

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135290 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) *ClID 7/18* (2006.01)
ClID 1/68 (2006.01) *ClID 7/26* (2006.01)
ClID 1/72 (2006.01) *ClID 7/32* (2006.01)
ClID 3/30 (2006.01) *ClID 17/08* (2006.01)
ClID 3/39 (2006.01)

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/047177

(22) 国際出願日: 2017年12月28日(28.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-006051 2017年1月17日(17.01.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 坂西 裕一 (SAKANISHI, Yuichi); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 JR品川イーストビル株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: SEMICONDUCTOR SUBSTRATE CLEANING AGENT

(54) 発明の名称: 半導体基板洗浄剤

(57) Abstract: Provided is a cleaning agent which can remove impurities, e.g., metal polishing debris, attached to a semiconductor substrate without corroding a metal and can also prevent the reattachment of the impurities. A semiconductor substrate cleaning agent according to the present invention contains at least the following components (A) and (B): component (A): a water-soluble oligomer having a weight average molecular weight of 100 or more and less than 10000; and component (B): water. As the water-soluble oligomer, at least one compound selected from compounds represented by the following formulae (a-1) to (a-3) is preferred: (a-1) $R^{a1}O-(C_3H_6O_2)_n-H$; (a-2) $R^{a2}O-(R^{a3}O)_n-H$; and (a-3) $(R^{a4})_{3-s}-N-[(R^{a5}O)_n-H]_s$.

(57) 要約: 金属を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去し、前記不純物の再付着を防止することができる洗浄剤を提供する。本発明の半導体基板洗浄剤は、下記成分(A)及び成分(B)を少なくとも含有する。成分(A): 重量平均分子量が100以上10000未満の水溶性オリゴマー 成分(B): 水 前記水溶性オリゴマーとしては、下記式(a-1)~(a-3)で表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。 $R^{a1}O-(C_3H_6O_2)_n-H$ (a-1) $R^{a2}O-(R^{a3}O)_n-H$ (a-2) $(R^{a4})_{3-s}-N-[(R^{a5}O)_n-H]_s$ (a-3)



WO 2018/135290 A1

明 細 書

発明の名称：半導体基板洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去する用途に使用する洗浄剤に関する。本願は、2017年1月17日に日本に出願した、特願2017-006051号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体素子の高集積化が進み、半導体基板表面には金属配線が幾層にも重ねられた多層配線構造が形成されている。例えば、銅配線を多層積層するには、配線パターン形状を有するくぼみを設けた絶縁膜上にメッキ法等により銅を堆積させ、その後、研磨材を使用した化学的機械的研磨（CMP）等により表面を平坦化することにより、くぼみ以外の部分に堆積した銅を除去するダマシン法が主に採用されている。

[0003] CMP後の半導体基板は金属研磨屑や研磨材等の不純物で汚染されているが、当該不純物は配線の短絡や電気抵抗の上昇の原因となるため、きれいに取り除くことが必要である。

[0004] 前記不純物の除去方法としては、酸性洗浄剤（例えば、フッ酸）やアルカリ性洗浄剤（例えば、アンモニア水溶液）で洗浄する方法が知られている。しかし、前記酸性洗浄剤やアルカリ性洗浄剤は金属配線を腐食する恐れがあり、不純物が完全に除去されるまで洗浄すると、金属配線の腐食が進行することから、不純物の洗浄性と金属配線の腐食防止性とを同時に満足することは困難であった。

[0005] 特許文献1には、シュウ酸等の有機酸化合物を含有する洗浄剤が記載されている。特許文献2には、アミンを含有する洗浄剤が記載されている。特許文献3には、シュウ酸やマロン酸等の脂肪族ポリカルボン酸と多価アルコール又はそのモノエーテル体とを含む洗浄剤が記載されている。更に、特許文

献4には、エチレンオキサイド型界面活性剤と水と有機酸又は塩基とを含む洗浄剤が記載されている。そして、何れの洗浄剤についても、金属を腐食することなく不純物を除去し得ることが記載されている。しかし、前記洗浄剤により剥離した不純物は半導体基板に再付着しやすく、前記洗浄剤を用いて洗浄しても配線の短絡や電気抵抗の上昇を防止する効果が十分に得られないことが問題であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-07071号公報
特許文献2：再表2001-71789号公報
特許文献3：特開2004-307725号公報
特許文献4：特開2003-289060号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 従って、本発明の目的は、金属を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去し、前記不純物の再付着を防止することができる洗浄剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

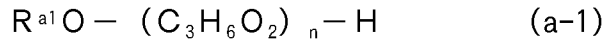
- [0008] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記成分を含む洗浄剤は、配線等を形成する金属を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去することができ、且つ、除去された不純物の再付着を防止することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。
- [0009] すなわち、本発明は、下記成分（A）及び成分（B）を少なくとも含有する半導体基板洗浄剤を提供する。

成分（A）：重量平均分子量が100以上10000未満の水溶性オリゴマ

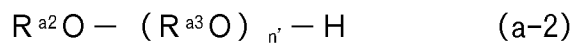
ー

成分（Ｂ）：水

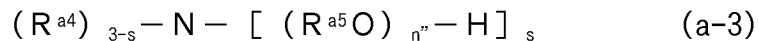
[0010] 本発明は、また、成分（Ａ）が、下記式（a-1）で表される化合物、下記式（a-2）で表される化合物、及び下記式（a-3）で表される化合物から選択される少なくとも１種の化合物である、前記半導体基板洗浄剤を提供する。



（式中、 R^{a1} は、水素原子、ヒドロキシル基を有していてもよい炭素数１～１８の炭化水素基、又は炭素数２～２４のアシル基を示す。 n は括弧内に示されるグリセリン単位の平均重合度を示し、２～６０の整数である）



（式中、 R^{a2} は、水素原子、炭素数１～１８の炭化水素基、又は炭素数２～２４のアシル基を示し、 R^{a3} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n' は括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、２～６０の整数である）



（式中、 R^{a4} は、炭素数１～２０のアルキル基を示し、 R^{a5} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n'' は丸括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、３～１５の整数である。 s は１又は２を示す。 s が１である場合、２個の R^{a4} は同一であってもよく、異なってもよい。また、 s が２である場合、２個の角括弧内の基は、同一であってもよく、異なってもよい）

[0011] 本発明は、また、成分（Ａ）の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の０．１重量％以上である、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

[0012] 本発明は、また、塩化物イオン含有量が０．０１～５０ppmである、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

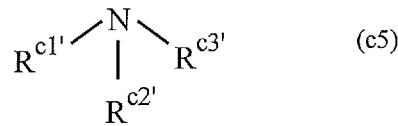
[0013] 本発明は、また、下記成分（Ｃ）を含有する、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

成分（Ｃ）：アミン

[0014] 本発明は、また、成分（Ｃ）が、下記式（c5）で表されるアルカノールア

ミンである、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

[化1]



(式中、 $\text{R}^{\text{c1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{c2}'}$ は、同一又は異なって、水素原子又は脂肪族炭化水素基であり、 $\text{R}^{\text{c3}'}$ はヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基である)

[0015] 本発明は、また、成分(C)の含有量が、成分(A) 1重量部に対して0.1～2.0重量部である、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

[0016] 本発明は、また、下記成分(D)を、成分(A) 1重量部に対して0.1～3.0重量部含有する、前記半導体基板洗浄剤を提供する。

成分(D)：過酸化水素

[0017] 本発明は、また、下記工程を繰り返すことにより多層配線構造を有する半導体素子を製造する、半導体素子の製造方法を提供する。

工程(1)：半導体基板上に層間絶縁膜を介して金属配線を形成する

工程(2)：半導体基板における金属配線形成面に平坦化処理を施す

工程(3)：平坦化処理が施された半導体基板を、前記半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する

発明の効果

[0018] 本発明の半導体基板洗浄剤は上記構成を有するため、配線等を形成する金属を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去することができ、また、除去された不純物の再付着を防止することができる。そのため、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄すれば、半導体基板上における前記不純物の残留を極めて低く抑制、若しくは防止することができる。

そして、本発明の半導体基板洗浄剤を使用して半導体基板を洗浄すれば、従来、前記不純物の残留によって引き起こされていた配線の短絡や電気抵抗の上昇を防止することができ、歩留まりの低下を防止し、高精度の半導体素

子を効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0019] [半導体基板洗浄剤]

本発明の半導体基板洗浄剤は、下記成分（A）及び成分（B）を少なくとも含有する。

成分（A）：重量平均分子量が100以上10000未満の水溶性オリゴマー

成分（B）：水

[0020] 本発明の半導体基板洗浄剤は、更に、下記成分（C）及び成分（D）から選択される少なくとも1種を含有することができる。

成分（C）：アミン

成分（D）：過酸化水素

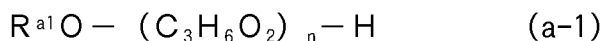
[0021] （成分（A））

本発明における成分（A）は、水溶性オリゴマーである。前記水溶性オリゴマーの重量平均分子量は100以上10000未満であり、好ましくは300～8000、より好ましくは500～6000である。上記範囲の重量平均分子量を有する水溶性オリゴマーは、半導体基板表面への密着性に特に優れ、不純物の再付着防止に優れた効果を発揮する。尚、本明細書中の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定される標準ポリスチレン換算の分子量である。

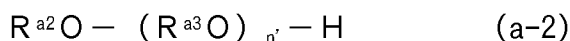
[0022] 室温及び大気圧環境下において、前記水溶性オリゴマーの溶解度は、例えば水100g当たり少なくとも1gである。

[0023] 前記水溶性オリゴマーとしては、例えば、下記式（a-1）で表される化合物、下記式（a-2）で表される化合物、下記式（a-3）で表される化合物、アルキルアミン乳酸オリゴマー又はその誘導体、（メタ）アクリル酸オリゴマー又はその誘導体、アクリルアミドオリゴマー又はその誘導体、酢酸ビニルオリゴマーの鹼化物又はその誘導体等が挙げられる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

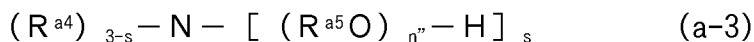
[0024] 前記水溶性オリゴマーとしては、なかでも、下記式 (a-1) で表される化合物、下記式 (a-2) で表される化合物、及び下記式 (a-3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物が好ましい。これらの化合物は、界面活性作用を有し、洗浄剤の濡れ性を向上して、不純物を効率よく除去することができ、更に不純物の再付着防止効果に優れるからである。



(式中、 R^{a1} は、水素原子、ヒドロキシル基を有していてもよい炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、又は炭素数 2 ～ 24 のアシル基を示す。 n は括弧内に示されるグリセリン単位の平均重合度を示し、2 ～ 60 の整数である)

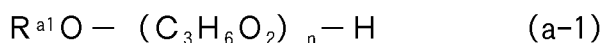


(式中、 R^{a2} は、水素原子、炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、又は炭素数 2 ～ 24 のアシル基を示し、 R^{a3} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n' は括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、2 ～ 60 の整数である)



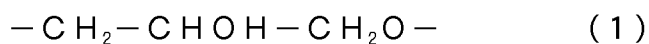
(式中、 R^{a4} は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示し、 R^{a5} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n'' は丸括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、3 ～ 15 の整数である。 s は 1 又は 2 を示す。 s が 1 である場合、2 個の R^{a4} は同一であってもよく、異なってもよい。また、 s が 2 である場合、2 個の角括弧内の基は、同一であってもよく、異なってもよい)

[0025] (式 (a-1) で表される化合物)



(式中、 R^{a1} は、水素原子、ヒドロキシル基を有していてもよい炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、又は炭素数 2 ～ 24 のアシル基を示す。 n は括弧内に示されるグリセリン単位の平均重合度を示し、2 ～ 60 の整数である)

[0026] 式 (a-1) の括弧内の $C_3H_6O_2$ は、下記式 (1) 及び／又は (2) で示される構造を有する。



[0027] 前記炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基には、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、及び炭素数 2 ～ 18 のアルカポリエニル基、炭素数 3 ～ 18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基、及びこれらの 2 以上が連結した基が含まれる。

[0028] 前記炭素数 1 ～ 18 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、2-メチル-1-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、3,3-ジメチル-2-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*t*-アミル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、イソオクチル、*n*-デシル、4-デシル、イソデシル、ドデシル (= *n*-ラウリル)、イソドデシル、テトラデシル (= ミリスチル)、イソミリスチル、*n*-ヘキシルデシル、2-ヘキシルデシル、セチル、イソセチル、ステアリル、イソステアリル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、炭素数 8 ～ 18 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

[0029] 前記炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、プロペニル、ヘキセニル、2-エチルヘキセニル、オレイル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

[0030] 前記炭素数 2 ～ 18 のアルカポリエニル基としては、例えば、ブタジエニル、ペンタジエニル、ヘキサジエニル、ヘプタジエニル、オクタジエニル、リノレイル、リノリル基等のアルカジエニル基；1,2,3-ペンタトリエニル等のアルカトリエニル基；アルカテトラエニル基が挙げられる。

[0031] 前記炭素数 3 ～ 18 の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、2-シクロヘプテニル、2-シクロヘキセニル基等の飽和又は不飽和脂環式炭化水素基（特に、シクロアルキル基、シクロアルケニル基）が挙げられる。

[0032] 前記炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。

[0033] 前記基の2以上が連結した基としては、例えば、ベンジル、2-フェニルエテニル、1-シクロペンチルエチル、1-シクロヘキシルエチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル基等が挙げられる。

[0034] 前記炭素数2～24のアシル基には、脂肪族アシル基及び芳香族アシル基が含まれる。前記脂肪族アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ステアロイル、オレオイル基等の飽和又は不飽和脂肪族アシル基が挙げられる。前記芳香族アシル基としては、例えば、ベンゾイル、トルオイル、ナフトイル基等が挙げられる。

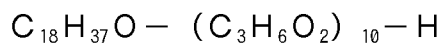
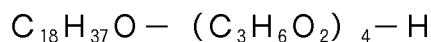
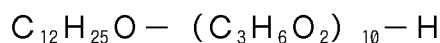
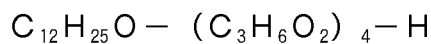
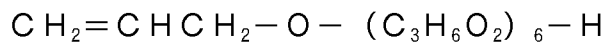
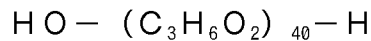
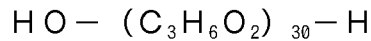
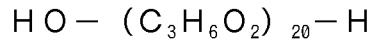
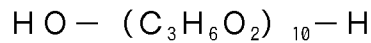
[0035] R^{al} としては、なかでも、水素原子、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基（中でも炭素数8～18の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、特に炭素数10～18の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）、直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基（中でも炭素数2～18の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基、特に炭素数2～8の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基）、又は脂肪族アシル基（特に、炭素数10～18の飽和脂肪族アシル基）が好ましく、特に、水素原子、前記アルキル基、又は前記アルケニル基が好ましい。

[0036] 式(a-1)中、 n は括弧内に示されるグリセリン単位の平均重合度を示す。 n の値は2～60の整数であり、 n の値の下限は、好ましくは5、より好ましくは10、更に好ましくは15、特に好ましくは20、最も好ましくは25、とりわけ好ましくは30である。 n の値の上限は、好ましくは55、より好ましくは50、特に好ましくは45、最も好ましくは40である。式(a-1)で表され、式中の n の値が前記範囲である化合物は、半導体基板表面に付着して塗膜を形成し易く、塗膜形成により、半導体基板表面から一旦剥離した不純物が再付着するのを防止することができ、前記不純物の半導体基板表面への残留を極めて低く抑制、若しくは防止することができる。

[0037] 式(a-1)で表される化合物の重量平均分子量は100以上10000未満であり、好ましくは300～8000、より好ましくは500～6000、特に好ましくは1000～5000、最も好ましくは2000～4000で

ある。

[0038] 式 (a-1) で表される化合物としては、なかでも、下記式で表される化合物から選択される少なくとも 1 種を使用することが好ましい。



[0039] 式 (a-1) で表される化合物のうち、ポリグリセリン（すなわち、式中の R^a が水素原子である化合物）としては、例えば、商品名「PGL 03P」（ポリ（3）グリセリン）、「PGL 06」（ポリ（6）グリセリン）、「PGL 10PSW」（ポリ（10）グリセリン）、「PGL 20PW」（ポリ（20）グリセリン）、「PGL XPW」（ポリ（40）グリセリン）（以上、（株）ダイセル製）等の市販品を好適に使用することができる。

[0040] 式 (a-1) で表される化合物のうち、ポリグリセリン誘導体（すなわち、式中の R^{a1} がヒドロキシル基を有していてもよい炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、又は炭素数 2 ～ 24 のアシル基である化合物）は、様々の方法を用いて製造することができる。ポリグリセリン誘導体の製造方法としては、例えば、下記方法等が挙げられるが、本発明におけるポリグリセリン誘導体は、当該方法で製造されたものに限定されない。

(1) R^{a1}OH (R^{a1} は前記に同じ) に 2, 3-エポキシ-1-プロパノールを付加重合する方法

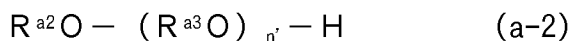
(2) ポリグリセリンに、アルキルハライド（例えば、 $\text{R}^{a1'}\text{X}$: X はハロゲン

原子を示す。R^{a1'}は炭素数1～18の炭化水素基を示す)、カルボン酸(例えば、R^{a1''}OH: R^{a1''}は炭素数2～24のアシル基を示す)、又はその誘導体(例えば、カルボン酸ハライド、酸無水物等)を縮合させる方法

[0041] 上記方法(1)において、付加反応はアルカリ触媒の存在下で行うことが好ましい。アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、金属ナトリウム、水素化ナトリウム等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0042] 上記方法(2)において原料として使用するポリグリセリンとしては、上述の市販品を好適に使用することができる。

[0043] (式(a-2)で表される化合物)



(式中、R^{a2}は、水素原子、炭素数1～18の炭化水素基、又は炭素数2～24のアシル基を示し、R^{a3}はエチレン基又はプロピレン基を示す。n'は括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、2～60の整数である)

[0044] 式(a-2)中のR^{a2}における炭素数1～18の炭化水素基、及び炭素数2～24のアシル基としては、上記R^{a1}における例と同様の例が挙げられる。

[0045] R^{a2}における炭素数1～18の炭化水素基としては、なかでも、ラウリル基、ミリスチル基、ステアリル基等の炭素数8～18(特に好ましくは8～15、最も好ましくは10～15)の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基;オレイル基等の炭素数8～20(特に好ましくは8～15、最も好ましくは10～15)の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が好ましい。

[0046] n'としては、なかでも、6～12が好ましく、特に好ましくは8～10である。

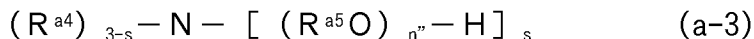
[0047] 式(a-2)で表される化合物の重量平均分子量は100以上10000未満であり、好ましくは500～8000、より好ましくは1000～7000、特に好ましくは2000～7000、最も好ましくは3000～7000

である。

[0048] また、特に上記式 (a-1) で表される化合物と併用する場合は、式 (a-2) で表される化合物の重量平均分子量は、好ましくは 100 以上 1000 未満、より好ましくは 100 ~ 800 である。

[0049] 式 (a-2) で表される化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、2-ドデカノール、1-トリデカノール、2-トリデカノール、ミリスチルアルコール、2-テトラデカノール、ステアリルアルコール等の飽和アルコール（1級又は2級アルコール）のエチレンオキサイド付加物；オレイルアルコール、リノリルアルコール等の不飽和アルコール（1級又は2級アルコール）のエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0050] （式 (a-3) で表される化合物）



（式中、 R^{a4} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、 R^{a5} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n'' は丸括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、3 ~ 15 の整数である。 s は 1 又は 2 を示す。 s が 1 である場合、2 個の R^{a4} は同一であってもよく、異なってもよい。また、 s が 2 である場合、2 個の角括弧内の基は、同一であってもよく、異なってもよい）

[0051] 式 (a-3) 中の R^{a4} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、2-メチル-1-プロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、3, 3-ジメチル-2-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 t -アミル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル、 n -オクチル、イソオクチル、 n -デシル、4-デシル、イソデシル、ドデシル (= n -ラウリル)、イソドデシル、テトラデシル (= ミリスチル)、イソミリスチル、 n -ヘキシルデシル、2-ヘキシルデシル、セチル、イソセチル、ステアリル、イソステアリル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

- [0052] 式 (a-3) で表される化合物としては、例えば、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ココナッツアミン等のモノアルキルアミンのエチレンオキサイド付加物；プロピルメチルアミン、ブチルメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルエチルアミン、ブチルエチルアミン、ジプロピルアミン、ブチルプロピルアミン等のジアルキルアミンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。
- [0053] 式 (a-3) で表される化合物の重量平均分子量は 100 以上 10000 未満であり、好ましくは 500～8000、より好ましくは 1000～7000、特に好ましくは 2000～7000、最も好ましくは 3000～7000 である。
- [0054] 本発明の半導体基板洗浄剤における成分 (A) の含有量 (2 種以上含有する場合はその総量) は、半導体基板洗浄剤全量の例えば 0.1 重量%以上、好ましくは 0.1～5 重量%、より好ましくは 0.1～3 重量%、特に好ましくは 0.1～2 重量%、最も好ましくは 0.2～1 重量%である。
- [0055] 本発明の半導体基板洗浄剤としては、成分 (A) として式 (a-1) で表される化合物及び／又は式 (a-2) で表される化合物を少なくとも含有することが好ましい。
- [0056] 成分 (A) 全量における式 (a-1) で表される化合物の含有量の占める割合は、例えば 60 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、特に好ましくは 80 重量%以上、最も好ましくは 90 重量%以上である。
- [0057] 従って、式 (a-1) で表される化合物の含有量は、半導体基板洗浄剤全量の例えば 0.1 重量%以上、好ましくは 0.1～5 重量%、より好ましくは 0.1～3 重量%、特に好ましくは 0.1～2 重量%、最も好ましくは 0.2～1 重量%である。
- [0058] 本発明の半導体基板洗浄剤に含まれる成分 (A) 全量における式 (a-2) で表される化合物 (好ましくは、式 (a-2) で表される化合物であって、重量平均分子量が 1000 以上 10000 未満 (好ましくは 800 以上 10000

未満)の化合物)の含有量の占める割合は、例えば60重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。

[0059] 従って、式(a-2)で表される化合物(好ましくは、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が1000以上10000未満(好ましくは800以上10000未満)の化合物)の含有量は、半導体基板洗浄剤全量の例えば0.1重量%以上、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~3重量%、特に好ましくは0.1~2重量%、最も好ましくは0.2~1重量%である。

[0060] 本発明の半導体基板洗浄剤に含まれる成分(A)全量における式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物の合計含有量の占める割合は、例えば60重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。

[0061] 従って、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物の合計含有量は、半導体基板洗浄剤全量の例えば0.1重量%以上、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~3重量%、特に好ましくは0.1~2重量%、最も好ましくは0.2~1重量%である。

[0062] また、特に、成分(A)として、式(a-1)で表される化合物と、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満(好ましくは100~800)である化合物とを含有する場合、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満(好ましくは100~800)である化合物の含有量は、式(a-1)で表される化合物1重量部に対して、例えば0.01~0.50重量部、好ましくは0.05~0.5重量部、特に好ましくは0.05~0.3重量部である。

[0063] また、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満(好ましくは100~800)の化合物の含有量は、半導体基板洗浄剤全量の、例えば0.001~0.3重量%、好ましくは0.001~0.2重量%、特に好ましくは0.001~0.1重量%、最も好ましく

は0.001～0.01重量%である。

[0064] また、本発明の半導体基板洗浄剤は、式(a-1)で表される化合物に対応するポリグリセリンジエーテルやポリグリセリンジエステルを含んでいてもよいが、この場合、式(a-1)で表される化合物と、対応するポリグリセリンジエーテル、及びポリグリセリンジエステルの合計含有量における、式(a-1)で表される化合物の含有量の占める割合は75重量%以上であることが好ましく、より好ましくは85重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。また、前記式(a-1)で表される化合物に対応するポリグリセリンジエーテルやポリグリセリンジエステルの含有量は、本発明の半導体基板洗浄剤全量の、5重量%以下が好ましく、特に好ましくは1重量%以下である。尚、各成分の含有割合は、高速液体クロマトグラフィーで各成分を溶離し、示差屈折率検出器でピーク面積を算出した時の面積比から求められる。

[0065] (成分(B))

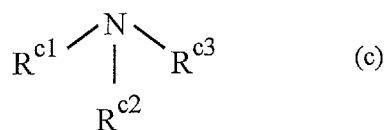
本発明の半導体基板洗浄剤は水を必須成分とする。水としては、不純物の除去性、及び前記不純物の再付着防止性に優れる点で、電気伝導率(25℃における)が小さい水を使用することが好ましく、電気伝導率が、例えば0.055～0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (好ましくは0.056～0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、特に好ましくは0.057～0.08 $\mu\text{S}/\text{cm}$)である水を使用することが好ましく、特に超純水を使用することが好ましい。尚、水の電気伝導率は、JIS K0552に準拠した方法で測定できる。

[0066] 本発明の半導体基板洗浄剤における水の含有量としては、半導体基板洗浄剤全量の例えば60.0～99.9重量%、好ましくは70.0～99.9重量%、さらに好ましくは85.0～99.9重量%、特に好ましくは90.0～99.9重量%である。

[0067] (成分(C))

本発明の半導体基板洗浄剤は、不純物(特に、研磨材に含まれる砥粒等)の除去効率を向上することができる点で、アミンを1種又は2種以上含有することが好ましい。前記アミンは、例えば、下記式(c)で表される。

[化2]



(式中、 $\text{R}^{\text{c1}} \sim \text{R}^{\text{c3}}$ は同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基若しくはアミノ基を有していてもよい炭化水素基、又は前記基の2個以上が連結基を介して結合した基を示す。 $\text{R}^{\text{c1}} \sim \text{R}^{\text{c3}}$ から選択される2つ以上の基は互いに結合して、式中の窒素原子と共に環を形成していてもよい)

[0068] 前記 $\text{R}^{\text{c1}} \sim \text{R}^{\text{c3}}$ における炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの2個以上が連結した基が含まれる。なかでも、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基、炭素数6～10のアリール基が好ましい。前記シクロアルキル基、シクロアルケニル基、及びアリール基に含まれる脂環又は芳香環には置換基（例えば、炭素数1～3のアルキル基）が結合していても良い。

[0069] 前記連結基としては、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{c4}}-$ （ R^{c4} は炭化水素基を示し、 $\text{R}^{\text{c1}} \sim \text{R}^{\text{c3}}$ における炭化水素基と同様の例を挙げることができる）等が挙げられる。

[0070] 前記 $\text{R}^{\text{c1}} \sim \text{R}^{\text{c3}}$ から選択される2つ以上の基が互いに結合して、式中の窒素原子と共に形成していてもよい環としては、例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の5員環；イソシアヌル環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の6員環等が挙げられる。また、前記環には、脂環、芳香環、芳香族性複素環、及び非芳香属性複素環から選択される環が縮合していてもよい。

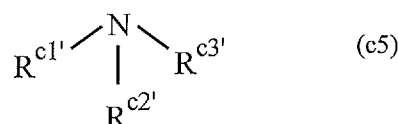
[0071] 式(c)で表されるアミンには、脂肪族アミン(c1)、脂環式アミン(c2)、芳香族アミン(c3)、複素環式アミン(c4)、及びアルカノールアミン(c5)が含まれる。

- [0072] 前記脂肪族アミン (c1) としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ヘキシルアミン等のモノアルキルアミン；ジメチルアミン、エチルメチルアミン、プロピルメチルアミン、ブチルメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、トリ n-プロピルアミン、トリ n-ブチルアミン等のトリアルキルアミン；2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。
- [0073] 前記脂環式アミン (c2) としては、例えば、イソホロンジアミン、1, 2-シクロヘキサンジアミン等が挙げられる。
- [0074] 前記芳香族アミン (c3) としては、例えば、アニリン、1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、1, 3-キシリレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 3-アントラセンジアミン等の芳香族アミン等が挙げられる。
- [0075] 前記複素環式アミン (c4) としては、例えば、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。
- [0076] 前記アルカノールアミン (c5) としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチル-2-アミノエタノール、N, N-ジエチル-2-アミノエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N-(アミノエチル)エタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノエタノール)等が挙げられる。
- [0077] 式(c)で表されるアミンとしては、なかでも、アルカノールアミン (c5)

）が好ましく、特に、式（c）中の $R^{c1} \sim R^{c3}$ が、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基若しくはアミノ基を有していてもよい脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）であり、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ のうち少なくとも1つはヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）である化合物が好ましく、とりわけ、式（c）中の $R^{c1} \sim R^{c3}$ が、同一又は異なって、水素原子、又は脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）であり、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ のうち少なくとも1つはヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）である化合物が好ましい。

[0078] すなわち、式（c）で表されるアミンとしては、下記式（c5）で表されるアルカノールアミンが好ましい。

[化3]



（式中、 $R^{c1'}$ 、 $R^{c2'}$ は、同一又は異なって、水素原子又は脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）であり、 $R^{c3'}$ はヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基（好ましくは、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基）である）

[0079] アミンの含有量としては、成分（A）1重量部に対して、例えば0.2～2.0重量部、好ましくは0.3～1.5重量部、特に好ましくは0.5～1.2重量部である。

[0080] アミンの含有量としては、式（a-1）で表される化合物1重量部に対して、例えば0.2～2.0重量部、好ましくは0.3～1.5重量部、特に好ましくは0.5～1.2重量部である。

[0081] また、アミンの含有量としては、半導体基板洗浄剤全量の、例えば5.0重量%以下、好ましくは0.01～1.0重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。

[0082] また、アミンの含有量は、アミンを添加後の半導体基板洗浄剤のpHが、

例えば 5.0～12.0（好ましくは 7.0～11.0、さらに好ましくは 8.5～10.5）となる範囲であることが好ましい。

[0083] 本発明の半導体基板洗浄剤がアミンを上記範囲で含有すると、金属の腐食を防止しつつ、半導体基板に付着した砥粒等の不純物をより一層速やかに除去することが可能となる点で好ましい。

[0084] （成分（D））

本発明の半導体基板洗浄剤は、不純物（特に、金属研磨屑）の除去効率を更に向上することができる点で、過酸化水素を含有することが好ましい。

[0085] 過酸化水素の含有量としては、成分（A）1重量部に対して、例えば 0.1～3.0重量部、好ましくは 0.2～2.0重量部、特に好ましくは 0.3～1.5重量部である。

[0086] 過酸化水素の含有量としては、式（a-1）で表される化合物 1重量部に対して、例えば 0.1～3.0重量部、好ましくは 0.2～2.0重量部、特に好ましくは 0.3～1.5重量部である。

[0087] また、過酸化水素の含有量としては、半導体基板洗浄剤全量の、例えば 5.0重量%以下、好ましくは 0.01～2.0重量%、特に好ましくは 0.05～1.0重量%である。

[0088] 本発明の半導体基板洗浄剤が過酸化水素を上記範囲で含有すると、金属の腐食を防止しつつ、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物をより一層速やかに除去することが可能となる。過酸化水素の含有量が過剰となると、金属の腐食を防止することが困難となる傾向がある。

[0089] （その他）

本発明の半導体基板洗浄剤は、塩化物イオン含有量が例えば 0.01～50ppmであることが、金属の腐食防止性を一層向上する効果が得られる点で好ましい。

[0090] 本発明の半導体基板洗浄剤中の塩化物イオン含有量は、例えば、塩酸水溶液を添加することで調整することができる。

[0091] 本発明の半導体基板洗浄剤は、更に、必要に応じて他の成分〔例えば、金

属腐食防止剤（アデニン、アデノシン、チアゾール、イミダゾール等）、ポリフェノール系還元剤（カテコール、カフェイン酸、アリザリン、エンドクロシン、ウルシオール、フラボン、レゾルシノール、ヒドロキノン、エモジン、ピロガロール等）、第4級アンモニウムヒドロキシド（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等）]を1種又は2種以上含有することができる。

[0092] （半導体基板洗浄剤の製造方法）

本発明の半導体基板洗浄剤は、成分（A）、成分（B）に、必要に応じて他の成分（例えば、上記成分（C）、成分（D）、塩酸等から選択される少なくとも1種）を混合することにより調製することができる。

[0093] 本発明の半導体基板洗浄剤全量（100重量%）における、成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（D）の合計含有量の占める割合は、例えば、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

[0094] 本発明の半導体基板洗浄剤は成分（A）と成分（B）を少なくとも含有するため、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去することができ、また、除去された不純物が再付着することを防止することができる。従って、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて半導体基板を洗浄すれば、前記不純物の残留を極めて低く抑制、若しくは防止することができる。更に、本発明の半導体基板洗浄剤は金属を腐食することがない。そのため、金属配線を有さない半導体基板の洗浄はもちろん、金属配線を有する半導体基板の洗浄にも好適に使用できる。

[0095] （半導体素子の製造方法）

本発明の半導体素子の製造方法は、下記工程を繰り返すことにより多層配線構造を有する半導体素子を製造することを特徴とする。

工程（1）：半導体基板上に層間絶縁膜を介して金属配線を形成する

工程（2）：半導体基板における金属配線形成面に平坦化処理を施す

工程（３）：平坦化処理が施された半導体基板を、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する

[0096] 工程（１）は半導体基板上に層間絶縁膜を介して金属配線（Ｃｕ配線、Ａｌ配線等）を形成する工程であり、金属配線の形成方法としては、特に制限がなく、ＲＩＥ技術により金属塗膜をエッチングして配線パターンを形成し、その間隙に絶縁膜（例えば、結晶シリコン膜、アモルファスシリコン膜、酸化シリコン膜（ＳｉＯ₂膜）、窒化シリコン膜（ＳｉＮ膜）を成膜する方法や、絶縁膜をエッチングして配線パターン形状を有するくぼみを設け、得られたくぼみに金属を埋め込む方法（ダマシン法）等が挙げられる。金属配線としてＣｕ配線を形成する場合は、ダマシン法を採用することが好ましい。

[0097] 工程（２）は、金属配線が形成された後の半導体基板における、金属配線形成面を平坦化する工程である。平坦化には、アルミナやシリカ等の砥粒や有機添加剤等を含む研磨材（スラリー）を用いて研磨するＣＭＰ（化学的機械的研磨）が好適に利用される。研磨材の使用量や研磨速度は適宜調整することができる。

[0098] 工程（３）は、平坦化処理が施された半導体基板を、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄することで、平坦化処理の際に発生した研磨屑や研磨材に含まれる砥粒等の不純物を除去する工程である。本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する方法としては、例えば、本発明の半導体基板洗浄剤を槽に貯め、その中に平坦化処理後の半導体基板を浸漬（例えば室温で１～１５分程度）する方法や、本発明の半導体基板洗浄剤を平坦化処理後の半導体基板に吹き付ける方法等が挙げられる。また、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する際には、超音波洗浄、ブラシ洗浄、ジェット洗浄等の物理的洗浄を併せて行うこともできる。

[0099] 本発明の半導体素子の製造方法では、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて半導体基板を洗浄するため、金属配線を形成後の半導体基板であっても、金属配線を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去することができ、また、一旦除去された不純物が再付着することを防止

することができる。そのため、半導体基板上に前記不純物が残留することを防止することができる。

[0100] そして、本発明の半導体素子の製造方法によれば、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて半導体基板を洗浄する工程を経ることで、半導体基板上に前記不純物が残留することがないため、従来、不純物の残留によって引き起こされていた配線の短絡や電気抵抗の上昇を防止することができ、歩留まりの低下を防止し、高精度の半導体素子を効率よく製造することができる。

実施例

[0101] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0102] 実施例 1 ～ 13

表 1 に記載の処方（単位：重量部）に従って各成分を配合して洗浄剤を得た。得られた洗浄剤は、金属配線を腐食するものではなかった。

[0103] 比較例 1 ～ 7

表 2 に記載の処方（単位：重量部）に従って各成分を配合して洗浄剤を得た。

[0104] 実施例及び比較例で得られた洗浄剤について、金属不純物除去性を以下の方法で評価した。

[0105] <金属不純物除去性－1>

金属不純物除去性－1 の評価は、以下に示す手順によりおこなった。

(1) 酸化シリコン単層膜を有するウェハの前処理

酸化シリコン単層膜を有するシリコンウェハ（商品名「P－TEOS 1.5 μ 」、アドバンテック社製、酸化シリコン単層膜の厚み：1.5 μ m）を、縦1.0cm×横2.0cmの切片に切断し、10%酢酸水溶液に1分間浸漬した後、超純水で洗浄した。

(2) 金属イオンを含有する水溶液の調製

硝酸亜鉛0.1g、硝酸鉄0.1g、及び硝酸マグネシウム0.1gに、全量が100gになるように水を加え、亜鉛、鉄、マグネシウムの金属イオ

ンをそれぞれ0.1%含有する金属イオン水溶液を調製した。

(3) 金属イオン水溶液によるウェハの汚染処理

(1)において前処理されたウェハ切片を、(2)において調製された金属イオン水溶液10gに1分間浸漬した後、窒素ブローで乾燥させることにより、ウェハ表面に金属イオンを付着させた。

(4) ウェハの洗浄

汚染処理されたウェハ切片を、実施例及び比較例で得られた各洗浄剤10gに浸漬し、25℃で3分間静置した後、洗浄剤から取り出した。

(5) 洗浄剤中に溶出した金属イオン濃度の測定

ウェハ洗浄終了後、ウェハを取り出した洗浄剤5gに0.1%硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整した。その後、全量が10gになるまで超純水を加えたものを測定液とした。

得られた測定液中に含有する亜鉛、鉄、及びマグネシウム金属イオンの濃度を、ICP-MS分析装置（誘導結合プラズマ質量分析装置、アジレントテクノロジー社製、Agilent 7500cs型）を用いて測定し、金属不純物除去性を下記基準で判定した。

<評価基準>

○（非常に良好）：金属イオン濃度が 1.5 ng/cm^2 以上

△（良好）：金属イオン濃度が 0.5 ng/cm^2 以上、 1.5 ng/cm^2 未満

×（不良）：金属イオン濃度が 0.5 ng/cm^2 未満

[0106] <金属不純物除去性－2>

金属不純物除去性－2の評価は、酸化シリコン単層膜を有するシリコンウェハに代えて、単結晶シリコン単層膜を有するシリコンベアウェハ（商品名「ベアウェハ」、アドバンテック社製、単結晶シリコン単層膜の厚み： $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した以外は、<金属不純物除去性－1>と同様の方法で評価した。

[0107]

[表1]

[0108] [表2]

表2		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
洗浄剤	a-1	—	—	—	—	—	—	—
	a-2	—	—	—	—	—	—	—
	a-3	—	—	—	—	—	—	—
	a-4	—	—	—	—	—	—	—
	a-5	—	0.3	—	—	0.5	—	—
	a-6	—	—	0.3	—	—	0.5	—
	a-7	—	—	—	0.3	—	—	0.5
洗浄剤	超純水	97.3	99.38	99.38	99.38	99.18	99.18	99.18
	c-1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	30%過酸化水素水	—	—	—	—	—	—	—
	塩酸水溶液(100ppm)	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	塩酸水溶液(1000ppm)	2.5	—	—	—	—	—	—
洗浄剤における塩化物イオン含有量 (ppm)		25	—	—	—	—	—	—
評価	金属不純物除去性-1	×	×	×	×	×	×	×
	金属不純物除去性-2	×	×	×	×	×	×	×

[0109] 尚、表中の記号は以下の化合物を表す。

a-1 : ポリ (40) グリセリン、商品名「PGL XPW」、重量平均分子量 : 2981、(株)ダイセル製

a-2 : ポリエチレングリコール、重量平均分子量 : 6000

a-3 : ポリエチレングリコール、重量平均分子量 : 4000

a-4 : ラウリルアルコールのエチレンオキサイド9モル付加物、重量平均分子量 : 581

a-5 : ヒドロキシエチルセルロース、重量平均分子量 : 25万

a-6 : ポリビニルピロリドン、重量平均分子量 : 4 万

a-7 : ポリエチレングリコール、重量平均分子量 : 2 万

c-1 : N, N-ジメチル-2-アミノエタノール

[0110] 実施例から、本発明の半導体基板洗浄剤は、金属の腐食防止性と、金属不純物除去性とを併せ持つことが分かった。従って、本発明の半導体基板洗浄剤は、金属配線を有さない半導体基板の洗浄はもちろん、金属配線を有する半導体基板の洗浄にも好適に使用できる。

[0111] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 下記成分 (A) 及び成分 (B) を少なくとも含有する半導体基板洗浄剤。

成分 (A) : 重量平均分子量が 100 以上 10000 未満の水溶性オリゴマー

成分 (B) : 水

[2] 成分 (A) が、式 (a-1) で表される化合物、式 (a-2) で表される化合物、及び式 (a-3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物である、[1]に記載の半導体基板洗浄剤。

[3] 成分 (A) が、式 (a-1) で表される化合物及び／又は式 (a-2) で表される化合物である、[1]に記載の半導体基板洗浄剤。

[4] 成分 (A) の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の 0.1 重量%以上である、[1]～[3]の何れか 1 つに記載の半導体基板洗浄剤。

[5] 成分 (A) 全量における式 (a-1) で表される化合物の含有量の占める割合が 60 重量%以上 (好ましくは 70 重量%以上、特に好ましくは 80 重量%以上、最も好ましくは 90 重量%以上) である、[2]～[4]の何れか 1 つに記載の半導体基板洗浄剤。

[6] 式 (a-1) で表される化合物の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の 0.1 重量%以上 (好ましくは 0.1～5 重量%、より好ましくは 0.1～3 重量%、特に好ましくは 0.1～2 重量%、最も好ましくは 0.2～1 重量%)

）である、[2]～[5]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[7] 成分(A)全量における式(a-2)で表される化合物（好ましくは、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が1000以上10000未満（好ましくは800以上10000未満）の化合物）の占める割合が60重量%以上（好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上）である、[2]～[6]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[8] 式(a-2)で表される化合物（好ましくは、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が1000以上10000未満（好ましくは800以上10000未満）の化合物）の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の0.1重量%以上（好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.1～2重量%、最も好ましくは0.2～1重量%）である、[2]～[7]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[9] 成分(A)全量における式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物の合計含有量の占める割合が60重量%以上（好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上）である、[2]～[8]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[10] 式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物の合計含有量が、半導体基板洗浄剤全量の0.1重量%以上（好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.1～2重量%、最も好ましくは0.2～1重量%）である、[2]～[9]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[11] 成分(A)として、式(a-1)で表される化合物と、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満（好ましくは100～800）である化合物とを、式(a-1)で表される化合物1重量部に対して、式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満（好ましくは100～800）である化合物を0.01～0.50重量部（好ましくは0.05～0.5重量部、特に好ましくは0.

0.5～0.3重量部)の割合で含有する、[2]～[10]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[12] 式(a-2)で表される化合物であって、重量平均分子量が100以上1000未満(好ましくは100～800)の化合物の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の0.001～0.3重量%(好ましくは0.001～0.2重量%、特に好ましくは0.001～0.1重量%、最も好ましくは0.001～0.01重量%)である、[2]～[11]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[13] 成分(B)が、電気伝導率(25℃における)が0.055～0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (好ましくは0.056～0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、特に好ましくは0.057～0.08 $\mu\text{S}/\text{cm}$)の水である、[1]～[12]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[14] 塩化物イオン含有量が0.01～50 ppmである、[1]～[13]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

[15] 下記成分(C)を含有する、[1]～[14]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

成分(C)：アミン

[16] 成分(C)が、式(c5)で表されるアルカノールアミンである、[15]に記載の半導体基板洗浄剤。

[17] 成分(C)の含有量が、成分(A)1重量部に対して0.1～2.0重量部である、[15]又は[16]に記載の半導体基板洗浄剤。

[18] 下記成分(D)を、成分(A)1重量部に対して0.1～3.0重量部含有する、[1]～[17]の何れか1つに記載の半導体基板洗浄剤。

成分(D)：過酸化水素

[19] 下記工程を繰り返すことにより多層配線構造を有する半導体素子を製造する、半導体素子の製造方法。

工程(1)：半導体基板上に層間絶縁膜を介して金属配線を形成する

工程(2)：半導体基板における金属配線形成面に平坦化処理を施す

工程（３）：平坦化処理が施された半導体基板を、[１]～[１８]の何れか１つに記載の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する

産業上の利用可能性

[0112] 本発明の半導体基板洗浄剤は、配線等を形成する金属を腐食することなく、半導体基板に付着した金属研磨屑等の不純物を除去することができ、また、除去された不純物の再付着を防止することができる。そのため、本発明の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄すれば、半導体基板上における前記不純物の残留を極めて低く抑制、若しくは防止することができる。

そして、本発明の半導体基板洗浄剤を使用して半導体基板を洗浄すれば、従来、前記不純物の残留によって引き起こされていた配線の短絡や電気抵抗の上昇を防止することができ、歩留まりの低下を防止し、高精度の半導体素子を効率よく製造することができる。

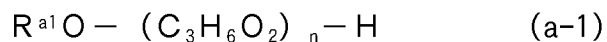
請求の範囲

[請求項1] 下記成分（A）及び成分（B）を少なくとも含有する半導体基板洗浄剤。

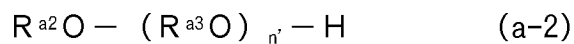
成分（A）：重量平均分子量が100以上10000未満の水溶性オリゴマー

成分（B）：水

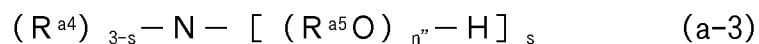
[請求項2] 成分（A）が、下記式（a-1）で表される化合物、下記式（a-2）で表される化合物、及び下記式（a-3）で表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の半導体基板洗浄剤。



（式中、 R^{a1} は、水素原子、ヒドロキシル基を有していてもよい炭素数1～18の炭化水素基、又は炭素数2～24のアシル基を示す。 n は括弧内に示されるグリセリン単位の平均重合度を示し、2～60の整数である）



（式中、 R^{a2} は、水素原子、炭素数1～18の炭化水素基、又は炭素数2～24のアシル基を示し、 R^{a3} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n' は括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、2～60の整数である）



（式中、 R^{a4} は、炭素数1～20のアルキル基を示し、 R^{a5} はエチレン基又はプロピレン基を示す。 n'' は丸括弧内に示されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の平均重合度を示し、3～15の整数である。 s は1又は2を示す。 s が1である場合、2個の R^{a4} は同一であってもよく、異なってもよい。また、 s が2である場合、2個の角括弧内の基は、同一であってもよく、異なってもよい）

[請求項3] 成分（Ａ）の含有量が、半導体基板洗浄剤全量の０．１重量％以上である、請求項１又は２に記載の半導体基板洗浄剤。

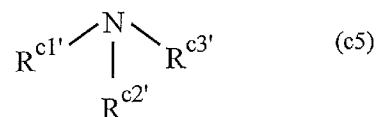
[請求項4] 塩化物イオン含有量が０．０１～５０ppmである、請求項１～３の何れか１項に記載の半導体基板洗浄剤。

[請求項5] 下記成分（Ｃ）を含有する、請求項１～４の何れか１項に記載の半導体基板洗浄剤。

成分（Ｃ）：アミン

[請求項6] 成分（Ｃ）が、下記式（c5）で表されるアルカノールアミンである、請求項５に記載の半導体基板洗浄剤。

[化1]



（式中、 $\text{R}^{\text{c1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{c2}'}$ は、同一又は異なって、水素原子又は脂肪族炭化水素基であり、 $\text{R}^{\text{c3}'}$ はヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基である）

[請求項7] 成分（Ｃ）の含有量が、成分（Ａ）１重量部に対して０．１～２．０重量部である、請求項５又は６に記載の半導体基板洗浄剤。

[請求項8] 下記成分（Ｄ）を、成分（Ａ）１重量部に対して０．１～３．０重量部含有する、請求項１～７の何れか１項に記載の半導体基板洗浄剤。

成分（Ｄ）：過酸化水素

[請求項9] 下記工程を繰り返すことにより多層配線構造を有する半導体素子を製造する、半導体素子の製造方法。

工程（１）：半導体基板上に層間絶縁膜を介して金属配線を形成する

工程（２）：半導体基板における金属配線形成面に平坦化処理を施す

工程（３）：平坦化処理が施された半導体基板を、請求項１～８の何れか１項に記載の半導体基板洗浄剤を用いて洗浄する

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C11D1/68(2006.01)i, C11D1/72(2006.01)i, C11D3/30(2006.01)i, C11D3/39(2006.01)i, C11D7/18(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C11D17/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/304, C11D1/68, C11D1/72, C11D3/30, C11D3/39, C11D7/18, C11D7/26, C11D7/32, C11D17/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-171294 A (JSR CORPORATION) 23 September 2016, paragraphs [0022], [0037], [0039], [0042], [0043], [0047], [0051], [0052], [0065], [0066], [0070], [0071], [0077], [0083], [0086], [0088] & US 2015/0337245 A1, paragraphs [0035], [0050], [0052], [0055], [0056], [0058], [0064], [0065], [0078], [0079], [0083], [0084], [0090], [0121], [0135], [0139] & KR 10-2015-0133641 A & TW 201546266 A	1, 3, 5, 7, 9 2, 4, 6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02.02.2018	Date of mailing of the international search report 13.02.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-109423 A (KAO CORPORATION) 11 June 2015, paragraph [0072] & WO 2015/060293 A1 & EP 3062337 A1, paragraph [0072] & TW 201527506 A & KR 10-2016-0043120 A & CN 105659357 A	2
Y	JP 2014-101476 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 05 June 2014, claim 1, paragraph [0001] (Family: none)	4
Y	JP 2013-501958 A (DONGWOO FINE CHEM CO., LTD.) 17 January 2013, claim 1 & US 2012/0181248 A1, claim 1 & WO 2011/019189 A2 & KR 10-2011-0016418 A & TW 201113652 A & CN 102472985 A	6
Y	JP 2015-512971 A (ENTEGRIS, INC.) 30 April 2015, paragraphs [0036], [0042] & US 2016/0020087 A1, paragraphs [0038], [0044] & WO 2013/123317 A1 & EP 2814895 A1 & TW 201343905 A & KR 10-2014-0139498 A & CN 104508072 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C11D1/68(2006.01)i, C11D1/72(2006.01)i, C11D3/30(2006.01)i, C11D3/39(2006.01)i, C11D7/18(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C11D17/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304, C11D1/68, C11D1/72, C11D3/30, C11D3/39, C11D7/18, C11D7/26, C11D7/32, C11D17/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-171294 A (JSR株式会社) 2016.09.23, 第22, 37, 39, 42, 43, 47, 51, 52, 65, 66, 70, 71,	1, 3, 5, 7, 9
Y	77, 83, 86, 88段落 & US 2015/0337245 A1, 第35, 50, 52, 55, 56, 58, 64, 65, 78, 79, 83, 84, 90, 121, 135, 139段落, & KR 10-2015-0133641 A & TW 201546266 A	2, 4, 6, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.02.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 和樹

50

3252

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-109423 A (花王株式会社) 2015.06.11, 第72段落 & WO 2015/060293 A1 & EP 3062337 A1, 第72段落, & TW 201527506 A & KR 10-2016-0043120 A & CN 105659357 A	2
Y	JP 2014-101476 A (三洋化成工業株式会社) 2014.06.05, 請求項1、第1段落 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2013-501958 A (ドンウ ファインケム カンパニー., リミテッド) 2013.01.17, 請求項1 & US 2012/0181248 A1, 請求項1, & WO 2011/019189 A2 & KR 10-2011-0016418 A & TW 201113652 A & CN 102472985 A	6
Y	JP 2015-512971 A (インテグリス, インコーポレイテッド) 2015.04.30, 第36, 42段落 & US 2016/0020087 A1, 第38, 44段落, & WO 2013/123317 A1 & EP 2814895 A1 & TW 201343905 A & KR 10-2014-0139498 A & CN 104508072 A	8