



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974895 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031866.6

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

2022-061376 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/013385 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190984 JA 2023.10.05

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本

(72) 发明人 佐藤伴光 吉川由树 斋藤康平

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

H01L 21/308 (2006.01)

G23F 1/30 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

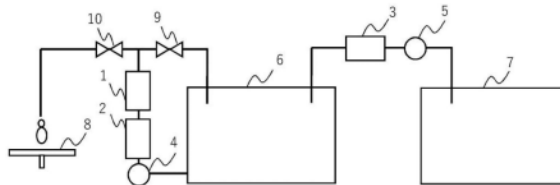
权利要求书4页 说明书21页 附图1页
按照条约第19条修改的权利要求书4页

(54) 发明名称

包含镧离子的过滤用润滑剂

(57) 摘要

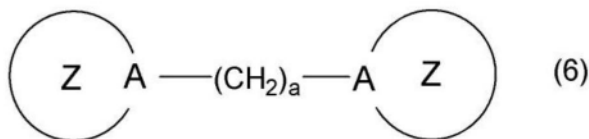
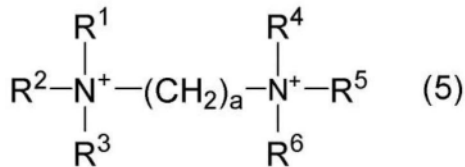
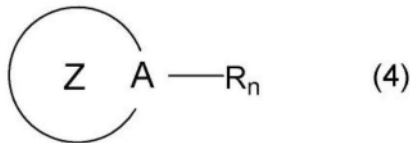
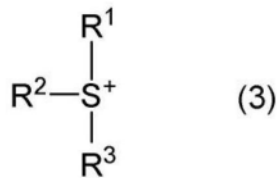
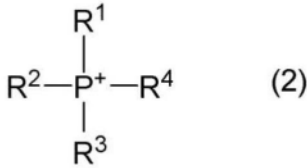
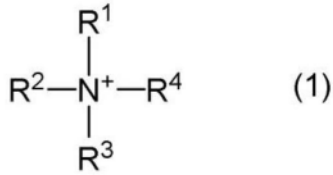
提供一种表面张力为60mN/m以上且75mN/m以下、包含镧离子的过滤用润滑剂等。此外,提供一种包含镧离子和次卤酸离子的研磨用组合物、包含与金属氧化物离子或金属氢氧化物离子配位的镧离子的金属回收剂等。



1. 一种过滤用润滑剂,其包含鎇离子,所述过滤用润滑剂的25°C下的表面张力为60mN/m以上且75mN/m以下。

2. 根据权利要求1所述的过滤用润滑剂,其中,

所述鎇离子为选自由式(1)~式(6)所示的鎇离子构成的组中的任一种以上,



式(1)~式(6)中,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基;此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代,

A为铵离子或鎇离子,

Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被

至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团,

R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团;n为1或2的整数,表示R的数量;在n为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环,

a为1~10的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的过滤用润滑剂,其中,

所述镱离子的浓度为1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,

还包含0.001mol/L以上且0.20mol/L以下的次卤酸离子。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,

还包含高碘酸离子。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,

所述过滤用润滑剂用于半导体晶片的处理,所述半导体晶片包含选自Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo以及W中的至少一种金属。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,

所述半导体晶片包含Ru。

8. 一种半导体晶片的蚀刻方法,其包括:使如权利要求1~7中任一项所述的过滤用润滑剂与半导体晶片接触的工序。

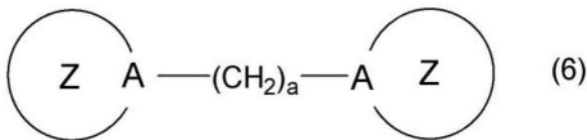
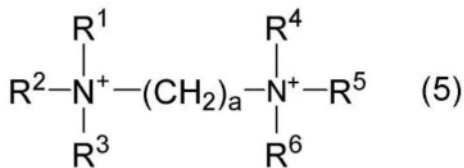
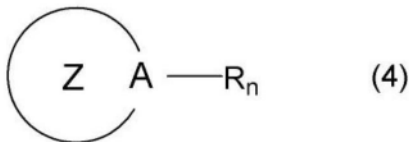
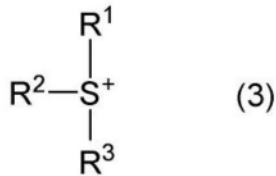
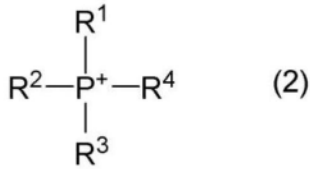
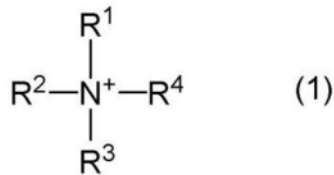
9. 一种半导体元件的制造方法,其包括:对如权利要求1~7中任一项所述的过滤用润滑剂进行过滤的工序;以及将过滤后的过滤用润滑剂供于半导体晶片的蚀刻的工序。

10. 根据权利要求9所述的半导体元件的制造方法,其中,

包括:进行多次对所述过滤用润滑剂进行过滤的工序。

11. 一种使用过的半导体处理液的再生方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如权利要求1~7中任一项所述的过滤用润滑剂的工序。

12. 一种研磨用组合物,其包含选自由下述式(1)~式(6)所示的镱离子构成的组中的任一种以上和次卤酸离子,



式(1)~式(6)中,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基;此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代,

A为铵离子或磷离子,

Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团,

R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团;n为1或2的整数,表示R的数量;在n为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环,

a为1~10的整数。

13. 一种研磨用组合物,其包含如权利要求4~7中任一项所述的过滤用润滑剂。

14. 一种半导体晶片的研磨方法,其是如下方法:向含有磨粒的研磨垫或不含有磨粒的研磨垫供给研磨用组合物,使半导体晶片的被研磨面与所述研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨,

其中,使用了如权利要求12或13所述的研磨用组合物。

15. 一种金属回收剂,其包含与金属氧化物离子或金属氢氧化物离子配位的镧离子。

16. 根据权利要求15所述的金属回收剂,其中,
所述镧离子为选自磷离子和铵离子中的一种以上。

17. 一种金属从使用过的半导体处理液中的回收方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如权利要求15或16所述的金属回收剂的工序。

包含铼离子的过滤用润滑剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在半导体元件的制造工序中,抑制了过滤时的铼盐减少的过滤用润滑剂和研磨用组合物等。

背景技术

[0002] 在半导体元件中,出于将晶体管发出的电信号取出至外部的目的,形成有布线层。半导体元件逐年推进细微化,在使用了电迁移耐性低或电阻高的材料的情况下,导致半导体元件的可靠性降低、高速动作的阻碍。因此,作为布线材料,期望电迁移耐性高,电阻值低的材料。

[0003] 作为这样的材料,例如迄今为止使用了铝、铜,最近研究了钨、钴、钼、钒等。在半导体元件形成布线层的情况下,包括加工布线材料的工序,该工序使用干法或湿法的蚀刻。

[0004] 在对布线材料进行湿法蚀刻的情况下,重要的是布线材料的溶解速度即蚀刻速度。若蚀刻速度快,则能在短时间内溶解布线材料,因此能增加每单位时间的晶片处理张数。

[0005] 此外,也可能产生蚀刻时发生的布线材料特有的问题。例如,在碱性条件下对钌进行湿法蚀刻的情况下,钌以 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 等形式溶出至处理液中。 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 在处理液中变化为 RuO_4 ,其中一部分气化而向气相中放出。 RuO_4 为强氧化性,因此不仅对人体有害,而且容易被还原而产生 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问题。因此,抑制 RuO_4 气体的产生非常重要。

[0006] 在专利文献1中,提出了一种示出良好的蚀刻速度及其速度的稳定性,并且能抑制 RuO_4 气体的产生的、包含次溴酸离子的半导体晶片的处理液。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2021/059666号

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 在半导体晶片的湿法蚀刻装置中,出于去除处理液中的颗粒的目的,设置有几nm~几十nm网眼的细的过滤器。在将铼离子添加至半导体处理液中的情况下,已知若使其经过过滤器,则液体中的铼离子浓度降低。由此,明显可知蚀刻时的表面粗糙、 RuO_4 气体的抑制效果大幅降低。

[0012] 此外,在半导体晶片的湿法蚀刻工序中,通常出于降低制造成本的目的,大多将蚀刻中使用过一次的处理液循环再利用。然而,在使用了专利文献1中记载的处理液的情况下,明显可知因再利用而蚀刻速度降低。

[0013] 因此,本发明的目的在于,提供一种不因利用过滤器的过滤而处理液中的铼离子浓度降低的过滤用润滑剂。而且,本发明的目的在于,提供一种通过将过滤用润滑剂用作

半导体处理液,能以充分的速度对半导体晶片所含有的布线材料特别是钎进行蚀刻,不仅能减少此时的 RuO_4 气体的产生,而且不因再利用而蚀刻特性降低的过滤用润滑剂。

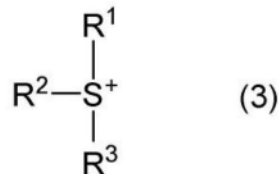
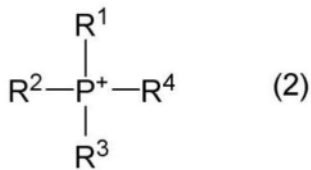
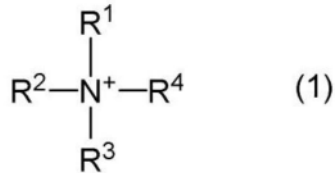
[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究。然后,发现通过控制过滤用润滑剂的表面张力,能抑制镱离子的浓度降低。由此,得到了能维持布线材料的表面平滑性,抑制 RuO_4 气体的产生的结果。而且,发现除了控制表面张力以外,还通过适当控制过滤用润滑剂所任选地包含的氧化剂的种类和浓度、镱离子的种类和浓度,能抑制包含过滤用润滑剂的处理液的再利用时的蚀刻特性降低,从而完成了本发明。

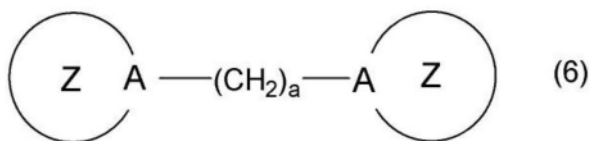
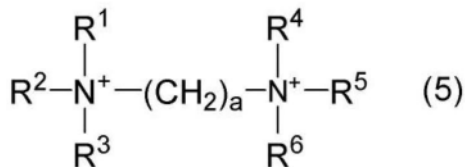
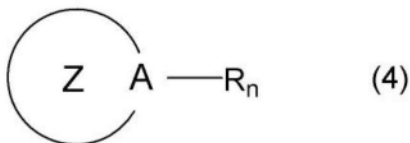
[0016] 即,本发明的构成如下所述。

[0017] 项1:一种过滤用润滑剂,其包含镱离子,所述过滤用润滑剂的 25°C 下的表面张力为 60mN/m 以上且 75mN/m 以下。

[0018] 项2:根据项1所述的过滤用润滑剂,其中,所述镱离子为选自由式(1)~式(6)所示的镱离子构成的组中的任一种以上。



[0019]



[0020] (式(1)~式(6)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基。此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代。

[0021] A为铵离子或磷离子。

[0022] Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。

[0023] R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。 n 为1或2的整数,表示R的数量。在 n 为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环。

[0024] a 为1~10的整数。

[0025] 项3:根据项1或2所述的过滤用润滑剂,其中,所述镱离子的浓度为1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

[0026] 项4:根据项1~3中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,还包含0.001mol/L以上且0.20mol/L以下的次卤酸离子。

[0027] 项5:根据项1~4中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,还包含高碘酸离子。

[0028] 项6:根据项1~5中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,所述过滤用润滑剂用于半导体晶片的处理,所述半导体晶片包含选自Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo以及W中的至少一种金属。

[0029] 项7:根据项1~5中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,所述半导体晶片包含Ru。

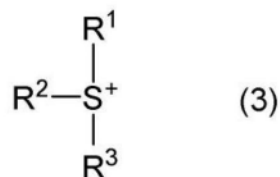
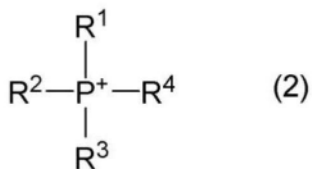
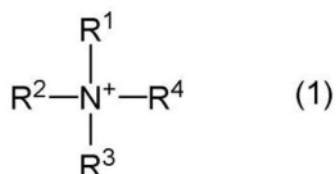
[0030] 项8:一种半导体晶片的蚀刻方法,其包括:使如项1~7中任一项所述的过滤用润滑剂与半导体晶片接触的工序。

[0031] 项9:一种半导体元件的制造方法,其包括:对如项1~7中任一项所述的过滤用润滑剂进行过滤的工序;以及将过滤后的过滤用润滑剂供于半导体晶片的蚀刻的工序。

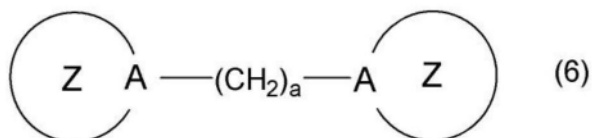
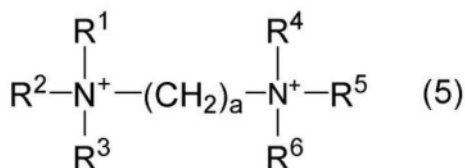
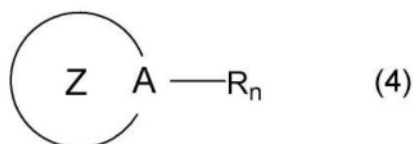
[0032] 项10:根据项9所述的半导体元件的制造方法,其中,包括:进行多次对所述过滤用润滑剂进行过滤的工序。

[0033] 项11:一种使用过的半导体处理液的再生方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如项1~7中任一项所述的过滤用润滑剂的工序。

[0034] 项12:一种研磨用组合物,其包含选自由下述式(1)~式(6)所示的镱离子构成的组中的任一种以上和次卤酸离子。



[0035]



[0036] (式(1)~式(6)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基。此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代。

[0037] A为铵离子或磷离子。

[0038] Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。

[0039] R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。 n 为1或2的整数,表示R的数量。在 n 为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环。

[0040] a 为1~10的整数。

[0041] 项13:一种研磨用组合物,其包含如项4~7中任一项所述的过滤用润滑剂。

[0042] 项14:一种半导体晶片的研磨方法,其是如下方法:向含有磨粒的研磨垫或不含有磨粒的研磨垫供给研磨用组合物,使半导体晶片的被研磨面与所述研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨,其中,使用了如项12或13所述的研磨用组合物。

[0043] 项15:一种金属回收剂,其包含与金属氧化物离子或金属氢氧化物离子配位的镱离子。

[0044] 项16:根据项15所述的金属回收剂,其中,所述镱离子为选自磷离子和铵离子中的一种以上。

[0045] 项17:一种金属从使用过的半导体处理液中的回收方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如项15或16所述的金属回收剂的工序。

[0046] 发明效果

[0047] 根据本发明,通过控制包含镱盐的过滤用润滑剂的表面张力,能抑制过滤工序中的镱盐的浓度降低。因此,在将该过滤用润滑剂用作半导体处理液的情况下,能良好地保持蚀刻的表面平滑性,而且抑制 RuO_4 气体的产生。此外,能进行使用了网眼细的过滤器的过滤,因此通过去除处理液中的颗粒,能提高半导体晶片的成品率。而且,除了控制表面张力以外,还通过对氧化剂和镱盐适当控制种类和浓度,能抑制处理液的再利用时的蚀刻特性降低,因此能进行半导体晶片的制造中的大幅的成本削减。

附图说明

[0048] 图1是示出在半导体元件的制造方法中的蚀刻工序中使用的设备的概略的图。

具体实施方式

[0049] (过滤用润滑剂)

[0050] 本发明的过滤用润滑剂的特征在于,包含镱离子,并且过滤用润滑剂的表面张力为 60mN/m 以上且 75mN/m 以下。通过镱离子与半导体晶片的金属表面相互作用,能抑制金属表面的粗糙。此外,在半导体晶片包含钌的情况下,通过与钌的蚀刻时产生的 RuO_4^- 、 RuO_4^{2-} 等相互作用,能抑制 RuO_4 气体和随之生成的 RuO_2 颗粒的产生。因此,可以将本发明的过滤用润滑剂保持原样地作为半导体处理液,在半导体制造工序中的蚀刻工序、残渣去除工序、清洗工序、CMP(chemical mechanical polish:化学机械研磨)工序等中适当使用。

[0051] 如此,本发明的过滤用润滑剂所含的镱离子发挥各种作用,为了较高地维持这些效果,过滤用润滑剂的表面张力成为关键。即,在过滤用润滑剂的表面张力小于 60mN/m 时,过滤用润滑剂中所含的镱离子容易通过过滤工序被去除,因此不易保持如上述中说明的良好的表面平滑性、 RuO_4 气体的抑制效果。作为增加表面张力的方法之一,可列举出添加包含水合度大的阴离子的盐的方法。通过加入水合度大的阴离子,阻碍由阴离子引起的镱离子的电荷的中和,维持镱离子彼此的电排斥,因此能增加表面张力。作为水合度大的阴离子,可列举出氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子。另一方面,在本发明的过滤用润滑剂包含后述的氧化剂的情况下,有时因盐与氧化剂反应而氧化剂的稳定性降低,或因高浓度的盐而产生蚀刻的阻碍。从这样的理由考虑,表面张力优选为 75mN/m 以下。

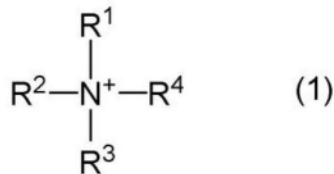
[0052] 在此,对过滤工序进行说明。在半导体晶片的制造中,若颗粒附着于晶片则导致成

品率降低,因此出于去除处理液中的颗粒的目的,进行处理液的过滤。在最尖端的半导体晶片的情况下,布线宽度非常窄为几nm~几十nm,因此要求在过滤工序中使用的过滤器的细孔径也为相同程度的尺寸。但是,过滤器的细孔径越小,镉盐或镉离子越容易被吸附去除。由此,处理液中的镉离子浓度降低,由此会损害作为上述的处理液的功能。

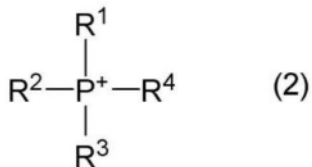
[0053] 但是,这样的镉离子的浓度降低能通过控制作为半导体处理液的过滤用润滑剂的表面张力来避免。具体而言,水的表面张力在25°C下为73mN/m左右,通过接近该值,能抑制镉盐或镉离子向过滤器吸附。即,通过将过滤用润滑剂的表面张力控制为60mN/m以上且75mN/m以下,能抑制镉盐或镉离子向过滤器吸附,在将过滤用润滑剂用作处理液时不损害其功能地使用。从这样的理由考虑,表面张力为60mN/m以上且75mN/m以下,优选为68mN/m以上且75mN/m以下,最优选为71mN/m以上且73mN/m以下。在此,本说明书中的表面张力为25°C下的值。需要说明的是,过滤用润滑剂的表面张力例如可以通过降低添加的镉盐的浓度,或改变包含水合度大的阴离子的盐的种类或增加其浓度等来增加,以使表面张力进入适当的范围。在下述中说明的另一实施方式中也可以通过相同方法来调整表面张力。

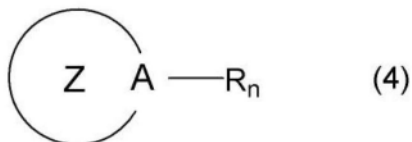
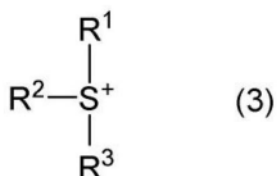
[0054] (镉离子)

[0055] 表面张力受到由本发明的过滤用润滑剂所含的镉离子带来的影响。因此,通过适当选择镉离子的种类、浓度,能将表面张力保持为适当的范围。为了将表面张力保持为优选的范围,优选选择自由下述式(1)~(6)所示的结构镉离子构成的组中的任一种以上。

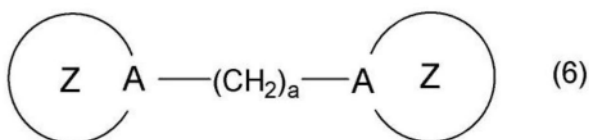
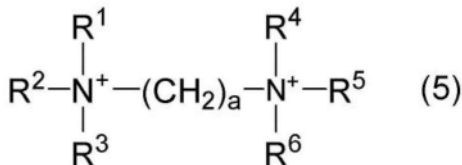


[0056]





[0057]



[0058] (式(1)~式(6)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基。此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代。

[0059] 作为与上述的鎇离子相对的抗衡阴离子,可列举出:氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸离子、磷酸离子、硫酸离子、硫酸氢离子、甲磺酸离子、高氯酸离子、氯酸离子、亚氯酸离子、次氯酸离子、原高碘酸离子、偏高碘酸离子、碘酸离子、亚碘酸离子、次碘酸离子、乙酸离子、碳酸离子、碳酸氢离子、氟硼酸离子或三氟乙酸离子。

[0060] A为铵离子或磷离子。

[0061] Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。

[0062] R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。 n 为1或2的整数,表示R的数量。在 n 为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环。

[0063] a 为1~10的整数。

[0064] 式中R所示的烃基越为长链,疏水性越高。因此,越为包含具有长链的烃基的鎇离子的过滤用润滑剂,表面张力越存在降低的倾向。另一方面,若烃链过短,则会限制作为鎇离子的效果的表面平滑性的提高、 RuO_4 气体的抑制效果。从这样的理由考虑,烃基的碳原子数优选为上述的范围内。

[0065] 本发明的过滤用润滑剂中的铼离子的浓度优选为1质量ppm以上且10000质量ppm以下。若铼离子的添加量过少,则在用作半导体处理液的情况下,不仅与 RuO_4^- 等的相互作用减弱, RuO_4^- 气体抑制效果降低,而且在蚀刻时向金属表面附着的铼离子的量不充分,因此存在表面平滑性降低的倾向。另一方面,若添加量过多,则铼离子向金属表面的吸附量过多,蚀刻速度降低。此外,在过滤用润滑剂包含氧化剂的情况下,有时因氧化剂与铼离子反应而成为氧化剂的浓度降低的原因。因此,本发明的过滤用润滑剂优选包含1质量ppm以上且10000质量ppm以下的铼离子,更优选包含10质量ppm以上且5000质量ppm以下的铼离子,进一步优选包含50质量ppm以上且2000质量ppm以下的铼离子。需要说明的是,在添加铼离子的情况下,可以仅添加一种,也可以组合添加两种以上。即使在包含两种以上铼离子的情况下,只要铼离子的浓度的合计为上述的浓度范围,就能有效地抑制 RuO_4^- 气体的产生。

[0066] 若举例示出这样的铼离子,可列举出:氯化胆碱离子、反式-2-丁烯1,4-双(三苯基磷离子)、1-己基-3-甲基咪唑铼离子、烯丙基三苯基磷离子、四苯基磷离子、苄基三苯基磷离子、甲基三苯基磷离子、(2-羧乙基)三苯基磷离子、(3-羧丙基)三苯基磷离子、(4-羧丁基)三苯基磷离子、(5-羧戊基)三苯基磷离子、肉桂基三苯基磷离子、(2-羟苄基)三苯基磷离子、(1-萘甲基)三苯基磷离子、丁基三苯基磷离子、(叔丁氧基羰基甲基)三苯基磷离子、烯丙基三苯基磷离子、(3-甲氧基苄基)三苯基磷离子、(甲氧基甲基)三苯基磷离子、(1-乙氧基-1-氧代丙烷-2-基)三苯基磷离子、(3,4-二甲氧基苄基)三苯基磷离子、甲氧基羰基甲基(三苯基)磷离子、(2,4-二氯苄基)三苯基磷离子、(2-羟基-5-甲基苄基)三苯基磷离子、(4-氯苄基)三苯基磷离子、(3-氯-2-羟丙基)三甲基铵离子、甲基丙烯酸胆碱离子、苯甲酰胆碱离子、苄基二甲基苯基铵离子、(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基铵离子、氨甲酰胆碱离子、1,1'-二氟-2,2'-二吡啶铼双(四氟硼酸盐)、苄基三丁基铵离子、三甲基苯基铵离子、5-氮铼螺[4.4]壬烷离子、三丁基甲基铵离子、四丁基铵离子、四戊基铵离子、四丁基磷离子、二烯丙基二甲基铵离子、1,1-二甲基哌啶铼离子、(2-羟乙基)二甲基(3-磺丙基)氢氧化铵、3-(三氟甲基)苯基三甲基铵离子、1,1'-(癸烷-1,10-二基)双[4-氮杂-1-氮铼双环[2.2.2]辛烷]二离子、(3-溴丙基)三甲基铵离子、乙烯基苄基三甲基铵离子、烯丙基三甲基铵离子、三甲基乙烯基铵离子、胆碱离子、 β -甲基胆碱离子以及三苯基铼离子等,优选为选自由苄基二甲基苯基铵离子、1-乙氧基-1-氧代丙烷-2-基)三苯基磷离子、1,1'-(癸烷-1,10-二基)双[4-氮杂-1-氮铼双环[2.2.2]辛烷]二离子、丁基三苯基磷离子、(2-羧乙基)三苯基磷离子、(3-羧丙基)三苯基磷离子、(4-羧丁基)三苯基磷离子、烯丙基三苯基磷离子、四苯基磷离子以及苄基三苯基磷离子构成的组中的一种以上。

[0067] 如上所述,铼离子的效果可列举出:蚀刻时的表面粗糙的抑制、 RuO_4^- 气体的抑制,除此以外,也具有提高用作半导体处理液的情况下的再利用次数的效果。在半导体晶片的制造所中,从成本削减的观点考虑,通常将使用过的处理液循环再利用。在该情况下,例如在蚀刻中,金属溶出至处理液中,因此在使用前与使用后处理液的组成不同。若以利用次溴酸离子进行的钌的蚀刻为例子进行说明,则钌在碱性条件下以 RuO_4^- 的形式溶出。在该情况下,若该 RuO_4^- 或 RuO_4^- 变化而生成的 RuO_4^{2-} 、 RuO_4^- 与次溴酸离子反应,则作为对蚀刻有效的化学物种的次溴酸离子浓度降低。因此,处理液的再利用次数越多以及再利用时间越长,蚀刻速度越降低。

[0068] 但是,通过使过滤用润滑剂包含铷离子,有时能改善用作半导体处理液的情况下的再利用时的稳定性。即,通过 RuO_4^- 等与铷离子主动反应,能抑制 RuO_4^- 等与次溴酸离子的反应。作为可以用于这样的目的的铷离子,优选为磷离子。在铵离子的情况下,有可能因与次溴酸离子的反应而生成胺,因此有可能该胺分解次溴酸离子。此外,通常磷离子比铵离子的分子尺寸大,容易与因溶解而产生的 RuO_4^- 形成离子对,因此束缚 RuO_4^- ,由此也能得到抑制 RuO_4^- 与次溴酸离子的反应的效果。

[0069] 若举例示出这样的铷离子,可列举出:烯丙基三苯基磷离子、四苯基磷离子、反式-2-丁烯-1,4-双(三苯基磷离子)、苄基三苯基磷离子、四丁基磷离子、三丁基己基磷离子、庚基三苯基磷离子、环丙基三苯基磷离子、(溴甲基)三苯基磷离子、(氯甲基)三苯基磷离子等。

[0070] (次溴酸离子和次氯酸离子)

[0071] 本发明的过滤用润滑剂也可以包含氧化剂。通过包含氧化剂,能附加将半导体晶片所含的金属去除的功能,因此能保持原样地用作半导体处理液。并且,能在包含金属的半导体晶片的蚀刻工序、清洗工序等中适当使用。氧化剂的种类没有特别限制,例如可列举出:过氧化氢、臭氧、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、次溴酸、亚溴酸、溴酸、高溴酸、次碘酸、亚碘酸、碘酸、高碘酸、它们的盐以及它们的盐解离而产生的离子、以及选自由过氧化氢、臭氧、氟、氯、溴、碘、高锰酸盐、铬酸盐、重铬酸盐以及铈盐构成的组中的一种以上。其中,从氧化能力的强度、稳定性、适当用于半导体用途的方面考虑,优选次溴酸离子、次氯酸离子、高碘酸离子,最优选次溴酸离子。在此,高碘酸离子为原高碘酸离子或偏高碘酸离子。

[0072] 例如,在向本发明的过滤用润滑剂中添加次溴酸离子或高碘酸离子的情况下,其浓度只要不脱离本发明的目的,就没有特别限制,优选的是,在任何情况下均为 0.001mol/L 以上且 0.20mol/L 以下。在小于 0.001mol/L 的情况下,蚀刻金属的速度小,实用性低。另一方面,在大于 0.20mol/L 的情况下,容易发生次溴酸离子的分解,因此金属的蚀刻速度不易稳定。为了以充分的速度稳定地进行金属的蚀刻,该次溴酸离子的浓度优选为 0.001mol/L 以上且 0.20mol/L 以下,进一步优选为 0.005mol/L 以上且 0.20mol/L 以下,最优选为 0.01mol/L 以上且 0.10mol/L 以下。

[0073] 对于氧化剂蚀刻金属的机理,以氧化剂为次溴酸离子,金属为钌的情况为例子进行说明。推测为在过滤用润滑剂中,次溴酸离子将钌氧化,成为 RuO_4 、 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} ,由此溶解于过滤用润滑剂中。通过将钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的形式溶解,能减少 RuO_4 气体的产生量,抑制 RuO_2 颗粒的产生。为了将钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的形式溶解,过滤用润滑剂的pH优选为碱性,过滤用润滑剂的pH更优选为8以上且14以下,pH进一步优选为12以上且14以下,pH最优选为12以上且小于13。若过滤用润滑剂的pH为12以上且小于13,则钌以 RuO_4^- 或 RuO_4^{2-} 的形式溶解于过滤用润滑剂中,因此能大幅减少 RuO_4 气体的产生量,抑制 RuO_2 颗粒的产生。另一方面,在过滤用润滑剂的pH小于8的情况下,钌容易氧化为 RuO_2 、 RuO_4 ,因此存在 RuO_2 颗粒量增加,并且 RuO_4 气体产生量增大的倾向。此外,若pH大于14,则不易发生钌的溶解,难以得到充分的钌蚀刻速度,因此半导体制造中的生产效率降低。

[0074] 本发明的过滤用润滑剂所含的氧化剂可以为一种,也可以为多种。通过包含多种氧化剂,有时能使蚀刻速度稳定化,或提高将过滤用润滑剂再利用时的稳定性。例如,在包含次溴酸离子作为第一种氧化剂的情况下,金属的蚀刻所消耗的次溴酸离子失去氧化能力

而变化为溴化物离子。在该情况下,变化为溴化物离子的量越多,用作半导体处理液时的蚀刻速度越降低。在半导体晶片的制造所中,从成本削减的观点考虑,通常将处理液循环再利用,但若因处理液的再利用而蚀刻速度降低,则难以稳定地制造半导体晶片。另一方面,在过滤用润滑剂中包含多种氧化剂的情况下,例如若除了包含次溴酸离子还包含次氯酸离子,则失去了氧化能力的溴化物离子因被次氯酸离子氧化而变化为次溴酸离子。因此,能抑制过滤用润滑剂中的次溴酸离子浓度降低,即使在将过滤用润滑剂再利用的情况下,也不易发生蚀刻速度的降低。

[0075] 从以上的理由考虑,在本发明的过滤用润滑剂包含次溴酸离子的情况下,优选在该过滤用润滑剂中共存次氯酸离子。次氯酸离子的浓度只要不脱离本发明的主旨,就没有限制,优选为 $0.001\text{mol}/1$ 以上且 $0.2\text{mol}/1$ 以下。若次氯酸离子的浓度小于 $0.001\text{mol}/1$,则无法高效地氧化 Br^- ,钎的蚀刻速率降低。另一方面,若次氯酸离子的添加量大于 $0.2\text{mol}/1$,则次氯酸离子的稳定性降低,促进由次氯酸离子/次溴酸离子间的反应引起的次溴酸离子的分解,因此不适当。次氯酸离子的浓度更优选为 $0.005\text{mol}/1$ 以上且 $0.10\text{mol}/1$ 以下,最优选为 $0.01\text{mol}/1$ 以上且 $0.05\text{mol}/1$ 以下。

[0076] (其他)

[0077] 在本发明的过滤用润滑剂中,也可以根据期望,在不损害本发明的目的的范围内配合以往用于半导体用处理液的其他添加剂。例如,作为其他添加剂,可以加入酸、金属防腐剂、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、稳定化剂等。这些添加剂可以单独添加,也可以组合多种添加。

[0078] 为了调整过滤用润滑剂的pH,可以将酸或碱添加至过滤用润滑剂中。作为该碱,从不包含在半导体制造中成为问题的金属离子的方面考虑,优选使用有机碱。其中,从每单位重量的氢氧化物离子数多,能容易获取高纯度品的方面考虑,该有机碱优选为四烷基氢氧化铵,更优选为四甲基氢氧化铵。

[0079] 源自这些添加剂,此外因过滤用润滑剂的制造上的情况等,在本发明的过滤用润滑剂中也可以包含碱金属离子、碱土金属离子等。但是,就这些碱金属离子和碱土金属离子等而言,从在残留于半导体晶片上的情况下,影响到半导体元件的成品率降低等方面考虑,作为本发明的过滤用润滑剂中的金属的含量,具体而言,例如选自锂、钠、钾、铝、镁、钙、铬、锰、铁、镍、钴、铜、银、镉、钡、锌以及铅中的任意种金属以质量基准计优选为 1ppb 以下,更优选为 0.5ppb 以下,进一步优选为 0.2ppb 以下,最优选为 0.1ppb 以下。此外,在上述金属中选自铁、铜、锌中的任一种金属以质量基准计优选为 0.01ppt 以上且 1ppb 以下,更优选为 0.01ppt 以上且 0.5ppb 以下,进一步优选为 0.01ppt 以上且 0.2ppb 以下,最优选为 0.01ppt 以上且 0.1ppb 以下。而且在上述中,采取离子性金属作为本发明的过滤用润滑剂所任选地包含的金属,但不仅限于此,也可以包含非离子性金属(粒子性金属),在单独包含粒子性金属的情况下,其浓度优选为上述的范围。此外,在包含离子性金属和粒子性金属的情况下,其合计优选为上述的范围。

[0080] 本发明的过滤用润滑剂所含的水优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等去除了金属离子、有机杂质、颗粒粒子等的水,特别优选纯水、超纯水。这样的水可以通过在半导体制造中广泛利用的公知的方法得到。

[0081] 本发明的过滤用润滑剂优选低温和/或遮光保存。通过在低温和/或遮光下保存,

能期待抑制过滤用润滑剂中的氧化剂、铼离子等分解的效果。而且,通过利用封入有惰性气体的容器保存过滤用润滑剂,防止二氧化碳的混入,能维持过滤用润滑剂的稳定性。此外,该容器的内表面即与过滤用润滑剂接触的面优选由玻璃或有机高分子材料形成。其原因在于,若该容器的内表面由玻璃或有机高分子材料形成,则能进一步减少金属、金属氧化物、有机物等杂质混入。

[0082] 本发明的过滤用润滑剂是在半导体元件的制造方法中包括的过滤工序中,减少利用过滤器的铼盐的捕捉的药液,换言之,也可以说是利用过滤器的铼盐的捕捉减少剂。

[0083] (半导体晶片的蚀刻方法)

[0084] 在本发明的过滤用润滑剂用于半导体的处理时应用的半导体晶片,优选的是,包含选自Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo以及W中的至少一种金属。这些金属通过在半导体制造工序中广泛公知的方法,例如CVD(chemical vapor deposition:化学气相沉积)、ALD(atomic layer deposition:原子层沉积)、PVD(physical vapor deposition:物理气相沉积)、溅射、镀敷等在半导体晶片上成膜。本发明的过滤用润滑剂通过包含铼离子,具有抑制 RuO_4 气体的效果,因此在这些金属中,可以特别优选使用钌。钌不限于金属钌,只要含有70原子%以上的钌即可,也包括钌合金、钌的氧化物(二氧化钌、三氧化二钌等)、氮化物、氮氧化物、金属间化合物、离子性化合物、络合物等。

[0085] 本发明的过滤用润滑剂通过与半导体晶片接触,能进行半导体晶片的蚀刻。就是说,本发明的半导体晶片的蚀刻方法包括:使上述过滤用润滑剂与半导体晶片接触的工序。

[0086] 本发明的过滤用润滑剂可以保持原样地用作半导体处理液,在包含上述中说明的氧化剂的情况下,可以优选用作半导体晶片的蚀刻液。在将过滤用润滑剂用作蚀刻液的情况下,氧化剂的种类、过滤用润滑剂中的氧化剂的浓度可以应用上述中说明的条件。此外,过滤用润滑剂的其他条件也可以应用上述中说明的内容。

[0087] 以使用本发明的过滤用润滑剂进行的钌的湿法蚀刻工序为例子进行说明。首先,准备由半导体(例如Si)构成的基体。对准备好的基体进行氧化处理,在基体上形成氧化硅膜。然后,使由低介电常数(Low-k)膜构成的层间绝缘膜成膜,以规定的间隔形成通孔。通孔形成后,通过热CVD,使钌成膜。通过使用本发明的过滤用润滑剂对该钌膜进行蚀刻,能抑制 RuO_4 气体产生,同时在通孔内形成表面平滑性优异的钌布线。

[0088] 将本发明的过滤用润滑剂用作半导体处理液对钌进行蚀刻时的温度没有特别限制,只要考虑钌的蚀刻速度、 RuO_4 气体产生量等来确定即可。在处理温度高的情况下, RuO_4 气体量变多,次溴酸离子的稳定性也降低。另一方面,存在越低温,蚀刻速度越降低的倾向。从这样的理由考虑,对钌进行蚀刻的温度优选为 $10^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,更优选为 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,最优选为 $25^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 。

[0089] (半导体元件的制造方法)

[0090] 本发明的半导体元件的制造方法包括:对上述的过滤用润滑剂进行过滤的工序;以及将过滤后的过滤用润滑剂供于半导体晶片的蚀刻的工序。本发明的过滤用润滑剂可以保持原样地用于半导体元件的制造方法。此外,对于蚀刻工序,可以保持原样地应用上述中说明的条件。作为蚀刻对象的金属也可以以与上述相同的金属为对象。为了进行半导体晶片的蚀刻,过滤用润滑剂中优选包含上述中列举出的氧化剂。氧化剂的种类、过滤用润滑剂中的氧化剂的浓度可以应用上述中说明的条件。此外,过滤用润滑剂的 25°C 下的表面张力

为60mN/m以上且75mN/m以下,其优选的范围与上述中说明的条件相同。而且,过滤用润滑剂的其他条件也可以应用上述中说明的内容。

[0091] 若基于图1进行说明,在制造半导体元件时,过滤用润滑剂存在经过过滤器1和2或3的机会。在关闭图1的阀10,打开阀9的情况下,化学品柜6内的药液通过泵4的驱动而经过过滤器1和2,由此进行过滤。为了将化学品柜6内的药液的杂质尽量去除,也可以进行多次使药液经过过滤器1和2的过滤工序。在一次过滤工序时经过的过滤器的数量例如可列举出一个以上,也可以为两个,也可以为三个,也可以为四个以上。

[0092] 若打开图1的阀10,则化学品柜6内的药液通过泵4的驱动供给至蚀刻台8,进行半导体晶片的蚀刻。此外,为了补充化学品柜6内的药液,通过泵5的驱动,药液补充单元内的药液经过过滤器3而补充至化学品柜6内。

[0093] 需要说明的是,在此说明的药液可以为过滤用润滑剂本身,也可以为向与过滤用润滑剂不同的药液中添加过滤用润滑剂而得到的药液。在向与过滤用润滑剂不同的药液中添加过滤用润滑剂的情况下,将混合后的药液的表面张力调整为上述中说明的范围。混合后的药液的优选的表面张力的范围也与上述中说明的范围相同。

[0094] 需要说明的是,半导体元件的制造方法也可以包括选自晶片制作工序、氧化膜形成工序、晶体管形成工序、布线形成工序以及CMP工序中的一个以上工序等在半导体元件的制造方法中使用的公知的工序。

[0095] 此外,本发明的半导体元件的制造方法也可以包括后述的金属从使用过的半导体处理液中的回收方法作为一个工序。具体而言,也可以通过在本发明的半导体元件的制造方法中包括如下工序来作为直至回收处理液中的金属的制造方法:回收半导体晶片的蚀刻处理后的处理液的工序;向回收到的处理液中添加后述的金属回收剂的工序;以及对添加有金属回收剂的处理液进行过滤的工序。

[0096] (过滤用润滑剂的制造方法)

[0097] 在本发明的另一实施方式中,提供过滤用润滑剂的制造方法。在过滤用润滑剂的制造方法中,以至少将镱离子与水混合,其25°C下的表面张力成为60mN/m以上且75mN/m以下(25°C)的方式制备。在本实施方式的制造方法中,可以保持原样地应用在上述中列举出的过滤用润滑剂中使用的镱离子的种类、浓度的条件。包含镱离子和水的溶液的表面张力例如可以通过调整镱离子的种类、浓度来调整。调整后的过滤用润滑剂的表面张力的优选的范围可以保持原样地应用上述中说明的范围。在向过滤用润滑剂中添加氧化剂的情况下,可以在镱离子与水的混合时添加,也可以向预先将镱离子与水混合而得到的溶液中添加氧化剂。氧化剂的种类、浓度可以保持原样地应用上述中说明的条件。此外,过滤用润滑剂所含的其他添加剂等条件也可以应用上述中说明的内容。

[0098] (使用过的半导体处理液的再生方法)

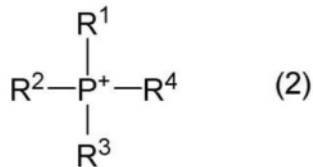
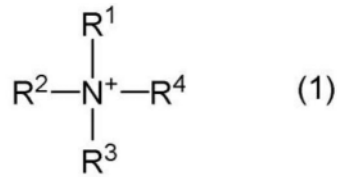
[0099] 本发明的另一实施方式包括:向使用过的半导体处理液中添加上述的过滤用润滑剂的工序(以下,也简称为再生方法)。在本发明的再生方法中,将使用过的半导体处理液作为再生对象。在此,使用过的半导体处理液是指,例如在半导体晶片的制造中至少一次用于蚀刻等处理的药液。因此,在使用过的半导体处理液中可以包含氧化剂。作为氧化剂,可列举出在过滤用润滑剂的说明中列举出的种类的氧化剂。

[0100] 此外,也可以将添加了上述的过滤用润滑剂后再生出的半导体处理液的25°C下的

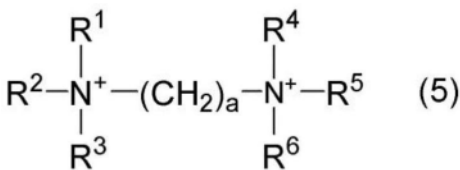
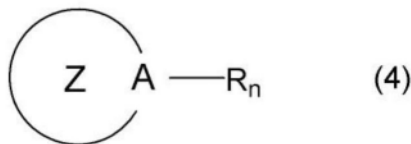
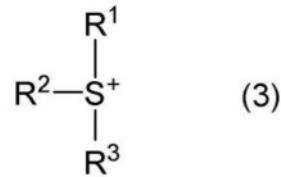
表面张力调整为60mN/m以上且75mN/m以下。通过调整为这样的表面张力,在将再生出的半导体处理液供于半导体元件的制造方法的情况下,能抑制过滤工序中的镧离子的减少。为了调整再生出的半导体处理液的表面张力,也可以调整添加的过滤用润滑剂所含的镧离子的种类和浓度。添加的过滤用润滑剂中的镧离子的种类可以保持原样地应用在过滤用润滑剂的项中说明的条件。此外,优选以再生后的药液所含的镧离子的浓度成为在上述的过滤用润滑剂中说明的范围的方式调整添加的过滤用润滑剂中的镧离子的浓度。

[0101] (研磨用组合物)

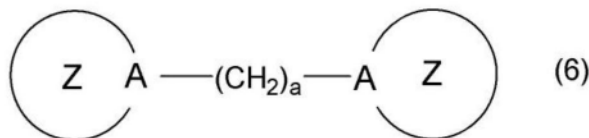
[0102] 本发明的研磨用组合物的特征在于,包含选自下述式(1)~(6)所示的镧离子构成的组中的任一种以上镧离子,但不限于此,可以以保持高研磨速度的状态对包含金属或金属氧化物的半导体晶片平坦且平滑地进行研磨。



[0103]



[0104]



[0105] (式(1)~式(6)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基。此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代。

[0106] 作为与上述的镱离子相对的抗衡阴离子,为氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子、氢氧化物离子、硝酸离子、磷酸离子、硫酸离子、硫酸氢离子、甲磺酸离子、高氯酸离子、氯酸离子、亚氯酸离子、次氯酸离子、原高碘酸离子、偏高碘酸离子、碘酸离子、亚碘酸离子、次碘酸离子、乙酸离子、碳酸离子、碳酸氢离子、氟硼酸离子或三氟乙酸离子。

[0107] A为铵离子或磷离子。

[0108] Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。

[0109] R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团。 n 为1或2的整数,表示R的数量。在 n 为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环。

[0110] a 为1~10的整数。

[0111] 通过使这样的镱离子包含于研磨用组合物,镱离子解离而产生的镱离子与作为研磨对象的金属、金属氧化物等相互作用,由此得到平滑的研磨面。作为这样的镱离子,可列举出所述的本发明的过滤用润滑剂中记载的化合物,镱离子浓度的优选范围也同样。

[0112] 本发明的研磨用组合物的25°C下的表面张力可以为60mN/m以上且75mN/m以下。研磨用组合物的25°C下的表面张力也可以为68mN/m以上且75mN/m以下,也可以为71mN/m以上且73mN/m以下。通过研磨用组合物的表面张力为这些范围,能对研磨对象得到充分的研磨速度,除此以外,也能将研磨对象物的表面平滑性精加工为优选的状态。

[0113] 在本发明的研磨用组合物中也可以包含氧化剂。氧化剂没有特别限制,但在对硬度高,化学稳定性高的物质进行研磨的情况下,为了得到充分高的研磨速度,优选选择氧化能力高的次卤酸离子,其中,特别优选选择次氯酸离子、次溴酸离子等。在该情况下,从能抑制金属的含量的方面考虑,其平衡离子(阳离子)优选四甲基铵离子等季铵离子等。在添加次卤酸离子作为氧化剂的情况下,其浓度没有特别限定,若过稀则研磨速度降低,若过浓则由次卤酸离子的分解引起的浓度变化变大。从这样的理由考虑,在添加次卤酸离子作为氧化剂的情况下,次卤酸离子的浓度优选为0.001mol/L以上且0.20mol/L以下,进一步优选为0.005mol/L以上且0.20mol/L以下,最优选为0.01mol/L以上且0.10mol/L以下。在次卤酸离子为选自次氯酸离子和次溴酸离子中的一种以上的情况下也可以应用同样的浓度范围。

[0114] 此外,由研磨引起的次卤酸离子的消耗或者因保管中等的自然分解而产生的卤酸离子、亚卤酸离子、卤化物离子的各浓度分别优选为0.00001mol/L以上且0.10mol/L以下,进一步优选为0.00001mol/L以上且0.02mol/L以下,最优选为0.00001mol/L以上且0.01mol/L以下。

[0115] (pH)

[0116] 从研磨特性和稳定性的方面考虑,本发明的研磨用组合物的pH优选为7以上且14以下。在pH小于7的情况下,有时研磨速度降低,变得不稳定。例如,在包含次卤酸离子作为氧化剂的情况下,在pH小于7的情况下,发生次卤酸离子的分解。此外,在pH小于7的情况下,有可能含金属粒子容易残留于半导体晶片表面,因此存在研磨后的晶片的金属残存量增加的倾向,从这一方面考虑,pH优选为7以上。此外,在磨粒使用了胶体二氧化硅的情况下,在

pH为13以上的情况下有时胶体二氧化硅溶解。从这样的理由考虑,pH优选为7以上且14以下,更优选为9以上且13以下,最优选为11以上且12.5以下。

[0117] (研磨剂)

[0118] 在本发明的研磨用组合物包含磨粒的情况下,可以没有特别限制地使用公知的磨粒。作为优选的磨粒,可列举出:氧化硅(二氧化硅)粒子、金刚石粒子、氧化铈(二氧化铈)粒子、氧化铝(alumina)粒子、氧化锆(zirconia)粒子、氧化钛(二氧化钛)粒子等。这些研磨剂的浓度没有特别限定,若过稀则研磨速度降低,若过浓则磨粒凝聚,成为表面的平滑性的恶化的原因,因此优选为0.02~10.0质量%,更优选为0.5~5.0质量%。

[0119] (研磨方法)

[0120] 使用了本发明的研磨用组合物的研磨方法可以使用单面或者双面研磨机进行。作为研磨装置的一个例子,可以使用如下研磨装置,其具备:旋转工作台,固定平台;晶片保持部,保持研磨对象的半导体用晶片;以及加压部,具有旋转的机构,用于一边使被保持的晶片旋转,一边对平台的研磨面以规定的研磨载荷按压。

[0121] 例如,可以通过如下方法进行研磨:将向本发明的研磨用组合物加入磨粒而得到的物质向研磨对象的半导体晶片涂布、散布或滴加等,与不含研磨粒子的研磨垫(片)接触,通过两者的相对运动进行研磨的方法;将本发明的研磨用组合物向研磨对象的半导体晶片涂布、散布或滴加等,与固定有研磨粒子的研磨垫(片)等接触,通过两者的相对运动进行研磨的方法等。使用本发明的研磨液进行研磨的半导体晶片例如为包含Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo、W等作为研磨对象的半导体晶片。

[0122] (其他)

[0123] 在本发明的研磨用组合物中,只要不违反本发明的主旨,也可以根据需要适当含有润滑剂、粘性赋予剂、粘度调节剂、防锈剂等。例如,可以通过将磨粒(二氧化硅)、氧化剂(次溴酸离子)、pH调整剂(四甲基氢氧化铵)、超纯水混合来制备。

[0124] (金属回收剂)

[0125] 本发明的金属回收剂的特征在于,包含选自与金属氧化物离子和金属氢氧化物离子配位的镧离子中的一种以上镧离子。通过金属氧化物离子或金属氢氧化物离子与镧离子形成离子络合物而生成不溶性的盐,通过过滤等将其回收,由此能回收金属。

[0126] 作为与所述金属氧化物离子或金属氢氧化物离子配位的镧离子,优选镧离子、铈离子或铵离子,更优选与金属氧化物离子形成稳定的离子络合物的镧离子或铵离子。更具体而言,可列举出选自由在过滤用润滑剂的项中说明的式(1)~(6)所示的镧离子构成的组中的任一种以上。

[0127] 作为所述金属氧化物离子或金属氢氧化物离子,为在溶液中具有负电荷的金属氧化物或金属氢氧化物离子。具体而言,为Ru、Ta、Co、Cr、Os、Ni、Mn、Cu、Zr、Mo、W的氧化物离子或氢氧化物离子。通过向包含这些离子的溶液中加入镧离子,与金属氧化物离子或金属氢氧化物离子形成离子络合物,生成不溶性的盐。

[0128] 镧离子的种类可以使用与在过滤用润滑剂中说明的镧离子相同的镧离子。镧离子的抗衡离子的种类也可列举出与在过滤用润滑剂中说明的抗衡离子相同的抗衡离子。金属回收剂例如优选以1质量ppm以上且50质量%以下的浓度包含镧离子,更优选以10质量ppm以上且10质量%以下的浓度包含镧离子,进一步优选以50质量ppm以上且10000质量ppm以

下的浓度包含镉离子,最优选以100质量ppm以上且5000质量ppm以下的浓度包含镉离子。该浓度范围在镉离子为选自由式(1)~(6)所示的镉离子构成的组中的任一种以上的情况下也可以同样地应用。

[0129] 金属回收剂的25℃下的表面张力可以为60mN/m以上且75mN/m以下。研磨用组合物的25℃下的表面张力可以为68mN/m以上且75mN/m以下,可以为71mN/m以上且73mN/m以下。通过使金属回收剂的表面张力为这些范围,能将通过过滤等的金属回收后的使用过的金属回收剂用作再次金属回收剂。

[0130] (金属从使用过的半导体处理液中的回收方法)

[0131] 本发明的另一实施方式是金属从使用过的半导体处理液中的回收方法(以下,也简称为回收方法),其包括:向使用过的半导体处理液中添加上述的金属回收剂的工序。在本发明的回收方法中,以金属从使用过的半导体处理液中的回收为对象。在此,使用过的半导体处理液是指,例如在半导体晶片的制造中至少一次用于蚀刻等处理的药液。因此,在使用过的半导体处理液中也可以包含氧化剂。作为氧化剂,可列举出在过滤用润滑剂的说明中列举出的种类的氧化剂。通过经过如下工序,能回收金属:通过向使用过的半导体处理液中添加金属回收剂,包含金属的不溶性的盐析出,对其进行过滤的工序。作为用于过滤金属的过滤器,例如优选使用由有机高分子材料或者无机材料构成的过滤滤器。例如可以使用由聚烯烃制(聚丙烯制、聚乙烯制、超高分子量聚乙烯制)、聚砜制、乙酸纤维素制、聚酰亚胺制、聚苯乙烯、氟系树脂和/或石英纤维制构成的过滤滤器。作为所述氟树脂,只要为含有氟原子的树脂(聚合物),就没有特别限制,可以使用公知的氟树脂。例如可列举出:聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物以及全氟(丁烯基乙烯基醚)的环化聚合物等。

[0132] 过滤滤器的孔径没有特别限制,粗大粒子的去除可以使用孔径为1 μm 以上的过滤滤器或者微滤滤器。另一方面,微粒的去除可以使用孔径0.001 μm 以上且小于1 μm 的微滤滤器、超滤滤器或者纳滤膜。

[0133] 在半导体元件的制造方法包含上述的回收方法作为一系列的工序的情况下,作为一个例子,将如下工序组合即可:回收使用过的半导体处理液的工序;向回收到的处理液中添加金属回收剂的工序;以及对添加有金属回收剂的使用过的半导体处理液进行过滤的工序。此外,也可以预先向半导体处理液中添加金属回收剂,在使用过的半导体处理液中使包含金属的不溶性的盐析出,通过后期的过滤工序将其回收。在这些情况下,也可以将金属回收后的使用过的半导体处理液作为半导体处理液而再利用。

[0134] 通过过滤滤器回收到的金属氧化物离子或金属氢氧化物离子与镉离子的盐可以通过使能溶解该盐的溶剂经过过滤滤器而溶出至溶剂中。作为能溶解该盐的溶剂,为水、酸、碱、醇类、醚类、酮类、腈类、胺类、酰胺类、羧酸、醛类等,但不限于此。若举例示出这样的溶剂,为盐酸、硫酸、硝酸、氨水、四甲基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、1,4-二噁烷、丙酮、4-甲基-2-戊酮、乙酰丙酮、乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈、乙二胺、吡啶、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、二甲基硫代甲酰胺、N-甲基硫代吡咯烷酮、硝基甲烷、硝基苯、乙

酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、2,2-双(羟甲基)丙酸、葡萄糖酸、 α -葡庚糖酸、庚炔酸、苯乙酸、苯基乙醇酸、二苯基乙醇酸、没食子酸、肉桂酸、萘甲酸、茴香酸、水杨酸、甲基水杨酸、丙烯酸、苯甲酸等单羧酸;苹果酸、己二酸、琥珀酸、马来酸、酒石酸、草酸、戊二酸、丙二酸、1,3-金刚烷二甲酸、二甘醇酸、苯二甲酸等,但理所当然不限于这些溶剂。通过通入上述溶剂,能将过滤器的细孔捕捉到的盐溶解去除,因此能将过滤器再生。

[0135] 实施例

[0136] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0137] (表面张力的评价)

[0138] 使用表面张力计(DY300,协和界面科学公司制),对未进行后述的过滤的过滤用润滑剂的表面张力进行了测定。测定依据JIS2241的“利用Wilhelmy表面张力计的试验方法”实施。

[0139] (过滤用润滑剂的过滤)

[0140] 向容量5L的PFA瓶中填充过滤用润滑剂2L,使用隔膜式送液泵(NF100TT 18S,KNF公司制),向过滤精度5nm(SWD03UG54E71-K13C,Nihon Pall公司制)的过滤器通液。经过了过滤器的溶液向PFA瓶中循环,反复通液直至2L的溶液总量经过过滤器100次。回收所得到的溶液作为过滤完成的过滤用润滑剂。

[0141] (过滤后镱离子的残存率的评价)

[0142] 使用液相色谱质谱装置(Xevo QToF MS,Waters公司制),对过滤前后的过滤用润滑剂中的镱离子浓度进行了评价,以下述的基准对过滤后的镱盐的残存率进行了评价。评价A~C均为允许水平,评价D为不合格水平。

[0143] A:100~95%。

[0144] B:小于95%~80%。

[0145] C:小于80%~60%(允许水平)。

[0146] D:<60%。

[0147] (蚀刻速度的评价)

[0148] 首先,在硅晶片上使用间歇式热氧化炉形成氧化膜,在该氧化膜上使用溅射法使钪以 1200\AA ($\pm 10\%$)的方式成膜。利用四探针电阻测定器(Loresta-GP,Mitsubishi Chemical Analytech公司制)测定片电阻,换算为膜厚,作为蚀刻处理前的钪膜厚。接着,在带盖的氟树脂制容器(AsOne公司制,PFA容器94.0mL)中准备了上述中得到的过滤后的过滤用润滑剂60mL。使制成 $10\times 20\text{mm}$ 的钪膜片在 30°C 下浸渍于过滤用润滑剂中1分钟。蚀刻处理后也同样地利用四探针电阻测定器测定片电阻,换算为膜厚,作为蚀刻处理后的钪膜厚。计算出处理前后的膜厚变化量除以浸渍的时间而得到的值作为蚀刻速度,以下述的基准进行了评价。评价A~C均为允许水平,评价D为不合格水平。

[0149] A: $>50\text{\AA}$ /分钟。

[0150] B: $50\sim 20\text{\AA}$ /分钟。

[0151] C:小于 20\AA /分钟~ 10\AA /分钟(允许水平)。

[0152] D:无法蚀刻。

[0153] (RuO₄气体的定量分析)

[0154] RuO₄气体的产生量使用ICP—OES进行了测定。向密闭容器中取上述中得到的过滤后的过滤用润滑剂5mL,使成膜有膜厚1200Å的钌膜的10×20mm的钌膜一片在30℃下浸渍直至钌全部溶解。然后,向密闭容器中流通空气,使密闭容器内的气相向加入有吸收液(1mol/L NaOH)的容器中鼓泡,将浸渍中产生的RuO₄气体捕捉至吸收液中。浸渍于过滤用润滑剂中的Si晶片上的钌全部溶解通过如下方式进行了确认: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电阻,换算为膜厚。利用ICP—OES(iCAP6500 DUO,Thermo Fisher Scientific公司制)对吸收液中的钌量进行测定,换算为RuO₄气体量,以下述的基准进行了评价。评价A~C均为允许水平,评价D为不合格水平。

[0155] A: <5μg/cm²。

[0156] B: 5~小于10μg/cm²。

[0157] C: 10μg/cm²~40μg/cm²以下(允许水平)。

[0158] D: >40μg/cm²。

[0159] (蚀刻后的表面平滑性的评价)

[0160] 利用场发射型扫描电子显微镜(JSM—7800F Prime,日本电子公司制)观察蚀刻前和蚀刻后的钌表面,确认有无表面粗糙,以下述的基准进行了评价。按表面粗糙少的顺序依次为A~D,评价A~C均为允许水平,评价D为不合格水平。

[0161] A: 未观察到表面粗糙。

[0162] B: 观察到一些表面粗糙。

[0163] C: 表面整体观察到粗糙,但粗糙浅。

[0164] D: 表面整体观察到粗糙,且粗糙深。

[0165] (过滤用润滑剂的再利用时的稳定性评价)

[0166] 在带盖的氟树脂制容器(AsOne公司制,PFA容器94.0mL)中准备了上述中得到的过滤后的过滤用润滑剂80mL。使成膜有膜厚1200Å的钌膜的10×10mm的钌膜片浸渍于30℃的过滤用润滑剂中直至钌膜全部溶解。使用溶解了该钌膜的过滤用润滑剂中的40ml,按照所述的方法对蚀刻速度1进行了评价。将其余的40ml在30℃下保管1周,同样地对蚀刻速度2进行了评价。将蚀刻速度2除以蚀刻速度1而得到的值定义为将过滤用润滑剂再利用时的蚀刻速度的稳定性,以下述的基准进行了评价。若蚀刻速度1与蚀刻速度2没有变化,则意味着再利用后的过滤用润滑剂的性能得以维持。此外,即使变化,评价A~C也为允许水平,评价D为不合格水平。

[0167] A: 0.9以上且1.1以下。

[0168] B: 大于1.1且1.2以下或大于0.8且小于0.9。

[0169] C: 大于1.2且1.3以下或大于0.7且小于0.8(允许水平)。

[0170] D: 大于1.3或0.7以下。

[0171] (次溴酸离子和次氯酸离子浓度的计算方法)

[0172] 次溴酸离子和次氯酸离子浓度的测定使用了紫外可见分光光度计(UV—2600,岛津制作所公司制)。使用浓度已知的次溴酸离子和次氯酸离子水溶液制作校正曲线,对制造出的过滤用润滑剂中的次溴酸离子和次氯酸离子浓度进行了确定。次溴酸离子浓度根据将

含溴的化合物、氧化剂、碱化合物混合后,吸收光谱稳定时的测定数据求出。

[0173] <实施例1~15、比较例1~3>

[0174] (三甲基次氯酸铵溶液的制造)

[0175] 在2L的玻璃制三口烧瓶(Cosmos Vid公司制)中将25质量%的四甲基氢氧化铵水溶液209g、超纯水791g混合,得到了CO₂含量为0.5ppm,5.2质量%的四甲基氢氧化铵水溶液。此时的pH为13.8。

[0176] 接着,向三口烧瓶内放入转子(AsOne公司制,全长30mm×直径8mm),在一个开口部投入温度计保护管(Cosmos Vid公司制,底封型)和温度计,另一个开口部连接氯气瓶和氮气瓶,使制成能任意切换氯气/氮气的状态的PFA制管(FLON INDUSTRY株式会社制,F-8011-02)的前端浸渍于该溶液底部,其余一个开口部连接由5质量%的氢氧化钠水溶液充满的气体清洗瓶(AsOne公司制,气体清洗瓶,型号2450/500)。接着,从PFA制管以0.289Pa·m³/秒(0℃换算时)流通二氧化碳浓度小于1ppm的氮气20分钟,由此排出气相部的二氧化碳。此时,气相部的二氧化碳浓度为1ppm以下。

[0177] 然后,将磁力搅拌器(AsOne公司制,C-MAG HS10)设置于三口烧瓶下部,以300rpm旋转、搅拌,一边用冰水冷却三口烧瓶外周部,一边以0.059Pa·m³/秒(0℃换算时)供给氯气(Fujiox公司制,规格纯度99.4%)180分钟,得到了四甲基次氯酸铵水溶液(氧化剂;相当于3.51质量%,0.28mol/L)与四甲基氢氧化铵(相当于0.09质量%,0.0097mol/L)的混合溶液。此时,反应中的液温为11℃。

[0178] (过滤用润滑剂的制造)

[0179] 向通过上述操作得到的四甲基次氯酸铵溶液中以规定的量混合四甲基溴化铵(97质量%,东京化成工业公司制)、镨盐、高纯度盐酸(关东化学公司制)、超纯水,由此得到了表1中记载的组成的过滤用润滑剂。

[0180] (评价)

[0181] 使用制造出的过滤用润滑剂,通过上述的方法,对钌的蚀刻速度、RuO₄气体产生量、蚀刻速度的稳定性、过滤后镨盐的残存率、表面平滑性进行了评价。

[0182] 表1中示出处理液(过滤用润滑剂)的组成和各评价结果。如表1所示,在比较例1~3中,通过过滤工序而镨盐浓度显著降低,表面平滑性为允许范围外,因此未能满足蚀刻速度、表面平滑性、RuO₄气体量、稳定性中的全部。与此相对,确认到本实施例的过滤用润滑剂满足这些评价项目中的全部。在实施例8~12中,通过向过滤用润滑剂中添加了次氯酸离子或镨盐的效果,改善了处理液的再利用时的稳定性。另一方面,在同样添加了镨盐的比较例3中,表面张力低,通过过滤而去除了镨盐,由此未观察到稳定性的改善效果。

[0183] [表1]

[0184]

	盐类	氧化剂	pH	表面张力[mN/m]	过滤后盐类残存率	蚀刻速度	表面平滑性	RuO ₄ 气体	蚀刻速率稳定性
实施例1	己基三甲基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	66	B	A	C	A	C
实施例2	二烯丙基二甲基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	71	A	C	B	A	C
实施例3	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	69	A	A	A	A	C
实施例4	氯化氯胆碱 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	72	A	C	C	A	C
实施例5	1, 1' - (癸烷-1, 10-二基) 双 [4-氟杂-1-氮杂双环 [2.2.2] 辛烷] 二溴盐 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	71	A	A	A	A	C
实施例6	苄基二甲基苯基氯化铵 (10ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	72	A	A	C	B	C
实施例7	苄基二甲基苯基氯化铵 (10000ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	68	A	B	A	A	C
实施例8	三丁基基溴化磷 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	66	B	A	C	A	B
实施例9	四苯基溴化磷 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	69	A	B	B	A	A
实施例10	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)、四苯基溴化磷 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	69	A	B	A	A	A
实施例11	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子 0.01 mol/l 次氯酸离子	12	69	A	A	A	A	B
实施例12	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子 0.1 mol/l 次氯酸离子	12	69	A	A	A	A	A
实施例13	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)	0.005 mol/l 次溴酸离子	12	69	A	C	A	A	C
实施例14	苄基二甲基苯基氯化铵 (500ppm)	0.1 mol/l 次溴酸离子	12	69	A	A	A	A	C
实施例15	四苯基溴化磷 (500ppm)	0.03 mol/l 原高碘酸离子	11	69	A	B	B	B	A
比较例1	十二烷基三甲基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	50	D	A	D	B	C
比较例2	苄基二甲基十四烷基氯化铵 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	40	D	A	D	B	C
比较例3	三丁基十六烷基溴化磷 (500ppm)	0.03 mol/l 次溴酸离子	12	30	D	A	D	B	C

[0185] <实施例16~18>

[0186] 首先,在硅晶片上使用间歇式热氧化炉形成氧化膜,在该氧化膜上使用溅射法使钌以1200Å (±10%)的方式成膜。接着,向与实施例10~12同样的组成的溶液1000g中添加胶体二氧化硅(平均粒径80nm, SiO₂含量50%) 1800g、超纯水2200g,制成研磨用组合物。研磨用组合物的表面张力分别为68、68、68mN/m。然后,使用制备出的研磨用组合物,以下的条件对钌成膜面进行了研磨。

[0187] 研磨机:Engis公司制EJ-380IN。

[0188] 研磨压力:500gf/cm²。

[0189] 研磨垫:SUBA-800,Nitta Haas公司。

[0190] 平台转速:120rpm。

[0191] 研磨用组合物的供给量:50ml/min。

[0192] 研磨时间:10分钟。

[0193] 对于研磨前后的钌,利用四探针电阻测定器(Loresta-GP,Mitsubishi Chemical Analytech公司制)测定片电阻,换算为膜厚,计算出钌的研磨速度。

[0194] 使用了实施例16~18中记载的研磨用组合物,结果是含钌的晶片的研磨速度为10nm/min,明显可知能得到充分的研磨速度。此外,进行了研磨面的SEM观察,结果确认能得到良好的表面平滑性。

[0195] <实施例19、20>

[0196] 通过与实施例1同样的方法,以成为表2的组成的方式制备出包含次溴酸离子的处理液。使成膜有膜厚1200Å的钌膜的10×10mm的钌膜片浸渍于所得到的处理液中直至钌膜全部溶解。向溶解了该钌膜的处理液中添加表2所示的组成的金属回收剂。将添加了金属回收剂的处理液向Nihon Entegris公司制的聚四氟乙烯制“Fluorogard ATX过滤器(孔径0.05μm)”通液。通过与所述“过滤后钌离子的残存率的评价”同样的方法对过滤器过滤后的处理液中的钌离子浓度进行了测定。此外,利用ICP-OES(iCAP6500 DUO,Thermo Fisher

Scientific公司制)对过滤器过滤后的处理液中的钆浓度进行了测定。

[0197] <比较例4>

[0198] 未向处理液中添加金属回收剂,除此以外,通过与实施例19同样的方法制作出过滤器过滤后的处理液。利用ICP—OES(iCAP6500 DUO,Thermo Fisher Scientific公司制)对过滤器过滤后的处理液中的钆浓度进行了测定。

[0199] [表2]

	氧化剂	金属回收剂	pH	表面张力 [mN/m]	过滤后镱盐 残存率	过滤后的钆 残存率
[0200] 实施例19	0.03 mol/l 次溴酸离子	四苯基溴化镱 (2000ppm)	12	69	A	0%
实施例20	0.03 mol/l 次溴酸离子	丁基十二烷基溴化镱 (1000ppm)	12	45	D	10%
比较例4	0.03 mol/l 次溴酸离子	-	12	73	-	100%

[0201] 使用了实施例19、20中记载的金属回收剂,结果是能通过过滤器过滤而回收金属钆。此外,明显可知通过使用表面张力高的金属回收剂,过滤后的镱盐残存率能得到良好的结果,能作为金属回收剂而再利用。另一方面,在未添加金属回收剂的比较例4中,能确认到在过滤器过滤后的处理液中钆金属残存100%。

[0202] 附图标记说明

[0203] 1:过滤器1;2:过滤器2;3:过滤器3;4:泵1;5:泵2;6:化学品柜;7:药液补充单元;8:蚀刻台;9:阀1;10:阀2。

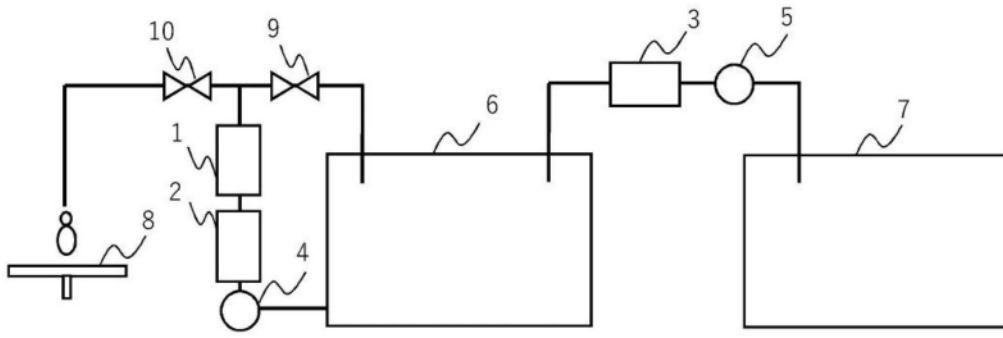


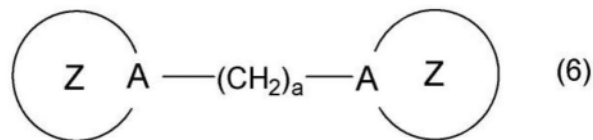
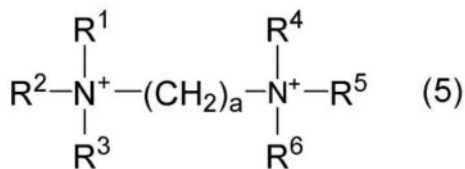
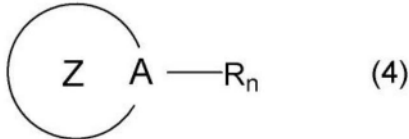
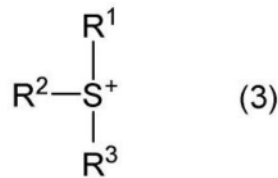
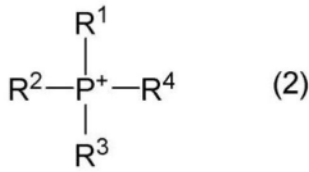
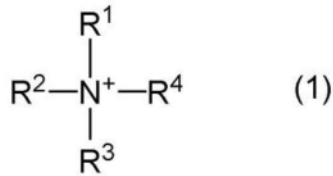
图1

1. 一种过滤用润滑剂,其包含鎘离子,所述过滤用润滑剂的25°C下的表面张力为60mN/m以上且75mN/m以下,还包含0.001mol/L以上且0.20mol/L以下的次卤酸离子。

2. 一种过滤用润滑剂,其包含鎘离子,所述过滤用润滑剂的25°C下的表面张力为60mN/m以上且75mN/m以下,还包含0.001mol/L以上且0.20mol/L以下的高碘酸离子。

3. 根据权利要求1或2所述的过滤用润滑剂,其中,

所述鎘离子为选自由式(1)~式(6)所示的鎘离子构成的组中的任一种以上,



式(1)~式(6)中,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基;此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代,

A为铵离子或磷离子,

Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环

式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团,

R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团;n为1或2的整数,表示R的数量;在n为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环,

a为1~10的整数。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,所述镱离子的浓度为1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,所述过滤用润滑剂用于半导体晶片的处理,所述半导体晶片包含选自Ru、Rh、Ti、Ta、Co、Cr、Hf、Os、Pt、Ni、Mn、Cu、Zr、La、Mo以及W中的至少一种金属。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的过滤用润滑剂,其中,所述半导体晶片包含Ru。

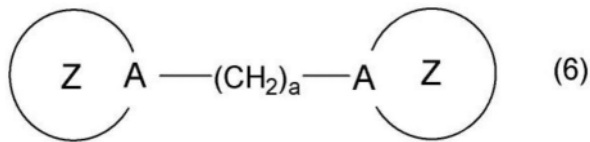
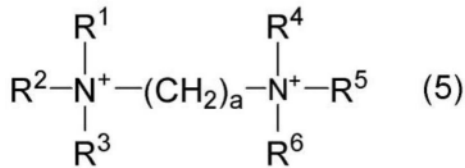
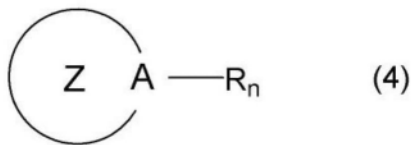
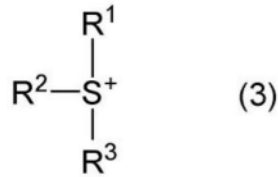
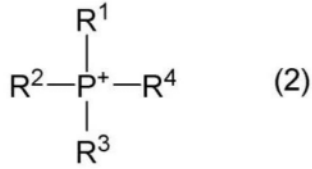
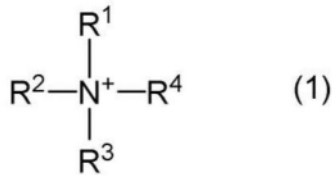
7. 一种半导体晶片的蚀刻方法,其包括:使如权利要求1~6中任一项所述的过滤用润滑剂与半导体晶片接触的工序。

8. 一种半导体元件的制造方法,其包括:对如权利要求1~6中任一项所述的过滤用润滑剂进行过滤的工序;以及将过滤后的过滤用润滑剂供于半导体晶片的蚀刻的工序。

9. 根据权利要求8所述的半导体元件的制造方法,其中,包括:进行多次对所述过滤用润滑剂进行过滤的工序。

10. 一种使用过的半导体处理液的再生方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如权利要求1~6中任一项所述的过滤用润滑剂的工序。

11. 一种研磨用组合物,其包含选自由下述式(1)~式(6)所示的镱离子构成的组中的任一种以上和次卤酸离子,



式(1)~式(6)中,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为碳原子数2~9的烷基、烯丙基、具有碳原子数1~9的烷基的芳烷基、或芳基;此外,在芳烷基中的芳基和芳基的环中至少一个氢任选地被氟、氯、碳原子数1~9的烷基、碳原子数2~9的烯基、碳原子数1~9的烷氧基或碳原子数2~9的烯氧基取代,在这些基团中,至少一个氢任选地被氟、氯、溴或碘取代,

A为铵离子或磷离子,

Z为任选地包含氮、硫、氧原子的芳香族基团或脂环式基团,在该芳香族基团或该脂环式基团中,碳或氮任选地具有氯、溴、氟、碘、至少一个碳原子数1~9的烷基、至少一个碳原子数2~9的烯氧基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团,

R为氯、溴、氟、碘、碳原子数1~9的烷基、烯丙基、任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的芳香族基团或任选地被至少一个碳原子数1~9的烷基取代的脂环式基团;n为1或2的整数,表示R的数量;在n为2的情况下,R任选地相同或不同,任选地形成环,

a为1~10的整数。

12. 一种研磨用组合物,其包含如权利要求4~6中任一项所述的过滤用润滑剂。

13. 一种半导体晶片的研磨方法,其是如下方法:向含有磨粒的研磨垫或不含有磨粒的研磨垫供给研磨用组合物,使半导体晶片的被研磨面与所述研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨,

其中,使用了如权利要求11或12所述的研磨用组合物。

14. 一种金属回收剂,其包含与金属氧化物离子或金属氢氧化物离子配位的镱离子。

15. 根据权利要求14所述的金属回收剂,其中,
所述镱离子为选自磷离子和铵离子中的一种以上。

16. 一种金属从使用过的半导体处理液中的回收方法,其包括:向使用过的半导体处理液中添加如权利要求14或15所述的金属回收剂的工序。