

明 細 書

発明の名称： エッチング液組成物およびエッチング方法

技術分野

[0001] 本発明は、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たエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子デバイスは高速処理化、大容量化が顕著に進んでおり、特に、シリコン平面上から垂直方向にメモリ素子を積層した３Ｄ ＮＡＮＤ型フラッシュメモリのように、三次元構造を採用することによってメモリの大容量化が進められている。３Ｄ ＮＡＮＤ型フラッシュメモリの容量は積層数などに依存することから、現在も更なる積層数の増加が検討され続けている。

[0003] ところが、ゲート薄膜にタングステンを用いた現状の３Ｄ ＮＡＮＤ型フラッシュメモリでは、積層数の増加による垂直方向の寸法増加抑制を目的とする各層の薄膜化に伴う信号の遅延が懸念される。この懸念を打開するためには、ゲート薄膜材料の持つ抵抗をより低くすることが考えられ、次世代ではゲート薄膜材料をタングステン電極からモリブデン（Ｍｏ）電極への代替検討が行われている。モリブデン電極を用い、かつ、高アスペクト構造（積層数が非常に大きい）３Ｄ ＮＡＮＤ型フラッシュメモリを製造するためには、所望の三次元構造を精緻に作成することが可能なエッチング液が求められる。

[0004] 特許文献１には、水、りん酸、硝酸および酢酸を含む金属層用エッチング液を用いて、Ａｌ、Ａｌ合金、ＡｇまたはＡｇ合金を所定パターンで選択的にエッチングする工程を含む、タッチパネルセンサ製造方法が開示されている。

特許文献２には、（Ａ）過酸化水素、（Ｂ）フッ素原子を含有しない酸、（Ｃ）ホスホン酸類、リン酸エステル類、１Ｈ－テトラゾール－１－酢酸、１Ｈ－テトラゾール－５－酢酸および４－アミノ－１，２，４－トリアゾー

ルからなる群より選ばれる１種以上の化合物、および（Ｄ）水を含む、ＩＧＺＯ上に形成された銅または銅を主成分とする金属化合物をエッチングするための液体組成物が開示されている。

特許文献３には、（Ａ）過酸化水素、（Ｂ）フッ素原子を含有しない酸、（Ｃ）フッ素イオン供給源、（Ｄ）アミノトリ（メチレンホスホン酸）、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、ビス（ヘキサメチレン）トリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）およびペンタエチレンヘキサミンオクタ（メチレンホスホン酸）からなる群より選ばれる１種以上の化合物、（Ｅ）過酸化水素安定剤、および（Ｆ）水を含む、ＩＧＺＯ上に形成された銅または銅を主成分とする金属化合物をエッチングするための液体組成物が開示されている。

特許文献４には、硝酸と、水とを含む、タングステン膜と窒化チタン膜とを一括でエッチング処理するためのエッチング液組成物が開示されている。

特許文献５には、酸化剤、フッ素含有エッチング化合物、有機溶媒、キレート化剤、腐食防止剤、および界面活性剤を含む、タングステン含有金属およびＴｉＮ含有材料の両方に好適なエッチング溶液が開示されている。

[0005] 特許文献６には、過酸化水素、エッチング抑制剤、キレート剤、エッチング添加剤、酸化物半導体保護剤及びｐＨ調節剤を含み、前記酸化物半導体保護剤は組成物の総重量に対して０．１乃至３重量％が含まれることを特徴とするエッチング液組成物が開示されている。

特許文献７には、モリブデン又はモリブデン合金の金属薄膜の少なくとも１層を有する金属膜のエッチングに使用される、リン酸、硝酸、１分子中に３個以上のアミノ基を含有するポリアルキレンポリアミン及び水を含有するエッチング液組成物が開示されている。

特許文献８には、基板上に第１の導電層および第２の導電層を形成することを含む、導電性パターンを形成する方法であり、第１の導電層は窒化チタンであり、第２の導電層はタングステンであり、リン酸、硝酸、補助酸化剤

および水を含むエッチャント組成物（ここで、過酸化水素、酢酸、水酸化物およびフッ化水素酸は、エッチャント組成物中に存在しない）を使用して第1の導電層および第2の導電層をエッチングし、エッチャント組成物は、金属窒化物および第2の金属に対して実質的に同じエッチング速度を有するという技術が開示されている。

特許文献9には、基板上に金属バリア層および金属層を形成の金属バリア層および金属層をエッチングする方法であって、所定の酸化剤、式（1）で表される化合物を含むエッチング阻害剤、所定の金属酸化物可溶化剤を含むエッチング液組成物を使用する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2012-164079号公報
特許文献2：特開2016-108659号公報
特許文献3：特開2016-111342号公報
特許文献4：特開2018-006715号公報
特許文献5：特開2019-165225号公報
特許文献6：特開2019-165240号公報
特許文献7：特開2013-237873号公報
特許文献8：US 2015/0200112A1
特許文献9：US 11,028,488 B2

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] かくして、様々なエッチング液組成物の開発がされているものの、より良好なパターンを形成することのできるエッチング液組成物が求められている。したがって本発明の課題は、上記従来の問題に鑑み、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えるエッチング液組成物を提供することにある。また、本発明の別の課題は

、該エッチング液組成物の製造方法および該エッチング液組成物を用いたエッチング方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、エッチング液組成物であって、エッチング液組成物が、（A）硝酸、（B）酢酸、（C）ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、（D）ハロゲン化合物、および（E）水を含有するエッチング液組成物が、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えることを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] エッチング液組成物であって、
エッチング液組成物が、（A）硝酸、（B）酢酸、（C）ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、（D）ハロゲン化合物、および（E）水を含有するエッチング液組成物。

[2] （D）ハロゲン化合物の濃度が、エッチング液組成物に基づき、0.05 Mより高い、[1]に記載のエッチング液組成物。

[3] エッチング液組成物が、（F）1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸をさらに含有する、[1]または[2]に記載のエッチング液組成物。

[4] （D）ハロゲン化合物が塩化物である、[1]～[3]のいずれか1つに記載のエッチング液組成物。

[5] エッチング液組成物が過酸化物を含有しない、[1]～[4]のいずれか1つに記載のエッチング液組成物。

[6] エッチング液組成物が、モリブデンまたはモリブデンを含む金属をエッチング処理するための、[1]～[5]のいずれか1つに記載のエッチング液組成物。

[7] 三次元構造を有するパターンを作成するための、[1]～[6]のいずれか1つに記載のエッチング液組成物。

〔８〕方法が、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のエッチング液組成物で処理するステップを含む、リセスの形成方法。

〔９〕〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のエッチング液組成物を用いたエッチング方法であって、エッチング液組成物の温度が１５℃～５０℃である、前記エッチング方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明により、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えるエッチング液組成物を提供することができる。

〔００１１〕 特に、モリブデンを含むゲート薄膜と絶縁膜とが交互に多数積層した３Ｄ ＮＡＮＤ型フラッシュメモリの製造において本発明のエッチング液組成物を用いた場合には、単位セルのアスペクト比が大きい場合であっても、単位セル全体にわたってゲート薄膜をほぼ均一なりセス量（エッチング量）でエッチングすることができ、また、エッチング後のゲート薄膜表面の形状も良好となる。

すなわち、本発明の組成物は、所定の水濃度を含有することにより、良好なエッチング表面形状を与えるだけでなく、多層積層体においても、上層と下層とをほぼ均一なりセス量（エッチング量）でエッチングすることができる。

さらに、酢酸などの含有量を調節することで消防法における危険物組成を回避することができる。

図面の簡単な説明

〔００１２〕 〔図１〕図１は、エッチングの対象となる基板の模式図である。

〔図２〕図２は、（ｉ）エッチング処理された試験基板の模式図、および、（ｉ）エッチング処理後のゲート薄膜と絶縁膜とのペアを拡大した模式図である。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 以下、本発明について、本発明の好適な実施態様に基づき、詳細に説明す

る。

本発明のエッチング液組成物は、エッチング液組成物であって、エッチング液組成物が、(A) 硝酸、(B) 酢酸、(C) ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、(D) ハロゲン化合物、および(E) 水を含有する。かかるエッチング液組成物により、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えることが可能となる。

[0014] 本明細書において、単位「M」は「mol/L」を意味する。

本明細書において、数値範囲「a～b」は「a以上b以下」を意味する。

[0015] 本発明のエッチング液組成物は、(A) 硝酸、(B) 酢酸、(C) ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、(D) ハロゲン化合物、および(E) 水を含有する。

(A) 硝酸は、エッチング対象となる金属を酸化し溶解に寄与する成分である。(A) 硝酸の含有量は特に限定されないが、好ましくは、表面形状の平滑化の観点から、エッチング液組成物に基づき2.00Mより高い。2.00Mより高く4.00M以下であることがより好ましく、2.50～3.50Mであることがさらに好ましい。

[0016] (B) 酢酸は、エッチング液組成物中の水濃度の低減に寄与する成分である。(B) 酢酸の含有量は特に限定されないが、危険物組成回避の観点から8.0M以下であることが好ましく、7.8M以下であることがより好ましく、7.6Mであることがさらに好ましい。

[0017] (C) ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)は、エッチング対象の金属表面に吸着し、水濃度を変化させずに溶解反応を抑制することができると考えられる。ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)は、本明細書において、NTMPとも称される。

(C) ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の含有量は、特に限定されないが、0.1～1.2Mであることが好ましく、0.1～1.0Mであることがより好ましく、0.1～0.8Mであることがさらに好ましい。

[0018] (D) ハロゲン化合物は、エッチング対象の金属またはその酸化物などと

錯体形成すると考えられる。ハロゲン化合物は、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、アスタチン化物などである。フッ化物は、好ましくは HF 、 NH_4F である。塩化物は、好ましくは HCl 、 NH_4Cl 、 KCl 、 NaCl である。臭化物は、好ましくは HBr 、 NH_4Br である。ヨウ化物は、好ましくは HI 、 NH_4I である。好ましくはハロゲン化合物は、塩化物である。

(D) ハロゲン化合物の含有量は特に限定されないが、好ましくはエッチング表面形状、上層／下層比などの観点から、エッチング液組成物に基づき 0.05M より高い。 $0.06\sim 1.00\text{M}$ であることがとくに好ましく、 $0.06\sim 0.80\text{M}$ であることがより好ましく、 $0.06\sim 0.50\text{M}$ であることがさらに好ましい。

[0019] (E) 水は、エッチング液組成物中において、溶媒として用いられる。(E) 水の含有量は、特に限定されないが、好ましくは 24.0M より低い。 $19.0\sim 23.9\text{M}$ であることがより好ましく、 $19.5\sim 23.5\text{M}$ であることがさらに好ましい。

[0020] 本発明のエッチング液組成物は、(F) 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸がさらに含有されていてもよい。1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸は、本明細書において、 HEDP とも称される。(F) 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸の含有量は特に限定されないが、エッチング速度抑制の観点から $0.35\sim 1.20\text{M}$ であることが好ましく、 $0.35\sim 1.00\text{M}$ であることがより好ましく、 $0.35\sim 0.80\text{M}$ であることがさらに好ましい。

[0021] 本発明のエッチング液組成物は、対象となる金属のエッチング処理を妨げない限り、上述の成分のほか、任意の成分を含有させることが可能である。本発明において使用することができる任意の成分としては、例えば、有機溶剤、界面活性剤等が挙げられる。

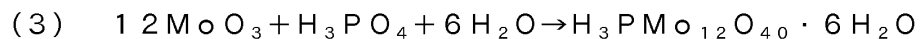
[0022] 本発明のエッチング液組成物は、一態様において、過酸化物が含有されないことが好ましい。本発明のエッチング液組成物は、一態様において、過酸

化水素が含有されないことが好ましい。

[0023] 本発明のエッチング液組成物のエッチング対象となる金属は、モリブデンまたはモリブデンを含む金属であることが好ましい。

[0024] 本発明のエッチング液組成物を用いることにより、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えることが可能となる理由は明らかではないが、下記の機序が考えられる。

[0025] 例えば、りん酸＋硝酸＋酢酸系エッチング液を用いてモリブデンをエッチングする場合、下記の化学式のとおりの反応が進行すると考えられる。



[0026] 上式に示すとおりの、モリブデンの溶解には最終的に水との反応が必要となるため、水濃度の低下によって（３）式が律速となる。その結果、エッチング速度が抑制されることが考えられる。

エッチング後の表面形状の平滑化について、モリブデンには様々な酸化状態が存在し、硝酸、水などに容易に溶解する化合物と容易に溶解しない化合物とが混在する。硝酸、水などへの溶解性が異なる様々な酸化状態のモリブデンが混在すると、エッチング後の表面形状の平滑性が損なわれる傾向がある。これに対し、エッチング対象となるモリブデン表面にNTMPが物理吸着することで被膜を形成し、被膜と共に溶解することで異なる酸化状態のモリブデンを比較的均一に溶解でき、その結果として表面形状の平滑化が可能になると考えられる。

[0027] そして、エッチング液組成物中にハロゲン化合物を含むことでNTMPの物理吸着を促進でき、その結果としてエッチング速度の大幅な抑制が可能になると考えられる。

本発明はまた、本発明に従うエッチング液組成物で処理するステップを含む、エッチングの形成方法にも関する。

[0028] 本発明のエッチング液組成物は、三次元構造を有するパターンを作成する

ために用いることが好ましい。

本発明のエッチング液組成物は、特にモリブデンまたはモリブデンを含む金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えることが可能である。これにより、モリブデンを含むゲート薄膜を用い、かつ、高アスペクト構造（積層数が非常に大きい）の3D NAND型フラッシュメモリを製造する際に、三次元構造を有するパターンを精緻に作成することが可能となる。

以下、本発明の好ましい態様を、図1に示すエッチングの対象となる基板の模式図を参照しつつ詳述する。

[0029] 本発明のエッチング液組成物は、Si基板（2）に対して垂直方向に、ゲート薄膜（ワード線）（3）と絶縁膜（セル間の素子分離薄膜）（4）とを交互に積層することにより形成した基板から、3D NANDフラッシュメモリ製造するために用いることが好ましい。

本発明のエッチング液組成物は、3D NANDフラッシュメモリの中でも、特に高積層または単位セル（1）のアスペクト比が高いものの製造に好適である。例えば、128個のフラッシュメモリを縦に積み重ねる場合、ゲート薄膜（3）と絶縁膜（4）とのペアを少なくとも128ペアを成膜する。

[0030] 本発明のエッチング液組成物を3D NANDフラッシュメモリの製造に供する場合、エッチング対象とするのは、Si基板（2）に対して垂直方向に、ゲート薄膜（ワード線）（3）と絶縁膜（セル間の素子分離薄膜）（4）とを交互に積層した膜のうちの、ゲート薄膜（3）である。

[0031] ゲート薄膜（3）はモリブデンを主成分するものの、アルミニウムやマグネシウム、カルシウムなどの他の金属を含有していても良いことは言うまでもない。さらに、ゲート薄膜（3）はモリブデンを80重量%以上含むものが好ましく、より好ましくは90重量%以上含み、さらに好ましくは95重量%以上含む。

ゲート薄膜（3）の膜厚は100～7000Åが好ましく、200～10

00 Åがより好ましく、200～500 Åがさらに好ましい。

[0032] 絶縁膜(4)としてはSiO₂膜、Si₃N₄膜などが挙げられ、絶縁膜(4)の膜厚は、100～7000 Åが好ましく、200～1000 Åがより好ましく、200～500 Åがさらに好ましい。

[0033] 本発明のエッチング液組成物を3D NANDフラッシュメモリの製造に供する場合、特にゲート薄膜(3)と絶縁膜(4)とが高積層されたものを対象とすることが好ましい。具体的には、ゲート薄膜(3)と絶縁膜(4)とが64ペア以上積層されたものが好ましく、128ペア以上積層されたものより好ましく、200ペア以上積層されたものがさらに好ましい。

[0034] 本発明のエッチング液組成物の好ましいエッチング対象は、特に単位セル(1)の孔(7)の高さ(深さ)と直径の比率(アスペクト比)が高い(高アスペクト比)ものであり、孔(7)の高さが2.5～10 μm、直径が100～200 nm、孔(7)の高さ／直径(アスペクト比)が12.5～100である。

[0035] かかる高アスペクト比を有するエッチング対象をエッチング液組成物に浸漬した場合、エッチング液組成物は単位セル(1)の孔(7)の開口からSi基板(2)に向けて進入し、その後Si基板(2)に到達する。よって、孔(7)の開口に近いゲート薄膜(3)はSi基板(2)に近いゲート薄膜(3)よりも早いタイミングでエッチング液組成物に接する。かかるタイムラグにより、浸漬時間とエッチング量とからエッチング速度を求めた場合、ゲート薄膜(3)の位置によるエッチング速度のムラが生じる傾向がある。

[0036] これに対して、本発明のエッチング液組成物はエッチング速度が抑制されているため、高アスペクト比を有するエッチング対象に用いた場合であっても、上述したエッチング速度のムラを生じることなくエッチングが進行する。

例えば、単位セル(1)中のゲート薄膜(3)と絶縁膜(4)とのペアを、孔(7)の開口に近い順に上層(11)、中層(12)および下層(13)に三等分して区分けした場合、上層(11)における複数個所の平均リセ

ス量と下層（１３）における複数個所の平均リセス量との比（以下、「上層／下層比」ともいう）が１に近いほど、ゲート薄膜（３）が単位セル（１）全体で均一にエッチングされているといえることができる。上層／下層比は１．５以下であることが好ましく、１．０～１．２であることがより好ましく、１．０であることがさらに好ましい。

[0037] 本発明のエッチング液組成物の製造方法は、エッチング液組成物が、エッチング液組成物であって、エッチング液組成物が、（Ａ）硝酸、（Ｂ）酢酸、（Ｃ）ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、（Ｄ）ハロゲン化合物、および（Ｅ）水を含有するエッチング液組成物となる態様であれば特に制限がない。

[0038] 本発明のエッチング液組成物の製造方法における成分（Ａ）～（Ｅ）、さらに含有していてもよい成分（Ｆ）、および任意の成分の好ましい態様は、上述したとおりである。

[0039] また、本発明は、上述したエッチング液組成物を用いたエッチング方法に関する。エッチング時におけるエッチング液組成物の温度（液温）は１５～５０℃であり、１５～３５℃であることが好ましく、２０～３０℃であることがより好ましい。

エッチング時における本発明のエッチング液組成物の温度が５０℃を超える場合には、エッチング速度を抑制することが不可能となる恐れがある。特に、高アスペクト比を有するエッチング対象の場合には上層／下層比が大きくなり、精緻な三次元構造の作成が困難となる恐れがある。

本発明のエッチング液組成物を用いたエッチング方法における成分（Ａ）～（Ｅ）、さらに含有していてもよい成分（Ｆ）、および任意の成分の好ましい態様、ならびに、エッチング対象となる金属の好ましい態様は、上述したとおりである。

[0040] 以上、本発明について好適な実施態様に基づき詳細に説明したが、本発明はこれに限定されず、各構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、任意の構成を付加することもできる。

実施例

[0041] 本発明を以下の実施例と比較例とともに示し、発明の内容をさらに詳細に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] エッチング液組成物の調製およびその評価を下記のとおり行った。

[0043] [エッチング液組成物の調製]

下表に示す含有濃度でエッチング液組成物を調製した。なお、それぞれの成分は以下のものを使用した。

- ・硝酸：関東化学株式会社製
- ・酢酸：関東化学株式会社製
- ・ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）：キレスト株式会社製
- ・HCl：関東化学株式会社製
- ・NH₄Cl：関東化学株式会社製
- ・KCl：関東化学株式会社製
- ・NaCl：関東化学株式会社製
- ・1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸：東京化成工業株式会社製
- ・水：メルク株式会社製超純水装置システムから精製される超純水
- ・H₃PO₄：関東化学株式会社製
- ・PBTC（2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸）：キレスト株式会社製

[0044] [試験基板]

試験基板として15×15mmの基板を用いた。該基板にはポリブデンを含むゲート薄膜とSiO₂からなる絶縁膜とが交互に積層した単位セルが複数形成されている。

[0045] [試験基板のエッチング]

各実施例および比較例のエッチング液組成物100mLに、試験基板を浸漬した。浸漬は10～120分間、約200rpmの攪拌条件下で行った。なお、以下の表に特に明記されない限り、試験基板が浸漬されている間のエ

エッチング液組成物の液温は25℃に保たれていた。

次いで、エッチング液組成物から取り出された試験基板を脱イオン水で洗浄し、窒素ガスをブローして乾燥することにより、エッチング処理された試験基板が得られた。

[0046] [エッチング速度および上層／下層比の評価]

エッチング処理された試験基板の中央を切断し、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM：株式会社日立ハイテクフィールドディング製SU8220）を用いて断面を観察することにより、ゲート薄膜がエッチングされた深さ（リセス量：Si基板に平行な方向にエッチングされた長さ）を測定した。以下、図2に示す（i）エッチング処理された試験基板の模式図、および、（ii）エッチング処理後のゲート薄膜と絶縁膜とのペアを拡大した模式図を参照しつつ測定の内容を詳述する。

エッチング処理された試験基板における単位セル（1）のゲート薄膜（3）と絶縁膜（4）とのペアを、孔（7）の開口に近い順に上層（11）、中層（12）、下層（13）に三等分して区分けし、ゲート薄膜（3）のリセス量（d）を測定した。具体的には、1つの単位セルの上層（11）、中層（12）および下層（13）についてゲート薄膜（3）のリセス量（d）を左右各15～20か所ずつ測定し、それぞれの平均値を上層（11）、中層（12）および下層（13）の平均リセス量とした。

上層（11）、中層（12）および下層（13）それぞれの平均リセス量と試験基板の浸漬時間との関係から導出される直線の傾きとして、エッチング速度[nm/min.]を求めた。

また、上層（11）の平均リセス量を下層（13）の平均リセス量で割ることにより、上層／下層比を算出した。

[0047] [エッチング表面形状の評価]

上述のとおり切断されたエッチング処理後の試験基板のゲート薄膜表面を画像解析ソフト（ImageJ）により観測し、その形状を下記のとおり評価した。

○（良い）：平滑なゲート薄膜表面が観測された。

△（やや悪い）：やや粗面なゲート薄膜表面が観測された。

×（悪い）：粗面なゲート薄膜表面が観測された。

[0048] [実施例 1～4]

実施例 1～4 のエッチング液組成物を下表のとりの含有濃度で調製し、試験基板のエッチングを行った。

[0049] [表1]

	濃度 [M]				添加物		エッチング速度 [nm/min.]			上層/下層比 [-]	エッチング表面形状
	H ₂ O	HNO ₃	AcOH	NTMP	化合物	濃度	上層	中層	下層		
実施例1	19.5	3.0	6.8	0.8	HCl	0.1M	0.3	0.3	0.2	1.3	○
実施例2	19.2	3.0	7.0	0.8	NH ₄ Cl	0.1M	0.3	0.3	0.3	1.1	○
実施例3	19.2	3.0	7.0	0.8	KCl	0.1M	0.2	0.2	0.2	1.2	○
実施例4	19.2	3.0	7.0	0.8	NaCl	0.1M	0.3	0.3	0.3	1.1	○

[0050] 実施例 1～4 のエッチング液組成物は、モリブデンを含むゲート薄膜を用いた試験基板に対して、上層、中層および下層をほぼ均一なリセス量でエッチングすることができた。また、エッチング処理後のゲート薄膜表面の形状も良好であった。

[0051] [実施例 5～8]

(F) 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸 (HEDP) をさらに含有する実施例 5～8 のエッチング液組成物を下表のとりの含有濃度で調製し、試験基板のエッチングを行った。

[0052] [表2]

	濃度 [M]					添加物		エッチング速度 [nm/min.]			上層/下層比 [-]	エッチング表面形状
	H ₂ O	HNO ₃	AcOH	NTMP	HEDP	化合物	濃度	上層	中層	下層		
実施例5	20.2	3.0	7.5	0.2	0.5	HCl	0.2M	4.3	4.1	3.9	1.1	○
実施例6	20.1	3.0	7.6	0.2	0.5	NH ₄ Cl	0.2M	2.8	2.7	2.6	1.1	○
実施例7	20.1	3.0	7.6	0.2	0.5	KCl	0.2M	2.2	2.2	1.9	1.1	○
実施例8	20.2	3.0	7.7	0.2	0.5	NaCl	0.2M	3.5	3.3	3.3	1.1	○

[0053] 実施例 5～8 のエッチング液組成物は、モリブデンを含むゲート薄膜を用いた試験基板に対して、上層、中層および下層をほぼ均一なリセス量でエッチングすることができた。また、エッチング処理後のゲート薄膜表面の形状

も良好であった。

[0054] [比較例 1～3]

比較例 1～3 のエッチング液組成物を下表のとりの含有濃度で調製し、試験基板のエッチングを行った。

[0055] [表3]

	濃度 [M]				エッチング速度 [nm/min.]			上層/下層比 [-]	エッチング表面形状
	H ₂ O	HNO ₃	AcOH	NTMP	上層	中層	下層		
比較例1	19.2	3.0	7.0	0.8	6.7	2.7	1.1	6.2	○
比較例2	18.6	2.5	7.5	0.8	5.3	1.1	0.0	—	△
比較例3	19.9	2.0	7.4	0.8	1.3	0.0	0.0	—	△

[0056] 比較例 1～3 から、硝酸、酢酸、NTMP、水を含有するが、ハロゲン化合物を含有しないエッチング液組成物は、実施例 1～8 に比べてエッチング速度の抑制が不十分および／またはエッチング表面形状が△（やや悪い）であり、硝酸濃度を減少しても達成できないことが判明した。このことは、目的とするエッチング性能を得るためにはハロゲン化合物が重要であることを示している。

[0057] [比較例 4～6]

比較例 4～6 のエッチング液組成物を下表のとりの含有濃度で調製し、試験基板のエッチングを行った。

[0058] [表4]

	濃度 [M]				添加物		エッチング速度 [nm/min.]			上層/下層比 [-]	エッチング表面形状
	H ₂ O	NH ₄ Cl	HNO ₃	AcOH	化合物	濃度	上層	中層	下層		
比較例4	25.1	0.1	3.0	7.5	H ₃ PO ₄	0.8	>100	—	—	—	×
比較例5	20.9	0.1	3.0	7.6	HEDP	0.8	>100	>100	>100	—	○
比較例6	18.0	0.1	3.0	7.4	PBTC	0.8	>100	—	—	—	×

比較例 4～6 から、硝酸、酢酸、ハロゲン化合物として NH₄Cl、水を含有するが、NTMP を含有しないエッチング液組成物は、実施例 1～8 に比べてエッチング速度の抑制が不十分および／またはエッチング表面形状が×であることが判明した。このことは、目的とするエッチング性能を得る

ためにはNTMPが重要であることを示している。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明のエッチング液組成物を使用することにより、エッチング対象となる金属に対して抑制されたエッチング速度で良好なエッチング表面形状を与えることが可能となる。本発明のエッチング液組成物は、特に、モリブデンを含むゲート薄膜と絶縁膜とが交互に多数積層した3D NAND型フラッシュメモリの製造に好適に使用することが可能である。

符号の説明

- [0060]
- | | |
|----|--------------|
| 1 | 単位セル |
| 2 | Si基板 |
| 3 | ゲート薄膜 |
| 4 | 絶縁膜 |
| 5 | poly-Siチャンネル |
| 6 | 絶縁膜 |
| 7 | 孔 |
| 11 | 上層 |
| 12 | 中層 |
| 13 | 下層 |
| d | リセス量 |

請求の範囲

- [請求項1] エッチング液組成物であって、
エッチング液組成物が、(A) 硝酸、(B) 酢酸、(C) ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、(D) ハロゲン化合物、および(E) 水を含有するエッチング液組成物。
- [請求項2] (D) ハロゲン化合物の濃度が、エッチング液組成物に基づき、0.05 Mより高い、請求項1に記載のエッチング液組成物。
- [請求項3] エッチング液組成物が、(F) 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸をさらに含有する、請求項1または2に記載のエッチング液組成物。
- [請求項4] (D) ハロゲン化合物が塩化物である、請求項1～3のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。
- [請求項5] エッチング液組成物が過酸化物を含有しない、請求項1～4のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。
- [請求項6] エッチング液組成物が、モリブデンまたはモリブデンを含む金属をエッチング処理するための、請求項1～5のいずれか一項に記載のエッチング液組成物。
- [請求項7] 三次元構造を有するパターンを作成するための、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] 方法が、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で処理するステップを含む、リセスの形成方法。
- [請求項9] 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を用いたエッチング方法であって、エッチング液組成物の温度が15℃～50℃である、前記エッチング方法。