

(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
2014 年 11 月 6 日(06.11.2014)



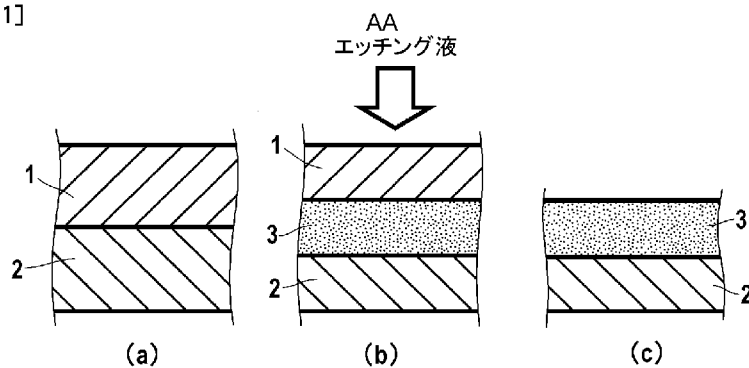
(10) 国際公開番号
WO 2014/178422 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062067
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)
- (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 2013-097159 2013 年 5 月 2 日(02.05.2013) 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 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). 上村 哲也(KAMIMURA, Tetsuya); 〒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). 高橋 智美(TAKAHASHI, Satomi); 〒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). 小山 朗子(KOYAMA, Akiko); 〒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, LT, 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, 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 SOLUTION AND ETCHING SOLUTION KIT, ETCHING METHOD USING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE PRODUCT

(54) 発明の名称: エッチング液およびエッチング液のキット、これを用いた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: An etching solution which selectively removes the second layer from a semiconductor substrate having a first layer including germanium (Ge) and a second layer including a specific metal element other than germanium (Ge), and which includes a specific acidic compound. [Specific acidic compound: sulfuric acid (H_2SO_4), nitric acid (HNO_3), phosphoric acid (H_3PO_4), phosphonic acid (H_3PO_3), or an organic acid]

(57) 要約: ゲルマニウム (Ge) を含む第一層と、ゲルマニウム (Ge) 以外の特定金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、第二層を選択的に除去するエッチング液であって、下記特定酸性化合物を含むエッチング液。 [特定酸性化合物: 硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3)、リン酸 (H_3PO_4)、ホスホン酸 (H_3PO_3)、または有機酸]

WO 2014/178422 A1

明 細 書

発明の名称：

エッチング液およびエッチング液のキット、これを用いたエッチング方法
および半導体基板製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング液およびエッチング液のキット、これを用いた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。具体的にその製造過程では、様々な材料の堆積、必要な部分または全体的に露出した層のリソグラフィ、あるいはその層の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。金属等を選択的にエッチングし、その他の層については腐食させることなく残存させなければならない。場合によっては、類似した金属種からなる層どうしや、より腐食性の高い層を残す形態で所定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、正確に腐食することなくエッチングを行う重要性は益々高まっている。

[0003] 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きている。この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。最近では、さらなる微細化に応え、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。

- [0004] 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エ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。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2012／125401号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、ゲルマニウムを含む層に対する表面荒れを改善し、特定の金属を含む第二層を選択的に除去することができるエッチング方法、これに用いるエッチング液およびエッチング液のキット、ならびに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

- [0007] 従来の金属層を除去する処理液ではハロゲン酸を主成分とした薬液が使用しているが、これはゲルマニウムを含む層の表面に荒れを来すことが分かっていた（後記比較例参照）。そこで、これを改善する薬液成分を探索したところ、特定の酸性化合物がその改善効果を発揮することを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成された。

- [0008] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔1〕ゲルマニウム（Ge）を含む第一層と、ゲルマニウム（Ge）以外の特定金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、第二層を選択的に除去するエッチング液であって、下記特定酸性化合物を含むエッチング液。

〔特定酸性化合物：硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸（ HNO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）

）、ホスホン酸（ H_3PO_3 ）、または有機酸]

〔2〕第1層のゲルマニウム（Ge）の濃度が40質量%以上である〔1〕に記載のエッチング液。

〔3〕第二層を構成する金属元素が、ニッケルプラチナ（NiPt）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、およびコバルト（Co）から選ばれる〔1〕または〔2〕に記載のエッチング液。

〔4〕有機酸が、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基を有する有機酸である〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のエッチング液。

〔5〕酸性化合物の含有量が、少量系のもので0.01～50質量%未満、多量系のもので25質量%以上99質量%以下である〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のエッチング液。

〔6〕第二層を、第一層および／または下記第三層に対して選択的に除去する〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載のエッチング液。

〔第三層：第一層と第二層との間に介在するゲルマニウム（Ge）および特定金属元素を含有する層〕

〔7〕さらに酸化剤を含む〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載のエッチング液。

〔8〕ゲルマニウム（Ge）を含む第一層と、金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、第二層を選択的に除去するエッチング液のキットであって、

下記特定酸性化合物を含む第一液と、酸化剤を含む第二液とを具備するエッチング液のキット。

〔特定酸性化合物：硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸（ HNO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、ホスホン酸（ H_3PO_3 ）、有機酸〕

〔9〕ゲルマニウム（Ge）を含む第一層と、ニッケルプラチナ（NiPt）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、およびコバルト（Co）から選ばれる少なくとも1種の特定金属元素を含む第二層とを有する半導体基板につ

いて、第二層を選択的に除去するエッチング方法であって、下記特定酸性化合物を含むエッチング液を第二層に接触させて第二層を除去する半導体基板のエッチング方法。

〔特定酸性化合物：硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸（ HNO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、ホスホン酸（ H_3PO_3 ）、有機酸〕

〔10〕第1層のゲルマニウム（Ge）の濃度が40質量%以上である〔9〕に記載のエッチング方法。

〔11〕酸性化合物が、無機酸、あるいは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基を有する有機酸である〔9〕または〔10〕に記載のエッチング方法。

〔12〕上記酸性化合物の含有量が、少量系のもので0.01～50質量%未満、多量系のもので25質量%以上99質量%以下である〔9〕～〔11〕のいずれか1つに記載のエッチング方法。

〔13〕第二層を、第一層および／または下記第三層に対して選択的に除去する〔9〕～〔12〕のいずれか1つに記載のエッチング方法。

〔第三層：第一層と第二層との間に介在するゲルマニウム（Ge）および特定金属元素を含有する層〕

〔14〕エッチング液を半導体基板に付与するに当たり、半導体基板を回転させ、その回転中の半導体基板上面からノズルを介してエッチング液を供給する〔9〕～〔13〕のいずれか1つに記載のエッチング方法。

〔15〕第二層に接触するときのエッチング液の温度が20～80℃の範囲である〔9〕～〔14〕のいずれか1つに記載のエッチング方法。

〔16〕エッチング液が酸化剤をさらに含み、酸化剤を含まない第一液と、酸化剤を含む第二液とに区分して保存される〔9〕～〔15〕のいずれか1つに記載のエッチング方法。

〔17〕第一液および第二液を、半導体基板のエッチングに際して適時に混合する〔16〕に記載のエッチング方法。

〔18〕ゲルマニウム（Ge）を含む第一層を有する半導体基板製品の製造

方法であって、

少なくとも、第一層と、ニッケルプラチナ（NiPt）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、およびコバルト（Co）から選ばれる少なくとも１種の第二層とを半導体基板に形成する工程、

半導体基板を加熱して第一層と第二層との間に両層の成分を含有する第三層を形成する工程、

酸性化合物を含むエッチング液を準備する工程、および

エッチング液を第二層に接触させて、第一層ないし第三層に対して第二層を選択的に除去する工程を含む半導体基板製品の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のエッチング方法、これに用いるエッチング液およびエッチング液のキット、ならびに半導体基板製品の製造方法によれば、ゲルマニウムを含む第一層ないしそのシリサイド層に対する表面荒れを改善し、特定の金属を含む第二層を選択的に除去することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]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的に示す断面図である。

[図2]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。

[図3]本発明の別の実施形態に係る基板構造を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の好ましい実施形態に係るウェットエッチング装置の一部を示す装置構成図である。

[図5]本発明の一実施形態における半導体基板に対するノズルの移動軌跡線を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0011] まず、本発明のエッチング方法に係るエッチング工程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。

[0012] [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、シリコン層（第一層）2 の上面に金属層（第二層）1 が配置されている。シリコン層（第一層）としてはソース電極、ドレイン電極を構成する S i G e エピタキシャル層が適用されている。本発明においては、S i G e エピタキシャル層であることが、そのエッチング液の顕著な効果が発揮されるため好ましい。

[0013] 金属層（第二層）1 の構成材料としては、タングステン（W）、チタン（T i）、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、N i P t などが挙げられる。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、C V D（C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n）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、5 n m 以上 1 0 n m 以下の膜の例が挙げられる。本発明においては、金属層が N i P t 層（P t 含有率 0 質量% 超 2 0 質量% 以下が好ましい）、N i 層（P t 含有率 0 質量%）であることが、そのエッチング液の顕著な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、1 p p t ~ 1 0 p p m 程度に抑えられていることが好ましい。

[0014] 上記の工程（a）においてシリコン層 2 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－S i 反応膜（第三層：ゲルマニウムシリサイド層）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、2 0 0 ~ 1 0 0 0 °C で処理することが挙げられる。このときのゲルマニウムシリサイド層 3 の厚さは特に限定されないが、5 0 n m 以下の層とされている例が挙げられ、さらに 1 0 n m 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、1 nm以上であることが实际的である。このゲルマニウム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、ゲルマニウム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。

[0015] 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液が適用され、金属層1の上側からエッチング液を付与し接触させることで、金属層1を除去する。エッチング液の付与の形態については後述する。

[0016] シリコン層2は、SiGe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。あるいは、電子線エピタキシ（MBE）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。

[0017] シリコン層を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ことが好ましい。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ことが好ましい。

[0018] SiGeエピタキシャル層におけるGe濃度は、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。上限としては、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。Ge濃度を上記の範囲とすることで、処理後のウェハの面内均一性を向上させることができ好ましい。Geが比較的高濃度であることが好ましい理由としては以下のように推定される。GeとSiを比較した場合に、Siは酸化された後に酸化膜 SiO_x を生成し、この酸化種は溶出せず反応停止層となると解される。そのため、ウェハ内で、Geが溶出した部分と、 SiO_x によって反応

が停止した部分とに差が生じ、結果としてウェハの面内均一性が損なわれる。一方、Ge濃度が高くなると上記機構での SiO_x による阻害の影響が小さくなり、特に本発明のエッチング液のように金属層に対して高い除去性のある薬液を適用した際にウェハの面内均一性が確保できると考えられる。なお、ゲルマニウム100質量%の場合、そのアニールにより第二層の合金を伴って形成される層は、ゲルマニウムと第二層の特定金属元素を含み、シリコンを含まないが、本明細書では便宜上これを含めてゲルマニウムシリサイド層と称する。

[0019] ゲルマニウムシリサイド層（第三層）は、上記第一層と第二層との間に介在するゲルマニウム（Ge）および上記特定金属元素を含有する層である。その組成は、特に限定されないが、 $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{M}_z$ （M：金属元素）の式で、 $x + y + z = 1$ として、 $0.2 \leq x + y \leq 0.8$ であることが好ましく、 $0.3 \leq x + y \leq 0.7$ であることがより好ましい。zについては、 $0.2 \leq z \leq 0.8$ であることが好ましく、 $0.3 \leq z \leq 0.7$ であることがより好ましい。xとyとの比率の好ましい範囲は上記で規定したとおりである。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。

[0020] （MOSトランジスタの加工）

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。シリコン基板21のゲート電極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、NiPt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、NiPt 膜 28 が形成され、急速アニール処理が施される。これによって、NiPt 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、NiPtGeSi ソース電極部 26A 及び NiPtSiGe ドレイン電極部 27A 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。

[0021] シリサイド化に寄与せずに残った NiPt 膜 28 は、本発明のエッチング液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（26A, 27A）の上部に堆積して残る NiPt 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。

21	シリコン基板：	Si, SiGe, 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, SiO ₂ (low-k)	
26	ソース電極：	SiGe, Ge	
27	ドレイン電極：	SiGe, Ge	
28	金属層：	Ni, Pt, Ti	
図示せず		キャップ：	TiN

[0022] 本発明のエッチング方法が適用される半導体基板を上述したが、この具体例に限らず、他の半導体基板にも適用できる。例えば、ソース及び／又はドレイン領域上にシリサイドパターンを有する高誘電膜／金属ゲート FinFET を含む半導体基板が挙げられる。

[0023] 図3は本発明の別の実施形態に係る基板構造を模式的に示す断面図である。90Aは、第1デバイス領域に位置する第1のゲートスタックである。90Bは、第2の素子領域に位置する第2のゲートスタックである。ここで、ゲートスタックは、導電性タンタル合金層またはTiAlCを含有する。第1のゲートスタックについて説明すると、92Aはウェルである。94Aが第1ソース／ドレイン拡張領域、96Aが第1ソース／ドレイン領域、91Aが第一の金属半導体合金部分である。95Aが第1ゲートスペーサである。97Aが第1のゲート絶縁膜であり、81が第1仕事関数材料層（first work function material layer）、82Aが第2仕事関数材料層（second work function material layer）である。83Aが電極となる第1の金属部である。93はトレンチ構造部であり、99は平坦化誘電体層である。80は下層半導体層である。

第1のゲートスタックも同様の構造であり、その91B、92B、94B、95B、96B、97B、82B、83Bがそれぞれ、第1のゲートスタックの91A、92A、94A、95A、96A、97A、82A、83Aに対応する。両者の構造上の相違点を挙げると、第1のゲートスタックには、第1仕事関数材料層81があるが、第2のゲートスタックにはそれが設けられていない。

[0024] 仕事関数材料層は、p型の仕事関数材料層およびn型の仕事関数材料層のいずれであってもよい。p型仕事関数材料は、シリコンの価電子帯エネルギー準位とミッドバンドギャップエネルギー準位の間にある仕事関数を有する材料を指す。すなわち、シリコンのエネルギー準位において、伝導帯のエネルギー準位と価電子帯エネルギーレベルとが等価に分離されているものである。n型仕事関数材料は、シリコンの伝導帯のエネルギー準位とシリコンのミッドバンドギャップエネルギー準位との間に仕事関数を有する材料を指す。

[0025] 仕事関数材料層の材料は導電性タンタル合金層またはTiAlCであることが好ましい。導電性タンタル合金層は、（i）タンタルとアルミニウムと

の合金、(ii) タンタルおよび炭素の合金、(iii) タンタル、アルミニウム、及び炭素の合金から選択された材料を含むことができる。

(i) TaAl

タンタルとアルミニウムとの合金において、タンタルの原子濃度は10%～99%とすることができる。アルミニウムの原子濃度は1%～90%とすることができる。

(ii) TaC

タンタルと炭素の合金において、タンタルの原子濃度は20%～80%とすることができる。炭素の原子濃度は、20%～80%とすることができる。

(iii) TaAlC

タンタル、アルミニウム、及び炭素の合金において、タンタルの原子濃度は15%～80%とすることができる。アルミニウムの原子濃度は1%～60%とすることができる。炭素の原子濃度は15%～80%とすることができる。

別の実施形態では、仕事関数材料層を、(iv) 窒化チタンから本質的になる窒化チタン層あるは、(v) チタンとアルミニウムと炭素の合金の層とすることができる。

(iv) TiN

窒化チタン層において、チタンの原子濃度は30%～90%とすることができる。窒素の原子濃度は、10%～70%とすることができる。

(v) TiAlC

チタンとアルミニウムと炭素の合金の層において、チタンの原子濃度は15%～45%とすることができる。アルミニウムの原子濃度は、5%～40%とすることができる。炭素の原子濃度は、5%～50%とすることができる。

上記仕事関数材料層は、原子層堆積(ALD)、物理蒸着(PVD)、または化学蒸着(CVD)等により形成することができる。仕事関数材料層は

ゲート電極を覆うように形成されることが好ましく、その膜厚は100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、1nm~10nmがさらに好ましい。

[0026] 中でも、本発明においては、エッチングの選択性が好適に発現される観点から、TiAlCの層が採用された基板を適用することが好ましい。

[0027] 本実施形態の素子において、ゲート誘電体層は、金属と酸素とを含むhigh-k材料からなる。high-kゲート誘電体材料としては、公知のものを使用することができる。その膜は通常の方法によって堆積させることができる。例えば、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)、分子線蒸着法(MBD)、パルスレーザー蒸着(PLD)、液体原料ミスト化学堆積(LSMCD)、原子層堆積(ALD)などが挙げられる。典型的なhigh-k誘電体材料としては、 HfO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 LaAlO_3 、 Y_2O_3 、 HfO_xN_y 、 ZrO_xN_y 、 $\text{La}_2\text{O}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_x\text{N}_y$ 、 TiO_xN_y 、 SrTiO_xN_y 、 LaAlO_xN_y 、 $\text{Y}_2\text{O}_x\text{N}_y$ などが挙げられる。xは0.5~3であり、yは0~2である。ゲート誘電体層の厚さは、0.9~6nmであることが好ましく、1~3nmがより好ましい。なかでも、ゲート誘電体層が酸化ハフニウム(HfO_2)からなることが好ましい。

その他の部材や構造は適宜通常の方法により常法によって形成することができる。その詳細については、米国公開第2013/0214364号、米国公開第2013/0341631号を参照することができ、本発明に引用して取り込む(incorporate by reference)。

[0028] 本発明の好ましい実施形態に係るエッチング液によれば、上述したような仕事関数材料層が露出した基板であっても、その層の損傷を抑制しつつ、効果的に第一層の金属(Ni, Pt, Ti等)を除去することができる。

[0029] [エッチング液]

次に、本発明のエッチング液の好ましい実施形態について説明する。本実施形態のエッチング液は酸性化合物と必要により酸化剤を含有する。以下、

任意のものを含め、各成分について説明する。

[0030] (特定酸性化合物)

特定酸性化合物は、硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3)、リン酸 (H_3PO_4)、ホスホン酸 (H_3PO_3)、有機酸である。

有機酸としては、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基を有する有機酸化合物が好ましい。この有機酸化合物は、炭素数 1～24 が好ましく、炭素数 1～16 であることがより好ましく、炭素数 1～8 であることが特に好ましい。

[0031] 有機酸としては、なかでも、下記式 (O-1) で表される化合物からなることが好ましい。



Ra は、炭素数 1～24 (炭素数 1～16 が好ましく、1～12 がより好ましく、1～8 が特に好ましい) のアルキル基、炭素数 2～24 (炭素数 2～16 が好ましく、2～12 がより好ましく、2～8 が特に好ましい) のアルケニル基、炭素数 2～24 (炭素数 2～16 が好ましく、2～12 がより好ましく、2～8 が特に好ましい) のアルキニル基、炭素数 6～18 (炭素数 6～14 が好ましく、6～10 がより好ましい) のアリール基、炭素数 7～19 (炭素数 7～15 が好ましく、7～11 がより好ましい) のアラルキル基が好ましい。Ra がアルキル基、アルケニル基、アルキニル基であるとき、O、S、CO、NR^N (R^N の定義は後記参照) が、例えば 1～6 個、介在していてもよい。また、Ra はさらに置換基 T を有していてもよく、上記任意の置換基としては、ヒドロキシ基、スルファニル基、NR^N₂、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子等) が挙げられる。任意の置換基は、例えば、1～6 個が好ましく、1～4 個がより好ましい。

Ac はスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基である。Ac がカルボキシル基またはヒドロキサム酸基の

とき、R a は水素原子であってもよい。

n はそれぞれ独立に 1 ～ 4 の整数である。

[0032] 酸性化合物の具体例としては、後記実施例の表示挙げたものを例示できる。これを、比較的多量に適用するもの（多量系）と、少量で適用するもの（少量系）とに分けて規定すると、下表 A のとおりである。

[表A]

酸性化合物	多量系	少量系
無機酸	リン酸、ホスホン酸、硫酸	硝酸
有機酸 (スルホン酸)	炭素数1-3のスルホン酸 メタンスルホン酸 エタンスルホン酸 エタンスルホン酸 メタンスルホン	炭素数4-24のスルホン酸 トリフルオロメタンスルホン酸 ドデシルスルホン酸、フタンスルホン酸 プロパンスルホン酸 (パー)フルオロアルキルスルホン酸(C4以上) トルエンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸 ベンゼンスルホン酸 ヒドロキシフェニルメタンスルホン酸 ナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸
有機酸 (カルボン酸)	乳酸 酢酸	クエン酸、プロピオン酸、リンゴ酸 酒石酸、マロン酸、シュウ酸 コハク酸、グルコン酸、グリコール酸 ジグリコール酸、マレイン酸 安息香酸、フタル酸、サリチル酸 オキシ二酢酸、蟻酸
有機酸 (ヒドロキサム酸)		サリチルヒドロキサム酸、フタルヒドロキサム酸

多量系と少量系との区別は本発明の効果との関係で区分されればよいが、目安としては、化合物の融点や使用される溶媒への溶解度等との関係で評価することができる。なお、多量系のものは組み合わせる酸化剤の種類やエッチング対象などとの関係で、少量で用いてもよい（実施例の試験401、407参照）。あるいは、エッチング力の高さを考慮して、低濃度で適用したもよい（実施例の試験203参照）。

[0033] 酸性化合物の濃度は、エッチング液中、0.01質量%以上であることが好ましく、2質量%以上がより好ましく、5質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、99質量%以下であることが好ましく、95質

量%以下であることがより好ましく、90質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下がさらに好ましく、60質量%以下が特に好ましい。

多量系と少量系とで分けて規定すると、多量系の場合25質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることが特に好ましい。

少量系の場合0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、50質量%未満であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることが特に好ましい。

酸性化合物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、ゲルマニウム含有層（第一層）ないしゲルマニウムシリサイド層（第三層）の損傷（表面荒れ）を効果的に抑制できるため好ましい。エッチング液の成分の同定に関しては、酸性化合物として確認される必要ではなく、例えば、硫酸の場合、水溶液中で硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）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、上記酸性化合物は、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種以上の酸性化合物の総和として上記濃度範囲とすることが好ましい。なお、2種以上併用する場合の好ましい組合せとしては、上記「多量系」に挙げた化合物同士の併用、または上記「少量系」に挙げた化合物同士の併用であるが、本発明の効果を奏する限りにおいて、上記「多量系」と「少量系」の化合物を併用することも可能である。

[0034]（酸化剤）

本実施形態に係るエッチング液には酸化剤が含まれることが好ましい。酸化剤としては、硝酸または過酸化水素が好ましい。

その濃度は、エッチング液中、0.1質量%以上であることが好ましく、

1 質量%以上がより好ましく、2 質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、50 質量%以下が好ましく、45 質量%以下がより好ましく、35 質量%以下が特に好ましい。

酸化剤の含有量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、ゲルマニウム含有層（第一層）ないしゲルマニウムシリサイド層（第三層）の損傷を効果的に抑制できるため好ましい。なお、エッチング液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、酸化剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0035] 本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、上記化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、エステル化したり置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基 T が挙げられる。

[0036] 置換基 T としては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数 1～20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6～26 のアリール基

、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、あるいは、好ましくは少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリー

ルチオ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等）、アルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシル基である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

[0037] 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、上記のように置換されていても無置換でもよい。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。

[0038] （水媒体）

本発明のエッチング液には、その一実施形態において、その媒体として水（水媒体）が適用されてもよい。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処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。

[0039] （キット）

本発明におけるエッチング液は、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液として上記酸性化合物を水に含有する液組成物を準備し、第2液として上記酸化剤を水媒体に含有する液組成物を準備する態様が挙げられる。

[0040] その使用例としては、両液を混合してエッチング液を調液し、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。下限は特にないが、1秒以上であることが实际的である。

[0041] 第1液と第2液との混合の仕方は特に限定されないが、第1液と第2液とをそれぞれの流路に流通させ、両者をその合流点で合流させて混合することが好ましい。その後、さらに流路を流通させ、合流して得られたエッチング液を吐出口から吐出ないし噴射し、半導体基板と接触させることが好ましい。この実施形態でいうと、上記合流点での合流混合から半導体基板への接触までの過程が、上記「適時」に行われることが好ましい。これを、図4を用いて説明すると、調製されたエッチング液が吐出口13から噴射され、処理容器（処理槽）11内の半導体基板Sの上面に適用される。同図に示した実施形態では、A及びBの2液が供給され、合流点14で合流し、その後流路fcを介して吐出口13に移行するようにされている。流路fdは薬液を再利用するための返戻経路を示している。半導体基板Sは回転テーブル12上にあり、回転駆動部Mによって回転テーブルとともに回転されることが好ましい。なお、このような基板回転式の装置を用いる実施態様は、キットにしないエッチング液を用いた処理においても同様に適用することができる。

なお、本発明のエッチング液は、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1 p p t ~ 1 p p mの範囲にあることが好ましい。また、エッチング液において、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より好ましい。

[0042] (容器)

本発明のエッチング液は、(キットであるか否かに関わらず)耐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。

[0043] [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、上記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液を付与(吐出、噴射、流下、滴下等)して、上記半導体基板に上記エッチング液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液が供給されるので、再現性がよい、(ii)面内均一性が高いといったことが挙げられる。さらに、エッチング液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液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。

[0044] エッチングを行う処理温度は、後記実施例で示す温度測定方法において、 20°C 以上であることが好ましく、 30°C 以上であることがより好ましい。上限としては、 80°C 以下であることが好ましく、 70°C 以下であることがより好ましく、 60°C 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。

エッチング液の供給速度は特に限定されないが、 $0.05\sim 5\text{ L/min}$ とすることが好ましく、 $0.1\sim 3\text{ L/min}$ 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。

[0045] 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液を噴射して上記半導体基板に上記エッチング液を接触させることが好ましい。エッチング液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。

[0046] 本発明の好ましい実施形態に係る枚葉式の装置構成においては、図５に示すように、吐出口（ノズル）を移動させながら、エッチング液を付与することが好ましい。具体的に、本実施形態においては、半導体基板Ｓに対してエッチング液を適用する際に、基板がｒ方向に回転させられている。他方、上記半導体基板の中心部から端部に延びる移動軌跡線ｔに沿って、吐出口が移動するようにされている。このように本実施形態においては、基板の回転方

向と吐出口の移動方向とが異なる方向に設定されており、これにより両者が互いに相対運動するようにされている。その結果、半導体基板の全面にまんべんなくエッチング液を付与することができ、エッチングの均一性が好適に確保される構成とされている。

吐出口（ノズル）の移動速度は特に限定されないが、 0.1 cm/s 以上であることが好ましく、 1 cm/s 以上であることがより好ましい。一方、その上限としては、 30 cm/s 以下であることが好ましく、 15 cm/s 以下であることがより好ましい。移動軌跡線は直線でも曲線（例えば円弧状）でもよい。いずれの場合にも移動速度は実際の軌跡線の距離とその移動に費やされた時間から算出することができる。基板1枚のエッチングに要する時間は $10\sim 180$ 秒の範囲であることが好ましい。

[0047] 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、 40 Å/min 以上であることがより好ましく、 100 Å/min 以上がさらに好ましく、 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。

[0048] 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。

[0049] ゲルマニウムを含む層（第一層）ないしそのシリサイド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、 50 Å/min 以下であることが好ましく、 20 Å/min 以下であることがより好ましく、 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。

[0050] 第1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、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、ゲルマニウムシリサイド層（第三層）のエッチング挙動は、そのアニール前の層（例えばSiGeやGeの層の第一層）と共通しており、そのエッチング速度や肌荒れの状態は第一層の評価によっても代用することができる。

[0051] [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、上記シリコン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、上記半導体基板にエッチング液を付与し、エッチング液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液を用いる。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。

実施例

[0052] 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。

[0053] (シリサイド加工基板の作製)

市販のシリコン基板（直径：12インチ）上に、SiGeをエピタキシャル成長させ、Pt/Ni金属層（厚さ20nm、Pt/Niの比率：10/90〔質量基準〕）をその順で形成した。このとき、SiGeエピタキシャル層は、ゲルマニウムを50～60質量%含有していた。この半導体基板を、800℃で10秒アニールし、ゲルマニウムシリサイド層を形成して試験基板とした。アニール後のゲルマニウムシリサイド層の厚さは15nmであ

り、金属層の厚さは5 nmであった。

[0054] (エッチング試験)

上記の試験用基板に対して、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 : 40℃
- ・ 吐出量 : 1 L / min.
- ・ ウェハ回転数 : 500 rpm
- ・ ノズル移動速度 : 7 cm / s

なお、エッチング液の供給は、2液に分けライン混合により行った (図4参照)。供給ライン f c は加熱により60℃で温度調節した。

第1液 (A) : 酸性化合物および水

第2液 (B) : 酸化剤および水

第1液と第2液との比率は体積でほぼ等量となるようにした。処方によっては、酸性化合物のみのため、その場合は1液での処理とした。

[0055] (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 I T - 550 F (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。

[0056] (エッチング速度)

エッチング速度 (E R) については、下記の装置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。

膜厚測定方法

4端子法による膜厚測定法を採用した。装置は、日立国際エンジニアリング製 V R - 120 S (商品名) を用いた。

[0057] (G e 濃度)

ゲルマニウム（Ge）を含む第一層の基板をエッチングESCA（アルバックファイ製 Quanterra）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Ge濃度（質量％）とした。

[0058] （シリサイド層表面の荒れ）

走査型電子顕微鏡（SEM）により、エッチング後の基板表面を観察した。5点を抽出して観察した結果、平均的な3点における目視観察において、下記に区分して面荒れの状態を確認した。パネルは5人として、平均的な3人の結果から評価した。

3：色ムラなし

2：わずかに色ムラあり

1：色ムラあり

[0059]

[表1]

試験	薬液成分					評価結果	
	酸	質量%	酸化剤	質量%	水	NiPt	NiPtSiGe
						ER(Å/min.)	表面荒れ
101	リン酸	85	—	—	残部	100	3
102	ホスホン酸	80	—	—	残部	70	3
103	メタンスルホン酸	75	—	—	残部	110	3
104	エタンスルホン酸	76	—	—	残部	60	3
105	メタンジスルホン酸	75	—	—	残部	70	3
106	エタンジスルホン酸	77	—	—	残部	80	3
107	乳酸	75	—	—	残部	110	3
108	酢酸	80	—	—	残部	90	3
109	硫酸	80	—	—	残部	72	3
201	トリフルオロメタンスルホン酸	3	—	—	残部	60	3
202	ドデシルスルホン酸	5	—	—	残部	50	3
203	硝酸	10	—	—	残部	100	3
204	グルコン酸	7	—	—	残部	70	3
205	グリコール酸	15	—	—	残部	60	3
206	p-トルエンスルホン酸	5	—	—	残部	70	3
207	パーフルオロブタンスルホン酸	3	—	—	残部	80	3
208	シクロヘキサンスルホン酸	4	—	—	残部	60	3
209	ブタンスルホン酸	6	—	—	残部	50	3
210	ベンジルスルホン酸	14	—	—	残部	90	3
211	ヒドロキシフェニルメタンスルホン酸	13	—	—	残部	50	3
212	ナフタレンスルホン酸	0.5	—	—	残部	60	3
213	3,5-ナフタレンジスルホン酸	0.9	—	—	残部	80	3
214	クエン酸	2	—	—	残部	70	3
215	プロピオン酸	1	—	—	残部	70	3
216	リンゴ酸	5	—	—	残部	70	3
217	酒石酸	5	—	—	残部	60	3
218	マロン酸	4	—	—	残部	50	3
219	シュウ酸	6	—	—	残部	60	3
220	コハク酸	4	—	—	残部	60	3
221	ジグリコール酸	8	—	—	残部	50	3
222	マレイン酸	1	—	—	残部	50	3
223	安息香酸	0.4	—	—	残部	70	3
224	フタル酸	0.5	—	—	残部	50	3
225	サリチル酸	1	—	—	残部	60	3
226	サリチルヒドロキシサム酸	0.5	—	—	残部	70	3
227	フタルヒドロキシサム酸	1	—	—	残部	80	3
228	エチレンジオキシニ酢酸	0.1	—	—	残部	60	3
229	蟻酸	5	—	—	残部	50	3
301	メタンスルホン酸	75	過酸化水素	5	残部	120	3
302	酢酸	75	過酸化水素	5	残部	150	3
303	乳酸	60	過酸化水素	5	残部	110	2
401	リン酸	3	過酸化水素	10	残部	100	3
402	クエン酸	10	過酸化水素	7	残部	130	3
403	シュウ酸	7	過酸化水素	8	残部	140	3
404	サリチル酸	15	過酸化水素	15	残部	100	3
405	ジグリコール酸	5	過酸化水素	20	残部	110	3
406	リン酸	29	硝酸	30	残部	130	2
407	シュウ酸	40	硝酸	30	残部	110	2
408	グリコール酸	45	過酸化水素	10	残部	110	2
c11	塩酸	1	—	—	残部	10	3
c12	塩酸	10	—	—	残部	50	1
c13	塩酸	1	硝酸	15	残部	100	1

ER : エッチング速度 (Å/min)

[0060] 本発明によれば、ゲルマニウムを含む第一層に対して、特定の金属を含む

第二層を選択的に除去することができ、ゲルマニウム含有層の表面荒れを抑えることができることが分かる。

符号の説明

- [0061] 1 金属層（第二層）
- 2 シリコン層（第一層）
- 3 シリサイド層（第三層）
- 1 1 処理容器（処理槽）
- 1 2 回転テーブル
- 1 3 吐出口
- 1 4 合流点
- S 基板
- 2 1 シリコン基板
- 2 2 ゲート絶縁膜
- 2 3 ゲート電極
- 2 5 サイドウォール
- 2 6 ソース電極
- 2 7 ドレイン電極
- 2 8 N i P t 膜
- 9 0 A、9 0 B 置換ゲートスタック
- 9 2 A、9 2 B ウェル
- 9 4 A、9 4 B ソース／ドレイン拡張領域
- 9 6 A、9 6 B ソース／ドレイン領域
- 9 1 A、9 1 B 金属半導体合金部分
- 9 5 A、9 5 B ゲートスペーサ
- 9 7 A、9 7 B ゲート絶縁膜
- 8 1 第1仕事関数材料層
- 8 2 A、8 2 B 第2仕事関数材料層
- 8 3 A、8 3 B 金属部分

９３ トレンチ構造部

９９ 平坦化誘電体層

[0062] 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。

本願は、２０１３年５月２日に日本国で特許出願された特願２０１３－０９７１５９に基づく優先権を主張するものであり、これら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。

請求の範囲

- [請求項1] ゲルマニウム（Ge）を含む第一層と、ゲルマニウム（Ge）以外の特定金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、上記第二層を選択的に除去するエッチング液であって、下記特定酸性化合物を含むエッチング液。
- [特定酸性化合物：硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸（ HNO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、ホスホン酸（ H_3PO_3 ）、または有機酸]
- [請求項2] 上記第1層のゲルマニウム（Ge）の濃度が40質量%以上である請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 上記第二層を構成する金属元素が、ニッケルプラチナ（NiPt）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、およびコバルト（Co）から選ばれる請求項1または2に記載のエッチング液。
- [請求項4] 上記有機酸が、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基を有する有機酸である請求項1～3のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項5] 上記酸性化合物の含有量が、少量系のもので0.01～50質量%未満、多量系のもので25質量%以上99質量%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項6] 上記第二層を、上記第一層および／または下記第三層に対して選択的に除去する請求項1～5のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [第三層：上記第一層と第二層との間に介在するゲルマニウム（Ge）および上記特定金属元素を含有する層]
- [請求項7] さらに酸化剤を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項8] ゲルマニウム（Ge）を含む第一層と、金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、上記第二層を選択的に除去するエッチング液のキットであって、
- 下記特定酸性化合物を含む第一液と、酸化剤を含む第二液とを具備

するエッチング液のキット。

[特定酸性化合物：硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3)、リン酸 (H_3PO_4)、ホスホン酸 (H_3PO_3)、有機酸]

[請求項9] ゲルマニウム (Ge) を含む第一層と、ニッケルプラチナ (NiPt)、チタン (Ti)、ニッケル (Ni)、およびコバルト (Co) から選ばれる少なくとも1種の特定金属元素を含む第二層とを有する半導体基板について、上記第二層を選択的に除去するエッチング方法であって、下記特定酸性化合物を含むエッチング液を上記第二層に接触させて上記第二層を除去する半導体基板のエッチング方法。

[特定酸性化合物：硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3)、リン酸 (H_3PO_4)、ホスホン酸 (H_3PO_3)、有機酸]

[請求項10] 上記第1層のゲルマニウム (Ge) の濃度が40質量%以上である請求項9に記載のエッチング方法。

[請求項11] 上記酸性化合物が、無機酸、あるいは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、またはヒドロキサム酸基を有する有機酸である請求項9または10に記載のエッチング方法。

[請求項12] 上記酸性化合物の含有量が、少量系のもので0.01～50質量%未満、多量系のもので25質量%以上99質量%以下である請求項9～11のいずれか1項に記載のエッチング方法。

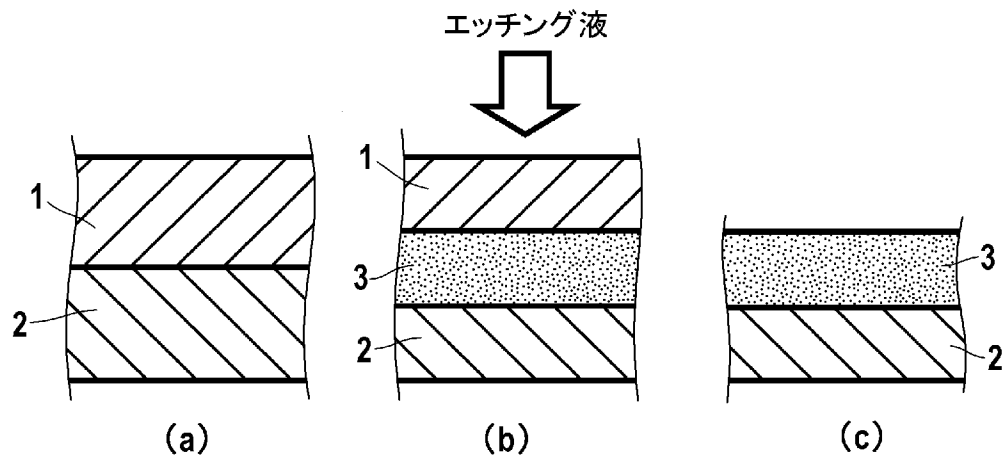
[請求項13] 上記第二層を、上記第一層および／または下記第三層に対して選択的に除去する請求項9～12のいずれか1項に記載のエッチング方法。

[第三層：上記第一層と第二層との間に介在するゲルマニウム (Ge) および上記特定金属元素を含有する層]

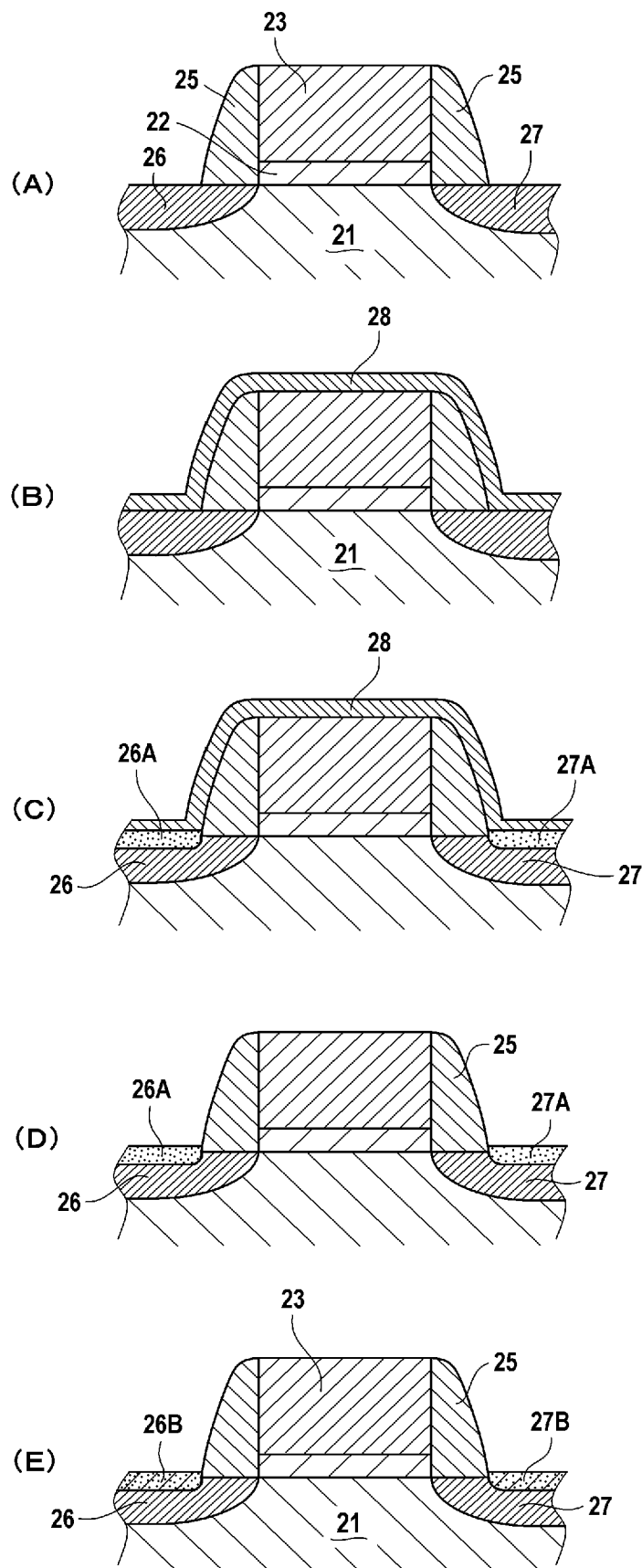
[請求項14] 上記エッチング液を上記半導体基板に付与するに当たり、上記半導体基板を回転させ、その回転中の半導体基板上面からノズルを介して上記エッチング液を供給する請求項9～13のいずれか1項に記載のエッチング方法。

- [請求項15] 上記第二層に接触するときのエッチング液の温度が20～80℃の範囲である請求項9～14のいずれか1項に記載のエッチング方法。
- [請求項16] 上記エッチング液が酸化剤をさらに含み、上記酸化剤を含まない第一液と、上記酸化剤を含む第二液とに区分して保存される請求項9～15のいずれか1項に記載のエッチング方法。
- [請求項17] 上記第一液および第二液を、上記半導体基板のエッチングに際して適時に混合する請求項16に記載のエッチング方法。
- [請求項18] ゲルマニウム（Ge）を含む第一層を有する半導体基板製品の製造方法であって、
 少なくとも、上記第一層と、ニッケルプラチナ（NiPt）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、およびコバルト（Co）から選ばれる少なくとも1種の第二層とを半導体基板に形成する工程、
 上記半導体基板を加熱して上記第一層と第二層との間に両層の成分を含有する第三層を形成する工程、
 酸性化合物を含むエッチング液を準備する工程、および
 上記エッチング液を上記第二層に接触させて、上記第一層ないし第三層に対して上記第二層を選択的に除去する工程を含む半導体基板製品の製造方法。

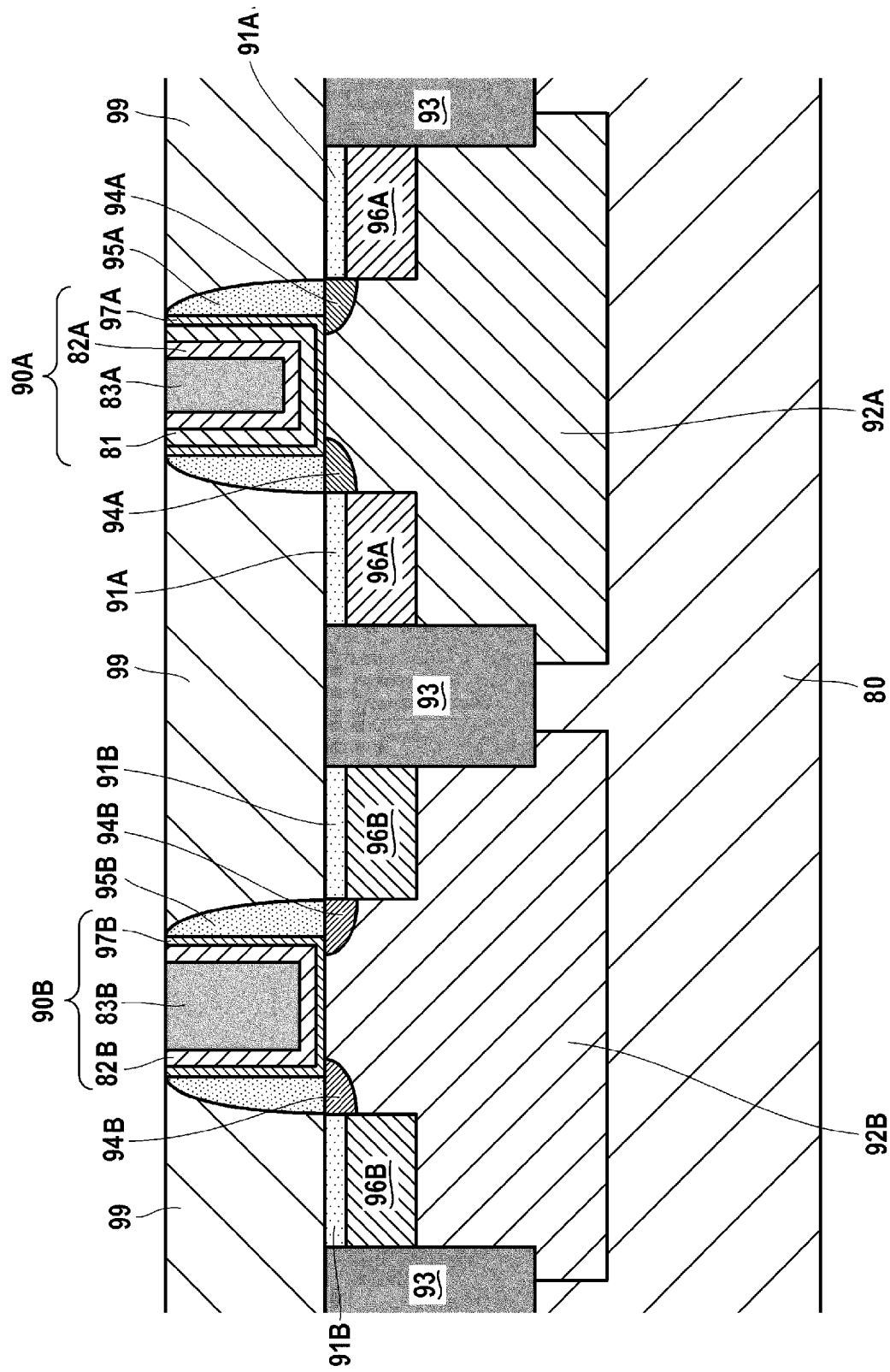
[図1]



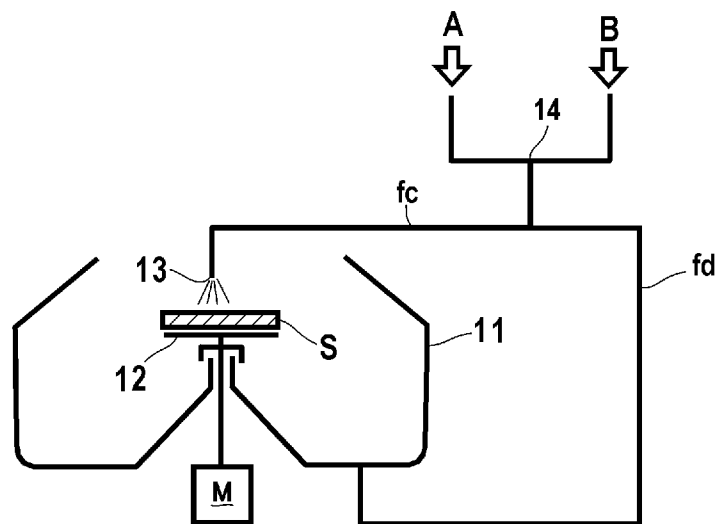
[図2]



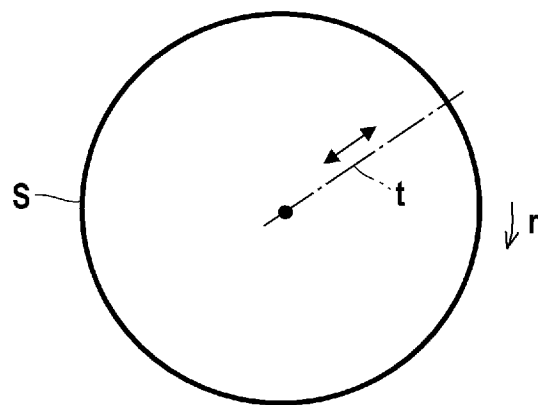
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/308(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/306(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, H01L21/28, H01L21/306

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2005-256173 A (Interuniversitair Micro-Electronica Centrum VZW), 22 September 2005 (22.09.2005), paragraphs [0028], [0060] to [0078], [0112]; table 1; fig. 1, 2 & US 2005/0196962 A1 & EP 1898452 A1	1-3, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 15, 18 4, 7, 8, 11, 14, 16, 17
Y	JP 2001-57429 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 27 February 2001 (27.02.2001), paragraphs [0010], [0022], [0027] & US 2002/0089003 A1 & KR 10-2001-0004720 A	4, 11
Y	JP 2006-5056 A (Renesas Technology Corp.), 05 January 2006 (05.01.2006), paragraph [0043] & US 2005/0280095 A1	7

☒ 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
17 July, 2014 (17.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-504871 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0080] to [0081] & US 2010/0112728 A1 & EP 2342738 A2 & CN 102217042 A	8, 16, 17
Y	US 2006/0261042 A1 (Cecile DELATTRE), 23 November 2006 (23.11.2006), paragraph [0026]; fig. 3 & JP 2008-541468 A & EP 1883954 A1 & FR 2886053 A1	14
A	JP 2009-515055 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraph [0049] & US 2008/0261847 A1 & EP 1946358 A2 & CN 101356629 A	1-18

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, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/306(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, H01L21/28, H01L21/306

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2005-256173 A（アンテルユニヴェルシテール・マイクロエレクトロニカ・サントリュム・ヴェー・ゼッド・ドゥブルヴェ）2005.09.22, 第【0028】、【0060】 - 【0078】、【0112】段落, 表1, 図1, 2 & US 2005/0196962 A1 & EP 1898452 A1	1-3, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 15, 18
Y		4, 7, 8, 11, 14, 16, 17
Y	JP 2001-57429 A（現代電子産業株式会社）2001.02.27, 第【0010】、【0022】、【0027】段落 & US 2002/0089003 A1 & KR 10-2001-0004720 A	4, 11

☒ 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

1 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

内田 正和

5 0

9 0 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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
Y	JP 2006-5056 A (株式会社ルネサステクノロジ) 2006.01.05, 第【0043】段落 & US 2005/0280095 A1	7
Y	JP 2012-504871 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 2012.02.23, 第【0080】 - 【0081】段落 & US 2010/0112728 A1 & EP 2342738 A2 & CN 102217042 A	8, 16, 17
Y	US 2006/0261042 A1 (Cecile DELATTRE) 2006.11.23, 第[0026]段落, FIG. 3 & JP 2008-541468 A & EP 1883954 A1 & FR 2886053 A1	14
A	JP 2009-515055 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 2009.04.09, 第【0049】段落 & US 2008/0261847 A1 & EP 1946358 A2 & CN 101356629 A	1-18