202110527

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202110527 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：109120817　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.：　*B01D53/18* *(2006.01)*　*C01G55/00* *(2006.01)*

G01N1/22 *(2006.01)*　*G01N1/28* *(2006.01)*

G01N21/62 *(2006.01)*

(30)優先權：2019/06/21　日本　2019-115740

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION　(JP)
日本

(72)發明人：佐藤伴光 SATO, TOMOAKI (JP) ；吉川由樹 KIKKAWA, YUKI (JP) ；下田享史 SHIMODA, TAKAFUMI (JP) ；根岸貴幸 NEGISHI, TAKAYUKI (JP) ；前田繁則 MAEDA, SHIGENORI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：20 項　圖式數：1　共 33 頁

(54)名稱

氧化釕氣體的吸收液、氧化釕的分析方法及捕集裝置、定量分析裝置

(57)摘要

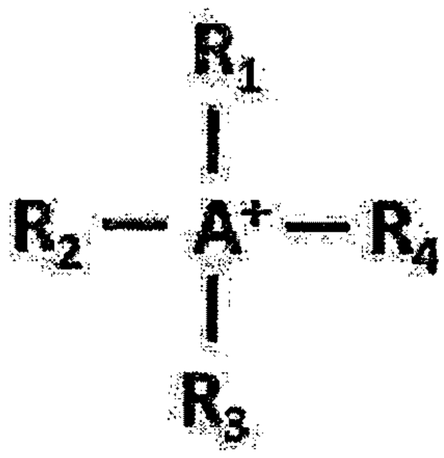
本發明的課題係提供一種簡便、可適用於任何加工條件且可提高氧化釕定量的靈敏度之吸收液。

本發明提供一種氧化釕氣體吸收液，係包含有機鹼溶液，該有機鹼溶液含有由鎓離子及至少一部為氫氧化物離子的陰離子所構成之鎓鹽及/或配位基，其中，氫氧化物離子濃度在大於 1×10^{-7}mol/L、6mol/L 以下的濃度範圍。

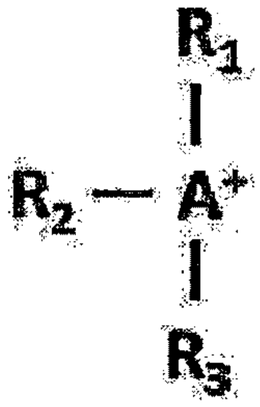
An objective of this invention is providing an absorbing solution which is simple and capable of being applied to any processing condition and enhancing the sensitivity of ruthenium oxide quantitation.

A ruthenium oxide gas absorption liquid of this invention contains an organic alkali solution containing an onium salt and/or a ligand, which includes an onium ion and an anion that at least a portion of which is a hydroxide ion, wherein the hydroxide ion concentration is within a concentration range of larger than 1×10^{-7} mol/L and 6 mol/L or less.

特徵化學式：



(1)



(2)

202110527

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氧化釕氣體的吸收液、氧化釕的分析方法及捕集裝置、定量分析裝置

【英文發明名稱】 RUTHENIUM OXIDE GAS ABSORPTION LIQUID, METHOD FOR ANALYZING RUTHENIUM OXIDE, AND TRAPPING DEVICE AND QUANTITATIVE ANALYSIS DEVICE FOR RUTHENIUM OXIDE

【中文】

本發明的課題係提供一種簡便、可適用於任何加工條件且可提高氧化釕定量的靈敏度之吸收液。

本發明提供一種氧化釕氣體吸收液，係包含有機鹼溶液，該有機鹼溶液含有由鎓離子及至少一部為氫氧化物離子的陰離子所構成之鎓鹽及/或配位基，其中，氫氧化物離子濃度在大於 1×10^{-7}mol/L、6mol/L 以下的濃度範圍。

【英文】

An objective of this invention is providing an absorbing solution which is simple and capable of being applied to any processing condition and enhancing the sensitivity of ruthenium oxide quantitation.

A ruthenium oxide gas absorption liquid of this invention contains an organic alkali solution containing an onium salt and/or a ligand, which includes an onium ion and an anion that at least a portion of which is a hydroxide ion, wherein the hydroxide

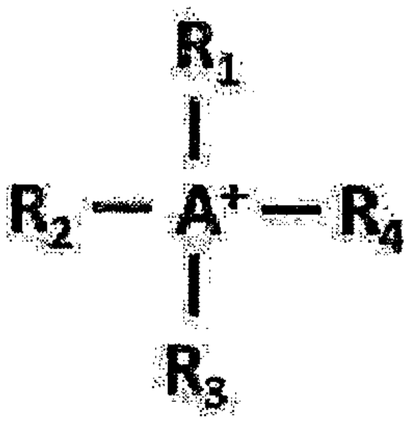
ion concentration is within a concentration range of larger than 1×10^{-7} mol/ L and 6 mol/L or less.

【指定代表圖】　　無代表圖

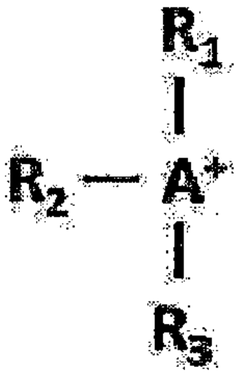
【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(1)



(2)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氧化釕氣體的吸收液、氧化釕的分析方法及捕集裝置、定量分析裝置

【英文發明名稱】 RUTHENIUM OXIDE GAS ABSORPTION LIQUID, METHOD FOR ANALYZING RUTHENIUM OXIDE, AND TRAPPING DEVICE AND QUANTITATIVE ANALYSIS DEVICE FOR RUTHENIUM OXIDE

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於在半導體元件的製造步驟中，加工含有釕之半導體晶圓之際，可提高所產生之含釕氣體的分析精度的新穎氧化釕氣體吸收液以及使用該吸收液的分析方法以及捕集裝置、定量分析裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，半導體元件的設計規則朝著微細化發展，配線電阻有著增大的傾向。配線電阻增大的結果，明顯使得半導體元件的高速作動受到阻礙，變得需要有所對策。因此，作為配線材料，希望一種電遷移耐性或電阻值比起以往的配線材料更加減低的配線材料。

【0003】 與作為以往的配線材料之鋁、銅相比較，釕因電遷移耐性高，可減低配線的電阻值的理由，在作為半導體元件的設計規則為10nm以下的配線材料上特別受到注目。另外，不僅在配線材料，釕在配線材料中使用有銅的情況，亦可以防止電遷移，故亦有檢討使用釕作為銅配線用的阻障金屬。

【0004】 然而，於半導體元件的配線形成步驟中，即便在選擇釕作為配線材料的情況，與以往的配線材料相同地，仍係藉由乾式或濕式的蝕刻形成配線。

【0005】 然而，無論在以任何一種方法加工的情況，釕都會變成揮發性高的RuO_4(Ru為+8價。以下，記載為氧化釕)，其一部會氣體化而釋放至氣相。

【0006】 RuO_4不僅為強氧化性而對人體有害，在損害健康上有所顧慮，而且氧化力極強，容易與有機物或容器的表面、空氣中之水蒸氣等反應而變成RuO_2(Ru為＋4價)，生成RuO_2粒子。RuO_2粒子會因為蝕刻或MP處理而蓄積在半導體製造裝置內例如腔室內部或晶圓固定輔助具(jig，又稱為冶具)、排氣設備內等，故需要定期進行洗淨作業或交換作業，成為製品良率減低的原因。

【0007】 因此，氧化釕產生量較佳為更少，最佳為零，且正在開發著不易產生氧化釕氣體的蝕刻劑或CMP漿。

【0008】 隨之而來，為了提高安全性及提高製品良率，亦希望一種將氧化釕氣體產生量定量的分析方法。

例如，非專利文獻1中，已知有利用氧化釕氣體中所含有之Ru放射性同位素的氧化釕定量法。

【0009】 此外，專利文獻1中舉例有將半導體製造裝置(乾式蝕刻裝置)與氧化釕氣體濃度測定器組合之例，且揭示有將作為發色劑之N,N-二乙基-對苯二胺與抗氧化劑、防濕劑組合使用之氣體偵測方法。

[先行技術文獻]

[非專利文獻]

【0010】

[非專利文獻1]日本原子力學會誌，1986年, Vol.28, No.6, p493-500

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1] 日本特開2002-267606號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】 然而，依據本案發明人們的檢討，得知在先行技術文獻所記載的以往的分析方法中，在以下個點尚有可以改善的餘地。

例如，非專利文獻1的方法雖然為高靈敏度，但因為要評估經放射化的釕，實施上並不容易。此外，專利文獻1中，雖然利用了色素會因氧化釕而氧化並發色，但因為只靠發色來確認，故有著即使是由氧化釕以外的氧化劑導致的發色也會被檢測成氧化釕的問題。再者，有著氣體環境中在含有水蒸氣的情況時誤差會變大，因此特別不適合於從濕式蝕刻或CMP漿產生之氧化釕的定量。而且，有著檢測的下限高的問題點。

【0013】 因此，需要一種能夠以簡便的方法適用在任何加工條件之定量下限低的氧化釕定量法。

[解決課題之手段]

【0014】 在此，本案發明人們檢討了使用利用氣體捕集液之RuO_4分析法，作為不需放射化、有定量性的方法，解決上述課題。

一般所知的氣體捕集液有酸性(鹽酸)、鹼性(氫氧化鈉水溶液)、低極性溶劑(四氯化碳)3種類，依照氣體捕集液的性質(pH，極性)的不同，會改變經溶解的氧

化釕的溶存狀態。在鹽酸中係以$[RuCl_6]^{2-}$或$[RuCl_5]^{2-}$存在，在NaOH中係以RuO_4^{2-}, RuO_4^-存在，在四氯化碳中係以RuO_4存在。

【0015】 然後，本案發明人們的檢討下，得知氣體捕集液中之釕的溶存狀態會影響(1) 氧化釕氣體的捕集效率，(2)來自ICP(誘導耦合電漿)的激發效率。

【0016】 進一步進行檢討的結果，係認為：在以氫氧化鈉捕集氧化釕後，於鹽酸酸性條件下變換為氯化釕錯離子之後，藉由ICP激發並測定，可以穩定地進行捕集、定量。

【0017】 然而，若在氣體捕集液中使用NaOH，則氣體捕集液中會存在大量的鈉。

因為受到該Na的妨礙，重新產生無法使用高靈敏度的ICP-MS的問題點。相對於此，不得不使用不會被Na妨礙的ICP-OES，留下靈敏度變差，亦即定量下限高的課題。

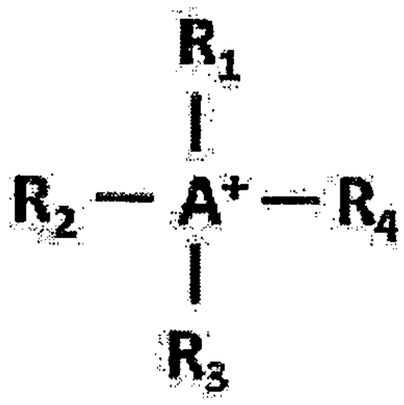
【0018】 在此，本案發明人們發現到，若是使用氫氧化四甲基銨(TMAH)等有機鹼代替NaOH，則變得可使用ICP-MS，可高靈敏度化，遂完成本發明。

【0019】 亦即，本發明的構成係如下述。

〔1〕一種氧化釕氣體吸收液，係含有有機鹼溶液，該有機鹼溶液含有由鎓離子及至少一部為氫氧化物離子之陰離子所形成之鎓鹽，其中，氫氧化物離子濃度位在大於1×10^{-7}mol/L且6mol/L以下的濃度範圍。

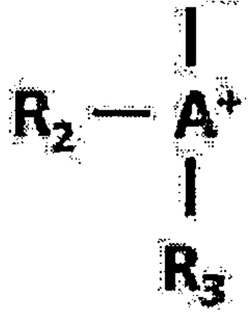
〔2〕如〔1〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子為式(1)所示之四級鎓離子或式(2)所示之三級鎓離子。

【0020】



(1)

【0021】



(2)

(式(1)中，A^+為銨離子、鏻離子，R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基。惟，R_1、R_2、R_3、R_4為烷基或烯丙基之情況，R_1、R_2、R_3、R_4中之至少1個氫可被羥基、羧基、氰基、胺基、硫醇基、鹵基、磺酸基取代。此外，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代。式(2)中，A^+為銃離子，R_1、R_2、R_3為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基。此外，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代。)

〔3〕如〔2〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子為如式(1)所示並且R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至4之烷基之四級鎓離子。

〔4〕如〔2〕或〔3〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述四級鎓離子為銨離子。

〔5〕如〔4〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述銨離子為四烷基銨離子。

〔6〕如〔5〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述四烷基銨離子為選自四甲基銨離子、四乙基銨離子、四丙基銨離子、或四丁基銨離子之至少1種四烷基銨離子。

〔7〕如〔1〕所述之氧化釕氣體吸收液，更含有由鎓離子及氫氧化物以外的陰離子所構成之鎓鹽，作為氧化釕氣體產生抑制劑。

〔8〕如〔7〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述陰離子為選自氟化物離子、氯化物離子、碘化物離子、硝酸根離子、磷酸根離子、硫酸根離子、硫酸氫離子、甲烷硫酸根離子、過氯酸根離子、氯酸根離子、亞氯酸根離子、次亞氯酸根離子、鄰過碘酸根離子、間過碘酸根離子、碘酸根離子、亞碘酸根離子、次亞碘酸根離子、乙酸根離子、碳酸根離子、碳酸氫離子、氟硼酸根離子、或三氟乙酸根離子之至少1種。

〔9〕如〔1〕至〔8〕所述之氧化釕氣體吸收液，更含有與釕配位之配位基，作為氧化釕氣體產生抑制劑。

〔10〕如〔9〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述與釕配位之配位基為草酸、草酸二甲酯、1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸、琥珀酸、乙酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、二甲基丙二酸、戊二酸、二乙醇酸、檸檬酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、或2,2-雙(羥基甲基)丙酸。

〔11〕如〔1〕至〔10〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子的濃度為1×10^{-3}mol/L至8mol/L。

〔12〕如〔1〕至〔11〕所述之氧化釕氣體吸收液，更含有水或有機溶劑。

〔13〕如〔12〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑之比介電率為45以下。

〔14〕如〔12〕或〔13〕所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑為選自由環丁碸類、烷基腈類、鹵化烷類、醚類、酯類、醛類、酮類、以及醇類所組成之群組之至少1種。

〔15〕如〔12〕至〔14〕中任一項所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑於處理液中之濃度為0.1質量%以上。

〔16〕一種被處理氣體中之氧化釕的分析方法，係使含有氧化釕氣體之被處理氣體，與前述〔1〕至〔15〕所述之氧化釕氣體吸收液接觸，從被處理氣體回收氧化釕氣體之後，分析氧化釕氣體吸收液中之氧化釕量。

〔17〕如〔16〕所述之分析方法，其中，前述被處理氣體為來自含有釕金屬的半導體材料的加工所使用後之半導體用藥液者。

〔18〕一種捕集裝置，具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且為回收排放氣體中之氧化釕成分者，其中，前述捕集部中，具備〔1〕至〔17〕中之任一項所述之氧化釕氣體吸收液的填裝容器，供給手段以及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段。

〔19〕一種氧化釕氣體的定量分析裝置，係設有下列者：

捕集裝置，係具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且為回收排放氣體中之氧化釕成分者，其中，前述捕集部中，具備〔1〕至〔17〕中任一項所述之氧化釕氣體吸收液的填裝容器、供給手段以

及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段；以及

對從捕集裝置排液之吸收液中之氧化釕成分進行定量分析之分析手段。

〔20〕如〔19〕所述之定量分析裝置，其中，分析手段係藉由ICP發光分光分析法、ICP質量分析法、或紫外可視分光法(UV-VIS) 所進行之分析手段。

[發明之效果]

【0022】依據本發明，可藉由使用含有無金屬的有機鹼之溶液作為氧化釕氣體吸收液，而利用ICP-MS進行氧化釕的高靈敏度定量。

此外，氧化釕氣體吸收液中含有指定的氧化釕氣體產生抑制劑，故可提高氧化釕捕集效率，使氧化釕氣體吸收液的液量減少，即便未進行吸收液濃縮等操作，亦能使定量高靈敏度化。此氧化釕氣體吸收液不僅對靈敏度高的ICP-MS為有效，且對於ICP-OES亦為有效。

【0023】再者，氧化釕氣體吸收液中含有氧化釕氣體產生抑制劑的話，由於該抑制劑所含有之陽離子與吸收液中之RuO_4^{2-}，RuO_4^-形成離子對，故可有效率地捕集氧化釕。

【0024】此外，依據本發明，可提供一種使用該氧化釕氣體吸收液而有效率且簡便地以高靈敏度分析在半導體處理步驟所產生之被處理氣體中之氧化釕的分析方法、捕集裝置、分析裝置。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖1為顯示實施例以及比較例所評估之裝置的概略圖。

【實施方式】

【0026】 以下，說明本發明的實施態樣，但本發明不被限定解釋為這些中的任何記載。

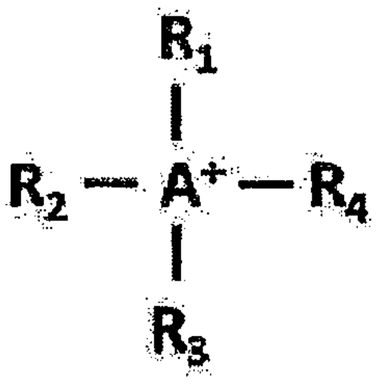
(氧化釕氣體吸收液)

本發明的氧化釕氣體吸收液含有有機鹼溶液，該有機鹼溶液含有由鎓離及至少一部為氫氧化物離子之陰離子所形成之鎓鹽。藉由使用有機鹼，可藉由ICP-MS進行釕的高靈敏度分析。ICP-MS有可進行釕的高靈敏度分析的潛力，但在使用含有NaOH或KOH等無機鹼作為氣體吸收液的情況，會受到來自Na以及K的妨礙，故難以進行釕的微量分析。因而，藉由使用氫氧化四甲基銨(TMAH)等有機鹼取代無機鹼，可排除來自Na等的妨礙，故可藉由ICP-MS進行釕的高靈敏度分析。

【0027】 鎓離子為四級鎓離子、三級鎓離子、二級鎓離子、以及經氫取代之鎓離子。例如，鎓離子為銨離子、鏻離子、氟鎓離子、氯鎓離子、溴鎓離子、碘鎓離子、氧鎓離子、銃離子、硒鎓離子、碲鎓離子、鉮離子、銻離子、鉍離子等陽離子。

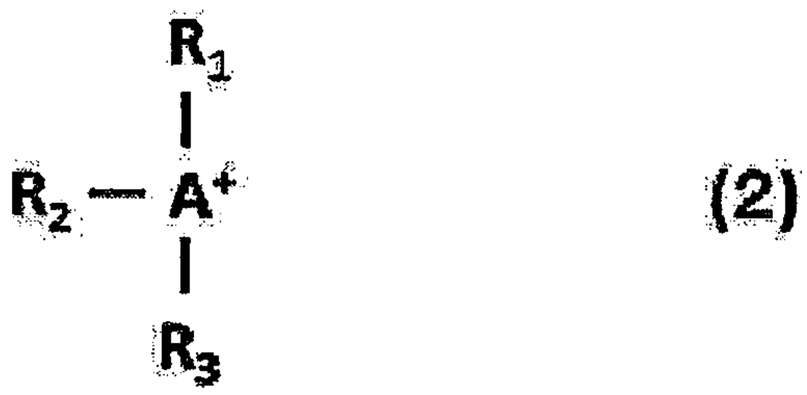
【0028】 本發明中，前述鎓離子較佳為式(1)所示之四級鎓離子或式(2)所示之三級鎓離子。

【0029】



(1)

【0030】



(2)

式(1)中，A^+為銨離子、鏻離子。

【0031】R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基。惟，R_1、R_2、R_3、R_4為烷基或烯丙基之情況，R_1、R_2、R_3、R_4中之至少1個氫可被羥基、羧基、氰基、胺基、硫醇基、鹵基、磺酸基取代。此外，R_1、R_2、R_3、R_4為烷基或烯丙基之情況，R_1、R_2、R_3、R_4中可含有羰基。再者，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代。

【0032】式(2)中，A^+為銃離子、R_1、R_2、R_3為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基。此外，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代。

【0033】本發明的氧化釕氣體吸收液為鹼性，故經吸收之氧化釕係以如RuO_4^-或RuO_4^{2-}般的陰離子(以下，有時標記為RuO_4^-等)存在。RuO_4^-等會因與氧化釕氣體吸收液中之鎓離子產生靜電性的相互作用而形成離子對，而可穩定地存在於該氧化釕氣體吸收液內。因此，認為含有鎓離子之氧化釕氣體吸收液可有效率地吸收氧化釕氣體。

【0034】 於上述式(1)或(2)中之R_1、R_2、R_3、R_4之烷基只要碳數為1至25的話可無特別限制地使用。因為當碳數愈大，鎓離子與RuO_4^-等愈能強力地產生相互作用，故可有效率地捕集RuO_4。另一方面，碳數愈大，鎓離子也愈龐大，故與RuO_4^-等的離子對對於氧化釕氣體吸收液的溶解度會降低，而生成沈澱物。該沈澱物會對來自ICP的激發造成影響，故較佳為不生成該沈澱物。反之，碳數小時，則鎓離子與RuO_4^-等的相互作用變弱，RuO_4氣體捕集效果變弱，但由於易於抑制氧化釕氣體吸收液的發泡，故容易操作。

【0035】 因此，於有機鹼的鎓鹽中，於式(1)或(2)中之烷基的碳數較佳為1至25，更佳為1至10，最佳為1至4。有著具有如此碳數之烷基的鎓鹽的話，可藉由與RuO_4^-等的相互作用，將RuO_4氣體補集到吸收液內，並且不會生成沈澱物，故可適合使用作為吸收液。

【0036】 於上述式(1)或(2)中之R_1、R_2、R_3、R_4的芳基不限於芳香族烴，亦包含含有雜原子的雜芳基，並無特別限制，但較佳為苯基、奈基。

【0037】 上述四級鎓離子較佳為能在處理液中穩定存在的銨離子或鏻離子。一般而言，銨離子或鏻離子之烷基鏈長可容易地控制，進一步地也容易導入烯丙基或芳基。藉此，可控制銨離子或鏻離子的大小、對稱性、親水性、疏水性、穩定性、溶解性、電荷密度、界面活性能等。這樣的銨離子或鏻離子容易在氧化釕氣體吸收液中與RuO_4^-等形成離子對，所以含有該鎓鹽的氧化釕氣體吸收液可以有效率地捕集氧化釕氣體。

【0038】 上述三級鎓離子較佳為可在處理液中穩定地存在的銃離子。一般而言，銃離子之烷基鏈長鏈長可容易地控制，進一步地也容易導入烯丙基或芳基。藉此，可控制銃離子的大小、對稱性、親水性、疏水性、穩定性、溶解性、

電荷密度、界面活性能等。這樣的銃離子容易在氧化釕氣體吸收液中與RuO_4^-等形成離子對，所以含有該鎓鹽的氧化釕氣體吸收液可以有效率地捕集氧化釕氣體。

【0039】 於上述式(1)或(2)中之R_1、R_2、R_3、R_4可為相同的基或為不同的基的任一種，但從工業的取得容易度以及穩定性等點，期望為相同的基。

【0040】 基於穩定性高，容易在工業上取得高純度品，便宜的理由，本發明中，前述鎓離子較佳為如式(1)所示且R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至4之烷基之四級鎓離子，更佳為銨離子。銨離子較佳為四烷基銨離子，四烷基銨離子較佳為選自四甲基銨離子、四乙基銨離子、四丙基銨離子、或四丁基銨離子之至少1種銨離子。

【0041】 為了在氣體吸收液中捕集RuO_4^-等而添加的鎓離子，如上所述，只要會與RuO_4^-等引發靜電性的相互作用者即可。因此，鎓離子的構造不限於上述式(1)所示之四級鎓離子或式(2)所示之三級鎓離子。具體而言，不同於含有式(1)以及(2)所示之鎓離子的有機鹼的鎓鹽，例如，可為咪唑鎓離子、吡咯啶鎓離子、吡啶鎓離子、哌啶鎓離子、噁唑鎓離子等具有環狀構造的鎓離子，或以六羥季銨離子(hexamethonium ion)為代表的二陽離子。

【0042】 這些鎓離子在與陰離子組合，亦即添加在氧化釕氣體吸收液中作為鎓鹽，捕集因為釕的溶解而生成的含有釕原子的離子(RuO_4^-等)，有助於提升氧化釕的捕集效率。

【0043】 由上述鎓離子及氫氧化物離子所構成之有機鹼，係以氫氧化物離子在吸收液中成為大於1×10^{-7}mol/L且6mol/L以下的濃度的方式含有之。適合為濃度的上限5mol/L，較佳為4mol/L，為該濃度的話，吸收液的黏性低，變得容易

處理。更適合為，濃度的上限為2.8mol/L，為該濃度的話，穩定性高，可在工業上便宜地取得高純度的有機鹼。濃度的下限適合為1×10^{-4}mol/L，更適合為1×10^{-3}mol/L，若是在此範圍，則氧化釕在吸收液中以RuO_4^-、RuO_4^{2-}的形式穩定地存在，故在吸收液的捕集效率提升。

【0044】前述鎓離子的濃度為1×10^{-7}mol/L至8mol/L，較佳為1×10^{-3}mol/L至8mol/L。要有效率地捕集氧化釕氣體時，雖然需要一定程度量的鎓離子，但變得太高濃度時，鎓鹽會無法溶解，且鎓離子與RuO_4^-等的離子對有時會沈澱。

【0045】吸收液中之鎓離子濃度係來自有機鹼的鎓離子以及來自有機鹼以外的鎓鹽的鎓離子的合計濃度。

(氧化釕氣體產生抑制劑)

基於將鎓離子濃度調整成為上述範圍的方式的目的，可在氧化釕氣體吸收液中添加氫氧化物以外的鎓鹽。這樣的氫氧化物以外的鎓鹽稱為氧化釕氣體產生抑制劑。有鑑於前述鎓離子濃度以及氫氧化物離子濃度，氫氧化物以外的鎓鹽的濃度期望為以0.0001至3mol/L的範圍含有之。

【0046】作為氧化釕氣體產生抑制劑所添加的鎓鹽係由鎓離子及陰離子所構成，並且，與構成前述有機鹼的氫氧化鎓鹽的陰離子不同。鎓離子可舉與前述相同者。另外，構成屬於氧化釕氣體產生抑制劑的鎓鹽之鎓離子，可與構成前述有機鹼之鎓離子相同者，亦可為不同者。

【0047】在此，於氧化釕氣體產生抑制劑之鎓鹽中，於式(1)或(2)中之烷基的碳數，較佳為1至25，更佳為2至10，最佳為3至6。

【0048】前述陰離子只要為氫氧化物離子以外者則並無特別限制，具體而言，較佳為選自氟化物離子、氯化物離子、碘化物離子、硝酸根離子、磷酸根離

子、硫酸根離子、硫酸氫離子、甲烷硫酸根離子、過氯酸根離子、氯酸根離子、亞氯酸根離子、次亞氯酸根離子、鄰過碘酸根離子(ortho periodate ion)、間過碘酸根離子(meta periodate ion)、碘酸根離子、亞碘酸根離子、次亞碘酸根離子、乙酸根離子、碳酸根離子、碳酸氫離子、氟硼酸根離子、或三氟乙酸根離子之至少1種。

【0049】 此外，可添加具有與釕配位之能力的配位基，作為氧化釕氣體產生抑制劑。

(具有與釕配位之能力的配位基)

此外，藉由在氧化釕氣體吸收液中添加具有與釕配位之能力的配位基(以下，有時亦記為「配位基」)，亦可提升氧化釕的捕集效率。這樣的配位基，可舉例如胺基、膦基、羧基、羰基、硫醇基等具有氮、磷、氧、或硫等原子的化合物，但當然不限於該等者。由於在氧化釕中之釕/氧間的陰電性的差，釕是以電荷偏正電的狀態存在。咸認若在該釕配位有配位基所含有之孤電子對，則氧化釕會變得可在氧化釕氣體吸收液內更穩定地存在，故可提升氧化釕的捕集效率。

【0050】 此外，具有C＝O鍵結之配位基，例如羰基或羧基中，亦會產生下述的氣體抑制機構，故提高氧化釕的捕集效率。氧化釕中，由於構成氧化釕之釕的陰電性在金屬中為高，故一般被認為是親電子強的金屬氧化物。親電子強的金屬氧化物容易與不飽和鍵碳配位，故釕會配位至具有不飽和鍵結的含羰基化合物。這樣的含羰基化合物與氧化釕相互作用而成的化學物種，會在氧化釕氣體吸收液內穩定地存在，故認為提升了氧化釕捕集效率。含羰基化合物中，較佳為對氧化劑的穩定性高的酮、羧酸、酯、醯胺、烯酮、醯氯、酸酐等。

【0051】 如前所述，雖然有考量了配位基與釩配位的情況，以及配位基與釩逆配位的情況，但本申請案在任一種情況，均符合具有與釩配位之能力的配位基。具有與該釩配位的能力之配位基，可單獨添加至氧化釩氣體吸收液，亦可與前述之屬於氧化釩氣體產生抑制劑之鎓鹽組合使用。

【0052】 配位基含有烴基的情況，為了要有效地捕集而需要保持必要的溶解度，烴基中之碳數較佳為10以下。含有複數個烴基的情況，各烴基中之碳數較佳為10以下。碳數大時分子量會增加，故該配位基的對吸收液之溶解度減低。溶解度減低時，吸收液中存在的配位基的濃度減低，故氧化釩氣體的捕集效果亦減低。

【0053】 如上述利用配位基所進行的氧化釩氣體的捕集機構所說明，對氧化釩中的釩配位有具有孤電子對的O，故配位基較佳為含有羥基或/以及醚鍵。

【0054】 由於上述的理由，於本發明中，可適合使用的配位基，

較佳為，可舉三乙醇胺、氮基三乙酸、乙二胺四乙酸、甘氨酸、酞酸等胺類、半胱氨酸，蛋氨酸等硫醇類、三丁基膦、四亞甲基雙(二苯基膦)等膦類，乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、葡萄糖酸、α-葡萄糖庚酸、腐殖酸(heptynoic acid)、苯基乙酸、苯氧基乙醇酸、苯甲酸、没食子酸、肉桂酸、萘甲酸、大茴香酸、水楊酸、甲柳酸(cresotic acid)、丙烯酸酸、苯甲酸等單羧酸，蘋果酸、己二酸、琥珀酸、順丁烯二酸、酒石酸、草酸、草酸二甲酯、戊二酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、二乙醇酸等二羧酸，檸檬酸所代表之三羧酸，丁烷-1,2,3,4-四羧酸所代表之四羧酸，1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸所代表之六羧酸，乙醯乙酸乙酯、二甲基丙二酸等羰基化合物等；

更佳為，乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、葡萄糖酸、α-葡萄糖庚酸、腐殖酸、苯基乙酸、苯氧基乙醇酸、苯甲酸、没食子酸、肉桂酸、萘甲酸、大茴香酸、水楊酸、甲柳酸、丙烯酸酸、苯甲酸等單羧酸，蘋果酸、己二酸、琥珀酸、順丁烯二酸、酒石酸、草酸、草酸二甲酯、戊二酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、二乙醇酸等二羧酸，檸檬酸所代表之三羧酸，丁烷-1,2,3,4-四羧酸所代表之四羧酸，1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸所代表之六羧酸，乙醯乙酸乙酯、二甲基丙二酸等羰基化合物，

進一步地較佳為，可舉草酸、草酸二甲酯、1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸、琥珀酸、乙酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、二甲基丙二酸、戊二酸、二乙醇酸、檸檬酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、或2,2-雙(羥基甲基)丙酸等。

【0055】 氧化釕氣體吸收液中之配位基的濃度較佳為0.0001至60質量%。配位基的添加量若太少，則不僅是與氧化釕的相互作用減弱，減低了氧化釕氣體的捕集效果，而且由於吸收液中可溶解的氧化釕的量變少，故分析靈敏度會減低。另一方面，添加量太多，則變得容易生成配位基與氧化釕所形成的沈澱物，而且會造成對ICP-MS的干涉，故定量變得困難。因此，本發明的吸收液中，配位基較佳為含有0.0001至60質量%，更佳為含有0.01至35質量%，進一步地較佳為含有0.1至20質量%。另外，添加配位基的情況，可只添加1種，亦可組合2種以上來添加。含有2種類以上的配位基的情況，只要配位基的濃度之合計在上述的濃度範圍，則可有效果地捕集氧化釕氣體。

【0056】 吸收液中，藉由含有這些的配位基，可減少吸收液量。或是，藉由在吸收液中添加配位基以及氫氧化物以外的鹽，可進一步地減少吸收液量。因此，藉由含有氧化釕氣體產生抑制劑，可減低氧化釕的定量下限。

【0057】 此外，可含有上述的鎓氫氧化物之外的有機鹼化合物及/或氨。有機鹼化合物是具有碳原子且呈現鹼性的化合物，較佳為(a)碳數3以上的烴胺化合物、(b)含有氧原子或硫原子的胺化合物。在此，胺化合物可為含有一級胺、二級胺、三級胺、或其鹽的化合物。在此 ，係設為亦包含氨基甲醯基或其鹽者。

【0058】 烴胺化合物(a)的烴基可舉為烷基殘基(典型為烷基，但亦可為2 價以上的基)，烯基殘基、芳基殘基、或該等的組合。具體而言可舉)環己基胺、戊基胺、苯甲胺、正己基胺、2-乙基己基胺、辛基胺等。

【0059】 具有氧原子或硫原子的胺化合物(b)，較佳為具有上述定義之烴基及含有氧原子或硫原子之取代基的化合物。具體而言，可舉羥基(OH)、羧基(COOH)、巰基[氫硫基(SH)]、醚基(O)、硫醚基(S)、羰基(CO)。胺化合物(b)為碳數1 以上。

【0060】 具有氧原子或硫原子的胺化合物(b)，具體而言可舉肼基甲酸甲酯、O-甲基羥胺、N-甲基羥胺、單乙醇胺、3-乙氧基丙基胺、二乙二醇胺、三乙醇胺、二乙醇胺、單乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二乙基單乙醇胺、二乙基羥胺、異丙醇胺、二異丙醇胺、2-(甲基胺基) 乙醇等。

【0061】 氧化釕氣體吸收液的溶劑通常為水。本發明的處理液所含有之水，較佳為藉由蒸餾、離子交換處理、過濾處理、各種吸附處理等，除去金屬離子或有機雜質、粒子粒子等而得的水，特佳為純水，超純水。這樣的水可藉由在半導體製造廣為利用的公知的方法獲得。

(有機溶劑)

如上述，本發明中，氧化釕氣體吸收液中存在之鎓離子係與RuO_4^-等產生靜電性的相互作用，作為離子對在該吸收液中保存RuO_4^-等，提高RuO_4氣體的捕集

效率。這種情況，鎓離子係與RuO_4^-等以離子對的狀態溶解於溶液中，但超過溶解度的情況會成為沈澱物，成為在RuO_4氣體定量分析產生誤差的原因。因此，不讓該沈澱物生成係為重要，而較佳為提升離子對的溶解度。作為該方法，有效者為添加有機溶劑。此外，即便是由氧化釕及具有與氧化釕配位之能力的配位基所形成之化學物種成為沈澱物的情況，亦與由前述鎓離子及RuO_4^-等所形成之離子對的情況相同，藉由於氧化釕氣體吸收液中添加有機溶劑，提升該化學物種的溶解度，可使於RuO_4氣體定量分析中之誤差變小。以下，以氧化釕氣體吸收液中存在的鎓離子與RuO_4^-等形成離子對的情況為例說明有機溶劑之效果，但在形成由氧化釕及配位基所形成之化學物種的情況，只要將在下列說明中之離子對的部分替換為由氧化釕及配位基所形成之化學物種即可。

【0062】一般而言，溶劑之比介電率愈低，愈容易溶解電中性的化學物種。電中性的離子對也是在溶劑之比介電率愈低時容易溶解。因此，若要使離子對的溶解度提昇，本發明的氧化釕氣體吸收液所添加的有機溶劑，期望添加的是有著比水(比介電率78)還低的比介電率的有機溶劑。藉由如此進行，可使氧化釕氣體吸收液的比介電率比只有水的情況更為減低，提升鎓離子與RuO_4^-等的離子對的溶解度，抑制離子對的沈澱。添加的有機溶劑只要是比介電率比水低的有機溶劑則可使任何的有機溶劑，但比介電率較佳為45以下，更佳為20以下，進一步地較佳為10以下。另外，這些的比介電率為於25℃中之值。

【0063】這樣的有機溶劑可舉烷基腈類、醛類、醚類、酯類、酮類、環丁碸類、鹵化烷類、醇類等。

【0064】進一步地具體而言為，

1,4-二噁烷(比介電率2.2)、四氯化碳(比介電率2.2)、苯(比介電率2.3)、甲苯(比介電率2.4)、丙酸(比介電率3.4)、三氯乙烯(比介電率3.4)、二乙基醚(比介電率4.3)、氯仿(比介電率4.9)、乙酸(比介電率6.2)、苯甲酸甲酯(比介電率6.6)、甲酸甲酯(比介電率8.5)、酚(比介電率9.8)、p-甲酚酚醛(比介電率9.9)、異丁基醇(比介電率17.9)、丙酮(比介電率20.7)、硝基乙烷(比介電率28.1)、乙腈(比介電率37)、乙二醇(比介電率37.7)、環丁碸(比介電率43)等。當然，有機溶劑不限定於此。

【0065】 添加比介電率低的有機溶劑的情況，有可能會有不易與水混和的情況。但是，即便是那樣的情況，仍可藉由少量溶解於水的有機溶劑提高離子對的溶解度，有機溶劑之添加有效於抑制沈澱物生成。

【0066】 有機溶劑只要添加用以抑制沈澱物生成所必要的量即可。因此，氧化釕氣體吸收液中之有機溶劑之濃度為0.1質量%以上即可，但為了增加離子對的溶解量，或將RuO_4^-等作為離子對穩定地保存在氧化釕氣體吸收液中，有機溶劑之濃度較佳為1質量%以上。此外，氧化釕氣體、RuO_4^-等，只要在無損於鎓鹽的溶解性或氧化釕氣體吸收液的穩定性的範圍，有機溶劑之添加量愈多，氧化釕氣體吸收液中可溶解的離子對的量愈增加，故不僅可抑制沈澱物生成，在有機溶劑少量蒸發的情況亦可防止RuO_4氣體捕集效率的減低。添加的有機溶劑可為1種類，亦可組合複數種添加。

【0067】 若使用揮發性高的溶劑作為有機溶劑，則氧化釕氣體吸收液中之有機溶劑會蒸發，故有機溶劑之濃度會變化，氧化釕氣體吸收液的比介電率會變化，且離子對的溶解度會變化。因此，從測定穩定性的觀點來看，有機溶劑較佳為揮發性低者。具體而言，較佳為於20℃中之蒸氣壓為50mmHg以下的有機溶劑，更佳為20mmHg以下的有機溶劑。

【0068】(其他的添加劑)

本發明的氧化釕氣體吸收液中，在無損於所期望的本發明的目的的範圍，可調配其他的添加劑。例如，其他添加劑可添加酸、金屬防蝕劑、水溶性有機溶劑、氟化合物、氧化劑、還原劑、錯化劑、螯合劑、界面活性劑、消泡劑、pH調整劑、穩定化劑等。這些的添加劑可單獨添加亦可組合複數種添加。

【0069】因來自這些的添加劑，而且處理液的製造上的方便等，本發明的處理液中可含有鈉離子、鉀離子等鹼金屬離子，鈣離子等鹼土金屬離子等。因此，例如亦可含有氫氧化鈉等氫氧化鹼金屬或氫氧化鹼土金屬等作為pH調整劑。但是，這些鹼金屬離子以及鹼土金屬離子等會影響定量分析，故較佳為少量，實際上以盡可能不含者為佳。

【0070】具體而言，鹼金屬離子以及鹼土金屬離子的合計量，較佳為1質量%以下，更佳為0.7質量%以下，進一步較佳為0.3質量%以下，特佳為10ppm以下，最佳為500ppb以下。

(氧化釕的分析方法)

依據本發明的實施態樣的被處理氣體中之氧化釕的分析方法，係使含有氧化釕氣體之被處理氣體，與前述所述之氧化釕氣體吸收液接觸，從被處理氣體回收氧化釕氣體之後，分析氧化釕氣體吸收液中之氧化釕量。

【0071】被處理氣體為含有氧化釕之氣體，較佳為使用來自含有釕金屬的半導體材料的加工所使用後的半導體用藥液者。例如，對包含形成有釕配線的半導體(例如Si)之基體等進行加工時產生的氧化釕氣體。此外，亦適合使用於半導體製造步驟中之蝕刻步驟、殘渣除去步驟、洗淨步驟、CMP步驟等產生的含有氧化釕氣體的氣體。

【0072】本發明的氧化釕氣體吸收液所適用的釕源，可藉由任何方法形成。釕的成膜可使用半導體製造步驟中廣為公知的方法，例如，可利用CVD、ALD、濺鍍、鍍覆等。這些的釕可為金屬釕，也可為釕氧化物，或與其他金屬的合金、金屬化合物、離子性化合物、錯合物。此外，釕可在晶圓的表面露出，也可被其他金屬或金屬氧化膜、絕緣膜、阻劑等包覆。即便在被其他材料包覆的情況，釕在加工步驟產生釕的溶解之際，也會產生氧化釕氣體。

【0073】回收氧化釕氣體的氧化釕氣體吸收液係藉由公知的分析方法，分析氣體吸收液中之氧化釕量。分析方法並無特別限制，例如，作為放射性釕的分析方法，可採用將釕藉由氫氧化鎂共沈-蒸留或藉由四氯化碳萃取而分離後，予以還原使釕沈澱而進行定量的方法。此外，可藉由紫外可視分光法(UV-VIS)定量氧化釕氣體吸收液中之氧化釕量。再者，作為分析手段，亦可使用原子吸光法或誘導耦合電漿發光分光法，特別在簡便度與精度等點，較佳為藉由ICP發光分光分析法(ICP-OES)或ICP質量分析法(ICP-MS)的分析手段。本發明的氧化釕的捕集效率為高，故無須吸收液的濃縮操作，此外，由於使用有機鹼，故亦能夠以ICP-MS進行高靈敏度分析。

【0074】本發明的氧化釕氣體吸收液中，藉由調整構成有機鹼以及氧化釕氣體產生抑制劑的陽離子、陰離子的種類、以及烴鏈長、濃度，可調整氧化釕捕捉效率與偵測效率的平衡。此外，藉由使用有機鹼，氧化釕氣體的定量下限與使用無機鹼(例如NaOH或KOH等)的情況相比可降低至1/500至1/1000左右，進一步地藉由在吸收液中添加氧化釕氣體產生抑制劑，分析時的液量可降低至1/2至1/5左右。藉此，可成為2至5倍左右的高靈敏度化。

【0075】 然後，藉由組合有機鹼以及氧化釕氣體產生抑制劑，可將偵測下限最大降低至1/5000左右。

此外，本發明所使用之含有包含鎓鹽的有機鹼之吸收液，兼具作為鹼之吸收氧化釕氣體的效果，以及氧化釕氣體產生抑制劑之效果，故適合作為氧化釕氣體的吸收液。

【0076】 採用這樣的吸收液的捕集裝置的一態樣，

可舉一種捕集裝置，係具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且回收排放氣體中之氧化釕成分者，其中，前述捕集部中，具備前述氧化釕氣體吸收液的填裝容器、供給手段以及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段。

【0077】 此外，作為使用捕集裝置的分析裝置的一態樣，可舉一種氧化釕氣體的定量分析裝置，係設有下述者而成：捕集裝置，係具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且回收排放氣體中之氧化釕成分之捕集部者，其中，前述捕集部中，具備前述氧化釕氣體吸收液的填裝容器、供給手段以及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段；以及，對從捕集裝置排液之吸收液中之氧化釕成分進行定量分析之分析手段。

【0078】 分析手段可使用前述者，特別是藉由ICP-OES、ICP-MS或UV-VIS的分析手段，簡便且精度為高，故為較佳。

[實施例]

以下，使用實施例具體說明本發明，但本發明不受限於實施例。

吸收液的調製

調製下列的氧化釕氣體吸收液1至10。

(1)氧化釕氣體吸收液1(實施例1)

作為有機鹼，準備1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。

(2)氧化釕氣體吸收液2(實施例2)

作為有機鹼，準備1.0×10^{-3}mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。

(3)氧化釕氣體吸收液3(實施例3)

作為有機鹼，準備2mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。

(4)氧化釕氣體吸收液4(實施例4)

作為有機鹼，準備1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。

(5)氧化釕氣體吸收液5(實施例5)

作為有機鹼，準備1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨水溶液，並以成為5質量%的方式添加氯化四丙基銨(TPACl)，調製氧化釕氣體吸收液5。

(6)氧化釕氣體吸收液6(實施例6)

作為有機鹼，準備1mol/L的濃度之氫氧化四丙基銨(TPAH)水溶液。

(7)氧化釕氣體吸收液7(實施例7)

準備含有5質量%之丙二酸的 1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨水溶液。

(8)氧化釕氣體吸收液8(實施例8)

準備含有5質量%之檸檬酸的 1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨水溶液。

(9)氧化釕氣體吸收液9(實施例9)

準備含有5質量%之檸檬酸以及5質量%之氯化四丙基銨的1mol/L的濃度之氫氧化四甲基銨水溶液。

(10)氧化釕氣體吸收液10(比較例1)

作為鹼性水溶液，準備1mol/L的濃度之氫氧化鈉水溶液。

＜實施例1至9以及比較例1＞

實驗方法：

(1)容積85ml的玻璃製密閉容器中加入2質量%之次亞氯酸鈉水溶液10ml，以氫氧化鈉調整pH為12後，使濺鍍成膜後的附釕矽晶圓(5×5mm，Ru膜厚20nm; Ru量為5.4×10^{-8}mol)在23℃浸漬15分鐘。另外，實施例4至9中，Ru的膜厚設為5nm(Ru量為1.35×10^{-8}mol)。

【0079】 藉由XRF的Ru膜厚測定確認晶圓上的Ru全部溶解。

(2)之後，在密閉容器以300ml/min以氮氣體回流15分鐘，使附釕矽晶圓的浸漬中產生的氧化釕氣體，依照圖1的示意圖依序被氣體捕集液1以及氣體捕集液2吸收。

【0080】 氣體捕集液1與2中使用相同的氧化釕氣體吸收液，各別使用上述氧化釕氣體吸收液1至10作為表1的吸收液量來評估。

(3) 各別分取10ml的氣體捕集液1以及氣體捕集液2，並添加鹽酸20ml以及超純水，使總量成為100ml後，靜置24小時。將之作為測定液。

(4) 以ICP-OES(Thermo Fisher製 iCAP6500Duo，測定波長240.2nm)測定測定液，定量Ru。

(5) 以ICP-MS(Agilent Technologies製ICP-MS7900，Ru偵測m/z＝101)測定測定液，定量Ru。

(6)無論以ICP-OES、ICP-MS的任一個測定法均無以在氣體捕集液2偵測到Ru，故以氣體捕集液1所吸收的Ru量作為氧化釕定量值。

【0081】 另外，於實施例1至9以及比較例1中，使用氣體捕集液2，以同一條件實施10次測定，求得測定值的標準偏差(σ)。定量下限係作為分析值能夠定量的最低量，作為σ的10倍量。結果一併顯示於表1。

【0082】 [表1]

	氫氧化物離子濃度 [mol/l]	氧化釕氣體吸收液		氧化釕定量值 (氣體捕集液1中的Ru量：mol)		氧化釕定量下限 (mol)	
		No.	液量(ml)	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
實施例 1	1.0	1	20	定量下限以下	3.6×10^{-11}	1.4×10^{-8}	1.0×10^{-11}
實施例 2	1.0×10^{-3}	2	20	定量下限以下	3.6×10^{-11}	1.4×10^{-8}	1.0×10^{-11}
實施例 3	2.0	3	20	定量下限以下	3.6×10^{-11}	1.4×10^{-8}	1.0×10^{-11}
實施例 4	1.0	4	20	定量下限以下	定量下限以下	1.4×10^{-8}	1.0×10^{-11}
實施例 5	1.0	5	15	定量下限以下	0.9×10^{-11}	1.05×10^{-8}	0.75×10^{-11}
實施例 6	1.0	6	10	定量下限以下	0.9×10^{-11}	0.7×10^{-8}	0.5×10^{-11}
實施例 7	1.0	7	15	定量下限以下	0.9×10^{-11}	1.05×10^{-8}	0.75×10^{-11}
實施例 8	1.0	8	15	定量下限以下	0.9×10^{-11}	1.05×10^{-8}	0.75×10^{-11}
實施例 9	1.0	9	10	定量下限以下	0.9×10^{-11}	0.7×10^{-8}	0.5×10^{-11}
比較例 1	1.0	10	20	定量下限以下	—	1.4×10^{-8}	—

比較例1因為含有大量的鈉，無法以ICP-MS評估。ICP-OES的定量下限為1.4×10^{-8}莫耳。

【0083】 如實施例1至3所示般，得知即使改變吸收液中所含有之氫氧化物離子濃度的情況，亦可高靈敏度地定量吸收液中所含有之氧化釕。

實施例4中，與實施例1相比，藉由減半釕的膜厚，減低吸收液中所含有之釕濃度，使得藉由ICP-MS測得的釕的測定值成為定量下限以下。實施例5以及6中，藉由使吸收液中含有具有釕捕集效果的四丙基銨離子，可減少吸收液量。此外，實施例7以及8中，藉由使吸收液中含有具有釕捕集效果的丙二酸以及檸檬酸作

為配位基，可減少吸收液量。實施例9中，藉由在吸收液中添加配位基以及氫氧化物以外的鎓鹽，與實施例7以及8相比，可進一步地減少吸收液量。藉此，實施例5至9中，與實施例4相比可降低氧化釕的定量下限，故可藉由ICP-MS高靈敏度地定量氧化釕。

【0084】由以上的結果可知，藉由本發明，在氧化釕的定量方面可達成1000倍的高靈敏度化。此外，由於減少了吸收液的液量，無須濃縮等操作亦可達成高靈敏度化，此方法在ICP-MS以及ICP-OES任一情況均有效。

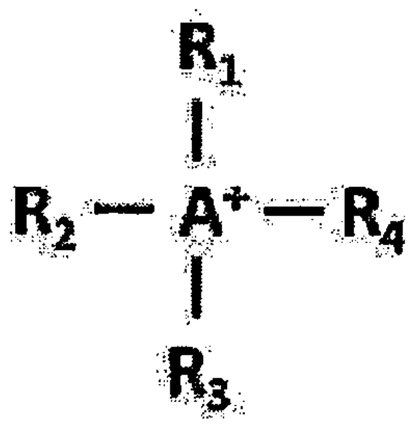
【符號說明】

無

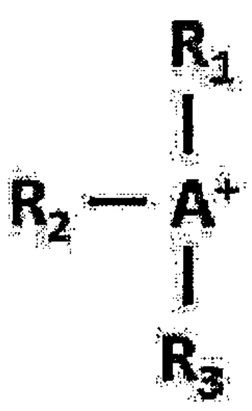
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氧化釕氣體吸收液，係含有有機鹼溶液，該有機鹼溶液含有由鎓離子及至少一部為氫氧化物離子之陰離子所形成之鎓鹽，其中，氫氧化物離子濃度位在大於1×10^{-7}mol/L且6mol/L以下的濃度範圍。

【請求項2】 如請求項1所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子為式(1)所示之四級鎓離子或式(2)所示之三級鎓離子；



(1)



(2)

式(1)中，A^+為銨離子、鏻離子，R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基；惟，R_1、R_2、R_3、R_4為烷基或烯丙基之情況，R_1、R_2、R_3、R_4中之至少1個氫可被羥基、羧基、氰基、胺基、硫醇基、鹵基、磺酸基取代；此外，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代；式(2)中，A^+為鋶離子，R_1、R_2、R_3為碳數1至25之烷基、烯丙基、具有碳數1至25的烷基之芳烷基、或芳基；此外，於芳烷基中之芳基以及芳基的環中，至少1個氫可被氟、氯、碳

數1至10的烷基、碳數2至10的烯基、碳數1至9的烷氧基、或碳數2至9的烯氧基取代，於這些基中，至少1個氫可被氟或氯取代。

【請求項3】 如請求項2所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子為如式(1)所示並且R_1、R_2、R_3、R_4為碳數1至4之烷基之四級鎓離子。

【請求項4】 如請求項2或3所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述四級鎓離子為銨離子。

【請求項5】 如請求項4所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述銨離子為四烷基銨離子。

【請求項6】 如請求項5所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述四烷基銨離子為選自四甲基銨離子、四乙基銨離子、四丙基銨離子、或四丁基銨離子之至少1種的四烷基銨離子。

【請求項7】 如請求項1所述之氧化釕氣體吸收液，更含有由鎓離子及氫氧化物以外的陰離子所構成之鎓鹽，作為氧化釕氣體產生抑制劑。

【請求項8】 如請求項7所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述陰離子為選自氟化物離子、氯化物離子、碘化物離子、硝酸根離子、磷酸根離子、硫酸根離子、硫酸氫離子、甲烷硫酸根離子、過氯酸根離子、氯酸根離子、亞氯酸根離子、次亞氯酸根離子、鄰過碘酸根離子、間過碘酸根離子、碘酸根離子、亞碘酸根離子、次亞碘酸根離子、乙酸根離子、碳酸根離子、碳酸氫離子、氟硼酸根離子、或三氟乙酸根離子之至少1種。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項所述之氧化釕氣體吸收液，更含有與釕配位之配位基，作為氧化釕氣體產生抑制劑。

【請求項10】 如請求項9所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述與釕配位之配位基為草酸、草酸二甲酯、1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸、琥珀酸、乙酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、二甲基丙二酸、戊二酸、二乙醇酸、檸檬酸、丙二酸、1,3-金剛烷二羧酸、或2,2-雙(羥基甲基)丙酸。

【請求項11】 如請求項1至10中任一項所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述鎓離子的濃度為1×10^{-7}mol/L至8mol/L。

【請求項12】 如請求項1至11中任一項所述之氧化釕氣體吸收液，更含有水或有機溶劑。

【請求項13】 如請求項12所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑之比介電率為45以下。

【請求項14】 如請求項12或13所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑為選自由環丁碸類、烷基腈類、鹵化烷類、醚類、酯類、醛類、酮類、以及醇類所組成之群組之至少1種。

【請求項15】 如請求項12至14中任一項所述之氧化釕氣體吸收液，其中，前述有機溶劑於處理液中之濃度為0.1質量%以上。

【請求項16】 一種被處理氣體中之氧化釕的分析方法，係使含有氧化釕氣體之被處理氣體，與請求項1至15中任一項所述之氧化釕氣體吸收液接觸，從被處理氣體回收氧化釕氣體之後，分析氧化釕氣體吸收液中之氧化釕量。

【請求項17】 如請求項16所述之分析方法，其中，前述被處理氣體為來自含有釕金屬的半導體材料的加工所使用後之半導體用藥液者。

【請求項18】 一種捕集裝置，係具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且為回收排放氣體中之氧化釕成分者，其

中，前述捕集部中，具備請求項1至17中任一項所述之氧化釕氣體吸收液的填裝容器、供給手段以及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段。

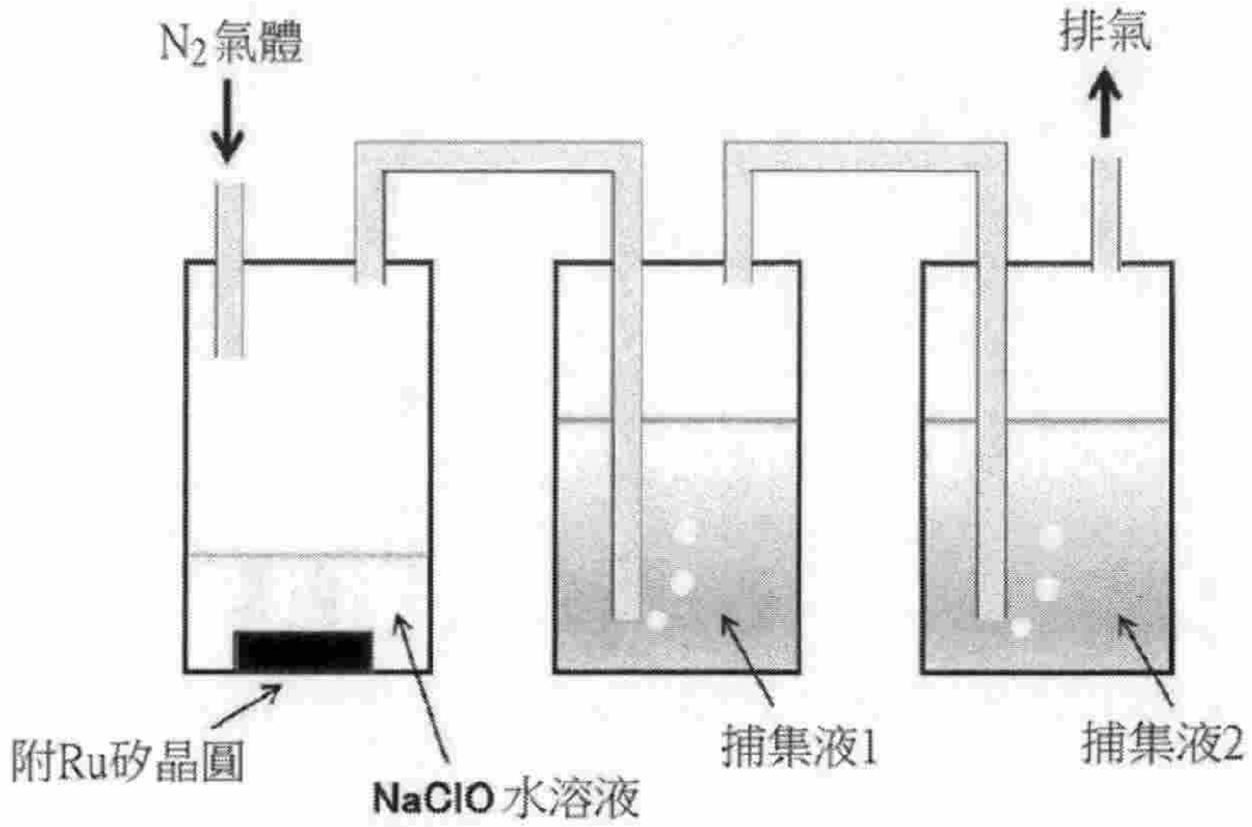
【請求項19】一種氧化釕氣體的定量分析裝置，係設有下列者：

捕集裝置，係具備捕集部，該捕集部係配置於含有釕金屬之半導體裝置之加工步驟之排氣路徑，且為回收排放氣體中之氧化釕成分者，其中，前述捕集部中，具備請求項1至17中任一項所述之氧化釕氣體吸收液的填裝容器、供給手段以及排出吸收後的氧化釕氣體吸收液之排液管，作為前述排放氣體所含有之氧化釕的捕捉手段；以及

對從捕集裝置排液之吸收液中之氧化釕成分進行定量分析之分析手段。

【請求項20】如請求項19所述之定量分析裝置，其中，分析手段為藉由ICP發光分光分析法、ICP質量分析法、或紫外可視分光法(UV-VIS)所進行之分析手段。

【發明圖式】



【圖1】