明　細　書

発明の名称 ： シール組成物、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シール組成物、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、電子デバイス分野等の各種の技術分野において、ポリマーを含有する組成物を部材に付与することが行われている。

例えば、半導体装置の層間絶縁層に、２以上のカチオン性官能基を有する重量平均分子量が２０００～１０００００のポリマーを含有する半導体用組成物を付与する技術が知られている（例えば、特許文献１参照）。

また、例えば、半導体基板の表面の少なくとも一部に、カチオン性官能基を有する重量平均分子量が２０００～６０００００の樹脂を含有する半導体用シール組成物を付与することで半導体用シール層を形成し、半導体基板の半導体用シール層が形成された面を、２５℃におけるｐＨが６以下のリンス液で洗浄する技術が知られている（例えば、特許文献２参照）

さらに、例えば、半導体基板の少なくとも凹部の底面及び側面に、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が２０００～１０００００００であるポリマーを含有する半導体用シール組成物を付与し、少なくとも凹部の底面及び側面に半導体用シール層を形成し、半導体基板の半導体用シール層が形成された側の面を、温度２００℃以上４２５℃以下の条件で熱処理し、配線の露出面上に形成された半導体用シール層の少なくとも一部を除去する技術が記載されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：国際公開第２０１０／１３７７１１号

特許文献２：国際公開第２０１２／０３３１７２号

特許文献３：国際公開第２０１４／０１３９５６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体基板上に、凹部が設けられた層間絶縁層と配線とを有する半導体装置は、微細化がより進んでいる。シール組成物としては、層間絶縁層に存在する細孔をシールでき、かつ銅などの配線上に残存しないものであれば使用できるが，従来のシール組成物では、銅などの配線材料が溶出することを抑制できず、配線材料が減少してしまうおそれがある。その結果、配線の電気伝導性を維持できなくなるおそれがあり、特に、微細化された半導体装置では、配線材料の減少が大きな問題となる。

[0005] 本発明の一形態は、上記課題に鑑みてなされたものであり、シール組成物による層間絶縁層の凹部側面のシール性を維持しつつ、凹部底面及び配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難く、かつ銅などの配線材料の減少を抑制してこの配線材料の電気伝導性を維持することが可能な半導体装置の製造方法及びそのような半導体装置を製造する際に用いられるシール組成物を提供することを目的とする。

本発明の他の形態は、シール組成物による層間絶縁層の表面のシール性を維持しつつ、配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難く、かつ銅などの配線材料の減少を抑制してこの配線材料の電気伝導性を維持することが可能な半導体装置の製造方法及びそのような半導体装置を製造する際に用いられるシール組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

＜１＞ カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１０００００００であるポリマー（Ａ）と、ベンゾトリアゾール化合物と、を含み、前記ポリマー（Ａ）の含有量が、シール組成物１００質量部に対して０．０５質量部～０．２０質量部であり、前記シール組成物中における前記ベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、前記シール組成物のｐＨが３．０～６．５である、シール組成物。

[0007] ＜２＞カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１００００００であるポリマー（Ａ）と、ベンゾトリアゾール化合物と、含み、シール組成物中における前記ベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、前記シール組成物のｐＨが３．０～６．５である、シール組成物。

[0008] ＜３＞ さらにモノカルボン酸化合物を含有する、＜１＞又は＜２＞に記載のシール組成物。

[0009] ＜４＞ ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１０質量ｐｐｂ以下である、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のシール組成物。

[0010] ＜５＞ 凹部が設けられた層間絶縁層と、前記凹部の底面の少なくとも一部にその表面の少なくとも一部が露出している銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも前記凹部の底面及び側面に、＜１＞に記載のシール組成物を付与するシール組成物付与工程と、前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも前記凹部の側面及び底面を洗浄する洗浄工程と、を有する、半導体装置の製造方法。

[0011] ＜６＞ 層間絶縁層と、銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面に、＜２＞に記載のシール組成物を付与するシール組成物付与工程と、前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面を洗浄する洗浄工程と、を有する、半導体装置の製造方法。

[0012] ＜７＞ 前記多価カルボン酸モノマーは、芳香環を二つ有すること、及び分子量が３４２以上であることの少なくとも一方を満たす、＜５＞又は＜６＞に記載の半導体装置の製造方法。

[0013] ＜８＞ 前記リンス液のｐＨが４．０～７．０である、＜５＞～＜７＞のいずれか１つに記載の半導体装置の製造方法。

[0014] ＜９＞ 前記シール組成物は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞ

れ元素基準で１０質量ｐｐｂ以下である、＜５＞～＜８＞のいずれか１つに記載の半導体装置の製造方法。

[0015] ＜１０＞ 前記シール組成物付与工程後、前記洗浄工程の前に、前記半導体基板を温度７０℃～１２５℃で加熱する加熱工程を有する、＜５＞～＜９＞のいずれか１つに記載の半導体装置の製造方法。

[0016] ＜１１＞ 前記洗浄工程後に、前記半導体基板を温度２００℃～４２５℃で加熱する高温加熱工程を有する、＜５＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の半導体装置の製造方法。

[0017] ＜１２＞ 前記シール組成物は、さらにモノカルボン酸を含有する、＜５＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の一形態によれば、シール組成物による層間絶縁層の凹部側面のシール性を維持しつつ、凹部底面及び配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難く、かつ銅などの配線材料の減少を抑制してこの配線材料の電気伝導性を維持することが可能な半導体装置の製造方法及びそのような半導体装置を製造する際に用いられるシール組成物を提供することができる。

本発明の他の形態によれば、シール組成物による層間絶縁層の表面のシール性を維持しつつ、配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難く、かつ銅などの配線材料の減少を抑制してこの配線材料の電気伝導性を維持することが可能な半導体装置の製造方法及びそのような半導体装置を製造する際に用いられるシール組成物を提供することを目的とすることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]第１実施形態に係る半導体装置の製造方法における、シール組成物付与工程前の半導体基板の断面を模式的に示す概略断面図である。

[図2]第１実施形態に係る半導体装置の製造方法における、シール組成物付与工程後の半導体基板の断面を模式的に示す概略断面図である。

[図3]第１実施形態に係る半導体装置の製造方法において、配線の露出面上に形成された半導体用シール層を除去したときの半導体基板の断面を模式的に

示す概略断面図である。

[図4]第１実施形態にかかる半導体装置の製造方法によって製造される、半導体装置の断面を模式的に示す概略断面図である。

[図5]第２実施形態に係る半導体装置の製造方法を模式的に示す概略断面図である。

[図6]第２実施形態にかかる半導体装置の製造方法によって製造される、半導体装置の断面を模式的に示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0021] 以下、本発明の具体的な実施形態（第１実施形態、第２実施形態）について、図１～図６を用いて詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。図面（図１～図６）では、本発明において必須ではない構成（例えばエッチングストッパー層等）については図示を省略している。また、以下では、同一の部材には同一の符号を付し、重複した説明を省略することがある。

[0022] ≪第１実施形態≫

＜半導体装置の製造方法＞

第１実施形態に係る半導体装置の製造方法は、凹部が設けられた層間絶縁層と、凹部の底面の少なくとも一部にその表面の少なくとも一部が露出している銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも凹部の底面及び側面に、シール組成物を付与するシール組成物付与工程と、シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも凹部の側面及び底面を洗浄する洗浄工程と、を有し、シール組成物が、カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１０００００００であるポリマー（Ａ）と、ベンゾトリアゾール化合物と、を含み、ポリマー（Ａ）の含有量が、シール組成物１

００質量部に対して０．０５質量部～０．２０質量部であり、シール組成物中におけるベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、シール組成物のｐＨが３．０～６．５である。

上記の半導体装置の製造方法によれば、銅などの配線材料の減少を抑制して電気伝導性を維持することが可能な半導体装置を製造することができる。

[0023] つまり、第１実施形態の半導体装置の製造方法では、上述したポリマー（Ａ）及びベンゾトリアゾール化合物を組み合わせ、かつ、それぞれを所定の濃度に調整したシール組成物を、半導体基板の少なくとも凹部の底面及び側面に付与する。このとき、シール組成物による凹部の側面のシール性を維持しつつ、凹部の底面及び配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難いという効果が得られる。さらに、銅などの配線材料が溶出してしまうことが抑制され、配線材料の減少が抑制されるため、配線の電気伝導性が損なわれずに維持され、特に、微細化された半導体装置の製造において有用である。

より詳細には、シール組成物のｐＨが３．０以上であることにより、シール組成物のポリマー（Ａ）がより層間絶縁層と吸着しやすくなることで、凹部の側面のシール性を維持することができ、シール組成物のｐＨが６．５以下であることにより、銅を含む配線にポリマー（Ａ）が付着し難く、配線上にポリマー（Ａ）が残存し難くなる。さらに、シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量は、０．０５質量部以上であることにより、シール組成物のシール性を好適に維持することができ、シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量が０．２０質量部以下であることにより、凹部の底面及び配線表面上に付着するシール組成物の量を低減することができ、凹部の底面及び配線表面のシール組成物（シール層）の除去性が向上する。

また、シール組成物中におけるベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ以上であることにより、銅などの配線材料が溶出することを抑制でき、２００質量ｐｐｍ以下であることにより、シール組成物のシール性の低下を抑制することができる。

[0024] 図１は、シール組成物付与工程前の半導体基板の断面を模式的に示す概略断面図である。図１に示すように、半導体基板１０上に、第１層間絶縁層１４と、第１層間絶縁層１４よりも下層側（半導体基板１０に近い側）に配された第２層間絶縁層１２と、第２層間絶縁層１２に埋め込まれた配線２０と、が設けられている。配線２０は少なくとも銅を含んでいる。

第１層間絶縁層１４には、ドライエッチング等のエッチングにより予め凹部１６が設けられており、凹部１６の底面の少なくとも一部には、配線２０が露出している。即ち、凹部１６の底面の少なくとも一部は、配線２０の露出面２０ａによって構成されている。

[0025] 但し、シール組成物付与工程前の半導体基板は、この一例に限定されることはない。

例えば、凹部１６の側面の少なくとも一部には、バリア層等が設けられていてもよい。

また、第１層間絶縁層１４と第２層間絶縁層１２との間には、エッチングストッパー層等の他の層が存在していてもよい。また、第１層間絶縁層１４と第２層間絶縁層１２とが一体となって一つの層間絶縁層を構成していてもよい。

また、図１に示す凹部１６の断面形状は、２種の深さを持つ（階段状の）断面形状となっているが、第一の発明における凹部の断面形状はこの一例に限定されず、１種のみの深さを持つ（即ち、深さが一定の）断面形状であってもよいし、３種以上の深さを持つ断面形状であってもよい。また、層間絶縁層には、前記凹部１６に加え、前記凹部１６とは最深部の深さが異なる別の凹部が設けられていてもよい。

また、半導体基板１０と配線２０及び第２層間絶縁層１２との間には、必要に応じ、トランジスタ等の半導体回路等が設けられていてもよい。

[0026] ［シール組成物付与工程］

シール組成物付与工程は、凹部１６が設けられた層間絶縁層（第１層間絶縁層１４、第２層間絶縁層１２）と、凹部１６の底面の少なくとも一部にそ

の表面の少なくとも一部が露出している銅を含む配線２０と、を有する半導体基板１０の少なくとも凹部１６の底面及び側面に、シール組成物を付与する工程である。

[0027] 図２は、シール組成物付与工程後の半導体基板の断面を模式的に示す概略断面図である。図２に示すように、シール組成物付与工程では、図１に示した半導体基板１０の第１層間絶縁層１４等が設けられた側にシール組成物が付与され、少なくとも凹部１６の底面及び側面に、半導体用シール層としてシール層３０が形成される。このとき、シール層３０は、配線２０の露出面２０ａ上にも形成される。

以下、半導体基板、層間絶縁層、配線などの構成について説明する。

[0028] （半導体基板）

半導体基板１０としては、通常用いられる半導体基板であれば制限なく用いることができるが、具体的にはシリコンウエハや、シリコンウエハ上にトランジスタなどの回路を形成されたものを用いることができる。

この半導体基板１０上には、少なくとも、凹部１６が設けられた層間絶縁層と、凹部１６の底面の少なくとも一部にその表面の少なくとも一部が露出している銅を含む配線２０と、が設けられている。半導体基板１０上には、底面に銅を含む配線が設けられていない凹部が形成されていてもよい。

[0029] （層間絶縁層）

層間絶縁層としては、例えば、シリカを含む絶縁層を用いることができるが、その少なくとも一部は、多孔質層間絶縁層であることが好ましい。

かかる形態では、多孔質層間絶縁層の細孔をシール組成物によって被覆できるので、細孔への金属成分（銅等）やプラズマ成分の侵入により生じることがある、誘電率の上昇やリーク電流の発生をより抑制できる。

[0030] さらに、前記多孔質層間絶縁層は、多孔質シリカを含み、その表面（好ましくは、凹部１６の側面等、シール組成物が付与される面）に前記多孔質シリカに由来するシラノール残基を有することが好ましい。このシラノール残基と後述するポリマー（Ａ）に含まれるカチオン性官能基とが相互作用する

ことにより、ポリマー（Ａ）による細孔被覆性がより向上する。

前記多孔質層間絶縁層における細孔半径（ポア半径）には特に限定はないが、シール層３０によるシール性の効果をより効果的に奏する観点から、前記細孔半径は、０．５ｎｍ～３．０ｎｍが好ましく、１．０ｎｍ～２．５ｎｍがより好ましい。

[0031] 前記多孔質シリカとしては、半導体装置の層間絶縁層に通常用いられる多孔質シリカを特に制限なく用いることができる。例えば、国際公開第９１／１１３９０号に記載されたシリカゲルと界面活性剤等とを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成する有機化合物と無機化合物との自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物や、Ｎａｔｕｒｅ誌、１９９６年、３７９巻（７０３頁）又はＳｕｐｒａｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ誌、１９９８年、５巻（２４７頁等）に記載されたアルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とから製造される多孔質シリカ等を挙げることができる。

前記多孔質シリカとしては、国際公開第２００９／１２３１０４号や国際公開第２０１０／１３７７１１号に記載された多孔質シリカ（例えば、特定のシロキサン化合物を含む組成物を用いて形成された多孔質シリカ）を用いることも好ましい。

多孔質層間絶縁層は、例えば、上記の多孔質シリカの形成用組成物を半導体基板上に塗布した後、適宜、加熱処理等を行うことにより形成することができる。

[0032] 層間絶縁層に設けられた凹部１６は、エッチング等によって層間絶縁層に形成された凹部（空隙）である。凹部１６は、後の工程で、例えば配線材料を埋め込むために設けられるものである。凹部１６の具体例としては、トレンチ、ビア等が挙げられる。

凹部１６の幅は、例えば、１０ｎｍ～３２ｎｍとすることができる。

[0033] なお、凹部１６の底面とは、凹部１６の壁面のうち、凹部１６の最深部に位置する面（即ち、半導体基板１０表面からの距離が最も近い面）であって、半導体基板１０表面と略平行な面を指す。また、凹部１６の側面とは、凹

部１６の壁面のうち、前記底面以外の面を指す。

[0034] 凹部１６の底面及び側面にシール組成物を付与することで、後の工程で配線材料を凹部１６に埋め込むときに、配線材料を構成する成分が前記多孔質層間絶縁層の孔部に拡散するのを効果的に抑制することができ、有用である。

[0035] 層間絶縁層に凹部１６を形成する工程は、通常用いられる半導体装置の製造プロセス条件に従って行うことができる。例えば、層間絶縁層上に、ハードマスクとフォトレジストとを形成し、フォトレジストのパターン通りにエッチングすることで、所望のパターンを有する凹部１６を形成することができる。また上述のように多孔質層間絶縁層が多孔質シリカを含む場合、凹部１６の形成に伴って多孔質シリカの表面が削られるため、前記表面のシラノール基の密度が増える傾向にある。

[0036] 半導体基板１０には、銅を含む配線２０が設けられており、配線２０の表面の少なくとも一部が、凹部１６の底面の少なくとも一部に露出している。即ち、凹部１６の底面の少なくとも一部は、銅を含む配線２０の露出面２０ａとなっている。露出面２０ａにより、露出面２０ａを有する配線２０と、後の工程で凹部１６に埋め込まれる配線（第１配線４０）と、が電気的に接続される。

[0037] （配線）

銅を含む配線（例えば、後述の第１配線４０、第２配線５０）は、銅を主成分として含むことが好ましい。

ここで、主成分とは、含有比率（原子％）が最も高い成分を指す。

前記含有比率は５０原子％以上が好ましく、８０原子％以上がより好ましく、９０原子％以上がさらに好ましい。

前記配線には、必要に応じ、その他の元素（例えば、Ｃｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｐｔ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｗ、Ｒｕなどの金属元素、Ｎ、Ｏなどの非金属元素）が含まれていてもよい。

[0038] 凹部１６の底面の少なくとも一部にその表面の少なくとも一部が露出して

いる銅を含む配線（例えば、後述の第２配線５０）も、後の工程で凹部１６に埋め込まれる配線（例えば、後述の第１配線４０）も、公知のプロセス条件に従って形成することができる。例えば、シリコンウエハ上に直接、又は、凹部１６が形成された層間絶縁層の上に、メタルＣＶＤ法、スパッタリング法又は電解メッキ法により銅配線を形成し、ケミカルメカニカルポリッシング（ＣＭＰ）により膜を平滑化する。また、必要であれば、その膜の表面にキャップ膜を形成し、次いで、ハードマスクを形成し、層間絶縁層の形成及び配線形成工程を繰り返すことで多層化することができる。

[0039] 上述した半導体基板（半導体装置）の構成については、例えば、国際公開第２００９／１５３８３４号（特に、段落００４０～００４１、図２Ｅ）に記載の半導体装置の構成を参照することもできる。

[0040] ＜シール組成物＞

次に、第１実施形態に係る半導体装置の製造方法にて用いるシール組成物について説明する。

第１実施形態にて用いられるシール組成物は、半導体基板１０の少なくとも凹部１６の底面及び側面に付与することで、少なくとも凹部１６の底面及び側面に、半導体用シール層としてシール層３０を形成するためのものである。

シール組成物は、カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１０００００であるポリマー（Ａ）と、ベンゾトリアゾール化合物と、を含み、ポリマー（Ａ）の含有量は、シール組成物１００質量部に対して０．０５質量部～０．２０質量部であり、シール組成物中におけるベンゾトリアゾール化合物の含有量は、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、シール組成物のｐＨが３．０～６．５である。

[0041] （ポリマー（Ａ））

ポリマー（Ａ）は、カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１０００００である。また、ポリマー（Ａ）は、カチオン性官能基を少なくとも１種有していればよく、必要に応じて、アニオン性官能基やノニオ

ン性官能基をさらに有していてもよい。

カチオン性官能基は、正電荷を帯びることができる官能基であれば特に限定されない。カチオン性官能基としては、例えば、アミノ基、４級アンモニウム基等を挙げられる。中でも金属成分の拡散抑制の観点から、１級アミノ基及び２級アミノ基から選択された少なくとも１種であることが好ましい。

[0042] ノニオン性官能基は、水素結合受容基であってもよく、水素結合供与基であってもよい。ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基等が挙げられる。

アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に限定されない。アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等が挙げられる。

[0043] ポリマー（Ａ）は、カチオン性官能基を有する繰り返し単位構造を有するものであってもよく、また特定の繰り返し単位構造を持たず、ポリマー（Ａ）を構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものであってもよい。金属成分の拡散抑制の観点から、ポリマー（Ａ）は特定の繰り返し単位構造を持たず、ポリマー（Ａ）を構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものであることが好ましい。

[0044] ポリマー（Ａ）は、１分子中にカチオン性官能基を有することで、金属成分の拡散を抑制することができる。また、金属成分の拡散抑制の観点から、カチオン密度が高いポリマーであることが好ましい。具体的には、カチオン性官能基当量が、２７～４３０であることが好ましく、４３～４３０であることがより好ましく、２００～４００であることがさらに好ましい。

さらに、多孔質の層間絶縁層の表面を公知の方法、例えば、国際公開第０４／０２６７６５号、国際公開第０６／０２５５０１号などに記載の方法で疎水化処理した場合は、前記表面の極性基の密度が減少するので、２００～４００であることもまた好ましい。

ここで、カチオン性官能基当量とは、カチオン性官能基当たりの重量平均

分子量を意味し、ポリマー（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）を、１分子に相当するポリマー（Ａ）が含むカチオン性官能基数（ｎ）で除して得られる値（Ｍｗ／ｎ）である。このカチオン性官能基当量が大きいほどカチオン性官能基の密度が低く、一方、カチオン性官能基当量が小さいほどカチオン性官能基の密度が高い。

[0045] ポリマー（Ａ）が、カチオン性官能基を有する繰り返し単位構造（以下、「特定単位構造」ともいう）を有するものである場合、カチオン性官能基は、特定単位構造において、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部及び側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

さらに、前記特定単位構造がカチオン性官能基を２以上含む場合、２以上のカチオン性官能基は同一であっても異なっていてもよい。

また前記カチオン性官能基は、多孔質層間絶縁層の表面に存在するカチオン性官能基の吸着点（例えば、シラノール残基）間の平均距離に対する、特定単位構造の主鎖長の比（以下、「カチオン性官能基間の相対距離」ともいう）が、０．０８～１．２となるように含まれていることが好ましく、０．０８～０．６となるように含まれていることがより好ましい。かかる態様であることでポリマー（Ａ）が多孔質層間絶縁層の表面に、より効率的に多点吸着しやすくなる。

[0046] 前記特定単位構造は、層間絶縁層への吸着性の観点から、分子量が３０～５００であることが好ましく、４０～２００であることがより好ましい。尚、特定単位構造の分子量とは、特定単位構造を構成するモノマーの分子量を意味する。

特定単位構造は、層間絶縁層への吸着性の観点から、カチオン性官能基間の相対距離が０．０８～１．２であって、分子量が３０～５００であることが好ましく、カチオン性官能基間の相対距離が０．０８～０．６であって、分子量が４０～２００であることがより好ましい。

[0047] カチオン性官能基を含む特定単位構造として、具体的には、エチレンイミ

ンに由来する単位構造、アリルアミンに由来する単位構造、ジアリルジメチルアンモニウム塩に由来する単位構造、ビニルピリジンに由来する単位構造、リジンに由来する単位構造、メチルビニルピリジンに由来する単位構造、ｐ－ビニルピリジンに由来する単位構造等を挙げることができる。中でも、層間絶縁層への吸着性の観点から、エチレンイミンに由来する単位構造及びアリルアミンに由来する単位構造の少なくとも一方であることが好ましい。

[0048] また、ポリマー（Ａ）は、ノニオン性官能基を含む単位構造及びアニオン性官能基を含む単位構造の少なくとも１種をさらに含んでいてもよい。

前記ノニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、ビニルアルコールに由来する単位構造、アルキレンオキシドに由来する単位構造、ビニルピロリドンに由来する単位構造等を挙げることができる。

[0049] さらに、アニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、スチレンスルホン酸に由来する単位構造、ビニル硫酸に由来する単位構造、アクリル酸に由来する単位構造、メタクリル酸に由来する単位構造、マレイン酸に由来する単位構造、フマル酸に由来する単位構造等を挙げることができる。

[0050] ポリマー（Ａ）が特定単位構造を２種以上含む場合、それぞれの特定単位構造は、含有する極性基の種類又は数、分子量等のいずれかが異なっていればよい。また前記２種以上の特定単位構造は、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

[0051] また、ポリマー（Ａ）は前記特定単位構造以外の繰返し単位構造（以下、「第２単位構造」ともいう）の少なくとも１種をさらに含んでいてもよい。ポリマー（Ａ）が第２単位構造を含む場合、特定単位構造と第２単位構造とは、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

前記第２単位構造としては、前記特定単位構造を構成するモノマーと重合可能なモノマーに由来する単位構造であれば特に制限はない。例えば、オレフィンに由来する単位構造等を挙げることができる。

[0052] また、ポリマー（Ａ）が、特定の繰り返し単位構造を持たず、ポリマー（

Ａ）を構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部及び側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

かかるポリマー（Ａ）を構成し得るモノマーとしては、例えば、エチレンイミン及びその誘導体を挙げることができる。

[0053] カチオン性官能基を含むポリマー（Ａ）として具体的には、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）、ポリアリルアミン（ＰＡＡ）、ポリジアリルジメチルアンモニウム（ＰＤＤＡ）、ポリビニルピリジン（ＰＶＰ）、ポリリジン、ポリメチルピリジルビニル（ＰＭＰｙＶ）、プロトン化ポリ（ｐ－ピリジルビニレン）（Ｒ－ＰＨＰｙＶ）、及びこれらの誘導体を挙げることができる。中でも、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）又はその誘導体、ポリアリルアミン（ＰＡＡ）などが好ましく、より好ましくはポリエチレンイミン（ＰＥＩ）又はその誘導体である。

[0054] ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）は、一般にはエチレンイミンを通常用いられる方法で重合することにより製造することができる。重合触媒、重合条件なども、エチレンイミンの重合に一般的に用いられるものから適宜選択することができる。具体的には例えば、有効量の酸触媒、例えば塩酸の存在下に０℃～２００℃で反応させることができる。さらにポリエチレンイミンをベースにしてエチレンイミンを付加重合させてもよい。またポリエチレンイミンは、エチレンイミンの単独重合体であっても、エチレンイミンと共重合可能な化合物、例えばアミン類とエチレンイミンとの共重合体であってもよい。このようなポリエチレンイミンの製造方法については、例えば、特公昭４３－８８２８号公報、特公昭４９－３３１２０号公報等を参照することができる。

またポリエチレンイミンは、モノエタノールアミンから得られる粗エチレンイミンを用いて得られたものであってもよい。具体的には例えば特開２０

０１－２１２３９５８号公報等を参照することができる。

[0055] 上記のようにして製造されるポリエチレンイミンは、エチレンイミンが開環して直鎖状に結合した部分構造のみならず、分岐状に結合した部分構造、直鎖状の部分構造同士が架橋連結された部分構造等を有する複雑な骨格を有している。かかる構造のカチオン性官能基を有するポリマー（Ａ）を用いることで、ポリマー（Ａ）がより効率的に多点吸着される。さらにポリマー間の相互作用により、より効果的にシール層が形成される。

[0056] また、ポリエチレンイミン誘導体であることも好ましい。ポリエチレンイミン誘導体としては、上記ポリエチレンイミンを用いて製造可能な化合物であれば特に制限はない。具体的には、ポリエチレンイミンにアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）やアリール基を導入したポリエチレンイミン誘導体、ポリエチレンイミンに水酸基等の架橋性基を導入して得られるポリエチレンイミン誘導体等を挙げることができる。

これらのポリエチレンイミン誘導体は、ポリエチレンイミンを用いて通常行われる方法により製造することができる。具体的には例えば、特開平６－０１６８０９号公報等に記載の方法に準拠して製造することができる。

[0057] また、前記ポリエチレンイミン及びその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、（株）日本触媒、ＢＡＳＦ社等から市販されているポリエチレンイミン及びその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

[0058] ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は２０００～１０００００００であるが、２０００～６０００００であることが好ましく、２０００～３０００００であることがより好ましく、２０００～１０００００であることがさらに好ましく、１００００～８００００であることがさらに好ましく、２００００～６００００であることが特に好ましい。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が２０００～１０００００００であることにより、層間絶縁層の凹部１６に対する優れた被覆性（シール性）が得られ、ポリマー層（シール層）を形成したときの誘電率の低下が抑制される。

例えば、ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が１０００００００よりも大きい

と、ポリマー分子の大きさが凹部１６よりも大きくなり、ポリマー（Ａ）が凹部１６に入り込めず、凹部１６に対する被覆性が低下する場合がある。

ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が２０００未満であると、ポリマー（Ａ）の分子が層間絶縁層に多点で吸着しない場合がある。また、層間絶縁層の細孔直径よりもポリマー分子の大きさが小さくなり、樹脂分子が層間絶縁層の細孔に入り込んで層間絶縁層の誘電率が上昇する場合がある。

なお、重量平均分子量及び分子量分布は、ＧＰＣ（Gel Permeation Chromatography）法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及び分子量分布を指す。

具体的には、重量平均分子量及び分子量分布は、展開溶媒として酢酸濃度０．５ｍｏｌ／Ｌ、硝酸ナトリウム濃度０．１ｍｏｌ／Ｌの水溶液を用い、分析装置Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０１及びカラムＡｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－７Ｍ　ＨＱを用いて測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出される。

[0059] また、ポリマー（Ａ）は、水溶媒中における臨界ミセル濃度が１質量％以上であるか、実質的にミセル構造を形成しないポリマーであることもまた好ましい。ここで実質的にミセル構造を形成しないとは、常温の水溶媒中等の通常の条件下ではミセルを形成しない、すなわち臨界ミセル濃度が測定できないことをいう。かかるポリマーであることにより、厚さが分子レベルの薄いポリマー層（例えば、５ｎｍ以下）を形成することができ、層間絶縁層の誘電率の上昇を効果的に抑制することができる。さらに層間絶縁層と配線材料との密着性がより効果的に向上する。

[0060] さらに、ポリマー（Ａ）は、重量平均分子量が２０００～６００００００であって、カチオン性官能基当量が４３～４３０のポリエチレンイミンであることが好ましく、重量平均分子量が１００００～８００００であって、カチオン性官能基当量が２００～４００のポリエチレンイミンであることがより好ましい。かかる態様であることにより、層間絶縁層への金属成分の拡散がより効果的に抑制され、層間絶縁層と配線材料との密着性がより向上する。

[0061] シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量は、シール組成物１００質量部に対して、０．０５質量部～０．２０質量部であり、０．０８質量部～０．１９質量部であることが好ましく、０．１１質量部～０．１８質量部であることがより好ましい。また前記シール組成物を用いてポリマー層を形成する面の面積及び細孔密度に基づいて、前記シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量を調整することもできる。シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量が０．０５質量部以上であることにより、シール組成物のシール性を好適に維持することができ、シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量が０．２０質量部以下であることにより、凹部底面及び配線表面上に付着するシール組成物の量を低減することができ、凹部底面及び配線表面上のシール組成物の除去性が向上する。

[0062] （ベンゾトリアゾール化合物）

シール組成物は、ベンゾトリアゾール化合物を含むことにより、銅などを含む配線の表面に付与された際に、その表面に疎水基が形成される。疎水基が形成されることにより、配線表面へのポリマー（Ａ）の付着がより効果的に阻害され、配線表面にシール組成物中のポリマー（Ａ）が付着し難くなると考えられる。

ここで、ベンゾトリアゾール化合物は、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物である。ベンゾトリアゾール化合物としては、具体的には、ベンゾトリアゾール（ＢＴＡ：１，２，３－ベンゾトリアゾール）、５，６－ジメチルベンゾトリアゾール（ＤＢＴＡ）、１－（１，２－ジカルボキシエチル）ベンゾトリアゾール（ＤＣＥＢＴＡ）、１－［Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アミノメチル］ベンゾトリアゾール（ＨＥＡＢＴＡ）、１－（ヒドロキシメチル）ベンゾトリアゾール（ＨＭＢＴＡ）、５－メチルベンゾトリアゾール、１Ｈ－ベンゾトリアゾール－５－カルボン酸、カルボキシベンゾトリアゾール、４，５－ジメチルベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール又はこれらの誘導体などが挙げられる。なお、シール組成物に含まれるベンゾトリアゾール化

合物としては、上に例示された１種の化合物であってもよく、２種以上の化合物であってもよい。

[0063] さらに、シール組成物中におけるベンゾトリアゾール化合物の含有量は、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、３質量ｐｐｍ～１００質量ｐｐｍであることが好ましく、３質量ｐｐｍ～３０質量ｐｐｍであることがより好ましい。ベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ以上であることにより、銅などの配線材料が溶出することを抑制でき、２００質量ｐｐｍ以下であることにより、シール組成物のシール性の低下を抑制することができる。

[0064] （酸）

第１実施形態のシール組成物は、酸を少なくとも１種を含有することが好ましい。

この形態は、第１実施形態のシール組成物のｐＨを酸性よりに調整する場合に好適である。シール組成物のｐＨの好ましい範囲については後述のとおりである。

酸としては特に制限はなく、例えば、モノカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、オキシジカルボン酸化合物が挙げられる。

モノカルボン酸化合物としては、脂肪族モノカルボン酸化合物（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸等）、芳香族モノカルボン酸化合物（例えば、安息香酸、ピコリン酸、サルチル酸、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸等）が挙げられる。

上記のうち、配線表面へのポリマー（Ａ）の残存し難さと層間絶縁層へのポリマー（Ａ）の残存し易さとをより効果的に両立させる観点から、モノカルボン酸化合物が好ましく、脂肪族モノカルボン酸化合物がより好ましく、ギ酸、酢酸が特に好ましい。

[0065] 上記モノカルボン酸化合物としては、水酸基及びアミノ基を有さず、かつファンデルワールス体積が４０ｃｍ^3／ｍｏｌ以上であるモノカルボン酸化合

物（以下、「特定モノカルボン酸化合物」ともいう）も好ましい。

シール組成物が特定モノカルボン酸化合物を含有することにより、配線の表面にポリマー（Ａ）を含有するシール組成物を付与するシール組成物付与工程において、配線の表面にシール組成物中のポリマー（Ａ）が付着し難くなるという利点を有する。この理由は明らかではないが、以下のように推測される。ファンデルワールス体積が４０ｃｍ^3／ｍｏｌ以上である特定モノカルボン酸化合物は、嵩高い疎水基と一個のカルボキシル基とから構成されている。この特定モノカルボン酸化合物及びポリマー（Ａ）を含有するシール組成物が銅などを含む配線の表面に付与されると、特定モノカルボン酸化合物のカルボキシル基と配線表面の銅とが反応し、配線の表面が嵩高い疎水基で被覆され、その結果、配線の表面が疎水化されると考えられる。ここで、配線の表面を被覆する疎水基が嵩高いことにより、配線の表面がより強く疎水化される（即ち、表面エネルギーがより低くなる）と考えられる。更に、特定モノカルボン酸が水酸基及びアミノ基を有しないことにより、配線の表面がより疎水的に保たれると考えられる。これらの理由により、配線の表面へのポリマー（Ａ）の付着がより効果的に阻害され、配線の表面にシール組成物中のポリマー（Ａ）が付着し難くなると考えられる。

シール組成物が特定モノカルボン酸化合物を含有する場合について、例えば、図１を用いて説明すると、この場合、シール組成物が露出面２０ａに付与される工程において、露出面２０ａにポリマー層が形成され難くなるという利点を有する。

従って、例えば、露出面２０ａ上のポリマー層の除去処理を省略することもできる。例えば、ポリマー層の除去処理を省略した場合でも、各絶縁層の露出面にポリマー層が形成され、かつ、露出面２０ａはポリマー層で被覆されていない状態とすることができる。

[0066] 上記特定モノカルボン酸化合物のファンデルワールス体積の数値は、”CHEMICAL PROPERTIES handbook”（YAWS編、McGrawHill発行）に記載の値を用いる。

上記特定モノカルボン酸化合物のファンデルワールス体積は、４０ｃｍ^3／ｍｏｌ以上８５ｃｍ^3／ｍｏｌ以下であることがより好ましい。

[0067] 特定モノカルボン酸化合物（水酸基及びアミノ基を有さず、かつファンデルワールス体積が４０ｃｍ^3／ｍｏｌ以上であるモノカルボン酸化合物）として、具体的には、プロピオン酸、ピコリン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、アクリル酸、ピコリン酸などが好ましい。特に、プロピオン酸、ピコリン酸が好ましい。

[0068] また、シール組成物には、ベンゾトリアゾール化合物が含まれているため、上記特定モノカルボン酸化合物ではなく、蟻酸や酢酸を用いた場合でも、シール組成物付与工程において、配線の表面にポリマー（Ａ）を付着し難くさせることができる。

[0069] 前記シール組成物は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１０ｐｐｂ以下である。１０ｐｐｂ以下とは、ナトリウム及びカリウムを積極的には含まないことをいう。ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１０ｐｐｂ以下であるため、リーク電流の発生を抑制することができる。

[0070] 前記シール組成物は、ポリマー（Ａ）に加えて必要に応じて溶媒を含んでもよく、少なくともシール組成物付与工程においては、溶媒が含まれる。前記溶媒としては、ポリマー（Ａ）が均一に溶解し、ミセルを形成しにくい溶媒であれば特に限定されない。例えば、水（好ましくは、超純水）、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール類等）等を挙げることができる。ミセル形成性の観点から、水、又は水と水溶性有機溶剤の混合物を溶媒として用いることが好ましい。

[0071] また、前記溶媒の沸点は特に制限されないが、２１０℃以下であることが好ましく、１６０℃以下がさらに好ましい。溶媒の沸点が前記範囲であることで、例えば、シール組成物付与工程の後、洗浄工程や乾燥工程を設けた場合、層間絶縁層の絶縁性を大きく損なうことなく、また前記シール組成物を層間絶縁層から剥離させることがない低い温度で、前記溶媒を除去し、半導

体用シール層を形成することができる。

[0072] さらに、前記シール組成物は、発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じてセシウムイオン等の陽イオンをさらに含んでいてもよい。セシウム等の陽イオンを含むことで、シール組成物中の樹脂がより均一に層間絶縁層の表面に拡がりやすくなる。

[0073] さらに、前記シール組成物は、層間絶縁層を腐食や溶解させる化合物（フッ素化合物など）を添加しないことが好ましい。具体的には、例えば、層間絶縁層の主材がシリカなどの無機化合物である場合、フッ素化合物等がシール組成物中に含まれると、層間絶縁層が溶解して絶縁性が損なわれ、比誘電率が増加する場合がある。

[0074] 前記シール組成物は、２１０℃以下、好ましくは１６０℃以下の沸点を有する化合物か、２５０℃まで熱処理しても分解性を有さない化合物のみを含むことが好ましい。

なお、前記「２５０℃まで熱処理しても分解性を有さない化合物」とは、２５℃で測定した質量に対する、２５０℃、窒素下で１時間保持した後の質量の変化が５０％未満の化合物のことをいう。

[0075] 前記シール組成物のｐＨは、３．０～６．５であり、３．５～６．０であることが好ましい。ポリマー（Ａ）が、極性基としてカチオン性官能基を有しており、前記シール組成物のｐＨは、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるｐＨの範囲内にある。そのため、層間絶縁層とポリマー（Ａ）との静電相互作用により、ポリマー（Ａ）が層間絶縁層の表面に、より効率的に吸着する。また、シール組成物のｐＨが上記範囲にあることにより、銅などを含む配線にポリマー（Ａ）がより付着し難くなり、配線の表面にポリマー（Ａ）がより残存し難くなる。

なお、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるｐＨの範囲とは、シール組成物のｐＨが、カチオン性官能基を含む樹脂のｐＫａ以下であることをいう。例えば、カチオン性官能基を含む樹脂がポリアリルアミンである場合、ｐＫａは８～９であり、ポリエチレンイミンである場合、ｐＫａは７～

１１である。

ｐＨ（２５℃）は通常用いられるｐＨ測定装置を用いて測定される。

[0076] ［前処理工程］

銅などを含む配線の表面のうち少なくともシール組成物が付与される面には、シール組成物付与工程の前に、前処理を施す前処理工程を設けてもよい。

上記前処理は、ベンゾトリアゾール化合物、フェナントロリン、ビピリジン、トリピリジン、アセチルアセトン、トリアミノプロパン、８－キノリロール等の配線の表面に疎水基を形成するキレート剤、又は、飽和脂肪族モノカルボン酸（プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸等）、不飽和脂肪族モノカルボン酸（アクリル酸、α－リノレン酸、リノール酸、オレイン酸等）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、サリチル酸等）、フタル酸、ピコリン酸等の配線の表面に疎水基を形成する酸を用いて行うことが好ましい。特に、上記前処理は、ベンゾトリアゾール化合物を用いて行うことが好ましい。

上記前処理は、液相法、気相法のいずれの方法で行ってもよく、通常行われる方法が用いられる。

上記前処理によれば、配線の表面のみを疎水性にすることができ、これにより、配線の表面とシール組成物との相互作用がより低減され、ひいては、配線の表面への組成物の付着がより抑制される。その結果、層間絶縁層にポリマー（Ａ）を残存させる際の選択性をより向上させることができる。

[0077] ［洗浄工程］

第１実施形態の半導体装置の製造方法は、前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも前記凹部の側面及び底面を洗浄する洗浄工程を有する。

この洗浄工程を有することにより、配線の露出面上のシール層の除去性が更に向上する。

[0078] 前記リンス液は、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有する液体である。リンス液が２３０ミリモル／リットル以下の多価カルボン酸モノマーを含有することにより、配線に含まれる銅及び層間絶縁層の溶解をより低減できる。リンス液が０．３ミリモル／リットル以上の多価カルボン酸モノマーを含有することにより、後述するシール層のプラズマ耐性を向上させることができる。

リンス液における多価カルボン酸モノマーの含有量としては、０．５ミリモル／リットル～２００ミリモル／リットルであることが好ましく、０．６ミリモル／リットル～１００ミリモル／リットルであることがより好ましい。

[0079] 前記リンス液は、所定量の多価カルボン酸モノマーを含有していれば特に制限はないが、洗浄効率向上の観点から、極性が高い溶媒を含むことが好ましい。

前記シール組成物は、カチオン性官能基を有するポリマー（Ａ）を含んでおり極性が高いため、極性の高い溶媒に溶けやすい。このため、極性が高い溶媒を含むリンス液を用いることで、配線の露出面上のシール層の除去性が更に向上する。

具体的には、前記リンス液は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの極性溶媒を含むことが好ましい。

また、このような極性溶媒は、層間絶縁層とシール組成物との相互作用を大きく損ねることはない。このため、かかる極性溶媒を含むリンス液によって洗浄を行なっても、層間絶縁層上のシール層（有効に機能しているシール層）は除去されにくい点で好ましい。

前記リンス液は、極性溶媒を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

[0080] 本工程におけるリンス液の温度は、１５℃～１００℃が好ましく、３０℃～１００℃がより好ましく、４０℃～１００℃がさらに好ましく、５０℃～１００℃が特に好ましい。

前記リンス液の温度が１５℃以上（より好ましくは３０℃以上）であると、配線の露出面上のシール層の除去性が更に向上する。

前記リンス液の温度が１００℃以下であると、リンス液の蒸発をより抑制できる。

[0081] また、本工程における洗浄は、リンス液に超音波を印加しながら行なってもよい。

[0082] また、前記リンス液は、銅を含む配線材料の酸化を抑制するという観点から、還元剤や還元作用がある化合物を含むことも好ましい。還元剤や還元作用がある化合物として、例えばホルマリンが挙げられる。

[0083] また、前記リンス液は、シール組成物のポリマー（Ａ）中の炭素結合等の解裂を防止し、層間絶縁層の表面に設けられたシール層（有効に機能しているシール層）の剥離を抑制する観点から、酸化性化合物（例えば、過酸化水素、硝酸）の含有量が１０質量％以下であることが好ましく、酸化性化合物を含まないことがさらに好ましい。

[0084] また、前記リンス液は、イオン強度が０．００３以上であることが好ましく、０．０１以上であることが好ましい。

イオン強度が０．００３以上であると、前記シール層（前記ポリマー層）をより溶解させ易い一方、層間絶縁層とシール層との相互作用を大きく損ねることがない点で好ましい。

また、イオン強度の上限については特に限定はなく、イオン性化合物が溶解できる濃度のイオン強度であればよい。

なお上記イオン強度は、下記式で表されるものである。

イオン強度＝１／２×Σ（ｃ×Ｚ^2）

（ｃはリンス液に含まれるイオン性化合物のモル濃度、Ｚはリンス液に含まれるイオン性化合物のイオン原子価を表す）

[0085] また、イオン強度を調整するために、後述する酸や、有機塩基（アンモニア、ピリジン、エチルアミンなど）などのイオン性化合物を必要に応じて添加することもできる。

[0086] また、前記リンス液は、２５℃におけるｐＨが７．０以下（好ましくは６．０以下）であるリンス液であることも好ましい。かかるリンス液を用いることで、配線の露出面上のシール層の除去性が更に向上する。更には、配線の露出面に形成された酸化銅を溶解させ、除去することができる。

また、この場合のリンス液のｐＨの下限には特に限定はないが、ｐＨは４．０以上が好ましく、５．０以上がより好ましい。ｐＨが４．０以上であれば、層間絶縁層の凹部側面のシール層を維持しやすく、その結果、層間絶縁層中への配線材料（銅など）の進入を防ぐシール性を維持することができる。さらにｐＨが５．０以上であれば、配線に含まれる銅の溶解をより低減できる。

前記リンス液のｐＨは、配線の露出面上のシール層の除去性と、層間絶縁層の表面に設けられたシール層の維持と、をより効果的に両立させる観点より、４．０～７．０が好ましく、５．０～６．０がより好ましい。

[0087] また、半導体装置の製造工程においては、シール層が露出した状態でプラズマにより半導体装置がクリーニングされたり、プラズマＣＶＤ法などでシール層上に層を形成したりする場合がある。

このため、シール層にはプラズマ耐性が要求される場合がある。

シール層のプラズマ耐性を向上させるという観点から、前記リンス液は、少なくとも１種類の多価カルボン酸モノマーを含んでいる。前記多価カルボン酸モノマーとしては、モノマー中にカルボン酸基を複数有するものであれば特に限定はないが、層間絶縁層を汚染又は破壊しにくいもので、かつ、半導体基板上に残留しにくいものが好ましい。

[0088] 多価カルボン酸モノマーは、カルボキシル基を含んでいるため、例えば、シール層が、１級アミノ基及び２級アミノ基（イミノ基）の少なくとも一方を含むポリマー（例えばポリエチレンイミン）を含む場合には、カルボキシ

ル基が、このポリマー中の１級アミノ基及び２級アミノ基（イミノ基）の少なくとも一方と反応して、アミド結合やイミド結合が形成される。

これにより、シール層のプラズマ耐性がより向上する。

多価カルボン酸モノマーにおいて、カルボキシル基の１分子内における数は、２つ以上がより好ましく、３つ以上が更に好ましく、４つ以上が特に好ましい。

この数の上限には特に制限はないが、この数は、例えば、６つ以下とすることができる。

[0089] 前記多価カルボン酸モノマーとしては、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸；トリメリット酸、トリカルバリリル酸等のトリカルボン酸；リンゴ酸、酒石酸等のオキシジカルボン酸；クエン酸等のオキシトリカルボン酸；アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノカルボン酸；を挙げることができる。これらの多価カルボン酸モノマーを含むことにより、シール層のプラズマ耐性を好適に向上させることができる。

多価カルボン酸モノマーとしては、更に好ましくは、ナフタレンテトラカルボン酸（例えば、ナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸）、ビフェニルテトラカルボン酸（例えば、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（例えば、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸）、ベンゼンヘキサカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸（即ち、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸）、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸（３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸）、フェニレン二酢酸（例えば、メタフェニレン二酢酸、オルトフェニレン二酢酸）、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、クエン酸、ｍｅｓｏ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸、ポリアクリル酸、４，４－オキシジフタル酸、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸などの多価カルボン

酸モノマーである。

ポリアクリル酸の重量平均分子量としては、１０００～８０００００が好ましく、１０００～６０００００がより好ましく、１０００～２０００００が更に好ましく、５０００～８００００が更に好ましく、１００００～５００００が更に好ましく、２００００～３００００であることが特に好ましい。ポリアクリル酸の重量平均分子量は、シール層に含まれるポリマーの重量平均分子量と同様にして測定される。

[0090] また、多価カルボン酸モノマーとしては、１分子内に、カルボキシル基を２つ以上有し、かつ、隣り合う２個の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造、又は、３個並ぶ炭素原子のうちの両端の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造を有する化合物であることも好ましい。

これにより、特に、シール層が１級アミノ基及び２級アミノ基（イミノ基）の少なくとも一方を含むポリマー（例えばポリエチレンイミン）を含む場合において、多価カルボン酸モノマー中のカルボキシル基と上記ポリマー中の１級アミノ基及び２級アミノ基（イミノ基）の少なくとも一方との反応により、イミド結合がより効果的に形成される。その結果、シール層のプラズマ耐性がより向上する。

ここで、隣り合う２個の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造としては、例えば、クエン酸の構造や、ベンゼン環のオルト位にカルボキシル基が結合した構造、ナフタレン環の２位及び３位（又は６位及び７位）にカルボキシル基が結合した構造などが挙げられる。

また、３個並ぶ炭素原子のうちの両端の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造としては、例えば、ナフタレン環の１位及び８位（又は４位及び５位）にカルボキシル基が結合した構造などが挙げられる

この場合の多価カルボン酸モノマーとしては、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、ナフタレン－１，４，５，８

－テトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、ｍｅｓｏ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸、クエン酸、が特に好ましい。

[0091] 多価カルボン酸モノマーとしては、芳香環多価カルボン酸モノマーであることが好ましく、芳香環多価カルボン酸モノマーとしては、例えば、ナフタレンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、フェニレン二酢酸が特に好ましい。さらに、上記の多価カルボン酸モノマーとしては、一分子内にベンゼン環及びナフタレンのいずれか一方を一つ以上含有し、かつカルボキシル基を三つ以上含有し、かつ隣り合う二個の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が結合した構造を有する化合物がより好ましい。また、多価カルボン酸モノマーは、芳香環を二つ有すること、及び分子量が３４２以上であることの少なくとも一方を満たす化合物であることが特に好ましい。

特に好ましい多価カルボン酸モノマーとしては、ナフタレンテトラカルボン酸（例えば、ナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸）、ビフェニルテトラカルボン酸（例えば、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（例えば、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸）、ベンゼンヘキサカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸（例えば、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸）などが挙げられる。

[0092] なお、上述の多価カルボン酸モノマーは、一部がエステル化されていても良い。

[0093] 上述したリンス液は、シール層にプラズマ耐性を付与する観点からは、凹部以外の部分に設けられたシール層や、銅を含む配線が露出していない半導体基板に設けられたシール層に対して使用することもできる。

[0094] なお、前記プラズマとしては、例えば、水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、アンモニアガス等から生成されたプラズマが挙げられる。前記プラズマを発生させる条件には特に限定はないが、前記凹部の少なくとも側面に堆積している、シール機能への寄与が大きいポリマー層（シール層）を除去しすぎない程度の条件が好ましい。このような条件の例として、例えば、全圧２０ｍＴｏｒｒ～２００ｍＴｏｒｒ、ガス流量２０ｓｃｃｍ～１００ｓｃｃｍ、カソード電極直径５ｃｍ～１５ｃｍ、放電電力２０Ｗ～２００Ｗ、処理時間（放電時間）１０秒～６０秒、といった条件を例示できる。

[0095] 前記リンス液に含まれることがある、上述の溶媒、多価カルボン酸、還元剤、イオン性化合物などの量は、特に制限がなく、例えば、前記リンス液のｐＨとイオン強度が上述の好ましい範囲になるように適宜調整してもよい。

[0096] また、前記リンス液は、例えば、上述の溶媒、多価カルボン酸、還元剤、イオン性化合物などを混合することで調製することができるが、半導体回路への汚染を防ぐために、クリーンルームなど清浄な環境下で作製するか、リンス液を作製後、精製やろ過などにより半導体回路への汚染成分を除去するのが好ましい。

[0097] 洗浄工程の後、後述する温度２００℃～４２５℃で加熱する工程（高温加熱工程）と組み合わせることで、前記リンス液により、配線上に形成された余分なシール層を、層間絶縁層をシールしている有効なシール層を維持しつつ、迅速に除去洗浄（リンス）することができる。さらには、上述のように、配線材料の酸化物を除去することもでき、それにより配線材料と低誘電率材料や配線材料同士の剥離を抑制することができる。

[0098] また、本工程における洗浄は、非酸化性雰囲気下で行なうことも好ましい。洗浄を非酸化性雰囲気下で行うことにより、リンスする前に存在した配線表面の酸化銅がリンス液で除去された後、さらに配線表面の銅が酸化されて酸化銅となりこの酸化銅をリンス液がまた溶解（除去）する、という繰り返しにより、銅配線が過剰に除去されることを防ぐことができる。非酸化性雰

囲気下とするには、例えば、還元雰囲気ガスを使用すれば良い。

[0099] 本工程における洗浄は、通常用いられる方法で行なうことができ、その方法には特に制限はない。

洗浄時間は特に限定はないが、例えば０．１分～６０分とすることができ、０．１分～１０分がさらに好ましい。

[0100] ［加熱工程］

第１実施形態の半導体装置の製造方法は、シール組成物付与工程後、前記洗浄工程の前に温度７０℃～１２５℃で加熱する加熱工程（ソフトベーク工程）を有することが好ましい。また、前記温度は、半導体基板のシール層が形成された側の面の温度である。

加熱工程を有することにより、配線へのポリマー（Ａ）の残存し難さと、層間絶縁層へのポリマー（Ａ）の残存し易さと、をより効果的に両立させることができる。

具体的には、温度が７０℃以上であることにより、層間絶縁層に付与されたポリマー（Ａ）の残存性が好適に維持される。また、温度が１２５℃以下であることにより、配線にポリマー（Ａ）がより残存し難くすることができる。

上記温度は、８０℃～１２０℃がより好ましく、８５℃～１２０℃がより好ましく、９０℃～１１５℃がさらに好ましく、９０℃～１１０℃が特に好ましい。

[0101] 本工程における加熱は通常の方法によって行うことができるが、例えばホットプレートを用いて行うことができる。

本工程における加熱を行う雰囲気には特に制限はなく、例えば、大気雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なってもよい。

[0102] 加熱の時間については特に制限はないが、３００秒以下が好ましく、２００秒以下がより好ましく、１２０秒以下が更に好ましく、８０秒以下が特に好ましい。

加熱の時間の下限には特に制限はないが、下限は、例えば１０秒（好ましくは２０秒、より好ましくは３０秒）とすることができる。

[0103] ［高温加熱工程］

第１実施形態の半導体装置の製造方法は、洗浄工程後に温度２００℃～４２５℃で加熱する高温加熱工程を有することが好ましい。

本工程により、銅を含む配線の露出面上に形成されたシール層が、前記露出面以外の部分（例えば、前記凹部の側面）に形成されたシール層よりも優先的に（好ましくは前記露出面以外の部分に形成されたシール層に対して選択的に）除去される。

ここで、温度は、半導体基板のシール層が形成された側の面の温度である。

[0104] 前記温度が２００℃以上であると、配線の露出面上のシール層を好適に除去することができる。

また、前記温度が４２５℃以下であると、配線に含まれる銅のマイグレーションを抑制できる。

前記温度は、２５０℃～４００℃が好ましく、３００℃～４００℃がより好ましい。

[0105] また、高温加熱工程における加熱が行なわれる圧力（加熱時にシール層が曝される雰囲気の圧力）には特に制限はないが、絶対圧１７Ｐａ超大気圧以下が好ましい。

前記絶対圧が１７Ｐａを超えると、配線の露出面上のシール層を除去する際の除去速度がより向上する。

前記絶対圧が大気圧以下であると、配線の露出面上のシール層を除去する際の除去速度をより調整し易い。

前記絶対圧は、１０００Ｐａ以上大気圧以下がより好ましく、５０００Ｐａ以上大気圧以下が更に好ましく、１００００Ｐａ以上大気圧以下が特に好ましい。

[0106] 本工程における加熱は、炉やホットプレートを用いた通常の方法により行

なうことができる。炉としては、例えば、アペックス社製のＳＰＸ－１１２０や、光洋サーモシステム（株）製のＶＦ－１０００ＬＰを用いることができる。

また、本工程における加熱は、大気雰囲気下で行なってもよいが、配線材料である銅の酸化を抑制する観点等からは、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なうことがより好ましく、窒素ガス雰囲気下で行なうことが特に好ましい。

[0107] 高温加熱工程における加熱の時間については特に制限はないが、例えば１時間以下であり、３０分間以下が好ましく、１０分間以下がより好ましく、５分間以下が特に好ましい。加熱時間の下限には特に制限はないが、例えば０．１分間とすることができる。

加熱時間が１時間以下であると、シール層による層間絶縁層に対するシール性がより高く維持される。

[0108] 第１実施形態の半導体装置の製造方法は、前述の加熱工程（ソフトベーク工程）、及びこの高温加熱工程（ハードベーク工程）を有する場合、工程順としては、シール組成物付与工程、加熱工程（ソフトベーク工程）、洗浄工程、高温加熱工程（ハードベーク工程）の順が好ましい。

[0109] 図３は、配線の露出面上に形成された半導体用シール層を除去したときの半導体基板の断面を模式的に示す概略断面図である。

図２に示したシール組成物付与工程後の半導体基板のシール層３０が形成された側の面を、洗浄工程にてリンス液により洗浄することにより、配線２０の露出面上のシール層３０の除去性が向上し、さらに、高温加熱処理によってシール層３０を除去することができる。

[0110] ここで、露出面２０ａ上の半導体用シール層は、全てが除去される必要はなく、後の工程で凹部１６に埋め込まれる配線（例えば、後述の図４中の第１配線４０）と、配線２０と、の接続抵抗を上昇させない程度に除去されればよい。

以上のように、凹部１６の側面のシール層３０を残しながら、配線２０上

のシール層の少なくとも一部を除去することができる。

これにより、凹部１６の側面の少なくとも側面にシール層３０を備えるとともに、配線２０上へのシール層の形成が抑制された半導体装置１００が製造される。

[0111] ［その他の工程］

第１実施形態の半導体装置の製造方法は、その他の工程として、必要に応じて、前述したプラズマ処理を行うプラズマ処理工程、配線形成工程、バリア層形成工程など、電子デバイス（例えば半導体装置）の製造において行われる工程をさらに含んでいてもよい。

[0112] 配線形成工程は、メタルＣＶＤ法、スパッタリング法、電解メッキ法等の公知のプロセスによって行うことができる。

半導体装置の製造方法が配線形成工程を有する場合、配線形成工程前にバリア層（銅バリア層）形成工程をさらに設けることができる。バリア層を形成することで層間絶縁層への金属成分やプラズマ成分の拡散をより効果的に抑制することができる。

前記バリア層形成工程は、通常用いられるプロセス条件に従って行うことができ、例えば気相成長法（ＣＶＤ）により、チタン化合物（窒化チタン等）、タンタル化合物（窒化タンタル等）、ルテニウム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物（ＣｏＷ等）、タングステン化合物等からなるバリア層を形成することができる。

[0113] また、第１実施形態において、前記洗浄工程の後に、半導体装置上に残る前記リンス液をさらに洗浄する後リンス工程を含んでもよい。後リンス工程については、国際公開第２０１２／０３３１７２号の段落００９３の記載を適宜参照することもできる。

[0114] 以上で説明した、第１実施形態の半導体装置の製造方法は、半導体装置としての各種の電子デバイス（プリント配線基板、半導体装置、表示装置用基板等）の製造方法として特に好適である。

次に、第１実施形態の製造方法によって製造される半導体装置の一例につ

いて、図４を参照しながら説明する。図４は、第１実施形態にかかる半導体装置の製造方法によって製造される、半導体装置２００の断面を模式的に示す概略断面図である。

図４に示すように、半導体装置２００は、半導体基板１０上に、凹部が設けられた第１層間絶縁層１４と、第１層間絶縁層１４の下層側に配された第２層間絶縁層１２と、からなる層間絶縁層を備えている。半導体装置２００は、更に、第２層間絶縁層１２に埋め込まれた銅を含む第２配線５０と、前記凹部に埋め込まれた、銅を含む第１配線４０と、を備えている。半導体装置２００は、更に、少なくとも第１層間絶縁層１４の凹部の側面と第１配線４０との間に設けられたシール層３０を備えている。

第１配線４０と第２配線５０とは電気的に接続されており、この接続部にはシール層３０が存在していない。

[0115] かかる半導体装置２００は、前述の半導体装置１００（図３）の凹部１６に第１配線４０が埋め込まれた構成の半導体装置である。

半導体装置２００における、半導体基板１０、第１層間絶縁層１４、第２層間絶縁層１２、第２配線５０、シール層３０の構成は、それぞれ、半導体装置１００における、半導体基板１０、第１層間絶縁層１４、第２層間絶縁層１２、配線２０、シール層３０の構成と同一である。半導体装置２００の変形例も、半導体装置１００の変形例と同様である。

また、半導体装置２００では、第１層間絶縁層１４の凹部の側面と第１配線４０との間以外の部分（即ち、第１層間絶縁層１４上）にもシール層３０が存在しているが、この第１層間絶縁層１４上のシール層３０は、存在していなくてもよい。例えば、この第１層間絶縁層１４上のシール層３０は、第１配線４０を形成する際の平坦化処理（例えばＣＭＰ）により除去されていてもよい。

[0116] ≪第２実施形態≫

以下、第２実施形態に係る半導体装置の製造方法及びシール組成物について説明する。なお、前述の第１実施形態と共通する事項については、その説

明を省略する。

[0117] ＜半導体装置の製造方法＞

第２実施形態に係る半導体装置の製造方法は、層間絶縁層と、銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面に、シール組成物を付与するシール組成物付与工程と、前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面を洗浄する洗浄工程と、を有し、重量平均分子量が２０００～１０００００であるポリマー（Ａ）と、ベンゾトリアゾール化合物と、を含み、シール組成物中におけるベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、シール組成物のｐＨが３．０～６．５である。

上記の半導体装置の製造方法によれば、銅などの配線材料の減少を抑制して電気伝導性を維持することが可能な半導体装置を製造することができる。

[0118] つまり、第２実施形態の半導体装置の製造方法では、上述したポリマー（Ａ）及びベンゾトリアゾール化合物を組み合わせ、かつ、それぞれを所定の濃度に調整したシール組成物を、層間絶縁層及び配線の表面に付与する。このとき、シール組成物による表面のシール性を維持しつつ、配線上にシール組成物のポリマー（Ａ）が残存し難いという効果が得られる。さらに、銅などの配線材料が溶出してしまうことが抑制され、配線材料の減少が抑制されるため、配線の電気伝導性が損なわれずに維持され、特に、微細化された半導体装置の製造において有用である。

第２実施形態に係る半導体装置の製造方法にて用いるシール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量は、第１実施形態にて用いるシール組成物と異なり、０．０５質量部～０．２０質量部に限定されない。例えば、この実施形態で用いるシール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量は、シール組成物１００質量部に対して、０．０５質量部～０．７０質量部であることが好ましく、０．１１質量部～０．５０質量部であることがより好ましい。また前

記シール組成物を用いてポリマー層を形成する面の面積及び細孔密度に基づいて、前記シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量を調整することもできる。シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量が０．０５質量部以上であることにより、シール組成物のシール性を好適に維持することができ、シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量が０．７０質量部以下であることにより、配線表面上に付着するシール組成物の量を低減することができ、配線表面上のシール組成物の除去性が向上する。また、第２実施形態では、第１実施形態と異なり、凹部の底面にシール組成物中のポリマー（Ａ）が付着するポリマー溜りの問題が生じないため、シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量を、第１実施形態にて用いるシール組成物の含有量である０．２０質量部よりも多くすることが可能である。シール組成物におけるポリマー（Ａ）の含有量を０．２０質量部超とすることにより、層間絶縁層の細孔半径がより大きい場合（例えば、０．５ｎｍ～３．０ｎｍ）にもシール組成物のシール性をより好適に維持することができる。

[0119] 図５は、第２実施形態に係る半導体装置の製造方法を模式的に示す概略断面図である。まず、基板１０上に形成された層間絶縁層２２には、ドライエッチング等のエッチングにより配線を設けるためのトレンチ、ビア等が形成され、このトレンチ、ビア等に銅を含む配線材料が埋め込まれる。これにより、図５（ａ）に示すような、層間絶縁層２２と、配線６０とを有する半導体基板１０が得られる。

[0120] ［シール組成物付与工程］

シール組成物付与工程は、半導体基板１０の少なくとも層間絶縁層２２の表面及び配線６０の表面に、シール組成物を付与する工程である。

[0121] 図５（ｂ）に示すように、シール組成物付与工程では、半導体基板１０の層間絶縁層２２等が設けられた側にシール組成物が付与され、層間絶縁層２２の表面及び配線６０の表面に、半導体用シール層としてシール層３１が形成される。

[0122] ［洗浄工程］

第２実施形態の半導体装置の製造方法は、前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも層間絶縁層の表面及び配線の表面を洗浄する洗浄工程を有する。

この洗浄工程を有することにより、配線の表面上のシール層の除去性がさらに向上する。

[0123] ここで、第２実施形態の半導体装置の製造方法は、前述のシール組成物付与工程及び洗浄工程以外の工程を含んでいてもよく、例えば、前述の前処理工程、加熱工程、高温加熱工程、その他の工程などの各工程を含んでいてもよい。

[0124] 図５（ｃ）及び図６は、配線上の表面上に形成された半導体シール層を除去したときの半導体基板を模式的に示す概略断面図であり、また、第２実施形態にかかる半導体装置の製造方法によって製造される、半導体装置の断面を模式的に示す概略断面図である。

図５（ｂ）に示したシール組成物付与工程後の半導体基板のシール層３１が形成された側の面を、洗浄工程にてリンス液により洗浄することにより、配線６０の表面上のシール層の除去性が向上し、さらに、高熱加熱処理によってシール層３１を除去することができ、半導体装置３００が得られる。

[0125] 図５（ｃ）及び図６に示すように、層間絶縁層２２の表面にシール層３１が形成されており、層間絶縁層２２の細孔がシールされている。そのため、層間絶縁層２２の表面上に絶縁層、キャップ膜などを積層した場合や、層間絶縁層２２と配線６０の表面上をプラズマでクリーニングする場合に、シール層３１によって層間絶縁層２２の表面が保護された状態となっている。

[0126] また、必要であれば、層間絶縁層２２の表面にキャップ膜を形成し、次いで、ハードマスクを形成し、絶縁層の形成及び配線形成工程を繰り返すことで多層化してもよい。例えば、図５（ｄ）、（ｅ）に示すように、層間絶縁層２２及び配線６０上に絶縁層（層間絶縁層２４）を形成した後、ドライエッチング等のエッチングにより配線を設けるためのトレンチ、ビア等を層間

絶縁層２２及び配線６０上の絶縁層に形成し、さらに、このトレンチ、ビア等に銅を含む配線材料を埋め込んでもよい。これにより、図５（ｆ）に示すように、半導体基板１０上に、層間絶縁層２２及び配線６０が設けられ、さらにそれらの上に、層間絶縁層２４と、配線７０とが積層された半導体装置４００が得られる。

実施例

[0127] 以下に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

以下において、「水」としては、超純水（Ｍｉｌｌｉｐｏｒｅ社製Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水、抵抗１８ＭΩ・ｃｍ（２５℃）以下）を使用した。

[0128] 〔実施例１〕

以下のようにしてポリエチレンイミン１を合成し、次いで、得られたポリエチレンイミン１を含むシール組成物を調製した。詳細を以下に説明する。

[0129] ＜ポリエチレンイミン１の合成＞

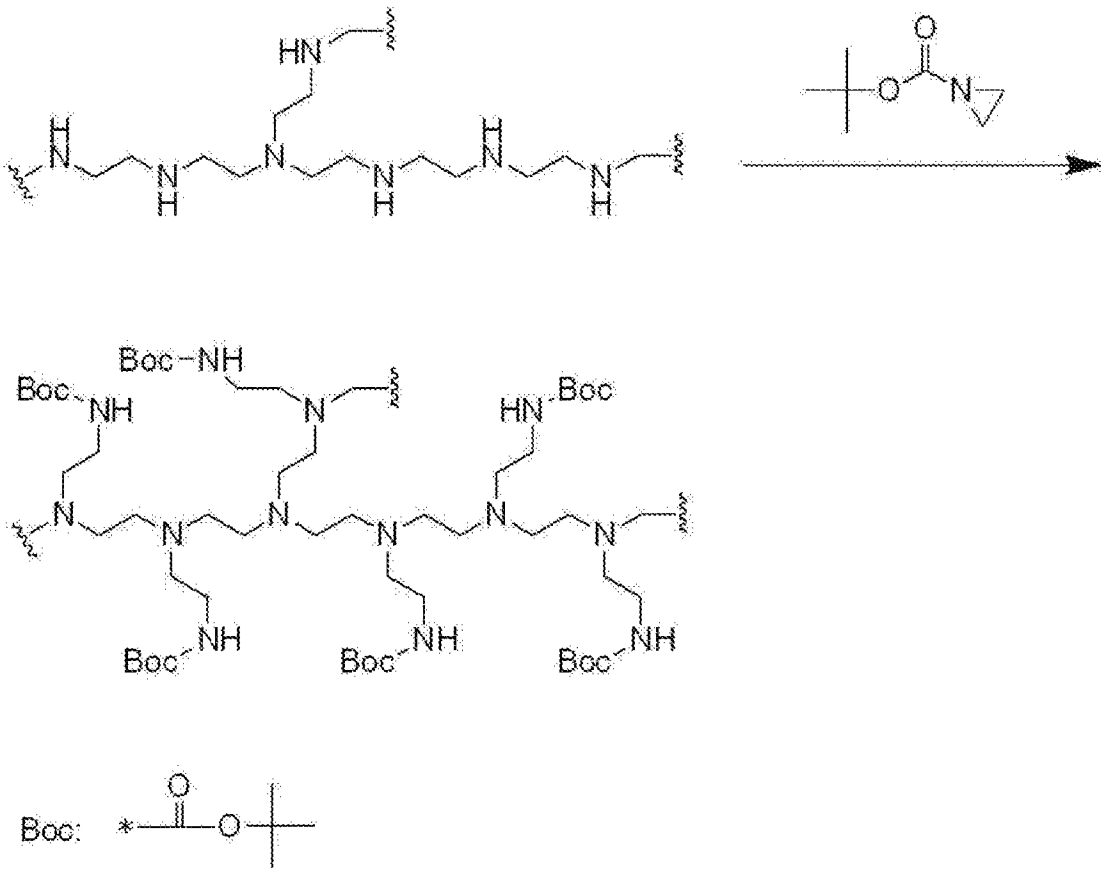
（変性ポリエチレンイミン１の合成）

下記反応スキーム１に従い、ポリエチレンイミンを出発物質とし、変性ポリエチレンイミン１を合成した。なお、下記反応スキーム１及び反応スキーム２におけるポリマー構造は模式的に表した構造であり、３級窒素原子及び２級窒素原子の配置や、後述するＢｏｃ化アミノエチル基により置換される２級窒素原子の割合については、合成条件により種々変化するものである。

[0130]

[化1]

～反応スキーム１～



[0131] 上記反応スキーム１の詳細な操作は以下の通りである。

ＭＰ－Ｂｉｏｍｅｄｉｃａｌｓ社製ポリエチレンイミン（５０％水溶液）６１．０６ｇをイソプロパノール３１９ｍＬ中に溶解し、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル（本実施例において、ｔ－ブトキシカルボニル基を「Ｂｏｃ」ともいう）アジリジン１０２ｇ（７１０ｍｍｏｌ）を加え、３時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにＢｏｃ化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン１を得た。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）で原料のＮ－Ｂｏｃアジリジンがなくなったことを確認し、少量サンプリングして^{1}Ｈ－ＮＭＲで構造を確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲより、ポリエチレンイミンに対するＢｏｃ化アミノエチル基の導入率は９５％と算出された。

～変性ポリエチレンイミン１のＮＭＲ測定結果～

^{1}H－NMR（CD_3OD）；δ３．３－３．０（ｂｒ．ｓ，２），２．８－２．５（

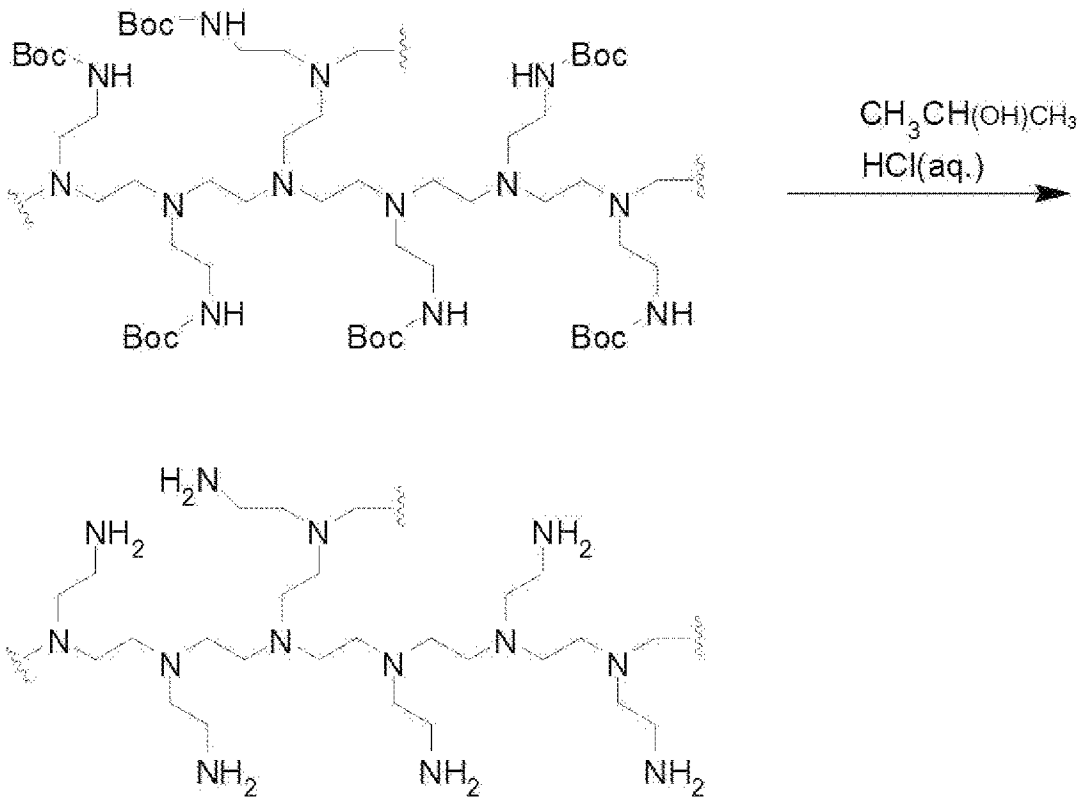
Ｂｒ．ｓ，６．２），１．４５（ｓ，９）

[0132]（ポリエチレンイミン１の合成）

上記変性ポリエチレンイミン１を出発物質とし、下記反応スキーム２に従ってポリエチレンイミン１を合成した。

[0133][化2]

～反応スキーム２～



[0134] 上記反応スキーム２の詳細な操作は以下の通りである。

上記変性ポリエチレンイミン１のイソプロパノール溶液に１２Ｎ塩酸１２４ｍＬをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら５０℃で４時間加熱撹拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール１８４ｍＬで３回洗浄した。洗浄後の

反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、ポリエチレンイミン１を５８ｇ含有する水溶液を得た。

～ポリエチレンイミン１のＮＭＲ測定結果～

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（D_2O）；δ２．８－２．４（ｂｒ．ｍ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（D_2O）；δ（積分比）　５７．２（１．０），５４．１（０．３８

），５２．２（２．２６），５１．６（０．２７），４８．５（０．０７），４６．７（

０．３７），４０．８（０．１９），３８．８（１．０６）．

[0135] 上記ポリエチレンイミン１について、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基（１級窒素原子、２級窒素原子、３級窒素原子、及び４級窒素原子）当量、１級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、２級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、４級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、分岐度（％）をそれぞれ測定した。

その結果、重量平均分子量は４０５７５、分子量分布は１７．４７、カチオン性官能基当量は４３、１級窒素原子の量は４６ｍｏｌ％、２級窒素原子の量は１１ｍｏｌ％、３級窒素原子の量は４３ｍｏｌ％、４級窒素原子の量は０ｍｏｌ％、分岐度は８０％であった。

[0136] ここで、カチオン性官能基当量は、カチオン性官能基１つに対する分子量の値であり、ポリマー構造より算出することができる。

また、１級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、２級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、４級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、及び分岐度（％）は、ポリマーサンプル（ポリエチレンイミン１）を重水に溶解し、得られた溶液について、ブルカー製ＡＶＡＮＣＥ５００型核磁気共鳴装置でシングルパルス逆ゲート付デカップリング法により、８０℃で^{13}Ｃ－ＮＭＲを測定した結果より、それぞれの炭素原子が何級のアミン（窒素原子）に結合しているかを解析し、その積分値を元に算出した。帰属については、European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, pp. 559などに記載がある。

[0137] 重量平均分子量及び分子量分布は、分析装置Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０１を使用しカラムＡｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－７Ｍ　ＨＱを用い測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出した。また展開溶媒は酢酸濃度０．５ｍｏｌ／Ｌ、硝酸ナトリウム濃度０．１ｍｏｌ／Ｌの水溶液を用いた。ただし、Mark-Houwink-Sakurada式で知られているように、分岐度が大きくなるとＧＰＣの検量線も変わることから、得られた重量平均分子量及び分子量分布はあくまでポリエチレングリコール換算の数値である。

[0138] ここで、１級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、２級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）、及び４級窒素原子の量（ｍｏｌ％）は、それぞれ、下記式Ａ～Ｄで表される量である。また、分岐度は、下記式Ｅにより求めた。

１級窒素原子の量（ｍｏｌ％）　＝　（１級窒素原子のｍｏｌ数／（１級窒素原子のｍｏｌ数＋２級窒素原子のｍｏｌ数＋３級窒素原子のｍｏｌ数＋４級窒素原子のｍｏｌ数））×１００　・・・　式Ａ

２級窒素原子の量（ｍｏｌ％）　＝　（２級窒素原子のｍｏｌ数／（１級窒素原子のｍｏｌ数＋２級窒素原子のｍｏｌ数＋３級窒素原子のｍｏｌ数＋４級窒素原子のｍｏｌ数））×１００　・・・　式Ｂ

３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）　＝　（３級窒素原子のｍｏｌ数／（１級窒素原子のｍｏｌ数＋２級窒素原子のｍｏｌ数＋３級窒素原子のｍｏｌ数＋４級窒素原子のｍｏｌ数））×１００　・・・　式Ｃ

４級窒素原子の量（ｍｏｌ％）　＝　（４級窒素原子のｍｏｌ数／（１級窒素原子のｍｏｌ数＋２級窒素原子のｍｏｌ数＋３級窒素原子のｍｏｌ数＋４級窒素原子のｍｏｌ数））×１００　・・・　式Ｄ

分岐度（％）　＝　（（３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）＋４級窒素原子の量（ｍｏｌ％））／（２級窒素原子の量（ｍｏｌ％）＋３級窒素原子の量（ｍｏｌ％）＋４級窒素原子の量（ｍｏｌ％））×１００　・・・　式Ｅ

[0139] ＜シール組成物の調製＞

〔実施例１〕

上記で得られたポリエチレンイミン１（重量平均分子量４０５７５、カチオン性官能基当量４３）の水溶液に、水、酢酸及びベンゾトリアゾール（１，２，３－ベンゾトリアゾール）を加えて混合し、シール組成物１Ａを得た。

シール組成物１Ａでは、水、酢酸及びベンゾトリアゾールの添加量は、シール組成物中のポリエチレンイミン１の濃度が０．１８質量％となり、かつ、シール組成物のｐＨが４．３となる量となり、かつ、ベンゾトリアゾールの濃度が１０質量ｐｐｍとなる量とした。ここでいうｐＨは、２５℃のシール組成物について測定された値である（以下、同様である）。ここで、シール組成物のｐＨはアズワン社製ｐＨメーター（ＫＲ５Ｅ）をｐＨ標準液で校正後、測定液にｐＨメーターを浸漬して値が自動的に安定したところでｐＨ値を読み取った値とした。

[0140] 〔実施例２～１０〕

表１に記載の含有量及びｐＨに変更した以外は、シール組成物１Ａと同様にしてシール組成物２Ａ～１０Ａ（それぞれ実施例２～１０とする）を得た。

[0141] 〔比較例１～１５〕

また、比較として、表１に記載の含有量及びｐＨに変更した以外は、シール組成物１Ａと同様にしてシール組成物４Ｂ～１８Ｂ（それぞれ比較例１～１５とする）を得た。シール組成物４Ｂ、５Ｂは、ベンゾトリアゾールを含まない例である。シール組成物７Ｂ～１６Ｂは、ベンゾトリアゾールを含まないが、一般に防錆剤として用いられているシュウ酸、８－キノリノール、プロパルギルアミン、２，２’－ビピリジン、フェナントロリンを含む例である。シール組成物１７Ｂは、ベンゾトリアゾールを２００質量ｐｐｍ超含む例である。また、シール組成物６Ｂは、ベンゾトリアゾールを１０質量ｐｐｍ未満含む例であり、シール組成物１８Ｂは、ベンゾトリアゾールを１０質量ｐｐｍ未満含み、かつシール組成物のｐＨが６．５超となる例である。

[0142] 得られたシール組成物について、ナトリウムの含有量及びカリウムの含有

量をそれぞれ、誘電結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ）により測定したところ、いずれも検出限界以下（＜１質量ｐｐｂ）であった。

[0143] ＜銅イオンの溶出量測定＞

次に、銅膜にシール組成物を付与することにより、シール組成物への銅の溶出量を測定した。

まず、シリコン基板上にめっきにて銅膜を１００ｎｍ成膜した基板の銅膜面をヘリウムプラズマ処理でクリーニング後、純水で洗浄した。これを、上記シール組成物１Ａ　２０ｃｃに３分間浸漬したのち取り出した。浸漬後のシール組成物１Ａ中の銅イオン含有量を誘電結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定し、その値を銅イオンの溶出量とした。

シール組成物２Ａ～１０Ａ、４Ｂ～１８Ｂについても同様に、銅イオンの溶出量測定を行った。

[0144] 各シール組成物の組成、及び銅溶出量の結果を表１に示す。

[0145]

[表1]

	シール組成物				銅溶出量 (ppb)
	No	成分	pH	ベンゾトリアゾール濃度 (ppm)	
実施例1	1A	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(10ppm)/酢酸	4.3	10	71
実施例2	2A	ポリエチレンイミン(0.11wt%)/ベンゾトリアゾール(6.1ppm)/酢酸	4.3	6.1	77
実施例3	3A	ポリエチレンイミン(0.14wt%)/ベンゾトリアゾール(5.6ppm)/酢酸	4.3	5.6	86
実施例4	4A	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/ベンゾトリアゾール(20ppm)/酢酸	4.3	20	64
実施例5	5A	ポリエチレンイミン(0.4wt%)/ベンゾトリアゾール(22.22ppm)/酢酸	4.3	22.22	57
実施例6	6A	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/ベンゾトリアゾール(30ppm)/酢酸	4.3	30	44
実施例7	7A	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(40ppm)/酢酸	4.3	40	40
実施例8	8A	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(50ppm)/酢酸	4.3	50	39
実施例9	9A	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(100ppm)/酢酸	4.3	100	33
実施例10	10A	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(200ppm)/酢酸	4.3	200	21
比較例1	4B	ポリエチレンイミン(0.25wt%)/ギ酸	3.5	0	520
比較例2	5B	ポリエチレンイミン(0.25wt%)/酢酸	4.3	0	520
比較例3	6B	ポリエチレンイミン(0.25wt%)/ベンゾトリアゾール(1.0ppm)/酢酸	4.3	1	520
比較例4	7B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/シュウ酸(10ppm)/酢酸	4.3	0	400
比較例5	8B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/8-キノリノール(10ppm)/酢酸	4.3	0	360
比較例6	9B	ポリエチレンイミン(0.16wt%)/プロパルギルアミン(10ppm)/酢酸	4.3	0	430
比較例7	10B	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/2,2'-ビピリジン(10ppm)/酢酸	4.3	0	460
比較例8	11B	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/フェナントロリン(10ppm)/酢酸	4.3	0	420
比較例9	12B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/シュウ酸(50ppm)/酢酸	4.3	0	390
比較例10	13B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/8-キノリノール(50ppm)/酢酸	4.3	0	430
比較例11	14B	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/2,2'-ビピリジン(50ppm)/酢酸	4.3	0	460
比較例12	15B	ポリエチレンイミン(0.13wt%)/フェナントロリン(50ppm)/酢酸	4.3	0	510
比較例13	16B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/プロパルギルアミン(50ppm)/酢酸	4.3	0	520
比較例14	17B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(300ppm)/酢酸	4.3	300	17
比較例15	18B	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(10ppm)	10	10	87

[0146] 表1より、ベンゾトリアゾール濃度が高いほど銅溶出量が少なくなることがわかった。

また、ベンゾトリアゾールを含まない場合、又はベンゾトリアゾールをわずかに含む場合、銅溶出量が多いことがわかった。

この結果から、シール組成物中のベンゾトリアゾール濃度が３ｐｐｍ以上の場合、銅溶出量が低減可能であることがわかった。ここで、銅溶出量が１５０ｐｐｂ以下であれば、銅溶出量が低くなり、好ましい。

[0147] 〔比較例１６〕

比較として、表２に記載の含有量及びｐＨに変更した以外は、シール組成物２Ａと同様にしてシール組成物１９Ｂを得た（ベンゾトリアゾールを含まない例である）。

[0148] ＜シリコン（Ｓｉ）上のポリマー層の厚さ評価＞

（厚さ測定用試料の作製）

表面にシリカが存在しているシリコンウエハを準備し、このシリコンウエハを、スピンコーターの上にのせ、表２に示すシール組成物（実施例１、比較例１、４）を１０秒間一定速度で１．０ｍＬ滴下し、１３秒間保持した後、このシリコンウエハを２０００ｒｐｍで１秒間回転させ、さらに６００ｒｐｍで３０秒間回転させた後、２０００ｒｐｍで１０秒間回転させて乾燥させた。

以上により、シリコンウエハ上に、シール層（ポリマー層）を形成し、シリコンウエハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（Ｓｉ／ＰＥＩ）」ともいう）を得た。

[0149] 上記試料（Ｓｉ／ＰＥＩ）をホットプレート上に、シリコンウエハ面とホットプレートとが接触するように設置し、大気雰囲気下で、１００℃のソフトベーク温度で６０秒間ソフトベーク（加熱処理）した。

ここでいうソフトベーク温度は、シリコンウエハ表面の温度（成膜前シリコンウエハの成膜される面の温度）である。

[0150] （ポリマー層の厚さ評価）

表面にシリカが存在するシリコンウエハ上のポリマー層の厚さ（ｎｍ）は、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）のエリプソメ

ーターを使用して常法により測定した。

結果を表２に示す。

[0151] ＜パターンウエハのビア底面に露出している銅上のポリマー層の厚さ評価＞

（厚さ測定用試料の作製）

シリコンウエハ上に１００ｎｍの銅膜がめっき法にて形成され、さらに銅膜上に１００ｎｍのSiO_2膜がＣＶＤ法にて形成されたシリコンウエハを準備し、SiO_2膜に銅膜が露出するまで１１０ｎｍ幅のビア貫通孔を加工し、パターンウエハを得た。

上記パターンウエハを、スピンコーターの上にのせ、パターン形成面上に、表２に示すシール組成物を１０秒間一定速度で１．０ｍＬ滴下し、１３秒間保持した後、このパターンウエハを２０００ｒｐｍで１秒間回転させ、さらに６００ｒｐｍで３０秒間回転させた後、２０００ｒｐｍで１０秒間回転させて乾燥させた。

以上により、パターンウエハ上に、シール層（ポリマー層）を形成し、パターンウエハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（ＶＩＡ／ＰＥＩ）」ともいう）を得た。

[0152] 上記試料（ＶＩＡ／ＰＥＩ）をホットプレート上に、シリコンウエハ面とホットプレートとが接触するように設置し、大気雰囲気下で、１００℃のソフトベーク温度で６０秒間ソフトベーク（加熱処理）した。

[0153] （ポリマー層の厚さ評価）

また、パターンウエハのビア底面に露出している銅上のポリマー層の厚さは、次のように測定した。

ソフトベーク後のポリマー層が形成された側の表面にＰｔ（白金）スパッタを施し、その後炭素をデポジションして保護層とし、その後、ＦＩＢ加工装置ＳＭＩ－２０５０（セイコーインスツルメント製）を用いて薄片化（銅配線の断面が現れる方向に薄片化）し、観察検体とした。

この観察検体を電界放出型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）（ＪＥＭ－２２００ＦＳ、日本電子（株）製）によって観察し、ビアの底面に露出してい

る銅配線上のポリマー層の厚さを測定した。測定値はビア中央部のポリマー層の厚み（パドル量ともいう）を測定した値を示す。

結果を表２に示す。

[0154] [表2]

	シール組成物				ポリマー層の厚さ(nm)	パドル量(nm)
	NO	成分	pH	ポリエチレンイミン濃度(wt%)		
実施例2	2A	ポリエチレンイミン(0.11wt%)/ベンゾトリアゾール(6.1ppm)/酢酸	4.3	0.11	3.3	5
比較例1	4B	ポリエチレンイミン(0.25wt%)/ギ酸	3.8	0.25	9.4	40
比較例16	19B	ポリエチレンイミン(0.5wt%)/ギ酸	3.8	0.5	21.8	80

[0155] 実施例２では、パドル量は５ｎｍであり、銅上のポリマー層の厚みが十分に低減されていた。比較例１、１６では、パドル量が多く観測された。ここで、パドル量が３５ｎｍ以下のときをパドル量が少ないと判断した。

[0156] ＜シリコン（Ｓｉ）上のポリマー層の厚さ評価＞

（厚さ測定用試料の作製）

表面にシリカが存在しているシリコンウエハを準備し、このシリコンウエハを、スピンコーターの上にのせ、表３に示すシール組成物を１０秒間一定速度で１．０ｍＬ滴下し、２３秒間保持した後、このシリコンウエハを２０００ｒｐｍで１秒間回転させ、さらに６００ｒｐｍで３０秒間回転させた後、２０００ｒｐｍで１０秒間回転させて乾燥させた。

以上により、シリコンウエハ上に、シール層（ポリマー層）を形成し、シリコンウエハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（Ｓｉ／ＰＥＩ）」ともいう）を得た。

[0157] 上記試料（Ｓｉ／ＰＥＩ）をホットプレート上に、シリコンウエハ面とホットプレートとが接触するように設置し、大気雰囲気下で、１００℃のソフトベーク温度で６０秒間ソフトベーク（加熱処理）した。

ここでいうソフトベーク温度は、シリコンウエハ表面の温度（成膜前シリコンウエハの成膜される面の温度）である。

[0158] （洗浄処理）

上記試料（Ｓｉ／ＰＥＩ）を、スピンコーターを用いて６００ｒｐｍで回

転させながら、ポリマー層上に、リンス液として４，４’－オキシジフタル酸（０．６２ミリモル／リットル）／エチルアミン水溶液（ｐＨ５．２、液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下してポリマー層を洗浄し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させ、次いで、超純水（液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させた。

[0159] （洗浄処理後のポリマー層の厚さ評価）

次に、上記のようにして得られた洗浄処理後試料のポリマー層（ＰＥＩ）の厚さを測定した。ポリマー層の厚さ（ｎｍ）は、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

結果を表３に示す。

[0160] ＜銅（Ｃｕ）上のポリマー層の厚さ評価＞

（厚さ測定用試料の作製）

シリコン基板上にめっきにて銅膜を１００ｎｍ成膜し、この銅膜面をヘリウムプラズマ処理でクリーニングした基板を用い、プラズマ処理後の銅膜面上に、シール層（ポリマー層）を形成するため、＜シリコン（Ｓｉ）上のポリマー層の厚さ評価＞と同様の処理を行なった。

以上により、銅上に、ポリマー層を形成し、銅とポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（Ｃｕ／ＰＥＩ）」ともいう）を得た。

[0161] （洗浄処理）

上記試料（Ｃｕ／ＰＥＩ）を、スピンコーターを用いて６００ｒｐｍで回転させながら、ポリマー層上に、リンス液として４，４’－オキシジフタル酸（０．６２ミリモル／リットル）／エチルアミン水溶液（ｐＨ５．２、液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下してポリマー層を洗浄し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させ、次いで、超純水（液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させた。

[0162] （洗浄処理後のポリマー層の厚さ評価）

次に、上記のようにして得られた洗浄処理後試料のポリマー層（ＰＥＩ）の厚さを測定した。銅（Ｃｕ）上のポリマー層の厚さ（ｎｍ）は、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）のエリプソメーターを使用して以下の手法により測定した。

即ち、光学的に平坦な銅基板上のポリマー層の厚さは、エリプソメトリーにより測定された偏光パラメーターを、ＷｉｎＥｌｌｉ　ＩＩを用いて多層光学モデル；（空気）／（ポリマー層）／（銅基板）で回帰することにより計算した。用いた光エネルギーの範囲は、２．２～５．０ｅＶである。ここで、ポリマー層の屈折率には常にシリカ（SiO_2）と同じ値を用いた。また、銅基板の屈折率及び消衰係数は、ポリマー層を有しない銅基板の偏光パラメーターを測定後、解析ソフトのＷｉｎＥｌｌｉ　ＩＩを用いて求められた値を用いた。

結果を表３に示す。

[0163] [表3]

		pH	ウエハ上膜厚(nm)	銅上膜厚(nm)
実施例1	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(10ppm)/酢酸	4.3	7.8	0
実施例4	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(20ppm)/酢酸	4.3	7.8	0.3
実施例5	ポリエチレンイミン(0.4wt%)/ベンゾトリアゾール(22.22ppm)/酢酸	4.3	22.9	0.2
実施例6	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(30ppm)/酢酸	4.3	7.5	0.5
実施例7	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(40ppm)/酢酸	4.3	7.5	1.1
実施例8	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(50ppm)/酢酸	4.3	7.7	1.1
実施例9	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(100ppm)/酢酸	4.3	6.9	1.2
比較例14	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(300ppm)/酢酸	4.3	-	1.6
比較例15	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/ベンゾトリアゾール(10ppm)	10	9.3	10.9
比較例4	ポリエチレンイミン(0.18wt%)/シュウ酸(10ppm)/酢酸	4.3	8	2.5

[0164] 表３に示すように、各実施例では、銅上のポリマー層の厚み（銅上膜厚）

が１．５ｎｍ以下であり、銅上のポリマー層の厚みが十分に低減されていた。比較例１４では、各実施例よりも銅上のポリマー層の厚みがやや大きく、また、シリコンウエハ上にポリマー層を成膜した際にポリマー層がまだらになっており、ウエハ上膜厚を測定することができなかった。また、比較例４、１５（特に比較例１５）では、各実施例よりも銅上のポリマー層の厚みが大きくなることが観測された。

[0165] ＜層間絶縁層（ｌｏｗ－ｋ膜）付きシリコンウエハの作製＞

（前駆体溶液の調製）

７７．４ｇのビストリエトキシシリルエタンと７０．９ｇのエタノールとを室温下で混合攪拌した後、１ｍｏｌ／Ｌの硝酸８０ｍＬを添加し、５０℃で１時間撹拌した。次に、２０．９ｇのポリオキシエチレン（２０）ステアリルエーテルを２８０ｇのエタノールで溶解した溶液を滴下混合した。混合後、３０℃で４時間撹拌した。得られた溶液を２５℃、３０ｈＰａの減圧下、１０５ｇになるまで濃縮した。濃縮後、１－プロピルアルコールと２－ブチルアルコールを体積で２：１に混合した溶液を添加し、前駆体溶液１８００ｇを得た。

[0166] （多孔質シリカ形成用組成物の調製）

前駆体溶液４７２ｇに、ジメチルジエトキシシラン３．４ｇ及びヘキサメチルジシロキサン１．８ｇを添加し、２５℃で１時間撹拌し、多孔質シリカ形成用組成物を得た。この時のジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンの添加量は、ビストリエトキシシリルエタンに対してそれぞれ１０モル％、５モル％であった。

[0167] （層間絶縁層の形成）

上記多孔質シリカ形成用組成物１．０ｍＬをシリコンウエハ表面上に滴下し、２０００ｒｐｍで６０秒間回転させて、シリコンウエハ表面に塗布した後、窒素雰囲気下、１５０℃で１分間、次いで、３５０℃で１０分間加熱処理した。その後、１７２ｎｍエキシマランプを装備したチャンバー内で３５０℃まで熱処理し、圧力１Ｐａで出力１４ｍＷ／ｃｍ^{2}により、紫外線を１０

分間照射することにより、層間絶縁層（多孔質シリカ膜）を得た。

以上により、上記層間絶縁層（以下、「ｌｏｗ－ｋ膜」又は「ｌｏｗ－ｋ」ともいう）付きシリコンウエハを得た。

[0168] 得られた層間絶縁層のポア半径は、１．６ｎｍであった。

また、得られた層間絶縁層の比誘電率ｋは、２．５であった。

また、得られた層間絶縁層の弾性率は、８．８ＧＰａであった。

[0169] 上記ポア半径は、トルエンの脱離等温線から計算により求めた。ここで、トルエン脱離等温線測定は、後述するシール性評価と同様の手法により、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）を用いて行った。ポア半径の計算は、 M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey, Journal of Vacuum Science and Technology B (2000) 18, 1385-1391 に記載された手法に従って、ケルビン式を用いて行った。

また、比誘電率は、水銀プローブ装置（ＳＳＭ５１３０）を用い、２５℃、相対湿度３０％の雰囲気下、周波数１ＭＨｚにて常法により測定した。

また、弾性率は、ナノインデンテーター（Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社、Ｔｒｉｂｏｓｃｏｐｅ）により、膜厚の１／１０以下の押し込み深さで常法により測定した。

[0170] 〔比較例１７〕

比較として、表４に記載の含有量及びｐＨに変更した以外は、シール組成物１Ａと同様にしてシール組成物２０Ｂを得た（ベンゾトリアゾールを含まない例である）。

[0171] ＜ｌｏｗ－ｋ膜上のポリマー層の厚さ測定用サンプルの作製＞

上記で得られたｌｏｗ－ｋ膜付きシリコンウエハのｌｏｗ－ｋ膜面に、表４に記載のシール組成物を用いて、ポリマー層を形成し、ｌｏｗ－ｋ膜付きシリコンウエハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）」ともいう）を得た。

ポリマー層の形成は次の方法で行った。上記で得られたｌｏｗ－ｋ膜付きシリコンウエハを、スピンコーターの上にのせ、ｌｏｗ－ｋ膜面に、表４に

示すシール組成物（シール組成物１Ａまたはシール組成物２０Ｂ）を１０秒間一定速度で１．０ｍＬ滴下し、１３秒間保持した後、このシリコンウエハを２０００ｒｐｍで１秒間回転させ、さらに６００ｒｐｍで３０秒間回転させた後、２０００ｒｐｍで１０秒間回転させて乾燥させた。

[0172] 上記試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）をホットプレート上に、シリコンウエハ面とホットプレートが接触するように置き、大気雰囲気下で、１００℃のソフトベーク温度で６０秒間ソフトベーク（加熱処理）した。

ここでいうソフトベーク温度は、シリコンウエハ表面の温度である。

[0173] （洗浄処理１）

上記シール組成物１Ａを用いた積層体のソフトベーク後の試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）を、スピンコーターを用いて６００ｒｐｍで回転させながら、ポリマー層上に、リンス液として４，４’－オキシジフタル酸（０．６２ミリモル／リットル）／エチルアミン水溶液（ｐＨ５．２、液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下してポリマー層を洗浄し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させ、次いで、超純水（液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させた。

[0174] （洗浄処理２）

上記シール組成物２０Ｂを用いた積層体のソフトベーク後の試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）を、スピンコーターを用いて６００ｒｐｍで回転させながら、ポリマー層上に、リンス液としてピロメリット酸（ｐＨ３．４）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下してポリマー層を洗浄し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させ、次いで、超純水（液温２２℃）を０．１ｍＬ／秒の滴下速度で３０秒間滴下し、次いで、試料を２０００ｒｐｍで６０秒間回転させ乾燥させた。

[0175] （熱処理）

次に、洗浄処理１、２を行なった後のそれぞれの試料（実施例１、比較例５）について、以下の条件で熱処理（ハードベーク処理）を行なった。まず

、上記試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）を炉（アペックス社製のＳＰＸ－１１２０）に入れ、この試料のシール層（ＰＥＩ）が形成された側に対し、窒素ガス（N_2）雰囲気中、圧力１０，０００Ｐａの条件下で、３５０℃の熱処理を２分間施した。上記温度は、試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥＩ）のシール層（ＰＥＩ）が形成された側の表面温度である。

以上により、プラズマ処理前のシール性評価用試料を得た。

[0176] ＜熱処理後のシール層の厚さ評価＞

次に、上記のようにして得られた熱処理後のシール性評価用試料（プラズマ処理前のシール性評価用試料）のシール層（ＰＥＩ）の厚さを測定した。シール層の厚さ（ｎｍ）は、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

結果を表４に示す。

[0177] ＜プラズマ処理後のシール性評価用試料の作製＞

上記熱処理後のシール性評価用試料のシール層（ＰＥＩ）側に、さらに下記条件のプラズマ処理を施し、プラズマ処理後のシール性評価用試料を作製した。

[0178] －プラズマ処理の条件－

・使用ガス　　…　水素ガス
・使用電極　　…　平行平板型電極（φ１０ｃｍ）
・到達真空度　…　２×１０$^{-5}$Ｔｏｒｒ未満
・水素ガス流し　…　５分
・放電電力　　…　１００Ｗ
・放電周波数　…　１３．５６ＭＨｚ
・放電時の圧力　…　１５０ｍＴｏｒｒ
・電極の温度　…　室温
・試料表面の温度　…　室温
・水素ガス流量　…　５０ｓｃｃｍ
・サンプル設置側　…　グラウンド電位（０Ｖ）が印加されたアノード電極

上

・処理時間（放電時間）　…　２０秒

[0179] ＜プラズマ処理後のシール性評価＞

上記プラズマ処理後のシール性評価用試料について、以下のようにしてシール性評価を行なった。

シール性評価は、試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥｌ）のシール層（ＰＥｌ）表面におけるトルエン吸着測定により行った。このトルエン吸着測定では、トルエン吸着量が少ないほど、ｌｏｗ－ｋ膜中への配線材料（銅など）の侵入を防ぐシール性が高いことを表す。

[0180] トルエン吸着測定は、ＳＥＭｌＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）を用いて行った。

測定方法は、M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey, Journal of Vacuum Science and Technology B (2000) 18, 1385-1391に記載の手法に従って行った。

具体的には、温度範囲２３～２６℃において、試料（Ｓｉ／ｌｏｗ－ｋ／ＰＥｌ）の入ったサンプル室を５ｍＴｏｒｒまで排気した後、トルエンガスをサンプル室に十分にゆっくり導入した。各圧力において、ｌｏｗ－ｋ膜の屈折率をエリプソメータ装置によりその場測定した。この操作を、サンプル室内圧力がトルエンの飽和蒸気圧に達するまで繰り返した。同様に、サンプル室内雰囲気を徐々に排気しつつ、各圧力にて屈折率の測定を行った。以上の操作により、ｌｏｗ－ｋ膜へのトルエンの吸着及び脱離による屈折率変化を求めた。更に、ローレンツ－ローレンツ式を用いて、屈折率の相対圧力特性からトルエンガス吸着脱離等温線を求めた。

上記トルエンガス吸着脱離等温線は、トルエン相対圧（Ｐ／$Ｐ_0$；ここで、Ｐはトルエンの室温での分圧を表し、$Ｐ_0$はトルエンの室温での飽和蒸気圧を表す。）と、トルエン吸着量の体積分率（ｌｏｗ－ｋ膜全体の体積に対するトルエンの室温での吸着体積の比率；単位は「％」）と、の関係を示す等温線である。トルエン吸着量の体積分率は、ローレンツ・ローレンツ式を用い

てｌｏｗ－ｋ膜の屈折率に基づいて求めた。

[0181] 上記トルエンガス吸着脱離等温線に基づき、トルエン相対圧（Ｐ／Ｐ$_0$）が１．０であるときのトルエン吸着量の体積分率（％）を求め、得られた値に基づき、シール性を評価した。この評価では、トルエン吸着量の体積分率（％）が小さい程、シール性が高いことを示す。

評価結果を表４に示す。

[0182] ＜プラズマ処理後のシール層の厚さ評価＞

次に、上記のようにして得られたプラズマ処理後のシール性評価用試料のシール層（ＰＥＩ）の厚さを測定した。シール層の厚さ（ｎｍ）は、ＳＥＭＩＬＡＢ社製光学式ポロシメータ（ＰＳ－１２００）のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

結果を表４に示す。

[0183] [表4]

	シール組成物			リンス液		ハードベーク後のシール層の厚さ(nm)	プラズマ処理後のシール層の厚さ(nm)	プラズマ処理後のトルエン吸着量の体積分率(%)
	NO	成分	pH	成分	pH			
実施例1	1A	ポリエチレンイミン(0.18wt)/ベンゾトリアゾール(10ppm)/酢酸	4.3	4,4'-オキシジフタル酸/エチルアミン	5.2	5.1	3.5	5.4
比較例17	20B	ポリエチレンイミン(0.18wt)/酢酸	9.5	ピロメリット酸	3.4	2.7	1.6	26.5

[0184] シール組成物１Ａを用いて、リンス液として４，４’－オキシジフタル酸（０．６２ミリモル／リットル）／エチルアミン水溶液（ｐＨ５．２、液温２２℃）を用いた実施例１においては、プラズマ処理後のトルエン吸着量の体積分率が十分に低く、シール性が高いことがわかった。一方、同じポリエチレンイミン濃度でもシール組成物２０Ｂを用いて、リンス液としてピロメリット酸（ｐＨ３．４）を用いた比較例１７では、プラズマ処理後のトルエン吸着量の体積分率が高く、シール性が確保されていないことがわかった。

[0185] ２０１４年８月８日に出願された日本国特許出願２０１４－１６２４３３の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0186]

１０	半導体基板
１２	第２層間絶縁層
１４	第１層間絶縁層
１６	凹部
２０	配線
２０ａ	露出面
２２	層間絶縁層
２４	層間絶縁層
３０、３１	シール層
４０	第１配線
５０	第２配線
６０、７０	配線
１００、２００、３００、４００	半導体装置

請求の範囲

[請求項1] カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１００００００であるポリマー（Ａ）と、

ベンゾトリアゾール化合物と、

を含み、

前記ポリマー（Ａ）の含有量が、シール組成物１００質量部に対して０．０５質量部～０．２０質量部であり、

前記シール組成物中における前記ベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、

前記シール組成物のｐＨが３．０～６．５である、シール組成物。

[請求項2] カチオン性官能基を有し、重量平均分子量が２０００～１００００００であるポリマー（Ａ）と、

ベンゾトリアゾール化合物と、

を含み、

シール組成物中における前記ベンゾトリアゾール化合物の含有量が、３質量ｐｐｍ～２００質量ｐｐｍであり、

前記シール組成物のｐＨが３．０～６．５である、シール組成物。

[請求項3] さらにモノカルボン酸化合物を含有する、請求項１又は請求項２に記載のシール組成物。

[請求項4] ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１０質量ｐｐｂ以下である、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のシール組成物。

[請求項5] 凹部が設けられた層間絶縁層と、前記凹部の底面の少なくとも一部にその表面の少なくとも一部が露出している銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも前記凹部の底面及び側面に、請求項１に記載のシール組成物を付与するシール組成物付与工程と、

前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で

、少なくとも前記凹部の側面及び底面を洗浄する洗浄工程と、

を有する、半導体装置の製造方法。

[請求項6] 層間絶縁層と、銅を含む配線と、を有する半導体基板の少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面に、請求項２に記載のシール組成物を付与するシール組成物付与工程と、

前記シール組成物付与工程の後、多価カルボン酸モノマーを０．３ミリモル／リットル～２３０ミリモル／リットル含有するリンス液で、少なくとも前記層間絶縁層及び前記配線の表面を洗浄する洗浄工程と、

を有する、半導体装置の製造方法。

[請求項7] 前記多価カルボン酸モノマーは、芳香環を二つ有すること、及び分子量が３４２以上であることの少なくとも一方を満たす、請求項５又は請求項６に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項8] 前記リンス液のｐＨが４．０～７．０である、請求項５～請求項７のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項9] 前記シール組成物は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１０質量ｐｐｂ以下である、請求項５～請求項８のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項10] 前記シール組成物付与工程後、前記洗浄工程の前に、前記半導体基板を温度７０℃～１２５℃で加熱する加熱工程を有する、請求項５～請求項９のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記洗浄工程後に、前記半導体基板を温度２００℃～４２５℃で加熱する高温加熱工程を有する、請求項５～請求項１０のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記シール組成物は、さらにモノカルボン酸を含有する、請求項５～請求項１１のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。