

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

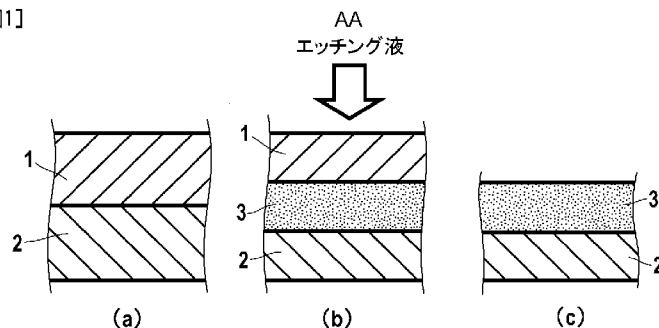
WO 2015/129552 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
C23F 1/44 (2006.01) H01L 29/78 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054680
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 19 日(19.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-038710 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水谷 篤史 (MIZUTANI, Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ETCHING COMPOSITION, ETCHING METHOD EMPLOYING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE PRODUCT

(54) 発明の名称: エッチング組成物、これを用いるエッチング方法および半導体基板製品の製造方法

[図1]



AA Etching solution

(57) Abstract: Provided is an etching method for a substrate in which a first material containing NiPt, and at least one element from among In, Al, Ga, Sb, and As, is present, the etching method involving application of an acidic etching composition containing halogen ions and nitric acid or nitrate ions to a substrate.

(57) 要約: NiPtと、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料とが存在する基板のエッチング方法であり、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンを含む酸性エッチング組成物を基板に適用するエッチング方法。

WO 2015/129552 A1

明 細 書

発明の名称：

エッチング組成物、これを用いるエッチング方法および半導体基板製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング組成物、これを用いるエッチング方法および半導体基板製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 集積回路の製造は、多段階の様々な加工工程で構成されている。その製造過程では、様々な材料の堆積、リソグラフィ、エッチング等が幾度も繰り返される。なかでも、金属や金属化合物の層のエッチングは重要なプロセスとなる。特定の金属を選択的にエッチングし、その他の材料は腐食させることなく残存させなければならない。類似した金属種からなる複数の層中の特定の層や、より腐食性の高い層を残す形態で所定の材料の層のみを除去することが求められる。半導体基板内の配線や集積回路のサイズはますます小さくなり、残すべき層（材料）を腐食することなく正確にエッチングする重要性が高まっている。

電界効果トランジスタを例にとってみると、その急速な微細化に伴い、ソース・ドレイン領域の上面に形成されるシリサイド層の薄膜化や新規材料の開発が強く求められている。

シリサイド層を形成するシリサイド (Salicide: Self-Aligned Silicide) プロセスでは、半導体基板上に形成したシリコン等からなるソース領域およびドレイン領域の一部とその上面に付した金属層とをアニールする。金属層としては、タングステン (W)、チタン (Ti)、コバルト (Co) などが適用され、最近ではニッケル (Ni) が採用されている。これにより、ソース・ドレイン電極等の上側に低抵抗のシリサイド層を形成することができる。さらなる微細化のため、貴金属である白金 (Pt) を加えた NiPt シリ

サイド層を形成することも提案されている。

サリサイド工程の後においては、そこに残された金属層をエッチングにより除去する。このエッチングは通常ウェットエッチングにより行われ、その薬液として塩酸と硝酸の混合液（王水）が適用されている。特許文献1は、硝酸および塩酸に加え、トルエンスルホン酸を加えた薬液を用いる例を開示している。

トランジスタのチャネル層の材料変化としては、トランジスタの電子輸送特性である移動度の向上のために材料検討が行われている。pMOSではGeの適用が有望視されており、nMOSではIII-V族と呼ばれるInGa、InGaAs、InAlAs、InP、GaP、InSbなどの適用が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2012/125401号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：応用物理学会 平成22年春季応用物理学会学術講演会、東京大学 横山正史、「究極CMOSトランジスタの実現に向けたチャネル形成技術を確立」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、InGaAsやInAlAsなどのいわゆるIII-V族材料を含有する層が存在する基板において、特定の金属を含む層を選択的に除去することができ、優れたエッチング特性を示すエッチング組成物、エッチング方法および半導体基板製品の製造方法の提供にある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、以下の手段が提供される。

すなわち、本発明は、NiPtと、In、Al、Ga、Sb及びAsのう

ちの少なくとも1種を含む第一の材料（以下、Ⅲ－Ⅴ族材料ということがある）とが存在する基板のエッチング方法であり、ハロゲンイオン（ハロゲン化物イオン）と、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物を基板に適用するエッチング方法である。

上記エッチング方法において、酸性エッチング組成物のハロゲンイオンの含有量が10質量%以下であること、酸性エッチング組成物がさらにスルホン酸を含むこと、または、前記酸性エッチング組成物の含水量が50質量%以下（より好ましくは、35質量%以下）であることが好ましい。

また、上記エッチング方法において、前記基板にさらにGeが存在してもよく、前記第一の材料がInGaAs、InP、InAs、AlGaSb、InSb、InAs、GaAs、InAsSb、GaSb、AlSb、AlAs、InAlAs及びGaPのうちの少なくとも1種であることが好ましく、InGaAsまたはInAlAsであることがより好ましい。

また、本発明は、NiPtと、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料とが存在する基板のエッチング組成物であり、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物である。

また、本発明は、NiPtを含有する層と、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料とを含有する層とが存在する基板に対し、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物を適用するエッチング工程を有する半導体基板製品の製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明のエッチング組成物、これを用いるエッチング方法および半導体基板製品の製造方法によれば、Ⅲ－Ⅴ族材料は除去せずに、NiPtを選択的に除去することができ、優れたエッチング特性を示す。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の一実施形態における半導体基板の作製工程例を模式断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態におけるMOSトランジスタの製造例を示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書に記載される範囲や比率の数値限界（すなわち、その上限や下限）は、全て含まれる。本明細書に記載される範囲には、該範囲以内の全ての中間の数値が含まれる。言い換えると、本明細書に記載される該範囲以内の全ての中間の数値は、該範囲の開示によって全て開示されるものとみなされる。多様な開示された要素の全ての可能な組み合わせは、特段に排除されない限り、本発明の範囲内に含まれるものとみなされる。

特に断りの無い限り、％は質量％である。全ての温度は、特に断りの無い限り、セルシウス温度（℃）で測定される。

まず、本発明のエッチング方法の好ましい実施形態について、図1、図2に基づき説明する。

[0010] 本発明は、NiPtと、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料（いわゆるIII-V族材料、以下単にIII-V族材料ということがある）とが存在する基板のエッチング方法であり、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物を基板に適用するエッチング方法である。

また、上記エッチング方法において、基板にさらにGe（ゲルマニウム）が存在してもよい。

本発明では、III-V族材料は除去せずに（場合によりGeも除去せずに）、NiPtを選択的に除去することができ、後述する基板や半導体基板製品の性能向上や歩留向上を図ることができる。

[エッチング工程]

図1はエッチング前後の半導体基板を示した図である。本実施形態の製造

例においては、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料を含有する半導体層（第一層）2の上面に金属層（第二層）1が配置されている。

半導体層（第一層）としてはソース電極、ドレイン電極、チャネルドープ層が挙げられ、これらがIII-V族材料またはGe（ゲルマニウム）で構成されることが好ましい。III-V族材料（第一の材料）としては、InGaAs、InP、InAs、AlGaSb、InSb、InAs、GaAs、InAsSb、GaSb、AlSb、AlAs、InAlAs及びGaPのうちの少なくとも1種であることが好ましく、InGaAsまたはInAlAsであることがより好ましい。本発明においては、上記第一の材料またはそのシリサイドは除去せずに、他の金属を選択的に除去することができることから、後述する基板や半導体基板製品の性能向上や歩留まり向上を図ることができる。

[0011] 金属層（第二層）1の構成材料としては、チタン（Ti）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、ニッケルプラチナ（NiPt）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）などの金属種（単一金属または複合金属）が挙げられるが、近年、低コンタクト抵抗という観点からNiPtが採用されている。金属層の形成は通常この種の金属膜の形成に適用される方法を用いることができ、具体的には、CVD（Chemical Vapor Deposition）による成膜が挙げられる。このときの金属層の厚さは特に限定されないが、5nm以上50nm以下の膜の例が挙げられる。本発明においては、金属層がNiPt層（Pt含有率0質量%超20質量%以下が好ましい）、Ni層（Pt含有率0質量%）であることが、本発明のエッチング組成物の選択除去の効果が発揮されるため好ましい。

金属層は、上記に挙げた金属原子以外に、その他の元素を含んでいてもよい。例えば、不可避免的に混入する酸素や窒素は存在していてもよい。不可避不純物の量は例えば、1ppt～10ppm（質量基準）程度に抑えられていることが好ましい。

[0012] 上記の工程（a）において半導体層2（ⅢⅤ族材料含有層）の上側に金属層1が形成された後、アニール（焼結）が行われ、その界面に金属－Si反応膜（第三層：シリサイド層）3が形成される（工程（b））。アニールは通常この種の素子の製造に適用される条件によればよいが、例えば、200～1000℃で処理することが挙げられる。このときのシリサイド層3の厚さは特に限定されないが、50nm以下の層とされている例が挙げられ、さらに10nm以下の層とされている例が挙げられる。下限値は特にないが、1nm以上であることが实际的である。このシリサイド層は低抵抗膜として適用され、その下部に位置するソース電極、ドレイン電極と、その上部に配置される配線とを電氣的に接続する導電部として機能する。したがって、シリサイド層に欠損や腐食が生じるとこの導通が阻害され、素子誤作動等の品質低下につながることもある。特に、昨今、基板内部の集積回路構造は微細化されてきており、微小な損傷であっても素子の性能にとって大きな影響を与えうる。そのため、そのような欠損や腐食は可及的に防止されることが望ましい。

なお、本明細書において、広義には、シリサイド層は、第一層の半導体層2（ⅢⅤ族材料含有層）に含まれる概念である。したがって、第一層に対して第二層を選択的に除去するというときには、シリサイド化されていない半導体層2（ⅢⅤ族材料含有層）に対して第二層（金属層）を優先的に除去する態様のみならず、シリサイド層に対して第二層（金属層）を優先的に除去する態様を含む意味である。

[0013] 次いで、残存した金属層1のエッチングが行われる（工程（b）→工程（c））。本実施形態においては、このときエッチング組成物が適用され、金属層1の上側からエッチング組成物を付与し接触させることで、金属層1を除去する。

半導体層2（ⅢⅤ族材料含有層）は、エピタキシャル層からなり、化学的気相成長（CVD）法により、特定の結晶性を有するシリコン基板上に結晶成長させて形成することができる。あるいは、電子線エピタキシ（M

BE) 法等により、所望の結晶性で形成したエピタキシャル層としてもよい。

半導体層2 (III-V族材料含有層) をP型の層とするには、濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のボロン (B) がドーピングされる。N型の層とするには、リン (P) が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされる。

サリサイド工程を経て、上記半導体層 (第一層) と金属層 (第二層) との間に、両者の元素を含有する層がシリサイド層として形成される。このシリサイド層は広義には上記第一層に含まれるが、狭義にこれと区別して呼ぶとき「第三層」と言う。その組成は、特に限定されないが、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{As}_z\text{M}_p$ (M: 金属元素) の式で表される。このとき、 $x + y + z + p = 1$ として、 x は0.05以上0.80以下が好ましく、 y は0.05以上0.40以下が好ましく、 z は0.01以上0.60以下が好ましく、 p は0.05以上0.70以下が好ましい。ただし、第三層にはその他の元素が含まれていてもよい。そのことは、上記金属層 (第二層) で述べたことと同様である。

なお、各元素の濃度は以下の測定方法で測定した値とする。具体的には、基板をエッチングESCA (アルバックファイ製 Quanter a) にて0~30nmまでの深さ方向を分析し、3~15nm分析結果におけるGe濃度の平均値を元素濃度 (質量%) とする。

[0014] (MOSトランジスタの加工)

III-V族化合物半導体は極めて高い電子移動度を有することから、次世代MOSトランジスタ材料として期待されている。III-V族化合物半導体を用いたロジックMOSトランジスタや超低電圧動作が可能な量子トンネルトランジスタの開発が進んでいる。

図2は、MOSトランジスタの製造例を示す工程図である。(A) はMOSトランジスタ構造の形成工程、(B) は金属膜のスパッタ工程、(C) は1回目のアニール工程、(D) は金属膜の選択除去工程、(E) は2回目のアニール工程である。

図に示すように、シリコン基板 21 の表面に形成されたゲート絶縁膜 22 を介してゲート電極 23 が形成されている。ゲート電極 23 の両側にエクステンション領域が別途形成されていてもよい。ゲート電極 23 の上側に、N i P t 層との接触を防ぐ保護層（図示せず）が形成されていてもよい。さらに、シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜からなるサイドウォール 25 が形成され、イオン注入によりソース領域 26 及びドレイン領域 27 が形成されている。

次いで、図に示すように、N i P t 膜 28 が形成され、急速アニール処理が施される。シリコン基板には、酸化ケイ素や酸化アルミニウムから構成される絶縁膜と I I I - V 族材料層または G e が存在する。アニールにより、N i P t 膜 28 中の元素をシリコン基板中に拡散させてシリサイド化させる。この結果、ソース電極 26 及びドレイン電極 27 の上部がシリサイド化されて、N i P t - I I I - V 族材料 - S i ソース電極部 26 A 及び N i P t - I I I - V 族材料 - S i ドレイン電極部 27 A が形成される。なお、シリコン基板の部位によっては、N i P t - G e - S i ソース電極部 26 A 及び N i P t - G e - S i ドレイン電極部 27 A が形成される。このとき、必要により、図 2（E）に示したように 2 回目のアニールをすることにより電極部材を所望の状態（アニールされたシリサイドソース電極 26 B，アニールされたシリサイドドレイン電極 27 B）に変化させることができる。上記 1 回目と 2 回目のアニール温度は特に限定されないが、例えば、400～1100℃で行うことができる。

[0015] シリサイド化に寄与せずに残った N i P t 膜 28 は、本発明のエッチング組成物を用いることによって除去することができる（図 2（C）（D））。このとき、図示したものは大幅に模式化して示しており、シリサイド化された層（26 A，27 A）の上部に堆積して残る N i P t 膜があってもなくてもよい。半導体基板ないしその製品の構造も簡略化して図示しており、必要に応じて、必要な部材があるものとして解釈すればよい。

[0016] 構成材料の好ましい例を挙げると下記のような形態を例示できる。

21 シリコン基板 Si, SiGe, Ge

図示せず チャネルドープ層: III-V族材料またはGe

22 ゲート絶縁膜: HfO_2 (High-k)

23 ゲート電極: Al, W, TiN or Ta

25 サイドウォール: SiOCN, SiN or SiO_2 (low-k)

26 ソース電極: III-V族材料またはGe (n型、p型) *

27 ドレイン電極: III-V族材料またはGe (n型、p型) *

28 金属層: NiPt

図示せず キャップ: TiN

なお、PMOS側のチャネルとしてGeが適用され、NMOS側にはInGaAsの適用が有望視されている。

[0017] エッチングされる金属膜は、貴金属（例えば、Pt、Au、Pd、Ir、Ni、Mo、Rh、及びRe）、ランタニド金属（例えば、エルビウム、ガドリニウム、イッテルビウム、イットリウム、ホルミウム、及びジスプロシウム）、及びこれらの合金（例えばNiPt（3～20%））を挙げることができる。特に、NiPtを選択的に除去できる。

高度な集積回路に集積され前記エッチング組成物に曝される可能性が高い材料であって、エッチングされることを望まないものとしては、high-k材料（例えば、 HfO_2 、 HfON 、及び HfSiON ）、金属ゲート材料（例えば、TiN、Ta₂N₃、TiAlN、及びW）、インタースティシャル（interstitial）層（例えば、 Al_2O_3 及び La_2O_5 ）、フィル金属（例えば、アルミニウム）、誘電体（例えば、 Si_3N_4 及び SiO_2 ）、半導体（例えば、p型ドープ及びn型ドープされたSi、Ge、及びSiGe）、エッチングされる金属のシリサイド（例えばニッケル白金シリサイド）、接点材料（例えば、NiGe、NiPtGe、及びNiInSb）、及びIII-V材料（例えば、InGaAs、InSb、GaP、GaAs、InAs、AlGaSb、InAs、InAsSb、GaSb、AlSb、AlAs、

In AlAs 及び InP) を挙げることができる。本開示に係る前記エッチング組成物及びプロセスは、これらの膜に与える損傷を最小化させるか損傷を与えず、それでいて不要金属を取り除くように最適される。

ある実施形態では、本明細書に記載された金属エッチングプロセスは、(a) 本開示のエッチング組成物に部分的にまたは全体的に曝され、これによってエッチング可能な金属膜を有する半導体基板を提供し；(b) エッチングされる金属膜を本開示のエッチング組成物と接触させ、さらに(c) エッチングされた半導体基板を溶剤（例えば、水を含む溶剤。）により洗浄することを含む。

エッチング組成物は、当業者に公知の任意の適切な手段により、半導体基板に接触させることができる。このような手段としては、これらに限定されるものではないが、エッチング組成物の浴中に半導体基板を浸漬する、または半導体基板上にエッチング組成物を吹き付けるまたは流すことが挙げられる。エッチング組成物を吹き付けるまたは流すことは、基板がエッチング組成物で覆われた時点で終わることができ、またはエッチング組成物が半導体基板と接触している時間の一部若しくは全部の間、続けることができる。典型的には、半導体基板とエッチング組成物は、数秒以内に完全に接触させることができる。エッチングピリオドの最中に、または該ピリオドの間一貫して、個別のプロセスに応じて付加的なエッチング組成物を用いることができる。

エッチングピリオドの間は、プロセスは攪拌手段を含むことができ、または攪拌手段を排除することができる。例えば、浸漬する実施形態であるプロセスにおいては、エッチング組成物を循環又は攪拌できる。あるいは、エッチング中に基板を回転させ、または上下に動かすことができる。吹き付けるまたは流す実施形態であるプロセスにおいては、半導体基板は水平に置かれるが、基板は水平方向に回転できる。実施形態のいずれにおいても、攪拌を誘発するために、半導体基板を振動させることができる。当業者であれば、個別のアプリケーションに応じて接触及び攪拌手段の最適な組み合わせを決

めることができる。

エッチングピリオドは、通常は約30秒から約30分実行することができる。当該時間は、エッチングされる膜の厚さ、他の露出膜への悪影響を避ける必要度、用いられる個別のエッチング組成物、用いられる個別の接触手段、及び採用された温度に依存する。

金属膜がエッチングされる場合の温度は、一般には20℃から60℃の間である。好ましい温度範囲は約20℃から約50℃である。最も好ましい温度範囲は約30℃から約50℃である。

エッチング工程に続いて、水、好ましくは脱イオン水からなる溶剤によって、半導体基板は洗浄される。適切な洗浄方法であればどのようなものでも採用できる。半導体基板を停滞水若しくは流水に浸漬すること、または半導体基板上に水を吹き付ける若しくは流すことが例示できる。エッチングピリオドの間は、上述した攪拌を採用しても良い。

前記水性溶剤は、追加の水溶性有機溶媒を含むことができる。水溶性有機溶媒を使用すれば、有機残留物の除去や速乾を助ける。

洗浄工程に続いて、任意の工程として、乾燥手段を使用することによって半導体基板の乾燥が亢進される。乾燥手段の例としては、窒素ガスのような非酸化性ガスをスプレーする、基板を回転させる、またはホットプレート上で若しくはオーブン中で焼成することが挙げられる。

本発明のエッチング方法が適用される具体例を上述したが、この具体例に限らず、他の半導体の製造方法にも適用できる。例えば、WO2011/087610（特表2013-511164）の図1～8に開示されているトランジスタ、WO2011/090583（特表2013-513975）の図1～22に開示されているデバイスが挙げられる。

[0018] [エッチング組成物]

次に、本発明のエッチング組成物の好ましい実施形態について説明する。

本発明は、NiPtと、In、Al、Ga、Sb及びAsのうちの少なくとも1種を含む第一の材料（III-V族材料）とが存在する基板のエッチ

ング組成物であり、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物である。酸性エッチング組成物のハロゲンイオンの含有量が10質量%以下であること、酸性エッチング組成物がさらにスルホン酸を含むこと、酸性エッチング組成物（水性組成物）の含水量が50質量%以下（より好ましくは、35質量%以下）であることが好ましい。酸性エッチング組成物は、水性組成物であることが好ましく、液状であることが好ましい。以下、任意のものを含め、各成分について説明する。

[0019] （ハロゲンイオン）

本発明に係るエッチング組成物にはハロゲンイオンが含まれる。ハロゲンイオンはなかでも、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、およびフッ素イオンが好ましく、塩素イオン、臭素イオンがより好ましい。ハロゲンイオンの供給源は特に限定されないが、後記有機カチオンとの塩として供給してもよいし、水素化物（塩酸、臭化水素酸等）の添加によって供給してもよい。

ハロゲンイオンの濃度は、エッチング組成物中、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、30質量%以下が好ましく、27質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。ハロゲンイオンを上記の範囲とすることで、金属層（第二層）の良好なエッチング性を維持しながら、IⅢ-V族材料含有層（第一層）ないしそのシリサイド層（第三層）の損傷を効果的に抑制できるため好ましい。エッチング組成物の成分の同定に関しては、化合物として確認される必要までではなく、例えば、塩酸の場合、水溶液中で塩素イオン（Cl⁻）が同定されることにより、その存在および量が把握されるものである。

なお、本発明において、上記ハロゲンイオンは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、その併用割合は特に限定されないが、合計使用量は、2種以上のイオンの総和として上記濃

度範囲とすることが好ましい。

[0020] (硝酸または硝酸イオン)

本実施形態に係るエッチング組成物には硝酸または硝酸イオンが含まれる。

その濃度は、エッチング組成物中、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、23質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、16質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。ハロゲンイオン100質量部に対しては、10質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましく、50質量部以上が特に好ましい。上限としては、3000質量部以下が好ましく、1000質量部以下がより好ましく、600質量部以下が特に好ましい。

硝酸または硝酸イオンの濃度を上記の範囲とすることで、金属層（第二層）の良好なエッチング性を維持しながら、IⅢ-V族材料含有層（第一層）ないしそのシリサイド層（第三層）の損傷を効果的に抑制できるため好ましい。なお、エッチング組成物の成分の同定に関しては、例えば硝酸として確認される必要ではなく、水溶液中で硝酸イオン（ NO_3^- ）が同定されることにより、その存在および量が把握されるものである。なお、硝酸または硝酸イオンは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0021] (スルホン酸化合物)

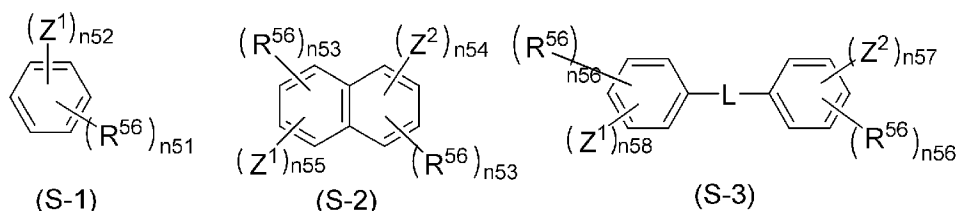
本発明のエッチング組成物においては、スルホン酸化合物を含有させてもよい。スルホン酸化合物は、アルキルスルホン酸化合物（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）であっても、アリールスルホン酸化合物（炭素数6～14が好ましく、6～10がより好ましい）であってもよい。アルキルスルホン酸化合物はアラルキル基を有するスルホン酸化合物（炭素数7～15が好ましく、7～11がより好ましい）であってもよい。

アルキルスルホン酸化合物としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン

酸、オクチルスルホン酸、メタンジスルホン酸、エタンジスルホン酸、ベンジルスルホン酸などが好ましい。

アリールスルホン酸化合物としては、下記式 (S-1) ~ (S-3) のいずれかであることが好ましい。式中、 Z^1 、 Z^2 は連結基 L を介することのあるスルホン酸基である。 R^{56} は置換基であり、なかでもアルキル基（炭素数 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい）が好ましい。 n^{51} および n^{56} は 0 ~ 5 の整数である。 n^{53} は 0 ~ 4 の整数である。 n^{51} 、 n^{53} 、および n^{56} の最大値は同じ環にある Z^1 または Z^2 の数に応じて減ずる。 n^{52} は 1 ~ 6 の整数であり、1 または 2 が好ましい。 n^{54} および n^{55} はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数であり、 $n^{54} + n^{55}$ は 1 以上である。 $n^{54} + n^{55}$ は 1 または 2 が好ましい。 n^{57} および n^{58} はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数であり、 $n^{57} + n^{58}$ は 1 以上である。 $n^{57} + n^{58}$ は 1 または 2 が好ましい。複数ある R^{56} は互いに同じでも異なってもよい。連結基 L は O、S、 NR^N 、アルキレン基（炭素数 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい）、またはその組合せであることが好ましい。 R^N はアルキル基（炭素数 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい）、アリール基（炭素数 6 ~ 22 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましい）、または水素原子であることが好ましい。

[0022] [化1]



[0023] アリールスルホン酸化合物の具体例としては、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸などが挙げられる。

スルホン酸化合物の濃度は、エッチング組成物中、1 質量%以上であるこ

とが好ましく、5質量%以上がより好ましく、30質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。スルホン酸化合物を上記の濃度で適用することにより、良好な金属層のエッチングを実現しつつ、ⅢⅤ族材料やゲルマニウム層の効果的な保護を実現することができる点で好ましい。

[0024] (有機カチオン)

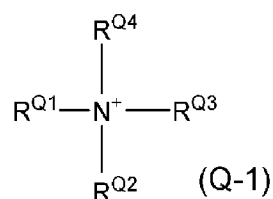
本発明のエッチング組成物においては、有機カチオンを含有させてもよく、炭素原子を有しアルカリ性を呈するカチオンであることが好ましい。なかでも、有機オニウムであることが好ましく、有機アンモニウムであることがより好ましい。具体的には、炭素数5以上の有機アンモニウムであることが好ましく、炭素数8以上の有機アンモニウムであることがより好ましい。上限としては炭素数35以下が实际的である。

有機カチオンが系内で奏する作用については、推定を含むが以下のように考えられる。本発明のエッチング組成物においては、ハロゲンイオンと硝酸イオンが主に金属層（第二層）のエッチング作用を奏していると解される。スルホン酸化合物については、ⅢⅤ族材料やゲルマニウムの溶解度を低下させその溶出を抑える働きがあると解される。そのため相当量を適用することが好ましい。これによりⅢⅤ族材料含有層（第一層）と金属層（第二層）との選択除去性が高まるが、十分ではなかった。本発明では、そこに有機カチオンを共存させることで、ⅢⅤ族材料含有層やゲルマニウム表面にこれを吸着させ、効果的な防食表面を構成する。これにより、スルホン酸化合物によるⅢⅤ族材料やゲルマニウムの溶出の抑制効果と相まって、顕著なエッチングの選択性を発現する。さらに有機カチオンの炭素数が多くなると（5以上）より顕著にⅢⅤ族材料やゲルマニウムの溶解を抑制することができる。かかる作用から、有機カチオンは系内に微量で存在すればよく、上記スルホン酸化合物との協働作用が高まる量および種類のものが選定されることが特に好ましい。

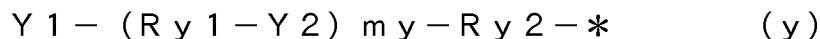
[0025] 有機オニウムとしては、含窒素オニウム（第四級アンモニウム等）、含リンオニウム（第四級ホスホニウム等）、含硫黄オニウム（例えば S R_y^+ : R_y は炭素数 1～6 のアルキル基）が挙げられる。なかでも含窒素オニウム（第四級アンモニウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、イミダゾリウム等）が好ましい。有機カチオンは、なかでも第四級アンモニウムであることが好ましい。

有機オニウムとしては、下記式（Q-1）で表されるイオンが挙げられる。

[0026] [化2]



[0027] 式中、 $\text{R}^{\text{Q1}} \sim \text{R}^{\text{Q4}}$ はそれぞれ独立に炭素数 1～35 のアルキル基、炭素数 2～35 のアルケニル基、炭素数 2～35 のアルキニル基、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 7～15 のアラルキル基、下記式（y）で表される基である。ただし、 $\text{R}^{\text{Q1}} \sim \text{R}^{\text{Q4}}$ の炭素数の合計は 5 以上であることが好ましく、8 以上であることがより好ましい。



Y1 は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル基、炭素数 2～12 のアルキニル基、炭素数 7～14 のアラルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、ヒドロキシ基、スルファニル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 のチオアルコキシ基を表す。 Y2 は、O、S、CO、 NR^{N} （ R^{N} は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基）を表す。 R_{y1} および R_{y2} はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、炭素数 2～6 のアルキニレン基、炭素数 6～10

のアリーレン基、またはそれらの組合せを表す。m yは0～6の整数を表す。m yが2以上のとき複数のR y 1およびY 2はそれぞれ異なってもよい。R y 1およびR y 2はさらに置換基Tを有していてもよい。＊は結合手である。

[0028] 上記有機カチオンは、アルキルアンモニウムカチオン、アリールアンモニウムカチオン、およびアルキル・アリールアンモニウムカチオンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

具体的には、テトラアルキルアンモニウム（好ましくは炭素数5～35、より好ましくは8～25、特に好ましくは10～25）が好ましい。このとき、アルキル基には本発明の効果を損ねない範囲で任意の置換基（例えば、ヒドロキシル基、アリル基、アリール基）が置換していてもよい。また、アルキル基は直鎖でも分岐でもよく、環状でもよい。具体的には、テトラメチルアンモニウム（TMA）、テトラエチルアンモニウム（TEA）、ベンジルトリメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム（TBA）、テトラヘキシルアンモニウム（THA）、テトラプロピルアンモニウム（TPA）、トリメチルベンジルアンモニウム、ラウリルピリジニウム、セチルピリジニウム、ラウリルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム、ジオレイルジメチルアンモニウム、ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0029] 有機カチオンの供給源は特に限定されないが、前記のハロゲンイオンとの塩や、水酸化物イオンとの塩が挙げられる。

有機カチオンの濃度は、エッチング組成物中、 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 以上がより好ましく、 5×1

0.5 mol/L 以上含有させることが特に好ましい。上限としては、 1 mol/L 以下が好ましく、 0.1 mol/L 以下がより好ましく、 0.01 mol/L 以下が特に好ましい。有機カチオンを上記の範囲とすることで、金属層（第二層）の良好なエッチング性を維持しながら、 I-III-V 族材料含有層（第一層）ないしそのシリサイド層（第三層）の損傷を効果的に抑制できるため好ましい。

[0030] 有機カチオンはその ClogP が -4 以上であることが好ましく、 0 以上がさらに好ましい。有機カチオンの ClogP をこの範囲とすることで、 I-III-V 族材料含有層を効果的に保護した、高いエッチング選択性を実現できる点で好ましい。

オクタノール-水分配係数（ logP 値）の測定は、一般に JIS 日本工業規格 Z 7260-107（2000）に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール-水分配係数（ logP 値）は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987))、Viswanadhan's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 29, 163(1989))、Broto's fragmentation法(Eur.J.Med.Chem.-Chim.Theor., 19, 71(1984))などを用いることが知られている。本発明では、Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987))を用いる。 ClogP 値とは、 1 -オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 logP を計算によって求めた値である。 ClogP 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては任意のものを用いることができるが、特に断らない限り、本発明では ChemDraw Ultra 12.0（商品名）を用いることとする。

[0031] 化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基、アルキニル基・アルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、任意の基で置換されていても無置換でもよい。このとき、アルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基、アルキニル基・アルキニレン基はヘテロ原子

を含む基（例えば、O、S、CO、NR^N等）を介在していてもよく、これを伴って環構造を形成していてもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

本明細書において、化合物の置換基や連結基の選択肢を始め、温度、厚さといった各技術事項は、そのリストがそれぞれ独立に記載されていても、相互に組み合わせることができる。

[0032] （水媒体）

本発明のエッチング組成物には、その一実施形態において、その媒体として水（水媒体）が適用されることが好ましい。水（水媒体）としては、本発明の効果を損ねない範囲で溶解成分を含む水性媒体であってもよく、あるいは不可避免的な微量混合成分を含んでいてもよい。なかでも、蒸留水やイオン交換水、あるいは超純水といった浄化处理を施された水が好ましく、半導体製造に使用される超純水を用いることが特に好ましい。水の濃度は特に限定されないが、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。上限としては、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%以下がさらに好ましく、50質量%以下がよりさらに好ましく、35質量%以下が特に好ましい。

（pH）

本発明においては、エッチング組成物のpH（25℃）を3以下とすることが好ましく、1以下とすることがより好ましい。上記の範囲とすることが第二層の十分なエッチング速度を確保しつつ、第一層ないしその第三層の損傷を効果的に防止する観点で好ましい。

なお、本発明においてpHは、室温（25℃）においてHORIBA社製、F-51（商品名）で測定する。

[0033] 任意の添加剤としては溶剤、カルボン酸または他の錯化剤、抗腐食剤、粘度低下剤、及び界面活性剤が挙げられ、性能を最適化したりコストを下げたりするため、全ての実施形態に用いてもよい。前記カルボン酸は、クロリド錯

体形成を補完することにより前記金属イオンの溶解度を改善するために用いることができる。前記界面活性剤は、表面張力調整剤としての従来の目的だけでなく、アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、シリサイド、タングステン、及びTiNのような様々な露出面上の腐食を抑制するために湿潤剤として用いることもできる。前記溶剤は、標的となるある種の有機残留物除去の解決策としてハンセン溶解度パラメータの変更を可能にし、溶液の酸化電位を変化させる。用いられる添加剤は、異なるタイプの混合物、同じクラスの添加物の混合物、または同じクラス及び異なるタイプの両方の添加剤の混合物であってもよい。前記添加剤は低pH及び酸化条件下で安定であることに注意しなければならない。ある実施形態では、本明細書に記載の前記エッチング組成物は、1つ以上の有機溶媒を含む。ある実施形態では、本明細書に記載の前記エッチング組成物での使用に適した前記有機溶媒は、グリコール、エーテル、及びポリオールなどの安定化剤を除く。前記エッチング組成物から除かれ得る特定の有機溶媒（または安定化剤）の例としては、グリム、ジグリム、トリグリム、クラウンエーテル類、エチレングリコール、トリプロピレングリコール、及びプロピレングリコールメチルエーテルを挙げることができる。ある実施形態では、前記エッチング組成物は、上述の除かれた溶媒の1以上を含む。前記添加剤の濃度は、前記添加剤個別の有効性または目的に依存してもよい。用いられる前記付加的な溶剤の濃度は、約3%～約35%である。前記カルボン酸、他の錯化剤、粘度低下剤、及び界面活性剤の濃度は、約0.01%～約10%である。

[0034] (キット)

本発明におけるエッチング組成物は、その原料を複数に分割したキットとしてもよい。例えば、第1液として上記ハロゲンイオンおよび有機カチオンを水に含有する液組成物を準備し、第2液として硝酸または硝酸イオンを含有する液組成物を準備する態様が挙げられる。このときその他のスルホン酸化合物などの成分はそれぞれ別にあるいはともに第1液、第2液、またはその他の第3液に含有させておくことができる。

その使用例としては、両液を混合してエッチング組成物を調液し、その後適時に上記エッチング処理に適用する態様が好ましい。このようにすることで、各成分の分解による液性能の劣化を招かずにすみ、所望のエッチング作用を効果的に発揮させることができる。ここで、混合後「適時」とは、混合ののち所望の作用を失うまでの時期を指し、具体的には60分以内であることが好ましく、30分以内であることがより好ましく、10分以内であることがさらに好ましく、1分以内であることが特に好ましい。下限は特にはないが、1秒以上であることが实际的である。

なお、本発明のエッチング組成物は、その使用用途に鑑み、液中の不純物、例えば金属分などは少ないことが好ましい。特に、液中のNa、K、Caイオン濃度が1ppt～1ppm（質量基準）の範囲にあることが好ましい。また、エッチング組成物において、平均粒径0.5 μ m以上の粗大粒子数が100個/cm³以下の範囲にあることが好ましく、50個/cm³以下の範囲にあることが好ましい。

[0035]（容器）

本発明のエッチング組成物は、（キットであるか否かに関わらず）腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、そして使用することができる。また、半導体用途向けに、容器のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。使用可能な容器としては、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、コダマ樹脂工業（株）製の「ピュアボトル」などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[エッチング条件]

本発明のエッチング方法においては、枚葉式装置を用いることが好ましい。具体的に枚葉式装置は、処理槽を有し、その処理槽で上記半導体基板を搬送もしくは回転させ、その処理槽内に上記エッチング組成物を付与（吐出、噴射、流下、滴下等）して、半導体基板に上記エッチング組成物を接触させるものであることが好ましい。

枚葉式装置のメリットとしては、（i）常に新鮮なエッチング組成物が供

給されるので、再現性がよい、(i i) 面内均一性が高いといったことが挙げられる。さらに、エッチング組成物を複数に分けたキットを利用しやすく、例えば、上記第1液と第2液をインラインで混合し、吐出する方法が好適に採用される。このとき、上記の第1液と第2液とを共に温度調節するか、どちらか一方だけ温調し、インラインで混合して吐出する方法が好ましい。なかでも、共に温調する実施態様がより好ましい。ラインの温度調節を行うときの管理温度は、後記処理温度と同じ範囲とすることが好ましい。

枚葉式装置はその処理槽にノズルを具備することが好ましく、このノズルを半導体基板の面方向にスイングさせてエッチング組成物を半導体基板に吐出する方法が好ましい。このようにすることにより、液の劣化が防止でき好ましい。また、キットにして2液以上に分けることでガス等を発生させにくくすることができ好ましい。

[0036] エッチングを行う処理温度は、10℃以上であることが好ましく、20℃以上であることがより好ましい。上限としては、80℃以下であることが好ましく、70℃以下であることがより好ましく、60℃以下であることがさらに好ましく、50℃以下であることがさらに好ましく、40℃以下であることが特に好ましい。上記下限値以上とすることにより、第二層に対する十分なエッチング速度を確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、エッチング処理速度の経時安定性を維持することができ好ましい。また、室温付近で処理できることで、エネルギー消費の削減にもつながる。

なお、エッチングの処理温度とは後記実施例で示す温度測定方法において基板に適用する温度を基礎とするが、保存温度あるいはバッチ処理で管理する場合にはそのタンク内の温度、循環系で管理する場合には循環流路内の温度で設定してもよい。

[0037] エッチング組成物の供給速度は特に限定されないが、0.05～5 L/minとすることが好ましく、0.1～3 L/minとすることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、エッチングの面内の均一性を一層良

好に確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、連続処理時に安定した性能を確保でき好ましい。半導体基板を回転させるときには、その大きさ等にもよるが、上記と同様の観点から、 $50 \sim 1000 \text{ rpm}$ で回転させることが好ましい。

[0038] 本発明の好ましい実施形態に係る枚葉式のエッチングにおいては、半導体基板を所定の方向に搬送もしくは回転させ、その空間にエッチング組成物を噴射して上記半導体基板に上記エッチング組成物を接触させることが好ましい。エッチング組成物の供給速度や基板の回転速度についてはすでに述べたことと同様である。

上記金属層は高いエッチングレートでエッチングされることが好ましい。第二層（金属層）のエッチングレート [R2] は、特に限定されないが、生産効率を考慮し、 20 Å/min 以上であることが好ましく、 100 Å/min 以上がより好ましく、 200 Å/min 以上であることが特に好ましい。上限は特にないが、 1200 Å/min 以下であることが实际的である。

[0039] 金属層の露出幅は特に限定されないが、本発明の利点がより顕著になる観点から、 2 nm 以上であることが好ましく、 4 nm 以上であることがより好ましい。同様に効果の顕著性の観点から、上限値は 1000 nm 以下であることが实际的であり、 100 nm 以下であることが好ましく、 20 nm 以下であることがより好ましい。

[0040] 第一層ないしそのシリサイド層（第三層）のエッチングレート [R1] は、特に限定されないが、過度に除去されないことが好ましく、 200 Å/min 以下であることが好ましく、 100 Å/min 以下であることがより好ましく、 50 Å/min 以下であることがさらに好ましく、 20 Å/min 以下であることがさらに好ましく、 10 Å/min 以下であることが特に好ましい。下限は特にないが、測定限界を考慮すると 0.1 Å/min 以上であることが实际的である。

第一層の選択的エッチングにおいて、そのエッチングレート比（[R2] / [R1]）は特に限定されないが、高い選択性を必要とする素子を前提に

言うと、2以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、20以上であることがさらに好ましく、50以上であることが特に好ましい。上限としては特に規定されず、高いほど好ましいが、5000以下であることが实际的である。なお、シリサイド層（第三層）のエッチング条件は、広義にはⅢ－Ⅴ族材料含有層（第一層）と同義であり、そのアニール前の層（例えばⅢ－Ⅴ族材料含有層）と共通しており、そのエッチング速度によって代用することができる。

[0041] さらに、本発明の好ましい実施形態に係るエッチング組成物では、Al、Cu、Ti、W等の金属電極層、HfO、HfSiO、AlO_x、SiO、SiOC、SiON、TiN、SiN、TiAlC等の絶縁膜層（これらを総称して第四層ということがある）の損傷も好適に抑制できるため、これらを含む半導体基板に適用されることも好ましい。なお、本明細書において、金属化合物の組成をその元素の組合せにより表記した場合には、任意の組成のものを広く包含する意味である。例えば、SiOC（SiON）とは、SiとOとC（N）とが共存することを意味し、その量の比率が1：1：1であることを意味するものではない。このことは、本明細書において共通し、別の金属化合物についても同様である。

[0042] 基板1枚のエッチングに要する時間は10秒以上であることが好ましく、50秒以上であることがより好ましい。上限としては、300秒以下であることが好ましく、200秒以下であることがより好ましい。

[0043] [半導体基板製品の製造]

本実施形態においては、シリコンウエハ上に、上記Ⅲ－Ⅴ族材料またはGe含有層と金属層とを形成した半導体基板とする工程と、上記半導体基板をアニールする工程、半導体基板にエッチング組成物を付与し、エッチング組成物と金属層とを接触させて、上記金属層を選択的に除去する工程とを介して、所望の構造を有する半導体基板製品を製造することが好ましい。このとき、エッチングには上記特定のエッチング組成物を用いる。上記の工程の順序は制限されて解釈されるものではなく、それぞれの工程間にさらに別

の工程を含んでいてもよい。

ウェハサイズは特に限定されないが、直径８インチ、直径１２インチ、または直径１４インチのものを好適に使用することができる（１インチ＝２５．４ｍｍ）。

なお、本明細書において「準備」というときには、特定の材料を合成ないし調合等して備えることのほか、購入等により所定の物を調達することを含む意味である。また、本明細書においては、半導体基板の各材料をエッチングするようエッチング組成物を用いることを「適用」と称するが、その実施態様は特に限定されない。例えば、エッチング組成物と基板とを接触させることを広く含み、具体的には、バッチ式のもので浸漬してエッチングしても、枚葉式のもので吐出によりエッチングしてもよい。

本明細書において、半導体基板とは、ウェハのみではなくそこに回路構造が施された基板構造体全体を含む意味で用いる。半導体基板部材とは、上記で定義される半導体基板を構成する部材を指し１つの材料からなっているても複数の材料からなっているてもよい。なお、加工済みの半導体基板を半導体基板製品として区別して呼ぶことがあり、必要によってはさらに区別して、これに加工を加えダイシングして取り出したチップ及びその加工製品を半導体素子という。すなわち、広義には半導体素子やこれを組み込んだ半導体製品は半導体基板製品に属するものである。

実施例

[0044] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中で処方や配合量として示した％および部は特に断らない限り質量基準である。

[0045] [実施例１]

（試験基板の作製）

市販のシリコン基板（直径：１２インチ）上に、５００Åの膜厚でN i P t 層， I n G a A s 層， I n A l A s 層， G e 層をそれぞれ形成して、４種のブランクウェハを準備した。

(エッチング試験)

上記のブランクウェハに対して、枚葉式装置 (SPS-Europe B, V. 社製、POLOS (商品名)) にて下記の条件でエッチングを行い、評価試験を実施した。

- ・処理温度 : 表中に記載
- ・吐出量 : 1 L / min.
- ・ウェハ回転数 : 500 rpm
- ・ノズル移動速度 : 7 cm / S
- ・エッチング組成物 : 表中に記載

(処理温度の測定方法)

株式会社堀場製作所製の放射温度計 IT-550F (商品名) を上記枚葉式装置内のウェハ上 30 cm の高さに固定した。ウェハ中心から 2 cm 外側のウェハ表面上に温度計を向け、薬液を流しながら温度を計測した。温度は、放射温度計からデジタル出力し、パソコンで連続的に記録した。このうち温度が安定した 10 秒間の温度を平均した値をウェハ上の温度とした。

(エッチング速度)

エッチング速度 (ER) については、エリプソメトリー (分光エリプソメーター、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社 Vase を使用した) を用いてエッチング処理前後の膜厚を測定することにより算出した。5 点の平均値を採用した (測定条件 測定範囲 : 1.2 - 2.5 eV、測定角 : 70, 75 度)。

[0046]

[表1]

No.	薬液成分						処理温度	エッチング速度(A/min.)			
	成分	濃度 (質量%)	成分	濃度 (質量%)	成分	濃度 (質量%)		NI Pt	InGaAs	InAlAs	Ge
101	塩酸	25	硝酸	15	水	60	30°C	750	951	670	650
102	塩酸	5	硝酸	10	水	85		452	124	95	350
103	塩酸	4	硝酸	5	水	86	30°C	512	68	75	240
104	塩酸	3	硝酸	6	水	39	30°C	421	35	62	150
105	塩酸	5	硝酸	9	水	18	30°C	585	15	21	98
106	塩酸	7	硝酸	10	水	75	30°C	550	50	65	265

[0047] 本開示は本明細書において具体的な実施形態を参照して説明してきたが、当然のことながら、本明細書記載の本発明思想の精神及び範囲から逸脱しない範囲で変更、修正、及び変形することができる。従って、添付の請求の範囲の精神及び範囲から逸脱しない範囲のそのような全ての変更、修正、及び

変形を包含することを意図している。

[0048] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0049] 本願は、2014年2月26日に日本国で特許出願された特願2014-038710に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0050]
- 1 金属層（第二層）
 - 2 半導体層（第一層）
 - 3 シリサイド層（第三層）
 - 21 シリコン基板
 - 22 ゲート絶縁膜
 - 23 ゲート電極
 - 25 サイドウォール
 - 26 ソース電極
 - 27 ドレイン電極
 - 28 N i P t 膜

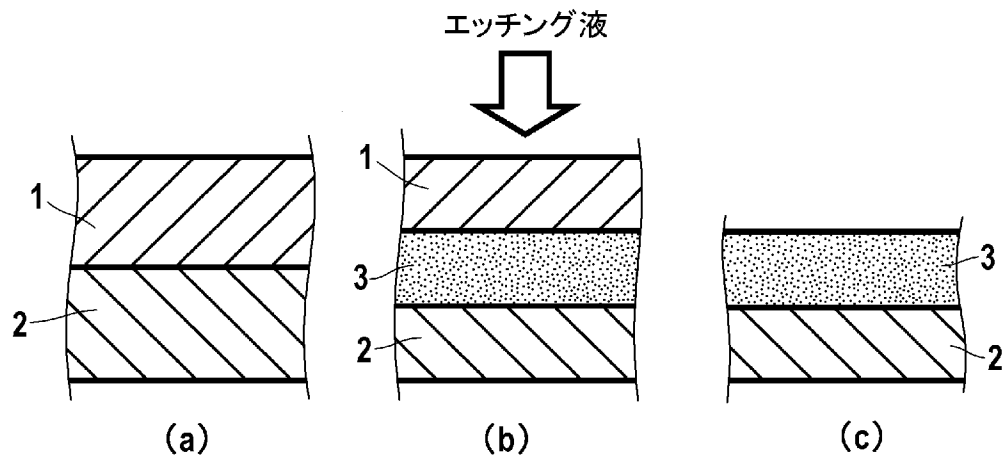
請求の範囲

- [請求項1] N i P t と、
 I n、A l、G a、S b 及びA sのうちの少なくとも1種を含む第一の材料とが存在する基板のエッチング方法であり、
 ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物を基板に適用するエッチング方法。
- [請求項2] 請求項1に記載のエッチング方法であり、前記酸性エッチング組成物のハロゲンイオンの含有量が10質量%以下であるエッチング方法。
- [請求項3] 請求項1に記載のエッチング方法であり、前記酸性エッチング組成物がさらにスルホン酸を含むエッチング方法。
- [請求項4] 請求項1に記載のエッチング方法であり、前記酸性エッチング組成物の含水量が50質量%以下であるエッチング方法。
- [請求項5] 請求項1に記載のエッチング方法であり、前記酸性エッチング組成物の含水量が35質量%以下であるエッチング方法。
- [請求項6] 請求項1に記載のエッチング方法であり、前記基板にさらにG eも存在するエッチング方法。
- [請求項7] 請求項1に記載のエッチング方法であり、
 前記第一の材料がI n G a A s、I n P、I n A s、A l G a S b、I n S b、I n A s、G a A s、I n A s S b、G a S b、A l S b、A l A s、I n A l A s 及びG a Pのうちの少なくとも1種であるエッチング方法。
- [請求項8] 請求項1に記載のエッチング方法であり、
 前記第一の材料がI n G a A sまたはI n A l A sであるエッチング方法。
- [請求項9] N i P t と、
 I n、A l、G a、S b 及びA sのうちの少なくとも1種を含む第一の材料とが存在する基板のエッチング組成物であり、

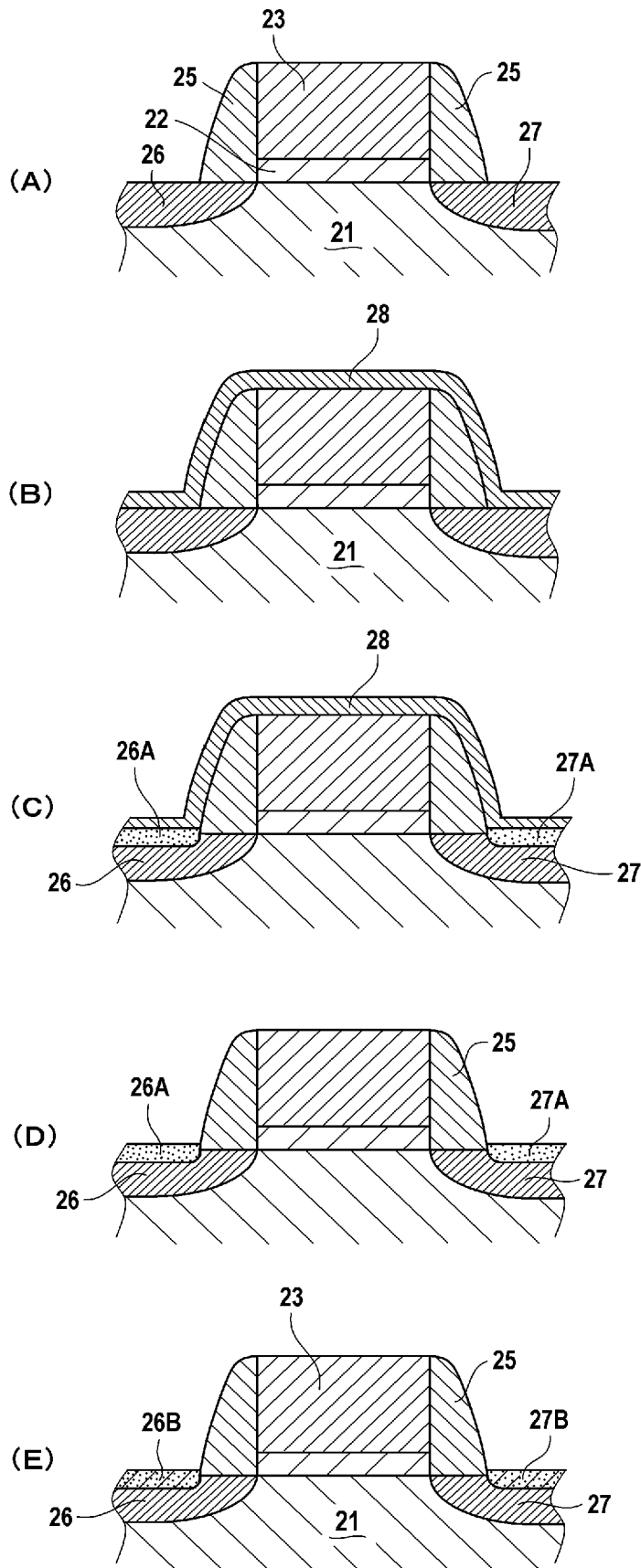
ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物。

[請求項10] N i P t を含有する層と、 I n、 A l、 G a、 S b 及び A s のうちの少なくとも1種を含む第一の材料とを含有する層とが存在する基板に対し、ハロゲンイオンと、硝酸または硝酸イオンとを含む酸性エッチング組成物を適用するエッチング工程を有する半導体基板製品の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/308(2006.01)i, C23F1/44(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/308, C23F1/44, H01L21/336, H01L29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/125401 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0091] to [0107] & JP 2014-507815 A & US 2012/0231632 A1 & EP 2683792 A1 & SG 192574 A & KR 10-2014-0022006 A & TW 201241158 A	1-5, 7-10 6
Y	JP 9-055356 A (Fujitsu Ltd.), 25 February 1997 (25.02.1997), fig. 1, 4 (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April 2015 (06.04.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-535846 A (International Business Machines Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text; all drawings & US 2007/0254479 A1 & WO 2007/133356 A1 & EP 2022085 A1 & CN 101432860 A & KR 10-2009-0037384 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308(2006.01)i, C23F1/44(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308, C23F1/44, H01L21/336, H01L29/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/125401 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U. S. A., INC.) 2012.09.20, 段落 [0 0 9 1] - [0 1 0 7] & JP 2014-507815 A & US 2012/0231632 A1 & EP 2683792 A1 & SG 192574 A & KR 10-2014-0022006 A & TW 201241158 A	1-5, 7-10 6
Y	JP 9-055356 A (富士通株式会社) 1997.02.25, 図 1, 4 (ファミリーなし)	6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

全 哲次

5 F

3 9 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-535846 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポ レーション) 2009.10.01, 全文、全図 & US 2007/0254479 A1 & WO 2007/133356 A1 & EP 2022085 A1 & CN 101432860 A & KR 10-2009-0037384 A	1-10