

明 細 書

発明の名称： 過酸化水素分解抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素を含むエッチング液組成物に用いる過酸化水素の分解抑制剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体基板をエッチング加工する際、エッチング液組成物として、過酸化水素を含むエッチング液組成物が知られている。一方、過酸化水素を含むエッチング液組成物では、金属の溶解により過酸化水素の分解が促進され、エッチング液組成物の寿命が短くなるなどの問題を生じる。

このような過酸化水素の分解を防止するために、エッチング液組成物にホスホン酸系キレート剤を添加することが検討されている（特許文献1）。同文献においては、チタン（Ti）系金属膜またはタングステン（W）系金属膜をエッチング加工の対象としている。

[0003] また、窒化チタン（TiN）をエッチング加工の対象とする過酸化水素を含むエッチング液組成物が知られており、例えば、PVD窒化チタンと、Cuなどの第2の材料とを含む半導体デバイスから、PVD窒化チタンを選択的に除去するための、過酸化水素、塩基、弱酸、アンモニウム塩、トリアゾール、長鎖有機アミンまたはポリアルキルアミンと溶媒とを含む組成物が開示されているが（特許文献2）、過酸化水素の分解を防止することについて何ら検討されていない。なお、同文献において、トリアゾールは、銅損を防止するための腐食防止剤として添加されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5343858号公報

特許文献2：特開2016-213461号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、過酸化水素を含むエッチング液組成物を用いた場合、そのエッチング対象の素材によって、過酸化水素の分解促進の程度が大きく異なるという問題、具体的には、過酸化水素を含むエッチング液組成物を用いて、半導体素子加工の際のハードマスクとして使用される窒化チタンをエッチング対象とした場合、タングステンや銀などをエッチング対象とした場合と比べて、エッチング液組成物中の過酸化水素が格段に分解促進されてしまうという問題に直面した。本発明者らは、また、この問題が、エッチング液組成物に溶解するエッチング対象に由来する金属イオンなどの成分の影響が、その成分の種類によって大きく異なることに起因すると推測した。

そこで、本発明者らは、窒化チタンが溶解したエッチング液組成物中の過酸化水素の分解を抑制するための分解抑制剤を提供することを課題として検討を進めた。すなわち、本発明の課題は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制するための分解抑制剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決すべく鋭意研究する中で、本発明者らは、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物を有効成分として含む分解抑制剤が、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制することを見出し、分解抑制剤がアゾール系化合物を含む場合、過酸化水素の分解を抑制することに加えて、半導体素子上の銅（Cu）およびコバルト（Co）の腐食を防止することを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] 窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解の抑制に用いられる、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物を有効成分として含む分解抑制剤。

〔２〕 水をさらに含む、前記〔１〕に記載の分解抑制剤。

〔３〕 水溶性有機溶剤をさらに含む、前記〔１〕または〔２〕に記載の分解抑制剤。

〔４〕 アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも２つの化合物を含む、前記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤。

〔０００８〕 〔５〕 アゾール系化合物として１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、イミダゾールおよびベンゾイミダゾールから選択される少なくとも１つの化合物を含む、前記〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤。

〔６〕 アミノカルボン酸系化合物として *trans*－１，２－ジアミンシクロヘキサン－*N*，*N*，*N*′，*N*′－四酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸およびトリエチレンテトラミン六酢酸から選択される少なくとも１つの化合物を含む、前記〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤。

〔７〕 ホスホン酸系化合物として１－ヒドロキシアタン－１，１－ジホスホン酸およびエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸から選択される少なくとも１つの化合物を含む、前記〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤。

〔０００９〕 〔８〕 エッチング液組成物中の窒化チタン１００ppmに対して、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも１つの化合物が２mmol/L以上の割合になるようにエッチング液組成物に添加するための、前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤。

〔９〕 前記〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤を用いる、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制する方法。

〔１０〕 前記〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の分解抑制剤と過酸化

水素とを含む、窒化チタン用エッチング液組成物。

[0010] [11] 窒化チタン100ppmに対して、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物を2mmol/L以上の割合で含む、前記[10]に記載の窒化チタン用エッチング液組成物。

[12] キレート剤（但し、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物を除く）をさらに含む、前記[10]または[11]に記載の窒化チタン用エッチング液組成物。

[13] pHが4.0～8.0である、前記[10]～[12]のいずれか一項に記載の窒化チタン用エッチング液組成物。

発明の効果

[0011] 本発明の分解抑制剤は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制することができ、エッチング液組成物の液ライフを長寿命化させることができる。

また、本発明の分解抑制剤がアゾール系化合物を含む場合は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制するだけでなく、半導体素子上の銅およびコバルトの腐食を防止し、良好に半導体素子を加工することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ハードマスクとして使用された窒化チタンの除去を表す図である。

[図2]評価1の結果を示す図である。

[図3]評価2において、分解抑制剤として1, 2, 4-トリアゾールを用いたときの結果を示す図である。

[図4]評価2において、分解抑制剤としてCyDTAを用いたときの結果を示す図である。

[図5]評価2において、分解抑制剤としてHEDPを用いたときの結果を示す図である。

[図6]評価3の結果を示す図である。

[図7]評価4の結果を示す図である。

[図8]評価5の結果を示す図である。

[図9]評価6のC oのエッチングレートの結果を示す図である。

[図10]評価6のC uのエッチングレートの結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について、本発明の好適な実施形態に基づき、詳細に説明する。

本発明は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解の抑制に用いられる、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物を有効成分として含む分解抑制剤に関する。

[0014] 本発明の分解抑制剤に含まれるアゾール系化合物は、特に制限されないが、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール(BTA)、ピラゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール(ATZ)、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール(ATA)、アデニン、グアニン、5-フェニルテトラゾールおよび5-メルカプト-1-メチルテトラゾールなどが挙げられ、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、イミダゾールおよびベンゾイミダゾールが好ましく、1, 2, 4-トリアゾールおよび1, 2, 3-トリアゾールがより好ましい。

アゾール系化合物は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。また、他の有効成分であるアミノカルボン酸系化合物および／またはホスホン酸系化合物と組み合わせて使用してもよい。

[0015] 本発明の分解抑制剤に含まれるアミノカルボン酸系化合物は、特に制限されないが、trans-1, 2-ジアミンシクロヘキサン-N, N', N'-四酢酸(CyDTA)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸

(GEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸(HIDA)およびエチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸(EDDS)などが挙げられ、CyDTA、EDTA、DTPA、GEDTAおよびTTHAが好ましく、CyDTAがより好ましい。

アミノカルボン酸系化合物は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。また、他の有効成分であるアゾール系化合物および／またはホスホン酸系化合物と組み合わせて使用してもよい。

- [0016] 本発明の分解抑制剤に含まれるホスホン酸系化合物は、ホスホン酸由来構造を有するものであれば、これに限定されないが、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸(EDTMP)、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)(NTMP)、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸(PBTC)およびグリシン-N, N-ビス(メチレンホスホン酸)(グリホシン)などが挙げられ、HEDPおよびEDTMPが好ましい。

ホスホン酸系化合物は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。また、他の有効成分であるアゾール系化合物および／またはアミノカルボン酸系化合物と組み合わせて使用してもよい。

- [0017] 本発明の分解抑制剤は、一態様として、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも2つの化合物を含む。

本発明の分解抑制剤は、エッチング液組成物中の窒化チタン100ppmに対して、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物が2mmol/L以上の割合になるようにエッチング液組成物に添加するのが好ましく、窒化チタン100ppmに対して、2～10mmol/Lの割合になるように添加するのがより好ましく、4～10mmol/Lの割合になるように添加するのがさらに好ましい。

- [0018] 本発明の分解抑制剤は、水をさらに含んでもよい。

本発明の分解抑制剤はまた、水溶性有機溶剤をさらに含むと、窒化チタンのドライエッチングの際に発生する有機残渣等を除去できるため好ましい。

水溶性有機溶剤としては、特に制限されないが、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのエーテル基を有するアルコール類、メチレングリコール類、エチレングリコール類、ジエチレングリコール類、トリエチレングリコール類、プロピレングリコール類、ジプロピレングリコール類、トリプロピレングリコール類などのグリコールエーテル類、カルボン酸エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、リン酸エステル類、硫酸エステル類などのエステル類、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、イソ酪酸アミド、プロピオン酸アミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノなどのラクタム類などが挙げられる。この他には、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物が挙げられる。

水溶性有機溶剤は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0019] 本発明の分解抑制剤が、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制できる理由は定かではないが、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物がエッチング液組成物に溶解したチタンとともにキレートを形成し、それが水や水溶性有機溶剤に溶け込むことで、チタンの過酸化水素への接触が防止され、過酸化水素の分解が抑制されと考えられる。

[0020] 本発明の分解抑制剤は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解の抑制に用いられる。本発明の分解抑制剤は、窒化チタンが含まれるエッチング液組成物であれば、デバイス構造上のタングステン、コバルトまたは銅などの他の金属が該エッチング液組成物中にさらに含まれていても、エッチング液組成物中の過酸化水素の分解を抑制する。

本発明の分解抑制剤は、一方で、金属として窒化チタン以外の金属のみが

含まれるエッチング液組成物中の過酸化水素の分解の抑制には適さず、例えば、金属としてデバイス構造上タングステン、コバルト、銀または銅などのみがエッチング液組成物に含まれる場合、過酸化水素の分解の抑制には寄与しない。

[0021] 本発明はまた、本発明の分解抑制剤を用いる、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれる過酸化水素の分解を抑制する方法にも関する。

[0022] 本発明はさらに、本発明の分解抑制剤と過酸化水素とを含む、窒化チタン用エッチング液組成物にも関する。

本発明の窒化チタン用エッチング液組成物は、窒化チタン100ppmに対して、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物から選択される少なくとも1つの化合物を2mmol/L以上の割合で含むことが好ましく、窒化チタン100ppmに対して、2～10mmol/Lの割合で含むことがより好ましく、4～10mmol/Lの割合で含むことがさらに好ましい。

[0023] 本発明の窒化チタン用エッチング液組成物は、キレート剤（但し、アゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物およびホスホン酸系化合物を除く）をさらに含んでもよい。

キレート剤としては、特に制限されないが、有機酸が挙げられ、例えば、グリシン、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、酒石酸、乳酸などが挙げられる。

キレート剤は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0024] 本発明の窒化チタン用エッチング液組成物は、pH調整剤をさらに含んでもよい。

pH調整剤としては、アンモニア、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム水酸化物、無機酸、有機酸などを用いる。

pH調整剤は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0025] 本発明の窒化チタン用エッチング液組成物は、pHを安定させるための緩衝剤をさらに含んでもよい。

緩衝剤としてはアンモニウム塩などが挙げられ、例えば、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸三アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、塩化アンモニウム、フッ化アンモニウムが挙げられる。リン酸水素二アンモニウムが好ましい。

緩衝剤は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0026] 本発明の窒化チタン用エッチング液組成物は、該エッチング液組成物中の過酸化水素の分解の抑制を妨げない限り、キレート剤、pH調整剤、pH緩衝剤以外の任意の追加成分を含んでもよく、例えば、銅防食剤、コバルト防食剤などが挙げられる。銅防食剤やコバルト防食剤としては、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、BTA、ピラゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ATZ、ATA、アデニン、グアニン、5-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、ヘキサメチレンテトラミン、3, 4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1, 2, 4-トリアジン、3H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジン-3-オール、5-アミノ-1H-テトラゾール、3-ヒドロキシピリジンなどの含窒素環化合物や無水カフェインなどが好ましく、BTAがより好ましい。

[0027] 本発明の窒化チタン用エッチング液組成物のpHは、特に制限されないが、該エッチング液組成物中の過酸化水素の分解を抑制する観点から、4.0～8.0が好ましく、6.0～7.5がより好ましい。

本発明の窒化チタン用エッチング液組成物を用いて窒化チタンをエッチングする際の前記組成物の温度は、高い窒化チタンのエッチングレートを確保する観点から、40～80℃が好ましく、50～60℃がより好ましい。

実施例

[0028] 次に、本発明のエッチング液組成物について、以下に記載する実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0029] <評価1：H₂O₂分解抑制能>

(H₂O₂濃度 (initial) の測定)

表1に示す組成のpH6のH₂O₂水溶液50mLを調製した。該水溶液を調製する際、pH調整剤として、pH値を下げる場合にはリン酸を用い、pH値を上げる場合には水酸化テトラエチルアンモニウムを用いた。その後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定によって、該水溶液のH₂O₂濃度 (initial) を測定した。

[0030] (H₂O₂の分解)

上記のH₂O₂水溶液にTiN粉末を400ppmになるまで攪拌しながら溶解し、60℃で6時間放置した。水が蒸発するため、適宜水を足して、H₂O₂水溶液が50mLを維持するように調整した。

[0031] (H₂O₂濃度 (final) の測定)

上記の放置後のH₂O₂水溶液に対して、過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定によって、H₂O₂濃度 (final) を測定した。続いて、 $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (final)} / \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (initial)} \times 100 [\%]$ を算出した。結果を表1および図2に示す。

[0032]

[表1]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]		
比較例1	4.9	—	—	37.9	32.8
実施例1	4.9	1, 2, 4-トリアゾール	20	37.9	74.5
実施例2	5.0	イミダゾール	20	37.9	48.6
実施例3	4.9	ベンゾイミダゾール	20	37.9	51.1
実施例4	4.9	1, 2, 3-トリアゾール	20	37.9	66.1
実施例5	4.8	CyDTA	20	37.9	94.9
実施例6	4.4	EDTA	20	37.9	57.7
実施例7	4.2	DTPA	20	37.9	58.6
実施例8	4.2	GEDTA	20	37.9	54.1
実施例9	4.0	TTHA	20	37.9	59.4
実施例10	4.8	HEDP	20	37.9	88.0
実施例11	4.8	EDTMP	20	37.9	86.2
比較例2	4.9	NMO	20	37.9	36.5
比較例3	4.9	BDG	20	37.9	17.9
比較例4	4.9	グリシン	20	37.9	35.0
比較例5	4.8	リンゴ酸	20	37.9	28.5
比較例6	4.9	フェニル尿素	20	37.9	47.6
比較例7	5.0	PVP	20	37.9	33.9

※NMO: N-メチルモルホリンN-オキシド

BDG: ブチルジグリコール

PVP: ポリビニルピロリドン

[0033] 分解抑制剤としてアゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物、ホスホン酸系化合物を含むエッチング液組成物は、いずれも、分解抑制剤を含まないエッチング液組成物および上記以外の分解抑制剤を含むエッチング液組成物と比較して、良好なH₂O₂分解抑制効果を示した。

[0034] <評価2: H₂O₂分解抑制能の濃度依存性>

評価1において、高いH₂O₂分解抑制能が確認されたH₂O₂分解抑制剤である1, 2, 4-トリアゾール、CyDTAおよびHEDPに対して、各分解抑制剤の濃度を变化させたときのH₂O₂分解抑制能を評価した。表2~4に示す組成のH₂O₂水溶液を用いた以外は、評価1と同じ方法で、H₂O₂濃度(initial)の測定、H₂O₂の分解およびH₂O₂濃度(final)の測定を行い、H₂O₂(final)/H₂O₂(initial)×100[%]を算出した。結果

を表 2～4 および図 3～5 に示す。

[0035] [表2]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]		
比較例1	4.9	—	—	37.9	32.8
実施例12	4.9	1,2,4-トリアゾール	2	37.9	42.0
実施例13	4.8	1,2,4-トリアゾール	10	37.9	65.7
実施例14	4.9	1,2,4-トリアゾール	15	37.9	73.7
実施例15	4.8	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	76.6
実施例16	4.9	1,2,4-トリアゾール	40	37.9	80.1
実施例17	4.8	1,2,4-トリアゾール	100	37.9	81.9

[表3]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]		
比較例1	4.9	—	—	37.9	32.8
実施例18	4.9	CyDTA	2	37.9	48.8
実施例19	4.9	CyDTA	10	37.9	63.3
実施例20	4.9	CyDTA	15	37.9	85.7
実施例21	4.8	CyDTA	20	37.9	94.9
実施例22	4.9	CyDTA	40	37.9	93.9

[表4]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]		
比較例1	4.9	—	—	37.9	32.8
実施例23	4.9	HEDP	2	37.9	47.3
実施例24	4.8	HEDP	10	37.9	72.7
実施例25	4.8	HEDP	15	37.9	76.9
実施例26	4.8	HEDP	20	37.9	88.0
実施例27	4.6	HEDP	40	37.9	83.8

[0036] 分解抑制剤としてアゾール系化合物、アミノカルボン酸系化合物、ホスホン酸系化合物を用いたエッチング液組成物は、いずれも、その分解抑制剤の濃度に関わらず、分解抑制剤を含まない場合より高いH₂O₂分解抑制効果を示した。

[0037] <評価3：H₂O₂分解抑制能のpH依存性>

1, 2, 4-トリアゾールをH₂O₂分解抑制剤として含むH₂O₂水溶液に

において、pHを変化させたときの H_2O_2 分解抑制能を評価した。pH調整剤としては、pH値を下げる場合にはリン酸を用い、pH値を上げる場合には水酸化テトラエチルアンモニウムを用いた。表5に示すpHの H_2O_2 水溶液を用いた以外は、評価1と同じ方法で、 H_2O_2 濃度 (initial) の測定、 H_2O_2 の分解および H_2O_2 濃度 (final) の測定を行い、 H_2O_2 (final) / H_2O_2 (initial) $\times 100$ [%] を算出した。結果を表5および図6に示す。

[0038] [表5]

	H_2O_2 (initial) [mol/L]	分解抑制剤		$(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ [mmol/L]	pH	H_2O_2 (final)/ H_2O_2 (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]			
比較例8	4.9	—	—	37.9	4	86.5
実施例28	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	4	95.5
比較例9	4.9	—	—	37.9	5	60.4
実施例29	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	5	91.5
比較例10	4.9	—	—	37.9	6	32.8
実施例30	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	6	75.5
比較例11	4.9	—	—	37.9	7	16.5
実施例31	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	7	61.2
比較例12	4.8	—	—	37.9	8	8.8
実施例32	4.8	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	8	29.1

[0039] 分解抑制剤として1, 2, 4-トリアゾールを含むエッチング液組成物は、いずれのpHの場合でも、分解抑制剤を含まないエッチング液組成物より高い H_2O_2 分解抑制効果を示した。

[0040] <評価4： H_2O_2 分解抑制能の温度依存性>

1, 2, 4-トリアゾールを H_2O_2 分解抑制剤として含む H_2O_2 水溶液において、温度を変化させたときの H_2O_2 分解抑制能を評価した。表7に示す温度の H_2O_2 水溶液を用いた以外は、評価1と同じ方法で、 H_2O_2 濃度 (initial) の測定、 H_2O_2 の分解および H_2O_2 濃度 (final) の測定を行い、 H_2O_2 (final) / H_2O_2 (initial) $\times 100$ [%] を算出した。結果を表6および図7に示す。

[0041]

[表6]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	温度 [°C]	H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]			
比較例13	4.9	—	—	37.9	40	74.7
実施例33	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	40	89.2
比較例14	4.9	—	—	37.9	60	32.8
実施例34	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	60	75.5
比較例15	5.0	—	—	37.9	80	3.6
実施例35	5.0	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	80	56.5

[0042] 分解抑制剤として1, 2, 4-トリアゾールを含むエッチング液組成物は、いずれの温度の場合でも、分解抑制剤を含まないエッチング液組成物より高いH₂O₂分解抑制効果を示した。

[0043] <評価5：TiN以外の金属を含むH₂O₂水溶液におけるH₂O₂分解抑制能>

1, 2, 4-トリアゾールをH₂O₂分解抑制剤として含むH₂O₂水溶液において、TiNの代わりにW、AgまたはCuを添加させたときのH₂O₂分解抑制能を評価した。表7に示す金属を添加し、Cu溶解時はCuの溶解を促進させるためにマロン酸を5wt%添加した以外は、評価1と同じ方法で、H₂O₂濃度(initial)の測定、H₂O₂の分解およびH₂O₂濃度(final)の測定を行い、H₂O₂(final)/H₂O₂(initial)×100[%]を算出した。結果を表7および図8に示す。

[0044] [表7]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	添加金属		H ₂ O ₂ (final)/ H ₂ O ₂ (initial)[%]
		化合物	[mmol/L]		金属	[ppm]	
比較例16	4.9	—	—	400	W	400	87.1
実施例36	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	400	W	400	92.6
比較例17	4.9	—	—	100	Ag	100	93.5
実施例37	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	100	Ag	100	91.4
比較例18	3.8	—	—	400	Cu	400	61.1
実施例38	3.8	1,2,4-トリアゾール	20	400	Cu	400	55.1

[0045] 分解抑制剤として1, 2, 4-トリアゾールを含むエッチング液組成物は、同組成物中にTiNが溶解する場合にH₂O₂分解抑制効果を示す一方で、エッチング液組成物中に、金属としてW、Ag、またはCuのみが溶解する

場合には、 H_2O_2 分解抑制効果を示さなかった。

[0046] <評価6：CoおよびCuの防食性>

(ウエハの作成)

直径300mmのSi基板上に、CVD法により厚さ40nmのCo膜を成膜し、Coウエハを得た。

直径200mmのSi基板上に、めっき法により厚さ2000nmのCu膜を成膜し、Cuウエハを得た。

[0047] (ウエハの前処理)

CoやCuは表面に自然酸化物が存在するため、それらを除去する前処理を行った。

Cu基板を1.5×1.5cm²に切断し、シュウ酸(1wt%)水溶液中に1分間、25℃にて静置し、超純水(DIW)を用いて1分間リンスすることにより、Cuウエハ(前処理後)を得た。

Co基板を1.5×1.5cm²に切断し、シュウ酸(1wt%)水溶液に10秒間、25℃にて静置し、超純水(DIW)を用いて10秒間リンスすることにより、Coウエハ(前処理後)を得た。

[0048] (Co、Cuへのダメージ性評価)

上記Coウエハ(前処理後)とCuウエハ(前処理後)を、表8の組成を有するエッチング液組成物50mL中に浸漬し、それぞれ1分間、60℃にて静置した。その後ウエハを取り出し、エッチング液組成物(Co、Cu浸漬後)を得た。

[0049] (エッチング液組成物のエッチングレートの測定)

上記エッチング液組成物(Co、Cu浸漬後)から1mL溶液を取り出し、50mLにメスアップした。メスアップしたエッチング液組成物中のCo、Cuの濃度をICP-MS(Agilent製、型番：7500cs)で測定し、ウエハのCoの表面積とエッチング液組成物中のCo、Cu濃度より、エッチング液組成物のCo、Cuのエッチングレート(E.R.)を算出した。結果を表8、図9および図10に示す。

[0050] [表8]

	H ₂ O ₂ (initial) [mol/L]	分解抑制剤		(NH ₃) ₂ HPO ₄ [mmol/L]	E/R[nm/min]	
		化合物	[mmol/L]		Co	Cu
比較例19	4.9	—	—	37.9	1.4	0.1
実施例39	4.9	1,2,4-トリアゾール	20	37.9	0.5	0.1

[0051] 分解抑制剤として1, 2, 4-トリアゾールを含むエッチング液組成物は、窒化チタン用エッチング液組成物に含まれるH₂O₂の分解を抑制することに加えて、CuおよびCoに対する防食効果を示した。