



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159387
(43) 공개일자 2022년12월02일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23F 1/38</i> (2006.01) <i>H01L 21/3213</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C23F 1/38</i> (2013.01) <i>H01L 21/32134</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7033690</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년03월31일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년09월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/013822</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/201094 국제공개일자 2021년10월07일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2020-064912 2020년03월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 가부시끼가이샤 도꾸야마 일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1</p> <p>(72) 발명자 깃카와 유키 일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 나이 사토 도모아키 일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 나이 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리어나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **반도체용 처리액 및 그 제조 방법**

(57) 요약

차아브롬산 이온을 함유하는, 제 6 족 금속을 포함하는 반도체용 처리액. 또, 적어도 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물이 첨가, 혼합되어 이루어지고, 함께 질량에 대하여 상기 브롬 함유 화합물의 첨가량이 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만, 상기 산화제의 첨가량이 0.1 질량ppm 이상 20 질량% 이하이고, 또한 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 14 이하인 것을 특징으로 하는 제 6 족 금속을 포함하는 반도체용 처리액을 제공한다. 또한, 그 반도체용 처리액의 제조 방법을 제공한다.

(72) 발명자

시모다 다카후미

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이

네기시 다카유키

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이

명세서

청구범위

청구항 1

차아브롬산 이온을 함유하는, 제 6 족 금속의 반도체용 처리액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 6 족 금속이, 텅스텐, 몰리브덴, 및 크롬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속인, 반도체용 처리액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 차아브롬산 이온이 0.001 mol/L 이상 1.2 mol/L 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체용 처리액의 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 14 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 테트라알킬암모늄 이온을 함유하는, 반도체용 처리액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체용 처리액이 추가로 산화제를 포함하고, 그 산화제의 산화 환원 전위가, 차아브롬산 이온/ Br^- 계의 산화 환원 전위를 초과하는, 반도체용 처리액.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 반도체용 처리액에 포함되는 산화제가 차아염소산 이온, 과요오드산, 또는 오존인, 반도체용 처리액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 상기 차아브롬산 이온의 비율이 0.001 이상 10 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 상기 차아브롬산 이온의 비율이 0.05 이상 10 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 10

염기 화합물을 함유하는 용액과, 차아브롬산, 차아브롬산염, 브롬수, 또는 브롬 가스를 혼합시키는 공정을

갖는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.

청구항 11

차아염소산 화합물 및 염기 화합물을 함유하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합시키는 공정을 갖는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.

청구항 12

적어도 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 함유하고, 합계 질량에 대하여 상기 브롬 함유 화합물의 첨가량이 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만, 상기 산화제의 첨가량이 0.1 질량ppm 이상 20 질량% 이하이고, 또한 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 14 이하인, 제 6 쪽 금속을 포함하는 반도체용 처리액.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.001 이상 10 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 산화제가 차아염소산 화합물 또는 오존인, 반도체용 처리액.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 브롬 함유 화합물이 브롬염, 또는 브롬화수소인, 반도체용 처리액.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
상기 브롬염이 브롬화테트라알킬암모늄인, 반도체용 처리액.

청구항 17

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 염기 화합물이 수산화테트라메틸암모늄인, 반도체용 처리액.

청구항 18

제 12 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 13 이하인, 반도체용 처리액.

청구항 19

상기 산화제 및 상기 염기 화합물을 함유하는 용액과, 상기 브롬 함유 화합물을 혼합시키는 공정을 갖는, 제 12 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 기재된 제조 방법에 의해 반도체용 처리액을 제조한 후, 그 반도체용 처리액으로, 기관에 퇴적된 제 6 쪽 금속을 포함하는 막을 에칭하는 기관의 처리 방법.

청구항 21

제 6 쪽 금속을 포함하는 막을 포함하는 기관의 처리에 있어서의, 제 12 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 사용.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 제 6 족 금속을 포함하는 반도체 웨이퍼와 처리액을 접촉시켜, 제 6 족 금속을 에칭하기 위한 신규한 처리액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제 6 족 금속은, 반도체 소자 등의 전자 디바이스에 널리 사용되고 있으며, 예를 들어, 트랜지스터의 전극과 금속 배선을 연결하는 콘택트 재료나 3D-NAND 의 게이트 재료 등에 사용되고 있다.

[0003] 반도체 소자의 배선 형성 공정에 있어서, 제 6 족 금속을 배선 재료로서 선택했을 경우, 종래의 배선 재료와 동일하게, 드라이 또는 웨트 에칭이나 CMP 연마에 의해 배선이 형성된다. 이들 가공에 필요로 하는 시간은 반도체 제조 비용에 직접 영향을 미치기 때문에, 처리 시간을 짧게 할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

[0004] 또, 반도체 기관의 불필요한 부분에 부착된 제 6 족 금속은 에칭에 의해 제거할 필요가 있다. 특히, 기관의 단면부나 이면부에 부착된 제 6 족 금속은, 후공정에 있어서 오염의 원인, 및 프로세스의 불안정화의 원인이 되는 경우가 있다. 그 때문에, 불필요한 부분에 부착된 제 6 족 금속을 완전히 제거하는 것이 요망되고 있다.

[0005] 제 6 족 금속을 웨트 에칭하는 경우, 단위 시간당 그 금속의 용해 속도, 즉, 에칭 속도가 중요하다. 에칭 속도가 빠르면, 단시간에 그 금속을 용해시킬 수 있기 때문에, 단위 시간당 웨이퍼 처리 장수를 늘릴 수 있다.

[0006] 이와 같은 반도체용 웨이퍼로부터 텅스텐을 에칭하기 위해서 사용되는 처리액으로서, 특허문헌 1 에는, 차아염소산 이온 및 용매를 포함하고, 25 °C 에서 pH 가 7 을 초과하고 12.0 미만인 텅스텐을 갖는 웨이퍼의 처리액이 제안되어 있다. 그 처리액은 차아염소산 이온을 포함하고, 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 루테늄 및 텅스텐을 제거할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0007] 특허문헌 2 에는, 질산, 불화물, 철염 및 물을 포함하는 텅스텐의 에칭액이 제안되어 있다. 그 에칭액은 반도체 집적 회로나 플랫폼 패널 디스플레이의 제조에 있어서 사용되는 텅스텐을 고속으로 에칭할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0008] 특허문헌 3 에는, 과산화수소 및 알칼리 성분을 포함하는 pH7 이하의 텅스텐 및 텅스텐 합금의 에칭액이 제안되어 있다. 그 에칭액은 반도체 장치나 액정 표시 장치의 박막 트랜지스터의 전극이나 배선, 또 이들 전극의 배선이나 배리어 메탈로서 사용되는 텅스텐을 안정적으로 에칭할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0009] 특허문헌 4 에는, 오르토포스포요드산 및 물을 포함하는 텅스텐 금속의 제거액이 제안되어 있다. 그 제거액은 반도체 기관 상에 성막 또는 부착된 불필요한 텅스텐 금속을 안정적으로 제거할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0010] 특허문헌 5 에는, 산화제 및 산을 포함하는 약액으로 구리 및 몰리브덴을 가공하여, 배선 형성을 실시하는 방법이 개시되어 있다. 그 산화제로서, 과산화수소, 과황산, 질산, 차아염소산, 과망간산 및 니크롬산을 들 수 있다. 또, 그 약액으로서 과산화수소 및 카르복실산을 함유하는 수용액을 사용하여, 몰리브덴막을 에칭한 예가 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/142788호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-151287호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-031791호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-166924호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2013-254946호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 제 6 족 금속을 갖는 반도체 웨이퍼로부터 그 금속을 에칭하기 위해서는, 그 금속의 에칭 속도가 중요하다. 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 선행 기술 문헌에 기재된 종래의 처리액으로는, 이하의 점에서 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0013] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 텅스텐을 갖는 웨이퍼의 처리액으로서, pH 가 7 을 초과하고 12.0 미만인 처리액이 기재되어 있지만, 특허문헌 1 에 기재된 처리액에서는, 텅스텐의 에칭 속도는 충분하다고는 할 수 없다.
- [0014] 특허문헌 2 에 기재된 에칭액에서는, 실리콘 기관, 및 산화막을 적잖이 에칭하기 때문에 실용적이지 않다.
- [0015] 특허문헌 3 에 기재된 에칭액에서는, 과산화수소를 주성분으로 하고 있고, 과산화수소의 자기 분해 반응에 의해 에칭 레이트가 안정되지 않는 것과, 액의 수명이 짧다는 문제가 있다. 또, 에칭 속도도 충분하다고는 할 수 없다.
- [0016] 특허문헌 4 에 기재된 제거액에서는, 오르토포요오드 및 물로 이루어지는 제거액의 에칭 레이트는 충분하다고는 할 수 없다. 또, 오르토포요오드산 및 물에 추가로 불화수소산을 첨가함으로써 에칭 레이트를 향상시킨 실시예도 개시되어 있지만, 상기 서술한 바와 같이, 불화수소산은 실리콘 기관에 데미지를 주기 때문에 바람직하지 않다.
- [0017] 특허문헌 5 에 기재된 약액은, 산화제 및 산을 포함하는 약액이다. 특허문헌 5 의 실시예에서 개시되어 있는 산화제는 과산화수소 뿐이고, 상기한 바와 같이, 자기 분해 반응에 의해 에칭 레이트가 안정되지 않는 것과, 액의 수명이 짧다는 문제가 있다. 또, 에칭 속도도 충분하다고는 할 수 없다.
- [0018] 따라서, 본 발명은 상기의 배경 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 기관에 포함되는 실리콘계 재료에 대해 데미지를 주는 일 없이, 상온에서도 고속으로 장시간 안정적으로 제 6 족 금속을 에칭할 수 있는 처리액을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시하였다. 그리고, 차아브롬산 이온을 함유하는 처리액으로 제 6 족 금속을 처리함으로써, 실리콘계 재료에 데미지를 주는 일 없이, 상온이어도 고속으로 그 금속을 에칭할 수 있는 것을 알아내었다. 또한, 알칼리성의 처리액에 첨가된 브롬 함유 화합물이 처리액 중의 산화제에 의해 산화되어, 브롬 산화물이 됨으로써 제 6 족 금속을 보다 안정적으로 에칭할 수 있는 것을 알아내었다. 또한, 적절한 pH 범위, 브롬 함유 화합물 농도 범위, 및 산화제 농도 범위로 함으로써, 충분한 에칭 속도와 안정성을 양립할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0020] 즉, 본 발명의 구성은 이하와 같다.
- [0021] 항 1 차아브롬산 이온을 함유하는, 제 6 족 금속의 반도체용 처리액.
- [0022] 항 2 상기 제 6 족 금속이, 텅스텐, 몰리브덴, 및 크롬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 항 1 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0023] 항 3 상기 차아브롬산 이온이 0.001 mol/L 이상 1.2 mol/L 이하인, 항 1 또는 2 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0024] 항 4 상기 반도체용 처리액의 25 ℃ 에서의 pH 가 8 이상 14 이하인, 항 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0025] 항 5 추가로 테트라알킬암모늄 이온을 함유하는, 항 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0026] 항 6 상기 반도체용 처리액이 추가로 산화제를 포함하고, 그 산화제의 산화 환원 전위가, 차아브롬산 이온/Br⁻ 계의 산화 환원 전위를 초과하는, 항 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0027] 항 7 상기 반도체용 처리액에 포함되는 산화제가 차아염소산 이온, 과요오드산, 또는 오존인, 항 6 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0028] 항 8 상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 상기 차아브롬산 이온의 비

율이 0.001 이상 10 이하인, 항 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.

- [0029] 항 9 상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 상기 차아브롬산 이온의 비율이 0.05 이상 10 이하인, 항 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0030] 항 10 염기 화합물을 함유하는 용액과, 차아브롬산, 차아브롬산염, 브롬수, 또는 브롬 가스를 혼합시키는 공정을 갖는, 항 1 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.
- [0031] 항 11 차아염소산 화합물 및 염기 화합물을 함유하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합시키는 공정을 갖는, 항 1 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.
- [0032] 항 12 적어도 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 함유하고, 합계 질량에 대하여 상기 브롬 함유 화합물의 첨가량이 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만, 상기 산화제의 첨가량이 0.1 질량ppm 이상 20 질량% 이하이고, 또한 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 14 이하인, 제 6 족 금속을 포함하는 반도체용 처리액.
- [0033] 항 13 상기 반도체 처리액이 추가로 염화물 이온을 포함하고, 그 염화물 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.001 이상 10 이하인, 항 12 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0034] 항 14 상기 산화제가 차아염소산 화합물 또는 오존인, 항 12 또는 13 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0035] 항 15 상기 브롬 함유 화합물이 브롬염, 또는 브롬화수소인, 항 12 ~ 14 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0036] 항 16 상기 브롬염이 브롬화테트라알킬암모늄인, 항 15 에 기재된 반도체용 처리액.
- [0037] 항 17 상기 염기 화합물이 수산화테트라메틸암모늄인, 항 12 ~ 16 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0038] 항 18 상기 25 °C 에서의 pH 가 8 이상 13 이하인, 항 12 ~ 17 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액.
- [0039] 항 19 상기 산화제 및 상기 염기 화합물을 함유하는 용액과, 상기 브롬 함유 화합물을 혼합시키는 공정을 갖는, 항 12 ~ 18 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 제조 방법.
- [0040] 항 20 항 19 의 제조 방법에 의해 반도체용 처리액을 제조한 후, 그 반도체용 처리액으로, 기관에 퇴적된 제 6 족 금속을 포함하는 막을 에칭하는 기관의 처리 방법.
- [0041] 항 21 제 6 족 금속을 포함하는 막을 포함하는 기관의 처리에 있어서의 항 12 ~ 18 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 처리액의 사용.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 의하면, 반도체 형성 공정에 있어서, 기관에 포함되는 실리콘계 재료에 대해 데미지를 주는 일 없이, 제 6 족 금속을 충분히 빠른 속도로 안정적으로 웨트 에칭할 수 있다. 또한, 에칭 후의 천이 금속 표면의 거칠기를 줄여, 평활성을 유지할 수 있다. 이로써, 반도체 웨이퍼에 포함되는 천이 금속의 가공 정밀도가 향상되어, 수율이 개선됨과 함께, 단위 시간당의 웨이퍼 처리 효율이 향상된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] (반도체용 처리액)
- [0044] 본 발명의 처리액은, 차아브롬산 이온 (BrO^-) 을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리액 (조성물) 이다. 차아브롬산 이온은 강산화성을 갖는 산화제이고, 차아브롬산 이온을 포함하는 본 발명의 처리액은, 제 6 족 금속을 고속으로 에칭할 수 있다. 또한, 본 발명의 처리액의 다른 양태에 있어서는, 적어도 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 포함하는 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리액이고, 제 6 족 금속을 고속으로 에칭할 수 있는 처리액이다. 그 때문에, 본 발명의 처리액은, 반도체 제조 공정에 있어서의 에칭 공정, 잔류물 제거 공정, 세정 공정, CMP 공정 등에서 바람직하게 사용할 수 있는 처리액이다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 텅스텐, 몰리브덴 및 크롬을 총칭하여, 제 6 족 금속 (제 6 족 원소의 금속) 으로 표기하는 경우도 있다. 또, 「제 6 족 금속의 반도체」란, 제 6 족 금속을 포함하는 반도체 소자, 및 제 6 족 금속을 그 표면 또는 내부에 갖는 반도체 웨이퍼를 의미한다.
- [0045] 본 발명의 처리액은, 반도체 제조 공정에 있어서 제 6 족 금속의 에칭이 필요한 공정에 사용할 수 있다.

또, 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 제 6 족 금속을 충분한 에칭 속도로 제거할 수 있다. 본 발명에서의 충분한 에칭 속도란, 제 6 족 금속이 텅스텐인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다.

제 6 족 금속이 폴리브덴인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다. 제 6 족 금속이 크롬인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다.

[0046] 본 발명에 있어서의 처리액은, 제 6 족 금속을 에칭하지만, 실리콘, 실리콘 산화물, 구리, 코발트, 티탄, 백금, 질화티탄, 질화탄탈 등의 금속을 에칭하지 않거나, 혹은 제 6 족 금속에 비해 에칭 속도가 매우 작다. 그 때문에 반도체 제조 공정 등에 있어서, 이들 금속을 포함하는 기판 재료에 대해 데미지를 주지 않고 제 6 족 금속을 선택적으로 에칭하는 것이 가능하다.

[0047] 본 발명의 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온은, 처리액 중에서 발생시켜도 되고, 차아브롬산염으로서 처리액에 첨가해도 된다. 여기서 말하는 차아브롬산염이란, 차아브롬산 이온을 함유하는 염, 또는 그 염을 포함하는 용액을 말한다. 차아브롬산 이온을 처리액 중에서 발생시키기 위해서는, 예를 들어, 브롬 가스를 처리액에 취입하면 된다. 이 경우, 차아브롬산 이온을 효율적으로 발생시키는 관점에서, 처리액은 50 °C 이하인 것이 바람직하다. 처리액이 50 °C 이하이면 효율적으로 차아브롬산 이온을 발생시킬 수 있을 뿐만 아니라, 발생한 차아브롬산 이온을 안정적으로 제 6 족 금속의 에칭에 사용할 수 있다. 또한, 브롬을 보다 많이 처리액에 용해시키기 위해서는, 처리액의 온도는 30 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 °C 이하인 것이 가장 바람직하다. 처리액의 온도의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 처리액이 동결되지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 처리액은 -35 °C 이상인 것이 바람직하고, -15 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 0 °C 이상인 것이 가장 바람직하다.

[0048] 또한, 처리액에 브롬 가스를 취입함으로써 차아브롬산 이온을 발생시키는 경우, 처리액에 브롬화물 이온 (Br^-) 이 포함되어 있으면, 브롬 가스 (Br_2) 의 용해성이 향상된다. 처리액에 용해된 Br_2 가 Br^- 나 Br_3^- 과 반응하여, Br_3^- 이나 Br_5^- 와 같은 착이온을 형성하여, 처리액 중에서 안정화되기 때문이다. Br_2 , Br^- , Br_3^- , Br_5^- 를 많이 포함하는 처리액은, 차아브롬산 이온을 보다 많이 생성할 수 있기 때문에, 본 발명의 처리액으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0049] 차아브롬산 이온을 화합물로서 처리액에 첨가하기 위해서는, 차아브롬산, 브롬수, 및/또는 차아브롬산염을 첨가하면 된다. 차아브롬산염으로는, 차아브롬산나트륨, 차아브롬산칼륨, 차아브롬산테트라알킬암모늄이 바람직하고, 반도체 제조에 있어서 문제가 되는 금속 이온을 포함하지 않는다는 점에서, 차아브롬산 또는 차아브롬산테트라알킬암모늄이 더욱 바람직하다.

[0050] 그 차아브롬산테트라알킬암모늄은, 수산화테트라알킬암모늄 용액에 브롬 가스를 통과시킴으로써 용이하게 얻어진다. 또, 차아브롬산과 수산화테트라알킬암모늄 용액을 혼합함으로써 얻어진다. 또한, 차아브롬산나트륨 등의 차아브롬산염에 포함되는 카티온을, 이온 교환 수지를 사용하여 테트라알킬암모늄 이온으로 치환함으로써도 차아브롬산테트라알킬암모늄을 얻을 수 있다.

[0051] 본 발명의 처리액에 있어서의 그 차아브롬산 이온의 농도는, 본 발명의 목적을 일탈하지 않는 한 특별히 제한되는 일은 없지만, 바람직하게는, 차아브롬산 이온에 포함되는 브롬 원소량으로서 0.001 mol/L 이상 1.2 mol/L 이하이다. 0.001 mol/L 미만에서는 제 6 족 금속을 에칭하는 속도가 작아, 실용성이 낮다. 한편, 1.2 mol/L 를 초과하는 경우에는, 제 6 족 금속의 에칭 속도가 안정되기 어려워진다. 제 6 족 금속의 에칭을 충분한 속도로 안정적으로 실시하기 위해서는, 그 차아브롬산 이온의 농도가 차아브롬산 이온에 포함되는 브롬 원소량으로서 0.001 mol/L 이상 1.2 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.001 mol/L 이상 1 mol/L 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.005 mol/L 이상 0.50 mol/L 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.01 mol/L 이상 0.2 mol/L 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0052] 처리액 중의 차아브롬산 이온의 농도는, 널리 공지된 방법을 사용하여 확인할 수 있다. 예를 들어, 자외 가시 흡광 광도법을 사용하면, 차아브롬산 이온에서 기인하는 흡수가 용이하게 확인되어, 그 흡수 피크 (처리액의 pH 나 차아브롬산 이온 농도에 따르지만, 대체로 330 nm 부근) 의 강도로부터 차아브롬산 이온 농도를 구할 수 있다. 또한, 요오드 적정에 의해서도 차아브롬산 이온 농도를 구할 수 있다. 그 밖에도 처리액의 산화 환원 전위 (ORP) 나 pH 로부터 차아브롬산 이온 농도를 구할 수 있다. 비접촉이고 또한 연속 측정이 가능하다는 관점에서, 자외 가시 흡광 광도법에 의한 측정이 가장 바람직하다. 또한, 자외 가시 흡광 광도법에 의해 차아브롬산 이온 농도를 측정할 때, 다른 화학종에 의한 흡수가 있는 경우에는, 스펙트럼 분할이나 베이스

라인 보정 등의 데이터 처리나, 레퍼런스의 적절한 선택 등을 실시함으로써, 차아브롬산 이온 농도를 충분한 정밀도로 구할 수 있다.

[0053] 차아브롬산 (HBrO) 과 차아브롬산 이온 (BrO^-) 의 산해리 정수 (pK_a) 는 8.6 이기 때문에, pH 가 낮은 경우 등, 처리액의 pH 에 의해 HBrO 와 BrO^- 가 공존하는 경우가 있다. 처리액에 HBrO 와 BrO^- 가 포함되는 경우에는, HBrO 와 BrO^- 의 합계 농도를 상기 차아브롬산 이온의 농도로서 취급한다.

[0054] 차아브롬산 이온이 제 6 족 금속을 용해시키는 메커니즘의 자세한 것은 반드시 분명한 것은 아니지만, 다음과 같다고 추측하고 있다. 이하에, 제 6 족 금속이 텅스텐인 경우를 예로 설명하지만, 몰리브덴, 크롬의 경우도 동일한 메커니즘이라고 생각된다. 처리액 중에서 차아브롬산 이온 또는 차아브롬산 이온으로부터 생성된 차아브롬산이 텅스텐을 산화하여, WO_4^{2-} 로 함으로써 처리액 중에 용해되어 있다고 추측하고 있다. 텅스텐을 WO_4^{2-} 로서 용해시키기 위해서는, 처리액의 pH 가 8 이상 14 이하인 것이 보다 바람직하고, pH 가 8 이상 13 이하인 것이 가장 바람직하다. 처리액의 pH 가 8 이상 14 이하이면, 텅스텐은 WO_4^{2-} 로서 처리액 중에 용해된다.

[0055] 처리액의 pH 를 조정하기 위해서, 산 또는 알칼리를 처리액에 첨가할 수 있다. 그 산으로는, 무기산, 유기산 중 어느 것이어도 되고, 일례를 들면, 불산, 염산, 브롬화수소산, 질산, 황산, 퍼옥소이황산, 포름산, 아세트산 등의 카르복실산 등이지만, 이 밖에도 반도체용의 처리액에 사용되는 널리 공지된 산을 전혀 제한 없이 사용할 수 있다. 그 알칼리로는, 반도체 제조에 있어서 문제가 되는 금속 이온을 포함하지 않는 점에서, 유기알칼리를 사용하는 것이 바람직하다. 유기알칼리 중에서도, 오늄 이온을 포함하는 오늄염을 사용하는 것이 바람직하다. 오늄염의 일례를 들면, 테트라알킬암모늄 이온과 수산화물 이온으로 이루어지는, 수산화테트라알킬암모늄이다. 그 수산화테트라알킬암모늄에서 유래하는 테트라알킬암모늄 이온의 알킬의 탄소수로는, 1 이상, 20 이하를 들 수 있고, 1 이상, 10 이하인 것이 바람직하다. 그 수산화테트라알킬암모늄의 예를 들면, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 단위 중량당 수산화물 이온수가 많아, 고순도품을 용이하게 입수 가능한 점에서, 그 유기알칼리는 수산화테트라알킬암모늄인 것이 바람직하고, 수산화테트라메틸암모늄인 것이 보다 바람직하다.

[0056] 처리액 중에 포함되는 상기 테트라알킬암모늄 이온은, 1 종류이어도 되고, 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0057] 본 발명의 처리액은, 산화제를 함유하는 것이 바람직하다. 산화제가 본 발명의 처리액에 포함됨으로써, 차아브롬산 이온이 분해 또는 환원되어 생성된 브롬화물 이온 (Br^-) 을 다시 차아브롬산 이온으로 산화하는 역할을 한다.

[0058] 제 6 족 금속을 산화할 때, 차아브롬산 이온은 Br^- 로 환원된다. 또, 차아브롬산 이온은 처리액 중에서 용이하게 자연 분해되어, 일부가 Br^- 로 변화한다. 또한, 차아브롬산 이온은 자외선, 가시광선에 의해 분해가 촉진되어, 일부가 Br^- 로 변화한다. 또한 차아브롬산 이온은 가열이나 산과의 접촉, 금속과의 접촉에 의해서도 분해가 진행되고, 일부가 Br^- 로 변화한다. 차아브롬산 이온의 환원이나 분해가 진행되면 제 6 족 금속의 에칭 속도가 저하된다. 처리액에 적절한 산화제가 포함됨으로써, 환원 또는 분해에 의해 생성된 Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화할 수 있어, 제 6 족 금속의 에칭 속도의 저하를 완만하게 하는 것이 가능해진다. 즉, 차아브롬산 이온과 적절한 산화제가 처리액에 포함됨으로써, 에칭 속도의 안정 시간이 길어진다.

[0059] 처리액 중에 포함되어도 되는 산화제는, 산화제/그 산화제가 환원하여 생성되는 화학종간의 산화 환원 전위가 차아브롬산 이온/ Br^- 계의 산화 환원 전위를 초과하는 것이 바람직하다. 이와 같은 산화제를 사용하면, Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화할 수 있다. 처리액 중에 포함되어도 되는 산화제/그 산화제가 환원하여 생성되는 화학종간의 산화 환원 전위는, 산화제 및 그 산화제가 환원하여 생성되는 화학종의 농도, 용액의 온도 및 pH 등에 따라 변화하지만, 이들 조건에 상관없이 산화제/그 산화제가 환원하여 생성되는 화학종간의 산화 환원 전위가 차아브롬산 이온/ Br^- 계의 산화 환원 전위를 초과하고 있으면 된다.

- [0060] 한편, 처리액 중에 포함되어도 되는 산화제의, 산화제/그 산화제가 환원하여 생성되는 화학종간의 산화 환원 전위의 상한은, 본 발명의 목적을 일탈하지 않는 한 특별히 제한되는 일은 없다.
- [0061] 본 발명의 처리액에 포함되어도 되는 산화제는, 반도체 제조에 있어서 문제가 되는 금속 원소를 포함하지 않는 점에서, 차아염소산 이온 또는 오존의 이용이 바람직하다. 그 중에서도, 처리액에 대한 용해도가 높고, 용액 내에서 안정적으로 존재하고, 농도 조정하기 쉽다는 점에서 차아염소산 이온이 보다 바람직하다.
- [0062] 차아염소산 이온 및 오존은, 알칼리성의 처리액 중 (pH 가 8 이상 14 이하) 에서 Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화하는 능력을 갖는다. 이것은, 차아염소산 이온/ Cl^- 계의 산화 환원 전위가 0.89 V, 오존/산소계의 산화 환원 전위가 1.24 V 인 데에 대해, 차아브롬산 이온/ Br^- 계의 산화 환원 전위가 0.76 V 인 것으로부터도 알 수 있다. 또한, 상기 산화 환원 전위는 pH14 (25 °C) 에 있어서의 표준 수소 전극에 대한 값이다. 따라서, 차아브롬산 이온과 차아염소산 이온 또는 오존을 포함하는 본 발명의 처리액은, Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화함으로써 처리액 중의 차아브롬산 이온의 농도를 고농도로 유지할 수 있기 때문에, 제 6 족 금속의 에칭 속도를 안정시키는 것이 가능하다.
- [0063] 본 발명의 처리액에 있어서의 차아염소산 이온의 농도는, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 제한되지 않지만, 0.005 질량% 이상 20 질량% 이하인 것이 바람직하다. 차아염소산 이온의 농도가 0.005 질량% 보다 작으면 Br^- 를 효율적으로 산화할 수 없어, 제 6 족 금속의 에칭 레이트가 저하된다. 한편, 차아염소산 이온의 첨가량이 20 질량% 보다 크면, 차아염소산 이온의 안정성이 저하되므로 적당하지 않다. 제 6 족 금속의 에칭 속도의 관점에서, 산화제의 농도는, 0.02 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 처리액에 있어서, 처리액에 포함되는 염소 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율 (몰비) 이 0.001 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 처리액 중에 염화물 이온을 상기의 범위에서 함유함으로써, 제 6 족 금속에 대해 충분한 에칭 속도를 유지하고, 또한, 에칭에 의한 표면 거칠을 억제하는 것이 가능해진다. 충분한 에칭 속도와 평활성을 양립하는 관점에서, 염소 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.001 이상 10 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이상 10 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 이상 1 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 이상 0.5 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 처리액에는 염화물 이온 외에, 할로젠산 이온, 아할로젠산 이온, 염화물 이온 이외의 할로겐화물 이온에서 선택되는 적어도 1 종의 아니온종을 포함하고 있어도 된다. 상기 아니온종으로서 구체적으로는, ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- 등의 할로젠산 이온 ; ClO_2^- , BrO_2^- , IO_2^- 등의 아할로젠산 이온 ; Br^- , I^- 등의 할로겐화물 이온을 들 수 있다. 이들 아니온종은 처리액 중에 1 종 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상의 아니온종이 포함되어 있어도 된다. 2 종 이상의 아니온종을 포함하는 경우, 예를 들어 할로젠산 이온 중의 2 종이 포함되는 할로젠 원자의 산화수가 동일한 이온끼리가 포함되는 경우, 혹은, 아할로젠산 이온의 1 종과 할로겐화물 이온의 1 종이 포함되도록 할로젠 원자의 산화수가 상이한 이온끼리가 포함되는 경우 모두 가능하다.
- [0066] 이들 중에서도, 처리액에 대한 용해성, 입수의 용이성, 비용 등의 점에서, 상기 아니온종으로서 할로겐화물 이온이 포함되는 것이 바람직하고, 처리액 중에 2 종 이상의 아니온이 포함되는 것이 보다 바람직하다. 처리액 중에 2 종 이상의 아니온이 포함되는 경우, 금속 표면의 거칠을 효과적으로 억제하는 관점에서, 할로겐화물 이온과, 할로겐화물 이온과 할로젠 원자의 산화수가 상이한 아니온종이 포함되는 것이 특히 바람직하다.
- [0067] 상기 본 발명에서 사용되는 아니온종은, 그 아니온종을 포함하는 산, 또는 염 등을 처리액에 용해시킴으로써, 발생시키는 것이 가능하다. 아니온종을 포함하는 산으로는, 염소산, 브롬산, 요오드산 등의 할로젠산 ; 아염소산, 아브롬산, 아요오드산 등의 아할로젠산 ; 염화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 등의 할로겐화수소 등을 들 수 있다. 또, 아니온종을 포함하는 염으로는, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 유기염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 알칼리 금속염으로는, 염화칼륨, 아염소산나트륨, 브롬화칼륨, 아브롬산나트륨, 요오드화칼륨, 아요오드산나트륨 등을, 유기염으로는, 염화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라메틸암모늄, 요오드화테트라메틸암모늄 등의 4 급 알킬암모늄염 등의 오늄 이온을 포함하는 유기염을 들 수 있다. 또, 상기 할로겐화수소는, 물에 염소 가스, 브롬 가스, 요오드 가스 등의 할로젠 가스를 용해시킴으로써도 발생시킬 수 있다. 이들 중에서도, 반도체 제조에 있어서의 수율 저하의 요인이 되는 금속을 포함하지 않는 점에서, 아니온종을 포함하는 산, 유기염류를 사용하는 것이 바람직하고, 또한 공업적인 입수의 용이성, 취급의 용이성에서 생각하

여, 제 4 급 알킬암모늄염 등의 양이온을 포함하는 유기염인 것이 더욱 바람직하다. 유기염류 중에서도, 안정성, 순도, 비용의 점에서, 특히 바람직하게 사용할 수 있는 것으로는, 염화 또는 브롬화 또는 요오드화테트라메틸암모늄, 염화 또는 브롬화 또는 요오드화테트라에틸암모늄, 염화 또는 브롬화 또는 요오드화테트라프로필암모늄 등을 들 수 있다.

[0068] 상기 아니온종을 처리액 중에 발생시키기 위해서 사용하는 아니온종을 포함하는 산, 또는 염 등은, 공업적으로 입수 가능한 염을 사용해도 되고, 공지된 방법으로 준비해도 된다. 예를 들어 그 아니온종을 포함하는 제 4 급 알킬암모늄염은, 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 준비하고, 염소나 브롬 등을 취입함으로써 준비할 수 있다. 또, 수산화테트라메틸암모늄 용액을 카티온 교환형 이온 교환 수지와 접촉시키고, 그 이온 교환 수지 내의 카티온을 테트라메틸암모늄 이온으로 한 후에, 염산, 브롬산, 요오드산 등의 할로겐산을 유통하여 이온을 교환하는 방법으로도, 그 아니온종의 제 4 급 알킬암모늄염을 포함하는 용액을 준비할 수 있다.

[0069] 본 발명의 처리액에 있어서의 오존의 농도는, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 제한되지 않지만, 0.1 질량 ppm 이상 1000 질량ppm (0.1 질량%) 이하인 것이 바람직하다. 0.1 질량ppm 미만에서는, Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화하는 속도가 느려, 제 6 족 금속의 에칭 속도에 영향을 미치지 않는다. 또, 오존을 처리액 중에 안정적으로 용해시킨다는 관점에서 오존의 농도는 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하가 보다 바람직하다.

또한, 오존의 농도가 5 질량ppm 이상 200 질량ppm 이하이면, Br^- 를 효율적으로 차아브롬산 이온으로 산화시킬 수 있기 때문에 특히 바람직하다. 또, 오존의 발생 방법, 처리액에 대한 용해 방법은 널리 공지된 방법을 전혀 문제 없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 산소를 포함하는 기체에 방전함으로써 오존을 생성하고, 그 오존을 포함하는 기체를 처리액과 접촉시킴으로써, 오존의 일부 또는 전부가 처리액에 용해되어, 오존을 포함하는 처리액으로 할 수 있다. 오존과 처리액의 접촉은, 연속적으로 실시해도 되고, 간헐적으로 실시해도 된다. 오존과 처리액의 접촉을 제 6 족 금속의 에칭을 시작하기 전에 실시함으로써, BrO^- 농도 저하가 적은, 에칭 속도가 안정적인 처리액으로 할 수 있다.

[0070] 상기 차아염소산 이온의 생성 방법은 특별히 제한되지 않고, 어떠한 방법으로 생성시킨 차아염소산 이온이어도, 본 발명의 처리액에 바람직하게 사용할 수 있다. 차아염소산 이온의 발생 방법으로는, 예를 들어, 차아염소산염의 첨가, 염소 가스의 취입 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 차아염소산염을 처리액에 첨가하는 방법은, 차아염소산 이온의 농도 제어를 하기 쉽고, 또, 그 차아염소산염의 취급도 용이한 점에서 더욱 바람직하다. 이와 같은 차아염소산염을 예시하면, 차아염소산테트라알킬암모늄, 차아염소산나트륨, 차아염소산칼륨, 차아염소산칼슘, 차아염소산마그네슘, 차아염소산이고, 그 중에서도, 반도체 제조에 있어서 문제가 되는 금속을 포함하지 않는다는 관점에서, 차아염소산테트라알킬암모늄 또는 차아염소산이 특히 바람직하고, 고농도에서도 안정적으로 존재할 수 있는 점에서 차아염소산테트라알킬암모늄이 가장 바람직하다.

[0071] 상기 차아염소산테트라알킬암모늄으로는, 알킬기 1 개당 탄소수가 1 ~ 20 인 테트라알킬암모늄 이온을 포함하는 차아염소산테트라알킬암모늄이 바람직하다. 구체적으로는, 차아염소산테트라메틸암모늄, 차아염소산테트라에틸암모늄, 차아염소산테트라프로필암모늄, 차아염소산테트라부틸암모늄, 차아염소산테트라펜틸암모늄, 차아염소산테트라헥실암모늄이고, 단위 중량당 차아염소산 이온이 많다는 관점에서, 차아염소산테트라메틸암모늄, 차아염소산테트라에틸암모늄이 더욱 바람직하다. 차아염소산테트라메틸암모늄은, 고순도품을 용이하게 입수할 수 있기 때문에, 가장 바람직하다.

[0072] 상기 차아염소산테트라메틸암모늄의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 널리 공지된 방법에 의해 제조한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄에 염소를 취입하는 방법이나, 차아염소산과 수산화테트라메틸암모늄을 혼합하는 방법, 이온 교환 수지를 사용하여 차아염소산염 용액 중의 카티온을 테트라메틸암모늄으로 치환하는 방법, 차아염소산염을 포함하는 용액의 증류물과 수산화테트라메틸암모늄을 혼합하는 방법 등에 의해 제조된, 차아염소산테트라메틸암모늄을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0073] 처리액 중에서 차아브롬산 이온을 만들어 내는 방법으로서, 산화제에 의해 브롬 함유 화합물을 산화하는 방법이 있다. 처리액에 포함되는 브롬 함유 화합물과 산화제의 양비(量比)는, 그 브롬 함유 화합물과 그 산화제가 반응하여 차아브롬산 이온이 생성될 때의 화학양론비와 반응 속도, 및 처리액에 포함되는 Br^- 와 산화제가 반응하여 차아브롬산 이온이 생성될 때의 화학양론비와 반응 속도를 고려하여 결정하는 것이 바람직하지만, 실제로는, 이들 반응에는 복수의 요인이 복잡하게 서로 영향을 미치고 있기 때문에, 브롬 함유 화합물과 산화제의 적절한 양비를 구하는 것은 곤란하다. 그러나, 그 산화제 농도를 그 산화제의 화학 당량(몰 당량)으로 나눈 값에 대한, 그 브롬 함유 화합물 농도를 그 브롬 함유 화합물의 화학 당량(몰 당량)으로 나눈 값의 비가

0.001 ~ 100 의 범위이면, 그 산화제에 의해 그 브롬 함유 화합물로부터 BrO^- 를 효율적으로 생성할 수 있을 뿐만 아니라, BrO^- 의 환원 반응 또는 분해 반응에 의해 생성된 Br^- 를 다시 BrO^- 로 산화할 수 있기 때문에, 제 6 족 금속의 에칭 속도가 안정화된다.

[0074] 예를 들어, 상기 브롬 함유 화합물이 브롬화테트라메틸암모늄이고, 상기 산화제가 차아염소산테트라메틸암모늄인 경우, 이들 화학종간의 반응에 있어서의 브롬 함유 화합물의 반응 당량 (몰 당량) 과 산화제의 화학 당량 (몰 당량) 은 동일하기 때문에, 그 산화제의 농도에 대한 그 브롬 함유 화합물의 몰 농도의 비가 0.001 ~ 100 의 범위이면 된다.

[0075] 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온과 차아염소산 이온의 양비는, 차아브롬산 이온의 감소 속도, 보다 정확하게는 차아브롬산 이온의 환원 반응 및/또는 분해 반응에 의해 Br^- 가 생성되는 속도와, 차아염소산 이온에 의한 Br^- 로부터 BrO^- 로의 산화 반응의 속도를 고려하여 결정하는 것이 바람직하지만, 실제로는, 이들 반응에는 복수의 요인이 복잡하게 서로 영향을 미치고 있기 때문에, 차아브롬산 이온과 차아염소산 이온의 적절한 양비를 구하는 것은 곤란하다. 그러나, 차아염소산 이온의 몰 농도에 대한 차아브롬산 이온의 몰 농도의 비 (차아브롬산 이온의 몰 농도/차아염소산 이온의 몰 농도) 가 0.001 ~ 100 의 범위이면, BrO^- 의 환원 반응 또는 분해 반응에 의해 생성된 Br^- 를 차아염소산 이온에 의해 다시 BrO^- 로 산화할 수 있어, 제 6 족 금속의 에칭 속도가 안정화된다.

[0076] 본 발명에 있어서의 제 6 족 금속의 반도체용 처리액의 pH 는 8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이 가장 바람직하다. 그 처리액의 pH 가 8 이상 14 이하이면, 제 6 족 금속을 효율적으로 에칭할 수 있다.

[0077] 본 발명의 처리액이 적용되는 반도체 웨이퍼에 포함되는 제 6 족 금속은, 어떠한 방법에 의해 형성되어 있어도 된다. 제 6 족 금속의 성장에는, 반도체 제조 공정에서 널리 공지된 방법, 예를 들어, CVD, ALD, 스퍼터, 도금 등을 이용할 수 있다. 본 발명의 처리액이 적용되는 반도체 웨이퍼에 포함되는 제 6 족 금속은, 텅스텐, 몰리브덴, 또는 크롬 중 어느 1 종이어도 되고, 복수종이어도 된다.

[0078] 본 발명에 있어서 텅스텐이란, 금속 텅스텐, 텅스텐을 주된 성분으로서 함유하는 텅스텐계 금속, 텅스텐과 다른 금속의 합금 뿐만 아니라, 텅스텐을 실질적으로 포함하는 화합물을 말한다. 텅스텐계 금속의 일례를 들면, 텅스텐의 산화물 (W_xO_y), 질화물 (WN), 산질화물 (WNO), 코발트텅스텐인 (CoWP) 등이고, 여기서 텅스텐의 산화물은, 이산화텅스텐 (WO_2), 삼산화텅스텐 (WO_3), 오산화텅스텐 (W_2O_5) 을 말한다.

[0079] 본 발명에 있어서 몰리브덴이란, 금속 몰리브덴, 몰리브덴을 주된 성분으로서 함유하는 몰리브덴계 금속, 몰리브덴과 다른 금속의 합금 뿐만 아니라, 몰리브덴을 실질적으로 포함하는 화합물을 말한다. 몰리브덴계 금속의 일례를 들면, 몰리브덴의 산화물 (Mo_xO_y), 질화물 (MoN), 산질화물 (MoNO) 등이고, 여기서 몰리브덴의 산화물은, 이산화몰리브덴 (MoO_2), 삼산화몰리브덴 (MoO_3), 오산화몰리브덴 (Mo_2O_5) 을 말한다.

[0080] 본 발명에 있어서 크롬이란, 금속 크롬, 크롬을 주된 성분으로서 함유하는 크롬계 금속, 크롬과 다른 금속의 합금 뿐만 아니라, 크롬을 실질적으로 포함하는 화합물을 말한다. 크롬계 금속의 일례를 들면, 크롬의 산화물 (Cr_xO_y), 질화물 (CrN), 산질화물 (CrNO) 등이고, 여기서 몰리브덴의 산화물은, 이산화크롬 (CrO_2), 삼산화크롬 (CrO_3), 오산화크롬 (Cr_2O_5) 을 말한다.

[0081] 제 6 족 금속과 다른 금속의 합금은, 제 6 족 금속 외에 어떠한 금속을 포함하고 있어도 되지만, 제 6 족 금속과 다른 금속의 합금에 포함되는 제 6 족 금속 이외의 금속의 일례를 들면, 탄탈, 실리콘, 구리, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄, 바나듐, 코발트, 니켈, 망간, 금, 로듐, 팔라듐, 티탄, 루테튬, 백금, 이리듐 등을 들 수 있고, 이들 산화물, 질화물, 실리사이드를 포함하고 있어도 된다.

[0082] 이들 제 6 족 금속은, 금속간 화합물이나, 이온성 화합물, 착물이어도 된다. 또, 제 6 족 금속은 웨이퍼의 표면에 노출되어 있어도 되고, 다른 금속이나 금속 산화막, 절연막, 레지스트 등으로 덮여 있어도 된다.

[0083] 본 발명의 처리액의 다른 양태는, 적어도 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 함유하는 처리액이다. 이하, 순서를 따라 설명한다.

[0084] (브롬 함유 화합물)

[0085] 본 발명의 처리액에 사용되는 브롬 함유 화합물은, 브롬 원자를 포함하고, 후술하는 산화제에 의해 산화되어 브롬, 차아브롬산, 차아브롬산 이온, 아브롬산, 아브롬산 이온, 브롬산, 브롬산 이온, 과브롬산, 과브롬산 이온, 브롬화물 이온을 생성하는 것이면 어떠한 화합물이어도 된다. 일례를 들면, 브롬염, 브롬화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 브롬화수소란, 브롬화수소 가스이어도 되고, 브롬화수소의 수용액인 브롬화수소산이어도 된다. 브롬염으로는, 브롬화리튬, 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 브롬화루비듐, 브롬화세슘, 브롬화암모늄, 브롬화오늄을 들 수 있다. 여기서 말하는 브롬화오늄이란, 오늄 이온과 브롬화물 이온으로 형성되는 화합물이다. 오늄 이온은, 단원자 음이온에 과잉의 프로톤 (수소 양이온) 이 부가되어 생긴 다원자 양이온의 화합물이다. 구체적으로는, 이미다졸륨 이온, 피롤리디늄 이온, 피리디늄 이온, 피페리디늄 이온, 암모늄 이온, 포스포늄 이온, 플루오로늄 이온, 클로로늄 이온, 브로모늄 이온, 요오도늄 이온, 옥소늄 이온, 술포늄 이온, 셀레노늄 이온, 텔루로늄 이온, 아르소늄 이온, 스티보늄 이온, 비스무트늄 이온 등의 양이온이다. 또, 처리액 중에서 차아브롬산 또는 차아브롬산 이온을 생성하는 화합물도, 브롬 함유 화합물로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이와 같은 화합물의 예로서, 브로모히단토인류, 브로모이소시아누르산류, 브롬술포산류, 브롬클로라민류 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로 화합물을 예시하면, 1-브로모-3-클로로-5,5-디메틸히단토인, 1,3-디브로모-5,5-디메틸히단토인, 트리브로모이소시아누르산 등이다.

[0086] 상기 브롬 함유 화합물은, 브롬화수소, 또는 브롬염으로서 처리액에 첨가되어도 되고, 브롬염을 포함하는 용액으로서 처리액에 첨가되어도 되고, 브롬 가스로서 처리액에 첨가되어도 된다. 반도체 제조 공정에 있어서의 핸들링이 용이한 점에서, 그 브롬 함유 화합물은, 브롬염 또는 브롬염을 포함하는 용액 혹은 브롬화수소로서, 다른 처리액과 혼합하는 것이 바람직하다. 처리액에 포함되는 브롬 함유 화합물은 1 종류이어도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0087] 반도체 제조에 있어서, 금속 또는 금속 이온의 혼입이 수율 저하를 일으키는 점에서, 그 브롬 함유 화합물은 금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 브롬 가스, 브롬화수소, 브롬염 중 브롬화오늄은 금속을 실질적으로 포함하지 않는 점에서, 본 발명의 브롬 함유 화합물로서 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 브롬화오늄 중, 브롬화 제 4 급 오늄, 브롬화 제 3 급 오늄, 및 브롬화수소는 공업적으로 입수하기 쉽고, 취급이 용이한 점에서, 본 발명의 브롬 함유 화합물로서 더욱 바람직하다.

[0088] 브롬화 제 4 급 오늄은, 처리액 내에서 안정적으로 존재할 수 있는 암모늄 이온 또는 포스포늄 이온으로 이루어지는 브롬염이다. 브롬화 제 4 급 오늄의 일례를 들면, 브롬화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화테트라프로필암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라펜틸암모늄, 브롬화테트라헥실암모늄, 브롬화메틸트리에틸암모늄, 브롬화디에틸디메틸암모늄, 브롬화트리메틸프로필암모늄, 브롬화부틸트리메틸암모늄, 브롬화트리메틸노닐암모늄, 브롬화데실트리메틸암모늄, 테트라데실트리메틸암모늄, 브롬화헥사데실트리메틸암모늄, 브롬화트리메틸스테아릴암모늄, 브롬화데카메소늄, 브롬화페닐트리메틸암모늄, 브롬화벤질트리메틸암모늄, 브롬화디메틸피롤리디늄, 브롬화디메틸피페리듐, 브롬화-1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 브롬화-1-부틸-3-메틸피리디늄 등이다. 또, 제 3 급 아민, 제 2 급 아민, 제 1 급 아민에 프로톤이 부가된 화합물도 사용할 수 있다. 일례를 들면, 메틸아민브롬화수소산염, 디메틸아민브롬화수소산염, 에틸아민브롬화수소산염, 디에틸아민브롬화수소산염, 트리에틸아민브롬화수소산염, 2-브로모에틸아민브롬화수소산염, 2-브로모에틸디에틸아민브롬화수소산, 에틸렌디아민이브롬화수소산염, 프로필아민브롬화수소산염, 부틸아민브롬화수소산염, tert-부틸아민브롬화수소산염, 네오펜틸아민브롬화수소산염, 3-브로모-1-프로필아민브롬화수소산염, 도데실아민브롬화수소산염, 시클로헥산아민브롬화수소산염, 벤질아민브롬화수소산염이다. 브롬화 제 4 급 포스포늄의 일례를 들면, 브롬화테트라메틸포스포늄, 브롬화테트라에틸포스포늄, 브롬화테트라프로필포스포늄, 브롬화테트라부틸포스포늄, 브롬화테트라펜틸포스포늄, 브롬화메틸트리페닐포스포늄, 브롬화페닐트리메틸포스포늄, 브롬화메톡시카르보닐메틸(트리페닐)포스포늄이다. 브롬화 제 3 급 오늄은, 처리액 내에서 안정적으로 존재할 수 있는 술포늄 이온으로 이루어지는 브롬염이다. 브롬화 제 3 급 술포늄의 일례를 들면, 브롬화트리메틸술포늄, 브롬화트리에틸술포늄, 브롬화트리프로필술포늄, 브롬화트리부틸술포늄, 브롬화트리페닐술포늄, 브롬화-(2카르복시에틸)디메틸술포늄 등이다. 그 중에서도, 안정성이 높고, 고순도품을 공업적으로 입수하기 쉽고, 저렴하다는 이유에서, 암모늄 이온으로 이루어지는 브롬염인 브롬화 제 4 급 오늄이 바람직하다.

[0089] 상기 브롬화 제 4 급 오늄은, 안정성이 특히 우수하고, 용이하게 합성 가능한 브롬화테트라알킬암모늄인 것이

바람직하다.

- [0090] 그 브롬화테트라알킬암모늄에 있어서, 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않고, 4 개의 알킬기의 탄소수는 동일해도 되고, 상이해도 된다. 이와 같은 브롬화알킬암모늄으로서, 알킬기 1 개당 탄소수가 1 ~ 20 인 브롬화테트라알킬암모늄을 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 중량당 브롬 원자수가 많은 점에서, 알킬기의 탄소수가 적은 브롬화테트라알킬암모늄을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다. 일례를 들면, 브롬화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화테트라프로필암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라펜틸암모늄, 브롬화테트라헥실암모늄이고, 그 중에서도 브롬화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화테트라프로필암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄이 바람직하고, 브롬화테트라메틸암모늄이 가장 바람직하다. 처리액에 포함되는 브롬 함유 화합물은 1 개이어도 되고, 복수이어도 된다.
- [0091] 본 발명에 사용하는 브롬화테트라알킬암모늄은, 시판되고 있는 브롬화테트라알킬암모늄을 사용해도 상관없고, 테트라알킬암모늄과 브롬화물 이온으로부터 브롬화테트라알킬암모늄을 제조한 것을 사용해도 상관없다. 브롬화테트라알킬암모늄의 제조 방법으로는, 수산화테트라알킬암모늄을 포함하는 수용액과 브롬화물 이온을 포함하는 수용액 또는 물에 녹으면 브롬화물 이온을 발생시키는 브롬을 함유하는 가스를 혼합하는 것만으로도 된다.
- [0092] 브롬화테트라알킬암모늄을 제조하기 위해서 사용하는 수산화테트라알킬암모늄으로는, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 단위 중량당 수산화물 이온수가 많아, 고순도품을 용이하게 입수 가능한 점에서, 수산화테트라메틸암모늄인 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 브롬화테트라알킬암모늄을 제조하기 위해서 사용하는 브롬화물 이온을 발생시키는 브롬화물 이온원으로는, 브롬화수소, 브롬화리튬, 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 브롬화루비듐, 브롬화세슘, 브롬화암모늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 금속을 실질적으로 포함하지 않는 것, 공업적으로 입수하기 쉽고, 고순도품을 용이하게 입수 가능한 점에서, 브롬화수소가 바람직하다.
- [0094] 그 브롬 함유 화합물의 첨가량은 특별히 한정되지 않고, 제 6 족 금속의 에칭 속도, 처리액의 안정성, 그 브롬 함유 화합물의 용해성, 비용 등을 고려하여 결정하면 된다. 처리액에 첨가된 그 브롬 함유 화합물은, 후술하는 산화제에 의해 산화되고, 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종, 구체적으로는, 브롬 (Br_2), 차아브롬산 (HBrO), 차아브롬산 이온 (BrO^-), 아브롬산 (HBrO_2), 아브롬산 이온 (BrO_2^-), 브롬산 (HBrO_3), 브롬산 이온 (BrO_3^-), 과브롬산 (HBrO_4), 과브롬산 이온 (BrO_4^-), 브롬화물 이온 (Br^-) 이 된다.
- [0095] 상기 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종 중, HBrO , BrO^- , HBrO_2 , BrO_2^- , HBrO_3 , BrO_3^- 을 포함하는 처리액은 제 6 족 금속의 에칭 속도가 크기 때문에, 처리액은 이들 화학종을 포함하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, HBrO 및 BrO^- (이하, BrO^- 등으로 표기하는 경우도 있다) 를 많이 포함하는 처리액은 제 6 족 금속의 에칭 속도가 특히 크기 때문에, 처리 시간을 짧게 할 수 있다는 점에서 더욱 바람직하다.
- [0096] 따라서, 그 브롬 함유 화합물을 산화제에 의해 산화하는 경우에는, 그 브롬 함유 화합물에 포함되는 브롬 원자를, HBrO , BrO^- , HBrO_2 , BrO_2^- , HBrO_3 , BrO_3^- 로 산화시키는 것이 바람직하고, 그 중에서도, BrO^- 등으로 산화시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0097] 그 브롬 함유 화합물은, 처리액의 합계 질량에 대하여 상기 브롬 함유 화합물의 첨가량이 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만인 것이 바람직하다. 0.008 질량% 미만에서는 제 6 족 금속을 에칭하는 속도가 작고, 실용성이 낮다. 10 질량% 미만이면, 제 6 족 금속의 에칭 속도를 제어하기 쉽고, 제조 프로세스로서 컨트롤하기 쉽다. 또한, 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종의 분해가 잘 발생하지 않아, 에칭 속도의 안정성이 양호하다. 따라서, 상기 브롬 함유 화합물의 첨가량은, 처리액의 합계 질량에 대하여 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.04 질량% 이상 8 질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.08 질량% 이상 4 질량% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.08 질량% 이상 2 질량% 미만인 것이 특히 바람직하고, 0.08 질량% 이상 1.5 질량% 미만인 것이 가장 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 처리액에 포함되는 염화물 이온이 많은 경우, 제 6 족 금속의 에칭 속도는 저하되는 경향이 있다. 한편, 상기와 같이, 처리액 중에 염화물 이온이 포함됨으로써, 에칭에 의한 금속 표면 거칠이 더욱 억제된다. 따라서, 에칭 속도와 에칭에 의한 표면 거칠 억제를 양립시키기 위해서는, 처리액에 포함되는 차아브롬산 이

온과 염화물 이온의 농도를 후술하는 범위에서 조정하는 것이 바람직하다. 즉, 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온과 차아염소산 이온의 농도 범위로는, 차아브롬산 이온 농도가 처리액의 합계 질량에 대하여 브롬 원소량으로서 0.008 질량% 이상 10 질량% 미만이고, 또한, 처리액에 포함되는 염소 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.001 이상 10 이하인 것이 바람직하고, 차아브롬산 이온 농도가 처리액의 합계 질량에 대하여 브롬 원소량으로서 0.04 질량% 이상 8 질량% 미만이고, 또한, 처리액에 포함되는 염소 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.05 이상 1 이하인 것이 보다 바람직하고, 차아브롬산 이온 농도가 처리액의 합계 질량에 대하여 브롬 원소량으로서 0.08 질량% 이상 2 질량% 미만이고, 또한, 처리액에 포함되는 염소 이온에 대한 차아브롬산 이온의 비율이 0.1 이상 1 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0099] 그 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액의 pH 는 특별히 한정되지 않지만, pH8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이, 보다 바람직하다. 이 pH 범위의 용액이면, 후술하는 산화제를 포함하는 용액과 그 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액을 혼합했을 때에 발생하는 pH 변화를 작게 할 수 있고, 본 발명의 처리액을 안정적으로 제조하고, 보존하여, 사용하는 것이 가능해진다.

[0100] 요오드 함유 화합물을, 그 브롬 함유 화합물과 동일하게 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 그 요오드 함유 화합물에 포함되는 요오드가, 처리액에 포함되는 산화제에 의해 산화됨으로써, 제 6 족 금속을 에칭하는 화학종이 될 수 있다.

[0101] (산화제)

[0102] 본 발명의 처리액에 사용되는 산화제는, 브롬 함유 화합물을 산화하여, 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종을 생성할 수 있는 기능을 갖는다. 구체적으로는, 질산, 황산, 과황산, 퍼옥소이황산, 차아염소산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산, 차아요오드산, 아요오드산, 요오드산, 과요오드산, 이들의 염, 및 이들의 염이 해리되어 발생하는 이온, 또한 과산화수소, 오존, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 과망간산염, 크롬산염, 이크롬산염, 세륨염 등을 들 수 있다. 이들 산화제는 단독으로 사용해도 되고, 복수 조합하여 사용해도 된다. 본 발명의 처리액에 이들 산화제를 첨가할 때에는, 사용하는 산화제의 성상에 따라, 고체, 액체, 기체 중 어느 적당한 것을 선택하면 된다.

[0103] 상기 산화제 중, 알칼리성이어도 안정적으로 존재할 수 있는 점에서, 차아염소산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산, 차아요오드산, 아요오드산, 요오드산, 과요오드산, 및 이들의 염, 및 이들의 염이 해리되어 발생하는 이온, 오존 또는 과산화수소가 바람직하고, 차아염소산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산, 및 이들의 염, 및 이들의 염이 해리되어 발생하는 이온, 오존 또는 과산화수소가 보다 바람직하고, 차아염소산 이온 또는 오존이 더욱 바람직하고, 차아염소산 이온이 가장 바람직하다.

[0104] 그 산화제로서 차아염소산, 그 염인 차아염소산테트라알킬암모늄, 과요오드산, 또는 오존을 사용하면, 실질적으로 금속의 혼입을 방지할 수 있기 때문에, 반도체 제조용의 처리액으로서 바람직하다. 그 과요오드산으로는, 오르토포요오드산, 메타포요오드산이 바람직하다. 그 중에서도, 차아염소산테트라알킬암모늄은, 알칼리 중에서도 안정적으로 존재하여, 상기 브롬 함유 화합물을 효율적으로 산화할 수 있는 점에서 특히 바람직하다.

[0105] 그 산화제의 농도는 특별히 제한되지 않고, 그 브롬 함유 화합물을 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종으로 산화할 수 있는 양을 첨가하면 된다.

[0106] 상기 산화제의 첨가량은 0.1 질량ppm 이상 20 질량% 이하가 바람직하다. 그 산화제의 첨가량이 0.1 질량 ppm 보다 작으면 브롬 함유 화합물을 효율적으로 산화할 수 없어, 제 6 족 금속의 에칭 레이트가 저하된다. 즉 그 산화제를 혼합하지 않는 조성에서는, 에칭 레이트가 낮다. 한편, 그 산화제의 첨가량이 20 질량% 보다 크면, 그 산화제의 안정성이 저하되므로 적당하지 않다. 제 6 족 금속의 에칭 속도에 관한 관점에서, 산화제의 농도는, 1 질량ppm 이상 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0107] 산화제를 포함하는 용액의 pH 는 특별히 한정되지 않지만, pH8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이, 보다 바람직하다. 이 pH 범위의 용액이면, 상기 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액과 그 산화제를 포함하는 용액을 혼합했을 때에 발생하는 pH 변화를 작게 할 수 있고, 본 발명의 처리액을 안정적으로 제조하고, 보존하여, 사용하는 것이 가능해진다.

- [0108] (염기 화합물)
- [0109] 본 발명의 처리액에 사용되는 염기 화합물로는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 암모니아, 콜린, 수산화알킬암모늄 등이 사용된다. 이들 염기 화합물 중에서도, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 콜린, 수산화알킬암모늄은 입수가 용이하고, 처리액에 사용했을 때에 높은 제 6 족 금속의 에칭 속도가 얻어지기 때문에 바람직하다. 암모니아, 콜린, 수산화알킬암모늄은 금속을 포함하지 않기 때문에, 본 발명의 처리액으로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 수산화알킬암모늄으로는, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄 등이 공업적으로 입수 가능하고, 고순도인 반도체 제조용 그레이드를 용이하게 입수 가능하다는 점에서, 수산화테트라메틸암모늄이 가장 바람직하다. 상기 염기 화합물은, 고체 혹은 수용액으로서 처리액에 첨가할 수 있다.
- [0110] 상기 염기 화합물이 고체인 경우에는, 염기 화합물을 포함하는 용액으로서 본 처리액에 첨가되어도 된다. 상기 염기 화합물의 농도는, 본 발명의 목적을 일탈하지 않는 한 특별히 제한되지 않지만, 염기 화합물을 포함하는 용액의 pH 가 pH8 이상 14 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이, 보다 바람직하다. 염기 화합물을 포함하는 용액의 pH 가 이 pH 범위 내이면, 상기 산화제를 포함하는 용액과 그 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액을 혼합했을 때에 발생하는 pH 변화를 작게 할 수 있고, 본 발명의 처리액을 안정적으로 제조하고, 보존하여, 사용하는 것이 가능해진다.
- [0111] (물)
- [0112] 본 발명의 처리액에 포함되는 물은, 증류, 이온 교환 처리, 필터 처리, 각종 흡착 처리 등에 의해, 금속 이온이나 유기 불순물, 파티클 입자 등이 제거된 물이 바람직하고, 특히 순수, 초순수가 바람직하다. 이와 같은 물은, 반도체 제조에 널리 이용되고 있는 공지된 방법으로 얻을 수 있다.
- [0113] (pH)
- [0114] 본 발명의 처리액의 pH 는 8 이상 14 이하인 것이 바람직하다. 처리액의 pH 가 이 범위에 있으면, 제 6 족 금속을 충분한 속도로 에칭하는 것이 가능하다. 처리액의 pH 가 8 보다 낮은 경우에는 차아브롬산 이온의 분해가 발생하여 에칭이 진행되지 않게 된다. 한편, 처리액의 pH 가 14 를 초과하는 경우에는 상기 산화제의 분해가 발생하기 때문에, 브롬 함유 화합물의 산화가 일정하지 않게 될 우려가 생긴다. 이것은, 제 6 족 금속의 에칭 속도가 일정하지 않은 것을 의미하고, 반도체 제조 공정에 있어서의 프로세스 컨트롤을 복잡하게 하기 때문에 피할 필요가 있다. 또, 원하는 바에 따라, pH 완충제를 처리액에 첨가하여, 처리액의 pH 변동을 줄일 수도 있다. 그 pH 완충제로는, 널리 공지된 pH 완충제를 사용할 수 있고, 예를 들어, 인산, 붕산, 탄산, 옥살산 및 이들 염에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있다. 그 염으로는, 유기염인 것이 바람직하다.
- [0115] 제 6 족 금속을 에칭할 때의 pH 는, 8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이, 더욱 바람직하다. 처리액의 pH 가 이 범위에 있으면, 제 6 족 금속의 에칭에 있어서, 충분한 에칭 속도를 얻는 것이 가능해진다.
- [0116] (처리액의 제조 방법)
- [0117] 본 발명의 처리액이, 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 포함하는 경우, 그 처리액은 1 액이어도 되고, 2 액 또는 그 이상의 용액이어도 된다. 처리액이 1 액인 경우, 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 모두 포함하는 용액이 된다. 처리액이 2 액 또는 그 이상인 경우, 각 용액을 혼합함으로써, 처리액을 제조하면 된다. 또, 처리액이 2 액 또는 그 이상인 경우, 각 용액은 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물, 물의 적어도 하나 이상을 포함한다. 또한 후술하는 그 밖의 성분을 포함해도 된다. 처리액이 1 액, 2 액 이상의 어느 경우라도, 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물이 처리액 내에 동시에 존재함으로써, 브롬 함유 화합물이 산화제에 의해 산화되어, 제 6 족 금속을 에칭하는 화학종이 생성된다.
- [0118] 본 발명의 처리액이 2 액 또는 그 이상의 용액의 혼합에 의해 제조되는 경우, 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액과, 산화제를 포함하는 용액으로 나누는 것이 바람직하다. 브롬 함유 화합물과 산화제를 나눔으로써, 산화제에 의한 브롬 함유 화합물의 산화를 막아, 본 발명의 처리액을 안정적으로 보존하는 것이 가능해진다.
- [0119] 본 발명의 처리액의 제조 방법의 일 양태로서, 염기 화합물을 함유하는 용액과, 차아브롬산, 차아브롬산염, 브롬수, 또는 브롬 가스를 혼합시키는 공정을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 염기 화합물을 함유하는 용액과, 차아브롬산, 차아브롬산염, 브롬수, 또는 브롬 가스를 혼합함으로써, 혼합액 중에 차아브롬산 이온이 생성되어,

본 발명의 처리액이 된다. 본 양태의 제조 방법에 있어서, 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온의 농도를, 혼합하는 차아브롬산, 차아브롬산염 혹은 브롬수의 농도, 또는 브롬 가스의 공급량에 의해, 적절히, 조정 가능하다. 또한, 본 양태의 제조 방법에 있어서의 차아브롬산 이온의 생성은 매우 빨라, 혼합 후 바로 그 처리액을 반도체 제조 공정에서 사용할 수 있다.

[0120] 또, 본 발명의 처리액의 제조 방법의 다른 일 양태로서, 차아염소산 화합물 및 염기 화합물을 함유하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합시키는 공정을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 차아염소산 화합물 및 염기 화합물을 함유하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합함으로써, 브롬 함유 화합물이 차아염소산 화합물에 의해 산화되어 차아브롬산 이온이 생성되어, 본 발명의 처리액이 된다. 본 양태의 제조 방법에 있어서, 브롬 함유 화합물은, 상기와 같이, 다양한 구조를 갖는 화학종 중에서 적절히 선택하는 것이 가능하다. 이로써, 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온 농도나 그 안정성을 적절히 조정할 수 있게 된다. 또한, 제조 비용이나 원료의 안전성, 유해성, 핸들링성 등을 고려한 원료 선정이 가능해진다. 어느 양태에서 제조한 본 발명의 처리액도, 반도체 제조 공정에서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0121] 상기 용액의 혼합 방법은, 반도체 약액의 혼합 방법으로서 널리 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 혼합 탱크를 사용하는 방법, 반도체 제조 장치의 배관 내에서 혼합하는 방법 (인라인 믹싱), 웨이퍼 상에 복수의 액을 동시에 가함으로써 혼합하는 방법 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0122] 복수로 한 용액을 혼합하여 본 발명의 처리액을 제조하는 경우, 그 용액의 혼합은 언제 실시해도 된다. 브롬 함유 화합물의 산화에 시간을 필요로 하는 경우에는, 제 6 족 금속을 에칭하기 전에 그 용액을 혼합함으로써, 제 6 족 금속을 에칭에 유효한 화학종을 발생시키는 시간을 마련할 수 있다. 이 경우, 브롬 함유 화합물의 산화에 시간을 필요로 하면, 제조 라인에 있어서의 보틀넥이 되기 때문에, 스루풋의 저하를 초래하는 경우가 있다. 이와 같은 이유에서 산화에 필요로 하는 시간은 짧은 편이 바람직하고, 1 시간 이하인 것이 바람직하다. 브롬 함유 화합물의 산화에 필요로 하는 시간은, 산화제 농도, 브롬 함유 화합물 농도, 처리액의 pH, 처리액의 온도, 처리액의 교반 방법 등을 적절히 선택함으로써 제어할 수 있다. 예를 들어, 산화제를 사용하여 브롬 함유 화합물을 산화함으로써 차아브롬산 이온을 생성하는 경우, 반응 속도론의 관점에서, 반응 물질의 농도를 높게 함으로써 산화에 필요로 하는 시간을 짧게 하는 것이 가능하다. 이 경우, 산화제 및 브롬 함유 화합물 양방의 농도를 높게 해도 되고, 어느 것의 농도만을 높게 해도 된다. 또, 혼합시의 처리액의 온도를 높임으로써, 브롬 함유 화합물의 산화에 필요로 하는 시간을 단축할 수도 있다.

[0123] 또, 제 6 족 금속을 에칭하는 화학종의 농도가 낮은 경우, 처리액의 라이프 타임이 짧아, 제조 프로세스의 제어가 어려워지는 것이 생각된다. 이와 같은 경우에는, 제 6 족 금속의 에칭을 실시하기 직전에 그 용액의 혼합을 실시하는 것이 바람직하다.

[0124] 따라서, 복수의 용액을 혼합하는 경우에는, 산화제 및 염기 화합물을 포함하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합하는 것이 바람직하고, 차아염소산 이온과 염기 화합물을 포함하는 용액과, 브롬 함유 화합물을 혼합하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 차아염소산 이온과 염기 화합물을 포함하는 용액은 알칼리성인 것이 바람직하다. 또, 혼합은, 산화제 및 염기 화합물을 포함하는 용액에, 브롬 함유 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이것은, 예를 들어, 산화제가 차아염소산을 포함하는 알칼리 용액, 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액이 산성 용액인 경우에, 전자를 후자에 대해 서서히 첨가하면, 차아염소산이 산성 용액 중에서 분해됨으로써 유독한 염소 가스가 발생할 우려가 있기 때문이다. 그 산화제 및 염기 화합물을 포함하는 용액, 및 브롬 함유 화합물을 포함하는 용액은, 모두, 용액이어도 되고 수용액이어도 상관없지만, 유기 또는 무기 용매 등, 용매가 물 이외인 경우, 용매가 산화제와 반응함으로써 산화제가 분해되어 버릴 우려가 있다. 이와 같은 이유에서, 그 용액은 수용액인 것이 바람직하다.

[0125] 본 발명의 처리액의 혼합에 있어서는, 혼합 후의 처리액의 pH 가 알칼리성인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 그 처리액의 pH 가 8 이상 14 이하인 것이 바람직하다. 혼합 전의 처리액이 pH8 보다 낮은 경우에는, 혼합 후의 처리액 (브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물 및 물을 포함한다) 이 pH8 이상 14 이하가 되도록, 염기 화합물 및/또는 물의 농도를 조정한다. 이와 같이, 혼합 후의 처리액의 pH 를 8 이상 14 이하로 유지함으로써, 브롬 함유 화합물이 산화제에 의해 신속하게 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종으로 변화하여, 텅스텐막의 에칭을 안정적인 충분한 속도로 실시하는 것이 가능해진다.

[0126] 복수의 용액을 혼합하여 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종을 생성하는 경우, 혼합되는 그 용액의 pH 는 동일해도 되고, 상이해도 된다. 그 용액의 pH 가 동일한 경우, 혼합 후의 본 발명의 처리액의 pH 가 크게 변하지 않고, 제 6 족 금속의 에칭액으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0127] 복수의 용액을 혼합하여 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종을 생성하는 경우, 혼합 후의 본 발명의 처리액의 조성 (브롬 함유 화합물 농도, 산화제 농도, 염기성 화합물 농도, pH) 이 전술한 범위 내이면 되고, 혼합되는 그 용액의 혼합비 및 혼합 순서 등의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않는다. 단, 예를 들어, 차아염소산 화합물을 포함하는 알칼리 용액과, 브롬 함유 화합물을 포함하는 산성 용액을 혼합하는 경우, 국소적으로 차아염소산 화합물의 분해가 진행될 우려가 있기 때문에, 이 경우에는, 차아염소산 화합물을 포함하는 알칼리 용액에 브롬 함유 화합물을 포함하는 산성 용액을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0128] 본 발명에 있어서, 차아염소산 화합물이란, 처리액 중에서 차아염소산 또는 차아염소산 이온을 생성하는 화합물을 가리킨다. 그 차아염소산 화합물의 일례를 들면, 차아염소산, 차아염소산염, 히단토인류, 이소시아누르산류, 숄팜산류, 클로라민류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 효율적으로 차아염소산 또는 차아염소산 이온을 생성할 수 있는 점에서, 차아염소산, 차아염소산염인 것이 바람직하다. 그 차아염소산염으로는, 차아염소산 테트라알킬암모늄이 바람직하고, 그 중에서도, 단위 중량당 차아염소산 또는 차아염소산 이온의 양이 많은 점에서, 차아염소산테트라메틸암모늄인 것이 보다 바람직하다.
- [0129] 브롬 함유 화합물이 산화제에 의해 산화됨으로써 생성되는, 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종은, 처리액의 pH, 산화 환원 전위 (ORP) 등에 따라 상이하지만, 주로, 브롬, 또는 브롬화물 이온, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산 및 이들의 이온이다.
- [0130] 또, 본 발명의 처리액에 있어서, 금속, 구체적으로는, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴, 및 납의 함유량이 각각 1 ppb 이하인 것이 바람직하다.
- [0131] 본 발명의 처리액, 및 그 처리액에 사용되는 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물, 물, 용매, 그 밖의 첨가제에 포함되는 암모니아 및 아민류는 적은 것이 바람직하다. 암모니아 및 아민류가 처리액에 존재하면, 산화제나 브롬 함유 화합물, 브롬 함유 화합물로부터 생성된 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종 등과 반응하여, 처리액의 안정성을 저하시키기 때문이다. 예를 들어, 염기 화합물에 수산화테트라메틸암모늄을 사용하는 경우에는, 그 염기 화합물에 포함되는 암모니아 및 아민류, 특히, 트리메틸아민이 처리액의 안정성 저하의 원인이 되는 경우가 있다. 그 때문에, 본 발명의 처리액에 수산화테트라메틸암모늄을 사용하는 경우에는, 그 염기 화합물에 포함되는 아민류의 합계가 100 ppm 이하인 것이 바람직하다. 아민류의 합계가 100 ppm 이하이면, 산화제나 브롬 함유 화합물, 브롬 함유 화합물로부터 생성된 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종과의 반응에 의한 영향은 경미하여, 처리액의 안정성을 저해하는 일은 없다.
- [0132] 본 발명의 처리액을 제조하는 경우에는, 광에 의한 산화제, 브롬 함유 화합물로부터 생성된 제 6 족 금속의 에칭에 유효한 화학종 등의 분해를 방지하기 위해서, 차광하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0133] 또, 본 발명의 처리액의 제조에 있어서는, 이산화탄소의 처리액에 대한 용해를 방지하는 것이 바람직하다. 본 발명의 처리액이 알칼리성인 경우, 이산화탄소는 용이하게 처리액에 용해되어, pH 변화를 일으키는 원인이 될 수 있다. 처리액의 pH 가 변화하면, 제 6 족 금속의 에칭 속도가 변동되는 요인이 될 뿐만 아니라, 처리액의 안정성도 저하된다. 이산화탄소의 처리액에 대한 용해는, 불활성 가스를 플로하여 제조 장치 내의 이산화탄소를 퍼지하는, 불활성 가스 분위기하에서 반응을 실시하는 등의 방법으로 저감시킬 수 있다. 제조 장치 내의 이산화탄소가 100 ppm 이하이면, 이산화탄소의 용해에 의한 영향은 무시할 수 있다.
- [0134] 본 발명의 처리액의 제조에 있어서는, 반응 용기의 처리액과 접하는 면은 유리 또는 유기 고분자 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 그 반응 용기의 내면이 유리 또는 유기 고분자 재료로 형성되어 있으면, 금속, 금속 산화물, 유기물 등의 불순물 혼입을 보다 저감시킬 수 있기 때문이다. 그 반응 용기의 내면에 사용하는 유기 고분자 재료로는, 염화비닐계 수지 (연질·경질 염화비닐 수지), 나일론계 수지, 실리콘계 수지, 폴리올레핀계 수지 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 불소계 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 성형의 용이함, 내용제성, 불순물의 용출이 적은 것 등을 고려하면, 불소계 수지가 바람직하다. 그 불소 수지로는, 불소 원자를 함유하는 수지 (폴리머) 이면 특별히 제한되지 않고, 공지된 불소 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 및 퍼플루오로(부데닐비닐에테르)의 고리화 중합체 등을 들 수 있다.
- [0135] (그 밖의 첨가제)
- [0136] 본 발명의 처리액에는, 원하는 바에 따라 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 종래부터 반도체용 처리액

에 사용되고 있는 그 밖의 첨가제를 배합해도 된다. 예를 들어, 그 밖의 첨가제로서, 산, 금속 방식제, 수용성 유기 용매, 불소 화합물, 산화제, 환원제, 착화제, 킬레이트제, 계면 활성제, 소포제, pH 조정제, 안정화제 등을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 첨가해도 되고, 복수를 조합하여 첨가해도 된다.

- [0137] 이들 첨가제에서 유래하고, 또, 처리액의 제조상의 사정 등에 의해, 본 발명의 처리액에는, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 등이 포함되어 있어도 된다. 예를 들어, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 등이 포함되어도 된다. 그러나, 이들 알칼리 금속 이온, 및 알칼리 토금속 이온 등은, 반도체 웨이퍼 상에 잔류했을 경우, 반도체 소자에 악영향 (반도체 웨이퍼의 수율 저하 등의 악영향) 을 미치므로, 그 양은 적은 편이 바람직하고, 실제로는 한없이 포함되지 않는 편이 바람직하다. 그 때문에, 예를 들어 pH 조정제로는, 수산화나트륨 등의 수산화알칼리 금속이나 수산화알칼리 토금속이 아니라, 암모니아, 아민, 콜린 또는 수산화테트라알킬암모늄 등의 유기 알칼리인 것이 바람직하다.
- [0138] 구체적으로는, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온은 그 합계량이, 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 500 ppb 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0139] 본 발명의 처리액은, 추가로, 유기 용매를 포함하고 있어도 된다. 그 유기 용매는, 본 발명의 처리액의 기능을 저해하지 않으면 어떠한 것을 사용해도 된다. 일례를 들면, 솔포란, 아세토니트릴, 사염화탄소, 1,4-디옥산 등이지만, 당연히, 유기 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0140] 본 발명의 처리액에 의해 제 6 족 금속을 에칭할 때의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 제 6 족 금속의 에칭 속도, 처리액의 안정성 등을 고려하여 결정하면 된다. 제 6 족 금속의 에칭 속도는, 고온일수록 커진다. 제 6 족 금속을 에칭하는 온도는 10 °C ~ 90 °C 가 바람직하고, 15 °C ~ 70 °C 가 보다 바람직하고, 20 °C ~ 60 °C 인 것이 가장 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 처리액에 의해 제 6 족 금속을 에칭할 때의 처리 시간은, 0.1 ~ 120 분, 바람직하게는 0.3 ~ 60 분의 범위이고, 에칭 조건이나 사용되는 반도체 소자에 따라 적절히 선택하면 된다. 본 발명의 처리액을 사용한 후의 린스액으로는, 알코올과 같은 유기 용매를 사용할 수도 있지만, 탈이온수로 린스하는 것만으로도 충분하다.
- [0142] 본 발명의 처리액은, 제 6 족 금속을 포함하는 막을 포함하는 기관의 처리에 바람직하게 사용할 수 있다. 그 기관으로는, 예를 들어, 제 6 족 금속을 포함하는 막이 성막된 실리콘 웨이퍼, 유리, 플라스틱, 실리콘 이외의 반도체 기관 등을 예시할 수 있다. 본 발명의 처리액을 사용함으로써, 이들 기관 상에 존재하는 제 6 족 금속을 포함하는 막을 충분한 속도로 에칭할 수 있다. 이로써, 그 기관 상에 존재하는 제 6 족 금속을 에칭 (용해) 하여, 그 금속을 가공 및/또는 제거함으로써, 반도체 소자의 형성, 배선의 형성, 그 금속의 막두께 제어, 전극 형성 등을 실시할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 처리액을 사용하면, 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 제 6 족 금속을 충분한 에칭 속도로 제거할 수 있다. 충분한 에칭 속도란, 제 6 족 금속이 텅스텐인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다. 제 6 족 금속이 몰리브덴인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다. 제 6 족 금속이 크롬인 경우에는 50 nm/min 이상의 에칭 속도인 것을 말한다. 제 6 족 금속의 에칭에 있어서, 상기의 에칭 속도보다 고속으로 에칭할 필요가 있는 경우에는, 처리액에 포함되는 차아브롬산 이온 농도, 차아염소산 이온 농도, 브롬 함유 화합물 농도, 산화제 농도, 처리액의 pH, 처리 온도, 처리액과 웨이퍼의 접촉 방법 등을 적절히 선택하면 된다.
- [0144] 상기 본 발명의 처리액을 제조한 후, 그 처리액으로 기관에 퇴적된 제 6 족 금속의 금속막 및/또는 제 6 족 금속과 다른 금속의 합금막을 에칭할 수 있다.
- [0145] 또, 이들 반도체 제조 공정에 사용한 각 장치에 있어서, 챔버 내벽이나 배관 등에 부착된 제 6 족 금속을 세정할 때에도 사용할 수 있다. 예를 들어, 물리 증착 (PVD) 이나 화학 증착 (CVD) 을 사용하여 제 6 족 금속을 형성하는 장치의 메인テナンス에 있어서, 챔버나 배관 등에 부착된 제 6 족 금속을 제거할 때에 사용하는 세정액으로서 사용할 수 있다.
- [0146] (처리액의 보존)
- [0147] 본 발명의 처리액은, 저온 및/혹은 차광하여 보존하는 것이 바람직하다. 저온 및/혹은 차광으로 보존함으로써, 처리액 중의 산화제나 차아브롬산 이온 등의 분해를 억제하는 효과가 기대할 수 있다. 또한, 용액과 접

촉하는 면이 유기 고분자 재료로 형성되는 용기에 보존하는 것, 불활성 가스를 봉입(封入)한 용기로 처리액을 보존하여, 이산화탄소의 혼입을 방지함으로써, 처리액의 안정성을 유지할 수 있다. 또, 그 용기의 내면, 즉 처리액과 접하는 면은, 유리 또는 유기 고분자 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 그 반응 용기의 내면이 유리 또는 유기 고분자 재료로 형성되어 있으면, 금속, 금속 산화물, 유기물 등의 불순물 혼입을 보다 저감시킬 수 있기 때문이다. 그 반응 용기의 내면에 사용하는 유기 고분자 재료로는, 본 발명의 처리액의 제조에 있어서 예시한 재료를 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 처리액을 보존할 때의 pH는 적절히 선택할 수 있지만, 차아브롬산 이온, 브롬 함유 화합물, 산화제, 그 밖의 첨가제 등의 분해를 방지하기 위해, 처리액의 pH는 알칼리성인 것이 바람직하고, 8 이상 14 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0148] 실시예

[0149] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0150] (pH 측정 방법)

[0151] 실시예 및 비교예에서 조제한 처리액 10 mL를, 탁상형 pH 미터(LAQUA F-73, 호리바 제작소사 제조)를 사용하여 pH 측정하였다. pH 측정은, 처리액을 조제하고, 25 °C에서 안정시킨 후에 실시하였다.

[0152] (제 6 족 금속의 성막 및 막두께 변화량)

[0153] 실리콘 웨이퍼 상에 배치식 열산화로를 사용하여 산화막을 형성하고, 그 위에 스퍼터법을 사용하여 제 6 족 금속을 제막(製膜)하였다. 제 6 족 금속이 텅스텐인 경우에는, 텅스텐을 8000 Å(±10%) 성막하였다. 제 6 족 금속이 몰리브덴 또는 크롬인 경우에는, 몰리브덴 또는 크롬을 1000 Å(±10%) 성막하였다. 제 6 족 금속의 막두께는, 각각 사탐침 저항 측정기(로레스타-GP, 미즈비시 케미컬 애널리텍사 제조)에 의해 시트 저항을 측정하여 막두께로 환산하고, 에칭 처리 전의 제 6 족 금속의 막두께로 하였다. 에칭 처리 후에도 동일하게 사탐침 저항 측정기에 의해 시트 저항을 측정하여 막두께로 환산하고, 에칭 처리 후의 제 6 족 금속의 막두께로 하였다. 에칭 처리 후의 제 6 족 금속의 막두께와 에칭 처리 전의 제 6 족 금속의 막두께의 차를, 에칭 처리 전후의 막두께 변화량으로 하였다.

[0154] (제 6 족 금속의 에칭 속도의 산출 방법)

[0155] 실시예 및 비교예의 처리액 60 mL를, 덮개가 부착된 불소 수지제 용기(AsOne 제조, PFA 용기 94.0 mL)에 준비하였다. 10 × 20 mm로 한 각 샘플편을, 처리액 중에 25 °C에서 소정 시간 침지시켜 제 6 족 금속의 에칭 처리를 실시하였다.

[0156] 또, 처리액 60 mL를 덮개가 부착된 불소 수지제 용기에 준비하고, 60 °C로 가온한 워터 베스(ThermoFisher Scientific 제조, Isotemp 범용 후드가 부착된 워터 베스)에 1시간 침지시키고, 처리액 온도를 60 °C로 하였다. 10 × 20 mm로 한 각 샘플편을, 처리액 중에 60 °C에서 1분간 침지시켜 제 6 족 금속의 에칭 처리를 실시하였다.

[0157] 에칭 처리 전후의 막두께 변화량을, 침지시킨 시간으로 나눈 값을 에칭 속도로서 산출하고, 본 발명에 있어서의 에칭 속도로서 평가하였다.

[0158] (차아브롬산 이온 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법)

[0159] 차아브롬산 이온 및 차아염소산 이온 농도의 측정은 자외 가시 분광 광도계(UV-2600, 시마즈 제작소사 제조)를 사용하였다. 농도가 이미 알려진 차아브롬산 이온 및 차아염소산 이온 수용액을 사용하여 검량선을 작성하고, 제조한 처리액 중의 차아브롬산 이온 및 차아염소산 이온 농도를 결정하였다. 차아브롬산 이온 농도는, 브롬 함유 화합물, 산화제, 염기 화합물을 혼합한 후, 흡수 스펙트럼이 안정되었을 때의 측정 데이터로부터 구하였다.

[0160] (실리콘계 재료의 데미지 평가)

[0161] 실리콘 웨이퍼 상에 배치식 열산화로를 사용하여 산화막(SiO₂ 막)을 형성하였다. 실시예 및 비교예의 처리액 60 mL를 덮개가 부착된 불소 수지제 용기(AsOne 제조, PFA 용기 94.0 mL)에 준비하고, 처리액 중에 10 × 20 mm로 한 각 샘플편을, 25 °C에서 침지시켜, SiO₂ 막의 에칭 처리를 실시하였다. 분광 엘립소메트리에 의해 구한 처리 전후의 막두께차로부터 SiO₂ 막의 용해량을 구하고, 처리 시간으로 나눈 값을 SiO₂ 에칭 속도로 하였다.

- [0162] (에칭 후의 표면 평가)
- [0163] 상기 에칭 속도의 산출 방법에 의해 산출한 에칭 속도로부터, 제 6 족 금속막을 50 nm 에칭하는 시간을 산출하고, 이 시간을 기초로 제 6 족 금속막을 50 nm ± 20 nm 에칭한 막을 준비하였다. 전계 방사형 주사 전자 현미경 (JSM-7800F Prime, 니혼 전자사 제조) 에 의해 에칭 전과 에칭 후의 금속 표면을 관찰하여, 표면 거칠기의 유무를 확인하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 표면 거칠기가 적은 순으로 A ~ D 로 되어 있고, 모두 평가 A ~ C 가 허용 레벨, 평가 D 가 불가 레벨이다.
- [0164] A : 표면 거칠기는 볼 수 없다
- [0165] B : 표면 거칠기를 약간 볼 수 있다
- [0166] C : 표면 전체에 거칠기는 보이지만, 거칠기가 얇다
- [0167] D : 표면 전체에 거칠기가 보이고, 또한 거칠기가 깊다
- [0168] <실시에 1>
- [0169] (산화제의 제조)
- [0170] 2 L 의 유리제 3 구 플라스크 (코스모스 비드사 제조) 에 25 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 527 g, 초순수 473 g 을 혼합하고, CO₂ 함유량이 0.5 ppm 이고, 13.2 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 얻었다. 이 때의 pH 는 14.2 였다.
- [0171] 이어서, 3 구 플라스크 내에 회전자 (AsOne 사 제조, 전체 길이 30 mm × 직경 8 mm) 를 넣고, 하나의 개구부에 온도계 보호관 (코스모스 비드사 제조, 바닥 밀봉형) 과 온도계를 투입하고, 또 하나의 개구부에 염소 가스 bombe, 및 질소 가스 bombe 에 접속되고, 임의로 염소 가스/질소 가스의 전환이 가능한 상태로 한 PFA 제 튜브 (프론공업 주식회사 제조, F-8011-02) 의 선단을 그 용액 바닥부에 침지시키고, 나머지 하나의 개구부는 5 질량% 의 수산화나트륨 수용액으로 채운 가스 세정병 (AsOne 사 제조, 가스 세정병, 형번 2450/500) 에 접속하였다. 다음으로, 이산화탄소 농도가 1 ppm 미만인 질소 가스를 PFA 제 튜브로부터, 200 ccm (25 ℃) 으로 20 분간 흐르게 함으로써 기상부의 이산화탄소를 내보내었다. 이 때, 기상부의 이산화탄소 농도는 1 ppm 이하였다.
- [0172] 그 후, 마그넛 스테러 (AsOne 사 제조, C-MAG HS10) 를 3 구 플라스크 하부에 설치하여 300 rpm 으로 회전, 교반하고, 3 구 플라스크 외주부를 빙수로 냉각시키면서, 염소 가스 (후지옥스사 제조, 사양 순도 99.4 %) 를 200 ccm (25 ℃) 으로 69 분간, 공급하여, 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액 (산화제 ; 6.78 질량% 상당, 0.54 mol/L) 과 수산화테트라메틸암모늄 (0.91 질량% 상당, 0.1 mol/L) 의 혼합 용액을 얻었다. 이 때, 반응 중의 액온은 11 ℃ 였다.
- [0173] (처리액의 제조)
- [0174] 상기 조작에 의해 얻어진 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액 92.06 g 에 97 질량% 의 브롬화테트라메틸암모늄 (도쿄 화학공업사 제조) 7.94 g (7.7 질량% 상당, 0.5 mol/L, 브롬 원소량으로서 4.0 질량%) 을 첨가하여, 표 1 에 기재된 조성의 처리액 100 g 을 얻었다. 여기서, 표 1 에 기재된 물이란 산화제가 차아염소산테트라메틸암모늄인 경우에는 염화테트라메틸암모늄을 포함한 물을 말한다.
- [0175] (평가)
- [0176] 제조한 직후의 처리액의 pH, 제 6 족 금속의 에칭 속도, 차아브롬산 이온 농도를 평가하였다. 제 6 족 금속의 에칭 속도의 평가는, 상기 「제 6 족 금속의 에칭 속도의 산출 방법」 에 의해 실시하였다. 또, SiO₂ 막에 미치는 데미지의 평가는, 상기 「실리콘계 재료의 데미지 평가」 에 의해 실시하였다.
- [0177] <실시에 2>
- [0178] 실시예 2 는 상기 조작에 의해 얻어진 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에 15 wt% 의 HCl 및 초순수를 첨가하여, pH12.0, 0.45 mol/L 의 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액을 조제하였다. 얻어진 차아염소산테트라메틸암모늄과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액 93.47 g 에 97 질량% 의 브롬화테트라메틸암모늄 6.53 g 을 첨가하여, 표 1 에 기재된 처리액 100 g 을 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0179] <실시에 3 ~ 10>

- [0180] 실시예 3 ~ 10 은, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 처리액을 조제하여, 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0181] <실시예 11>
- [0182] 2 L 의 유리제 3 구 플라스크 (코스모스 비드사 제조) 에 25 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 990 g, 초순수 10 g 을 혼합하여, CO₂ 함유량이 0.5 ppm 이고, 24.74 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 얻었다. 이 때의 pH 는 14.4 였다.
- [0183] 실시예 1 과 동일한 조작으로 기상부의 이산화탄소를 내보내었다. 이 때, 기상부의 이산화탄소 농도는 1 ppm 이하였다.
- [0184] 그 후, 마그넷 스테러 (AsOne 사 제조, C-MAG HS10) 를 3 구 플라스크 하부에 설치하고 300 rpm 으로 회전, 교반하고, 3 구 플라스크 외주부를 빙수로 냉각시키면서, 염소 가스 (후지옥스사 제조, 사양 순도 99.4 %) 를 200 ccm (25 °C) 으로 146 분간, 공급하여, 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액 (산화제 ; 13.94 질량% 상당, 1.11 mol/L) 과 수산화테트라메틸암모늄 (2.88 질량% 상당, 0.32 mol/L) 의 혼합 용액을 얻었다. 이 때, 반응 중의 액온은 11 °C 이었다.
- [0185] 상기 조작에 의해 얻어진 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액 92.06 g 에 97 질량% 의 브롬화테트라메틸암모늄 (도쿄 화학 공업사 제조) 15.88 g (15.41 질량% 상당, 1.0 mol/L, 브롬 원소량으로서 7.99 질량%) 을 첨가하고, 표 1 에 기재된 조성의 처리액 100 g 을 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0186] <실시예 12>
- [0187] 실시예 12 는, 표 1 의 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 조제한 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액 과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에, 표 1 의 조성이 되도록 오르토포스포릭산 (후지 필름 와코 순약 공업사 제조, 함유량 > 98.5 %) 을 첨가함으로써, 차아브롬산 이온과 오르토포스포릭산의 혼합 용액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0188] <실시예 13>
- [0189] 실시예 13 은, 표 1 의 조성이 되도록, 차아염소산나트륨 · 5 수화물 (닛폰 경금속사 제조, SHC5) 에 수산화테트라메틸암모늄, 초순수와 브롬화테트라메틸암모늄을 첨가함으로써 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0190] <실시예 14, 15>
- [0191] 실시예 14, 15 는, 표 1 의 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 조제한 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에, 브롬화테트라메틸암모늄과 염화테트라메틸암모늄 (도쿄 화학 공업사 제조, 순도 > 98 %) 을 첨가함으로써 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텅스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0192] <실시예 16 ~ 22>
- [0193] 실시예 16 ~ 22 는, 표 3 에 나타낸 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 처리액을 조제하고, 준비한 폴리브덴막 또는 크롬막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0194] <실시예 23>
- [0195] 실시예 23 은, 표 3 에 나타낸 조성이 되도록 실시예 13 과 동일한 방법으로 처리액을 조제하고, 준비한 폴리브덴막 또는 크롬막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0196] <실시예 24, 25>
- [0197] 실시예 24, 25 는, 표 3 에 나타낸 조성이 되도록 실시예 14 와 동일한 방법으로 처리액을 조제하고, 준비한 폴리브덴막 또는 크롬막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0198] <비교예 1 ~ 7>
- [0199] 비교예 1 ~ 7 은, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 차아염소산테트라메틸암모늄 수

용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 텡스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0200] <비교예 8>

[0201] 비교예 9 는, 표 1 에 나타난 조성이 되도록 오르토포스포릭산에 초순수를 첨가하여 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텡스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0202] <비교예 9>

[0203] 비교예 9 는, 불화수소산 (칸토 화학사 제조, 초고순도 그레이트, 농도 50 %) 20 질량% 와 질산 용액 (칸토 화학사 제조, 초고순도 그레이트, 농도 69 %) 7 질량% 와 물을 혼합 교반하여, 처리액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 텡스텐막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0204] <비교예 10 ~ 15>

[0205] 비교예 10 ~ 15 는, 표 3 에 나타난 조성이 되도록 실시예 2 와 동일한 방법으로 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액을 조제하고, 준비한 폴리브덴막 또는 크롬막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0206] 표 2 및 4 에, 처리액의 조성 및 각 평가 결과를 나타낸다. 표 2 에 나타난 바와 같이, 본 실시형태의 처리액은, 제 6 쪽 금속의 에칭 속도가 빨라, 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또, 어느 실시예에 있어서도, 에칭 처리에 의해 SiO₂ 막의 막두께는 감소하고 있지 않아, SiO₂ 에 대한 데미지가 없는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

| | 브롬 함유 화합물 (질량%/mol/L) | 산화제 (질량%/mol/L) | 염기 화합물 (질량%/mol/L) | 염화물 이온 (질량%/mol/L) | 물 (질량%) | pH | 차아브롬산 이온 (mol/L) |
|-------|--------------------------|---|---------------------------|-----------------------|------------|------|---------------------|
| 실시예1 | TMABr 7.70/0.5 | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | - | 85.11 | 13 | 0.5 |
| 실시예2 | TMABr 6.47/0.42 | TMACIO 5.28/0.42 | TMAH 0.09/0.01 | - | 88.16 | 12 | 0.42 |
| 실시예3 | TMABr 6.47/0.42 | TMACIO 5.28/0.42 | TMAH 0.009/0.001 | - | 88.24 | 11 | 0.05 |
| 실시예4 | TMABr 0.77/0.05 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 98.6 | 10 | 0.42 |
| 실시예5 | TMABr 6.47/0.42 | TMACIO 5.28/0.42 | TMAH 0.000009/0.000001 | - | 88.25 | 8 | 0.42 |
| 실시예6 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.00009/0.00001 | - | 98.33 | 9 | 0.005 |
| 실시예7 | TMABr 3.08/0.2 | TMACIO 2.51/0.2 | TMAH 0.09/0.01 | - | 95.86 | 12 | 0.2 |
| 실시예8 | TMABr 0.15/0.01 | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 99.72 | 10 | 0.01 |
| 실시예9 | TMABr 0.063/0.005 | TMACIO 0.077/0.005 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 99.86 | 10 | 0.001 |
| 실시예10 | TMABr 0.15/0.01 | TMACIO 0.013/0.001 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 99.84 | 10 | 0.5 |
| 실시예11 | TMABr 15.41/1.0 | TMACIO 12.06/0.96 | TMAH 2.88/0.32 | - | 69.16 | 13.5 | 1 |
| 실시예12 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.63/0.05 H ₂ O ₂ 1.14/0.05 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 96.69 | 10 | 0.05 |
| 실시예13 | TMABr 1.54/0.1 | NaClO 0.37/0.05 | TMAH 0.009/0.001 | - | 98.08 | 11 | 0.05 |
| 실시예14 | TMABr 0.77/0.05 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.09/0.01 | TMACI 10.41/0.95 | 88.1 | 12 | 0.05 |
| 실시예15 | TMABr 7.70/0.5 | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | TMACI 15.0/1.37 | 70.93 | 13 | 0.5 |
| 비교예1 | - | TMACIO 6.47/0.42 | TMAH 0.09/0.01 | - | 93.44 | 12 | - |
| 비교예2 | - | TMACIO 6.47/0.42 | TMAH 0.009/0.001 | - | 93.52 | 11 | - |
| 비교예3 | - | TMACIO 6.47/0.42 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 93.53 | 10 | - |
| 비교예4 | - | TMACIO 6.47/0.42 | TMAH 0.00009/0.00001 | - | 93.53 | 9 | - |
| 비교예5 | - | TMACIO 6.47/0.42 | TMAH 0.000009/0.000001 | - | 93.53 | 8 | - |
| 비교예6 | - | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | - | 92.81 | 13 | - |
| 비교예7 | - | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.000009/0.000001 | - | 99.87 | 8 | - |
| 비교예8 | - | H ₂ O ₂ 1.0/0.04 | - | - | 99.00 | 1.5 | - |
| 비교예9 | - | HF 20/1.00 HNO ₃ 7/0.11 | - | - | 73.00 | - | - |

[0207]

표 2

| | pH | 차아브롬산 이온 (mol/L) | 차아브롬산 이온/ 염화물 이온 몰비 | 처리 온도 (°C) | 처리 시간 (sec) | W 에칭 속도 (nm/min) | SiO ₂ 에칭 속도 (nm/min) | 표면 평활성 |
|--------|------|---------------------|------------------------|---------------|----------------|---------------------|------------------------------------|-----------|
| 실시예 1 | 13 | 0.5 | 0.5 | 25 | 60 | 114 | <1 | B |
| 실시예 2 | 12 | 0.42 | 0.5 | 25 | 30 | 770 | <1 | B |
| 실시예 3 | 11 | 0.05 | 0.5 | 25 | 60 | 161 | <1 | A |
| 실시예 4 | 10 | 0.42 | 0.5 | 25 | 30 | 377 | <1 | B |
| 실시예 5 | 8 | 0.01 | 0.5 | 25 | 60 | 52 | <1 | A |
| 실시예 6 | 9 | 0.005 | 0.5 | 25 | 60 | 58 | <1 | B |
| 실시예 7 | 12 | 0.2 | 0.5 | 25 | 60 | 108 | <1 | A |
| 실시예 8 | 10 | 0.01 | 0.5 | 25 | 60 | 79 | <1 | A |
| 실시예 9 | 10 | 0.001 | 0.5 | 60 | 60 | 63 | <1 | B |
| 실시예 10 | 10 | 0.5 | 0.5 | 25 | 60 | 65 | <1 | B |
| 실시예 11 | 13.5 | 1 | 0.5 | 25 | 60 | 54 | <1 | B |
| 실시예 12 | 10 | 0.05 | 0.5 | 25 | 60 | 127 | <1 | A |
| 실시예 13 | 11 | 0.05 | 1.0 | 25 | 60 | 232 | <1 | B |
| 실시예 14 | 12 | 0.05 | 0.05 | 25 | 60 | 108 | <1 | A |
| 실시예 15 | 13 | 0.5 | 0.36 | 25 | 60 | 91 | <1 | A |
| 비교예 1 | 12 | - | - | 25 | 300 | 1.4 | <1 | C |
| 비교예 2 | 11 | - | - | 25 | 300 | 2.1 | <1 | C |
| 비교예 3 | 10 | - | - | 25 | 300 | 4.8 | <1 | C |
| 비교예 4 | 9 | - | - | 25 | 300 | 7.6 | <1 | C |
| 비교예 5 | 8 | - | - | 25 | 300 | 5.8 | <1 | C |
| 비교예 6 | 13 | - | - | 25 | 300 | 0.3 | <1 | D |
| 비교예 7 | 8 | - | - | 25 | 300 | 0.4 | <1 | D |
| 비교예 8 | 1.5 | - | - | 25 | 300 | - | <1 | - |
| 비교예 9 | - | - | - | 25 | 60 | 154 | 220 | D |

[0208]

표 3

| | 브롬 함유 화합물 (질량%/mol/L) | 산화제 (질량%/mol/L) | 염기 화합물 (질량%/mol/L) | 염화물 이온 (질량%/mol/L) | 물 (질량%) | pH | 차아브롬산 이온 (mol/L) |
|--------|--------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|------------|----|---------------------|
| 실시예 16 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.09/0.01 | - | 97.74 | 12 | 0.05 |
| 실시예 17 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.009/0.001 | - | 97.82 | 11 | 0.05 |
| 실시예 18 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 97.83 | 10 | 0.05 |
| 실시예 19 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.000009/0.000001 | - | 98.33 | 8 | 0.01 |
| 실시예 20 | TMABr 1.54/0.1 | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.00009/0.00001 | - | 98.33 | 9 | 0.01 |
| 실시예 21 | TMABr 7.7/0.5 | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | - | 85.11 | 13 | 0.5 |
| 실시예 22 | TMABr 3.08/0.2 | TMACIO 2.51/0.2 | TMAH 0.09/0.01 | - | 94.32 | 12 | 0.2 |
| 실시예 23 | TMABr 1.54/0.1 | NaClO 0.37/0.05 | TMAH 0.009/0.001 | - | 98.08 | 11 | 0.05 |
| 실시예 24 | TMABr 0.77/0.05 | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.09/0.01 | TMACI 10.41/0.95 | 88.1 | 12 | 0.05 |
| 실시예 25 | TMABr 7.7/0.5 | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | TMACI 15.0/1.37 | 70.93 | 13 | 0.5 |
| 비교예 10 | - | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.09/0.01 | - | 99.28 | 12 | - |
| 비교예 11 | - | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.009/0.001 | - | 99.36 | 11 | - |
| 비교예 12 | - | TMACIO 0.63/0.05 | TMAH 0.0009/0.0001 | - | 99.37 | 10 | - |
| 비교예 13 | - | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.00009/0.00001 | - | 99.87 | 9 | - |
| 비교예 14 | - | TMACIO 0.13/0.01 | TMAH 0.000009/0.000001 | - | 99.87 | 8 | - |
| 비교예 15 | - | TMACIO 6.28/0.5 | TMAH 0.91/0.1 | - | 92.81 | 13 | - |

[0209]

표 4

| | pH | 차아브롬산 이온 (mol/L) | 차아브롬산 이온/ 염화물 이온 몰비 | 처리 온도 (°C) | 처리 시간 (sec) | Mo 에칭 속도 (nm/min) | Mo 표면 평활성 | Cr 에칭 속도 (nm/min) | Cr 표면 평활성 |
|--------|----|---------------------|------------------------|---------------|----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| 실시예 16 | 12 | 0.05 | 0.5 | 25 | 60 | 56 | A | 51 | A |
| 실시예 17 | 11 | 0.05 | 0.5 | 25 | 60 | 387 | A | 194 | A |
| 실시예 18 | 10 | 0.05 | 0.5 | 25 | 60 | 725 | A | 580 | A |
| 실시예 19 | 8 | 0.01 | 0.5 | 25 | 60 | 272 | A | 218 | A |
| 실시예 20 | 9 | 0.01 | 0.5 | 25 | 60 | 510 | A | 408 | A |
| 실시예 21 | 13 | 0.5 | 0.5 | 25 | 60 | 349 | B | 279 | B |
| 실시예 22 | 12 | 0.2 | 0.5 | 25 | 60 | 220 | A | 115 | A |
| 실시예 23 | 11 | 0.05 | 1.0 | 25 | 60 | 384 | B | 191 | B |
| 실시예 24 | 12 | 0.05 | 0.05 | 25 | 60 | 388 | A | 192 | A |
| 실시예 25 | 13 | 0.5 | 0.36 | 25 | 60 | 262 | A | 218 | A |
| 비교예 10 | 12 | - | - | 25 | 300 | 2.0 | C | 1.6 | C |
| 비교예 11 | 11 | - | - | 25 | 300 | 2.3 | C | 1.8 | C |
| 비교예 12 | 10 | - | - | 25 | 300 | 3.1 | C | 2.5 | C |
| 비교예 13 | 9 | - | - | 25 | 300 | 1.2 | D | 1.0 | D |
| 비교예 14 | 8 | - | - | 25 | 300 | 6.8 | C | 2.1 | C |
| 비교예 15 | 13 | - | - | 25 | 300 | 1.3 | D | 1.0 | D |

[0210]