



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월14일
(11) 등록번호 10-2766830
(24) 등록일자 2025년02월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 3/04 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/08 (2006.01) C11D 7/10 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 3/046 (2013.01)
C11D 17/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7020591
- (22) 출원일자(국제) 2019년01월15일
심사청구일자 2021년08월27일
- (85) 번역문제출일자 2020년07월15일
- (65) 공개번호 10-2020-0110335
- (43) 공개일자 2020년09월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/000938
- (87) 국제공개번호 WO 2019/142788
국제공개일자 2019년07월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-005201 2018년01월16일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2001240985 A*
KR1020050081155 A*
KR1020110013529 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
가부시킴가이샤 도쿠야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고
- (72) 발명자
시모다, 타마후미
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시
킴가이샤 도쿠야마
네기시, 타카유키
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시
킴가이샤 도쿠야마
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
조영현

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박애영

(54) 발명의 명칭 차아염소산 이온을 포함하는 반도체 웨이퍼의 처리액

(57) 요약

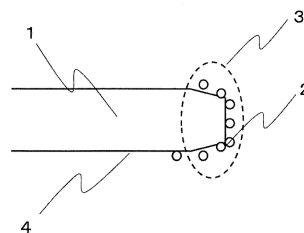
[과제]

반도체 웨이퍼의 단면부(端面部)나 이면부(裏面部)에 부착된 루테튬 및 텅스텐을 제거하기 위한 처리액 및 세정 방법을 제공하는 것에 있다.

[해결 수단]

반도체 웨이퍼를 세정하기 위한 처리액으로서, (A)차아염소산 이온 및 (C)용매를 포함하며, 25℃에서의 pH가 7을 초과하고 12.0 미만인 처리액이다. 상기 처리액을, 루테튬 또는 텅스텐을 갖는 반도체 웨이퍼와 접촉시킴으로써, 반도체 웨이퍼로부터 루테튬, 텅스텐을 제거하여 반도체 웨이퍼를 세정하는 방법을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C11D 3/168 (2013.01)

C11D 7/10 (2013.01)

C11D 7/32 (2013.01)

H01L 21/02068 (2013.01)

C11D 2111/22 (2024.01)

(72) 발명자

킵카와, 유키

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시
키가이샤 도쿠야마

토노, 세이지

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시
키가이샤 도쿠야마

(30) 우선권주장

JP-P-2018-005202 2018년01월16일 일본(JP)

JP-P-2018-199949 2018년10월24일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 루테튬 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 갖는 반도체 웨이퍼를 세정하고, 상기 금속을 제거하기 위한 처리액으로서,

(A)차아염소산 이온,

(B1)알킬암모늄 이온, 및

(C)용매

를 포함하고, 상기 알킬암모늄 이온의 농도가 0.1~30질량%인 처리액.

청구항 2

제1항에 있어서, 25℃에서의 pH가 8 이상 12 미만인 처리액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A)차아염소산 이온의 농도가 0.5~6질량%인 처리액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (C)용매가 유기용매를 포함하는 처리액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 처리액과 반도체 웨이퍼를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 반도체 웨이퍼가 그 표면에 루테튬 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 가지며, 상기 금속을 제거하는 반도체 웨이퍼의 세정 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 처리액의 제조 방법으로서,

(a)알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하는 공정, 및

(b)상기 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지와 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 공정을 포함하는 처리액의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조 공정에 있어서 사용되는 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부를 세정하는 신규 처리액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 반도체 소자의 디자인룰의 미세화가 진행되어, 반도체 소자 제조 공정에서의 불순물 관리에 대한 요구가 더욱 엄격해지고 있다. 반도체 소자의 제조 공정에서 발생하는 불순물은 제조 공정마다 다르다. 이 때문에, 제조 공정마다 오염원을 특정하고, 또한 그 오염원이 되는 불순물의 농도를 관리하는 것이 중요하다. 특히, 금속이나 금속산화물 등의 불순물은 제조 장치내에 체류하기 때문에, 금속이나 금속산화물을 다음 공정으로 가져가지 않는 것이 중요하다.

[0003] 또한, 최근에 반도체 소자의 제조 효율을 향상시키기 위해, 300mm를 초과하는 대구경의 반도체 웨이퍼가 사용되고 있다. 대구경의 반도체 웨이퍼에서는 전자 디바이스가 제작되지 않는 단면부(端面部)나 이면부(裏面部)의 면

적이 소구경의 반도체 웨이퍼와 비교하여 크다. 따라서, 금속 배선을 형성하는 공정이나 배리어 메탈을 형성하는 공정에 있어서, 반도체 소자를 형성하는 반도체 웨이퍼 표면의 소자 형성부뿐만 아니라, 단면부나 이면부 등에도 금속 배선 재료나 배리어 메탈 재료(이하, '금속재료 등'으로 하는 경우도 있음)가 부착되기 쉬워진다. 그 결과, 반도체 웨이퍼의 구경(aperture)이 증가함에 따라, 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착되는 잉여의 금속 재료 등의 양이 증가하고 있다.

[0004] 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 잉여의 금속 재료 등은 금속 배선이나 배리어 메탈 형성 후의 공정인 산소에 의한 애싱(ashing)공정이나 플라즈마에 의한 드라이 에칭 공정에 있어서, 금속 또는 금속산화물의 파티클로 제조 장치내를 오염시킨다. 그 후, 제조 장치내에 반입되는 다른 웨이퍼에 파티클이 부착되어 오염될 수 있다. 이 오염은 교차 오염으로 불린다. 교차 오염을 억제하기 위해서, 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 금속 재료 등은 다음 공정으로 가져가기 전에 제거할 필요가 있다.

[0005] 이러한 금속 재료 등의 중에서도, 백금, 루테튬으로 대표되는 귀금속류 및 텅스텐은 소자 형성 공정에서 사용되는 것이 많다. 이러한 금속은 다음의 에칭 공정이나 세정 공정에서는 산화되기 어렵고, 또한 용해도 어렵고 제거가 어려워 불순물로서 계속해서 존재하는 것이 알려져 있다. 이 때문에, 이러한 귀금속류 및 텅스텐은 다른 금속 재료보다 우선하여 반도체 웨이퍼로부터 제거하는 것이 바람직하다. 특히, 루테튬은 배선 재료에 구리를 사용하는 경우보다 저항치를 저감할 수 있다는 이유로 반도체 소자의 디자인룰이 10nm 이하의 배선 재료로 많이 사용되기 때문에, 불필요한 곳에서 신속하게 제거하는 것이 요구되고 있다. 또한, 텅스텐 또는 텅스텐 합금은 게이트 전극, 배선, 비어홀 등의 재료로서 많이 사용되고 있지만, CVD나 스퍼터(sputtering) 등으로 성막되기 때문에, 원하는 곳 이외에도 부착된다. 이 때문에, 루테튬과 마찬가지로, 텅스텐도 불필요한 곳에서 신속하게 제거하는 것이 요구되고 있다.

[0006] 이러한 귀금속류나 텅스텐은 일반적으로 강력한 산화제에 의해 산화하여 물에 용해되는 화합물로 제거하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 귀금속류의 세정액으로, 특허문헌 1에는 질산 세륨(IV) 암모늄에, 추가로 질산 등의 강산을 첨가하여 루테튬을 산화하여 제거하는 세정 방법이 제안되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 2에는 반도체 웨이퍼의 단면부에 부착된 루테튬을 처리하는 방법으로, 산화 환원 전위가 표준 수소 전극 전위에 대하여 300mV 이상 큰 산화성이 있는 액으로 세정하는 방법이 알려져 있다. 또한, 해당 액은 구체적으로는 pH가 12 이상의 차아염소산 나트륨 수용액 또는 차아염소산 암모늄이다.

[0008] 또한, 특허문헌 3에는 루테튬막의 에칭 방법으로, 차아염소산 나트륨 수용액 또는 오르토포스포릭산 수용액이 사용되고 있다. 그리고, 이 방법에서는 구리 배선의 부식 방지를 위해, 벤조트리아졸을 공급하면서 루테튬을 에칭하고 있다.

[0009] 또한, 귀금속류의 제거 이외에도, 디바이스 기관(반도체 웨이퍼)의 세정에서 배선이나 절연막, 용량막(容量膜) 등의 디바이스 재료의 부식이나 용해를 방지하면서, 워터마크의 발생을 방지하고, 재료의 특성을 열화시키지 않고, 기관상의 파티클 등의 오염을 효과적으로 제거할 수 있는 세정액으로서, 특허문헌 4의 실시예 5에는 차아염소산을 포함하는 pH7의 세정액이 제안되어 있다.

[0010] 특허문헌 5에는, 마이크로일렉트로닉스 기관으로부터 포토레지스트 또는 잔류물을 세정하기 위한 세정 조성물의 산화제로서, 차아염소산 테트라메틸암모늄을 사용한 세정 조성물이 제안되어 있다.

[0011] 또한, 텅스텐의 에칭을 목적으로 한 세정액도 다종 알려져 있다. 예를 들면 특허문헌 6에는 과산화수소, 유기산 염 및 물로 이루어진 세정액이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2001-234373
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2002-161381
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2009-081247
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2003-119494
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2005-227749

(특허문헌 0006) 일본 특허 제5523325호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 상기 종래의 세정액으로는 다음과 같은 점에서 개선의 여지가 있는 것을 알았다.
- [0014] 예를 들면, 특허문헌 1에 기재된 방법으로는 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 루테튬은 산화 루테튬이 되어 박리되지만, 박리된 산화 루테튬이 세정액에 완전히 용해되지 않는 것을 알았다. 이 때문에, 박리된 산화 루테튬이 제조 장치내에 잔류하여, 교차 오염의 원인이 될 수 있었다. 또한, 산화 루테튬이 기관으로부터 완전히 박리되지 않는 경우가 있고, 반도체 웨이퍼의 세정이 불충분하게 되어 개선의 여지가 있었다.
- [0015] 또한, 특허문헌 2에 기재된 pH12 이상의 차아염소산 나트륨 수용액으로는 루테튬에 대한 산화력이 불충분하여, 루테튬의 에칭 속도가 느리다는 것을 알았다. 루테튬의 에칭 속도는 특히 반도체 웨이퍼의 대구경화, 처리량(throughput) 향상에 있어서, 생산성에 크게 영향을 주기 때문에, 특허문헌 2의 차아염소산 수용액으로는 개선의 여지가 있었다. 또한, 차아염소산 나트륨을 사용하기 때문에, 세정액에 포함되는 나트륨 이온이 많아진다. 그 결과, 반도체 소자에 나트륨 이온이 부착되기 쉬워, 반도체 소자의 수율을 저하시키는 경향이 있었다.
- [0016] 또한, 특허문헌 3에 기재된 세정액에서는 차아염소산 나트륨 수용액으로 루테튬막을 에칭하는 방법이 제안되어 있다. 에칭후, 세정액에 기인하는 나트륨을 제거하기 위해, 불산(hydrofluoric acid) 세정을 수행하는 것이 기재되어 있다. 불산 세정은 반도체 웨이퍼나 Si산화 피막도 에칭할 우려가 있고, 반도체 소자의 수율을 저하시키는 경우가 있다.
- [0017] 또한, 특허문헌 4의 실시예 5에서는 차아염소산을 포함하는 pH7의 세정액이 제안되어 있지만, 이 세정액은 금속 막이나 금속 산화물막을 구비한 기관의 세정에 사용되는 것이며, 워터마크의 발생 방지를 목적으로 하는 것이며, 특히 귀금속의 제거를 목적으로 하지 않는다. 이 때문에, 차아염소산을 500ppm 첨가하여, 산화 환원 전위를 612mV로 조정된 pH7의 세정액으로 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부를 세정했다 해도, 루테튬을 용해시키는 것이 어렵고 또한 제거가 어렵고, 새로운 개량이 필요했다. 또한, 이 세정액에서는 pH조정제로서 암모니아를 사용하여 세정액의 pH를 조정하고 있지만, 암모니아는 휘발성이 높고 세정액의 안정성이라는 점에서 개선의 여지가 있었다. 더욱이, 차아염소산 이온과 암모니아와 반응하여 폭발성이 높은 트리클로라민(trichloramine)을 일부 생성하기 때문에, pH조정 후 세정액의 취급이 어려웠다.
- [0018] 특허문헌 5에 기재된 세정액에서는, 산화제로서 차아염소산 테트라메틸 암모늄을 포함하는 세정액이 제안되어 있다. 본 발명자의 검토에 의하면, 해당 세정액의 pH는 12를 초과하는 것이다. 예를 들면, 특허문헌 5의 제제(formulation)A로서 기재되어 있는 TMAOCl을 17.6질량%, TMACl을 6.6질량%, TMAH를 0.43질량%, 물을 85.3질량%, 및 조닐(Zonyl)FSH를 0.05질량% 함유하는 제제A는 pH가 12.7이 된다. 그러나, 이 세정액은 포토레지스트나 잔류물의 세정을 위해 사용되는 세정액이며, 루테튬을 포함하는 구리나 알루미늄의 금속 피복은 세정 대상이 아니라 보호 대상이다. 따라서, 특허 문헌 5에 기재된 세정액은 귀금속의 제거를 목적으로 하고 있는 세정액이 아니기 때문에, 특허문헌 5에 기재된 세정액을 사용했다 해도, 귀금속을 제거할 수 없다는 점에서 개선의 여지가 있었다.
- [0019] 특허문헌 6에 기재된 세정액은 과산화수소 및 유기 산염을 함유하고, 현재 상태는 텅스텐에 대한 에칭액의 주류이다. 이 세정액은 실리콘 기관에 손상이 적은 점에서 큰 이점이 있다. 그러나, 텅스텐에 대한 에칭 속도가 충분하지 않고 처리량 향상의 관점에서, 텅스텐에 대한 에칭 속도가 보다 빠르고 또한 기관에 손상이 없는 세정액이 요망된다.
- [0020] 따라서, 본 발명의 목적은 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 잉여의 금속 재료 등을 용이하게 제거(세정)할 수 있으며, 특히 루테튬과 같은 귀금속류 또는 텅스텐 제거에 효과를 발휘하는 처리액을 제공하는 것에 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 목적은 상기 목적을 달성하고, 또한 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온을 저감하고, 반도체 소자의 수율을 개선하는 것이 가능한 보다 개선된 처리액을 제공하는 것에 있다. 또한, 상기 이외에도 보존 안정성에도 뛰어난 처리액을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토했다. 그리고, 귀금속류나 텅스텐의 산화제인 차아염소산 이온을 이용하는 것을 검토했다. 단, 차아염소산 이온을 포함하는 처리액은 귀금속류 등의 제거 효과가 충분하지 않기 때문에, 다양한 조건을 정밀하게 조사한 바, 적절한 pH범위로 하여 세정성이나 보존 안정성이 현저하게 개선되는 것을 발견하였다.
- [0023] 또한, 차아염소산 이온의 상대양이온(countercation)으로서 알킬암모늄 이온을 이용함으로써 차아염소산 이온을 안정화하고, 보존 안정성이 향상되고, 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온에 기인하는 악영향을 저감할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 차아염소산 이온의 상대양이온으로서 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온을 이용하는 경우에도, 이들을 소정의 농도 범위로 하여 보존 안정성을 손상시키지 않고, 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온에 기인하는 악영향을 저감할 수 있는 것을 발견했다.
- [0024] 즉, 본 발명은 반도체 웨이퍼를 세정하기 위한 처리액에 관하여,
- [0025] (1)제1의 실시형태에 따른 처리액은,
- [0026] (A)차아염소산 이온, 및
- [0027] (C)용매를 포함하며, 25℃에서 pH가 7을 초과하고 12.0 미만인 처리액이다.
- [0028] 본 발명의 처리액에 의하면, 차아염소산 이온 또는 염소에 의해 루테튬 또는 텅스텐이 산화된다. 예를 들면 루테튬에서는 산화 루테튬 이온(RuO_4^-)으로 용해하여 계(系)내에서 제거되는 것으로 생각된다.
- [0029] 또한, 처리액은 알칼리 성분으로서 (B1)알킬암모늄 이온을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 즉, (2)제2의 실시형태에 따른 처리액은,
- [0031] (A)차아염소산 이온,
- [0032] (B1)알킬암모늄 이온, 및
- [0033] (C)용매를 포함하며, 25℃에서의 pH가 7을 초과하고 12.0 미만인 처리액이다.
- [0034] 제2의 실시형태에 따른 처리액이 귀금속류 예를 들면 루테튬을 에칭하는 메커니즘으로는 이하의 것을 생각할 수 있다. 즉, 해당 알킬암모늄 이온의 존재하에서는, 활성화한 차아염소산 이온이 루테튬과 접촉하고, 루테튬이 산화되어 이온화하여 제거되는 것으로 생각된다(식1 참조).
- [0035] $2Ru+7ClO^-+20H^- \rightleftharpoons 2RuO_4^-+7Cl^-+H_2O$ (식1)
- [0036] 또한, 처리액은 알칼리 성분으로 특정량의 (B2)알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0037] 즉, (3)제3의 실시형태에 따른 처리액은,
- [0038] (A)차아염소산 이온,
- [0039] (B2)알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온, 및
- [0040] (C)용매를 포함하며, 상기 (B2)금속 이온의 농도가 질량 기준으로 1ppm 이상 20000ppm 이하이며, 25℃에서의 pH가 7을 초과하고 12.0 미만인 처리액이다.
- [0041] 제3의 실시형태에 있어서도, 제2의 실시형태와 마찬가지로 루테튬이 산화되고, 이온화하여 제거되는 것으로 생각된다.
- [0042] 이상과 같은 반응은 본 발명자의 검토에 의해, 알칼리 금속 이온 및/또는 알칼리 토류 금속 이온이 특정량, 즉 그 농도가 질량 기준으로 1ppm 이상 20000ppm 이하인 경우에 현저하게 진행되는 것을 밝혀냈다.
- [0043] 본 발명은 이하의 양태를 취할 수도 있다.
- [0044] (4)상기 (A)차아염소산 이온의 농도가 0.05~20.0질량%인 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 처리액.
- [0045] (5)상기 (B1)알킬암모늄 이온이 제4급 알킬암모늄 이온인 (2)에 기재된 처리액.

- [0046] (6)상기 (B2)금속 이온이 나트륨 이온인 (3)에 기재된 처리액.
- [0047] (7)상기 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 처리액과 반도체 웨이퍼를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정 방법.
- [0048] (8)상기 반도체 웨이퍼가 그 표면에 루테튬 및 텅스텐으로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 가지며, 해당 금속을 제거하는 (7)에 기재된 반도체 웨이퍼의 세정 방법.
- [0049] (9)상기 (2)에 기재된 처리액의 제조 방법으로서,
- [0050] (a)알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하는 공정, 및
- [0051] (b)상기 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지와 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 공정을 포함하는 처리액의 제조 방법.
- [0052] (10)상기 (9)에 기재된 처리액의 제조 방법으로서,
- [0053] 상기 (b)공정 후에 pH를 조정하는 공정(c)을 포함하는 처리액의 제조 방법.
- [0054] 이 방법에 의해 얻어지는 처리액은 차아염소산염을 형성하는 염()유래의 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온이 저장된 처리액이다. 예를 들면, 차아염소산 나트륨을 사용한 경우에는, 처리액에 포함되는 나트륨 이온(알칼리 금속 이온)이 저장된 처리액이다. 그 결과, 해당 방법에 의해 얻어지는 처리액을 사용하면, 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온에 기인하는 문제, 예를 들면 반도체 웨이퍼에의 알칼리 금속의 부착이 없어지고, 반도체 소자를 제조할 때의 수율을 개선할 수 있다.

발명의 효과

- [0055] 본 발명의 처리액에 의하면, 루테튬 및 텅스텐으로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속(이하, 'Ru/W'로 약기할 수 있음)을 포함하는 금속 성분이 그 표면에 존재하는 반도체 웨이퍼의 세정에 이용한 경우, 세정 조건을 조정하면, 루테튬의 에칭 속도를 5nm/분 이상, 바람직하게는 10nm/분 이상으로 하여 반도체 웨이퍼를 청정화할 수 있다. 또한, 텅스텐의 에칭 속도를 50nm/분 이상, 바람직하게는 100nm/분 이상으로 하여 반도체 웨이퍼를 청정화할 수 있다.
- [0056] 또한, 제2의 실시형태에 따른 처리액에서는 세정 후의 반도체 웨이퍼의 표면에 잔존하는 양이온(알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온)의 농도를, 조건을 조정하면 1.5×10^{15} atoms/cm² 미만, 바람직하게는 6.2×10^{14} atoms/cm² 미만으로 할 수도 있다.
- [0057] 또한, 제2의 실시형태에 따른 처리액은 pH 이외에도, 알킬암모늄 이온의 농도를 특정 범위에 함으로써, 장기 보존 안정성에 뛰어나다는 효과도 발휘된다. 제조 장치내 및 반도체 웨이퍼에 잔존하는 알칼리 금속이나 알칼리 토류 금속은 전자 디바이스의 단락 등을 일으키고, 반도체 소자의 수율 저하로 연결되기 때문에, 세정 후에 잔존하는 알칼리 금속이나 알칼리 토류 금속을 저장하는 것이 요구된다.
- [0058] 또한, 제3의 실시형태에 따른 처리액에서는 알칼리 금속 이온 및/또는 알칼리 토류 금속 이온의 농도가 질량 기준으로 1ppm 이상 20000ppm 이하로 함으로써, 세정 후에 잔존하는 나트륨 이온 등을 저장할 수 있고, 더욱 장기 보존 안정성에 뛰어나다는 효과도 발휘된다. 그리고, 제조 장치내 및 반도체 웨이퍼에 잔존하는 나트륨 이온 등을 저장할 수 있다. 그 결과, 전자 디바이스의 단락 등을 일으키는 요인으로 생각되었던 나트륨 이온 등을 저장할 수 있기 때문에, 반도체 소자의 수율을 개선할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 처리액에 의하면, 반도체 웨이퍼의 주재료인 Si나 회로 형성시에 생성되는 Si 함유 피막(예를 들면 SiO₂, Si₃N₄, SiOC, SiC 등)을 과도하게 에칭하지 않고, 제거가 필요한 금속(Ru/W)만을 효율적으로 에칭할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 본 발명의 처리액을 적합하게 채용할 수 있는 반도체 웨이퍼의 단면부의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] (처리액)
- [0062] 본 발명의 처리액은 반도체 웨이퍼에 손상을 주지 않고, 단면부나 이면부에 부착된 귀금속류나 텅스텐을 제거할 수 있다. 따라서, 본 발명의 처리액은 귀금속류나 텅스텐이 표면에 잔존하는 반도체 웨이퍼의 세정에 적합하게 이용할 수 있다. 단, 세정 대상물이 이에 한정되는 것은 아니며, 당연히 표면에 귀금속류나 텅스텐을 갖지 않는 반도체 웨이퍼의 세정에도 이용할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 처리액이 적용되는 금속류, 특히 Ru/W는 주로 반도체 소자 공정에 사용되는 CVD, 스퍼터링법에 의해 반도체 웨이퍼의 표면뿐만 아니라 단면부나 이면부에 부착된다(도 1 참조). 도 1에 도시되는 바와 같이, 이 반도체 웨이퍼(1)는 단면부(3) 및 이면부(4)에 루테튬 및 텅스텐으로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속(2)이 부착되어 버린다. 이러한 경향은, 직경이 300mm을 초과하는 대구경의 반도체 웨이퍼를 사용하는 경우에 현저해진다. 또한, 본 발명에 있어서, 반도체 웨이퍼가 그 표면에 Ru/W를 가진다는 것은 반도체 웨이퍼 표면의 반도체 소자 형성 영역외뿐만 아니라, 단면이나 이면에 존재하는 Ru/W를 포함한다.
- [0064] 예를 들면, Ru/W는 금속 배선이나 배리어 메탈의 재료로서 사용되기 때문에, 반도체 웨이퍼를 구성하는 실리콘 또는 실리콘에 적층된 실리콘 산화물에 성막된 상태로 되어 있다.
- [0065] 본 발명의 처리액은 특별히 제한되는 것이 아니지만, 상기와 같은 반도체 웨이퍼의 세정에 적합하게 채용할 수 있다. 그리고, 해당 처리액은 (A)차아염소산 이온 및 (C)용매를 포함하며, 바람직하게는 (B1)알칼리용액 이온 또는 (B2)알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온을 포함한다. 이하, 순서에 따라 설명한다.
- [0066] (A)차아염소산 이온
- [0067] 본 발명에서 사용되는 차아염소산 이온은 차아염소산염을 물 등의 적합한 용매에 용해시킴으로써 발생시키는 것이 가능하다. 차아염소산염에서의 염은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토류 금속인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 세정 효과를 고려하면 나트륨인 것이 가장 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 처리액에 있어서, 차아염소산 이온의 농도 범위는 바람직하게는 0.05~20질량%이다. 상기 범위내이면, Ru/W를 충분히 용해하고 세정하는 것이 가능하다. 차아염소산 이온의 농도가 20질량%을 초과하면, 차아염소산 이온의 분해 반응이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 한편, 0.05질량% 미만인 경우에는 에칭 속도가 느려지고, 세정성이 저하되는 경향이 있다. 이 때문에, 차아염소산 이온의 범위는 바람직하게는 0.1~15질량%이며, 보다 바람직하게는 0.3~10질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.5~6질량%이며, 특히 바람직하게는 0.5~4질량%이다.
- [0069] 또한, 본 발명에 있어서, 처리액의 차아염소산 이온의 분해 반응을 억제하고, 해당 차아염소산 이온 농도의 저하를 억제하기 위해서는, 처리액의 pH가 7을 초과하고 12 미만인 것이 바람직하다. 처리액의 pH가 7 이하인 경우는, 차아염소산 이온의 분해 반응이 발생하기 쉬워지며, 차아염소산 이온 농도가 저하되기 쉬운 경향이 있다. 이하, 처리액 중의 차아염소산 이온의 분해 반응을 억제하고, 해당 차아염소산 이온 농도의 저하를 억제하는 효과를 '보존 안정성'이 좋다고 하는 경우도 있다.
- [0070] 또한, 처리액의 보존 안정성을 고려하면, 차아염소산 이온의 농도 범위는 0.05~6질량%인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 높은 보존 안정성을 확보할 수 있다. 차아염소산 이온의 농도가 6질량%을 초과하는 경우는, 차아염소산 이온의 분해 반응이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 이 때문에, Ru/W의 에칭 속도, 세정성 및 처리액 자체의 보존 안정성을 고려하면, 차아염소산 이온의 농도 범위는 0.1~6질량%가 보다 바람직하고, 0.3~6질량%가 더욱 바람직하고, 0.5~4질량%가 특히 바람직하다.
- [0071] 따라서, Ru/W의 에칭 속도, 세정성, 처리액 자체의 보존 안정성을 양립하기 위해서는, 차아염소산 이온의 농도 범위가 0.05~6질량%이며, pH가 7 초과 12 미만인 처리액이 특히 바람직하다. 상기 범위내이면, 보존 중에 차아염소산 이온 농도가 저하되기 어렵고, 예를 들면 20℃의 어두운 곳에서 15일간 보존한 후에도, Ru/W의 세정성이 충분히 발휘되는 처리액으로 할 수 있다.
- [0072] 차아염소산 이온의 농도는 처리액의 제조시에 계산으로 구할 수도 있으며, 처리액을 직접 분석하는 것으로 확인할 수도 있다. 하기의 실시예에 기재된 차아염소산 이온의 농도는 처리액의 유효 염소 농도를 측정하는 것으로 구했다. 구체적으로는 일본 후생노동성고시 제318호(최종 개정 2005년 3월 11일)를 참고로, 차아염소산 이온을 포함하는 용액에 요오드화 칼륨과 아세트산을 첨가하여, 유리된 요오드를 티오황산나트륨 수용액으로 산화 환원 적정하여 유효 염소 농도를 산출했다.

- [0073] (C)용매
- [0074] 본 발명의 처리액에 있어서, (A), (B1), (B2) 및 하기에 상술하는 그 밖에 첨가제 이외의 잔여물은 용매이며, (A), (B1), (B2) 및 그 밖에 첨가제를 조정 후, 합계 100질량%가 되도록 잔여물을 용매로 조정한다.
- [0075] 용매로서는 물이 가장 바람직하게 이용된다. 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 또는 초순수가 바람직하다. 이 경우, 물의 농도는 각종 약제를 제외한 잔여물이다.
- [0076] 또한, 차아염소산 이온이 안정적으로 존재하는 한 유기 용매를 사용해도 된다. 유기 용매로서는 예를 들면 아세토니트릴, 술폴란 등이 이용된다.
- [0077] 또한, 용매로서 물과 유기 용매를 병용해도 된다. 물과 유기 용매를 병용하는 것으로, Ru/W의 산화가 비교적 안정적으로 진행되기 때문에, 회로 형성부의 배선 등의 산화를 억제하고, 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 잉여의 Ru/W를 효율적으로 제거할 수 있다. 물과 유기 용매를 병용하는 경우, 물과 유기 용매와의 질량비(물/유기 용매)는 60/40~99.9/0.1정도라도 된다.
- [0078] 본 발명의 처리액은 알칼리 성분을 함유하는 것이 특히 바람직하다. 알칼리 성분으로는 (B1)알킬암모늄 이온(제2 실시형태) 또는 소정량의 (B2)알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온(제3 실시형태)이 이용된다.
- [0079] (B1)알킬암모늄 이온
- [0080] 제2의 실시형태에서 사용되는 알킬암모늄 이온은 처리액의 보존 안정성을 향상 및 pH를 조정하기 위해 처리액에 포함된다.
- [0081] 알킬암모늄 이온은 특별히 제한되는 것이 아니며, 제1급 알킬암모늄 이온, 제2급 알킬암모늄 이온, 제3급 알킬암모늄 이온 및 제4급 알킬암모늄 이온의 어느 것이라도 되며, 이들의 혼합물라도 된다. 그 중에서도, 처리액 자체의 제조의 용이성, 처리액의 세정 효과를 더욱 높이기 위해서는 제4급 알킬암모늄 이온이 바람직하다.
- [0082] 또한, 알킬암모늄 이온의 탄소수도 특별히 제한되는 것이 아니다. 그 중에서도, 처리액 자체의 제조의 용이성, 처리액의 세정 효과를 더욱 높이기 위해서는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 더욱 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.
- [0083] 따라서, 알킬암모늄 이온으로는 탄소수 1~10, 바람직하게는 탄소수 1~5의 제4급 알킬암모늄 이온이 적합하다. 구체적인 이온을 예시하면, 테트라메틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온이다. 상기의 알킬암모늄 이온이라면, 처리액의 세정성에는 영향을 주지 않고, 처리액의 보존 안정성을 높일 수 있다.
- [0084] 알킬암모늄 이온의 농도 범위는 바람직하게는 0.1~30질량%이다. 알킬암모늄 이온의 농도가 이 범위를 만족함으로써 Ru/W를 산화, 용해, 제거했다 하더라도 처리액의 pH의 변동을 적게 할 수 있다. 그 결과, 안정적으로 에칭을 수행할 수 있으며 장기 보존 안정성에도 뛰어나다. 이 효과를 더욱 발휘하기 위해서는, 알킬암모늄 이온의 농도는 보다 바람직하게는 0.15~20질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.3~15질량%이며, 특히 바람직하게는 0.5~8질량%이다.
- [0085] 또한, 제2의 실시형태에 따른 처리액에는 pH를 조정하기 위해 또는 처리액의 제조 공정에서 불가피하게 혼입되는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 예를 들면 나트륨 이온, 칼슘 이온이 포함되어도 된다. 단, 이들 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온은 반도체 웨이퍼에 대하여 악영향(반도체 웨이퍼의 수율 저하 등의 악영향)을 미칠 수 있으며, 그 배합 비율은 적은 것이 바람직하고, 실제로는 제한 없이 포함되지 않는 것이 좋다. 구체적으로는 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.7질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 500ppb 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0086] 알킬암모늄 이온은 차아염소산 이온의 상대양이온으로서 존재하고, 차아염소산 이온을 안정화한다. 또한, 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온과는 달리, 반도체 웨이퍼에 대하여 악영향(반도체 웨이퍼의 수율 저하 등의 악영향)을 미치지 않고, 세정 후의 반도체 웨이퍼의 고품질화에 기여한다.
- [0087] (B2)알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온
- [0088] 제3의 실시형태에서 사용되는 알칼리 금속 이온 및/또는 알칼리 토류 금속 이온(이하, '금속 이온'으로 할 경우도 있음)은 처리액 자체의 생산성을 고려하면, (A)차아염소산 이온을 발생시키기 위한 염으로서 처리액에 가져

오는 차아염소산 이온의 상대이온(counter ion)인 것이 바람직하다. 이 때문에, 사용하는 원료에 의해 그 종류가 결정된다. 예를 들면, 차아염소산 나트륨을 사용하여 차아염소산 이온을 조제한 경우에는, 나트륨 이온이 처리액에 존재하게 된다. 단, 해당 금속 이온을 포함하지 않는 차아염소산 이온을 포함하는 용액을 준비하여 거기에 금속 이온을 첨가할 수도 있다.

- [0089] 또한, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 이온은 당연히 알칼리 금속 이온만으로도 되며, 알칼리 토류 금속 이온만으로도 되며, 양쪽이 포함되어도 된다. 양쪽이 포함되는 경우에는 하기에 상술하는 농도는 양쪽의 합계량을 기준으로 한 것이다.
- [0090] 제3의 실시형태에 있어서, 금속 이온의 농도는 질량 기준으로 1ppm 이상 20000ppm 이하이어야 한다. 상기 범위 내이면 루테튬을 산화, 용해, 제거해도 처리액의 pH가 변동하지 않고, 안정적으로 에칭을 수행할 수 있다. 또한, 상기 범위내이면 장기 보존 안정성에 뛰어난 처리액으로 할 수 있다.
- [0091] 즉, 금속 이온의 농도가 질량 기준으로 1ppm 미만인 경우는 차아염소산 이온의 상대(對)가 되는 이온의 비율이 감소하고, 차아염소산 이온의 분해가 촉진된다. 한편, 금속 이온의 농도가 질량 기준으로 20000ppm을 초과하는 경우는 상대이온이 되는 금속 이온이 많이 존재하기 때문에, 차아염소산 이온은 안정적으로 존재할 수 있지만, 세정 후의 반도체 웨이퍼의 표면이 금속 이온으로 오염된다. 이 때문에, 반도체 소자의 수율 저하를 일으키게 된다. 제3의 실시형태에 따른 처리액에 있어서는 그 배합량을 조정함으로써, 세정 후의 반도체 웨이퍼 세정면에는 1×10^{15} atoms/cm² 미만의 나트륨(금속 이온)밖에 잔존하지 않을 수 있다. 그 결과, 반도체 웨이퍼의 이면부나 단면부의 세정액으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0092] 처리액의 보존 안정성 및 세정 효과를 고려하면, 금속 이온의 농도는 질량 기준으로 1ppm 이상 20000ppm 이하이며, 바람직하게는 10ppm 이상 15000ppm 이하이며, 보다 바람직하게는 200ppm 이상 13000ppm 이하이며, 더욱 바람직하게는 1000ppm 이상 10000ppm 이하이다. 상기 범위내이면 Ru/W를 제거(세정)해도, 처리액의 pH가 변동없이 안정적으로 처리할 수 있다.
- [0093] 또한, 차아염소산 이온의 상대이온으로서 처리액에 포함된 금속 이온이 너무 많아, 해당 금속 이온을 저감할 필요가 있는 경우에는, 이하의 방법을 채용하여 본 발명의 요건을 만족하도록 조제하면 된다. 구체적으로는 차아염소산 나트륨을 물에 용해시킨 후, 양이온 교환 수지에 접촉시켜 나트륨 이온을 수소 이온으로 치환하는 방법을 채용할 수 있다. 금속 이온의 저감이 불충분한 경우는 상기의 양이온 교환 수지에 접촉시키는 조작을 반복하여 수행함으로써 저감할 수 있다.
- [0094] 제3의 실시형태에 따른 처리액의 pH를 조정하고, 그 보존 안정성을 향상시키기 위해서, 아민류, 바람직하게는 유기 아민을 배합할 수도 있다. 유기 아민은 암모늄 이온, 알킬암모늄 이온 등이 되는 아민이면 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도 바람직하게는 제4급 알킬암모늄 이온이 되는 유기 아민이다. 또한, 제4급 알킬암모늄 이온의 탄소수도 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기이며, 구체적으로는 테트라메틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온이다. 또한, 제3의 실시형태에 있어서, 아민류를 배합하는 경우에는, 처리액의 pH가 7 초과 10.0 이하의 범위를 만족하는 양을 배합하는 것이 바람직하다. 단, 이 아민류는 필수 성분은 아니다. 제3의 실시형태에 따른 처리액은 특정한 양의 금속 이온을 포함하기 때문에 아민류는 포함하지 않아도 뛰어난 효과를 발휘한다. 해당 금속 이온은 제조 조건을 조정하여 차아염소산염 수용액으로부터 직접 제조할 수 있다. 이 때문에, 처리액의 제조의 용이성을 고려하면, 특정량의 금속 이온만이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0095] (그 밖의 첨가제)
- [0096] 본 발명의 처리액에는 원하는 대로 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 종래부터 반도체용 처리액에 사용되는 첨가제를 배합해도 된다. 예를 들면 첨가제로서 산, 금속 방식제, 불소 화합물, 산화제, 환원제, 킬레이트제, 계면활성제, 소포제 등을 추가할 수 있다.
- [0097] (처리액의 pH)
- [0098] 본 발명의 처리액은 상기 (A)차아염소산 이온 및 상기 (C)용매를 포함하며, 바람직하게는 상기 (B1)알킬암모늄 이온을 포함하거나, 또는 소정량의 (B2)금속 이온을 포함 및 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 포함한다. 적합한 (A)차아염소산 이온 농도(0.05~20질량%), (B1)알킬암모늄 이온 농도(0.1~30질량%) 또는 (B2)금속 이온 농도(1ppm 이상 20000ppm 이하)이면, 용이하게 처리액의 pH를 7 초과 12 미만으로 할 수 있다. 본 발명 처리액의 pH가 각 성분량에 의해 7 초과 12 미만이 되는 것으로, Ru/W를 산화, 용해, 제거해도 처리액의 pH가 변동없이 안

정적으로 제거할 수 있다. 또한, 상기 범위내이면 장기 보존 안정성에 뛰어난 처리액으로 할 수 있다. 처리액의 pH가 12 이상인 경우는, 현저하게 Ru/W의 에칭 속도가 저하된다.

- [0099] 또한, 처리액의 pH가 7 이하가 되는 경우에는 처리액에 포함되는 차아염소산 이온의 분해 반응이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 이 때문에, 안정된 처리액의 사용과 처리액 자체의 보존 안정성을 고려하면, 처리액의 pH는 8 이상 12 미만이 보다 바람직하고, 8 이상 11 미만이 더욱 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 처리액의 제조 방법은 특별히 한정은 되지 않는다. 제1의 실시형태에 따른 처리액은 제2 또는 제3의 실시형태에 따른 처리액의 제조법에 준하여 제조할 수 있다. 이하, 제2 및 제3의 실시형태에 따른 처리액의 제조 방법에 대하여, 용매로서 물을 사용한 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0101] (제2의 실시형태에 따른 처리액의 제조 방법)
- [0102] 제2의 실시형태에 따른 처리액은 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하고, 해당 이온 교환 수지에 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0103] 이하, 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0104] (a)알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하는 공정
- [0105] 알킬암모늄 이온 또는 할로겐화 알킬암모늄 이온을 포함하는 수용액, 구체적으로는 알킬암모늄하이드록사이드 수용액을 이온 교환 수지에 접촉시켜, 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비한다.
- [0106] 이온 교환 수지에 부가하는 알킬암모늄은 특별히 제한되는 것이 아니며, 제1급 알킬암모늄, 제2급 알킬암모늄, 제3급 알킬암모늄 및 제4급 알킬암모늄의 어느 것이어도 되며, 이들의 혼합물이어도 된다. 단, 상기한 바와 같이, 처리액에 포함되는 알킬암모늄 이온은 제4급 알킬암모늄 이온인 것이 바람직하다. 따라서, 상기 알킬암모늄은 제4급 알킬암모늄이 바람직하다. 제4급 알킬암모늄의 탄소수도 상기 제4급알킬암모늄 이온과 마찬가지로, 탄소수 1~10인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5인 것이 보다 바람직하다. 구체적인 화합물을 예시하면, 테트라메틸암모늄하이드록사이드이다. 따라서, 본 실시형태에 있어서는, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액을 이온 교환 수지에 접촉시킴으로써, 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하는 것이 바람직하다.
- [0107] 또한, 사용하는 이온 교환 수지는 공지의 양이온 교환 수지라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 수소형 이온 교환 수지, 나트륨형 이온 교환 수지라도 사용할 수 있다. 단, 나트륨형 이온 교환 수지의 경우는, 얻어지는 처리액에 나트륨이 포함되기 때문에, 수소형 이온 교환 수지가 바람직하다. 또한, 수소형 이온 교환 수지라도 약산성, 강산성의 이온 교환 수지를 사용할 수 있다.
- [0108] (b)상기 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지와 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 공정
- [0109] 상기 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비한 후, 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시킴으로써, 본 실시형태의 처리액을 제조할 수 있다.
- [0110] 차아염소산 이온을 포함하는 수용액은 차아염소산염을 물에 용해시킴으로써 준비할 수 있다. 또한, 차아염소산염으로서 차아염소산 칼슘, 차아염소산 나트륨 등을 들 수 있지만, 보존 안정성, 핸들링이 양호하다는 점에서 차아염소산 나트륨이 바람직하다.
- [0111] 준비한 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 상기 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지와 접촉시킴으로써, 차아염소산 이온과 알킬암모늄 이온을 포함하는 처리액을 제조할 수 있다.
- [0112] 본 실시형태에 있어서, (b)의 이온 교환하는 공정을 반복하여 수행해도 된다. 이온 교환 공정을 반복하여 수행하는 것으로, 차아염소산 이온을 포함하는 수용액에 포함되는 차아염소산 이온의 상대이온이 되는 양이온, 예를 들면 나트륨이나 칼슘을 저감할 수 있다. 상기한 바와 같이, 처리액에 포함되는 나트륨이나 칼슘 등의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온은 반도체 소자의 수율 저하의 원인이 된다. 이 때문에, 상기한 바와 같이, 처리액에 포함되는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온의 합계가 1질량% 이하, 바람직하게는 0.7질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 10ppm 이하이며, 특히 바람직하게는 1ppm 이하이다. 또한, 반도체 소자의 디자인룰이 10nm 이하인 제조 공정에 본 발명의 처리액을 적용하는 경우는, 10ppm 수준의 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온이 반도체 소자의 수율에 영향을 주기 때문에, 500ppb 이하인 것이 바람직하다. (b)공정을 반복하여 수행하는 것으로, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류 금속 이온의 처리액에 포함되는 합계량을 한없이 저감할 수 있다.

- [0113] 또한, 필요에 따라 배합되는 그 밖의 첨가제는 상기 (b)공정 후, 얻어진 용액(처리액)에 필요한 첨가제를 혼합하면 된다.
- [0114] 이상, 제2의 실시형태에 따른 처리액의 제조법을 설명했지만, 예를 들면 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 이온 교환 수지에 접촉시켜, 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온이 저장된 차아염소산 이온을 포함하는 수용액과 알킬암모늄 이온이 포함되는 수용액을 혼합하는 것으로, 본 발명의 처리액을 제조해도 되며, 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지에 양이온이 저장된 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시켜 본 발명의 처리액을 제조해도 된다.
- [0115] 단, 차아염소산 이온을 포함하는 수용액으로부터 알칼리 금속 이온이나 알칼리 토류 금속 이온이 저장된 차아염소산 이온을 포함하는 수용액의 제조 공정에 있어서, 수용액의 pH가 산성측이 되면, 차아염소산 이온의 분해 반응이 시작되어 보존 안정성이 저하된다. 따라서, 먼저 알킬암모늄이 부가된 이온 교환 수지를 준비하고, 해당 이온 교환 수지에 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 제조 방법이, 제조 공정에서의 차아염소산 이온의 분해가 없고, 안정적으로 본 발명의 처리액을 제조할 수 있다.
- [0116] (c) pH 조정 공정
- [0117] 제2의 실시형태에 따른 처리액의 제조에 있어서, 상기 (b)공정 후, pH를 조정하는 공정(c)를 포함할 수 있다. 처리액의 pH 조정은 (b)공정에서 얻어진 처리액을 수소형의 양이온 교환 수지에 통액(通液)시키는 또는 염산 등의 산을 첨가하는 것으로 처리액의 pH를 저하할 수 있다(산성측으로 조정). 또한, (b)공정에서 얻어진 처리액을 수산화물형 음이온 교환 수지에 통액시키는 또는 수산화테트라메틸암모늄 용액 등의 수산화알킬암모늄 용액을 첨가하는 것으로 처리액의 pH를 상승할 수 있다(알카리성측으로 조정).
- [0118] (제3의 실시형태에 따른 처리액의 제조 방법)
- [0119] 제3의 실시형태에 따른 처리액은 차아염소산염을 수용액으로서, 해당 용액에서 차아염소산 이온의 상대이온인 금속 이온을 저장하는 것으로 제조할 수 있다.
- [0120] 금속 이온을 저장하는 방법으로는 이온 교환 수지와 차아염소산염을 접촉시켜, 금속 이온을 수소 이온으로 치환하는 방법을 채용하면 된다.
- [0121] 구체적으로는 먼저 차아염소산 나트륨을 물에 용해시켜, 차아염소산 이온을 포함하는 수용액을 준비하고, 이 용액을 양이온 교환 수지와 접촉시킨다. 차아염소산 이온을 포함하는 수용액에 포함되어 있는 금속 이온을 이온 교환 수지에 흡착시켜, 금속 이온 농도를 조정(1ppm 이상 20000ppm 이하)하는 것으로, 제3의 실시형태에 따른 처리액을 제조할 수 있다.
- [0122] 또한, 이온 교환 수지는 강산성 이온 교환 수지, 약산성 이온 교환 수지 등, 양이온 교환 수지라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 약산성 이온 교환 수지와 차아염소산 나트륨 수용액과 접촉시켰을 때, 이온 교환 수지의 팽윤이 적고 염소가 발생하지 않기 때문에, 핸들링에 뛰어난 점에서 약산성 이온 교환 수지가 보다 바람직하다.
- [0123] 양이온 교환 수지와 차아염소산 나트륨 수용액을 접촉시키는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 공지의 방법을 채용하면 된다. 구체적으로는 양이온 교환 수지를 봉입한 칼럼에 차아염소산 나트륨 수용액을 통액하는 것으로 접촉시키는 방법 등이다.
- [0124] 그 밖에 필요에 따라서, 이온 교환 수지를 재생해도 된다. 이온 교환 수지의 재생 방법으로는 특별히 제한되는 것은 아니며, 공지의 방법을 채용하면 된다. 구체적으로는 차아염소산 나트륨 수용액을 통액 후의 양이온 교환 수지를 봉입한 칼럼에 염산 또는 황산을 통액하는 방법 등이다.
- [0125] 또한, 상기 공정 후, 제2의 실시형태와 마찬가지로, 처리액의 pH를 조정하는 공정(c)을 포함하고 있어도 된다.
- [0126] (보관 방법)
- [0127] 본 발명의 처리액 보관 방법은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 차아염소산 이온의 분해는 온도의 상승과 함께 증가하기 때문에, 20℃ 이하에서 보관하는 것이 바람직하다. 또한, 차아염소산 이온은 자외선에 의해서도 분해되기 때문에 어두운 곳에 보관하는 것이 바람직하다. 이러한 보존 조건을 적용하면 처리액의 보존 안정성을 더욱 높일 수 있다.
- [0128] (반도체 웨이퍼의 세정 방법)

- [0129] 본 발명의 처리액을 사용하는 세정 조건은 온도는 10~80℃, 바람직하게는 20~70℃의 범위이며, 사용하는 세정 장치의 세정 조건에 따라 적절하게 선택하면 된다.
- [0130] 또한, Ru/W의 에칭 속도는 세정 온도에 따라 변화된다. 이 때문에, Ru/W의 세정성을 향상시키는 경우에는, 세정 시의 온도는 상기 온도 범위 중에서도 50~70℃를 선택하면 된다. 50~70℃의 온도 범위라면 에칭 속도를 빠르게 할 수 있고, 또한 간단한 장치로 조작성 좋게 처리할 수 있다. 예를 들면, 매엽식(single wafer)으로 세정할 경우와 배치식(batch)으로 세정하는 경우에는, 같은 세정 조건을 선택한 경우에도 세정성이 다른 것이 알려져 있다. 따라서, 세정 장치의 방식에 의해, Ru/W의 세정성이 부족한 경우는, 세정 온도를 높게 설정하는 등, 세정 조건은 적절하게 선택하면 된다.
- [0131] 본 발명의 처리액을 사용하는 시간은 0.1~120분, 바람직하게는 0.5~60분의 범위이며, 에칭 조건이나 사용되는 반도체 소자에 따라 적절하게 선택하면 된다. 본 발명의 처리액을 사용한 후 린스액으로는, 알코올과 같은 유기 용제를 사용할 수도 있지만, 탈이온수로 린스하는 것만으로도 충분하다.
- [0132] 이상과 같이, 본 발명의 처리액은 Ru/W를 효율적으로 에칭할 수 있다. 루테늄에 관해서는 에칭 속도가 5nm/분 이상, 바람직하게는 10nm/분 이상으로 할 수 있다. 또한, 텅스텐에 관해서는 에칭 속도가 50nm/분 이상, 바람직하게는 100nm/분 이상으로 할 수 있다. 또한, 세정후의 반도체 웨이퍼 세정면에는 금속(예를 들면, 나트륨)의 잔존량이 1.0×10^{15} atoms/cm² 미만, 바람직하게는 6.2×10^{14} atoms/cm² 미만의 수준까지 저감할 수 있다. 또한, 조건을 조정하면, 세정후의 Ru/W의 에칭 속도(제거 속도)를 충분히 빠르게 할 수 있으며, 금속 잔류물을 더욱 저감하는 것도 가능해진다. 이점에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 처리액은 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 Ru/W를 제거하는 공정을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0133] [실시예]
- [0134] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0135] (pH 측정 방법)
- [0136] 실시예 및 비교예에서 조제한 처리액 30mL를 탁상형 pH 미터(LAQUA F-73, HORIBA, Ltd. 제조)를 이용하여 pH 측정했다. pH 측정은 처리액을 조제한 후, 25℃에서 안정된 후에 실시했다.
- [0137] (유효 염소 농도 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법)
- [0138] 실시예 및 비교예의 처리액을 조제한 후, 100mL 삼각 플라스크에 처리액 0.5mL과 요오드화 칼륨(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 시약특급) 2g, 10% 아세트산 8mL, 초순수 10mL를 더하여, 고형물이 용해될 때까지 교반하여 갈색 용액을 얻는다. 조제한 갈색 용액은 0.02M 티오황산나트륨 용액(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 용량분석용)을 이용하여 용액의 색이 갈색에서 매우 옅은 노란색이 될 때까지 산화 환원 적정하여, 계속해서 전분 용액을 더하여 연보라색의 용액을 얻는다. 이 용액에 더욱 0.02M 티오황산나트륨 용액을 계속해서 더하여, 무색 투명하게 된 점을 종점으로 유효 염소 농도를 산출했다. 또한 얻어진 유효 염소 농도로부터 차아염소산 이온 농도를 산출했다. 예를 들면 유효 염소 농도 1%이면 차아염소산 이온 농도는 0.73%가 된다.
- [0139] (나트륨 이온 농도의 산출 방법)
- [0140] 실시예 및 비교예의 처리액을 조제한 후, 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법(iCAP6500Du0, Thermo SCIENTIFIC 제조)을 이용하여 Na농도를 분석했다.
- [0141] (알킬암모늄 이온 농도의 산출 방법)
- [0142] 실시예 및 비교예의 처리액중의 알킬암모늄 이온 농도는 pH, 차아염소산 이온 농도, 나트륨 이온 농도로부터 계산에 의해 구했다.
- [0143] (Ru/W의 에칭 속도의 산출 방법)
- [0144] 실리콘 웨이퍼상에 배치식 열산화로(爐)를 이용하여 산화막을 형성하고, 그 위에 스퍼터링법을 이용하여 루테늄 또는 텅스텐을 120nm(±10%) 성막했다. 4탐침 저항 측정기(Loresta-GP, Mitsubishi Chemical Analytech 제조)에 의해 시트 저항을 측정하여 막두께로 환산했다.
- [0145] 실시예 및 비교예의 조성으로 조제한 처리액 30mL를 뚜껑이 있는 불소수지제 용기(AsOne 제조, PFA용기 94.0m

L)에 준비하고, 처리액중에 10X20mm로 한 각 샘플편(片, sample piece)을 23℃에서 1분간 침지하여, 처리 전후의 막두께 변화량을 침지한 시간으로 나눈 값을 23℃에서의 에칭 속도로서 산출했다. 또한, 마찬가지로 처리액 30mL를 준비한 뚜껑이 있는 불소수지제 용기를 65℃로 가온한 워터 베스(ThermoFisher Scientific 제조, Isotemp 범용 후드 부착 워터 베스)에 1시간 침지한 후, 처리액중에 10X20mm로 한 각 샘플편을 65℃에서 1분간 침지하고, 처리 전후의 막두께 변화량을 침지한 시간으로 나눈 값을 에칭 속도로서 산출하고, 본 발명에서의 에칭 속도로서 평가했다.

[0146] 또한, 루테튬막을 완전하게 에칭한 후에, 실리콘 웨이퍼 표면을 20000배의 현미경으로 관찰했다. 이 때 어떤 이물질이 관찰된 경우를 불량(B), 아무런 이물질이 확인되지 않은 경우를 우수(A)로 했다. 이 이물질의 유래, 조성은 반드시 명확하지 않지만, 처리액중에 용출된 어떤 성분이 웨이퍼 표면에 재부착된 것으로 생각된다. 또한, Ru에칭 속도가 매우 느린 경우에는 Ru막 제거에 시간이 걸리기 때문에 이물질의 평가를 수행하지 않는다.

[0147] (웨이퍼의 세정면에 잔존한 나트륨 농도의 평가 방법)

[0148] 실시예 및 비교예의 처리액 30mL중에 10X20mm로 절단한 각 샘플편을 1분간 침지시킨다. 그 후, 미리 초순수 30mL를 불소수지제 용기에 넣은 린스액을 4개 준비하고, 처리액 침지후의 각 샘플편을 요동하면서 1분간 침지하여 세정하는 조작을 총 4회 수행한 후, 4회째의 린스액중에 포함되는 Na농도를 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법(iCAP6500DuO, Thermo SCIENTIFIC 제조)을 이용하여 분석했다. 잔류 Na농도가 1.0×10^{15} atoms/cm²을 상회하면 반도체 소자 표면에 남아, 반도체 디바이스의 수율을 크게 저하시켜 버릴 수 있다. 본 측정법의 정량 하한(검출 한계치)은 6.2×10^{14} atoms/cm² 미만이었다. 본 측정에 의한 평가 결과는 처리액을 이용하여 반도체 웨이퍼를 세정했을 때에, 처리액에 포함되는 나트륨이 웨이퍼에 잔착(殘着)하는 경향을 나타내는 지표가 된다. 또한, 잔류 Na농도가 1.0×10^{15} atoms/cm²을 상회하는 경우에도, 반복 세정을 수행하는 것으로, 잔류 Na농도를 저감할 수 있다.

[0149] 이하의 기준으로 평가했다.

[0150] A: 6.2×10^{14} atoms/cm² 미만

[0151] B: 6.2×10^{14} atoms/cm² 이상 1.0×10^{15} atoms/cm² 미만

[0152] C: 1.0×10^{15} atoms/cm² 이상

[0153] (보존 안정성의 평가 방법)

[0154] 실시예 및 비교예의 처리액 30mL를 불소수지 용기에 수납하고, 20℃에서 15일간 어두운 곳에서 보존했다. 15일간 보존 후, 처리액의 유효 염소 농도를 측정하여 차아염소산 이온 농도로 환산했다. 제조 직후와 15일 보존 후의 차아염소산 이온 농도를 비교하여, 그 비율(제조 직후/15일 후)이 0.5 이상 1.0 이하를 우수(A), 0.5 미만을 불가(B)로 했다.

[0155] 실시예 1

[0156] (처리액의 제조)

[0157] <이온 교환 수지 전처리 수소형 이온 교환 수지>

[0158] 내경 약45mm의 유리 칼럼(AsOne사 제조, 바이오 칼럼 CF-50TK)에 강산성 이온 교환 수지(Organo Corporation 제조, Amberlite IR-120BNa)를 200mL 투입했다. 그 후, 수소형으로 교환하기 위해서 1규정의 염산(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 용량분석용)을 1L, 이온 교환 수지 칼럼에 통액하고, 이온 교환 수지를 수세하기 위해서 초순수 1L를 통액했다.

[0159] <(a) 공정>

[0160] 또한, 수소형으로 교환된 2meq/mL-R의 이온 교환 수지 209mL에 10% 수산화테트라메틸암모늄 용액을 1L통액하고, 이온 교환 수지를 수소형에서 테트라메틸암모늄(TMA)형으로 이온 교환했다. 이온 교환 후, 이온 교환 수지를 수세하기 위해서 초순수 1L를 통액했다.

[0161] <(b) 공정>

- [0162] 차아염소산 나트륨 5수화물(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 시약특급) 69g을 2L의 불소수지 용기에 넣은 후, 초순수 931g을 첨가하여 3.11 질량%의 차아염소산 나트륨 수용액을 조제했다. 조정된 차아염소산 나트륨 수용액 1L를 테트라메틸암모늄형으로 교환한 이온 교환 수지에 통액하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다.
- [0163] <평가>
- [0164] 얻어진 처리액의 pH, 유효 염소 농도, 차아염소산 이온 농도를 평가하고, 알킬암모늄 이온 농도, 나트륨 이온 농도, 루테늄 예칭 속도, 텅스텐 예칭 속도, 이물질의 잔류, '웨이퍼의 세정면에 잔존한 나트륨 농도' 및 보존 안정성을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0165] 실시예 2
- [0166] 실시예 1에 있어서, (a)공정의 이온 교환 수지량을 282mL로 하고, (b)공정의 차아염소산 나트륨 수용액의 농도를 4.20질량%로 한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0167] 실시예 3
- [0168] 실시예 1에 있어서, (a)공정의 이온 교환 수지량을 141mL로 하고, (b)공정의 차아염소산 나트륨 수용액의 농도를 2.10질량%로 한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0169] 실시예 4
- [0170] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 수소형으로 교환한 2meq/mL-R의 양이온 교환 수지 50mL를 충전한 유리 칼럼에 해당 처리액을 통액하는 것으로 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0171] 실시예 5
- [0172] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 해당 처리액에 pH가 11.5가 될 때까지 25% 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 용액을 첨가하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0173] 실시예 6
- [0174] 실시예 1에 있어서, (a)공정의 이온 교환 수지량을 31mL로 하고, (b)공정의 차아염소산 나트륨 수용액의 농도를 0.46질량%로 한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0175] 실시예 7
- [0176] 실시예 1에 있어서, (a)공정의 이온 교환 수지량을 564mL로 하고, 10% 수산화테트라메틸암모늄 용액의 통액량을 2L로 하고, (b)공정의 차아염소산 나트륨 수용액의 농도를 8.39질량%로 한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0177] 실시예 8
- [0178] 실시예 1에 있어서, (a)공정의 이온 교환 수지량을 705mL로 하고, 10% 수산화테트라메틸암모늄 용액의 통액량을 2L로 하고, (b)공정의 차아염소산 나트륨 수용액의 농도를 10.49질량%로 한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0179] 실시예 9
- [0180] 차아염소산 이온이 2.15질량%가 되도록, 차아염소산 나트륨 5수화물(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 시약특급)을 물에 용해하여, 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0181] 비교예 1
- [0182] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 수소형으로 교환한 2meq/mL-R의 양이온 교환 수지 203mL를 충전한 유리 칼럼에 해당 처리액을 통액하는 것으로 표 2에 기재된 조성의 처리액

을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0183] 비교예 2

[0184] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 수소형으로 교환한 2meq/mL-R의 양이온 교환 수지 208mL를 충전한 유리 칼럼에 해당 처리액을 통액하는 것으로 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0185] 비교예 3

[0186] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 수소형으로 교환한 2meq/mL-R의 양이온 교환 수지 209mL를 충전한 유리 칼럼에 해당 처리액을 통액하는 것으로 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0187] 비교예 4

[0188] 실시예 1과 동일한 조작을 수행하여 처리액을 얻은 후, 더욱 pH조정 공정(c)로서, 해당 처리액에 pH가 13.0이 될 때까지 25% 수산화테트라메틸암모늄 용액을 첨가하여 표 2에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0189] 표 1에 상기 실시예 및 비교예의 제조 공정에서의 주요 조건을 나타내며, 표 2에 각 처리액의 조성, 표 3에 평가 결과를 나타낸다.

[0190] [표 1]

	(a)공정 TMA형 이온 교환 수지의 조제		(b)공정 NaClO의 통액		(c)공정 pH조정	
	수지의 충전량 [mL]	10%TMAH통액량 [L]	NaClO의 농도 [mass%]	NaClO통액량 [L]	H형 수지의 충전량 [mL]	TMAH첨가
실시예1	209	1	3.11	1	-	-
실시예2	282	1	4.2	1	-	-
실시예3	141	1	2.1	1	-	-
실시예4	209	1	3.11	1	50	-
실시예5	209	1	3.11	1	-	pH11.5까지첨가
실시예6	31	1	0.46	1	-	-
실시예7	564	2	8.39	1	-	-
비교예1	209	1	3.11	1	203	-
비교예2	209	1	3.11	1	208	-
실시예8	705	2	10.49	1	-	-
비교예3	209	1	3.11	1	209	-
실시예9	-	-	-	-	-	-
비교예4	209	1	3.11	1	-	pH13까지첨가

[0191]

[0192] [표 2]

	(A)차아염소산 이온(HClO와 ClO ⁻) (질량%)	유효염소 농도 (질량%)	(B1)알킬암모늄 이온(TMA ⁺) (질량%)	나트륨 이온농도 (질량%)	(C)용매(물) (질량%)
실시예1	2.15	2.96	3.09	≤500ppb	94.76
실시예2	2.9	4.00	4.17	≤500ppb	92.93
실시예3	1.45	2.00	2.08	≤500ppb	96.47
실시예4	2.15	2.96	2.35	≤500ppb	95.50
실시예5	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75
실시예6	0.32	0.44	0.46	≤500ppb	99.22
실시예7	5.8	7.99	8.33	≤500ppb	85.87
비교예1	2.15	2.96	0.10	≤500ppb	97.75
비교예2	2.15	2.96	0.01	≤500ppb	97.84
실시예8	7.25	9.99	10.42	≤500ppb	82.33
비교예3	2.15	2.96	0.001	≤500ppb	97.85
실시예9	2.15	2.96	-	0.96	96.89
비교예4	2.15	2.96	3.10	≤500ppb	94.75

[0193]

[0194] [표 3]

	pH (25°C)	에칭성						세정후의 Na잔존 (atoms/cm ²)	보존 안정성
		에칭속도(nm/min)				이물질잔류			
		Ru (23°C)	Ru (65°C)	W (23°C)	W (65°C)	23°C	65°C		
실시예1	10.0	20	75	>120	>120	A	A	A	A
실시예2	10.0	72	>120	>120	>120	A	A	A	A
실시예3	10.0	10.6	>120	>120	>120	A	A	A	A
실시예4	8.0	90	>120	>120	>120	A	A	A	A
실시예5	11.5	1.8	30	30	>120	-	A	A	A
실시예6	10.0	5.6	10.8	70	>120	A	A	A	A
실시예7	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	A
비교예1	6.0	71	>120	20	40	B	B	A	B
비교예2	5.0	52	>120	15	30	B	B	A	B
실시예8	10.0	>120	>120	>120	>120	A	A	A	B
비교예3	4.0	23	>120	<1	<1	B	B	A	B
실시예9	11.0	57	>120	>120	>120	A	A	C	A
비교예4	13.0	0.2	0.4	2	30	-	-	A	A

[0195]

[0196]

표 3에 나타난 바와 같이, 본 실시형태의 처리액은 루테튬 및 텅스텐의 에칭 속도가 빠르고, 이들의 금속 제거에 유효적이며, 이물질의 잔류도 없다는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 5, 6의 처리액은 23°C에서의 에칭 속도는 낮지만, 에칭 온도를 올리는 것으로 에칭 속도가 향상하고, 실용상 문제없이 사용할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 9의 처리액은 Na이온이 많기 때문에, 세정 후 Na잔류량은 많지만, 이러한 잔존 Na는 반복 세정하는 것으로 충분히 저감할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 처리액이라면 보존 안정성에도 뛰어나다. 또한, 본 실시형태의 처리액에 대하여, 반도체 웨이퍼의 주재료인 Si 및 회로 형성시에 생성되는 Si 함유 피막(SiO₂, Si₃N₄)에 대한 에칭성을 평가한 바, 모두 0.1nm/분 이하이며, 제거 대상인 루테튬 및 텅스텐을 효율적으로 에칭할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0197]

비교예 1, 2, 3의 처리액은 pH가 낮고 에칭 속도가 느리다. 또한, 에칭후에는 이물질의 잔류가 인정되며 보존 안정성도 낮다.

[0198]

비교예 4에서는 pH가 12보다 높기 때문에, 23°C 및 65°C에서 처리했다 해도 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 루테튬을 에칭하기에는 충분한 속도가 아니라는 것이 판명되었다.

[0199]

실시예 10

[0200]

실시예 2에 있어서 얻어진 처리액에 아세트니트릴을 첨가하여 표 4에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 본 처리액의 pH 및 Ru 피막에 대한 23°C에서의 에칭 속도를 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0201]

실시예 11

[0202]

실시예 2에 있어서 얻어진 처리액에 술폴란을 첨가하여 표 4에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 본 처리액의 pH 및 Ru 피막에 대한 23°C에서의 에칭 속도를 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0203]

[표 4]

	(A)차아염소산 이온(HClO과 ClO ⁻) (질량%)	유효염소 농도 (질량%)	(B)알킬암모늄 이온(TMA ⁺) (질량%)	나트륨 이온농도 (질량%)	(C)용매			pH (25°C)	Ru 에칭속도 (23°C) (nm/min)
					유기용매		물 (질량%)		
					종류	함유량 (질량%)			
실시예10	2.34	3.22	3.36	≤500ppb	아세트니트릴	24.12	70.18	10.7	20
실시예11	2.34	3.22	3.36	≤500ppb	술폴란	24.12	70.18	10.3	52

[0204]

[0205]

실시예 10 및 11의 처리액은 용매로서 물과 유기 용매를 병용한 것 이외에는 실시예 2과 동일한 조성을 갖는다. 유기 용매의 종류에 따라 Ru 에칭 속도가 변화했다. 아세트니트릴, 술폴란 모두 Ru 에칭 속도가 저하되는 것이 판명되었다.

[0206]

실시예 12

[0207]

(처리액의 제조)

- [0208] <이온 교환 수지의 전처리 수소형 이온 교환 수지>
- [0209] 약산성 이온 교환 수지로서, 아크릴계 DIAION(Mitsubishi Chemical Corporation 제조, WK40L)을 칼럼에 봉입하여, 소정의 차아염소산 이온 농도가 되도록 조제한 차아염소산 나트륨 수용액을 칼럼에 통액하는 것으로 표 5에 나타내는 처리액을 얻었다. 구체적으로는 실시예 12에 나타내는 처리액의 경우, 1.3mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입하여 3%의 차아염소산 나트륨 수용액을 칼럼에 통액하는 것으로 얻었다.
- [0210] 또한, 통액 후 처리액의 pH를 확인하여 이온 교환이 충분히 진행했는지를 확인할 수 있으며, 불충분한 경우에는 소정의 pH가 될 때까지 칼럼으로의 통액을 반복하는 것으로 원하는 Na를 저장한 처리액을 얻었다. 저장한 나트륨의 농도에 따라, 이온 교환 수지와 차아염소산 나트륨 수용액을 접촉시키는 면적을 조정하여 표 5에 나타내는 처리액을 얻었다.
- [0211] <평가>
- [0212] 얻어진 처리액의 pH, 차아염소산 이온 농도, 나트륨 이온 농도, 23℃에서의 루테늄 에칭 속도, 이물질의 잔류, '웨이퍼의 세정면에 잔존한 나트륨 농도' 및 보존 안정성을 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 루테늄의 에칭 속도는 10nm/분 이상을 우수(A)로 하고, 5nm/분 이상 10nm/분 미만을 양호(B)로 했다.
- [0213] 실시예 13
- [0214] 실시예 12에 있어서, 1.2mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0215] 실시예 14
- [0216] 실시예 12에 있어서, 6.5mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입하고, 2%의 차아염소산 나트륨 수용액을 칼럼에 통액한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0217] 실시예 15
- [0218] 실시예 12에 있어서, 1.6mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입하고, 4%의 차아염소산 나트륨 수용액을 칼럼에 통액한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0219] 비교예 5
- [0220] 실시예 12에 있어서, 290mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0221] 비교예 6
- [0222] 실시예 12에 있어서, 287mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0223] 비교예 7
- [0224] 삭제
- [0225] 처리액에 포함되어 있는 나트륨 이온 농도가 10ppb 이하가 될 때까지, 이온 교환 수지와 접촉시킨 것 이외에는 실시예 12과 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0226] 실시예 16
- [0227] 실시예 12에 있어서, 3.4mmol/L의 Na이온과 당량의 이온 교환 용량을 갖는 이온 교환 수지를 칼럼에 봉입하고, 8%의 차아염소산 나트륨 수용액을 칼럼에 통액한 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 표 5에 기재된 조성의 처리액을 얻었다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0228] [표 5]

	(A)차아염소산 이온(HC1O와C1O-) (질량%)	(B)나트륨 이온농도 (ppm) [질량기준]	(C)용매(물) (질량%)	pH (25°C)	Ru 에칭속도 (23°C) (nm/min)	이물질 잔류	세정후의 Na잔존 (atoms/cm ²)	보존 안정성
실시예12	2.07	9300	97.00	10	83	A	B	A
실시예13	2.07	9000	97.03	9	104	A	B	A
실시예14	1.38	4300	98.19	8	67	A	B	A
실시예15	2.76	12000	96.04	9	>120	A	B	A
비교예5	2.07	300	97.90	6	92	B	A	B
비교예6	2.07	30	97.93	5	61	B	A	B
비교예7	2.07	≤10ppb	97.93	3	13	A	A	B
실시예16	5.53	25000	91.97	10	>120	A	C	A

[0229]

[0230]

표 5에 나타내는 바와 같이, 실시예 12~15의 처리액은 루테늄의 에칭 속도가 빠르고, 세정 후 나트륨 잔존이 적은 처리를 하는 것이 가능하고, 보존 안정성에도 뛰어나다.

[0231]

비교예 5, 6의 처리액에서는 이물질의 잔류가 확인되었다. 또한, 비교예 7에서는 pH가 3.0으로 낮고 또한 차아염소산 이온의 상대이온이 적기 때문에, 보존 안정성이 저하되었다.

[0232]

실시예 16은 루테늄의 에칭 속도가 양호하며, 실용상 문제없이 사용할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 16의 처리액은 Na이온이 많기 때문에, 세정 후 Na잔류량은 많지만, 이러한 잔존Na는 반복 세정하는 것으로 충분히 저감할 수 있다.

부호의 설명

[0233]

- 1: 반도체 웨이퍼
- 2: 루테늄 및/또는 텅스텐
- 3: 단면부
- 4: 이면부

도면

도면1

