

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年6月1日(2006.6.1)

【公開番号】特開2004-307725(P2004-307725A)

【公開日】平成16年11月4日(2004.11.4)

【年通号数】公開・登録公報2004-043

【出願番号】特願2003-105728(P2003-105728)

【国際特許分類】

C 11 D 7/60 (2006.01)

C 11 D 7/26 (2006.01)

C 11 D 17/08 (2006.01)

H 01 L 21/304 (2006.01)

【F I】

C 11 D 7/60

C 11 D 7/26

C 11 D 17/08

H 01 L 21/304 6 4 7 A

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月7日(2006.4.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

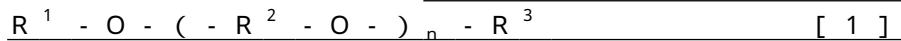
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】水を滴下したときの表面の接触角が70度以上である半導体基板の洗浄に用いられる洗浄液組成物であって、前記洗浄液組成物が、一般式[1]



(R^1 は炭素数1~6のアルキル基、

R^2 はエチレン基またはプロピレン基、

n は0~4、

R^3 は水素または炭素数1~6のアルキル基)

で表される化合物からなる群から選択される1種以上の有機溶剤、脂肪族ポリカルボン酸類、および水からなる洗浄液組成物であって、前記半導体基板に滴下したときの接触角が40度以下となる、前記洗浄液組成物。

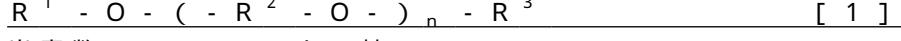
【請求項2】半導体基板が、低誘電率(Low-K)膜を有する半導体基板またはベアシリコンである、請求項1に記載の洗浄液組成物。

【請求項3】脂肪族ポリカルボン酸類がシウ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸からなる群から選択される1種以上である、請求項1または2に記載の洗浄液組成物。

【請求項4】脂肪族ポリカルボン酸類を0.01~30重量%含む、請求項1~3のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項5】有機溶剤を0.01~50.0重量%含む、請求項1~4のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項6】水を滴下したときの表面の接触角が70度以上である半導体基板の洗浄方法であって、一般式[1]



(R^1 は炭素数1~6のアルキル基、

R² はエチレン基またはプロピレン基、
n は 0 ~ 4、
R³ は水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基)

で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上の有機溶剤、脂肪族ポリカルボン酸類、および水からなる洗浄液組成物であって、前記半導体基板に滴下したときの接触角が 40 度以下となる洗浄液組成物により洗浄する、前記洗浄方法。

【請求項 7】 半導体基板が、低誘電率 (L o w - K) 膜を有する半導体基板またはベアシリコンである、請求項 6 に記載の洗浄方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 3】

また、さらに近年、従来の SiO₂ 系と比べ、より低誘電率な芳香族アリールポリマーのような有機膜や、MSQ (Methyl Silsesquioxane) やHSQ (Hydrogen Silsesquioxane) などのシリコン系の膜、さらに誘電率の低い多孔質シリカ膜などの層間絶縁膜が用いられようとしている。これらの L o w - K 膜材料は疎水性が強いことが判っており、ブラシ洗浄においても膜表面に対する洗浄液のぬれ性が悪いと、ブラシ洗浄が有効に働くかず、粒子汚染の除去性が不十分であることが最近の研究で報告されており、前記洗浄液では L o w - K 膜に対するぬれ性が悪いため充分に洗浄することができない。このことから、本発明者らは、L o w - K 膜からなる層間絶縁膜等に対するぬれ性が良く、粒子汚染および金属汚染の除去に使用できる CMP 後洗浄液組成物として、脂肪族ポリカルボン酸と界面活性剤を含む水溶液を提案した（特許文献 4 参照）。

しかしながらその後の研究により、界面活性剤と L o w - K 膜との組み合わせによっては、界面活性剤が L o w - K 膜の表面に吸着したり内部に浸透し、屈折率を変化させるなどのダメージを L o w - K 膜に与えるという欠点を有することが判った。

また、有機酸を含む類似組成物として、有機酸、水、有機溶剤を含む組成物が開示され（特許文献 5 参照）、また、本願の出願後に、有機酸、水、有機溶剤、防食剤を含む組成物が開示されているが（特許文献 6 参照）、当該技術はレジスト剥離剤であり、CMP 後の粒子汚染や金属汚染の除去について、何ら開示するものではない。

また、本願出願後に低誘電率膜を有する半導体基板洗浄液組成物であって、有機酸、水、エチレンオキサイド型の界面活性剤を必須成分とし、さらにアルキルアルコールを含有してよい組成物が開示されているが（特許文献 7 参照）、実施例は全て、有機酸、水、界面活性剤を含む化合物であって、特許文献 4 と同様に、L o w - K 膜にダメージを与える可能性がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開平 10 - 72594 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 131093 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 7071 号公報

【特許文献 4】特願 2002 - 41393 号明細書

【特許文献 5】特開 2000 - 206709 号公報

【特許文献 6】U S 2003 / 0130147 A1

【特許文献 7】W O 03 / 065433 A1

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねる中で、一般的にCMP後の洗浄にブラシ洗浄が行われるが、膜表面に対する液のぬれ性が悪いと、ブラシが有効に働くかず、粒子の除去性が不十分であること、また、ブラシの効果を働くためには洗浄液と膜との接触角は所定の角度以下にする必要があることなどの知見を得た。この知見に基づきさらに研究を進めた結果、シウ酸などの脂肪族ポリカルボン酸の水溶液からなる洗浄液組成物は、一般式[1]で表される特定の有機溶剤をさらに組み合わせることにより、疎水性基板に対する接触角を有機溶剤を含まないものと比較し、大幅に低下させ、良好なぬれ性を示し、結果として金属不純物と粒子の除去性を大幅に改善することを見出し、本発明を完成するに至った。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

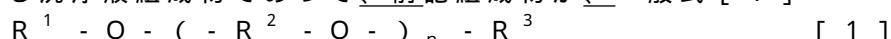
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

即ち本発明は、水を滴下したときの表面の接触角が70度以上である半導体基板の洗浄に用いられる洗浄液組成物であって、前記組成物が、一般式[1]



(R¹は炭素数1~6のアルキル基、

R²はエチレン基またはプロピレン基、

nは0~4、

R³は水素または炭素数1~6のアルキル基)

で表される化合物からなる群から選択される1種以上の有機溶剤、脂肪族ポリカルボン酸類、および水からなる洗浄液組成物であって、前記半導体基板に滴下したときの接触角が40度以下となる、前記洗浄液組成物に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

さらに本発明は、前記脂肪族ポリカルボン酸類を0.01~30重量%含む、前記洗浄液組成物に関する。

さらに本発明は、前記有機溶剤を0.01~50.0重量%含む、前記洗浄液組成物に関する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また本発明は、水を滴下したときの表面の接触角が70度以上である半導体基板の洗浄方法であって、一般式[1]



(R¹ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、
 R² はエチレン基またはプロピレン基、
 n は 0 ~ 4、
 R³ は水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基)

で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上の有機溶剤、脂肪族ポリカルボン酸類、および水からなる洗浄液組成物であって、前記半導体基板に滴下したときの接触角が 40 度以下となる洗浄液組成物により洗浄する、前記洗浄方法に関する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明は、前記半導体基板が、低誘電率 (L o w - K) 膜を有する半導体基板またはベアシリコンである、前記洗浄方法に関する。

また本発明は、前記脂肪族ポリカルボン酸類がシュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸からなる群から選択される 1 種以上である、前記洗浄方法に関する。

さらに本発明は、前記脂肪族ポリカルボン酸類を 0.01 ~ 30 重量 % 含む洗浄液組成物で洗浄する、前記洗浄方法に関する。

さらにまた本発明は、前記有機溶剤を 0.01 ~ 50.0 重量 % 含む洗浄液組成物で洗浄する、前記洗浄方法に関する。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の洗浄液組成物は、水を滴下したときの表面の接触角が 70 度以上である疎水性の半導体基板表面に対し、C M P 後のベアシリコンや L o w - K 膜のような疎水性基板表面に対し何らダメージを与えることなく、該表面の粒子汚染ならびに金属汚染を除去するための洗浄液として使用できるものである。なお、ベアシリコンや L o w - K 膜のような疎水性基板表面に対するぬれ性が良好であることは当然であるが、従来の半導体基板表面に対するぬれ性はさらに良好であり、従来の半導体基板の C M P 後の洗浄剤に使用できることはいうまでもない。

さらに本発明の洗浄液組成物をブラシ洗浄に用いれば、粒子汚染の除去に特に有効である。

以下に本発明の実施の形態について説明する。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

(疎水性基板表面に対する接触角 2 : 有機膜 (S i L k))

有機 L o w - K 膜である S i L k (ダウケミカル製) の表面に滴下したときの接触角を接触角測定装置で測定し、基板に対するぬれ性を評価した結果を表 2 に示す。

【表2】

	ポリカルボン酸(重量%)	有機溶剤(重量%)	接触角(°)
比較例4	シュウ酸 0.34	なし	82.1
比較例5		エチレングリコール 30.0	61.6
比較例6		N-メチル-2-ヒドロジノン 30.0	53.9
比較例7	マロン酸 0.068	なし	82.0
実施例7	シュウ酸 0.34	トリエチレングリコール モノイソブチル エーテル 5.0	39.8
実施例8		ジエチレングリコール モノ-n-ブチル エーテル 5.0	30.6
実施例9		プロピレングリコール モノ-n-プロピル エーテル 10.0	33.1
実施例10		エチレングリコール モノエチル エーテル 30.0	32.0
実施例11	シュウ酸 3.4	ジエチレングリコール モノイソブチル エーテル 5.0	34.4
実施例12		ジエチレングリコール モノ-n-ヘキシル エーテル 1.0	6.1
実施例13	マロン酸 0.068	ジエチレングリコール モノ-n-ヘキシル エーテル 1.0	8.9

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

(疎水性基板表面に対する接触角3:SiOCを組成としたLow-K膜)

SiOCを組成としたLow-K膜表面に滴下したときの接触角を接触角測定装置で測定し、基板に対するぬれ性を評価した結果を表3に示す。

【表3】

	ポリカルボン酸(重量%)	有機溶剤(重量%)	接触角(°)
比較例8	シュウ酸 3.4	なし	96.0
比較例9		N-メチル-2-ヒドロジノン 96.6	46.6
実施例14	シュウ酸 3.4	2-ブロハノール 30.0	35.7
実施例15		ジエチレングリコール モノイソブチル エーテル 30.0	35.5
実施例16		ジエチレングリコール モノ-n-ヘキシル エーテル 1.0	36.3
実施例17		ジエチレングリコール モノ-n-ブチル エーテル 4.0	28.2
		ジエチレングリコール モノ-n-ヘキシル エーテル 1.0	

以上のように、本発明の洗浄液組成物は各種疎水性表面に対し濡れ性が改善されている

。