(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월04일
(11) 등록번호 10-0974034
(24) 등록일자 2010년07월29일

(51) Int. Cl.
C11D 7/36 (2006.01) *C11D 7/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7008168
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월07일
심사청구일자 2008년09월25일
(85) 번역문제출일자 2005년05월06일
(65) 공개번호 10-2005-0074556
(43) 공개일자 2005년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/014183
(87) 국제공개번호 WO 2004/042811
국제공개일자 2004년05월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00324853 2002년11월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020007604 A
JP14299300 A
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
와코 쥰야꾸 고교 가부시키가이샤
일본 오사까시 쥬오구 도쇼마찌 3-1-2
(72) 발명자
하야시다 이치로
일본 350-1101 사이타마켄, 가와고에시, 오아자 마토바 1633
미즈타 히로노리
일본 350-1101 사이타마켄, 가와고에시, 오아자 마토바 1633
카토 타케히사
일본 350-1101 사이타마켄, 가와고에시, 오아자 마토바 1633
(74) 대리인
황이남

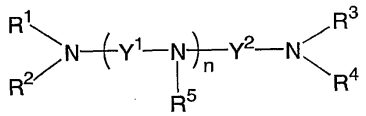
심사관 : 고영수

(54) 세정액 및 이것을 이용한 세정방법

(57) 요 약

본발명은 하기 일반식(1)

(일반식 1)



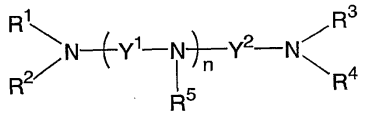
(식중 Y^1 및 Y^2는 저급 알킬렌기를 나타내며, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^1~R^4와 n개의 R^5중에서 적어도 4개는 포스폰산기를 갖는 알킬기를 나타냄과 동시에 나머지는 알킬기를 나타낸다.)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염, 알칼리 화합물 및 순수(純水)의 각 성분을 함유하며, 또한 pH가 8~13인 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체 기판용 세정액 및 이것을 사용한 세정방법에 관한 것이며, 알칼리성의 연마제나 알칼리성 에칭액을 사용하는 공정 후에 사용하여도, 기판 표면상의 미세입자가 겔화하여 제거하기 어려워지거나, 반도체기판 표면에 면의 거칠어짐이 발생하기 쉬워지는 등의 문제를 발생시키지 않으며, 반도체기판 표면상의 미세입자(파티클)나 각종 금속 유래의 불순물을 효율적으로 제거할 수 있는 세정액 및 이것을 사용한 반도체 기판의 세정방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염, 알칼리화합물 및 순수의 각 성분을 함유하고, 또한 pH가 8~13인 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체기판용 세정액 (다만, 과산화수소를 함유하는 것을 제외한다).

(일반식 1)



(식중 Y^1 및 Y^2 는 저급 알킬렌기를 나타내며, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^1~R^4 와 n개의 R^5중에서 적어도 4개는 포스폰산기를 갖는 알킬기를 나타냄과 동시에 나머지는 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

일반식(1)로 나타내는 킬레이트제에 있어서의 Y^1 및 Y^2 가 탄소수 1~4의 알킬렌기이며, R^1~R^4 와 n개의 R^5에 있어서의 포스폰산기를 가지고 있어도 좋은 알킬기의 알킬기가 탄소수1~4의 알킬기인 세정액.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 킬레이트제 또는 그 염이, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 암모늄, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 칼륨, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 나트륨, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 리튬, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 암모늄, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 칼륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 나트륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 리튬, 디에틸렌트리아민5에틸렌포스폰산, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 암모늄, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 칼륨, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 나트륨, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 리튬, 트리에틸렌테트라민6에틸렌포스폰산, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 암모늄, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 칼륨, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 나트륨, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 리튬, 프로판디아민4에틸렌포스폰산, 프로판디아민4메틸렌포스폰산, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 암모늄, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 칼륨, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 나트륨 및 프로판디아민4메틸렌포스폰산 리튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인 세정액.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 알칼리화합물이 알칼리금속수산화물, 알칼리금속의 탄산염, 암모니아수 또는 그 염, 피페라진 또는 그 유도체, 구아니딘 또는 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인 세정액.

청구항 5

제 1항에 있어서,

다시, 완충제를 함유하고 있는 세정액.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 완충제가 붕산 및 굿버퍼계로부터 얻을 수 있는 것인 세정액.

청구항 7

제1항에 기재된 세정액을 사용하여, 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체기판을 세정하는 것을 특징으로 하는 상기 반도체기판의 세정방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 알칼리화합물이 알칼리금속 수산화물인 세정액.

청구항 9

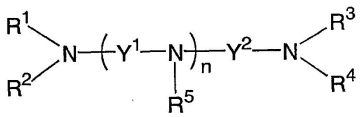
제 8항에 있어서,

상기 알칼리금속 수산화물이 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 수산화 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인 세정액.

청구항 10

하기 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염, 알칼리화합물 및 순수의 각 성분 만으로 이루어지고, 또한 pH가 8~13인 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체기판용 세정액.

(일반식 1)



(식중 Y^1 및 Y^2 는 저급 알킬렌기를 나타내며, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^1~R^4 와 n개의 R^5중에서 적어도 4개는 포스폰산기를 갖는 알킬기를 나타냄과 동시에 나머지는 알킬기를 나타낸다.)

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연마처리, 에칭처리, CMP처리 등이 실시된, 금속배선을 가지고 있어도 좋은 반도체기판용 세정액 및 이것을 이용한 상기 반도체기판의 세정방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체를 제작함에 있어서, 그 기판이 되는 실리콘웨이퍼 표면의 평활화 처리, 이 기판의 위에 각종 층을 형성하기 위한 에칭처리, 적층후의 표면을 평활화하기 위한 처리 등이 반복하여 실시된다.

[0003] 이들 각 처리공정에 있어서 반도체기판의 표면에는, 연마용입자 등의 미세입자(파티클), 각종 금속유래의 불순물이나 슬러리 유래의 이물 등이 부착한다. 이들 불순물이 잔존한채 반도체의 제조를 계속하여 실시하면, 최종적으로 얻어지는 반도체가 부적합하게 될 가능성이 높아지는 것으로 알려져있다.

[0004] 이 때문에, 이와 같은 각종 처리공정 후에 반도체기판 표면을 청정하게 하기위한 처리, 이른바 세정공정이 실시된다.

[0005] 상기의 세정공정에 사용되는 세정액의 액성(pH)은, 그 전 단계 공정에서 사용되는 각종 처리액의 액성과 동일한 정도인 것이 바람직하다고 알려져 있다. 즉, 반도체기판표면을 세정할 때에 기판표면상의 pH가 급격히 변화하면 기판표면상의 파티클이 겔화하여 제거하기 힘들어지거나, 반도체기판 방면으로 면이 거칠어지기 쉽기 때문이다. 이 때문에, 예를 들면, 알칼리성 연마제나 알칼리성 에칭액을 사용하는 공정 후에 사용하는 세정액으로서는 알칼리성의 것이 바람직하다.

[0006] 그러나, 종래의 세정액(예를 들면, 일본국 특개평5-275405호 공보, 국제공개 제 01/071789호 팜플렛, 일본국 특개평10-072594호 공보, 일본국 특개2002-020787호 공보, 일본국 특개평11-131093호 공보, 일본국 특개평3-219000호 공보 등에 개시된 세정액 등)을 사용하여 세정을 실시한 경우, 반도체기판 표면에 부착한 각종 금속유래의 불순물(금속 그 자체, 그 산화물, 그 수산화물 등)의 제거능력이 충분하다고는 할 수 없으며, 한층 더 개

량이 요구되고 있는 실정이다.

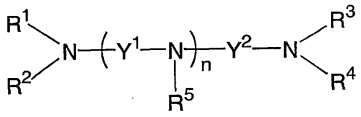
[0007] 본 발명은 상기와 같은 종래의 기술에 존재하는 문제점에 착안하여 이루어진 것이다. 그래서, 본 발명이 목적으로 하는 바는, 알칼리성의 연마제나 알칼리성 에칭액을 사용하는 공정 이후에 사용하여도, 기판표면상의 파티클이 겔화하여 제거하기 어려워지거나, 반도체 기판표면에 면의 거칠어짐이 발생하기 쉬워지는 등의 문제를 발생시키지 않고, 반도체기판 표면상의 미세입자(파티클)나 각종 금속유래의 불순물을 효율 좋게 제거할 수 있는 알칼리성 세정액을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.

[0009] (1) 하기 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염, 알칼리화합물 및 순수한 물의 각 성분을 함유하며, 또한, pH가 8~13인 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체 기판용 세정액.

[0010] (일반식 1)

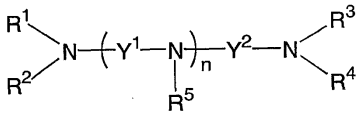
[0011] 

[0012] (식중 Y^1 및 Y^2 는 저급 알킬렌기를 나타내며, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^1~R^4 와 n개의 R^5중에서 적어도 4개는 포스폰산기를 갖는 알킬기를 나타냄과 동시에 나머지는 알킬기를 나타낸다.)

[0013] (2) 상기(1)의 세정액을 사용하며, 금속배선이 사용되어 있어도 좋은 반도체기판을 세정하는 것을 특징으로 하는 상기 반도체기판의 세정방법.

[0014] 세정공정에서 사용되는 세정용 조성물에는 하기의 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염, 알칼리화합물 및 순수한 물이 함유되어있다.

[0015] (일반식 1)

[0016] 

[0017] (식중 Y^1 및 Y^2는 저급 알킬렌기를 나타내고, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^1~ R^4와 n개의 R^5 중에서 적어도 4개는 포스폰산기를 갖는 알킬기를 나타냄과 동시에 나머지는 알킬기를 나타낸다.)

[0018] 여기서, 저급 알킬렌기는 탄소수1~4의 직쇄상 또는 분지상의 것이 바람직하며, 구체적인 예로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸메틸렌기, 메틸에틸렌기, 에틸메틸렌기, 부틸렌기, 메틸프로필렌기, 에틸에틸렌기 등을 들 수 있다.

[0019] 포스폰산기를 가지고 있어도 좋은 알킬기의 알킬기로서는, 탄소수1~4의 직쇄상 또는 분지상의 것이 바람직하며, 구체적인 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기가 가지고 있어도 좋은 포스폰산기의 수는, 통상 1~2개이며, 바람직하게는 1개이다.

[0020] 상기 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염은, 연마처리, 에칭처리, CMP처리 등이 실시된, 금속배선을 가지고 있어도 좋은 반도체 기판상에 부착, 잔존하고 있는 금속불순물을 포착하고 제거하기 위하여 함유된다. 금속불순물로서는, 예를 들면, 철(Fe), 니켈(Ni), 동 등의 천이금속, 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 등의 알칼리 토류금속으로부터 유래하는 것을 들 수 있으며, 예를 들면, 이들 금속 그 자체, 그 수산화물, 그 산화물 등이다. 상기 일반식(1)로 나타내는 킬레이트제 또는 그 염은, 이들 금속과 안정된 착(錯)이온을 형성하는 것에 의하여 금속불순물을 제거한다. 킬레이트제의 염으로서는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등의 알칼리 금속염, 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0021] 킬레이트제 또는 그 염의 구체적인 예로서는, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 암모

늄, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 칼륨, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 나트륨, 에틸렌디아민4에틸렌포스폰산 리튬, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 암모늄, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 칼륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 나트륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 리튬, 디에틸렌트리아민5에틸렌포스폰산, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 암모늄, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 칼륨, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 나트륨, 디에틸렌트리아민5메틸렌포스폰산 리튬, 트리에틸렌테트라민6에틸렌포스폰산, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 암모늄, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 칼륨, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 나트륨, 트리에틸렌테트라민6메틸렌포스폰산 리튬, 프로판디아민4에틸렌포스폰산, 프로판디아민4메틸렌포스폰산, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 암모늄, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 칼륨, 프로판디아민4메틸렌포스폰산 나트륨 및 프로판디아민4메틸렌포스폰산 리튬 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 적당히 조합하여 사용하여도 좋다.

[0022] 이들 킬레이트제 또는 그 염 중에서도, 상기 일반식(1)의 식중 R^1~R^4와 n개의 R^5의 전부가 포스폰산기를 갖는 알킬기인 것이, 금속불순물과 착(錯)형성하는 능력이 높기 때문에 바람직하다. 또, 용이하게 제조할 수 있기 때문에, 상기 일반식(1)의 식중 n은 0~2의 정수가 바람직하다.

[0023] 이 때문에, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 (이하,「EDTPO」로 나타낸다. 이하에 화합물명 뒤의 괄호안은 약호를 나타낸다.), 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 암모늄, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 칼륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 나트륨, 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산 리튬, 디에틸렌트리아민5에틸렌포스폰산(DEPPO), 트리에틸렌테트라민6에틸렌포스폰산(TETHP), 프로판디아민4에틸렌포스폰산(PDTMP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하며, 그 중에서도, EDTPO, DEPPO, TETHP 및 PDTMP로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 특히 바람직하다.

[0024] 세정용 조성물 중의 킬레이트제 또는 그 염의 함유량은, 하한(下限)이 바람직하게는 0.001중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.005중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.01중량%이며, 상한(上限)이 바람직하게는 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 15중량% 이하, 가장 바람직하게는 10중량% 이하이다.

[0025] 알칼리화합물은, 알칼리성의 각종 약액을 사용하여 실시되는 연마처리, 에칭처리, CMP처리 등의 이후공정에 있어서 세정을 실시할 때에, 세정시의 액성의 변동을 작게하기 위하여 사용되며, 그 액성은, 조성물의 취급을 용이하게 하기 위하여, 하한은 바람직하게는 pH8 이상, 보다 바람직하게는 9 이상, 가장 바람직하게는 10 이상이며, 상한은 바람직하게는 pH13 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 가장 바람직하게는 11 이하이다.

[0026] 즉, 알칼리성의 각종 약액을 사용하여 실시되는, 연마처리, 에칭처리, CMP처리 등에 이어서, 표면에 금속배선을 가지고 있어도 좋은 반도체기판 표면을 세정할 때에, 상기기판표면의 pH가 급격히 변화하면 표면에 잔류해 있는 연마용 조성물 등이 겔화하고, 세정이 곤란해지는 파티클의 제타(zeta)전위를 부측(minus side)으로 조절할 수 있기 때문에, 연마에 사용한 연마입자 등의 파티클을 실리콘웨이퍼 표면에 재흡착시키는 현상을 효과적으로 억제하기 위하여 사용된다. 또, 킬레이트제의 해리를 촉진시켜 불순물금속과의 착형성반응을 추진시키기 위해서도 사용된다.

[0027] 이와같은 목적으로 사용되는 알칼리화합물로서는, 예를 들면, 알칼리금속수산화물(예를 들면, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬 등), 알칼리금속의 탄산염(예를 들면, 탄산수소칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소리튬, 탄산리튬 등), 암모니아수 또는 그 염(예를 들면, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄 등), 피페라진(무수물이라도, 6수화물이라도 가능함)또는 그 유도체[예를 들면, 1-(2-아미노에틸)피페라진, N-메틸피페라진 등], 구아니딘 또는 그 염(예를 들면, 탄산구아니딘 등)등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 적절히 조합하여 사용하여도 좋다.

[0028] 이들 중에서도, 알칼리성의 연마처리제, 에칭처리제, CMP처리제 등에 비교적 잘 사용되는 알칼리금속 수산화물이 특히 바람직하다. 즉, 세정의 전(前)공정에서 사용되는 알칼리성의 연마처리제, 에칭처리제, CMP처리제 등에 범용되고 있는 이들을 사용함으로써, 알칼리성분의 변동에 의한 불용성 미립자 등의 발생의 억제, 기판표면에 대한 손상의 회피 등을 꾀할 수 있는 것과 동시에, 세정효과를 증대시키는 것이 가능해진다.

[0029] 세정액 중의 알칼리화합물의 함유량은 그 종류에 따라 변동하지만, 통상 하한이 0.1중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5중량% 이상, 가장 바람직하게는 1중량% 이상이며, 상한은 통상 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 18중량% 이하, 가장 바람직하게는 16중량% 이하의 범위에서 적당히 선택된다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 수산화 칼륨, 수산화나트륨, 구아니딘을 사용하는 경우에는 하한이 바람직하게는 0.1중량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1중량% 이상이며, 상한이 바람직하게는 6중량% 이하, 보다 바람직하게

는 5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 4중량% 이하이며, 피페라진·6수화물의 경우에는 하한이 바람직하게는 0.1중량% 이상, 보다 바람직하게는 2중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5중량% 이상이며, 상한이 바람직하게는 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 18중량% 이하, 더욱 바람직하게는 16중량% 이하이다.

[0030] 또한, 본 발명의 세정액중에는, pH를 상기 범위로 유지하기 위하여 적당한 완충제를 첨가하여도 좋고, 이와 같은 완충제로서는, 예를 들면, 붕산이나 생화학용 완충제로서 알려져있는 굿버퍼(Good's buffer)등을 바람직하게 들 수 있으며, 굿버퍼로서는, 예를 들면, N, N-비스 (2-하이드록시에틸) 글리신(Bicine), N-시클로헥실-3-아미노프로판술폰산(CAPS), N-시클로헥실-2-하이드록시-3-아미노프로판술폰산(CAPSO), N-시클로헥실-2-아미노에탄술폰산(CHES)이 바람직하며, 또한 N-시클로헥실-3-아미노프로판술폰산(CAPS), N-시클로헥실-2-아미노에탄술폰산(CHES) 등이 바람직하다.

[0031] 이들 완충제는, 상기한 바와 같이 본 발명에 있어서의 알칼리화합물(예를 들면, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등)과 적당히 혼합하여 pH가 상기한 바와같은 범위(pH8~13)가 되도록 사용된다.

[0032] 이와 같은 경우의 본 발명의 세정액 중의 완충제의 농도로서는, 하한이 통상0.01중량% 이상, 바람직하게는 0.05중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1중량% 이상이며, 상한이 통상10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 2.0중량% 이하이다.

[0033] 순수(純水)는 킬레이트제 또는 그 염과 알칼리화합물, 요약하면 완충제의 각 성분을 용해시키기 위하여 함유된다. 물은, 다른 성분의 작용을 저해하는 것을 방지하기 위하여 불순물을 가능한 한 함유하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는 이온교환수지로 불순물이온을 제거한 후에 필터를 통해 이물을 제거한 순수나 초순수, 또는 증류수 등이 바람직하다.

[0034] 본 발명의 세정액은, 상기한 바와 같은 농도로 각 구성성분을 함유하는 용액으로서 공급된다. 이 용액을 그대로 세정에 사용하여도 좋지만, 세정의 비용과 세정효과를 감안할 때 통상은 적당히 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 희석에 사용하는 순수와 본 발명의 세정액의 체적비는 바람직하게는, 세정액:순수=1:1~100, 보다 바람직하게는, 세정액:순수=1:1~80, 가장 바람직하게는 세정액:순수=1:1~50이다.

[0035] 본 발명의 세정액은, 상기한 바와 같이 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염과 알칼리화합물, 요약하면 완충제의 각 성분을 물에 용해시키는 것에 의해 조제된다.

[0036] 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염과 알칼리화합물, 요약하면 완충제의 각 성분을 물에 용해시키는 방법으로서는, 최종적으로 이들 성분을 함유하는 용액을 조제할 수 있는 방법이라면 좋으며, 특별히 한정되지 않는다.

[0037] 구체적으로 예를 들면, (1)본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염과 알칼리화합물, 요약하면 완충제를 직접 물에 첨가하여 교반, 용해시키는 방법, (2)본 발명에 있어서의, 킬레이트제 또는 그 염과 알칼리화합물, 요약하면 완충제를 각각 별도의 물에 용해시킨 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염 함유용액과 알칼리화합물 함유용액, 요약하면 완충제함유용액을 혼합하는 방법, 또는, 요약하면, (3)본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염 및 완충제를 직접 물에 첨가하여 교반, 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염 및 완충제함유용액과, 물에 별도로 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 알칼리화합물 함유용액을 혼합하는 방법, (4)본 발명에 있어서의 알칼리화합물 및 완충제를 직접 물에 첨가하여 교반, 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 알칼리화합물 및 완충제 함유용액과, 물에 별도로 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염함유용액을 혼합하는 방법, (5)본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염 및 알칼리화합물을 직접 물에 첨가하여 교반, 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 킬레이트제 또는 그 염 및 알칼리화합물 함유용액과, 물에 별도로 용해시켜 얻어진 본 발명에 있어서의 완충제 함유용액을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0038] 이와 같이 하여 조제한 본 발명의 세정액은, 사용전에 여과처리 등을 실시하는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 세정액을 사용한 세정방법으로서는, 본 발명의 세정액이 반도체기판 표면과 접촉할 수 있는 방법이라면 좋으며, 웨이퍼를 세정액 중에 침지하는 방법(dipping treatment)이나, 세정액을 샤워식으로 뿌리거나 분무하는 방법(single-wafer-based treatment) 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 세정액에 의한 세정과 브러쉬스크럽이나 메가소닉(megasonic) 등의 물리적 세정법을 병용하여도 좋다.

[0040] 물리적세정을 병용하는 경우의 보다 구체적인 방법으로서는, 예를 들면, 기판표면에 본 발명의 세정액을 도포하여 기판표면에 상기 세정액을 존재시킨 상태로 한 후에 물리적 세정을 실시하는 방법, 기판을 본 발명의 세정액 중에 침지시킨 후, 그 세정액 중에서 꺼내어 기판표면에 그 세정액을 존재시킨 상태로 한 후에 물리적 세정을

실시하는 방법, 기판을 본 발명의 세정액 중에 침지시킨 채로 물리적 세정을 실시하는 방법, 기판표면에 본 발명의 세정액을 뿌려서 기판표면에 그 세정액을 존재시킨 상태로 한 후에 물리적 세정을 실시하는 방법, 또는 기판표면에 본 발명의 세정액을 뿌리면서 물리적 세정을 실시하는 방법 등을 들 수 있다.

[0041] 본 발명의 세정액에 의하여 세정이 가능한, 표면에 금속배선을 가지고 있어도 좋은 반도체기판으로서는, 이른바 실리콘웨이퍼, LCD용 및 PDP용 유리기판, GaAs, GaP 등의 화합물 반도체기판, 프린트배선기판 등을 들 수 있다.

[0042] 그 중에서도, 본 발명의 세정액은 실리콘웨이퍼, LCD용 및 PDP용 유리기판, GaAs, GaP 등의 화합물 반도체기판에 유용하며, 특히 실리콘웨이퍼, GaAs, GaP 등의 화합물반도체에 유용하다. 또한, 본 발명의 세정액은 이와같은 기판 가운데, 표면에, 예를 들면, 동, 은, 알루미늄, 텅스텐·플러그, 크롬, 금 등의 금속배선이 사용된 기판, 그 중에서도 표면에 동 또는 은배선이 사용된 기판, 특히 표면에 동배선이 사용된 기판에 유용하며, 동배선이 사용된 반도체기판에 가장 유용하다.

[0043] 본 발명의 세정액은 상온에 두어도 유효한 세정효과를 나타내나, 고온인 편이 세정효율이 높으므로, 적당히 가열하여 사용하여도 좋다. 가열하는 경우에는 통상 30~80℃, 적당하게는 35~70℃, 보다 적당하게는 40~60℃로 사용된다.

[0044] 또한, 본 발명의 세정액은 상기 구성성분 외에 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 보조성분(예를 들면, 계면활성제, 방부제, 유기용매 등)이 함유되어도 전혀 지장이 없다. (그러나, 본 발명의 세정액에 과산화수소를 첨가하는 것은 바람직하지 않다. 즉, 과산화수소가 함유되어있는 것을 사용하여 금속배선이 사용된 반도체기판을 세정하면, 상기 금속배선표면이 산화되며, 저항의 증대나 부식에 의한 단선 등을 야기시킬 가능성이 높아지므로, 본 발명의 세정액의 범용성이 저해된다. 이 때문에, 본 발명의 세정액에는 과산화수소는 첨가하지 않는 편이 바람직하다.

[0045] 또한, 본 발명의 세정액에 계면활성제를 첨가하는 것은, 상기 세정액의 기판표면의 친수성을 개선시켜 금속불순물이나 연마입자 성분의 제거 등 세정효과를 상승적으로 개선할 수 있다. 이와 같은 목적으로 사용되는 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 도데실 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 아세틸레닉 글리콜 에테르, 도데실벤젠술폰산 나트륨, 퍼플루오로알킬술폰산 칼륨, 라우릴황산나트륨 등을 들 수 있으며, 그 사용농도로서는 하한은 통상 0.01중량% 이상, 바람직하게는 0.05중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1중량% 이상이며, 상한은 통상 5.0중량% 이하, 바람직하게는 2.0중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0중량% 이하이다.

[0046] 이상 상술한 본 실시형태에 의하면, 다음과 같은 효과가 발휘된다.

[0047] 세정용 조성물에 함유되어있는 킬레이트제 또는 그 염은 종래의 EDTA 등의 킬레이트제와 비교하여 천이금속 등으로부터 유래하는 금속불순물과 안정적으로 착이온을 형성하기 쉽기 때문에, 금속불순물을 세정제거하는 능력이 높다. 따라서, 표면에 금속배선을 가지고 있어도 좋은 반도체기판 표면을 세정할 때, 그 표면에 부착하는 금속불순물의 양을 저감시킬 수가 있다.

[0048] 또한, 금속불순물과 킬레이트제 또는 그 염이 반응하여 생성하는 착이온은 음이온성을 나타내기 때문에, 제타전위에서 부(負)전위를 나타내는 반도체기판 표면과는 정전적(靜電的)으로 반발하게 되어, 금속불순물이나 연마입자 등이 기판표면에 재부착하는 것을 억제할 수가 있다. 이 때문에, Cu, Fe, Ni 등의 천이금속이나 Ca, Mg 등의 알칼리 토류금속에서 유래하는 불순물에 의한 반도체기판의 오염을 억제할 수가 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 세정액은, 알칼리성으로 조정되어 있기 때문에, 알칼리성의 연마용 조성물, 에칭조성물, CMP용 조성물과 동일한 액성으로 조정할 수 있기 때문에, pH쇼크에 의한 연마입자 성분의 겔화나 기판표면의 거칠어짐 등의 문제점을 최소한으로할 수가 있으므로, 높은 세정효과를 얻을 수가 있다.

[0050] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0051] 또한, 이하의 실시예 등에 있어서, 실리콘웨이퍼 표면에 흡착, 잔존하고 있는 불순물금속의 농도는 실리콘웨이퍼 표면의 불순물금속을 희석HF용액으로 회수하며, 흑연로 원자흡광분석법으로 구하였다.(이하, 희석HF회수-원자흡광법이라고 약기한다.) 또한, 조액(調液)하는 경우나 분석에 사용한 물은 초순수를 사용하며, HF도 초고순도시약을 사용하였다.

[0052] 또한, 이하의 실시예 등에서 사용되고 있는 약호는 다음과 같다.

[0053] EDTPO : 에틸렌디아민4메틸렌포스폰산

[0054] DEPPO : 디에틸렌트리아민5에틸렌포스폰산

[0055] TETHP : 트리에틸렌테트라민6에틸렌포스폰산

[0056] PDTMP : 프로판디아민4에틸렌포스폰산

[0057] EDA : 에틸렌디아민

[0058] DETA : 디에틸렌트리아민

[0059] EDTA : 에틸렌디아민4초산

[0060] DTPA : 디에틸렌트리아민5초산

[0061] TMAH : 수산화테트라메틸암모늄

[0062] CHES : N-시클로헥실-2-아미노에탄술폰산

[0063] CAPS : N-시클로헥실-3-아미노프로판술폰산

실 시 예

[0064] (실시예 1)

[0065] 수산화칼륨 수용액에 15중량%가 되도록 입경이 100nm이하의 콜로이달(colloidal)실리카와 금속불순물로서 100ppb의 Fe, Cu, Al, Ca의 질산염을 첨가하여 알칼리성 연마용조성물을 조제하였다. 상기 오염시킨 연마용조성물로 6인치, P형(100)의 실리콘웨이퍼의 표면을 연마한 후, 초순수로 표면을 헹구었다. 그리고 스핀드라이어로 건조시킨 후, 희석HF회수-원자흡광법에 의하여 상기 실리콘웨이퍼의 표면에 흡착한 불순물금속의 잔존량을 측정하였다.

[0066] 그 결과, Fe는 5×10^{13} atoms/㎠, Cu는 2×10^{13} atoms/㎠, Al은 3×10^{14} atoms/㎠, Ca는 8×10^{12} atoms/㎠가 실리콘웨이퍼의 표면에 흡착하고 있는 것을 알았다.

[0067] 다음의 표1에 있어서, 본 발명의 세정액 조성물 No.1~No.6에 순수를 첨가하여 10배~100배로 희석하고, 이 용액에 상기의 실리콘웨이퍼를 25℃에서 5분간 침지하여 세정하였다. 그 후, 초순수로 헹구고 스핀드라이어로 건조시킨 후, 실리콘웨이퍼의 표면에 잔존하고 있는 불순물금속량을 상기의 방법으로 정량하였다. 그 결과를 표1에 나타낸다.

[0068] (비교예 1)

[0069] 실시예1에서 사용한 것과 동일하게 조제한 Fe, Cu, Al 및 Ca로 오염시킨 실리콘웨이퍼를, 표1의 No.7~11에 나타내는 조성의 처리제에 순수를 첨가하여 10배~100배로 희석시킨 용액중 및 No.12의 순수중에 25℃에서 5분간 침지하여 세정하였다. 그 후, 실시예1과 동일한 처리를 실시했다. 그 결과를 표1에 함께 나타낸다.

표 1

	No.	킬레이트제	농도 (%)	알칼리 화합물	농도 (%)	완충제	pH	세정효과 (atms/cm²)			
								Fe	Cu	Al	Ca
실시예 1	1	EDTPO	1	KOH	4	—	13	3×10^{10}	8×10^{10}	5×10^{10}	6×10^{10}
	2	DEPPO	10	KOH	3	—	10	6×10^{9}	3×10^{10}	7×10^{10}	3×10^{10}
	3	TETHP	1	KOH	3	—	13	2×10^{10}	5×10^{10}	8×10^{10}	2×10^{10}
	4	PDTMP	3	KOH	0.2	CHES	9	4×10^{9}	9×10^{9}	2×10^{10}	9×10^{9}
	5	EDTPO	5	KOH	1	—	10	8×10^{10}	4×10^{10}	7×10^{10}	3×10^{10}
	6	EDTPO	5	NaOH	3	붕산	10	3×10^{10}	7×10^{10}	4×10^{10}	6×10^{10}
비교예 1	7	EDA	1	KOH	4	—	13	4×10^{13}	2×10^{13}	5×10^{13}	9×10^{10}
	8	EDA	1	TMAH	0.2	CHES	9	8×10^{13}	1×10^{13}	3×10^{13}	2×10^{11}
	9	DETA	3	—	—	—	10	6×10^{12}	1×10^{13}	2×10^{14}	3×10^{11}
	10	—	—	TMAH	0.4	CHES	9	8×10^{12}	3×10^{13}	3×10^{14}	8×10^{10}
	11	—	—	KOH	1	—	13	3×10^{13}	2×10^{13}	1×10^{14}	4×10^{11}
	12	—	—	—	—	—	7	5×10^{13}	2×10^{13}	3×10^{14}	8×10^{12}

[0070]

[0071] 상기 표1의 결과로부터 명확히 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 세정액을 사용하여 세정처리하는 것에 의하여, 실리콘웨이퍼의 표면에 잔존한 불순물 금속량을 크게 저감시킬 수가 있다는 것을 알 수 있다.

[0072] (실시예 2)

[0073] 실시예1에서 사용한 것과 동일하게 하여 조제한 Fe, Cu, Al 및 Ca로 오염시킨 실리콘웨이퍼를 폴리비닐알코올제의 브러쉬를 사용하여 브러쉬스크럽 세정을 실시할 때, 표2의 No.13~16의 각 조성으로 이루어지는 본 발명의 세정액에 순수를 첨가하여 10배~100배로 희석시킨 것을 분무하였다. 처리온도는 25℃, 세정시간은 1분간으로 하였다. 세정 후, 실리콘웨이퍼를 초순수로 린스하고, 스핀드라이어로 건조시킨 후, 실리콘웨이퍼의 표면에 잔존하고있는 불순물금속량을 실시예1과 동일한 방법으로 측정했다. 그 결과를 표2에 나타낸다.

[0074] (비교예2)

[0075] 실시예1에서 사용한 것과 동일하게 하여 조제한 Fe, Cu, Al 및 Ca로 오염시킨 실리콘웨이퍼를 폴리비닐알코올제의 브러쉬를 사용하여 브러쉬스크럽 세정을 실시할 때에, 표2의 No.17~No.19에 나타내는 조성의 세정액에 순수를 첨가하여 10배~100배로 희석한 용액 및 초순수(No. 20)를 분무하여 실시예2와 동일하게 처리한 후, 실리콘웨이퍼의 표면에 잔존하고 있는 불순물금속량을 실시예1과 동일한 방법으로 측정하였다. 그 결과를 표2에 함께 나타낸다.

표 2

	No.	킬레이트제	농도 (%)	알칼리 화합물	농도 (%)	완충제	pH	세정효과 (atms/cm²)			
								Fe	Cu	Al	Ca
실시예 2	13	EDTPO	0.5	KOH	2	—	13	3×10^{9}	8×10^{9}	5×10^{9}	6×10^{9}
	14	DEPPO	1	KOH	3	—	13	1×10^{10}	9×10^{9}	3×10^{9}	2×10^{10}
	15	EDTPO	1	KOH	0.1	CHES	9	1×10^{9}	3×10^{9}	8×10^{9}	6×10^{9}
	16	TETHP	2	NaOH	5	—	13	4×10^{10}	1×10^{10}	6×10^{10}	3×10^{10}
비교예 2	17	EDA	1	KOH	1	—	12	2×10^{13}	8×10^{12}	4×10^{13}	7×10^{10}
	18	DETA	1	TMAH	0.1	CHES	9	8×10^{13}	3×10^{13}	7×10^{12}	9×10^{10}
	19	—	—	KOH	1	—	13	8×10^{13}	3×10^{13}	7×10^{12}	9×10^{10}
	20	—	—	—	—	—	7	4×10^{12}	8×10^{12}	5×10^{13}	3×10^{11}

[0076]

[0077] 상기 표2에서 명확히 알수 있는 바와 같이, 본 발명의 처리제를 사용하여 물리적 세정을 실시한 경우에도 불순물금속의 잔존량이 현저히 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0078] (실시예 3)

[0079] 차세대 반도체에는 Cu배선이 사용된다. 이 때, 세정에 사용하는 처리제에의한 Cu배선에 대한 손상을 Cu의 용해

량에서 검토하기 위하여, 표3에 기재한 본 발명의 세정액조성물 No.21~NO.24에 순수를 첨가하여 10배~100배로 희석시켰다. 이 용액에 Cu도금막을 25℃에서 30분간 침지하여, 용해된 Cu이온량을 ICP-AES법으로 측정하였다. 이 경우의 Cu용해량을 표3에 나타낸다. 또한, 이 양은 Cu배선에 대한 손상의 크기에 대응한다.

[0080] (비교예 3)

[0081] 본 발명의 킬레이트제를 EDTA 및 DTPA로 대체하여 표3의 No.25~No.27에 나타내는 세정액 조성물을 조제하고, 이것을 순수로 10배~100배로 희석하여 조제한 용액중에 상기와 동일하게 Cu도금막을 25℃에서 30분간 침지하여, 부식용해된 Cu이온량을 ICP-AES법으로 측정하였다. 그 결과를 표3에 함께 나타낸다.

표 3

	No.	킬레이트제	농도 (%)	알칼리 화합물	농도 (%)	완충제	pH	Cu의 용해량 (ppm)
실시예 3	21	EDTPO	0.5	KOH	0.3	—	11	0.8
	22	DEPPO	1	KOH	3	—	13	0.8
	23	DEPPO	2	KOH	0.1	CHES	9	1.2
	24	TETHP	2	NaOH	5	—	13	1.5
비교예 3	25	EDTA	1	KOH	0.3	CHES	10	5.3
	26	EDTA	2	TMAH	1	—	13	5.8
	27	DTPA	2	TMAH	1	—	13	4.1

[0082]

[0083] 상기 표3에서 명확히 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 처리제는 종래의 킬레이트제인 EDTA나 DTPA를 사용한 처리제와 비교하여 Cu의 용해량이 근소하며, Cu배선에 대한 손상이 적다는 것을 알 수가 있었다.

산업상 이용 가능성

[0084] 본 발명의 세정액 및 세정방법은, 이상과 같이 구성되어 있기 때문에 알칼리성의 연마제나 알칼리성 에칭액을 사용하는 공정 후에 사용하여도, 기판표면상의 미세입자가 겔화하여 제거하기 어려워지거나 반도체기판 표면에 면의 거칠어짐이 발생하기 쉬워지는 등의 문제를 발생시키지 않고, 반도체기판 표면상의 미세입자나 각종 금속 유래의 불순물을 효율적으로 제거할 수 있는 효과가 있다.