

明 細 書

発明の名称：

ランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液

技術分野

[0001] 本発明は、ランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子等の電子デバイスにおいては、ゲートの材料として複数種の金属酸化物が用いられる場合がある。そのため、金属酸化物の微細加工を行う際には、特定種の金属酸化物を選択的にエッチングする手法が必要となる。

金属酸化物を選択的にエッチングする手法としては、処理液を接触させることにより金属酸化物を除去する方法が知られている。例えば特許文献1には、シリコン基板からHigh- κ 膜を除去するための除去用処理液が開示されている。この除去用処理液は、フッ化物イオンを含有する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報 第4221601号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示の除去用処理液をランタン化合物の除去に対して用いると、フッ化物イオンとランタン化合物の反応によって不溶性のフッ化ランタン (LaF_3) が生成するため、電子デバイスからランタン化合物を除去できなくなるおそれがあった。また、特許文献1に開示の除去用処理液は、ランタン化合物以外の物質も除去してしまうおそれがあるため、除去すべきでない部分（除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物）も除去されるおそれがあった。

本発明は、非除去対象物に比べてランタン化合物を選択的に除去すること

が可能なランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液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

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔１１〕の通りである。

〔１〕 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去する除去工程を備え、

前記ランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つｐＨが５以上１０以下である水溶液であるランタン化合物の除去方法。

[0006] 〔２〕 前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩が α -ヒドロキシカルボン酸のアモニウム塩である〔１〕に記載のランタン化合物の除去方法。

〔３〕 前記 α -ヒドロキシカルボン酸が、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、及びグリコール酸から選択される少なくとも１種である〔１〕又は〔２〕に記載のランタン化合物の除去方法。

[0007] 〔４〕 前記非除去対象物が、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、及び窒化チタンから選択される少なくとも１種を含有する〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

〔５〕 前記非除去対象物の除去速度に対する前記ランタン化合物の除去速度の比が１０以上である〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

[0008] 〔６〕 前記ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度が０．５質量％以下である〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。

〔７〕 前記ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度が５質量％以下である〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方

法。

[0009] [8] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去するランタン化合物除去用処理液であって、

α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液であり、前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が0.1質量%以上60質量%以下であるランタン化合物除去用処理液。

[0010] [9] 前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩が α -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩である[8]に記載のランタン化合物除去用処理液。

[10] フッ化物イオンの濃度が0.5質量%以下である[8]又は[9]に記載のランタン化合物除去用処理液。

[11] 過酸化水素の濃度が5質量%以下である[8]～[10]のいずれか一項に記載のランタン化合物除去用処理液。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、非除去対象物に比べてランタン化合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

[0012] 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。

[0013] 本実施形態に係るランタン化合物の除去方法は、除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、被処理物からランタン化合物を除去する除去工程を備える。そして、ランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液である。

[0014] また、本実施形態に係るランタン化合物除去用処理液は、除去の対象であ

るランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、被処理物からランタン化合物を除去する処理液である。そして、本実施形態に係るランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液であり、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が0.1質量%以上60質量%以下である。

[0015] α -ヒドロキシカルボン酸の塩はランタンに対してキレート作用を有するので、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させると、ランタン化合物はランタン化合物除去用処理液中の α -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成して、被処理物から除去される。

[0016] これに対して、ランタン化合物以外の物質の中には、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくいものもあるので、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくい物質で形成された部分は非除去対象物となり、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させても、非除去対象物は被処理物からほとんど除去されない。

[0017] よって、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法によれば、除去対象物であるランタン化合物を非除去対象物に対して選択的に除去することが可能である。そのため、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法は、半導体素子等の電子デバイスの製造に適用することができる。

[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、ランタン化合物が付着した基板（本発明の構成要件である「被処理物」に相当する）に対して、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法を適用すると、ランタン化合物除去用処理液中の α -ヒドロキシカルボン酸の塩が、キレート作用によってランタン化合物と錯体を形成するため、基板に付着したランタン化合物が除去されて、基板の表面が清浄化される。

[0019] 以下、本実施形態に係るランタン化合物の除去方法及びランタン化合物除去用処理液について、さらに詳細に説明する。

〔ランタン化合物〕

ランタン化合物は、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象である除去対象物である。ランタン化合物としては、例えば、ランタン酸化物、ランタン窒化物、ランタン酸窒化物が挙げられる。ランタン酸化物とは、構造中にランタン（La）と酸素原子（O）を有する化合物を意味する。ランタン窒化物とは、構造中にランタンと窒素原子（N）を有する化合物を意味する。ランタン酸窒化物とは、構造中にランタンと酸素原子と窒素原子を有する化合物を意味する。なお、ランタン化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 具体的には、ランタン酸化物としては、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、ランタンアルミネート（ LaAlO_3 ）やランタンハフネート（ $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ）等が挙げられる。ランタン窒化物としては、窒化ランタン（ LaN ）等が挙げられる。ランタン酸窒化物としては、酸窒化ランタンチタネート（ LaTiO_2N ）等が挙げられる。

[0021] なお、ランタン化合物中にランタン以外の金属、例えばハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）等を有していても除去対象物になり得る。除去のしやすさ（例えば、ランタン化合物除去用処理液によってランタン化合物をエッチングして除去する場合であれば、エッチング速度を意味する）の観点から、ランタン化合物に含有されるランタン原子の含有量は、1モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上がさらに好ましい。

また、ランタン酸化物、ランタン窒化物、及びランタン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。

[0022] 〔非除去対象物〕

ランタン化合物除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩とキレートを形成しにくい物質であれば、特に限定されるものではないが、例えば、ケイ素材料、ランタン以外の金属の単体、ランタン以外の金属の酸化物、ランタン以外の金属の窒化物、ランタ

ン以外の金属の酸窒化物等が挙げられる。

[0023] これらは、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩とほとんどキレートを形成しないか、又は、ランタン化合物と比べてキレートの形成に長時間を要する。したがって、ランタン化合物除去用処理液を被処理物に接触させても、非除去対象物は被処理物からほとんど除去されない。

[0024] ケイ素材料の例としては、ポリシリコン (Si)、アモルファスシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素が挙げられる。酸化ケイ素とは、ケイ素及び酸素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては二酸化ケイ素 (SiO_2) を挙げることができる。窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては Si_3N_4 を挙げることができる。

[0025] また、ランタン以外の金属の単体の例としては、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウム、チタンが挙げられる。ランタン以外の金属の酸化物の例としては、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) が挙げられる。ランタン以外の金属の窒化物の例としては、窒化チタン (TiN) が挙げられる。非除去対象物は、上記の物質のうち1種で構成されていてもよいし、2種以上で構成されていてもよい。

[0026] また、非除去対象物はランタン化合物を含有していてもよいが、ランタン化合物除去用処理液によって非除去対象物が除去されにくいようにするためには、その含有量は1質量%未満であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%未満であることがよりさらに好ましい。

[0027] 非除去対象物が膜状又は箔状である場合は、その厚さは0.1nm以上であることが好ましく、1nm以上であることがより好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。また、非除去対象物が塊状である場合は、その短径は、1nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることがさらに好ましい。非除去対象物が上記範囲の大きさであれば、ランタン化合物除去用処理液によって除去されにくい。

[0028] 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、例えば配線材料、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。非除去対象物の除去速度に対するランタン化合物の除去速度の比は、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましい。上記除去速度の比が10以上であれば、非除去対象物の除去を抑えつつ、ランタン化合物を選択的に除去することが可能である。

[0029] [ランタン化合物除去用処理液]

ランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液である。

ランタン化合物除去用処理液のpHは、5以上10以下であるが、5以上9以下であることが好ましく、7以上9以下であることがより好ましく、7以上8以下であることがさらに好ましい。ランタン化合物除去用処理液のpHが上記数値範囲内であれば、ランタン化合物の除去が進行しやすい。

[0030] ランタン化合物除去用処理液のpHは、アンモニア水等の塩基性水溶液を配合することによって調整することができる。なお、本発明におけるランタン化合物除去用処理液のpHは、除去工程において被処理物に接触している際のランタン化合物除去用処理液の温度でのpHである。

[0031] α -ヒドロキシカルボン酸の塩の種類は特に限定されるものではなく、例としては、 α -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩、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。

[0032] これらの塩の中では、安全性の高さ、取り扱い性の高さ、及び経済性から、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましく、アンモニウム塩がより好ましい。 α -ヒドロキシカルボン酸と塩基と水を混合して水溶液とすれば、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の水溶液を得ることができる。アルキルアンモニウム塩のアルキル基の種類は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の水溶性が2 g / 100 mL - H₂Oよりも高けれ

ば特に制限はなく、例えば炭素数4以下のアルキル基を用いることができる。

[0033] α -ヒドロキシカルボン酸の種類は、ランタン化合物のキレート錯体を形成することが可能であれば特に限定されるものではないが、例としては、クエン酸 ($C_6H_8O_7$)、酒石酸 ($C_4H_6O_6$)、リンゴ酸 ($C_4H_6O_5$)、グリコール酸 ($C_2H_4O_3$)、乳酸 ($C_3H_6O_3$)、2-メチル乳酸 ($C_4H_8O_3$)、タルトロン酸 ($C_3H_4O_5$)、キナ酸 ($C_7H_{12}O_6$) が挙げられる。

[0034] これらの α -ヒドロキシカルボン酸の中では、取り扱い性の高さ及びランタン化合物の除去効果の高さから、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸が好ましい。

以上説明した α -ヒドロキシカルボン酸の塩は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] ランタン化合物除去用処理液における α -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量は、0.1質量%以上60質量%以下であるが、3質量%以上60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。ランタン化合物除去用処理液における α -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が上記数値範囲内であれば、除去対象物であるランタン化合物の除去速度が速く、より実用的である。 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の水に対する溶解度 ($g/100 mL-H_2O$) は高いことが好ましく、2以上であることが好ましい。

[0036] ランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩以外の成分を含有していてもよい。例えば、酸化剤、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、ランタン化合物除去用処理液は、フッ化物イオン及び過酸化水素をなるべく含有しないことが好ましい。例えば、ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度は1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、500質量ppm以下であることがさらに好ましく、100質量ppm以下であることが特に好ましい。また、

ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度は5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、100質量ppm未満であることがさらに好ましい。ランタン化合物除去用処理液にフッ化物イオン又は過酸化水素が含有されていると、ランタン化合物の除去速度が低下するおそれがあることに加えて、非除去対象物も除去されるおそれがある。

[0037] 〔被処理物〕

被処理物は、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象である除去対象物（ランタン化合物）と、ランタン化合物除去用処理液による除去の対象ではない非除去対象物と、を有する。

本実施形態に係るランタン化合物の除去方法を適用可能な被処理物の種類は、除去対象物であるランタン化合物及び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。

[0038] 電子デバイスの具体例としては、液晶ディスプレイ、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET)）等の半導体素子、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 素子、ハードディスクが挙げられる。

[0039] 本実施形態に係るランタン化合物の除去方法によれば、非除去対象物である酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、窒化チタン等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、ランタン化合物を除去することができる。

[0040] 〔ランタン化合物の除去方法〕

本実施形態に係るランタン化合物の除去方法において、ランタン化合物にランタン化合物除去用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、例としては、浸漬、噴霧、塗布、掛け流し等の方法が挙げられる。ただし、ランタン化合物にランタン化合物除去用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。

[0041] 浸漬法における処理条件は、ランタン化合物の種類やランタン化合物除去用処理液の組成によっても異なるが、例えば、ランタン化合物に接触させる際のランタン化合物除去用処理液の温度（処理温度）は、0℃以上100℃以下であることが好ましく、10℃以上90℃以下であることがより好ましく、20℃以上80℃以下であることがさらに好ましい。

[0042] さらに、ランタン化合物とランタン化合物除去用処理液との接触時間（処理時間）は、1秒以上180分以下であることが好ましく、5秒以上90分以下であることがより好ましく、10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、除去対象物であるランタン化合物を有する被処理物（例えば基板）をランタン化合物除去用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ランタン化合物除去用処理液に浸漬することにより行ってもよい。

[0043] ランタン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 α -ヒドロキシカルボン酸の塩や、ランタン化合物を含有する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。ランタン化合物除去用処理液や洗浄液に有機溶剤を用いる必要性がないため、本実施形態に係るランタン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。

実施例

[0044] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

（実施例1）

ランタン化合物除去用処理液として、濃度5質量%のクエン酸三アンモニウム水溶液を用意した。このランタン化合物除去用処理液の25℃におけるpHは、7.6である。このランタン化合物除去用処理液40mLが入った

容量 100 mL のポリプロピレン製容器を水浴にて加温し、ランタン化合物除去用処理液の温度を 25℃とした。なお、ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度は、100 質量 ppm 未満であった。

[0045] 次に、被処理物として、薄膜が成膜された 8 種のシリコン基板（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）を用意した。すなわち、薄膜の種類は、膜厚 100 nm の酸化ランタン (La_2O_3) 膜、膜厚 100 nm の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜、膜厚 100 nm の酸化ハフニウム (HfO_2) 膜、膜厚 100 nm の酸化ジルコニウム (ZrO_2) 膜、膜厚 100 nm の窒化チタン (TiN) 膜、膜厚 100 nm の二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜、膜厚 100 nm の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 膜、膜厚 100 nm のポリシリコン膜の 8 種であり、これらのうちいずれか 1 種の薄膜が成膜されたシリコン基板をそれぞれ用意した。このシリコン基板の形状は、一辺 2 cm の正形状である。

[0046] これら 8 種のシリコン基板を 25℃のランタン化合物除去用処理液中に 5 分間浸漬し、静置して、薄膜の除去（エッチング）を行った。ランタン化合物除去用処理液から各シリコン基板を取り出し、それぞれのシリコン基板全体を純水で洗浄した。そして、各シリコン基板上の薄膜の膜厚を測定した。薄膜の膜厚の測定は、フィルメトリクス株式会社製の F20 膜厚測定システムを用いて行った。

[0047] そして、エッチング前後における各薄膜の膜厚差をそれぞれ算出し、その膜厚差を浸漬時間（処理時間）で除することにより、各薄膜の除去速度をそれぞれ算出した。なお、F20 膜厚測定システムによる膜厚の測定条件は以下のとおりである。また、測定結果を表 1 に示す。

[0048] 測定圧力：大気圧（101.3 kPa）

測定温度：28℃

測定雰囲気：大気中

酸化ランタンの測定波長領域：250～950 nm

酸化アルミニウムの測定波長領域：300～1200 nm

酸化ハフニウムの測定波長領域：250～950 nm

酸化ジルコニウムの測定波長領域：250～930 nm

窒化チタンの測定波長領域：150～1300 nm

二酸化ケイ素の測定波長領域：200～1000 nm

窒化ケイ素の測定波長領域：900～1700 nm

ポリシリコンの測定波長領域：600～1100 nm

[0049]

[表1]

	α-ヒドロキシカルボン酸又はその塩の種類	濃度(質量%)	添加剤の種類	濃度(質量%)	フッ化物イオンの濃度 ¹⁾	pH	処理温度(°C)	処理時間(min)	除去対象物		非除去対象物の除去速度(nm ² /min)							
									種類	除去速度(nm ² /min)	Al ₂ O ₃	HfO ₂	ZrO ₂	TiN	SiO ₂	Si ₃ N ₄	シリコン	
実施例1	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	La ₂ O ₃	13	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例2	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	50	2	La ₂ O ₃	25	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例3	α-ヒドロキシカルボン酸	50	なし	0	100未満	7.6	25	2	La ₂ O ₃	20	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例4	α-ヒドロキシカルボン酸	5	過酸化水素	5	100未満	7.6	25	5	La ₂ O ₃	3	0.1未満	0.1未満	0.1未満	9	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例5	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	5	25	5	La ₂ O ₃	9	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例6	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	La ₂ O ₃	15	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例7	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	La ₂ O ₃	4	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例8	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	La ₂ O ₃	2	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例9	α-ヒドロキシカルボン酸	5	カルシウム	0.5	0.5質量%	8	25	10	La ₂ O ₃	4 ²⁾	0.2	0.3	0.1未満	0.1未満	0.2	0.4	1	1
実施例10	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	LaN	10	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例11	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	10	ランタノイット	5	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例12	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	10	ランタノイット	3	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例13	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	7.6	25	5	酸化ランタノイット	7	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例14	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	8	25	5	La ₂ O ₃	15	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
実施例15	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	8	25	5	La ₂ O ₃	11	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
比較例1	なし	0	アンモニア	5	100未満	14	25	10	La ₂ O ₃	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	3	3
比較例2	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	2	25	10	La ₂ O ₃	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
比較例3	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	8	25	10	La ₂ O ₃	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
比較例4	α-ヒドロキシカルボン酸	5	なし	0	100未満	8	25	10	La ₂ O ₃	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
比較例5	α-ヒドロキシカルボン酸	5	カルシウム	0.5	0.5質量%	2	25	5	La ₂ O ₃	0.1未満 ²⁾	6	2	1	6	2	3	4	4

1) 数値の単位は、実施例9を除いて質量ppmである。
2) フッ化ランタンが生成した。

[0050] (実施例2～15及び比較例1～5)

ランタン化合物除去用処理液の組成（ α -ヒドロキシカルボン酸の塩の種類及び濃度、添加剤の種類及び濃度など）、フッ化物イオンの濃度、処理温度におけるpH、処理温度、及び処理時間を、表1に記載のとおりとした点以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、各薄膜の除去速度をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。

[0051] 実施例1～3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ランタン化合物除去用処理液として用いることにより、酸化ランタンを実用的な速度で除去することができる。また、ランタン化合物除去用処理液の温度が高いほど除去速度が速く、ランタン化合物除去用処理液中のクエン酸三アンモニウムの濃度が高いほど、除去速度が速かった。

[0052] 一方、実施例1、4の結果から分かるように、ランタン化合物除去用処理液に過酸化水素が含有されていると、酸化ランタンの除去速度が低下した。また、非除去対象物に関しては、窒化チタンの除去速度は向上するものの、その他の非除去対象物の除去は殆ど進行しなかった。

実施例5～8の結果から分かるように、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩としてクエン酸二アンモニウム、酒石酸二アンモニウム、リンゴ酸二アンモニウム、乳酸アンモニウムを用いても、酸化ランタンの選択的な除去は問題なく進行した。

[0053] 実施例9の結果から分かるように、ランタン化合物除去用処理液中にフッ化アンモニウムが含有されていると、酸化ランタンの除去は進行するが、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコンの除去も同時に進行した。また、酸化ランタンの一部がフッ素化されてフッ化ランタンが生成し、シリコン基板上に残留した。

[0054] 実施例10～13の結果から分かるように、除去対象物が窒化ランタン、ランタンハフネート、ランタンアルミネート、酸窒化ランタンチタネートであっても、ランタン化合物の選択的な除去は問題なく進行した。

実施例14、15の結果から分かるように、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩としてクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウムを用いても、酸化ラン

タンの選択的な除去は問題なく進行した。

[0055] 比較例 1、2 の結果から分かるように、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の代わりにアンモニアやクエン酸を用いても、酸化ランタンの除去は進行しなかった。このことにより、ランタン化合物の除去はアンモニウムイオンとクエン酸イオンが共存することによって促進されることが分かる。

[0056] 比較例 3、4 の結果から分かるように、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の代わりにプロピオン酸アンモニウムや γ -ヒドロキシ酪酸アンモニウムを用いても、酸化ランタンの除去は進行しなかった。このことより、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を用いた場合にランタン化合物の除去が進行しやすいことが分かる。

[0057] 比較例 5 の結果から分かるように、クエン酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液を用いてシリコン基板を処理したところ、酸化ランタンの除去は進行せずフッ化ランタンが生成した。また、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、窒化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコンのエッチングが進行した。

請求の範囲

- [請求項1] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に、ランタン化合物除去用処理液を接触させることにより、前記被処理物から前記ランタン化合物を除去する除去工程を備え、
- 前記ランタン化合物除去用処理液は、 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つpHが5以上10以下である水溶液であるランタン化合物の除去方法。
- [請求項2] 前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩が α -ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩である請求項1に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項3] 前記 α -ヒドロキシカルボン酸が、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、及びグリコール酸から選択される少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項4] 前記非除去対象物が、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、及び窒化チタンから選択される少なくとも1種を含有する請求項1～3のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項5] 前記非除去対象物の除去速度に対する前記ランタン化合物の除去速度の比が10以上である請求項1～4のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項6] 前記ランタン化合物除去用処理液中のフッ化物イオンの濃度が0.5質量%以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項7] 前記ランタン化合物除去用処理液中の過酸化水素の濃度が5質量%以下である請求項1～6のいずれか一項に記載のランタン化合物の除去方法。
- [請求項8] 除去の対象であるランタン化合物と除去の対象ではない非除去対象物とを有する被処理物に接触させることにより、前記被処理物から前

記ランタン化合物を除去するランタン化合物除去用処理液であって、
 α -ヒドロキシカルボン酸の塩を含有し且つ pH が 5 以上 10 以下
である水溶液であり、前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩の含有量が
0.1 質量%以上 60 質量%以下であるランタン化合物除去用処理液
。

[請求項9] 前記 α -ヒドロキシカルボン酸の塩が α -ヒドロキシカルボン酸の
アンモニウム塩である請求項 8 に記載のランタン化合物除去用処理液
。

[請求項10] フッ化物イオンの濃度が 0.5 質量%以下である請求項 8 又は請求
項 9 に記載のランタン化合物除去用処理液。

[請求項11] 過酸化水素の濃度が 5 質量%以下である請求項 8 ～ 10 のいずれか
一項に記載のランタン化合物除去用処理液。