

明 細 書

発明の名称： 洗浄液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、洗浄液組成物および該洗浄液組成物用の原液組成物ならびに前記洗浄組成物を用いる電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 集積回路（ＩＣ）の高集積化に伴い、微量の不純物の混入がデバイスの性能および歩留まりに大きく影響を及ぼすため、厳しいコンタミネーションコントロールが要求されている。すなわち、基板の汚染を厳しくコントロールすることが要求されており、そのため半導体基板製造の各工程で各種洗浄液が使用されている。

[0003] 近年、デバイスの微細化および多層配線構造化が進むに伴い、各工程において基板表面のより緻密な平坦化が求められ、半導体基板製造工程に新たな技術として研磨粒子と化学薬品の混合物スラリーを供給しながらウェハをバフと呼ばれる研磨布に圧着し、回転させることにより化学的作用と物理的作用を併用させ、絶縁膜や金属材料を研磨、平坦化を行う化学的機械研磨（CMP）技術が導入されてきた。

近年は、層数の増加に伴い高速研磨が求められる。特に、微細化による記憶容量の向上が困難となってきたことから開発が進められているメモリーセルを立体的に積層した三次元NANDフラッシュメモリーでは、さらに多くの層の絶縁膜を研磨するため、スループット向上やコスト低減には高速研磨が必須である。

さらに、基板上に素子分離領域を形成する工程においては、予め基板表面に溝を設け、この溝を埋めるように絶縁膜がCVDなどによって形成される。その後、絶縁膜表面をCMPによって平坦化することによって、素子分離領域が形成される。素子分離領域の狭幅化に対応するため、シャロー・トレンチ分離（STI）を採用した場合、基板上に形成した絶縁膜の不要な部分

を高速研磨で除去することが要求される。

これらのプロセスでは、酸化セリウム、水酸化セリウムなどのセリウム化合物を砥粒としたスラリーの導入が進んでいる。このスラリーは、絶縁膜を高速研磨できることに加えて、研磨時に表面に生じるスクラッチと呼ばれる疵が従来のシリカ系スラリーと比較して低減でき、ストップ膜として使用される窒化シリコン膜との研磨選択性が高いことも利点である。

[0004] CMP後の基板表面は、スラリーに含まれるアルミナ、シリカまたは酸化セリウム粒子に代表される粒子や、研磨される表面の構成物質やスラリーに含まれる薬品由来の金属不純物により汚染される。これらの汚染物は、パターン欠陥や密着性不良、電気特性の不良などを引き起こすことから、次工程に入る前に完全に除去する必要がある。これらの汚染物を除去するための一般的なCMP後洗浄としては、洗浄液の化学作用とポリビニルアルコール製のスポンジブラシなどによる物理的作用を併用したブラシ洗浄が行われる。

[0005] CMP後洗浄液は、除去すべき汚染物によってさまざまなものが提案されている。これらの各洗浄液は、目的に応じて単独または組み合わせて使用されている。

特許文献1には、酸化セリウムが表面に付着した基板に使用する酸性洗浄液としてフッ化水素酸－アンモニウム塩系洗浄液が提案されている。しかしながら、十分な洗浄性を得るためには、フッ化水素酸の濃度を高くしたり処理時間を長くする必要があるため、汚染物を除去するのみでなく、基板表面の層を形成する SiO_2 、 Si_3N_4 および Si 等のエッチングも生じ、基板へのダメージが加わる恐れがある。また、フッ化水素酸は高い毒性を有するため、作業の際に十分な注意が必要となるなどの安全上の問題もある。

[0006] 特許文献2には、酸化セリウムを含むスラリーの供給装置を洗浄するための酸性洗浄液として硫酸などの強酸－水系洗浄液が提案されている。しかしながら、硫酸を含有する洗浄液を用いる場合には一般的に高温条件下（ $120 \sim 150^\circ\text{C}$ ）での洗浄となり、洗浄装置部材を腐食するため、CMP装置に付帯しているブラシスクラブ洗浄が適用できない恐れがある。そのため、

別途バッチ式洗浄装置や枚葉式洗浄装置を用いなければならないなど、設備上の問題が生じうる。

[0007] 特許文献3には、アルカリ性洗浄液としてアンモニア-過酸化水素水-水系洗浄液が提案されている。しかしながら、該洗浄液により十分な洗浄性を得るためには、処理時間を長くする必要があるのみでなく、アンモニアガスの発生により強い臭気を伴うため作業環境上の問題も生じうる。

[0008] 特許文献4には、酸化セリウムを含む研磨剤を用いて研磨した後、ガラス素材の表面を洗浄するための、酸、還元剤およびフッ素イオンの3成分を含む洗浄薬液が提案されている。該薬液中のフッ素イオンの濃度はガラス素材への潜傷の恐れがあるとして実質上非常に低い範囲に制限されており、さらに、界面活性剤の使用を含む態様の開示および示唆がない。このため、該薬液による洗浄の効果は限定的であることが予想される。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2012-164713号公報
特許文献2：特開2012-134357号公報
特許文献3：特開2004-292792号公報
特許文献4：特開2004-59419号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] したがって、本発明の目的は、半導体基板またはガラス基板表面を洗浄する際に、基板表面の層を形成する酸化ケイ素 (SiO_2) (例えば、TEOS など)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) およびケイ素 (Si) 等へのダメージがなく、CMP装置付帯のブラシスクラブ洗浄チャンバーに適用可能な処理条件 (処理時間：室温付近、処理時間：数分以内、装置部材の腐食なし) 下で 사용할ことができ、スラリー中の砥粒由来の化合物、特に酸化セリウムや水酸化セリウムなどのセリウム化合物に対して除去性の高い洗浄液組成物を提

供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決すべく鋭意研究する中で、本発明者らは、半導体基板またはガラス基板表面を洗浄するための洗浄液組成物であって、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩を1種または2種以上、水、還元剤を1種または2種以上、およびアニオン性界面活性剤を1種または2種以上含有し、かつ、水素イオン濃度（pH）が7未満である、前記洗浄液組成物が、基板へのダメージがなく、CMP装置付帯のブラシスクラブ洗浄チャンバーに適用可能な処理条件下で使用することができ、スラリー中の砥粒由来の化合物、特に酸化セリウム、水酸化セリウムなどのセリウム化合物に対して除去性が高いことを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、以下に関する。

<1> 半導体基板またはガラス基板表面を洗浄するための洗浄液組成物であって、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩を1種または2種以上、水、還元剤を1種または2種以上、およびアニオン性界面活性剤を1種または2種以上含有し、かつ、水素イオン濃度（pH）が7未満である、前記洗浄液組成物。

<2> 構造内にフッ素原子を含んだ無機酸が、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸もしくはテトラフルオロホウ酸またはこれらの組み合わせである、<1>に記載の洗浄液組成物。

<3> フッ素原子を含んだ無機酸の塩が、アンモニウム塩、アミン塩もしくは第四級アンモニウム塩またはこれらの組み合わせである、<1>に記載の洗浄液組成物。

<4> 還元剤が、2以上のヒドロキシル基を有する五員環または六員環化合物からなる群から選択される、<1>～<3>のいずれか一項に記載の洗浄液組成物。

<5> 2以上のヒドロキシル基を有する五員環または六員環化合物が、ア

スコルビン酸、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロールまたはメチルカテコールである、＜４＞に記載の洗浄液組成物。

＜６＞ アニオン性界面活性剤が、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物またはその塩である、＜１＞～＜５＞のいずれか一項に記載の洗浄液組成物。

＜７＞ セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて、半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行った際に、前記半導体基板またはガラス基板表面に残留したセリウム化合物を洗浄するための、＜１＞～＜６＞のいずれか一項に記載の洗浄液組成物。

＜８＞ ＜１＞～＜７＞のいずれか一項に記載の洗浄液組成物用の原液組成物であって、１０倍～１０００倍に希釈することにより前記洗浄液組成物を得るために用いられる、前記原液組成物。

＜９＞ セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行い、次いで＜１＞～＜７＞のいずれか一項に記載の洗浄液組成物を用いて前記半導体基板またはガラス基板表面に残留したセリウム化合物を洗浄する工程を含む、電子デバイスの製造方法。

[0013] また、本発明に関連する参考のための態様は、以下に関する。

[１] 半導体基板またはガラス基板表面を洗浄するための洗浄液組成物であって、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸（ただし、フッ化水素酸を除く）またはその塩を１種または２種以上と水とを含有し、水素イオン濃度（pH）が７未満である、前記洗浄液組成物。

[２] 構造内にフッ素原子を含んだ無機酸がヘキサフルオロケイ酸もしくはテトラフルオロホウ酸またはこれらの組み合わせである、[１]に記載の洗浄液組成物。

[３] 界面活性剤を１種または２種以上含有する、[１]または[２]に記載の洗浄液組成物。

[４] 界面活性剤がナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物

またはその塩である、〔3〕に記載の洗浄液組成物。

〔5〕 水素イオン濃度（pH）が3未満である、〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載の洗浄液組成物。

〔6〕 過酸化物を1種または2種以上含有する、〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載の洗浄液組成物。

〔7〕 過酸化物が過酸化水素である、〔6〕に記載の洗浄液組成物。

[0014] 〔8〕 セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて、半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行った際に、前記半導体基板またはガラス基板表面に残留したセリウム化合物を洗浄するための、〔1〕～〔7〕にいずれか一つに記載の洗浄液組成物。

〔9〕 〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載の洗浄液組成物用の原液組成物であって、10倍～1000倍に希釈することにより前記洗浄液組成物を得るために用いられる、前記原液組成物。

〔10〕 セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行い、次いで〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載の洗浄液組成物を用いて前記半導体基板またはガラス基板表面に残留したセリウム化合物を洗浄する工程を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の洗浄液組成物は、半導体素子などの電子デバイスの製造工程における、半導体基板またはガラス基板表面の洗浄の際に、基板表面の層を形成する SiO_2 、 Si_3N_4 および Si 等へのダメージがなく、CMP装置付帯のブラシスクラブ洗浄チャンバーに適用可能な処理条件（処理時間：室温付近、処理時間：数分以内、装置部材の腐食なし）下で 사용할 ことができ、スラリー中の砥粒由来の化合物に対して除去性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図1は、セリウム（Ce）－水系のpH－電位図である。

[図2] 図2は、酸化セリウム（ CeO_2 ）および酸化ケイ素（ SiO_2 ）それぞ

れのゼータ電位の、pH依存性を示す図である。

[図3]図3は、還元電位測定用溶液が含有する還元剤の種類と還元電位との関係を示す図である。

[図4]図4は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、および、還元剤の種類またはその有無と洗浄性との関係を示す図である。

[図5]図5は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、還元剤の種類またはその有無、および、アニオン性界面活性剤の有無とTEOSウエハに対するエッチングレートとの関係を示す図である。

[図6]図6は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、還元剤の種類またはその有無、および、アニオン性界面活性剤の有無と砥粒の溶解性との関係を示す図である。

[図7]図7は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、還元剤の種類またはその有無、および、アニオン性界面活性剤の有無と、 CeO_2 、 SiO_2 および Si_3N_4 の各粒子に対するゼータ電位との関係を示す図である。

[図8]図8は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、還元剤の種類またはその有無、および、アニオン性界面活性剤の有無とTEOSおよび Si_3N_4 の各ウエハに対する洗浄性との関係を示す図である。

[図9]図9は、洗浄液組成物が含有する酸の種類、還元剤の種類、および、アニオン性界面活性剤の有無とTEOSウエハに対する洗浄性との関係を示す図である。

[図10]図10は、洗浄液組成物が含有する酸の種類および過酸化水素(H_2O_2)の有無と酸化セリウムの溶解量との関係を示す図である。

[図11]図11は、洗浄液組成物のpHおよび過酸化水素(H_2O_2)の有無と酸化セリウムの溶解量との関係を示す図である。

[図12]図12は、洗浄液組成物が含有する酸の種類および界面活性剤の有無と酸化セリウムのゼータ電位との関係を示す図である。

[図13]図13は、洗浄液組成物が含有する酸の種類および界面活性剤の有無と酸化ケイ素のゼータ電位との関係を示す図である。

[図14]図14は、洗浄液組成物が含有する酸の種類および界面活性剤の有無と窒化ケイ素のゼータ電位との関係を示す図である。

[図15]図15は、洗浄液組成物が含有する酸の種類および界面活性剤の有無とケイ素のゼータ電位との関係を示す図である。

[図16]図16は、洗浄液組成物のpHおよび界面活性剤の有無と酸化セリウムのゼータ電位との関係を示す図である。

[図17]図17は、(a)洗浄液組成物への浸漬前、(b)界面活性剤を含有する洗浄液組成物への浸漬後および(c)界面活性剤と過酸化水素(H_2O_2)の両者を含有する洗浄液組成物への浸漬後における、酸化ケイ素ウエハ表面のAFM三次元像を示す図である。

[図18]図18は、(a)洗浄液組成物への浸漬前、(b)界面活性剤を含有する洗浄液組成物への浸漬後および(c)界面活性剤と過酸化水素(H_2O_2)の両者を含有する洗浄液組成物への浸漬後における、窒化ケイ素ウエハ表面のAFM三次元像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について、本発明の好適な実施態様に基づき、詳細に説明する。

まず、本発明の洗浄液組成物について説明する。

本発明の洗浄液組成物は、半導体基板またはガラス基板表面を洗浄するための洗浄液組成物であって、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩を1種または2種以上、水、還元剤を1種または2種以上、およびアニオン性界面活性剤を1種または2種以上含有し、かつ、水素イオン濃度(pH)が7未満である、前記洗浄液組成物である。

[0018] 本発明の洗浄液組成物に用いられる、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩は、基板表面に残存するスラリー中の砥粒由来の化合物を基板表面から脱離させ、洗浄液組成物に溶解させる作用を主に有する。

前記構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩を含有しない洗浄液組成物は、スラリー中の砥粒由来の化合物を溶解させる能力に乏しいため、

基板表面の洗浄能力が十分でない恐れがある。また、フッ化水素酸を含有する洗浄液組成物は、基板表面の洗浄能力が十分でないのみでなく、フッ化水素酸の高い毒性による安全上の問題が生じる恐れがある。

[0019] 本発明の洗浄液組成物に用いることができる、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩には特に制限がないが、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸もしくはテトラフルオロホウ酸またはその塩が好ましく用いられる。塩は、アンモニウム塩、アミン塩もしくは第四級アンモニウム塩などが好ましく用いられる。これらの酸または塩は単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

本発明の洗浄液組成物における、前記構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩の含有量には特に制限がないが、5～100mMであることが好ましく、20～50mMであることがより好ましい。

[0020] 本発明の洗浄液組成物に用いることができる還元剤には特に制限がないが、例えば、2以上のヒドロキシル基を有する五員環または六員環化合物、グルコースやフルクトースなどの還元糖類が挙げられる。これらのうち、2以上のヒドロキシル基を有する五員環または六員環化合物が好ましく用いられる。これらの還元剤は単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

2以上のヒドロキシル基を有する化合物を構成する五員環または六員環は、飽和または不飽和の五員環または六員環であることができ、また、芳香族五員環または六員環であることもできる。さらに、前記五員環または六員環は炭素原子のみにより構成されていてもよく、あるいは、炭素原子とヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）とにより構成されていてもよい。例えば、2以上のヒドロキシル基を有する六員環化合物、特に、2以上のヒドロキシル基を有する芳香族六員環化合物、である還元剤は、本発明において好ましく用いられる。

[0021] 本発明の洗浄液組成物に用いることができる還元剤は、2以上のヒドロキシル基を有する五員環または六員環化合物であることがより好ましく、アス

コルビン酸、没食子酸、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロールまたはメチルカテコールであることが特に好ましく、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロールまたは4-メチルカテコールであることが非常に好ましい。

- [0022] 本発明の洗浄液組成物に用いることができる還元剤は、洗浄の対象となる半導体基板またはガラス基板表面の状態および洗浄の態様等により適宜選択することができる。例えば、還元剤の還元電位を測定することで還元力の強弱を把握し、所望する洗浄の態様によって還元剤を適宜選択することが可能である。

還元剤の含有量には特に制限がないが、0.01～500 mMであることが好ましく、0.1～50 mMであることがより好ましい。

- [0023] 本発明の洗浄液組成物に用いることができるアニオン性界面活性剤には特に制限がないが、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物またはその塩が好ましく用いられる。

本発明の洗浄液組成物における、アニオン性界面活性剤の含有量には特に制限がないが、5～1000 ppmであることが好ましく、50～100 ppmであることがより好ましい。

- [0024] 本発明の洗浄液組成物のpHは7未満であり、好ましくは3未満である。かかるpH領域において、スラリー中の砥粒由来の化合物は本発明の洗浄液組成物に対して高い溶解性を示す傾向にあり、洗浄液組成物に該化合物を溶解させて除去するのに都合がよい。

例えば、酸化セリウム、水酸化セリウム等のセリウム(Ce)化合物を砥粒としたスラリーを用いた場合における該化合物の除去には、セリウム-水系のpH-電位図を考慮する必要がある(図1)。セリウム-水系においては、高いpH領域(アルカリ領域)でセリウム化合物は固体となりやすく、低いpH領域(酸性領域)ではイオン化しやすい。このため、セリウム化合物を溶解させて除去するためには、溶液は低いpH領域にあることが好ましいと理解することができる。

本発明の洗浄液組成物のpHに特に下限はないが、1.0以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。

[0025] 本発明の洗浄液組成物のpHの調整のために、前記の構造内にフッ素原子を含んだ無機酸以外の酸またはアルカリを使用してもよい。

[0026] 本発明の洗浄液組成物の一つの態様として、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸としてフッ化水素酸を含有する態様が例示される。別の態様として、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸としてフッ化水素酸を含有しない態様が例示される。

また、本発明の洗浄液組成物は、過酸化水素、特に過酸化水素水、を含有しないことが好ましい。

[0027] 本発明の洗浄液組成物がスラリー中の砥粒由来の化合物に対する優れた除去性を示す理由は定かではないが、以下の理由が考えられる。

セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて基板表面（半導体基板、ガラス基板等の表面）の化学的機械研磨（CMP）を行うと、基板表面にはセリウム化合物のみでなく、セリウム化合物と基板とがCe-O-Si結合を形成した反応物（以下、「セリウム-基板反応物」ともいう）が残留すると考えられている。特に、セリウム-基板反応物は基板との間に化学結合を形成するため、除去がきわめて困難である。

[0028] 本発明の洗浄液組成物を化学的機械研磨後の基板表面に付与すると、当該洗浄液組成物が含有する還元剤がセリウム-基板反応物表面に存在するセリウムの価数をCe⁴⁺からCe³⁺に変化させる。これにより、セリウム-基板反応物が形成するCe-O-Si結合が開裂または弱められる。ここに、洗浄液組成物が含有する構造内にフッ素原子を含んだ無機酸が反応することで、セリウム-基板反応物が形成するCe-O-Si結合が完全に切断される。また、前記無機酸は錯化剤として機能するため、Ce-O-Si結合が切断されたセリウム-基板反応物と錯体を形成し、洗浄液組成物への溶解および基板表面からの離脱を促進すると考えられる。

砥粒として用いられたセリウム化合物についても同様に、セリウム化合物

中のセリウムが還元剤によって Ce^{3+} に還元されて洗浄液組成物への溶解性が向上し、その結果、洗浄性が向上すると考えられる。

[0029] さらに、本発明の洗浄液組成物が含有する界面活性剤がスラリー中の砥粒由来の化合物表面を覆い、界面活性剤に囲まれた粒子を形成する。これにより、該粒子と基板表面のゼータ電位が互いに同符号の関係になって該粒子と基板表面との間に斥力を生じるため、該粒子が基板表面から離れやすくなり、洗浄液組成物の洗浄性が向上すると考えられる。

[0030] 例えば、表面の層が酸化ケイ素である基板を酸化セリウムを砥粒としたスラリーを用いて研磨した場合の砥粒の除去には、酸化セリウム (CeO_2) と酸化ケイ素 (SiO_2) とのゼータ電位を考慮する必要がある (図2)。この系において、pHが約1.5以上約6未満の領域では、砥粒を形成する酸化セリウム化合物のゼータ電位は+ (プラス) であり、酸化ケイ素により形成される基板表面のゼータ電位は- (マイナス) であるため、両者のゼータ電位は異符号の関係となって、砥粒を形成する酸化セリウム化合物と基板表面との間に引力が発生する。このような場合に、酸化セリウム化合物のゼータ電位の符号を逆転させると考えられる界面活性剤の使用は、基板表面からの酸化セリウム化合物の除去に有効と考えられる。さらに、砥粒を形成する酸化セリウム化合物のゼータ電位の符号と酸化ケイ素により形成される基板表面のゼータ電位の符号とが同符号の関係にあるpH領域においても、界面活性剤は、基板表面および酸化セリウム化合物の両者に対してゼータ電位の絶対値を増大させる作用があると考えられるため、基板表面からの酸化セリウム化合物の除去に有効と考えられる。

[0031] 本発明の洗浄液組成物により除去される砥粒、すなわち半導体基板またはガラス基板を研磨するために用いられる砥粒、には特に制限がないが、酸化ケイ素 (SiO_2 ; シリカとも呼ばれる) などのケイ素化合物ならびに酸化セリウム (CeO_2 ; セリアとも呼ばれる) および水酸化セリウム ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) などのセリウム化合物が好ましい。これらのうち、基板への研磨傷を発生させにくく、研磨後の基板の高い平坦性が期待でき、研磨速度が高く、余

分の酸化ケイ素を研磨するが窒化ケイ素を研磨しない選択性が高いことから、水酸化セリウムおよび酸化セリウムなどのセリウム化合物がより好ましく、酸化セリウムがさらに好ましい。

[0032] 本発明の洗浄液組成物により洗浄される半導体基板表面を形成する層には特に制限がないが、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素およびケイ素ならびにこれらの組み合わせを挙げることができる。また、本発明の洗浄液組成物により洗浄されるガラス基板も同様に、特に制限がない。

[0033] 本発明の好ましい態様の一つは、セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行った際に表面に残留したセリウム化合物を洗浄するための、洗浄液組成物である。前記半導体基板は、例えば半導体素子の製造のための半導体基板であり、前記ガラス基板は、例えばハードディスクまたはフラットパネルディスプレイの製造のためのガラス基板である。

本態様における洗浄液組成物が含有する成分およびその好ましい態様は、本発明の洗浄液組成物が含有する成分およびその好ましい態様と同様である。

[0034] また、本発明は、本発明の洗浄液組成物用の原液組成物であって、10倍～1000倍に希釈することにより前記洗浄液組成物を得るために用いられる、前記原液組成物にも関する。

本発明の原液組成物は、希釈することにより本発明の洗浄液組成物を得られるものであり、該原液組成物を、例えば、10倍以上、好ましくは10～1000倍、より好ましくは50～200倍に希釈することにより本発明の洗浄液組成物を得ることができるが、希釈の度合は構成される組成により適宜決められるものであって、これに限定されない。

[0035] さらに、本発明は、セリウム化合物を砥粒としたスラリーを用いて半導体基板またはガラス基板表面の化学的機械研磨（CMP）を行い、次いで本発明の洗浄液組成物を用いて前記半導体基板またはガラス基板表面に残留したセリウム化合物を洗浄する工程を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。

。

- [0036] 本発明の電子デバイスの製造方法により、化学的機械研磨で用いたスラリー中の砥粒由来の化合物の残留をきわめて低いレベルに抑えることができるため、高性能のデバイスを高い歩留まりで製造することが可能となる。

実施例

- [0037] 本発明の洗浄液組成物について、以下に記載する実施例および比較例ならびに参考例および参考比較例によって、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

各表に示した洗浄液組成物の実施例および比較例ならびに参考例および参考比較例において、含量（mM）は、各実施例および比較例ならびに参考例および参考比較例における洗浄液組成物中での含量（濃度）を示す。別途記載がない限り、洗浄液組成物は、表に示した成分を水（超純水（DIW））に溶解した後、pHの調整のためメタンスルホン酸（関東化学）を添加することにより得られる。また、別途記載がない限り、各表に記載される「アニオン性界面活性剤」および「界面活性剤」は、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物（三洋化成）である。

- [0038] [実施例1～11、比較例1～9]

<評価A：還元剤の還元力（還元電位の測定）>

（セリア基板の作成）

直径200mmのシリコン基板上に、蒸着法により厚さ50nmのセリア（ CeO_2 ）膜を成膜し、セリア基板を得た。

（還元電位測定用溶液の作成）

塩化水素水溶液（10mM；pH=2）に対して還元剤を添加し、還元電位測定用溶液をそれぞれ調製した。なお、還元剤を添加しなかった塩化水素水溶液を、参照の還元電位測定用溶液とした。

（還元電位の測定）

上記セリア基板を還元電位測定用溶液に浸漬し、それぞれの溶液についてポテンショガルバナスタット（Solartron Analytical

社製、型番：S I 1 2 8 7) を用いて還元電位を測定した。測定される還元電位が低いほど、還元剤の還元力が強いと評価される。

表 1 および図 3 に還元電位測定用溶液の組成および結果を示す。

[0039] [表1]

還元電位 測定用溶液	還元剤	濃度 (mM)	pH	還元電位 [V vs. AgAgCl]
(参照)	なし	—	2	0.50
1	シュウ酸	5	2	0.50
2	レソルシノール	5	2	0.46
3	カテコール	5	2	0.38
4	メチルカテコール	5	2	0.31
5	ピロガロール	5	2	0.26
6	アスコルビン酸	5	2	0.21

[0040] 測定結果より、測定に用いた還元剤のうちアスコルビン酸の還元力が最も強く、シュウ酸の還元力が最も弱いと評価される。

[0041] <評価 B：洗浄液組成物の洗浄性 (C e 表面濃度) >

(CMP 研磨液の調製)

平均粒径が 0. 1 μm の酸化セリウムスラリー (スラリー P、日立化成製) を 10 倍希釈して、CMP 研磨液を得た。

(研磨対象ウエハの作成)

直径 200 mm のシリコン基板上に、プラズマ CVD 法により厚さ 1000 nm の TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ウエハを得た。

[0042] (ウエハの研磨)

上記 CMP 研磨液を用いて、研磨装置 (マット社製の CMP 研磨装置、型番：ARW-681MS11) により 30 秒間、上記研磨対象ウエハを研磨した。研磨終了後、ウエハを回転させながら超純水 (DIW) 100 mL を用いて 10 秒間リンスした。表 2 の組成を有する洗浄液組成物を用いて、リンスしたウエハを回転させながらポリビニルアルコール製のブラシ (ソフエンジニアリング社製) を転がすことにより、ウエハの洗浄を所定時間行った

。洗浄されたウエハを回転させながら超純水（D I W）300 mL を用いて30秒間リンスし、さらに回転させながら25℃で分間30秒乾燥することによって、測定用のウエハを得た。

[0043]（ウエハ表面のCe濃度の測定）

上記測定用のウエハ表面のCe濃度を、TXRF（全反射蛍光X線分析装置）（リガク社製、型番：3800e）により測定し、洗浄液組成物の洗浄性を評価した。Ce濃度はウエハ表面1 cm²当たりのCe原子数で評価した。各洗浄液組成物および洗浄時間に対応する結果を、表2および図4に示す。

得られた結果は、還元剤の還元電位が低いほど、すなわち、還元剤の還元力が強いほど洗浄性が高いことを示唆している。

[0044] [表2]

	酸		還元剤		界面 活性剤 (ppm)	pH	洗浄時間 (sec)	Ce表面濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
		濃度 (mM)		濃度 (mM)				
比較例1	ヘキサフルオロケイ酸	30	なし	—	100	2	40	21
実施例1	ヘキサフルオロケイ酸	30	レソルシノール	5	100	2	40	16.2
実施例2	ヘキサフルオロケイ酸	30	カテコール	5	100	2	40	4.3
実施例3	フッ化アンモニウム	20	メチルカテコール	5	100	2	40	1.3
実施例4	フッ化アンモニウム	20	ピロガロール	5	100	2	40	1
実施例5	フッ化アンモニウム	20	アスコルビン酸	5	100	2	40	0

[0045] <評価C：洗浄液組成物のダメージ性（エッチングレート）>

（ウエハ（浸漬前）の作成）

直径200 mmのシリコン基板上に、プラズマCVD法により厚さ1000 nmの酸化ケイ素膜を成膜し、TEOS（Si（OC₂H₅）₄）ウエハ（浸漬前）を得た。

（洗浄液組成物へのウエハの浸漬）

上記TEOSウエハ（浸漬前）を、表3の組成を有する洗浄液組成物100 mL中に浸漬し、5分間室温にて静置した。その後ウエハを取り出し、超純水（D I W）5000 mLを用いて1分間リンスすることにより、TEOSウエハ（浸漬後）を得た。

[0046]

[表3]

	酸		還元剤		界面 活性剤 (ppm)	pH
		濃度 (mM)		濃度 (mM)		
比較例2	ヘキサフルオロケイ酸	30	なし	—	100	2
比較例3	フッ化アンモニウム	75	なし	—	100	2
実施例6	ヘキサフルオロケイ酸	30	アスコルビン酸	5	100	2
実施例7	フッ化アンモニウム	20	ピロガロール	5	100	2
比較例4	フッ化水素酸	500	なし	—	なし	3

[0047] (洗浄液組成物のエッチングレートの測定)

上記TEOSウエハ（浸漬前）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定し、上記TEOSウエハ（浸漬後）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定することで、浸漬前後の膜厚差より、洗浄液組成物のTEOSに対するエッチングレート（E.R.）を算出した。

表4および図5に結果を示す。

[0048] <評価D：洗浄液組成物への砥粒（CeO₂粒子）の溶解性>

表3の組成を有する洗浄液組成物50gに酸化セリウム（平均粒径10μm 関東化学製）0.1gを浸漬し、30分間室温にて静置した。固体をろ過後、ろ液中のセリウム濃度をICP-AES（融合結合プラズマ発光分析装置）（アジレントテクノロジー社製、型番：Agilent720）により分析した。

表4および図6に結果を示す。

[0049] <評価E：洗浄液組成物中でのCeO₂、SiO₂およびSi₃N₄の各粒子のゼータ電位の測定>

平均粒径0.6μmの酸化セリウム球状粉末0.05gを超純水20mLと混合し、超音波装置を用いて10分間攪拌させ均一に分散させた後、この溶液0.05mLを採取し表3の組成を有する洗浄液組成物20mLに加えた。これらの溶液をさらに攪拌、均一にし、ゼータ電位測定装置（大塚電子社製、型番：ELS-Z2）を用いて酸化セリウムのゼータ電位を測定した。

。

酸化ケイ素および窒化ケイ素の各粒子についても、酸化セリウムと同様の方法でゼータ電位 (mV) を測定した。

表 4 および図 7 に結果を示す。

[0050] <評価 F : 洗浄液組成物の洗浄性 (Ce 表面濃度) >

(研磨対象ウエハの作成)

直径 200 mm のシリコン基板上に、プラズマ CVD 法により厚さ 1000 nm の TEOS 膜または厚さ 1000 nm の Si_3N_4 膜を成膜し、研磨対象ウエハを得た。

(ウエハの研磨およびウエハ表面の Ce 濃度の測定)

実施例 6 および 7 ならびに比較例 2 および 3 については、表 3 の組成を有する洗浄液組成物を用いて、上記評価 B で述べたウエハの研磨およびウエハ表面の Ce 濃度の測定を行った。なお、洗浄工程における洗浄時間は 40 秒であった。

比較例 4 については、ウエハの洗浄工程として、表 3 の組成を有する洗浄液組成物を用いて洗浄時間 10 秒の洗浄の後、0.3 M の NH_4OH および 1.4 M の H_2O_2 を含有する水溶液 (SC-1) を用いて 30 秒の洗浄を行ったほかは、実施例 6 および 7 ならびに比較例 2 および 3 と同様に、ウエハの研磨およびウエハ表面の Ce 濃度の測定を行った。

表 4 および図 8 に結果を示す。

[0051] [表 4]

	エッチング レート, TEOSウエハ (Å/40sec)	Ce濃度 (ppm/40sec)	ゼータ電位 (mV)			Ce表面濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
			CeO ₂ 粒子	SiO ₂ 粒子	Si ₃ N ₄ 粒子	TEOS ウエハ	Si ₃ N ₄ ウエハ
比較例 2	0.7	0.3	-87.4	-21.2	-72.5	25.4	5.6
比較例 3	14.5	2.5	-144.9	-114.1	-174.3	6.9	2.6
実施例 6	1.1	0.1	-110	-18.8	-90.4	2.3	2.0
実施例 7	3.2	0.1	-135.9	-62.35	-181.7	0.84	1.1
比較例 4	46.3	6.4	-31.3	-22.6	-28.4	2.4	11.1

[0052] 表 4 および図 5 ~ 8 に示されるとおり、実施例 6 および 7 の洗浄液組成物は比較例 3 および 4 の洗浄液組成物に比べて、砥粒 (CeO₂ 粒子) の溶解性

およびTEOSウエハに対するエッチングレートが低いにもかかわらず洗浄性が良好であった。このことは、本発明の洗浄液組成物においては、単に砥粒の溶解性および基板のわずかなエッチング効果のみが洗浄性に寄与するのではなく、ウエハと砥粒との間に形成されるCe-O-Si結合を弱める還元剤の作用、ならびにこれと相乗効果を奏する、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩およびアニオン性界面活性剤の作用が、洗浄性を格段に向上させることを示唆している。

また、比較例2の洗浄液組成物は、砥粒の溶解性およびTEOSウエハに対するエッチングレートが低く、かつ、洗浄性も劣っていた。

[0053] さらに、実施例8～11および比較例5～9の洗浄液組成物のTEOSウエハに対する洗浄性を、上記評価Fと同様の手法により行った。

洗浄液組成物の組成と結果を表5および図9に示す。

[0054] [表5]

	酸		還元剤		界面活性剤 (ppm)	pH	Ce表面濃度 (10^{10} atom/cm ²) TEOSウエハ
		濃度 (mM)		濃度 (mM)			
実施例8	ヘキサフルオロケイ酸	30	アスコルビン酸	5	100	2	2.3
実施例9	フッ化アンモニウム	20	ピロガロール	5	100	2	0.84
実施例10	フッ化水素酸	20	アスコルビン酸	5	100	2	0.9
実施例11	フッ化水素酸	20	ピロガロール	5	100	2	0.9
比較例5	フッ化アンモニウム	20	ピロガロール	5	なし	2	8.6
比較例6	塩酸	10	アスコルビン酸	5	100	2	67.2
比較例7	硫酸	10	アスコルビン酸	5	100	2	174
比較例8	塩酸	10	アスコルビン酸	5	なし	2	98.7
比較例9	硫酸	10	アスコルビン酸	5	なし	2	140

[0055] 表5および図9に示されるとおり、本願発明の洗浄液組成物は良好な洗浄性を示すのに対し、アニオン性界面活性剤を含有しない比較例5の洗浄液組成物、ならびに、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩および／またはアニオン性界面活性剤を含有しない比較例6～9の洗浄液組成物は洗浄性が劣っていた。

[0056] 以上の結果から明らかなように、本発明の洗浄液組成物は、構造内にフッ素原子を含んだ無機酸またはその塩およびアニオン性界面活性剤と還元剤との組み合わせにより、ウエハと砥粒との間に形成されるCe-O-Si結合

を弱める新たな洗浄手法に基づく洗浄性のさらなる向上をもたらす。

[0057] [参考例 1 ～ 6、参考比較例 1 ～ 5]

＜評価 1：洗浄液組成物への砥粒（ CeO_2 粒子）の溶解性（酸依存性）＞

洗浄液組成物 50 g に酸化セリウム（平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 関東化学製）0.5 g を浸漬し、30 分間室温にて静置した。固体をろ過後、ろ液中のセリウム濃度を ICP-MS（融合結合プラズマ質量分析装置）（アジレントテクノロジー社製、型番：7500cs）により分析した。表 6 および図 10 に洗浄液組成物の組成および結果を示す。

[0058] [表 6]

酸	濃度 (mM)	Ce 濃度 (ppb)	
		H_2O_2 なし	H_2O_2 あり (50mM)
クエン酸	50	84.67	350.2
マロン酸	50	164.9	1158
グルタル酸	50	28.53	240.8
HNO_3	50	120.4	4147
H_2SO_3	50	234.9	4741
MeSO_3H	50	83.73	3007
H_2SiF_6	30	22240	23720

[0059] ＜評価 2：洗浄液組成物への砥粒（ CeO_2 粒子）の溶解性（pH 依存性）＞

表 67 の組成を有する洗浄液組成物を使用した以外は、評価 1 と同様の方法を用いて酸化セリウムの溶解量を算出した。表 7 および図 11 に結果を示す。

[0060]

[表7]

	pH	Ce濃度(ppb)
クエン酸 (15mM) + H ₂ O ₂ なし	2.6	99.4
	5.2	128.1
	7.1	97.8
	8.1	95.2
	9.1	95.9
	12.0	109.7
クエン酸 (15mM) + H ₂ O ₂ あり (15mM)	2.5	434.9
	5.2	241.0
	6.9	98.1
	8.2	14.5
	9.1	1.0
	11.6	142.0

[0061] <評価3：洗浄液組成物中でのCeO₂、SiO₂、Si₃N₄およびSiの各粒子のゼータ電位の測定（酸依存性）>

平均粒径0.6 μmの酸化セリウム球状粉末0.05 gを超純水20 mLと混合し、超音波装置を用いて10分間攪拌させ均一に分散させた後、この溶液0.05 mLを採取し表8の組成を有する洗浄液組成物20 mLに加えた。これらの溶液をさらに攪拌、均一にし、ゼータ電位測定装置（大塚電子社製、型番：ELS-Z2）を用いて酸化セリウムのゼータ電位を測定した。

酸化ケイ素、窒化ケイ素およびケイ素の各粒子についても、酸化セリウムと同様の方法でゼータ電位（mV）を測定した。

表8および図12～15に結果を示す。

[0062] [表8]

酸	濃度 (mM)	CeO ₂ 粒子		SiO ₂ 粒子		Si ₃ N ₄ 粒子		Si粒子	
		表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)	表面電位測定 (100mM)
クエン酸	50	-17.7	-35.0	-9.2	-9.7	-5.2	-51.4	-0.5	-2.5
グルタル酸	50	22.2	-50.0	-10.3	-11.9	33.4	-47.3	-0.2	-6.7
HNO ₃	5	32.1	-53.9	-3.6	2.4	27.7	-48.4	3.5	11.6
MeSO ₃ H	5	22.4	-57.8	-6.9	-8.1	37.3	-52.6	0.3	-1.7
H ₂ SiF ₆	30	-45.6	-68.0	-8.4	-15.9	-58.0	-92.9	-19.2	-25.8

[0063] <評価4：洗浄液組成物中でのCeO₂粒子のゼータ電位の測定（pH依存性）>

平均粒径0.6 μmの酸化セリウム球状粉末0.05 gを超純水20 mLと混合し、超音波装置を用いて10分間攪拌させ均一に分散させた後、この溶液0.05 mLを採取し表9の組成を有する洗浄液組成物20 mLに加えた。これらの溶液をさらに攪拌、均一にし、ゼータ電位測定装置（大塚電子社製、型番：ELS-Z2）を用いて酸化セリウムのゼータ電位を測定した。

表9および図16に結果を示す。

[0064] [表9]

	pH	ゼータ電位(mV)
クエン酸(15mM) +界面活性剤(100ppm)	7.2	-62.4
	5.26	-58.6
	2.5	-23.3
	12.1	-54.9
	9.1	-57.5
	8.1	-62.2
クエン酸(15mM)	7	-61.4
	5.2	-59.6
	2.6	-41.3

[0065] <評価5：洗浄液組成物の洗浄性（Ce表面濃度、ディフェクト数）>
（CMP研磨液の調製）

平均粒径が0.1 μmの酸化セリウムスラリー（スラリーP、日立化成製）を10倍希釈して、CMP研磨液を得た。

（研磨対象ウエハの作成）

直径200 mmのシリコン基板上に、プラズマCVD法により厚さ1000 nmの酸化ケイ素膜を成膜し、研磨対象ウエハを得た。

[0066] （ウエハの研磨）

上記CMP研磨液を用いて、研磨装置（マツト社製のCMP研磨装置、型番：ARW-681MSII）により30秒間、上記研磨対象ウエハを研磨した。研磨終了後、ウエハを回転させながら超純水（DIW）100 mLを

用いて10秒間リンスした。表10の組成を有する洗浄液組成物を用いて、リンスしたウエハを回転させながらポリビニルアルコール製のブラシ（ソフエンジニアリング社製）を転がすことにより、ウエハの洗浄を所定時間行った。洗浄されたウエハを回転させながら超純水（DIW）300mLを用いて30秒間リンスし、さらに回転させながら25℃で分間30秒乾燥することによって、測定用のウエハを得た。

[0067]（ウエハ表面のCe濃度、ディフェクト数の測定）

上記測定用のウエハ表面のCe濃度および欠陥数を、それぞれ、TXRF（全反射蛍光X線分析装置）（リガク社製、型番：3800e）および表面検査装置（トプコン社製、型番：WM-10）により測定し、洗浄液組成物の洗浄性を評価した。Ce濃度はウエハ表面1cm²当たりのCe原子数で評価し、欠陥数はウエハ表面に存在する80nm超の欠陥の数を散乱光により測定して求めた。各洗浄液組成物および洗浄時間に対応する結果を、表11に示す。

[0068] [表10]

	酸		界面活性剤 (ppm)	H ₂ O ₂ (mM)
		濃度(mM)		
参考比較例1	クエン酸	50	100	50
参考比較例2	グルタル酸	50	100	50
参考比較例3	メタンスルホン酸、HNO ₃	10	100	50
参考比較例4		10	30	50
参考比較例5		10	5	50
参考例1	H ₂ SiF ₆	30	100	50
参考例2		20	100	50
参考例3		10	100	50
参考例4		5	100	50
参考例5	HBF ₄	30	100	0
参考例6		30	100	50

[0069]

[表11]

	洗浄時間 (sec)	Ce表面濃度 $\times 10^{19}$ atoms/cm ²	デフエクト数 個/wafer($\phi > 200$ mm)
参考 比較例1	30	139	29132
	60	153	25187
	90	106	5674
	180	106	6626
参考 比較例2	30	84.2	57290
	60	60.0	55626
	90	55.2	21540
	180	58.6	26879
参考 比較例3	30	97.6	14115
	60	87.7	12609
	90	73.4	1686
	180	70.1	2326
参考 比較例4	30	104	6871
	60	84.9	3584
	90	79.5	5146
	180	78.2	2928
参考 比較例5	30	97.0	16553
	60	78.5	13804
	90	80.4	7834
	180	62.2	9690
参考例1	30	23.6	6274
	60	14.1	1082
	90	10.8	642
	180	2.22	827
参考例2	30	50.8	3982
	60	28.8	1828
	90	22.6	1213
	180	7.5	1089
参考例3	30	74.1	15409
	60	68.8	3970
	90	39.7	3730
	180	16.2	2626
参考例4	30	92.2	16376
	60	89.1	19579
	90	51.1	12522
	180	28.7	3210
参考例5	30	34.4	7618
	60	16.9	2787
	90	12.3	1507
	180	3.47	1300
参考例6	30	41.0	4818
	60	25.8	3957
	90	14.0	1437
	180	5.77	808

[0070] <評価6：洗浄液組成物のダメージ性（エッチングレート、表面ラフネス）>

（ウエハ（浸漬前）の作成）

直径200mmのシリコン基板上に、プラズマCVD法により厚さ1000nmの酸化ケイ素膜を成膜し、SiO₂ウエハ（浸漬前）を得た。

また、LP-CVD法により、Si₃N₄ウエハ（浸漬前）を得た。

（洗浄液組成物へのウエハの浸漬）

上記SiO₂ウエハ（浸漬前）を、表12の組成を有する洗浄液組成物10

0 mL 中に浸漬し、60 分間室温にて静置した。その後ウエハを取り出し、超純水（DIW）5000 mL を用いて 1 分間リンスすることにより、 SiO_2 ウエハ（浸漬後）を得た。

Si_3N_4 ウエハ（浸漬前）に対しても、上記と同様の方法で、洗浄液組成物への浸漬およびリンスを行うことにより、 Si_3N_4 ウエハ（浸漬後）を得た。

[0071] （洗浄液組成物のエッチングレートの測定）

上記 SiO_2 または Si_3N_4 ウエハ（浸漬前）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定し、上記 SiO_2 または Si_3N_4 ウエハ（浸漬後）の膜厚を反射分光膜厚計（大塚電子製、型番：FE-3000）で測定することで、浸漬前後の膜厚差より、洗浄液組成物の SiO_2 または Si_3N_4 に対するエッチングレート（E. R.）を算出した。結果を表 12 および 13 に示す。

（ウエハ（浸漬後）の表面ラフネスの測定）

上記 SiO_2 または Si_3N_4 ウエハ（浸漬後）それぞれについて、走査型プローブ顕微鏡（SII ナノテクノロジー、型番：SPA400）を用いてウエハ表面の三次元像を得た。さらに、走査型プローブ顕微鏡による測定データをもとにウエハ表面の Ra（平均面粗さ）を求め、表面ラフネスの評価を行った。結果を表 12 および 13 ならびに図 17 および 18 に示す。

[0072] [表12]

SiO_2 ウエハ

洗浄液組成物	エッチングレート	Ra(浸漬前)	Ra(浸漬後)
H_2SiF_6 (30mM) +界面活性剤(100ppm)	0.1nm/min 以下	0.31nm	0.31nm
H_2SiF_6 (30mM) +界面活性剤(100ppm)+ H_2O_2 (50mM)	0.1nm/min 以下		0.29nm

[0073]

[表13]

Si₃N₄ウエハ

洗浄液組成物	エッチングレート	Ra(浸漬前)	Ra(浸漬後)
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性剤(100ppm)	0.1nm/min 以下	0.32nm	0.31nm
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性剤(100ppm)+H ₂ O ₂ (50mM)	0.1nm/min 以下		0.30nm

[0074] 以上の結果から明らかなように、本参考例の洗浄液組成物は、従来の洗浄液組成物に比して、砥粒の溶解性およびそのpH安定性に優れ、基板－砥粒間に斥力が生じるゼータ電位発現性およびそのpH安定性に優れ、洗浄後の半導体基板（ウエハ）に砥粒の残留が少なく、ウエハへのダメージも少ない。このため、本参考例の洗浄液組成物は、半導体素子などの電子デバイスの製造工程における、半導体基板またはガラス基板表面の洗浄の際に、基板表面の層を形成するSiO₂、Si₃N₄およびSi等へのダメージがなく、CMP装置付帯のブラシスクラブ洗浄チャンバーに適用可能な処理条件（処理時間：室温付近、処理時間：数分以内、装置部材の腐食なし）下で使うことができ、スラリー中の砥粒由来の化合物に対して除去性を高めることができる。