

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6066552号  
(P6066552)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 1 D	7/36	(2006.01)
C 1 1 D	7/32	(2006.01)
C 1 1 D	3/36	(2006.01)
C 1 1 D	1/66	(2006.01)
C 1 1 D	3/26	(2006.01)

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-267368 (P2011-267368)  
 (22) 出願日 平成23年12月6日(2011.12.6)  
 (65) 公開番号 特開2013-119579 (P2013-119579A)  
 (43) 公開日 平成25年6月17日(2013.6.17)  
 審査請求日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(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  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (72) 発明者 谷口 優美子  
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 守田 菊恵  
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 堀家 千代子  
 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子デバイス用洗浄液組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅配線を有する半導体基板を洗浄する洗浄液組成物であって、水酸化テトラメチルアンモニウムを除く第四級アンモニウム化合物、アルカノールアミンおよびコリンから選択される1種または2種以上と、グリシン-N,N-ビス(メチレンホスホン酸)(グリホシン)、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)(NTMP)およびそれらの塩から選択される1種または2種以上0.1~10mmol/Lとを含み、水素イオン濃度(pH)が8~10であり、還元剤、過酸化水素水およびカルボン酸系キレート剤を含まない、前記洗浄液組成物。

【請求項2】

銅配線を有する半導体基板が、化学的機械研磨(CMP)後の基板である、請求項1に記載の洗浄液組成物。

【請求項3】

アスコルビン酸を含有しない請求項1または2に記載の洗浄液組成物。

【請求項4】

さらにアニオン型またはノニオン型界面活性剤を1種または2種以上含む、請求項1~3のいずれか一項に記載の洗浄液組成物。

【請求項5】

界面活性剤を含まない、請求項1~3のいずれか一項に記載の洗浄液組成物。

【請求項6】

10倍～1000倍に希釈して請求項1～5のいずれか一項に記載の洗浄液組成物とするための濃縮液。

【請求項7】

水を含む希釈液によって希釈する、請求項6に記載の濃縮液。

【請求項8】

pHが10～12である、請求項6または7に記載の濃縮液。

【請求項9】

請求項1～5のいずれか一項に記載の洗浄液組成物を用いて、銅配線を有する半導体基板を洗浄する方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイスの洗浄に用いられる洗浄液組成物に関する。さらに詳しくは、半導体素子等の電子デバイスの製造工程において、研磨処理、エッチング処理、化学的機械研磨（以下、「CMP」ともいう）処理等を施された、金属材料表面、特に銅配線を有する半導体基板の洗浄に使用する洗浄液及びこれを用いた当該電子デバイスの洗浄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ICの高集積化に伴い、微量の不純物が、デバイスの性能および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、基板の汚染を厳しくコントロールすることが要求されており、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。

20

【0003】

一般に、半導体用基板洗浄液として、粒子汚染除去のためにはアルカリ性洗浄液であるアンモニア-過酸化水素水-水（SC-1）が用いられ、金属汚染除去のためには酸性洗浄液である硫酸-過酸化水素水、塩酸-過酸化水素水-水（SC-2）、希フッ酸などが用いられ、目的に応じて各洗浄液が単独または組み合わせて使用されている。

【0004】

一方、デバイスの微細化および多層配線構造化が進むに伴い、各工程において基板表面のより緻密な平坦化が求められ、半導体製造工程に新たな技術として研磨粒子と化学薬品の混合物スラリーを供給しながらウェハをパフと呼ばれる研磨布に圧着し、回転させることにより化学的作用と物理的作用を併用させ、絶縁膜や金属材料を研磨、平坦化を行うCMP技術が導入されてきた。また同時に、平坦化する基板表面やスラリーを構成する物質も変遷してきた。CMP後の基板表面は、スラリーに含まれるアルミナやシリカ、酸化セリウム粒子に代表される粒子や、研磨される表面の構成物質やスラリーに含まれる薬品由来の金属不純物により汚染される。

30

【0005】

これらの汚染物は、パターン欠陥や密着性不良、電気特性の不良などを引き起こすことから、次工程に入る前に完全に除去する必要がある。これらの汚染物を除去するための一般的なCMP後洗浄としては、洗浄液の化学作用とポリビニルアルコール製のスポンジブラシなどによる物理的作用を併用したブラシ洗浄が行われる。洗浄液としては、従来、粒子の除去にはアンモニアのようなアルカリが用いられていた。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許文献1や特許文献2に提案されている。

40

【0006】

さらに、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許文献3に提案されている。しかし、半導体素子の配線パターンの微細化の進行に伴い、CMP後洗浄中のCuの腐食が重要視され、酸性洗浄液では、表面のラフネスが増大することが問題となっている。一方、塩基性洗浄液は、配線の微細化に伴って導入されている低誘電率（low-k）層間絶縁膜材料にダメージを与える。

50

## 【 0 0 0 7 】

特許文献 4 には、ホスホン酸化合物およびエチレンオキシド化合物およびノまたはプロピレンオキシド化合物などを含む発泡性の少ない洗浄剤組成物、特許文献 5 には、カルボン酸、アミン含有化合物およびホスホン酸を含む CMP 後の半導体表面の清浄化溶液、特許文献 6 には、アルカリ成分と吸着防止剤を含む半導体ウェーハ処理液、特許文献 7 ~ 9 には、界面活性剤やキレート剤を含む半導体基板や磁気ディスクなどの洗浄に用いる各種洗浄組成物が記載されているが、いずれも銅配線を有する基板について検討されていない。

## 【 0 0 0 8 】

Cu 配線を有する基板を洗浄する組成物としては、特許文献 10 には、スルホン酸系ポリマーを有する配合物、特許文献 11 には、多孔性誘電体、腐食阻害溶媒化合物、有機共溶媒、金属キレート剤および水を含む洗浄組成物、特許文献 12 には、キレート剤またはその塩、アルカリ金属水酸化物および水を含む洗浄液が記載されているが、いずれの組成物も low - k 材料に対するダメージは検討されておらず、また微粒子および金属不純物の両方を除去することについても検討されていない。特許文献 13 には、low - k 材料の表面を不活性にする不活性化剤を含む洗浄液が記載されているが、同不活性化剤により形成された不活性化膜を除去する工程が必要になる。

10

## 【 0 0 0 9 】

このように、金属不純物とパーティクルの除去性に優れ、なおかつ銅の腐食および低誘電率層間絶縁膜に対するダメージの問題が無い洗浄液はこれまで知られていなかった。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開平 10 - 072594 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 11 - 131093 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2001 - 7071 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 11 - 116984 号公報

【 特許文献 5 】 特表 2003 - 510840 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 06 - 041773 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2009 - 084568 号公報

30

【 特許文献 8 】 特開 2009 - 087523 号公報

【 特許文献 9 】 特開 2010 - 163608 号公報

【 特許文献 10 】 特開 2011 - 040722 号公報

【 特許文献 11 】 特開 2009 - 081445 号公報

【 特許文献 12 】 国際公開第 2004 / 042811 号

【 特許文献 13 】 特表 2008 - 543060

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

従って本発明の目的は、半導体素子等の電子デバイスの製造工程において、研磨処理、エッチング処理、化学的機械研磨 (CMP) 処理等を施された、金属材料表面、特に銅配線を有する基板の洗浄において、金属不純物および微粒子の除去性に優れ、Cu 等の金属材料に対する腐食なく、洗浄することができる洗浄液組成物を提供することにある。

40

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究する中で、金属を含まない塩基性化合物を 1 種および 2 種以上と、ホスホン酸系キレート剤を 1 種および 2 種以上とを含み、水素イオン濃度 (pH) が 8 ~ 10 とした洗浄液組成物が、金属不純物と微粒子に対して高い除去性を両立でき、Cu 等の金属材料に対して腐食なく、かつ洗浄後の Cu 表面を薄い酸化膜で保護することにより、さらなる酸化を抑制することが出来ることを見出し、さらに

50

研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、以下に関する。

(1) 銅配線を有する半導体基板を洗浄する洗浄液組成物であって、金属を含まない塩基性化合物を1種または2種以上と、ホスホン酸系キレート剤を1種または2種以上とを含み、水素イオン濃度(pH)が8~10である、前記洗浄液組成物。

(2) 銅配線を有する半導体基板が、化学的機械研磨(CMP)後の基板である、上記(1)に記載の洗浄液組成物。

(3) 金属を含まない塩基性化合物が第四級アンモニウム化合物または直鎖脂肪族アミンである、上記(1)または(2)に記載の洗浄液組成物。

(4) 過酸化水素水を含有しない上記(1)~(3)のいずれかに記載の洗浄液組成物。

(5) アスコルビン酸を含有しない上記(1)~(4)のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【0014】

(6) カルボン酸系キレート剤を含有しない上記(1)~(5)のいずれかに記載の洗浄液組成物。

(7) 金属を含まない塩基性化合物が水酸化テトラメチルアンモニウムを除く第四級アンモニウム化合物またはアルカノールアミンである上記(1)~(6)のいずれかに記載の洗浄組成物。

(8) ホスホン酸系キレート剤が、N, N, N', N' - エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、グリシン-N, N - ビス(メチレンホスホン酸)(グリホシン)、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)(NTMP)およびそれらの塩からなる群から選択される、上記(1)~(7)のいずれかに記載の洗浄液組成物。

(9) さらにアニオン型またはノニオン型界面活性剤を1種または2種以上含む、上記(1)~(8)のいずれかに記載の洗浄液組成物。

(10) 10倍~1000倍に希釈して上記(1)~(9)のいずれかに記載の洗浄液組成物とするための濃縮液。

【0015】

(11) 水を含む希釈液によって希釈する、上記(10)に記載の濃縮液。

(12) pHが10~12である、上記(10)または(11)に記載の濃縮液。

(13) 上記(1)~(9)のいずれかに記載の洗浄液組成物を用いて、銅配線を有する半導体基板を洗浄する方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明の洗浄液組成物は、半導体素子等の電子デバイスの製造工程において、研磨処理、エッチング処理、化学的機械研磨(CMP)処理等を施された、金属材料表面の洗浄において、金属不純物および微粒子の除去性に優れ、Cu等の金属材料に対して腐食なく、さらに洗浄後のCu表面を薄い酸化膜層で保護することにより、さらなる酸化を抑制することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、PSL(ポリスチレンラテックス)粒子表面、SiO<sub>2</sub>表面、SiN<sub>4</sub>表面およびBare Si表面のゼータ電位のpH値依存性を示す図である( THE CHEMICAL TIMES 2005, No.4, p6)。

【図2】図2は、Cu - 水系のプルベ線図を示す図である。

【図3】図3は、実施例69における、処理後の塗布型SiOC系低誘電率(low-k)材料を成膜したシリコンウェハの赤外吸収(IR)スペクトルを示す図である。

【図4】図4は、実施例70における、処理後の塗布型SiOC系低誘電率(low-k)材料を成膜したシリコンウェハの赤外吸収(IR)スペクトルを示す図である。

【図5】図5は、比較例31における、処理後の塗布型SiOC系低誘電率(low-k)

10

20

30

40

50

) 材料を成膜したシリコンウェハの赤外吸収 ( I R ) スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明は、一態様において、銅配線を有する半導体基板を洗浄する洗浄液組成物であって、金属を含まない塩基性化合物を 1 種または 2 種以上と、ホスホン酸系キレート剤を 1 種または 2 種以上とを含み、水素イオン濃度 ( p H ) が 8 ~ 1 0 である、前記洗浄液組成物を提供する。

【 0 0 1 9 】

本発明の洗浄液組成物は、銅配線を有する半導体基板に適し、特に化学的機械研磨 ( C M P ) 後の基板に適する。C M P 後の基板表面は、基板表面の各種配線およびバリアメタル材料 ( C u 、 T i 系化合物、T a 系化合物、R u など) および絶縁膜材料 ( S i O <sub>2</sub> 、l o w - k 材料) に加えて、スラリーに含まれる微粒子や金属不純物が存在し得る。微粒子は、主にアルミナ、シリカおよび酸化セリウムであり、金属不純物は、研磨中にスラリー中に溶解して再付着した C u 、スラリー中の酸化剤由来の F e 、またスラリー中に含まれる C u 防食剤と C u が反応した C u 有機金属錯体などが挙げられる。

本発明において、l o w - k 材料とは、層間絶縁膜などに用いられる、低誘電率を有する材料であり、例えばこれに限定するものではないが、S i O C 系材料、多孔質シリコン、シリコン含有有機ポリマー、芳香族アリールエーテル化合物、フロロカーボンなどが挙げられ、現在は、主に多孔質シリコンおよびシリコン含有有機ポリマーが用いられる。具体的には、B l a c k D i a m o n d ( A p p l i e d M a t e r i a l s , I n c . 製)、A u r o r a ( A S M I n t e r n a t i o n a l 製)、C E R A M A T E N C S ( 日揮触媒化成製) などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる塩基性化合物は、所定の p H に調整できる化合物であれば特に限定しないが、電子デバイスで使用する限り、金属を含まない塩基性化合物が好ましい。組成物中に金属を含むと、逆汚染および基板内部への拡散が発生し、層間絶縁膜の絶縁不良によるリーク電流増大や半導体特性の劣化の原因となる。

【 0 0 2 1 】

塩基性化合物の例には、第四級アンモニウム化合物、アミンが挙げられるがこれらに限定されない。第四級アンモニウム化合物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム ( T M A H ) 、水酸化トリメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム ( コリン ) 、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルフェニルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。中でも、コリン、水酸化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【 0 0 2 2 】

アミンとしては、第一級、第二級または第三級脂肪族アミンなどの有機アミン、脂環式アミン、芳香族アミンおよび複素環式アミンなどが挙げられるがこれらに限定されない。第一級脂肪族アミンの例には、これに限定するものではないが、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、2 - ( 2 - アミノエトキシエタノール ) および 2 - ( 2 - アミノエチルアミノ ) エタノールが挙げられる。

第二級脂肪族アミンの例には、これに限定するものではないが、ジエタノールアミン、N - メチルアミノエタノール、ジプロピルアミンおよび 2 - エチルアミノエタノールが挙げられる。第三級脂肪族アミンの例には、これに限定するものではないが、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールおよびエチルジエタノールアミンが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

脂環式アミンの例には、これに限定するものではないが、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンが挙げられる。

芳香族アミンの例には、これに限定するものではないが、アニリンが挙げられる。

複素環式アミンの例には、これに限定するものではないが、ピペリジン、N - メチルピペリジン、N - アミノエチルピペリジン、ピペラジン、N - メチルピペラジン、N , N ' 10

- ジメチルピペラジン、N - ヒドロキシエチルピペラジン、N - メチル - N' - ヒドロキシエチルピペラジン、N - アミノエチルピペラジン、N , N' - ジメチルアミノエチルメチルピペラジン、モルホリン、N - メチルモルホリン、N - ヒドロキシエチルモルホリン、N - アミノエチルモルホリンが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

塩基性化合物は、その分子構造により low - k 材料に対してダメージが生じる場合がある。特に第一級アミンを使用した場合は、low - k 材料にダメージを引き起こすことが多い、そのため、塩基性化合物は、第二級アミン、第三級アミンまたは第四級アンモニウム化合物がより好ましい。また、アミンの中でも構造内に環状構造を持つ脂環式アミン、環状アミンおよび複素環式アミンの一部の化合物も、Cu 表面に強固に吸着して異物となる恐れがあるため、アルカノールアミン等の直鎖脂肪族アミンがより好ましい。さらに、第一級アミンまたは第二級アミンの一部の化合物は、Cu との錯安定度定数が高く、水溶性錯体を形成するため、Cu を溶解してしまう傾向にある。したがって、アミンとしては、第二級脂肪族アミンのジエタノールアミン、第三級脂肪族アミンのトリエタノールアミンが好ましく、特にトリエタノールアミンが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

さらに、塩基性化合物の含有量は、塩基性化合物の種類や他の成分の種類、含量によって変動する pH を調整する役割のため、特に限定されないが、使用時の含有量として 0 . 5 ~ 5 0 mmol / L が好ましく、0 . 5 ~ 3 0 mmol / L が特に好ましい。塩基性化合物の含有量が低すぎる場合は、僅かな組成の変動や不純物の混入によって pH が変化

20

【 0 0 2 6 】

本発明は、一態様において、水酸化テトラメチルアンモニウム ( TMAH ) を含まない。水酸化テトラメチルアンモニウムは、第四級アンモニウム化合物の中では毒性が高く、近年製造工程での作業員への影響を考慮する製造メーカーより敬遠される傾向があるため、出来る限り含有しないほうが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明において、洗浄液組成物の pH は 8 ~ 1 0 が好ましい。本発明の洗浄液の大きな特徴の一つは、界面活性剤を使用しなくても微粒子を除去できることにある。これは、塩基性領域では SiO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> 等の酸化物の表面の帯電が変化するため ( 図 1 参照 )、このことを利用して、基板と微粒子の帯電をともにマイナスに制御し、静電反発力的な作用で基板と微粒子を引き離すことが出来るためである。しかしながら、従来の塩基性洗浄液は、基板表面の金属不純物を十分に除去することが出来ない。これは、塩基性領域では金属不純物が水酸化イオン ( OH<sup>-</sup> ) と反応して、水酸化物もしくはヒドロキシ錯体として基板表面に吸着し、液中に溶解しないためと考えられる。

30

【 0 0 2 8 】

pH を低下させると金属不純物の除去性は向上するが、微粒子の除去性が低下するとともに、基板表面に施された Cu へのダメージは増大する傾向にある。また、逆に pH を上昇させると、微粒子の除去性は向上するが、金属不純物の除去性が低下するとともに、塩基性領域で脆弱な SiOC 系 low - k 材料へのダメージが増大する傾向にある。本発明によれば、pH を 8 ~ 1 0 にすることにより、微粒子および金属不純物の両方を除去し、Cu および low - k 材料の両方にダメージを与えずに洗浄することができる。

40

【 0 0 2 9 】

また、この pH 領域であれば、Cu - CMP 後の洗浄において、洗浄後の Cu 表面に薄い Cu<sub>2</sub>O 層を形成することができ、大気放置した際の急激な表面の酸化を抑制することができる。Cu は、水系において、酸性領域の pH では Cu<sup>2+</sup> または Cu<sup>0</sup> の状態であるため、活性が高い状態にあり、急激に酸化しやすいが、アルカリ性領域においては、CuO や Cu<sub>2</sub>O の状態にある ( 図 2 参照 )。したがって、酸性領域の pH において、CMP 後の Cu 表面では、不均一な酸化反応が進行し、均一でない酸化膜が表面を覆うととも

50

に、表面のラフネスが増大する。これに対し、pH 8 ~ 10においては、薄いCu<sub>2</sub>O層を形成することができるため、この層が保護膜として機能し、急激な酸化を抑制し、平坦性に優れた洗浄が可能になる。

#### 【0030】

本発明の洗浄液組成物は、ホスホン酸系キレート剤を含む。金属不純物除去性を付与するためには、キレート剤の添加が有効であるが、溶液のpHや除去対象の金属の種類によって効果が異なるため、用途にあったキレート剤を選択することは困難である。一般的に使用されるNTA、EDTAおよびDTPAなどのカルボン酸系キレート剤、シュウ酸、乳酸などの脂肪族カルボン酸およびその塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸およびその塩、ヒドロキシカルボン酸およびその塩、スルホン酸系キレート剤、およびアミノ酸等は、このpH領域では、錯形成能を十分に発揮できず、金属不純物除去性が低い。これに対し、ホスホン酸系キレート剤は、pH 8 ~ 10の領域で、金属不純物の除去性に優れ、特にFeとZnの双方に対して有効に作用する。

10

#### 【0031】

ホスホン酸系キレート剤は、とくに限定されないが、メチルジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸(NTMP)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、トリアミノトリエチルアミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、グリコールエーテルジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびテトラエチレンペンタミンヘプタ(メチレンホスホン酸)、グリシン-N,N-ビス(メチレンホスホン酸)(グリホシン)が挙げられる。中でも、EDTPO、グリホシンおよびNTMPが好ましい。ホスホン酸系キレート剤は、単独でまたは相互に組み合わせでいずれかで用いることが可能である。

20

#### 【0032】

ホスホン酸系キレート剤の含有量は、特に限定されないが、使用時の含有量として0.1 ~ 10 mmol/Lが好ましく、0.5 ~ 5 mmol/Lが特に好ましい。ホスホン酸系キレート剤の含有量が低すぎる場合は、金属不純物除去能力が不足し、ホスホン酸系キレート剤の含有量が高すぎる場合は、基板表面に施された金属材料へのダメージが増大し、表面荒れが発生する恐れがある。

30

#### 【0033】

本発明の洗浄液組成物は、過酸化水素を必要としない。過酸化水素が共存すると、Cu等の金属材料の腐食が生じるばかりか、過酸化水素の分解による組成物の安定性にも懸念が生じる。また、本発明の洗浄液組成物は、還元剤として働くアスコルビン酸を必要としない。これは、本発明の洗浄液組成物は、適切な成分および含量、pH範囲を選択しているため、洗浄時にCuの腐食を抑制するとともに、処理後のCu表面に薄い酸化膜を形成することができる。そのため、洗浄液の還元性を高める必要がない。したがって、アスコルビン酸の共存により生じる金属不純物除去性の低下や、アスコルビン酸の分解による組成物の不安定性を解消することができる。

40

本発明の洗浄液組成物は、一態様において、Cu銅表面に対して反応性が高い、Nおよび/またはSを含む複素環式化合物、例えばトリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミダゾールなど、ならびにチオール、アジンなどを含まないことが好ましい。このような化合物はCu表面に強固に吸着するし、そのままでは電気特性劣化の原因となるため、これら除去する工程をさらに必要とし、特にベンゾトリアゾールは、生分解性が低く、微生物分解を用いた廃液処理への負荷が大きく、好ましくない。

#### 【0034】

本発明の洗浄液組成物は、微粒子の除去性を向上させるために、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤の種類は、除去する微粒子や基板によって適宜選択されるが、水溶性

50

のアニオン型もしくはノニオン型が好ましい。中でも、ノニオン型は、構造中のエチレンオキシドやプロピレンオキシドの数や比率により、low-k材料へのアタックが増大される場合があり、選択には注意が必要である。

【0035】

本発明の洗浄液組成物は、大部分が水で構成されているため、電子デバイスの製造ラインに希釈混合装置が設置されている場合、濃縮品として供給し、使用直前に水を含む希釈液（これは超純水のみを希釈液とすることを含む）により希釈して使用することができ、運送コストや運送時の二酸化炭素ガスの低減や電子デバイス製造メーカーにおける製造コストの低減に寄与できる。

【0036】

本発明の濃縮液の濃縮倍率は、構成される組成により適宜決められるが、概ね10倍以上、好ましくは10～1000倍、より好ましくは50～200倍である。

【0037】

本発明の洗浄方法は、一態様において、金属を含まない塩基性化合物を1種または2種以上と、ホスホン酸系キレート剤を1種または2種以上とを含み、水素イオン濃度（pH）が8～10である、前記洗浄液組成物を用いて、銅配線を有する半導体基板を洗浄する方法である。

【実施例】

【0038】

次に、本発明の洗浄液組成物について、実施例及び比較例によって、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0039】

<評価1：金属不純物除去性>

シリコンウェハを体積比アンモニア水（29重量%）-過酸化水素水（30重量%）-水混合液（体積比1：1：6）で洗浄後、回転塗布法にてカルシウム（Ca）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）を $10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>の表面濃度になるように汚染した。汚染したウェハを各洗浄液に25、3分間無攪拌浸漬後、ウェハを取り出して超純水にて3分間流水リンス処理、乾燥し全反射蛍光X線分析装置でウェハ表面の金属濃度を測定し、金属不純物除去性を評価した。表1に洗浄液の組成および結果を示す。

【0040】

10

20

30



【表 1】

表1 各洗浄液の金属不純物除去性評価結果

	塩基化合物		添加成分		pH	金属表面濃度( $10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )				
	種類	濃度 (mmol/L)	種類	濃度 (mmol/L)		Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
-	洗浄前					350.0	240.0	260.0	200.0	280.0
実施例1	コリン	3.0	EDTPO	0.5	9.2	1.1	1.7	0.1	D.L.	D.L.
実施例2	コリン	5.4	EDTPO	1.0	8.4	11.4	1.6	D.L.	0.9	D.L.
実施例3	コリン	6.0	EDTPO	1.0	9.3	3.0	1.5	D.L.	0.4	D.L.
実施例4	コリン	6.6	EDTPO	1.0	10.0	3.2	1.2	D.L.	D.L.	D.L.
実施例5	コリン	2.2	グリホシン	0.5	9.0	D.L.	1.1	D.L.	0.1	0.2
実施例6	コリン	4.2	グリホシン	1.0	8.2	0.8	4.2	D.L.	0.3	D.L.
実施例7	コリン	4.3	グリホシン	1.0	9.0	D.L.	2.6	D.L.	0.8	D.L.
実施例8	コリン	4.6	グリホシン	1.0	9.9	1.0	3.2	D.L.	0.2	D.L.
実施例9	コリン	2.8	NTMP	0.5	9.1	0.2	1.2	0.1	D.L.	D.L.
実施例10	コリン	5.2	NTMP	1.0	8.2	0.7	1.4	D.L.	D.L.	D.L.
実施例11	コリン	5.6	NTMP	1.0	9.1	0.9	2.2	D.L.	D.L.	D.L.
実施例12	コリン	6.0	NTMP	1.0	9.9	0.9	0.7	D.L.	D.L.	D.L.
実施例13	TEA	1.2	EDTPO	0.1	9.0	1.2	1.6	D.L.	6.3	D.L.
実施例14	TEA	8.1	EDTPO	0.1	8.0	D.L.	2.0	D.L.	17.6	D.L.
実施例15	TEA	15.6	EDTPO	0.2	9.0	D.L.	2.2	0.1	13.8	D.L.
実施例16	TEA	36.9	EDTPO	0.5	9.0	D.L.	1.0	0.2	0.3	D.L.
実施例17	TEA	1.1	グリホシン	0.1	8.0	D.L.	1.8	D.L.	D.L.	D.L.
実施例18	TEA	7.3	グリホシン	0.1	9.0	0.5	1.3	D.L.	0.2	D.L.
実施例19	TEA	13.5	グリホシン	0.2	9.0	0.5	1.5	D.L.	D.L.	D.L.
実施例20	TEA	33.2	グリホシン	0.5	9.0	0.2	2.1	D.L.	D.L.	D.L.
実施例21	TEA	1.1	NTMP	0.1	8.0	0.3	1.7	D.L.	2.6	D.L.
実施例22	TEA	7.3	NTMP	0.1	8.0	D.L.	1.7	D.L.	1.2	D.L.
実施例23	TEA	13.5	NTMP	0.2	9.0	D.L.	1.6	D.L.	D.L.	D.L.
実施例24	TEA	33.2	NTMP	0.5	9.0	D.L.	0.5	D.L.	D.L.	D.L.
実施例25	TMAH	1.5	EDTPO	10.0	10.0	D.L.	3.3	D.L.	0.2	0.2
実施例26	TMAH	2.2	グリホシン	10.0	10.0	0.4	1.0	0.1	0.7	D.L.
実施例27	TMAH	1.7	NTMP	10.0	10.0	3.1	0.4	0.1	D.L.	D.L.
比較例1	コリン	1.0	-	-	10.0	24.9	59.2	38.7	46.5	33.5
比較例2	TEA	10.0	-	-	9.9	22.9	9.4	86.2	48.2	45.4
比較例3	TMAH	1.0	-	-	9.9	24.9	133.0	20.0	126.0	12.5
比較例4	TMAH	1.2	NTA	1.0	10.0	0.2	58.8	2.0	6.7	11.7
比較例5	TMAH	1.3	EDTA	1.0	10.0	0.6	49.0	1.3	2.9	11.0
比較例6	TMAH	1.3	DPTA	1.0	10.0	0.5	28.4	0.8	0.7	11.7
比較例7	TMAH	1.0	アスコルビン酸	1.0	8.0	D.L.	79.7	2.4	93.9	75.0
比較例8	TMAH	2.0	シュウ酸	11.0	9.9	D.L.	104.0	D.L.	15.4	71.5
比較例9	TMAH	1.4	乳酸	1.0	10.0	1.2	88.9	11.0	24.3	68.2

EDTPO: N-N'-N'-N'-エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)

NTMP: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)

TEA: トリエタノールアミン

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

NTA: ニトリロ三酢酸

EDTA: エチレンジアミン四酢酸

DPTA: ジエチレントリアミン五酢酸

D.L.: 検出限界以下( $10^9$ atoms/cm<sup>2</sup>未満)

## 【0041】

表1に示すように、キレート剤を添加しない塩基性化合物水溶液では、除去性が低かった。また、NTA、EDTAおよびDPTA等のカルボン酸系キレート剤、シュウ酸、乳酸等の脂肪族カルボン酸等、さらに還元剤のアスコルビン酸を添加した場合は、幾つかの金属に対して除去性が改善されたが、5種全ての金属の除去性を向上させることが出来なかった。一方、ホスホン酸系キレート剤を添加した場合は、5種全ての金属に対して効果があり、CMP後洗浄後に求められる清浄度を達成することが出来た。

## 【0042】

<評価2：微粒子除去性>

表面に電解めっき法によりCuを成膜した8インチのシリコンウェハーをCMP装置とCMPスラリー(シリカスラリー(35nm))を用いて30秒間研磨した。その後、洗浄装置を用いて、各洗浄液で室温、30秒間ブラシクラブ洗浄、超純水にて30秒間リンス処理を行い、スピン乾燥を行った。洗浄後のウェハーは、表面検査装置を用いて、表面の微粒子数を計測し、微粒子除去性を評価した。表2に洗浄液の組成および結果を示

10

20

30

40

50

す。

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

表2 各洗浄液の微粒子除去性評価結果

	塩基化合物		添加成分		添加成分		pH	洗浄後の微粒子数 (個/8インチウェハー、φ0.3μm↑)
	種類	濃度 (mmol/L)	種類	濃度 (mmol/L)	種類	濃度 (ppm)		
実施例28	コリン	3.0	EDTPO	0.5	-	-	9.3	69
実施例29	コリン	6.0	EDTPO	1.0	-	-	10.0	429
実施例30	コリン	2.2	グリホシン	0.5	-	-	9.6	116
実施例31	コリン	4.3	グリホシン	1.0	-	-	10.0	301
実施例32	コリン	2.8	NTMP	0.5	-	-	9.9	116
実施例33	コリン	5.6	NTMP	1.0	-	-	10.0	415
実施例34	TEA	1.2	EDTPO	0.1	-	-	8.1	121
実施例35	TEA	25.0	EDTPO	1.0	-	-	8.5	764
実施例36	TEA	1.1	グリホシン	0.1	-	-	8.1	115
実施例37	TEA	7.3	グリホシン	0.1	-	-	9.0	737
実施例38	TEA	1.5	NTMP	0.1	-	-	8.0	134
実施例39	TEA	5.0	NTMP	0.1	-	-	8.8	614
実施例40	TEA	1.3	NTMP	0.1	NIKKOL CMT-30	33	8.2	65
実施例41	TEA	5.0	NTMP	0.1	NIKKOL サルコシネート LN	33	8.2	56
実施例42	TEA	5.0	NTMP	0.1	DKS-NL dash408	33	8.0	181
比較例10	コリン	3.0	-	-	-	-	11.4	5082
比較例11	TEA	1.2	-	-	-	-	9.2	2586
比較例12	TEA	8.1	-	-	-	-	9.6	3478
比較例13	TMAH	0.1	-	-	-	-	9.7	42758
比較例14	TMAH	1.1	-	-	-	-	10.9	2241
比較例15	ピペラジン	0.6	-	-	-	-	9.5	5164
比較例16	MMP	0.8	-	-	-	-	9.7	20072
比較例17	TMAH	21.0	アスコルビン酸	5.5	-	-	11.9	6174
比較例18	MMP	0.8	CyDTA	0.1	-	-	9.0	5655
比較例19	TMAH	4.2	シュウ酸	2.0	-	-	10.2	3849
比較例20	コリン	0.4	シュウ酸	2.0	-	-	8.9	1267
比較例21	TEA	14.7	シュウ酸	2.0	-	-	9.4	2134
比較例22	TEA	1.2	EDTA	0.1	-	-	8.9	1881
比較例23	TEA	5.7	CyDTA	0.1	-	-	9.0	8804
比較例24	TEA	15.0	CyDTA	1.0	-	-	8.4	5079

EDTPO: N-N',N'-エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)

NTMP: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)

TEA: トリエタノールアミン

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

MMP: 1-(2-ジメチルアミノエチル)-4-メチルピペラジン

CyDTA: trans-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸

EDTA・2NH<sub>3</sub>: エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム

NIKKOL CMT-30: ヤシ油脂肪酸メチルタウリン、アニオン型界面活性剤

NIKKOL サルコシネート LN: ラウロイルサルコシン、アニオン系界面活性剤

DKS-NL dash408: 非イオン型界面活性剤

【 0 0 4 4 】

表2に示すように、キレート剤を添加しない塩基性化合物水溶液では、除去性が低く多数の微粒子がCu表面上に残留した。また、EDTA、CyDTA等のカルボン酸系キレート剤、シュウ酸等の脂肪族カルボン酸、さらに還元剤のアスコルビン酸を添加した場合でも、微粒子除去性は改善しなかった。一方、ホスホン酸系キレート剤を添加した場合は、微粒子除去性が劇的に改善された。

【 0 0 4 5 】

&lt; 評価3 : Cuへのダメージ性(エッチングレート) &gt;

表面にスパッタ法によりCuを成膜した8インチのシリコンウェハーを1.0×1.5cm<sup>2</sup>に切断し、各洗浄液48mLが入ったポリエチレン容器中に30、7分間無攪拌浸漬後、ウェハーを取り出した洗浄液中のCu濃度をICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)で測定し、ウェハーのCuの表面積と洗浄液中のCu濃度より、洗浄液のCuのエッチングレート(E.R.)を算出した。各洗浄液は、所定濃度に調製したキレート剤水溶液のpHをpHメーターで測定し、塩基性化合物を滴下することにより、所定のpHに調整した。表3に洗浄液の組成および結果を示す。

【 0 0 4 6 】

【表3】

表3 各洗浄液のCuダメージ性評価結果(E.R.)

	添加成分		塩基化合物	調整後のpH	CuのE.R. (Å/min.)
	種類	濃度 (mmol/L)	種類		
実施例43	EDTPO	1.0	コリン	9.0	1.5
実施例44	EDTPO	1.0	コリン	10.0	1.4
実施例45	グリホシン	1.0	コリン	8.1	1.5
実施例46	グリホシン	1.0	コリン	9.0	1.3
実施例47	グリホシン	1.0	コリン	10.0	1.0
実施例48	NTMP	1.0	コリン	8.0	1.7
実施例49	NTMP	1.0	コリン	9.0	1.3
実施例50	NTMP	1.0	コリン	10.0	0.9
実施例51	EDTPO	0.1	TEA	8.0	1.1
実施例52	EDTPO	0.1	TEA	9.0	1.0
実施例53	EDTPO	0.2	TEA	9.0	1.6
実施例54	グリホシン	0.1	TEA	8.0	1.0
実施例55	グリホシン	0.1	TEA	9.0	1.0
実施例56	グリホシン	0.2	TEA	9.0	1.8
実施例57	NTMP	0.1	TEA	8.0	0.9
実施例58	NTMP	0.1	TEA	9.0	0.9
実施例59	NTMP	0.2	TEA	9.0	1.5
実施例60	EDTPO	0.5	TMAH	10.0	1.0
実施例61	EDTPO	1.0	TMAH	10.0	1.2
実施例62	グリホシン	0.5	TMAH	10.0	1.0
実施例63	グリホシン	1.0	TMAH	10.0	1.2
実施例64	NTMP	0.5	TMAH	10.0	0.8
実施例65	NTMP	1.0	TMAH	10.0	0.9
比較例25	グリホシン	1.0	TMAH	7.0	3.4
比較例26	NTMP	1.0	TMAH	7.0	5.0
比較例27	CyDTA	1.0	コリン	7.3	2.5
比較例28	CyDTA	1.0	MPP	7.0	8.2
比較例29	CyDTA	1.0	MPP	8.1	5.4

EDTPO: N-N-,N'-N'-エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)

NTMP: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)

TEA: トリエタノールアミン

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

MPP: 1-(2-ジメチルアミノエチル)-4-メチルピペラジン

CyDTA: trans-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸

【0047】

表3に示すとおり、pHが8未満の場合、CuのE.R.が高かったが、pHが8~10の場合は、CuのE.R.が低く、キレート剤を含有して金属不純物除去性が高い洗浄液でも基板表面の金属材料に対してダメージが小さいことがわかった。

【0048】

<評価4: Cuへのダメージ性(表面粗さ)>

10

20

30

40

50

表面に電解めっき法によりCuを成膜した8インチのシリコンウェハーをシュウ酸(1wt%)水溶液中に25、1分間無攪拌浸漬処理し、超純水リンス、乾燥後、洗浄液中に25、30分間無攪拌浸漬処理後、超純水リンス、乾燥後、AFM(原子間力顕微鏡)を用いてCuの表面粗さ(平均面粗さ: Ra)を測定した。表4に洗浄液の組成および結果を示す。

【0049】

【表4】

表4 各洗浄液のCuダメージ性評価結果(表面粗さ)

	添加成分		塩基化合物	pH	Cu表面の平均面粗さ(Ra) (nm)
	種類	濃度 (mmol/L)	種類		
処理前				-	0.88
実施例66	EDTPO	0.5	コリン	9.0	1.29
実施例67	グリホシン	0.5	コリン	9.0	1.00
実施例68	NTMP	0.5	コリン	9.0	1.24
比較例30	シュウ酸(1.2mmol/L)			2.0	3.51

EDTPO: N-N',N'-エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)

NTMP: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)

TEA: トリエタノールアミン

【0050】

表4に示すとおり、表3の結果と同様に、ホスホン酸系キレート剤を添加した塩基性化合物水溶液は、長時間浸漬した場合でも、Cuの表面粗さが大きく増大せず、一般的にCMP後洗浄液として使用されるシュウ酸水溶液と比較して、Cuへのダメージが著しく低かった。

【0051】

<評価5: low-k材料へのダメージ性>

塗布型SiOC系低誘電率(low-k)材料(誘電率: 2.2)を成膜したシリコンウェハーを各洗浄液中について、25、3、30分間無攪拌浸漬処理し、超純水リンス、乾燥後、FT-IR(フーリエ変換赤外吸収分光分析装置)を用いて、赤外吸収(IR)スペクトルを測定し、 $1150\text{cm}^{-1}$ 付近のSi-O結合由来の吸収を比較した。

表5に洗浄液の組成および評価結果、図3~5にIRスペクトルを示す。

【0052】

【表5】

表5 各洗浄液のlow-k材料ダメージ性評価結果(IRスペクトル変化)

	添加成分		塩基化合物	pH	1150 $\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトル変化
	種類	濃度 (mmol/L)	種類		
実施例69	NTMP	0.5	コリン	9.0	なし
実施例70	NTMP	0.5	TEA	9.0	なし
比較例31			TMAH	11.0	あり

NTMP: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)

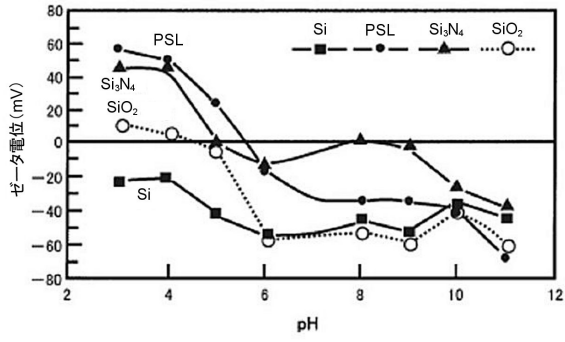
TEA: トリエタノールアミン

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

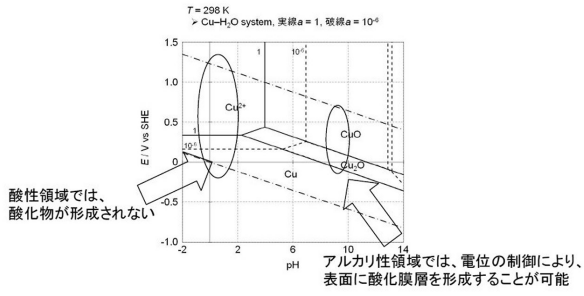
【0053】

表5、図3~5に示すとおり、pHが11のTMAH水溶液は、処理前後でlow-k材料のSi-O結合由来の吸収が大きく変化し、low-k材料の構造変化が生じているが、pHが8~10の範囲内の水溶液では、そのような変化がなく、low-k材料へのダメージが小さかった。

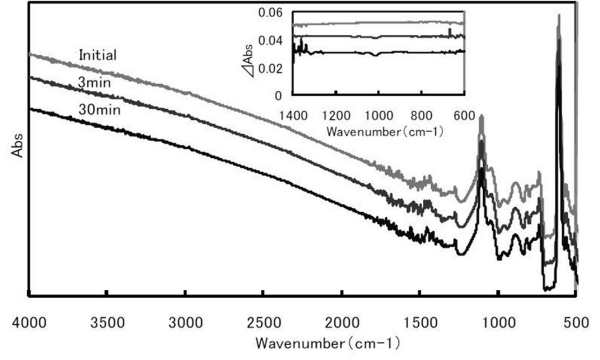
【 図 1 】



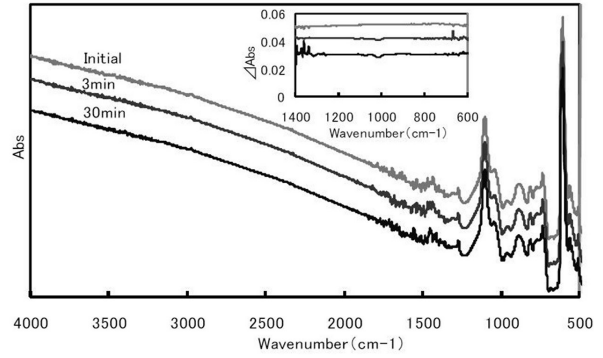
【 図 2 】



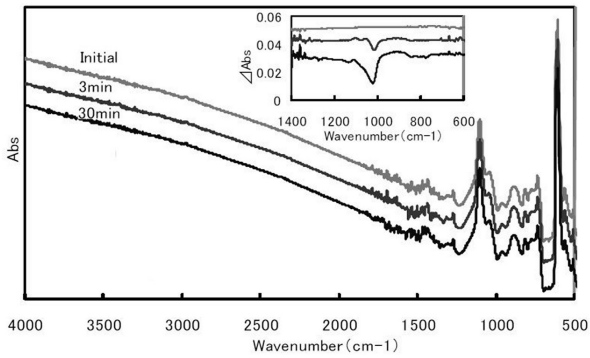
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 1 1 D	17/08	(2006.01)	C 1 1 D	17/08
H 0 1 L	21/304	(2006.01)	H 0 1 L	21/304 6 4 7 A
C 1 1 D	1/02	(2006.01)	H 0 1 L	21/304 6 4 7 B
			C 1 1 D	1/02

(72)発明者 大和田 拓央  
埼玉県草加市稲荷 1 丁目 7 番 1 号 関東化学株式会社中央研究所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 6 0 6 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 5 2 2 5 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 3 8 2 7 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 3 5 6 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 0 1 4 7 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 0 0 2 2 2 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 5 7 8 0 9 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 9 9 0 9 2 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 8 6 9 9 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 1 / 0 7 1 7 8 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 9 - 1 9 4 0 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 6 9 4 9 5 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 9 8 2 0 5 ( U S , A 1 )  
特許第 4 7 5 2 2 7 0 ( J P , B 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0