

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4922019号
(P4922019)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 H
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 Q
	H O 1 L 21/304 6 2 1 D
	H O 1 L 21/304 6 2 2 X
	H O 1 L 21/304 6 4 7 B
請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-56185 (P2007-56185)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成19年3月6日(2007.3.6)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2008-213113 (P2008-213113A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年9月18日(2008.9.18)	(74) 代理人	100091351
審査請求日	平成21年3月12日(2009.3.12)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板上に設けられ、凹部を有する絶縁膜上に導電材料を堆積して導電膜を形成する工程と、

前記導電膜に研磨処理を施して、前記絶縁膜の表面を露出しつつ前記導電材料を前記凹部に埋め込み、埋め込み配線層を形成する工程と、

前記埋め込み配線層の表面および露出された絶縁膜の表面を、処理液を用いて実質的に研磨することなく処理する工程とを具備し、

前記処理液は、水と、両性界面活性剤と、陰イオン性界面活性剤と、錯化剤と、表面にカルボキシル基およびスルホニル基を有し、一次粒子径が10nm以上60nm以下の樹脂粒子と、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとを含有し、pHが4以上9以下であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記絶縁膜は、SiC、SiCH、SiCN、SiOC、SiN、およびSiOCHからなる群から選択される絶縁材料を用いて形成されることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記導電膜は、バリアメタル膜およびCu膜を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記両性界面活性剤は、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、および2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインからなる群から選択されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】

前記両性界面活性剤は、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインであることを特徴とする請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学的機械的研磨（CMP）後処理に使用される処理液を用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化に伴って配線の微細化が急速に進みつつある。これに加えて、配線のRC遅延を緩和するためには新材料の導入が必須とされ、現在、導電材料としては低抵抗のCu（ ρ ：1.8 μ cm）、絶縁材料としては低誘電率（ k ：<2.5）の絶縁膜が用いられようとしている。

【0003】

Cu配線は、CMPを用いてダマシン配線として形成されるのが主流である。CMPを経た絶縁膜および配線の表面には、ダスト（研磨粒子や削れカス）、未反応スラリーといった物質が不可避免的に残留する。こうした物質の洗浄液としては、以前より種々用いられているが、次世代で要求される配線間隔は0.1 μ m以下と微細であるため、これまで大きな問題とならなかった少量の微小な残留物が、今後配線間隔が狭まるにしたがって、配線間ショートや絶縁膜の耐圧劣化といった配線不良を引き起こすおそれがある。

【0004】

また、ほとんどの低誘電率絶縁膜には有機成分が含有されていることから、その表面は疎水性を示し、水に馴染みにくい。このため、CMP処理中および洗浄中には、絶縁膜表面にダストが吸着されやすい。しかも、吸着したダストは、除去されにくく、正常に電気的分離がなされた配線が形成できない要因にもなっている。低誘電率絶縁膜はまた、スクラッチが生じやすいという欠点も有している。

【0005】

従来、基板表面に付着した微小粒子および金属不純物の除去に用いられる洗浄液として、脂肪族ポリカルボン酸および還元剤を含有する処理液が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、CMP後の処理を行なうための樹脂粒子を含有する処理液も提案されている（例えば、特許文献2参照）。CMP後において、導電材料と導電材料が埋め込まれた絶縁膜、特に低誘電率絶縁膜の表面には、よりいっそうの清浄化が求められると同時に、洗浄面を安定した状態で次工程に進めることが求められている。特にポストCMP処理を行なった後に半導体基板を乾燥させ、クリーンルーム環境下で放置すると導電材料の表面に異常酸化が生じ、配線ショートを引き起こす問題がある。

【特許文献1】特開2003-332290公報

【特許文献2】特開2004-146582公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、配線層や絶縁膜表面の付着物質を効率よく除去することができ、かつ導電材料の異常酸化耐性に優れたポストCMP処理液を用いた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の一態様にかかる半導体装置の製造方法は、半導体基板上に設けられ、凹部を有する絶縁膜上に導電材料を堆積して導電膜を形成する工程と、前記導電膜に研磨処理を施して、前記絶縁膜の表面を露出しつつ前記導電材料を前記凹部内に埋め込み、埋め込み配線層を形成する工程と、前記埋め込み配線層の表面および露出された絶縁膜の表面を、処理液を用いて実質的に研磨することなく処理する工程とを具備し、前記処理液は、水と、両性界面活性剤と、陰イオン性界面活性剤と、錯化剤と、表面にカルボキシル基およびスルホニル基を有し、一次粒子径が10nm以上60nm以下の樹脂粒子と、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとを含有し、pHが4以上9以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の一態様によれば、配線層や絶縁膜表面の付着物質を効率よく除去することができ、かつ導電材料の異常酸化耐性に優れたポストCMP処理液を用いた半導体装置の製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0011】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液は、特定の5種類の成分を含有するとともに、pHが特定の範囲に規定される。

【0012】

第1の成分は、両性界面活性剤である。この両性界面活性剤は、金属酸化物、特にCu酸化物を溶解して、異常酸化物の除去を促進する。両性界面活性剤は、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、および2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインからなる群から選択される。こうした化合物は、単独でも2種類以上組み合わせてもよい。安価なことから、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインが好ましい。ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインは、生分解性が高く環境への負荷も小さい点でも有利である。

【0013】

両性界面活性剤は、ポストCMP処理液中に0.0001wt%以上の濃度で含有されていれば、その効果を得ることができる。両性界面活性剤の濃度が大きくなるにしたがって、金属酸化物を溶解する効果は増大するものの、金属酸化物が過度に溶解されると金属の結晶粒界に沿って溝が生じるおそれがある。また、過剰に配合された両性界面活性剤は、樹脂粒子の凝集を引き起こす場合がある。何等不都合を伴わずに効果を得るために、両性界面活性剤の濃度は、0.0001wt%以上0.1wt%以下の範囲内とすることが好ましい。両性界面活性剤の濃度は、0.005wt%以上0.05wt%以下がより好ましい。

【0014】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液に含有される第2の成分は、陰イオン性界面活性剤である。陰イオン性界面活性剤としては、カルボキシル基を有する界面活性剤やスルホニル基を有する界面活性剤を、単独でまたは組み合わせる用いることができる。

【0015】

カルボキシル基を有する界面活性剤としては、具体的には、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸塩、アクリル酸-メタクリル酸、およびアクリル酸-メタクリル酸塩などが挙げられる。多価カルボン酸系共重合体を用いてもよい。こうした界面活性剤の重量平均分子量は、2000以上20000以下であることが好ましい。2000未満の場合には、十分な洗浄力を得ることが困難になる。一方、20000を越えると、樹脂粒子の凝集が生じたり、処理液の粘度が高くなるおそれがある。

【0016】

また、スルホニル基を有する界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩が挙

10

20

30

40

50

げられる。例えば、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、およびオクタデシルベンゼンスルホン酸などの塩である。なお、分子量が適切な範囲内であり、直鎖とベンゼン環とを有し、スルホニル基が表面に配位していることから、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムが特に好ましい。

【0017】

陰イオン性界面活性剤は、処理液総量の0.01wt%以上1wt%以下の割合で含有されることが好ましい。陰イオン性界面活性剤は、過剰に含有されても顕著な効果は得られず、むしろ、研磨粒子や削れカスなどのダストの再付着といった不都合が生じるおそれがある。前述の範囲内で含有されていれば、何等不都合を伴わずに所望の効果が発揮される。

10

【0018】

後述するように、本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液には、カルボキシル基およびスルホニル基という2種類の官能基を表面に有する樹脂粒子が含有される。これらの官能基が被処理面の金属に作用することによって種々の効果が得られ、同様の官能基が界面活性剤にも含まれることによって、そうした効果がさらに高められることとなる。その結果、Water Markの除去が促進される。

【0019】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液に含有される第3の成分は、錯化剤である。錯化剤は、金属の錯体を形成して化学的作用により残留物の除去を促進する。錯化剤は、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)およびこれらの塩、グリシン、アラニン、エチレンジアミン、トリエタノールアミンならびにアンモニアからなる群から選択することができる。これらは、単独でも2種類以上を組み合わせてもよい。

20

【0020】

錯化剤は、過剰に含有されても顕著な効果は得られず、配線表面が荒れるといった不都合が生じるおそれもある。錯化剤の濃度は、処理液総量の0.01wt%以上1wt%以下とすることが好ましい。

30

【0021】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液に含有される第4の成分は樹脂粒子であり、この樹脂粒子は、残留物を被処理面から機械的に除去する。

【0022】

樹脂粒子の材質としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリエチレングリコール、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、およびポリオキシメチレンなどが挙げられる。樹脂粒子は、単一材質のものを単独で用いてもよいし、異なる材質からなる2種以上の樹脂粒子を組み合わせ用いてもよい。さらに、2種以上の樹脂を架橋させて樹脂粒子を構成することもできる。

40

【0023】

こうした樹脂粒子の表面には、カルボキシル基およびスルホニル基といった2種類の官能基が結合して存在する。これらの官能基を有することにより、Cu等の金属とのキレート作用が生じて、金属を含んだ残留物を効率よく除去することができる。こうしたカルボキシル基およびスルホニル基は、処理液中でアニオン(-COO⁻および-SO₃⁻)を生じる。アニオンはカチオンと比較して、安全性が高く、コストも安いといったメリットもある。

【0024】

樹脂粒子の一次粒子径は、10nm以上60nm以下の範囲内に規定される。樹脂粒子の一次粒子径は、例えば、SEMまたはTEM写真から測定することができる。一次粒子

50

径が10nm未満の樹脂粒子は、表面に存在する2種類の官能基の量が不十分となり、その効果が得られない。一方、粒子径が60nmを越えると、疎水面を有する絶縁膜上に発生するWater Markは完全に除去しきれない。さらに、この樹脂粒子自体が被処理面に残存して、欠陥の原因となるおそれがある。樹脂粒子の一次粒子径は、30nm以上50nm以下がより好ましい。

【0025】

ポストCMP処理液中における樹脂粒子の濃度は、0.01wt%以上1wt%以下の範囲内とすることが好ましい。濃度が1wt%を越えて過剰に含有されると、樹脂粒子自体が乾燥後も残ってしまい、新たな欠陥として悪影響を及ぼすおそれがある。さらに、処理液自体のコストも高くなってしまう。一方、樹脂粒子の濃度が0.01wt%未満の場合には、Water Markを完全に除去することが困難になってしまう。樹脂粒子の濃度は、0.05wt%以上0.1wt%以下がより好ましい。

10

【0026】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液に含有される第5の成分は、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド(TMAH)である。このTMAHは、塩基性化合物の一種であることから、Cu等の金属からなる配線材料の錯体を溶解することができる。しかも、TMAHの添加量を調節することによって、ポストCMP処理液のpHを調整することができる。

【0027】

なお、塩基性化合物の中には、エチレンジアミン、および水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム(コリン)といった化合物も含まれる。こうした化合物を配合した場合も、ポストCMP処理液のpHを4乃至9に調整することは可能である。しかしながら、例えば、エチレンジアミンが含有された処理液では、Cu等の金属からなる配線材料の表面をエッチングするといった不都合が生じる。何等不都合を引き起こさずに、pHを調整することができ、しかもCu等の金属の錯体を溶解することが可能な塩基性化合物は、TMAHである。

20

【0028】

TMAHの含有量は特に規定されず、4以上9以下のpHが確保できる範囲内で適宜選択すればよい。

【0029】

pHが4未満の場合には、樹脂粒子の除去が困難となる。一方、pHが9を越えると、配線表面が荒れるといった不都合が生じる。これらを回避するため、本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液のpHは4以上9以下に規定した。

30

【0030】

上述したような成分を水に配合して、本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液が得られる。水としては、イオン交換水、および純水等を用いることができ、特に限定されない。

【0031】

なお、本発明の実施形態においては、配線層や絶縁膜の表面から残留物を除去することが目的であり、SiO₂のような絶縁膜、およびCuやTaなどの導電膜の研磨は求められない。むしろ、絶縁膜や導電膜は、本発明の実施形態にかかる処理液を用いた処理によって研磨されてはならないため、本発明の実施形態にかかる処理液の絶縁膜や導電膜の研磨速度は、10nm/min以下に規定される。条件および絶縁膜や導電膜の種類によらず、10nm/min以下の研磨速度であれば、絶縁膜や導電膜は実質的に研磨されないとみることができ、専ら所望の洗浄効果を得ることができる。

40

【0032】

10nm/min以下の研磨速度を確保するために、本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液には、導電膜の表面を酸化して研磨を促進するおそれがある酸化剤は含有されることが望まれる。また、導電膜の表面に生じた酸化物や絶縁膜を機械的に除去する無機粒子は、本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液から排除される。

50

【0033】

本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液には、還元剤がさらに含有されてもよい。還元剤としては、例えばヒドロキシルアミン等を用いることができる。処理液のpHが8から9程度と高い場合には、還元剤が含まれることによって、Cu等の金属の腐食を抑制する作用がよりいっそう高められる。還元剤の含有量は、特に限定されないが、処理液総量の0.01wt%以上程度であれば、その効果を得ることができる。しかしながら、還元剤が過剰に含有されると配線材料の析出といった不都合が生じるおそれがあるので、その上限は処理液総量の1wt%程度とすることが望まれる。

【0034】

上述したような処理液をCMP後の表面に供給し、研磨布、ロール、またはペンシルといった部材により機械的作用をさらに与えることによって、配線層および絶縁膜の表面から残留物を除去して、電気特性の高い半導体装置を得ることができる。

10

【0035】

本発明の一実施形態にかかる方法を用い、Cuダマシン配線を形成した例について説明する。

【0036】

図1は本発明の一実施形態にかかる方法を表わす工程断面図である。

【0037】

まず、図1(a)に示すように、素子(図示せず)が形成された半導体基板100上に、無機絶縁膜101、および積層絶縁膜103、104を介して、バリアメタル膜105および配線材料膜106を堆積する。

20

【0038】

無機絶縁膜101には、W(タングステン)からなるプラグ102が埋め込まれている。積層絶縁膜は、比誘電率が2.5未満の第一の絶縁膜103と、この第一の絶縁膜上に形成され、比誘電率が第一の絶縁膜より大きい第二の絶縁膜104とから構成される。第一および第二の絶縁膜の厚さは、いずれも100nmとすることができる。

【0039】

第一の絶縁膜103は、例えば、ポリシロキサン、ハイドロジェンシロセスキオキサン、ポリメチルシロキサン、メチルシロセスキオキサンなどのシロキサン骨格を有する膜、ポリアーレンエーテル、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾシクロブテンなどの有機樹脂を主成分とする膜、および多孔質シリカ膜などのポーラス膜からなる群から選択される少なくとも一種を用いて形成することができる。こうした材料からなる第一の絶縁膜は脆弱である。

30

【0040】

この上に形成される第二の絶縁膜104はキャップ絶縁膜として作用し、例えば、SiC、SiCH、SiCN、SiOC、SiN、およびSiOCHからなる群から選択される少なくとも一種の比誘電率2.5以上の絶縁材料を用いて形成することができる。こうした材質から構成される第二の絶縁膜104の表面は、疎水性を有する。また、SiO、SiOP、SiOF、およびSiONなどの親水性を有する絶縁膜でも、CMP後に残留物が付着することがある。こうした絶縁膜に対しても、本発明の実施形態にかかる処理液は好適に用いることができる。

40

【0041】

バリアメタル膜105および配線材料膜106は、上述したような積層絶縁膜に配線溝を設けた後、全面に堆積される。バリアメタル膜105は、Taにより膜厚10nmで形成することができ、配線材料膜106は、Cuにより膜厚400nmで形成することができる。

【0042】

なお、図1(a)に示す例においては、バリアメタル膜105および配線材料膜106が設けられる絶縁膜は、第一の絶縁膜103と第二の絶縁膜104との積層構造であるが、単層の絶縁膜を用いてもよい。この場合の絶縁膜は、例えば、ブラックダイヤモンド(

50

アブライドマテリアル社製)等により形成することができる。こうした材料からなる絶縁膜もまた、表面は疎水性を有する。

【0043】

次いで、バリアメタル膜105および配線材料膜106の不要部分をCMPにより除去し、図1(b)に示すように第二の絶縁膜104の表面を露出した。バリアメタル膜105および配線材料膜106といった導電膜のCMPは、表面を酸化して脆弱な酸化物を形成し、これを機械的に除去することによって行なわれる。なお、CMPは、配線材料膜106の除去(1stポリッシュ)およびバリアメタル膜105の除去(2ndポリッシュ)の2工程で行ない、その条件は以下のとおりとした。

【0044】

(1stポリッシュ)

スラリー：CMS7401/7452(JSR社製)

流量：300cc/min

研磨パッド：IC1000(ニッタ・ハース社製)

荷重：300gf/cm²

キャリアおよびテーブルの回転数は、いずれも100rpmとして、1分間の研磨を行った。

【0045】

(2ndポリッシュ)

スラリー：CMS8401/8452(JSR社製)

流量：200cc/min

研磨パッド：IC1000(ニッタ・ハース社製)

荷重：300gf/cm²

キャリアおよびテーブルの回転数は、いずれも100rpmとして、30秒間の研磨を行なった。

【0046】

2ndポリッシュ直後には、図1(b)に示すように、研磨粒子107、研磨生成物108、Water Mark109などの物質が、第二の絶縁膜104、バリアメタル膜105、および配線材料膜106上に付着している。研磨粒子107、研磨生成物108、およびWater Mark109などの付着物質が、欠陥の原因となる。

【0047】

処理液により表面を洗浄(ポストCMP処理)することによって、こうした付着物を除去することができる。しかしながら、従来の洗浄液ではポストCMP処理を行なった後に半導体基板を乾燥させ、クリーンルーム環境下で24時間放置すると、配線材料の表面に異常酸化が生じて、異常酸化物110が発生するという問題があった。

【0048】

異常酸化物110は、両性界面活性剤を含有する本発明の実施形態にかかるポストCMP処理液によって、種々の付着物質とともに除去することが可能である。

【0049】

本発明の実施形態にかかる処理液は、以下のような手法により調製した。

【0050】

(実施例1)

各成分を以下の処方水に配合して、実施例1の処理液を調製した。得られた処理液のpHは4であった。

両性界面活性剤：ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン 0.005wt%

陰イオン性界面活性剤：ポリアクリル酸アンモニウム 0.1wt%

ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム 0.1wt%

錯化剤：グリシン 0.05wt%、

樹脂粒子：表面にカルボキシル基とスルホニル基を有するPMMA-ポリスチレン架橋粒子(一次粒子径：50nm) 0.1wt%、

10

20

30

40

50

T M A H 0 . 0 3 w t %

(実施例 2)

両性界面活性剤を、0 . 0 0 8 w t % のラウリルジメチルアミノオキシドに変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の処理液を調製した。

【 0 0 5 1 】

(実施例 3)

陰イオン性界面活性剤としてのポリアクリル酸アンモニウムをポリアクリル酸カリウムに変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の処理液を調製した。

【 0 0 5 2 】

(実施例 4)

陰イオン性界面活性剤として、0 . 1 w t % のポリアクリル酸アンモニウムのみを用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の処理液を調製した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 5)

陰イオン性界面活性剤として、0 . 1 w t % のドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムのみを用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の処理液を調製した。

【 0 0 5 4 】

(実施例 6)

錯化剤を 0 . 0 8 w t % のアラニンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 の処理液を調製した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 7 ~ 1 2)

両性界面活性剤の濃度を 0 . 0 0 0 5 w t % , 0 . 0 0 1 w t % , 0 . 0 1 w t % , 0 . 0 5 w t % , 0 . 1 w t % , および 0 . 5 w t % に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 7 , 8 , 9 , 1 0 , 1 1 , および 1 2 の処理液を調製した。

【 0 0 5 6 】

(実施例 1 3)

樹脂粒子の一次粒子径を 1 0 n m に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 3 の処理液を調製した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 1 4)

樹脂粒子の一次粒子径を 6 0 n m に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 4 の処理液を調製した。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1 5)

樹脂粒子の材質をポリスチレンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 5 の処理液を調製した。

【 0 0 5 9 】

(実施例 1 6 ~ 2 0)

p H を 5 , 6 , 7 , 8 および 9 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 6 , 1 7 , 1 8 , 1 9 および 2 0 の処理液を調製した。

【 0 0 6 0 】

(実施例 2 1)

還元剤としてのヒドロキシルアミンを 0 . 1 w t % 追加した以外は実施例 2 0 と同様にして、実施例 2 1 の処理液を調製した。

【 0 0 6 1 】

得られた実施例 1 ~ 2 1 の処理液を用いて、図 1 (b) の状態の表面を洗浄した。洗浄は、研磨布 (ロデル・ニッタ社製) 上に処理液を供給し、被処理面に接触させて次のような条件で、3 0 秒擦りつけた。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

洗浄液流量：300 cc/min

荷重：300 gf/cm²

キャリアおよびテーブルの回転数：いずれも100 rpm

その後、同条件で処理液を純水に切り替えて30秒擦りつけた。最後に、スピンリンスドライ乾燥を行なった。

【0063】

さらに、以下のような処理液を用いる以外は前述と同様にして、図1(b)に示した状態の表面を洗浄し、比較例1～13とした。比較例1～13で用いる処理液は、それぞれ以下の点を変更した以外は前述の実施例1と同様の処方調製した。

【0064】

比較例1：両性界面活性剤を配合しない。

【0065】

比較例2：両性界面活性剤を0.05wt%のエチレンジアミン四酢酸に変更した。

【0066】

比較例3：陰イオン性界面活性剤を配合しない。

【0067】

比較例4：陰イオン性界面活性剤を、陽イオン性界面活性剤としてのラウリルトリメチルアンモニウムクロライドに変更した。

【0068】

比較例5：錯化剤を配合しない。

【0069】

比較例6：樹脂粒子を配合しない。

【0070】

比較例7：樹脂粒子の一次粒子径を8nmに変更した。

【0071】

比較例8：樹脂粒子の一次粒子径を80nmに変更した。

【0072】

比較例9：表面にカルボキシル基のみを有する樹脂粒子を用いた。

【0073】

比較例10：表面にスルホン基のみを有する樹脂粒子を用いた。

【0074】

比較例11：TMAHをエチレンジアミンに変更した。

【0075】

比較例12：pHを3に変更した。

【0076】

比較例13：pHを10に変更した。

【0077】

なお、比較例2で用いたエチレンジアミン四酢酸は、弱陽イオン性であり、金属酸化物を溶解する効果を有することが知られている。比較例11においては、pHは4であった。また、比較例12および13においては、TMAHの含有量を調節してpHを所定の値に制御した。

【0078】

処理後には、パターンウェハ上の領域(174.25cm²/Wafer)の明視野欠陥測定を行なった。ここで評価した欠陥の種類は、上述したような絶縁膜上のWater Mark(WM)および被処理面全面の樹脂粒子残りに加えて、通常CMP後に観察されるダストやスクラッチ等も含めている。なお、ダストやスクラッチは、被処理面全面について調べた。さらに24時間後、同パターンウェハ上の欠陥評価を行なって、Cu膜上の異常酸化物の有無を調べた。

【0079】

WM、粒子残り、ダストおよびスクラッチについては、Cu膜上および絶縁膜上に確認

10

20

30

40

50

された個数で評価し、以下の基準で判断した。

【 0 0 8 0 】

WM除去：0個... ， 1個以上10個未満... ， 10個以上... x

粒子残り：0個... ， 1個以上10個未満... ， 10個以上... x

ダスト：5個未満... ， 5個以上20個未満... ， 20個以上... x

スクラッチ：5個未満... ， 5個以上20個未満... ， 20個以上... x

異常酸化物の有無は、Cu膜上に確認された個数を調べ、以下の基準で評価した。

【 0 0 8 1 】

0個... ， 1個以上10個未満... ， 10個以上... x

こうした5種類の評価のなかで、1つでも“x”があれば不合格となる。また、2個以下であれば“ ”があっても合格である。 10

【 0 0 8 2 】

得られた結果を、下記表1および2にまとめる。

【表1】

表 1

実施例	WM	粒子残り	ダスト	スクラッチ	Cu異常酸化
1	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	△
5	○	○	△	○	○
6	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	△
8	○	○	○	○	△
9	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○
11	○	○	○	○	△
12	○	△	○	○	△
13	○	○	○	○	○
14	○	○	○	○	○
15	○	○	○	○	○
16	○	○	○	○	○
17	○	○	○	○	○
18	○	○	○	○	○
19	○	△	○	○	○
20	○	○	○	○	△
21	○	○	○	○	○

20

30

【 0 0 8 3 】

【表 2】

表 2

比較例	WM	粒子残り	ダスト	スクラッチ	Cu 異常酸化
1	○	○	○	○	×
2	○	×	△	△	△
3	×	△	×	○	×
4	×	×	×	○	△
5	×	×	○	○	×
6	×	○	×	○	×
7	△	×	△	○	○
8	×	△	○	○	○
9	×	○	△	○	○
10	×	○	△	○	○
11	△	○	×	○	△
12	○	×	○	○	○
13	○	○	○	○	×

【0084】

上記表 1 に示されるように、所定の成分を含有し、しかも pH が 4 ~ 9 の範囲内の処理液（実施例 1 ~ 21）で処理することによって、処理後の表面における残留物や欠陥を低減し、Cu 異常酸化を抑制することができた。

【0085】

なお、いずれの場合も、配線材料膜 106 の研磨速度は 1 nm / min 程度であり、第二の絶縁膜 104 の研磨速度は 1 nm / min 程度であった。

【0086】

このことから、実施例の処理液の構成では、疎水性で脆弱な低誘電率絶縁膜に過度に負担を加えることなく機械的作用を加えて、残留物を効率よく除去することができたものと考えられる。特に、Cu 膜表面に発生して電気特性の低下を引き起こす異常酸化物も、効率よく除去され、スクラッチが生じることもない。

【0087】

これに対し、比較例の処理液では、いずれの組成でも欠陥を十分に抑制することはできない。具体的には、両性界面活性剤が含有されない場合（比較例 1）には、Cu 異常酸化を抑えることができない。金属酸化物を溶解する作用を有していてもエチレンジアミン四酢酸が含有された場合（比較例 2）には、粒子残りが著しく、ダスト、スクラッチ、および Cu 異常酸化も低減することができない。この化合物によって、樹脂粒子の凝集が生じて欠陥を引き起こしたものと推測される。

【0088】

陰イオン性界面活性剤が含有されない場合（比較例 3）には、異常酸化を抑制できないのみならず、WM およびダストも NG である。陰イオン性界面活性剤の変わりに陽イオン性界面活性剤が含有された場合（比較例 4）には、研磨粒子や削れカスなどのダストの再付着や、それを核とした WM の発生が促進されてしまう。また、錯化剤が含有されない場合（比較例 5）には、こうした欠陥に加え、さらに粒子の除去が不十分となる。

【0089】

樹脂粒子が含有されない場合（比較例 6）には、異常酸化を抑制することができず、WM およびダストも低減することができない。樹脂粒子の一次粒子径が小さい場合（比較例 7）では、粒子を十分に除去することができず、一方、大きすぎる場合（比較例 8）には、WM の除去が不十分となる。

【0090】

樹脂粒子の表面に存在する官能基が一種類の場合（比較例 9, 10）には、金属を含んだ残留物とのキレート作用が生じず、ダストや WM の除去能力を高めることができない。

【0091】

10

20

30

40

50

TMAHを他の塩基性化合物に置き換えた場合(比較例11)には、ダストを除去することができない。所定の成分が全て含有されたところで、pHが4未満または9を越えると(比較例12, 13)、粒子残りまたは異常酸化がNGとなる。

【0092】

こうした結果から、両性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、錯化剤、TMAH、および一次粒子径が特定の範囲内にあり、表面に特定の官能基を有する樹脂粒子を含有し、しかもpHが4~9の範囲内の処理液は、優れた効果を発揮することが確認された。すなわち、本発明の実施形態にかかる処理液は、金属の異常酸化抑制に絶大な効果を発揮し、なおかつ、Water Mark, ダストの除去やスクラッチの抑制も同時に可能となる。

【0093】

以上、Cu-CMP後の処理を例に挙げて本発明の実施形態を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。ここで用いられた特定の5種類の成分を含有する処理液は、Al、Wおよびポリシリコンなどを用いた埋め込み電極、配線、プラグの形成にも同様に適用でき、同様の効果が得られる。また、配線層の上や素子分離領域に設けられる絶縁膜としてのSiO₂などのCMP後処理としても有効であり、効率よく洗浄して清浄な表面を得ることができる。

【0094】

本発明によれば、例えば、次世代で要求されるデザインルール0.05μm以下の配線を有する高性能、高速な半導体装置を製造することが可能となり、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】本発明の一実施形態にかかる半導体装置の製造方法を表わす工程断面図。

【符号の説明】

【0096】

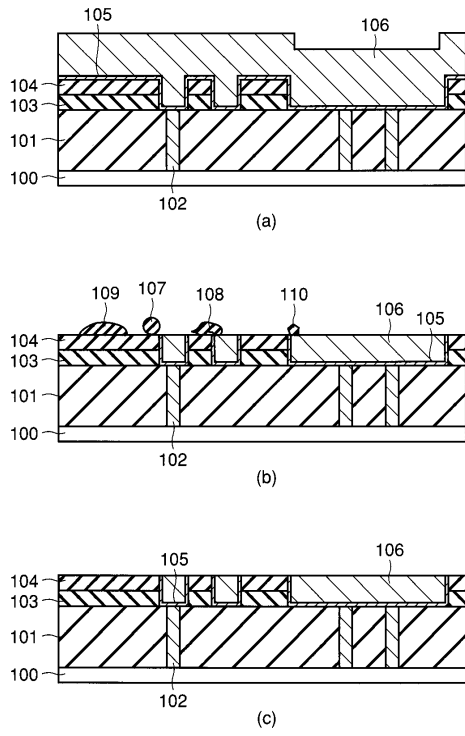
- 100...半導体基板； 101...絶縁膜； 102...プラグ； 103...第一の絶縁膜
- 104...第二の絶縁膜； 105...バリアメタル膜； 106...配線材料膜
- 107...研磨粒子； 108...研磨生成物； 109...Water Mark
- 110...異常酸化物。

10

20

【 図 1 】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 倉嶋 延行
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 南幅 学
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 豎山 佳邦
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 矢野 博之
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 阿部 利英

- (56)参考文献 特開2004-146582(JP,A)
特開2005-079239(JP,A)
特開2003-055648(JP,A)
国際公開第2007/060859(WO,A1)
特開2004-051756(JP,A)
特開2004-207468(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| B 2 4 B | 3 / 0 0 - 3 / 6 0 |
| B 2 4 B | 2 1 / 0 0 - 3 9 / 0 6 |
| H 0 1 L | 2 1 / 3 0 4 |