

(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
2023年5月11日(11.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/079908 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037834

(22) 国際出願日: 2022年10月11日(11.10.2022)

(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 2021-179579 2021年11月2日(02.11.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原田 憲(HARADA, Ken); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 鉄夫(KASAI, Tetsuo); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 竜暢(SUZUKI, Tatsunobu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** ETCHANT, ETCHING METHOD, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING GATE-ALL-AROUND TRANSISTOR

(54) 発明の名称: エッチング液、エッチング方法、半導体デバイスの製造方法及びゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法

(57) **Abstract:** An etchant which contains a phosphonium salt (A) and selectively dissolves silicon over silicon-manium, the phosphonium salt (A) being especially preferably tetrabutylphosphonium hydroxide; and an etching method comprising using the etchant to etch a structure comprising silicon and silicon-germanium.

(57) 要約: ホスホニウム塩(A)を含む、シリコンマニウムに対してシリコンを選択的に溶解するエッチング液。ホスホニウム塩(A)としては、特にテトラブチルホスホニウムヒドロキシドが好ましい。このエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする、エッチング方法。



WO 2023/079908 A1

明 細 書

発明の名称：

エッチング液、エッチング方法、半導体デバイスの製造方法及びゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング液、エッチング方法、半導体デバイスの製造方法及びゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ムーアの法則に則り、集積回路の微細化が進んでいる。

近年では、従来の平面型トランジスタのサイズを小さくするだけではなく、Fin型トランジスタ（Fin型FET）やゲートオールアラウンド型トランジスタ（GAA型FET）のように、構造を変化させて性能を向上させると共に、更なる微細化や集積化を進めるための検討がされている。

[0003] Fin型FETでは、シリコン基板に対して垂直方向にFinを形成することにより、単位面積あたりのトランジスタ数を増やすだけでなく、低い電圧時のON/OFF制御に優れた性能を示す。

更なる性能向上を発揮させるためには、Finのアスペクト比を大きくする等の工夫が必要となる。しかし、アスペクト比が大き過ぎると、Fin形成のための洗浄工程や乾燥工程においてFinが倒壊する等の課題がある。

[0004] GAA型FETでは、チャネルとなるナノシートやナノワイヤーをゲート電極で覆い、チャネルとゲート電極の接触面積を増やすことにより、単位面積あたりのトランジスタの性能を向上させる。

[0005] GAA型FETを形成させるためには、シリコンとシリコンゲルマニウムが交互に積層された構造体から、シリコン又はシリコンゲルマニウムを選択的にエッチングするためのエッチング液が必要となる。そのようなエッチング液として、特許文献1には、4級水酸化アンモニウム化合物、具体的にはエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを含むエッチング液が開示され

ている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2019-050364号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1で開示されているエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを含むエッチング液は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性が十分ではない。

[0008] 本発明の目的は、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れるエッチング液を提供することにある。

本発明の目的はまた、このエッチング液を用いたエッチング方法、半導体デバイスの製造方法及びゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、後述する本発明のエッチング液が、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることを見出した。

[0010] 即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] ホスホニウム塩（A）を含む、シリコンゲルマニウムに対してシリコンを選択的に溶解するエッチング液。

[2] ホスホニウム塩（A）が、第四級ホスホニウム塩を含む、[1]に記載のエッチング液。

[3] 第四級ホスホニウム塩の4つのアルキル基が、同一のアルキル基である、[2]に記載のエッチング液。

[4] ホスホニウム塩（A）が、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド

を含む、〔3〕に記載のエッチング液。

〔5〕 ホスホニウム塩（A）の濃度が、 0.1 mol/L 以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔6〕 ホスホニウム塩（A）の濃度が、 0.3 mol/L 以上である、〔5〕に記載のエッチング液。

〔7〕 更に、キレート剤（B）を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔8〕 更に、水混和性溶媒（C）を含む、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔9〕 更に、水（D）を含む、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔10〕 〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする、エッチング方法。

〔11〕 〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。

〔12〕 〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする工程を含む、ゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明のエッチング液は、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れる。

本発明のエッチング液を用いる本発明のエッチング方法、本発明の半導体デバイスの製造方法及び本発明のゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法は、エッチング工程において、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの優

れた選択的溶解性により、高精度のエッチングを行って所望の製品を歩留りよく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明について詳述する。本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。

[0013] 本発明のエッチング液は、ホスホニウム塩（A）（以下、「成分（A）」と称す場合がある。）を含むことで、シリコンゲルマニウムに対してシリコンを選択的に溶解することができる。

本発明のエッチング液は、更にキレート剤（B）（以下、「成分（B）」と称す場合がある。）、水混和性溶媒（C）（以下、「成分（C）」と称す場合がある。）、水（D）（以下、「成分（D）」と称す場合がある。）を含んでいてもよい。

[0014] <成分（A）>

成分（A）は、ホスホニウム塩（A）である。エッチング液にホスホニウム塩（A）を含むことで、シリコンやシリコンゲルマニウムを溶解する効果を発現する。

[0015] 成分（A）のホスホニウム塩（A）としては、例えば、第四級ホスホニウム塩等が挙げられる。これらのうち、シリコン選択的溶解性に優れることから、第四級ホスホニウム塩が好ましい。

[0016] 第四級ホスホニウム塩は、ホスホニウムイオンの4つの水素原子がアルキル基に置換されたカチオンとアニオンとを含む化合物である。

第四級ホスホニウム塩のアニオンの種類としては、水酸化物塩、ハロゲン化物塩、四フッ化ホウ素塩、六フッ化リン塩、スルホン酸塩、酢酸塩等が挙げられる。これらのうち、シリコン選択的溶解性に優れることから、水酸化物塩、四フッ化ホウ素塩、六フッ化リン塩、スルホン酸塩、酢酸塩が好まし

く、水酸化物塩がより好ましい。

[0017] 第四級ホスホニウム塩のアルキル基の炭素数は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、4～48が好ましく、8～24がより好ましい。

第四級ホスホニウム塩の4つのアルキル基は、同一であってもよく、異なるものであってもよいが、同一であることが、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性の観点から好ましい。

[0018] 第四級ホスホニウム塩としては、具体的には、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラプロピルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラヘキシルホスホニウムヒドロキシド等が挙げられる。

これらの第四級ホスホニウム塩のうち、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性の観点から、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラプロピルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラヘキシルホスホニウムヒドロキシドが好ましく、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドがより好ましい。

[0019] ホスホニウム塩（A）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 本発明のエッチング液中の成分（A）の濃度は、シリコンの選択的溶解性に優れることから、0.1mol/L以上が好ましく、0.3mol/L以上がより好ましい。

本発明のエッチング液中の成分（A）の濃度は、シリコンの選択的溶解性に優れることから、3mol/L以下が好ましく、2mol/L以下がより好ましい。

[0021] また、成分（A）の含有率は、シリコンの選択的溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。

成分（A）の含有率は、シリコンの選択的溶解性に優れることから、エッ

チング液 100 質量%中、78 質量%以下が好ましく、52 質量%以下がより好ましい。

[0022] <成分 (B)>

本発明のエッチング液は、成分 (A) 以外に、成分 (B) としてキレート剤を含むことが好ましい。エッチング液にキレート剤を含むことで、シリコンゲルマニウムを保護する効果を発現する。

[0023] キレート剤としては、例えば、アミン化合物、アミノ酸、有機酸等が挙げられる。キレート剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

これらのキレート剤の中でも、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、アミン化合物、アミノ酸、有機酸が好ましく、アミン化合物がより好ましい。

[0024] アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、ジエチレントリアミンペンタキス (メチルホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) 酢酸]、N, N'-ビス (3-アミノプロパン) エチレンジアミン、N-メチル-1, 3-ジアミノプロパン、2-アミノエタノール、N-メチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。アミン化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0025] これらのアミン化合物の中でも、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、ジエチレントリアミンペンタキス (メチルホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) 酢酸]、N, N'-ビス (3-アミノプロパン) エチレンジアミン、N-メチル-1, 3-ジアミノプロパン、2-アミノ

エタノール、N-メチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールが好ましく、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、ジエチレントリアミンペンタキス（メチルホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔2-（2-ヒドロキシフェニル）酢酸〕がより好ましい。

[0026] アミノ酸としては、例えば、グリシン、アルギニン、ヒスチジン、（2-ジヒドロキシエチル）グリシン等が挙げられる。アミノ酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] これらのアミノ酸の中でも、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、グリシン、アルギニン、ヒスチジン、（2-ジヒドロキシエチル）グリシンが好ましく、（2-ジヒドロキシエチル）グリシンがより好ましい。

[0028] 有機酸としては、例えば、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸等が挙げられる。有機酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] これらの有機酸の中でも、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸が好ましく、クエン酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸がより好ましい。

[0030] 成分（B）の含有率は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。

成分（B）の含有率は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、25質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0031] <成分（C）>

本発明のエッチング液は、成分（A）、成分（B）以外に、成分（C）と

して水混和性溶媒を含むことが好ましい。エッチング液に水混和性溶媒を含むことで、シリコンゲルマニウムを保護する効果を発現する。

[0032] 水混和性溶媒としては、水に対する溶解性に優れるものであればよく、溶解パラメータ（SP値）が $7.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の溶媒が好ましい。

水混和性溶媒としては、例えば、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセロール、2-（2-アミノエトキシエタノール）等の極性プロトン性溶媒；アセトン、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒；ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル等の非極性溶媒等が挙げられる。水混和性溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] これらの水混和性溶媒の中でも、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、グリセロール、2-（2-アミノエトキシエタノール）、エチレングリコール、プロピレングリコールが好ましい。

[0034] 成分（C）の含有率は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。

成分（C）の含有率は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、80質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。

[0035] <成分（D）>

本発明のエッチング液は、成分（A）、成分（B）、成分（C）以外に、成分（D）として水を含むことが好ましい。成分（D）の含有率は、成分（A）、成分（B）、成分（C）及び後述する他の成分の残部とすればよい。

[0036] <他の成分>

本発明のエッチング液は、成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（

D) 以外に、他の成分を含んでもよい。

- [0037] 他の成分としては、例えば、アニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤等の界面活性剤；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリアクリル酸等の水溶性高分子；過酸化水素、過塩素酸、過ヨウ素酸等の酸化剤；アスコルビン酸、没食子酸、ピロガロール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の還元剤等が挙げられる。他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] <各成分の質量比>

本発明のエッチング液が成分(A)と成分(B)を含む場合、成分(A)に対する成分(B)の質量比(成分(B)の質量/成分(A)の質量、以下、「(B)/(A)」と記載する。)は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、0.0001~2が好ましく、0.001~1がより好ましい。

- [0039] 本発明のエッチング液が成分(A)と成分(C)を含む場合、成分(A)に対する成分(C)の質量比(成分(C)の質量/成分(A)の質量、以下、「(C)/(A)」と記載する。)は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、0.001~6が好ましく、0.01~2がより好ましい。

[0040] <エッチング液の製造方法>

本発明のエッチング液の製造方法は、特に限定されず、成分(A)と、必要に応じて成分(B)、成分(C)、成分(D)、及び他の成分を混合することで製造することができる。

混合の順番は、特に限定されず、一度にすべての成分を混合してもよく、一部の成分を予め混合した後に残りの成分を混合してもよい。

[0041] <エッチング液の物性>

本発明のエッチング液のシリコンのエッチレート ER_{Si} は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、1nm/分以

上が好ましく、3 nm/分以上がより好ましい。

[0042] 本発明のエッチング液のシリコンゲルマニウムのエッチレート ER_{SiGe} は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、3 nm/分以下が好ましく、2 nm/分以下がより好ましく、1.5 nm/分以下が更に好ましい。

[0043] 本発明のエッチング液のシリコンゲルマニウムとシリコンの溶解選択比 (ER_{Si}/ER_{SiGe}) は、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、4以上が好ましく、10以上がより好ましい。

[0044] エッチレート ER_{Si} 、エッチレート ER_{SiGe} 、溶解選択比は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定、算出される。

[0045] <エッチング液のエッチング対象>

本発明のエッチング液は、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れる。このため、本発明のエッチング液は、エッチング対象として、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体、例えば、半導体デバイスに好適であり、GAA型FETの形成に必要なシリコンとシリコンゲルマニウムが交互に積層された構造体に特に好適である。

[0046] エッチング対象となるシリコンゲルマニウム中のシリコンの含有率は、本発明のエッチング液によるエッチングに好適であることから、シリコンゲルマニウム100質量%中、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。

エッチング対象となるシリコンゲルマニウム中のシリコンの含有率は、本発明のエッチング液によるエッチングに好適であることから、シリコンゲルマニウム100質量%中、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。

エッチング対象となるシリコンゲルマニウム中のゲルマニウムの含有率は、本発明のエッチング液によるエッチングに好適であることから、シリコンゲルマニウム100質量%中、5質量%以上が好ましく、15質量%以上が

より好ましい。

エッチング対象となるシリコンゲルマニウム中のゲルマニウムの含有率は、本発明のエッチング液によるエッチングに好適であることから、シリコンゲルマニウム100質量%中、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0047] シリコンゲルマニウムの合金膜は、公知の方法で成膜して製造すればよい。トランジスタ形成後の電子やホールの移動性に優れることから、シリコンゲルマニウムの合金膜は、結晶成長法で成膜して製造することが好ましい。

[0048] シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体やシリコンとシリコンゲルマニウムが交互に積層された構造体は、シリコン酸化物が露出していてもよい。

[0049] <エッチング方法>

本発明のエッチング方法は、本発明のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする方法である。

[0050] エッチング様式は、公知の様式を用いることができる。例えば、バッチ式、枚葉式等が挙げられる。

[0051] エッチング時の温度は、エッチレートを向上させることができることから、15℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましい。

エッチング時の温度は、基板へのダメージ低減とエッチングの安定性の観点から、100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

ここで、エッチング時の温度とは、エッチング時のエッチング液の温度に該当する。

[0052] <用途>

本発明のエッチング液や本発明のエッチング方法は、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする工程を含む半導体デバイスの製造に好適に用いることができる。特に、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れることから、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む

構造体をエッチングする工程を含むG A A型F E Tの製造に特に好適に用いることができる。

実施例

[0053] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[0054] <原料>

以下の実施例及び比較例において、エッチング液の製造原料としては、以下のものを用いた。

成分(A-1) : テトラブチルホスホニウムヒドロキシド

成分(A'-1) : エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド

成分(A'-2) : テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

成分(A'-3) : テトラエチルアンモニウムヒドロキシド

成分(A'-4) : 水酸化カリウム

成分(B-1) : エチレンジアミン

成分(B-2) : グリシン

成分(B-3) : クエン酸

成分(C-1) : エチレングリコール

成分(C-2) : グリセロール

成分(C-3) : イソプロピルアルコール

成分(D-1) : 水

[0055] <シリコンのエッチレート>

膜厚10nmのシリコンゲルマニウムと膜厚10nm(浸漬前のシリコン層の幅=10nm)のシリコンが積層された構造体を含む基板を0.5質量%のフッ化水素酸水溶液に60秒浸漬させた後、超純水でリンスし、その後、実施例及び比較例で得られたエッチング液に50℃で2分間浸漬させた。浸漬後の基板断面を電子顕微鏡で観察してシリコン層の幅(nm)を測定し、下記式(1)を用いてシリコンのエッチレート ER_{Si} [nm/分]を算出した。

$ER_{Si} [nm/分] = (\text{浸漬前のシリコン層の幅} - \text{浸漬後のシリコン層の幅}) \div 2 \text{分} \quad (1)$

[0056] <シリコンゲルマニウムのエッチレート>

膜厚 10 nm（浸漬前のシリコンゲルマニウム層の幅 = 10 nm）のシリコンゲルマニウムと膜厚 10 nm のシリコンが積層された構造体を含む基板を 0.5 質量% のフッ化水素酸水溶液に 60 秒浸漬させた後、超純水でリンスし、その後、実施例及び比較例で得られたエッチング液に 50℃ で 2 分間浸漬させた。浸漬後の基板断面を電子顕微鏡で観察して、シリコンゲルマニウム層の幅（nm）を測定し、下記式（2）を用いてシリコンゲルマニウム層のエッチレート $ER_{SiGe} [nm/分]$ を算出した。

$ER_{SiGe} [nm/分] = (\text{浸漬前のシリコンゲルマニウム層の幅} - \text{浸漬後のシリコンゲルマニウム層の幅}) \div 2 \text{分} \quad (2)$

[0057] <シリコンとシリコンゲルマニウムの溶解選択比>

下記式（3）を用いて、シリコンゲルマニウムとシリコンの溶解選択比を算出した。

溶解選択比 = $ER_{Si} [nm/分] \div ER_{SiGe} [nm/分] \quad (3)$

[0058] [実施例 1]

エッチング液 100 質量% 中、成分（A-1）が 0.5 mol/L（13.8 質量%）、成分（D-1）が残部となるよう、各成分を混合し、エッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0059] [実施例 2]

成分（A-1）の含有率を 1.0 mol/L（27.6 質量%）とした以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、エッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0060] [実施例 3]

成分（A-1）の含有率を 1.3 mol/L（35.9 質量%）とした以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、エッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0061] [実施例 4 ～ 9]

実施例 2 において、エッチング液 100 質量%中、成分 (B-1)、成分 (B-2)、成分 (B-3)、成分 (C-1)、成分 (C-2) 又は成分 (C-3) の含有率が表 1 に示す量で、成分 (D-1) が残部となるように、更にこれらの成分を添加したこと以外は、各成分を混合し、それぞれエッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0062] [比較例 1]

成分 (A-1) の代りに成分 (A'-1) を 1.4 mol/L 用いた以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、エッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0063] [比較例 2 ～ 4]

成分 (A-1) の代りに、表 1 に示す通り、成分 (A'-2)、成分 (A'-3) 又は成分 (A'-4) を用いた以外は、実施例 2 と同様に操作を行い、エッチング液を得た。

得られたエッチング液の評価結果を、表 1 に示す。

[0064]

[表1]

	成分(A)		他の成分		ER _{Si} [nm/分]	ER _{SiGe} [nm/分]	溶解選択比
	種類	濃度 [mol/L]	種類	含有率 [質量%]			
実施例1	(A-1)	0.5	—	—	5.0	0.6	8.9
実施例2	(A-1)	1.0	—	—	4.7	0.05	98
実施例3	(A-1)	1.3	—	—	5.3	1.2	4.4
実施例4	(A-1)	1.0	(B-1)	1	4.4	0.8	5.5
実施例5	(A-1)	1.0	(B-2)	1	4.4	0.6	7.3
実施例6	(A-1)	1.0	(B-3)	1	4.6	0.7	6.6
実施例7	(A-1)	1.0	(C-1)	5	4.4	1.0	4.4
実施例8	(A-1)	1.0	(C-2)	5	3.5	0.7	5.0
実施例9	(A-1)	1.0	(C-3)	5	3.5	0.7	5.0
比較例1	(A'-1)	1.4	—	—	4.4	3.3	1.3
比較例2	(A'-2)	1.0	—	—	10.6	9.3	1.1
比較例3	(A'-3)	1.0	—	—	8.8	4.4	2.0
比較例4	(A'-4)	1.0	—	—	8.0	6.0	1.3

[0065] 表1からも分かるように、実施例1～9で得られた、成分(A)としてテトラブチルホスホニウムヒドロキシドを含むエッチング液は、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れた。

一方、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドの代りに特許文献1のようにエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを用いた比較例1で得られたエッチング液は、シリコンゲルマニウムの溶解も促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に劣った。

また、比較例2～4のように、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウムを用いた場合も、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性は劣るものであった。

[0066] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021年11月2日付で出願された日本特許出願2021-

1 7 9 5 7 9に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のエッチング液及びこのエッチング液を用いた本発明のエッチング方法は、シリコンゲルマニウムの溶解を抑制し、シリコンの溶解を促進し、シリコンゲルマニウムに対するシリコンの選択的溶解性に優れる。このため、本発明のエッチング液及びこのエッチング液を用いた本発明のエッチング方法は、半導体デバイスの製造に好適に用いることができ、特にG A A型F E Tの製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ホスホニウム塩（A）を含む、シリコンゲルマニウムに対してシリコンを選択的に溶解するエッチング液。
- [請求項2] ホスホニウム塩（A）が、第四級ホスホニウム塩を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 第四級ホスホニウム塩の4つのアルキル基が、同一のアルキル基である、請求項2に記載のエッチング液。
- [請求項4] ホスホニウム塩（A）が、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドを含む、請求項3に記載のエッチング液。
- [請求項5] ホスホニウム塩（A）の濃度が、 0.1 mol/L 以上である、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] ホスホニウム塩（A）の濃度が、 0.3 mol/L 以上である、請求項5に記載のエッチング液。
- [請求項7] 更に、キレート剤（B）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] 更に、水混和性溶媒（C）を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項9] 更に、水（D）を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする、エッチング方法。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載のエッチング液を用いて、シリコンとシリコンゲルマニウムとを含む構造体をエッチングする工程を含む、ゲートオールアラウンド型トランジスタの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/308**(2006.01)i; **H01L 21/306**(2006.01)i

FI: H01L21/308 B; H01L21/306 B

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; H01L21/306

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2019-050364 A (VERSUM MATERIALS US LLC) 26 March 2019 (2019-03-26)	1-12
A	JP 2013-509711 A (SACHEM, INC.) 14 March 2013 (2013-03-14)	1-12
A	US 2012/0329200 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 27 December 2012 (2012-12-27)	1-12



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

08 November 2022

Date of mailing of the international search report

15 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037834

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2019-050364	A	26 March 2019	US	2019/0085240	A1
				EP	3447109	A1
				CN	109423288	A
				KR	10-2019-0022414	A
				SG	10201807214W	A
				TW	201920613	A
JP	2013-509711	A	14 March 2013	US	2011/0104875	A1
				WO	2011/053470	A2
				EP	2494589	A2
				SG	178564	A
				KR	10-2012-0080635	A
				TW	201133603	A
US	2012/0329200	A1	27 December 2012	CN	102687248	A
				(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/308(2006.01)i; H01L 21/306(2006.01)i FI: H01L21/308 B; H01L21/306 B										
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（IPC）） H01L21/308; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
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								
A	JP 2019-050364 A (パーサム マテリアルズ ユーエス, リミテッド ライアビリティ カンパニー) 26.03.2019 (2019-03-26)	1-12								
A	JP 2013-509711 A (セイケム インコーポレイテッド) 14.03.2013 (2013-03-14)	1-12								
A	US 2012/0329200 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 27.12.2012 (2012-12-27)	1-12								
☐ 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、一般の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抵触するものではなく、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 08.11.2022	国際調査報告の発送日 15.11.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高柳 匡克 50 1592 電話番号 03-3581-1101 内線 3559									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037834

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-050364	A	26.03.2019	US	2019/0085240	A1	
				EP	3447109	A1	
				CN	109423288	A	
				KR	10-2019-0022414	A	
				SG	10201807214W	A	
				TW	201920613	A	
JP	2013-509711	A	14.03.2013	US	2011/0104875	A1	
				WO	2011/053470	A2	
				EP	2494589	A2	
				SG	178564	A	
				KR	10-2012-0080635	A	
				TW	201133603	A	
US	2012/0329200	A1	27.12.2012	CN	102687248	A	
				(ファミリーなし)			