



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103146509 A

(43) 申请公布日 2013.06.12

(21) 申请号 201210517904.2

(22) 申请日 2012.12.05

(30) 优先权数据

2011-267368 2011.12.06 JP

(71) 申请人 关东化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 谷口优美子 守田菊惠

堀家千代子 大和田拓央

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理事

务所(普通合伙) 11270

代理人 蒋雅洁 孟桂超

(51) Int. Cl.

C11D 7/32(2006.01)

C11D 7/36(2006.01)

C11D 10/02(2006.01)

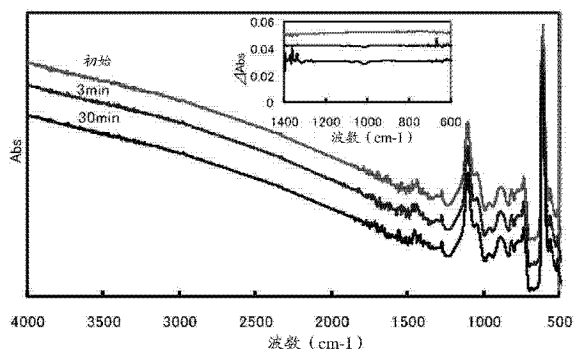
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

清洁液组合物及其浓缩液和使用清洁液组合物的清洁方法

(57) 摘要

本发明提供一种在半导体元件等电子设备的制造工艺中对金属杂质和微粒的除去性能优异且不腐蚀Cu,对含有铜配线的半导体基板进行清洁的清洁液组合物。所述清洁液组合物为对含有铜配线的半导体基板进行清洁的清洁液组合物,包括一种或两种以上的不含金属的碱性化合物以及一种或两种以上磷酸类螯合剂,且氢离子浓度(pH)为8~10。本发明还提供上述清洁液组合物的浓缩液,以及使用该清洁液组合物的清洁方法。



1. 一种清洁液组合物,所述清洁液组合物为对含有铜配线的半导体基板进行清洁的清洁液组合物,所述清洁液组合物包括一种或两种以上的不含金属的碱性化合物以及一种或两种以上的膦酸类螯合剂;且 pH 为 8 ~ 10。

2. 根据权利要求 1 所述的清洁液组合物,其中所述含有铜配线的半导体基板为化学机械研磨后的基板。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的清洁液组合物,其中所述不含金属的碱性化合物为季铵化合物或直链脂肪族胺。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述清洁液组合物不含过氧化氢水溶液。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述清洁液组合物不含抗坏血酸。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述清洁液组合物不含羧酸类螯合剂。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述不含金属的碱性化合物为除四甲基氢氧化铵之外的季铵化合物或烷醇胺。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述膦酸类螯合剂为 N,N,N',N' - 乙二胺四(亚甲基膦酸)、甘氨酸-N,N-二(亚甲基膦酸)、氨基三(亚甲基膦酸)或它们的盐。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的清洁液组合物,其中所述清洁液组合物进一步包括一种或两种以上的阴离子型或非离子型表面活性剂。

10. 一种浓缩液,所述浓缩液稀释 10 至 1000 倍而成为权利要求 1 至 9 中任一项所述的清洁剂组合物。

11. 根据权利要求 10 所述的浓缩液,其中利用含水的稀释液进行稀释。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的浓缩液,其中 pH 为 10 ~ 12。

13. 一种使用权利要求 1 至 9 中任一项所述的清洁液组合物对含有铜配线的半导体基板进行清洁的方法。

清洁液组合物及其浓缩液和使用清洁液组合物的清洁方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在电子设备的清洁中使用的清洁液组合物。更详细地,本发明涉及一种在半导体元件等电子设备的制造工艺中,在对进行了研磨处理、蚀刻处理、化学机械研磨(以下称为“CMP”)处理等的金属材料表面、特别是含有铜配线的半导体基板的清洁中使用的清洁液,以及使用该清洁液的该电子设备的清洁方法。

背景技术

[0002] 随着 IC 的高集成化,微量的杂质对设备的性能和产率具有较大的影响,因此要求严格的污染控制。也就是说,要求对基板的污染进行严格控制,为此在半导体制造的各个工艺中使用各种清洁液。

[0003] 一般地,作为半导体用基板清洁液,为了除去粒子污染,使用作为碱性清洁液的氨水-过氧化氢水溶液-水(SC-1),为了除去金属污染,使用作为酸性清洁液的硫酸-过氧化氢水溶液、盐酸-过氧化氢水溶液-水(SC-2)、稀氟酸等,根据目的单独或组合使用各种清洁液。

[0004] 另一方面,随着设备的微细化和多层配线构造化的发展,在各个工艺中,追求基板表面更加致密的平坦化,在半导体制造工艺中作为新技术引入了在供给研磨粒子和化学药品的混合物浆料的同时,使用称为软皮(バフ)的研磨布压接晶片,通过旋转同时利用化学作用和物理作用,对绝缘膜和金属材料进行研磨和平坦化的 CMP 技术。另外同时,构成平坦化的基板表面、浆料的物质也发生迁移。CMP 后的基板表面被浆料中含有的氧化铝和二氧化硅、以氧化铈粒子为代表的粒子、以及被研磨表面的构成物质和浆料中含有的来自药品的金属杂质所污染。

[0005] 由于这些污染物会引起图案缺陷、粘附性不良、电气特性不良等,因此需要在进入后续工艺之前完全去除。作为用于去除这些污染物的一般 CMP 后清洁,进行同时利用清洁液的化学作用和聚乙烯醇制成的海绵刷等的物理作用的刷洗。作为清洁液,现有技术中使用如氨的碱来去除粒子。另外,对于去除金属污染,专利文件 1 和专利文件 2 中提出了使用有机酸和络合剂的技术。

[0006] 进一步,作为同时去除金属污染和粒子污染的技术,专利文件 3 提出了有机酸和表面活性剂组合的清洁液。但是,随着半导体元件的配线图案微细化的发展,重视 CMP 后清洁中 Cu 的腐蚀,对于酸性清洁液,存在表面的粗糙度增大的问题。另一方面,对于碱性清洁液,随着配线的微细化,对所导入的低介电常数(low-k)层间绝缘膜材料造成损害。

[0007] 专利文件 4 中,记载了含有膦化合物以及环氧乙烷化合物和/或环氧丙烷化合物等的发泡性小的清洁剂组合物;专利文件 5 中,记载了含有羧酸、含胺化合物和膦酸的 CMP 后半导体表面的净化溶液;专利文件 6 中,记载了含有碱性成分和防吸附剂的半导体晶片处理液;专利文件 7~9 中,记载了含有表面活性剂和螯合剂的对半导体基板和磁盘等进行清洁的各种清洁组合物,但是都没有讨论具有铜配线的基板。

[0008] 作为对具有 Cu 配线的基板进行清洁的组合物,专利文件 10 中,记载了具有磺酸类

聚合物的组合物；专利文件 11 中，记载了含有多孔性电介质、阻碍腐蚀的溶剂化合物、有机共溶剂、金属螯合剂和水的清洁组合物；专利文件 12 中，记载了含有螯合剂或其盐、碱金属氢氧化物和水的清洁液，但是都没有讨论这些组合物对于低介电常数材料的损害，也没有针对去除微粒和金属杂质这二者进行讨论。专利文件 13 中，记载了含有对低介电常数材料的表面进行钝化的钝化剂的清洁液，但是需要对由于该钝化剂形成的钝化膜进行去除的工序。

[0009] 这样，目前为止尚没有发现一种对金属杂质和微粒的去除性优异，且不存在铜腐蚀和损害低介电常数层间绝缘膜问题的清洁液。

[0010] 专利文件 1：日本特开平 10-072594 号公报

[0011] 专利文件 2：日本特开平 11-131093 号公报

[0012] 专利文件 3：日本特开 2001-7071 号公报

[0013] 专利文件 4：日本特开平 11-116984 号公报

[0014] 专利文件 5：日本特表 2003-510840 号公报

[0015] 专利文件 6：日本特开平 06-041773 号公报

[0016] 专利文件 7：日本特开 2009-084568 号公报

[0017] 专利文件 8：日本特开 2009-087523 号公报

[0018] 专利文件 9：日本特开 2010-163608 号公报

[0019] 专利文件 10：日本特开 2011-040722 号公报

[0020] 专利文件 11：日本特开 2009-081445 号公报

[0021] 专利文件 12：国际公布第 2004/042811 号

[0022] 专利文件 13：日本特表 2008-543060

发明内容

[0023] 由此，本发明的目的在于，提供一种在半导体元件等电子设备的制造工艺中，在进行了研磨处理、蚀刻处理、化学机械研磨（CMP）处理等的金属材料表面，特别是含有铜配线的半导体基板的清洁中，对金属杂质和微粒的去除性优异且能够不腐蚀 Cu 等金属材料而进行清洁的清洁液。

[0024] 本发明人在为了解决上述问题而潜心研究的过程中，发现了一种含有一种或两种以上的不含金属的碱性化合物以及一种或两种以上的膦酸类螯合剂，且氢离子浓度（pH）为 8 ~ 10 的清洁液组合物，该清洁液组合物可同时具备对金属杂质和微粒的高去除性，不腐蚀 Cu 等金属材料，且以薄氧化膜进行保护清洁后的 Cu 表面，从而进一步抑制氧化，通过进一步研究，结果完成了本发明。

[0025] 也就是说，本发明涉及以下内容。

[0026] (1) 一种清洁液组合物，所述清洁液组合物为对含有铜配线的半导体基板进行清洁的清洁液组合物，包括一种或两种以上的不含金属的碱性化合物以及一种或两种以上膦酸类螯合剂，且氢离子浓度（pH）为 8 ~ 10。

[0027] (2) 根据上述 (1) 所述的清洁液组合物，其中所述含有铜配线的半导体基板为化学机械研磨（CMP）后的基板。

[0028] (3) 根据上述 (1) 或 (2) 所述的清洁液组合物，其中所述不含金属的碱性化合物为

季铵化合物或直链脂肪族胺。

[0029] (4) 根据上述 (1) 至 (3) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述清洁液组合物不含过氧化氢水溶液。

[0030] (5) 根据上述 (1) 至 (4) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述清洁液组合物不含抗坏血酸。

[0031] (6) 根据上述 (1) 至 (5) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述清洁液组合物不含羧酸类螯合剂。

[0032] (7) 根据上述 (1) 至 (6) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述不含金属的碱性化合物为除四甲基氢氧化铵之外的季铵化合物或烷醇胺。

[0033] (8) 根据上述 (1) 至 (7) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述磷酸类螯合剂为 N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基磷酸) (EDTPO)、甘氨酸 -N, N- 二 (亚甲基磷酸) (草甘二膦)、氨基三 (亚甲基磷酸) (NTMP) 或它们的盐。

[0034] (9) 根据上述 (1) 至 (8) 中任一项所述的清洁液组合物, 其中所述清洁液组合物进一步包括一种或两种以上的阴离子型或非离子型表面活性剂。

[0035] (10) 一种浓缩液, 所述浓缩液稀释 10 至 1000 倍而成为上述 (1) 至 (9) 中任一项所述的清洁剂组合物。

[0036] (11) 根据上述 (10) 所述的浓缩液, 其中利用含水的稀释液进行稀释。

[0037] (12) 根据上述 (10) 或 (11) 所述的浓缩液, 其中 pH 为 10 ~ 12。

[0038] (13) 一种使用上述 (1) 至 (9) 中任一项所述的清洁液组合物对含有铜配线的半导体基板进行清洁的方法。

[0039] 本发明的清洁液组合物在半导体元件等电子设备的制造工艺中, 在进行了研磨处理、蚀刻处理、化学机械研磨 (CMP) 处理等的金属材料表面清洁中, 对金属杂质和微粒的去除性优异且能够不腐蚀 Cu 等金属材料, 且以薄氧化膜保护清洁后的 Cu 表面, 从而进一步抑制氧化。

附图说明

[0040] 图 1 为示出了 PSL (聚苯乙烯胶乳) 粒子表面、SiO₂ 表面、SiN₄ 表面和 BareSi 表面的 ζ 电势的 pH 值依赖性的图 (THE CHEMICAL TIMES 2005, No. 4, p6) ;

[0041] 图 2 为示出 Cu- 水体系的普贝 (プールベ) 线图的图 ;

[0042] 图 3 为示出实施例 69 中对处理后的涂布型 SiOC 类低介电常数 (low-k) 材料进行成膜的硅晶片的红外吸收 (IR) 光谱的图 ;

[0043] 图 4 为示出了实施例 70 中对处理后的涂布型 SiOC 类低介电常数 (low-k) 材料进行成膜的硅晶片的红外吸收 (IR) 光谱的图 ;

[0044] 图 5 为示出了实施例 31 中对处理后的涂布型 SiOC 类低介电常数 (low-k) 材料进行成膜的硅晶片的红外吸收 (IR) 光谱的图。

具体实施方式

[0045] 本发明在一个实施方式中提供一种对含有铜配线的半导体基板进行清洁的清洁液组合物, 该组合物含有一种或两种以上的不含金属的碱性化合物和一种或两种以上的磷

酸类螯合物,且氢离子浓度 (pH) 为 8 ~ 10。

[0046] 本发明的清洁液组合物适用于含有铜配线的半导体基板,特别适用于化学机械研磨 (CMP) 后的基板。CMP 后的基板表面除了基板表面的各种配线和阻挡金属材料 (Cu、Ti 类化合物、Ta 类化合物、Ru 等) 以及绝缘膜材料 (SiO₂、低介电常数材料) 之外,还存在浆料中所含有的微粒和金属杂质。微粒主要是氧化铝、二氧化硅和氧化铈,金属杂质可以举出研磨过程中溶解于浆料中而再附着的 Cu、来自浆料中的氧化剂的 Fe、或浆料中所含有的 Cu 防腐剂与 Cu 反应得到的 Cu 的有机金属络合物。

[0047] 本发明中,低介电常数材料为用于层间绝缘膜等具有低介电常数的材料,可以举出例如但不限于 SiOC 材料、多孔硅、含硅有机聚合物、芳香族烯丙醚化合物、碳氟化合物等,现在主要使用多孔硅和含硅有机聚合物。具体地,可以举出 Black Diamond (Applied Materials, Inc. 制造)、Aurora (ASM International 制造)、CERAMATE NCS (日揮触媒化成制造) 等。

[0048] 本发明中所使用的碱性化合物只要是能够调整到规定 pH 的化合物则没有特别限定,但在用于电子设备的范围内,优选不含金属的碱性化合物。如果组合物中含有金属,则发生逆向污染和向金属内部的扩散,成为层间绝缘膜的绝缘不良造成的泄露电流增大和半导体特性劣化的原因。

[0049] 碱性化合物的粒子可以举出季铵化合物和胺,但不限于此。季铵化合物可以举出四甲基氢氧化铵 (TMAH)、三甲基-2-羟乙基氢氧化铵 (胆碱)、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵等。其中优选胆碱和四乙基氢氧化铵。

[0050] 胺可以举出脂肪族伯、仲和叔胺等有机胺、脂环胺、芳香族胺和杂环胺等,但不限于此。脂肪族伯胺的例子可以举出但不限于单乙醇胺、乙二胺、2-(2-氨基乙氧基乙醇) 和 2-(2-氨基乙氨基) 乙醇。

[0051] 脂肪族仲胺的例子可以举出但不限于:二乙醇胺、N-甲氨基乙醇、二丙胺和 2-乙氨基乙醇。脂肪族叔胺的例子可以举出但不限于:三乙醇胺、二甲氨基乙醇和乙基二乙醇胺。

[0052] 脂环胺的例子可以举出但不限于:环戊胺、环己胺。

[0053] 芳香族胺的例子可以举出但不限于:苯胺。

[0054] 杂环胺的例子可以举出但不限于:哌啶、N-甲基哌啶、N-氨基乙基哌啶、哌嗪、N-甲基哌嗪、N, N' -二甲基哌嗪、N-羟乙基哌嗪、N-甲基-N'-羟乙基哌嗪、N-氨基乙基哌嗪、N, N' -二甲基氨基乙基甲基哌嗪、吗啉、N-甲基吗啉、N-羟乙基吗啉、N-氨基乙基吗啉。

[0055] 碱性化合物由于其分子构造存在对低介电常数材料造成损害的情况。特别是在使用伯胺的情况下,大多对低介电常数材料造成损害,因此碱性化合物更优选伯胺、叔胺或季铵化合物。另外,在胺中结构内具有环状结构的脂环胺、环状胺和杂环胺的一部分化合物,也存在牢固地吸附在 Cu 表面上成为异物的担忧,因此更优选烷醇胺等直链脂肪族胺。进一步,伯胺或仲胺的一部分化合物与 Cu 的络合稳定度常数高,形成水溶性络合物,因此存在 Cu 溶解的倾向。从而,作为胺,优选脂肪族仲胺中的二乙醇胺、脂肪族叔胺中的三乙醇胺,特别优选三乙醇胺。

[0056] 进一步,碱性化合物的含量由于调整随着碱性化合物的种类和其他成分的种类、含量而变化的pH的作用,没有特别限定,但使用时的含量优选在0.5~50mmol/L,特别优选0.5~30mmol/L。碱性化合物的含量过低的情况下,少许组成的变动和杂质的混入就可能引起pH变化,碱性化合物的含量过高的情况下,存在低介电常数材料的损害增大的担忧。

[0057] 本发明的一实施方式中,不含四甲基氢氧化铵(TMAH)。四甲基氢氧化铵在季铵化合物之中毒性较高,近年来存在制造厂商考虑到在制造工艺中对作业人员的影响而避免使用的倾向,优选尽量不含有四甲基氢氧化铵。

[0058] 在本发明中,清洁液组合物的pH优选为8~10。本发明清洁液的一个重要特征就是,不使用表面活性剂也能去除微粒。这是由于在碱性区域中, SiO_2 、 TiO_2 等氧化物表面带电变化(参见图1),利用这一点,同时对基板和微粒的带电进行负控制,在静电排斥力的作用下使基板与微粒分离。然而,现有的碱性清洁液不能充分去除基板表面的金属杂质。这认为是由于在碱性区域中,金属杂质与氢氧化物离子(OH⁻)反应,作为氢氧化物或羟基络合物吸附于基板表面,不溶解于溶液中。

[0059] 如果降低pH,则金属杂质的去除性提高,但在微粒的去除性降低的同时,存在施加于基板表面的Cu的损害增大的倾向。另外,反过来如果提高pH,则微粒的去除性提高,但在金属杂质的去除性降低的同时,存在在碱性区域中对脆弱的SiOC体系低介电常数材料的损害增大的倾向。

[0060] 另外,只要在这个pH范围内,则在Cu-CMP后的清洁中,能够在清洁后的Cu表面形成薄薄的 Cu_2O 层,能够抑制放置于大气中时的剧烈的表面氧化。Cu在水体系中,在酸性范围的pH下为 Cu^{2+} 或CuO的状态,因此是活性较高的状态,容易发生剧烈氧化;而在碱性范围内为CuO和 Cu_2O 的状态(参见图2)。从而,在酸性范围的pH下,CMP后的Cu表面发生不均一的氧化反应,表面覆盖不均一的氧化膜,表面粗糙度增大。与此相对,在pH8~10下,能够形成薄薄的 Cu_2O 层,因此该层起到保护膜的作用,抑制剧烈氧化,从而可以进行平坦型优异的清洁。

[0061] 本发明的清洁液组合物含有膦酸类螯合剂。为了赋予金属杂质去除性,添加螯合剂是有效的,但是根据溶液的pH和去除对象的金属种类不同,去除效果也不同,难以选择符合用途的螯合剂。一般所使用的NTA、EDTA和DPTA等羧酸类螯合剂、草酸、乳酸等脂肪族羧酸及其盐、安息香酸等芳香族羧酸及其盐、羟基羧酸及其盐、磺酸类螯合剂、以及氨基酸等,在该pH范围内,无法充分发挥其络合作用,对金属杂质的去除性低。对此,膦酸类螯合剂在pH8~10的范围内,对金属杂质的去除性优异,特别是对Fe和Zn二者均有效地发挥作用。

[0062] 膦酸类螯合剂可以举出但不特别限于:甲基二膦酸、氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、氨基三亚甲基膦酸(NTMP)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTPO)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)、亚丙基二胺四(亚甲基膦酸)、二亚甲基三胺五(亚甲基膦酸)、三亚甲基四胺六(亚甲基膦酸)、三氨基三乙胺六(亚甲基膦酸)、反式-1,2-环己二胺四(亚甲基膦酸)、乙二醇醚二胺四(亚甲基膦酸)和四亚乙基五胺七(亚甲基膦酸)、甘氨酸-N,N-双(亚甲基膦酸)(草甘二膦)。其中,优选EDTPO、草甘二膦和NTMP。膦酸类螯合剂可以单独使用也可以组合使用。

[0063] 膦酸类螯合剂的含量没有特别限定,但使用时的含量优选为0.1~10mmol/L,特

别优选 0.5 ~ 5mmol/L。磷酸类螯合剂的含量过低的情况下,对金属杂质的去除能力不足,磷酸类螯合剂的含量过高的情况下,对施加于基板表面的金属材料的损害增大,存在发生表面粗糙的担忧。

[0064] 本发明的清洁剂组合物中不需要过氧化氢。如果过氧化氢共存,则不仅发生 Cu 等金属材料的腐蚀,还产生由于过氧化氢的分解而担心组合物的稳定性。另外,本发明的清洁剂组合物不需要作为还原剂而起作用的抗坏血酸。这是由于本发明的清洁剂组合物选择了适当的成分和含量、pH 范围,因此清洁时能够抑制 Cu 的腐蚀,同时在处理后的 Cu 表面形成薄薄的氧化膜。因此,不需要提高清洁液的还原性。从而,能够消除由于抗坏血酸的共存导致的对金属杂质去除性低下、由于抗坏血酸的分解造成组合物的不稳定的问题。

[0065] 本发明的清洁液组合物在一实施方式中,优选不含有对 Cu 表面的反应性高,含 N 和 / 或 S 的杂环化合物,例如三唑、噻唑、四唑、咪唑等以及硫醇和吡嗪等。这样的化合物牢固地吸附到 Cu 表面,保持原状从而成为电气特性恶化的原因,因而进一步必要去除它们的工艺,特别是苯并三唑,生物分解性低,利用微生物分解进行废液处理的负荷很大,因此不优选。

[0066] 为了提高微粒的去除性,本发明的清洁液组合物也可以添加表面活性剂。表面活性剂的种类根据要去除的微粒和基板适当选择,但优选水溶性的阴离子型或非离子型。其中,对于非离子型,存在由于结构中的环氧乙烷和环氧丙烷的数量和比率而使对低介电常数材料的侵害增大的情况,在选择时需要注意。

[0067] 本发明的清洁液组合物由于大部分由水构成,因此,在电子设备的生产线上设置有稀释混合装置的情况下,可以以浓缩品进行提供,并在临使用前利用含水的稀释液(这包含仅以超纯水为稀释液的情况)稀释使用,从而能够有助于降低运输成本,减少运输时的二氧化碳气体,并且减少电子设备制造商的制造成本。

[0068] 本发明的浓缩液的浓缩倍数根据所构成的组成适当确定,但大概为 10 倍以上,优选为 10 ~ 1000 倍,更优选为 50 ~ 200 倍。

[0069] 本发明的清洁方法在一实施方式中,是使用含有一种或两种以上的不含金属的碱性化合物以及一种或两种以上的磷酸类螯合剂、且氢离子浓度 (pH) 为 8 ~ 10 的上述清洁液组合物,对含有铜配线的半导体基板进行清洁的方法。

[0070] 实施例

[0071] 下面,针对本发明的清洁液组合物,通过实施例和比较例对本发明进行更详细的说明,但本发明不限于这些实施例。

[0072] 评价 1 :金属杂质的去除性

[0073] 对硅晶片使用体积比氨水 (29 重量%) - 过氧化氢水溶液 (30 重量%) - 水的混合溶液 (体积比 1 : 1 : 6) 进行清洁后,通过旋转涂布法将钙 (Ca)、铁 (Fe)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn) 以 10^{12} 原子 / cm^2 的表面浓度进行污染。将污染后的晶片使用各清洁液在 25°C 下进行 3 分钟的无搅拌浸渍后,取出晶片,并利用超纯水进行 3 分钟的流水冲洗处理,干燥,使用全反射荧光 X 射线分析装置测定晶片表面的金属浓度,评价金属杂质的去除性。表 1 示出了清洁液的组成和结果。

[0074] 表 1

[0075] 表 1 各清洁液的金属不纯物去除性评价结果

[0076]

	碱性化合物		添加成分		pH	金属表面浓度 (10^{10} 原子/cm ²)				
	种类	浓度 (mmol/L)	种类	浓度 (mmol/L)		Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
						350.0	240.0	260.0	200.0	280.0
实施例 1	胆碱	3.0	EDTPO	0.5	9.2	1.1	1.7	0.1	D.L.	D.L.
实施例 2	胆碱	5.4	EDTPO	1.0	8.4	11.4	1.6	D.L.	0.9	D.L.
实施例 3	胆碱	6.0	EDTPO	1.0	9.3	3.0	1.5	D.L.	0.4	D.L.
实施例 4	胆碱	6.6	EDTPO	1.0	10.0	3.2	1.2	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 5	胆碱	2.2	草甘二膦	0.5	9.0	D.L.	1.1	D.L.	0.1	0.2
实施例 6	胆碱	4.2	草甘二膦	1.0	8.2	0.8	4.2	D.L.	0.3	D.L.
实施例 7	胆碱	4.3	草甘二膦	1.0	9.0	D.L.	2.6	D.L.	0.8	D.L.
实施例 8	胆碱	4.6	草甘二膦	1.0	9.9	1.0	3.2	D.L.	0.2	D.L.
实施例 9	胆碱	2.8	NTMP	0.5	9.1	0.2	1.2	0.1	D.L.	D.L.
实施例 10	胆碱	5.2	NTMP	1.0	8.2	0.7	1.4	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 11	胆碱	5.6	NTMP	1.0	9.1	0.9	2.2	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 12	胆碱	6.0	NTMP	1.0	9.9	0.9	0.7	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 13	TEA	1.2	EDTPO	0.1	9.0	1.2	1.6	D.L.	6.3	D.L.
实施例 14	TEA	8.1	EDTPO	0.1	8.0	D.L.	2.0	D.L.	17.6	D.L.
实施例 15	TEA	15.6	EDTPO	0.2	9.0	D.L.	2.2	0.1	13.8	D.L.
实施例 16	TEA	36.9	EDTPO	0.5	9.0	D.L.	1.0	0.2	0.3	D.L.
实施例 17	TEA	1.1	草甘二膦	0.1	8.0	D.L.	1.8	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 18	TEA	7.3	草甘二膦	0.1	9.0	0.5	1.3	D.L.	0.2	D.L.
实施例 19	TEA	13.5	草甘二膦	0.2	9.0	0.5	1.5	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 20	TEA	33.2	草甘二膦	0.5	9.0	0.2	2.1	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 21	TEA	1.1	NTMP	0.1	8.0	0.3	1.7	D.L.	2.6	D.L.
实施例 22	TEA	7.3	NTMP	0.1	8.0	D.L.	1.7	D.L.	1.2	D.L.
实施例 23	TEA	13.5	NTMP	0.2	9.0	D.L.	1.6	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 24	TEA	33.2	NTMP	0.5	9.0	D.L.	0.5	D.L.	D.L.	D.L.
实施例 25	TMAH	1.5	EDTPO	10.0	10.0	D.L.	3.3	D.L.	0.2	0.2
实施例 26	TMAH	2.2	草甘二膦	10.0	10.0	0.4	1.0	0.1	0.7	D.L.
实施例 27	TMAH	1.7	NTMP	10.0	10.0	3.1	0.4	0.1	D.L.	D.L.
比较例 1	胆碱	1.0	-	-	10.0	24.9	59.2	38.7	46.5	33.5
比较例 2	TEA	10.0	-	-	9.9	22.9	9.4	86.2	48.2	45.4
比较例 3	TMAH	1.0	-	-	9.9	24.9	133.0	20.0	126.0	12.5
比较例 4	TMAH	1.2	NTA	1.0	10.0	0.2	58.8	2.0	6.7	11.7
比较例 5	TMAH	1.3	EDTA	1.0	10.0	0.6	49.0	1.3	2.9	11.0
比较例 6	TMAH	1.3	DPTA	1.0	10.0	0.5	28.4	0.8	0.7	11.7
比较例 7	TMAH	1.0	抗坏血酸	1.0	8.0	D.L.	79.7	2.4	93.9	75.0
比较例 8	TMAH	2.0	草酸	11.0	9.9	D.L.	104.0	D.L.	15.4	71.5
比较例 9	TMAH	1.4	乳酸	1.0	10.0	1.2	88.9	11.0	24.3	68.2

[0077] EDTPO :N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基膦酸)

[0078] NTMP :氨基三 (亚甲基膦酸)

[0079] TEA :三乙醇胺

[0080] TMAH :四甲基氢氧化铵

[0081] NTA :氮川三乙酸

[0082] EDTA :乙二胺四乙酸

[0083] DPTA :二乙三胺五乙酸

[0084] D. L. :检出限以下 (不足 10^9 原子 / cm^2)

[0085] 如表 1 所示,在不添加螯合剂的碱性化合物水溶液中,去除性低。另外,在添加了 NTA、EDTA 和 DPTA 等羧酸类螯合剂、草酸、乳酸等脂肪族羧酸等并且进一步添加还原剂抗坏血酸的情况下,对几种金属的去除性得以改善,但是不能提高全部 5 种金属的去除性。另一方面,在添加了膦酸类螯合剂的情况下,对全部 5 种金属有效果,能够实现了 CMP 后清洁之后所需的清洁度。

[0086] 评价 2 :微粒的去除性

[0087] 使用 CMP 装置和 CMP 浆料 (二氧化硅浆料 (直径 35nm)) 对通过电解电镀法使 Cu 在表面上成膜的 8 英寸硅晶片研磨 30 秒。然后,使用清洁装置,利用各清洁液在室温下刷洗 30 秒,利用超纯水进行 30 秒的冲洗处理,进行旋转干燥。清洁后的晶片使用表面检查装置测量表面的微粒数量,评价微粒的去除性。表 2 示出了清洁液的组成和结果。

[0088] 表 2

[0089] 表 2 各清洁液的微粒去除性评价结果

[0090]

	碱性化合物		添加成分		添加成分		pH	清洁后的微粒数 (个/8 英寸晶片 直径 $0.3\mu\text{m}$ f)
	种类	浓度 (mmol/L)	种类	浓度 (mmol/L)	种类	浓度 (mmol/L)		
实施例 28	胆碱	3.0	EDTPO	0.5	-	-	9.3	69
实施例 29	胆碱	6.0	EDTPO	1.0	-	-	10.0	429
实施例 30	胆碱	2.2	草甘二膦	0.5	-	-	9.6	116
实施例 31	胆碱	4.3	草甘二膦	1.0	-	-	10.0	301
实施例 32	胆碱	2.9	NTMP	0.5	-	-	9.9	116
实施例 33	胆碱	5.6	NTMP	1.0	-	-	10.0	415

[0091]

实施例 34	TEA	1.2	EDTPO	0.1	-	8.1	121	
实施例 35	TEA	25.0	EDTPO	1.0	-	8.5	764	
实施例 36	TEA	1.1	草甘二膦	0.1	-	8.1	115	
实施例 37	TEA	7.3	草甘二膦	0.1	-	9.0	737	
实施例 38	TEA	1.5	NTMP	0.1	-	8.0	134	
实施例 39	TEA	5.0	NTMP	0.1	-	8.8	614	
实施例 40	TEA	1.3	NTMP	0.1	NIKKOL CMT-30	33	8.2	65
实施例 41	TEA	5.0	NTMP	0.1	NIKKOL サルコシネート LN	33	8.2	56
实施例 42	TEA	5.0	NTMP	0.1	DKS-NL dash408 (商品名)	33	8.0	181
比较例 10	胆碱	3.0	-	-	-	11.4	5082	
比较例 11	TEA	1.2	-	-	-	9.2	2586	
比较例 12	TEA	8.1	-	-	-	9.6	3478	
比较例 13	TMAH	0.1	-	-	-	9.7	42758	
比较例 14	TMAH	1.1	-	-	-	10.9	2241	
比较例 15	哌嗪	0.6	-	-	-	9.5	5164	
比较例 16	MMP	0.8	-	-	-	9.7	20072	
比较例 17	TMAH	21.0	抗坏血酸	5.5	-	11.9	6174	
比较例 18	MMP	0.8	CyDTA	0.1	-	9.0	5655	
比较例 19	TMAH	4.2	草酸	2.0	-	10.2	3849	
比较例 20	胆碱	0.4	草酸	2.0	-	8.9	1267	
比较例 21	TEA	14.7	草酸	2.0	-	9.4	2134	
比较例 22	TEA	1.2	EDTA	0.1	-	8.9	1881	
比较例 23	TEA	5.7	CyDTA	0.1	-	9.0	8804	
比较例 24	TEA	15.0	CyDTA	1.0	-	8.4	5079	

[0092] EDTPO :N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基膦酸)

[0093] NTMP :氨基三 (亚甲基膦酸)

[0094] TEA :三乙醇胺

[0095] TMAH :四甲基氢氧化铵

[0096] MMP :1-(2- 二甲基氨基乙基)-4- 甲基哌嗪

[0097] CyDTA :反式 -1,2- 环己二胺四乙酸

[0098] EDTA · 2NH₃ :乙二胺四乙酸二铵

[0099] NIKKOLCMT-30 :椰油脂肪酸甲基牛磺酸、阴离子型表面活性剂

[0100] NIKKOL サルコシネート LN :月桂酰肌氨酸、阴离子类表面活性剂

[0101] DKS-NL dash408 :非离子型表面活性剂

[0102] 如表 2 所示,在不添加螯合剂的碱性化合物水溶液中,去除性低,大多数微粒残留在 Cu 表面上。另外,在添加了 EDTA、CyDTA 等羧酸类螯合剂、草酸等脂肪族羧酸,且进一步添加了还原剂抗坏血酸的情况下,微粒的去除性也没有改善。另一方面,在添加了膦酸类螯合剂的情况下,微粒的去除性得到显著改善。

[0103] 评价 3 :对 Cu 的伤害性 (蚀刻率)

[0104] 将通过溅射法使 Cu 在表面上成膜的 8 英寸硅晶片切割成 1.0×1.5cm²,在加入了 48mL 各清洁液的聚乙烯容器中在 30℃ 下无搅拌浸渍 7 分钟后,对晶片取出后的清洁液中的

Cu 浓度通过 ICP-MS(电感耦合等离子体质量分析装置)进行测定,根据晶片的 Cu 的表面积和清洁液中的 Cu 浓度,计算出清洁液的 Cu 的蚀刻率(E.R.)。对各清洁液用 pH 计测定调配为规定浓度的螯合剂水溶液的 pH,通过滴入碱性化合物,调整至规定的 pH。表 3 示出了清洁液的组成和结果。

[0105] 表 3

[0106] 表 3 各清洁液的 Cu 损害性评价结果 (E. R.)

	添加成分		碱性化合物	调整后的 pH	Cu 的 E.R. (埃/分钟)
	种类	浓度 (mmol/L)	种类		
实施例 43	EDTPO	1.0	胆碱	9.0	1.5
实施例 44	EDTPO	1.0	胆碱	10.0	1.4
实施例 45	草甘二膦	1.0	胆碱	8.1	1.5
实施例 46	草甘二膦	1.0	胆碱	9.0	1.3
实施例 47	草甘二膦	1.0	胆碱	10.0	1.0
实施例 48	NTMP	1.0	胆碱	8.0	1.7
实施例 49	NTMP	1.0	胆碱	9.0	1.3
[0107] 实施例 50	NTMP	1.0	胆碱	10.0	0.9
实施例 51	EDTPO	0.1	TEA	8.0	1.1
实施例 52	EDTPO	0.1	TEA	9.0	1.0
实施例 53	EDTPO	0.2	TEA	9.0	1.6
实施例 54	草甘二膦	0.1	TEA	8.0	1.0
实施例 55	草甘二膦	0.1	TEA	9.0	1.0
实施例 56	草甘二膦	0.2	TEA	9.0	1.8
实施例 57	NTMP	0.1	TEA	8.0	0.9
实施例 58	NTMP	0.1	TEA	9.0	0.9
实施例 59	NTMP	0.2	TEA	9.0	1.5
实施例 60	EDTPO	0.5	TMAH	10.0	1.0
[0108] 实施例 61	EDTPO	1.0	TMAH	10.0	1.2
实施例 62	草甘二膦	0.5	TMAH	10.0	1.0
实施例 63	草甘二膦	1.0	TMAH	10.0	1.2
实施例 64	NTMP	0.5	TMAH	10.0	0.8
实施例 65	NTMP	1.0	TMAH	10.0	0.9
比较例 25	草甘二膦	1.0	TMAH	7.0	3.4
比较例 26	NTMP	1.0	TMAH	7.0	5.0
比较例 27	CyDTA	1.0	胆碱	7.3	2.5
比较例 28	CyDTA	1.0	MMP	7.0	8.2
比较例 29	CyDTA	1.0	MMP	8.1	5.4

[0109] EDTPO :N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基膦酸)

[0110] NTMP :氨基三 (亚甲基膦酸)

[0111] TEA :三乙醇胺

[0112] TMAH :四甲基氢氧化铵

[0113] MMP :1-(2- 二甲基氨基乙基)-4- 甲基哌嗪

[0114] CyDTA :反式 -1,2- 环己二胺四乙酸

[0115] 如表 3 所示,可知在 pH 小于 8 的情况下,Cu 的 E. R. 高,但是在 pH 为 8 ~ 10 的情况下,Cu 的 E. R. 低,即使是含有螯合剂且金属杂质去除性高的清洁液,对基板表面的金属材料的损害较小。

[0116] 评价 4 :对 Cu 的损害性 (表面粗糙度)

[0117] 对通过电解电镀法使 Cu 在表面上成膜的 8 英寸硅晶片在草酸 (1wt%) 水溶液中在 25℃ 下无搅拌浸渍处理 1 分钟,使用超纯水冲洗,干燥后,在清洁液中在 25℃ 下无搅拌浸渍处理 30 分钟后,使用超纯水冲洗,使用 AFM (原子力显微镜) 测定 Cu 的表面粗糙度 (平均表面粗糙度 :Ra)。表 4 示出了清洁液的组成和结果。

[0118] 表 4

[0119] 表 4 各清洁液的 Cu 损害性评价结果 (表面粗糙度)

[0120]

	添加成分		碱性化合物	pH	Cu 表面的平均表面粗糙度 (Ra) (nm)
	种类	浓度 (mmol/L)	种类		
处理前				-	0.88
实施例 66	EDTPO	0.5	胆碱	9.0	1.29
实施例 67	草甘二膦	0.5	胆碱	9.0	1.00
实施例 68	NTMP	0.5	胆碱	9.0	1.24
比较例 30	草酸 (1.2mmol/L)			2.0	3.51

[0121]

[0122] EDTPO :N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基膦酸)

[0123] NTMP :氨基三 (亚甲基膦酸)

[0124] TEA :三乙醇胺

[0125] 如表 4 所示,与表 3 的结果相同,添加了膦酸类螯合剂的碱性化合物水溶液即使进行长时间的浸渍,Cu 的表面粗糙度也不会增大,与一般用作 CMP 后清洁液使用的草酸水溶液相比,对 Cu 的损害显著降低。

[0126] 评价 5 :对低介电常数材料的损害性

[0127] 在对涂布型 SiOC 类低介电常数 (low-k) 材料 (介电常数 :2.2) 进行成膜的硅晶片使用各个清洁液在 25℃ 下无搅拌浸渍处理 3 分钟、30 分钟,使用超纯水冲洗,干燥后,利用 FT-IR (傅里叶变换红外吸收分光分析装置) 测定红外吸收 (IR) 光谱,比较在 1150cm⁻¹ 附近来自 Si-O 键的吸收。

[0128] 表 5 示出了清洁液的组成和评价结果,图 3 ~ 5 示出了 IR 光谱。

[0129] 表 5

[0130] 表 5 各清洁液的低介电常数材料损害性评价结果 (IR 光谱变化)

	添加成分		碱性化合物	pH	1150cm ⁻¹ 附近的光谱变化	
	种类	浓度 (mmol/L)	种类			
[0131]	实施例 69	NTMP	0.5	胆碱	9.0	无
	实施例 70	NTMP	0.5	TEA	9.0	无
	比较例 31			TMAH	11.0	有

[0132] NTMP :氨基三(亚甲基膦酸)

[0133] TEA :三乙醇胺

[0134] TMAH :四甲基氢氧化铵

[0135] 如表 5、图 3 至图 5 所示, pH 为 11 的 TMAH 水溶液在处理前后对来自低介电常数材料的 Si-O 键的吸收发生较大变化, 低介电常数材料发生结构变化, 然而, pH 为 8 ~ 10 范围内的水溶液没有发生这样的变化, 因而对低介电常数材料的损害较小。

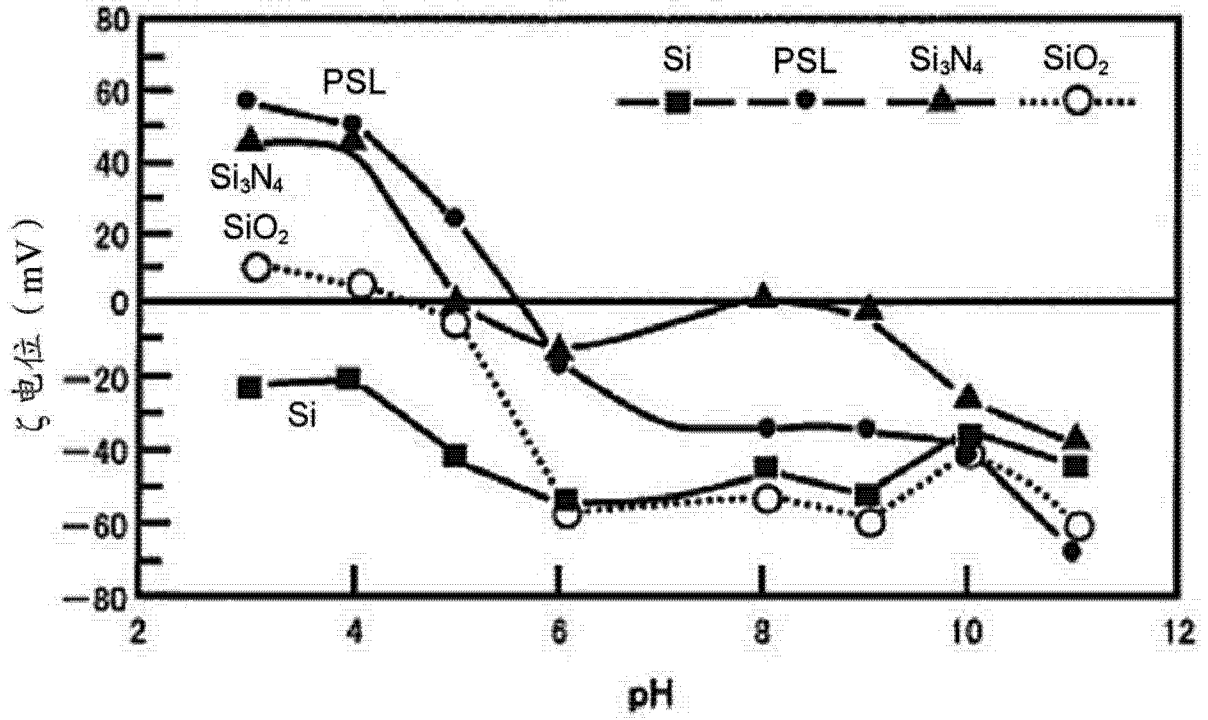


图 1

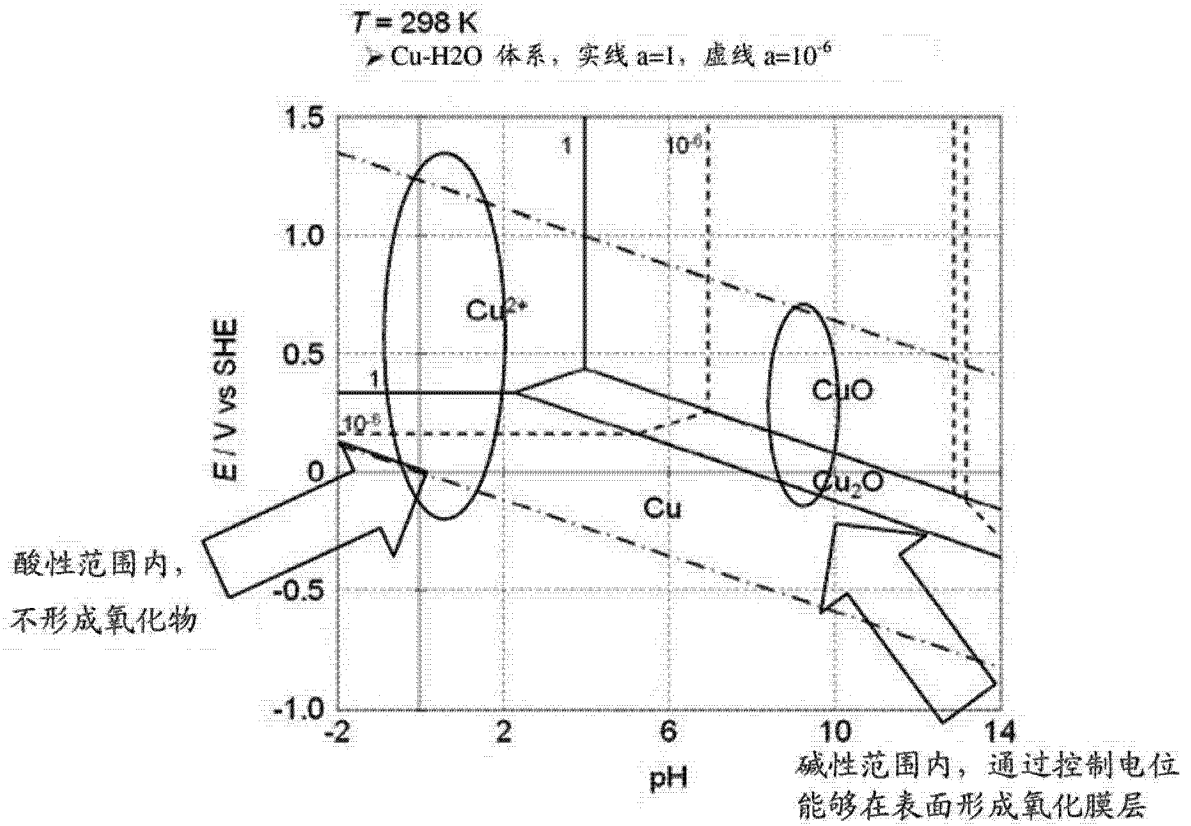


图 2

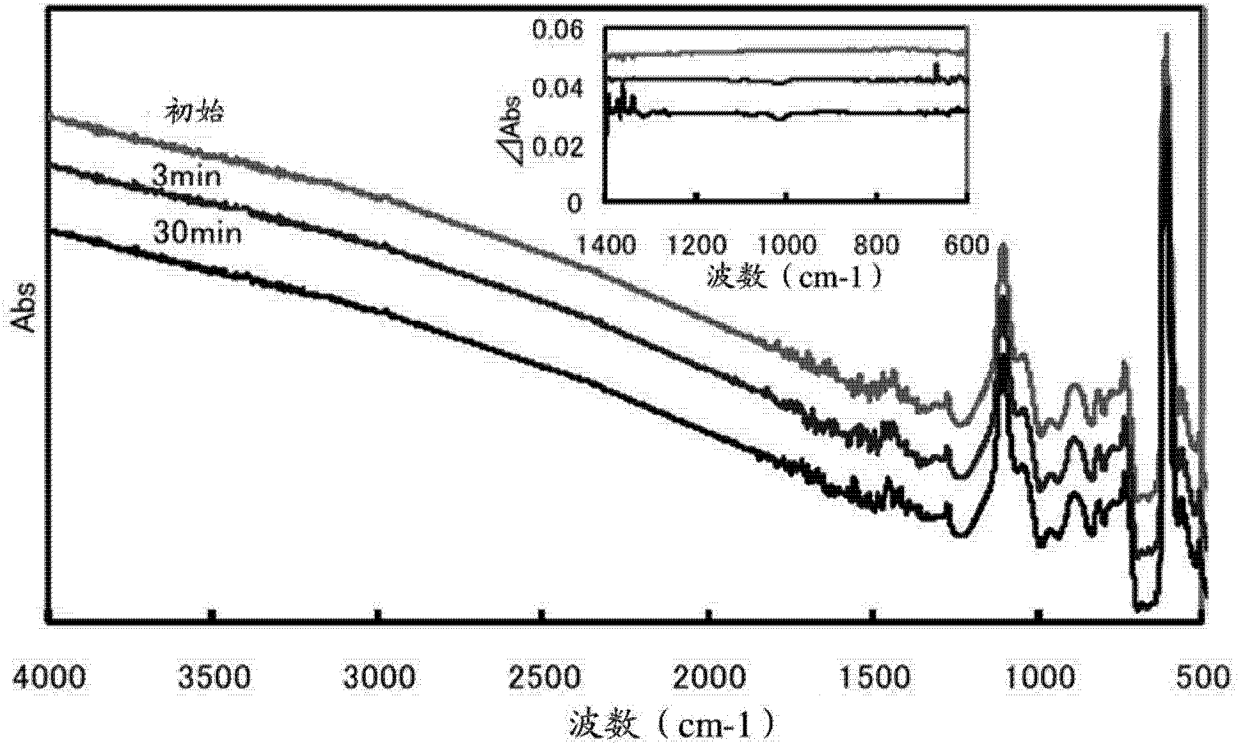


图 3

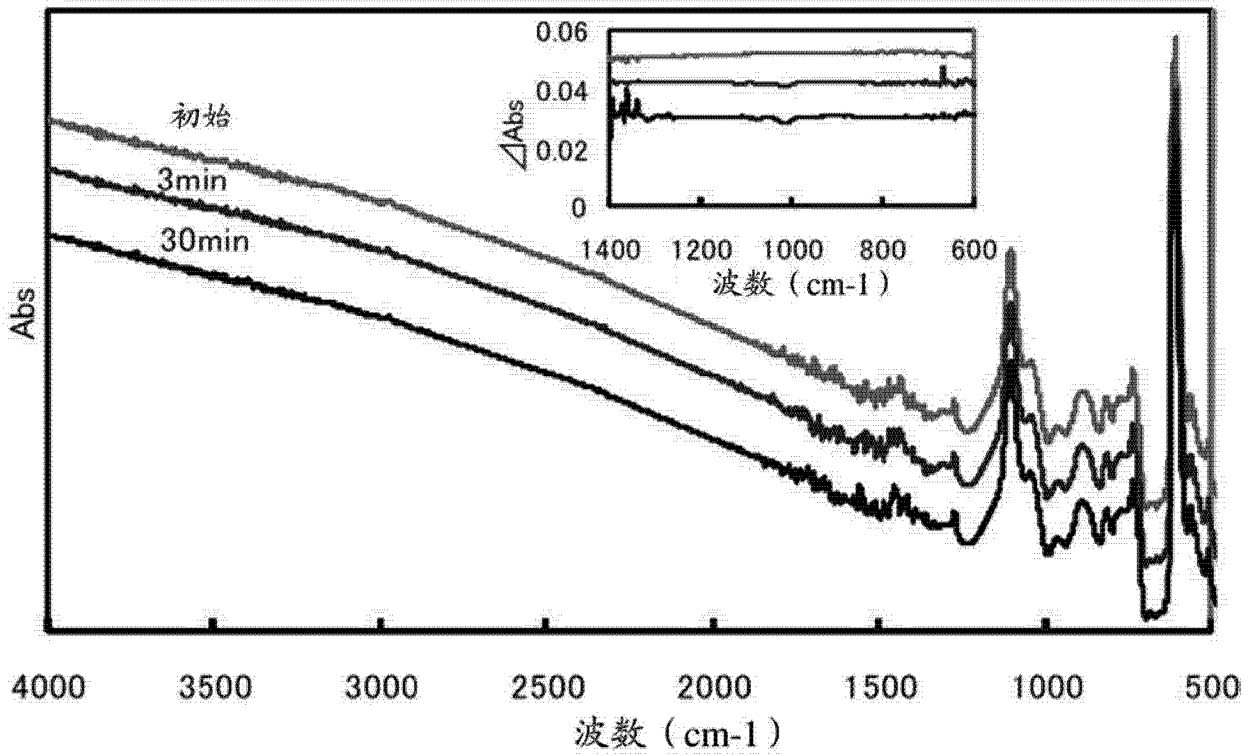


图 4

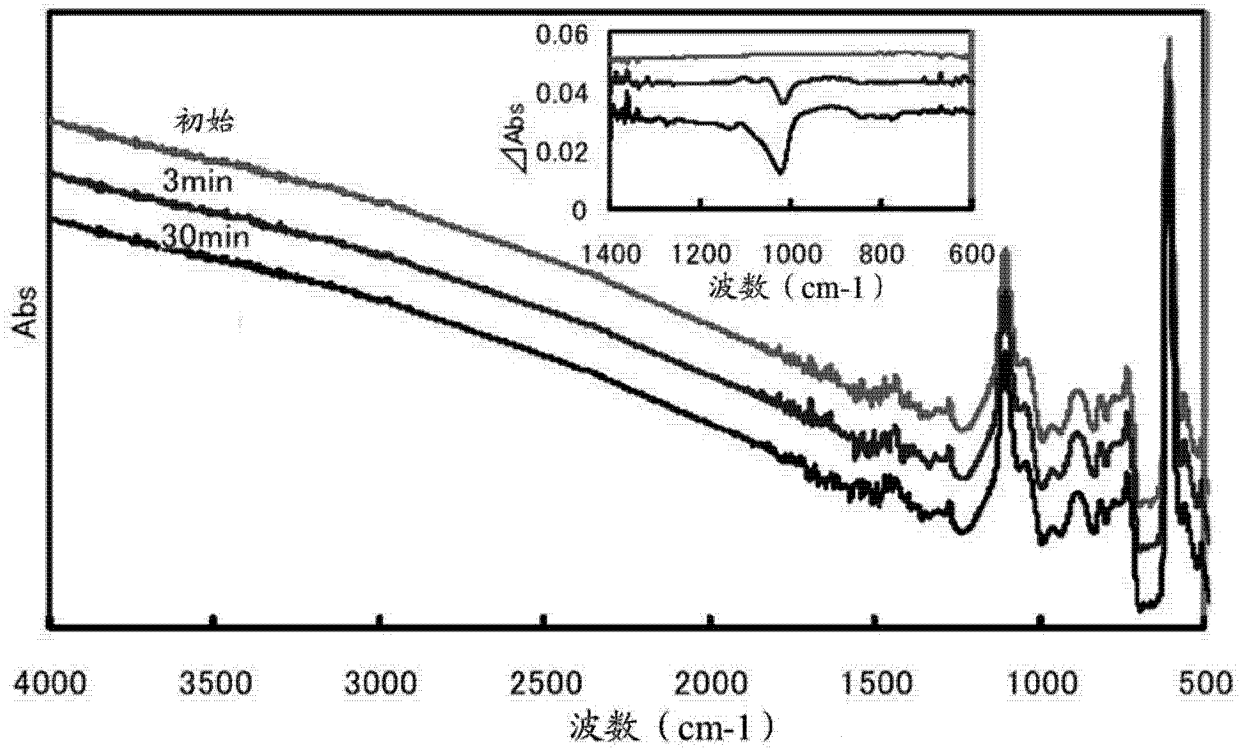


图 5