

## 明 細 書

発明の名称：

ウェットエッチング溶液及びウェットエッチング方法

技術分野

[0001] 本開示は、半導体素子製造工程等で使用されるウェットエッチング溶液及びウェットエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の製造工程において、メタルゲート材料、電極材料、又は磁性材料等としての金属膜や、圧電材料、LED発光材料、透明電極材料、又は誘電材料等としての金属化合物膜などの金属含有膜の不要な部分を除去して、配線等の所望のパターンを基板上に形成するためにエッチング処理が行われる。

[0003] 前記エッチング処理方法としては、(1) プラズマ中の反応種を用いるドライエッチングと(2) 無機酸や有機酸等の薬液を用いるウェットエッチングが知られているが、精度の高い微細加工には通常ドライエッチングが用いられている。

[0004] ウェットエッチングは、コストが安い、生産性が高い、バッチ処理が可能である等のメリットがあるが、半導体素子の微細加工において、基板上に形成した特定の金属や金属化合物層を、共存する他の金属や金属化合物層に対して選択的に除去するのが困難である。そのため、エッチングの選択比の大きな無機化合物や有機化合物の組成物からなる種々のウェットエッチング液の開発がなされている。

[0005] 特許文献1には、タングステン等のエッチングを抑制しながらチタンを選択的にエッチングする希釈フッ化水素及びシラン含有前駆体の混合物を含有する溶液が、特許文献2には、過酸化水素、有機酸塩および水を含むチタン系金属、タングステン系金属、チタンタングステン系金属またはそれらの窒化物を他の金属や基板材料に対して選択的にエッチングできる溶液が、特許

文献3には、他の金属が共存する場合であっても銅又は銅合金を選択的にかつ均一にエッチングするシュウ酸アンモニウム、過酸化水素、及び界面活性剤からなるpHが6.0～8.5のエッチング液が、特許文献4には、TiNを含む第1層と、周期律表の第3～11族の遷移金属から選ばれる金属を含む第2層とを有する基板を処理し、前記第1層を選択的に除去する、無機化合物と酸化剤と第2層に対する防食剤とを含むエッチング溶液が開示されている。

[0006] また、特許文献5には、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトンを含む有機溶媒溶液からなり、前記β-ジケトンと錯体を形成可能なCo、Fe等の金属膜をエッチングする有機溶媒溶液が開示されている。この溶液を用いれば、前記β-ジケトンと錯体を形成しないシリコン材料などの半導体基板と前記金属膜との選択的エッチングが可能となる。

[0007] 近年、ビアを通した上下の導体層の接続に対して完全自己整合ビア(Fully-self-aligned via; FSAV)プロセスが提案されている。

[0008] 特許文献6には、ナノメートル以下の精度で金属層のエッチング量を制御することができる基板処理方法として、基板の表面のトレンチに埋め込んだCoやCu等の金属層の表層への1原子層または数原子層からなる酸化金属層の形成と、無機酸性薬液による該酸化金属層の選択的エッチングとを繰り返して前記金属層を数十nm除去する方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特許第4896995号公報

特許文献2：特許第5523325号公報

特許文献3：国際公開第2006/103751号

特許文献4：特開2014-093407号公報

特許文献5：特開2017-28257号公報

特許文献6：特開2019-061978号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0010] 精度の高い微細加工には通常ドライエッチングが用いられているが、自然酸化膜を作りやすい金属薄膜のドライエッチングでは、薄い酸化物層がエッチングを阻害する。前記特許文献6には、CoやCu等の金属層を高精度にエッチングする方法として、厚みがnmオーダの酸化金属層の形成と該酸化金属層のエッチング除去を繰り返す方法が開示されているが、エッチャントとしてフッ酸や塩酸等の酸性水溶液を用いる必要がある。
- [0011] CoやCu等の配線金属材料のエッチャントに求められる性能としては、エッチング後に配線金属材料の表面ラフネス（表面の粗さ；surface roughness）が悪化しないことに加えて、他の配線金属材料（例えばタングステン等）や基板材料、ストッパー材料等とのエッチング選択性も重要となってくる。
- [0012] 本開示では、半導体素子製造工程等で使用される配線等のCoやCu金属層のエッチングに関し、酸性水溶液を用いずに該金属の酸化物層を除去できるウェットエッチング溶液の提供と、その溶液を用いて該金属層を数十nm以下の所望の厚みだけ除去できるエッチング方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、鋭意検討した結果、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンの有機溶媒溶液をエッチング液として用いた場合、コバルト及び／又は銅の酸化物膜は金属膜と同様なエッチング速度でエッチングできるものの、タングステンの酸化物膜はエッチングされ難いため、金属酸化膜を利用することによってコバルト及び／又は銅をタングステンに対して選択的にエッチングできることを見出し、本開示に至った。
- [0014] すなわち、本開示は、
- <1>
- タングステン系材料からなる第一金属層とコバルト及び／又は銅系材料が

らなる第二金属層とが共存し、少なくともコバルト及び／又は銅系材料の表層に酸化物層が形成された半導体基板に対して、前記第一金属層のエッチングを抑制しながら前記第二金属層を選択的に除去するエッチング溶液であって、

前記エッチング溶液は、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトンを含む有機溶媒に溶解した溶液からなる、ウェットエッチング溶液である。

[0015] また、本開示は以下の<2>～<8>の態様を含む。

[0016] <2>

前記半導体基板の材料が、シリコン系材料又はケイ酸塩ガラス材料である、<1>に記載のウェットエッチング溶液。

[0017] <3>

前記β-ジケトンの濃度が1～80質量%である、<1>又は<2>に記載のウェットエッチング溶液。

[0018] <4>

前記エッチング溶液中に含まれる水分が1質量%以下である、<1>～<3>のいずれかに記載のウェットエッチング溶液。

[0019] <5>

タングステン系材料からなる第一金属層に対して、コバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層を選択的に除去するウェットエッチング方法であって、

前記第一金属層と前記第二金属層とが共存する半導体基板を準備する第一工程と、

トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトンを含む有機溶媒に溶解した溶液からなるエッチング溶液を準備する第二工程と、

前記半導体基板に酸化剤を接触させ、少なくとも前記第二金属層の表層に第二金属の酸化物層を形成する第三工程と、

前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる第四工程と、

を含む、ウェットエッチング方法。

[0020] <6>

第三工程において、前記酸化剤が酸素、空気、オゾン、又は過酸化物である、<5>に記載のウェットエッチング方法。

[0021] <7>

第四工程において、前記エッチング溶液に対して脱気操作を行った後に前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる、<5>又は<6>に記載のウェットエッチング方法。

[0022] <8>

前記エッチング溶液に、酸素、空気、又はオゾンから選ばれる少なくとも1種の気体を上記酸化剤として溶解した溶液を用いて、第三工程と第四工程を同時に行う、<5>に記載のウェットエッチング方法。

[0023] なお、前述の「コバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層」は、「コバルト単体、コバルトを含む合金、又はコバルトを含む化合物からなる第二金属層」、「銅単体、銅を含む合金、又は銅を含む化合物からなる第二金属層」、「コバルト及び銅を含む合金、又はコバルト及び銅を含む化合物からなる第二金属層」、「コバルト単体、コバルトを含む合金、又はコバルトを含む化合物からなる第二金属層と、銅単体、銅を含む合金、又は銅を含む化合物からなる第二金属層とが共存する状態」のいずれかの状態を含むものとする。

### 発明の効果

[0024] 本開示のエッチング溶液及びこの溶液を用いたエッチング方法によれば、半導体素子製造工程等で使用される金属層のエッチングに関し、酸性水溶液を用いずにタングステンに対するコバルト及び／又は銅の選択的エッチングが可能となる。

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本開示を詳細に説明する。本開示は以下の実施態様に限定されるものではなく、本開示の趣旨を損なわない範囲で、当業者の通常の知識に基づ

いて、適宜実施することができる。

[0026] <ウェットエッチング溶液について>

本開示のウェットエッチング溶液は、タングステン系材料からなる第一金属層とコバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層とが共存し、少なくともコバルト及び／又は銅系材料の表層に酸化物層が形成された半導体基板に対して、前記第一金属層のエッチングを抑制しながら前記第二金属層を選択的に除去するエッチング溶液である。

[0027] 第一金属層は、タングステン単体の膜、タングステンを含む合金の膜、又はTiW、TiWN、WSi<sub>2</sub>等の、タングステンを含む2種類以上の金属で構成される化合物等のタングステン系材料（以下単に「タングステン」又は「第一金属」という場合がある）の膜からなる。また、第二金属層は、コバルト及び／又は銅単体の膜、コバルト及び／又は銅を含む合金の膜、又はコバルト及び／又は銅を含む化合物等のコバルト及び／又は銅系材料（以下単に「コバルト及び／又は銅」又は「第二金属」という場合がある）の膜からなる。なお、第二金属層において、複数の元素を含む金属層の場合は、各元素の組成比は任意の値をとりうる。

[0028] ここで「共存する」とは、半導体基板上にタングステン系材料の膜からなる第一金属層と、コバルト及び／又は銅系材料の膜からなる第二金属層とが、お互い露出した構造、又は、少なくとも前記第二金属層が露出した構造を示す。

[0029] 本開示のエッチング溶液は、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトン（以下、本明細書で単に「β-ジケトン」と言うときがある）を有機溶媒に溶解した溶液である。トリフルオロメチル基（CF<sub>3</sub>）とカルボニル基（C=O）が結合しているβ-ジケトンは、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合していないβ-ジケトンに比べて、高速にエッチング可能であり、さらに、エッチングされる金属との錯体が凝集しにくく固体が析出しにくい。

[0030] トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトンの具体的な

化合物は、ヘキサフルオロアセチルアセトン（1，1，1，5，5，5－ヘキサフルオロ－2，4－ペンタンジオン；本明細書で「H F A c」と略するときがある）、トリフルオロアセチルアセトン（1，1，1－トリフルオロ－2，4－ペンタンジオン）、1，1，1，6，6，6－ヘキサフルオロ－2，4－ヘキサンジオン、4，4，4－トリフルオロ－1－（2－チエニル）－1，3－ブタンジオン、4，4，4－トリフルオロ－1－フェニル－1，3－ブタンジオン、1，1，1，5，5，5－ヘキサフルオロ－3－メチル－2，4－ペンタンジオン、1，1，1，3，5，5，5－ヘプタフルオロ－2，4－ペンタンジオン及び1，1，1－トリフルオロ－5，5－ジメチル－2，4－ヘキサンジオンである。これらは1種類、もしくは複数の組み合わせで用いることができる。

[0031] エッチング溶液に用いられる有機溶媒としては、前記β－ジケトン溶解でき、且つ、被処理体の表面に対するダメージの少ないものであれば、特に限定されずに従来公知の有機溶媒を使用することができる。

[0032] 前記有機溶媒は、例えば、アルコール、炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド、ラクトン、カーボネート、多価アルコール誘導体、窒素元素含有溶媒、シリコーン、あるいは、それらの混合液が好適に使用される。

[0033] この中でも、炭化水素、エステル、エーテル、ハロゲン元素含有溶媒、多価アルコール誘導体のうちOH基を持たないもの、あるいは、それらの混合液を使用できる。これらを用いると、エッチング液の安定性が良くなるため好ましい。

[0034] 前記炭化水素の例としては、n－ヘキサン、n－ヘプタン、n－オクタン、n－ノナン、n－デカン、n－ウンデカン、n－ドデカン、n－テトラデカン、n－ヘキサデカン、n－オクタデカン、n－アイコサン、並びにそれらの炭素数に対応する分岐状の炭化水素（例えば、イソドデカン、イソセタンなど）、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、（オルト－、メタ－、又はパラ－）ジエチルベンゼン

、 1, 3, 5-トリメチルベンゼン、ナフタレン等がある。

[0035] 前記エステル为例としては、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、酢酸n-ヘキシル、酢酸n-ヘプチル、酢酸n-オクチル、ギ酸n-ペンチル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、n-オクタン酸メチル、デカン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル、アジピン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル等がある。

[0036] 前記エーテル为例としては、ジ- n-プロピルエーテル、エチル- n-ブチルエーテル、ジ- n-ブチルエーテル、エチル- n-アミルエーテル、ジ- n-アミルエーテル、エチル- n-ヘキシルエーテル、ジ- n-ヘキシルエーテル、ジ- n-オクチルエーテル、並びにそれらの炭素数に対応するジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテルなどの分岐状の炭化水素基を有するエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルパーフルオロプロピルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、エチルパーフルオロヘキシルエーテル等がある。

[0037] 前記ケトンの例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等がある。

[0038] 前記ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼン等のパーフルオロカーボン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、2, 3-ジハイ

ドロデカフルオロペンタン、ゼオローラH（日本ゼオン製）等のハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンAE-3000（AGC製）、Novac 7100、Novac 7200、Novac 7300、Novac 7600（いずれも3M製）等のハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルム等のハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン等のハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテル等がある。

[0039] 前記スルホキシドの例としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）等がある。

[0040] 前記ラクTONの例としては、 $\beta$ -プロピオラクTON、 $\gamma$ -ブチロラクTON、 $\gamma$ -バレロラクTON、 $\gamma$ -ヘキサノラクTON、 $\gamma$ -ヘプタノラクTON、 $\gamma$ -オクタノラクTON、 $\gamma$ -ノナノラクTON、 $\gamma$ -デカノラクTON、 $\gamma$ -ウンデカノラクTON、 $\gamma$ -ドデカノラクTON、 $\delta$ -バレロラクTON、 $\delta$ -ヘキサノラクTON、 $\delta$ -オクタノラクTON、 $\delta$ -ノナノラクTON、 $\delta$ -デカノラクTON、 $\delta$ -ウンデカノラクTON、 $\delta$ -ドデカノラクTON、 $\epsilon$ -ヘキサノラクTON等がある。

[0041] 前記カーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等がある。

[0042] 前記多価アルコール誘導体の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル

、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ト、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテートなどがある。

[0043] 前記窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－ジエチルアセトアミド、

N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジン等がある。

[0044] 前記シリコーンの例としては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン等がある。

[0045] エッチング溶液中の $\beta$ -ジケトンの濃度は、通常1～80質量%、好ましくは1～50質量%、より好ましくは1～10質量%の範囲である。 $\beta$ -ジケトン濃度が80質量%を超える場合、エッチング性能に影響は生じないが、一般的に $\beta$ -ジケトンは有機溶媒より高価であり、前述した濃度範囲でも十分エッチング性能が見られるため、経済的な面を考慮すると積極的に $\beta$ -ジケトンを多く使用するメリットは多くない。なお、 $\beta$ -ジケトン濃度が1質量%未満で行う場合、 $\beta$ -ジケトンが少なすぎるとエッチングが進行しなくなる場合がある。

[0046] なお、 $\beta$ -ジケトンは、水和物を形成すると固体として析出するため、溶媒として水を用いると、水和物が形成され、その結果、固体が析出し、エッチング液として使用することが困難となる。

[0047] そのため、エッチング溶液に含まれる水分は、1質量%以下であることが好ましい。 $\beta$ -ジケトンは、水和物を形成すると、固体として析出するため、水分が多く含まれるとエッチング溶液中に固体成分がパーティクルとして生成してしまう。パーティクルを有するエッチング溶液は、処理対象にパーティクルが残存してしまい、デバイスに不具合を生じる場合がある。

[0048] なお、エッチング溶液の詳細については前述した通りであるが、該エッチング溶液は、有機溶媒と $\beta$ -ジケトンのみから構成されていてもよいが、さらに、エッチング速度を向上させたり、エッチング選択性を高めたりするのを目的として、処理対象物に悪影響を与えない程度に、添加剤として各種の

酸を含んでもよい。

[0049] 酸の種類としては、クエン酸、ギ酸、酢酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記添加剤の添加量は、エッチング溶液に対して0.01～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが更に好ましい。また、エッチング溶液を、有機溶媒と $\beta$ -ジケトンと前記添加剤のみから構成することもできる。

[0050] <ウェットエッチング方法について>

本開示のウェットエッチング方法は、タングステン系材料からなる第一金属層に対して、コバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層を選択的に除去するウェットエッチング方法であって、

前記第一金属層と前記第二金属層とが共存する半導体基板を準備する第一工程と、

トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンを含む有機溶媒に溶解した溶液からなるエッチング溶液を準備する第二工程と、

前記半導体基板に酸化剤を接触させ、少なくとも前記第二金属層の表層に第二金属の酸化物層を形成する第三工程と、

前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる第四工程と、を含む。

[0051] 本開示において、前記半導体基板に酸化剤を接触させる第三工程の際、及び前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる第四工程の際において、ウェットエッチング方法を行うための装置や方式は特に限定されない。例えば、半導体基板をほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近にエッチング溶液を供給して該基板を1枚ずつ処理するスピンドル装置を用いる枚葉方式や、槽内で複数枚の半導体基板を浸漬し処理する装置を用いるバッチ方式等が挙げられる。

[0052] 更に、前記第三工程と前記第四工程は、繰り返して行っても良い。繰り返して実施すると、表面のラフネスの悪化も少なく、エッチング量を大きくす

ることができる。

[0053] 本開示のウェットエッチング方法を用いると、ドライエッチング装置に比べて安価なウェットエッチング装置を使用できるため、半導体デバイスを安価に製造することができる。ここで言う半導体デバイスとして、太陽電池、ハードディスクドライブ、ロジックIC（集積回路）、マイクロプロセッサ、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ、相変化型メモリ、強誘電体メモリ、磁気抵抗メモリ、抵抗変化型メモリ、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）等を挙げることができる。

[0054] <第一工程>

第一工程は、半導体基板を準備する工程である。具体的には、タングステン系材料からなる第一金属層とコバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層とが共存する半導体基板が用いられる。

[0055] 前記半導体基板の材料としては、各種薄膜の基板となることができ、ウェットエッチング時にエッチング溶液と反応しないものであれば特に限定されないが、例えば、酸化シリコンやポリシリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、炭化ケイ素等のシリコン系材料の基板、GaN、AlNなどのナイトライド系の基板や、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどのケイ酸塩ガラス材料を用いることができる。

[0056] また、前記半導体基板上に共存する前記第一金属層と第二金属層は、前記半導体基板上、又は各種薄膜が形成された半導体基板の薄膜上への成膜により製造する。成膜方法については特に制限はないが、例えば、スパッタリング法、化学的気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）及び原子層堆積法（ALD：Atomic Layer Deposition）などが適用できる。なお、これらの成膜方法をそれぞれ単独もしくは複数の方法を組み合わせて成膜しても良い。

[0057] 前記第一金属層は、タングステンからなる単体の膜や、タングステンを含む合金の膜、タングステンを含む2種類以上の金属で構成される化合物の膜

のいずれかであっても良い。前記第二金属層についても、コバルト又は銅からなる単体の膜や、コバルト及び／又は銅を含む合金の膜、コバルト及び／又は銅を含む化合物の膜のいずれかであっても良い。なお、第二金属層において、複数の元素を含む金属層の場合は、各元素の組成比は任意の値をとる。

[0058] なお、前記成膜方法を用いて半導体基板上に前記第一金属層または第二金属層を成膜する際、最初にバリアメタル層を形成させ、その後、形成したバリアメタル層の表面に前記第一金属層または第二金属層を形成しても良い。

[0059] 金属配線を形成する方法として、半導体基板上に形成された絶縁膜に配線用の溝を形成し、その溝を埋めるようにして金属膜を形成し、絶縁膜が露出するまでエッチングすることにより、配線溝内に金属配線を埋設すると共に、配線溝以外の絶縁膜上の余剰な金属膜を除去することで金属配線を形成する方法が知られている。この際、配線材料として用いるためには、金属の絶縁膜中への拡散及び金属の腐食を防止するために、金属の周囲にバリアメタル層を設けることが好ましい。

[0060] ここで言うバリアメタル層とは、金属の絶縁膜中への拡散及び金属による腐食の防止、電流の漏れなどを防止するための層（「拡散防止層」とも言う）である。バリアメタル層としては、タンタル（Ta）、窒化タンタル（Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>）、チタン（Ti）、窒化チタン（TiN）等の金属単体あるいは金属化合物、またそれらの積層膜であってよい。積層膜としては、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>とTaとをこの順で積層したものや、TiとTiNとをこの順で積層したもの、等であっても良い。

[0061] 具体的な例としては、まず、リソグラフィーと異方性エッチングによって、絶縁膜中に配線溝を形成する。その後、バリアメタル層として窒化タンタル又はタンタルを前記配線溝の内面に形成する。次に、前記配線溝を埋め込むようにして、金属膜を絶縁膜上に形成し、CMP（Chemical Mechanical Polishing）によって、配線溝に埋め込まれた部分以外の余剰の金属膜及びバリアメタル層を除去し、金属を配線溝内だ

けに埋め込んで金属配線を形成する。

[0062] このようにすることで、CMP後に一度大気に接触するため、金属配線上に酸化物が形成される。

[0063] <第二工程>

第二工程は、エッチング溶液として、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンを経有機溶媒に溶解した溶液を準備する工程である。

[0064] <第三工程>

第三工程は、前記半導体基板の表面に酸化剤を接触させ、少なくとも前記第二金属層の表層に第二金属の酸化物層を形成する工程である。第三工程の際に、前記第一金属層の表層に第一金属の酸化物層を形成してもよい。

[0065] 前記半導体基板は、前記第二金属層が表面に露出した構造であるため酸化物層は露出面の前面に形成される。さらには、前記半導体基板は、前記第一金属層が露出した構造であってもよい。本開示では、前記第一金属層が前記半導体基板に露出した構造であっても、前記第二金属層のエッチングレートが前記第一金属層のエッチングレートよりも大きいため、第二金属層を選択的にエッチングできる。

[0066] 第三工程で用いられる酸化剤は、酸化物層を前記第二金属層の表層に形成でき、半導体基板に腐食などの影響を与えないものであれば特に制限はないが、例えば、酸素、空気、オゾン、過酸化物等が挙げられる。過酸化物の具体例としては過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、過炭酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ硫酸カリウム等が挙げられ、1種類でも良く、2種以上混合させても良い。

[0067] これらの酸化剤を、酸化剤自体が固体の場合は溶媒で希釈し、溶液の状態で用いるのが簡便である。前記過酸化物を希釈する溶媒としては、水、後述の有機溶媒、あるいはそれらの混合物があり、過酸化物を溶解するものであれば、特に限定されずに従来公知のものが使用できるが、簡便に溶解させる主溶媒は水が好ましい。なお、主溶媒とは、希釈溶媒100質量部に対して

50質量部以上を含むことを意味する。

[0068] これらの酸化剤を接触させる時間と、ウェットエッチング後の金属含有膜のラフネスの改善効果とを考慮すると、希釈溶媒で調製した溶液中の前記酸化剤の含有量は、前記溶液100質量部に対して、0.01～50質量部が好ましく、0.02～20質量部がより好ましく、0.05～10質量部が特に好ましい。

[0069] なお、酸化剤として酸素、空気、オゾン等の気体を用いる場合は、前記第一工程で準備した半導体基板（処理対象物）を設置したエッチング装置内で前記気体、または前記気体と不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム等）との混合気体を処理対象物に暴露する方法が用いられる。この方法において該半導体基板を水平方向に回転させながら酸化処理を行う方法は、該半導体基板中の第二金属層と酸化剤との接触効率を向上させることができるため、好ましい態様の一つとして挙げられる。

[0070] 後述するエッチング実験例では、前記半導体基板を回転させながら酸化膜を形成している。回転操作により酸化剤と金属層表面との接触効率が向上し、回転速度を大きくするにつれて、第二金属層（コバルト層又は銅層）の表層の酸化が進行する。そして、回転速度が大きく、酸化が進行したものほど第二金属層（コバルト層又は銅層）のエッチングレートが大きくなっていることが確認できる。これは金属のコバルト又は銅自体に対するトリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンとの錯化能力よりも、酸化コバルト又は酸化銅に対する錯化能力の方が大きいことによるものと推測される。これに対し、タングステンは酸化され難く、錯化能力の変化は乏しいと推測される。このように、第三工程では、半導体基板を回転させながら第二金属の酸化物層を形成することが好ましい。

[0071] また、前記気体（酸素、空気、オゾン等）、又は前記気体と不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム等）との混合気体を処理対象物に暴露する方法として、該気体又は該混合気体を酸化剤として溶解した溶液で処理することもできる。

[0072] この溶液として、本開示におけるエッチング溶液を用い、該気体又は該混合気体を溶解させたエッチング溶液を前記半導体基板に接触させることで、酸化物層を前記第二金属層の表層に形成させることができる。なお、該気体又は該混合気体を溶解させた前記エッチング溶液を前記半導体基板に接触させることは、酸化物層を前記第二金属層の表層に形成させる（第三工程）と同時に、該エッチング溶液を該酸化物層に接触させる（後述の第四工程）ことができるため、本開示において好ましい態様の一つと言える。

[0073] <第四工程>

第四工程は、第三工程で形成した第二金属の酸化物層に対してエッチング溶液を接触させる工程である。

[0074] 第四工程では、各金属層が共存する半導体基板をエッチング溶液中に浸漬する、または当該半導体基板を設置したエッチング装置内にエッチング溶液を入れるなどして、各金属層の表層に形成した酸化物層とエッチング溶液とを反応させることで金属錯体を形成し、その錯体をエッチング溶液中に溶解させることによって金属層の表層部が除去される。この際、エッチング速度の大きな差異によって第二金属層の表層に形成された酸化物が、第一金属層に対して大きな選択比で除去される。

[0075] 第四工程では、半導体基板を回転させながら第二金属の酸化物層に対してエッチング溶液を接触させることが好ましい。回転操作によりエッチング溶液と第二金属の酸化物層との接触効率が向上するため、第二金属層のエッチングレートを大きくすることができる。特に、第三工程において、半導体基板を回転させながら第二金属の酸化物層を形成し、かつ、第四工程において、半導体基板を回転させながら第二金属の酸化物層に対してエッチング溶液を接触させることが好ましい。

[0076] 第四工程において、エッチングの際のエッチング溶液の温度については、エッチング溶液が液体状態を保てる温度であれば特に限定されないが、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度で適宜設定することができる。

[0077] 例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトンや1, 1, 1, 3, 5, 5

ーヘプタフルオロー 2, 4-ペンタンジオンは、沸点が約 70℃であり、トリフルオロアセチルアセトン、沸点が約 105～107℃である。なお、ヘキサフルオロアセチルアセトンと、トリフルオロアセチルアセトンの融点は、厳密に測定された値は知られていないが、一般に有機物はフッ素化されると融点と沸点が低下するため、アセチルアセトンの沸点が 140℃で、融点が -23℃であるため、フッ素化されたヘキサフルオロアセチルアセトンと、トリフルオロアセチルアセトンの融点は更に低いと考えられる。

[0078] エッチング時間は特に制限されるものではないが、半導体デバイス製造プロセスの効率を考慮すると、60分以内であることが好ましい。ここで、エッチング時間とは、前記半導体基板とエッチング溶液が接触している時間のことであり、例えば、エッチング溶液に前記半導体基板を浸漬している時間や、エッチング処理が行われる内部に基板が設置されているプロセスチャンバーの内部にエッチング溶液を導入し、その後、エッチング処理を終えるために該プロセスチャンバーの内のエッチング溶液を排出するまでの時間を指す。

[0079] なお、第四工程において、第二工程で準備したエッチング溶液には、第二工程の雰囲気や原料に由来する残存ガスが溶解しており、この残存ガスによりエッチングレートのばらつきが生じることがある。したがって、再現性良くかつ精密にエッチングレートを調整するためには、第二工程で準備したエッチング溶液は第二金属の酸化物層に接触させる前に、エッチング溶液に対して脱気操作を行うことが好ましい。

[0080] 脱気操作については特に制限はないが、例えば不活性ガスを用いてバブリングさせることによりエッチング溶液中の残存ガスを脱気させる方法（バブリング法）、エッチング溶液を耐圧容器等の容器に充填させて容器内に対し、真空ポンプを用いて脱気させる方法（真空脱気法）、エッチング溶液を加熱させることで脱気させる方法（加熱脱気法）、透過膜を介した気体透過によって液体中の残存ガスを脱気させる方法（膜脱気法）等が挙げられる。

[0081] これらのうち、不活性ガスによりバブリングする方法は、簡便で安価にエ

エッチング溶液中の残存ガスを低減することが可能であることから、好ましい脱気操作として挙げられる。不活性ガスについては窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。

[0082] <洗浄工程>

第四工程を行った後、有機溶媒で洗浄し、更に乾燥することが好ましい。

[0083] ここで言う、洗浄時における有機溶媒は、前記エッチング溶液で用いたものを利用できるし、従来公知の有機溶媒も用いることができる。なお、洗浄においては複数種類の水や有機溶媒を用いても良い。

[0084] なお、第三工程と第四工程とは連続していなくても良い。前記第三工程で用いる酸化剤は、本開示のエッチング溶液の特性に影響することがあるので、本開示のウェットエッチング方法は、前記第三工程と、前記第四工程との間に、洗浄工程を設けてもよい。

[0085] この洗浄工程を設けることで、前記エッチング溶液のエッチングに対しての有効成分の組成変動を少ないものとすることができる。前記洗浄工程の例示として、水や有機溶媒などを前記酸化物層に接触させて、前記酸化剤を前記第二金属層の表層から排除させる方法等が挙げられる。

[0086] 洗浄工程に使用される有機溶媒としては、前記エッチング溶液、及び／又は前記酸化剤を溶解できるものであれば、特に限定されずに従来公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エッチング溶液に用いられる有機溶媒として先に例示したものが使用できる。

[0087] なお、溶解性の観点から、アルコール、多価アルコール誘導体が好ましく、特に、2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。また、洗浄工程では複数種類の水や有機溶媒を用いても良い。

[0088] <選択比>

なお、本開示において、「エッチング溶液を用いて第二金属層を選択的にエッチングする」とは、前記第二金属層のエッチングレートが前記第一金属層のエッチングレートよりも大きく、第一金属層のエッチングが抑制される

ことで、第二金属層を選択的にエッチングできることを意味する。例えば、第一金属層のエッチングレート（A）と第二金属層のエッチングレート（B）との比（ $B/A$ ）が、 $B/A=3$ 以上、好ましくは10以上、より好ましくは50以上であれば、第二金属層の、第一金属層に対する高い選択比を有するエッチング効果が顕著に見られる。第一金属層のエッチングレート（A）と第二金属層のエッチングレート（B）との比（ $B/A$ ）の上限は特に限定されないが、例えば、 $B/A=500$ 以下である。

[0089] なお、各金属に対する高い選択比を有するエッチング効果を確認する例として、特許文献2に記載の方法では、チタン系金属、タングステン系金属等をそれぞれスパッタで成膜した基板を用いてエッチングレートの測定並びにエッチング選択性について開示している。本開示のエッチング溶液及びこの溶液を用いたエッチング方法についても、後述のエッチング実験例で示すように、タングステンが成膜された半導体基板、及び、コバルト及び／又は銅が成膜された半導体基板をそれぞれ用意し、それらに対して本開示の酸化物層形成方法とエッチング方法を適用させることで、各半導体基板上のタングステン層、コバルト層、銅層に対するエッチングレートの測定並びにエッチング選択性を判断できる。

[0090] <デバイス>

本開示に係るウェットエッチング方法を採用することにより、高性能のデバイスの製造が可能である。本開示に係るデバイスは、本開示に係るウェットエッチング方法によりエッチングした金属含有膜を用いることにより、安価に製造することができる。このようなデバイスとして、例えば、太陽電池、ハードディスクドライブ、ロジックIC、マイクロプロセッサ、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ、相変化型メモリ、強誘電体メモリ、磁気抵抗メモリ、抵抗変化型メモリ、MEMS等を挙げることができる。

## 実施例

[0091] 以下、実施例によって本開示を詳細に説明するが、本開示は係る実施例に限定されるものではない。

## [0092] [評価方法]

## &lt;エッチング量の測定&gt;

エッチング量は、精密天秤を用いて処理前後の重量を測定し、その変化量から算出した。なお、エッチングレートは、エッチング量 [nm] / エッチング溶液の接触時間 [min] によって求められる。

## [0093] &lt;表面粗さの測定&gt;

エッチング前（初期状態）の金属層の表面と、エッチング後の金属層の表面、それぞれを原子間力顕微鏡AFM（SHIMADZU SPM-9700：走査範囲1.00μm、走査速度1.0Hz）で測定し、中心線平均粗さRa（nm）を求め、エッチング処理の前後のRa差（ΔRa）を求めた。なお、Raは、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さを測定面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

## [0094] [数1]

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_T}^{Y_B} \int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| dX dY$$

[0095] ここで、 $X_L$  及び  $X_R$  は、X座標の測定範囲を示し、 $Y_B$  及び  $Y_T$  は、Y座標の測定範囲を示す。 $S_0$  は、測定面が理想的にフラットであるとした時の面積であり、 $(X_R - X_L) \times (Y_B - Y_T)$  の値とした。また、 $F(X, Y)$  は、測定点  $(X, Y)$  における高さ、 $Z_0$  は、測定面内の平均高さを表す。

## [0096] &lt;エッチング実験例&gt;

以下のエッチング実験例では、特許文献2に記載の方法を参考に、コバルト、銅、タングステン、各々の金属を成膜した半導体基板をそれぞれ用意し、それらに対して本開示のエッチング溶液を接触させることで、エッチングレートの比較並びに選択性を確認した。

[0097] まず、半導体基板のサンプルとして、厚さ0.1mmの金属膜を有する2cm×2cmのシリコン基板を用いた。金属膜はスパッタリング又は化学的

気相成長法（CVD）にて成膜した。

[0098] 次に、エッチング液として、ヘキサフルオロアセチルアセトン（HFAc）、溶媒としてプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート（PGMEA）を用いて、HFAcの濃度が5質量%となるように混合させ、エッチング液を調製した。その後、以下の実験を行った。なお、調製したエッチング液の水分量は70ppmであった。

[0099] [実験例1]

（エッチング処理；実施例1～3）

スピナー装置内に、被処理体としてコバルト（Co）が成膜されたシリコンウェハと、銅（Cu）が成膜されたシリコンウェハと、タングステン（W）が成膜されたシリコンウェハとを設置した。

[0100] 次に、酸化剤として乾燥空気（3L/min）をスピナー装置内に導入し、コバルトが成膜されたシリコンウェハ、銅が成膜されたシリコンウェハ、タングステンが成膜されたシリコンウェハに対して暴露させながら、1000rpm（実施例1）、2000rpm（実施例2）、4000rpm（実施例3）でウェハを60秒回転させ、酸化の程度の異なる金属酸化膜を形成した。

[0101] 続いて、上方からエッチング溶液（5%HFAc/PGMEA）を毎10秒ごと1mL滴下した。なお、エッチング溶液の滴下は、上記の回転数でウェハを回転させた状態で行った。

[0102] 一定時間処理したのち、イソプロピルアルコール（IPA）でウェハを洗浄し、さらにN<sub>2</sub>でウェハを乾燥させた。

[0103] 上記のエッチング処理の試験結果として、スピナー回転数に対するCoウェハ、CuウェハおよびWウェハのエッチングレート、Wに対するCoの選択比、Wに対するCuの選択比を表1に示す（実施例1～3）。

[0104]

[表1]

|      | スピナー<br>回転数<br>(rpm) | 雰囲気 | エッチングレート<br>nm/min |       |       | 選択比<br>Co/W | 選択比<br>Cu/W |
|------|----------------------|-----|--------------------|-------|-------|-------------|-------------|
|      |                      |     | Coウエハ              | Cuウエハ | Wウエハ  |             |             |
| 実施例1 | 1000                 | 空気  | 1.62               | 0.43  | 0.078 | 21          | 6           |
| 実施例2 | 2000                 | 空気  | 2.70               | 0.68  | 0.046 | 56          | 15          |
| 実施例3 | 4000                 | 空気  | 3.72               | 0.88  | 0.03  | 124         | 29          |

[0105] 実施例1～3に示すように、スピナーの回転数を上昇させるにつれてCoウエハのエッチングレートは向上した。4000rpmで処理を行った実施例3では、Coウエハのエッチングレートはさらに向上して3.72nm/minとなった。その際にWウエハのエッチングレートは0.03nm/minであり、Co/Wの選択比は124と極めて良好な結果が得られた。また、Cuウエハについても、4000rpmで処理を行った実施例3では、Cuウエハのエッチングレートは0.88nm/minであり、Cu/Wの選択比は29と良好な結果が得られた。

[0106] よって、CoやCuは酸化されるほど錯化されやすくなるのに対してWは酸化され難く、金属酸化膜を利用することによって本開示のウェットエッチング溶液を用いて選択的なエッチングができることがわかる。

[0107] [実験例2]

(エッチング処理；実施例4、実施例5及び比較例1～4)

実験例1と同様の条件で準備したエッチング液と、エッチング液としてアセチルアセトン (acetylacetone)、酸性水溶液 (リン酸 ( $H_3PO_4$ )、酢酸 ( $AcOH$ ) / アンモニア水 ( $AcOH/NH_4OH$ )、塩化鉄 (III) / 塩化銅 (II)) とを使用し、コバルトおよび銅の金属片 (クーポン) を任意の時間 (成膜したコバルトや銅の一部がエッチングされず、表面に残った状態で止めた時間) で、上記実験例1と同様の条件でエッチング処理を行った。

[0108] 実験例2では、エッチング処理の前後のラフネス変化量 ( $Ra$  差;  $\Delta Ra$ ) をAFMによって測定した。この差は、小さいほど良い結果であると言える。結果を表2に示す (実施例4、実施例5及び比較例1～4)。

[0109] [表2]

|      | 雰囲気 | エッチング液                               |       | ラフネス変化量(nm) |     |        | 評価 |
|------|-----|--------------------------------------|-------|-------------|-----|--------|----|
|      |     | 主成分                                  | 溶媒    | コバルト        | 銅   | タングステン |    |
| 実施例4 | 空気  | HFAc                                 | PGMEA | 0.0         | 0.2 | <0.05  | ○  |
| 実施例5 | 空気  | HFAc                                 | IPA   | 0.1         | 0.3 | <0.05  | ○  |
| 比較例1 | 空気  | acetylacetone                        | IPA   | 2.0         | 1.9 | <0.05  | ×  |
| 比較例2 | 空気  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>       | 水     | 4.8         | 3.6 | 1.6    | ×  |
| 比較例3 | 空気  | AcOH/NH <sub>4</sub> OH              | 水     | 0.5         | 0.6 | 1.4    | ×  |
| 比較例4 | 空気  | FeCl <sub>3</sub> /CuCl <sub>2</sub> | 水     | 7.0         | 3.9 | 1.7    | ×  |

※表中、IPAはイソプロピルアルコール、Acはアセチル基を示す。

[0110] 空気雰囲気下、H F A c をエッチング液とする条件の実施例4 及び実施例5 では、C o や C u のラフネス変化量を大きくせずにエッチングが可能であることがわかる。さらに、W のラフネス変化量についても影響がないことがわかる。

[0111] 一方、アセチルアセトン又は酸性水溶液をエッチング液とする条件の比較例1～4 では、C o や C u のラフネス変化量が多い、または、W のラフネス変化量が多いことがわかる。

[0112] 本開示のウェットエッチング溶液及びウェットエッチング方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、ウェットエッチング溶液の成分及び製造方法、並びにウェットエッチング方法の各工程等に関し、本開示の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

[0113] 本願は、2021年1月7日に出願された日本国特許出願2021-001370号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。

### 請求の範囲

- [請求項1] タングステン系材料からなる第一金属層とコバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層とが共存し、少なくともコバルト及び／又は銅系材料の表層に酸化物層が形成された半導体基板に対して、前記第一金属層のエッチングを抑制しながら前記第二金属層を選択的に除去するエッチング溶液であって、
- 前記エッチング溶液は、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンを含む有機溶媒に溶解した溶液からなる、ウェットエッチング溶液。
- [請求項2] 前記半導体基板の材料が、シリコン系材料又はケイ酸塩ガラス材料である、請求項1に記載のウェットエッチング溶液。
- [請求項3] 前記 $\beta$ -ジケトンの濃度が1～80質量％である、請求項1又は2に記載のウェットエッチング溶液。
- [請求項4] 前記エッチング溶液中に含まれる水分が1質量％以下である、請求項1～3のいずれかに記載のウェットエッチング溶液。
- [請求項5] タングステン系材料からなる第一金属層に対して、コバルト及び／又は銅系材料からなる第二金属層を選択的に除去するウェットエッチング方法であって、
- 前記第一金属層と前記第二金属層とが共存する半導体基板を準備する第一工程と、
- トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した $\beta$ -ジケトンを含む有機溶媒に溶解した溶液からなるエッチング溶液を準備する第二工程と、
- 前記半導体基板に酸化剤を接触させ、少なくとも前記第二金属層の表層に第二金属の酸化物層を形成する第三工程と、
- 前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる第四工程と、
- を含む、ウェットエッチング方法。

- [請求項6] 第三工程において、前記酸化剤が酸素、空気、オゾン、又は過酸化物である、請求項5に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項7] 第四工程において、前記エッチング溶液に対して脱気操作を行った後に前記第二金属の酸化物層に前記エッチング溶液を接触させる、請求項5又は6に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項8] 前記エッチング溶液に、酸素、空気、又はオゾンから選ばれる少なくとも1種の気体を前記酸化剤として溶解した溶液を用いて、第三工程と第四工程を同時に行う、請求項5に記載のウェットエッチング方法。