

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 7/26

H01L 21/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410033493.5

[43] 公开日 2004 年 11 月 3 日

[11] 公开号 CN 1542110A

[22] 申请日 2004.4.9

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

[21] 申请号 200410033493.5

代理人 过晓东

[30] 优先权

[32] 2003. 4. 9 [33] JP [31] 2003 - 105728

[71] 申请人 关东化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 阿部优美子 石川典夫

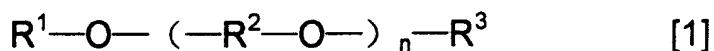
权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 半导体基板洗涤液组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种洗涤液，其具有从裸硅表面、Low - K 膜这样的疏水性表面将粒子除去的高粒子去除能力。本发明通过在诸如草酸的有机酸的水溶液中组合特定的有机溶剂，使洗涤液与疏水性表面的润湿性提高。

1、一种洗涤液组合物，其用于水滴下时表面的接触角为 70 度以上的半导体基板的洗涤，所述洗涤液组合物由选自通式[1]所示化合物中 1 种以上的有机溶剂、脂肪族多元羧酸和水构成，所述洗涤液组合物滴到所述半导体基板上时的接触角为 40 度以下，



其中：

R^1 为碳数 1~6 的烷基，

R^2 为亚乙基或亚丙基，

n 为 0~4，

R^3 为氢或碳数 1~6 的烷基。

2、根据权利要求 1 记载的洗涤液组合物，其中，半导体基板为具有低介电常数（Low-K）膜的半导体基板或裸硅。

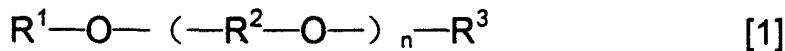
3、根据权利要求 1 记载的洗涤液组合物，其中，脂肪族多元羧酸为选自草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸中的 1 种以上。

4、根据权利要求 1 记载的洗涤液组合物，其含有 0.01~30 重量 % 的脂肪族多元羧酸。

5、根据权利要求 1~4 记载的洗涤液组合物，其含有 0.01~50.0 重量 % 的有机溶剂。

6、一种半导体基板的洗涤方法，所述半导体基板在水滴下时表

面的接触角为 70 度以上，所述洗涤方法是用滴到所述半导体基板上时接触角为 40 度以下的洗涤液组合物进行洗涤，该洗涤液组合物由选自通式[1]所示化合物中 1 种以上的有机溶剂、脂肪族多元羧酸和水构成，



其中：

R^1 为碳数 1~6 的烷基，

R^2 为亚乙基或亚丙基，

n 为 0~4，

R^3 为氢或碳数 1~6 的烷基。

7、根据权利要求 6 记载的洗涤方法，其中半导体基板为具有低介电常数 (Low-K) 膜的半导体基板或裸硅。

半导体基板洗涤液组合物

技术领域

本发明涉及用于洗涤半导体基板的洗涤液组合物，特别是适于将诸如裸硅或低介电常数（Low-K）膜的疏水性基板表面所吸附的粒子污染或金属污染去除的洗涤液组合物。

背景技术

伴随着 IC 的高集成化，由于微量的杂质对设备的性能、合格率产生很大影响，所以要求进行严格的污染控制。即，要求对基板的粒子污染和金属污染进行严格的控制，因此在半导体制造的各工序中用各种洗涤液进行洗涤。

在半导体用基板洗涤液中，通常将作为碱性洗涤液的氨水-过氧化氢水-水（SC-1）用于粒子污染的去除，将作为酸性洗涤液的硫酸-过氧化氢水、盐酸-过氧化氢水-水（SC-2）、稀氢氟酸等用于金属污染的去除，根据目的的需要各洗涤液可以单独使用或组合使用。

另一方面，伴随着设备的微细化及多层配线结构化的发展，在各工序中要求基板表面的平坦化更为严密，作为半导体制造工序中的新技术，引入了化学机械研磨（以下称为 CMP）技术。该技术是一边供给研磨粒子和化学药品的混合物浆料，一边通过旋转磨光轮对基板表面进行研磨使其平坦。与此同时，构成平坦化基板表面的物质也在不断变化。因此，在 CMP 后的基板表面便产生了来源于研磨剂所含氧化铝或二氧化硅的粒子污染及来源于被研磨表面的构成物质或浆料所含化学药品等的各种金属污染。作为用于除去这些污染的 CMP

后通常进行的洗涤，进行将洗涤液的化学作用和刷子产生的物理作用并用的洗涤，所使用的洗涤液考虑基板表面的构成物质和污染物质的性质，从各种洗涤液中选取适当的洗涤液。

当实施 CMP 的基板表面为常规 SiO₂ 系层间绝缘膜时，以往进行的是将所述碱性洗涤液用于粒子污染的洗涤、将所述酸性洗涤液用于金属污染的洗涤的两阶段洗涤。

但是，当近年来使用的层间绝缘膜为 Cu 或 W 等金属材料作为连接孔或配线材料露出时，所述酸性洗涤液会腐蚀金属材料，或在不使其腐蚀的时间内无法充分地将金属污染去除。此外，在所述的碱性洗涤液中也会产生 Cu 的腐蚀等问题。作为解决这些问题的方法，提出了含有有机酸和配位剂的水溶液作为金属污染的洗涤液（参照专利文献 1 及 2），此外还提出了含有有机酸和配位剂的洗涤液作为同时将金属污染和粒子污染除去的技术（参照专利文献 3）。

另外，近年来已经需要使用与以往的 SiO₂ 系相比具有更低介电常数的诸如芳香族芳基聚合物（商品名 SiLK，ダウケミカル制造）的有机膜或 MSQ（Methyl Silsesquioxane）、HSQ（Hydrogen Silsesquioxane）或 SiOC（商品名 Black diamond，アプライドマテリアル制造）等硅系的膜、以及介电常数低的多孔二氧化硅膜等层间绝缘膜。已判明这些 Low-K 膜材料的疏水性强，因此在最近的研究中报告：即使在刷洗中，如果洗涤液对于膜表面的润湿性差，刷洗也无法有效地发挥作用，粒子污染的去除性不理想。由于上述洗涤液对 Low-K 膜的润湿性差，不能进行充分地洗涤。因此，本发明者们提出了一种含有脂肪族多元羧酸和表面活性剂的水溶液作为 CMP 后洗涤液组合物，该洗涤液组合物对于由 Low-K 膜构成的层间绝缘膜等具有良好的润湿性，而且能够将粒子污染及金属污染除去（参照专利文献 4）。

但是，通过其后的研究发现，将表面活性剂与 Low-K 膜组合，由此会使表面活性剂吸附到 Low-K 膜的表面或浸透到内部，具有对 Low-K 膜产生例如使折射率发生变化等损伤的缺点。

此外，作为含有有机酸的类似组合物，已有人公开了含有有机酸、水、有机溶剂的组合物（参照专利文献 5）。另外，在本申请提出后，还有人公开了含有有机酸、水、有机溶剂、防蚀剂的组合物（参照专利文献 6），该技术为抗蚀膜剥离剂，对于 CMP 后的粒子污染或金属污染的去除没有任何公开。

此外，本申请提出后有人公开了具有低介电常数膜的半导体基板的洗涤液组合物，其以有机酸、水、环氧乙烷型表面活性剂为必须成分，可以进一步含有烷基醇（参照专利文献 7），但实施例全部为含有有机酸、水、表面活性剂的化合物，与专利文献 4 相同，存在着对 Low-K 膜产生损伤的可能性。

【专利文献 1】特开平 10-72594 号公报

【专利文献 2】特开平 11-131093 号公报

【专利文献 3】特开 2001-7071 号公报

【专利文献 4】特原 2002-41393 号说明书

【专利文献 5】特开 2000-206709 号公报

【专利文献 6】US2003/0130147A1

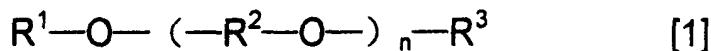
【专利文献 7】WO03/065433A1

发明内容

因此，本发明要解决的课题在于提供一种洗涤液组合物和使用该组合物的洗涤方法，在半导体基板的洗涤中，能将半导体基板表面的粒子污染及金属污染除去，但即使对诸如裸硅或 Low-K 膜这样的疏水性基板，该洗涤液组合物也不会对该基板产生损伤。

本发明者们为了解决上述课题进行了反复的深入研究，其结果发现：在 CMP 后的洗涤一般进行刷洗，但如果液体对膜表面的润湿性差，则刷子无法有效地发挥作用，粒子的除去性不理想，此外为了发挥刷子的效果，有必要使洗涤液与膜的接触角达到所定角度以下。以该发现为基础进行研究，其结果发现：由草酸等脂肪族多元羧酸的水溶液构成的洗涤液组合物，通过使其进一步组合通式[1]所示的特定有机溶剂，与不含有机溶剂的组合物相比，可以使对于疏水性基板的接触角大幅度减小，显示出良好的润湿性，结果可以大幅度改善金属杂质和粒子的除去性，从而完成了本发明。

即，本发明涉及一种洗涤液组合物，其用于水滴下时表面的接触角为 70 度以上的半导体基板的洗涤，所述洗涤液组合物由选自通式[1]所示化合物中 1 种以上的有机溶剂、脂肪族多元羧酸和水构成，所述洗涤液组合物滴到所述半导体基板上时的接触角为 40 度以下，



其中 R^1 为碳数 1~6 的烷基，

R^2 为亚乙基或亚丙基，

n 为 0~4，

R^3 为氢或碳数 1~6 的烷基。

此外，本发明涉及所述洗涤液组合物，其中，所述半导体基板为具有低介电常数（Low-K）膜的半导体基板或裸硅。

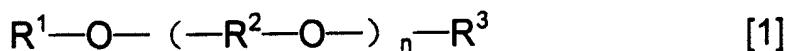
此外，本发明涉及所述洗涤液组合物，其中，脂肪族多元羧酸为选自草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸中的 1 种以上。

此外，本发明涉及所述洗涤液组合物，其含有 0.01~30 重量% 的所述脂肪族多元羧酸。

此外，本发明涉及所述洗涤液组合物，其含有 0.01~50.0 重量% 的所述有机溶剂。

此外，本发明涉及所述洗涤液组合物，其还含有阴离子型表面活性剂。

此外，本发明涉及一种半导体基板的洗涤方法，所述半导体基板在水滴下时表面的接触角为 70 度以上，所述洗涤方法是用滴到所述半导体基板上时接触角为 40 度以下的洗涤液组合物进行洗涤，该洗涤液组合物由选自通式[1]所示化合物中 1 种以上的有机溶剂、脂肪族多元羧酸和水构成，



其中 R^1 为碳数 1~6 的烷基，

R^2 为亚乙基或亚丙基，

n 为 0~4，

R^3 为氢或碳数 1~6 的烷基。

本发明涉及所述洗涤方法，其中，所述半导体基板为具有低介电常数 (Low-K) 膜的半导体基板或裸硅。

在对水滴下时表面的接触角为 70 度以上的疏水性半导体基板表面，对 CMP 后的裸硅或 Low-K 膜这样的疏水性基板表面不产生任何损伤的情况下，本发明的洗涤液组合物可以作为用于除去该表面的粒子污染和金属污染的洗涤液使用。此外，其对于裸硅或 Low-K 膜这样的疏水性基板表面当然具有良好的润湿性，而且对于以往的半导体基板表面具有更为良好的润湿性，因此理所当然可以用于以往半导体基板的 CMP 后的洗涤剂。

此外，如果将本发明的洗涤液组合物用于刷洗，则对于粒子污染的去除特别有效。

以下，对本发明的实施方案进行说明。

具体实施方式

本发明提供了一种典型地对于 CMP 后的粒子污染具有优异洗涤能力的洗涤液组合物。即，本发明涉及一种洗涤液，其特征在于含有脂肪族多元羧酸和具有羟基及/或醚基的有机溶剂。

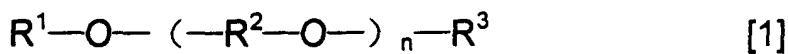
具体地说，本发明的洗涤液组合物是通过将脂肪族多元羧酸和具有羟基及/或醚基的有机溶剂添加到作为溶剂的水中而调制的水溶液。

本发明所使用的脂肪族多元羧酸为草酸、丙二酸等二元羧酸或酒石酸、苹果酸、柠檬酸等羟基多元羧酸。其中，由于草酸的金属杂质的去除能力强，所以本发明所使用的多元羧酸优选草酸。

洗涤液中脂肪族多元羧酸的浓度为 0.001~30 重量%，特别优选 0.03~10 重量%。

脂肪族多元羧酸的浓度如果过低，则洗涤效果不能充分发挥，如果为高浓度，则无法期待与浓度相匹配的效果，而且有可能产生结晶析出，还应考虑脂肪族多元羧酸的溶解度进行适当决定。

此外，本发明所使用的作为具有羟基和/或醚基的有机溶剂发挥优异效果的有机溶剂用通式[1]表示：



其中 R^1 为碳数 1~6 的烷基， R^2 为亚乙基或亚丙基， n 为 0~4， R^3 为氢或碳数 1~6 的烷基。

具体地说，其包括 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等脂肪族低级醇，或乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单异丁醚、二乙二醇单正己醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单正丁醚、乙二醇单正己醚、三乙二醇单正己醚、三乙二醇单正丁醚、三乙二醇单异丁醚等多元醇的

衍生物。

此外，还可以列举三乙二醇二烷基醚、四乙二醇单或二烷基醚、二丙二醇单或二烷基醚、三丙二醇单或二烷基醚、四丙二醇单或二烷基醚等化合物。

由于在低浓度下具有效果，因此特别优选其中 n 为 2~3、 R^1 的碳数为 4~6、 R^3 为氢的通式[1]有机溶剂。

此外，通过将特别优选的有机溶剂之间，或特别优选的有机溶剂与通式[1]所示但特别优选的有机溶剂所不包含的有机溶剂组合，可以得到比只含有单一种类的特别优选的有机溶剂的洗涤液组合物具有更优异效果的洗涤液组合物。

例如， R^1 的碳数为 6 的二乙二醇单正己醚，由于烷基 R^1 大，所以此研磨粒子的去除性优异，但单独使用时由于其烷基 R^1 大，对于水的溶解性差，只能溶解到 1.0 重量%，因此接触角的减小存在界限。但是，通过使其与二乙二醇单正丁醚或乙二醇单正丁醚组合，即使有机溶剂的浓度低，也可以在维持研磨粒子的优异去除性的同时，使接触角减小。

此外，通式[1]的有机溶剂可以相互两种以上组合使用，也可以将通式[1]的有机溶剂和不包括在通式[1]中的有机溶剂分别组合 1 种以上使用。

具有羟基及/或醚基的有机溶剂的浓度为 0.01~50.0 重量%，特别优选 0.1~30.0 重量%。当具有羟基及/或醚基的有机溶剂的浓度低时，接触角达不到 40° 以下，粒子的去除能力不足，此外即使过高，也无法期待与浓度相匹配的效果，有可能对 Low-K 膜产生损伤。

本申请组合物还可以加入阴离子型表面活性剂。通过阴离子型的表面活性剂可以控制粒子或基板的 ζ -电位，可以容易地将粒子除去。目前，判明对低介电常数膜具有产生损伤危险的表面活性剂为分子内

具有聚氧乙烯结构的表面活性剂，几乎所有的非离子表面活性剂和一部分阴离子型表面活性剂符合该条件。一般认为不具有聚氧乙烯结构的阴离子型表面活性剂不会对低介电常数膜产生损伤。

作为本发明中可以使用的阴离子型表面活性剂，可以使用萘磺酸和甲醛的缩合物、聚丙烯酸、聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸及它们的盐等。

以下，结合本发明的实施例和比较例对本发明进行详细的说明，但本发明并不限于这些实施例。

实施例

使用水作为溶剂，调制表 1~表 3 所示组成的洗涤液组合物，用于接触角、洗涤力及折射率的测定。

对疏水性基板表面的接触角 1：裸硅

用接触角测定装置测定滴到裸硅基板表面时的接触角，对基板的润湿性的评价结果示于表 1。

表 1

	多元羧酸（重量%）	有机溶剂（重量%）	接触角（°）
比较例 1	草酸 0.068	无	67.9
比较例 2		乙二醇 30.0	46.7
比较例 3		γ-丁内酯 10.0	53.0
实施例 1	草酸 0.068	乙二醇单乙醚 30.0	14.8
实施例 2		二乙二醇单乙醚 30.0	17.2
实施例 3		丙二醇单正丙醚 10.0	30.5
实施例 4	草酸 0.34	三乙二醇单正丁醚 3.0	36.0
实施例 5	草酸 3.4	二乙二醇单正丁醚 3.0	29.2
实施例 6		二乙二醇单正己醚 0.5	32.0

对疏水性基板表面的接触角 2：有机膜 (SiLk)

用接触角测定装置测定滴到作为有机 Low-K 膜的 SiLk (ダウケミカル制造) 表面时的接触角，对基板的润湿性的评价结果示于表 2。

表 2

	多元羧酸 (重量%)	有机溶剂 (重量%)	接触角 (°)
比较例 4	草酸 0.34	无	82.1
比较例 5		乙二醇 30.0	61.6
比较例 6		N-甲基-2-吡咯烷酮 30.0	53.9
比较例 7	丙二酸 0.068	无	82.0
实施例 7	草酸 0.34	三乙二醇单异丁醚 5.0	39.8
实施例 8		二乙二醇单正丁醚 5.0	30.6
实施例 9		丙二醇单正丙醚 10.0	33.1
实施例 10		乙二醇单乙醚 30.0	32.0
实施例 11	草酸 3.4	二乙二醇单异丁醚 5.0	34.4
实施例 12		二乙二醇单正己醚 1.0	6.1
实施例 13	丙二酸 0.068	二乙二醇单正己醚 1.0	8.9

对疏水性基板表面的接触角 3：以 SiOC 为组成的 Low-K 膜

用接触角测定装置测定滴到作为硅系 Low-K 膜的 Black diamond (SiOC, アプライドマテリアル制造) 表面时的接触角，对基板的润湿性的评价结果示于表 3。

表 3

	多元羧酸(重量%)	有机溶剂(重量%)	接触角(°)
比较例 8	草酸 3.4	无	96.0
比较例 9		N-甲基-2-吡咯烷酮 96.6	46.6
实施例 14	草酸 3.4	2-丙醇 30.0	35.7
实施例 15		二乙二醇单异丁醚 30.0	35.5
实施例 16		二乙二醇单正己醚 1.0	36.3
实施例 17		二乙二醇单正丁醚 4.0	28.2
		二乙二醇单正己醚 1.0	

如上所述，本发明的洗涤液组合物对各种疏水性表面的润湿性得到改善。

粒子去除能力

将裸硅片浸渍于含有二氧化硅粒子的浆料中，洗涤被二氧化硅粒子污染的硅片，对粒子除去能力进行评价。所测定的粒子是 $0.13 \mu\text{m}$ 以上的粒子。

浆料浸渍时间：30 秒

洗涤条件：25°C、20 秒（刷洗）

二氧化硅粒子初期污染量：30000 个/片

表 4

	洗涤后的粒子数	除去率(%)
比较例 1	6000 个	80.0
实施例 2	1500 个	95.0
实施例 5	600 个	98.0

金属杂质除去能力

用氨水（29重量%）—过氧化氢水（30重量%）—水混合液（体积比1:1:6）将硅片洗涤后，用旋转涂布法将其污染从而使铁、铜、锌、镍的表面浓度达到 10^{13} 原子/cm²。用比较例、实施例的洗涤液在25℃下洗涤3分钟，用超纯水进行3分钟流水冲洗后干燥，然后用全反射荧光X射线装置测定硅片表面的金属浓度，对金属杂质去除能力进行评价。

表 5

	金属表面浓度（ $\times 10^{10}$ 原子/cm ² ）			
	Cu	Fe	Ni	Zn
洗涤前	2900	3000	2600	2500
比较例 1	0.4	1.2	1.7	4.0
实施例 5	0.2	3.8	1.4	4.2

对 Low-K 膜的损伤

将作为Low-K膜的多孔状MSQ贴到硅片上，在25℃下将其浸渍于比较例、实施例的洗涤液中10分钟，用超纯水进行流水冲洗（3分钟）后干燥，用ナノメトリックス社的Nanospec 210测定浸渍前后Low-K膜的折射率。折射率与介电常数相关，折射率上升则介电常数也上升。

表 6

	组成 (重量%)	折射率	
比较例 10	草酸 3.4	浸渍前	1.258
	表面活性剂	浸渍后	1.409
	Newco1565※ 0.03		
实施例 5	草酸 3.4	浸渍前	1.258
	二乙二醇单正丁醚 3.0	浸渍后	1.258

※聚氧化烯烷基苯基醚系（非离子型表面活性剂，日本乳化剂制造）

如上所述，本发明的洗涤液没有对 Low-K 膜产生损伤，而且改善了在疏水性基板表面的润湿性，对表面吸附的粒子、金属杂质具有优异的去除性能。