

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-107641
(P2020-107641A)

(43) 公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A	5 F 0 5 7
	HO 1 L 21/304 6 2 2 Q	5 F 1 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2018-242423 (P2018-242423)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成30年12月26日 (2018.12.26)	(74) 代理人	100090398 弁理士 大淵 美千栄
		(74) 代理人	100090387 弁理士 布施 行夫
		(74) 代理人	100168860 弁理士 松本 充史
		(72) 発明者	三ツ元 清孝 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 啓介 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体表面処理用組成物及び半導体表面の処理方法

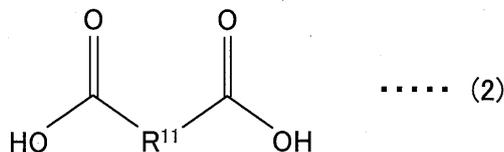
(57) 【要約】

【課題】 研磨や洗浄等の処理に用いたときに、半導体表面から汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材料等に与えるダメージを抑制できる半導体表面処理用組成物、及びそれを用いた半導体表面の処理方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る半導体表面処理用組成物は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物と、(B) 下記一般式(2)で表される化合物と、を含有する。



(上記式(1)中、R¹は炭素数6~18の直鎖または分岐状のアルキル基を表し、R²は2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基を表す。また、L¹は単結合または2価の連結基を表す。)



(上記式(2)中、R¹¹は炭素数1~12の有機基を表す。)

【選択図】 なし

、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐状のアルキル基、もしくは下記一般式 (6) で表される基を表す。但し、 R^7 、 R^8 及び R^9 のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式 (6) で表される基である。 L^2 は 2 価の連結基を表す。 $*$ は L^1 との結合部位を表す。)

【化 6】



(上記式 (6) 中、 R^{10} は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を表す。また、 $*$ は N^+ との結合部位を表す。)

【請求項 4】

前記一般式 (3) 中の R^3 が、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基である、請求項 2 に記載の半導体表面処理用組成物。 10

【請求項 5】

前記一般式 (3) 中の L^2 が、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、及びアミノ基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む連結基である、請求項 2 に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 6】

前記一般式 (3) 中の L^2 が、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基及びアミノ基を含む連結基である、請求項 2 に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 7】

前記一般式 (1) で表される化合物が、3 個以上 5 個以下の窒素原子を有する化合物である、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。 20

【請求項 8】

前記一般式 (2) で表される化合物が、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、及びコハク酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 9】

pH が 8 以上 13 以下である、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 10】

さらに、(C) 水溶性高分子を含有する、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。 30

【請求項 11】

さらに、(D) 有機溶媒を含有する、請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 12】

さらに、(E) ヒドロキシルアミンを含有する、請求項 1 ないし請求項 11 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。

【請求項 13】

配線基板用である、請求項 1 ないし請求項 12 のいずれか一項に記載の半導体表面処理用組成物。 40

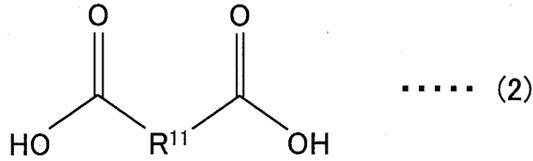
【請求項 14】

水、有機溶媒又はこれらの混合溶媒中に、下記一般式 (2) で表される化合物を溶解又は分散させる第 1 の工程と、

前記第 1 の工程後の溶液又は分散液中に、さらに下記一般式 (1) で表される化合物を溶解又は分散させる第 2 の工程と、

前記第 2 の工程後の溶液又は分散液を用いて、半導体表面を処理する第 3 の工程と、を備える、半導体表面の処理方法。

【化 7】



(上記式(2)中、 R^{11} は炭素数1~12の有機基を表す。)

【化 8】



10

(上記式(1)中、 R^1 は炭素数6~18の直鎖または分岐状のアルキル基を表し、 R^2 は2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基を表す。また、 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体表面処理用組成物及びそれを用いた半導体表面の処理方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

CMP (Chemical Mechanical Polishing) は、半導体装置の製造における平坦化技術などで普及を見せてきた。CMPに用いられる化学機械研磨用スラリーは、研磨粒子(砥粒)の他、エッチング剤等を含有する。また、半導体装置の製造においては、CMPの後に、研磨屑や有機残渣等の汚染を半導体基板の表面から除去する必要があり、CMP後の半導体の洗浄は避けては通れない必須の工程となっている。

【0003】

半導体基板の表面には、タングステン、コバルト等の金属配線材料が露出しているため、CMPやその後の洗浄は、このような金属配線材料が露出している被研磨面に腐食などのダメージを与えないようにして行う必要がある。このような被研磨面へのダメージを抑制する技術としては、例えば、ポリエチレンイミンを配合した化学機械研磨用組成物の使用(特許文献1)やアルカノールアミンを配合した半導体基板洗浄用組成物の使用(特許文献2)が提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2016-524324号公報

【特許文献2】特開2016-171294号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

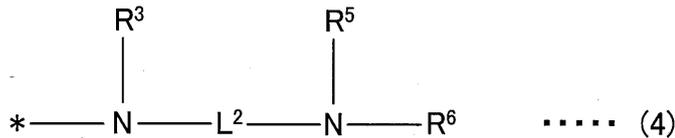
タングステン、コバルト等の金属配線材料上に存在する研磨屑や有機残渣等を効果的に除去するためには、金属配線材料と研磨屑や有機残渣等との表面状態をコントロールすることが有効である。これらの表面状態をコントロールするためには、半導体基板洗浄用組成物のpHを高めに調整することが簡易な手段であり好ましい。

【0006】

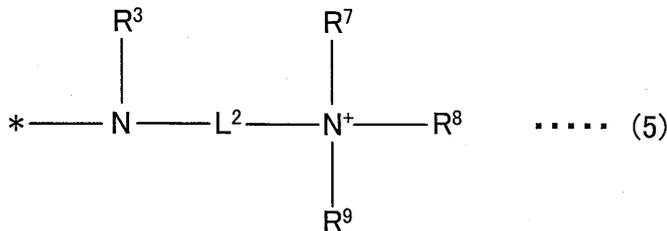
しかしながら、半導体基板洗浄用組成物のpHを高めに調整しても、前記ポリエチレンイミンや前記アルカノールアミンを添加するだけでは、金属配線材料等へのダメージを抑制することは困難であった。

50

【化 4】



【化 5】



10

(上記式(4)及び上記式(5)中、 R^3 は水素原子またはアミノアルキル基を表す。上記式(4)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、アミノアルキル基、またはカルボキシアルキル基を表す。上記式(5)中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキル基、もしくは下記一般式(6)で表される基を表す。但し、 R^7 、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも1つは、下記一般式(6)で表される基である。 L^2 は2価の連結基を表す。*は L^1 との結合部位を表す。)

20

【化 6】



(上記式(6)中、 R^{10} は炭素数1~3のアルキレン基を表す。また、*は N^+ との結合部位を表す。)

【0012】

前記半導体表面処理用組成物の一態様において、

前記一般式(3)中の R^3 が、炭素数1~6のアミノアルキル基であることができる。

【0013】

前記半導体表面処理用組成物の一態様において、

前記一般式(3)中の L^2 が、炭素数1~5のアルキレン基、及びアミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種を含む連結基であることができる。

30

【0014】

前記半導体表面処理用組成物の一態様において、

前記一般式(3)中の L^2 が、炭素数1~5のアルキレン基及びアミノ基を含む連結基であることができる。

【0015】

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、

前記一般式(1)で表される化合物が、3個以上5個以下の窒素原子を有する化合物であることができる。

40

【0016】

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、

前記一般式(2)で表される化合物が、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、及びコハク酸よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることができる。

【0017】

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、

pHが8以上13以下であることができる。

【0018】

50

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、さらに、(C)水溶性高分子を含有することができる。

【0019】

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、さらに、(D)有機溶媒を含有することができる。

【0020】

前記半導体表面処理用組成物のいずれかの態様において、さらに、(E)ヒドロキシルアミンを含有することができる。

【0021】

前記いずれかの態様の半導体表面処理用組成物は、配線基板用であることができる。

10

【0022】

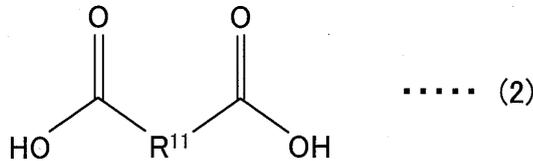
本発明に係る半導体表面の処理方法の一態様は、

水、有機溶媒又はこれらの混合溶媒中に、下記一般式(2)で表される化合物を溶解又は分散させる第1の工程と、

前記第1の工程後の溶液又は分散液中に、さらに下記一般式(1)で表される化合物を溶解又は分散させる第2の工程と、

前記第2の工程後の溶液又は分散液を用いて、半導体表面を処理する第3の工程と、を備える。

【化7】



20

(上記式(2)中、 R^{11} は炭素数1~12の有機基を表す。)

【化8】



30

(上記式(1)中、 R^1 は炭素数6~18の直鎖または分岐状のアルキル基を表し、 R^2 は2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基を表す。また、 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。)

【発明の効果】

【0023】

本発明に係る半導体表面処理用組成物によれば、研磨や洗浄等の処理に用いたときに、半導体表面から汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材料等に与えるダメージを抑制できる。本発明に係る半導体表面処理用組成物は、特に金属配線材料がタンゲステンやコバルトである場合に有効である。

【発明を実施するための形態】

40

【0024】

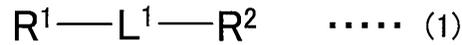
以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

【0025】

1. 半導体表面処理用組成物

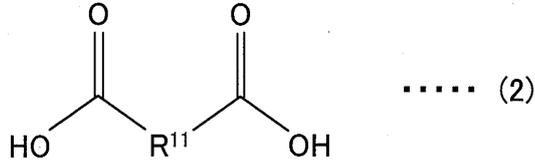
本発明の一実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(A)下記一般式(1)で表される化合物(以下、「(A)成分」ともいう。)と、(B)下記一般式(2)で表される化合物(以下、「(B)成分」ともいう。)と、を含有する。

【化 9】



(上記式(1)中、 R^1 は炭素数6~18の直鎖または分岐状のアルキル基を表し、 R^2 は2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基を表す。また、 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。)

【化 10】



10

(上記式(2)中、 R^{11} は炭素数1~12の有機基を表す。)

【0026】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、必要に応じて純水などの水系媒体で希釈して、主にCMP終了後の半導体の表面に存在するパーティクルや金属不純物などを除去するための洗浄剤として使用することができる。以下、本実施形態に係る半導体表面処理用組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

20

【0027】

1.1.(A)成分

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(A)下記一般式(1)で表される化合物を含有する。

【0028】

【化 11】



【0029】

上記一般式(1)中、 R^1 は、炭素数が6~18の直鎖または分岐状のアルキル基であり、炭素数が10~18の直鎖または分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素数が10~18の直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。このようなアルキル基を持つことで、汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材等の金属を腐食させ難くすることができる。

30

【0030】

R^1 の直鎖状アルキル基の具体例としては、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基等が挙げられる。

40

【0031】

R^1 の分岐状アルキル基の具体例としては、メチルペンチル基、メチルヘキシル基、メチルヘプチル基、メチルオクチル基、メチルノニル基、メチルデシル基、メチルウンデシル基、メチルドデシル基、メチルトリデシル基、メチルテトラデシル基、メチルペンタデシル基、メチルヘキサデシル基、メチルヘプタデシル基；ジメチルブチル基、ジメチルペンチル基、ジメチルヘキシル基、ジメチルヘプチル基、ジメチルオクチル基、ジメチルノニル基、ジメチルデシル基、ジメチルウンデシル基、ジメチルドデシル基、ジメチルトリデシル基、ジメチルテトラデシル基、ジメチルペンタデシル基、ジメチルヘキサデシル基；トリメチルブチル基、トリメチルペンチル基、トリメチルヘキシル基、トリメチルヘプチル基、トリメチルオクチル基、トリメチルノニル基、トリメチルデシル基、トリメチル

50

ウンデシル基、トリメチルドデシル基、トリメチルトリデシル基、トリメチルテトラデシル基、トリメチルペンタデシル基；エチルブチル基、エチルペンチル基、エチルヘキシル基、エチルヘプチル基、エチルオクチル基、エチルノニル基、エチルデシル基、エチルウンデシル基、エチルドデシル基、エチルトリデシル基、エチルテトラデシル基、エチルペンタデシル基、エチルヘキサデシル基；プロピルブチル基、プロピルペンチル基、プロピルヘキシル基、プロピルヘプチル基、プロピルオクチル基、プロピルノニル基、プロピルデシル基、プロピルウンデシル基、プロピルドデシル基、プロピルトリデシル基、プロピルテトラデシル基、プロピルペンタデシル基；ブチルペンチル基、ブチルヘキシル基、ブチルヘプチル基、ブチルオクチル基、ブチルノニル基、ブチルデシル基、ブチルウンデシル基、ブチルドデシル基、ブチルトリデシル基、ブチルテトラデシル基等が挙げられる。なお、上記分岐アルキル基の例において、分岐の位置は任意である。

10

【0032】

上記一般式(1)中、 L^1 は、単結合または2価の連結基である。このような2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ (R' は水素原子または1価の有機基を表す。)、2価の炭化水素基、これらを組み合わせた2価の基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1~5のアルキレン基及び $-CO-$ よりなる群から選択される少なくとも1種を含む2価の連結基であることが好ましい。

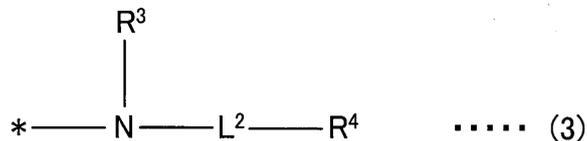
【0033】

上記一般式(1)中、 R^2 は、2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基であり、好ましくは下記一般式(3)で表される有機基である。

20

【0034】

【化12】



【0035】

上記一般式(3)中、 L^2 は2価の連結基である。このような2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ (R' は水素原子または1価の有機基を表す。)、2価の炭化水素基、これらを組み合わせた2価の基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1~5のアルキレン基及びアミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種を含む2価の連結基であることが好ましく、炭素数1~5のアルキレン基及びアミノ基を含む2価の連結基であることがより好ましい。また、上記一般式(3)中、 $*$ は L^1 との結合部位を表す。

30

【0036】

上記一般式(3)中、 R^3 は水素原子またはアミノアルキル基であり、アミノアルキル基であることが好ましい。また、 R^3 がアミノアルキル基である場合、アミノアルキル基の炭素数は1~6であることが好ましい。

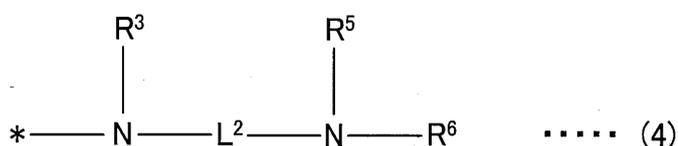
【0037】

上記一般式(3)中、 R^4 は炭素数1~6の有機基であり、窒素原子及び N^+ よりなる群から選択される少なくとも1種を有する炭素数1~6の有機基であることが好ましく、下記一般式(4)または下記一般式(5)で表される有機基であることがより好ましい。

40

【0038】

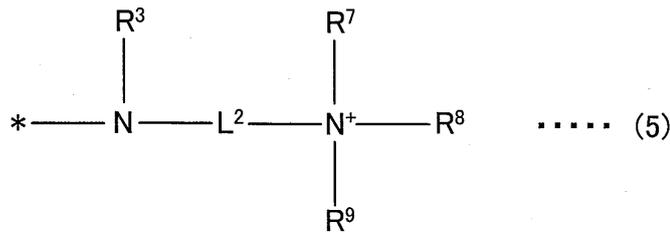
【化13】



50

【 0 0 3 9 】

【 化 1 4 】



【 0 0 4 0 】

10

上記一般式(4)及び上記一般式(5)中、 R^3 は水素原子またはアミノアルキル基であり、アミノアルキル基であることが好ましい。また、 R^3 がアミノアルキル基である場合、アミノアルキル基の炭素数は1~6であることが好ましい。また、上記一般式(4)及び上記一般式(5)中、*は L^1 との結合部位を表す。

【 0 0 4 1 】

上記一般式(4)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、アミノアルキル基、またはカルボキシアルキル基である。 R^5 及び R^6 のいずれかがアミノアルキル基である場合、アミノアルキル基の炭素数は1~6であることが好ましい。また、 R^5 及び R^6 のいずれかがカルボキシアルキル基である場合、カルボキシアルキル基の炭素数は1~6であることが好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

上記一般式(5)中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキル基、もしくは下記一般式(6)で表される基である。但し、 R^7 、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも1つは、下記一般式(6)で表される基である。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 4 】

30

上記一般式(6)中、 R^{10} は炭素数1~3のアルキレン基である。また、*は N^+ との結合部位を表す。

【 0 0 4 5 】

上記一般式(5)中、 R^7 、 R^8 及び R^9 のいずれかが炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキル基である場合、該アルキル基は炭素数1~5の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。また、上記一般式(5)中、 R^7 、 R^8 及び R^9 のいずれかが上記一般式(6)で表される基である場合、 R^{10} は炭素数1~2のアルキレン基であることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

40

上記一般式(1)中の R^2 は、2個以上5個以下の窒素原子を有するが、3個以上5個以下の窒素原子を有することが好ましい。 R^2 の窒素原子の個数が前記範囲にあることで、(A)成分が比較的高いpH領域においても金属表面等を保護しやすくなる結果、汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材等の金属を腐食させ難くすることができる。

【 0 0 4 7 】

上記一般式(1)中の R^2 が3個以上5個以下の窒素原子を有する(A)成分としては、例えば、上記一般式(4)中の R^3 、 R^5 及び R^6 の少なくとも1つがアミノアルキル基である(A)成分が挙げられる。これらの中でも、 R^3 がアミノアルキル基であり、かつ、 R^5 及び R^6 が水素原子又はアミノアルキル基である(A)成分が好ましく、 R^3 がアミノアルキル基であり、かつ、 R^5 及び R^6 が水素原子である(A)成分がより好まし

50

い。

【0048】

(A)成分の含有量の下限值は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.0001質量%が好ましく、0.001質量%がより好ましく、0.005質量%が特に好ましい。(A)成分の含有量が前記下限値以上であると、十分な金属配線材等の腐食抑制効果が得られる場合がある。一方、(A)成分の含有量の上限值は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、1質量%が好ましく、0.1質量%がより好ましく、0.04質量%が特に好ましい。(A)成分の含有量が前記上限値以下であると、十分な汚染の低減又は除去を実現できる場合がある。

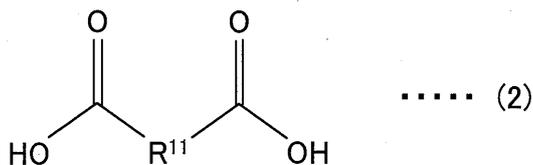
【0049】

1.2.(B)成分

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(B)下記一般式(2)で表される化合物を含有する。

【0050】

【化16】



10

20

【0051】

上記一般式(2)中、R¹¹は炭素数1~12の有機基であれば特に制限されないが、炭素数1~8の有機基であることが好ましく、炭素数1~6の有機基であることがより好ましい。また、R¹¹は、構造中にアミノ基(第二級アミノ基及び第三級アミノ基を含む。)、ヒドロキシ基、カルボキシ基等を有してもよい。

【0052】

(B)成分は、上記一般式(2)で表されるように、R¹¹で表される炭素数1~12の有機基の両末端にカルボキシ基を有している。このような構造を有する(B)成分であれば、半導体材料元素からなるイオンに対し高い配位能力を有するため、汚染を効果的に低減又は除去することができる。

30

【0053】

(B)成分の具体例としては、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、フタル酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、イミノジ酢酸等が挙げられる。これらの中でも、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、及びコハク酸よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、クエン酸及びリンゴ酸よりなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、クエン酸であることが特に好ましい。このような(B)成分であれば、汚染を特に低減又は除去することができる場合がある。(B)成分は、1種単独で用いてもよいし、任意の割合で2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0054】

(B)成分の含有量の下限值は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.001質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましい。一方、(B)成分の含有量の上限值は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましい。(B)成分の含有量が前記範囲にあると、汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材等の金属を腐食させ難くすることができる場合がある。

【0055】

1.3.(C)水溶性高分子

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(C)水溶性高分子(以下、「(C)成分」ともいう。)を含有してもよい。

50

【0056】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が、(C)成分を含有することにより、汚染を効果的に低減又は除去できる場合がある。(C)成分としては、ポリカルボン酸、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられるが、ポリカルボン酸が好ましく、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリマレイン酸、及びこれらの共重合体がより好ましい。(C)成分は、1種単独で用いてもよいし、任意の割合で2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0057】

(C)成分の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000以上1,000,000以下であり、より好ましくは3,000以上800,000以下である。(C)成分の重量平均分子量が前記範囲にあると、金属配線材等の表面に吸着しやすくなり、汚染を効果的に低減又は除去できる場合がある。なお、本明細書中における「重量平均分子量(Mw)」とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって測定されたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量のことを指す。

10

【0058】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が(C)成分を含有する場合、(C)成分の含有量は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.001~0.1質量%が好ましく、0.005~0.05質量%がより好ましい。

【0059】

1.4.(D)有機溶媒

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(D)有機溶媒(以下、「(D)成分」ともいう。)を含有してもよい。

20

【0060】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が、(D)成分を含有することにより、(A)成分や(C)成分の半導体表面処理用組成物中の溶解性又は分散性が向上する結果、汚染を効果的に低減又は除去できる場合がある。(D)成分としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒等の極性有機溶媒；炭化水素系溶媒等の非極性有機溶媒等が挙げられるが、極性有機溶媒が好ましく、アルコール系溶媒がより好ましい。

【0061】

前記アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらの中でもイソプロパノール、プロピレングリコールが好ましく、プロピレングリコールがより好ましい。(D)成分は、1種単独で用いてもよいし、任意の割合で2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0062】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分の含有量は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、1~20質量%が好ましく、3~15質量%がより好ましい。

【0063】

1.5.(E)ヒドロキシルアミン

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(E)ヒドロキシルアミン(以下、「(E)成分」ともいう。)を含有してもよい。

40

【0064】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が(E)成分を含有することにより、(E)成分の高い還元作用によって、金属酸化物等で構成される汚染物質が分解されることがある。その結果、汚染物質を水溶性物質とすることができるため、汚染を効果的に低減又は除去できる場合がある。

【0065】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が(E)成分を含有する場合、(E)成分の

50

含有量は、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.005～0.1質量%がより好ましい。

【0066】

1.6. その他の成分

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、主要な液状媒体である水の他に、必要に応じて、砥粒、界面活性剤、酸化剤、及びpH調整剤等を含有してもよい。これらの成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0067】

<水>

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、主要な液状媒体として水を含有する。水としては、特に制限されるものではないが、純水が好ましい。水は、上述した半導体表面処理用組成物の構成材料の残部として配合されていればよく、水の含有量については特に制限はない。

10

【0068】

<砥粒>

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、必要に応じてさらに金属配線材等を研磨するための砥粒を含有してもよい。砥粒としては、公知の材料を使用することができるが、無機酸化物粒子や有機粒子が好ましい。

【0069】

無機酸化物粒子としては、例えば、シリカ、セリア、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の無機酸化物粒子が挙げられる。また、金属配線材等のスクラッチの発生を抑制する観点から、コロイダルシリカがより好ましい。

20

【0070】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が砥粒を含有する場合、砥粒の含有量は特に限定されないが、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.2～10質量%が好ましく、0.3～5質量%がより好ましい。

【0071】

<界面活性剤>

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、必要に応じて界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が挙げられる。

30

【0072】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸；アルキルナフタレンスルホン酸；ラウリル硫酸等のアルキル硫酸エステル；ポリオキシエチレンラウリル硫酸等のポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル；ナフタレンスルホン酸縮合物；リグニンスルホン酸等を挙げることができる。これらのアニオン型界面活性剤は、塩の形態で使用してもよい。

【0073】

ノニオン型界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

40

【0074】

これらの界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記界面活性剤を用いることにより、本実施形態に係る半導体表面処理用組成物を用いて半導体

50

基板の金属配線材を含む面を処理する際に、基板表面に残存している汚染物質を液中へ分散させて除去することができ、半導体表面処理用組成物の所期の効果をより効果的に発揮できる場合がある。

【0075】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は特に限定されないが、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、0.001～1質量%であることが好ましく、0.001～0.1質量%であることがより好ましい。

【0076】

<酸化剤>

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、必要に応じて酸化剤を含有してもよい。酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウムなどのハロゲン酸化合物、硝酸、硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸などの過ハロゲン酸化合物、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、及びヘテロポリ酸などが挙げられる。これらの酸化剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0077】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物が酸化剤を含有する場合、酸化剤の含有量は特に限定されないが、半導体表面処理用組成物の全質量に対して、1～30質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。

20

【0078】

<pH調整剤>

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、必要に応じてpH調整剤を含有してもよい。pH調整剤としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、アンモニア等の塩基性物質が挙げられる。これらのpH調整剤の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。前記のようなpH調整剤であれば、本実施形態に係る半導体表面処理用組成物は、(A)成分等を含有しつつ、pHを8～13に調整しやすくなるため、金属配線材等と研磨屑との表面状態をコントロールすることが容易になり、汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材等の金属を腐食させ難くすることができる。これらのpH調整剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0079】

1.7. pH

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物のpH値は、8以上13以下であることが好ましく、8以上11以下であることがより好ましく、8.3以上9.5以下であることが特に好ましい。pH値が前記範囲であると、金属配線材等と研磨屑との表面状態をコントロールすることが容易になり、汚染を効果的に低減又は除去できる場合がある。

40

【0080】

本実施形態に係る半導体表面処理用組成物のpH値は、例えば、前記(A)成分、前記(B)成分、前記(C)成分、前記(E)成分、及び前記pH調整剤等の添加量を適宜増減することにより調整することができる。

【0081】

本発明において、pHとは、水素イオン指数のことを指し、その値は、25℃、1気圧の条件下で市販のpHメーター(例えば、株式会社堀場製作所製、卓上型pHメーター)を用いて、測定することができる。

【0082】

2. 半導体表面の処理方法

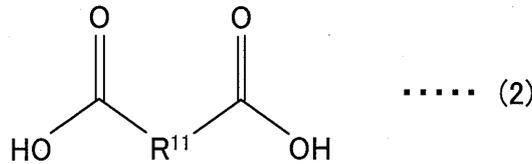
本発明の一実施形態に係る半導体表面の処理方法は、水、有機溶媒又はこれらの混合溶

50

媒中に、下記一般式(2)で表される化合物を溶解又は分散させる第1の工程と、前記第1の工程後の溶液又は分散液中に、さらに下記一般式(1)で表される化合物を溶解又は分散させる第2の工程と、前記第2の工程後の溶液又は分散液を用いて、半導体表面を処理する第3の工程と、を備える。

【0083】

【化17】

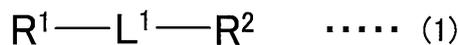


10

(上記式(2)中、 R^{11} は炭素数1~12の有機基を表す。)

【0084】

【化18】



(上記式(1)中、 R^1 は炭素数6~18の直鎖または分岐状のアルキル基を表し、 R^2 は2個以上5個以下の窒素原子を有する有機基を表す。また、 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。)

20

【0085】

以下、本実施形態に係る半導体表面の処理方法の各工程について説明する。

【0086】

第1の工程は、水等の液状媒体に、前述した(B)成分を溶解または分散させる工程である。(B)成分を溶解または分散させる方法は、特に制限されず、均一に溶解または分散できればどのような方法を適用してもよい。(A)成分よりも先に、カルボキシル基を有する(B)成分を液状媒体中に溶解または分散させることにより、液状媒体中の水素イオン濃度が増加する。これにより、後述する第2の工程で(A)成分を溶解または分散させる際、(A)成分の有するアミノ基がアンモニウム陽イオンへとプロトン化され極性を得やすい環境となるので、(A)成分が液状媒体中に溶解または分散しやすくなる。

30

【0087】

第2の工程は、第1の工程で得られた溶液または分散液中に(A)成分を溶解または分散させて半導体表面処理用組成物を得る工程である。この際、必要に応じて前記(C)成分、前記(D)成分、前記(E)成分、及び前記その他の成分を加えてもよい。また、第2の工程では、pH調整剤を用いて第1の工程で得られた溶液または分散液のpH値を8以上13以下の範囲に調整してもよい。

【0088】

第3の工程は、第2の工程で得られた半導体表面処理用組成物を用いて半導体表面を処理する工程である。前述のように、(A)成分及び(B)成分を含有する半導体表面処理用組成物は、金属配線材等の汚染を効果的に低減又は除去でき、かつ、金属配線材等の金属を腐食させ難くすることができる。そのため、本実施形態に係る処理方法は、半導体表面に存在する配線基板を処理する際に有用である。

40

【0089】

処理方法としては、特に制限されないが、配線基板に上述の半導体表面処理用組成物を直接接触させる方法により行われる。半導体表面処理用組成物を配線基板に直接接触させる方法としては、洗浄槽に半導体表面処理用組成物を満たして配線基板を浸漬させるディップ式；ノズルから配線基板上に半導体表面処理用組成物を流下しながら配線基板を高速回転させるスピン式；配線基板に半導体表面処理用組成物を噴霧して洗浄するスプレー式等の方法が挙げられる。また、このような方法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配線基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の配線基板をホルダ

50

ーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置等が挙げられる。

【0090】

本実施形態に係る処理方法において、半導体表面処理用組成物の温度は、通常室温とされるが、性能を損なわない範囲で加温してもよく、例えば40～70程度に加温することができる。

【0091】

また、上述の半導体表面処理用組成物を配線基板に直接接触させる方法に加えて、物理力による洗浄方法を併用することも好ましい。これにより、配線基板に付着したパーティクルによる汚染の除去性が向上し、洗浄時間を短縮することができる。物理力による洗浄方法としては、洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄や超音波洗浄が挙げられる。

10

【0092】

さらに、本実施形態に係る処理方法による処理の前および/または後に、超純水またはイソプロパノール等のアルコール系溶媒による洗浄を行ってもよい。

【0093】

3. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例における「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

【0094】

3.1. 半導体表面処理用組成物の調製

ポリエチレン製容器に、イオン交換水及び表1又は表2に示す(D)成分を投入した後、表1又は表2に示す(B)成分を投入した。その後、ポリエチレン製容器に、表1又は表2に示す「(A)成分及びその他」の欄に記載されている成分を投入し、さらに残りの成分を投入して15分間攪拌した。その後、pHが表1又は表2に記載の値となるように表1又は表2に記載のpH調整剤を加えて、更に15分間攪拌することで、実施例1～19及び比較例1～5の半導体表面処理用組成物を得た。

20

【0095】

3.2. 評価試験

3.2.1. エッチングレート(ER)の算出

タングステン(W)をスパッタ法で表面に成膜した8インチのシリコンウエハ(膜厚2,000のタングステン膜が積層された8インチ熱酸化膜付きシリコン基板)を1cm×3cmにカットし金属ウエハ試験片とした。この試験片について、NPS株式会社製、金属膜厚計「RG-5」を用いて予め膜厚を測定しておいた。次に、ポリエチレン容器に実施例1～19及び比較例1～5のいずれかの半導体表面処理用組成物を100mL入れ、60に保ち、その半導体表面処理用組成物にタングステンを成膜した金属ウエハ試験片を60分間浸漬処理した。その後、流水で10秒間洗浄し乾燥した。浸漬処理後の金属ウエハ試験片を再度膜厚測定し、減少した膜厚量を浸漬時間の60分間で割ることでエッチングレート(ER, 単位: /min.)を算出した。その結果を表1又は表2に併せて示す。

30

【0096】

3.2.2. 腐食観察の評価

タングステン(W)をスパッタ法で表面に成膜した8インチのシリコンウエハ(膜厚2,000のタングステン膜が積層された8インチ熱酸化膜付きシリコン基板)を1cm×1cmにカットし金属ウエハ試験片とした。これら試験片について、走査型電子顕微鏡により倍率50000倍にて表面を観察しておいた。実施例1～19及び比較例1～5のいずれかの半導体表面処理用組成物50mLをポリエチレン容器に入れて25に保ち、試験片(1cm×1cm)を60分間浸漬し、流水で10秒間洗浄し乾燥させた後、再度走査型電子顕微鏡により倍率50000倍にて表面の腐食を観察し、以下の基準で評価した。その結果を表1又は表2に示す。

40

(評価基準)

50

- A：浸漬前と比較して腐食による表面の形状変化が認められなかった。
 B：浸漬前と比較して腐食している箇所と腐食していない箇所とが混在していた。
 C：浸漬前と比較して全面が腐食していた。

【0097】

3.2.3. 欠陥評価

化学機械研磨後の洗浄処理を、実施例1～19及び比較例1～5のいずれかの半導体表面処理用組成物を用いて行い、この処理に関して欠陥評価を行った。具体的な手順は次のとおりである。

【0098】

まず、コロイダルシリカ水分散体 PL-3（扶桑化学工業株式会社製）をシリカに換算して1質量%に相当する量になるようにポリエチレン製容器に投入し、全構成成分の合計が100質量%となるようにイオン交換水、及びpH調整剤としてマレイン酸を加え、pHを3に調整した。さらに、酸化剤として35質量%過酸化水素水を、過酸化水素に換算して1質量%となるように加えて15分間攪拌し、化学機械研磨用組成物を得た。膜厚2,000のタングステン膜が積層された8インチ熱酸化膜付きシリコン基板又は膜厚10,000のPETEOS膜が積層された8インチシリコン基板を3cm×3cmにカットしウエハ試験片とした。このウエハ試験片を被研磨体として、以下の研磨条件で化学機械研磨処理を1分間実施した。

10

（研磨条件）

- ・研磨装置：ラップマスターSFT社製「LM-15C」
- ・研磨パッド：ロデル・ニッタ株式会社製「IC1000/K-Groove」
- ・定盤回転数：90rpm
- ・ヘッド回転数：90rpm
- ・ヘッド押し付け圧：3psi
- ・化学機械研磨用組成物の供給速度：100mL/分

20

【0099】

続いて、イオン交換水の供給速度が500mL/分となる洗浄条件で、研磨パッド上での水洗浄処理を10秒間実施した。上記の方法で化学機械研磨処理された金属ウエハ試験片を、Bruker Corporation製の走査型原子間力顕微鏡（AFM）であるDimension FastScanを用いてフレームサイズ10μmにて5か所観察し、5か所の算術平均粗さの平均値が0.1nm以下の平坦な表面であると確認できた金属ウエハ試験片のみを選別し、次の欠陥評価に用いた。

30

【0100】

実施例1～19及び比較例1～5のいずれかの半導体表面処理用組成物50mLを25に保温し、これに上記で選別した試験片を15分間浸漬処理し、流水で10秒間洗浄し乾燥させた後、AFMを用いてフレームサイズ10μmにて5か所観察した。得られた5枚の画像について画像解析ソフトを用いて解析し、2.0nm以上の高さをもつ付着物の合計を欠陥数とした。評価基準は次の通りである。欠陥数とその評価結果を表1又は表2に示す。

40

（評価基準）

- A：欠陥数100個未満
- B：欠陥数100個以上500個未満
- C：欠陥数500個以上

【0101】

3.3. 評価結果

下表1～表2に、半導体表面処理用組成物の組成及び評価結果を示す。

【0102】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
	0.01	0.01	0.01					0.05	0.001	0.01	0.01	0.01
(A) 成分 及びその他	トデシルジプロピレントリアミン 牛脂ジプロピレントリアミン トデシルアミエチルアミノエチルグリシン N-ヤシアルキル-1,3-ジアミノプロパン N-オレイル-1,3-ジアミノプロパン ラウリン酸アミドプロピルベタイン ラウラルアミノジ酢酸モノナトリウム ホリチレンイミン (Mw = 600) モエタノールアミン クエン酸 マロン酸 EDTA		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
(B) 成分	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
(C) 成分											0.01	0.01
(D) 成分		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) 成分												
pH調整剤	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
	pH (25°C)											
評価結果												
W	ER [Å/min.]	0.2	0.2	0.5	0.4	1.4	1.2	1.6	1.3	0.3	0.4	0.9
	腐食評価 (SEM)	A	A	A	A	B	B	A	B	A	A	A
	欠陥評価 (AFM)	75	34	27	49	60	93	29	155	32	84	223
PETEOS		A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A
		77	14	81	66	26	41	17	86	11	69	65
	欠陥評価 (AFM)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

上表 1 ~ 表 2 において、各成分の数値は質量部を表す。各実施例及び各比較例において、各成分の合計量は 100 質量部となり、残部はイオン交換水である。また、上表 1 ~ 表 2 における下記の成分について補足する。

< (A) 成分及びその他 >

- ・ドデシルジプロピレントリアミン：AkzoNobel社製、商品名「Triameen Y12D」
- ・牛脂ジプロピレントリアミン：AkzoNobel社製、商品名「Triameen T」
- ・ドデシルアミノエチルアミノエチルグリシン：三洋化成工業株式会社製、商品名「レボン S」
- ・N - ヤシアルキル - 1 , 3 - ジアミノプロパン：AkzoNobel社製、商品名「Duomeen CD」
- ・N - オレイル - 1 , 3 - ジアミノプロパン：AkzoNobel社製、商品名「Duomeen O」
- ・ラウリン酸アミドプロピルベタイン：花王株式会社製、商品名「アンヒトール 20A B」
- ・ラウリルアミノジ酢酸モノナトリウム：日油株式会社製、商品名「ニッサンアノン LA」
- ・ポリエチレンイミン：純正化学株式会社製、商品名「ポリエチレンイミン600」、Mw = 600
- ・モノエタノールアミン：林純薬工業株式会社製、商品名「2 - アミノエタノール」

10

20

< (B) 成分 >

- ・クエン酸：林純薬工業株式会社製、商品名「クエン酸(結晶)」
- ・マロン酸：十全株式会社製、商品名「マロン酸」
- ・EDTA：キレスト株式会社製、商品名「キレスト3A」

< (C) 成分 >

- ・ポリアクリル酸：東亜合成株式会社製、商品名「AC - 10L」、Mw = 50 , 000
- ・ポリスチレンスルホン酸：AkzoNobel社製、商品名「VERSA - TL72」、Mw = 75 , 000

30

< (D) 成分 >

- ・プロピレングリコール：株式会社ADEKA製、商品名「工業用プロピレングリコール」
- ・イソプロパノール：三協化学株式会社製、商品名「イソプロピルアルコール」

< (E) 成分 >

- ・ヒドロキシルアミン：東京化成工業株式会社製、商品名「Hydroxylamine (50% in Water)」

【0105】

上表 1 ~ 表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 19 に係る半導体表面処理用組成物を用いた場合には、いずれも半導体表面の腐食状態が抑制されており、かつ欠陥数も少なく、半導体表面の良好な洗浄性を実現することができた。

40

【0106】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

フロントページの続き

(72)発明者 窪田 清信

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 5F057 AA21 AA27 BA22 BB25 CA12 CA25 DA38 EA03 EA06 EA22
EA23 EA25 EA26 EA27 EA30 EA33
5F157 AA36 AA96 BB01 BB11 BC07 BE12 BF12 BF22 BF23 BF32
BF33 BF34 BF38 BF39 BF58 BF59 BF72 DA21 DB03 DB57