

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4821082号
(P4821082)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A
C 1 1 D 7/32 (2006.01)	C 1 1 D 7/32
C 1 1 D 7/36 (2006.01)	C 1 1 D 7/36
C 1 1 D 17/00 (2006.01)	C 1 1 D 17/00

請求項の数 28 (全 19 頁)

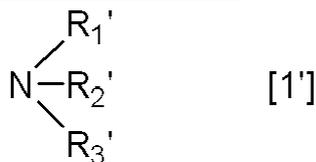
(21) 出願番号 特願2001-569870 (P2001-569870)	(73) 特許権者 000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(86) (22) 出願日 平成13年3月19日(2001.3.19)	(72) 発明者 柿澤 政彦 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光 純薬工業株式会社 化成品研究所内
(86) 国際出願番号 PCT/JP2001/002148	(72) 発明者 木村 真弓 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光 純薬工業株式会社 化成品研究所内
(87) 国際公開番号 W02001/071789	(72) 発明者 水田 浩徳 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光 純薬工業株式会社 化成品研究所内
(87) 国際公開日 平成13年9月27日(2001.9.27)	(72) 発明者 林田 一良 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光 純薬工業株式会社 化成品研究所内
審査請求日 平成19年12月18日(2007.12.18)	最終頁に続く
(31) 優先権主張番号 特願2000-78385 (P2000-78385)	
(32) 優先日 平成12年3月21日(2000.3.21)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

(54) 【発明の名称】 半導体基板洗浄剤及び洗浄方法

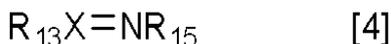
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式〔1'〕で示される化合物、ジアミノベンゼン及びジアミノナフタレンからなる群より選ばれる芳香族ジアミン類、尿素及び尿酸からなる群より選ばれる尿素類、チオ尿素及びチオセミカルバジドからなる群より選ばれるチオ尿素類、下記一般式〔4〕で示される化合物、下記一般式〔5〕で示される化合物、グリシン、アラニン又はキナルジン酸を含んでなる、表面に銅配線が施された半導体表面用の酸化銅及びパーティクルを同時に除去するための洗浄剤。



(式中、R₁'及びR₂'はアルキル基を、R₃'は水素原子又はアルキル基を示す。)



(式中、Xは=C R₁₄又は窒素原子を、R₁₃~R₁₅は夫々独立して水素原子、水酸基若しくはカルボキシル基を有していてもよい炭化水素基又は窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基を示す。)

R₁₆-R₁₇ [5]

(式中、R₁₆及びR₁₇は夫々独立して、窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基を示す。)

【請求項2】

グリシン又はアラニンを含んでなる、請求項1に記載の洗浄剤。

【請求項3】

一般式〔5〕で示される化合物が、2,2'-ジピリジル又は4,4'-ジピリジルである請求項1に記載の洗浄剤。

【請求項4】

弱酸性乃至アルカリ性である請求項1~3の何れかに記載の洗浄剤。

10

【請求項5】

弱酸性乃至アルカリ性が、pH5~12である請求項4に記載の洗浄剤。

【請求項6】

更に、pH調整剤として第4級アミンを含んでなる請求項1~5の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項7】

第4級アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド又はコリンである請求項6に記載の洗浄剤。

【請求項8】

更に、pH調整剤としてカルボン酸類、これらの誘導体又はこれらの塩を含んでなる請求項1~7の何れかに記載の洗浄剤。

20

【請求項9】

カルボン酸類、これらの誘導体又はこれらの塩が、クエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸、これらの誘導体及びこれらの塩からなる群より選ばれるものである請求項8に記載の洗浄剤。

【請求項10】

更に、金属腐食防止剤を含んでなる請求項1~9の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項11】

金属腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール若しくはその誘導体、チオ尿素類又はメルカプトチアゾール、メルカプトエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれるチオール化合物である請求項10に記載の洗浄剤。

30

【請求項12】

下記一般式〔4〕又は〔5〕で示される化合物を含んでなるものであって、弱酸性乃至アルカリ性である、請求項1に記載の洗浄剤。

【請求項13】

一般式〔5〕で示される化合物が、2,2'-ジピリジル又は4,4'-ジピリジルである請求項1,2に記載の洗浄剤。

【請求項14】

弱酸性乃至アルカリ性が、pH5~12である請求項1,2又は1,3に記載の洗浄剤。

40

【請求項15】

更に、pH調整剤を含んでなる請求項1,2~1,4の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項16】

更に、金属腐食防止剤を含んでなる請求項1,2~1,5の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項17】

pH調整剤が、カルボン酸類、これらの誘導体、これらの塩及び第4級アミン類からなる群より選ばれるものである請求項1,5に記載の洗浄剤。

【請求項18】

カルボン酸類、これらの誘導体又はこれらの塩が、クエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸、これらの誘導体及びこれらの塩からなる群より選ばれるものである請求項1,7に記載

50

の洗浄剤。

【請求項 19】

第4級アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド又はコリンである請求項17に記載の洗浄剤。

【請求項 20】

金属腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール若しくはその誘導体、チオ尿素類又はメルカプトチアゾール、メルカプトエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれるチオール化合物である請求項16に記載の洗浄剤。

【請求項 21】

pH調整剤を0.0001～10重量%含んでなる請求項15、17、18又は19に記載の洗浄剤。

10

【請求項 22】

金属腐食防止剤を0.01～5重量%含んでなる請求項16又は20に記載の洗浄剤。

【請求項 23】

pH調整剤が、カルボン酸類、これらの誘導体又はこれらの塩及び第4級アミン類である請求項15に記載の洗浄剤。

【請求項 24】

カルボン酸類、これらの誘導体又はこれらの塩が、クエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸、これらの誘導体及びこれらの塩からなる群より選ばれるものであって、第4級アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド又はコリンである請求項23に記載の洗浄剤。

20

【請求項 25】

表面に銅配線が施された半導体が化学的物理的研磨工程に付された後のものである請求項16、20又は22に記載の洗浄剤。

【請求項 26】

化学的物理的研磨工程に付された後の表面に銅配線が施された半導体表面を、請求項1～25の何れかに記載の洗浄剤で処理することを特徴とする、化学的物理的研磨工程に付された後の表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄方法。

【請求項 27】

化学的物理的研磨工程に付された後の表面に銅配線が施された半導体表面を、請求項1～25の何れかに記載の洗浄剤の存在下、物理的洗浄工程に付すことを特徴とする、化学的物理的研磨工程に付された後の表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄方法。

30

【請求項 28】

表面に銅配線が施された半導体表面を、請求項1～25の何れかに記載の洗浄剤で処理することを特徴とする、表面に銅配線が施された半導体表面に残存する酸化銅及びパーティクルを同時に除去する方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄剤及び洗浄方法に関する。

背景技術

40

近年、LSIの構造は、高集積化に伴い微細化が進んでおり、半導体表面に金属配線などが幾段にも重ねられた多層構造となっている。また、使用される金属配線も、従来のアルミニウムから、より電気抵抗の低い銅(Cu)への変更が提案されている。

Cu配線を用いた多層構造を形成させるには、酸化ケイ素などの絶縁膜上にくぼみをつけた後、めっき法やスパッタリング等の方法により半導体表面全体に金属Cuを堆積させ、その後余分な金属Cuを、水溶液中にアルミナやシリカなどの微粒子金属酸化物を分散させたスラリーと、酸化剤とを同時にウェーハ表面に供給し、金属Cuを酸化しながら物理的に半導体基板表面を磨いて平坦化する、いわゆる化学的物理的研磨技術(CMP)により研磨し、くぼみ部分だけにCuを残して配線を完成させつつ、表面を平坦化する(Cu-CMP工程)ことによりCu配線を形成し、当該工程を繰り返すことにより各層を平坦

50

化する必要がある。

一方、Cu-CMP工程後の半導体表面は、酸化鉄や配線のCuが酸化された酸化銅(CuO)等の、半導体の電気特性に影響を与え、デバイスを破壊するような不純物や、使用したスラリー由来のパーティクル等により汚染されているため、Cu-CMP工程後に洗浄工程(Cu-CMP後洗浄)を導入し、Cu-CMP工程後の半導体表面の同一平面上に露出した配線の金属Cuと層間絶縁膜である酸化ケイ素(SiO₂)に影響を与えることなく、これらの汚染物質を洗浄除去する必要がある。

このようなCu-CMP後洗浄は、従来、例えばHPM(塩酸-過水系)、DHF(希フッ酸系)等の酸性洗浄剤、パフアードフッ酸等の中性洗浄剤、APM(アンモニア-過水系)等のアルカリ洗浄剤やクエン酸を代表とする有機酸系洗浄液等を用いる化学的洗浄、又は例えば高速回転のポリビニルアルコール性ブラシや高周波等を用いる物理的洗浄或いはこれらの併用により行われている。

しかしながら、化学的洗浄に於いて、酸系洗浄液を用いた場合は、CuOの除去能力は高いものの、パーティクルに対する除去能力が低く、また、強酸性溶液を用いた場合は、Cu配線を腐食してしまう。また、フッ酸系洗浄液は、SiO₂を溶解する性質を有するため、これを用いた場合は、層間絶縁膜のSiO₂をエッチングしてしまう。更に、中性やアルカリ性洗浄液を用いた場合は、Cu配線を腐食せず、パーティクルを除去する能力は優れているものの、一般に当該洗浄液はCuOの溶解力が弱く、CuOの除去能力が不充分である。

また、物理的洗浄は、パーティクルを物理的に除去することができ、Cu配線の腐食を起こさないという点では優れているものの、CuOの除去能力が期待できない。それ故、通常は上記した如き酸系洗浄液と併用される。しかしながら、物理的洗浄と酸系洗浄液とを併用する場合でも、上記した如き酸系洗浄液に起因する問題点を有しているので、使用する酸の濃度を極力薄くしたり、洗浄に要する時間を短くする等の工夫が必要となり、CuOやパーティクル等の十分な洗浄効果は期待できない場合がある。

以上のように表面にCu配線が施された半導体表面に残存するCuO及びパーティクルを同時に且つ簡単な操作で除去できる有効な手段は未だ見出されていない。

本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄剤及び洗浄方法を提供するものである。

発明の開示

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物を含んでなる、表面に銅配線が施された半導体表面用洗浄剤に関する。

また、本発明は、表面にCu配線が施された半導体表面を、非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物を含んでなる洗浄剤で処理することを特徴とする、半導体表面の洗浄方法に関する。

更に、本発明は、表面にCu配線が施された半導体表面を、非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物を含んでなる洗浄剤の存在下、物理的洗浄工程に付すことを特徴とする半導体表面の洗浄方法に関する。

本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物を洗浄作用を呈する有効成分として含んでなる洗浄剤を用いて、表面にCu配線が施された半導体表面を洗浄することにより、Cu配線(Cu薄膜)、層間絶縁膜のSiO₂を腐食せず、更には表面の平坦度を損なうことなく、Cu-CMP工程で付着した半導体表面のCuO及びパーティクルの除去を行い得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物(以下、本発明に係る化合物と略記する。)としては、その分子中に、非共有電子対を持つ窒素原子を1つ以上有する化合物、例えば分子中にN-N、N=N、N-C又はN=C結合を有する化合物であればよい。

10

20

30

40

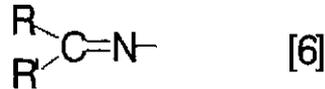
50

具体的には、第1乃至第3級アミノ基、イミノ基、アゾ基又はアゾメチン基を有する化合物が挙げられる。

このような第1乃至第3級アミノ基、イミノ基、アゾ基又はアゾメチン基を有する化合物としては、より具体的には、下記一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕又は〔5〕で示されるものである。



〔式中、 R_1 は、水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基、下記一般式〔6〕で示される基

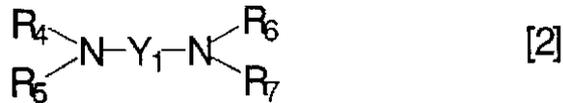


〔R及びR'はそれぞれ独立して炭化水素基を示す。〕
又は、下記一般式〔7〕で示される基



〔Rは前記に同じ。〕

を、 R_2 及び R_3 は夫々独立して水素原子又は水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基を示し、 $R_1 \sim R_3$ は互いに結合して窒素原子を環員中に含む芳香環若しくは芳香縮合環を形成していてもよい。〕



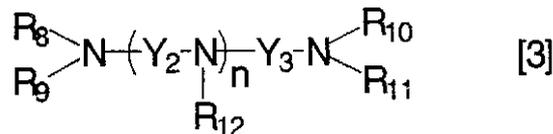
〔式中、 $R_4 \sim R_7$ は夫々独立して水素原子又は水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基を示し、 Y_1 は結合手、二価の炭化水素基、



又は



を示す。〕



〔式中、 $R_8 \sim R_{12}$ は夫々独立して水素原子又は水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基を示し、 Y_2 及び Y_3 は夫々独立してアルキレン基を、 n は1以上の整数を示す。〕

$R_{13} \quad X = N R_{15}$ [4]

〔式中、 X は $=C R_{14}$ 又は窒素原子を、 $R_{13} \sim R_{15}$ は夫々独立して水素原子、又は水酸基若しくはカルボキシル基を有していてもよい炭化水素基、又は窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基を示す。〕

$R_{16} - R_{17}$ [5]

〔式中、 R_{16} 及び R_{17} は夫々独立して、窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基を示す。〕

10

20

30

40

50

一般式〔1〕～〔3〕に於いて、 $R_{11} \sim R_{12}$ で示される水酸基、カルボキシ基もしくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分子状又は環状でもよく、通常炭素数1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

尚、水酸基、カルボキシ基もしくはホスホン酸基は、通常分子中に1～3個、好ましくは1個、任意の位置に置換されている。

一般式〔4〕に於いて、 $R_{13} \sim R_{15}$ で示される水酸基若しくはカルボキシ基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状でもよく、通常炭素数1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、通常炭素数2～6のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、4-ペンテニル基、3-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1,3-ペンタジエニル基、2,4-ペンタジエニル基、1,1-ジメチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチル-1-プロペニル基、1-メチル-1-ブテニル基、5-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-ヘキセニル基、1-シクロプロペニル基、2-シクロプロペニル基、2,4-シクロペンタンジエニル基、2-シクロヘキセニル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

アリール基としては、通常炭素数6～14のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,5-キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、通常炭素数7～12のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

尚、水酸基、カルボキシ基もしくはホスホン酸基は、通常分子中に1～3個、好ましくは1個、任意の位置に置換されている。

一般式〔4〕に於いて、 $R_{13} \sim R_{15}$ で示される窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基としては、通常1～4個の窒素原子を含む通常5～6員の複素環由来のものが挙げられ、具体的には、例えばピロリル基、2H-ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、テトラジル基等が挙げられる。

一般式〔5〕に於いて、 R_{16} 及び R_{17} で示される窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基としては、通常1～4個の窒素原子を含む通常5～6員の複素環由来のものが挙げられ、具体的には、例えばピロリル基、2H-ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、テトラジル基等が挙げられる。

尚、一般式〔5〕で示される化合物に於いては、2個の上記した如き R_{16} 及び R_{17} で示される窒素原子を構成原子として含む複素環由来の一価の基が、夫々の炭素原子間で結合した構造をとるものである。

一般式〔1〕に於いて、 R_1 としての一般式〔6〕

10

20

30

40



又は一般式〔7〕



で示される基に於ける R 及び R' で示される炭化水素基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、tert - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、通常炭素数 2 ~ 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1 - プロペニル基、イソプロペニル基、3 - ブテニル基、2 - ブテニル基、1 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、4 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、2 - ペンテニル基、1 - ペンテニル基、1, 3 - ペンタジエニル基、2, 4 - ペンタジエニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニル基、1 - エチル - 2 - プロペニル基、1, 2 - ジメチル - 1 - プロペニル基、1 - メチル - 1 - ブテニル基、5 - ヘキセニル基、4 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、1 - ヘキセニル基、1 - シクロプロペニル基、2 - シクロプロペニル基、2, 4 - シクロペンタンジエニル基、2 - シクロヘキセニル基、1 - シクロヘキセニル基、2 - シクロヘキセニル基、3 - シクロヘキセニル基等が挙げられる。

アリアル基としては、通常炭素数 6 ~ 14 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、2, 3 - キシリル基、2, 4 - キシリル基、2, 5 - キシリル基、2, 6 - キシリル基、3, 5 - キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 12 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

一般式〔1〕に於いて、R₁ ~ R₃ が互いに結合して形成する窒素原子を環員中に含む芳香族環としては、環員中に通常 1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 2 個の窒素原子を含む通常 5 ~ 6 員、好ましくは 6 員のものが挙げられ、具体的には、例えばピロール環、2H - ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環等が挙げられる。

一般式〔1〕に於いて、R₁ ~ R₃ が互いに結合して形成する窒素原子を環員中に含む芳香縮合環としては、上記した如き環員中に通常 1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 2 個の窒素原子を含む通常 5 ~ 6 員、好ましくは 6 員の芳香族環が通常 2 個以上、好ましくは 2 個縮合したもの、或いは当該芳香族環が通常 1 個以上、好ましくは 1 ~ 2 個と、ベンゼン環が通常 1 個以上、好ましくは 1 ~ 2 個縮合したものが挙げられ、具体的には、例えばインドール環、イソインドール環、インドリジン環、カルバゾール環、キノリン環、イソキノリン環、4H - キノリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、ベンズイミダゾール環、1H - インダゾール環、1, 8 - ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、フタラジン環、プリン環、プテリジン環、ペリミジン環、1, 10 - フェナントロリン環、フェナジン環、ベンズトリアゾール環、ベンゾトリアジン環等が挙げられる。

一般式〔2〕に於いて、Y₁ で示される二価の炭化水素基としては、例えばアルキレン基、二価の芳香族基、二価の芳香脂肪族基等が挙げられる。

アルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロ

10

20

30

40

50

ピレン基、テトラメチレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキサメチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、デカリンジイル基等が挙げられる。

二価の芳香族基としては、例えばo-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ジフェニレン基、p-キシレン- , ' -ジイル基等が挙げられる。

二価の芳香脂肪族基としては、例えば上記アルキレン基と芳香族基とから構成されるものが挙げられる。

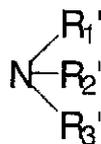
尚、一般式〔2〕に於けるY₁としては、結合手、二価の炭化水素基、又は



が好ましい。

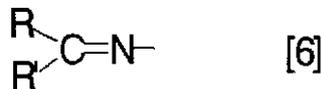
一般式〔3〕に於いて、Y₂ ~ Y₃で示されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1 ~ 10のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキサメチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、デカリンジイル基等が挙げられる。

また、上記一般式〔1〕で示される化合物のなかでも、下記一般式〔1'〕で示されるものが好ましい。



〔1'〕

〔式中、R₁'は、水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基、下記一般式〔6〕で示される基



(R及びR'はそれぞれ独立して炭化水素基を示す。)

又は、下記一般式〔7〕で示される基



(Rは前記に同じ。)

を、R₂'及びR₃'は夫々独立して水素原子又は水酸基、カルボキシル基若しくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基を示す。)

一般式〔1'〕に於いて、R₁' ~ R₃'で示される水酸基、カルボキシル基もしくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基は、上記一般式〔1〕に於けるR₁ ~ R₃で示される水酸基、カルボキシル基もしくはホスホン酸基を有していてもよいアルキル基と同じである。また、上記一般式〔6〕及び〔7〕で示される基に於けるR及びR'も前記と同じである。

上記一般式〔1〕で示される化合物の具体例としては、例えばメチルアミン、エチルアミ

10

20

30

40

50

ン、プロピルアミン、エタノールアミン、アニリン等の第1級アミン、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン等の第2級アミン、例えばトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の第3級アミン、例えばジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のヒドロキシ含有第3級アミン、例えばグリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、バリン、ロイシン、セリン、トレオニン、リシン、アルギニン等の非環状アミノ酸類、例えばフェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、アミノ安息香酸等の環状アミノ酸類、例えばヒドロキシエチルイミノ二酢酸(HIDA)、イミノ二酢酸(IDA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ニトリロ三プロピオン酸(NTP)等のアミノポリカルボン酸、例えばニトリロトリス(メチレンホスホン酸)(NTPPO)等のアミノポリホスホン酸、例えば8-キノリノール等のキノリン類、例えばニコチン酸、ピコリン酸等のピリジン誘導体、例えば4-ピラゾールカルボン酸等のピラゾール類、例えば5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリンテトラスルホン酸(TPPS)等のポルフィリン類、2, 3-ピラジンジカルボン酸等のピラジン類、例えばN-アセチルグリシン、ベンジルアミド等のアミド類、例えばピシクロヘキサノンオギザリルジヒドラゾン(BCOD)等のヒドラゾン類、例えばo-フェナントロリン又はその誘導体等が挙げられる。

10

上記一般式〔1'〕で示される化合物の具体例としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エタノールアミン、アニリン等の第1級アミン、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン等の第2級アミン、例えばトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の第3級アミン、例えばジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のヒドロキシ含有第3級アミン、例えばグリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、バリン、ロイシン、セリン、トレオニン、リシン、アルギニン等の非環状アミノ酸類、例えばヒドロキシエチルイミノ二酢酸(HIDA)、イミノ二酢酸(IDA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ニトリロ三プロピオン酸(NTP)等のアミノポリカルボン酸、例えばニトリロトリス(メチレンホスホン酸)(NTPPO)等のアミノポリホスホン酸等が挙げられる。

20

上記一般式〔2〕で示される化合物の具体例としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソプロピルジアミン、ブチルジアミン等のジアミン類、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸(CyDTA)、ジアミノプロパノール四酢酸(DPTA-OH)、エチレンジアミン二酢酸(EDDA)、エチレンジアミン二プロピオン酸二塩酸塩(EDDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(EDTA-OH)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、1, 6-ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸(HDTA)、ジアミノプロパン四酢酸(Methyl-EDTA)等のアミノポリカルボン酸類、例えばエチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、エチレンジアミン-N, N'-ビス(メチレンホスホン酸)(EDDPO)、イソプロピルジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)等のアミノポリホスホン酸類、例えばキナルジン酸等のキナルジン類、例えばジアミノベンゼン、ジアミノナフタレン等の芳香族ジアミン類、例えば尿素、尿酸等の尿素類、例えばチオ尿素、チオセミカルバジド等のチオ尿素類等が挙げられる。

30

40

上記一般式〔3〕で示される化合物の具体例としては、例えばジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントetraアミン等のポリアミン類、例えばトリエチレントetraミン六酢酸(TTHA)、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-五酢酸(DTPA)等のアミノポリカルボン酸、例えばジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-ペンタ(メチレンホスホン酸)等のアミノポリホスホン酸等が挙げられる。

上記一般式〔4〕で示される化合物の具体例としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシアゾベンゼン、カルシクローム、カルガマイト、ルモゴリオン等のアゾベンゼン類、例えば

50

o - サレチリデンアミノフェノール等のアゾメチン類、例えばヒドラジノベンゼンスルホン酸等のヒドラジン類、例えばシアヌル酸等のトリアジン類、例えば1 - (2 - ピリジルアゾ) - 2 - ナフトール (PAN)、4 - (2 - ピリジルアゾ) レゾルシノール (PAR) 等のピリジルアゾ類、例えばトリアミノベンゼン等の芳香族ポリアミン類等が挙げられる。

上記一般式〔5〕で示される化合物の具体例としては、例えば2, 2' - ジピリジル、4, 4' - ジピリジル等のジピリジル類又はその誘導体等が挙げられる。

これらの中でも、上記一般式〔1'〕、〔2〕及び〔3〕で示される化合物が好ましく、特にジアミン類、ポリアミン類、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸類、チオ尿素類、非環状アミノ酸類が特に好ましく、具体的には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレントリアミン - N, N, N', N'', N''' - 五酢酸 (DTPA)、エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) (EDTPO)、チオ尿素、グリシン、アラニン等が好ましく、更に好ましくは、特にジアミン類、ポリアミン類、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸類、非環状アミノ酸類であり、具体的には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレントリアミン - N, N, N', N'', N''' - 五酢酸 (DTPA)、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、アラニン等である。

上記した如き本発明に係る化合物は、単独で使用しても、また、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

本発明に係る化合物の使用量は、洗浄剤全量の通常0.0001 ~ 30重量%、好ましくは0.001 ~ 1重量%、より好ましくは0.001 ~ 0.1重量%である。

尚、本発明に係る化合物を2種以上組み合わせて使用する場合は、夫々の化合物の使用量の総和が、洗浄剤全量の通常0.0001 ~ 30重量%、好ましくは0.001 ~ 1重量%、より好ましくは0.001 ~ 0.1重量%である。

本発明の洗浄剤は、通常水溶液の状態であり、上記した如き本発明に係る化合物を水に添加溶解させることにより調製される。

本発明に係る化合物を添加する方法としては、例えば水の中に別途溶解した本発明に係る化合物を添加する方法や、結晶又は液体状の本発明に係る化合物を直接水に添加し、溶解、攪拌する方法等が挙げられる。

このようにして調製した本発明の洗浄剤は、使用前に濾過処理等を行うのが好ましい。また、ここで用いられる水は、蒸留、イオン交換処理等により精製されたものであればよいが、この分野で用いられるいわゆる超純水がより好ましい。

本発明の洗浄剤は、弱酸性乃至アルカリ性が好ましく、通常pH4 ~ 13、好ましくはpH5 ~ 12、より好ましくはpH6 ~ 9である。このようなpH範囲とすることで、層間絶縁膜であるSiO₂をエッチングする恐れがより少なくなり、更には半導体表面とパーティクルとの電氣的な反発が大きくなるので、パーティクル及びCuOの洗浄効果が向上する。

本発明の洗浄剤を上記した如きpH範囲とするために、要すれば、通常この分野で用いられるpH調整剤、例えばクエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸等のカルボン酸類、これらの誘導体、又はこれらの塩、リン酸、リン酸誘導体又は塩、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキッド (TMAH)、コリン等の第4級アミン類等を用いてもよい。

また、本発明の洗浄剤は、上記した如きpH範囲内に於いて緩衝能を有するものが特に好ましい。本発明の洗浄剤に緩衝能を付与するには、上記した如きpH緩衝剤のうち、それ自体が上記した如きpH範囲内で緩衝能を有するものを単独又は2種以上組み合わせても、或いはこれ以外のpH調整剤と組み合わせて用いてもよく、また、それ自体は緩衝能を有さないが、2種以上組み合わせて使用することにより本発明の洗浄剤に緩衝能を付与し得るもの、或いは本発明に係る化合物と組み合わせて使用することにより本発明の洗浄剤に緩衝能を付与し得るものを用いてもよい。

これらpH調整剤の使用量としては、使用するpH調整剤の種類により異なるため一概には言えないが、本発明に係る化合物を含有する溶液に添加させた際に、当該溶液が上記し

10

20

30

40

50

た如き pH 範囲内となるような量であればよく、例えば、洗浄剤全量の通常 0.0001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.001 ~ 1 重量%である。

具体的には例えばクエン酸を用いる場合は、洗浄剤全量の通常 0.0001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.001 ~ 1 重量%であり、例えば TMAH を用いる場合は、洗浄剤全量の通常 0.0001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.001 ~ 1 重量%である。また、コリンを用いる場合は、洗浄剤全量の通常 0.0001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.001 ~ 1 重量%である。

更に、本発明の洗浄剤中には、上記した如き本発明に係る化合物以外に、通常この分野で用いられる試薬類を使用することができる。

このような試薬類は、例えば配線の Cu を保護し、Cu の腐食を防止する目的で用いられる、例えばヒドラジン又はその誘導体、アスコルビン酸、蟻酸、ホルマリン等の還元剤、例えばベンゾトリアゾール又はその誘導体（例えばベンゾトリアゾール環に例えばカルボキシル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等の置換基を有するものが揚げられ、具体的には、例えば 4 - カルボキシベンゾトリアゾール、5 - カルボキシベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾール、5 - メチルベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール等が挙げられる。）、チオ尿素類、メルカプトチアゾール、メルカプトエタノール、チオグリセロール等のチオール化合物等の金属腐食防止剤等、半導体表面に対する洗浄剤の濡れ性を改善し、洗浄効果を向上させる目的で用いられる、例えば NCW601A〔ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、和光純薬工業（株）製〕、NCW1002〔ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、和光純薬工業（株）製〕等のノニオン系界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム等のカチオン系界面活性剤、カルボキシペタイン等の両性界面活性剤等である。

これら試薬類は、通常この分野で使用される濃度範囲で用いられればよい。

例えば還元剤の使用量は、金属 Cu の酸化を防止し得る量であればよく、通常 0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.05 ~ 1 重量%である。また、金属腐食防止剤の使用量は、金属 Cu と弱い結合を形成し、Cu に対する洗浄剤の溶解力を抑制し得る量であればよく、通常 0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.05 ~ 1 重量%であり、界面活性剤の使用量は、洗浄剤の表面張力を低下させ得る量であればよく、通常 0.0001 ~ 1 重量%、好ましくは 0.001 ~ 0.1 重量%である。

本発明の洗浄剤のより好ましい態様としては、上記した如き本発明に係る化合物と、上記した如き pH 調整剤及び金属腐蝕防止剤とを含んでなるものである。

本発明の洗浄剤は、そこに含まれる本発明に係る化合物が有する、半導体表面の CuO の銅原子及び Cu 配線の銅原子を同時に攻撃し、CuO の銅原子とは錯体を形成してこれを容易に溶解するが、Cu 配線の銅原子の溶解時間は CuO の銅原子に比べて極端に遅く、容易に溶解（腐食）しないという性質を利用したものであり、本発明の洗浄剤を用いて、表面に Cu 配線が施された半導体表面を洗浄すれば、CuO のみを選択的に溶解し得るので、Cu 配線や Cu 薄膜、層間絶縁膜である SiO₂ 等を腐食せず、半導体表面の CuO とパーティクルとを同時に除去し得る。

本発明の洗浄方法は、表面に Cu 配線が施された半導体表面を、上記した如き本発明に係る化合物、要すれば pH 調整剤、還元剤、金属腐食防止剤、界面活性剤等を含んでなる洗浄剤、上記した如き本発明に係る化合物、pH 調整剤、更には金属腐蝕防止剤、要すれば還元剤、界面活性剤等を含んでなる洗浄剤で処理すればよい。

表面に Cu 配線が施された半導体表面を、本発明の洗浄剤で処理する方法としては、通常この分野で行われる自体公知の半導体表面を洗浄する方法であればよく、具体的には、単に半導体を洗浄剤中に浸漬するディップ処理、半導体に洗浄剤をシャワー状に振りかける枚葉処理等の方法が挙げられる。

更に、本発明に於いては、洗浄時に物理的洗浄を併用することにより、より効果的に CuO を除去することができる。併用の具体的方法としては、表面に Cu 配線が施された半導

10

20

30

40

50

体表面を、本発明の洗浄剤の存在下、物理的洗浄工程に付すこと等が挙げられる。

上記方法に於いて、本発明の洗浄剤を存在させる方法としては、具体的には、上記した如きディップ処理、枚葉処理等により本発明の洗浄剤を存在させた状態として物理的洗浄工程に付す方法等が挙げられる。

また、物理的洗浄（工程）としては、例えば高速回転のポリビニルアルコール製ブラシ等を用いて半導体表面を洗浄するブラシスクラブ洗浄、高周波を用いるメガソニック洗浄等が挙げられる。

物理的洗浄を併用する場合のより具体的な手法としては、例えば半導体を本発明の洗浄剤中に浸漬した後、当該洗浄液中から取り出して半導体表面に当該洗浄剤を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、半導体を本発明の洗浄剤中に浸漬させたまま物理的洗浄を行う方法、半導体表面に本発明の洗浄剤を振りかけて半導体表面に当該洗浄剤を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、或いは半導体表面に本発明の洗浄剤を振りかけながら物理的洗浄を行う方法等が挙げられる。

以下に実施例及び比較例を挙げるが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

実施例

尚、本実施例及び比較例に於いて使用したCuO汚染ウェーハ及び金属Cu堆積ウェーハは夫々以下の方法により調製したものを使用し、また、CuO汚染ウェーハ表面に吸着残存しているCuO濃度（残存CuO濃度）及びパーティクル数、並びに金属Cu堆積ウェーハ表面の金属Cuの膜厚は夫々以下の方法により測定した。

〔CuO汚染ウェーハ〕

熱酸化法により表面をSiO₂とした4インチシリコンウェーハを、1ppmとなるようにCuを添加した3%アルミナ含有スラリー水溶液に1分間浸漬し、超純水により10分間流水洗浄した後、スピン乾燥したものをCuO汚染ウェーハとした。

尚、以下の方法により、当該CuO汚染ウェーハには、CuOとして残存していると思われるCuが 5×10^{14} 原子/cm²、アルミナ由来と思われるパーティクルが約8500個/4インチウェーハ吸着残存していることを確認した。〔金属Cu堆積ウェーハ〕

4インチシリコンウェーハの表面にスパッタ法により金属Cuを1000となるように堆積させたものを金属Cu堆積ウェーハとした。

〔CuO濃度測定法〕

ウェーハ表面に吸着残存したCuOを、硝酸-フッ酸溶液で溶解回収した後、該回収液中のCu濃度を、黒鉛炉原子吸光分光分析装置により測定した。得られた測定値に基づいて（残存）CuO濃度を求めた。

〔パーティクル数測定法〕

ウェーハ表面に吸着残存しているパーティクルを表面異物検査装置（パーティクルカウンター）により測定した。

〔金属Cu膜厚測定法〕

ウェーハを半分に分り、断面を電子顕微鏡により観察し、金属Cu膜厚を測定した。

尚、本実施例及び比較例に於いては、特に断りのない限り濃度を表す%、ppm、ppbは全て重量比を示す。また、使用する水は全て超純水であり、Cuが0.01ppb以下であることを確認してから使用した。

実施例1

超純水中に本発明に係る化合物であるトリエタノールアミンを0.01%溶解した洗浄剤（pH12）を洗浄槽に入れ、上記方法で作製したCuO汚染ウェーハ及び金属Cu堆積ウェーハを室温下、10分間浸漬した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分間リンスし、スピン乾燥させた。このように処理したCuO汚染ウェーハ表面については、不純物除去能力を評価するため、ウェーハ表面に吸着残存している残存CuO濃度とパーティクル数を測定し、また、金属Cu堆積ウェーハについては、金属Cuの腐食の有無を確認するため、ウェーハ表面の金属Cuの膜厚を測定した。結果を表1に示す。尚、表1中の は以上を、 は以下を夫々示す。

実施例 2

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物である 2, 2'-ジピリジルを 0.01% 溶解した洗浄剤 (pH 7) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 3

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物である EDTA を 0.1% 溶解し、pH 調整剤として TMAH を用いて pH 12 となるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

10

実施例 4

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物であるエチレンジアミンを 0.5% 溶解し、pH 調整剤としてクエン酸を用いて pH 5 となるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 5

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物であるニトリロトリス (メチレンホスホン酸) を 0.2% 及びエタノールアミンを 0.8% 溶解した洗浄剤 (pH 12) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

20

実施例 6

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物である o-フェナントリンを 0.05% 溶解し、更に界面活性剤である NCW 601A [ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、和光純薬工業 (株) 商品名] を 0.02% 溶解した洗浄剤 (pH 7) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

30

実施例 7

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物であるエチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) を 1% 溶解し、更に金属腐食防止剤であるベンゾトリアゾールを 0.02% 溶解し、pH 調整剤としてコリンを用いて pH 9 となるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 8

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物である 2, 2'-ジヒドロキシアゾベンゼンを 0.2% 溶解し、更に還元剤であるヒドラジンを 0.5% 溶解した洗浄剤 (pH 7) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

40

比較例 1

超純水 (pH 7) のみで実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

比較例 2

トリエタノールアミンの代わりに従来の化学的洗浄で用いられているフッ化水素酸を 1%

50

溶解した洗浄剤（pH 1 以下）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

比較例 3

トリエタノールアミンの代わりに従来の化学的洗浄で用いられている塩酸を 5 % 溶解した洗浄剤（pH 1 以下）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

10

比較例 4

超純水に pH 調整剤である TMAH を 0.01 % 溶解した洗浄剤（pH 12 以上）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

比較例 5

トリエタノールアミンの代わりに酢酸を 1 % 溶解し、pH 調整剤として TMAH を用いて pH 5 になるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。

20

比較例 6

トリエタノールアミンの代わりにアセチルアセトン を 0.01 % 溶解し、pH 調整剤としてコリンを用いて pH 9 になるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

〔表1〕

	添加剤(添加量:重量%)	pH	CuO汚染ウェーハ		金属Cu堆積ウェーハ
			残存CuO濃度 (原子/cm ²)	パーティクル数 (個/ウェーハ)	金属Cu 膜厚(nm)
実施例1	トリエタノールアミン(0.01%)	12	5×10 ⁹ ↓	30 ↓	1000
実施例2	2,2'-ジピリジル (0.01%)	7	2×10 ¹⁰	40	1000
実施例3	EDTA(0.1%) TMAH(pH調整剤)	12	1×10 ¹⁰	30 ↓	950
実施例4	エチレンジアミン(0.5%) クエン酸(pH調整剤)	5	3×10 ¹⁰	34	950
実施例5	ニトリトリス(メチレンホスホン酸) (0.2%) エタノールアミン(0.8%)	12	5×10 ⁹ ↓	30 ↓	1000
実施例6	o-フェナントリン(0.05%) NCW601A(界面活性剤: 0.02%)	7	6×10 ¹⁰	30 ↓	950
実施例7	エチレンジアミントリス(メチレンホスホン酸) (1%) ベンゾトリアゾール(金属腐食防止剤: 0.02%) コリン(pH調整剤)	9	8×10 ⁹	32	1000
実施例8	2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン(0.2%) ヒトランジン(還元剤:0.5%)	7	5×10 ⁹ ↓	30 ↓	950
比較例1	無添加	7	3×10 ¹⁴	259	1000
比較例2	フッ化水素酸(1%)	1 ↓	8×10 ¹¹	1200	150
比較例3	塩酸(5%)	1 ↓	5×10 ⁹ ↓	850	600
比較例4	TMAH(pH調整剤:0.01%)	12 ↓	3×10 ¹⁴	30 ↓	950
比較例5	酢酸(1%) TMAH(pH調整剤)	5	1×10 ¹⁴	102	950
比較例6	アセチルアセトン(0.01%) コリン(pH調整剤)	9	4×10 ¹³	89	1000

表1から明らかなように、本発明に係る化合物を含む洗浄剤(実施例1~8)は、CuO汚染ウェーハ表面の残存CuO濃度を10¹⁰オーダー以下に抑制でき、且つウェーハ表面に吸着残存するパーティクル数も40以下に抑制できることが判る。また、本発明に係る化合物を含む洗浄剤は、金属Cu堆積ウェーハ表面のCu膜厚に殆ど変化を与えないことから、Cuを溶解やエッチング等しないことが判る。

即ち、本発明の洗浄剤は、表面にCu配線が施された半導体の当該Cu配線やCu薄膜等に悪影響を及ぼすことなく、当該半導体表面に吸着残存するCuOとパーティクルとを同時に効率よく除去し得ることが判る。

これに対し、従来の化学的洗浄で用いられている洗浄剤(比較例2~3)は、CuOの除去効果は比較的良好であるものの、パーティクル除去効果は低く、しかも金属Cuを著しく溶解或いはエッチングしていることが判る。また、比較例1、4~6の洗浄剤は、パーティクルの除去効果は比較的良好であり、また、金属Cuを溶解又はエッチングしないものの、CuO除去効果が低いことが判る。

以上のことから、表面にCu配線が施された半導体の当該Cu配線やCu薄膜等に悪影響を及ぼすことなく、当該半導体表面に吸着残存するCuOとパーティクルとを同時に効率よく除去し得るのは、本願発明に係る化合物を含有する洗浄剤のみであることが判る。

実施例9

実施例3の洗浄剤(超純水中に本発明に係る化合物であるEDTAを0.1%溶解し、pH調整剤としてTMAHを用いてpH12となるように調整したものを)を洗浄槽に入れ、上記方法で作製したCuO汚染ウェーハ及び金属Cu堆積ウェーハを室温下、1MHzの高周波を印可しながら10分間浸漬した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分間リンスし、スピン乾燥させた。このように処理したCuO汚染ウェーハ表面については、不純物除去能力を評価するため、ウェーハ表面に吸着残存している残存CuO濃度とパーティクル数を測定し、また、金属Cu堆積ウェーハについては、金属Cuの腐食の有無を確認するため、ウェーハ表面の金属Cuの膜厚を測定した。結果を表2に示

す。尚、表 2 中の は以上を、 は以下を夫々示す。

比較例 7

実施例 3 の洗浄剤の代わりに比較例 4 の洗浄剤〔超純水に pH 調整剤である TMAH を 0.01% 溶解したもの (pH 12 以上)〕を用いた以外は、実施例 9 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 2 に併せて示す。

〔表 2〕

	添加剤(添加量:重量%)	pH	CuO汚染ウェーハ		金属Cu堆積ウェーハ
			残存CuO濃度 (原子/cm ²)	パーティクル数 (個/ウェーハ)	金属Cu 膜厚(nm)
実施例9	EDTA(0.1%) TMAH(pH調整剤)	12	5×10 ⁹ ↓	30 ↓	1000
比較例7	TMAH(pH調整剤:0.01%)	12↑	1×10 ¹³	30 ↓	1000

10

表 1 及び表 2 から明らかなように、本発明に係る化合物を含む洗浄剤は、化学的洗浄と物理的洗浄（高周波洗浄）を併用する（実施例 9）ことによって、化学的洗浄のみを行った場合（実施例 3）に比べて、より効果的に CuO を除去し得ることが判る。

これに対して、従来の洗浄剤は、化学的洗浄のみを行った場合（比較例 4）に比べて、化学的洗浄と物理的洗浄を組み合わせた場合（比較例 7）の方が CuO 除去効果が向上しているものの、その効果は本発明に係る化合物を含む洗浄剤を用いて化学的洗浄のみを行った場合よりも低く、不十分であることが判る。

20

実施例 10

実施例 4 の洗浄剤（超純水中に本発明に係る化合物であるエチレンジアミンを 0.5% 溶解し、pH 調整剤としてクエン酸を用いて pH 5 となるように調整したものを）、室温下、上記方法で作製した CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハに当該洗浄剤をシャワー状に振りかけながら、1 分間、高速回転のポリビニルアルコール製ブラシで洗浄した。その後、ウェーハを超純水で 10 分間リンスし、スピン乾燥させた。このように処理した CuO 汚染ウェーハ表面については、不純物除去能力を評価するため、ウェーハ表面に吸着残存している残存 CuO 濃度とパーティクル数を測定し、また、金属 Cu 堆積ウェーハについては、金属 Cu の腐食の有無を確認するため、ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 3 に示す。尚、表 3 中の は以上を、 は以下を夫々示す。

30

比較例 8

実施例 4 の洗浄剤の代わりに比較例 5 の洗浄剤（超純水中に酢酸を 1% 溶解し、pH 調整剤として TMAH を用いて pH 5 になるように調整したものを）を用いた以外は、実施例 10 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 3 に併せて示す。

〔表 3〕

	添加剤(添加量:重量%)	pH	CuO汚染ウェーハ		金属Cu堆積ウェーハ
			残存CuO濃度 (原子/cm ²)	パーティクル数 (個/ウェーハ)	金属Cu 膜厚(nm)
実施例 10	エチレンジアミン(0.5%) クエン酸(pH調整剤)	5	5×10 ⁹ ↓	30 ↓	950
比較例8	酢酸(1%) TMAH(pH調整剤)	5	9×10 ¹²	51	950

40

表 1 及び表 3 から明らかなように、本発明に係る化合物を含む洗浄剤は、化学的洗浄と物理的洗浄（ブラシスクラブ洗浄）を併用する（実施例 10）ことによって、化学的洗浄のみを行った場合（実施例 4）に比べて、より効果的に CuO とパーティクルとを除去し得

50

ることが判る。

これに対して、従来の洗浄剤は、化学的洗浄のみを行った場合（比較例 5）に比べて、化学的洗浄と物理的洗浄を組み合わせた場合（比較例 8）の方が CuO 除去効果が向上しているものの、その効果は本発明に係る化合物を含む洗浄剤を用いて化学的洗浄のみを行った場合よりも低く、不十分であることが判る。

実施例 1 1

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物であるエチレンジアミンを 0.5% 溶解し、更に金属腐蝕防止剤であるメルカプトイミダゾールを 0.001% 溶解し、pH 調整剤としてクエン酸を用いて pH 10 となるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 4 に示す。

10

実施例 1 2

トリエタノールアミンの代わりに本発明に係る化合物であるエチレンジアミンを 0.5% 溶解し、更に金属腐蝕防止剤である 3-メルカプト-1-プロパノールを 0.01% 溶解し、pH 調整剤としてクエン酸を用いて pH 10 となるように調整した洗浄剤を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で CuO 汚染ウェーハ及び金属 Cu 堆積ウェーハを処理した後、CuO 汚染ウェーハ表面の残存 CuO 濃度とパーティクル数、並びに、金属 Cu 堆積ウェーハ表面の金属 Cu の膜厚を測定した。結果を表 4 に併せて示す。尚、比較例 1 ~ 6 の結果も併せて表 4 に示す。

20

〔表 4〕

	添加剤(添加量:重量%)	pH	CuO汚染ウェーハ		金属Cu堆積ウェーハ
			残存CuO濃度(原子/cm ²)	パーティクル数(個/ウェーハ)	金属Cu膜厚(nm)
実施例 11	エチレンジアミン(0.5%) メルカプトイミダゾール(金属腐蝕防止剤:0.001%) クエン酸(pH調整剤)	10	5 × 10 ¹⁰	35	1000
実施例 12	エチレンジアミン(0.5%) 3-メルカプト-1-プロパノール(金属腐蝕防止剤:0.01%) クエン酸(pH調整剤)	10	2 × 10 ¹⁰	35	1000
比較例1	無添加	7	3 × 10 ¹⁴	259	1000
比較例2	フッ化水素酸(1%)	1 ↓	8 × 10 ¹¹	1200	150
比較例3	塩酸(5%)	1 ↓	5 × 10 ⁹ ↓	850	600
比較例4	TMAH(pH調整剤:0.01%)	12 ↑	3 × 10 ¹⁴	30 ↓	950
比較例5	酢酸(1%) TMAH(pH調整剤)	5	1 × 10 ¹⁴	102	950
比較例6	アセチルアセトン(0.01%) コリン(pH調整剤)	9	4 × 10 ¹³	89	1000

30

表 4 から明らかなように、本発明の洗浄剤は、表面に Cu 配線が施された半導体の当該 Cu 配線や Cu 薄膜等に悪影響を及ぼすことなく、当該半導体表面に吸着残存する CuO とパーティクルとを同時に効率よく除去し得ることが判る。

40

以上のことから、表面に Cu 配線が施された半導体の当該 Cu 配線や Cu 薄膜等に悪影響を及ぼすことなく、当該半導体表面に吸着残存する CuO とパーティクルとを同時に効率よく除去し得るのは、本願発明に係る化合物を含有する洗浄剤のみであることが判る。

産業上の利用の可能性

以上述べた如く、本発明は表面に Cu 配線が施された半導体表面に吸着残存する CuO とパーティクルとを同時に除去し得、且つ Cu 配線や Cu 薄膜、層間絶縁膜の SiO₂ を腐食しない洗浄剤及び洗浄方法を提供するものであり、本発明の洗浄剤を用いて、表面に Cu 配線が施された半導体表面を洗浄すれば、CuO のみを選択的に溶解し得るので、Cu

50

配線やCu薄膜、層間絶縁膜であるSiO₂等を腐食せず、半導体表面のCuOとパーティクルとを同時に除去し得るという効果を奏する。

フロントページの続き

審査官 早房 長隆

- (56)参考文献 特開平10-072594(JP,A)
特開平07-297158(JP,A)
特開平03-219000(JP,A)
特開昭50-158281(JP,A)
特開平08-187475(JP,A)
特開平11-097400(JP,A)
特開平11-283953(JP,A)
特開平04-048633(JP,A)
米国特許第05997658(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304
C11D 7/30
C11D 17/00