【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第２区分
【発行日】令和6年11月29日(2024.11.29)

【国際公開番号】WO2022/114036
【出願番号】特願2022-565395(P2022-565395)
【国際特許分類】
H01L 21/308(2006.01)
【FI】
H01L 21/308 F

【手続補正書】
【提出日】令和6年11月21日(2024.11.21)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
半導体ウェハの処理液であって、
前記処理液が、少なくとも１種の次亜ハロゲン酸イオンと、
ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから選択される少なくとも２種以上のアニオン種とを含み、
前記アニオン種の少なくとも１種のアニオン種の含有量が、前記処理液に対して、０．３０ｍｏｌ／Ｌ以上、６．００ｍｏｌ／Ｌ以下である、半導体ウェハの処理液。
【請求項２】
前記処理液に対して、０．３０ｍｏｌ／Ｌ以上、６．００ｍｏｌ／Ｌ以下で含有される前記少なくとも１種のアニオン種がハロゲン化物イオンである、請求項１に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項３】
前記次亜ハロゲン酸イオンの含有量が、前記処理液に対して、０．００１０ｍｏｌ／Ｌ以上、４．００ｍｏｌ／Ｌ以下である、請求項１又は２のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項４】
前記次亜ハロゲン酸イオンとして、次亜塩素酸イオン及び次亜臭素酸イオンから選択される少なくとも１種が含まれる、請求項１～３のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項５】
前記次亜ハロゲン酸イオンとして、次亜塩素酸イオン及び次亜臭素酸イオンが含まれる、請求項４に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項６】
前記次亜ハロゲン酸イオンとして、少なくとも次亜臭素酸イオンを含み、該次亜臭素酸イオンの含有量が、前記処理液に対して、０．００１０ｍｏｌ／Ｌ以上、０．２０ｍｏｌ／Ｌ以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項７】
前記処理液がさらにオニウムイオンを含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項８】
前記処理液のｐＨが７以上、１４以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載の半

導体ウェハの処理液。
【請求項９】
前記処理液が、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、カドミウム、バリウム、亜鉛、又は鉛から選択されるいずれか一つの金属を含み、その濃度が質量基準で０．０１ｐｐｔ以上、１ｐｐｂ以下である、請求項１～８のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項１０】
前記半導体ウェハが、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｈｆ、Ｏｓ、Ｐｔ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ｌａ、Ｍｏ、及びＷから選択される少なくとも１種の金属を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の半導体ウェハの処理液。
【請求項１１】
ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから選択される少なくとも１種のアニオン種を含む第１の溶液を調製する工程、
次亜ハロゲン酸イオンを含む第２の溶液を調製する工程、並びに
前記第１の溶液、及び前記第２の溶液を混合する工程を含む、
半導体ウェハの処理液の製造方法。
【請求項１２】
前記第２の溶液に含まれる次亜ハロゲン酸イオンの酸化力が、前記第１の溶液に含まれるアニオン種の酸化力よりも高い、請求項１１に記載の半導体ウェハの処理液の製造方法。
【請求項１３】
前記第１の溶液に含まれるアニオン種の少なくとも１種が臭化物イオンであり、前記第２の溶液に含まれる次亜ハロゲン酸イオンが次亜塩素酸イオンである、請求項１１又は１２に記載の半導体ウェハの処理液の製造方法。
【請求項１４】
前記第１の溶液及び前記第２の溶液から選択される少なくとも１つの溶液がオニウムイオンを含む、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の半導体ウェハの処理液の製造方法。
【請求項１５】
前記第１の溶液及び前記第２の溶液がそれぞれオニウムイオンを含む、請求項１４に記載の半導体ウェハの処理液の製造方法。
【請求項１６】
半導体ウェハの処理液を調製するためのキットであって、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから選択される少なくとも１種のアニオン種を含む第１の溶液と、次亜ハロゲン酸イオンを含む第２の溶液とを少なくとも備える、キット。
【請求項１７】
前記第２の溶液に含まれる次亜ハロゲン酸イオンの酸化力が、前記第１の溶液に含まれるアニオン種の酸化力よりも高い、請求項１６に記載のキット。
【請求項１８】
前記第１の溶液に含まれるアニオン種の少なくとも１種が臭化物イオンであり、前記第２の溶液に含まれる次亜ハロゲン酸イオンが次亜塩素酸イオンである、請求項１６又は１７に記載のキット。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３７】
上記アニオン種を処理液中に発生させるために用いるアニオン種を含む酸、又は塩等は

、工業的に入手可能な塩を用いてもよいし、公知の方法で準備してもよい。例えば該アニオン種を含む第四級アルキルアンモニウム塩は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を準備し、塩素や臭素等を吹き込むことによって準備することができる。また、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液をカチオン交換型イオン交換樹脂と接触させ、該イオン交換樹脂内のカチオンをテトラメチルアンモニウムイオンとした後に、塩素酸、臭素酸、又はヨウ素酸等のハロゲン酸を流通してイオンを交換する方法でも、該アニオン種の第四級アルキルアンモニウム塩を含む溶液を準備することができる。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４３】
本発明の処理液に用いることができるオニウムイオンとして具体的には、アンモニウムイオン（NH_4^+）、ホスホニウムイオン（PH_4^+）、またはスルホニウムイオン（SH_3^+）等が挙げられる。これらのオニウムイオンの水素原子はそれぞれ独立して置換されていてもよい。置換基として具体的には、炭素数１以上、２５以下のアルキル基、炭素数３以上、２５以下のアリル基、炭素数７以上、１１以下のアラルキル基、または炭素数６以上、１０以下のアリール基等が挙げられる。上記置換基において、アラルキル基中のアリール基、及びアリール基中の水素原子は置換されていてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、炭素数１以上、１５以下のアルキル基、炭素数２以上、１０以下のアルケニル基、炭素数１以上、９以下のアルコキシ基、又は炭素数２以上、９以下のアルケニルオキシ基等が挙げられる。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５９】
以下、本発明の一実施形態である半導体ウェハ処理液の製造方法、具体的には、第１の溶液（調製用材料１）を調製する工程（第１の溶液の調製工程）、第２の溶液（調製用材料２）を調製する工程（第２の溶液の調製工程）、及び（好ましくは、半導体ウェハの処理直前に）これらの調製用材料を混合する工程（混合工程）を含む、製造方法について詳述する。この方法によって、上述の半導体ウェハ処理液を製造してもよい。また、本製造方法は、上記の第１の溶液の調製工程、第２の溶液の調製工程、及び混合工程以外の工程を有していてもよい。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６６】
第１の溶液は、アニオン種以外の成分を含んでいてもよく、例えば、上述した溶剤、及びその他の添加剤を含んでいてよい。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】

第２の溶液は、次亜ハロゲン酸イオン以外の成分を含んでいてもよく、例えば、上述した溶剤、及びその他の添加剤を含んでいてよい。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７８】
或いは、処理液中の次亜ハロゲン酸イオンとして、次亜塩素酸イオンと次亜臭素酸イオンを０．００１ｍｏｌ／Ｌ以上、２．０ｍｏｌ／Ｌ以下含み、アニオン種として、塩化物イオンを０．３０ｍｏｌ／Ｌ以上、５．０ｍｏｌ／Ｌ以下、塩素酸イオンを０．３ｍｏｌ／Ｌ以上、１．５０ｍｏｌ／Ｌ以下含む処理液を得る場合、上記第１の溶液としては、塩化物イオンを０．６０ｍｏｌ／Ｌ以上、６．０ｍｏｌ／Ｌ以下、臭化物イオンを０．００２ｍｏｌ／Ｌ以上、０．４０ｍｏｌ／Ｌ以下、塩素酸イオンを０．６０ｍｏｌ／Ｌ以上、３．００ｍｏｌ／Ｌ以下含む溶液とし、上記第２の溶液としては次亜塩素酸イオンを０．００２ｍｏｌ／Ｌ以上、４．０ｍｏｌ／Ｌ以下とする溶液とし、半導体ウェハを処理する前にこれらの調製用材料を混合して半導体ウェハの処理液とすればよい。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８３】
本発明の別の実施形態である調製用材料は、ハロゲン酸イオン、亜ハロゲン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから選択される少なくとも１種のアニオン種を含む第１の溶液と、及び次亜ハロゲン酸イオンを含む第２の溶液とを含む、半導体ウェハの処理液の調製用材料であり、これらの第１の溶液及び第２の溶液の条件は、上述した第１の溶液及び第２の溶液の条件を同様に適用することができる。
本発明の調製用材料に含まれる第１の溶液及び第２の溶液の含有量は、特段制限されないが、調製用材料は、第１の溶液及び第２の溶液のみから構成されていてよい。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８７】
キットは、第１の溶液及び第２の溶液のみを備えるキットであってもよく、また、これらの溶液以外の溶液を更に備える３液系以上のキットであってもよいが、処理液の製造工程の簡便化の観点から、第１の溶液及び第２の溶液のみを備えるキットであることが好ましい。
また、キットの製造方法は特段制限されず、各態様に応じて公知の方法により製造することができる。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９０】
上記金属は、金属間化合物、イオン性化合物、又は錯体等であってもよい。また、金属はウェハの表面に露出していてもよいし、他の金属や金属酸化膜、絶縁膜、又はレジスト

等に覆われていてもよい。他の材料に覆われている場合であっても、金属が本発明の処理液に接触して金属の溶解が起こる際、十分なエッチング速度と平滑性の両立が可能となる。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９６】
（金属のエッチング性能評価用半導体ウェハの準備）
実施例および比較例で使用したルテニウム膜、モリブデン膜、およびタングステン膜は次のように成膜した。ルテニウム膜およびモリブデン膜は、シリコンウェハ上にバッチ式熱酸化炉を用いて酸化膜を形成し、その上にスパッタ法を用いて１２００Åのルテニウムまたは１０００Åのモリブデンを成膜する事で得た。タングステン膜は、同様に熱酸化膜を形成し、ＣＶＤ法により８０００Åのタングステンを成膜する事で得た。四探針抵抗測定器（ロレスター－ＧＰ、三菱ケミカルアナリテック社製）によりシート抵抗を測定して膜厚に換算し、エッチング処理前の金属膜厚とした。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２４】
表１～５に示したように、比較例１～２８に示す処理液を用いた場合、エッチング後の表面はいずれも粗く、エッチングレートと平滑性を両立する事は出来なかった。一方、表１～３に示したように、実施例１～３８に示した本発明の処理液では、エッチング後の表面平滑性は良好であったため、エッチングレートと平滑性の両立が可能であった。表４及び５に示したように、実施例３９～４１では、アニオン種を含む第１の溶液と酸化剤を含む第２の溶液とを用意し、各評価用半導体ウェハをエッチングする前に両溶液を混合して処理液を調製したが、エッチングレートと平滑性の両立が可能であった。表６に示したように、実施例４１では、１液と２液タイプ（キット）の処理液（実施例３５及び４１）の性能について比較しているが、１液タイプに比べて、金属を処理する直前に処理液を製造した２液タイプ（キット）の方が、長期間に渡って優れたエッチング速度と表面平滑性を示した。表７に示したように、実施例４３～５６では、アニオン種に加えて、オニウムイオンを添加した処理液の特性を評価しているが、オニウムイオンを添加する事で、エッチング速度を保ったまま表面平滑性がより改善した。表８および９に示したように、アニオン種をより多く含む本発明の実施形態に係る処理液では、エッチング速度および表面平滑性に対する安定性がより優れている事が明らかとなった。