

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736445号  
(P4736445)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A
HO 1 L 23/52 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 2 2 Q
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 B
	HO 1 L 21/88 Z

請求項の数 14 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-23550 (P2005-23550)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成17年1月31日(2005.1.31)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-260213 (P2005-260213A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成17年9月22日(2005.9.22)	(74) 代理人	100086911
審査請求日	平成19年10月12日(2007.10.12)		弁理士 重野 剛
(31) 優先権主張番号	特願2004-32222 (P2004-32222)	(72) 発明者	池本 慎
(32) 優先日	平成16年2月9日(2004.2.9)		福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		三菱化学株式会社内
前置審査		(72) 発明者	森永 均
			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
		審査官	長谷井 雅昭

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洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材表面にCu膜と低誘電率絶縁膜を有する半導体デバイス用基板をCMP処理後に洗浄する洗浄液であって、半導体デバイス用基板の洗浄液において、以下の成分(a)、(b)、(c)、及び(d)を含み、かつpHが2.7以上6.5未満であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

成分(a)：カルボキシル基を1以上有する炭素数1~10の有機酸

成分(b)：下記一般式(I)で表される有機アルカリ成分



(但し、R<sup>1</sup>は水素原子、或いは水酸基、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<sup>1</sup>は全て同一でもよく、互いに異なっていてもよい。但し、全て同時に水素原子である場合を除く。)

成分(c)：アニオン系界面活性剤

成分(d)：水

【請求項2】

請求項1において、前記成分(c)の含有量が0.0001~1重量%であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項3】

請求項1又は2において、前記成分(a)の含有量が0.05~30重量%であり、前記成分(b)の含有量が0.01~10重量%であり、且つ、前記成分(c)の含有量が

0.0003～1重量%であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか1項において、前記成分(a)と(b)との重量比率[成分(a)/成分(b)]が0.8以上5以下であり、前記成分(c)と(b)との重量比率[成分(c)/成分(b)]が0.01以上0.2以下であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれか1項において、前記Cu膜がCu配線であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか1項において、前記成分(a)がクエン酸であることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項7】

請求項1ないし6のいずれか1項において、前記CMP処理がアゾール系防食剤を含む研磨剤により行われることを特徴とする半導体デバイス用基板洗浄液。

【請求項8】

基板表面にCu膜と低誘電率絶縁膜を有する半導体デバイス用基板を、CMP処理後に洗浄する洗浄方法であって、以下の成分(a)、(b)、(c)、及び(d)を含み、かつpHが2.7以上6.5未満である液を用いて、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。

成分(a)：カルボキシル基を1以上有する炭素数1～10の有機酸

成分(b)：下記一般式(I)で表される有機アルカリ成分



(但し、R<sup>1</sup>は水素原子、或いは水酸基、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<sup>1</sup>は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。但し、全て同時に水素原子である場合を除く。)

成分(c)：アニオン系界面活性剤

成分(d)：水

【請求項9】

請求項8において、前記液中の前記成分(c)の含有量が0.0001～1重量%であ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10】

請求項8又は9のいずれか1項において、前記液中の前記成分(a)の含有量が0.05～30重量%であり、前記成分(b)の含有量が0.01～10重量%であり、且つ、前記成分(c)の含有量が0.0003～1重量%であ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11】

請求項8ないし10のいずれか1項において、前記液中の前記成分(a)と(b)との重量比率[成分(a)/成分(b)]が0.8以上5以下であり、前記成分(c)と(b)との重量比率[成分(c)/成分(b)]が0.01以上0.2以下であ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12】

請求項8ないし11のいずれか1項において、前記Cu膜がCu配線であ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13】

請求項8ないし12のいずれか1項において、前記成分(a)がクエン酸であ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14】

請求項8ないし13のいずれか1項において、前記CMP処理がアゾール系防食剤を含む研磨剤により行われることを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄方法。

10

20

30

40

50

## 【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及びその洗浄方法に係り、特に、金属配線や低誘電率（Low-k）絶縁膜などを表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板に付着した微粒子（パーティクル）や有機汚染、金属汚染を、金属配線を腐食することなく短時間で除去する洗浄液と、この洗浄液を用いた洗浄方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

マイクロプロセッサ、メモリー、CCDなどの半導体デバイスや、TFT液晶などのフラットパネルディスプレイデバイスの製造工程では、シリコンや酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）、ガラス等の基板表面にサブミクロン～サブ0.1ミクロンの寸法でパターン形成や薄膜形成を行っており、製造の各工程において該基板表面の微量な汚染を低減することが極めて重要な課題となっている。基板表面の汚染の中でも特にパーティクル汚染、有機物汚染及び金属汚染はデバイスの電気的特性や歩留まりを低下させるため、次工程に持ち込む前に極力低減する必要がある。このような汚染の除去には、洗浄液による基板表面の洗浄が一般的に行われている。この洗浄には、高洗浄な表面を、副作用なしで、短時間で再現性よく、低コストで洗浄することが求められる。そして、この要求レベルは、近年のデバイスの高集積化、低価格化と共に益々厳しくなっている。

## 【0003】

最近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、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。また、配線を形成するためには、CMP（Chemical Mechanical Polishing）技術の適用が進んでいる。工程間の洗浄には、従来の酸性若しくはアルカリ性溶液と過酸化水素とを混合したRCA洗浄は配線材料が腐食されてしまうので、これを使用することは出来ない。また低誘電率絶縁膜の多くは表面が疎水性のため、洗浄液をはじいてしまうので洗浄が困難である。さらにCMP工程後の洗浄においては、CMPに使用するスラリー（研磨粒子）が配線や低誘電率絶縁膜の表面を汚染してしまう問題がある。これらの課題を解決するために、従来より、様々な洗浄技術の適応が試みられている。

## 【0004】

例えば、表面の遷移金属を腐食することなくパーティクル汚染や金属汚染の除去が行える、特定の構造を持った界面活性剤を含む洗浄液が提案されている（特開2001-284308号公報）。

また、金属配線を有する基板に吸着した金属不純物やパーティクルの除去のため、分散剤及び/又は界面活性剤に有機酸化合物を添加した洗浄液も提案されている（特開2001-007071号公報）。

また、水を滴下したときの表面の接触角が70度以上の基板の接触角を50度以下にす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も提案されている（特開2003-318150号公報）。

また、金属配線を腐食することなくパーティクルや金属汚染の除去が行える有機酸と錯化剤を含んだ洗浄液も提案されている（特許第3219020号公報）。

更には、表面欠陥が大幅に低減された、Cu及びCu合金を平坦化する効率的な方法も提案されている（特開2001-156029号公報）。

また、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も提案されている（特開2003-289060号公報）。

【特許文献1】特開2001-284308号公報

【特許文献2】特開2001-007071号公報

【特許文献3】特開2003-318150号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特許第3219020号公報  
 【特許文献5】特開2001-156029号公報  
 【特許文献6】特開2003-289060号公報  
 【発明の開示】  
 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

半導体デバイスの更なる高速化、高集積化のために、Cuなどの低抵抗金属配線材料や低誘電率材料といった新材料の導入が近年急速に進んでいる。これらを用いた半導体デバイス製造工程における基板洗浄の諸問題を解決するために、前記の様な洗浄法が提案されているが、疎水性の低誘電率絶縁膜や腐食しやすいCu膜の表面上の様々な汚染を短時間で十分に除去できる技術はなく、その確立が求められていた。

10

【0006】

疎水性の低誘電率絶縁膜表面の汚染を効果的に洗浄するためには、界面活性剤を活用して疎水面のぬれ性を向上することが重要である。しかしながら従来技術では、この界面活性剤が超純水を用いたリンス工程で除去されにくい(特にCu表面において)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る問題があった。

【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パーティクル汚染、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浄化することができる半導体デバイス用基板及び洗浄方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、有機酸、有機アルカリ成分及び界面活性剤を含む特定pH値の洗浄液は、基板表面を腐食することなくパーティクル汚染、有機物汚染及び金属汚染の同時除去のみならず、水リンス性を向上し、短時間で基板表面を高浄化することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

本発明の半導体デバイス用基板洗浄液は、基材表面にCu膜と低誘電率絶縁膜を有する半導体デバイス用基板をCMP処理後に洗浄する洗浄液であって、半導体デバイス用基板の洗浄液において、以下の成分(a)、(b)、(c)、及び(d)を含み、かつpHが2.7以上6.5未満であることを特徴とする。

30

成分(a)：カルボキシル基を1以上有する炭素数1～10の有機酸

成分(b)：下記一般式(I)で表される有機アルカリ成分



(但し、R<sup>1</sup>は水素原子、或いは水酸基、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<sup>1</sup>は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。但し、全て同時に水素原子である場合を除く。)

成分(c)：アニオン系界面活性剤

成分(d)：水

40

【0011】

本発明において、成分(a)としては、カルボキシル基を1以上有する炭素数1～10の有機化合物であり、より好ましくは炭素数1～8であり、さらに好ましくは炭素数1～6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。ただし通常、カルボキシル基は5以下である。特に好ましくは酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸及びリンゴ酸よりなる群から選ばれる少なくとも一つの有機酸であることが好ましい。

【0012】

また、成分(b)としては、以下の一般式(I)で表される有機アルカリであり、特に

50

、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を有する水酸化第 4 級アンモニウムが好ましい。



(但し、 $R^1$  は水素原子、或いは水酸基、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。但し、全て同時に水素原子である場合を除く。)

【0013】

また、成分 (c) としては、アニオン系界面活性剤、特に、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、アルキル硫酸エステル及びその塩、アルキルエーテル硫酸エステル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よりなる群より選ばれる少なくとも一つのアニオン系界面活性剤が好ましい。

10

【0014】

また、成分 (a) の含有量は 0.05 ~ 30 重量%、成分 (b) の含有量は 0.01 ~ 10 重量%、成分 (c) の含有量は 0.0003 ~ 1 重量%であることが好ましく、成分 (a) と (b) との重量比率 [成分 (a) / 成分 (b)] は 0.8 以上 5 以下、成分 (c) と (b) との重量比率 [成分 (c) / 成分 (b)] は 0.01 以上 0.2 以下であることが好ましい。

【0015】

本発明の半導体デバイス用基板の洗浄方法は、このような本発明の半導体デバイス用基板洗浄液を用いて、表面に Cu 膜と低誘電率絶縁膜とを有し、かつ、CMP 処理後の半導体デバイス用基板を洗浄することを特徴とする。

20

【0016】

この方法は、特にアゾール系防食剤を含む研磨剤用いる CMP 処理後の半導体デバイス用基板の洗浄に有効である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、シリコンなどの半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラス、低誘電率材料などの絶縁材料、遷移金属又は遷移金属化合物などを表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板において、基板表面を腐食することなく、基板に付着した微粒子 (パーティクル) や有機汚染、金属汚染を同時に除去することが可能である。しかも、水リンス性も良好であるため、短時間で基板表面を高清浄化することができることから、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。尚、水リンス性が良好であるとは、洗浄後の基板を水でリンスした場合に、洗浄液や微粒子、有機汚染、金属汚染が基板表面から除去されやすいことを言う。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

本発明の洗浄液は、成分 (a) として有機酸、成分 (b) として有機アルカリ成分、成分 (c) として界面活性剤、成分 (d) として水を含み、かつ pH が 1.5 以上 6.5 未満のものである。

40

【0020】

本発明において、成分 (a) の有機酸とは、水中で酸性 (pH < 7) を示す有機化合物の総称で、カルボキシル基 (-COOH)、スルホ基 (-SO<sub>3</sub>H)、フェノール性ヒドロキシル基 (ArOH: Ar はフェニル基等のアリール基)、メルカプト基 (-SH) 等の酸性の官能基を持つものを表す。使用される有機酸は特に限定されないが、官能基にカルボキシル基を持つカルボン酸が好ましい。より好ましくは、カルボキシル基を 1 以上有する炭素数 1 ~ 10 の有機化合物であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 8 の有機化合物であ

50

り、中でも好ましくは炭素数 1 ~ 6 の有機化合物である。

【 0 0 2 1 】

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。ただし通常、カルボキシル基は 5 以下である。具体的には例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、エチルメチル酢酸、トリメチル酢酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等が挙げられる。好ましくは、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸が挙げられ、更に好ましくは、酢酸、蔞酸、クエン酸が挙げられる。これらの有機酸成分は、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。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の洗浄液中における成分 ( a ) の含有量は、汚染の除去を充分に行うためには、洗浄液に対して通常 0 . 0 1 重量 % 以上、好ましくは 0 . 0 5 重量 % 以上、さらに好ましくは 0 . 1 重量 % 以上とする。ただし、基板表面を腐食させないことや経済的であることを重視すれば、成分 ( a ) の含有量は通常 3 0 重量 % 以下、好ましくは 1 0 重量 % 以下、さらに好ましくは 2 重量 % 以下とする。成分 ( a ) の濃度が高すぎてもそれ以上の効果は得られない。

【 0 0 2 3 】

本発明において、成分 ( b ) の有機アルカリ成分とは水中でアルカリ性 ( p H > 7 ) を示す有機化合物の総称である。使用する有機アルカリ成分は特に限定されないが、以下の一般式 ( I ) で表される、水酸化第 4 級アンモニウムや、アミン類、アミノアルコール類等が挙げられる。

20



( 但し、R<sup>1</sup> は水素原子、或いは水酸基、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<sup>1</sup> は全て同一でもよく、互いに異なってもよい。但し、全て同時に水素原子である場合を除く。 )

【 0 0 2 4 】

水酸化第 4 級アンモニウムとしては、上記一般式 ( I ) において、R<sup>1</sup> が水酸基、アルコキシ基、又はハロゲンにて置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、特に炭素数 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であるものが好ましい。R<sup>1</sup> 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、ヒドロキシ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。

30

【 0 0 2 5 】

また、アミン類としては、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられ、アミノアルコール類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリメタノールアミンなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

成分 ( b ) として好ましくは一般式 ( I ) で表される水酸化第 4 級アンモニウムが挙げられ、この水酸化第 4 級アンモニウムとしては具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( T M A H )、テトラエ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。

40

【 0 0 2 7 】

上述の有機アルカリ成分の中でも洗浄効果、金属残留が少ないこと、経済性、洗浄液の安定性などの理由から、有機アルカリ成分としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( T M A H )、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 ) などが特に好ましい。これらの有機アルカリ成分は、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。

50

## 【0028】

なお、アンモニアは金属配線に用いられる銅と錯体を形成しやすく、腐食の原因になるので好ましくない。

## 【0029】

本発明の洗浄液中における成分(b)の含有量は、水リンス性を充分良好にするためには、洗浄液に対して通常0.001重量%以上、好ましくは0.01重量%以上、さらに好ましくは0.05重量%以上とする。ただし、汚染除去効果が高いことや経済的であることを重視すれば、成分(b)の含有量は、通常30重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下とする。成分(b)の濃度が高すぎると逆に汚染除去効果が低下する場合がある。

10

## 【0030】

本発明において、成分(c)として使用する界面活性剤は特に限定されず、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、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、アルキル硫酸エステル及びその塩、アルキルエーテル硫酸エステル及びその塩、スルホコハク酸ジエステル及びその塩などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのアルキレンオキサイド型界面活性剤などが挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、アミン塩型界面活性剤や第4級アンモニウム塩型界面活性剤が挙げられる。両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤やベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。中でもアニオン系界面活性剤を使用することが好ましい。更に好ましくは炭素数8~12のアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、炭素数8~12のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩、炭素数8~12のアルキルメチルタウリン酸及びその塩、炭素数8~12のアルキル硫酸エステル及びその塩、炭素数8~12のアルキルエーテル硫酸エステル及びその塩、炭素数8~12のスルホコハク酸ジエステル及びその塩が挙げられる。これらの界面活性剤成分は、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。

20

## 【0031】

本発明の洗浄液中における成分(c)の含有量は、パーティクル汚染除去性能を充分得るためには、洗浄液に対して通常0.0001重量%以上、好ましくは0.0003重量%以上、さらに好ましくは0.001重量%以上とする。ただし、過度の泡立ちを抑えることや廃液処理の負荷を軽減することを重視すれば、成分(c)の含有量は通常1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下とする。成分(c)の濃度が高すぎてもそれ以上の効果は得られない。

30

## 【0032】

なお、成分(c)としての界面活性剤は、通常市販されている形態において1~数千重量ppm程度のNa、K、Fe等の金属不純物を含有している場合があり、この場合には、成分(c)が金属汚染源となる。そのため、成分(c)として使用する界面活性剤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、界面活性剤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は、例えば、界面活性剤を水に溶解した後、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成分(c)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。

40

## 【0033】

本発明においては成分(d)としては水を使用する。水としては、高洗浄な基板表面を得たい場合は、通常、脱イオン水、好ましくは超純水が用いられる。また、水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水などを使用することもできる。

50

## 【0034】

本発明の洗浄液におけるpHは、基板表面の腐食を抑えるためには1.5以上、好ましくは2以上、更に好ましくは3以上とする。ただし金属汚染の除去を充分に行うためには、pHは6.5未満、好ましくは6以下、更に好ましくは5以下とする。

## 【0035】

本発明の洗浄液において、成分(a)の有機酸と成分(b)の有機アルカリ成分との重量比率[成分(a)/成分(b)]は、金属汚染の除去効果を充分に得るためには、0.8以上が好ましく、更に好ましくは1以上とする。ただし、基板表面の腐食を抑えることを重視すれば、該重量比率は、5以下が好ましく、更に好ましくは4以下とする。この重量比率が大きすぎてもそれ以上の効果は得られない。

10

## 【0036】

また、本発明の洗浄液において、有機アルカリは基板表面の界面活性剤の脱離を促進する効果があり、水リンス性向上効果を充分得るためには界面活性剤に比べて有機アルカリ成分を多く含むことが好ましい。このため成分(c)の界面活性剤と成分(b)の有機アルカリ成分との重量比率[成分(c)/成分(b)]は、0.2以下が好ましく、更に好ましくは0.15以下とする。ただし、有機アルカリがあまり多すぎても効果は変わらないため、経済的であることを重視すれば、該重要比率は0.01以上が好ましく、更に好ましくは0.05以上である。

## 【0037】

このような成分(a)~(d)を含む本発明の洗浄液は、洗浄液中の金属不純物のうち、少なくともNa, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Pb, Znの各々の含有量が20ppb以下、中でも5ppb以下、特に0.1ppb以下であることが、洗浄による半導体デバイス用基板の金属汚染を防止する上で好ましい。特に、これら金属不純物の合計含有量が20ppb以下であることが好ましく、中でも5ppb以下、特に0.1ppb以下であることが好ましい。

20

## 【0038】

本発明の洗浄液においては、成分の(a)~(d)に加えて、更に必要に応じて錯化剤を含有させても良い。錯化剤には、基板表面の金属汚染を低減する効果がある。錯化剤としては、従来公知の任意のものを使用できる。錯化剤の種類は、基板表面の汚染レベル、金属の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、化学的安定性などから総合的に判断して選択すればよく、例えば、以下の(1)~(4)に示すものが挙げられる。

30

## 【0039】

(1) ドナー原子である窒素とカルボキシル基及び/又はホスホン酸基を有する化合物：例えば、グリシン等のアミノ酸類；イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸[CyDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、トリエチレントトラミン6酢酸[TTHA]等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)[NTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]等の含窒素ホスホン酸類などが挙げられる。

40

## 【0040】

(2) 芳香族炭化水素環を有し且つ芳香族炭化水素環を構成する炭素原子に直接結合したOH基及び/又はO-基を2つ以上有する化合物：例えば、カテコール、レゾルシノール、タイロン等のフェノール類、その誘導体などが挙げられる。

## 【0041】

(3) 上記(1)、(2)の構造を併せ持った化合物：例えば、次の(3-1)、(3-2)が挙げられる。

(3-1) エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]及びその誘導体：例えば、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸][E

50



DDHMA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-クロルフェニル)酢酸][EDDHC A]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)酢酸][EDDHS A]等の芳香族含窒素カルボン酸類；エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ホスホン酸]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-ホスホフェニル)ホスホン酸]等の芳香族含窒素ホスホン酸類が挙げられる。

(3-2) N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HBED]及びその誘導体：例えば、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HMBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-クロルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸などが挙げられる。

10

#### 【0042】

(4) その他：例えば、エチレンジアミン、8-キノリノール、o-フェナントリン等のアミン類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸等のカルボン酸類；フッ化水素酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、それらの塩；リン酸、縮合リン酸などのオキソ酸類、それらの塩等が挙げられる。

#### 【0043】

上記の錯化剤は、酸の形態のものを使用してもよいし、アンモニウム塩などの塩の形態のものを使用してもよい。

20

#### 【0044】

上述した錯化剤の中でも、洗浄効果、化学的安定性等の理由から、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]等の含窒素ホスホン酸類；エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]及びその誘導体；N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HBED]などが好ましい。中でも洗浄効果の観点からエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸][EDDHMA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]が好ましい。

30

#### 【0045】

上記の錯化剤は、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。

#### 【0046】

本発明の洗浄液中の錯化剤の濃度は、洗浄対象の半導体デバイス用基板の汚染金属不純物の種類と量、基板表面に要求される清浄度レベルによって任意に選択すればよいが、汚染除去や付着防止効果を充分得るためには、一般的には通常1ppm以上、好ましくは5ppm以上、更に好ましくは10ppm以上とする。ただし、基板表面に錯化剤が付着して表面処理後に残留する虞を少なくすることや経済的であることを重視すれば、錯化剤の濃度は、通常10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは200ppm以下とする。

40

#### 【0047】

なお、錯化剤は、通常販売されている試薬において1~数千ppm程度のFe、Al、Zn等の金属不純物を含有しているので、使用する錯化剤が金属汚染源となる場合が考えられる。これらの金属は、初期には錯化剤と安定な錯体を形成して存在しているが、洗浄液として長時間使用しているうちに錯化剤が分解してくると、錯化剤から遊離し、洗浄対象の基体表面に付着する。そのため、本発明で使用する錯化剤は、予め、精製して使用するのが好ましく、精製により各々の金属不純物の含有量が、通常5ppm以下、好ましく

50

は1 ppm以下、更に好ましくは0.1 ppm以下となるようにすることが好ましい。この精製方法としては、例えば、酸性又はアルカリ性溶液に錯化剤を溶解した後、不溶性不純物を濾過分離して取り除き、再び中和して結晶を析出させ、当該結晶を液と分離する方法が好適である。

**【0048】**

本発明の洗浄液はまた、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、含硫黄有機化合物（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）、含窒素有機化合物（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良い炭素数1~4のアルキル基及びノ又は炭素数1~4のヒドロキシアルキル基）、ウレア、チオウレア等）、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等）、アルキルアルコール系化合物（ $R^3OH$ （ $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基））等の防食剤、硫酸、塩酸、メタンスルホン酸などの酸、ヒドラジン等の還元剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガス、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などが挙げられる。

10

**【0049】**

本発明の洗浄液に含有させる他の成分として過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤も挙げられる。半導体デバイス用基板の洗浄工程において、酸化膜のないシリコン（ペアシリコン）基板表面を洗浄する際には、酸化剤の配合により、基板表面へのエッチングによる表面荒れを抑える事ができるので好ましい。本発明の洗浄液に過酸化水素等を含む場合には、洗浄液中の過酸化水素濃度は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上で、通常5重量%以下、好ましくは1重量%以下とされる。

20

**【0050】**

ところで、洗浄する基板の表面には、過酸化水素と反応して溶解する金属材料からなる半導体デバイスの配線やデバイス素子電極が露出している場合がある。このような金属材料としては、例えば、CuやWなどの遷移金属又は遷移金属化合物が挙げられる。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。本発明の洗浄液は、従来のAPM洗浄液とは異なり、過酸化水素を実質的に含有しなくても、このような金属材料に悪影響を及ぼすことなく、十分な洗浄性能を示す。

30

**【0051】**

なお、本発明の洗浄液において、「実質的に過酸化水素を含有しない」とは、洗浄する基板上の材料、例えばCuやW等の配線材料や電極材料、及び低誘電率膜に対し、過酸化水素による腐食や変質などの悪影響を生じさせないことを意味する。つまり、これらの材料が、半導体デバイスとした際に、配線や電極などとして十分に機能することを意味する。そのためには、本発明の洗浄液に過酸化水素が含まれていない様にし、含有されたとしてもその含有量を少なく抑えるほど好ましい。その含有量は例えば、10 ppm以下、好ましくは1 ppm、更に好ましくは10 ppb以下とされる。

**【0052】**

本発明の洗浄液の調製方法は、従来公知の方法によればよい。洗浄液の構成成分（有機酸、有機アルカリ成分、界面活性剤、水、必要に応じて錯化剤等、他の成分）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。

40

**【0053】**

本発明の洗浄液は、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの半導体デバイス用基板表面の洗浄に使用される。特に、高清潔な基板表面が要求される、半導体素子やディスプレイデバイス用などの半導体デバイス用基板を製造する工程における、半導体デバイス用基板表面の洗浄に好適に使用される。これらの基板の表面には、配線、電極などが存在していてもよい。配線や電極の材料としては、Si、Ge、GaAs等の半導体材料； $SiO_2$ 、窒化シリコン

50

、ガラス、低誘電率材料、酸化アルミニウム、遷移金属酸化物（酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等）、 $(Ba, Sr)TiO_2$ （BST）、ポリイミド、有機熱硬化性樹脂などの絶縁材料；W、Cu、Al等の金属又はこれらの合金、シリサイド、窒化物などが挙げられる。ここで低誘電率材料とは、比誘電率が3.5以下である材料の総称である。 $SiO_2$ の比誘電率は3.8~3.9である。

#### 【0054】

特に、本発明の洗浄液は、金属表面を腐食することなく、かつ金属表面に残りやすい界面活性剤が、短時間のリンスで除去が可能で、スループットの向上が出来るため、表面に遷移金属又は遷移金属化合物を有する半導体デバイス用基板の洗浄に好適に使用される。ここで遷移金属としては、W、Cu、Ti、Cr、Co、Zr、Hf、Mo、Ru、Au、Pt、Ag等が挙げられ、遷移金属化合物としては、これらの遷移金属のチッ化物、酸化物、シリサイド等が挙げられる。これらの中では、W及び/又はCuが好ましい。

10

#### 【0055】

また、本発明の洗浄液は、表面に低誘電率層間絶縁膜を有する半導体デバイス用基板の洗浄にも好適に使用される。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。中でも、Flare、SiLK、BLACK DIAMOND、Aurora等の疎水性の強い低誘電率絶縁膜でも本洗浄液を使用すると、基板表面の汚染を短時間で除去できる。

20

#### 【0056】

表面にCuや低誘電率絶縁膜を有する基板の洗浄を行う工程としては、特に、Cu膜に対してCMP（Chemical Mechanical Polishing）を行った後の洗浄工程、配線上の層間絶縁膜にドライエッチングによりホールを開けた後の洗浄工程が挙げられ、上記の効果奏する本発明の洗浄液が好適に使用される。

#### 【0057】

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。研磨剤成分としては、研磨粒子、酸化剤、分散剤やその他添加剤が含まれる。研磨粒子としては、コロイダルシリカ（ $SiO_2$ ）、フュードシリカ（ $SiO_2$ ）、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、セリア（ $CeO_2$ ）などが挙げられる。酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、硝酸鉄、ヨウ素酸カリウムなどが挙げられる。分散剤としては、界面活性剤、KOH、アンモニア、アミンなどが挙げられる。その他添加剤としては、有機酸（クエン酸やキナルジン酸等）や防食剤などが挙げられる。特に、Cu膜のCMP研磨では、Cu膜が腐食しやすく、防食剤を入れることが重要であり、防食剤の中でも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。アゾールとは、ヘテロ原子を2個以上含む5員環芳香族化合物で、ヘテロ原子の少なくとも1個は窒素原子である化合物の総称である。窒素以外のヘテロ原子としては、酸素と硫黄のものが良く知られている。窒素のみの複素環では、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では、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では、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（BTA）系の防食剤が好ましく用いられる。また、研磨剤はその組成により酸性、中性、アルカリ性と様々なpHのものがあり、目的に応じて選択できる。

30

40

#### 【0058】

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、Cu膜表面の腐食を抑える半面、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

50

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が、短時間のリンスで除去可能で、スループットの向上が可能である。特に、アゾール系防食剤が入った研磨剤で、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に使用される。

【0059】

本発明の洗浄方法は、本発明の洗浄液を基板に直接接触させる方法で行われる。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ドル式、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。

10

【0060】

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、スピンドル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、これらの問題が解消されるので好ましい。

【0061】

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ならば、パーティクル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。

20

【0062】

更に、本発明による洗浄の前及び/又は後に、水の電気分解によって得られる電解イオン水、又は、水に水素ガスを溶存させた水素水による洗浄を組み合わせてもよい。

【0063】

洗浄液の温度は、通常は室温とされるが、性能を損なわない範囲で、40～70程度に加熱してもよい。

【実施例】

30

【0064】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0065】

<実施例1～12及び比較例1～6>

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

Cu膜付きの8インチシリコン基板を、ベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で1分間研磨後、17秒間水研磨を行った。このCMP研磨後の基板を、表1に示す配合の洗浄液を用いて、マルチスピナー((株)カイジョー製「KSSP-201」)により、PVA製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は、室温で30秒間実施し、その後、基板を超純水で10秒間又は30秒間リンスし、スピン乾燥して、洗浄済みの基板を得た。

40

【0066】

その後、レーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」)を用いて、基板表面に付着したパーティクル数(粒径0.35μm以上)を測定し、結果を表1に示した。

【0067】

なお、表1中、洗浄液中の各成分の略号は次の通りである。後掲の表2～6においても同様である。

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

50

N ( E t ) 3 : トリエチルアミン

コリン : 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

N H 3 : アンモニア

D B S : ドデシルベンゼンスルホン酸

D P D S A : ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジアンモニウム塩

M M T A : N - ミリストイルメチルタウリンアンモニウム

M S A : メタンスルホン酸

I P A : イソプロピルアルコール

また、表 1 中、洗浄液中の金属不純物濃度は、洗浄液中に含まれる N a , M g , A l , K , C a , F e , C u , P b , Z n の各濃度を表す。後掲の表 2 ~ 6 においても同様である。

10

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

例	洗浄液中の各成分含有量(重量%)										洗浄液中の金属不純物濃度	洗浄液のpH	洗浄液中の成分比率		リンス時間(sec)	パーティクル残存数(>0.35μm)
	成分(a) (クエン酸)	成分(b)		成分(c)		その他		成分(d) (超純水)	成分(a)/ 成分(b)	成分(c)/ 成分(b)						
		種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量									
実施例	1	0.5	TMAH	0.33	DBS	0.007	---	残部	---	4.3	1.5	0.02	10	72		
	2	0.5	TMAH	0.37	DBS	0.017	---	残部	---	4.5	1.4	0.05	10	55		
	3	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	---	残部	---	4.0	1.7	0.06	30	15		
	4	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	---	残部	---	4.0	1.7	0.06	10	23		
	5	0.5	TMAH	0.20	DBS	0.017	---	残部	---	3.3	2.5	0.08	10	13		
	6	0.5	TMAH	0.13	DBS	0.017	---	残部	---	2.9	3.8	0.13	10	50		
	7	0.5	TMAH	0.10	DBS	0.017	---	残部	---	2.7	5.0	0.17	10	159		
	8	0.5	N(Et)3	0.20	DBS	0.017	---	残部	---	3.1	2.5	0.08	10	56		
	9	0.5	グリ	0.27	DBS	0.017	---	残部	---	3.4	1.9	0.06	10	21		
	10	0.5	TMAH	0.29	DPDSA	0.017	---	残部	---	3.3	1.7	0.06	10	4		
	11	0.5	TMAH	0.20	DPDSA	0.017	---	残部	---	4.1	2.5	0.08	10	13		
	12	0.5	TMAH	0.20	MMTA	0.017	---	残部	---	3.3	2.5	0.08	10	6		
比較例	1	0.5	NH3	0.20	DBS	0.017	---	残部	---	9.8	2.5	0.08	10	235		
	2	0.5	---	---	DBS	0.017	---	残部	---	2.1	---	---	30	33		
	3	0.5	---	---	DBS	0.017	---	残部	---	2.1	---	---	10	231		
	4	0.5	TMAH	1.00	DBS	0.017	---	残部	---	12.8	0.5	0.02	10	445		
	5	0.5	---	---	DBS	0.017	MSA	0.20	残部	---	1.6	---	---	10	212	
	6	0.5	---	---	DBS	0.017	IPA	0.20	残部	---	2.2	---	---	10	533	

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

50

表 1 より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、ベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー（酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有）で研磨した後のCu膜上のパーティクル汚染を防止して、高洗浄に洗浄することができ、かつリンス時間も10秒と非常に短くできることが分かる。

【0070】

なお、成分(a)の有機酸としてクエン酸の代わりに酢酸や蔞酸を使用した場合でも、リンス性が向上し、同様の効果が得られることが確認された。

【0071】

<実施例13～14>

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

Cu膜付きの8インチシリコン基板を、防食剤入りCMP用スラリー（アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子含有）で1分間研磨後、17秒間水研磨を行った。このCMP研磨後の基板を、表2に示す配合の洗浄液を用いて、マルチスピンナー（（株）カイジョー製「KSSP-201」）により、PVA製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は、室温で30秒間実施し、この後、基板を超純水で30秒間リンスし、スピン乾燥して、洗浄済みの基板を得た。

【0072】

その後、レーザー表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」）を用いて、基板表面に付着したパーティクル数（粒径0.35μm以上）を測定し、結果を表2に示した。

【0073】

【表2】

例		実施例13	実施例14	
半 導 体 デ バ イ ス 用 基 板 洗 浄 液	成分(a):クエン酸含有量(重量%)	0.25	0.25	
	成分(b):TMAH含有量(重量%)	0.10	0.14	
	成分(c):	DBS含有量(重量%)	0.008	-
		DPDSA含有量(重量%)	-	0.008
	成分(d):超純水含有量	残部	残部	
	金属不純物濃度(ppb)	<1	<1	
	pH	3.3	4.0	
	成分(a)/成分(b)比率	2.5	1.8	
	成分(c)/成分(b)比率	0.08	0.06	
パーティクル残存数(>0.35μm)		22	11	

【0074】

表 2 より、明らかなように、Cu膜上のパーティクル残存数はいずれも非常に少なく、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、防食剤入りCMP用スラリー（アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子含有）で研磨した後のCu膜上のパーティクル汚染を防止して、高洗浄に洗浄することができることが分かる。

【0075】

## &lt;実施例15～16&gt;

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

Cu膜付きの8インチシリコン基板を、ベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で1分間研磨後、水研磨を行わず研磨を終了し基板を取り外した。研磨パッド上にCu汚染を残留させた状態で、続けてLow-k膜(BLACK DIAMOND)膜付きの8インチシリコン基板をベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子)で1分間研磨後、17秒間水研磨を行った。このCMP研磨後のLow-k膜(BLACK DIAMOND)膜付き基板を、表3に示す配合の洗浄液を用いて、マルチスピナー((株)カイジョー製「KSSP-201」)により、PVA製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は、室温で30秒間実施し、この後、基板を超純水で30秒間又は60秒間リンスし、スピン乾燥して、洗浄済みの基板を得た。

10

## 【0076】

その後、レーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」)を用いて、基板表面に付着したパーティクル数(粒径0.2μm以上)を測定し、結果を表3に示した。

## 【0077】

## 【表3】

例		実施例15	実施例16
半 導 体 デ バ イ ス 用 基 板 洗 浄 液	成分(a):クエン酸含有量(重量%)	0.5	0.5
	成分(b):TMAH含有量(重量%)	0.29	0.29
	成分(c):DBS含有量(重量%)	0.017	0.017
	成分(d):超純水含有量	残部	残部
	金属不純物濃度(ppb)	<1	<1
	pH	4.0	4.0
	成分(a)/成分(b)比率	1.7	1.7
	成分(c)/成分(b)比率	0.06	0.06
リンス時間(sec)		30	60
パーティクル残存数(>0.2μm)		77	80

20

30

## 【0078】

表3より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、通常は洗浄しにくいLow-k膜付き基板であっても、ベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で研磨した後のパーティクル汚染を防止して、高洗浄に洗浄することができる事が分かる。

## 【0079】

## &lt;実施例17～18&gt;

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

Cu膜付きの8インチシリコン基板を、防食剤入りCMP用スラリー(アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で1分間研磨後、水研磨を行わず研磨を終了し基板を取り外した。研磨

40

50



パッド上にCu汚染を残留させた状態で、続けてLow-k膜(BLACK DIAMOND)膜付きの8インチシリコン基板を防食剤入りCMP用スラリー(アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子)で1分間研磨後、17秒間水研磨を行った。このCMP研磨後のLow-k膜(BLACK DIAMOND)膜付き基板を、表4に示す配合の洗浄液を用いて、マルチスピナー((株)カイジョー製「KSSP-201」)により、PVA製のブラシを用いてブラスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は、室温で30秒間実施し、この後、基板を超純水で30秒間リンスし、スピン乾燥して、洗浄済みの基板を得た。

【0080】

その後、レーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」)を用いて、基板表面に付着したパーティクル数(粒径0.2μm以上)を測定し、結果を表4に示した。

【0081】

【表4】

例		実施例17	実施例18	
半 導 体 デ バ イ ス 用 基 板 洗 浄 液	成分(a):クエン酸含有量(重量%)	0.25	0.25	
	成分(b):TMAH含有量(重量%)	0.10	0.14	
	成分(c):	DBS含有量(重量%)	0.008	--
		DPDSA含有量(重量%)	--	0.008
	成分(d):超純水含有量	残部	残部	
	金属不純物濃度(ppb)	<1	<1	
	pH	3.3	4.0	
	成分(a)/成分(b)比率	2.5	1.8	
	成分(c)/成分(b)比率	0.08	0.06	
パーティクル残存数(>0.2μm)		166	173	

【0082】

表4より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、通常は洗浄しにくいLow-k膜付き基板であっても、防食剤入りCMP用スラリー(アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で研磨した後のパーティクル汚染を防止して、高洗浄に洗浄することができることが分かる。

【0083】

表1~4より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、Cu膜及びLow-k膜のいずれに対しても、またベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)及び防食剤入りCMP用スラリー(アルカリ性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)のいずれのスラリーで研磨した後であっても、パーティクル汚染を防止して、高洗浄に洗浄することができることが分かる。また本発明の半導体デバイス用基板洗浄液は、リンス時間も従来より短縮できることが分かる。

【0084】

<実施例19>

(スクラブ式洗浄による金属汚染の洗浄性評価)

Cu膜付きの8インチシリコン基板を、ベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子含有)で1分間研磨後、水研磨を行わず研磨を終了し基板を取り外した。研磨パッド上にCu汚染を残留させた状態で、続けてTEOS(テトラエトキシシラン)膜付きの8インチシリコン基板をベンゾトリアゾール系防食剤入りCMP用スラリー(酸性、SiO<sub>2</sub>粒子)で1分間研磨後、17秒間水研磨を行った。研磨後のTEOS膜付きの基板を、表5に示す洗浄液を用いて、マルチスピンナー((株)カイジョー製「KSSP-201」)により、PVA製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄し、金属汚染を除去した。洗浄液による洗浄は、室温で30秒間実施し、この後、基板を超純水で60秒間リンスし、スピン乾燥して、洗浄済みの基板を得た。

10

【0085】

この基板上の残留汚染金属(Fe、Cu)を、以下の方法で分析し、結果を表5に示した。

【0086】

(残留汚染金属の分析方法)

基板表面にある金属を、フッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%を含む水溶液で、基板を処理することによって回収し、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて該金属量を測定し、基板表面での金属濃度( $\times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>)に換算した。

20

【0087】

【表5】

例		実施例19	
半 導 体 デ バ イ ス 用 基 板 洗 浄 液	成分(a):クエン酸含有量(重量%)	0.5	
	成分(b):TMAH含有量(重量%)	0.29	
	成分(c):DBS含有量(重量%)	0.017	
	成分(d):超純水含有量	残部	
	金属不純物濃度(ppb)	<1	
	pH	4.0	
	成分(a)/成分(b)比率	1.7	
	成分(c)/成分(b)比率	0.06	
残留汚染金属濃度 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )		Fe	2
		Cu	2

30

40

【0088】

表5より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液によれば、金属汚染も防止して、高洗浄に洗浄することができることが分かる。

【0089】

<実施例20及び比較例7>

(Cu膜エッチングレート評価)

50

Cu膜付きの8インチシリコン基板片(1.5cm×2cm)を、表6に示す洗浄液に3時間浸した。浸漬後の洗浄液のCu濃度(ppb)を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて測定し、下記式により洗浄液のCuエッチングレート(nm/min)を計算した。

$$\text{Cuエッチングレート(nm/min)} = C \times L / G / S / 100 / H$$

C: 洗浄液のCu濃度(ppb)

L: 洗浄液量(cm<sup>3</sup>)

G: Cuの密度(8.95g/cm<sup>3</sup>)

S: Cu基板片の面積(cm<sup>2</sup>)

H: 浸漬時間(180min)

10

【0090】

【表6】

例		実施例20	比較例7
半 導 体 デ バ イ ス 用 基 板 洗 浄 液	成分(a):クエン酸含有量(重量%)	0.25	0.25
	成分(b):TMAH含有量(重量%)	0.10	-
	成分(c):DBS含有量(重量%)	0.008	0.008
	成分(d):超純水含有量	残部	残部
	金属不純物濃度(ppb)	<1	<1
	pH	4.0	2.1
	成分(a)/成分(b)比率	2.5	-
	成分(c)/成分(b)比率	0.08	-
エッチングレート(nm/min)		0.05	0.17

20

30

【0091】

表6より、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液はCuエッチングレートが非常に低く、基板上の金属配線の腐食を防止しつつ、高洗浄に洗浄できることが分かる。

【0092】

以上の結果から、本発明の洗浄液は、防食剤入りCMP用スラリーで研磨した後の、微粒子(パーティクル)の除去性に優れ、かつ短時間リンスによる洗浄性にも優れていることが明らかである。また、金属汚染の除去性や金属配線の腐食防止についても同様に優れた洗浄効果が奏されることが明らかである。

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-289060(JP,A)  
特開2003-076037(JP,A)  
特開平08-064594(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304  
H01L 21/3205