

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7316112号
(P7316112)

(45)発行日 令和5年7月27日(2023.7.27)

(24)登録日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L	21/304 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 4 7 Z
C 1 1 D	7/22 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 Q
C 1 1 D	7/26 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 X
C 1 1 D	7/32 (2006.01)	C 1 1 D	7/22	
C 1 1 D	7/06 (2006.01)	C 1 1 D	7/26	

請求項の数 5 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-117604(P2019-117604)
 (22)出願日 令和1年6月25日(2019.6.25)
 (65)公開番号 特開2021-5599(P2021-5599A)
 (43)公開日 令和3年1月14日(2021.1.14)
 審査請求日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(73)特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
 10号
 (74)代理人 110000040
 弁理士法人池内アンドパートナーズ
 (72)発明者 山澤 由佳
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社
 研究所内
 (72)発明者 山口 哲史
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社
 研究所内
 審査官 今井 聖和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板の洗浄方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程(1)及び(2)を含む、基板の洗浄方法。

(1)被洗浄基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)及び水を含むpH5以下の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

(2)工程(1)で得られた基板を、アルカリ剤及び水を含むpH10以上の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

ただし、前記被洗浄基板は、酸化セリウム粒子を含む研磨液組成物を用いて研磨された、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板である。

前記成分Aは、不飽和カルボン酸由来の構成単位a1、並びに、分子内にリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基及びオキシアルキル基から選ばれる少なくとも1種を有するモノマー由来の構成単位a2を含む共重合体であり、

前記成分Aの全構成単位中の構成単位a1と構成単位a2とのモル比(a1/a2)は、60/40以上98/2以下であり、

前記アルカリ剤は、有機アルカリである。

【請求項2】

前記成分Aの重量平均分子量が、1,000以上である、請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項3】

前記有機アルカリは、ジメチルアミン及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの少なくとも一方である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。

【請求項 4】

前記アルカリ剤の含有量は、0.01質量%以上1質量%以下である、請求項1から3のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項 5】

請求項1から4のいずれかに記載の洗浄方法を用いて被洗浄基板を洗浄する工程を含む、半導体デバイス用基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、基板の洗浄方法及び半導体デバイス用基板の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路等の半導体デバイスは、処理能力向上に伴い微細化が進んでいる。微細化が進むにしたがって、基板各層における平坦性の高い精度が求められている。さらに、配線等が描かれた、硬さや性質の異なる複数種類の表面を同時に平坦化することが生産効率の面等から求められようになってきている。

【0003】

半導体デバイス用基板の平坦性を確保する技術として化学機械研磨(CMP)が一般的に行われている。CMPでは、研磨砥粒を含む研磨剤(スラリー)を供給しながら研磨パッドを用いて基板表面を研磨し、平坦化する。研磨剤としてシリカスラリーが広く用いられているが、酸化セリウム粒子(セリア)スラリーも用いられている。シリカスラリーは、主に銅等の金属部と二酸化シリコン(SiO_2)部を有する基板表面の研磨に利用され、セリアスラリーは、主に SiO_2 部と窒化ケイ素(Si_3N_4)部を有する基板表面の研磨に利用されている。そして、シリカスラリーやセリアスラリーを用いたCMPの後には、基板表面に残存する研磨くずや砥粒由来の異物(パーティクル)を除去するために、洗浄が必要である。

20

【0004】

例えば、特許文献1には、アニオン性界面活性剤、水及びpH調整剤を含有し、CMP処理後の基板洗浄用である洗浄液が提案されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2017-103466号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

セリアスラリーを用いたCMPの後には、基板表面に残留する研磨砥粒であるセリアの除去を目的として、通常フッ酸洗浄が行われている。一方で、近年、半導体デバイス分野では微細化目的で配線幅を狭くする傾向にあるため、下地を形成している二酸化シリコン等の熱酸化膜のスクラッチや表面荒れの影響が大きくなっている。さらに、フッ酸洗浄では熱酸化膜に対する溶解性が強すぎるためにスクラッチの発生や表面粗さといった課題が発生し、洗浄後の工程に影響し、半導体デバイスの収率の低下及び品質の低下を招いている。そのため、フッ酸に代わり、平坦性を低下させることなく、基板表面に残留するセリアに対する洗浄性に優れた洗浄剤が求められている。しかし、上記特許文献に開示されている洗浄剤組成物では、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板の基板表面に残留するセリアに対する洗浄性が十分ではなかった。

40

【0007】

そこで、本開示は、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板の基板表面に残留するセリアに対する洗浄性に優れた基板の洗浄方法及び半導体デバイス用基板の製造方法を提供する。

50

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本開示は、一態様において、下記工程(1)及び(2)を含む、基板の洗浄方法に関する。

(1)被洗浄基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)及び水を含むpH5以下の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

(2)工程(1)で得られた基板を、アルカリ剤及び水を含むpH10以上の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

ただし、前記被洗浄基板は、酸化セリウム粒子を含む研磨液組成物を用いて研磨された、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板である。

10

【0009】

本開示は、一態様において、本開示の洗浄方法を用いて被洗浄基板を洗浄する工程を含む、半導体デバイス用基板の製造方法に関する。

【発明の効果】**【0010】**

本開示によれば、一実施形態において、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板の基板表面に残留するセリアに対する洗浄性に優れる基板の洗浄方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

本開示は、セリアを含む研磨液組成物を用いて研磨された、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)を含む酸性洗浄組成物を用いて洗浄を行い、次いでアルカリ性洗浄剤組成物を用いて洗浄を行うと、基板表面に残留するセリアを効率よく洗浄できるという知見に基づく。

20

【0012】

すなわち、本開示は、一態様において、下記工程(1)及び(2)を含む、基板の洗浄方法(以下、「本開示の洗浄方法」ともいう)に関する。

(1)被洗浄基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)及び水を含むpH5以下の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

(2)工程(1)で得られた基板を、アルカリ剤及び水を含むpH10以上の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

30

ただし、前記被洗浄基板は、酸化セリウム粒子を含む研磨液組成物を用いて研磨された、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板である。

【0013】

本開示の洗浄方法における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。

セリアスラリーを用いたCMPの後には、基板表面に研磨砥粒であるセリアが残留する。本開示の洗浄方法では、まず、セリアが付着した基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)を含むpH5以下の洗浄剤組成物を用いて洗浄することにより、基板に付着したセリアに成分Aが吸着する。次いで、アルカリ剤を含むpH10以上の洗浄剤組成物で洗浄すると、成分Aのカルボン酸基が解離し、基板表面からのセリアの除去が促進されることが考えられる。

40

但し、本開示はこのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【0014】

以下、上記工程(1)及び(2)の詳細を説明する。

【0015】**[工程(1):酸性洗浄工程]**

本開示の洗浄方法における工程(1)は、被洗浄基板を、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物(成分A)及び水を含むpH5以下の洗浄剤組成物(以下、「本開示の酸性洗浄剤組成物」ともいう)を用いて洗浄する工程(酸性洗浄工程)である。工程(1)は、一又は複数の実施形態において、被洗浄基板に本開示の酸性洗浄剤組成物を接触

50

させる工程を含むことができる。工程(1)は、一又は複数の実施形態において、被洗浄剤基板を本開示の酸性洗浄剤組成物に接触させた後、水でリンスし、乾燥する工程をさらに含むことができる。

【0016】

<被洗浄基板>

被洗浄基板は、一又は複数の実施形態において、酸化セリウム粒子(セリア)を含む研磨液組成物を用いて研磨された、表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板である。半導体デバイス用基板は、一又は複数の実施形態において、半導体デバイス用基板の製造に用いられる基板である。表面の一部が酸化珪素である半導体デバイス用基板としては、例えば、酸化珪素膜を有するシリコン基板が挙げられる。

10

【0017】

<工程(1)で使用する洗浄剤組成物(酸性洗浄剤組成物)>

本開示の酸性洗浄剤組成物の洗浄時のpHは、洗浄性向上の観点から、5以下であって、4以下が好ましく、3.5以下がより好ましい。本開示において「洗浄時のpH」とは、25における洗浄剤組成物の使用時のpHであり、pHメータを用いて測定できる。具体的には実施例に記載の方法により測定できる。pHの調整は、例えば、硝酸、硫酸等の無機酸；オキシカルボン酸、多価カルボン酸、アミノポリカルボン酸、アミノ酸等の有機酸；及びそれらの金属塩やアンモニウム塩、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミン等の塩基性物質；等を用いて行うことができる。

【0018】

本開示の酸性洗浄剤組成物に含まれる成分Aは、一又は複数の実施形態において、分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物である。成分Aは、1種単独でもよいし、2種以上の組合せでもよい。

成分Aの一実施形態としては、例えば、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。

成分Aは、ポリマーであってもよく、成分Aがポリマーである場合の一実施形態としては、例えば、ポリアクリル酸；不飽和カルボン酸由来の構成単位a1、及び、カルボン酸基以外の官能基を有するモノマー由来の構成単位a2を含む共重合体(以下、単に「構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体」ともいう)；等が挙げられる。成分Aがポリアクリル酸である場合、本開示の酸性洗浄剤組成物を室温以下の低温で長期間(例えば、1か月)保存すると、酸性洗浄剤組成物の透過率が低下し、白濁化する傾向にある。一方、成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合は、長期間保存しても酸性洗浄剤組成物の透過率の低下を抑制できる。よって、成分Aがポリマーである場合、成分Aは、保存安定性の観点から、構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体が好ましい。構成単位a1を形成するモノマーである不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。構成単位a2を形成するモノマーとしては、例えば、分子内にリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基及びオキシアルキル基を有するモノマーが挙げられ、具体的には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、エチレングリコールアリルエーテル、(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート等が挙げられる。構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体としては、保存安定性の観点から、不飽和カルボン酸由来の構成単位a1、並びに、分子内にリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基及びオキシアルキル基を有するモノマー由来の構成単位a2を含む共重合体が好ましく、アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(AA/AMPS)、及びアクリル酸/エチレングリコールアリルエーテル共重合体(AA/PEGA E)から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

20

30

40

【0019】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aの全構成単位中の構成単位a1の含有量(モル部)は、保存安定性と洗浄性向上の観点から、成分Aの全構成単位(100モル部)に対して、10モル部以上が好ましく、50モル部以上がより好ましく、80モル部以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、99モル部以

50

下が好ましく、95モル部以下がより好ましく、90モル部以下が更に好ましい。より具体的には、構成単位a1の含有量(モル部)は、成分Aの全構成単位(100モル部)に対して、10モル部以上99モル部以下が好ましく、50モル部以上95モル部以下がより好ましく、80モル部以上90モル部以下が更に好ましい。

【0020】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aの全構成単位中の構成単位a2の含有量(モル部)は、保存安定性と洗浄性向上の観点から、成分Aの全構成単位(100モル部)に対して、1モル部以上が好ましく、3モル部以上がより好ましく、5モル部以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、90モル部以下が好ましく、50モル部以下がより好ましく、10モル部以下が更に好ましい。より具体的には、構成単位a2の含有量(モル部)は、成分Aの全構成単位(100モル部)に対して、1モル部以上90モル部以下が好ましく、3モル部以上50モル部以下がより好ましく、5モル部以上10モル部以下が更に好ましい。

10

【0021】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aの全構成単位中の構成単位a1と構成単位a2とのモル比(a1/a2)は、保存安定性と洗浄性向上の観点から、10/90以上が好ましく、50/50以上がより好ましく、60/40以上が更に好ましく、90/10以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、99/1以下が好ましく、98/2以下がより好ましく、97/3以下が更に好ましく、95/5以下が更に好ましい。より具体的には、モル比(a1/a2)は、10/90以上99/1以下が好ましく、50/50以上98/2以下がより好ましく、60/40以上98/2以下が更に好ましく、90/10以上95/5以下が更に好ましい。

20

【0022】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aの全構成単位中の構成単位a1、a2の合計含有量(モル部)は、保存安定性と洗浄性向上の観点から、成分Aの全構成単位(100モル部)に対して、10モル部以上が好ましく、50モル部以上がより好ましく、80モル部以上が更に好ましい。

【0023】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aは、構成単位a1、a2以外のその他の構成単位をさらに含有することができる。その他の構成単位としては、例えば、ベンゼン環もしくはアルキル鎖等を分子内に含む疎水性モノマーが挙げられる。

30

【0024】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aは、例えば、モノマーa1及びモノマーa2を含むモノマー混合物を溶液重合法で重合させる等の公知の方法により得ることができる。溶液重合に用いられる溶媒としては、水；トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；エタノール、2-プロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル；等が挙げられる。重合に用いられる重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を用いることができ、例えば、過硫酸アンモニウム塩が挙げられる。重合の際、連鎖移動剤をさらに用いることができ、例えば、2-メルカプトエタノール、-メルカプトプロピオン酸等のチオール系連鎖移動剤が挙げられる。本開示において、成分Aの全構成単位中の各構成単位の含有量は、重合に用いるモノマー全量に対する各モノマーの使用量の割合とみなすことができる。

40

【0025】

成分Aが構成単位a1及び構成単位a2を含む共重合体である場合、成分Aを構成する各構成単位の配列は、ランダム、ブロック、又はグラフトのいずれでもよい。

【0026】

成分Aがポリマーである場合、成分Aの重量平均分子量は、洗浄性向上の観点から、1,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、10,000以上が更に好まし

50

く、そして、同様の観点から、1,000,000以下が好ましく、100,000以下がより好ましく、50,000以下が更に好ましい。より具体的には、成分Aの重量平均分子量は、1,000以上1,000,000以下が好ましく、5,000以上100,000以下がより好ましく、10,000以上50,000以下が更に好ましい。本開示において成分Aの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（ポリエチレングリコール換算）によるものであり、具体的には、実施例に記載の方法により測定できる。

【0027】

本開示の酸性洗浄剤組成物の洗浄時における成分Aの含有量は、洗浄性向上の観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、そして、洗浄性向上及び排水処理負荷低減の観点から、1質量%以下が好ましく、0.75質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。より具体的には、成分Aの含有量は、0.01質量%以上1質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.75質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下が更に好ましい。成分Aが2種以上の組合せの場合、成分Aの含有量はそれらの合計含有量である。

10

【0028】

本開示の酸性洗浄剤組成物に含まれる水としては、イオン交換水、RO水、蒸留水、純水、超純水が使用されうる。本開示の洗浄剤組成物の洗浄時における水の含有量は、本開示の成物A及び必要に応じて配合される後述する任意成分を除いた残余とすることができる。

20

【0029】

本開示の酸性洗浄剤組成物は、上述した成分A及び水以外に、必要に応じてその他の成分を含有することができる。その他の成分としては、成分A以外の酸、pH調整剤、キレート剤、可溶化剤、防腐剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、シリコーン系消泡剤、酸化防止剤、エステル類、アルコール類等が挙げられる。本開示の酸性洗浄剤組成物の洗浄時におけるその他の成分の含有量は、本開示の効果を妨げない観点から、0質量%以上2質量%以下が好ましく、0質量%以上1.5質量%以下がより好ましく、0質量%以上1質量%以下が更に好ましい。

【0030】

本開示の酸性洗浄剤組成物は、例えば、前記成分A、水及び必要に応じてその他の成分を公知の方法で配合することにより製造できる。したがって、本開示は、一態様において、少なくとも前記成分A及び水を配合する工程を含む、洗浄剤組成物の製造方法に関する。本開示において「配合する」とは、成分A、水及び必要に応じてその他の成分を同時に又は任意の順に混合することを含む。本開示の酸性洗浄剤組成物の製造方法において、各成分の配合量は、上述した本開示の酸性洗浄剤組成物の各成分の含有量と同じとすることができる。

30

【0031】

本開示において「洗浄剤組成物の洗浄時における各成分の含有量」とは、一又は複数の実施形態において、洗浄工程に使用される、すなわち、洗浄への使用を開始する時点（使用時）での洗浄剤組成物の各成分の含有量をいう。

40

【0032】

本開示の酸性洗浄剤組成物は、分離や析出等を起こして保管安定性を損なわない範囲で水の量を減らした濃縮物として調製してもよい。本開示の酸性洗浄剤組成物の濃縮物は、輸送及び貯蔵の観点、保存安定性の観点から、希釈倍率10倍以上100倍以下の濃縮物とすることが好ましい。本開示の酸性洗浄剤組成物の濃縮物は、使用時に各成分が上述した含有量（すなわち、洗浄時の含有量）になるよう水で希釈して使用できる。本開示の酸性洗浄剤組成物の濃縮物は、使用時に各成分を別々に添加して使用することもできる。本開示において洗浄剤組成物の濃縮物の「使用時」又は「洗浄時」とは、洗浄剤組成物の濃縮物が希釈された状態をいう。本開示の酸性洗浄剤組成物が濃縮物である場合、本開示の洗浄方法は、酸性洗浄剤組成物の濃縮物を希釈する希釈工程をさらに含むことができる。

50

【 0 0 3 3 】

工程（ 1 ）の洗浄方式としては、例えば、ブラシ洗浄やパッドを用いた洗浄が挙げられる。

ブラシ洗浄とは、一又は複数の実施形態において、基板表面に洗浄剤組成物を供給しながら、基板表面に洗浄ブラシを押し当てて基板と洗浄ブラシとを相対的に動かして基板表面を洗浄する方法である。洗浄ブラシとしては、例えば、ロールブラシ、ペンシルブラシ等が挙げられる。

パッドを用いた洗浄とは、一又は複数の実施形態において、基板表面にパッドを押し当て、基板とパッドとの間に洗浄剤組成物を供給しながら、基板とパッドとを相対的に動かすことにより基板表面を洗浄する方法である。パッドとしては、例えば、一般的なCMP研磨で用いられる発砲ポリウレタン製パッド、不織布、フッ素樹脂、スエードパッド（パフ）等が挙げられる。スエードパッドを用いた洗浄は、パフ洗浄ともよばれている。

上述したブラシ洗浄やパッドを用いた洗浄以外にも、例えば、浸漬洗浄、超音波洗浄、撓動洗浄、スプレー洗浄、スピナー等の回転を利用した洗浄等が挙げられる。

上述した洗浄方式は、単独で実施してもよいし、複数組み合わせで実施してもよい。

【 0 0 3 4 】

[工程（ 2 ）：アルカリ洗浄工程]

本開示の洗浄方法における工程（ 2 ）は、工程（ 1 ）で得られた基板を、アルカリ剤及び水を含む pH 10 以上の洗浄剤組成物（以下、「本開示のアルカリ性洗浄剤組成物」ともいう）を用いて洗浄する工程（アルカリ洗浄工程）である。工程（ 2 ）は、一又は複数の実施形態において、工程（ 1 ）で得られた基板に本開示のアルカリ性洗浄剤組成物を接触させる工程を含むことができる。工程（ 2 ）は、一又は複数の実施形態において、工程（ 1 ）で得られた基板に本開示のアルカリ性洗浄剤組成物を接触させた後、水でリンスし、乾燥する工程をさらに含んでもよい。

【 0 0 3 5 】

< 工程（ 2 ）で使用する洗浄剤組成物（アルカリ性洗浄剤組成物） >

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物は、洗浄性能の観点から、25 における pH は 10 以上であって、10.5 以上が好ましく、11 以上がより好ましく、12 以上更に好ましい。

【 0 0 3 6 】

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物に含まれるアルカリ剤としては、無機アルカリ及び有機アルカリの少なくとも一方が挙げられる。無機アルカリとしては、例えば、アンモニア、水酸化カリウム、及び水酸化ナトリウム等が挙げられる。有機アルカリとしては、例えば、ジメチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等が挙げられる。これらのアルカリ剤は、1 種単独でもよいし、2 種以上の組合せでもよい。

【 0 0 3 7 】

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物の洗浄時におけるアルカリ剤の含有量は、洗浄性向上の観点から、0.01 質量% 以上が好ましく、0.03 質量% 以上がより好ましく、0.05 質量% 以上が更に好ましく、そして、1 質量% 以下が好ましく、0.5 質量% 以下がより好ましく、0.1 質量% 以下が更に好ましい。より具体的には、アルカリ剤の含有量は、0.01 質量% 以上 1 質量% 以下が好ましく、0.05 質量% 以上 0.5 質量% 以下がより好ましく、0.05 質量% 以上 0.1 質量% 以下が更に好ましい。アルカリ剤が 2 種以上の組合せである場合、アルカリ剤の含有量はそれらの合計含有量をいう。

【 0 0 3 8 】

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物に含まれる水としては、イオン交換水、RO 水、蒸留水、純水、超純水が使用されうる。本開示の洗浄剤組成物の洗浄時における水の含有量は、本開示のアルカリ剤及び必要に応じて配合される後述する任意成分を除いた残余とすることができる。

【 0 0 3 9 】

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物には、上述したアルカリ剤及び水以外に、界面活性剤

10

20

30

40

50

、キレート剤、エーテルカルボキシレート、脂肪酸、消泡剤、アルコール類、防腐剤、酸化防止剤等のその他の成分が含まれていてもよい。本開示のアルカリ性洗浄剤組成物の洗浄時におけるその他の成分の含有量は、本開示の効果を妨げない観点から、0質量%以上2質量%以下が好ましく、0質量%以上1.5質量%以下がより好ましく、0質量%以上1質量%以下が更に好ましい。

【0040】

本開示のアルカリ性洗浄剤組成物は、例えば、アルカリ剤、水及び必要に応じてその他の成分を公知の方法で配合することにより製造できる。また、本開示のアルカリ性洗浄剤組成物は、保管安定性を損なわない範囲で水の量を減らした濃縮物として調製してもよい。アルカリ性洗浄剤組成物の濃縮物の希釈倍率は、例えば、10～100倍が挙げられる。アルカリ性洗浄剤組成物の濃縮物は、使用時に各成分が上述した含有量（すなわち、洗浄時の含有量）になるよう水で希釈して使用できる。本開示のアルカリ性洗浄剤組成物が濃縮物である場合、本開示の洗浄方法は、アルカリ性洗浄剤組成物の濃縮物を希釈する希釈工程をさらに含むことができる。

10

【0041】

工程(2)の洗浄方式としては、上述の工程(1)と同じ洗浄方式が挙げられる。

【0042】

[半導体デバイス用基板の製造方法]

本開示は、一態様において、本開示の洗浄方法を用いて、被洗浄基板を洗浄する洗浄工程を含む、半導体デバイス用基板の製造方法（以下、「本開示の基板製造方法」ともいう）に関する。被洗浄基板としては、上述した基板を用いることができる。本開示の基板製造方法の洗浄工程における洗浄方法や洗浄条件は、上述した本開示の洗浄方法と同じとすることができる。本開示の基板製造方法は、一又は複数の実施形態において、セリアを含む研磨液組成物を用いてCMPを行う工程、及び本開示の洗浄方法を用いて被洗浄基板を洗浄する工程を含むことができる。

20

【0043】

ここで、CMPを行う工程の具体例を以下に示す。

まず、シリコン基板を酸化炉内で酸素に晒して二酸化シリコン層を含むシリコン基板を形成する。次いで、シリコン基板の二酸化シリコン層側、例えば二酸化シリコン層上に、窒化珪素(Si_3N_4)膜を、例えばCVD法(化学気相成長法)にて形成する。次に、このようにして得られたシリコン基板と前記シリコン基板の一方の主面側に配置された窒化珪素膜とを含む基板、例えば、シリコン基板とシリコン基板の一方の主面上に配置された窒化珪素膜とを含む基板、又はシリコン基板とシリコン基板の一方の主面上に配置された窒化珪素膜とからなる基板に、フォトリソグラフィ技術を用いて窒化珪素膜を貫通し溝底がシリコン基板内に達したトレンチを形成する。次いで、例えばシランガスと酸素ガスを用いたCVD法により、トレンチ埋め込み用の酸化珪素(SiO_2)膜を形成し、前記トレンチに酸化珪素が埋め込まれ、トレンチ及び窒化珪素膜が酸化珪素膜で覆われた被研磨基板を得る。酸化珪素膜の形成により、前記トレンチは酸化珪素膜の酸化珪素で満たされ、窒化珪素膜の前記シリコン基板側の面の反対面は酸化珪素膜によって被覆される。このようにして形成された酸化珪素膜のシリコン基板側の面の反対面は、下層の凸凹に対応して形成された、段差を有する。次いで、CMP法により、酸化珪素膜を、少なくとも窒化珪素膜のシリコン基板側の面の反対面が露出するまでセリアスラリーで研磨し、より好ましくは、酸化珪素膜の表面と窒化珪素膜の表面とが面一になるまで酸化珪素膜を研磨する。

30

40

【0044】

本開示の基板製造方法は、被洗浄基板の洗浄に本開示の洗浄方法を用いることにより、CMP後の基板表面に残留する砥粒や研磨屑等の異物が低減され、異物が残留することに起因する後工程における不良発生が抑制されるから、信頼性の高い半導体デバイス用基板の製造が可能になる。さらに、本開示の洗浄方法を行うことにより、CMP後の基板表面の砥粒や研磨屑等の残渣の洗浄が容易になることから、洗浄時間が短縮化でき、半導体デバイス用基板の製造効率を向上できる。

50

【実施例】

【0045】

以下に、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0046】

1. 酸性洗浄剤組成物及びアルカリ性洗浄剤組成物の調製（実施例1～17及び比較例1～8）

表1に示す成分A又は非成分Aを水に配合して混合し、表1に示すpHとなるように必要に応じてpH調整を行い、実施例1～17及び比較例1～8の酸性洗浄剤組成物を調製した。pH調整には、1%硝酸水溶液を用いた。表1に示す成分A又は非成分Aの含有量は、質量%であり、有効分で示す。

10

また、表1に示すアルカリ剤を水に配合して混合し、実施例1～17及び比較例1～8のアルカリ性洗浄剤組成物を調製した。表1に示すアルカリ剤の含有量は、質量%であり、有効分で示す。

表1中のpHは、25℃における洗浄剤組成物のpHであり、pHメータ（東亜ディーケーケー株式会社製、HM-30G）を用いて測定し、電極を洗浄剤組成物に浸漬して1分後の数値である。

【0047】

表1に示す実施例1～17及び比較例1～8の酸性洗浄剤組成物及びアルカリ性洗浄剤組成物の調製には以下の成分を用いた。

20

（成分A）

ポリアクリル酸 [重量平均分子量21000、花王製]

AA / AMP S 共重合体（モル比90 / 10） [重量平均分子量2000、東亜合成製]

AA / AMP S 共重合体（モル比75 / 25） [重量平均分子量2000、東亜合成製]

AA / AMP S 共重合体（モル比55 / 45） [重量平均分子量1500、東亜合成製]

AA / AMP S 共重合体（モル比15 / 85） [重量平均分子量1500、東亜合成製]

AA / PEGAE 共重合体（モル比84 / 16） [重量平均分子量22000、花王製]

L (+) - 酒石酸 [富士フィルム和光純薬製]

クエン酸 [富士フィルム和光純薬製]

（非成分A）

30

塩酸 [関東化学社製]

酢酸 [富士フィルム和光純薬製]

乳酸 [富士フィルム和光純薬製]

（アルカリ剤）

TMAH [多摩化学工業社製]

ジメチルアミン [富士フィルム和光純薬製]

NH₃ : アンモニア [関東化学社製]

KOH : 水酸化カリウム [富士フィルム和光純薬製]

NaOH : 水酸化ナトリウム [富士フィルム和光純薬製]

（水）

40

栗田工業株式会社製の連続純水製造装置（ピュアコンティ PC-2000VRL型）とサブシステム（マクエース KC-05H型）を用いて製造した超純水

【0048】

[重量平均分子量の測定]

ポリマーの重量平均分子量は、液体クロマトグラフィー（株式会社日立製作所製、L-6000型高速液体クロマトグラフィー）を使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」ともいう）法を用いて下記条件で測定した。測定結果を表1に示した。

<GPC条件>

カラム : G4000PWXL + G2500PWXL（東ソー株式会社製）

50

溶離液：0.2 Mリン酸バッファ / CH₃CN = 9 / 1 (体積比)

流量：1.0 mL / min

カラム温度：40

検出：RI

サンプル濃度：0.5 mg / mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算

【0049】

2. 洗浄剤組成物の評価

調製した実施例1～17及び比較例1～8の酸性洗浄剤組成物及びアルカリ性洗浄剤組成物を用いて下記の評価を行った。

【0050】

[洗浄評価用試験片の作製]

水に正帯電のセリア(平均一次粒径：45 nm)及び2-ヒドロキシピリジン-N-オキシドを混合し、アンモニア水を用いることにより、pHを5に調整し、各濃度が0.15質量%、0.015質量%である研磨液組成物を調製した。研磨前の試験片として、シリコンウエハ(12インチ)の片面に、TEOS-プラズマCVD法で厚さ2000 nmの酸化珪素膜を形成したもものから、40 mm × 40 mmに切り出した酸化珪素膜試験片を用いた。また、研磨装置には定盤径380 mmのテクノライズ社製「R15M-TRK1」を、研磨パッドにはニッタ・ハース株式会社製の積層パッド「IC1000/SUBA400」を用いた。研磨装置の定盤に、研磨パッドを貼り付け、試験片をホルダーにセットし、試験片の酸化珪素膜を形成した面が下になるように、すなわち酸化珪素膜が研磨パッドに接するように、ホルダーを研磨パッドに載せた。さらに、試験片にかかる荷重が300 g重/cm²となるように、錘をホルダーに載せ、研磨パッドを貼り付けた定盤の中心に、研磨液組成物を50 mL / 分の速度で滴下しながら、定盤及びホルダーのそれぞれを同じ回転方向に90回転/分で30秒間回転させて、酸化珪素膜試験片の研磨を行い、洗浄評価用試験片を作製した。

【0051】

[洗浄性の評価]

まず、洗浄評価用試験片を酸性洗浄剤組成物に浸漬し、マグネチックスターラーを用いて回転数500 rpmで30秒間攪拌し、水ですすぐ。次いで、アルカリ洗浄剤組成物に浸漬し、マグネチックスターラーを用いて回転数500 rpmで30秒間攪拌し、水ですすぐ。

その後、試験片を、硫酸：20質量%及び過酸化水素：12質量%を含む混合液に浸漬する(浸漬温度：60、浸漬時間：12時間)。そして、混合液中のセリウム(Ce)イオン濃度をICP発光分光分析装置(アジレント・テクノロジー社製の“Affluent 5110”)を用いて測定する。測定したセリウムイオン濃度からセリア(CeO₂)溶解量(ppb)を算出する。算出結果を表1に示す。セリア溶解量から洗浄性を評価できる。セリア溶解量が少ないほど、洗浄性に優れることを示す。

【0052】

[保存安定性の評価]

酸性洗浄剤組成物の200倍濃縮液100 mLを、100 mL容量のガラス瓶に入れて密封し、低温(1)で1週間保存した。保存前後の酸性洗浄剤組成物の透過率を測定した。透過率の測定にはUV-vis透過率測定装置(島津製作所社製の“UV-2550”)を用いた。そして、下記評価基準に基づいて評価を行った。Aは、酸性洗浄剤組成物が白濁化しておらず、保存安定性が良好であると判断し、Bは、酸性洗浄剤組成物が白濁化し、保存安定性が良好ではないと判断した。結果を表1に示す。

< 評価基準 >

A：保存前後の透過率の差が10%以下

B：保存前後の透過率の差が10%超

【0053】

【表 1】

表1	工程 (1)			工程 (2)			評価	
	酸性洗浄剤組成物			アルカリ性洗浄剤組成物			セリア 付着量 (ppb)	保存 安定性
	化合物 A (成分 A)		pH	アルカリ剤		pH		
	種類	含有量 (質量%)		種類	含有量 (質量%)			
実施例1	ポリアクリル酸	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	132	B
実施例2	ポリアクリル酸	0.1	4	TMAH	0.06	12.34	167	B
実施例3	ポリアクリル酸	0.01	3	TMAH	0.06	12.34	190	B
実施例4	ポリアクリル酸	1	3	TMAH	0.06	12.34	136	B
実施例5	AA/AMPS (モル比90/10)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	171	A
実施例6	AA/AMPS (モル比75/25)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	230	A
実施例7	AA/AMPS (モル比55/45)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	409	A
実施例8	AA/AMPS (モル比15/85)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	881	A
実施例9	AA/PEGAE (モル比84/16)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	143	A
実施例10	酒石酸	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	147	A
実施例11	クエン酸	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	123	A
実施例12	ポリアクリル酸	0.1	3	ジメチルアミン	0.06	12.34	183	B
実施例13	ポリアクリル酸	0.1	3	NH3	1	12	191	B
実施例14	ポリアクリル酸	0.1	3	KOH	0.1	12	240	B
実施例15	ポリアクリル酸	0.1	3	NaOH	0.1	12	305	B
実施例16	ポリアクリル酸	0.1	3	TMAH	0.03	12.34	104	B
実施例17	ポリアクリル酸	0.1	3	TMAH	0.1	12.34	149	B
比較例1	ポリアクリル酸	0.1	3	超純水			2978	B
比較例2	超純水			TMAH	0.06	12.34	2221	-
比較例3	塩酸 (非成分 A)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	1583	A
比較例4	酢酸 (非成分 A)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	2137	A
比較例5	乳酸 (非成分 A)	0.1	3	TMAH	0.06	12.34	2093	A
比較例6	ポリアクリル酸	0.1	6	TMAH	0.06	12.34	1022	A
比較例7	ポリアクリル酸	0.1	8	TMAH	0.06	12.34	1427	A
比較例8	ポリアクリル酸	0.1	10	TMAH	0.06	12.34	2537	A

【0054】

表 1 に示すとおり、実施例 1 ~ 17 の洗浄方法は、比較例 1 ~ 8 の洗浄方法に比べて、セリアに対する洗浄性に優れていた。また、実施例 5 ~ 11 で用いた酸性洗浄剤組成物は、保存安定性が良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本開示の洗浄方法は、セリアが付着した基板の洗浄工程の短縮化及び製造される半導体デバイス用基板の性能・信頼性の向上が可能となり、半導体装置の生産性を向上できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 1 1 D 7/32
C 1 1 D 7/06

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 0 9 8 3 6 8 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 4 6 1 5 3 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 0 9 0 8 6 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 2 4 7 4 5 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 6 3 6 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 5 9 9 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 0 6 1 4 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 8 0 9 1 7 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 0 2 5 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 0 3 5 9 3 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 4 8 2 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
C 1 1 D 7 / 2 2
C 1 1 D 7 / 2 6
C 1 1 D 7 / 3 2
C 1 1 D 7 / 0 6