I850442

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I850442 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109128499 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 08 月 21 日

(51)Int. Cl.： ***H01L21/304 (2006.01)*** ***C11D7/08 (2006.01)***
C11D7/10 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/18 日本 2019-169320

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

JP 2001-508239A JP 2011-159658A

審查人員：李維恩

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 76 頁

(54)名稱

洗淨液、洗淨方法

(57)摘要

本發明的課題在於提供一種洗淨液，其為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，且保存穩定性優異。另外，本發明的課題在於提供一種實施化學機械研磨處理後的半導體基板的洗淨方法。本發明的洗淨液為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，所述洗淨液顯示出鹼性，且包含：作為選自由一級胺、二級胺、三級胺、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種的胺化合物、螯合劑、以及水，胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 25.5 質量%以上且小於 90 質量%，水的含量相對於洗淨液的總質量而為 10 質量%～ 60 質量%。

專利案號：109128499

公告本

I850442

【發明摘要】

【中文發明名稱】洗淨液、洗淨方法

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID AND METHOD FOR CLEANING

【中文】

本發明的課題在於提供一種洗淨液，其為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，且保存穩定性優異。另外，本發明的課題在於提供一種實施化學機械研磨處理後的半導體基板的洗淨方法。本發明的洗淨液為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，所述洗淨液顯示出鹼性，且包含：作為選自由一級胺、二級胺、三級胺、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種的胺化合物、螯合劑、以及水，胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 25.5 質量%以上且小於 90 質量%，水的含量相對於洗淨液的總質量而為 10 質量%～60 質量%。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】洗淨液、洗淨方法

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID AND METHOD FOR CLEANING

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體基板用的洗淨液、及半導體基板的洗淨方法。

【先前技術】

【0002】 電荷耦合裝置（Charge-Coupled Device，CCD）、記憶體（memory）等半導體元件是使用光微影技術於基板上形成微細的電子電路圖案而製造。具體而言，於在基板上具有成為配線材料的金屬膜、蝕刻停止層、及層間絕緣層的積層體上形成抗蝕劑膜，並實施光微影步驟及乾式蝕刻步驟（例如，電漿蝕刻處理），藉此製造半導體元件。

於經過乾式蝕刻步驟的基板上，有時殘存乾式蝕刻殘渣物（例如，源自金屬硬遮罩的鈦系金屬等金屬成分、或源自光阻劑膜的有機成分）。

【0003】 於半導體元件的製造中，有時進行化學機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）處理，所述處理是使用包含研磨微粒子（例如，二氧化矽、氧化鋁等）的研磨漿料使具

有金屬配線膜、位障金屬、及絕緣膜等的基板表面平坦化。於 CMP 處理中，源自 CMP 處理中使用的研磨微粒子、經研磨的配線金屬膜、及/或位障金屬的金屬成分容易殘存於研磨後的半導體基板表面。

該些殘渣物可使配線間短路而對半導體的電氣特性造成影響，因此大多進行自半導體基板的表面去除該些殘渣物的洗淨步驟。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有一種 CMP 後洗淨用調配物，其包含有機胺、氟化物源、及 70%～98%的水。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2005-507166 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

本發明者以專利文獻 1 等為參考，對實施 CMP 後的半導體基板用的洗淨液進行了研究，結果獲得如下見解：就原材料、保管及搬運中所花費的成本的方面而言，該些洗淨液通常以水的含量比使用時少的濃縮液的形態進行製造以及銷售，結果關於洗淨液的保存穩定性，有進一步的改善的餘地。

【0007】 本發明的課題在於提供一種洗淨液，其為實施 CMP 後的半導體基板用的洗淨液，且保存穩定性優異。另外，課題在於

提供一種實施 CMP 後的半導體基板的洗淨方法。

【0008】 [解決課題之手段]

本發明者發現藉由以下結構可解決所述課題。

【0009】 〔1〕一種洗淨液，其為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，所述洗淨液顯示出鹼性，且包含：作為選自由一級胺、二級胺、三級胺、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種的胺化合物、螯合劑、以及水，胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 25.5 質量%以上且小於 90 質量%，水的含量相對於洗淨液的總質量而為 10 質量%～60 質量%。

〔2〕如〔1〕所述的洗淨液，其中洗淨液的 pH 值於 25℃下為 8.0～12.0。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述的洗淨液，其中胺化合物的共軛酸的第一酸解離常數為 7.0 以上。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述的洗淨液，其中胺化合物包含胺基醇。

〔5〕如〔4〕所述的洗淨液，其中胺基醇具有一級胺基。

〔6〕如〔4〕或〔5〕所述的洗淨液，其中洗淨液包含兩種以上的胺基醇。

〔7〕如〔4〕至〔6〕中任一項所述的洗淨液，其中胺基醇具有相對於胺基而位於 α 位的四級碳原子。

〔8〕如〔4〕至〔7〕中任一項所述的洗淨液，其中胺基醇為 2-胺基-2-甲基-1-丙醇。

〔9〕如〔1〕至〔8〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含四級銨化合物。

〔10〕如〔9〕所述的洗淨液，其中四級銨化合物具有非對稱結構。

〔11〕如〔1〕至〔10〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含兩種以上的四級銨化合物。

〔12〕如〔1〕至〔11〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含界面活性劑。

〔13〕如〔1〕至〔12〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含兩種以上的界面活性劑。

〔14〕如〔1〕至〔13〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含還原劑。

〔15〕如〔1〕至〔14〕中任一項所述的洗淨液，其中洗淨液進而包含兩種以上的還原劑。

〔16〕如〔1〕至〔15〕中任一項所述的洗淨液，其中不具有閃點。

〔17〕一種半導體基板的洗淨方法，包括：將以質量比計將如〔1〕至〔16〕中任一項所述的洗淨液稀釋為 500 倍～10000 倍而得的稀釋洗淨液應用於實施化學機械研磨處理後的半導體基板而進行洗淨的步驟。

【0010】 [發明的效果]

根據本發明，可提供一種洗淨液，其為實施 CMP 後的半導體

基板用的洗淨液，且保存穩定性優異。另外，根據本發明，可提供一種實施 CMP 後的半導體基板的洗淨方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，說明用於實施本發明的形態的一例。

於本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

【0012】 於本說明書中，在某成分存在兩種以上的情況下，該成分的「含量」是指該些兩種以上的成分的合計含量。

於本說明書中，「ppm」是指「百萬分率（parts-per-million）（10^{-6}）」，「ppb」是指「十億分率（parts-per-billion）（10^{-9}）」，「ppt」是指「兆分率（parts-per-trillion）（10^{-12}）」。

於本說明書中記載的化合物中，在並無特別限定的情況下，亦可包含異構體（原子數相同但結構不同的化合物）、光學異構體、及同位素。另外，異構體及同位素可包含僅一種，亦可包含多種。

【0013】 於本說明書中，所謂 ClogP 值，是指藉由計算來求出於 1-辛醇與水中的分配係數 P 的常用對數 logP 而得的值。關於 ClogP 值的計算中使用的方法及軟體，可使用公知的方法及軟體，只要

並無特別說明，則本說明書中使用劍橋軟體（Cambridge soft）公司的化學生物繪圖超級版（Chem Bio Draw Ultra）12.0 中所組入的 ClogP 程式。

於本說明書中，所謂 psi，是指磅力每平方英吋（pound-force per square inch），是指 1 psi=6894.76 Pa。

【0014】 本發明的洗淨液（以下，亦簡單記載為「洗淨液」）為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，所述洗淨液顯示出鹼性，且包含：作為選自由一級胺、二級胺、及三級胺所組成的群組中的至少一種的胺化合物（以下，亦簡單記載為「胺化合物」）、螯合劑、以及水。另外，胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 25.5 質量%以上且小於 90 質量%，水的含量相對於洗淨液的總質量而為 10 質量%～60 質量%。

本發明者獲得如下見解：於包含胺化合物、螯合劑、以及水的鹼性的洗淨液中，詳細理由雖不明確，但藉由將胺化合物的含量及水的含量設為特定的範圍內，洗淨液的保存穩定性、更詳細而言、對於洗淨步驟中的金屬膜（尤其是包含 Cu、W、或 Co 的金屬膜）的缺陷抑制性能的經時穩定性提高（以下，亦記載為「本發明的效果優異」）。

【0015】 [洗淨液]

洗淨液包含胺化合物、螯合劑、以及水。

以下，對洗淨液中所含的各成分進行說明。

【0016】 〔胺化合物〕

胺化合物為選自由分子內具有一級胺基（$-NH_2$）的一級胺、分子內具有二級胺基（＞NH）的二級胺、分子內具有三級胺基（＞N-）的三級胺、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種。

胺化合物具有確保洗淨液的洗淨性能、同時抑制基板上的金屬膜（較佳為包含 Cu、W 及/或 Co 的金屬膜）的腐蝕的功能。

【0017】 作為胺化合物，例如可列舉：胺基醇、具有環狀結構的胺化合物、及該些以外的單胺化合物或多胺化合物。

另外，作為一級胺、二級胺、或三級胺的鹽，例如可列舉無機酸的鹽，所述無機酸是選自由 Cl、S、N 及 P 所組成的群組中的至少一種非金屬與氫進行鍵結而成，較佳為鹽酸鹽、硫酸鹽、或硝酸鹽。

【0018】 ＜胺基醇＞

就缺陷抑制性能更優異的方面而言，胺化合物較佳為包含胺基醇。胺基醇為胺化合物中、分子內進而具有至少一個羥基烷基的化合物。

【0019】 胺基醇可具有一級胺基～三級胺基的任一種，就洗淨性優異的方面而言，較佳為具有一級胺基。

【0020】 另外，就洗淨性優異的方面而言，胺基醇較佳為於胺基（一級胺基、二級胺基、或三級胺基）的 α 位具有四級碳原子。即，較佳為鍵結於胺基的碳原子不與氫原子鍵結，而是與三個有機基鍵結。

【0021】 作為胺基醇，例如可列舉：單乙醇胺

（monoethanolamine，MEA）、2-胺基-2-甲基-1-丙醇（2-amino-2-methyl-1-propanol，AMP）、二乙醇胺（diethanolamine，DEA）、三乙醇胺（triethanolamine，TEA）、二乙二醇胺（diethylene glycolamine，DEGA）、三羥基甲基胺基甲烷（trishydroxymethylamino methane，Tris）、2-(甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇（2-(methylamino)-2-methyl-1-propanol，N-MAMP）、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨（dimethylbis(2-hydroxyethyl)ammonium hydroxide，AH212）、及2-(2-胺基乙基胺基)乙醇。

其中，較佳為AMP、N-MAMP、MEA、DEA、Tris或DEGA，更佳為AMP、MEA、DEA、或DEGA。

【0022】 於洗淨液包含胺基醇作為胺化合物的情況下，可單獨包含一種胺基醇，亦可包含兩種以上的胺基醇。就缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為包含兩種以上的胺基醇。

【0023】 ＜具有環狀結構的胺化合物＞

具有環狀結構的胺化合物的環狀結構並無特別限制，例如可列舉構成環的原子的至少一個為氮原子的雜環（含氮雜環）。

作為具有環狀結構的胺化合物，例如可列舉：唑化合物、吡啶化合物、吡嗪化合物、嘧啶化合物、哌嗪化合物、及環狀脒化合物。

【0024】 唑化合物為含有包含至少一個氮原子且具有芳香族性的雜五員環的化合物。唑化合物所含有的雜五員環中所含的氮原子的個數並無特別限制，較佳為2個～4個，更佳為3個或4個。

作為唑化合物，例如可列舉：咪唑化合物、吡唑化合物、噻唑化合物、三唑化合物、及四唑化合物。

作為唑化合物，較佳為三唑化合物、或四唑化合物，更佳為1,2,4-三唑、5-胺基四唑、或 1H-四唑。

【0025】 吡啶化合物為含有包含一個氮原子且具有芳香族性的雜六員環（吡啶環）的化合物。

作為吡啶化合物，例如可列舉：吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、3-羥基吡啶、4-羥基吡啶、2-乙醯胺吡啶、2-氰基吡啶、2-羧基吡啶、及 4-羧基吡啶。

【0026】 吡嗪化合物為含有具有芳香族性且包含兩個位於對位的氮原子的雜六員環（吡嗪環）的化合物，嘧啶化合物為含有具有芳香族性且包含兩個位於間位的氮原子的雜六員環（嘧啶環）的化合物。

作為吡嗪化合物，例如可列舉：吡嗪、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、及 2-胺基-5-甲基吡嗪，較佳為吡嗪。

作為嘧啶化合物，例如可列舉：嘧啶、2-甲基嘧啶、2-胺基嘧啶、及 4,6-二甲基嘧啶，較佳為 2-胺基嘧啶。

【0027】 噠嗪化合物為具有將環己烷環的相向的-CH-基取代為氮原子而成的雜六員環（噠嗪環）的化合物。就本發明的效果更優異的方面而言，噠嗪化合物較佳。

噠嗪化合物可於噠嗪環上具有取代基。作為此種取代基，例

如可列舉：羥基、可具有羥基的碳數 1～4 的烷基、及碳數 6～10 的芳基。

【0028】 作為哌嗪化合物，例如可列舉：哌嗪、1-甲基哌嗪、1-乙基哌嗪、1-丙基哌嗪、1-丁基哌嗪、2-甲基哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、1-苯基哌嗪、2-羥基哌嗪、2-羥基甲基哌嗪、1-(2-羥基乙基)哌嗪（1-(2-hydroxyethyl)piperazine，HEP）、N-(2-胺基乙基)哌嗪（N-(2-aminoethyl)piperazine，AEP）、1,4-雙(2-羥基乙基)哌嗪（1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazine，BHEP）、1,4-雙(2-胺基乙基)哌嗪（1,4-Bis(2-aminoethyl)piperazine，BAEP）、及 1,4-雙(3-胺基丙基)哌嗪（1,4-Bis(3-aminopropyl)piperazine，BAPP），較佳為哌嗪、1-甲基哌嗪、2-甲基哌嗪、HEP、AEP、BHEP、BAEP 或 BAPP，更佳為 HEP、AEP、BHEP、BAEP 或 BAPP。

【0029】 環狀脒化合物為具有在環內包含脒結構（＞N-C=N-）的雜環的化合物。

環狀脒化合物所具有的所述雜環的環員數並無特別限制，較佳為 5 個或 6 個，更佳為 6 個。

作為環狀脒化合物，例如可列舉：二氮雜雙環十一碳烯（1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯：DBU（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene））、二氮雜雙環壬烯（1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯：DBN（1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene））、3,4,6,7,8,9,10,11-八氫-2H-

嘧啶並[1.2-a]吖辛因、3,4,6,7,8,9-六氫-2H-吡啶並[1.2-a]嘧啶、2,5,6,7-四氫-3H-吡咯並[1.2-a]咪唑、3-乙基-2,3,4,6,7,8,9,10-八氫嘧啶並[1.2-a]氮呯、及肌酸酐（creatinine），較佳為DBU、或DBN。

【0030】 作為具有環狀結構的胺化合物，除了所述以外，例如亦可列舉：1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、及咪唑啉硫酮（imidazolidinethione）等含有不具有芳香族性的雜五員環的化合物、及具有包含氮原子的七員環的化合物。

【0031】 作為具有環狀結構的胺化合物，較佳為三唑化合物、四唑化合物、哌嗪化合物、或環狀脒化合物，更佳為哌嗪化合物。

【0032】 ＜單胺化合物＞

胺基醇及具有環狀結構的胺化合物以外的單胺化合物並無特別限制，例如可列舉：下述式（a）所表示的化合物（以下，亦記載為「化合物（a）」）。

$$NH_xR_{(3-x)} \qquad (a)$$

式中，R表示碳數1～3的烷基，x表示0～2的整數。

作為碳數1～3的烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、及異丙基，較佳為乙基或正丙基。

【0033】 作為化合物（a），例如可列舉：甲基胺、乙基胺、丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、三甲基胺、及三乙基胺，較佳為乙基胺、丙基胺、二乙基胺或三乙基胺。

【0034】 就對於金屬膜（尤其是含 Cu 膜或含 Co 膜）的缺陷抑制性能優異的方面而言，洗淨液包含兩種以上的胺化合物、且兩種以上的胺化合物中的至少一種為化合物（a）的情況較佳。雖然理論上不受約束，但推測其原因在於：化合物（a）為低分子，且水溶性比較高，對於金屬（例如，Co、W 及 Cu）的配位速度優異。

【0035】 作為化合物（a）以外的單胺化合物，例如可列舉：苄基胺、二乙基胺、正丁基胺、3-甲氧基丙基胺、第三丁基胺、正己基胺、環己基胺、正辛基胺、2-乙基己基胺、及 4-(2-胺基乙基)嗎啉（4-(2-aminoethyl)morpholine，AEM）。

【0036】 於洗淨液包含單胺化合物的情況下，其含量相對於洗淨液的總質量而較佳為 0.0001 質量%～10.0 質量%，更佳為 0.001 質量%～5.00 質量%

【0037】 ＜多胺化合物＞

作為胺基醇及具有環狀結構的胺化合物以外的多胺化合物，例如可列舉：乙二胺（ethylenediamine，EDA）、1,3-丙二胺（1,3-propanediamine，PDA）、1,2-丙二胺、1,3-丁二胺、及 1,4-丁二胺等伸烷基二胺，以及二伸乙三胺（diethylenetriamine，DETA）、三伸乙四胺（triethylenetetramine，TETA）、及四伸乙五胺等聚烷基多胺。

【0038】 另外，作為胺化合物，可引用國際公開第 2013/162020 號說明書的段落[0034]～段落[0056]中記載的胺化合物，將該內容組入本說明書中。

【0039】 就缺陷抑制性能優異的方面而言，胺化合物較佳為除了具有一個一級胺基～三級胺基以外，亦進而具有一個以上的親水性基。作為親水性基，例如可列舉一級胺基～三級胺基、羥基、及羧基，較佳為一級胺基～三級胺基或羥基。

作為此種胺化合物，可列舉：具有兩個以上的一級胺基～三級胺基的多胺化合物、具有一個以上的一級胺基～三級胺基與一個以上的羥基的胺基醇、以及具有環狀結構的胺化合物中具有兩個以上的親水性基的化合物。

胺化合物所具有的親水性基的總數的上限並無特別限制，較佳為 5 以下，更佳為 4 以下。

【0040】 另外，於為了將洗淨液設為適於基板的洗淨的濃度而利用水等稀釋液進行稀釋時，就可抑制洗淨液的 pH 值的變動、抑制缺陷抑制性能的偏差的方面而言，洗淨液較佳為包含共軛酸的第一酸解離常數（以下，亦記載為「pKa1」）為 7.0 以上（更佳為 7.5～13.0，進而佳為 8.0～12.0，特佳為 8.5～11.0）的胺化合物。

【0041】 作為洗淨液中所含的胺化合物，較佳為：單乙醇胺（MEA）（共軛酸的 pKa1：9.55）、2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）（共軛酸的 pKa1：9.72）、2-(甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇（N-MAMP）（共軛酸的 pKa1：9.70）、二乙醇胺（DEA）（共軛酸的 pKa1：8.88）、二乙二醇胺（DEGA）（共軛酸的 pKa1：9.02）、三羥基甲基胺基甲烷（Tris）（共軛酸的 pKa1：8.30）、乙二胺（EDA）（共軛酸的 pKa1：10.7）、1,3-丙二胺（PDA）（共軛酸的 pKa1：10.94）、二伸

乙三胺（DETA）（共軛酸的 pKa1：10.45）、三伸乙四胺（TETA）（共軛酸的 pKa1：10.6）、N-(2-胺基乙基)哌嗪（AEP）（共軛酸的 pKa1：10.5）、1,4-雙(2-羥基乙基)哌嗪（BHEP）（共軛酸的 pKa1：9.6）、1,4-雙(2-胺基乙基)哌嗪（BAEP）（共軛酸的 pKa1：10.6）、1,4-雙(3-胺基丙基)哌嗪（BAPP）（共軛酸的 pKa1：10.3）、雙(胺基丙基)乙二胺（bis(aminopropyl)ethylenediamine，BAPEDA）（共軛酸的 pKa1：10.5）、乙基胺（共軛酸的 pKa1：10.6）、三乙基胺（共軛酸的 pKa1：10.75）、或者丙基胺（共軛酸的 pKa1：10.6）。

【0042】 其中，就缺陷抑制性能更優異的方面而言，更佳為 MEA、AMP、DEGA、PDA、DETA、TETA、AEP、BHEP、BAEP、BAPP、或 BAPEDA，進而佳為 AMP、DEGA、PDA、DETA、TETA、AEP、BHEP、BAEP、BAPP、或 BAPEDA。

【0043】 洗淨液可單獨包含一種胺化合物，亦可包含兩種以上。就缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為包含胺化合物中所含的兩種以上的化合物。

相對於洗淨液的總質量，本發明的洗淨液中的胺化合物的含量為 25.5 質量%以上且小於 90 質量%。就本發明的效果更優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量，胺化合物的含量較佳為 26 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而佳為 50 質量%以上。另外，就本發明的效果及缺陷抑制性能（尤其是對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能）更優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量，胺化合物的含量較佳為小於 85 質量%，更佳為 80 質量%以下。

【0044】 就本發明的效果更優異的方面而言，胺化合物的含量相對於水的含量的質量比較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進而佳為 1.0 以上。另外，就本發明的效果及缺陷抑制性能（尤其是對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能）更優異的方面而言，胺化合物的含量相對於水的含量的質量比較佳為 20.0 以下，更佳為 10.0 以下，進而佳為 6.0 以下。

【0045】 〔螯合劑〕

本發明的洗淨液包含螯合劑。

洗淨液中使用的螯合劑為具有如下功能的化合物：於半導體基板的洗淨步驟中，與殘渣物中所含的金屬進行螯合化。其中，較佳為一分子中具有兩個以上的與金屬離子進行配位鍵結的官能基（配位基）的化合物。再者，螯合劑並不包含所述胺化合物的任一者。

【0046】 作為螯合劑所具有的配位基，例如可列舉酸基、及陽離子性基。作為酸基，例如可列舉：羧基、膦酸基、磺基、及酚性羥基。作為陽離子性基，例如可列舉胺基。

洗淨液中使用的螯合劑較佳為具有酸基作為配位基，更佳為具有選自羧基、及膦酸基中的至少一種配位基。

【0047】 作為螯合劑，可列舉有機系螯合劑、及無機系螯合劑。

有機系螯合劑為包含有機化合物的螯合劑，例如可列舉：具有羧基作為配位基的羧酸系螯合劑、及具有膦酸基作為配位基的膦酸系螯合劑。

作為無機系螯合劑，可列舉縮合磷酸及其鹽。

作為螯合劑，較佳為有機系螯合劑，更佳為具有選自羧基、及膦酸基中的至少一種配位基的有機系螯合劑。

【0048】 螯合劑較佳為低分子量。螯合劑的分子量較佳為 600 以下，更佳為 450 以下，進而佳為 300 以下。

另外，於螯合劑為有機系螯合劑的情況下，其碳數較佳為 15 以下，更佳為 12 以下，進而佳為 8 以下。

【0049】 （羧酸系螯合劑）

羧酸系螯合劑為分子內具有羧基作為配位基的螯合劑，例如可列舉：胺基多羧酸系螯合劑、胺基酸系螯合劑、羥基羧酸系螯合劑、及脂肪族羧酸系螯合劑。

【0050】 作為胺基多羧酸系螯合劑，例如可列舉：丁二胺四乙酸、二伸乙三胺五乙酸（diethylenetriamine pentaacetic acid，DTPA）、乙二胺四丙酸、三伸乙四胺六乙酸、1,3-二胺基-2-羥基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、丙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸（ethylenediamine tetraacetic acid，EDTA）、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸、乙二胺二乙酸、乙二胺二丙酸、1,6-六亞甲基-二胺-N,N,N',N'-四乙酸、N,N-雙(2-羥基苄基)乙二胺-N,N-二乙酸、二胺基丙烷四乙酸、1,4,7,10-四氮雜環十二烷-四乙酸、二胺基丙醇四乙酸、(羥基乙基)乙二胺三乙酸、及亞胺基二乙酸（imino diacetic acid，IDA）。

其中，較佳為二伸乙三胺五乙酸（DTPA）、乙二胺四乙酸

（EDTA）、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸、或亞胺基二乙酸（IDA）。

【0051】 作為胺基酸系螯合劑，例如可列舉：甘胺酸、絲胺酸（serine）、α-丙胺酸（2-胺基丙酸）、β-丙胺酸（3-胺基丙酸）、離胺酸（lysine）、白胺酸（leucine）、異白胺酸、胱胺酸（cystine）、半胱胺酸（cysteine）、乙硫胺酸（ethionine）、蘇胺酸（threonine）、色胺酸（tryptophan）、酪胺酸（tyrosine）、纈胺酸（valine）、組胺酸（histidine）、組胺酸衍生物、天冬醯胺（asparagine）、天冬胺酸（aspartic acid）、麩醯胺（glutamine）、麩胺酸（glutamic acid）、精胺酸、脯胺酸（proline）、甲硫胺酸（methionine）、苯基丙胺酸、日本專利特開 2016-086094 號公報的段落[0021]～段落[0023]中記載的化合物、以及該些的鹽。再者，作為組胺酸衍生物，可引用日本專利特開 2015-165561 號公報、及日本專利特開 2015-165562 號公報中記載的化合物，將該些內容組入本說明書中。另外，作為鹽，可列舉：鈉鹽、及鉀鹽等鹼金屬鹽、銨鹽、碳酸鹽、及乙酸鹽。

就對於金屬膜（尤其是含 Cu 膜或含 Co 膜）的缺陷抑制性能優異的方面而言，作為胺基酸系螯合劑，較佳為含有硫原子的含硫胺基酸。作為含硫胺基酸，例如可列舉：胱胺酸、半胱胺酸、乙硫胺酸、及甲硫胺酸。其中，較佳為胱胺酸或半胱胺酸。

【0052】 作為羥基羧酸系螯合劑，例如可列舉：蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、葡糖酸、庚醣酸（heptonic acid）、酒石酸、及乳酸，較佳為檸檬酸、或酒石酸。

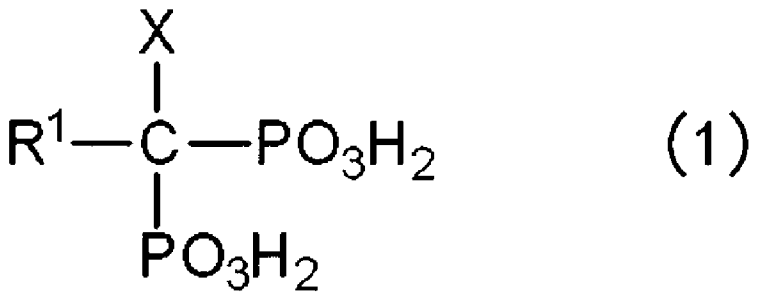
【0053】 作為脂肪族羧酸系螯合劑，例如可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、及馬來酸。

【0054】 作為羧酸系螯合劑，較佳為胺基多羧酸系螯合劑、胺基酸系螯合劑、或羥基羧酸系螯合劑，更佳為 DTPA、EDTA、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸、IDA、精胺酸、甘胺酸、半胱胺酸、β-丙胺酸、檸檬酸、酒石酸、或草酸，進而佳為 DTPA、IDA、甘胺酸、半胱胺酸、或檸檬酸。

【0055】 （膦酸系螯合劑）

膦酸系螯合劑為分子內具有至少一個膦酸基的螯合劑。作為膦酸系螯合劑，例如可列舉下述式（1）、式（2）及式（3）所表示的化合物。

【0056】 [化 1]



(1)

【0057】 式中，X 表示氫原子或羥基，R^1 表示氫原子或碳數 1～10 的烷基。

【0058】 式(1)中的 R^1 所表示的碳數 1～10 的烷基可為直鏈狀、分支鏈狀及環狀的任一種。

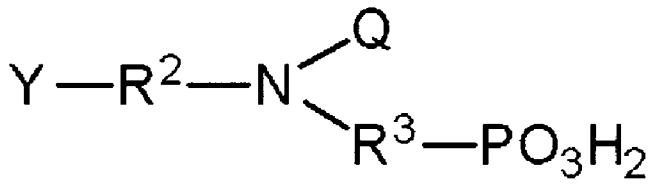
作為式（1）中的 R^1，較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、或異丙基。

再者，於本說明書中記載的烷基的具體例中，n-表示正（normal-）體。

【0059】 作為式（1）中的 X，較佳為羥基。

【0060】 作為式（1）所表示的膦酸系螯合劑，較佳為亞乙基二膦酸、1-羥基亞乙基-1,1'-二膦酸（1-hydroxyethylidene-1,1'-diphosphonic acid，HEDP）、1-羥基亞丙基-1,1'-二膦酸、或 1-羥基亞丁基-1,1'-二膦酸。

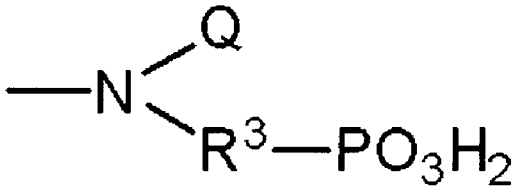
【0061】 [化 2]



(2)

【0062】 式中，Q 表示氫原子或-R^3-PO_3H_2，R^2 及 R^3 分別獨立地表示伸烷基，Y 表示氫原子、-R^3-PO_3H_2、或下述式（4）所表示的基。

【0063】 [化 3]



(4)

【0064】 式中，Q及R^3與式（2）中的Q及R^3相同。

【0065】 作為式（2）中R^2所表示的伸烷基，例如可列舉碳數1～12的直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基。

作為R^2所表示的伸烷基，較佳為碳數1～6的直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基，更佳為碳數1～4的直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基，進而佳為伸乙基。

【0066】 作為式（2）及式（4）中R^3所表示的伸烷基，可列舉碳數1～10的直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數1～4的直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基，更佳為亞甲基或伸乙基，進而佳為亞甲基。

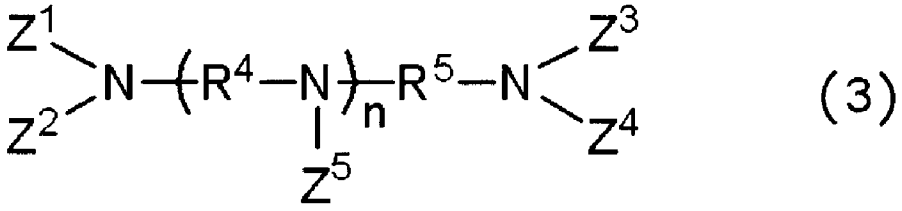
【0067】 作為式（2）及式（4）中的Q，較佳為$-R^3-PO_3H_2$。

【0068】 作為式（2）中的Y，較佳為$-R^3-PO_3H_2$或式（4）所表示的基，更佳為式（4）所表示的基。

【0069】 作為式（2）所表示的膦酸系螯合劑，較佳為乙基胺基雙(亞甲基膦酸)、十二烷基胺基雙(亞甲基膦酸)、次氮基三(亞甲基膦酸)(nitrilotris(methylene phosphonic acid)，NTPO)、乙二胺雙(亞甲基膦酸)(ethylenediamine bis(methylene phosphonic acid)，EDDPO)、1,3-丙二胺雙(亞甲基膦酸)、乙二胺四(亞甲基膦酸)(ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)，EDTPO)、乙二胺四(伸乙基膦酸)、1,3-丙二胺四(亞甲基膦酸)(1,3-propylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)，

PDTMP）、1,2-二胺基丙烷四(亞甲基膦酸)、或 1,6-六亞甲基二胺四(亞甲基膦酸)。

【0070】 [化 4]



(3)

【0071】 式中，R^4 及 R^5 分別獨立地表示碳數 1～4 的伸烷基，n 表示 1～4 的整數，Z^1～Z^4 及 n 個 Z^5 中的至少四個表示具有膦酸基的烷基，剩餘的表示烷基。

【0072】 式（3）中 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～4 的伸烷基可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種。作為 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～4 的伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、乙基亞甲基、四亞甲基、2-甲基伸丙基、2-甲基三亞甲基、及乙基伸乙基，較佳為伸乙基。

【0073】 作為式（3）中的 n，較佳為 1 或 2。

【0074】 作為式（3）中的 Z^1～Z^5 所表示的烷基及具有膦酸基的烷基中的烷基，例如可列舉碳數 1～4 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基，較佳為甲基。

【0075】 作為 Z^1～Z^5 所表示的具有膦酸基的烷基中的膦酸基的數量，較佳為一個或兩個，更佳為一個。

【0076】 作為 Z^1～Z^5 所表示的具有膦酸基的烷基，例如可列舉：為碳數 1～4 的直鏈狀或分支鏈狀且具有一個或兩個膦酸基的烷基，較佳為(單)膦醯基甲基、或(單)膦醯基乙基，更佳為(單)膦醯基甲基。

【0077】 作為式（3）中的 Z^1～Z^5，較佳為 Z^1～Z^4 及 n 個 Z^5 全部為所述具有膦酸基的烷基。

【0078】 作為式（3）所表示的膦酸系螯合劑，較佳為二伸乙三胺五(亞甲基膦酸)（diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)，DEPPO）、二伸乙三胺五(伸乙基膦酸)、三伸乙四胺六(亞甲基膦酸)、或三伸乙四胺六(伸乙基膦酸)。

【0079】 作為洗淨液中使用的膦酸系螯合劑，不僅可使用所述式（1）、式（2）及式（3）所表示的膦酸系螯合劑，亦可引用國際公開第 2018/020878 號說明書的段落[0026]～段落[0036]中記載的化合物、及國際公開第 2018/030006 號說明書的段落[0031]～段落[0046]中記載的化合物（(共)聚合物），將該些內容組入本說明書中。

【0080】 作為洗淨液中使用的膦酸系螯合劑，較佳為於所述式（1）、式（2）及式（3）所表示的膦酸系螯合劑各者中作為較佳的具體例而列舉的化合物，更佳為 HEDP、NTPO、EDTPO、或 DEPPO，進而佳為 HEDP、或 EDTPO。

【0081】 再者，膦酸系螯合劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

另外，市售的膦酸系螯合劑中，除了有膦酸系螯合劑以外，亦有包含蒸餾水、去離子水、及超純水等水的螯合劑，即便使用此種包含水的膦酸系螯合劑亦無任何妨礙。

【0082】 作為無機系螯合劑的縮合磷酸及其鹽例如可列舉：焦磷酸及其鹽、偏磷酸及其鹽、三聚磷酸及其鹽、及六偏磷酸及其鹽。

【0083】 螯合劑較佳為 DTPA、EDTA、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸、IDA、精胺酸、甘胺酸、半胱胺酸、β-丙胺酸、檸檬酸、酒石酸、草酸、HEDP、NTPO、EDTPO、或 DEPPO，更佳為 DTPA、EDTA、IDA、甘胺酸、半胱胺酸、檸檬酸、HEDP、或 EDTPO。

另外，就對於金屬膜（尤其是含 Cu 膜或含 Co 膜）的缺陷抑制性能優異的方面而言，較佳為含硫胺基酸，更佳為胱胺酸或半胱胺酸。

【0084】 螯合劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

洗淨液中的螯合劑的含量（於包含兩種以上的螯合劑的情況下為合計含量）並無特別限制，就缺陷抑制性能優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量而較佳為 20 質量%以下，就對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能更優異的方面而言，更佳為 15 質量%以下，進而佳為 10 質量%以下。下限並無特別限制，就由稀釋引起的 pH 值變動的抑制性能更優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量而較佳為 0.1 質量%以上。

【0085】 就缺陷抑制性能優異的方面而言，胺化合物的含量相對於螯合劑的含量的質量比較佳為 1.0 以上，更佳為 2.5 以上，就對

於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的腐蝕防止性能更優異的方面而言，更佳為 3.5 以上。上限並無特別限制，較佳為 10.0 以下。

【0086】〔水〕

本發明的洗淨液包含水作為溶劑。

本發明的洗淨液中的水的含量為 10 質量%～60 質量%。

洗淨液中所使用的水的種類若為不會對半導體基板造成不良影響的種類，則並無特別限制，可使用蒸餾水、去離子水、及純水（超純水）。就幾乎不含雜質、對半導體基板的製造步驟中的半導體基板的影響更少的方面而言，較佳為純水。

【0087】就本發明的效果及缺陷抑制性能（尤其是對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能）更優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量，水的含量較佳為 15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上。另外，就本發明的效果更優異的方面而言，相對於洗淨液的總質量，水的含量較佳為 50 質量%以下。

【0088】〔任意成分〕

洗淨液除了包含所述成分以外，亦可包含其他任意成分。以下，對任意成分進行說明。

【0089】＜界面活性劑＞

洗淨液亦可包含界面活性劑。

作為界面活性劑，若為一分子中具有親水基與疏水基（親油基）的化合物，則並無特別限制，例如可列舉：陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、及兩性界面

活性劑。

就金屬膜的腐蝕防止性能、及研磨微粒子的去除性更優異的方面而言，洗淨液包含界面活性劑的情況較佳。

【0090】 界面活性劑大多具有選自脂肪族烴基、芳香族烴基、及該些的組合中的疏水基。作為界面活性劑所具有的疏水基，並無特別限制，於疏水基包含芳香族烴基的情況下，較佳為碳數為 6 以上，更佳為碳數 10 以上。於疏水基不含芳香族烴基而是僅由脂肪族烴基構成的情況下，較佳為碳數為 9 以上，更佳為碳數為 13 以上，進而佳為碳數為 16 以上。疏水基的碳數的上限並無特別限制，較佳為 20 以下，更佳為 18 以下。

【0091】 （陰離子性界面活性劑）

作為洗淨液中可使用的陰離子性界面活性劑，例如可列舉：具有磷酸酯基作為親水基（酸基）的磷酸酯系界面活性劑、具有膦酸基作為親水基（酸基）的膦酸系界面活性劑、具有磺基作為親水基（酸基）的磺酸系界面活性劑、具有羧基作為親水基（酸基）的羧酸系界面活性劑、及具有硫酸酯基作為親水基（酸基）的硫酸酯系界面活性劑。

【0092】 -磷酸酯系界面活性劑-

作為磷酸酯系界面活性劑，例如可列舉：磷酸酯（烷基醚磷酸酯）、及聚氧伸烷基醚磷酸酯、以及該些的鹽。磷酸酯及聚氧伸烷基醚磷酸酯大多包含單酯及二酯兩者，可單獨使用單酯或二酯。

作為磷酸酯系界面活性劑的鹽，例如可列舉：鈉鹽、鉀鹽、

銨鹽、及有機胺鹽。

磷酸酯及聚氧伸烷基醚磷酸酯所具有的一價烷基並無特別限制，較佳為碳數 2～24 的烷基，更佳為碳數 6～18 的烷基，進而佳為碳數 12～18 的烷基。

聚氧伸烷基醚磷酸酯所具有的二價伸烷基並無特別限制，較佳為碳數 2～6 的伸烷基，更佳為伸乙基、或 1,2-丙二基。另外，聚氧伸烷基醚磷酸酯中的氧伸烷基的重複數較佳為 1～12，更佳為 1～6。

【0093】 作為磷酸酯系界面活性劑，較佳為辛基磷酸酯、月桂基磷酸酯、十三烷基磷酸酯、肉豆蔻基磷酸酯、鯨蠟基磷酸酯、硬脂基磷酸酯、聚氧伸乙基辛基醚磷酸酯、聚氧伸乙基月桂基醚磷酸酯、或聚氧伸乙基十三烷基醚磷酸酯，更佳為月桂基磷酸酯、十三烷基磷酸酯、肉豆蔻基磷酸酯、鯨蠟基磷酸酯、或硬脂基磷酸酯，進而佳為月桂基磷酸酯、鯨蠟基磷酸酯、或硬脂基磷酸酯。

【0094】 作為磷酸酯系界面活性劑，亦可引用日本專利特開 2011-040502 號公報的段落[0012]～段落[0019]中記載的化合物，將該些內容組入本說明書中。

【0095】 -膦酸系界面活性劑-

作為膦酸系界面活性劑，例如可列舉：烷基膦酸、聚乙烯基膦酸、及日本專利特開 2012-057108 號公報中記載的胺基甲基膦酸。

【0096】 -磺酸系界面活性劑-

作為磺酸系界面活性劑，例如可列舉：烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、烷基二苯基醚二磺酸、烷基甲基牛磺酸、磺基琥珀酸二酯、聚氧伸烷基烷基醚磺酸、及該些的鹽。

【0097】 所述磺酸系界面活性劑所具有的一價烷基並無特別限制，較佳為碳數 2～24 的烷基，更佳為碳數 6～18 的烷基。

另外，聚氧伸烷基烷基醚磺酸所具有的二價伸烷基並無特別限制，較佳為伸乙基、或 1,2-丙二基。另外，聚氧伸烷基烷基醚磺酸中的氧伸烷基的重複數較佳為 1～12，更佳為 1～6。

【0098】 作為磺酸系界面活性劑的具體例，可列舉：己烷磺酸、辛烷磺酸、癸烷磺酸、十二烷磺酸、甲苯磺酸、異丙苯磺酸、辛基苯磺酸、十二烷基苯磺酸（dodecyl benzene sulfonic acid，DBSA）、二硝基苯磺酸（dinitro benzene sulfonic acid，DNBSA）、及月桂基十二烷基苯基醚二磺酸（lauryl dodecyl phenyl ether disulfonic acid，LDPEDSA）。其中，較佳為十二烷磺酸、DBSA、DNBSA、或 LDPEDSA，更佳為 DBSA、DNBSA、或 LDPEDSA。

【0099】 -羧酸系界面活性劑-

作為羧酸系界面活性劑，例如可列舉：烷基羧酸、烷基苯羧酸、及聚氧伸烷基烷基醚羧酸、以及該些的鹽。

所述羧酸系界面活性劑所具有的一價烷基並無特別限制，較佳為碳數 7～25 的烷基，更佳為碳數 11～17 的烷基。

另外，聚氧伸烷基烷基醚羧酸所具有的二價伸烷基並無特別限制，較佳為伸乙基、或 1,2-丙二基。另外，聚氧伸烷基烷基醚

羧酸中的氧伸烷基的重複數較佳為 1～12，更佳為 1～6。

【0100】 作為羧酸系界面活性劑的具體例，可列舉：月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、聚氧伸乙基月桂基醚乙酸、及聚氧伸乙基十三烷基醚乙酸。

【0101】 -硫酸酯系界面活性劑-

作為硫酸酯系界面活性劑，例如可列舉：硫酸酯（烷基醚硫酸酯）、及聚氧伸烷基醚硫酸酯、以及該些的鹽。

硫酸酯及聚氧伸烷基醚硫酸酯所具有的一價烷基並無特別限制，較佳為碳數 2～24 的烷基，更佳為碳數 6～18 的烷基。

聚氧伸烷基醚硫酸酯所具有的二價伸烷基並無特別限制，較佳為伸乙基、或 1,2-丙二基。另外，聚氧伸烷基醚硫酸酯中的氧伸烷基的重複數較佳為 1～12，更佳為 1～6。

作為硫酸酯系界面活性劑的具體例，可列舉：月桂基硫酸酯、肉豆蔻基硫酸酯、及聚氧伸乙基月桂基醚硫酸酯。

【0102】 （陽離子性界面活性劑）

作為陽離子性界面活性劑，例如可列舉：一級烷基胺鹽～三級烷基胺鹽（例如，單硬脂基氯化銨、二硬脂基氯化銨、及三硬脂基氯化銨等）、及改質脂肪族多胺（例如，聚伸乙基多胺等）。

【0103】 （非離子性界面活性劑）

作為非離子性界面活性劑，例如可列舉：聚氧伸烷基烷基醚（例如，聚氧伸乙基硬脂基醚等）、聚氧伸烷基烯基醚（例如，聚氧伸乙基油烯基醚等）、聚氧伸乙基烷基苯基醚（例如，聚氧伸乙

基壬基苯基醚等）、聚氧伸烷基二醇（例如，聚氧伸丙基聚氧伸乙基二醇等）、聚氧伸烷基單烷基化物（單烷基脂肪酸酯聚氧伸烷基）（例如，聚氧伸乙基單硬脂酸酯、及聚氧伸乙基單油酸酯等聚氧伸乙基單烷基化物）、聚氧伸烷基二烷基化物（二烷基脂肪酸酯聚氧伸烷基）（例如，聚氧伸乙基二硬脂酸酯、及聚氧伸乙基二油酸酯等聚氧伸乙基二烷基化物）、雙聚氧伸烷基烷基醯胺（例如，雙聚氧伸乙基硬脂基醯胺等）、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧伸乙基氧伸丙基嵌段共聚物、乙炔二醇系界面活性劑、及乙炔系聚氧伸乙基氧化物。

其中，較佳為聚氧伸乙基單烷基化物、或聚氧伸乙基二烷基化物，更佳為聚氧伸乙基二烷基化物。

【0104】（兩性界面活性劑）

作為兩性界面活性劑，例如可列舉：羧基甜菜鹼（例如，烷基-N,N-二甲基胺基乙酸甜菜鹼及烷基-N,N-二羥基乙基胺基乙酸甜菜鹼等）、磺基甜菜鹼（例如，烷基-N,N-二甲基磺基伸乙基銨甜菜鹼等）、咪唑鎓甜菜鹼（例如，2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑鎓甜菜鹼等）、及烷基胺氧化物（例如，N,N-二甲基烷基胺氧化物等）。

【0105】作為界面活性劑，亦可引用日本專利特開 2015-158662 號公報的段落[0092]～段落[0096]、日本專利特開 2012-151273 號公報的段落[0045]～段落[0046]、及日本專利特開 2009-147389 號

公報的段落[0014]～段落[0020]中記載的化合物，將該些內容組入本說明書中。

【0106】 洗淨液較佳為包含陰離子性界面活性劑。陰離子性界面活性劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。就腐蝕防止性能更優異的方面而言，洗淨液更佳為包含兩種以上的陰離子性界面活性劑。

作為陰離子性界面活性劑，較佳為選自由磷酸酯系界面活性劑、磺酸系界面活性劑、膦酸系界面活性劑、及羧酸系界面活性劑所組成的群組中的至少一種，更佳為磷酸酯系界面活性劑、或磺酸系界面活性劑，進而佳為磷酸酯系界面活性劑。

【0107】 該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。就缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液更佳為包含兩種以上的界面活性劑。

於洗淨液包含界面活性劑的情況下，其含量（於包含兩種以上的情況下為合計含量）相對於洗淨液的總質量而較佳為 0.01 質量%～5.0 質量%，更佳為 0.05 質量%～3.0 質量%，進而佳為 0.1 質量%～1.0 質量%。

另外，於洗淨液包含界面活性劑的情況下，就優異的洗淨性與耐損傷性的併存更優異的方面而言，胺化合物的含量相對於界面活性劑的含量的質量比較佳為 0.0001～1，更佳為 0.001～0.1。

再者，作為該些界面活性劑，只要使用市售的界面活性劑即可。

【0108】 ＜還原劑（脫氧劑）＞

洗淨液亦可包含還原劑。

還原劑為具有氧化作用、且具有使洗淨液中所含的 OH^-離子或溶存氧氧化的功能的化合物，亦被稱為脫氧劑。

就腐蝕防止性能優異的方面而言，洗淨液較佳為包含還原劑。

洗淨液中使用的還原劑並無特別限制，例如可列舉：羥基胺化合物、抗壞血酸化合物、兒茶酚化合物、及還原性硫化合物。

【0109】 （羥基胺化合物）

洗淨液亦可包含羥基胺化合物作為還原劑。

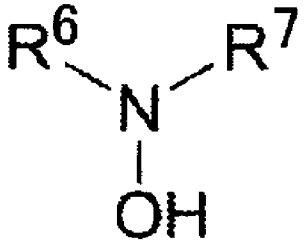
羥基胺化合物是指選自由羥基胺（NH_2OH）、羥基胺衍生物、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種。

另外，所謂羥基胺衍生物，是指於羥基胺（NH_2OH）中至少一個有機基被取代而成的化合物。

羥基胺或羥基胺衍生物的鹽可為羥基胺或羥基胺衍生物的無機酸鹽或有機酸鹽。作為羥基胺或羥基胺衍生物的鹽，較佳為無機酸的鹽，所述無機酸是選自由 Cl、S、N 及 P 所組成的群組中的至少一種非金屬與氫進行鍵結而成，更佳為鹽酸鹽、硫酸鹽、或硝酸鹽。

【0110】 作為羥基胺化合物，例如可列舉式（5）所表示的化合物。

【0111】 [化 5]



(5)

【0112】 式中，R^6、及 R^7 分別獨立地表示氫原子、或碳數 1～6 的烷基。

【0113】 R^6 及 R^7 所表示的碳數 1～6 的烷基可為直鏈狀、分支鏈狀及環狀的任一種，另外，可相同亦可不同。

作為式（5）中的 R^6 及 R^7，較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為乙基或正丙基，進而佳為乙基。

【0114】 作為羥基胺化合物，較佳為 N-乙基羥基胺、N,N-二乙基羥基胺（N,N-diethyl hydroxylamine，DEHA）、或 N-正丙基羥基胺，更佳為 DEHA。

羥基胺化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。另外，羥基胺化合物可使用市售的化合物，亦可使用利用公知的方法來適宜合成的化合物。

【0115】 （抗壞血酸化合物）

洗淨液亦可包含抗壞血酸化合物作為還原劑。

抗壞血酸化合物是指選自由抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、及該些的鹽所組成的群組中的至少一種。

作為抗壞血酸衍生物，例如可列舉：抗壞血酸磷酸酯、及抗

壞血酸硫酸酯。

【0116】（兒茶酚化合物）

洗淨液亦可包含兒茶酚化合物作為還原劑。

兒茶酚化合物是指選自由鄰苯二酚（pyrocatechol）（苯-1,2-二酚）、及兒茶酚衍生物所組成的群組中的至少一種。

所謂兒茶酚衍生物，是指於鄰苯二酚中至少一個取代基被取代而成的化合物。作為兒茶酚衍生物所具有的取代基，可列舉：羥基、羧基、羧酸酯基、磺基、磺酸酯基、烷基（較佳為碳數 1～6，更佳為碳數 1～4）、及芳基（較佳為苯基）。兒茶酚衍生物以取代基的形式所具有的羧基、及磺基亦可為與陽離子的鹽。另外，兒茶酚衍生物以取代基的形式所具有的烷基、及芳基亦可進而具有取代基。

【0117】作為兒茶酚化合物，例如可列舉：鄰苯二酚、4-第三丁基兒茶酚、五倍子酚、沒食子酸、沒食子酸甲酯、1,2,4-苯三酚、及試鈦靈（tiron），較佳為沒食子酸。

【0118】（還原性硫化合物）

洗淨液亦可包含還原性硫化合物作為還原劑。

還原性硫化合物若為包含硫原子、且具有作為還原劑的功能的化合物，則並無特別限制，例如可列舉：巰基琥珀酸、二硫代二甘油、雙(2,3-二羥基丙硫基)乙烯、3-(2,3-二羥基丙硫基)-2-甲基-丙基磺酸鈉、1-硫代甘油、3-巰基-1-丙磺酸鈉、2-巰基乙醇、硫代乙醇酸、及 3-巰基-1-丙醇。

其中，較佳為具有 SH 基的化合物（巰基化合物），更佳為 1-硫代甘油、3-巰基-1-丙磺酸鈉、2-巰基乙醇、3-巰基-1-丙醇、或硫代乙醇酸，進而佳為 1-硫代甘油或硫代乙醇酸。

【0119】 還原劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。就對於金屬膜（尤其是包含 W 的金屬膜）的缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為包含兩種以上的還原劑。

於洗淨液包含還原劑的情況下，還原劑的含量（於包含兩種以上的還原劑的情況下為合計含量）並無特別限制，相對於洗淨液的總質量而較佳為 0.1 質量%～40 質量%，更佳為 1 質量%～30 質量%。

另外，於洗淨液包含還原劑的情況下，就優異的洗淨性與耐損傷性的併存更優異的方面而言，胺化合物的含量相對於還原劑的含量的質量比較佳為 0.001～10，更佳為 0.01～5。

再者，該些還原劑可使用市售的還原劑，亦可使用依照公知的方法來合成的還原劑。

【0120】 ＜四級銨化合物＞

洗淨液亦可包含四級銨化合物。

四級銨化合物若為四個烴基（較佳為烷基）對氮原子進行取代而成的具有四級銨陽離子的化合物，則並無特別限制。作為四級銨化合物，例如可列舉：四級銨氫氧化物、四級銨氟化物、四級銨溴化物、四級銨碘化物、四級銨的乙酸鹽、及四級銨的碳酸鹽。

就金屬膜(尤其是包含 Cu 或 Co 的金屬膜)的缺陷抑制性能、及金屬膜的腐蝕防止性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為包含四級銨化合物。

【0121】 作為四級銨化合物，較佳為下述式（6）所表示的四級銨氫氧化物。

$$(R^8)_4N^+OH^- \qquad (6)$$

式中，R^8 表示可具有羥基或苯基作為取代基的烷基。四個 R^8 可彼此相同亦可不同。

【0122】 作為 R^8 所表示的烷基，較佳為碳數 1～4 的烷基，更佳為甲基、或乙基。

作為 R^8 所表示的可具有羥基或苯基的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、2-羥基乙基、或苄基，更佳為甲基、乙基、丙基、丁基、或 2-羥基乙基，進而佳為甲基、乙基、或 2-羥基乙基。

【0123】 作為四級銨化合物，例如可列舉：四甲基氫氧化銨（tetramethylammonium hydroxide，TMAH）、三甲基乙基氫氧化銨（trimethylethylammonium hydroxide，TMEAH）、二乙基二甲基氫氧化銨（diethyldimethylammonium hydroxide，DEDMAH）、三乙基甲基氫氧化銨（triethylmethylammonium hydroxide，TEMAH）、四乙基氫氧化銨（tetraethylammonium hydroxide，TEAH）、四丙基氫氧化銨（tetrapropylammonium hydroxide，

TPAH）、四丁基氫氧化銨（tetrabutylammonium hydroxide，TBAH）、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨（膽鹼）、雙(2-羥基乙基)二甲基氫氧化銨、三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、四(2-羥基乙基)氫氧化銨、苄基三甲基氫氧化銨（benzyltrimethylammonium hydroxide，BTMAH）、及鯨蠟基三甲基氫氧化銨。

作為所述具體例以外的四級銨化合物，例如可引用日本專利特開 2018-107353 號公報的段落[0021]中記載的化合物，將其內容組入本說明書中。

【0124】 作為洗淨液中使用的四級銨化合物，較佳為 TMAH、TMEAH、DEDMAH、TEAH、TPAH、TBAH、膽鹼、或雙(2-羥基乙基)二甲基氫氧化銨，更佳為 TMEAH、TEAH、TPAH、或 TBAH。

【0125】 另外，就耐損傷性優異的方面而言，四級銨化合物較佳為具有非對稱結構。所謂四級銨化合物「具有非對稱結構」，是指對氮原子進行取代的四個烴基均不相同。

作為具有非對稱結構的四級銨化合物，例如可列舉：TMEAH、DEDMAH、TEMAH、膽鹼、及雙(2-羥基乙基)二甲基氫氧化銨，較佳為 TMEAH。

【0126】 四級銨化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。就對於金屬膜（尤其是包含 Cu 的金屬膜）的缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為包含兩種以上的四級銨化合物。

於洗淨液包含四級銨化合物的情況下，其含量相對於洗淨液的總質量而較佳為 0.1 質量%～30 質量%，更佳為 1 質量%～25 質

量%。就對於金屬膜（尤其是包含 W 的金屬膜）的缺陷抑制性能優異的方面而言，四級銨化合物的含量進而佳為 15 質量%以下，就本發明的效果更優異的方面而言，特佳為 8 質量%以下。

【0127】 ＜添加劑＞

洗淨液視需要亦可包含所述成分以外的添加劑。作為此種添加劑，可列舉 pH 值調整劑、防蝕劑、聚合物、氟化合物、及有機溶劑。

【0128】 （pH 值調整劑）

為了調整及維持洗淨液的 pH 值，洗淨液亦可包含 pH 值調整劑。作為 pH 值調整劑，可列舉所述成分以外的鹼性化合物及酸性化合物。

【0129】 作為鹼性化合物，可列舉鹼性有機化合物及鹼性無機化合物。

鹼性有機化合物為與所述胺化合物、羥基胺化合物、及四級銨化合物不同的化合物。

【0130】 作為鹼性無機化合物，例如可列舉：鹼金屬氫氧化物、鹼土類金屬氫氧化物、及氨。

作為鹼金屬氫氧化物，例如可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、及氫氧化銫。作為鹼土類金屬氫氧化物，例如可列舉：氫氧化鈣、氫氧化鍶、及氫氧化鋇。

【0131】 洗淨液亦可包含所述化合物以外的選自由硝基化合物、亞硝基化合物、肟化合物、酮肟化合物、醛肟化合物、硝酮

（nitrone）化合物、內醯胺化合物、異腈（isocyanide）化合物、碳醯肼（carbohydrazide）等醯肼化合物、及脲所組成的群組中的至少一種作為鹼性化合物。

另外，洗淨液中所含的胺化合物、羥基胺化合物、及/或四級銨化合物亦可兼具用於降低洗淨液的 pH 值的鹼性化合物的作用。

該些鹼性化合物可使用市售的化合物，亦可使用利用公知的方法來適宜合成的化合物。

【0132】 作為酸性化合物，例如可列舉無機酸及有機酸。

【0133】 作為無機酸，例如可列舉：鹽酸、硫酸、亞硫酸、硝酸、亞硝酸、磷酸、硼酸、及六氟磷酸。另外，亦可使用無機酸的鹽，例如可列舉無機酸的銨鹽，更具體而言，可列舉：氯化銨、硫酸銨、亞硫酸銨、硝酸銨、亞硝酸銨、磷酸銨、硼酸銨、及六氟磷酸銨。

作為無機酸，較佳為磷酸、或磷酸鹽，更佳為磷酸。

【0134】 有機酸為具有酸性官能基且於水溶液中顯示出酸性（pH 值小於 7.0）的有機化合物，且為所述螯合劑、及所述陰離子性界面活性劑的任一者中均不包含的化合物。作為有機酸，例如可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、及丁酸等低級（碳數 1～4）脂肪族單羧酸。

【0135】 作為酸性化合物，若為於水溶液中成為酸或酸根離子（陰離子）的化合物，則亦可使用酸性化合物的鹽。

另外，洗淨液中所含的螯合劑、及/或陰離子性界面活性劑亦

可兼具用於提高洗淨液的 pH 值的酸性化合物的作用。

酸性化合物可使用市售的化合物，亦可使用利用公知的方法來適宜合成的化合物。

【0136】 pH 值調整劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

於洗淨液包含 pH 值調整劑的情況下，其含量可根據其他成分的種類及量、以及目標洗淨液的 pH 值來選擇，相對於洗淨液的總質量，較佳為 0.01 質量%～3 質量%，更佳為 0.05 質量%～1 質量%。

【0137】 洗淨液亦可包含除了所述各成分以外的其他防蝕劑。

作為其他防蝕劑，例如可列舉：果糖、葡萄糖及核糖等糖類、乙二醇、丙二醇及甘油等多元醇、聚丙烯酸、聚馬來酸、及該些的共聚物等多羧酸、聚乙烯基吡咯啶酮、氰脲酸、巴比妥酸（barbituric acid）及其衍生物、葡萄糖醛酸（glucuronic acid）、方酸（squaric acid）、α-酮酸、腺苷酸（adenosine）及其衍生物、嘌呤化合物及其衍生物、啡啉、間苯二酚、對苯二酚、菸鹼醯胺（nicotinamide）及其衍生物、黃酮醇（flavonol）及其衍生物、花青素（anthocyanin）及其衍生物、以及該些的組合。

【0138】 作為聚合物，可列舉日本專利特開 2016-171294 號公報的段落[0043]～段落[0047]中記載的水溶性聚合物，將其內容組入本說明書中。

作為氟化合物，可列舉日本專利特開 2005-150236 號公報的

段落[0013]～段落[0015]中記載的化合物，將其內容組入本說明書中。

作為有機溶劑，可使用公知的有機溶劑的任一種，較佳為醇、及酮等親水性有機溶劑。有機溶劑可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

聚合物、氟化合物、及有機溶劑的使用量並無特別限制，只要於不妨礙本發明的效果的範圍內適宜設定即可。

【0139】 再者，所述各成分於洗淨液中的含量可利用氣相層析-質量分析（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液相層析-質量分析（LC-MS：Liquid Chromatography-Mass Spectrometry）法、及離子交換層析（IC：Ion-exchange Chromatography）法等公知的方法進行測定。

【0140】 〔洗淨液的物性〕

＜pH 值＞

洗淨液顯示出鹼性。即，洗淨液的 pH 值於 25℃下超過 7.0。

就缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液的 pH 值於 25℃下較佳為 8.0 以上，更佳為超過 9.0，進而佳為超過 10.0。洗淨液的 pH 值的上限並無特別限制，於 25℃下，較佳為 14.0 以下，更佳為 13.0 以下，進而佳為 12.0 以下。

洗淨液的 pH 值只要藉由使用所述 pH 值調整劑、以及所述胺化合物、羥基胺化合物、四級銨化合物、螯合劑、及陰離子性界面活性劑、防蝕劑等具有 pH 值調整劑的功能的成分來進行調整即

可。

再者，洗淨液的 pH 值可使用公知的 pH 值計並利用依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）Z8802-1984 的方法進行測定。

【0141】 ＜閃點＞

就可任意變更操作時的處理的方面而言，洗淨液較佳為具有60℃以上的閃點，更佳為不具有閃點。

於本說明書中，所謂閃點，是指依據 JIS K 2265-2：2007 而測定的閃點，所謂「不具有閃點」，是指於-30℃～300℃的範圍內以所述測定方法進行測定時並未觀測到試樣的閃燃。

【0142】 ＜金屬含量＞

關於洗淨液，液體中作為雜質而包含的金屬（Fe、Co、Na、K、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn 及 Ag 的金屬元素）的含量（作為離子濃度來測定）均較佳為 5 質量 ppm 以下，更佳為 1 質量 ppm 以下。由於設想到於最尖端的半導體元件的製造中要求純度更高的洗淨液，因此，該金屬含量進而佳為低於 1 質量 ppm 的值、即質量 ppb 級別以下，特佳為 100 質量 ppb 以下。下限並無特別限制，較佳為 0。

【0143】 作為減低金屬含量的方法，例如可列舉：於製造洗淨液時使用的原材料的階段、或者製造洗淨液後的階段中，進行蒸餾、及使用離子交換樹脂或過濾器的過濾（filtration）等精製處理。

作為其他減低金屬含量的方法，可列舉：使用後述的雜質的

溶出少的容器作為收容原材料或所製造的洗淨液的容器。另外，亦可列舉：對配管內壁施加氟系樹脂的內襯以使金屬成分不會於製造洗淨液時自配管等溶出。

【0144】 ＜粗大粒子＞

洗淨液亦可包含粗大粒子，但其含量較佳為低。此處，所謂粗大粒子，是指將粒子的形狀視為球體時的直徑（粒徑）為 0.4 μm 以上的粒子。

作為洗淨液中的粗大粒子的含量，粒徑 0.4 μm 以上的粒子的含量較佳為每 1 mL 洗淨液中 1000 個以下，更佳為 500 個以下。下限並無特別限制，可列舉 0。另外，進而佳為利用所述測定方法測定的粒徑 0.4 μm 以上的粒子的含量為檢測極限以下。

洗淨液中所含的粗大粒子相當於如下物質：為原料中作為雜質而包含的灰塵、塵埃、有機固形物、及無機固形物等的粒子、以及於洗淨液的製備中作為污染物而帶入的灰塵、塵埃、有機固形物、及無機固形物等的粒子，並且最終於洗淨液中並不溶解而以粒子的形式存在的物質。

洗淨液中存在的粗大粒子的含量可利用以雷射為光源的光散射式液中粒子測定方式中的市售的測定裝置並以液相進行測定。

作為去除粗大粒子的方法，例如可列舉後述的過濾（filtering）等精製處理。

【0145】 洗淨液亦可製成將其原料分割為多份的套組。

作為將洗淨液製成套組的方法，例如可列舉如下態樣：製備

包含胺化合物及螯合劑的液體組成物作為第一液體，且製備包含其他成分的液體組成物作為第二液體。

【0146】〔洗淨液的製造〕

洗淨液可利用公知的方法製造。以下，對洗淨液的製造方法進行詳述。

【0147】＜調液步驟＞

洗淨液的調液方法並無特別限制，例如，可藉由將所述各成分混合來製造洗淨液。將所述各成分混合的順序、及/或時序並無特別限制，例如可列舉如下方法：於放入有精製後的純水的容器中依次添加胺化合物、螯合劑、以及界面活性劑、還原劑、四級銨化合物、及/或 pH 值調整劑等任意成分後，進行攪拌，藉此進行製備。另外，於在容器中添加水及各成分的情況下，可一併添加，亦可分割成多次來添加。

【0148】洗淨液的調液中使用的攪拌裝置及攪拌方法並無特別限制，作為攪拌機或分散機，只要使用公知的裝置即可。作為攪拌機，例如可列舉：工業用混合器、可攜式攪拌器、機械攪拌器（mechanical stirrer）、及磁攪拌器（magnetic stirrer）。作為分散機，例如可列舉：工業用分散器、均質器（homogenizer）、超音波分散器、及珠磨機。

【0149】洗淨液的調液步驟中的各成分的混合、及後述的精製處理、以及所製造的洗淨液的保管較佳為於 40℃以下進行，更佳為於 30℃以下進行。另外，較佳為 5℃以上，更佳為 10℃以上。藉

由在所述溫度範圍內進行洗淨液的調液、處理及/或保管，可長期穩定地維持性能。

【0150】（精製處理）

較佳為對用於製備洗淨液的原料的任一種以上事先進行精製處理。精製處理並無特別限制，可列舉蒸餾、離子交換、及過濾等公知的方法。

精製的程度並無特別限制，較佳為精製至原料的純度達到 99 質量%以上，更佳為精製至原料的純度達到 99.9 質量%以上。

【0151】作為精製處理的具體方法，可列舉：使原料在離子交換樹脂或 RO 膜（逆滲透膜（Reverse Osmosis Membrane））中通過的方法、原料的蒸餾、及後述的過濾（filtering）。

作為精製處理，亦可將多種所述精製方法組合來實施。例如，可對原料進行在 RO 膜中通過的一次精製，之後，實施在包含陽離子交換樹脂、陰離子交換樹脂、或混床型離子交換樹脂的精製裝置中通過的二次精製。

另外，精製處理亦可實施多次。

【0152】（過濾（filtering））

作為過濾（filtering）中使用的過濾器，若為自先前起便於過濾中使用者，則並無特別限制。例如，可列舉包含如下樹脂的過濾器：聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、及四氟乙烯全氟烷基乙烯基醚共聚物（tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinylether copolymer，PFA）等氟樹脂、尼龍等聚醯胺系樹脂、以

及聚乙烯及聚丙烯（polypropylene，PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度或超高分子量）。於該些材料中，較佳為選自由聚乙烯、聚丙烯（包含高密度聚丙烯）、氟樹脂（包含 PTFE 及 PFA）、以及聚醯胺系樹脂（包含尼龍）所組成的群組中的材料，更佳為氟樹脂的過濾器。藉由使用由該些材料形成的過濾器進行原料的過濾，可有效地去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0153】 作為過濾器的臨界表面張力，較佳為 70 mN/m～95 mN/m，更佳為 75 mN/m～85 mN/m。再者，過濾器的臨界表面張力的值為製造廠商的標稱值。藉由使用臨界表面張力為所述範圍的過濾器，可有效地去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0154】 過濾器的孔徑較佳為 2 nm～20 nm，更佳為 2 nm～15 nm。藉由設為該範圍，可於抑制過濾堵塞的同時，確實地去除原料中所含的雜質及凝聚物等微細的異物。此處的孔徑可參照過濾器廠商的標稱值。

【0155】 過濾（filtering）可僅為一次，亦可進行兩次以上。於進行兩次以上的過濾（filtering）的情況下，使用的過濾器可相同，亦可不同。

【0156】 另外，過濾（filtering）較佳為於室溫（25℃）以下進行，更佳為 23℃以下，進而佳為 20℃以下。另外，較佳為 0℃以上，更佳為 5℃以上，進而佳為 10℃以上。藉由在所述溫度範圍內進行過濾（filtering），可減低原料中溶解的粒子性異物及雜質的量，且可有效率地去除異物及雜質。

【0157】（容器）

只要腐蝕性等不產生問題，則洗淨液（包含套組或後述的稀釋液的態樣）可填充至任意的容器中進行保管、搬運、及使用。

【0158】作為容器，較佳為面向半導體用途的、容器內的潔淨度高、且雜質自容器的收容部的內壁向各液體的溶出得到抑制的容器。作為此種容器，可列舉作為半導體洗淨液用容器而市售的各種容器，例如，可列舉埃塞洛（Aicello）化學（股）製造的「潔淨瓶（clean bottle）」系列、以及兒玉（Kodama）樹脂工業製造的「純瓶（pure bottle）」，但並不受該些的限制。

另外，作為收容洗淨液的容器，較佳為其收容部的內壁等與各液體的接觸部是由氟系樹脂（全氟樹脂）或者實施防鏽及金屬溶出防止處理後的金屬形成的容器。

容器的內壁較佳為是由選自由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、及聚乙烯-聚丙烯樹脂所組成的群組中的一種以上的樹脂、或與該樹脂不同的樹脂、或者不鏽鋼、赫史特合金（Hastelloy）、英高鎳（Inconel）、及蒙納合金（Monel）等實施防鏽及金屬溶出防止處理後的金屬形成。

【0159】作為所述不同的樹脂，較佳為氟系樹脂（全氟樹脂）。如此，藉由使用內壁為氟系樹脂的容器，與內壁為聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、或聚乙烯-聚丙烯樹脂的容器相比，可抑制乙烯或丙烯的寡聚物的溶出這一不良情況的產生。

作為此種內壁為氟系樹脂的容器的具體例，例如可列舉英特

格（Entegris）公司製造的氟純（FluoroPure）PFA 複合筒。另外，亦可使用日本專利特表平 3-502677 號公報的第 4 頁、國際公開第 2004/016526 號說明書的第 3 頁、以及國際公開第 99/046309 號說明書的第 9 頁及 16 頁中記載的容器。

【0160】 另外，於容器的內壁中，除了使用所述氟系樹脂以外，亦可較佳地使用石英及經電解研磨的金屬材料（即，完成電解研磨的金屬材料）。

所述經電解研磨的金屬材料的製造中所使用的金屬材料較佳為包含選自由鉻及鎳所組成的群組中的至少一種、且鉻及鎳的含量的合計相對於金屬材料總質量超過 25 質量%的金屬材料。作為此種金屬材料，例如可列舉不鏽鋼、及鎳-鉻合金。

相對於金屬材料總質量，金屬材料中的鉻及鎳的含量的合計更佳為 30 質量%以上。

再者，金屬材料中的鉻及鎳的含量的合計的上限值並無特別限制，較佳為 90 質量%以下。

【0161】 對金屬材料進行電解研磨的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可使用日本專利特開 2015-227501 號公報的段落[0011]-段落[0014]、及日本專利特開 2008-264929 號公報的段落[0036]-段落[0042]中所記載的方法。

【0162】 該些容器較佳為於填充洗淨液之前對其內部進行洗淨。洗淨中所使用的液體較佳為該液體中的金屬雜質量得到減低。洗淨液可於製造後裝瓶（bottling）至加侖瓶（gallon bottle）

或塗佈瓶等容器中來進行運輸、保管。

【0163】 出於防止保管中的洗淨液中的成分變化的目的，亦可利用純度 99.99995 體積%以上的惰性氣體（氮氣、或氬氣等）對容器內進行置換。特佳為含水率少的氣體。另外，運輸、及保管時，可為常溫，為了防止變質，亦可將溫度控制為-20℃至 20℃的範圍。

【0164】 （潔淨室（clean room））

包括洗淨液的製造、容器的開封及洗淨、洗淨液的填充在內的操作、處理分析以及測定較佳為全部於潔淨室中進行。潔淨室較佳為滿足 ISO（國際標準化機構，International Standardization Organization）14644-1 的潔淨室基準。其中，更佳為滿足 ISO 等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3、及 ISO 等級 4 的任一者，進而佳為滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2，特佳為滿足 ISO 等級 1。

【0165】 ＜稀釋步驟＞

所述洗淨液較佳為經過使用水等稀釋劑進行稀釋的稀釋步驟後，供於半導體基板的洗淨。

【0166】 稀釋步驟中的洗淨液的稀釋率只要根據各成分的種類、及含量、以及作為洗淨對象的半導體基板來適宜調整即可，稀釋洗淨液相對於稀釋前的洗淨液的比率以質量比計較佳為 50 倍～50000 倍，更佳為 200 倍～30000 倍，進而佳為 500 倍～10000 倍。

另外，就缺陷抑制性能更優異的方面而言，洗淨液較佳為用水稀釋。

【0167】 稀釋前後的 pH 值的變化（稀釋前的洗淨液的 pH 值與稀釋洗淨液的 pH 值的差量）較佳為 1.0 以下，更佳為 0.8 以下，進而佳為 0.5 以下。

另外，稀釋洗淨液的 pH 值於 25℃下較佳為超過 7.0，更佳為 7.5 以上，進而佳為 8.0 以上。稀釋洗淨液的 pH 值的上限於 25℃下較佳為 13.0 以下，更佳為 12.5 以下，進而佳為 12.0 以下。

【0168】 對洗淨液進行稀釋的稀釋步驟的具體方法並無特別限制，只要依據所述洗淨液的調液步驟進行即可。另外，稀釋步驟中使用的攪拌裝置及攪拌方法亦無特別限制，只要使用於所述洗淨液的調液步驟中所列舉的公知的攪拌裝置進行即可。

【0169】 較佳為事先對稀釋步驟中使用的水進行精製處理。另外，較佳為對藉由稀釋步驟而獲得的稀釋洗淨液進行精製處理。

精製處理並無特別限制，可列舉作為對於所述洗淨液而言的精製處理而記載的、使用了離子交換樹脂或 RO 膜的離子成分減低處理、及使用了過濾（filtering）的異物去除，較佳為進行該些中的任一種處理。

【0170】 相對於稀釋洗淨液的總質量，稀釋洗淨液中的胺化合物的含量較佳為 0.01 質量%～0.1 質量%，更佳為 0.015 質量%～0.05 質量%，進而佳為 0.02 質量%～0.04 質量%。

相對於稀釋洗淨液的總質量，稀釋洗淨液中的螯合劑的含量較佳為 0.00005 質量%～0.01 質量%，更佳為 0.0001 質量%～0.008 質量%，進而佳為 0.0001 質量%～0.005 質量%。

於稀釋洗淨液包含界面活性劑的情況下，相對於稀釋洗淨液的總質量，界面活性劑的含量較佳為 0.000005 質量%～0.0025 質量%，更佳為 0.00001 質量%～0.0015 質量%，進而佳為 0.00005 質量%～0.0005 質量%。

於稀釋洗淨液包含還原劑的情況下，相對於稀釋洗淨液的總質量，還原劑的含量較佳為 0.00005 質量%～0.02 質量%，更佳為 0.0005 質量%～0.01 質量%。

於稀釋洗淨液包含四級銨化合物的情況下，相對於稀釋洗淨液的總質量，四級銨化合物的含量較佳為 0.00005 質量%～0.015 質量%，更佳為 0.0005 質量%～0.01 質量%。

【0171】 [洗淨液的用途]

洗淨液被用於對實施化學機械研磨（CMP）處理後的半導體基板進行洗淨的洗淨步驟中。另外，洗淨液亦可用於半導體基板的製造製程中的半導體基板的洗淨中。

再者，如上所述，於實際的半導體基板的洗淨時，使用對洗淨液進行稀釋而得的稀釋洗淨液。

【0172】 〔洗淨對象物〕

作為洗淨液的洗淨對象物，例如可列舉具有金屬含有物的半導體基板。

再者，所謂本說明書中的「半導體基板上」，例如包括半導體基板的表裏、側面、及槽內的任一者。另外，所謂半導體基板上的金屬含有物，不僅包括在半導體基板的表面上直接存在金屬含

有物的情況，亦包括在半導體基板上介隔其他層而存在金屬含有物的情況。

【0173】 金屬含有物中所含的金屬例如可列舉：選自由 Cu（銅）、Co（鈷）、Ti（鈦）、Ta（鉭）、Ru（釕）、W（鎢）、Cr（鉻）、Hf（鉿）、Os（鋨）、Pt（鉑）、Ni（鎳）、Mn（錳）、Zr（鋯）、Mo（鉬）、La（鑭）、及 Ir（銥）所組成的群組中的至少一種金屬 M。

【0174】 金屬含有物只要為包含金屬（金屬原子）的物質即可，例如可列舉金屬 M 的單質、包含金屬 M 的合金、金屬 M 的氧化物、金屬 M 的氮化物、及金屬 M 的氮氧化物。

另外，金屬含有物亦可為包含該些化合物中的兩種以上的混合物。

再者，所述氧化物、氮化物、及氮氧化物亦可為包含金屬的複合氧化物、複合氮化物、及複合氮氧化物。

相對於金屬含有物的總質量，金屬含有物中的金屬原子的含量較佳為 10 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而佳為 50 質量%以上。由於金屬含有物可為金屬其本身，因此上限為 100 質量%。

【0175】 半導體基板較佳為具有金屬 M 含有物，更佳為具有包含選自由 Cu、Co、Ti、Ta、Ru、及 W 所組成的群組中的至少一種金屬的金屬含有物，進而佳為具有包含選自由 Co、Ti、Ta、Ru、及 W 所組成的群組中的至少一種金屬的金屬含有物。

【0176】 作為洗淨液的洗淨對象物的半導體基板並無特別限

制，例如可列舉於構成半導體基板的晶圓的表面具有金屬配線膜、位障金屬、及絕緣膜的基板。

【0177】 作為構成半導體基板的晶圓的具體例，可列舉：矽（Si）晶圓、碳化矽（SiC）晶圓、包含矽的樹脂系晶圓（玻璃環氧晶圓）等包含矽系材料的晶圓，鎵磷（GaP）晶圓、鎵砷（GaAs）晶圓、及銦磷（InP）晶圓。

作為矽晶圓，可為對矽晶圓摻雜五價原子（例如，磷（P）、砷（As）、及銻（Sb）等）而成的 n 型矽晶圓、以及對矽晶圓摻雜三價原子（例如，硼（B）、及鎵（Ga）等）而成的 p 型矽晶圓。作為矽晶圓的矽，例如可為非晶矽、單結晶矽、多結晶矽、及多晶矽（polysilicon）的任一種。

其中，洗淨液對於矽晶圓、碳化矽晶圓、及包含矽的樹脂系晶圓（玻璃環氧晶圓）等包含矽系材料的晶圓而言有用。

【0178】 半導體基板亦可於所述晶圓上具有絕緣膜。

作為絕緣膜的具體例，可列舉：矽氧化膜（例如，二氧化矽（SiO_2）膜、及正矽酸四乙酯（$Si(OC_2H_5)_4$）膜（TEOS（正矽酸四乙酯，tetraethyl orthosilicate）膜）等）、矽氮化膜（例如，氮化矽（Si_3N_4）、及碳氮化矽（SiNC）等）、以及低介電常數（Low-k）膜（例如，摻雜有碳的氧化矽（SiOC）膜、及碳化矽（SiC）膜等）。

【0179】 作為半導體基板於晶圓表面上所具有的金屬膜，可列舉：以銅（Cu）為主成分的膜（含銅膜）、以鈷（Co）為主成分的膜（含鈷膜）、以鎢（W）為主成分的膜（含鎢膜）、以及由包含

選自由 Cu、Co 及 W 所組成的群組中的一種以上的合金構成的金屬膜。

【0180】 作為含銅膜，例如可列舉：僅包含金屬銅的配線膜（銅配線膜）、及包含金屬銅與其他金屬的合金製的配線膜（銅合金配線膜）。

作為銅合金配線膜的具體例，可列舉包含選自鋁（Al）、鈦（Ti）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鉭（Ta）、及鎢（W）中的一種以上的金屬、與銅的合金製的配線膜。更具體而言，可列舉：銅-鋁合金配線膜（CuAl 合金配線膜）、銅-鈦合金配線膜（CuTi 合金配線膜）、銅-鉻合金配線膜（CuCr 合金配線膜）、銅-錳合金配線膜（CuMn 合金配線膜）、銅-鉭合金配線膜（CuTa 合金配線膜）、及銅-鎢合金配線膜（CuW 合金配線膜）。

【0181】 作為含鈷膜（以鈷為主成分的金屬膜），例如可列舉：僅包含金屬鈷的金屬膜（鈷金屬膜）、及包含金屬鈷與其他金屬的合金製的金屬膜（鈷合金金屬膜）。

作為鈷合金金屬膜的具體例，可列舉包含選自鈦（Ti）、鉻（Cr）、鐵（Fe）、鎳（Ni）、鉬（Mo）、鈀（Pd）、鉭（Ta）、及鎢（W）中的一種以上的金屬、與鈷的合金製的金屬膜。更具體而言，可列舉：鈷-鈦合金金屬膜（CoTi 合金金屬膜）、鈷-鉻合金金屬膜（CoCr 合金金屬膜）、鈷-鐵合金金屬膜（CoFe 合金金屬膜）、鈷-鎳合金金屬膜（CoNi 合金金屬膜）、鈷-鉬合金金屬膜（CoMo 合金金屬膜）、鈷-鈀合金金屬膜（CoPd 合金金屬膜）、鈷-鉭合金

金屬膜（CoTa 合金金屬膜）、及鈷-鎢合金金屬膜（CoW 合金金屬膜）。

洗淨液對具有含鈷膜的基板而言有用。含鈷膜中，鈷金屬膜大多作為配線膜而使用，鈷合金金屬膜大多作為位障金屬而使用。

【0182】 另外，有時較佳為將洗淨液用於如下基板的洗淨，所述基板是於構成半導體基板的晶圓的上部至少具有含銅配線膜、與僅由金屬鈷構成且作為含銅配線膜的位障金屬的金屬膜（鈷位障金屬），且含銅配線膜與鈷位障金屬於基板表面上接觸。

【0183】 作為含鎢膜（以鎢為主成分的金屬膜），例如可列舉：僅包含鎢的金屬膜（鎢金屬膜）、及包含鎢與其他金屬的合金製的金屬膜（鎢合金金屬膜）。

作為鎢合金金屬膜的具體例，例如可列舉：鎢-鈦合金金屬膜（WTi 合金金屬膜）、及鎢-鈷合金金屬膜（WCo 合金金屬膜）。

含鎢膜大多作為位障金屬而使用。

【0184】 作為於構成半導體基板的晶圓上形成所述絕緣膜、含銅配線膜、含鈷膜、及含鎢膜的方法，若為該領域中進行的方法，則並無特別限制。

作為絕緣膜的形成方法，例如可列舉如下方法：對構成半導體基板的晶圓，於氧氣存在下進行熱處理，藉此形成矽氧化膜，繼而，使矽烷及氨的氣體流入，利用化學氣相蒸鍍（CVD：Chemical Vapor Deposition）法形成矽氮化膜。

作為含銅配線膜、含鈷膜、及含鎢膜的形成方法，例如可列

舉如下方法：於具有所述絕緣膜的晶圓上，利用抗蝕劑等公知的方法形成電路，繼而，利用作為鍍敷或 CVD 法的方法形成含銅配線膜、含鈷膜、或含鎢膜。

【0185】 ＜CMP 處理＞

CMP 處理例如為藉由使用包含研磨微粒子（研磨粒）的研磨漿料的化學作用、與機械研磨的複合作用，使具有金屬配線膜、位障金屬、及絕緣膜的基板的表面平坦化的處理。

於實施 CMP 處理後的半導體基板的表面上，有時會殘存源自 CMP 處理中所使用的研磨粒（例如，二氧化矽及氧化鋁等）、經研磨的金屬配線膜、及位障金屬的金屬雜質（金屬殘渣）等雜質。該些雜質例如有使配線間短路而使半導體基板的電氣特性劣化的擔憂，因此，將實施 CMP 處理後的半導體基板供於用於自表面將該些雜質去除的洗淨處理中。

作為實施 CMP 處理後的半導體基板的具體例，可列舉「日本精密工程學會期刊（Journal of the Japan Society of Precision Engineering）」（Vol. 84，No.3，2018）中記載的實施 CMP 處理後的基板，但並不受此限制。

【0186】 〔半導體基板的洗淨方法〕

半導體基板的洗淨方法只要包括使用所述洗淨液對實施 CMP 處理後的半導體基板進行洗淨的洗淨步驟，則並無特別限制。半導體基板的洗淨方法較佳為包括對實施 CMP 處理後的半導體基板應用所述稀釋步驟中所獲得的稀釋洗淨液而進行洗淨的步

驟。

【0187】 使用洗淨液對半導體基板進行洗淨的洗淨步驟只要為對經 CMP 處理的半導體基板進行的公知的方法，則並無特別限制，可適宜採用如下該領域中進行的方式：一邊對半導體基板供給洗淨液，一邊使刷子等洗淨構件與半導體基板的表面物理接觸而去除殘渣物的刷洗（brush scrub）洗淨；於洗淨液中浸漬半導體基板的浸漬式；一邊使半導體基板旋轉一邊滴加洗淨液的旋轉（滴加）式；以及噴霧洗淨液的噴霧（噴灑（spray））式等。於浸漬式洗淨中，就可進一步減低殘存於半導體基板的表面的雜質的方面而言，較佳為對浸漬有半導體基板的洗淨液實施超音波處理。

所述洗淨步驟可實施僅一次，亦可實施兩次以上。於進行兩次以上的洗淨的情況下，可反覆進行相同的方法，亦可將不同的方法組合。

【0188】 作為半導體基板的洗淨方法，可採用逐片方式、及分批方式的任一種。逐片方式是一片一片地處理半導體基板的方式，分批方式是同時對多片半導體基板進行處理的方式。

【0189】 半導體基板的洗淨中使用的洗淨液的溫度只要為該領域中進行的溫度，則並無特別限制。大多於室溫（25℃）下進行洗淨，但考慮到洗淨性的提高及對於構件的耐損傷性的抑制，溫度可任意選擇。作為洗淨液的溫度，較佳為 10℃～60℃，更佳為 15℃～50℃。

【0190】 半導體基板的洗淨中的洗淨時間依存於洗淨液中所含

的成分的種類及含量，因此不能一概而論，就實用方面而言，較佳為 10 秒～2 分鐘，更佳為 20 秒～1 分鐘 30 秒，進而佳為 30 秒～1 分鐘。

【0191】 半導體基板的洗淨步驟中的洗淨液的供給量（供給速度）並無特別限制，較佳為 50 mL/分鐘～5000 mL/分鐘，更佳為 500 mL/分鐘～2000 mL/分鐘。

【0192】 於半導體基板的洗淨中，為了進一步增進洗淨液的洗淨能力，亦可使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如可列舉：於半導體基板上使洗淨液循環的方法、於半導體基板上使洗淨液流過或噴霧洗淨液的方法、及利用超音波或兆頻超音波（megasonic）攪拌洗淨液的方法。

【0193】 於所述半導體基板的洗淨後，亦可進行用溶劑沖洗半導體基板而加以清潔的步驟（以下稱為「淋洗步驟」）。

淋洗步驟較佳為於半導體基板的洗淨步驟之後連續進行，且為使用淋洗溶劑（淋洗液）沖洗 5 秒～5 分鐘的步驟。淋洗步驟亦可使用所述機械攪拌方法進行。

【0194】 作為淋洗溶劑，例如可列舉：水（較佳為去離子（DI：De Ionize）水）、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啶酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、乳酸乙酯、及丙二醇單甲醚乙酸酯。另外，亦可利用 pH 值超過 8 的水性淋洗液（稀釋後的水性氫氧化銨等）。

作為使淋洗溶劑與半導體基板接觸的方法，可同樣地應用使所述洗淨液與半導體基板接觸的方法。

【0195】 另外，亦可於所述淋洗步驟之後進行使半導體基板乾燥的乾燥步驟。

乾燥方法並無特別限制，例如可列舉：旋轉乾燥法、於半導體基板上使乾性氣體流過的方法、藉由加熱板或紅外線燈般的加熱機構對基板進行加熱的方法、馬蘭哥尼（Marangoni）乾燥法、羅塔哥尼（Rotagoni）乾燥法、IPA（異丙醇）乾燥法、及該些的任意的組合。

[實施例]

【0196】 以下，基於實施例對本發明更詳細地進行說明。以下實施例中所示的材料、使用量、及比例等只要不脫離本發明的主旨則可適宜變更。因此，本發明的範圍並不由以下所示的實施例來限定性地解釋。

【0197】 於以下的實施例中，洗淨液的 pH 值是使用 pH 值計（堀場製作所股份有限公司製造，型號「F-74」）並依據 JIS Z8802-1984 於 25℃下進行測定。

另外，於製造實施例及比較例的洗淨液時，容器的操作、洗淨液的調液、填充、保管及分析測定全部是於滿足 ISO 等級 2 以下的水準的潔淨室內進行。為了提高測定精度，於洗淨液的金屬含量的測定中，在進行檢測極限以下的物質的測定時，將洗淨液濃縮為以體積換算計為 100 分之 1 而進行測定，並換算為濃縮前的溶液的濃度進行含量的算出。

【0198】 [洗淨液的原料]

為了製造洗淨液而使用以下化合物。

【0199】〔胺化合物〕

·2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）：富士軟片和光純藥（股）製造

·2-(甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇（N-MAMP）：富士軟片和光純藥（股）製造

·單乙醇胺（MEA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·二乙醇胺（DEA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·三羥基甲基胺基甲烷（Tris）：富士軟片和光純藥（股）製造

·二乙二醇胺（DEGA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·乙二胺（EDA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·1,3-丙二胺（PDA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·二伸乙三胺（DETA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·三伸乙四胺（TETA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·N-(2-胺基乙基)哌嗪（AEP）：富士軟片和光純藥（股）製造

·1,4-雙(2-羥基乙基)哌嗪（BHEP）：富士軟片和光純藥（股）製造

·1,4-雙(3-胺基丙基)哌嗪（BAPP）：富士軟片和光純藥（股）製造

·雙(胺基丙基)乙二胺（BAPEDA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·乙基胺：富士軟片和光純藥（股）製造（相當於化合物（a））

·三乙基胺：富士軟片和光純藥（股）製造（相當於化合物（a））

·丙基胺：富士軟片和光純藥（股）製造（相當於化合物（a））

【0200】〔螯合劑〕

·二伸乙三胺五乙酸（DTPA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·N,N,N',N'-乙二胺四(亞甲基膦酸)（EDTPO）：薩摩佛斯（Thermphos）公司製造的「代奎斯特（Dequest）2066」

·甘胺酸：富士軟片和光純藥（股）製造

·檸檬酸：扶桑化學工業（股）製造

·亞胺基二乙酸（IDA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·半胱胺酸：富士軟片和光純藥（股）製造

·1-羥基亞乙基-1,1-二膦酸（HEDP）：薩摩佛斯（Thermphos）公司製造的「代奎斯特（Dequest）2000」

【0201】〔界面活性劑〕

·月桂基二苯基醚二磺酸（LDPEDSA）：陰離子性界面活性劑，竹本油脂（股）製造的「塔凱薩福（takesurf）A-43-N」

·十二烷基苯磺酸（DBSA）：陰離子性界面活性劑，富士軟片和光純藥（股）製造

【0202】〔還原劑〕

·二乙基羥基胺（DEHA）：富士軟片和光純藥（股）製造

·沒食子酸：富士軟片和光純藥（股）製造

【0203】〔四級銨化合物〕

·三甲基乙基氫氧化銨（TMEAH）：富士軟片和光純藥（股）

製造

·四乙基氫氧化銨（TEAH）：富士軟片和光純藥（股）製造

·四丙基氫氧化銨（TPAH）：富士軟片和光純藥（股）製造

·四丁基氫氧化銨（TBAH）：富士軟片和光純藥（股）製造

【0204】〔pH 值調整劑〕

·氨水（NH_3）：富士軟片和光純藥（股）製造

【0205】另外，於本實施例中的洗淨液的製造、及洗淨液的稀釋步驟中，使用市售的超純水（富士軟片和光純藥（股）製造）。

【0206】[洗淨液的製造]

其次，以實施例 1 為例對洗淨液的製造方法進行說明。

於超純水中，以成為表 1 中記載的含量的量分別添加作為胺化合物的 AMP、作為螯合劑的 DTPA、作為界面活性劑的 LDPEDSA、及作為 pH 值調整劑的氨（NH_3）。再者，氨是以氨水的形式來添加。藉由使用攪拌機對所獲得的混合液進行充分攪拌，獲得實施例 1 的洗淨液。

【0207】依據實施例 1 的製造方法，分別製造具有表 1 所示的組成的實施例 2～實施例 52 及比較例 1～比較例 5 的洗淨液。

【0208】表 1～表 3 中，「量（%）」一欄表示各成分相對於洗淨液的總質量的含量。

「比率 1」一欄的數值表示胺化合物的含量（於使用多種的情況下為合計含量；以下相同）相對於水的含量（胺化合物的含量/水的含量）的質量比。

「比率 2」一欄的數值表示胺化合物的含量相對於螯合劑的含量（胺化合物的含量/螯合劑的含量）的質量比。

「比率 3」一欄的數值表示胺化合物的含量相對於界面活性劑的含量（胺化合物的含量/界面活性劑的含量）的質量比。

「比率 4」一欄的數值表示胺化合物的含量相對於還原劑的含量（胺化合物的含量/還原劑的含量）的質量比。

「洗淨液 pH 值」一欄的數值表示利用所述 pH 值計測定的洗淨液的 25℃下的 pH 值。

【0209】 [缺陷抑制性能的評價]

使用利用所述方法而製造的洗淨液，對實施化學機械研磨後的金屬膜進行洗淨，評價此時的缺陷抑制性能。

分取各實施例及各比較例的洗淨液 1 mL，利用超純水以表 1～表 3 的「稀釋率」一欄中所示的倍率（體積比）進行稀釋，製備稀釋洗淨液的樣品。

使用 FREX200（研磨裝置，荏原製作所公司製造），對表面具有包含銅、鈷、或鎢的金屬膜的晶圓（直徑 8 英吋）進行研磨。作為研磨液，對於具有含 Cu 膜的晶圓及具有含 Co 膜的晶圓使用 CSL5220C（商品名，富士軟片平坦化溶液（FUJIFILM Planar Solutions）公司製造），對於具有含 W 膜的晶圓使用 W2000（商品名，卡博特（cabot）公司製造）。研磨壓力為 2.0 psi，研磨液的供給速度為 0.28 mL/（分鐘·cm^2）。研磨時間為 60 秒。

其後，使用調整為室溫（23℃）的各稀釋洗淨液的樣品，對

經研磨的晶圓進行 60 分鐘擦洗洗淨，繼而，進行乾燥處理。

【0210】 使用缺陷檢測裝置（AMAT 公司製造，ComPlusII），檢測所獲得的晶圓的研磨面中的長度為 0.1 μm 以上的缺陷的數量，按照下述評價基準評價洗淨液的缺陷抑制性能。將該些的結果示於表 1～表 3 中。

「A」：每一晶圓的缺陷數為 50 個以下

「B」：每一晶圓的缺陷數超過 50 個且為 200 個以下

「C」：每一晶圓的缺陷數超過 200 個且為 500 個以下

「D」：每一晶圓的缺陷數超過 500 個

【0211】 [保存穩定性的評價]

使用利用所述方法製造的洗淨液，評價保存穩定性。

將依照所述方法而製造的各實施例及各比較例的洗淨液填充至半導體洗淨液用的容器中。將收容有各洗淨液的容器放入溫度 40℃、及濕度 50%RH 的恆溫槽內，於恆溫槽內保存 6 個月。

分取進行保存試驗後的各實施例及各比較例的洗淨液 1 mL，利用超純水以表 1～表 3 的「稀釋率」一欄中所示的倍率（體積比）進行稀釋，製備稀釋洗淨液的樣品。繼而，依照所述缺陷抑制性能的評價方法，檢測所獲得的晶圓的研磨面中的缺陷數。

根據相對於所述缺陷抑制性能的評價試驗中所檢測出的缺陷數（剛製造後的缺陷數）的、保存試驗後所檢測出的缺陷數（保存試驗後的缺陷數）的增加量，按照下述評價基準，評價洗淨液的保存穩定性。將該些的結果示於表 1～表 3 中。

「A」：保存試驗前後增加的每一晶圓的缺陷數為 100 個以下

「B」：保存試驗前後增加的每一晶圓的缺陷數超過 100 個且為 300 個以下

「C」：保存試驗前後增加的每一晶圓的缺陷數超過 300 個且為 500 個以下

「D」：保存試驗前後增加的每一晶圓的缺陷數超過 500 個

【0212】 [表 1]

表 1	洗淨液 組成												
	水	胺化合物				比率 1	螯合劑				比率 2	界面活性劑		比率 3
	量（%）	種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	
實施例 1	54.2	AMP	45.0			0.83	DTPA	0.6			75.0	LDPEDSA	0.11	400
實施例 2	39.0	AMP	60.0			1.54	DTPA	0.8			75.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 3	23.7	AMP	75.0			3.17	DTPA	1.0			75.0	LDPEDSA	0.19	400
實施例 4	13.6	AMP	85.0			6.25	DTPA	1.1			79.7	LDPEDSA	0.20	425
實施例 5	36.8	AMP	60.0			1.63	EDTPO	3.0			20.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 6	38.6	AMP	60.0			1.56	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	50.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 7	57.6	AMP	26.0			0.45	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	21.7	LDPEDSA	0.15	173
實施例 8	42.6	AMP	26.0			0.61	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	21.7	LDPEDSA	0.15	173
實施例 9	33.6	AMP	60.0			1.79	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	50.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 10	39.0	AMP	60.0			1.54	檸檬酸	0.8			75.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 11	39.4	AMP	60.0			1.52	IDA	0.4			150.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 12	38.4	AMP	60.0			1.56	IDA	0.4			150.0	LDPEDSA	0.15	400
實施例 13	39.3	AMP	60.0			1.53	IDA	0.4			150.0	LDPEDSA DBSA	0.15 0.10	240
實施例 14	27.0	AMP	50.0	乙基胺	0.020	1.85	EDTPO	3.0			16.7			
實施例 15	29.2	AMP	50.0	乙基胺	0.010	1.71	HEDP	0.8			62.5			
實施例 16	28.8	AMP	50.0	乙基胺	0.016	1.74	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7			
實施例 17	27.8	AMP	26.0	乙基胺	0.016	0.94	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	21.7			
實施例 18	28.8	AMP	30.0	乙基胺	0.016	1.04	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	25.0			
實施例 19	28.8	AMP	40.0	乙基胺	0.016	1.39	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	33.3			
實施例 20	26.8	AMP	50.0	乙基胺	0.016	1.87	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7			

【0213】 [表 2]

表 1（續）	洗淨液 組成（續）							洗淨液 pH 值	稀釋率	缺陷抑制性能			缺陷抑制性能（保存試驗後）		
	還原劑		比率 4	四級銨化合物		pH 值調整劑				研磨對象			研磨對象		
	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）			Cu	W	Co	Cu	W	Co
實施例 1						NH_3	0.075	11.5	1500	B	B	B	B	B	B
實施例 2						NH_3	0.1	11.5	2000	B	B	B	A	A	A
實施例 3						NH_3	0.125	11.5	2500	B	B	B	A	A	A
實施例 4						NH_3	0.133	11.5	2833	B	C	C	B	B	B
實施例 5						NH_3	0.1	11.3	2000	B	B	B	A	A	A
實施例 6						NH_3	0.1	11.7	2000	B	B	B	A	A	A
實施例 7	DEHA	10.0	2.60	TMEAH	5.0	NH_3	0.1	12.0	1300	B	B	B	B	B	B
實施例 8	DEHA	20.0	1.30	TMEAH	10.0	NH_3	0.1	13.0	1300	B	B	B	B	B	B
實施例 9				TEAH	5.0	NH_3	0.1	13.0	2000	A	B	A	A	A	A
實施例 10						NH_3	0.1	11.8	2000	B	B	B	A	A	A
實施例 11						NH_3	0.1	11.8	2000	B	B	B	A	A	A
實施例 12				TPAH	1.0	NH_3	0.1	12.1	2000	A	B	A	A	A	A
實施例 13						NH_3	0.1	11.8	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 14	DEHA	20.0	2.50					11.2	1667	A	B	A	A	A	A
實施例 15	DEHA	20.0	2.50					11.5	1667	A	B	A	A	A	A
實施例 16	DEHA	20.0	2.50					11.6	1667	A	B	A	A	A	A
實施例 17	DEHA	25.0	1.04	TEAH	20.0			13.5	1300	A	C	A	B	B	B
實施例 18	DEHA	20.0	1.50	TEAH	20.0			13.5	1500	A	C	A	A	B	B
實施例 19	DEHA	20.0	2.00	TEAH	10.0			13.0	2000	A	B	A	A	B	B
實施例 20	DEHA	20.0	2.50	TEAH	2.0			12.5	2500	A	B	A	A	A	B

【0214】 [表 3]

表 2	洗淨液 組成												
	水	胺化合物				比率 1	螯合劑				比率 2	界面活性劑		比率 3
	量（%）	種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	
實施例 21	23.8	AMP	50.0	乙基胺	0.016	2.10	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7			
實施例 22	29.2	AMP	50.0	乙基胺	0.005	1.71	檸檬酸	0.8			62.5			
實施例 23	29.6	AMP	50.0	乙基胺	0.004	1.69	IDA	0.4			125.0			
實施例 24	33.8	AMP	60.0	N-MAMP	4.8	1.92	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	54.0	LDPEDSA	0.15	432
實施例 25	34.6	AMP	60.0	N-MAMP	4.0	1.85	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	53.3	LDPEDSA	0.15	427
實施例 26	35.6	AMP	60.0	N-MAMP	3.0	1.77	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	52.5	LDPEDSA	0.15	420
實施例 27	36.6	AMP	60.0	N-MAMP	2.0	1.70	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	51.7	LDPEDSA	0.15	413
實施例 28	37.6	AMP	60.0	N-MAMP	1.0	1.62	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	50.8	LDPEDSA	0.15	407
實施例 29	48.4	MEA	50.0	乙基胺	0.30	1.04	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.9	LDPEDSA	0.15	335
實施例 30	47.7	DEA	50.0	乙基胺	1.00	1.07	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	42.5	LDPEDSA	0.15	340
實施例 31	48.5	Tris	50.0	乙基胺	0.20	1.04	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.8	LDPEDSA	0.15	335
實施例 32	38.5	Tris	50.0	乙基胺	0.20	1.31	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.8	LDPEDSA	0.15	335
實施例 33	48.6	DEGA	50.0	三乙基胺	0.05	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	334
實施例 34	46.6	DEGA	50.0	三乙基胺	0.05	1.07	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	334
實施例 35	41.6	DEGA	50.0	三乙基胺	0.05	1.20	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	334
實施例 36	48.6	EDA	50.0	乙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 37	48.6	PDA	50.0	丙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 38	48.6	AMP	50.0	丙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 39	48.6	DEGA	50.0	丙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 40	46.7	DETA	50.0	乙基胺	2.00	1.11	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	43.3	LDPEDSA	0.15	347

【0215】 [表 4]

表 2（續）	洗淨液 組成（續）							洗淨液 pH 值	稀釋率	缺陷抑制性能			缺陷抑制性能（保存試驗後）		
	還原劑		比率 4	四級銨化合物		pH 值調整劑				研磨對象			研磨對象		
	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）			Cu	W	Co	Cu	W	Co
實施例 21	DEHA 沒食子酸	20.0 5.0	2.00					12.9	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 22	DEHA	20.0	2.50					11.7	1667	A	B	A	A	A	A
實施例 23	DEHA	20.0	2.50					11.7	1667	A	B	A	A	A	A
實施例 24						NH_3	0.1	11.5	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 25						NH_3	0.1	11.5	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 26						NH_3	0.1	11.5	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 27						NH_3	0.1	11.5	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 28						NH_3	0.1	11.5	2000	A	A	A	A	A	A
實施例 29								11.2	1667	A	B	B	A	A	A
實施例 30								10.5	1667	B	B	B	A	A	A
實施例 31								8.5	1667	C	A	C	A	A	A
實施例 32				TBAH	10.0			13.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 33								9.5	1667	B	A	B	A	A	A
實施例 34				TMEAH	2.0			10.5	1667	B	A	A	A	A	A
實施例 35				TMEAH TEAH	2.0 5.0			13.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 36								12.0	1667	B	C	B	A	A	A
實施例 37								12.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 38								12.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 39								12.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 40								11.5	1667	A	A	A	A	A	A

【0216】 [表 5]

表 3	洗淨液 組成													
	水	胺化合物				比率 1	螯合劑				比率 2	界面活性劑		比率 3
	量（%）	種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）		種類	量（%）	
實施例 41	48.5	TETA	50.0	乙基胺	0.20	1.04	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.8	LDPEDSA	0.15	335
實施例 42	48.6	AEP	50.0	乙基胺	0.05	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	334
實施例 43	48.6	BHEP	50.0	乙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 44	43.7	BAPP	50.0	丙基胺	5.00	1.26	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	45.8	LDPEDSA	0.15	367
實施例 45	48.6	BAPEDA	50.0	丙基胺	0.01	1.03	DTPA	0.8	甘胺酸	0.4	41.7	LDPEDSA	0.15	333
實施例 46	42.8	AMP	40.0	N-MAMP	4.0	1.03	DTPA	10.0	半胱胺酸	3.0	3.4	LDPEDSA	0.15	293
實施例 47	36.8	AMP	40.0	N-MAMP	4.0	1.20	DTPA	15.0	甘胺酸	4.0	2.3	LDPEDSA	0.15	293
實施例 48	42.8	AMP	40.0	N-MAMP	4.0	1.03	DTPA	10.0	甘胺酸	3.0	3.4	LDPEDSA	0.15	293
實施例 49	48.8	AMP	40.0	N-MAMP	4.0	0.90	DTPA	5.0	甘胺酸	2.0	6.3	LDPEDSA	0.15	293
實施例 50	19.5	AMP	30.0	乙基胺	0.020	1.54	HEDP	20.0	甘胺酸	0.4	1.5			
實施例 51	16.5	AMP	45.0	乙基胺	0.020	2.73	HEDP	15.0	甘胺酸	0.4	2.9			
實施例 52	19.5	AMP	60.0	乙基胺	0.020	3.08	HEDP	10.0	甘胺酸	0.4	5.8			
比較例 1	55.0	AMP	15.0	乙基胺	0.020	0.27	HEDP	10.0			1.5			
比較例 2	9.0	AMP	26.0	乙基胺	0.020	2.90	HEDP	25.0	甘胺酸	15.0	0.7			
比較例 3	15.0	AMP	20.0	乙基胺	0.020	1.34	HEDP	25.0			0.8			
比較例 4	9.2	AMP	70.0	乙基胺	0.020	7.63	HEDP	0.8			87.5			
比較例 5	64.2	AMP	30.0	乙基胺	0.020	0.47	HEDP	0.8			37.5			

【0217】 [表 6]

表 3（續）	洗淨液 組成（續）							洗淨液 pH 值	稀釋率	缺陷抑制性能			缺陷抑制性能（保存試驗後）		
	還原劑		比率 4	四級銨化合物		pH 值調整劑				研磨對象			研磨對象		
	種類	量（%）		種類	量（%）	種類	量（%）			Cu	W	Co	Cu	W	Co
實施例 41								11.5	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 42								11.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 43								11.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 44								11.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 45								11.0	1667	A	A	A	A	A	A
實施例 46						NH_3	0.1	10.0	1333	A	A	A	A	A	A
實施例 47						NH_3	0.1	9.0	1333	C	B	C	A	A	A
實施例 48						NH_3	0.1	10.0	1333	B	A	B	A	A	A
實施例 49						NH_3	0.1	11.0	1333	A	A	A	A	A	A
實施例 50	DEHA	20.0		TBAH	10.0	NH_3	0.1	9.5	2000	A	B	B	A	A	A
實施例 51	DEHA	15.0		TBAH	8.0	NH_3	0.1	10.0	2000	A	A	B	A	A	A
實施例 52	DEHA	5.0		TBAH	5.0	NH_3	0.1	10.5	2000	A	A	A	A	A	A
比較例 1	DEHA	20.0	0.75					8.5	2000	D	D	D	C	C	C
比較例 2	DEHA	5.0	5.20	TBAH	20.0			13.0	2000	D	D	D	C	C	C
比較例 3	DEHA	20.0	1.00	TBAH	20.0			13.0	2000	D	D	D	C	C	C
比較例 4	DEHA	20.0	3.50					11.5	2000	C	C	C	D	D	D
比較例 5	DEHA	5.0	6.00					11.5	2000	D	D	D	C	C	C

【0218】 如根據表 1～表 3 而明確般，確認到：本發明的洗淨液的保存穩定性優異。

【0219】 確認到：於胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 50 質量%以上的情況下，保存穩定性更優異（實施例 1 及實施例 2 的比較）。

另外，確認到：於胺化合物的含量相對於洗淨液的總質量而為 80 質量%以下的情況下，保存穩定性、及對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能更優異（實施例 3 及實施例 4 的比較）。

【0220】 確認到：於洗淨液包含兩種以上的胺基醇的情況下，缺陷抑制性能更優異（實施例 6 及實施例 24～實施例 28 的比較）。

【0221】 確認到：於洗淨液包含 PDA、AMP、DEGA、DETA、TETA、AEP、BHEP、BAPP、或 BAPEDA 作為胺化合物的情況下，與包含其他胺化合物的情況相比較，缺陷抑制性能更優異（實施例 29～實施例 31 及實施例 37～實施例 45 的比較）。

【0222】 確認到：於洗淨液包含四級銨化合物的情況下，包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能更優異（實施例 6 及實施例 9 的比較、實施例 11 及實施例 12 的比較等）。

【0223】 確認到：於洗淨液包含兩種以上的界面活性劑的情況下，缺陷抑制性能更優異（實施例 11 及實施例 13 的比較）。

【0224】 確認到：於洗淨液包含兩種以上的還原劑的情況下，對於包含 W 的金屬膜的缺陷抑制性能更優異（實施例 16 及實施例 21 的比較）。

【0225】 確認到：於螯合劑的含量相對於洗淨液的總質量而為 20 質量%以下的情況下，缺陷抑制性能更優異，於相對於洗淨液的總質量而為 15 質量%以下的情況下，對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能進而優異（實施例 47～實施例 49 的比較）。

【0226】 確認到：於洗淨液包含含硫胺基酸作為螯合劑的情況下，對於包含 Cu 或 Co 的金屬膜的缺陷抑制性能更優異（實施例 46 及實施例 48 的比較）。

【符號說明】

【0227】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種洗淨液，其為實施化學機械研磨處理後的半導體基板用的洗淨液，

所述洗淨液顯示出鹼性，且包含：

作為選自由一級胺、二級胺、三級胺、及該些胺的鹽所組成的群組中的至少一種的胺化合物、

螯合劑、

以及水，

所述胺化合物的含量相對於所述洗淨液的總質量而為25.5質量%以上且小於90質量%，

所述水的含量相對於所述洗淨液的總質量而為10質量%～60質量%，

所述洗淨液進而包含四級銨化合物，所述四級銨化合物為四級銨氫氧化物。

【請求項2】 如請求項1所述的洗淨液，其中所述洗淨液的pH值於25℃下為8.0～12.0。

【請求項3】 如請求項1或請求項2所述的洗淨液，其中所述胺化合物的共軛酸的第一酸解離常數為7.0以上。

【請求項4】 如請求項1或請求項2所述的洗淨液，其中所述胺化合物包含胺基醇。

【請求項5】 如請求項4所述的洗淨液，其中所述胺基醇具有一級胺基。

【請求項6】 如請求項 4 所述的洗淨液，其中所述洗淨液包含兩種以上的胺基醇。

【請求項7】 如請求項 4 所述的洗淨液，其中所述胺基醇具有相對於胺基而位於 α 位的四級碳原子。

【請求項8】 如請求項 4 所述的洗淨液，其中所述胺基醇為 2-胺基-2-甲基-1-丙醇。

【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述四級銨化合物具有非對稱結構。

【請求項10】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述洗淨液進而包含兩種以上的四級銨化合物。

【請求項11】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述洗淨液進而包含界面活性劑。

【請求項12】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述洗淨液進而包含兩種以上的界面活性劑。

【請求項13】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述洗淨液進而包含還原劑。

【請求項14】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中所述洗淨液進而包含兩種以上的還原劑。

【請求項15】 如請求項 1 或請求項 2 所述的洗淨液，其中不具有閃點。

【請求項16】 一種半導體基板的洗淨方法，包括：將以質量比計將如請求項 1 至請求項 15 中任一項所述的洗淨液稀釋為 500 倍

～10000 倍而得的稀釋洗淨液應用於實施化學機械研磨處理後的半導體基板而進行洗淨的步驟。