



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202440877 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：113105219

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 15 日

(51) Int. Cl. : C09K13/00 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L29/423 (2006.01)

H01L29/66 (2006.01)

H01L29/78 (2006.01)

(30) 優先權：2023/02/10 日本

2023-019284

2023/05/23 日本

2023-084973

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72) 發明人：白江宏之 SHIRAE, HIROYUKI (JP)；笠井鉄夫 KASAI, TETSUO (JP)；安龍杰 AN,

LONGJIE (CN)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 32 頁

(54) 名稱

蝕刻組合物、蝕刻方法、半導體裝置之製造方法及環繞式閘極型電晶體之製造方法

(57) 摘要

本發明係一種包含鹼化合物(A)及硫醇化合物(B)之溶解矽之蝕刻組合物。本發明係一種鹼化合物(A)包含四級銨化合物(A1)之蝕刻組合物。本發明係一種鹼化合物(A)包含無機鹼化合物(A2)之蝕刻組合物。本發明係一種使用該蝕刻組合物對矽進行蝕刻之蝕刻方法。



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

蝕刻組合物、蝕刻方法、半導體裝置之製造方法及環繞式閘極型電晶體之製造方法

### 【中文】

本發明係一種包含鹼化合物(A)及硫醇化合物(B)之溶解矽之蝕刻組合物。本發明係一種鹼化合物(A)包含四級銨化合物(A1)之蝕刻組合物。本發明係一種鹼化合物(A)包含無機鹼化合物(A2)之蝕刻組合物。本發明係一種使用該蝕刻組合物對矽進行蝕刻之蝕刻方法。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

蝕刻組合物、蝕刻方法、半導體裝置之製造方法及環繞式閘極型電晶體之製造方法

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明係關於一種蝕刻組合物、蝕刻方法、半導體裝置之製造方法及環繞式閘極型電晶體之製造方法。

## 【先前技術】

### 【0002】

按照莫耳定律進行積體電路之微細化。

近年來，進行如下研究，即，不僅減小先前之平面型電晶體之尺寸，亦如Fin型電晶體(Fin型FET)或環繞式閘極型電晶體(GAA型FET)般使結構自平面變成立體而提高性能，並且進行進一步之微細化或積體化。

### 【0003】

於Fin型FET中，藉由沿著與矽基板垂直之方向形成Fin而製成多重閘極元件，不僅增加每單位面積之電晶體數，亦可抑制斷態漏電流。因此，亦可提高通態電流之效果，從而達成低耗電、低發熱化。又，於較低之電壓時之ON/OFF控制中顯現出優異之性能。

### 【0004】

於Fin型FET中，為了使性能進一步提昇，需要進行增大Fin之深寬比等努力。然而，若深寬比過大，則存在於用於形成Fin之洗淨步驟或乾燥步驟中Fin崩壞等問題。

**【0005】**

於GAA型FET中，藉由將作為通道之奈米片或奈米線用閘極電極覆蓋，增加通道與閘極電極之接觸面積，而提高每單位面積之電晶體之性能。

**【0006】**

為了形成GAA型FET，需要一種用於自矽及矽鍺交替積層而成之結構體對矽或矽鍺選擇性地進行蝕刻之蝕刻液。

**【0007】**

作為此種蝕刻液，專利文獻1中揭示有一種包含氫氧化四級銨等有機鹼化合物及水，且溶存氧濃度為規定值以下之蝕刻液。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0008】**

[專利文獻1]國際公開第2022/172907號

**【發明內容】**

[發明所欲解決之問題]

**【0009】**

如專利文獻1，於包含有機鹼化合物且不含有硫醇化合物之蝕刻液中，無法抑制矽鍺之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性較差。

**【0010】**

尤其是，近年來，強烈要求FET之微細化，需要一種用於對間隙窄至幾十nm之矽或矽鍺選擇性地進行蝕刻之蝕刻液。若為此種較窄之間隙，則與對平滑之基板進行蝕刻時相比，蝕刻速度極慢，並且產生與對平滑之

基板進行蝕刻之情形不同之問題。因此，需要一種適合對此種較窄之間隙進行蝕刻之蝕刻液。

**【0011】**

然而，專利文獻1中所揭示之蝕刻液不具有對較窄之間隙進行蝕刻所需之性能。

**【0012】**

本發明之目的在於提供一種蝕刻組合物，其抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，且矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。

又，本發明之目的在於提供一種使用該蝕刻組合物之蝕刻方法、半導體裝置之製造方法及環繞式閘極型電晶體之製造方法。

[解決問題之技術手段]

**【0013】**

本發明人發現包含鹼化合物及硫醇化合物之蝕刻組合物抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，且矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。

**【0014】**

本發明之主旨如下所述。

**【0015】**

[1]一種蝕刻組合物，其包含鹼化合物(A)及硫醇化合物(B)，且溶解矽。

**【0016】**

[2]如技術方案1中記載之蝕刻組合物，其中矽為單晶矽。

**【0017】**

[3]如[1]或[2]中記載之蝕刻組合物，其中鹼化合物(A)包含四級銨化

合物(A1)。

**【0018】**

[4]如[3]中記載之蝕刻組合物，其中四級銨化合物(A1)包含烷基之合計碳數為8以上之四級烷基銨化合物。

**【0019】**

[5]如[3]或[4]中記載之蝕刻組合物，其中四級銨化合物(A1)包含半籠水合物形成性化合物。

**【0020】**

[6]如[1]或[2]中記載之蝕刻組合物，其中鹼化合物(A)包含無機鹼化合物(A2)。

**【0021】**

[7]如[6]中記載之蝕刻組合物，其中無機鹼化合物(A2)包含金屬氫氧化物。

**【0022】**

[8]如[7]中記載之蝕刻組合物，其中無機鹼化合物(A2)包含氫氧化鉀。

**【0023】**

[9]如[1]至[8]中任一項記載之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)包含具有烴基及硫醇基之化合物。

**【0024】**

[10]如[1]至[9]中任一項記載之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)包含選自由硫代甘油、巰基乙酸、巰基乙酸乙醇胺鹽、8-巰基辛酸、1-辛硫醇、1-十一硫醇、1-十二硫醇、11-巰基-1-十一醇、11-巰基十一酸、16-

巯基十六酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥乙基)二硫醚及二-十二烷二硫醚所組成之群中之至少1種化合物。

**【0025】**

[11]如[1]至[10]中任一項記載之蝕刻組合物，其進而包含水。

**【0026】**

[12]如[11]中記載之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之水之含有率為60質量%以上。

**【0027】**

[13]如[1]至[12]中任一項記載之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之鹼化合物(A)之含有率為0.1質量%~39.99質量%。

**【0028】**

[14]如[1]至[13]中任一項記載之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之硫醇化合物(B)之含有率為0.01質量%~5質量%。

**【0029】**

[15]如[1]至[14]中任一項記載之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)之質量相對於鹼化合物(A)之質量之比率為0.001~2。

**【0030】**

[16]如[1]至[15]中任一項記載之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之甘油化合物之含有率為5質量%以下。

**【0031】**

[17]如[1]至[16]中任一項記載之蝕刻組合物，其中於膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm之單晶矽積層而成之結構體中，對單晶矽之蝕刻速率 $ER_{Si}$ 與對矽鍺之蝕刻速率 $ER_{SiGe}$ 之比 $ER_{Si}/ER_{SiGe}$ 為3以上。

**【0032】**

[18]一種蝕刻方法，其使用如[1]至[17]中任一項記載之蝕刻組合物對矽進行蝕刻。

**【0033】**

[19]如[18]中記載之蝕刻方法，其中矽為單晶矽。

**【0034】**

[20]一種半導體裝置之製造方法，其包括使用如[1]至[17]中任一項記載之蝕刻組合物對矽進行蝕刻之步驟。

**【0035】**

[21]如[20]中記載之半導體裝置之製造方法，其中矽為單晶矽。

**【0036】**

[22]一種環繞式閘極型電晶體之製造方法，其包括使用如[1]至[17]中任一項記載之蝕刻組合物對矽進行蝕刻之步驟。

**【0037】**

[23]如[22]中記載之環繞式閘極型電晶體之製造方法，其中矽為單晶矽。

[發明之效果]

**【0038】**

本發明之蝕刻組合物抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異，故而能夠適宜地用作相對於矽鍺選擇性地溶解矽之蝕刻液。

**【0039】**

此種使用本發明之蝕刻組合物之本發明之蝕刻方法、本發明之半導

體裝置之製造方法及本發明之環繞式閘極型電晶體之製造方法可於蝕刻步驟中抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，藉由矽相對於矽鍺之優異之選擇溶解性來進行高精度之蝕刻而良率較佳地製造所需之製品。

### 【實施方式】

#### 【0040】

以下對本發明進行詳述。本發明並不限定於以下實施方式，可在其主旨之範圍內進行各種變更而實施。

於本說明書中，於使用「～」之表達之情形時，以包括其前後之數值或物性值之表達來使用。

#### 【0041】

##### [蝕刻組合物]

本發明之蝕刻組合物(以下有時稱為「本發明之組合物」)係包含鹼化合物(A)(以下有時稱為「成分(A)」)及硫醇化合物(B)(以下有時稱為「成分(B)」)之溶解矽的蝕刻組合物。

#### 【0042】

本發明之組合物藉由包含鹼化合物(A)及硫醇化合物(B)，而抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。尤其是，單晶矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。

#### 【0043】

本發明之蝕刻組合物較佳為進而包含水(以下有時稱為「成分(C)」)。

#### 【0044】

<成分(A)>

成分(A)為鹼化合物。

本發明之蝕刻組合物藉由含有成分(A)，而顯現出溶解矽或矽鍍之效果，或者矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異。

#### 【0045】

成分(A)之鹼化合物只要為顯現出鹼性者即可，例如可例舉：屬於有機鹼化合物之一級～三級銨化合物、四級銨化合物(A1)、烷氧化物、金屬醯胺、烷基金屬、吡啶化合物、雜環胺化合物、一級～四級磷化合物、無機鹼化合物(A2)等。

該等鹼化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

#### 【0046】

於該等鹼化合物中，就大氣下之穩定性及矽之溶解性優異，且不包含於半導體製造中可能成為雜質之金屬之方面而言，較佳為四級銨化合物(A1)(以下有時稱為「成分(A1)」)，就大氣下之穩定性及矽之溶解性優異之方面而言，較佳為無機鹼化合物(A2)(以下有時稱為「成分(A2)」)。

#### 【0047】

亦可將1種或2種以上之四級銨化合物(A1)與1種或2種以上之無機鹼化合物(A2)併用。

#### 【0048】

(四級銨化合物(A1))

成分(A1)為四級銨化合物(A1)。

本發明之蝕刻組合物藉由包含四級銨化合物(A1)，而顯現出溶解矽或矽鍍之效果。

#### 【0049】

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(A1)較佳為烷基之合計碳數為8以上之四級烷基銨化合物。該合計碳數更佳為8~32，進而較佳為12~24。

#### 【0050】

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，作為成分(A1)之四級烷基銨化合物較佳為4個烷基相同。尤其是，於成分(A1)100質量%中較佳為包含50質量%以上之4個烷基相同之四級烷基銨化合物，更佳為包含70質量%以上，進而較佳為包含90質量%以上。最佳為於成分(A1)中包含100質量%之4個烷基相同之四級烷基銨化合物。

#### 【0051】

該等四級銨化合物(A1)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

#### 【0052】

於該等四級銨化合物(A1)中，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，較佳為四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四己基氫氧化銨、四辛基氫氧化銨、氫氧化苳基三甲基銨、四丁基溴化銨，更佳為四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化苳基三甲基銨，進而較佳為四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨，最佳為四丁基氫氧化銨。

#### 【0053】

又，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(A1)較佳為半籠水合物形成性化合物。

半籠水合物形成性化合物係指藉由參與至氫鍵網絡中而使晶籠水合物穩定化之作為客體分子之化合物。作為半籠水合物形成性化合物，就於

蝕刻速度較快之溫度區域藉由水合來控制水分子之反應性優異之方面而言，較佳為於成分(A1)之濃度為1 mol/L之晶籠水合物中於5°C以上具有熔點(以下，有時將該熔點稱為「晶籠水合物之熔點」)者。

#### 【0054】

作為滿足上述適宜條件之成分(A1)，例如可例舉：四丁基氫氧化銨(晶籠水合物之熔點：26°C)、四丁基溴化銨(晶籠水合物之熔點：15°C)等四級烷基銨化合物等。

#### 【0055】

(無機鹼化合物(A2))

成分(A2)為無機鹼化合物(A2)。

本發明之蝕刻組合物藉由包含無機鹼化合物(A2)，而促進矽之溶解，矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異。

#### 【0056】

作為成分(A2)，例如可例舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼金屬或鹼土類金屬等之金屬氫氧化物等。

該等成分(A2)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

#### 【0057】

於該等成分(A2)中，就矽之溶解性優異之方面而言，較佳為金屬氫氧化物，更佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣，進而較佳為氫氧化鉀。

#### 【0058】

(成分(A)之含有率)

就矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之組合物100質量%中，本發明之組合物中之成分(A)之含有率較佳為0.1質量%以

上，更佳為1質量%以上，進而較佳為2.5質量%以上。

就抑制矽鍺之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之組合物中，成分(A)之含有率較佳為39.99質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

#### 【0059】

於本發明之組合物含有成分(A1)作為成分(A)之情形時，就促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(A1)之含有率較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上。

就抑制矽鍺之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(A1)之含有率較佳為39.99質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

#### 【0060】

於本發明之組合物含有成分(A2)作為成分(A)之情形時，就促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之組合物100質量%中，成分(A2)之含有率較佳為0.5質量%以上，更佳為2質量%以上，進而較佳為5質量%以上。

就抑制矽鍺之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之組合物100質量%中，成分(A2)之含有率較佳為39.99質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

#### 【0061】

<成分(B)>

成分(B)為硫醇化合物(B)。

本發明之蝕刻組合物藉由包含硫醇化合物(B)，而利用硫醇基與鍍之間之相互作用，硫醇化合物(B)吸附於矽鍍之表面，顯現出保護矽鍍之效果。

#### 【0062】

本發明中之硫醇化合物(B)可為於組合物中發生分解而生成硫醇化合物者。因此，二硫醚化合物之類的於組合物中發生分解而生成硫醇化合物者亦屬於本發明之成分(B)。即，本發明之蝕刻組合物亦可包含二硫醚化合物作為成分(B)。

#### 【0063】

就緻密地被覆矽鍍之表面，進一步顯現出保護矽鍍之效果之觀點而言，成分(B)較佳為具有烴基及硫醇基之化合物，更佳為疏水性之具有烴基及硫醇基之化合物。

#### 【0064】

作為此種硫醇化合物(B)，可例舉：硫代甘油、巰基乙酸、巰基乙酸乙醇胺鹽、8-巰基辛酸、1-辛硫醇、1-十一硫醇、1-十二硫醇、11-巰基-1-十一醇、11-巰基十一酸、16-巰基十六酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥乙基)二硫醚、二-十二烷二硫醚等。

#### 【0065】

該等之中，就容易獲取，以低揮發性抑制臭氣，且操作性容易之觀點而言，較佳為硫代甘油、巰基乙酸、巰基乙酸乙醇胺鹽、1-辛硫醇、1-十一硫醇、1-十二硫醇、11-巰基-1-十一醇、11-巰基十一酸、16-巰基十六酸，更佳為硫代甘油、巰基乙酸、巰基乙酸乙醇胺鹽、11-巰基十一酸、16-巰基十六酸。就形成自組裝單層(SAM)，保護矽鍍之效果尤其優

異之觀點而言，硫醇化合物(B)進而較佳為11-巰基十一酸、16-巰基十六酸。

**【0066】**

硫醇化合物(B)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

**【0067】**

就抑制矽鍺之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(B)之含有率較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，進而較佳為0.08質量%以上。

就促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(B)之含有率較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下，進而較佳為1質量%以下。

**【0068】**

<甘油化合物>

本發明之蝕刻組合物較佳為甘油化合物之含有率為5質量%以下。

**【0069】**

甘油化合物係能夠使不與水溶混之疏水性物質與水溶混者。然而，由於包含甘油化合物，而減少組合物中之有助於蝕刻之成分，妨礙矽之蝕刻。因此，若本發明之組合物包含甘油化合物，則損害矽相對於矽鍺之選擇溶解性。

**【0070】**

因此，本發明之蝕刻組合物100質量%中之甘油化合物之含有率較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，最佳為不包含甘油化合物(甘油化合物之含有率為0質量%)。

**【0071】**

然而，該甘油化合物中不含硫代甘油等硫醇化合物(B)。

**【0072】**

<成分(C)>

本發明之蝕刻組合物較佳為除了包含成分(A)、成分(B)以外，亦包含水(成分(C))。

**【0073】**

就容易製造組合物，促進矽之溶解，且矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(C)之含有率較佳為60質量%以上，更佳為65質量%以上，進而較佳為70質量%以上。

**【0074】**

於本發明之組合物含有成分(A1)作為成分(A)之情形時，就抑制矽鍍之溶解，矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(C)之含有率較佳為94.99質量%以下，更佳為89質量%以下，進而較佳為84質量%以下。

**【0075】**

於本發明之組合物含有成分(A2)作為成分(A)之情形時，就抑制矽鍍之溶解，矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，成分(C)之含有率較佳為99.49質量%以下，更佳為98質量%以下，進而較佳為95質量%以下。

**【0076】**

<其他成分>

本發明之蝕刻組合物亦可包含除了上述成分(A)、成分(B)、成分(C)

以外之其他成分。

**【0077】**

作為其他成分，可例舉螯合劑。

本發明之蝕刻組合物藉由包含螯合劑，顯現出保護矽鍍之效果。

**【0078】**

作為螯合劑，例如可例舉：胺化合物、胺基酸、有機酸等。該等螯合劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等螯合劑中，就矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，較佳為胺化合物、胺基酸、有機酸，更佳為胺化合物。

**【0079】**

作為胺化合物，例如可例舉：乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、二乙三胺五(甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-雙[2-(2-羥基苯基)乙酸]、N,N'-雙(3-胺基丙烷)乙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、2-胺基乙醇、N-甲基二乙醇胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇等。該等胺化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

**【0080】**

於該等胺化合物中，就矽相對於矽鍍之選擇溶解性優異之方面而言，較佳為乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、二乙三胺五(甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-雙[2-(2-羥基苯基)乙酸]、N,N'-雙(3-胺基丙烷)乙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、2-胺基乙醇、N-甲基二乙醇胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇，更佳為乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、二乙三胺五(甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-雙[2-(2-羥基苯基)乙酸]。

**【0081】**

作為胺基酸，例如可例舉：甘胺酸、精胺酸、組胺酸、(2-二羥乙基)甘胺酸等。該等胺基酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

**【0082】**

於該等胺基酸中，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，較佳為甘胺酸、精胺酸、組胺酸、(2-二羥乙基)甘胺酸，更佳為(2-二羥乙基)甘胺酸。

**【0083】**

作為有機酸，例如可例舉：草酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸等。該等有機酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

**【0084】**

於該等有機酸中，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，較佳為草酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸，更佳為檸檬酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸。

**【0085】**

於本發明之蝕刻組合物包含螯合劑之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，螯合劑之含有率較佳為0.001質量%以上，更佳為0.005質量%以上，進而較佳為0.01質量%以上。

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，螯合劑之含有率較佳為25質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為6質量%以下。

**【0086】**

本發明之蝕刻組合物亦可包含水溶混性溶劑。藉由含有水溶混性溶劑，可使不與水溶混之疏水性物質與水溶混。另一方面，含有水溶混性溶劑會使組合物中之可蝕刻之成分減少，妨礙矽之蝕刻。因此，本發明之蝕刻組合物較佳為不包含水溶混性溶劑。

**【0087】**

水溶混性溶劑只要為於水中之溶解性優異者即可，較佳為溶解參數(SP值)為7.0以上之溶劑，更佳為溶解參數(SP值)為9.0以上之溶劑。

**【0088】**

作為水溶混性溶劑，例如可例舉：異丙醇、乙二醇、丙二醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙三醇、2-(2-胺基乙氧基乙醇)等極性質子性溶劑；丙酮、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、乙腈等極性非質子性溶劑；己烷、苯、甲苯、二乙醚等非極性溶劑等。該等水溶混性溶劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

**【0089】**

於本發明之蝕刻組合物包含該等水溶混性溶劑之情形時，於本發明之蝕刻組合物100質量%中，水溶混性溶劑之含有率較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，最佳為不包含水溶混性溶劑。

**【0090】**

作為本發明之蝕刻組合物可包含之其他成分，例如可例舉：陰離子型界面活性劑、非離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑等界面活性劑；聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙亞胺、聚丙亞胺、聚丙烯酸等水溶性高分子；過氧化氫、過氯酸、過碘酸等氧化劑；抗壞血酸、沒食子

酸、鄰苯三酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、8-羥基喹啉等還原劑等。該等其他成分可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

#### 【0091】

<各成分之質量比>

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，本發明之蝕刻組合物中之成分(B)相對於成分(A)之質量比(成分(B)之質量/成分(A)之質量)較佳為0.001~2，更佳為0.003~1.5。

#### 【0092】

於本發明之組合物包含成分(A1)作為成分(A)之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，本發明之蝕刻組合物中之成分(B)相對於成分(A1)之質量比(成分(B)之質量/成分(A1)之質量)較佳為0.001~0.1，更佳為0.002~0.05。

#### 【0093】

於本發明之組合物包含成分(A2)作為成分(A)之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，本發明之蝕刻組合物中之成分(B)相對於成分(A2)之質量比(成分(B)之質量/成分(A2)之質量)較佳為0.001~2，更佳為0.1~1.5。

#### 【0094】

於本發明之蝕刻組合物包含成分(C)之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(A)相對於成分(C)之質量比(成分(A)之質量/成分(C)之質量)較佳為0.01~0.55，更佳為0.03~0.45。

#### 【0095】

於包含成分(A1)作為成分(A)之本發明之組合物包含成分(C)之情形

時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(A1)相對於成分(C)之質量比(成分(A1)之質量/成分(C)之質量)較佳為0.06~0.6，更佳為0.08~0.5。

#### 【0096】

於包含成分(A2)作為成分(A)之本發明之組合物包含成分(C)之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(A2)相對於成分(C)之質量比(成分(A2)之質量/成分(C)之質量)較佳為0.001~0.6，更佳為0.005~0.1。

#### 【0097】

於本發明之蝕刻組合物包含成分(C)之情形時，就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，成分(B)相對於成分(C)之質量比(成分(B)之質量/成分(C)之質量)較佳為0.0005~0.05，更佳為0.001~0.02。

#### 【0098】

##### <組合物之製造方法>

本發明之組合物之製造方法並無特別限定，可藉由將成分(A)及成分(B)與視需要包含之成分(C)及其他成分進行混合來製造。

混合之順序並無特別限定，可一次將所有成分混合，亦可將一部分成分預先混合後將剩餘之成分混合。

#### 【0099】

##### <組合物之物性>

就矽之蝕刻速度優異之方面而言，本發明之組合物之pH值較佳為8~14，更佳為9~14，進而較佳為10~14。

#### 【0100】

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm之矽積層而成之結構體中之本發明之組合物之矽之蝕刻速率 $ER_{Si}$ 較佳為5 nm/分鐘以上，更佳為10 nm/分鐘以上。

#### 【0101】

就矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm之矽積層而成之結構體中之本發明之組合物之矽鍺之蝕刻速率 $ER_{SiGe}$ 較佳為4 nm/分鐘以下，更佳為2 nm/分鐘以下。

#### 【0102】

就單晶矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，相當於膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm之單晶矽積層而成之結構體中之本發明之蝕刻組合物之矽鍺與矽之溶解選擇比的蝕刻速率比( $ER_{Si}/ER_{SiGe}$ )較佳為3以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上。

#### 【0103】

蝕刻速率 $ER_{Si}$ 、蝕刻速率 $ER_{SiGe}$ 、溶解選擇比( $ER_{Si}/ER_{SiGe}$ )係利用下述實施例之項中記載之方法進行測定並算出。

#### 【0104】

<組合物之蝕刻對象>

就抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異之方面而言，本發明之蝕刻組合物適合蝕刻液，更適合溶解矽之蝕刻液，尤其適合抑制矽鍺之溶解並溶解矽之蝕刻液。

#### 【0105】

因此，本發明之蝕刻組合物適合包含矽作為蝕刻對象之結構體，更適合包含矽及矽鍺之結構體，尤其適合形成GAA型FET所需之矽及矽鍺交

替積層而成之結構體。

**【0106】**

包含矽之結構體、包含矽及矽鍺之結構體、形成GAA型FET所需之矽及矽鍺交替積層而成之結構體可用於半導體裝置。

**【0107】**

關於作為蝕刻對象之矽，單晶之矽鍺之環繞式閘極型電晶體之特性優異，於單晶之矽鍺上進行磊晶生長時單晶之矽鍺不易產生缺陷，因此較佳為單晶矽。

**【0108】**

就適合藉由本發明之蝕刻組合物進行之蝕刻之方面而言，於矽鍺100質量%中，作為蝕刻對象之矽鍺中之矽之含有率較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上。

就適合藉由本發明之蝕刻組合物進行之蝕刻之方面而言，於矽鍺100質量%中，作為蝕刻對象之矽鍺中之矽之含有率較佳為95質量%以下，更佳為85質量%以下。

**【0109】**

就適合藉由本發明之蝕刻組合物進行之蝕刻之方面而言，於矽鍺100質量%中，作為蝕刻對象之矽鍺中之鍺之含有率較佳為5質量%以上，更佳為15質量%以上。

就適合藉由本發明之蝕刻組合物進行之蝕刻之方面而言，於矽鍺100質量%中，作為蝕刻對象之矽鍺中之鍺之含有率較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下。

**【0110】**

矽鍺之合金膜只要利用公知之方法成膜來製造即可，就電晶體形成後之電子或電洞之轉移性優異之方面而言，較佳為利用結晶生長法成膜來製造。

### 【0111】

於包含矽及矽鍺之結構體或矽及矽鍺交替積層而成之結構體中，矽氧化物、矽氮化物、矽碳氮化物等可露出。

### 【0112】

#### <蝕刻方法>

本發明之蝕刻方法係使用本發明之蝕刻組合物，對包含矽及矽鍺之結構體進行蝕刻之方法。

如上所述，關於作為蝕刻對象之矽，單晶之矽鍺之環繞式閘極型電晶體之特性優異，於單晶之矽鍺上進行磊晶生長時單晶之矽鍺不易產生缺陷，因此較佳為單晶矽。

### 【0113】

蝕刻方式可使用公知之方式，例如可例舉：分批式、單片式等。

### 【0114】

就能夠提高蝕刻速率之方面而言，蝕刻時之溫度較佳為15°C以上，更佳為20°C以上。

就對基板之損傷降低及蝕刻之穩定性之觀點而言，蝕刻時之溫度較佳為100°C以下，更佳為80°C以下。

此處，蝕刻時之溫度相當於蝕刻時之蝕刻組合物之溫度。

### 【0115】

#### <用途>

本發明之蝕刻組合物由於抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異，故適合蝕刻液，更適合溶解矽之蝕刻液，尤其適合抑制矽鍺之溶解並溶解矽之蝕刻液。

### 【0116】

因此，本發明之蝕刻組合物及本發明之蝕刻方法能夠適宜地用於包括對包含矽及矽鍺之結構體進行蝕刻之步驟的半導體裝置之製造，並且抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。因此，本發明之蝕刻組合物及本發明之蝕刻方法能夠尤其適宜地用於包括對包含矽及矽鍺之結構體進行蝕刻之步驟的GAA型FET之製造。尤其適合形成GAA型FET所需之矽及矽鍺交替積層而成之結構體。

[實施例]

### 【0117】

以下，使用實施例對本發明更具體地進行說明。本發明並不限定於以下實施例之記載，只要不脫離其主旨即可。

### 【0118】

<原料>

於以下之實施例及比較例中，使用以下者作為組合物之製造原料。

成分(A1-1)：四丁基氫氧化銨

成分(A1-2)：四甲基氫氧化銨

成分(A1-3)：四乙基氫氧化銨

成分(A2-1)：氫氧化鉀

成分(B-1)：11-巰基十一酸

成分(B-2)：8-巰基辛酸

成分(B-3)：16-巰基十六酸

成分(B-4)：4-羥基苯硫酚

成分(B-5)：1-十二硫醇

成分(B'-1)：1-十二醇

成分(B'-2)：1-十二烷

成分(X-1)：丙三醇

### 【0119】

<單晶矽之蝕刻速率>

使包含膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm(浸漬前之單晶矽層之寬度 = 10 nm)之單晶矽積層而成之結構體的基板浸漬於0.5質量%之氫氟酸水溶液中60秒後，用超純水進行沖洗。其後，於50°C下浸漬於實施例及比較例中所獲得之蝕刻組合物中5~15分鐘。利用電子顯微鏡觀察浸漬後之基板剖面，測定單晶矽層之寬度[nm]，使用下述式(1)算出單晶矽之蝕刻速率 $ER_{Si}$ [nm/分鐘]。

$ER_{Si}$ [nm/分鐘] = (浸漬前之矽層之寬度[nm] - 浸漬後之矽層之寬度[nm]) ÷ (浸漬時間[分鐘]) ÷ 2      (1)

### 【0120】

<矽鍺之蝕刻速率>

使包含膜厚10 nm(浸漬前之矽鍺層之寬度 = 10 nm)之矽鍺及膜厚10 nm之單晶矽積層而成之結構體的基板浸漬於0.5質量%之氫氟酸水溶液中60秒後，用超純水進行沖洗。其後，於50°C下浸漬於實施例及比較例中所獲得之蝕刻組合物中5~15分鐘。利用電子顯微鏡觀察浸漬後之基板剖面，測定矽鍺層之寬度[nm]，使用下述式(2)算出矽鍺層之蝕刻速率

$ER_{SiGe}$ [nm/分鐘]。

$$ER_{SiGe}[\text{nm}/\text{分鐘}] = (\text{浸漬前之矽鍺層之寬度}[\text{nm}] - \text{浸漬後之矽鍺層之寬度}[\text{nm}]) \div (\text{浸漬時間}[\text{分鐘}]) \div 2 \quad (2)$$

### 【0121】

<單晶矽與矽鍺之溶解選擇比>

使用下述式(3)，算出矽鍺與單晶矽之溶解選擇比。

$$\text{溶解選擇比} = ER_{Si}[\text{nm}/\text{分鐘}] \div ER_{SiGe}[\text{nm}/\text{分鐘}] \quad (3)$$

### 【0122】

[實施例1]

以於組合物100質量%中，成分(A1-1)為26.0質量%，成分(B-1)為0.1質量%，水為剩餘部分之方式將各成分混合，獲得組合物。

將所獲得之組合物之評估結果示於表1中。

### 【0123】

[實施例2、10、比較例1、7、8]

除了將組合物中之各成分之種類及/或含有率如表1進行變更以外，以與實施例1相同之方式操作，獲得組合物。

### 【0124】

[實施例3~9、11、比較例2~5]

除了將組合物中之各成分之種類及/或含有率如表1進行變更，通入氮氣5分鐘以外，以與實施例1相同之方式操作，獲得組合物。又，除了於基板浸漬時亦進行通入以外，以與實施例1相同之方式操作，進行評估。

### 【0125】

[實施例12]

以於組合物100質量%中，成分(A2-1)為5.6質量%，成分(B-1)為1.0質量%，水為剩餘部分之方式將各成分混合，通入氮氣5分鐘，獲得組合物。又，除了於基板浸漬時亦進行通入以外，以與實施例1相同之方式操作，進行評估。

### 【0126】

[實施例13～14、比較例6]

除了將組合物中之各成分之種類及/或含有率如表1進行變更以外，以與實施例12相同之方式操作，獲得組合物。

將所獲得之組合物之評估結果示於表1中。

## 【0127】

[表1]

	成分(A)		成分(B)		其他成分		ER <sub>Si</sub> [nm/分鐘]	ER <sub>SiGe</sub> [nm/分鐘]	溶解選擇比	
	種類	含有率 [質量%]	種類	含有率 [質量%]	種類	含有率 [質量%]				
實施例	1	(A1-1)	26	(B-1)	0.1	-	-	10.4	1.8	5.7
	2	(A1-1)	26	(B-1)	0.1	(X-1)	20	9.3	2.3	4.1
	3	(A1-1)	26	(B-1)	0.05	-	-	5.3	0.8	6.4
	4	(A1-1)	26	(B-1)	0.1	-	-	8.5	1.5	5.6
	5	(A1-1)	26	(B-1)	1	-	-	4.3	0.6	6.8
	6	(A1-1)	26	(B-2)	0.1	-	-	4.1	0.5	8.0
	7	(A1-1)	26	(B-3)	0.1	-	-	4.0	0.5	7.7
	8	(A1-1)	26	(B-4)	0.1	-	-	2.4	0.5	4.6
	9	(A1-1)	26	(B-5)	1	-	-	2.4	0.6	4.3
	10	(A1-2)	9.1	(B-1)	1	-	-	3.2	0.5	6.8
	11	(A1-3)	15	(B-1)	1	-	-	4.1	0.5	7.8
	12	(A2-1)	5.6	(B-1)	1	-	-	3.2	0.5	6.0
	13	(A2-1)	0.56	(B-1)	0.4	-	-	1.5	0.2	9.8
	14	(A2-1)	0.56	(B-1)	0.7	-	-	1.5	0.1	30.3
比較例	1	(A1-1)	26	-	-	-	-	8.1	5.4	1.5
	2	(A1-1)	26	(B'-1)	1	-	-	4.6	2.4	2.0
	3	(A1-1)	26	(B'-2)	1	-	-	5.3	3.5	1.5
	4	(A1-2)	9.1	-	-	-	-	11.3	9.4	1.2
	5	(A1-3)	15	-	-	-	-	13.6	13.7	1.0
	6	(A2-1)	5.6	-	-	-	-	12.2	8.4	1.5
	7	-	-	(B-1)	0.1	-	-	0	0	-
	8	-	-	(B-1)	1	-	-	0	0	-

## 【0128】

根據表1亦可知，包含成分(A)及成分(B)之實施例1~14之組合物抑制矽鍺之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。

另一方面，關於不包含成分(B)之比較例1~6之組合物，矽相對於矽鍺之選擇溶解性較差。

於不包含成分(A)之比較例7、8中，矽及矽鍺均無法溶解。

[產業上之可利用性]

## 【0129】

本發明之蝕刻組合物及使用該組合物之本發明之蝕刻方法抑制矽鍺

之溶解，促進矽之溶解，矽相對於矽鍺之選擇溶解性優異。因此，本發明之蝕刻組合物及使用該蝕刻組合物之本發明之蝕刻方法適合包含矽作為蝕刻對象之結構體。例如，本發明之蝕刻組合物及蝕刻方法能夠適宜地用於製造半導體裝置，尤其能夠適宜地用於製造GAA型FET。

### 【0130】

雖使用特定之形態對本發明詳細地進行了說明，但業者可知可在發揮發明之效果之範圍內進行各種變更。

本申請案基於2023年2月10日提出申請之日本專利申請案2023-019284及2023年5月23日提出申請之日本專利申請案2023-084973，並將其全部內容藉由引用而援用。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種蝕刻組合物，其溶解矽，且包含鹼化合物(A)及硫醇化合物(B)。

### 【請求項2】

如請求項1之蝕刻組合物，其中矽為單晶矽。

### 【請求項3】

如請求項1之蝕刻組合物，其中鹼化合物(A)包含四級銨化合物(A1)。

### 【請求項4】

如請求項3之蝕刻組合物，其中四級銨化合物(A1)包含烷基之合計碳數為8以上之四級烷基銨化合物。

### 【請求項5】

如請求項3之蝕刻組合物，其中四級銨化合物(A1)包含半籠水合物形成性化合物。

### 【請求項6】

如請求項1之蝕刻組合物，其中鹼化合物(A)包含無機鹼化合物(A2)。

### 【請求項7】

如請求項6之蝕刻組合物，其中無機鹼化合物(A2)包含金屬氫氧化物。

### 【請求項8】

如請求項7之蝕刻組合物，其中無機鹼化合物(A2)包含氫氧化鉀。

**【請求項9】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)包含具有烴基及硫醇基之化合物。

**【請求項10】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)包含選自由硫代甘油、巯基乙酸、巯基乙酸乙醇胺鹽、8-巯基辛酸、1-辛硫醇、1-十一硫醇、1-十二硫醇、11-巯基-1-十一醇、11-巯基十一酸、16-巯基十六酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥乙基)二硫醚及二-十二烷二硫醚所組成之群中之至少1種化合物。

**【請求項11】**

如請求項1之蝕刻組合物，其進而包含水。

**【請求項12】**

如請求項11之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之水之含有率為60質量%以上。

**【請求項13】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之鹼化合物(A)之含有率為0.1質量%~39.99質量%。

**【請求項14】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之硫醇化合物(B)之含有率為0.01質量%~5質量%。

**【請求項15】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中硫醇化合物(B)之質量相對於鹼化合物(A)之質量之比率為0.001~2。

**【請求項16】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中組合物100質量%中之甘油化合物之含有率為5質量%以下。

**【請求項17】**

如請求項1之蝕刻組合物，其中於膜厚10 nm之矽鍺及膜厚10 nm之單晶矽積層而成之結構體中，對單晶矽之蝕刻速率 $ER_{Si}$ 與對矽鍺之蝕刻速率 $ER_{SiGe}$ 之比 $ER_{Si}/ER_{SiGe}$ 為3以上。

**【請求項18】**

一種蝕刻方法，其使用如請求項1至17中任一項之蝕刻組合物對矽進行蝕刻。

**【請求項19】**

如請求項18之蝕刻方法，其中矽為單晶矽。

**【請求項20】**

一種半導體裝置之製造方法，其包括使用如請求項1至17中任一項之蝕刻組合物對矽進行蝕刻之步驟。

**【請求項21】**

如請求項20之半導體裝置之製造方法，其中矽為單晶矽。

**【請求項22】**

一種環繞式閘極型電晶體之製造方法，其包括使用如請求項1至17中任一項之蝕刻組合物對矽進行蝕刻之步驟。

**【請求項23】**

如請求項22之環繞式閘極型電晶體之製造方法，其中矽為單晶矽。