



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113383408 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 08

(21) 申请号 202080012317.0

(22) 申请日 2020.02.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113383408 A

(43) 申请公布日 2021.09.10

(30) 优先权数据
2019-024016 2019.02.13 JP
2019-045761 2019.03.13 JP
2019-093194 2019.05.16 JP
2019-110984 2019.06.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/005663 2020.02.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/166677 JA 2020.08.20

(73) 专利权人 株式会社德山
地址 日本山口市

(72) 发明人 吉川由树 佐藤伴光 下田享史
根岸贵幸

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
H01L 21/306 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01)
C07F 9/54 (2006.01)
C09K 13/04 (2006.01)
C09K 13/06 (2006.01)
C23F 1/40 (2006.01)
H01L 21/308 (2006.01)
H01L 21/3213 (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101120078 A, 2008.02.06
CN 107109136 A, 2017.08.29
CN 107976354 A, 2018.05.01
US 2006226122 A1, 2006.10.12
US 2016032186 A1, 2016.02.04
US 2018087006 A1, 2018.03.29

审查员 何娟娟

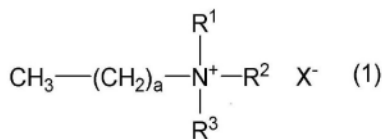
权利要求书3页 说明书46页 附图1页

(54) 发明名称

含有镧盐的半导体晶圆的处理液

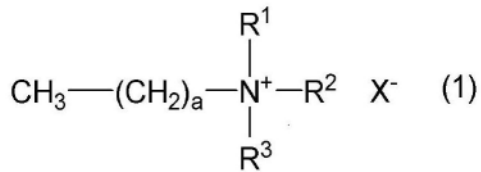
(57) 摘要

提供半导体形成工序中使用的半导体晶圆用的处理液等。提供一种处理液等,其含有:(A)次氯酸根离子、(B)下述式(1)所示的烷基铵盐。(式中,a为6~20的整数,R¹、R²、R³独立地例如为碳数1~20的烷基。X⁻例如为氯化物离子。)



1. 一种半导体晶圆用处理液,其特征在于,包含由镱离子与阴离子形成的镱盐,所述处理液为在半导体晶圆的形成工序中使用并用于对半导体晶圆所含有的金属进行蚀刻的处理液,其含有:

- (A) 次氯酸根离子、
(B) 下述式 (1) 所示的烷基铵盐,



式 (1) 中, a 为 6 ~ 20 的整数, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为碳数 1 ~ 20 的烷基, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,

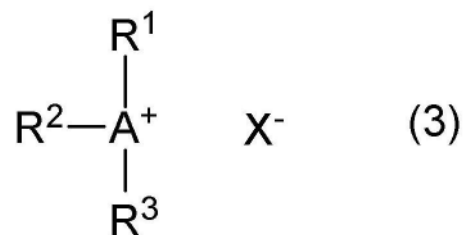
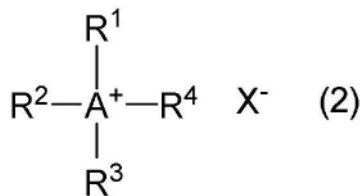
其中,所述 (B) 的所述式 (1) 所示的烷基铵盐的浓度为 0.0001 ~ 10 质量%。

2. 根据权利要求 1 所述的处理液,其含有 (C) 任选自四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、或四丁基铵离子中的至少一种铵离子。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的处理液,其中,所述半导体晶圆所含有的金属为钪。

4. 一种蚀刻方法,其包括使权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的处理液与半导体晶圆接触的工序。

5. 一种半导体晶圆用处理液,其特征在于,包含次氯酸根离子、和由镱离子与阴离子形成的镱盐,其中,所述镱盐为式 (2) 所示的季镱盐或式 (3) 所示的叔镱盐,



式 (2) 中, A^+ 为铵离子、或磷镱离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 独立地为碳数 1 ~ 25 的烷基、烯丙基、具有碳数 1 ~ 25 的烷基的芳烷基、或芳基; 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个烷基的碳数为 2 以上; 另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基、碳数 1 ~ 9 的烷氧基、或碳数 2 ~ 9 的烯氧基取代, 其中, 碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基、碳数 1 ~ 9 的烷氧基、或碳数 2 ~ 9 的烯氧基中至少一个氢任选被氟或氯取代; 式 (3) 中, A^+ 为铊离子, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为碳数 1 ~ 25 的烷基、烯丙基、具有碳数 1 ~ 25 的烷基的芳烷基、或芳基; 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3

中的至少一个烷基的碳数为2以上;另外,芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,其中,碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基中至少一个氢任选被氟或氯取代;式(2)或式(3)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,

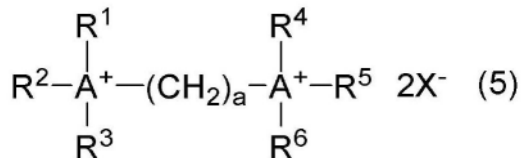
其中,所述镱盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

6.根据权利要求5所述的处理液,其中,所述季镱盐为由选自四丙基铵离子、四丁基铵离子、或四戊基铵离子中的至少一种铵离子形成的盐。

7.一种半导体晶圆用处理液,其特征在于,包含次氯酸根离子、和由镱离子与阴离子形成的镱盐,其中,所述镱盐为1,3-二甲基咪唑镱氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑镱氯化物、1-丁基-2,3-二甲基咪唑镱氯化物、1-己基-3-甲基咪唑镱氯化物、1-甲基-3-正辛基咪唑镱氯化物、1,3-二(2,4,6-三甲苯基)咪唑镱氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑镱氯化物、1,3-二环己基咪唑镱氯化物、1-丁基-1-甲基吡咯烷镱氯化物、1-乙基-1-甲基吡咯烷镱氯化物、1,1-二甲基哌啶镱氯化物、1-丁基-1-甲基哌啶镱氯化物、5-氮镱螺[4,4]壬烷氯化物、1-甲基吡啶镱氯化物、1-乙基吡啶镱氯化物、1-丙基吡啶镱氯化物、1-氟吡啶镱四氟硼酸盐、1-氟-2,4,6-三甲基吡啶镱四氟硼酸盐、1-氟-2,6-二氯吡啶镱四氟硼酸盐或N-叔丁基-5-甲基异噁唑镱高氯酸盐,

其中,所述镱盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

8.一种半导体晶圆用处理液,其特征在于,包含次氯酸根离子、和由镱离子与阴离子形成的镱盐,其中,所述镱盐为式(5)所示的镱盐,



式(5)中, A^+ 独立地为铵离子、或磷镱离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳数1~25的烷基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基;芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,其中,碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基中至少一个氢任选被氟或氯取代;式(5)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,a为1~10的整数,

其中,所述镱盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

9.根据权利要求5~8中任一项所述的处理液,其中,所述处理液含有氧化剂。

10.根据权利要求1、5~8中任一项所述的处理液,其中,所述处理液含有次氯酸根离

子,并且次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

11.根据权利要求5~8中任一项所述的处理液,其还含有有机溶剂。

12.根据权利要求11所述的处理液,其中,所述有机溶剂的相对介电常数为45以下。

13.根据权利要求11所述的处理液,其中,所述有机溶剂为环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类。

14.根据权利要求1~2、5~8、12中任一项所述的处理液,其中,25°C下的pH超过7且小于14.0。

15.一种权利要求5~14中任一项所述的处理液在用于含有钪的半导体晶圆的蚀刻中的应用。

16.一种半导体晶圆的蚀刻方法,其包括使权利要求5~14中任一项所述的处理液与含有钪的半导体晶圆接触的工序。

含有钨盐的半导体晶圆的处理液

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体元件的制造工序中使用并用于对存在于半导体晶圆上的金属钨进行蚀刻的新型处理液。

背景技术

[0002] 近年,半导体元件的设计规则的微细化进展,存在布线电阻增大的倾向。布线电阻增大的结果是,半导体元件的高速工作受到的阻碍越加显著,需要对策。因此,作为布线材料,期待有与以往的布线材料相比具有电迁移耐性、电阻值降低的布线材料。

[0003] 与作为以往布线材料的铝、铜相比,钨由于具有较高的电迁移耐性、能够降低布线的电阻值,特别是作为半导体元件的设计规则为10nm以下的布线材料而备受瞩目。另外,不仅是布线材料,即使布线材料使用铜的情况下,钨也能够防止电迁移,因此也研究使用钨作为铜布线用的势垒金属。

[0004] 而在半导体元件的布线形成工序中,即使选择钨作为布线材料的情况下,也与以往的布线材料同样地,可通过干式或湿式的蚀刻而形成布线。但是,由于难以通过利用蚀刻气体进行的干式的蚀刻、利用CMP研磨进行的蚀刻来去除钨,因此期待更精密的蚀刻,具体而言,湿式蚀刻受到关注。

[0005] 因此,使用钨作为布线材料、势垒金属的情况下,需要利用湿式蚀刻进行精密的钨的微细加工。为了实现精密的钨的微细加工,要求控制钨的正确的蚀刻速度。进而为了实现多层布线,各钨层的平坦性是必不可少的,也期待蚀刻后的钨表面的平坦性。

[0006] 专利文献1中,作为钨膜的蚀刻方法,提出了使用pH 12以上且氧化还原电位300mV vs SHE以上的药液、具体而言次氯酸盐、亚氯酸盐或溴酸盐等卤素的含氧酸盐溶液来蚀刻钨膜的方法。但是,专利文献1为将所附着的钨可以可靠地蚀刻去除的药液、为以去除钨作为目标的药液。

[0007] 另外,专利文献2中提出了通过含有原高碘酸的pH 11以上的水溶液,将钨氧化、溶解、去除的方法。进而,专利文献3中提出了包含含溴化合物、氧化剂、碱化合物和水的pH 10以上且小于12的钨金属的蚀刻液。

[0008] 另外,专利文献4中提出了使用在硝酸铈(IV)铵中进一步添加硝酸等强酸而成的去除液,将钨氧化而溶解、去除的洗涤方法。

[0009] 另一方面,在将钨在碱性条件下湿式蚀刻的情况下,钨例如以 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 形式溶解于处理液中。 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 在处理液中向 RuO_4 变化,其一部分气化而向气相释放。 RuO_4 由于为强氧化性,因此不仅对人体有害,还容易还原而产生 RuO_2 颗粒。通常,颗粒导致成品率降低,因此在半导体形成工序中非常成为问题。由于这种背景,抑制 RuO_4 气体的产生是非常重要的。

[0010] 专利文献5中,作为钨膜的蚀刻液,示出了pH为12以上并且氧化还原电位为300mV vs. SHE以上的药液。进而提出了使用次氯酸盐、亚氯酸盐、或溴酸盐等卤素的含氧酸盐溶液来蚀刻钨膜的方法。

[0011] 另外,专利文献6中提出了通过含有原高碘酸的pH 11以上的水溶液将钌氧化、溶解、去除的方法。

[0012] 专利文献7中示出了在钌的化学机械研磨(CMP)中、不会产生 RuO_4 气体的含有钌配位氧化氮配体(N-O配体)的CMP浆料。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2002-161381号公报

[0016] 专利文献2:国际公开第2016/068183号

[0017] 专利文献3:国际公开第2011/074601号

[0018] 专利文献4:日本特开2001-234373号公报

[0019] 专利文献5:日本特开2002-161381号公报

[0020] 专利文献6:国际公开第2016/068183号

[0021] 专利文献7:日本专利第5314019号公报

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 但是,根据本发明人的研究可知,利用现有技术文献1~4中记载的以往的蚀刻液时,在以下方面存在改善的余地。

[0024] 例如专利文献1、4中记载的蚀刻钌的方法是以去除附着于半导体基板的背面、斜面的钌残渣作为目的,能够将钌溶解、去除。但是,利用专利文献1、4中记载的蚀刻液时,难以维持在布线工序希望的蚀刻处理后的钌表面的平坦性。因此,利用专利文献1、4中记载的方法时,在形成半导体元件的布线的工序中,难以作为钌的蚀刻液使用。

[0025] 另外,利用专利文献2中记载的蚀刻液时,与专利文献1同样地,是将含有钌的蚀刻残渣作为对象的蚀刻液,难以维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性,难以在形成布线的工序中使用。

[0026] 另外,对于专利文献3中记载的蚀刻液而言,记载了对于构成为半导体晶圆等基板的半导体元件、布线、势垒金属的制造工序中使用的钌进行蚀刻。但是,与专利文献1、专利文献4同样地,以进行半导体晶圆等基板的背面和斜面的洗涤作为目的,利用专利文献3中记载的蚀刻液蚀刻钌的情况下,不能维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性,存在进一步改善的余地。

[0027] 因此,本发明的第一目的在于提供,能够对于存在于半导体晶圆上的钌进行湿式蚀刻的处理液。进而目的在于,提供可以维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性的处理液。

[0028] 另外,根据本发明人的研究可知,利用现有技术文献5~7中记载的以往的处理液时,在以下方面存在改善的余地。

[0029] 例如专利文献5中记载的蚀刻钌的方法是以去除附着于半导体基板的背面、斜面的钌残渣作为目的,能够将钌溶解、去除。但是,专利文献5中,对于 RuO_4 气体的抑制没有任何谈及,实际上利用专利文献5中记载的方法时,稳定性欠缺,产生大量的 RuO_4 气体,不能抑制 RuO_4 气体的产生。另外,存在大量产生 RuO_2 (颗粒)的问题。

[0030] 另外,专利文献6中公开了含有原高碘酸的去除钌的组合物,示出能够对含有钌的

蚀刻残渣进行蚀刻。但是,专利文献6中,针对RuO₄气体的抑制没有任何谈及,不能抑制蚀刻处理中产生的RuO₄气体。

[0031] 另外,专利文献7中示出通过在CMP中使用含有钌配位氧化氮配体(N-O配体)的CMP浆料,能够抑制具有毒性的RuO₄气体。但是,专利文献7中示出的CMP浆料为酸性,在钌的溶解机理不同的碱性条件下,难以利用专利文献7中示出的CMP浆料组成来抑制RuO₄气体。事实上,在含有次氯酸的碱性的钌蚀刻液中添加专利文献7中记载的钌配位氧化氮配体,结果产生RuO₄气体,确认了没有RuO₄气体抑制效果。

[0032] 因此,本发明的第二目的在于,提供使含有钌的半导体晶圆与处理液在碱性条件下接触时,能够抑制RuO₄气体的产生的半导体晶圆用处理液。

[0033] 用于解决问题的方案

[0034] 本发明人等为了解决上述第一问题而进行深入研究。并且研究了将特定的烷基铵盐添加到含有次氯酸根离子的处理液。单纯地利用仅含有次氯酸根离子的处理液时,不能维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性,因此组合各种添加成分。其结果发现,通过添加特定的烷基铵盐,能够维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性,从而完成了第一发明。

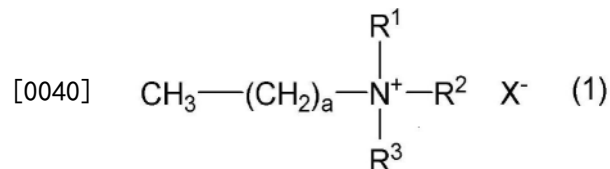
[0035] 另外,本发明人等为了解决上述第二问题而进行深入研究。并且研究了在含有钌的半导体晶圆用处理液中添加各种铵盐。单纯地仅利用含有钌的半导体晶圆用处理液时,不能抑制RuO₄气体,因此组合各种添加成分。其结果发现,通过添加特定的铵盐,能够抑制RuO₄气体产生,从而完成了第二发明。

[0036] 用于解决上述第一问题的本发明的第一方式包含以下的(1)~(7)。

[0037] (1)一种处理液,其为在半导体形成工序中使用并用于对金属进行蚀刻的处理液,其含有:

[0038] (A)次氯酸根离子、

[0039] (B)下述式(1)所示的烷基铵盐。



[0041] (式中,a为6~20的整数,R¹、R²、R³为氢原子、或碳数1~20的烷基。X⁻为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0042] 作为本发明的第一方式的处理液维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性的机理,认为如下所述。也就是说,处理液中含有的烷基铵盐的烷基铵离子吸附于作为蚀刻对象的钌的表面,形成保护层。认为通过烷基铵离子形成的保护层会阻碍与将钌氧化、溶解的次氯酸根离子的接触,因此与利用仅次氯酸根离子的处理液进行蚀刻处理相比,能够维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性。

[0043] 另外,本发明的第一方式中,也可以采用以下的实施方式。为了进一步抑制蚀刻处理后的钌表面粗糙,优选

[0044] (2)根据(1)所述的处理液,其中,上述(B)的上述式(1)所示的烷基铵盐的浓度为0.0001~10质量%。

[0045] 进而,为了改善钎的蚀刻速度,优选

[0046] (3) 根据(1)或(2)所述的处理液,其中,上述(A)次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

[0047] 另外,为了降低处理液中含有的钠等杂质,优选

[0048] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的处理液,其含有(C)任选自四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、或四丁基铵离子中的至少一种铵离子。

[0049] 同样地为了兼顾抑制蚀刻处理后的钎表面粗糙和钎的蚀刻速度,优选

[0050] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的处理液,其中,25℃下的pH超过7且小于14.0。

[0051] 另外,也可以提供

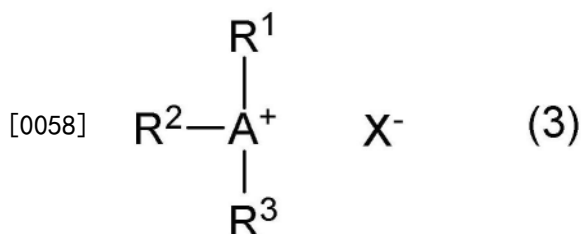
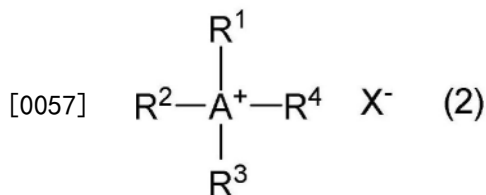
[0052] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的处理液,其中,上述半导体晶圆所含有的金属为钎。

[0053] 进而,也可以提供

[0054] (7) 一种蚀刻方法,其包括使(1)~(6)中任一项所述的处理液与半导体晶圆接触的工序。

[0055] 接着,用于解决上述第二问题的本发明的第二方式包含以下的(8)~(23)。

[0056] (8) 一种处理液,其为包含由镱离子与阴离子形成的镱盐的半导体晶圆用处理液,上述镱盐为式(2)所示的季镱盐或式(3)所示的叔镱盐。



[0059] (式(2)中,A⁺为铵离子、或磷镱离子,R¹、R²、R³、R⁴独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中,R¹、R²、R³、R⁴为烷基的情况下,R¹、R²、R³、R⁴中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外,芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式(3)中,A⁺为铊离子,R¹、R²、R³独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中,R¹、R²、R³为烷基的情况下,R¹、R²、R³中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外,芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式(2)或式(3)中,X⁻为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根

离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0060] 本发明的第二方式的处理液抑制 RuO_4 气体产生的机理推测如下所述。即,在碱性的处理液中,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 等阴离子(以下也有时记载为 RuO_4^- 等)与处理液中含有的镱离子发生静电相互作用,其一部分以离子对形式稳定地存在。由此,由 RuO_4^- 等向 RuO_4 的变化受到阻碍,作为结果, RuO_4 气体的产生得到抑制。进而推测由于 RuO_4 的生成受到阻碍,因此由 RuO_4 还原而产生的 RuO_2 颗粒的产生也得到抑制。

[0061] 因此,本发明的第二方式的处理液中,通过添加镱盐而实现的 RuO_4 气体抑制效果是不会受到处理液中任选含有的氧化剂、其它添加剂的种类、量、处理方法、处理条件等限定。例如第二方式的处理液中任选含有的氧化剂可以使用作为半导体用处理液中使用的氧化剂通常公知的氧化剂。若列举出一例则可以合适地使用卤素含氧酸、高锰酸、及它们的盐或离子、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等。含有这些氧化剂的情况下,本发明的第二方式的处理液可以通过处理液中含有的镱盐而得到 RuO_4 气体抑制效果。另外,利用本发明的第二方式的处理液的半导体晶圆的处理方式不限于湿式蚀刻,也可以合适地用作洗涤用途、去除残渣用途的处理液。进而,若将本发明的第二方式的处理液用于CMP研磨,则即使在CMP研磨工序中,也能够抑制 RuO_4 气体的产生。利用本发明的第二方式的处理液进行的含有钌的晶圆的处理可以为单片处理或浸渍处理。另外,对于处理液的温度没有特别限制,任意一种处理温度下,通过处理液中含有的镱盐,都发挥 RuO_4 气体抑制效果。

[0062] 进而,为了通过提高 RuO_4^- 等与镱盐的反应性而进一步抑制 RuO_4 气体的产生,优选为下述。

[0063] 优选(9)根据(8)所述的处理液,其中,上述季镱盐为铵盐。

[0064] 优选(10)根据(8)或(9)所述的处理液,其中,上述季镱盐为四烷基铵盐。

[0065] 优选(11)根据(8)~(10)中任一项所述的处理液,其中,上述季镱盐为由选自四丙基铵离子、四丁基铵离子、或四戊基铵离子中的至少一种铵离子形成的盐。

[0066] 另外,为了通过提高镱盐的添加量而进一步抑制 RuO_4 气体,优选

[0067] (12)根据(8)~(11)中任一项所述的处理液,其中,上述镱盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

[0068] 另外,为了抑制 RuO_2 颗粒的产生、进一步抑制 RuO_4 气体的产生,优选

[0069] (13)根据(8)~(12)中任一项所述的处理液,其中,上述处理液含有氧化剂。

[0070] 另外,为了兼顾含有钌的晶圆的处理速度和 RuO_4 气体的抑制,优选

[0071] (14)根据(8)~(13)中任一项所述的处理液,其中,上述处理液含有次氯酸根离子,并且次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

[0072] 如上所述,本发明的第二方式中,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等被处理液中含有的镱盐捕获,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等与镱离子以离子对的状态溶解于处理液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的原因,因此导致成品率降低。因此,为了溶解沉淀物,需要提高溶解度,作为该方法,添加有机溶剂是有效的。因此,本发明的第二方式中,优选采用以下那样的实施方式。即,上述处理液优选

[0073] (15)根据(8)~(14)中任一项所述的处理液,其还含有有机溶剂。

[0074] 在此,沉淀物溶解于处理液时,存在如下情况:以离子对(保持 RuO_4^- 等与镱离子之间的电相互作用的状态)形式存在于处理液中的情况,以及 RuO_4^- 等与镱离子之间的相互作用

用失去而各离子独立地存在于处理液中的情况。若为前者则 RuO_4^- 等被铼离子捕获,因此不会产生 RuO_4 气体,但是后者的情况下, RuO_4^- 等向 RuO_4 变化,产生 RuO_4 气体。此时,前者和后者的不同依存于所添加的有机溶剂的相对介电常数。通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易以离子对形式存在,因此通过添加相对介电常数低的有机溶剂,能够抑制 RuO_4 气体的产生。

[0075] 即,优选

[0076] (16) 根据(15)所述的处理液,其中,上述有机溶剂的相对介电常数为45以下。

[0077] 进而,上述处理液含有强力的氧化剂的情况下,优选所添加的有机溶剂不与处理液反应。因此优选

[0078] (17) 根据(15)或(16)所述的处理液,其中,上述有机溶剂为环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类。

[0079] 进而,为了充分溶解所生成的沉淀物,优选

[0080] (18) 根据(15)~(17)中任一项所述的处理液,其中,上述有机溶剂在处理液中的浓度为0.1质量%以上。

[0081] 另外,为了抑制 RuO_4 气体的产生的同时维持含有钌的晶圆的处理速度和保存稳定性,优选

[0082] (19) 根据(8)~(18)中任一项所述的处理液,其中,25℃下的pH为7以上且14以下。

[0083] 进而可以提供

[0084] (20) 根据(8)~(19)中任一项所述的处理液,其用于含有钌的半导体晶圆的蚀刻。

[0085] 另外可以提供

[0086] (21) 一种(8)~(19)中任一项所述的处理液在用于含有钌的半导体晶圆的蚀刻中的应用。

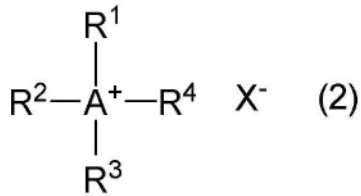
[0087] 进而可以提供

[0088] (22) 一种半导体晶圆的蚀刻方法,其包括使(8)~(19)中任一项所述的处理液与含有钌的半导体晶圆接触的工序。

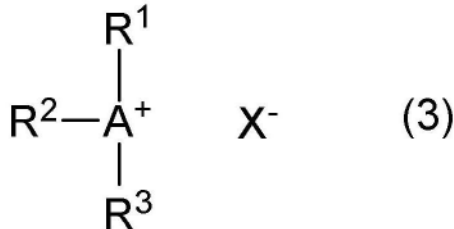
[0089] 进而可以提供

[0090] (23) 一种含有钌的气体的产生抑制剂,其为包含由铼离子与阴离子形成的铼盐的、含有钌的气体的产生抑制剂,

[0091] 上述铼盐为式(2)所示的季铼盐、或式(3)所示的叔铼盐。



[0092]



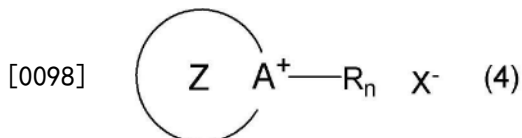
[0093] (式(2)中, A^+ 为铵离子、或磷鎓离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。式(3)中, A^+ 为铊离子, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。式(2)或式(3)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0094] 进而可以提供

[0095] (24)一种抑制含有钪的气体的产生的方法, 其使用(23)所述的含有钪的气体的产生抑制剂。

[0096] 进而用于解决上述第二问题的本发明的第三方式包含以下的(25)~(40)。

[0097] (25)一种处理液, 其为包含由鎓离子与阴离子形成的鎓盐的半导体晶圆用处理液, 上述鎓盐为式(4)所示的鎓盐。



[0099] (式(4)中, Z 为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团, 该芳香族基团或该脂环式基团中, 碳或氮任选具有:

[0100] 氯、溴、氟、碘、

[0101] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0102] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0103] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0104] A为氮或硫。

[0105] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0106] X^- 为有机或无机阴离子。

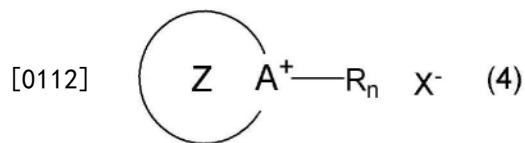
[0107] n为1或2的整数,表示R的个数。

[0108] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。)

[0109] 另外,本发明也可以采用以下的方式。

[0110] (26)一种处理液,其为包含氧化剂和由镉离子与阴离子形成的镉盐的半导体晶圆用处理液,

[0111] 上述镉盐为式(4)所示的镉盐。



[0113] (式(4)中,Z为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选具有:

[0114] 氯、溴、氟、碘、

[0115] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0116] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0117] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0118] A为氮或硫。

[0119] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0120] X^- 为有机或无机阴离子。

[0121] n为1或2的整数,表示R的个数。

[0122] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。)

[0123] 另外,本发明也可以采用以下的方式。

[0124] 本发明的第三方式的处理液抑制 RuO_4 气体产生的机理推测如下所述。即,在碱性的处理液中,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 等阴离子(以下也有时记载为 RuO_4^- 等)与处理液中含有的镉离子发生静电相互作用,其一部分以离子对形式稳定地存在。由此,由 RuO_4^- 等向 RuO_4 的变化受到阻碍,作为结果, RuO_4 气体的产生得到抑制。进而推测由于 RuO_4 的生成受到阻碍,因此由 RuO_4 还原而产生的 RuO_2 颗粒的产生也得到抑制。

[0125] 因此,本发明的第三方式的处理液中,通过添加镉盐而实现的 RuO_4 气体抑制效果是不会受到处理液中任选含有的氧化剂、其它添加剂的种类、量、处理方法、处理条件等限定。例如处理液中任选含有的氧化剂可以使用作为半导体用处理液中使用的氧化剂通常公知的氧化剂。若列举出一例则可以合适地使用卤素含氧酸、高锰酸、及它们的盐或离子、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等。含有这些氧化剂的情况下,本发明的第三方式的处理液可以通

过处理液中含有的铼盐而得到 RuO_4 气体抑制效果。另外,利用本发明的第三方式的处理液的半导体晶圆的处理方式不限于湿式蚀刻,也可以合适地用作洗涤用途、去除残渣用途的处理液。进而,若将本发明的第三方式的处理液用于CMP研磨,则即使在CMP研磨工序中,也能够抑制 RuO_4 气体的产生。利用本发明的第三方式的处理液进行的含有钌的晶圆的处理可以为单片处理或浸渍处理。另外,对于处理液的温度没有特别限制,任意一种处理温度下,通过处理液中含有的铼盐,都发挥 RuO_4 气体抑制效果。

[0126] 进而,为了通过提高 RuO_4^- 等与铼盐的反应性而进一步抑制 RuO_4 气体的产生,优选为下述。

[0127] 优选(27)根据(25)或(26)所述的处理液,其中,铼盐为咪唑铼盐、吡咯烷铼盐、吡啶铼盐、噁唑铼盐、或哌啶铼盐。

[0128] 优选(28)根据(25)~(27)中任一项所述的处理液,其中,上述有机或无机阴离子为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、氟磷酸根离子、或三氟乙酸根离子。

[0129] 另外,为了通过提高铼盐的添加量而进一步抑制 RuO_4 气体,优选

[0130] (29)根据(25)~(28)中任一项所述的处理液,其中,上述铼盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

[0131] 另外,为了抑制 RuO_2 颗粒的产生、进一步抑制 RuO_4 气体的产生的同时,另外兼顾含有钌的晶圆的处理速度和 RuO_4 气体的抑制,优选

[0132] (30)根据(25)~(29)中任一项所述的处理液,其中,上述处理液含有次氯酸根离子,并且次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

[0133] 如上所述,本发明的第三方式中,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等被处理液中含有的铼盐捕获,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等与铼离子以离子对的状态溶解于处理液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的原因,因此导致成品率降低。因此,为了溶解沉淀物,需要提高溶解度,作为该方法,添加有机溶剂是有效的。因此,本发明的第三方式中,优选采用以下那样的实施方式。即,上述处理液优选

[0134] (31)根据(25)~(30)中任一项所述的处理液,其还含有有机溶剂。

[0135] 在此,沉淀物溶解于处理液时,存在如下情况:以离子对(保持 RuO_4^- 等与铼离子之间的电相互作用的状态)形式存在于处理液中的情况,以及 RuO_4^- 等与铼离子之间的相互作用失去而各离子独立地存在于处理液中的情况。若为前者则 RuO_4^- 等被铼离子捕获,因此不会产生 RuO_4 气体,但是后者的情况下, RuO_4^- 等向 RuO_4 变化,产生 RuO_4 气体。此时,前者和后者的不同依存于所添加的有机溶剂的相对介电常数。通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易以离子对形式存在,因此通过添加相对介电常数低的有机溶剂,能够抑制 RuO_4 气体的产生。

[0136] 即,优选

[0137] (32)根据(31)所述的处理液,其特征在于,上述有机溶剂的相对介电常数为45以下。

[0138] 进而,上述处理液含有强力的氧化剂的情况下,优选所添加的有机溶剂不与处理

液反应。因此优选

[0139] (33) 根据 (31) 或 (32) 所述的处理液,其中,上述有机溶剂为环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类。

[0140] 进而,为了充分溶解所生成的沉淀物,优选

[0141] (34) 根据 (31) ~ (33) 中任一项所述的处理液,其中,上述有机溶剂在处理液中的浓度为0.1质量%以上。

[0142] 另外,为了抑制RuO₄气体的产生的同时维持含有钌的晶圆的处理速度和保存稳定性,优选

[0143] (35) 根据 (25) ~ (34) 中任一项所述的处理液,其中,25℃下的pH为7以上且14以下。

[0144] 进而,可以提供

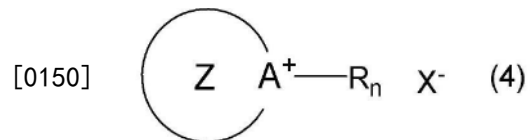
[0145] (36) 一种 (25) ~ (35) 中任一项所述的处理液在用于含有钌的半导体晶圆的蚀刻中的应用。

[0146] 进而可以提供

[0147] (37) 一种半导体晶圆的蚀刻方法,其包括使 (25) ~ (35) 中任一项所述的处理液与含有钌的半导体晶圆接触的工序。

[0148] 进而优选

[0149] (38) 一种含有钌的气体的产生抑制剂,其为包含由钌离子与阴离子形成的钌盐的、含有钌的气体的产生抑制剂,上述钌盐为式 (4) 所示的钌盐。



[0151] (式 (4) 中,Z为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选具有:

[0152] 氯、溴、氟、碘、

[0153] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0154] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0155] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0156] A为氮或硫。

[0157] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

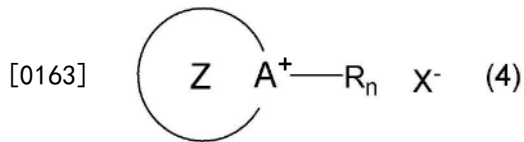
[0158] X⁻为有机或无机阴离子。

[0159] n为1或2的整数,表示R的个数。

[0160] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。)

[0161] 进而优选

[0162] (39) 一种含有钌的气体的产生抑制剂,其为包含氧化剂和由钌离子与阴离子形成的钌盐的、含有钌的气体的产生抑制剂,上述钌盐为式 (4) 所示的钌盐。



[0164] (式(4)中,Z为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选具有:

[0165] 氯、溴、氟、碘、

[0166] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0167] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0168] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0169] A为氮或硫。

[0170] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0171] X⁻为有机或无机阴离子。

[0172] n为1或2的整数,表示R的个数。

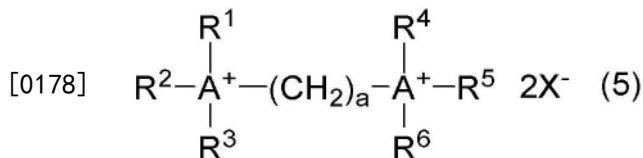
[0173] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。)

[0174] 进而优选

[0175] (40)一种抑制含有钌的气体的产生的方法,其使用(38)或(39)所述的含有钌的气体的产生抑制剂。

[0176] 进而用于解决上述第二问题的本发明的第四方式包含以下的(41)~(53)。

[0177] (41)一种半导体晶圆用处理液,其为包含由镱离子与阴离子形成的镱盐的半导体晶圆用处理液,上述镱盐为式(5)所示的镱盐。



[0179] (式(5)中,A⁺独立地为铵离子、或磷镱离子,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式(5)中,X⁻为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,a为1~10的整数。)

[0180] 本发明的第四方式的处理液抑制RuO₄气体产生的机理推测如下所述。即,在碱性的处理液中,通过钌的溶解而产生的RuO₄⁻、RuO₄²⁻等阴离子(以下也有时记载为RuO₄⁻等)与处理液中含有的镱离子发生静电相互作用,其一部分以离子对形式稳定地存在。由此,由RuO₄⁻等向RuO₄的变化受到阻碍,作为结果,RuO₄气体的产生得到抑制。进而推测由于RuO₄的生成受到阻碍,因此由RuO₄还原而产生的RuO₂颗粒的产生也得到抑制。

[0181] 因此,本发明的第四方式的处理液中,通过添加铼盐而实现的 RuO_4 气体抑制效果是不会受到处理液中任选含有的氧化剂、其它添加剂的种类、量、处理方法、处理条件等限定。例如第四方式的处理液中任选含有的氧化剂可以使用作为半导体用处理液中使用的氧化剂通常公知的氧化剂。若列举出一例则可以合适地使用卤素含氧酸、高锰酸、及它们的盐或离子、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等。含有这些氧化剂的情况下,本发明的第四方式的处理液可以通过处理液中含有的铼盐而得到 RuO_4 气体抑制效果。另外,利用本发明的第四方式的处理液的半导体晶圆的处理方式不限于湿式蚀刻,也可以合适地用作洗涤用途、去除残渣用途的处理液。进而,若将本发明的第四方式的处理液用于CMP研磨,则即使在CMP研磨工序中,也能够抑制 RuO_4 气体的产生。利用本发明的第四方式的处理液进行的含有钌的晶圆的处理可以为单片处理或浸渍处理。另外,对于处理液的温度没有特别限制,任意一种处理温度下,通过处理液中含有的铼盐,都发挥 RuO_4 气体抑制效果。

[0182] 另外,为了通过提高铼盐的添加量而进一步抑制 RuO_4 气体,优选

[0183] (42) 根据(41)所述的处理液,其中,上述铼盐在处理液中的浓度为0.0001~50质量%。

[0184] 另外,为了抑制 RuO_2 颗粒的产生、进一步抑制 RuO_4 气体的产生,优选

[0185] (43) 根据(41)或(42)所述的处理液,其中,上述处理液含有氧化剂。

[0186] 另外,为了兼顾含有钌的晶圆的处理速度和 RuO_4 气体的抑制,优选

[0187] (44) 根据(41)~(43)中任一项所述的处理液,其中,上述处理液含有次氯酸根离子,并且次氯酸根离子的浓度为0.05~20.0质量%。

[0188] 如上所述,本发明的第四方式中,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等被处理液中含有的铼盐捕获,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等与铼离子以离子对的状态溶解于处理液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的原因,因此导致成品率降低。因此,为了溶解沉淀物,需要提高溶解度,作为该方法,添加有机溶剂是有效的。因此,本发明的第四方式中,优选采用以下那样的实施方式。即,上述处理液优选

[0189] (45) 根据(41)~(44)中任一项所述的处理液,其还含有有机溶剂。

[0190] 在此,沉淀物溶解于处理液时,存在如下情况:以离子对(保持 RuO_4^- 等与铼离子之间的电相互作用的状态)形式存在于处理液中的情况,以及 RuO_4^- 等与铼离子之间的相互作用失去而各离子独立地存在于处理液中的情况。若为前者则 RuO_4^- 等被铼离子捕获,因此不会产生 RuO_4 气体,但是后者的情况下, RuO_4^- 等向 RuO_4 变化,产生 RuO_4 气体。此时,前者和后者的不同依存于所添加的有机溶剂的相对介电常数。通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易以离子对形式存在,因此通过添加相对介电常数低的有机溶剂,能够抑制 RuO_4 气体的产生。

[0191] 即,优选

[0192] (46) 根据(45)所述的处理液,其中,上述有机溶剂的相对介电常数为45以下。

[0193] 进而,上述处理液含有强力的氧化剂的情况下,优选所添加的有机溶剂不与处理液反应。因此优选

[0194] (47) 根据(45)或(46)所述的处理液,其中,上述有机溶剂为环丁酮类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类。

[0195] 进而,为了充分溶解所生成的沉淀物,优选

[0196] (48) 根据 (45) ~ (47) 中任一项所述的处理液,其中,上述有机溶剂在处理液中的浓度为0.1质量%以上。

[0197] 另外,为了抑制RuO₄气体的产生的同时维持含有钌的晶圆的处理速度和保存稳定性,优选

[0198] (49) 根据 (41) ~ (48) 中任一项所述的处理液,其中,25℃下的pH为7以上且14以下。

[0199] 进而可以提供

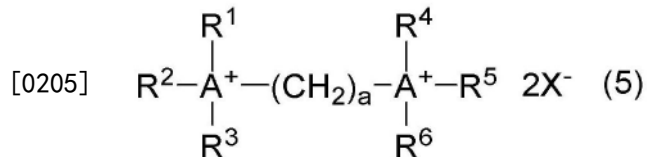
[0200] (50) 一种 (41) ~ (49) 中任一项所述的处理液在用于含有钌的半导体晶圆的蚀刻中的应用。

[0201] 进而可以提供

[0202] (51) 一种半导体晶圆的蚀刻方法,其包括使 (41) ~ (49) 中任一项所述的处理液与含有钌的半导体晶圆接触的工序。

[0203] 进而可以提供

[0204] (52) 一种含有钌的气体的产生抑制剂,其为包含由铷离子与阴离子形成的铷盐的、含有钌的气体的产生抑制剂,上述铷盐为式 (5) 所示的铷盐。



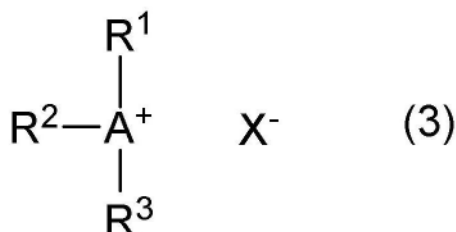
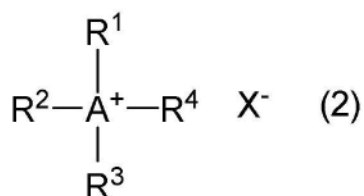
[0206] (式 (5) 中,A⁺独立地为铵离子、或磷铷离子,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式 (5) 中,X⁻为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,a为1~10的整数。)

[0207] 进而,可以提供

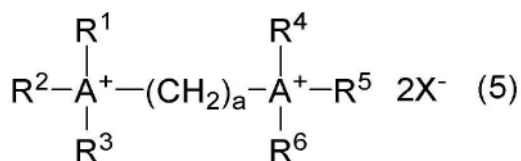
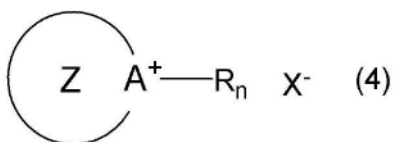
[0208] (53) 一种抑制含有钌的气体的产生的方法,其使用 (52) 所述的含有钌的气体的产生抑制剂。

[0209] 另外,根据解决第二问题的本发明,可以提供

[0210] (54) 一种含有钌的废液的处理剂,其为包含由铷离子与阴离子形成的铷盐的、含有钌的废液的处理剂,上述铷盐为式 (2) 所示的季铷盐、式 (3) 所示的叔铷盐、式 (4) 所示的铷盐、或式 (5) 所示的铷盐。



[0211]



[0212] 式(2)中, A^+ 为铵离子、或磷鎓离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。

[0213] 式(3)中, A^+ 为铊离子, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。

[0214] 式(2)或式(3)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。

[0215] 式(4)中, Z 为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团, 该芳香族基团

或该脂环式基团中,碳或氮任选具有:

[0216] 氯、溴、氟、碘、

[0217] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0218] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0219] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0220] A为氮或硫。

[0221] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0222] X^- 为有机或无机阴离子。

[0223] n为1或2的整数,表示R的个数。

[0224] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。

[0225] 式(5)中, A^+ 独立地为铵离子、或磷鎓离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式(5)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子,a为1~10的整数。)

[0226] 进而可以提供

[0227] (55)一种含有钌的废液的处理方法,其使用(54)所述的含有钌的废液的处理剂。

[0228] 发明的效果

[0229] 根据本发明的第一方式的处理液,在半导体元件的形成工序中,可以湿式蚀刻钌,进而可以维持蚀刻处理后的钌表面的平坦性。因此形成要求各层的平坦性的具有多层布线结构的半导体元件的情况下,可以合适地使用。

[0230] 另外,本发明的第一方式的处理液由于蚀刻处理后的钌表面的平坦性优异,因此可以没有斑点地均匀地蚀刻与处理液接触的钌表面。特别是在要求数nm水平的精密的钌的蚀刻的具有10nm以下的布线结构的半导体元件的形成中,特别是可以均匀地蚀刻与处理液接触的钌表面,因此可以合适地使用。

[0231] 进而,本发明的第一方式的处理液能够以 20\AA /分钟以上的蚀刻速度蚀刻钌。若具有 20\AA /分钟以上的蚀刻速度则在形成半导体元件的工序中,可以充分使用。

[0232] 另一方面,根据本发明的第二~第四方式的处理液,通过鎓盐的效果,可以抑制在半导体制造工序中成为颗粒和成品率降低的原因的含有钌的气体的产生。另外,由于能够选择的pH范围和氧化剂的种类增加,因此通过选择适当的氧化剂,能够实现稳定的处理液。

附图说明

[0233] 图1为表示可以合适地采用本发明的第一方式的处理液的布线形成工序的一例的

概略剖视图。

[0234] 图2为表示利用本发明的第一方式的处理液处理后的布线形成工序的一例概略剖视图。

[0235] 图3为对于实施例1示出的蚀刻处理后的钌表面利用100000倍的电子显微镜进行观察而得到的照片。

具体实施方式

[0236] 本说明书中,钌(也记载为Ru)不限于钌金属,若含有钌元素即可。

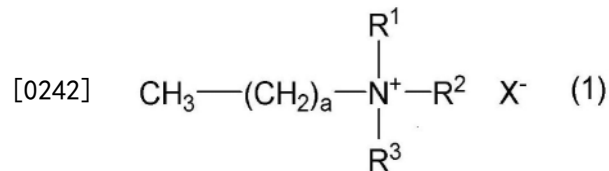
[0237] (第一方式的处理液)

[0238] 本发明的第一方式的处理液为可以不会对于半导体晶圆造成损伤地蚀刻存在于半导体晶圆上的钌的处理液。因此,本发明的第一方式的处理液为半导体制造工序中的布线形成工序中可以合适地使用的处理液。

[0239] 适用本发明的第一方式的处理液的钌主要通过半导体元件工序中使用的CVD、ALD、溅射法等公知的方法形成,通过蚀刻所形成的钌,形成半导体中的布线。图1、2示出布线形成工序的一例。

[0240] 首先准备由半导体(例如Si)形成的基体1。对于所准备的基体进行氧化处理,在基体上形成氧化硅膜。然后,形成由低介电常数(Low-k)膜形成的层间绝缘膜2,以规定的间隔形成通孔。形成后,通过热CVD,将钌3埋入通孔,进而形成钌膜(图1)。对于其,利用干蚀刻或湿式蚀刻对钌膜进行蚀刻以平坦化,形成钌布线(图2)。

[0241] 本发明的第一方式的处理液含有(A)次氯酸根离子、(B)下述式(1)所示的烷基铵盐。以下依次进行说明。



[0243] (式中,a为6~20的整数,R¹、R²、R³独立地为氢原子、或碳数1~20的烷基。X⁻为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0244] (A)次氯酸根离子

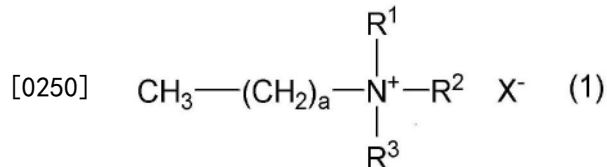
[0245] 本发明的第一方式中使用的次氯酸根离子可以通过将次氯酸盐溶解于水而产生次氯酸和次氯酸根离子。次氯酸根离子为具有强氧化性的氧化剂,含有次氯酸根离子的本发明的处理液可以蚀刻半导体晶圆所含有的金属。

[0246] 本发明的第一方式中,次氯酸根离子浓度的范围相对于全部处理液优选为0.05~20质量%。若处于上述范围内则可以抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应、抑制该次氯酸根离子浓度的降低(以下也有时将抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应、抑制该次氯酸根离子浓度降低的效果称为“保存稳定性”良好),能够以20Å/分钟以上的蚀刻速度蚀刻钌。因此,次氯酸根离子浓度的范围优选为0.1~15质量%、更优选0.3~10质量%、进一步优选0.5~6质量%、特别优选0.5~4质量%。

[0247] 另外,本发明的第一方式的处理液中的次氯酸根离子的浓度也可以在处理液的制造时通过计算求出,也可以通过直接分析处理液来确认。下述的实施例中记载的次氯酸根离子的浓度通过测定处理液的有效氯浓度来求出。具体而言,参考日本厚生劳动省告示第三百十八号(最终修改日本平成17年3月11日),向含有次氯酸根离子的溶液加入碘化钾和乙酸,对于游离的碘利用硫代硫酸钠水溶液进行氧化还原滴定,从而算出有效氯浓度。由所算出的该有效氯浓度换算,作为本发明的次氯酸根离子浓度。

[0248] (B) 下述式(1)所示的烷基铵盐

[0249] 本发明的第一方式的处理液中含有的烷基铵盐为下述式(1)所示的烷基铵盐。



[0251] (式中,a为6~20的整数, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为氢原子、或碳数1~20的烷基。 X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0252] 上述式(1)中的整数a表示亚甲基数,若整数a为6~20则可以没有特别限制地使用,但是更优选整数a为6~15、进一步优选整数a为8~13。若为具有前述范围内的亚甲基的烷基铵盐,则由于吸附于钎表面而形成适当的保护层,因此可以合适地使用。另外,烷基铵盐的整数a越大则对于钎表面的烷基铵盐的烷基铵离子的吸附量越增加,因此存在钎的蚀刻速度降低的倾向。另一方面,烷基铵盐的整数a越小则对钎表面的吸附量越减少,不能在钎表面形成适当的保护层,存在不能维持蚀刻处理后的钎表面的平坦性的倾向。

[0253] 而若烷基铵盐的整数a大则烷基铵盐的水溶性降低,在处理液中,成为产生颗粒的原因。若在蚀刻处理后的钎表面残留颗粒则半导体元件的成品率降低,因此优选颗粒少。若考虑到对钎表面的吸附性、对处理液的水溶性则更优选上述式(1)中的整数a为6~15、进一步优选整数a为8~13。

[0254] 另外,上述式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为氢原子、或碳数1~20的烷基,可以分别相同或不同。 R^1 、 R^2 、 R^3 优选为碳数1~20的烷基。进而, R^1 、 R^2 、 R^3 的碳数优选分别与整数a相同或更小,更优选 R^1 、 R^2 、 R^3 中的任意一者为甲基为宜。通过 R^1 、 R^2 、 R^3 中的任意一者为甲基,在钎表面形成更均匀且致密的保护层,可以维持蚀刻处理后的钎表面的平坦性。

[0255] 上述式(1)中的 X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。本发明中,烷基铵盐的阴离子可以没有特别限制地作为处理液使用。

[0256] 作为本发明的第一方式的处理液可以维持蚀刻处理后的钎表面的平坦性的机理,认为如下所述。也就是认为,处理液中含有的烷基铵盐的阳离子(烷基铵离子)在钎表面上、以氮原子作为中心的极性基团的部分吸附。作为所吸附的阳离子的非极性基团的烷基,位于自钎表面远离的方向,在钎表面形成疏水性的保护层。所形成的保护层阻碍处理液中含有的次氯酸根离子与钎接触,因此作为结果,能够进行没有斑点的均匀的钎的蚀刻处理,蚀

刻处理后的钎表面的平坦性得到维持。

[0257] 本发明的第一方式中,若具体地列举出可以合适地使用的式(1)所示的烷基铵盐则可列举出正辛基三甲基氯化铵、癸基三甲基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二(十二烷基)二甲基氯化铵、四庚基氯化铵等。

[0258] 另外,烷基铵盐的添加量相对于全部处理液优选处于0.001~10质量%的范围内。若处于该范围内则钎的蚀刻速度不会降低并且可以在钎表面形成充分的保护层。需要说明的是,添加烷基铵盐的情况下,可以仅添加1种或混合2种以上来添加。

[0259] 本发明的第一方式的处理液中,除了(A)、(B)、下述详细说明确(C)和其它添加剂以外的残留部分为水。本发明的处理液中含有的水优选为通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等而去除了金属离子、有机杂质、颗粒等的水,特别优选纯水、超纯水。

[0260] (C) 铵离子

[0261] 本发明的第一方式的处理液中,次氯酸根离子由于通过将次氯酸盐溶解于水等而含有于处理液,因此次氯酸根离子的平衡离子含有于处理液。通常次氯酸盐为次氯酸钠、次氯酸钙等,此时,作为平衡离子,含有钠离子、钙离子。

[0262] 而上述的钠离子、钙离子等碱金属离子、碱土金属离子残留于半导体晶圆上的情况下,对于半导体晶圆造成不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),因此其配混比率优选少者,实际上无限地不含有为宜。因此,作为次氯酸根离子的平衡离子,优选为有机系的平衡离子,若考虑到工业上的制造,则与优选为任选自四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、四丁基铵离子中的至少一种的铵离子,特别优选四甲基铵离子。因此,作为平衡离子,选择四甲基铵离子,由此可以减少处理液中的钠离子、钙离子,因此优选处理液中含有四甲基铵离子。另外,也可以以四甲基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵盐形式含有。

[0263] 本发明的第一方式中,相对于全部处理液,铵离子的浓度范围优选为0.1~30质量%。通过铵离子的浓度满足这种范围,可以形成长期保存稳定性优异的处理液。为了进一步提高保存稳定性,铵离子的浓度更优选为0.15~20质量%、进一步优选0.3~15质量%、特别优选0.5~8质量%。

[0264] 本发明的第一方式中,对于四甲基铵离子,例如将四甲基氢氧化铵水溶液流通于离子交换树脂,准备交换为四甲基铵离子型的离子交换树脂,然后接触含有次氯酸根离子的溶液,与溶液中含有的阳离子进行离子交换,由此能够在处理液中含有四甲基铵离子。

[0265] 本发明的第一方式的处理液优选pH超过7且小于14。处理液的pH小于7的情况下,容易产生次氯酸根离子的分解反应,存在次氯酸根离子浓度容易降低的倾向。因此,为了兼顾处理液的保存稳定性和钎的蚀刻速度,处理液的pH优选pH超过7且小于14、更优选8以上且小于11。例如若处于上述范围内则保存中次氯酸根离子浓度不易降低,例如可以形成即使在23℃、非活性气氛的暗处保存15天后,钎的蚀刻性能也得到充分发挥的处理液。需要说明的是,本说明书中,pH作为25℃时的值记载。

[0266] (其它添加剂)

[0267] 另外,本发明的第一方式的处理液中,根据需要在不会损害本发明目的的范围内,可以配混一直以来用于半导体用处理液的其他添加剂。例如作为其它添加剂,可以加入酸、金属防蚀剂、水溶性有机溶剂、氟化合物、氧化剂、还原剂、络合剂、螯合剂、非离子型表面活

性剂、消泡剂、pH调整剂等。

[0268] 源自这些其它添加剂、或在处理液的制造上,本发明的处理液中可以含有碱金属离子、碱土金属离子,例如钠离子、钙离子。但是如上所述,这些碱金属离子和碱土金属离子残留于半导体晶圆上的情况下,对于半导体晶圆造成不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),因此其配混比率优选少者,实际上无限地不含有为宜。因此,例如作为pH调整剂,优选为四烷基氢氧化铵等有机碱,而不是氢氧化钠等氢氧化碱金属、氢氧化碱土金属。

[0269] 具体而言,碱金属离子和碱土金属离子优选其总量为1质量%以下、更优选0.7质量%以下、进一步优选0.3质量%以下、特别优选10ppm以下、最优选500ppb以下。

[0270] (第一方式的处理液的制造方法)

[0271] 以下对于本发明的第一方式的处理液等进行说明。

[0272] 本发明的第一方式的处理液可以通过在含有次氯酸根离子的次氯酸盐水溶液中添加、混合烷基铵盐来制造。次氯酸水溶液可以通过将次氯酸钠、次氯酸钙等市售的次氯酸盐溶解于水;向氢氧化钠溶液、四甲基氢氧化铵水溶液等碱水溶液中吹入氯来制造。另外,例如通过使次氯酸钠水溶液与形成四甲基铵型的离子交换树脂接触,可以交换次氯酸根离子的平衡离子。

[0273] 以下对于将次氯酸钠水溶液作为次氯酸四甲基铵水溶液而制造本发明的第一方式的处理液的方法进行详细说明,该方法利用使用了通过离子交换树脂交换了次氯酸根离子的平衡离子的次氯酸盐水溶液的处理液的制造方法。

[0274] 首先使含有四甲基铵离子的水溶液、具体而言、四甲基氢氧化铵水溶液与离子交换树脂接触,准备形成了四甲基铵型的离子交换树脂。

[0275] 所使用的离子交换树脂若为公知的阳离子交换树脂则可以没有特别限制地使用。例如可以使用氢型离子交换树脂、钠型离子交换树脂等。其中,优选为钠混入的可能性低的氢型离子交换树脂。另外,对于氢型离子交换树脂等而言,可以没有特别限制地使用弱酸性、强酸性的离子交换树脂。

[0276] 准备形成了上述四甲基铵型的离子交换树脂后,使该离子交换树脂与次氯酸盐水溶液接触,由此可以制造次氯酸四甲基铵水溶液。

[0277] 次氯酸钠水溶液可以通过将次氯酸钠溶解于水来准备。另外,在此,从保存稳定性、操作性良好的观点考虑,使用了次氯酸钠,但是若为市售品且容易获得即可,也可以使用次氯酸钙等。

[0278] 另外,可以反复进行离子交换的工序。通过反复进行离子交换的工序,可以减少次氯酸四甲基铵水溶液中含有的成为次氯酸根离子的平衡离子的钠、钙等金属离子。

[0279] 通过在所得到的次氯酸四甲基铵水溶液中混合并溶解烷基铵盐和根据需要的其它添加剂,可以制造含有四甲基铵离子的本发明的处理液。

[0280] (钎的蚀刻方法)

[0281] 使用本发明的第一方式的处理液的蚀刻条件为温度10~80℃、优选处于20~70℃的范围内,若符合所使用的蚀刻装置的蚀刻条件适当选择即可。

[0282] 另外,钎的蚀刻速度根据温度而变化。因此,改善钎的蚀刻速度的情况下,在上述温度范围之中选择40~70℃为宜。若处于40~70℃的温度范围内则可以加快蚀刻速度,并且可以用简易的装置、操作性良好地进行处理。

[0283] 使用本发明的处理液的时间为0.1~120分钟、优选处于0.5~60分钟的范围内,若根据蚀刻的条件、所使用的半导体元件适当选择即可。作为使用本发明的处理液后的冲洗液,虽然也可以使用醇等有机溶剂,但是即使仅利用去离子水进行冲洗也是充分的。

[0284] 如以上那样,本发明的第一方式的处理液可以使钌的蚀刻速度为 $20\text{\AA}/\text{分钟}$ 以上、优选 $50\text{\AA}/\text{分钟}$ 以上,并且蚀刻后的钌表面的平坦性优异。由此可知,本发明的处理液在半导体元件形成工序中使用钌的情况下,可以合适地使用。

[0285] (第二方式的处理液)

[0286] 以下对于本发明的第二方式的处理液等进行说明。

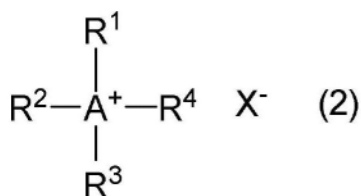
[0287] 本发明的第二方式的处理液为可以对含有钌的半导体晶圆进行处理而不产生 RuO_4 气体的处理液。因此,本发明的第二方式的处理液为半导体制造工序中的蚀刻工序、残渣去除工序、洗涤工序、CMP工序等中可以合适地使用的处理液。

[0288] 适用本发明的第二方式的处理液的半导体晶圆中含有的钌可以利用任意方法形成。钌的成膜可以利用半导体制造工序中广泛公开的方法、例如CVD、ALD、溅射、镀覆等。这些钌可以为金属钌,也可以为钌氧化物、与其它金属的合金、金属间化合物、离子性化合物、络合物。另外,钌可以在晶圆的表面露出,也可以被其它金属、金属氧化膜、绝缘膜、抗蚀剂等覆盖。即使被其它材料覆盖的情况下,钌与处理液接触而产生钌的溶解时,通过本发明的第二方式的处理液中含有的钌盐,也可以发挥 RuO_4 气体产生抑制效果。进而,即使本发明的第二方式的处理液不积极地溶解钌的情况下,即,处理中钌为保护对象的情况下,也能够抑制由溶解出的极少的钌所产生的 RuO_4 气体。

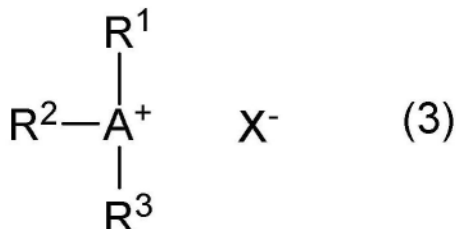
[0289] 例如在钌布线形成工序中,使用本发明的第二方式的处理液的情况如下所述。首先准备由半导体(例如Si)形成的基体。对于所准备的基体进行氧化处理、在基体上形成氧化硅膜。然后,形成由低介电常数(Low-k)膜形成的层间绝缘膜,以规定的间隔形成通孔。形成通孔后,通过热CVD,将钌埋入通孔,进而形成钌膜。使用本发明的处理液对该钌膜进行蚀刻,由此抑制 RuO_4 气体产生的同时进行平坦化。由此可以形成 RuO_2 颗粒得到抑制的可靠性高的钌布线。

[0290] 本发明的第二方式的处理液包含由钌离子与阴离子形成的钌盐。以下依次进行说明。

[0291] 上述钌盐利用下述式(2)或(3)表示。



[0292]



[0293] (式(2)中, A^+ 为铵离子、或磷鎓离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。式(3)中, A^+ 为铈离子, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。其中, R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 中的至少一个烷基的碳数为2以上。另外, 芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代, 这些基团中, 至少一个氢任选被氟或氯取代。式(2)或式(3)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。)

[0294] 若上述式(2)或(3)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的烷基独立地为碳数1~25, 则可以没有特别限制地使用。碳数越大则鎓离子与 RuO_4^- 等更强地发生相互作用, 因此 RuO_4 气体容易得到抑制。另一方面, 碳数越大则鎓离子越膨松, 因此与 RuO_4^- 等产生静电的相互作用时产生的离子对越不易溶解于处理液, 产生沉淀物。该沉淀物形成颗粒而成为引起半导体元件的成品率降低的原因。另外, 碳数越大则对于处理液的溶解度越小, 越容易在处理液中生成气泡。相反地若碳数小则鎓离子与 RuO_4^- 等的相互作用变弱, 因此 RuO_4 气体抑制效果变弱。由此, 式(2)或(3)中的烷基的碳数优选独立地为1~25、更优选2~10、最优选3~6。其中, 式(2)的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个烷基的碳数可以为3以上, 式(3)的 R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基的情况下, R^1 、 R^2 、 R^3 中的至少一个烷基的碳数可以为3以上。若为具有这种碳数的烷基的鎓盐则通过与 RuO_4^- 等的相互作用, 可以抑制 RuO_4 气体产生, 并且不易生成沉淀物, 因此可以合适地用作半导体用处理液。

[0295] 上述式(2)或(3)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的芳基独立地不仅包括芳香族烃而且也包括含有杂原子的杂芳基, 虽然没有特别限制, 但是优选为苯基、萘基。

[0296] 上述式(2)或式(3)中的 X^- 若为阴离子则没有特别限制, 但是优选为氟化物离子、

氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。

[0297] 作为本发明的第二方式的处理液抑制 RuO_4 气体的机理,认为如下所述。即,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等会通过和铷离子的静电的相互作用而被捕获。被捕获的 RuO_4^- 等以离子对形式在处理液中比较稳定地存在,因此不容易向 RuO_4 变化。由此 RuO_4 气体的产生得到抑制的同时 RuO_2 颗粒产生也得到抑制。

[0298] 上述式(2)所示的季铷盐为由能够在处理液内稳定地存在的铵离子或磷铷离子形成的盐、即铵盐或磷铷盐。通常铵离子或磷铷离子的烷基链长可以容易地控制,进而也容易导入烯丙基、芳基。由此能够控制铵离子或磷铷离子的尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、电荷密度、表面活性性能等,由该离子形成的铵盐或磷铷盐也能够控制其尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、表面活性性能等。这种铵盐或磷铷盐可以用作本发明的第二方式的处理液的式(2)所示的季铷盐。

[0299] 上述式(3)所示的叔铷盐为由能够在处理液内稳定地存在的铊离子形成的盐、即铊盐。通常铊离子的烷基链长可以容易地控制,进而也容易导入烯丙基、芳基。由此能够控制铊离子的尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、电荷密度、表面活性性能等,由该离子形成的铊盐也能够控制其尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、表面活性性能等。这种铊盐可以用作本发明的第二方式的处理液的式(3)所示的叔铷盐。

[0300] 本发明的第二方式的处理液中含有的上述季铷盐由于稳定性高、工业上容易获得高纯度品、廉价这种理由而优选为铵盐。

[0301] 上述季铷盐优选为稳定性特别优异、能够容易地合成的四烷基铵盐。该四烷基铵盐更优选为氢氧化物或卤化物。

[0302] 本发明的第二方式中,作为可以合适地使用的季铷盐,可列举出由四丙基铵离子、四丁基铵离子、四戊基铵离子、或四己基铵离子形成的铵盐。进而这些盐更优选为氢氧化物或卤化物。含有这些季铷盐的处理液特别是在半导体晶圆的处理中能够抑制 RuO_4 气体、并且不伴随有 RuO_2 颗粒产生地进行处理。

[0303] 另外,本发明的第二方式的处理液中的铷盐的浓度优选为0.0001~50质量%。若铷盐的添加量过少则不仅与 RuO_4^- 等的相互作用变弱、 RuO_4 气体抑制效果降低,而且能够溶解于处理液中的 RuO_4^- 等的量减少,因此处理液的再使用(reuse)次数减少。另一方面,若添加量过多则铷盐对钌表面的吸附量增大,成为钌溶解速度降低、钌表面的不均匀的蚀刻的原因。因此本发明的第二方式的处理液优选含有铷盐0.0001~50质量%、更优选含有0.01~35质量%、进一步优选含有0.1~20质量%。需要说明的是,添加铷盐的情况下,可以仅添加1种或组合2种以上来添加。即使含有2种以上的铷盐的情况下,若铷盐的浓度的总计处于上述浓度范围内则也可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。

[0304] (氧化剂)

[0305] 本发明的第二方式的处理液可以含有氧化剂。作为该氧化剂,可列举出例如卤素含氧酸、高锰酸和它们的盐、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等,但是不限于于它们。在此,卤素含氧酸指的是次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、次碘酸、亚碘酸、碘酸、偏高碘酸、原高碘酸或它

们的离子。通过含有氧化剂,钌的溶解得到促进的同时,所析出的 RuO_2 颗粒的再溶解得到促进。因此,含有钨盐和氧化剂的处理液可以抑制 RuO_4 气体和 RuO_2 颗粒的产生、并且有效地进行含有Ru的晶圆的处理。上述氧化剂中,从碱性且可以稳定地使用、可以广泛选择浓度范围的观点考虑,卤素含氧酸及其离子、或过氧化氢作为氧化剂是合适的,更优选次氯酸、偏高碘酸、原高碘酸及其离子,最优选次氯酸和次氯酸根离子。

[0306] 本发明的第二方式的处理液为含有次氯酸根离子的处理液的情况下,次氯酸根离子的浓度的范围相对于全部处理液优选为0.05~20.0质量%。若处于上述范围内则抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应,抑制该次氯酸根离子的浓度降低,能够以20Å/分钟以上的蚀刻速度蚀刻钌。因此,次氯酸根离子的浓度的范围优选为0.1~15质量%、更优选0.3~10质量%、进一步优选0.5~6质量%、特别优选0.5~4质量%。

[0307] 本发明的第二方式的处理液中,除了钨盐、下述详细说明书的有机溶剂和其它添加剂以外的残留部分为水。本发明的第二方式的处理液中含有的水优选为通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等而去除了金属离子、有机杂质、颗粒等的水,特别优选纯水、超纯水。这种水可以通过半导体制造中广泛利用的公知方法得到。

[0308] (有机溶剂)

[0309] 如上所述,本发明第二方式中,钌溶解时生成的 RuO_4^- 等会由于通过与钨离子的静电的相互作用而被保持于处理液中,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等和钨离子以离子对的状态溶解于溶液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的主要原因,因此导致成品率降低。因此不会产生沉淀物是重要的,对于此优选提高离子对的溶解度。作为该方法,添加有机溶剂是有效的。

[0310] 通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易溶解电中性的化学种。溶剂的相对介电常数低时,电中性的离子对也容易溶解。因此为了提高离子对的溶解度,作为添加到本发明的第二方式的处理液的有机溶剂,优选添加与水(相对介电常数78)相比具有低的相对介电常数的有机溶剂。如此与仅水的情况相比可以降低处理液的相对介电常数,可以提高钨离子与 RuO_4^- 等的离子对的溶解度,可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。作为所添加的有机溶剂,若为相对介电常数低于水的有机溶剂则可以使用任意的有机溶剂,但是相对介电常数优选为45以下、更优选20以下、进一步优选10以下。需要说明的是,这些相对介电常数为25℃下的值。

[0311] 若具体地列举出这种有机溶剂则为环丁砜(相对介电常数43)、乙腈(相对介电常数37)、四氯化碳(相对介电常数2.2)、1,4-二噁烷(相对介电常数2.2)等,但是当然有机溶剂不限于它们。

[0312] 添加相对介电常数低的有机溶剂的情况下,有可能不易与水混合。但是,即使这种情况下,通过稍微溶解于水的有机溶剂,也能够提高离子对的溶解度,有机溶剂的添加对于 RuO_4 气体产生的抑制是有效的。

[0313] 处理液中含有氧化剂的情况下,为了防止有机溶剂被氧化剂分解,优选两者不反应,但是若与氧化剂的反应性低则可以使用任意有机溶剂。若列举出一例则在氧化剂为次氯酸根离子的情况下,环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类等由于与次氯酸根离子的反应性低,因此,可以合适地用作添加到本发明的第二方式的处理液的有机溶剂。若具体地列举出这种有机溶剂则为环丁砜、乙腈、四氯化碳、1,4-二噁烷等,但是当然有机溶剂不限

定于它们。

[0314] 有机溶剂若添加抑制沉淀物生成所需要的量即可。因此,若本发明的第二方式的处理液中的有机溶剂的浓度为0.1质量%以上即可,但是为了增加离子对的溶解量、将 RuO_4^- 等以离子对形式稳定地保持于溶液内,有机溶剂的浓度优选为1质量%以上。另外,如果处于不会损害钌的溶解性、处理液的保存稳定性的范围时,有机溶剂的添加量越多则能够溶解于处理液中的离子对的量越增加,因此不仅可以抑制沉淀物生成,而且即使有机溶剂少量蒸发的情况下 RuO_4 气体抑制效果也不会降低,即使再利用处理液时也可以抑制 RuO_4 气体产生等,优点多。进而,所添加的有机溶剂可以为1种或组合多种来添加。

[0315] 若使用挥发性高的溶剂作为有机溶剂,则在处理半导体晶圆期间处理液中的有机溶剂蒸发,因此有机溶剂的浓度变化而处理液的相对介电常数变化,难以进行稳定的处理。另外,从保存稳定性的观点考虑,也优选有机溶剂的挥发性低。具体而言,优选为20℃下的蒸气压为50mmHg以下的有机溶剂、更优选20mmHg以下的有机溶剂。

[0316] 本发明的第二方式的处理液优选25℃下的pH为7以上且14以下。处理液的pH小于7的情况下,钌的溶解经由 RuO_2 、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 产生,而并非经由 RuO_4^- 等阴离子,因此阳离子添加的效果降低。进而,pH小于7时,容易产生 RuO_2 颗粒,也产生 RuO_4 气体的产生量增多这种问题。因此,为了本发明的第二方式的处理液充分发挥 RuO_4 气体产生抑制能力,处理液的pH优选为7以上且14以下、更优选9以上且13以下。若处于这种pH范围内则溶解于处理液的钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的阴离子形式存在,因此容易与本发明的第二方式的处理液中含有的镱离子形成离子对,能够有效地抑制 RuO_4 气体产生。

[0317] (其它添加剂)

[0318] 本发明的第二方式的处理液中,根据需要在不会损害本发明目的范围内,可以配混一直以来用于半导体用处理液的其它添加剂。例如作为其它添加剂,可以加入酸、金属防蚀剂、水溶性有机溶剂、氟化合物、氧化剂、还原剂、络合剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、pH调整剂、稳定剂等。这些添加剂可以单独添加或组合多种来添加。

[0319] 源自这些其它添加剂、或由于处理液的制造上的理由等,而本发明的第二方式的处理液中可以含有碱金属离子、碱土金属离子等,例如可以含有钠离子、钾离子、钙离子等。但是这些碱金属离子和碱土金属离子等残留于半导体晶圆上的情况下,由于对半导体元件造成不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),因此其量优选少者,实际上无限地不含有为宜。因此,例如作为pH调整剂,优选为氨、胺、胆碱或四烷基氢氧化铵等有机碱,而不是氢氧化钠等氢氧化碱金属、氢氧化碱土金属。

[0320] 具体而言,碱金属离子和碱土金属离子优选其总量为1质量%以下、更优选0.7质量%以下、进一步优选0.3质量%以下、特别优选10ppm以下、最优选500ppb以下。

[0321] (第三方式的处理液)

[0322] 以下对于本发明的第三方式的处理液等进行说明。

[0323] 本发明的第三方式的处理液为可以对含有钌的半导体晶圆进行处理而不产生 RuO_4 气体的处理液。因此,本发明的第三方式的处理液为半导体制造工序中的蚀刻工序、残渣去除工序、洗涤工序、CMP工序等中可以合适地使用的处理液。

[0324] 适用本发明的第三方式的处理液的半导体晶圆中含有的钌可以利用任意方法形成。钌的成膜可以利用半导体制造工序中广泛公知的方法、例如CVD、ALD、溅射、镀膜等。这

些钌可以为金属钌,也可以为钌氧化物、与其它金属的合金、金属间化合物、离子性化合物、络合物。另外,钌可以在晶圆的表面露出,也可以被其它金属、金属氧化膜、绝缘膜、抗蚀剂等覆盖。即使被其它材料覆盖的情况下,钌与处理液接触而产生钌的溶解时,通过本发明的第三方式的处理液中含有的钌盐,也可以发挥RuO₄气体产生抑制效果。进而,即使本发明的处理液不积极地溶解钌的情况下,即,处理中钌为保护对象的情况下,也能够抑制由溶解出的极少的钌所产生的RuO₄气体。

[0325] 例如在钌布线形成工序中,使用本发明的第三方式的处理液的情况如下所述。首先准备由半导体(例如Si)形成的基体。对于所准备的基体进行氧化处理、在基体上形成氧化硅膜。然后,形成由低介电常数(Low-k)膜形成的层间绝缘膜,以规定的间隔形成通孔。形成通孔后,通过热CVD,将钌埋入通孔,进而形成钌膜。使用本发明的处理液对该钌膜进行蚀刻,由此抑制RuO₄气体产生的同时进行平坦化。由此可以形成RuO₂颗粒得到抑制的可靠性高的钌布线。

[0326] 本发明的第三方式的处理液含有钌盐。以下依次进行说明。

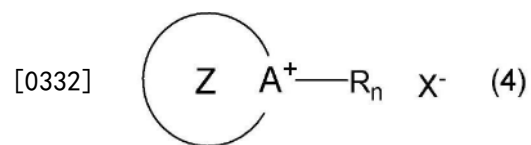
[0327] (钌盐)

[0328] 钌盐是为了捕获通过钌的溶解而生成的含有钌原子的离子(RuO₄⁻等)而添加、由钌离子与阴离子形成的。

[0329] 钌离子为在单原子阴离子附加过量的质子(氢阳离子)而成的多原子阳离子的化合物。另外,钌离子为咪唑钌离子、吡咯烷钌离子、吡啶钌离子、哌啶钌离子、铵离子、磷钌离子、氟钌离子、氯钌离子、溴钌离子、碘钌离子、氧钌离子、铊离子、硒钌离子、碲钌离子、砷钌离子、铋钌离子、铊钌离子等阳离子,优选为咪唑钌离子、吡咯烷钌离子、吡啶钌离子、哌啶钌离子、噁唑钌离子。

[0330] 阴离子为带电为负的离子,为有机或无机阴离子。对于有机或无机阴离子没有特别限定,优选为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、氟磷酸根离子或三氟乙酸根离子,更优选氢氧化物离子、氯化物离子、高氯酸根离子。

[0331] 上述钌盐用下述式(4)表示。



[0333] (式(4)中,Z为任选含有氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选具有:

[0334] 氯、溴、氟、碘、

[0335] 至少一个的碳数1~15的烷基、

[0336] 至少一个的碳数2~9的烯氧基、

[0337] 至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、

[0338] 或、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0339] A为氮或硫。

[0340] R为氯、溴、氟、碘、碳数1~15的烷基、烯丙基、至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的芳香族基团、或至少一个的任选被碳数1~15的烷基取代的脂环式基团。

[0341] X^- 为有机或无机阴离子。

[0342] n为1或2的整数,表示R的个数。

[0343] n为2的情况下,R任选相同或不同,任选形成环。)

[0344] 具有上述结构的阳离子在碱性的半导体处理液之中能够稳定地存在。另外,通过上述式(4)中的Z的该芳香族基团或该脂环式基团的碳或氮形成被具有合适的碳数的烷基、烯氧基取代的芳香族基团、或被烷基取代的脂环式基团,以及通过上述式(4)中的R的烷基、烯丙基、任选被烷基取代的芳香族基团、任选被烷基取代的脂环式基团,由此能够控制含有该阳离子的铼盐对处理液的溶解度、以及该阳离子与 RuO_4^- 等的离子对的稳定性。

[0345] 上述式(4)中的 X^- 若为有机或无机阴离子则没有特别限制,优选为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、氟磷酸根离子或三氟乙酸根离子,更优选氢氧化物离子、氯化物离子。

[0346] 本发明中,若具体地列举出可以合适地使用的式(4)所示的铼盐则可列举出1,3-二甲基咪唑铼氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑铼氯化物、1-丁基-2,3-二甲基咪唑铼氯化物、1-己基-3-甲基咪唑铼氯化物、1-甲基-3-正辛基咪唑铼氯化物、1,3-二(2,4,6-三甲苯基)咪唑铼氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑铼氯化物、1,3-二环己基咪唑铼氯化物、1-丁基-1-甲基吡咯烷铼氯化物、1-乙基-1-甲基吡咯烷铼氯化物、1,1-二甲基哌啶铼氯化物、1-丁基-1-甲基哌啶铼氯化物、5-氮铼螺[4,4]壬烷氯化物、1-甲基吡啶铼氯化物、1-乙基吡啶铼氯化物、1-丙基吡啶铼氯化物、1-氟吡啶铼四氟硼酸盐、1-氟-2,4,6-三甲基吡啶铼四氟硼酸盐、1-氟-2,6-二氯吡啶铼四氟硼酸盐、N-叔丁基-5-甲基异噁唑铼高氯酸盐等。

[0347] 作为本发明的第三方式的处理液抑制 RuO_4 气体的机理,认为如下所述。即,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等会通过和铼离子的静电的相互作用而被捕获。被捕获的 RuO_4^- 等以离子对形式在处理液中比较稳定地存在,因此不容易向 RuO_4 变化。由此 RuO_4 气体的产生得到抑制的同时 RuO_2 颗粒产生也得到抑制。

[0348] 另外,本发明的第三方式的处理液中的铼盐的浓度优选为0.0001~50质量%。若铼盐的添加量过少则不仅与 RuO_4^- 等的相互作用变弱、 RuO_4 气体抑制效果降低,而且能够溶解于处理液中的 RuO_4^- 等的量减少,因此处理液的再使用(reuse)次数减少。另一方面,若添加量过多则铼盐对钌表面的吸附量增大,成为钌溶解速度降低、钌表面的不均匀的蚀刻的原因。因此本发明的第三方式的处理液优选含有铼盐0.0001~50质量%、更优选含有0.01~35质量%、进一步优选含有0.1~20质量%。需要说明的是,添加铼盐的情况下,可以仅添加1种或组合2种以上来添加。即使含有2种以上的铼盐的情况下,若铼盐的浓度的总计处于上述浓度范围内则也可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。

[0349] (氧化剂)

[0350] 本发明的第三方式的处理液可以含有氧化剂。作为该氧化剂,可列举出例如卤素含氧酸、高锰酸和它们的盐、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等,但是不限于于它们。在此,卤素含

氧酸指的是次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、次碘酸、亚碘酸、碘酸、偏高碘酸、原高碘酸或它们的离子。通过含有氧化剂,钌的溶解得到促进的同时,所析出的 RuO_2 颗粒的再溶解得到促进。因此,含有铼盐和氧化剂的处理液可以抑制 RuO_4 气体和 RuO_2 颗粒的产生、并且有效地进行含有Ru的晶圆的处理。上述氧化剂中,从碱性且可以稳定地使用、可以广泛选择浓度范围的观点考虑,卤素含氧酸及其离子、或过氧化氢作为氧化剂是合适的,更优选次氯酸、偏高碘酸、原高碘酸及其离子,最优选次氯酸和次氯酸根离子。另外,这些氧化剂可以以盐形式存在于处理液中,作为该盐,例如优选为四烷基次氯酸铵、更优选四甲基次氯酸铵。

[0351] 本发明的第三方式的处理液为含有次氯酸根离子的处理液的情况下,次氯酸根离子的浓度的范围相对于全部处理液优选为0.05~20.0质量%。若处于上述范围内则抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应,抑制该次氯酸根离子的浓度降低,能够以20Å/分钟以上的蚀刻速度蚀刻钌。因此,次氯酸根离子的浓度的范围优选为0.1~15质量%、更优选0.3~10质量%、进一步优选0.5~6质量%、特别优选0.5~4质量%。

[0352] 本发明的第三方式的处理液中,除了铼盐、下述详细说明了有机溶剂和其它添加剂以外的残留部分为水。本发明的处理液中含有的水优选为通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等而去除了金属离子、有机杂质、颗粒等的水,特别优选纯水、超纯水。这种水可以通过半导体制造中广泛利用的公知方法得到。

[0353] (有机溶剂)

[0354] 如上所述,本发明第三方式中,钌溶解时生成的 RuO_4^- 等会由于通过与铼离子的静电的相互作用而被保持于处理液中,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等和铼离子以离子对的状态溶解于溶液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的主要原因,因此导致成品率降低。因此不会产生沉淀物是重要的,对于此优选提高离子对的溶解度。作为该方法,添加有机溶剂是有效的。

[0355] 通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易溶解电中性的化学种。溶剂的相对介电常数低时,电中性的离子对也容易溶解。因此为了提高离子对的溶解度,作为添加到本发明的处理液的有机溶剂,优选添加与水(相对介电常数78)相比具有低的相对介电常数的有机溶剂。如此与仅水的情况相比可以降低处理液的相对介电常数,可以提高铼离子与 RuO_4^- 等的离子对的溶解度,可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。作为所添加的有机溶剂,若为相对介电常数低于水的有机溶剂则可以使用任意的有机溶剂,但是相对介电常数优选为45以下、更优选20以下、进一步优选10以下。需要说明的是,这些相对介电常数为25℃下的值。

[0356] 若具体地列举出这种有机溶剂则为环丁砜(相对介电常数43)、乙腈(相对介电常数37)、四氯化碳(相对介电常数2.2)、1,4-二噁烷(相对介电常数2.2)等,但是当然有机溶剂不限于于它们。

[0357] 添加相对介电常数低的有机溶剂的情况下,有可能不易与水混合。但是,即使这种情况下,通过稍微溶解于水的有机溶剂,也能够提高离子对的溶解度,有机溶剂的添加对于 RuO_4 气体产生的抑制是有效的。

[0358] 处理液中含有氧化剂的情况下,为了防止有机溶剂被氧化剂分解,优选两者不反应,但是若与氧化剂的反应性低则可以使用任意有机溶剂。若列举出一例则在氧化剂为次氯酸根离子的情况下,环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类等由于与次氯酸根离子的反应性低,因此,可以合适地用作添加到处理液的有机溶剂。若具体地列举出这种有机溶剂

则为环丁砜、乙腈、四氯化碳、1,4-二噁烷等,但是当然有机溶剂不限于它们。

[0359] 有机溶剂若添加抑制沉淀物生成所需要的量即可。因此,若处理液中的有机溶剂的浓度为0.1质量%以上即可,但是为了增加离子对的溶解量、将 RuO_4^- 等以离子对形式稳定地保持于溶液内,有机溶剂的浓度优选为1质量%以上。另外,如果处于不会损害钌的溶解性、处理液的保存稳定性的范围时,有机溶剂的添加量越多则能够溶解于处理液中的离子对的量越增加,因此不仅可以抑制沉淀物生成,而且即使有机溶剂少量蒸发的情况下 RuO_4 气体抑制效果也不会降低,即使再利用处理液时也可以抑制 RuO_4 气体产生等,优点多。进而,所添加的有机溶剂可以为1种或组合多种来添加。

[0360] 若使用挥发性高的溶剂作为有机溶剂,则在处理半导体晶圆期间处理液中的有机溶剂蒸发,因此有机溶剂的浓度变化而处理液的相对介电常数变化,难以进行稳定的处理。另外,从保存稳定性的观点考虑,也优选有机溶剂的挥发性低。具体而言,优选为20℃下的蒸气压为50mmHg以下的有机溶剂、更优选20mmHg以下的有机溶剂。

[0361] 本发明的第三方式的处理液优选25℃下的pH为7以上且14以下。处理液的pH小于7的情况下,钌的溶解经由 RuO_2 、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 产生,而并非经由 RuO_4^- 等阴离子,因此阳离子添加的效果降低。进而,pH小于7时,容易产生 RuO_2 颗粒,也产生 RuO_4 气体的产生量增多这种问题。因此,为了本发明的第三方式的处理液充分发挥 RuO_4 气体产生抑制能力,处理液的pH优选为7以上且14以下、更优选9以上且13以下。若处于这种pH范围内则溶解于处理液的钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的阴离子形式存在,因此容易与本发明的处理液中含有的镱离子形成离子对,能够有效地抑制 RuO_4 气体产生。

[0362] (其它添加剂)

[0363] 本发明的第三方式的处理液中,根据需要在不会损害本发明目的的范围内,可以配混一直以来用于半导体用处理液的其它添加剂。例如作为其它添加剂,可以加入酸、金属防蚀剂、水溶性有机溶剂、氟化合物、氧化剂、还原剂、络合剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、pH调整剂、稳定剂等。这些添加剂可以单独添加或组合多种来添加。

[0364] 源自这些添加剂、或由于处理液的制造上的理由等,而本发明的第三方式的处理液中可以含有碱金属离子、碱土金属离子等。例如可以含有钠离子、钾离子、钙离子等。但是这些碱金属离子和碱土金属离子等残留于半导体晶圆上的情况下,由于对半导体元件造成不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),因此其量优选少者,实际上无限地不含有为宜。因此,例如作为pH调整剂,优选为氨、胺、胆碱或四烷基氢氧化铵等有机碱,而不是氢氧化钠等氢氧化碱金属、氢氧化碱土金属。

[0365] 具体而言,碱金属离子和碱土金属离子优选其总量为1质量%以下、更优选0.7质量%以下、进一步优选0.3质量%以下、特别优选10ppm以下、最优选500ppb以下。

[0366] (第四方式的处理液)

[0367] 以下对于本发明的第四方式的处理液等进行说明。

[0368] 本发明的第四方式的处理液为可以对含有钌的半导体晶圆进行处理而不产生 RuO_4 气体的处理液。因此,本发明的第四方式的处理液为半导体制造工序中的蚀刻工序、残渣去除工序、洗涤工序、CMP工序等中可以合适地使用的处理液。

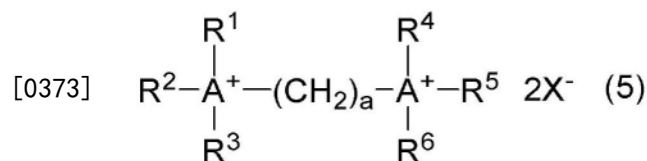
[0369] 适用本发明的第四方式的处理液的半导体晶圆中含有的钌可以利用任意方法形成。钌的成膜可以利用半导体制造工序中广泛公知的方法、例如CVD、ALD、溅射、镀膜等。这

些钌可以为金属钌,也可以为钌氧化物、与其它金属的合金、金属间化合物、离子性化合物、络合物。另外,钌可以在晶圆的表面露出,也可以被其它金属、金属氧化膜、绝缘膜、抗蚀剂等覆盖。即使被其它材料覆盖的情况下,钌与处理液接触而产生钌的溶解时,通过本发明的第四方式的处理液中含有的钌盐,也可以发挥 RuO_4 气体产生抑制效果。进而,即使本发明的第四方式的处理液不积极地溶解钌的情况下,即,处理中钌为保护对象的情况下,也能够抑制由溶解出的极少的钌所产生的 RuO_4 气体。

[0370] 例如在钌布线形成工序中,使用本发明的第四方式的处理液的情况,通过与使用上述本发明的第二方式的处理液的情况相同的步骤、操作,可以形成 RuO_2 颗粒得到抑制的可靠性高的钌布线。

[0371] 本发明的第四方式的处理液包含由钌离子与阴离子形成的钌盐。以下依次进行说明。

[0372] 上述钌盐用下述式(5)表示。



[0374] (式(5)中, A^+ 独立地为铵离子、或磷钌离子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳数1~25的烷基、烯丙基、具有碳数1~25的烷基的芳烷基、或芳基。芳基和芳烷基中的芳基的环中的至少一个氢任选被氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~9的烷氧基、或碳数2~9的烯氧基取代,这些基团中,至少一个氢任选被氟或氯取代。式(5)中, X^- 为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子, a 为1~10的整数。)

[0375] 若上述式(5)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的烷基独立地为碳数1~25,则可以没有特别限制地使用。碳数越大则钌离子与 RuO_4^- 等更强地发生相互作用,因此 RuO_4 气体容易得到抑制。另一方面,碳数越大则钌离子越膨松,因此与 RuO_4^- 等产生静电的相互作用时产生的离子对越不易溶解于处理液,产生沉淀物。该沉淀物形成颗粒而成为引起半导体元件的成品率降低的原因。另外,碳数越大则对于处理液的溶解度越小,越容易在处理液中生成气泡。相反地若碳数小则钌离子与 RuO_4^- 等的相互作用变弱,因此 RuO_4 气体抑制效果变弱。由此,式(5)中的烷基的碳数优选独立地为1~25、更优选2~10、最优选3~6。若为具有这种碳数的烷基的钌盐则通过与 RuO_4^- 等的相互作用,则可以抑制 RuO_4 气体产生,并且不易生成沉淀物,因此可以合适地用作半导体用处理液。

[0376] 上述式(5)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的芳基独立地不仅包括芳香族烃而且也包括含有杂原子的杂芳基,虽然没有特别限制,但是优选为苯基、萘基。

[0377] 上述式(5)中的 X^- 若为阴离子则没有特别限制,但是优选为氟化物离子、氯化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、甲烷硫酸根离子、高氯酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、原高碘酸根离子、偏高碘酸根离子、碘酸根离子、亚碘酸根离子、次碘酸根离子、乙酸根离子、碳酸根离子、碳

酸氢根离子、氟硼酸根离子、或三氟乙酸根离子。

[0378] 作为本发明的第四方式的处理液抑制 RuO_4 气体的机理,认为如下所述。即,通过钌的溶解而产生的 RuO_4^- 等会通过和铼离子的静电的相互作用而被捕获。被捕获的 RuO_4^- 等以离子对形式在处理液中比较稳定地存在,因此不容易向 RuO_4 变化。由此 RuO_4 气体的产生得到抑制的同时 RuO_2 颗粒产生也得到抑制。

[0379] 上述式(5)所示的铼盐为由能够在处理液内稳定地存在的铵离子或磷铼离子形成的盐、即铵盐或磷铼盐。通常铵离子或磷铼离子的烷基链长可以容易地控制,进而也容易导入烯丙基、芳基。由此能够控制铵离子或磷铼离子的尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、电荷密度、表面活性性能等,包含该离子的铵盐或磷铼盐也能够控制其尺寸、对称性、亲水性、疏水性、稳定性、溶解性、表面活性性能等。

[0380] 本发明的第四方式的处理液中含有的上述式(5)所示的铼盐由于稳定性高、工业上容易获得高纯度品、廉价这种理由而优选为铵盐。

[0381] 上述式(5)所示的铼盐优选为稳定性特别优异、能够容易地合成的六甲季铵盐或十烃季铵盐。该六甲季铵盐或十烃季铵盐更优选为氢氧化物或卤化物。

[0382] 本发明的第四方式中,作为可以合适地使用的铼盐,可列举出选自六甲季铵氯化物、十烃季铵碘化物中的甲基铵盐。进而这些盐更优选为氢氧化物或卤化物。含有这些铼盐的处理液特别是在半导体晶圆的处理中能够抑制 RuO_4 气体、并且不伴随有 RuO_2 颗粒产生地进行处理。

[0383] 另外,本发明的第四方式的处理液中的铼盐的浓度优选为0.0001~50质量%。若铼盐的添加量过少则不仅与 RuO_4^- 等的相互作用变弱、 RuO_4 气体抑制效果降低,而且能够溶解于处理液中的 RuO_4^- 等的量减少,因此处理液的再使用(reuse)次数减少。另一方面,若添加量过多则铼盐对钌表面的吸附量增大,成为钌溶解速度降低、钌表面的不均匀的蚀刻的原因。因此本发明的第四方式的处理液优选含有铼盐0.0001~50质量%、更优选含有0.01~40质量%、进一步优选含有0.1~30质量%。需要说明的是,添加铼盐的情况下,可以仅添加1种或组合2种以上来添加。即使含有2种以上的铼盐的情况下,若铼盐的浓度的总计处于上述浓度范围内则也可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。

[0384] (氧化剂)

[0385] 本发明的第四方式的处理液可以含有氧化剂。作为该氧化剂,可列举出例如卤素含氧酸、高锰酸和它们的盐、过氧化氢、臭氧、铈(IV)盐等,但是不限于它们。在此,卤素含氧酸指的是次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、次碘酸、亚碘酸、碘酸、偏高碘酸、原高碘酸或它们的离子。通过含有氧化剂,钌的溶解得到促进的同时,所析出的 RuO_2 颗粒的再溶解得到促进。因此,含有铼盐和氧化剂的处理液可以抑制 RuO_4 气体和 RuO_2 颗粒的产生、并且有效地进行含有Ru的晶圆的处理。上述氧化剂中,从碱性且可以稳定地使用、可以广泛选择浓度范围的观点考虑,卤素含氧酸及其离子、或过氧化氢作为氧化剂是合适的,更优选次氯酸、偏高碘酸、原高碘酸及其离子,最优选次氯酸和次氯酸根离子。

[0386] 本发明的第四方式的处理液为含有次氯酸根离子的处理液的情况下,次氯酸根离子的浓度的范围相对于全部处理液优选为0.05~20.0质量%。若处于上述范围内则抑制处理液中的次氯酸根离子的分解反应,抑制该次氯酸根离子的浓度降低,能够以20Å/分钟以上的蚀刻速度蚀刻钌。因此,次氯酸根离子的浓度的范围优选为0.1~15质量%、更优选0.3

~10质量%、进一步优选0.5~6质量%、特别优选0.5~4质量%。

[0387] 本发明的第四方式的处理液中,除了铼盐、下述详细说明书的有机溶剂和其它添加剂以外的残留部分为水。本发明的第四方式的处理液中含有的水优选为通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等而去除了金属离子、有机杂质、颗粒等的水,特别优选纯水、超纯水。这种水可以通过半导体制造中广泛利用的公知方法得到。

[0388] (有机溶剂)

[0389] 如上所述,本发明第四方式中,钌溶解时生成的 RuO_4^- 等会由于通过与铼离子的静电的相互作用而被保持于处理液中,由此抑制 RuO_4 气体的产生。此时, RuO_4^- 等和铼离子以离子对的状态溶解于溶液中,但是超过溶解度时会成为沉淀物。该沉淀物在半导体形成工序中成为颗粒的主要原因,因此导致成品率降低。因此不会产生沉淀物是重要的,对于此优选提高离子对的溶解度。作为该方法,添加有机溶剂是有效的。

[0390] 通常,溶剂的相对介电常数越低则越容易溶解电中性的化学种。溶剂的相对介电常数低时,电中性的离子对也容易溶解。因此为了提高离子对的溶解度,作为添加到本发明的第四方式的处理液的有机溶剂,优选添加与水(相对介电常数78)相比具有低的相对介电常数的有机溶剂。如此与仅水的情况相比可以降低处理液的相对介电常数,可以提高铼离子与 RuO_4^- 等的离子对的溶解度,可以有效地抑制 RuO_4 气体的产生。作为所添加的有机溶剂,若为相对介电常数低于水的有机溶剂则可以使用任意的有机溶剂,但是相对介电常数优选为45以下、更优选20以下、进一步优选10以下。需要说明的是,这些相对介电常数为25℃下的值。

[0391] 若具体地列举出这种有机溶剂则为环丁砜(相对介电常数43)、乙腈(相对介电常数37)、四氯化碳(相对介电常数2.2)、1,4-二噁烷(相对介电常数2.2)等,但是当然有机溶剂不限于于它们。

[0392] 添加相对介电常数低的有机溶剂的情况下,有可能不易与水混合。但是,即使这种情况下,通过稍微溶解于水的有机溶剂,也能够提高离子对的溶解度,有机溶剂的添加对于 RuO_4 气体产生的抑制是有效的。

[0393] 处理液中含有氧化剂的情况下,为了防止有机溶剂被氧化剂分解,优选两者不反应,但是若与氧化剂的反应性低则可以使用任意有机溶剂。若列举出一例则在氧化剂为次氯酸根离子的情况下,环丁砜类、烷基腈类、卤代链烷烃类、醚类等由于与次氯酸根离子的反应性低,因此,可以合适地用作添加到本发明的第四方式的处理液的有机溶剂。若具体地列举出这种有机溶剂则为环丁砜、乙腈、四氯化碳、1,4-二噁烷等,但是当然有机溶剂不限于于它们。

[0394] 有机溶剂若添加抑制沉淀物生成所需要的量即可。因此,若本发明的第四方式的处理液中的有机溶剂的浓度为0.1质量%以上即可,但是为了增加离子对的溶解量、将 RuO_4^- 等以离子对形式稳定地保持于溶液内,有机溶剂的浓度优选为1质量%以上。另外,如果处于不会损害钌的溶解性、处理液的保存稳定性的范围时,有机溶剂的添加量越多则能够溶解于处理液中的离子对的量越增加,因此不仅可以抑制沉淀物生成,而且即使有机溶剂少量蒸发的情况下 RuO_4 气体抑制效果也不会降低,即使再利用处理液时也可以抑制 RuO_4 气体产生等,优点多。进而,所添加的有机溶剂可以为1种或组合多种来添加。

[0395] 若使用挥发性高的溶剂作为有机溶剂,则在处理半导体晶圆期间处理液中的有机

溶剂蒸发,因此有机溶剂的浓度变化而处理液的相对介电常数变化,难以进行稳定的处理。另外,从保存稳定性的观点考虑,也优选有机溶剂的挥发性低。具体而言,优选为20℃下的蒸气压为50mmHg以下的有机溶剂、更优选20mmHg以下的有机溶剂。

[0396] 本发明的第四方式的处理液优选25℃下的pH为7以上且14以下。处理液的pH小于7的情况下,钌的溶解经由 RuO_2 、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 产生,而并非经由 RuO_4^- 等阴离子,因此阳离子添加的效果降低。进而,pH小于7时,容易产生 RuO_2 颗粒,也产生 RuO_4 气体的产生量增多这种问题。因此,为了本发明的第四方式的处理液充分发挥 RuO_4 气体产生抑制能力,处理液的pH优选为7以上且14以下、更优选9以上且13以下。若处于这种pH范围内则溶解于处理液的钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的阴离子形式存在,因此容易与本发明的第四方式的处理液中含有的镱离子形成离子对,能够有效地抑制 RuO_4 气体产生。

[0397] (其它添加剂)

[0398] 本发明的第四方式的处理液中,根据需要在不会损害本发明目的的范围内,可以配混一直以来用于半导体用处理液的其他添加剂。例如作为其它添加剂,可以加入酸、金属防蚀剂、水溶性有机溶剂、氟化合物、氧化剂、还原剂、络合剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、pH调整剂、稳定剂等。这些添加剂可以单独添加或组合多种来添加。

[0399] 源自这些添加剂、或由于处理液的制造上的理由等,而本发明的第四方式的处理液中可以含有碱金属离子、碱土金属离子等。例如可以含有钠离子、钾离子、钙离子等。但是这些碱金属离子和碱土金属离子等残留于半导体晶圆上的情况下,由于对半导体元件造成不良影响(半导体晶圆的成品率降低等不良影响),因此其量优选少者,实际上无限地不含有为宜。因此,例如作为pH调整剂,优选为氨、胺、胆碱或四烷基氢氧化铵等有机碱,而不是氢氧化钠等氢氧化碱金属、氢氧化碱土金属。

[0400] 具体而言,碱金属离子和碱土金属离子优选其总量为1质量%以下、更优选0.7质量%以下、进一步优选0.3质量%以下、特别优选10ppm以下、最优选500ppb以下。

[0401] (含有钌的气体的产生抑制剂)

[0402] 含有钌的气体的产生抑制剂是通过添加到用于处理钌的液体中而抑制含有钌的气体的产生,指的是含有上述式(2)~(5)所示的镱盐的液体。

[0403] 用于处理钌的液体若为含有与钌接触、对于该钌提供物理的、化学的变化的成分的液体则可以任意液体,可例示出例如含有氧化剂的溶液。作为该氧化剂,可列举出本发明的第二方式的处理液、第三方式的处理液和第四方式的处理液的说明中例示那样的氧化剂。对于通过用于处理钌的液体处理的钌,其全部或一部分在该处理液中溶解、分散或沉淀,成为产生 RuO_4 (气体)和/或 RuO_2 (颗粒)的原因。

[0404] 包含用于处理钌的液体和本发明的含有钌的气体的产生抑制剂的液体(也记载为含有气体产生抑制剂的处理液)中,通过存在于该处理液中的 RuO_4^- 等与镱离子形成溶解于该处理液的离子对,由此抑制由 RuO_4^- 等生成 RuO_4 (溶液)及 RuO_2 (颗粒)。这是由于,大幅减少由 RuO_4 (溶液)产生的 RuO_4 (气体)、并且抑制由于 RuO_4 (气体)而产生的 RuO_2 (颗粒)的生成。

[0405] 如上所述,本发明的第二方式的处理液、第三方式的处理液和第四方式的处理液含有上述式(2)~(5)所示的任意一种镱盐,因此为可以对含有钌的半导体晶圆进行处理而不产生 RuO_4 气体的处理液。即,本发明的第二方式的处理液、第三方式的处理液和第四方式的处理液为用于处理钌的液体、并且也为含有钌的气体的产生抑制剂。因此这些方式的处

理液也可以用作含有钌的气体的产生抑制剂。

[0406] 对于含有钌的气体的产生抑制剂中的上述式(2)~(5)所示的任意一种钨盐的种类及其含量、其它成分及其含量、含有钌的气体的产生抑制剂的pH等条件,可以适用与各方式的半导体晶圆用处理液的说明中记载的条件相同的条件。

[0407] 另外,除了这些条件以外,例如作为含有钌的气体的产生抑制剂中的上述式(2)~(5)所示的任意一种钨盐的含量,可列举出0.0001~50质量%、更优选0.01~35质量%、进一步优选0.1~20质量%。该浓度如后文所述,可以以与成为抑制含有钌的气体的产生的对象的液体、即用于处理钌的液体混合时的混合液中的上述钨盐的浓度形成规定量的方式调整。另外,含有钌的气体的产生抑制剂中可以适当添加与上述的第二~第四方式所示的pH调整剂相同的pH调整剂。对于pH调整剂的含量,如后文所述可以以与用于处理钌的液体混合时的混合液的pH形成规定范围的方式调整。例如作为含有钌的气体的产生抑制剂中的pH调整剂的含量,若为有效量即可,具体而言可例示出0.000001~10质量%。

[0408] (含有钌的气体的产生抑制方法)

[0409] 含有钌的气体的产生抑制方法为包括将上述的含有钌的气体的产生抑制剂添加到用于处理钌的液体的工序的、含有钌的气体的产生抑制方法。具体而言,例如对于半导体制造工序中的蚀刻工序、残渣去除工序、洗涤工序、CMP工序等处理钌的工序中使用的液体(用于处理钌的液体)添加本发明的含有钌的气体的产生抑制剂,由此可以抑制含有钌的气体的产生。另外,在这些半导体制造工序中使用的各装置中,洗涤附着于腔室内壁、配管等的钌时,也可以通过使用含有钌的气体的产生抑制剂来抑制含有钌的气体的产生。例如使用物理蒸镀(PVD)、化学蒸镀(CVD)形成Ru的装置的维修中,通过向去除附着于腔室、配管等的Ru时使用的洗涤液中添加本发明的含有钌的气体的产生抑制剂,能够抑制洗涤中产生的含有钌的气体。根据该方法,通过上述的含有钌的气体的产生抑制剂的说明中所示出的机理,可以抑制含有钌的气体的产生。

[0410] 需要说明的是,含有钌的气体的产生抑制方法中,优选以含有钌的气体的产生抑制剂、和用于处理钌的液体的混合液中的上述的式(2)~(5)中任意一者所示的钨盐的1种以上的浓度形成0.0001~50质量%的方式,调整含有钌的气体的产生抑制剂中的上述钨盐的浓度和其添加量。另外,含有钌的气体的产生抑制方法中,可以在含有钌的气体的产生抑制剂中适当添加与上述的第二~第四方式所示的pH调整剂相同的pH调整剂。对于含有钌的气体的产生抑制剂中的pH调整剂的含量和含有钌的气体的产生抑制剂的添加量,可以以与用于处理钌的液体混合时的混合液的pH例如形成7~14的方式适当调整。

[0411] 相对于用于处理钌的液体的含有钌的气体的产生抑制剂的添加量取决于溶解于含有气体产生抑制剂的处理液中的钌量。对于含有钌的气体的产生抑制剂的添加量没有特别限制,例如在溶解于用于处理钌的液体的钌量设为1时,按重量比计优选为10~500000、更优选100~100000、进一步优选1000~50000。

[0412] (含有钌的废液的处理剂)

[0413] 含有钌的废液的处理剂是通过添加到含有钌的废液而抑制含有钌的气体的产生,指的是含有上述式(2)~(5)所示的钨盐的液体。由此,含有上述的式(2)、(3)、(4)或(5)所示的钨盐的处理液(第二方式的处理液、第三方式的处理液和第四方式的处理液)利用这种含有钌的气体的产生抑制效果,也可以作为含有钌的废液的处理剂使用。

[0414] 在此,含有钌的废液指的是即使少量也含有Ru的溶液。在此,Ru不限于钌金属,若含有钌元素即可,可列举出例如Ru、 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 、 RuO_4 、 RuO_2 等。可列举出例如使用组成与本发明的各方式不同的蚀刻液进行含有钌的半导体晶圆的蚀刻处理后的液体、使用本发明的各方式的半导体晶圆用的处理液进行处理后的液体等。另外,不限于半导体晶圆的蚀刻,上述的含有钌的气体的产生抑制方法中所述那样的通过半导体制造工序、腔室洗涤等产生的含有钌的液体也为其一例。

[0415] 废液中即使微量也含有Ru时,由于经由 RuO_4 气体而产生 RuO_2 颗粒,因此会污染槽、配管,或因颗粒的氧化作用而促进装置类的劣化。另外,由废液中产生的 RuO_4 气体即使为低浓度,对人体也表现出强的毒性。如此,含有钌的废液对于装置类或人体造成各种不良影响,因此需要紧急处理而抑制 RuO_4 气体的产生。

[0416] 本发明的含有钌的废液的处理剂中,对于上述式(2)~(5)所示的钌盐的任意一种的种类及其含量、其它成分及其含量、pH等条件,可以适用与各方式的半导体晶圆用处理液的说明中记载的条件相同的条件。

[0417] 另外,除了这些条件以外,例如作为含有钌的废液的处理剂中的上述式(2)~(5)所示的任意一种钌盐的含量,可列举出0.0001~50质量%、更优选0.01~35质量%。该浓度如后文所述,可以以与含有钌的废液混合时的混合液中的上述钌盐的浓度形成规定量的方式调整。另外,含有钌的废液的处理剂中可以适当添加与上述的第二~第四方式所示的pH调整剂相同的pH调整剂。对于pH调整剂的含量,如后文所述可以以与含有钌的废液混合时的混合液的pH形成规定范围的方式调整。例如作为含有钌的废液的处理剂中的pH调整剂的含量,若为有效量即可,具体而言可例示出0.000001~10质量%。

[0418] (含有钌的废液的处理方法)

[0419] 本发明的含有钌的废液的处理方法为包括将上述的含有钌的废液的处理剂添加到后述的含有钌的废液的工序的、含有钌的废液的处理方法。根据该方法,通过上述的含有钌的气体的产生抑制剂的说明中示出的机理,可以抑制由含有钌的废液产生的含有钌的气体。因此,不仅含有钌的废液的处理变得容易,而且可以简化排气设备、去除设备,可以削减含有钌的气体的处理的费用。进而,作业者暴露于毒性高的含有钌的气体的危险性减小,安全性大幅改善。

[0420] 需要说明的是,含有钌的废液的处理方法中,优选以含有钌的废液的处理剂、和含有钌的废液的混合液中的上述的式(2)~(5)中任意一者所示的钌盐的1种以上的浓度例如形成0.0001~50质量%的方式,调整含有钌的废液的处理剂中的上述钌盐的浓度和其添加量。另外,含有钌的废液的处理方法中,可以在含有钌的废液的处理剂中适当添加与上述的第二~第四方式所示的pH调整剂相同的pH调整剂。对于含有钌的废液的处理剂中的pH调整剂的含量和含有钌的废液的处理剂的添加量,可以以与含有钌的废液混合时的混合液的pH例如形成7~14的方式适当调整。

[0421] 相对于含有钌的废液的、含有钌的废液的处理剂的添加量取决于含有钌的废液中的钌量。对于含有钌的废液的处理剂的添加量没有特别限制,例如在含有钌的废液中的钌量设为1时,按重量比计优选为10~500000、更优选100~100000、进一步优选1000~50000。

[0422] 实施例

[0423] 以下通过实验例对于本发明进行更具体说明,但是本发明不被这些实验例所限

制。

[0424] <实验例1及参考例1>

[0425] (pH测定方法)

[0426] 对于实验例1和参考例1中制造的处理液30mL,使用台式型pH计(LAQUAF-73、堀场制作所株式会社制)进行pH测定。在处理液的温度在25℃下稳定后来实施pH测定。

[0427] (有效氯浓度及次氯酸根离子浓度的算出方法)

[0428] 制造实验例和参考例的处理液后,在100mL锥形瓶中加入处理液0.5mL和碘化钾(和光纯药工业株式会社制、试剂特级)2g、10%乙酸8mL、超纯水10mL,搅拌直至固体物溶解为止,得到褐色溶液。对于所制造的褐色溶液使用0.02M硫代硫酸钠溶液(和光纯药工业株式会社制、容量分析用),进行氧化还原滴定直至溶液的颜色由褐色变为极淡的黄色为止,接着加入淀粉溶液,得到淡紫色的溶液。向该溶液中进而继续加入0.02M硫代硫酸钠溶液,将变为无色透明的点作为终点,算出有效氯浓度。另外由所得到的有效氯浓度算出次氯酸根离子浓度。例如若有效氯浓度为1%则次氯酸根离子浓度为0.73%。这在以下的实验例1~5中共通。

[0429] (四甲基铵离子浓度的算出方法)

[0430] 实验例和参考例的处理液中的四甲基铵离子浓度通过由pH、次氯酸根离子浓度、钠离子浓度计算来求出。需要说明的是,钠离子浓度通过ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪)测定。

[0431] (钎的蚀刻速度的算出方法)

[0432] 在硅晶圆上使用间歇式热氧化炉形成氧化膜,在其上使用溅射法将钎以 1200\AA ($\pm 10\%$)成膜。通过四探针电阻测定器(Loresta-GP、Mitsubishi Chemical Analytech公司制)测定片状电阻,并换算为膜厚。

[0433] 将各实验例及参考例的处理液30mL准备于带盖的氟树脂制容器(AsOne制、PFA容器94.0mL),在处理液中23℃下浸渍形成 $10\times 20\text{mm}$ 的各样品片1分钟,将处理前后的膜厚变化量除以所浸渍的时间得到的值作为蚀刻速度算出。

[0434] 另外,由所算出的蚀刻速度算出以 $50\text{\AA}\pm 10\text{\AA}$ 蚀刻钎的时间,对于钎膜以蚀刻 $50\text{\AA}\pm 10\text{\AA}$ 的时间进行处理后,对于钎表面使用100000倍的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM;Field Emission Scanning Electron Microscope)进行观察。此时观察到表面粗糙的情况作为不良(C)、观察到稍微表面粗糙的情况作为良(B)、没有观察到任何表面粗糙的情况作为优(A)。

[0435] <实验例1-1>

[0436] (蚀刻对象的样品的准备)

[0437] 准备表面洁净了的硅晶圆,形成500nm的热氧化膜。在如此得到的硅晶圆上利用溅射法将钎成膜,由此准备在硅晶圆上层叠有 1200\AA 的膜厚的钎的样品。

[0438] (处理液的制造)

[0439] <离子交换树脂的前处理氢型离子交换树脂的制造>

[0440] 在内径约45mm的玻璃柱(AsOne公司制、BIO COLUMN CF-50TK)中投入钠型的强酸性离子交换树脂(Organo Corporation制、Amberlite IR-120BNa)200mL。然后,为了交换为

氢型, 而将1N的盐酸(和光纯药工业株式会社制、容量分析用) 1L流通于离子交换树脂柱, 为了对于离子交换树脂进行水洗, 而流通超纯水1L。

[0441] <(a) 工序>

[0442] 进而, 在交换为氢型的离子交换树脂209mL中流通10%四甲基氢氧化铵溶液1L, 由氢型离子交换为四甲基铵型。离子交换后, 为了对于离子交换树脂进行水洗, 流通超纯水1L。

[0443] <(b) 工序>

[0444] 将次氯酸钠五水合物(和光纯药工业株式会社制、试剂特级) 69g加入到2L的氟树脂容器后, 添加超纯水931g, 制造3.11质量%的次氯酸钠水溶液。将所制造的次氯酸钠水溶液流通于交换为四甲基铵型的离子交换树脂, 得到四甲基次氯酸铵水溶液1000g。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999.9g中添加十四烷基三甲基氯化铵100mg, 得到表1中记载的组成的处理液。

[0445] <评价>

[0446] 评价所得到的处理液的pH、有效氯浓度和次氯酸根离子浓度, 确认了pH为10、次氯酸根离子浓度为2.15质量%。另外, 通过上述的“钎的蚀刻速度的算出方法”评价蚀刻速度。由所算出的蚀刻速度算出蚀刻钎 $50\text{Å}\pm 10\text{Å}$ 的时间, 准备以蚀刻 $50\text{Å}\pm 10\text{Å}$ 的时间进行了处理的钎膜, 作为表面观察用的钎膜。对于钎表面, 利用100000倍的电子显微镜进行观察。观察的结果如图3所示。

[0447] <实验例1-2>

[0448] 在实验例1-1中, (a) 工序的离子交换树脂量设为564mL、10%四甲基氢氧化铵溶液的通液量设为2L、(b) 工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为8.39质量%, 得到四甲基次氯酸铵水溶液。进而作为pH调整工序(c), 在该四甲基次氯酸铵水溶液中添加25%四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液直至pH形成11为止。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999g中添加癸基三甲基氯化铵1g, 得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0449] <实验例1-3>

[0450] 在实施例1中, (a) 工序的离子交换树脂量设为705mL、10%四甲基氢氧化铵溶液的通液量设为2L、(b) 工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为10.49质量%, 得到四甲基次氯酸铵水溶液。进而作为pH调整工序(c), 在该四甲基次氯酸铵水溶液中添加25%四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液直至pH形成12为止。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999.5g中添加月桂基三甲基氯化铵500mg, 得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0451] <实验例1-4>

[0452] 进行与实验例1-2同样的操作, 得到四甲基次氯酸铵水溶液后, 在四甲基次氯酸铵水溶液999.5g中添加十八烷基三甲基氯化铵500mg, 得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0453] <实验例1-5>

[0454] 在实验例1-1中, (a) 工序的离子交换树脂量设为282mL、(b) 工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为4.20质量%, 得到四甲基次氯酸铵水溶液。进而作为pH调整工序(c), 在该四甲基次氯酸铵水溶液中添加25%四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液直至pH形成11为止。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液990g中添加正辛基三甲基氯化铵10g, 得到表1中记载的组成的处

理液。评价结果如表2所示。

[0455] <实验例1-6>

[0456] 进行与实验例1-1同样的操作,得到四甲基次氯酸铵水溶液后,进而作为pH调整工序(c),在填充有交换为氢型的钠型的强酸性离子交换树脂(Organo Corporation制、Amberlite IR-120BNa)50mL的玻璃柱中流通该四甲基次氯酸铵水溶液。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999.9g中添加十四烷基三甲基氯化铵100mg,得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0457] <实验例1-7>

[0458] 进行与实验例1-4同样的操作,得到四甲基次氯酸铵水溶液后,在四甲基次氯酸铵水溶液999.9g中添加十六烷基三甲基氯化铵100mg,得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0459] <实验例1-8>

[0460] 以次氯酸根离子形成2.15质量%的方式将次氯酸钠五水合物(和光纯药工业株式会社制、试剂特级)溶解于水。在所得到的次氯酸钠水溶液999g中添加十四烷基三甲基氯化铵1g,得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0461] <实验例1-9>

[0462] 在实验例1-1中,(a)工序的离子交换树脂量设为282mL、(b)工序的次氯酸钠水溶液的浓度设为4.20质量%。在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999.5g中添加二癸基二甲基氯化铵500mg,得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0463] <实验例1-10>

[0464] 进行与实验例1-9同样的操作,得到四甲基次氯酸铵水溶液后,在四甲基次氯酸铵水溶液999.9g中添加二(十二烷基)二甲基氯化铵100mg,得到表1中记载的组成的处理液。评价结果如表2所示。

[0465] <参考例1-1>

[0466] 不添加式(1)所示的烷基铵盐,除此之外与实验例1-1同样地制造处理液,进行与实验例1-1相同的评价。

[0467] 以上实验例1、参考例1中制造的各处理液的组成如表1所示、所得到的结果如表2所示。

[0468] [表1]

[0469]

	CIO- / wt%	TMA+ / wt%	表面活性剂		pH
			种类	添加量(ppm)	
实验例1-1	2.15	3.09	十四烷基三甲基氯化铵	100	10
实验例1-2	5.79	8.33	癸基三甲基氯化铵	1000	11
实验例1-3	7.25	10.42	月桂基三甲基氯化铵	500	12
实验例1-4	5.8	8.34	十八烷基三甲基氯化铵	500	11
实验例1-5	2.87	4.14	正辛基三甲基氯化铵	10000	11
实验例1-6	2.15	2.35	十四烷基三甲基氯化铵	100	8
实验例1-7	5.8	8.34	十六烷基三甲基氯化铵	100	11
实验例1-8	2.9	-	十四烷基三甲基氯化铵	1000	11
实验例1-9	2.9	4.17	二癸基二甲基氯化铵	500	10
实验例1-10	2.9	4.17	二(十二烷基)二甲基氯化铵	100	10
参考例1-1	2.15	3.09	-	-	10

[0470] [表2]

[0471]

	Ru蚀刻 (23°C) / $\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$	表面 粗糙度 (SEM)
实验例1-1	50	A
实验例1-2	75	A
实验例1-3	30	A
实验例1-4	80	B
实验例1-5	45	B
实验例1-6	420	A
实验例1-7	90	A
实验例1-8	95	A
实验例1-9	65	A
实验例1-10	55	A
参考例1-1	110	C

[0472] 如表2所示那样,对于适用了本发明的处理液的实验例1-1~1-10而言,蚀刻处理后的钎表面的平坦性得到维持,可以合适地用作半导体晶圆用处理液。另外,图3表示对于实验例1-1中得到的蚀刻处理后的钎的100000倍的电子显微镜图像。可知对晶圆表面的

RuO₂ (颗粒) 的生成得到抑制, 得到平坦的钌表面。

[0473] 可知参考例1-1由于没有添加表面活性剂, 因此与实验例1-1~1-10相比, 蚀刻后的平坦性降低。

[0474] <实验例1-11>

[0475] 进行与实验例1-1相同的操作, 得到四甲基次氯酸铵水溶液后, 在所得到的四甲基次氯酸铵水溶液999g中添加四庚基氯化铵1g, 得到表3中记载的组成的处理液。

[0476] <参考例1-2~1-3>

[0477] 依据实验例1-1的步骤得到表3中记载的处理液。

[0478] [表3]

	ClO ⁻ / wt%	TMA ⁺ / wt%	表面活性剂		pH	Ru蚀刻 (23°C) / Å·min ⁻¹	表面 粗糙度 (SEM)
			种类	添加量(ppm)			
[0479] 实验例 1-11	2.15	3.09	四庚基氯化铵	100	10	60	B
参考例 1-2	2.15	3.09	-	-	10	110	C
参考例 1-3	2.9	4.17	三乙基甲基氯化铵	1000	10	140	C
参考例 1-4	2.15	3.09	丁基三甲基氯化铵	100	11	55	C

[0480] 由表3中记载的结果可知, 作为表面活性剂, 使用烷基铵盐的结构中不存在碳数7以上的烷基的表面活性剂的情况下, 得不到优选的表面粗糙度。

[0481] <实验例2及参考例2>

[0482] (处理液的制造)

[0483] 以形成表4及5中记载的组成的方式如下所述制造处理液。在100mL的氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)或原高碘酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、季鏽盐或叔鏽盐、有机溶剂、超纯水, 使用15wt%的HCl水溶液或1.0摩尔/L的NaOH水溶液, 制造调整到表中记载的pH的处理液60mL。(其中, 表4所示的实验例2-1~2-12及参考例2-1~2-5中, 没有添加有机溶剂。) 确认所得到的处理液的有效氯浓度为2.0wt%, 得到表4及5中记载的处理液。

[0484] (pH测定方法)

[0485] 对于各实验例及各参考例中制造的处理液10mL, 使用台式型pH计(LAQUAF-73、堀场制作所制)进行pH测定。在处理液的温度在25°C下稳定后来实施pH测定。

[0486] (RuO₄气体的定量分析)

[0487] RuO₄气体的产生量使用ICP-OES测定。在密闭容器中取处理液5mL, 在25°C或50°C下浸渍成膜有膜厚1200Å的钌的10×20mm的Si晶圆1张直至钌全部溶解为止。然后在密闭容器中流通空气, 将密闭容器内的气相取样到加入有吸收液(1摩尔/L NaOH)的容器, 将浸渍中产生的RuO₄气体捕获到吸收液。通过ICP-OES对该吸收液中的钌量进行测定, 求出所产生的RuO₄气体中的Ru量。浸渍于处理液的Si晶圆上的钌全部溶解是通过利用四探针电阻测定器(Loresta-GP、Mitsubishi Chemical Analytech公司制)分别测定浸渍前和浸渍后的片状电阻并换算为膜厚来确认。

[0488] (沉淀物的确认)

[0489] 在密闭容器中取处理液10mL, 在25°C下浸渍成膜有膜厚1200Å的钌的10×20mm的Si晶圆5张。然后目视确认处理液中是否形成沉淀物。

[0490] <实验例2-1~2-17及参考例2-1~2-5>

[0491] 表4及5中示出处理液的组成和各评价结果。需要说明的是,表4中的Ru量为RuO₄气体吸收液中含有的Ru的重量除以带Ru的晶圆的面积而得到的值。

[0492] [表4]

[0493]

	氧化剂	季或叔鎇盐	pH	温度[°C]	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
实验例 2-1	2.0质量%NaClO水溶液	四丙基氯化铵 (40.2质量%)	7.0	25	2.0
实验例 2-2	2.0质量%NaClO水溶液	四丙基氢氧化铵(21.4质量%)	9.5	25	2.3
实验例 2-3	2.0质量%NaClO水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	12.0	25	2.7
实验例 2-4	2.0质量%NaClO水溶液	二(十二烷基)二甲基氯化铵 (0.5质量%)	12.0	25	1.5
实验例 2-5	2.0质量%NaClO水溶液	三苯基氯化铊(1.7质量%)	12.0	25	1.4
实验例 2-6	2.0质量%NaClO水溶液	丁基三苯基氯化磷鎇 (0.1质量%)	12.0	25	1.2
实验例 2-7	2.0质量%NaClO水溶液	四丁基氢氧化铵(33质量%)	12.0	25	1.8
实验例 2-8	2.0质量%NaClO水溶液	十四烷基三甲基氯化铵 (8质量%)	12.0	25	1.4
实验例 2-9	2.0质量%NaClO水溶液	十六烷基三甲基氯化铵 (7质量%)	12.0	25	1.5
实验例 2-10	2.0质量%NaClO水溶液	正癸基三甲基氯化铵(8质量%)	12.0	25	2.1
实验例 2-11	2.0质量%NaClO水溶液	四丙基氯化铵(40.2质量%)	12.0	50	1.6
实验例 2-12	1.0质量%H ₅ IO ₆ 水溶液	四丙基氯化铵(40.2质量%)	7.0	25	1.3
参考例 2-1	2.0质量%NaClO水溶液	无	7.0	25	58
参考例 2-2	2.0质量%NaClO水溶液	无	9.5	25	40
参考例 2-3	2.0质量%NaClO水溶液	无	12.0	25	18.9
参考例 2-4	2.0质量%NaClO水溶液	无	12.0	50	45
参考例 2-5	1.0质量%H ₅ IO ₆ 水溶液	无	7.0	25	50

[0494] 若分别比较实验例2-1与参考例2-1(pH 7.0)、实验例2-2与参考例2-2(pH9.5)、实验例2-3与参考例2-3(pH 12.0)则可知任意一种pH下,通过季鎇盐的添加,都可以降低RuO₄气体的产生量。

[0495] 实验例2-4~2-10中,使用种类与实验例2-1~2-3不同的鎇盐。对于上述式(2)或式(3)所示的季鎇盐或叔鎇盐,使用碳数、A⁺、X⁻不同的鎇盐时,在鎇盐的烷基链的碳数大于10的情况下确认了处理液的发泡,但是在实验例2-4~2-10中任意一例中,都得到RuO₄气体的抑制效果。若例如以碳数为例进行列举,则实验例2-3中的季鎇盐在处理液中浓度为8.8wt%,与此相对地,实验例2-4中为0.5wt%,对于季鎇盐的碳数大的实验例2-4而言,通过更少量的季鎇盐的添加就得到气体的抑制效果。

[0496] 若比较参考例2-4与实验例2-11则可知即使在50°C下,通过鎇盐的添加,也可以抑制RuO₄气体的产生。

[0497] 若比较参考例2-5与实验例2-12则可知,即使使用1质量%的原高碘酸作为氧化剂的情况下,通过鎇盐的添加也可以抑制RuO₄气体的产生。

[0498] <参考例2-6>

[0499] 在表4所示的参考例2-2中,添加2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO)1wt%,除此之外与参考例2-2同样地制造参考例2-6的处理液。使用该处理液进行RuO₄气体的定量分析,结果所产生的RuO₄气体之中的Ru量为40μg/cm²。TEMPO在专利文献7中被认为具有RuO₄气

体抑制效果,但是在碱性条件下不能确认 RuO_4 气体的抑制效果。

[0500] [表5]

	氧化剂	季或叔鎔盐	有机溶剂(质量%)	有机溶剂的相对介电常数	沉淀物	气体抑制效果
实验例 2-13	2质量% NaClO 水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	乙腈(0.8质量%)	37	无	有
实验例 2-14	2质量% NaClO 水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	乙腈(8质量%)	37	无	有
实验例 2-15	2质量% NaClO 水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	乙腈(16质量%)	37	无	有
实验例 2-16	2质量% NaClO 水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	环丁砜(2.5质量%)	43	无	有
实验例 2-17	2质量% NaClO 水溶液	四丙基氢氧化铵(8.8质量%)	无	—	有	有

[0501] 实验例2-17中,可以抑制 RuO_4 气体产生,但是在带 Ru 的 Si 晶圆的浸渍处理后的处理液中生成成为颗粒的原因的沉淀物。另一方面,添加有与水相比相对介电常数低的乙腈或环丁砜的实验例2-13~2-16中,可以抑制沉淀物的生成。

[0503] 以形成表6~9中记载的组成的方式如下所述制造处理液。在100mL的氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)、季鎔盐或叔鎔盐、超纯水,使用15wt%的 HCl 水溶液,以形成表中记载的 pH 的方式进行调整,制造处理液60mL。确认所得到的处理液的有效氯浓度为2.0wt%,得到表6~9中记载的处理液。

[0504] [表6]

	氧化剂	鎔盐	pH	RuO_4 气体中的 Ru 量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
参考例 2-7	2.0质量% NaClO 水溶液	—	12	18.9
实验例 2-18	2.0质量% NaClO 水溶液	三甲基苯基氯化铵(1.7质量%)	12	2.8
实验例 2-19	2.0质量% NaClO 水溶液	三甲基苯基氯化铵(7.1质量%)	12	1.2

[0506] [表7]

	氧化剂	鎔盐	pH	RuO_4 气体中的 Ru 量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
参考例 2-8	2.0质量% NaClO 水溶液	—	12	18.9
实验例 2-20	2.0质量% NaClO 水溶液	四乙基氯化铵(10质量%)	12	13.8
实验例 2-21	2.0质量% NaClO 水溶液	四乙基氯化铵(20质量%)	12	10.0
实验例 2-22	2.0质量% NaClO 水溶液	四乙基氯化铵(40质量%)	12	5.0

[0508] [表8]

	氧化剂	鎔盐	pH	RuO_4 气体中的 Ru 量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
参考例 2-9	2.0质量% NaClO 水溶液	—	12	18.9
实验例 2-23	2.0质量% NaClO 水溶液	新戊基三甲基氯化铵(1.1质量%)	12	13.0

[0510] 由表6~8中记载的结果可知,通过使用含有式(2)所示的季鎔盐的处理液,可以得到 RuO_4 气体的抑制效果。另外,由表6及7的结果可知,处理液中的其浓度越增加则其抑制效果越高。

[0511] [表9]

	氧化剂	铈盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
参考例 2-10	2.0质量%NaClO水溶液	-	7	58.0
实验例 2-24	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (2.1质量%)	7	35.0
实验例 2-25	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (16.6质量%)	7	3.0
参考例 2-11	2.0质量%NaClO水溶液	-	9	42.0
实验例 2-26	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (2.1质量%)	9	16.0
实验例 2-27	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (16.6质量%)	9	1.0
参考例 2-12	2.0质量%NaClO水溶液	-	10	33.0
[0512] 实验例 2-28	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (2.1质量%)	10	12.0
实验例 2-29	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (12.5质量%)	10	1.1
实验例 2-30	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (16.6质量%)	10	0
参考例 2-13	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	18.9
实验例 2-31	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (2.1质量%)	12	1.5
实验例 2-32	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (12.5质量%)	12	0.0
实验例 2-33	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (16.6质量%)	12	0.0
实验例 2-34	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (2.1质量%)	13	0.2
实验例 2-35	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (16.6质量%)	13	0

[0513] 由表9中记载的结果可知,通过使用含有式(2)所示的季铈盐的处理液,即使处理液的pH不同,也可以得到RuO₄气体的抑制效果。另外可知,处理液中的季铈盐的浓度越增加则其抑制效果越高。

[0514] 作为参考例,以形成以下的表10中记载的组成的方式制造含有不满足式(2)及(3)的规定的铈盐的处理液。制造方法与上述实验例及参考例相同。

[0515] 由表10的结果可知,含有不满足式(2)及(3)的规定的铈盐的情况下,得不到充分的气体产生抑制效果。

[0516] [表10]

	氧化剂	铈盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
参考例 2-14	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	18.9
[0517] 参考例 2-15	2.0质量%NaClO水溶液	四甲基氯化铵 (10质量%)	12	17.4
参考例 2-16	2.0质量%NaClO水溶液	四甲基氯化铵 (20质量%)	12	16.3
参考例 2-17	2.0质量%NaClO水溶液	四甲基氯化铵 (40质量%)	12	15.2

[0518] <实验例3及参考例3>

[0519] (处理液的制造)

[0520] 以形成表11中记载的组成的方式如下所述制造处理液。在100mL的氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)、铈盐、超纯水,使用15wt%的HCl水溶液,制造pH为12.0的处理液60mL。确认了所得到的处理液的有效氯浓度为2.0wt%,得到表11中记载的处理液。

[0521] (pH测定方法)

[0522] 对于实验例及参考例中制造的处理液10mL,使用台式型pH计(LAQUA F-73、堀场制

作所制)进行pH测定。在处理液的温度在25℃下稳定后来实施pH测定。

[0523] (RuO₄气体的定量分析)

[0524] RuO₄气体的产生量使用ICP-OES测定。在密闭容器中取处理液5mL,在25℃下浸渍成膜有膜厚1200Å的钌的10×20mm的Si晶圆1张直至钌全部溶解为止。然后在密闭容器中流通空气,将密闭容器内的气相取样到加入有吸收液(1摩尔/L NaOH)的容器,将浸渍中产生的RuO₄气体捕获到吸收液。通过ICP-OES对该吸收液中的钌量进行测定,求出所产生的RuO₄气体中的Ru量。浸渍于处理液的Si晶圆上的钌全部溶解是通过利用四探针电阻测定器(Loresta-GP、Mitsubishi Chemical Analytech公司制)分别测定浸渍前和浸渍后的片状电阻并换算为膜厚来确认。

[0525] <实验例3-1~3-4及参考例3-1>

[0526] 表11中示出处理液的组成和各评价结果。需要说明的是,表11中的Ru量为RuO₄气体吸收液中含有的Ru的重量除以带Ru的晶圆的面积而得到的值。

[0527] [表11]

	氧化剂	钨盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
实验例3-1	2.0质量%NaClO水溶液	1-丁基-1-甲基氯化吡咯烷钨 (0.36质量%)	12.0	6
实验例3-2	2.0质量%NaClO水溶液	1-丁基-2,3-二甲基氯化咪唑钨 (1.8质量%)	12.0	5
实验例3-3	2.0质量%NaClO水溶液	1-丁基-2,3-二甲基氯化咪唑钨 (7.1质量%)	12.0	1.4
实验例3-4	2.0质量%NaClO水溶液	1,1-二甲基氯化哌啶钨 (1.5质量%)	12.0	6.2
参考例3-1	2.0质量%NaClO水溶液	无	12.0	18.9

[0529] 若比较实验例3-1~3-4与参考例3-1则可知通过钨盐的添加,可以降低RuO₄气体的产生量。

[0530] 改变钨盐的种类,通过与实验例3-1等相同的步骤,以形成以下的表12及表13中记载的组成的方式制造处理液。

[0531] [表12]

	氧化剂	钨盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
参考例3-2	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	18.9
实验例3-5	2.0质量%NaClO水溶液	氯化5-氮钨螺[4,4]壬烷 (1.7质量%)	12	6.5
实验例3-6	2.0质量%NaClO水溶液	氯化5-氮钨螺[4,4]壬烷 (6.5质量%)	12	2.4

[0533] [表13]

	氧化剂	铼盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
[0534] 参考例3-3	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	18.9
实验例3-7	2.0质量%NaClO水溶液	氯化6-氮铼螺[5.5]十一烷 (1.2质量%)	12	13

[0535] 由表12及13的结果可知,即使为具有与实验例3-1~实验例3-4中使用的铼盐不同的结构的铼盐,若为具有式(4)所示的结构的铼盐,则使用含有其的处理液的情况下,也可以得到充分抑制含有钌的气体的产生的效果。

[0536] <实验例4及参考例4>

[0537] 根据实验例3及参考例3中示出的(处理液的制造),以形成表14中记载的组成的方式制造处理液。另外,对于处理液的pH的测定方法和RuO₄气体的定量分析,根据实验例3及参考例3中示出的(pH的测定方法)和(RuO₄气体的定量分析)进行。

[0538] <实验例4-1~4-3及参考例4-1>

[0539] 表14中示出处理液的组成和各评价结果。需要说明的是,表14中的Ru量为RuO₄气体吸收液中含有的Ru的重量除以带Ru的晶圆的面积而得到的值。

[0540] [表14]

	氧化剂	铼盐	pH	RuO ₄ 气体中的Ru量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
参考例4-1	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	18.9
[0541] 实验例4-1	2.0质量%NaClO水溶液	氯化六甲季铵 (3.1质量%)	12	3.9
实验例4-2	2.0质量%NaClO水溶液	氯化六甲季铵 (12.4质量%)	12	1.2
实验例4-3	2.0质量%NaClO水溶液	氯化六甲季铵 (24.7质量%)	12	0.5

[0542] 由表14的结果可知,使用含有式(5)所示的铼盐的处理液的情况下,可以充分抑制含有钌的气体的产生。

[0543] <实验例5及参考例5>

[0544] <实验例5-1~5-11>

[0545] (含有钌的废液的处理剂、和含有钌的废液的混合液的制造)

[0546] 在氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)、超纯水,使用15wt%的HCl水溶液或4wt%的NaOH水溶液,调整为表15中记载的pH,由此得到有效氯浓度为2.0wt%的Ru蚀刻用处理液。在25℃下在所得到的处理液1L中浸渍成膜有膜厚1360Å的钌的300mm的Si晶圆10分钟后,回收到废液槽。

[0547] 接着在氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)、铼盐、超纯水后,使用15wt%的HCl水溶液或4wt%的NaOH水溶液,调整为表15中记载的pH,由此得到有效氯浓度为2.0wt%的含有钌的废液的处理剂。将所得到的含有钌的废液的处理剂1L在25℃下混合到废液槽,由此得到含有 6.0×10^{-4} 摩尔/L的钌的表15中记载的含有钌的废液的处理剂、和含有钌的废液的混合液(以下也仅称为混合液)。

[0548] (RuO₄气体的定量分析)

[0549] RuO₄气体的产生量使用ICP-OES测定。在密闭容器中取处理液5mL。在密闭容器中流通空气15分钟,将密闭容器内的气相取样到加入有吸收液(1摩尔/L NaOH)的容器,将由混合液产生的RuO₄气体捕获到吸收液。通过ICP-OES对该吸收液中的钌量进行测定,求出所产生的RuO₄气体中的Ru量。所处理的Si晶圆上的钌全部溶解是通过利用四探针电阻测定器(Loresta-GP、Mitsubishi Chemical Analytech公司制)分别测定浸渍前和浸渍后的片状电阻并换算为膜厚来确认。

[0550] <实验例5~12>

[0551] 通过与实验例5-1相同的方法,得到表15中记载的含有钌的废液的处理剂、和含有钌的废液的混合液。其中,以有效氯浓度对于Ru蚀刻用处理液而言为4.0wt%、对于含有钌的废液的处理剂而言为0%(不含氧化剂)的方式进行制造。对于RuO₄气体的定量分析,通过与实验例5-1相同的步骤进行。

[0552] <实验例5~13~5-15>

[0553] 通过与实验例5-1相同的方法,得到有效氯浓度为4.0wt%的Ru蚀刻用处理液。在25℃下用10分钟将所得到的处理液1L向成膜有膜厚2720Å的钌的300mm的Si晶圆表面流通,用1L的超纯水冲洗后,回收废液槽。接着将通过与实验例5-1相同的方法得到的有效氯浓度2.0wt%的含有钌的废液的处理剂2L混合到废液槽,由此得到含有6.0×10⁻⁴摩尔/L的钌的表15中记载的含有钌的废液的处理剂、和含有钌的废液的混合液。对于RuO₄气体的定量分析,通过与实验例5-1相同的步骤进行。

[0554] <参考例5~1~5-4>

[0555] 在氟树脂制容器中加入次氯酸钠(和光纯药制)、超纯水后,使用15wt%的HCl水溶液或4wt%的NaOH水溶液,调整为表16中记载的pH,由此得到有效氯浓度为2.0wt%的钌蚀刻用的处理液。在25℃下向所得到的处理液1L中浸渍成膜有膜厚680Å的钌的300mm的Si晶圆10分钟后,回收废液槽,由此得到含有6.0×10⁻⁴摩尔/L的钌的表16中记载的含有钌的废液。对于RuO₄气体的定量分析,通过与实验例5-1相同的步骤进行。

[0556] <参考例5~5>

[0557] 通过与参考例5-1相同的方法,得到有效氯浓度为4.0wt%的钌蚀刻用的处理液。在25℃下用10分钟将所得到的处理液1L向成膜有膜厚1360Å的钌的300mm的Si晶圆表面流通,用1L的超纯水冲洗后,回收废液槽,由此得到含有6.0×10⁻⁴摩尔/L的钌的表16中记载的含有钌的废液。

[0558] [表15]

[0559]

	含有钌的废液的处理剂的组成			含有钌的废液的处理剂和废液的混合液中的Ru浓度[mol/l]	晶圆处理方法	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
	氧化剂	镨盐	pH			
实验例5-1	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	7	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	3
实验例5-2	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	9	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	1
实验例5-3	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	0
实验例5-4	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	13	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	0
实验例5-5	2.0质量%NaClO水溶液	四丙基氢氧化铵 (17.6质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	3
实验例5-6	2.0质量%NaClO水溶液	四丁基氢氧化铵 (30质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	2
实验例5-7	2.0质量%NaClO水溶液	三苯基氯化铈 (3.4质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	1
实验例5-8	2.0质量%NaClO水溶液	丁基三苯基氯化磷鎓 (0.2质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	2
实验例5-9	2.0质量%NaClO水溶液	1-丁基-1-甲基氯化吡咯烷鎓 (3.6质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	5
实验例5-10	2.0质量%NaClO水溶液	氯化5-氮鎓螺[4.4]壬烷 (3.4质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	6
实验例5-11	2.0质量%NaClO水溶液	氯化六甲季铵 (25.7质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	2
实验例5-12	—	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	0
实验例5-13	2.0质量%NaClO水溶液	正辛基三甲基氯化铵 (33.2质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	单片	0
实验例5-14	2.0质量%NaClO水溶液	氯化5-氮鎓螺[4.4]壬烷 (3.4质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	单片	5
实验例5-15	2.0质量%NaClO水溶液	氯化六甲季铵 (25.7质量%)	12	6.0 × 10 ⁻⁴	单片	1

[0560] [表16]

[0561]

	钌的蚀刻用处理液的组成			含有钌的废液中的Ru浓度[mol/l]	晶圆处理方法	RuO ₄ 气体中的Ru量 [μg/cm ²]
	氧化剂	镨盐	pH			
参考例5-1	2.0质量%NaClO水溶液	-	7	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	59
参考例5-2	2.0质量%NaClO水溶液	-	9	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	37
参考例5-3	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	6.0 × 10 ⁻⁴	浸渍	19
参考例5-4	2.0质量%NaClO水溶液	-	12	6.0 × 10 ⁻⁴	单片	18

[0562] 由表15及16的结果可知,将含有式(2)~(5)所示的镨盐中的任意一种的处理液添加到含有钌的废液的情况下,含有钌的气体的产生得到抑制。由此可知,将本发明的各方式的处理液用于含有钌的废液的处理的情况下,由于抑制含有钌的气体的产生,因此可以合适地用于含有钌的废液的处理。

[0563] 附图标记说明

[0564] 1 基体

[0565] 2 层间绝缘膜

[0566] 3 钌

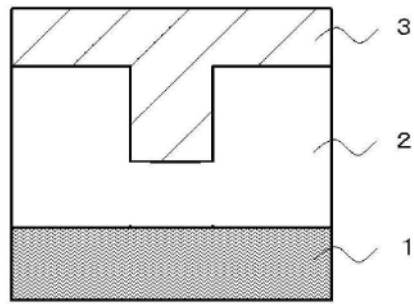


图1

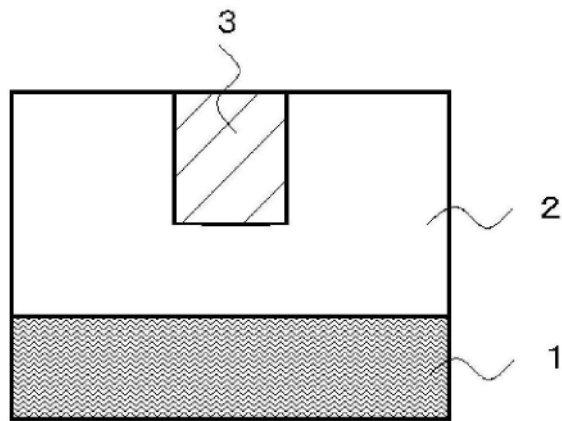


图2

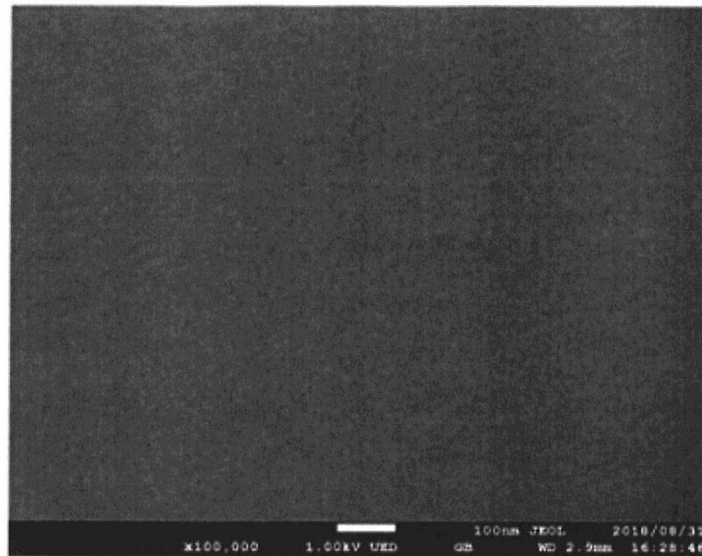


图3