

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2012/043767 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) *C11D 1/28* (2006.01)
C11D 1/14 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
C11D 1/18 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01) *H01L 21/3205* (2006.01)
C11D 1/24 (2006.01) *H01L 23/52* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072466

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 29 日(29.09.2011)

(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 2010-224124 2010 年 10 月 1 日(01.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 憲 (HARADA Ken). 伊藤 篤史 (ITO Atsushi). 鈴木敏之 (SUZUKI Toshiyuki).

(74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1

3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階
栄光特許事務所 Tokyo (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, CL, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CLEANING SOLUTION AND CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR-DEVICE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体デバイス用基板の洗浄液及び洗浄方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a cleaning solution for a semiconductor-device substrate, said cleaning solution being water-rinsable, capable of thoroughly cleaning the surface of a substrate in a short amount of time, and capable of simultaneously removing contamination due to attached fine particulates, organic contamination, and metallic contamination without corroding the surface of the substrate. The present invention relates to a cleaning solution for a semiconductor-device substrate, said cleaning solution being used in a semiconductor-device-substrate cleaning step performed after a chemical/mechanical polishing step during semiconductor-device manufacturing. Said cleaning solution contains the following components: (A) an organic acid; (B) a sulfonic-acid anionic surfactant; (C) at least one polymer flocculant selected from among polyvinylpyrrolidone and polyethylene oxide/polypropylene oxide block copolymers; and (D) water.

(57) 要約: 本発明は、基板表面を腐食することなく微粒子付着による汚染、有機物汚染及び金属汚染を同時に除去することができ、しかも水リンス性も良好で、短時間で基板表面を高洗浄化することができる半導体デバイス用基板洗浄液を提供することを目的とする。本発明は半導体デバイス製造における化学的機械的研磨工程の後に行われる、半導体デバイス用基板の洗浄工程に用いられる洗浄液であって、以下の成分 (A) ~ (D) を含有する半導体デバイス用基板洗浄液に関する。(A) 有機酸 (B) スルホン酸型アニオン性界面活性剤 (C) ポリビニルピロリドン及びポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の高分子凝集剤 (D) 水

WO 2012/043767 A1

明 細 書

発明の名称：半導体デバイス用基板の洗浄液及び洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス用基板表面を効果的に洗浄するための洗浄液に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス製造工程では、デバイスの高速化・高集積化のために、配線として抵抗値の低い新金属材料（Cu等）、層間絶縁膜として低誘電率（Low-k）材料が導入されてきている。

半導体デバイス用基板は、まず、シリコンウェハ基板の上に、金属膜や層間絶縁膜の堆積層を形成した後に、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下、「CMP」と称す。）によって表面の平坦化処理を行い、平坦となった面の上に新たな層を積み重ねて行くことで製造される。半導体デバイス用基板は、各層において精度の高い平坦性が必要である。

このCMP工程後の半導体デバイス用基板表面には様々な夾雑物が残留している。例えば、金属配線や低誘電率膜の削りカス、CMP工程で使用されるスラリーに含まれるコロイダルシリカ、スラリー中に含まれる防食剤に由来する有機物残渣などである。多層構造を持つ半導体デバイスを製造する上で、これらの夾雑物を除去することは必須である。低誘電率膜は疎水性であり、水との親和性が低く、洗浄液をはじいてしまうので洗浄が困難である。また、コロイダルシリカは100nm以下と非常に小さいために、除去が困難である。有機物残渣は溶解、分解することが可能ではあるが、溶解性、分解性の高い洗浄液では金属配線に腐食を起こしてしまう、などといった課題が挙げられる。これらの課題を解決するために、様々な洗浄技術の適用が試みられている。

[0003] その中の一つとして重要な技術がゼータ電位の制御である。酸性の水中で

は銅配線を導入した半導体デバイス用基板表面が負電荷に帯電することが知られている。一方、CMP工程で使用されているスラリー中に含まれるコロイダルシリカは酸性の水中では正電荷に帯電することが知られている。そして、CMP工程の後工程である基板の洗浄工程において、洗浄液にアニオン性界面活性剤を含まない場合では、正電荷に帯電したコロイダルシリカの微粒子が負電荷に帯電した半導体デバイス用基板表面へ付着しやすい。この付着を防ぐためにはコロイダルシリカのゼータ電位を負に制御する必要がある。

また、CMP工程の後工程である基板の洗浄工程ではCu配線の低腐食性も求められている。特に近年ではデバイスの集積化が進み、Cu配線が細くなっていることから、従来のデバイスでは問題にならなかったような小さな腐食でさえ、歩留りの低下を引き起こす要因となることがある。

[0004] このような課題を解決するために、様々な洗浄技術の適用が試みられている。

例えば、特許文献1には基板に付着した微粒子や有機汚染を除去するため、特定の界面活性剤と水に、アルカリ又は有機酸を添加した洗浄液が開示されている。

また、特許文献2には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどの非イオン性界面活性剤と、アミノ酢酸又はキナルジン酸のような金属と錯体を形成する化合物と、アルカリ成分とを含有する洗浄液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2003-289060号公報

特許文献2：日本国特開2002-270566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 半導体デバイス製造工程において、様々な洗浄法が提案されているが、従来技術では、洗浄液による基板の洗浄効果が不充分であったり、洗浄液によって基板表面（特に金属配線）を腐食したり、洗浄液が超純水を用いたリンス工程で除去されにくいため、長時間のリンスが必要になり、洗浄の短時間化の妨げとなったりするなどの問題があった。

特に疎水性の低誘電率絶縁膜や腐食しやすいCu配線の表面上の様々な汚染を短時間で充分に除去できる技術はなく、その確立が求められていた。

[0007] 本発明は上記問題を解決する為になされたものであり、基板表面を腐食することなく微粒子付着による汚染、有機物汚染及び金属汚染を同時に除去することができ、しかも水リンス性も良好で、短時間で基板表面を高洗浄化することができる半導体デバイス用基板洗浄液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、100nm程度あるいはそれ以下の粒径の微粒子による疎水性の低誘電率絶縁膜表面の汚染を効果的に抑制するためには、界面活性剤を活用して疎水面のぬれ性を向上させると共に、微粒子を凝集させて吸着力を低減させることが重要であると考え、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定の界面活性剤と高分子凝集剤とを含む溶液を洗浄液として用いると、上記課題を解決できることを見だし、本発明に到達した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

<1> 半導体デバイス製造における化学的機械的研磨工程の後に行われる、半導体デバイス用基板の洗浄工程に用いられる洗浄液であって、以下の成分(A)～(D)を含有する半導体デバイス用基板洗浄液。

(A) 有機酸

(B) スルホン酸型アニオン性界面活性剤

(C) ポリビニルピロリドン及びポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の高分子凝集剤

(D) 水

<2> 成分(A)が、カルボキシル基を1以上有する炭素数1~10の有機酸である前記<1>記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<3> 成分(A)が、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、アスコルビン酸、没食子酸及び酢酸からなる群から選ばれた少なくとも1種である前記<2>記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<4> 成分(B)が、アルキルスルホン酸及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩、アルキルメチルタウリン酸及びその塩、並びにスルホコハク酸ジエステル及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種である前記<1>から<3>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<5> 成分(A)が、5~30質量%、成分(B)が、0.01~10質量%、成分(C)が、0.001~10質量%の濃度で含有される前記<1>から<4>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<6> 成分(C)がポリビニルピロリドンであり、成分(A)が、0.03~3質量%、成分(B)が、0.0001~1質量%、成分(C)が、0.00001~0.003質量%の濃度で含有される前記<1>~<4>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<7> 成分(C)がポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体であり、成分(A)が、0.03~3質量%、成分(B)が、0.0001~1質量%、成分(C)が、0.00001~0.03質量%の濃度で含有される前記<1>~<4>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<8> 水/洗浄液の質量比率を40とした調製液中で測定した、一次粒径が80nmのコロイダルシリカのゼータ電位が、-20mV以下である前記<1>から<4>、<6>及び<7>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

<9> 前記<1>から<4>及び<6>から<8>のいずれか1に記載の半導体デバイス用基板洗浄液を用いて、半導体デバイス用基板を洗浄する

半導体デバイス用基板の洗浄方法。

< 10 > 前記半導体デバイス用基板が、基板表面にCu配線と低誘電率絶縁膜を有し、かつ、化学的機械的研磨を行った後の前記半導体デバイス用基板を洗浄する前記< 9 >に記載の半導体デバイス用基板の洗浄方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、半導体デバイス用基板の洗浄において、基板表面を腐食することなく、基板に付着した微粒子や有機汚染、金属汚染を同時に除去することが可能であり、水リンス性も良好な半導体デバイス用基板洗浄液が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について具体的に説明する。なお本明細書において“質量％”と“重量％”とは同義である。

本発明は、半導体デバイス製造における化学的機械的研磨工程の後に行われる、半導体デバイス用基板の洗浄工程に用いられる洗浄液であって、以下の成分(A)～(D)を含有する半導体デバイス用基板洗浄液に関する。

(A) 有機酸

(B) スルホン酸型アニオン性界面活性剤

(C) ポリビニルピロリドン及びポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の高分子凝集剤

(D) 水

[0012] 本発明において、成分(A)：有機酸とは、水中で酸性($\text{pH} < 7$)を示す有機化合物の総称で、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)、フェノール性ヒドロキシル基($-\text{ArOH}$ ：Arはフェニル基等のアリール基)、メルカプト基($-\text{SH}$)等の酸性の官能基を持つ有機化合物を表す。

[0013] 本発明において使用される有機酸は特に限定されないが、カルボキシル基を1以上有する炭素数1～10のカルボン酸が好ましい。より好ましくは炭素数1～8のカルボン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～6のカルボン

酸である。

カルボン酸としてはカルボキシル基を1以上有するものであればよく、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等を適宜用いることができ、また、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などカルボキシル基以外の官能基を含むものであってもよい。

この中でも、特に好ましくはシュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、アスコルビン酸、没食子酸及び酢酸が挙げられる。

これらの有機酸は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で併用してもよい。また、成分(A)として、多価有機酸の酸性塩を用いることもできる。

[0014] 成分(B)：スルホン酸型アニオン性界面活性剤としては、スルホ基($-SO_3H$)を有するアニオン性界面活性剤のいずれも使用できるが、アルキルスルホン酸及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩、アルキルメチルタウリン酸及びその塩、並びにスルホコハク酸ジエステル及びその塩が好ましい。

より好ましいものとしては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデカンスルホン酸及びこれらのアルカリ金属塩等が挙げられる。

この中でも、品質の安定性や入手のしやすさから、ドデシルベンゼンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩が好適に用いられる。

なお、成分(B)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

[0015] 成分(C)：高分子凝集剤は、凝集剤として作用する水溶性ポリマーであり、ポリビニルピロリドン及びポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体のうち少なくとも一方である。なお、成分(C)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で併用してもよい。

[0016] ポリビニルピロリドン(以下、「PVP」と称する。)は、N-ビニル-2-ピロリドンの重合体であり、数平均分子量が5,000~50,000程度のものが好適に使用される。

ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体（以下「EO／PO共重合体」と称する。）は、示性式 $[-(CH_2CH_2O)_m-(C_3H_6O)_n]$ （但し、 m 及び n は正の数を示す。）で表わされ（ただし、連鎖長の異なるブロックを複数個有する場合を含む）、重量平均分子量が5,000～50,000程度のものが好適に使用される。

[0017] また、成分（D）である水は、本発明の洗浄液の溶媒である。溶媒として使用される水としては、不純物を極力低減させた脱イオン水や超純水を用いることが好ましい。なお、本発明の効果を損なわない範囲において、エタノールなど水以外の溶媒を含んでいてもよい。

[0018] また、成分（A）～（C）及びその他の添加剤についても必要に応じて精製したものを用いることが好ましい。

[0019] 成分（A）と成分（B）とを含有する洗浄液において、CMP工程で使用されているスラリー中に含まれるコロイダルシリカなどの微粒子と半導体デバイス用基板表面で電気的な反発が引き起こされ、コロイダルシリカなどの微粒子が半導体デバイス用基板表面に付着しにくくなる。一方で、成分（A）と成分（B）のみでは、微粒子の半導体デバイス用基板表面への付着を抑制する効果が不十分であるが、本発明の洗浄液では、さらに成分（C）の高分子凝集剤を含有させることで、半導体デバイス用基板表面に付着しにくくなった微粒子を凝集させ、微粒子凝集対を形成することによって、基板表面に付着力をさらに低下させる。

[0020] 本発明の洗浄液の製造方法は、特に限定されず従来公知の方法によればよく、例えば、洗浄液の構成成分（成分（A）～（D）、必要に応じて他の成分）を混合することで製造することができる。

混合順序も反応や沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り任意であり、洗浄液の構成成分のうち、何れか2成分又は3成分以上を予め配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

[0021] 本発明の洗浄液は、洗浄に適した濃度になるように、成分（A）～（C）の濃度を調整して製造することもできるが、輸送、保管時のコストを抑制す

る観点から、それぞれの成分を高濃度で含有する洗浄液（以下、「洗浄原液」と称す場合がある。）を製造したのちに、成分（D）である水で希釈して使用されることも多い。

この洗浄原液における各成分の濃度は、特に制限はないが、成分（A）～（C）及び必要に応じて添加される他の成分並びにこれらの反応物が、洗浄原液中で分離したり、析出しない範囲であることが好ましい。

洗浄原液におけるその好適な濃度範囲は、成分（A）が、5～30質量%、成分（B）が、0.01～10質量%、成分（C）が、0.001～10質量%の濃度範囲である。このような濃度範囲であると、輸送、保管時において、含有成分の分離がおこりづらく、また、水を添加することにより容易に洗浄に適した濃度の洗浄液として好適に使用することができる。

[0022] 半導体デバイス用基板の洗浄を行う際の洗浄液（以下、「希釈洗浄液」または「希釈液」と称す場合がある。）における各成分の濃度は、洗浄対象となる半導体デバイス用基板に応じて適宜決定される。

洗浄液として用いられる際の成分（A）の濃度は、通常0.03～3質量%、好ましくは0.05～3質量%であり、さらに好ましくは、0.06～1質量%である。

成分（A）の濃度が、0.03質量%未満では、半導体デバイス用基板の汚染の除去が不十分になるおそれがあり、3質量%を超えてもそれ以上の効果は得られないことに加え、洗浄後の洗浄液の水洗除去にコストがかかることになる。また、成分（A）の濃度が3質量%を超えると銅配線の腐食といった不具合を引き起こすことがある。

[0023] 本発明の洗浄液は、界面活性剤である成分（B）と凝集剤である成分（C）を含有する。スルホン酸型アニオン性界面活性剤である成分（B）は半導体デバイス用基板と微粒子との間に静電的な反発力を持たせる効果があり、一旦遊離した微粒子の基板への再付着を防ぐ作用を有し、凝集剤である成分（C）は、液中の微粒子の分散状態を変えて、微粒子を凝集させ、微粒子の実質的な粒子径を大きくして半導体デバイス用基板からの除去を行いやすく

する作用を有する。

[0024] 微粒子汚染に対する除去性能を充分得るためには、用いる成分によってその好適範囲は変動するが、通常、成分（Ｂ）と成分（Ｃ）との質量比率〔成分（Ｂ）／成分（Ｃ）〕が、 $1/15 \sim 1.5/1$ の範囲内であることが好ましく、 $1/10 \sim 1/1$ の範囲内であることがより好ましい。

[0025] また、洗浄液として用いられる際の成分（Ｂ）の濃度は、通常、 $0.0001 \sim 1$ 質量％であり、好ましくは、 $0.0001 \sim 0.3$ 質量％である。

[0026] 成分（Ｃ）の濃度は、通常、 $0.000001 \sim 0.1$ 質量％であり、成分（Ｃ）がポリビニルピロリドンの場合、その濃度が $0.00001 \sim 0.003$ 質量％であるのが特に好ましく、成分（Ｃ）がポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体の場合、その濃度が $0.00001 \sim 0.03$ 質量％であるのが特に好ましい。

[0027] スルホン酸型アニオン性界面活性剤である成分（Ｂ）の濃度が低すぎると、ゼータ電位の充分な低下が起こらず、微粒子と半導体デバイス用基板との間の静電的な反発力が不足する場合がある。逆に成分（Ｂ）の濃度が高すぎても濃度に見合う効果の向上は得られないのに加え、過度の泡立ちを生じたり、廃液処理の負荷が増加することになる。

[0028] 一方、洗浄液として用いられる際の凝集剤である成分（Ｃ）の濃度が低すぎると、微粒子の凝集効果が不十分となるため、微粒子が充分除去できなくなるおそれがあり、逆に濃度が高すぎると、洗浄液の粘度が高くなり、「液切れ」が悪化する等により作業効率が低下したり、廃液処理の負荷が増加することになる。

[0029] なお、上述のように、洗浄に供する洗浄液は、洗浄対象となる半導体デバイス用基板に対して各成分の濃度が適切なものとなるように洗浄原液を希釈して製造してもよいし、その濃度になるように直接各成分を調整して製造してもよい。

[0030] また、コロイダルシリカのゼータ電位が負の洗浄剤を用いることにより、コロイダルシリカ等の微粒子が半導体デバイス用基板表面への付着を防ぐこ

とができる。

本発明の洗浄液は、スルホン酸型アニオン性界面活性剤である成分（Ｂ）と凝集剤である成分（Ｃ）を組み合わせる用いることにより洗浄効果の向上を達成したものである。

本発明の洗浄液において特に成分（Ｃ）としてＰＶＰ及び／又はＥＯ／ＰＯ共重合体を用いると、水／洗浄液（洗浄原液）の質量比率を４０とした調製液中で測定した一次粒径が８０ｎｍのコロイダルシリカのゼータ電位が、－２０ｍＶ以下とすることができる。なお、コロイダルシリカは球状のものを使用する。その一次粒径は電子顕微鏡を用いて観察することにより測定できる。このようなコロイダルシリカとしては、例えば、日揮触媒化成工業株式会社製の「カタロイドＳ」シリーズを使用すればよい。

[0031] 上記条件にて測定したゼータ電位を－２０ｍＶ以下とすることにより、半導体デバイス用基板とコロイダルシリカの静電的な反発が起こって、コロイダルシリカの微粒子の半導体デバイス用基板への付着を効率的に防ぐことができる。

[0032] 本発明の洗浄液は、その使用時（希釈洗浄液）のｐＨとして、ｐＨ５以下であることが好ましい。より好ましいｐＨは１～４、特に好ましくは１～３である。

ｐＨが５を超えると、有機酸による洗浄効果が不十分になりやすい。ｐＨが低いほど洗浄の面で有利であるが、ｐＨが１未満になると基板の腐食が問題となるおそれがある。

なお、本発明の洗浄液におけるｐＨは、洗浄液に含まれる各成分の添加量により調整することができる。

[0033] なお、本発明の洗浄液は、その性能を損なわない範囲において、その他の成分を任意の割合で含有していてもよい。

他の成分としては、２－メルカプトチアゾリン、２－メルカプトイミダゾリン、２－メルカプトエタノール、チオグリセロール等の含硫黄有機化合物、

ベンゾトリアゾール、3-アミノトリアゾール、 $N(R^2)_3$ (R^2 は互いに同一であっても異なってもよい炭素数1～4のアルキル基及び／又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基)、ウレア、チオウレア等の含窒素有機化合物、

ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、
 R^3OH (R^3 は炭素数1～4のアルキル基)等のアルキルアルコール系化合物、等の防食剤；

水素、アルゴン、窒素、二酸化炭素、アンモニア等の溶存ガス；

フッ酸、フッ化アンモニウム、 BHF (バッファードフッ酸)等のドライエッチング後に強固に付着したポリマー等の除去効果が期待できるエッチング促進剤；

ヒドラジン等の還元剤；

過酸化水素、オゾン、酸素等の酸化剤；

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；

等が挙げられる。

なお、洗浄対象となる半導体デバイス用基板において、配線として、過酸化水素と反応して溶解するCu等の金属材料が露出している場合がある。この際、洗浄に使用する洗浄液は、実質的に過酸化水素を含有しないことが好ましい。

[0034] 次いで、本発明の洗浄方法について説明する。

本発明の洗浄方法は、既述した本発明の洗浄液を半導体デバイス用基板に直接接触させる方法で行われる。

[0035] 洗浄対象となる半導体デバイス用基板としては、半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの各種半導体デバイス用基板が挙げられる。

この中でも、本発明の洗浄液は、金属表面を腐食することなく、かつ、短時間のリンスで除去ができるため、配線などとして表面に金属又は金属化合物

物を有する半導体デバイス用基板に対して特に好適である。

[0036] ここで、半導体デバイス用基板に使用される上記金属としては、W、Cu、Ti、Cr、Co、Zr、Hf、Mo、Ru、Au、Pt及びAg等が挙げられ、金属化合物としては、これらの金属の窒化物、酸化物、シリサイド等が挙げられる。これらの中では、Cu並びにこれらを含む化合物が好適な対象である。

[0037] また、本発明の洗浄方法は、疎水性の強い低誘電率絶縁材料に対しても洗浄効果が高いため、低誘電率絶縁材料を有する半導体デバイス用基板に対しても好適である。

このような低誘電率材料としては、Polyimide、BCB (Benzocyclobutene)、Flare (Honeywell社)、SiLK (Dow Chemical社)等の有機ポリマー材料やFSG (Fluorinated silicate glass)などの無機ポリマー材料、BLACK DIAMOND (Applied Materials社)、Aurora (日本ASM社)等のSiOC系材料が挙げられる。

[0038] ここで、本発明の洗浄方法は、半導体デバイス用基板が、基板表面にCu配線と低誘電率絶縁膜を有し、かつ、CMP処理後に基板を洗浄する場合に特に好適に適用される。CMP工程では、研磨剤を用いて基板をパッドに擦り付けて研磨が行われる。

[0039] 研磨剤には、コロイダルシリカ (SiO_2)、フュームドシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、セリア (CeO_2)などの研磨粒子が含まれる。このような研磨粒子は、半導体デバイス用基板の微粒子汚染の主因となるが、本発明の洗浄液は、基板に付着した微粒子を洗浄液中に分散させると共に再付着を防止する作用を有しているため、微粒子汚染の高い効果を示す。

[0040] また、研磨剤には、酸化剤、分散剤等の、研磨粒子以外の添加剤が含まれることがある。

特に、その表面に金属配線としてCu膜を有する半導体デバイス用基板におけるCMP研磨では、Cu膜が腐食しやすいため、防食剤が添加されるこ

とが多い。

防食剤としては、防食効果の高いアゾール系防食剤が好ましく用いられる。より詳しくは窒素のみの複素環を含む、ジアゾール系やトリアゾール系、テトラゾール系が挙げられる。窒素と酸素の複素環を含、オキサゾール系やイソオキサゾール系、オキサジアゾール系が挙げられ、窒素と硫黄の複素環を含、チアゾール系やイソチアゾール系、チアジアゾール系が挙げられる。その中でも特に、防食効果に優れるベンゾトリアゾール（B T A）系の防食剤が好ましく用いられている。

[0041] 本発明の洗浄液は、このような防食剤を含んだ研磨剤で研磨した後の表面に適用すると、これら防食剤に由来した汚染を極めて効果的に除去できる点において優れている。

即ち、研磨剤中にこれらの防食剤が存在すると、C u 膜表面の腐食を抑える半面、研磨時に溶出したC u イオンと反応し、多量の不溶性析出物を生じる。本発明の洗浄液は、このような不溶性析出物を効率的に溶解除去することができ、更に、金属表面に残りやすい界面活性剤を、短時間のリンスで除去することができ、スループットの向上が可能である。

そのため、本発明の洗浄方法は、C u 膜と低誘電率絶縁膜が共存した表面をC M P 処理した後の半導体デバイス用基板の洗浄に好適であり、特にアゾール系防食剤が入った研磨剤でC M P 処理した上記基板の洗浄に好適である。

[0042] 上述のように本発明の洗浄方法は、本発明の洗浄液を半導体デバイス用基板に直接接触させる方法で行われる。なお、洗浄対象となる半導体デバイス用基板の種類に合わせて、好適な成分濃度の洗浄液が選択される。

例えば、洗浄対象である半導体デバイス用基板が、基板表面にC u 配線と低誘電率絶縁膜を有する基板である場合の各成分の好適な濃度範囲は、成分（A）が0.03～3質量%、好ましくは0.06～1質量%であり、成分（B）の濃度が、0.0001～1質量%、好ましくは0.0001～0.3質量%であり、成分（C）の濃度が、0.00001～0.1質量%、好

ましくは0.0001～0.03質量%である。なお、成分(C)がポリビニルピロリドンである場合の好適な濃度範囲は0.00001～0.003質量%であり、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体である場合の好適な濃度範囲は0.00001～0.03質量%である。

[0043] 洗浄液の基板への接触方法には、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式、ノズルから基板上に洗浄液を流しながら基板を高速回転させるスピン式、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式などが挙げられる。このような洗浄を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚の基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の基板をホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置などがある。

[0044] 本発明の洗浄液は、上記の何れの方法にも適用できるが、短時間でより効率的な汚染除去が出来る点から、スピン式やスプレー式の洗浄に好ましく使用される。そして、洗浄時間の短縮、洗浄液使用量の削減が望まれている枚葉式洗浄装置に適用するならば、これらの問題が解決されるので好ましい。

[0045] また、本発明の洗浄方法は、物理力による洗浄方法、特に、洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄や周波数0.5メガヘルツ以上の超音波洗浄を併用すると、基板に付着した微粒子による汚染の除去性が更に向上し、洗浄時間の短縮にも繋がるので好ましい。特に、CMP後の洗浄においては、樹脂製ブラシを使用してスクラブ洗浄を行うのが好ましい。樹脂製ブラシの材質は、任意に選択し得るが、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を使用するのが好ましい。

[0046] 更に、本発明の洗浄方法による洗浄の前及び／又は後に、水による洗浄を行ってもよい。

[0047] 本発明の洗浄方法において、洗浄液の温度は、通常は室温でよいが、性能を損なわない範囲で、40～70℃程度に加温してもよい。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨

を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0049] 実施例及び比較例の洗浄液の製造に使用した試薬は次の通りである。

「試薬」

成分（A）：有機酸

・クエン酸（和光純薬株式会社製、試薬特級）

成分（B）：スルホン酸型アニオン性界面活性剤

・ドデシルベンゼンスルホン酸（略称：DBS）（ライオン株式会社製）

成分（C）：高分子凝集剤

・ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体（略称：EO／PO）（第一工業製薬株式会社製、エパンU－108）

・ポリビニルピロリドン（略称：PVP）（第一工業製薬株式会社製、ピツコールK－30）

成分（C'）：成分（C）に該当しない水溶性ポリマー

・ポリエチレングリコール（略称：PEG）（第一工業製薬株式会社製、PEG6000）

・ポリアクリル酸（略称：PAA）（第一工業製薬株式会社製、シャロールAN－103）

・カルボキシメチルセルロースナトリウム（略称：CMC）（第一工業製薬株式会社製、セロゲンF－6HS9）

[0050] 実施例1

（洗浄液の調製）

成分（A）として15質量%のクエン酸、成分（B）として0.5質量%のDBS、成分（C）として0.002質量%のEO／POを、成分（D）水と混合して、実施例1の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

[0051] （凝集効果の評価）

洗浄液（希釈液）40 g に、コロイダルシリカ（株式会社日揮触媒化成製、カタロイドS I-50P）を濃度が0.005質量%となるように添加した。マグネティックスターラーを用いて洗浄液を十分に攪拌した後、洗浄液が濁っているかどうかを目視で確認した。結果を表2に示す。

[0052]（ゼータ電位の測定）

コロイダルシリカ（日揮触媒化成株式会社 カタロイドS I-80P、一次粒径：80 nm）の濃度が0.008質量%となるように洗浄液（希釈液）に添加し、マグネティックスターラーを用いて洗浄液（希釈液）を一時間以上攪拌した後、ゼータ電位計（（株）大塚電子 ELS-6000）を用いて測定をおこなった。測定は3回行い、それらの平均値を測定結果とした。測定結果を表2に示す。

[0053] 実施例2

成分（C）を、0.01質量%のEO/POとした以外は、実施例1と同様にして、実施例2の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水/洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例1と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表2に示す。

[0054] 実施例3

成分（C）を、0.02質量%のEO/POとした以外は、実施例1と同様にして、実施例3の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水/洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例1と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表2に示す。

[0055] 実施例4

成分（C）を、0.2質量%のEO／POとした以外は、実施例1と同様に、実施例4の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例1と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表2に示す。

[0056] 実施例5

成分（C）を、0.002質量%のPVPとした以外は、実施例1と同様に、実施例5の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例1と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表2に示す。

[0057] 実施例6

成分（C）を、0.01質量%のPVPとした以外は、実施例1と同様に、実施例6の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表1に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例1と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表2に示す。

[0058] 実施例7

成分（C）を、0.02質量%のPVPとした以外は、実施例1と同様に、実施例7の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が40となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及

び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0059] 比較例 1

成分 (C) を含まず、成分 (A) として 1.5 質量%のクエン酸、成分 (B) として 0.5 質量%の DBS を成分 (D) 水と混合して、表 1 に示す組成の比較例 1 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 4.0 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0060] 比較例 2

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.002 質量%の PEG を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 4.0 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0061] 比較例 3

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.02 質量%の PEG を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 4.0 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0062] 比較例 4

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.2 質量%の PEG を添加した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 4 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 40 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0063] 比較例 5

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.02 質量%の PAA を添加した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 5 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 40 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0064] 比較例 6

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.2 質量%の PAA を添加した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 6 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 40 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価とゼータ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

タ電位の測定を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0065] 比較例 7

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 2 質量%の PAA を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 7 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 40 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0066] 比較例 8

成分 (C) の代わりに、成分 (C') として 0.2 質量%の CMC を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 8 の半導体デバイス用基板洗浄原液を調製した。

次いで、水／洗浄液原液の質量比率が 40 となるように該洗浄液原液に水を加え、半導体デバイス用基板洗浄液（希釈液）を調製した。洗浄液原液及び希釈液の組成を表 1 に示す。

得られた洗浄液を用いて、実施例 1 と同様の方法で凝集効果の評価を行なった。評価結果を表 2 に示す。

[0067]

[表1]

	洗浄液組成						
	成分(A):クエン酸 (質量%)		成分(B):DBS (質量%)		成分(C) (質量%)		
	原液	希釈液	原液	希釈液	種類	原液	希釈液
実施例1	15	0.375	0.5	0.0125	EO/PO	0.002	0.00005
実施例2	15	0.375	0.5	0.0125	EO/PO	0.01	0.00025
実施例3	15	0.375	0.5	0.0125	EO/PO	0.02	0.0005
実施例4	15	0.375	0.5	0.0125	EO/PO	0.2	0.005
実施例5	15	0.375	0.5	0.0125	PVP	0.002	0.00005
実施例6	15	0.375	0.5	0.0125	PVP	0.01	0.00025
実施例7	15	0.375	0.5	0.0125	PVP	0.02	0.0005
比較例1	15	0.375	0.5	0.0125	—	—	—
比較例2	15	0.375	0.5	0.0125	PEG *	0.002	0.00005
比較例3	15	0.375	0.5	0.0125	PEG *	0.02	0.0005
比較例4	15	0.375	0.5	0.0125	PEG *	0.2	0.005
比較例5	15	0.375	0.5	0.0125	PAA *	0.02	0.0005
比較例6	15	0.375	0.5	0.0125	PAA *	0.2	0.005
比較例7	15	0.375	0.5	0.0125	PAA *	2	0.05
比較例8	15	0.375	0.5	0.0125	CMC *	0.2	0.005

* PEG、PAA、CMCは成分(C)に該当しない水溶性ポリマー

[0068]

[表2]

	凝集効果	ゼータ電位 (mV)
実施例1	白濁	-29
実施例2	白濁	-34
実施例3	沈殿	-28
実施例4	沈殿	-21
実施例5	白濁	-20
実施例6	白濁	-22
実施例7	白濁	-26
比較例1	変化なし	-18
比較例2	白濁	-17
比較例3	沈殿	-18
比較例4	沈殿	-15
比較例5	変化なし	-18
比較例6	変化なし	-15
比較例7	変化なし	-
比較例8	変化なし	-

[0069] 表2において、ゼータ電位（単位：mV）は、基板と洗浄の際に基板から離れた粒子との反発力の指標であり、マイナスの絶対値が大きいほど、反発力が大きくなることを示す。

－30mV未満：反発力が極めて大きい。

－30mV以上－20mV未満：反発力が大きく粒子の再付着が防止できる。

－20mV以上：成分（C）の効果が発揮されていない。

[0070] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当

業者にとって明らかである。本出願は2010年10月1日出願の日本特許出願（特願2010-224124）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の半導体デバイス用基板洗浄液は、半導体デバイス用基板表面を腐食することなく、基板に付着した微粒子や有機汚染、金属汚染を同時に除去することが可能であり、水リンス性も良好であることから、本発明は半導体デバイスやディスプレイデバイスなどの製造工程における汚染半導体デバイス用基板の洗浄処理技術として、工業的に非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体デバイス製造における化学的機械的研磨工程の後に行われる、半導体デバイス用基板の洗浄工程に用いられる洗浄液であって、以下の成分（A）～（D）を含有する半導体デバイス用基板洗浄液。
- （A）有機酸
 - （B）スルホン酸型アニオン性界面活性剤
 - （C）ポリビニルピロリドン及びポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の高分子凝集剤
 - （D）水
- [請求項2] 成分（A）が、カルボキシル基を1以上有する炭素数1～10の有機酸である請求項1記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項3] 成分（A）が、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、アスコルビン酸、没食子酸及び酢酸からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項4] 成分（B）が、アルキルスルホン酸及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩、アルキルメチルタウリン酸及びその塩、並びにスルホコハク酸ジエステル及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1から3のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項5] 成分（A）が、5～30質量%、成分（B）が、0.01～10質量%、成分（C）が、0.001～10質量%の濃度で含有される請求項1から4のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項6] 成分（C）がポリビニルピロリドンであり、成分（A）が、0.03～3質量%、成分（B）が、0.0001～1質量%、成分（C）が、0.00001～0.003質量%の濃度で含有される請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

- [請求項7] 成分（C）がポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドブロック共重合体であり、成分（A）が、0.03～3質量%、成分（B）が、0.0001～1質量%、成分（C）が、0.00001～0.03質量%の濃度で含有される請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項8] 水／洗浄液の質量比率を40とした調製液中で測定した、一次粒径が80nmのコロイダルシリカのゼータ電位が、-20mV以下である請求項1～4、6及び7のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。
- [請求項9] 請求項1から4及び6～8のいずれか1項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液を用いて、半導体デバイス用基板を洗浄する半導体デバイス用基板の洗浄方法。
- [請求項10] 前記半導体デバイス用基板が、基板表面にCu配線と低誘電率絶縁膜を有し、かつ、化学的機械的研磨を行った後の前記半導体デバイス用基板を洗浄する請求項9に記載の半導体デバイス用基板の洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/18(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D1/24(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L23/52(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, C11D1/14, C11D1/18, C11D1/22, C11D1/24, C11D1/28, C11D3/20, C11D3/37, H01L21/3205, H01L23/52

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 2008-47842 A (JSR Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text; all drawings & US 2008/0045016 A1 & EP 1892285 A2 & DE 602007004153 D	1-10

☐ 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
20 December, 2011 (20.12.11)

Date of mailing of the international search report
10 January, 2012 (10.01.12)

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, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/18(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i,
C11D1/24(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i,
H01L21/3205(2006.01)i, H01L23/52(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, C11D1/14, C11D1/18, C11D1/22, C11D1/24, C11D1/28, C11D3/20, C11D3/37, H01L21/3205,
H01L23/52

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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
X	JP 2008-47842 A (J S R株式会社) 2008.02.28, 全文, 全図 & US 2008/0045016 A1 & EP 1892285 A2 & DE 602007004153 D	1-10

☐ 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

の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

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 1 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

木戸 優華

3 K

3 4 3 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 2