(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
2023年5月4日(04.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/074290 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C11D 7/26* (2006.01)
C11D 3/48 (2006.01) *C11D 7/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/037273

(22) 国際出願日： 2022年10月5日(05.10.2022)

(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 2021-177094 2021年10月29日(29.10.2021) JP

(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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上村 哲也 (**KAMIMURA Tetsuya**); 〒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). 大内 直子 (**OUCHI Naoko**); 〒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). 山田 新平 (**YAMADA Shimpei**); 〒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: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, ME, 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).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/074290 A1

(54) **Title:** TREATMENT SOLUTION FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

(54) 発明の名称： 半導体基板用処理液

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a treatment solution for semiconductor substrates that has excellent storage stability, excellent anti-corrosion properties with respect to tungsten, and excellent cleaning properties with respect to a semiconductor substrate including CMP-treated tungsten. This treatment solution for semiconductor substrates includes an amphoteric compound, an antimicrobial agent, and an amino alcohol. The amphoteric compound includes an acid group with a pKa of less than 4.5 and a basic group with a pKa exceeding 4.5. The number of basic groups is greater than the number of acid groups.

(57) 要約：本発明は、保存安定性に優れ、タングステンの防食性にも優れ、ＣＭＰ処理後のタングステンを有する半導体基板に対する洗浄性にも優れる半導体基板用処理液の提供を課題とする。本発明の半導体基板用処理液は、両性化合物と、抗菌剤と、アミノアルコールとを含み、両性化合物が、ｐＫａが４．５未満の酸基と、ｐＫａが４．５超の塩基性基とを含み、塩基性基の数が、酸基の数よりも多い。

明　細　書

発明の名称 ： 半導体基板用処理液

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板用処理液に関する。

背景技術

[0002] ＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ－Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｄｅｖｉｃｅ）及びメモリ等の半導体素子は、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。具体的には、基板上に、配線材料となる金属膜、エッチング停止層及び層間絶縁層を有する積層体上にレジスト膜を形成し、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等）を実施することにより、半導体素子が製造される。

[0003] 半導体素子の製造において、金属配線膜、バリアメタル及び絶縁膜等を有する半導体基板表面を、研磨微粒子（例えば、シリカ及びアルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する化学機械研磨（ＣＭＰ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）処理を行うことがある。ＣＭＰ処理では、ＣＭＰ処理で使用する研磨微粒子、研磨された配線金属膜及び／又はバリアメタル等に由来する金属成分等の残渣物が、ＣＭＰ処理後の半導体基板表面に残存しやすい。

これらの残渣物は、配線間を短絡し、半導体の電気的な特性に悪影響を及ぼし得ることから、半導体基板の表面からこれらの残渣物を除去する洗浄工程が一般的に行われている。

[0004] 例えば、特許文献１には、「コバルトを含む基板を処理するための半導体洗浄用または化学機械研磨用組成物であって、下記（Ａ－１）成分を含有し、下記（Ａ－２）成分および下記（Ａ－３）成分からなら群より選択される少なくとも１種を含有し、かつ下記（Ｂ）成分を含有する半導体洗浄用または化学機械研磨用組成物。（Ａ－１）グルタミン酸、（Ａ－２）ヒスチジン

、（Ａ－３）システイン、（Ｂ）無機酸およびこの塩からなる群より選択される少なくとも１種」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－１８８０９０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、特許文献１等に記載の半導体基板用処理液について検討したところ、（１）保存安定性、（２）タングステンの防食性、（３）ＣＭＰ処理後のタングステンを有する半導体基板に対する洗浄性、の少なくとも１つが劣ることを知見した。

なお、上記保存安定性とは、半導体基板用処理液を保管した際に、処理液中にカビ及び菌の発生を抑制できることを意味する。

[0007] そこで、本発明は、保存安定性に優れ、タングステンの防食性にも優れ、ＣＭＰ処理後のタングステンを有する半導体基板に対する洗浄性にも優れる半導体基板用処理液の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、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。

[0009] 〔１〕

両性化合物と、抗菌剤と、アミノアルコールとを含み、

上記両性化合物が、ｐＫａが４．５未満の酸基と、ｐＫａが４．５超の塩基性基とを含み、

上記塩基性基の数が、上記酸基の数よりも多い、半導体基板用処理液。

〔２〕

上記両性化合物が、塩基性アミノ酸を含む、〔１〕に記載の半導体基板用処理液。

〔３〕

上記抗菌剤が、カチオン系抗菌剤、カルボン酸系抗菌剤、フェノール系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤及びアルコール系抗菌剤からなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１種以上含む、〔１〕又は〔２〕に記載の半導体基板用処理液。

〔４〕

更に、有機酸を含む、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の半導体基板用処理液。

〔５〕

ｐＨが、４．０～８．０である、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の半導体基板用処理液。

〔６〕

上記抗菌剤の含有量に対する上記両性化合物の含有量の質量比が、３．００～５０．００である、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の半導体基板用処理液。

〔７〕

上記抗菌剤の含有量に対する上記アミノアルコールの含有量の質量比が、１０．００～１５０．００である、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の半導体基板用処理液。

〔８〕

化学機械研磨処理が施された、タングステンを有する半導体基板を洗浄するために用いられる、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の半導体基板用処理液。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、保存安定性に優れ、タングステンの防食性にも優れ、ＣＭＰ処理後のタングステンを有する半導体基板に対する洗浄性にも優れる半導体基板用処理液を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

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。

[0012] 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。

本明細書に記載の化合物において、特段の断りがない限り、構造異性体、光学異性体及び同位体が含まれていてもよい。また、構造異性体、光学異性体及び同位体は、１種単独又は２種以上含まれていてもよい。

[0013] 本明細書において、ｐｓｉとは、ｐｏｕｎｄ－ｆｏｒｃｅ　ｐｅｒ　ｓｑｕａｒｅ　ｉｎｃｈ（重量ポンド毎平方インチ）を意味し、１ｐｓｉ＝６８９４．７６Ｐａを意味する。

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}）」を意味する。

[0014] 本明細書において、特段の断りがない限り、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨｘＬ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨｘＬ、又は、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨｘＬ（いずれも東ソー社製）をカラムとして用い、テトラヒドロフランを溶離液として用い、示差屈折計を検出器として用い、ポリスチレンを標準物質として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析装置により測定した標準物質のポリスチレンを用いて換算した値である。

本明細書において、特段の断りがない限り、分子量分布を有する化合物の分子量は、重量平均分子量である。

[0015] 本明細書において、「処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量」とは、水及び有機溶媒等の溶媒以外の処理液に含まれる全ての成分の含有量の合計を意味する。

[0016] ［半導体基板用処理液］

本発明の半導体基板用処理液（以下、「処理液」ともいう。）は、両性化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）と、抗菌剤と、アミノアルコール

とを含み、両性化合物が、ｐＫａが４．５未満の酸基と、ｐＫａが４．５超の塩基性基とを含み、塩基性基の数が、酸基の数よりも多い。

[0017] 上記構成によって本発明の課題が解決されるメカニズムは明らかではないが、上記各種成分が協調的に作用し、所望の効果が得られると推測される。特に、特定化合物はタングステンの防食性、抗菌剤は保存安定性、アミノアルコールはタングステンの防食性に寄与すると推測される。また、特定化合物とアミノアルコールとを組み合わせることで、タングステンの表面上に協奏的に保護膜を形成でき、タングステンの防食性にも寄与していると考えられる。

以下、保存安定性、タングステンの防食性、及び、ＣＭＰ処理後のタングステンを有する半導体基板に対する洗浄性、の少なくとも１つの効果がより優れることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

以下、処理液に含まれ得る各種成分について詳述する。

[0018] 〔特定化合物〕

処理液は、特定化合物を含む。

特定化合物は、ｐＫａが４．５未満の酸基と、ｐＫａが４．５超の塩基性基とを含み、上記塩基性基の数が、上記酸基の数よりも多い化合物である。

特定化合物は、塩（例えば、公知の塩等）の形態であってもよい。

[0019] 特定化合物は、ｐＫａが４．５未満の酸基を有する。

上記酸基のｐＫａは、４．５未満であり、４．０以下が好ましく、３．５以下がより好ましく、３．０以下が更に好ましい。下限は、１．０以上が好ましく、１．５以上がより好ましい。

１つの上記酸基が複数のｐＫａを有する場合、その複数のｐＫａのうち最も低いｐＫａが、４．５未満であればよい。具体的には、１つの上記酸基が、例えば、第１ｐＫａ：１、第２ｐＫａ：５、及び、第３ｐＫａ：１０の３つのｐＫａを有する場合、そのうち最も低い第１ｐＫａが４．５未満であるため、上記酸基に該当する。

特定化合物が複数の酸基を有する場合、特定化合物がｐＫａが４．５未満

の酸基を有し、かつ、ｐＫａが４．５超の塩基性基の数が、ｐＫａが４．５未満の酸基の数よりも大きければ、特定化合物は、更にｐＫａが４．５以上の酸基を有していてもよい。

上記酸基のｐＫａは、Ｃａｌｃｕｌａｔｏｒ　Ｐｌｕｇｉｎｓ（Ｆｕｊｉｔｓｕ社製）を用いて算出される水中（温度２５℃）の値である。なお、上記水中で測定不可である場合は、ジメチルスルホオキシド中で算出される値である。

[0020] 上記酸基としては、例えば、カルボキシ基、チオール基、スルホ基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホニルイミド基及びフェノール性水酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

[0021] 特定化合物は、ｐＫａが４．５超の塩基性基を有する。

上記塩基性基のｐＫａは、４．５超であり、５．０以上が好ましく、６．０以上がより好ましく、７．０以上が更に好ましい。上限は、１３．０以下が好ましく、１２．５以下がより好ましい。

特定化合物が有する１つの上記塩基性基が複数のｐＫａを有する場合、その複数のｐＫａのうち最も高いｐＫａが、４．５超であればよい。具体的には、上記塩基性基が、第１ｐＫａ：１、第２ｐＫａ：４、及び、第３ｐＫａ：１０の３つのｐＫａを有する場合、そのうち最も高い第３ｐＫａが４．５超であるため、上記塩基性基に該当する。

また、特定化合物が複数の塩基性基を有する場合、特定化合物がｐＫａが４．５超の塩基性基を有し、かつ、ｐＫａが４．５超の塩基性基の数が、ｐＫａが４．５未満の酸基の数よりも大きければ、特定化合物は、更にｐＫａが４．５以下の塩基性基を有していてもよい。

上記塩基性基のｐＫａは、酸基のｐＫａと同様の測定方法によって算出できる。なお、上記塩基性基のｐＫａは、塩基性基の共役酸のｐＫａを示す。

[0022] 上記塩基性基としては、例えば、窒素原子を有する塩基性基が挙げられ、具体的には第１級アミノ基（－NH_2）、グアニジン基等の第２級アミノ基（＞ＮＨ）、第３級アミノ基（＞Ｎ－）、第４級アンモニウム塩基及び環員原

子として窒素原子を有する複素環基が挙げられる。なお、第２級アミノ基、第３級アミノ基及び第４級アンモニウム塩基が、環員原子を構成する場合は環員原子として窒素原子を有する複素環基に分類し、異なる級数のアミノ基を有する場合は最も高級なアミノ基に分類する。

環員原子として窒素原子を有する複素環基は、環員原子として窒素原子を有する脂肪族複素環基及び環員原子として窒素原子を有する芳香族複素環基のいずれであってもよい。　複素環基としては、例えば、ピロリジン環基及びピペリジン環基等の脂肪族複素環基、並びに、ピリジン環基、イミダゾール環基及びインドール環基等の芳香族複素環基が挙げられる。

上記塩基性基は、第１級アミノ基、第２級アミノ基、第３級アミノ基、第４級アンモニウム塩基及び環員原子として窒素原子を有する複素環基からなる群から選択される基を少なくとも１つ含むことが好ましく、第１級アミノ基、第２級アミノ基及び環員原子として窒素原子を有する複素環基からなる群から選択される基を少なくとも１つ含むことがより好ましい。

[0023]　ｐＫａが４．５超の塩基性基の数は、ｐＫａが４．５未満の酸基の数よりも多い。

具体的には、上記塩基性基の数から上記酸基の数を引いた値（上記塩基性基の数－上記酸基の数）が、１以上であり、１～５が好ましく、１又は２がより好ましい。

上記酸基の数は、１以上であり、１～１０が好ましく、１～３がより好ましく、１が更に好ましい。

上記塩基性基の数は、２以上であり、２～１１が好ましく、２～４がより好ましく、２が更に好ましい。

[0024]　特定化合物は、塩基性アミノ酸を含むことが好ましく、アルギニン、ヒスチジン、リシン、オルニチン、２，４－ジアミノ酪酸、トリプトファン、アスパラギン及びグルタミンからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含むことがより好ましく、アルギニン、ヒスチジン、リシン、オルニチン及び２，４－ジアミノ酪酸からなる群から選択される化合物を少なくとも１

つ含むことが更に好ましく、アルギニン、ヒスチジン及びリシンからなる群から選択される化合物を少なくとも１つを含むことが更に好ましく、アルギニンを含むことが特に好ましい。

[0025] 特定化合物は、１種単独又は２種以上で用いてもよく、２種以上（例えば、２種等）用いることが好ましい。

特定化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．０１～７０．０質量％の場合が多く、０．２～７０．０質量％が好ましく、１．０～５０．０質量％がより好ましく、３．０～４０．０質量％が更に好ましく、５．０～２０．０質量％が特に好ましい。

[0026] 〔抗菌剤〕

処理液は、抗菌剤を含む。

抗菌剤は、細菌に対する抗菌作用及び／又はカビに対する防カビ作用を有する化合物であり、上述した特定化合物及び後述する各種成分とは異なる化合物である。

抗菌剤は、塩（例えば、公知の塩等）の形態であってもよい。

[0027] 抗菌剤としては、例えば、カチオン系抗菌剤（カチオン構造を有する抗菌剤）、カルボン酸系抗菌剤（カルボキシ基を有する抗菌剤）、フェノール系抗菌剤（フェノール性水酸基を有する抗菌剤）、イソチアゾリン系抗菌剤（イソチアゾリン構造を有する抗菌剤）、アルコール系抗菌剤（水酸基を有する抗菌剤）、過酢酸及び過酸化水素が挙げられる。なお、カルボキシ基及びフェノール性水酸基を有する抗菌剤は、カルボン酸系抗菌剤に分類する。

[0028] カチオン系抗菌剤としては、例えば、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム及び臭化ドミフェンが挙げられ、塩化ベンゼトニウムが好ましい。

カルボン酸系抗菌剤としては、例えば、ソルビン酸等の不飽和カルボン酸、並びに、安息香酸及びサリチル酸等の芳香族カルボン酸が挙げられ、ソルビン酸、安息香酸又はサリチル酸が好ましい。

フェノール系抗菌剤としては、例えば、クレゾール、クロロチモール、ジクロロキシレノール及びヘキサクロロフェンが挙げられる。

イソチアゾリン系抗菌剤としては、例えば、メチルクロロイソチアゾリノン及びメチルイソチアゾリノンが挙げられる。

アルコール系抗菌剤としては、例えば、フェノキシエタノール、１，２－ペンタンジオール及び１，２－ヘキサンジオールが挙げられる。

[0029] 抗菌剤は、カチオン系抗菌剤、カルボン酸系抗菌剤、フェノール系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤及びアルコール系抗菌剤からなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１つ含むことが好ましく、塩化ベンザトニウム、カルボン酸系抗菌剤及びイソチアゾリン系抗菌剤からなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１つ含むことがより好ましく、塩化ベンザトニウム、サリチル酸、安息香酸、ソルビン酸、メチルクロロイソチアゾリノン及びメチルイソチアゾリノンからなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１つ含むことが更に好ましい。

[0030] 抗菌剤は、１種単独又は２種以上で用いてもよく、２種以上（例えば、２種等）用いることが好ましい。

抗菌剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．０１～３０．０質量％が好ましく、０．０５～１２．０質量％がより好ましく、０．１～１０．０質量％が更に好ましく、０．２～５．０質量％が特に好ましい。

[0031] 〔アミノアルコール〕

アミノアルコールは、第１級アミノ基、第２級アミノ基及び第３級アミノ基から選択される１以上のアミノ基と、１以上の水酸基とを有する化合物である。

アミノアルコールは、上述した各種成分とは異なる化合物である。

アミノアルコールとしては、例えば、第１級アミノアルコール、第２級アミノアルコール及び第３級アミノアルコールが挙げられる。なお、異なる級数のアミノ基を有する場合、最も級数の高いアミノアルコールに分類する。

[0032] 第１級アミノアルコールとしては、例えば、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（Ｔｒｉｓ）、モノエタノールアミン（ＭＥＡ）、２－アミノ

－１，３－プロパンジオール、３－アミノ－１，２－プロパンジオール、１，３－ジアミノ－２－プロパノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（ＡＭＰ）、３－アミノ－１－プロパノール、１－アミノ－２－プロパノール、ジエチレングリコールアミン（ＤＥＧＡ）及び２－（アミノエトキシ）エタノール（ＡＥＥ）が挙げられる。

[0033] 第２級アミノアルコールとしては、例えば、１，３－ビス［トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミノ］プロパン、ウラシル、Ｎ－メチルエタノールアミン、２－（エチルアミノ）エタノール、２－［（ヒドロキシメチル）アミノ］エタノール、２－（プロピルアミノ）エタノール、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、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（ＡＡＥ）、Ｎ－ブチルエタノールアミン及びＮ－シクロヘキシルエタノールアミンが挙げられる。

[0034] 第３級アミノアルコールとしては、例えば、ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン（Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅ）、Ｎ－メチルジエタノールアミン（ＭＤＥＡ）、２－（ジメチルアミノ）エタノール（ＤＭＡＥ）、Ｎ－エチルジエタノールアミン（ＥＤＥＡ）、２－ジエチルアミノエタノール、２－（ジブチルアミノ）エタノール、２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エタノール、２－［２－（ジエチルアミノ）エトキシ］エタノール、トリエタノールアミン、Ｎ－ブチルジエタノールアミン（ＢＤＥＡ）、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルジエタノールアミン（ｔ－ＢＤＥＡ）、１－［ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－プロパノール（Ｂｉｓ－ＨＥＡＰ）、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＨＥＰ）、１，４－ビス（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＢＨＥＰ）、２－（Ｎ－エチルアニリノ）エタノール、Ｎ－フェニルジエタノールアミン（Ｐｈ－ＤＥＡ）、Ｎ－ベンジルジエタノールアミン、ｐ－トリルジエタノールアミン、ｍ－トリルジエタノールアミン、２－（ジメチルアミノ）－１，３－プロパンジオール、２－［［２－（ジメチルアミノ）エチル］メチルアミノ］エタノール及びステアリルジエタノールアミンが挙げられる。

[0035] アミノアルコールは、第４級炭素原子を有するアミノアルコールを含むことも好ましい。上記アミノアルコールは、１又は２以上の第４級炭素原子を有していてもよい。

第４級炭素原子を有するアミノアルコールとしては、例えば、Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ及びＢｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅが挙げられる。

[0036] アミノアルコールは、Ｔｒｉｓ、ＭＥＡ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅ、２－アミノ－１，３－プロパンジオール、３－アミノ－１，２－プロパンジオール、１，３－ジアミノ－２－プロパノール及びＭＤＥＡからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含むことが好ましく、Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅ、２－アミノ－１，３－プロパンジオール及び３－アミノ－１，２－プロパンジオールからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含むことがより好ましく、Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ及びＢｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含むことが更に好ましい。

[0037] アミノアルコールは、１種単独又は２種以上で用いてもよく、２種以上（例えば、２種等）用いることが好ましい。

アミノアルコールの含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．０１～８０．０質量％が好ましく、２．０～７２．０質量％がより好ましく、５．０～６８．０質量％が更に好ましく、１０．０～６０．０質量％が特に好ましい。

[0038] 〔各種成分の含有量比〕

抗菌剤の含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／抗菌剤の含有量）は、０．１０～１０００．００の場合が多く、１．００～６０．００が好ましく、２．００～５５．００がより好ましく、３．００～５０．００が更に好ましく、３．００～３０．００が特に好ましい。

抗菌剤の含有量に対するアミノアルコールの含有量の質量比（アミノアルコールの含有量／抗菌剤の含有量）が、１．００～４０００．００の場合が

多く、４．００～１８０．００が好ましく、１０．００～１５０．００がより好ましい。

アミノアルコールの含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）は、０．０１～２０．００の場合が多く、０．１０～６．００が好ましく、０．１２～４．００がより好ましく、０．２０～２．００が更に好ましい。

[0039]〔有機酸〕

処理液は、有機酸を含んでいてもよい。

有機酸は、上述した各種成分とは異なる化合物である。例えば、細菌に対する抗菌作用及びカビに対する防カビ作用を有さない有機酸が挙げられる。

有機酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸系有機酸及び芳香族カルボン酸系有機酸等のカルボン酸系有機酸、並びに、ホスホン酸系有機酸が挙げられ、カルボン酸系有機酸が好ましく、ジカルボン酸又はトリカルボン酸がより好ましく、トリカルボン酸が更に好ましい。

有機酸は、塩の形態であってもよい。上記塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩が挙げられる。

[0040] カルボン酸系有機酸は、１又は２以上のカルボキシ基を有する化合物である。

カルボン酸系有機酸は、カルボキシ基以外の官能基として水酸基を更に有していてもよい。

カルボン酸系有機酸が有するカルボキシ基の数は、１～１０が好ましく、２～１０がより好ましく、３～５が更に好ましい。

[0041] 脂肪族カルボン酸系有機酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、マレイン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸及びグルコン酸が挙げられ、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸又はシュウ酸が好ましく、クエン酸がより好ましい。

芳香族カルボン酸系有機酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、

テレフタル酸、没食子酸、トリメリット酸、メリト酸及びケイ皮酸が挙げられ、トリメリット酸が好ましい。

[0042] ホスホン酸系有機酸としては、例えば、国際公開第２０１８／０２０８７８号の段落［００２６］～［００３６］に記載の化合物及び国際公開第２０１８／０３０００６号の段落［００３１］～［００４６］に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0043] 有機酸は、クエン酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、シュウ酸及びトリメリット酸からなる群から選択される有機酸を少なくとも１つ含むことが好ましく、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸及びシュウ酸からなる群から選択される有機酸を少なくとも１つ含むことがより好ましく、クエン酸を含むことが更に好ましい。

[0044] 有機酸は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

有機酸の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、５．０～９８．０質量％が好ましく、１０．０～６０．０質量％がより好ましく、１５．０～５０．０質量％が更に好ましい。

[0045]〔重合体〕

処理液は、重合体を含んでいてもよい。

重合体としては、水溶性重合体が好ましい。

「水溶性重合体」とは、２以上の構成単位が線状又は網目状に共有結合を介して連なった化合物であって、２０℃の水１００ｇに溶解する質量が０．１ｇ以上である重合体を意味する。

[0046] 水溶性重合体としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリビニルスルホン酸及びそれらの塩；スチレン、α－メチルスチレン及び／又は４－メチルスチレン等のモノマーと、（メタ）アクリル酸及び／又はマレイン酸等の酸モノマーとの共重合体、並びに、それらの塩；ポリグリセリン；ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルホルムアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルオキサゾリン、ポリビニルイ

ミダゾール及びポリアリルアミン等のビニル系合成ポリマー；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及び加工澱粉等の天然多糖類の変性物が挙げられる。

[0047] 水溶性重合体は、１種の単量体を重合させた重合体及び２種以上の単量体を共重合させた共重合体のいずれであってもよい。

単量体としては、例えば、カルボキシ基を有する単量体、ヒドロキシ基を有する単量体、ポリエチレンオキシド鎖を有する単量体、アミノ基を有する単量体及び複素環を有する単量体からなる群から選択される単量体が挙げられる。

水溶性重合体における上記群から選択される単量体に由来する構造単位の含有量は、水溶性重合体の全質量に対して、９５～１００質量％が好ましく、９９～１００質量％がより好ましい。

[0048] 重合体としては、例えば、特開２０１６－１７１２９４号公報の段落［００４３］～［００４７］に記載の水溶性重合体も挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0049] 重合体の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、３００以上が好ましく、６００超がより好ましく、２，０００以上が更に好ましく、１０，０００以上が特に好ましい。上限は、１，５００，０００以下が好ましく、１，０００，０００以下がより好ましい。

重合体が水溶性重合体である場合、水溶性重合体の重量平均分子量は、３００以上が好ましく、２，０００以上がより好ましく、１０，０００以上が更に好ましい。上限は、１，５００，０００以下が好ましく、１，２００，０００以下がより好ましく、１，０００，０００以下が更に好ましい。

重合体は、カルボキシ基を有する構成単位（例えば、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位等）を有することが好ましい。カルボキシ基を有する構成単位の含有量は、重合体の全質量に対して、３０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、８５～１００質量％が更に好ましい。

[0050] 重合体は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

重合体の含有量は、処理液の溶媒を除いた成分の全質量に対して、０．０００００１～５０質量％が好ましく、０．０００００１～２０質量％がより好ましく、０．０００１～１０質量％が更に好ましい。重合体の含有量が上記範囲内である場合、基板の表面に重合体が適度に吸着して処理液の金属腐食防止性能の向上に寄与し、かつ、処理液の粘度及び／又は洗浄性能のバランスも優れる。

[0051] 〔溶媒〕

処理液は、溶媒を含んでいてもよい。

溶媒としては、例えば、水及び有機溶媒が挙げられ、水が好ましい。

水としては、例えば、蒸留水、脱イオン水及び純水（超純水）が挙げられる。上記水としては、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から、純水（超純水）が好ましい。

水の含有量は、処理液に含まれ得る成分の残部であれば、特に制限されない。具体的には、水の含有量は、処理液の全質量に対して、１．０質量％以上が好ましく、３０．０質量％以上がより好ましく、５０．０質量％以上が更に好ましく、６０．０質量％以上が特に好ましい。上限は、処理液の全質量に対して、９９．９９質量％以下が好ましく、９９．９質量％以下がより好ましく、９９．０質量％以下が更に好ましい。

[0052] 有機溶媒としては、例えば、公知の有機溶媒が挙げられ、アルコール及びケトン等の親水性有機溶媒が好ましい。

有機溶媒としては、例えば、特開２０２１－０５２１８６号公報の段落［００４３］～［００６０］に記載の有機溶媒が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0053] 〔その他成分〕

処理液は、上述した各種成分以外に、その他成分を含んでいてもよい。

その他成分としては、例えば、アミン化合物、第４級アンモニウム化合物、ｐＨ調整剤、界面活性剤及びフッ素化合物が挙げられる。

その他成分は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

[0054] ＜アミン化合物＞

アミン化合物は、上述した処理液に含まれ得る各種成分とは異なる化合物である。

アミン化合物は、第１級アミノ基、第２級アミノ基及び第３級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つのアミノ基を有する化合物である。

なお、アミン化合物が異なる級数のアミノ基を有する場合、そのアミン化合物は、そのうち最も高級なアミノ基を有するアミン化合物に分類する。

アミン化合物としては、例えば、脂肪族アミン及びアルギニン以外のグアニジン化合物が挙げられる。

上記アミン化合物は、鎖状（直鎖状又は分岐鎖状）及び環状のいずれであってもよい。

[0055] （脂肪族アミン）

脂肪族アミンとしては、例えば、第１級脂肪族アミン（第１級アミノ基を有する脂肪族アミン）、第２級脂肪族アミン（第２級アミノ基を有する脂肪族アミン）及び第３級脂肪族アミン（第３級アミノ基を有する脂肪族アミン）が挙げられる。

[0056] 第１級鎖状脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ｎ－ブチルアミン、３－メトキシプロピルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン及び２－エチルヘキシルアミンが挙げられる。

第１級環状脂肪族アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミンが挙げられる。

[0057] 第２級鎖状脂肪族アミンとしては、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アルキレンジアミン；ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（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。

第２級の環状脂肪族アミンとしては、例えば、ピペラジン、２－メチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン及び２，６－ジメチルピペラジンが挙げられる。

[0058] 第３級脂肪族アミンとしては、例えば、分子内に第３級のアミノ基を有し、芳香環基を有さない第３級脂肪族アミンが挙げられる。

[0059] 第３級鎖状脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン及びトリエチルアミン等の第３級アルキルアミン、１，３－ビス（ジメチルアミノ）ブタン等のアルキレンジアミン、並びに、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアルキルポリアミンが挙げられる。

[0060] 第３級環状脂肪族アミンとしては、例えば、環員原子として窒素原子を有し、非芳香性のヘテロ環を有する第３級脂肪族アミンが挙げられる。

第３級の環状脂肪族アミンとしては、例えば、環状アミジン化合物及びピペラジン化合物が挙げられる。

[0061]（環状アミジン化合物）

環状アミジン化合物は、環内にアミジン構造（＞Ｎ－Ｃ＝Ｎ－）を含むヘテロ環を有する化合物である。

環状アミジン化合物が有する上記のヘテロ環の環員数は、５～６が好ましく、６がより好ましい。

環状アミジン化合物としては、例えば、ジアザビシクロウンデセン（１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン：ＤＢＵ）、ジアザビシクロノネン（１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン：ＤＢＮ）、３，４，６，７，８，９，１０，１１－オクタヒドロ－２Ｈ－ピリミド［１．２－ａ］アゾシン、３，４，６，７，８，９－ヘキサヒドロ－２Ｈ－ピリド［１．２－ａ］ピリミジン、２，５，６，７－テトラヒドロ－３Ｈ－ピロロ［１．２－ａ］イミダゾール、３－エチル－２，３，４，６，７，８，９，１０－オクタヒドロピリミド［１．２－ａ］アゼピン及びクレ

アチニンが挙げられ、ＤＢＵ又はＤＢＮが好ましい。

[0062]（ピペラジン化合物）

ピペラジン化合物は、シクロヘキサン環の対向する－ＣＨ－基が第３級のアミノ基（＞Ｎ－）に置き換わったヘテロ６員環（ピペラジン環）を有する化合物である。

[0063] ピペラジン化合物としては、例えば、１－メチルピペラジン、１－エチルピペラジン、１－プロピルピペラジン、１－ブチルピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、１－フェニルピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン（ＡＥＰ）、１，４－ビス（２－アミノエチル）ピペラジン（ＢＡＥＰ）、１，４－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン（ＢＡＰＰ）及び１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）が挙げられ、ＤＡＢＣＯが好ましい。

[0064] 第３級の環状脂肪族アミンとしては、例えば、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等の芳香族性を有さない、ヘテロ５員環を有する化合物及び窒素７員環を有する化合物も挙げられる。

[0065]＜第４級アンモニウム化合物＞

第４級アンモニウム化合物は、上述した処理液に含まれる成分とは異なる化合物である。

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。

[0066] 第４級アンモニウム化合物としては、例えば、トリス（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＨＥＭＡＨ）、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＥＡＨ）、ジメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド（ＤＭＤＥＡＨ）、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド（ＭＴＥＡＨ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＡＨ）、テトラプロピルア

ンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＨ）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）、２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリ（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（ＢＴＭＡＨ）及びセチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられ、ＴＨＥＭＡＨが好ましい。

第４級アンモニウム化合物としては、例えば、特開２０１８－１０７３５３号公報の段落［００２１］に記載の化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0067] 第４級アンモニウム化合物は、非対称構造を有することも好ましい。第４級アンモニウム化合物が「非対称構造を有する」とは、窒素原子に置換する４つの置換基（例えば、炭化水素基等）がいずれも同一ではないことを意味する。

非対称構造を有する第４級アンモニウム化合物としては、例えば、ＴＨＥＭＡＨ、ＴＭＥＡＨ、ＤＥＤＭＡＨ、ＴＥＭＡＨ、コリン及びビス（２－ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

[0068] ＜ｐＨ調整剤＞

ｐＨ調整剤は、上述した処理液に含まれる成分とは異なる化合物である。

ｐＨ調整剤としては、例えば、塩基性化合物及び酸性化合物が挙げられる。

また、上述した処理液に含まれ得る各種成分の添加量を調整することで、処理液のｐＨを調整してもよい。

ｐＨ調整剤としては、例えば、国際公開第２０１９－１５１１４１号の段落［００５３］～［００５４］及び国際公開第２０１９－１５１００１号の段落［００２１］が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0069] ｐＨ調整剤の含有量は、他の成分の種類及び量、並びに、目的とする処理液のｐＨに応じて適宜調整される。

ｐＨ調整剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．２～２０．０質量％が好ましく、１．０～１０．０質量％がより好ましく、１．５～５．０質量％が更に好ましい。

[0070] ＜界面活性剤＞

界面活性剤としては、１分子中に、親水基と、疎水基（親油基）とを有する化合物である。

界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。

[0071] 界面活性剤としては、例えば、国際公開第２０２１／０５４００９号の段落［００９１］～［０１０９］の記載が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0072] 界面活性剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、１．０～３０．０質量％が好ましく、５．０～２０．０質量％がより好ましく、１０．０～２０．０質量％が更に好ましい。

[0073] ＜フッ素化合物＞

フッ素化合物としては、例えば、特開２００５－１５０２３６号公報の段落［００１３］～［００１５］に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0074] 上記処理液に含まれ得る各種成分の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（ＧＣ－ＭＳ：Ｇａｓ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ－Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）法、液体クロマトグラフィー質量分析（ＬＣ－ＭＳ：Ｌｉｑｕｉｄ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ－Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）法、及び、イオン交換クロマトグラフィー（ＩＣ：Ｉｏｎ－ｅｘｃｈａｎｇｅ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）法等の公知の方法によって測定できる。

[0075] 〔処理液の物性〕

＜ｐＨ＞

処理液のｐＨは、１．０～１３．０の場合が多く、４．０～８．０が好ま

しく、５．０～７．０がより好ましい。

希釈前の処理液のｐＨは、１．０～１３．０の場合が多く、３．０～９．０が好ましく、４．０～８．０がより好ましい。

希釈後（例えば、２００倍希釈（体積比）等）の処理液のｐＨは、１．０～１３．０の場合が多く、３．５～９．０が好ましく、４．０～８．０がより好ましく、５．０～７．０が更に好ましい。

処理液のｐＨは、公知のｐＨメーターを用いてＪＩＳ　Ｚ８８０２－１９８４に準拠した方法により測定できる。上記ｐＨは、測定温度２５℃における値である。

[0076] ＜金属不純物の含有量＞

金属不純物（Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎａ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｓｎ及びＡｇの金属元素）の含有量（イオン濃度として測定される）は、処理液の全質量に対して、いずれの金属不純物も５質量ｐｐｍ以下が好ましく、１質量ｐｐｍ以下がより好ましい。最先端の半導体素子の製造に適用する点から、上記金属不純物の含有量は、処理液の全質量に対して、１００質量ｐｐｂ以下が更に好ましく、１０質量ｐｐｂ未満が特に好ましく、検出限界値以下が最も好ましい。下限は、処理液の全質量に対して、０質量ｐｐｂ以上の場合が多い。

[0077] 金属含有量の低減方法としては、例えば、処理液を製造する際に使用する原材料の段階又は処理液の製造後の段階において、蒸留及びイオン交換樹脂又はフィルタを用いたろ過等の精製処理を行うことが挙げられる。

金属含有量の低減の他の方法としては、原材料又は製造された処理液を収容する容器として、後述する不純物の溶出が少ない容器を用いることが挙げられる。また、処理液の製造時に配管等から金属成分が溶出抑制のために、配管内壁にフッ素樹脂のライニングを施すことも挙げられる。

[0078] ＜無機粒子及び有機粒子＞

無機粒子及び有機粒子の合計含有量は、処理液の全質量に対して、１．０質量％以下が好ましく、０．１質量％以下がより好ましく、０．０１質量％

以下が更に好ましく、検出限界値以下が特に好ましい。下限は、処理液の全質量に対して、０質量％以上が好ましい。

処理液に含まれ得る無機粒子及び有機粒子は、原料に不純物として含まれる有機固形物及び無機固形物等の粒子、並びに、処理液の調製中に汚染物として持ち込まれる有機固形物及び無機固形物等の粒子であって、最終的に処理液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

処理液中に存在する無機粒子及び有機粒子の含有量は、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。

無機粒子及び有機粒子の除去方法としては、例えば、後述するフィルタリング等の精製処理が挙げられる。

[0079] ［処理液の製造］

処理液は、公知の方法により製造できる。

処理液の製造方法は、調液工程を有することが好ましい。

[0080] 〔調液工程〕

処理液の調液工程は、例えば、上述した処理液に含まれ得る各種成分を混合することにより処理液を調液する工程である。

上記各種成分を混合する順序及びタイミングは、特に制限されない。調液工程としては、例えば、精製された純水（超純水）を入れた容器に各種成分を添加及び撹拌して、必要に応じてｐＨ調整剤を添加して調液する方法が挙げられる。純水及び上記各種成分を容器に添加する方法は、一括添加及び分割添加のいずれであってもよい。

[0081] 処理液の調液工程における撹拌方法としては、例えば、公知の撹拌機又は公知の分散機を用いて撹拌する方法が挙げられる。

上記撹拌機としては、例えば、工業用ミキサー、可搬型撹拌器、メカニカルスターラー及びマグネチックスターラーが挙げられる。上記分散機としては、例えば、工業用分散器、ホモジナイザー、超音波分散器及びビーズミルが挙げられる。

[0082] 処理液の調液工程における上記各種成分の混合及び後述する精製処理、並びに、製造された処理液の保管の温度は、４０℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましい。下限は、５℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましい。

[0083] ＜精製処理＞

処理液の原料のうち少なくとも１つは、調液工程前に、精製処理が施されていることが好ましい。

精製処理後の原料の純度は、９９質量％以上が好ましく、９９．９質量％以上がより好ましい。上限は、９９．９９９９質量％以下が好ましい。

[0084] 精製処理としては、例えば、蒸留処理、並びに、イオン交換樹脂、ＲＯ膜（Ｒｅｖｅｒｓｅ　Ｏｓｍｏｓｉｓ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ）及びろ過等の後述するフィルタリング処理等の公知の方法が挙げられる。

精製処理は、上記精製方法を複数組み合わせて実施してもよい。例えば、原料をＲＯ膜に通液する１次精製処理を行った後、更に、得られた原料をカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂又は混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液する２次精製処理を実施してもよい。また、精製処理は、複数回実施してもよい。

[0085] フィルタリングに用いるフィルタとしては、例えば、公知のろ過用フィルタが挙げられる。

フィルタの材質としては、例えば、欠陥原因になりやすい高極性の異物を除去できる点で、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）及びテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド樹脂、並びに、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（高密度又は超高分子量を含む）が挙げられ、ポリエチレン、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、フッ素樹脂（ＰＴＦＥ及びＰＦＡを含む）又はポリアミド樹脂（ナイロンを含む）が好ましく、フッ素樹脂がより好ましい。

[0086] フィルタの臨界表面張力は、７０～９５ｍＮ／ｍが好ましく、７５～８５

ｍＮ／ｍがより好ましい。臨界表面張力が上記範囲である場合、欠陥原因になりやすい高極性の異物を除去できる。フィルタの臨界表面張力は、製造メーカーの公称値を用いることができる。

[0087] フィルタの孔径は、２～２０ｎｍが好ましく、２～１５ｎｍがより好ましい。フィルタの孔径が上記範囲である場合、ろ過の詰まり抑制、不純物及び凝集物等の微細異物を除去できる。フィルタの孔径は、製造メーカーの公称値を用いることができる。

[0088] フィルタリングは、１回又は２回以上実施してもよい。

フィルタリングを２回以上実施する場合、フィルタリングに用いるフィルタは同一及び異同のいずれであってもよい。

[0089] フィルタリングの温度は、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。下限は、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。上記範囲でフィルタリングを実施する場合、原料中に溶解する異物及び不純物を除去できる。

[0090] ＜容器＞

処理液（後述する希釈処理液の態様を含む）は、容器を腐食しない限り、任意の容器に充填して保管、運搬及び使用できる。

[0091] 容器としては、半導体用途向けの容器内のクリーン度が高く、容器の収容部の内壁から処理液への不純物の溶出が抑制された容器が好ましい。

上記容器としては、例えば、市販品の半導体処理液用容器が挙げられる。具体的には、クリーンボトルシリーズ（アイセロ化学社製）及びピュアボトル（コダマ樹脂工業製）が挙げられる。

また、容器としては、容器の収容部の内壁等の処理液との接液部が、フッ素樹脂（パーフルオロ樹脂）又は防錆処理及び金属溶出防止処理が施された金属で形成された容器が好ましい。

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－ポリプロピレン樹脂からなる群から選択される少なくとも１つの樹脂若しくは上記樹脂とは異なる樹脂、又は、ステンレス、ハステロイ、インコネル

及びモネル等の防錆処理及び金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

[0092] 上記異なる樹脂としては、フッ素樹脂（パーフルオロ樹脂）が好ましい。

内壁がフッ素樹脂である容器は、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－ポリプロピレン樹脂である容器と比較して、エチレン及びプロピレンのオリゴマーの溶出を抑制できる。

内壁がフッ素樹脂である容器としては、例えば、ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム（Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製）、特表平３－５０２６７７号公報、国際公開第２００４／０１６５２６号、並びに、国際公開第９９／０４６３０９号に記載の容器が挙げられる。

[0093] また、容器の内壁としては、上記フッ素樹脂以外に、石英及び電解研磨された金属材料（電解研磨済みの金属材料）から形成されることも好ましい。

上記電解研磨済みの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つを含み、クロム及びニッケルの合計含有量が金属材料の全質量に対して２５質量％超である金属材料であることが好ましい。例えば、ステンレス鋼及びニッケル－クロム合金が挙げられる。

金属材料におけるクロム及びニッケルの合計含有量は、金属材料の全質量に対して、３０質量％以上がより好ましい。上限は、金属材料の全質量に対して、９０質量％以下が好ましい。

[0094] 金属材料を電解研磨する方法としては、例えば、公知の方法が挙げられ、具体的には、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］に記載された方法が挙げられる。

[0095] 容器は、処理液を充填する前に、容器内部が洗浄されていることが好ましい。

洗浄方法としては、例えば、公知の方法が挙げられる。洗浄に用いる液体は、液中における金属不純物の量が低減されていることが好ましい。処理液

は、製造後にガロン瓶及びコート瓶等の容器にボトリングし、輸送及び保管されていてもよい。

[0096] 保管の際に、処理液中の成分の変化を防ぐ点から、容器内を純度９９．９９９９５体積%以上の不活性ガス（例えば、窒素及びアルゴン等）で置換することが好ましく、更に含水率が少ない不活性ガスがより好ましい。

輸送及び保管の温度は、室温（２５℃）又は－２０℃～２０℃に温度制御してもよい。

[0097] 〔希釈工程〕

上記調液工程で得られた処理液を、水等の希釈剤を用いて希釈する希釈工程を実施してもよい。

上記希釈工程で得られる希釈処理液は、本発明の要件を満たす限り、本発明の処理液の一形態である。

[0098] 希釈工程における希釈処理液の希釈倍率は、処理液に含まれ得る各種成分の種類及び含有量、並びに、洗浄対象である半導体基板等に応じて適宜調整できる。

希釈前の処理液に対する希釈処理液の希釈倍率は、質量比又は体積比（２３℃における体積比）で、１０～１００００倍が好ましく、２０～３０００倍がより好ましく、５０～１０００倍が更に好ましい。

[0099] 希釈前後におけるｐＨの変化（希釈前の処理液のｐＨと希釈処理液のｐＨとの差分）は、２．５以下が好ましく、１．８以下がより好ましく、１．５以下が更に好ましい。下限は、０．１以上が好ましい。

[0100] 希釈工程としては、上記の処理液の調液工程に準じて実施してもよい。希釈工程に用いられる撹拌装置及び撹拌方法としては、上記調液工程に用いられる挙げた公知の撹拌装置及び撹拌方法が挙げられる。

[0101] 希釈工程に用いる水は、使用する前に、精製処理を施されることが好ましい。また、希釈工程により得られた希釈処理液に対して、精製処理を実施することも好ましい。

精製処理としては、上記処理液に対する精製処理としてのイオン交換樹脂

又はＲＯ膜等を用いるイオン成分低減処理及びフィルタリングを用いる異物除去が挙げられ、これらのうちいずれかの処理を実施することが好ましい。

[0102]〔クリーンルーム〕

処理液の製造、容器の開封及び洗浄、処理液の充填等の取り扱い、処理分析、並びに、測定は、全てクリーンルームで実施することが好ましい。

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。

また、ＩＳＯ（国際標準化機構）クラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３及び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。

[0103]［処理液の用途］

処理液は、半導体基板を洗浄する洗浄工程に用いられることが好ましく、ＣＭＰ処理が施された、タングステンを有する半導体基板を洗浄する洗浄工程に用いられることがより好ましい。また、処理液は、半導体基板の製造プロセスにおける半導体基板の洗浄に用いることもできる。

上述したとおり、半導体基板の洗浄には、処理液を希釈して得られる希釈処理液を用いてもよい。

[0104]〔洗浄対象物〕

処理液の洗浄対象物としては、例えば、半導体基板上にタングステン（Ｗ）を含む金属膜を有する半導体基板が挙げられる。

本明細書において、「半導体基板上」とは、例えば、半導体基板の表裏、側面及び溝内等のいずれも含む。また、半導体基板上の金属膜とは、半導体基板の表面上に直接金属膜がある場合のみならず、半導体基板上に他の層を介して金属膜がある場合も含む。

[0105] 金属膜に含まれる金属としては、例えば、Ｗ（タングステン）が挙げられる。

金属膜は、Ｗ以外の他の金属を含んでいてもよい。他の金属としては、例

えば、Ｃｕ（銅）、Ｃｏ（コバルト）、Ｔｉ（チタン）、Ｔａ（タンタル）、Ｒｕ（ルテニウム）、Ｃｒ（クロム）、Ｈｆ（ハフニウム）、Ｏｓ（オスミウム）、Ｐｔ（白金）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｍｎ（マンガン）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｍｏ（モリブデン）、Ｌａ（ランタン）及びＩｒ（イリジウム）からなる群から選択される少なくとも１つの金属Ｍが挙げられる。

[0106] 処理液の洗浄対象物である半導体基板としては、例えば、半導体基板を構成するウエハの表面に、金属配線膜、バリアメタル及び絶縁膜を有する基板が挙げられる。

[0107] 半導体基板を構成するウエハとしては、例えば、シリコン（Ｓｉ）ウエハ、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）ウエハ、及び、シリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハ、ガリウムリン（ＧａＰ）ウエハ、ガリウムヒ素（ＧａＡｓ）ウエハ、並びに、インジウムリン（ＩｎＰ）ウエハが挙げられる。

シリコンウエハとしては、例えば、シリコンウエハに５価の原子（例えば、リン（Ｐ）、ヒ素（Ａｓ）及びアンチモン（Ｓｂ）等）をドープしたｎ型シリコンウエハ、並びに、シリコンウエハに３価の原子（例えば、ホウ素（Ｂ）及びガリウム（Ｇａ）等）をドープしたｐ型シリコンウエハが挙げられる。

シリコンウエハのシリコンとしては、例えば、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン及びポリシリコンが挙げられる。

上記ウエハとしては、シリコンウエハ、シリコンカーバイドウエハ及びシリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハが好ましい。

[0108] 半導体基板は、上記したウエハに絶縁膜を更に有していてもよい。

絶縁膜としては、例えば、シリコン酸化膜（例えば、二酸化ケイ素（SiO_2）膜及びオルトケイ酸テトラエチル（$Si(OC_2H_5)_4$）膜（ＴＥＯＳ膜）等）、シリコン窒化膜（例えば、窒化シリコン（Si_3N_4）及び窒化炭化シリコン（ＳｉＮＣ）等）、並びに、低誘電率（Ｌｏｗ－ｋ）膜（例えば

、炭素ドープ酸化ケイ素（ＳｉＯＣ）膜及びシリコンカーバイド（ＳｉＣ）膜等）が挙げられる。

[0109] タングステンを含む金属膜（タングステン含有膜）としては、例えば、金属タングステンのみからなる金属膜（タングステン金属膜）、及び、タングステンとタングステン以外の金属とからなる合金製の金属膜（タングステン合金金属膜）が挙げられる。

タングステン合金金属膜としては、例えば、タングステン－チタン合金金属膜（ＷＴｉ合金金属膜）及びタングステン－コバルト合金金属膜（ＷＣｏ合金金属膜）が挙げられる。

タングステン含有膜は、例えば、バリアメタル又はビアと、配線との接続部に使用できる。

[0110] 半導体基板を構成するウエハ上に、上記の絶縁膜及びタングステン含有膜を形成する方法としては、公知の方法であれば特に制限されない。

絶縁膜の形成方法としては、例えば、半導体基板を構成するウエハに対して、酸素ガス存在下で熱処理を行うことによりシリコン酸化膜を形成し、次いで、シラン及びアンモニアのガスを流入して、化学気相蒸着（ＣＶＤ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法によりシリコン窒化膜を形成する方法が挙げられる。

タングステン含有膜の形成方法としては、例えば、上記の絶縁膜を有するウエハ上に、レジスト等の公知の方法で回路を形成し、次いで、鍍金及びＣＶＤ法等の方法により、タングステン含有膜及びコバルト含有膜を形成する方法が挙げられる。

[0111] ＜ＣＭＰ処理＞

ＣＭＰ処理は、例えば、金属配線膜、バリアメタル及び絶縁膜を有する基板の表面を、研磨微粒子（砥粒）を含む研磨スラリーを用いる化学作用と機械的研磨との複合作用によって平坦化する処理である。

ＣＭＰ処理が施された半導体基板の表面には、ＣＭＰ処理で使用した砥粒（例えば、シリカ及びアルミナ等）、研磨された金属配線膜及びバリアメタ

ルに由来する金属不純物（金属残渣）等の不純物が残存することがある。また、ＣＭＰ処理の際に用いたＣＭＰ処理液に由来する有機不純物が残存する場合もある。これらの不純物は、例えば、配線間を短絡させ、半導体基板の電気的特性を劣化させるおそれがあるため、ＣＭＰ処理が施された半導体基板は、これらの不純物を表面から除去するための洗浄処理が施される。

ＣＭＰ処理が施された半導体基板としては、例えば、精密工学会誌　Ｖｏｌ．８４、Ｎｏ．３、２０１８に記載のＣＭＰ処理が施された基板が挙げられる。

ＣＭＰ処理の際には、研磨液を用いることが好ましい。

研磨液としては、鉄イオン及び過酸化水素を含む研磨液、又は、化学修飾されたコロイダルシリカ（例えば、カチオン化修飾及びアニオン化修飾等）を含む研磨液が挙げられる。

上記研磨液としては、特開２０２０－０６８３７８号公報、特開２０２０－０１５８９９号公報及び米国特許１１０４３１５１号に記載の鉄錯体を含む研磨液、又は、特開２０２１－０８２６４５号公報に記載の化学修飾されたコロイダルシリカを含む研磨液が好ましい。

[0112] ＜バフ研磨処理＞

処理液の洗浄対象物である半導体基板の表面は、ＣＭＰ処理が施された後、バフ研磨処理が施されていてもよい。

バフ研磨処理は、研磨パッドを用いて半導体基板の表面における不純物を低減する処理である。具体的には、ＣＭＰ処理が施された半導体基板の表面と研磨パッドとを接触させて、その接触部分にバフ研磨用組成物を供給しながら半導体基板と研磨パッドとを相対摺動させる。その結果、半導体基板の表面の不純物が、研磨パッドによる摩擦力及びバフ研磨用組成物による化学的作用によって除去される。

[0113] バフ研磨用組成物としては、半導体基板の種類、並びに、除去対象とする不純物の種類及び量に応じて、公知のバフ研磨用組成物を適宜使用できる。バフ研磨用組成物に含まれる成分としては、例えば、ポリビニルアルコール

等の水溶性ポリマー、分散媒として水及び硝酸等の酸が挙げられる。

また、バフ研磨処理としては、バフ研磨用組成物として上記処理液を用いて半導体基板にバフ研磨処理を施すことが好ましい。

バフ研磨処理において使用する研磨装置及び研磨条件等については、半導体基板の種類及び除去対象物等に応じて、公知の装置及び条件から適宜選択できる。バフ研磨処理としては、例えば、国際公開第２０１７／１６９５３９号の段落［００８５］～［００８８］に記載の処理が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0114] ［洗浄方法］

処理液を用いる洗浄方法としては、半導体基板を洗浄する方法が好ましい。

半導体基板を洗浄する方法としては、上記処理液を用いて半導体基板を洗浄する洗浄工程を含むものであれば、特に制限されない。

上記半導体基板としては、ＣＭＰ処理が施された半導体基板が好ましい。

半導体基板の洗浄方法は、上記希釈工程で得られる希釈処理液をＣＭＰ処理が施された半導体基板に適用して洗浄する工程を含むことも好ましい。

[0115] 処理液を用いて半導体基板を洗浄する洗浄工程としては、例えば、ＣＭＰ処理された半導体基板に対して行われる公知の方法が挙げられる。

具体的には、半導体基板に処理液を供給しながらブラシ等の洗浄部材を半導体基板の表面に物理的に接触させて残渣物等を除去するスクラブ洗浄、処理液に半導体基板を浸漬する浸漬式、半導体基板を回転させながら処理液を滴下するスピン（滴下）式及び処理液を噴霧する噴霧（スプレー）式等の浸漬式の洗浄では、半導体基板の表面に残存する不純物をより低減できる点から、半導体基板が浸漬している処理液に対して超音波処理を施すことが好ましい。

上記洗浄工程は、１回又は２回以上実施してもよい。２回以上洗浄する場合、同一の方法を繰り返してもよく、異なる方法を組み合わせてもよい。

[0116] 半導体基板の洗浄方法としては、枚葉方式及びバッチ方式のいずれであっ

てもよい。

枚葉方式は半導体基板を１枚ずつ処理する方式であり、バッチ方式は複数枚の半導体基板を同時に処理する方式である。

[0117] 半導体基板の洗浄に用いる処理液の温度は、特に制限されない。

上記処理液の温度としては、例えば、室温（２５℃）が挙げられ、洗浄性能の向上及び部材へのダメージ抑制の点から、１０～６０℃が好ましく、１５～５０℃がより好ましい。

[0118] 処理液のｐＨ及び希釈処理液のｐＨは、それぞれ上述したｐＨの好適態様であることが好ましい。

[0119] 半導体基板の洗浄における洗浄時間は、処理液に含まれる成分の種類及び含有量等に応じて適宜変更できる。上記洗浄時間は、１０～１２０秒が好ましく、２０～９０秒がより好ましく、３０～６０秒が更に好ましい。

[0120] 半導体基板の洗浄工程における処理液の供給量（供給速度）は、５０～５０００ｍＬ／分が好ましく、５００～２０００ｍＬ／分がより好ましい。

[0121] 半導体基板の洗浄において、処理液の洗浄性能をより増進するために、機械的撹拌方法を用いてもよい。

機械的撹拌方法としては、例えば、半導体基板上で処理液を循環させる方法、半導体基板上で処理液を流過又は噴霧させる方法及び超音波又はメガソニックにて処理液を撹拌する方法が挙げられる。

[0122] 上記の半導体基板の洗浄の後に、半導体基板を溶媒ですすいで清浄するリンス工程を行ってもよい。

リンス工程は、半導体基板の洗浄工程の後に連続して行われ、リンス液を用いて５～３００秒にわたってすすぐ工程であることが好ましい。リンス工程は、上記機械的撹拌方法を用いて実施してもよい。

[0123] リンス液としては、例えば、水（好ましくは脱イオン水）、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、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。また、ｐＨが８．０超である

水性リンス液（例えば、希釈した水性の水酸化アンモニウム等）を用いてもよい。

リンス溶媒を半導体基板に接触させる方法としては、例えば、上記処理液を半導体基板に接触させる方法が挙げられる。

[0124] 上記リンス工程の後に、半導体基板を乾燥させる乾燥工程を実施してもよい。

乾燥方法としては、例えば、スピン乾燥法、半導体基板上に乾性ガスを流過させる方法、ホットプレート及び赤外線ランプ等の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（イソプロピルアルコール）乾燥法、並びに、これらの組み合わせた方法が挙げられる。

[0125] ［半導体素子の製造方法］

公知の半導体素子の製造方法において、上述した洗浄方法を用いることも好ましい。

実施例

[0126] 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、使用量及び割合等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更でき、本発明の範囲は以下に示す実施例に限定解釈されない。

[0127] 実施例及び比較例における処理液のｐＨは、ｐＨメーター（堀場製作所社製、Ｆ－７４）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ８８０２－１９８４に準拠して２５℃において測定した。また、特定化合物が有する酸基のｐＫａ及び塩基性基のｐＫａは、Ｃａｌｃｕｌａｔｏｒ　Ｐｌｕｇｉｎｓ（Ｆｕｊｉｔｓｕ社製）を用いて算出される水中（温度２５℃）の値であり、塩基性基のｐＫａはその塩基性基の共役酸の値である。

実施例及び比較例の処理液の製造において、容器の取り扱い、処理液の調液、充填、保管及び分析測定は、全てＩＳＯクラス２以下を満たすレベルのクリーンルームで実施した。

[0128] ［処理液の各種成分］

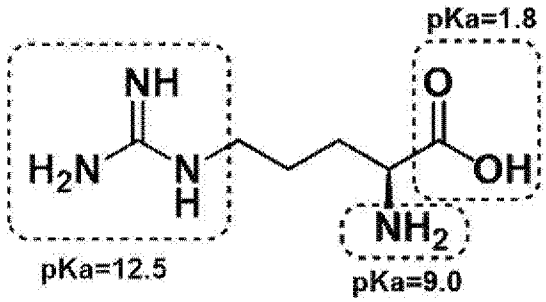
処理液を製造するために、以下の各種成分を使用した。

実施例で使用した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。

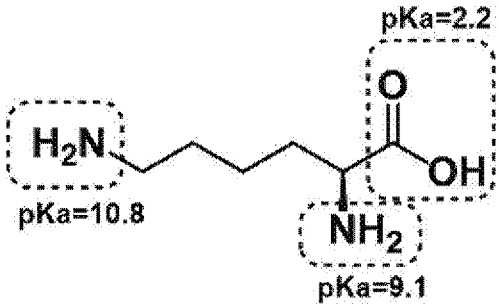
[0129] 〔特定化合物〕

以下、特定化合物の化学構造、各酸基のｐＫａ及び各塩基性基のｐＫａを示す。

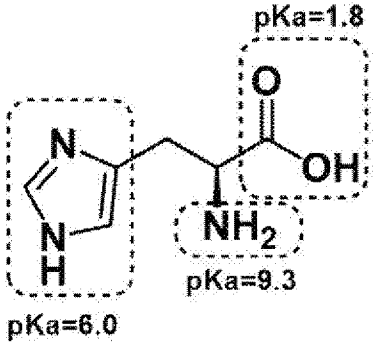
[0130] [化1]



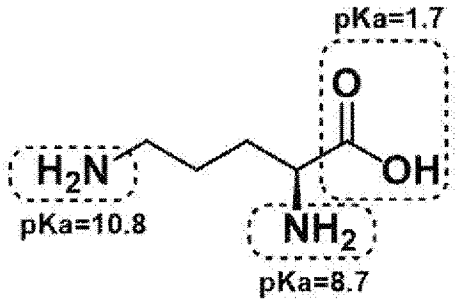
L-アルギニン



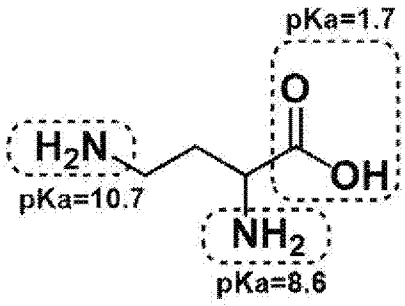
L-リシン



L-ヒスチジン



L-オルニチン



2，4－ジアミノ酪酸

[0131] 〔アミノアルコール〕

・Ｔｒｉｓ：トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン

・ＭＥＡ：モノエタノールアミン

・Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ：ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン

・Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅ：１，３－ビス［トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミノ］プロパン

・２－アミノ－１，３－プロパンジオール

・３－アミノ－１，２－プロパンジオール

・１，３－ジアミノ－２－プロパノール

・ＭＤＥＡ：Ｎ－メチルジエタノールアミン

[0132]〔抗菌剤〕

・ソルビン酸

・メチルクロロイソチアゾリノン

・メチルイソチアゾリノン

・塩化ベンザルコニウム

・塩化ベンゼトニウム

・臭化ドミフェン

・サリチル酸

・安息香酸

・フェノキシエタノール

・１，２－ペンタンジオール

・１，２－ヘキサンジオール

・クレゾール

・クロロチモール

・ジクロロキシレノール

・ヘキサクロロフェン

[0133]〔有機酸〕

・クエン酸

・グリコール酸

・リンゴ酸

・酒石酸

・グルコン酸

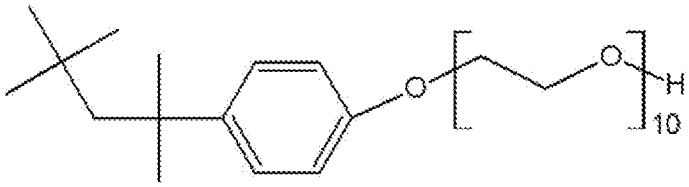
・シュウ酸

・トリメリット酸

[0134] 〔添加剤〕

・ノニオン系Ｘ：下記に示す化合物

[0135] [化2]



[0136] ・ＴＨＥＭＡＨ：トリス（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド

・アロンＡ－１０ＳＬ：ポリアクリル酸（Ｍｗ６，０００）、東亞合成社製

・ノンポールＰＷＡ－５０Ｗ：ポリマレイン酸（Ｍｗ２，０００）、日油社製

・エチレンジアミン

[0137] 〔水〕

・超純水

[0138] 〔ｐＨ調整剤〕

ｐＨ調整剤は、必要に応じて、水酸化カリウム及び／又は硫酸を用いた。

[0139] ［処理液の製造］

以下の手順で実施例１の処理液を製造した。

超純水に、Ｌ－アルギニン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ソルビン酸、クエン酸及びｐＨ調整剤を、最終的に得られる処理液が下記表に記載の量で添加し、十分に撹拌することにより、実施例１の処理液を得た。実施例１以外の処理液は、実施例１の製造方法に準じて、それぞれ製造した。

ｐＨ調整剤の含有量は、いずれの処理液においても、処理液の全質量に対して、２質量％以下であった。

[0140]〔希釈処理液〕

得られた各処理液１ｍＬを分取し、それぞれを超純水により体積比で２００倍に希釈して、各希釈処理液（２００ｍＬ）を調製した。

[0141]〔保存安定性〕

各処理液（希釈前の処理液）を用いて、保存安定性を評価した。

フィンランド・オリオン社製の簡易防菌防カビ試験キット（Ｅａｓｉｃｕｌｔ　ＴＴＣ）を得られた各処理液に浸漬してキット指定の方法により処理した後に、得られた培地を３０℃で４８時間保管した。処理前後の状態を比較して、以下の評価基準により抗菌性を評価した。

Ａ：処理前後で培地状態に変化がなかった

Ｂ：わずかにコロニーの形成が確認できた

Ｃ：キット試験に示す５～１０ＣＦＵ／ｍｌのコロニーの形成が確認できた

Ｄ：キット試験に示す１０ＣＦＵ／ｍｌ超10^3ＣＦＵ／ｍｌ以下のコロニーの形成が確認できた

Ｅ：キット試験に示す10^3ＣＦＵ／ｍｌ超10^4ＣＦＵ／ｍｌ以下コロニーの形成が確認できた

[0142]〔洗浄性〕

各処理液（希釈前の処理液）を用いて、ＣＭＰ処理後の金属膜を洗浄した際の洗浄性（残渣物除去性能）を評価した。

ＦＲＥＸ３００ＳＩＩＩ（研磨装置、荏原製作所社製）を用いて、後述する研磨液を使用し、研磨液の供給速度を２００ｍＬ／ｍｉｎ、研磨圧力を１．５ｐｓｉ、及び、研磨時間を６０秒間の条件により、タングステンからなる金属膜を表面に有するウエハ（直径１２インチ）をＣＭＰ処理した。

その後、各処理液の温度を室温（２３℃）に調整し、各処理液を用いて６０秒間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。欠陥検出装置を用いて、得られたウ

エハの研磨面における欠陥数を検出し、各欠陥をＳＥＭ（走査電子顕微鏡）にて観測して欠陥分類を行った。必要に応じ、構成元素をＥＤＡＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析装置）により分析し成分の特定を行った。これにより、残渣物に基づく欠陥の数を求め、下記の評価基準により洗浄性を評価した（評価Ａが、最も洗浄性能に優れる）。

また、各処理液を各希釈処理液に変更した以外は、上記と同様の手順で、洗浄性を評価した。

[0143] 以下、実施例及び比較例で用いた研磨液の各種成分を示す。

なお、各種成分の含有量は、各研磨液の全質量に対する値である。

[0144] ＜研磨液１＞：実施例１～７５、比較例１～３、実施例８０～８１

・マロン酸：０．３０質量％

・硝酸鉄：０．０２質量％

・過酸化水素：２．５質量％

・ＰＬ－５（非修飾型コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製）：１．５質量％

・水：残部

[0145] ＜研磨液２＞：実施例７６～７７

・マロン酸：０．３０質量％

・硝酸鉄：０．０２質量％

・過酸化水素：２．５質量％

・ＰＬ－５Ｄ（アニオン修飾型コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製）：１．５質量％

・水：残部

[0146] ＜研磨液３＞：実施例７８～７９

・マロン酸：０．３０質量％

・硝酸鉄：０．０２質量％

・過酸化水素：２．５質量％

・ＰＬ－５Ｃ（カチオン修飾型コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製）：１

．５質量％

・水：残部

[0147] Ａ：欠陥数が２０個未満

Ｂ：欠陥数が２０個以上、５０個未満

Ｃ：欠陥数が５０個以上、１００個未満

Ｄ：欠陥数が１００個以上、２００個未満

Ｅ：欠陥数が２００個以上

[0148] 〔Ｗ（タングステン）防食性〕

各処理液（希釈前の処理液）を用いて、Ｗ防食性を評価した。

Ｗを有する表面にウエハ（直径１２インチ）をカットし、２ｃｍ□のウエハクーポンを準備した。Ｗ金属膜の厚さは１００ｎｍであった。各処理液に上記ウエハクーポンを浸漬し、室温下、２５０ｒｐｍで各金属膜を３０分間撹拌した。３０分間後に消失したＷ金属膜の膜厚を測定して単位時間当たりのＷ腐食速度を算出した。下記の評価基準により処理液のＷ防食性を評価した。

また、各処理液を各希釈処理液に変更した以外は、上記と同様の手順で、Ｗ防食性を評価した。

Ａ：Ｗ腐食速度が、０．３Å／ｍｉｎ以下

Ｂ：Ｗ腐食速度が、０．３Å／ｍｉｎ超０．５Å／ｍｉｎ未満

Ｃ：Ｗ腐食速度が、０．５Å／ｍｉｎ以上１．０Å／ｍｉｎ未満

Ｄ：Ｗ腐食速度が、１．０Å／ｍｉｎ以上１．５Å／ｍｉｎ未満

Ｅ：Ｗ腐食速度が、１．５Å／ｍｉｎ以上

[0149] ［結果］

表中、「含有量（質量％）」欄は、処理液（希釈前の処理液）の全質量に対する各種成分の含有量（質量％）を示す。

「ｐＨ」欄の「＊１」は、必要に応じて上記ｐＨ調整剤を、最終的に得られる処理液のｐＨが「希釈前ｐＨ」欄の数値になる量で添加したことを意味する。

「水」の「残部」は、表中に処理液の成分として明示された成分でもない、残りの成分を意味する。

「Ａ／Ｂ」欄は、アミノアルコールの含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）を示す。

「Ａ／Ｃ」欄は、抗菌剤の含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／抗菌剤の含有量）を示す。

「Ｂ／Ｃ」欄は、抗菌剤の含有量に対するアミノアルコールの含有量の質量比（アミノアルコールの含有量／抗菌剤の含有量）を示す。

「希釈前ｐＨ」欄は、希釈前の処理液のｐＨを示す。

「希釈後ｐＨ」欄は、希釈処理液（２００倍希釈した処理液）のｐＨを示す。

上記ｐＨは、いずれもｐＨメーターにより測定した処理液又は希釈処理液の２５℃におけるｐＨを示す。

[0150]

[表1]

表1	処理液							
	(A) 特定化合物		(B) アミノアルコール		(C) 抗菌剤		(D) 有機酸	
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)
実施例1	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例2	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例3	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例4	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例5	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例6	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例7	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例8	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例9	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例10	L-アルギニン	0.005	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例11	L-アルギニン	0.01	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例12	L-アルギニン	0.05	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例13	L-アルギニン	0.3	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例14	L-アルギニン	2.0	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例15	L-アルギニン	3.0	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例16	L-アルギニン	5.0	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例17	L-リシン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例18	L-ヒスチジン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例19	L-オルニチン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例20	2,4-ジアミノ酪酸	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例21	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	0.5
実施例22	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	1.0
実施例23	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	5.0
実施例24	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	グリコール酸	3.0
実施例25	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	リンゴ酸	3.0
実施例26	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	酒石酸	3.0
実施例27	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	グルコン酸	3.0
実施例28	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	シュウ酸	3.0
実施例29	L-アルギニン	1.0	Tris	0.05	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例30	L-アルギニン	1.0	Tris	0.1	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例31	L-アルギニン	1.0	Tris	0.3	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例32	L-アルギニン	1.0	Tris	0.5	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例33	L-アルギニン	1.0	Tris	5.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例34	L-アルギニン	1.0	Tris	8.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例35	L-アルギニン	1.0	Tris	10.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例36	L-アルギニン	1.0	Tris	12.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例37	L-アルギニン	1.0	MEA	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例38	L-アルギニン	1.0	Bis-Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例39	L-アルギニン	1.0	Bis-Tris-Propane	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例40	L-アルギニン	1.0	2-アミノ-1,3-プロパンジオール	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例41	L-アルギニン	1.0	3-アミノ-1,2-プロパンジオール	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例42	L-アルギニン	1.0	1,3-ジアミノ-2-プロパノール	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例43	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.001	クエン酸	3.0
実施例44	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.005	クエン酸	3.0
実施例45	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.01	クエン酸	3.0
実施例46	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.02	クエン酸	3.0
実施例47	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.3	クエン酸	3.0
実施例48	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.5	クエン酸	3.0
実施例49	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	1.0	クエン酸	3.0
実施例50	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	1.5	クエン酸	3.0
実施例51	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	メチルクロロイソチアゾリノン	0.05	クエン酸	3.0
実施例52	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	メチルイソチアゾリノン	0.05	クエン酸	3.0
実施例53	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	塩化ベンザルコニウム	0.05	クエン酸	3.0
実施例54	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	塩化ベンゼトニウム	0.05	クエン酸	3.0
実施例55	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	臭化ドミフェン	0.05	クエン酸	3.0
実施例56	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	サリチル酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例57	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	安息香酸	0.05	クエン酸	3.0
実施例58	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	フェノキシエタノール	0.05	クエン酸	3.0
実施例59	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	1,2-ペンタンジオール	0.05	クエン酸	3.0
実施例60	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	1,2-ヘキサンジオール	0.05	クエン酸	3.0
実施例61	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	クレゾール	0.05	クエン酸	3.0
実施例62	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	クロロチモール	0.05	クエン酸	3.0
実施例63	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ジクロロキシレノール	0.05	クエン酸	3.0
実施例64	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ヘキサクロロフェン	0.05	クエン酸	3.0

[0151]

[表2]

表2 表1の続き	処理液							結果				
								希釈前			希釈後	
	pH 調整剤	水	A／B	A／C	B／C	希釈前 pH	希釈後 pH	保存安定性	洗浄性	W防食性	洗浄性	W防食性
実施例１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	2.0	3.2	A	D	A	D	A
実施例２	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	3.0	3.8	A	C	A	C	A
実施例３	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	4.0	4.5	A	B	A	B	B
実施例４	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	5.0	5.5	A	A	A	B	B
実施例５	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例６	＊１	残部	0.35	20.00	60.00	7.0	6.8	A	A	A	B	B
実施例７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	8.0	7.6	A	A	B	A	B
実施例８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	9.0	8.5	A	A	C	A	C
実施例９	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	10.0	9.2	A	A	D	A	D
実施例１０	＊１	残部	0.01	0.10	10.00	6.0	6.3	A	A	D	A	D
実施例１１	＊１	残部	0.02	0.20	10.00	6.0	6.4	A	A	C	A	D
実施例１２	＊１	残部	0.10	1.00	10.00	6.0	6.3	A	A	B	A	C
実施例１３	＊１	残部	0.60	6.00	10.00	6.0	6.2	A	A	A	B	B
実施例１４	＊１	残部	4.00	40.00	10.00	6.0	6.3	A	B	A	A	A
実施例１５	＊１	残部	6.00	60.00	10.00	6.0	6.4	A	C	A	B	A
実施例１６	＊１	残部	10.00	100.00	10.00	6.0	6.5	A	D	A	C	A
実施例１７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	A	A	B	B
実施例１８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	A	A	B	B
実施例１９	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	A	A	B	B	C
実施例２０	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	A	A	B	B	C
実施例２１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	B	A	C	B
実施例２２	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	A	A	A	B	B
実施例２３	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	A	A	B	B	C
実施例２４	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	C	A	D	B
実施例２５	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	A	B	A	C	B
実施例２６	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	B	A	C	B
実施例２７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.7	A	C	A	D	B
実施例２８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	A	B	A	C	B
実施例２９	＊１	残部	20.00	20.00	1.00	6.0	6.3	A	A	C	B	D
実施例３０	＊１	残部	10.00	20.00	2.00	6.0	6.4	A	A	B	B	C
実施例３１	＊１	残部	3.33	20.00	6.00	6.0	6.3	A	A	B	B	B
実施例３２	＊１	残部	2.00	20.00	10.00	6.0	6.5	A	A	A	B	B
実施例３３	＊１	残部	0.20	20.00	100.00	6.0	6.4	A	A	A	B	B
実施例３４	＊１	残部	0.13	20.00	160.00	6.0	6.3	A	B	A	B	B
実施例３５	＊１	残部	0.10	20.00	200.00	6.0	6.4	A	B	A	C	B
実施例３６	＊１	残部	0.08	20.00	240.00	6.0	6.5	A	C	A	D	B
実施例３７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	A	C	B	B
実施例３８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	A	A	B	B
実施例３９	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	A	A	A	B	B
実施例４０	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.6	A	A	B	B	B
実施例４１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.7	A	A	B	B	B
実施例４２	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.7	A	A	C	B	B
実施例４３	＊１	残部	0.33	1000.00	3000.00	6.0	6.3	D	A	A	B	B
実施例４４	＊１	残部	0.33	200.00	600.00	6.0	6.3	C	A	A	B	B
実施例４５	＊１	残部	0.33	100.00	300.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例４６	＊１	残部	0.33	50.00	150.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例４７	＊１	残部	0.33	3.33	10.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例４８	＊１	残部	0.33	2.00	6.00	6.0	6.3	A	B	A	B	B
実施例４９	＊１	残部	0.33	1.00	3.00	6.0	6.3	A	C	A	B	B
実施例５０	＊１	残部	0.33	0.67	2.00	6.0	6.4	A	D	A	C	B
実施例５１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例５２	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	A	A	A	B	B
実施例５３	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例５４	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例５５	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	B	A	A	B	B
実施例５６	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例５７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例５８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例５９	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例６０	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例６１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	B	A	A	B	B
実施例６２	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	B	A	A	B	B
実施例６３	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	B	A	A	B	B
実施例６４	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.5	B	A	A	B	B

[0152]

[表3]

表3	処理液									
	(A)特定化合物		(B)アミノアルコール		(C)防錆剤		(D)有機溶		(E)添加剤	
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)
実施例65	L-アルギニン L-リシン (1:1)	2.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例66	L-アルギニン L-ヒスチジン (1:1)	2.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例67	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸 メチルイソチアゾリノン (1:1)	0.01	クエン酸	3.0	-	-
実施例68	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	メチルクロロイソチアゾリノン メチルイソチアゾリノン (3:1)	0.01	クエン酸	3.0	-	-
実施例69	L-アルギニン	1.0	Tris Bis-Tris (1:1)	5.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例70	L-アルギニン	1.0	Tris Bis-Tris -Propane (1:1)	5.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例71	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	ノニオン系X	0.05
実施例72	L-アルギニン	1.0	MDEA	3.0	ソルビン酸	0.05	酢酸	3.0	THEMAN	3.0
実施例73	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	アニオンA-10SL	0.1
実施例74	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	ノニオールPWA-50W	0.1
実施例75	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸 トリメチル酸 (5:1)	0.6	-	-
実施例76	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例77	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸 トリメリット酸 (30:1)	3.1	-	-
実施例78	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例79	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸 トリメリット酸 (30:1)	3.1	-	-
実施例80	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
実施例81	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸 トリメット酸 (30:1)	3.1	-	-
比較例1	-	-	Tris	3.0	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	-	-
比較例2	L-アルギニン	1.0	-	-	ソルビン酸	0.05	クエン酸	3.0	エチレンジアミン	2.0
比較例3	L-アルギニン	1.0	Tris	3.0	-	-	クエン酸	3.0	-	-

[0153]

[表4]

表4 表3の続き	処理液							結果				
								希釈前			希釈後	
	pH調整剤	水	A／B	A／C	B／C	希釈前pH	希釈後pH	保存安定性	洗浄性	W防食性	洗浄性	W防食性
実施例６５	＊１	残部	0.67	40.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	A	A
実施例６６	＊１	残部	0.67	40.00	60.00	6.0	6.4	A	A	A	A	A
実施例６７	＊１	残部	0.33	100.00	300.00	6.0	6.5	A	A	A	B	B
実施例６８	＊１	残部	0.33	100.00	300.00	6.0	6.4	A	A	A	B	B
実施例６９	＊１	残部	0.20	20.00	100.00	6.0	6.3	A	A	A	B	A
実施例７０	＊１	残部	0.20	20.00	100.00	6.0	6.3	A	A	A	B	A
実施例７１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	A	B
実施例７２	＊１	残部	1.00	20.00	20.00	9.0	8.3	A	A	B	A	B
実施例７３	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	A	B
実施例７４	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.4	A	A	A	A	B
実施例７５	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.3	A	A	A	B	B
実施例７６	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	B	A
実施例７７	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	A	A
実施例７８	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	B	A
実施例７９	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	A	A
実施例８０	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	B	A
実施例８１	＊１	残部	0.33	20.00	60.00	6.0	6.0	A	A	A	B	A
比較例１	＊１	残部	－	－	－	7.0	6.8	A	A	E	A	E
比較例２	＊１	残部	－	－	－	6.0	6.9	A	A	E	A	E
比較例３	＊１	残部	－	－	－	6.0	6.3	E	A	A	E	A

[0154] 表に示す通り、本発明の処理液は、所望の効果が得られることが確認され

た。

処理液のｐＨが、４．０～８．０である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例１～９）。

特定化合物が、アルギニン、ヒスチジン及びリシンからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、１７～２０）。

特定化合物の含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．２～７０．０質量％である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、１０～１６）。

特定化合物を２種以上含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、１４、６５～６６）。

アミノアルコールが、Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ、Ｂｉｓ－Ｔｒｉｓ－Ｐｒｏｐａｎｅ、２－アミノ－１，３－プロパンジオール及び３－アミノ－１，２－プロパンジオールからなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、３７～４２）。

アミノアルコールの含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、２．０～７２．０質量％である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、２９～３６）。

アミノアルコールを２種以上含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、３３、６９～７０）。

抗菌剤が、塩化ベンザトニウム、カルボン酸系抗菌剤及びイソチアゾリン系抗菌剤からなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１つ含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、５１～６４）。

抗菌剤の含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、０．０５～１２．０質量％である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、４３～５０）。

抗菌剤を２種以上含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された

（実施例４５、６７～６８）。

抗菌剤の含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／抗菌剤の含有量）が、１．５０～６０．００である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、１０～１６、４３～５０）。

抗菌剤の含有量に対するアミノアルコールの含有量の質量比（アミノアルコールの含有量／抗菌剤の含有量）が、４．００～１８０．００である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、２９～３６、４３～５０）。

アミノアルコールの含有量に対する特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）が、０．１０～６．００である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、１０～１６、２９～３６）。

有機酸がジカルボン酸及びトリカルボン酸からなる群から選択される化合物を少なくとも１つ含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、２４～２８）。

有機酸の含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、１５．０～５０．０質量％である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例５、２１～２３）。

請求の範囲

[請求項1] 両性化合物と、抗菌剤と、アミノアルコールとを含み、

前記両性化合物が、ｐＫａが４．５未満の酸基と、ｐＫａが４．５超の塩基性基とを含み、

前記塩基性基の数が、前記酸基の数よりも多い、半導体基板用処理液。

[請求項2] 前記両性化合物が、塩基性アミノ酸を含む、請求項１に記載の半導体基板用処理液。

[請求項3] 前記抗菌剤が、カチオン系抗菌剤、カルボン酸系抗菌剤、フェノール系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤及びアルコール系抗菌剤からなる群から選択される抗菌剤を少なくとも１種以上含む、請求項１に記載の半導体基板用処理液。

[請求項4] 更に、有機酸を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体基板用処理液。

[請求項5] ｐＨが、４．０～８．０である、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体基板用処理液。

[請求項6] 前記抗菌剤の含有量に対する前記両性化合物の含有量の質量比が、３．００～５０．００である、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体基板用処理液。

[請求項7] 前記抗菌剤の含有量に対する前記アミノアルコールの含有量の質量比が、１０．００～１５０．００である、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体基板用処理液。

[請求項8] 化学機械研磨処理が施された、タングステンを有する半導体基板を洗浄するために用いられる、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体基板用処理液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/037273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/304(2006.01)i; ***C11D 3/48***(2006.01)i; ***C11D 7/26***(2006.01)i; ***C11D 7/32***(2006.01)i
FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 622Q; C11D3/48; C11D7/32; C11D7/26

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)

H01L21/304; C11D3/48; C11D7/26; C11D7/32

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 2021/131452 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) paragraphs [0007], [0017]-[0227], tables 1-4	1-2, 4-5, 8
A		3, 6-7
A	WO 2021/205797 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14) paragraphs [0008], [0015]-[0218], tables 1-12	1-8
A	WO 2021/210308 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 21 October 2021 (2021-10-21) paragraphs [0010], [0014]-[0238], tables 1-4	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 November 2022	**22 November 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/JP2022/037273

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/131452 A1	01 July 2021	(Family: none)	
WO 2021/205797 A1	14 October 2021	(Family: none)	
WO 2021/210308 A1	21 October 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/037273

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/304(2006.01)i; C11D 3/48(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i
FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 622Q; C11D3/48; C11D7/32; C11D7/26

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））

H01L21/304; C11D3/48; C11D7/26; C11D7/32

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

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

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）

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 2021/131452 A1 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 段落[0007],[0017]-[0227], 表1-4	1-2,4-5,8
A		3,6-7
A	WO 2021/205797 A1 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社) 14.10.2021 (2021-10-14) 段落[0008],[0015]-[0218], 表1-12	1-8
A	WO 2021/210308 A1 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社) 21.10.2021 (2021-10-21) 段落[0010],[0014]-[0238], 表1-4	1-8

☐ 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	国際調査報告の発送日
09.11.2022	22.11.2022

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）
小池　英敏 5F 8396
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/JP2022/037273

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/131452 A1	01.07.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/205797 A1	14.10.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/210308 A1	21.10.2021	（ファミリーなし）	