

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4718762号
(P4718762)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.		F I	
H O 1 L	21/304	(2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 7 B
B O 8 B	3/08	(2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 7 A
C 1 1 D	1/22	(2006.01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 Q
C 1 1 D	1/29	(2006.01)	B O 8 B 3/08 Z
C 1 1 D	1/34	(2006.01)	C 1 1 D 1/22

請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-37057 (P2003-37057)	(73) 特許権者	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22) 出願日	平成15年2月14日(2003.2.14)	(73) 特許権者	302062931 ルネサスエレクトロニクス株式会社 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
(65) 公開番号	特開2003-318150 (P2003-318150A)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(43) 公開日	平成15年11月7日(2003.11.7)	(72) 発明者	阿部 優美子 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
審査請求日	平成18年2月7日(2006.2.7)	(72) 発明者	石川 典夫 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
審判番号	不服2009-4161 (P2009-4161/J1)		
審判請求日	平成21年2月26日(2009.2.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-41393 (P2002-41393)		
(32) 優先日	平成14年2月19日(2002.2.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板洗浄液組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族アリアルポリマー膜、シロキサン膜、SiOC膜または多孔質シリカ膜である低誘電率(Low-K)膜を有する半導体基板またはベアシリコンの表面に吸着した粒子汚染を除去するのに用いられる洗浄液組成物であって、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型およびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル型の非イオン型界面活性剤、フッ素系界面活性剤からなる群から選択される1種又は2種以上の界面活性剤、シュウ酸、マロン酸の少なくとも一方および水からなることを特徴とする、前記洗浄液組成物。

【請求項2】

半導体基板に滴下したときの接触角が50度以下となる、請求項1に記載の洗浄液組成物。

【請求項3】

シュウ酸、マロン酸の少なくとも一方を、洗浄液組成物中に0.01~30重量%含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の洗浄液組成物。

【請求項4】

界面活性剤を、洗浄液組成物中に0.0001~10重量%含むことを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は洗浄液に関するものであって、特にベアシリコンや低誘電率(Low-K)膜のような疎水性の基板表面に吸着した粒子汚染を除去するための洗浄液に関する。

また、本発明は特に半導体製造工程において化学的機械研磨(以下CMPと呼ぶ)後の基板の洗浄に用いる洗浄液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ICの高集積化に伴い、微量の不純物がデバイスの性能、歩留まりに大きく影響を及ぼすため、厳しいコンタミネーションコントロールが要求されている。すなわち、基板の粒子及び金属を厳しくコントロールすることが要求され、そのため半導体製造の各工程で各種洗浄液が使用されている。

10

【0003】

一般に、半導体用基板洗浄液としては硫酸-過酸化水素水、アンモニア水-過酸化水素水-水(SC-1)、塩酸-過酸化水素水-水(SC-2)、希フッ酸などがあり、目的に応じて各洗浄液を単独または組み合わせで使用される。また、最近では絶縁膜の平坦化、接続孔の平坦化、ダマシン配線等の半導体製造工程にCMP技術が導入されてきた。一般的にCMPは研磨剤粒子と化学薬品と水との混合物であるスラリーを供給しながらウェハをパフと呼ばれる布に圧着し、回転させることにより化学的な作用と物理的な作用を併用して、層間絶縁膜材料や金属膜材料を研磨し膜を平坦化する技術である。そのため、CMP後の基板は、研磨粒子に用いられるアルミナ粒子やシリカ粒子に代表される粒子や金属により多量に汚染される。そのため、次工程に入る前にこれらの汚染物を完全に除去するため洗浄する必要があり、CMP後洗浄液として、従来、粒子の除去にはアンモニア水のようなアルカリの水溶液が用いられていた。また、金属汚染の除去には有機酸と錯化剤を用いた技術が特開平10-72594や特開平11-131093に提案されている。また、金属汚染と粒子汚染を同時に除去する技術として有機酸と界面活性剤を組み合わせた洗浄液が特開2001-7071に提案されている。

20

【0004】

CMPの応用分野の一つに層間絶縁膜の平坦化がある。層間絶縁膜は主にSiO₂系の膜からなるが、この技術では金属材料が露出することもないために、従来フッ化アンモニウムの水溶液や前述の有機酸の水溶液による洗浄で対応できた。これに対し近年では、半導体素子の高速応答化のために配線材料にCuを用いると同時に、層間絶縁膜には従来のSiO₂系の膜からさらに低誘電率の芳香族アリアルポリマーのような有機膜やMSQ(Methyl Silsesquioxane)やHSQ(Hydrogen Silsesquioxane)などのシロキサン膜、SiOC膜、多孔質シリカ膜などが用いられようとしている。ところがこれらの新規な材料に対して、従来の洗浄液をそのまま用いたのでは十分に洗浄できない。また、層間絶縁膜の平坦化ばかりでなくCMPのもう一つの応用分野であるCu配線の平坦化においても、オーバー研磨により上述の低誘電率膜が露出する場合があります、この場合においても従来の洗浄液では洗浄出来ないことから、これらの半導体基板に対する効果的な洗浄液が待望されている。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、前記の課題を解決し、低誘電率の芳香族アリアルポリマーのような有機膜やMSQ(Methyl Silsesquioxane)やHSQ(Hydrogen Silsesquioxane)などのシロキサン膜、SiOC膜、多孔質シリカ膜などに対しても腐食することなく、表面の粒子および金属を効果的に除去できる洗浄液を提供することにある。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねる中で、低誘電率(Low-K)膜に対してSiO₂系膜の親水性膜に用いられる従来の水溶性洗浄液をそのまま用いたのでは表面へのぬれが悪く、十分に洗浄できないとの知見を得た。そこで低誘電率膜にダメージを与えず、かつ金属材料を腐食しないシュウ酸などの脂肪族カルボン酸類の水溶液に特

50

定の界面活性剤を添加したところ、驚くべきことにぬれ性が改善され、吸着した粒子を効果的に洗浄し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、水を滴下したときの表面の接触角が70度以上である半導体基板に用いられる、脂肪族ポリカルボン酸類と界面活性剤とを含む洗浄液組成物であって、前記半導体基板に滴下したときの接触角が50度以下となる、前記洗浄液組成物に関する。

さらに、本発明は、界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型およびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル型の非イオン型界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸型およびその塩、アルキルリン酸エステル型、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸およびその塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸およびその塩のアニオン型界面活性剤、フッ素系界面活性剤からなる群から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、前記洗浄液組成物に関する。

10

【0008】

また、本発明は、低誘電率(Low-K)膜を有する半導体基板に用いられる洗浄液組成物であって、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型およびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル型の非イオン型界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸型およびその塩、アルキルリン酸エステル型、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸およびその塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸およびその塩のアニオン型界面活性剤、フッ素系界面活性剤からなる群から選択される1種又は2種以上の界面活性剤と脂肪族ポリカルボン酸類とを含有することを特徴とする、前記洗浄液組成物に関する。

20

さらに、本発明は、半導体基板に滴下したときの接触角が50度以下となる、前記洗浄液組成物に関する。

【0009】

また、本発明は、脂肪族ポリカルボン酸類が、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸からなる群から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、前記洗浄液組成物に関する。

さらに、本発明は、脂肪族ポリカルボン酸類を、洗浄液組成物中に0.01~30重量%含むことを特徴とする、前記洗浄液組成物に関する。

また、本発明は、界面活性剤を、洗浄液組成物中に0.0001~10重量%含むことを特徴とする、前記洗浄液組成物に関する。

30

【0010】

脂肪族ポリカルボン酸類は、半導体基板上の金属を腐食することなく金属不純物を良好に除去する能力を有するため、金属汚染を除去することができる。しかし、疎水性基板表面に吸着した粒子に対してはぬれ性が悪く、粒子汚染に対しては、十分な除去性が得られないと考えられる。従って、本発明の洗浄液組成物は、脂肪族ポリカルボン酸類と特定の界面活性剤とを組み合わせることにより、疎水性基板表面に対して大きく接触角を低下させ、良好なぬれ性を示し、結果として粒子の除去性を大幅に改善することができる。従って、金属汚染および粒子汚染のいずれに対しても完全に除去することができる。

また、本発明の洗浄液組成物は、Low-K膜、金属のいずれに対してもダメージを与えるものでなく、さらに液性を変えることなく凝集作用を抑えることができる。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の洗浄液組成物は、例えば、ベアシリコンや低誘電率(Low-K)膜等の疎水性基板の粒子汚染、金属汚染に対し優れた洗浄能力を持つ洗浄液である。

【0012】

本発明の洗浄液組成物が用いられる疎水性基板とは、水を滴下したときの表面の接触角が70度以上であるものを意味する。

また、Low-K膜とは、主に誘電率が4.0以下の低誘電率の膜を意味し、例えば、芳香族アリアルポリマーのような有機膜やMSQ(Methyl Silsesquioxane)やHSQ(Hy

50

drogen Silsesquioxane)などのシロキサン膜、SiOC膜、多孔質シリカ膜などが挙げられる。

本発明の洗浄液組成物は、基板表面に滴下したときの接触角が50度以下となるよう調製されたものである。特に、粒子の除去性を考慮すると、30度以下が好ましい。洗浄液の調製は、用いる基板の性質等を考慮して以下に示す脂肪族ポリカルボン酸類と界面活性剤とを適宜組み合わせることにより行う。

【0013】

具体的には、本発明の洗浄液組成物は、溶媒としての水に脂肪族ポリカルボン類と界面活性剤とを添加することにより調製する水溶液である。

本発明に用いられる脂肪族ポリカルボン酸類は主に金属汚染を除去するが、例えばシュウ酸、マロン酸等のジカルボン酸類や酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシポリカルボン酸類である。なかでもシュウ酸は金属不純物の除去能力が高く、本発明に用いる脂肪族ポリカルボン酸類として好ましい。

洗浄液中の脂肪族ポリカルボン酸類の濃度は、好ましくは0.01~30重量%であり、特に好ましくは0.03~10重量%である。

上記濃度は、十分な洗浄効果を発揮し、かつ濃度に見合う効果が期待できる範囲で、溶解度および結晶の析出を考慮して適宜決定する。

【0014】

また、本発明に用いられる界面活性剤としては、1 ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型、2 ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル型の非イオン型界面活性剤が挙げられる。

1 としては、Newcol 1310、2308-HE(以上日本乳化剤株式会社)、ノニオン Kシリーズ、ディスパノールTOC(以上日本油脂株式会社)、ペグノールシリーズ(東邦化学工業株式会社)、レオコールシリーズ、レオックスシリーズ、ドバノックスシリーズ(以上ライオン株式会社)、エマルゲンシリーズ(花王株式会社)、NIKKOL BLシリーズ、BTシリーズ、NPシリーズ、OPシリーズ(以上日光ケミカルズ株式会社)、ノイゲンLPシリーズ、ETシリーズ(以上第一工業製薬株式会社)、サンニック FD-100、エマルミンシリーズ、ナロアクティーンシリーズ(以上三洋化成工業株式会社)等が、上記商品名で市販されている。

【0015】

2 としては、Newcol 565、566FH、864、710(以上日本乳化剤株式会社)、ノニオン NSシリーズ、ノニオン HSシリーズ(以上日本油脂株式会社)、ノナルシリーズ(東邦化学工業株式会社)、リポノックスシリーズ(以上ライオン株式会社)、ノニポールシリーズ、オクタポールシリーズ、(三洋化成工業株式会社)、ノイゲンEAシリーズ(第一工業製薬株式会社)等が上記商品名で市販されている。

【0016】

他には、アニオン型界面活性剤が挙げられ、3 アルキルベンゼンスルホン酸型およびその塩、4 ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル型、5 ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸およびその塩、6 ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸およびその塩等である。

3 としてはNewcol 210、211-MB、220L(日本乳化剤株式会社)、ニューレックス R(日本油脂株式会社)、ライポンシリーズ(ライオン株式会社)、テイカパワーシリーズ(テイカ株式会社)、ネオペレックスシリーズ(花王株式会社)、ネオゲンシリーズ(第一工業製薬株式会社)等が、上記商品名で市販されている。

【0017】

4 としては、フォスファノールRS-710、610(東邦化学工業株式会社)、ブライサーフシリーズ(第一工業製薬株式会社)等が、上記商品名で市販されている。

5 としては、Newcol 560SF、SN、707SF、SN(以上日本乳化剤株式会社)、エレミノールシリーズ(三洋化成株式会社)、サンノール NPシリーズ(ライオン株式会社)、ハイテノールシリーズ(第一工業製薬株式会社)、NIKKOL SNP-4N、4T(日光ケミカルズ株式会社)等が、上記商品名で市販されている。

10

20

30

40

50

【0018】

6 としては、Newcol 1305SN(日本乳化剤株式会社)、パーソフトシリーズ、ニッサンアバネルSシリーズ(以上日本油脂株式会社)、NIKKOL SBLシリーズ、NESシリーズ(以上日光ケミカルズ株式会社)、ハイテノールシリーズ(第一工業製薬株式会社)等が、上記商品名で市販されている。

【0019】

他には、フッ素系界面活性剤が挙げられ、パーフルオロアルキルベタイン型である商品名サーフロンS-131(旭硝子)で市販されているものやパーフルオロアルキルカルボン酸型である商品名サーフロン S-113、121(旭硝子)、ユニダイン DS-101(ダイキン工業)、エフトップEF-201(三菱化学)、パーフルオロアルキル非イオン型であるフタージェント 251(ネオス)の商品名で市販されているものが挙げられる。

10

【0020】

1 ~ 6 の界面活性剤は単独でも、疎水性基板に対するぬれ性を向上させるが、上記のフッ素系界面活性剤を組み合わせるとさらに大幅にぬれ性が向上することができるため好ましい。

Na 塩等の金属塩のものはイオン交換樹脂等で処理し、Na 等の金属をHやNH₄に変換することにより用いることができる。

界面活性剤の濃度は、粒子の除去効果およびそれに見合う効果を考慮すると、好ましくは0.0001~10重量%であり、特に好ましくは0.001~0.1重量%である。

【0021】

20

【実施例】

以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0022】

溶媒として水を用い、表1、表2および表3に示す組成の洗浄液組成物を調製し、接触角の測定、粒子除去能力、金属不純物除去能力の評価を行った。

(疎水性基板表面に対する接触角1：ベアシリコン)

ベアシリコン基板表面に滴下したときの接触角を接触角測定装置で測定し、基板に対するぬれ性を評価した結果を表1に示す。

【0023】

30

【表1】

表 1

	ポリカルボン酸(重量%)	界面活性剤(重量%)	接触角(°)
比較例 1	シュウ酸 0.068	なし	71.0
比較例 2		n-ヘキサデシルアンモニウムクロライド 0.01	56.1
比較例 3		ポリチーA-550 0.01	63.5
比較例 4		デモールAS 0.01	65.5
実施例 1	シュウ酸 0.068	Newcol707SF 0.01	13.9
実施例 2		ノイゲンET-116C 0.01	14.4
実施例 3		テイカパワーL-122 0.01	17.8
実施例 4	シュウ酸 0.34	ハイテノールA-10 0.1	21.3
実施例 5	シュウ酸 3.4	ノイゲンET-116C 0.1	10.1
実施例 6		Newcol707SF 0.1	9.8

ポリチーA-550：カルボン酸ポリマー（花王製）

デモールAS：ナフタレンスルホン酸アンモニウムとホルムアルデヒドの縮合物（花王製）

Newcol707SF：ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩（日本乳化剤製）

ノイゲンET-116C：ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（第一工業製薬製）

テイカパワーL-122：ドデシルベンゼンスルホン酸（テイカ製）

ハイテノールA-10：ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩（第一工業製薬製）

【0024】

（疎水性基板表面に対する接触角 2：有機膜SiLK）

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

【0025】

【表2】

表2

	ポリカルボン酸 (重量%)	界面活性剤 (重量%)	接触角(°)
比較例5		なし	82.1
比較例6	シュウ酸 0.34	デモールAS 0.01	61.6
比較例7		ポリティー-A-550 0.01	79.5
比較例8	マロン酸 0.068	なし	82.0
実施例7	シュウ酸 0.34	Newcol 1305SN 0.01	28.0
実施例8		Newcol 1310 0.01	14.5
実施例9		テイカパワー-L-122 0.01	21.7
実施例10		フォスファノールRS710 0.1	25.6
実施例11	シュウ酸 3.4	ノイゲンET-116C 0.1	15.6
実施例12		フタージェント100 0.1	22.0
実施例13	マロン酸 0.068	ノイゲンET-116C 0.04	8.9

10

Newcol 1305SN:ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸(日本乳化剤製)

Newcol 1310:ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(日本乳化剤製)

フォスファノールRS710:ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル(東邦化学製)

フタージェント100:パーフルオロアルキルスルホン酸塩(ネオス製)

20

【 0 0 2 6 】

(疎水性基板表面に対する接触角 3 : S i O C を組成とした L o w - K 膜)

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

30

【 0 0 2 7 】

【表 3】

表3

	ポリカルボン酸(重量%)	界面活性剤(重量%)	接触角(°)	
比較例9	シュウ酸 0.064	なし	95.1	
比較例10		デモールAS 0.05	84.4	
比較例11	マロン酸 0.068	なし	95.6	
実施例14	シュウ酸 0.064	Newcol 1310 0.05	35.5	
実施例15		フオスファノールRS710 0.04	48.8	
実施例16		ノイゲンET-116C 0.1	35.5	
実施例17		Newcol 1310 0.04 サーフロンS-113 0.01	18.4	
実施例18		Newcol 1310 1.00 H° -フルオロアルキルカルボン酸 0.02	26.9	
実施例19		ノイゲンET-116C 0.1 サーフロンS-113 0.01	14.5	
実施例20		ノイゲンET-116C 0.01 エフトップEF-201 0.02	12.3	
実施例21		フオスファノールRS710 0.04 サーフロンS-113 0.01	24.6	
実施例22		マロン酸 0.068	ノイゲンET-116C 0.04 エフトップEF-201 0.01	26.3

サーフロンS-113： H° -フルオロアルキルカルボン酸塩（旭硝子製）

エフトップEF-201： H° -フルオロアルキルカルボン酸塩（三菱化学製）

【0028】

（粒子除去能力）

ベアシリコンウェハおよびSiOCを組成としたLow-K膜を成膜したウェハをシリカ粒子を含むスラリーに浸漬し、シリカ粒子で汚染したウェハを洗浄して、粒子除去能力を評価した。

【0029】

1 ベアシリコンウェハ

スラリー浸漬時間：30sec

洗浄条件：25、20～60sec（ブラシ洗浄）

【表4】

表4

	パーティクル数(個/ウェハ)		
	20sec	40	60
比較例4	4900	1980	1300
実施例5	2400	420	170

【0030】

2 SiOCを組成としたLow-K膜

スラリー浸漬時間：30sec

10

20

30

40

50

洗浄条件：25、60 sec (ブラシ洗浄)

【表5】

表5

	パーティクル数(個/ウェハ)
比較例 9	10000以上
実施例 16	2902
実施例 20	280

10

【0031】

(金属不純物除去能力)

Cuで汚染した自然酸化膜付きウエハを洗浄し、Cuの除去性を調べた。

Cuの汚染量： 8×10^{12} atoms/cm²

洗浄：25、3 min (浸漬法)

【表6】

表6

	ポリカルボン酸(重量%)	界面活性剤(重量%)	Cu濃度
比較例 11	シュウ酸 0.064	なし	ND
比較例 10		デモールAS 0.05	ND
実施例 16		ノイゲンET-116C 0.1	ND

20

ND： 3×10^{10} atoms/cm²

【0032】

【発明の効果】

本発明の洗浄液組成物は疎水性基板表面であっても、接触角を大きく低下させ、ぬれ性が良好であるため、表面に吸着した粒子および金属を良好に除去することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 1/70 (2006.01) C 1 1 D 1/29
C 1 1 D 1/72 (2006.01) C 1 1 D 1/34
C 1 1 D 3/20 (2006.01) C 1 1 D 1/70
C 1 1 D 17/08 (2006.01) C 1 1 D 1/72
C 1 1 D 3/20
C 1 1 D 17/08

(72)発明者 青木 秀充
神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内
(72)発明者 富盛 浩昭
神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内
(72)発明者 笠間 佳子
神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内

合議体

審判長 岡本 昌直
審判官 長崎 洋一
審判官 青木 良憲

(56)参考文献 特開2000-91277(JP,A)
特開2001-7071(JP,A)
特開平6-232107(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/304
B08B3/08
C11D1/22