

明 細 書

発明の名称：

半導体基板用洗浄剤および半導体基板表面の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の製造工程における化学機械研磨（以下、CMPと略記する場合がある。）工程の後工程で使用する洗浄剤に関するものであって、特に基板表面に、タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板用洗浄剤、ならびに半導体基板表面の処理方法に関する。

背景技術

[0002] シリコン半導体に代表される半導体素子は、高性能化、小型化等の市場ニーズに対応して微細化、高集積化が進んできている。これに伴い、微細な配線パターンに対応した高度の平坦化技術が必須となっている。半導体基板の製造工程においては、例えばタングステン配線等の金属配線を有するウエハの表面を、例えばシリカやアルミナ等の研磨微粒子を含む研磨スラリーを用いて平坦化するCMP工程が導入されている。

[0003] このようなCMP工程では、CMP工程で使用したシリカやアルミナ等の研磨微粒子（パーティクル）や研磨された金属配線に由来する金属不純物（金属残渣）などが、研磨後の半導体基板（ウエハ）表面に残存しやすい。これらの残留物は、配線間の短絡など半導体の電気的な特性に悪影響を及ぼすため、CMP工程後には、半導体基板（ウエハ）を洗浄してこれらの残留物を除去する必要がある。

[0004] 従来より、CMP工程後の洗浄方法として、フッ酸水溶液と過酸化水素・アンモニア水溶液を組み合わせた洗浄液、あるいはフッ酸水溶液と過酸化水素・塩酸を組み合わせた洗浄液を用いて、半導体基板（ウエハ）を洗浄する方法が知られている。しかしながら、これらの方法では、金属配線に対する腐食が大きいために、微細化が進んでいる最近の配線形成プロセスには適用

できなくなっている。

[0005] この腐食性の問題を解決する方法として、金属配線に対する腐食がより小さいクエン酸やシュウ酸等の有機酸とアミノポリカルボン酸類等の錯化剤を含む洗浄剤を用いる洗浄プロセスが提案されている（例えば特許文献1等）。また、基板表面に銅配線が施された半導体基板の洗浄プロセスとして、非共有電子対を持つ窒素原子を分子中に有する化合物を含む洗浄剤で洗浄する方法が提案されている（例えば特許文献2等）。さらに、基板表面上の金属由来の不純物を除去する洗浄プロセスとして、アミノポリホスホン酸等のキレート剤とアルカリ化合物を含むアルカリ性の洗浄剤で洗浄する方法（例えば特許文献3等）や、カルボン酸、アミン含有化合物およびホスホン酸を含有する組成物で清浄化する方法（例えば特許文献4等）などが提案されている。さらにまた、基板表面に、タングステンまたはタングステン合金配線が形成された半導体基板の洗浄プロセスとして、有機アミン、第4級アンモニウムヒドロキシド、キレート剤を含む中性ないしアルカリ性の洗浄剤で洗浄する方法が提案されている（例えば特許文献5等）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-72594号公報

特許文献2：国際公開WO2001/071789号公報

特許文献3：国際公開WO2004/042811号公報

特許文献4：特表2003-510840号公報

特許文献5：特開2011-159658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] これらの洗浄プロセスによれば、金属配線を腐食させることなく、CMP工程後の半導体基板（ウエハ）表面に残存する研磨微粒子（パーティクル）や金属不純物（金属残渣）を除去できるとされており、多くのCMP工程に

適用されている。しかしながら、半導体基板（ウエハ）表面の構成材料によっては、洗浄剤の研磨微粒子（パーティクル）の除去性が十分ではないという問題が顕在化してきているばかりでなく、金属配線の微細化に伴い、現行の洗浄プロセスでは、洗浄剤による金属配線の腐食が問題となってきた。

[0008] 本発明は、上述したごとき状況に鑑みなされたものであり、タングステン配線またはタングステン合金配線に対する腐食性が少なく、CMP工程後の半導体基板（ウエハ）表面、特にTEOS膜等のシリコン酸化膜表面に残存するシリカやアルミナ等の研磨微粒子（パーティクル）の除去性に優れる、タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板の化学機械研磨工程の後工程において使用される半導体基板用洗浄剤、ならびに半導体基板表面の処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上述の目的を達成すべく検討を行った結果、以下の構成よりなる本発明に到達した。

（１）タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板の化学機械研磨工程の後工程において使用される洗浄剤であって、（Ａ）ホスホン酸系キレート剤、（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する１級または２級のモノアミン、および（Ｃ）水を含有し、pHが６を超え７未満であることを特徴とする半導体基板用洗浄剤。

（２）タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板の表面を化学機械研磨で処理する工程と、（Ａ）ホスホン酸系キレート剤、（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する１級または２級のモノアミン、および（Ｃ）水を含有し、pHが６を超え７未満の半導体基板用洗浄剤で化学機械研磨工程後の上記半導体基板を洗浄する工程と、を有することを特徴とする半導体基板表面の処理方法。

発明の効果

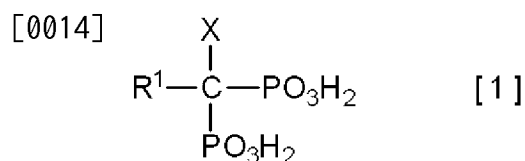
[0010] 本発明の半導体基板用洗浄剤は、タングステン配線またはタングステン合金配線を腐食させることなく、シリコン酸化膜上に残存する研磨微粒子（パーティクル）を良好に除去できるものである。

[0011] 本発明の半導体基板表面の処理方法によれば、半導体基板の製造工程において、CMP工程を行い、さらにCMP工程の後工程において本発明の半導体基板用洗浄剤を用いて半導体基板を洗浄すれば、タングステン配線またはタングステン合金配線がほとんど腐食されないため、接触抵抗に優れ、配線間の短絡がない半導体基板または半導体素子を容易に製造することができる。

発明を実施するための形態

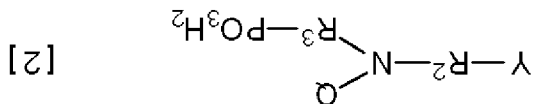
[0012] 本発明の半導体基板用洗浄剤は、タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板の化学機械研磨工程の後工程において使用される洗浄剤であって、（A）ホスホン酸系キレート剤、（B）分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミン（以下、本発明にかかる1級または2級のモノアミンと略記する場合がある。）、および（C）水を含み、pHが6を超え7未満であることを特徴とするものである。

[0013] 本発明の半導体基板用洗浄剤における（A）ホスホン酸系キレート剤としては、分子内に少なくとも1つのホスホン酸基を有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば下記一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕で示されるものが挙げられる。



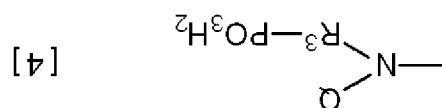
（式中、Xは、水素原子またはヒドロキシル基を表し、R¹は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。）

[0015]



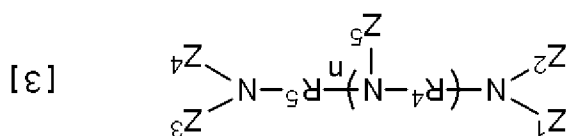
(式中、Qは、水素原子または $-\text{R}^3-\text{PO}_3\text{H}_2$ を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、Yは、水素原子、 $-\text{R}^3-\text{PO}_3\text{H}_2$ または下記一般式[4]で示される基を表す。)

[0016]



(式中、Qおよび R^3 は上記に同じ。)

[0017]



(式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を表し、nは1~4の整数を表し、 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^4$ とn個の Z^5 のうち少なくとも4つは、ホスホン酸基を有するアルキル基、残りはアルキル基を表す。)

[0018] 一般式[1]における R^1 で表される炭素数1~10のアルキル基としては

、直鎖状、分枝状もしくは環状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、s-ヘプチル基、t-ヘプチル基、ネオヘプチル基、シクロヘプチル基、n-オクタチル基、イソオクタチル基、s-オクタチル基、t-オクタチル基、ネオオクタチル基、2-エチルヘキシル基、シクロオクタチル基、n-ノニル基、イソノニル基、s-ノニル基、t-ノニル基、ネオノニル基、シクロノニル基、n-デシル基、イソデシル基、s-デシル基、t-デシル基、ネオデシル基

、シクロデシル基、ボルニル基、メンチル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1～3の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基である、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。なお、上述の具体例において、*n*-はnormal-体を表し、*s*-は*sec*-体を表し、*t*-は*tert*-体を表す。

[0019] 一般式〔1〕におけるXとしては、ヒドロキシル基がより好ましい。

[0020] 一般式〔1〕におけるR¹としては、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。

[0021] 一般式〔2〕におけるR²で表されるアルキレン基としては、炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、2-エチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられ、なかでも、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキレン基が好ましく、そのなかでも、炭素数2のアルキレン基である、エチレン基がより好ましい。

[0022] 一般式〔2〕および〔4〕におけるR³で表されるアルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オク

タメチレン基、2-エチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられ、なかでも、炭素数1～2のアルキレン基である、メチレン基、エチレン基が好ましく、そのなかでも、炭素数1のアルキレン基である、メチレン基がより好ましい。

[0023] 一般式 [2] および [4] におけるQとしては、 $-R^3-PO_3H_2$ がより好ましい。

[0024] 一般式 [2] におけるYとしては、 $-R^3-PO_3H_2$ または上記一般式 [4] で示される基がより好ましく、そのなかでも、上記一般式 [4] で示される基が特に好ましい。

[0025] 一般式 [3] における R^4 および R^5 で表される炭素数1～4のアルキレン基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基等が挙げられ、なかでも、炭素数2のアルキレン基である、エチレン基が好ましい。

[0026] 一般式 [3] におけるnとしては、通常1～4の整数であり、好ましくは1～2の整数である。

[0027] 一般式 [3] における $Z^1 \sim Z^5$ で表されるアルキル基およびホスホン酸基を有するアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1のアルキル基であるメチル基が好ましい。なお、上述の具体例において、nはnormal-体を表し、s-はsec-体を表し、t-はtert-体を表す。

[0028] 一般式 [3] における $Z^1 \sim Z^5$ で表されるホスホン酸基を有するアルキル基におけるホスホン酸基の数としては、通常1～2つであり、好ましくは1つである。

[0029] 一般式 [3] における $Z^1 \sim Z^5$ で表されるホスホン酸基を有するアルキル

基としては、炭素数1～4の直鎖状もしくは分枝状であって、ホスホン酸基を1つまたは2つ有するアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば（モノ）ホスホノメチル基、（モノ）ホスホノエチル基、（モノ）ホスホノ-*n*-プロピル基、（モノ）ホスホノイソプロピル基、（モノ）ホスホノ-*n*-ブチル基、（モノ）ホスホノイソブチル基、（モノ）ホスホノ-*s*-ブチル基、（モノ）ホスホノ-*t*-ブチル基、ジホスホノメチル基、ジホスホノエチル基、ジホスホノ-*n*-プロピル基、ジホスホノイソプロピル基、ジホスホノ-*n*-ブチル基、ジホスホノイソブチル基、ジホスホノ-*s*-ブチル基、ジホスホノ-*t*-ブチル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1～2であって、ホスホン酸基を1つ有するアルキル基である（モノ）ホスホノメチル基、（モノ）ホスホノエチル基が好ましく、そのなかでも、炭素数1であって、ホスホン酸基を1つ有するアルキル基である（モノ）ホスホノメチル基がより好ましい。なお、上述の具体例において、*n*-はnormal-体を表し、*s*-はsec-体を表し、*t*-はtert-体を表す。

[0030] 一般式[3]における $Z^1 \sim Z^5$ としては、 $Z^1 \sim Z^4$ と n 個の Z^5 のすべてが、ホスホン酸基を有するアルキル基であることが好ましい

[0031] 本発明の半導体基板用洗浄剤における（A）ホスホン酸系キレート剤の好ましい具体例としては、例えばエチリデンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸[HE D P O]、1-ヒドロキシプロピリデン-1, 1'-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1, 1'-ジホスホン酸等の一般式[1]で示されるホスホン酸系キレート剤；例えばエチルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）[N T P O]、エチレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）[E D D P O]、1, 3-プロピレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[E D T P O]、エチレンジアミンテトラ（エチレンホスホン酸）、1, 3-プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[P D T M P]、1, 2-ジアミノプロパンテトラ（メチレンホスホン酸）、1, 6-ヘキサメチレンジ

アミンテトラ（メチレンホスホン酸）等の一般式〔2〕で示されるホスホン酸系キレート剤；例えばジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）〔DEPPO〕、ジエチレントリアミンペンタ（エチレンホスホン酸）、トリエチレンテトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、トリエチレンテトラミンヘキサ（エチレンホスホン酸）等の一般式〔3〕で示されるホスホン酸系キレート剤等が挙げられ、なかでも、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸〔HEDPO〕、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）〔NTPO〕、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）〔EDTPO〕、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）〔DEPPO〕が好ましく、そのなかでも、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸〔HEDPO〕がより好ましい。なお、これらのホスホン酸系キレート剤は、これらのうちの1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、市販のホスホン酸系キレート剤には、該ホスホン酸系キレート剤以外に、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、例えば超純水等の水を含むものもあるが、このような水を含んでいるホスホン酸系キレート剤を使用しても何ら差し支えない。

[0032] 本発明の半導体基板用洗浄剤における（A）ホスホン酸系キレート剤の含有量としては、本発明の半導体基板用洗浄剤の総重量に対する重量％として、下限が通常0.0001重量％以上、好ましくは0.001重量％以上、より好ましくは0.01重量％以上であり、上限が通常1重量％以下、好ましくは0.5重量％以下、より好ましくは0.2重量％以下である。ホスホン酸系キレート剤の含有量が極めて少ない場合には、洗浄効果が十分ではなくなる傾向にあり、ホスホン酸系キレート剤の含有量が極めて多い場合には、当該ホスホン酸系キレート剤が基板表面に不純物として残存しやすい傾向にあるので望ましくない。

[0033] これらの（A）ホスホン酸系キレート剤は、シリカやアルミナ等の研磨微粒子（パーティクル）と基板表面のTEOS膜等のシリコン酸化膜に結合して、研磨微粒子（パーティクル）とシリコン酸化膜の表面の電荷状態を改質

し、両者の反発力を高めることによって研磨微粒子（パーテクル）の除去性を高める作用を示すものと考えられる。

[0034] 本発明の半導体基板用洗浄剤における（B）分子内に少なくとも1つのア

ルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する1級または2級のモノアミンとは、分子内に少なくとも1つの炭素数1～10のアルキル基、もしくは分子内に少なくとも1つの炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を有し、なおかつ分子内に1つの窒素原子を有する化合物であって、具体的には、

例えば（1）炭素数1～10のアルキル基を1つ有する1級のモノアミン、（2）炭素数1～10のアルキル基を2つ有する2級のモノアミン、（3）炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を1つ有する1級のモノアミン、（4）炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を2つ有する2級のモノアミン、（5）炭素数1～10のアルキル基を1つと炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を1つ有する2級のモノアミン等が挙げられる。なお、ここでい

うヒドロキシアルキル基とは、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアルキル基を意味し、複数のヒドロキシル基を有してもよい。

[0035] 本発明にかかる1級または2級のモノアミンにおける炭素数1～10のア

ルキル基としては、直鎖状、分枝状もしくは環状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブ

チル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、2-メチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、シクロプロピル基、n-ヘキサペンチル基、イソヘキサペンチル基、s-ヘキサペンチル基、t-ヘキサペンチル基、シクロヘキサペンチル基、n-ヘプタチル基、イソヘプタチル基、s-ヘプタチル基、t-ヘプタチル基、ネオヘプ

チル基、2, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、n-オクタチル基、イソオクタチル基、s-オクタチル基、t-オクタチル基、ネオオクタチル基、2-エチルヘキシル基、シクロオクチ

ル基、n-ノニル基、イソノニル基、s-ノニル基、t-ノニル基、ネオノニル

基、シクロノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*s*-デシル基、*t*-デシル基、ネオデシル基、シクロデシル基、ボルニル基、メンチル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基等が挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。なお、上述の具体例において、*n*-はnormal-体を表し、*s*-は*sec*-体を表し、*t*-は*tert*-体を表す。

[0036] 本発明にかかる1級または2級のモノアミンにおける炭素数1～10のヒドロキシアルキル基としては、少なくとも1つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10の直鎖状、分枝状もしくは環状のものが挙げられ、具体的には、例えばヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1, 2-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシイソプロピル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、1, 2-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-メチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、トリヒドロキシ-*t*-ブチル基（2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基）、1-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、5-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、2-エチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、2-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、3-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、4-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、5-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、6-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、1-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、5-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、6-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、7-ヒドロキシ-*n*-ヘプチル基、1-ヒドロキシ-*n*-オクチル基、2-ヒドロキシ-*n*-オクチル基、3-ヒドロキシ-*n*-オクチル基、4-ヒドロキシ-*n*-オクチル基、5-ヒドロキシ-*n*-オクチル基、6-ヒドロキシ-*n*-オクチル基

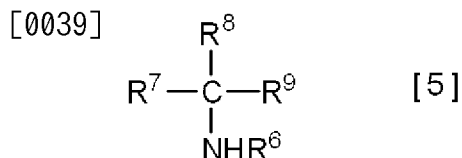
、7-ヒドロキシ-n-オクチル基、8-ヒドロキシ-n-オクチル基、1-ヒドロキシ-n-ノニル基、2-ヒドロキシ-n-ノニル基、3-ヒドロキシ-n-ノニル基、4-ヒドロキシ-n-ノニル基、5-ヒドロキシ-n-ノニル基、6-ヒドロキシ-n-ノニル基、7-ヒドロキシ-n-ノニル基、8-ヒドロキシ-n-ノニル基、9-ヒドロキシ-n-ノニル基、1-ヒドロキシ-n-デシル基、2-ヒドロキシ-n-デシル基、3-ヒドロキシ-n-デシル基、4-ヒドロキシ-n-デシル基、5-ヒドロキシ-n-デシル基、6-ヒドロキシ-n-デシル基、7-ヒドロキシ-n-デシル基、8-ヒドロキシ-n-デシル基、9-ヒドロキシ-n-デシル基、10-ヒドロキシ-n-デシル基等が挙げられ、なかでも、2, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2-メチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、トリヒドロキシ-t-ブチル基（2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基）、2-エチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基が好ましく、そのなかでも、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2-メチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、トリヒドロキシ-t-ブチル基（2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基）、2-エチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基がより好ましく、トリヒドロキシ-t-ブチル基（2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基）が特に好ましい。なお、上述の具体例において、n-はnormal-体を表し、s-はsec-体を表し、t-はtert-体を表す。

[0037] 本発明にかかる1級または2級のモノアミンの具体例としては、例えばモノメチルアミン、モノエチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、モノイソプロピルアミン、モノ-n-ブチルアミン、モノイソブチルアミン、モノ-s-ブチルアミン、モノ-t-ブチルアミン、モノシクロブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオクチルアミン、モノノニルアミン、モノデシルアミン等の（1）炭素数1～10のアルキル基を1つ有する1級のモノアミン；例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-s-ブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジシク

、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

ルアミン、モノ-*n*-プロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール（2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン）、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、モノ-*n*-ブタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（トリスヒドロキシメチルアミノメタン）、モノペンタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノールアミン、モノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、モノデカノールアミン等の（3）炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を1つ有する1級のモノアミン、例えばジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン、ジノナノールアミン、ジデカノールアミン等の（4）炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を2つ有する2級のモノアミン、例えばモノメチルモノエタノールアミン、モノエチルモノエタノールアミン、モノプロピルモノプロパノールアミン、モノブチルモノブタノールアミン、モノペンチルモノペンタノールアミン、モノヘキシルモノヘキサノールアミン、モノヘプチルモノヘプタノールアミン、モノオクチルモノオクタノールアミン、モノノニルモノノナノールアミン、モノデシルモノデカノールアミン、3-メチルアミノ-1, 2-プロパンジオール等の（5）炭素数1～10のアルキル基を1つと炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を1つ有する2級のモノアミンが好ましく、そのなかでも、下記一般式〔5〕で示される1級または2級のモノアミンが好ましい。炭素数1～10のアルキル基を1つもしくは2つ有する1級または2級のモノアミンは、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を1つもしくは2つ有する1級または2級のモノアミンと比べて揮発性が高いため、本発明の半導体基板用洗浄剤を継続使用している間に、洗浄剤の組成比が変化しやすい傾向にある。このため、本発明の半導体基板用洗浄剤を継続使用した場合であっても洗浄剤の組成比が変化しにくい、揮発性が低い炭素数1～10のヒドロキシ

アルキル基を1つもしくは2つ有する1級または2級のモノアミンを用いることが好ましい。さらに、これらの1級または2級のモノアミンのなかでも、下記一般式〔5〕で示される1級または2級のモノアミンは、タングステンに対する低腐食性と研磨微粒子（パーティクル）の除去性能が優れるという点でより好ましい。



（式中、 R^6 および R^9 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、 R^7 は、水素原子または炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、 R^8 は、炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 中には、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する。）

[0040] 一般式〔5〕における R^6 および R^9 で表される炭素数1～3のアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、なかでも、炭素数1～2のアルキル基である、メチル基、エチル基が好ましい。

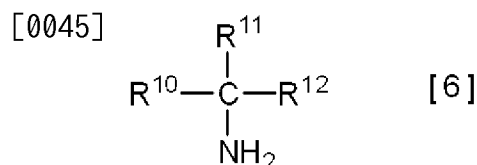
[0041] 一般式〔5〕における $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ で表される炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばモノヒドロキシメチル基、ジヒドロキシメチル基、1-モノヒドロキシエチル基、2-モノヒドロキシエチル基、1, 1-ジヒドロキシエチル基、2, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1-モノヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-モノヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-モノヒドロキシ-*n*-プロピル基、1, 1-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、2, 2-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、3, 3-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、1, 2-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-モノヒドロキシイソプロピル基、2-モノヒドロキシイソプロピル基、1, 1-ジヒドロキシイソプロピル基、

1, 2-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基等が挙げられ、なかでも、モノヒドロキシメチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基が好ましい。

[0042] 一般式 [5] における R^6 としては、水素原子がより好ましい。

[0043] 一般式 [5] における R^7 および R^9 としては、炭素数 1～3 のモノもしくはジヒドロキシアルキル基がより好ましい。

[0044] 上記一般式 [5] で示される 1 級または 2 級のモノアミンとしては、下記一般式 [6] で示される 1 級のモノアミン、下記一般式 [7] で示される 1 級または 2 級のモノアミン等が挙げられ、なかでも、下記一般式 [6] で示される 1 級のモノアミンが好ましい。



(式中、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立して、炭素数 1～3 のモノヒドロキシアルキル基を表し、 R^{12} は、水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基または炭素数 1～3 のモノヒドロキシアルキル基を表す。)



(式中、 R^{13} は、水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表し、 R^{14} は炭素数 1～3 のジヒドロキシアルキル基を表す。)

[0047] 一般式 [6] および [7] における R^{10} ～ R^{12} で表される炭素数 1～3 のモノヒドロキシアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばモノヒドロキシメチル基、1-モノヒドロキシエチル基、2-モノヒドロキシエチル基、1-モノヒドロキシ-n-プロピル基、2-モノヒドロキシ-n-プロピル基、3-モノヒドロキシ-n-プロピル基、1-モノヒドロキシイソプロピル基、2-モノヒドロキシイソプロピル基等が挙げられ、なかでも、モノヒドロキシメチル基が好ましい。

[0048] 一般式 [6] における R^{12} で表される炭素数 1～3 のアルキル基としては、一般式 [5] における R^6 および R^9 で表される炭素数 1～3 のアルキル基

と同様のものが挙げられ、好ましいアルキル基も、一般式〔5〕における R^6 および R^9 で表される好ましいアルキル基と同様のものが挙げられる。

[0049] 一般式〔6〕における R^{12} としては、炭素数1～3のモノヒドロキシアルキル基がより好ましい。

[0050] 一般式〔7〕における R^{13} で表される炭素数1～3のアルキル基としては、一般式〔5〕における R^6 および R^9 で表される炭素数1～3のアルキル基と同様のものが挙げられ、好ましいアルキル基としては、メチル基が挙げられる。

[0051] 一般式〔7〕における R^{14} で表される炭素数1～3のジヒドロキシアルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが挙げられ、具体的には、例えばジヒドロキシメチル基、1, 1-ジヒドロキシエチル基、2, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 1-ジヒドロキシ-n-プロピル基、2, 2-ジヒドロキシ-n-プロピル基、3, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 2-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 1-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 2-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基等が挙げられ、なかでも、1, 2-ジヒドロキシエチル基が好ましい。

[0052] 一般式〔6〕で示される1級のモノアミンの具体例としては、例えば2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（トリスヒドロキシメチルアミノメタン）、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

[0053] 一般式〔7〕で示される1級または2級のモノアミンの具体例としては、例えば3-アミノ-1, 2-プロパンジオール（2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン）、3-メチルアミノ-1, 2-プロパンジオール等が挙げられる。

[0054] 上記一般式〔5〕で示される1級または2級のモノアミンのなかでも、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジ

オール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（トリスヒドロキシメチルアミノメタン）、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール（2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン）、3-メチルアミノ-1, 2-プロパンジオールがより好ましく、そのなかでも、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（トリスヒドロキシメチルアミノメタン）が特に好ましい。上記一般式〔5〕で示される1級または2級のモノアミンのなかでも、具体例として挙げた上述の1級または2級のモノアミンは、他のモノアミンと比較して、タングステンに対する低腐食性と研磨微粒子（パーティクル）の除去性能がさらに優れるという点でより好ましく、そのなかでも、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（トリスヒドロキシメチルアミノメタン）は、タングステンに対する低腐食性と研磨微粒子（パーティクル）の除去性能が優れるばかりでなく、容易に入手可能である点で特に好ましいものである。

[0055] 本発明の半導体基板用洗浄剤における（B）分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミンの含有量としては、本発明の半導体基板用洗浄剤の総重量に対する重量％として、下限が通常0.0001重量％以上、好ましくは0.001重量％以上、より好ましくは0.01重量％以上であり、上限が通常1.5重量％以下、好ましくは1重量％以下、より好ましくは0.5重量％以下である。1級または2級のモノアミンの含有量が極めて少ない場合には、洗浄効果が十分ではなくなる傾向にあり、1級または2級のモノアミンの含有量が極めて多い場合には、これらのモノアミンが基板表面に不純物として残存しやすい傾向にあるので望ましくない。

[0056] これらの本発明にかかる1級または2級のモノアミンは、シリカやアルミナ等の研磨微粒子（パーティクル）と基板表面のTEOS膜等のシリコン酸化膜に結合して、研磨微粒子（パーティクル）とシリコン酸化膜の表面の電荷状態を改質し、両者の反発力を高めることによって研磨微粒子（パーティクル）の除去性を高める作用を示すものと考えられる。

[0057] 本発明は、上述した（Ａ）ホスホン酸系キレート剤と（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミンを組み合わせることを特徴とするものであり、これらを組み合わせて用いることによって、（Ａ）ホスホン酸系キレート剤、あるいは（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミンを単独で使用した場合などと比較して、効果的にシリコン酸化膜上に残存する研磨微粒子（パーティクル）を除去することができる。

[0058] 本発明の半導体基板用洗浄剤は、構成成分である（Ａ）ホスホン酸系キレート剤、（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミン、および（Ｃ）水以外に、必要に応じて、その他の成分として、（Ｄ）有機酸、（Ｅ）界面活性剤などを含んでいてもよい。

[0059] （Ｄ）有機酸は、研磨微粒子（パーティクル）の除去性の観点、ならびにｐＨを調整するための調整剤という観点などから、適宜添加されていてもよい。このような（Ｄ）有機酸としては、例えばギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸等の脂肪族モノカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、例えば乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、例えばアコニット酸等の脂肪族トリカルボン酸、例えばピルビン酸等の脂肪族オキソカルボン酸、例えば安息香酸等の芳香族モノカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、例えばサリチル酸、没食子酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、例えばメリト酸等の芳香族ヘキサカルボン酸等の有機酸等が挙げられ、なかでも、クエン酸が好ましい。なお、これらの有機酸は、これらのうちの１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、説明の便宜上、分子内に少なくとも１つのヒドロキ

シル基を有するカルボン酸は、カルボキシル基の数にかかわらず、ヒドロキシカルボン酸に分類する。

[0060] (D) 有機酸を添加する場合における有機酸の含有量としては、本発明の半導体基板用洗浄剤の総重量に対する重量%として、下限が通常0.0001重量%以上、好ましくは0.0005重量%以上、より好ましくは0.001重量%以上であり、上限が通常0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下である。

[0061] (E) 界面活性剤は、研磨微粒子（パーティクル）の除去性の観点、ならびにタングステン配線またはタングステン合金配線に対する低腐食性の観点などから、適宜添加されていてもよい。このような（E）界面活性剤としては、例えばカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤の具体例としては、例えばモノステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、トリステアリルアンモニウムクロライド等の第1級～第3級のアルキルアミン塩、例えばポリエチレンポリアミン等の変性脂肪族ポリアミン等が挙げられる。アニオン性界面活性剤の具体例としては、例えばアルキルカルボン酸ナトリウム塩、アルキルカルボン酸カリウム塩、アルキルカルボン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸カリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸アンモニウム塩、N-アシルサルコシン酸ナトリウム塩、N-アシルサルコシン酸カリウム塩、N-アシルサルコシン酸アンモニウム塩、N-アシルグルタミン酸ナトリウム塩、N-アシルグルタミン酸カリウム塩、N-アシルグルタミン酸アンモニウム塩等の分子内にカルボキシル基を有するアニオン性界面活性剤、例えばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルスルホン酸カリウム塩、アルキルスルホン酸アンモニウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンス

ルホン酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸カリウム塩、例えばドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等のアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸カリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸アンモニウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンナトリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンカリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンアンモニウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸カリウム等のジアルキルスルホコハク酸カリウム塩、例えばジオクチルスルホコハク酸アンモニウム等のジアルキルスルホコハク酸アンモニウム塩等の分子中にスルホン酸基を有するアニオン性界面活性剤、例えばラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸ナトリウム塩、例えばラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸カリウム塩、例えばラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸アンモニウム塩等の分子中に硫酸エステル基を有するアニオン性界面活性剤、例えばアルキルホスホン酸ナトリウム塩、アルキルホスホン酸カリウム塩、アルキルホスホン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸カリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸アンモニウム塩等の分子内にホスホン酸基を有するアニオン性界面活性剤等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えばポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルケニルエーテル、例えばポリオ

キシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、例えばポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、例えばポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレンモノアルキレート、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミン等のビスポリオキシエチレンアルキルアミン、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミド等のビスポリオキシエチレンアルキルアミド、例えばN, N-ジメチルアルキルアミンオキシド等のアルキルアミンオキシド等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、例えばアルキル-N, N-ジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキル-N, N-ジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等のカルボキシベタイン、例えばアルキル-N, N-ジメチルスルホエチレンアンモニウムベタイン等のスルホベタイン、例えば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等のイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。なお、これらの界面活性剤は、これらのうちの1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] (E) 界面活性剤を添加する場合における界面活性剤の含有量としては、本発明の半導体基板用洗浄剤の総重量に対する重量%として、下限が通常0.0001重量%以上、好ましくは0.0005重量%以上、より好ましくは0.001重量%以上であり、上限が通常0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下である。

[0063] 本発明の半導体基板用洗浄剤は、(A) ホスホン酸系キレート剤および(B) 分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミン、要すれば(D) 有機酸または／および(E) 界面活性剤を、上述の重量%となるように(C) 水に溶解させることによって調製することができる。なお、調製方法は特に制限されず、例えば(A) ホスホン酸系キレート剤を適量の(C) 水に溶解させたもの、(B) 分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミンを適量の(C) 水に溶解させたもの、要

すれば（D）有機酸を適量の（C）水に溶解させたもの、および要すれば（E）界面活性剤を適量の（C）水に溶解させたものを適宜混合するようにしてもよいし、（A）ホスホン酸系キレート剤および（B）分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミン、ならびに要すれば（D）有機酸または／および（E）界面活性剤を適宜の順序で（C）水に順次添加溶解させるようにしてもよい。このようにして調製した本発明の半導体基板用洗浄剤は、使用前にろ過処理等を行ってもよい。

[0064] ここで使用される（C）水としては、CMP工程後の洗浄工程用の水として適合するものであれば特に制限されず、具体的には、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、例えば超純水等が挙げられ、なかでも、超純水が好ましい。超純水は、不純物をほとんど含まないため、洗浄工程において基板に悪影響を及ぼしにくいという点で好ましい。

[0065] 本発明の半導体基板用洗浄剤を調製する際に使用される混合装置としては、例えば攪拌機や分散機等が使用できる。攪拌機としては、例えばメカニカルスターラー、マグネチックスターラー等が挙げられる。また、分散機としては、例えばホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、ビーズミル等が挙げられる。

[0066] このようにして調製される本発明の半導体基板用洗浄剤は、25℃において、6を超え7未満のpHであることが望ましい。そのなかでも、研磨微粒子（パーティクル）の除去性の観点、ならびにタングステン配線またはタングステン合金配線に対する低腐食性の観点などから、6.2～6.8のpHであることがより好ましい。本発明の半導体基板用洗浄剤のpHが7以上の場合には、タングステン配線またはタングステン合金配線を腐食する傾向が高くなり、pHが6以下の場合には、研磨微粒子（パーティクル）の除去性が悪くなる傾向になる場合があるので望ましくない。

[0067] 本発明の半導体基板用洗浄剤のpHは、希釈せずにJIS Z 8802-1984に準拠して、市販のpHメーターを用いて測定される。

[0068] 本発明の半導体基板用洗浄剤には、第4級アンモニウムヒドロキシドを含有させないことが望ましい。ここでいう第4級アンモニウムヒドロキシドとは、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、(ヒドロキシアルキル)トリアルキルアンモニウムヒドロキシド、ビス(ヒドロキシアルキル)ジアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリス(ヒドロキシアルキル)アルキルアンモニウムヒドロキシド等であり、より具体的には、例えば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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブ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[コリン]等である。本発明の半導体基板用洗浄剤に、このような第4級アンモニウムヒドロキシドを添加すると、研磨微粒子(パーティクル)の除去性能が低下する傾向にあるので、第4級アンモニウムヒドロキシドを本発明の半導体基板用洗浄剤に添加することは望ましくない。

[0069] 例えば保存時、流通時等の未使用時において、上述した(A)～(E)の各成分の含有量が例えば10倍～100倍高濃度のものを含有する洗浄剤も、本発明の半導体基板用洗浄剤に含まれる。このような洗浄剤は、各成分の含有量(濃度)が上述した範囲となるように、適宜水で希釈して使用される。

[0070] 本発明にかかる半導体基板は、少なくともタングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板である。ここでタングステン合金とは、タングステン(W)を主成分とするタングステン合金であり、例えばチタン(Ti)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)等から選ばれる1種以上の金属とタングステン(W)とからなる合金が挙げられる。そのような具体例としては、例えばチタン-タングステン(TiW)合金、鉄-タングステン(FeW)合金、ニッケル-タングステン(NiW)合金、銅-タングステン(CuW)合金、モリブデン-タングステン(MoW)合金、タンタル-タングステン(TaW)合金等が挙げられ、なかでも、チタン-タングステン(

TiW) 合金が好ましい。

[0071] 本発明にかかる半導体基板におけるシリコン酸化膜は、例えばシリコン (Si) 基板、シリコンカーバイド (SiC) 基板等のシリコン基板表面に存在する酸化膜であって、例えばSiO₂膜、Si(OC₂H₅)膜[TEOS膜]等のシリコンを主成分とする酸化膜を指す。このようなシリコン酸化膜のなかでも、TEOS膜がより好ましい。すなわち、本発明の半導体基板洗浄剤は、従来の洗浄剤では難しいとされていたTEOS膜表面上の研磨微粒子(パーティクル)の除去も良好に行えることから、TEOS膜がより好ましい。

[0072] 本発明にかかる半導体基板は、タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜以外にSi₃N₄膜[シリコン窒化膜]等の絶縁膜を有していてもよい。すなわち、本発明の半導体基板洗浄剤は、Si₃N₄膜[シリコン窒化膜]表面上の研磨微粒子(パーティクル)も良好に除去できるという特徴を有する。

[0073] 本発明にかかる半導体基板には、タングステン配線またはタングステン合金配線におけるタングステン金属またはタングステン合金の絶縁膜への拡散を防ぐ隔壁金属(バリアメタル)を含んでいてもよい。このような隔壁金属(バリアメタル)としては、具体的には、例えばチタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)等が挙げられる。

[0074] 本発明の半導体基板用洗浄剤は、例えば後述するようなCMP工程に供された後の上記基板に使用されるものである。

[0075] 本発明の半導体基板表面の処理方法は、上述したとき半導体基板の表面を化学機械研磨で処理する工程と(研磨工程)、上述したとき本発明の半導体基板用洗浄剤で化学機械研磨工程後の上記半導体基板を洗浄する工程と(洗浄工程)、を有することを特徴とするものである。

[0076] 本発明の半導体基板表面の処理方法における研磨工程としては、自体公知のCMP工程で実施される方法が挙げられ、基板表面を研磨する方法自体は

制限されない。すなわち、基板表面を研磨するための研磨剤、研磨方式、研磨時間等は自体公知の方法を採用すればよい。例えば研磨剤を用いて基板表面を研磨する方法としては、シリカやアルミナ等の研磨微粒子、エチレンジアミン四酢酸〔EDTA〕等のキレート剤、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピペラジン等のアルカリ化合物等を含むアルカリ性の水性の遊離研磨剤等を用いて基板表面を研磨する遊離砥粒法、例えば研磨微粒子が固定されたポリッシャーとクーラントを用いて基板表面を研磨する固定砥粒法等が挙げられる。例えば研磨方式としては、片面研磨方式、両面研磨方式等が挙げられる。例えば研磨時間としては、１分～６０分等が挙げられる。

[0077] 本発明の半導体基板表面の処理方法における洗浄工程の具体例としては、例えば本発明の半導体基板用洗浄剤を、CMP工程後の本発明にかかる半導体基板と接触させることにより達成される。接触方式としては、例えば浸漬方式、スピン（滴下）方式、噴霧（スプレー）方式等の通常この分野で実施される方式であれば特に制限されない。

[0078] 本発明の半導体基板表面の処理方法における洗浄工程は、枚葉方式、バッチ方式のいずれを採用してもよい。枚葉方式とは、一般的に、半導体基板を１枚ずつ回転させ、本発明の半導体基板用洗浄剤を注入しながら、例えばブラシ等を用いて洗浄する方法といわれるものである。バッチ方式とは、一般的に、複数枚の半導体基板を、本発明の半導体基板用洗浄剤に浸漬させて洗浄する方法といわれるものである。

[0079] 本発明の半導体基板表面の処理方法における洗浄工程における洗浄温度は、通常この分野で実施される洗浄温度であれば特に制限されず、例えば１０℃～４０℃等である。また、洗浄時間は、通常この分野で実施される洗浄時間であれば特に制限されず、例えば１０秒～３００秒等である。

実施例

[0080] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の例中に

おける％は、特記しない限り重量基準（w／w）％である。

[0081] 実施例 1

ポリエチレン製 100 mL 容器に、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸（A-1）（商品名：キレスト、キレスト株式会社製）24.0 mg、エチルアミン（B-1）（和光純薬工業株式会社製）11.9 mg を加えた後、合計重量が 60 g になるように（C）水を加えた。マグネチックスターラーで攪拌し、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 とした。

[0082] 実施例 2

実施例 1 において、（B-1）の代わりに、エタノールアミン（B-2）（和光純薬工業株式会社製）16.2 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 とした。

[0083] 実施例 3

実施例 1 において、（B-1）の代わりに、ジエタノールアミン（B-3）（和光純薬工業株式会社製）27.5 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 3 とした。

[0084] 実施例 4

実施例 1 において、（B-1）の代わりに、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール（B-4）（和光工業株式会社製）34.1 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 4 とした。

[0085] 実施例 5

実施例 1 において、（B-1）の代わりに、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール（B-5）（和光純薬工業株式会社製）27.6 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得

た。得られた洗浄剤のpHは6.5であった。当該洗浄剤を洗浄剤5とした。

[0086] 実施例6

実施例1において、(B-1)の代わりに、2-アミノ-1,3-プロパンジオール(B-7)(和光純薬工業株式会社製)25.0mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤6とした。

[0087] 実施例7

実施例1において、(B-1)の代わりに、3-アミノ-1,2-プロパンジオール(B-8)(和光純薬工業株式会社製)24.5mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤7とした。

[0088] 実施例8

実施例1において、(B-1)の代わりに、3-メチルアミノ-1,2-プロパンジオール(B-9)(和光純薬工業株式会社製)27.4mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤8とした。

[0089] 実施例9

実施例1において、(A-1)の代わりに、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(A-2)(和光純薬工業株式会社製)35.2mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤9とした。

[0090] 実施例10

実施例9において、(B-1)の代わりに、(B-2)(和光純薬工業株式会社製)18.0mgを用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤10とした。

[0091] 実施例 1 1

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、(B-3) (和光純薬工業株式会社製) 30.6 mg を用いた以外は、実施例 9 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 1 とした。

[0092] 実施例 1 2

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、(B-4) (和光純薬工業株式会社製) 38.9 mg を用いた以外は、実施例 9 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.8 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 2 とした。

[0093] 実施例 1 3

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、(B-5) (和光純薬工業株式会社製) 30.6 mg を用いた以外は、実施例 9 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 3 とした。

[0094] 実施例 1 4

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (B-6) (東京化成工業株式会社製) 34.6 mg を用いた以外は、実施例 9 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 4 とした。

[0095] 実施例 1 5

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、(B-7) (和光純薬工業株式会社製) 29.9 mg を用いた以外は、実施例 9 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.8 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 1 5 とした。

[0096] 実施例 1 6

実施例 9 において、(B-1) の代わりに、(B-8) (和光純薬工業株式

会社製) 27.2 mgを用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.7であった。当該洗浄剤を洗浄剤16とした。

[0097] 実施例17

実施例9において、(B-1)の代わりに、(B-9) (和光純薬工業株式会社製) 33.9 mgを用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.7であった。当該洗浄剤を洗浄剤17とした。

[0098] 実施例18

実施例2において、(A-1)の代わりに、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) (A-3) (東京化成工業株式会社製) 50.6 mgを用いた以外は、実施例2と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.7であった。当該洗浄剤を洗浄剤18とした。

[0099] 実施例19

実施例18において、(B-2)の代わりに、(B-4) (和光純薬工業株式会社製) 76.4 mgを用いた以外は、実施例18と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.7であった。当該洗浄剤を洗浄剤19とした。

[0100] 実施例20

実施例18において、(B-2)の代わりに、(B-5) (和光純薬工業株式会社製) 64.3 mgを用いた以外は、実施例18と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤20とした。

[0101] 実施例21

実施例18において、(B-2)の代わりに、(B-7) (和光純薬工業株式会社製) 58.2 mgを用いた以外は、実施例18と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.6であった。当該洗浄剤を洗浄剤21とした。

[0102] 実施例 2 2

実施例 1 8 において、(B-2) の代わりに、(B-8) (和光純薬工業株式会社製) 5 4. 4 m g を用いた以外は、実施例 1 8 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の p H は 6. 5 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 2 とした。

[0103] 実施例 2 3

実施例 4 において、(A-1) の代わりに、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) (A-4) (和光純薬工業株式会社製) 6 6. 9 m g を用いた以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の p H は 6. 6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 3 とした。

[0104] 実施例 2 4

実施例 2 3 において、(B-4) の代わりに、(B-7) (和光純薬工業株式会社製) 8 3. 8 m g を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の p H は 6. 6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 4 とした。

[0105] 実施例 2 5

実施例 2 3 において、(B-4) の代わりに、(B-8) (和光純薬工業株式会社製) 8 0. 0 m g を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の p H は 6. 6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 5 とした。

[0106] 実施例 2 6

実施例 4 において、ドデシルベンゼンスルホン酸 (略称 : D B S A、和光純薬工業株式会社製) 2 7. 0 m g を追加した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の p H は 6. 8 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 2 6 とした。

[0107] 実施例 2 7

実施例 4 において、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (略称 : D B

S、ライオン株式会社製) 27.0mgを追加した以外は、実施例4と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.8であった。当該洗浄剤を洗浄剤27とした。

[0108] 実施例28

実施例4において、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム(略称:DBSN、和光純薬工業株式会社製) 27.0mgを追加した以外は、実施例4と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.8であった。当該洗浄剤を洗浄剤28とした。

[0109] 実施例29

実施例4において、ラウリル硫酸ナトリウム(略称:SDS、和光純薬工業株式会社製) 27.0mgを追加した以外は、実施例4と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.8であった。当該洗浄剤を洗浄剤29とした。

[0110] 実施例30

実施例4において、ラウリル硫酸アンモニウム(商品名:エマールAD-25R、花王株式会社製) 27.0mgを追加した以外は、実施例4と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.8であった。当該洗浄剤を洗浄剤30とした。

[0111] 実施例31

実施例4において、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(商品名:ペレックスOT-P、花王株式会社製) 27.0mgを追加した以外は、実施例4と同様の操作を行い、本発明の半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは6.8であった。当該洗浄剤を洗浄剤31とした。

[0112] 比較例1

実施例1において、(A-1)を用いなかった以外は、実施例1と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤のpHは11.1であった。当該洗浄剤を洗浄剤32とした。

[0113] 比較例2

実施例 1 において、(A-1) を用いずに、かつ (B-1) の代わりに、ジエチルアミン (B-10) (和光純薬工業株式会社製) 19.5 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 11.3 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 33 とした。

[0114] 比較例 3

実施例 2 において、(A-1) を用いなかった以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 10.5 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 34 とした。

[0115] 比較例 4

実施例 3 において、(A-1) を用いなかった以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 10.1 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 35 とした。

[0116] 比較例 5

実施例 4 において、(A-1) を用いなかった以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 9.4 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 36 とした。

[0117] 比較例 6

実施例 1 において、(B-1) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 2.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 37 とした。

[0118] 比較例 7

実施例 1 において、(B-1) を用いずに、かつテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 22.5 mg を追加した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 38 とした。

[0119] 比較例 8

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 15.9 mg に変更し、かつテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 22.5 mg およびクエン酸 (和光純薬工業株式会社製) 16.3 mg を追加した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 39 とした。

[0120] 比較例 9

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 15.7 mg に変更し、かつテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 12.9 mg を追加した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 40 とした。

[0121] 比較例 10

実施例 4 において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 22.5 mg およびクエン酸 (和光純薬工業株式会社製) 17.6 mg を追加した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 41 とした。

[0122] 比較例 11

実施例 4 において、(B-4) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 34.1 mg から 17.4 mg に変更し、かつテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 10.7 mg を追加した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.6 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 42 とした。

[0123] 比較例 12

実施例 1 において、(B-1) の代わりに、トリエチルアミン (B-11)

(和光純薬工業株式会社製) 26.7 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 43 とした。

[0124] 比較例 13

実施例 1 において、(B-1) の代わりに、トリエタノールアミン (B-12) (和光純薬工業株式会社製) 42.1 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.5 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 44 とした。

[0125] 比較例 14

実施例 1 において、(B-1) の代わりに、エチレンジアミン (B-13) (和光純薬工業株式会社製) 9.2 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 6.5 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 45 とした。

[0126] 比較例 15

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 15.0 mg に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 5.7 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 46 とした。

[0127] 比較例 16

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 19.4 mg に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 7.3 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 47 とした。

[0128] 比較例 17

実施例 4 において、(B-4) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 34.1 mg から 29.3 mg に変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 5.8 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 48 とした。

[0129] 比較例 18

実施例 4 において、(B-4) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 34.1 mg から 40.9 mg に変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 7.2 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 49 とした。

[0130] 比較例 19

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 16.5 mg に変更し、かつクエン酸 (和光純薬工業株式会社製) 2.5 mg を追加した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 5.4 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 50 とした。

[0131] 比較例 20

実施例 2 において、(B-2) (和光純薬工業株式会社製) の含有量を 16.2 mg から 16.5 mg に変更し、かつテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (略称: TMAH、和光純薬工業株式会社製) 5.4 mg を追加した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、比較のための半導体基板用洗浄剤を得た。得られた洗浄剤の pH は 7.5 であった。当該洗浄剤を洗浄剤 51 とした。

[0132] 実施例 1 ~ 31 の洗浄剤の組成 (成分および重量%) を表 1 に、比較例 1 ~ 20 の洗浄剤の組成 (成分および重量%) を表 2 に示す。

[0133]

[表1]

実施例 No.	洗浄剤 No.	(A) キレート剤			(B) 有機アミン			その他の成分		pH
		略号	組成	含有量(%)	略号	組成	含有量(%)	組成	含有量(%)	
実施例 1	洗浄剤 1	A-1	HEDPO	0.040	B-1	エチルアミン	0.020	なし	—	6.6
実施例 2	洗浄剤 2	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.027	なし	—	6.6
実施例 3	洗浄剤 3	A-1	HEDPO	0.040	B-3	ジエタノールアミン	0.046	なし	—	6.6
実施例 4	洗浄剤 4	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	なし	—	6.6
実施例 5	洗浄剤 5	A-1	HEDPO	0.040	B-5	AMPDO	0.046	なし	—	6.5
実施例 6	洗浄剤 6	A-1	HEDPO	0.040	B-7	2-APDO	0.042	なし	—	6.6
実施例 7	洗浄剤 7	A-1	HEDPO	0.040	B-8	3-APDO	0.041	なし	—	6.6
実施例 8	洗浄剤 8	A-1	HEDPO	0.040	B-9	MAPDO	0.046	なし	—	6.6
実施例 9	洗浄剤 9	A-2	EDTPO	0.059	B-1	エチルアミン	0.022	なし	—	6.6
実施例 10	洗浄剤 10	A-2	EDTPO	0.060	B-2	エタノールアミン	0.030	なし	—	6.6
実施例 11	洗浄剤 11	A-2	EDTPO	0.058	B-3	ジエタノールアミン	0.051	なし	—	6.6
実施例 12	洗浄剤 12	A-2	EDTPO	0.058	B-4	Tris	0.065	なし	—	6.8
実施例 13	洗浄剤 13	A-2	EDTPO	0.059	B-5	AMPDO	0.051	なし	—	6.6
実施例 14	洗浄剤 14	A-2	EDTPO	0.058	B-6	AEPDO	0.058	なし	—	6.6
実施例 15	洗浄剤 15	A-2	EDTPO	0.059	B-7	2-APDO	0.050	なし	—	6.8
実施例 16	洗浄剤 16	A-2	EDTPO	0.060	B-8	3-APDO	0.045	なし	—	6.7
実施例 17	洗浄剤 17	A-2	EDTPO	0.059	B-9	MAPDO	0.057	なし	—	6.7
実施例 18	洗浄剤 18	A-3	NTPO	0.084	B-2	エタノールアミン	0.064	なし	—	6.7
実施例 19	洗浄剤 19	A-3	NTPO	0.084	B-4	Tris	0.127	なし	—	6.7
実施例 20	洗浄剤 20	A-3	NTPO	0.084	B-5	AMPDO	0.107	なし	—	6.6
実施例 21	洗浄剤 21	A-3	NTPO	0.084	B-7	2-APDO	0.097	なし	—	6.6
実施例 22	洗浄剤 22	A-3	NTPO	0.084	B-8	3-APDO	0.091	なし	—	6.5
実施例 23	洗浄剤 23	A-4	DEPPO	0.111	B-4	Tris	0.178	なし	—	6.6
実施例 24	洗浄剤 24	A-4	DEPPO	0.111	B-7	2-APDO	0.140	なし	—	6.6
実施例 25	洗浄剤 25	A-4	DEPPO	0.111	B-8	3-APDO	0.133	なし	—	6.6
実施例 26	洗浄剤 26	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	DBSA	0.005	6.8
実施例 27	洗浄剤 27	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	DBS	0.005	6.8
実施例 28	洗浄剤 28	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	DBSN	0.005	6.8
実施例 29	洗浄剤 29	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	SDS	0.005	6.8
実施例 30	洗浄剤 30	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	エマール AD-25R	0.005	6.8
実施例 31	洗浄剤 31	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	ベレックス OT-P	0.005	6.8
HEDPO: 1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸 EDTPO: エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) NTPO: ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) DEPPO: ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) Tris: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール AMPDO: 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール AEPDO: 2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール					2-APDO: 2-アミノ-1,3-プロパンジオール 3-APDO: 3-アミノ-1,2-プロパンジオール MAPDO: 3-メチルアミノ-1,2-プロパンジオール DBSA: ドデシルベンゼンスルホン酸 DBS: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム DBSN: ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム SDS: ラウリル硫酸ナトリウム					

[0134]

[表2]

比較例 No.	洗浄剤 No.	(A) キレート剤			(B) 有機アミン			その他の成分		pH
		略号	組成	含有量(%)	略号	組成	含有量(%)	組成	含有量(%)	
比較例 1	洗浄剤 32	—	なし	—	B-1	エチルアミン	0.020	なし	—	11.1
比較例 2	洗浄剤 33	—	なし	—	B-10	ジエチルアミン	0.032	なし	—	11.3
比較例 3	洗浄剤 34	—	なし	—	B-2	エタノールアミン	0.027	なし	—	10.5
比較例 4	洗浄剤 35	—	なし	—	B-3	ジエタノールアミン	0.046	なし	—	10.1
比較例 5	洗浄剤 36	—	なし	—	B-4	Tris	0.057	なし	—	9.4
比較例 6	洗浄剤 37	A-1	HEDPO	0.040	—	なし	—	なし	—	2.6
比較例 7	洗浄剤 38	A-1	HEDPO	0.040	—	なし	—	TMAH	0.038	6.7
比較例 8	洗浄剤 39	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.026	TMAH クエン酸	0.038 0.027	6.7
比較例 9	洗浄剤 40	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.026	TMAH	0.009	6.7
比較例 10	洗浄剤 41	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.057	TMAH クエン酸	0.038 0.029	6.7
比較例 11	洗浄剤 42	A-4	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.029	TMAH	0.018	6.6
比較例 12	洗浄剤 43	A-1	HEDPO	0.040	B-11	トリエチルアミン	0.045	なし	—	6.7
比較例 13	洗浄剤 44	A-1	HEDPO	0.040	B-12	トリエタノールアミン	0.070	なし	—	6.5
比較例 14	洗浄剤 45	A-1	HEDPO	0.040	B-13	エチレンジアミン	0.015	なし	—	6.5
比較例 15	洗浄剤 46	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.025	なし	—	5.7
比較例 16	洗浄剤 47	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.032	なし	—	7.3
比較例 17	洗浄剤 48	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.049	なし	—	5.8
比較例 18	洗浄剤 49	A-1	HEDPO	0.040	B-4	Tris	0.068	なし	—	7.2
比較例 19	洗浄剤 50	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.027	クエン酸	0.004	5.4
比較例 20	洗浄剤 51	A-1	HEDPO	0.040	B-2	エタノールアミン	0.027	TMAH	0.009	7.5
HEDPO: 1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸 Tris: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール										
TMAH: テトラメチルアンモニウムヒドロキシド										

[0135] 評価例 1 タングステン (W) に対する腐食性の評価

タングステンに対する腐食性の評価は、タングステン単層膜を有するウエハを本発明の半導体基板用洗浄剤または比較のための半導体基板用洗浄剤に浸漬させた後、洗浄剤中にウエハから溶出したタングステンの濃度を定量することによって行った。単位面積あたりのタングステンの溶出量が少ないほど、タングステンに対する腐食性が低いと判定した。

[0136] (1) タングステン単層膜を有するウエハの前処理

タングステン単層膜を有するウエハ（フィルテック製、シリコン基板にタングステン金属を400nmで蒸着したもの）を縦2cm×横2cmの切片に切断し、1%アンモニア水溶液に1分間浸漬した後、超純水で洗浄した。

[0137] (2) タングステンの溶出

前処理したタングステン単層膜を有するウエハの切片を、各洗浄剤10mLに浸漬し、10分間攪拌した後、洗浄剤から取り出した。

[0138] (3) タングステンの溶出量の測定

タングステン単層膜を有するウエハの切片を浸漬させた後の各洗浄剤 10 mL 中から 9 mL を取り出し、硝酸で pH を 3.0 に調整し、全量が 10 mL になるまで超純水を加えて測定液とした。測定液中のタングステン濃度を、ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分析装置）（エスアイアイ・ナノテクノロジー社、SPS 3100 型）を用いて測定した。

[0139] (4) タングステンに対する腐食性の評価判定

タングステンの濃度を下記数式〈1〉に代入し、タングステン溶解速度（nm/min）を算出し、タングステンに対する腐食性を判定した。

数式〈1〉

$$\text{タングステン溶解速度 (nm/min)} = (400 \cdot W_a) / (W_b \cdot T)$$

注釈

W_a : ICP-OES 分析で定量した測定液中のタングステン濃度（ppm、mg/L）

W_b : タングステン単層膜が 10 mL の溶液にすべて溶解した場合のタングステン濃度（ppm、mg/L）

T : 溶解時間（min）

[0140] 評価例 2 研磨微粒子（パーティクル）の除去性の評価

研磨微粒子（パーティクル）の除去性の評価は、本発明の半導体基板用洗浄剤および比較のための半導体基板用洗浄剤を用いた場合における二酸化ケイ素のゼータ電位を測定し、ゼータ電位の値を比較することによって行った。なお、二酸化ケイ素のゼータ電位が負に大きいほど、研磨微粒子（パーティクル）の除去性が優れていると判定した。

[0141] (1) 二酸化ケイ素分散液の調製

二酸化ケイ素の粒子（和光純薬工業株式会社製、粒子径：70 nm）0.2 g を超純水 10 mL に超音波で 10 分間分散させたものを二酸化ケイ素分散液とした。

[0142] (2) 二酸化ケイ素のゼータ電位の測定

調製した二酸化ケイ素分散液 100 μL を、各洗浄剤 10 mL に添加し、

測定液とした。なお、二酸化ケイ素のゼータ電位は、ゼータ電位計（大塚電子製、E L S Z - 2）を用いて測定した。

[0143] 評価例3 シリコン酸化膜上の研磨微粒子（パーティクル）の除去性の評価

シリコン酸化膜の研磨微粒子（パーティクル）の除去性の評価は、シリコン酸化膜を有するウエハを2%二酸化ケイ素と0.1%過酸化水素水からなるスラリー溶液に浸漬させた後、本発明の半導体基板用洗浄剤または比較のための半導体基板用洗浄剤で洗浄し、ウエハ上に残存する研磨微粒子（パーティクル）の量を走査型プローブ顕微鏡（SPM、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、S - i m a g e）で測定することによって行った。なお、単位面積あたりの研磨微粒子の残存量が少ないほど、シリコン酸化膜上の研磨微粒子（パーティクル）の除去性が優れていると判定した。

[0144] （1）シリコン酸化膜を有するウエハの前処理

シリコン酸化膜を有するウエハ（フィルテック製、シリコン基板にシリコン酸化膜を500nmで形成したもの）を縦1cm×横1cmの切片に切断し、30%過酸化水素水／28%アンモニア水／超純水＝1／1／5の溶液に20分間浸漬した後、超純水で洗浄した。

[0145] （2）シリコン酸化膜の汚染処理

前処理したシリコン酸化膜を有するウエハの切片を、2%二酸化ケイ素と0.1%過酸化水素水からなるスラリー溶液に浸漬し、30分間攪拌した後、スラリー溶液から取り出した。

[0146] （3）シリコン酸化膜の洗浄処理

汚染させたシリコン酸化膜を有するウエハの切片を、各洗浄剤に10秒間浸漬し、超純水で洗浄後、窒素を吹き付けてウエハを乾燥させた。

[0147] （4）ウエハ上の研磨微粒子（パーティクル）の測定

洗浄したシリコン酸化膜を有するウエハの切片を、SPMを用いて5μm角の範囲をDFMモードにて測定し、表面形状をイメージング化した。イメージ内における研磨微粒子（パーティクル）の総面積を測定した範囲の総面

積で割ることによって、研磨微粒子（パーティクル）の占める割合を算出し、算出値を研磨微粒子残存率とした。

[0148] 実施例 3 2

洗浄剤 1 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.036 nm/min 、ゼータ電位が -56 mV 、研磨微粒子残存率が 25% であった。

[0149] 実施例 3 3

洗浄剤 2 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.031 nm/min 、ゼータ電位が -55 mV 、研磨微粒子残存率が 30% であった。

[0150] 実施例 3 4

洗浄剤 3 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.035 nm/min 、ゼータ電位が -56 mV 、研磨微粒子残存率が 21% であった。

[0151] 実施例 3 5

洗浄剤 4 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.025 nm/min 、ゼータ電位が -62 mV 、研磨微粒子残存率が 11% であった。

[0152] 実施例 3 6

洗浄剤 5 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -60 mV 、研磨微粒子残存率が 15% であった。

[0153] 実施例 3 7

洗浄剤 6 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲステン溶出速度が 0.017 nm/min 、ゼータ電位が -62 mV 、研磨微粒子残存率が 13% であった。

[0154] 実施例 3 8

洗浄剤 7 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タンゲ

ステン溶出速度が 0.023 nm/min 、ゼータ電位が -60 mV 、研磨微粒子残存率が 17% であった。

[0155] 実施例 39

洗浄剤 8 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.018 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 12% であった。

[0156] 実施例 40

洗浄剤 9 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.027 nm/min 、ゼータ電位が -57 mV 、研磨微粒子残存率が 27% であった。

[0157] 実施例 41

洗浄剤 10 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.028 nm/min 、ゼータ電位が -57 mV 、研磨微粒子残存率が 26% であった。

[0158] 実施例 42

洗浄剤 11 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.024 nm/min 、ゼータ電位が -57 mV 、研磨微粒子残存率が 24% であった。

[0159] 実施例 43

洗浄剤 12 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.017 nm/min 、ゼータ電位が -65 mV 、研磨微粒子残存率が 15% であった。

[0160] 実施例 44

洗浄剤 13 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.017 nm/min 、ゼータ電位が -65 mV 、研磨微粒子残存率が 13% であった。

[0161] 実施例 45

洗浄剤 14 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.015 nm/min 、ゼータ電位が -62 mV 、研磨微粒子残存率が 16% であった。

[0162] 実施例 4 6

洗浄剤 1 5 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.019 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 18% であった。

[0163] 実施例 4 7

洗浄剤 1 6 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.016 nm/min 、ゼータ電位が -66 mV 、研磨微粒子残存率が 10% であった。

[0164] 実施例 4 8

洗浄剤 1 7 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.015 nm/min 、ゼータ電位が -61 mV 、研磨微粒子残存率が 16% であった。

[0165] 実施例 4 9

洗浄剤 1 8 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.028 nm/min 、ゼータ電位が -50 mV 、研磨微粒子残存率が 22% であった。

[0166] 実施例 5 0

洗浄剤 1 9 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.015 nm/min 、ゼータ電位が -59 mV 、研磨微粒子残存率が 10% であった。

[0167] 実施例 5 1

洗浄剤 2 0 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.016 nm/min 、ゼータ電位が -56 mV 、研磨微粒子残存率が 16% であった。

[0168] 実施例 5 2

洗浄剤 2 1 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.017 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 17% であった。

[0169] 実施例 5 3

洗浄剤 2 2 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -55 mV 、研磨微粒子残存率が 7% であった。

[0170] 実施例 5 4

洗浄剤 2 3 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.014 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 11% であった。

[0171] 実施例 5 5

洗浄剤 2 4 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.018 nm/min 、ゼータ電位が -57 mV 、研磨微粒子残存率が 10% であった。

[0172] 実施例 5 6

洗浄剤 2 5 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.018 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 14% であった。

[0173] 実施例 5 7

洗浄剤 2 6 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.012 nm/min 、ゼータ電位が -61 mV 、研磨微粒子残存率が 11% であった。

[0174] 実施例 5 8

洗浄剤 2 7 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -61 mV 、研磨微粒子残存率が 12% であった。

[0175] 実施例 5 9

洗浄剤 2 8 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.019 nm/min 、ゼータ電位が -63 mV 、研磨微粒子残存率が 15% であった。

[0176] 実施例 60

洗浄剤 29 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -64 mV 、研磨微粒子残存率が 14% であった。

[0177] 実施例 61

洗浄剤 30 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.018 nm/min 、ゼータ電位が -61 mV 、研磨微粒子残存率が 18% であった。

[0178] 実施例 62

洗浄剤 31 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -64 mV 、研磨微粒子残存率が 12% であった。

[0179] 比較例 21

洗浄剤 32 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.069 nm/min 、ゼータ電位が -77 mV 、研磨微粒子残存率が 2% であった。

[0180] 比較例 22

洗浄剤 33 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.067 nm/min 、ゼータ電位が -73 mV 、研磨微粒子残存率が 4% であった。

[0181] 比較例 23

洗浄剤 34 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.051 nm/min 、ゼータ電位が -70 mV 、研磨微粒子残存率が 2% であった。

[0182] 比較例 24

洗浄剤 35 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.057 nm/min 、ゼータ電位が -67 mV 、研磨微粒子残存率が 5% であった。

[0183] 比較例 25

洗浄剤 36 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.045 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 4% であった。

[0184] 比較例 26

洗浄剤 37 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.009 nm/min 、ゼータ電位が -41 mV 、研磨微粒子残存率が 69% であった。

[0185] 比較例 27

洗浄剤 38 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.028 nm/min 、ゼータ電位が -43 mV 、研磨微粒子残存率が 60% であった。

[0186] 比較例 28

洗浄剤 39 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.030 nm/min 、ゼータ電位が -43 mV 、研磨微粒子残存率が 67% であった。

[0187] 比較例 29

洗浄剤 40 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.029 nm/min 、ゼータ電位が -47 mV 、研磨微粒子残存率が 55% であった。

[0188] 比較例 30

洗浄剤 41 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.018 nm/min 、ゼータ電位が -42 mV 、研磨微粒子残存率が 65% であった。

[0189] 比較例 31

洗浄剤 42 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.015 nm/min 、ゼータ電位が -48 mV 、研磨微粒子残存率が 51% であった。

[0190] 比較例 3 2

洗浄剤 4 3 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.032 nm/min 、ゼータ電位が -43 mV 、研磨微粒子残存率が 68% であった。

[0191] 比較例 3 3

洗浄剤 4 4 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.021 nm/min 、ゼータ電位が -42 mV 、研磨微粒子残存率が 47% であった。

[0192] 比較例 3 4

洗浄剤 4 5 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.019 nm/min 、ゼータ電位が -31 mV 、研磨微粒子残存率が 66% であった。

[0193] 比較例 3 5

洗浄剤 4 6 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.024 nm/min 、ゼータ電位が -53 mV 、研磨微粒子残存率が 38% であった。

[0194] 比較例 3 6

洗浄剤 4 7 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.039 nm/min 、ゼータ電位が -66 mV 、研磨微粒子残存率が 17% であった。

[0195] 比較例 3 7

洗浄剤 4 8 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.014 nm/min 、ゼータ電位が -58 mV 、研磨微粒子残存率が 37% であった。

[0196] 比較例 3 8

洗浄剤 4 9 を用いて、評価例 1 ～ 3 の方法により洗浄評価した結果、タン

グステン溶出速度が 0.045 nm/min 、ゼータ電位が -67 mV 、研磨微粒子残存率が 12% であった。

[0197] 比較例 39

洗浄剤 50 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.020 nm/min 、ゼータ電位が -51 mV 、研磨微粒子残存率が 21% であった。

[0198] 比較例 40

洗浄剤 51 を用いて、評価例 1～3 の方法により洗浄評価した結果、タングステン溶出速度が 0.040 nm/min 、ゼータ電位が -60 mV 、研磨微粒子残存率が 18% であった。

[0199] 実施例 32～62 の評価結果を表 3 に、比較例 21～40 の評価結果を表 4 に示す。

[0200]

[表3]

実施例 No.	洗浄剤 No.	(A) キレート剤	(B) 有機アミン	その他の成分	pH	W溶出速度 nm/min	ゼータ電位 mV	研磨微粒子 残存率 %
				組成				
実施例 32	洗浄剤 1	A-1	B-1	なし	6.6	0.036	-56	25
実施例 33	洗浄剤 2	A-1	B-2	なし	6.6	0.031	-55	30
実施例 34	洗浄剤 3	A-1	B-3	なし	6.6	0.035	-56	21
実施例 35	洗浄剤 4	A-1	B-4	なし	6.6	0.025	-62	11
実施例 36	洗浄剤 5	A-1	B-5	なし	6.5	0.020	-60	15
実施例 37	洗浄剤 6	A-1	B-7	なし	6.6	0.017	-62	13
実施例 38	洗浄剤 7	A-1	B-8	なし	6.6	0.023	-60	17
実施例 39	洗浄剤 8	A-1	B-9	なし	6.6	0.018	-58	12
実施例 40	洗浄剤 9	A-2	B-1	なし	6.6	0.027	-57	27
実施例 41	洗浄剤 10	A-2	B-2	なし	6.6	0.028	-57	26
実施例 42	洗浄剤 11	A-2	B-3	なし	6.6	0.024	-57	24
実施例 43	洗浄剤 12	A-2	B-4	なし	6.8	0.017	-65	15
実施例 44	洗浄剤 13	A-2	B-5	なし	6.6	0.017	-65	13
実施例 45	洗浄剤 14	A-2	B-6	なし	6.6	0.015	-62	16
実施例 46	洗浄剤 15	A-2	B-7	なし	6.8	0.019	-58	18
実施例 47	洗浄剤 16	A-2	B-8	なし	6.7	0.016	-66	10
実施例 48	洗浄剤 17	A-2	B-9	なし	6.7	0.015	-61	16
実施例 49	洗浄剤 18	A-3	B-2	なし	6.7	0.028	-50	22
実施例 50	洗浄剤 19	A-3	B-4	なし	6.7	0.015	-59	10
実施例 51	洗浄剤 20	A-3	B-5	なし	6.6	0.016	-56	16
実施例 52	洗浄剤 21	A-3	B-7	なし	6.6	0.017	-58	17
実施例 53	洗浄剤 22	A-3	B-8	なし	6.5	0.020	-55	7
実施例 54	洗浄剤 23	A-4	B-4	なし	6.6	0.014	-58	11
実施例 55	洗浄剤 24	A-4	B-7	なし	6.6	0.018	-57	10
実施例 56	洗浄剤 25	A-4	B-8	なし	6.6	0.018	-58	14
実施例 57	洗浄剤 26	A-1	B-4	DBSA	6.8	0.012	-61	11
実施例 58	洗浄剤 27	A-1	B-4	DBS	6.8	0.020	-61	12
実施例 59	洗浄剤 28	A-1	B-4	DBSN	6.8	0.019	-63	15
実施例 60	洗浄剤 29	A-1	B-4	SDS	6.8	0.020	-64	14
実施例 61	洗浄剤 30	A-1	B-4	エマルル AD-25R	6.8	0.018	-61	18
実施例 62	洗浄剤 31	A-1	B-4	ペレックス OT-P	6.8	0.020	-64	12

[0201]

[表4]

比較例 No.	洗浄剤 No.	(A) キレート剤	(B) 有機アミン	その他の成分	pH	W溶出速度 nm/min	ゼータ電位 mV	研磨微粒子 残存率 %
				組成				
比較例 21	洗浄剤 32	—	B-1	なし	11.1	0.069	-77	2
比較例 22	洗浄剤 33	—	B-10	なし	11.3	0.067	-73	4
比較例 23	洗浄剤 34	—	B-2	なし	10.5	0.051	-70	2
比較例 24	洗浄剤 35	—	B-3	なし	10.1	0.057	-67	5
比較例 25	洗浄剤 36	—	B-4	なし	9.4	0.045	-58	4
比較例 26	洗浄剤 37	A-1	—	なし	2.6	0.009	-41	69
比較例 27	洗浄剤 38	A-1	—	TMAH	6.7	0.028	-43	60
比較例 28	洗浄剤 39	A-1	B-2	TMAH クエン酸	6.7	0.030	-43	67
比較例 29	洗浄剤 40	A-1	B-2	TMAH	6.7	0.029	-47	55
比較例 30	洗浄剤 41	A-1	B-4	TMAH クエン酸	6.7	0.018	-42	65
比較例 31	洗浄剤 42	A-4	B-4	TMAH	6.6	0.015	-48	51
比較例 32	洗浄剤 43	A-1	B-11	なし	6.7	0.032	-43	68
比較例 33	洗浄剤 44	A-1	B-12	なし	6.5	0.021	-42	47
比較例 34	洗浄剤 45	A-1	B-13	なし	6.5	0.019	-31	66
比較例 35	洗浄剤 46	A-1	B-2	なし	5.7	0.024	-53	38
比較例 36	洗浄剤 47	A-1	B-2	なし	7.3	0.039	-66	17
比較例 37	洗浄剤 48	A-1	B-4	なし	5.8	0.014	-58	37
比較例 38	洗浄剤 49	A-1	B-4	なし	7.2	0.045	-67	12
比較例 39	洗浄剤 50	A-1	B-2	クエン酸	5.4	0.020	-51	21
比較例 40	洗浄剤 51	A-1	B-2	TMAH	7.5	0.040	-60	18

[0202] 表3の結果から明らかなように、実施例32～62で示した本発明の半導体基板用洗浄剤（洗浄剤1～31）は、タングステンの溶出速度が0.04 nm/min以下と低いことから、タングステンに対する腐食性が低いことが判った。さらに、ゼータ電位が-55 mV以下と低い値を示し、さらに研磨微粒子残存率が30%以下と低い値を示したことから、研磨微粒子（パーティクル）の除去性能が高い洗浄剤であることが判った。また、実施例57～62の結果から明らかなように、界面活性剤をさらに含有する洗浄剤でも高い洗浄性能を有することが判った。

[0203] 一方、表4の結果から明らかなように、ホスホン酸系キレート剤を含有しない比較例21～25の半導体基板用洗浄剤は、タングステンの溶出速度が0.045 nm/min以上と高い値を示し、タングステン単層膜を激しく腐食してしまうことが判った。また、有機アミンを含有しない比較例26および有機アミンの代わりに第4級アンモニウムヒドロキシドを含有する比較例27は、タングステンに対する腐食性は少ないものの、研磨微粒子（パー

ティクル)の除去性能が低い洗浄剤であることが判った。また、本発明の半導体基板用洗浄剤に、第4級アンモニウムヒドロキシドをさらに含有する洗浄剤は、ゼータ電位が高い値を示し、研磨微粒子(パーティクル)の残存率が高くなる結果となったことから、本発明の半導体基板用洗浄剤に、第4級アンモニウムヒドロキシドをさらに含有させることは望ましくないことが判った。さらにまた、1級または2級のモノアミンの代わりに、3級のモノアミン(比較例32、33)または1級ジアミン(比較例34)を用いた場合には、いずれも研磨微粒子(パーティクル)の除去性能が不十分であることが判った。さらに、pHが6以下の半導体基板用洗浄剤(比較例35、37、39)は、研磨微粒子(パーティクル)の除去性能が不十分であり、pHが7以上の半導体基板用洗浄剤(比較例36、38、40)は、タングステンに対する腐食性が高くなることが判った。

[0204] 以上の結果から、(A)ホスホン酸系キレート剤と(B)分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基を有する1級または2級のモノアミンを組み合わせた、pHが6を超え7未満の洗浄剤が、タングステン配線またはタングステン合金配線を腐食することなく、TEOS膜等のシリコン酸化膜表面上に残存する研磨微粒子(パーティクル)を十分に除去できる性能を有することが判った。また、当該洗浄剤は、たとえ洗浄時間が長くなったとしても、タングステン配線またはタングステン合金配線を腐食しにくいことから、該洗浄剤を用いた洗浄時における洗浄時間を制御し易いことも判った。

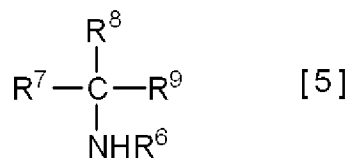
産業上の利用可能性

[0205] 本発明の銅配線用基板洗浄剤は、CMP工程後の半導体基板(ウエハ)表面、特にTEOS膜等のシリコン酸化膜表面上に残存するシリカやアルミナ等の研磨微粒子(パーティクル)を除去するための洗浄剤として、すなわち、タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板のCMP工程の後工程において使用される半導体基板用洗浄剤として好ましいものである。

[0206] 本発明の半導体基板表面の処理方法は、半導体基板の製造工程において、CMP工程とその後工程である洗浄工程を含む処理方法として好ましいものであり、このような処理方法で半導体基板表面を処理すれば、タングステン配線またはタングステン合金配線がほとんど腐食されないため、接触抵抗に優れ、配線間の短絡がない半導体基板または半導体素子を容易に製造することができる。

請求の範囲

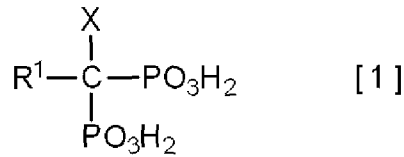
- [請求項1] タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜とを有する半導体基板の化学機械研磨工程の後工程において使用される洗浄剤であって、(A) ホスホン酸系キレート剤、(B) 分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する1級または2級のモノアミン、および(C) 水を含有し、pHが6を超え7未満であることを特徴とする半導体基板用洗浄剤。
- [請求項2] 前記(B) 分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する1級または2級のモノアミンが、一般式[5]で示されるものである、請求項1記載の洗浄剤。



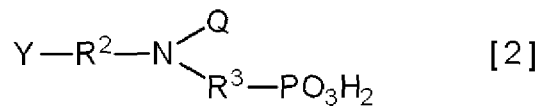
(式中、R⁶およびR⁹はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、R⁷は、水素原子または炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、R⁸は、炭素数1～3のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表す。ただし、R⁷～R⁹中には、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する。)

- [請求項3] 前記(B) 分子内に少なくとも1つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する1級または2級のモノアミンが、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオールまたは3-メチルアミノ-1, 2-プロパンジオールである、請求項1記載の洗浄剤。
- [請求項4] 前記pHが、6.2～6.8である、請求項1記載の洗浄剤。
- [請求項5] 前記(A) ホスホン酸系キレート剤が、一般式[1]、[2]または

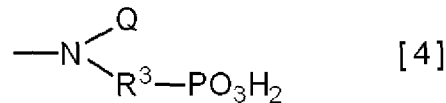
[3] で示されるものである、請求項 1 記載の洗浄剤。



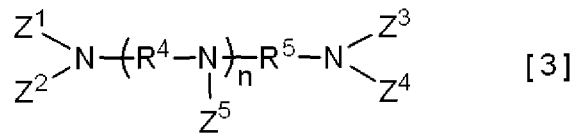
(式中、X は、水素原子またはヒドロキシル基を表し、R¹ は、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。)



(式中、Q は、水素原子または $-\text{R}^3-\text{PO}_3\text{H}_2$ を表し、R² および R³ はそれぞれ独立して、アルキレン基を表し、Y は、水素原子、 $-\text{R}^3-\text{PO}_3\text{H}_2$ または一般式 [4] で示される基を表す。)



(式中、Q および R³ は前記に同じ。)



(式中、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を表し、n は 1 ～ 4 の整数を表し、Z¹ ～ Z⁴ と n 個の Z⁵ のうち少なくとも 4 つは、ホスホン酸基を有するアルキル基、残りはアルキル基を表す。)

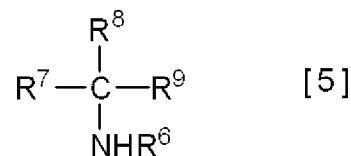
[請求項 6] 前記 (A) ホスホン酸系キレート剤が、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) またはジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) である、請求項 1 記載の洗浄剤。

[請求項 7] 前記半導体基板が、さらにシリコン窒化膜を有するものである、請求項 1 記載の洗浄剤。

[請求項 8] タングステン配線またはタングステン合金配線と、シリコン酸化膜と

を有する半導体基板の表面を化学機械研磨で処理する工程と、（Ａ）ホスホン酸系キレート剤、（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミン、および（Ｃ）水を含み、ｐＨが６を超え７未満の半導体基板用洗浄剤で化学機械研磨工程後の前記半導体基板を洗浄する工程と、を有することを特徴とする半導体基板表面の処理方法。

[請求項9] 前記（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミンが、一般式〔５〕で示されるものである、請求項８記載の処理方法。

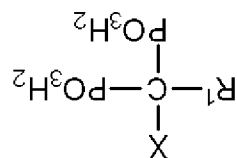


（式中、 R^6 および R^9 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基または炭素数１～３のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、 R^7 は、水素原子または炭素数１～３のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表し、 R^8 は、炭素数１～３のモノもしくはジヒドロキシアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 中には、少なくとも２つのヒドロキシ基を有する。）

[請求項10] 前記（Ｂ）分子内に少なくとも１つのアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を有する１級または２級のモノアミンが、２-アミノ-１，３-プロパンジオール、２-アミノ-２-メチル-１，３-プロパンジオール、２-アミノ-２-ヒドロキシメチル-１，３-プロパンジオール、２-アミノ-２-エチル-１，３-プロパンジオール、３-アミノ-１，２-プロパンジオールまたは３-メチルアミノ-１，２-プロパンジオールである、請求項８記載の処理方法。

[請求項11] 前記ｐＨが、６．２～６．８である、請求項８記載の処理方法。

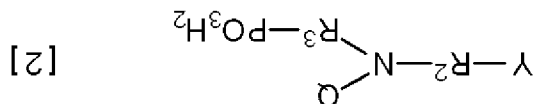
[請求項12] 前記（Ａ）ホスホン酸系キレート剤が、一般式〔１〕、〔２〕または〔３〕で示されるものである、請求項８記載の処理方法。



[1]

(式中、Xは、水素原子またはヒドロキシル基を表し、R¹は、水素

原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。)

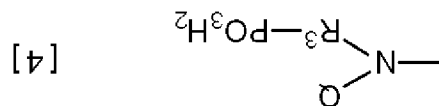


[2]

(式中、Qは、水素原子または-R³-PO₃H₂を表し、R²および

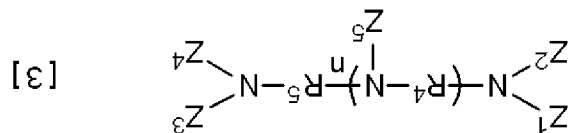
R³はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、Yは、水素原子、-

R³-PO₃H₂または一般式[4]で示される基を表す。)



[4]

(式中、QおよびR³は前記に同じ。)



[3]

(式中、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルキ

ル基を表し、nは1～4の整数を表し、Z¹～Z⁴とn個のZ⁵のう

ち少なくとも4つは、ホスホン酸基を有するアルキル基、残りはアル

キル基を表す。)

[請求項13]

前記(A)ホスホン酸系キレート剤が、1-ヒドロキシエチリデン-1

, 1'-ジホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、エチ

レンジアミントトラ(メチレンホスホン酸)またはジエチレントリア

ミンペンタ(メチレンホスホン酸)である、請求項8記載の処理方法

[請求項14]

前記半導体基板が、さらにシリコン窒化膜を有するものである、請求

項8記載の処理方法。