



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월25일  
 (11) 등록번호 10-1423108  
 (24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C11D 1/04** (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0019184  
 (22) 출원일자 2009년03월06일  
 심사청구일자 2014년02월27일  
 (65) 공개번호 10-2009-0103714  
 (43) 공개일자 2009년10월01일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2008-087058 2008년03월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2003013266 A  
 JP2008047842 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

니시와키 요시노리

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인

하영욱

심사관 : 김성식

(54) 발명의 명칭 **반도체 디바이스용 세정제 및 그것을 사용한 반도체 디바이스의 세정방법**

**(57) 요약**

(과제) 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서의 평탄화 연마 공정 후의 세정 공정에 이용되는 세정제로서, 반도체 디바이스 표면, 특히 표면에 동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 표면에 존재하는 유기물 오염, 파티클 오염을 동 배선의 부식을 일으키는 일 없이 단시간에 제거할 수 있어 기판 표면을 고정정화할 수 있는 세정제 및 그것을 사용한 세정방법을 제공한다.

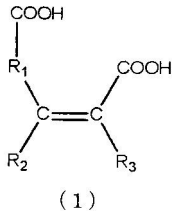
(해결 수단) 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서, 표면에 동 배선을 갖는 반도체 디바이스의 화학적 기계적 연마 공정 후에 이용되는 세정제로서, 식 (1):  $\text{HOOC-R}_1\text{-C(R}_2\text{)=C(R}_3\text{)COOH}$  (식 중,  $\text{R}_1$ 은 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 유기기를 나타내고,  $-\text{R}_1\text{COOH}$ 기와  $-\text{COOH}$ 기는 이중 결합에 대하여 시스의 배치를 가짐)인 것을 특징으로 하는 폴리카르복실산 화합물과 킬레이트제와 음이온계 계면활성제를 포함하는 세정제이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 화학적 기계적 연마 공정 후에 사용되는 세정제로서:

하기 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물, 폴리아미노카르복실산 또는 그 염인 킬레이트제 및 알킬디페닐에테르술폰산 및 그 염인 음이온계 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정제.



[식중, R<sub>1</sub>은 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 유기기를 나타내거나, 또는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>은 서로 결합해서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에 인접하는 탄소원자와 함께 환구조를 형성하고 있어도 좋다.]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

폴리아미노카르복실산이 디에틸렌트리아민 펜타아세트산 또는 에틸렌디아민 테트라아세트산인 것을 특징으로 하는 세정제.

**청구항 3**

동 배선이 실시된 반도체 디바이스를 화학적 기계적 연마하는 공정, 및

상기 반도체 디바이스를 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 세정제로 세정하는 공정을 순차적으로 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스 표면의 세정 방법.

**청구항 4**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 반도체 디바이스의 제조 공정에 있어서의 화학적 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing: 이후 「CMP」라고 함)에 의한 평탄화 공정 후 반도체 디바이스의 세정에 사용되는 세정제 및 그것을 사용한 반도체 디바이스의 세정방법에 관한 것이다.

**배경기술**

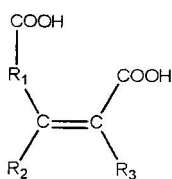
[0002] 마이크로 프로세서, 메모리, CCD 등의 반도체 디바이스나 TFT 액정 등의 플랫 패널 디스플레이 디바이스의 제조 공정에서는 실리콘이나 산화 실리콘(SiO<sub>2</sub>), 유리 등의 기판 표면에 10~100nm 정도의 미세한 치수로 패턴 형성이나 박막 형성을 하고 있어 제조의 각 공정에 있어서 상기 기판 표면의 미량의 오염을 저감하는 것이 매우 중요한 과제가 되고 있다. 기판 표면의 오염 중에서도 특히 파티클 오염, 유기물 오염 및 금속 오염은 디바이스의 전기적 특성이나 수율을 저하시키기 때문에 다음 공정에 반입하기 전에 최대한 저감할 필요가 있다. 이러한 오염의 제거에는 세정액에 의한 기판 표면의 세정이 일반적으로 행해지고 있다. 이 세정에는 고청정한 표면을 부작용 없이 단시간에 재현성 좋게 저비용으로 세정하는 것이 요구된다. 그리고, 이 요구 레벨은 최근 디바이스의

고집적화, 저비용화와 함께 더욱 더 엄격해지고 있다.

- [0003] 반도체 집적 회로(이하, LSI라고 기재함)로 대표되는 반도체 디바이스의 제조에 있어서는 기판 상에 절연막이나 금속막 등의 층을 다층 적층한 다층 적층 구조가 형성된다. 최근, 디바이스의 고속화·고집적화를 위하여 배선으로서 저항값이 낮은 신금속재료(Cu 등), 층간 절연막으로서 저유전율(Low-k) 재료, 즉 비유전율이 3.5~2.0 정도인 저유전율 층간막(예컨대, 유기 폴리머계, 메틸기 함유 실리카계, H-Si 함유 실리카계, SiOF계, 다공성 실리카계, 다공성 유기계 등) 등을 포함하는 층간 절연막(ILD막)이나 배선에 이용되는 동 등의 금속막을 퇴적한 후 생긴 요철을 CMP에 의해 평탄화 처리를 하고 평탄하게 된 면 상에 새로운 배선을 적층해가는 공정이 일반적으로 행해진다. 공정간의 세정에는 종래는 산성 또는 알칼리성 용액과 과산화수소를 혼합한 RCA 세정이 사용되어 왔지만, 이들 세정제에 의하면 절연막 상에 부착된 제거해야 할 부동태로서의 산화동 뿐만 아니라 배선의 금속동도 용해해 버려서 배선의 부식이나 단선을 일으킬 염려가 있어 바람직하지 않다. 또한, 저유전율 절연막의 대부분은 표면이 소수성이기 때문에, 세정액을 뿜겨버리므로 세정이 곤란하다. 또한, CMP 공정 후 세정에 있어서는 CMP에 사용하는 슬러리(연마 입자)가 배선이나 저유전율 절연막의 표면에 잔존하여 오염된다고 하는 문제가 있었다.
- [0004] 연마 공정 후에 반도체 디바이스 표면에 부착, 잔존한 파티클의 제거에는 반도체 표면과 파티클을 정전적으로 반발시키는 알칼리성 세정제가 일반적으로 유효하다고 되고 있어, 예컨대 특정 계면활성제와 알칼리 또는 유기산을 포함하는 세정제가 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조).
- [0005] 또한, 동 배선을 실시한 반도체 디바이스 표면의 부식이나 산화의 방지에는 카르복실기를 복수개 갖는 성분을 사용하는 것이 유효하다고 되어 있어, 예컨대 카르복실기를 1개 이상 갖는 유기산, 유기 알칼리 및 계면활성제를 첨가한 세정제(예컨대, 특허문헌 2 참조)가 제안되어 있다.
- [0006] 그러나, 이들 세정제에서는 기판 표면에 부착된 피연마체에 기인한 금속이나 기판재료, 또한 유기물 잔사나 스톱가루 미립자 등을 효율적으로 제거한다는 관점에서는 여전히 개량의 여지가 있었다.
- [0007] 특히, 소수성의 저유전율 절연막이나 동 배선을 실시한 반도체 디바이스 표면을 동 배선의 부식이나 산화를 억제하면서, 또한 표면의 불순물을 효과적으로 제거할 수 있는 세정제가 요구되고 있는 것이 현상이다.
- [0008] [특허문헌 1] 일본 특허공개 2003-289060호 공보
- [0009] [특허문헌 2] 일본 특허공개 2005-260213호 공보

**발명의 내용**

- [0010] 상기 문제점을 고려하여 이루어진 본 발명의 목적은 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서의 평탄화 연마 공정 후의 세정 공정에 이용되는 세정제로서, 반도체 디바이스 표면, 특히 표면에 동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 표면에 존재하는 유기물 오염, 파티클 오염을 동 배선의 부식을 일으키는 일 없이 단시간에 제거할 수 있어 기판 표면을 고청정화할 수 있는 세정제 및 그것을 사용한 세정방법을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 본 발명자는 상기 CMP 공정 후에 이용되는 세정제와 관련되는 문제점에 대해서 예의 검토한 결과, 성분으로서 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물, 킬레이트제 및 음이온계 계면활성제를 포함하는 세정제를 사용함으로써 문제를 해결할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0013] <1> 동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 화학적 기계적 연마 공정 후에 이용되는 세정제로서, 하기 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물, 킬레이트제 및 음이온계 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정제.



(1)

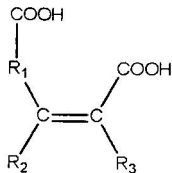
- [0014]
- [0015] 식 중, R<sub>1</sub>은 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고,
- [0016] R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 유기기를 나타내거나, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>은 서로 결합해서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에 인접하는 탄

소원자와 함께 환구조를 형성하고 있어도 좋다.

[0017] <2> 킬레이트제가 모노아미노카르복실산 또는 폴리아미노카르복실산인 것을 특징으로 하는 상기 <1>에 기재된 세정제.

[0018] <3> 음이온계 계면활성제가 방향족환 구조를 갖는 술폰산 유도체 또는 그 염인 것을 특징으로 하는 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 세정제.

[0019] <4> 동 배선이 실시된 반도체 디바이스를 화학적 기계적 연마하는 공정, 및 상기 반도체 디바이스를 하기 식 (1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물, 킬레이트제 및 음이온계 계면활성제를 함유하는 세정제로 세정하는 공정을 순차로 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스 표면의 세정방법.



(1)

[0020] 식 중, R<sub>1</sub>은 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고,  
 [0021] R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 유기를 나타내거나, 또는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>은 서로 결합해서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에 인접하는 탄소원자와 함께 환구조를 형성하고 있어도 좋다.

[0022] 또한, 본 발명의 세정제가 적용되는 피세정물인 반도체 디바이스는 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서의 화학적 기계적 연마 공정에 제공된 기관이며, 기체 표면에 금속 배선이 형성된 단층 기관, 그 표면에 층간 절연막 등을 통해서 배선이 형성되어 이루어지는 다층 배선 기관 어느 것이라도 좋지만, 본 발명은 특히 금속 배선이나 저유전율(Low-k) 절연막 등을 표면의 일부 또는 전면에 갖는 반도체 디바이스용 기관의 세정에 유용하다.

[0023] 본 발명의 작용은 명확하지 않지만, 소수성의 저유전율 절연막이나 동 배선을 실시한 반도체 디바이스 표면을 동 배선의 부식이나 산화를 억제하면서 킬레이트 효과에 의한 세정 효과 향상이 기대된다. 본 발명에서는 식 (1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물과 킬레이트제와 음이온계 계면활성제를 병용함으로써 단시간에서의 고정정화를 달성할 수 있다고 추정하고 있다.

[0024] (발명의 효과)  
 [0025] 본 발명에 따르면, 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서의 평탄화 연마 공정 후의 세정 공정에 이용되는 세정제로서, 반도체 디바이스 표면, 특히 표면에 동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 표면에 존재하는 유기물 오염, 파티클 오염을 동 배선의 부식을 일으키는 일 없이 단시간에 제거할 수 있어 기관 표면을 고정정화할 수 있는 세정제 및 그것을 사용한 세정방법을 제공할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하, 본 발명의 구체적 실시형태에 대해서 설명한다.

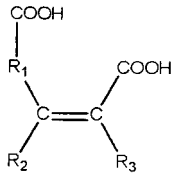
[0027] 본 발명의 세정제는 식(1)으로 표시되는 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물과 킬레이트제와 음이온계 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스 제조 공정에 있어서의 화학적 기계적 연마 공정 후에 반도체 디바이스, 특히 표면에 동 배선이 실시된 디바이스 표면을 세정하는데에 적합하게 사용된다.

[0028] 이하, 본 발명의 세정제에 포함되는 각 성분에 대해서 순차로 설명한다.

[0029] <식(1)의 폴리카르복실산 화합물>

[0030] 본 발명의 세정제는 식(1)으로 표시되는 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물을 함유한다.

[0031] 본 발명에서는 상기 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물을 사용하고 있기 때문에, 동 배선이 실시된 반도체 디바이스의 표면에 존재하는 유기물 잔사를 동 배선의 부식을 일으키는 일 없이 단시간에 제거할 수 있어 기관 표면을 고정정화할 수 있다.



(1)

- [0033]
- [0034] 식 중, R<sub>1</sub>은 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고,
- [0035] R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 유기를 나타내거나, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>은 서로 결합해서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에 인접하는 탄소원자와 함께 환구조를 형성하고 있어도 좋다.
- [0036] 상기 정의에 있어서, R<sub>1</sub>이 나타내는 알킬렌기로서 탄소수 1~10개의 분기쇄 또는 직쇄의 알킬렌기가 바람직하다. R<sub>1</sub>이 나타내는 알킬렌기는 보다 바람직하게는 탄소수 1~5개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~3개의 알킬렌기이며, 가장 바람직하게는 메틸렌기(-CH<sub>2</sub>-)이다.
- [0037] R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>이 나타내는 "유기"란 유기 화합물을 형성하는 관능기를 의미하고, 보다 바람직하게는 탄소원자를 갖는 관능기를 의미한다. "유기"의 구체예로서는 탄소수 1~10개의 분기쇄 또는 직쇄 알킬기, 탄소수 6~12개의 아릴기, 카르복실기, 카르복시알킬기(알킬기 부분은 탄소수 1~10개의 분기쇄 또는 직쇄 알킬기), 수산기, 히드록시알킬기(알킬기 부분은 탄소수 1~10개의 분기쇄 또는 직쇄 알킬기) 등을 들 수 있다.
- [0038] R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에 인접하는 탄소원자와 하나로 되어서 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>이 형성하는 환구조로서는 5~8원의 탄소환(방향환을 포함함) 또는 헤테로환(헤테로 방향환을 포함함)을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로넨, 시클로헥센, 벤젠, 피롤리딘, 이미다졸리딘, 피라졸리딘, 피롤린, 이미다졸린, 피라졸린, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 옥산, γ-피란, 티오피란, 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 푸라잔, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피라진, 피리미딘, 피라다진, 트리아진, 옥사진, 티아진 등을 들 수 있다. 5~6원의 환구조인 것이 바람직하고, 또한 산소원자 또는 질소원자를 포함하는 환구조인 것이 바람직하다. 또한, 5~6원의 산소원자 또는 질소원자를 포함하는 방향족환인 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 더욱 바람직한 환구조의 구체예로서는 푸란, 이미다졸, 트리아졸을 들 수 있다.
- [0040] 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물은 식(1)으로 표시되는 어느 화합물이어도 좋지만, Cu에의 킬레이트 효과나 세정액에의 용해성의 관점으로부터 2~7개의 카르복실기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~4개의 카르복실기를 갖는다.
- [0041] 또한, 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물은 분자내에 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물이 더 갖고 있어도 좋은 치환기로서는 술폰기 및 포스포기, 수산기, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기를 들 수 있지만 기능성이 있는 치환기인 것이 바람직하다. 여기서 "기능성이 있는 치환기"란 금속 이온에 대해 배위력이 있는 기이다.
- [0042] 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물로서는, 예컨대 말레산, 시트라콘산, 에틸말레산, 프탈산, cis-아코니트산, trans-아코니트산, 푸란-2,3-디카르복실산, 푸란-1,2,3,4-테트라카르복실산, 4,5-이미다졸 디카르복실산, 1,2,3-트리아졸-4,5-디카르복실산 등의 구체예를 들 수 있다.
- [0043] 상기 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물 중에서도 킬레이트력이 강하고, 부동막 형성제나 연마에 의해 발생하는 유기물 잔사의 제거 성능이 높다고 하는 관점으로부터 시트라콘산, 말레산, cis-아코니트산, 푸란-2,3-디카르복실산, 푸란-3,4-디카르복실산, 4,5-이미다졸 디카르복실산, 1,2,3-트리아졸-4,5-디카르복실산이 바람직하다.
- [0044] 상기 특정 구조의 폴리카르복실산 화합물은 단독 종만을 사용해도 좋고, 복수 종을 사용해도 좋다.
- [0045] 본 발명의 세정제에 있어서의 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물의 함유량은 화합물의 용해도에 따라서도 다르지만, 세정액 중 0.001질량%~30질량%인 것이 바람직하고, 0.03질량%~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량%~5질량%인 것이 더욱 바람직하다.

- [0046] <킬레이트제>
- [0047] 본 발명의 세정제는 킬레이트제를 함유한다. 이 킬레이트제는 상기 식(1)의 폴리카르복실산 화합물과는 다른 것으로 칼슘이나 마그네슘의 침전 방지제인 범용의 경수 연화제나 그 유연 화합물을 사용할 수 있다.
- [0048] 킬레이트제로서는 모노아미노카르복실산류 또는 그 염, 또는 폴리아미노카르복실산류 또는 그 염이 바람직하다.
- [0049] 모노아미노카르복실산류란 분자 중에 1개의 아미노기와 1개 이상의 카르복실산기를 갖는 화합물이다. 예컨대, 글리신 등의 아미노산류를 들 수 있다.
- [0050] 폴리아미노카르복실산류란 분자 중에 2개 이상의 아미노기와 1개 이상의 카르복실산기를 갖는 화합물이다. 예컨대, EDTA 등을 들 수 있다.
- [0051] 모노아미노카르복실산류 중 모노아미노모노카르복실산류로서는 글리신, L-알라닌, β-알라닌, L-2-아미노부티르산, L-노르발린, L-발린, L-류신, L-노르류신, L-이소류신, L-알로이소류신, L-페닐알라닌, L-프롤린, 사르코신, L-오르니틴, L-리신, 타우린, L-세린, L-트레오닌, L-알로트레오닌, L-호모세린, L-티로신, 3,5-디오오드-L-티로신, β-(3,4-디히드록시페닐)-L-알라닌, L-티록신, 4-히드록시-L-프롤린, L-시스테인, L-메티오닌, L-에티오닌, L-란티오닌, L-시스타티오닌, L-시스틴, L-시스테인산, L-아스파르트산, L-글루탐산 등을 들 수 있고, 모노아미노폴리카르복실산류로서는 N-2-히드록시에틸이미노 디아세트산, L-아스파르트산-N,N-디아세트산 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아미노카르복실산류로서 에틸렌트리아민 펜타아세트산(DTPA), 에틸렌 디아민 테트라아세트산(EDTA) 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 암모늄염이나 알칼리 금속염 등을 들 수 있다.
- [0052] 이들 킬레이트제는 필요에 따라 2종 이상 병용해도 좋다. 킬레이트제의 첨가량은 혼입하는 다가 금속 이온 등의 금속 이온을 봉쇄하는데 충분한 양이면 좋고, 일반적으로는 세정제 중에 5ppm~10000ppm 정도이다.
- [0053] <음이온계 계면활성제>
- [0054] 본 발명의 세정제는 음이온계 계면활성제를 함유한다.
- [0055] 음이온계 계면활성제로서는, 예컨대 카르복실산 유도체 또는 그 염, 술폰산유도체 또는 그 염, 황산 에스테르 유도체 또는 그 염, 인산 에스테르 유도체 또는 그 염을 들 수 있고, 카르복실산 유도체 또는 그 염으로서 비누, N-아실아미노산 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 알킬에테르 카르복실산 또는 그 염, 아실화 펩티드; 술폰산 또는 그 염으로서 알킬술폰산 또는 그 염, 술폰숙신산 또는 그 염, α-올레핀술폰산 또는 그 염, N-아실술폰산 또는 그 염; 황산 에스테르 또는 그 염으로서 황산화유, 알킬황산 또는 그 염, 알킬에테르 황산 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 알킬알릴에테르 황산 또는 그 염, 알킬아미드 황산 또는 그 염; 인산 에스테르 또는 그 염으로서 알킬 인산 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 알킬알릴에테르 인산 또는 그 염을 들 수 있다.
- [0056] 본 발명의 음이온계 계면활성제로서는 술폰산염 화합물인 것이 바람직하다. 세정성, 특히 미립자 제거의 관점에서 바람직하기 때문이다.
- [0057] 또한, 본 발명에 있어서의 바람직한 음이온계 계면활성제로서는 분자 중에 방향족환 구조를 1개 이상 갖는 것을 들 수 있고, 방향족환으로서는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 테트라센환, 페난트렌환, 크리센환, 피렌환 등을 들 수 있다. 세정성, 특히 미립자 제거의 관점에서 바람직하기 때문이다.
- [0058] 본 발명에 적합하게 사용할 수 있는 음이온계 계면활성제의 예로서는, 예컨대 알킬벤젠 술폰산 및 그 염, 알킬 나프탈렌 술폰산 및 그 염, 알킬 디페닐에테르 술폰산 및 그 염, 알킬 디페닐에테르 디술폰산 및 그 염, 페놀 술폰산 포르말린 축합물 및 그 염, 아릴 페놀 술폰산 포르말린 축합물 및 그 염 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기에 열거한 음이온계 계면활성제에 있어서, 방향족환에 도입되는 알킬기로서는 직쇄형 및 분기형 중 어느 것이어도 좋고, 탄소수 2~30개(바람직하게는, 탄소수 3~22개)의 알킬기가 바람직하고, 예컨대 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기는 직쇄형 및 분기형 중 어느 것이어도 좋다.
- [0060] 또한, 이들 음이온계 계면활성제가 염구조를 채용할 경우, 상기 염구조로서는, 예컨대 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 트리에탄올아민염, 테트라메틸암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0061] 이들 음이온계 계면활성제의 보다 구체적인 예로서는, 예컨대 도데실 벤젠 술폰산, 도데실 디페닐에테르디술폰산, 디페닐에테르디술폰산, 프로필 나프탈렌 술폰산, 트리아소프로필 나프탈렌 술폰산, 도데실 벤젠 술폰산 암



모늄, 도데실 디페닐에테르 술폰산 암모늄을 들 수 있다.

- [0062] 본 발명에 사용할 수 있는 음이온계 계면활성제의 다른 예로서는 분자내에 방향환 구조 이외에, 예컨대 폴리옥시에틸렌기, 폴리옥시프로필렌기, 플루오로알킬기, 아세틸렌기, 수산기 등의 치환기를 더 갖는 계면활성제를 들 수 있고, 그것의 보다 구체적인 예로서는 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐에테르포스페이트, 페놀술폰산 포르말린 축합물 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기한 음이온계 계면활성제 중에서도 도데실 벤젠 술폰산, 도데실 디페닐에테르 디술폰산, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐에테르 포스페이트가 보다 바람직하다.
- [0064] 음이온계 계면활성제로서는 시판품을 사용해도 좋고, 예컨대 PELEX NBL(알킬 나프탈렌 술폰산 나트륨, KAO CORPORATION 제품), NEOPELEX GS(도데실 벤젠 술폰산, KAO CORPORATION 제품), NEOPELEX GS-15(도데실 벤젠 술폰산 나트륨, KAO CORPORATION 제품), PELEX SS-L(알킬디페닐에테르 디술폰산 나트륨, KAO CORPORATION 제품), DEMOL NL( $\beta$ -나프탈렌 술폰산 포르말린 축합물의 나트륨염, KAO CORPORATION 제품) 등을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0065] 이들 음이온계 계면활성제는 본 발명의 세정제에 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 병용해도 좋다.
- [0066] 본 발명의 세정제는 수용액이다. 즉, 상기한 필수성분, 또한 소망에 따라 병용되는 그 외의 성분이 수계의 용매 중에 용해해서 이루어지는 것이 바람직하다. 용매로서 사용되는 물로서는 효과의 관점으로부터 그 자체, 불순물을 포함하지 않거나 그 함유량을 최대한 저감시킨 탈이온수나 초순수를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 같은 관점으로부터 물의 전기 분해에 의해 얻어지는 전해 이온수나 물에 수소 가스를 용존시킨 수소수 등을 사용할 수도 있다.
- [0067] <그 외의 성분>
- [0068] 본 발명의 세정제에는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 필수성분인 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물, 킬레이트제, 음이온계 계면활성제 및 용매로서의 물 이외에 목적에 따라 여러 화합물을 임의 성분으로서 병용할 수 있다.
- [0069] 병용 성분으로서 음이온계 계면활성제 이외의 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0070] 본 발명에 사용할 수 있는 계면활성제의 다른 바람직한 예로서 비이온계 계면활성제를 들 수 있다.
- [0071] 비이온성 계면활성제로서는 에테르형, 에테르 에스테르형, 에스테르형, 질소 함유형을 들 수 있고, 에테르형으로는 폴리옥시에틸렌알킬 및 알킬페닐에테르, 알킬알릴포름알데히드 축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블럭 폴리머, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌알킬에테르를 들 수 있고, 에테르에스테르형으로서 글리세린 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 소르비탄에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 소르비톨 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 에스테르형으로서 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 글리세린 에스테르, 폴리글리세린에스테르, 소르비탄에스테르, 프로필렌글리콜 에스테르, 수크로오스 에스테르, 질소함유형으로서 지방산 알카놀아미드, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드, 폴리옥시에틸렌 알킬아미드 등이 예시된다.
- [0072] 그 외에 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0073] 복수종의 계면활성제를 함유할 경우 2종 이상의 음이온계 계면활성제를 사용해도 좋고, 또한 음이온계 계면활성제와 비이온계 계면활성제를 조합해서 사용할 수도 있다.
- [0074] 본 발명의 세정제에 있어서의 계면활성제의 함유량(필수 음이온계 계면활성제의 양을 포함함)은 총량으로서 세정제 1L중 0.001~10g으로 하는 것이 바람직하고, 0.01~1g으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.02~0.5g으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0075] [pH]
- [0076] 본 발명의 세정제의 pH는 특별히 제한은 없고, pH 0.5~12 정도의 범위에 있어서 세정 대상이 되는 디바이스의 특성, 제거하려고 하는 불순물의 종류 등에 따라 적당히 선택해서 조정할 수 있지만, pH는 5 이하인 것이 바람직하다. pH 5를 초과하는 경우 금속 오염의 제거를 충분히 행할 수 없다. pH 5~9의 중성 영역에서는 동 금속 표면과 파티클의 제타 전위가 이부합(異符合)으로 되어 파티클이 동 금속 표면에 흡착하기 쉽고, 또한 이것이 원인이며 제거하기 어렵다. 9 이상의 알칼리인 경우, 동 금속 표면의 부식이 일어난다.

- [0077] 상기 중에서도, 피세정면(반도체 디바이스용 기관의 표면)의 부식 방지, 금속 오염 제거를 충분히 행할 수 있다고 하는 관점에서 pH 1~5가 바람직하다.
- [0078] pH 값은 유기산을 첨가함으로써 조절할 수 있다. 유기산으로서는, 예컨대 수용성의 것이 바람직하다. 이하의 군에서 선택된 것이 보다 적합하다. 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 2-메틸부티르산, n-헥산산, 3,3-디메틸부티르산, 2-에틸부티르산, 4-메틸펜탄산, n-헵탄산, 2-메틸헥산산, n-옥탄산, 2-에틸헥산산, 벤조산, 글리콜산, 살리실산, 글리세린산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 말레산, 프탈산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 락트산, 히드록시에틸이미노 디아세트산, 이미노 디아세트산, 디에틸히드록실글리신 등을 사용할 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 세정액에 있어서는 일반적인 pH 조절제를 사용하는 것도 가능하지만, 일반적인 pH 조절제는 사용하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 여기서 말하는 pH 조절제란, 예컨대 산으로는 질산, 황산 등의 무기산, 알칼리로는 수산화칼륨, 암모니아 등이다.
- [0080] 본 발명의 세정제는 표면에 금속 또는 금속 화합물층, 또는 이들로 형성된 배선을 갖는 반도체 디바이스용 기관의 세정에 적합하게 사용된다. 본 발명의 세정제는 동 배선에 대하여 부식이나 산화를 일으킬 염려가 없기 때문에, 동 배선을 표면에 갖는 반도체 디바이스용 기관의 세정에 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명의 반도체 디바이스의 세정방법에 대해서 설명한다.
- [0082] <세정방법>
- [0083] 본 발명의 반도체 디바이스의 세정방법은 상기 본 발명의 세정제를 사용하는 것을 특징으로 하는 것이며, 반도체 디바이스 제조에 있어서의 화학적 기계적 연마 공정(CMP 공정)에 이어서 실시되는 것이다.
- [0084] 통상, CMP 공정은 연마액을 연마 정반 상의 연마 패드에 공급하고, 피연마체인 반도체 디바이스용 기관 등의 피연마면과 접촉시켜서 피연마면과 연마 패드를 상대 운동시켜 연마하는 공정이며, 그 후 실시되는 세정 공정에서는 연마를 종료한 반도체 디바이스용 기관을 스피너에 배치하고, 세정제를 피연마면 및 그 이면에 대해 유량 100~2000ml/min.의 조건으로 기관 표면에 공급하고, 실온에서 10~60초에 걸쳐 브러시 스크러빙하는 세정방법을 채용하는 것이 일반적이다.
- [0085] 연마액은, 예컨대 1H 벤조트리아졸, 1,2,3-트리아졸 등의 부동태막 형성제나 슛들가루를 포함하는 것이 사용된다. 연마액의 예로서는 「상설 반도체 CMP 기술/도히 토시오 편저, Kogyo Chosakai Publishing, Inc.」에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.
- [0086] 세정은 시판의 세정조를 사용해 행할 수도 있고, 예컨대 MAT사 제품의 웨이퍼 세정기(상품명: ZAB8W2M)를 사용하여, 해당 장치에 내장하고 있는 스크러빙부에서 PVA 제품의 롤 브러시를 접촉시키는 스크러빙 세정을 함으로써 행할 수도 있다.
- [0087] 피연마체인 반도체 디바이스용 기관에 사용되는 금속으로서는 주로 W 또는 Cu를 들 수 있다. 최근, 배선 저항이 낮은 동을 사용한 LSI가 개발되었다.
- [0088] 고밀도화를 목표로 하는 배선의 미세화에 따라 동 배선의 도전성이나 전자 마이그레이트 내성 등의 향상이 필요하게 되어 이런 고정밀하고 고순도의 재료를 오염시키는 일 없이 고생산성을 발휘할 수 있는 기술이 요구되고 있다.
- [0089] 표면에 Cu를 갖는 기관, 또한 층간 절연막으로서 저유전을 절연막을 갖고, 그 표면에 동 배선을 갖는 기관의 세정을 행하는 공정으로서는 특히 Cu 막에 대하여 CMP를 실시한 후의 세정 공정, 배선 상의 층간 절연막에 드라이에칭에 의해 홀을 개방한 후의 세정 공정을 들 수 있지만, 이러한 세정 공정에 있어서는 표면에 존재하는 불순물 금속이나 파티클 등을 효율적으로 제거하는 것이 배선의 순도, 정밀도를 유지하기 위해서 특히 중요하고, 그러한 관점으로부터 이들 세정 공정에 있어서 본 발명의 세정제가 적합하게 사용된다. 또한, 상술한 바와 같이 본 발명의 세정제는 동 배선에 대해 부식이나 산화를 일으키는 일이 없기 때문에, 이러한 관점에서도 본 발명의 세정제가 적합하게 사용된다.
- [0090] 또한, 동 배선 표면에 흡착된 부동태막 형성제의 잔사를 효율적으로 제거한다고 하는 목적으로도 본 발명의 세정제가 적합하게 사용된다.
- [0091] 또한, 세정 공정에 있어서의 불순물 제거 효과를 확인하기 위해서 웨이퍼 상의 이물을 검출할 필요가 있지만, 본 발명에 있어서는 이물을 검출하는 장치로서 Applied Materials Technology사 제품의 결함 검사 장치



ComPLUS3 및 Applied Materials Technology사 제품의 Review SEM 관찰 장치, SEM vision G3이 적합하게 사용된다.

- [0092] 본 발명의 세정방법에 따르면, CMP 공정을 완료한 반도체 디바이스용 기판 표면에 있어서의 불순물 금속, 기판 재료, 층간 절연막의 연마칩을 포함하는 불순물 무기재료, 부동태막 형성제의 잔사를 포함하는 유기재료, 스톱가루 등의 파티클 등을 효율적으로 제거할 수 있고, 특히 고정밀도의 배선이 요구되는 디바이스나 단층 기판의 평탄화 후 새롭게 층간 절연막 및 배선을 형성하는 다층배선 기판 등을 평탄화할 때에 각 공정에 있어서 각각의 불순물을 효율적으로 제거하는 것이 필요한 디바이스의 세정에 적합하다. 또한, 반도체 디바이스용 기판이 동 배선을 갖는 경우에 있어서도 동 배선에 부식이나 산화를 일으키는 일이 없다.
- [0093] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] (실시예)
- [0095] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0096] <연마액의 조제>
- [0097] · 콜로이드 실리카(스톱가루: 평균 입자지름 30nm) 5g/L
- [0098] · 벤조트리아졸(BTA) 1g/L
- [0099] · 글리신 10g/L
- [0100] 순수를 첨가해 전량을 1000mℓ로 하고, 질산 및 암모니아를 사용하여 pH를 4.5로 조정했다.
- [0101] 연마액에는 연마 직전에 30% 과산화수소(산화제) 15mℓ/L를 첨가했다.
- [0102] <Cu 웨이퍼의 연마>
- [0103] 연마 속도평가
- [0104] 8인치 웨이퍼 연마
- [0105] 연마 장치로서 LAP MASTER SFT Cor. 제품의 장치 「LGP-612」를 사용하여 하기 조건에서 슬러리를 공급하면서 각 웨이퍼에 형성된 막을 연마했다.
- [0106] 기반: 8인치 SEMATECH 854 동 배선 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼
- [0107] 테이블 회전수: 64rpm
- [0108] 헤드 회전수: 65rpm
- [0109] (가공 선속도=1.0m/s)
- [0110] 연마 압력: 140hPa
- [0111] 연마 패드: Rohm and Haas Company 제품
- [0112] 제품 번호 IC-1400(K-grv)+(A21)
- [0113] 슬러리 공급 속도: 200mℓ/분
- [0114] <세정액의 조제>
- [0115] [실시예 1]
- [0116] · 시트라콘산: [식(1)의 유기산] 50.0g/L
- [0117] · EDTA: 킬레이트제 10.0g/L
- [0118] · 계면활성제: 도데실 벤젠 술폰산 1.0g/L
- [0119] 상기 성분을 혼합해서 세정액의 농축액을 조제하고, 이것을 순수로 더 희석해서 실시예 1의 세정액을 얻었다. 희석 배율은 질량비로 세정액:순수=1:40으로 했다.
- [0120] [실시예 2~9, 비교예 1~4]

- [0121] 실시예 1의 세정액의 조제에 있어서, 유기산과 킬레이트제를 하기 표 1의 조성으로 혼합하고, 하기 표 1의 희석 비율로 희석한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 실시예 2~9 및 비교예 1~4의 세정액을 얻었다.
- [0122] <세정 시험>
- [0123] 상기 연마액을 사용하여 상기 조건에서 연마한 동막이 형성된 실리콘 기판을 상기 처방에 의해 조제된 실시예 1~9 및 비교예 1~4의 세정제를 사용해서 세정함으로써 세정 시험을 행했다. 세정된 기판을 육안으로 확인한 바, 실시예 1~9의 세정제를 사용했을 경우는 어느 기판에도 부식이 보이지 않았다.
- [0124] 세정은 MAT사 제품의 웨이퍼 세정 장치, ZAB8W2M를 내장하고 있는 스크러빙부에서 PVA 제품의 물 브러시를 접촉시키는 스크러빙 세정을 함으로써 행했다. 세정액은 연마 기관 상측에 400ml/min, 하측에 400ml/min로 25초간 흘러보내고, 그 후 순수(탈이온수)를 연마 기관 상측에 650ml/min, 하측에 500ml/min로 35초간 흘러보내고, 상기 장치에 내장하고 있는 스핀 건조 장치에서 30초간 처리했다.
- [0125] <유기물 잔사 제거 성능평가>
- [0126] 상기 실시예 1~9 및 비교예 1~4의 각 세정제로 세정 건조한 Cu 웨이퍼의 표면에 남은 유기 잔사의 제거 성능 평가를 행했다. 이들 표면 상태의 확인은 Applied Materials Technology사 제품의 결함 검사 장치 ComPLUS3을 사용해서 측정하고, 검출된 결함으로부터 랜덤하게 100개를 추출하여 Applied Materials Technology사 제품의 Review SEM 관찰 장치, SEM vision G3을 사용해서 이미지 소득을 실시해 결함 종류 마다 분류를 실시해서 각각의 결함 종류의 비율을 구하고, 각각의 결함 종류에 대해서 웨이퍼 상의 개수를 계산했다. 이하의 기준으로 평가해서 결과를 이하와 같이 표 1에 나타낸다.
- [0127] -평가 기준-
- [0128] ◎: 1cm<sup>2</sup> 당 웨이퍼 상의 유기물 잔사수가 0개 이상 0.1개 미만
- [0129] ○: 1cm<sup>2</sup> 당 웨이퍼 상의 유기물 잔사수가 0.1개 이상 1개 미만
- [0130] △: 1cm<sup>2</sup> 당 웨이퍼 상의 유기물 잔사수가 1개 이상 10개 미만
- [0131] ×: 1cm<sup>2</sup> 당 웨이퍼 상의 유기물 잔사수가 10개 이상

표 1

실시에	폴리카르복실산 화합물	(g/L)	킬레이트제	(g/L)	음이온계 계면활성제	(g/L)	희석배율 (원액:순수)	유기물 전사제거
1	시트라콘산	50.0	EDTA	10.0	도미실벤젠술폰산	1.0	1:40	○
2	시트라콘산	100.0	EDTA	10.0	도미실디페닐에테르디술폰산	1.0	1:40	○
3	말레인산	50.0	EDTA	15.0	도미실벤젠술폰산	5.0	1:40	○
4	시트라콘산	50.0	DTPA	5.0	도미실디페닐에테르디술폰산	1.0	1:40	○
5	말레인산	100.0	DTPA	10.0	도미실디페닐에테르디술폰산	3.0	1:60	○
6	포탈산	50.0	글리신	20.0	도미실벤젠술폰산	2.0	1:60	○
7	말레인산	100.0	DTPA	10.0	도미실디페닐에테르디술폰산	3.0	1:40	○
8	푸란-2,3-디카르복실산	15.0	L-아스파르트산-N,N-디아세트산	10.0	도미실디페닐에테르디술폰산	2.0	1:10	○
9	4,5-에피디올디카르복실산	25.0	DTPA	5.0	도미실디페닐에테르디술폰산	2.0	1:20	○
비교예	카르복실산 화합물	(g/L)	킬레이트제	(g/L)	음이온계 계면활성제	(g/L)	희석배율 (원액:순수)	유기물 전사제거
1	푸마르산	2.0	EDTA	10.0	도미실벤젠술폰산	1.0	1:20	×
2	시트라콘산	50.0	DTPA	5.0	도미실디페닐에테르디술폰산	2.0	1:40	△
3	시트라콘산	50.0	L-아스파르트산-N,N-디아세트산	5.0	-	0.0	1:20	△
4	-	0.0	EDTA	10.0	도미실벤젠술폰산	3.0	1:40	×

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

상기 표 1 중, 「희석 배율」란에 있어서의 세정액과 순수의 비는 질량기준이다.

표 1에서 알 수 있듯이, CMP 공정 후에 실시예 1~9의 본 발명의 세정제를 사용해 세정했을 경우에는 표면에 부착된 유기물 잔사나 파티클을 효과적으로 세정, 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다.

한편, 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물을 포함하지 않고, 또는 식(1)으로 표시되는 폴리카르복실산 화합물을 포함하고 있지만 음이온계 계면활성제를 병용하지 않은 비교예 1~4의 세정제를 사용했을 경우는 실시예 1~9의 세정제를 사용했을 경우에 비해 유기물 잔사의 제거성이 열화하는 것을 알 수 있다.

이와 같이, 실시예 1~9의 세정제는 Cu 웨이퍼에 실시된 동 배선의 부식 억제를 유지하면서 세정성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.