



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 13/00 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월14일

(11) 등록번호 10-0695246

(24) 등록일자 2007년03월08일

(21) 출원번호 10-2005-7017187

(65) 공개번호 10-2005-0109569

(22) 출원일자 2005년09월14일

(43) 공개일자 2005년11월21일

심사청구일자 2005년09월14일

번역문 제출일자 2005년09월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/003060

(87) 국제공개번호 WO 2004/084288

국제출원일자 2004년03월10일

국제공개일자 2004년09월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00071365 2003년03월17일 일본(JP)

(73) 특허권자 다이킨 고교 가부시킴가이사
일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2쵸메 4반 12고우메다센터빌딩

(72) 발명자 스야마 마코토
일본국 오사카후 세즈시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨 고교가부시킴가
이사 요도가와 세이사쿠쇼 내

게즈카 다케히코
일본국 오사카후 세즈시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨 고교가부시킴가
이사 요도가와 세이사쿠쇼 내

이타노 미즈시
일본국 오사카후 세즈시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨 고교가부시킴가
이사 요도가와 세이사쿠쇼 내

(74) 대리인 한양특허법인

(56) 선행기술조사문헌

JP 13-242642 A

JP 9-197681 A

JP 7-201794 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김희승

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 에칭용 또는 세정용 용액의 제조법

(57) 요약

(1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

공정 1 : 플루오르화수소산 수용액과 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종을 혼합하는 것, 및

공정 2 : 공정 1에서 얻어진 혼합물과 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염을 혼합하는 것을 포함하는 방법.

특허청구의 범위

청구항 1.

(1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

공정 1 : 플루오르화수소산 수용액과 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종을 혼합하는 것, 및

공정 2 : 공정 1에서 얻어진 혼합물과 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염을 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

(1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

공정 1 : 플루오르화수소산 수용액과 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염을 혼합하는 것, 및

공정 2 : 공정 1에서 얻어진 혼합물과 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종을 혼합하는 것, 및 필요에 따라

공정 3 : 공정 2에서 얻어진 혼합물을 여과하는 것을 포함하는 방법.

청구항 3.

(1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종과 물을 포함하는 혼합액에, 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염의 고형물을 첨가하여 용해시키는 공정을 가지는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염이 수용액의 형태인 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염의 수용액이, 플루오르화 암모늄의 수용액인 방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서, 상기 고형물이 1수소 2플루오르화 암모늄($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$)인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 얻어지는 용액이 1수소 2플루오르화암모늄, 모노, 디 또는 트리에탄올 아민 중플루오르화물염 및 에틸 아민 중플루오르화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종, 에탄올, 이소프로판올(IPA) 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 헥세로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 함수(含水) 용액인 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에칭용 또는 세정용 용액이 1수소 2플루오르화 암모늄, 모노에탄올 아민 중플루오르화물염 및 에틸아민 중플루오르화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 0.001~5질량%, 에탄올, 이소프로판올(IPA) 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 헥세로 원자를 갖는 유기용매 92~99.9989질량%, 물 0.0001~3질량%을 함유하는 용액인 방법.

청구항 9.

헥세로 원자를 갖는 유기용매와 플루오르화수소산 수용액을 혼합하고, 다음에 플루오르화 암모늄 용액을 혼합하는 것을 특징으로 하는 1수소 2플루오르화 암모늄 및 헥세로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 에칭용 또는 세정용 조성물의 제조법.

청구항 10.

플루오르화수소산 수용액과 플루오르화 암모늄 용액을 혼합한 혼합액과 헥세로 원자를 갖는 유기용매를 혼합하고, 석출한 1수소 2플루오르화 암모늄을 여과하는 것을 특징으로 하는 1수소 2플루오르화 암모늄 및 헥세로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조법.

명세서

기술분야

본 발명은 에칭용 또는 세정용 용액의 제조법에 관한 것이다.

배경기술

종래, 플루오르화 수소산염 및 유기용매를 포함하는 에칭용 또는 세정용 조성물로서, 다양한 것이 사용된다(일본 특허공개 2000-164585, 일본 특허공개 2000-164586, 일본 특허공개 2001-326948).

그러나, 플루오르화 수소산과 아민류, 특히 암모니아의 염은 유기용매에 난용성(難溶性)이므로, 특히 물의 함량이 낮은 농후 용액의 조제는 곤란했다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 에칭용 또는 세정용 용액을 용이하게 조제하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 이하의 에칭용 또는 세정용 용액의 제조법을 제공하는 것이다.

항 1. (1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

공정 1 : 플루오르화수소산 수용액과 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종을 혼합하는 것, 및

공정 2 : 공정 1에서 얻어진 혼합물과 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염을 혼합하는 방법.

항 2. (1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

공정 1 : 플루오르화수소산 수용액과 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염을 혼합하는 것, 및

공정 2 : 공정 1에서 얻어진 혼합물과 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종을 혼합하는 것, 및 필요에 따라

공정 3 : 공정 2에서 얻어진 혼합물을 여과하는 것을 포함하는 방법.

항 3. (1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조방법으로서,

헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종과 물을 포함하는 혼합액에, 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염의 고형물을 첨가하여 용해시키는 공정을 가지는 방법.

항 4. 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염이 수용액의 형태인 항 1 또는 2에 기재의 방법.

항 5. 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 또는 그 플루오르화물염의 수용액이, 플루오르화 암모늄의 수용액인 항 4에 기재의 방법.

항 6. 상기 고형물이 1수소 2플루오르화 암모늄($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$)인 항 3에 기재의 방법.

항 7. 얻어지는 용액이 1수소 2플루오르화암모늄, 모노, 디 또는 트리에탄올 아민 중플루오르화물염 및 에틸 아민 중플루오르화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종, 에탄올, 이소프로판올(IPA) 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 헤테로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 함수(含水) 용액인 항 1~6 중 어느 한 항 기재의 방법.

항 8. 1수소 2플루오르화 암모늄, 모노에탄올 아민 중플루오르화물염 및 에틸아민 중플루오르화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 0.001~5질량%, 에탄올, 이소프로판올(IPA) 및 아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 헤테로 원자를 갖는 유기용매 92~99.9989질량%, 물이 0.0001~3질량%인 항 1~7 중 어느 한 항 기재의 방법.

항 9. 헤테로 원자를 갖는 유기용매와 플루오르화수소산 수용액을 혼합하고, 다음에 플루오르화 암모늄 용액을 혼합하는 것을 특징으로 하는 1수소 2플루오르화 암모늄 및 헤테로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 에칭용 또는 세정용 조성물의 제조법.

항 10. 플루오르화수소산 수용액과 플루오르화 암모늄 용액을 혼합한 혼합액과 헤테로 원자를 갖는 유기용매를 혼합하고, 석출한 1수소 2플루오르화 암모늄을 여과하는 것을 특징으로 하는 1수소 2플루오르화 암모늄 및 헤테로 원자를 갖는 유기용매를 포함하는 에칭용 또는 세정용 용액의 제조법.

본 발명의 방법에 의해 얻어진 용액은, 에칭용 또는 세정용 용액으로서 적합하다.

에칭용 용액은, 일본 특허공개 2000-164585 또는 일본 특허공개 2000-164586에 기재의 에칭액으로서 적합하게 사용할 수 있다. 일본 특허공개 2000-164585 및 일본 특허공개 2000-164586의 기재는, 본 명세서에 참고로서 원용된다.

세정용 용액은, 반도체 제조 공정에서 적합하게 사용된다. 구체적으로는, STI, 메탈 게이트, 콘택트 홀, 비어 홀, 캐패시터 등의 세정, 레지스트 유래의 폴리머 박리나 CMP 후 세정 시에 있어서, 표면의 거칠음을 일으키지 않는 세정제로서 사용 가능하다. 상기 세정제는, IC나 LSI 등의 반도체 소자 혹은 액정 패널 소자의 제조에 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조되는 용액은, (1) 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(이하, 「질소함유 염기성분」이라고 한다)과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종; (2) 헤테로 원자를 갖는 유기용매 중 적어도 1종; 및 (3) 물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

(1) 질소함유 염기성분

질소함유 염기성분으로는, 암모니아, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염을 들 수 있다.

하이드록실 아민류로는, N, N-디메틸하이드록실 아민, N-에틸하이드록실 아민, N, N-디에틸하이드록실 아민, N-프로필하이드록실 아민, N-페닐하이드록실 아민 등의 직쇄 또는 분기를 갖는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기로 모노 또는 디치환된 하이드록실 아민을 들 수 있다.

지방족 아민류로는, 에틸 아민, 프로필 아민, 이소프로필 아민, 부틸 아민, 헥실 아민, 옥틸 아민, 데실 아민, 도데실 아민, 디메틸 아민, 디에틸 아민, 디프로필 아민, 디이소프로필 아민, 디부틸 아민, 트리메틸 아민, 트리에틸 아민, 트리프로필 아민, 트리이소프로필 아민, 트리부틸 아민 등의 직쇄 또는 분기를 갖는 탄소수 1~12의 알킬기로 모노, 디 또는 트리 치환된 지방족 아민; 모노 플루오로메틸 아민, 디플루오로메틸 아민, 트리플루오로메틸 아민, 퍼플루오로에틸 아민, 퍼플루오로프로필 아민, 퍼플루오로이소프로필 아민, 퍼플루오로부틸 아민, 퍼플루오로헥실 아민, 퍼플루오로옥틸 아민, 디(퍼플루오로메틸)아민, 디(퍼플루오로에틸)아민, 디(퍼플루오로프로필)아민, 디(퍼플루오로이소프로필)아민, 디(퍼플루오로부틸)아민, 트리(퍼플루오로메틸)아민, 트리(퍼플루오로에틸)아민, 트리(퍼플루오로프로필)아민, 트리(퍼플루오로이소프로필)아민, 트리(퍼플루오로부틸)아민 등의 직쇄 또는 분기를 갖는 적어도 1개의 불소 원자 함유 $\text{C}_{1\sim 8}$ 알킬기로 모노, 디 또는 트리 치환된 지방족 아민; 에탄올 아민, 에틸렌디아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 디에탄올 아민, 2-에틸아미노에탄올, 디메틸아미노에탄올, 에틸디에탄올 아민, 시클로헥실 아민, 디시클로헥실 아민 등을 들 수 있다.

방향족 아민류로는, 아닐린, N-메틸 아닐린, N, N-디메틸 아닐린, 벤질 아민, 디벤질 아민, N-메틸벤질 아민 등을 들 수 있다.

지방족 내지 방향족 제4급 암모늄염으로는, 테트라에틸 암모늄, 테트라프로필 암모늄, 테트라이소프로필 암모늄, 테트라부틸 암모늄, 테트라페닐 암모늄 등의 지방족 내지 방향족 제4급 암모늄의 염산염, 브롬화수소산염, 황산염, 질산염 등의 광산염을 들 수 있다.

이들 질소함유 염기성분은, 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

(2) 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염 및 중플루오르화물염

질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산으로 형성된 플루오르화물염은, 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산(HF)이 1:1의 몰비로 결합한 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 암모니아와 플루오르화 수소산으로 형성되는 플루오르화물염은 플루오르화 암모늄으로, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류와 플루오르화 수소산도 마찬가지로, 양자가 1:1의 비율로 결합한 플루오르화물염 [(질소함유 염기성분)·HF] 이 형성된다.

지방족 내지 방향족 제4급 암모늄과 플루오르화 수소산으로 형성되는 플루오르화물염은, (지방족 내지 방향족 제4급 암모늄)·F로 표시된다.

마찬가지로, 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산으로 형성된 중플루오르화물염은, 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산(HF)이 1 : 2의 몰비로 결합한 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 암모니아와 플루오르화 수소산으로 형성되는 중플루오르화물염은, 1수소 2플루오르화 암모늄으로, 하이드록실 아민류, 지방족 아민류, 방향족 아민류와 플루오르화 수소산으로 형성된 중플루오르화물염도 마찬가지로, 양자가 1:2의 비율로 결합한 중플루오르화물염 [(질소함유 염기성분)·2HF] 이 형성된다.

지방족 내지 방향족 제4급 암모늄과 플루오르화 수소산으로 형성되는 중플루오르화물염은, (지방족 내지 방향족 제4급 암모늄) F·HF로 표시된다.

지방족 내지 방향족 제4급 암모늄과 플루오르화 수소산으로 형성되는 중플루오르화물염은, (지방족 내지 방향족 제4급 암모늄) F·HF로 표시된다.

본 발명의 제조 방법에 의해, 물에 대한 용해도가 보다 낮은 중플루오르화물염(hydrogenfluoride)을 포함하는 용액을 바람직하게 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 바람직한 플루오르화물염 및 중플루오르화물염은, 플루오르화 암모늄, 1수소 2플루오르화 암모늄, 모노 에탄올 아민 플루오르화물염, 모노 에탄올 아민 중플루오르화물염, 에틸 아민 플루오르화물염, 에틸 아민 중플루오르화물염, 디에탄올 아민 플루오르화물염, 디에탄올 아민 중플루오르화물염, 트리에탄올 아민 플루오르화물염, 트리에탄올 아민 중플루오르화물염, 메틸 아민 플루오르화물염, 메틸 아민 중플루오르화물염, 프로필 아민 플루오르화물염, 프로필아민 중플루오르화물염 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 암모니아, 모노 에탄올 아민, 에틸 아민의 플루오르화물염 및 중플루오르화물염을 들 수 있다.

(3) 헤테로 원자를 갖는 유기 용매

본 발명 조성물에 포함되는 헤테로 원자를 갖는 유기용매로는, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 1, 3-디메틸-2-이미다졸리딘온(imidazolidinone) ; 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜(IPA), 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-헵탄올, 1-헥산올, 4-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노닐알콜, 1-데카놀, 1-도데카놀 등의 알콜류; 에틸렌 글리콜, 1, 2-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 2, 3-부탄디올, 글리세린 등의 폴리에올류; 아세톤, 아세틸 아세톤, 메틸에틸케톤, 1, 3-디하이드록시 아세톤 등의 케톤류; 아세트 니트릴, 프로피오 니트릴, 부티로 니트릴, 이소부티로 니트릴, 벤조 니트릴 등의 니트릴류; 포름 알데히드, 아세트 알데히드, 프로피온 알데히드 등의 알데히드류; 에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노 부틸에테르 등의 알킬렌 글리콜 모노 알킬에테르; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 환형상 에테르류; 트리플루오로에탄올, 펜타플루오로프로판올, 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로판올 등의 불소 알콜; 1, 2, 2-테트라플루오로-1-(2, 2, 2-트리플루오로에톡시) 에탄 등의 하이드로플루오로에테르류; 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 길초산,

카프로산, 카프릴산, 모노 클로로아세트산, 디클로로 아세트산, 트리클로로 아세트산, 모노 플루오로 아세트산, 디플루오로 아세트산, 트리플루오로 아세트산, α -클로로부티르산, δ -클로로부티르산, γ -클로로부티르산, 유산, 글리콜산, 필빈산, 글리옥살산, 아크릴산 등의 모노 카르복실산, 메탄술폰산, 톨루엔 술폰산 등의 술폰산, 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 주석산, 구연산 등의 폴리카르복실산; 술폰산 및 니트로메탄이 예시된다. 보다 바람직하게는 알콜류, 모노 카르복실산 및 케톤류로 이루어지는 산소함유 유기용매를 들 수 있다. 구체적으로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올(IPA) 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1, 3-디하이드록시 아세톤 등의 케톤류, 아세트산, 프로피온산 등의 모노 카르복실산류를 보다 바람직하게 들 수 있다. 이들 헤테로 원자를 갖는 유기용매는, 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

(4) 본 발명의 제조법

이하에서, 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산으로 형성되는 플루오르화물염을 간단히 플루오르화물염으로 기재하는 경우가 있고, 질소함유 염기성분과 플루오르화 수소산으로 형성되는 중플루오르화물염을 간단히 중플루오르화물염으로 기재하는 경우가 있다.

플루오르화 수소산은 바람직하게는 55질량% 이하, 보다 바람직하게는 약 50질량%의 수용액이 이용된다.

플루오르화물염 및 중플루오르화물염은, 헤테로 원자를 갖는 유기용매에 대한 용해도가 낮은 것이다. 예를 들면 헤테로 원자를 갖는 유기 용매에 플루오르화물염의 수용액을 첨가한 후, 플루오르화 수소산 수용액을 첨가해도, 침전물이 석출하여, 해당 침전물은 용해되지 않고 남은 상태로 된다.

플루오르화물염 및 중플루오르화물염의 고형물을 첨가하는 경우에는, 물 또는 함수 유기 용매에 첨가할 필요가 있다. 플루오르화물염 및 중플루오르화물염을 비수 유기용매에 첨가한 후에 물을 첨가해도, 플루오르화물염 및 중플루오르화물염의 고형물을 용해시킬 수 없다.

따라서, 본 발명에서는, 각 성분의 배합 순서가 매우 중요하다.

중플루오르화물염을 주성분으로서 포함하는 용액의 제조법의 하나의 실시 형태로는, 헤테로 원자를 포함하는 유기용매와 플루오르화 수소산 수용액을 혼합하고, 다음에 질소함유 염기성분 또는 그 플루오르화물염의 수용액을 첨가하는 방법이 예시된다. 이 첨가 순서를 바꾸어, 헤테로 원자를 포함하는 유기용매와 질소함유 염기성분 또는 그 플루오르화물염의 수용액을 혼합하고, 다음에 플루오르화 수소산 수용액을 첨가해도 용해되지 않고 침전이 석출된다.

플루오르화물염을 주성분으로서 포함하는 용액의 제조법의 하나의 실시 형태로는, 헤테로 원자를 포함하는 유기용매와 플루오르화 수소산 수용액을 혼합하고, 다음에 질소함유 염기성분 또는 그 수용액을 첨가하는 방법이 예시된다. 이 첨가 순서를 바꾸어, 헤테로 원자를 포함하는 유기 용매와 질소함유 염기성분 또는 그 수용액을 혼합하고, 다음에 플루오르화 수소산 수용액을 첨가하면 침전이 석출된다.

중플루오르화물염을 포함하는 용액의 제조법의 다른 실시 형태로는, 플루오르화 수소산 수용액과 플루오르화물염의 수용액을, 바람직하게는 HF: 플루오르화물염= 1:1(몰비)의 비율로 혼합하여 중플루오르화물염의 수용액으로 하고, 다음에 이 수용액을 헤테로 원자를 포함하는 유기용매와 혼합하는 방법이 예시된다. 이 방법에 있어서, 유기 용매의 사용량을 상대적으로 적게 하면, 중플루오르화물염의 농축 용액을 얻을 수 있고, 그 농도에 따라서 중플루오르화물염이 석출되는데, 상기 석출물은 순수한 중플루오르화물염이므로, 반도체 제조 용도 등의 고순도의 중플루오르화물염이 필요한 경우에 적합하게 사용된다. 여과액은 에칭 내지 세정 용도의 용액으로서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 여과액은 중플루오르화물염의 농후 용액이므로, 사용 시에 헤테로 원자를 포함하는 유기 용매를 첨가해 농도를 조절하여 사용 가능하다. $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 등의 중플루오르화물염의 함수 용액은, 평형에 도달하는데 시간이 걸리므로, 포화 용해도로 되지 않아도 중플루오르화물염이 석출되는 경향이 있다. 여과액 중의 중플루오르화물염 농도는, 전기 전도도를 측정함으로써 결정할 수 있고, 필요한 조성의 용액으로 희석 등에 의해 조절하는 것이 가능하다.

플루오르화물염을 포함하는 용액의 제조법의 다른 실시 형태로는, 플루오르화 수소산 수용액과 질소함유 염기성분 또는 그 수용액을, 바람직하게는 HF:질소함유 염기성분= 1:1(몰비)의 비율로 혼합하여 플루오르화물염의 수용액으로 하고, 다음에 이 수용액을 헤테로 원자를 포함하는 유기 용매와 혼합하는 방법이 예시된다. 이 방법에 있어서, 유기 용매의 사용량을 상대적으로 적게 하면, 플루오르화물염의 농축 용액을 얻을 수 있고, 그 농도에 따라서 플루오르화물염이 석출되는데, 상기 석출물은 순수한 플루오르화물염이므로, 반도체 제조용도 등의 고순도의 플루오르화물염이 필요한 경우에 적합하게 사용된다. 여과액은 에칭 내지 세정 용도의 용액으로서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 여과액은 플루오르화물염의 농후

용액이므로, 사용시에 헤테로 원자를 포함하는 유기 용매를 첨가해 농도를 조절하여 사용가능하다. NH_4F 등의 플루오르화물염의 함수 용액은, 평형에 도달하는데 시간이 걸리므로, 포화 용해도로 되지 않아도 플루오르화물염이 석출되는 경향이 있다. 여과액 중의 플루오르화물염 농도는, 전기 전도도를 측정함으로써 결정할 수 있고, 필요한 조성의 용액으로 희석 등에 의해 조절하는 것이 가능하다.

중플루오르화물염을 포함하는 용액의 제조법의 다른 실시 형태로는, 헤테로 원자를 갖는 유기 용매와 물을 혼합한 함수 용액에 중플루오르화물염의 고형물을 첨가해 용해하는 방법이 예시된다. 이 방법에서, 중플루오르화물염을 헤테로 원자를 갖는 유기 용매에 첨가하고 나서 물을 첨가해도 완전하게는 용해되지 않으므로, 함수 유기 용매에 중플루오르화물염을 첨가할 필요가 있다.

플루오르화물염을 포함하는 용액의 제조법의 다른 실시 형태로는, 헤테로 원자를 갖는 유기 용매와 물을 혼합한 함수 용액에 플루오르화물염의 고형물을 첨가해 용해하는 방법이 예시된다. 이 방법에서, 플루오르화물염을 헤테로 원자를 갖는 유기 용매에 첨가하고 나서 물을 첨가해도 완전하게는 용해되지 않으므로, 함수 유기 용매에 플루오르화물염을 첨가할 필요가 있다.

본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 에칭용 또는 세정용 용액에 있어서, 1수소 2플루오르화 암모늄 등의 질소함유 염기성분의 중플루오르화물염의 함유량은, 바람직하게는 0.001~10질량% 정도, 보다 바람직하게는 0.001~5질량% 정도이다. 또한, 플루오르화 암모늄 등의 질소함유 염기성분의 플루오르화물염의 함유량은, 바람직하게는 0.001~10질량% 정도, 보다 바람직하게는 0.001~5질량% 정도, 더욱 바람직하게는 0.001~4질량% 정도이다.

물의 함유량은, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하이고, 또한, 바람직하게는 0.0001질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.0005질량% 이상이다.

헤테로 원자를 갖는 유기 용매의 함유량은, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 92질량% 이상이다.

본 발명의 방법에 의해 제조되는 용액은, 통상 (1) 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종을 0.001~10질량%, (2) 헤테로 원자를 갖는 유기 용매 80~99.9989질량%, 및 (3) 물을 0.0001~10질량% 포함하고; 바람직하게는 (1) 플루오르화물염 및 중플루오르화물염 중 적어도 1종을 0.001~5질량%, (2) 헤테로 원자를 갖는 유기 용매 85~99.9985질량%, 및 (3) 물을 0.0005~10질량% 포함한다.

본 발명의 바람직한 용액의 배합비를 이하에 표시한다.

1수소 2플루오르화 암모늄 : IPA : 물 = 0.001~5질량% : 92~99.999질량% : 0보다 크고 3질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9989질량% : 0.0001~3질량%; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9985질량% : 0.0005~3질량%;

1수소 2플루오르화 암모늄 : 에탄올 : 물 = 0.001~5질량% : 92~99.999질량% : 0보다 크고 3질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9989질량% : 0.0001~3질량%; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9985질량% : 0.0005~3질량%;

1수소 2플루오르화 암모늄 : 아세톤 : 물 = 0.001~5질량% : 92~99.999질량% : 0보다 크고 3질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9989질량% : 0.0001~3질량%; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9985질량% : 0.0005~3질량%;

플루오르화 암모늄 : IPA : 물 = 0.001~4질량% : 86~99.999질량% : 0보다 크고 10질량% 이하; 바람직하게는 0.001~4질량% : 86~99.9989질량% : 0.0001~10질량%; 보다 바람직하게는 0.001~4질량% : 86~99.9985질량% : 0.0005~10질량% ;

플루오르화 암모늄 : 아세트산 : 물 = 0.001~4질량% : 94.5~99.999질량% : 0보다 크고 1.5질량% 이하; 바람직하게는 0.001~4질량% : 94.5~99.9989질량% : 0.0001~1.5질량%; 보다 바람직하게는 0.001~4질량% : 94.5~99.9985질량% : 0.0005~1.5질량%;

플루오르화 암모늄 : 에탄올 : 물 = 0.001~5질량% : 85~99.999질량% : 0보다 크고 10질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 85~99.9989질량% : 0.0001~10질량% 이하; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 85~99.9985질량% : 0.0005~10질량% 이하;

모노 에탄올아민 중플루오르화물염 : 에탄올 : 물 = 0.001~5질량% : 92~99.999질량% : 0보다 크고 3질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9989질량% : 0.0001~3질량%; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9985질량% : 0.0005~3질량%;

모노 에탄올아민 중플루오르화물염 : IPA : 물 = 0.001~5질량% : 92~99.999질량% : 0보다 크고 3질량% 이하; 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9989질량% : 0.0001~3질량%; 보다 바람직하게는 0.001~5질량% : 92~99.9985질량% : 0.0005~3질량%.

본 발명의 제조법에 의해 얻어진 에칭 또는 세정 용도의 용액은, 보존 안정성이 우수하므로, 대량으로 제조하여 저장한 용액을 사용해도 되고, 에칭 또는 세정을 행하는 공장내 등에서 사용시에 필요량을 조제하여 곧장 사용해도 된다. 또한, 상기 용액을 플루오르화물염 또는 중플루오르화물염의 농도가 높은 농축 용액으로서 제조하여, 사용 시에 헤테로 원자를 갖는 유기 용매를 첨가해 필요한 농도까지 희석하여 사용해도 된다.

본 발명에 의하면, 에칭 및 세정 용도에 사용할 수 있는 용액을 간편하게 조제할 수 있다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 보다 상세히 설명한다.

또한, 실시예의 판정에 있어서, 결정의 석출 상태는 눈으로 봐서 판정했다.

또한, 전기 전도도($\mu\text{S}/\text{cm}$)는 동아(東亞)전과공업제 (CM-40S)를 이용하여 25℃에서의 측정값을 표시했다.

실시예 1~2, 비교예 1~2

유기 용매(IPA) 1L에 표 1과 같이 50% HF(HF : 0.0067몰)와 40% NH₄F(NH₄F : 0.0067몰)를 각각 첨가했을 때의, IPA로의 첨가 순서의 차이에 의한 결정 석출의 상태와 작성된 에칭액의 전기 전도도를 표 1에 표시한다.

IPA에의 첨가 방법은 이하와 같이 행하였다.

유기 용매(IPA) 1L을 교반하는데 50% HF 수용액을 서서히 적하하였다. 다음에 40% NH₄F 수용액을 서서히 적하하였다.

표1

50% HF, 40% NH₄F 첨가 순서에 의한 에칭액 조제 결과

	50%HF/40%NH ₄ F 첨가 순서		유기 용매	50%HF 첨가량	40%NH ₄ F 첨가량	용해성	전기 전도도
			(mL)	(g)	(g)		($\mu\text{S}/\text{cm}$)
실시예 1	50%HF 첨가후 40%NH ₄ F 첨가	첨가후 첨가	IPA 1000	0.268	0.620	완전 용해	20.1
실시예 2	50%HF 첨가후 40%NH ₄ F 첨가	첨가후 첨가	IPA 1000	0.372	0.861	완전 용해	29.0
비교예 1	40%NH ₄ F 첨가후 50%HF 첨가	첨가후 첨가	IPA 1000	0.268	0.620	결정 석출	13.2
비교예 2	40%NH ₄ F 첨가후 50%HF 첨가	첨가후 첨가	IPA 1000	0.372	0.861	결정 석출	17.0

실시예 3~5

50% HF 수용액과 40% NH₄F 수용액을 50% HF 수용액(32.0g)과 40% NH₄F 수용액(73.6g)을 혼합하여 HF와 NH₄F의 당량몰(equimolar) 수용액을 조제했다.

유기 용매(IPA) 1L과 먼저의 HF/NH₄F 당량몰 수용액을 전량 혼합했다. IPA와 HF/NH₄F는 완전 용해되지 않으므로 분리하여 결정 석출하는데, 맑은 상액의 전기 전도도가 400 μ S/cm 이상이 되기까지 교반 용해시켰다.

맑은 상액의 전기 전도도가 400 μ S/cm 이상이 된 시점에서 맑은 상액과 결정 부분을 여과 분리했다.

IPA와 맑은 상액을 혼합하여 전기 전도도를 모니터함으로써 에칭액의 농도를 조정했다. 결과를 표 2에 표시했다.

표 2

고농도 NH₄FHF·IPA 맑은 상액에 의한 에칭액 조정 결과

고농도 NH ₄ FHF·IPA 맑은 상액 전기 전도도					
480 (μ S/cm)					
	용매 (mL)	고농도 NH ₄ FHF·IPA	전기 전도도 (μ S/cm)	용해성	
맑은 상액 첨가량 (g)					
실시예 3	IPA 1000	53.0	26.3	완전용해	
실시예 4	IPA 1000	63.0	30.6	완전용해	
실시예 5	IPA 1000	74.0	34.9	완전용해	

실시예 6 및 비교예 3

유기용매(IPA) 1L에 분말 NH₄F·HF와 물을 첨가했을 때의, IPA에의 첨가 순서의 차이에 따른 결정 석출의 상태와 작성된 에칭액의 전기 전도도를 표 3에 표시한다.

유기용매(IPA) 1L에 물 5.0g을 첨가하여 교반 후, 분말의 NH₄FHF를 0.38g 첨가하여 충분히 교반했다.

또한, 유기용매(IPA) 1L에 분말의 NH₄FHF를 0.38g 첨가하여 교반 후, 물 5.0g을 첨가하여 충분히 교반했다.

표 3

분말 NH₄FHF와 물의 첨가 순서에 의한 에칭액 조정 결과

분말 NH ₄ FHF와 물의 첨가순서		유기 용매	NH ₄ F·HF 첨가량	물 첨가량	용해성	전기 전도도
		(mL)	(g)	(g)		(μ S/cm)
실시예 6	물을 첨가 후에 분말 NH ₄ F·HF를 첨가	IPA 1000	0.38	5.0	완전용해	20.1
비교예 3	분말 NH ₄ F·HF 첨가 후에 물을 첨가	IPA 1000	0.38	5.0	결정 석출	7.3