

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-36136
(P2014-36136A)

(43) 公開日 平成26年2月24日(2014.2.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A	5 F 1 5 7
	HO 1 L 21/304 6 4 7 B	
	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-176973 (P2012-176973)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年8月9日(2012.8.9)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	原田 憲 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 篤史 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 敏之 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

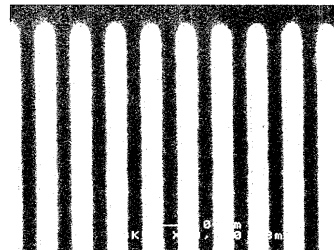
(54) 【発明の名称】 半導体デバイス用基板洗浄液及び半導体デバイス用基板の洗浄方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体デバイス用基板、特に表面に金属配線を有する半導体デバイス用基板におけるCMP工程後の洗浄工程に用いられ、金属配線に対する十分な防食性を有し、残渣の発生及び基板表面への残渣の付着を抑制することができる洗浄液を提供する。

【解決手段】以下の成分(A)~(E)を含有してなり、pHが10以上である半導体デバイス用基板洗浄液。
(A) 下記一般式(1)で表される有機第4級アンモニウム水酸化物、 $(R^1)_4N^+OH^- \dots (1)$ 、(R¹は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、アルキル基。4個のR¹は全て同一でも異なっていてもよい。ただし、R¹が全てメチル基である場合は除く。)、(B)界面活性剤。(C)キレート剤。
(D)側鎖に芳香環を有するアミノ酸。(E)水。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の成分 (A) ~ (E) を含有してなり、かつ pH が 10 以上であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

(A) 下記一般式 (1) で表される有機第 4 級アンモニウム水酸化物



(上記式 (1) において、 R^1 は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、アルキル基を示し、4 個の R^1 は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。ただし、 R^1 が全てメチル基である場合は除く。)

(B) 界面活性剤

(C) キレート剤

(D) 側鎖に芳香環を有するアミノ酸

(E) 水

【請求項 2】

成分 (B) が、アニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項 3】

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 種であることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項 4】

成分 (C) が、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、ピコリン酸、アスコルビン酸、没食子酸、酢酸、グリシン及びイミノジ酢酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 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 (D) が、ヒスチジン、トリプトファン、フェニルアラニン及びチロシンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 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 (A) が 0.01 ~ 2.5 質量%、成分 (B) が 0.0001 ~ 1 質量%、成分 (C) が 0.0001 ~ 1 質量%、成分 (D) が 0.001 ~ 5 質量% の濃度で含有されることを特徴とする請求項 1 から 5 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 (A) が 1 ~ 25 質量%、成分 (B) が 0.01 ~ 10 質量%、成分 (C) が 0.01 ~ 10 質量%、成分 (D) が 0.1 ~ 10 質量% の濃度で含有されることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の半導体デバイス用基板洗浄液の原液。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 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ことを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄方法。

【請求項 9】

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基板であることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体デバイス用基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイス用基板洗浄液及び半導体デバイス用基板の洗浄方法に係り、詳しくは化学的機械的研磨を行った後の、表面に Cu 等の金属が露出した半導体デバイス

10

20

30

40

50

用基板表面を効果的に洗浄するための洗浄液とこの洗浄液を用いた洗浄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス用基板は、シリコンウェハ基板の上に、配線となる金属膜や層間絶縁膜の堆積層を形成した後に、研磨微粒子を含む水系スラリーからなる研磨剤を使用する化学的機械的研磨（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の微細加工においては、各層における精度の高い平坦性が必要であり、CMPによる平坦化処理の重要性はますます高まっている。

10

【0003】

近年の半導体デバイス製造工程では、デバイスの高速化・高集積化のために抵抗値の低い銅（Cu）膜からなる配線（Cu配線）が導入されている。

Cuは加工性がよいため微細加工に適するが、水中では酸化劣化しやすく、また、酸成分やアルカリ成分によって腐食しやすいことから、CMP工程において、Cu配線の酸化や腐食が問題となっている。

そのため、従来、Cu配線を有する半導体デバイス用基板のCMPにおいて、研磨剤にはベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールやそれらの誘導体等の防食剤が添加されており、この防食剤がCu表面に強く吸着して保護膜を形成することにより、CMPにおけるCu配線の腐食を抑制している（例えば特許文献1）。

20

【0004】

CMP工程後の半導体デバイス用基板表面には、CMP工程で使用されたコロイダルシリカなどの砥粒や、スラリー中に含まれる防食剤由来の有機残渣などが多量に存在することから、これら除去するために、CMP工程後の半導体デバイス用基板は洗浄工程に供される。

【0005】

CMP後の洗浄においては、酸性洗浄液とアルカリ性洗浄液が用いられている。酸性水溶液中では、コロイダルシリカが正に帯電し、基板表面は負に帯電し、電気的な引力が働き、コロイダルシリカの除去は困難となる。これに対し、アルカリ性水溶液中ではOH⁻が豊富に存在するため、コロイダルシリカと基板表面は共に負に帯電し、電気的な斥力が働き、コロイダルシリカの除去が行いやすくなる。しかし、一方で、Cu表面が酸化されるという欠点も存在する。

30

【0006】

この酸化劣化や腐食を防止するために、洗浄工程に用いる洗浄液に防食剤を添加する方法が提案されているが、従来、CMPに使用されている防食剤は、Cu配線から溶出したCuイオンと錯体を形成して基板への付着性を有する残渣を発生させるという問題があった。また、これまでに知られている残渣生成の少ない防食剤を使用すると、上述の残渣は生成しないが、Cu配線の酸化劣化や腐食の抑制が不十分となるという問題があった。

【0007】

特許文献2には、水酸化アンモニウムおよびテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの群から選ばれる洗浄剤に、腐食阻止化合物として、イミダゾール、メルカプトメチルイミダゾールなどを含む半導体加工物洗浄用組成物が開示されているが、腐食の抑制と残渣形成の回避の両立という点で十分とは言えなかった。

40

【0008】

このように、従来の洗浄液において、防食性と残渣形成の回避を両立できるものは見出されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第4406554号公報

50

【特許文献2】特表2007-525836号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

かかる状況下、本発明の目的は、半導体デバイス用基板、特に表面に金属配線を有する半導体デバイス用基板におけるCMP工程後の洗浄工程に用いられ、金属配線に対する十分な防食性を有し、残渣の発生及び基板表面への残渣の付着を抑制することができる洗浄液及び洗浄方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明に至った。

【0012】

すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

【0013】

[1] 以下の成分(A)～(E)を含有してなり、かつpHが10以上であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

(A) 下記一般式(1)で表される有機第4級アンモニウム水酸化物



(上記式(1)において、R¹は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、アルキル基を示し、4個のR¹は全て同一でもよく、互いに異なっていてもよい。ただし、R¹が全てメチル基である場合は除く。)

(B) 界面活性剤

(C) キレート剤

(D) 側鎖に芳香環を有するアミノ酸

(E) 水

【0014】

[2] 成分(B)が、アニオン性界面活性剤であることを特徴とする[1]に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【0015】

[3] 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種であることを特徴とする[2]に記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【0016】

[4] 成分(C)が、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、ピコリン酸、アスコルビン酸、没食子酸、酢酸、グリシン及びイミノジ酢酸からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする[1]から[3]のいずれかに記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【0017】

[5] 成分(D)が、ヒスチジン、トリプトファン、フェニルアラニン及びチロシンからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする[1]から[4]のいずれかに記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【0018】

[6] 成分(A)が0.01～2.5質量%、成分(B)が0.0001～1質量%、成分(C)が0.0001～1質量%、成分(D)が0.001～5質量%の濃度で含有されることを特徴とする[1]から[5]のいずれかに記載の半導体デバイス用基板洗浄液。

【0019】

[7] 成分(A)が1～25質量%、成分(B)が0.01～10質量%、成分(C)

10

20

30

40

50

が 0.01 ~ 10 質量%、成分 (D) が 0.1 ~ 10 質量% の濃度で含有されることを特徴とする [1] から [6] のいずれかに記載の半導体デバイス用基板洗浄液の原液。

【0020】

[8] [1] から [6] のいずれか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ことを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄方法。

【0021】

[9] 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基板であることを特徴とする [8] に記載の半導体デバイス用基板の洗浄方法。

【発明の効果】

10

【0022】

本発明の半導体デバイス用基板洗浄液を用いることにより、CMP 工程後の半導体デバイス用基板の洗浄工程において、金属配線の腐食を防止した上で、残渣の発生及び基板表面への残渣の付着を抑制して、効率的な洗浄を行える。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例1の洗浄液（希釈液）に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真である。

【図2】実施例2の洗浄液（希釈液）に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真である。

20

【図3】比較例1の洗浄液（希釈液）に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真である。

【図4】比較例2の洗浄液（希釈液）に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真である。

【図5】比較例3の洗浄液（希釈液）に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

30

【0025】

【半導体デバイス用基板洗浄液】

本発明の半導体デバイス用基板洗浄液（以下、「本発明の洗浄液」と称す場合がある。）は、半導体デバイス用基板の洗浄、好ましくは、半導体デバイス製造における化学的機械的研磨（CMP）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）～（E）を含有してなり、かつ pH が 10 以上のアルカリ性水溶液であることを特徴とする。

（A）下記一般式（1）で表される有機第4級アンモニウム水酸化物



（上記式（1）において、 R^1 は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、アルキル基を示し、4 個の R^1 は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。ただし、 R^1 が全てメチル基である場合は除く。）

40

（B）界面活性剤

（C）キレート剤

（D）側鎖に芳香環を有するアミノ酸

（E）水

【0026】

前述のように、アルカリ性水溶液中では、 OH^- が豊富に存在するため、コロイダルシリカ等のパーティクル表面が負に帯電し、洗浄対象となる基板表面も同様に負に帯電する。液中のゼータ電位が同符号に制御されることにより、電気的な反発力が発生する。その

50

結果、基板表面からの前記パーティクルの除去を容易にすることができ、また、一度除去したパーティクルが基板表面に再付着することを防ぐこともできる。

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。本発明の洗浄液の pH は 10 以上であればよく、その上限については、特に制限はないが、水溶液であることから、pH の上限は通常 14 以下である。

【0027】

通常、アルカリ性溶液中では、半導体デバイス用基板表面に配線等として存在する Cu (以下、「Cu 配線」と呼ぶことがある。) は、その表面が酸化され酸化銅となる。酸化銅は洗浄液中のキレート剤などにより溶解され、腐食の原因となるが、本発明においては、洗浄液中の成分 (D) の防食作用によって、Cu 配線の過度な酸化を防ぐことができる。

10

【0028】

一般に、防食剤が防食性能を発揮するためには、銅 - 防食剤錯体の膜が配線表面に形成され、その膜の溶解度が低いことが求められる。しかしながら、銅 - 防食剤錯体の溶解度が低すぎる場合には、洗浄工程で除去することができず、Cu 配線上に結晶や有機残渣として残留してしまうという問題がある。酸性液中ではアミノ基、カルボキシル基の解離が少なく、銅 - 防食剤錯体の溶解度が低くなり、Cu 配線上に結晶として残留してしまうのに対し、アルカリ性水溶液中では、銅 - 防食剤錯体の溶解度が向上し、Cu 配線上には残留しにくくなる。

【0029】

以上より、本発明の洗浄液においては、上記成分 (A) ~ (D) の存在により、金属配線に対する十分な防食性を有し、残渣の発生及び基板表面への残渣の付着を抑制することができる。

20

【0030】

以下、本発明の洗浄液に含まれる各成分についてその作用と共に詳細に説明する。

【0031】

<成分 (A) : 有機第 4 級アンモニウム水酸化物>

本発明の洗浄液に用いる有機第 4 級アンモニウム水酸化物 (成分 (A)) は、以下の一般式 (1) で表される。



30

(上記式 (1) において、 R^1 は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、アルキル基を示し、4 個の R^1 は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。ただし、 R^1 が全てメチル基である場合は除く。)

【0032】

成分 (A) は、洗浄液の pH を 10 以上に調整するために本発明の洗浄液に含有される。ここで、有機第 4 級アンモニウム水酸化物は、Cu 配線に対して不活性であるため、腐食の原因とはならない。

これに対して、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミンなど他の有機アルカリは銅と錯体を形成して溶解するため、Cu 配線に対して腐食の原因となる。また、無機アルカリでは、含有されるカリウム、ナトリウムなどが基板表面に残留してしまうため、洗浄効果が不十分となる。

40

有機第 4 級アンモニウム水酸化物であれば、このような問題を引き起こすことなく洗浄液の pH を調整することができる。

【0033】

有機第 4 級アンモニウム水酸化物としては、上記一般式 (1) において、 R^1 が、水酸基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい、直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、特に直鎖の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及び / 又は直鎖の炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基であるものが好ましい。 R^1 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基が挙げられるが、上記一般式 (1) 中の 4 つの R^1 が全てメチル基である場合は除く。ヒドロキシ

50

アルキル基としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。

【0034】

この有機第 4 級アンモニウム水酸化物としては具体的には、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド(通称:コリン)、トリエチル(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0035】

上述の有機第 4 級アンモニウム水酸化物の中でも、洗浄効果、金属の残留が少ないこと、経済性、洗浄液の安定性などの理由から、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどが特に好ましい。

【0036】

これらの有機第 4 級アンモニウム水酸化物は、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。

【0037】

<成分(B):界面活性剤>

層間絶縁膜表面は疎水性であるため、水をベース組成とする洗浄液では洗浄が困難である。成分(B)の界面活性剤は、疎水性基板表面の親水性を向上させる作用を有するものである。界面活性剤を配合して基板表面との親和性を向上させることで、基板上に存在するパーティクルなどとの間にも洗浄液の作用を及ぼすことができ、残渣の除去に貢献することができる。界面活性剤を含まない洗浄液では、洗浄液と疎水性基板表面との親和性が低いために、洗浄効果が不十分となる。

【0038】

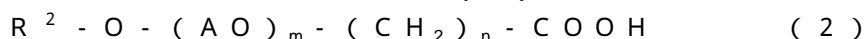
成分(B)の界面活性剤としては特に制限はなく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも使用することができる。

【0039】

本発明の洗浄液において好適に用いることができる界面活性剤として、アニオン性界面活性剤がある。アニオン性界面活性剤の例として、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挙げられ、特に好ましいスルホン酸型アニオン性界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)、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。

【0040】

別のアニオン性界面活性剤の例として、カルボン酸型アニオン性界面活性剤が挙げられる。カルボン酸型アニオン性界面活性剤は、分子内にカルボキシル基を含むアニオン性界面活性剤であり、その中でも下記一般式(2)で表される化合物が好適である。



【0041】

上記式(2)において、 R^2 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基であり、その炭素数は 8 ~ 15、好ましくは 10 ~ 13 である。また、AOはオキシエチレン基及び/又はオキシプロピレン基であり、mは 3 ~ 30、好ましくは 4 ~ 20、より好ましくは 4.5 ~ 10 である。また、nは 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 である。

【0042】

上記一般式(2)で表されるカルボン酸型アニオン性界面活性剤として、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸

10

20

30

40

50

、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸などを挙げることができる。

【0043】

これらのアニオン性界面活性剤等の界面活性剤は、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。

【0044】

なお、界面活性剤は、通常市販されている形態において1～数千質量ppm程度のNa、K、Fe等の金属不純物含有している場合があり、この場合には、界面活性剤が金属汚染源となる。そのため、成分(B)に金属不純物が含まれる場合には、各々の金属不純物の含有量が、通常10ppm以下、好ましくは1ppm以下、更に好ましくは0.3ppm以下となるように、成分(B)を精製して使用することが好ましい。この精製方法として、例えば、成分(B)を水に溶解した後、イオン交換樹脂に通液し、樹脂に金属不純物を捕捉させる方法が好適である。このようにして精製された界面活性剤を使用することで、金属不純物含有量が極めて低減された洗浄液を得ることができる。

10

【0045】

<成分(C)：キレート剤>

キレート剤(成分(C))は、基板表面の金属配線に含まれる、タングステンなどの不純物金属や、CMP工程で使用されるパリアスラリー中に存在する防食剤と銅との不溶性金属錯体、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属をキレート作用により溶解、除去する作用を有するものである。

【0046】

キレート剤としては、上記作用を有する有機酸、無機酸、アミン類及びその塩若しくはその誘導体を使用することができ、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。

20

【0047】

成分(C)として、特にシュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、ピコリン酸、アスコルビン酸、没食子酸、酢酸、エチレンジアミン、アミノエタノール、エチレンジアミン四酢酸、アンモニア、グリシン、アスパラギン酸、イミノジ酢酸、アラニン及びアラニンからなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。また、これらの塩も好適に用いることもできる。

これらのうち、キレート効果の強度、品質の安定性や入手のしやすさにおいて、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、ピコリン酸、グリシン及びイミノジ酢酸からなる群から選ばれた少なくとも1種を好適に用いることができる。

30

【0048】

<成分(D)：側鎖に芳香環を有するアミノ酸>

本発明の洗浄液に用いる成分(D)の側鎖に芳香環を有するアミノ酸は、アミノ酸中に、環状の炭化水素が共役結合を有する構造である芳香環を持つことから、銅などの重金属に吸着しやすい性質がある。そのため、洗浄液に含有させることにより、半導体デバイス用基板の金属配線の表面を被覆して、金属配線が腐食することを防止する作用を奏する。

【0049】

ここで、成分(D)のアミノ酸の側鎖に芳香環を有するとは、アミノ酸のアミノ基及びカルボキシル基以外の部分に直接又はアルキレン基などを介して芳香環基が結合していることを言い、また、その芳香環としては、ヒドロキシル基などの置換基を有していてもよいベンゼン環などの芳香族炭化素環、又は環を構成する原子に炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子、酸素原子などのヘテロ原子を1以上含む芳香族複素環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環又は芳香族複素環である。具体的には、ベンジル基、ヒドロキシベンジル基、イミダゾール環、インドール環などが結合したアミノ酸挙げられる。

40

【0050】

成分(D)の側鎖に芳香環を有するアミノ酸としては、具体的には、ヒスチジン、トリプトファン、フェニルアラニン、チロシンが好ましいものとして挙げられ、また、これらの塩も好適に用いることができる。これらの化合物は優れた防食作用を有し且つ安全性が

50

高く、さらには水への溶解度が高いため、本発明の洗浄液の溶媒である（E）水に容易に溶解させることができるという利点がある。

【0051】

これらの側鎖に芳香環を有するアミノ酸は、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。

【0052】

<成分（E）：水>

本発明の洗浄液における溶媒として用いられる（E）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。

【0053】

<その他の成分>

本発明の洗浄液には、その性能を損なわない範囲において、上記成分（A）～（E）以外の成分を任意の割合で含有していてもよい。

【0054】

その他の成分としては、次のようなものが挙げられる。

ベンゾトリアゾール、3-アミノトリアゾール、 $N(R^3)_3$ （ R^3 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^4OH （ R^4 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；

また、溶媒として、エタノールなど水以外の成分を含んでもよい。

【0055】

<洗浄液の製造方法>

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）～（E）、必要に応じて用いられるその他の成分）を混合することで製造することができる。通常、溶媒である（E）水に、成分（A）～（D）、必要に応じて用いられるその他の成分を添加することにより製造される。

【0056】

その際の混合順序も、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、一度に成分を混合してもよい。

【0057】

本発明の洗浄液は、洗浄に適した濃度になるように、各成分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。）を製造した後に水で希釈して使用されることも多い。

【0058】

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）～（D）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。

具体的には、洗浄原液の好適な濃度範囲は、成分（A）が、1～25質量%、成分（B）が、0.01～10質量%、成分（C）が、0.01～10質量%、成分（D）が、0.1～10質量%の濃度である。

10

20

30

40

50

このような濃度範囲であると、輸送、保管時において、含有成分の分離が起こり難く、また、(E)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。

【0059】

半導体デバイス用基板の洗浄を行う際における洗浄液の各成分の濃度は、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。

なお、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。

【0060】

< 洗浄液の各成分濃度 >

本発明の洗浄液の各成分濃度、即ち、洗浄液として用いられる際の本発明の洗浄液中の各成分濃度は以下の通りである。

【0061】

成分(A)：有機第4級アンモニウム水酸化物の洗浄液中の濃度は、好ましくは0.01～2.5質量%であり、より好ましくは0.05～1質量%である。成分(A)の濃度が、0.01質量%未満では、半導体デバイス用基板の汚染の除去効果が発揮できない可能性があり、2.5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、洗浄液のコストがよりかかることになる。

【0062】

成分(B)：界面活性剤の洗浄液中の濃度は、好ましくは0.0001～1質量%、より好ましくは0.0003～0.1質量%、さらに好ましくは0.001～0.1質量%である。成分(B)の濃度が低すぎると、界面活性剤の添加効果が不十分となり、成分(B)の濃度が高すぎてもそれ以上の効果は得られず、過度の泡立ちが発生したり、廃液処理の負荷が増加する。

【0063】

成分(C)：キレート剤の洗浄液中の濃度は、好ましくは0.0001～1質量%、より好ましくは0.0003～0.1質量%、さらに好ましくは0.001～0.1質量%である。成分(C)の濃度が低すぎると、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、1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、洗浄液のコストがよりかかることになる。また、成分(C)の濃度が3質量%を超えるとCu等の金属配線の腐食といった不具合を引き起こすことがある。

【0064】

成分(D)：側鎖に芳香環を有するアミノ酸の洗浄液中の濃度は、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.001～0.5質量%である。成分(D)の濃度が、0.001質量%未満では、その防食性が十分に発揮されない。成分(D)の濃度が5質量%を超えると成分(D)とCuとの不溶性錯体が残渣として多量に発生し、基板表面が洗浄されない可能性がある。

【0065】

< 半導体デバイス用基板の洗浄方法 >

次いで、本発明の半導体デバイス用基板の洗浄方法(以下、「本発明の洗浄方法」と称す場合がある。)について説明する。

本発明の洗浄方法は、上述の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なわれる。

【0066】

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、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を有する半導体デバイス用基板に対して特に好適であり、特に表面にCu配線を有する半導体デバイス用基板に対して好適である。

10

20

30

40

50

【0067】

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、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洗浄対象である。

【0068】

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。

10

【0069】

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。

【0070】

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。

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除去して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、微粒子汚染の除去に対して高い効果を示す。

20

【0071】

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。より具体的には、ヘテロ原子が窒素原子のみの複素環を含むものとして、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、窒素原子と酸素原子の複素環を含むものとして、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、窒素原子と硫黄原子の複素環を含むものとして、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、防食効果に優れたベンゾトリアゾール (BTA) 系の防食剤が好ましく用いられている。

30

【0072】

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基板表面に適用すると、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、Cu膜表面の腐食を抑える反面、研磨時に溶出したCu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。

40

【0073】

そのため、本発明の洗浄方法は、Cu膜と低誘電率絶縁膜が共存した表面をCMP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CMP処理した上記基板の洗浄に好適である。

【0074】

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、

50

好適な成分濃度の洗浄液が選択される。

【0075】

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。

【0076】

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できる点から、スピン式やスプレー式の洗浄に好ましく使用される。この場合において、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。

10

【0077】

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。

【0078】

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。

20

【0079】

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】

【0080】

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。

【0081】

30

[実施例1]

<洗浄液原液の調製>

成分(A)：ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド(AH212、四日市合成株式会社)、成分(B)：ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)、成分(C)：クエン酸、及び成分(D)：ヒスチジンを、成分(E)：水と混合して、[表1a]に示す組成の実施例1の半導体デバイス用基板洗浄液の原液を調製した。次いで、該洗浄液原液に水を加えて40倍希釈して[表1b]に示す組成の実施例1の洗浄液(希釈液)を調製した。

【0082】

40

<pH測定>

40倍に希釈した洗浄液をマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、pH計(株)堀場製作所「D-24」でpHの測定を行なった。測定サンプルは恒温槽中で25に液温を保った。測定結果を表2に示した。

【0083】

<防食性の評価>

ライン/スペース=90nm/90nmのCu配線のくし型パターンを含むパターン基板(次世代半導体材料技術研究組合製「CMP4-TEG」)を1cm角にカットしたものの2枚を用意し、40倍に希釈した洗浄液中に40でそれぞれ5分間浸漬させた。浸漬後の基板は取り出してすぐに超純水で洗浄し、エアブローで乾燥させた。

浸漬を終えた基板を、電解放射型走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製「JSM-6

50

320F」)で観察し、防食性の評価を行ない、結果を表2に示した。なお、防食性は、Cu配線パターンの腐食の進行具合で判断し、以下の評価基準で評価した。

○：腐食が確認されなかった。

△：若干腐食が確認された。

×：腐食が確認された。

また、図1に、実施例1の洗浄液(希釈液)に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真を示す。

【0084】

<洗浄評価>

CMP装置(株式会社荏原製作所製「FREX300」)を用いて、Cu膜を成膜したシリコン基板のCMPを実施した後、40倍に希釈した洗浄液を基板表面に導入しながら、PVAのブラシを用いたスクラブ洗浄によって、CMP後の基板表面の洗浄を行なった。洗浄後の基板について、ウェハ表面検査装置(株式会社日立ハイテクフィールドインテグ「LS-6700」)を用いて、基板上の0.17μm以上の欠陥数を調べ、結果を表2に示した。

10

【0085】

[実施例2]

成分(A):テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH:四日市合成株式会社)、成分(B):DBS、成分(C):クエン酸、及び成分(D):ヒスチジンを、成分(E):水と混合して、[表1a]に示す組成の実施例2の半導体デバイス用基板洗浄液の原液を調製した。次いで、該洗浄液原液に水を加えて40倍希釈して[表1b]に示す組成の実施例2の洗浄液(希釈液)を調製した。得られた洗浄液(希釈液)を用いて、実施例1と同様の方法でpH測定、防食性の評価、洗浄評価を行なった。結果を表2に示す。また、図2に、実施例2の洗浄液(希釈液)に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真を示す。

20

【0086】

[比較例1]

成分(A):ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド(AH212、四日市合成株式会社)、成分(B):DBS、及び成分(C):クエン酸を、成分(E):水と混合して、[表1a]に示す組成の比較例1の半導体デバイス用基板洗浄液の原液を調製した。次いで、該洗浄液原液に水を加えて40倍希釈して[表1b]に示す組成の比較例1の洗浄液(希釈液)を調製した。得られた洗浄液(希釈液)を用いて、実施例1と同様の方法でpH測定、防食性の評価を行なった。結果を表2に示す。また、図3に、比較例1の洗浄液(希釈液)に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真を示す。

30

【0087】

[比較例2]

成分(A):ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド(AH212、四日市合成株式会社)、成分(B):DBS、成分(C):クエン酸、及び成分(D)の代わりに防食剤としてアルギニンを、成分(E):水と混合して、[表1a]に示す組成の比較例2の半導体デバイス用基板洗浄液の原液を調製した。次いで、該洗浄液原液に水を加えて40倍希釈して[表1b]に示す組成の比較例2の洗浄液(希釈液)を調製した。得られた洗浄液(希釈液)を用いて、実施例1と同様の方法でpH測定、防食性の評価を行なった。結果を表2に示す。また、図4に、比較例2の洗浄液(希釈液)に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真を示す。

40

【0088】

[比較例3]

成分(A):ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド(AH212、四日市合成株式会社)、成分(B):DBS、及び成分(D)の代わりに防食剤としてベンゾトリアゾール(BTA)を、成分(E):水と混合して、[表1a]に示す

50

組成の比較例3の半導体デバイス用基板洗浄液の原液を調製した。次いで、該洗浄液原液に水を加えて40倍希釈して[表1b]に示す組成の比較例3の洗浄液(希釈液)を調製した。得られた洗浄液(希釈液)を用いて、実施例1と同様の方法でpH測定、防食性の評価、洗浄評価を行なった。結果を表2に示す。また、図5に、比較例3の洗浄液(希釈液)に5分間浸漬した後のパターン基板のSEM写真を示す。

【0089】

【表1】

[表1a]

<洗浄液原液組成>

	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		他の防食剤	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)
実施例1	AH212	9	DBS	0.5	クエン酸	0.5	ヒスチジン	0.5	—	—
実施例2	TEAH	8	DBS	0.5	クエン酸	0.5	ヒスチジン	0.5	—	—
比較例1	AH212	9	DBS	0.5	クエン酸	0.5	—	—	—	—
比較例2	AH212	9	DBS	0.5	クエン酸	0.5	—	—	アルギニン	1
比較例3	AH212	9	DBS	0.5	—	—	—	—	BTA	0.05

[表1b]

<洗浄液(希釈液)組成>

	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		他の防食剤	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)
実施例1	AH212	0.23	DBS	0.013	クエン酸	0.013	ヒスチジン	0.013	—	—
実施例2	TEAH	0.20	DBS	0.013	クエン酸	0.013	ヒスチジン	0.013	—	—
比較例1	AH212	0.23	DBS	0.013	クエン酸	0.013	—	—	—	—
比較例2	AH212	0.23	DBS	0.013	クエン酸	0.013	—	—	アルギニン	0.25
比較例3	AH212	0.23	DBS	0.013	—	—	—	—	BTA	0.0013

【0090】

【表2】

	pH	防食性の評価	洗浄評価 (0.17 μ m以上の欠陥数)
実施例1	12.28	○	111
実施例2	12.00	○	
比較例1	11.91	×	—
比較例2	11.96	×	—
比較例3	12.01	○	>20000

【0091】

[考察]

実施例1~2では、洗浄液中に成分(D):ヒスチジンを含み、防食性の評価結果が

で表され、良好な結果が得られた。また、洗浄評価では洗浄後のCu基板上の欠陥数がそれぞれ111個、1個となり、洗浄剤が効果を発揮していることが確認された。また、成分(A)の有機第4級アンモニウム水酸化物としてAH₂12、TEAHの組み合わせによらず、良好な結果が得られたことが確認された。

これに対して、比較例1では、洗浄液中に成分(D)が添加されていないため、防食性の評価結果が×で表され、また、図3の結果の通り、Cu配線の境界部が溶解されている。このようなCu配線表面の変化は基板洗浄において悪影響であり、比較例1に示した組成の洗浄液は良好な洗浄結果を与えない。

比較例2では、洗浄液中に成分(D)の代わりに防食剤としてアルギニンを含むが、防食性の評価結果が×で表され、図4の結果の通り、Cu配線の表面が溶解されている。このようなCu配線表面の変化は基板洗浄において悪影響であり、比較例2に示した組成の洗浄液は良好な洗浄結果を与えない。

また、比較例3では、洗浄液中に成分(D)の代わりに防食剤としてBTAを含み、防食性の評価の結果が○で表されているが、洗浄評価で洗浄後のCu基板上の欠陥数が2000個以上となり、洗浄効果が発揮されていないことが確認された。これは、BTAはCuとの相互作用が強く、有機残渣の発生が起こっていることによると考えられ、比較例3に示した組成の洗浄液は良好な洗浄結果を与えない。

【0092】

以上の結果から、本発明の洗浄液を用いることで、Cu配線に腐食を引き起こすことなく、効果的な洗浄を行えることが明らかであり、また、Cu配線表面を防食することによって半導体デバイス用基板の優れた清浄効果が奏されることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

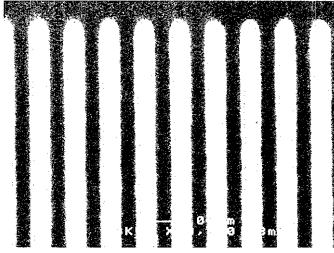
【0093】

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に腐食を起こすことなく、効率的に洗浄を行うことが可能であり、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。

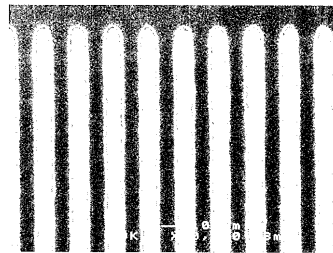
10

20

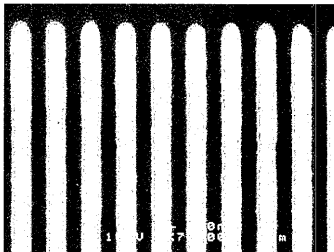
【 図 1 】



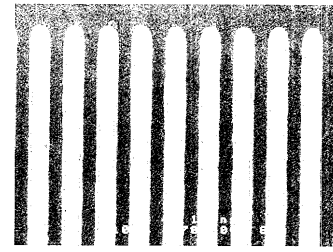
【 図 3 】



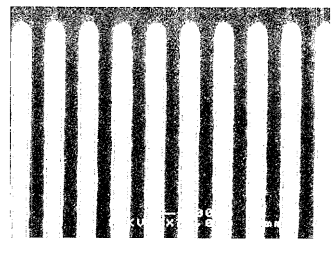
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F157 AA32 AA35 AA73 AA96 AB02 AB03 BA02 BB22 BB66 BB73
BC02 BC03 BC07 BC54 BC55 BD02 BD03 BE12 BF12 BF22
BF39 BF63 BF72 CB03 DB51 DB57