(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1918698 B
(45)授权公告日 2010.04.07

(21)申请号 200580004481.2

(22)申请日 2005.02.02

(30)优先权数据
032222/2004 2004.02.09 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.08.09

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2005/001521 2005.02.02

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/076332 JA 2005.08.18

(73)专利权人 三菱化学株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 池本慎 森永均

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 赵冬梅

(51)Int.Cl.
H01L 21/304(2006.01)

(56)对比文件
JP 2002-289569 A,2002.10.04, 全文 .
WO 03006598 A1,2003.01.23, 全文 .
JP 2003289060 A,2003.10.10, 全文 .

审查员 智月

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54)发明名称

半导体装置用基板的洗涤液及洗涤方法

(57)摘要

本发明提供半导体装置用基板的洗涤液及洗涤方法，所述半导体装置用基板的洗涤液能够同时去除微粒污染、有机物污染及金属污染而不腐蚀基板表面，并且水冲洗性良好，可以在短时间内高度清洁基板表面。所述半导体装置用基板洗涤液含有：成分(a)有机酸、成分(b)有机碱成分、成分(c)表面活性剂及成分(d)水，该洗涤液的pH大于等于1.5而小于6.5。所述半导体装置用基板的洗涤方法使用该半导体装置用基板洗涤液对表面具有铜膜和低介电常数绝缘膜并且经CMP处理的半导体装置用基板进行洗涤。

CN 1918698 B

1. 半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，在半导体装置用基板的洗涤液中，含有以下成分 (a)、(b)、(c) 及 (d)，而且 pH 大于等于 1.5 而小于 6.5，

成分 (a)：有机酸，其含量为 0.01 重量%～ 30 重量%；

成分 (b)：有机碱成分，其含量为 0.001 重量%～ 30 重量%；

成分 (c)：表面活性剂；

成分 (d)：水。

2. 如权利要求 1 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述半导体装置用基板在表面具有金属配线。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述半导体装置用基板在表面具有低介电常数绝缘膜。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 是具有至少 1 个羧基的碳原子数为 1 ～ 10 的有机化合物。

5. 如权利要求 4 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 是选自由乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸、酒石酸及苹果酸组成的组中的至少一种有机酸。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 用以下的通式 (I) 表示，

$(R^1)_4N^+OH^-$ ...(I)

R^1 表示氢原子，或表示被羟基、烷氧基或卤素取代的或者没有被取代的烷基，4 个 R^1 可以全部相同也可以相互不同，但排除全部同时是氢原子的情况。

7. 如权利要求 6 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 是具有碳数为 1 ～ 4 的烷基和 / 或碳数为 1 ～ 4 的羟烷基的氢氧化季铵。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 是阴离子型表面活性剂。

9. 如权利要求 8 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述阴离子型表面活性剂是选自由烷基磺酸或其盐、烷基苯磺酸或其盐、烷基二苯醚二磺酸或其盐、烷基甲基牛磺酸或其盐、烷基硫酸酯或其盐、烷基醚硫酸酯或其盐以及磺基琥珀酸二酯或其盐组成的组中的至少一种阴离子型表面活性剂。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 的含量为 0.05 重量%～ 10 重量%。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 的含量为 0.01 重量%～ 10 重量%。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 的含量为 0.0003 重量%～ 0.1 重量%。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 和成分 (b) 的重量比率 [成分 (a)/ 成分 (b)] 为 0.8 ～ 5。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 和 (b) 的重量比率 [成分 (c)/ 成分 (b)] 为 0.01 ～ 0.2。

15. 半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，使用含有以下成分 (a)、(b)、(c) 及

(d) 而且 pH 大于等于 1.5 而小于 6.5 的液体来洗涤半导体装置用基板，

成分 (a)：有机酸，其含量为 0.01 重量%～ 30 重量%；

成分 (b)：有机碱成分，其含量为 0.001 重量%～ 30 重量%；

成分 (c)：表面活性剂；

成分 (d)：水。

16. 如权利要求 15 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述半导体装置用基板在基板表面具有铜膜和低介电常数绝缘膜，而且在对基板进行 CMP 处理后洗涤基板。

17. 如权利要求 16 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述 CMP 处理是用含有吡咯系防腐剂的研磨剂进行的。

半导体装置用基板的洗涤液及洗涤方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体装置用基板的洗涤液及半导体装置用基板的洗涤方法。特别涉及下述洗涤液以及采用了该洗涤液的洗涤方法，所述洗涤液在短时间内去除粘附于在表面的一部分或全部表面具有金属配线、低介电常数 (Low-k) 绝缘膜等的半导体装置用基板上的微粒 (particle)、有机污染、金属污染而不腐蚀金属配线。

背景技术

[0002] 在微处理器、存储器、CCD 等半导体装置或 TFT 液晶等平板显示装置的制造工序中，在硅、二氧化硅 (SiO_2) 或玻璃等基板表面以亚微米至亚 0.1 微米的尺度进行图案形成或薄膜形成，在制造的各工序中降低该基板表面的微量污染成为极为重要的课题。在基板表面的污染中，特别是微粒污染、有机物污染及金属污染会降低装置的电特性及收率，因此有必要在进入下一道工序之前极力减少上述污染。为了去除这样的污染，一般利用洗涤液来进行基板表面的洗涤。对于该洗涤，要求无副作用、在短时间内再现性良好地以低成本洗涤出高度清洁的表面。这种要求的水平随着近年来装置的高集成化、低价格化一起变得日益严格。

[0003] 在最近的半导体装置制造工序中，为了使装置高速化 · 高集成化，导入作为配线的低电阻值的新金属材料 (铜等)、作为层间绝缘膜的低介电常数 (Low-k) 的材料。此外，为了形成配线，CMP(Chemical Mechanical Polishing，化学机械抛光) 技术的应用不断发展。在工序之间的洗涤中，采用以往的将酸性或碱性溶液与过氧化氢进行混合的 RCA 洗涤时，对配线材料有腐蚀，因而不能使用。此外，由于多数低介电常数绝缘膜的表面是疏水性的，因而对洗涤液具有排斥作用，由此使其难以进行洗涤。进而，在 CMP 工序后的洗涤中，存在 CMP 所用研磨液 (slurry)(研磨粒子) 对配线或低介电常数绝缘膜的表面具有污染的问题。为了解决这些课题，一直以来尝试了各种洗涤技术的应用。

[0004] 例如，有提案提出了含有下述表面活性剂的洗涤液，该表面活性剂能够去除微粒污染及金属污染而不腐蚀表面的过渡金属、并具有特定结构 (日本特开 2001-284308 号公报)。

[0005] 此外，有提案提出了在分散剂和 / 或表面活性剂中添加了有机酸化合物的洗涤液，该洗涤液用于去除吸附于具有金属配线的基板上的金属杂质及微粒 (日本特开 2001-007071 号公报)。

[0006] 此外，还有提案提出了含有脂肪族聚羧酸类和表面活性剂的洗涤液，利用该洗涤液可使滴加水时的表面接触角为大于等于 70 度的基板的接触角变为小于等于 50 度 (日本特开 2003-318150 号公报)。

[0007] 另外，还有提案提出了含有有机酸和配位剂 (complexing agent) 的洗涤液，该洗涤液能够去除微粒及金属污染而不腐蚀金属配线 (日本特许第 3219020 号公报)。

[0008] 进而，还有提案提出了使表面缺陷大幅度地减少的、将铜和铜合金平坦化的有效方法 (日本特开 2001-156029 号公报)。

[0009] 此外，还有提案提出了在特定的表面活性剂和水中添加碱或有机酸的洗涤液，该洗涤液用于去除附着于基板上的微粒及有机污染而不腐蚀基板表面 (日本特开 2003-289060 号公报)。

发明内容

[0010] 为了将半导体装置进一步高速化、高集成化，近年来在铜等低电阻金属配线材料及被称为低介电常数材料的新材料的引入方面具有快速发展。 为了解决在使用这些材料的半导体装置制造工序中的基板洗涤的诸多问题，有提案提出了上述那样的洗涤法，但是却没有提出能够在短时间内充分去除疏水性低介电常数绝缘膜以及易于腐蚀的铜膜表面上的各种污染的技术，并且要求开发出这样的技术。

[0011] 为了有效地洗涤疏水性的低介电常数绝缘膜表面的污染，利用表面活性剂来提高疏水面的湿润性是重要的。 然而，在以往的技术中，该表面活性剂在使用了超纯水的冲洗 (rinse) 工序中难以被去除 (特别是在铜表面)，因此必需长时间的冲洗，具有妨碍缩短洗涤时间的问题。

[0012] 本发明是为了解决上述问题而完成的，其目的在于提供一种半导体装置用基板的洗涤液及洗涤方法，该洗涤液能够同时去除微粒污染、有机物污染及金属污染而不腐蚀基板表面，并且水冲洗性良好，能够在短时间内高度清洁基板表面。

[0013] 为了解决上述课题，本发明人等反复进行了精心研究，结果发现，含有有机酸、有机碱成分及表面活性剂的特定 pH 值的洗涤液不仅能够同时去除微粒污染、有机物污染及金属污染而不腐蚀基板表面，而且能够提高水冲洗性，能够在短时间内高度清洁基板表面，以至完成了本发明。

[0014] 而且，本发明具有如下要旨。

[0015] 1. 半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，在半导体装置用基板的洗涤液中，含有以下成分 (a)、(b)、(c) 及 (d)，而且 pH 大于等于 1.5 而小于 6.5，

[0016] 成分 (a) ：有机酸 ；

[0017] 成分 (b) ：有机碱成分 ；

[0018] 成分 (c) ：表面活性剂 ；

[0019] 成分 (d) ：水。

[0020] 2. 如上述 1 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述半导体装置用基板在表面具有金属配线。

[0021] 3. 如上述 1 或 2 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述半导体装置用基板在表面具有低介电常数绝缘膜。

[0022] 4. 如上述 1 ～ 3 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 是具有至少 1 个羧基的碳原子数为 1 ～ 10 的有机化合物。

[0023] 5. 如上述 4 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 是选自由乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸、酒石酸及苹果酸组成的组中的至少一种有机酸。

[0024] 6. 如上述 1 ～ 5 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 用以下的通式 (I) 表示，

[0025] $(R^1)_4N^+OH^-$ …(I)

[0026] R^1 表示氢原子，或表示被羟基、烷氧基或卤素取代的或者没有被取代的烷基，4 个 R^1 可以全部相同也可以相互不同，但排除全部同时是氢原子的情况。

[0027] 7. 如上述 6 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 是具有碳原子数为 1 ～ 4 的烷基和 / 或碳原子数为 1 ～ 4 的羟烷基的氢氧化季铵。

[0028] 8. 如上述 1 ～ 7 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 是阴离子型表面活性剂。

[0029] 9. 如上述 8 所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述阴离子型表面活性剂是选自由烷基磺酸或其盐、烷基苯磺酸或其盐、烷基二苯醚二磺酸或其盐、烷基甲基牛磺酸或其盐、烷基硫酸酯或其盐、烷基醚硫酸酯或其盐以及磺基琥珀酸二酯或其盐组成的组中的至少一种阴离子型表面活性剂。

[0030] 10. 如上述 1 ～ 9 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 的含量为 0.05 重量％～ 10 重量％。

[0031] 11. 如上述 1 ～ 10 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (b) 的含量为 0.01 重量％～ 10 重量％。

[0032] 12. 如上述 1 ～ 11 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 的含量为 0.0003 重量％～ 0.1 重量％。

[0033] 13. 如上述 1 ～ 12 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (a) 和成分 (b) 的重量比率 [成分 (a)/ 成分 (b)] 为 0.8 ～ 5。

[0034] 14. 如上述 1 ～ 13 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤液，其特征在于，所述成分 (c) 和成分 (b) 的重量比率 [成分 (c)/ 成分 (b)] 为 0.01 ～ 0.2。

[0035] 15. 半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，使用含有以下成分 (a)、(b)、(c) 及 (d) 而且 pH 大于等于 1.5 而小于 6.5 的液体来洗涤半导体装置用基板，

[0036] 成分 (a) ：有机酸 ；

[0037] 成分 (b) ：有机碱成分 ；

[0038] 成分 (c) ：表面活性剂 ；

[0039] 成分 (d) ：水。

[0040] 16. 如上述 15 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述半导体装置用基板在基板表面具有铜膜和低介电常数绝缘膜，而且在 CMP 处理后洗涤基板。

[0041] 17. 如上述 16 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述 CMP 处理是用含有吡咯系防腐蚀剂的研磨剂进行的。

[0042] 18. 如上述 15 ～ 17 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (a) 是具有至少 1 个羧基的碳原子数为 1 ～ 10 的有机化合物。

[0043] 19. 如上述 18 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (a) 是选自由乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸、酒石酸及苹果酸组成的组中的至少一种有机酸。

[0044] 20. 如上述 15 ～ 19 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (b) 用以下的通式 (I) 表示，

[0045] $(R^1)_4N^+OH^-$ ...(I)

[0046] R^1 表示氢原子，或表示被羟基、烷氧基或卤素取代的或者没有被取代的烷基，4 个 R^1 可以全部相同也可以相互不同，但排除全部同时是氢原子的情况。

[0047] 21. 如上述 20 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (b) 是具有碳原子数为 1 ～ 4 的烷基和 / 或碳原子数为 1 ～ 4 的羟烷基的氢氧化季铵。

[0048] 22. 如上述 15 ～ 21 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (c) 是阴离子型表面活性剂。

[0049] 23. 如上述 22 所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述阴离子型表面活性剂是选自由烷基磺酸或其盐、烷基苯磺酸或其盐、烷基二苯醚二磺酸或其盐、烷基甲基牛磺酸或其盐、烷基硫酸酯或其盐、烷基醚硫酸酯或其盐以及磺基琥珀酸二酯或其盐组成的组中的至少一种阴离子型表面活性剂。

[0050] 24. 如上述 15 ～ 23 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (a) 的含量为 0.05 重量％～ 10 重量％。

[0051] 25. 如上述 15 ～ 24 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (b) 的含量为 0.01 重量％～ 10 重量％。

[0052] 26. 如上述 15 ～ 25 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (c) 的含量为 0.0003 重量％～ 0.1 重量％。

[0053] 27. 如上述 15 ～ 26 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (a) 和成分 (b) 的重量比率 [成分 (a)/ 成分 (b)] 为 0.8 ～ 5。

[0054] 28. 如上述 15 ～ 27 中的任一项所述的半导体装置用基板的洗涤方法，其特征在于，所述成分 (c) 和成分 (b) 的重量比率 [成分 (c)/ 成分 (b)] 为 0.01 ～ 0.2。

[0055] 通过本发明，能够同时去除附着于下述半导体装置用基板的微粒 (particle)、有机污染以及金属污染而不腐蚀基板的表面，所述基板的一部分表面或全部表面具有硅等半导体材料、或具有诸如氮化硅、氧化硅、玻璃、低介电常数材料等绝缘材料、或具有过渡金属或过渡金属化合物等。 而且，本发明方法中所用的洗涤液具有良好的水冲洗性，所以可以在短时间内高度清洁基板表面，因而若将本发明作为在半导体装置或显示装置等的制造工序中的污染半导体装置用基板的洗涤处理技术，则在工业上非常有用。在此，水冲洗性良好是指，将洗涤后的基板用水冲洗时，洗涤液、微粒、有机污染以及金属污染易于从基板表面去除。

具体实施方式

[0056] 以下详细说明本发明的实施方式。

[0057] 本发明的洗涤液含有作为成分 (a) 的有机酸、作为成分 (b) 的有机碱成分、作为成分 (c) 的表面活性剂、作为成分 (d) 的水，而且 pH 大于等于 1.5 而小于 6.5。

[0058] 在本发明中，所谓成分 (a) 的有机酸是在水中显示酸性 (pH ＜ 7) 的有机化合物的总称，表示具有羧基 (-COOH)、磺基 (-SO_3H)、酚性羟基 (ArOH:Ar 是苯基等芳基)、巯基 (-SH) 等酸性官能团的化合物。 所使用的有机酸没有特别的限定，优选在官能团中具有羧基。 更优选的是具有至少 1 个羧基的碳原子数为 1 ～ 10 的有机化合物。 进一步优选碳原子数为 1 ～ 8，尤其优选碳原子数为 1 ～ 6。 作为羧酸，只要是具有至少 1 个羧基的羧酸即可，可以适宜地使用单羧酸、二羧酸、三羧酸等。 但是，通常羧基为小于等于

5。具体可以列举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、乙基甲基乙酸、三甲基乙酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸等。优选乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸，进一步优选乙酸、草酸、柠檬酸。这些有机酸成分可以单独使用 1 种，也可以按任意比例并用大于等于 2 种有机酸。

[0059] 为了充分去除污染，本发明洗涤液中成分 (a) 的含量相对于洗涤液通常为大于等于 0.01 重量%，优选大于等于 0.05 重量%，进一步优选大于等于 0.1 重量%。然而，如果对基板表面不受到腐蚀及成本方面更为重视，则成分 (a) 的含量通常为小于等于 30 重量%，优选小于等于 10 重量%，进一步优选小于等于 2 重量%。即使浓度过高也不会获得更好的效果。

[0060] 在本发明中，所谓成分 (b) 的有机碱成分是在水中显示碱性 (pH ＞ 7) 的有机化合物的总称。所使用的有机碱成分没有特别的限定，可以举出用下面通式 (I) 表示的氢氧化季铵、胺类、氨基醇类等。

[0061] $(R^1)_4N^+OH^-$ …(I)

[0062] 式 (I) 中，R^1 表示氢原子，或表示被羟基、烷氧基或卤素取代的或者没有被取代的烷基，4 个 R^1 可以全部相同也可以相互不同，但排除全部同时是氢原子的情况。

[0063] 作为氢氧化季铵，在上述通式 (I) 中，R^1 优选为被羟基、烷氧基或卤素取代的或者没有被取代的碳原子数为 1 ～ 4 的烷基，特别优选碳原子数为 1 ～ 4 的烷基和 / 或碳原子数为 1 ～ 4 的羟烷基。作为 R^1 的烷基，可列举例如甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数为 1 ～ 4 的低级烷基，作为羟烷基可列举例如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基等碳原子数为 1 ～ 4 的低级羟烷基。

[0064] 另外，作为胺类可列举例如三乙胺、乙二胺等，作为氨基醇类可列举例如单乙醇胺、二乙醇胺、三甲醇胺等。

[0065] 作为成分 (b)，优选为通式 (I) 表示的氢氧化季铵。该氢氧化季铵具体可以举出四甲基氢氧化铵 (TMAH)、四乙基氢氧化铵、三甲基 (羟乙基) 氢氧化铵 (俗称胆碱)、三乙基 (羟乙基) 氢氧化铵等。

[0066] 从金属残留少、经济性、洗涤液的稳定性等理由考虑，上述 (b) 的有机碱成分中特别优选四甲基氢氧化铵 (TMAH)、三甲基 (羟乙基) 氢氧化铵 (俗称胆碱) 等作为有机碱成分。这些有机碱成分可以单独使用 1 种，也可以按任意的比例并用大于等于 2 种。此外，由于氨水易于与金属配线中所用的铜形成配位体而成为腐蚀的原因，因此不优选使用。

[0067] 为了获得充分良好的水冲洗性，本发明洗涤液中的成分 (b) 的含量相对于洗涤液通常为大于等于 0.001 重量%，优选大于等于 0.01 重量%，进一步优选大于等于 0.05 重量%。然而，如果对获得高的污染去除效果和成本方面更为重视，则成分 (b) 的含量通常为小于等于 30 重量%，优选小于等于 10 重量%，进一步优选小于等于 2 重量%。这是由于如果浓度过高有时反而会降低污染去除效果。

[0068] 在本发明中，作为成分 (c) 所使用的表面活性剂没有特别的限定，可以举出阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂。阴离子型表面活性剂可以举出烷基磺酸或其盐、烷基苯磺酸或其盐、烷基二苯醚二磺酸或其盐、烷基甲基牛磺酸或其盐、烷基硫酸酯或其盐、烷基醚硫酸酯或其盐以及磺基琥珀酸

二酯或其盐等。 非离子型表面活性剂可以举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯等氧化烯型表面活性剂等。 阳离子型表面活性剂可以举出胺盐型表面活性剂及季铵盐型表面活性剂。 两性表面活性剂可以举出氨基酸型两性表面活性剂及甜菜碱型两性表面活性剂等。 其中，优选使用阴离子型表面活性剂。 进一步优选碳原子数为 8 ～ 12 的烷基苯磺酸或其盐、碳原子数为 8 ～ 12 的烷基二苯醚二磺酸或其盐、碳原子数为 8 ～ 12 的烷基甲基牛磺酸或其盐、碳原子数为 8 ～ 12 的烷基硫酸酯或其盐、碳原子数为 8 ～ 12 的烷基醚硫酸酯或其盐、碳原子数为 8 ～ 12 的磺基琥珀酸二酯或其盐。 这些表面活性剂成分可以单独使用 1 种，也可以按任意比例并用大于等于 2 种。

[0069] 为了充分获得去除微粒污染的性能，本发明洗涤液中的成分 (c) 的含量相对于洗涤液通常为大于等于 0.0001 重量%，优选大于等于 0.0003 重量%，进一步优选大于等于 0.001 重量%。 然而，如果对抑制过度发泡及减轻废液处理的负担的方面更为重视，则成分 (c) 的含量通常为小于等于 1 重量%，优选小于等于 0.1 重量%，进一步优选小于等于 0.05 重量%。 即使浓度过高也不会得到更好的结果。

[0070] 另外，作为成分 (c) 的表面活性剂，有时在普通市售形式中含有 1ppm ～数千 ppm 程度的 Na、K、Fe 等金属杂质，在这种情况下，成分 (c) 成为金属污染源。 因此，在作为成分 (c) 使用的表面活性剂中含有金属杂质时，优选将表面活性剂精制后使用，使得各种金属杂质的含量通常达到小于等于 10ppm、优选小于等于 1ppm、进一步优选小于等于 0.3ppm。 作为该精制的方法，例如可适宜地使用下述方法：将表面活性剂溶解于水中之后，通过离子交换树脂，使金属杂质被树脂捕捉。 通过使用如此精制后的成分 (c)，可以得到金属杂质含量极度降低的洗涤液。

[0071] 在本发明中，成分 (d) 使用水。若想得到高度清洁的基板表面，则作为水通常可以使用去离子水，优选使用超纯水。 此外，可以使用通过水的电分解而得到的电解离子水或者在水中溶存有氢气的氢水 (hydrogen water) 等。

[0072] 为了抑制基板表面的腐蚀，本发明洗涤液中的 pH 为大于等于 1.5，优选大于等于 2，进一步优选大于等于 3。 但是为了充分去除金属污染，pH 为小于 6.5，优选小于等于 6，进一步优选小于等于 5。

[0073] 在本发明的洗涤液中，为了充分获得金属污染的去除效果，成分 (a) 有机酸和成分 (b) 有机碱成分的重量比率 [成分 (a)/ 成分 (b)] 优选为大于等于 0.8，进一步优选为大于等于 1。但是，如果对抑制基板表面腐蚀的方面更为重视，则该重量比率优选为小于等于 5，进一步优选小于等于 4。 即使重量比率过大也得不到更好的效果。

[0074] 另外，有机碱具有促进基板表面的表面活性剂脱离的效果，为了充分得到提高水冲洗性的效果，在本发明的洗涤液中优选所含有的有机碱成分比表面活性剂多。 因此，成分 (c) 的表面活性剂与成分 (b) 的有机碱成分的重量比率 [成分 (c)/ 成分 (b)] 优选为小于等于 0.2，进一步优选小于等于 0.15。 但是，即使有机碱过多也不会改变效果，因此从重视成本的方面考虑，该重量比率优选为大于等于 0.01，进一步优选为大于等于 0.05。

[0075] 对于含有这样的成分 (a) ～成分 (d) 的本发明的洗涤液，在洗涤液中的金属杂质中，至少 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn 的各自含量为小于等于 20ppb，从防止因洗涤导致的半导体装置用基板的金属污染的方面考虑，上述含量优选小于等于 5ppb，

特别优选小于等于0.1ppb。优选这些金属杂质的合计含量为小于等于20ppb，尤其优选小于等于5ppb，特别优选小于等于0.1ppb。

[0076] 在本发明的洗涤液中，除了成分(a)～(d)之外，进而根据需要，也可以含有配位剂。配位剂具有减少基板表面的金属污染的效果。配位剂可以使用以往公知的任意配位剂。配位剂的种类可以根据基板表面的污染程度、金属种类、基板表面所要求的清洁度水平、配位剂价格、化学稳定性等综合判断而进行选择，例如，可以举出以下(1)～(4)所示的物质。

[0077] (1)具有作为供体原子的氮和羧基和/或膦酸基的化合物：例如甘氨酸等氨基酸类，亚氨基二乙酸、次氮基三乙酸、乙二胺四乙酸[EDTA]、反-1，2-环己二胺四乙酸[CyDTA]、二乙三胺五乙酸[DTPA]、三乙四胺六乙酸[TTHA]等含氮羧酸类，乙二胺四(亚甲基膦酸)[EDTPO]、次氮基三(亚甲基膦酸)[NTPO]、丙二胺四(亚甲基膦酸)[PDTMP]等含氮膦酸类等。

[0078] (2)具有芳烃环且具有至少2个与构成芳烃环的碳原子直接键合的OH基和/或O-基的化合物：例如，儿茶酚、间苯二酚、1，2二羟基苯3，5二磺酸钠(タイロン)等酚类、及其衍生物等。

[0079] (3)具有上述(1)～(2)的结构组合的化合物：例如，可以举出下面的(3-1)、(3-2)。

[0080] (3-1)乙二胺二邻羟基苯基乙酸[EDDHA]或其衍生物：例如，乙二胺二邻羟基苯基乙酸[EDDHA]、乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-甲基苯基)乙酸][EDDHMA]、乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-氯苯基)乙酸][EDDHCA]、乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-磺基苯基)乙酸][EDDHSA]等芳香族含氮羧酸类，乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-甲基苯基)膦酸]、乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-磷基(ホスホ)苯基)膦酸]等芳香族含氮膦酸类。

[0081] (3-2)N，N’-双[(2-羟基苄基)乙二胺-N，N’-二乙酸[HBED]或其衍生物：例如，N，N’-双[(2-羟基苄基)乙二胺-N，N’-二乙酸[HBED]、N，N’-双[(2-羟基-5-甲基苄基)乙二胺-N，N’-二乙酸[HMBED]、N，N’-双[(2-羟基-5-氯苄基)乙二胺-N，N’-二乙酸等。

[0082] (4)其他：例如乙二胺、8-羟基喹啉、邻菲咯啉等胺类，甲酸、乙酸、草酸、酒石酸等羧酸类，氢氟酸、盐酸、溴化氢、碘化氢等卤化氢或其盐，磷酸、缩合磷酸等氧代酸类或其盐等。

[0083] 上述配位剂可以使用酸形态的配位剂，也可以使用铵盐等盐形态的配位剂。

[0084] 在上述的配位剂中，从洗涤效果、化学稳定性等理由考虑，优选乙二胺四乙酸[EDTA]、二乙三胺五乙酸[DTPA]等含氮羧酸类，乙二胺四(亚甲基膦酸)[EDTPO]、丙二胺四(亚甲基膦酸)[PDTMP]等含氮膦酸类，乙二胺二邻羟基苯基乙酸[EDDHA]或其衍生物，N，N’-双[(2-羟基苄基)乙二胺-N，N’-二乙酸[HBED]等。其中，从洗涤效果的观点考虑，优选乙二胺二邻羟基苯基乙酸[EDDHA]、乙二胺-N，N’-双[(2-羟基-5-甲基苯基)乙酸][EDDHMA]、二乙三胺五乙酸[DTPA]、乙二胺四乙酸[EDTA]、丙二胺四(亚甲基膦酸)[PDTMP]。

[0085] 上述配位剂可以单独使用1种，也可以按任意比例并用大于等于2种。

[0086] 本发明洗涤液中的配位剂的浓度可以根据作为洗涤对象的半导体装置用基板的污染金属杂质的种类和量、基板表面所要求的清洁度水平进行任意选择。为了充分得到去除污染及防止附着的效果，一般而言，该浓度通常设为大于等于 1ppm，优选大于等于 5ppm，进一步优选大于等于 10ppm。但是，如果对降低附着于基板表面并在表面处理后仍残留的可能性及成本方面更为重视，则配位剂的浓度通常设为小于等于 10000ppm，优选小于等于 1000ppm，进一步优选小于等于 200ppm。

[0087] 另外，在普通市售的试剂中，配位剂含有 1ppm ～数千 ppm 程度的 Fe、Al、Zn 等金属杂质，因此所使用的配位剂有时成为金属污染源。这些金属杂质在初始阶段与配位剂形成稳定的配位体而存在，但在作为洗涤液长时间使用的过程中配位剂分解，则这些金属杂质从配位剂游离出，附着到洗涤对象的基体表面。因此，本发明所使用的配位剂优选预先精制后使用，通过精制各种金属杂质的含量通常达到小于等于 5ppm，优选小于等于 1ppm，进一步优选小于等于 0.1ppm。作为该精制方法例如可适宜地采用下述方法：在酸性或碱性溶液中溶解配位剂之后，将不溶性杂质过滤分离后去除，再进行中和而使结晶析出，将该结晶与溶液分离。

[0088] 另外，本发明的洗涤液在不损害其性能的范围内，还可以按任意比例含有其他成分。作为其他成分，可列举例如下述的防腐蚀剂：含硫有机化合物 (2- 巯基噻唑啉、2- 巯基咪唑啉、2- 巯基乙醇、硫代甘油等)、含氮有机化合物 (苯并三唑、3- 氨基三唑、$N(R^2)_3$(R^2 彼此可以相同也可以不同，是碳原子数为 1 ～ 4 的烷基和 / 或碳原子数为 1 ～ 4 的羟烷基)、脲、硫脲等)、水溶性聚合物 (聚乙二醇、聚乙烯醇等)、烷基醇类化合物 (R^3OH(R^3 是碳原子数为 1 ～ 4 的烷基)) 等；或为下述的在干蚀刻后可以期待对牢固附着的聚合物等具有去除效果的蚀刻促进剂：硫酸、盐酸、甲烷磺酸等酸，肼等还原剂，氢、氩、氮等溶存气体，氢氟酸、氟化铵、BHF(缓冲氢氟酸) 等。

[0089] 本发明洗涤液中所含有的其他成分还可以举出过氧化氢、臭氧、氧等氧化剂。在半导体装置用基板的洗涤工序中，洗涤没有氧化膜的硅 (裸硅) 基板表面时，通过配合氧化剂，可以抑制因在基板表面的蚀刻导致的表面粗糙，因此是优选的。在本发明的洗涤液中含有过氧化氢等时，洗涤液中的过氧化氢浓度通常被设为大于等于 0.01 重量%，优选大于等于 0.1 重量%，通常被设为小于等于 5 重量%，优选小于等于 1 重量%。

[0090] 然而，由与过氧化氢反应后溶解的金属材料所制成的半导体装置的配线或装置元件电极有时会从待洗涤的基板表面露出。这样的金属材料可以例举出铜或钨等过渡金属或过渡金属化合物。此时，洗涤所使用的洗涤液优选实质上不含有过氧化氢。本发明的洗涤液与以往的 APM 洗涤液不同，即使实质上不含有过氧化氢，也显示充分的洗涤性能，而不会对这样的金属材料带来负面影响。

[0091] 另外，在本发明的洗涤液中，“实质上不含有过氧化氢”是指不会由过氧化氢导致待洗涤的基板上的材料 (例如铜或钨等配线材料和电极材料、以及低介电常数膜) 的腐蚀或变质等不良影响。即，将这些材料制成半导体装置时，可充分发挥作为配线或电极等的作用。因此，本发明洗涤液中不含有过氧化氢，即使含有也优选将其含量抑制到尽可能少。其含量例如被设为小于等于 10ppm，优选小于等于 1ppm，进一步优选小于等于 10ppb。

[0092] 本发明的洗涤液的制备方法可以使用以往公知的方法。可以预先配合本发明洗

涤液的构成成分 (有机酸、有机碱成分、表面活性剂、水、根据需要添加的配位剂等、以及其他成分) 中的任意 2 种成分或 3 种成分或更多种成分，然后混入剩余的成分 ；也可以一次混合全部成分。

[0093] 本发明的洗涤液被用于金属污染或微粒污染问题难以解决的半导体、玻璃、金属、陶瓷、树脂、磁性体、超导体等半导体装置用基板表面的洗涤中。 特别优选用于要求高度清洁的基板表面的、半导体元件或显示装置用等的半导体装置用基板的制造工序中的半导体装置用基板表面的洗涤中。 在这些基板表面上，可以存在配线、电极等。 配线或电极的材料可以举出 Si、Ge、GaAs 等半导体材料，二氧化硅、氮化硅、玻璃、低介电常数材料、氧化铝、过渡金属氧化物 (氧化钛、氧化钽、氧化铪、氧化锆等)、(Ba、Sr)TiO_2(BST)、聚酰亚胺、有机热固性树脂等绝缘材料，钨、铜、铝等金属或它们的合金、硅化物、氮化物等。 在此，低介电常数材料是相对介电常数小于等于 3.5 的材料的总称。二氧化硅的相对介电常数为 3.8 ～ 3.9。

[0094] 本发明的洗涤液不腐蚀金属表面，而且以短时间的冲洗可以去除易于残留于金属表面的表面活性剂，可以提高产量，因此适用于表面具有过渡金属或过渡金属化合物的半导体装置用基板的洗涤中。 在此，过渡金属可以举出 W、Cu、Ti、Cr、Co、Zr、Hf、Mo、Ru、Au、Pt、Ag 等，过渡金属化合物可以举出这些过渡金属的氮化物、氧化物、硅化物等。 其中，优选钨和 / 或铜。

[0095] 此外，本发明的洗涤液还可适用于表面具有低介电常数层间绝缘膜的半导体装置用基板的洗涤中。 低介电常数材料可以举出 Polyimide(聚酰亚胺)、BCB(Benzocyclobutene，苯并环丁烯)、Flare(Honeywell 公司)、SiLK(Dow Chemical 公司) 等有机聚合物材料，以及 FSG(Fluorinated silicate glass，氟化硅酸盐玻璃) 等无机聚合物材料，BLACK DIAMOND(Applied Materials 公司)、Aurora(日本 ASM 公司) 等 SiOC 类材料。 其中，即使对于 Flare、SiLK、BLACK DIAMOND、Aurora 等疏水性强的低介电常数绝缘膜，通过使用本洗涤液也能够在短时间内去除基板表面的污染。

[0096] 作为对表面具有铜或低介电常数绝缘膜的基板进行洗涤的工序，特别例如是对铜膜进行 CMP(Chemical Mechanical Polishing，化学机械抛光) 之后的洗涤工序、以及配线上的层间绝缘膜上通过干蚀刻开孔之后的洗涤工序，可以合适地使用具有上述效果的本发明的洗涤液。

[0097] 在 CMP 工序中，使用研磨剂以衬垫 (pad) 擦拭基板并进行研磨。 研磨剂成分包括研磨粒子、氧化剂、分散剂或其他添加剂。 研磨粒子可以举出胶体二氧化硅 (SiO_2)、锻制二氧化硅 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、氧化铈 (CeO_2) 等。 氧化剂可以举出过氧化氢、过硫酸铵、硝酸铁、碘酸钾等。 分散剂可以举出表面活性剂、KOH、氨水、胺等。 其他添加剂可以举出有机酸 (柠檬酸或喹哪啶酸等) 或防腐蚀剂等。 特别是在铜膜的 CMP 研磨中，铜膜易于被腐蚀，加入防腐蚀剂是重要的，在防腐蚀剂中优选使用防腐蚀效果好的吡咯系防腐蚀剂。 吡咯是指在含有至少 2 个杂原子的 5 元环芳香族化合物中至少 1 个杂原子为氮原子的化合物的总称。 作为除了氮以外的杂原子，熟知的有氧和硫。 作为杂原子仅为氮的杂环，可以举出二唑类、三唑类、四唑类 ；作为杂原子为氮和氧的杂环，可以举出噁唑类或异噁唑类、噁二唑类 ；作为杂原子为氮和硫的杂环，可以举出噻唑类或异噻唑类、噻二唑类。 其中，特别优选使用防腐蚀效果优异的苯并三唑 (BTA) 类的防腐

蚀剂。此外，研磨剂根据其组成可为酸性、中性、碱性并具有各种 pH 值，可以根据需要进行选择。

[0098] 若将本发明的洗涤液应用于经含有上述防腐蚀剂的研磨剂研磨之后的表面，则从能够极为有效地去除源自这些防腐蚀剂的污染的方面考虑，是优异的。即，若研磨剂中存在上述防腐蚀剂，则铜膜表面的腐蚀得到抑制，但其与研磨时溶出的铜离子反应，产生大量的不溶性析出物。本发明的洗涤液可以高效地溶解去除这种不溶性析出物。进而，易于残留在金属表面的表面活性剂可以通过短时间的冲洗被去除，从而可以提高产量。本发明的洗涤液特别可适用于以加有吡咯系防腐蚀剂的研磨剂对兼具铜膜和低介电常数绝缘膜的表面进行 CMP 处理之后的半导体装置用基板的洗涤中。

[0099] 本发明的洗涤方法采用使本发明洗涤液与基板直接进行接触的方法进行。在洗涤液与基板的接触方法中，可以举出在洗涤槽中填满洗涤液后使基板浸渍于其中的浸泡式、一边使洗涤液从喷嘴流出到基板上一边使基板高速旋转的旋转式、将液体喷雾到基板上来进行洗涤的喷雾式等。对于进行上述洗涤所用的装置，有同时洗涤收容于盒中的多片基板的批量式洗涤装置，以及将 1 片基板安装在支架上进行洗涤的单片式 (sheet-fed) 洗涤装置等。

[0100] 本发明的洗涤液可以应用于上述任意方法中，从可以在短时间内更有效地去除污染的角度考虑，优选用于旋转式或喷雾式的洗涤中。若将其应用于希望缩短洗涤时间、削减洗涤液使用量的单片式洗涤装置中，则可解决这些问题，因此是优选的。

[0101] 另外，本发明的洗涤方法，如果与利用物理力的洗涤方法并用，特别是如果与使用了洗涤刷的擦洗洗涤或频率为大于等于 0.5 兆赫兹 (MHz) 的超声波洗涤并用，则进一步提高微粒污染的去除性，由此缩短了洗涤时间，因而优选。特别是在 CMP 之后的洗涤中，使用树脂制刷进行擦洗洗涤是优选的。树脂制刷的材质可以任意选择，例如优选使用 PVA(聚乙烯醇)。

[0102] 进而，在本发明所述的洗涤之前和 / 或之后，可以组合进行通过水的电分解而得到的电解离子水或在水中溶存有氢气的氢水的洗涤。

[0103] 洗涤液的温度通常设为室温，在无损性能的范围内，可以加热到 40℃～ 70℃左右。

[0104] 实施例

[0105] 下面举出实施例和比较例更具体地说明本发明，但只要不超过本发明的要旨，本发明并不限于以下实施例。

[0106] 在表 1 ～表 6 中，金属杂质浓度都表示洗涤剂中所含有的 Na、Mg、Al、K、Ca、Cu、Pb、Zn 的各浓度。另外，下述缩写符号分别表示以下的含义。进而，表 5 中的金属去除性的单位是浓度 $\times 10^{10}$atoms/cm^2。

[0107] TMAH ：四甲基氢氧化铵

[0108] N(Et)3 ：三乙胺

[0109] 胆碱 ：三甲基 (羟乙基) 氢氧化铵

[0110] DBS ：十二烷基苯磺酸

[0111] DPDSA ：十二烷基二苯醚二磺酸铵盐

[0112] MMTA ：N- 肉豆蔻酰甲基牛磺酸铵

[0113] MSA：甲烷磺酸

[0114] IPA：异丙醇

[0115] <实施例 1 ～ 12 及比较例 1 ～ 6>

[0116] (通过擦洗式洗涤进行微粒污染的洗涤性评价)

[0117] 将带有铜膜的8英寸硅基板用加有苯并三唑类防腐蚀剂的CMP用研磨液(酸性、含有 SiO_2 粒子)研磨 1 分钟后，进行 17 秒水研磨。 采用表 1 所示配方的洗涤液，利用 Multispinner((株)KAIJO 制“KSSP-201”) 以 PVA 制的刷子对该 CMP 研磨后的基板进行刷擦洗涤，去除微粒。 以洗涤液进行的洗涤在室温下进行 30 秒，然后，将基板用超纯水冲洗 10 秒或 30 秒，旋转干燥，得到完成洗涤的基板。

[0118] 然后，使用激光表面检查装置(日立电子 ENGINEERING 公司制“LS-6600”)，测定附着于基板表面的微粒数(粒径大于等于 0.35μm)，结果示于表 1 中。

[0119] 由表 1 可知，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，可以防止以加有苯并三唑类防腐蚀剂的 CMP 用研磨液(酸性、含有 SiO_2 粒子)进行研磨之后的铜膜上的微粒污染，可以高度清洁地进行洗涤，而且冲洗时间也可以大为缩短成 10 秒。

[0120] 另外，还确认，即使使用了醋酸或草酸作为成分 (a) 的有机酸，也可以提高冲洗性，并可得到同样的效果。

[0121] <实施例 13 ～ 14>

[0122] (用擦洗式洗涤进行微粒污染的洗涤性评价)

[0123] 将带有铜膜的 8 英寸硅基板用加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液(碱性、含有 SiO_2 粒子)研磨 1 分钟后，进行 17 秒的水研磨。 采用表 2 所示配方的洗涤液，利用 Multispinner((株)KAIJO 制“KSSP-201”) 以 PVA 制的刷子对该 CMP 研磨后的基板进行刷擦洗涤，去除微粒。 以洗涤液进行的洗涤在室温下进行 30 秒，然后，将基板用超纯水冲洗 30 秒，旋转干燥，得到完成洗涤的基板。

[0124] 然后，使用激光表面检查装置(日立电子 ENGINEERING 公司制“LS-6600”)，测定附着于基板表面的微粒数(粒径大于等于 0.35μm)，结果示于表 2 中。

[0125] 由表 2 可知，铜膜上的微粒残存数非常少，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，可以防止以加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液(碱性、含有 SiO_2 粒子)进行研磨之后的铜膜上的微粒污染，可以高度清洁地进行洗涤。

[0126] <实施例 15 ～ 16>

[0127] (用擦洗式洗涤进行微粒污染的洗涤性评价)

[0128] 将带有铜膜的8英寸硅基板用加有苯并三唑类防腐蚀剂的CMP用研磨液(酸性、含有 SiO_2 粒子)研磨 1 分钟后，不进行水研磨，结束研磨，将基板取出。 以在研磨垫(pad)上残留有铜污染的状态，继续将带有 Low-k 膜 (BLACK DIAMOND) 的 8 英寸硅基板用加有苯并三唑类防腐蚀剂的 CMP 用研磨液(酸性、含有 SiO_2 粒子)研磨 1 分钟后，进行 17 秒钟的水研磨。 采用表 3 所示配方的洗涤液，利用 Multispinner((株)KAIJO 制“KSSP-201”) 以 PVA 制的刷子对该 CMP 研磨后的带有 Low-k 膜 (BLACKDIAMOND) 的基板刷擦洗涤，去除微粒。 以洗涤液所进行的洗涤在室温下进行 30 秒，然后，将基板用超纯水冲洗 30 秒或 60 秒，旋转干燥，得到完成洗涤的基板。

[0129] 然后，使用激光表面检查装置(日立电子 ENGINEERING 公司制“LS-6600”)，

测定附着于基板表面的微粒数 (粒径大于等于 0.2μm)，结果示于表 3 中。

[0130] 由表 3 可知，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，即使是通常难以进行洗涤的带有 Low-k 膜的基板，也可以防止以加有苯并三唑类防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (酸性、含有 SiO_2 粒子) 进行研磨之后的微粒污染，可以高度清洁地进行洗涤。

[0131] < 实施例 17 ～ 18>

[0132] (用擦洗式洗涤进行微粒污染的洗涤性评价)

[0133] 将带有铜膜的 8 英寸硅基板用加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (碱性、含有 SiO_2 粒子) 研磨 1 分钟后，不进行水研磨，结束研磨，将基板取出。以在研磨垫上残留有铜污染的状态，继续将带有 Low-k 膜 (BLACK DIAMOND) 的 8 英寸硅基板用加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (碱性、含有 SiO_2 粒子) 研磨 1 分钟后，进行 17 秒钟的水研磨。采用表 4 所示配方的洗涤液，利用 Multispinner((株)KAIJO 制 “KSSP-201”) 以 PVA 制的刷子对该 CMP 研磨后的带有 Low-k 膜 (BLACK DIAMOND) 的基板刷擦洗涤，去除微粒。以洗涤液所进行的洗涤在室温下进行 30 秒，然后，将基板用超纯水冲洗 30 秒，旋转干燥，得到完成洗涤的基板。

[0134] 然后，使用激光表面检查装置 (日立电子 ENGINEERING 公司制 “LS-6600”)，测定附着于基板表面的微粒数 (粒径大于等于 0.2μm)，结果示于表 4 中。

[0135] 由表 4 可知，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，即使是通常难以进行洗涤的带有 Low-k 膜的基板，也可以防止以加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (碱性、含有 SiO_2 粒子) 进行研磨之后的微粒污染，可以高度清洁地进行洗涤。

[0136] 由表 1 ～表 4 可知，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，即使对于铜膜及 Low-k 膜的任意一种，也可以在以加有苯并三唑类防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (酸性、含有 SiO_2 粒子) 及加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (碱性、含有 SiO_2 粒子) 的任意一种研磨液进行研磨之后防止微粒污染，并可以高度清洁地进行洗涤。另外还可知，本发明的半导体装置用基板洗涤液的冲洗时间可以比以往缩短。

[0137] < 实施例 19>

[0138] (用擦洗式洗涤进行金属污染的洗涤性评价)

[0139] 将带有铜膜的 8 英寸硅基板用加有苯并三唑防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (酸性、含有 SiO_2 粒子) 研磨 1 分钟后，不进行水研磨，结束研磨，将基板取出。以在研磨垫上残留有铜污染的状态，继续将带有 TEOS(四乙氧基硅烷) 膜的 8 英寸硅基板用加有苯并三唑类防腐蚀剂的 CMP 用研磨液 (酸性、含有 SiO_2 粒子) 研磨 1 分钟后，进行 17 秒钟的水研磨。采用表 5 所示配方的洗涤液，利用 Multispinner((株)KAIJO 制 “KSSP-201”) 以 PVA 制的刷子对该研磨后的带有 TEOS 膜的基板进行刷擦洗涤，去除金属污染。以洗涤液所进行的洗涤在室温下进行 30 秒，然后，将基板用超纯水冲洗 60 秒，旋转干燥，得到完成洗涤的基板。

[0140] 用以下方法分析该基板上的残留污染金属 (Fe、Cu)，结果示于表 5 中。

[0141] (残留污染金属的分析方法)

[0142] 用含有 0.1 重量％氢氟酸和 1 重量％过氧化氢的水溶液对基板进行处理，以此回收位于基板表面的金属，使用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 测定该金属量，换算成基板表面的金属浓度 ($\times 10^{10}$atoms/cm^2)。

[0143] 由表 5 可知，采用本发明的半导体装置用基板洗涤液，可以防止金属污染，并可以高度清洁地进行洗涤。

[0144] < 实施例 20 及比较例 7>

[0145] (铜膜蚀刻率评价)

[0146] 将带有铜膜的 8 英寸硅基板片 (1.5cm×2cm) 在表 6 所示的洗涤液中浸泡 3 小时。使用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 测定浸渍后的洗涤液的铜浓度 (ppb)，用下式计算洗涤液的铜蚀刻率 (nm/min)。

[0147] 铜蚀刻率 (nm/min) = C×L/G/S/100/H

[0148] C : 洗涤液的铜浓度 (ppb)

[0149] L : 洗涤液量 (cm^3)

[0150] G : 铜的密度 ($8.95g/cm^2$)

[0151] S : 铜基板片的面积 (cm^2)

[0152] H : 浸渍时间 (180min)

[0153] 由表 6 可知，本发明的半导体装置用基板洗涤液的铜蚀刻率非常低，可以防止基板上的金属配线腐蚀，并可以高度清洁地进行洗涤。

[0154] 由以上结果可知，本发明的洗涤液在以加有防腐蚀剂的 CMP 用研磨液研磨之后的微粒 (particle) 去除性优异，且以短时间冲洗的洗涤性也优异。 另外，该洗涤液在金属污染的去除性及金属配线的防腐蚀性方面也都同样发挥出优异的洗涤作用。

[0155] 另外，在此引用成为本申请优先权要求基础的日本专利申请 2004-032222 号 (在 2004 年 2 月 9 日向日本特许厅提出申请) 的全部说明书的内容，将其作为本发明说明书的公开内容引入本文。

[0156]

表 1

	成分(a) 有机酸	含量 wt%	成分(b) 碱成分	含量 wt%	成分(c) 表面活性剂	含量 wt%	成分(d) 水	其他成分	含量 wt%	金属杂质浓度 ※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	洗涤时间 (sec)	冲洗时间 (sec)	微粒残存数 (>0.35μm)
实施例 1	柠檬酸	0.5	TMAH	0.33	DBS	0.007	超纯水	—	—	<1ppb	4.3	1.5	0.02	30	10	72
实施例 2	柠檬酸	0.5	TMAH	0.37	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	4.5	1.4	0.05	30	10	55
实施例 3	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	4.0	1.7	0.06	30	30	15
实施例 4	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	4.0	1.7	0.06	30	10	23
实施例 5	柠檬酸	0.5	TMAH	0.20	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	3.3	2.5	0.08	30	10	13
实施例 6	柠檬酸	0.5	TMAH	0.13	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	2.9	3.8	0.13	30	10	50
实施例 7	柠檬酸	0.5	TMAH	0.10	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	2.7	5.0	0.17	30	10	159
实施例 8	柠檬酸	0.5	N(Et)3	0.20	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	3.1	2.5	0.08	30	10	56
实施例 9	柠檬酸	0.5	胆碱	0.27	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	3.4	1.9	0.06	30	10	21
实施例 10	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DPDSA	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	3.3	1.7	0.06	30	10	4
实施例 11	柠檬酸	0.5	TMAH	0.20	DPDSA	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	4.1	2.5	0.08	30	10	13
实施例 12	柠檬酸	0.5	TMAH	0.20	MMT	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	3.3	2.5	0.08	30	10	6
比较例 1	柠檬酸	0.5	NH3	0.20	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	9.8	2.5	0.08	30	10	235
比较例 2	柠檬酸	0.5	—	—	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	2.1	—	—	30	30	33
比较例 3	柠檬酸	0.5	—	—	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	2.1	—	—	30	10	231
比较例 4	柠檬酸	0.5	TMAH	1.00	DBS	0.017	超纯水	—	—	<1ppb	12.8	0.5	0.02	30	10	445
比较例 5	柠檬酸	0.5	—	—	DBS	0.017	超纯水	MSA	0.20	<1ppb	1.6	—	—	30	10	212
比较例 6	柠檬酸	0.5	—	—	DBS	0.017	超纯水	IPA	0.20	<1ppb	2.2	—	—	30	10	533

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn 的各浓度

表 2

	成分(a) 有机酸	含量 wt%	成分(b) 碱成分	含量 wt%	成分(c) 表面活性剂	含量 wt%	成分(d) 水	金属杂质浓度 ※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	洗涤时间 (sec)	冲洗时间 (sec)	微粒残存数 (>0.35μm)
实施例 13	柠檬酸	0.25	TMAH	0.10	DBS	0.008	超纯水	<1ppb	3.3	2.5	0.08	30	30	22
实施例 14	柠檬酸	0.25	TMAH	0.14	DPDSA	0.008	超纯水	<1ppb	4.0	1.8	0.06	30	30	11

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn 的各浓度

[0157]

表3

	成分(a)有机酸	含量wt%	成分(b)碱成分	含量wt%	成分(c)表面活性剂	含量wt%	成分(d)水	金属杂质浓度※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	洗涤时间(sec)	冲洗时间(sec)	微粒残存数(>0.2μm)
实施例15	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	超纯水	<1ppb	4.0	1.7	0.06	30	30	77
实施例16	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	超纯水	<1ppb	4.0	1.7	0.06	30	60	80

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn的各浓度

表4

	成分(a)有机酸	含量wt%	成分(b)碱成分	含量wt%	成分(c)表面活性剂	含量wt%	成分(d)水	金属杂质浓度※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	洗涤时间(sec)	冲洗时间(sec)	微粒残存数(>0.2μm)
实施例17	柠檬酸	0.25	TMAH	0.10	DBS	0.008	超纯水	<1ppb	3.3	2.5	0.08	30	30	166
实施例18	柠檬酸	0.25	TMAH	0.14	DPDSA	0.008	超纯水	<1ppb	4.0	1.8	0.06	30	30	173

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn的各浓度

表5

	成分(a)有机酸	含量wt%	成分(b)碱成分	含量wt%	成分(c)表面活性剂	含量wt%	成分(d)水	金属杂质浓度※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	洗涤时间(sec)	冲洗时间(sec)	金属去除性※2	
														Fe	Cu
实施例19	柠檬酸	0.5	TMAH	0.29	DBS	0.017	超纯水	<1ppb	4.0	1.7	0.06	30	60	2	2

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn的各浓度

※2：单位为浓度×10^{10}atoms/cm^2

表6

	成分(a)有机酸	含量wt%	成分(b)碱成分	含量wt%	成分(c)表面活性剂	含量wt%	成分(d)水	金属杂质浓度※1	pH	成分(a)/成分(b)	成分(c)/成分(b)	浸渍时间(hr)	蚀刻率(nm/min)
实施例20	柠檬酸	0.25	TMAH	0.10	DBS	0.008	超纯水	<1ppb	4.0	2.5	0.08	3	0.05
比较例7	柠檬酸	0.25	—	—	DBS	0.008	超纯水	<1ppb	2.1	—	—	3	0.17

※1：金属杂质浓度表示洗涤剂中含有的Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn的各浓度