

明 細 書

発明の名称：金属化合物の除去方法

技術分野

[0001] 本発明は金属化合物の除去方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ、半導体素子等の電子デバイスにおいては、タングステン (W)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、モリブデン (Mo) 等の金属が、配線材料、チャンネル材料、ゲート材料、バリアメタル等として用いられる場合がある。

[0003] 上記の金属を用いて電子デバイスに配線等を形成する工程においては、様々な汚染が発生するおそれがある。それらの汚染は、リーク電流発生の原因になるなどの理由から、電子デバイスの特性を悪化させる一因となり得る。汚染の例としては、例えば、電子デバイスの製造時の窒化膜、酸化膜の成膜工程において、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物等の汚染物質が形成される場合や、電子デバイスの製造時に使用するチャンバー内に空気が混入し酸素、窒素と金属膜とが反応することにより、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物等の汚染物質が形成される場合が挙げられる。

[0004] 上記の理由から、電子デバイス上の金属酸化物等の汚染物質を除去するために、処理液を用いた洗浄処理が施される。シリコンを基板として半導体を製造する半導体製造工程においては、上記汚染物質を除去するための処理液として、例えば、フッ素化合物やフッ化物イオン含有化合物を含有する溶液、過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液（例えば特許文献 1 を参照）、カルボン酸水溶液にキレート剤を添加した混合溶液（例えば特許文献 2 を参照）が用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許公開公報 2004年第31791号

特許文献2：日本国特許公報 第3039493号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フッ素化合物やフッ化物イオン含有化合物を含有する処理液は、フッ素を含有するためシリコン基板、二酸化ケイ素膜等も同時に除去してしまうという問題があった。また、特許文献1に開示の処理液は、酸化剤を含有するためタングステン単体、チタン単体等の金属単体も同時に除去してしまうという問題があった。

また、特許文献2には、濃度1%のシュウ酸水溶液によって鉄のような汚染金属を除去できることが開示されているが、金属の酸化物、金属の窒化物、又は金属の酸窒化物を金属単体等に対して選択的に除去する方法は開示されていない。

[0007] 本発明は、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、金属単体等の除去を抑えつつ、金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物を選択的に除去することが可能な金属化合物の除去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

[0008] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[16]の通りである。

[1] 金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を、処理液と接触させることにより、被処理物から除去する除去工程を備える金属化合物の除去方法であって、

前記金属は、タングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、及びモリブデンから選ばれる少なくとも1種であり、

前記処理液は、カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の除去用化合物を含有する水溶液であり、

前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が2質量%以上である金属化合物の除去方法。

- [0009] [2] 前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が3質量%以上70質量%以下である[1]に記載の金属化合物の除去方法。
- [3] 前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が5質量%以上50質量%以下である[1]に記載の金属化合物の除去方法。
- [4] 前記カルボン酸が多価カルボン酸である[1]～[3]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [0010] [5] 前記カルボン酸が α -ヒドロキシカルボン酸である[1]～[3]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [6] 前記カルボン酸が α -アミノ酸である[1]～[3]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [7] 前記カルボン酸が、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸、乳酸、及びグリシンから選択される少なくとも1種である[1]～[3]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [0011] [8] 前記除去用化合物が、前記カルボン酸のアンモニウム塩、前記カルボン酸のナトリウム塩、及び前記カルボン酸のカリウム塩から選ばれる少なくとも一種を含有する[1]～[7]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [9] 前記処理液の25℃におけるpHが1以上9以下である[1]～[8]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [10] 前記処理液の温度が0℃以上100℃以下である[1]～[9]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [0012] [11] 前記金属化合物と前記処理液との接触時間が1秒以上60分以下である[1]～[10]のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [12] 非除去対象物の除去速度に対する除去対象物である前記金属化合物の除去速度の比が10以上であり、前記非除去対象物が、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、タングステン単体、コバルト単体、ニッケル単体、タンタル単体、チタン単体、鉄単体、銅単体、及びモリブデン単体から選ばれる少なくとも1種である[1]～[11]のいずれか一項に記載の金

属化合物の除去方法。

- [0013] [13] 前記金属化合物が電子デバイスにおける汚染物質である [1] ~ [12] のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [14] 前記処理液中のフッ化物イオンの濃度が1質量%以下である [1] ~ [13] のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [15] 前記処理液中の酸化剤の濃度が1質量%以下である [1] ~ [14] のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [16] 前記酸化剤が過酸化水素である [15] に記載の金属化合物の除去方法。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、金属単体等の除去を抑えつつ、金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物を選択的に除去することが可能である。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。
- [0016] 本発明者が種々検討した結果、特定の構成を有する処理液を用いて処理することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の一実施形態に係る金属化合物の除去方法は、金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を、処理液と接触させることにより、被処理物から除去する除去工程を備える金属化合物の除去方法である。そして、上記金属は、タングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、及びモリブデンから選ばれる少なくとも1種である。また、処理液は、カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の除去用化合物を含有する水溶液であり、処理液中の除去用化合物の合計の濃度は2質量%以上である。

- [0017] カルボン酸及びその塩は、上記金属の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物に対してキレート作用を有するので、上記の処理液を用いて処理すれば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、金属単体等の除去を抑えつつ、上記金属の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物を選択的に除去することができる。
- [0018] 例えば、液晶ディスプレイ、半導体素子等の電子デバイスの製造時に、基板上に金属膜（金属単体の膜）を形成する場合には、混入した酸素、窒素と金属膜とが反応することによって、その金属の酸化物、その金属の窒化物、その金属の酸窒化物等の汚染物質が基板上に付着する場合がある。汚染物質が付着した基板に対して、本実施形態に係る金属化合物の除去方法を適用すると、処理液中の除去用化合物がキレート作用によって金属の酸化物、金属の窒化物、金属の酸窒化物と錯体を形成するため、基板上に付着した汚染物質を除去することができる。
- [0019] 一方、金属膜を構成する金属単体は、金属の酸化物、金属の窒化物、金属の酸窒化物と比べて、除去用化合物とのキレートの形成に長時間を要するため、処理液を接触させても金属膜はほとんど除去されることはない。基板上に二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、ポリシリコン膜を形成した場合も同様であり、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、ポリシリコン膜はほとんど除去されることはない。
- [0020] 金属の酸化物、金属の窒化物、金属の酸窒化物とは、それぞれ、金属と酸素原子（O）からなる化合物、金属と窒素原子（N）からなる化合物、金属と酸素原子と窒素原子からなる化合物を意味する。金属の酸化物、金属の窒化物、金属の酸窒化物の形態は特に限定されるものではなく、例えば、膜状、箔状、粉末状、粒子状、塊状でもよい。
- [0021] 金属化合物における金属と酸素原子又は窒素原子の比率は特に限定されるものではないが、金属の酸化物は、例えば、 M_xO_y （Mはタングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、モリブデンから選ばれる少なくとも1種の金属であり、xは1以上5以下の整数、yは1以上10以下の整数である。）で表される化合物であり、具体的には、 MO 、 M_2O_3 、 MO_2 、

MO_3 、 M_3O_4 、 M_2O_5 で表される化合物などが挙げられる。

[0022] 金属の窒化物は、例えば、 M_aN_b （Mはタングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、モリブデンから選ばれる少なくとも1種の金属であり、aは1以上20以下の整数、bは1以上30以下の整数である。）で表される化合物であり、具体的には、 MN 、 M_2N 、 M_3N_2 、 M_3N_4 、 M_4N 、 M_7N_3 、 M_{16}N_2 で表される化合物が挙げられる。

[0023] 金属の酸窒化物は、例えば、 $\text{M}_c\text{N}_d\text{O}_e$ 。（Mはタングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、モリブデンから選ばれる少なくとも1種の金属であり、c、d、及びeはそれぞれ独立に1以上の整数である。）で表される化合物であり、金属を好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。

[0024] 処理液中の除去用化合物の合計の濃度は、2質量%以上であるが、3質量%以上70質量%以下であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。処理液中の除去用化合物の合計の濃度が上記数値範囲内であれば、除去対象物である上記金属化合物の除去速度が速く、より実用的である。除去用化合物の水溶液を処理液として用いるので、除去用化合物の水に対する溶解度（g/100g-H₂O）は高いことが好ましく、2以上であることが好ましい。

[0025] 除去用化合物の種類は、上記金属の酸化物、上記金属の窒化物、及び上記金属の酸窒化物とキレート錯体を形成することが可能なカルボン酸又はその塩であれば特に限定されるものではないが、多価カルボン酸、 α -ヒドロキシカルボン酸、 α -アミノ酸、又はそれらの塩であることが好ましい。

[0026] 多価カルボン酸とは、分子内にカルボキシ基を複数個有するカルボン酸であるが、キレート作用の強さからカルボキシ基の数は2又は3がより好ましい。多価カルボン酸の具体例としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、D-グルカン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、2-オキソグルタル酸、3-オキソグルタル酸、アセチレンジカルボン酸、1, 1-シクロプロパ

ンジカルボン酸、トリメリット酸、エンドタール、グルタミン酸、メチルコハク酸、シトラマル酸、フタル酸が挙げられる。

[0027] α -ヒドロキシカルボン酸は、カルボキシ基に隣接した炭素原子上にヒドロキシ基を有するカルボン酸である。 α -ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、タルトロン酸、キナ酸が挙げられる。

α -アミノ酸は、カルボキシ基に隣接した炭素原子上にアミノ基を有するカルボン酸である。 α -アミノ酸の具体例としては、グリシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、バリン、ロイシン、イソロイシン、システイン、ヒスチジン、リシン、セリン、トレオニン、トリプトファン、フェニルアラニン、プロリン、チロシン、リシンが挙げられる。

[0028] これらのカルボン酸の中では、取り扱いの容易さや金属化合物の除去効果の高さから、クエン酸、酒石酸、マロン酸、2-オキソグルタル酸、3-オキソグルタル酸、グルタル酸、エンドタール、グリコール酸、リンゴ酸、シュウ酸、フタル酸、乳酸、グリシン、アラニンがより好ましく、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸、乳酸、グリシンがさらに好ましい。

[0029] 除去用化合物としてカルボン酸の塩を用いる場合、塩の種類は特に限定されるものではないが、例えば、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アリールアンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。安全性の高さ、取り扱いの容易さ、経済性から、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩がより好ましく、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩がさらに好ましい。カルボン酸と塩基と水を混合して水溶液とすれば、カルボン酸の塩の水溶液を得ることができる。

[0030] カルボン酸は、1種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、除去用化合物としてカルボン酸のみを用いてもよいし、

カルボン酸の塩のみを用いてもよいし、カルボン酸とその塩を組み合わせる用いてもよい。さらに、カルボン酸の塩の種類は1種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0031] また、処理液は、カルボン酸やその塩以外の成分を含有していてもよい。例えば、湿潤剤、界面活性剤、着色剤、発泡防止剤等を含有していてもよい。ただし、処理液は、過酸化水素等の酸化剤及びフッ化物イオンを含有しないことが好ましく、処理液中の酸化剤及びフッ化物イオンの濃度はそれぞれ1質量%以下であることが好ましい。処理液に酸化剤又はフッ化物イオンが含有されていると、金属化合物と共に金属単体、二酸化ケイ素、ポリシリコン等も除去されるおそれがある。

[0032] 本実施形態に係る金属化合物の除去方法において、金属化合物に処理液を接触させる方法は特に限定されるものではないが、例えば、浸漬、噴霧、塗布、掛け流し等の方法が挙げられる。ただし、金属化合物に処理液を接触させるために用いる装置の簡素化という観点からは、浸漬法が好ましい。

[0033] 浸漬法における処理条件は、金属の種類や処理液の組成によっても異なるが、例えば、処理液の25℃におけるpHは、1以上9以下であることが好ましく、7以上9以下であることがさらに好ましい。処理液の25℃におけるpHは、アンモニア水などの塩基性水溶液を配合することで調整することができる。

[0034] また、処理液の温度は、0℃以上100℃以下であることが好ましく、5℃以上90℃以下であることがより好ましく、10℃以上80℃以下であることがさらに好ましい。さらに、金属化合物と処理液との接触時間（処理時間）は、0.1秒以上180分以下であることが好ましく、0.5秒以上90分以下であることがより好ましく、1秒以上60分以下であることがさらに好ましい。

なお、このような浸漬処理は、除去対象物である上記金属化合物を有する被処理物（例えば基板）を処理液に単に浸漬することにより行ってもよいが、超音波の印加や攪拌を行っている処理液に浸漬することにより行ってもよい。

い。

[0035] 金属化合物を除去する処理が施された被処理物を、水等の洗浄液で洗浄すれば、被処理物の表面上に残留した除去用化合物や汚染物質を被処理物から除去することができる。洗浄液の種類は特に限定されるものではないが、純水等の水のみで洗浄することが可能であり、アルコール等の有機溶剤を用いる必要性はない。処理液や洗浄液に有機溶剤を用いる必要性がないため、本実施形態に係る金属化合物の除去方法は、人体や環境に対して悪影響を及ぼしにくい。

[0036] 本実施形態に係る金属化合物の除去方法を適用可能な被処理物の種類は、除去対象物である金属化合物、及び、後述の非除去対象物を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば電子デバイスが挙げられる。電子デバイスの具体例としては、液晶ディスプレイ、半導体素子、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 素子、ハードディスクが挙げられる。本実施形態に係る金属化合物の除去方法によれば、非除去対象物である二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、金属単体がほとんど除去されないので、電子デバイス等の被処理物に対して悪影響をほとんど与えることなく、電子デバイスにおける汚染物質である上記金属化合物を除去することができる。

[0037] 本実施形態に係る金属化合物の除去方法においては、除去対象物ではない非除去対象物の除去速度に対する除去対象物である上記金属化合物の除去速度の比が10以上であることが好ましい。ここで、非除去対象物とは、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、タングステン単体、コバルト単体、ニッケル単体、タンタル単体、チタン単体、鉄単体、銅単体、及びモリブデン単体から選ばれる少なくとも1種である。

[0038] そして、非除去対象物が膜状又は箔状である場合は、その厚さは、好ましくは10nm以上、より好ましくは50nm以上、さらに好ましくは100nm以上であり、塊状である場合は、その短径は、好ましくは10nm以上、より好ましくは50nm以上、さらに好ましくは100nm以上である。

非除去対象物が小さすぎると、上記処理液によって除去される場合がある。

[0039] これらの非除去対象物は、例えば電子デバイスを構成する物質であり、電子デバイスにおいて配線材料、チャンネル材料、ゲート材料、バリアメタルとして用いられる物質である。上記除去速度の比が10以上であれば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、金属単体等の非除去対象物の除去を抑えつつ、電子デバイスにおける汚染物質である上記金属化合物を選択的に除去することが可能である。

実施例

[0040] 以下に実施例、比較例、及び参考例を示して、本発明をより詳細に説明する。

〔実施例1〕

処理液（濃度5質量%のクエン酸三アンモニウム水溶液（25℃においてpH7.6））40mLが入った容量100mLのポリプロピレン容器を水浴にて加温し、処理液の温度を25℃とした。この処理液中に、膜厚600nmの酸化タングステン（WO₃）膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）を5分間浸漬し、静置して、除去工程を行った。このシリコン基板の形状は、一辺2cmの正形状であるが、そのうちの半分の部分のみ、すなわち縦1cm×横2cmの長形状の部分のみを処理液に浸漬した。

[0041] 処理液からシリコン基板を取り出し、処理液に浸漬された部分を含めシリコン基板全体を純水で洗浄した。そして、処理液に浸漬された部分の酸化タングステン膜と浸漬されなかった部分の酸化タングステン膜との膜厚差を測定し、膜厚差を浸漬時間（処理時間）で除することにより、処理液に浸漬された部分の酸化タングステン膜の除去速度を算出した。酸化タングステン膜の膜厚差の測定は、原子間力顕微鏡を用いて行った。測定条件は以下の通りである。また、測定結果を表1に示す。

[0042] 原子間力顕微鏡：株式会社キーエンス製VN-8010

測定温度：28℃

測定圧力 : 101.3 kPa

測定雰囲気 : 大気

走査範囲 : 幅80.0 μm 、高さ20.0 μm 、角度0°

[0043] [表1]

	膜の種類	処理液			処理時間 (min)	除去速度 (nm/min)
		組成	pH	温度(°C)		
実施例1	酸化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	30
実施例2	酸化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	90	5	58
実施例3	酸化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	0	5	18
実施例4	酸化タングステン	50質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	100
実施例5	酸化タングステン	2.5質量%クエン酸、1質量%アノニン	8.5	25	5	59
実施例6	酸化タングステン	3.33質量%クエン酸、0.67質量%アノニン	6.5	25	5	25
実施例7	酸化タングステン	4.17質量%クエン酸、0.33質量%アノニン	4.0	25	5	19
実施例8	酸化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	30
実施例9	酸化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	27
実施例10	酸化タングステン	5質量%DL-酒石酸アノニン	7.9	25	5	25
実施例11	酸化タングステン	5質量%コハク酸三ナトリウム	8.0	25	5	37
実施例12	酸化タングステン	5質量%リンゴ酸三ナトリウム	8.0	25	5	12
実施例13	酸化タングステン	5質量%グルタル酸三ナトリウム	8.0	25	5	12
実施例14	酸化タングステン	5質量%グリシン	8.0	60	5	7
実施例15	酸化タングステン	5質量%クエン酸	2.0	60	5	5
実施例16	酸化コハバト	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	35
実施例17	酸化ニッケル	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	39
実施例18	酸化モリブデン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	11
実施例19	酸化チタン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	32
実施例20	酸化鉄	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	49
実施例21	酸化銅	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	25	5	51
実施例22	酸化タンタル	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	60	5	8
実施例23	酸化タンタル	5質量%乳酸アノニン	7.8	40	5	21
実施例24	窒化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	60	5	8
実施例25	酸化窒化タングステン	5質量%クエン酸三ナトリウム	7.6	60	5	14

[0044] [実施例2]

処理液の温度を90℃とした点以外は実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表1に示す。

〔実施例3〕

処理液の温度を0℃とした点以外は実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表1に示す。

[0045] 〔実施例4〕

処理液中のクエン酸三アンモニウムの濃度を50質量%とした点以外は実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表1に示す。

〔実施例5〕

濃度5質量%のクエン酸水溶液と濃度2質量%のアンモニア水とを質量比1:1で混合した水溶液(25℃においてpH8.5)を処理液として用いた点以外は、実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。なお、このときの処理液は、クエン酸2.5質量%、アンモニア1質量%の水溶液となる。結果を表1に示す。

[0046] 〔実施例6〕

濃度5質量%のクエン酸水溶液と濃度2質量%のアンモニア水とを質量比2:1で混合した水溶液(25℃においてpH6.5)を処理液として用いた点以外は、実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。なお、このときの処理液は、クエン酸3.33質量%、アンモニア0.67質量%の水溶液となる。結果を表1に示す。

[0047] 〔実施例7〕

濃度5質量%のクエン酸水溶液と濃度2質量%のアンモニア水とを質量比5:1で混合した水溶液(25℃においてpH4.0)を処理液として用いた点以外は、実施例1と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。なお、このときの処理液は、クエン酸4.17質量%、アンモニア0.33質量%の水溶液となる。結果を表1に示す。

[0048] 〔実施例8〕

濃度 5 質量%のクエン酸三ナトリウム水溶液（25℃において pH 7.6）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 9〕

濃度 5 質量%のクエン酸三カリウム水溶液（25℃において pH 7.6）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0049] 〔実施例 10〕

濃度 5 質量%のDL-酒石酸二アンモニウム水溶液（25℃において pH 7.9）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 11〕

濃度 5 質量%のコハク酸二アンモニウム水溶液（25℃において pH 8.0）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0050] 〔実施例 12〕

濃度 5 質量%のリンゴ酸二アンモニウム水溶液（25℃において pH 8.0）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 13〕

濃度 5 質量%のグルタル酸二アンモニウム水溶液（25℃において pH 8.0）を処理液として用いた点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0051] 〔実施例 14〕

濃度 5 質量%のグリシン水溶液（25℃において pH 8.0）を処理液として用いた点及び処理液の温度を 60℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 15〕

濃度 5 質量%のクエン酸水溶液（25℃において pH 2.0）を処理液として用いた点及び処理液の温度を 60℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0052] 〔実施例 16〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化コバルト（CoO）膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm）とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化コバルト膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 17〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化ニッケル（NiO）膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm）とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化ニッケル膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0053] 〔実施例 18〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化モリブデン（MoO₃）膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm）とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化モリブデン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 19〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化チタン（TiO₂）膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm）とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化チタン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0054] 〔実施例 20〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化鉄（Fe₂O₃）膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm）とした点以外は、実施例 1 と同

様にして除去工程を行い、酸化鉄膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 2 1〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化銅 (CuO) 膜 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm) とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化銅膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0055] 〔実施例 2 2〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm) とした点及び処理液の温度を 60℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タンタル膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 2 3〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸化タンタル膜 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm) とした点、濃度 5 質量%の乳酸アンモニウム水溶液 (25℃において pH 7.8) を処理液として用いた点、及び処理液の温度を 40℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タンタル膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0056] 〔実施例 2 4〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を窒化タングステン (WN_2) 膜 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm) とした点及び処理液の温度を 60℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、窒化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 2 5〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を酸窒化タングステン (WON) 膜 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 600 nm) とした点及び処理液の温度を 60℃とした点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸窒化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0057] [実施例 26]

膜厚 600 nm の酸化タングステン膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）と、膜厚 100 nm のタングステン膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）とを、処理液に同時に浸漬し、酸化タングステン膜とタングステン膜の除去速度をそれぞれ算出した点以外は、実施例 1 と同様の試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0058] なお、表 2 において、「除去速度」の欄に「30/0.1 未満」と表示されているが、酸化タングステン膜の除去速度が 30 nm/min で、タングステン膜の除去速度が 0.1 nm/min 未満であることを意味している。すなわち、表 2 の「膜の種類」の欄に記載の 2 種の膜にそれぞれ対応する除去速度を示している。後述する実施例 27、28 と比較例 2、3 についても同様である。

また、表 2 において、「除去速度比」は、上記の 2 種の膜にそれぞれ対応する除去速度の比、すなわち、（左側に記載の膜の除去速度）/（右側に記載の膜の除去速度）を示している。

[0059] [実施例 27]

濃度 5 質量% のクエン酸三アンモニウム水溶液と濃度 1 質量% の過酸化水素水とを質量比 1 : 1 で混合した水溶液（25℃において pH 7.6）を処理液として用いた点以外は、実施例 26 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜とタングステン膜の除去速度をそれぞれ算出した。なお、このときの処理液は、クエン酸三アンモニウム 2.5 質量%、過酸化水素 0.5 質量% の水溶液となる。結果を表 2 に示す。

[0060] [実施例 28]

濃度 5 質量% のクエン酸三アンモニウム水溶液と濃度 1 質量% のフッ化水素の水溶液とを質量比 1 : 1 で混合した水溶液（25℃において pH 7.6）を処理液として用いた点、及び、膜厚 600 nm の酸化タングステン膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）と、膜厚

100nmの二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜を成膜したシリコン基板 (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製) とを、処理液に同時に浸漬し、酸化タングステン膜と二酸化ケイ素膜の除去速度をそれぞれ算出した点以外は、実施例1と同様の試験を行った。なお、このときの処理液は、クエン酸三アンモニウム2.5質量%、過酸化水素0.5質量%の水溶液となる。結果を表2に示す。

[0061]

[表2]

	膜の種類	処理液			処理時間 (min)	除去速度 (nm/min)	除去速度比
		組成	pH	温度(℃)			
実施例26	酸化タンゲストン／タンゲストン	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	5	30/0.1未満	300超
実施例27	酸化タンゲストン／タンゲストン	2.5質量％リン酸三アンモニウム、0.5質量％過酸化水素	7.6	25	5	30/2	15
実施例28	酸化タンゲストン／二酸化ケイ素	2.5質量％リン酸三アンモニウム、0.5質量％フッ化水素	7.6	25	5	30/2	15
参考例1	二酸化ケイ素	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例2	窒化ケイ素	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例3	ポリシリコン	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例4	タンゲストン	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例5	コバルト	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例6	ニッケル	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例7	タンタル	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例8	鉄	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例9	銅	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
参考例10	モリブデン	5質量％リン酸三アンモニウム	7.6	25	180	0.1未満	—
比較例1	酸化タンゲストン	1質量％リン酸三アンモニウム	7.3	25	60	2	—
比較例2	酸化タンゲストン／タンゲストン	1質量％アンモニア、4質量％過酸化水素	14.0	25	5	30/50	0.6
比較例3	酸化タンゲストン／ポリシリコン	0.5質量％リン酸、4.5質量％アンモニア	14.0	25	5	18/10	1.8

[0062] [参考例1]

シリコン基板に成膜する膜の種類を二酸化ケイ素膜（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、膜厚 100 nm）とした点及び処理時間が 180 分間である点以外は、実施例 1 と同様にして除去工程を行い、二酸化ケイ素膜の除去速度を算出した。結果を表 2 に示す。

〔参考例 2 ～ 10〕

シリコン基板に成膜する膜の種類を表 2 に記載した膜（いずれもケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製、いずれの膜も膜厚 100 nm）とした点以外は、参考例 1 と同様にして除去工程を行い、表 2 に記載した膜の除去速度を算出した。結果を表 2 に示す。

[0063] 〔比較例 1〕

処理液中のクエン酸三アンモニウムの濃度を 1 質量%とした点以外は実施例 1 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜の除去速度を算出した。結果を表 2 に示す。

〔比較例 2〕

濃度 5 質量%のアンモニア水と濃度 5 質量%の過酸化水素水とを質量比 2 : 8 で混合した水溶液（25℃において pH 14.0）を処理液として用いた点以外は、実施例 26 と同様にして除去工程を行い、酸化タングステン膜とタングステン膜の除去速度をそれぞれ算出した。なお、このときの処理液は、アンモニア 1 質量%、過酸化水素 4 質量%の水溶液となる。結果を表 2 に示す。

[0064] 〔比較例 3〕

濃度 5 質量%のクエン酸水溶液と濃度 5 質量%のアンモニア水とを質量比 1 : 9 で混合した水溶液（25℃において pH 14.0）を処理液として用いた点、及び、膜厚 600 nm の酸化タングステン膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）と、膜厚 100 nm のポリシリコン膜を成膜したシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）とを、処理液に同時に浸漬し、酸化タングステン膜とポリシリコン膜の除去速度をそれぞれ算出した点以外は、実施例 1 と同様の試験を行った。なお

、このときの処理液は、クエン酸0.5質量%、アンモニア4.5質量%の水溶液となる。結果を表2に示す。

[0065] 実施例1～4の結果から分かるように、クエン酸三アンモニウム水溶液を処理液として用いることにより、酸化タングステンを実用的な速度で除去することができる。また、処理液の温度が高いほど除去速度が速く、処理液中のクエン酸三アンモニウムの濃度が高いほど、除去速度が速い。

[0066] 実施例1及び実施例5～7の結果から分かるように、処理液の25℃におけるpHが高いほど除去速度が向上する。この理由としては、処理液の25℃におけるpHが高く保たれることによってクエン酸イオンのプロトン化が抑制され、キレート種の濃度が高まったことが考えられる。

[0067] 実施例8～15の結果から分かるように、除去用化合物としてクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム、DL-酒石酸アンモニウム、コハク酸二アンモニウム、リンゴ酸二アンモニウム、グルタル酸二アンモニウム、グリシン、クエン酸を用いても、酸化タングステンの除去は問題なく進行する。

[0068] 実施例16～25の結果から分かるように、除去用化合物としてクエン酸三アンモニウム、乳酸アンモニウムを用いることにより、各種金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物を除去することができる。特に、酸化タンタルは、除去用化合物としてクエン酸三アンモニウムを用いるよりも乳酸アンモニウムを用いる方が、速やかに除去が進行した。このことから、除去対象物である金属化合物の金属種によって処理液に用いるカルボン酸の種類を変更することが有効であることが分かる。

[0069] 実施例26の結果から分かるように、酸化タングステンとタングステン単体をクエン酸三アンモニウム水溶液中で同時に処理した場合には、酸化タングステンが選択的に除去される。

実施例27の結果から分かるように、酸化タングステンとタングステン単体を微量の過酸化水素を含有するクエン酸三アンモニウム水溶液中で同時に処理した場合には、タングステン単体が僅かに除去されるものの、酸化タングステンが選択的に除去される。

[0070] 実施例 28 の結果から分かるように、酸化タングステンと二酸化ケイ素を微量のフッ化物イオンを含有するクエン酸三アンモニウム水溶液中で同時に処理した場合には、二酸化ケイ素が僅かに除去されるものの、酸化タングステンが選択的に除去される。

参考例 1 ～ 10 の結果から分かるように、濃度 5 質量%のクエン酸三アンモニウム水溶液を用いる条件では、ケイ素系材料や金属単体は殆ど除去されなかった。

[0071] 比較例 1 の結果から分かるように、濃度 1 質量%のクエン酸三アンモニウム水溶液を処理液として用いる条件では、酸化タングステンを除去できるものの、除去速度が遅かった。このことから、本発明において処理液中のカルボン酸の濃度は、金属化合物の除去効果に顕著な影響を与えることが分かる。

[0072] 比較例 2 と比較例 3 の結果から分かるように、アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液、クエン酸水溶液とアンモニア水の混合溶液（クエン酸の濃度が 2 質量%未満）を処理液として用いる条件では、酸化タングステンを除去可能であるが、タングステン単体、ポリシリコンの除去が同時に進行し、選択性が低下した。

請求の範囲

- [請求項1] 金属の酸化物、金属の窒化物、及び金属の酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を、処理液と接触させることにより、被処理物から除去する除去工程を備える金属化合物の除去方法であって、
前記金属は、タングステン、コバルト、ニッケル、タンタル、チタン、鉄、銅、及びモリブデンから選ばれる少なくとも1種であり、
前記処理液は、カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の除去用化合物を含有する水溶液であり、
前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が2質量%以上である金属化合物の除去方法。
- [請求項2] 前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が3質量%以上70質量%以下である請求項1に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項3] 前記処理液中の前記除去用化合物の合計の濃度が5質量%以上50質量%以下である請求項1に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項4] 前記カルボン酸が多価カルボン酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項5] 前記カルボン酸が α -ヒドロキシカルボン酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項6] 前記カルボン酸が α -アミノ酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項7] 前記カルボン酸が、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸、乳酸、及びグリシンから選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項8] 前記除去用化合物が、前記カルボン酸のアンモニウム塩、前記カルボン酸のナトリウム塩、及び前記カルボン酸のカリウム塩から選ばれる少なくとも一種を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項9] 前記処理液の25℃におけるpHが1以上9以下である請求項1～

8のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。

- [請求項10] 前記処理液の温度が0℃以上100℃以下である請求項1～9のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項11] 前記金属化合物と前記処理液との接触時間が1秒以上60分以下である請求項1～10のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項12] 非除去対象物の除去速度に対する除去対象物である前記金属化合物の除去速度の比が10以上であり、前記非除去対象物が、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、タングステン単体、コバルト単体、ニッケル単体、タンタル単体、チタン単体、鉄単体、銅単体、及びモリブデン単体から選ばれる少なくとも1種である請求項1～11のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項13] 前記金属化合物が電子デバイスにおける汚染物質である請求項1～12のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項14] 前記処理液中のフッ化物イオンの濃度が1質量%以下である請求項1～13のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項15] 前記処理液中の酸化剤の濃度が1質量%以下である請求項1～14のいずれか一項に記載の金属化合物の除去方法。
- [請求項16] 前記酸化剤が過酸化水素である請求項15に記載の金属化合物の除去方法。