



(21) 申请号 201980008715.2

(22) 申请日 2019.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111684570 A

(43) 申请公布日 2020.09.18

(30) 优先权数据  
2018-005201 2018.01.16 JP  
2018-005202 2018.01.16 JP  
2018-199949 2018.10.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/000938 2019.01.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/142788 JA 2019.07.25

(73) 专利权人 株式会社德山  
地址 日本山口县周南市

(72) 发明人 下田享史 根岸贵幸 吉川由树  
东野诚司

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

C11D 7/10 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 17/08 (2006.01)

H01L 21/308 (2006.01)

C11D 7/54 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2016042408 A2, 2016.03.24

CN 106601598 A, 2017.04.26

US 5814157 A, 1998.09.29

US 2012045898 A1, 2012.02.23

US 2004142835 A1, 2004.07.22

JP 2005101479 A, 2005.04.14

CN 106796878 A, 2017.05.31

JP 2004217814 A, 2004.08.05

JP 2005227749 A, 2005.08.25

JP 2013001620 A, 2013.01.07

US 2005176603 A1, 2005.08.11

US 2006154839 A1, 2006.07.13

US 2009130849 A1, 2009.05.21

US 2016130500 A1, 2016.05.12

审查员 吕广珍

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

含有次氯酸根离子的半导体晶圆的处理液

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种用于去除附着于半导体晶圆的端面部、背面部的钪和钨的处理液以及清洗方法。本发明的技术方案是一种处理液,其是用于清洗半导体晶圆的处理液,所述处理液含有(A)次氯酸根离子和(C)溶剂,所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。本发明提供一种通过使该处理液与具有钪或者钨的半导体晶圆接触来从半导体晶圆中去除钪、钨从而清洗半导体晶圆的方法。

1. 一种处理液,其是用于清洗表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属的半导体晶圆、去除该金属的处理液,

所述处理液含有:

(A) 次氯酸根离子;以及

(C) 溶剂,

所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

2. 一种处理液,其是用于清洗表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属的半导体晶圆、去除该金属的处理液,

所述处理液含有:

(A) 次氯酸根离子;

(B1) 烷基铵离子;以及

(C) 溶剂,

所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

3. 根据权利要求2所述的处理液,其中,

所述(B1) 烷基铵离子为季烷基铵离子。

4. 一种处理液,其是用于清洗表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属的半导体晶圆、去除该金属的处理液,

所述处理液含有:

(A) 次氯酸根离子;

(B2) 选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子;以及

(C) 溶剂,

所述(B2) 金属离子的浓度按质量基准计为1ppm以上且20000ppm以下,所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

5. 根据权利要求4所述的处理液,其中,

所述(B2) 金属离子为钠离子。

6. 根据权利要求1~2、4中任一项所述的处理液,其中,

所述(A) 次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

7. 一种处理液,其是用于清洗表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属的半导体晶圆、去除该金属的处理液,

所述处理液含有:

(A) 次氯酸根离子;

(B1) 烷基铵离子;以及

(C) 溶剂,

所述(A) 次氯酸根离子的浓度为2.15~7.25质量%,所述处理液的25℃下的pH为8以上且小于12.0。

8. 根据权利要求7所述的处理液,其中,

所述(A) 次氯酸根离子的浓度为2.15~5.8质量%。

9. 根据权利要求8所述的处理液,其中,

所述(A) 次氯酸根离子的浓度为2.15~2.9质量%。

10. 一种处理液,其是用于清洗表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属的半导体晶圆、去除该金属的处理液,

所述处理液含有:

(A) 次氯酸根离子;

(B1) 烷基铵离子;以及

(C) 溶剂,

所述(C)溶剂含有有机溶剂,所述处理液的25℃下的pH为8以上且小于12.0。

11. 根据权利要求10所述的处理液,其中,

所述(A)次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

12. 根据权利要求7~11中任一项所述的处理液,其中,

所述(B1)烷基铵离子为季烷基铵离子。

13. 一种半导体晶圆的清洗方法,其特征在于,

使权利要求1~12中任一项所述的处理液与半导体晶圆接触。

14. 根据权利要求13所述的半导体晶圆的清洗方法,其中,

所述半导体晶圆在其表面具有选自由金属钨和金属钨构成的组中的至少一种金属,所述清洗方法去除该金属。

15. 一种处理液的制造方法,其是权利要求2或7或10所述的处理液的制造方法,

所述制造方法包括:

(a) 准备附加有烷基铵的离子交换树脂的工序;以及

(b) 使所述附加有烷基铵的离子交换树脂与含有次氯酸根离子的水溶液接触的工序。

16. 根据权利要求15所述的处理液的制造方法,其中,

在所述(b)工序之后包括调整pH的工序(c)。

## 含有次氯酸根离子的半导体晶圆的处理液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在半导体元件的制造工序中使用的、清洗半导体晶圆的端面部、背面部的新型处理液。

### 背景技术

[0002] 近年来,半导体元件的设计规则(design rule)的微细化不断发展,对半导体元件制造工序中的杂质管理的要求越来越严格。在半导体元件的制造工序中产生的杂质按每个制造工序而不同。因此,按每个制造工序来确定污染源,进而对成为该污染源的杂质的浓度进行管理是重要的。特别是,金属、金属氧化物等杂质滞留在制造装置内,因此不将金属、金属氧化物带入下一工序是重要的。

[0003] 另外,近年来,为了提高半导体元件的制造效率,使用了超过300mm的大口径的半导体晶圆。在大口径的半导体晶圆中,不供电子设备制作的端面部、背面部的面积大于小口径的半导体晶圆。因此,在形成金属布线的工序、形成阻挡金属的工序中,不仅在形成半导体元件的半导体晶圆表面的元件形成部容易附着金属布线材料、阻挡金属材料(以下,有时也统称为“金属材料等”),而且在端面部、背面部等也容易附着。其结果是,随着半导体晶圆的口径增大,附着于晶圆的端面部、背面部的多余的金属材料等的量增加。

[0004] 附着于半导体晶圆的端面部、背面部的多余的金属材料等在作为金属布线、阻挡金属形成后的工序的通过氧进行的灰化工序、通过等离子体进行的干法蚀刻工序中,以金属或金属氧化物的颗粒的形式污染制造装置内。之后,有时颗粒会附着并污染被搬入制造装置内的其他晶圆。该污染被称为交叉污染。为了抑制交叉污染,附着于晶圆的端面部、背面部的金属材料等需要在带入下一工序之前去除。

[0005] 在这些金属材料等中,以铂、钌为代表的贵金属类和钨在元件形成工序中使用较多。已知这些金属在之后的蚀刻工序、清洗工序中难以被氧化,此外溶解也困难,难以去除,以杂质的形式持续存在。因此,优选的是,相比于其他金属材料,优先将这些贵金属类和钨从半导体晶圆中去除。特别是,对于钌而言,从与在布线材料中使用了铜的情况相比能降低电阻值的理由考虑,多用作半导体元件的设计规则为10nm以下的布线材料,因此期望快速地从不需要的部位去除。另外,钨或者钨合金多用作栅电极、布线、通孔等的材料,但由于通过CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)、溅射等而成膜,因此也附着于所期望的部位以外。因此,与钌同样地,钨也被期望快速地从不需要的部位去除。

[0006] 对于这样的贵金属类、钨而言,一般地,提出了通过强力的氧化剂进行氧化并以溶解于水中的化合物的形式去除的方法。例如,作为贵金属类的清洗液,在专利文献1中提出了在硝酸铈(IV)铵中进一步添加硝酸等强酸对钌进行氧化来去除的清洗方法。

[0007] 另外,在专利文献2中,作为对附着于半导体晶圆的端面部的钌进行处理的方法,已知用氧化还原电位比标准氢电极电位大300mV以上的具有氧化性的液体进行清洗的方法。需要说明的是,该液体具体而言是pH为12以上的次氯酸钠水溶液或次氯酸铵。

[0008] 而且,在专利文献3中,作为钌膜的蚀刻方法,使用了次氯酸钠水溶液或原高碘酸

水溶液。并且,在该方法中,为了防止铜布线的腐蚀,一边供给苯并三唑一边对钎进行蚀刻。

[0009] 另外,除了贵金属类的去除以外,在设备基板(半导体晶圆)的清洗中,作为能防止布线、绝缘膜、电容膜等设备材料的腐蚀和溶解,并且防止水印(watermark)的产生,不会使材料的特性劣化,并有效地去除基板上的颗粒等污染的清洗液,在专利文献4的实施例5中提出了含有次氯酸的pH7的清洗液。

[0010] 在专利文献5中,作为用于从微电子基板中清洗掉光致抗蚀剂(photoresist)或残渣的清洗组合物的氧化剂,提出了使用了次氯酸四甲基铵的清洗组合物。

[0011] 另外,以钨的蚀刻为目的的清洗液也已知有多种。例如,在专利文献6中提出了由过氧化氢、有机酸盐以及水构成的清洗液。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2001—234373

[0015] 专利文献2:日本特开2002—161381

[0016] 专利文献3:日本特开2009—081247

[0017] 专利文献4:日本特开2003—119494

[0018] 专利文献5:日本特开2005—227749

[0019] 专利文献6:日本专利第5523325号

## 发明内容

[0020] 发明所要解决的问题

[0021] 然而,根据本发明人的研究可知,在所述的以往的清洗液中,在以下方面存在改善的余地。

[0022] 例如,可知:在专利文献1所记载的方法中,虽然附着于半导体晶圆的端面部、背面部的钎成为氧化钎并被剥离,但是剥离掉的氧化钎完全不溶解于清洗液。因此,有时剥离掉的氧化钎残留在制造装置内而成为交叉污染的原因。另外,有时氧化钎无法从基板完全剥离,半导体晶圆的清洗变得不充分,存在改善的余地。

[0023] 另外,可知:专利文献2所记载的pH12以上的次氯酸钠水溶液对钎的氧化力不充分,钎的蚀刻速度慢。钎的蚀刻速度特别是在半导体晶圆的大口径化、吞吐量提高中对生产性造成大幅影响,因此专利文献2的次氯酸水溶液存在改善的余地。此外,由于使用了次氯酸钠,因此清洗液中所含的钠离子变多。其结果是,钠离子容易附着于半导体元件,存在使半导体元件的成品率降低的倾向。

[0024] 另外,在专利文献3所记载的清洗液中,提出了用次氯酸钠水溶液来蚀刻钎膜的方法。记载有:为了在蚀刻后去除起因于清洗液的钠,进行氢氟酸清洗。氢氟酸清洗恐怕也会对半导体晶圆、Si氧化覆膜进行蚀刻,有时会使半导体元件的成品率降低。

[0025] 另外,在专利文献4的实施例5中,提出了含有次氯酸的pH7的清洗液,但该清洗液是用于清洗具备金属膜、金属氧化物膜的基板的清洗液,其目的在于防止水印的产生,特别是不以贵金属的去除为目的。因此,即使用添加500ppm的次氯酸并将氧化还原电位调整为612mV的pH7的清洗液来清洗半导体晶圆的端面部、背面部,也难以使钎溶解,另外,难以去除,需要进一步的改良。此外,在该清洗液中,使用氨作为pH调整剂来调整清洗液的pH,但氨

的挥发性高,在清洗液的稳定性这一点存在改善的余地。并且,次氯酸根离子与氨反应而生成一部分爆炸性高的三氯胺,因此pH调整后的清洗液的操作困难。

[0026] 在专利文献5所记载的清洗液中,提出了含有次氯酸四甲基铵作为氧化剂的清洗液。根据本发明人等的研究,该清洗液的pH超过12。例如,作为专利文献5的制剂A所记载的含有17.6质量%的TMAOC1、6.6质量%的TMAC1、0.43质量%的TMAH、85.3质量%的水以及0.05质量%的Zonyl FSH的制剂A的pH为12.7。然而,该清洗液是用于清洗光致抗蚀剂、残渣的清洗液,含有钌的铜、铝的金属覆盖层不是清洗对象而是保护对象。因此,专利文献5所记载的清洗液不是以贵金属的去除为目的的清洗液,因此在即使使用专利文献5所记载的清洗液也无法去除贵金属这一点存在改善的余地。

[0027] 专利文献6所记载的清洗液含有过氧化氢和有机酸盐,现状是对钨的蚀刻液的主流。该清洗液在对硅基板的损伤少这一点存在较大优点。但是,对钨的蚀刻速度不充分,从提高吞吐量的观点考虑,要求对钨的蚀刻速度更快,并且对基板没有损伤的清洗液。

[0028] 因此,本发明的目的在于提供一种处理液,其能容易地去除(清洗)附着于半导体晶圆的端面部、背面部的多余的金属材料等,特别是,对钌之类的贵金属类或者钨的去除发挥效果。

[0029] 此外,本发明的其他目的在于提供一种进一步得到改善的处理液,其能达成上述目的,并且减少碱金属离子、碱土金属离子,改善半导体元件的成品率。另外,除了上述之外,目的还在于提供一种保存稳定性也优异的处理液。

[0030] 用于解决问题的方案

[0031] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究。并且,研究了利用作为贵金属类、钨的氧化剂的次氯酸根离子。在仅含有次氯酸根离子的处理液中,贵金属类等的去除效果不充分,因此详查了各种条件,结果发现了:通过设为适当的pH范围,清洗性、保存稳定性得到显著改善。

[0032] 而且,发现了:通过使用烷基铵离子作为次氯酸根离子的抗衡阳离子,能使次氯酸根离子稳定化,保存稳定性提高,且能减少起因于碱金属离子、碱土金属离子的不良影响。另外,发现了:即使在使用碱金属离子、碱土金属离子作为次氯酸根离子的抗衡阳离子的情况下,通过将它们设为规定的浓度范围,也不会损害保存稳定性,能减少起因于碱金属离子、碱土金属离子的不良影响。

[0033] 即,本发明涉及用于清洗半导体晶圆的处理液。

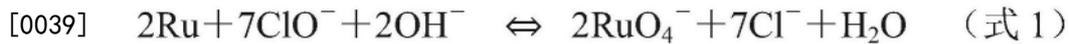
[0034] (1) 第一实施方式的处理液含有:(A)次氯酸根离子;以及(C)溶剂,所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

[0035] 根据本发明的处理液,通过次氯酸根离子或氯来氧化钌或钨。例如,就钌而言,认为以氧化钌离子( $\text{RuO}_4^-$ )的形式溶解而从体系内被去除。

[0036] 另外,优选的是,处理液还含有作为碱成分的(B1)烷基铵离子。

[0037] 即,(2)第二实施方式的处理液含有:(A)次氯酸根离子;(B1)烷基铵离子;以及(C)溶剂,所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

[0038] 第二实施方式的处理液对贵金属类、例如钌进行蚀刻的机理被认为如下。就是说,认为在该烷基铵离子的存在下,活化后的次氯酸根离子与钌接触,钌被氧化且发生离子化而被去除(参照式1)。



[0040] 另外,优选的是,处理液还含有作为碱成分的特定量的(B2)选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子。

[0041] 即,(3)第三实施方式的处理液含有:(A)次氯酸根离子;(B2)选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子;以及(C)溶剂,所述(B2)金属离子的浓度按质量基准计为1ppm以上且20000ppm以下,所述处理液的25℃下的pH大于7且小于12.0。

[0042] 认为在第三实施方式中,也与第二实施方式同样地,钌被氧化且发生离子化而被去除。

[0043] 通过本发明人等的研究查明了,以上那样的反应在碱金属离子和/或碱土金属离子为特定量,即其浓度按质量基准计为1ppm以上且20000ppm以下的情况下显著地进行。

[0044] 本发明也可以采取以下的方案。

[0045] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的处理液,其中,所述(A)次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

[0046] (5)根据(2)所述的处理液,其中,所述(B1)烷基铵离子为季烷基铵离子。

[0047] (6)根据(3)所述的处理液,其中,所述(B2)金属离子为钠离子。

[0048] (7)一种半导体晶圆的清洗方法,其特征在于,使上述(1)~(6)中任一项所述的处理液与半导体晶圆接触。

[0049] (8)根据(7)所述的半导体晶圆的清洗方法,其中,所述半导体晶圆在其表面具有选自由钌和钨构成的组中的至少一种金属,所述清洗方法去除该金属。

[0050] (9)一种处理液的制造方法,其是上述(2)所述的处理液的制造方法,所述制造方法包括:(a)准备附加有烷基铵的离子交换树脂的工序;以及(b)使所述附加有烷基铵的离子交换树脂与含有次氯酸根离子的水溶液接触的工序。

[0051] (10)根据上述(9)所述的处理液的制造方法,其中,在所述(b)工序之后包括调整pH的工序(c)。

[0052] 通过该方法得到的处理液是减少了源自形成次氯酸盐的盐的碱金属离子、碱土金属离子的处理液。例如,在使用了次氯酸钠的情况下,是减少了处理液中所含的钠离子(碱金属离子)的处理液。其结果是,如果使用通过该方法得到的处理液,则起因于碱金属离子、碱土金属离子的问题,例如碱金属向半导体晶圆的附着消失,能改善制造半导体元件时的成品率。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明的处理液,在用于清洗包含选自由钌和钨构成的组中的至少一种金属(以下,有时简记为“Ru/W”)的金属成分存在于其表面的半导体晶圆的情况下,如果调整清洗的条件,则能将钌的蚀刻速度设为5nm/分钟以上,优选设为10nm/分钟以上,使半导体晶圆清洁化。另外,能将钨的蚀刻速度设为50nm/分钟以上,优选设为100nm/分钟以上,使半导体晶圆清洁化。

[0055] 另外,在第二实施方式的处理液中,如果调整条件,也能将残存于清洗后的半导体晶圆的表面的阳离子(碱金属离子、碱土金属离子)的浓度设为低于 $1.5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>,优选设为低于 $6.2 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>。

[0056] 而且,对于第二实施方式的处理液而言,通过除了pH之外还将烷基铵离子的浓度

设为特定的范围,也会发挥长期保存稳定性优异的效果。残存于制造装置内和半导体晶圆的碱金属、碱土金属会引起电子设备的短路等,导致半导体元件的成品率降低,因此期望减少清洗后残存的碱金属、碱土金属。

[0057] 另外,在第三实施方式的处理液中,碱金属离子和/或碱土金属离子的浓度按质量基准计设为1ppm以上且20000ppm以下,由此,能减少清洗后残存的钠离子等,而且也会发挥长期保存稳定性优异的效果。并且,能减少残存于制造装置内和半导体晶圆的钠离子等。其结果是,能减少被认为是引起电子设备短路等的主要原因的钠离子等,因此能改善半导体元件的成品率。

[0058] 而且,根据本发明的处理液,不会过度地蚀刻作为半导体晶圆的主要材料的Si、在形成电路时生成的含Si覆膜(例如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiOC}$ 、 $\text{SiC}$ 等),能仅高效地蚀刻需要去除的金属(Ru/W)。

## 附图说明

[0059] 图1是表示能适合采用本发明的处理液的半导体晶圆的端面部的一个例子的概略剖视图。

## 具体实施方式

[0060] (处理液)

[0061] 本发明的处理液不会对半导体晶圆造成损伤,能去除附着于端面部、背面部的贵金属类、钨。因此,本发明的处理液能适合用于清洗表面残存贵金属类、钨的半导体晶圆。不过,清洗的对象物并不限于此,当然也能用于清洗表面不具有贵金属类、钨的半导体晶圆。

[0062] 对于适用本发明的处理液的金属类,特别是Ru/W而言,主要由于在半导体元件工序中使用的CVD、溅射法,不仅附着于半导体晶圆的表面,而且附着于端面部、背面部(参照图1)。如图1所示,该半导体晶圆1在端面部3和背面部4附着有选自自由钌和钨构成的组中的至少一种金属2。这样的倾向在使用直径超过300mm那样的大口径的半导体晶圆的情况下尤为显著。需要说明的是,在本发明中,半导体晶圆在其表面具有Ru/W不仅包括存在于半导体晶圆表面的半导体元件形成区域外的Ru/W,还包括存在于端面、背面的Ru/W。

[0063] 例如,Ru/W被用作金属布线、阻挡金属的材料,因此成为成膜于构成半导体晶圆的硅、或成膜于层叠于硅的硅氧化物的状态。

[0064] 本发明的处理液并不特别限制,但能优选用于清洗上述那样的半导体晶圆。并且,该处理液含有(A)次氯酸根离子和(C)溶剂,优选含有(B1)烷基铵离子或(B2)选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子。以下,按顺序进行说明。

[0065] (A)次氯酸根离子

[0066] 本发明中使用的次氯酸根离子可以通过使次氯酸盐溶解于水等适用溶剂而产生。次氯酸盐中的盐优选为碱金属和/或碱土金属。其中,当考虑到清洗效果时,最优选为钠。

[0067] 在本发明的处理液中,次氯酸根离子的浓度范围优选为0.05~20质量%。如果在上述范围内,则能将Ru/W充分地溶解来进行清洗。当次氯酸根离子的浓度超过20质量%时,存在容易发生次氯酸根离子的分解反应的倾向。另一方面,在次氯酸根离子的浓度低于

0.05质量%的情况下,存在蚀刻速度变慢,清洗性降低的倾向。因此,次氯酸根离子的范围优选为0.1~15质量%,更优选为0.3~10质量%,进一步优选为0.5~6质量%,特别优选为0.5~4质量%。

[0068] 另外,在本发明中,为了抑制处理液的次氯酸根离子的分解反应,抑制该次氯酸根离子浓度的降低,处理液的pH优选大于7且小于12。在处理液的pH为7以下的情况下,存在容易发生次氯酸根离子的分解反应,次氯酸根离子浓度容易降低的倾向。以下,有时也将抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应,抑制该次氯酸根离子浓度的降低的效果称为“保存稳定性”好。

[0069] 而且,如果考虑到处理液的保存稳定性,则次氯酸根离子的浓度范围优选为0.05~6质量%。如果在该范围,则能确保高保存稳定性。在次氯酸根离子的浓度超过6质量%的情况下,存在容易发生次氯酸根离子的分解反应的倾向。因此,当考虑到Ru/W的蚀刻速度、清洗性以及处理液自身的保存稳定性时,次氯酸根离子的浓度范围更优选0.1~6质量%,进一步优选0.3~6质量%,特别优选0.5~4质量%。

[0070] 因此,为了兼顾Ru/W的蚀刻速度、清洗性、处理液自身的保存稳定性,特别优选次氯酸根离子的浓度范围为0.05~6质量%,pH大于7且小于12的处理液。如果在所述范围内,则在保存中次氯酸根离子浓度不易降低,例如,能制成即使在20℃的暗处保存15天后也会充分地发挥Ru/W的清洗性的处理液。

[0071] 次氯酸根离子的浓度既可以在处理液的制造时通过计算来求出,也可以通过直接分析处理液来确认。下述的实施例中所记载的次氯酸根离子的浓度通过测定处理液的有效氯浓度而求得。具体而言,参考厚生劳动省告示第三百一十八号(最终修改2005年3月11日),在含有次氯酸根离子的溶液中加入碘化钾和乙酸,用硫代硫酸钠水溶液对游离的碘进行氧化还原滴定来计算出有效氯浓度。

[0072] (C) 溶剂

[0073] 在本发明的处理液中,(A)、(B1)、(B2)以及下述详述的其他添加剂以外的剩余部分为溶剂,调整(A)、(B1)、(B2)以及其他添加剂后,以合计成为100质量%的方式用溶剂调整剩余部分。

[0074] 作为溶剂,最优选使用水。本发明的处理液中所含的水优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤处理、各种吸附处理等而被去除了金属离子、有机杂质、颗粒粒子等的水,特别是优选纯水或超纯水。在该情况下,水的浓度为除了各种药剂之外的剩余量。

[0075] 另外,只要次氯酸根离子稳定地存在,也可以使用有机溶剂。作为有机溶剂,例如使用乙腈、环丁砜等。

[0076] 另外,作为溶剂也可以并用水和有机溶剂。通过并用水和有机溶剂,Ru/W的氧化比较温和地进行,因此,能抑制电路形成部的布线等的氧化,高效地去除附着于半导体晶圆的端面、背面的多余的Ru/W。在并用水和有机溶剂的情况下,水与有机溶剂的质量比(水/有机溶剂)可以为60/40~99.9/0.1左右。

[0077] 本发明的处理液特别优选含有碱成分。作为碱成分,使用(B1)烷基铵离子(第二实施方式)、或规定量的(B2)选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子(第三实施方式)。

[0078] (B1) 烷基铵离子

[0079] 第二实施方式中使用的烷基铵离子为了提高处理液的保存稳定性和调整pH而包含在处理液中。

[0080] 烷基铵离子并不特别限制,可以为伯烷基铵离子、仲烷基铵离子、叔烷基铵离子以及季烷基铵离子中的任一种,也可以为它们的混合物。其中,为了进一步提高处理液自身的制造的容易性、处理液的清洗效果,优选季烷基铵离子。

[0081] 另外,烷基铵离子的碳数也并不特别限制。其中,为了进一步提高处理液自身的制造的容易性、处理液的清洗效果,优选碳数1~10的烷基,进一步优选碳数1~5的烷基。

[0082] 因此,作为烷基铵离子,碳数1~10、优选为碳数1~5的季烷基铵离子是合适的。若举例示出具体的离子,则为四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丁基铵离子。如果是上述的烷基铵离子,则不会对处理液的清洗性造成影响,能提高处理液的保存稳定性。

[0083] 烷基铵离子的浓度范围优选为0.1~30质量%。通过烷基铵离子的浓度满足该范围,即使将Ru/W氧化、溶解、去除,也能减少处理液的pH的变动。其结果是,能稳定地进行蚀刻,长期保存稳定性也优异。为了进一步发挥该效果,烷基铵离子的浓度更优选为0.15~20质量%,进一步优选为0.3~15质量%,特别优选为0.5~8质量%。

[0084] 另外,在第二实施方式的处理液中,也可以含有用于调整pH或者在处理液的制造工序中不可避免地混入的碱金属离子、碱土金属离子,例如钠离子、钙离子。不过,这些碱金属离子和碱土金属离子有时会对半导体晶圆带来不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),其配合比例优选较少,实际上最好无尽地不含有。具体而言,优选为1质量%以下,更优选为0.7质量%以下,进一步优选为0.3质量%以下,特别优选为10ppm以下,最优选为500ppb以下。

[0085] 烷基铵离子作为次氯酸根离子的抗衡阳离子而存在,使次氯酸根离子稳定化。另外,与碱金属离子、碱土金属离子不同,也不会对半导体晶圆带来不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),有助于清洗后的半导体晶圆的高品质化。

[0086] (B2)选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子

[0087] 对于第三实施方式中使用的碱金属离子和/或碱土金属离子(以下,有时也仅称为“金属离子”)而言,当考虑到处理液自身的生产性时,优选为作为用于产生(A)次氯酸根离子的盐被带入处理液的次氯酸根离子的抗衡离子。因此,其种类由所使用的原料决定。例如,在使用次氯酸钠来制备次氯酸根离子的情况下,钠离子会存在于处理液中。不过,也可以准备不含有该金属离子的含有次氯酸根离子的溶液并向其中添加金属离子。

[0088] 需要说明的是,选自碱金属离子和碱土金属离子中的至少一种金属离子当然可以仅为碱金属离子,也可以仅为碱土金属离子,还可以含有两者。在含有两者的情况下,下述详述的浓度是以两者的合计量为基准的浓度。

[0089] 在第三实施方式中,金属离子的浓度按质量基准计必须为1ppm以上且20000ppm以下。如果在上述范围内,则即使将钌氧化、溶解、去除,处理液的pH也不会变动,能稳定地进行蚀刻。而且,如果在上述范围内,则能制成长期保存稳定性优异的处理液。

[0090] 即,在金属离子的浓度按质量基准计低于1ppm的情况下,次氯酸根离子的抗衡离子的比率减少,会促进次氯酸根离子的分解。另一方面,在金属离子的浓度按质量基准计超过20000ppm的情况下,成为抗衡离子的金属离子大量存在,因此能使次氯酸根离子稳定地存在,但清洗后的半导体晶圆的表面会被金属离子污染。因此,会引起半导体元件的成品率

降低。在第三实施方式的处理液中,通过调整其配合量,能使清洗后的半导体晶圆清洗面仅残存低于 $1 \times 10^{15}$ atoms/cm<sup>2</sup>的钠(金属离子)。其结果是,能适合用作半导体晶圆的背面部、端面部的清洗液。

[0091] 当考虑到处理液的保存稳定性和清洗效果时,金属离子的浓度按质量基准计为1ppm以上且20000ppm以下,优选为10ppm以上且15000ppm以下,更优选为200ppm以上且13000ppm以下,进一步优选为1000ppm以上且10000ppm以下。如果在上述范围内,则即使将Ru/W去除(清洗掉),处理液的pH也不会变动,能稳定地进行处理。

[0092] 需要说明的是,在作为次氯酸根离子的抗衡离子而包含在处理液中的金属离子过多,需要减少该金属离子的情况下,采用以下的方法并以满足本发明的必要条件的方式进行制备即可。具体而言,可以采用如下方法:使次氯酸钠溶解于水中后,使其与阳离子交换树脂接触,将钠离子置换为氢离子。在金属离子的减少不充分的情况下,可以通过重复进行上述的使其与阳离子交换树脂接触的操作来减少。

[0093] 为了调整第三实施方式的处理液的pH来提高其保存稳定性,也可以配合胺类,优选为有机胺。有机胺只要是成为铵离子、烷基铵离子等的胺就不特别限制。其中,优选为成为季烷基铵离子的有机胺。另外,季烷基铵离子的碳数也不特别限制,但优选为碳数1~10的烷基,特别优选为碳数1~5的烷基,具体而言为四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丁基铵离子。需要说明的是,在第三实施方式中,在配合胺类的情况下,优选配合满足处理液的pH大于7且为10.0以下的范围的量。不过,该胺类不是必须成分。第三实施方式的处理液含有特定量的金属离子,因此即使不含有胺类也发挥优异的效果。该金属离子可以调整制造条件而由次氯酸盐水溶液直接制造。因此,当考虑到处理液的制造的容易性时,优选仅含有特定量的金属离子。

[0094] (其他添加剂)

[0095] 在本发明的处理液中,可以根据所需在不损害本发明的目的的范围内配合以往在半导体用处理液中使用的添加剂。例如,作为添加剂,可以加入酸、金属防腐蚀剂、氟化合物、氧化剂、还原剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂等。

[0096] (处理液的pH)

[0097] 本发明的处理液含有所述(A)次氯酸根离子和所述(C)溶剂,优选含有所述(B1)烷基铵离子,或者含有规定量的(B2)金属离子,以及根据需要含有其他添加剂。如果是合适的(A)次氯酸根离子浓度(0.05~20质量%)、(B1)烷基铵离子浓度(0.1~30质量%)或者(B2)金属离子浓度(1ppm以上且20000ppm以下),则能容易地将处理液的pH设为大于7且小于12。本发明的处理液的pH通过各成分量而大于7且小于12,由此,即使将Ru/W氧化、溶解、去除,处理液的pH也不会变动,能稳定地进行去除。而且,如果在上述范围内,则能制成长期保存稳定性优异的处理液。在处理液的pH为12以上的情况下,Ru/W的蚀刻速度显著地降低。

[0098] 另外,在处理液的pH为7以下的情况下,存在容易发生处理液中所含的次氯酸根离子的分解反应的倾向。因此,当考虑到使用稳定的处理液和处理液自身的保存稳定性时,处理液的pH更优选为8以上且小于12,进一步优选为8以上且小于11。

[0099] 本发明的处理液的制造方法不特别限定。第一实施方式的处理液可以依据第二或者第三实施方式的处理液的制法来制造。以下,关于第二和第三实施方式的处理液的制造方法,以使用了水作为溶剂的情况为例进行说明。

[0100] (第二实施方式的处理液的制造方法)

[0101] 第二实施方式的处理液可以通过准备附加有烷基铵的离子交换树脂,并使含有次氯酸根离子的水溶液与该离子交换树脂接触来制造。

[0102] 以下,对各工序说明详情。

[0103] (a) 准备附加有烷基铵的离子交换树脂的工序

[0104] 使含有烷基铵离子或者卤化烷基铵离子的水溶液、具体而言为氢氧化烷基铵水溶液与离子交换树脂接触,准备附加有烷基铵的离子交换树脂。

[0105] 附加于离子交换树脂的烷基铵并不特别限制,可以为伯烷基铵、仲烷基铵、叔烷基铵以及季烷基铵中的任一种,也可以为它们的混合物。不过,如上所述,处理液中所含的烷基铵离子优选为季烷基铵离子。因此,所述烷基铵优选季烷基铵。季烷基铵的碳数也与所述季烷基铵离子相同地,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~5。若举例示出具体的化合物,则为氢氧化四甲基铵。因此,在本实施方式中,优选的是,通过使氢氧化四甲基铵水溶液与离子交换树脂接触来准备附加有烷基铵的离子交换树脂。

[0106] 需要说明的是,所使用的离子交换树脂只要是公知的阳离子交换树脂就可以没有特别限制地使用。例如,也可以使用氢型离子交换树脂、钠型离子交换树脂。不过,在钠型离子交换树脂的情况下,所得到的处理液中含有钠,因此优选氢型离子交换树脂。另外,在氢型离子交换树脂中,可以使用弱酸性、强酸性的离子交换树脂。

[0107] (b) 使所述附加有烷基铵的离子交换树脂与含有次氯酸根离子的水溶液接触的工序

[0108] 在准备出所述附加有烷基铵的离子交换树脂后,使含有次氯酸根离子的水溶液与其接触,由此能制造本实施方式的处理液。

[0109] 含有次氯酸根离子的水溶液可以通过使次氯酸盐溶解于水中来准备。另外,作为次氯酸盐可列举出次氯酸钙、次氯酸钠等,但从保存稳定性、处理性(handling)良好这一点考虑,优选次氯酸钠。

[0110] 通过使准备好的含有次氯酸根离子的水溶液与所述附加有烷基铵的离子交换树脂接触,能制造含有次氯酸根离子和烷基铵离子的处理液。

[0111] 在本实施方式中,可以重复进行(b)的进行离子交换的工序。通过重复进行离子交换工序,能减少含有次氯酸根离子的水溶液中所含的成为次氯酸根离子的抗衡离子的阳离子,例如钠、钙。如上所述,处理液中所含的钠、钙等碱金属离子、碱土金属离子成为半导体元件的成品率降低的原因。因此,如上所述,处理液中所含的碱金属离子和碱土金属离子的合计为1质量%以下,优选为0.7质量%以下,更优选为0.3质量%以下,进一步优选为10ppm以下,特别优选为1ppm以下。需要说明的是,在半导体元件的设计规则为10nm以下的制造工序中应用本发明的处理液的情况下,10ppm水平的碱金属离子和碱土金属离子会对半导体元件的成品率造成影响,因此优选为500ppb以下。通过重复进行(b)工序,能无尽地减少碱金属离子和碱土金属离子在处理液中所含的合计量。

[0112] 需要说明的是,对于根据需要配合的其他添加剂而言,在所述(b)工序之后向所得到的溶液(处理液)中混合所需的添加剂即可。

[0113] 以上,对第二实施方式的处理液的制造法进行了说明,例如也可以通过使含有次氯酸根离子的水溶液与离子交换树脂接触,并将减少了碱金属离子、碱土金属离子的含有

次氯酸根离子的水溶液与含有烷基铵离子的水溶液混合来制造本发明的处理液,也可以使减少了阳离子的含有次氯酸根离子的水溶液与附加有烷基铵的离子交换树脂接触来制造本发明的处理液。

[0114] 不过,在从含有次氯酸根离子的水溶液中减少了碱金属离子、碱土金属离子的含有次氯酸根离子的水溶液的制造工序中,如果水溶液的pH成为酸性侧,则次氯酸根离子的分解反应开始,保存稳定性降低。因此,首先,准备附加有烷基铵的离子交换树脂,使该离子交换树脂与含有次氯酸根离子的水溶液接触,这样的制造方法在制造工序中不会产生次氯酸根离子的分解,能稳定地制造本发明的处理液。

[0115] (c)pH调整工序

[0116] 在第二实施方式的处理液的制造中,可以在上述(b)工序之后包括调整pH的工序(c)。对于处理液的pH的调整而言,可以通过使在(b)工序中得到的处理液通入氢型的阳离子交换树脂,或者添加盐酸等酸来降低处理液的pH(调整至酸性侧)。另外,可以通过使在(b)工序中得到的处理液通入氢氧化物型的阴离子交换树脂,或者添加氢氧化四甲基铵溶液等氢氧化烷基铵溶液来升高处理液的pH(调整至碱性侧)。

[0117] (第三实施方式的处理液的制造方法)

[0118] 第三实施方式的处理液可以通过将次氯酸盐制成水溶液,并从该溶液中减少作为次氯酸根离子的抗衡离子的金属离子来制造。

[0119] 作为减少金属离子的方法,采用使离子交换树脂与次氯酸盐接触,将金属离子置换为氢离子的方法即可。

[0120] 具体而言,首先,使次氯酸钠溶解于水中,准备含有次氯酸根离子的水溶液,使该溶液与阳离子交换树脂接触。使含有次氯酸根离子的水溶液中所含的金属离子吸附于离子交换树脂,调整金属离子浓度(1ppm以上且20000ppm以下),由此能制造第三实施方式的处理液。

[0121] 需要说明的是,离子交换树脂只要是强酸性离子交换树脂、弱酸性离子交换树脂等阳离子交换树脂,就可以没有特别限制地使用。在使弱酸性离子交换树脂与次氯酸钠水溶液接触时,离子交换树脂的溶胀少,不会产生氯,因此从处理性优异这一点考虑,更优选弱酸性离子交换树脂。

[0122] 使阳离子交换树脂与次氯酸钠水溶液接触的方法并不特别限制,采用公知的方法即可。具体而言为通过将次氯酸钠水溶液通入封入有阳离子交换树脂的柱来使其接触的方法等。

[0123] 此外,根据需要,也可以对离子交换树脂进行再生。作为离子交换树脂的再生方法,并不特别限制,采用公知的方法即可。具体而言为将盐酸或硫酸通入封入有通入次氯酸钠水溶液后的阳离子交换树脂的柱的方法等。

[0124] 另外,在上述工序之后,与第二实施方式同样地,也可以包括调整处理液的pH的工序(c)。

[0125] (保管方法)

[0126] 本发明的处理液的保管方法并不特别限制,但次氯酸根离子的分解随着温度的上升而增加,因此优选在20℃以下进行保管。另外,次氯酸根离子也会因紫外线而进行分解,因此优选在暗处进行保管。如果应用这样的保存条件,则能进一步提高处理液的保存稳定

性。

[0127] (半导体晶圆的清洗方法)

[0128] 对于使用本发明的处理液的清洗条件而言,温度为10~80℃的范围,优选为20~70℃的范围,根据所使用的清洗装置的清洗条件适当选择即可。

[0129] 另外,Ru/W的蚀刻速度根据清洗温度而变化。因此,在提高Ru/W的清洗性的情况下,清洗时的温度在上述温度范围中选择50~70℃即可。如果是50~70℃的温度范围,则能加快蚀刻速度,并且能用简易的装置高操作性地进行处理。例如,已知在以单片式进行清洗的情况和以间歇式进行清洗的情况下,即使在选择了相同的清洗条件的情况下,清洗性也不同。因此,在Ru/W的清洗性因清洗装置的方式而不足的情况下,将清洗温度设定得较高等,适当选择清洗条件即可。

[0130] 使用本发明的处理液的时间为0.1~120分钟的范围,优选为0.5~60分钟的范围,根据蚀刻的条件、所使用的半导体元件适当选择即可。作为使用了本发明的处理液后的冲洗液,也可以使用醇之类的有机溶剂,但即使仅用去离子水进行冲洗也是足够的。

[0131] 如上所述,本发明的处理液能高效地蚀刻Ru/W。关于钌,蚀刻速度可以设为5nm以上/分钟以上,优选设为10nm/分钟以上。另外,关于钨,蚀刻速度可以设为50nm以上/分钟以上,优选设为100nm/分钟以上。另外,在清洗后的半导体晶圆清洗面,金属(例如,钠)的残存量能减少至低于 $1.0 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>,优选低于 $6.2 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>的水平。此外,如果调整条件,则能充分地加快清洗后的Ru/W的蚀刻速度(去除速度),也能进一步减少金属残渣。由此明显可知,本发明的处理液能适合在包括去除附着于半导体晶圆的端面、背面的Ru/W的工序的半导体元件的制造方法中使用。

[0132] 实施例

[0133] 以下,通过实施例进一步对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0134] (pH测定方法)

[0135] 使用台式pH计(LAQUAF-73,堀场制作所公司制)对在实施例和比较例中制备出的处理液30mL进行pH测定。pH测定在制备处理液后,在25℃下稳定后实施。

[0136] (有效氯浓度和次氯酸根离子浓度的计算方法)

[0137] 在制备出实施例和比较例的处理液后,向100mL三角烧瓶中加入处理液0.5mL和碘化钾(和光纯药工业公司制,试剂特级)2g、10%乙酸8mL、超纯水10mL,搅拌至固态物溶解,得到褐色溶液。制备出的褐色溶液使用0.02M硫代硫酸钠溶液(和光纯药工业公司制,容量分析用)进行氧化还原滴定,直至溶液的颜色从褐色变成极淡的黄色,接着,加入淀粉溶液而得到淡紫色的溶液。向该溶液中进一步继续加入0.02M硫代硫酸钠溶液,以变成无色透明的点为终点计算出有效氯浓度。另外,根据所得到的有效氯浓度来计算出次氯酸根离子浓度。例如,如果有效氯浓度为1%,则次氯酸根离子浓度为0.73%。

[0138] (钠离子浓度的计算方法)

[0139] 在制备出实施例和比较例的处理液后,使用高频电感耦合等离子体发射光谱分析法(iCAP6500Du0,Thermo SCIENTIFIC公司制)分析出Na浓度。

[0140] (烷基铵离子浓度的计算方法)

[0141] 实施例和比较例的处理液中的烷基铵离子浓度根据pH、次氯酸根离子浓度、钠离子浓度通过计算而求得。

[0142] (Ru/W的蚀刻速度的计算方法)

[0143] 在硅晶圆上使用间歇式热氧化炉形成氧化膜,在该氧化膜上使用溅射法成膜出120nm( $\pm 10\%$ )的钨或钨。通过四探针电阻测定器(LORESTA-GP,三菱Chemical Analytech公司制)测定薄层电阻并换算成膜厚。

[0144] 将制备成实施例和比较例的组成的处理液30ml准备于带盖的氟树脂制容器(AsOne制,PFA容器94.0mL)中,在处理液中将制成 $10 \times 20\text{mm}$ 的各样品片在 $23^\circ\text{C}$ 下浸渍1分钟,计算出处理前后的膜厚变化量除以浸渍的时间得到的值来作为 $23^\circ\text{C}$ 下的蚀刻速度。另外,将同样地准备了处理液30mL的带盖的氟树脂制容器在加热至 $65^\circ\text{C}$ 的水浴(ThermoFisher Scientific制,Isotemp通用带盖(hood)的水浴)中浸渍1小时后,在处理液中将制成 $10 \times 20\text{mm}$ 的各样品片在 $65^\circ\text{C}$ 下浸渍1分钟,计算出处理前后的膜厚变化量除以浸渍的时间得到的值作为蚀刻速度,作为本发明中的蚀刻速度进行了评价。

[0145] 另外,在将钨膜完全蚀刻后,用20000倍的显微镜对硅晶圆表面进行了观察。此时,将观察到某些异物的情况设为不良(B),将未确认到任何异物的情况设为优(A)。该异物的来源、组成未必清楚,但认为是在处理液中溶出的某些成分再附着于晶圆表面。需要说明的是,在Ru蚀刻速度极慢的情况下,Ru膜的去除花费时间,因此未进行异物的评价。

[0146] (残存于晶圆的清洗面的钠浓度的评价方法)

[0147] 使切割为 $10 \times 20\text{mm}$ 的各样品片在实施例和比较例的处理液30mL中浸渍1分钟。之后,准备四个预先将超纯水30mL放入氟树脂制容器的冲洗液,合计进行了4次一边摇动处理液浸渍后的各样品片一边浸渍1分钟来进行清洗的操作后,使用高频电感耦合等离子体发射光谱分析法(iCAP6500Du0,Thermo SCIENTIFIC公司制)分析出第4次的冲洗液中所含的Na浓度。当残留Na浓度高于 $1.0 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 时,有时会残留在半导体元件表面,使半导体设备的成品率大幅降低。本测定法的定量下限(检测极限值)小于 $6.2 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^2$ 。通过本测定得到的评价结果成为表示在使用处理液来清洗半导体晶圆时,处理液中所含的钠残留附着于晶圆的倾向的指标。需要说明的是,即使在残留Na浓度高于 $1.0 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 的情况下,也能通过重复进行清洗来降低残留Na浓度。

[0148] 按以下的基准进行了评价。

[0149] A: 低于 $6.2 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^2$

[0150] B:  $6.2 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^2$ 以上且低于 $1.0 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$

[0151] C:  $1.0 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 以上

[0152] (保存稳定性的评价方法)

[0153] 将实施例和比较例的处理液30mL收纳于氟树脂容器,在 $20^\circ\text{C}$ 下于暗处保存15天。保存15天后,测定处理液的有效氯浓度,换算成次氯酸根离子浓度。将刚制造后的次氯酸根离子浓度与保存15天后的次氯酸根离子浓度进行比较,将其比率(刚制造后/15天后)为0.5以上且1.0以下设为优(A),将其比率(刚制造后/15天后)小于0.5设为不合格(B)。

[0154] 实施例1

[0155] (处理液的制造)

[0156] <离子交换树脂的预处理氢型离子交换树脂>

[0157] 在内径约45mm的玻璃柱(AsOne公司制,Biocolumn CF-50TK)中投入200mL的强酸性离子交换树脂(ORGANO公司制,Amberlite IR-120BNa)。之后,为了交换为氢型,将1L的1

规定的盐酸(和光纯药工业公司制,容量分析用)通入离子交换树脂柱,为了对离子交换树脂进行水洗,通入超纯水1L。

[0158] < (a) 工序 >

[0159] 进而,将1L的10%氢氧化四甲基铵溶液通入被交换为氢型的2meq/mL-R的离子交换树脂209mL,将离子交换树脂从氢型离子交换为四甲基铵(TMA)型。在离子交换后,为了对离子交换树脂进行水洗,通入超纯水1L。

[0160] < (b) 工序 >

[0161] 将次氯酸钠五水合物(和光纯药工业公司制,试剂特级)69g放入2L的氟树脂容器后,添加超纯水931g,制备出3.11质量%的次氯酸钠水溶液。将制备出的次氯酸钠水溶液1L通入交换为四甲基铵型的离子交换树脂,得到表2所记载的组成的处理液。

[0162] < 评价 >

[0163] 对所得到的处理液的pH、有效氯浓度、次氯酸根离子浓度进行评价,对烷基铵离子浓度、钠离子浓度、钎蚀刻速度、钨蚀刻速度、异物的残留、“残存于晶圆的清洗面的钠浓度”以及保存稳定性进行了评价。将结果示于表3。

[0164] 实施例2

[0165] 在实施例1中,将(a)工序的离子交换树脂量设为282mL,将(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为4.20质量%,除此以外进行同样的操作,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0166] 实施例3

[0167] 在实施例1中,将(a)工序的离子交换树脂量设为141mL,将(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为2.10质量%,除此以外进行同样的操作,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0168] 实施例4

[0169] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)将该处理液通入填充有交换为氢型的2meq/mL-R的阳离子交换树脂50mL的玻璃柱,由此得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0170] 实施例5

[0171] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)向该处理液中添加25%氢氧化四甲基铵(TMAH)溶液直至pH变为11.5,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0172] 实施例6

[0173] 在实施例1中,将(a)工序的离子交换树脂量设为31mL,将(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为0.46质量%,除此以外进行同样的操作,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0174] 实施例7

[0175] 在实施例1中,将(a)工序的离子交换树脂量设为564mL,将10%氢氧化四甲基铵溶液的通入量设为2L,将(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为8.39质量%,除此以外进行同样的操作,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0176] 实施例8

[0177] 在实施例1中,将(a)工序的离子交换树脂量设为705mL,将10%氢氧化四甲基铵溶液的通入量设为2L,将(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为10.49质量%,除此以外进行同样的操作,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0178] 实施例9

[0179] 以次氯酸根离子成为2.15质量%的方式将次氯酸钠五水合物(和光纯药工业公司制,试剂特级)溶解于水中,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0180] 比较例1

[0181] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)将该处理液通入填充有交换为氢型的2meq/mL-R的阳离子交换树脂203mL的玻璃柱,由此得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0182] 比较例2

[0183] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)将该处理液通入填充有交换为氢型的2meq/mL-R的阳离子交换树脂208mL的玻璃柱,由此得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0184] 比较例3

[0185] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)将该处理液通入填充有交换为氢型的2meq/mL-R的阳离子交换树脂209mL的玻璃柱,由此得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0186] 比较例4

[0187] 进行与实施例1同样的操作,得到处理液后,进一步作为pH调整工序(c)向该处理液中添加25%氢氧化四甲基铵溶液直至pH变为13.0,得到表2所记载的组成的处理液。将评价结果示于表3。

[0188] 在表1中示出上述实施例和比较例的制造工序中的主要条件,在表2中示出各处理液的组成,在表3中示出评价结果。

[0189] [表1]

	(a) 工序 TMA型离子交换树脂的制备		(b) 工序 NaClO的通入		(c) 工序 pH调整	
	树脂的填充量 [mL]	10%TMAH通入量 [L]	NaClO的浓度 [mass%]	NaClO通入量 [L]	H型树脂的填充量 [mL]	TMAH添加
实施例1	209	1	3.11	1	-	-
实施例2	282	1	4.2	1	-	-
实施例3	141	1	2.1	1	-	-
[0190] 实施例4	209	1	3.11	1	50	-
实施例5	209	1	3.11	1	-	添加至pH11.5
实施例6	31	1	0.46	1	-	-
实施例7	564	2	8.39	1	-	-
比较例1	209	1	3.11	1	203	-
比较例2	209	1	3.11	1	208	-
实施例8	705	2	10.49	1	-	-
比较例3	209	1	3.11	1	209	-
实施例9	-	-	-	-	-	-
比较例4	209	1	3.11	1	-	添加至pH13

[0191] [表2]

[0192]

	(A) 次氯酸根离子 (HClO和ClO <sup>-</sup> ) (质量%)	有效氯浓度 (质量%)	(B1) 烷基铵离子 (TMA <sup>+</sup> ) (质量%)	钠离子浓度 (质量%)	(C) 溶剂(水) (质量%)
实施例1	2.15	2.96	3.09	≤500ppb	94.76
实施例2	2.9	4.00	4.17	≤500ppb	92.93
实施例3	1.45	2.00	2.08	≤500ppb	96.47
实施例4	2.15	2.96	2.35	≤500ppb	95.50
实施例5	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75
实施例6	0.32	0.44	0.46	≤500ppb	99.22
实施例7	5.8	7.99	8.33	≤500ppb	85.87
比较例1	2.15	2.96	0.10	≤500ppb	97.75
比较例2	2.15	2.96	0.01	≤500ppb	97.84
实施例8	7.25	9.99	10.42	≤500ppb	82.33
比较例3	2.15	2.96	0.001	≤500ppb	97.85
实施例9	2.15	2.96	—	0.96	96.89
比较例4	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75

[0193] [表3]

[0194]

	pH (25°C)	蚀刻性						清洗后的 Na残存 (atoms / cm <sup>2</sup> )	保存 稳定性
		蚀刻速度 (nm/min)				异物残留			
		Ru (23°C)	Ru (65°C)	W (23°C)	W (65°C)	23°C	65°C		
实施例1	10.0	20	75	>120	>120	A	A	A	A
实施例2	10.0	72	>120	>120	>120	A	A	A	A
实施例3	10.0	10.6	>120	>120	>120	A	A	A	A
实施例4	8.0	90	>120	>120	>120	A	A	A	A
实施例5	11.5	1.8	30	30	>120	—	A	A	A
实施例6	10.0	5.6	10.8	70	>120	A	A	A	A
实施例7	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	A
比较例1	6.0	71	>120	20	40	B	B	A	B
比较例2	5.0	52	>120	15	30	B	B	A	B
实施例8	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	B
比较例3	4.0	23	>120	<1	<1	B	B	A	B
实施例9	11.0	57	>120	>120	>120	A	A	C	A
比较例4	13.0	0.2	0.4	2	30	—	—	A	A

[0195] 如表3所示,对于本实施方式的处理液而言,能确认到:钌和钨的蚀刻速度快,对于这些金属的去除是有效的,也没有异物的残留。对于实施例5、6的处理液而言,能确认到:23°C下的蚀刻速度低,但通过提高蚀刻温度,蚀刻速度提高,在实用上能没有问题地使用。对于实施例9的处理液而言,由于Na离子多,因此清洗后的Na残留量多,但该残存Na能通过进行重复清洗来充分地降低。另外,如果是本实施方式的处理液,则保存稳定性也优异。而且,关于本实施方式的处理液,评价了对作为半导体晶圆的主要材料的Si和在电路形成时生成的含Si覆膜(SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的蚀刻性,其结果是,能确认到:均为0.1nm/分钟以下,能高效地蚀刻作为去除对象的钌和钨。

[0196] 对于比较例1、2、3的处理液而言,pH低,蚀刻速度慢。另外,在蚀刻后观察到异物的残留,保存稳定性也低。

[0197] 在比较例4中,可知:由于pH高于12,因此,即使在23°C和65°C下进行处理,也不是对于蚀刻附着于半导体晶圆的端面、背面部的钌而言足够的速度。

[0198] 实施例10

[0199] 向在实施例2中得到的处理液中添加乙腈,得到表4所记载的组成的处理液。评价了本处理液的pH和对Ru覆膜的23°C下的蚀刻速度。将结果示于表4。

[0200] 实施例11

[0201] 向在实施例2中得到的处理液中添加环丁砜,得到表4所记载的组成的处理液。评价了本处理液的pH和对Ru覆膜的23°C下的蚀刻速度。将结果示于表4。

[0202] [表4]

[0203]	(A) 次氯酸根离子 ( $\text{HClO}$ 和 $\text{ClO}^-$ ) (质量%)	有效氯 浓度 (质量%)	(B1) 烷基铵离子 ( $\text{TMA}^+$ ) (质量%)	钠离子 浓度 (质量%)	(C) 溶剂			pH (25°C)	Ru 蚀刻速度 (23°C) (nm/min)
					有机溶剂		水 (质量%)		
					种类	含量 (质量%)			
实施例10	2.34	3.22	3.36	$\leq 500\text{ppb}$	乙腈	24.12	70.18	10.7	20
实施例11	2.34	3.22	3.36	$\leq 500\text{ppb}$	环丁砜	24.12	70.18	10.3	52

[0204] 实施例10和11的处理液除了并用水和有机溶剂来作为溶剂之外具有与实施例2同样的组成。Ru蚀刻速度根据有机溶剂的种类而变化。可知,对于乙腈、环丁砜而言,Ru蚀刻速度均降低。

[0205] 实施例12

[0206] (处理液的制造)

[0207] <离子交换树脂的预处理氢型离子交换树脂>

[0208] 将作为弱酸性离子交换树脂的丙烯酸系DIAION(三菱化学株式会社制,WK40L)封入柱,将以成为规定的次氯酸根离子浓度的方式制备出的次氯酸钠水溶液通入柱,由此得到表5所示的处理液。具体而言,在实施例12所示的处理液的情况下,通过将具有与1.3mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,将3%的次氯酸钠水溶液通入柱而得到。

[0209] 另外,通过确认通入后的处理液的pH,能确认是否充分地进行了离子交换,在不充分的情况下,重复向柱通入直至成为规定的pH,由此得到所期望的减少了Na的处理液。根据减少的钠的浓度来调整使离子交换树脂与次氯酸钠水溶液接触的面积,得到表5所示的处理液。

[0210] <评价>

[0211] 对所得到的处理液的pH、次氯酸根离子浓度、钠离子浓度、23°C下的钌蚀刻速度、异物的残留、“残存于晶圆的清洗面的钠浓度”以及保存稳定性进行了评价。将结果示于表5。需要说明的是,对于钌的蚀刻速度而言,将10nm/分钟以上设为优(A),将5nm/分钟以上且小于10nm/分钟设为良(B)。

[0212] 实施例13

[0213] 在实施例12中,将具有与1.2mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0214] 实施例14

[0215] 在实施例12中,将具有与6.5mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,将2%的次氯酸钠水溶液通入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0216] 实施例15

[0217] 在实施例12中,将具有与1.6mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,将4%的次氯酸钠水溶液通入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0218] 比较例5

[0219] 在实施例12中,将具有与290mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0220] 比较例6

[0221] 在实施例12中,将具有与287mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0222] 比较例7

[0223] 使处理液与离子交换树脂接触,直至处理液中所含的钠离子浓度成为10ppb以下,除此以外进行与实施例12同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0224] 实施例16

[0225] 在实施例12中,将具有与3.4mmol/L的Na离子为当量的离子交换容量的离子交换树脂封入柱,将8%的次氯酸钠水溶液通入柱,除此以外进行同样的操作,得到表5所记载的组成的处理液。将结果示于表5。

[0226] [表5]

	(A) 次氯酸根离子 (HClO和ClO <sup>-</sup> ) (质量%)	(B2) 钠离子 浓度 (ppm) [质量基准]	(C) 溶剂 (水) (质量%)	pH (25℃)	Ru 蚀刻速度 (23℃) (nm/min)	异物 残留	清洗后的 Na残存 (atoms / cm <sup>2</sup> )	保存 稳定性
实施例12	2.07	9300	97.00	10	83	A	B	A
实施例13	2.07	9000	97.03	9	104	A	B	A
[0227] 实施例14	1.38	4300	98.19	8	67	A	B	A
实施例15	2.76	12000	96.04	9	>120	A	B	A
比较例5	2.07	300	97.90	6	92	B	A	B
比较例6	2.07	30	97.93	5	61	B	A	B
比较例7	2.07	≤10ppb	97.93	3	13	A	A	B
实施例16	5.53	25000	91.97	10	>120	A	C	A

[0228] 如表5所示,对于实施例12~15的处理液而言,能进行钌的蚀刻速度快,清洗后的钠残存少的处理,保存稳定性也优异。

[0229] 在比较例5、6的处理液中,确认到异物的残留。另外,在比较例7中,pH低至3.0并且次氯酸根离子的抗衡离子少,因此保存稳定性降低。

[0230] 对于实施例16而言,确认到:钌的蚀刻速度良好,在实用上能没有问题地使用。对于实施例16的处理液而言,Na离子多,因此清洗后的Na残留量多,但该残存Na能通过进行重复清洗来充分地降低。

[0231] 附图标记说明

[0232] 1:半导体晶圆;2:钌和/或钨;3:端面部;4:背面部。

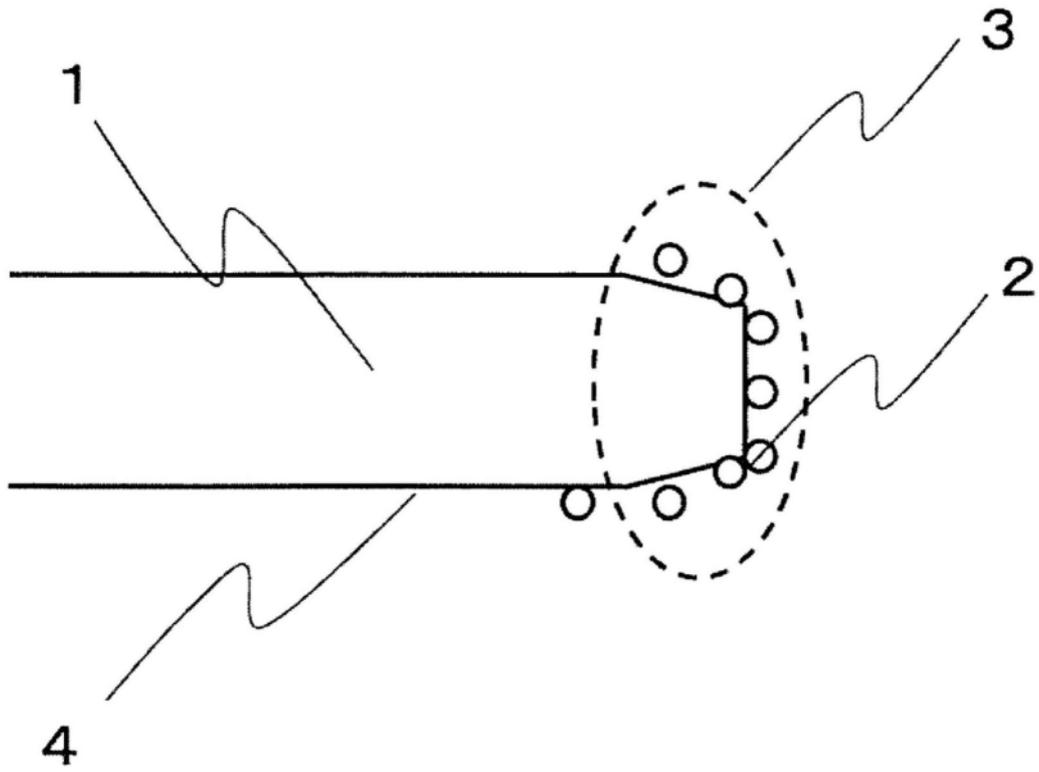


图1