



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I839661 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：110144335

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : C23F1/40 (2006.01) H01L21/3213(2006.01)

(30)優先權：2019/09/27	日本	2019-176727
2019/10/23	日本	2019-193081
2019/11/22	日本	2019-211875
2020/03/16	日本	2020-045869
2020/07/08	日本	2020-117652

(71)申請人：日商德山股份有限公司(日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：佐藤伴光 SATO, TOMOAKI (JP)；吉川由樹 KIKKAWA, YUKI (JP)；下田享史 SHIMODA, TAKAFUMI (JP)；根岸貴幸 NEGISHI, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201144484A

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

鈦處理液以及將該鈦處理液使用於半導體製造步驟中處理鈦之步驟之用途

(57)摘要

本發明提供可抑制於半導體元件之製造步驟中使用之含鈦之半導體晶圓與處理液接觸之際產生之 RuO₄ 氣體之抑制 RuO₄ 氣體產生之抑制劑及抑制 RuO₄ 氣體之方法。具體而言，提供用以抑制於半導體形成步驟中含鈦之半導體晶圓與處理液接觸之際產生之 RuO₄ 氣體之抑制 RuO₄ 氣體產生之抑制劑，該抑制劑包含鎢鹽，該鎢鹽含有鎢離子與含溴離子。且提供藉由於半導體形成步驟中使用之鈦處理液或含鈦液體添加該抑制劑，而抑制所產生之 RuO₄ 氣體之方法。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鈦處理液以及將該鈦處理液使用於半導體製造步驟中處裡鈦之步驟之用途

【中文】

本發明提供可抑制於半導體元件之製造步驟中使用之含鈦之半導體晶圓與處理液接觸之際產生之 RuO_4 氣體的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑及抑制 RuO_4 氣體之方法。具體而言，提供用以抑制於半導體形成步驟中含鈦之半導體晶圓與處理液接觸之際產生之 RuO_4 氣體的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，該抑制劑包含銻鹽，該銻鹽含有銻離子與含溴離子。且提供藉由於半導體形成步驟中使用之鈦處理液或含鈦液體添加該抑制劑，而抑制所產生之 RuO_4 氣體之方法。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鈦處理液以及將該鈦處理液使用於半導體製造步驟中處裡鈦之步驟之用途

【技術領域】

【0001】本發明有關於半導體元件之製造步驟中，用以抑制含鈦之半導體晶圓與處理液接觸之際產生之含鈦氣體(RuO_4 氣體)的抑制 RuO_4 氣體產生之新穎抑制劑及抑制 RuO_4 氣體產生之方法。

【先前技術】

【0002】近幾年來，隨著半導體元件的設計規則微細化，而有配線電阻增大之傾向。配線電阻增大的結果，半導體元件之高速動作受阻礙變得顯著，而需要有對策。因此，作為配線材料，期望有比以往配線材料更具電子遷移耐性及電阻值經減低之配線材料。

【0003】與以往的配線材料的鋁、銅比較，鈦由於電子遷移耐性高，可減低配線之電阻值，故尤其作為半導體元件之設計規則為10nm以下之配線材料備受矚目。此外，不僅是配線材料，即使配線材料使用銅之情況，由於鈦仍可於防止電子遷移，故作為銅配線用之障壁金屬亦已檢討使用鈦。

【0004】不過，半導體元件之配線形成步驟中，選擇鈦作為配線材料之情況，亦與以往的配線材料同樣，係

藉由乾或濕蝕刻形成配線。然而，由於鈦利用蝕刻氣體之乾蝕刻或利用 CMP 研磨之蝕刻難以去除，故期望更精密的蝕刻，具體而言濕蝕刻受到矚目。

【0005】鈦於鹼性條件下濕蝕刻之情況，鈦作為例如 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 溶解於處理液中。 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 於處理液中會變化為 RuO_4 ，其一部分經氣化而是放至氣相中。由於 RuO_4 為強酸性，不僅對人體有害，亦容易被還原產生 RuO_2 顆粒。一般，由於顆粒會導致良率降低，故於半導體形成步驟中，成為大的問題。基於此等背景，抑制 RuO_4 氣體之發生非常重要。

【0006】專利文獻 1 中，作為鈦膜之蝕刻液，顯示 pH 為 12 以上且氧化還原電位為 300mV vs. SHE 以上的藥液。再者，提示使用如次氯酸鹽、亞氯酸鹽或溴酸鹽之鹵素的氧酸鹽溶液蝕刻鈦膜的方法。

【0007】且，專利文獻 2 中，提案藉由含原過碘酸之 pH11 以上的水溶液，將鈦氧化、溶解、去除的方法。

【0008】專利文獻 3 中，顯示於鈦的化學機械研磨 (CMP) 中含有如不產生 RuO_4 氣體般之鈦配位氧化氮配位子 (N-O 配位子) 之 CMP 漿料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1] 日本特開 2002-161381 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2016/068183 號

[專利文獻3]日本特開平5-314019號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】然而，根據本發明人之檢討，得知先前技術文獻1~3中記載之以往的蝕刻液，就以下方面尚有改善餘地。

【0011】例如，專利文獻1中記載的蝕刻鈦之方法，係以去除附著於半導體基板背面或斜切邊緣的鈦殘渣為目的，而可溶解、去除鈦。然而，專利文獻1中，關於抑制 RuO_4 氣體未有任何提及，實際上以專利文獻1中記載的方法，無法抑制 RuO_4 氣體產生。

【0012】又，專利文獻2中，揭示包含原過碘酸之鈦去除組成物，顯示可蝕刻掉含鈦之蝕刻殘渣。然而專利文獻2中，關於抑制 RuO_4 氣體未有任何提及，無法抑制於蝕刻處理中產生之 RuO_4 氣體。

【0013】此外，專利文獻3中，顯示藉由於CMP中使用含有鈦配位氧化氮配位子(N-O配位子)之CMP漿料，可抑制具有毒性的 RuO_4 氣體。然而，專利文獻3中顯示之CMP漿料為酸性，於鈦的溶解機制不同的鹼性條件下，難以藉由專利文獻3所示之CMP漿料組成抑制 RuO_4 氣體產生。事實上，確認於含有次氯酸之鹼性鈦蝕刻液中，添加專利文獻3中記載之鈦N-O配位子後，產生 RuO_4 氣體而無抑制 RuO_4 氣體之效果。

【0014】因此，本發明之目的在於提供可抑制於含鈦之半導體晶圓與處理液於鹼性條件下接觸之際產生之 RuO_4 氣體的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明人等為了解決上述課題而進行積極檢討。而且，對於含鈦之半導體晶圓用處理液中添加各種鎢鹽進行檢討。由於僅以含鈦之半導體晶圓用處理液無法抑制 RuO_4 氣體，因而組合各種添加成分。其結果，發現藉由添加特定之鎢鹽，可抑制 RuO_4 氣體產生，因而完成本發明。

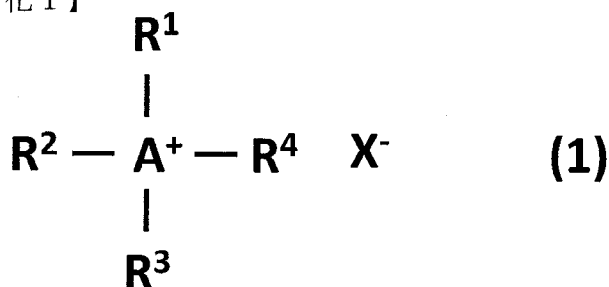
【0016】亦即，本發明之構成如下。

項1. 一種抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，其包含鎢鹽，該鎢鹽含有鎢離子與含溴離子。

項2. 如項1之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，其中前述鎢鹽係式(1)所示之四級鎢鹽、式(2)所示之三級鎢鹽、式(3)所示之鎢鹽或式(4)所示之鎢鹽，

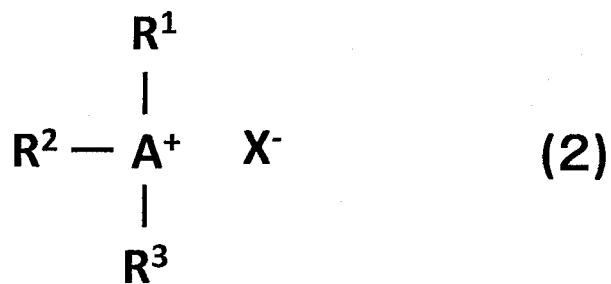
【0017】

【化1】



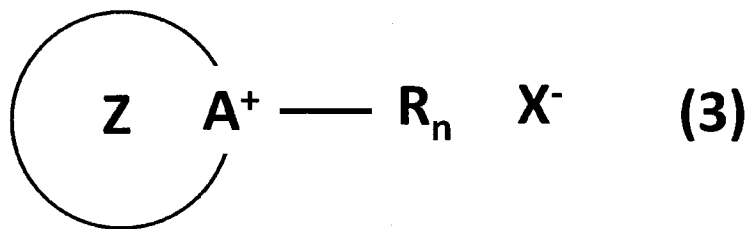
【0018】

【化2】



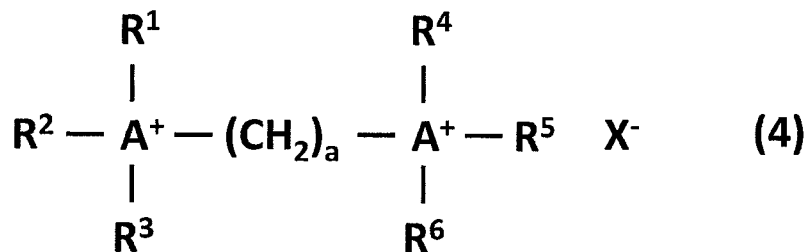
【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



(式(1)中，A⁺為銨離子或鎘離子，R¹、R²、R³、R⁴獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基，但R¹、R²、R³、R⁴為烷基時，R¹、R²、R³、R⁴中之至少1個烷基的碳數為2以上。且芳烷基中之芳基及芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原

子或氯原子取代。

式(2)中， A^+ 為銻離子， R^1 、 R^2 、 R^3 獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基。但 R^1 、 R^2 、 R^3 為烷基時， R^1 、 R^2 、 R^3 中之至少1個烷基的碳數為2以上。且芳烷基中之芳基及芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原子或氯原子取代。

式(3)中， Z 為可含氮原子、硫原子、氧原子之芳香族基或脂環式基，且該芳香族基或該脂環式基中，與碳原子或氮原子鍵結之氫原子可具有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、至少1個碳數1~15之烷基、至少1個碳數2~9之烯基氧基、可經至少1個碳數1~15之烷基取代之芳香族基、或可經至少1個碳數1~15之烷基取代之脂環式基。 A^+ 為銨離子或銻離子。 R 為氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、碳數1~15之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~15之烷基取代之芳香族基、或可經至少1個碳數1~15之烷基取代之脂環式基。 n 為1或2之整數，表示 R 的數。 n 為2時， R 可相同或不同，亦可形成環。

式(4)中， A^+ 獨立為銨離子或磷離子， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基，芳烷基中之芳基及芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基

氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原子或氯原子取代。a為1~10之整數。

式(1)~(4)中，X⁻為含溴離子)。

項3. 如項2之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述四級銨鹽係由選自四乙基銨離子、四丙基銨離子、四丁基銨離子、四戊基銨離子及四己基銨離子之群中之至少一種銨離子所成之鹽。

項4. 如項1至3中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述銨鹽於抑制RuO₄氣體產生之抑制劑中之濃度為0.0001~50質量%。

項5. 如項1至4中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述含溴離子係亞溴酸離子、溴酸離子、過溴酸離子、次溴酸離子或溴化物離子。

項6. 如項1至5中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述抑制RuO₄氣體產生之抑制劑中之次溴酸離子濃度為0.001mol/L以上0.20mol/L以下。

項7. 如項1至6中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述抑制RuO₄氣體產生之抑制劑中之次溴酸離子濃度為0.01mol/L以上0.10mol/L以下。

項8. 如項1至7中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述抑制RuO₄氣體產生之抑制劑於25°C之pH為8以上14以下。

項9. 如項1至8中任一項之抑制RuO₄氣體產生之抑制劑，其中前述抑制RuO₄氣體產生之抑制劑於25°C之pH為

12以上13以下。

項10. 如項1至9中任一項之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，其中前述抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑包含與含溴離子不同之氧化劑。

項11. 如項10之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，其中前述氧化劑係包含次氯酸離子或臭氧之氧化劑。

項12. 一種抑制 RuO_4 氣體產生之方法，其包含使用如項1至11中任一項之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑的步驟。

[發明效果]

【0021】 依據本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，藉由銻鹽之效果，而可抑制半導體製造步驟中之顆粒及成為良率降低原因之 RuO_4 氣體之產生。且，由於可選擇之pH範圍及氧化劑種類增加，故藉由選擇適當氧化劑可實現安定的處理液。

【實施方式】

(抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑)

【0022】 抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑係藉由添加於用以處理鈦的液體(以下稱為鈦處理液)，而抑制 RuO_4 氣體產生之組成物，係指包含含有銻離子與含溴離子之銻鹽的液體。

【0023】 鈦處理液係指包含與鈦接觸而對該鈦賦予物理、化學變化之成分的液體。舉例為例如半導體製造步驟

中之蝕刻步驟、殘渣去除步驟、洗淨步驟、CMP步驟等之處理鈳的步驟中使用之液體。該等半導體製造步驟中使用之各裝置中，亦包含用以洗淨附著於腔室內壁或配管等之鈳的液體。

【0024】藉由鈳處理液處理之鈳，其全部或一部分於該鈳處理液中溶解、分散或沉澱，成為產生 RuO_4 (氣體)及/或 RuO_2 (粒子)之原因。藉由於鈳處理液中添加本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，存在於該鈳處理液中之如 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 之陰離子(以下有時亦記為 RuO_4^- 等)與鎬離子形成溶解於該鈳處理液之離子對，而可抑制 RuO_4 氣體及/或 RuO_2 產生。

【0025】

(鎬離子)

本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中，為了抑制 RuO_4 氣體產生，而包含鎬鹽。該鎬鹽包含鎬離子與含溴離子。因此，含溴離子係含有溴離子，作為一例，舉例為亞溴酸離子、溴酸離子、過溴酸離子、次溴酸離子或溴化物離子等。

本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中所含之鎬鹽，為了發揮 RuO_4 氣體抑制能，該鎬鹽必須解離為鎬離子與含溴離子。其原因為藉由該鎬鹽解離所產生之鎬離子與 RuO_4^- 等相互作用，而抑制 RuO_4 氣體產生。由於包含含鹵素之離子的鎬鹽容易解離，溶解性優異，可安定地供給鎬離子，故可作為本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑所含

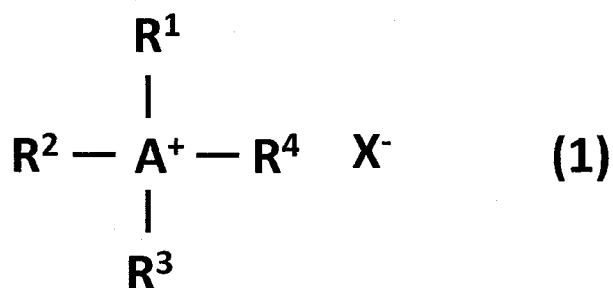
之鎊鹽使用。其中，由於包含含溴離子之鎊鹽之安定性高於包含含氯之離子或含氟之離子之鎊鹽，且容易合成，故可工業上廉價地獲取高純度品。且，包含含溴離子之鎊鹽，與包含含碘之離子者相比，具有每單位重量之鎊離子較多之優點。因此，抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中所含之鎊鹽包含含溴離子。

【0026】藉由包含上述鎊鹽，而抑制來自鈇處理液之 RuO_4 氣體產生。亦即，因鈇溶解產生之 RuO_4^- 等因與鎊離子之靜電相互作用而被捕捉於鈇處理液中。經捕捉之 RuO_4^- 等由於作為離子對而比較安定地存在於處理液中，故不會容易地變化為 RuO_4 。藉此，抑制了 RuO_4 氣體產生之同時，亦抑制了 RuO_2 之顆粒產生。

【0027】作為具有抑制 RuO_4 氣體效果之鎊鹽較佳為以下述式(1)~(4)所示者。

【0028】

【化5】

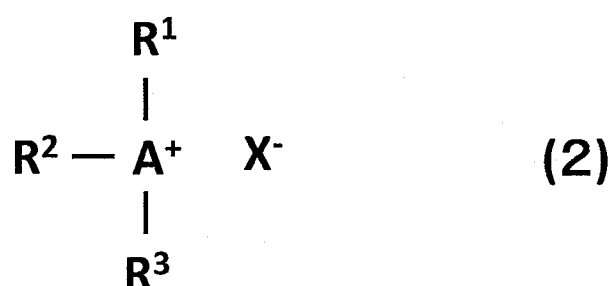


(式(1)中， A^+ 為銨離子或磷離子， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基。但 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為烷基時， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中之至少1個烷基的碳數為2以上。且芳烷基中之芳基及

芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原子或氯原子取代。X⁻為含溴離子)。

【0029】

【化6】



(式(2)中，A⁺為銻離子，R¹、R²、R³獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基，但R¹、R²、R³為烷基時，R¹、R²、R³中之至少1個烷基的碳數為2以上。且芳烷基中之芳基及芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原子或氯原子取代。X⁻為含溴離子)。

【0030】上述式(1)或(2)中之R¹、R²、R³、R⁴之烷基若獨立為1~25則可無特別限制地使用。碳數越大，具體而言，碳數若為例如3以上，則由於銻離子與RuO₄⁻等更強的相互作用，故容易抑制RuO₄氣體。另一方面，由於碳數越大，銻離子體積變高，故與RuO₄⁻等產生靜電相互作用之

際產生之離子對不易溶解於鈳處理液中，而產生沉澱物。該沉澱物成為顆粒而成為引起半導體元件之良率降低的原因。又，碳數越大者，對於鈳處理液之溶解度小，於該處理液中容易產生氣泡。溶解度若高，則處理液中可溶解更多鎢鹽，故 RuO_4 氣體之抑制效果變高。相反地，碳數若小，則鎢離子與 RuO_4^- 等之相互作用變弱，故 RuO_4 氣體之抑制效果變弱。因此，式(1)或(2)中之烷基的碳數較佳獨立為 1~25，更佳為 2~10，最佳為 3~6。但，式(1)中之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為烷基時， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中之至少 1 個烷基的碳數可為 2 以上，式(2)中之 R^1 、 R^2 、 R^3 為烷基時， R^1 、 R^2 、 R^3 中之至少 1 個烷基的碳數可為 2 以上。若為具有此等碳數之烷基之鎢鹽，藉由與 RuO_4^- 等之相互作用而可抑制 RuO_4 氣體產生，且不易形成沉澱物，故可較佳地使用作為抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑。

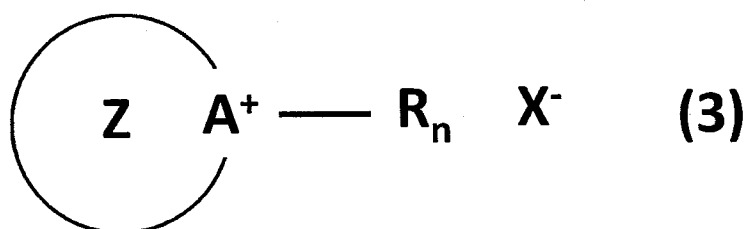
【0031】上述式(1)或(2)中之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 之芳基不僅獨立為芳香族烴，亦包含含雜原子之雜芳基而無特別限制，但較佳為苯基、萘基。作為雜原子可舉例為例如氮、氧、硫、磷，氯、溴、碘。

【0032】上述式(1)或(2)所示之四級及三級鎢鹽係由在抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑或鈳處理液中可安定地存在的銨離子、鎘離子及銻離子而成之鹽。一般該等離子之烷基鏈長可容易控制，進而亦容易導入烯丙基或芳基。藉此，可控制該離子之大小、對稱性、親水性、疏水性、安定性、溶解性、電荷密度、界面活性能等，包含該離子之

鹽亦同樣可控制。此等鹽可使用作為本發明之式(1)、(2)表示之鎊鹽。

【0033】

【化7】



(式(3)中，Z為可含氮原子、硫原子、氧原子之芳香族基或脂環式基，且該芳香族基或該脂環式基中，與碳原子或氮原子鍵結之氫原子可具有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、至少1個碳數1~15之烷基、至少1個碳數2~9之烯基氧基、可經至少1個碳數1~15之烷基取代之芳香族基、或可經至少1個碳數1~15之烷基取代之脂環式基。A⁺為銨離子或銻離子。R為氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、碳數1~15之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~15之烷基取代之芳香族基、或可經至少1個碳數1~15之烷基取代之脂環式基。n為1或2之整數，表示R的數。n為2時，R可相同或不同，亦可形成環。X⁻為含溴離子)。

【0034】具有上述構造之鎊鹽於鹼性的抑制RuO₄氣體產生之抑制劑或釐處理液中安定地存在。且藉由使上述式(3)中，Z的該芳香族基或該脂環式基的與碳原子或氮原子鍵結之氫原子換為經具有適當碳數之烷基、烯基氧基取代之芳香族基或經烷基取代之脂環式基，或適當選擇R的烷

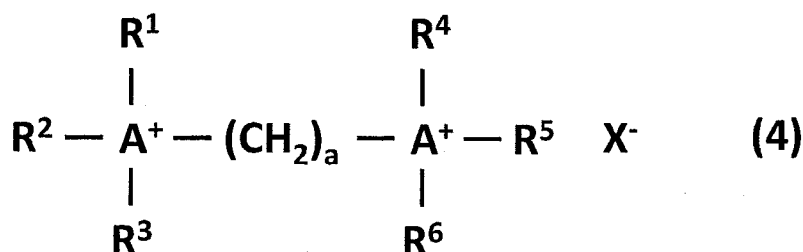
基、烯丙基、可經烷基取代之芳香族基、可經烷基取代之脂環式基，可控制該鎬鹽於抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑或釘處理液之溶解度，及鎬鹽與 RuO_4^- 等之離子對的安定性。

【0035】作為此等鎬離子，為咪唑鎬離子、吡咯啉鎬離子、吡啶鎬離子、哌啶鎬離子、銨離子、磷離子、氟鎬離子、氯鎬離子、溴鎬離子、碘鎬離子、氧代鎬離子、銻離子、硒鎬離子、碲鎬離子、砷鎬離子、銻鎬離子、鉍鎬離子等之陽離子，較佳為咪唑鎬離子、吡咯啉鎬離子、吡啶鎬離子、哌啶鎬離子、氧代鎬離子。

【0036】若舉例由該等鎬離子所成之鎬鹽的具體例，則舉例為溴化 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎬、溴化 1-己基-3-甲基咪唑鎬、溴化 1-甲基-3-正辛基咪唑鎬、溴化 1-丁基-1-甲基吡咯啉鎬、溴化 1-乙基-1-甲基吡咯啉鎬、溴化 1-丁基-1-甲基哌啶鎬、溴化 5-氮鎬螺[4,4]壬烷、溴化 1-甲基吡啶鎬、溴化 1-乙基吡啶鎬、溴化 1-丙基吡啶鎬等。

【0037】

【化 8】



(式(4)中， A^+ 獨立為銨離子或磷離子， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數 1~25 之烷基、烯丙基、具有碳數

1~25之烷基的芳烷基或芳基。芳烷基中之芳基及芳基的環中之至少1個氫原子可經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中，至少1個氫原子可經氟原子或氯原子取代。a為1~10之整數。X⁻為含溴離子)。

【0038】上述式(4)中之R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶之烷基若獨立為1~25，則可無特別限定地使用。上述式(1)所示之鎬鹽的價數為1，但由於式(4)所示者之價數為2的二陽離子，故與RuO₄⁻等容易藉由更強的靜電相互作用而連結。因此，式(4)中之烷基碳數即使比式(1)小，仍顯示RuO₄氣體之抑制效果。基於以上理由，式(4)中之烷基碳數較佳獨立為1~25，更佳為1~10，最佳為1~6。若為具有此等碳數之烷基的鎬鹽，則藉由與RuO₄⁻等之相互作用，可抑制RuO₄氣體產生，且由於不易產生沉澱物，故可較佳地使用作為抑制RuO₄氣體產生之抑制劑。

【0039】上述式(4)中之R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶之芳基不僅獨立為芳香族烴，亦包含含雜原子之雜芳基而無特別限制，但較佳為苯基、萘基。作為雜原子可舉例為例如氮、氧、硫、磷，氯、溴、碘。

【0040】上述式(4)所示之鎬鹽係由在抑制RuO₄氣體產生之抑制劑或鈎處理液中可安定地存在的鉍離子或磷離子而成之鹽。一般鉍離子或磷離子之烷基鏈長可容易控制，進而亦容易導入烯丙基或芳基。藉此，可控制鉍離子或磷離子之大小、對稱性、親水性、疏水性、安定性、溶

解性、電荷密度、界面活性能等。

【0041】可較佳地使用於上述式(4)所示之鎊鹽，可舉例六亞甲基雙(溴化三甲基銨)(Hexamethonium Bromide)、十亞甲基雙(溴化三甲基銨)(Decamethonium Bromide)。包含該等鎊鹽之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑尤其於鈦處理中可抑制 RuO_4 氣體及 RuO_2 顆粒產生。

【0042】作為本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中所含之式(1)所示之四級鎊鹽，基於安定性高、易於工業上取得高純度品、便宜之理由，較佳為銨鹽。其中，基於安定性優異、可容易合成之理由，作為該鎊鹽，較佳為四烷基銨鹽。具體可舉例為由四乙基銨離子、四丙基銨離子、四丁基銨離子、四戊基銨離子或四己基銨離子所成之鹽。包含該鎊鹽之抑制劑於鈦的處理中，尤其可抑制 RuO_4 氣體及 RuO_2 顆粒產生。

【0043】且，本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中鎊鹽濃度較佳為0.0001~50質量%。鎊鹽濃度過小時，不僅與 RuO_4^- 等之相互作用弱，而減低 RuO_4 氣體之抑制效果，而且於鈦處理液中可溶解之 RuO_4^- 等的量變少，故該鈦處理液之再使用(reuse)次數變少。另一方面，添加量過多時，鎊離子對鈦表面之吸附量增大，鈦溶解速度降低或成為鈦表面不均一蝕刻之原因。因此，本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑較佳包含0.0001~50質量%鎊鹽，更佳包含0.01~35質量%，又更佳包含0.1~20質量%。該等濃度範圍，於混合抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑與鈦處理液後之液

中，亦可調整為上述濃度範圍。又，添加鑰鹽之情況，可僅添加1種，亦可組合2種以上添加。包含2種以上的鑰鹽之情況，亦若鑰鹽濃度的合計為上述範圍，則可有效地抑制 RuO_4 氣體產生。又，上述鑰鹽的濃度範圍亦可適用於式(1)~(4)所示之任一鑰鹽。

【0044】

(氧化劑)

本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑可包含氧化劑。氧化劑係指具有可實質上溶解半導體晶圓所含之鈦的能力者。作為氧化劑可無任何限制地使用作為可溶解鈦之氧化劑而習知之氧化劑。若舉該氧化劑之一例，可舉例鹵氧酸、過錳酸及該等之鹽、過氧化氫、臭氧、鈾(IV)鹽等，但不限定於該等。此處，鹵氧酸係指次氯酸、亞氯酸、氯氯酸、過氯酸、次溴酸、亞溴酸、溴酸、過溴酸、次碘酸、亞碘酸、氫碘酸、偏過碘酸、原過碘酸或該等之離子。該氧化劑由於可溶解晶圓所含之鈦，故包含該氧化劑及鑰鹽之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑可同時進行鈦的溶解與 RuO_4 氣體抑制。且，藉由含有氧化劑，而促進鈦的溶解同時促進所析出之 RuO_2 顆粒之再溶解。因此，包含該氧化劑及鑰鹽之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑可一面抑制 RuO_4 氣體與 RuO_2 顆粒產生，一面有效率地進行含鈦晶圓之處理。

【0045】該氧化劑中，基於於鹼性下可安定地使用，可廣泛選擇濃度範圍，較佳使用鹵氧酸、鹵氧酸之離子、

過氧化氫或臭氧作為氧化劑，更佳為次氯酸、次溴酸、偏過碘酸、原過碘酸、該等之離子、或臭氧，又更適合為次氯酸、次溴酸、次氯酸離子、次溴酸離子或臭氧，又更佳為次溴酸離子、次氯酸離子或臭氧，最佳為次溴酸離子或次氯酸離子。又該等氧化劑亦可作為鹽存在於處理液中，作為該鹽適宜為次氯酸四烷基銨或次溴酸四烷基銨，更適宜為次氯酸四甲基銨或次溴酸四甲基銨。又，作為處理液中所含之氧化劑可為1種，亦可包含2種以上。例如抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中包含含溴離子作為氧化劑之情況，該抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑亦可進而包含與含溴離子不同之氧化劑。作為此等與含溴離子不同之氧化劑較佳為含次氯酸離子或臭氧之氧化劑，更佳為含次氯酸離子之氧化劑。以下，以含溴離子為次溴酸離子之情況為例說明理由。次溴酸離子藉由鈦等之氧化、自然分解、利用紫外線之分解、熱分解、與還原劑或酸之接觸等，而還原為 Br^- 。 Br^- 不會使溶解鈦，抑制 RuO_4 氣體的效果低，無法使 RuO_2 顆粒再溶解，故有因次溴酸離子之減少而使 RuO_4 產生抑制能降低之傾向。藉由於本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中，包含與次溴酸離子不同之適當氧化劑，例如次氯酸離子或臭氧等，而可使因還原或分解產生之 Br^- 再氧化為次溴酸離子，可使起因於次溴酸離子之減少而 RuO_4 氣體的產生抑制能降低變和緩。亦即，藉由於處理液中包含含次溴酸離子與適當氧化劑，可提高抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑的安定性。作為此等氧化劑，只要為氧化劑/該氧

化劑還原所產生之化學種間的氧化還原電位超過次溴酸離子/ Br^- 系之氧化還原電位即可，其中，基於 Br^- 可有效率地氧化為次溴酸離子，較佳為次氯酸離子或臭氧。

【0046】上述次氯酸四甲基銨或次溴酸四甲基銨之製造方法並未特別限制，可使用藉由廣泛悉知之方法製造者。例如可適當地使用藉由於氫氧化四甲基銨中吹入氯或溴之方法、或將次氯酸或次溴酸與氫氧化四甲基銨混合之方法、使用離子交換樹脂將次氯酸鹽或次溴酸鹽溶液中之陽離子置換為四甲基離子之方法、將包含次氯酸鹽或次溴酸之溶液的蒸餾物與氫氧化四甲基銨混合之方法等而製造之次氯酸四甲基銨或次溴酸四甲基銨。

【0047】本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑所含之該次溴酸離子濃度只要不脫離本發明之目的則無特別限定，但較佳以次溴酸離子所含之溴元素量計，較佳為 0.001mol/L 以上 0.20mol/L 以下，又更佳為 0.005mol/L 以上 0.20mol/L 以下，最佳為 0.01mol/L 以上 0.10mol/L 以下。次溴酸離子濃度若過低，則因鈦之溶解而產生之 RuO_2 顆粒無法溶解，故因 RuO_2 附著於半導體晶圓而有導致元件之良率降低之虞。又，次溴酸離子濃度若過高，則因鎢離子被氧化而促進分解，故有氣體抑制效果降低之虞。經控制為此等濃度範圍之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，可一面抑制 RuO_4 氣體與 RuO_2 顆粒產生，一面有效率地進行含鈦晶圓之處理。

【0048】

(pH)

本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑於 25°C 下之 pH 較佳為 8 以上 14 以下。pH 未達 8 之情況，由於鈳的溶解並非以 RuO_4^- 等之陰離子溶解，而容易經由 RuO_2 或 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 而引起，故銻鹽所致之氣體抑制效果容易降低。該 RuO_2 成為顆粒源，進而於 pH 未達 8 時，亦容易產生 RuO_4 氣體產生量變多之問題。又，pH 若大於 14，則由於不易產生 RuO_2 再溶解，故 RuO_2 顆粒產生成為問題。因此為了充分發揮 RuO_4 氣體產生抑制能，該抑制劑之 pH 較佳為 8 以上 14 以下，更佳為 12 以上 13 以下。若為該 pH 範圍，則經溶解之鈳以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 之陰離子存在，故容易與該抑制劑中所含之銻離子形成離子對，可有效地抑制 RuO_4 氣體產生。

【0049】

(其他成分)

本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中，在不損及期望之發明目的之範圍內，亦可調配過去以來半導體用處理液中使用之其他添加劑。例如作為其他添加劑，可添加酸、金屬防腐蝕劑、水溶性有機溶劑、氟化合物、氧化劑、還原劑、錯化劑、螯合劑、界面活性劑、消泡劑、pH 調整劑、安定化劑等。該等添加劑可單獨添加，亦可組合複數添加。

【0050】 因源自該等添加劑，且因抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑製造上之關係等，本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑亦可包含鹼金屬離子、鹼土類金屬離子等。例如亦

可包含鈉離子、鉀離子、鈣離子等。然而，該等鹼金屬離子及鹼土類金屬離子等殘留於半導體晶圓上之情況，由於對半導體元件帶來不良影響(半導體晶圓之良率降低等之不良影響)，故其量越少越佳，實際上宜為儘可能不含。因此，例如作為pH調整劑，較佳不為氫氧化鈉等之氫氧化鹼金屬或氫氧化鹼土類金屬，而為氨、胺、膽鹼或氫氧化四烷銨等之有機鹼。

【0051】 具體而言，鹼金屬離子及鹼土類金屬離子之合計量，較佳為1質量%以下，更佳為0.7質量%以下，又更佳為0.3質量%以下，特佳為10ppm以下，最佳為500ppb以下。

【0052】 本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中，鎊鹽及其他添加劑以外之其餘部分為水。該抑制劑中所含之水較佳為藉由蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等而去除金屬離子或有機雜質、顆粒粒子等的水，特佳為純水、超純水。此等水可藉由廣泛利用於半導體製造之習知方法獲得。

【0053】

(抑制 RuO_4 氣體產生之方法)

抑制 RuO_4 氣體產生之方法係包含將本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑添加於鈎處理液之步驟的方法。具體舉例為例如藉由對於半導體製造步驟中之蝕刻步驟、殘渣去除步驟、洗淨步驟、CMP步驟等中所用之鈎處理液添加本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，而可抑制 RuO_4

氣體產生。又，該等半導體製造步驟中使用之各裝置中，於洗淨附著於腔室內壁或配管等之釘之際，亦可使用本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，而抑制 RuO_4 氣體產生。例如使用物理蒸鍍 (PVD) 或化學蒸鍍 (CVD)、原子層堆積法 (ALD) 等形成 Ru 之裝置的維護中，藉由對去除附著於腔室內壁或配管等之釘之際使用之洗淨液添加該抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，而可抑制於洗淨中產生之 RuO_4 氣體。依據該方法，藉由上述機制，可抑制 RuO_4 氣體產生。

【0054】例如於釘配線形成步驟中使用本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑之情況係如下。首先，準備由半導體 (例如 Si) 所成之基體。對所準備之基體進行氧化處理，於基體上形成氧化矽膜。隨後，成膜由低介電係數 (低-k) 膜所成之層間絕緣膜，以特定間隔形成通孔。通孔形成後，藉由熱 CVD，於通孔中嵌埋釘，進而成膜釘膜。該釘膜利用添加有該抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑的釘處理液予以蝕刻，而一面抑制 RuO_4 氣體產生，一面進行平坦化。藉此，可形成 RuO_2 顆粒的產生受抑制之信賴性高的釘配線。此外，添加有該抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑的釘處理液亦可使用於去除附著於半導體晶圓之斜切邊緣的釘之時。

【0055】本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑不僅於釘處理液中，亦於處理釘後之液體 (以下亦稱為含釘之液體) 中，可抑制 RuO_4 氣體產生。此處，所謂含釘之液體意指即使少量亦含釘之液體。該含釘之液體中所含之釘不僅

限定於鈳金屬，若為包含鈳元素即可，舉例為例如 Ru、 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 、 RuO_4 、 RuO_2 、鈳錯合物等。作為含鈳之液體舉例為例如因上述之半導體製造步驟或腔室洗淨等而產生之廢液，或捕捉 RuO_4 氣體後之排氣處理裝置(洗淨塔)內之處理液等。含鈳之液體中即使微量亦含有鈳時，由於經由 RuO_4 氣體而產生 RuO_2 粒子，故污染槽或配管，因顆粒之氧化作用而促進裝置類之劣化。且，由含鈳之液體產生之 RuO_4 氣體即使為低濃度，對人體亦顯示強毒性。如此，含鈳之液體對裝置類或人體帶來各種不良影響，故必須一面抑制 RuO_4 氣體產生，一面安全且盡速進行處理。藉由於含鈳之液體中添加本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，可抑制 RuO_4 氣體產生，不僅可安全地處理含鈳之液體，亦可減輕裝置的槽或配管之污染或劣化。

【0056】本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑與鈳處理液或含鈳之液體混合之情況，本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑中所含之銻鹽濃度，較佳調整為混合後之液體中銻鹽的1種以上之濃度成為0.0001~50質量%。

【0057】本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑對於鈳處理液或含鈳之液體的添加量只要考慮該等液中存在之鈳量而決定即可。本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑的添加量並未特別限定，例如將鈳處理液或含鈳之液體中存在之鈳量設為1時，以重量比計，較佳為10~500000，更佳為100~100000，又更佳為1000~50000。

且，抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑與鈳處理液或含鈳之

液體的混合液於 25°C 下之 pH 較佳為例如 7~14。為了調整該混合液之 pH，亦可添加上述例示之 pH 調整劑。

[實施例]

【0058】 以下藉由實施例更具體說明本發明，但本發明並非限定於該等實施例。

【0059】

<實施例 1~22、比較例 1~4>

(鈦處理液與抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑之混合液的調製)

首先，於 100mL 氟樹脂製容器中，添加次氯酸鈉 (NaClO ；和光純藥製)及超純水，使用 15 質量%之 HCl 水溶液或 1.0mol/L 之 NaOH 水溶液，調整至表 1 所示之 pH，獲得 30mL 的鈦處理液。其次，於 100mL 氟樹脂製容器中，添加鎢鹽及超純水後，與上述同樣，調整至表 1 所示之 pH，獲得 30mL 的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑。又，實施例 21 之鎢鹽係藉由混合溴酸鈉與氫氧化四丙基銨水溶液而調製。藉由混合所得鈦處理液與抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，獲得混合液 60mL。又，比較例 1~4 中，替代抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑，而混合經調整為與鈦處理液相同 pH 之超純水 30mL。上述中，關於經添加有次氯酸鈉之鈦處理液，確認氧化劑濃度為 0.56mol/L (以有效氯濃度計為 4.0 質量%)。

【0060】

(pH 測定方法)

各實施例及各比較例調製之混合液 10mL，使用桌上

型 pH 計 (LAQUAF-73, 堀場製作所製) 測定 pH。pH 測定係調製混合液並於 25°C 安定後實施。

【0061】

(RuO₄ 氣體之定量評價)

使用 ICP-OES 測定 RuO₄ 氣體之產生量。於密閉容器中取混合液 5 mL, 將成膜有膜厚 1200 Å 之鈦的 10×20 mm 的 Si 晶圓 1 片, 於 25°C 或 50°C 浸漬至鈦完全溶解。浸漬中之混合液溫度(處理溫度)示於表 1 或表 2。隨後, 於密閉容器中吹入空氣, 將密閉容器內之氣相吹入裝有吸收液 (1 mol/L NaOH) 之溶液中, 將晶圓浸漬中產生之 RuO₄ 氣體被吸收液捕捉。藉由 ICP-OES 測定該吸收液中之鈦量, 求出所產生之 RuO₄ 氣體中的 Ru 量。又, 表 1 中之 RuO₄ 氣體中之 Ru 量係將吸收液中所含之鈦的重量除以浸漬的晶圓面積所得之值。所謂浸漬於混合液之 Si 晶圓上的鈦完全溶解可藉由四探針電阻測定器 (Loresta-GP, 三菱化學分析公司製) 分別測定浸漬前及浸漬後之薄片電阻, 換算為膜厚而確認。

【0062】

<實施例 23 及比較例 5>

除了使用 0.07 mol/L 之原過碘酸 (H₅IO₆; 富士軟片和光純藥製) 作為氧化劑以外, 與實施例 1 或比較例 1 同樣調製混合液。使用該混合液, 與實施例 1 同樣進行 pH 測定、RuO₄ 氣體之定量評價。

【0063】

<實施例 24~28>

除了使用 0.002、0.02、0.2、0.4 及 0.6 mol/L 之次溴酸鈉 (NaBrO；關東化學製) 作為氧化劑以外，與實施例 4 同樣調製混合液。混合液中之次溴酸鈉濃度使用紫外線可見光光度計 (UV-2600，島津製作所公司製) 確認。使用該混合液，與實施例 1 同樣進行 pH 測定、RuO₄ 氣體之定量評價。

【0064】

<實施例 29>

除了使用進而包含 0.56 mol/L 之次氯酸鈉的抑制 RuO₄ 氣體產生之抑制劑以外，與實施例 4 同樣調製混合液。使用該混合液，與實施例 1 同樣進行 pH 測定、RuO₄ 氣體之定量評價。

【0065】

<實施例 30~51>

(鈎處理液與抑制 RuO₄ 氣體產生之抑制劑之混合液的調製)

於 100 mL 氟樹脂製容器中，添加次氯酸鈉 (和光純藥製) 及超純水，獲得 30 mL 的鈎處理液。又，鈎處理液之 pH 係使用 15 質量 % 之 HCl 水溶液或 1.0 mol/L 之 NaOH 水溶液，調整至與表 2 記載之含鈎之液體的 pH 相同值。將成膜有膜厚 2400 Å 之鈎的 10×20 mm 的 Si 晶圓 6 片，於 25°C 浸漬於所得處理液 30 mL 中直至鈎完全溶解，獲得表 2 中記載之含鈎之液體。藉由 ICP-OES 測定之含鈎之液體所含之鈎濃度示於表 2。

其次，於 100 mL 氟樹脂製容器中，添加鎘鹽及超純水後，調整至表 2 所示之 pH，獲得 30 mL 的抑制 RuO₄ 氣體產生

之抑制劑。實施例 50 之銻鹽係藉由混合溴酸鈉及氫氧化四丙基銻水溶液而調製。

關於所得含鈎之液體與抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑混合後之液體(混合液)，藉由實施例 1 記載之方法，測定混合液之 pH 後，進行自混合物產生之 RuO_4 氣體之定量評價。晶圓浸漬中之混合液溫度(處理溫度)示於表 2，由於混合液中已包含鈎，故 RuO_4 氣體之定量評價中，未進行鈎的溶解。

【0066】

<實施例 52>

除了使用 0.035mol/L 之原過碘酸(富士軟片和光純藥製)作為氧化劑以外，與實施例 30 同樣調製混合液。使用該混合液，與實施例 30 同樣進行 RuO_4 氣體之定量評價。

【0067】

<實施例 53~57>

除了使用 0.001 、 0.01 、 0.1 、 0.2 及 0.3mol/L 之次溴酸鈉作為氧化劑以外，與實施例 33 同樣調製混合液。混合液中之次溴酸鈉濃度使用紫外線可見光光度計(UV-2600，島津製作所公司製)確認。使用該混合液，與實施例 30 同樣進行 RuO_4 氣體之定量評價。

【0068】

<實施例 58>

於 1.5L 氟樹脂製容器中，添加 0.42g 過氧化鈎四丙基銻及超純水，使用 15% 質量 % 之 HCl 水溶液或 1.0mol/L 之

NaOH水溶液，調整至表2記載之pH，獲得1L之含鈦之液體。

其次，於100mL氟樹脂製容器中，添加鎊鹽及超純水後，調整至表2所示之pH，獲得30mL的抑制RuO₄氣體產生之抑制劑。

針對使所得含鈦之液體30mL與抑制RuO₄氣體產生之抑制劑30mL混合之液體，與實施例30同樣進行25℃下之RuO₄氣體之定量評價。

【0069】

<實施例59>

將4.8mg之RuO₂粉末溶解於超純水30mL之液體作為含鈦之液體。含鈦之液體使用15質量%之HCl水溶液或1.0mol/L之NaOH水溶液，調整至pH12.0。其次，於100mL氟樹脂製容器中，添加表2中記載之鎊鹽及超純水後，調整至表2記載之pH，獲得30mL的抑制RuO₄氣體產生之抑制劑。針對使所得含鈦之液體與抑制RuO₄氣體產生之抑制劑混合所得之混合液，與實施例30同樣進行RuO₄氣體之定量評價。

【0070】

<實施例60>

將1.9mg之Ru粉末及2.4mg之RuO₂粉末添加於超純水中，使用15質量%之HCl水溶液或1.0mol/L之NaOH水溶液，調整至表2記載之pH，獲得含有 6.0×10^{-4} mol/L之Ru及 6.0×10^{-4} mol/L之RuO₂之含鈦之液體30mL。

其次，於 100mL 氟樹脂製容器中，添加鑰鹽及超純水後，調整至表 2 記載之 pH，獲得 30mL 的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑。

針對使所得含鈦之液體 30mL 與抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑 30mL 於 25°C 混合之液體 (混合液)，與實施例 30 同樣進行 RuO_4 氣體之定量評價。

【0071】

<實施例 61>

於 100mL 氟樹脂製容器中，添加次氯酸鈉 (和光純藥製) 及超純水，使用 15 質量 % 之 HCl 水溶液或 1.0mol/L 之 NaOH 水溶液，調整至表 2 中記載之 pH。於所得鈦處理液中添加 1.9mg 之 Ru 粉末及 2.4mg 之 RuO_2 粉末，獲得含有 6.0×10^{-4} mol/L 之 Ru 及 6.0×10^{-4} mol/L 之 RuO_2 之含鈦之液體 30 mL。

其次，於 100mL 氟樹脂製容器中，添加鑰鹽及超純水後，調整至表 2 記載之 pH，獲得 30mL 的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑。

針對使所得含鈦之液體 30mL 與抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑 30mL 混合之液體，與實施例 30 同樣進行 25°C 下之 RuO_4 氣體之定量評價。

【0072】

<比較例 6~10>

於 100mL 氟樹脂製容器中，添加次氯酸鈉 (和光純藥製) 或原過碘酸 (富士軟片和光純藥製) 及超純水，使用 15 質

量%之HCl水溶液或1.0mol/L之NaOH水溶液，調整至表2記載之pH，獲得30mL的鈳處理液。將成膜有膜厚2400Å之鈳的10×20mm的Si晶圓6片，於25℃浸漬於所得鈳處理液30mL中直至鈳完全溶解，獲得表2中記載之含鈳之液體。其次針對添加有次氯酸鈉之含鈳之液體，確認為0.28mol/L(以有效氯濃度計為2.0質量%)。對所得含鈳之液體混合經調整為相同pH之30mL超純水，與實施例30同樣進行RuO₄氣體之定量評價。

【0073】

表 1

	抑制RuO ₄ 氣體產生之抑制劑		釦處理液		混合液 之 pH	處理溫度 [°C]	RuO ₄ 氣體中之Ru量 [μg/cm ²]
	銻鹽	pH	氧化劑	pH			
實施例 1	溴化四丙基銻 (20質量%)	8.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	8.0	8.0	25	1.6
實施例 2	溴化四丙基銻 (35質量%)	8.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	8.0	8.0	25	0.8
實施例 3	溴化四丙基銻 (50質量%)	8.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	8.0	8.0	25	0.2
實施例 4	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.4
實施例 5	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.5	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.5	12.5	25	0.3
實施例 6	溴化四丙基銻 (10質量%)	13.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	13.0	13.0	25	0.2
實施例 7	溴化四丙基銻 (10質量%)	14.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	14.0	14.0	25	0.1
實施例 8	溴化二十二烷基二甲基銻 (0.2質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	5.2
實施例 9	溴化二十二烷基二甲基銻 (0.2質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.6
實施例 10	溴化正辛基三甲基銻 (4質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.4
實施例 11	溴化三苯基銻 (2質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.8
實施例 12	溴化丁基三苯基銻 (0.2質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.5
實施例 13	溴化四丁基銻 (8質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.6
實施例 14	溴化十四烷基三甲基銻 (8質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.7
實施例 15	溴化十六烷基三甲基銻 (6質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.4
實施例 16	溴化正癸基三甲基銻 (8質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.5
實施例 17	溴化己基三甲基銻 (8質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.7
實施例 18	六亞甲基雙(溴化三甲基銻) (12質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.4
實施例 19	溴化1-丁基-1-甲基吡咯啶銻 (0.6質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.9
實施例 20	溴化5-氫鎧螺[4.4]壬烷 (5質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.6
實施例 21	溴酸四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.5
實施例 22	溴化四丙基銻 (20質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	50	0.7
實施例 23	溴化四丙基銻 (20質量%)	8.0	0.07mol/L H ₅ IO ₆ 水溶液	8.0	8.0	25	0.5
實施例 24	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.002mol/L NaBrO 水溶液	12.0	12.0	25	0.5
實施例 25	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.02mol/L NaBrO 水溶液	12.0	12.0	25	0.6
實施例 26	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.2mol/L NaBrO 水溶液	12.0	12.0	25	0.4
實施例 27	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.4mol/L NaBrO 水溶液	12.0	12.0	25	0.9
實施例 28	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.6mol/L NaBrO 水溶液	12.0	12.0	25	2.4
實施例 29	溴化四丙基銻 (10質量%)	12.0	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	0.5
比較例 1	無	-	0.56mol/L NaClO 水溶液	8.0	8.0	25	51
比較例 2	無	-	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	25	19
比較例 3	無	-	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.5	12.5	25	10
比較例 4	無	-	0.56mol/L NaClO 水溶液	12.0	12.0	50	45
比較例 5	無	-	0.07mol/L H ₅ IO ₆ 水溶液	8.0	8.0	25	50

【0074】

表 2

	抑制 RuO ₄ 氣體產生之抑制劑		含鈦之液體				混合液之 pH	處理溫度 [°C]	RuO ₄ 氣體中之 Ru 量 [μg/cm ²]
	鎊鹽	pH	氧化劑	Ru化合物 [mol/l]	pH				
實施例30	溴化四丙基銨 (20質量%)	8.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	1.4	
實施例31	溴化四丙基銨 (35質量%)	8.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	0.6	
實施例32	溴化四丙基銨 (50質量%)	8.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	0.5	
實施例33	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.7	
實施例34	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.5	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.5	12.5	25	0.4	
實施例35	溴化四丙基銨 (10質量%)	13.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	13.0	13.0	25	0.2	
實施例36	溴化四丙基銨 (10質量%)	14.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	14.0	14.0	25	0.2	
實施例37	溴化二十二烷基二甲基銨 (0.02質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	4.8	
實施例38	溴化二十二烷基二甲基銨 (0.2質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.4	
實施例39	溴化正辛基三甲基銨 (4質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例40	溴化三苯基銻 (2質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.7	
實施例41	溴化丁基三苯基鏷 (0.2質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.4	
實施例42	溴化四丁基銨 (8質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例43	溴化十四烷基三甲基銨 (8質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.7	
實施例44	溴化十六烷基三甲基銨 (6質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例45	溴化正癸基三甲基銨 (8質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
實施例46	溴化己基三甲基銨 (8質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
實施例47	六亞甲基雙(溴化三甲基銨) (12質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例48	溴化1-丁基-1-甲基吡咯啶鎂 (0.6質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
實施例49	溴化5-氯鎘螺[4.4]壬烷 (5質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.8	
實施例50	溴酸四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
實施例51	溴化四丙基銨 (20質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	50	0.6	
實施例52	溴化四丙基銨 (20質量%)	8.0	0.035mol/L H ₂ O ₆ 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	0.6	
實施例53	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.001mol/L NaBrO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例54	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.01mol/L NaBrO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例55	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.1mol/L NaBrO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.5	
實施例56	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.2mol/L NaBrO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.7	
實施例57	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.3mol/L NaBrO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	2.2	
實施例58	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	-	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.1	
實施例59	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	-	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
實施例60	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	-	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.1	
實施例61	溴化四丙基銨 (10質量%)	12.0	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	0.6	
比較例6	無	-	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	53	
比較例7	無	-	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	25	18	
比較例8	無	-	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.5	12.5	25	11	
比較例9	無	-	0.28mol/L NaClO 水溶液	1.2×10 ⁻³	12.0	12.0	50	46	
比較例10	無	-	0.035mol/L H ₂ O ₆ 水溶液	1.2×10 ⁻³	8.0	8.0	25	51	

【0075】若分別比較實施例1與比較例1(pH8.0)、實施例4與比較例2(pH12.0)、實施例5與比較例3(pH12.5)，則可知任一pH均因添加鎊鹽，而可抑制 RuO_4 氣體之產生量。實施例1~3係改變鎊鹽之添加量，確認鎊鹽之添加量越多， RuO_4 氣體之抑制效果越高。

【0076】實施例8~21中，使用上述式(1)~(4)所示之與實施例1~7不同種類之鎊鹽，任一情況均可獲得 RuO_4 氣體產生之抑制效果。相對於實施例4中之鎊鹽濃度為10質量%，實施例9中為0.2質量%，鎊鹽之碳數較大的實施例9以較少添加量即可獲得同程度之 RuO_4 氣體產生之抑制效果。

【0077】若將比較例4與實施例22進行比較，則可知於 50°C 下，藉由添加鎊鹽亦可抑制 RuO_4 氣體產生。

【0078】若將比較例2與實施例24~28進行比較，則可知使用 $0.002\sim 0.6\text{mol/L}$ 之 NaBrO 作為氧化劑之情況，藉由添加鎊鹽亦可抑制 RuO_4 氣體產生。

【0079】若將比較例5與實施例23進行比較，則可知使用 0.07mol/L 之原過碘酸作為氧化劑之情況，藉由添加鎊鹽亦可抑制 RuO_4 氣體產生。

【0080】由表2之結果可知含有式(1)~(4)所示之鎊鹽之任一者的抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑添加於含鈦之液體的情況，抑制了含鈦之氣體產生。藉此，顯示本發明之抑制 RuO_4 氣體產生之抑制劑可較佳地使用於含鈦之液體的處理。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種鈇處理液，其包含鎘鹽與氧化劑之鈇處理液，該鎘鹽含有鎘離子與含溴離子，該氧化劑包含次溴酸離子，前述鈇處理液中之次溴酸離子濃度為 0.001 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下，

前述鎘鹽係由選自四乙基銨離子、四丙基銨離子、四丁基銨離子、四戊基銨離子及四己基銨離子之群中之至少 1 種銨離子所成之鹽，

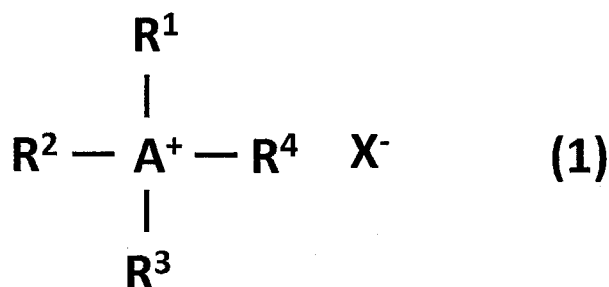
且前述鎘鹽於鈇處理液中之濃度為 0.0001~50 質量%。

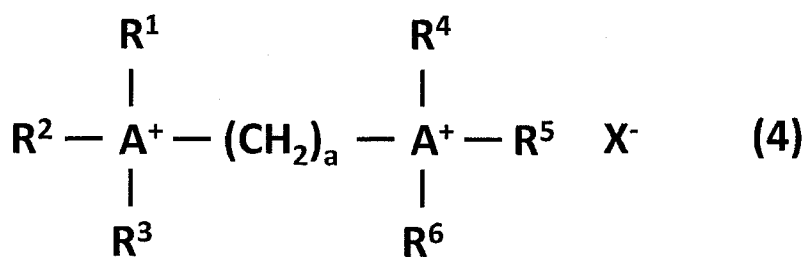
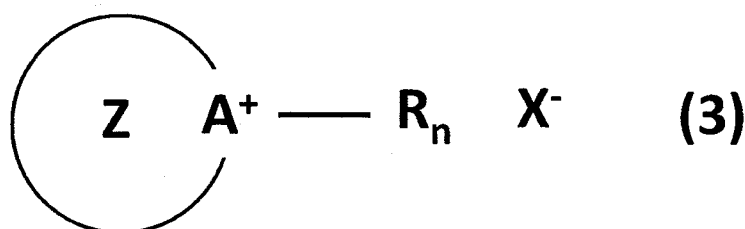
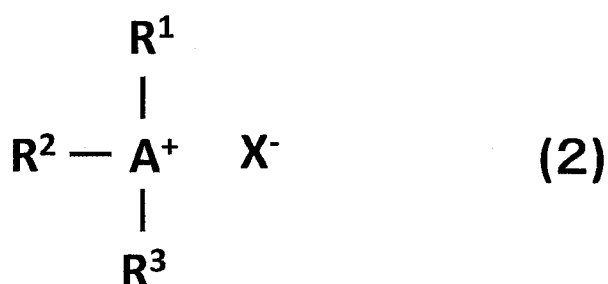
【請求項 2】一種鈇處理液，其包含鎘鹽與氧化劑之鈇處理液，該鎘鹽含有鎘離子與含溴離子，該氧化劑包含次溴酸離子，前述鈇處理液中之次溴酸離子濃度為 0.001 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下，

前述鎘鹽於鈇處理液中之濃度為 0.0001~50 質量%。

【請求項 3】如請求項 1 之鈇處理液，其中前述鎘鹽於鈇處理液中之濃度為 0.01~50 質量%。

【請求項 4】如請求項 2 之鈇處理液，其中前述鎘鹽係式(1)所示之四級鎘鹽、式(2)所示之三級鎘鹽、式(3)所示之鎘鹽或式(4)所示之鎘鹽，





(式(1)中，A⁺為銨離子或鎘離子，R¹、R²、R³、R⁴獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基，但R¹、R²、R³、R⁴為烷基時，R¹、R²、R³、R⁴中之至少1個烷基的碳數為2以上，且芳烷基中之芳基及芳基的環中之氫原子為非取代，或至少1個氫原子經氟原子、氯原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯基氧基取代，該等基中之氫原子為非取代，或至少1個氫原子經氟原子或氯原子取代，

式(2)中，A⁺為銻離子，R¹、R²、R³獨立為碳數1~25之烷基、烯丙基、具有碳數1~25之烷基的芳烷基或芳基，但R¹、R²、R³為烷基時，R¹、R²、R³中之至少1個烷基的碳數為2以上，且芳烷基中之芳基及芳基的環中之氫原子

為非取代，或至少 1 個氫原子經氟原子、氯原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 2~10 之烯基、碳數 1~9 之烷氧基或碳數 2~9 之烯基氧基取代，該等基中之氫原子為非取代，或至少 1 個氫原子經氟原子或氯原子取代，

式(3)中，Z 為可含氮原子、硫原子、氧原子之芳香族基或脂環式基，且該芳香族基或該脂環式基中，與碳原子或氮原子鍵結之氫原子可具有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、至少 1 個碳數 1~15 之烷基、至少 1 個碳數 2~9 之烯基氧基、可經至少 1 個碳數 1~15 之烷基取代之芳香族基、或可經至少 1 個碳數 1~15 之烷基取代之脂環式基，A⁺ 為銨離子或銻離子，R 為氯原子、溴原子、氟原子、碘原子、碳數 1~15 之烷基、烯丙基、可經至少 1 個碳數 1~15 之烷基取代之芳香族基、或可經至少 1 個碳數 1~15 之烷基取代之脂環式基，n 為 1 或 2 之整數，表示 R 的數，n 為 2 時，R 可相同或不同，亦可形成環，

式(4)中，A⁺ 獨立為銨離子或銻離子，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 獨立為碳數 1~25 之烷基、烯丙基、具有碳數 1~25 之烷基的芳烷基或芳基，芳烷基中之芳基及芳基的環中之氫原子為非取代，或至少 1 個氫原子經氟原子、氯原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 2~10 之烯基、碳數 1~9 之烷氧基或碳數 2~9 之烯基氧基取代，該等基中之氫原子為非取代，或至少 1 個氫原子經氟原子或氯原子取代，a 為 1~10 之整數，

式(1)~(4)中，X⁻ 為含溴離子)。

【請求項 5】如請求項 4 之鈇處理液，其中前述四級銨鹽係由選自四乙基銨離子、四丙基銨離子、四丁基銨離子、四戊基銨離子及四己基銨離子之群中之至少 1 種銨離子所成之鹽。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述鈇處理液包含水。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述鈇處理液包含添加劑，該添加劑係選自金屬防腐蝕劑、水溶性有機溶劑、氟化合物、錯化劑、螯合劑、界面活性劑、消泡劑、pH 調整劑及安定化劑之群中 1 種以上之添加劑。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述含溴離子係亞溴酸離子、溴酸離子、過溴酸離子、次溴酸離子或溴化物離子。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述鈇處理液中之次溴酸離子濃度為 0.01mol/L 以上 0.10mol/L 以下。

【請求項 10】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述鈇處理液於 25°C 之 pH 為 8 以上 14 以下。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之鈇處理液，其中前述鈇處理液中包含與含溴離子相異之氧化劑。

【請求項 12】如請求項 11 之鈇處理液，其中前述與含溴離子相異之氧化劑為選自次氯酸離子、臭氧、原過碘酸、偏過碘酸、原過碘酸離子、偏過碘酸離子之群中 1 種以上之氧化劑。

【請求項 13】一種將如請求項 1 或 2 之鈎處理液使用於半導體製造步驟中處理鈎之步驟之用途。