

(21) 申請案號：112112285

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 30 日

(51) Int. Cl. :

C23F1/40 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

B24B37/04 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L21/321 (2006.01)

H01L21/3213(2006.01)

(30) 優先權：2022/03/31 日本

2022-061376

(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)；齋藤康平

SAITO, KOHEI (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 54 頁

(54) 名稱

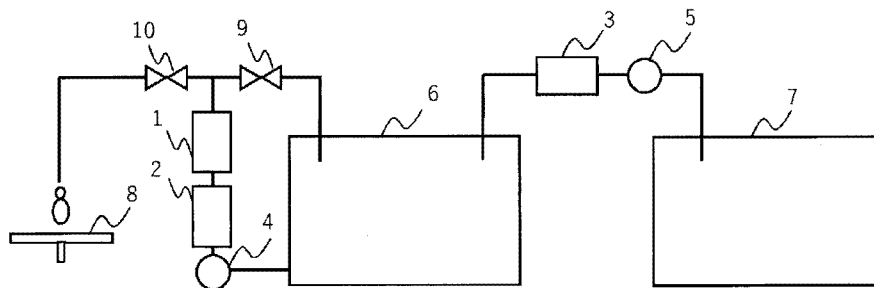
含鎘離子之過濾用潤滑劑

(57) 摘要

本發明之課題在於抑制半導體元件之製造時之過濾步驟中之鎘鹽濃度降低。

本發明提供表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下的含鎘離子之過濾用潤滑劑。且提供包含鎘離子及次鹵酸離子之鹽膜用組成物、包含配位於金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子之鎘離子之金屬回收劑等。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1: 過濾器 1

2: 過濾器 2

3: 過濾器 3

4: 泵 1

5: 泵 2

6: 化學品櫃

7: 藥液補充單元

8: 蝕刻台

9: 閥 1

10: 閥 2

【圖 1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

含鎢離子之過濾用潤滑劑

【中文】

本發明之課題在於抑制半導體元件之製造時之過濾步驟中之鎢鹽濃度降低。

本發明提供表面張力為60mN/m以上75mN/m以下的含鎢離子之過濾用潤滑劑。且提供包含鎢離子及次鹵酸離子之鹽膜用組成物、包含配位於金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子之鎢離子之金屬回收劑等。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

1:過濾器 1

2:過濾器 2

3:過濾器 3

4:泵 1

5:泵 2

6:化學品櫃

7:藥液補充單元

8:蝕刻台

9:閥 1

10:閥 2

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含銻離子之過濾用潤滑劑

【技術領域】

【0001】本發明有關於半導體元件之製造步驟中，過濾時之銻鹽減低受抑制之過濾用潤滑劑及研磨用組成物等。

【先前技術】

【0002】半導體元件中，基於將電晶體發出之電信號取出至外部之目的，而形成配線層。隨著半導體元件逐年微細化，於使用電遷移耐性低或電阻高的材料之情況下，半導體元件的信賴性降低及導致高速動作之阻礙。因此，作為配線材料，期望電遷移耐性高、電阻值低的材料。

【0003】作為此等材料，例如迄今使用鋁或銅，於最近，已檢討鎢、鈷、鉬、鈦等。於半導體元件上形成配線層之情況下，雖包含加工配線材料之步驟，但該步驟係使用乾蝕刻或濕蝕刻。

【0004】對配線材料進行濕蝕刻時，配線材料之溶解速度，即蝕刻速率致為重要。若蝕刻速度快，則可於短時間內溶解配線材料，故可增加每單位時間的晶圓處理片數。

【0005】又，亦會產生於蝕刻時發生之配線材料特有

之問題。例如，當在鹼性條件下濕蝕刻鈦時，鈦作為 RuO_4^- 及 RuO_4^{2-} 等溶解於處理液中。 RuO_4^- 及 RuO_4^{2-} 於處理液中變化為 RuO_4 ，其一部分被氣化並釋放到氣相中。 RuO_4 由於為強酸性故不僅對人體有害，亦容易被還原產生 RuO_2 顆粒。一般來說，由於顆粒會導致良率降低故於半導體形成步驟中極成為問題。因此，抑制 RuO_4 氣體之發生非常重要。

【0006】 專利文獻1中提案包含次溴酸離子之半導體晶圓的處理液，其顯示良好的蝕刻速度及其速度之穩定性，且可抑制 RuO_4 氣體發生。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 國際公開第2021/059666號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】 半導體晶圓之濕蝕刻裝置，基於去除處理液中顆粒之目的，而設數 nm ~數十 nm 網眼之細過濾器。於將鎢離子添加致半導體處理液時，若使其通過過濾器時，已知液中之鎢離子濃度降低。藉此，了解到蝕刻時表面粗糙及 RuO_4 氣體之抑制效果大幅降低。

【0009】 又，於半導體晶圓之濕蝕刻步驟中，通常基

於減低製造成本之目的，大多將蝕刻使用過一次之處理液予以循環再利用。然而，使用專利文獻1中記載之處理液時，明顯地因再利用而使蝕刻速度降低。

【0010】因此，本發明之目的可提供藉由以過濾器過濾而不使處理液中之銻離子濃度降低的過濾用潤滑劑。進而，本發明之目的在於提供藉由將該過濾用潤滑劑用作半導體處理液，而可以充分速度蝕刻半導體晶圓所含之配線材料，特別是鈎，不僅可減少此時之 RuO_4 氣體產生，且不因再利用而使蝕刻特性降低之過濾用潤滑劑。

[用以解決課題之手段]

【0011】本發明人等為了解決上述課題而進行積極研究。而且發現藉由控制過濾用潤滑劑之表面張力，可抑制銻離子濃度降低。藉此，獲得維持配線材料之表面平滑性，可能產生 RuO_4 氣體之結果。進而發現除了表面張力控制之外，藉由適當控制過濾用潤滑劑中可含有之氧化劑種類及濃度、銻離子種類及濃度，亦可抑制包含過濾用潤滑劑之處理液再利用時之蝕刻特性降低，因而完成本發明。

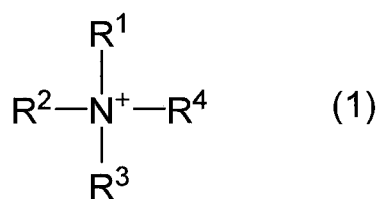
【0012】亦即，本發明之構成如以下。

【0013】項1. 一種過濾用潤滑劑，其係含銻離子之過濾用潤滑劑，且於 25°C 下的表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下。

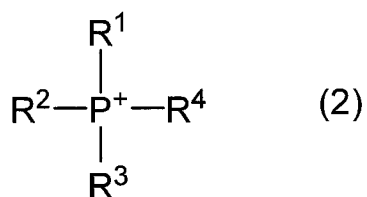
【0014】項2. 如項1之過濾用潤滑劑，其中前述銻離子係選自由式(1)~式(6)所示之銻離子所成之群中之一種以

上，

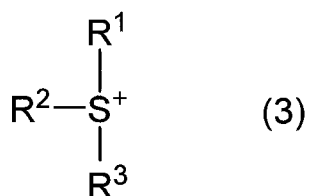
【化1】



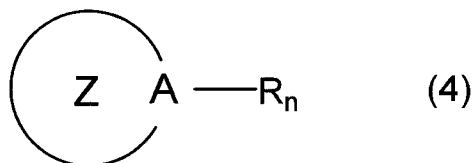
【化2】



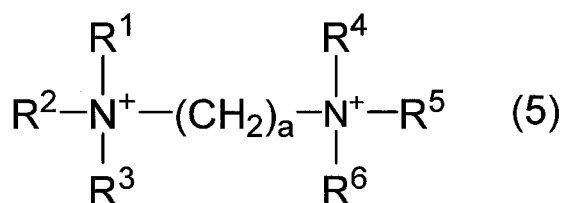
【化3】



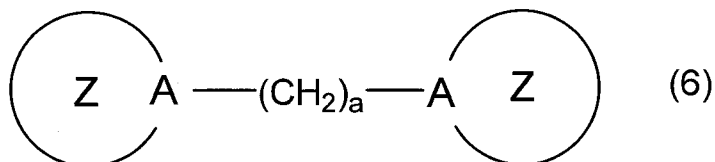
【化4】



【化5】



【化6】



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基，且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之

烷基、碳數 2~9 之烯基、碳數 1~9 之烷氧基或碳數 2~9 之烯氧基取代，該等基中，至少 1 個氫可經氟、氯、溴或碘取代，

A 為銨離子或磷離子，

Z 為可含有氮、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 之烷基、至少 1 個碳數 2~9 之烯氧基、可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之芳香族基或可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之脂環式基，

R 為氯、溴、氟、碘、碳數 1~9 之烷基、烯丙基、可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之芳香族基或可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之脂環式基，n 為 1 或 2 之整數，且表示 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)。

【0015】項 3. 如項 1 或 2 之過濾用潤滑劑，其中前述鎘離子濃度為 1 質量 ppm 以上 10,000 質量 ppm 以下。

【0016】項 4. 如項 1 至 3 中任一項之過濾用潤滑劑，其中進而包含 0.001 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下之次鹵酸離子。

【0017】項 5. 如項 1 至 4 中任一項之過濾用潤滑劑，其中進而包含過碘酸離子。

【0018】項 6. 如項 1 至 5 中任一項之過濾用潤滑劑，其中前述過濾用潤滑劑係於半導體晶圓之處理中使用者，前述半導體晶圓包含選自由 Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、

Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W中之至少1種金屬。

【0019】項7. 如項1至5中任一項之過濾用潤滑劑，其中前述半導體晶圓包含Ru。

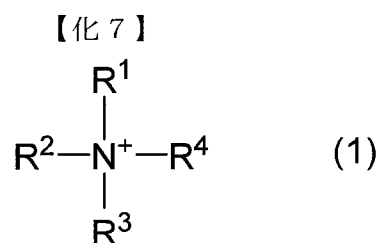
【0020】項8. 一種半導體晶圓之蝕刻方法，其包含使如項1至7中任一項之過濾用潤滑劑與半導體晶圓接觸之步驟。

【0021】項9. 一種半導體元件之製造方法，其包含過濾如項1至7中任一項之過濾用潤滑劑之步驟，及將過濾後之過濾用潤滑劑供於半導體晶圓之蝕刻的步驟。

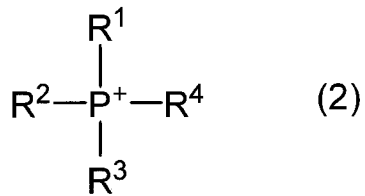
【0022】項10. 如項9之半導體元件之製造方法，其包含複數次之過濾前述過濾用潤滑劑之步驟。

【0023】項11. 一種使用過之半導體處理液之再生方法，其包含於使用過之半導體處理液中添加如項1至7中任一項之過濾用潤滑劑之步驟。

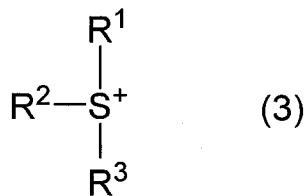
【0024】項12. 一種研磨用組成物，其包含選自以下述式(1)~式(6)表示之鎘離子所成之群中之任一種以上及次鹵酸離子，



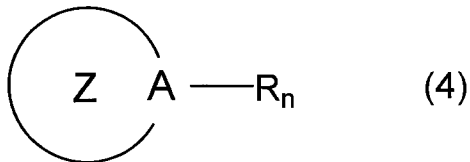
【化 8】



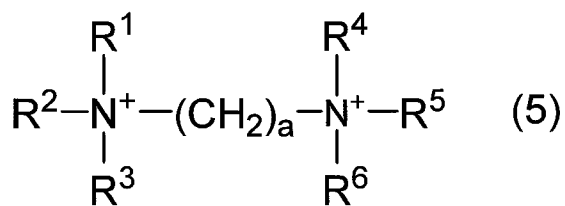
【化 9】



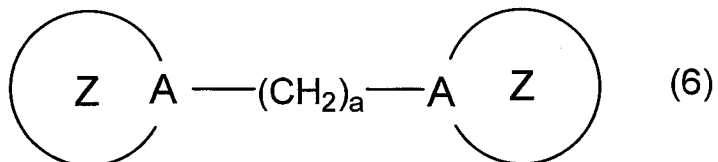
【化 1 0】



【化 1 1】



【化 1 2】



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基，且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之烷基、碳數2~9之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯氧基取代，該等基中，至少1個氫可經氟、氯、溴或碘取代，

A為銨離子或鎘離子，

Z為可含有氮、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之烷基、至少1個碳數2~9之烯氧基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，

R為氯、溴、氟、碘、碳數1~9之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，n為1或2之整數，且表示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)。

【0025】 項13. 一種研磨用組成物，其包含如項4至7中任一項之過濾用潤滑劑。

【0026】 項14. 一種半導體晶圓之研磨方法，其係於將研磨用組成物供給至含有研磨粒之研磨墊或不含研磨粒之研磨墊使半導體晶圓之被研磨面與前述研磨墊接觸，藉由兩者間之相互運動而研磨之方法中，使用如項12或13之研磨用組成物。

【0027】 項15. 一種金屬回收劑，其包含配位於金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子之鎢離子。

【0028】 項16. 如項15之金屬回收劑，其中前述鎢離子係選自磷離子及鉍離子之一種以上。

【0029】 項17. 一種自使用過半導體處理液回收金屬之方法，其包含於使用過半導體處理液中添加如項15或16之金屬回收劑之步驟。

[發明效果]

【0030】 根據本發明，藉由控制包含鎢鹽之過濾用潤滑劑的表面張力，可抑制過濾步驟中鎢鹽之濃度降低。因此，將該過濾用潤滑劑使用作為半導體處理液時，可良好地保持蝕刻引起的表面平滑性，進而可抑制 RuO_4 氣體之發生。又，由於可進行使用細網眼過濾器之過濾，因此藉由去除處理液中之顆粒，可提高半導體晶圓之良率。進而，除了表面張力控制之外，藉由適當控制氧化劑及鎢鹽之種類及濃度，可抑制處理液再利用時之蝕刻特性的降低，故可大幅削減半導體晶圓製造之成本。

【圖式簡單說明】

【0031】 [圖1]係顯示半導體元件之製造方法中蝕刻步驟所用之設備概略之示意圖。

【實施方式】

(過濾用潤滑劑)

【0032】 本發明之過濾用潤滑劑之特徵係包括鎢離子，且過濾用潤滑劑之表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下。藉由鎢離子與半導體晶圓的金屬表面相互作用，可抑制金屬表面之粗糙。又，半導體晶圓中包含鈦時，藉由與鈦蝕刻時發生的 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 等相互作用，而可抑制 RuO_4 氣體及隨附產生之 RuO_2 顆粒之發生。因此，本發明

之過濾用潤滑劑可直接作為半導體處理液，可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步驟等中適當使用。

【0033】如此，本發明之過濾用潤滑劑中所含之鎢離子扮演各種角色，為了較高地保持該等效果，過濾用潤滑劑之表面張力是關鍵。即，過濾用潤滑劑表面張力未達60mN/m時，過濾用潤滑劑中所含之鎢離子容易藉由過濾步驟而去除，故難以保持如上述說明之良好表面平滑性及RuO₄氣體的抑制效果。作為增加表面張力之方法之一舉例為添加包含水合度較大之陰離子的鹽之方法。藉由添加水合度較大之陰離子，因陰離子所致之鎢離子之電荷中和受抑制，可維持鎢離子彼此之電排斥故而可使表面張力增加。作為水合度較大之陰離子，舉例為氟化物離子及氯化物離子、溴化物離子。另一方面，本發明之過濾用潤滑劑包含稍述之氧化劑時，因鹽與氧化劑反應而使氧化劑之穩定性降低，或因高濃度鹽而阻礙蝕刻。基於此等理由，表面張力較佳為75mN/m以下。

【0034】此處，針對過濾步驟加以說明。於半導體晶圓之製造中，由於若顆粒附著於晶圓則導致良率降低，故基於除去處理液中顆粒之目的，進行處理液之過濾。於最先進的半導體晶圓時，由於配線寬度非常窄，為數nm~數十nm，故對於過濾步驟所用之過濾器的孔徑亦要求同程度的尺寸。然而，過濾器孔徑越小，鎢鹽或鎢離子越容易被吸附去除。因此，因處理液中鎢離子濃度降低，而會損

及作為上述處理液之功能。

【0035】然而，如此之鎘離子濃度降低可藉由控制作為半導體處理液之過濾用潤滑劑的表面張力而避免。具體而言，水的表面張力於 25°C 下為 73mN/m 左右，藉由接近該值，可抑制鎘鹽或鎘離子對過濾器之吸附。亦即，藉由將過濾用潤滑劑之表面張力控制在 60mN/m 以上 75mN/m 以下，而抑制鎘鹽或鎘離子對過濾器之吸附，於使用過濾用潤滑劑作為處理液時，可不損及其功能而使用。基於此等理由，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，本說明書中之表面張力為 25°C 下之值。又，過濾用潤滑劑之表面張力係例如以使表面張力落入適當範圍內之方式，藉由降低所添加之鎘鹽濃度，或改變包含水合度較大之陰離子的鹽的種類，使其濃度增加而增加。下述說明之另一實施形態中，亦可藉同樣方法調整表面張力。

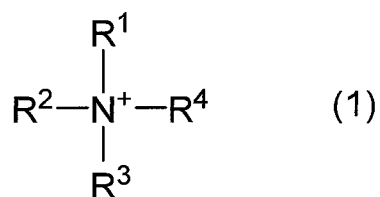
【0036】

(鎘離子)

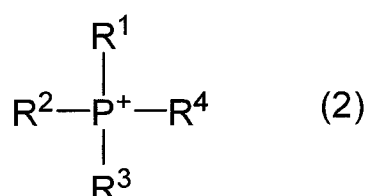
表面張力受到本發明之過濾用潤滑劑中所含的鎘離子之影響。因此，藉由適當選擇鎘離子之種類及濃度，可將表面張力保持於適當範圍。為了將表面張力保持在較佳範圍，較佳選自由下述式(1)~(6)所示之構造的鎘離子所成之群中之任一種以上。

【0037】

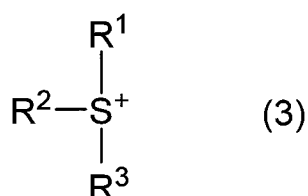
【化 1 3】



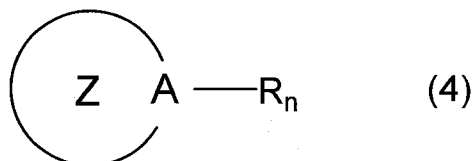
【化 1 4】



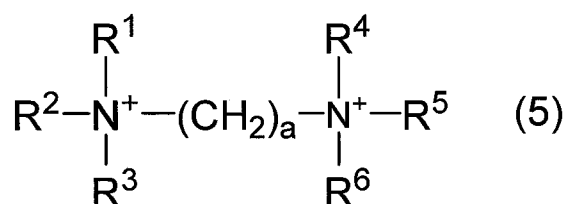
【化 1 5】



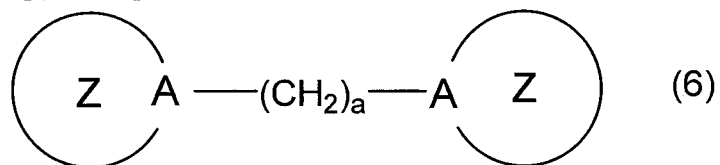
【化 1 6】



【化 1 7】



【化 1 8】



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基。且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之

烷基、碳數 2~9 之烯基、碳數 1~9 之烷氧基或碳數 2~9 之烯氧基取代，該等基中，至少 1 個氫可經氟、氯、溴或碘取代。

作為對於上述鎊離子之抗衡陰離子，可舉例為氟化物離子、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、原過碘酸離子、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 為銨離子或鎘離子。

Z 為可含有氮、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 之烷基、至少 1 個碳數 2~9 之烯氧基、可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之芳香族基或可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之脂環式基。

R 為氯、溴、氟、碘、碳數 1~9 之烷基、烯丙基、可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之芳香族基或可經至少 1 個碳數 1~9 之烷基取代之脂環式基。n 為 1 或 2 之整數，且表示 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)。

【0038】 式中以 R 表示之烴基越為長鏈疏水性越高。因此，包含具有長鏈之烴基之鎊梨子的過濾用潤滑劑，有表面張力降低之傾向。另一方面，烴鏈過短時，鎊離子之

效果即提高表面平滑性及 RuO_4 氣體之抑制效果受到限制。基於此等理由，烴基之碳數較佳為上述範圍。

【0039】本發明之過濾潤滑劑中之鎢離子濃度較佳為1質量ppm以上10,000質量ppm以下。鎢離子之添加量過少時，作為半導體處理液使用時，不僅與 RuO_4^- 等之相互作用減弱， RuO_4 氣體抑制效果降低，且由於蝕刻時附著於金屬表面之鎢離子量不足，故有表面平滑性降低之傾向。另一方面，添加量過多時，鎢離子對金屬表面之吸附量過多，使蝕刻速度降低。又，過濾用潤滑劑中包含氧化劑時，有時會因氧化劑與鎢離子反應，而成為氧化劑濃度降低之原因。因此，本發明之過濾用潤滑劑較佳含有1質量ppm以上10,000質量ppm以下之鎢離子，更佳含有10質量ppm以上5,000質量ppm以下，又更佳含有50質量ppm以上2,000質量ppm以下。又，添加鎢離子時，可僅添加1個，亦可組合2種以上添加。即使包含2種以上之鎢離子，只要鎢離子之濃度合計在上述濃度範圍，則亦可有效抑制 RuO_4 氣體之發生。

【0040】若例示此等鎢離子，則可舉例為氯膽鹼離子、反式-2-丁烯1,4-雙(三苯基磷離子)、1-己基-3-甲基咪唑鎢離子、烯丙基三苯基磷離子、四苯基磷離子、苄基三苯基磷離子、甲基三苯基磷離子、(2-羧基乙基)三苯基磷離子、(3-羧基丙基)三苯基磷離子、(4-羧基丁基)三苯基磷離子、(5-羧基戊基)三苯基磷離子、月桂基三苯基磷離子、(2-烴基苄基)三苯基磷離子、(1-萘基甲基)三苯基磷

離子、丁基三苯基磷離子、(第三丁氧基羰基甲基)三苯基磷離子、烯丙基三苯基磷離子、(3-甲氧基苄基)三苯基磷離子、(甲氧基甲基)三苯基磷離子、(1-乙氧基1-氧代丙烷2-基)三苯基磷離子、(3,4-二甲氧基苄基)三苯基磷離子、甲氧基羰基甲基(三苯基)磷離子、(2,4-二氯苄基)三苯基磷離子、(2-羥基-5-甲基苯基)三苯基磷離子、(4-氯苄基)三苯基磷離子、(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'-二吡啶鎘雙(四氟硼酸鹽)、苄基三丁基銨離子、三甲基苯基銨離子、5-氮鎘螺[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、四丁基磷離子、二烯丙基二甲基銨離子、1,1-二甲基哌啶鎘離子、氫氧化(2-羥基乙基)二甲基(3-磺基丙基)銨、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-氮鎘雙環[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銻離子等，較佳為苄基二甲基苯基銨離子、1-乙氧基1-氧代丙烷2-基)三苯基磷離子、1,1'-(癸烷-1,10-二基)雙[4-氮雜-1-氮鎘雙環[2.2.2]辛烷]二離子、丁基三苯基磷離子、(2-羧基乙基)三苯基磷離子、(3-羧基丙基)三苯基磷離子、(4-羧基丁基)三苯基磷離子、烯丙基三苯基磷離子、四苯基磷離子及苄基三苯基磷離子所成之群中之1種

以上。

【0041】如上述，鎘離子效果可舉例為蝕刻時之表面粗糙之抑制、 RuO_4 氣體之抑制，除此之外，於作為半導體處理液使用時亦有提高再利用次數之效果。於半導體晶圓之製造廠中，基於降低成本之觀點，一般將使用過之處理液循環再利用。該情況下，例如蝕刻中，由於金屬溶出於處理液中，故使用前與使用後之處理液的組成不同。若以次溴酸離子對鈦之蝕刻為例加以說明，則鈦在鹼性條件下作為 RuO_4^- 溶出。該情況下，該 RuO_4^- 或 RuO_4^- 產生變化生成之 RuO_4^{2-} 及 RuO_4 與次溴酸離子反應時，對於蝕刻有效之化學種的次溴酸離子濃度降低。因此，處理液之再利用次數越多，且再利用時間越長，則蝕刻速度越降低。

【0042】然而，藉由於過濾用潤滑劑中包含鎘離子，於作為半導體處理液使用時有可改善再利用時之穩定性。亦即，藉由 RuO_4^- 等與鎘離子積極反應，可抑制 RuO_4^- 等與次溴酸離子之反應。作為此等目的而可使用之鎘離子較佳為磷離子。於銨離子時，藉由與次溴酸離子之反應，由於有生成胺的顧慮，故該胺有分解次溴酸離子之可能性。又，一般磷離子的分子尺寸大於銨離子，由於容易與因溶解而產生之 RuO_4^- 形成離子對，故藉由束縛 RuO_4^- ，亦可獲得抑制 RuO_4^- 與次溴酸離子反應之效果。

【0043】若例示此等鎘離子，則可舉例為烯丙基三苯基磷離子、四苯基磷離子、反式-2-丁烯-1,4-雙(三苯基磷離子)、苄基三苯基磷離子、四丁基磷離子、三丁基己基

磷離子、庚基三苯基磷離子、環丙基三苯基磷離子、(溴甲基)三苯基磷離子、(氯甲基)三苯基磷離子等。

【0044】

(次溴酸離子及次氯酸離子)

本發明之過濾用潤滑劑亦可包含氧化劑。藉由包含氧化劑，由於可附加去除半導體晶圓所含之金屬的功能，故可直接作為半導體處理液使用。而且，可較佳地使用於包含金屬之半導體晶圓之蝕刻步驟、洗淨步驟等。氧化劑種類未特別限制，但可舉例為例如過氧化氫、臭氧、次氯酸、亞氯酸、氯酸、過氯酸、次溴酸、亞溴酸、溴酸、過溴酸、次碘酸、亞碘酸、碘酸、過碘酸、該等之鹽及該等鹽解離產生之離子，進而為選自由過氧化氫、臭氧、氟、氯、溴、碘、過錳酸鹽、鉻酸鹽、重鉻酸鹽及銻鹽所成之群中之一種以上。其中，基於氧化力強度、穩定性、適用於半導體用途，較佳為次溴酸離子、次氯酸離子、過碘酸離子，最佳為次溴酸離子。此處，過碘離子係原過碘酸離子或偏過碘酸離子。

【0045】 例如，本發明之過濾用潤滑劑中添加次溴酸離子或過碘酸離子時，只要不脫離本發明之目的，其濃度就未特別限定，但較佳任一情況下均為0.001mol/L以上0.20mol/L以下。未達0.001mol/L時蝕刻金屬之速度小，實用性低。另一方面，超過0.20mol/L時，由於容易產生次溴酸離子分解，故金屬的蝕刻速度變得不穩定。為了以充分快的速度穩定地進行金屬蝕刻，該次溴酸離子之濃度較

佳為0.001mol/L以上0.20mol/L以下，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。

【0046】關於氧化劑蝕刻金屬之機制，針對氧化劑為次溴酸離子，金屬為鈥為例加以說明。推測於過濾用潤滑劑中，次溴酸離子將鈥氧化，而以 RuO_4 、 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 溶解於過濾用潤滑劑中。鈥作為 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 而溶解，藉此可減低 RuO_4 氣體之發生量，可抑制 RuO_2 顆粒之發生。為了將鈥以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 溶解，過濾用潤滑劑之pH較佳為鹼性，過濾用潤滑劑之pH更佳為8以上14以下，又更佳pH為12以上14以下，pH最佳為12以上且未達13。過濾用潤滑劑之pH若為12以上且未達13，則鈥作為 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 溶解於過濾用潤滑劑中，故可大幅減低 RuO_4 氣體之發生量，可抑制 RuO_2 顆粒之發生。另一方面，過濾用潤滑劑之pH未達8時，由於鈥容易被氧化成 RuO_2 或 RuO_4 ，故有 RuO_2 顆粒量增加，同時 RuO_4 氣體產生量增加之傾向。又，若pH超過14，則不易產生鈥的溶解，難以獲得充分的鈥蝕刻速率，故半導體製造中生產效率降低。

【0047】本發明之過濾用潤滑劑中所含之氧化劑可為1種，亦可為複數種。藉由包含複數種，有使蝕刻速度穩定化，或可提高於過濾用潤滑劑再利用時之穩定性之情況。例如，包含次溴酸離子作為第1種氧化劑時，金屬之蝕刻中被消耗之次溴酸離子會因失去氧化力而變化成溴化物離子。此情況下，變化為溴化物離子之量若多則越多，作為半導體處理液使用時之蝕刻速度越低。於半導體晶圓

之製造廠中，基於減低成本之觀點，一般係循環處理液再利用，但因處理液之再利用而使蝕刻速度降低時，難以穩定地製造半導體晶圓。另一方面，過濾用潤滑劑中包含複數種氧化劑時，例如，除了次溴酸離子以外又包含次氯酸離子時，失去氧化力之溴離子因被次氯酸離子氧化而變化為次溴酸離子。因此，可抑制過濾用潤滑劑中次溴酸離子濃度之降低，即使再利用過濾用潤滑劑時，亦不易產生蝕刻速度降低。

【0048】 基於以上理由，本發明之過濾用潤滑劑中含有次溴酸離子時，該過濾用潤滑劑中較佳共存有次氯酸離子。次氯酸離子之濃度只要不脫離本發明之主旨則未特別限制，但較佳為 0.001mol/l 以上 0.2mol/l 以下。次氯酸離子之濃度小於 0.001mol/l 時無法有效地氧化 Br^- ，使鈎的蝕刻速度降低。另一方面，次氯酸離子添加量偌大於 0.2mol/l ，則次氯酸離子之穩定性降低，而促進了次溴酸離子因次氯酸離子/次溴酸離子間之反應而分解故而不適當。次氯酸離子之濃度更佳為 0.005mol/l 以上 0.10mol/l 以下，最佳為 0.01mol/l 以上 0.05mol/l 以下。

【0049】

(其他)

本發明之過濾用潤滑劑中，根據期望在不損及本發明目的之範圍內，可調配過去之半導體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、整合劑、界面活性劑、消泡劑、pH調節劑、穩定化劑等。該等添加劑可單獨添加，亦可組合複數種添加。

【0050】 為了調整過濾用潤滑劑之pH值，可將酸或鹼添加於過濾用潤滑劑中。作為該鹼，基於不含有於半導體製造中成為問題之金屬離子，較佳使用有機鹼。其中，基於每單位重量之氫氧化物離子數較多，容易以高純度品獲得，該有機鹼較佳為氫氧化四烷基銨，更佳為氫氧化四甲基銨。

【0051】 因源自該等添加劑，且因製造過濾用潤滑劑上之方便性等，本發明之過濾用潤滑劑中亦可包含鹼金屬離子、鹼土類金屬離子等。但，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時，會造成半導體元件之良率降低等，故作為本發明之過濾用潤滑劑中的金屬含量，具體而言，例如以選自鋰、鈉、鉀、鋁、鎂、鈣、鉻、錳、鐵、鎳、鈷、銅、銀、鎘、鋇、鋅及鉛之任一金屬，以質量基準計亦較佳為1ppb以下，更佳為0.5ppb以下，又更佳為0.2ppb以下，最佳為0.1ppb以下。又，上述金屬中，選自鐵、銅、鋅之任一金屬以質量基準計較佳為0.01ppt以上1ppb以下，更佳為0.01ppt以上0.5ppb以下，又更佳為0.01ppt以上0.2ppb以下，最佳為0.01ppt以上0.1ppb以下。此外上述中，雖然作為本發明之過濾用潤滑劑中可包含之金屬係採取離子性金屬，但不限於此，亦可包含非離子性金屬(粒子性金屬)，單獨包含粒子性金屬時，其濃度較佳在上述範圍內。且，包含離子性金屬與粒子性金屬

時，其合計較佳在上述範圍。

【0052】本發明之過濾用潤滑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，將金屬離子及有機雜質、顆粒粒子等去除之水，特佳為純水、超純水。此種水可藉半導體製造中廣泛使用的已知方法獲得。

【0053】本發明之過濾用潤滑劑較佳於低溫及/或遮光下保存。藉由低溫及/或遮光下保存，可期待抑制過濾用潤滑劑中之氧化劑及鎢離子等分解之效果。此外，以封入有惰性氣體之容器保存過濾用潤滑劑，防止二氧化碳混入，而可維持過濾用潤滑劑的穩定性。且容器之內表面，即與過濾用潤滑劑接觸的面，較佳由玻璃或有機高分子材料形成。其理由係因為若該容器之內表面以玻璃或有機高分子材料形成，則可更減低金屬、金屬氧化物、有機物等之雜質混入。

本發明之過濾用潤滑劑，係於半導體元件之製造方法中所含的過濾步驟中，減低鎢鹽被過濾器捕捉之藥液，換言之，亦可說是利用過濾器捕捉鎢鹽之捕捉減低劑。

【0054】

(半導體晶片之蝕刻方法)

本發明之過濾用潤滑劑於半導體處理時適用的半導體晶圓，較佳包含選自Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W中之至少1種金屬。該等金屬係藉由半導體製造步驟中廣為人知的方法，

例如CVD、ALD、PVD、濺射、鍍敷等成膜於半導體晶圓上。本發明之過濾用潤滑劑，由於包含鎘離子而具有抑制 RuO_4 氣體之效果，故該等金屬中，特佳可適用於鈦。鈦不限於金屬鈦，只要含有70原子%以上的鈦即可，亦包含鈦合金、鈦的氧化物(二氧化鈦，三氧化二鈦等)、氮化物、氮氧化物、金屬間化合物、離子性化合物、錯合物等。

【0055】本發明之過濾用潤滑劑藉由與半導體晶圓接觸，可進行半導體晶圓之蝕刻。亦即本發明之半導體軟體的蝕刻方法包含使過濾用潤滑劑與半導體晶圓接觸之步驟。

本發明之過濾用潤滑劑可直接作為半導體處理液使用，包含上述說明之氧化劑時，可較佳地使用作為半導體晶圓之蝕刻液。使用過濾用潤滑劑作為蝕刻液時，氧化劑種類及過濾用潤滑劑中之氧化劑濃度可適用上述說明之條件。且，過濾用潤滑劑之其他條件亦可適用上述說明之內容。

以使用本發明之過濾用潤滑劑進行之鈦的濕蝕刻步驟為例加以說明。首先，準備由半導體(例如Si)所成之基板。對於所準備之基板，進行氧化處理，於基板上形成氧化矽膜。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。形成通孔後，藉由熱CVD成膜鈦。藉由使用本發明之過濾用潤滑劑蝕刻該鈦膜，可抑制 RuO_4 氣體發生，同時可於通孔內形成表面平滑性優異之鈦配線。

【0056】使用本發明之過濾用潤滑劑作為半導體處理液蝕刻釘時之溫度未特別限制，但只要考慮釘的蝕刻速度、 RuO_4 氣體發生量等決定即可。處理溫度較高時， RuO_4 氣體量變多，次溴酸離子的穩定性亦降低。另一方面，由於有越低溫，蝕刻速度越降低之傾向。基於此理由，蝕刻釘的溫度較佳為 $10^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ，更佳為 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，最佳為 $25^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 。

【0057】

(半導體元件之製造方法)

本發明之半導體元件之製造方法包括過濾上述過濾用潤滑劑之步驟，及將過濾後之過濾用潤滑劑供於半導體晶圓之蝕刻的步驟。本發明之過濾用潤滑劑可直接使用於半導體元件之製造方法。且，關於蝕刻步驟，可直接適用上述條件。蝕刻對象的金屬亦可為與上述相同之對象。為了進行半導體晶圓之蝕刻，過濾潤滑劑較佳包含上述舉例之氧化劑。氧化劑種類及過濾用潤滑劑中之氧化劑濃度可適用上述說明之條件。且，過濾用潤滑劑於 25°C 下之表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下，其較佳範圍與上述說明之條件相同。此外，過濾用潤滑劑之其他條件亦可適用上述說明之內容。

【0058】若基於圖1加以說明，則於半導體元件之製造時，有過濾用潤滑劑通過過濾器1及2或3之機會。關閉圖1之閥10，打開閥9時，化學品櫃6內之藥液藉由泵4之驅動通過過濾器1及2進行過濾。為了極力去除化學品櫃6內

之藥液的雜質，可進行複數次之使藥液通過過濾器1及2之過濾步驟。於1次過濾步驟時通過之過濾器數可舉例為例如1個以上，亦可為2個，可為3個，亦可為4個以上。

打開圖1之閥10時，化學品櫃6內之藥液藉由泵4之驅動供給至蝕刻台8，進行半導體晶圓之蝕刻。且，為了補充化學品櫃6內之藥液，藉由泵5之驅動使藥液補充單元內之藥液通過過濾器3補充至化學品櫃6內。

又此處說明之藥液可為過濾用潤滑劑本身，亦可於與過濾用潤滑劑不同之藥液中添加有過濾用潤滑劑之藥液。於與過濾用潤滑劑不同之藥液中添加過濾用潤滑劑時，將混合後之藥液的表面張力調整於上述說明之範圍。混合後之藥液的較佳表面張力範圍亦與上述說明之範圍相同。

又，半導體元件之製造方法亦可包含選自晶圓製作步驟、氧化膜形成步驟、電晶體形成步驟、配形成步驟及CMP步驟之1個以上的步驟等之半導體元件之製造方法中所用之習知步驟。

又，本發明之半導體元件之製造方法亦可包含自後述之使用過的半導體處理液回收金屬之方法作為1步驟。具體而言，本發明之半導體元件的製造方法藉由包含回收半導體晶圓的蝕刻處理後之處理液的步驟、於回收之處理液中添加後述之金屬回收劑的步驟、將添加有金屬回收劑之處理液過濾之步驟，而作為回收處理液中之金屬之前的製造步驟。

【0059】

(過濾用潤滑劑之製造方法)

本發明之另一實施形態係提供過濾用潤滑劑之製造方法。過濾用潤滑劑之製造方法中，至少將離子與水混合，調製為在 25°C 下的表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下(25°C)。本實施形態之製造方法中，上述舉例之過濾用潤滑劑中使用的鎘離子種類、濃度條件可直接適用。包含鎘離子及水之溶液的 surface tension 可藉由調整例如離子種類、濃度而調整。調製後之過濾用潤滑劑的表面張力之較佳範圍可直接適用上述說明之範圍。將氧化劑添加於過濾用潤滑劑時，可於鎘離子與水混合時添加，亦可於預先混合鎘離子與水的溶液中添加氧化劑。氧化劑種類、濃度可直接適用上述說明之條件。又，過濾用潤滑劑中所含之其他添加劑等條件亦可適用上述說明之內容。

【0060】

(使用過之半導體處理液之再生方法)

本發明之另一實施形態包括將上述過濾用潤滑劑添加於使用過之半導體處理液的步驟(以下有時簡稱再生方法)。本發明之再生方法中，使用過之半導體處理液為再生對象。此處使用過之半導體處理液係例如半導體晶圓之製造中的至少1次蝕刻等處理中所用之藥液。因此，使用過之半導體處理液中亦可含有氧化劑。作為氧化劑可舉例為過濾用潤滑劑之說明中舉例之種類。

又，添加上述過濾用潤滑劑後之經再生之半導體處理液於 25°C 下的表面張力亦可調整為 60mN/m 以上 75mN/m 以

下。藉由調整為此等表面張力，於將經再生之半導體處理液供於半導體元件之製造方法時，可抑制過濾步驟中鎊離子的減少。為了調整經再生之半導體處理液的表面張力，亦可調整要添加的過濾用潤滑劑中所含之鎊離子種類及濃度。要添加的過濾用潤滑劑中之鎊離子種類可直接應用過濾用潤滑劑項中說明之條件。又，再生後之藥液中所含之鎊離子濃度，較佳以成為如上述過濾用潤滑劑中說明之範圍之方式，調整要添加的過濾用潤滑劑中之鎊離子濃度。

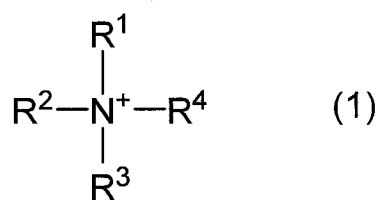
【0061】

(研磨用組成物)

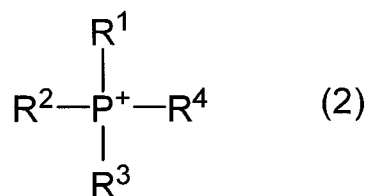
本發明之研磨用組成物之特徵係包含選自由下述式(1)~(6)所示之鎊離子所成之群中之任一種以上的鎊離子，雖不限於此，但可以保持高的研磨速度之狀態，平坦且平滑地研磨包含金屬或金屬氧化物之半導體晶圓。

【0062】

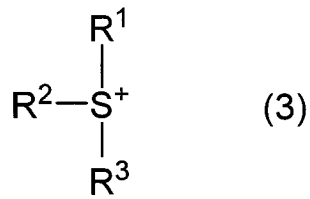
【化19】



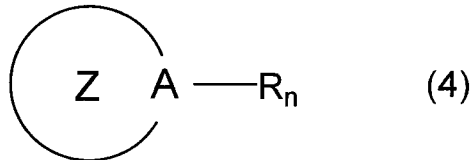
【化20】



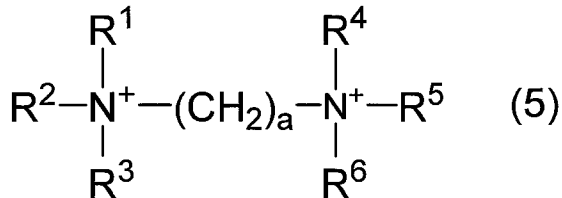
【化 2 1】



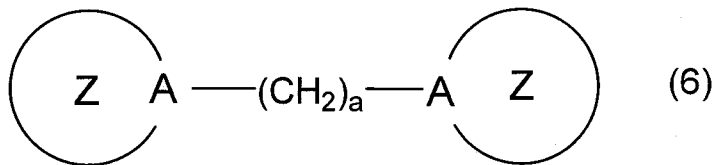
【化 2 2】



【化 2 3】



【化 2 4】



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基。且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之烷基、碳數2~9之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯氧基取代，該等基中，至少1個氫可經氟、氯、溴或碘取代。

作為對於上述鎘離子之抗衡陰離子，為氟化物離子、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、原過碘酸離子、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為銨離子或磷離子。

Z為可含有氮、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之烷基、至少1個碳數2~9之烯氧基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基。

R為氯、溴、氟、碘、碳數1~9之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基。n為1或2之整數，且表示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)。

【0063】藉由於研磨用組成物中含有此等鎘離子，藉由鎘離子解離產生之鎘離子與研磨對象的金屬或金屬氧化物等相互作用，可獲得平滑研磨面。作為此等鎘離子，可舉例為前述本發明之過濾用潤滑劑中記載的化合物，鎘離子濃度之較佳範圍亦相同。

本發明之研磨用組成物於25°C下之表面張力可為60mN/m以上75mN/m以下。研磨用組成物於25°C下之表面張力可為68mN/m以上75mN/m以下，亦可為71mN/m以上73mN/m以下。藉由研磨用組成物之表面張力為此範圍內，除了獲得對研磨對象之充分研磨速度以外，亦可將研

磨對象的表面平滑性加工為較佳狀態。

【0064】本發明之研磨用組成物亦可包含氧化劑。氧化劑未特別限制，於研磨硬度高、化學穩定性高的材料時，為了獲得充分高的研磨速度，較佳選擇氧化力高的次鹵酸離子，其中，特佳為次氯酸離子、次溴酸離子等。該情況下，其抗衡離子(陽離子)，基於可抑制金屬之含量，較佳為四甲基銨離子等之4級銨離子等。添加次鹵酸離子作為氧化劑時，其濃度未特別限制，但濃度過稀時研磨速度降低，過濃時因次鹵酸離子之分解所致之濃度變化變大。基於此等理由，添加次鹵酸離子作為氧化劑時，次鹵酸離子之濃度較佳為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。次鹵酸離子係選自次氯酸離子及次溴酸離子之一種以上時，亦可適用相同濃度範圍。

又，研磨因次鹵酸離子之消耗或保管之自然降解產生之鹵酸離子、亞鹵酸離子及鹵化物離子之各濃度分別較佳為0.00001mol/L以上0.10mol/L以下，更佳為0.00001mol/L以上0.02mol/L以下，最佳為0.00001mol/L以上0.01mol/L以下。

【0065】

(pH)

本發明之研磨用組成物的pH，基於研磨特性與穩定性之觀點，較佳為7以上14以下。未達7時，有研磨速度降低而變得不穩定之情況。例如，包含有次鹵酸離子作為氧化

劑時，pH未達7時，產生次鹵酸離子之分解。又，未達7時，由於有含金屬粒子容易殘留於半導體晶圓表面之可能性，故有研磨後之晶圓的金屬殘存量增加之傾向，基於此點，pH較佳為7以上。又，研磨粒使用膠體氧化矽時，於pH13以上有膠體氧化矽溶解之情況。因此，pH較佳為7以上14以下，更佳為9以上13以下，最佳為11以上12.5以下。

【0066】

(研磨劑)

本發明之研磨用組成物中含有研磨粒時，可不受限制地使用習知研磨粒。作為較佳之研磨粒，舉例為氧化矽(silica)粒子、金剛石粒子、氧化鈾(ceria)粒子、氧化鋁(alumina)粒子、氧化鋯(zirconia)粒子、氧化鈦(titania)粒子等。該等研磨劑之濃度未特別限制，若過稀則研磨速度降低，若過濃則研磨粒凝集，成為表面平滑性惡化之原因，故較佳為0.02~10.0質量%，更佳為0.5~5.0質量%。

【0067】

(研磨方法)

使用本發明之研磨用組成物的研磨方法可使用單面或雙面研磨機進行。作為研磨裝置之一例，可使用具有固定壓盤之旋轉台、保持研磨對象的半導體用晶圓之晶圓保持部、及具有用以邊使經保持之晶圓旋轉邊以特定研磨荷重壓抵壓盤之研磨面而旋轉之機構的加壓部的研磨裝置。

【0068】例如，藉由將研磨粒添加於本發明之研磨用

組成物中者塗佈、散佈或滴下於研磨對象之半導體晶圓上等，與不含研磨粒之研磨墊(薄片)接觸，使兩者相對運動而研磨之方法，或將本發明之研磨用組成物塗佈或散步或滴下於研磨對象之半導體晶圓，與固定有研磨粒之研磨墊(薄片)等接觸使兩者相對運動而研磨之方法等進行研磨。使用本發明之研磨液研磨的半導體晶圓例如作為研磨對象，係包含 Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo、W 等之半導體晶圓。

【0069】

(其他)

本發明之研磨用組成物，只要不違背本發明之精神，則可根據需要適當含有潤滑劑、黏性賦予劑、黏度調節劑、防鏽劑等。例如可藉由混合研磨粒(氧化矽)或氧化劑(次溴酸離子)、pH調整劑(氫氧化四甲基銨)、超純水而調製。

【0070】

(金屬回收劑)

本發明之金屬回收劑之特徵係包含選自配位於金屬氧化物離子及金屬氫氧化物離子之鎘離子的一種以上鎘離子。藉由金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子與鎘離子形成離子錯合物而生成不溶性鹽，將其藉由濾等回收可回收金屬。

作為配位於前述金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子之鎘離子，較佳為鎘離子、銦離子或銻離子，較佳為與金

屬氧化物離子形成穩定之離子錯合物的鎘離子或鉍離子。更具體而言，可舉例為選自由過濾用潤滑劑項所說明之以式(1)~(6)表示之鎘離子所成之群中的一種以上。

作為前述金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子係於溶液中具有負電荷之金屬氧化物或金屬氫氧化物離子。具體而言，為Ru、Ta、Co、Cr、Os、Ni、Mn、Cu、Zr、Mo、W的氧化物離子或氫氧化離子。藉由於包含該等離子的溶液中添加鎘離子，而與金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子形成離子錯合物，生成不溶性鹽。

鎘離子之種類可使用於過濾用潤滑劑中說明者相同者。鎘離子之抗衡離子種類亦可舉例為與過濾用潤滑劑中說明者相同者。金屬回收劑較佳以例如1質量ppm以上50質量%以下之濃度含有鎘離子，更佳以10質量ppm以上10質量%以下之濃度含有，又更佳以50質量ppm以上10,000質量ppm以下的濃度含有，最佳以100質量ppm以上5,000質量ppm以下之濃度含有。其濃度範圍亦可同樣適用鎘離子為選自由以式(1)~(6)表示之鎘離子所成之群之一種以上之情況。

金屬回收劑於25℃下的表面張力可為60mN/m以上75mN/m以下。研磨用組成物於25℃下的表面張力可為68mN/m以上75mN/m以下，亦可為71mN/m以上73mN/m以下。因金屬回收劑的表面張力在該等範圍內，因此藉由過濾等回收金屬後的使用過之金屬回收劑可再度作為金屬回收劑加以利用。

【0071】

(自使用過之半導體處理液之金屬回收方法)

本發明之另一實施形態係自使用過之半導體處理液之金屬回收方法(以下簡稱回收方法)，其包含將上述金屬回收劑添加於使用過之半導體處理液之步驟。本發明之回收方法中，以自使用過之半導體處理液之金屬回收為對象。次處，所謂使用過之半導體處理液，係例如於半導體晶圓製造中使用於至少1次蝕刻等處理之藥液。因此，使用過之半導體處理液可含有氧化劑。作為氧化劑可舉例為過濾用潤滑劑的說明中舉例之種類。藉由於使用過之半導體處理液中添加金屬回收劑，使包含金屬之不溶性鹽析出，經過將其過濾之步驟可回收金屬。作為金屬過濾所用之過濾器，較佳使用例如由有機高分子材料或無機材料所成之過濾的過濾器。可使用例如聚烯烴製(聚丙烯製、聚乙烯製、超高分子量聚乙烯製)、聚矽製、乙酸纖維素製、聚醯亞胺製、聚苯乙烯、氟系樹脂及/或石英纖維製所成之過濾的過濾器。作為前述氟樹脂，若為含有氟原子之樹脂(聚合物)則未特別限制，可使用習知之氟樹脂。可舉例為例如聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、氯三氟乙烯-乙烯共聚物及全氟(丁烯基乙烯基醚)之環化聚合物等。

過濾的過濾器之孔徑未特別限制，但於去除粗大粒子時使用孔徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之過濾的過濾器，或可使用精密過

濾的過濾器。另一方面，於去除微粒子時可使用孔徑 $0.001\mu\text{m}$ 以上且未達 $1\mu\text{m}$ 之精密過濾的過濾器、超過濾的過濾器或奈米過濾膜。

半導體元件之製造方法包含上述回收方法作為一連串步驟之情況下，作為一例，只要組合回收使用過之半導體處理液之步驟、將金屬回收劑添加於經回收之處理液之步驟、及將添加有金屬回收劑之使用過之半導體處理液過濾之步驟即可。且，亦可於半導體處理液中預先添加金屬回收劑，於使用過之半導體處理液中析出含金屬之不溶性鹽，藉由後續的過濾步驟將其回收。該等情況下，金屬回收後之使用過之半導體處理液亦作為半導體處理液再利用。

【0072】藉由過濾的過濾器回收之金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子與鎘離子之鹽可藉由使可溶解該鹽之溶劑通過過濾的過濾器可溶出至溶劑中。作為可溶解該鹽的溶劑，可為水、酸、鹼、醇類、醚類、酮類、腈類、胺類、醯胺類、羧酸、醛類等，但不限於該等。若例示此等溶劑，則為鹽酸、硫酸、硝酸、氨水、氫氧化四甲基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、1,4-二噁烷、丙酮、4-甲基-2-戊酮、乙醯基丙酮、乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈、苯甲腈、乙二胺、吡啶、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、二甲基亞砷、環丁

磺、二甲硫基甲醯胺、N-甲硫基吡咯烷酮、硝基甲烷、硝基苯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、葡萄糖酸、 α -葡庚糖酸、庚炔酸、苯基乙酸、苯基乙醇酸、苯甲酸、沒食子酸、桂皮酸、萘甲酸、茴香酸、水楊酸、甲基水楊酸、丙烯酸、苯甲酸等之單羧酸，蘋果酸、己二酸、琥珀酸、馬來酸、酒石酸、草酸、戊二酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、二乙醇酸、鄰苯二甲酸等，當然不限於該等溶劑。由於可藉由通過溶劑將由過濾的過濾器捕捉之鹽溶解去除，因此可將過濾的過濾器再生。

[實施例]

【0073】 以下藉由實施例更具體說明本發明，但本發明不限於該等實施例。

【0074】

(表面張力之評價)

使用表面張力計(DY300，協和界面科學公司製)，未進行後述過濾測定過濾用潤滑劑的表面張力。測定係根據JIS2241之「偉赫爾米(Wilhelmy)表面張力計之試驗方法」實施。

【0075】

(過濾用潤滑劑之過濾)

將過濾用潤滑劑2L填充於容量5L的PFA瓶中，使用隔膜式送液泵(NF100TT 18S，KNF公司製)，通液至過濾精

度 5nm(SWD03UG54E71-K13C，日本 PALL 公司製)之過濾器。使通過過濾器之溶液循環到 PFFA 瓶中，重複通液直至 2L 溶液總量通過過濾器 100 次。所得溶液作為過濾過之過濾用潤滑劑予以回收。

【0076】

(過濾後鎢離子之殘存率評價)

使用液體層析質量分析裝置(Xevo QToF MS，WATERTS 公司製)評估過濾前後之過濾用潤滑劑中的鎢離子濃度，過濾後之鎢離子殘存率以下述基準評價。評價 A~C 均為可容許等級，評價 D 係不可接受等級。

A：100~95%

B：未達 95%~80%

C：未達 80%~60%(容許等級)

D：<60%

【0077】

(蝕刻速度之評價)

首先，於矽晶圓上使用批式熱氧化爐形成氧化膜，使用濺射法於其上形成 1200Å(±10%)的鈣。藉由四探針電阻測定器(ROLESTA-GP，三菱化學分析公司製)測定薄片電阻並換算為膜厚，作為蝕刻處理前的鈣膜厚。其次，於附蓋的氟樹脂製容器(AsOne 公司，PFA 容器 94.0mL)中準備上述所得之過濾後的過濾用潤滑劑 60mL。將作成 10×20mm 的鈣膜片在 30℃ 下於過濾用潤滑劑中浸漬 1 分鐘。蝕刻處理後亦同樣以四探針電阻測定器測定薄片電阻，換算

為膜厚，作為蝕刻處理後之鈥膜厚。算出將處理前後之膜厚變化量除以浸漬時間之值作為蝕刻速度，並基於以下基準進行評價。評價A~C均為可容許等級，評價D係不可接受等級。

A： $>50\text{\AA}/\text{分}$

B： $50\sim 20\text{\AA}/\text{分}$

C：未達 $20\text{\AA}/\text{分}\sim 10\text{\AA}/\text{分}$ (容許等級)

D：無法蝕刻

【0078】

(RuO_4 氣體之定量分析)

使用ICP-OES測定 RuO_4 氣體的產生量。於密封容器中，取上述所得之濾濾後的過濾用潤滑劑5mL，將成膜有膜厚 1200\AA 之鈥膜之 $10\times 20\text{mm}$ 的鈥膜1片，於 30°C 下浸漬直到鈥全部溶解。然後，將空氣吹入密封容器，將密封容器內之氣相吹入裝有吸收液(1mol/L NaOH)的容器中，將浸漬中產生的 RuO_4 氣體捕捉到吸收液中。浸漬於過濾用潤滑劑之Si晶圓上的鈥全部溶解，可藉由四探針電阻測定器(ROLESTA-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。吸收液中之鈥量藉由ICP-OES(iCAP6500 DUO，THERMO FISHER科學公司製)測定，換算為 RuO_4 氣體量，按以下基準評價。評價A~C均為可容許等級，評價D為不可接受等級。

A： $<5\mu\text{g}/\text{cm}^2$

B：5~未達 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$

C：10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下(容許等級)

D：>40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

【0079】

(蝕刻後之表面平滑性評價)

藉由場放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之鈎表面，確認有無表面粗糙，並按以下基準進行評價。表面粗糙按小到大的順序為A~D，評價A~C均為容許等級，評價D為不可接受等級。

A：未見到表面粗糙

B：燒見到表面粗糙

C：表面全體見到粗糙，但粗糙較淺

D：表面全體見到粗糙，且粗糙較深

【0080】

(過濾用潤滑劑之再利用時的穩定性評價)

於附蓋之氟樹脂製容器(AsOne公司，PFA容器94.0mL)中準備上述所得之過濾後之過濾用潤滑劑80mL。將成膜膜厚1200Å之鈎膜的10×10mm的鈎膜片浸漬於30℃之過濾用潤滑劑中直到鈎膜全部溶解為止。使用該溶解有鈎膜之過濾用潤滑劑內之40ml，根據前述方法評價蝕刻速度1。剩餘的40ml在30℃下保管1週，同樣評價蝕刻速度2。將蝕刻速度2除以蝕刻速度1者定義為再利用過濾用潤滑劑時之蝕刻速度的穩定性，按以下基準進行評價。此意指如果蝕刻速度1與蝕刻速度2保持不變，則可維持再使用

後之過濾用潤滑劑的性能。且，即使有變化於評價A~C亦為容許等級，評價D為不可接受等級。

A：0.9以上1.1以下

B：超過1.1且1.2以下，或超過0.8且未達0.9

C：超過1.2且1.3以下，或超過0.7且未達0.8(容許等級)

D：超過1.3或為0.7以下

【0081】

(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光分光光度計(UV-2600，島津製作所公司製)。使用已知濃度之次溴酸離子及次氯酸離子水溶液製作校準線，決定所製造之過濾用潤滑劑中次溴酸離子及次氯酸離子濃度。次溴酸離子濃度係將含溴化合物、氧化劑、鹼化合物混合後，自吸收光譜穩定時之測定數據求出。

【0082】

<實施例1~14、比較例1~3>

(次氯酸三甲基銨溶液之製造)

於2L玻璃製三頸燒瓶(VIDTEC公司製)中混合25質量%氫氧化四甲基銨水溶液209g、超純水791g，獲得CO₂含量為0.5ppm之5.2質量%之氫氧化四甲基銨水溶液。此時的pH為13.8。

【0083】其次，將轉子(AsOne公司製，全長30mm×直徑8mm)放入三頸燒瓶內，將溫度計保護管(VIDTEC公司

製，底封型)與溫度計投入一個開口部，於另一開口部將與氯氣瓶及氫氣瓶連接且可任意切換氯氣/氫氣之狀態的PFA製管(FLON工業股份有限公司製，F-8011-02)的前端浸漬於該溶液底部，於剩餘的一個開口部連接經5質量%氫氧化鈉水溶液充滿的氣體洗淨瓶(AsOne公司，氣體清洗瓶，型號2450/500)。然後，自PFA管中以 $0.289\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{秒}$ (0°C 換算時)流動20分鐘之二氧化碳濃度未達1ppm之氫氣，迫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。

【0084】然後，將磁攪拌器(AsOne公司製，C-MAG HS10)設置於三口燒瓶下部，以300rpm旋轉、攪拌，一邊用冰水冷卻三口燒瓶外周部，一邊以 $0.059\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{秒}$ (0°C 換算時)供給氯氣(富FUJIOX公司製，規格純度99.4%)180分鐘，獲得次氯酸四甲基銨水溶液(氧化劑；相當於3.51質量%， 0.28mol/L)與氫氧化四甲基銨(相當於0.09質量%， 0.0097mol/L)之混合溶液。此時，反應中的液溫為 11°C 。

【0085】

(過濾用潤滑劑之製造)

於藉由上述操作所得之次氯酸四甲基銨溶液中，混合特定量之溴化四甲基銨(97質量%，東京化成工業公司製)、鎊鹽、高純度鹽酸(關東化學公司製)、超純水，獲得表1記載之組成的過濾用潤滑劑。

【0086】

(評價)

使用所製造之過濾用潤滑劑，藉由上述方法，評價了的蝕刻速度、 RuO_4 氣體產生量、蝕刻速度的穩定性、過濾後鎢鹽的殘留率、表面平滑性。

【0087】表1顯示處理液(過濾用潤滑劑)之組成及評價結果。如表1所示，比較例1~3中，藉由過濾步驟，使鎢鹽濃度顯著降低，表面平滑性為容許外，故蝕刻速度、表面平滑性、 RuO_4 氣體量、穩定性全部未滿足。相對於此，本實施例之過濾用潤滑劑確認該等評價項目全部滿足。實施例8~12中，藉由於過濾用潤滑劑中添加次氯酸離子或磷鹽的效果，改善了處理液再利用時之穩定性。另一方面，同樣添加磷鹽之比較例3，表面張力低，因藉由過濾去除了磷鹽，而未觀察到穩定性的改善效果。

【0088】

[表1]

	鹵鹽	氧化劑	pH	表面張力 [mN/m]	過濾後鹵鹽殘存率	蝕刻速度	表面平滑性	RuO ₄ 氣體	蝕刻率 穩定性
實施例 1	氯化己基三甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	66	B	A	C	A	C
實施例 2	氯化二烯丙基二甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	71	A	C	B	A	C
實施例 3	氯化苄基二甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	69	A	A	A	A	C
實施例 4	氯化氯膽鹼 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	72	A	C	C	A	C
實施例 5	1,1'-(癸-1,10-二基)雙[4-氫雜-1- 氣鎂雙環[2.2.2]辛烷]二溴化物 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	71	A	A	A	A	C
實施例 6	氯化苄基二甲基銨 (10ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	72	A	A	C	B	C
實施例 7	氯化苄基二甲基銨 (10000ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	68	A	B	A	A	C
實施例 8	溴化三丁基己基鎂 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	66	B	A	C	A	B
實施例 9	溴化四本基鎂 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	69	A	B	B	A	A
實施例 10	氯化苄基二甲基銨 (500ppm), 溴化四本基鎂 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	69	A	B	A	A	A
實施例 11	氯化苄基二甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子 0.01 mol/l 次氯酸離子	12	69	A	A	A	A	B
實施例 12	氯化苄基二甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子 0.1 mol/l 次氯酸離子	12	69	A	A	A	A	A
實施例 13	氯化苄基二甲基銨 (500ppm)	0.005 mol/l 次溴酸離子	12	69	A	C	A	A	C
實施例 14	氯化苄基二甲基銨 (500ppm)	0.1 mol/l 次溴酸離子	12	69	A	A	A	A	C
實施例 15	溴化四本基鎂 (500ppm)	0.03 mol/l 原過碘酸離子	11	69	A	B	B	B	A
比較例 1	氯化十二烷基三甲基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	50	D	A	D	B	C
比較例 2	氯化苄基二甲基十四烷基銨 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	40	D	A	D	B	C
比較例 3	溴化三丁基十六烷基鎂 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸離子	12	30	D	A	D	B	C

【0089】

<實施例 16~18>

首先，於矽晶圓上使用批式熱氧化爐形成氧化膜，使用濺射法於其上成膜 $1200\text{\AA}(\pm 10\%)$ 的鈎。其次，於與實施例 10~12 相同組成之溶液 1000g 中，添加膠體氧化矽(平均粒徑 80nm SiO_2 含量 50%)1800g、超純水 2200g，作成研磨用組成物。研磨用組成物的表面張力分別為 68、68、68mN/m。隨後，使用所調製之研磨用組成物在以下條件下研磨鈎成膜面。

研磨機：Engis 公司製 EJ-380IN

研磨壓力：500gf/cm²

研磨墊：SUBA-800 NITTA HAAS 公司

壓盤轉速：120rpm

研磨用組成物之供給量：50ml/min

研磨時間：10分鐘

對於研磨前後的鈎，藉由四探針電阻測定器 (ROLESTA-GP，三菱化學分析公司製) 測定薄片電阻並換算為膜厚，算出鈎的研磨速度。

【0090】 使用實施例 16~18 中記載之研磨用組成物之結果，含鈎晶圓的研磨速度為 10nm/min，明顯獲得充分之研磨速度。且，進行研磨面的 SEM 觀察之結果，確認獲得良好的表面平滑性。

【0091】

<實施例 19、20>

以與實施例1同樣方法調製含有次溴酸離子之處理液，使其成為表2之組成。成膜有膜厚1200Å的鈎膜之10×10mm的鈎膜片浸漬於所得處理液中直到鈎膜全部溶解。於溶解有該鈎膜之處理液中添加表2所示組成的金屬回收劑。添加有金屬回收劑之處理液通液至Entegris公司製的聚四氟乙烯製「Fluorogard ATX過濾器(孔徑0.05μm)」。過濾器過濾後之處理液中的鎢離子濃度以與前述「過濾後鎢離子殘存率之評價」同樣方法測定。且，藉由ICP-OES (iCAP6500 DUO, THERMO FISHER科學公司製)測定過濾器過濾後之處理液中的鈎濃度。

【0092】

<比較例4>

除了處理液中不添加金屬回收劑以外，以與實施例19同樣方法製作過濾器過濾後之處理液。藉由ICP-OES (iCAP6500 DUO, THERMO FISHER科學公司製)測定過濾器過濾後之處理液中的鈎濃度。

【0093】

[表2]

	氧化劑	金屬回收劑	pH	表面張力 [mN/m]	過濾後鎢鹽殘存率	過濾後之鈎殘存率
實施例19	0.03 mol/l 次溴酸離子	溴化四苯基鏷 (2000ppm)	12	69	A	0%
實施例20	0.03 mol/l 次溴酸離子	溴化丁基十二烷基鏷 (1000ppm)	12	45	D	10%
比較例4	0.03 mol/l 次溴酸離子	-	12	73	-	100%

【0094】使用實施例19、20中記載之金屬回收劑之結果，藉由過濾器過濾器可回收金屬鈎。且，藉由使用表面張力高的金屬回收劑，過濾後之鎢鹽殘存率獲得良好結

果，明顯可作為金屬回收劑再利用。另一方面，未添加金屬回收劑之比較例4，可確認過濾器過濾後之處理液中殘存100%鈎金屬。

【符號說明】

【0095】

1:過濾器1

2:過濾器2

3:過濾器3

4:泵1

5:泵2

6:化學品櫃

7:藥液補充單元

8:蝕刻台

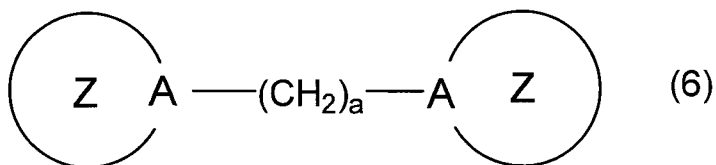
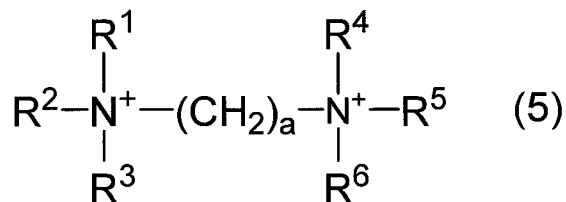
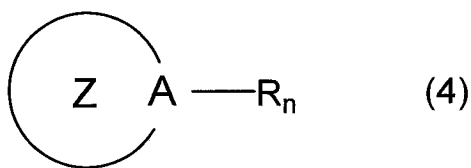
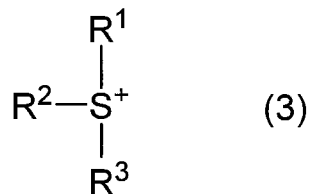
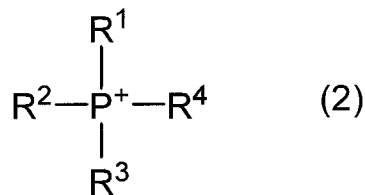
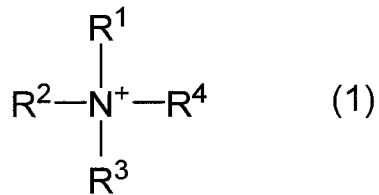
9:閥1

10:閥2

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種過濾用潤滑劑，其係含鎘離子之過濾用潤滑劑，且於 25 °C 下的表面張力為 60mN/m 以上 75mN/m 以下。

【請求項2】如請求項1之過濾用潤滑劑，其中前述鎘離子係選自由式(1)~式(6)所示之鎘離子所成之群中之一種以上，



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基，且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之烷基、碳數2~9之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯氧基取代，該等基中，至少1個氫可經氟、氯、溴或碘取代，

A為銨離子或鎘離子，

Z為可含有氮、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之烷基、至少1個碳數2~9之烯氧基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，

R為氯、溴、氟、碘、碳數1~9之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，n為1或2之整數，且表示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)。

【請求項3】如請求項1或2之過濾用潤滑劑，其中前述鎘離子濃度為1質量ppm以上10,000質量ppm以下。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之過濾用潤滑劑，其中進而包含0.001mol/L以上0.20mol/L以下之次鹵酸離子。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之過濾用潤滑

劑，其中進而包含過碘酸離子。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之過濾用潤滑劑，其中前述過濾用潤滑劑係於半導體晶圓之處理中使用者，前述半導體晶圓包含選自由Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo及W中之至少1種金屬。

【請求項7】如請求項1至5中任一項之過濾用潤滑劑，其中前述半導體晶圓包含Ru。

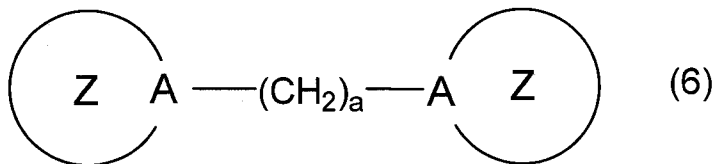
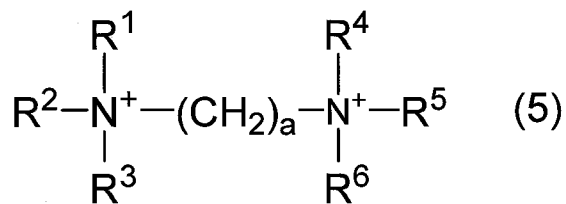
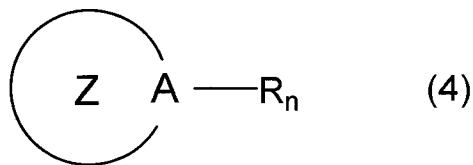
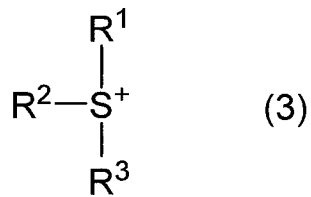
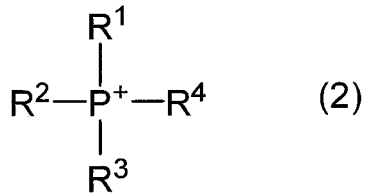
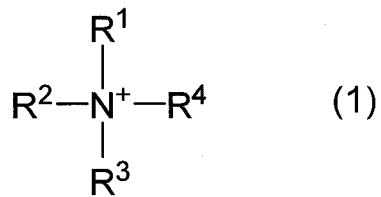
【請求項8】一種半導體晶圓之蝕刻方法，其包含使如請求項1至7中任一項之過濾用潤滑劑與半導體晶圓接觸之步驟。

【請求項9】一種半導體元件之製造方法，其包含過濾如請求項1至7中任一項之過濾用潤滑劑之步驟，及將過濾後之過濾用潤滑劑供於半導體晶圓之蝕刻的步驟。

【請求項10】如請求項9之半導體元件之製造方法，其包含複數次之過濾前述過濾用潤滑劑之步驟。

【請求項11】一種使用過之半導體處理液之再生方法，其包含於使用過之半導體處理液中添加如請求項1至7中任一項之過濾用潤滑劑之步驟。

【請求項12】一種研磨用組成物，其包含選自以下述式(1)~式(6)表示之鎢離子所成之群中之任一種以上及次鹵酸離子，



(式(1)~式(6)中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 獨立為碳數2~9之烷基、烯丙基、具有碳數1~9之烷基之芳烷基或芳基，且芳烷基中之芳基及芳基之環中之至少1個氫可經氟、氯、碳數1~9之烷基、碳數2~9之烯基、碳數1~9之烷氧基或碳數2~9之烯氧基取代，該等基中，至少1個氫可經氟、氯、溴或碘取代，

A為銨離子或鎘離子，

Z為可含有氮、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之烷基、至少1個碳數2~9之烯氧基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，

R為氯、溴、氟、碘、碳數1~9之烷基、烯丙基、可經至少1個碳數1~9之烷基取代之芳香族基或可經至少1個碳數1~9之烷基取代之脂環式基，n為1或2之整數，且表示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)。

【請求項13】一種研磨用組成物，其包含如請求項4至7中任一項之過濾用潤滑劑。

【請求項14】一種半導體晶圓之研磨方法，其係於將研磨用組成物供給至含有研磨粒之研磨墊或不含研磨粒之研磨墊使半導體晶圓之被研磨面與前述研磨墊接觸，藉由兩者間之相互運動而研磨之方法中，使用如請求項12或13之研磨用組成物。

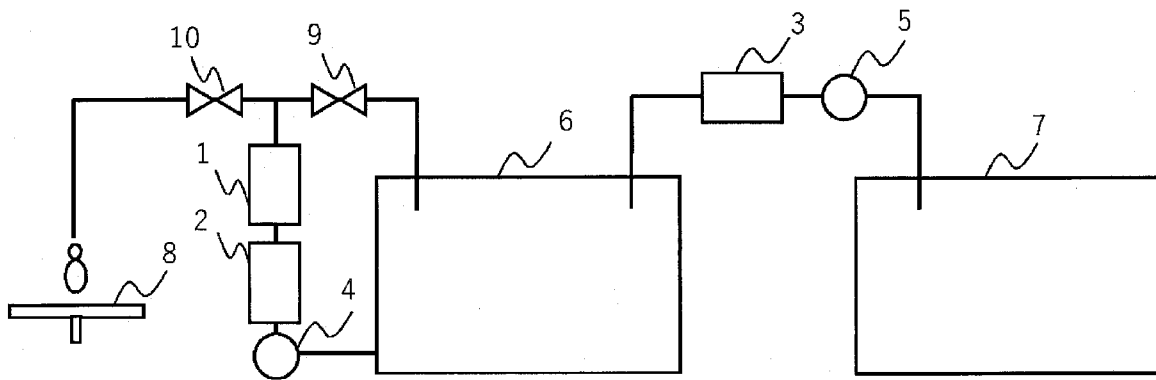
【請求項15】一種金屬回收劑，其包含配位於金屬氧化物離子或金屬氫氧化物離子之鎘離子。

【請求項16】如請求項15之金屬回收劑，其中前述鎘離子係選自鎘離子及銨離子之一種以上。

【請求項17】一種自使用過之半導體處理液回收金屬之方法，其包含於使用過之半導體處理液中添加如請求項

15或16之金屬回收劑之步驟。

【發明圖式】



【圖 1】