



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I877955 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：112149234

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : C11D7/02 (2006.01)

C11D7/50 (2006.01)

C11D11/04 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/16 日本

2018-005201

2018/01/16 日本

2018-005202

2018/10/24 日本

2018-199949

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：下田享史 SHIMODA, TAKAFUMI (JP) ; 根岸貴幸 NEGISHI, TAKAYUKI (JP) ;

古川由樹 KIKKAWA, YUKI (JP) ; 東野誠司 TOUNO, SEIJI (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

TW 201641660A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 34 頁

(54)名稱

含有次氯酸離子的半導體晶圓處理液

(57)摘要

本發明之課題，是提供一種用以將附著在半導體晶圓的端面部、背面部等的鈎及鎢除去之處理液及洗淨方法。

本發明之解決手段，是一種用以將半導體晶圓洗淨之處理液，其含有(A)次氯酸離子及(C)溶劑，而且在 25°C 的 pH 為大於 7、小於 12.0。提供一種洗淨半導體晶圓之方法，其藉由使該處理液與具有鈎或鎢之半導體晶圓接觸，而將鈎、鎢從半導體晶圓除去。



I877955

【發明摘要】

【中文發明名稱】 含有次氯酸離子的半導體晶圓處理液

【中文】

本發明之課題，是提供一種用以將附著在半導體晶圓的端面部、背面部等的鈦及鎢除去之處理液及洗淨方法。

本發明之解決手段，是一種用以將半導體晶圓洗淨之處理液，其含有(A)次氯酸離子及(C)溶劑，而且在25°C的pH為大於7、小於12.0。提供一種洗淨半導體晶圓之方法，其藉由使該處理液與具有鈦或鎢之半導體晶圓接觸，而將鈦、鎢從半導體晶圓除去。

【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】 含有次氯酸離子的半導體晶圓處理液

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種使用在半導體元件的製造步驟之將半導體晶圓的端面部、背面部等洗淨之新穎的處理液。

【先前技術】

【0002】 近年來，半導體元件的設計規則(design rule)之微細化進展，對在半導體元件製造步驟的不純物管理之要求變為更嚴格。在半導體元件的製造步驟產生之不純物，在每個製造步驟是各自不同的。因此，確定在每個製造步驟的污染源並且管理成為該污染源之不純物的濃度是重要的。特別是，因為金屬、金屬氧化物等的不純物滯留在製造裝置內，所以不將金屬和金屬氧化物帶入下一個步驟是重要的。

【0003】 又，近年來，為了提升半導體元件的製造效率而使用大於300mm之大口徑的半導體晶圓。相較於小口徑的半導體晶圓，沒有製造電子裝置之端面部、背面部等的面積，在大口徑的半導體晶圓為較大。因此在形成金屬配線之步驟、形成阻障金屬等之步驟，金屬配線材料、阻障金屬材料等(以下，有合稱為「金屬材料等」之情形)不僅是附著在形成半導體元件之半導體晶圓表面的元件形成部，亦容易附著在端面部、背面部等。其結果，隨著半導體晶圓的口徑增加，附著在晶圓的端面部、背面部等之剩餘的金屬材料等的量增加。

【0004】 附著在半導體晶圓的端面部、背面部等之剩餘的金屬材料等，在金屬配線、阻障金屬等形成後的步驟之藉由氧之灰化步驟、藉由電漿之乾式蝕刻步驟等，是以金屬、或金屬氧化物的微粒之方式而污染製造裝置內。隨後，

微粒有附著且污染被搬入製造裝置內的其它晶圓之情形。該污染亦被稱為交叉污染。為了抑制交叉污染，有必要在帶入下一個步驟之前，將附著在晶圓的端面、背面部等之金屬材料等除去。

【0005】 該等金屬材料等之中，在元件形成步驟，多半是使用以白金、鈦作為代表之貴金屬類及鎢。已知該等金屬在隨後的蝕刻步驟、洗淨步驟等不容易被氧化，而且溶解亦困難且不容易除去，而繼續以不純物的方式存在。因此，相較於其它金屬材料，以更優先從半導體晶圓除去該等貴金屬類及鎢為佳。特別是，相較將銅使用在配線材料之情況，因為鈦比較能夠減低電阻值，基於此理由，鈦大多被使用作為半導體元件的設計規則為10 nm以下的配線材料，所以被期望快速地從不需要之處除去。又，鎢或鎢合金大多被使用作為閘極電極、配線、介層孔(via hole)等的材料，因為是藉由CVD、濺射等而成膜，所以亦附著在需要之處以外。因此，與鈦同樣地，鎢亦被期望快速地從不需要之處除去。

【0006】 此種貴金屬類、鎢等，一般而言，是提出一種使用強力的氧化劑進行氧化使其成為溶解在水中的化合物而除去之方法。例如，專利文獻1提出一種在硝酸銻(IV)銨進一步添加硝酸等的強酸而作為貴金屬類的洗淨液，以將鈦氧化且除去之洗淨方法。

【0007】 又，作為處理附著半導體晶圓的端面部的鈦之方法，已知專利文獻2提出一種使用相對於標準氫電極電位，具有氧化還原電位為300mV以上的氧化性之液體進行洗淨之方法。又，具體而言，該液體是pH為12以上的次氯酸鈉水溶液、或次氯酸銨。

【0008】 而且，作為鈦膜的蝕刻方法，專利文獻3使用次氯酸鈉水溶液、或鄰過碘酸(orthoperiodic acid)水溶液。而且在該方法，為了防止銅配線產生腐蝕，是一邊供給苯并三唑(benzotriazole)一邊進行鈦的蝕刻。

【0009】 又，除了貴金屬類的除去以外，在裝置基板(半導體晶圓)的洗

淨，作為能夠防止配線、絕緣膜、電容膜等的裝置材料產生腐蝕、溶解等之同時，能夠防止產生水漬(watermark)且不使材料的特性劣化之有效地除去基板上的微粒等的污染之洗淨液，專利文獻4的實施例5提出含有次氯酸之pH7的洗淨液。

【0010】 專利文獻5提出一種使用次氯酸四甲銨之洗淨組合物，作為用以將光阻(photoresist)或殘渣從微電子(microelectronics)基板洗淨之洗淨組合物的氧化劑。

【0011】 又，亦已知多種以鎢的蝕刻作為目的之洗淨液。例如，專利文獻6提出一種由過氧化氫、有機酸鹽及水所構成之洗淨液。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0012】

[專利文獻1] 日本特開2001-234373

[專利文獻2] 日本特開2002-161381

[專利文獻3] 日本特開2009-081247

[專利文獻4] 日本特開2003-119494

[專利文獻5] 日本特開2005-227749

[專利文獻6] 日本特許第5523325號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0013】 但是，依照本發明者的研討，得知前述先前的洗淨液在下述各點仍有改善的餘地。

【0014】 例如，得知在專利文獻1記載的方法中，雖然附著在半導體晶圓

第 3 頁，共 30 頁(發明說明書)

17561BPTWF

的端面部、背面部等之鈎成為氧化鈎且被剝離，但是剝離後的氧化鈎未完全溶解在洗淨液。因此，有剝離後的氧化鈎殘留在製造裝置內且成為交叉污染的原因之情形。又，有氧化鈎未從基板剝離之情形，且半導體晶圓的洗淨為不充分，而有改善的餘地。

【0015】 又，得知專利文獻2記載之pH12以上的次氯酸鈉水溶液對鈎之氧化力為不充分，且鈎的蝕刻速度為較慢。特別是，在半導體晶圓的大口徑化、提升生產量方面，鈎的蝕刻速度對生產性造成重大的影響，所以專利文獻2的次氯酸水溶液仍有改善的餘地。此外，因為使用次氯酸鈉，所以在洗淨液所含有的鈉離子變多。其結果，鈉離子容易附著在半導體元件，而且有使半導體元件的產率低落之傾向。

【0016】 又，在專利文獻3記載的洗淨液，提出一種使用次氯酸鈉水溶液進行蝕刻鈎膜之方法。記載為了在蝕刻後將起因於洗淨液之鈉除去，而進行氟酸洗淨。氟酸洗淨亦有蝕刻半導體晶圓、Si氧化被膜等之可能性，且有使半導體元件的產率低落之情形。

【0017】 又，在專利文獻4的實施例5，提出一種含有次氯酸之pH7的洗淨液，該洗淨液是使用在具有金屬膜、金屬氧化物膜等之基板的洗淨，且以防止產生水漬為目的，特別是，其目的不是除去貴金屬。因此，即便使用添加500 ppm次氯酸且將氧化還原電位調整成為612mV之pH7的洗淨液洗淨半導體晶圓的端面部、背面部等，亦難以使鈎溶解，而且不容易除去，因而且有必要進一步改良。此外，在該洗淨液是使用氨作為pH調整劑而調整洗淨液的pH，但是氨之揮發性高，從洗淨液的安定性而言，仍有改善的餘地。而且，因為次氯酸離子與氨反應而部分生成爆炸性較高的三氯胺(trichloramine)，所以pH調整後的洗淨液之操作是困難的。

【0018】 在專利文獻5記載的洗淨液，提出含有次氯酸四甲銨之洗淨液作

為氧化劑。依照本發明者等的研討，該洗淨液的pH為大於12。例如，作為專利文獻5的製劑A，記載了含有17.6質量% TMAOCl、6.6質量% TMACl、0.43質量% TMAH、85.3質量%水及0.05質量% ZONYL FSH(商品名)之製劑A，其pH為12.7。但是該洗淨液是為了洗淨光阻、殘渣等而使用之洗淨液，含有鈎之銅和鋁的金屬被覆不是洗淨對象而是保護對象。因此，專利文獻5記載的洗淨液，不是以除去貴金屬為目的之洗淨液，所以即便使用專利文獻5記載的洗淨液，亦無法將貴金屬除去，就此點而言，仍有改善的餘地。

【0019】 專利文獻6記載的洗淨液，含有過氧化氫及有機酸鹽，現狀是對鎢的蝕刻液之主流。該洗淨液對矽基板的損傷較少之特點為很大的優點。但是對鎢之蝕刻速度不充分，從提升生產量的觀點而言，要求對鎢之蝕刻速度較快且不損傷基板之洗淨液。

【0020】 因此，本發明的目的，是提供一種容易將附著在半導體晶圓的端面、背面部等之剩餘的金屬材料等除去(洗淨)，特別是能夠發揮將如鈎的貴金屬類或鎢除去的效果之處理液。

【0021】 此外，本發明之其它目的，是提供一種能夠達成上述目的且減少鹼金屬離子、鹼土金屬離子等，而且能夠改善半導體元件的產率之經過進一步改善之處理液。又，提供一種除了上述以外，亦具有更優異的保存安定性之處理液。

[用以解決課題之手段]

【0022】 為了解決上述課題，本發明者等進行專心研討。而且，研討利用貴金屬類、鎢等的氧化劑之次氯酸離子。在只含有次氯酸離子之處理液，因為貴金屬類等的除去效果不充分，經仔細調查各種條件時，發現藉由設為適當的pH範圍，而能夠顯著地改善洗淨性、保存安定性等。

【0023】 再者，發現藉由使用烷基銨離子作為次氯酸離子的相對陽離子，

能夠將次氯酸離子安定化，保存安定性提升，且能夠減低起因於鹼金屬離子、鹼土金屬離子等之不良影響。又，發現即便使用鹼金屬離子、鹼土金屬離子等作為次氯酸離子的相對陽離子時，藉由將該等設為預定的濃度範圍，能夠不損害保存安定性而減低起因於鹼金屬離子、鹼土金屬離子等之不良影響。

【0024】 亦即，本發明是有關於一種處理液，其為用以將半導體晶圓洗淨之處理液，

(1)第1實施形態之處理液，含有：

(A)次氯酸離子；及

(C)溶劑，

而且在25°C的pH為大於7、小於12.0。

使用本發明的處理液時，能夠藉由次氯酸離子或氯而將鈦或鎢氧化。例如，在鈦的情況，認為是成為氧化鈦離子(RuO_4^-)而溶解且從系統內被除去。

【0025】 又，處理液，較佳為進一步含有(B1)烷基銨離子作為鹼成分。

亦即，(2)第2實施形態之處理液，含有：

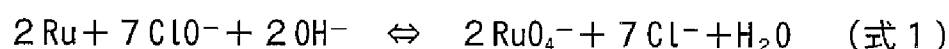
(A)次氯酸離子；

(B1)烷基銨離子；及

(C)溶劑，

而且在25°C的pH為大於7、小於12.0之處理液。

【0026】 第2實施形態之處理液蝕刻貴金屬類，例如，鈦，之機構，認為是如以下所述。亦即，認為在該烷基銨離子的存在下，活性化後的次氯酸離子與鈦接觸，鈦被氧化且離子化而被除去(參照式1)。



【0027】 又，處理液，較佳為進一步含有特定量的(B2)選自鹼金屬離子及

鹼土金屬離子之至少1種金屬離子作為鹼成分。

亦即，(3)第3實施形態之處理液，含有：

(A)次氯酸離子；

(B2)選自鹼金屬離子及鹼土金屬離子之至少1種金屬離子；以及

(C)溶劑，

前述(B2)金屬離子的濃度，以質量基準為1 ppm以上、20000 ppm以下，而且在25℃的pH為大於7、小於12.0之處理液。

【0028】 認為在第3實施形態與第2實施形態相同，鈦被氧化且離子化而被除去。

依照本發明者等的研討，查明了鹼金屬離子及/或鹼土金屬離子為特定量，亦即，其濃度以質量基準為1 ppm以上、20000 ppm以下時，如上所述的反應會顯著地進行。本發明亦能夠採用以下的態樣。

【0029】 (4)如(1)至(3)中任一項所述之處理液，其中前述(A)次氯酸離子的濃度為0.05~20.0質量%。

(5)如(2)所述之處理液，其中前述(B1)烷基銨離子為第4級烷基銨離子。

(6)如(3)所述之處理液，其中前述(B2)金屬離子為鈉離子。

(7)一種半導體晶圓的洗淨方法，其特徵在於，使如上述(1)至(6)中任一項所述之處理液與半導體晶圓接觸。

(8)如(7)所述之半導體晶圓的洗淨方法，其中前述半導體晶圓在其表面具有選自由鈦及鎢所組成群組之至少1種金屬，且將該金屬除去。

(9)一種處理液的製造方法，其為如上述(2)所述之處理液的製造方法，包含：

(a)準備附加有烷基銨的離子交換樹脂之步驟；及

(b)使前述附加有烷基銨的離子交換樹脂與含有次氯酸離子的水溶液接觸之步驟。

(10)一種處理液的製造方法，其為如上述(9)所述之處理液的製造方法，包含：在前述(b)步驟之後調整pH之步驟(c)。

【0030】 使用該方法而得到之處理液，是能夠減低源自形成次氯酸鹽之鹽之鹼金屬離子、鹼土金屬離子等之處理液。例如，使用次氯酸鈉時，是在處理液所含有的鈉離子(鹼金屬離子)經過減低之處理液。其結果，使用藉由該方法而得到的處理液時，能夠消除起因於鹼金屬離子、鹼土金屬離子等之問題，例如，鹼金屬附著在半導體晶圓之問題，並且能夠改善製造半導體元件時之產率。

[發明效果]

【0031】 使用本發明的處理液時，使用於洗淨在其表面存在含有由鈦及鎢所組成群組的至少1種金屬(以下有略記為「Ru/W」之情形)之金屬成分之半導體晶圓時，若調整洗淨條件，使鈦的蝕刻速度成為5 nm/分鐘以上、較佳為10 nm/分鐘以上，能夠將半導體晶圓清淨化。又，使鎢的蝕刻速度成為50 nm/分鐘以上、較佳為100 nm/分鐘以上，能夠將半導體晶圓清淨化。

又，在第2實施形態之處理液，若調整條件，亦能夠使殘留在洗淨後的半導體晶圓表面之陽離子(鹼金屬離子、鹼土金屬離子等)的濃度成為小於 1.5×10^{15} atoms/cm²，較佳為小於 6.2×10^{14} atoms/cm²。

【0032】 而且，第2實施形態之處理液，除了pH以外，藉由使烷基銨離子的濃度成為特定範圍，亦能夠發揮具有優異的長期保存安定性之效果。因為在製造裝置內及半導體晶圓殘留之鹼金屬、鹼土金屬等，與引起電子裝置短路等、半導體元件的產率低落是有關聯的，所以期望能夠減低在洗淨後殘留之鹼金屬、鹼土金屬等。

【0033】 又，在第3實施形態之處理液，藉由使鹼金屬離子及/或鹼土金屬離子之濃度成為以質量基準為1 ppm以上、20000 ppm以下，而能夠減低在洗淨後殘留之鈉離子等，而且亦能夠發揮具有優異的長期保存安定性之效果。因此，

能夠減低殘留在製造裝置內及半導體晶圓之鈉離子等。其結果，因為能夠減低被認為是引起電子裝置產生短路等的主要原因之鈉離子等，所以能夠改善半導體元件的產率。

【0034】 再者，使用本發明的處理液時，能夠不會過度地蝕刻半導體晶圓的主材之Si、在電路形成時所生成之含Si的被膜(例如， SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiOC 、 SiC 等)，而只將必須除去的金屬(Ru/W)有效率地蝕刻。

【圖式簡單說明】

【0035】

圖1係顯示本發明的處理液能夠適合採用之半導體晶圓的端面部的一個例子之概略剖面圖。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

【0036】 (處理液)

本發明的處理液，不會對半導體晶圓造成損傷，而能夠將附著在端面部、背面部等之貴金屬類、鎢等除去。因此，本發明的處理液，能夠適合使用在洗淨貴金屬類、鎢等殘留在表面之半導體晶圓。但是洗淨的對象物並非限定於此，當然，亦能夠利用於洗淨在表面不具有貴金屬類、鎢等之半導體晶圓。

【0037】 適用本發明的處理液之金屬類，特別是Ru/W，主要是由於在半導體元件步驟所使用之CVD、濺射法，不僅是附著在半導體晶圓表面，而且亦附著在端面部、背面部等(參照圖1)。如圖1所示，該半導體晶圓1在端面部3及背面部4附著由鈦及鎢所組成群組之至少1種金屬2。此種傾向在使用如直徑大於300mm之大口徑的半導體晶圓時變得更為顯著。又，在本發明，所謂半導體晶

圓在其表面具有Ru/W，不僅是半導體晶圓表面之半導體元件形成區域外，亦包含在端面、背面等所存在的Ru/W。

【0038】 例如，因為Ru/W被使用作為金屬配線、阻障金屬等的材料，所以成為成膜在構成半導體晶圓之矽上、或成膜在積層於矽的矽氧化物上之狀態。

【0039】 本發明的處理液沒有特別限制，能夠適合採用於洗淨如上述的半導體晶圓。而且，該處理液含有(A)次氯酸離子及(C)溶劑，較佳是含有選自由(B1)烷基銨離子或(B2)鹼金屬離子及鹼土金屬離子之至少1種金屬離子。以下，依照順序進行說明。

【0040】 (A)次氯酸離子

在本發明所使用的次氯酸離子，能夠藉由使次氯酸鹽溶解在水等適用的溶劑而產生。在次氯酸鹽之鹽，以鹼金屬及/或鹼土金屬為佳。尤其是考慮洗淨效果時，以鈉為最佳。

【0041】 在本發明的處理液，次氯酸離子的濃度範圍，較佳為0.05~20質量%。若為上述範圍內，則能夠將Ru/W充分地溶解且洗淨。次氯酸離子的濃度大於20質量%時，有容易發生次氯酸離子的分解反應之傾向。另一方面，小於0.05質量%時，有蝕刻速度變慢且洗淨性低落之傾向。因此，次氯酸離子的範圍，較佳為0.1~15質量%，更佳為0.3~10質量%，進一步更佳為0.5~6質量%，特佳為0.5~4質量%。

【0042】 又，在本發明中，為了抑制處理液的次氯酸離子的分解反應，且抑制該次氯酸離子濃度低落，處理液的pH，以大於7、小於12為佳。處理液的pH為7以下時，容易發生次氯酸離子的分解反應，且有次氯酸離子濃度容易低落之傾向。以下，亦有將抑制處理液中的次氯酸離子之分解反應且抑制該次氯酸離子濃度低落之效果，評定為「保存安定性」良好之情形。

【0043】 再者，考慮處理液的保存安定性時，次氯酸離子的濃度範圍，以

0.05~6質量%為佳。若為該範圍，則能夠確保較高的保存安定性。次氯酸離子的濃度大於6質量%時，有容易發生次氯酸離子的分解反應之傾向。因此，考慮Ru/W的蝕刻速度、洗淨性及處理液本身的保存安定性時，次氯酸離子的濃度範圍，以0.1~6質量%為更佳，以0.3~6質量%為進一步更佳，以0.5~4質量%為特佳。

【0044】 因此，為了兼具Ru/W的蝕刻速度、洗淨性、處理液本身的保存安定性，以次氯酸離子的濃度範圍為0.05~6質量%，且pH為7大於、小於12之處理液為特佳。若為前述範圍內，則次氯酸離子濃度在保存中不容易低落，例如，能夠成為即便在20℃於暗處保存15天之後，亦能夠充分地發揮Ru/W的洗淨性之處理液。

【0045】 次氯酸離子的濃度，能夠在處理液的製造時計算而求取，且亦能夠藉由直接分析處理液而確認。在下述的實施例記載之次氯酸離子的濃度，是藉由測定處理液的有效氯濃度而求取。具體而言，是參考日本厚生勞動省告示第三百十八號(最後改正2005年3月11日)，而將碘化鉀及乙酸添加在含有次氯酸離子之溶液，使用硫代硫酸鈉水溶液將游離的碘進行氧化還原滴定而算出有效氯濃度。

【0046】 (C)溶劑

在本發明的處理液，除了(A)、(B1)、(B2)及下述詳述之其它添加劑以外的剩餘量為溶劑，調整(A)、(B1)、(B2)及其它添加劑後，以合計成為100質量%之方式使用溶劑來調整剩餘量。

【0047】 作為溶劑，以使用水為最佳。在本發明的處理液所含有的水，較佳為藉由蒸餾、離子交換處理、過濾處理、各種吸附處理等而將金屬離子、有機不純物、微粒粒子等除去之後的水，特別是以純水或超純水為佳。此時，水的濃度是將各種藥劑排除後之剩餘量。

【0048】 又，在次氯酸離子為安定地存在時，亦可使用有機溶劑。例如，

能夠使用乙腈、環丁砜等作為有機溶劑。

【0049】 而且，亦可將水與有機溶劑併用作為溶劑。因為藉由將水與有機溶劑併用，Ru/W的氧化為較穩定地進行，所以能夠抑制電路形成部的配線等產生氧化，且能夠有效率地將附著在半導體晶圓的端面部、背面部等之剩餘的Ru/W除去。併用水與有機溶劑時，水與有機溶劑之質量比(水/有機溶劑)可為60/40~99.9/0.1左右。

【0050】 本發明的處理液以含有鹼成分為特佳。作為鹼成分，能夠使用選自(B1)烷基銨離子(第2實施形態)、或預定量的(B2)鹼金屬離子及鹼土金屬離子之至少1種金屬離子(第3實施形態)。

【0051】 (B1)烷基銨離子

在第2實施形態所使用的烷基銨離子，是為了提升處理液的保存安定性及調整pH，而被包含在處理液中。

【0052】 烷基銨離子沒有特別限制，可為第1級烷基銨離子、第2級烷基銨離子、第3級烷基銨離子及第4級烷基銨離子之任一者，亦可為該等的混合物。尤其是為了處理液本身的製造容易性及進一步提高處理液的洗淨效果，以第4級烷基銨離子為佳。

【0053】 又，烷基銨離子的碳數亦沒有特別限制。尤其是為了處理液本身的製造容易性及進一步提高處理液的洗淨效果，以碳數1~10的烷基為佳，進一步以碳數1~5的烷基為更佳。

【0054】 因此，作為烷基銨離子，以碳數1~10、較佳為碳數1~5的第4級烷基銨離子為佳。例示具體的離子時，為四甲銨離子、四乙銨離子、四丁銨離子。若為上述烷基銨離子，則不會對處理液的洗淨性造成影響，而能夠提高處理液的保存安定性。

【0055】 烷基銨離子的濃度範圍，較佳為0.1~30質量%。藉由烷基銨離子

的濃度為滿足該範圍，即便將Ru/W氧化、溶解且除去，亦能夠減少處理液的pH產生變動。其結果，能夠穩定地進行蝕刻，且亦具有優異的長期保存安定。為了進一步發揮該效果，烷基銨離子的濃度，更佳為0.15~20質量%，進一步更佳為0.3~15質量%，特佳為0.5~8質量%。

【0056】 又，第2實施形態之處理液，亦可含有為了調整pH、或在處理液的製造步驟而不可避免地混入之鹼金屬離子、鹼土金屬離子，例如，鈉離子、鈣離子。但是，該等鹼金屬離子及鹼土金屬離子有對半導體晶圓造成不良影響(半導體晶圓的產率低落等的不良影響)之情形，其調配比率，以較少為佳，實際上不在此限且以不含有為佳。具體而言，以1質量%以下為佳，以0.7質量%以下為更佳，以0.3質量%以下為進一步更佳，以10 ppm以下為特佳，以500 ppb以下為最佳。

【0057】 烷基銨離子以次氯酸離子的相對陽離子之方式存在，且將次氯酸離子安定化。又，與鹼金屬離子、鹼土金屬離子等不同，不會有對半導體晶圓造成不良影響(半導體晶圓的產率低落等的不良影響)之情形，且有助於洗淨後的半導體晶圓之高品質化。

【0058】 (B2)選自鹼金屬離子及鹼土金屬離子之至少1種金屬離子

考慮處理液本身的生產性時，在第3實施形態所使用的鹼金屬離子及/或鹼土金屬離子(以下亦有只記載為「金屬離子」之情形)，較佳為以作為用以產生(A)次氯酸離子的鹽之次氯酸離子的相對離子而被帶入處理液中。因此，依照使用之原料而決定其種類。例如，使用次氯酸鈉而調整次氯酸離子時，鈉離子存在於處理液中。但是，亦能夠準備不含有該金屬離子之含有次氯離子的溶液，且在此添加金屬離子。

【0059】 又，所謂選自鹼金屬離子及鹼土金屬離子之至少1種的金屬離子，當然，可為只有鹼金屬離子，亦可為只有鹼土金屬離子，亦可為含有雙方。

含有雙方時，以下詳述之濃度是將雙方的合計量作為基準。

【0060】 在第3實施形態，金屬離子的濃度，以質量基準必須為1 ppm以上、20000 ppm以下。若為上述範圍內，即便將鈮氧化、溶解且除去，處理液的pH亦不產生變動，而能夠穩定地進行蝕刻。再者，若為上述範圍內，則能夠成為具有優異的長期保存安定之處理液。

【0061】 亦即，金屬離子的濃度，以質量基準為小於1 ppm時，次氯酸離子的相對離子之比率減少，而能夠促進次氯酸離子的分解。另一方面、金屬離子的濃度，以質量基準為大於20000 ppm時，因為大量地存在相對離子之金屬離子，雖然能夠使次氯酸離子安定地存在，但是洗淨後的半導體晶圓表面被金屬離子污染。因此，有引起半導體元件的產率低落之情形。在第3的實施形態之處理液，藉由調整其調配量，洗淨後的半導體晶圓洗淨面只有小於 1×10^{15} atoms/cm²的鈉(金屬離子)能夠殘留。其結果，能夠適合使用作為半導體晶圓的背面部、端面部的洗淨液。

【0062】 考慮處理液的保存安定性及洗淨效果時，金屬離子的濃度，以質量基準為1 ppm以上、20000 ppm以下，10 ppm以上、15000 ppm以下，更佳為200 ppm以上、13000 ppm以下，進一步更佳為1000 ppm以上、10000 ppm以下。若為上述範圍內，即便將Ru/W除去(洗淨)，處理液的pH亦不產生變動，而能夠穩定地處理。

【0063】 又，在處理液所含有之作為次氯酸離子的相對離子之金屬離子太多而必須減低該金屬離子時，採用以下的方法，且以滿足本發明的必要條件之方式而調製即可。具體而言，能夠採用使次氯酸鈉溶解在水中之後，使其接觸陽離子交換樹脂，而將鈉離子取代成為氫離子之方法。金屬離子的減低為不充分時，能夠藉由重複進行使其接觸上述陽離子交換樹脂之操作而減低。

【0064】 為了調整第3實施形態之處理液的pH而提升其保存安定性，亦能

夠調配胺類、較佳為有機胺。有機胺，只要是成為銨離子、烷基銨離子等之胺，就沒有特別限制。尤其是，較佳是成為第4級烷基銨離子之有機胺。又，第4級烷基銨離子的碳數亦沒有特別限制，較佳為碳數1~10的烷基，特佳為碳數1~5的烷基，具體而言，有四甲銨離子、四乙銨離子、四丁銨離子。又，在第3實施形態中，調配胺類時，較佳為調配滿足處理液的pH為大於7、10.0以下的範圍之量。但是，該胺類不是必要成分。因為第3實施形態之處理液含有特定量的金屬離子，所以即便不含有胺類亦發揮優異的效果。該金屬離子能夠調整製造條件而從次氯酸鹽水溶液直接製造。因此，考慮處理液的製造容易性時，以只含有特定量的金屬離子為佳。

【0065】 (其它添加劑)

本發明的處理液，依照需要在不損害本發明的目的之範圍，亦能夠調配以以往被使用在半導體用處理液之添加劑。例如，能夠添加酸、金屬防蝕劑、氟化合物、氧化劑、還原劑、鉗合劑、界面活性劑、消泡劑等作為添加劑。

【0066】 (處理液的pH)

本發明的處理液含有前述(A)次氯酸離子及前述(C)溶劑，較佳是含有前述(B1)烷基銨離子、或含有預定量的(B2)金屬離子，以及視需要而含有其它添加劑。若為適合的(A)次氯酸離子濃度(0.05~20質量%)、(B1)烷基銨離子濃度(0.1~30質量%)或(B2)金屬離子濃度(1 ppm以上、20000 ppm以下)時，能夠容易地使處理液的pH成為大於7、小於12。本發明的處理液的pH是藉由各分量而成為大於7、小於12，藉此，即便將Ru/W氧化、溶解且除去，處理液的pH亦不產生變動，而能夠穩定地除去。再者，若為上述範圍內，則能夠成為具有優異的長期保存安定之處理液。處理液的pH為12以上時，Ru/W的蝕刻速度顯著地低落。

【0067】 又，處理液的pH為7以下時，在處理液所含有的次氯酸離子係有容易產生分解反應之傾向。因此，考慮使用穩定的處理液及處理液本身的保存

安定性時，處理液的pH係以8以上、小於12為較佳，以8以上、小於11為更佳。

【0068】 本發明的處理液的製造方法沒有特別限定。第1實施形態之處理液，能夠依據第2或第3實施形態之處理液的製法而製造。以下，針對第2及第3實施形態之處理液的製造方法，以使用水作為溶劑的情況作為例子而說明。

(第2實施形態之處理液的製造方法)

第2實施形態之處理液，能夠藉由準備附加有烷基銨的離子交換樹脂，且使含有次氯酸離子的水溶液接觸該離子交換樹脂而製造。

【0069】 以下，針對各步驟詳細地說明。

(a)準備附加有烷基銨的離子交換樹脂之步驟

使含有烷基銨離子或鹵化烷基銨離子之水溶液，具體而言，是氫氧化烷基銨水溶液接觸離子交換樹脂，而準備附加有烷基銨的離子交換樹脂。

【0070】 附加在離子交換樹脂之烷基銨沒有特別限制，可為第1級烷基銨、第2級烷基銨、第3級烷基銨及第4級烷基銨的任一者，亦可為該等的混合物。但是，如前所述，在處理液中所含有的烷基銨離子，以第4級烷基銨離子為佳。因此，前述烷基銨，以第4級烷基銨為佳。第4級烷基銨的碳數亦與前述第4級烷基銨離子相同，以碳數1~10為佳，以碳數1~5為更佳。例示具體的化合物時，為氫氧化四甲銨。因此在本實施形態，較佳為使氫氧化四甲銨水溶液接觸離子交換樹脂，藉此而準備附加有烷基銨的離子交換樹脂。

【0071】 又，所使用之離子交換樹脂，若為習知的陽離子交換樹脂，就沒有特別限制而能夠使用。例如，亦能夠使用氫型離子交換樹脂、鈉型離子交換樹脂。但是，因為在鈉型離子交換樹脂的情況，所得到的處理液中含有鈉，故以氫型離子交換樹脂為佳。又，氫型離子交換樹脂，能夠使用弱酸性、強酸性的離子交換樹脂。

【0072】 (b)使前述附加有烷基銨的離子交換樹脂與含有次氯酸離子的水

溶液接觸之步驟

準備前述附加有烷基銨的離子交換樹脂之後，藉由使其接觸含有次氯酸離子的水溶液，而能夠製造本實施形態的處理液。

【0073】 含有次氯酸離子的水溶液，能夠藉由使次氯酸鹽溶解在水中而準備。又，作為次氯酸鹽，可舉出次氯酸鈣、次氯酸鈉等，從保存安定性、操作為良好的觀點而言，以次氯酸鈉為佳。

【0074】 藉由使所準備之含有次氯酸離子的水溶液與前述附加有烷基銨的離子交換樹脂接觸，而能夠製造含有次氯酸離子及烷基銨離子之處理液。

【0075】 在本實施形態，亦可重複進行(b)的離子交換步驟。藉由重複進行離子交換步驟，能夠減低在含有次氯酸離子的水溶液中所含有之次氯酸的相對離子之陽離子，例如，鈉、鈣等。如前所述，在處理液中所含有的鈉、鈣等的鹼金屬離子、鹼土金屬離子，會成為半導體元件的產率低落之原因。因此，如前所述，在處理液所含有的鹼金屬離子及鹼土金屬離子的合計為1質量%以下，較佳為0.7質量%以下，更佳為0.3質量%以下，進一步更佳為10 ppm以下，特佳為1 ppm以下。又，在半導體元件的設計規則為10 nm以下之製造步驟，適用本發明的處理液時，因為10 ppm水準的鹼金屬離子及鹼土金屬離子會對半導體元件的產率造成影響，因此，以500 ppb以下為佳。藉由重複進行(b)步驟，能夠盡量地減低在處理液中所含有之鹼金屬離子及鹼土金屬離子的合計量。

【0076】 又，視需要而調配之其它添加劑，可在前述(b)步驟之後，將需要的添加劑與所得到的溶液(處理液)混合。

【0077】 以上，已說明第2實施形態之處理液的製造方法，亦可藉由，例如，使含有次氯酸離子的水溶液接觸離子交換樹脂，而且將含有鹼金屬離子、鹼土金屬離子等經過減低之含有次氯酸離子的水溶液與含有烷基銨離子之水溶液混合，而製造本發明處理液；亦可使陽離子經過減低之含有次氯酸離子的水

溶液接觸附加有烷基銨的離子交換樹脂，而製造本發明的處理液。

【0078】 但是，在從含有次氯酸離子的水溶液製造鹼金屬離子、鹼土金屬離子等經過減低之含有次氯酸離子的水溶液之製造步驟，水溶液的pH成為酸性側時，次氯酸離子的分解反應開始，而降低保存安定性。因此，首先，準備附加有烷基銨的離子交換樹脂，而使含有次氯酸離子的水溶液接觸該離子交換樹脂之製造方法，次氯酸離子在製造步驟不產生分解而能夠穩定地製造本發明的處理液。

【0079】 (c)PH調整步驟

在第2實施形態之處理液的製造，能夠包含在上述(b)步驟之後，調整pH之步驟(c)。處理液的pH之調整，藉由將(b)步驟所得到的處理液，供液至氫型陽離子交換樹脂，或者，添加鹽酸等的酸，而能夠使處理液的pH降低(調整成為酸性側)。又，藉由將(b)步驟所得到的處理液，供液至氫氧化物型陰離子交換樹脂，或者，添加氫氧化四甲銨溶液等的氫氧化烷基銨溶液，而能夠使處理液的pH上升(調整成為鹼性側)。

【0080】 (第3實施形態之處理液的製造方法)

第3實施形態之處理液，能夠使次氯酸鹽成為水溶液，且從該溶液減低次氯酸離子的相對離子之金屬離子而製造。

【0081】 作為減低金屬離子之方法，可採用使離子交換樹脂與次氯酸鹽接觸，而將金屬離子取代成為氫離子之方法。

【0082】 具體而言，首先，使次氯酸鈉溶解於水，而準備含有次氯酸離子的水溶液，使該溶液與陽離子交換樹脂接觸。使在含有次氯酸離子的水溶液中所含有的金屬離子吸附在離子交換樹脂，而調整金屬離子濃度(1 ppm以上、20000 ppm以下)，藉此而能夠製造第3實施形態之處理液。

【0083】 又，離子交換樹脂，若為強酸性離子交換樹脂、弱酸性離子交換

樹脂等、陽離子交換樹脂，就沒有特別限制而能夠使用。使弱酸性離子交換樹脂與次氯酸鈉水溶液接觸時，離子交換樹脂的膨潤較少且不產生氯，因此，就操作性優異的觀點而言，以弱酸性離子交換樹脂為較佳。

【0084】 使陽離子交換樹脂與次氯酸鈉水溶液接觸之方法沒有特別限制，採用習知的方法即可。具體而言，有藉由將次氯酸鈉水溶液供液至經封入陽離子交換樹脂之管柱而使其接觸之方法等。

【0085】 此外，亦可視需要而將離子交換樹脂再生。作為離子交換樹脂的再生方法，沒有特別限制，採用習知的方法即可。具體而言，有將鹽酸或硫酸供液至經封入陽離子交換樹脂的管柱之方法等，其中該陽離子交換樹脂是被供給次氯酸鈉水溶液後的陽離子交換樹脂，又，在上述步驟之後，與第2實施形態相同，亦可包含調整處理液的pH之步驟(c)。

【0086】 (保管方法)

本發明的處理液之保管方法雖然沒有特別限制，但是，次氯酸離子的分解是隨著溫度上升而增加，因此，以在20℃以下保管為佳。又，次氯酸離子也會因紫外線而產生分解，因此，以保管在暗處為佳。若適用此種保存條件，則能夠進一步提高處理液的保存安定性。

【0087】 (半導體晶圓的洗淨方法)

使用本發明的處理液之洗淨條件，其溫度為10~80℃，較佳為20~70℃的範圍，配合所使用之洗淨裝置的洗淨條件而適當地選擇即可。

【0088】 又，Ru/W的蝕刻速度，會依照洗淨溫度而變化。因此，使Ru/W的洗淨性提升時，洗淨時的溫度，選擇上述溫度範圍中的50~70℃即可。若為50~70℃的溫度範圍，則能夠加快蝕刻速度，且能夠藉由簡易的裝置而操作性良好地處理。例如，已知使用單片式進行洗淨時與使用批次式進行洗淨時，即便選擇相同洗淨條件，洗淨性亦不同。因此，依照洗淨裝置的方式，Ru/W的洗淨

性不足時，例如，將洗淨溫度設定為較高等等，而適當地選擇洗淨條件即可。

【0089】 使用本發明的處理液之時間為0.1~120分鐘，較佳為0.5~60分鐘的範圍，依照蝕刻條件、所使用的半導體元件等而適當地選擇即可。作為使用本發明的處理液之後的沖洗液，能夠使用例如醇的有機溶劑，但是只使用脫離子水進行沖洗亦是充分。

【0090】 如以上所述，本發明的處理液能夠效率良好地蝕刻Ru/W。關於鈦之蝕刻速度，能夠成為5 nm/分鐘以上，較佳為10 nm/分鐘以上。又，關於鎢之蝕刻速度，能夠成為50 nm/分鐘以上。較佳為100 nm/分鐘以上。又，在洗淨後的半導體晶圓洗淨面，金屬(例如，鈉)的殘留量小於 1.0×10^{15} atoms/cm²，較佳是能夠減低至小於 6.2×10^{14} atoms/cm²的水準為止。此外，若調整條件，則能夠充分地加快洗淨後之Ru/W的蝕刻速度(除去速度)，且亦能夠進一步減低金屬殘渣。由此能夠清楚明白，本發明的處理液，能夠適合使用在半導體元件的製造方法，此方法包含將附著在半導體晶圓的端面部、背面部等的Ru/W除去之步驟。

[實施例]

【0091】 以下，藉由實施例而更具體地說明本發明，但是本發明不被該等實施例限制。

【0092】 (PH測定方法)

對實施例及比較例所調製的處理液30 mL，使用桌上型pH計(LAQUA F-73，堀場製作所社製)而進行pH測定。pH測定是在調製處理液後且於25℃穩定之後而實施。

【0093】 (有效氯濃度及次氯酸離子濃度的算出方法)

調製實施例及比較例的處理液之後，在100 mL三角燒瓶添加處理液0.5 mL及碘化鉀(和光純藥工業社製，試藥特級)2 g、10%乙酸8 mL、超純水10 mL，攪

拌至固態物溶解為止，而得到褐色溶液。經調製的褐色溶液，使用0.02 M硫代硫酸鈉溶液(和光純藥工業社製，容量分析用)而進行氧化還原滴定至溶液的顏色從褐色變成極淡的黃色為止，接著，添加澱粉溶液而得到淡紫色的溶液。進一步將0.02 M硫代硫酸鈉溶液繼續添加至該溶液，將成為無色透明時設為終點，而算出有效氯濃度。又，從所得到的有效氯濃度算出次氯酸離子濃度。例如，有效氯濃度1%時，次氯酸離子濃度為0.73%。

【0094】 (鈉離子濃度的算出方法)

調製實施例及比較例的處理液後，使用高頻感應耦合電漿發光光譜分析法(iCAP6500DuO，Thermo SCIENTIFIC社製)而分析Na濃度。

【0095】 (烷基銨離子濃度的算出方法)

實施例及比較例之處理液中的烷基銨離子濃度，是藉由從pH、次氯酸離子濃度、鈉離子濃度計算而求取。

【0096】 (Ru/W的蝕刻速度之算出方法)

使用批次式熱氧化爐而將氧化膜形成在矽晶圓上，且使用濺射法將鈦或鎢在其上成膜120 nm($\pm 10\%$)。使用四探針電阻測定器(Loresta-GP，三菱Chemical Analytech社製)測定薄片電阻且換算成為膜厚。

【0097】 在附蓋的氟樹脂型容器(AsOne製，PFA容器94.0 mL)中準備經調製成為實施例及比較例的組成之處理液30 mL，將成為10×20 mm之各試樣片於23℃浸漬在處理液中1分鐘，而且將處理前後的膜厚變化量除以浸漬時間後之值算出作為在23℃的蝕刻速度。又，同樣地，將準備有處理液30 mL之附蓋的氟樹脂製容器，在經加溫至65℃之水浴(ThermoFisher Scientific製，Isotemp泛用附罩的水浴)浸漬1小時後，將成為10×20 mm之各試樣片於65℃浸漬在處理液中1分鐘，將處理前後之膜厚變化量除以所浸漬的時間而得到之值算出作為蝕刻速度，而且評價作為本發明之蝕刻速度。

【0098】 又，在將鈣膜完全蝕刻之後，使用20000倍的顯微鏡觀察矽晶圓表面。此時將能夠觀察到任何異物的情況評定為不良(B)，將無法觀察到任何異物的情況評定為優(A)。雖然該異物的來源、組成未必清楚明白，但認為是在處理液中溶出之某些成分再附著在晶圓表面。又，Ru蝕刻速度為非常慢的情況，因為Ru膜的除去需要花費時間，所以不進行異物的評價。

【0099】 (殘留在晶圓的洗淨面之鈉濃度的評價方法)

將經切斷成為10×20 mm之各試樣片浸漬在實施例及比較例的處理液30 mL中1分鐘。隨後，準備4個預先將超純水30 mL添加在氟樹脂製容器之沖洗液，一邊搖動處理液浸漬後的各試樣片一邊浸漬1分鐘而進行洗淨之操作，合計進行4次之後，使用高頻感應耦合電漿發光光譜分析法(iCA P6500DuO，Thermo SCIENTIFIC社製)，分析在第4次的沖洗液中所含有的Na濃度。殘留Na濃度高於 1.0×10^{15} atoms/cm²時，有殘留在半導體元件表面且使半導體裝置產率大幅度地低落之情形。本測定法的定量下限(檢測界限)為小於 6.2×10^{14} atoms/cm²。依照本測定之評價結果，在使用處理液而洗淨半導體晶圓時，在處理液中所含有的鈉成為顯示殘留在晶圓的傾向之指標。又，即便殘留Na濃度高於 1.0×10^{15} atoms/cm²的情況，亦可藉由進行重複洗淨而能夠減低殘留Na濃度。

基於以下的基準進行評價。

A：小於 6.2×10^{14} atoms/cm²

B： 6.2×10^{14} atoms/cm²以上、小於 1.0×10^{15} atoms/cm²

C： 1.0×10^{15} atoms/cm²以上

【0100】 (保存安定性的評價方法)

將實施例及比較例的處理液30 mL收納在氟樹脂容器，於20℃在暗處保存15天。保存15天後，測定處理液的有效氯濃度且換算成為次氯酸離子濃度。將剛製造後與保存15天後的次氯酸離子濃度進行比較，將其比率(剛製造後/15天後)

為0.5以上、1.0以下者評定為優(A)，將小於0.5者評定為不可(B)。

【0101】 實施例1

(處理液的製造)

<離子交換樹脂的前處理 氫型離子交換樹脂>

將強酸性離子交換樹脂(ORGANO社製，Amberlite IR-120 BNa) 200 mL投入至內徑約45 mm的玻璃管柱(AsOne社製，Biocolumn CF-50TK)。隨後，為了交換成為氫型，以1當量濃度的鹽酸液體(和光純藥工業社製，容量分析用) 1 L，供液至離子交換樹脂管柱，而且供給超純水1 L，用以將離子交換樹脂進行水洗。

【0102】 <(a)步驟>

再者，對經交換成為氫型之2meq/mL-R的離子交換樹脂209 mL，供給10%氫氧化四甲銨溶液1 L，而將離子交換樹脂從氫型進行離子交換成為四甲銨(TMA)型。離子交換後，供給超純水1L，用以將離子交換樹脂水洗。

【0103】 <(b)步驟>

將次氯酸鈉五水合物(和光純藥工業社製，試藥特級) 69 g添加至2 L的氟樹脂容器之後，添加超純水931 g，而調製3.11質量%的次氯酸鈉水溶液。將所調製的次氯酸鈉水溶液1 L供給至經交換成為四甲銨型之離子交換樹脂，而得到表2記載的組成之處理液。

【0104】 <評價>

評價所得到的處理液之pH、有效氯濃度、次氯酸離子濃度，並且評價烷基銨離子濃度、鈉離子濃度、鈎蝕刻速度、鎢蝕刻速度、異物的殘留、「殘留在晶圓的洗淨面之鈉濃度」及保存安定性。將結果顯示在表3。

【0105】 實施例2

在實施例1，將(a)步驟的離子交換樹脂量設為282mL，且將(b)步驟的次氯酸鈉水溶液之濃度設為4.20質量%，除此之外，進行同樣的操作而得到在表2記載

的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0106】 實施例3

在實施例1，將(a)步驟的離子交換樹脂量設為141 mL，且將(b)步驟的次氯酸鈉水溶液的濃度設為2.10質量%，除此之外，進行同樣的操作而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0107】 實施例4

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將該處理液供液至填充有經交換成為氫型之2meq/mL-R的陽離子交換樹脂50 mL之玻璃管柱，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0108】 實施例5

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將25%氫氧化四甲銨(TMAH)溶液添加在該處理液至pH成為11.5為止，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0109】 實施例6

在實施例1，將(a)步驟的離子交換樹脂量設為31 mL，且將(b)步驟的次氯酸鈉水溶液的濃度設為0.46質量%，除此之外，進行同樣的操作而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0110】 實施例7

在實施例1，將(a)步驟的離子交換樹脂量設為564mL，且將10%氫氧化四甲銨溶液的供液量設為2L，而且將(b)步驟的次氯酸鈉水溶液的濃度設為8.39質量%，除此之外，進行同樣的操作而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0111】 實施例8

在實施例1，將(a)步驟的離子交換樹脂量設為705 mL，且將10%氫氧化四甲

銨溶液的供液量設為2 L，而且將(b)步驟的次氯酸鈉水溶液的濃度設為10.49質量%，除此之外，進行同樣的操作而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0112】 實施例9

以使次氯酸離子成為2.15質量%的方式，將次氯酸鈉五水合物(和光純藥工業社製，試藥特級)溶解於水，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0113】 比較例1

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將該處理液供液至填充有經交換成為氫型之2meq/mL-R的陽離子交換樹脂203 mL之玻璃管柱，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0114】 比較例2

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將該處理液供液至填充有經交換成為氫型之2meq/mL-R的陽離子交換樹脂208 mL之玻璃管柱，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0115】 比較例3

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將該處理液供液至填充有經交換成為氫型之2meq/mL-R的陽離子交換樹脂209 mL之玻璃管柱，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0116】 比較例4

進行與實施例1同樣的操作而得到處理液之後，作為pH調整步驟(c)，進一步將25%氫氧化四甲銨溶液添加在該處理液至pH成為13.0為止，而得到表2記載的組成之處理液。將評價結果顯示在表3。

【0117】 將在上述實施例及比較例的製造步驟之主要的條件顯示在表1，

將各處理液的組成顯示在表2，將評價結果顯示在表3。

【0118】 [表1]

	(a)步驟 TMA型離子交換樹脂的調製		(b)步驟 NaClO的供液		(c)步驟 pH調整	
	樹脂填充量 [mL]	10%TMAH 供液量 [L]	NaClO 的濃度 [mass%]	NaClO 供液量 [L]	H 型樹脂填充量 [mL]	TMAH添加
實施例 1	209	1	3.11	1	-	-
實施例 2	282	1	4.2	1	-	-
實施例 3	141	1	2.1	1	-	-
實施例 4	209	1	3.11	1	50	-
實施例 5	209	1	3.11	1	-	添加至pH11.5為止
實施例 6	31	1	0.46	1	-	-
實施例 7	564	2	8.39	1	-	-
比較例 1	209	1	3.11	1	203	-
比較例 2	209	1	3.11	1	208	-
實施例 8	705	2	10.49	1	-	-
比較例 3	209	1	3.11	1	209	-
實施例 9	-	-	-	-	-	-
比較例 4	209	1	3.11	1	-	添加至pH13為止

【0119】 [表2]

	(A)次氯酸 離子(HClO及ClO ⁻) (質量%)	有效氯 濃度 (質量%)	(B1)烷基銨 離子(TMA ⁺) (質量%)	鈉離子濃度 (質量%)	(C)溶劑(水) (質量%)
實施例 1	2.15	2.96	3.09	≤500ppb	94.76
實施例 2	2.9	4.00	4.17	≤500ppb	92.93
實施例 3	1.45	2.00	2.08	≤500ppb	96.47
實施例 4	2.15	2.96	2.35	≤500ppb	95.50
實施例 5	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75
實施例 6	0.32	0.44	0.46	≤500ppb	99.22
實施例 7	5.8	7.99	8.33	≤500ppb	85.87
比較例 1	2.15	2.96	0.10	≤500ppb	97.75
比較例 2	2.15	2.96	0.01	≤500ppb	97.84
實施例 8	7.25	9.99	10.42	≤500ppb	82.33
比較例 3	2.15	2.96	0.001	≤500ppb	97.85
實施例 9	2.15	2.96	-	0.96	96.89
比較例 4	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75

【0120】 [表3]

	pH (25℃)	蝕刻性						洗淨後的 Na 殘留 (atoms/ cm ²)	保存 安定性
		蝕刻速度 (nm/min)				異物殘留			
		Ru (23℃)	Ru (65℃)	W (23℃)	W (65℃)	23℃	65℃		
實施例 1	10.0	20	75	>120	>120	A	A	A	A
實施例 2	10.0	72	>120	>120	>120	A	A	A	A
實施例 3	10.0	10.6	>120	>120	>120	A	A	A	A
實施例 4	8.0	90	>120	>120	>120	A	A	A	A
實施例 5	11.5	1.8	30	30	>120	—	A	A	A
實施例 6	10.0	5.6	10.8	70	>120	A	A	A	A
實施例 7	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	A
比較例 1	6.0	71	>120	20	40	B	B	A	B
比較例 2	5.0	52	>120	15	30	B	B	A	B
實施例 8	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	B
比較例 3	4.0	23	>120	<1	<1	B	B	A	B
實施例 9	11.0	57	>120	>120	>120	A	A	C	A
比較例 4	13.0	0.2	0.4	2	30	—	—	A	A

【0121】 如表3所示，能夠確認本實施形態的處理液之鈎及鎢的蝕刻速度為較快，而且有效地除去該等金屬且亦無異物殘留。雖然實施例5、6的處理液在23℃的蝕刻速度為較低，但是能夠確認藉由提升蝕刻溫度而蝕刻速度提升，且實用上能夠使用而無問題。雖然實施例9的處理液之Na離子較多，且洗淨後的Na殘留量較多，但是此種殘留Na藉由重複洗淨而能夠充分地減低。又，若為本實施形態的處理液，則具有優異的保存安定性。而且，針對本實施形態的處理液，評價對半導體晶圓的主材之Si及電路形成時所生成之含Si被膜(SiO₂、Si₃N₄)的蝕刻性時，任一者均為0.1 nm/分鐘以下，能夠確認可有效率地蝕刻作為除去對象之鈎及鎢。

【0122】 比較例1、2、3的處理液之pH為較低且蝕刻速度較慢。又，在蝕刻後能夠觀察到異物的殘留，且保存安定性亦較低。

【0123】 因為在比較例4，pH高於12，得知即便在23℃及65℃進行處理，對附著在半導體晶的端面部、背面部等之鈎進行蝕刻之速度為不充分。

【0124】 實施例10

在實施例2所得到的處理液添加乙腈，而得到在表4記載的組成之處理液。評價本處理液的pH及對Ru被膜在23℃的蝕刻速度。將結果顯示在表4。

【0125】 實施例11

在實施例2所得到的處理液添加環丁砜，而得到在表4記載的組成之處理液。評價本處理液的pH及對Ru被膜在23℃的蝕刻速度。

【0126】 [表4]

	(A)次氯酸 離子(HClO及ClO ⁻) (質量%)	有效氯 濃度 (質量%)	(B1)烷基銨 離子(TMA ⁺) (質量%)	鈉離子濃度 (質量%)	(C)溶劑			pH (25℃)	Ru 蝕刻速度 (23℃) (nm/min)
					有機溶劑		水 (質量%)		
					種類	含量 (質量%)			
實施例10	2.34	3.22	3.36	≦500ppb	乙腈	24.12	70.18	10.7	20
實施例11	2.34	3.22	3.36	≦500ppb	環丁砜	24.12	70.18	10.3	52

【0127】 實施例10及11的處理液是併用水與有機溶劑作為溶劑，除此之

外，其具有與實施例2同樣的組成。依照有機溶劑種類而Ru蝕刻速度變化。得知在乙腈、環丁砜的情況，Ru蝕刻速度均降低。

【0128】 實施例12

(處理液的製造)

<離子交換樹脂的前處理 氫型離子交換樹脂>

將丙烯酸系DIAION(商品名)(三菱化學股份公司製，WK40L)作為弱酸性離子交換樹脂而封入至管柱，且將以成為預定次氯酸離子濃度之方式而調製的次氯酸鈉水溶液供液至管柱，而得到表5顯示之處理液。具體而言，實施例12顯示之處理液，是藉由將具有相當於1.3 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，且將3%的次氯酸鈉水溶液供液至管柱而得到。

【0129】 又，藉由確認供液後的處理液之pH，而能夠確認離子交換是否充分地進行，不充分時，藉由重複供液至管柱至成為預定pH為止，而得到所需要之經減低Na的處理液。按照減低之鈉的濃度，而調整離子交換樹脂與次氯酸鈉水溶液接觸之面積，以得到表5顯示之處理液。

【0130】 <評價>

評價所得到的處理液之pH、次氯酸離子濃度、鈉離子濃度、於23℃的釘蝕刻速度、異物的殘留、「殘留在晶圓洗淨面之鈉濃度」及保存安定性。將結果顯示表5。又，將釘的蝕刻速度為10 nm/分鐘以上設為優(A)，將5 nm/分鐘以上、小於10 nm/分鐘設為良(B)。

【0131】 實施例13

在實施例12，將具有相當於1.2 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0132】 實施例14

在實施例12，將具有相當於6.5 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，且將2%的次氯酸鈉水溶液供液至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0133】 實施例15

在實施例12，將具有相當於1.6 mmol/L 之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，且將4%的次氯酸鈉水溶液供液至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0134】 比較例5

在實施例12，將具有相當於290 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0135】 比較例6

在實施例12，將具有相當於287 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0136】 比較例7

使處理液與離子交換樹脂接觸，直到處理液中所含有的鈉離子濃度成為10 ppb以下，除此之外，進行與實施例12同樣的操作，而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0137】 實施例16

在實施例12，將具有相當於3.4 mmol/L之Na離子的離子交換容量之離子交換樹脂封入至管柱，且將8%的次氯酸鈉水溶液供液至管柱，除此之外，進行同樣的操作而得到表5記載的組成之處理液。將結果顯示在表5。

【0138】 [表5]

	(A) 次氯酸 離子 (HClO及ClO ⁻) (質量%)	(B2) 鈉 離子濃度 (ppm) [質量基準]	(C) 溶劑(水) (質量%)	pH (25°C)	Ru 蝕刻速度 (23°C) (nm/min)	異物 殘留	洗淨後的 Na殘留 (atoms/cm ²)	保存 安定性
實施例 12	2.07	9300	97.00	10	83	A	B	A
實施例 13	2.07	9000	97.03	9	104	A	B	A
實施例 14	1.38	4300	98.19	8	67	A	B	A
實施例 15	2.76	12000	96.04	9	>120	A	B	A
比較例 5	2.07	300	97.90	6	92	B	A	B
比較例 6	2.07	30	97.93	5	61	B	A	B
比較例 7	2.07	≤10ppb	97.93	3	13	A	A	B
實施例 16	5.53	25000	91.97	10	>120	A	C	A

【0139】 如表5所示，實施例12~15的處理液，能夠進行鈎的蝕刻速度較快且洗淨後的鈉殘留較少之處理，且亦具有優異的保存安定性。

【0140】 在比較例5、6的處理液，能夠確認殘留異物。又，在比較例7，因為pH為較低之3.0，且次氯酸離子的相對離子較少，所以保存安定性低落。

【0141】 實施例16，能夠確認鈎的蝕刻速度為良好，且實用方面無問題而能夠使用。因為實施例16的處理液之Na離子較多，雖然洗淨後的Na殘留量較多，但是此種殘留Na能夠藉由重複洗淨而充分地減低。

【符號說明】

【0142】

- 1:半導體晶圓
- 2:鈎及/或鎢
- 3:端面部
- 4:背面部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種處理液的製造方法，其中該處理液為用於洗淨表面具有選自由鈦及鎢所組成群組之至少1種金屬的半導體晶圓，且將該金屬除去，其中該處理液包含：

(A)次氯酸離子；

(B1)烷基銨離子；及

(C)溶劑，

其中前述(C)溶劑含有有機溶劑，且在25°C的pH為8以上，

其中前述處理液的製造方法，包含：

(a)準備附加有烷基銨的離子交換樹脂之步驟；及

(b)使前述附加有烷基銨的離子交換樹脂與含有次氯酸離子的水溶液接觸之步驟。

【請求項2】 一種處理液的製造方法，其為如請求項1所述之處理液的製造方法，包含：

在前述(b)步驟之後調整pH之步驟(c)。

【請求項3】 一種處理液的製造方法，其係用於洗淨表面具有選自由鈦及鎢所組成群組之至少1種金屬的半導體晶圓，且將該金屬除去，其中該處理液包含：

(A)次氯酸離子；

(B1)烷基銨離子；及

(C)溶劑，

其中前述方法含有：

(a)準備附加有烷基銨的離子交換樹脂之步驟；及

(b)使前述附加有烷基銨的離子交換樹脂與含有次氯酸離子的水溶液接觸之

步驟。

【請求項4】一種處理液的製造方法，其係用於洗淨表面具有選自由鈦及鎢所組成群組之至少1種金屬的半導體晶圓，且將該金屬除去，其中該處理液含有

(A)次氯酸離子；

(B1)烷基銨離子；及

(C)溶劑，

其中在25°C的pH為大於7，

其中前述方法含有：

(a)準備附加有烷基銨的離子交換樹脂之步驟；及

(b)使前述附加有烷基銨的離子交換樹脂與含有次氯酸離子的水溶液接觸之步驟，

在前述(b)步驟之後調整pH之步驟(c)。

【發明圖式】

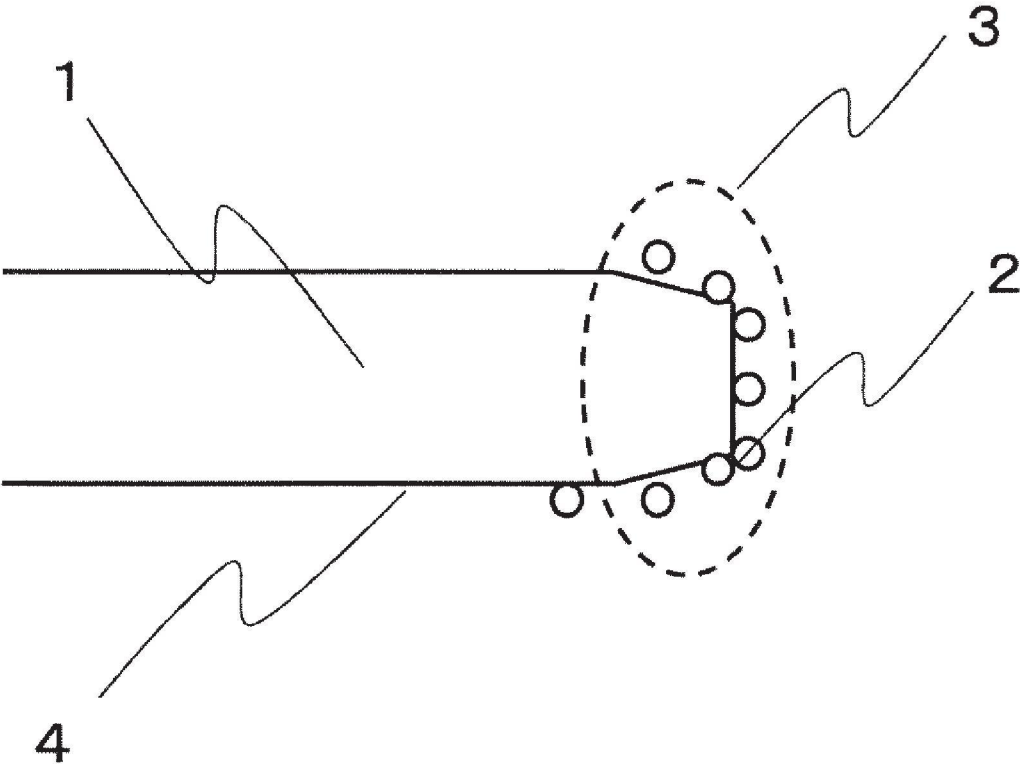


圖1