202444966

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202444966 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：112151276　(22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.：　*C23F11/10　(2006.01)*　*C09K13/06　(2006.01)*

H01L21/306　(2006.01)

(30)優先權：2022/12/28　日本　2022-212635

(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：鈴木雄山 SUZUKI, YUZAN (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：17 項　圖式數：1　共 49 頁

(54)名稱

過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其係在添加至半導體用處理液時，可抑制因過渡金屬氧化體所致的過渡金屬用氧化劑之分解，可再利用該半導體處理液。

本發明之解決手段為提供一種過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其包含式(1)所示的化合物。A-$(X)_n$(1)　A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基，X：供電子基，n：整數。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑

【中文】

本發明之課題在於提供一種過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其係在添加至半導體用處理液時，可抑制因過渡金屬氧化體所致的過渡金屬用氧化劑之分解，可再利用該半導體處理液。

本發明之解決手段為提供一種過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其包含式(1)所示的化合物。$A\text{-}(X)_n$　(1)　A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基，X：供電子基，n：整數。

【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】

過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑

【技術領域】

【0001】本發明係關於在半導體元件之製造步驟中，用於金屬配線處理之半導體用處理液等。

【先前技術】

【0002】於半導體元件中，以將電晶體發出的電訊號取出至外部為目的，形成配線層。半導體元件係逐年微細化進展，使用電遷移耐性(Electromigration resistance)低或電阻高的材料時，導致半導體元件的可靠性降低或高速動作之阻礙。因此，作為配線材料，希望電遷移耐性高、電阻值低之材料。

作為如此的電遷移耐性高、電阻值低之材料，例如迄今使用鋁或銅，最近檢討鎢、鈷、鉬、釕等。對半導體元件形成配線層時，包含將配線材料加工之步驟，但此步驟使用乾或濕的蝕刻。其中，檢討將生產量(throughput)高且裝置成本比乾蝕刻便宜的濕蝕刻應用於下一代的配線形成步驟。

近年來，於濕蝕刻中，從進一步減低成本、減低對環境的負荷之觀點來看，要求回收晶圓處理後的半導體用處理液，於藉由過濾器的循環過濾後再利用。藉由再利用半

導體用處理液，與未再利用的情況相比，可削減半導體用處理液的使用量及廢液量。

【0003】然而，於半導體用處理液藉由氧化溶解而蝕刻過渡金屬時，在處理後的處理液中存在過渡金屬氧化物或過渡金屬氧化物離子。以次溴酸離子所致的釕之蝕刻為例子進行說明，釕係在鹼性條件下被次溴酸離子所氧化，成為RuO_4^-溶出於處理液中。如此地在處理液中溶出的RuO_4^-離子，係經由RuO_4^-離子的歧化反應(disproportionation reaction)而變化成RuO_4或RuO_2等，此係與次溴酸離子反應，有對蝕刻有效的次溴酸離子濃度減少之問題點。因此，處理液的再利用次數愈多，還有再利用時間愈長，則所溶出的過渡金屬氧化物離子與次溴酸離子之反應所造成的次溴酸離子濃度之減少愈顯著，有蝕刻性能降低之問題。從處理液的再利用之觀點來看，重要的是於過渡金屬氧化物存在的處理液中提高次溴酸離子的安定性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2010-189393號公報

【發明內容】

【0005】專利文獻1中提出作為次溴酸的安定化劑，包含不超過1質量ppm之量的三聚氰酸之未達30質量%的次溴酸溶液。該溶液係藉由低濃度的三聚氰酸，而將本來不

安定的次溴酸進行安定化，記載具有最長6個月的儲存壽命(在密閉且不透光性的容器內)。然而，藉由三聚氰酸而最安定化，最反應活性的次溴酸溶液的pH之範圍為8～9。又，根據本發明者之檢討，使用該pH的次溴酸溶液來蝕刻處理過渡金屬，再利用該蝕刻處理後的處理液時，可知對過渡金屬的蝕刻性能降低。推測這是因為三聚氰酸的添加效果被認為是抑制次溴酸之歧化引起的分解之效果，無法抑制處理液中氧化溶解了的過渡金屬氧化物引起的次溴酸之分解。

【0006】因此，本發明之目的係以提供一種分解抑制劑作為課題，其係在添加至半導體用處理液中時，可抑制因氧化溶解了的過渡金屬之氧化物及/或氧化物離子所致的過渡金屬用氧化劑之分解，可再利用該半導體用處理液。尚且，本說明書中，所謂過渡金屬的氧化物及/或氧化物離子，就是意指由過渡金屬氧化物及過渡金屬氧化物離子所選出的1種以上。以下，亦記載為過渡金屬氧化體。

[解決課題的手段]

【0007】本發明者等人為了解決上述課題而進行專心致力的檢討。然後，發現：具有供電子基與芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基之化合物，係成為過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，終於完成本發明。

亦即，本發明之構成係如以下。

【0008】項1　一種分解抑制劑，其係過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，包含下述式(1)所示的化合物；

$A-(X)_n$　　(1)

A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基

X：供電子基

n：整數。

項2　如項1記載之分解抑制劑，其中前述式(1)中，A為芳香族基，且n為1或2。

項3　如項1或2記載之分解抑制劑，其中前述式(1)中，X為胺基或烷氧基。

項4　如項1～3中任一項記載之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其中前述式(1)的A具有與X不同的親水基。

項5　如項4記載之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其中前述親水基為羧基。

項6　如項1～5中任一項記載之分解抑制劑，其係添加至半導體用處理液，且用於半導體用處理液之再利用。

項7　如項1～6中任一項記載之分解抑制劑，其中過渡金屬包含選自由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W所成之群組的至少1種金屬。

項8　如項1～7中任一項記載之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其中過渡金屬為Ru。

項9　一種半導體用處理液，其包含如項1～8中任一項記載之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑及過渡金屬用氧

化劑。

項10　如項9記載之半導體用處理液，其中相對於半導體用處理液總質量，前述分解抑制劑之濃度為1質量ppm以上10,000質量ppm。

項11　如項9或10記載之半導體用處理液，其中過渡金屬用氧化劑係選自由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子所成之群組的至少1種鹵氧酸離子，相對於半導體用處理液總質量，該過渡金屬用氧化劑全部的合計濃度為50質量ppm以上35質量%以下。

項12　如項11記載之半導體用處理液，其中前述過渡金屬用氧化劑為次溴酸離子及次氯酸離子。

項13　如項9～12中任一項記載之半導體用處理液，其進一步包含過渡金屬氧化體。

項14　如項9～13中任一項記載之半導體用處理液，其進一步包含過濾用圓滑劑。

項15　如項14記載之半導體用處理液，其中過濾用圓滑劑為鎓離子。

項16　一種半導體晶圓之蝕刻方法，其係使如項9～15中任一項記載之半導體用處理液與含有過渡金屬的半導體晶圓接觸，而蝕刻過渡金屬。

項17　一種半導體元件之製造方法，其係於步驟中包含如項16記載之蝕刻方法。

[發明的效果]

【0009】根據本發明，可提供一種過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其係在添加至半導體用處理液時，可抑制因過渡金屬氧化體所致的過渡金屬用氧化劑之分解，可再利用該半導體用處理液。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]係顯示半導體元件之製造方法中的蝕刻步驟所用的設備之概略之圖。

【實施方式】

[實施發明的形態]

(過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑)

【0011】本實施形態之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑(以下亦稱為分解抑制劑)包含式(1)所示的化合物。機制雖然不明確，但如式(1)所示的化合物，具有π電子的基，具有藉由所賦予的供電子基而發生電子的偏倚之結構時，對於特定的氧化劑，容易被氧化。結果，推測分解抑制劑代替過渡金屬用氧化劑被氧化成過渡金屬氧化體，因此抑制過渡金屬用氧化劑之分解。又，過渡金屬氧化體為如會氣化的過渡金屬氧化體之情況，例如RuO_4之情況，估計藉由分解抑制劑而RuO_4被還原，生成RuO_2。此時，過渡金屬氧化體的RuO_4係作為不氣化的RuO_2存在於半導體用處理液中，結果RuO_4氣體不會從半導體用處理液中放出。因

此，於過渡金屬為釕之情況，本實施形態之分解抑制劑亦具有氣體抑制效果。

$A\text{-}(X)_n$　　(1)

A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基

X：供電子基

n：整數

【0012】式(1)中，A為芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基。

從對於過渡金屬用氧化劑的安定性之點來看，A最佳為芳香族基。

作為芳香族基，當n為1時，可舉出由苯基、萘基及菲基所選出的芳基，當n為2以上時，例如可舉出在由苯基、萘基及菲基所選出的芳基上鍵結的氫被n-1個的X所進一步取代的基。

如後述，當A具有與X不同的親水基時，於上述芳香族基中，與X鍵結的位置不同的位置之一部分的氫係被親水基所取代。

【0013】作為具有碳雙鍵的基，只要藉由供電子基而在雙鍵部分的電子發生偏倚之結構，就沒有特別的限制，例如當n為1時，可舉出如乙烯基或丙烯基、丁烯基之由烯類所衍生的基。

【0014】作為具有碳三鍵的基，只要藉由供電子基而在三鍵部分的電子發生偏倚之結構，就沒有特別的限制，例如當n為1時，可舉出乙炔基、丙炔基之由炔類所衍生的

基。

【0015】X為供電子基，作為例子，可舉出胺基、烷氧基、甲基或羥基，烷氧基可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基或苯氧基等。從具有強供電子性，對水的溶解度高來看，作為供電子基，較佳為胺基、甲氧基或乙氧基。

選擇烷氧基作為前述X時，於A與X之間，可具有一部分的亞甲基可被-O-所取代之碳數1以上5以下或碳數2以上5以下的伸烷基。惟，-O-不連續存在。

選擇烷氧基作為前述X時，烷氧基中的烴鏈之一部分的氫可被親水基所取代。烷氧基中的烷基之碳數較佳為1～3。藉由包含前述親水基，可有效地抑制過渡金屬用氧化劑之分解。作為如此的親水基，可舉出羧基、磺基、醛基、硫醇基、氰基或醯胺基等。從對於過渡金屬用氧化劑的安定性來看，較佳為羧基或磺基。

【0016】n為整數，較佳為1以上6以下，從因供電子性所致之電子的偏倚之觀點來看，更佳為1以上2以下，最佳為1。

【0017】又，式(1)之A可具有與X不同的親水基。藉由具有親水基，可有效地抑制過渡金屬用氧化劑之分解。作為如此的親水基，可舉出羧基、磺基、醛基、硫醇基、氰基或醯胺基等。從對於過渡金屬用氧化劑的安定性來看，較佳為羧基或磺基。

【0018】如果例示式(1)所示的化合物，可舉出選出由苯胺、甲氧基苯、乙氧基苯、丙氧基苯、二苯基醚、苯

酚、甲苯、1,2-二胺基苯、1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、2,3-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、2,6-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、2,3-二胺基苯磺酸、2,4-二胺基苯磺酸、2,5-二胺基苯磺酸、2,6-二胺基苯磺酸、3,4-二胺基苯磺酸、3,5-二胺基苯磺酸、2-胺基甲苯、3-胺基甲苯、4-胺基甲苯、2,3-二胺基甲苯、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、3,4-二胺基甲苯、3,5-二胺基甲苯、2-甲氧基苯胺、3-甲氧基苯胺、4-甲氧基苯胺、2,3-二甲氧基苯胺、2,4-二甲氧基苯胺、2,5-二甲氧基苯胺、2,6-二甲氧基苯胺、3,4-二甲氧基苯胺、3,5-二甲氧基苯胺、2-乙氧基苯胺、3-乙氧基苯胺、4-乙氧基苯胺、2,3-二乙氧基苯胺、2,4-二乙氧基苯胺、2,5-二乙氧基苯胺、2,6-二乙氧基苯胺、3,4-二乙氧基苯胺、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、2,3-二甲氧基苯甲酸、2,4-二甲氧基苯甲酸、2,5-二甲氧基苯甲酸、2,6-二甲氧基苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、3,5-二甲氧基苯甲酸、1,2-二乙氧基苯、1,3-二乙氧基苯、1,4-二乙氧基苯、2-乙氧基苯甲酸、3-乙氧基苯甲酸、4-乙氧基苯甲酸、2,3-二乙氧基苯甲酸、2,4-二乙氧基苯甲酸、2,5-二乙氧基苯甲酸、2,6-二乙氧基苯甲酸、3,4-二乙氧基苯甲酸、3,5-二乙氧基苯甲酸、2-甲氧基苯

磺酸、3-甲氧基苯磺酸、4-甲氧基苯磺酸、2,3-甲氧基苯磺酸、2,4-二甲氧基苯磺酸、2,5-二甲氧基苯磺酸、2,6-二甲氧基苯磺酸、3,4-二甲氧基苯磺酸、3,5-二甲氧基苯磺酸、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲氧基甲苯、2,4-二甲氧基甲苯、2,5-二甲氧基甲苯、2,6-二甲氧基甲苯、3,4-二甲氧基甲苯、3,5-二甲氧基甲苯、1-丙烯-1-胺、1-丁烯-1-胺、1-戊烯-1-胺、2-丁烷-2,3-二胺、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙炔胺、甲氧基乙炔、1-甲氧基丙炔、二甲氧基丙烯、二甲氧基丁烯及二甲氧基乙炔等所成之群組的1種以上。較佳為選自由苯胺、1,2-二胺基苯、1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、2,3-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、2,6-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、2,3-二胺基苯磺酸、2,4-二胺基苯磺酸、2,5-二胺基苯磺酸、2,6-二胺基苯磺酸、3,4-二胺基苯磺酸、3,5-二胺基苯磺酸、甲氧基苯、乙氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、2-乙氧基苯甲酸、3-乙氧基苯甲酸、4-乙氧基苯甲酸、2,3-二甲氧基苯胺、2,4-二甲氧基苯胺、2,5-二甲氧基苯胺、2,6-二甲氧基苯胺、3,4-二甲氧基苯胺、3,5-二甲氧基苯胺、苯氧基乙酸、2-苯氧基丙酸及2-甲氧基苯氧基乙酸所成之群組的

1種以上，最佳為選自由2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、2,3-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、2,6-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、苯氧基乙酸、2-苯氧基丙酸及2-甲氧基苯氧基乙酸所成之群組的1種以上。

【0019】本實施形態之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，如上述包含式(1)所示的化合物，特佳為添加至後述的半導體用處理液而使用，亦可用於使用過的半導體用處理液之再利用。

又，如後述，本實施形態之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，亦即式(1)所示的化合物，當使用本實施形態之半導體用處理液的對象物包含過渡金屬尤其釕時，亦可作為RuO_4氣體發生之抑制劑使用。

【0020】

(半導體用處理液)

包含上述過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑之溶液，可適用作為半導體用處理液(以下亦稱為處理液)。為了蝕刻過渡金屬，半導體用處理液較佳包含過渡金屬用氧化劑。於作為蝕刻對象的半導體晶圓中，可適宜地包含由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W所選出的至少1種過渡金屬，更佳為Ru、Mo或W，最佳為Ru。

【0021】相對於半導體用處理液之總質量，分解抑制劑之濃度較佳為1質量ppm以上10,000質量ppm以下。若分解抑制劑之添加量過少，則作為半導體用處理液使用時，與過渡金屬氧化體反應的機率變少，作為分解抑制劑的效果變不充分。另一方面，若添加量過多，則會與處理液中所含有的過渡金屬用氧化劑反應，有時成為過渡金屬用氧化劑之濃度降低之原因。因此，本發明之處理液中所含有的分解抑制劑之濃度，較佳為1質量ppm以上10,000質量ppm以下，更佳為10質量ppm以上5,000質量ppm以下。又，添加分解抑制劑時，可僅添加1種，也可組合2種以上而添加。即使為包含2種類以上的分解抑制劑之情況，也只要分解抑制劑之濃度合計為上述之濃度範圍，則可有效地抑制因過渡金屬氧化體所致的過渡金屬用氧化劑之濃度降低。

包含2種以上的分解抑制劑時，例如關於胺基苯甲酸及甲氧基苯甲酸，可舉出2種以上之組合，具體而言，可舉出2-胺基苯甲酸與3-胺基苯甲酸、2-甲氧基苯甲酸與3-甲氧基苯甲酸，或2-胺基苯甲酸與2-甲氧基苯甲酸之組合。

【0022】

(半導體用處理液之再利用)

本實施形態之半導體用處理液，即使將屬於上述過渡金屬的半導體晶圓進行處理後，也可再度作為半導體用處理液使用。此係因為半導體晶圓所使用的過渡金屬，即使

氧化溶解於半導體用處理液中，也可藉由分解抑制劑有效地抑制過渡金屬用氧化劑之分解。半導體用處理液之再利用次數係沒有特別的限制，但可再利用到因氧化劑濃度的減少而蝕刻速率之減少超過容許範圍為止。作為目標的氧化劑濃度，相對於添加時之濃度，殘存率較佳為60%以上，更佳為75%以上，最佳為90%以上。

【0023】

(過渡金屬用氧化劑)

於本實施形態之半導體用處理液中，作為過渡金屬用氧化劑(本說明書中亦簡稱氧化劑)，較佳為包含選自由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子所成之群組的至少1種鹵氧酸離子，更佳為選自由次溴酸離子及次氯酸離子所成之群組的至少1種鹵氧酸離子。

本實施形態之半導體用處理液中所含有的氧化劑之濃度，只要不脫離本發明之目的就沒有特別限制，但較佳為50質量ppm以上35.0質量%以下。

包含鹵氧酸離子作為本實施形態之半導體用處理液所含有的氧化劑時，基本上選擇次溴酸離子或次氯酸離子作為鹵氧酸離子時，並無特別的限定，但從能溶解過渡金屬之點來看，相對於處理液總質量，次溴酸離子或次氯酸離子之濃度較佳為50質量ppm以上5.0質量%以下，更佳為100質量ppm以上3.0質量%以下。

選擇過碘酸離子本實施形態之半導體用處理液所含有的鹵氧酸離子時，並無特別的限定，但從能溶解過渡金屬

之點來看，較佳添加正過碘酸離子或偏過碘酸離子。又，從藉由溶於水而離子化來看，亦可添加正過碘酸的鹽及偏過碘酸的鹽。特別地，從不含有Na等，為安定的組成之點來看，更佳為正過碘酸離子。

從半導體用處理液的溶解能力來看，相對於半導體用處理液總質量，過碘酸離子之含量較佳為0.5質量%以上35.0質量%，更佳為2.0質量%以上8.0質量%以下。

【0024】本實施形態之半導體用處理液所含有的氧化劑為前述鹵氧酸離子時，鹵氧酸離子可為1種，也可為2種以上。藉由包含複數種，有能提高蝕刻速度的安定化或再利用時的安定性之可能性。作為例子，於第1種的鹵氧酸離子中包含次溴酸離子時，若因氧化而消耗或因歧化而進行分解，則生成溴化物離子。鹵氧酸離子之濃度減少係引起蝕刻速度減少。

然而，若於該處理液中包含次氯酸離子作為第2種的鹵氧酸離子，則所生成的溴化物離子進行氧化，可變化成次溴酸離子。藉此，容易得到蝕刻速度的安定化。

基於以上之理由，於本實施形態之半導體用處理液中包含次溴酸離子時，較佳次氯酸離子共存。次氯酸離子之濃度，只要不脫離本發明的宗旨就沒有限制，但較佳為50質量ppm以上5.0質量%以下。若次氯酸離子之濃度小於50質量ppm，則無法將Br^-高效率地氧化，釕之蝕刻速率降低。另一方面，若次氯酸離子之添加量大於5.0質量%，則次氯酸離子的安定性降低，同時促進次氯酸離子/次溴酸

離子間之反應引起的次溴酸離子之分解，因此不適當。次氯酸離子之濃度更佳為50質量ppm以上3.0質量%以下，最佳為100質量ppm以上1.0質量%以下。

【0025】

(分解生成物)

本實施形態之處理液可包含選自由溴化物離子、亞溴酸離子、溴酸離子、氯化物離子、亞氯酸離子、氯酸離子、碘化物離子、三碘化物離子及碘酸離子所成之群組的至少1種離子。該等離子為各自的鹵氧酸離子之分解生成物，是在包含鹵氧酸離子的液體之製造過程會混入的可能性非常高之離子。然而，該等離子之濃度不對本實施形態之氧化劑分解抑制效果造成影響。因此，該等分解生成物之離子，只要不脫離本發明目的之範圍，則亦可被含有。該等離子之濃度係沒有特別的限定，但如果陳述具體範圍的話，則宜以1質量ppb以上1質量%以下之範圍含於半導體用處理液中，若考慮鹵氧酸離子的安定性，則更佳為1質量ppb以上100質量ppm以下之範圍。

【0026】

(pH)

本實施形態之半導體用處理液的pH，較佳為8.5～13.0。於該範圍之中，按照所選擇的鹵氧酸離子，存在較佳的pH之範圍。

例如，作為鹵氧酸離子，選擇次溴酸離子及次氯酸離子之任1種以上時，從溶解能力、平滑性及蝕刻性能的安

定性之觀點來看，半導體用處理液的pH較佳為10.0～13.0，更佳為12.0～12.6。

作為本實施形態之半導體用處理液所含有的鹵氧酸離子，包含過碘酸離子時，從溶解能力、平滑性及蝕刻性能的安定性之觀點來看，半導體用處理液的pH較佳為8.5～11.0，更佳為9.0～10.0。

尚且，本說明書中，pH為在25℃之值。

【0027】

(過渡金屬氧化體)

藉由本實施形態之半導體用處理液來蝕刻過渡金屬時，過渡金屬作為過渡金屬氧化體而氧化溶解於處理後的處理液中。過渡金屬為釕時，是RuO_4、RuO_4^-、RuO_4^{2-}、RuO_2，過渡金屬為鎢時，是WO_3、WO_4^{2-}，過渡金屬為鉬時，是MoO_2、MoO_4^{2-}，作為過渡金屬氧化體而氧化溶解於處理液中。再利用後的處理液中之過渡金屬氧化體之濃度係沒有特別的限制，作為處理液中的過渡金屬氧化體之濃度範圍，較佳為0.0001μmol/L～0.01mol/L，更佳為0.001μmol/L～100μmol/L。若過渡金屬氧化體之濃度低於0.0001μmol/L，則不與分解抑制劑有效率地反應。若過渡金屬氧化體之濃度高於0.01mol/L，則不充分得到因分解抑制劑所致的氧化劑之分解抑制效果。

【0028】

(其他)

於本實施形態之半導體用處理液中，在不損害本發明

目的之範圍內，可摻合以往半導體用處理液所使用的其他添加劑。例如，作為其他添加劑，可添加酸、金屬防蝕劑、水溶性有機溶劑、氟化合物、還原劑、錯合劑、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，也可組合複數而添加。

【0029】作為pH調整劑，可將酸或鹼添加至本實施形態之半導體用處理液。作為鹼，從在半導體製造中不含成為問題的金屬離子來看，較佳使用有機鹼。其中，從每單位重量的氫氧化物離子數多，能容易取得高純度品來看，該有機鹼較佳為氫氧化四烷基銨，更佳為氫氧化四甲基銨。

【0030】本實施形態之半導體用處理液所含有的水，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，去除金屬離子或有機雜質、顆粒粒子等而得之水，特佳為純水、超純水。如此的水可藉由半導體製造所廣泛利用之眾所周知的方法獲得。

【0031】本實施形態之半導體用處理液，較佳低溫及或遮光保存。以低溫及或遮光保存，可期待能抑制半導體用處理液中的氧化劑之分解的效果。再者，於封入有惰性氣體的容器中保持半導體用處理液，防止二氧化碳之混入，可維持半導體用處理液的安定性。又，該容器之內面，亦即與半導體用處理液接觸之面，較佳為以玻璃或有機高分子材料所形成。此係因為若該容器之內面以玻璃或有機高分子材料所形成，則可更減少金屬、金屬氧化物、

有機物等之雜質混入。

【0032】

(過濾用圓滑劑)

本實施形態之半導體用處理液，可包含鎓離子，作為使以去除半導體裝置之製造方法中的顆粒或雜質為目的之過濾步驟有效率化用之過濾用圓滑劑。包含作為過濾用圓滑劑的鎓離子之半導體用處理液，從過濾步驟的效率化之觀點來看，重要的是表面張力。若包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力低，則會有鎓離子被過濾步驟所去除之可能性，因此包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力宜為60mN/m以上75mN/m以下。又，於半導體晶圓中包含釕時，由於與在釕之蝕刻時發生的RuO_4^-或RuO_4^{2-}等相互作用，可抑制RuO_4氣體及附帶生成的RuO_2顆粒之發生。

如上述，為了維持高的該等之效果，包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力係成為關鍵。包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力未達60mN/m時，由於鎓離子容易被過濾步驟所去除，因此難以保持如上述說明的良好表面平滑性或RuO_4氣體的抑制效果。作為使表面張力增加的方法之一個，可舉出添加大量的鹽之方法，但於本實施形態之半導體用處理液中包含氧化劑時，有時會發生鹽與氧化劑之反應引起的氧化劑之安定性降低，或高濃度的鹽引起的蝕刻阻礙。基於如此的理由，表面張力較佳為75mN/m以下。

【0033】此處，說明過濾步驟。於半導體晶圓之製造中，若顆粒附著於晶圓則造成良率降低，以去除半導體用處理液中的顆粒為目的，進行半導體用處理液之過濾。於最尖端的半導體晶圓之情況，由於配線寬度為數nm～數十nm之非常狹窄，因此過濾步驟所用的過濾器之細孔徑亦被要求相同程度之尺寸。然而，過濾器的細孔徑愈小，鎢鹽或鎢離子亦容易被吸附去除。因此，半導體用處理液中的鎢離子濃度降低者，會損害作為上述半導體用處理液的功能。

然而，如此的鎢離子之濃度降低，可藉由控制包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力而避免。具體而言，水的表面張力在25℃下為73mN/m左右，藉由接近該值，可抑制鎢鹽或鎢離子向過濾器之吸附。亦即，藉由將包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液之表面張力控制在60mN/m以上75mN/m以下，可抑制鎢鹽或鎢離子向過濾器之吸附，於使用包含過濾用圓滑劑的半導體用處理液時，可不損害其功能而使用。基於如此之理由，表面張力為60mN/m以上75mN/m以下，較佳為68mN/m以上75mN/m以下，最佳為71mN/m以上73mN/m以下。此處，本說明書中的表面張力為在25℃之值。

【0034】若包含鎢離子作為過濾用圓滑劑，則不僅使過濾有效率化，而且藉由與半導體晶圓的金屬表面相互作用，可抑制蝕刻後的金屬表面之皺裂。機制雖然未明確，但認為是因為鎢離子吸附於半導體晶圓之金屬表面，防止

氧化劑引起的金屬表面之蝕刻。半導體晶圓的金屬之蝕刻速度係隨著結晶方位等而不同，有時因其蝕刻速度差而表面平滑性喪失。若將作為過濾用圓滑劑的鎓離子添加至處理液中，則鎓離子選擇性吸附於容易被蝕刻的結晶方位，阻礙所吸附的結晶方位之蝕刻。結果，由於各結晶方位的蝕刻速度比接近1，認為可將表面保持平滑。

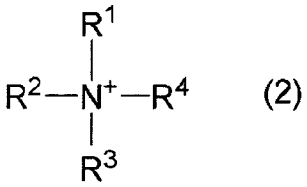
【0035】

(鎓離子)

表面張力係受到本實施形態之半導體用處理液可含有的作為過濾用圓滑劑之鎓離子的影響。因此，藉由適當地選擇鎓離子之種類或濃度，可將表面張力保持在適當的範圍。為了將表面張力保持在較佳的範圍，較佳選擇由下述式(2)～(7)所示的鎓離子所成之群組所選出的一種以上。

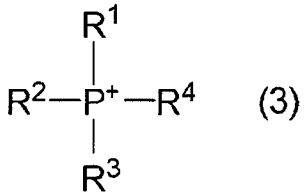
【0036】

【化1】



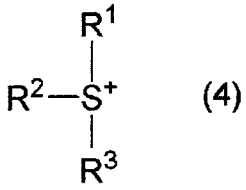
(2)

【化2】

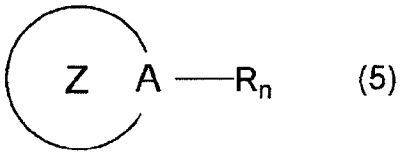


(3)

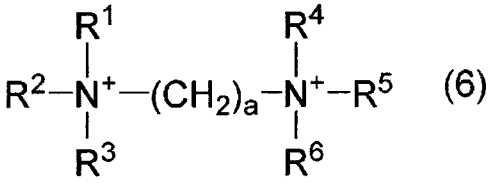
【化３】



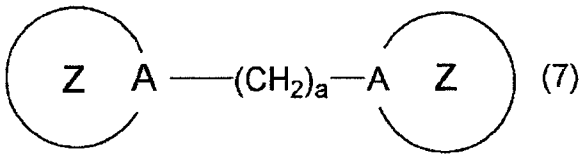
【化４】



【化５】



【化６】



【0037】式(2)～式(7)中，

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6獨立為碳數2～9的烷基、烯丙基、具有碳數1～9的烷基之芳烷基或芳基。又，芳烷基中的芳基及芳基的環中之至少1個氫可被氟、氯、碳數1～9的烷基、碳數2～9的烯基、碳數1～9的烷氧基或碳數2～9的烯氧基所取代，於該等之基中，至少1個氫可被氟、氯、溴或碘所取代。

【0038】作為對於上述鎓離子的相對陰離子(counter

anion)，可舉出氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、氫氧化物離子、硝酸離子、磷酸離子、硫酸離子、硫酸氫離子、甲烷硫酸離子、過氯酸離子、氯酸離子、亞氯酸離子、次氯酸離子、正過碘酸離子、偏過碘酸離子、碘酸離子、亞碘酸離子、次碘酸離子、乙酸離子、碳酸離子、碳酸氫離子、氟硼酸離子或三氟乙酸離子。

A為銨離子或鏻離子。

Z為可包含氮、硫、氧原子之芳香族基或脂環式基，該芳香族基或該脂環式基中，碳或氮可具有氯、溴、氟、碘、至少1個碳數1～9的烷基、至少1個碳數2～9的烯氧基、可被至少1個碳數1～9的烷基所取代的芳香族基或可被至少1個碳數1～9的烷基所取代的脂環式基。

R為氯、溴、氟、碘、碳數1～9的烷基、烯丙基、可被至少1個碳數1～9的烷基所取代的芳香族基或可被至少1個碳數1～9的烷基所取代的脂環式基。n為1或2之整數，表示R之數。n為2時，R可相同或相異，亦可形成環。

a為1～10之整數。

【0039】式中R所示的烴基，係愈長鏈而疏水性愈高。因此，愈為包含具有長鏈烴基的鎓離子之半導體用處理液，有表面張力愈降低之傾向。另一方面，若烴鏈過短，則會限制鎓離子的效果之表面平滑性提升或RuO_4氣體的抑制效果。基於如此的理由，烴基的碳數較佳為上述範圍內。

【0040】本實施形態之半導體用處理液中的鎓離子之

濃度較佳為1質量ppm以上10,000質量ppm以下。若鎓離子的添加量過少，則與RuO_4^-等的相互作用變弱，不僅RuO_4氣體抑制效果減低，而且蝕刻時向金屬表面附著的鎓離子之量變不充分，因此有表面平滑性降低之傾向。另一方面，若添加量過多，則鎓離子向金屬表面的吸附量變過多，蝕刻速度降低。又，於半導體用處理液中包含氧化劑時，有時氧化劑會與鎓離子反應而成為氧化劑之濃度降低的原因。因此，本實施形態之半導體用處理液，較佳包含1質量ppm以上10,000質量ppm以下的鎓離子，更佳包含10質量ppm以上5,000質量ppm以下，尤佳包含50質量ppm以上2000質量ppm以下。尚且，添加鎓離子時，可僅添加1種，也可組合2種以上而添加。即使為包含2種類以上的鎓離子之情況，也只要鎓離子之濃度合計為上述之濃度範圍，則可有效地抑制RuO_4氣體之發生。

【0041】如果例示如此的鎓離子，可舉出氯膽鹼離子、trans-2-丁烯1,4-雙(三苯基鏻離子)、1-己基-3-甲基咪唑鎓離子、烯丙基三苯基鏻離子、四苯基鏻離子、苄基三苯基鏻離子、甲基三苯基鏻離子、(2-羧基乙基)三苯基鏻離子、(3-羧基丙基)三苯基鏻離子、(4-羧基丁基)三苯基鏻離子、(5-羧基戊基)三苯基鏻離子、桂皮基三苯基鏻離子、(2-羥基苄基)三苯基鏻離子、(1-萘基甲基)三苯基鏻離子、丁基三苯基鏻離子、(tert-丁氧基羰基甲基)三苯基鏻離子、烯丙基三苯基鏻離子、(3-甲氧基苄基)三苯基鏻離子、(甲氧基甲基)三苯基鏻離子、(1-乙氧基-1-側氧丙

烷-2-基)三苯基鏻離子、(3,4-二甲氧基苄基)三苯基鏻離子、甲氧基羰基甲基(三苯基)鏻離子、(2,4-二氯苄基)三苯基鏻離子、(2-羥基-5-甲基苯基)三苯基鏻離子、(4-氯苄基)三苯基鏻離子、(3-氯-2-羥基丙基)三甲基銨離子、甲基丙烯醯基膽鹼離子、苯甲醯基膽鹼離子、苄基二甲基苯基銨離子、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基銨離子、胺甲醯基膽鹼離子、1,1'-二氟-2,2'-聯吡啶鎓雙(四氟硼酸鹽)、苄基三丁基銨離子、三甲基苯基銨離子、5-氮鎓螺[4.4]壬烷離子、三丁基甲基銨離子、四丁基銨離子、四戊基銨離子、四丁基鏻離子、二烯丙基二甲基銨離子、1,1-二甲基聯哌啶鎓離子、(2-羥基乙基)二甲基(3-磺基丙基)銨氫氧化物、3-(三氟甲基)苯基三甲基銨離子、1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二離子、(3-溴丙基)三甲基銨離子、乙烯基苄基三甲基銨離子、烯丙基三甲基銨離子、三甲基乙烯基銨離子、膽鹼離子、β-甲基膽鹼離子及三苯基銕離子等，較佳為選自由苄基二甲基苯基銨離子、1-乙氧基-1-側氧丙烷-2-基)三苯基鏻離子、1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二離子、丁基三苯基鏻離子、(2-羧基乙基)三苯基鏻離子、(3-羧基丙基)三苯基鏻離子、(4-羧基丁基)三苯基鏻離子、烯丙基三苯基鏻離子、四苯基鏻離子及苄基三苯基鏻離子所成之群組的1種以上。

【0042】

(半導體晶圓之蝕刻方法)

本實施形態之半導體用處理液可用於半導體晶圓之蝕刻方法。蝕刻方法包含使半導體晶圓與本實施形態之半導體用處理液接觸之步驟。

本實施形態之半導體用處理液，包含上述說明的過濾用圓滑劑時，可作為半導體晶圓的蝕刻液較佳使用。過濾用圓滑劑之條件可採用上述說明的內容。

作為使用本實施形態之處理液進行的蝕刻方法，以釕之濕蝕刻方法為例進行說明。首先，準備由半導體(例如Si)所成的基體。對於所準備的基體，進行氧化處理，而在基體上形成氧化矽膜。其後，將由低介電率(Low-k)膜所成的層間絕緣膜進行成膜，以特定的間隔形成通孔。於通孔形成後，藉由熱CVD，將釕成膜。藉由使用本實施形態之半導體用處理液來蝕刻該釕膜，可一邊抑制RuO_4氣體發生，一邊在通孔內形成表面平滑性優異的釕配線。尚且，作為半導體晶圓所具有的金屬，可舉出由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W所選出的至少1種金屬。於該等之中，釕不限制於金屬釕，只要含有70原子%以上的釕即可，亦包含釕合金、釕的氧化物(二氧化釕、三氧化二釕等)、氮化物、氧氮化物、金屬間化合物、離子性化合物、錯合物等。

使用本實施形態之半導體用處理液來蝕刻釕等金屬(具體例如後述)時的溫度，並無特別的限制，只要考慮釕等金屬的蝕刻速度等而決定即可。處理溫度高時，例如蝕刻釕時RuO_4氣體量變多，鹵氧酸的安定性亦降低。另一方

面，愈低溫，愈有蝕刻速度降低之傾向。基於如此的理由，蝕刻釕等金屬之溫度較佳為10℃～90℃，更佳為15℃～60℃，最佳為25℃～45℃。本實施形態之半導體用處理液包含過濾用圓滑劑時，在25℃的表面張力較佳為60mN/m以上75mN/m以下。

【0043】

(半導體元件之製造方法)

本實施形態之半導體元件之製造方法，包含使用上述半導體用處理液來進行半導體晶圓的蝕刻之步驟。又，於本實施形態之半導體用處理液中亦可添加上述過濾用圓滑劑。本實施形態之半導體用處理液包含過濾用圓滑劑時，半導體元件之製造方法可包含過濾步驟。關於蝕刻步驟，可直接採用上述說明的條件。作為蝕刻對象的金屬，亦可將與上述相同者作為對象。

為了進行半導體晶圓之蝕刻，半導體用處理液較佳包含上述列舉的氧化劑。氧化劑之種類或半導體用處理液中的氧化劑之濃度可採用上述說明的條件。又，半導體用處理液包含過濾用圓滑劑時，半導體用處理液在25℃的表面張力為60mN/m以上75mN/m以下，其較佳的範圍係與上述說明的條件相同。

【0044】根據圖1進行說明，於半導體元件之製造時包含過濾步驟時，半導體用處理液具有通過過濾器1及2或3之機會。關閉圖1之閥10，打開閥9時，化學品儲艙6內的藥液係藉由泵4之驅動而通過過濾器1及2，進行過濾。為

了儘量地去除化學品儲艙6內的藥液之雜質，進行複數次的藥液通過過濾器1及2之過濾步驟。1次的過濾步驟時通過的過濾器之數，例如可舉出1以上，也可為2，也可為3，也可為4以上。

若打開圖1之閥10，則化學品儲艙6內的藥液係藉由泵4之驅動而供給至蝕刻台8，進行半導體晶圓之蝕刻。又，為了補充化學品儲艙6內的藥液，藉由泵5之驅動而藥液補充單元內的藥液通過過濾器3，補充至化學品儲艙6內。

尚且，此處說明的藥液可為半導體用處理液本身，也可為在半導體用處理液中添加有過濾用圓滑劑之藥液。即使為包含過濾用圓滑劑之情況或不包含之情況，半導體用處理液的較佳表面張力之範圍都與上述說明之範圍相同。

尚且，半導體元件之製造方法可包含由晶圓製作步驟、氧化膜形成步驟、電晶體形成步驟、配線形成步驟及CMP步驟所選出的1個以上的步驟等之用於半導體元件之製造方法的眾所周知之步驟。

又，於本實施形態之半導體元件之製造方法中，可使用上述說明的使用過之半導體用處理液。

具體而言，本實施形態之半導體元件之製造方法，可包含：回收半導體晶圓之蝕刻處理後的半導體用處理液之步驟，及使用所回收的處理液進行半導體晶圓的蝕刻之步驟。本實施形態之半導體元件之製造方法，可包含測定所回收的處理液中的氧化劑之濃度之步驟。

【0045】

(RuO4氣體發生之抑制方法)

使用本實施形態之處理液的對象物，係以包含過渡金屬尤其釕之情況作為例子進行說明。

如上述，本實施形態之分解抑制劑亦具有將RuO4還原，抑制RuO4氣體的發生之效果。因此，可舉出一種處理方法，其將本實施形態之氧化劑之分解抑制劑作為RuO4氣體發生之抑制劑，添加至釕處理液之步驟。具體而言，例如，藉由對於半導體製造步驟中的蝕刻步驟、殘渣去除步驟、洗淨步驟、CMP步驟等中所用的釕處理液，添加本實施形態之分解抑制劑，而可抑制RuO4氣體發生。又，於該等半導體製造步驟所使用的各裝置中，在洗淨腔室內壁或配管等所附著的釕之際，亦藉由使用本實施形態之分解抑制劑，可抑制RuO4氣體發生。例如，於使用物理蒸鍍(PVD)或化學蒸鍍(CVD)、原子層沉積法(ALD)等來形成Ru的裝置之維護中，藉由對於去除腔室或配管等所附著的Ru時所使用的洗淨液，添加該分解抑制劑，而可抑制洗淨中發生的RuO4氣體。根據該方法，藉由上述機制，可抑制RuO4氣體發生。例如，於釕配線形成步驟中使用本發實施形態之分解抑制劑時，如以下。將經由上述半導體晶圓之蝕刻方法之項目中說明的程序所製作的釕膜，藉由添加有該分解抑制劑的半導體用處理液進行蝕刻，可一邊抑制RuO4氣體發生，一邊進行平坦化。藉此，可抑制RuO2顆粒發生，形成可靠性高的釕配線。另外，添加有該分解抑制劑之半導體用處理液，係在去除半導體晶圓之斜面所附

著的釕之際，亦可使用。

【0046】本實施形態之分解抑制劑，不僅作為處理包含釕的對象物之處理液，而且即使添加至將包含釕的對象物處理的後之液體(以下記載為含釕液)時，也可抑制RuO_4氣體發生。此處，所謂含釕液，就是意指即使少量也包含釕之液體。該含釕液所含有的釕係不限定於釕金屬，只要包含釕元素即可，例如可舉出Ru、RuO_4^-、RuO_4^{2-}、RuO_4、RuO_2、釕錯合物等。作為含釕液，例如可舉出上述半導體製造步驟或腔室洗淨等所產生的廢液，或補捉RuO_4氣體後的排氣體處理裝置(滌氣器)內之處理液等。若於含釕液中即使微量也包含釕，則經由RuO_4氣體產生RuO_2粒子，因此污染桶槽或配管，藉由顆粒的氧化作用而促進裝置類的劣化。又，由含釕液所產生的RuO_4氣體係即使低濃度也對人體顯示強毒性。如此地，含釕液係對於裝置類或人體造成各種不良影響，因此必須一邊抑制RuO_4氣體發生，一邊安全且迅速地處理。於含釕液中添加本實施形態之分解抑制劑，可抑制RuO_4氣體發生，不僅可安全地處理含釕液，而且可減輕裝置的桶槽或配管的污染或劣化。

【0047】將本實施形態之分解抑制劑添加至釕處理液或含釕液時，較佳以本實施形態之分解抑制劑之濃度成為0.0001～50質量%之方式調整。尚且，於釕處理液及含釕液中，可包含上述說明的過渡金屬用氧化劑。過渡金屬用氧化劑之種類可舉出上述說明者。又，過渡金屬用氧化劑

之濃度範圍亦可舉出上述說明之範圍。

對於釕處理液或含釕液，本實施形態之分解抑制劑的添加量，只要考慮該等之液中存在的釕量而決定即可。本實施形態之分解抑制劑的添加量係沒有特別的限制，例如將釕處理液或含釕液中存在的釕量當作1時，以重量比計較佳為1～500000，更佳為10～100000，尤佳為100～10000。

又，包含本實施形態之分解抑制劑的釕處理液或含釕液在25℃下的pH，例如較佳為7～14。為了調整該混合液之pH，可添加上述所例示的pH調整劑。

[實施例]

【0048】以下，藉由實施例更具體地說明本發明，惟本發明不限定於該等之實施例。

【0049】

(次氯酸四甲基銨溶液之製造)

於2L的玻璃製三口燒瓶(COSMOSVID公司製)中混合25質量%的氫氧化四甲基銨水溶液209g、超純水791g，得到CO_2含量為0.5ppm，且5.2質量%的氫氧化四甲基銨水溶液。此時的pH為13.8。

【0050】其次，於三口燒瓶之內置入轉子(AsOne公司製，全長30mm×徑8mm)，於一個開口部中投入溫度計保護管(COSMOSVID公司製，封底型)與溫度計，於另一個開口部連接氯氣鋼瓶及氮氣鋼瓶，使能任意地切換氯氣/

氮氣之狀態的PFA製管(FLON工業股份有限公司製，F-8011-02)之前端浸漬於該溶液底部，剩餘的一個開口部係連接至被5質量%的氫氧化鈉水溶液所充滿的氣體洗淨瓶(AsOne公司製，氣體洗淨瓶，型號2450/500)。接著，將二氧化碳濃度未達1ppm的氮氣從PFA製管以0.289Pa·m^3/秒(0℃換算時)流動20分鐘，而趕出氣相部的二氧化碳。此時，氣相部的二氧化碳濃度為1ppm以下。

【0051】其後，將磁力攪拌器(AsOne公司製，C-MAG HS10)設置於三口燒瓶下部，以300rpm進行旋轉、攪拌，一邊將三口燒瓶外周部以冰水冷卻，一邊將氯氣(FUJIOX公司製，規格純度99.4%)以0.059Pa·m^3/秒(0℃換算時)供給180分鐘，得到次氯酸四甲基銨水溶液(次氯酸離子；3.51質量%相當，0.28mol/L)與氫氧化四甲基銨(0.09質量%相當，0.0097mol/L)之混合溶液。此時，反應中的液溫為11℃。

【0052】

(處理液之製造)

將式(1)所示的分解抑制劑、含有鹵氧酸離子的溶液、超純水、pH調整劑以特定量進行混合，得到表1～3中記載之組成的處理液。

【0053】

(包含過濾用圓滑劑的處理液之製造)

將式(1)所示的分解抑制劑、含有鹵氧酸離子的溶液、超純水、pH調整劑、式(2)～(7)所示的過濾用圓滑劑

以特定量進行混合，得到表4中記載之組成的處理液。

【0054】

(處理液中的鹵氧酸離子)

作為鹵氧酸離子，選擇次氯酸離子時，將經由上述操作所得之次氯酸四甲基銨溶液作為含有鹵氧酸離子的溶液，以特定濃度使用。

作為鹵氧酸離子，選擇次溴酸離子或次溴酸離子與次氯酸離子時，於經由上述操作所得之次氯酸四甲基銨溶液中，添加特定量的溴化四甲基銨(97質量%，東京化成工業公司製)，而成為含有鹵氧酸離子的溶液，以特定濃度使用。

作為鹵氧酸離子，選擇過碘酸離子，將含有正過碘酸離子的溶液作為含有鹵氧酸離子的溶液，以特定濃度使用。

【0055】

(次溴酸離子及次氯酸離子濃度之算出方法)

次溴酸離子及次氯酸離子濃度之測定係使用紫外可見分光光度計(V-700，日本分光公司製)。使用濃度已知的次溴酸離子及次氯酸離子水溶液來作成校正曲線，決定所製造的過濾用圓滑劑中之次溴酸離子及次氯酸離子濃度。次溴酸離子濃度係在混合含溴的化合物、氧化劑、鹼化合物後，由於吸收光譜穩定時的測定數據求出。

【0056】

(過碘酸離子濃度之算出方法)

過碘酸離子濃度之測定係藉由滴定法求出。調整實施例及比較例之處理液後，於100mL三角燒瓶中添加處理液0.5mL與碘化鉀(和光純藥工業公司製，試藥特級)2g、10%乙酸8mL、超純水10mL，攪拌直到固形物溶解為止，得到褐色溶液。所調整的褐色溶液係使用0.01M硫代硫酸鈉溶液(和光純藥工業公司製，容量分析用)，氧化還原滴定直到溶液的顏色從褐色變成極淡的黃色為止，接著添加澱粉溶液而得到淡紫色的溶液。於該溶液中更連續添加0.01M硫代硫酸鈉溶液，將變成無色透明之點當作終點，算出過碘酸濃度。

【0057】

(評價)

使用所製造的處理液，藉由上述方法，評價對於過渡金屬氧化體，氧化劑濃度之安定性。又，使用釕作為過渡金屬時，評價RuO_4氣體發生的抑制效果。又，關於過濾用圓滑劑添加時，對於過渡金屬氧化體，氧化劑濃度之安定性、表面張力、過濾後鎢鹽殘存率及蝕刻後的表面平滑性，亦進行評價。

【0058】

＜實施例1～25、比較例1～9＞

(對於過渡金屬氧化體，過渡金屬用氧化劑之安定性之評價)

作為過渡金屬用氧化劑，使用上述方法所得之0.05質量%的次氯酸離子、0.1質量%的次溴酸離子或其兩者。製

作在過渡金屬用氧化劑中包含特定濃度的分解抑制劑之處理液，更相對於處理液的質量，添加特定量的市售之四丙基銨過釕酸鹽(TPAP，東京化成公司製)。其後，使用紫外線可見分光光度計，確認氧化劑濃度以特定濃度存在，得到保管前的氧化劑濃度。於40℃的恆溫槽中保管1日後，再度測定氧化劑濃度，評價保管前後的過渡金屬用氧化劑濃度之殘存率，記載於表1中。依氧化劑濃度的殘存率高之順序，成為A～D，皆評價A～C為容許水準，評價D為不能容許水準。

A：90%以上

B：75%以上且未達90%

C：60%以上且未達75%(容許水準)

D：未達60%

【0059】

＜實施例26～28、比較例10＞

作為過渡金屬用氧化劑，使用正過碘酸鹽(東京化成公司製)與pH調整劑，製作3%的正過碘酸水溶液。製作在過渡金屬用氧化劑中包含特定濃度的分解抑制劑之處理液，更相對於處理液的質量，添加特定量的市售之四丙基銨過釕酸鹽(TPAP，東京化成公司製)。其後，使用滴定法，確認氧化劑濃度以特定濃度存在，得到保管前的氧化劑濃度。於40℃的恆溫槽中保管1日後，再度測定氧化劑濃度，評價保管前後的過渡金屬用氧化劑濃度之殘存率，記載於表2中。與實施例1～19、比較例1～9同樣地，依氧

化劑濃度之殘存率高之順序成為A～D，皆評價A～C為容許水準，評價D為不能容許水準。

A：90%以上

B：75%以上且未達90%

C：60%以上且未達75%(容許水準)

D：未達60%

【0060】

【表1】

	分解抑制劑		氧化劑			對於 RuO_4^-離子，氧化劑濃度安定性	
	名稱	濃度 (ppm)	名稱	濃度 (質號%)	pH	氧化劑殘存率 (%)	評價
實施例 1	3-胺基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	91	A
實施例 2	3-胺基苯甲酸	10	次溴酸離子	0.1	12	88	B
實施例 3	3-胺基苯甲酸	100	次溴酸離子	0.1	12	90	A
實施例 4	3-胺基苯甲酸	10000	次溴酸離子	0.1	12	90	A
實施例 5	3-胺基苯甲酸	100000	次溴酸離子	0.1	12	87	B
實施例 6	3-胺基苯磺酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	90	A
實施例 7	苯胺	1000	次溴酸離子	0.1	12	85	B
實施例 8	甲氧基苯	1000	次溴酸離子	0.1	12	84	B
實施例 9	2-甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	91	A
實施例 10	3-甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	92	A
實施例 11	2-乙氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	83	B
實施例 12	2,3-二甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	80	B
實施例 13	4-甲苯磺酸	1000	次溴酸離子	0.1	12	73	C
實施例 14	1-丙烯-1-胺	100	次溴酸離子	0.1	12	83	B
實施例 15	乙基乙烯基醚	100	次溴酸離子	0.1	12	85	B
實施例 16	甲氧基乙炔	100	次溴酸離子	0.1	12	82	B
實施例 17	3-胺基苯甲酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	95	A
實施例 18	3-胺基苯磺酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	94	A
實施例 19	2 甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	95	A
實施例 20	3-甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	94	A
實施例 21	苯氧基乙酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	90	A
實施例 22	2-苯氧基丙酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12	89	A
實施例 23	3-胺基苯甲酸	1000	次氯酸離子	0.1	12	93	A
實施例 24	3-胺基苯磺酸	1000	次氯酸離子	0.1	12	93	A
實施例 25	2-甲氧基苯甲酸	1000	次氯酸離子	0.1	12	92	A
實施例 26	3-胺基苯甲酸	1000	過碘酸離子	3.0	9	99	A
實施例 27	3-胺基苯磺酸	1000	過碘酸離子	3.0	9	98	A
實施例 28	2-甲氧基苯甲酸	1000	過碘酸離子	3.0	9	99	A

【0061】

【表2】

	分解抑制劑		氧化劑			對於 RuO_4^-離子，氧化劑濃度安定性	
	名稱	濃度(ppm)	名稱	濃度(質量%)	pH	氧化劑殘存率(%)	評價
比較例 1	-	-	次溴酸離子	0.1	12.2	43	D
比較例 2	三聚氰酸	100	次溴酸離子	0.1	12.2	44	D
比較例 3	苯甲酸	100	次溴酸離子	0.1	12.2	46	D
比較例 4	硝基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	12.2	43	D
比較例 5	丙二酸	1000	次溴酸離子	0.1	12.2	0	D
比較例 6	琥珀酸	1000	次溴酸離子	0.1	12.2	43	D
比較例 7	苯并三唑	1000	次溴酸離子	0.1	12.2	42	D
比較例 8	-	-	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	12.2	59	D
比較例 9	-	-	次氯酸離子	0.1	12.2	44	D
比較例 10	-	-	過碘酸離子	3	9	49	D

【0062】若將實施例1、6～16與比較例1相比，則可知藉由式(1)所示的化合物，亦即分解抑制劑之添加，而氧化劑的殘存率大幅上升。又，於比較例2～7中雖然添加先前技術文獻所記載的添加劑，但與實施例1相比，亦確認無分解抑制效果。實施例1～5中改變分解抑制劑之濃度，可確認即使添加10ppm也充分地得到效果。又，藉由添加10000ppm以上，確認氧化劑的殘存率減少之傾向。

【0063】若將實施例1、17～28與比較例1、8～10相比，則可確認如果氧化劑為由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子之群所成的鹵氧酸離子之任1種以上，則與實施例1～16同樣地，在分解抑制劑添加時得到分解抑制效果。又，若將實施例1與實施例17相比，則可確認處理液中所含有的氧化劑，係次溴酸離子與次氯酸離子之混合物

的效果比次溴酸離子單質高。

【0064】若比較實施例1、14～16，則可確認為具有式(1)所示的結構之化合物中，如實施例1具有芳香族基的化合物具有高的效果，效果比具有碳雙鍵的基之化合物及具有碳三鍵的基之化合物更高。

【0065】若比較實施例9～11，則實施例11由於供電子基為乙氧基，因此水溶性低，即使增加添加量也會2相分離，因此成為難以得到比實施例9更有效果之結果。實施例7、8由於分解抑制劑為不具有親水基的化合物，因此水溶性低，即使增加添加量也會2相分離，因此確認難以得到比實施例1更有效果。

【0066】

＜實施例29～34、比較例11～15＞

(RuO_4氣體發生的抑制效果之評價)

RuO_4氣體的發生量係使用ICP-OES進行測定。於密閉容器內取5mL的混合液，將成膜有膜厚1200Å的釕之10×20mm的Si晶圓1片，在35℃下浸漬直到釕完全溶解為止。其後，將空氣(Air)吹至密閉容器，使密閉容器內的氣相在裝有吸收液(1mol/L NaOH)的容器內間冒泡，於吸收液中捕捉晶圓浸漬中所產生的RuO_4氣體。藉由ICP-OES測定該吸收液中的釕量，評價所產生的RuO_4氣體中之Ru量，記載於表3中。尚且，RuO_4氣體中的Ru量，係將吸收液中所含有的釕之總質量除以被浸漬的晶圓之面積而得之值。混合液中浸漬的Si晶圓上之釕完全溶解者，係藉由四

探針電阻測定器(Loresta-GP，三菱化學分析科技公司製)分別測定浸漬前及浸漬後的片電阻，換算成膜厚而確認。評價基準為A～B，評價A為容許水準，評價B為不能容許水準。

A：未達1μg/cm^2(容許水準)

B：1μg/cm^{2}以上

【0067】

【表3】

	分解抑制劑		氧化劑		RuO_4氣體
	名稱	濃度(ppm)	名稱	濃度(質量%)	評價
實施例29	3-胺基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	A
實施例30	3-胺基苯甲酸	1000	次氯酸離子	0.1	A
實施例31	3-胺基苯甲酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	A
實施例32	3-胺基苯甲酸	1000	過碘酸離子	3.0	A
實施例33	2-甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子	0.1	A
實施例34	2-甲氧基苯甲酸	1000	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	A
比較例11	-	-	次溴酸離子	0.1	B
比較例12	-	-	次氯酸離子	0.1	B
比較例13	-	-	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	B
比較例14	-	-	過碘酸離子	3.0	B
比較例15	三聚氰酸	100	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	B

【0068】若將實施例29、33與比較例11相比，則可確認藉由式(1)所示的化合物之添加而作為RuO_4氣體放出的Ru量變成未達1μg/cm^2。又，若將實施例29～32與比較例11～14相比，則如果氧化劑為由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子之群所成的鹵氧酸離子之任1種以上，則可

確認獲得RuO_4氣體放出的抑制效果。

【0069】

＜實施例35～43、參考例1～3＞

(過濾用圓滑劑添加前後的處理液之製造)

實施例35係將實施例17所含有的分解抑制劑濃度設為5000ppm之處理液，作為過濾用圓滑劑添加前的處理液。又，實施例36～43、參考例1～3係於過濾用圓滑劑添加前的處理液中添加表4所示的各過濾用圓滑劑，作為過濾用圓滑劑添加後的處理液。

【0070】

(表面張力之評價)

使用表面張力計(DY300，協和界面科學公司製)，測定過濾用圓滑劑添加前後的處理液。測定係依據JIS2241的「威廉密表面張力計的試驗方法」而實施。

【0071】

(過濾用圓滑劑之過濾)

將包含過濾用圓滑劑的處理液2L填充至容量5L的PFA瓶，使用隔膜式送液泵(NF100TT 18S，KNF公司製)，對於過濾精度5nm(SWD03UG54E71-K13C，日本PALL公司製)的過濾器進行通液。通過了過濾器的溶液係回收到原來的PFA瓶，使經回收的處理液通過過濾器。重複該操作，重複過濾器過濾直到2L的溶液總量通過100次的過濾器為止。回收所得之溶液作為過濾完畢的包含過濾用圓滑劑之處理液。

【0072】

(過濾後鎢離子殘存率之評價)

使用液相層析質量分析裝置(Xevo QTof MS，WATERS公司製)，評價過濾前後的包含過濾用圓滑劑之處理液中的鎢離子濃度，用下述基準評價過濾後的鎢離子之殘存率。皆評價A～C為容許水準，評價D為不行水準。

A：95%以上

B：80%以上且未達95%

C：60%以上且未達80%(容許水準)

D：未達60%

【0073】

(蝕刻後的表面平滑性之評價)

藉由電場發射型掃描電子顯微鏡(JSM-7800F Prime，日本電子公司製)，觀察蝕刻前與蝕刻後的釘表面，確認有無表面皺裂，用下述基準進行評價。依表面皺裂少之順序成為A～D，皆評價A～C為容許水準，評價D為不能容許水準。

A：看不到表面皺裂

B：看到若干的表面皺裂

C：在表面全體看到皺裂，但皺裂淺

D：在表面全體看到皺裂，而且皺裂深

【0074】

【表4】

	分解抑制劑		過濾用圓滑劑		氧化劑		對於 RuO_4^-離子，氧化劑濃度安定性		表面張力	過濾後鎓離子殘存率	蝕刻後的表面平滑性
	名稱	濃度(ppm)	名稱	濃度(ppm)	名稱	濃度(質量%)	氧化劑殘存率(%)	評價	mN/m		
實施例 35	3-胺基苯甲酸	5000	-	-	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	95	A	72	-	C
實施例 36	3-胺基苯甲酸	5000	己基三甲基銨氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	98	A	66	B	C
實施例 37	3-胺基苯甲酸	5000	二烯丙基二甲基銨氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	97	A	71	A	B
實施例 38	3-胺基苯甲酸	5000	苄基二甲基苯基銨氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	99	A	69	A	A
實施例 39	3-胺基苯甲酸	5000	氯膽鹼氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	96	A	72	A	C
實施例 40	3-胺基苯甲酸	5000	1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氯雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二溴化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	100	A	71	A	A
實施例 41	2-甲氧基苯甲酸	5000	1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二溴化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	100	A	72	A	A
實施例 42	苯氧基乙酸	5000	1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二溴化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	95	A	72	A	A
實施例 43	2-苯氧基丙酸	5000	1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎓雙環[2.2.2]辛烷]二溴化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	93	A	72	A	A
參考例 1	3-胺基苯甲酸	5000	十二基三甲基銨氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	98	A	50	D	D
參考例 2	3-胺基苯甲酸	5000	苄基二甲基十四基銨氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	98	A	40	D	D
參考例 3	3-胺基苯甲酸	5000	三丁基十六基鏻氯化物	500	次溴酸離子 次氯酸離子	0.1 0.1	98	A	30	D	D

【0075】若比較實施例35～43及參考例1～3的氧化劑之殘存率，則藉由式(2)～(7)所示的化合物之添加，成為氧化劑的殘存率更高之結果。機制雖然未明確，但認為因為陽離子的鎓離子藉由與陰離子的過渡金屬氧化體形成離子對，而過渡金屬氧化體的反應性改變，比處理液中所含有的氧化劑更容易與分解抑制劑反應。

【0076】接著，比較實施例35～43、參考例1～3之表面張力、過濾後鎓離子殘存率、蝕刻後之表面平滑性。實施例35～43中，由於表面張力與過濾用圓滑劑添加前幾乎不變，因此即使過濾後也鎓離子殘存率沒有變化。又，由於過濾後鎓離子殘存率高，因此改善表面平滑性。參考例1～3中，表面張力低，會藉由過濾步驟而去除鎓離子。因此，不改善表面平滑性。

【符號說明】

【0077】

1:過濾器

2:過濾器

3:過濾器

4:泵

5:泵

6:化學品儲艙

7:藥液補充單元

8:蝕刻台

9:閥

10:閥

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種分解抑制劑，其係過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，包含下述式(1)所示的化合物；

$A\text{-}(X)_n$　　(1)

A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基

X：供電子基

n：整數。

【請求項2】如請求項1之分解抑制劑，其中前述式(1)中，A為芳香族基，且n為1或2。

【請求項3】如請求項1或2之分解抑制劑，其中前述式(1)中，X為胺基或烷氧基。

【請求項4】如請求項1～3中任一項之分解抑制劑，其中前述式(1)的A具有與X不同的親水基。

【請求項5】如請求項4之分解抑制劑，其中前述親水基為羧基。

【請求項6】如請求項1～5中任一項之分解抑制劑，其係添加至半導體用處理液，且用於半導體用處理液之再利用。

【請求項7】如請求項1～6中任一項之分解抑制劑，其中過渡金屬包含選自由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W所成之群組的至少1種金屬。

【請求項8】如請求項1～7中任一項之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其中過渡金屬為Ru。

【請求項9】一種半導體用處理液，其包含如請求項1～8中任一項之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑及過渡金屬用氧化劑。

【請求項10】如請求項9之半導體用處理液，其中相對於半導體用處理液總質量，前述分解抑制劑之濃度為1質量ppm以上10,000質量ppm。

【請求項11】如請求項9或10之半導體用處理液，其中過渡金屬用氧化劑係選自由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子所成之群組的至少1種鹵氧酸離子，相對於半導體用處理液總質量，該過渡金屬用氧化劑全部的合計濃度為50質量ppm以上35質量%以下。

【請求項12】如請求項11之半導體用處理液，其中前述過渡金屬用氧化劑為次溴酸離子及次氯酸離子。

【請求項13】如請求項9～12中任一項之半導體用處理液，其進一步包含過渡金屬氧化體。

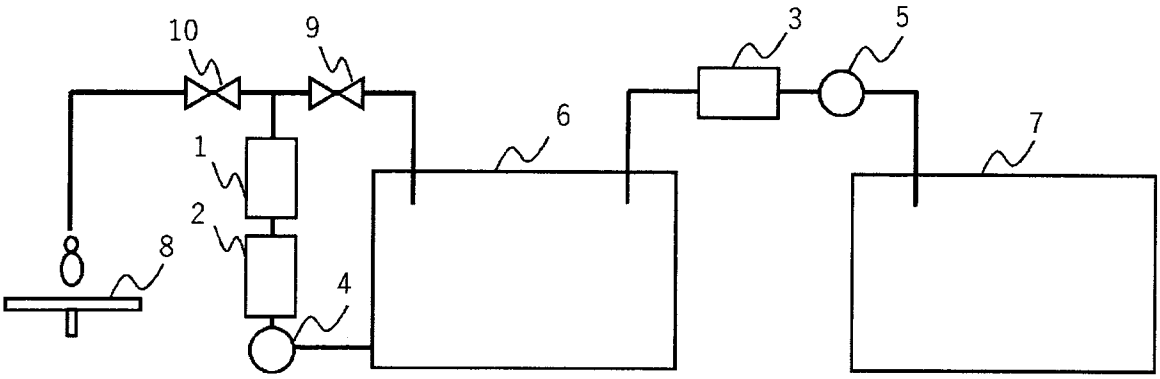
【請求項14】如請求項9～13中任一項之半導體用處理液，其進一步包含過濾用圓滑劑。

【請求項15】如請求項14之半導體用處理液，其中過濾用圓滑劑為鎓離子。

【請求項16】一種半導體晶圓之蝕刻方法，其係使如請求項9～15中任一項之半導體用處理液與含有過渡金屬的半導體晶圓接觸，而蝕刻過渡金屬。

【請求項17】一種半導體元件之製造方法，其係於步驟中包含如請求項16之蝕刻方法。

【發明圖式】



【圖 1】

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種分解抑制劑，其係過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，包含下述式(1)所示的化合物；

$A\text{-}(X)_n$　　(1)

A：芳香族基、具有碳雙鍵的基或具有碳三鍵的基

X：供電子基

n：整數。

【請求項2】如請求項1之分解抑制劑，其中前述式(1)中，A為芳香族基，且n為1或2。

【請求項3】如請求項1或2之分解抑制劑，其中前述式(1)中，X為胺基或烷氧基。

【請求項4】如請求項1或2之分解抑制劑，其中前述式(1)的A具有與X不同的親水基。

【請求項5】如請求項4之分解抑制劑，其中前述親水基為羧基。

【請求項6】如請求項1或2之分解抑制劑，其中過渡金屬包含選自由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W所成之群組的至少1種金屬。

【請求項7】如請求項6之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑，其中過渡金屬為Ru。

【請求項8】一種如請求項1或2之分解抑制劑的用途，其係添加至半導體用處理液，且用於半導體用處理液之再利用。

【請求項9】一種半導體用處理液，其包含如請求項1～8中任一項之過渡金屬用氧化劑之分解抑制劑及過渡金屬用氧化劑。

【請求項10】如請求項9之半導體用處理液，其中相對於半導體用處理液總質量，前述分解抑制劑之濃度為1質量ppm以上10,000質量ppm以下。

【請求項11】如請求項9之半導體用處理液，其中過渡金屬用氧化劑係選自由次溴酸離子、次氯酸離子及過碘酸離子所成之群組的至少1種鹵氧酸離子，相對於半導體用處理液總質量，該過渡金屬用氧化劑全部的合計濃度為50質量ppm以上35質量%以下。

【請求項12】如請求項11之半導體用處理液，其中前述過渡金屬用氧化劑為次溴酸離子及次氯酸離子。

【請求項13】如請求項9之半導體用處理液，其進一步包含過渡金屬氧化體。

【請求項14】如請求項11之半導體用處理液，其進一步包含過渡金屬氧化體。

【請求項15】如請求項9之半導體用處理液，其進一步包含過濾用圓滑劑。

【請求項16】如請求項15之半導體用處理液，其中過濾用圓滑劑為鎓離子。

【請求項17】一種半導體晶圓之蝕刻方法，其係使如請求項9～16中任一項之半導體用處理液與含有過渡金屬的半導體晶圓接觸，而蝕刻過渡金屬。

【請求項18】一種半導體元件之製造方法，其係於步驟中包含如請求項17之蝕刻方法。