

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年2月26日 (26.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/025317 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064910
- (22) 国際出願日: 2008年8月21日 (21.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-216241 2007年8月22日 (22.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 新吾 (NAKA-MURA, Shingo) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 毛塚 健彦 (KEZUKA, Takehiko) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所, 外 (SAEGUSA & PARTNERS et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜 T N Kビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: SOLUTION FOR REMOVAL OF RESIDUE AFTER SEMICONDUCTOR DRY PROCESSING, AND RESIDUE REMOVAL METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 半導体ドライプロセス後の残渣除去液及びそれを用いた残渣除去方法

(57) Abstract: Disclosed is a solution for removing a residue after a dry processing, which can prevent the cracking or roughening of a Cu surface which cannot be overcome by a conventional liquid polymer stripper, which can prevent the oxidation of a Cu surface, and which contains a surface-protecting agent. Also disclosed is a method for producing a semiconductor device by using the solution. Specifically disclosed is a solution for removing a residue remaining on a semiconductor substrate after dry etching and/or ashing, which comprises: a Cu surface-protecting agent comprising at least one compound selected from the group consisting of (1) a compound which has, as a basic skeleton, a 5-membered heterocyclic aromatic compound having a structure represented by the formula: =N-NH- (provided that one having three contiguous N atoms is excluded) and which shows a pH value of 7 or less in the form of an aqueous solution (10 ppm, 23°C); (2) a compound which has, as a basic skeleton, a 5-membered heterocyclic compound having a structure represented by the formula: -N=C(SH)-X- [wherein X represents NH, O or S] and which shows a pH value of 7 or less in the form of an aqueous solution (10 ppm, 23°C) and (3) a compound which has, as a basic skeleton, a 6-membered heterocyclic aromatic compound having at least one nitrogen atom (N) and which shows a pH value of 7 or more in the form of an aqueous solution (10 ppm, 23°C); a compound capable of forming a complex or chelate in coordination with Cu (copper); and water. The solution has a pH value ranging from 4 to 9.

(57) 要約: 本発明は、従来のポリマー剥離液で解決し得なかった、Cu表面の亀裂および荒れを防止すると同時にCu表面の酸化を防止することが可能な表面保護剤を含むドライプロセス後の残渣除去液を提供し、これを用いた半導体デバイスの製造方法を提供する。ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣の除去液であって、(1) 式: =N-NH-で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物(3個のNが連続するものを除く)を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液(10ppm、23°C)のpHが7以下であるもの、(2) 式: -N=C(SH)-X- (式中、XはNH、O又はSを示す。)で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液(10ppm、23°C)のpHが7以下であるもの、及び(3) 窒素原子(N)を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液(10ppm、23°C)のpHが7以上であるもの、からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなるCu表面保護剤と、Cu(銅)と錯体又はキレートを形成し得る化合物と、水とを含み、pHが4~9である残渣除去液に関する。

WO 2009/025317 A1

明 細 書

半導体ドライプロセス後の残渣除去液及びそれを用いた残渣除去方法 技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスの製造工程におけるドライエッチング及び/又はアッシング(灰化)時に形成された残渣を除去するための薬液、及び該薬液を用いてこれらの残渣を除去する半導体デバイスの製造方法に関する。特にCu/Low-k多層配線構造の製造に使用される残渣除去液に関する。

背景技術

[0002] 従来、配線材料としてAlあるいはAl合金などを用い、層間絶縁膜としてSiO₂膜を使用するAl/SiO₂多層配線構造の半導体デバイスが中心に製作されてきた。近年は、半導体デバイスの微細化に伴う配線遅延を低減するため、抵抗値の低い配線材料であるCu(銅)と配線間容量の小さい層間絶縁膜であるLow-k膜(低誘電率膜)を用いるCu/Low-k多層配線構造の半導体デバイスが多く製作されている。

[0003] Cu/Low-k多層配線構造では、ダマシンと呼ばれる方法により加工が行われる。ダマシンのひとつの方法であるデュアルダマシンでは、まずドライプロセスにより配線のためのトレンチとビアホールをLow-k膜などからなる層間絶縁膜基板に連続して形成する。

[0004] ビアファーストプロセスは、デュアルダマシン構造の形成のためのひとつの方法である。このプロセスでは、ドライエッチングにより層間絶縁膜基板にビアホールを形成した後、埋め込み剤を埋め込み平坦化し、これにトレンチを形成するためのリソグラフィを行い、ドライエッチングする。その後、溝(トレンチ)や穴(ビアホール)が形成された層間絶縁膜基板から、不要となったレジストや埋め込み剤がアッシングなどにより取り除かれる。

[0005] しかしながら、このプロセスを経ても、基板上には完全に取り除けない不要物(以下、これらを「ドライプロセス後の残渣」という)が残存してしまう。

[0006] ダマシン構造のトレンチやビアホールに、バリア金属のTa₂N₅や配線材料のCuなどの金属を埋め込む際にドライプロセス後の残渣があると、半導体デバイスの不良の原

因となる。そのため、これらの残渣は、ポリマー剥離液などの残渣除去液を用いて除去される。

[0007] ドライブプロセス後の残渣やCu酸化膜を除去した後に、溝(トレンチ)や穴(ビアホール)に、Cuなどの配線材料を埋め込み、不要なCu部分は化学機械研磨(CMP)により除去、平坦化して、配線構造を形成する。この際に、金属や研磨などに使用した粒子および金属イオンなどが基板表面上に残る。これらを除去するために、化学機械研磨(CMP)後の洗浄液が使用される。

[0008] ダマシン又はデュアルダマシン構造を形成する際のドライブプロセス後のCu表面は、ダメージを受けて本来よりも構造上弱くなっている。そのため、ポリマー剥離液などによる残渣除去処理により、Cuバルクの腐食が見られない場合であっても、詳細に観察するとCu表面に荒れやCu表面の粒界に沿って亀裂が生じている場合がある。このようなわずかなCu表面の変化がデバイスの性能に影響を与える可能性が高い。

[0009] 亀裂が生じやすい特殊な場合には、亀裂防止剤を使用することが行われるが、必ずしもその効果が十分に発揮できない場合がある。また、亀裂防止の効果ある硫黄含有化合物の中には、多く添加するとCuを変色させるものもあり、外観上好ましくない場合もある。また、亀裂以外に微細なCuの表面あれが生じる場合もあった。

[0010] さらに、ドライブプロセスでダメージを受けたCu表面は酸化され易く、ポリマー剥離液などの薬液処理後にプロセス間の移動などによりウェハーが大気中に暴露されることにより、Cu金属配線の表面に酸化膜が容易に成長する。このCu酸化膜も半導体デバイスの不具合の原因となり、製品の不良を生じやすい。Cu酸化膜は、アルゴンによるスパッタリングや水素還元などにより除去できるが、アルゴンによるスパッタリングではCu表面にダメージを与えやすく、水素還元するとCu表面の粒界に沿って亀裂が生じる可能性がある。そのため、Cu酸化膜の成長を防止することが重要である。

[0011] 例えば、特許文献1には、化学機械研磨(CMP)後の洗浄処理の工程において、シュウ酸などのカルボン酸系洗浄液による金属汚染物の除去処理と同時にあるいはその後に、ベンゾトリアゾールなどの防食剤を用いることが開示されている。

[0012] しかし、ベンゾトリアゾールは、Cuの酸化防止剤としての効果が弱いことや分解性が悪く環境に与える影響が大きいという問題がある。また、特許文献1には、防食剤とし

てインダゾールが例示されているが、具体的な薬液や処理条件について開示はない。しかも、インダゾールが複素四員環化合物の一例として挙げられており、明らかに技術的に誤りのある記載となっている。

[0013] しかも、特許文献1の段落0032には、シュウ酸濃度が0.01～1%水溶液(洗浄液)を用いることが記載されている。しかし、この濃度ではシュウ酸水溶液のpHは1.5～3であり、シュウ酸の $pK_a = pH (= 3.82)$ であるpHより低くなるために、Cuの酸化防止の効果は弱くCu表面の亀裂や荒れが生じてしまうという問題がある。

[0014] そのため、Cu表面の酸化を防止することはもちろん、Cu表面の亀裂及び荒れを防止する機能を有する、ドライプロセス後の残渣除去液が望まれているが、いまだ開発されていない。

特許文献1:特開2001-148385号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、従来のポリマー剥離液で解決し得なかった、Cu表面の亀裂および荒れを防止すると同時にCu表面の酸化を防止することが可能なドライプロセス後の残渣除去液を提供することを目的とする。また、これを用いた半導体デバイス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

[0016] 発明者は、上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、所定の構造及び特性を有する化合物群からなるCu表面保護剤と、Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物と、水とを含み、pHが4～9である薬液(残渣の除去液)が、Cu表面の亀裂及び荒れを防止し、かつ、Cu表面の酸化を防止することができることを見いだした。本発明者は、さらに検討を加えて本発明を完成するに至った。

[0017] 即ち、本発明は、以下のドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣の除去液、及び該残渣除去液を用いた半導体デバイスの製造方法を提供する。

[0018] 項1. ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣の除去液であって、

(1) 式: $=N-NH-$ で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物 (3個のNが連続するものを除く) を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、

(2) 式: $-N=C(SH)-X-$ (式中、XはNH、O又はSを示す。) で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、及び

(3) 窒素原子 (N) を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以上であるもの、
からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなるCu表面保護剤と、Cu(銅)と錯体又はキレートを形成し得る化合物と、水とを含み、pHが4～9である残渣除去液。

[0019] 項2. 前記(1)で示される化合物が、インダゾール類、ピラゾール類、及び1,2,4-トリアゾール類から選ばれる化合物であり、前記(2)で示される化合物が、メルカプトイミダゾール類、メルカプトオキサゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトチアズリン類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトベンゾオキサゾール類、及びメルカプトベンゾチアゾール類から選ばれる化合物であり、及び前記(3)で示される化合物が、ピリジン類、ピリミジン類、ピリダジン類、ピラジン類、キノリン類、又はキナズリン類、キノキサリン類、及びシンノリン類から選ばれる化合物である、項1に記載の残渣除去液。

[0020] 項3. 前記(1)で示される化合物が、インダゾール、3-ヒドロキシインダゾール、3-クロロ-1H-インダゾール、5-アミノインダゾール、6-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-ブロモ-7-ニトロインダゾール、7-ニトロインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸、1-ベンジル-1H-インダゾール-3-オール、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、及び1,2,4-トリアゾールから選ばれる化合物であり、前記(2)で示される化合物が、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、及び2-チアズリン-2-チオールから選ばれる化合物であり、前記(3)で示される化合物が、メチルピリジン、アミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、ピリダジン、3-アミノピラジン-2-カルボ

ン酸、及び4-アミノキノリンから選ばれる化合物である、請求項1又は2に記載の残渣除去液。

[0021] 項4. 前記Cu表面保護剤が、前記(1)～(3)からなる群より選ばれる2種以上の化合物からなる項1、2又は3に記載の残渣除去液。

[0022] 項5. 前記残渣除去液中のCu表面保護剤の含有量が0.1～4000ppmである項1～4のいずれかに記載の残渣除去液。

[0023] 項6. 前記残渣除去液中の、前記(1)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が0.1～3000ppmであり、前記(2)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が0.1～5ppmであり、前記(3)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が10～1000ppmである項1～5のいずれかに記載の残渣除去液。

[0024] 項7. 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、ケト酸、ケト酸塩、アルデヒド酸塩、ポリカルボン酸塩、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸、Cuに配位し得る酸素原子を有する中性有機溶媒、及び／又はC4以上のモノアルコールである項1～6のいずれかに記載の残渣除去液。

[0025] 項8. 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、ケト酸、ケト酸塩及びアルデヒド酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である項7に記載の残渣除去液。

[0026] 項9. 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸及びポリカルボン酸塩である項7に記載の残渣除去液。

[0027] 項10. 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、Cuに配位し得る2以上の酸素原子を有する中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールである項7に記載の残渣除去液。

[0028] 項11. 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、過塩素酸塩である項7に記載の残渣除去液。

[0029] 項12. さらにフッ素化合物を含む項1～11のいずれかに記載の残渣除去液。

[0030] 項13. さらに界面活性剤を含む項1～12のいずれかに記載の残渣除去液。

[0031] 項14. ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣を除去する方法であって、ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板を、項1～13のいずれかに記載の残渣除去液と接触させることを特徴とする残渣の除去

方法。

[0032] 項15. 前記半導体基板が、配線材料としてCuを有し層間絶縁材料として低誘電率膜(Low-k膜)を有する項14に記載の残渣除去方法。

[0033] 項16. 半導体デバイスの製造方法であって、(1)配線材料としてCuを有し層間絶縁材料として低誘電率膜(Low-k膜)を有する半導体基板をドライエッチング及び／又はアッシングする工程、及び(2)上記(1)で処理された半導体基板を項1～13のいずれかに記載の残渣除去液と接触させる工程を含むことを特徴とする製造方法。

[0034] 項17. さらに、(3)上記(2)で処理された半導体基板を、不活性ガス中又は真空中で180℃以上に加熱する工程を含むことを特徴とする項16に記載の半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0035] 本発明のドライプロセス後の残渣除去液を用いれば、半導体基板に存在する残渣を除去するとともに、従来のポリマー剥離液で解決し得なかったドライプロセスのダメージを受けて発生しやすいCu表面のわずかな亀裂及び表面荒れを防止することやドライプロセスのダメージで酸化しやすくなったCu表面の酸化も防止することができる。

[0036] 従来、Cu表面の亀裂、荒れ及び酸化をすべて防止するためには、薬液組成が限定される場合があったが、本発明の残渣除去液では、広範な薬液組成を選択できるため、バリエーションのある薬液を採用することができるとともに製造コストの削減にもつながる。

[0037] また、添加するCu表面保護剤によるCuの変色などは生じないため外観上の問題もなく、該Cu表面保護剤は分解しやすいため環境への影響も小さい。

[0038] これらのことから、本発明の残渣除去液は、所定のCu表面保護剤を含むことにより、不良の少ない半導体デバイスを生産に寄与することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0039] 以下、本発明を詳細に説明する。

I. 半導体ドライプロセス後の残渣除去液

本発明のドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣

の除去液は、

(1) 式: $=N-NH-$ で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物 (3個のNが連続するものを除く) を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、

(2) 式: $-N=C(SH)-X-$ (式中、XはNH、O又はSを示す。) で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、及び

(3) 窒素原子 (N) を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以上であるもの、
からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなるCu表面保護剤と、Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物と、水とを含み、pHが4～9であることを特徴とする。

[0040] 本発明のCu表面保護剤を含むドライプロセス後の残渣除去液のpHは4～9であり、好ましくは4～8であり、より好ましくは5～7である。pH4未満であるとCu表面の亀裂、荒れ及び酸化の防止の効果が弱く、pH4以上でその効果は大きい。また、絶縁膜にポーラスLow-kが使用されている場合には、pH4未満で表面が変質する可能性があるためpH4以上であることが好ましい。pH9を越えるとCu表面保護剤の効果はあるが、Cuの自然酸化膜およびドライプロセス後の残渣の除去効果が弱くなるとともに、Low-k膜に表面の変質などのダメージを与える。

[0041] さらに、必要に応じ、フッ素化合物、過塩素酸塩、界面活性剤などを添加することにより、より優れた機能を追加することが可能である。

[0042] Cu表面保護剤

本発明の残渣除去液で用いられるCu表面保護剤は、

(1) 式: $=N-NH-$ で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物 (3個のNが連続するものを除く) を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (濃度10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、

(2) 式: $-N=C(SH)-X-$ (式中、XはNH、O又はSを示す。) で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (濃度1

0ppm、23℃)のpHが7以下であるもの、及び

(3)窒素原子(N)を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液(濃度10ppm、23℃)のpHが7以上であるもの、からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる。

[0043] 上記(1)～(2)のいずれの化合物においてもその水溶液(10ppm、23℃)のpHが7以下とするのは、分子中の窒素原子の非共有電子対に、プロトンが結合しにくい状態であることを示すものであり、好ましくはpH3～7、より好ましくはpH4～6.5である。上記(3)の化合物においてその水溶液(10ppm、23℃)のpHが7以上とするのは、分子中の窒素原子の非共有電子対に、プロトンが結合しやすい状態であることを示すものであり、好ましくはpH7～11、より好ましくはpH8～10である。

[0044] 上記(1)で示される化合物は、式： $=N-NH-$ で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物(3個のNが連続するものを除く)を基本骨格として含んでいればよく、該基本骨格と他の芳香環(例えば、ベンゼン環等)と縮環した化合物であってもよい。いわゆる、 π -過剰N-ヘテロ芳香族化合物として位置づけられる。該化合物はその環上に置換基を有していてもよく、例えばアルキル基(好ましくはC1～3のアルキル基)、水酸基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、カルボキシル基等の置換基を1～3個有していてもよい。

[0045] 上記(1)で示される化合物の具体例としては、例えばインダゾール類、ピラゾール類、1,2,4-トリアゾール類等が挙げられる。より具体的には、インダゾール類としては、例えばインダゾール、3-ヒドロキシインダゾール、3-クロロ-1H-インダゾール、5-アミノインダゾール、6-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-ブロモ-7-ニトロインダゾール、7-ニトロインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸、1-ベンジル-1H-インダゾール-3-オール、ピラゾール類としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等が挙げられ、1,2,4-トリアゾール類としては、例えば1,2,4-トリアゾールなどが挙げられる。これらの中で、インダゾール、3-クロロ-1H-インダゾール、インダゾール-3-カルボン酸、及び5-ニトロインダゾールが好ましい。最も好ましいのはインダゾール、5-ニトロインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸である。

[0046] 上記(1)で示される化合物からなるCu表面保護剤は、Cu表面の酸化及び亀裂及

び荒れのすべてを防止することができるという優れた特徴を有している。そのため、残渣除去液中に含まれるCu表面保護剤として最も好適である。

[0047] 上記(2)で示される化合物は、式： $-N=C(SH)-X-$ （式中、XはNH、O又はSを示す。）で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含んでいればよく、該基本骨格と他の芳香環（例えば、ベンゼン環等）と縮環した化合物であつてもよい。いわゆる、 π -過剰N-、O-又はS-ヘテロ芳香族化合物として位置づけられる。該化合物はその環上に置換基を有していてもよく、例えばアルキル基（好ましくはC1-3のアルキル基）、水酸基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、カルボキシル基等の置換基を1-3個有していてもよい。

[0048] 上記(2)で示される化合物の具体例としては、メルカプトイミダゾール類、メルカプトオキサゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトチアゾリン類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトベンゾオキサゾール類、又はメルカプトベンゾチアゾール類などが挙げられる。より具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-チアゾリン-2-チオールなどが挙げられる。これらの中で、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-チアゾリン-2-チオールが好ましい。最も好ましいのは2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-チアゾリン-2-チオールである。

[0049] 上記(2)で示される化合物からなるCu表面保護剤は、主にCu表面の酸化及び荒れを防止することができるという優れた特徴を有している。

[0050] 上記(3)で示される化合物は、窒素原子(N)を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含んでいればよく、該基本骨格と他の芳香環（例えば、ベンゼン環等）と縮環した化合物であつてもよい。いわゆる、 π -欠乏N-ヘテロ芳香族化合物として位置づけられる。該化合物はその環上に置換基を有していてもよく、例えばアルキル基（好ましくはC1-3のアルキル基）、水酸基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、カルボキシル基等の置換基を1-3個有していてもよい。

- [0051] 上記(3)で示される化合物の具体例としては、例えばピリジン類、ピリミジン類、ピリダジン類、ピラジン類、キノリン類、キナゾリン類、キノキサリン類、シンノリン類などが挙げられる。より具体的には、メチルピリジン、アミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、ピリダジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、4-アミノキノリンなどが挙げられる。これらの中で、2,4-ジアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジンが好ましい。最も好ましいのは2,4,6-トリアミノピリミジンである。
- [0052] 上記(3)で示される化合物からなるCu表面保護剤は、主にCu表面の荒れを防止することができるという優れた特徴を有している。
- [0053] Cuの表面の亀裂、荒れ及び酸化は、それぞれ別の原因で生じていると考えられるため、必ずしもひとつのCu表面保護剤でこれらを防止できるとは限らない。また、これらを防止する効果を補足するために、Cu表面の状況に応じて、上記の化合物の中から2種類以上を混合して使用することが望ましい。
- [0054] Cu表面保護剤の量は、価格が高いことや過剰に添加するとドライプロセス後の残渣除去性が低下することから、添加量は効果が発揮し継続する濃度範囲で少なければ少ないほどよい。継続して効果を発揮させるためには、残渣除去液中に0.1~4000 ppm程度、好ましくは0.25~2000 ppm程度とすることができる。
- [0055] 上記(1)で示される化合物からなるCu表面保護剤の濃度は、通常0.1~3000 ppm程度であるが、残渣除去液中にカルボキシル基を含む物質を含まない場合、或いは、カルボキシル基を含む物質を含み、該残渣除去液のpHがカルボキシル基を含む物質の $pK_a = pH$ となるpH以上である場合には、一般に0.1 ppm~100 ppm、好ましくは0.1 ppm~10 ppm、より好ましくは、0.1 ppm~1 ppmである。
- [0056] カルボキシル基を含む物質を含み、該残渣除去液のpHがカルボキシル基を含む物質の $pK_a = pH$ であるpH未満である場合には、1 ppm~3000 ppm、好ましくは5 ppm~2000 ppm、より好ましくは100 ppm~1000 ppmである。
- [0057] 上記(1)で示される化合物は一般に水にわずかししか溶けず、溶解度の関係からその使用濃度が制約される場合が多い。また、多く添加するとドライプロセス後の残渣の除去性を低下させる場合がある。Cu表面保護剤の溶解度を増加させるとともに、Cu表面保護剤の添加による残渣除去性の低下を防ぐためには、必要に応じ残渣除去

液中10重量%以上、好ましくは10～50重量%程度の有機溶媒を添加することが望ましい。カルボキシル基を含む物質を含み、該残渣除去液のpHがカルボキシル基を含む物質の $pK_a = pH$ であるpH未満で、Cu表面保護剤の濃度が100ppm以上の場合は、通常、有機溶媒を含む。

[0058] 上記(2)で示される化合物からなるCu表面保護剤の濃度は、0.1ppm～50ppm、好ましくは0.1ppm～5ppm、より好ましくは0.1ppm～1ppmである。

[0059] 上記(3)で示される化合物からなるCu表面保護剤の濃度は、10ppm～1000ppm、好ましくは50ppm～500ppm、より好ましくは100ppm～300ppmである。

[0060] 上記(1)～(3)で示される化合物の混合系の場合には、これらの少なくとも二種類以上の含有量(濃度)が0.2ppm～3000ppmであることが望ましい。

[0061] Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物

Cu表面保護剤を添加するドライプロセス後の残渣除去液の組成は、Cu、Si、有機物などを含有する残渣を除去できれば特に限定されないが、主成分であるCu残渣を除去するためには、Cuと錯体もしくはキレート形成し得る化合物を含むことが必要である。

[0062] Cuと錯体もしくはキレート形成し得る化合物としては、例えば、ケト酸、ケト酸塩、アルデヒド酸塩、ポリカルボン酸塩、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸、Cuに配位し得る酸素原子を有する中性有機溶媒、C4以上のモノアルコールなどが挙げられる。残渣除去液のpHが4～9に調節できる限りこれらの化合物のうちから任意の組み合わせが可能である。

[0063] ケト酸としては、例えば、ピルビン酸、レブリン酸、5-アミノレブリン酸、 α -ケトグルタル酸、アセトンジカルボン酸等が挙げられる。

[0064] ケト酸塩としては、例えば、上記したピルビン酸、レブリン酸、5-アミノレブリン酸、 α -ケトグルタル酸、アセトンジカルボン酸等のケト酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。このうち、好ましくはピルビン酸及びレブリン酸と、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロパンジアミン、トリエチレンテトラミン

、水酸化テトラメチルアンモニウム及びコリンとから形成される塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である。より好ましくは、ピルビン酸のジエチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩であり、或いは、レブリン酸のメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩である。

[0065] アルデヒド酸塩としては、例えば、グリオキシル酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。このうち、好ましくはグリオキシル酸のブチルアミン塩、ジエチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩である。

[0066] ケト酸の塩又はアルデヒド酸の塩は、結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。

[0067] 残渣除去液中におけるケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の濃度は、除去するドライプロセス後の残渣の量や質に応じて適宜選択することができる。

[0068] ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量(濃度)は、残渣除去液中、一般に0.1～35重量%程度であればよい。

[0069] 具体的には、ケト酸の配合量(濃度)は、残渣除去液中、通常0.5～10重量%であれば十分であり、好ましくは1～5重量%、さらに好ましくは、1～3重量%である。これらの濃度が低いほど残渣除去効果が弱くなり、濃度が高いほど除去効果は高まり薬液の寿命が延びるが、酸であるためCu表面の亀裂が生じやすくなることや対費用効果の観点から10重量%以下が望ましい。

[0070] また、アルデヒド酸の塩及び／又はケト酸の塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、通常0.1～35重量%であれば十分であり、好ましくは0.3～15重量%、さらに好ましくは、0.5～10重量%である。これらの濃度が低いほど残渣除去効果が弱くなり、0.1重量%未満では特に弱い。濃度が高いほど除去効果は高まり薬液の寿命が延びるが、対費用効果の観点から35重量%以下が望ましい。

[0071] ポリカルボン酸塩としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニ

ウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましくは、シュウ酸、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルカノールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。

[0072] より具体的には、シュウ酸、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジメチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリ-iso-プロパノールアミン塩、イソプロパノールアミン塩、n-プロパノールアミン塩、N, N-ジメチルエタノールアミン塩、N-メチルエタノールアミン塩、N-メチルジエタノールアミン塩、N-アセチルエタノールアミン塩、N-エチルエタノールアミン塩、プロパンジアミン塩、トリエチレンテトラミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、コリン塩等が挙げられる。

[0073] これらの中で、シュウ酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、マロン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸水素二アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸二水素アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；及び、クエン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩が最も好ましい。

[0074] ポリカルボン酸塩は結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。ポリカルボン酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～20重量%であり、好ましくは、0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。

[0075] Cuに配位し得る酸素原子を有する中性有機化合物としては、Cuに対して酸素配位

座を有する中性の有機化合物であれば良く、中性とは、プロトン供与性溶媒(酸性)および親プロトン性溶媒(塩基性)以外のものを示す。例えば、ポリカルボニル類、ケトアルコール類、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、ポリエーテル類、グリコール類、アルキレングリコールモノエーテル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコールモノエーテル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、ポリアルキレングリコールエーテルエステル類等が挙げられる。

[0076] ポリカルボニル類としては、例えば、ジアルデヒド類(例えば、グリオキサール等)、ジケトン類(2,3-ブタンジオン、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン、2,3-ペンタンジオン、1,2-シクロヘキサジオン、3,4-ヘキサジオン等)、ケトアルデヒド類(メチルグリオキサール等)、が挙げられる。そのうち、2,3-ブタンジオンが好ましい。

[0077] ケトアルコール類としては、例えば、アセトイン、ジアセトンアルコール、アセトニルアルコール等が挙げられる。そのうち、アセトインが好ましい。

[0078] ヒドロキシエステル類としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、酒石酸ジメチル、酒石酸ジエチル、グリコール酸メチル等が挙げられる。そのうち、乳酸エチル、グリコール酸メチルが好ましい。

[0079] ジエステル類としては、例えば、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。そのうち、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、が好ましい。

[0080] ケトエステル類としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、レブリン酸ブチル等が挙げられる。そのうち、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルが好ましい。

[0081] ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、グルコノ- δ -ラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。そのうち、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

[0082] 炭酸エステル類としては、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、

炭酸ジエチル等が挙げられる。そのうち、炭酸プロピレンが好ましい。

[0083] ポリエーテル類としては、例えば、グリコールジアルキルエーテル(ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジメトキシプロパン等)、ポリアルキレングリコールジアルキルエーテル(ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等)等が挙げられる。そのうち、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

[0084] グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、グリセリン、1, 2-シクロヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2, 3-ナフタレンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、DL-1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 2-ベンゼンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールが挙げられる。そのうち、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオールが好ましい。

[0085] アルキレングリコールモノエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等が挙げられる。そのうち、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

[0086] アルキレングリコールジエステル類としては、例えば、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等が挙げられる。そのうちエチレングリコール

ジアセテートが好ましい。

- [0087] アルキレングリコールエーテルエステル類としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール1-モノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等が挙げられる。そのうち、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましい。
- [0088] ポリアルキレングリコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリン等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましい。
- [0089] ポリアルキレングリコールモノエーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコキシアルコールが好ましい。
- [0090] ポリアルキレングリコールジエステル類としては、例えば、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールジアセテートが好ましい。
- [0091] ポリアルキレングリコールエーテルエステル類としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

ト、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0092] 上記の中性有機化合物のうち、好ましくは、2,3-ブタンジオン、アセトイン、乳酸エチル、グリコール酸メチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0093] また、上記の中性有機化合物のうち、他の好ましいものとして、Low-k膜にダメージを与えずにCu表面の亀裂をより効果的に抑制できる点から、ケトアルコール類、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、ポリアルキレングリコールエーテルエステル類等が挙げられる。

[0094] 具体的には、乳酸エチル、グリコール酸メチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

- [0095] また、C4以上のモノアルコールとしては、例えば、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコールなどのC4～7のモノアルコールが挙げられる。そのうち、1-ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコールが好ましい。
- [0096] 中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールの配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～60重量%であり、好ましくは、1～40重量%、より好ましくは2～15重量%である。
- [0097] 上記の中性有機化合物の中には、水溶液中で加水分解を受けやすいエステル基を有する化合物もある。例えば、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、及びポリアルキレングリコールエーテルエステル類が挙げられる。このようなエステル類に対しては、加水分解で生じた H^+ を中和するために水溶性の塩基、又は、生成した H^+ を制御するためポリカルボン酸塩を、さらに残渣除去液中に添加することが好ましい。ポリカルボン酸塩を添加することにより、 Cu_xO 含有残渣の除去効果とCuの防食効果が増加する。水溶性塩基としてアミンを用いた場合や、ポリカルボン酸のアミン塩を加えた場合には、Cu表面の亀裂を防止する効果も増加するため好ましい。
- [0098] 水溶性の塩基としては、例えば、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等、第四級アンモニウム(水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等)、ポリアミン(ヒドラジン、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリアミノトリエチルアミン、トリエチレンテトラミン等)等が挙げられる。このうち、エチルアミン、ジエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン、プロパレンジアミン、トリエチレンテトラミン等が好ましい。
- [0099] 水溶性の塩基の配合量は、pHを4～7に中和するために添加するのに適した量であれば良い。したがって、エステルの量とその加水分解の量にも依存し、加水分解は、温度やその他の組成にも依存するため、一般的に決められない。好ましくは、pH5

～7に中和し、より好ましくはpH6～7に中和するのに適した量を加える。

[0100] さらに、過塩素酸塩を添加しても良い。過塩素酸塩としては、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム及びポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種とから形成される塩であり、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸メチルアミン塩、過塩素酸プロパンポリアミン塩、過塩素酸トリエチレンテトラミン塩などがあげられる。これらの中で過塩素酸アンモニウムが好ましい。

[0101] 過塩素酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～10重量%であり、好ましくは、0.3～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%である。

[0102] Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸は、25°CでのpKaが3以下(好ましくは2以下、より好ましくは0～2)であるブレンステッド酸であり、水素イオン H^+ と、Cuとキレートあるいは錯体を形成する剤(部分)とを供給して、ドライプロセス後の残渣を除去する機能を有する。

[0103] 具体例としては、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸などの無機酸、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸などのポリカルボン酸等が挙げられる。このうち、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、トリフルオロ酢酸、臭化水素酸、過塩素酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、トリフルオロ酢酸がより好ましい。

[0104] 残渣除去液中における該強酸の濃度は、除去するドライプロセス後の残渣の量や質に応じて適宜選択することができる。残渣除去液中、該強酸の配合量(濃度)は、一般に0.1～10重量%程度であり、好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは、0.1～3重量%である。これらの濃度が低いほどドライプロセス後の残渣が除去しにくくなり、濃度が高いほど残渣の除去が容易となる。対費用効果の観点から5重量%以下が望ましい。

[0105] これらのCuと錯体又はキレートを形成し得る化合物のうちから任意に選択することができるが、典型例として次のような態様が例示される。

[0106] 例えば、(A)ケト酸、ケト酸塩及びアルデヒド酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種、(B)Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸及びポリカルボン酸塩との組み合

わせ、(C) Cuに配位し得る2以上の酸素原子を有する中性有機化合物及び／又は C4以上のモノアルコールの組み合わせ、(D) 過塩素酸塩、が挙げられる。なお、(A) ～(D)を含む残渣除去液の具体例を後述する。

[0107] 上記(A)～(D)を含む薬液だけでも、Cu表面の亀裂、荒れ及び酸化を防止する効果は高いが、さらに上記のCu表面保護剤を添加した場合には該効果はいつそう高くなる。

[0108] フッ素化合物

本発明の残渣除去液には、さらにフッ素化合物を添加することにより、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣を除去する効果が高められる。この残渣は、Cu変質物のほかにSiNなどのストッパー膜やLow-k膜、埋め込み剤などがドライエッチングでスパッタリングされたものであり、Siや有機物を含んでいる場合がある。この残渣の除去が十分できない場合や除去できたかどうか不安が残る場合に、より高い除去効果を付加するために、少量のフッ素化合物を添加することができる。

[0109] フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、或いは、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級若しくは第三級アミン、第四級アンモニウム又はポリアミン等のフッ化物塩などが挙げられる。具体的には、フッ化水素、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、フッ化メチルアミン、フッ化エチルアミン、フッ化ジエチルアミン、フッ化トリエチレンテトラミン、フッ化テトラメチルアンモニウム等が好ましい。フッ素化合物は、1種であっても又は2種以上であってもよい。本発明の1つの実施形態として、例えば、フッ化アンモニウム水溶液、希フッ酸(50重量%水溶液)を用いることができる。

[0110] フッ素化合物の配合量(濃度)は、シリコン含有膜、Low-k膜などの層間絶縁膜およびドライプロセスによりプラズマダメージを受けた層間絶縁膜の種類と量に応じて、適宜選択することができる。

[0111] フッ素化合物の好ましい配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.001～5重量%であり、より好ましくは0.01～3重量%である。層間絶縁膜のプラズマダメージを受けた部分が本発明の除去液によりエッチングされるのを抑制する必要がある場合には、フッ素

化合物を含有しないか、或いは少量(1重量%以下)配合するのが好ましい。しかし、0.001重量%未満であると残渣を除去する効果が低下する。

[0112] 界面活性剤

本発明の残渣除去液には、さらに界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、疎水性の層間絶縁膜に対して濡れ性を増し、パターンによっては薬液がいきわたらない場合などを防ぐためである。その種類は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系など特に限定されない。濃度は0.00001～5重量%、好ましくは0.0001～3重量%である。0.00001重量%より少ないと界面活性効果が小さく、5重量%より多くても、その効果に変化はない。

[0113] 本発明の残渣除去液に含まれる水の割合は、残渣除去液中、通常40～99.5重量%程度、好ましくは50～99重量%程度であり、水以外の成分の配合量に応じて決定することができる。

[0114] 半導体ドライプロセス後の残渣除去液の具体例

残渣除去液(A)

本発明の残渣除去液は、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種とCu表面保護剤と水とを基本組成として含むことを特徴とする。さらに、ポリカルボン酸塩、Cuに配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物、界面活性剤、フッ素化合物、酸化防止剤、亀裂防止剤などを添加することにより、より優れた機能を追加することが可能である。

[0115] Cu表面保護剤の種類及びその配合量は、上述したものが挙げられる。

[0116] ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種は、Cuの腐食を抑制するとともに、ドライプロセス後の残渣を除去する機能を有する。さらに、通常のCuバルクの腐食だけでなく、わずかなCu表面の亀裂を抑制できることが特徴である。

[0117] ケト酸としては、例えば、ピルビン酸、レブリン酸、5-アミノレブリン酸、 α -ケトグルタル酸、アセトンジカルボン酸等が挙げられる。

[0118] ケト酸の塩としては、例えば、上記したピルビン酸、レブリン酸、5-アミノレブリン酸、 α -ケトグルタル酸、アセトンジカルボン酸等のケト酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミ

ン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。このうち、好ましくはピルビン酸及びレブリン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種と、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロパンジアミン、トリエチレンテトラミン、水酸化テトラメチルアンモニウム及びコリンからなる群より選ばれる少なくとも1種とから形成される塩である。より好ましくは、ピルビン酸のジエチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩であり、或いは、レブリン酸のメチルアミン塩、エチルアミン塩又はジエチルアミン塩である。

[0119] アルデヒド酸の塩としては、例えば、グリオキシル酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。このうち、好ましくはグリオキシル酸のブチルアミン塩、ジエチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩である。

[0120] ケト酸の塩又はアルデヒド酸の塩は、結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。

[0121] 残渣除去液中におけるケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の濃度は、除去するドライプロセス後の残渣の量や質に応じて適宜選択することができる。

[0122] ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量(濃度)は、残渣除去液中、一般に0.1～35重量%程度であればよい。

[0123] 具体的には、ケト酸の配合量(濃度)は、残渣除去液中、通常0.5～10重量%であれば十分であり、好ましくは1～5重量%、さらに好ましくは、1～3重量%である。これらの濃度が低いほど残渣除去効果が弱くなり、濃度が高いほど除去効果は高まり薬液の寿命が延びるが、酸であるためCu表面の亀裂が生じやすくなることや対費用効果の観点から10重量%以下が望ましい。

[0124] また、アルデヒド酸の塩及び／又はケト酸の塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、通常0.1～35重量%であれば十分であり、好ましくは0.3～15重量%、さらに好ましくは、0.5～10重量%である。これらの濃度が低いほど残渣除去効果が弱くなり、0.1重量%未満では特に弱い。濃度が高いほど除去効果は高まり薬液の寿命が延

びるが、対費用効果の観点から35重量%以下が望ましい。

[0125] 残渣除去液中にさらにポリカルボン酸塩を添加することにより、Cu表面の亀裂を防止する効果と、ドライプロセス後の残渣を除去する効果を増大させることが出来る。特にポリカルボン酸のアミン塩はCu表面の亀裂を防止する効果大きい。このポリカルボン酸塩としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルカノールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。好ましくは、シュウ酸、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルカノールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。

[0126] 具体的には、シュウ酸、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリ-iso-プロパノールアミン塩、イソプロパノールアミン塩、n-プロパノールアミン塩、N, N-ジメチルエタノールアミン塩、N-メチルエタノールアミン塩、N-メチルジエタノールアミン塩、N-アセチルエタノールアミン塩、N-エチルエタノールアミン塩、トリエチレンテトラミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩及びコリン塩が好ましい。

[0127] これらの中で、シュウ酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、マロン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸水素二アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸二水素アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；及び、クエン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩が最も好ましい。

[0128] これらのポリカルボン酸塩は結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を

混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。ポリカルボン酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～15重量%であり、好ましくは、0.5～10重量%、より好ましくは0.75～8重量%である。これらの濃度が低いほど残渣除去効果が弱くなり、0.1重量%未満では特に弱い。濃度が高いほど除去効果は高まり寿命が延びるが、対費用効果の観点から10重量%以下が望ましい。

[0129] 残渣除去液中に、さらにフッ素化合物やCuに配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物を添加することにより、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣を除去する効果が高められる。この残渣は、Cu変質物のほかにSiNなどのストッパー膜やLow-k膜、埋め込み剤などがドライエッチングでスパッタリングされたものであり、Siや有機物を含んでいる場合がある。しかし、たとえ残渣中にSiや有機物を含んでいたとしても、Cu酸化物が主な構成物である場合には、通常は、フッ素化合物を添加しなくても、本発明の残渣除去液では、この残渣も除去できる。また、ドライプロセスでプラズマダメージを受けたLow-k膜などの層間絶縁膜はフッ素化合物によりエッチングされやすく、設計寸法どおりの加工ができなくなる可能性もある。そのため、この残渣の除去が十分できない場合や除去できたかどうか不安が残る場合に、より高い除去効果を付加するために、少量のフッ素化合物を添加する。

[0130] フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、或いは、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級若しくは第三級アミン、第四級アンモニウム又はポリアミン等のフッ化物塩などが挙げられる。具体的には、フッ化水素、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、フッ化メチルアミン、フッ化エチルアミン、フッ化ジエチルアミン、フッ化トリエチレンテトラミン、フッ化テトラメチルアンモニウム等が好ましい。フッ素化合物は、1種であっても又は2種以上であってもよい。本発明の1つの実施形態として、例えば、フッ化アンモニウム水溶液、希フッ酸(50重量%水溶液)を用いることができる。

[0131] フッ素化合物の濃度は、シリコン含有膜、Low-k膜などの層間絶縁膜およびドライプロセスによりプラズマダメージを受けた層間絶縁膜の種類と量に応じて、適宜選択することができる。

[0132] フッ素化合物の好ましい配合量(濃度)は、残渣除去液中0.001～5重量%であり、

より好ましくは0.01～3重量%である。層間絶縁膜のプラズマダメージを受けた部分が本発明の残渣除去液によりエッチングされるのを抑制する必要がある場合には、フッ素化合物を含有しないか、或いは少量(1重量%以下)配合するのが好ましい。しかし、0.001重量%未満であると残渣を除去する効果が低下する。

[0133] なお、本発明の残渣除去液に後述するCuに配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物を添加した場合には、フッ素化合物の解離度が小さくなるので、水溶液だけの場合と同じ効果を発揮させるためには、フッ素化合物を多く添加することが好ましい。しかし、5重量%を超えると、層間絶縁膜のプラズマダメージを受けた部分がエッチングされて設計寸法どおりの加工ができなくなる。

[0134] 本発明の残渣除去液には、さらにCuに配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物を添加することもできる。該中性有機化合物は、酸素原子を二つ以上有する中性有機溶媒、或いは長鎖アルキル基などの疎水基をもつ酸素原子含有中性有機溶媒が好ましい。これらの有機溶媒は、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣や層間絶縁膜基板表面の残渣の除去効果を高めるとともにCuの防食効果を有する。なお、中性有機溶媒とは、プロトン供与性溶媒(酸性溶媒)および親プロトン性溶媒(塩基性溶媒)以外のものを示す。

[0135] この中性有機化合物として、ポリカルボニル類;ヒドロキシケトン類;炭酸エステル、環状エステル、ケト酸エステル、オキシエステル、アルコキシエステルなどのエステル類;モノアルコール、ポリアルコール、アルコキシアルコールなどのアルコール類;ポリエーテル類などが挙げられる。

[0136] ポリカルボニル類としては、例えば、2, 3-ブタンジオン、2, 4-ペンタジオン、メチルグリオキサールなどが挙げられる。好ましくは、2, 3-ブタンジオン、2, 4-ペンタジオンである。

[0137] ヒドロキシケトン類としては、例えば、アセトイン、アセトンアルコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。好ましくは、アセトイン、アセトンアルコールである。

[0138] エステル類としては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの炭酸エステル;炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステル;アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのケト酸エステル;乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルな

どのオキシエステル;エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルコキシエステルが挙げられる。

[0139] 好ましくは、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、二酢酸エチレン、PGMEA、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル等が挙げられる。

[0140] アルコール類としては、例えば、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの長鎖(例えばC3~6)アルキル基などの疎水基をもつモノアルコール;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリン、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2, 3-ナフタレンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、DL-1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 2-ベンゼンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールなどのポリアルコール;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラ

エチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコキシアアルコールが挙げられる。

[0141] 好ましくは、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

[0142] ポリエーテル類としては、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

[0143] 好ましくは、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0144] 上記の中性有機化合物中で、2, 3-ブタンジオン、2, 4-ペンタジオン、アセチルアセトン、アセトイン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセタート、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート(PGMEA)、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエー

テル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシメタン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチルが好ましい。

[0145] さらに好ましくは、2, 3-ブタンジオン、2, 4-ペンタジオン、アセトイン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート(PGMEA)、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチルである。

[0146] 特に好ましくは、2, 3-ブタンジオン、アセトイン、炭酸プロピレン、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート(PGMEA)、イソプロピルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチルである。

[0147] Cuに配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物の配合量(濃度)は、残渣除去液中、通常0.1~60重量%、好ましくは2~40重量%である。

[0148] 本発明の残渣除去液には、さらに界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、疎水性の層間絶縁膜に対して濡れ性を増し、パターン形状によっては薬液がいきわたらない場合などを防ぐためである。その種類は、カチオン系、アニオン系、ノ

ニオン系など特に限定されない。配合量(濃度)は0.00001～5重量%、好ましくは0.0001～3重量%である。0.00001重量%より少ないと界面活性効果が小さく、5重量%より多くても、その効果に変化はない。

[0149] 本発明の残渣除去液に含まれる水の割合は、残渣除去液中、通常40～99.5重量%程度、好ましくは60～99重量%程度であれば良く、水以外の成分の配合量に応じて決定することができる。

[0150] 本発明の残渣除去液のpHは4～9である。pHが4未満であるとCuを腐食しやすくなり、pHが9を超えるとLow-k膜にダメージを与える。好ましくはpH4～7である。pHは、塩を調合する際のアルデヒド酸及び／又はケト酸と塩基との分量により調整する。

[0151] 例えば、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種とCu表面保護剤と水とを含む残渣除去液の場合、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量は0.1～35重量%程度(好ましくは0.5～20重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.1ppm～1000ppm程度(好ましくは0.2ppm～500ppm)であり、pHは4～8程度(好ましくは5～7程度)である。

[0152] また、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、Cu酸化物に配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量は0.5～20重量%程度(好ましくは1～10重量%程度)であり、中性有機化合物の配合量は0.1～60重量%程度(好ましくは2～40重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.2ppm～2000ppm程度(好ましくは0.5ppm～1000ppm)であり、pHは4～8程度(好ましくは5～7程度)である。

[0153] また、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、ポリカルボン酸塩と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.5～5重量%程度)であり、ポリカルボン酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.5～8重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～1000ppm程度(好ましくは1ppm～500ppm)であり、p

Hは4～6程度(好ましくは5～6程度)である。

- [0154] また、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、ポリカルボン酸塩と、Cu酸化物に配位し得る酸素原子を含む中性有機化合物と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、ケト酸、ケト酸の塩及びアルデヒド酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.5～5重量%程度)であり、ポリカルボン酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.5～8重量%程度)であり、中性有機化合物の配合量は0.1～60重量%程度(好ましくは2～40重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～3000ppm程度(好ましくは1ppm～2000ppm)であり、pHは4～6程度(好ましくは5～6程度)である。

[0155] 残渣除去液(B)

本発明の除去液は、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸(以下「強酸」とも呼ぶ)と、ポリカルボン酸塩と、Cu表面保護剤と、水とを基本組成として含むことを特徴とする。さらに、有機化合物、界面活性剤、フッ素化合物、亀裂防止剤、酸化防止剤などを添加することにより、より優れた機能を追加することが可能である。

- [0156] Cu表面保護剤の種類及びその配合量は、上述したものが挙げられる。具体的にはCuと錯体又はキレートを形成し得る強酸は、25℃でのpKaが3以下(好ましくは2以下、より好ましくは0～2)であるブレンステッド酸であり、水素イオン H^+ と、Cuとキレートあるいは錯体を形成する剤(部分)とを供給して、ドライプロセス後の残渣を除去する機能を有する。

- [0157] 具体例としては、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。このうち、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、トリフルオロ酢酸、臭化水素酸、過塩素酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、クエン酸及びトリフルオロ酢酸がより好ましい。

- [0158] 残渣除去液中における該強酸の濃度は、除去するドライプロセス後の残渣の量や質に応じて適宜選択することができる。残渣除去液中、該強酸の配合量(濃度)は、

一般に0.1～10重量%程度であり、好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは、0.1～3重量%である。これらの濃度が低いほどドライプロセス後の残渣が除去しにくくなり、濃度が高いほど残渣の除去が容易となる。対費用効果の観点から5重量%以下が望ましい。

[0159] ポリカルボン酸塩は、Low-k膜へのダメージを低減させるとともに、強酸と相互作用しCuの腐食を防止する効果とCuを含有するドライプロセス後の残渣を除去する効果を付与する。特に、ポリカルボン酸のアミン塩は、Cu表面の亀裂を抑制する効果が高い。

[0160] ポリカルボン酸塩としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルカノールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。好ましくは、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルカノールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。

[0161] より具体的には、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジメチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリ-iso-プロパノールアミン塩、イソプロパノールアミン塩、n-プロパノールアミン塩、N, N-ジメチルエタノールアミン塩、N-メチルエタノールアミン塩、N-メチルジエタノールアミン塩、N-アセチルエタノールアミン塩、N-エチルエタノールアミン塩、プロパンジアミン塩、トリエチレンテトラミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、コリン塩等が挙げられる。

[0162] これらの中で、マロン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸水素二アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸二水素

アンモニウムメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；及び、クエン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩が最も好ましい。

[0163] ポリカルボン酸塩は結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。ポリカルボン酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～20重量%であり、好ましくは、0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。

[0164] また、残渣除去液中に含まれるポリカルボン酸塩のモル数に対するCuと錯体又はキレートを形成し得る強酸のモル数の比(強酸/ポリカルボン酸塩)が、0.3～1程度であることが好ましく、特に0.35～0.8であることが好ましい。これは、0.3以下ではCuを腐食しやすくなり、1以上では、ドライプロセス後の残渣を除去する能力が低下するためである。

[0165] 本発明の残渣除去液中には、有機化合物(特に水溶性有機化合物)を添加してもよい。この有機化合物は、強酸によるCuへの腐食を低減し、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣や層間絶縁膜基板の表面残渣などのドライプロセス後の残渣を除去する効果を付与する。

[0166] 有機化合物としては、親水性乃至水溶性の中性有機化合物が挙げられ、例えば、ポリカルボニル類、ヒドロキシケトン類、エステル類、C3以上のアルコール類、C3以上のアルデヒド類、ポリエーテル類、スルホン類などが好ましい。

[0167] ポリカルボニル類としては、例えば、2,3-ブタンジオン、2,4-ペンタジオン、メチルグリオキサール、アセチルアセトンなどが挙げられる。好ましくは、2,3-ブタンジオン、2,4-ペンタジオンである。

[0168] ヒドロキシケトン類としては、例えば、アセトイン、アセトンアルコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。好ましくは、アセトイン、アセトンアルコールである。

[0169] エステル類としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のモノカルボン酸エステル；シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル等のポリカルボン酸エステル；炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの炭酸エステル；炭酸プロピレン、炭酸エチレン、

γ -ブチロラクトンなどの環状エステル;アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのケト酸エステル;乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのオキシエステル;エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート(PGMEA)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート等のアルコキシエステルなどが挙げられる。好ましくは、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、二酢酸エチレン、PGMEA、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル等が挙げられる。

- [0170] C3以上のアルコール類としては、例えば、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの長鎖(例えばC3~6)アルキル基などの疎水基をもつモノアルコール;エチレングリコールジアセチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリン、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2, 3-ナフタレンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、DL-1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 2-ベンゼンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールなどのポリアルコール;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエ

チレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコキシアアルコールが挙げられる。好ましくは、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

[0171] C3以上のアルデヒド類としては、例えば、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ペンタナール等が挙げられる。

[0172] ポリエーテル類としては、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。好ましくは、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0173] スルホン類としては、例えば、スルホラン、ジメチルスルホン等が挙げられる。

[0174] 上記の有機化合物のうち、2, 3-ブタンジオン、2, 4-ペンタジオン、アセトイン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールジアセタート(二酢酸エチレン)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチルが好適である。

[0175] 有機化合物の配合量(濃度)は、残渣除去液中、60重量%以下、好ましくは0.5～60重量%であり、より好ましくは2～40重量%、特に好ましくは3～30重量%である。

[0176] 残渣除去液中にさらにフッ素化合物を添加することにより、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣を除去する効果が高められる。この残渣は、Cu変質物のほかにSiNなどのストッパー膜やLow-k膜、埋め込み剤などがドライエッチングでスパッタリングされたものであり、Siや有機物を含んでいる場合がある。しかし、たとえ残渣中にSiや有機物を含んでいたとしても、Cu酸化物が主な構成物である場合には、通常は、フッ素化合物を添加しなくても、本発明の残渣除去液では、この残渣も除去できる。また、ドライプロセスでプラズマダメージを受けたLow-k膜などの層間絶縁膜はフッ素化合物によりエッチングされやすく、設計寸法どおりの加工ができなくなる可能性もある。そのため、この残渣の除去が十分できない場合や除去できたかどうか不安が残る場合に、より高い除去効果を付加するために、少量のフッ素化合物を添加する。

[0177] フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級若しくは第三級アミン、第四級アンモニウム又はポリアミン等のフッ化物塩などが挙げられる。具体的には、フッ化水素、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、フッ化メチルアミン、フッ化エチルアミン、フッ化ジエチルアミン、フッ化トリエチレンテトラミン、フッ化テトラメチルアンモニウム等が好ましい。フッ素化合物は、1種であっても又は2種以上であってもよい。本発明の1つの実施形態として、例えば、フッ化アンモニウム水溶液、希フッ酸(50重量%水溶液)を用いることができる。

[0178] フッ素化合物の濃度は、シリコン含有膜、Low-k膜などの層間絶縁膜およびドライプロセスによりプラズマダメージを受けた層間絶縁膜の種類と量に応じて、適宜選択することができる。

[0179] フッ素化合物の好ましい配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.001～5重量%であり

、より好ましくは0.01～3重量%である。層間絶縁膜のプラズマダメージを受けた部分が本発明の除去液によりエッチングされるのを抑制する必要がある場合には、フッ素化合物を含有しないか、或いは少量(1重量%以下)配合するのが好ましい。しかし、0.001重量%未満であると残渣を除去する効果が低下する。特に、前記強酸を含有する残渣除去液の場合は、フッ素化合物は1重量%以下であることが好ましく、また、ポリカルボン酸塩を含有する残渣除去液の場合は、フッ素化合物は5重量%以下が好ましい。

[0180] 本発明の残渣除去液には、さらに界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、疎水性の層間絶縁膜に対して濡れ性を増し、パターンによっては薬液がいきわたらない場合などを防ぐためである。その種類は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系など特に限定されない。配合量(濃度)は0.00001～5重量%、好ましくは0.001～3重量%である。0.00001重量%より少ないと界面活性効果が小さく、5重量%より多くても、その効果に変化はない。

[0181] 本発明の残渣除去液に含まれる水の割合は、残渣除去液中、通常40～99.5重量%程度、好ましくは70～99重量%程度であり、水以外の成分の配合量に応じて決定することができる。

[0182] 本発明の除去液のpHは4～7である。pHが4未満であるとドライプロセスでダメージをうけたLow-k膜表面が変質しやすくなり、pHが7を超えるとCuを腐食しやすくなる。好ましくはpH4～6.5である。pHは、強酸とポリカルボン酸塩、必要に応じ有機化合物の分量により調整する。

[0183] 例えば、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸と、ポリカルボン酸塩と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、該強酸の配合量は0.1～5重量%程度(好ましくは0.3～3重量%程度)であり、ポリカルボン酸塩の配合量は0.1～20重量%程度(好ましくは0.5～10重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～1000ppm程度(好ましくは1ppm～500ppm)であり、pHは4～6.5程度(好ましくは4～6程度)である。ポリカルボン酸塩のモル数に対する強酸のモル数の比は、0.3～1程度(好ましくは0.35～0.8程度)である。

[0184] また、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸と、ポリカルボン酸塩と、有機化合物

と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、該強酸の配合量は0.1～5重量%程度(好ましくは0.3～3重量%程度)であり、該ポリカルボン酸塩の配合量は0.5～20重量%程度(好ましくは0.75～10重量%程度)であり、有機化合物の配合量は0.5～60重量%(好ましくは2～40重量%、より好ましくは3～30重量%)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～3000ppm程度(好ましくは1ppm～2000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。ポリカルボン酸塩のモル数に対する強酸のモル数の比は、0.3～1程度(好ましくは0.35～0.8程度)である。

[0185] 残渣除去液(C)

本発明の残渣除去液は、Cuに配位し得る2以上の酸素原子を有する中性有機化合物(以下「中性有機化合物」とも呼ぶ)及び／又はC4以上のモノアルコールと、水とを基本組成として含む水溶液であることを特徴とする。

[0186] Cu表面保護剤の種類及びその配合量は、上述したものが挙げられる。

[0187] 中性有機化合物としては、Cuに対して2座以上の酸素配位座を有する中性の有機化合物であれば良く、中性とは、プロトン供与性溶媒(酸性)および親プロトン性溶媒(塩基性)以外のものを示す。例えば、ポリカルボニル類、ケトアルコール類、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、ポリエーテル類、グリコール類、アルキレングリコールモノエーテル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコールモノエーテル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、ポリアルキレングリコールエーテルエステル類等が挙げられる。

[0188] ポリカルボニル類としては、例えば、ジアルデヒド類(例えば、グリオキサール等)、ジケトン類(2,3-ブタンジオン、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン、2,3-ペンタンジオン、1,2-シクロヘキサジオン、3,4-ヘキサジオン等)、ケトアルデヒド類(メチルグリオキサール等)、が挙げられる。そのうち、2,3-ブタンジオンが好ましい。

[0189] ケトアルコール類としては、例えば、アセトイン、ジアセトンアルコール、アセトニルアルコール等が挙げられる。そのうち、アセトインが好ましい。

ヒドロキシエステル類としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、グリコ

ール酸メチル、グリコール酸エチル、酒石酸ジメチル、酒石酸ジエチル、グリコール酸メチル等が挙げられる。そのうち、乳酸エチル、グリコール酸メチルが好ましい。

[0190] ジエステル類としては、例えば、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。そのうち、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、が好ましい。

[0191] ケトエステル類としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、レブリン酸ブチル等が挙げられる。そのうち、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルが好ましい。

[0192] ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、グルコノ- δ -ラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。そのうち、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

[0193] 炭酸エステル類としては、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。そのうち、炭酸プロピレンが好ましい。

[0194] ポリエーテル類としては、例えば、グリコールジアルキルエーテル(ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジメトキシプロパン等)、ポリアルキレングリコールジアルキルエーテル(ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等)等が挙げられる。

[0195] そのうち、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

[0196] グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-

プロパンジオール、グリセリン、1, 2-シクロヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2, 3-ナフタレンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、DL-1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 2-ベンゼンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールが挙げられる。そのうち、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオールが好ましい。

[0197] アルキレングリコールモノエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等が挙げられる。そのうち、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

[0198] アルキレングリコールジエステル類としては、例えば、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等が挙げられる。そのうちエチレングリコールジアセテートが好ましい。

[0199] アルキレングリコールエーテルエステル類としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール1-モノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等が挙げられる。そのうち、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましい。

[0200] ポリアルキレングリコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリン等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましい。

[0201] ポリアルキレングリコールモノエーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール

モノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコキシアルコールが好ましい。

[0202] ポリアルキレングリコールジエステル類としては、例えば、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールジアセテートが好ましい。

[0203] ポリアルキレングリコールエーテルエステル類としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。そのうち、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0204] 上記の中性有機化合物のうち、好ましくは、2,3-ブタンジオン、アセトイン、乳酸エチル、グリコール酸メチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0205] また、上記の中性有機化合物のうち、他の好ましいものとして、Low-k膜にダメージを与えずにCu表面の亀裂をより効果的に抑制できる点から、ケトアルコール類、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、ポリアルキレングリコールエーテルエステル類等が挙げられる。

[0206] 具体的には、乳酸エチル、グリコール酸メチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0207] また、C4以上のモノアルコールとしては、例えば、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコールなどのC4～7のモノアルコールが挙げられる。そのうち、1-ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコールが好ましい。

[0208] 中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールの配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～60重量%であり、好ましくは、1～40重量%、より好ましくは2～15重量%である。

[0209] 上記の中性有機化合物の中には、水溶液中で加水分解を受けやすいエステル基を有する化合物もある。例えば、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、及びポリアルキレングリコールエーテルエステル類が挙げられる。このようなエステル類に対しては、加水分解で生じた H^+ を中和するために水溶性の塩基、又は、生成した H^+ を制御するためポリカルボン酸塩を、さらに残渣除去液中に添加することが好ましい。ポリカルボン

酸塩を添加することにより、 Cu_xO 含有残渣の除去効果とCuの防食効果が増加する。水溶性塩基としてアミンを用いた場合や、ポリカルボン酸のアミン塩を加えた場合には、Cu表面の亀裂を防止する効果も増加するため好ましい。

[0210] 水溶性の塩基としては、例えば、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等、第四級アンモニウム(水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等)、ポリアミン(ヒドラジン、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、ジェチレントリアミン、トリアミノトリエチルアミン、トリエチレンテトラミン等)等が挙げられる。このうち、エチルアミン、ジェチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン、プロパレンジアミン、トリエチレンテトラミン等が好ましい。

[0211] 水溶性の塩基の配合量は、pHを4～7に中和するために添加するのに適した量であれば良い。したがって、エステルの量とその加水分解の量にも依存し、加水分解は、温度やその他の組成にも依存するため、一般的に決められない。好ましくは、pH5～7に中和し、より好ましくはpH6～7に中和するのに適した量を加える。

[0212] ポリカルボン酸塩としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、アルコールアミン、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。好ましくは、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸と、アンモニア、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム、ポリアミン等の塩基とから形成される塩が挙げられる。

[0213] より具体的には、マロン酸、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸二水素アンモニウム、クエン酸等のポリカルボン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジメチルアミン塩、ジェチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリ-iso-プロパノールアミン塩、イソプロパノールアミン塩、

ールアミン塩、n-プロパノールアミン塩、N, N-ジメチルエタノールアミン塩、N-メチルエタノールアミン塩、N-メチルジエタノールアミン塩、N-アセチルエタノールアミン塩、N-エチルエタノールアミン塩、プロパンジアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、コリン塩等である。

- [0214] これらの中で、マロン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸水素二アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；クエン酸二水素アンモニウムのメチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩又はコリン塩；及び、クエン酸のアンモニウム塩、メチルアミン塩、エチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、又はコリン塩が最も好ましい。
- [0215] ポリカルボン酸塩は結晶として用いても良いし、水中でこれらの酸と塩基を混合して中和することにより生成した水溶液を用いても良い。ポリカルボン酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～15重量%であり、好ましくは、0.5～10重量%、より好ましくは0.75～8重量%である。
- [0216] さらに、過塩素酸塩を添加しても良い。過塩素酸塩としては、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム及びポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種とから形成される塩であり、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸メチルアミン塩、過塩素酸プロパンポリアミン塩、過塩素酸トリエチレンテトラミン塩などがあげられる。これらの中で過塩素酸アンモニウムが好ましい。
- [0217] 過塩素酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～10重量%であり、好ましくは、0.3～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%である。
- [0218] なお、本発明の残渣除去液は、基本的にはフッ素化合物を含まないものであるが、例えば、C4以上のモノアルコールを用いる場合や、中性有機化合物として、ケトアルコール類、ヒドロキシエステル類、ジエステル類、ケトエステル類、ラクトン類、炭酸エステル類、アルキレングリコールジエステル類、アルキレングリコールエーテルエステル類、ポリアルキレングリコールジエステル類、ポリアルキレングリコールエーテルエステル類等を用いる場合には、さらにフッ素化合物を添加することもできる。
- [0219] フッ素化合物を添加することにより、Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパタ

ーンの側壁に付着する残渣を除去する効果が高められる。この残渣は、Cu変質物のほかにSiNなどのストッパー膜やLow-k膜、埋め込み剤などがドライエッチングでスパッタリングされたものであり、Siや有機物を含んでいる場合がある。しかし、たとえ残渣中にSiや有機物含んでいたとしても、Cu酸化物が主な構成物である場合には、通常は、フッ素化合物を添加しなくても、本発明の残渣除去液では、この残渣も除去できる。また、ドライプロセスでプラズマダメージを受けたLow-k膜などの層間絶縁膜はフッ素化合物によりエッチングされやすく、設計寸法どおりの加工ができなくなる可能性もある。そのため、この残渣の除去が十分できない場合や除去できたかどうか不安が残る場合に、より高い除去効果を付加するために、少量のフッ素化合物を添加する。

[0220] フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、或いは、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級若しくは第三級アミン、第四級アンモニウム又はポリアミン等のフッ化物塩などが挙げられる。具体的には、フッ化水素、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、フッ化メチルアミン、フッ化エチルアミン、フッ化ジエチルアミン、フッ化トリエチレンテトラミン、フッ化テトラメチルアンモニウム等が好ましい。フッ素化合物は、1種であっても又は2種以上であってもよい。本発明の1つの実施形態として、例えば、フッ化アンモニウム水溶液、希フッ酸(50重量%水溶液)を用いることができる。

[0221] フッ素化合物の配合量(濃度)は、シリコン含有膜、Low-k膜などの層間絶縁膜およびドライプロセスによりプラズマダメージを受けた層間絶縁膜の種類と量に応じて、適宜選択することができる。

[0222] フッ素化合物の好ましい配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.001～5重量%であり、より好ましくは0.01～3重量%である。層間絶縁膜のプラズマダメージを受けた部分が本発明の除去液によりエッチングされるのを抑制する必要がある場合には、フッ素化合物を含有しないか、或いは少量(1重量%以下)配合するのが好ましい。しかし、0.001重量%未満であると残渣を除去する効果が低下する。

[0223] 本発明の残渣除去液には、さらに界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、疎水性の層間絶縁膜に対して濡れ性を増し、パターン形状によっては薬液がいきわたらない場合などを防ぐためである。その種類は、カチオン系、アニオン系、ノ

ニオン系など特に限定されない。濃度は0.00001～5重量%、好ましくは0.0001～3重量%である。0.00001重量%より少ないと界面活性効果が小さく、5重量%より多くても、その効果に変化はない。

[0224] 本発明の残渣除去液に含まれる水の割合は、残渣除去液中、通常40～99.5重量%程度、好ましくは60～99重量%程度であり、水以外の成分の配合量に応じて決定することができる。

[0225] 本発明の残渣除去液のpHは4～7である。pHが4以下であるとCuを腐食しやすくなる傾向にあり、pHが7を超えるとLow-k膜にダメージを与える場合がある。好ましくはpH4～6である。pHは、塩基により調整する。

[0226] 本発明の残渣除去液(C)の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

[0227] 例えば、中性有機化合物とCu表面保護剤と水とを含む残渣除去液の場合、中性有機化合物の配合量は0.1～60重量%程度(好ましくは3～20重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.2ppm～2000ppm程度(好ましくは0.5ppm～1000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。

[0228] また、C4以上のモノアルコールとCu表面保護剤と水とを含む残渣除去液の場合、C4以上のモノアルコールの配合量は1～10重量%程度(好ましくは2～5重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.2ppm～1000ppm程度(好ましくは0.5ppm～500ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは5～7程度)である。

[0229] また、中性有機化合物と、水溶性の塩基と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、中性有機化合物の配合量は0.1～20重量%程度(好ましくは1～10重量%程度)であり、水溶性の塩基の配合量は0.05～5重量%程度(好ましくは0.1～3重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は0.2ppm～2000ppm程度(好ましくは0.5ppm～1000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。

[0230] また、中性有機化合物と、ポリカルボン酸塩と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、中性有機化合物の配合量は0.1～60重量%程度(好ましくは3～20重量%程度)であり、ポリカルボン酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.5～5重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～3000ppm

程度(好ましくは1ppm～2000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。

[0231] 残渣除去液(D)

本発明の残渣除去液は、過塩素酸塩と水とを含む水溶液であることを特徴とする。

[0232] Cu表面保護剤の種類及びその配合量は、上述したものが挙げられる。具体的には過塩素酸塩は、上記の残渣除去液(C)で挙げたものを用いることができる。具体的には、過塩素酸塩としては、アンモニア、ヒドロキシルアミン、第一級、第二級又は第三級アミン、第四級アンモニウム及びポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種とから形成される塩であり、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸メチルアミン塩、過塩素酸プロパンポリアミン塩、過塩素酸トリエチレンテトラミン塩などがあげられる。これらの中で過塩素酸アンモニウムが好ましい。

[0233] 過塩素酸塩の配合量(濃度)は、残渣除去液中、0.1～10重量%であり、好ましくは、0.3～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%である。

[0234] 過塩素酸塩を含む残渣除去液中には、さらに薬液(A)で挙げたCuに配位し得る2以上の酸素原子を有する中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールを含んでもよい。Cuバルクの腐食とCu表面の亀裂を抑制する効果と、ドライプロセス後の残渣を除去する効果を増大させることが出来る。また、その配合量も薬液(C)で挙げたものを採用できる。

[0235] また、本発明の残渣除去液中に、さらに水溶性塩基、ポリカルボン酸塩、界面活性剤、フッ素化合物、酸化防止剤、亀裂防止剤等を添加しても良い。これらは、例えば、残渣除去液(C)で挙げたものを用いることができ、また、その配合量も残渣除去液(C)で挙げたものを採用できる。

[0236] 本発明の残渣除去液に含まれる水の割合は、残渣除去液中、通常40～99.5重量%程度、好ましくは60～99重量%程度であり、水以外の成分の配合量に応じて決定することができる。

[0237] 本発明の残渣除去液のpHは4～7である。pHが4以下であるとCuを腐食しやすくなる傾向にあり、pHが7を超えるとLow-k膜にダメージを与える場合がある。好ましくはpH4～6である。pHは、塩基により調整する。

[0238] 本発明の残渣除去液(D)の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

[0239] 例えば、過塩素酸塩とCu表面保護剤と水とを含む残渣除去液の場合、過塩素酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.3～5重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.1ppm～1000ppm程度(好ましくは0.2ppm～500ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは5～7程度)である。

[0240] また、過塩素酸塩と、中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールと、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、過塩素酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.3～5重量%程度)であり、中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールの配合量は0.5～60重量%程度(好ましくは2～40重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.2ppm～2000ppm程度(好ましくは0.5ppm～1000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは5～7程度)である。

[0241] また、過塩素酸塩と、中性有機化合物と、水溶性の塩基と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、過塩素酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.3～5重量%程度)であり、中性有機化合物の配合量は0.5～40重量%程度(好ましくは2～30重量%程度)であり、水溶性の塩基の配合量は0.5～40重量%程度(好ましくは2～30重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.2ppm～2000ppm程度(好ましくは0.5ppm～1000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。

[0242] また、過塩素酸塩と、中性有機化合物と、ポリカルボン酸塩と、Cu表面保護剤と、水とを含む残渣除去液の場合、過塩素酸塩の配合量は0.1～10重量%程度(好ましくは0.3～5重量%程度)であり、中性有機化合物の配合量は0.5～60重量%程度(好ましくは2～40重量%程度)であり、ポリカルボン酸塩の配合量は0.5～20重量%程度(好ましくは0.75～10重量%程度)であり、Cu表面保護剤の配合量は、0.5ppm～3000ppm程度(好ましくは1ppm～2000ppm)であり、pHは4～7程度(好ましくは4～6程度)である。

[0243] 除去対象残渣

本発明の残渣除去液の対象物は、主として除去されるべきCu酸化膜及びドライプロプロセス後の残渣と保護されるべきCu表面である。

- [0244] Cu酸化膜としては、ドライエッチング及び／又はアッシング時に形成されたCu酸化物、或いはプロセス間の移動などにより大気に曝された場合に、金属が自然に酸化されてできたCuの自然酸化膜等が挙げられる。これらの組成としては、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂等が多く含まれる。
- [0245] ドライプロセス後の残渣は、導電性金属として、Cuを用いて成膜したウェハーにおいて、Cu/Low-k多層配線構造のCu表面上のCu酸化膜、及び／又は、ドライエッチング及び／又はアッシングにより形成されたCu酸化物を含むCu変質物からなる。この残渣は、主にパターンが形成されたCu配線上やLow-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁および層間絶縁膜基板表面に付着する。Cu上に形成される残渣はドライエッチング及び／又はアッシングにより、損傷を受けて酸化及び／又はフッ素化されたCu酸化物とそのCuとの混合物からなる変質物残渣であり、電気抵抗が増大したものである。このCu変質物は、酸化及び／又はフッ素化された、Cu酸化物及びCuからなるので、その電気抵抗はCu酸化物に近い絶縁層となる。
- [0246] Low-k膜などの層間絶縁膜で形成されたパターンの側壁に付着する残渣は、Cu変質物のほかにSiNなどのストッパー膜やLow-k膜、埋め込み剤などがドライエッチングでスパッタリングされたものであり、Siや有機物を含んでいる場合がある。また、層間絶縁膜基板表面の残渣は、アッシングすることにより除去しきれなかったレジスト、反射防止膜および埋め込み剤などの有機物や無機マスクを用いたプロセスでの残留物に、ドライエッチングの際にホールやトレンチの底から飛来した若干のSiやCu変質物を含んだものであると推測できる。
- [0247] 本明細書において、層間絶縁膜とは、主にLow-k膜およびporous-Low-kのことであり、例えばフッ素を含んだシリコン酸化膜(FSG膜)も包含され、比誘電率が、1より大きく、4以下程度、好ましくは3以下程度、より好ましくは2.8以下程度、さらに好ましくは2.6以下程度の絶縁膜を意味する。Low-k膜は主に塗布またはプラズマCVDにより生成される。
- [0248] 具体的には、LKDシリーズ(商品名、JSR社製)、HSGシリーズ(商品名、日立化成社製)、Nanoglass(商品名、Honeywell社製)、IPS(商品名、触媒化成社製)、Z₃M(商品名、Dow Corning社製)、XLK(商品名、Dow Corning社製)、FOx(商品名、Dow Corning社製)等。

ning社製)、Orion(商品名Tricon社製)、NCS(商品名、触媒化成社製)、SiLK、porous-SiLK(商品名、Dow Corning社製)などの無機SOG(HSG:水素化シルセスキオキサン)、有機SOG膜(MSQ膜:メチルシルセスキオキサン膜)、ポリアリルエーテルなどを主成分とする有機ポリマー膜とよばれる塗布膜や、Black Diamond(商品名、アプライドマテリアルズ社製)、コーラル(商品名、Novellus社製)、オーロラ(商品名、ASM社製)に代表されるプラズマCVD膜などがあるが、これらに限定されるものではない。

[0249] レジストとしては、KrF(クリプトンエフ)、ArF、F₂レジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0250] 埋め込み剤は、反射防止膜の機能を兼ねる有機化合物であることが多い。

II. Cu酸化物及び/又はドライプロセス後の残渣の除去

本発明の残渣除去方法は、主として、ダマシン、デュアルダマシンなどの構造やキャパシタ構造の形成工程において、ドライプロセス(ドライエッチング及び/又はアッシング)後の半導体基板に存在する残渣を除去する方法である。具体的には、ドライプロセス後のCu/Low-k多層配線構造を有する半導体基板に存在する残渣を、上記の残渣除去液を用いて除去する。

[0251] 本発明は半導体デバイスの製造方法をも提供する。該製造方法は(1)配線材料としてCu(Cu)を有し層間絶縁材料として低誘電率膜(Low-k膜)を有する半導体基板をドライエッチング及び/又はアッシングする工程、及び(2)上記(1)で処理された半導体基板を上記の残渣除去液と接触させる工程を含むことを特徴とする。

[0252] なお、基板上にLow-k膜を形成した後、必要に応じてLow-k膜上にSiN、SiC、TaN膜などの絶縁膜バリアが形成されるが、該SiN、SiC、TaN膜などは、Low-k膜と共にエッチングすることもできる。

[0253] 残渣除去の処理は、被処理物である半導体基板を残渣除去液に接触させて行う。残渣除去液への接触方法は、Cu酸化物、及び/又は、ドライプロセス後の残渣が除去でき、Cuの腐食を抑えて、Low-k膜に実質的にダメージを与えなければ特に限定されることはなく、残渣除去液の種類や温度に応じて適宜設定することができる。接触方法としては、例えば、薬液をためた槽に、カセットに入った多量の被処理物(ウェハー)を浸漬させるバッチ式、回転させた被処理物(ウェハー)の上から薬液をかけて

洗浄する枚葉式、被処理物(ウェハー)に薬液をスプレーで吹付け続けて洗浄するスプレー式等、種々の接触方法が用いられる。

[0254] 残渣除去液の温度は、例えば10～60℃程度、好ましくは15～40℃程度にするのがよい。接触時間としても限定されず適宜選択することができるが、例えば、0.5分～60分程度、好ましくは1分～40分程度が例示できる。

[0255] また、バッチ式の場合は、必要に応じて、攪拌下の残渣除去液にウェハーを浸漬してもよい。攪拌の速度も限定されず、適宜選択することができる。不要物が剥離しにくい場合、例えば被処理物を残渣除去液に浸漬して超音波洗浄を行ってもよい。

[0256] 本発明のCu酸化物の除去方法は、さらに、Cu酸化物、及び/又は、ドライプロセス後の残渣を除去したウェハーを、純水で洗浄することにより行うことができる。この洗浄工程により本発明のCu表面保護剤を含む残渣除去液を洗い流すことができる。

[0257] 本発明のCu表面保護剤を含む残渣除去液を用いてCu酸化物、及び/又は、ドライプロセス後の残渣の除去を行った半導体基板は、例えば、Cu配線をするなど、慣用されている方法(例えば、詳説半導体CMP技術、土肥俊郎 編著 2001年 に記載された方法)に従って、様々な種類の半導体装置(デバイス)へと加工することができる。

[0258] なお、Cu表面に付着した表面保護剤は、洗浄後のスパッタなどの次のプロセス中もしくは新たに加えた脱離プロセス中で、不活性ガスあるいは真空雰囲気下で、180℃以上(好ましくは200～300℃程度)に加熱することにより、Cu表面保護剤を半導体基板から脱離させることができる。

実施例

[0259] 以下に実施例を示し、本発明の特徴を明確にする。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0260] Cu表面保護剤を含むドライプロセス後の残渣除去液で処理した後のCuの酸化、Cu亀裂及びCu表面あれの度合いを調べるために、ビアファーストプロセスにより形成されたCu/Low-kデュアルダマシン構造を持つテストパターン付きウェハーを用いた。Cu/Low-kデュアルダマシン構造のLow-k膜はプラズマCVDにより形成されたSiOC膜であり、絶縁膜バリアはSiN膜である。ドライプロセス後の残渣は、ビアホール底に多く

存在し、ビアホール側壁とLow-k基板表面に若干みられる。Cu表面はドライプロセスでダメージを受けており、薬液処理により、亀裂や表面あれ等が生じやすいサンプルである。

- [0261] このテストパターン付きウェハーを、実施例および比較例で示した薬液に25°Cで1～3分間、攪拌下(約600rpm)に浸漬した後、超純水の流水でリンス、乾燥してドライプロセス後の残渣除去処理を行った。
- [0262] この残渣除去処理の後、12個のビアホールについて、ドライプロセス後の残渣除去の状態と断面形状を、電子顕微鏡(SEM)で観察した。さらに、Cu表面亀裂の有無やCu表面あれ状態を判断するために、60個のビアホールを上方から電子顕微鏡(SEM)で観察した。必要に応じてSEMで断面も観察した。
- [0263] また、テストパターン付きウェハーを用いた評価では見つけにくいCuおよびLow-k膜に対するダメージを調べるため、これらを成膜したブランケットウェハーを実施例および比較例の薬液に10分間浸漬して、これらのエッチング速度を求めた。Low-k膜については、表面状態の変化を調べるため、薬液の浸漬前後の接触角を測定し比較した。接触角の変化の大きい場合には昇温脱離分析(TDS)において、水の吸着量が増加する相関関係が得られている。すなわち、接触角の変化はLow-k膜の最表面の変化を反映している。なお、接触角は、接触角計を用いて行った。
- [0264] さらに、薬液に浸漬したCuのブランケットウェハーを大気中(25°C、40%RH)に保持しCuの酸化状態を判断した。XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)により、CuOに由来するCuピークを比較観察することにより、Cu酸化膜の成長の速さを調べた。
- [0265] なお、実施例及び比較例の薬液に使用するフッ素化合物及びCu表面保護剤1～3は以下の化合物を用いた。
- [0266] フッ素化合物： NH_4F
Cu表面保護剤1：インダゾール(ACROS ORGANICS社製)
Cu表面保護剤2：2-メルカプトベンゾチアゾール(ACROS ORGANICS社製)
Cu表面保護剤3：2,4,6-トリアミノピリミジン(ACROS ORGANICS社製)
実施例を表2～12に示し、比較例を表12～15に示した。テスト結果の判定基準を表1に示す。

[0267] [表1]

基準	パターン付きウェハーを用いた評価					ブランケット膜を用いた評価					
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価		Cu			Low-k膜(SiOC膜)		
	ビアホール		基板	(薬液浸漬時間3分間)		酸化		腐食	エッチング	表面層変質	
	Cu表面	側壁	表面	Cu表面荒れ	側壁	Cu表面亀裂(*)	XPS				
	残渣除去時間			表面状態			CuO の Cu peak 発生までの時間			エッチング速度	接触角変化
最良	A : 1 min 以内			A : 侵蝕なし		A : 亀裂なし		A : 1週間以上		A : 1A / min 以下	A : 1° 以下
良	B : 1 - 2 min			B : 侵蝕問題なし		浅い亀裂が B : 3 個以下		B : 1週間以内		B : 1 - 2 A / min	B : 1 - 3°
部分的に 問題あり	C : 2 - 3 min			C : 凹凸荒れ少し発生		亀裂が C : 5 個以下		C : 3日以内		C : 2 - 3 A / min	C : 3 - 5°
不良	D : 3 min 以上			D : 侵蝕あり		深い亀裂が D : 5 個以上		D : 24時間以内		D : 3 A / min 以上	D : 5° 以上
判定											

[0268] (*)「浅い亀裂」とは幅及び深さが約10nm未満の亀裂を意味し、「深い亀裂」とは幅及び深さが約20nmを超える亀裂を意味し、「通常亀裂」とは幅及び深さが約10nm～約20nmの亀裂を意味する。

[0269] 実施例1～27

実施例1～27の薬液は、表2に記載の組成及び配合割合で調製した。pHは約6.5になるように調整した。実施例1～27の薬液を用いてテストした結果を表3に示す。

[0270] [表2]

実施例	残渣除去液の組成									
	水 (重量%)	アルデヒド酸塩及び又はケト酸塩組成			フッ素化合物 (重量%)	有機溶媒 (重量%)		Cu 表面保護剤		
		アルデヒド酸及び又はケト酸 (重量%)	塩基 (重量%)	(重量%)				1 (ppm)	2 (ppm)	3 (ppm)
1	98.5	グリオキシル酸	1.2	アンモニア	0.3				1	
2	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	0.5			0.5	0.5	
3	98.0	グリオキシル酸	1.2	エチルアミン	0.8				1	100
4	97.0	グリオキシル酸	1.2	ブチルアミン	1.2	0.5			0.5	100
5	97.0	グリオキシル酸	1.2	ジエチルアミン	1.2	0.5			0.5	
6	96.7	グリオキシル酸	1.2	水酸化テトラメチルアンモニウム	1.5	0.5			1	
7	96.7	グリオキシル酸	1.2	コリン	2.0				3	
8	97.8	レブリン酸	1.9	アンモニア	0.3			3		
9	97.0	レブリン酸	1.9	メチルアミン	0.5	0.5		1		
10	96.8	レブリン酸	1.9	エチルアミン	0.8	0.5		2		
11	96.3	レブリン酸	1.9	ブチルアミン	1.2	0.5		3		
12	96.3	レブリン酸	1.9	ジエチルアミン	1.2	0.5		0.5		
13	96.5	レブリン酸	1.9	水酸化テトラメチルアンモニウム	1.5			2		
14	96.0	レブリン酸	1.9	コリン	2.0			1		
15	97.0	α -ケトグルタル酸	2.4	アンモニア	0.6			3		
16	96.5	α -ケトグルタル酸	2.4	メチルアミン	1.0				1	
17	96.1	α -ケトグルタル酸	2.4	エチルアミン	1.5				1	100
18	94.6	α -ケトグルタル酸	2.4	ブチルアミン	2.4	0.5			0.5	100
19	94.6	α -ケトグルタル酸	2.4	ジエチルアミン	2.4	0.5		0.5		
20	94.0	α -ケトグルタル酸	2.4	水酸化テトラメチルアンモニウム	3.0	0.5		1		
21	93.5	α -ケトグルタル酸	2.4	コリン	4.0			3		
22	47.3	レブリン酸	1.9	アンモニア	0.3	0.5	酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル	50		2
23	56.9	レブリン酸	1.9	メチルアミン	0.5	0.5	ジエチレングリコール	40	1000	
24	66.8	レブリン酸	1.9	エチルアミン	0.8	0.5	トリエチレングリコールジメチルエーテル	30	100	
25	76.3	レブリン酸	1.9	ブチルアミン	1.2	0.5	トリエチレングリコールモノメチルエーテル	20	50	
26	86.8	レブリン酸	1.9	ジエチルアミン	1.2		エチレングリコールジアセタート	10	10	
27	91.5	レブリン酸	1.9	水酸化テトラメチルアンモニウム	1.5		炭酸プロピレン	5		100

[0271] [表3]

実施例	パターン付きウェハーを用いた評価						ブランケット膜を用いた評価			
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			Cu		Low-k膜 (SiOC膜)	
	ビアホール 底のCu表面	ビアホール 側壁	基板表面				酸化	腐食	エッチング	表面層変質
				Cu表面 荒れ	Cu表面 亀裂	ビアホール 側壁	XPS	エッチング速度		接触角変化
1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
5	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
6	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
9	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
12	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
13	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
14	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
16	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
17	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
18	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
19	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
20	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
21	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
22	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
23	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
24	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
25	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
26	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
27	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0272] 実施例28～41

実施例28～41の薬液は、表4に記載の組成及び配合割合で調製した。実施例28～41の薬液を用いてテストした結果を表5に示す。pHは約5になるように調整した。

[0273] [表4]

残渣除去液の組成											
実施例	水 (重量%)	アルデヒド酸及び 又はケト酸 (重量%)	ポリカルボン酸 (重量%)	ポリカルボン酸塩組成		フッ素化 化合物 (重量%)	有機溶媒 (重量%)	Cu 表面保護剤			
				ポリカルボン酸	塩基			(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
28	98.7	ピルビン酸	0.8	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5		1	1	
29	98.3	ピルビン酸	0.8	マロン酸	1.5	メチルアミン	0.9			1	
30	97.0	ピルビン酸	0.8	マロン酸	1.5	ジエチルアミン	2.1	0.1		1	100
31	96.5	ピルビン酸	0.8	マロン酸	1.5	水酸化テトラメチルアンモニウム	2.6	0.1		0.5	0.5
32	99.2	α -ケトグルタル酸	0.3	クエン酸	1.4	アンモニア	0.4	0.1		1	1
33	98.9	α -ケトグルタル酸	0.3	クエン酸	1.4	メチルアミン	0.7	0.1			3
34	98.1	α -ケトグルタル酸	0.3	クエン酸	1.4	ジエチルアミン	1.6				100
35	97.7	α -ケトグルタル酸	0.3	クエン酸	1.4	水酸化テトラメチルアンモニウム	2.0			0.5	0.5
36	48.4	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル	50	2
37	58.0	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	メチルアミン	0.9	0.1	ジエチレングリコール	40	1000
38	67.6	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	エチルアミン	1.3	0.1	トリエチレングリコールジメチルエーテル	30	100
39	76.8	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	ブチルアミン	2.1	0.1	トリエチレングリコールモノメチルエーテル	20	50
40	86.9	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	ジエチルアミン	2.1		エチレングリコールジアセタート	10	10
41	91.3	レブリン酸	1.0	マロン酸	1.5	水酸化テトラメチルアンモニウム	2.6		炭酸プロピレン	5	1
											100

[0274] [表5]

実施例	パターン付きウェハを用いた評価					ブランケット膜を用いた評価					
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)		Cu					
	ビアホール 底のCu表面	ビアホール 側壁	基板表面	Cu表面 荒れ	Cu表面 亀裂	ビアホール 側壁	酸化	腐食	エッチング	Low-k膜 (SiOC 膜)	表面層変質
28	A	A	A	A	A	A	XPS	A	A	A	接触角変化
29	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
30	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
31	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
32	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
33	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
34	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
35	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
36	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
37	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
38	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
39	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
40	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
41	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0275] 実施例42～53

実施例42～53の薬液は、表6に記載の組成及び配合割合で調製した。実施例42～53の薬液を用いてテストした結果を表7に示す。

[0276] [表6]

実施例	残渣除去液の組成													
	水 (重量%)	酸 重量 %	ポリカルボン酸塩組成				フッ素 化合物 (重量%)	有機溶媒 重量 %	酸/ポリ カルボン 塩 モル比	pH	Cu 表面保護剤			
			ポリカルボン酸 (重量%)	塩基性化合物 (重量%)	塩基性化合物 (重量%)	1 (ppm)					2 (ppm)	3 (ppm)		
42	96.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	-	0	0.61	5	1	
43	96.1	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	エチルアミン	1.3	0.1	-	0	0.61	5	2	
44	95.4	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	ジエチルアミン	2.1		-	0	0.61	5	1	100
45	94.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	水酸化テトラメチルアンモニウム	2.6		-	0	0.61	5	0.5	
46	97.8	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	0.9	アンモニア	0.3		-	0	1.00	4	3	
47	95.6	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	2.6	アンモニア	0.8		-	0	0.35	5.5	1	100
48	46.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	酢酸ジエチレングリ コールモノエチルエー テル	50	0.61	5	2	
49	56.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	ジエチレングリコール	40	0.61	5	1000	
50	66.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	トリエチレングリコール ジメチルエーテル	30	0.61	5	100	
51	76.9	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5	0.1	トリエチレングリコール モノメチルエーテル	20	0.61	5	50	
52	87.0	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5		エチレングリコールジ アセタート	10	0.61	5	10	1
53	92.0	トリフルオロ酢酸	1.0	マロン酸	1.5	アンモニア	0.5		炭酸プロピレン	5	0.61	5	1	100

[0277] [表7]

実施例	パターン付きウェハを用いた評価				ブラケット膜を用いた評価			
	残渣除去性能				Cu			
	ビアホール底のCu表面	ビアホール側壁	基板表面	ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			エッチング	表面層変質
				Cu表面荒れ	Cu表面亀裂	ビアホール側壁		
42	A	A	A	A	A	A	A	A
43	A	A	A	B	A	A	A	A
44	A	A	A	A	A	A	A	A
45	A	A	A	A	A	A	A	A
46	A	A	B	A	A	A	A	A
47	A	A	B	A	A	A	B	A
48	A	A	A	B	A	A	A	A
49	A	A	A	A	A	A	A	A
50	A	A	A	A	A	B	A	A
51	A	A	A	A	A	B	A	A
52	A	A	A	A	A	A	A	A
53	A	A	A	A	A	A	A	A

[0278] 実施例54～86

実施例54～86の薬液は、表8に記載の組成及び配合割合で調製した。実施例54～86の薬液を用いてテストした結果を表9に示す。

[0279] [表8]

実施例	残渣除去液の組成									
	水 (重量%)	有機溶媒 (重量%)	塩基性化合物 (重量%)	ポリカルボン酸塩組成			フッ素 化合物 (重量%)	Cu 表面保護剤		
				ポリカル ボン酸 (重量%)	塩基性化合物 (重量%)	塩基性化合物 (重量%)		1 (ppm)	2 (ppm)	3 (ppm)
54	96.4	2,3-ブタンジオン	3.6	0	0	0	0	2		
55	95.8	アセトイン	3.7	0	0	0	0	0.5	2	
56	96.4	1-ブタノール	3.1	0	0	0	0	0.5	1	
57	95.1	ジエチレングリコール	4.4	0	0	0	0	0.5	1	1
58	93.7	トリエチレングリコール	6.3	0	0	0	0	0	1	1
59	91.4	テトラエチレングリコール	8.1	0	0	0	0	0.5	1	100
60	92.1	トリエチレングリコールジメ	7.4	0	0	0	0	0.5	0.5	
61	93.2	テトラエチレングリコールジ	6.8	0	0	0	0		1	
62	94.6	エチレングリコールモノメチ	4.9	0	0	0	0	0.5	1	
63	93.4	エチレングリコールジアセ	6.1	0	0	0	0	0.5	2	
64	94.5	プロピレングリコールモノエ	5.5	0	0	0	0		3	
65	92.2	酢酸ジエチレングリコール	7.3	0	0	0	0	0.5	3	
66	94.4	ジエチレングリコールモノ	5.6	0	0	0	0		1	1
67	92.7	トリエチレングリコールモノ	6.8	0	0	0	0	0.5	1	1
68	91.4	トリプロピレングリコールモ	8.6	0	0	0	0		3	
69	95.7	炭酸プロピレン	4.3	0	0	0	0		2	
70	94.7	アセト酢酸メチル	4.8	0	0	0	0	0.5	1	
71	95.2	グリコール酸エチル	4.3	0	0	0	0	0.5		3
72	95.1	乳酸エチル	4.9	0	0	0	0			3
73	94.6	シュウ酸ジメチル	4.9	0	0	0	0	0.5		100
74	93.9	シュウ酸ジエチル	6.1	0	0	0	0		1	1
75	94.0	マロン酸ジメチル	5.5	0	0	0	0	0.5	2	
76	93.3	マロン酸ジエチル	6.7	0	0	0	0		2	
77	96.5	シュウ酸ジメチル	2.0	1.00	0	0	0	0.5	2	1
78	96.6	シュウ酸ジエチル	2.4	1.00	0	0	0		2	1
79	96.5	マロン酸ジメチル	2.2	0.75	0	0	0	0.5	1	
80	96.7	マロン酸ジエチル	2.7	0.60	0	0	0		1	
81	97.3	ピルビン酸メチル	1.7	1.00	0	0	0		3	
82	95.8	マロン酸ジメチル	2.2	0	1.5	アンモニア	0.5	0.5	1	1
83	95.8	マロン酸ジエチル	2.7	0	1.5	アンモニア	0.5		1	100
84	97.1	シュウ酸ジメチル	1.0	0	1.5	アンモニア	0.5	0.5	1	1
85	97.3	シュウ酸ジエチル	1.2	0	1.5	アンモニア	0.5		2	
86	97.1	ピルビン酸メチル	0.9	0	1.5	アンモニア	0.5		2	

[0280] [表9]

実施例	パターン付きウェハーを用いた評価						ブランケット 膜を用いた評価			
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			Cu		Low-k膜 (SiOC膜)	
	ビアホール 底のCu表面	ビアホール 側壁	基板 表面				酸化	腐食	エッチング	表面層変質
				Cu表面 荒れ	Cu表面 亀裂	ビアホール 側壁	XPS	エッチング速度		接触角変化
54	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
55	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
56	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
57	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
58	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
59	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
60	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
61	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
62	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
63	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
64	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
65	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
66	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
67	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
68	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
69	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
70	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
71	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
72	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
73	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
74	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
75	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
76	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
77	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
78	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
79	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
80	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
81	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
82	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
83	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
84	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
85	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
86	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0281] 実施例87～94

実施例87～94の薬液は、表10に記載の組成及び配合割合で調製した。実施例87～94の薬液を用いてテストした結果を表11に示す。

[0282] [表10]

残渣除去液の組成									
実施例	水 (重量%)	過塩素酸塩 (重量%)	中性有機溶媒 (重量%)	水溶性塩基 (重量%)	フッ素 化合物 (重量%)	Cu 表面保護剤			
						1	2	3	
87	98.5	過塩素酸アンモニウム	-	0	0.5	2			
88	97.0	過塩素酸アンモニウム	1-ブタノール	1.5	0.5	1			
89	95.2	過塩素酸アンモニウム	マロン酸ジエチル	2.7	0.5		2		
90	92.1	過塩素酸アンモニウム	酢酸ジエチレングリ コールモノエチルエー テル	7.3	0	2			
91	89.1	過塩素酸アンモニウム	ジエチレングリコール	4.4	0	1	1		
92	89.7	過塩素酸アンモニウム	トリエチレングリコー ルジメチルエーテル	7.4	0	1	1	100	
93	92.1	過塩素酸アンモニウム	トリエチレングリコー ルモノメチルエーテル	6.8	0		1	100	
94	90.4	過塩素酸アンモニウム	エチレングリコールジ アセタート	6.1	0		2		

実施例	パターン付きウェハーを用いた評価						ブランケット 膜を用いた評価			
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			Cu		Low-k膜 (SiOC膜)	
	ビアホール底のCu表面	ビアホール側壁	基板表面				酸化	腐食	エッチング	表面層変質
				Cu表面荒れ	Cu表面亀裂	ビアホール側壁	XPS	エッチング速度	接触角変化	
87	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
88	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
89	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A
90	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
91	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
92	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
93	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
94	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0284] 表2～11に示したテストパターン付きウェハーを用いた評価の結果から、実施例1～94の残渣除去液は、パターン形状を変化させないだけでなく、Cu表面の荒れも僅かな亀裂も生じることなく、同時にCuの酸化防止も可能であり、残渣除去性能に優れている。

[0285] ブランケットウェハーを用いた評価の結果から、CuとLow-k膜のエッチング速度は小さく、Low-k膜の接触角も変化していないことから、Cu腐食やLow-k膜の残渣除去液によるダメージがないことを示している。

[0286] 実施例1～7において、グリオキシル酸塩の代わりに、ピルビン酸塩、レブリン酸塩を用いても同様の効果を示した。5-アミノレブリン酸塩を用いても同様の効果を示す。アルデヒド酸塩及び又はケト酸塩として、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、ヒドロキシルアミン塩、エタノールアミン塩などを用いた場合でも同様の効果を示す。

[0287] 実施例8～14において、レブリン酸塩の代わりに、5-アミノレブリン酸塩を用いても同様の効果を示す。

[0288] 実施例22～27において、レブリン酸塩の代わりに、グリオキシル酸塩、ピルビン酸塩、5-アミノレブリン酸塩を用いても同様の効果を示す。アルデヒド酸塩及び又はケト酸塩として、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、ヒドロキシルアミン塩などを用いた場合でも同様の効果を示す。また、中性有機化合物として、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリ

コールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートを用いても同様の効果を示す。Cu表面保護剤1(インダゾール)の代わりに、5-ニトロインダゾールを用いた場合でも同様の効果を示した。

[0289] 実施例9において、インダゾールの代わりに、インダゾール-3-カルボン酸を用いても同様の効果を示した。

[0290] 実施例28～31において、ピルビン酸の代わりに、レブリン酸を用いても同様の効果を示した。5-アミノレブリン酸を用いても同様の効果を示す。

[0291] 実施例36～41において、レブリン酸の代わりに、ピルビン酸を用いても同様の効果を示した。5-アミノレブリン酸、又は α -ケトグルタル酸を用いても同様の効果を示す。また、中性有機化合物として、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートを用いても同様の効果を示す。

[0292] 実施例37～40において、Cu表面保護剤1(インダゾール)の代わりに、5-ニトロインダゾールを用いた場合でも同様の効果を示した。

[0293] 実施例28～31、実施例36～41において、マロン酸塩の代わりに、クエン酸塩を用いた場合でも同様の効果を示した。クエン酸水素二アンモニウム塩、クエン酸二水素アンモニウム塩を用いても同様の効果を示す。

[0294] 実施例32～35において、クエン酸塩の代わりに、マロン酸塩、クエン酸水素二アンモニウム塩、クエン酸二水素アンモニウム塩を用いても同様の効果を示す。ポリカルボン酸の塩として、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、トリエチレンテトラミン塩などを用いた場合でも同様の効果を示す。

[0295] 実施例42～53は、トリフルオロ酢酸の代わりに、マロン酸を用いても同様の効果を示した。

[0296] 実施例42～53は、トリフルオロ酢酸の代わりに、シュウ酸、クエン酸を用いても同様の効果を示す。

[0297] 実施例42～53は、マロン酸塩の代わりに、クエン酸塩を用いた場合でも同様の効

果を示した。クエン酸水素二アンモニウム塩、クエン酸二水素アンモニウム塩を用いても同様の効果を示す。

[0298] 実施例46～53は、ポリカルボン酸の塩として、メチルアミン塩を用いた場合でも同様の効果を示した。エチルアミン塩、ブチルアミン塩、ジメチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、トリエチレンテトラミン塩などを用いた場合でも同様の効果を示す。

[0299] 実施例49～52は、Cu表面保護剤1(インダゾール)の代わりに、5-ニトロインダゾールを用いた場合でも同様の効果を示した。

[0300] 実施例77～81において、ジエチルアミンの代わりにアンモニア、メチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、プロパンジアミン、トリエチレンテトラミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリンなどを用いた場合でも同様の結果を示す。

[0301] 実施例82～86は、マロン酸塩の代わりに、クエン酸塩、クエン酸水素二アンモニウム塩、クエン酸二水素アンモニウム塩を用いても同様の効果を示す。ポリカルボン酸の塩として、アンモニウム塩の代わりに、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジメチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、水酸化テトラメチルアンモニウム塩、コリン塩、プロパンジアミン塩、トリエチレンテトラミン塩などを用いた場合でも同様の効果を示す。

[0302] Cu表面保護剤1(インダゾール)の代わりに、3-ヒドロキシインダゾール、3-クロロ-1H-インダゾール、5-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸を用いた場合でも同様の効果を示す。

[0303] Cu表面保護剤2(2-メルカプトベンゾチアゾール)の代わりに、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-チアゾリン-2-チオールを用いた場合でも同様の効果を示す。

[0304] Cu表面保護剤3(2,4,6-トリアミノピリミジン)の代わりに、アミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、を用いた場合でも同様の効果を示す。

[0305] 実施例1～94のフッ素化合物(フッ化アンモニウム)の代わりに、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウムのフッ化物塩を用いた場合も同様の効果を示す。

[0306] 実施例1～94は、各成分の濃度を増加させた場合にはその効果を増し、濃度を半分に減少させた場合においてもその効果を十分に発揮する。

[0307] 比較例1～13

比較例1～13の薬液は、表12に記載の組成及び配合割合で調製した。比較例1～13の薬液を用いてテストした結果を表13に示す。

[0308] [表12]

比較例	残渣除去液の組成							pH
	水 (重量%)	酸及び塩組成			Cu 表面保護剤			
					1	2	3	
		酸 (重量%)	塩基		(ppm)	(ppm)	(ppm)	
1	100.0	シュウ酸	0.0001		0.5			4.7
2	100.0	シュウ酸	0.001		1			3.8
3	100.0	シュウ酸	0.01		100			3.1
4	100.0	シュウ酸	0.03		100			2.6
5	99.9	シュウ酸	0.1		300			2.1
6	99.8	シュウ酸	0.15		500			2.0
7	99.7	シュウ酸	0.3		500			1.6
8	99.4	シュウ酸	0.5		750			1.6
9	98.9	シュウ酸	1		750			1.6
10	99.9	フッ化水素	0.1		3			2.0
11	99.9	塩化水素	0.1			2		1.5
12	99.0	酢酸	1.0			1	100	3.0
13	99.0	マロン酸	1.0		3			1.7

[0309] [表13]

比較例	パターン付きウェハーを用いた評価						ブランケット 膜を用いた評価			
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			Cu		Low-k膜 (SiOC膜)	
	ビアホール 底のCu表面	ビアホール側壁	基板 表面				酸化	腐食	エッチング	表面層変質
							XPS	エッチング速度	接触角変化	
1	D	D	D	A	A	A	A	A	A	A
2	D	D	D	A	A	A	D	A	A	B
3	D	D	D	D	D	A	D	A	A	C
4	D	D	D	D	D	A	D	A	A	D
5	D	D	D	D	D	A	D	A	A	D
6	D	D	D	D	D	A	D	A	A	D
7	D	D	D	D	D	A	D	A	A	D
8	D	D	C	D	D	A	D	A	A	D
9	D	D	C	D	D	A	D	A	A	D
10	C	A	D	C	C	B	D	C	D	D
11	C	D	D	C	B	A	B	D	A	C
12	B	C	C	B	B	A	C	D	A	D
13	B	C	C	D	D	A	D	C	A	D

[0310] 比較例14～25

比較例14～25の薬液は、表14に記載の組成及び配合割合で調製した。比較例1

4～25の薬液を用いてテストした結果を表15に示す。

[0311] [表14]

比較例	残渣除去液の組成				Cu 表面保護剤	pH
	水 (重量%)	酸及び塩組成		ベンゾトリアゾール (ppm)		
		酸 (重量%)	塩基			
14	100.0	シュウ酸	0.0001		0.5	4.7
15	99.5	シュウ酸	0.0001		5000	4.7
16	100.0	シュウ酸	0.01		0.5	3.1
17	99.5	シュウ酸	0.01		5000	3.1
18	99.0	シュウ酸	1		0.5	1.6
19	98.5	シュウ酸	1		5000	1.6
20	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン		6.5
21	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	0.5	6.5
22	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	3	6.5
23	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	100	6.5
24	98.2	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	200	6.5
25	97.7	グリオキシル酸	1.2	メチルアミン	5000	6.5

[0312] [表15]

比較例	パターン付きウェハーを用いた評価						ブランケット 膜を用いた評価			
	残渣除去性能			ビアホールパターン形状評価 (薬液浸漬時間 3 分間)			Cu		Low-k膜 (SiOC膜)	
	ビアホール 底のCu表面	ビアホール 側壁	基板 表面				酸化	腐食	エッチング	表面層変質
				Cu表面 荒れ	Cu表面 亀裂	ビアホール 側壁	XPS	エッチング速度	接触角変化	
14				D	D	D	C	C	A	A
15	D	D	D	A	A	A	A	A	A	A
16	D	D	D	D	D	A	D	A	A	C
17	D	D	D	B	B	A	B	A	A	C
18	A	A	B	D	D	A	D	A	A	D
19	D	D	D	C	C	A	C	A	A	D
20	A	A	A	C	C	A	D	A	A	A
21	A	A	A	C	C	A	D	A	A	A
22	A	A	A	C	C	A	D	A	A	A
23	C	C	C	C	C	A	C	A	A	A
24	D	D	D	C	C	A	B	A	A	A
25	D	D	D	A	A	A	A	A	A	A

[0313] 比較例1～9および比較例14～19の薬液は、特許文献1(特開2001-148385)で示された化学機械研磨(CMP)後の洗浄液の組成に相当する薬液である。特許文献1では、シュウ酸などのカルボン水溶液にベンゾトリアゾール及びインダゾール等を添加して、Cuの酸化防止を行った例が挙げられている。この薬液はCuの基板表面上の金属や研磨などに使用した粒子および金属イオンなどを除去するとして使用されている。

[0314] 上記の評価結果から、比較例1～9および比較例14～19の薬液は、本発明の効

果を有するドライプロセス後の残渣除去液として使用することはできない。

請求の範囲

- [1] ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣の除去液であって、
- (1) 式: $=N-NH-$ で示される構造を有するヘテロ五員環芳香族化合物 (3個のNが連続するものを除く) を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、
- (2) 式: $-N=C(SH)-X-$ (式中、XはNH、O又はSを示す。) で示される構造を有するヘテロ五員環化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以下であるもの、及び
- (3) 窒素原子 (N) を少なくとも1個有するヘテロ六員環芳香族化合物を基本骨格として含む化合物であり、その水溶液 (10ppm、23°C) のpHが7以上であるもの、
- からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなるCu表面保護剤と、Cu(銅)と錯体又はキレートを形成し得る化合物と、水とを含み、pHが4～9である残渣除去液。
- [2] 前記(1)で示される化合物が、インダゾール類、ピラゾール類、及び1,2,4-トリアゾール類から選ばれる化合物であり、前記(2)で示される化合物が、メルカプトイミダゾール類、メルカプトオキサゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトチアゾリン類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトベンゾオキサゾール類、及びメルカプトベンゾチアゾール類から選ばれる化合物であり、及び前記(3)で示される化合物が、ピリジン類、ピリミジン類、ピリダジン類、ピラジン類、キノリン類、又はキナゾリン類、キノキサリン類、及びシンノリン類から選ばれる化合物である、請求項1に記載の残渣除去液。
- [3] 前記(1)で示される化合物が、インダゾール、3-ヒドロキシインダゾール、3-クロロ-1H-インダゾール、5-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、6-アミノインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-ブロモ-7-ニトロインダゾール、7-ニトロインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸、1-ベンジル-1H-インダゾール-3-オール、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、及び1,2,4-トリアゾールから選ばれる化合物であり、前記(2)で示される化合物が、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトチアゾール、2-

-メルカプトベンゾチアゾール、及び2-チアゾリン-2-チオールから選ばれる化合物であり、前記(3)で示される化合物が、メチルピリジン、アミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、ピリダジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、及び4-アミノキノリンから選ばれる化合物である、請求項1に記載の残渣除去液。

- [4] 前記Cu表面保護剤が、前記(1)～(3)からなる群より選ばれる2種以上の化合物からなる請求項1に記載の残渣除去液。
- [5] 前記残渣除去液中のCu表面保護剤の含有量が0.1～4000ppmである請求項1に記載の残渣除去液。
- [6] 前記残渣除去液中の、前記(1)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が0.1～3000ppmであり、前記(2)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が0.1～5ppmであり、前記(3)で示される化合物からなるCu表面保護剤の含有量が10～1000ppmである請求項1に記載の残渣除去液。
- [7] 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、ケト酸、ケト酸塩、アルデヒド酸塩、ポリカルボン酸塩、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸、Cuに配位し得る酸素原子を有する中性有機溶媒、及び／又はC4以上のモノアルコールである請求項1に記載の残渣除去液。
- [8] 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、ケト酸、ケト酸塩及びアルデヒド酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の残渣除去液。
- [9] 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、Cuと錯体又はキレートを形成し得る強酸及びポリカルボン酸塩である請求項7に記載の残渣除去液。
- [10] 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、Cuに配位し得る2以上の酸素原子を有する中性有機化合物及び／又はC4以上のモノアルコールである請求項7に記載の残渣除去液。
- [11] 前記Cuと錯体又はキレートを形成し得る化合物が、過塩素酸塩である請求項7に記載の残渣除去液。
- [12] さらにフッ素化合物を含む請求項1に記載の残渣除去液。
- [13] さらに界面活性剤を含む請求項1に記載の残渣除去液。
- [14] ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板に存在する残渣を除去する

方法であって、ドライエッチング及び／又はアッシング後の半導体基板を、請求項1に記載の残渣除去液と接触させることを特徴とする残渣の除去方法。

- [15] 前記半導体基板が、配線材料としてCuを有し層間絶縁材料として低誘電率膜(Low-k膜)を有する請求項14に記載の残渣除去方法。
- [16] 半導体デバイスの製造方法であって、(1)配線材料としてCuを有し層間絶縁材料として低誘電率膜(Low-k膜)を有する半導体基板をドライエッチング及び／又はアッシングする工程、及び(2)上記(1)で処理された半導体基板を請求項1に記載の残渣除去液と接触させる工程を含むことを特徴とする製造方法。
- [17] さらに、(3)上記(2)で処理された半導体基板を、不活性ガス中又は真空中で180℃以上に加熱する工程を含むことを特徴とする請求項16に記載の半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01) i, H01L21/3213 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, H01L21/3213

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/071789 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 27 September, 2001 (27.09.01), Page 12, lines 8 to 40 & US 2003/0083214 A1	1-17
Y	JP 2002-299300 A (Kaijo Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 1998-12584 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 January, 1998 (16.01.98), Par. No. [0049] (Family: none)	11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2008 (11.11.08)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2008 (25.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, H01L21/3213(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/304, H01L21/3213			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	WO 2001/071789 A1（和光純薬工業株式会社）2001.09.27, 第12頁 第8-40行 & US 2003/0083214 A1	1-17	
Y	JP 2002-299300 A（株式会社カイジョー）2002.10.11, 全文（ファミリーなし）	1-17	
Y	JP 1998-12584 A（三菱化学株式会社）1998.01.16, 段落【0049】 （ファミリーなし）	11	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 1 . 1 1 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 2 5 . 1 1 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 栗山 卓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3332	3 K 9 6 2 8