202518579

(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 202518579 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：113124278 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl.： *H01L21/308 (2006.01)*

(30)優先權：2023/06/28 日本 2023-105663

2023/06/28 日本 2023-105664

(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：安龍杰 AN, LONGJIE (CN) ；笠井鉄夫 KASAI, TETSUO (JP) ；白江宏之 SHIRAE, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

蝕刻液、蝕刻方法及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明係一種蝕刻液，其包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少 1 種之化合物(B)，且 $ER_{110}/ER_{100} \geqq 0.5$。上述 ER_{110} 係對於矽結晶之 110 面之蝕刻速度，上述 ER_{100} 係對於矽結晶之 100 面之蝕刻速度。

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \quad (1)$$

式中，R^1 為碳數 7 以上之烷基，R^2 為氫原子或烷基，X 為單鍵或伸苯基，m 為 1 ～ 6 之整數，n 為 4 ～ 25。

本發明之蝕刻方法係使用上述蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：使用上述蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

根據本發明，提供一種對於矽結晶之 110 面相對於矽結晶之 100 面之選擇溶解性優異之蝕刻液。又，可提供一種使用上述蝕刻液之蝕刻方法及半導體裝置之製造方法。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蝕刻液、蝕刻方法及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明係一種蝕刻液，其包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)，且$ER_{110}/ER_{100} \geqq 0.5$。上述$ER_{110}$係對於矽結晶之110面之蝕刻速度，上述$ER_{100}$係對於矽結晶之100面之蝕刻速度。

$$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2 \qquad (1)$$

式中，R^1為碳數7以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

本發明之蝕刻方法係使用上述蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：使用上述蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

根據本發明，提供一種對於矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異之蝕刻液。又，可提供一種使用上述蝕刻液之蝕刻方法及半導體裝置之製造方法。

【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】

蝕刻液、蝕刻方法及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種蝕刻液、蝕刻方法及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】 業界正依照莫耳定律推進積體電路之微細化。

近年來，不僅減小先前平面型電晶體之尺寸，並且正推進研究以實現進一步之微細化或積體化，諸如鰭式場效型電晶體(Fin型FET)或全環繞閘極型電晶體(GAA型FET)般，將結構由平面改為立體而提高性能。作為可期待進一步之微細化之電晶體結構，正在研究垂直型電晶體(VFET)，其係將結構由先前之平面型電晶體改為垂直，實現進一步微細化及性能之提高。

【0003】 GAA型FET中，藉由將閘極電極覆蓋於奈米片狀或奈米線狀之通道，增加通道與閘極電極之接觸面積，從而提高每單位面積之電晶體之性能。

【0004】 VFET藉由具備在垂直方向上堆疊奈米片狀或奈米線狀通道之結構，使標準單元佈局之面積小於平面型電晶體(HFET)，從而提高每單位面積之電晶體之性能。

【0005】 為了形成GAA型FET或VFET，在蝕刻步驟中需要能溶解矽之蝕刻液。作為能溶解矽之蝕刻液，例如專利文獻1或專利文獻2中揭示了一種包含鹼性化合物之蝕刻液。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻1：日本專利特開2017-108122號公報

專利文獻2：日本專利特開2021-136429號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 然而，關於專利文獻1或專利文獻2中揭示之蝕刻液，其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性較差。

【0008】 尤其是，近年來FET之微細化之需求激增，需要對數十nm之狹窄間隙之矽之每個面方位之蝕刻進行控制。在與矽結晶之100面垂直方向上形成結構之FET中，由於需要藉由來自水平方向之蝕刻而形成奈米形狀，因此需要一種對於矽結晶之110面之選擇溶解性優異之蝕刻液。尤其是，由於表面係由相同元素所構成，因此不易控制每個面方位之選擇溶解性。

【0009】 本發明係鑒於此類課題而完成，本發明之目的在於提供一種矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異之蝕刻液。

又，本發明之目的在於提供一種使用上述蝕刻液之蝕刻方法、半導體裝置之製造方法、垂直型電晶體之製造方法及全環繞閘極型電晶體之製造方法。一直以來，作為製造用於液晶顯示裝置等之彩色濾光片之方法，已知有顏料分散法、染色法、電沉積法、印刷法。其中，基於分光特性、耐久性、圖案形狀及精度等觀點而言，最廣泛地採用具有優異之平均特性之顏料分散法。

[解決問題之技術手段]

【0010】 本發明係鑒於此類課題而成者，本發明之目的在於提供一種矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異之蝕刻液。

又，本發明之目的在於提供一種蝕刻方法、半導體裝置之製造方法、垂直型電晶體之製造方法及全環繞閘極型電晶體之製造方法，其等使用上述蝕刻液。

【0011】 [1]一種蝕刻液，其包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)，且$ER_{110}/ER_{100} \geqq 0.5$。上述$ER_{110}$係對於矽結晶之110面之蝕刻速度，上述$ER_{100}$係對於矽結晶之100面之蝕刻速度。

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \qquad (1)$$

式中，R^1為碳數7以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

[2]如[1]所記載之蝕刻液，其中上述鹼性化合物(A)包含選自由氫氧化四級銨化合物、氫氧化鉀及氫氧化鈣所組成之群中之至少1種之化合物。

[3]如[1]或[2]所記載之蝕刻液，其中上述硫醇化合物(B1)包含具有烴基及硫醇基之化合物。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之蝕刻液，其中上述硫醇化合物(B1)包含選自由硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸乙醇胺、8-巰基辛酸、1-辛硫醇、1-十一烷硫醇、1-十二烷硫醇、11-巰基-1-十一烷醇、11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥基乙基)二硫醚及二-十二烷基二硫醚所組成之群中之至少1種之化合物。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之蝕刻液，其中上述式(1)之X為伸苯基。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之蝕刻液，其進而含有水。

[7]如[6]所記載之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之水之含有率為60質量%以上。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之上述鹼性化合物(A)之含有率為0.1質量%～39.99質量%。

[9]如[1]至[8]中任一項所記載之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之上述化合物(B)之含有率為0.01質量%～5質量%。

[10]如[1]至[9]中任一項所記載之蝕刻液，其中上述硫醇化合物(B1)之質量相對於上述鹼性化合物(A)之質量為0.001～2。

[11]如[1]至[10]中任一項所記載之蝕刻液，其用作溶解矽之蝕刻液。

[12]如[1]至[11]中任一項所記載之蝕刻液，其相對於矽結晶之100面將矽結晶之110面溶解。

[13]如[1]至[12]中任一項所記載之蝕刻液，其中矽係單晶矽。

[14]一種蝕刻方法，其係使用如[1]至[13]中任一項所記載之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

[15]一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：使用如[1]至[13]中任一項所記載之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

[16]一種垂直型電晶體之製造方法，其包括如下步驟：使用如[1]至[13]中任一項所記載之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

[17]一種全環繞閘極型電晶體之製造方法，其包括如下步驟：使用如

[1]至[13]中任一項所記載之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

[18]一種蝕刻方法，其係對含矽之結構體進行蝕刻之方法，且包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面。

$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ (2)

式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

[19]一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面。

$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ (2)

式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

[發明之效果]

【0012】關於本發明之蝕刻液，其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異。

本發明之蝕刻方法、本發明之半導體裝置之製造方法、本發明之垂直型電晶體之製造方法及本發明之全環繞閘極型電晶體之製造方法在蝕刻步驟中，由於矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異，因此能進行高精度之蝕刻，可產率良好地製造所需製品。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明進行詳細說明，但本發明不受以下實施方式所限定，於其主旨之範圍內可進行各種變更來實施。再者，於本說明書中使用「～」之表達之情形時，係以包含其前後之數值或物性值之表達之形式來使用。

【0014】 本發明之蝕刻液藉由包含鹼性化合物(A)(以下有時稱作「成分(A)」)、以及選自由硫醇化合物(B1)(以下有時稱作「成分(B1)」)及下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B2)(以下有時稱作「成分(B2)」)所組成之群中之至少1種之化合物(B)(以下有時稱作「成分(B)」)，從而矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異。本發明之蝕刻液較佳為進而含有水(以下有時稱作「成分(C)」)。

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \qquad (1)$$

式中，R^1為碳數7以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

關於本發明之蝕刻液其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異的理由，認為如下。

若使用本發明之蝕刻液對於矽結晶進行蝕刻，則矽因成分(A)而溶解，並且因成分(B)使得矽結晶之表面之Siδ+被共價鍵吸附保護。成分(B)對於矽結晶之表面之吸附保護係相較於110面而言，100面更容易被吸附保護。其結果為，認為本發明之蝕刻液其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異。

【0015】 (成分(A))

成分(A)係鹼性化合物(A)。本發明之蝕刻液藉由包含鹼性化合物(A)，從而矽之溶解性優異。

【0016】 作為成分(A)，例如可例舉：氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨等氫氧化四級銨化合物等有機鹼化合物；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等金屬氫氧化物等無機鹼化合物等。該等成分(A)可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等成分(A)之中，基於容易影響電晶體性能之鈉之含有率較低之觀點而言，較佳為氫氧化四級銨化合物、氫氧化鉀、氫氧化鈣，更佳為氫氧化四級銨化合物，進而較佳為氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨。

【0017】 基於矽之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液100質量%中，成分(A)之含有率較佳為0.1質量%以上，更佳為0.2質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上。

基於水中之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液100質量%中，成分(A)之含有率較佳為39.99質量%以下，更佳為34.95質量%以下，進而較佳為29.92質量%以下。

【0018】 (成分(B))

成分(B)係選自由硫醇化合物(B1)及非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)。藉由本發明之蝕刻液包含成分(B)，從而矽結晶之100面之選擇吸附性優異。

【0019】 (成分(B1))

成分(B1)係硫醇化合物(B1)。

再者，本發明中之硫醇化合物(B1)亦可為於蝕刻液中分解而生成硫醇化合物者，因此，如二硫醚化合物般，於蝕刻液中分解生成硫醇化合物者亦屬於本發明之成分(B1)。即，本發明之蝕刻液亦可為包含二硫醚化合物作為成分(B1)者。

【0020】 基於矽結晶表面之吸附穩定性優異之觀點而言，成分(B1)較佳為具有烴基及硫醇基之化合物，更佳為具有疏水性烴基及硫醇基之化合物。

【0021】 作為成分(B1)，例如可例舉：硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸乙醇胺、8-巰基辛酸、1-辛硫醇、1-十一烷硫醇、1-十二烷硫醇、11-巰基-1-十一烷醇、11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥基乙基)二硫醚、二-十二烷基二硫醚等。該等成分(B1)可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等成分(B1)之中，基於水中之溶解性優異之觀點而言，較佳為硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸乙醇胺、1-辛硫醇、1-十一烷硫醇、1-十二烷硫醇、11-巰基-1-十一烷醇、11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸，更佳為硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸乙醇胺、11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸，進而較佳為11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸。

【0022】 (成分(B2))

成分(B2)係下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B)。

$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ (1)

式中，R^1為碳數7以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

【0023】 R^1為碳數7以上之烷基，基於氫末端與矽表面之疏水吸附性優異之觀點而言，較佳為碳數7～12之烷基。

R^2為氫原子或烷基，基於水中之溶解性優異之觀點而言，較佳為氫原子、甲基，更佳為氫原子。

X為單鍵或伸苯基，基於矽表面之吸附穩定性優異之觀點而言，較佳

為伸苯基。

m為1～6之整數，基於水中之溶解性優異之觀點而言，較佳為1～3。

n為4～25，基於水中之溶解性及矽表面之吸附穩定性優異之觀點而言，較佳為8～25。

【0024】 作為成分(B2)，例如可例舉：辛基苯酚乙氧化物、聚乙二醇單-4-壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂醚等。該等成分(B2)可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等成分(B2)之中，基於氫末端與矽表面之疏水吸附性優異之觀點而言，較佳為辛基苯酚乙氧化物、聚乙二醇單-4-壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂醚，更佳為辛基苯酚乙氧化物、聚乙二醇單-4-壬基苯基醚，進而較佳為辛基苯酚乙氧化物。

【0025】 基於矽結晶之100面之選擇吸附性優異之觀點而言，蝕刻液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。

基於水中之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液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2質量%以下。

另一方面，尤其是使用成分(B2)之情形時，基於矽結晶之100面之選擇吸附性優異之觀點而言，蝕刻液100質量%中，成分(B2)之含有率可為0.0001質量%以上、或0.0002質量%以上、或0.0003質量%以上。

又，基於防止起泡之觀點而言，蝕刻液100質量%中，使用成分(B2)之情形時之含有率可為0.001質量%以下、或0.0009質量%以下、或0.0008質量%以下。

【0026】 (成分(C))

本發明之蝕刻液較佳為除了包含成分(A)、成分(B)以外，還含有水(成分(C))。

【0027】 基於容易製造蝕刻液，且成分(A)及成分(B)之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液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。

基於矽之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液100質量%中，成分(C)之含有率較佳為99.5質量%以下，更佳為98質量%以下，進而較佳為95質量%以下。

【0028】 (其他成分)

於不損害本發明之效果之範圍內，本發明之蝕刻液除了包含成分(A)、成分(B)、成分(C)以外，亦可包含其他成分，但亦可能存在不含除了成分(A)、成分(B)、成分(C)以外之其他成分之情況。

例如，蝕刻液100質量%中，其他成分之含有率可為0.001質量%以下。於其他情形時，可能存在實質上不含其他成分之情況。蝕刻液實質上不含其他成分係指蝕刻液100質量%中之其他成分之含有率為0質量%～0.00001質量%。

作為可能含有之其他成分，例如可例舉：螯合劑、水混溶性溶劑、氧化劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑等。

【0029】 藉由本發明之蝕刻液包含螯合劑，從而表現出分矽之晶面吸附之螯合效應。

【0030】 作為螯合劑，例如可例舉：胺化合物、胺基酸、有機酸等。該等螯合劑可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等螯合劑之中，

基於螯合效應優異之觀點而言，較佳為胺化合物、胺基酸、有機酸，更佳為胺化合物。

【0031】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、二伸乙基三胺五乙酸、三伸乙基四胺六乙酸、二伸乙基三胺五(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地使用1種，亦可併用2種以上。該等胺化合物之中，基於螯合效應優異之觀點而言，較佳為乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、乙二胺四乙酸、二伸乙基三胺五乙酸、三伸乙基四胺六乙酸、二伸乙基三胺五(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、二伸乙基三胺五乙酸、三伸乙基四胺六乙酸、二伸乙基三胺五(甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-雙[2-(2-羥基苯基)乙酸]。

【0032】作為胺基酸，例如可例舉：甘胺酸、精胺酸、組胺酸、(2-二羥基乙基)甘胺酸等。該等胺基酸可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等胺基酸之中，基於螯合效應優異之觀點而言，較佳為甘胺酸、精胺酸、組胺酸、(2-二羥基乙基)甘胺酸，更佳為(2-二羥基乙基)甘胺酸。

【0033】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。該等有機酸可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。該等有機酸之中，基於螯合效應優異之觀點而言，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

檸酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸。

【0034】 於本發明之蝕刻液包含螯合劑之情形時，基於螯合效應優異之觀點而言，蝕刻液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。

於本發明之蝕刻液包含螯合劑之情形時，基於水中之溶解性優異之觀點而言，蝕刻液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。

【0035】 藉由本發明之蝕刻液含有水混溶性溶劑，從而表現出使不與水混溶之疏水性物質能與水混溶之效果。

【0036】 作為水混溶性溶劑，只要為水中之溶解性優異者即可，較佳為溶解度參數(SP值)為7.0$(cal/cm^3)^{1/2}$以上之溶劑，更佳為9.0$(cal/cm^3)^{1/2}$以上之溶劑。

【0037】 作為水混溶性溶劑，例如可例舉：異丙醇、乙二醇、丙二醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、甘油、2-(2-胺基乙氧基乙醇)等極性質子性溶劑；丙酮、二甲基亞碸、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮、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。該等水混溶性溶劑可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。

【0038】 於本發明之蝕刻液包含水混溶性溶劑之情形時，蝕刻液100質量%中，水混溶性溶劑之含有率較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，最佳為不含水混溶性溶劑。

【0039】 (各成分之質量比)

基於矽之溶解性與矽結晶之100面之選擇吸附性之均衡優異之觀點而言，本發明之蝕刻液中之成分(B)相對於成分(A)之質量比(成分(B)之質量/

成分(A)之質量，以下記載為「(B)/(A)」)較佳為0.001～2，更佳為0.003～2，進而較佳為0.005～1，進而更佳為0.01～0.5。

【0040】 於本發明之蝕刻液包含成分(C)之情形時，基於矽之溶解性優異之觀點而言，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，以下記載為「(A)/(C)」)較佳為0.001～0.7，更佳為0.003～0.6，進而較佳為0.005～0.5。

【0041】 於本發明之蝕刻液包含成分(C)之情形時，基於矽結晶之100面之選擇吸附性優異之觀點而言，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，以下記載為「(B)/(C)」)較佳為0.0001～0.08，更佳為0.0005～0.03，進而較佳為0.001～0.01。

【0042】 (蝕刻液之製造方法)

本發明之蝕刻液之製造方法並無特別限定，可藉由將成分(A)、成分(B)、及視需要之成分(C)、其他成分進行混合而製造。

混合順序並無特別限定，可一次性將所有成分混合，亦可在將一部分之成分預先混合後再將剩餘成分混合。

【0043】 (蝕刻液之物性)

基於矽之溶解性優異之觀點而言，本發明之蝕刻液之pH值較佳為8～14，更佳為9～14，進而較佳為10～14。

【0044】 基於抑制矽之完全氧化之觀點而言，本發明之蝕刻液之氧濃度較佳為10質量ppm以下，更佳為5質量ppm以下，進而較佳為1質量ppm以下。

【0045】 基於水平方向之奈米形狀之形成效率優異之觀點而言，對於矽結晶之110面之蝕刻速度ER_{110}較佳為1 nm/分鐘以上，更佳為1.5 nm/

分鐘以上，進而較佳為2 nm/分鐘以上。

【0046】 基於水平方向之奈米形狀之形成效率優異之觀點而言，對於矽結晶之100面之蝕刻速度ER_{100}較佳為50 nm/分鐘以下，更佳為30 nm/分鐘以下，進而較佳為10 nm/分鐘以下。

【0047】 基於矽結晶之110面之平坦刻面(facet)之形成優異之觀點而言，對於矽結晶之111面之蝕刻速度ER_{111}較佳為0.5 nm/分鐘以上，更佳為1.0 nm/分鐘以上，進而較佳為1.5 nm/分鐘以上。

【0048】 基於矽結晶之水平方向之溶解加工性優異之觀點而言，矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性(ER_{110}/ER_{100})為0.5以上，較佳為0.6～10，更佳為0.7～7，進而較佳為0.8～5。

【0049】 基於矽結晶之110面之平坦性優異之觀點而言，矽結晶之111面相對於矽結晶之110面之選擇溶解性(ER_{111}/ER_{110})較佳為0.2以上，更佳為0.3～5，進而較佳為0.4～3。

【0050】 於本說明書中，蝕刻速度及選擇溶解性係利用後述實施例中所記載之方法進行測定。

【0051】 (蝕刻液之蝕刻對象)

本發明之蝕刻液由於矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異，因此適宜作為溶解矽之蝕刻液，尤其適宜作為相對於矽結晶之100面將矽結晶之110面溶解之蝕刻液。

【0052】 基於具有晶面方位之觀點而言，作為蝕刻對象之矽較佳為單晶矽。單晶矽可利用公知之方法進行製造，可為藉由切割單晶塊而製得之單晶矽，亦可為藉由磊晶生長而製得之單晶矽。

【0053】 (蝕刻方法)

本發明之蝕刻方法係使用本發明之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻之方法。

【0054】 又，作為另一態樣，本發明之蝕刻方法係對含矽之結構體進行蝕刻之方法，且包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面。

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \qquad (2)$$

式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

【0055】 基於具有晶面方位之觀點而言，含矽之結構體中之矽較佳為單晶矽。單晶矽可利用公知之方法進行製造，可為藉由切割單晶塊而製得之單晶矽，亦可為藉由磊晶生長而製得之單晶矽。

【0056】 含矽之結構體亦可包含除了矽以外之物質。作為除了矽以外之物質，例如可例舉：矽鍺、矽氧化物、矽氮化物、矽碳氮化物等。

【0057】 蝕刻方式可使用公知之方式，例如可例舉分批式、單片式等。

【0058】 基於可提高蝕刻速度之觀點而言，蝕刻時之溫度較佳為15℃以上，更佳為20℃以上。

基於抑制對基板之損傷且蝕刻穩定性優異之觀點而言，蝕刻時之溫度較佳為100℃以下，更佳為80℃以下。

蝕刻時之溫度相當於進行蝕刻時之蝕刻液之溫度。

【0059】 (用途)

本發明之蝕刻液由於對於矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異，因此適宜作為溶解矽之蝕刻液，尤其適宜作為相對於矽結晶之100面將矽結晶之110面溶解之蝕刻液。

因此，本發明之蝕刻液適於具有含矽之結構體之半導體裝置之蝕刻，更適合於具有含矽之結構體之垂直型電晶體、具有含矽之結構體之全環繞閘極型電晶體之蝕刻，尤其適合於具有含矽之結構體之垂直型電晶體之蝕刻。

【0060】(半導體裝置之製造方法)

本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：使用本發明之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

【0061】又，作為另一態樣，本發明之半導體裝置之製造方法包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面。

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \qquad (2)$$

式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25。

[實施例]

【0062】以下，使用實施例對本發明進一步具體地進行說明，但本發明只要不脫離其主旨，則並不限定於以下實施例之記載。

【0063】(原料)

實施例及比較例中之蝕刻液之製造原料使用如下者。

成分(A-1)：氫氧化鉀

成分(A-2)：氫氧化四甲基銨

成分(B-1)：11-巰基十一烷酸

成分(B-2)：Triton X-100(商品名，Merck股份有限公司製造，辛基苯酚乙氧化物)

成分(B-3)：聚乙二醇單-4-壬基苯基醚(n=約18)

成分(B-4)：二乙二醇單丁醚

【0064】(矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性)

將面方位為110面與100面之矽結晶之矽基板，於0.5質量%之氫氟酸水溶液中浸漬3分鐘後，用超純水進行沖洗。其後，將矽基板之背面遮蔽後，將矽基板於實施例及比較例中獲得之蝕刻液中在60℃下浸漬10分鐘～60分鐘。利用分光干涉型膜厚計，對浸漬前後之矽基板之膜厚進行測定，使用下述式(1)～(3)，算出矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性。

ER_{110}[nm/分鐘]＝(浸漬前之矽基板之膜厚[nm]－浸漬後之矽基板之膜厚[nm])÷(浸漬時間[分鐘])　　(1)

ER_{100}[nm/分鐘]＝(浸漬前之矽基板之膜厚[nm]－浸漬後之矽基板之膜厚[nm])÷(浸漬時間[分鐘])　　(2)

選擇溶解性＝ER_{110}[nm/分鐘]÷ER_{100}[nm/分鐘]　　(3)

【0065】(矽結晶之111面相對於矽結晶之110面之選擇溶解性)

將面方位為111面與110面之矽結晶之矽基板，於0.5質量%之氫氟酸水溶液中浸漬3分鐘後，用超純水進行沖洗。其後，將矽基板之背面遮蔽後，將矽基板於實施例及比較例中獲得之蝕刻液中在60℃下浸漬10分鐘～60分鐘。利用分光干涉型膜厚計，對浸漬前後之矽基板之膜厚進行測

定，使用下述式(4)～(6)，算出矽結晶之111面相對於矽結晶之110面之選擇溶解性。

ER_{111}[nm/分鐘]＝(浸漬前之矽基板之膜厚[nm]－浸漬後之矽基板之膜厚[nm])÷(浸漬時間[分鐘])　　(4)

ER_{110}[nm/分鐘]＝(浸漬前之矽基板之膜厚[nm]－浸漬後之矽基板之膜厚[nm])÷(浸漬時間[分鐘])　　(5)

選擇溶解性＝ER_{111}[nm/分鐘]÷ER_{110}[nm/分鐘]　　(6)

【0066】 [實施例1-1]

以蝕刻液100質量%中，成分(A-1)為0.56質量%、成分(B-1)為0.10質量%、水為剩餘部分之方式將各成分進行混合，於其中通入氮氣5分鐘，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表1中。

【0067】 [實施例1-2]

除了如表1所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例1-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表1中。

【0068】 [比較例1-1]

除了如表1所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例1-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表1中。

【0069】 [比較例1-2]

除了如表1所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例1-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表1中。

【0070】 [表1]

表1

	成分(A)		成分(B)		蝕刻速度		選擇溶解性
	種類	含有率[質量%]	種類	含有率[質量%]	ER_{110}	ER_{100}	ER_{110}/ER_{100}
實施例1-1	(A-1)	0.56	(B-1)	0.1	5.3	5.8	0.91
實施例1-2	(A-2)	0.91	(B-1)	1.0	6.0	7.0	0.86
比較例1-1	(A-1)	0.56	-	-	34.2	131.2	0.26
比較例1-2	(A-2)	0.91	-	-	89.0	243.6	0.37

【0071】 [實施例2-1]

以蝕刻液100質量%中，成分(A-1)為0.56質量%、成分(B-2)為0.10質量%、水為剩餘部分之方式將各成分進行混合，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0072】 [實施例2-2]

除了在將各成分進行混合後於其中通入氮氣5分鐘以外，與實施例2-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0073】 [實施例2-3]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0074】 [實施例2-4]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-2同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0075】 [實施例2-5]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-

1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0076】 [實施例2-6]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-2同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0077】 [實施例2-7]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0078】 [實施例2-8]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-2同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0079】 [比較例2-1]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0080】 [比較例2-2]

除了如表2所示變更蝕刻液之成分之種類及含有率以外，與實施例2-2同樣地進行操作，獲得蝕刻液。

將所獲得之蝕刻液之評價結果示於表2中。

【0081】 [表2]

表2

	成分(A)		成分(B)		有無通入氮氣	蝕刻速度			選擇溶解性	
	種類	含有率[質量%]	種類	含有率[質量%]		ER_{110}	ER_{100}	ER_{111}	ER_{110}/ER_{100}	ER_{111}/ER_{110}
實施例2-1	(A-1)	0.56	(B-2)	0.10	無	11.1	14.6	2.5	0.76	0.22
實施例2-2	(A-1)	0.56	(B-2)	0.10	有	3.8	3.9	1.8	0.97	0.46
實施例2-3	(A-2)	0.91	(B-3)	0.10	無	13.3	18.7	0.7	0.71	0.05
實施例2-4	(A-2)	0.91	(B-3)	0.10	有	1.8	2.5	0.6	0.71	0.33
實施例2-5	(A-1)	0.56	(B-4)	0.10	無	38.7	79.2	6.2	0.49	0.16
實施例2-6	(A-1)	0.56	(B-4)	0.10	有	19.7	42.0	2.6	0.47	0.13
實施例2-7	(A-2)	0.91	(B-4)	0.10	無	76.0	179.7	9.2	0.42	0.12
實施例2-8	(A-2)	0.91	(B-4)	0.10	有	28.4	65.4	4.4	0.43	0.15
比較例2-1	(A-1)	0.56	-	-	無	131.2	394.2	4.1	0.33	0.03
比較例2-2	(A-1)	0.56	-	-	有	34.2	131.2	7.3	0.26	0.21

【0082】 根據表1及2可知，實施例中獲得之蝕刻液其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異，矽結晶之111面相對於矽結晶之110面之選擇溶解性亦得到改善。

另一方面，比較例中獲得之蝕刻液其矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性及矽結晶之111面相對於矽結晶之110面之選擇溶解性較差。

[產業上之可利用性]

【0083】 本發明之蝕刻液由於矽結晶之110面相對於矽結晶之100面之選擇溶解性優異，因此適宜作為溶解矽之蝕刻液，尤其適宜作為相對於矽結晶之100面將矽結晶之110面溶解之蝕刻液。

因此，本發明之蝕刻液適於具有含矽之結構體之半導體裝置之蝕刻，更適合於具有含矽之結構體之垂直型電晶體、具有含矽之結構體之全環繞閘極型電晶體之蝕刻，尤其適合於具有含矽之結構體之垂直型電晶體之蝕刻。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種蝕刻液，其包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(1)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)，且$ER_{110}/ER_{100}\geqq 0.5$；

(上述ER_{110}係對於矽結晶之110面之蝕刻速度，上述ER_{100}係對於矽結晶之100面之蝕刻速度)；

$$R^1XO\text{-}(C_mH_{2m}O)_n\text{-}R^2 \qquad (1)$$

(式中，R^1為碳數7以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25)。

【請求項2】

如請求項1之蝕刻液，其中上述鹼性化合物(A)包含選自由氫氧化四級銨化合物、氫氧化鉀及氫氧化鈣所組成之群中之至少1種之化合物。

【請求項3】

如請求項1之蝕刻液，其中上述硫醇化合物(B1)包含具有烴基及硫醇基之化合物。

【請求項4】

如請求項1之蝕刻液，其中上述硫醇化合物(B1)包含選自由硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸乙醇胺、8-巰基辛酸、1-辛硫醇、1-十一烷硫醇、1-十二烷硫醇、11-巰基-1-十一烷醇、11-巰基十一烷酸、16-巰基十六烷酸、4,4'-二硫代二丁酸、雙(2-羥基乙基)二硫醚及二-十二烷基二硫醚所組成之群中之至少1種之化合物。

【請求項5】

如請求項1之蝕刻液，其中上述式(1)之X為伸苯基。

【請求項6】

如請求項1之蝕刻液，其進而含有水。

【請求項7】

如請求項6之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之水之含有率為60質量%以上。

【請求項8】

如請求項1之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之上述鹼性化合物(A)之含有率為0.1質量%～39.99質量%。

【請求項9】

如請求項1之蝕刻液，其中蝕刻液100質量%中之上述化合物(B)之含有率為0.01質量%～5質量%。

【請求項10】

如請求項1之蝕刻液，其中上述化合物(B)之質量相對於上述鹼性化合物(A)之質量為0.001～2。

【請求項11】

如請求項1之蝕刻液，其用作溶解矽之蝕刻液。

【請求項12】

如請求項1之蝕刻液，其相對於矽結晶之100面將矽結晶之110面溶解。

【請求項13】

如請求項1之蝕刻液，其中矽係單晶矽。

【請求項14】

一種蝕刻方法，其係使用如請求項1至13中任一項之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

【請求項15】

一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：使用如請求項1至13中任一項之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

【請求項16】

一種垂直型電晶體之製造方法，其包括如下步驟：使用如請求項1至13中任一項之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

【請求項17】

一種全環繞閘極型電晶體之製造方法，其包括如下步驟：使用如請求項1至13中任一項之蝕刻液，對含矽之結構體進行蝕刻。

【請求項18】

一種蝕刻方法，其係對含矽之結構體進行蝕刻之方法，且

包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，

相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面；

$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ (2)

(式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25)。

【請求項19】

一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：使用包含鹼性化合物(A)、以及選自由硫醇化合物(B1)及下述式(2)所表示之非離子界面活性

劑(B2)所組成之群中之至少1種之化合物(B)之蝕刻液，

相對於矽結晶之100面選擇性地蝕刻矽結晶之110面；

$R^1XO-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ (2)

(式中，R^1為碳數1以上之烷基，R^2為氫原子或烷基，X為單鍵或伸苯基，m為1～6之整數，n為4～25)。