

明 細 書

発明の名称：

半導体用処理液、及び低毒性半導体用処理液として用いる方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体用処理液、及び低毒性半導体用処理液として用いる方法に関する。詳しくは、所定の第四級アンモニウムイオン、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、酸化剤、及び水を含む半導体用処理液に関する。

背景技術

[0002] 第四級アンモニウム化合物は、相間移動触媒、界面活性剤、消毒剤などに用いられている。第四級アンモニウム化合物の中でも、特に、水酸化テトラメチルアンモニウムは強塩基性を示す有機アルカリの一種として、半導体製造時の洗浄、エッチング、現像液などに用いる半導体用処理液に利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、次亜臭素酸イオンを含有する、ルテニウムの半導体用処理液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021/059666号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の実施例には、塩基化合物として水酸化テトラメチルアンモニウムを用いたルテニウムの半導体用処理液が開示されている。しかしながら、本発明者らは、水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHとも記載）水溶液は、毒性が高く、取り扱いには注意を要することに着目した。また、酸化剤を含む半導体用処理液は、酸化剤により遷移金属を酸化溶解（エッチング）することで、遷移金属の除去や加工が可能となるが、エッチング後の表面荒れが問題となることがわかった。

そこで、本発明は、エッチング後の表面荒れを抑制することができ、かつ低毒性な半導体用処理液を提供することを目的とする。また、低毒性半導体用処理液として用いる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、低毒性な半導体用処理液を取得すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の第四級アンモニウムイオンと、ハロゲン化物イオンと、水酸化物イオンと、酸化剤と、水と、を含む半導体用処理液が、低毒性であり、かつエッチング後の表面荒れを抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

項 1 下記（A）～（E）を含む、半導体用処理液。

（A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン

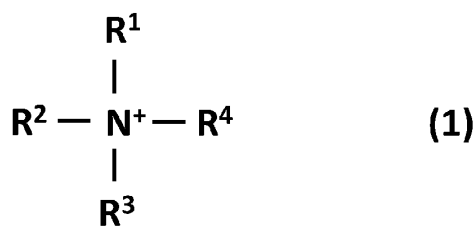
（B）ハロゲン化物イオン

（C）水酸化物イオン

（D）酸化剤

（E）水

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16である。）

項 2 前記式（1）中の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない、項 1 に記載の半導体用処理液。

項 3 前記式（1）の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式（1）の

R⁴が炭素数2～16のアルキル基である、項1又は2に記載の半導体用処理液。

項4 前記(B)ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、項1～3のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

項5 前記半導体用処理液における前記ハロゲン化物イオンの濃度が0.1質量ppm～5.0質量%である、項1～4のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

項6 OECDのTG420急性経口毒性試験に基づき、ラットを用いた毒性試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算したLD50値が、50mg/kgを超える、項1～5のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

項7 前記酸化剤が、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、及び過ヨウ素酸イオンからなる群から選択される少なくとも一以上のハロゲン酸素酸イオンを含む、項1～6のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

項8 さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される1以上の化合物を含む、項1～7のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

項9 項1～8のいずれか一項に記載の半導体用処理液を、低毒性半導体用処理液として用いる方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、低毒性半導体用処理液が提供される。その結果、使用時の安全性が高く、低環境負荷にもつながる半導体用処理液が提供される。また、低毒性半導体用処理液として用いる方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]電解槽を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。さらに、数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

[0012] 本発明の半導体用処理液は、下記（A）～（E）を含む。

（A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン

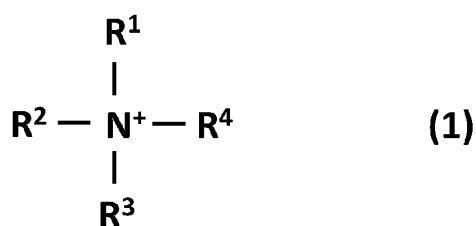
（B）ハロゲン化物イオン

（C）水酸化物イオン

（D）酸化剤

（E）水

[化2]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）である。）

[0013] 半導体用処理液が上記式（1）で表される第四級アンモニウムイオンを含むことによって、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた半導体用処理液よりも、低毒性となりやすくなる。

また、上記式（1）で表される第四級アンモニウムイオンを含むことで、エッチング速度を向上させることができる。また、エッチング後の金属表面の荒れを抑制することができる。 R^1 ～ R^4 の炭素数が上記範囲を超えると、

第四級アンモニウムイオンの立体障害が大きくなり、エッチング速度が低下する場合がある。また、 $R^1 \sim R^4$ の炭素数が上記範囲を超えると、後述の第四級アンモニウムハライドが溶解しにくくなり、半導体用処理液を製造しにくくなる場合がある。

[0014] 前記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはないことも好ましい。これを別の表現で示すと、下記(1)～(3)で示す化合物が好ましい。

(1) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一のアルキル基であり、残りの一つがそれらと異なるアルキル基である化合物

(2) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一のアルキル基であり、残りの二つがそれらと異なるアルキル基である化合物(該残りの二つは同一であっても異なってもよい)

(3) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基である化合物

上記(1)の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの一つが炭素数1～16のアルキル基であり、最初の三つと残りの一つが異なるアルキル基であり、最初の三つか残りの一つのどちらかが炭素数2～16である化合物を挙げることができる。前記式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、三つが同一の基であり、残りの一つが該基とは異なる炭素数2～16のアルキル基であることが好ましい。この場合、式(1)で表される化合物は2種類のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つのアルキル基が炭素数2～16である化合物が好ましい。その中でも、残りの一つのアルキル基が炭素数2～8である化合物がより好ましく、2、3または4である化合物がさらに好ましい。

上記(2)の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つが最初の二つとは異なる炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つは互いに同一または異なるアルキル基であり、最初の二つか残りの二つのどちらかが炭素数2～16である化

化合物を挙げることができる。この場合、式（１）で表される化合物は２種または３種のアルキル基を有する。

上記（３）の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基であり、これらの少なくとも一つが炭素数２～１６である化合物を挙げることができる。この場合、式（１）で表される化合物は４種のアルキル基を有する。

[0015] また、前記式（１）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であってもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てがエチル、プロピル、またはブチルであってもよい。

[0016] 上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの具体例を示せば、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、エチルトリメチルアンモニウムイオン、ジエチルジメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。これら第四級アンモニウムイオンは１種を用いてもよく、複数種類を用いてもよい。

[0017] 半導体用処理液は、水酸化物イオンを含む。半導体用処理液が上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含むことは、半導体用処理液が、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含む水酸化第四級アンモニウムを含有することを示しているともいえる。水酸化第四級アンモニウムを含有することによって、半導体用処理液として用いることができる。

[0018] 半導体用処理液における上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオン、及び水酸化物イオンの濃度は特に制限はなく、水酸化第四級アンモニウムとして１．００～６５．００質量％で製造することが好ましい。例えば、水酸化第四級アンモニウムとして１．００～５．００質量％で使用することがより好ましく、１．５０～３．５０質量％で使用することがさらに好ましい。また、１５．００～３５．００質量％とすることも好ましく、２０．０

0～30.00質量%とすることもより好ましい。

また、モル濃度としては、水酸化第四級アンモニウムとして0.10～0.50mol/Lで使用することが好ましく、さらに0.15～0.35mol/Lで使用することがより好ましい。

[0019] また、半導体用処理液における式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの濃度は、0.01～20.00質量%とすることが好ましい。また、0.01～10.00質量%とすることがより好ましく、0.05～5.00質量%とすることがさらに好ましい。

また、半導体用処理液における水酸化物イオンの濃度は、0.001質量ppm～2.00質量%とすることが好ましい。また、0.01質量ppm～0.20質量%とすることがより好ましく、0.1質量ppm～0.20質量%とすることがさらに好ましい。

[0020] 半導体処理液は、酸化剤を含む。酸化剤を含むことで、エッチングする機能を付加することが可能となる。酸化剤の種類は特に制限されないが、例えば、過酸化水素、オゾン、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、これらの塩、およびこれらの塩が解離して生ずるイオン、さらに、過酸化水素、オゾン、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、過マンガン酸塩、クロム酸塩、ニクロム酸塩、およびセリウム塩からなる群から選択される一種以上が挙げられる。例えば、酸化剤は、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、及び過ヨウ素酸イオンからなる群から選択される少なくとも一以上のハロゲン酸素酸イオンを含んでよい。エッチングする対象の遷移金属によって好ましい酸化剤の種類は異なり、一例を挙げると、Si、W、Moの場合、過酸化水素、次亜塩素酸および次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸および次亜臭素酸イオン、過ヨウ素酸および過ヨウ素酸イオンが好適に用いられ、Ti系金属の場合は過酸化水素が好適に用いられ、Ru系金属の場合は、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオンが好適に用いられる。

[0021] また、半導体処理液に含まれる酸化剤は、1種であっても、複数種であってもよい。複数種含まれる事で、エッチング速度が安定化したり、半導体処理液を再利用する際の安定性を向上できる場合がある。例えば、1種目の酸化剤として次亜臭素酸イオンが含まれる場合、金属のエッチングに消費された次亜臭素酸イオンは、酸化力を失って臭化物イオンへと変化する。この場合、臭化物イオンへと変化した量が多ければ多いほど、エッチング能は低下する。半導体ウエハの製造所では、コスト削減の観点から、処理液を循環して再利用する事が一般的だが、処理液の再利用によりエッチング能が低下すると、半導体ウエハを安定して製造しにくくなる。一方、半導体処理液中に酸化剤が複数種含まれる場合、例えば、次亜臭素酸イオンに加えて次亜塩素酸イオンが含まれると、酸化力を失った臭化物イオンは、次亜塩素酸イオンにより酸化される事で次亜臭素酸イオンへ変化する。このため、半導体処理液中の次亜臭素酸イオン濃度の低下を抑制する事が可能であり、半導体処理液を再利用した場合でもエッチング速度の低下は生じにくくなる。

[0022] (酸化剤のカウンターカチオン)

本発明の半導体処理液に含まれる酸化剤のカウンターカチオンとしては、特に制限されないが、金属イオン、またはオニウムイオンが好ましい。金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、カルシウムといったアルカリ金属イオンや、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属イオンを用いることができる。オニウムイオンとしては、例えば上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを用いることができる。半導体製造においては、金属または金属イオンが半導体ウエハ上に残存すると、電気特性や加工形状に異常を発生させる可能性がある。そのためできるだけ金属及び金属イオンを含まないことが望ましいため、酸化剤のカウンターカチオンとしては、オニウムイオンが好ましい。

[0023] (過酸化水素)

本発明の半導体処理液に含まれ得る過酸化水素は、市販の過酸化水素水溶液を半導体処理液に添加することによって作製可能である。

半導体処理液中の過酸化水素の含有量は特に限定されないが、 0.001 mol/L 以上 6.0 mol/L 以下が好ましく、 0.01 mol/L 以上 3.0 mol/L 以下がより好ましい。

過酸化水素の含有量が上記範囲であることによって、安定して遷移金属を十分な速度でエッチングすることが可能となる。 0.001 mol/L 未満では遷移金属をエッチングする速度が小さく、実用性が低い。一方、 6.0 mol/L を超える場合は、過酸化水素の分解が生じやすくなるため、遷移金属のエッチングが安定し難くなる。

半導体処理液中の過酸化水素の含有量は、広く公知の方法を用いて確認することができる。例えば、過酸化水素を含む半導体処理液に硫酸を加え、硫酸酸性下で過マンガン酸カリウム溶液を用いた酸化還元滴定により過酸化水素濃度を求めることができる。

[0024] (次亜塩素酸イオン)

本発明の半導体処理液に含まれ得る次亜塩素酸および次亜塩素酸イオンは、処理液中で発生させてもよいし、次亜塩素酸塩として処理液に添加してもよい。ここで言う次亜塩素酸塩とは、次亜塩素酸イオンを含有する塩、または該塩を含む溶液のことである。次亜塩素酸イオンを処理液中で発生させるには、例えば、塩素ガスを処理液に吹き込めばよい。この場合、次亜塩素酸イオンを効率よく発生させる観点から、処理液は 50°C 以下であることが好ましい。処理液が 50°C 以下であれば効率よく次亜塩素酸イオンを発生できるだけでなく、発生した次亜塩素酸イオンを安定に処理液に用いることができる。

さらに、塩素をより多く処理液に溶解させるためには、処理液の温度は 30°C 以下であることがより好ましく、 25°C 以下であることが最も好ましい。処理液の温度の下限は特に制限されないが、処理液が凍結しないことが好ましい。したがって、処理液は -35°C 以上であることが好ましく、 -15°C 以上であることがより好ましく、 0°C 以上であることが最も好ましい。該塩素ガスを吹き込む処理液のpHは特に制限されないが、処理液のpHがア

ルカリ性であれば、次亜塩素酸イオンの生成後、すぐに半導体処理に供することができる。

[0025] さらに、処理液に塩素ガスを吹き込むことで次亜塩素酸イオンを発生させる場合、処理液に塩化物イオン (Cl^-) が含まれていると、塩素ガス (Cl_2) の溶解性が向上する。処理液に溶解した Cl_2 が Cl^- や Cl_3^- と反応し、 Cl_3^- や Cl_5^- のような錯イオンを形成し、処理液中で安定化するためである。 Cl_2 、 Cl^- 、 Cl_3^- 、 Cl_5^- 等を多く含む処理液は、次亜塩素酸イオンをより多く生成できるため、本発明の処理液として好適に用いることができる。

また、酸化剤により塩素含有化合物を酸化することで、処理液中で次亜塩素酸イオンを作り出すこともできる。

[0026] 次亜塩素酸イオンを化合物として処理液に添加するには、次亜塩素酸、塩素水、および／または次亜塩素酸塩を加えればよい。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸テトラアルキルアンモニウムが好適であり、半導体製造において問題となる金属イオンを含まないという点で、次亜塩素酸又は次亜塩素酸テトラアルキルアンモニウムがさらに好適である。

該次亜塩素酸テトラアルキルアンモニウムは、水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液に塩素ガスを通じることで容易に得られる。また、次亜塩素酸と水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液を混合することでも得られる。さらに、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩に含まれるカチオンを、イオン交換樹脂を用いてテトラアルキルアンモニウムイオンに置換することでも次亜塩素酸テトラアルキルアンモニウムを得ることができる。

[0027] 本発明の半導体処理液における該次亜塩素酸イオンの濃度は、本発明の目的を逸脱しない限り特に制限されることはないが、好ましくは、 0.001 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下である。 0.001 mol/L 未満では遷移金属のエッチング速度が小さく、実用性が低い。一方、 1.5 mol/L を超える場合は、次亜塩素酸イオンの分解が生じやすくなるため、遷移

金属のエッチング速度が安定しにくくなる。遷移金属のエッチングを十分な速度で安定して行うためには、該次亜塩素酸イオンの濃度が次亜塩素酸イオンに含まれる塩素元素量として 0.001 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下であることが好ましく、 0.005 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下であることがさらに好ましく、 0.01 mol/L 以上 0.40 mol/L 以下であることが最も好ましい。

[0028] 半導体処理液中の次亜塩素酸イオンの濃度は、広く公知の方法を用いて確認することができる。例えば、紫外可視吸光光度法を用いれば、次亜塩素酸イオンに起因する吸収が容易に確認され、その吸収ピーク（処理液のpHや次亜塩素酸イオン濃度等に依るが、概ね 292 nm 付近）の強度から次亜塩素酸イオン濃度を求めることができる。さらに、ヨウ素滴定によっても次亜塩素酸イオン濃度を求めることができる。他にも処理液の酸化還元電位（ORP）から次亜塩素酸イオン濃度を求めることができる。非接触でありかつ連続測定が可能であるという観点から、紫外可視吸光光度法による測定が最も好ましい。なお、紫外可視吸光光度法により次亜塩素酸イオン濃度を測定する際、他の化学種による吸収がある場合は、スペクトル分割やベースライン補正などのデータ処理や、リファレンスの適切な選択などを行うことで、次亜塩素酸イオン濃度を十分な精度で求めることができる。

[0029] （次亜臭素酸イオン）

本発明の半導体処理液に含まれ得る次亜臭素酸イオンは、半導体処理液中で発生させてもよいし、次亜臭素酸塩として半導体処理液に添加してもよい。ここで言う次亜臭素酸塩とは、次亜臭素酸イオンを含有する塩、または該塩を含む溶液のことである。次亜臭素酸イオン（ BrO^- 、 BrO とも記載）を半導体処理液中で発生させるには、例えば、臭素ガスを半導体処理液に吹き込めばよい。この場合、次亜臭素酸イオンを効率よく発生させる観点から、半導体処理液は 20°C 以上 50°C 以下であることが好ましい。半導体処理液が 50°C 以下であれば効率よく次亜臭素酸イオンを発生できるだけでなく、発生した次亜臭素酸イオンを安定に半導体処理に用いることができる。さ

らに、臭素をより多く半導体処理液に溶解させるためには、半導体処理液の温度は20℃以上であることがより好ましく、30℃以上であることが最も好ましい。該臭素ガスを吹き込む半導体処理液のpHは特に制限されないが、半導体処理液のpHがアルカリ性であれば、次亜臭素酸イオンの生成後、すぐに半導体処理に供することができる。

[0030] さらに、半導体処理液に臭素ガスを吹き込むことで次亜臭素酸イオンを発生させる場合、半導体処理液に臭化物イオン (Br^-) が含まれていると、臭素ガス (Br_2) の溶解性が向上する。半導体処理液に溶解した Br_2 が Br^- や Br_3^- と反応し、 Br_3^- や Br_5^- のような錯イオンを形成し、半導体処理液中で安定化するためである。 Br_2 、 Br^- 、 Br_3^- 、 Br_5^- 等を多く含む半導体処理液は、次亜臭素酸イオンをより多く生成できるため、本発明の半導体処理液として好適に用いることができる。

[0031] また、酸化剤により臭素含有化合物を酸化することで、半導体処理液中で次亜臭素酸イオンを作り出すこともできる。一例として、酸化剤としての次亜塩素酸イオンと、臭素含有化合物としての臭化テトラメチルアンモニウムを混合することで、次亜塩素酸イオンが臭化物イオンを酸化し次亜臭素酸イオンを作製することができる。

次亜臭素酸イオンを化合物として半導体処理液に添加するには、次亜臭素酸、臭素水、および／または次亜臭素酸塩を加えればよい。次亜臭素酸塩としては、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウム、次亜臭素酸テトラアルキルアンモニウムが好適であり、半導体製造において問題となる金属イオンを含まないという点で、次亜臭素酸又は次亜臭素酸テトラアルキルアンモニウムがさらに好適である。

前述の次亜臭素酸テトラアルキルアンモニウムは、水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液に臭素ガスを通じることで容易に得られる。また、次亜臭素酸と水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液を混合することでも得られる。さらに、次亜臭素酸ナトリウムなどの次亜臭素酸塩に含まれるカチオンを、イオン交換樹脂を用いてテトラアルキルアンモニウムイオンに置換するこ

とでも次亜臭素酸テトラアルキルアンモニウムを得ることができる。

- [0032] 半導体処理液中の次亜臭素酸イオンの含有量は特に限定されないが、 0.001 mol/L 以上 0.50 mol/L 以下が好ましく、 0.001 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下がより好ましい。

次亜臭素酸イオンの含有量が上記範囲であることによって、安定して遷移金属を十分な速度でエッチングすることが可能となる。 0.001 mol/L 未満では遷移金属をエッチングする速度が小さく、実用性が低い。一方、 0.50 mol/L を超える場合は、次亜臭素酸イオンの分解が生じやすくなるため、遷移金属のエッチングが安定し難くなる。半導体処理液中の次亜臭素酸イオンの含有量は、広く公知の方法を用いて確認することができる。例えば、紫外可視吸光光度法を用いれば、次亜臭素酸イオンに起因する吸収が容易に確認され、その吸収ピーク（残渣除去液のpHや次亜臭素酸イオン濃度等に依るが、概ね 330 nm 付近）の強度から次亜臭素酸イオン濃度を求めることができる。さらに、ヨウ素滴定によっても次亜臭素酸イオン濃度を求めることができる。他にも残渣除去液の酸化還元電位（ORP）から次亜臭素酸イオン濃度を求めることができる。非接触でありかつ連続測定が可能であるという観点から、紫外可視吸光光度法による測定が最も好ましい。なお、紫外可視吸光光度法により次亜臭素酸イオン濃度を測定する際、他の化学種による吸収がある場合は、スペクトル分割やベースライン補正などのデータ処理や、リファレンスの適切な選択などを行うことで、次亜臭素酸イオン濃度を十分な精度で測定することができる。

- [0033] （過ヨウ素酸化合物）

本発明の半導体処理液に含まれ得る過ヨウ素酸化合物としては、例えば、オルト過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸およびそれらのイオンが挙げられる。これらの過ヨウ素酸を含む本発明の処理液は、市販の過ヨウ素酸を半導体処理液に添加することによって作製可能である。

半導体処理液中の過ヨウ素酸化合物の含有量は特に限定されないが、 0.001 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下が好ましく、 0.01 mol/L ／

L以上0.5mol/L以下がより好ましい。

過ヨウ素酸化合物の含有量が上記範囲であることによって、安定化して遷移金属を十分な速度でエッチングすることが可能となる。0.001mol/L未満では遷移金属をエッチングする速度が小さく、実用性が低い。一方、1.0mol/Lを超える場合は、遷移金属のエッチングが安定し難くなる。

半導体処理液中の過ヨウ素酸化合物の含有量は、広く公知の方法を用いて確認することができる。例えば、過ヨウ素酸化合物を含む半導体処理液に硫酸を加え、硫酸酸性下でヨウ素滴定により過ヨウ素酸濃度を求めることができる。

[0034] ハロゲン化物イオンは特に限定されないが、具体例を示せば、塩化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンからなる群から選択される一以上が挙げられる。また、塩化物イオン又は臭化物イオンであることが好ましい。半導体用処理液がハロゲン化物イオンを含んでいると、エッチング後の金属表面の荒れを抑制できる。処理液中でハロゲンは金属表面においてもある程度均一に存在しているものと推測されるため、酸化剤による金属のエッチング速度をある程度制御することが可能であるものと推測される。そして金属のエッチング速度を均一化させることによって、エッチングによる表面荒れを抑制できるものと推測される。

[0035] 半導体用処理液におけるハロゲン化物イオンの濃度は特に限定されないが、0.01質量ppm～20.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1質量ppm～10.0質量%、さらに好ましくは0.1質量ppm～5.0質量%である。半導体用処理液がハロゲン化物イオンを多く含んでいると、半導体の表面にハロゲン化物イオンが残存する場合がある。このような場合、半導体の物性が低下する場合がある。また、半導体用処理液におけるハロゲン化物イオンの濃度が0.01質量ppm未満であると、不均一なエッチングに起因した表面荒れが生じる場合がある。

ハロゲン化物イオンの濃度が上記範囲であることにより、半導体用処理液

を用いて得られる半導体の物性が向上しやすくなる。

[0036] 半導体用処理液におけるハロゲン化物イオンの濃度は、イオンクロマトグラフィーにて分析を行うことができ、特にアルカリ水溶液が高濃度である場合は、中和法による分析が有効である。具体的には、半導体用処理液を陰イオンのイオンクロマトグラフィーに導入する前に、処理液中の陽イオンを水素イオンと交換し、水酸化物イオンを水に変換する。これにより、水酸化物イオンを除去できる。さらに、濃縮することで感度を高める。この方法を用いることで低濃度のハロゲン化物イオン濃度の測定が可能である。具体的には後述する。

[0037] 半導体用処理液は、水を含む。水の態様は特段制限されず、公知の水を任意に用いることができ、金属不純物を低減させた超純水であることが特に好ましい。また、半導体用処理液中の水の含有量は特段制限されないが、10.00質量%以上であることが好ましく、20.00質量%以上であることがより好ましく、30.00質量%以上であることがさらに好ましい。また、99.99質量%以下であることが好ましく、99.90質量%以下であることがより好ましい。例えば、10.00～99.99質量%とすることが好ましく、20.00～99.99質量%とすることがより好ましく、30.00～99.90質量%とすることがさらに好ましい。

[0038] また、半導体用処理液は、アルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物を含んでもよい。当該化合物を含んでいると、遷移金属表面の濡れ性が改善し、不均一なエッチングに起因した表面荒れが抑制されやすくなる。

半導体用処理液におけるアルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物の濃度は特に限定されないが、0.1質量ppb～1.0質量%であることが好ましく、1質量ppb～0.1質量%であることがより好ましい。

アルコールとしては特に限定されず、公知のアルコールを用いることができる。例えば、メタノール、エタノール、及び1-プロパノールのような第

一級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノールのような第二級アルコール、2-メチル-2-プロパノールのような第三級アルコールが挙げられる。また、アルコールの価数は特に限定されず、一価のアルコールを用いてもよく、二価以上のアルコールを用いてもよい。中でも、安価で入手が容易な観点から、第一級アルコールが好ましい。また、長鎖になると半導体処理時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアルコールが好ましい。

[0039] アミンとしては特に限定されず、公知のアミンを用いることができる。例えば、メチルアミンのような第一級アミン、ジメチルアミンのような第二級アミン、トリメチルアミンのような第三級アミンが挙げられる。また、アミンの価数は特に限定されず、一価のアミンを用いてもよく、二価以上のアミンを用いてもよい。中でも、安価で入手が容易な観点から、第三級アミンが好ましい。また、長鎖になると半導体処理時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアミンが好ましい。

[0040] 水酸化第四級アンモニウム水溶液の毒性評価として、OECDのTG420急性経口毒性に基づき、ラットを用いた毒性試験において、第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算した半数致死量（LD50）値が、50mg/kgを超えることが好ましい。これにより、使用時の安全性がより高く、低環境負荷により繋がりがやすくなる。また、GHS区分でLD50値が50mg/kg以下の場合は区分2に該当し、保管や輸送等における規制も厳しく、さらに5mg/kg以下の場合は区分1となりさらに厳しくなることから、50mg/kgを超えることが好ましい。LD50値は、より好ましくは100mg/kgを超え、さらに好ましくは200mg/kgを超え、特に好ましくは300mg/kgを超える。LD50値は、好ましくは50mg/kg超1000mg/kg以下、より好ましくは100mg/kg超1000mg/kg以下、さらに好ましくは200mg/kg超1000mg/kg以下、最も好ましくは300mg/kg超100

0 mg / kg 以下とすることができる。

LD50値は、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの種類を変更することにより、調整することができる。

[0041] この毒性の観点で、例えば、上記式(1)中の R^1 、 R^2 、及び R^3 が炭素数1のアルキル基であり、 R^4 が炭素数2～4のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が炭素数2のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が炭素数3のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が炭素数4のアルキル基である第四級アンモニウムイオンなどを用いることが好ましい。より具体的には、エチルトリメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが好ましい。

[0042] 半導体用処理液は、例えばエッチング液として用いることができる。また、例えば遷移金属の半導体用処理液として用いることができる。本発明における遷移金属としては、例えば、Si、Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo、Wからなる群から選択される1種以上の金属を含む。また、これらの遷移金属の酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、シリサイドを含んでもよい。

さらに、半導体用処理液は、低毒性半導体用処理液として用いることができる。すなわち、本発明の一態様は、本発明の半導体用処理液を、低毒性半導体用処理液として用いる方法である。

[0043] 本発明の半導体用処理液の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、原料である半導体用アルカリ水溶液を準備する準備工程A、半導体用アルカリ水溶液と、酸化剤と、必要に応じて水と、を所定の濃度となるように混合して混合物を得る混合工程、及び得られた混合物を均一になるように溶解させる溶解工程を有してよい。また、これらの工程を、一つの工程としてもよい。

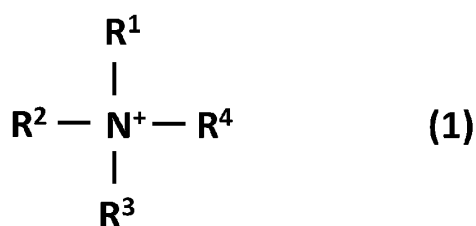
[0044] 半導体用アルカリ水溶液を準備する準備工程Aは特に限定されないが、ハロゲン化物イオン濃度を抑える観点から、第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解して半導体用アルカリ水溶液を得るのが好ましい。すなわち、準備工程Aは、第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。具体的には、下記(A)、(B)、及び(E)を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。(A)、(B)、及び(E)は、上述のものをを用いることができる。

(A) 下記式(1)で表される、第四級アンモニウムイオン

(B) ハロゲン化物イオン

(E) 水

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）である。)

[0045] 電気分解による半導体用アルカリ水溶液の製造は、陽極と陰極の間に一以上の陽イオン交換膜が配置され、第四級アンモニウムハライド水溶液を原料として供給する原料室と、水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される塩基室（陰極室）とを設けた電解槽を用いることができる。この電解槽を用いる製造方法では、電気分解の際に、第四級アンモニウムハライド水溶液に含まれる第四級アンモニウムイオンが、陰極側に配置された陽イオン交換膜を通過する。これにより、塩基室にて水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成

される。

上記の例は一以上の陽イオン交換膜が配置された例であるが、水酸化第四級アンモニウム水溶液を生成することができれば、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜、及びバイポーラ膜（陽イオン交換膜と陰イオン交換膜から成る複合膜）からなる群から選択される複数枚を設置した電解槽を用いてもよい。

[0046] この時、第四級アンモニウムハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは陽極側へと移動するが、ハロゲン化物イオンの一部は、拡散により陰極側へも移動する。このため、原料に用いる液の濃度にも依存するが、1～数十ppmほどのハロゲン化物イオンが水酸化第四級アンモニウム水溶液に混入してしまう場合がある。

[0047] 半導体用処理液の製造方法は、上記の電気分解工程の前に、当該電気分解工程において原料として用いる第四級アンモニウムハライド水溶液を準備する準備工程Bを含んでよい。

当該準備工程Bは特に限定されず、例えば第四級アンモニウムハライド水溶液を製造することで、第四級アンモニウムハライド水溶液を準備することができる。また、第四級アンモニウムハライド水溶液の製造方法は特に制限されない。例えば、生産性や品質の観点でトリアルキルアミンとアルキルハライドとを超純水中で反応させて、第四級アンモニウムハライドを得る工程であることが好ましい。

[0048] 原料として用いるトリアルキルアミンとアルキルハライドは、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを得ることができれば特に限定されないが、具体的には、トリアルキルアミンに含まれるアルキル基及びアルキルハライドに含まれるアルキル基のうち、一以上のアルキル基が炭素数2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）のアルキル基であり、その他のアルキル基が炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であるものを用いることができる。

また、アルキルハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは、上述の(B)と同様のものを用いることができる。

第四級アンモニウムハライドに含まれる不純物は、水酸化第四級アンモニウム水溶液にも拡散して混入するため、高純度の第四級アンモニウムハライドを用いることが好ましい。具体的には、第四級アンモニウムハライド水溶液におけるリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、カドミウム、バリウム、亜鉛、又は鉛から選択されるいずれか一つの金属の濃度が、質量基準で0.01ppm～1ppbであることが好ましい。

実施例

[0049] 以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において実施されている評価は、以下の方法により求めた。

[0050] [評価方法]

1) ハロゲン化物イオン濃度

半導体処理液中のハロゲン化物イオン濃度の測定は、イオンクロマトグラフィ分析装置(DIONEX INTEGRION HPLC、Thermo SCIENTIFIC社製)を用いて分析した。溶離液としてKOH水溶液を用い、1.2mL/min.の流量で通液した。カラムとして水酸化物系溶離液用陰イオン分析カラム(AS15、Thermo SCIENTIFIC社製)を用い、カラム温度は30℃とした。サプレッサーによりバックグラウンドノイズを取り除いたのち、電気伝導度検出器により処理液中のハロゲン化物イオンを定量した。

[0051] 2) 水酸化物イオン濃度

実施例及び比較例で調製した水溶液1mLを、平沼自動滴定装置(COM-1700、HIRANUMA製)を用いて、0.1mol/L塩酸による中和滴定を行った。中和に要した0.1mol/L塩酸の液量から水酸化物イオン濃度を求めた。

[0052] 3) エッチング試験

実施例の処理液60mLを、蓋付きフッ素樹脂製容器(AsOne製、P

F A 容器 94.0 mL) に準備した。10×20 mm とした各評価用半導体ウェハ片を、処理液中に 25℃ または 50℃ で 1 分間浸漬し、処理前後の膜厚変化量を浸漬した時間で除した値をエッチング速度として算出し、下記の基準で評価した。いずれも評価 A～C が許容レベルであり、評価 D が不可レベルである。

(窒化チタン膜、ルテニウム膜、モリブデン膜)

A : > 50 Å / 分

B : 50 ~ 20 Å / 分

C : 20 ~ 10 Å / 分 (許容レベル)

D : エッチング不可

(タングステン膜)

A : > 500 Å / 分

B : 500 ~ 100 Å / 分

C : 100 ~ 10 Å / 分 (許容レベル)

D : エッチング不可

[0053] 4) エッチング後の表面評価

電界放射型走査電子顕微鏡 (JSM-7800F Prime、日本電子社製) によりエッチング前とエッチング後の金属表面を観察し、表面荒れの有無を確認し、下記の基準で評価した。表面荒れが少ない順に A～D となっており、いずれも評価 A～C が許容レベル、評価 D が許容不可レベルである。

A : 表面荒れは見られない

B : 表面荒れが若干見られる

C : 表面全体に荒れは見られるが、荒れが浅い

D : 表面全体に荒れが見られ、かつ荒れが深い

[0054] 5) 毒性試験

ラットを用いた毒性試験における半数致死量 (LD50) のデータ収集を行った。データの開示がないものについては OECD の TG 420 急性経口

毒性に基づいた毒性試験を実施し、データを取得した。

得られた半数致死量を水酸化第四級アンモニウム水溶液 100 質量%に換算し、下記の基準を基に評価を行った。水酸化第四級アンモニウム水溶液を 2 種以上混合した場合は、各水酸化第四級アンモニウム水溶液の半数致死量を混合率で掛け、その和にて求めた。結果を表 1 に示す。

A：半数致死量が 2000 mg / kg 超

B：半数致死量が 300 mg / kg 超～2000 mg / kg 以下

C：半数致死量が 50 mg / kg 超～300 mg / kg 以下

D：半数致死量が 50 mg / kg 以下

A～C 評価であると低毒性半導体用処理液であるといえ、好ましくは A～B 評価である。

[0055] (試薬)

実施例及び比較例に用いた試薬は以下の通りである。

- ・過酸化水素 (H_2O_2)：富士フイルム和光純薬社製
- ・オルト過ヨウ素酸 (H_5IO_6)：富士フイルム和光純薬社製
- ・メタ過ヨウ素酸 (HIO_4)：シグマアルドリッチ社製
- ・塩酸 (HCl)：関東化学社製
- ・臭化水素酸 (HBr)：多摩化学社製
- ・ヨウ化水素酸 (HI)：東京化成工業化学社製
- ・エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (ETMAH、原料から作製)
- ・プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (PTMAH、原料から作製)
- ・ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (BTMAH、原料から作製)
- ・テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH、東京化成工業製)
- ・テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH、東京化成工業製)
- ・テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH、トクヤマ製)

ここで、TPAH、TBAH及びTMAHについては、表1に示す濃度に調製した。

[0056] (水酸化第四級アンモニウム水溶液の調製)

ETMAH (エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド), PTMAH (プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド), BTMAH (ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド) について、以下の手順で作製した。原料であるトリアルキルアミンとアルキルハライドより第四級アンモニウムハライド水溶液を作製し、これを原料として電気分解により水酸化第四級アンモニウム水溶液を作製した。具体的には、ETMAHの場合、トリメチルアミンとエチルクロライドをモル比1:1で、超純水を入れた反応容器中に仕込み、反応温度60℃で保持し、50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を作製した。未反応分であるトリメチルアミンとエチルクロライド、および副産物としてのエタノールが、それぞれ100ppm未満となるまで減圧除去を行った後、図1に示す電解槽を用いてETMAHの作製を行った。図1中、1は陽極を示し、2は陰極を示し、3は電源を示し、4は陽極室を示し、5は原料室を示し、6は中間室を示し、7は陰極室を示し、8は陰イオン交換膜を示し、9は陽イオン交換膜を示す。

[0057] 陰極には白金メッキしたニッケル板、陽極には白金メッキしたチタン板、陽イオン交換膜にはナフィオンN324 (ケマーズ製) を2枚、陰イオン交換膜にはASE (アストム製) を用い、陽極室に0.5規定の塩酸、陰イオン交換膜と陰極側の陽イオン交換膜の間の原料室に50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液、陰極室と2枚の陽イオン交換膜の間の中間室に超純水をそれぞれ循環させ、電流密度を徐々に上げていき、最終的に電流密度30A/dm²、温度は40℃に維持しながら、連続的に電解を実施した。電解中は原料室のエチルトリメチルアンモニウムクロライド濃度が40質量%以上を維持するようにエチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を補充し、陰極室のETMAH濃度が30質量%まで上昇したところで電解を終了し、ETMAH水溶液を取得した。

[0058] P T M A H, B T M A Hの作製についてはアルキルハライドとしてプロピルクロライド、ブチルクロライドをそれぞれ用いた以外はE T M A H作製と同様に実施した。

[0059] <実施例 1 ～ 5、比較例 1 及び 5>

(過酸化水素を含む半導体処理液の調製)

上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液にイオン交換水、過酸化水素、塩酸を加えることで、表 1 の組成になるように処理液を調製した。ただし、実施例 4 においては、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製した T B A H 水溶液を用いた。また、実施例 5 においても、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製した T P A H 水溶液を用いた。さらに、比較例 1 及び 5 においても、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製した T M A H 水溶液を用いた。

また、半導体用処理液中のアミンの濃度は、いずれも 1 0 0 質量 p p m 未満であった。さらに、半導体用処理液中のアルコールの濃度は、いずれも 1 0 0 質量 p p m 未満であった。

[0060] <実施例 6 ～ 1 0、比較例 2>

(次亜塩素酸イオンを含む半導体処理液の調製)

2 L のガラス製三ツロフラスコ (コスモスピード社製) に、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液とイオン交換水とを混合して 1 . 6 9 m o l / L の水酸化第四級アンモニウム水溶液を得た。このときの p H は 1 4 . 2 であった。

次いで、三ツロフラスコの内に回転子 (A s O n e 社製、全長 3 0 m m × 径 8 m m) を入れ、一つの開口部に温度計保護管 (コスモスピード社製、底封じ型) と温度計を投入した。さらに、もう一つの開口部に塩素ガスボンベ、および窒素ガスボンベに接続され、任意で塩素ガス／窒素ガスの切換えが可能な状態にした P F A チューブ (フロン工業株式会社製、F - 8 0 1 1 -

O₂)を接続し、PFAチューブの先端を該水溶液底部に浸漬させた。加えて、残りの一つの開口部は5重量%の水酸化ナトリウム水溶液で満たしたガス洗浄瓶(AsOne社製、ガス洗浄瓶、型番2450/500)に接続した。窒素ガスをPFAチューブから200ccm(25℃)で20分間流すことで気相部の二酸化炭素を追いだした。

[0061] その後、マグネットスターラー(AsOne社製、C-MAG HS10)を三口フラスコ下部に設置して300rpmで回転させながら、三口フラスコ外周部を氷水で冷却しながら塩素ガス(フジオックス社製、仕様純度99.4%)を200ccm(25℃)で360分間、供給し、1.5mol/L次亜塩素酸第四級アンモニウム水溶液(1.5mol/L塩化第四級アンモニウム、0.05mol/L水酸化第四級アンモニウムを含む)を得た。この時、反応中の液温は11℃であった。

得られた次亜塩素酸第四級アンモニウム水溶液に塩酸、第四級アンモニウム水溶液を加えることで、表1の組成になるように処理液を調製した。

ただし、比較例2においては、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製したTMAH水溶液を用いた。

また、半導体用処理液中のアミンの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。さらに、半導体用処理液中のアルコールの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。

[0062] <実施例11~15、比較例3>

(次亜臭素酸イオンを含む半導体処理液の調製)

上記操作により得られた1.5mol/L次亜塩素酸第四級アンモニウム水溶液と水酸化第四級アンモニウムとを含む混合液に、臭化水素酸と水酸化第四級アンモニウム水溶液を加えることで、0.5mol/L次亜臭素酸第四級アンモニウム溶液を得た。得られた次亜臭素酸第四級アンモニウム水溶液にイオン交換水、臭化水素酸、水酸化第四級アンモニウム溶液を加えることで、表1に示した組成になるように処理液を調製した。

ただし、比較例3においては、上記操作により得られた水酸化第四級アン

モニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製したTMAH水溶液を用いた。

また、半導体用処理液中のアミンの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。さらに、半導体用処理液中のアルコールの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。

[0063] <実施例16～20、比較例4>

(過ヨウ素酸化合物を含む半導体処理液の調製)

上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液に、オルト過ヨウ素酸またはメタ過ヨウ素酸を加え、さらにイオン交換水、ヨウ化水素酸を加えることで、表1に示した組成になるように処理液を調製した。

ただし、比較例4においては、上記操作により得られた水酸化第四級アンモニウム水溶液の代わりに、試薬の欄で調製したTMAH水溶液を用いた。

また、半導体用処理液中のアミンの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。さらに、半導体用処理液中のアルコールの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。

[表1]

表 1

	処理液								
	(A)第四級アンモニウムイオン		(B)ハロゲン化物イオン		(C)水酸化物イオン		(D)酸化剤		(E)水
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(mol/L)	含有量(質量%)
実施例1	ETMA+	3.00	Cl-	0.30		0.06	H2O2	1.5	95.14
実施例2	PTMA+	0.50	Cl-	0.06		0.00006	H2O2	0.10	99.40
実施例3	BTMA+	0.05	Cl-	0.006		0.000006	H2O2	0.01	99.93
実施例4	TBA+	7.50	Cl-	3.0		0.0000006	H2O2	0.10	89.40
実施例5	TPA+	53.00	Cl-	10.0		2.0	H2O2	5.0	30.00
実施例6	ETMA+	8.00	Cl-	1.5		0.17	ClO	0.40	89.93
実施例7	PTMA+	0.30	Cl-	0.07		0.00006	ClO	0.01	99.62
実施例8	BTMA+	35.00	Cl-	5.4		0.006	ClO	1.5	58.09
実施例9	ETMA+	0.02	Cl-	0.004		0.000006	ClO	0.001	99.97
実施例10	ETMA+	7.00	Cl-	3.6		0.006	ClO	1.0	88.40
実施例11	ETMA+	1.20	Br-	0.40		0.054	BrO	0.05	98.30
実施例12	PTMA+	11.40	Br-	4.0		0.20	BrO	0.50	83.90
実施例13	BTMA+	0.14	Br-	0.008		0.017	BrO	0.001	99.83
実施例14	ETMA+	0.46	Br-	0.08		0.054	BrO	0.01	99.40
実施例15	ETMA+	1.20	Br-	0.40		0.054	BrO	0.05	98.30
実施例16	ETMA+	7.80	I-	10.0		0.000006	H5IO6	0.10	82.10
実施例17	PTMA+	1.00	I-	0.000001		0.0000006	H5IO6	0.01	98.99
実施例18	BTMA+	1.00	I-	0.001		0.0006	H5IO6	0.50	98.50
実施例19	ETMA+	1.60	I-	1.0		0.00006	HIO4	0.10	97.30
実施例20	ETMA+	1.00	I-	0.000005		0.0000006	HIO4	0.01	98.99
比較例1	TMA+	2.50	Cl-	0.30		0.00006	H2O2	1.5	95.70
比較例2	TMA+	6.70	Cl-	1.5		0.06	ClO	0.40	91.34
比較例3	TMA+	0.39	Br-	0.08		0.06	BrO	0.10	99.37
比較例4	TMA+	1.35	I-	1.0		0.00006	H5IO6	0.10	97.55
比較例5	TMA+	0.07	-	-		0.00006	H2O2	0.01	99.92

表中、ETMA+はエチルトリメチルアンモニウムイオンを表し、PTMA+はプロピルトリメチルアンモニウムイオンを表し、BTMA+はブチル

トリメチルアンモニウムを表し、T B A +はテトラブチルアンモニウムイオンを表し、T P A +はテトラプロピルアンモニウムイオンを表し、T M A +はテトラメチルアンモニウムイオンを表し、C l Oは次亜塩素酸イオン(C l O⁻)を表し、B r Oは次亜臭素酸イオン (B r O⁻) を表す。

[表2]

表 2

	対象金属	エッチング速度 (Å/min)	表面荒れ	毒性試験
実施例1	W	A	A	C
実施例2	W	B	A	C
実施例3	TiN	C	A	C
実施例4	TiN	B	B	B
実施例5	W	A	C	B
実施例6	Ru	A	A	C
実施例7	Ru	B	A	C
実施例8	W	A	B	C
実施例9	Mo	C	A	C
実施例10	Ru	B	A	C
実施例11	W	A	A	C
実施例12	Ru	B	A	C
実施例13	W	C	A	C
実施例14	Mo	B	A	C
実施例15	W	A	A	C
実施例16	Ru	B	B	C
実施例17	Ru	C	C	C
実施例18	Mo	A	B	C
実施例19	Mo	B	A	C
実施例20	Ru	C	B	C
比較例1	W	A	B	D
比較例2	Ru	A	B	D
比較例3	Ru	B	B	D
比較例4	Ru	B	B	D
比較例5	TiN	C	D	D

[0064] 実施例 1 ～ 2 0 はエッチング速度、表面荒れ、毒性試験の結果がいずれも C 判定以上であったのに対して、比較例 1 ～ 5 はいずれも毒性試験が D 判定であった。また、比較例 5 は表面荒れも D 判定であった。以上の結果から、本発明の実施形態による半導体処理液はエッチング後の表面荒れを抑制することができ、かつ低毒性半導体用処理液であることが示された。

符号の説明

- [0065] 1 : 陽極
 2 : 陰極
 3 : 電源

- 4 : 陽極室
- 5 : 原料室
- 6 : 中間室
- 7 : 陰極室
- 8 : 陰イオン交換膜
- 9 : 陽イオン交換膜

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）～（Ｅ）を含む、半導体用処理液。

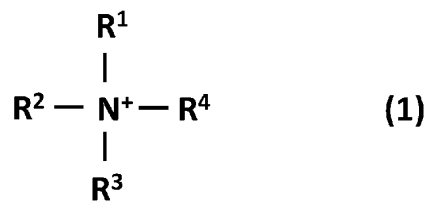
（Ａ）下記式（１）で表される第四級アンモニウムイオン

（Ｂ）ハロゲン化物イオン

（Ｃ）水酸化物イオン

（Ｄ）酸化剤

（Ｅ）水



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数１～１６のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、１以上のアルキル基の炭素数が２～１６である。）

[請求項2] 前記式（１）中の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない、請求項１に記載の半導体用処理液。

[請求項3] 前記式（１）の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式（１）の R^4 が炭素数２～１６のアルキル基である、請求項１又は２に記載の半導体用処理液。

[請求項4] 前記（Ｂ）ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、請求項１～３のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

[請求項5] 前記半導体用処理液における前記ハロゲン化物イオンの濃度が０．１質量ｐｐｍ～５．０質量％である、請求項１～４のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

[請求項6] OECDのTG420急性経口毒性試験に基づき、ラットを用いた毒性試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を１００質量％として換算したLD50値が、５０mg/kgを超える、請求項１～５のいずれか一項に記載の半導体用処理液。

- [請求項7] 前記酸化剤が、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、及び過ヨウ素酸イオンからなる群から選択される少なくとも一以上のハロゲン酸素酸イオンを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の半導体用処理液。
- [請求項8] さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される1以上の化合物を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の半導体用処理液。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の半導体用処理液を、低毒性半導体用処理液として用いる方法。