



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01806955. X

[43] 公开日 2003 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 1419709A

[22] 申请日 2001.3.19 [21] 申请号 01806955. X

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 21 [33] JP [31] 78385/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/02148 2001. 3. 19

[87] 国际公布 WO01/71789 日 2001. 9. 27

[85] 进入国家阶段日期 2002. 9. 20

[71] 申请人 和光纯药工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 柿澤政彦 木村真弓 水田浩德

林田一良

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 陈海红

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 半导体基板洗涤剂 and 洗涤方法

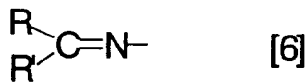
[57] 摘要

本发明涉及含有在分子中具有带有非共享电子对氮原子的化合物形成的，用于表面上施加了铜布线的半导体表面的洗涤剂，以及半导体表面的洗涤方法，其特征在于用该洗涤剂处理表面上施加了铜布线的半导体表面。本发明所涉及的洗涤剂，在表面施加了 Cu 布线的半导体中，不腐蚀 Cu 布线 (Cu 薄膜)，层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub>，而且不损坏表面的平坦度，能够有效地除去在 Cu—CMP 工序附着的半导体表面的 CuO 和颗粒。

1. 由含有通式 [1'] , [2] , [3] , [4] 或 [5] 所表示的化合物组的, 用于表面施加了铜布线的半导体表面的洗涤剂,

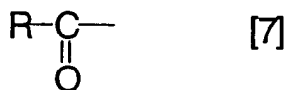


[式中,  $R_1'$  是可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基, 下述通式 [6] 所表示的基团,



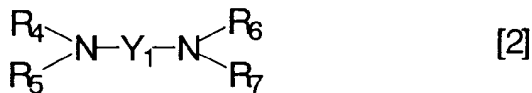
(R 和  $R'$  分别独立地表示烃基。)

或, 下述通式 [7] 所表示的基团,



(R 与前述相同。)

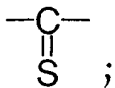
$R_2'$  和  $R_3'$  各自独立地表示氢原子或可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基。];

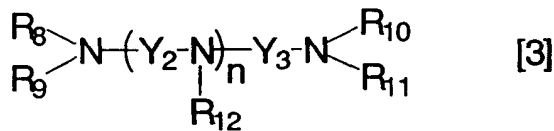


(式中,  $R_4$  -  $R_7$  各自独立地表示氢原子或可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基,  $Y_1$  表示连接键, 二价烃基,



或





(式中  $R_8-R_{12}$  各自独立地表示氢原子或可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基,  $Y_2$  和  $Y_3$  各自独立地表示亚烷基,  $n$  表示 1 或以上的整数。);

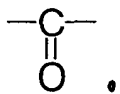


(式中  $X$  表示  $=CR_{14}$  或氮原子,  $R_{13}-R_{15}$  各自独立地表示氢原子, 或可具有羟基或羧基的烷基, 或来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团。);



(式中  $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地表示来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团。);

2. 如权利要求 1 中记载的洗涤剂, 在通式 [2] 中,  $Y_1$  为连接键, 二价烃基或



3. 如权利要求 1 或 2 中记载的洗涤剂, 在通式 [1'] 中,  $R_1'$  表示的可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基是在分子中可以有 1~3 个羟基, 羧基或膦酸基的碳数 1~6 的烷基, 通式 [6] 中的  $R$  和  $R'$  所表示的烷基和通式 [7] 中  $R$  所表示的烷基, 各自独立地是碳数 1~6 的烷基, 碳数 2~6 的烯基, 碳数 6~14 的芳基或碳数 7~12 的芳烷基, 而且  $R_2'$  和  $R_3'$  所表示的可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基是在分子中可以有 1~3 个羟基, 羧基或膦酸基的碳数 1~6 的烷基。

4. 如权利要求 1 或 2 中记载的洗涤剂, 在通式 [2] 中,  $R_4 \sim R_7$  所表示的可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基是在分子中可以有 1~3 个羟基, 羧基或膦酸基的碳数 1~6 的烷基, 且  $Y_1$  所表示的二价烃基是碳数 1~10 的亚烷基, 二价芳基或碳数 1~10 的亚烷基和芳基构成的二价芳香脂肪基团。

5. 如权利要求 1 或 2 中记载的洗涤剂, 在通式 [3] 中,  $R_8-R_{12}$  所表示的可具有羟基, 羧基或膦酸基的烷基是在分子中可以有 1~3 个羟基,

羧基或磷酸基的碳数1~6的烷基,而且 $Y_2$ 或 $Y_3$ 所表示的亚烷基,是碳数1~10的亚烷基。

6. 如权利要求1或2中记载的洗涤剂,在通式[4]中, $R_{13} \sim R_{15}$ 所表示的可具有羟基或羧基的烃基是在分子中可以有1~3个羟基或羧基的碳数1~6的烷基,碳数2~6的烯基,碳数6~14的芳基或碳数7~12的芳烷基,来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团是来自含有1~4个氮原子作为构成原子的5~6元杂环的一价基团。

7. 如权利要求1或2中记载的洗涤剂,在通式[5]中, $R_{16}$ 和 $R_{17}$ 所表示的来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团是来自含有1~4个氮原子作为构成原子的5~6元杂环的一价基团。

8. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[1]所表示的化合物是非环状的氨基酸类。

9. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[2]所表示的化合物选自二胺类,氨基多羧酸类,氨基多磷酸类和硫脲类。

10. 如权利要求2中记载的洗涤剂,通式[2]所表示的化合物,选自二胺类,氨基多羧酸类和氨基多磷酸类。

11. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[3]所表示的化合物,为多胺类和/或氨基多羧酸类。

12. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[1]所表示的化合物,是甘氨酸和/或丙氨酸。

13. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[2]所表示的化合物,选自乙二胺,乙二胺四(亚甲基磷酸)。

14. 如权利要求1中记载的洗涤剂,通式[3]所表示的化合物,选自二亚乙基三胺,二亚乙基三胺-N,N,N',N'',N''-五乙酸。

15. 如权利要求1~14中任意一项记载的洗涤剂,含有0.0001~30重量%的通式[1'], [2], [3], [4]和[5]所表示的化合物。

16. 如权利要求1~15中任意一项记载的洗涤剂,是弱酸性至碱性的。

17. 如权利要求16中记载的洗涤剂,弱酸性至碱性是pH5~12。

18. 如权利要求 1~17 中任意一项记载的洗涤剂, 进一步含有 pH 调节剂。

19. 如权利要求 1~18 中任意一项记载的洗涤剂, 进一步含有金属防腐剂。

20. 如权利要求 18 中记载的洗涤剂, pH 调节剂选自羧酸类, 其衍生物, 其盐, 和季胺类。

21. 如权利要求 19 中记载的洗涤剂, 金属防腐剂选自苯并三唑, 其衍生物和硫脲。

22. 如权利要求 18 或 20 中记载的洗涤剂, 是含有 0.0001-10 重量% 的 pH 调节剂形成的。

23. 如权利要求 19 或 21 记载的洗涤剂, 是含有 0.01-5 重量% 的金属防腐剂形成的。

24. 一种半导体表面的洗涤方法, 其特征在于, 用权利要求 1~23 中任意一项记载的洗涤剂处理表面施加了铜布线的半导体表面。

25. 一种半导体表面的洗涤方法, 其特征在于, 将表面施加了铜布线的半导体表面在权利要求 1~23 中任意一项中记载的洗涤剂存在下, 附加物理的洗涤工序。

## 半导体基板洗涤剂 and 洗涤方法

### 发明领域

本发明涉及表面施加了铜布线的半导体表面的洗涤剂和洗涤方法。

### 背景技术

近年来，LSI 的结构，伴随着高集成化向微细化发展，半导体表面上金属布线等变成几层重叠的多层结构。另外，也有人提出将使用的金属布线，从现有的铝，改为电阻更低的铜（Cu）。

在形成使用 Cu 布线的多层结构时，在氧化硅等绝缘膜上增加坑洼后，通过电镀法或溅射等方法在半导体的全部表面上堆积金属 Cu，然后将剩余的金属 Cu 和在水溶液中分散了氧化铝、二氧化硅等微粒的金属氧化物的浆液和氧化剂同时供给晶片表面，在将金属 Cu 氧化的同时将半导体基板表面进行物理的研磨平坦化，或通过所谓的化学物理研磨技术（CMP）研磨，仅在坑洼部分残存 Cu 并完成布线的同时，通过表面平坦化的（Cu-CMP 工序）形成 Cu 布线，有必要通过反复操作该工序将各层平坦化。

另一方面，Cu-CMP 工序后的半导体表面，由于氧化铁或布线的 Cu 被氧化的氧化铜（CuO）等对半导体的电特性带来影响，并且被破坏仪器的杂质或从使用的浆液由来的颗粒等污染，因此有必要导入 Cu-CMP 工序后的洗涤工序（Cu-CMP 后洗涤），不对 Cu-CMP 工序后在半导体表面的同一平面上露出的布线金属 Cu 和作为层间绝缘膜的二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）产生影响，并将这些污染物质洗涤除去。

这种 Cu-CMP 后的洗涤，过去是，通过使用例如 HPM（盐酸 - 过水系），DHF（稀氢氟酸）等酸性洗涤剂，被缓冲的氢氟酸等中性洗涤剂，APM（氨水 - 过水系）等碱性洗涤剂或以枸橼酸为代表的有机酸类洗涤液等化学洗涤，或者使用例如高速旋转的聚乙烯醇性电刷或高频波等的物理洗涤或将其结合使用而进行的。

但是,对于化学洗涤,在使用酸类洗涤液时,虽然CuO的除去能力高,但对颗粒的除去能力低,另外,使用强酸性溶液时,会腐蚀Cu布线。另外,氢氟酸类洗涤液,由于有溶解SiO<sub>2</sub>的性质,使用其时,会腐蚀层间绝缘膜SiO<sub>2</sub>。而且,在使用中性或碱性洗涤液时,虽然不腐蚀Cu布线,但除去颗粒的性能优异的产品,一般该洗涤液CuO溶解能力弱,CuO的除去能力不充分。

另外,物理的洗涤,在能够物理地除去颗粒,不发生Cu布线的腐蚀这一点上是优异的,但不能期望有CuO的除去能力。因此,通常是和上述酸类洗涤液结合使用。但是,即使在物理的洗涤和酸类洗涤液联合使用的情况下,由于有上述的酸类洗涤液引起的问题,必须要极力地使所使用的酸的浓度变稀,或缩短所需的洗涤时间等办法,仍存在不能得到CuO或颗粒等的充分的洗涤效果的情况。

如上所述,能同时并且通过简单的操作除去在表面施加了Cu布线的半导体表面上残存的CuO和颗粒的有效方法尚未发现。

本发明,鉴于上述情况,提供在表面施加了铜布线的半导体表面的洗涤剂 and 洗涤方法。

## 发明内容

本发明,以解决上述课题为目的,涉及含有分子中具有带有非共享电子对氮原子的化合物组成的,用于表面施加了铜布线的半导体表面的洗涤剂。

另外,本发明还涉及半导体表面的洗涤方法,其特征在于,用含有分子中具有带有非共享电子对的氮原子的化合物组成的洗涤剂处理在表面施加了铜布线的半导体表面。

进一步,本发明涉及半导体表面的洗涤方法,其特征在于,将表面施加了铜布线的半导体表面在含有分子中具有带有非共享电子对氮原子的化合物组成的洗涤剂存在下,附加物理洗涤工序。

本发明者们为了实现上述目的反复深入研究的结果,发现通过使用含有分子中具有带有非共享电子对的氮原子的化合物作为呈现洗涤作用的有

效成分组成的洗涤剂，洗涤在表面上施加了 Cu 布线的半导体表面，可以不腐蚀 Cu 布线 (Cu 薄膜)，层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub>，而且不损坏表面的平坦度，除去在 Cu-CMP 工序附着在半导体表面的 CuO 和颗粒，从而完成了本发明。

### 发明的最佳实施方案

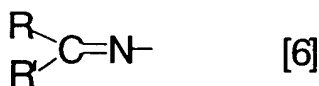
作为本发明所涉及的分子中具有带有非共享电子对的氮原子的化合物 (以下简称为本发明所涉及的化合物)，只要是其分子中具有 1 个或以上带有非共享电子对的氮原子的化合物，例如分子中具有 N-N, N=N, N-C 或 N=C 键的化合物即可。

具体地，可以列举具有伯至叔氨基，亚氨基，偶氮基或甲亚胺基的化合物。

作为这样的具有伯至叔氨基，亚氨基，偶氮基或甲亚胺基的化合物，更具体地，是下述通式 [1], [2], [3], [4] 或 [5] 所表示的化合物。



[式中，R<sub>1</sub> 表示可具有羟基，羧基或磷酸基的烷基，下述通式 [6] 所表示的基团



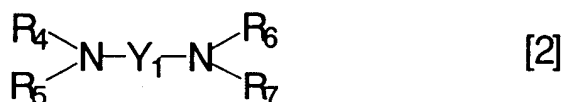
(R 和 R' 分别独立地表示烃基。)

或，下述通式 [7] 所表示的基团



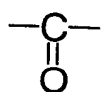
(R 与前述相同。)

R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地表示氢原子或可具有羟基，羧基或磷酸基的烷基，R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub> 可以相互结合形成环中含有氮原子的芳香环或稠合芳香环。];

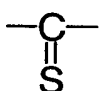




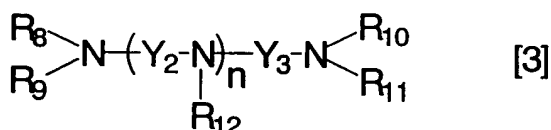
(式中,  $R_4-R_7$ 各自独立地表示氢原子或可具有羟基, 羧基或磷酸基的烷基,  $Y_1$ 表示连接键, 二价烃基,



或



。);



(式中  $R_8-R_{12}$ 各自独立地表示氢原子或可具有羟基, 羧基或磷酸基的烷基,  $Y_2$ 和  $Y_3$ 各自独立地表示亚烷基,  $n$ 表示1或以上的整数。);



(式中  $X$ 表示  $=CR_{14}$ 或氮原子,  $R_{13}-R_{15}$ 各自独立地表示氢原子, 或可具有羟基或羧基的烃基, 或来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团。);



(式中  $R_{16}$ 和  $R_{17}$ 各自独立地表示来自含有氮原子作为构成原子的杂环的一价基团。);

在通式[1]~[3]中, 作为  $R_1 \sim R_{12}$ 所表示的可具有羟基, 羧基或磷酸基的烷基的烷基, 可以列举可以是直链, 支链或环状的, 通常碳原子数为1~6的烷基, 具体可列举例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 环丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 叔戊基, 1-甲基戊基, 环戊基, 正己基, 异己基, 环己基等。

而且, 羟基, 羧基或磷酸基, 在分子中通常有1~3个, 优选1个, 可以在任意位置取代。

在通式 [4] 中, 作为  $R_{13} \sim R_{15}$  所表示的可具有羟基或羧基的烃基的烃基, 可以列举例如烷基, 烯基, 芳基, 芳烷基等。

作为烷基, 可以列举直链, 支链或环状的, 通常碳数 1~6 的烷基, 具体可列举例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 环丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 叔戊基, 1-甲基戊基, 环戊基, 正己基, 异己基, 环己基等。

作为烯基, 可列举通常碳数 2~6 的烯基, 具体可列举, 例如乙烯基, 烯丙基, 1-丙烯基, 异丙烯基, 3-丁烯基, 2-丁烯基, 1-丁烯基, 1, 3-丁二烯基, 4-戊烯基, 3-戊烯基, 2-戊烯基, 1-戊烯基, 1, 3-戊二烯基, 2, 4-戊二烯基, 1, 1-二甲基-2-丙烯基, 1-乙基-2-丙烯基, 1, 2-二甲基-1-丙烯基, 1-甲基-1-丁烯基, 5-己烯基, 4-己烯基, 2-己烯基, 1-己烯基, 1-环丙烯基, 2-环丙烯基, 2, 4-环戊二烯基, 2-环己烯基, 1-环己烯基, 2-环己烯基, 3-环己烯基等。

作为芳基, 可以列举通常碳数 6~14 的芳基, 具体可列举例如苯基, 邻甲苯基, 间甲苯基, 对甲苯基, 2, 3-二甲苯基, 2, 4-二甲苯基, 2, 5-二甲苯基, 2, 6-二甲苯基, 3, 5-二甲苯基, 萘基, 蒽基等。

作为芳烷基, 可以列举通常碳数为 7~12 的芳烷基, 具体可列举苄基, 苄乙基, 苄丙基, 苄基丁基, 苄基己基, 甲基苄基, 甲基苄乙基, 乙基苄基等。

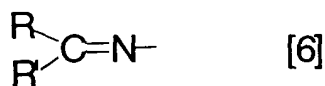
而且, 羟基, 羧基或磷酸基, 通常在分子中有 1~3 个, 优选 1 个, 可在任意位置取代。

在通式 [4] 中, 作为  $R_{13} \sim R_{15}$  所表示的来自含有以氮原子为构成原子的杂环的一价基团, 可以列举来自通常含有 1~4 个氮原子的通常 5~6 元的杂环的基团。具体可列举例如吡咯基, 2H-吡咯基, 咪唑基, 吡唑基, 三唑基, 吡啶基, 吡嗪基, 嘧啶基, 哒嗪基, 四唑基等。

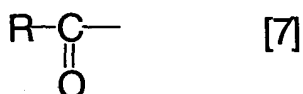
在通式 [5] 中, 作为  $R_{16}$  和  $R_{17}$  所表示的来自含有以氮原子为构成原子的杂环的一价基团, 可以列举来自通常含有 1~4 个氮原子的通常 5~6 元杂环的基团, 具体可列举例如吡咯基, 2H-吡咯基, 咪唑基, 吡唑基, 三唑基, 吡啶基, 吡嗪基, 嘧啶基, 哒嗪基, 四唑基等。

而且，在通式 [5] 所表示的化合物中，2 个如上所述的  $R_{16}$  和  $R_{17}$  所表示的来自含有氮原子为构成原子的杂环的一价基团，是形成分别通过碳原子结合的结构。

在通式 [1] 中，作为  $R_1$  的通式 [6]



或通式 [7]



所示基团中的 R 和 R' 所表示的烃基，可列举的有，烷基，烯基，芳基，芳烷基等。

作为烷基，可以列举直链，支链或环状的，通常碳数 1~6 的烷基，具体地可列举的有，甲基，乙基，正丙基，异丙基，环丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，正戊基，异戊基，叔戊基，1-甲基戊基，环戊基，正己基，异己基，环己基等。

作为烯基，可列举通常碳数 2~6 的烯基，具体可列举，例如乙烯基，烯丙基，1-丙烯基，异丙烯基，3-丁烯基，2-丁烯基，1-丁烯基，1,3-丁二烯基，4-戊烯基，3-戊烯基，2-戊烯基，1-戊烯基，1,3-戊二烯基，2,4-戊二烯基，1,1-二甲基-2-丙烯基，1-乙基-2-丙烯基，1,2-二甲基-1-丙烯基，1-甲基-1-丁烯基，5-己烯基，4-己烯基，2-己烯基，1-己烯基，1-环丙烯基，2-环丙烯基，2,4-环戊二烯基，2-环己烯基，1-环己烯基，2-环己烯基，3-环己烯基等。

作为芳基，可以列举通常碳数 6~14 的芳基，具体地可列举的有，苯基，邻甲苯基，间甲苯基，对甲苯基，2,3-二甲苯基，2,4-二甲苯基，2,5-二甲苯基，2,6-二甲苯基，3,5-二甲苯基，萘基，蒽基等。

作为芳烷基，可以列举通常碳数为 7~12 的芳烷基，具体可列举苄基，苯乙基，苯丙基，苯基丁基，苯基己基，甲基苄基，甲基苯乙基，乙基苄基等。

在通式 [1] 中，作为  $R_1 \sim R_3$  相互结合形成的在环原子中含有氮原子

的芳香环，可以列举环原子中通常含有1~4个，优选1~2个氮原子的通常5~6元，优选6元芳香环。具体可列举，例如吡咯环，2H-吡咯环，咪唑环，吡唑环，三唑环，四唑环，吡啶环，吡嗪环，嘧啶环，哒嗪环，三嗪环，四嗪环等。

在通式[1]中，作为 $R_1 \sim R_3$ 相互结合形成的在环原子中含有氮原子的稠合芳香环，可以列举通常2个或以上，优选2个如上所述的环原子中通常含有1~4个，优选1~2个氮原子的通常5~6元，优选6元芳香环缩合的环，或通常1个或以上，优选1~2个该芳香环与通常1个或以上，优选1~2个苯环缩合的环。具体可列举吲哚环，异吲哚环，吲哚嗪环，咔唑环，喹啉环，异喹啉环，4H-喹嗪环，菲啶环，吡啶环，苯并咪唑环，1H-吲唑环，1,8-萘啶环，喹喔啉环，喹唑啉环，噌啉环，酞嗪环，嘌呤环，喋啶环，萘嵌间二氮杂苯环，1,10-菲绕啉环，吩嗪环，苯并三唑环，苯并三嗪环等。

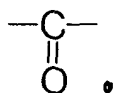
在通式[2]中，作为 $Y_1$ 所表示的二价烃基，可以列举例如亚烷基，二价芳基，二价芳香脂肪基等。

作为亚烷基，可以是直链也可以是支链或环状，通常碳数为1~10的亚烷基，具体可列举，例如亚甲基，亚乙基，三甲撑基，亚丙基，四甲撑基，亚丁基，2-甲基亚丙基，五甲撑基，亚戊基，2,2-二甲基亚丙基，2-乙基亚丙基，六甲撑基，亚己基，亚庚基，亚辛基，2-乙基亚己基，亚壬基，亚癸基，亚环丙基，亚环戊基，亚环己基，金刚烷二基，三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸二基，降冰片烷二基，甲基降冰片烷二基，异冰片烷二基，萘烷二基等。

作为二价芳基，可以列举例如邻亚苯基，间亚苯基，对亚苯基，亚联苯基，对二甲苯- $\alpha, \alpha'$ -二基等。

作为二价芳香脂肪基，可以列举例如由上述亚烷基和芳基构成的基团。

而且，作为通式[2]中的 $Y_1$ ，优选为连接键，二价烃基，或

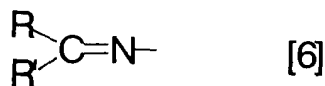


作为通式 [3] 中  $Y_2$ - $Y_3$  所表示的亚烷基，可以列举直链或支链或环状的，通常碳原子数 1~10 的亚烷基，具体可列举例如亚甲基，亚乙基，三甲撑基，亚丙基，四甲撑基，亚丁基，2-甲基亚丙基，五甲撑基，亚戊基，2, 2-二甲基亚丙基，2-乙基亚丙基，六甲撑基，亚己基，亚庚基，亚辛基，2-乙基亚己基，亚壬基，亚癸基，亚环丙基，亚环戊基，亚环己基，金刚烷二基，三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸二基，降冰片烷二基，甲基降冰片烷二基，异冰片烷二基，萘烷二基等。

另外，在上述通式 [1] 所表示的化合物中，优选下述通式 [1'] 所表示的化合物。

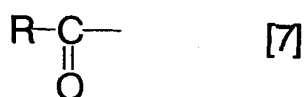


[式中， $R_1'$  表示可具有羟基，羧基或磷酸基的烷基，下述通式 [6] 所表示的基团



(R 和  $R'$  分别独立地表示烃基。)

或，下述通式 [7] 所表示的基团



(R 与前述相同。)

其中  $R_2'$  和  $R_3'$  各自独立地表示氢原子或可以有羟基，羧基或磷酸基的烷基。]

在通式 [1'] 中， $R_1'$ - $R_3'$  所表示的可具有羟基，羧基或磷酸基的烷基，与上述通式 [1] 中的  $R_1$ ~ $R_3$  所表示的可具有羟基，羧基或磷酸基的烷基相同。另外，上述通式 [6] 和 [7] 所表示的基团中的 R 和  $R'$  也与前述相同。

作为上述通式 [1] 所表示的化合物的具体实例，可以列举例如甲胺，乙胺，丙胺，乙醇胺，苯胺等伯胺，例如二甲基胺，甲基乙基胺，二乙基胺，二丙基胺等仲胺，例如三甲基胺，二甲基乙基胺，甲基二乙基胺，

三乙基胺，三丙基胺等叔胺，例如二甲基乙醇胺，二乙基乙醇胺，三乙醇胺等含羟基的叔胺，例如甘氨酸，丙氨酸，天冬氨酸，谷氨酸，缬氨酸，亮氨酸，丝氨酸，苏氨酸，赖氨酸，精氨酸等非环状氨基酸类，例如苯丙氨酸，酪氨酸，组氨酸，色氨酸，脯氨酸，氨基苯甲酸等环状氨基酸类，例如羟基乙基亚氨基二乙酸（HIDA），亚氨基二乙酸（IDA），氮川三乙酸（NTA），氮川三丙酸（NTP）等氨基多羧酸，例如氮川三（亚甲基膦酸）（NTPO）等氨基多膦酸，例如 8-羟基喹啉等喹啉类，例如烟酸，皮考啉酸等吡啶衍生物，例如 4-吡唑羧酸等吡唑类，例如 5, 10, 15, 20-四苯基-21H, 23H-卟啉四磺酸（TPPS）等卟啉类，2, 3-吡嗪二羧酸等吡嗪类，例如 N-乙酰基甘氨酸，苜蓿基酰胺等酰胺类，例如二环己酮草酰基二脲（BCOD）等的脲类，例如邻菲绕啉或其衍生物等。

作为上述通式 [1'] 所表示的化合物的具体实例，可以列举例如甲胺，乙胺，丙胺，乙醇胺，苯胺等伯胺，例如二甲基胺，甲基乙基胺，二乙基胺，二丙基胺等仲胺，例如三甲基胺，二甲基乙基胺，甲基二乙基胺，三乙基胺，三丙基胺等叔胺，例如二甲基乙醇胺，二乙基乙醇胺，三乙醇胺等含羟基的叔胺，例如甘氨酸，丙氨酸，天冬氨酸，谷氨酸，缬氨酸，亮氨酸，丝氨酸，苏氨酸，赖氨酸，精氨酸等非环状氨基酸类，例如羟基乙基亚氨基二乙酸（HIDA），亚氨基二乙酸（IDA），氮川三乙酸（NTA），氮川三丙酸（NTP）等氨基多羧酸，例如氮川三（亚甲基膦酸）（NTPO）等氨基多膦酸。

作为上述通式 [2] 所表示化合物的具体实例，可以列举例如乙二胺，亚丙基二胺，异丙基二胺，丁基二胺等二胺类，例如乙二胺四乙酸（EDTA），反-1, 2-二氨基环己烷-N, N, N', N'-四乙酸（CyDTA），二氨基丙醇四乙酸（DPTA-OH），乙二胺二乙酸（EDDA），乙二胺二丙酸二盐酸盐（EDDP），羟乙基乙二胺三乙酸（EDTA-OH），乙二醇醚二胺四乙酸（GEDTA），1, 6-六亚甲基二胺-N, N, N', N'-四乙酸（HDTA），二氨基丙烷四乙酸（甲基-EDTA）等氨基多羧酸类，例如乙二胺四（亚甲基膦酸）（EDTPO），乙二胺-N, N'-双（亚甲基膦酸）（EDDPO），异丙基二胺四（亚甲基膦酸）等氨基多膦酸类，例如喹哪啶酸等 2-甲基喹啉类，例如二氨基苯，二氨基

萘等芳香二胺类，例如尿素，尿酸等尿素类，例如硫脲，氨基硫脲等硫脲类。

作为上述通式 [3] 所表示化合物的具体实例，可以列举例如二亚乙基三胺，二亚丙基三胺，三亚乙基四胺等多胺类，例如三亚乙基四胺六乙酸 (TTHA)，二亚乙基三胺-N, N, N', N'', N''' - 五乙酸 (DTPA) 等氨基多羧酸，例如二亚乙基三胺-N, N, N', N'', N''' - 五 (亚甲基膦酸) 等氨基多膦酸等。

作为上述通式 [4] 所表示化合物的具体实例，可以列举例如 2, 2' - 二羟基偶氮苯，钙色素，1- (1-羟基-4-甲基-2-苯偶氮) -2-萘酚-4-磺酸，lumogallion 等偶氮苯类，例如邻-亚水杨基氨基苯酚等偶氮甲碱类，例如胍基苯磺酸等胍类，例如氰尿酸等三嗪类，例如 1- (2-吡啶基偶氮) -2-萘酚 (PAN)，4- (2-吡啶基偶氮) 间苯二酚 (PAR) 等吡啶偶氮类，例如三氨基苯等芳香多胺类。

作为上述通式 [5] 所表示化合物的具体实例，可以列举例如 2, 2' - 联吡啶，4, 4' - 联吡啶等联吡啶类或其衍生物。

其中，优选上述通式 [1']，[2] 和 [3] 所表示的化合物，特别优选二胺类，多胺类，氨基多羧酸类，氨基多膦酸类，硫脲类，非环状氨基酸类，具体地优选乙二胺，二亚乙基三胺，二亚乙基三胺-N, N, N', N'', N''' - 五乙酸 (DTPA)，乙二胺四 (亚甲基膦酸) (EDTPO)，硫脲，甘氨酸，丙氨酸等，更优选的，特别是二胺类，多胺类，氨基多羧酸类，氨基多膦酸类，非环状氨基酸类，具体地，是乙二胺，二亚乙基三胺，二亚乙基三胺-N, N, N', N'', N''' - 五乙酸 (DTPA)，乙二胺四 (亚甲基膦酸) (EDTPO)，甘氨酸，丙氨酸等。

如上所述的本发明所涉及的化合物，可以单独使用，而且也可以适宜组合 2 种或以上使用。

本发明所涉及的化合物的使用量，通常为洗涤剂总量的 0.0001-30 重量%，优选 0.001-1 重量%，更优选 0.001-0.1 重量%。

而且，在将 2 种或以上本发明所涉及的化合物组合使用的情况下，各化合物的使用量的总和，通常为洗涤剂总量的 0.0001-30 重量%，优选

0.001-1 重量%，更优选 0.001-0.1 重量%。

本发明的洗涤剂，通常是水溶液状态，通过将如上所述的本发明所涉及的化合物添加溶解在水中而配制。

作为添加本发明所涉及化合物的方法，可以列举例如将用其它方法溶解的本发明所涉及的化合物添加到水中的方法，或将结晶或液体的本发明所涉及的化合物直接添加到水中，溶解，搅拌的方法等。

这样配制的本发明洗涤剂，优选在使用前进行过滤处理等。另外，此处所用的水，虽然可以通过蒸馏，离子交换处理等被纯化的水，但更优选在该领域中使用的所谓超纯水。

本发明的洗涤剂，优选为弱酸性至碱性，通常 pH4~13，优选 pH5~12，更优选 pH6~9。在这样的 pH 范围内，可进一步减少对作为层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub> 腐蚀的担心，而且由于半导体表面和颗粒的电排斥增大，可提高颗粒和 CuO 的洗涤效果。

为了使本发明的洗涤剂在如上所述的 pH 范围，如果需要，可以使用常规的该领域中使用的 pH 调节剂，例如柠檬酸，草酸，邻苯二甲酸，酒石酸等羧酸类，其衍生物，或其盐，磷酸，磷酸衍生物或盐，例如氢氧化四甲铵（TMAH），胆碱等季胺类等。

另外，本发明的洗涤剂，特别优选在如上所述的 pH 范围内具有缓冲能力的洗涤剂。在赋予本发明的洗涤剂缓冲能力时，在如上所述的 pH 缓冲剂中，可以将本身在如上所述的 pH 范围内具有缓冲能力的调节剂单独或 2 种或以上组合使用，或也可以与除此之外的 pH 调节剂组合使用，另外，可以使用虽然本身没有缓冲能力，但通过 2 种或以上组合使用可以赋予本发明洗涤剂缓冲能力的物质，或通过与本发明所涉及的化合物组合使用可以赋予本发明洗涤剂缓冲能力的物质。

作为该 pH 调节剂的使用量，虽然由于所使用的 pH 调节剂的种类的不同不能一概而论，但在向含有本发明所涉及的化合物的溶液中添加时，可以是使该溶液达到如上所述的 pH 范围内的量，例如通常为洗涤剂总量的 0.0001-10 重量%，优选 0.001-1 重量%。

具体地例如在使用柠檬酸的情况下，通常为洗涤剂总量的 0.0001-10



重量%，优选为 0.001~1 重量%。例如在使用 TMAH 的情况下，通常为洗涤剂总量的 0.0001-10 重量%，优选为 0.001~1 重量%。另外，在使用胆碱的情况下，通常为洗涤剂总量的 0.0001-10 重量%，优选为 0.001~1 重量%。

而且，本发明的洗涤剂中，除如上所述的本发明化合物以外，可以使用通常在本领域中使用的试剂。

这类试剂有，例如是为保护布线的 Cu，防止 Cu 腐蚀的目的而使用的，例如肼和其衍生物，抗坏血酸，甲酸，福尔马林等还原剂，例如苯并三唑或其衍生物（例如可以列举在苯并三唑环上可有例如羧基，例如甲基，乙基，丙基等低级烷基，例如氟原子，氯原子，溴原子，碘原子等卤素原子等取代基的衍生物，具体地可以列举 4-羧基苯并三唑，5-羧基苯并三唑，4-甲基苯并三唑，5-甲基苯并三唑，5-氯苯并三唑等。）硫脲类，巯基噻唑，巯基乙醇，硫代甘油等硫代化合物等的金属防腐剂等，为改善对半导体表面的洗涤剂的润湿性，提高洗涤效果的目的而使用的，例如 NCW601A [聚氧乙烯烷基苯基醚，和光纯药工业（株）制]，NCW1002 [聚氧亚烷基烷基醚，和光纯药工业（株）制] 等非离子类表面活性剂，十二烷基苯磺酸等阴离子类表面活性剂，烷基三甲基铵等阳离子类表面活性剂，羧基甜菜碱等两性表面活性剂等。

这类试剂，可以在通常该领域中使用的浓度范围内使用。

例如还原剂的使用量，只要是能够防止金属 Cu 氧化的量就可以，通常为 0.01-5 重量%，优选 0.05-1 重量%。另外，金属防腐蚀剂的使用量，只要是与金属 Cu 形成弱键，能够抑制洗涤剂对 Cu 的溶解力的量就可以，通常为 0.01-5 重量%，优选 0.05-1 重量%，表面活性剂的使用量，只要是能够使洗涤剂表面张力降低的量就可以，通常为 0.0001~1 重量%，优选 0.001~0.1 重量%。

作为本发明的洗涤剂更优选的方式，是含有如上所述的本发明所涉及的化合物，和如上所述的 pH 调节剂和金属防腐蚀剂的洗涤剂。

本发明的洗涤剂，是利用被包含在其中的本发明化合物具有的所谓同时进攻半导体表面的 CuO 的铜原子和 Cu 布线的铜原子，与 CuO 的铜原子形

成配合物并容易地将其溶解,但 Cu 布线的铜原子的溶解时间与 CuO 的铜原子相比极慢,不容易溶解(腐蚀)的性质的洗涤剂,如果使用本发明的洗涤剂,洗涤表面施加了 Cu 布线的半导体表面,由于能够选择性地仅溶解 CuO,不腐蚀 Cu 布线或 Cu 薄膜,层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub> 等,可以同时除去半导体表面的 CuO 和颗粒。

本发明的洗涤方法,是可以将表面施加了 Cu 布线的半导体表面用含有如上所述的本发明所涉及的化合物,如果需要还含有 pH 调节剂,还原剂,金属防腐蚀剂,表面活性剂等形成的洗涤剂,含有如上所述的本发明所涉及的化合物, pH 调节剂,进一步含有金属防腐蚀剂,如果需要还含有还原剂,表面活性剂等形成的洗涤剂处理。

作为将表面施加了 Cu 布线的半导体表面用本发明的洗涤剂处理的方法,可以是通常本领域进行的本身已知的洗涤半导体表面的方法,具体地,可以列举简单地将半导体在洗涤剂中浸渍的浸渍处理,将洗涤剂以喷洒状洒在半导体上的单张处理等的方法。

进一步地,在本发明中,通过在洗涤时联合使用物理洗涤,可以更有效地除去 CuO。作为联合使用的具体方法,可以列举将表面施加了 Cu 布线的半导体表面,在本发明的洗涤剂存在下,附加物理的洗涤工序等。

在上述方法中,作为使本发明的洗涤剂存在的方法,具体地可以列举,通过如上所述的浸渍处理,单张处理等在使本发明洗涤剂存在的状态下附加物理洗涤工序的方法等。

另外,作为物理的洗涤(工序),可以列举例如使用高速旋转的聚乙烯醇制的电刷等洗涤半导体表面的电刷擦洗洗涤或使用高频波的兆声波洗涤等。

作为联合使用物理洗涤时更具体的方法,可以列举例如将半导体在本发明的洗涤剂中浸渍后,从该洗涤液中取出并将半导体表面在该洗涤剂存在的状态下进行其后的物理洗涤的方法,将半导体在本发明的洗涤剂中浸渍就地进行物理洗涤的方法,向半导体表面喷洒本发明洗涤剂并将半导体表面在该洗涤剂存在的状态下进行其后的物理洗涤的方法,或将半导体表面一边喷洒本发明的洗涤剂一边进行物理洗涤的方法等。

将在超纯水中溶解了 0.01%作为本发明所涉及的化合物的三乙醇胺的洗涤剂 (pH12) 放入洗涤槽中, 将用上述方法制备的 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片在室温下浸渍 10 分钟。然后, 将晶片从洗涤槽中取出, 用超纯水冲洗 10 分钟, 旋转干燥。对于这样处理后的 CuO 污染的晶片表面, 为了评价杂质除去能力, 测定晶片表面吸附残存的残存 CuO 浓度和颗粒数, 另外, 对于金属 Cu 沉积的晶片, 为了确定金属 Cu 有无腐蚀, 测定晶片表面金属 Cu 的膜厚。结果示于表 1。而且, 表 1 中的↑表示以上, ↓表示以下。

### 实施例 2

除使用溶解了 0.01%的代替三乙醇胺的本发明所涉及的化合物 2, 2'-联吡啶的洗涤剂 (pH7) 以外, 用与实施例 1 同样的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

### 实施例 3

除了使用溶解了 0.1%的代替三乙醇胺的作为本发明所涉及的化合物的 EDTA, 使用作为 pH 调节剂的 TMAH 将 pH 调节到 12 的洗涤剂以外, 用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

### 实施例 4

除了使用溶解了 0.5%的代替三乙醇胺的作为本发明所涉及的化合物的乙二胺, 使用作为 pH 调节剂的柠檬酸将 pH 调节为 5 的洗涤剂以外, 用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

### 实施例 5

除了使用溶解了 0.2%的代替三乙醇胺的本发明所涉及的化合物氮川三(亚甲基磷酸)和 0.8%的乙醇胺的洗涤剂 (pH12) 以外, 用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶

下面列举实施例和比较例，但本发明并不因此而有任何限制。

### 实施例

在本实施例和比较例中使用的 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片是分别通过以下方法制备的，另外，CuO 污染的晶片表面吸附残存的 CuO 浓度（残存 CuO 浓度）和颗粒数，和金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚分别通过以下方法测定。

#### [ CuO 污染的晶片 ]

将通过热氧化法使表面为 SiO<sub>2</sub> 的 4 英寸硅晶片在添加了 1ppmCu 的含有 3% 氧化铝浆液的水溶液中浸渍 1 分钟，通过用超纯水水流洗涤 10 分钟后，使旋转干燥的晶片制成被 CuO 污染的晶片。

进一步，通过下列方法，确认了在该 CuO 污染的晶片中，被认为是残存的 CuO 的 Cu 为  $5 \times 10^{14}$  原子 / cm<sup>2</sup>，在被认为是来自氧化铝的颗粒在每 4 英寸晶片上吸附残存了约 8500 个。

#### [ 金属 Cu 沉积的晶片 ]

将 4 英寸硅晶片表面通过溅射法使金属 Cu 沉积达到 1000Å，制成金属 Cu 沉积的晶片。

#### [ CuO 浓度测定法 ]

将晶片表面吸附残存的 CuO 用硝酸 - 氢氟酸溶液溶解回收后，该回收液中 Cu 的浓度通过石墨炉原子吸光分光分析装置测定。在所得测定值基础上求出（残存）CuO 的浓度。

#### [ 颗粒数测定法 ]

晶片表面吸附残存的颗粒通过表面异物检查装置（颗粒计数器）测定。

#### [ 金属 Cu 膜厚测定法 ]

将晶片切开，通过电子显微镜观察其截面，测定金属 Cu 的膜厚。

进一步地，在本实施例和比较例中，除非特别说明表示浓度的 %，ppm，ppb 全部表示重量比。另外，所使用的水全部为超纯水，在确定 Cu 为 0.01ppb 或以下后使用。

### 实施例 1

片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 实施例 6

除了使用溶解了 0.05% 的代替三乙醇胺的本发明所涉及的化合物邻菲绕啉，并且溶解了 0.02% 的表面活性剂 NCW601A [聚氧乙烯烷基苯基醚，和光纯药工业（株）商品名] 的洗涤剂以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 实施例 7

除了使用溶解了 1% 的代替三乙醇胺的本发明所涉及的化合物乙二胺四（亚甲基磷酸），并且溶解了 0.02% 的金属防腐剂苯并三唑，用作为 pH 调节剂的胆碱将 pH 调节为 9 的洗涤剂以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 实施例 8

除了使用溶解了 0.2% 的代替三乙醇胺的本发明所涉及的化合物 2, 2'-二羟基偶氮苯，并且溶解了 0.5% 的还原剂肼的洗涤剂（pH7）以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 1

仅使用超纯水（pH7）用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片残存表面的 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 2

除了使用溶解了 1% 的代替三乙醇胺的现有的化学洗涤用的氢氟酸的洗涤剂（pH1 以下）以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和

金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 3

除了使用溶解了 5% 的代替三乙醇胺的现有的化学洗涤剂用盐酸的洗涤剂 (pH1 以下) 以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 4

除了使用在超纯水中溶解了 0.01% pH 调节剂 TMAH 的洗涤剂 (pH12 以上) 以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 5

除了使用溶解了 1% 的代替三乙醇胺的乙酸，用作为 pH 调节剂的 TMAH 调节 pH 为 5 的洗涤剂以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染的晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

#### 比较例 6

除了使用溶解了 0.01% 的代替三乙醇胺的乙酰丙酮，用作为 pH 调节剂的胆碱调节 pH 为 9 的洗涤剂以外，用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染的晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 1 中。

[表 1]

	添加剂 (添加量: 重量%)	pH	CuO 污染的晶片		金属 Cu 沉积的晶片
			残存的 CuO 浓度 (原子/cm <sup>2</sup> )	颗粒数 (个/晶片)	金属 Cu 膜厚 (nm)
实施例 1	三乙醇胺 (0.01%)	12	5×10 <sup>9</sup> ↓	30↓	1000

实施例 2	2, 2'-联吡啶 (0.01%)	7	$2 \times 10^{10}$	40	1000
实施例 3	EDTA (0.1%) TMAH (pH 调节剂)	12	$1 \times 10^{10}$	30↓	950
实施例 4	乙二胺 (0.5%) 柠檬酸 (pH 调节剂)	5	$3 \times 10^{10}$	34	950
实施例 5	氮川三 (亚甲基磷酸) (0.2%) 乙醇胺 (0.8%)	12	$5 \times 10^9 \downarrow$	30↓	1000
实施例 6	邻-菲绕啉 (0.05%) NCW601A (表面活性剂: 0.02%)	7	$6 \times 10^{10}$	30↓	950
实施例 7	乙二胺四 (亚甲基磷酸) (1%) 苯并三唑 (金属防腐蚀剂: 0.02%) 胆碱 (pH 调节剂)	9	$8 \times 10^9$	32	1000
实施例 8	2, 2'-二羟基偶氮苯 (0.2%) 肼 (还原剂: 0.5%)	7	$5 \times 10^9 \downarrow$	30↓	950
比较例 1	无添加	7	$3 \times 10^{14}$	259	1000
比较例 2	氢氟酸 (1%)	1↓	$8 \times 10^{11}$	1200	150
比较例 3	盐酸 (5%)	1↓	$5 \times 10^9 \downarrow$	850	600
比较例 4	TMAH (pH 调节剂: 0.01%)	12↑	$3 \times 10^{14}$	30↓	950
比较例 5	乙酸 (1%) TMAH (pH 调节剂)	5	$1 \times 10^{14}$	102	950
比较例 6	乙酰丙酮 (0.01%) 胆碱 (pH 调节剂)	9	$4 \times 10^{13}$	89	1000

如表 1 所显示的, 可以判定含有本发明所涉及的化合物的洗涤剂 (实施例 1~8), CuO 污染的晶片表面的残存 CuO 浓度可以抑制在  $10^{10}$  数量级以下, 且晶片表面吸附残存的颗粒数也可以抑制在 40 以下。另外, 含有本发明所涉及的化合物的洗涤剂, 由于金属 Cu 沉积的晶片表面的 Cu 膜厚几乎没有发生变化, 可以判定 Cu 没有溶解或腐蚀等。

即可以判定本发明的洗涤剂没有给表面施加了 Cu 布线的半导体的 Cu 布线或 Cu 薄膜等带来坏的影响, 而是可以同时有效地除去该半导体表面吸附残存的 CuO 和颗粒。

与此相反，现有的化学洗涤所用的洗涤剂（比较例 2~3），可以看到虽然 CuO 的除去效果比较好，但颗粒的除去效果差，而且判定出金属 Cu 显著地溶解或腐蚀。另外，比较例 1、4~6 的洗涤剂，虽然颗粒的除去效果较好，而且金属 Cu 没有溶解或腐蚀，但 CuO 的除去效果却低。

从以上可以判定，只有含有本发明所涉及的化合物的洗涤剂才不会对表面施加了 Cu 布线的半导体的 Cu 布线或 Cu 薄膜等带来坏影响，并可以同时有效地除去半导体表面吸附残存的 CuO 和颗粒。

#### 实施例 9

将实施例 3 的洗涤剂（在超纯水中溶解了 0.1% 本发明所涉及的化合物 EDTA，用作为 pH 调节剂的 TMAH 调节 pH 为 12 的洗涤剂）放入洗涤槽中，将通过用上述方法制作的 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片在室温下，在施加 1MHz 的高频波的同时浸渍 10 分钟，然后，将晶片从洗涤槽中取出，用超纯水冲洗 10 分钟，旋转干燥。对于这样处理的 CuO 污染的晶片表面，为了评价杂质的除去能力，测定晶片表面吸附残存的残存 CuO 浓度和颗粒数，另外，对于金属 Cu 沉积的晶片，为了确认金属 Cu 腐蚀的有无，测定晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果示于表 2。而且，表 2 中各↑分别表示以上，↓表示以下。

#### 比较例 7

除了用比较例 4 的洗涤剂[在超纯水中溶解了 0.01% 的 pH 调节剂 TMAH 的洗涤剂（pH12 以上）]代替实施例 3 的洗涤剂以外，用与实施例 9 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后，测定 CuO 污染的晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数，以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 2。

[表 2]

	添加剂（添加量：重量%）	pH	CuO 污染的晶片		金属 Cu 沉积的晶片
			残存 CuO 浓度 （原子 / cm <sup>2</sup> ）	晶片数（个 / 晶片）	金属 Cu 膜厚（nm）
实施例 9	EDTA(0.1%)TMAH(pH 调节剂)	12	5×10 <sup>9</sup> ↓	30↓	1000
比较例 7	TMAH(pH 调节剂: 0.01%)	12↑	1×10 <sup>13</sup>	30↓	1000



如表 1 和表 2 所示, 含有本发明所涉及的化合物的洗涤剂, 通过联合使用化学洗涤和物理洗涤 (高频波洗涤) (实施例 9), 与仅进行化学洗涤时 (实施例 3) 相比, 可以判定可以更有效地除去 CuO。

与此相反, 现有的洗涤剂, 与仅进行化学洗涤时 (比较例 4) 相比, 化学洗涤与物理洗涤组合的情况 (比较例 7) 下虽然可以提高 CuO 的除去效果, 但判定其效果比仅用含有本发明所涉及化合物的洗涤剂进行化学洗涤的情况更低, 是不充分的。

#### 实施例 10

室温下, 用实施例 4 的洗涤剂 (在超纯水中溶解了 0.5% 本发明所涉及的化合物乙二胺, 用作为 pH 调节剂的柠檬酸调节 pH 为 5 的洗涤剂) 呈喷洒状冲洗通过用上述方法制作的 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片的同时, 在 1 分钟内, 用高速旋转的聚乙烯基醇制的电刷洗涤。然后, 将晶片用超纯水冲洗 10 分钟, 旋转干燥。对于这样处理的 CuO 污染的晶片表面, 为了评价不纯物的除去能力, 测定晶片表面吸附残存的 CuO 浓度和颗粒数, 另外, 对于沉积金属 Cu 的晶片, 为了确认金属 Cu 腐蚀的有无, 测定晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果示于表 3。而且, 表 3 中 ↑ 表示以上, ↓ 表示以下。

#### 比较例 8

除了用比较例 5 的洗涤剂 (在超纯水中溶解了 1% 的乙酸, 用作为 pH 调节剂的 TMAH 调节 pH 至 5 的洗涤剂) 代替实施例 4 的洗涤剂以外, 用与实施例 10 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的晶片表面的金属 Cu 的膜厚。结果一起示于表 3。

[表 3]

	添加剂 (添加量: 重量%)	pH	CuO 污染的晶片		金属 Cu 沉积的晶片
			残存 CuO 浓度 (原子/cm <sup>2</sup> )	晶片数 (个/晶片)	金属 Cu 膜厚 (nm)
实施例 10	乙二胺 (0.5%) 柠檬酸 (pH 调节剂)	5	5×10 <sup>9</sup> ↓	30↓	950

比较例 8	乙酸(1%)TMAH (pH 调节剂)	5	$9 \times 10^{12}$	51	950
-------	---------------------	---	--------------------	----	-----

如表 1 和表 3 所示, 含有本发明所涉及的化合物的洗涤剂, 通过联合使用化学洗涤和物理洗涤 (电刷擦洗) (实施例 10), 与仅进行化学洗涤时 (实施例 4) 相比, 判定可以更有效地除去 CuO 和颗粒。

与此相反, 现有的洗涤剂, 与仅进行化学洗涤时 (比较例 5) 相比, 化学洗涤与物理洗涤组合的情况 (比较例 8) 下虽然可以提高 CuO 的除去效果, 但判定其效果比仅用含有本发明所涉及化合物的洗涤剂进行化学洗涤的情况更低, 是不充分的。

#### 实施例 11

除了使用溶解 0.5% 代替三乙醇胺的本发明所涉及化合物乙二胺, 进一步溶解了 0.001% 的金属防腐剂巯基咪唑, 用作为 pH 调节剂的柠檬酸调节 pH 为 10 的洗涤剂以外, 用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的金属 Cu 的膜厚。结果示于表 4。

#### 实施例 12

除了使用溶解 0.5% 的代替三乙醇胺的本发明所涉及化合物乙二胺, 进一步溶解了 0.01% 的金属防腐剂 3-巯基-1-丙醇, 用作为 pH 调节剂的柠檬酸调节 pH 为 10 的洗涤剂以外, 用与实施例 1 相同的方法处理 CuO 污染的晶片和金属 Cu 沉积的晶片后, 测定 CuO 污染晶片表面的残存 CuO 浓度和颗粒数, 以及金属 Cu 沉积的金属 Cu 的膜厚。结果示于表 4。而且将比较例 1~6 的结果一起示于表 4 中。

[表 4]

	添加剂 (添加量: 重量%)	pH	CuO 污染的晶片		金属 Cu 沉积的晶片
			残存 CuO 浓度 (原子/cm <sup>2</sup> )	晶片数 (个 /晶片)	金属 Cu 膜厚 (nm)
实施例 11	乙二胺 (0.5%) 巯基咪唑 (金属防腐剂: 0.001%) 柠檬	10	$5 \times 10^{10}$	35	1000

	酸 (pH 调节剂)				
实施例 12	乙二胺 (0.5%) 3-巯基丙醇 (金属防腐蚀剂: 0.001%) 柠檬酸 (pH 调节剂)	10	$2 \times 10^{10}$	35	1000
比较例 1	无添加	7	$3 \times 10^{14}$	259	1000
比较例 2	氢氟酸 (1%)	1↓	$8 \times 10^{11}$	1200	150
比较例 3	盐酸 (5%)	1↓	$5 \times 10^9$ ↓	850	600
比较例 4	TMAH (pH 调节剂: 0.01%)	12↑	$3 \times 10^{14}$	30↓	950
比较例 5	乙酸 (1%) TMAH (pH 调节剂)	5	$1 \times 10^{14}$	102	950
比较例 6	乙酰丙酮 (0.01%) 胆碱 (pH 调节剂)	9	$4 \times 10^{13}$	89	1000

如表 4 所示, 可看出本发明的洗涤剂, 不会给表面施加了 Cu 布线的半导体的 Cu 布线或 Cu 薄膜带来坏影响, 同时可有效地除去半导体表面吸附残存的 CuO 和颗粒。

从以上可看到, 仅仅含有本发明所涉及化合物的洗涤剂, 不会给表面施加了 Cu 布线的半导体的 Cu 布线或 Cu 薄膜带来坏影响, 同时又可有效地除去半导体表面吸附残存的 CuO 和颗粒。

如上所述, 本发明提供一种可以同时除去表面施加了 Cu 布线的半导体表面吸附残存的 CuO 和颗粒, 而且不腐蚀 Cu 布线或 Cu 薄膜, 层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub> 的洗涤剂和洗涤方法, 如果使用本发明的洗涤剂, 洗涤表面施加 Cu 布线的半导体表面, 由于可以仅选择性地溶解 CuO, 起到可以不腐蚀 Cu 布线或 Cu 绝缘膜, 层间绝缘膜 SiO<sub>2</sub>, 同时除去半导体表面的 CuO 和颗粒的效果。