

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23G 5/036

C09K 13/02 C11D 9/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821356.1

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483093A

[22] 申请日 2001.12.4 [21] 申请号 01821356.1

[30] 优先权

[32] 2000.12.8 [33] US [31] 09/732,370

[86] 国际申请 PCT/US01/47289 2001.12.4

[87] 国际公布 WO02/057513 英 2002.7.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.26

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 威廉·A·沃伊特恰克

法蒂玛·玛·塞约 戴维·伯恩哈德

朗·束

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

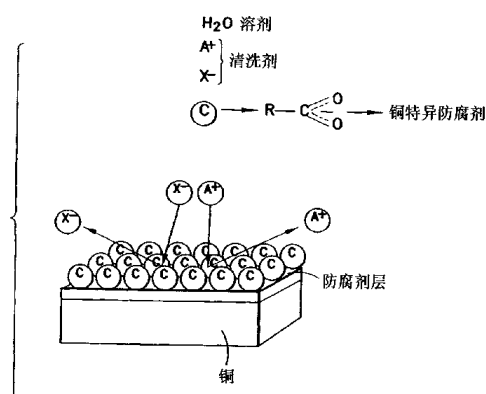
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 9 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 含有 1,3-二羰基化合物的半导体去
膜组合物

[57] 摘要

半导体晶片清洗剂，包括 2-98 重量%有机胺，0-50 重量%水，0.1-60 重量%1,3-二羰基化合物螯合剂，0-25 重量%另外的不同螯合剂，0.5-40 重量%含氮羧酸或亚胺，以及 2-98 重量%极性有机溶剂。该清洗剂用于从晶片上除去抗蚀剂等离子体灰化步骤后残留的残余物，例如从具有精密铜互连结构的半导体晶片上除去无机残余物。



ISSN 1008-4274

1. 一种半导体晶片清洗剂，用在等离子体灰化制造半导体之后，其按所示的重量百分数（以清洗剂的总重量为基准）范围含有下面的成分：

5

有机胺	2-98%
水	0-50%
1,3-二羧基化合物螯合剂	0.1-60%
另外的不同螯合剂	0-25%
含氮羧酸或亚胺	0.5-40%
极性有机溶剂	2-98%
总计	100% 。

10

2. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的有机胺包括选自下面的化合物：

15

五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)	5-95%
三乙醇胺(TEA)	5-95% 。

3. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的 1,3-二羧基化合物螯合剂包括选自下面的化合物：

20

2,4-戊二酮	2-90%
N,N-二甲基乙酰乙酰胺	2-90%
乙酰乙酸甲酯	15-70%
丙二酸二甲酯	10-48.3% 。

25

4. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的含氮羧酸或亚胺包括选自下面的化合物：

30

亚氨基二乙酸(IDA)	0.5-2.5%
甘氨酸	0.5-2.5%
次氨基三乙酸(NTA)	0.5-2.5%

1,1,3,3-四甲基胍(TMG) 0.5-2.5% 。

5. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的极性有机溶剂包括选自下面的溶剂种类：

5	乙二醇	0-74%
	N-甲基吡咯烷酮 (NMP)	0-49%
	环丁砜	0-10% 。

10 6. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的另外的不同螯合剂包括选自下面的物质种类：

	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵	0-25%
	氨基甲酸铵	0-15%
	草酸铵	0-15%
	硫氰酸铵	0-15%
15	硫代硫酸铵	0-15%
	三氟乙酸	0-12% 。

7. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的有机胺包括选自下面的物质种类：

20	单乙醇胺
	二乙醇胺
	五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)
	三乙醇胺 (TEA)
	二氮杂双环(2.2.2)辛烷
25	二亚乙基三胺
	3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)
	N-甲基咪唑
	四亚乙基五胺
	三亚乙基四胺
30	三甲氧基乙氧基乙胺

二乙醇胺
甲基二乙醇胺
四甲基己二胺
N,N-二乙基乙醇胺。

5

8. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的 1,3-二羰基化合物螯合剂包括选自下面的化合物：

2,4-戊二酮
乙酰乙酸甲酯
10 丙二酸二甲酯
N-甲基乙酰乙酰胺
N,N-二甲基乙酰乙酰胺
乙酰乙酰胺
丙二酰胺。

15

9. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的含氮羧酸或亚胺选自下面的物质：

亚氨基二乙酸(IDA)
甘氨酸
20 次氮基三乙酸(NTA)
1,1,3,3-四甲基胍 (TMG)
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
25 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}(=\text{NH})\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$
 $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

10. 如权利要求 1 所述的清洗剂，其中所述的有机胺包括选自下面的化合物：

30

五甲基二亚乙基三胺(PMDETA) 5-95%

三乙醇胺(TEA) 5-95%,

所述的 1,3-二羧基化合物螯合剂包括选自下面的化合物:

2,4-戊二酮 2-90%

5 N,N-二甲基乙酰乙酰胺 2-90%

乙酰乙酸甲酯 15-70%

丙二酸二甲酯 10-48.3%,

所述的含氮羧酸或亚胺包括选自下面的化合物:

亚氨基二乙酸(IDA) 0.5-2.5%

10 甘氨酸 0.5-2.5%

次氨基三乙酸(NTA) 0.5-2.5%

1,1,3,3-四甲基胍(TMG) 0.5-2.5% ,

以及所述的极性有机溶剂包括选自下面的溶剂种类:

乙二醇 0-74%

15 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 0-49%

环丁砜 0-10% 。

11. 如权利要求 1 所述的清洗剂, 其含有具有下式的螯合剂:

X-CHR-Y, 其中

20 R 为氢或脂肪族基团,

X 和 Y 为含有具有吸电子性质的多键合部分的官能团。

12. 如权利要求 11 所述的清洗剂, 其中 X 和 Y 各自独立地选自
CONH₂、CONHR'、CONR'R''、CN、NO₂、SOR'或 SO₂Z, 其中 R'和
25 R''为烷基, Z 为氢、卤素或烷基。

13. 如权利要求 1 所述的清洗剂, 其中所述的含氮羧酸具有下式:

COOH-CH₂-NRR'

其中, R 和 R'各自独立地选自氢、烷基、芳基和羧酸。

14. 制造半导体晶片的方法，包括以下步骤：

等离子腐蚀晶片表面的金属化层；

等离子灰化晶片表面的抗蚀剂；

用半导体晶片清洗剂清洗晶片，所述的清洗剂按所示的重量百分
数（以清洗剂的总重量为基准）范围含有下面的成分：

有机胺	2-98%
水	0-50%
1,3-二羧基化合物螯合剂	0.1-60%
另外的不同螯合剂	0-25%
含氮羧酸或亚胺	0.5-40%
<u>极性有机溶剂</u>	<u>2-98%</u>
总计	100% 。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的有机胺包括选自下
面的化合物：

五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)	5-95%
三乙醇胺(TEA)	5-95% 。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的 1,3-二羧基化合物螯
合剂包括选自下面的化合物：

2,4-戊二酮	2-90%
N,N-二甲基乙酰乙酰胺	2-90%
乙酰乙酸甲酯	15-70%
丙二酸二甲酯	10-48.3% 。

17. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的含氮羧酸或亚胺包
括选自下面的化合物：

亚氨基二乙酸(IDA)	0.5-2.5%
甘氨酸	0.5-2.5%
次氨基三乙酸(NTA)	0.5-2.5%

1,1,3,3-四甲基胍(TMG) 0.5-2.5% 。

18. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的极性有机溶剂包括选自下面的溶剂种类：

5 乙二醇 0-74%
 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 0-49%
 环丁砜 0-10% 。

19. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的另外的不同螯合剂
10 包括选自下面的化合物：

 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 0-25%
 氨基甲酸铵 0-15%
 草酸铵 0-15%
 硫氰酸铵 0-15%
15 硫代硫酸铵 0-15%
 三氟乙酸 0-12% 。

20. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的有机胺包括选自下面的化合物：

20 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)
 单乙醇胺
 二乙醇胺
 三乙醇胺 (TEA)
 二氮杂双环(2.2.2)辛烷
25 二亚乙基三胺
 3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)
 N-甲基咪唑
 四亚乙基五胺
 三亚乙基四胺
30 三甲氧基乙氧基乙胺

二乙醇胺
甲基二乙醇胺
四甲基己二胺
N,N-二乙基乙醇胺。

5

21. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的 1,3-二羰基化合物螯合剂包括选自下面的化合物：

2,4-戊二酮
N,N-二甲基乙酰乙酰胺
10 乙酰乙酸甲酯
丙二酸二甲酯
N-甲基乙酰乙酰胺
乙酰乙酰胺
丙二酰胺。

15

22. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的含氮羧酸或亚胺包括选自下面的化合物：

亚氨基二乙酸(IDA)
甘氨酸
20 次氮基三乙酸(NTA)
1,1,3,3-四甲基胍 (TMG)
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
25 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}(=\text{NH})\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$
 $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

23. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的有机胺包括选自下面的化合物：

30

- 五甲基二亚乙基三胺(PMDETA) 5-95%
 三乙醇胺(TEA) 5-95%,
 所述的 1,3-二羧基化合物螯合剂包括选自下面的化合物:
- 2,4-戊二酮 2-90%
 5 N,N-二甲基乙酰乙酰胺 2-90%
 乙酰乙酸甲酯 15-70%
 丙二酸二甲酯 10-48.3%,
 所述的含氮羧酸或亚胺包括选自下面的化合物:
- 10 亚氨基二乙酸(IDA) 0.5-2.5%
 甘氨酸 0.5-2.5%
 次氨基三乙酸(NTA) 0.5-2.5%
 1,1,3,3-四甲基胍(TMG) 0.5-2.5%,
 以及所述的极性有机溶剂包括选自下面的化合物:
- 15 乙二醇 0-74%
 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 0-49%
 环丁砜 0-10%。

24. 如权利要求 14 所述的方法, 其中的清洗剂含有具有下式的螯合剂:

- 20 X-CHR-Y, 其中
 R 为氢或脂肪族基团,
 X 和 Y 为含有具有吸电子性质的多键合部分的官能团。

- 25 25. 如权利要求 24 所述的方法, 其中 X 和 Y 各自独立地选自
 CONH₂、CONHR'、CONR'R''、CN、NO₂、SOR'或 SO₂Z, 其中 R'和
 R''为烷基, Z 为氢、卤素或烷基。

26. 如权利要求 14 所述的方法, 包括具有下式的含氮羧酸:
 COOH-CH₂-NRR'
 30 其中, R 和 R'各自独立地选自氢、烷基、芳基和羧酸。

27. 从晶片上除去在所述晶片上进行抗蚀剂等离子体灰化步骤后
残留的残余物的方法，包括将晶片与清洗剂接触，所述的清洗剂包括(i)
有机胺，(ii)水，(iii)1,3-二羰基化合物螯合剂，(iv)含氮羧酸或亚胺，(v)
5 极性有机溶剂，以及任选的(vi)另外的不同金属螯合剂。

28. 晶片清洗剂，包括(i)有机胺，(ii)水，(iii)1,3-二羰基化合物螯
合剂，(iv)含氮羧酸或亚胺，(v)极性有机溶剂，以及任选的(vi)另外的
不同金属螯合剂。

10

含有 1,3-二羰基化合物的半导体去膜组合物

5 相关申请的交叉引用

本申请是 1999 年 8 月 20 日提交的美国专利申请 09/331,537 号的部分连续申请，基于并要求 1997 年 12 月 23 日提交的指定美国作为指定国的国际专利申请 PCT/US97/23917 的优先权。

10 发明背景

发明领域

本发明总的涉及半导体晶片制造中使用的化学剂（chemical formulation），具体来说涉及用于从晶片上除去在抗蚀剂的等离子体灰化步骤后残留的残余物的化学剂。更具体地，本发明涉及从具有精密的铜互连结构的半导体晶片上除去无机残余物的清洗剂。

现有技术说明

通常，在抗蚀剂灰化步骤后，使用各种化学剂除去残余物并清洗晶片。这些化学剂中的一些包括含有胺和/或四烷基氢氧化铵、水和/或其它溶剂，以及螯合剂的碱性组合物。这样的化学剂伴有一些缺点，包括不必要地除去金属或绝缘层，以及促进了所需金属层，特别是铜或铜合金特征层的腐蚀。

一些这样的化学剂利用防腐添加剂以防止在清洗过程中不需要地将铜金属腐蚀。但是，常规的防腐添加剂通常对清洗过程有不利作用，原因是这样的添加剂与残余物相互作用，并抑制了这样的残余物溶于清洗液中。另外，常规的添加剂在清洗过程结束后不容易从铜表面上冲洗掉，它们的存在导致集成电路的污染。集成电路的污染将不利地增加被污染区域的电阻，并引起电路系统内部的不可预见的导电故障。

因此，本发明的一个目的是提供有效除去抗蚀剂灰化步骤后残留的残余物的化学剂。

5 本发明的另一个目的是提供不损害及潜在劣化需要留在晶片上的精密金属结构的晶片清洗剂（cleaning formulation）。

 本发明的再一个目的是提供晶片清洗剂，它含有改良的防腐剂，以保护半导体衬底上的铜结构，所述的清洗剂是以组合物的形式，它在残余物去除过程结束后容易由水或其它冲洗介质冲洗掉，从而减少了晶片衬底上的集成电路的污染。

10

 本发明的其它目的和优点通过随后的公开内容和附加的权利要求将更加明显。

15

发明概述

 本发明涉及半导体清洗剂，可用于清洗例如在等离子体灰化制造半导体后的半导体晶片。

20 一方面，本发明涉及除去抗蚀剂的等离子体灰化步骤后残留在这些晶片上的残余物的方法，包括将晶片与清洗剂接触，所述的清洗剂含有(i)有机胺，(ii)水，(iii)含氮羧酸或亚胺，(iv)1,3-二羰基螯合化合物，(v)极性有机溶剂，以及任选的(vi)至少一种其它金属螯合剂。

25 另一方面，本发明涉及晶片清洗剂，含有(i)有机胺，(ii)水，(iii)含氮羧酸或亚胺，(iv)1,3-二羰基螯合化合物，(v)极性有机溶剂，以及任选的(vi)至少一种其它金属螯合剂。

 再一方面，本发明涉及等离子体灰化制造半导体后使用的半导体晶片清洗剂，以如下所示的重量百分数（以清洗剂的总重量为基准）

30

含有下面的成分：

	有机胺	2-98%
	水	0-50%
5	1,3-二羧基化合物螯合剂	0.1-60%
	另外的不同螯合剂	0-25%
	含氮羧酸或亚胺	0.5-40%
	<u>极性有机溶剂</u>	<u>2-98%</u>
	总计	100%

10

本发明的清洗剂有效除去等离子体灰化步骤后的无机残余物，尤其是金属卤化物和金属氧化物残余物。这样的清洗剂也显著减少半导体晶片上的铜金属结构在使用时被不希望地腐蚀或除去。

15

另外，本发明的清洗剂在残余物去除过程后留有较少污物，因此改善了所得的微电子设备产品的质量。

从随后的公开内容及附加的权利要求可以获悉本发明的其它特征和优点。

20

附图简述

图 1 是可在本发明的广泛实践中使用的铜特异防腐剂的示意图，所述的防腐剂在铜金属上形成了保护层从而防腐。

图 2 是用去离子水从铜表面上冲洗掉铜特异防腐剂的示意图。

25

优选实施方案详述

本发明涉及适合除去晶片的无机残余物的清洗剂，所述的残余物来自高密度等离子体腐蚀，该腐蚀随后是用含氧的等离子体灰化。

30

本发明的清洗剂有利地含有 1,3-二羧基化合物和/或其它金属螯合

剂、含氮羧酸或亚胺、胺、和水或其它溶剂作为主要成分。

优选的清洗剂以如下所示的重量百分数（以清洗剂的总重量为基准）含有下面的成分：

5		
	有机胺	2-98%
	水	0-50%
	1,3-二羧基化合物螯合剂	0.1-60%
	另外的不同螯合剂	0-25%
10	含氮羧酸或亚胺	0.5-40%
	<u>极性有机溶剂</u>	<u>2-98%</u>
	总计	100%

本领域的普通技术人员将理解，如上所述的清洗剂的成分可以为任何适合的类型或种类。清洗剂的各成分的具体举例和优选的剂成分如下所述，其中具体的成分与其在剂中的优选重量百分比浓度相关联，所述的重量百分比浓度是以上面规定的总重量为基准。

优选的胺包括：

20	五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)	5-95%
	三乙醇胺(TEA)	5-95%

其它十分有利的胺包括：

	单乙醇胺	
25	二乙二醇胺	
	二氮杂双环(2.2.2)辛烷	
	二亚乙基三胺	
	3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)	
	N-甲基咪唑	
30	四亚乙基五胺	

- 5 三亚乙基四胺
三甲氧基乙氧基乙胺
二乙醇胺
甲基二乙醇胺
四甲基己二胺
N,N-二乙基乙醇胺

具体的优选 1,3-二羰基化合物螯合剂包括：

- 10 2,4-戊二酮 2-90%
N,N-二甲基乙酰乙酰胺 2-90%
乙酰乙酸甲酯 15-70%
丙二酸二甲酯 10-48.3%

其它十分有利的 1,3-二羰基化合物包括：

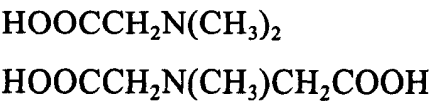
- 15 N-甲基乙酰乙酰胺
乙酰乙酰胺
丙二酰胺

优选的含氮羧酸或亚胺包括：

- 20 亚氨基二乙酸 0.5-2.5%
甘氨酸 0.5-2.5%
次氨基三乙酸 0.5-2.5%
1,1,3,3-四甲基胍 0.5-2.5%

- 25 其它十分有利的含氮羧酸或亚胺包括：

- 30 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}(=\text{NH})\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$



优选的溶剂包括：

5	水	0-50%
	乙二醇	0-74%
	N-甲基吡咯烷酮(NMP)	0-49%
	环丁砜	0-10%

10 选择性地用于本发明的某些清洗剂中的优选的第二或代用螯合剂包括：

	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵	0-25%
	氨基甲酸铵	0-15%
	草酸铵	0-15%
15	硫氰酸铵	0-15%
	硫代硫酸铵	0-15%
	三氟乙酸	0-12%

20 含有 1,3-二羰基化合物和/或其它金属螯合剂并结合胺和溶剂的清洗剂的应
用使得能够实现该技术的独特改进。本发明的清洗剂提供比含有儿茶酚、胺和溶剂的常规去膜剂更佳的去膜性能和更小的腐蚀性。

25 加入含氮羧酸或亚胺是本发明的另一项有利的改进。含氮羧酸或亚胺含有被特异吸引到游离铜原子上的官能团。如图 1 所示，铜特异防腐
剂 C 在残余物去除过程中与铜表面接触，将附着到铜表面上，并形成保护层，从而防止铜表面被螯合剂 A⁺和 X⁻所腐蚀。另外，如图 2 所示，这样的铜特异防腐
剂 C 可以容易地用去离子水或其它冲洗介质冲洗掉，因此在清洗作业结束后在铜表面留有极少的污物。

30

除上面所列举的以外，本发明的清洗剂还可以包括多种不同的溶剂、有机胺、螯合剂和含氮羧酸或亚胺。特别的 1,3-二羰基化合物及性质适合的相关化合物包括由下式表示的那些：



5 其中，R 为氢原子或脂肪族基团，例如， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、芳基、链烯基等，X 和 Y 相同或不同，各为含有具有吸电子性质的多键合部分的官能团，例如 CONH_2 、 CONHR' 、 $\text{CONR}'\text{R}''$ 、 CN 、 NO_2 、 SOR' 或 SO_2Z ，其中 R' 和 R'' 相同或不同，各表示 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基，Z 表示另一个原子或基团，例如，氢、卤素或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。

10

可用于本发明的广泛实践中的另外的含氮羧酸包括由下式表示的那些：



其中，R 和 R' 各自独立地选自氢、烷基、芳基和羧酸。

15

除上面具体列举外的氨基甲酸盐和二硫代氨基甲酸二烷基酯可以用作本发明的广泛实践中的螯合剂。

多种其它极性有机溶剂可以单独使用或与水混合使用。

20

本发明的清洗剂还可选择性地含有表面活性剂、稳定剂、防腐剂、缓冲剂和共溶剂之类的成分，这对本发明清洗剂的给定最终使用场合是有用的或为其所需。

25

本发明的清洗剂对已经用含氯或含氟的等离子体腐蚀的晶片特别有用，该腐蚀随后是进行氧等离子体灰化。这种处理产生的残余物通常含有金属氧化物。在不造成有效的设备性能所需金属特征的腐蚀的情况下，这些残余物经常难以完全溶解。

30

本发明的特征和优点通过下面的非限定性实施例可以更充分地表

现。

实施例 1

5 在两种不同的碱性清洗剂中试验了含有含氮羧酸或亚胺的铜特异防腐剂，清洗剂具有下述的成分和特性。

表 1

	成分	温度	pH	铜腐蚀速度 (Å/分)
清洗剂 1	二甲基乙酰 乙酰胺、胺 和水	70	6.2	17.4
清洗剂 2	氟化铵、三 乙醇胺、五 甲基二亚乙 基三胺和水	40	8.6	7.5

10 铜腐蚀速度是通过标准四点探针技术测定的。如下表所示，加入根据本发明的防腐剂显著减慢了铜的腐蚀速度，并且有效地防止了在清洗过程中不希望的腐蚀：

表 2

防腐剂	温度 (℃)	使用的 清洗 剂	浓度 (%)	溶液 pH	铜腐 蚀 速度 (Å/分)	腐蚀速度的减小 (%)
亚氨基二乙酸	40	2	1.5	8.0	1-2	-73.3~86.7
甘氨酸	40	2	1.5	9.2	3.6	-52.0
次氮基三乙酸	40	2	1.5	8.2	3.6	-52.0
1,1,3,3-四甲基胍	40	2	1.5	8.7	3.4	-54.7
CH ₃ C(=NCH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ C(O)N(CH ₃) ₂	70	1	24	10.9	6.2	-64.4
CH ₃ C(=NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH) CH ₂ C(O)N(CH ₃) ₂	70	1	36	10.7	0.32	-98.2
CH ₃ C(=NH)CH ₂ C(O)CH ₃	40	2	13.68	7.9	4.4	-41.3

实施例 2

5 对含有亚氨基二乙酸防腐剂的清洗剂 2 进行了污染试验。被清洗的半导体晶片具有铜和硅膜。清洗作业结束后，用 25℃的去离子水冲洗晶片约 15 分钟。所得到的二级离子质谱数据（SIMS）如下所示：

	Cu(原子/cm ²)	F(原子/cm ²)	C(原子/cm ²)	Cu _x O(Å)
未清洗晶片	1.6×10 ¹⁰	3.3×10 ¹³	7.5×10 ¹³	42
清洗过的晶片	8.5×10 ⁹	5.1×10 ¹³	1.5×10 ¹³	15

10 上述的结果说明，通过清洗过程，铜氧化物 Cu_xO 已被有效除去，另一方面，主要由清洗剂中的有机防腐剂引起的碳污染大大减少。

尽管参照具体的特征、方面和实施方案说明了本发明，但应该理解本发明不因此而受到限制。因此，本发明可以通过相应变化成分和最终应用，在大量组合物中得到相应的具体体现。因此，在下面所要

求的本发明的精神和范围内，本发明应理解为包括所有这样的变化、改进和选择的实施方案。

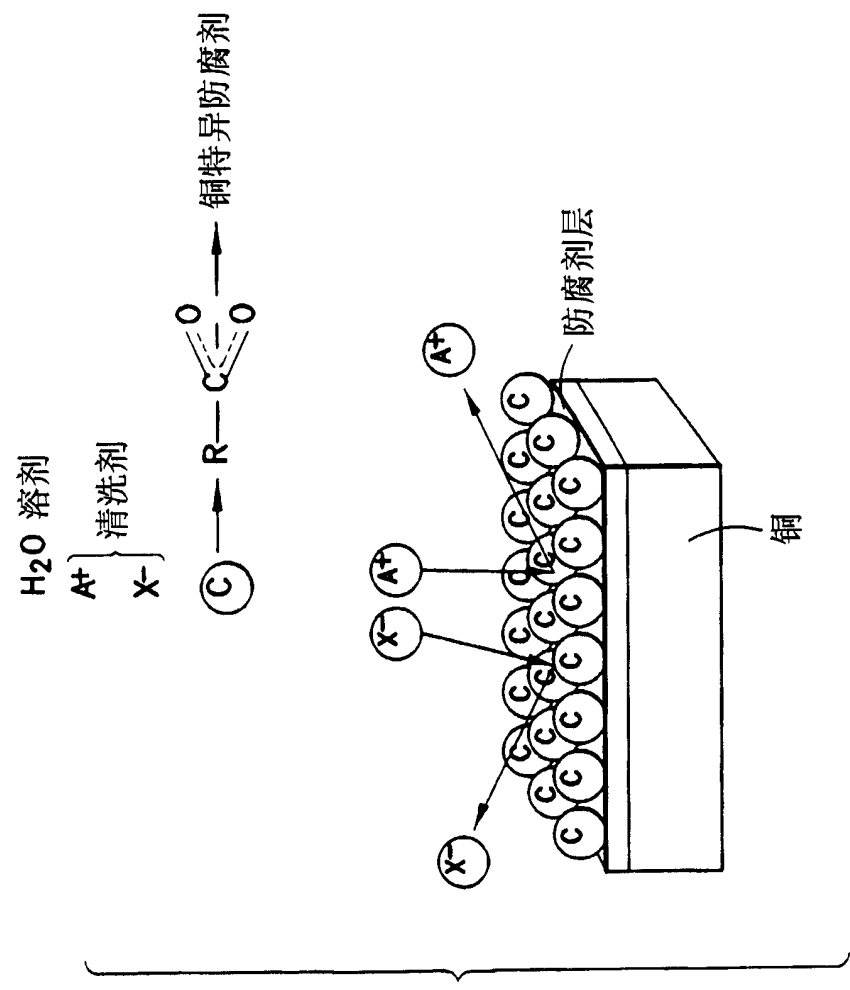


图1

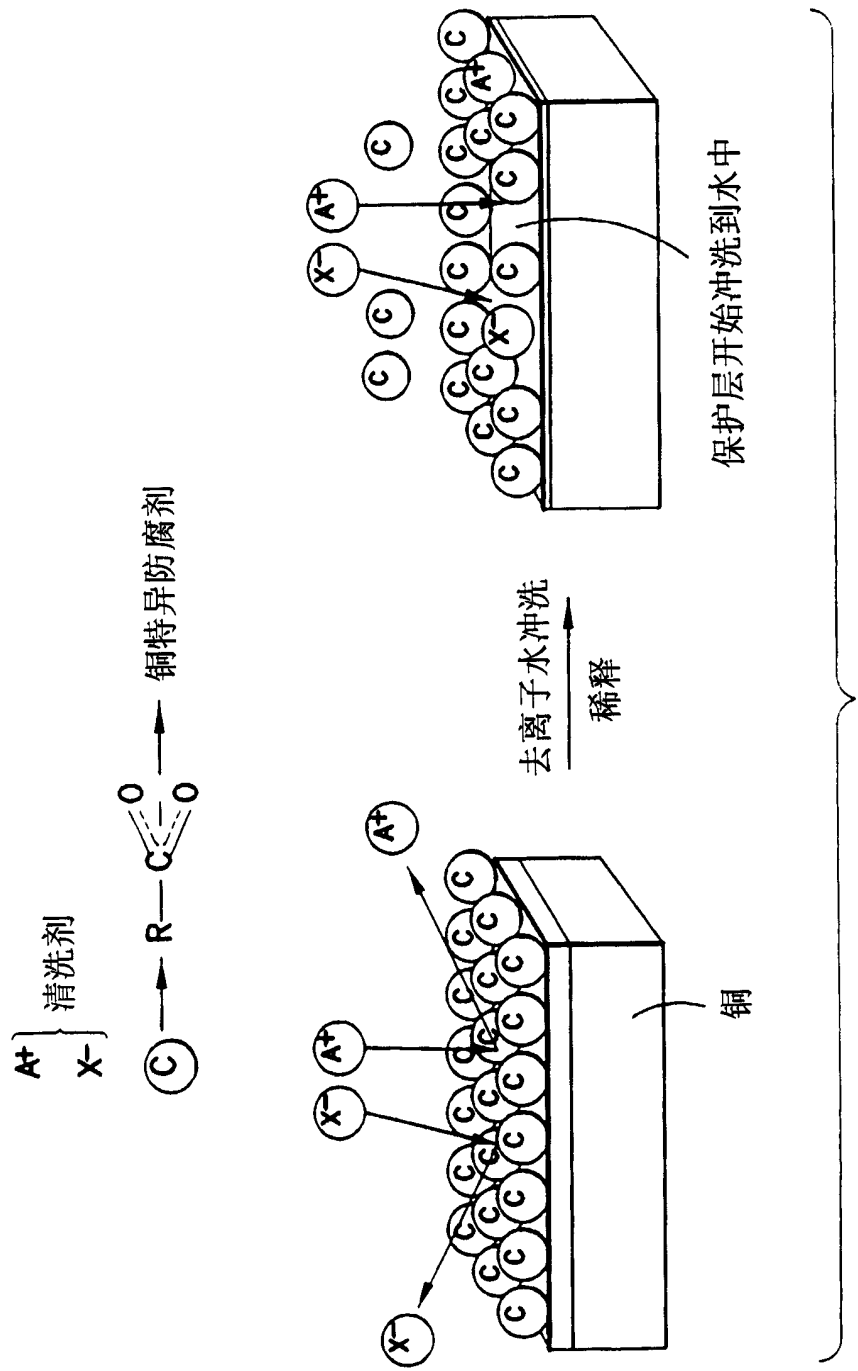


图2