



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0122586
(43) 공개일자 2023년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3213 (2006.01) C23F 1/38 (2006.01)
C23F 1/40 (2006.01) C23F 11/14 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 21/32134 (2013.01)
C23F 1/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7019341
(22) 출원일자(국제) 2023년12월20일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/047028
(87) 국제공개번호 WO 2022/138561
국제공개일자 2022년06월30일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-216867 2020년12월25일 일본(JP)
JP-P-2021-062341 2021년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1

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

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

(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법, 천이 금속을 포함하는 반도체의 제조 방법 및 반도체용 처리액**

(57) 요약

표면에 노출된 다양한 방위의 결정면을 갖는 천이 금속막을 에칭했을 때에, 천이 금속의 결정면마다의 에칭 속도가 상이한 이방성 에칭에서 기인하는 평탄성의 저하(표면 거칠음)를 억제함으로써, 표면이 평탄한 천이 금속을 포함하는 반도체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

이하의 어느 것에 의해 과제를 해결한다.

천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 그 천이 금속의 에칭을 실시하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법. 천이 금속의 에칭을 실시하는 공정과, 그 천이 금속의 에칭량비를 측정하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법. 또한, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로서, 상기 양쪽성 계면 활성제가 베타인, 이미다졸린, 글리신, 또는 아민옥사이드인 처리액.

(52) CPC특허분류

C23F 1/40 (2013.01)

C23F 11/141 (2013.01)

H01L 21/02071 (2013.01)

H01L 22/12 (2013.01)

(72) 발명자

사이토 고타이

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이

야리미즈 히로토

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이

네기시 다카유키

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이

명세서

청구범위

청구항 1

천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 그 천이 금속의 에칭을 실시하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에칭을 실시하는 공정과, 용매, 계면 활성제, 또는 천이 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액으로 세정하는 공정을 포함하는, 처리 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 천이 금속이 루테튬인, 처리 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 에칭을 실시하는 공정이, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한, 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 루테튬의 에칭을 실시하는 공정인, 처리 방법.

청구항 5

루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 루테튬 (002) 의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 루테튬의 에칭을 실시하는 공정을 포함하는, 루테튬의 반도체의 처리 방법.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭을 실시하는 공정에 있어서, 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭속도를 1 nm/min 이상 100 nm/min 이하로 하는, 처리 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 면이 루테튬 (101) 또는 루테튬 (100) 인, 처리 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭을 실시하는 공정은, 에칭액을 사용하는 웨트 에칭으로 실시하는, 처리 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 에칭액이 오늄 이온을 함유하는, 처리 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 오늄 이온이 암모늄 이온인, 처리 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 에칭액이 산화제를 함유하는, 처리 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 에칭액에 있어서의 산화제의 농도가 0.001 mol/L 이상 1 mol/L 이하인, 처리 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,
상기 산화제가 할로겐산소산, 할로겐산소산 이온, 할로겐산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존인, 처리 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 할로겐산소산 이온이 차아브롬산 이온이고, 상기 에칭액의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 13.5 이하인, 처리 방법.

청구항 15

제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 에칭액이, 적어도 1 종의 차아할로겐산 이온과,
할로겐산 이온, 아할로겐산 이온, 할로겐화물 이온에서 선택되는 적어도 1 종의 아니온종을 함유하고,
상기 아니온종 중 적어도 1 종의 아니온종의 함유량이 0.30 ~ 6.00 mol/L 인, 처리 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,
상기 에칭을 실시하는 공정에 의해 생성되는 천이 금속 산화물을 제거하는 공정을 포함하는, 처리 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
상기 천이 금속 산화물을 제거하는 공정이, 용매, 계면 활성제, 또는 천이 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액으로 세정하는 공정인, 처리 방법.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,
상기 천이 금속이 루테튬인, 처리 방법.

청구항 19

천이 금속의 에칭을 실시하는 공정과, 그 천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 그 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 측정하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 그 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 측정하는 공정이 X 선 회절 측정을 사용한 공정인, 처리 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 제조 방법.

청구항 22

양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로서, 상기 양쪽성 계면 활성제가 베타인, 이미다졸린, 글리신, 또는 아민옥사이드인 처리액.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 처리액이 산화제를 함유하는, 처리액.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 산화제가 할로젠산소산, 할로젠산소산 이온, 할로젠산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존인, 처리액.

청구항 25

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서,

상기 처리액이 루테튬, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 또는 크롬을 에칭하는, 처리액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법, 천이 금속을 에칭하는 공정을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법, 및 천이 금속을 에칭하는 반도체용 처리액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천이 금속은, 반도체 소자 등의 전자 디바이스에 널리 사용되고 있으며, 예를 들면, 트랜지스터의 전극과 금속 배선을 연결하는 콘택트 재료나 3D-NAND의 게이트 재료 등에 사용되고 있다.

[0003] 반도체 소자의 배선 형성 공정에 있어서, 천이 금속을 배선 재료로서 선택한 경우, 종래의 배선 재료와 마찬가지로, 드라이 또는 웨트의 에칭이나 CMP 연마에 의해 배선이 형성된다. 이들 가공에 소요되는 시간은 반도체 제조 비용에 직접 영향을 미치기 때문에, 처리 시간을 짧게 할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

[0004] 천이 금속을 미세 배선에 적용하기 위해서는, 천이 금속의 정확한 에칭 속도의 제어가 요구된다. 또한, 다층 배선을 실현하기 위해서는, 각 천이 금속층의 평탄성이 필요 불가결하고, 에칭 후의 천이 금속 표면의 평탄성도 소망되고 있다. 이와 같이 고정밀도의 에칭을 실시하는 수법으로서, 가스를 사용하여 금속막을 가공하는 드라이 에칭 또는 약액을 사용하여 금속막을 가공하는 웨트 에칭이 사용된다.

[0005] 특허문헌 1 에는, 천이 금속막의 표면 거칠음을 억제, 감소하면서 고정밀도로 에칭하는 방법으로서, 착화(錯化) 가스를 사용하여 Co 나 Ru 등의 천이 금속 원소를 함유하는 천이 금속막을 에칭하는 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/157954호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1 에 기재된 에칭 방법은, 산화 공정과 착화 가스를 사용한 에칭 공정으로 나누어져 있고, 이 산화 공정과 에칭 공정을 1 사이클로 하여 이 사이클을 반복함으로써 에칭량의 제어를 실시하고 있다. 그러나, 산화 공정에서 표면을 등방적으로 산화시키는 것이 곤란하여, 그 후의 에칭 공정에 있어서 얻어지는 표면의 평탄성이 불충분하였다.

[0008] 한편, 천이 금속막은, 다수의 미소한 단결정으로 이루어진 다결정체이고, 천이 금속막의 표면에 노출되는 결정면의 방위는 다양하다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 천이 금속막을 에칭 처리하면, 천이 금속의 결정면마다 에칭 속도가 상이한 이방성 에칭을 나타내는 것이 명확해졌다. 그리고, 결정면마다의 에칭 속도차에서 기인한 요철이 발생하여, 이것이 에칭 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 악화시키는 원인인 것을 알 수 있었다.

[0009] 따라서 본 발명의 목적은, 표면에 노출된 다양한 방위의 결정면을 갖는 천이 금속막을 에칭했을 때에, 천이 금속의 결정면마다의 에칭 속도가 상이한 이방성 에칭에서 기인하는 표면 거칠음을 억제함으로써, 천이 금속의 반도체의 표면을 평탄하게 되도록 처리하는 방법, 및 표면이 평탄한 천이 금속의 반도체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 실시하였다. 그리고, 천이 금속의 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 상기 천이 금속을 에칭함으로써, 에칭 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하는 것이 가능해지는 것을 알아내었다. 또한, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로서, 상기 양쪽성 계면 활성제가 베타인, 이미다졸린, 글리신 또는 아민옥사이드인 처리액으로 천이 금속을 에칭함으로써, 에칭 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하는 것이 가능해지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 구성은 이하와 같다.

[0012] 항 1 천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 그 천이 금속의 에칭을 실시하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법.

[0013] 항 2 상기 에칭을 실시하는 공정과, 용매, 계면 활성제, 또는 천이 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액으로 세정하는 공정을 포함하는, 항 1 에 기재된 처리 방법.

[0014] 항 3 상기 천이 금속이 루테튬인, 항 1 또는 2 에 기재된 반도체의 처리 방법.

[0015] 항 4 상기 에칭을 실시하는 공정이, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한, 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 루테튬의 에칭을 실시하는 공정인, 항 3 에 기재된 처리 방법.

[0016] 항 5 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 루테튬 (002) 의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 루테튬의 에칭을 실시하는 공정을 포함하는, 루테튬의 반도체의 처리 방법.

[0017] 항 6 상기 에칭을 실시하는 공정에 있어서, 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도를 1 nm/min 이상 100 nm/min 이하로 하는, 항 3 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법.

[0018] 항 7 상기 루테튬 (002) 를 제외한 결정면 중 어느 하나의 면이, 루테튬 (101) 또는 루테튬 (100) 인, 항 5 또는 6 에 기재된 처리 방법.

- [0019] 항 8 상기 에칭을 실시하는 공정은, 에칭액을 사용하는 웨트 에칭으로 실시하는, 항 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법.
- [0020] 항 9 상기 에칭액이 오늄 이온을 함유하는, 항 8 에 기재된 처리 방법.
- [0021] 항 10 상기 오늄 이온이 암모늄 이온인, 항 9 에 기재된 처리 방법.
- [0022] 항 11 상기 에칭액이 산화제를 함유하는, 항 8 ~ 10 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법.
- [0023] 항 12 상기 에칭액에 있어서의 산화제의 농도가 0.001 mol/L 이상 1 mol/L 이하인, 항 11 에 기재된 처리 방법.
- [0024] 항 13 상기 산화제가 할로젠산소산, 할로젠산소산 이온, 할로젠산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존인, 항 11 또는 12 에 기재된 처리 방법.
- [0025] 항 14 상기 할로젠산소산 이온이 차아브롬산 이온이고, 상기 에칭액의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 12 이하인, 항 13 에 기재된 처리 방법.
- [0026] 항 15 상기 에칭액이, 적어도 1 종의 차아할로젠산 이온과,
- [0027] 할로젠산 이온, 아할로젠산 이온, 할로겐화물 이온에서 선택되는 적어도 1 종의 아니온종을 함유하고,
- [0028] 상기 아니온종 중 적어도 1 종의 아니온종의 함유량이, 0.30 ~ 6.00 mol/L 인, 항 8 ~ 14 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법.
- [0029] 항 16 상기 에칭을 실시하는 공정에 의해 생성되는 천이 금속 산화물을 제거하는 공정을 포함하는, 항 1 에 기재된 처리 방법.
- [0030] 항 17 상기 천이 금속 산화물을 제거하는 공정이, 용매, 계면 활성제, 또는 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액으로 세정하는 공정인, 항 16 에 기재된 처리 방법.
- [0031] 항 18 상기 금속이 루테튬인, 항 16 또는 17 에 기재된 처리 방법.
- [0032] 항 19 천이 금속의 에칭을 실시하는 공정과, 그 천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 그 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 측정하는 공정을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법.
- [0033] 항 20 천이 금속의 하나의 결정면에 대한, 그 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 측정하는 공정이 X 선 회절 측정을 사용한 공정인, 항 19 에 기재된 처리 방법.
- [0034] 항 21 항 1 ~ 20 중 어느 한 항에 기재된 처리 방법을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 제조 방법.
- [0035] 항 22 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로서, 상기 양쪽성 계면 활성제가 베타인, 이미다졸린, 글리신, 또는 아민옥사이드인 처리액.
- [0036] 항 23 상기 처리액이 산화제를 함유하는, 항 22 에 기재된 처리액.
- [0037] 항 24 상기 산화제가 할로젠산소산, 할로젠산소산 이온, 할로젠산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존인, 항 23 에 기재된 처리액.
- [0038] 항 25 상기 처리액이 루테튬, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 또는 크롬을 에칭하는, 항 23 또는 24 에 기재된 처리액.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 의하면, 천이 금속을 포함하는 반도체의 제조 공정에 있어서, 천이 금속의 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 상기 천이 금속을 에칭함으로써, 반도체 웨이퍼에 포함되는 천이 금속막을 등방적으로 에칭할 수 있다. 또한, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로서, 상기 양쪽성 계면 활성제가 베타인, 이미다졸린, 글리신, 또는 아민옥사이드인 처리액으로 처리함으로써, 에칭했을 때에 생성되는 천이 금속 산화물을 제거하고, 반도체 웨이퍼에 포함되는 천이 금속막을 등방적으로 에칭할 수 있다. 이 결과, 에칭 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하는 것이 가능해진다. 따라서, 각 층의 평탄성이 요구되는 다층 배선 구조를 갖는 반도체 소자를 형성하는 경우에, 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명의 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법 및 반도체용 처리액에 대해, 이하, 순서에 따라서 설명한다.
- [0041] (천이 금속을 포함하는 반도체)
- [0042] 본 발명에 있어서, 천이 금속을 포함하는 반도체란, 반도체 웨이퍼 상에 성막시키는 배선층, 배리어층, 라이너층, 캡층, 플러그층 등에 사용되는 천이 금속을 포함하는 반도체를 말한다. 본 발명에 있어서의 천이 금속을 예시하면, 루테튬, 코발트, 구리, 몰리브덴, 크롬, 텅스텐, 알루미늄, 니켈, 망간 등이다. 본 발명의 처리 방법은 특히 에칭 후의 평탄성을 필요로 하는 미세 배선 공정에 사용되는, 루테튬, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 크롬의 에칭 처리 공정에 특히 유효하고, 루테튬의 에칭 처리 공정에 가장 유효하다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 반도체 웨이퍼에 포함되는 천이 금속은, 어떠한 방법에 의해 형성되어 있어도 된다. 천이 금속의 성막에는, 반도체 제조 공정에서 널리 공지된 방법, 예를 들어, CVD, ALD, 스퍼터, 도금 등을 이용할 수 있다.
- [0044] 이들 천이 금속은, 산화물, 질화물, 실리사이드, 탄화물, 금속간 화합물, 이온성 화합물, 착물이어도 된다. 또한, 천이 금속은 웨이퍼의 표면에 노출되어 있어도 되고, 일부가 다른 금속이나 금속 산화막, 절연막, 레지스트 등에 덮여 있어도 된다. 본 발명에 있어서, 이들 천이 금속은, 적어도 2 개 이상의 결정면을 포함하는 다결정체이다.
- [0045] (반도체 웨이퍼에 함유되는 루테튬)
- [0046] 본 발명의 특히 바람직한 양태에 있어서, 천이 금속은 루테튬이다. 이하, 루테튬을 함유하는 반도체를 루테튬의 반도체라고 부른다. 본 양태에 있어서, 루테튬은, 적어도 2 개 이상의 결정면을 포함하는 다결정체를 말한다.
- [0047] 본 양태에 있어서, 반도체 웨이퍼에 함유되는 루테튬은, 어떠한 방법에 의해 형성되어 있어도 된다. 루테튬의 성막에는, 반도체 제조 공정에서 널리 공지된 방법, 예를 들어, CVD, ALD, PVD, 스퍼터, 도금 등을 이용할 수 있다.
- [0048] 본 양태에 있어서 루테튬은 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 과, 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면을 적어도 1 개 포함하는 금속 루테튬 단체 외에, 일부 루테튬을 함유하는 루테튬 금속, 산화물, 질화물 (RuN) 등이 포함되어 있어도 된다. 여기서, 루테튬 (002) 등의 표기는, 루테튬 002 면을 의미한다. 또, 루테튬을 함유하며, 또한 불가피적으로 함유되는 농도보다 높은 농도의 루테튬 이외의 금속을 함유하는 루테튬 합금이 포함되어 있어도 된다.
- [0049] 루테튬 합금은, 루테튬 외에 어떠한 금속을 함유하고 있어도 되지만, 루테튬 합금에 함유되는 금속의 일례를 들면, 탄탈, 실리콘, 구리, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄, 바나듐, 코발트, 니켈, 망간, 금, 로튬, 팔라듐, 티탄, 텅스텐, 몰리브덴, 백금, 이리듐 등을 들 수 있고, 이들의 산화물, 질화물, 탄화물, 실리사이드를 함유하고 있어도 된다.
- [0050] 이들 루테튬은, 금속간 화합물이나, 이온성 화합물, 착물이어도 된다. 또, 루테튬은 웨이퍼의 표면에 노출되어 있어도 되고, 일부가 다른 금속이나 금속 산화막, 절연막, 레지스트 등에 덮여 있어도 된다.
- [0051] (에칭량비)
- [0052] 본 발명에 있어서, 에칭량비란, 에칭 처리에 수반되는 천이 금속의 하나의 결정면의 변화율에 대한, 상기 결정면과는 상이한 결정면의 변화율의 비를 나타낸다. 여기서 변화율이란, 에칭 처리에 의해 에칭된 결정면의 양을, 에칭 처리 전의 그 결정면의 양으로 나누어, 백분율로 한 값이다. 즉, 천이 금속의 임의의 결정면을 2 개 선택했을 때에, 일방의 결정면의 변화율을 타방의 결정면의 변화율로 나눈 값이다. 따라서, 에칭량비가 1 인 것은, 선택된 2 개의 결정면의 변화율이 동일한 것을 의미하고, 에칭 처리 후에도 2 개의 결정면의 존재비가 동일한 (변화하지 않은) 것을 의미한다. 또한, 에칭량비가 1 이 아닌 경우에는, 2 개의 결정면 중 어느 일방의 변화율이, 타방보다 큰 것을 나타낸다. 천이 금속이 복수의 결정면을 갖는 경우, 복수의 에칭량비가 정의될 수 있지만, 적어도 하나의 에칭량비가 0.1 이상 10 이하이면 된다. 에칭량비를 구하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 천이 금속의 X 선 회절 (XRD) 측정으로부터 2 개의 결정면의 회절 피크

면적의 변화율을 각각 구하여, 에칭량비를 계산하는 방법을 예시할 수 있다.

[0053] 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 상기 천이 금속을 에칭함으로써, 임의의 하나의 결정면과 상기 결정면 이외의 결정면의 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로, 에칭 속도차에 의해 발생하는 천이 금속 표면의 요철이 작아진다. 이 때문에, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비는 1 이 가장 양호한 상태이고, 에칭 처리 후에도 평탄성이 유지되고 있음을 나타낸다. 어느 정도의 평탄성을 허용할지는, 천이 금속이 사용되는 프로세스에 따르지만, 특히 에칭 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성이 요구되는 프로세스에 있어서는, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 에칭하는 것이 바람직하고, 0.2 이상 5 이하로 에칭하는 것이 보다 바람직하고, 0.3 이상 3 이하로 에칭하는 것이 더욱 바람직하고, 0.5 이상 2 이하로 에칭하는 것이 더욱 바람직하고, 0.8 이상 1.2 이하로 에칭하는 것이 가장 바람직하다.

[0054] 상기 천이 금속이 루테튬이고, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 의 결정면을 포함하는 경우에 대해서, 이하, 예시한다. 이 경우, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한, 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비가 1 에 가까워짐으로써, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면과 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로, 에칭 속도차에 의해 발생하는 루테튬 표면의 요철이 작아져, 평탄성이 높아진다. 따라서, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112), 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비는 1 이 가장 양호한 상태이다. 어느 정도의 평탄성을 허용할지는, 루테튬이 사용되는 프로세스에 따르지만, 특히 에칭 처리 후의 루테튬 표면의 평탄성이 요구되는 프로세스에 있어서는, 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112) 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 에칭하는 것이 바람직하고, 0.2 이상 5 이하로 에칭하는 것이 보다 바람직하고, 0.3 이상 3 이하로 에칭하는 것이 더욱 바람직하고, 0.5 이상 2 이하로 에칭하는 것이 보다 더 바람직하고, 0.8 이상 1.2 이하로 에칭하는 것이 가장 바람직하다.

[0055] 여기서 말하는, 평탄성이란 표면 거칠음을 말하고, 평탄성이 높거나 또는 표면 거칠음이 적다는 것은 표면의 요철이 적은 것을 의미한다. 평탄성이 유지된다는 것은, 약액 처리 전후에서 평탄성이 변화되지 않은 것을 의미한다. 평탄성은, 예를 들면, 전자 현미경에 의한 관찰이나, 원자간력 현미경 등을 사용한 측정으로부터 평가할 수 있다.

[0056] 상기 천이 금속이 루테튬인 경우, 에칭량비를 산출하는 데 있어서 사용하는 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101), 루테튬 (110), 루테튬 (102), 루테튬 (103), 루테튬 (200), 루테튬 (112) 또는 루테튬 (201) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면으로는, 특별히 한정되지 않지만, X 선의 회절 강도가 가장 높은 결정면인 것이 바람직하다. 상기 결정면 중, X 선 회절의 상대 강도가 높고, 결정 성장하기 쉽다는 점에서 루테튬 (002), 루테튬 (100), 루테튬 (101) 이 바람직하고, 루테튬 (002) 가 더욱 바람직하다. 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면으로는, 특별히 한정되지 않지만, X 선 회절 강도가 2 번째로 높은 결정면인 것이 바람직하다.

[0057] 상기 천이 금속이 몰리브덴이고, 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200), 또는 몰리브덴 (220) 의 결정면을 포함하는 경우에 대해, 이하, 예시한다. 이 경우, 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200) 또는 몰리브덴 (220) 에서 선택된 어느 하나의 결정면에 대한, 상기에서 선택된 결정면 외의 하나의 결정면의 에칭량비가 1 에 가까워짐으로써, 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200) 또는 몰리브덴 (220) 에서 선택된 어느 하나의 결정면과 상기에서 선택된 결정면 외의 하나의 결정면의 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로, 에칭 속도차에 의해 발생하는 몰리브덴 표면의 요철이 작아지게 되어, 평탄성이 높아진다. 이 때문에, 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200) 및 몰리브덴 (220) 에서 선택된 어느 하나의 결정면에 대한 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비는 1 이 가장 양호한 상태이다. 어느 정도의 평탄성을 허용할지는, 몰리브덴이 사용되는 프로세스에 따르지만, 특히 에칭 처리 후의 몰리브덴 표면의 평탄성이 요구되는 프로세스에 있어서는, 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200), 또는 몰리브덴 (220) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면에 대한 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10

이하로 에칭하는 것이 바람직하고, 0.2 이상 5 이하로 에칭하는 것이 보다 바람직하고, 0.3 이상 3 이하로 에칭하는 것이 더욱 바람직하고, 0.5 이상 2 이하로 에칭하는 것이 보다 더 바람직하고, 0.8 이상 1.2 이하로 에칭하는 것이 가장 바람직하다.

[0058] 상기 천이 금속이 몰리브덴인 경우, 에칭량비를 산출하는 데 있어서 사용하는 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211), 몰리브덴 (200) 또는 몰리브덴 (220) 에서 선택되는 어느 하나의 결정면으로는, 특별히 한정되지 않지만, X 선의 회절강도가 가장 높은 결정면인 것이 바람직하다. 상기 결정면 중, X 선 회절의 상대 강도가 높고, 결정 성장하기 쉬운 점에서 몰리브덴 (110), 몰리브덴 (211) 이 바람직하고, 몰리브덴 (110) 이 더욱 바람직하다. 상기에서 선택된 결정면 이외의 하나의 결정면으로는, 특별히 한정되지 않지만, X 선 회절 강도가 2 번째로 높은 결정면인 것이 바람직하다.

[0059] (에칭 속도)

[0060] 일반적으로, 천이 금속의 에칭 속도는, 성막 방법, 막두께, 결정성 (결정계나 격자 정수 등), 결정 입자 크기, 격자 결함, 불순물 함유량, 산화 상태 및 표면 산화막의 유무 등, 많은 인자에 영향을 받는다. 또한, 에칭액과 접촉하는 결정면의 면방위에도 의존한다. 천이 금속 에칭의 결정면 의존성은, 천이 금속에 따라 상이하지만, 복수의 결정면이 에칭액과 접촉한 경우, 결정면에 따라 에칭 속도가 상이한 경우가 많다. 이러한 경우, 결정면에 따른 에칭 속도의 차이는, 천이 금속 표면의 요철로서 나타난다. 에칭 처리에 의해, 에칭 속도가 큰 결정면은 보다 많이 깎이는 한편, 에칭 속도가 작은 결정면의 에칭량은 적기 때문이다. 결과적으로, 에칭 처리 후의 천이 금속막 표면의 평탄성은 유지되지 않고, 표면의 요철은 증대된다. 따라서, 에칭 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하기 위해서는, 결정면간의 변화율을 고르게 하는 것이 바람직하다. 에칭 대상이 되는 천이 금속에 따라서 에칭의 면방위 의존성은 상이하지만, 결정면간의 변화율을 고르게 하기 위해서는, 결정면간의 에칭 속도가 동일해지도록, 에칭액 조성이나 pH 등의 에칭 조건을 제어하면 된다. 예를 들면, 산화제 농도를 높게 하면 에칭 속도는 빨라지지만, 에칭되기 쉬운 결정면의 에칭이 촉진되기 때문에, 에칭 속도차에 의존하는 표면 거칠음이 커진다. 이 때, pH 를 높게 함으로써 에칭 속도는 느려진다. 즉 에칭되기 쉬운 결정면의 에칭 속도가 억제되어, 에칭 속도차에 의존하는 표면 거칠음이 억제된다. 이와 같이 산화제 농도 및 pH 를, 각 결정면의 에칭 속도비를 지표로 하여, 적절한 범위로 제어함으로써 표면 거칠음을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 에칭 속도가 빠른 결정면에 선택적으로 흡착되는 첨가제를 첨가하는 것으로도, 에칭되기 쉬운 결정면의 에칭 속도가 억제 가능하여, 각 결정면의 에칭 속도비를 지표로 하여, 적절히 첨가제를 첨가함으로써 각 결정면의 에칭 속도를 제어하고, 표면 거칠음을 억제하는 것이 가능하다. 천이 금속을 에칭할 때의 속도는, 천이 금속의 종류나 에칭량, 에칭 시간 등을 감안하여 적절히 결정하면 되고, 그 천이 금속의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도가, 다른 결정면의 에칭 속도의 0.1 배 이상 10.0 배 이하가 되도록 하면 된다. 이러한 에칭 속도로는, 바람직하게는 0.1 nm/min 이상 1000 nm/min 이하이고, 보다 바람직하게는 1 nm/min 이상 100 nm/min 이하이다.

[0061] 일반적으로 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면의 에칭 속도는, 루테튬 (002) 의 에칭 속도에 비해 느려, 에칭되기 어렵다. 따라서, 루테튬 (002) 와, 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면을 포함하는 루테튬막에서는, 루테튬의 결정면에 의존한 에칭량에 차이가 생긴다. 이것에 의해, 에칭량비가 상기 서술한 적합한 범위로부터 멀어지기 때문에, 평탄성이 낮아지기 쉽다.

[0062] 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면의 에칭 속도를 촉진함으로써, 루테튬 (002) 의 에칭 속도와 차를 작게 하여, 루테튬의 결정면에 의존한 에칭량비를 1 에 가깝게 하는 것은, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다. 예를 들어, 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도를 1 nm/min 이상 100 nm/min 이하로 함으로써 루테튬 (002) 와의 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로 평탄성의 저하를 억제할 수 있다. 특히 에칭 처리 후의 루테튬 표면의 평탄성이 요구되는 프로세스에 있어서는, 루테튬 (002) 를 제외한 루테튬의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도를 1 nm/min 이상 100 nm/min 이하로 하는 것이 바람직하고, 3 nm/min 이상 50 nm/min 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 4 nm/min 이상 20 nm/min 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 5 nm/min 이상 10 nm/min 이하로 하는 것이 가장 바람직하다. 루테튬의 에칭 속도는, 산화제 농도를 높게 하거나, pH 를 낮게 하거나, 처리 온도를 높게 하는 것 중 적어도 하나에 의해 빨라진다. 한편, 루테튬의 에칭 속도는, 산화제 농도를 낮게 하거나, pH 를 높게 하거나, 처리 온도를 낮게 하거나, 루테튬에 흡착되어 에칭을 저해하는 첨가제를 첨가하는 것 중 적어도 하나에 의해 느려진다. 산화제 농도, pH, 온도나 첨가제 농도 중 적어도 하나를 적절하게 제어함으로써, 원하는 에칭 속도를 갖는 에칭액을 제작 가능하다.

[0063] [세정 공정]

[0064] 본 발명은, 에칭 처리 전 및/또는 후에 웨이퍼를 세정하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 에칭 처리에 의해 에칭액에 용해된 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면 근방에 존재하는 상태가 계속되면, 그 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면에 부착되거나, 천이 금속 표면과 반응하여 별도의 천이 금속 산화물이 되어서 석출되는 경우가 있다. 또한, 에칭에 의해 생성된 고체형의 천이 금속 산화물이 웨이퍼 표면 또는 표면 근방에 체류하면, 천이 금속 상에 파티클로서 부착되는 경우가 있다. 천이 금속 표면으로의 천이 금속 산화물의 부착이나 석출은, 천이 금속 표면의 평탄성을 손상시키는 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다. 천이 금속의 에칭 처리 후에 웨이퍼를 세정하는 공정을 설치함으로써, 에칭에 의해 생성된 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면 근방의 에칭액 중에 존재하는 시간을 단축할 수 있기 때문에, 천이 금속 표면으로의 천이 금속 산화물의 부착이나 석출을 방지하여, 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하는 것이 용이해진다.

[0065] 또한, 에칭액 중에 생성된 천이 금속 산화물의 확산성이 나쁜 경우에는, 에칭 중에, 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면에 석출될 우려가 있다. 이것을 방지하기 위해서는, 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 석출이 일어나지 않는 조건, 또는 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 석출량이 허용 범위 내가 됨에 있어서 에칭을 실시한 후에 세정을 실시하고, 다시 에칭을 실시하는 것이 바람직하다. 세정하는 공정을 포함함으로써, 확산성이 나쁜 천이 금속 산화물이라도, 용이하게 천이 금속 표면으로부터 멀어지게 할 수 있어, 천이 금속 산화물의 석출을 방지하는 것이 가능해진다.

[0066] 또한, 에칭 처리를 실시하기 전에 세정을 하는 공정을 포함할 수도 있다. 에칭 처리를 실시하기 전에 세정하는 공정을 포함함으로써, 에칭 대상이 되는 천이 금속의 젖음성을 제어하여, 에칭액이 천이 금속 표면에 보다 균일하게 골고루 퍼지도록 할 수 있다. 에칭액이 균일하게 천이 금속 표면에 골고루 퍼짐으로써, 에칭의 위치 의존 (장소 불균일) 이 없어져, 표면의 평탄성이 유지되기 쉬워진다. 또한, 후술하는 세정액으로서 용매, 계면 활성제, 또는 천이 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액을 사용한 경우에는, 이들 용매 분자, 계면 활성제 또는 배위자가, 천이 금속과의 배위 결합이나 정전적 상호 작용 등에 의해 천이 금속 표면에 존재하는 상태를 만들어 낼 수 있다. 천이 금속 표면의 이들 용매 분자, 계면 활성제 또는 배위자는, 상기 서술한 천이 금속 산화물의 흡착이나 석출을 저해하는 작용을 나타낸다. 결과적으로, 용매, 계면 활성제, 또는 천이 금속과 배위하는 배위자를 함유하는 용액으로 세정한 후에 에칭을 실시함으로써, 천이 금속 표면으로의 천이 금속 산화물의 석출, 흡착을 억제하여, 천이 금속 표면의 평탄성이 유지되기 쉬워진다. 당연한 것이지만, 웨이퍼를 세정하는 공정은 에칭 처리 전 및 처리 후에 실시할 수도 있으며, 상기 서술한 효과를 얻을 수 있다.

[0067] 웨이퍼를 세정할 때의 조건은 특별히 제한되지 않고, 반도체 제조에 사용되는 널리 공지된 세정 방법, 조건을 사용할 수 있으며, 에칭하는 천이 금속의 종류, 화학 상태 또는 구조, 천이 금속 산화물의 에칭액 중의 농도 또는 확산성, 에칭량 또는 석출의 용이함 등을 감안하여 적절히 결정하면 된다. 즉, 세정의 방법, 시간, 온도 등을 적절히 선택하면 된다. 또, 매엽 세정이어도 되고, 세정액에 침지해도 되고, 초음파 혹은 제트류를 적용해도 되고, 스크럽 세정이어도 되며, 수동 세정 또는 자동 세정이어도 된다.

[0068] 또한, 에칭과 세정하는 공정의 순서는 특별히 한정되지 않고, 각각 독립적으로 임의의 횟수 실시할 수 있다. 그 횟수는, 에칭하는 천이 금속의 종류, 화학 상태 또는 구조, 천이 금속 산화물의 에칭액 중의 농도 또는 확산성, 에칭량, 또는 석출의 용이함 등을 감안하여 적절히 결정하면 된다. 즉, 웨이퍼를 세정하는 공정은, 1 회여도 되고, 2 회 이상이어도 된다. 또, 세정 공정이 복수 회 포함되는 경우, 세정에 사용되는 세정액은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0069] (세정액)

[0070] 세정 공정에 사용되는 세정액은, 에칭 대상인 천이 금속 표면과 상호 작용하는 용매 또는 용액, 또는 천이 금속 산화물을 천이 금속 상 또는 웨이퍼 표면 근방으로부터 배제할 수 있는 용매 또는 용액이면, 어떠한 것이어도 된다.

[0071] 에칭 대상인 천이 금속 표면과 상호 작용하는 용매 또는 용액이란, 예를 들면, 천이 금속 표면과 상호 작용하여 그 천이 금속 표면에 용매 분자의 층을 형성하는 능력을 갖는 용매나, 천이 금속 표면에 흡착 혹은 배위하는 계면 활성제 혹은 배위자와 같은 분자 또는 이온을 함유하는 용액이다. 이들 용매 또는 용액을 사용하여 세정을 실시함으로써, 천이 금속 표면에 용매 분자, 계면 활성제 또는 배위자의 층이 형성되어, 천이 금속 산화물의 흡착이나 석출이 저해된다. 이로써, 천이 금속의 에칭 처리를 실시했을 때에 그 천이 금속의 산화물이 발생

한 경우라도, 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 흡착이나 석출을 방지할 수 있어, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다.

[0072] 또한, 천이 금속 산화물을 천이 금속 상 또는 웨이퍼 표면 근방으로부터 배제할 수 있는 용매 또는 용액이란, 예를 들어, 천이 금속 산화물을 용해할 수 있거나, 또는 재부착을 방지할 수 있거나, 또는 씻어낼 수 있는 용매 또는 용액이다.

[0073] 천이 금속 산화물을 용해할 수 있는 용매 또는 용액을 사용함으로써, 천이 금속 산화물을 빠르게 용해하고, 희석함으로써, 천이 금속 표면 근방 또는 웨이퍼 표면 근방에 있어서의 그 천이 금속 산화물의 농도를 저하시킬 수 있다. 이로써, 천이 금속 표면으로의 산화물의 석출 또는 부착이 발생하기 어려워지기 때문에, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다.

[0074] 천이 금속 산화물의 재부착을 방지할 수 있는 용매 또는 용액이란, 천이 금속 산화물 표면과 상호 작용하여 그 천이 금속 산화물 표면에 용매 분자의 층을 형성하는 능력을 갖는 용매나, 천이 금속 산화물 표면에 흡착 또는 배위하는 계면 활성제 또는 배위자와 같은 분자 또는 이온을 함유하는 용액이다. 이들 용매 또는 용액을 사용하여 세정을 실시함으로써, 천이 금속 산화물 표면에 용매 분자, 계면 활성제 또는 배위자의 층이 형성되어, 그 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 흡착이나 석출이 저해된다. 이로써, 천이 금속의 에칭 처리를 실시했을 때에 그 천이 금속의 산화물이 발생한 경우라도, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다.

[0075] 천이 금속 산화물을 씻어낼 수 있는 용매 또는 용액을 사용함으로써, 천이 금속 에칭시에 발생한 천이 금속 산화물을, 액체의 흐름에 의해 천이 금속 표면 근방 또는 웨이퍼 표면 근방으로부터 멀어지게 할 수 있다. 이로써, 천이 금속 표면으로의 산화물의 석출 또는 부착이 발생하기 어려워지기 때문에, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다.

[0076] 세정액의 pH 는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에칭액과 동일한 pH 여도 되고, 상이한 pH 여도 된다. 또한, pH 를 제어하기 위해 산, 알칼리를 사용할 수 있으며, pH 변동을 억제하기 위해 pH 완충제를 함유할 수도 있다. 세정액이 알칼리를 함유하는 경우에는, 반도체 제조에 있어서 문제가 되는 금속 이온을 함유하지 않는 점에서, 유기 알칼리, 구체적으로는 수산화알킬암모늄인 것이 바람직하고, 수산화테트라알킬암모늄인 것이 보다 바람직하다. 세정액이 산을 함유하는 경우에는, 아세트산, 염산, 황산, 질산, 포름산, 인산, 탄산, 붕산 등을 사용할 수 있다.

[0077] (용매)

[0078] 상기 세정액으로 사용하는 용매는, 물 또는 유기 용매이고, 이들을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 일례를 들면, 물, 알코올류, 에테르류, 케톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 카르복실산, 알데히드류 등이지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 용매를 세정에 사용함으로써, 천이 금속 표면 또는 웨이퍼 표면 근방에 존재하는 천이 금속 산화물을 씻어내어, 천이 금속 산화물의 부착 또는 석출을 억제한, 평탄성이 유지된 천이 금속 표면을 얻을 수 있다.

[0079] 천이 금속 또는 천이 금속 산화물과 상호 작용하여, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물의 표면에 용매 분자의 층을 형성하여 천이 금속 산화물의 흡착이나 석출이 저해되는 능력이 높다는 관점에서, 용매 분자는 헤테로 원자, 즉, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 또는 인 원자를 함유하는 용매, 또는 이중 결합 또는 방향 고리를 함유하는 용매인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 용매를 예시하면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 아세톤, 4-메틸-2-펜타논, 아세틸아세톤, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌디아민, 피리딘, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, 디메틸술폰, 술포란, 디메틸티오포름아미드, N-메틸티오포릴리돈, 니트로메탄, 니트로벤젠, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 포름산, 아세트산, 아세트산, 포름산, 락트산, 글리콜산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 글루콘산, α-글루코헵톤산, 헵틴산, 페닐아세트산, 페닐글리콜산, 벤질산, 갈산, 계피산, 나프토산, 아니스산, 살리실산, 크레소틴산, 아크릴산, 벤조산 등의 모노카르복실산, 말산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 타르타르산, 옥살산, 글루타르산, 말론산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 디글리콜산, 프탈산 등이지만, 당연히 이들 용매에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 또한, 천이 금속 산화물을 용해하는 능력이 높다는 관점에서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 또는 인 원자를 함유하는 용매, 또는 이중 결합 또는 방향 고리를 함유하는 용매 중에서도, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물에 배위하는 능력을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 용매를 예시하면, 상기의 용매 외에, 예를 들어, 피페리딘, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피롤리딘, 피롤린, 피롤, 피라졸리딘, 티아졸, 옥사졸, 티

아줄 등이지만, 당연히 이들 용매에 한정되는 것은 아니다. 용매와 천이 금속 또는 천이 금속 산화물과의 사이의 상호 작용은, 천이 금속중/천이 금속 산화물종과 용매의 조합, 온도, 용질 농도 등에 따라 상이하지만, 천이 금속의 에칭 조건과 에칭에 의해 발생하는 천이 금속 산화물의 물성 및 용해성을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0081] (계면 활성제)

[0082] 세정액으로서 계면 활성제를 함유하는 용액을 사용할 수도 있다. 그 계면 활성제는, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물의 표면에 흡착함으로써, 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면에 부착 또는 석출되는 것을 방지하는 역할을 한다. 이로써, 천이 금속 표면으로의 산화물의 석출 또는 부착이 발생하기 어려워지기 때문에, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다. 계면 활성제를 함유하는 용액을 사용한 세정은, 에칭 처리 전에 실시해도 되고, 에칭 처리 후에 실시해도 되고, 에칭의 전후에서 실시해도 된다. 에칭 처리 전에 계면 활성제를 함유하는 용액으로 천이 금속을 포함하는 웨이퍼를 세정함으로써, 천이 금속 표면의 젖음성이 개선되어, 보다 균일한 천이 금속 에칭이 가능하게 된다. 이 때, 천이 금속 표면에 흡착된 계면 활성제의 효과에 의해 에칭시의 천이 금속 산화물의 표면 흡착이 저해되어, 에칭 후의 표면 평탄성이 유지된다. 또한, 에칭 처리 후에 계면 활성제를 함유하는 용액으로 천이 금속을 포함하는 웨이퍼를 세정함으로써, 천이 금속 표면 또는 웨이퍼 표면 근방에 존재하는 세정액 내의 천이 금속 산화물에 대해 계면 활성제가 흡착하여, 그 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 부착이 억제되기 때문에, 에칭 후의 표면 평탄성이 유지된다.

[0083] 이와 같은 계면 활성제로는, 에칭되는 천이 금속, 또는 에칭 처리에 의해 발생하는 천이 금속 산화물에 흡착하는 계면 활성제이면 어떠한 것을 사용해도 되며, 이온성 계면 활성제여도 되고, 비이온성 계면 활성제여도 된다.

[0084] 그 중에서도, 용매에 대한 용해성이 우수하고, 농도 조절이 용이하다는 관점에서, 계면 활성제는 이온성 계면 활성제인 것이 바람직하다. 이와 같은 이온성 계면 활성제를 들면, 카르복실산형, 술폰산형, 황산에스테르형, 혹은 인산에스테르형 등의 아니온성 계면 활성제, 또는 알킬아민형, 제4급 암모늄염형 등의 카티온성 계면 활성제, 또는 카르복시베타인형, 이미다졸린 유도체형, 글리신형, 아민옥사이드형 등의 양쪽성 계면 활성제이다.

[0085] 양쪽성 계면 활성제는, 보다 구체적으로는, 지방족 모노카르복실산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르카르복실산염, N-아실사르코신염, N-아실글루탐산염, 알파솔포 지방산 에스테르염 등의 카르복실산형 계면 활성제, 디알킬술폰포속신산염, 알칸술폰산염, 알파올레핀술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 나프탈렌술폰산염-포름알데히드 축합물, 알킬나프탈렌술폰산염, N-메틸-N-아실타우린염 등의 술폰산형 계면 활성제, 알킬황산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 유지 황산에스테르염 등의 황산에스테르형 계면 활성제, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염 등의 인산에스테르형 계면 활성제, 모노알킬아민염, 디알킬아민염, 트리알킬아민염 등의 알킬아민염형 계면 활성제, 할로겐화알킬트리메틸암모늄, 할로겐화디알킬디메틸암모늄, 할로겐화알킬벤잘코늄 등의 제4급 암모늄염형 계면 활성제, 알킬베타인, 지방산 아미드알킬베타인 등의 카르복시베타인형 계면 활성제, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸리늄베타인 등의 이미다졸린 유도체형 계면 활성제, 알킬디에틸렌트리아미노아세트산, 디알킬디에틸렌트리아미노아세트산 등의 글리신형 계면 활성제, 알킬아민옥사이드 등의 아민옥사이드형 계면 활성제 등이다.

[0086] 또한, 세정액 중에서 안정적으로 존재하고, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물에 흡착하기 쉬워 천이 금속 산화물의 부착 또는 석출을 효과적으로 억제할 수 있다는 관점에서, 세정액 중에 함유되는 계면 활성제는, 알킬베타인, 지방산 아미드알킬베타인 등의 카르복시베타인형 계면 활성제, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸리늄베타인 등의 이미다졸린 유도체형 계면 활성제, 알킬디에틸렌트리아미노아세트산, 디알킬디에틸렌트리아미노아세트산 등의 글리신형 계면 활성제, 알킬아민옥사이드 등의 아민옥사이드형 계면 활성제인 것이 보다 바람직하다. 이들 양쪽성 계면 활성제에 함유되는 알킬 사슬의 탄소수는, 1 ~ 25 가 바람직하고, 3 ~ 20 이 보다 바람직하고, 5 ~ 18 이 가장 바람직하다.

[0087] 계면 활성제를 함유하는 용액에 사용되는 용매로는, 상기 (용매)의 설명에서 든 물 및 유기 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 계면 활성제를 함유하는 용액 중의 그 계면 활성제의 농도는, 천이 금속 및/또는 천이 금속 산화물에 대한 흡착의 용이함이나, 세정 조건 등을 고려하여 결정할 수 있지만, 일례를 들면, 0.1 질량 ppm ~ 10 질량% 인 것이 바람직하고, 1 질량 ppm ~ 5 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 또, 계면 활성제를 함유하는 용액의 pH 는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 에칭액과 동일한 pH 여도 되고, 상이한 pH 여도 된다.

[0088] (배위자)

[0089] 세정액으로서 배위자를 함유하는 용액을 사용할 수도 있다. 그 배위자는, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물의 표면에 배위함으로써, 천이 금속 산화물이 천이 금속 표면에 부착 또는 석출되는 것을 방지하는 역할을 한다. 이로써, 천이 금속 표면으로의 산화물의 석출 또는 부착이 발생하기 어려워지기 때문에, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다. 배위자를 함유하는 용액을 사용한 세정은, 에칭 처리 전에 실시해도 되고, 에칭 처리 후에 실시해도 되고, 에칭의 전후에서 실시해도 된다. 에칭 처리 전에 배위자를 함유하는 용액으로 천이 금속을 포함하는 웨이퍼를 세정함으로써, 천이 금속 표면에 배위자가 배위한 보호층이 형성된다. 이 보호층의 존재에 의해, 천이 금속의 에칭에 의해 발생한 에칭액 중의 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 접근이 방해받는다. 결과적으로, 천이 금속 산화물의 천이 금속 표면으로의 부착 또는 석출이 억제되어, 천이 금속막의 평탄성이 유지된다. 또한, 에칭 처리 전에 배위자를 함유하는 용액으로 천이 금속을 포함하는 웨이퍼를 세정함으로써, 그 배위자가 천이 금속 산화물에 배위하여, 세정액에 대한 용해성 향상을 기대할 수 있다. 그 천이 금속 산화물과 배위자로 이루어지는 화학종이 세정액에 안정적으로 존재함으로써, 천이 금속 표면으로의 그 천이 금속 산화물의 부착 또는 석출이 억제되기 때문에, 천이 금속 표면의 안정성이 유지된다.

[0090] 이러한 배위자로는, 에칭되는 천이 금속, 또는 에칭 처리에 의해 발생하는 천이 금속 산화물에 흡착되는 배위자이면 어떠한 것을 사용해도 되지만, 천이 금속 또는 천이 금속 산화물에 배위하기 쉽고, 보다 안정적인 착물을 형성한다는 관점에서, 헤테로 원자, 즉 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 또는 인 원자를 함유하는 배위자인 것이 바람직하다. 이와 같은 배위자로는, 예를 들면, 아미노기, 포스포기, 카르복실기, 카르보닐기, 티올기를 갖는 배위자나, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.

[0091] 이와 같은 배위자를 보다 구체적으로 예시하면, 바람직하게는, 트리에탄올아민, 니트릴로삼아세트산, 에틸렌디아민사아세트산, 글리신 등의 아민류, 시스테인, 메티오닌 등의 티올류, 트리부틸포스핀, 테트라메틸렌비스(디페닐포스핀) 등의 포스핀류, 아세트산, 포름산, 락트산, 글리콜산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 글루콘산, α-글루코헵톤산, 헵틴산, 페닐아세트산, 페닐글리콜산, 벤질산, 갈산, 계피산, 나프토산, 아니스산, 살리실산, 크레소틴산, 아크릴산, 벤조산 등의 모노카르복실산 또는 그 에스테르류, 말산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 타르타르산, 옥살산, 옥살산디메틸, 글루타르산, 말론산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 디글리콜산, 프탈산 등의 디카르복실산 또는 그 에스테르류, 시트르산으로 대표되는 트리카르복실산 또는 그 에스테르류, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산으로 대표되는 테트라카르복실산 또는 그 에스테르류, 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카르복실산으로 대표되는 헥사카르복실산 또는 그 에스테르류, 아세토아세트산에틸, 디메틸말론산 등의 카르보닐 화합물 등을 들 수 있고,

[0092] 보다 바람직하게는, 아세트산, 포름산, 락트산, 글리콜산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 글루콘산, α-글루코헵톤산, 헵틴산, 페닐아세트산, 페닐글리콜산, 벤질산, 갈산, 계피산, 나프토산, 아니스산, 살리실산, 크레소틴산, 아크릴산, 벤조산 등의 모노카르복실산 또는 그 에스테르류, 말산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 타르타르산, 옥살산, 옥살산디메틸, 글루타르산, 말론산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 디글리콜산 등의 디카르복실산 또는 그 에스테르류, 시트르산으로 대표되는 트리카르복실산 또는 그 에스테르류, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산으로 대표되는 테트라카르복실산 또는 그 에스테르류, 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카르복실산으로 대표되는 헥사카르복실산 또는 그 에스테르류, 아세토아세트산에틸, 디메틸말론산 등의 카르보닐 화합물 등을 들 수 있고,

[0093] 더욱 바람직하게는, 아세트산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 숙신산, 옥살산, 옥살산디메틸, 글루타르산, 말론산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 디글리콜산, 시트르산, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산, 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카르복실산, 또는 디메틸말론산 등을 들 수 있다.

[0094] 또한, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물이란, 질소를 1 개 이상 함유하는 복소 고리를 갖는 화합물을 가리키고, 바람직하게는, 피페리딘 화합물, 피리딘 화합물, 피페라진 화합물, 피리다진 화합물, 피리미딘 화합물, 피라진 화합물, 1,2,4-트리아진 화합물, 1,3,5-트리아진 화합물, 옥사진 화합물, 티아진 화합물, 시토신 화합물, 티민 화합물, 우라실 화합물, 피롤리딘 화합물, 피롤린 화합물, 피롤 화합물, 피라졸리딘 화합물, 이미다졸리딘 화합물, 이미다졸린 화합물, 피라졸 화합물, 이미다졸 화합물, 트리아졸 화합물, 테트라졸 화합물, 옥사졸 화합물, 티아졸 화합물, 옥사디아졸 화합물, 티아디아졸 화합물, 티아졸리딘디온 화합물, 숙신이미드 화합물, 옥사졸리돈 화합물, 허단토인 화합물, 인돌린 화합물, 인돌 화합물, 인돌리진 화합물, 인다졸 화합물, 이미다졸 화합물, 아자인다졸 화합물, 인돌 화합물, 푸린 화합물, 벤조이소옥사졸 화합물, 벤조이소티아졸 화합물, 벤조옥사졸 화합물, 벤조티아졸 화합물, 아데닌 화합물, 구아닌 화합물, 카르바졸 화합물, 퀴놀린 화합물, 퀴놀리진

화합물, 퀴녹살린 화합물, 프탈라진 화합물, 퀴나졸린 화합물, 신놀린 화합물, 나프티리딘 화합물, 피리미딘 화합물, 피라진 화합물, 프테리딘 화합물, 옥사진 화합물, 퀴놀린 화합물, 아크리딘 화합물, 페나진 화합물, 페녹사진 화합물, 페노티아진 화합물, 페녹사티인 화합물, 퀴누클리딘 화합물, 아자아다만탄 화합물, 아제핀 화합물, 디아제핀 화합물 등을 예시할 수 있고, 보다 바람직하게는, 피리딘 화합물, 피페라진 화합물, 벤조트리아졸 등의 트리아졸 화합물, 피라졸 화합물, 이미다졸 화합물을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

질소를 함유하는 복소 고리형 화합물에 있어서, 이성체가 존재하는 경우에는, 구별하지 않고 본 발명에 사용되는 배위자로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물이 인돌 화합물인 경우, 1H-인돌이어도 되고, 2H-인돌이어도 되고, 3H-인돌이어도 되고, 이들의 혼합물이어도 된다. 또, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물은 임의의 관능기로 수식되어 있어도 되고, 복수의 고리가 축합된 구조를 가지고 있어도 된다. 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물은 1 종류여도 되고, 복수 종을 조합하여 사용해도 된다.

본 발명에 사용하는 배위자로서, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물과, 질소를 함유하는 복소 고리형 화합물 이외의 배위자를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0095] 상기 배위자에 함유되는, 헤테로 원자의 고립 전자쌍이 천이 금속 또는 천이 금속 산화물에 배위함으로써, 천이 금속 표면에 있어서의 보호층 형성이나, 천이 금속 산화물의 용해성 향상이 달성된다. 즉, 세정액에 함유되는 배위자의 효과에 의해, 에칭시에 생성되는 천이 금속 산화물을 효과적으로 제거할 수 있다. 이와 같은 천이 금속의 예를 들면, 예를 들어 루테튬이고, 천이 금속 산화물의 예를 들면 이산화루테튬 (RuO₂) 이다. 또한, 상기 배위자에 이성체가 존재하는 경우에는 그것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 락트산은, D 체와 L 체가 존재하지만, 이와 같은 이성체의 차이에 의해 배위자가 제한되는 것은 아니다.

[0096] 배위자를 함유하는 용액에 사용되는 용매로는, 상기 (용매)의 설명에서 예시한 물 및 유기 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 배위자를 함유하는 용액 중의 그 배위자의 농도는, 금속 및/또는 금속 산화물에 대하여 배위하기 용이함이나, 세정 조건 등을 고려하여 결정할 수 있지만, 일례를 들면, 0.1 mmol/L ~ 1 mol/L 인 것이 바람직하고, 1 mmol/L ~ 0.5 mol/L 인 것이 보다 바람직하다. 또, 계면 활성제를 함유하는 용액의 pH 는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 에칭액과 동일한 pH 여도 되고, 상이한 pH 여도 된다.

[0097] 본 발명에 사용하는 세정액에는, 원하는 바에 따라 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 종래부터 반도체 제조용 처리액에 사용되고 있는 그 밖의 첨가제가 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, 그 밖의 첨가제로서, 산, 금속 방식제, 수용성 유기 용매, 불소 화합물, 산화제, 환원제, 착화제, 킬레이트제, 계면 활성제, 소포제, pH 조정제, 안정화제 등을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 첨가해도 되고, 복수를 조합하여 첨가해도 된다.

[0098] [에칭 방법]

[0099] 본 발명에 사용되는 에칭 방법은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한, 공지된 천이 금속의 에칭 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 가스를 사용하는 드라이 에칭이어도 되고, 에칭액을 사용하는 웨트 에칭이어도 되지만, 스루풋이 높고 드라이 에칭에 비해 장치 비용이 저렴한 웨트 에칭이 바람직하다. 이하, 각 에칭 방법에 대해서 설명한다.

[0100] (드라이 에칭)

[0101] 드라이 에칭이란, 반응성의 기체, 이온, 라디칼 등에 의해 피에칭 재료를 에칭하는 방법이다. 천이 금속을 드라이 에칭하는 방법으로는, 공지된 드라이 에칭을 사용할 수 있다. 반응성의 기체를 사용한 경우의 일례를 들면, 염소 가스와 산소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스에 고전압을 가해 플라즈마화하고, 염소/산소/아르곤 플라즈마를 사용하여, 천이 금속을 에칭하는 방법이다.

[0102] (웨트 에칭)

[0103] 웨트 에칭이란, 피에칭 재료를 부식 용해하는 성질을 갖는 에칭액과 피에칭 재료를 접촉시킴으로써 에칭하는 방법이다. 천이 금속의 웨트 에칭에 사용되는 에칭액으로는, 공지된 천이 금속의 에칭액을 사용할 수 있다. 예를 들어, 산화제와 용매를 함유하는 에칭액을 사용하여 웨트 에칭을 실시할 수 있다.

[0104] (에칭액)

[0105] 상기 웨트 에칭에 사용되는 에칭액은, 에칭 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하면서, 그 천이 금속을 에칭할 수 있는 것을 특징으로 하는 에칭액이다. 그 때문에, 반도체 제조 공정에 있어서 천이 금속의 에칭이 필요한 공정, 특히 에칭 후의 평탄성이 요구되는 공정에 바람직하게 사용된다.

- [0106] (산화제)
- [0107] 에칭액에 함유되는 산화제가 천이 금속을 산화하여, 용매에 가용인 화학종으로 변화시킴으로써, 천이 금속의 웨트 에칭을 실시할 수 있다. 이하, 천이 금속이 루테튬인 경우를 예로, 설명한다. 에칭액에 함유되는 산화제가 루테튬을 산화함으로써, 용매에 가용인 RuO_4 , RuO_4^- 또는 RuO_4^{2-} 를 생성시켜, 루테튬을 에칭한다. 산화제로는, 예를 들어, 할로겐산소산, 할로겐산소산 이온, 할로겐산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 할로겐산소산은, 차아염소산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 차아브롬산, 아브롬산, 브롬산, 과브롬산, 차아요오드산, 아요오드산, 요오드산, 메타과요오드산, 오르토과요오드산을 가리킨다. 할로겐산소산 이온은, 차아염소산 이온, 아염소산 이온, 염소산 이온, 과염소산 이온, 차아브롬산 이온, 아브롬산 이온, 브롬산 이온, 과브롬산 이온, 차아요오드산 이온, 아요오드산 이온, 요오드산 이온, 메타과요오드산 이온, 오르토과요오드산 이온을 가리킨다. 상기한 산화제 중, 넓은 pH 범위에서 안정적으로 사용할 수 있어, 농도 범위를 넓게 선택할 수 있는 점에서, 할로겐산소산, 또는 그 이온, 과산화수소가 산화제로서 바람직하고, 차아염소산, 차아브롬산, 과망간산, 과요오드산 (오르토과요오드산 및/또는 메타과요오드산), 또는 이들의 이온이 보다 바람직하고, 차아염소산, 차아브롬산, 과요오드산 (오르토과요오드산 및/또는 메타과요오드산), 또는 이들의 이온이 한층 더 바람직하고, 차아브롬산, 또는 차아브롬산 이온이 가장 바람직하다.
- [0108] 상기 할로겐산소산염 및 과망간산염에 있어서의 카운터 이온 (카티온) 으로는, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 유기계 카티온이다. 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온은, 반도체 웨이퍼 상에 잔류한 경우, 반도체 웨이퍼에 대해 악영향 (반도체 웨이퍼의 수율 저하 등의 악영향) 을 미치는 점에서, 그 배합 비율은 적은 것이 바람직하고, 실제로는 가능한 함유되지 않는 편이 좋다. 따라서, 카운터 이온으로는 유기계 카티온이 바람직하다. 유기계 카티온으로는, 공업적 제조를 고려하면, 테트라메틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온 중 어느 것에서 선택되는 적어도 1 종의 암모늄 이온인 것이 바람직하고, 특히, 테트라메틸암모늄 이온이 바람직하다. 따라서, 카운터 이온으로서 테트라메틸암모늄 이온을 선택함으로써, 에칭액 중의 나트륨 이온이나 칼슘 이온을 저감시킬 수 있기 때문에, 에칭액에 테트라메틸암모늄 이온이 함유되는 것이 바람직하다. 그 유기 카티온은, 후술하는 오늄 이온으로서 기능한다.
- [0109] 상기 산화제를 함유하는 에칭액의 농도는, 산화제의 종류, 천이 금속의 막두께, 에칭 조건 (처리 온도, 처리 시간, pH) 등을 고려하여 결정하면 되지만, 바람직하게는 0.001 mol/L 이상 2 mol/L 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 mol/L 이상 1.5 mol/L 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.01 mol/L 이상 1 mol/L 이하이다. 이 범위 내이면, 천이 금속을 바람직하게 용해, 세정하는 것이 가능하다.
- [0110] (에칭액에 사용되는 용매)
- [0111] 상기 웨트 에칭시, 에칭액에 사용되는 용매는 물 또는 유기 용매이고, 이들을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0112] 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 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0113] 상기 유기 용매는, 상기 에칭액의 기능을 손상시키지 않으면 어떠한 것을 사용해도 된다. 일례를 들면, 스펀, 아세토니트릴, 사염화탄소, 1,4-디옥산 등이지만, 당연히, 유기 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0114] (첨가제)
- [0115] 본 발명에 사용하는 에칭액에는, 원하는 바에 따라 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 종래부터 반도체 용 처리액에 사용되고 있는 첨가제를 첨가해도 된다. 예를 들면, 첨가제로서 산, 알칼리, 금속 방지제, 불소 화합물, 산화제, 환원제, 킬레이트제, 아ни온형 계면 활성제, 카티온형 계면 활성제, 논이온형 계면 활성제, 소포제 등을 첨가할 수 있다.
- [0116] (에칭액의 처리 온도)
- [0117] 본 발명에 사용하는 에칭액의 처리 온도는, 10 °C 이상 90 °C 이하가 바람직하고, 40 °C 이상 90 °C 이하가 보다 바람직하고, 40 °C 이상 80 °C 이하가 더욱 바람직하다. 처리 온도를 상기 범위로 함으로써, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭 속도차가

작아져, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 낮출 수 있다.

[0118] (오늄 이온)

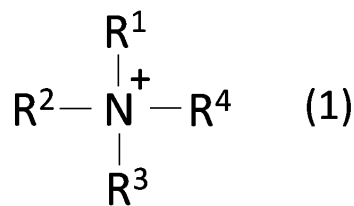
[0119] 본 발명에 사용하는 에칭액은, 또한 오늄 이온을 함유하고 있어도 된다. 오늄 이온을 함유함으로써, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭 속도차가 작아져, 금속의 X 선 회절로부터 계산되는, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 1 에 가까워지게 할 수 있다.

[0120] 오늄 이온은, 제4급 오늄 이온, 제3급 오늄 이온, 제2급 오늄 이온 및 수소로 치환된 오늄 이온이다. 또한, 오늄 이온은, 암모늄 이온, 포스포늄 이온, 플루오로늄 이온, 클로로늄 이온, 브로모늄 이온, 요오드늄 이온, 옥소늄 이온, 술폴늄 이온, 셀레늄 이온, 텔루로늄 이온, 아르소늄 이온, 스티보늄 이온, 비스무토늄 이온 등의 양이온이고, 암모늄 이온, 포스포늄 이온, 또는 술폴늄 이온이 바람직하다. 또한, 오늄 이온은, 암모늄 이온이 더욱 바람직하다. 오늄 이온을 본 에칭액에 첨가하려면, 오늄염으로서 첨가하면 된다. 오늄염은, 오늄 이온과 아니온으로 형성된다.

[0121] 아니온은 음으로 하전된 이온을 말하고, 특별히 한정되지 않지만, 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 수산화물 이온, 질산 이온, 인산 이온, 황산 이온, 황산수소 이온, 메탄황산 이온, 과염소산 이온, 염소산 이온, 아염소산 이온, 차아염소산 이온, 과브롬산 이온, 브롬산 이온, 아브롬산 이온, 차아브롬산 이온, 오르토포요오드산 이온, 메타포요오드산 이온, 요오드산 이온, 아요오드산 이온, 차아요오드산 이온, 아세트산 이온, 탄산 이온, 탄산수소 이온, 플루오로붕산 이온, 또는 트리플루오로아세트산 이온이 바람직하고, 수산화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온이 더욱 바람직하다.

[0122] (암모늄 이온)

[0123] 상기 암모늄 이온으로는, 액 중에서 안정적이고, 공업적으로 입수하기 쉬운 제4급 암모늄 이온이 바람직하다. 제4급 암모늄 이온은, 하기 식 (1) 로 나타낸다.



[0124]

[0125] (식 (1) 중, R^1, R^2, R^3, R^4 는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기, 알릴기, 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 갖는 아르알킬기, 또는 아릴기이다. 단, 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 이상이다. 또한, 아르알킬기 중의 아릴기 및 아릴기의 고리에 있어서 적어도 1 개의 수소는, 불소, 염소, 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. 바람직하게 사용할 수 있는 제4급 암모늄 이온의 구체예를 들면, 에틸트리메틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 테트라펜틸암모늄 이온, 테트라헥실암모늄 이온, 트리에틸메틸암모늄 이온, 트리부틸메틸암모늄 이온, 트리-n-옥틸메틸암모늄 이온, 헥실트리메틸암모늄 이온, n-옥틸트리메틸암모늄 이온, 노닐트리메틸암모늄 이온, 데실트리메틸암모늄 이온, 라우릴트리메틸암모늄 이온, 테트라데실트리메틸암모늄 이온, 헥사데실트리메틸암모늄 이온, 헵타데실트리메틸암모늄 이온, 옥타데실트리메틸암모늄 이온, 디데실디메틸암모늄 이온, 디도데실디메틸암모늄 이온, 테트라헵틸암모늄 이온을 들 수 있다.

[0126] (아니온종)

[0127] 본 발명에 사용하는 에칭액에는, 에칭 후의 평탄성의 저하를 억제할 목적으로, 추가로, 아니온종이 함유되어 있어도 된다. 상기 아니온종으로는, 구체적으로는, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^- 등의 할로젠산 이온 ; ClO_2^-, BrO_2^-, IO_2^- 등의 아할로젠산 이온 ; Cl^-, Br^-, I^- 등의 할로젠화물 이온을 들 수 있다. 이들 아니온종은 에칭액 중에 1

중 함유되어 있어도 되고, 2 종 이상의 아니온종이 함유되어 있어도 된다.

- [0128] 에칭액 중에 함유되는 그 아니온종의 1 종의 농도는, 0.30 mol/L ~ 6.00 mol/L 인 것이 바람직하고, 0.30 mol/L ~ 3.00 mol/L 인 것이 보다 바람직하고, 0.30 mol/L ~ 1.00 mol/L 인 것이 가장 바람직하다. 에칭액 중에 아니온종을 상기의 범위에서 함유함으로써, 천이 금속에 대해 충분한 에칭 속도를 유지하고, 또한, 에칭에 의한 평탄성의 저하를 억제하는 효과가 있다. 에칭액에 함유하는 상기 아니온종이 2 종 이상 함유되는 경우에는, 함유되는 아니온종 중 적어도 1 종이, 에칭액 중에 0.30 mol/L ~ 6.00 mol/L 로 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0129] (에칭액의 pH)
- [0130] 본 발명에서 사용하는 에칭액의 25 °C 에 있어서의 pH 는, 8 이상 14 이하인 것이 바람직하다.
- [0131] 그 에칭액의 pH 를 이 범위로 제어하는 것은, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하의 범위로 하는 데에 바람직하다.
- [0132] 에칭액의 pH 를 조정하기 위해서, 산 또는 알칼리를 에칭액에 첨가할 수 있다. 그 산으로는, 무기산, 유기산 중 어느 것이어도 되고, 일례를 들면, 불산, 염산, 브롬화수소산, 질산, 아세트산, 황산, 피옥소이황산, 포름산 등이지만, 이 밖에도 반도체용의 에칭액에 사용되는 널리 공지된 산을 하등 제한없이 사용할 수 있다. 그 알칼리로는, 반도체 제조에 있어서 수율 저하의 요인이 되는 금속 이온을 함유하지 않는 점에서, 유기 알칼리를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 알칼리 중에서도, 공업적으로 입수하기 쉽고, 에칭액 중에 함유되는 산화제와 안정적으로 공존하기 쉬운, 수산화테트라알킬암모늄인 것이 바람직하다. 이와 같은 수산화테트라알킬암모늄의 예를 들면, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화에틸트리메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 콜린 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 단위 중량당 수산화물 이온수가 많아, 고순도품을 용이하게 입수 가능한 점에서, 그 유기 알칼리는 수산화테트라메틸암모늄, 수산화에틸트리메틸암모늄인 것이 보다 바람직하다.
- [0133] (차아염소산을 함유하는 에칭액의 pH)
- [0134] 상기 차아염소산을 함유하는 에칭액의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 9 이상 13 이하인 것이 보다 바람직하다. 그 에칭액의 pH 를 이 범위로 제어하는 것은, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하의 범위로 하는 데에 바람직하다.
- [0135] (차아브롬산을 함유하는 에칭액의 pH)
- [0136] 상기 차아브롬산을 함유하는 에칭액의 25 °C 에 있어서의 pH 가 8 이상 14 이하인 것이 바람직하고, 8 이상 13.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 이상 13 이하인 것이 더욱 바람직하고, 9 이상 12.5 이하인 것이 특히 바람직하다. 그 에칭액의 pH 를 이 범위로 제어하는 것은, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서의, 임의의 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하의 범위로 하는 데에 바람직하다.
- [0137] 본 발명의 다른 양태는, 상기 천이 금속을 포함하는 반도체의 처리 방법을 포함하는, 천이 금속을 포함하는 반도체의 제조 방법이다.
- [0138] 본 형태의 제조 방법은, 상기 서술한 처리 방법 외에, 웨이퍼 제작 공정, 산화막 형성 공정, 트랜지스터 형성 공정, 배선 형성 공정, CMP 공정에서 선택되는 1 이상의 공정 등, 반도체의 제조 방법에 사용되는 공지된 공정을 포함해도 된다.
- [0139] (처리액)
- [0140] 본 발명의 또 다른 양태로서, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 반도체용 처리액을 들 수 있다. 여기서, 그 양쪽성 계면 활성제는, 카르복시베타인형, 이미다졸린 유도체형, 글리신형, 아민옥사이드형의 양쪽성 계면 활성제이다. 보다 구체적으로는, 알킬베타인, 지방산 아미드알킬베타인 등의 카르복시베타인형 계면 활성제, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸륨베타인 등의 이미다졸린 유도체형 계면 활성제, 알킬디에틸렌트리아미노아세트산, 디알킬디에틸렌트리아미노아세트산 등의 글리신형 계면 활성제, 알킬아민옥사이드 등의 아민옥사이드형 계면 활성제 등이다.
- [0141] 또, 상기 아민은, 제3급 아민, 제2급 아민, 제1급 아민 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 트리메틸아민, 디메

틸아민, 모노메틸아민, 트리에틸아민, 디에틸메틸아민, 에틸디메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, N,N-디이소프로필에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 아민, 아닐린, 카테콜아민 등의 방향족 아민, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 퀴누클리딘, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 옥사졸, 티아졸 등의 복소 고리형 아민, 및 에테르아민이나 아미노산 등의 아민 유도체 등이다. 또한, 상기의 (배위자)의 설명에서 예시한 화합물 중, 질소 원자를 함유하는 화학종도, 본 양태의 처리액에 함유되는 아민으로서 바람직하게 사용할 수 있지만, 당연히 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 아민에 있어서, 질소 원자에 결합하고 있는 수소 또는 탄소 원자는 다른 원자 또는 관능기에 치환되어 있어도 된다.

[0142] 본 양태의 처리액이 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유함으로써, 상기 세정액에 함유되는 계면 활성제 또는 배위자의 설명에서 나타난 메커니즘에 의해, 천이 금속 표면으로의 천이 금속 산화물의 부착 또는 석출을 억제하는 효과가 발휘된다. 이로써, 본 양태의 처리액으로 처리한 천이 금속의 표면은 천이 금속 산화물의 영향을 받기 어려워져, 약액 처리에 수반되는 천이 금속 표면의 평탄성 저하를 억제할 수 있다. 따라서, 본 양태의 처리액은, 반도체 소자의 제조에 있어서, 천이 금속의 평탄성이 요구되는 공정에 바람직하게 사용할 수 있는 처리액이다. 예를 들어, 트랜지스터 형성 공정, 배선 형성 공정, CMP 공정 등이지만, 당연히, 이들 공정에 한정되지 않고 사용 가능하다. 또, 본 양태의 처리액은, 단독으로 사용할 수도 있고, 다른 처리액과 조합하여 사용할 수도 있다. 예를 들어, 본 양태의 처리액을 웨이퍼에 끼얹음으로써, 또는 웨이퍼를 본 양태의 처리액에 침지시킴으로써, 웨이퍼에 함유되는 천이 금속 표면에 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 배위시킬 수 있다. 이 때, 천이 금속 표면에 배워진 양쪽성 계면 활성제 또는 아민은, 천이 금속의 보호층으로서 작용함과 동시에, 천이 금속 산화물이나 유기물, 또는 그 밖의 석출물 등이 천이 금속 표면에 석출되는 것을 방지하는 역할을 한다. 이로써, 약액 처리 후의 천이 금속 표면의 평탄성을 유지하는 것이 가능해진다. 따라서, 본 양태의 처리액의 이용은, 다른 처리액을 사용하여 웨이퍼에 포함되는 천이 금속을 가공하기 전인 것이 바람직하지만, 후술하는 바와 같이, 본 양태의 처리액이 산화제 등을 함유하는 경우에는, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민에 의한 천이 금속의 보호와, 산화제 등에 의한 천이 금속의 가공을 동시에 실시할 수 있는 처리액이 된다.

[0143] 또한, 상기 에칭액의 설명에서 나타난 바와 같이, 산화제를 함유하는 처리액에 의한 웨트 처리를 복수 회 실시하는 경우에는, 산화제에 의한 처리 전 및/또는 처리 후에, 본 양태의 처리액을 바람직하게 사용할 수 있다. 산화제를 사용할 때마다 본 양태의 처리액으로 천이 금속을 포함하는 웨이퍼를 처리함으로써, 천이 금속 표면에 배워지는 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 양을 제어하여, 산화제에 의한 복수 회의 처리를 동일하게 실시하는 것이 가능하게 된다. 이로써, 산화제에 의한 웨트 처리를 복수 회 실시한 경우에도, 산화제의 효과가 바뀌지 않고 얻어지기 때문에, 웨트 처리의 횟수로 약액 처리의 효과를 제어할 수 있다. 예를 들면, 웨트 처리가 산화제에 의한 에칭이면, 1 회의 에칭에 의한 에칭량과 처리 횟수의 곱에 의해, 복수 회의 처리 후의 에칭량을 제어할 수 있어, 정밀한 가공이 가능해진다. 또한, 본 양태의 처리액을 사용함으로써 천이 금속 표면의 평탄성이 유지되기 때문에, 웨트 처리를 복수 회 실시한 경우라도, 그 후의 처리가 천이 금속 표면 거칠음 등에 의해 방해받는 일은 없다.

[0144] 상기, 처리액에 함유되는 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 농도, 처리액의 pH, 처리액의 용매, 및 처리액에 함유되어도 되는 그 밖의 첨가제는, 상기의 세정액에 함유되는 계면 활성제 또는 배위자의 설명에서 나타난 범위나 조건을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0145] 본 양태의 처리액은, 추가로 산화제를 함유하고 있어도 된다. 처리액에 산화제가 함유됨으로써, 처리액의 산화 환원 전위 (ORP)가 안정되고, 천이 금속 산화물의 화학 상태 (산화 상태)가 안정된다. 이로써, 그 천이 금속 산화물의 산화 상태가 저하되어 천이 금속 표면에 부착 또는 석출이 보다 발생하기 어려워져, 천이 금속 산화물의 영향이 작은, 평탄성이 우수한 천이 금속 표면으로 하는 것이 가능하게 된다. 또한, 상기 서술한 바와 같이, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민에 의한 천이 금속 표면의 보호와, 천이 금속의 에칭을 동시에 실시할 수 있기 때문에, 평탄성이 우수하고, 생산 효율이 양호한 천이 금속 가공이 가능해진다.

[0146] 이와 같은 산화제로는, 상기 서술한 (산화제)의 설명에서 든 산화제를 바람직하게 사용할 수 있고, 할로겐산소산, 할로겐산소산 이온, 할로겐산소산염, 과망간산, 과망간산 이온, 과망간산염, 세륨(IV)염, 페리시안염, 과산화수소, 또는 오존 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 넓은 pH 범위에서 안정적으로 사용할 수 있고, 농도 범위를 넓게 선택할 수 있는 점에서, 할로겐산소산, 또는 그 이온, 과산화수소가 산화제로서 적합하고, 차아염소산, 차아브롬산, 과망간산, 과요오드산 (오르토표요오드산 및/또는 메타표요오드산), 또는 이들의 이온이 보다 바람직하고, 차아염소산, 차아브롬산, 과요오드산 (오르토표요오드산 및/또는 메타표요오드산), 또는 이들의

이온이 한층 더 바람직하고, 차아브롬산, 또는 차아브롬산 이온이 가장 바람직하다.

[0147] 상기, 차아브롬산 또는 차아브롬산 이온이 본 양태의 처리액에 함유되는 경우, 그 농도나 처리액의 pH 등에 대해서는, 상기 (예칭액) 에 함유되는 산화제의 설명으로서 기재한 내용을 바람직하게 이용할 수 있다. 처리액에 함유되는 산화제의 산화력이 강하면, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 분해가 발생하는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 산화제의 종류나 양, 처리액의 pH, 산화제 또는 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 처리액에 첨가하는 순서를 적절히 조정함으로써, 산화제의 영향을 작게 할 수 있다. 또한, 산화제에 의해 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 분해가 일어나는 것을 이용하여, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 분해 생성물을 처리액 중에서 만들어 낼 수도 있다. 예를 들어, 제3급 아민과 산화제를 반응시킴으로써 제2급 아민 및/또는 제1급 아민을 함유하는 처리액으로 하고, 그 처리액을 사용할 수도 있다.

[0148] 또한, 본 양태의 처리액에는, 상기 서술한 계면 활성제, 배위자, 오늄 이온, 암모늄 이온, 아니온종, 그 밖의 첨가제가 함유되어 있어도 되고, 이들 첨가제를 사용하는 경우의 조건은, 각각의 첨가제의 설명에 있어서 서술한 내용을 아무런 제한없이 바람직하게 사용할 수 있다.

[0149] 본 양태의 처리액의 용매는, 특별히 제한되지 않고, 물이어도 되고, 유기 용매여도 된다. 처리액에 함유되는 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 용해성이 나쁘면, 파티클로서 천이 금속을 포함하는 웨이퍼의 표면에 석출될 우려가 있다. 반도체 제조에 있어서, 파티클은 수율 저하의 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다. 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 용해성을 높이고, 천이 금속 표면에 파티클이 석출될 가능성을 저감시킨다는 관점에서, 본 양태의 처리액에 사용하는 용매로는, 물인 것이 바람직하고, 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. 본 양태의 처리액에 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 방법에 의해 얻을 수 있다. 또, 용매로서 물과 유기 용매를 병용해도 된다. 물과 유기 용매를 병용함으로써, 천이 금속의 산화가 비교적 완만하게 진행되기 때문에, 회로 형성부의 배선 등의 산화를 억제할 수 있다. 물과 유기 용매를 병용하는 경우, 물과 유기 용매의 질량비(물/유기 용매)는, 60/40 ~ 99.9/0.1 정도여도 된다.

[0150] (제조법)

[0151] 본 양태의 처리액의 제조 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기의 용매에 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 용해 또는 분산에 의해, 처리액 중에 파티클이 발생할 우려가 있는 경우에는, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 용매에 첨가한 후에 용액 또는 분산액을 교반하고, 가열하고, 순환하여, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민의 용해를 촉진해도 되고, 적절한 필터를 사용해서 여과하여 그 파티클을 제거하는 것도 가능하다.

[0152] (처리액의 사용)

[0153] 본 양태의 처리액은, 양쪽성 계면 활성제 또는 아민을 함유하는 처리액이고, 이들 양쪽성 계면 활성제 또는 아민이 천이 금속 표면에 배위함으로써, 보호층을 형성하여, 천이 금속의 에칭시의 표면 거칠음을 억제하고, 에칭 후에도 천이 금속 표면의 평탄성을 유지할 수 있는 처리액이다. 본 양태의 처리액을 바람직하게 적용할 수 있는 천이 금속은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, Ru, Rh, Ti, Ta, Co, Cr, Hf, Os, Pt, Ni, Mn, Cu, Zr, La, Mo, W 등을 바람직하게 처리할 수 있다. 그 중에서도, Ru, W, Mo, Cr 은, 상기 서술한 양쪽성 계면 활성제 또는 아민에 의한 배위를 받기 쉽고, 효과적으로 보호되기 때문에, 에칭 처리 후에도 그 표면의 평탄성을 바람직하게 유지하는 것이 가능하다. 따라서, 본 양태의 처리액은, 웨이퍼에 함유되는 루테튬, 텅스텐, 몰리브덴, 크롬을, 그 평탄성을 유지하면서, 에칭할 수 있는 처리액이다.

[0154] 실시예

[0155] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0156] (천이 금속의 성막 및 막두께 변화량)

[0157] 실시예 및 비교예에서 사용한 천이 금속막은 다음과 같이 성막하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 배치식 열 산화로를 사용하여 산화막을 형성하고, 그 위에 스퍼터법을 사용하여 천이 금속을 성막하였다. 천이 금속이 루테튬인 경우, 루테튬을 1200 Å (±10 %) 성막하였다. 천이 금속이 몰리브덴인 경우, 몰리브덴을 1000 Å (±10 %) 성막하였다. 4 탐침 저항 측정기 (로레스타-GP, 미츠비시 케미컬 아날리테크사 제조) 에 의해 시

트 저항을 측정하여 막두께로 환산하고, 에칭 처리 전의 천이 금속 막두께로 하였다. 에칭 처리 후에도 마찬가지로 4 탐침 저항 측정기에 의해 시트 저항을 측정하고 막두께로 환산하여, 에칭 처리 후의 천이 금속 막두께로 하였다. 에칭 처리 후의 천이 금속 막두께와 에칭 처리 전의 천이 금속 막두께의 차를, 에칭 처리 전 후의 막두께 변화량으로 하였다.

- [0158] (천이 금속의 에칭 속도의 산출 방법)
- [0159] 실시예 및 비교예에서 조제한 에칭액 60 mL 를, 덮개를 구비한 불소 수지제 용기 (AsOne 제조, PFA 용기 94.0 mL) 에 준비하였다. 10 × 20 mm 로 한 각 샘플편을, 에칭액 중에 10 ~ 90 °C 에서 천이 금속막이 30 nm 에칭될 때까지 침지하였다. 에칭 처리 전후의 막두께 변화량을, 침지한 시간으로 나눈 값을 에칭 속도로서 산출하고, 본 발명에 있어서의 에칭 속도로서 평가하였다.
- [0160] (차아염소산테트라메틸암모늄 ((CH₃)₄NC1O) 과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액의 조제)
- [0161] 2 L 의 유리제 3 구 플라스크 (코스모스 비드사 제조) 에 25 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 209 g, 이온 교환수 791 g 을 혼합하여 5.2 질량% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 얻었다. 이 때의 pH 는 13.8 이었다.
- [0162] 이어서, 3 구 플라스크 내에 회전자 (AsOne 사 제조, 전체 길이 30 mm × 직경 8 mm) 를 넣었다. 하나의 개구부에 온도계 보호관 (코스모스 비드사 제조, 바닥 밀봉형) 과 온도계를 투입하고, 다른 하나의 개구부는, 염소 가스 bombe 및 질소 가스 bombe 에 접속되어, 염소 가스/질소 가스의 전환이 임의로 가능한 상태로 한 PFA 튜브 (플론 공업 주식회사 제조, F-8011-02) 의 선단을 삽입하여 그 용액 바닥부에 침지시키고, 나머지 하나의 개구부는 5 질량% 의 수산화나트륨 수용액으로 채운 가스 세정병 (AsOne 사 제조, 가스 세정병, 형번 2450/500) 에 접속하였다. 질소 가스를 PFA 튜브로부터 200 ccm (25 °C) 으로 20 분간 흘림으로써 기상부의 이산화탄소를 몰아내었다.
- [0163] 그 후, 마그넷 스테러 (AsOne 사 제조, C-MAG HS10) 를 3 구 플라스크 하부에 설치하여 300 rpm 으로 회전시키면서, 3 구 플라스크 외주부를 빙수로 냉각하면서 염소 가스 (후지옥스사 제조, 사양 순도 99.4 %) 를 200 ccm (25 °C) 으로 180 분간 공급하여, 0.28 mol/L 차아염소산테트라메틸암모늄과 0.01 mol/L 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액을 얻었다. 이 때, 반응 중의 액온은 11 °C 였다.
- [0164] (차아염소산 이온 및 차아브롬산 이온 농도의 측정 방법)
- [0165] 차아염소산 이온 및 차아브롬산 이온 농도의 측정은 자외 가시 분광 광도계 (UV-2600, 시마즈 제작소사 제조) 를 사용하였다. 농도를 미리 알고 있는 차아브롬산 이온 및 차아염소산 이온 수용액을 사용해서 검량선을 작성하고, 제조한 에칭액 중의 차아염소산 이온 농도 및 차아브롬산 이온 농도를 결정하였다.
- [0166] (루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 루테늄 (002) 의 에칭량비의 산출 방법)
- [0167] X 선 회절 장치 (BRUKER 사 제조, D2 PHASER) 를 사용하여, 에칭 처리 전후의 루테늄막의 루테늄 (002) 및 루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 피크 면적을 구하였다. 측정 조건은 이하와 같다.
- [0168] · X 선원 : Cu/Kα 선
- [0169] · 관전압/전류 : 30 kV/10 mA
- [0170] · 주사 속도 : 11 deg/min
- [0171] · 주사 범위 : 10 ~ 90°
- [0172] 에칭 처리 전의 루테늄 (002) 의 피크 면적에서, 에칭 처리 후의 루테늄 (002) 의 피크 면적을 뺀 값을 루테늄 (002) 의 피크 면적의 변화량으로 하였다. 루테늄 (002) 의 피크 면적의 변화량을 에칭 처리 전의 루테늄 (002) 의 피크 면적으로 나누어, 백분율로 한 값을 루테늄 (002) 의 변화율로 하였다. 루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 변화율도, 루테늄 (002) 의 변화율과 동일한 방법으로 산출하였다.
- [0173] 이어서, 루테늄 (002) 의 피크 면적의 변화율을, 루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 피크 면적의 변화율로 나눈 값을, 루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나에 대한 루테늄 (002) 의 에

칭량비로 하였다. 에칭량비와 에칭 속도비는 동등하여, 에칭 속도비가 1 에 가까워짐으로써 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로 평탄성의 저하가 억제된다.

- [0174] (루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도 산출 방법)
- [0175] 루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면이 (101) 인 경우에 대해 이하에 설명한다. X 선 회절 장치 (BRUKER 사 제조, D2 PHASER) 를 사용하여, 에칭 처리 전후의 루테늄 (101) 의 피크 면적을 구하였다. 루테늄 (101) 의 변화율을, 상기 루테늄 (002) 의 변화율과 동일한 방법으로 산출하였다. 에칭 처리 전의 막두께에 루테늄 (101) 의 변화율을 곱한 값을, 루테늄 (101) 의 막두께 변화량으로 하고, 이것을 침지 시간으로 나눈 값을 루테늄 (101) 의 에칭 속도로 하였다.
- [0176] (몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 몰리브덴 (110) 의 에칭량비의 산출 방법)
- [0177] X 선 회절 장치 (BRUKER 사 제조, D2 PHASER) 를 사용하여, 에칭 처리 전후의 몰리브덴막의 몰리브덴 (110) 및 몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 피크 면적을 구하였다. 측정 조건은 루테늄의 경우와 동일하다.
- [0178] 에칭 처리 전의 몰리브덴 (110) 의 피크 면적에서, 에칭 처리 후의 몰리브덴 (110) 의 피크 면적을 뺀 값을 몰리브덴 (110) 의 피크 면적의 변화량으로 하였다. 몰리브덴 (110) 의 피크 면적의 변화량을 에칭 처리 전의 몰리브덴 (110) 의 피크 면적으로 나누고, 백분율로 한 값을 몰리브덴 (110) 의 변화율로 하였다. 몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 변화율도, 몰리브덴 (110) 의 변화율과 동일한 방법으로 산출하였다.
- [0179] 이어서, 몰리브덴 (110) 의 피크 면적의 변화율을, 몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 피크 면적의 변화율로 나눈 값을, 몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나에 대한 몰리브덴 (110) 의 에칭량비로 하였다. 에칭량비와 에칭 속도비는 동등하여, 에칭 속도비가 1 에 가까워짐으로써 에칭 속도차가 작아지고, 결과적으로 평탄성의 저하가 억제된다.
- [0180] (몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도 산출 방법)
- [0181] 몰리브덴 (110) 을 제외한 몰리브덴의 결정면 중 어느 하나의 결정면이 (211) 인 경우에 대해 이하에 설명한다. X 선 회절 장치 (BRUKER 사 제조, D2 PHASER) 를 사용하여, 에칭 처리 전후의 몰리브덴 (211) 의 피크 면적을 구하였다. 몰리브덴 (211) 의 변화율을, 상기 몰리브덴 (110) 의 변화율과 동일한 방법으로 산출하였다. 에칭 처리 전의 막두께에 몰리브덴 (211) 의 변화율을 곱한 값을, 몰리브덴 (211) 의 막두께 변화량으로 하고, 이것을 침지 시간으로 나눈 값을 몰리브덴 (211) 의 에칭 속도로 하였다.
- [0182] (에칭 후의 표면 평가)
- [0183] 전계 방사형 주사 전자 현미경 (JSM-7800F Prime, 니혼 전자사 제조) 에 의해 에칭 전과 에칭 후의 천이 금속 표면을 관찰하여, 평탄성을 확인하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 표면 거칠음이 적은 순으로 A ~ D 로 되어 있고, 어느 것이나 평가 A ~ C 가 허용 레벨, 평가 D 가 불가 레벨이다.
- [0184] A : 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 는 보이지 않는다
- [0185] B : 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 가 약간 보인다
- [0186] C : 표면 전체에 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 는 보이지만, 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 의 정도가 얇다
- [0187] D : 표면 전체에 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 가 보이고, 또한 평탄성의 저하 (표면 거칠음) 의 정도가 깊다
- [0188] (pH 측정)
- [0189] 실시예 및 비교예에서 조제한 측정 시료액 10 mL 를, 탁상형 pH 미터 (LAQUA F-73, 호리바 제작소사 제조) 를 사용하여 pH 측정하였다. pH 측정은, 에칭액을 조제하고, 25 °C 에서 안정된 후에, 실시하였다.
- [0190] (시약)
- [0191] 실시예 및 비교예에 사용한 시약은 이하와 같다.
- [0192] 차아염소산나트륨 이수화물 (NaClO · 5H₂O) : 후지 필름 와코 순약사 제조

- [0193] 오르토과요오드산 (H_5IO_6) : 후지 필름 와코 순약사 제조
- [0194] 브롬화나트륨 (NaBr) : 후지 필름 와코 순약사 제조
- [0195] 브롬화테트라메틸암모늄 ($(CH_3)_4NBr$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0196] 15 wt % HCl : 칸토 화학사 제조 (35 wt % HCl 을 초순수에 의해 희석하여 조제)
- [0197] 1 mol/L NaOH : 후지 필름 와코 순약사 제조
- [0198] 25 wt % 수산화테트라메틸암모늄 ($(CH_3)_4NOH$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0199] 테트라메틸암모늄클로라이드 ($C_4H_{12}ClN$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0200] 테트라프로필암모늄클로라이드 ($C_{12}H_{28}ClN$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0201] 옥틸트리메틸암모늄클로라이드 ($C_{11}H_{26}ClN$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0202] 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드 ($C_{21}H_{46}ClN$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0203] 디도데실디메틸암모늄클로라이드 ($C_{26}H_{56}ClN$) : 도쿄 화학 공업사 제조
- [0204] <실시에 1>
- [0205] (에칭액의 제조)
- [0206] 차아염소산나트륨 오수화물에 1 mol/L 의 NaOH 수용액 및 초순수를 첨가하여, pH 13.0 이고, 1.0 mol/L 의 차아염소산 이온을 함유하는 수용액을 조제하였다. 브롬화나트륨에 1 mol/L 의 NaOH 수용액과 초순수를 첨가하여, pH 13.0 이고, 1.0 mol/L 의 브롬화물 이온을 함유하는 수용액을 조제하였다. 차아염소산 이온을 함유하는 수용액과 브롬화물 이온을 함유하는 수용액을 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 실시예 1 로서 기재된 차아브롬산 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다.
- [0207] (에칭 대상의 샘플의 준비)
- [0208] (천이 금속의 성막 및 막두께 변화량) 에 기재한 방법으로 루테늄막 및 몰리브덴막을 성막하고, 10×20 mm 로 커트한 샘플편을 평가에 사용하였다.
- [0209] (평가)
- [0210] 제조한 에칭액을 사용하여, 상기 서술한 방법에 따라서 루테늄을 처리한 후, 루테늄 (101) 또는 루테늄 (100) 에 대한 루테늄 (002) 의 에칭량비 및 표면의 평탄성을 평가하였다.
- [0211] 또한, 제조한 에칭액을 사용하여, 상기 서술한 방법에 따라서 몰리브덴을 처리한 후, 몰리브덴 (211) 에 대한 몰리브덴 (110) 의 에칭량비 및 표면의 평탄성을 평가하였다.
- [0212] <실시에 2>
- [0213] 실시예 2 는, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록, 차아염소산 이온을 함유하는 수용액 및 브롬화물 이온을 함유하는 수용액의 pH 를 12.5, 농도를 0.2 mol/L 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방법으로 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0214] <실시에 3>
- [0215] 실시예 3 은, 상기 (차아염소산테트라메틸암모늄 ($(CH_3)_4NClO$) 과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액의 조제) 에 의해 얻어진 0.28 mol/L 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 0.01 mol/L 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에 15 wt % 의 HCl 및 초순수를 첨가하여, pH 9.0 이고, 0.012 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A 라고 부른다) 을 조제하였다. 브롬화테트라메틸암모늄에 25 % 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 및 초순수를 첨가하여, pH 9.0 이고, 0.012 mol/L 의 브롬화물 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 B 라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A 와 수용액 B 를 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 실시예 3 으로서 기재된 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

- [0216] <실시예 4 ~ 8>
- [0217] 실시예 4 는, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록, 수용액 A 및 수용액 B 의 pH 를 8.0, 수용액 A 의 차아염소산 이온 농도 및 수용액 B 의 브롬화물 이온 농도를 0.02 mol/L 로 한 것 이외에는 실시예 3 과 동일한 방법으로 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다. 실시예 5 ~ 8 도 동일하게, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록 수용액 A 및 수용액 B 의 pH 및 농도를 변경한 것 이외에는 실시예 3 과 동일한 방법으로 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0218] <실시예 9 ~ 10>
- [0219] 실시예 9 ~ 10 은, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록, 오르토과요오드산에 25 wt% 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 및 초순수를 첨가함으로써 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0220] <실시예 11>
- [0221] 실시예 11 은, 실시예 3 과 동일한 방법을 사용하여, pH 11.0 이고, 0.012 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A1 이라고 부른다) 을 조제하였다. 브롬화테트라메틸암모늄에 0.006 mol/L 가 되도록 테트라프로필암모늄클로라이드를 첨가하고, 초순수와 25 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 첨가함으로써, pH 11.0 이고, 0.006 mol/L 의 테트라프로필암모늄클로라이드, 0.012 mol/L 브롬화물 이온, 및 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 B1 이라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A1 과 수용액 B1 을 1 : 1 의 체적비로 혼합하고, 표 1 에 기재된 차아브롬산 이온 및 0.003 mol/L 테트라프로필암모늄 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0222] <실시예 12>
- [0223] 실시예 12 는, 실시예 1 과 동일한 방법을 사용하여, pH 12.5 이고, 1.0 mol/L 의 차아염소산 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A2 라고 부른다) 을 조제하였다. 브롬화나트륨에 0.004 mol/L 가 되도록 옥틸트리메틸암모늄클로라이드를 첨가하고, 초순수와 1 mol/L 의 NaOH 수용액을 첨가함으로써, pH 12.5 이고, 0.004 mol/L 의 옥틸트리메틸암모늄클로라이드, 및 1.0 mol/L 브롬화물 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 B2 라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A2 와 수용액 B2 를 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 기재된 차아브롬산 이온 및 0.002 mol/L 의 옥틸트리메틸암모늄 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0224] <실시예 13>
- [0225] 실시예 13 은, 실시예 3 과 동일한 방법을 사용하여, pH 10.0 이고, 0.02 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A3 이라고 부른다) 을 조제하였다. 브롬화테트라메틸암모늄에 0.002 mol/L 가 되도록 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드를 첨가하고, 초순수와 25 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 첨가함으로써, pH 10.0 이고, 0.002 mol/L 의 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드, 및 0.02 mol/L 브롬화물 이온, 및 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 B3 이라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A3 과 수용액 B3 을 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 기재된 차아브롬산 이온 및 0.001 mol/L 의 옥타데실트리메틸암모늄 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0226] <실시예 14>
- [0227] 실시예 14 는, 표 1 에 나타낸 pH, 조성이 되도록, 수용액 A3 의 pH 를 11.0, 차아염소산 이온 농도를 0.06 mol/L 및 수용액 B3 의 pH 를 11.0 으로 하고, 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드 대신에 0.004 mol/L 의 옥틸트리메틸암모늄클로라이드를 사용하고, 브롬화물 이온 농도를 0.06 mol/L 로 한 것 이외에는 실시예 13 과 동일한 방법으로 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.
- [0228] <실시예 15>
- [0229] 실시예 15 는, 표 1 에 나타낸 pH, 조성이 되도록 수용액 A2 및 수용액 B2 의 pH 13.5, 수용액 A2 의 차아염소

산 이온 농도 및 수용액 B2 의 브롬화물 이온 농도를 2.0 mol/L 로 한 것 이외에는 실시예 12 와 동일한 방법으로 차아브롬산 이온을 함유하는 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다. 이 때, 옥틸트리메틸암모늄 이온이 0.002 mol/L 가 되도록 오늄 이온 농도를 조정하였다.

[0230] <실시예 16>

[0231] 실시예 16 은, 상기 조작에 의해 얻어진 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에 15 wt% 의 HCl 및 초순수를 첨가하여, 표 1 에 기재된 차아염소산 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다. 이 때, 에칭액 중의 염화물 이온 농도가 0.5 mol/L 가 되도록 테트라메틸암모늄클로라이드를 첨가하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0232] <실시예 17>

[0233] 실시예 17 은, pH 의 조정에 사용하는 알칼리로서 20 % 수산화에틸트리메틸암모늄을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방법으로 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0234] <실시예 18>

[0235] 실시예 18 은, 상기 (차아염소산테트라메틸암모늄 ((CH₃)₄NCIO) 과 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액의 조제) 에 의해 얻어진 0.28 mol/L 차아염소산테트라메틸암모늄 수용액과 0.01 mol/L 수산화테트라메틸암모늄의 혼합 용액에 25 % 의 수산화테트라메틸암모늄 및 초순수를 첨가하여, pH 13.0 이고, 0.2 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A4 라고 부른다) 을 조제하였다. 브롬화테트라메틸암모늄에 0.01 mol/L 가 되도록 수산화에틸트리메틸암모늄, 25 % 의 수산화테트라메틸암모늄 수용액 및 초순수를 첨가하여, pH 13.0 이고, 0.2 mol/L 의 브롬화물 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 B4 라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A4 와 수용액 B4 를 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 실시예 17 로서 기재된 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0236] <실시예 19>

[0237] 실시예 19 는, 실시예 16 과 동일한 방법을 사용하여 pH 10.0 이고, 0.2 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 (이하, 수용액 A5 라고 부른다) 을 조제하였다. 또, 실시예 9 와 동일한 방법을 사용하여 pH 10.0 이고, 0.2 mol/L 의 오르토과요오드산 수용액 (이하, 수용액 B5 라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A5 와 수용액 B5 를 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 실시예 19 로서 기재된 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0238] <실시예 20>

[0239] 실시예 20 은, 실시예 18 과 동일한 방법을 사용하여, pH 13.0 이고, 0.2 mol/L 의 차아염소산 이온과 테트라메틸암모늄 이온을 함유하는 수용액 A4 를 조제하였다. 또, 실시예 9 와 동일한 방법을 사용하여, pH 13.0 이고, 0.2 mol/L 의 오르토과요오드산 수용액 (이하, 수용액 B6 이라고 부른다) 을 조제하였다. 수용액 A4 와 수용액 B6 을 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 실시예 20 으로서 기재된 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0240] <비교예 1>

[0241] 차아염소산나트륨 오산화물에 15 wt% 의 HCl 및 초순수를 첨가하여, pH 6.0, 0.01 mol/L 의 차아염소산나트륨 수용액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0242] <비교예 2>

[0243] 비교예 2 는, 표 1 에 나타낸 조성이 되도록, pH 조정시에 1 mol/L 의 NaOH 수용액 대신에 15 wt% 의 HCl 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방법으로 차아브롬산 이온을 함유하는 에칭액을 조제하고, 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테튬막 및 몰리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0244] <비교예 3>

[0245] 비교예 3 은 실시예 1 과 동일한 방법을 사용하여, pH 14.0 이고, 1.0 mol/L 의 차아염소산 이온을 함유하는 수용액을 조제하였다. 디도데실디메틸암모늄클로라이드, 브롬화나트륨에 1 mol/L 의 NaOH 수용액과 초순수를 첨가하여, pH 14.0 이고, 0.00001 mol/L 의 디도데실디메틸암모늄 이온 및 1.0 mol/L 의 브롬화물 이온을 함유하는 수용액을 조제하였다. 차아염소산 이온을 함유하는 수용액과 디도데실디메틸암모늄 이온 및 브롬화물 이온을 함유하는 수용액을 1 : 1 의 체적비로 혼합하여, 표 1 에 비교예 3 으로서 기재된 차아브롬산 이온을 함유하는 에칭액을 조제하였다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 및 폴리브덴막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

표 1

	처리액		
	산화제	오늄 이온	pH
실시예1	0.5mol/l BrO ⁻	-	13.0
실시예2	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5
실시예3	0.006mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	9.0
실시예4	0.01mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	8.0
실시예5	0.006mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	10.0
실시예6	0.015mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	11.0
실시예7	0.006mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	11.0
실시예8	0.008mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	11.0
실시예9	0.132mol/l 오르토포스포릭산	테트라메틸암모늄 이온	8.0
실시예10	0.132mol/l 오르토포스포릭산	테트라메틸암모늄 이온	11.0
실시예11	0.006mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온 및 테트라프로필암모늄 이온	11.0
실시예12	0.5mol/l BrO ⁻	옥틸트리메틸암모늄 이온	12.5
실시예13	0.01mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온 및 옥타데실트리메틸암모늄 이온	10.0
실시예14	0.03mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온 및 옥틸트리메틸암모늄 이온	11.0
실시예15	1.0mol/l BrO ⁻	옥틸트리메틸암모늄 이온	13.5
실시예16	0.2mol/l ClO ⁻	테트라메틸암모늄 이온	9.5
실시예17	0.5mol/l BrO ⁻	에틸트리메틸암모늄 이온	13.0
실시예18	0.1mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 이온 및 에틸트리메틸암모늄 이온	13.0
실시예19	0.1mol/l ClO ⁻ 0.1mol/l 오르토포스포릭산	테트라메틸암모늄 이온	10.0
실시예20	0.1mol/l BrO ⁻ 0.1mol/l 오르토포스포릭산	테트라메틸암모늄 이온	13.0
비교예1	0.01mol/l ClO ⁻	-	6.0
비교예2	0.006mol/l BrO ⁻	-	7.0
비교예3	0.5mol/l BrO ⁻	디도데실디메틸암모늄 이온	14.0

[0246]

표 2

	처리 온도 [°C]	Ru 에칭량비		Ru 에칭 속도 [nm/min]			Ru 표면 평탄성	Mo 에칭량 비		Mo 에칭 속도 [nm/min]		Mo 표면 평탄성
		(002)/(101)	(002)/(100)	(002)	(101)	(100)		(110)/(211)	(110)	(211)		
실시예1	10	7.5	7.3	87.8	11.7	12.1	C	8.4	131.1	15.6	C	
실시예2	25	5.1	5.0	91.5	17.8	18.2	C	6.0	137.3	22.7	C	
실시예3	25	3.2	2.9	10.8	3.4	3.7	B	4.0	16.2	4.1	B	
실시예4	10	6.5	5.9	15.6	2.4	2.7	C	6.9	23.4	3.4	C	
실시예5	10	4.8	4.3	5.6	1.2	1.3	B	4.9	8.4	1.7	B	
실시예6	40	2.5	2.3	18.1	7.2	7.7	A	3.2	27.2	8.6	A	
실시예7	65	2.0	1.7	28.1	14.0	16.7	A	2.1	42.1	19.6	A	
실시예8	90	1.6	1.8	73.7	46.1	42.0	A	1.7	110.6	64.5	A	
실시예9	55	3.4	2.9	15.1	4.4	5.2	B	3.7	22.7	6.2	B	
실시예 10	55	7.2	9.0	14.1	2.0	1.6	C	7.6	21.2	2.8	C	
실시예 11	25	2.8	2.5	11.5	4.1	4.6	A	3.0	17.3	5.7	A	
실시예 12	25	2.1	1.8	45.2	21.4	25.8	A	2.3	67.8	30.1	A	
실시예 13	25	1.5	1.4	4.2	2.8	3.0	A	1.6	6.3	3.9	A	
실시예 14	65	1.2	1.1	19.3	16.1	17.3	A	1.2	27.0	22.5	A	
실시예 15	25	2.6	2.8	12.8	4.9	4.6	B	2.8	19.2	6.9	B	
실시예 16	25	1.2	1.4	17.4	14.5	12.1	A	1.3	26.1	20.3	A	
실시예 17	25	4.7	4.8	87.5	18.8	18.2	B	5.1	131.3	25.5	B	
실시예 18	25	4.1	4.3	12.6	3.1	2.9	B	4.4	18.9	4.3	B	
실시예 19	25	7.8	8.6	25.7	3.3	3.0	C	8.6	38.6	4.5	C	
실시예 20	25	5.6	6.0	58.2	10.4	9.7	C	5.6	87.3	15.6	C	
비교예 1	25	19.2	17.4	5.1	0.27	0.30	D	19.3	7.7	0.4	D	
비교예 2	25	13.3	12.4	3.8	0.29	0.31	D	14.3	5.7	0.4	D	
비교예 3	50	0.08	0.09	0.28	3.3	3.2	D	0.09	0.4	4.6	D	

[0247]

[0248]

표 2 에 나타난 바와 같이, 천이 금속의 X 선 회절에 있어서, 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭량비를 0.1 이상 10 이하로 상기 천이 금속의 에칭을 실시함으로써, 하나의 결정면에 대한, 상기 결정면 이외의 하나의 결정면의 에칭 속도차를 작게 할 수 있어, 에칭에 의한 천이 금속 표면의 평탄성의 저하(표면 거칠음)를 억제하는 것이 가능하다.

[0249]

<실시예 21>

[0250]

(세정 공정을 포함하는 에칭 처리)

[0251]

실시예 1 에서 조제한 에칭액 60 mL 를, 덮개를 구비한 불소 수지재 용기 (AsOne 제조, PFA 용기 94.0 mL) 에 준비하였다. 또한, 세정액으로서 초순수 60 mL 를, 덮개를 구비한 불소 수지재 용기 (AsOne 제조, PFA 용기 94.0 mL) 에 준비하였다. 10 × 20 mm 으로 한 각 샘플편을, 에칭액 중에 처리 온도 10 °C 에서 1 분간 침지하였다. 1 분 경과 후, 샘플편을 처리액으로부터 꺼내어, 세정액에 처리 온도 25 °C 에서 1 분간 침지하였다. 1 분 경과 후, 샘플편을 세정액으로부터 꺼내어, 에칭액에 처리 온도 10 °C 에서 1 분간 침지하였다. 에칭 및 그 후의 세정 공정을 1 사이클로 하여 2 사이클 처리를 실시한 후, 샘플편을 초순수로 세정 (린스) 하고, 질소 블로우에 의해 건조하였다.

[0252]

1 회째의 에칭을 실시하기 전, 및 질소에 의해 건조한 후에 각각 X 선 회절 측정을 실시하여, 상기 (루테튬

(002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면에 대한 루테늄 (002) 의 에칭량비의 산출 방법) 에 의해 에칭량비를, (루테늄 (002) 를 제외한 루테늄의 결정면 중 어느 하나의 결정면의 에칭 속도 산출 방법) 에 의해 에칭 속도를 산출하였다. 또한, 루테늄 표면의 평탄성을 평가하였다.

- [0253] <실시예 22>
- [0254] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 세정액으로서 아세토니트릴을 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0255] <실시예 23>
- [0256] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 세정액으로서, 0.001 mol/L 의 염화옥틸트리메틸 암모늄 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0257] <실시예 24>
- [0258] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 세정액으로서, 0.0005 mol/L 의 브롬화옥타데실 트리메틸암모늄 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0259] <실시예 25>
- [0260] (양쪽성 계면 활성제를 함유하는 처리액의 제조)
- [0261] 31 % 라우릴디메틸아미노아세트산베타인 용액 (카오 제조 ; 제품명 암피톨 20BS) 을 초순수에 용해하여, 10 질량ppm 의 라우릴디메틸아미노아세트산베타인을 함유하는 수용액을 조제한 후, 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH 를 12.5 로 조정하였다. 그 후, 세공경 20 nm 의 PTFE 제 필터로 여과하여, 양쪽성 계면 활성제를 함유하는 반도체용 처리액으로 하였다.
- [0262] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 상기의 양쪽성 계면 활성제 (10 질량ppm 라우릴 디메틸아미노아세트산베타인) 를 함유하는 반도체용 처리액을 세정액으로서 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0263] <실시예 26>
- [0264] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 세정액으로서, 0.005 mol/L 의 옥살산디메틸 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0265] <실시예 27>
- [0266] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 세정액으로서, 0.001 mol/L 의 이미다졸 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0267] <실시예 28>
- [0268] (아민을 함유하는 처리액의 제조)
- [0269] 글리신 (도쿄 화학 공업 제조, 순도 >99.0%) 을 초순수에 용해하여, 50 질량ppm 의 글리신을 함유하는 수용액을 조제한 후, 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH 를 12.5 로 조정하였다. 그 후, 세공경 20 nm 의 PTFE 제 필터로 여과하여, 아민을 함유하는 반도체용 처리액으로 하였다.
- [0270] 실시예 2 와 동일한 에칭액 (처리 온도 : 25 ℃) 을 사용하고, 상기 50 질량 ppm 의 글리신을 함유하는 반도체용 처리액을 세정액으로서 사용한 것 이외에는 실시예 21 과 동일하게 하여, 세정 공정을 포함하는 에칭 처리 및 평가를 실시하였다.
- [0271] <실시예 29>
- [0272] (양쪽성 계면 활성제와 산화제를 함유하는 처리액의 제조)
- [0273] 실시예 22 에 기재된 방법에 의해, 10 질량ppm 의 라우릴디메틸아미노아세트산베타인을 함유하는 pH 12.5 의 처리액 (양쪽성 계면 활성제를 함유하는 처리액) 을 1 L 제조하였다. 실시예 3 에 기재된 방법이 있어서, 차

아염소산테트라메틸암모늄 및 브롬화테트라메틸암모늄의 양을 조정함으로써, 0.2 mol/L 차아브롬산테트라메틸암모늄 수용액 (pH 12.5) 을 제조하였다. 상기 10 질량ppm 라우릴디메틸아미노아세트산베타인을 함유하는 처리액 30 mL 와, 0.2 mol/L 차아브롬산테트라메틸암모늄 수용액 30 mL 를 혼합함으로써, 5 질량ppm 라우릴디메틸아미노아세트산베타인 및 0.1 mol/L 차아브롬산테트라메틸암모늄을 함유하는 처리액 (양쪽성 계면 활성제와 산화제를 함유하는 처리액) 60 mL 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 준비한 루테늄막 (샘플편) 을 사용하여 평가를 실시하였다.

[0274] <실시예 30>

[0275] 실시예 24 와 동일한 예칭액 및 세정액을 사용하여, 예칭 처리 전에 세정액에 처리 온도 25 °C 에서 1 분간 침지하였다. 샘플편을 세정액으로부터 꺼내어, 예칭액에 처리 온도 25 °C 에서 1 분간 침지하였다. 샘플편을 초순수로 세정 (린스) 하고, 질소 블로우에 의해 건조한 후, 실시예 1 과 동일하게 평가를 실시하였다.

표 3

	처리액			세정액
	산화제	오염 이온	pH	
실시예21	0.5mol/l BrO ⁻	-	13.0	초순수
실시예22	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	아세트니트릴
실시예23	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	0.001mol/L 염화옥틸트리메틸암모늄 수용액
실시예24	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	0.0005mol/L 브롬화옥타데실트리메틸암모늄 수용액
실시예25	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	10질량ppm 라우릴디메틸아미노아세트산베타인 수용액
실시예26	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	0.005mol/L 옥살산디메틸 수용액
실시예27	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	0.001mol/L 이미다졸 수용액
실시예28	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	50질량ppm 글리신 수용액
실시예29	0.1mol/l BrO ⁻	테트라메틸암모늄 및 라우릴디메틸아미노아세트산베타인	12.5	-
실시예30	0.1mol/l BrO ⁻	-	12.5	0.0005mol/L 브롬화옥타데실트리메틸암모늄 수용액

[0276]

표 4

	처리 온도 [°C]	Ru 에칭량비		Ru 에칭 속도 [nm/min]			표면 평탄성
		(002)/(101)	(002)/(100)	(002)	(101)	(100)	
실시예 21	10	4.3	4.4	78.3	18.2	17.9	B
실시예 22	25	3.4	3.2	97.2	28.3	30.4	A
실시예 23	25	2.4	2.2	92.5	39.3	41.2	A
실시예 24	25	1.8	1.9	86.6	48.1	46.1	A
실시예 25	25	2.5	2.6	91.7	36.6	35.6	A
실시예 26	25	2.9	2.8	95.6	32.9	33.9	A
실시예 27	25	2.7	2.9	94.2	34.8	33.0	A
실시예 28	25	2.6	2.5	93.5	36.1	37.3	A
실시예 29	25	2.4	2.6	92.0	38.3	35.9	A
실시예 30	25	2.0	1.9	80.2	40.3	43.2	A

[0277]

[0278]

표 3 에 각 실시예의 조성을, 표 4 에 결과를 나타낸다. 표 4 에 나타내는 실시예 21 ~ 28 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 에칭과 세정 공정을 포함하는 방법을 사용하여 루테늄을 에칭함으로써, Ru 에칭량비가 보다 1 에 가까워짐으로써 에칭 후의 표면 평탄성이 더욱 향상되는 것을 알 수 있다.

[0279]

또, 표 4 에 나타내는 실시예 29 의 결과가 나타내는 바와 같이, 양쪽성 계면 활성제와 산화제를 함유하는 처리액을 사용하여 루테늄을 에칭함으로써, 에칭 후의 표면 평탄성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

[0280]

또한, 표 4 에 나타내는 실시예 30 의 결과가 나타내는 바와 같이, 에칭 처리 전에 세정 처리를 실시함으로써 에칭 후의 표면 평탄성이 향상되는 것을 알 수 있었다.