



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월22일
(11) 등록번호 10-2799383
(24) 등록일자 2025년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 1/40 (2006.01) C07C 211/63 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) C07D 207/04 (2006.01)
C07D 487/10 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01)
H01L 21/321 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23F 1/40 (2013.01)
C07C 211/63 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7009493
(22) 출원일자(국제) 2020년09월23일
심사청구일자 2022년03월22일
(85) 번역문제출일자 2022년03월22일
(65) 공개번호 10-2022-0051230
(43) 공개일자 2022년04월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/035677
(87) 국제공개번호 WO 2021/060234
국제공개일자 2021년04월01일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-176727 2019년09월27일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020120082443 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1

(72) 발명자
사토 도모아키
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이
깃카와 유키
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김명갑

(54) 발명의 명칭 RuO₄ 가스의 발생 억제제 및 RuO₄ 가스의 발생 억제 방법

(57) 요약

반도체 소자의 제조 공정에 있어서 사용되는, 루테늄을 함유하는 반도체 웨이퍼와 처리액을 접촉시킬 때에 발생하는 RuO₄ 가스를 억제하는 RuO₄ 가스의 발생 억제제, 및 RuO₄ 가스를 억제하는 방법을 제공한다. 구체적으로는, 반도체 형성 공정에서 루테늄을 함유하는 반도체 웨이퍼와 처리액을 접촉시킬 때에 발생하는 RuO₄ 가스를 억제하기 위한 RuO₄ 가스의 발생 억제제로서, 오늄 이온과 브롬 함유 이온으로 이루어지는 오늄염을 함유하는 억제제를 제공한다. 또, 반도체 형성 공정에 있어서 사용되는 루테늄 처리액 또는 루테늄 함유액에 대해 그 억제제를 첨가함으로써 발생하는 RuO₄ 가스를 억제하는 방법을 제공한다.

- (52) CPC특허분류
C07C 381/12 (2013.01)
C07D 207/04 (2013.01)
C07D 487/10 (2013.01)
C07F 9/5442 (2013.01)
H01L 21/3212 (2013.01)
H01L 21/32134 (2013.01)
H01L 21/7684 (2013.01)
- (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
- (56) 선행기술조사문헌
 US20190148634 A1*
 US20170222138 A1
 KR1020090129396 A
 KR1020080089328 A
 KR1020020040614 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (30) 우선권주장
 JP-P-2019-193081 2019년10월23일 일본(JP)
 JP-P-2019-211875 2019년11월22일 일본(JP)
 JP-P-2020-045869 2020년03월16일 일본(JP)
 JP-P-2020-117652 2020년07월08일 일본(JP)
-

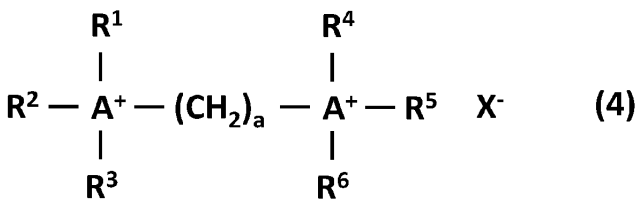
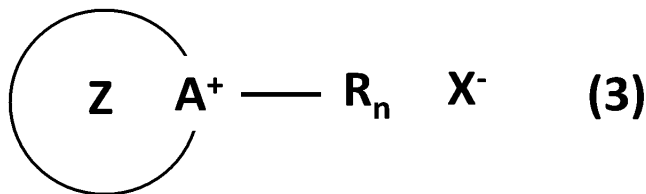
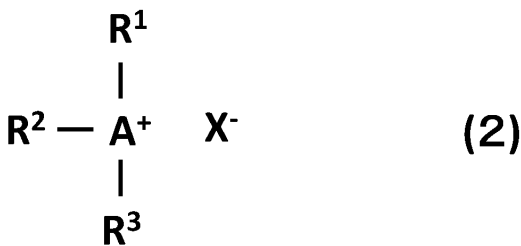
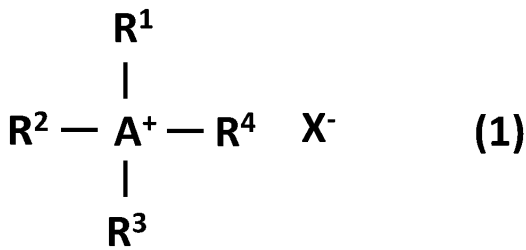
명세서

청구범위

청구항 1

오늄 이온과 브롬 함유 이온으로 이루어지는 오늄염과, 차아브롬산 이온을 함유하는, RuO₄ 가스의 발생 억제제로서,

상기 오늄염이, 식 (1) 로 나타내는 제 4 급 오늄염, 식 (2) 로 나타내는 제 3 급 오늄염, 식 (3) 으로 나타내는 오늄염, 또는 식 (4) 로 나타내는 오늄염이고, 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 차아브롬산 이온 농도가 0.001 mol/L 이상 0.20 mol/L 이하인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.



(식 (1) 중, A⁺ 는 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, R¹, R², R³, R⁴ 는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³, R⁴ 가 알킬기인 경우, R¹, R², R³, R⁴ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다.

식 (2) 중, A⁺ 는 술포늄 이온이고, R¹, R², R³ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³ 이 알킬기인 경우, R¹, R², R³ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1

개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다.

식 (3) 중, Z 는, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자를 함유해도 되는 방향족기 또는 지환식기이고, 그 방향족기 또는 그 지환식기에 있어서, 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합되어 있는 수소 원자는, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 적어도 1 개의 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기를 가지고 있어도 된다. A^+ 는, 암모늄 이온 또는 술포늄 이온이다. R 은 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 알릴기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기이다. n 은 1 또는 2 의 정수이며, R 의 수를 나타낸다. n 이 2 인 경우, R 은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 고리를 형성해도 된다.

식 (4) 중, A^+ 는 독립적으로, 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다. a 는 1 ~ 10 의 정수이다.

식 (1) ~ (4) 중, X^- 는 브롬 함유 이온이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 4 급 암모늄염이, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 테트라펜틸암모늄 이온 및 테트라헥실암모늄 이온의 군에서 선택되는 적어도 1 종의 암모늄 이온으로 이루어지는 염인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 오늄염의 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 농도가, 0.0001 ~ 50 질량% 인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 브롬 함유 이온이, 아브롬산 이온, 브롬산 이온, 과브롬산 이온, 또는 브롬화물 이온인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 차아브롬산 이온 농도가 0.01 mol/L 이상 0.10 mol/L 이하인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 14 이하인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 25 °C 에 있어서의 pH 가 12 이상 13 이하인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제가, 브롬 함유 이온과는 상이한 산화제를 함유하는, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 산화제가, 차아염소산 이온 또는 오존을 함유하는 산화제인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제가 첨가제를 함유하고, 그 첨가제가, 금속 방식제, 수용성 유기 용매, 불소 화합물, 착화제, 킬레이트제, 계면 활성제, 소포제, pH 조정제, 및 안정화제의 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 첨가제인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 11

제 8 항에 있어서,
상기 브롬 함유 이온과는 상이한 산화제가, 차아염소산 이온, 오존, 오르토파요오드산, 메타파요오드산, 오르토파요오드산 이온, 및 메타파요오드산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 산화제인, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

청구항 12

제 1 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 사용하는 공정을 포함하는, RuO₄ 가스의 발생 억제 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 루테튬을 함유하는 반도체 웨이퍼와 처리액을 접촉시켰을 때에 발생하는 루테튬 함유 가스 (RuO₄ 가스) 를 억제하기 위한 신규한 RuO₄ 가스의 발생 억제제 및 RuO₄ 가스의 발생 억제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체 소자의 디자인 룰의 미세화가 진행되고 있어, 배선 저항이 증대되는 경향이 있다. 배선 저항이 증대된 결과, 반도체 소자의 고속 동작이 저해되는 것이 현저해지고 있어, 대책이 필요하게 되었다. 그래서, 배선 재료로는, 종래의 배선 재료보다, 일렉트로 마이그레이션 내성이나 저항값이 저감된 배선 재료가 소

망되고 있다.

- [0003] 종래의 배선 재료인 알루미늄, 구리와 비교하여, 루테튬은, 일렉트로 마이그레이션 내성이 높고, 배선의 저항값을 저감 가능하다는 이유에서, 특히, 반도체 소자의 디자인 룰이 10 nm 이하인 배선 재료로서 주목받고 있다. 그 외에, 배선 재료뿐만 아니라, 루테튬은, 배선 재료에 구리를 사용한 경우에도, 일렉트로 마이그레이션을 방지하는 것이 가능하기 때문에, 구리 배선용의 배리어 메탈로서, 루테튬을 사용하는 것도 검토되고 있다.
- [0004] 그런데, 반도체 소자의 배선 형성 공정에 있어서, 루테튬을 배선 재료로서 선택한 경우에도, 종래의 배선 재료와 마찬가지로, 드라이 또는 웨트의 에칭에 의해 배선이 형성된다. 그러나, 루테튬은 에칭 가스에 의한 드라이에서의 에칭이나 CMP 연마에 의한 에칭, 제거가 어렵기 때문에, 보다 정밀한 에칭이 소망되고 있고, 구체적으로는, 웨트 에칭이 주목받고 있다.
- [0005] 루테튬을 알칼리성 조건하에서 웨트 에칭하는 경우, 루테튬은, 예를 들어 RuO_4^- 나 RuO_4^{2-} 로서 처리액 중에 용해된다. RuO_4^- 나 RuO_4^{2-} 는, 처리액 중에서 RuO_4 로 변화하고, 그 일부가 가스화되어 기상으로 방출된다. RuO_4 는 강산화성이기 때문에 인체에 유해할 뿐만 아니라, 용이하게 환원되어 RuO_2 파티클을 발생시킨다. 일반적으로, 파티클은 수율 저하를 초래하기 때문에 반도체 형성 공정에 있어서 큰 문제가 된다. 이와 같은 배경으로부터, RuO_4 가스의 발생을 억제하는 것은 매우 중요해진다.
- [0006] 특허문헌 1 에는, 루테튬막의 에칭액으로서, pH 가 12 이상, 또한 산화 환원 전위가 300 mV vs. SHE 이상인 약액이 나타나 있다. 또한, 차아염소산염, 아염소산염, 또는 브롬산염과 같은 할로겐의 산소산염 용액을 사용하여 루테튬막을 에칭하는 방법이 제시되어 있다.
- [0007] 또, 특허문헌 2 에는, 오르토포스포르산을 함유하는 pH 11 이상의 수용액에 의해, 루테튬을 산화, 용해, 제거하는 방법이 제안되어 있다.
- [0008] 특허문헌 3 에는, 루테튬의 화학 기계 연마 (CMP) 에 있어서, RuO_4 가스를 발생시키지 않는 루테튬 배위 산화질소 배위자 (N-O 배위자) 를 포함하는 CMP 슬러리가 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-161381호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2016/068183호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평5-314019호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 선행 기술 문헌 1 ~ 3 에 기재된 종래의 에칭액에서는, 이하의 점에서 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0011] 예를 들어, 특허문헌 1 에 기재된 루테튬을 에칭하는 방법은, 반도체 기판의 이면이나 베벨에 부착된 루테튬 잔류물의 제거를 목적으로 하고 있어, 루테튬을 용해, 제거하는 것은 가능하다. 그러나, 특허문헌 1 에서는 RuO_4 가스의 억제에 대해 전혀 언급되어 있지 않고, 실제로 특허문헌 1 에 기재된 방법에서는 RuO_4 가스 발생을 억제할 수는 없었다.
- [0012] 또, 특허문헌 2 에서는, 오르토포스포르산을 함유하는 루테튬 제거 조성물이 개시되어 있고, 루테튬이 함유되는 에칭 잔류물을 에칭 가능한 것이 나타나 있다. 그러나, 특허문헌 2 에서는 RuO_4 가스의 억제에 대해 전혀 언급되어 있지 않고, 에칭 처리 중에 발생하는 RuO_4 가스를 억제할 수는 없었다.
- [0013] 그 외에, 특허문헌 3 에는, CMP 에 있어서 루테튬 배위 산화질소 배위자 (N-O 배위자) 를 포함하는 CMP 슬러리

를 사용함으로써, 독성이 있는 RuO₄ 가스를 억제 가능한 것이 나타나 있다. 그러나, 특허문헌 3 에 나타나 있는 CMP 슬러리는 산성이고, 루테튬의 용해 기구가 상이한 알칼리성 조건하에서는, 특허문헌 3 에 나타나는 CMP 슬러리 조성에 의한 RuO₄ 가스의 억제는 어렵다. 사실, 차아염소산을 함유하는 알칼리성의 루테튬 에칭 액에, 특허문헌 3 에 기재된 루테튬 N-O 배위자를 첨가한 바, RuO₄ 가스가 발생하여, RuO₄ 가스 억제 효과가 없는 것이 확인되었다.

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은, 루테튬을 함유하는 반도체 웨이퍼와 처리액을 알칼리성 조건하에 있어서 접촉시킬 때에 발생하는, RuO₄ 가스를 억제 가능한 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

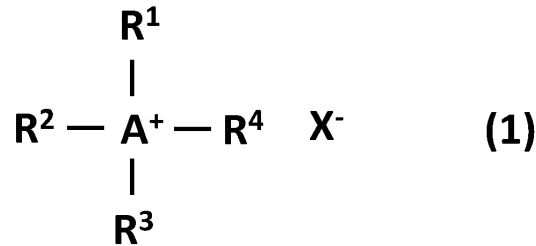
[0015] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시하였다. 그리고, 루테튬을 함유하는 반도체 웨이퍼용 처리액에, 여러 가지의 오염염을 첨가하는 것을 검토하였다. 단순히 루테튬을 함유하는 반도체 웨이퍼용 처리액만으로는, RuO₄ 가스를 억제할 수 없기 때문에, 여러 가지 첨가 성분을 조합하였다. 그 결과, 특정한 오염염을 첨가함으로써, RuO₄ 가스의 발생을 억제하는 것이 가능해지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 즉, 본 발명의 구성은 이하와 같다.

[0017] 항 1 오염 이온과 브롬 함유 이온으로 이루어지는 오염염을 함유하는, RuO₄ 가스의 발생 억제제.

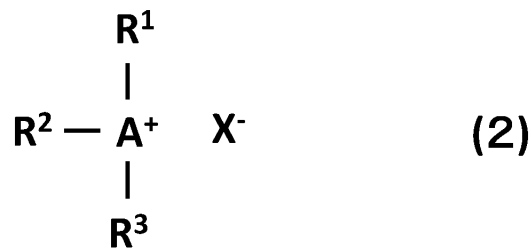
[0018] 항 2 상기 오염염이, 식 (1) 로 나타내는 제 4 급 오염염, 식 (2) 로 나타내는 제 3 급 오염염, 식 (3) 으로 나타내는 오염염, 또는 식 (4) 로 나타내는 오염염인, 항 1 에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.

[0019] [화학식 1]



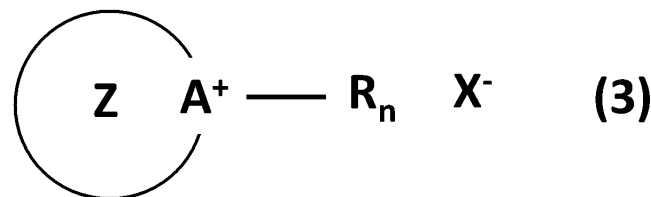
[0020]

[0021] [화학식 2]



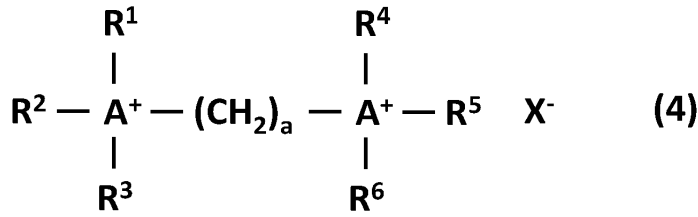
[0022]

[0023] [화학식 3]



[0024]

[0025] [화학식 4]



[0026]

[0027] (식 (1) 중, A⁺ 는 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, R¹, R², R³, R⁴ 는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³, R⁴ 가 알킬기인 경우, R¹, R², R³, R⁴ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다.

[0028] 식 (2) 중, A⁺ 는 술포늄 이온이고, R¹, R², R³ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³ 이 알킬기인 경우, R¹, R², R³ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다.

[0029] 식 (3) 중, Z 는, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자를 함유해도 되는 방향족기 또는 지환식기이고, 그 방향족기 또는 그 지환식기에 있어서, 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합되어 있는 수소 원자는, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 적어도 1 개의 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기를 가지고 있어도 된다. A⁺ 는, 암모늄 이온 또는 술포늄 이온이다. R 은 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 알릴기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기이다. n 은 1 또는 2 의 정수이고, R 의 수를 나타낸다. n 이 2 인 경우, R 은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 고리를 형성해도 된다.

[0030] 식 (4) 중, A⁺ 는 독립적으로, 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다. a는 1 ~ 10 의 정수이다.

[0031] 식 (1) ~ (4) 중, X⁻ 는 브롬 함유 이온이다.)

[0032] 항 3 상기 제 4 급 오늄염이, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 테트라헥실암모늄 이온, 및 테트라옥틸암모늄 이온의 군에서 선택되는 적어도 1 종의 암모늄 이온으로 이루어지는 염인, 항 2 에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.

[0033] 항 4 상기 오늄염의 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 농도가, 0.0001 ~ 50 질량% 인, 항 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.

[0034] 항 5 상기 브롬 함유 이온이, 아브롬산 이온, 브롬산 이온, 과브롬산 이온, 차아브롬산 이온, 또는 브롬화물 이온인, 항 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.

- [0035] 항 6 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 차아브롬산 이온 농도가 0.001 mol/L 이상 0.20 mol/L 이하인, 항 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0036] 항 7 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중에 있어서의 차아브롬산 이온 농도가 0.01 mol/L 이상 0.10 mol/L 이하인, 항 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0037] 항 8 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 14 이하인, 항 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0038] 항 9 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 25 °C 에 있어서의 pH 가 12 이상 13 이하인, 항 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0039] 항 10 상기 RuO₄ 가스의 발생 억제제가, 브롬 함유 이온과는 상이한 산화제를 함유하는, 항 1 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0040] 항 11 상기 산화제가, 차아염소산 이온 또는 오존을 함유하는 산화제인, 항 10 에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제.
- [0041] 항 12 항 1 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 사용하는 공정을 포함하는, RuO₄ 가스의 발생을 억제하는 방법.

발명의 효과

- [0042] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 의하면, 오염의 효과에 의해, 반도체 제조 공정에 있어서 파티클, 및 수율 저하의 원인이 되는 RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있다. 또, 선택 가능한 pH 범위와 산화제의 종류가 증가하기 때문에, 적절한 산화제를 선택함으로써 안정적인 처리액의 실현이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

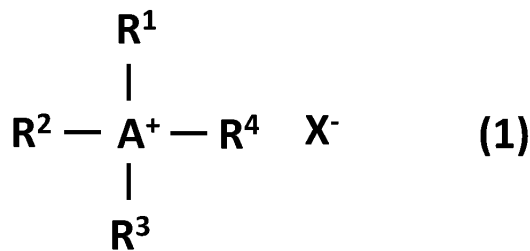
- [0043] (RuO₄ 가스의 발생 억제제)
- [0044] RuO₄ 가스의 발생 억제제란, 루테늄을 처리하기 위한 액 (이하, 루테늄 처리액이라고 기재한다) 에 첨가함으로써, RuO₄ 가스의 발생을 억제하는 조성물로, 오염 이온과 브롬 함유 이온으로 이루어지는 오염을 함유하는 액을 가리킨다.
- [0045] 루테늄 처리액이란, 루테늄과 접촉하여, 그 루테늄에 물리적, 화학적 변화를 주는 성분을 포함하는 액을 가리킨다. 예를 들어, 반도체 제조 공정에 있어서의 에칭 공정, 잔류물 제거 공정, 세정 공정, CMP 공정 등의 루테늄을 처리하는 공정에 있어서 사용하는 액을 들 수 있다. 이들 반도체 제조 공정에 사용한 각 장치에 있어서, 챔버 내벽이나 배관 등에 부착된 루테늄을 세정하기 위한 액도 포함된다.
- [0046] 루테늄 처리액에 의해 처리된 루테늄은, 그 전부 또는 일부가 그 루테늄 처리액 중에 용해, 분산, 또는 침전되어, RuO₄ (가스) 및/또는 RuO₂ (입자) 를 발생시키는 원인이 된다. 루테늄 처리액에, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가함으로써, 그 루테늄 처리액 중에 존재하는 RuO₄⁻ 나 RuO₄²⁻ 와 같은 아니온 (이하, RuO₄⁻ 등으로 기재하는 경우도 있다) 과, 오염 이온이, 그 루테늄 처리액에 용해되는 이온쌍을 형성함으로써, RuO₄ 가스 및/또는 RuO₂ 의 발생을 억제할 수 있다.
- [0047] (오염)
- [0048] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에는, RuO₄ 가스의 발생을 억제하기 위해서, 오염이 함유되어 있다. 그 오염은, 오염 이온과 브롬 함유 이온으로 이루어진다. 여기서, 브롬 함유 이온은, 브롬을 함유하여 이루어지는 이온이며, 일례로서 아브롬산 이온, 브롬산 이온, 과브롬산 이온, 차아브롬산 이온, 또는 브롬화물 이온 등을 들 수 있다.

[0049] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 함유되는 오염염이 RuO₄ 가스 억제능을 발휘하기 위해서는, 그 오염염이 오염 이온과 브롬 함유 이온에 해리될 필요가 있다. 그 오염염의 해리에 의해 발생한 오염 이온이 RuO₄⁻ 등과 상호 작용하여, RuO₄ 가스의 발생을 억제하기 때문이다. 할로겐 함유 이온을 함유하는 오염염은 해리되기 쉽고, 용해성이 우수하여, 오염 이온을 안정적으로 공급할 수 있는 점에서, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 함유되는 오염염으로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 브롬 함유 이온을 함유하는 오염염은, 염소 함유 이온이나 불소 함유 이온을 함유하는 오염염보다 안정성이 높고, 합성하기 쉽기 때문에, 고순도품이 공업적으로 저렴하게 입수 가능하다. 또, 브롬 함유 이온을 함유하는 오염염은, 요오드 함유 이온을 함유하는 것에 비해, 단위 중량당의 오염 이온이 많다는 이점이 있다. 따라서, RuO₄ 가스의 발생 억제제에 함유되는 오염염은, 브롬 함유 이온을 함유한다.

[0050] 상기 오염염이 함유됨으로써, 루테늄 처리액으로부터의 RuO₄ 가스의 발생이 억제된다. 즉, 루테늄의 용해에 의해 발생한 RuO₄⁻ 등이, 오염 이온과의 정전적인 상호 작용에 의해 루테늄 처리액 중에 트랩된다. 트랩된 RuO₄⁻ 등은 이온쌍으로서 처리액 중에서 비교적 안정적으로 존재하기 때문에, 용이하게 RuO₄ 로 변화하지 않는다. 이로써, RuO₄ 가스의 발생이 억제됨과 함께, RuO₂ 파티클의 발생도 억제된다.

[0051] RuO₄ 가스를 억제하는 효과가 있는 오염염으로는, 하기 식 (1) ~ (4) 로 나타내는 것이 바람직하다.

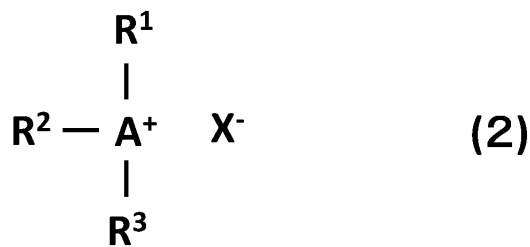
[0052] [화학식 5]



[0053]

[0054] (식 (1) 중, A⁺ 는 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, R¹, R², R³, R⁴ 는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³, R⁴ 가 알킬기인 경우, R¹, R², R³, R⁴ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소는, 불소 또는 염소로 치환되어도 된다. X⁻ 는 브롬 함유 이온이다.)

[0055] [화학식 6]



[0056]

[0057] (식 (2) 중, A⁺ 는 술포늄 이온이고, R¹, R², R³ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, R¹, R², R³ 이 알킬기인 경우, R¹, R², R³ 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이다. 또, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소

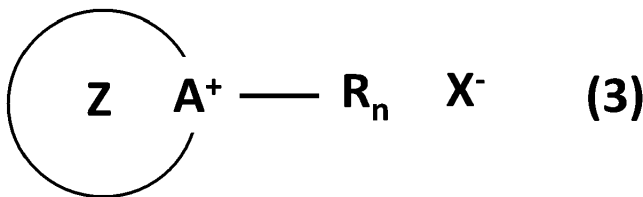
수 1 ~ 9 의 알킬시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다. X^- 는 브롬 함유 이온이다.)

[0058] 상기 식 (1) 또는 (2) 에 있어서의 R^1, R^2, R^3, R^4 의 알킬기는 독립적으로, 1 ~ 25 이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 탄소수가 클수록, 구체적으로는 탄소수가 예를 들어 3 이상이면, 오늄 이온이 RuO_4^- 등과 보다 강하게 상호 작용하기 때문에, RuO_4 가스는 억제되기 쉽다. 한편, 탄소수가 클수록 오늄 이온이 부피가 커지기 때문에, RuO_4^- 등과 정전적 상호 작용을 일으켰을 때에 발생하는 이온쌍이 루테튬 처리액에 녹기 어려워져, 침전물이 발생한다. 이 침전물은 파티클이 되어 반도체 소자의 수율 저하를 일으키는 원인이 된다. 또, 탄소수가 큰 것일수록 루테튬 처리액에 대한 용해도는 작아, 그 처리액 중에 기포를 생성하기 쉽다. 용해도가 높으면, 처리액 중에 의해 많은 오늄염을 용해하는 것이 가능해지기 때문에, RuO_4 가스의 억제 효과가 높아진다. 반대로, 탄소수가 작으면, 오늄 이온과 RuO_4^- 등과의 상호 작용이 약해지기 때문에, RuO_4 가스 억제 효과가 약해진다. 따라서, 식 (1) 또는 (2) 에 있어서의 알킬기의 탄소수는 독립적으로, 1 ~ 25 인 것이 바람직하고, 2 ~ 10 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 6 인 것이 가장 바람직하다. 단, 식 (1) 의 R^1, R^2, R^3, R^4 가 알킬기인 경우, R^1, R^2, R^3, R^4 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이어도 되고, 식 (2) 의 R^1, R^2, R^3 이 알킬기인 경우, R^1, R^2, R^3 중 적어도 1 개의 알킬기의 탄소수가 2 이상이어도 된다. 이와 같은 탄소수의 알킬기를 갖는 오늄염이면, RuO_4^- 등과의 상호 작용에 의해 RuO_4 가스의 발생을 억제할 수 있고, 또한 침전물을 생성하기 어렵기 때문에, RuO_4 가스의 발생 억제제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0059] 상기 식 (1) 또는 (2) 에 있어서의 R^1, R^2, R^3, R^4 의 알킬기는 독립적으로, 방향족 탄화수소뿐만 아니라 헤테로 원자를 포함하는 헤테로아릴도 포함하고, 특별히 제한은 없지만, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다. 헤테로 원자로는, 예를 들어 질소, 산소, 황, 인, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.

[0060] 상기 식 (1), (2) 로 나타내는 제 4 급 및 제 3 급 오늄염은, RuO_4 가스의 발생 억제제 또는 루테튬 처리액 중 에서 안정적으로 존재할 수 있는 암모늄 이온, 포스포늄 이온 및 술포늄 이온으로 이루어지는 염이다. 일반적으로, 이들 이온의 알킬 사슬 길이는 용이하게 제어할 수 있고, 또한 알릴기나 아릴기를 도입하는 것도 용이하다. 이로써, 그 이온의 크기, 대칭성, 친수성, 소수성, 안정성, 용해성, 전하 밀도, 계면 활성능 등을 제어하는 것이 가능하고, 그 이온으로 이루어지는 염도 동일한 제어가 가능해진다. 이와 같은 염은, 본 발명의 식 (1), (2) 로 나타내는 오늄염으로서 사용할 수 있다.

[0061] [화학식 7]



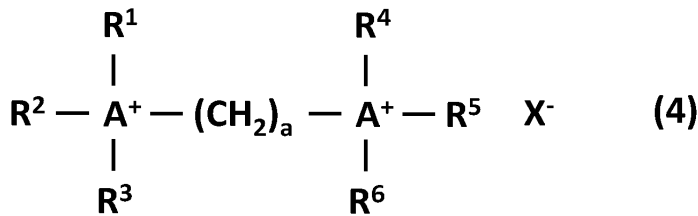
[0062] [0063] (식 (3) 중, Z 는, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자를 함유해도 되는 방향족기 또는 지환식기이고, 그 방향족기 또는 그 지환식기에 있어서, 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합되어 있는 수소 원자는, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 적어도 1 개의 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기를 가지고 있어도 된다. A^+ 는, 암모늄 이온 또는 술포늄 이온이다. R 은 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기, 알릴기, 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 또는 적어도 1 개의 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기로 치환되어도 되는 지환식기이다. n 은 1 또는 2 의 정수이며, R 의 수를 나타낸다. n 이 2 인 경우, R 은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 고리를 형성해도 된다. X^- 는 브롬 함유 이온이다.)

[0064] 상기한 구조를 갖는 오염염은, 알칼리성의 RuO₄ 가스의 발생 억제제 또는 루테늄 처리액 중에서 안정적으로 존재할 수 있다. 또, 상기 식 (3) 중, Z 의 그 방향족기 또는 그 지환식기의 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합되어 있는 수소 원자를, 적합한 탄소수를 갖는, 알킬기, 알케닐옥시기로 치환한 방향족기, 또는 알킬기로 치환한 지환식기로 하는 것이나, R 의 알킬기, 알릴기, 알킬기로 치환되어도 되는 방향족기, 알킬기로 치환되어 있어도 되는 지환식기를 적절히 선택함으로써, 그 오염염의 RuO₄ 가스의 발생 억제제 또는 루테늄 처리액에 대한 용해도, 및 오염 이온과 RuO₄⁻ 등과의 이온쌍의 안정성을 제어하는 것이 가능하다.

[0065] 이와 같은 오염 이온으로는, 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, 비스무토늄 이온 등의 양이온이고, 이미다졸륨 이온, 피롤리디늄 이온, 피리디늄 이온, 피페리디늄 이온, 옥사졸륨 이온이 바람직하다.

[0066] 이들 오염 이온으로 이루어지는 오염염의 구체예를 들면, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨브로마이드, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨브로마이드, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨브로마이드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄브로마이드, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄브로마이드, 1-부틸-1-메틸피페리디늄브로마이드, 5-아조니아스피로 [4,4] 노난브로마이드, 1-메틸피리디늄브로마이드, 1-에틸피리디늄브로마이드, 1-프로필피리디늄브로마이드 등을 들 수 있다.

[0067] [화학식 8]



[0068]

[0069] (식 (4) 중, A⁺ 는 독립적으로, 암모늄 이온, 또는 포스포늄 이온이고, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시기로 치환되어도 되고, 이들 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 된다. a는 1 ~ 10 의 정수이다. X⁻ 는 브롬 함유 이온이다.)

[0070] 상기 식 (4) 에 있어서의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 의 알킬기는 독립적으로, 1 ~ 25 이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 상기 식 (1) 에 나타내는 오염염의 가수는 1 이었지만, 식 (4) 에 나타내는 것은 가수가 2 인 디카티온이기 때문에, RuO₄⁻ 등과 보다 강한 정전적 상호 작용에 의해 결합되기 쉽다. 이 때문에, 식 (4) 에 있어서의 알킬기의 탄소수는, 식 (1) 에 비해 작은 경우에도, RuO₄ 가스의 억제 효과를 나타낸다. 이상의 이유로부터, 식 (4) 에 있어서의 알킬기의 탄소수는 독립적으로, 1 ~ 25 인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 가장 바람직하다. 이와 같은 탄소수의 알킬기를 갖는 오염염이면, RuO₄⁻ 등과의 상호 작용에 의해 RuO₄ 가스 발생을 억제할 수 있고, 또한 침전물을 생성하기 어렵기 때문에, RuO₄ 가스의 발생 억제제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0071] 상기 식 (4) 에 있어서의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 의 아릴기는 독립적으로, 방향족 탄화수소뿐만 아니라 헤테로 원자를 함유하는 헤테로아릴도 포함하고, 특별히 제한은 없지만, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다. 헤테로 원자로는, 예를 들어 질소, 산소, 황, 인, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.

[0072] 상기 식 (4) 로 나타내는 오염염은, RuO₄ 가스의 발생 억제제 또는 루테늄 처리액 내에서 안정적으로 존재할 수 있는 암모늄 이온 또는 포스포늄 이온으로 이루어진다. 일반적으로, 암모늄 이온 또는 포스포늄 이온의 알킬 사슬 길이는 용이하게 제어할 수 있고, 또한 알릴기나 아릴기를 도입하는 것도 용이하다. 이로써, 암모늄 이온 또는 포스포늄 이온의 크기, 대칭성, 친수성, 소수성, 안정성, 용해성, 전하 밀도, 계면 활성능 등을

제어하는 것이 가능하다.

[0073] 상기 식 (4) 로 나타내는 바람직하게 사용할 수 있는 오염염으로는, 핵사메토늄브로마이드, 데카메토늄브로마이드를 들 수 있다. 이들 오염염을 함유하는 RuO₄ 가스의 발생 억제제는 특히, 루테늄의 처리에 있어서, RuO₄ 가스 및 RuO₂ 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0074] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 함유되는, 식 (1) 에 나타내는 제 4 급 오염염으로는, 안정성이 높고, 고순도품을 공업적으로 입수하기 쉽고, 저렴하다는 이유로부터 암모늄염인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 안정성이 특별히 우수하고, 용이하게 합성 가능하다는 이유로부터, 그 오염염으로는, 테트라알킬암모늄염인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 테트라펜틸암모늄 이온, 또는 테트라헥실암모늄 이온으로 이루어지는 염을 들 수 있다. 그 오염염을 함유하는 억제제는, 루테늄의 처리에 있어서, 특히 RuO₄ 가스 및 RuO₂ 파티클의 발생을 억제하는 것이 가능하다.

[0075] 또, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제 중의 오염염의 농도는 0.0001 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다. 오염염의 농도가 지나치게 작으면, RuO₄⁻ 등과의 상호 작용이 약해져 RuO₄ 가스 억제 효과가 저감될 뿐만 아니라, 루테늄 처리액 중에 용해 가능한 RuO₄⁻ 등의 양이 적어지기 때문에, 그 루테늄 처리액의 재사용(리유즈) 횟수가 적어진다. 한편, 첨가량이 지나치게 많으면, 오염 이온의 루테늄 표면에 대한 흡착량이 증대되어, 루테늄 용해 속도의 저하나, 루테늄 표면의 불균일인 에칭의 원인이 된다. 따라서, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제는, 오염염을 0.0001 ~ 50 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 35 질량% 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 ~ 20 질량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 이들 농도 범위는, RuO₄ 가스의 발생 억제제와 루테늄 처리액을 혼합한 액에 있어서도, 상기한 농도 범위가 되도록 조정할 수 있다. 또한, 오염염을 첨가하는 경우에는, 1 종만을 첨가해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 첨가해도 된다. 2 종류 이상의 오염염을 함유하는 경우라도, 오염염의 농도의 합계가 상기한 농도 범위이면, RuO₄ 가스의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 상기한 오염염의 농도 범위는, 식 (1) ~ (4) 로 나타내는 어느 오염염에도 적용 가능하다.

[0076] (산화제)

[0077] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제는, 산화제를 함유할 수 있다. 산화제는, 반도체 웨이퍼에 함유되는 루테늄을 실질적으로 용해할 수 있는 능력을 갖는 것을 가리킨다. 산화제로는 루테늄을 용해할 수 있는 산화제로서 공지된 산화제를 아무런 제한없이 사용할 수 있다. 그 산화제의 일례를 들면, 할로겐산소산, 과망간산, 및 이것들의 염, 과산화수소, 오존, 세륨(IV) 염 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 할로겐산소산은, 차아염소산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산, 차아요오드산, 아요오드산, 요오드산, 메타과요오드산, 오르토포요오드산 또는 이것들의 이온을 가리킨다. 그 산화제는, 웨이퍼에 함유되는 루테늄을 용해할 수 있기 때문에, 그 산화제와 오염염을 함유하는 RuO₄ 가스의 발생 억제는, 루테늄의 용해와 RuO₄ 가스 억제를 동시에 실시할 수 있다. 또, 산화제를 함유함으로써, 루테늄의 용해가 촉진됨과 함께, 석출된 RuO₂ 파티클의 재용해가 촉진된다. 이 때문에, 오염염과 산화제를 함유하는 RuO₄ 가스의 발생 억제는, RuO₄ 가스와 RuO₂ 파티클의 발생을 억제하면서, 효율적으로 루테늄 함유 웨이퍼의 처리를 실시할 수 있다.

[0078] 그 산화제 중, 알칼리성이고 안정적으로 사용할 수 있으며, 농도 범위를 넓게 선택할 수 있는 점에서, 할로겐산소산, 할로겐산소산의 이온, 과산화수소, 또는 오존이 산화제로서 바람직하고, 차아염소산, 차아브롬산, 메타과요오드산, 오르토포요오드산, 그것들의 이온, 또는 오존이 보다 바람직하고, 차아염소산, 차아브롬산, 차아염소산 이온, 차아브롬산 이온, 또는 오존이 더욱 바람직하고, 차아브롬산 이온, 차아염소산 이온, 또는 오존이 더욱 바람직하다. 또, 이들 산화제는 염으로서 처리액 중에 존재하고 있어도 되고, 그 염으로는, 예를 들어, 차아염소산테트라알킬암모늄, 또는 차아브롬산테트라알킬암모늄이 바람직하고, 차아염소산테트라메틸암모늄, 또는 차아브롬산테트라메틸암모늄이 보다 바람직하다. 또한, 처리액에 함유되는 산화제로는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, RuO₄ 가스의 발생 억제제에 산화제로서 브롬 함유 이온이 함유되는 경우, 그 RuO₄ 가스의 발생 억제제는,

브롬 함유 이온과는 상이한 산화제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 브롬 함유 이온과는 상이한 산화제로는, 차아염소산 이온 또는 오존을 함유하는 산화제인 것이 바람직하고, 차아염소산 이온을 함유하는 산화제가 더욱 바람직하다. 이하, 브롬 함유 이온이 차아브롬산 이온인 경우를 예로 이유를 설명한다. 차아브롬산 이온은, 루테늄 등의 산화, 자연 분해, 자외선에 의한 분해, 열 분해, 환원제나 산과의 접촉 등에 의해, Br^- 로 환원된다. Br^- 는 루테늄을 용해시키지 않아, RuO_4 가스 억제 효과가 낮고, RuO_2 파티클을 재용해하지 않기 때문에, 차아브롬산 이온의 감소에 의해 RuO_4 발생 억제능이 저하되는 경향이 있다. 본 발명의 RuO_4 가스의 발생 억제제에, 차아브롬산 이온과는 상이한 적절한 산화제, 예를 들어 차아염소산 이온이나 오존 등이 함유됨으로써, 환원 또는 분해에 의해 발생한 Br^- 를 차아브롬산 이온으로 재산화할 수 있고, 차아브롬산 이온의 감소에서 기인하는 RuO_4 가스의 발생 억제능 저하를 완만하게 하는 것이 가능해진다. 즉, 차아브롬산 이온과 적절한 산화제가 처리액에 함유됨으로써, RuO_4 가스의 발생 억제제의 안정성이 향상된다. 이와 같은 산화제로는, 산화제/그 산화제가 환원하여 발생하는 화학중간의 산화 환원 전위가, 차아브롬산 이온/ Br^- 계의 산화 환원 전위를 초과하고 있으면 되는데, 그 중에서도, 효율적으로 Br^- 를 차아브롬산 이온으로 산화할 수 있는 점에서, 차아염소산 이온 또는 오존이 바람직하다.

[0079] 상기 차아염소산테트라메틸암모늄 또는 차아브롬산테트라메틸암모늄의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 널리 공지된 방법에 의해 제조한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄에 염소 또는 브롬을 주입하는 방법이나, 차아염소산 또는 차아브롬산과 수산화테트라메틸암모늄을 혼합하는 방법, 이온교환 수지를 사용하여 차아염소산염 또는 차아브롬산염 용액 중의 카티온을 테트라메틸 이온으로 치환하는 방법, 차아염소산염 또는 차아브롬산염을 함유하는 용액의 증류물과 수산화테트라메틸암모늄을 혼합하는 방법 등에 의해 제조된, 차아염소산테트라메틸암모늄 또는 차아브롬산테트라메틸암모늄을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0080] 본 발명의 RuO_4 가스의 발생 억제제에 함유되는 그 차아브롬산 이온의 농도는, 본 발명의 목적을 일탈하지 않는 한 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 차아브롬산 이온에 함유되는 브롬 원소량으로서 0.001 mol/L 이상 0.20 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.005 mol/L 이상 0.20 mol/L 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 mol/L 이상 0.10 mol/L 이하인 것이 가장 바람직하다. 차아브롬산 이온 농도가 지나치게 낮으면, 루테늄의 용해에 의해 발생하는 RuO_2 파티클을 용해할 수 없기 때문에, RuO_2 가 반도체 웨이퍼에 부착됨으로써 소자의 수를 저하할 야기할 우려가 있다. 또, 차아브롬산 이온 농도가 지나치게 높으면, 오늄 이온이 산화됨으로써 분해가 촉진되기 때문에, 가스 억제 효과가 저하될 우려가 있다. 이와 같은 농도 범위로 제어한 RuO_4 가스의 발생 억제제는, RuO_4 가스와 RuO_2 파티클의 발생을 억제하면서, 효율적으로 루테늄 함유 웨이퍼의 처리를 실시할 수 있다.

[0081] (pH)

[0082] 본 발명의 RuO_4 가스의 발생 억제제는, 25 °C 에 있어서의 pH 가, 8 이상 14 이하인 것이 바람직하다. pH 가 8 미만인 경우, 루테늄의 용해는 RuO_4^- 등의 아니온이 아니라 RuO_2 나 $Ru(OH)_3$ 을 경유하여 일어나기 쉬워지기 때문에, 오늄염에 의한 가스 억제 효과는 저하되기 쉽다. 이 RuO_2 는 파티클원이 되고, 또한 pH 가 8 미만에서는, RuO_4 가스의 발생량이 많아진다는 문제도 발생하게 된다. 또, pH 가 14 보다 크면, RuO_2 의 재용해가 발생하기 어려워지기 때문에, RuO_2 파티클의 발생이 문제가 된다. 따라서, RuO_4 가스 발생 억제능을 충분히 발휘하기 위해서는, 그 억제제의 pH 는 8 이상 14 이하가 바람직하고, 12 이상 13 이하가 보다 바람직하다. 이 pH 범위이면, 용해된 루테늄은 RuO_4^- 또는 RuO_4^{2-} 의 아니온으로서 존재하기 때문에, 그 억제제에 함유되는 오늄 이온과 이온쌍을 형성하기 쉬워져, 효과적으로 RuO_4 가스 발생을 억제할 수 있다.

[0083] (그 밖의 성분)

[0084] 본 발명의 RuO_4 가스의 발생 억제제에는, 원하는 바에 따라 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 종래부터 반도체용 처리액에 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 조

정제, 안정화제 등을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 첨가해도 되고, 복수를 조합하여 첨가해도 된다.

[0085] 이들 첨가제에서 유래하고, 또, RuO₄ 가스의 발생 억제제의 제조상의 사정 등에 따라, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에는, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 등이 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 등이 함유되어도 된다. 그러나, 이들 알칼리 금속 이온, 및 알칼리 토금속 이온 등은, 반도체 웨이퍼 상에 잔류한 경우, 반도체 소자에 악영향 (반도체 웨이퍼의 수율 저하 등의 악영향) 을 미치는 점에서, 그 양은 적은 편이 바람직하고, 실제로는 한정없이 함유되지 않는 편이 좋다. 그 때문에, 예를 들어 pH 조정제로는, 수산화나트륨 등의 수산화알칼리 금속이나 수산화알칼리 토금속이 아니라, 암모니아, 아민, 콜린 또는 수산화테트라알킬암모늄 등의 유기 알칼리인 것이 바람직하다.

[0086] 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.

[0087] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 있어서, 오염염 및 그 밖의 첨가제 이외의 잔여분은 물이다. 그 억제제에 함유되는 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.

[0088] (RuO₄ 가스의 발생 억제 방법)

[0089] RuO₄ 가스의 발생 억제 방법은, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를, 루테늄 처리액에 첨가하는 공정을 포함하는 방법이다. 구체적으로는, 예를 들어, 반도체 제조 공정에 있어서의 에칭 공정, 잔류물 제거 공정, 세정 공정, CMP 공정 등에 있어서 사용하는 루테늄 처리액에 대해, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가함으로써, RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있다. 또, 이들 반도체 제조 공정에 사용한 각 장치에 있어서, 챔버 내벽이나 배관 등에 부착된 루테늄을 세정할 때에도, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 사용함으로써 RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있다. 예를 들어, 물리 증착 (PVD) 이나 화학 증착 (CVD), 원자층 퇴적법 (ALD) 등을 사용하여 Ru 를 형성하는 장치의 메인テナンス에 있어서, 챔버나 배관 등에 부착된 Ru 를 제거할 때에 사용하는 세정액에, 그 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가함으로써, 세정 중에 발생하는 RuO₄ 가스의 억제가 가능해진다. 당해 방법에 의하면, 상기 서술한 메커니즘에 의해, RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있다.

[0090] 예를 들어, 루테늄 배선 형성 공정에 있어서 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 사용하는 경우에는, 다음과 같이 된다. 먼저, 반도체 (예를 들어 Si) 로 이루어지는 기체를 준비한다. 준비된 기체에 대해, 산화 처리를 실시하고, 기체 상에 산화 실리콘막을 형성한다. 그 후, 저유전율 (Low-k) 막으로 이루어지는 층간 절연막을 성막하고, 소정의 간격으로 비아 홀을 형성한다. 비아 홀 형성 후, 열 CVD 에 의해, 루테늄을 비아 홀에 매립하고, 추가로 루테늄막을 성막한다. 이 루테늄막을, 그 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가한 루테늄 처리액에 의해 에칭함으로써, RuO₄ 가스 발생을 억제하면서 평탄화를 실시한다. 이로써, RuO₂ 파티클의 발생이 억제된, 신뢰성이 높은 루테늄 배선을 형성할 수 있다. 그 외에, 그 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가한 루테늄 처리액은, 반도체 웨이퍼의 베벨에 부착된 루테늄을 제거할 때에 사용할 수도 있다.

[0091] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제는, 루테늄 처리액뿐만 아니라, 루테늄을 처리한 후의 액 (이하, 루테늄 함유액이라고 기재한다) 에 대해서도, RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있다. 여기서, 루테늄 함유액이란, 소량이어도 루테늄을 함유하는 액체를 의미한다. 그 루테늄 함유액에 함유되는 루테늄은, 루테늄 금속에 한정되지 않고, 루테늄 원소를 함유하고 있으면 되고, 예를 들어, Ru, RuO₄⁻, RuO₄²⁻, RuO₄, RuO₂, 루테늄 착물 등을 들 수 있다. 루테늄 함유액으로는, 예를 들어, 상기 서술한, 반도체 제조 공정이나 챔버 세정 등에 의해 발생한 폐액이나, RuO₄ 가스를 포착한 배기 가스 처리 장치 (스크러버) 내의 처리액 등을 들 수 있다. 루테늄 함유액에 미량이라도 루테늄이 함유되면, RuO₄ 가스를 경유하여 RuO₂ 입자가 발생하기 때문에, 탱크나 배관을 오염시키고, 파티클의 산화 작용에 의해 장치류의 열화를 촉진시킨다. 또, 루테늄 함유액으로부터 발생하는

RuO₄ 가스는 저농도여도 인체에 강한 독성을 나타낸다. 이와 같이, 루테튬 함유액은, 장치류 혹은 인체에 대해 여러 가지 악영향을 미치기 때문에, RuO₄ 가스의 발생을 억제하면서, 안전하고 또한 신속하게 처리할 필요가 있다. 루테튬 함유액에 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 첨가함으로써, RuO₄ 가스의 발생을 억제할 수 있고, 루테튬 함유액을 안전하게 처리할 수 있을 뿐만 아니라, 장치의 탱크나 배관의 오염이나 열화를 경감시킬 수 있다.

[0092] 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제가, 루테튬 처리액, 또는, 루테튬 함유액과 혼합되는 경우, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제에 함유되는 오늄염의 농도는, 혼합 후의 액에 있어서의 오늄염의 1 종 이상의 농도가 0.0001 ~ 50 질량% 가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0093] 루테튬 처리액, 또는, 루테튬 함유액에 대한, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 첨가량은, 이들 액 중에 존재하는 루테튬량을 고려하여 결정하면 된다. 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 루테튬 처리액, 또는, 루테튬 함유액에 존재하는 루테튬량을 1 로 했을 때에, 중량비로 10 ~ 500000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 ~ 100000 이며, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 50000 이다.

[0094] 또, RuO₄ 가스의 발생 억제제와, 루테튬 처리액, 또는, 루테튬 함유액과의 혼합액의 25 °C 에 있어서의 pH 는, 예를 들어 7 ~ 14 인 것이 바람직하다. 이 혼합액의 pH 를 조정하기 위해서, 상기에서 예시한 pH 조정제를 첨가해도 된다.

[0095] 실시예

[0096] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0097] <실시예 1 ~ 22, 비교예 1 ~ 4>

[0098] (루테튬 처리액과 RuO₄ 가스의 발생 억제제의 혼합액의 조제)

[0099] 먼저, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 차아염소산나트륨 (NaClO ; 와코 순약 제조) 및 초순수를 첨가하고, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 1 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 루테튬 처리액을 얻었다. 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 상기와 동일하게, 표 1 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 얻었다. 또한, 실시예 21 의 오늄염은, 브롬산나트륨과 수산화테트라프로필암모늄 수용액을 혼합함으로써 조제하였다. 얻어진 루테튬 처리액과, RuO₄ 가스의 발생 억제제를 혼합함으로써, 혼합액 60 mL 를 얻었다. 또한, 비교예 1 ~ 4 에서는, RuO₄ 가스의 억제제 대신에, 루테튬 처리액과 동일한 pH 로 조정한 초순수 30 mL 를 혼합하였다.

상기에 있어서, 차아염소산나트륨을 첨가한 루테튬 처리액에 대해서는, 산화제 농도가 0.56 mol/L (유효 염소 농도로서 4.0 질량%) 로 되어 있는 것을 확인하였다.

[0100] (pH 측정 방법)

[0101] 각 실시예 및 각 비교예에서 조제한 혼합액 10 mL 를, 탁상형 pH 미터 (LAQUAF-73, 호리바 제작소 제조) 를 사용하여 pH 측정하였다. pH 측정은, 혼합액을 조제하고, 25 °C 에서 안정된 후에, 실시하였다.

[0102] (RuO₄ 가스의 정량 평가)

[0103] RuO₄ 가스의 발생량은, ICP-OES 를 사용하여 측정하였다. 밀폐 용기에 혼합액을 5 mL 취하고, 막 두께 1200 Å 의 루테튬을 성막한 10 × 20 mm 의 Si 웨이퍼 1 장을, 25 °C 또는 50 °C 에서 루테튬이 모두 용해될 때까지 침지시켰다. 침지 중의 혼합액의 온도 (처리 온도) 를 표 1 또는 표 2 에 나타냈다. 그 후, 밀폐 용기에 Air 를 플로하고, 밀폐 용기 내의 기상 (氣相) 을 흡수액 (1 mol/L NaOH) 이 들어간 용기에 버블링하고, 웨이퍼 침지 중에 발생한 RuO₄ 가스를 흡수액에 트랩하였다. 이 흡수액 중의 루테튬량을 ICP-OES 에 의해 측정하고, 발생한 RuO₄ 가스 중의 Ru 량을 구하였다. 또한, 표 1 에 있어서의 RuO₄ 가스 중의 Ru 량은, 흡수액 중에 함유되는 루테튬의 중량을, 침지한 웨이퍼의 면적으로 나눈 값이다. 혼합액에 침지한 Si 웨이퍼 상의 루테튬이 모두 용해된 것은, 4 탐침 저항 측정기 (로레스타-GP, 미츠비시 케미컬 아날리텍사 제조) 에 의해 침지 전 및 침지 후의 시트 저항을 각각 측정하고, 막 두께로 환산함으로써 확인하였다.

- [0104] <실시예 23 및 비교예 5>
- [0105] 산화제로서 0.07 mol/L 의 오르토표요오드산 (H_5IO_6 ; 후지 필름 와코 순약 제조) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 또는 비교예 1 과 동일하게 하여 혼합액을 조제하였다. 이 혼합액을 사용하여, 실시예 1 과 마찬가지로 pH 측정, RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0106] <실시예 24 ~ 28>
- [0107] 산화제로서 0.002, 0.02, 0.2, 0.4 및 0.6 mol/L 의 차아브롬산나트륨 ($NaBrO$; 칸토 화학 제조) 을 사용한 것 이외에는 실시예 4 와 동일하게 하여 혼합액을 조제하였다. 혼합액 중의 차아브롬산나트륨의 농도는 자외가시 분광 광도계 (UV-2600, 시마즈 제작소사 제조) 를 사용하여 확인하였다. 이 혼합액을 사용하여, 실시예 1 과 마찬가지로 pH 측정, RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0108] <실시예 29>
- [0109] 0.56 mol/L 의 차아염소산나트륨을 추가로 함유하는 RuO_4 가스의 발생 억제제를 사용한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 하여 혼합액을 조제하였다. 이 혼합액을 사용하여, 실시예 1 과 마찬가지로 pH 측정, RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0110] <실시예 30 ~ 51>
- [0111] (루테늄 함유액과 RuO_4 가스의 발생 억제제의 혼합액의 조제)
- [0112] 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 차아염소산나트륨 (와코 순약 제조) 및 초순수를 첨가하여, 30 mL 의 루테늄 처리액을 얻었다. 또한, 루테늄 처리액의 pH 는, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 2 에 기재된 루테늄 함유액의 pH 와 동일한 값이 되도록 조정하였다. 얻어진 처리액 30 mL 에 막 두께 2400 Å 의 루테늄을 성막한 10×20 mm 의 Si 웨이퍼 6 장을 25 °C 에서 루테늄이 모두 용해될 때까지 침지함으로써, 표 2 에 기재된 루테늄 함유액을 얻었다. ICP-OES 에 의해 측정된, 루테늄 함유액에 함유되는 루테늄의 농도를 표 2 에 나타냈다.
- [0113] 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO_4 가스의 발생 억제제를 얻었다. 실시예 50 의 오늄염은, 브롬산나트륨과 수산화테트라프로필암모늄 수용액을 혼합함으로써 조제하였다.
- [0114] 얻어진 루테늄 함유액과, RuO_4 가스의 발생 억제제를 혼합한 액 (혼합액) 에 대해, 실시예 1 에 기재된 방법에 의해, 혼합액의 pH 를 측정된 후, 혼합액으로부터 발생하는 RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다. 웨이퍼 침지 중의 혼합액의 온도 (처리 온도) 를 표 2 에 나타냈다. 단, 혼합액에는 이미 루테늄이 함유되기 때문에, RuO_4 가스의 정량 평가에 있어서, 루테늄의 용해는 실시하지 않았다.
- [0115] <실시예 52>
- [0116] 산화제로서 0.035 mol/L 의 오르토표요오드산 (후지 필름 와코 순약 제조) 을 사용한 것 이외에는 실시예 30 과 동일하게 하여 혼합액을 조제하였다. 이 혼합액을 사용하여, 실시예 30 과 마찬가지로 RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0117] <실시예 53 ~ 57>
- [0118] 산화제로서 0.001, 0.01, 0.1, 0.2 및 0.3 mol/L 의 차아브롬산나트륨을 사용한 것 이외에는 실시예 33 과 동일하게 하여 혼합액을 조제하였다. 혼합액 중의 차아브롬산나트륨의 농도는 자외가시 분광 광도계 (UV-2600, 시마즈 제작소사 제조) 를 사용하여 확인하였다. 이 혼합액을 사용하여, 실시예 30 과 마찬가지로 RuO_4 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0119] <실시예 58>
- [0120] 1.5 L 의 불소 수지제 용기에, 0.42 g 의 과산화루테늄테트라프로필암모늄 및 초순수를 첨가하고, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 1 L 의 루테늄 함

유액을 얻었다.

- [0121] 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 얻었다.
- [0122] 얻어진 루테늄 함유액 30 mL 와, RuO₄ 가스의 발생 억제제 30 mL 를 혼합한 액에 대해, 실시예 30 과 마찬가지로 25 °C 에서 RuO₄ 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0123] <실시예 59>
- [0124] 4.8 mg 의 RuO₂ 분말을 초순수 30 mL 에 분산시킨 액을, 루테늄 함유액으로 하였다. 루테늄 함유액은, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, pH 12.0 으로 조정하였다. 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 표 2 에 기재된 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 얻었다. 얻어진 루테늄 함유액과, RuO₄ 가스의 발생 억제제를 혼합하여 얻은 혼합액을 사용하여, 실시예 30 과 마찬가지로 RuO₄ 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0125] <실시예 60>
- [0126] 1.9 mg 의 Ru 분말 및 2.4 mg 의 RuO₂ 분말을 초순수에 첨가하고, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 6.0 × 10⁻⁴ mol/L 의 Ru 및 6.0 × 10⁻⁴ mol/L 의 RuO₂ 를 함유하는 루테늄 함유액 30 mL 를 얻었다.
- [0127] 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 얻었다.
- [0128] 얻어진 루테늄 함유액 30 mL 와, RuO₄ 가스의 발생 억제제 30 mL 를 25 °C 에서 혼합한 액 (혼합액) 에 대해, 실시예 30 과 마찬가지로 RuO₄ 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0129] <실시예 61>
- [0130] 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 차아염소산나트륨 (와코 순약 제조) 및 초순수를 첨가하고, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 2 에 기재된 pH 로 조정하였다. 얻어진 루테늄 처리액에, 1.9 mg 의 Ru 분말 및 2.4 mg 의 RuO₂ 분말을 첨가함으로써, 6.0 × 10⁻⁴ mol/L 의 Ru 및 6.0 × 10⁻⁴ mol/L 의 RuO₂ 를 함유하는 루테늄 함유액 30 mL 를 얻었다.
- [0131] 다음으로, 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 오늄염 및 초순수를 첨가한 후, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 RuO₄ 가스의 발생 억제제를 얻었다.
- [0132] 얻어진 루테늄 함유액 30 mL 와, RuO₄ 가스의 발생 억제제 30 mL 를 혼합한 액에 대해, 실시예 30 과 마찬가지로 25 °C 에서 RuO₄ 가스의 정량 평가를 실시하였다.
- [0133] <비교예 6 ~ 10>
- [0134] 100 mL 의 불소 수지제 용기에, 차아염소산나트륨 (와코 순약 제조) 또는 오르토포스포르산 (후지 필름 와코 순약 제조), 및 초순수를 첨가하고, 15 질량% 의 HCl 수용액 또는 1.0 mol/L 의 NaOH 수용액을 사용하여, 표 2 에 기재된 pH 로 조정함으로써, 30 mL 의 루테늄 처리액을 얻었다. 얻어진 루테늄 처리액 30 mL 에 막 두께 2400 Å 의 루테늄을 성막한 10 × 20 mm 의 Si 웨이퍼 6 장을 25 °C 에서 루테늄이 모두 용해될 때까지 침지함으로써, 표 2 에 기재된 루테늄 함유액을 얻었다. 차아염소산나트륨을 첨가한 루테늄 함유액에 대해서는, 0.28 mol/L (유효 염소 농도로서 2.0 질량%) 로 되어 있는 것을 확인하였다. 얻어진 루테늄 함유액에, 동일한 pH 로 조정한 30 mL 의 초순수를 혼합하고, 실시예 30 과 마찬가지로 RuO₄ 가스의 정량 평가를 실시하였다.

표 1

	RuO ₄ 가스의 발생 억제제		투데늄 처리액		혼합액의 pH	처리 온도 [°C]	RuO ₄ 가스 중의 Ru 양 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
	오염염	pH	산화제	pH			
실시예 1	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	8.0	0.56mol/L NaClO 수용액	8.0	8.0	25	1.6
실시예 2	브롬화테트라프로필암모늄 (35질량%)	8.0	0.56mol/L NaClO 수용액	8.0	8.0	25	0.8
실시예 3	브롬화테트라프로필암모늄 (50질량%)	8.0	0.56mol/L NaClO 수용액	8.0	8.0	25	0.2
실시예 4	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.4
실시예 5	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.5	0.56mol/L NaClO 수용액	12.5	12.5	25	0.3
실시예 6	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	13.0	0.56mol/L NaClO 수용액	13.0	13.0	25	0.2
실시예 7	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	14.0	0.56mol/L NaClO 수용액	14.0	14.0	25	0.1
실시예 8	브롬화디도데실디메틸암모늄 (0.02질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	5.2
실시예 9	브롬화디도데실디메틸암모늄 (0.2질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.6
실시예 10	브롬화 n-옥틸 트리메틸암모늄 (4질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.4
실시예 11	브롬화트리메틸술포늄 (2질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.8
실시예 12	브롬화부틸 트리메틸술포늄 (0.2질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.5
실시예 13	브롬화테트라프로필암모늄 (8질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.6
실시예 14	브롬화테트라데실 트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.7
실시예 15	브롬화헥사데실 트리메틸암모늄 (6질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.4
실시예 16	브롬화 n-데실 트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.5
실시예 17	브롬화헥실 트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.7
실시예 18	브롬화헥사메트라늄 (12질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.4
실시예 19	브롬화 1-부틸-1-메틸피롤리디늄(0.6질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.9
실시예 20	브롬화 5-아조니아스피로 [4.4] 노난(5질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.6
실시예 21	브롬산테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.5
실시예 22	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	50	0.7
실시예 23	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	8.0	0.07mol/L H ₂ IO ₆ 수용액	8.0	8.0	25	0.5
실시예 24	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.002mol/L NaBrO 수용액	12.0	12.0	25	0.5
실시예 25	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.02mol/L NaBrO 수용액	12.0	12.0	25	0.6
실시예 26	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.2mol/L NaBrO 수용액	12.0	12.0	25	0.4
실시예 27	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.4mol/L NaBrO 수용액	12.0	12.0	25	0.9
실시예 28	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.6mol/L NaBrO 수용액	12.0	12.0	25	2.4
실시예 29	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	0.5
비교예 1	없음	-	0.56mol/L NaClO 수용액	8.0	8.0	25	51
비교예 2	없음	-	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	25	19
비교예 3	없음	-	0.56mol/L NaClO 수용액	12.5	12.5	25	10
비교예 4	없음	-	0.56mol/L NaClO 수용액	12.0	12.0	50	45
비교예 5	없음	-	0.07mol/L H ₂ IO ₆ 수용액	8.0	8.0	25	50

[0135]

표 2

	RuO ₄ 가스의 발생 억제제		루테늄 함유액			혼합액의 pH	처리 온도 [°C]	RuO ₄ 가스 중의 Ru 량 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
	오염염	pH	산화제	Ru 함량 [mol/l]	pH			
실시예30	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	8.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-6}	8.0	8.0	25	1.4
실시예31	브롬화테트라프로필암모늄 (35질량%)	8.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	8.0	8.0	25	0.6
실시예32	브롬화테트라프로필암모늄 (50질량%)	8.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	8.0	8.0	25	0.5
실시예33	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.7
실시예34	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.5	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.5	12.5	25	0.4
실시예35	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	13.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	13.0	13.0	25	0.2
실시예36	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	14.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	14.0	14.0	25	0.2
실시예37	브롬화디도데실디메틸암모늄 (0.02질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	4.8
실시예38	브롬화디도데실디메틸암모늄 (0.2질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.4
실시예39	브롬화 n-옥틸트리메틸암모늄 (4질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예40	브롬화트리메틸술포늄 (2질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.7
실시예41	브롬화부틸트리메틸포스포늄 (0.2질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.4
실시예42	브롬화테트라부틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예43	브롬화테트라데실트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.7
실시예44	브롬화헥사데실트리메틸암모늄 (6질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예45	브롬화 n-데실트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
실시예46	브롬화헥사데실트리메틸암모늄 (8질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
실시예47	브롬화헥사메트리늄 (12질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예48	브롬화 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 (0.6질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
실시예49	브롬화 5-아조니아스피로 [4.4] 노난 (5질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.8
실시예50	브롬산테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
실시예51	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	50	0.6
실시예52	브롬화테트라프로필암모늄 (20질량%)	8.0	0.035m o l/L H ₂ O ₂ 수용액	1.2×10^{-5}	8.0	8.0	25	0.6
실시예53	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.001mol/L NaBrO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예54	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.01mol/L NaBrO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예55	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.1mol/L NaBrO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.5
실시예56	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.2mol/L NaBrO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.7
실시예57	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.3mol/L NaBrO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	2.2
실시예58	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	-	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.1
실시예59	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	-	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
실시예60	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	-	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.1
실시예61	브롬화테트라프로필암모늄 (10질량%)	12.0	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	0.6
비교예6	없음	-	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	8.0	8.0	25	53
비교예7	없음	-	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	25	18
비교예8	없음	-	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.5	12.5	25	11
비교예9	없음	-	0.28m o l/L NaClO 수용액	1.2×10^{-5}	12.0	12.0	50	46
비교예10	없음	-	0.035m o l/L H ₂ O ₂ 수용액	1.2×10^{-5}	8.0	8.0	25	51

[0136]

[0137]

실시예 1 과 비교예 1 (pH 8.0), 실시예 4 와 비교예 2 (pH 12.0), 실시예 5 와 비교예 3 (pH 12.5) 을 각각 비교하면, 어느 pH 에 있어서도 오염염의 첨가에 의해 RuO₄ 가스의 발생량이 억제되어 있는 것을 알 수 있다.

실시예 1 ~ 3 에서는 오염염의 첨가량을 바꾸고 있고, 오염염의 첨가량이 많을수록 RuO₄ 가스의 억제 효과가 높은 것을 확인하였다.

[0138]

실시예 8 ~ 21 에서는, 상기 서술한 식 (1) ~ (4) 로 나타낸, 실시예 1 ~ 7 과는 상이한 종류의 오염염을 사용했지만, 어느 경우에 있어서도 RuO₄ 가스의 발생 억제 효과가 얻어졌다. 실시예 4 에 있어서의 오염염의 농도는 10 질량% 였던 것에 반하여, 실시예 9 에서는 0.2 질량% 로 되어 있고, 오염염의 탄소수가 큰 실시예 9 의 편이, 보다 적은 첨가량으로 동일한 정도의 RuO₄ 가스의 발생 억제 효과가 얻어졌다.

[0139]

비교예 4 와 실시예 22 를 비교하면, 50 °C 에 있어서도, 오염염의 첨가에 의해 RuO₄ 가스의 발생이 억제되어

있는 것을 알 수 있다.

- [0140] 비교예 2 와 실시예 24 ~ 28 을 비교하면, 산화제로서 0.002 ~ 0.6 mol/L 의 NaBrO 를 사용한 경우에도, 오염염의 첨가에 의해 RuO₄ 가스의 발생이 억제되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0141] 비교예 5 와 실시예 23 을 비교하면, 산화제로서 0.07 mol/L 의 오르토포스포릭산을 사용한 경우에 있어서도, 오염염의 첨가에 의해 RuO₄ 가스의 발생이 억제되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0142] 표 2 의 결과로부터, 식 (1) ~ (4) 로 나타내는 오염염 중 어느 것을 함유하는 RuO₄ 가스의 발생 억제제를, 루테튬 함유액에 첨가한 경우에는, 루테튬 함유 가스의 발생이 억제되는 것을 알 수 있었다. 이로써, 본 발명의 RuO₄ 가스의 발생 억제제는, 루테튬 함유액의 처리에 바람직하게 사용할 수 있는 것이 나타났다.