤あり）の結果のグラフである。

[0108] [比較例 4～8]

新品のエッチング液に透析助剤を添加した実施例 2～6 の各エッチング液を使用し、酸化ケイ素膜に対するエッチング試験（比較例 4-1～8-1）、及び窒化ケイ素膜に対するエッチング試験（比較例 4-2～8-2）を実施した。比較例 4～8 によるエッチング試験の結果を図 11～15 にあわせて示す。

[0109] [選択比]

実施例 9～13 について、窒化ケイ素に対するエッチングレート（ R_1 ）、及び酸化ケイ素に対するエッチングレート（ R_2 ）から求められる選択比（ R_1/R_2 ）を以下の表 2 に示す。実施例 9～13 の再生エッチング液は、選択比（ R_1/R_2 ）の絶対値が十分に大きいものとなり、十分に使用可能なものであった。

[0110]

[表2]

	SiN由来のSi濃度 (ppm)	SiNエッチングレート[R ₁] (nm/min)	SiO ₂ エッチングレート[R ₂] (nm/min)	選択比 [R ₁ /R ₂]
実施例9	0	4.01	0.093	43
	50	4.28	0.002	2140
	100	3.95	-0.012	-329
実施例10	0	4.79	0.099	48
	50	4.09	0.002	2045
	100	3.75	-0.011	-341
実施例11	0	4.54	0.091	50
	50	4.09	-0.002	-2045
	100	4.01	-0.010	-401
実施例12	0	4.67	0.098	48
	50	4.40	0.001	4400
	100	3.97	-0.016	-248
実施例13	0	5.57	0.134	42
	50	5.31	0.030	177
	100	4.92	-0.003	-1640

[0111] 実施例14～18について、窒化ケイ素に対するエッチングレート（R₁）、及び酸化ケイ素に対するエッチングレート（R₂）から求められる選択比（R₁/R₂）を以下の表3に示す。さらに、比較例4～8について、窒化ケイ素に対するエッチングレート（R₁）、及び酸化ケイ素に対するエッチングレート（R₂）から求められる選択比（R₁/R₂）を以下の表4に示す。

[0112]

[表3]

	SiN由来のSi濃度 (ppm)	SiNエッチングレート[R ₁] (nm/min)	SiOエッチングレート[R ₂] (nm/min)	選択比 [R ₁ /R ₂]
実施例14	0	4.24	0.021	202
	100	3.60	0.002	1800
	200	3.26	0.000	∞
実施例15	0	3.75	0.018	208
	100	3.33	0.000	∞
	200	3.24	0.000	∞
実施例16	0	3.80	0.021	181
	100	3.42	0.002	1710
	200	3.16	0.000	∞
実施例17	0	3.79	0.020	190
	100	3.52	0.000	∞
	200	3.17	0.000	∞
実施例18	0	4.57	0.008	571
	200	4.15	0.005	830
	1000	4.03	0.000	∞
	2000	3.71	0.000	∞

[0113] [表4]

	SiN由来のSi濃度 (ppm)	SiNエッチングレート[R ₁] (nm/min)	SiOエッチングレート[R ₂] (nm/min)	選択比 [R ₁ /R ₂]
比較例4	0	4.23	0.033	128
	100	3.93	0.002	1965
	200	3.50	0.000	∞
比較例5	0	4.18	0.029	144
	100	3.82	0.004	955
	200	3.42	0.000	∞
比較例6	0	4.16	0.028	149
	100	3.92	0.004	980
	200	3.52	0.000	∞
比較例7	0	4.43	0.030	148
	100	3.95	0.000	∞
	200	3.71	0.000	∞
比較例8	0	4.11	0.005	822
	200	4.10	0.005	820
	1000	4.10	0.000	∞
	2000	3.34	0.000	∞

[0114] 実施例14～18の再生エッチング液は、新品のエッチング液に透析助剤

を添加した比較例 4～8 のエッチング液と同等又はそれ以上の選択比 (R_1/R_2) を達成することができ、十分に使用可能なものであった。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明のエッチング液の再生方法は、酸化ケイ素膜とともに犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体の製造に使用したエッチング液を再生するものであり、例えば、2DNAND、3DNAND、CMOS、DRAM、3DRAM、ロジックIC等の製造に使用したエッチング液を再生する用途において利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体のエッチングに使用する又は使用した無機酸ベースのエッチング液を拡散透析法により再生するエッチング液の再生方法であって、
- 透析助剤を含むエッチング液を、陰イオン交換膜を介して水と接触させることにより、当該エッチング液に含まれる無機酸を水に抽出する抽出工程を包含するエッチング液の再生方法。
- [請求項2] 前記抽出工程の前に、エッチング液に透析助剤を添加して前記透析助剤を含むエッチング液とする添加工程を包含する請求項1に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項3] 前記半導体をエッチングする前に、エッチング液に透析助剤の全部又は一部を添加して前記透析助剤を含むエッチング液とする準備工程を包含する請求項1に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項4] 前記透析助剤は、ヘテロ原子含有化合物である請求項2又は3に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項5] 前記ヘテロ原子含有化合物は、S i 原子含有化合物、N原子含有化合物、及び／又はP原子含有化合物である請求項4に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項6] 前記S i 原子含有化合物は、分子構造内に3個以下のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物、並びに／或いは分子構造内に4個以上のアルコキシ基、水酸基、及び／又は水酸基の前駆体となる官能基を有するシラン化合物、並びに／或いはハロゲン原子を含有するシラン化合物である請求項5に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項7] 前記N原子含有化合物は、ヒドラジド類、及び／又はアンモニウム化合物である請求項5に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項8] 前記P原子含有化合物は、ホスホン酸化合物である請求項5に記載のエッチング液の再生方法。

- [請求項9] 前記無機酸は、リン酸である請求項1～3の何れか一項に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項10] 前記エッチング液は、前記半導体由来のSiを所定濃度以上の濃度で含有する請求項1～3の何れか一項に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項11] 前記エッチング液は、前記半導体のエッチングに使用した疲労液である請求項1～3の何れか一項に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項12] 前記抽出工程は、陰イオン交換膜を介した前記エッチング液と前記水との向流接触により行われる請求項1～3の何れか一項に記載のエッチング液の再生方法。
- [請求項13] 前記半導体は、犠牲層として窒化ケイ素膜を有する半導体である請求項1～3の何れか一項に記載のエッチング液の再生方法。