

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005205 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023437

(22) 国際出願日: 2024年6月27日(27.06.2024)

(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 2023-105662 2023年6月28日(28.06.2023) JP
特願 2023-105665 2023年6月28日(28.06.2023) JP
特願 2023-105666 2023年6月28日(28.06.2023) 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: 安龍杰(AN, Longjie); 〒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).

(72) 発明者: 笠井 鉄夫(KASAI, Tetsuo) (死亡).

(72) 発明者: 白江 宏之(SHIRAE, Hiroyuki); 〒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: 田口 昌浩, 外(TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門ESビル8階 ダイヤ特許事務所 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, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ETCHING LIQUID, ETCHING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: エッチング液、エッチング方法及び半導体デバイスの製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to an etching liquid excellent in selective solubility of the 110 plane of a silicon crystal with respect to the 100 plane of the silicon crystal. An etching liquid comprising an alkaline compound (A) and at least one compound (B) selected from the group consisting of an oxidizing agent (B1) and a cationic surfactant (B2), wherein $ER_{110}/ER_{100} > 1$. In formula, ER_{110} is an etching rate with respect to the 110 plane of the silicon crystal, and ER_{100} is an etching rate with respect to the 100 plane of the silicon crystal.

(57) 要約: シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れるエッチング液に関する。アルカリ性化合物(A)、並びに、酸化剤(B1)及びカチオン界面活性剤(B2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)を含み、 $ER_{110}/ER_{100} > 1$ である、エッチング液。(前記 ER_{110} は、シリコン結晶の110面に対するエッチング速度であり、前記 ER_{100} は、シリコン結晶の100面に対するエッチング速度である。)



WO 2025/005205 A1

明 細 書

発明の名称：

エッチング液、エッチング方法及び半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング液、エッチング方法及び半導体デバイス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、平面から立体へ構造を変化させて性能を向上させる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。更なる微細化が期待できるトランジスタ構造として、従来の平面型トランジスタから垂直へ構造を変化させてより微細化で性能向上が可能な垂直型トランジスタ（VFET）の検討がされている。

[0003] GAA型FETでは、ナノシートやナノワイヤー状のチャンネルをゲート電極で覆い、チャン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。

[0004] VFETでは、ナノシートやナノワイヤー状のチャンネルを垂直方向にスタックされる構造を持ち、標準セルレイアウトの面積が平面型トランジスタ（HFET）より小さくなることにより、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やVFETを形成させるため、エッチング工程においてシリコンを溶解するエッチング液が必要となる。シリコンを溶解するエッチング液として、例えば、特許文献1や特許文献2には、アルカリ性化合物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2017-108122号公報
特許文献2：特開2021-136429号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1や特許文献2に開示されているエッチング液では、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に劣る。
- [0008] 特に、近年、FETの微細化が強く要求されていて、数十nmと狭い隙間のシリコンの面方位別エッチングの制御が必要とされている。シリコン結晶の100面と垂直方向で構造形成するFETでは、水平方向からのエッチングでナノ形状を形成する必要があるため、シリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れるエッチング液が必要とされている。特に、面方位別の選択的溶解性は、表面が同じ元素で構成されているため、制御が容易ではない。
- [0009] 本発明は、このような課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面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。

また、本発明の目的は、前記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、垂直型トランジスタ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

- [0010] 第一の態様として、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、アルカリ性化合物(A)、並びに、酸化剤(B1)及びカチオン界面活性剤(B2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)を含むエッチング液が、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] また、第二の態様として、炭素数10以上のアルキル基を有するアルキル

アンモニウムヒドロキシド（A1）を含むエッチング液が、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B1）及びカチオン界面活性剤（B2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）を含み、 $ER_{110}/ER_{100} > 1$ である、エッチング液。

（前記 ER_{110} は、シリコン結晶の110面に対するエッチング速度であり、前記 ER_{100} は、シリコン結晶の100面に対するエッチング速度である。）

[2] アルカリ性化合物（A）が、4級水酸化アンモニウム化合物、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、[1]に記載のエッチング液。

[3] 酸化剤（B1）が、過酸化水素を含む、[1]又は[2]のいずれかに記載のエッチング液。

[4] カチオン界面活性剤（B2）が、4級アンモニウム化合物を含む、[1]～[3]のいずれかに記載のエッチング液。

[5] カチオン界面活性剤（B2）が、アルキル基含有4級アンモニウム化合物、ピリジニウム環含有4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム環含有4級アンモニウム化合物及びピペリジニウム環含有4級アンモニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む[1]～[4]のいずれかに記載のエッチング液。

[6] 更に、水を含む、[1]～[5]のいずれかに記載のエッチング液。

[7] エッチング液100質量%中の水の含有率が、60質量%以上である、[6]に記載のエッチング液。

[8] エッチング液100質量%中のアルカリ性化合物（A）の含有率が、0.1質量%～39.99質量%である、[1]～[7]のいずれかに記

載のエッチング液。

[9] エッチング液100質量%中の化合物(B)の含有率が、0.01質量%~5質量%である、[1]~[8]のいずれかに記載のエッチング液。

[10] アルカリ性化合物(A)の質量に対する化合物(B)の質量が、0.001~2である、[1]~[9]のいずれかに記載のエッチング液。

[11] $ER_{111}/ER_{110} \geq 0.3$ である、[1]~[10]のいずれかに記載のエッチング液。

(前記 ER_{111} は、シリコン結晶の111面に対するエッチング速度である。)

[12] シリコンを溶解するエッチング液として用いる、[1]~[11]のいずれかに記載のエッチング液。

[13] シリコン結晶の100面に対してシリコン結晶の110面を溶解する、[1]~[12]のいずれかに記載のエッチング液。

[14] シリコンが、単結晶シリコンである、[1]~[13]のいずれかに記載のエッチング液。

[15] [1]~[14]のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコンを含む構造体をエッチングする、エッチング方法。

[16] [1]~[14]のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン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。

[17] [1]~[14]のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコンを含む構造体をエッチングする工程を含む、垂直型トランジスタの製造方法。

[18] [1]~[14]のいずれかに記載のエッチング液を用いて、シリコン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。

[19] シリコンを含む構造体をエッチングする方法であって、

アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B 1）及びカチオン界面活性剤（B 2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）を含むエッチング液を用いて、シリコン結晶の（1 0 0）面に対してシリコン結晶の（1 1 0）面を選択的にエッチングする工程を含む、エッチング方法。

[2 0] アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B 1）及びカチオン界面活性剤（B 2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）を含むエッチング液を用いて、シリコン結晶の（1 0 0）面に対してシリコン結晶の（1 1 0）面を選択的にエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。

[0013] 本発明のエッチング液は、シリコン結晶の1 0 0面に対するシリコン結晶の1 1 0面の選択的溶解性に優れる。

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、本発明の垂直型トランジスタ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、シリコン結晶の1 0 0面に対するシリコン結晶の1 1 0面の選択的溶解性に優れることにより、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

[0014] 以下に本発明について詳述するが、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。尚、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。

[0015] 第一の態様として、本発明のエッチング液は、アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B 1）及びカチオン界面活性剤（B 2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）（以下、「成分（B）」と称す場合がある。）を含むことで、シリコン結晶の1 0 0面に対するシリコン結晶の1 1 0面の選択的溶解性に優れる。本発明のエッチング液は、更に、水（以下、「成分（C）」と称す場合がある。）を含むことが好ましい。

本発明のエッチング液がシリコン結晶の1 0 0面に対するシリコン結晶の

110面の選択的溶解性に優れる理由は、以下のようなことが考えられる。

本発明のエッチング液を用いてシリコン結晶をエッチングすると、成分（A）によりシリコンが溶解されると共に、成分（B1）によりシリコンが部分酸化されてシリコン酸化物となる。成分（A）によるシリコンの溶解速度は、部分酸化されたシリコン酸化物の表面割合に依存し、シリコン酸化物の表面割合が多いほど遅くなる。一方、成分（B1）によるシリコンの部分酸化は、シリコン結晶の110面よりもシリコン結晶の100面の方がされやすい。その結果、本発明のエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れると考えられる。

また、成分（B2）によりシリコン結晶の表面のSi-OHがイオン結合で吸着保護され、シリコンの溶解が抑制される。成分（B2）によるシリコン結晶の表面の吸着保護は、110面よりも100面の方がされやすい。成分（B2）によるシリコン溶解加速は、100面より110面の方がされやすい。その結果、本発明のエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れると考えられる。

[0016] 第二の態様として、本発明のエッチング液は、成分（A）として、炭素数10以上のアルキル基を有するアルキルアンモニウムヒドロキシド（A1）（以下、「成分（A1）」と称す場合がある。）を含むことで、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れる。本発明のエッチング液は、更に、水（以下、「成分（C）」と称す場合がある。）を含むことが好ましい。

本発明のエッチング液がシリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れる理由は、以下のようなことが考えられる。

本発明のエッチング液を用いてシリコン結晶をエッチングすると、成分（A1）によりシリコンが溶解されると共に、シリコン結晶の表面が吸着保護される。成分（A1）によるシリコン結晶の表面の吸着保護は、110面より100面の方がされやすい。その結果、本発明のエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れる

と考えられる。

以下、第一の態様について説明する。

[0017] [第一の態様]

(成分 (A))

成分 (A) は、アルカリ性化合物 (A) である。本発明のエッチング液がアルカリ性化合物 (A) を含むことで、シリコンの溶解性に優れる。

[0018] 成分 (A) としては、例えば、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、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級水酸化アンモニウム化合物等の有機アルカリ化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物等の無機アルカリ化合物等が挙げられる。これらの成分 (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。これらの成分 (A) の中でも、トランジスタ性能に影響しやすいナトリウムの含有率が低いことから、4級水酸化アンモニウム化合物、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましく、4級水酸化アンモニウム化合物がより好ましく、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドが更に好ましい。

[0019] 成分 (A) の含有率は、シリコンの溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。

成分 (A) の含有率は、水への溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、39.99質量%以下が好ましく、34.95質量%以下がより好ましく、29.92質量%以下が更に好ましい。

[0020] (化合物 (B))

化合物 (B) は、酸化剤 (B1) 及びカチオン界面活性剤 (B2) からなる群より選ばれる少なくとも1種である。本発明のエッチング液が酸化剤 (B1) を含むことで、シリコンの部分酸化を促進する。

また、本発明のエッチング液が本発明のカチオン界面活性剤 (B2) を含むことで、シリコン結晶の100面の選択的吸着性及び110面の選択的溶

解性に優れる。

[0021] (酸化剤 (B1))

酸化剤 (B1) としては、例えば、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸又はその塩、亜塩素酸又はその塩、臭素酸又はその塩、クロム酸又はその塩、過塩素酸又はその塩、硝酸又はその塩等が挙げられる。これらの成分 (B1) 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。これらの成分 (B1) の中でも、危険性反応生成物が少ないことから、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸又はその塩、クロム酸又はその塩が好ましく、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸又はその塩がより好ましく、過酸化水素が更に好ましい。

[0022] 酸化剤 (B1) の含有率は、シリコンの部分酸化を促進することから、エッチング液100質量%中、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.08質量%以上が更に好ましい。

酸化剤 (B1) の含有率は、シリコンの完全酸化を抑制することから、エッチング液100質量%中、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

[0023] (カチオン界面活性剤 (B2))

カチオン界面活性剤 (B2) は、水への溶解性に優れることから、4級アンモニウム化合物が好ましく、アルキル基含有4級アンモニウム化合物、ピリジニウム環含有4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム環含有4級アンモニウム化合物及びピペリジニウム環含有4級アンモニウム化合物がより好ましく、アルキル基含有4級アンモニウム化合物が更に好ましい。

なお、前記カチオン界面活性剤 (B2) は、前記アルカリ性化合物 (A) を含まない。

[0024] カチオン界面活性剤 (B2) としては、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ジデシルジメチルアンモニウムブロミド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラデシルアンモニウムブロミド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ヘキサデ

シルピリジニウムクロリド、1-メチル-1-オクチルピロリジニウムクロリド等が挙げられる。これらの成分（B2）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。これらの成分（B2）の中でも、水への溶解性に優れることから、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ジデシルジメチルアンモニウムブロミドが好ましく、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドがより好ましく、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドが更に好ましい。

[0025] カチオン界面活性剤（B2）の含有率は、シリコン結晶の100面の選択的吸着性及び110面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、0.05質量%以上がより好ましく、0.08質量%以上が更に好ましい。

成分（B2）の含有率は、水への溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0026] （成分（C））

本発明のエッチング液は、成分（A）、成分（B）以外に、水（成分（C））を含むことが好ましい。

[0027] 成分（C）の含有率は、エッチング液の製造が容易であり、成分（A）及び成分（B）の溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、60質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

成分（C）の含有率は、シリコンの溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、99.5質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、95質量%以下が更に好ましい。

[0028] （他の成分）

本発明のエッチング液は、本発明の効果を損なわない範囲で、成分（A）、成分（B）、成分（C）以外に、他の成分を含んでもよいが、成分（A）

、成分（B）、成分（C）以外の他の成分を含まない場合もあり得る。

例えば、他の成分の含有率は、エッチング液100質量%中、0.001質量%以下でありうる。別の場合には他の成分を実質的に含まないことがありうる。エッチング液が他の成分を実質的に含まないとは、エッチング液100質量%中の他の成分の含有率が0質量%～0.00001質量%であることをいう。

含有しうる他の成分としては、例えば、キレート剤、水混和性溶媒、チオール化合物、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等が挙げられる。

[0029] 本発明のエッチング液がキレート剤を含むことで、シリコンの結晶面別吸着のキレート効果を発現する。

[0030] 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。これらのキレート剤は、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、キレート効果に優れることから、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。

[0031] 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。これらのアミン化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのアミン化合物の中でも、キレート効果に優れることから、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、トリエチレントetra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。

[0032] 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。これらのアミノ酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのアミノ酸の中でも、キレート効果に優れることから、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。

[0033] 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。これらの有機酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの有機酸の中でも、キレート効果に優れることから、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。

[0034] 本発明のエッチング液がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有率は、キレート効果に優れることから、エッチング液100質量%中、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。

本発明のエッチング液がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有率は、水への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%以下がより好ましく、6質量%以下が更に好ましい。

[0035] 本発明のエッチング液が水混和性溶媒を含むことで、水と混和しない疎水性の物質を水と混和させる効果を発現する。

[0036] 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 $7.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の溶媒が好ましく、 $9.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の溶媒がより好ましい。

[0037] 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。これらの水混和性溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] 本発明のエッチング液が水混和性溶媒を含む場合、水混和性溶媒の含有率は、エッチング液100質量%中、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、水混和性溶媒を含まないことが最も好ましい。

[0039] （各成分の質量比）

本発明のエッチング液中の成分（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、酸化剤（B1）の場合、シリコンの溶解性とシリコンの部分酸化性とのバランスに優れること、カチオン界面活性剤（B2）の場合、シリコンの溶解性とシリコン結晶の100面の選択的吸着性とのバランスに優れることから、2以下が好ましく、1以下がより好ましく、0.5以下が更に好ましい。同様の観点から、0.003以上が好ましく、0.005以上がより好ましく、0.01以上が更に好ましい。また、0.003～2が好ましく、0.005～1がより好ましく、0.01～0.5が更に好ましい。

[0040] 本発明のエッチング液が成分（C）を含む場合、成分（C）に対する成分（A）の質量比（成分（A）の質量／成分（C）の質量、以下、「（A）／（C）」と記載する。）は、シリコンの溶解性に優れることから、0.001～0.7が好ましく、0.003～0.6がより好ましく、0.005～0.5が更に好ましい。

[0041] 本発明のエッチング液が成分（C）を含む場合、成分（C）に対する成分（B）の質量比（成分（B）の質量／成分（C）の質量、以下、「（B）／（C）」と記載する。）は、酸化剤（B1）の場合、シリコンの部分酸化性に優れること、カチオン界面活性剤（B2）の場合、シリコン結晶の100面の選択的吸着性及び110面の選択的溶解性に優れることから、0.0001～0.08が好ましく、0.0005～0.03がより好ましく、0.001～0.01が更に好ましい。

次に、第二の態様について説明する。

[0042] [第二の態様]

（成分（A1））

成分（A1）は、炭素数10以上のアルキル基を有するアルキルアンモニウムヒドロキシド（A1）である。本発明のエッチング液が炭素数10以上のアルキル基を有するアルキルアンモニウムヒドロキシド（A1）を含むことで、シリコン結晶の100面の選択的吸着性に優れる。

[0043] 成分（A1）は、シリコン結晶表面の吸着安定性に優れることから、炭素数12～20のアルキル基を有するアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましく、炭素数14～18のアルキル基を有するアルキルアンモニウムヒドロキシドがより好ましい。

[0044] 成分（A1）としては、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。これらの成分（A1）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。これらの成分（A1）の中でも、水への溶解性

に優れることから、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドがより好ましく、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが更に好ましい。

[0045] 成分(A1)の含有率は、シリコンの溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。

成分(A1)の含有率は、水への溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

[0046] (成分(C))

本発明のエッチング液は、成分(A1)以外に、水(成分(C))を含むことが好ましい。

[0047] 成分(C)の含有率は、エッチング液の製造が容易であり、成分(A1)の溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、60質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

成分(C)の含有率は、シリコンの溶解性に優れることから、エッチング液100質量%中、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99.5質量%以下が更に好ましい。

[0048] (他の成分)

本発明のエッチング液は、本発明の効果を損なわない範囲で、成分(A1)、成分(C)以外に、他の成分を含んでもよいが、成分(A1)、成分(C)以外の他の成分を含まない場合もあり得る。

例えば、他の成分の含有率は、エッチング液100質量%中、0.001質量%以下でありうる。別の場合には他の成分を実質的に含まないことがありうる。エッチング液が他の成分を実質的に含まないとは、エッチング液1

00質量%中の他の成分の含有率が0質量%~0.00001質量%であることをいう。

含有しうる他の成分としては、例えば、キレート剤、水混和性溶媒、酸化剤、チオール化合物、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等が挙げられる。

[0049] 本発明のエッチング液がキレート剤を含むことで、シリコンの結晶面別吸着のキレート効果を発現する。

[0050] 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。これらのキレート剤は、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、キレート効果に優れることから、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。

前記キレート剤としては、第一の態様で記載したものと同様のものが例示される。

[0051] 本発明のエッチング液がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有率は、キレート効果に優れることから、エッチング液100質量%中、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。

本発明のエッチング液がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有率は、水への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%以下がより好ましく、6質量%以下が更に好ましい。

[0052] 本発明のエッチング液が水混和性溶媒を含むことで、水と混和しない疎水性の物質を水と混和させる効果を発現する。

前記水混和性溶媒としては、第一の態様で記載したものと同様のものが例示され、第一の態様で記載したものと同様の使用形態及び含有率で使用される。

[0053] (各成分の質量比)

本発明のエッチング液が成分（C）を含む場合、成分（C）に対する成分（A1）の質量比（成分（A1）の質量／成分（C）の質量、以下、「（A1）／（C）」と記載する。）は、シリコンの溶解性に優れることから、0.001～0.7が好ましく、0.003～0.6がより好ましく、0.005～0.5が更に好ましい。

[0054] （エッチング液の製造方法）

本発明の第一の態様のエッチング液の製造方法は、特に限定されず、成分（A）、成分（B）、必要に応じて、成分（C）、他の成分を混合することで製造することができる。

また、本発明の第二の態様のエッチング液の製造方法は、特に限定されず、成分（A1）、必要に応じて、成分（C）、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。

[0055] （エッチング液の物性）

本発明のエッチング液のpHは、シリコンの溶解性に優れることから、8～14が好ましく、9～14がより好ましく、10～14が更に好ましい。

[0056] シリコン結晶の110面に対するエッチング速度 ER_{110} は、第一の態様において、化合物（B）として、酸化剤（B1）を含むエッチング液を用いる場合、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、1nm/分以上が好ましく、1.5nm/分以上がより好ましく、2nm/分以上が更に好ましい。

シリコン結晶の110面に対するエッチング速度 ER_{110} は、第一の態様において、化合物（B）として、カチオン界面活性剤（B2）を含むエッチング液を用いる場合、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、10nm/分以上が好ましく、20nm/分以上がより好ましく、30nm/分以上が更に好ましい。

シリコン結晶の110面に対するエッチング速度 ER_{110} は、第二の態様に

において、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、 $10\text{ nm}/\text{分}$ 以上が好ましく、 $50\text{ nm}/\text{分}$ 以上がより好ましく、 $100\text{ nm}/\text{分}$ 以上が更に好ましい。

[0057] シリコン結晶の 100 面に対するエッチング速度 ER_{100} は、第一の態様において、化合物(B)として、酸化剤(B1)を含むエッチング液を用いる場合、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、 $50\text{ nm}/\text{分}$ 以下が好ましく、 $30\text{ nm}/\text{分}$ 以下がより好ましく、 $10\text{ nm}/\text{分}$ 以下が更に好ましい。

シリコン結晶の 100 面に対するエッチング速度 ER_{100} は、第一の態様において、化合物(B)として、カチオン界面活性剤(B2)を含むエッチング液を用いる場合、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、 $200\text{ nm}/\text{分}$ 以下が好ましく、 $100\text{ nm}/\text{分}$ 以下がより好ましく、 $50\text{ nm}/\text{分}$ 以下が更に好ましい。

シリコン結晶の 100 面に対するエッチング速度 ER_{100} は、第二の態様において、水平方向のナノ形状の形成効率に優れることから、 $300\text{ nm}/\text{分}$ 以下が好ましく、 $200\text{ nm}/\text{分}$ 以下がより好ましく、 $100\text{ nm}/\text{分}$ 以下が更に好ましい。

[0058] シリコン結晶の 111 面に対するエッチング速度 ER_{111} は、第一の態様において、化合物(B)として、酸化剤(B1)を含むエッチング液を用いる場合、シリコン結晶の 110 面の平らなファセット形成に優れることから、 $0.5\text{ nm}/\text{分}$ 以上が好ましく、 $1.0\text{ nm}/\text{分}$ 以上がより好ましく、 $1.5\text{ nm}/\text{分}$ 以上が更に好ましい。

[0059] シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性(ER_{110}/ER_{100})は、第一の態様及び第二の態様において、シリコン結晶の水平方向の溶解加工性に優れることから、 1 より大きく、 $1.1\sim 10$ が好ましく、 $1.2\sim 7$ がより好ましく、 $1.3\sim 5$ が更に好ましい。

[0060] シリコン結晶の 110 面に対するシリコン結晶の 111 面の選択的溶解性(ER_{111}/ER_{110})は、第一の態様において、化合物(B)として、酸化

剤（B1）を含むエッチング液を用いる場合、シリコン結晶の110面の平坦性に優れることから、0.3以上が好ましく、0.4～5がより好ましく、0.5～3が更に好ましい。

[0061] 本明細書において、エッチング速度及び選択的溶解性は、後述する実施例に記載の方法で測定する。

[0062] （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、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れることから、シリコンを溶解するエッチング液として好適であり、シリコン結晶の100面に対してシリコン結晶の110面を溶解するエッチング液として特に好適である。

[0063] エッチング対象となるシリコンは、結晶面方位を有することから、単結晶シリコンであることが好ましい。単結晶シリコンは、公知の方法で製造でき、単結晶インゴットの切り出しにより製造したものでもよく、エピタキシャル成長により製造したものでもよい。

[0064] （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、シリコンを含む構造体をエッチングする方法である。

[0065] シリコンを含む構造体中のシリコンは、結晶面方位を有することから、単結晶シリコンであることが好ましい。単結晶シリコンは、公知の方法で製造でき、単結晶インゴットの切り出しにより製造したものでもよく、エピタキシャル成長により製造したものでもよい。

[0066] シリコンを含む構造体は、シリコン以外の物質を含んでもよい。シリコン以外の物質としては、例えば、シリコンゲルマニウム、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン炭窒化物等が挙げられる。

[0067] エッチング様式は、公知の様式を用いることができ、例えば、バッチ式、枚葉式等が挙げられる。

[0068] エッチング時の温度は、エッチング速度を向上できることから、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、基板へのダメージを抑制し、エッチングの安定性に優れることから、100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

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相当する。

[0069] (用途)

本発明のエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に優れることから、シリコンを溶解するエッチング液として好適であり、シリコン結晶の100面に対してシリコン結晶の110面を溶解するエッチング液として特に好適である。

そのため、本発明のエッチング液は、シリコンを含む構造体を有する半導体デバイスのエッチングに好適であり、シリコンを含む構造体を有する垂直型トランジスタ、シリコンを含む構造体を有するゲートオールアラウンド型トランジスタにより好適であり、シリコンを含む構造体を有する垂直型トランジスタに特に好適である。

実施例

[0070] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、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。

[0071] (シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性)

面方位が110面と100面のシリコン結晶のシリコン基板を、0.5質量%のフッ化水素酸水溶液に3分浸漬させた後、超純水でリンスした。その後、シリコン基板の裏面をマスクングしてから、シリコン基板を実施例及び比較例で得られたエッチング液に60℃で10分～60分間浸漬させた。浸漬前後のシリコン基板の膜厚を分光干渉型膜厚計で測定し、下記式(1)～(3)を用いて、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性を算出した。

$$ER_{110} [\text{nm}/\text{分}] = (\text{浸漬前のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}] - \text{浸漬後のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}]) \div (\text{浸漬時間} [\text{分}]) \quad (1)$$

$$ER_{100} [\text{nm}/\text{分}] = (\text{浸漬前のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}] - \text{浸漬後のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}]) \div (\text{浸漬時間} [\text{分}]) \quad (2)$$

$$\text{選択的溶解性} = ER_{110} [\text{nm}/\text{分}] \div ER_{100} [\text{nm}/\text{分}] \quad (3)$$

[0072] (シリコン結晶の110面に対するシリコン結晶の111面の選択的溶解性)

面方位が111面と110面のシリコン結晶のシリコン基板を、0.5質量%のフッ化水素酸水溶液に3分浸漬させた後、超純水でリンスした。その後、シリコン基板の裏面をマスキングしてから、シリコン基板を実施例及び比較例で得られたエッチング液に60℃で10分～60分間浸漬させた。浸漬前後のシリコン基板の膜厚を分光干渉型膜厚計で測定し、下記式(4)～(6)を用いて、シリコン結晶の110面に対するシリコン結晶の111面の選択的溶解性を算出した。

$$ER_{111} [\text{nm}/\text{分}] = (\text{浸漬前のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}] - \text{浸漬後のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}]) \div (\text{浸漬時間} [\text{分}]) \quad (4)$$

$$ER_{110} [\text{nm}/\text{分}] = (\text{浸漬前のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}] - \text{浸漬後のシリコン基板の膜厚} [\text{nm}]) \div (\text{浸漬時間} [\text{分}]) \quad (5)$$

$$\text{選択的溶解性} = ER_{111} [\text{nm}/\text{分}] \div ER_{110} [\text{nm}/\text{分}] \quad (6)$$

[0073] (原料)

実施例及び比較例におけるエッチング液の製造原料として、以下のものを用いた。

成分(A-1) : 水酸化カリウム

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) : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

成分(B1-1) : 過酸化水素

[0074] [実施例1-1]

エッチング液100質量%中、成分(A-1)が0.56質量%、成分(

B 1 - 1) が 0.10 質量%、水が残部となるよう、各成分を混合し、窒素ガスで 5 分間バブリングし、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。

[0075] [実施例 1 - 2 ~ 1 - 4]

エッチング液の成分の種類及び含有率を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に操作し、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。

[0076] [比較例 1 - 1 ~ 1 - 2]

エッチング液の成分の種類及び含有率を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に操作し、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。

[0077] [表 1]

表 1

	成分 (A)		成分 (B 1)		エッチング速度			選択的溶解性	
	種類	含有率 [質量%]	種類	含有率 [質量%]	E R ₁₁₀	E R ₁₀₀	E R ₁₁₁	E R ₁₁₀ / E R ₁₀₀	E R ₁₁₁ / E R ₁₁₀
実施例 1 - 1	(A - 1)	0.56	(B 1 - 1)	0.10	18.9	9.9	5.6	1.91	0.30
実施例 1 - 2	(A - 1)	0.56	(B 1 - 1)	0.20	2.2	1.4	1.9	1.64	0.86
実施例 1 - 3	(A - 2)	0.91	(B 1 - 1)	0.20	1.7	1.4	0.6	1.17	0.35
実施例 1 - 4	(A - 3)	2.59	(B 1 - 1)	0.05	3.8	2.6	3.3	1.47	0.87
比較例 1 - 1	(A - 1)	0.56	—	—	34.2	131.2	7.3	0.26	0.21
比較例 1 - 2	(A - 2)	0.91	—	—	89.0	243.6	11.9	0.37	0.13

[0078] 表 1 から分かるように、実施例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性に顕著に優れ、シリコン結晶の 110 面に対するシリコン結晶の 111 面の選択的溶解性も改善された。

一方、比較例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性及びシリコン結晶の 110 面に対するシリコン結晶の 111 面の選択的溶解性に劣った。

[0079] (原料)

実施例及び比較例におけるエッチング液の製造原料として、以下のものを用いた。

成分（A-1）：水酸化カリウム

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）：テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

成分（B2-1）：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド

成分（B2-2）：オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド

成分（B2-3）：ジデシルジメチルアンモニウムブロミド

成分（B2-4）：ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミド

[0080] [実施例2-1]

エッチング液100質量%中、成分（A-1）が0.56質量%、成分（B2-1）が1.0質量%、水が残部となるよう、各成分を混合し、窒素ガスで5分間バブリングし、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2に示す。

[0081] [実施例2-2～2-8]

エッチング液の成分の種類及び含有率を表2のように変更した以外は、実施例2-1と同様に操作し、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2に示す。

[0082] [比較例2-1]

エッチング液の成分の種類及び含有率を表2のように変更した以外は、実施例2-1と同様に操作し、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2に示す。

[0083]

[表2]

表2

	成分 (A)		成分 (B 1)		エッチング速度		選択的溶解性
	種類	含有率 [質量%]	種類	含有率 [質量%]	E R ₁₁₀	E R ₁₀₀	E R ₁₁₀ / E R ₁₀₀
実施例 2-1	(A-1)	0.56	(B2-1)	1.0	142.4	30.6	4.65
実施例 2-2	(A-1)	0.56	(B2-1)	0.1	104.5	49.7	2.10
実施例 2-3	(A-1)	0.56	(B2-2)	0.1	80.3	41.0	1.96
実施例 2-4	(A-1)	0.56	(B2-3)	0.1	47.2	22.5	2.10
実施例 2-5	(A-1)	0.56	(B2-4)	0.1	19.4	17.2	1.13
実施例 2-6	(A-3)	2.59	(B2-1)	0.1	152.1	47.2	3.22
実施例 2-7	(A-2)	0.91	(B2-1)	0.1	78.4	46.0	1.70
実施例 2-8	(A-2)	0.91	(B2-1)	1.0	104.0	49.2	2.11
比較例 2-1	(A-1)	0.56	—	—	34.2	131.2	0.26

[0084] 表2からも分かるように、実施例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に顕著に優れた。

一方、比較例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の100面に対するシリコン結晶の110面の選択的溶解性に劣った。

[0085] (原料)

実施例及び比較例におけるエッチング液の製造原料として、以下のものを用いた。

成分 (A1-1) : ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド

成分 (A'-1) : 水酸化カリウム

成分 (A'-2) : テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

[0086] [実施例3-1]

エッチング液100質量%中、成分 (A1-1) が3.02質量%、水が残部となるよう、各成分を混合し、窒素ガスで5分間バブリングし、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3に示す。

[0087] [比較例3-1~3-2]

エッチング液の成分の種類及び含有率を表3のように変更した以外は、実

施例 3-1 と同様に操作し、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 3 に示す。

[0088] [表3]

表 3

	成分 (A)		エッチング速度		選択的溶解性
	種類	含有率 [質量%]	E R ₁₁₀	E R ₁₀₀	E R ₁₁₀ / E R ₁₀₀
実施例 3-1	(A 1-1)	3.02	123.0	56.1	2.19
比較例 3-1	(A'-1)	0.56	131.2	394.2	0.67
比較例 3-2	(A'-2)	0.91	89.0	243.6	0.37

[0089] 表 3 から分かるように、実施例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性に顕著に優れた。

一方、比較例で得られたエッチング液は、シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性に劣った。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明のエッチング液は、シリコン結晶の 100 面に対するシリコン結晶の 110 面の選択的溶解性に優れることから、シリコンを溶解するエッチング液として好適であり、シリコン結晶の 100 面に対してシリコン結晶の 110 面を溶解するエッチング液として特に好適である。

そのため、本発明のエッチング液は、シリコンを含む構造体を有する半導体デバイスのエッチングに好適であり、シリコンを含む構造体を有する垂直型トランジスタ、シリコンを含む構造体を有するゲートオールアラウンド型トランジスタにより好適であり、シリコンを含む構造体を有する垂直型トランジスタに特に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B1）及びカチオン界面活性剤（B2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）を含み、 $ER_{110}/ER_{100} > 1$ である、エッチング液。
- （前記 ER_{110} は、シリコン結晶の110面に対するエッチング速度であり、前記 ER_{100} は、シリコン結晶の100面に対するエッチング速度である。）
- [請求項2] アルカリ性化合物（A）が、4級水酸化アンモニウム化合物、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 酸化剤（B1）が、過酸化水素を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項4] カチオン界面活性剤（B2）が、4級アンモニウム化合物を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項5] カチオン界面活性剤（B2）が、アルキル基含有4級アンモニウム化合物、ピリジニウム環含有4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム環含有4級アンモニウム化合物及びピペリジニウム環含有4級アンモニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項6] 更に、水を含む、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項7] エッチング液100質量%中の水の含有率が、60質量%以上である、請求項6に記載のエッチング液。
- [請求項8] エッチング液100質量%中のアルカリ性化合物（A）の含有率が、0.1質量%～39.99質量%である、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項9] エッチング液100質量%中の化合物（B）の含有率が、0.01質量%～5質量%である、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項10] アルカリ性化合物（A）の質量に対する化合物（B）の質量が、0

、 $0.01 \sim 2$ である、請求項1に記載のエッチング液。

[請求項11] $ER_{111}/ER_{110} \geq 0.3$ である、請求項1に記載のエッチング液。

(前記 ER_{111} は、シリコン結晶の 111 面に対するエッチング速度である。)

[請求項12] シリコンを溶解するエッチング液として用いる、請求項1に記載のエッチング液。

[請求項13] シリコン結晶の 100 面に対してシリコン結晶の 110 面を溶解する、請求項1に記載のエッチング液。

[請求項14] シリコンが、単結晶シリコンである、請求項1に記載のエッチング液。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載のエッチング液を用いて、シリコンを含む構造体をエッチングする、エッチング方法。

[請求項16] 請求項1～14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17] 請求項1～14のいずれか1項に記載のエッチング液を用いて、シリコンを含む構造体をエッチングする工程を含む、垂直型トランジスタの製造方法。

[請求項18] 請求項1～14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。

[請求項19] シリコンを含む構造体をエッチングする方法であって、
アルカリ性化合物(A)、並びに、酸化剤(B1)及びカチオン界面活性剤(B2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)を含むエッチング液を用いて、シリコン結晶の(100)面に対してシリコン結晶の(110)面を選択的にエッチングする工程を含む、エッチング方法。

[請求項20] アルカリ性化合物（A）、並びに、酸化剤（B 1）及びカチオン界面活性剤（B 2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）を含むエッチング液を用いて、シリコン結晶の（1 0 0）面に対してシリコン結晶の（1 1 0）面を選択的にエッチングする工程を含む、半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/308</i> (2006.01)i; <i>C09K 13/00</i> (2006.01)i FI: H01L21/308 B; C09K13/00		
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; C09K13/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 A	JP 2008-166600 A (KANTO KAGAKU) 17 July 2008 (2008-07-17) paragraphs [0022]-[0030]	1-3, 6-8, 12-13, 15-16, 19-20 4-5, 9-10, 14, 17-18 11
Y A	JP 2023-003635 A (KAO CORPORATION) 17 January 2023 (2023-01-17) paragraphs [0010]-[0031]	4-5, 9-10, 14 1-3, 6-8, 11-13, 15-20
Y A	JP 2021-12940 A (DENSO CORPORATION) 04 February 2021 (2021-02-04) paragraph [0036]	17 1-16, 18-20
Y A	US 2022/0005937 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraph [0043]	18 1-17, 19-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 02 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
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

International application No.

PCT/JP2024/023437

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-112458 A (DENSO CORPORATION) 28 April 1998 (1998-04-28)	1-20
A	CN 111326411 A (HSU, F. H.) 23 June 2020 (2020-06-23)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/023437

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-166600 A	17 July 2008	(Family: none)	
JP 2023-003635 A	17 January 2023	(Family: none)	
JP 2021-12940 A	04 February 2021	(Family: none)	
US 2022/0005937 A1	06 January 2022	WO 2022/010664 A1 CN 115997291 A KR 10-2022-0005402 A	
JP 10-112458 A	28 April 1998	US 5972236 A	
CN 111326411 A	23 June 2020	(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; C09K 13/00(2006.01)i FI: H01L21/308 B; C09K13/00		
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; C09K13/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 A	JP 2008-166600 A（関東化学株式会社）17.07.2008（2008-07-17） 段落[0022]-[0030]	1-3,6-8,12- 13,15-16,19-20 4-5,9-10,14,17-18 11
Y A	JP 2023-003635 A（花王株式会社）17.01.2023（2023-01-17） 段落[0010]-[0031]	4-5,9-10,14 1-3,6-8,11-13,15-20
Y A	JP 2021-12940 A（株式会社デンソー）04.02.2021（2021-02-04） 段落[0036]	17 1-16,18-20
Y A	US 2022/0005937 A1（APPLIED MATERIALS, INC.）06.01.2022（2022-01-06） 段落[0043]	18 1-17,19-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 02.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 小▲高▼ 孔頌 50 1982 電話番号 03-3581-1101 内線 3514	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 10-112458 A (株式会社デンソー) 28.04.1998 (1998 - 04 - 28)	1-20
A	CN 111326411 A (HSU Fu-hsiang) 23.06.2020 (2020 - 06 - 23)	1-20

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/JP2024/023437

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-166600 A	17.07.2008	(ファミリーなし)	
JP 2023-003635 A	17.01.2023	(ファミリーなし)	
JP 2021-12940 A	04.02.2021	(ファミリーなし)	
US 2022/0005937 A1	06.01.2022	WO 2022/010664 A1 CN 115997291 A KR 10-2022-0005402 A	
JP 10-112458 A	28.04.1998	US 5972236 A	
CN 111326411 A	23.06.2020	(ファミリーなし)	