

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163350 A1

(51) 国際特許分類:

CIID 7/26 (2006.01) *CIID 7/34* (2006.01)
CIID 7/32 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/000716

(22) 国際出願日: 2022年1月12日(12.01.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-013634 2021年1月29日(29.01.2021) JP
特願 2021-202586 2021年12月14日(14.12.2021) JP

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 水谷 篤史 (MIZUTANI Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 米倉 潤造, 外 (YONEKURA Junzo et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** COMPOSITION, AND METHOD FOR CLEANING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 組成物、基板の洗浄方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a composition for a semiconductor device, the composition having excellent residue removing properties. In addition, the present invention provides a method for cleaning a substrate using said composition. The composition is for a semiconductor device and includes an alcohol, an aprotic polar solvent, an azole compound, an alkanolamine, and water.

(57) 要約: 本発明は、半導体デバイス用の組成物であって、残渣除去性に優れる組成物を提供する。また、本発明は、上記組成物を用いた基板の洗浄方法を提供する。組成物は、半導体デバイス用の組成物であって、アルコールと、非プロトン性極性溶媒と、アゾール化合物と、アルカノールアミンと、水と、を含む。



WO 2022/163350 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、基板の洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、及び、基板の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] CCD (Charge-Coupled Device) 及びメモリー等の半導体デバイスは、フォトリソグラフィー技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成して製造される。半導体デバイスは、例えば、基板上に、配線材料となる金属層、エッチング停止膜及び層間絶縁膜を有する積層体を配置し、この積層体上にレジスト膜を形成して、フォトリソグラフィー工程及びドライエッチング工程（例えば、プラズマエッチング処理）を実施することにより製造される。

具体的には、フォトリソグラフィー工程では、得られたレジスト膜をマスクとして、ドライエッチング処理により基板上の金属層及び／又は層間絶縁膜がエッチングされる。

この際には、金属層及び／又は層間絶縁膜等に由来する残渣物が基板、金属層及び／又は層間絶縁膜に付着することがある。この付着した残渣物を除去するために、処理液を用いた洗浄が行われることが多い。

また、エッチング時にマスクとして用いられたレジスト膜は、その後、アッシング（灰化）による乾式の方法（ドライアッシング）、又は、湿式の方法等によって積層体から除去される。ドライアッシング方法を用いてレジストが除去された積層体には、レジスト膜等に由来する残渣物が付着することがある。この付着した残渣物を除去するために、処理液を用いた洗浄が行われることが多い。一方、レジスト膜を除去するための湿式の方法としては、処理液を用いてレジスト膜を除去する態様が挙げられる。

上記の通り、処理液は半導体デバイス製造工程において、残渣物（エッチング残渣及びアッシング残渣）及び／又はレジスト膜の除去等に用いられて

いる。

[0003] 例えば、特許文献1には、アルカノールアミン類、芳香族アルコール類および防食剤の組み合わせを含む剥離液組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/051237号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献1に記載された組成物について検討したところ、上記組成物について、残渣除去性（特に、ドライエッチング後の残渣除去性）において、更なる改善の余地があることを明らかなとした。

[0006] そこで、本発明は、半導体デバイス用の組成物であって、残渣除去性（特に、ドライエッチング後の残渣除去性）に優れる組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記組成物を用いた基板の洗浄方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] 〔1〕 半導体デバイス用の組成物であって、アルコールと、非プロトン性極性溶媒と、アゾール化合物と、アルカノールアミンと、水と、を含む、組成物。

〔2〕 pHが9～11である、〔1〕に記載の組成物。

〔3〕 上記アルコールが、モノアルコールを含む、〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

〔4〕 上記アルコールが、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格とアルコール性水酸基とを有するモノアルコール、または、脂肪族炭化水素基からなる

主鎖骨格とアルコール性水酸基とを有する多価アルコールを含む、〔１〕又は〔２〕に記載の組成物。

〔５〕 上記非プロトン性極性溶媒が、ジメチルスルホキシド及びスルホランからなる群より選択される少なくとも１つを含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の組成物。

〔６〕 上記非プロトン性極性溶媒が、スルホランを含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の組成物。

〔７〕 スルホレン及びジプロピルスルホンからなる群より選択される成分Ａを更に含む、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の組成物。

〔８〕 上記成分Ａの含有量が、上記組成物の全質量に対して１００質量ｐｐｔ以上１００質量ｐｐｍ以下である、〔７〕に記載の組成物。

〔９〕 上記成分Ａの含有量に対する上記アゾール化合物の含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{10}$ である、〔７〕又は〔８〕に記載の組成物。

〔１０〕 上記成分Ａの含有量に対する上記非プロトン性極性溶媒の含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^{10}$ である、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の組成物。

〔１１〕 上記アルコールが、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノール、１－ペンタノール、３－ペンタノール及びシクロペンタノールからなる群より選択される少なくとも１つを含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の組成物。

〔１２〕 上記アルコールの含有量が、上記組成物の全質量に対して５０～８０質量％である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の組成物。

〔１３〕 上記非プロトン性極性溶媒の含有量が、上記組成物の全質量に対して１～２０質量％である、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の組成物。

〔１４〕 上記アゾール化合物が、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、１Ｈ－テトラゾール、５－アミノテトラゾール、１Ｈ－ベ

ンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5-メチルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール及び2, 2'-[{(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル} イミノ] ビスエタノールからなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の組成物。

〔15〕 上記アゾール化合物の含有量が、上記組成物の全質量に対して0.1～5質量%である、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の組成物。

〔16〕 上記水の含有量が、上記組成物の全質量に対して10～40質量%である、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の組成物。

〔17〕 上記アルカノールアミンが、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリエタノールアミン、2-アミノエタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン及びN-メチルエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔1〕～〔16〕のいずれかに記載の組成物。

〔18〕 上記アルカノールアミンの含有量が、上記組成物の全質量に対して0.3～10質量%である、〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の組成物。

〔19〕 キレート剤を更に含む、〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の組成物。

〔20〕 上記キレート剤が、カルボキシ基、ホスホン酸基、リン酸基、及び、アミノ基からなる群より選択される配位基を2つ以上有する、〔19〕に記載の組成物。

〔21〕 上記キレート剤が、アミノポリカルボン酸、及び、ポリカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔19〕又は〔20〕に記載の組成物。

〔22〕 〔1〕～〔21〕のいずれかに記載の組成物を用いて、金属層を備える基板を洗浄する洗浄工程を有する、基板の洗浄方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、半導体デバイス用の組成物であって、残渣除去性（特に、ドライエッチング後の残渣除去性）に優れる組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記組成物を用いた基板の洗浄方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]基板の洗浄方法の洗浄対象物である積層体の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に制限されるものではない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において「準備」というときには、特定の材料を合成ないし調合等して備えることのほか、購入等により所定の物を調達することを含む意味である。

本明細書において、ある成分が2種以上存在する場合、その成分の「含有量」は、それら2種以上の成分の合計含有量を意味する。

[0012] 本明細書において、「ppm」は「parts-per-million (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味する。

本明細書において、1 Å（オングストローム）は、0.1 nmに相当する。

本明細書における基（原子群）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「炭化水素基」と

は、置換基を有さない炭化水素基（無置換炭化水素基）のみならず、置換基を有する炭化水素基（置換炭化水素基）をも包含するものである。このことは、各化合物についても同義である。

本明細書において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。また、本明細書において「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、又は電子線を意味する。本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線又はEUV光による露光のみならず、電子線又はイオンビーム等の粒子線による描画を含む。

[0013] [組成物]

本発明の組成物（以下、「本組成物」とも記載する。）は、アルコールと、非プロトン性極性溶媒と、アゾール化合物と、アルカノールアミンと、水と、を少なくとも含む、組成物である。

本発明者らは、組成物が上記成分の組合せを含む場合、残渣除去性（特に、ドライエッチング後の残渣除去性）に優れる（以下、「本発明の効果が優れる」ともいう）ことを見出し、本発明を完成させた。

[0014] 以下、本組成物に含まれる各成分について説明する。

[0015] [アルコール]

本組成物に含まれるアルコールは、少なくとも1つのアルコール性水酸基を有する化合物である。

なお、本明細書において、後述するアルカノールアミン及びアゾール化合物は、アルコールに含まれない。

[0016] アルコールとしては、例えば、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基を含む主鎖骨格と、少なくとも1つのアルコール性水酸基とを有する化合物が挙げられる。なお、上記主鎖骨格においては、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基を構成するメタンジイル基（ $-\text{CH}_2-$ ）の1個以上がヘテロ原子に置換していてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{S}-$ が挙げられる。

また、アルコール性水酸基は主鎖骨格に結合している。

[0017] アルコールは、アルコール性水酸基を1つ有するモノアルコールであってもよく、アルコール性水酸基を2つ以上有する多価アルコールであってもよい。

アルコールとしては、モノアルコール、又は、アルコール性水酸基を2つ又は3つ有する多価アルコールが好ましく、モノアルコール、又は、アルコール性水酸基を2つ有する多価アルコールがより好ましく、モノアルコールが更に好ましい。

[0018] アルコールは、本発明の効果がより優れる点で、エーテル基（-O-）等のヘテロ原子を有さない、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格と、主鎖骨格に結合しているアルコール性水酸基とを有する化合物（モノアルコール又は多価アルコール）であることが好ましい。

また、アルコールの主鎖骨格としては、C_oを含む金属層に対する防食性（C_o防食性）がより優れる点で、環状構造を有さない鎖状の主鎖骨格が好ましい。

即ち、アルコールとしては、主鎖骨格と主鎖骨格に結合しているアルコール性水酸基とを有する化合物であって、主鎖骨格が、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格であり、かつ／又は、鎖状の主鎖骨格であることが好ましく、なかでも、ヘテロ原子を有さない鎖状の脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格とアルコール性水酸基とを有する化合物がより好ましい。

主鎖骨格を構成する脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、1～8が好ましく、2～6がより好ましい。

[0019] 鎖状の脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格を有するモノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロパノール）、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-ペンタノール、t-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、2-ブテニルアルコール、3-ブテニルアルコール及び4-ペンテンー

2-オールが挙げられる。

鎖状の脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格を有する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール及びピナコールが挙げられる。

主鎖骨格が脂肪族炭化水素基からなり、かつ、環状構造を有するアルコールとしては、例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、及び、1, 3-シクロペンタンジオールが挙げられる。

[0020] 鎖状の脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の1個以上がエーテル基（-O-）に置換してなる主鎖構造を有するアルコールとしては、例えば、モノ又はポリ（アルキレンオキシ）アルキルエーテルが挙げられ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-1-プロパノール、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルが挙げられる。

環状構造を有し、かつ、脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の1個以上がエーテル基（-O-）に置換してなる主鎖構造を有するアルコールとしては、例えば、テトラヒドロフルフリルアルコールが挙げられる。

[0021] アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール又はシクロペンタノールが好ましく、エタノ

ール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール又はシクロペンタノールがより好ましく、1-ブタノール、2-ブタノール又はt-ブタノールが更に好ましい。

[0022] また、アルコールとしては、親水性アルコールが好ましい。本明細書において親水性とは、25℃の条件下において、100gの水に対して0.1g以上溶解することを意図する。なかでも、25℃の条件下において、100gの水に対して10g以上溶解するアルコール、または、いずれの混合比率においても均一に水と混合可能なアルコールが好ましい。

[0023] アルコールは、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。2種以上併用する場合のアルコールとしては、上述したアルコールの組み合わせ等が例として挙げられる。

アルコールの含有量は、特に制限されないが、洗浄性がより優れる点で、組成物の全質量に対して、40～90質量%が好ましく、50～80質量%がより好ましく、55～75質量%が更に好ましい。

[0024] [非プロトン性極性溶媒]

本組成物は、非プロトン性極性溶媒を含む。

本明細書において、非プロトン性極性溶媒とは、プロトン（水素イオン）供与性を有さず、分子内に電氣的な偏りが存在する化合物を意味する。

[0025] 非プロトン性極性溶媒としては、例えば、含硫黄系溶媒及びケトン系溶媒が挙げられる。

含硫黄系溶媒としては、例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド及びスルホランが挙げられる。

ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンが挙げられる。

[0026] 非プロトン性極性溶媒としては、含硫黄系溶媒が好ましく、ジメチルスルホキシド又はスルホランがより好ましく、スルホランが更に好ましい。

[0027] 非プロトン性極性溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合

わせて用いてもよい。

非プロトン性極性溶媒の含有量は、残渣除去性がより優れる点で、組成物の全質量に対して、0.1～40質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

[0028] [アゾール化合物]

アゾール化合物は、窒素原子を少なくとも1つ含み、芳香族性を有するヘテロ5員環を有する化合物である。

アゾール化合物が有するヘテロ5員環に含まれる窒素原子の個数は、特に制限されず、1～4個が好ましく、2～4個がより好ましい。

[0029] アゾール化合物は、ヘテロ5員環上に置換基を有してもよい。そのような置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、及び、置換又は無置換の炭化水素基が挙げられる。また、ヘテロ5員環上に2個の置換基が隣接している場合、それらの2個の置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

ヘテロ5員環が置換基として有する炭化水素基としては、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、炭素数1～6がより好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、炭素数2～6がより好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、炭素数2～6がより好ましい）、アリール基（炭素数6～18が好ましく、炭素数6～10がより好ましい）、及び、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、炭素数7～11がより好ましい）が挙げられる。

上記の炭化水素基が有する置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及び $-N(R_a)(R_b)$ が挙げられる。 R_a 及び R_b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基（炭素数1～6が好ましく、炭素数1～4がより好ましい）、又は、ヒドロキシアルキル基（炭素数1～6が好ましく、炭素数1～4がより好ましい）を表す。

[0030] ヘテロ5員環上の隣接する2個の置換基が互いに結合して形成する環としては特に制限されないが、芳香族環（単環及び多環のいずれであってもよい

）が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。上記の2個の置換基が互いに結合して形成する環は置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、ヘテロ5員環が有する炭化水素基の置換基として例示したものが挙げられる。

[0031] アゾール化合物としては、例えば、アゾール環を構成する原子のうち1つが窒素原子であるイミダゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち2つが窒素原子であるピラゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち1つが窒素原子であり、他の1つが硫黄原子であるチアゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち3つが窒素原子であるトリアゾール化合物、及び、アゾール環を構成する原子のうち4つが窒素原子であるテトラゾール化合物が挙げられる。

[0032] イミダゾール化合物としては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、4,5-ジメチル-2-メルカプトイミダゾール、4-ヒドロキシイミダゾール、2,2'-ビイミダゾール、4-イミダゾールカルボン酸、ヒスタミン及びベンゾイミダゾールが挙げられる。

[0033] ピラゾール化合物としては、例えば、ピラゾール、4-ピラゾールカルボン酸、1-メチルピラゾール、3-メチルピラゾール、3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール、3-アミノピラゾール及び4-アミノピラゾールが挙げられる。

[0034] チアゾール化合物としては、例えば、2,4-ジメチルチアゾール、ベンゾチアゾール及び2-メルカプトベンゾチアゾールが挙げられる。

[0035] トリアゾール化合物としては、例えば、トリアゾール環上において隣接する2個の置換基が互いに結合してベンゼン環を形成してなるベンゾトリアゾール骨格を有する化合物が挙げられる。

ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば、1H-ベンゾトリアゾール、2H-ベンゾトリアゾール、並びに、1H-ベンゾトリアゾ

ール又は2H-ベンゾトリアゾールのベンゼン環及び／トリアゾール環に、アルキル基（好ましくは炭素数1～8のアルキル基）、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アリール基、及び、これらを組み合わせてなる基からなる群より選択される少なくとも1つの置換基が置換されてなる化合物が挙げられる。

より具体的には、1H-ベンゾトリアゾール、2H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（CAS登録番号：136-85-6）、トリルトリアゾール（CAS登録番号：29385-43-1）、5-アミノベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール（例えば、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、及び、4-カルボキシベンゾトリアゾール等）、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノエチル]ベンゾトリアゾール、1-（1,2-ジカルボキシエチル）ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス（2-エチルヘキシル）アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス（2-エチルヘキシル）アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール、並びに、2,2'-{[(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノールが挙げられる。

ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物以外のトリアゾール化合物としては、例えば、1,2,4-トリアゾール、3-メチル-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、及び、1-メチル-1,2,3-トリアゾールが挙げられる。

[0036] テトラゾール化合物としては、例えば、1H-テトラゾール（1,2,3,4-テトラゾール）、5-メチル-1H-テトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、1,5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、及び1-（2-ジメチルアミノエチル）-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

[0037] アゾール化合物としては、トリアゾール化合物又はテトラゾール化合物が好ましく、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1H-

テトラゾール、5-アミノテトラゾール、1H-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5-メチルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール及び2, 2'-[{(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル} イミノ] ビスエタノールからなる群より選択される少なくとも1つがより好ましく、1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5-メチルトリアゾール、又は、2, 2'-[{(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル} イミノ] ビスエタノールが更に好ましい。

なお、本明細書において、上記のアゾール化合物は、その互変異性体を包含するものとする。

[0038] アゾール化合物は、1種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。

アゾール化合物の含有量は、コバルト含有層及びタングステン含有層等の金属層に対する防食性がより優れる点で、組成物の全質量に対して、0.01~10質量%が好ましく、0.1~6質量%がより好ましく、0.1~5質量%が更に好ましく、0.2~3質量%がより更に好ましい。

[0039] [アルカノールアミン]

本組成物は、アルカノールアミンを含む。

アルカノールアミンは、分子内に少なくとも1つのアミノ基を有するアミン化合物であって、少なくとも1つのヒドロキシ基（好ましくはヒドロキシルアルキル基）を更に有する化合物である。

アルカノールアミンとしては、例えば、鎖状の脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格と、主鎖骨格に結合している少なくとも1つのアミノ基と、主鎖骨格に結合している少なくとも1つのアルコール性水酸基とを有する化合物が挙げられる。なお、上記主鎖骨格において、鎖状の脂肪族炭化水素基を構成するメタンジイル基（ $-\text{CH}_2-$ ）の1個以上がヘテロ原子に置換していてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 及び $-\text{NH}-$ が挙げられ、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ が好ましい。

[0040] アルカノールアミンが有するアミノ基の数は、例えば、1～5個であり、1～3個が好ましく、1又は2個がより好ましく、1個が更に好ましい。

アルカノールアミンが有するアミノ基としては、第1級アミノ基 ($-NH_2$)、第2級アミノ基 ($>NH$)、及び、第3級アミノ基 ($>N-$) のいずれであってもよいが、アルカノールアミンは、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択される少なくとも1つを有することが好ましく、アルカノールアミンが有するアミノ基がいずれも第1級アミノ基又は第2級アミノ基であることがより好ましい。

アミノアルコールが有するヒドロキシ基の数は、例えば、1～5個であり、1～3個が好ましく、1又は2個がより好ましい。

[0041] アルカノールアミンとしては、例えば、2-アミノエタノール、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、トリスヒドロキシメチルアミノメタン (Tris)、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-ジプロパノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-ジプロパノール、及び、2-(メチルアミノ)-2-メチル-1-プロパノールが挙げられる。

なかでも、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリエタノールアミン、2-アミノエタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン又はN-メチルエタノールアミンが好ましく、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノエタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン又はN-メチルエタノールアミンがより好ましい。

[0042] アルカノールアミンは、1種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。

アルカノールアミンの含有量は、C o 防食性がより優れる点で、組成物の全質量に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.3～10質量%が更に好ましく、1～10質量%がより更に好ましい。

[0043] [水]

本組成物は、水を含む。

水としては、特に制限されず、蒸留水、脱イオン水、及び、純水（超純水）が使用できる。不純物をほとんど含まず、半導体基板の製造工程における半導体基板への影響がより少ない点で、純水が好ましい。

純水としては、無機陰イオン及び金属イオン等を低減させた脱イオン水（D I W）が好ましく、F e、C o、N a、K、C a、C u、M g、M n、L i、A l、C r、N i 及びZ nの金属原子由来のイオン濃度が低減されているものがより好ましい。なかでも、組成物の調製に用いる際に、水における金属原子由来のイオン濃度がp p t オーダー若しくはそれ以下（一形態において、金属含有率が0.001質量p p t 未満）であることが好ましい。調整の方法としては、ろ過膜若しくはイオン交換膜を用いた精製、又は、蒸留による精製が好ましい。調整の方法としては、例えば、特開2011-110515号公報段落[0074]～[0084]に記載の方法、及び、特開2007-254168号公報に記載の方法が挙げられる。

[0044] 水の含有量は、特に制限されないが、組成物の全質量に対して、例えば、1～90質量%であり、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～35質量%が更に好ましい。

[0045] なお、本発明の実施形態に使用される水は、上記のようにして用意される水であることが好ましい。上記の水は、組成物のみでなく収容容器の洗浄にも用いられることが好ましく、組成物の製造工程、組成物の成分測定、及び、組成物の評価のための測定にも用いられることが好ましい。

[0046] 〔任意成分〕

組成物は、上記の成分以外の成分を更に含んでもよい。以下に、組成物が含み得る任意成分について説明する。

[0047] <成分A>

組成物は、スルホレン及びジプロピルスルホンからなる群より選択される成分Aを更に含んでもよく、C₆₀防食性がより優れる点で、成分Aを含むことが好ましい。なお「スルホレン」との用語は、2-スルホレン及び3-スルホレン等の異性体のすべてを包含する総称であり、スルホレンはすべての異性体を含む。

組成物は、成分Aとして2-スルホレン及びジプロピルスルホンからなる群より選択される化合物を含むことが好ましい。

[0048] 組成物は、成分Aを1種単独で含んでもよく、2種以上を含んでもよい。

組成物が成分Aを含む場合、成分Aの含有量は、特に制限されないが、C₆₀防食性が更に優れる点で、組成物の全質量に対して、10質量ppm以上が好ましく、100質量ppm以上がより好ましく、1000質量ppm以上が更に好ましい。上限値は特に制限されないが、欠陥抑制能がより優れる点で、組成物の全質量に対して、1000質量ppm以下が好ましく、100質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下が更に好ましい。

[0049] また、組成物が成分Aを含む場合、成分Aの含有量に対するアゾール化合物の含有量（アゾール化合物の含有量／成分Aの含有量）の比率は、欠陥抑制能がより優れる点で、 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^{12}$ が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{10}$ がより好ましく、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ が更に好ましい。[0050] また、組成物が成分Aを含む場合、成分Aの含有量に対する非プロトン性極性溶媒の含有量（非プロトン性極性溶媒の含有量／成分Aの含有量）の比率は、タングステンを含む金属層に対する防食性（W防食性）がより優れる点で、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{12}$ が好ましく、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0$

$\times 10^{10}$ がより好ましく、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^9$ が更に好ましい。

[0051] <キレート剤>

組成物は、キレート剤を含んでいてもよい。

キレート剤は、金属元素とキレート化する機能を有する化合物である。キレート剤が有する機能により、エッチング残渣物及びアッシング残渣物等の残渣物を除去する性能がより向上することから、組成物はキレート剤を含むことが好ましい。組成物がキレート剤を含む場合、短時間で上述したような残渣物を除去することができるため、金属層に対する防食性の観点からも好ましい。

キレート剤としては、金属元素とキレート化する機能を有する化合物であれば特に制限されないが、1分子中に金属元素と配位結合する官能基（配位基）を2つ以上有する化合物が好ましい。

なお、本明細書において、キレート剤は上記アルカノールアミンに該当する化合物を含まない。

[0052] キレート剤が有する配位基としては、酸基及びカチオン性基が挙げられる。酸基としては、例えば、カルボキシ基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホ基及びフェノール性ヒドロキシ基が挙げられる。カチオン性基としては、例えば、アミノ基が挙げられる。

組成物に含まれるキレート剤は、カルボキシ基、ホスホン酸基、リン酸基、及び、アミノ基からなる群より選択される配位基を有することが好ましく、カルボキシ基を有することがより好ましい。

[0053] キレート剤は低分子量であることが好ましい。具体的には、キレート剤の分子量は、600以下が好ましく、450以下がより好ましく、300以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、85以上が好ましい。

また、キレート剤の炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、1以上が好ましい。

キレート剤としては、例えば、カルボキシ基を有するカルボン酸系キレー

ト剤、ホスホン酸基を有するホスホン酸系キレート剤、リン酸基を有するリン酸系キレート剤、及び、複数のアミノ基を有するポリアミン系キレート剤が挙げられる。

[0054] (カルボン酸系キレート剤)

カルボン酸系キレート剤は、分子内に配位基としてカルボキシ基を有するキレート剤であり、例えば、ポリカルボン酸、アミノポリカルボン酸、アミノ酸、及び、ヒドロキシカルボン酸が挙げられる。

[0055] ポリカルボン酸は、分子内に複数のカルボキシ基を有する化合物である。ただし、後述するアミノポリカルボン酸は、ポリカルボン酸に含まれない。

ポリカルボン酸としては、例えば、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、及び、セバシン酸が挙げられる。

[0056] アミノポリカルボン酸は、分子内に1つ以上のアミノ基と複数のカルボキシ基を有する化合物である。

アミノポリカルボン酸としては、分子内に複数のアミノ基及び複数のカルボキシ基を有するポリアミノポリカルボン酸が好ましい。ポリアミノポリカルボン酸としては、例えば、モノ又はポリアルキレンポリアミンポリカルボン酸、及び、ポリアミノアルカンポリカルボン酸が挙げられる。

より具体的なポリアミノポリカルボン酸としては、ブチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸(Cy-DTA)、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンジプロピオン酸、ジアミノプロパン四酢酸、及び、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン-四酢酸が挙げられる。

ポリアミノポリカルボン酸以外のアミノポリカルボン酸としては、例えば、イミノ二酢酸(Iminodiacetic acid)、ニトリロ三酢酸、アスパラギン酸

、及び、グルタミン酸が挙げられる。

[0057] アミノ酸としては、分子内に1つ以上のアミノ基と1つのカルボキシ基を有する化合物が挙げられる。

より具体的には、アミノ酸としては、グリシン、セリン、 α -アラニン（2-アミノプロピオン酸）、 β -アラニン（3-アミノプロピオン酸）、リジン、ロイシン、イソロイシン、シスチン、システイン、エチオニン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ヒスチジン、ヒスチジン誘導体、アスパラギン、グルタミン、アルギニン、プロリン、メチオニン、フェニルアラニン、特開2016-086094号公報の段落[0021]～[0023]に記載の化合物及びこれらの塩が挙げられる。

なお、ヒスチジン誘導体としては、特開2015-165561号公報、及び、特開2015-165562号公報に記載の化合物が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、塩としては、ナトリウム塩及びカリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、炭酸塩、並びに酢酸塩が挙げられる。

[0058] ヒドロキシカルボン酸は、分子内に1つのカルボキシ基と1つ以上のヒドロキシ基を有する化合物である。

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グルコン酸、ヘプトン酸、グリコール酸及び乳酸が挙げられる。

[0059] カルボン酸系キレート剤としては、ポリカルボン酸、又は、アミノポリカルボン酸が好ましく、ポリカルボン酸又はポリアミノポリカルボン酸がより好ましい。

[0060] （ホスホン酸系キレート剤）

ホスホン酸系キレート剤は、分子内に配位基として少なくとも1つのホスホン酸基を有するキレート剤である。ただし、ホスホン酸基とカルボキシ基の両者を有するキレート剤は、カルボン酸系キレート剤に分類する。

[0061] ホスホン酸系キレート剤としては、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（HEDPO）、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、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）（NTPPO）、エチレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）（EDDPO）、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キス（メチレンホスホン酸）（EDTPPO）、エチレンジアミンテトラキス（エチレンホスホン酸）、1, 3-プロピレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）（PD TMP）、1, 2-ジアミノプロパンテトラキス（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キス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタキス（メチレンホスホン酸）（DE PPO）、ジエチレントリアミンペンタキス（エチレンホスホン酸）、トリエチレントトラミンヘキサキス（メチレンホスホン酸）、及び、トリエチレントトラミンヘキサキス（エチレンホスホン酸）が挙げられる。

[0062] 組成物に使用するホスホン酸系キレート剤としては、上記化合物だけでなく、国際公開第2018/020878号明細書の段落[0026]～[0036]に記載の化合物、及び、国際公開第2018/030006号明細書の段落[0031]～[0046]に記載の化合物（（共）重合体）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0063] ホスホン酸系キレート剤が有するホスホン酸基の個数は、2～5が好ましく、2～4がより好ましく、2又は3が更に好ましい。

ホスホン酸系キレート剤の炭素数は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。下限は特に制限されず、1以上が好ましい。

ホスホン酸系キレート剤としては、HEDPO、NTPPO、EDTPPO、又はDE PPOがより好ましく、EDTPPOが更に好ましい。

ホスホン酸系キレート剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0064] (リン酸系キレート剤)

リン酸系キレート剤としては、例えば、縮合リン酸及びその塩が挙げられ、より具体的には、ピロリン酸、トリポリリン酸、及び、ヘキサメタリン酸、並びに、それらの塩が挙げられる。

[0065] (ポリアミン系キレート剤)

ポリアミン系キレート剤は、分子内に配位基として複数のアミノ基のみを有するキレート剤である。

ポリアミン系キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン (EDA)、1, 3-プロパンジアミン (PDA)、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-ブタンジアミン及び1, 4-ブタンジアミン等の低級アルキレンジアミン、並びに、ジエレントリアミン (DETA)、トリエチレントトラミン (TETA)、ビス (アミノプロピル) エチレンジアミン (BAPEDA) 及びテトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミンが挙げられる。

なかでも、低級アルキレンジアミンが好ましく、1, 4-ブタンジアミンがより好ましい。

[0066] 上記以外のポリアミン系キレート剤としては、ビグアニド基を有する化合物及びその塩からなる群より選択される少なくとも1種のビグアニド化合物が挙げられる。ビグアニド化合物が有するビグアニド基の数は特に制限されず、複数のビグアニド基を有していてもよい。

ビグアニド化合物としては、特表2017-504190号公報の段落[0034]～[0055]に記載の化合物も使用でき、上記文献に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

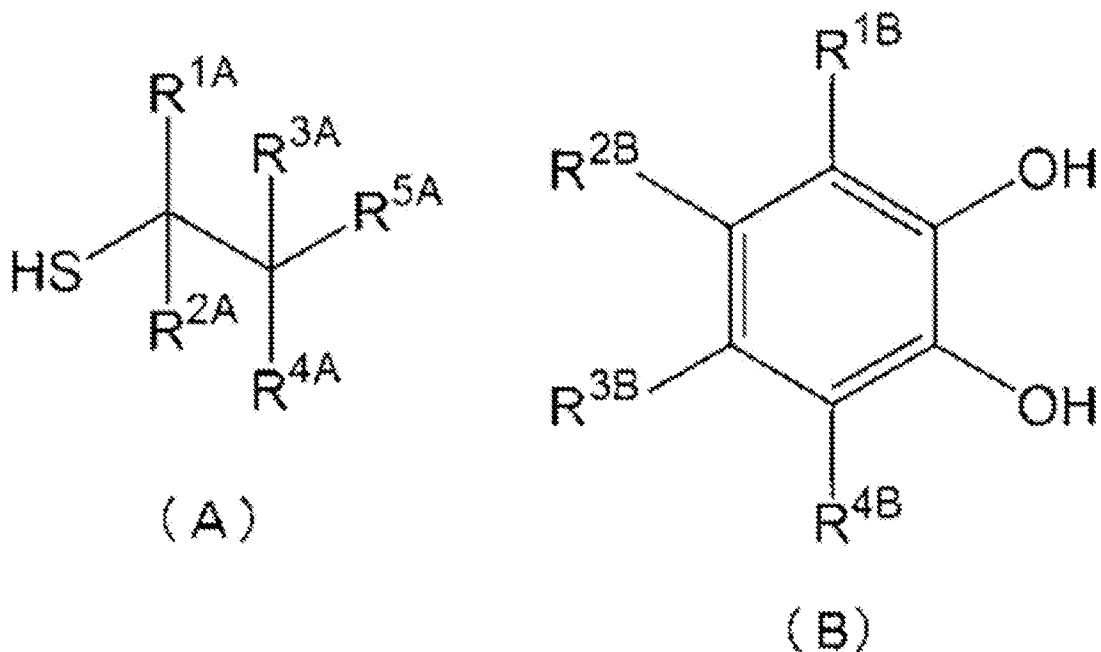
[0067] ビグアニド基を有する化合物としては、例えば、エチレンジビグアニド、プロピレンジビグアニド、テトラメチレンジビグアニド、ペンタメチレンジビグアニド、ヘキサメチレンジビグアニド、ヘプタメチレンジビグアニド、オクタメチレンジビグアニド、1, 1'-ヘキサメチレンビス (5-(p-クロロフェニル) ビグアニド) (クロルヘキシジン)、2-(ベンジルオキシメチル) ペンタン-1, 5-ビス (5-ヘキシルビグアニド)、2-(フ

エニルチオメチル) ペンタン-1, 5-ビス (5-フェネチルビグアニド)、3-(フェニルチオ) ヘキサン-1, 6-ビス (5-ヘキシルビグアニド)、3-(フェニルチオ) ヘキサン-1, 6-ビス (5-シクロヘキシルビグアニド)、3-(ベンジルチオ) ヘキサン-1, 6-ビス (5-ヘキシルビグアニド)、及び、3-(ベンジルチオ) ヘキサン-1, 6-ビス (5-シクロヘキシルビグアニド) が挙げられる。

ビグアニド基を有する化合物の塩としては、塩酸塩、酢酸塩又はグルコン酸塩が好ましい。

[0068] 上記以外の他のキレート剤として、下記式 (A) で表される化合物、及び、下記式 (B) で表される化合物も挙げられる。

[0069] [化1]



[0070] 上記式 (A) において、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又は、置換若しくは無置換のアミノ基を表す。ただし、構造中にヒドロキシ基、カルボキシ基及び置換若しくは無置換のアミノ基から選択される基を少なくとも1つ含む。

上記式 (B) において、 $R^{1B} \sim R^{4B}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は

、置換若しくは無置換の炭化水素基を表す。

[0071] 式(A)で表される化合物としては、例えば、1-チオグリセロール及びチオリンゴ酸が挙げられる。

式(B)で表される化合物としては、例えば、カテコール及びt-ブチルカテコールが挙げられる。

[0072] キレート剤としては、カルボン酸系キレート剤、又は、ホスホン酸系キレート剤が好ましく、カルボン酸系キレート剤がより好ましく、ポリカルボン酸、又は、アミノポリカルボン酸が更に好ましく、ポリアミノポリカルボン酸、又は、ポリカルボン酸が特に好ましい。

[0073] キレート剤は、1種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。

キレート剤が有する配位基は、その種類ごとに吸着する金属の特異性が異なるため、複数の金属を含む残渣除去性がより優れる点で、組成物は、互いに異なる配位基を有する2種以上のキレート剤の組み合わせを含むことが好ましい。

組成物が上記の2種以上のキレート剤の組み合わせを含む場合、1種のキレート剤の含有量に対する、他のキレート剤の含有量の質量比は、0.01～100が好ましく、0.1～10がより好ましい。

[0074] 組成物がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有量は、残渣除去性がより優れる点で、組成物の全質量に対して0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

また、キレート剤は、洗浄対象物がドライエッチング残渣物である場合等、残渣物が多く金属を含む場合に、組成物の残渣除去性をより一層向上させる効果を有する。このことから、キレート剤を含む組成物は、このような洗浄対象物に対する処理に用いることが好ましい。

[0075] <塩基性化合物>

組成物は、塩基性化合物を含んでもよい。

塩基性化合物とは、水に溶解させたとき、溶液のpHが7を超える化合物

を意図する。塩基性化合物は、組成物のpHを調整するpH調整剤としての機能を有する。

[0076] 塩基性化合物としては特に制限されず、例えば、水酸化アンモニウム、アミン化合物（ただし、上記アゾール化合物、上記アルカノールアミン及び上記キレート剤に含む化合物を除く。）、並びに、第4級アンモニウム化合物が挙げられる。

[0077] （水酸化アンモニウム）

組成物は、塩基性化合物として、水酸化アンモニウム（ NH_4OH ）を含んでいてもよい。

組成物が水酸化アンモニウムを含む場合、その含有量は特に制限されないが、組成物の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5.0質量%がより好ましい。

[0078] （アミン化合物）

本明細書において、アミン化合物とは、分子内にアミノ基を有する化合物であって、上記アゾール化合物、上記アルカノールアミン及び上記キレート剤に含まれない化合物を意図する。

アミン化合物としては、例えば、分子内に第1級アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を有する第1級アミン、分子内に第2級アミノ基（ $>\text{NH}$ ）を有する第2級アミン、分子内に第3級アミノ基（ $>\text{N}-$ ）を有する第3級アミン、及び、それらの塩が挙げられる。

アミン化合物の塩としては、例えば、C I、S、N及びPからなる群より選択される少なくとも1種の非金属が水素と結合してなる無機酸との塩が挙げられ、塩酸塩、硫酸塩、又は硝酸塩が好ましい。

また、アミン化合物は、1Lの水中に50g以上溶解し得る水溶性アミンであることが好ましい。

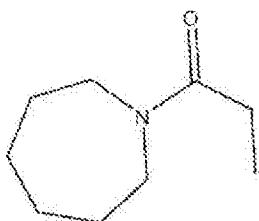
アミン化合物としては、例えば、脂環式アミン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、及び、これらの化合物以外の他のアミン化合物が挙げられる。

[0079] 脂環式アミン化合物は、アミン化合物のうち、分子内に脂環（非芳香環）

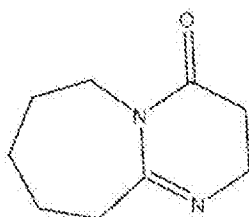
構造を有する化合物を意図する。

脂環式アミン化合物としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン (DBU)、 ϵ -カプロラクタム、下記化合物1、下記化合物2、下記化合物3、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン (DABCO)、テトラヒドロフルフリルアミン、N-(2-アミノエチル) ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、トランス-2, 5-ジメチルピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、2-ピペリジンメタノール、シクロヘキシルアミン、及び1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネンが挙げられる。

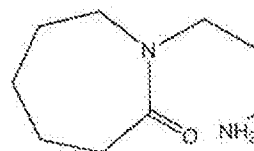
[0080] [化2]



化合物1



化合物2



化合物3

[0081] ヒドロキシルアミン化合物は、ヒドロキシルアミン (NH_2OH)、ヒドロキシルアミン誘導体、及びこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1つの化合物である。

ヒドロキシルアミン誘導体としては特に制限されないが、例えば、O-メチルヒドロキシルアミン、O-エチルヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, O-ジメチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, O-ジエチルヒドロキシルアミン、O, N, N-トリメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジカルボキシエチルヒドロキシルアミン、及びN, N-ジスルホエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン誘導体の塩としては、無機酸塩又は有機酸塩が挙げられ、Cl、S、N、又はP等の非金属原子が水素原子と結合してできる無機酸塩が好ましく、塩酸、硫酸又は硝酸のいずれかの

酸の塩がより好ましい。

[0082] アミン化合物のうち、脂環式アミン化合物及びヒドロキシルアミン化合物以外の第1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、メトキシエチルアミン、及び、メトキシプロピルアミンが挙げられる。

脂環式アミン化合物及びヒドロキシルアミン化合物以外の第2級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、及び、ジブチルアミン（DBA）が挙げられる。

脂環式アミン化合物及びヒドロキシルアミン化合物以外の第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、及び、トリブチルアミン（TBA）が挙げられる。

[0083] アミン化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

組成物がアミン化合物を含む場合、その含有量は特に制限されないが、組成物の全質量に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましい。

[0084] （第4級アンモニウム化合物）

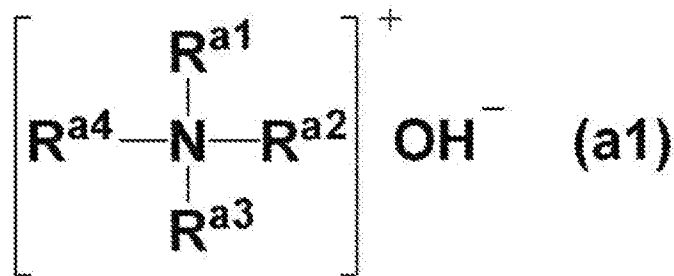
組成物は、分子内に1つの第4級アンモニウムカチオンを有する化合物又はその塩である第4級アンモニウム化合物を含んでいてもよい。

第4級アンモニウム化合物は、窒素原子に4つの炭化水素基（好ましくはアルキル基）が置換してなる1つの第4級アンモニウムカチオンを有する化合物又はその塩であれば、特に制限されない。

第4級アンモニウム化合物としては、例えば、第4級アンモニウム水酸化物、第4級アンモニウムフッ化物、第4級アンモニウム臭化物、第4級アンモニウムヨウ化物、第4級アンモニウムの酢酸塩、及び第4級アンモニウムの炭酸塩が挙げられる。

[0085] 第4級アンモニウム化合物としては、第4級アンモニウム水酸化物が好ましく、下記式（a1）で表される化合物がより好ましい。

[0086] [化3]



[0087] 上記式 (a 1) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 16 のアルキル基、炭素数 6 ～ 16 のアリール基、炭素数 7 ～ 16 のアラルキル基、又は炭素数 1 ～ 16 のヒドロキシアルキル基を示す。 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ の少なくとも 2 つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。

[0088] 上記式 (a 1) で表される化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH)、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム (TB AH)、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化メチルトリブチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム (BzTMAH)、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化 (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウム、及び、水酸化スピロー (1, 1')-ビピロリジニウムが挙げられる。

[0089] 第 4 級アンモニウム化合物は、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。

組成物が第 4 級アンモニウム化合物を含む場合、その含有量は、組成物の全質量に対して、0.01 ～ 30 質量% が好ましく、0.1 ～ 20 質量% がより好ましい。

[0090] 塩基性化合物は、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。

組成物が塩基性化合物を含む場合、その含有量は、組成物の全質量に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましい。

[0091] <酸性化合物>

組成物は、pH調整剤として酸性化合物を含んでいてもよい。

酸性化合物は、無機酸であっても有機酸（ただし上記キレート剤を除く）であってもよい。

無機酸としては、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸及びリン酸が挙げられ、硫酸、塩酸、又は酢酸が好ましい。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及び酪酸等の低級（炭素数1～4）脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。また、上記キレート剤が、酸性化合物としての役割を兼ねてもよい。

[0092] 酸性化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

酸性化合物の種類及び含有量は、組成物のpHが後述する範囲になるよう、適宜、種類を選択し、含有量を調整すればよい。

[0093] <含フッ素化合物>

組成物は、含フッ素化合物を含んでいてもよい。

含フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素酸（フッ酸）、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、及びフッ化テトラブチルアンモニウムが挙げられ、フッ化水素酸が好ましい。

含フッ素化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

組成物が含フッ素化合物を含む場合、その含有量は、組成物の全質量に対して、0.01～5.0質量%が好ましい。

[0094] <金属成分>

組成物は、金属成分を含んでいてもよい。

金属成分としては、金属粒子及び金属イオンが挙げられる。例えば、金属成分の含有量という場合、金属粒子及び金属イオンの合計含有量を示す。組

成物は、金属粒子及び金属イオンのいずれか一方を含んでいてもよく、両方を含んでいてもよい。

[0095] 金属成分に含有される金属原子としては、例えば、Ag、Al、As、Au、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sn、Sr、Ti、及び、Znからなる群より選ばれる金属原子が挙げられる。

金属成分は、金属原子を1種含有してもよいし、2種以上含有してもよい。

金属粒子は、単体でも合金でもよく、金属が有機物と会合した形態で存在していてもよい。

金属成分は、組成物に含まれる各成分（原料）に不可避免的に含まれている金属成分でもよいし、組成物の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避免的に含まれる金属成分でもよいし、意図的に添加してもよい。

組成物が金属成分を含む場合、金属成分の含有量は、組成物の全質量に対して、0.01質量ppm～10質量ppmの場合が多く、0.1質量ppm～1質量ppmが好ましく、0.1質量ppm～100質量ppbがより好ましい。

[0096] 組成物中の金属成分の種類及び含有量は、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析：Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）法で測定できる。

ICP-MS法では、測定対象とされた金属成分の含有量が、その存在形態に関わらず、測定される。従って、測定対象とされた金属粒子と金属イオンとの合計質量が、金属成分の含有量として定量される。

ICP-MS法の測定には、例えば、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8800 トリプル四重極ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry、半導体分析用、オプション#200）、及び、Agilent 8900、並びに、PerkinElmer社製 NexION 350Sが使用できる。

[0097] 組成物における各金属成分の含有量の調整方法は、特に制限されない。例えば、組成物から、及び／又は、組成物の調製に用いる各成分を含む原料から金属を除去する公知の処理を行うことにより、組成物における金属成分の含有量を低減できる。また、金属イオンを含む化合物を組成物に添加することにより、組成物における金属成分の含有量を増加できる。

[0098] <防食剤>

組成物は、防食剤を含むことが好ましい。

防食剤は、半導体デバイスの配線等になる金属層（特にW含有層又はCo含有層）の表面に配位して膜を形成することにより、オーバーエッチング等による金属層の腐食を防止する機能を有する。

なお、本明細書中、上記のアゾール化合物及びキレート剤（キレート能を有する化合物）は、防食剤に含まれないものとする。

[0099] 防食剤としては、例えば、リン酸トリトリル、アデニン、シトシン、グアニン、チミン、ホスフェート阻害剤、プロパンチオール、シラン類、ベンゾヒドロキサム酸類、複素環式窒素阻害剤、アスコルビン酸、チオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体類、尿酸、エチルキサントゲン酸カリウム、ドデシルホスホン酸、ホウ酸、2, 3, 5-トリメチルピラジン、2-エチル-3, 5-ジメチルピラジン、キノキサリン、アセチルピロール、ピリダジン、ヒスタジン (histadine)、ピラジン、グルタチオン（還元型）、チオフェン、メルカプトピリジンN-オキシド、チアミンHCl、テトラエチルチウラムジスルフィド、及び、フェノールが挙げられる。

[0100] 防食剤としては、例えば、置換又は無置換のテトラゾールも挙げられる。

[0101] 置換若しくは無置換のテトラゾールとしては、例えば、無置換テトラゾール、及び、ヒドロキシ基、カルボキシ基又は置換若しくは無置換のアミノ基を置換基として有するテトラゾールが挙げられる。ここで、アミノ基が置換されている場合の置換基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

[0102] 防食剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

組成物が防食剤を含む場合、防食剤の含有量は、組成物の全質量に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

[0103] 防食剤は、高純度のグレードのものをを用いることが好ましく、更に精製して用いることがより好ましい。

防食剤の精製方法は、特に制限されないが、例えば、ろ過、イオン交換、蒸留、吸着精製、再結晶、再沈殿、昇華及びカラムを用いた精製などの公知の方法が用いられ、これらの方法を組み合わせて適用することもできる。

[0104] 組成物は、上記の成分以外の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、界面活性剤、消泡剤、防錆剤及び防腐剤が挙げられる。

[0105] [組成物の物性]

< pH >

本組成物は、pH 7以上で用いられることが好ましい。

本組成物のpHは、好ましくは9～11である。pHが9～11であることにより、Co及びW等の配線材料で形成された金属層に対する防食性により優れる組成物が得られる。

組成物のpHは、Co防食性及びW防食性が更に優れる点で、9.2～11が好ましく、9.5～11がより好ましい。

組成物のpHは、公知のpHメーターを用いて25℃で測定して得られる値である。

[0106] <粗大粒子>

組成物は、粗大粒子を実質的に含まないことが好ましい。

粗大粒子とは、例えば、粒子の形状を球体とみなした場合において、直径0.2 μm以上の粒子を指す。また、粗大粒子を実質的に含まないとは、光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を用いた組成物の測定を行った際に、組成物1 mL中の0.2 μm以上の粒子が10個以下であること

をいう。

なお、組成物に含まれる粗大粒子とは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物及び無機固形物等の粒子、ならびに、組成物の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物及び無機固形物等の粒子等であり、最終的に組成物中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

組成物中に存在する粗大粒子の量は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して液相で測定できる。

粗大粒子の除去方法としては、例えば、フィルタリング等の処理が挙げられる。

[0107] [キット及び濃縮液]

上記組成物は、その原料を複数に分割して、組成物を調製するためのキットとしてもよい。組成物を調製するためのキットとしては、例えば、アゾール化合物及びアルカノールアミンを少なくとも含む第1液と、非プロトン性極性溶媒を少なくとも含む第2液とを備えるキット（以下、「キットA」とも記載する。）が挙げられる。

キットAの第1液は、アゾール化合物及びアルカノールアミン以外の成分を含んでいてもよいが、非プロトン性極性溶媒を含まないことが好ましい。また、キットAの第2液は、非プロトン性極性溶媒以外の成分を含んでいてもよいが、アゾール化合物及びアルカノールアミンをいずれも含まないことが好ましい。

[0108] キットが備える第1液及び第2液に含まれる各成分の含有量は、特に制限されないが、第1液及び第2液を混合して調製される組成物における各成分の含有量が上記の好ましい含有量となる量であることが好ましい。

キットが備える第1液及び第2液のpHは、特に制限されず、第1液及び第2液を混合して調製される組成物のpHが、上記の範囲に含まれるようにそれぞれのpHが調整されていればよい。

[0109] また、組成物は、濃縮液として準備してもよい。この場合、使用時に希釈液で希釈して使用することができる。希釈液としては、特に制限されないが

、アルコール、非プロトン性極性溶媒、水又はこれらの混合液からなる希釈液が挙げられる。つまり、組成物を調製するためのキットは、濃縮液の形態としての上記組成物と、上記希釈液とを有するキットであってもよい。

[0110] [用途]

次に、上記実施態様に係る組成物の用途について説明する。

上記組成物は、半導体デバイス用の組成物である。本明細書において、「半導体デバイス用」とは、半導体デバイスの製造の際に用いられるという意味である。上記組成物は、半導体デバイスを製造するためのいずれの工程にも用いることができ、例えば、基板上に存在する絶縁膜、レジスト、反射防止膜、エッチング残渣及びアッシング残渣等の処理に使用できる。なお、本明細書においては、エッチング残渣及びアッシング残渣を併せて残渣物という。また、上記組成物は、化学機械研磨後の基板の処理に用いてもよく、エッチング液として用いてもよい。

組成物は、具体的には、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程の前に、組成物の塗布性を改良するために基板上に塗布されるプリウエット液、金属層上に付着した残渣物の除去等に用いられる組成物、パターン形成用の各種レジスト膜の除去に用いられる溶液（例えば、除去液及び剥離液等）、及び、永久膜（例えば、カラーフィルタ、透明絶縁膜及び樹脂製のレンズ）を半導体基板から除去するために用いられる溶液（例えば、除去液及び剥離液等）等の処理液として用いられる。なお、永久膜の除去後の半導体基板が再び半導体デバイスの製造に用いられることがあるため、永久膜の除去は、半導体デバイスの製造工程に含むものとする。

また、上記組成物は、化学機械研磨後の基板から金属不純物又は微粒子等の残渣物の除去に用いられる組成物としても使用できる。

また、上記組成物は、酸化コバルト及び酸化銅等の金属酸化物（複数の金属酸化物からなる複合酸化物を含む）に対するエッチング液としても使用できる。

組成物は、上記の用途のうち、特に、金属層（なかでも、Co含有層又は

W含有層）上に付着した残渣物を除去するための組成物として好適に使用できる。

組成物は、上記用途のうち、1つの用途のみに用いられてもよいし、2以上の用途に用いられてもよい。

[0111] [組成物の製造方法]

<組成物調製工程>

上記組成物の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を使用できる。上記組成物の製造方法としては、例えば、上記各成分を混合して組成物を調製する組成物調製工程を少なくとも有する方法が挙げられる。

組成物調製工程において、各成分を混合する順序は特に制限されない。濃縮液及びキットが備える各液についても上記と同様の方法により製造されることが好ましい。

キットの作製方法は特に制限されず、例えば、上記の第1液及び第2液をそれぞれ調製した後、第1液及び第2液のそれぞれを異なる容器に収容することにより、組成物を調製するためのキットを作製すればよい。

[0112] <金属除去工程>

組成物調製工程に使用する前に、各成分に対して、各成分を含む原料から金属を除去して、各成分を含む精製物を得る金属除去工程を行うことが好ましい。各成分に対して金属除去工程を施し、得られる精製物に含まれる各成分を用いて組成物を調製することにより、組成物に含まれる金属成分の含有量をより低減できる。

各成分を含む原料（以下「被精製物」ともいう）から金属を除去する方法としては、特に制限されず、被精製物をキレート樹脂及びイオン交換樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂に通過させる方法、並びに、被精製物を金属イオン吸着フィルタに通過させる方法等の公知の方法が適用できる。

[0113] 金属除去工程の対象物となる成分としては、上記の組成物に含まれる成分（但し金属成分を除く）であれば特に制限されない。組成物がキレート剤を

含む場合、他の成分に比較してキレート剤を含む原料に含まれる金属成分の含有量が多い傾向にあることから、キレート剤を含む原料に対して金属除去工程を施して得られるキレート剤を含む精製物を用いて、組成物を調製することがより好ましい。

金属除去工程を施す被精製物は、対象物以外の化合物を含んでいてもよく、溶剤を含むことが好ましい。溶剤としては、水及び有機溶剤が挙げられ、水が好ましい。

被精製物における対象物の含有量は、対象物の種類及び具体的な金属除去処理に応じて適宜でき、例えば、被精製物の全質量に対して1～100質量%であってよく、10～50質量%が好ましい。

[0114] 被精製物をキレート樹脂及びイオン交換樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂に通過させる方法としては、特に制限されないが、容器に充填されたキレート樹脂及び／又はイオン交換樹脂に被精製物を通過させる方法が挙げられる。

被精製物を通過させるキレート樹脂及び／又はイオン交換樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上使用してもよい。また、被精製物を同一のキレート樹脂及び／又はイオン交換樹脂に2回以上通過させてもよい。

金属除去工程において、キレート樹脂及びイオン交換樹脂の両者を用いてもよい。その場合、キレート樹脂及びイオン交換樹脂を複床又は混床で使用してもよい。

容器としては、キレート樹脂及び／又はイオン交換樹脂を充填でき、充填されたキレート樹脂及び／又はイオン交換樹脂に被精製物を通過できるものであれば特に制限されず、例えば、カラム、カートリッジ、及び、充填塔が挙げられる。

[0115] 金属除去工程に用いるイオン交換樹脂としては、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂が挙げられる。カチオン交換樹脂は、単床で使用してもよいし、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床又は混床で使用してもよい。

カチオン交換樹脂としては、公知のカチオン交換樹脂を用いることができ、例えば、スルホン酸型カチオン交換樹脂及びカルボン酸型カチオン交換樹脂が挙げられる。カチオン交換樹脂の材質は特に制限されないが、ゲル型カチオン交換樹脂が好ましい。

カチオン交換樹脂としては、市販品を使用でき、例えば、アンバーライト（登録商標、以下同じ）IR-124、アンバーライトIR-120B、アンバーライトIR-200CT、オルライト（登録商標、以下同じ）DS-1、及び、オルライトDS-4（以上、オルガノ社製）；デュオライト（登録商標、以下同じ）C20J、デュオライトC20LF、デュオライトC255LFH、及び、デュオライトC-433LF（以上、住化ケムテックス製）；DIAION（登録商標、以下同じ）SK-110、DIAION SK1B、及び、DIAION SK1BH（以上、三菱ケミカル社製）；並びに、ピュロライト（登録商標、以下同じ）S957、及び、ピュロライトS985（以上、ピュロライト社製）が挙げられる。

[0116] キレート樹脂は、金属とキレート化する機能を有するキレート基を有する樹脂であれば、特に制限されない。

キレート基としては、例えば、イミノ二酢酸基、イミノプロピオン酸基、アミノメチレンホスホン酸基（ $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）等のアミノホスホン酸基、ポリアミン基、N-メチルグルカミン基等のグルカミン基、アミノカルボキシ基、ジチオカルバミン酸基、チオール基、アミドキシム基、及び、ピリジン基が挙げられ、イミノ二酢酸基又はアミノホスホン酸基が好ましく、アミノホスホン酸基がより好ましい。

これらのキレート基は対イオンとともに塩を形成していてもよいが、金属含有量をより低減できる点で、塩を形成していないことが好ましい。即ち、キレート樹脂は、H型キレート樹脂であることが好ましい。H型キレート樹脂は、Na型、Ca型及びMg型等の金属イオン型のキレート樹脂を鉱酸と接触させて酸処理することにより、得られる。

キレート樹脂の基体は特に制限されず、例えば、スチレンージビニルベン

ゼン共重合体、及び、スチレンーエチルスチレンージビニルベンゼン共重合体が挙げられる。

[0117] キレート樹脂としては、市販品を使用でき、例えば、デュオライトES371N、デュオライトC467、デュオライトC747UPS、スミキレート（登録商標、以下同じ）MC760、スミキレートMC230、スミキレートMC300、スミキレートMC850、スミキレートMC640、スミキレートMC900、及び、スミキレートMC960（以上、住化ケムテックス社製）；ピュロライトS106、ピュロライトS910、ピュロライトS914、ピュロライトS920、ピュロライトS930、ピュロライトS950、ピュロライトS957、及び、ピュロライトS985（以上、ピュロライト社製）；並びに、オルライトDS-21、アンバーライトIRC748、及び、アンバーライトIRC747（以上、オルガノ社製）が挙げられる。

[0118] 組成物がキレート剤を含む場合、組成物における金属成分の含有量をより低減できる点から、キレート剤を含む原料に対して行う金属除去工程が、キレート樹脂及びイオン交換樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂に被精製物を通過させる工程を含むことが好ましく、キレート樹脂に被精製物を通過させる工程を含むことがより好ましい。なかでも、キレート剤を含む原料に含まれるCa及び／又はZnの含有量をより低減できる点から、アミノホスホン酸基を有するキレート樹脂に被精製物を通過させる工程を含むことが更に好ましい。

アミノホスホン酸基を有するキレート樹脂の市販品としては、デュオライトC467、デュオライトC747UPS、スミキレートMC960、ピュロライトS950、オルライトDS-21、及び、アンバーライトIRC747が挙げられ、オルライトDS-21が好ましい。

なお、オルライトDS-21は、スチレンーエチルスチレンージビニルベンゼン共重合体からなる基材に、キレート基としてアミノメチルホスホン酸基を導入してなるH型キレート樹脂であり、30～45質量%の上記キレー

ト樹脂と、55～70質量%の水とを含む状態で市販されている。

[0119] 被精製物をイオン交換樹脂に通過させる際の条件は、特に制限されず、公知の方法に従って行えばよい。

イオン交換樹脂に接触しながら被精製物が通過する際の空間速度（SV：Space Velocity）は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。

イオン交換樹脂に接触する被精製物の温度は、10～40℃が好ましく、15～30℃がより好ましい。

[0120] 被精製物の金属除去工程としては、国際公開第2012/043496号に記載されている、炭化ケイ素を用いた金属成分の吸着精製処理工程を実施してもよく、この記載は本明細書に組み込まれる。

また、被精製物の金属除去工程として、後述するろ過工程に用いられるフィルタとして挙げられたフィルタを用いて、被精製物に含まれる金属粒子を除去してもよい。

[0121] 金属除去工程により被精製物から除去される金属は特に制限されず、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn及びPb等の金属が挙げられる。金属除去工程により得られる精製物は、被精製物に比較して、上記の金属含有量が低減されている。

精製物における金属の含有量は特に制限されないが、例えば、キレート剤を含む精製物におけるキレート剤の含有量に対する金属成分の各金属元素あたりの含有量の比率がいずれも、質量比で 1.0×10^{-6} 以下であることが好ましく、 1.0×10^{-7} 以下であることがより好ましく、 1.0×10^{-8} 以下であることが更に好ましい。

また、金属除去工程により得られたキレート剤を含む精製物において、Na成分の含有量に対するCa成分の含有量の比率が、質量比で1.0以上であること（Na成分の含有量よりもCa成分の含有量が多いこと）が好ましく、1.1以上であることがより好ましく、1.2以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、Na成分の含有量に対するCa成分の

含有量の比率が、質量比で50以下であることが好ましい。

なお、被精製物及び精製物中の金属の種類及び含有量は、組成物中の金属成分の種類及び含有量の測定方法として記載した方法に従って、測定できる。

[0122] <ろ過工程>

上記製造方法は、異物及び粗大粒子等を液中から除去するために、液をろ過する、ろ過工程を含むことが好ましい。

ろ過の方法としては特に制限されず、公知のろ過方法を使用できる。なかでも、フィルタを用いたフィルタリングが好ましい。

[0123] フィルタリングに使用されるフィルタは、従来からろ過用途等に用いられるものであれば特に制限されることなく使用できる。フィルタを構成する材料としては、例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン及びポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）、並びに、ポリアリールスルホン等が挙げられる。なかでも、ポリアミド系樹脂、PTFE、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、及び、ポリアリールスルホンが好ましい。

これらの素材により形成されたフィルタを使用することで、欠陥の原因となり易い極性の高い異物を、組成物からより効果的に除去できる。

[0124] フィルタの臨界面張力として、下限値としては70 mN/m以上が好ましく、上限値としては、95 mN/m以下が好ましい。特に、フィルタの臨界面張力は、75～85 mN/mが好ましい。

なお、臨界面張力の値は、製造メーカーの公称値である。臨界面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、欠陥の原因となり易い極性の高い異物を、組成物からより効果的に除去できる。

[0125] フィルタの孔径は、0.001～1.0 μm程度が好ましく、0.02～0.5 μm程度がより好ましく、0.01～0.1 μm程度が更に好ましい。フィルタの孔径を上記範囲とすることで、ろ過詰まりを抑えつつ、組成物

に含まれる微細な異物を確実に除去することが可能となる。

[0126] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせる2回以上フィルタリングを行う場合には、各フィルタは、互いに同じ種類のものであってもよいし、互いに種類が異なってもよいが、互いに種類が異なることが好ましい。典型的には、第1のフィルタと第2フィルタとは、孔径及び構成素材のうちの少なくとも一方が異なっていることが好ましい。

1回目のフィルタリングの孔径より2回目以降の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。また、上記の範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択できる。また、ポリアミド製の「P-ナイロンフィルター（孔径0.02 μm 、臨界面張力77 mN/m）」；（日本ポール株式会社製）、高密度ポリエチレン製の「PE・クリーンフィルタ（孔径0.02 μm ）」；（日本ポール株式会社製）、及び、高密度ポリエチレン製の「PE・クリーンフィルタ（孔径0.01 μm ）」；（日本ポール株式会社製）も使用できる。

[0127] 第2のフィルタは、上記の第1のフィルタと同様の材料で形成されたフィルタを使用できる。上記の第1のフィルタと同様の孔径のものが使用できる。第2のフィルタの孔径が第1のフィルタより小さいものを用いる場合には、第2のフィルタの孔径と第1のフィルタの孔径との比（第2のフィルタの孔径／第1のフィルタの孔径）が0.01～0.99が好ましく、0.1～0.9より好ましく、0.3～0.9が更に好ましい。第2フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、組成物に混入している微細な異物がより確実に除去される。

[0128] 例えば、第1のフィルタでのフィルタリングは、組成物の一部の成分が含

まれる混合液で行い、これに残りの成分を混合して組成物を調製した後で、第2のフィルタでのフィルタリングを行ってもよい。

また、使用されるフィルタは、組成物を濾過する前に処理することが好ましい。この処理に使用される液体は、特に制限されないが、組成物、濃縮液及び組成物に含まれる成分を含む液体が好ましい。

[0129] フィルタリングを行う場合には、フィルタリング時の温度の上限値は、室温（25℃）以下が好ましく、23℃以下がより好ましく、20℃以下が更に好ましい。また、フィルタリング時の温度の下限値は、0℃以上が好ましく、5℃以上がより好ましく、10℃以上が更に好ましい。

フィルタリングでは、粒子性の異物及び／又は不純物が除去できるが、上記温度で行われると、組成物中に溶解している粒子性の異物及び／又は不純物の量が少なくなるため、フィルタリングがより効率的に行われる。

[0130] <除電工程>

上記製造方法は、更に、組成物、濃縮液及びキットからなる群から選択される少なくとも1種を除電する、除電工程を含んでいてもよい。なお、除電の具体的方法については後述する。

[0131] なお、上記製造方法に係る全工程は、クリーンルーム内で行うことが好ましい。クリーンルームは、14644-1クリーンルーム基準を満たすことが好ましい。ISO（国際標準化機構）クラス1、ISOクラス2、ISOクラス3、ISOクラス4のいずれかを満たすことが好ましく、ISOクラス1又はISOクラス2を満たすことがより好ましく、ISOクラス1を満たすことが更に好ましい。

[0132] <容器>

上記の組成物、濃縮液又はキットを収容する容器としては、液による腐食性が問題とならない限り特に制限されず、公知の容器を使用できる。

上記容器としては、半導体用途向けに、容器内のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。

上記容器の市販品としては、例えば、アイセロ化学（株）製の「クリーン

ボトル」シリーズ、及び、コダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」が挙げられる。また、原材料及び薬液への不純物混入（コンタミ）防止を目的として、容器内壁を6種の樹脂からなる6層構造である多層容器、6種の樹脂からなる7層構造である多層容器を使用することも好ましい。これらの容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられるが、これらに制限されない。

上記容器の内壁は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂、これとは異なる樹脂、並びにステンレス、ハステロイ、インコネル及びモネル等の金属で形成されるか、又は被覆されることが好ましい。

[0133] 上記の異なる樹脂としては、フッ素系樹脂（パーフルオロ樹脂）を好ましく使用できる。このように、容器の内壁がフッ素系樹脂で形成された、又はフッ素樹脂で被覆された容器を用いることで、内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又はポリエチレンーポリプロピレン樹脂で形成された、又は被覆された容器を用いる場合と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

このような内壁を有する容器の具体例としては、例えば、Entegris社製 FluoroPure PFA複合ドラム等が挙げられる。また、特表平3-502677号公報の第4頁、国際公開第2004/016526号パンフレットの第3頁、及び、国際公開第99/46309号パンフレットの第9頁及び16頁に記載の容器も使用できる。

[0134] また、容器の内壁には、上記のフッ素系樹脂の他に、石英及び電解研磨された金属材料（即ち、電解研磨済みの金属材料）も好ましく用いられる。

上記電解研磨された金属材料の製造に用いられる金属材料は、クロム及びニッケルからなる群から選択される少なくとも1種を含み、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して25質量%超である金属材料であることが好ましく、例えばステンレス鋼及びニッケルクロム合金等が挙げられる。

金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計は、金属材料全質量に対して25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。

なお、金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値としては特に制限されないが、一般的に90質量%以下が好ましい。

[0135] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を使用できる。なかでも、ニッケルを8質量%以上含む合金が好ましく、ニッケルを8質量%以上含むオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばSUS (Steel Use Stainless) 304 (Niの含有量: 8質量%、Crの含有量: 18質量%)、SUS304L (Niの含有量: 9質量%、Crの含有量: 18質量%)、SUS316 (Niの含有量: 10質量%、Crの含有量: 16質量%)、及び、SUS316L (Niの含有量: 12質量%、Crの含有量: 16質量%) 等が挙げられる。

[0136] ニッケルクロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケルクロム合金を使用できる。なかでも、ニッケルの含有量が40~75質量%、クロムの含有量が1~30質量%のニッケルクロム合金が好ましい。

ニッケルクロム合金としては、例えば、ハステロイ (商品名、以下同じ。)、モネル (商品名、以下同じ) 及びインコネル (商品名、以下同じ) 等が挙げられる。より具体的には、ハステロイC-276 (Niの含有量: 63質量%、Crの含有量: 16質量%)、ハステロイC (Niの含有量: 60質量%、Crの含有量: 17質量%)、ハステロイC-22 (Niの含有量: 61質量%、Crの含有量: 22質量%) 等が挙げられる。

また、ニッケルクロム合金は、必要に応じて、上記した合金の他に、更に、ホウ素、ケイ素、タングステン、モリブデン、銅及びコバルト等を含んでいてもよい。

[0137] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を使用できる。例えば、特開2015-227501号公報の段落[0011] - [0014]、及び、特開2008-264929号公報の段落[0036]

〕－〔００４２〕に記載された方法を使用できる。

[0138] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、電解研磨された金属材料で被覆された内壁からは、組成物中に金属元素が流出しにくいため、特定金属元素が低減された組成物を得ることができるものと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていることが好ましい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸がより小さくなりやすい点から、＃４００以下が好ましい。

なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

また、金属材料は、研磨砥粒のサイズ等の番手を変えて行われる複数段階のバフ研磨、酸洗浄及び磁性流体研磨等を、１又は２以上組み合わせて処理されてもよい。

[0139] これらの容器は、充填前に容器内部を洗浄することが好ましい。洗浄に用いる液体は、用途に応じて適宜選択すればよいが、上記組成物、上記組成物を希釈した液体、又は、上記組成物に添加している成分の少なくとも１種を含む液体、が好ましい。

[0140] 保管における組成物中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度９９．９９９５体積％以上の不活性ガス（窒素又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、液収容体の輸送、保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から２０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0141] 〔基板の処理方法〕

本組成物を用いた基板の処理方法（以下「本処理方法」ともいう。）において、上記組成物は、典型的には、金属を含有する材料である金属系材料を含有する基板に対して接触させて使用できる。この際、基板は、金属系材料を複数種類含有してもよい。また、組成物が、複数種類含有されていてもよ

い金属系材料のうちの少なくとも1種を溶解してもよい。

[0142] 金属系材料は、金属原子（コバルト（C o）、ルテニウム（R u）、モリブデン（M o）、アルミ（A l）、銅（C u）、チタン（T i）、タングステン（W）、及び／又は、タンタル（T a）等）を有していればよく、例えば、単体金属、合金、金属酸化物（複合酸化物でもよい）、及び、金属窒化物（複合窒化物でもよい）が挙げられる。また、基板に含まれる金属系材料としては、単体金属、合金、金属酸化物及び金属窒化物からなる群より選択される少なくとも1つと、ドーパントとして炭素、窒素、ホウ素及びリンからなる群より選択される少なくとも1つの元素とを含む材料も挙げられる。

金属系材料中の、金属原子の含有量は、金属系材料の全質量に対して、30～100質量%が好ましく、40～100質量%がより好ましく、50～100質量%が更に好ましい。

金属系材料が上記のドーパントを含む場合、金属原子のドーパントの含有量は、金属系材料の全質量に対して、0.1～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。また、その場合、金属系材料中の金属原子の含有量は、金属系材料の全質量に対して、30～99.9質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましい。

[0143] [基板の洗浄方法]

本処理方法としては、上記組成物を用いて、金属層を備える基板を洗浄する洗浄工程Bを有する基板の洗浄方法（以下、単に「洗浄方法」ともいう。）が挙げられる。上記基板の洗浄方法は、洗浄工程Bの前に、上記組成物を調製する組成物製造工程Aを含んでもよい。

以下の基板の洗浄方法の説明においては、洗浄工程Bの前に組成物製造工程Aを実施する場合を一例として示すが、これに制限されず、基板の洗浄方法は、予め準備された上記組成物を用いて行われてもよい。

[0144] [洗浄対象物]

洗浄方法の洗浄対象物は、金属層を備える基板であれば特に制限されず、C o又はWを少なくとも含む金属層を備える基板が好ましい。また、洗浄対

象物としては、Cuを含む金属層を備える基板も好ましく、金属層に加えてSiO_x層を更に備える基板も好ましい。

上記洗浄対象物としては、例えば、基板上に、金属層、層間絶縁膜、メタルハードマスクを少なくともこの順に備える積層体が挙げられる。積層体は、更に、ドライエッチング工程等を経たことにより、金属層の表面を露出するようにメタルハードマスクの表面（開口部）から基板に向かって形成されたホールを有してもよい。

上記のような、ホールを有する積層体の製造方法は特に制限されないが、通常、基板と、金属層と、層間絶縁膜と、メタルハードマスクとをこの順で有する処理前積層体に対して、メタルハードマスクをマスクとして用いてドライエッチング工程を実施して、金属層の表面が露出するように層間絶縁膜をエッチングすることにより、メタルハードマスク及び層間絶縁膜内を貫通するホールを設ける方法が挙げられる。

なお、メタルハードマスクの製造方法は特に制限されず、例えば、まず、層間絶縁膜上に所定の成分を含む金属層を形成して、その上に所定のパターンのレジスト膜を形成する。次に、レジスト膜をマスクとして用いて、金属層をエッチングすることで、メタルハードマスク（即ち、金属層がパターンニングされた膜）を製造する方法が挙げられる。

また、積層体は、上記の層以外の層を有していてもよく、例えば、エッチング停止膜、バリア層、及び／又は、反射防止層等の層を有していてもよい。

[0145] 図1に、上記基板の洗浄方法の洗浄対象物である積層体の一例を示す断面模式図を示す。

図1に示す積層体10は、基板1上に、金属層2、エッチング停止層3、層間絶縁膜4、及び、メタルハードマスク5をこの順に備え、ドライエッチング工程を経たことで所定位置に金属層2が露出するホール6が形成されている。つまり、図1に示す洗浄対象物は、基板1と、金属層2と、エッチング停止層3と、層間絶縁膜4と、メタルハードマスク5とをこの順で備え、

メタルハードマスク5の開口部の位置において、その表面から金属層2の表面まで貫通するホール6を備える積層体である。ホール6の内壁11は、エッチング停止層3、層間絶縁膜4及びメタルハードマスク5からなる断面壁11aと、露出された金属層2からなる底壁11bとで構成され、内壁11にはドライエッチング残渣物12が付着している。

[0146] 洗浄方法は、これらのドライエッチング残渣物12の除去を目的とした洗浄に好適に使用できる。即ち、ドライエッチング残渣物12の除去性能（残渣除去性）に優れつつ、洗浄対象物の内壁11（例えば、金属層2等）に対する防食性にも優れる。

また、上記基板の洗浄方法は、ドライエッチング工程の後にドライアッシング工程が行われた積層体に対して実施してもよい。

以下、上記の積層体の各層構成材料について説明する。

[0147] <メタルハードマスク>

メタルハードマスクは、銅、コバルト、コバルト合金、タングステン、タングステン合金、ルテニウム、ルテニウム合金、タンタル、タンタル合金、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、チタンアルミニウム、チタン、窒化チタン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ランタン、及び、イットリウム合金（好ましくは $YSiO_x$ ）からなる群より選択される成分を少なくとも1種含むことが好ましい。ここで、 x 、 y は、それぞれ、 $x=1\sim3$ 、 $y=1\sim2$ で表される数が好ましい。

上記メタルハードマスクの材料としては、例えば、 TiN 、 WO_2 及び ZrO_2 等が挙げられる。

[0148] <層間絶縁膜>

層間絶縁膜の材料は、特に制限されず、例えば、好ましくは誘電率 k が3.0以下、より好ましくは2.6以下のものが挙げられる。

具体的な層間絶縁膜の材料としては、 SiO_x 、 SiN 、 $SiOC$ 、及び、ポリイミド等の有機系ポリマーが挙げられる。なお、 x は1～3で表され

る数が好ましい。

[0149] <エッチング停止層>

エッチング停止層の材料は、特に制限されない。具体的なエッチング停止層の材料としてはSiN、SiON、SiOCN系材料、及び、AlO_x等の金属酸化物が挙げられる。なお、xは1～3で表される数が好ましい。

[0150] <金属層>

配線材料及び／又はプラグ材料となる金属層を形成する材料は、特に制限されないが、コバルト、タングステン、モリブデン及び銅からなる群より選択される1つ以上を含むことが好ましい。また、金属層を形成する材料は、コバルト、タングステン、モリブデン又は銅と他の金属との合金であってもよい。

金属層は、コバルト、タングステン、モリブデン及び銅以外の金属、窒化金属及び／又は合金を更に含んでいてもよい。金属層が含んでいてもよいコバルト、タングステン、モリブデン及び銅以外の金属としては、例えば、チタン、チタン-タングステン、窒化チタン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、及び、アルミニウムが挙げられる。

金属層は、コバルト、タングステン、モリブデン及び銅からなる群より選択される1つ以上に加えて、炭素、窒素、ホウ素及びリンからなる群より選択される少なくとも1つのドーパントを含んでいてもよい。

[0151] <基板>

ここでいう「基板」には、例えば、単層からなる半導体基板、及び、多層からなる半導体基板が含まれる。

単層からなる半導体基板を構成する材料は特に制限されず、一般的に、シリコン、シリコンゲルマニウム、GaAsのような第III-V族化合物、又はそれらの任意の組み合わせから構成されることが好ましい。

多層からなる半導体基板である場合には、その構成は特に制限されず、例えば、上述のシリコン等の半導体基板上に金属線及び誘電材料のような相互接続構造(interconnect features)等の露出した集積回路構造を有していて

もよい。相互接続構造に用いられる金属及び合金としては、アルミニウム、銅と合金化されたアルミニウム、銅、チタン、タンタル、コバルト、シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、及び、タングステンが挙げられるが、これらに制限されるものではない。また、半導体基板上に、層間誘電体層、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン及び炭素ドーパド酸化シリコン等の層を有していてもよい。

[0152] (バリア層)

積層体は、バリア層を有していてもよい。バリア層は、基板上に設けられる配線材料及び／又はプラグ材料となる金属層と層間絶縁膜との間に形成される層であり、配線材料及び／又はプラグ材料の拡散を防ぐための層（膜）である。

バリア層の材料としては、低抵抗の金属材料が挙げられ、タンタル又はタンタル化合物、チタン又はチタン化合物、タングステン又はタングステン化合物、及び、ルテニウムからなる群より選択される少なくとも1つを含むことが好ましく、TiN、TiW、Ta、Ta₂N₅、W、WN及びRuからなる群より選択される少なくとも1つを含むことがより好ましく、TiNが更に好ましい。

[0153] 洗浄対象物の製造方法は、半導体基板の分野における公知の方法であれば特に制限されない。

基板上に金属層（金属含有膜又は金属含有配線）を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、物理気相成長（PVD：Physical Vapor Deposition）法、原子層堆積

（ALD：Atomic Layer Deposition）法、化学気相成長（CVD：Chemical Vapor Deposition）法、及び、分子線エピタキシー（MBE：Molecular Beam Epitaxy）法が挙げられる。なお、スパッタリング法、PVD法、ALD法及びCVD法等により金属含有膜を形成した場合、金属含有膜を有する基板の裏面（金属含有膜側とは反対側の表面）にも、金属含有物が付着する場合がある。

また、所定のマスクを介して上記方法を実施して、基板上に金属含有配線を形成してもよい。

また、基板上に金属層を形成した後、この基板を異なる工程又は処理に供してから、本処理方法の被処理物として用いてもよい。

例えば、金属層を有する基板をドライエッチングに供して、金属を含むドライエッチング残渣物を有する基板を製造してもよい。ドライエッチング残渣物とは、ドライエッチング（例えば、プラズマエッチング）を行うことで生じた副生成物のことであり、例えば、フォトリジスト由来の有機残渣物、層間絶縁膜由来のSi含有残渣物、及び、金属含有残渣物が挙げられる。また、金属層を有する基板をCMPに供して、金属含有物を有する基板を製造してもよい。

[0154] 以下、基板の洗浄方法を工程ごとに説明する。

[0155] 〔組成物製造工程A〕

組成物製造工程Aは、上記組成物を調製する工程である。本工程で使用される各成分は、上記の通りである。また、本工程の詳細については、上記〔組成物の製造方法〕欄に記載されている通りである。

本工程の手順は特に制限されず、例えば、所定の成分を攪拌混合することにより組成物を調製する方法が挙げられる。なお、各成分は、一括して添加してもよいし、複数回に渡って分割して添加してもよい。

また、組成物に含まれる各成分は、半導体グレードに分類されるもの、又は、それに準ずる高純度グレードに分類されるものを使用し、フィルタリングによる異物除去及び／又はイオン交換樹脂等によるイオン成分低減を行ったものを用いることが好ましい。また、原料成分を混合した後に、更にフィルタリングによる異物除去及び／又はイオン交換樹脂等によるイオン成分低減を行うことが好ましい。

[0156] また、組成物を濃縮液としている場合には、洗浄工程Bを実施する前に、濃縮液を5～2000倍に希釈して希釈液を得た後、この希釈液を用いて洗浄工程Bを実施する。濃縮液を希釈する溶剤としては、組成物に含まれる水

、アルコール及び非プロトン性極性溶媒からなる群より選択される少なくとも1つが好ましい。

[0157] 〔洗浄工程B〕

洗浄工程Bで洗浄される洗浄対象物としては、上記の積層体が挙げられ、より具体的には、C₆₀及びWからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属層を備えた基板が挙げられる。また、洗浄対象物としては、上記の通り、ドライエッチング工程が施されてホールが形成された積層体10が例示される（図1参照）。なお、この積層体10には、ホール6内にドライエッチング残渣物12が付着している。また、ドライエッチング工程の後に、ドライアッシング工程が行われた積層体を、洗浄対象物としてもよい。

[0158] 洗浄対象物に組成物を接触させる方法は特に制限されないが、例えば、タンク等の容器に入れた組成物中に洗浄対象物を浸漬する方法、洗浄対象物上に組成物を噴霧する方法、洗浄対象物上に組成物を流す方法、及び、それらの任意の組み合わせが挙げられる。残渣除去性の点から、洗浄対象物を組成物中に浸漬する方法が好ましい。

[0159] 組成物の温度は、90℃以下が好ましく、25～80℃がより好ましく、30～75℃が更に好ましく、40～65℃が特に好ましい。

[0160] 洗浄時間は、用いる洗浄方法及び組成物の温度に応じて調整できる。

浸漬バッチ方式（処理槽内で複数枚の洗浄対象物を浸漬し処理するバッチ方式）で洗浄する場合には、洗浄時間は、例えば、90分間以内であり、10～90分間が好ましく、5～60分間がより好ましく、10～45分間が更に好ましい。

[0161] 枚葉方式で洗浄する場合には、洗浄時間は、例えば、10秒間～5分間であり、15秒間～4分間が好ましく、15秒間～3分間がより好ましく、20秒間～2分間が更に好ましい。

[0162] 更に、組成物の洗浄能力をより増進するために、機械的攪拌方法を用いてもよい。

機械的攪拌方法としては、例えば、洗浄対象物上で組成物を循環させる方

法、洗浄対象物上で組成物を流動又は噴霧させる方法、及び、超音波又はメガソニックにて組成物を攪拌する方法等が挙げられる。

[0163] [リンス工程 B 2]

本発明の基板の洗浄方法は、洗浄工程 B の後に、洗浄対象物を溶剤ですすいで清浄する工程（以下「リンス工程 B 2」と称する。）を更に有していてもよい。

リンス工程 B 2 は、洗浄工程 B に連続して行われ、リンス溶剤（リンス液）で 5 秒間～5 分間に渡ってすすぐ工程であることが好ましい。リンス工程 B 2 は、上述の機械的攪拌方法を用いてもよい。

[0164] リンス液の溶剤としては、例えば、脱イオン水（D I W）、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N-メチルピロリジノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。

リンス液の溶剤としては、D I W、メタノール、エタノール、イソプロパノール、又はこれらの混合液が好ましく、D I W、イソプロパノール、又は D I W とイソプロパノールとの混合液がより好ましい。

[0165] リンス溶剤を洗浄対象物に接触させる方法としては、上記の組成物を洗浄対象物に接触させる方法を同様に適用できる。

リンス工程 B 2 におけるリンス溶剤の温度は、10～40℃が好ましい。

[0166] [乾燥工程 B 3]

本発明の基板の洗浄方法は、リンス工程 B 2 の後に洗浄対象物を乾燥させる乾燥工程 B 3 を有していてもよい。

乾燥方法としては、特に制限されない。乾燥方法としては、例えば、スピン乾燥法、洗浄対象物上に乾性ガスを流動させる方法、ホットプレート若しくは赤外線ランプのような加熱手段によって基板を加熱する方法、マランゴニ乾燥法、ロタゴニ乾燥法、IPA（イソプロパノール）乾燥法、及び、それらの任意の組み合わせが挙げられる。

乾燥工程 B 3 における乾燥時間は、具体的な乾燥方法に依存するが、20

秒間～５分間が好ましい。

基板を加熱することにより乾燥する場合の加熱温度は、特に制限されないが、例えば、５０～３５０℃であり、１５０～２５０℃が好ましい。

[0167]〔粗大粒子除去工程 H〕

上記基板の洗浄方法は、上記組成物製造工程 A の後であって上記洗浄工程 B の前に、組成物中の粗大粒子を除去する粗大粒子除去工程 H を有することが好ましい。

組成物中の粗大粒子を低減又は除去することで、洗浄工程 B を経た後の洗浄対象物上に残存する粗大粒子の量を低減できる。この結果、洗浄対象物上の粗大粒子に起因したパターンダメージを抑制でき、デバイスの歩留まり低下及び信頼性低下への影響も抑制できる。

粗大粒子を除去するための具体的な方法としては、例えば、組成物製造工程 A を経た組成物を所定の除粒子径の除粒子膜を用いて濾過精製する方法等が挙げられる。

なお、粗大粒子の定義については、上述の通りである。

[0168]〔除電工程 I、J〕

上記基板の洗浄方法は、上記組成物製造工程 A の前に、組成物の調製に用いられる水に対して除電を行う除電工程 I、及び、上記組成物製造工程 A の後であって上記洗浄工程 B の前に、上記組成物に対して除電を行う除電工程 J からなる群から選択される少なくとも１種の工程を含むことが好ましい。

洗浄対象物へ組成物を供給するための接液部の材質は、組成物に対して金属溶出のない材料で形成される、又は被覆されることが好ましい。上記の材料としては、例えば、液収容体に使用できる容器の内壁に係る材料として既に説明した材料が挙げられる。

なお、上記材料は樹脂であってもよい。上記材料が樹脂である場合、樹脂は電気伝導率が低く、絶縁性であることが多い。そのため、例えば、上記組成物を、内壁が樹脂で形成された、若しくは被覆された配管に通液した場合、又は、樹脂製の除粒子膜及び樹脂製のイオン交換樹脂膜により濾過精製を

行った場合、組成物の帯電電位が増加して静電気災害を引き起こされるおそれがある。

このため、本発明の基板の洗浄方法では、上述の除電工程 I 及び除電工程 J の少なくとも一方の工程を実施し、組成物の帯電電位を低減させることが好ましい。また、除電を行うことで、基板への異物（粗大粒子等）の付着及び／又は洗浄対象物へのダメージ（腐食）をより抑制できる。

除電方法としては、具体的には、水及び／又は組成物を導電性材料に接触させる方法が挙げられる。

水及び／又は組成物を導電性材料に接触させる接触時間は、0.001～1秒間が好ましく、0.01～0.1秒間がより好ましい。

樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度ポリプロピレン（PP）、6,6-ナイロン、テトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体（PFA）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、及び、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体（FEP）が挙げられる。

導電性材料としては、ステンレス鋼、金、白金、ダイヤモンド、及び、グラッシーカーボンが挙げられる。

[0169] 基板の洗浄方法は、組成物製造工程 A と、洗浄工程 B と、洗浄工程 B で使用された組成物の排水を回収する排水回収工程 C と、回収された組成物の排水を用いて、新たに準備される所定の層を備えた基板を洗浄する洗浄工程 D と、上記洗浄工程 D で使用された上記組成物の排水を回収する排水回収工程 E と、を有し、上記洗浄工程 D と上記排水回収工程 E とを繰り返し実施して上記組成物の排水をリサイクルする、基板の洗浄方法であってもよい。

[0170] 上記の基板の洗浄方法において、組成物製造工程 A 及び洗浄工程 B の態様については、上記の通りである。また、上記排水を再利用する態様においても、上記の粗大粒子除去工程 H 並びに除電工程 I 及び J を有していることが

好ましい。

[0171] 回収された組成物の排水を用いて基板の洗浄を実施する洗浄工程Dの態様は、洗浄工程Bとして記載した通りである。

排水回収工程C及びEにおける排水回収手段は特に制限されない。回収した排水は、上記除電工程Jにおいて上記の容器に保存されることが好ましく、このときに除電工程Jと同様の除電工程を行ってもよい。また、回収した排水に濾過等を実施し不純物を除去する工程を設けてもよい。

実施例

[0172] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により制限的に解釈されるべきものではない。

[0173] [実施例1～30、比較例1]

[組成物の調製]

表1に記載した各成分を準備して、表1に記載の配合比率で添加して混合し、実施例及び比較例の各組成物を調製した。なお、各組成物において、各成分の含有量（いずれも質量基準）は表中に記載の通りである。

ここで、表1に示す各種成分はいずれも、半導体グレードに分類されるもの、又は、それに準ずる高純度グレードに分類されるものを使用した。

[0174] <成分>

以下に、表1に記載した各種成分について示す。

[0175] (アルコール)

- ・ t-ブタノール
- ・ 1-ブタノール
- ・ 2-ブタノール
- ・ シクロペンタノール
- ・ エタノール
- ・ 2-プロパノール (IPA)

- ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGBE)

- ・テトラヒドロフルフリルアルコール (THFA)

[0176] (非プロトン性極性溶媒 (表中では「特定溶媒」と記載))

- ・ジメチルスルホキシド (DMSO)

- ・スルホラン

[0177] (アゾール化合物)

- ・1, 2, 4-トリアゾール

- ・1H-ベンゾトリアゾール

- ・トリルトリアゾール

[0178] (アルカノールアミン)

- ・2-アミノエタノール

- ・ジエタノールアミン

- ・2-(2-アミノエトキシ)エタノール (AEE)

[0179] (水)

- ・脱イオン水 (DIW)

[0180] (成分A)

- ・ジプロピルスルホン

- ・2-スルホレン

[0181] [評価]

[残渣除去性]

基板 (Si) 上に、厚さ100nmのSiO₂膜、メタルハードマスク (TiN)、及び、レジスト膜がこの順で積層されている積層物を準備した。この積層物に対して、リソグラフィーによるパターン化処理、金属用プラズマエッチング装置を用いたドライエッチング処理、及び、酸素プラズマアッシングによるレジスト膜の除去処理を行い、メタルハードマスクに所定の開口部が形成された評価試験用の積層物を作製した。

得られた積層物を使用し、メタルハードマスクをマスクとしてフッ素を含むガスによりプラズマエッチングを実施して、SiO₂膜に対して50nm程

度のエッチングを行うことにより、2 cm四方の格子状パターンが形成されている評価試験用の試験片を製造した。エッチングした底面をX線光電分光分析法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）で解析すると、ドライエッチング残渣物由来と推測されるフッ素が検出された。上記のフッ素を含むガスを用いるプラズマエッチングにより形成されるドライエッチング残渣物は、 SiO_2 由来のSi及びO並びにエッチングガス由来のC及びFを抱き込んだ有機／無機混合残渣であるものと推定される。

[0182] 次いで、下記の手順により、各組成物の残渣除去性を評価した。

容積500 mLのガラスビーカー中に200 mLの組成物を充填した。攪拌子を用いて攪拌しながら、組成物の温度を40℃まで上げた。次いで、攪拌しながら、上記で作製された試験片を液温40℃の組成物に2分間浸漬することにより、試験片を洗浄した。試験片を組成物に浸漬する間、試験片の残渣物が除去された側の面が攪拌子に対向するように、4インチ長のプラスチック製ロックピンセットを用いて試験片を保持した。

[0183] 洗浄時間が経過後、試験片をすぐに組成物から取り出し、容量500 mLのプラスチックビーカー中に充填され、穏やかに攪拌されている400 mLのDI水（水温20℃）に入れた。試験片をDI水に浸漬する間は、試験片の残渣物が除去された側の面が攪拌子に対向するように、4インチ長のプラスチック製ロックピンセットを用いて試験片を保持した。

試験片をDI水中に30秒間浸漬させた後、試験片をすぐに取り出して、20℃のDI水流下で30秒間にわたってリンスした。試験片をDI水流下でリンスする間は、試験片の残渣物が除去された側の面がDI水流に対向するように、4インチ長のプラスチック製ロックピンセットを用いて試験片を保持した。

続いて、試験片を窒素ガス流に曝露することにより、試験片の表面に付着した液滴を吹き飛ばし、試験片の表面を乾燥させた。

この窒素乾燥工程の後、プラスチック製ピンセットの保持部分から試験片を取り外し、試験片を、素子面を上にして蓋付きプラスチック製保管箱に入

れ、保管した。

[0184] 得られた試験片の表面の組成分析を、XPSにより行った。試験片の表面をXPS装置（Ulvac-PHI社製、商品名QuanteraSXM）を用いて測定し、試験片の表面におけるドライエッチング残渣物由来のフッ素原子の含有量（原子%）の測定結果から、残渣除去性（ドライエッチング残渣物の除去性）を評価した。試験片の表面におけるフッ素原子量が少ない場合は残渣除去性に優れ、上記フッ素原子量が多い場合は残渣除去性に劣る、といえる。

[0185] （残渣除去性評価基準）

A：試験片の表面におけるフッ素原子の含有量が、1原子%未満

B：試験片の表面におけるフッ素原子の含有量が、1原子%以上1.5原子%未満

C：試験片の表面におけるフッ素原子の含有量が、1.5原子%以上2.5原子%未満

D：試験片の表面におけるフッ素原子の含有量が、2.5原子%以上

[0186] [防食性]

市販のシリコンウエハ（直径：12インチ）の一方の表面上に、CVD（Chemical Vapor Deposition）法によりコバルトからなる膜（Co膜）を形成した基板を準備した。形成されたCo膜の厚さは30nmであった。

実施例及び比較例の各組成物を用いて、得られたCo膜のエッチング処理をした。具体的には、実施例及び比較例の組成物中にCo膜を10分間浸漬した後、純水に15秒間浸漬するリンス処理を2回実施し、続いて、窒素ガスにより基板を乾燥した。組成物への浸漬前後におけるCo膜の膜厚差に基づいて、エッチングレート（Å/分）を算出した。

計測された各膜のエッチングレートにより組成物の防食性を評価した。エッチングレートが低い場合は、防食性に優れ、エッチングレートが高い場合は、防食性に劣る、といえる。

[0187] 上記と同様に、Wからなる膜（W膜）、TiNからなる膜（TiN膜）、

A l O x からなる膜（A l O x 膜）、及び、M o からなる膜（M o 膜）を有する基板をそれぞれ準備して、各基板を各組成物に浸漬して各膜のエッチングレート（Å／分）を測定した。

なお、W 膜、T i N 膜及び A l O x 膜は C V D 法により形成し、M o 膜は P V D（Physical Vapor Deposition）法により形成した。

[0188] なお、基板上に形成した各膜の厚さは、以下の方法で測定した。

C o 膜、W 膜及び T i N 膜の厚さは、蛍光 X 線分析装置（リガク社製「A Z X 4 0 0」）を用いて蛍光 X 線分析法（X R F：X-ray Fluorescence 法）により測定した。

A l O x 膜の厚さは、エリプソメトリー（分光エリプソメーター、商品名「V a s e」、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製）を用いて、測定範囲 2 5 0－1 0 0 0 n m、測定角度 7 0 度及び 7 5 度の条件で測定した。

M o 膜の厚さは、比抵抗測定装置（国際電気セミコンダクターサービス社製「V R 3 0 0 D E」）を用いて 4 端子法により測定した。

各測定結果を表 1 にまとめて示す。

[0189] [欠陥抑制性]

ウェハ表面検査装置（S P－5、K L A－T e n c o r 社製）により、直径 3 0 0 m m のシリコン基板（ウェハ）表面に存在する直径 1 9 n m 以上のパーティクル数及び各パーティクルのアドレスを計測した。

そして、スピン回転ウェハ処理装置（イーケーシーテクノロジー社製）に、シリコン基板表面に存在するパーティクル数を計測した上記ウェハをセットした。

次に、セットされたウェハの表面に、4 0℃に調整した実施例及び比較例の各組成物を 1. 5 L／m i n の流量で 1 分間吐出した。その後、ウェハの表面に水を 1 L／m i n の流量で 1 分間吐出し、ウェハのスピン乾燥を行った。

得られた乾燥後のウェハについて、ウェハ表面検査装置を用いて、ウェハ上の直径 1 9 n m 以上のパーティクル数及びアドレスを計測し、各組成物を

用いた洗浄の前後で増加した直径 19 nm 以上のパーティクル数を計測した。増加した直径 19 nm 以上のパーティクル数の計測結果を表 1 に示す。

[0190] 以下、表 1 に、各実施例及び各比較例における、使用した組成物の組成及び各評価結果を示す。

表中、「比率 1」欄は、各組成物における成分 A の含有量に対するアゾール化合物の含有量の比率（アゾール化合物／成分 A）を質量比で示し、「比率 2」欄は、各組成物における成分 A の含有量に対する非プロトン性極性溶媒の含有量の比率（非プロトン性極性溶媒／成分 A）を質量比で示す。例えば、実施例 8 の「比率 1」欄における「5. 0 E + 0 4」との表示は、上記の比率 1（アゾール化合物／成分 A）が質量比で「5. 0 × 1 0⁴」であったことを意味する。

「pH」欄は、pH メーターを用いて測定した各組成物の 25 °C における pH を示す。

[0191]

[表1]

表 1 (1)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
組成物	アルニール	t-ブタノール	65.0	60.0	52.0	60.0	49.0		67.0	65.0	
		1-ブタノール									
		2-ブタノール									
		シロキサンニール			65.0						
		IPA						65.0			65.0
	特定溶媒	DEGBE									
		THFA									
		DMSO									
		ニトロソ	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.0	10.0	10.0	10.0
		1,2,4-トリアジンニール	1.0	1.0	1.0	0.2	3.0	1.0	5.0	6.0	1.0
評価	アルニール化合物	1H- ¹³ C NMRニール									
		トリメチルニール									
		2-アミノIPAニール	1.0	2.6	3.0	6.2	6.2	1.5	6.2	6.2	1.7
		シイタケニール									
		AEE									
	成分A	DIW	23.0	26.4	21.0	20.8	29.6	31.8	31.5	11.8	22.3
		シクロヘキサンニール									
		2-ニトロソ							100ppm	300ppm	
		比率1							5.0E+04	2.0E+04	
		比率2							1.0E+05	3.3E+04	
評価	pH	10.25	10.50	10.60	10.50	9.20	10.50	10.30	10.50	10.50	10.40
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		残渣除去性									
		Co	0.6	0.6	0.8	1.5	2.2	1.5	0.6	1.5	0.3
		W	3.4	4.2	4.9	4.5	2.2	5.3	4.8	4.5	4.4
	防食性 (Å/min)	TiN	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		AlOx	1.4	2.4	2.4	1.8	0.6	1.8	2.0	1.8	2.0
		Mo	137.2	158.0	161.0	113.2	N.D.	113.2	N.D.	N.D.	N.D.
		欠陥抑制性	301	251	298	401	332	318	265	139	1511
											298

[0192]

[表2]

表 1 (2)		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
組成物	アルコール	t-ブタノール	65.0	60.0	78.0	60.0	65.0	60.0	60.0	60.0	55.0
		1-ブタノール									
		2-ブタノール									
		シロキサンタノール									
		1タノール									
	特定溶媒	IPA									
		DEGBE									
		THFA									
		DMSO		10.0				10.0	10.0	10.0	
		スルソ	10.0		10.0	0.5	10.0				10.0
評価	アルコール	1,2,4-トリアザノール	1.0	0.2			1.0	0.2	0.2	0.2	1.0
		1H-アゾトリアザノール			0.1	0.3	3.0				
		トリメトリアザノール									
		2-アミノ1タノール	2.6	0.5		2.0	2.6	6.2	1.0	9.0	2.0
		シロキサンアゾ			1.9						
	成分A	AEE									
		DIW	21.4	29.3	10.0	37.2	21.4	15.8	28.8	20.8	32.0
		シロキサンアゾ									
		2-スルソ	10ppm		10ppm		10ppt	1000ppm		100ppt	
		比率 1	1.0E+05		1.0E+04		1.0E+11	3.0E+03		2.0E+09	
評価	防食性 (Å/min)	比率 2	1.0E+06		1.0E+06		1.0E+12	1.0E+04		1.0E+11	
		pH	10.50	9.50	10.50	10.30	10.50	10.50	10.00	10.90	10.40
		残渣除去性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		Co	0.6	1.5	2.3	0.3	2.7	1.3	1.5	0.7	0.6
		W	4.2	3.0	4.1	8.0	4.2	4.1	6.0	8.0	3.8
	欠陥抑制性	TiN	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
		AlOx	2.4	1.0	N.D.	6.2	2.4	1.8	1.8	4.0	1.9
		Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			101	299	156	301	189	1060	287	366	319

[0193]

[表3]

表 1 (3)		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例1
組成物	アルコール	t-ブタノール			60.0	60.0	60.0			52.0	35.0	75.0
	1-ブタノール		40.0	60.0								
	2-ブタノール											
	シロタンノール											
	1-ブタノール											
	IPA											
	DEGBE								50.0			
	THFA							50.0				
	DMSO						15.0					
	溶媒	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0		10.0	10.0	18.0	10.0	
評価	アルコール	3.0	1.0				3.0	1.0		3.0		1.0
	化合物			0.5	0.1				0.3		0.3	
	1,2,4-トリブタノール					0.2						
	1H-ベンゾトリアゾール											
	トリブタノール						1.0	1.0	1.0	0.2	12.0	1.0
	2-ブタノール											
	シロタンノール	8.1		1.9	1.9							
	AEE		2.0			2.5						
	DIW	37.9	47.0	26.6	28.0	27.3	21.0	38.0		26.8	42.7	23.0
	成分A			10ppb	10ppm		10ppm					
評価	シロタンノール			5.0E+04	1.0E+04		3.0E+05					
	比率1			1.1E+09	1.0E+06		1.5E+06					
	比率2			10.50	10.50	10.30	10.00	10.10	10.30	8.50	11.30	10.25
	pH	10.70	10.40	10.50	10.50	10.30	10.00	10.10	10.30	8.50	11.30	10.25
	残渣除去性	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	D
	Co	1.5	2.7	0.6	0.6	0.4	0.7	3.1	1.2	7.0	0.3	5.0
	W	4.1	6.0	4.1	4.1	3.4	5.0	5.5	4.1	2.5	11.0	3.4
	TiN	0.4	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
	AlOx	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.8	2.1	2.3	0.8	6.2	1.4
	Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	89.0	N.D.	137.2
	欠陥抑制性	309	401	105	167	341	186	405	332	368	387	387

[0194] 表1の結果から、本組成物は、各比較例の組成物に対して本発明の効果がより優れることが確認された。

[0195] アルコールの主鎖骨格が、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格であるか、又は、環状構造を有さない場合、残渣除去性及びC o 防食性がより優れることが確認された（実施例1～28の比較）。

pHが9～11である場合、C_o防食性及びW防食性がより優れることが確認された（実施例1～30の比較）。

[0196] [実施例31～41]

[組成物の調製]

t-ブタノール、スルホラン、1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノエタノール、脱イオン水、及び、後述する表2に記載したキレート剤を準備し、これらの成分を混合して、実施例31～41の各組成物を調製した。

実施例31～41の各組成物に含まれるt-ブタノール、スルホラン、1, 2, 4-トリアゾール及び脱イオン水の含有量は、表1に記載した実施例2の組成物に含まれる各成分の含有量と同じであった。2-アミノエタノールの含有量は、実施例31～41の各組成物のpHが表2の「pH」欄に記載の数値になるように調整した。また、各組成物に含まれるキレート剤の種類及び含有量を、表2に示す。

[0197] 以下に、実施例31～41の組成物の調製に用いたキレート剤を示す。キレート剤としては、半導体グレードに分類される化合物、又は、それに準ずる高純度グレードに分類される化合物を使用した。

[0198] (キレート剤)

- ・CA1：エチレンジアミン四酢酸
- ・CA2：ジエチレントリアミン五酢酸
- ・CA3：クエン酸
- ・CA4：N, N, N', N'-エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）
- ・CA5：グルコン酸
- ・CA6：マロン酸
- ・CA7：イミノ二酢酸

[0199] [評価]

実施例31～41の組成物、及び、参照用の実施例2の組成物に対して、残渣除去性、防食性及び欠陥抑制性を評価した。

残渣除去性の評価については、作製された試験片を液温 40℃の各組成物に浸漬する時間を 2 分間から 1 分間に変更したこと以外は、試験片の製造、手順、分析方法及び評価基準も含めて、実施例 1～30 の組成物に対する残渣除去性の評価方法と同じ方法で評価した。

また、防食性及び欠陥抑制性の評価については、実施例 1～30 の組成物に対する評価方法と同じ方法で評価した。

[0200] 表 2 に、各実施例の組成物の評価結果を示す。

表 2 の「キレート剤」欄以外の各欄の意味は、表 1 と同じである。

[0201]

[表4]

組成物	表2							実施例29	実施例38	実施例37	実施例36	実施例35	実施例24	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例29	実施例40	実施例41
	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CA7																
評価	pH	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50	10.50
		B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		0.6	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		4.2	4.1	3.8	5.0	5.0	3.2	3.2	3.2	5.2	4.9	3.4	3.2	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
		0.2	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価	残渣除去性	2.4	2.1	2.3	2.2	2.2	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.2	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.4	2.5	2.2
		158.0	163.0	142.0	180.0	180.0	121.0	121.0	121.0	189.0	167.0	155.0	167.0	155.0	167.0	167.0	167.0	167.0	167.0	167.0	157.0	171.0	189.0
		251	220	215	226	226	298	298	298	256	239	311	239	311	239	239	239	239	239	239	255	211	265
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0202] 表2に示すように、実施例31～41の組成物は、実施例2と同様に残渣除去性が良好であることが確認された。よって、実施例31～41の組成物

は、比較例 1 の組成物に対して残渣除去性がより優れることがわかった。

また、組成物がキレート剤を含む場合、実施例 2 の組成物と比べて短時間の浸漬であっても残渣除去性の評価結果が A であることから、残渣除去性がより優れることが確認された（実施例 2 及び 3 1～4 1 の比較）。さらに、防食性および欠陥抑制性の評価結果についても、実施例 2 と同様に優れていることが確認された。

[0203] [実施例 4 2～4 5]

[組成物の調製]

以下の手順で実施例 4 2～4 5 の組成物を調整した。

なお、キレート剤は実施例 3 1～4 1 の組成物の調製に用いたキレート剤と同じものを用いた。各キレート剤の表記も上述したものと同様である。

[0204] 実施例 1 1 の処方において、脱イオン水の含有量を調整し、キレート剤として C A 1 を 0. 1 質量%加え、2-アミノエタノールの含有量により組成物の pH を 1 0. 5 に調整した以外は、実施例 1 1 の組成物と同様にして実施例 4 2 の組成物を調製した。

実施例 4 2 の処方において、キレート剤を C A 1 1. 0 質量%に変更した以外は、実施例 4 2 と同様にして実施例 4 3 の組成物を調整した。

実施例 4 2 の処方において、キレート剤を C A 3 0. 1 質量%に変更した以外は、実施例 4 2 と同様にして実施例 4 4 の組成物を調整した。

実施例 4 2 の処方において、キレート剤を C A 2 0. 0 5 質量%および C A 6 0. 0 5 質量%の混合物に変更した以外は、実施例 4 2 と同様にして実施例 4 5 の組成物を調整した。

[0205] [評価]

実施例 4 2～4 5 の組成物、及び、参照用の実施例 1 1 の組成物に対して、実施例 3 1～4 1 の組成物における残渣除去性の評価方法と同じ方法で、残渣除去性を評価した。実施例 4 2～4 5 の組成物は、実施例 1 1 の組成物と比べて試験片の表面におけるフッ素原子の含有量が少なく、残渣除去性がより良好であることが確認された。

また、防食性及び欠陥抑制性の評価について、実施例 1 ～ 3 0 の組成物に対する評価方法と同じ方法で評価したところ、実施例 1 1 の組成物と同様に優れていることが確認された。

符号の説明

- [0206]
- 1 基板
 - 2 金属層
 - 3 エッチング停止層
 - 4 層間絶縁膜
 - 5 メタルハードマスク
 - 6 ホール
 - 1 0 積層体
 - 1 1 内壁
 - 1 1 a 断面壁
 - 1 1 b 底壁
 - 1 2 ドライエッチング残渣物

請求の範囲

- [請求項1] 半導体デバイス用の組成物であって、
アルコールと、
非プロトン性極性溶媒と、
アゾール化合物と、
アルカノールアミンと、
水と、を含む、組成物。
- [請求項2] pHが9～11である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記アルコールが、モノアルコールを含む、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記アルコールが、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格とアルコール性水酸基とを有するモノアルコール、または、脂肪族炭化水素基からなる主鎖骨格とアルコール性水酸基とを有する多価アルコールを含む、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項5] 前記非プロトン性極性溶媒が、ジメチルスルホキシド及びスルホランからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記非プロトン性極性溶媒が、スルホランを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] スルホレン及びジプロピルスルホンからなる群より選択される成分Aを更に含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 前記成分Aの含有量が、前記組成物の全質量に対して100質量ppm以上100質量ppm以下である、請求項7に記載の組成物。
- [請求項9] 前記成分Aの含有量に対する前記アゾール化合物の含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{10}$ である、請求項7又は8に記載の組成物。
- [請求項10] 前記成分Aの含有量に対する前記非プロトン性極性溶媒の含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^{10}$ である、請求項7～9の

いずれか1項に記載の組成物。

[請求項11] 前記アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール及びシクロペンタノールからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項12] 前記アルコールの含有量が、前記組成物の全質量に対して50～80質量%である、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項13] 前記非プロトン性極性溶媒の含有量が、前記組成物の全質量に対して1～20質量%である、請求項1～12のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項14] 前記アゾール化合物が、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1H-テトラゾール、5-アミノテトラゾール、1H-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5-メチルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール及び2, 2'-[{(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル} イミノ]ビスエタノールからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項15] 前記アゾール化合物の含有量が、前記組成物の全質量に対して0.1～5質量%である、請求項1～14のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項16] 前記水の含有量が、前記組成物の全質量に対して10～40質量%である、請求項1～15のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項17] 前記アルカノールアミンが、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリエタノールアミン、2-アミノエタノール、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン及びN-メチ

ルエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～16のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項18] 前記アルカノールアミンの含有量が、前記組成物の全質量に対して0.3～10質量%である、請求項1～17のいずれか1項に記載の組成物。

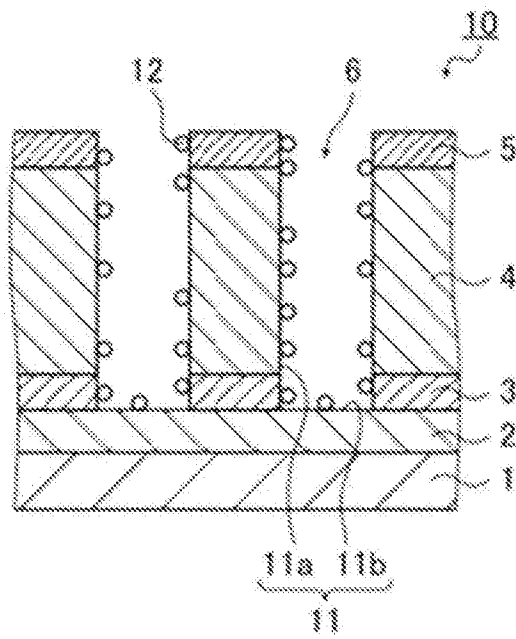
[請求項19] キレート剤を更に含む、請求項1～18のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項20] 前記キレート剤が、カルボキシ基、ホスホン酸基、リン酸基、及び、アミノ基からなる群より選択される配位基を有する、請求項19に記載の組成物。

[請求項21] 前記キレート剤が、アミノポリカルボン酸、及び、ポリカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項19又は20に記載の組成物。

[請求項22] 請求項1～21のいずれか1項に記載の組成物を用いて、金属層を備える基板を洗浄する洗浄工程を有する、基板の洗浄方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/000716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C11D 7/26*(2006.01)i; *C11D 7/32*(2006.01)i; *C11D 7/34*(2006.01)i; *H01L 21/304*(2006.01)i

FI: H01L21/304 647A; C11D7/34; C11D7/26; C11D7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D7/26; C11D7/32; C11D7/34; H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/126554 A1 (FUJIFILM CORP.) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraphs [0017]-[0036], [0050]-[0067], [0073]-[0079]	1-6, 11-22
Y		7-10
Y	JP 2005-529363 A (MALLINCKRODT BAKER, INC.) 29 September 2005 (2005-09-29) paragraph [0012]	7-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March 2022

Date of mailing of the international search report

15 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/000716

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/126554	A1	27 July 2017	TW 201739909 A paragraphs [0017]-[0036], [0050]-[0067], [0073]-[0079] KR 10-2018-0088441 A	
JP	2005-529363	A	29 September 2005	US 2005/0176602 A1 paragraph [0012] NO 20050075 L PL 373809 A IL 165580 A KR 10-2005-0019103 A CN 1659480 A BR PI0311827 A ZA 200409621 A TW 200407419 A RS 106104 A AU 2003240827 A MY 142745 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i; C11D 7/34(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A; C11D7/34; C11D7/26; C11D7/32										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C11D7/26; C11D7/32; C11D7/34; H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2017/126554 A1（富士フイルム株式会社） 27.07.2017（2017-07-27） [0017]-[0036], [0050]-[0067], [0073]-[0079]	1-6, 11-22								
Y		7-10								
Y	JP 2005-529363 A（マリンクロッド・ベイカー・インコーポレイテッド） 29.09.2005 （2005-09-29） [0012]	7-10								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 01.03.2022		国際調査報告の発送日 15.03.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山口 祐一郎 5F 5093 電話番号 03-3581-1101 内線 3516								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/000716

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/126554	A1	27.07.2017	TW	201739909	A	
				[0017]-[0036], [0050]-[0067], [0073]-[0079]			
				KR	10-2018-0088441	A	
JP	2005-529363	A	29.09.2005	US	2005/0176602	A1	
				[0012]			
				NO	20050075	L	
				PL	373809	A	
				IL	165580	A	
				KR	10-2005-0019103	A	
				CN	1659480	A	
				BR	PI0311827	A	
				ZA	200409621	A	
				TW	200407419	A	
				RS	106104	A	
				AU	2003240827	A	
				MY	142745	A	