



---

(21) 申請案號：112109813

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(51) Int. Cl. :

*C11D11/00 (2006.01)*

*G03F7/42 (2006.01)*

*B08B3/08 (2006.01)*

*H01L21/027 (2006.01)*

*H01L21/3065(2006.01)*

*H01L21/67 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/03/17 日本

2022-042280

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

日本

(72) 發明人：上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 67 頁

---

(54) 名稱

清潔組成物、半導體基板的清潔方法

(57) 摘要

本發明的課題在於提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。本發明的清潔組成物係用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板之清潔組成物，其包括胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 清洗組成物、半導體基板的清洗方法

【英文發明名稱】 CLEANING COMPOSITION, METHOD FOR CLEANING  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

【中文】

本發明的課題在於提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。本發明的清潔組成物係用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板之清潔組成物，其包括胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 清洗組成物、半導體基板的清洗方法

【英文發明名稱】 CLEANING COMPOSITION, METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

### 【技術領域】

【0001】 本發明關於一種清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

### 【先前技術】

【0002】 CCD (Charge-Coupled Device：電荷耦合器件) 及記憶體等半導體元件，藉由使用光微影技術，在基板上形成微細的電子電路圖案來製造。具體而言，藉由在基板上，在具有成為配線材料的金屬膜、蝕刻停止層及層間絕緣層之積層體上形成光阻膜，實施光微影步驟及乾式蝕刻步驟(例如，電漿蝕刻處理等)，制造半導體元件。

【0003】 在半導體元件的製造中，有時進行用包含研磨微粒(例如，二氧化矽及氧化鋁等)之研磨漿將具有金屬配線膜、阻擋金屬層及絕緣膜等之半導體基板表面平坦化之化學機械研磨(CMP：Chemical Mechanical Polishing)處理。在CMP處理中，源自CMP處理中使用之研磨微粒、研磨後之配線金屬膜和/或阻擋金屬層等之金屬成分等殘渣物容易殘留於CMP處理後的半導體基板表面。

該等殘渣物由於會引起配線間短路，對半導體的電氣特性產生不良影響，因此通常進行從半導體基板的表面去除該等殘渣物之清潔步驟。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有一種用於從包含特定成分之微電子元件清潔去除殘留物和/或污染物的組成物。

【0005】 [專利文獻 1] 日本特開 2019-218548 號公報

【0006】 本發明人等發現，當使用專利文獻 1 等中所記載之清潔組成物對實施了 CMP 處理之基板進行清潔時，難以實現基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性優異及無機殘渣物的去除性優異方面的鼎力。

#### 【發明內容】

【0007】 因此，本發明的課題在於提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

【0008】 本發明人發現通過以下的構成能夠解決上述課題。

【0009】 [ 1 ]

一種清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板，所述清潔組成物包含胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，

上述胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

[ 2 ]

如 [ 1 ] 所述之清潔組成物，其中

上述胺化合物包含選自包括上述共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化

合物及後述之式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種。

[3]

如 [1] 或 [2] 所述之清潔組成物，其中

上述共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的後述之式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種。

[4]

如 [1] 至 [3] 之任一項所述之清潔組成物，其包含 2 種以上的上述胺化合物。

[5]

如 [1] 至 [4] 之任一項所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑為雜環化合物。

[6]

如 [5] 所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑包含選自包括三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物及嘌呤化合物之群組中的至少 1 種。

[7]

如 [1] 至 [6] 之任一項所述之清潔組成物，其中

在分別以上述有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，上述有機溶劑位於由第 1 點～第 4 點包圍之區域內。

第 1 點：上述分散項的貢獻率為 30%、上述分極項的貢獻率為 0% 及上

述氫鍵項的貢獻率為 70%

第 2 點：上述分散項的貢獻率為 30%、上述分極項的貢獻率為 70%及上述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 3 點：上述分散項的貢獻率為 60%、上述分極項的貢獻率為 40%及上述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 4 點：上述分散項的貢獻率為 60%、上述分極項的貢獻率為 0%及上述氫鍵項的貢獻率為 40%

〔 8 〕

如〔 1 〕至〔 7 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述有機溶劑包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砜、環丁砜及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種。

〔 9 〕

如〔 1 〕至〔 8 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述化合物 X 的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

〔 10 〕

如〔 1 〕至〔 9 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.001~0.5。

〔 11 〕

如〔 1 〕至〔 10 〕之任一項所述之清潔組成物，其進一步包含有機酸。

[ 12 ]

如 [ 11 ] 所述之清潔組成物，其中

上述有機酸的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

[ 13 ]

如 [ 1 ] 至 [ 12 ] 之任一項所述之清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之具有銅、鈷或鎢之半導體基板。

[ 14 ]

一種半導體基板的清潔方法，其包括：

使用 [ 1 ] 至 [ 13 ] 之任一項所述之清潔組成物，對實施了化學機械研磨處理之半導體基板進行清潔之清潔步驟。

[發明效果]

**【0010】** 依據本發明，能夠提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

**【實施方式】**

**【0011】** 以下，對用於實施本發明的形態的一例進行詳細敘述。

在本說明書中，使用“~”表示之數值範圍係指將記載於“~”前後之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

**【0012】** 在本說明書中，在存在 2 種以上某成分的情況下，該成分的“含量”係指該等 2 種以上成分的合計含量。

在本說明書中所記載之化合物中，只要沒有特別說明，則亦可以包含有

結構異構物、光學異構物及同位素。又，結構異構物、光學異構物及同位素，亦可以包含單獨 1 種或 2 種以上。

**【0013】** 在本說明書中，psi 係指 pound-force per square inch (磅每平方吋 (psi))， $1\text{psi}=6894.76\text{Pa}$ 。

在本說明書中，“ppm”係指“parts-per-million ( $10^{-6}$ )”，“ppb”係指“parts-per-billion ( $10^{-9}$ )”。

**【0014】** 在本說明書中，只要沒有特別說明，則重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係使用 TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL 或 TSKgel G2000HxL (均為 Tosoh Corporation 製) 作為管柱，使用四氫呋喃作為洗提液，使用示差折射計作為檢測器，使用聚苯乙烯作為標準物質，使用藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析裝置測定之標準物質的聚苯乙烯換算而得的值。

在本說明書中，只要沒有特別說明，則具有分子量分佈之化合物的分子量係重量平均分子量。

**【0015】** 在本說明書中，“沸點”係指標準大氣壓下的沸點。

**【0016】** [清潔組成物]

本發明的清潔組成物(以下，“清潔組成物”。)係用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板之清潔組成物，其包含胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物(以下，亦稱為“特定三級胺化合物”。)及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物(以下，亦稱為“特定四級銨鹽化合物”。)之群組中的至少一種化合物 X。

**【0017】** 依據上述構成解決本發明的課題之機制尚不明確，但推測為上述各種成分協同作用，從而獲得所期望的效果。

以下，將基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性、有機殘渣物的去除性及無機殘渣物的去除性中的至少 1 個效果更優異之情況，亦稱為“本發明的效果更優異”。

以下，對清潔組成物中可以包含之各種成分進行詳細敘述。

**【0018】** 〔胺化合物〕

清潔組成物包含胺化合物。

胺化合物包含後述之化合物 X。又，只要胺化合物包含化合物 X，則亦可以進一步包含除了化合物 X 以外的胺化合物(以下，亦稱為“化合物 Y”)。

胺化合物包含選自包括特定三級胺化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為更佳。

**【0019】** <化合物 X>

化合物 X 係選自包括特定三級胺化合物及特定四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物。

**【0020】** (特定三級胺化合物)

特定三級胺化合物係共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物。

上述三級胺化合物的共軛酸的 pKa 為 8.0 以上，9.0 以上為較佳，10.0 以上為更佳。關於上限，可以為 14.0 以下，13.5 以下為較佳。

在一種三級胺化合物具有複數個共軛酸的 pKa 的情況下，該複數個共軛酸的 pKa 中最高的 pKa 為 8.0 以上即可。具體而言，在一種三級胺化合

物具有第 1pKa : 1、第 2pKa : 4 及第 3pKa : 10 這 3 個共軛酸的 pKa 的情況下，其中最高的第 3pKa 為 10，由於係 8.0 以上，因此上述一種三級胺化合物對應於特定三級胺化合物。

上述共軛酸的 pKa 例如能夠使用利用 Calculator Plugins (Fujitsu 公司製) 計算出之水中 (溫度 25°C) 的值。再者，在上述水中無法測定的情況下，能夠使用在二甲亞砜 (Dimethyl sulfoxide) 中計算出之值。

**【0021】** 特定三級胺化合物具有三級胺基。

又，特定三級胺化合物所具有之三級胺基亦可以為環員原子。

特定三級胺化合物所具有之三級胺基的數量為 1 個以上，1~5 個為較佳，1~3 個為更佳。

特定三級胺化合物除了三級胺基以外，亦可以具有其他基團。

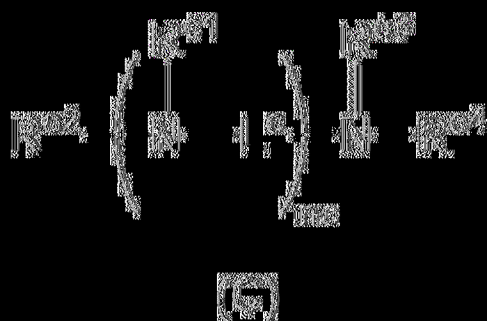
作為其他基團，例如，可以舉出烷基、羥基、一級胺基、二級胺基、具有氮原子作為環員原子之雜環基及組合該等而成之基團。

作為具有氮原子作為環員原子之雜環基，例如，可以為具有氮原子作為環員原子之脂肪族雜環基及具有氮原子作為環員原子之芳香族雜環基中的任一種。作為具有氮原子作為環員原子之雜環基，例如，可以舉出吡咯啉環基及哌啶環基等脂肪族雜環基；吡啶環基、咪唑環基及吡啶環基等芳香族雜環基。

特定三級胺化合物具有三級胺基，進而具有選自包括一級胺基、二級胺基、三級胺基、具有氮原子作為環員原子之雜環基及組合該等而成之基團之群組中的基團的至少 1 種為較佳。又，特定三級胺化合物具有三級胺基，不具有一級胺基及二級胺基亦較佳。

[(0022)] 特定三級胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為較佳。

[(0023)] [化學式 1]



[(0024)] 式 (C) 中， $R^{c1} \sim R^{c4}$  分別獨立地表示烷基。 $L^e$  表示仲烷基。 $nc$  表示 1~3 的整數。

[(0025)] 式 (C) 中， $R^{c1} \sim R^{c4}$  分別獨立地表示烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一個，直鏈狀為較佳。

上述烷基的碳數係 1~30 為較佳，1~15 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述烷基，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基及丁基，甲基或乙基為較佳。

[(0026)] 式 (C) 中， $L^e$  表示仲烷基。

上述仲烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一個，直鏈狀為較佳。

上述仲烷基的碳數係 1~30 為較佳，1~15 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述仲烷基，例如，可以舉出異丙基、仲乙基、仲丙基 (propylene) 及仲丁基，仲乙基或仲丙基為較佳。

**【0027】** 式 (C) 中，nc 表示 1~3 的整數。

在存在複數個  $R^{cl}$  的情況下， $R^{cl}$  彼此可以相同亦可以不同。在存在複數個  $L^c$  的情況下， $L^c$  彼此可以相同亦可以不同。

**【0028】** 作為共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇，例如，可以舉出 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、丙基二乙醇胺、丁基二乙醇胺、2-[[2-(二甲基胺基)乙基]甲基胺基]乙醇、雙(2-羥基乙基)胺基三(羥基甲基)甲烷 (Bis-Tris-丙烷)、2-(二甲基胺基)乙醇 (DMAE)、N-乙基二乙醇胺 (EDEA)、2-二乙基胺基乙醇、2-(二丁基胺基)乙醇、2-[2-(二甲基胺基)乙氧基]乙醇、2-[2-(二乙基胺基)乙氧基]乙醇、N-丁基二乙醇胺 (BDEA)、N-第三級丁基二乙醇胺 (t-BDEA)、1-[雙(2-羥基乙基)胺基]-2-丙醇 (Bis-HEAP)、1-(2-羥基乙基)哌啶 (HEP)、1,4-雙(2-羥基乙基)哌啶 (BHEP)、2-(N-乙基苯胺基)乙醇、N-苯基二乙醇胺 (Ph-DEA)、N-苄基二乙醇胺、2-(二甲基胺基)-1,3-丙二醇、2-[[2-(二甲基胺基)乙基]甲基胺基]乙醇、硬脂基二乙醇胺及該等衍生物。

**【0029】** 作為共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物，例如，可以舉出四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺 (Propanediamine)、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙炔三胺及 1,3-雙(二甲基胺基)丁烷。

**【0030】** 作為特定三級胺化合物，例如，亦可以舉出三甲基胺及三乙基胺。

**【0031】** 特定三級胺化合物包含選自包括 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'',N''-

五甲基二乙炔三胺及甲基二乙醇胺之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙炔三胺及甲基二乙醇胺之群組中的至少 1 種為更佳。

**【0032】** (特定四級銨鹽化合物)

特定四級銨鹽化合物係包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物。

再者，上述合計碳數表示特定四級銨化合物中所包含之四級銨陽離子的碳原子數的合計。如後所述，特定四級銨鹽化合物除了上述陽離子以外，還包含陰離子。亦即，四級銨鹽化合物所具有之陰離子的碳數不包含在上述合計碳數中。

特定四級銨鹽化合物所具有之四級銨陽離子的合計碳數為 5 以上，6 以上為較佳，7 以上為更佳。關於上限，20 以下為較佳，16 以下為更佳。

**【0033】** 特定四級銨鹽化合物係包含上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子和陰離子之化合物。

特定四級銨鹽化合物可以具有 2 個以上上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子，亦可以具有 2 個以上陰離子。

只要特定四級銨鹽化合物包含上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子，則亦可以進一步包含其他陽離子。作為上述其他陽離子，例如，可以舉出鎘陽離子。

上述陰離子可以係 1 價陰離子及 2 價以上陰離子中的任一種。

作為上述陰離子，例如，可以舉出有機陰離子及無機陰離子。具體而言，

可以舉出羧酸離子、磷酸離子、硫酸離子、磷酸離子及硝酸離子等酸陰離子；氫氧化物離子；氯化物離子、氟化物離子及溴化物離子等鹵化物離子，氫氧化物離子為較佳。

**【0034】** 合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子係包含鍵結有 4 個取代基之氮原子之陽離子。

作為上述取代基，例如，可以舉出氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子、羥基、有機基團及組合該等而成之基團。

作為上述取代基，可以具有取代基且可以具有-O-之羥基為較佳。

上述羥基的碳數係 1~30 為較佳，1~10 為更佳，1~5 為進一步較佳。

作為上述羥基，例如，可以舉出可以具有取代基且可以具有-O-之烷基、可以具有取代基且可以具有-O-之烯基、可以具有取代基且可以具有-O-之炔基、可以具有取代基且可以具有-O-之芳基及組合該等而成之基團，可以具有取代基且可以具有-O-之烷基為較佳。

作為上述羥基所具有之取代基，例如，可以舉出氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子；烷氧基；羥基；甲氧基羰基及乙氧基羰基等的烷氧基羰基；乙醯基、丙醯基及苯甲醯基等醯基；氰基；硝基，羥基為較佳。又，上述羥基所具有之取代基亦可以為具有四級銨陽離子之基團。

上述羥基係未經取代亦為較佳。

**【0035】** 上述烷基、上述烯基及上述炔基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

上述烷基、上述烯基及上述炔基的碳數係 1~30 為較佳，1~10 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述烷基，具有未經取代的烷基或羥基且可以具有-O-之烷基為較佳，具有未經取代的烷基或羥基之烷基為更佳。

未經取代的烷基係既不具有取代基亦不具有-O-之烷基（例如，甲基及乙基等）。

**【0036】** 上述芳基可以為單環及多環中的任一種。

上述芳基的碳數係 6~20 為較佳，6~10 為更佳，6~8 為進一步較佳。

作為上述芳基，具有未經取代的芳基（不具有取代基及-O-之芳基）或羥基之芳基為較佳，未經取代的芳基為更佳。

未經取代的芳基係既不具有取代基亦不具有-O-之芳基（例如，苯基及萘基等）。

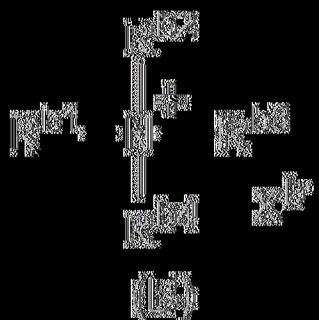
作為上述芳基，例如，可以舉出苺基、苯基、萘基、蔥基、菲基、茛基、芴基（acenaphthenyl）、萸基及芘基，苯基為較佳。

**【0037】** 構成上述四級銨陽離子之氮原子所具有之 4 個取代基表示至少 2 種以上的基團為較佳。

又，構成上述四級銨陽離子之氮原子所具有之 4 個取代基中至少 2 種表示相同的基團為較佳。

**【0038】** 作為特定四級銨鹽化合物，從本發明的效果更優異之方面考慮，式（B）所表示的化合物為較佳。

**【0039】** [化學式 2]



[(0040)] 式(B)中， $R^{b1} \sim R^{b4}$  分別獨立地表示可以具有取代基且可以具有○之烷基。 $X^b$ 表示陰離子。但是， $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外。 $R^{b1} \sim R^{b4}$  的合計碳數為5以上。

[(0041)] 式(B)中， $R^{b1} \sim R^{b4}$  分別獨立地表示可以具有取代基且可以具有○之烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

上述烷基的碳數係1~20為較佳，1~10為更佳，1~5為進一步較佳，1~3為特佳。

作為上述取代基，例如，可以舉出，經基、羧基及鹵素原子（例如，氟原子、氯原子及溴原子等），經基為較佳。

作為 $R^{b1} \sim R^{b4}$ ，可以具有經基之烷基為較佳。

作為具有○之烷基，例如，可以舉出烷基中的亞甲基被○取代之烷基。

[(0042)]  $X^b$ 表示陰離子。

作為上述陰離子，例如，可以舉出上述之特定四級銨鹽化合物所具有之陰離子，氫氧化物離子為較佳。

[(0043)] 但是， $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外。

例如， $R^{b1} \sim R^{b4}$  均表示甲基的情況下，由於該等基團為相同的基團，因此不滿足上述“ $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外”等要件。相對於此，

$R^{b1} \sim R^{b3}$  均為甲基， $R^{b4}$  為乙基的情況下，由於  $R^{b1} \sim R^{b4}$  不是全部相同的基團，因此滿足上述“ $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外”等要件。再者，只要取代基的種類及烷基的種類中的至少一個不同，則不是相同的基團。亦即，當比較 2 個基團時，只要取代基的種類及烷基的種類中的至少一個不同，則兩者為不同的基團。例如，乙基和羥基乙基作為基團整體其構造不同，因此兩者不是相同的基團。

所謂上述“ $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外”，換言之，係指  $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團表示至少 2 種基團。例如，上述之  $R^{b1} \sim R^{b3}$  均為甲基， $R^{b4}$  為乙基的情況下， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團表示甲基和乙基這 2 種基團。

作為  $R^{b1} \sim R^{b4}$  可以採用之態樣，例如，可以舉出如下態樣，亦即， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團中， $R^{b1} \sim R^{b3}$  所表示的 3 個基團為相同的基團， $R^{b4}$  所表示的 1 個基團為與上述 3 個基團不同的基團。又，可以舉出如下態樣，亦即， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團中， $R^{b1}$  及  $R^{b2}$  所表示的 2 個基團彼此為相同的基團， $R^{b3}$  及  $R^{b4}$  所表示的 2 個基團彼此為相同的基團，但  $R^{b1}$  及  $R^{b2}$  所表示的基團和  $R^{b3}$  及  $R^{b4}$  所表示的基團為不同的基團。又， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團亦可以為全部不同的基團。

**【0044】**  $R^{b1} \sim R^{b4}$  的合計碳數為 5 以上，5~24 為較佳，6~20 為更佳，7~16 為進一步較佳。

$R^{b1} \sim R^{b4}$  的合計碳數係指， $R^{b1} \sim R^{b4}$  中的任一個所表示的各個基團中所包含之碳原子數的合計。

**【0045】** 作為特定四級銨鹽化合物，例如，可以舉出乙基三甲基氫氧

化銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨、三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨、二甲基二十八烷基氯化銨、N,N'-伸乙基雙(三甲基銨)、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨、溴化十甲烯胺(Decamethonium Bromide)、1,3-二羥基丙基三甲基氫氧化銨及二氫氧化 N<sup>1</sup>-(1-羥基-2-甲基丙烷-2-基)-N<sup>2</sup>-(2-羥基丙基)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,-N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,2-五甲基丙烷-1,2-二銨。

特定四級銨鹽化合物包含選自包括三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、乙基三甲基氫氧化銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨、氫氧化四乙銨及氫氧化四丁基銨之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、乙基三甲基氫氧化銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨及二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨之群組中的至少 1 種為更佳。

上述特定四級銨鹽化合物的例示化合物中的陰離子亦可以為上述以外的陰離子。關於上述陰離子，如上所述。例如，乙基三甲基氫氧化銨可以係乙基三甲基氯化銨及乙基三甲基氟化銨中的任一種。

又，作為特定四級銨鹽化合物，例如，可以舉出國際公開第 2020/214692 號中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0046】** 化合物 X 的含量相對於清潔組成物的總質量，0.01~15 質量%為較佳，0.03~8 質量%為更佳，0.05~5 質量%為進一步較佳。

**【0047】** <化合物 Y>

化合物 Y 係化合物 X 以外的胺化合物。

化合物 Y 係不具有芳香環之胺化合物為較佳。

作為化合物 Y，例如，可以舉出一級脂肪族胺化合物、二級脂肪族胺化合物、共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級脂肪族胺化合物、一級胺基醇、二級胺基醇及共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇，一級脂肪族胺化合物、二級脂肪族胺化合物、一級胺基醇、二級胺基醇或共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇為較佳，一級胺基醇、二級胺基醇或共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇為更佳。

再者，在化合物 Y 具有不同級數的胺基的情況下，該化合物 Y 分類到具有其中最高級的胺基之胺化合物。

**【0048】** 上述三級脂肪族胺化合物及上述三級胺基醇的共軛酸的 pKa 小於 8.0，7.8 以下為較佳。下限可以為-2.0 以上。

能夠以與特定三級胺化合物相同的方式測定上述共軛酸的 pKa。

**【0049】** 作為一級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出甲基胺、乙基胺、丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、正丁基胺、3-甲氧基丙基胺、第三級丁基胺、正己基胺、正辛基胺、2-乙基己基胺、環己基胺及該等衍生物，乙基胺或其衍生物為較佳。

**【0050】** 作為二級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出乙二胺 (EDA)、1,3-丙二胺 (PDA) 及 1,2-丙二胺等的丙二胺 (propylenediamine)、1,3-丁二胺以及 1,4-丁二胺等的伸烷基二胺；二乙烯三胺 (DETA)、三乙烯四胺 (TETA)、雙(胺基丙基)乙二胺 (BAPEDA) 及四乙烯五胺等的二級多烷基多胺；哌啶、2-甲基哌啶、2,5-二甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶；該等衍生物，丙二胺、丙二胺、三乙烯四胺或該等衍生物為較佳。

**【0051】** 共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級脂肪族胺化合物係具有三級

胺基且不具有芳香環基之三級胺。

作為上述三級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級多烷基多胺；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級環狀脒化合物；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級哌啶化合物；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級喹啉烷酮化合物（例如，3-甲基-2-喹啉烷酮等）；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級咪唑啉酮化合物（例如，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等）；該等衍生物。

**【0052】** 作為一級胺基醇，例如，可以舉出三（羥基甲基）胺基甲烷（Tris）、單乙醇胺（MEA）、2-胺基-1,3-丙二醇、3-胺基-1,2-丙二醇、1,3-二胺基-2-丙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）、3-胺基-1-丙醇、1-胺基-2-丙醇、二乙二醇胺（DEGA）、2-（胺基乙氧基）乙醇（AEE）及該等衍生物，AMP、AEE 或該等衍生物為較佳，AEE 或其衍生物為更佳。

**【0053】** 作為二級胺基醇，例如，可以舉出 1,3-雙[三（羥基甲基）甲基胺基]丙烷、尿嘧啶、N-甲基乙醇胺、2-（乙基胺基）乙醇、2-[(羥基甲基)胺基]乙醇、2-（丙基胺基）乙醇、N,N'-雙（2-羥基乙基）乙二胺、二乙醇胺、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇（AAE）、N-丁基乙醇胺、N-環己基乙醇胺及該等衍生物。

**【0054】** 作為共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級胺基醇，例如，可以舉出三乙醇胺、對甲苯基二乙醇胺及間甲苯基二乙醇胺。

**【0055】** 作為化合物 Y，例如，可以舉出包含合計碳數小於 5 的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物（特定四級銨鹽化合物以外的四級銨鹽化合物）。

**【0056】** 化合物 Y 的含量相對於清潔組成物的總質量，0.01~10 質量%為較佳，0.03~10 質量%為更佳，0.03~8 質量%為進一步較佳，0.05~

5 質量%為特佳。

**【0057】** 胺化合物可以單獨使用 1 種或使用 2 種以上，使用 2 種以上為較佳，使用 2 種為更佳。

再者，使用上述 2 種以上的胺化合物係指，2 種以上的胺化合物中至少 1 種為化合物 X，其餘可以為化合物 X 及化合物 Y 中的任一種。

胺化合物的含量相對於清潔組成物的總質量，0.02~20 質量%為較佳，0.05~10 質量%為更佳，0.1~10 質量%為進一步較佳。

**【0058】** 〔防腐劑〕

清潔組成物包含防腐劑。

防腐劑係與上述之各種成分不同的化合物。

作為防腐劑，例如，可以舉出具有含雜原子之化合物，具有雜環之化合物（雜環化合物）為較佳，具有多環雜環之化合物為更佳。

作為防腐劑，例如，可以舉出嘌呤化合物、唑化合物及還原性硫化合物。

防腐劑包含選自包括三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物及嘌呤化合物之群組中的至少 1 種為較佳，包含嘌呤化合物為更佳。

又，防腐劑不具有硫原子亦較佳。

**【0059】** <嘌呤化合物>

嘌呤化合物係選自包括嘌呤及嘌呤衍生物之群組中的至少 1 種化合物。

**【0060】** 作為嘌呤化合物，例如，可以舉出腺嘌呤、鳥嘌呤、激動素、嘌呤、次黃嘌呤、黃嘌呤、可可鹼、咖啡因、尿酸、異鳥嘌呤、腺苷、恩丙茶鹼（enprofylline）、茶鹼（theophylline）、黃苷、7-甲基黃苷、7-甲基黃嘌呤、茶鹼、香菇嘌呤（eritadenine）、3-甲基腺嘌呤、3-甲基黃嘌呤、1,7-二甲

基黃嘌呤、1-甲基黃嘌呤、對黃嘌呤、1,3-二丙基-7-甲基黃嘌呤、3,7-二氫-7-甲基-1H-嘌呤-2,6-二酮、1,7-二丙基-3-甲基黃嘌呤、1-甲基-3,7-二丙基黃嘌呤、1,3-二丙基-7-甲基-8-二環丙基甲基黃嘌呤、1,3-二丁基-7-(2-氧丙基)黃嘌呤、1-丁基-3,7-二甲基黃嘌呤、3,7-二甲基-1-丙基黃嘌呤、巯基嘌呤、2-胺基嘌呤、6-胺基嘌呤、6-苄基胺基嘌呤、奈拉濱 (nelarabine)、阿糖腺苷 (vidarabine)、2,6-二氫嘌呤、阿昔洛韋 (aciclovir)、N<sup>6</sup>-苯甲醯基腺苷、反式-玉米素 (trans-zeatin)、6-苄基胺基嘌呤、恩替卡韋 (entecavir)、伐昔洛韋 (valaciclovir)、阿巴卡韋 (abacavir)、2'-脫氧鳥苷、肌苷酸二鈉、更昔洛韋 (ganciclovir)、鳥苷 5'-一磷酸二鈉、O-環己基甲基鳥嘌呤、N<sup>2</sup>-異丁醯基-2'-脫氧鳥苷、β-菸鹼醯胺基腺嘌呤二核苷酸磷酸、6-氯-9-(四氫吡喃-2-基)嘌呤、克羅拉濱 (clofarabine)、激動素、7-(2,3-二羥基丙基)茶鹼、6-巯基嘌呤、丙羥茶鹼 (proxiphylline)、2,6-二胺基嘌呤、2',3'-二脫氧肌苷、茶鹼 (ophylline)-7-乙酸、2-氯腺嘌呤、2-胺基-6-氯嘌呤、8-溴-3-甲基黃嘌呤、2-氟腺嘌呤、噴昔洛韋 (penciclovir)、9-(2-羥基乙基)腺嘌呤、7-(2-氯乙基)茶鹼、2-胺基-6-碘嘌呤、2-硫黃嘌呤、2-胺基-6-甲氧基嘌呤、N-乙醯基鳥嘌呤、阿德福韋酯 (adefovir dipivoxil)、8-氯茶鹼、6-甲氧基嘌呤、1-(3-氯丙基)可可鹼、6-(二甲基胺基)嘌呤、肌苷及該等衍生物。

作為嘌呤化合物，腺嘌呤、鳥嘌呤、腺苷、激動素或該等衍生物為較佳。

#### 【0061】 <啞化合物>

啞化合物係具有包含氮原子之芳香族雜 5 員環之化合物。

啞化合物所具有之芳香族雜 5 員環中所包含之氮原子的數量係 1~4 為較佳，1~3 為更佳。

唑化合物亦可以在芳香族雜 5 員環上具有取代基。作為上述取代基，例如，可以舉出羥基、羧基、巰基、胺基、可以具有胺基之碳數 1~4 的烷基及 2-咪唑基。

**【0062】** 作為唑化合物，例如，可以舉出構成唑環之原子中的 1 個係氮原子的咪唑化合物、構成唑環之原子中的 2 個係氮原子的吡唑化合物、構成唑環之原子中的 1 個係氮原子而另一個係硫原子的噻唑化合物、構成唑環之原子中的 3 個係氮原子的三唑化合物及構成唑環之原子中的 4 個係氮原子的四唑化合物。

**【0063】** 作為咪唑化合物，例如，可以舉出咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-巰基咪唑、4,5-二甲基-2-巰基咪唑、4-羥基咪唑、2,2'-雙咪唑、4-咪唑羧酸、組織胺、苯并咪唑及該等衍生物，苯并咪唑為較佳。

**【0064】** 作為吡唑化合物，例如，可以舉出 2,4-二甲基噻唑、3,5-二甲基吡唑、苯并噻唑、2-巰基苯并噻唑及該等衍生物，3,5-二甲基吡唑為較佳。

**【0065】** 作為噻唑化合物，例如，可以舉出 2,4-二甲基噻唑、苯并噻唑、2-巰基苯并噻唑及該等衍生物。

**【0066】** 作為三唑化合物，例如，可以舉出 1,2,4-三唑、3-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1-甲基-1,2,3-三唑、苯并三唑、1-羥基苯并三唑、1-二羥基丙基苯并三唑、2,3-二羧基丙基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、4-羧基苯并三唑、5-甲基苯并三唑、2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基} 二乙醇及該等衍生物，1,2,3-三唑為較佳。

**【0067】** 作為四唑化合物，例如，可以舉出 1H-四唑（1,2,3,4-四唑）、5-甲基四唑、5-胺基四唑、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑、1-（2-二甲基胺基乙基）-5-巰基四唑及該等衍生物，5-胺基四唑為較佳。

**【0068】** 作為唑化合物，三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物或吡唑化合物為較佳。

**【0069】** <還原性硫化合物>

還原性硫化合物係具有還原性並且具有硫原子之化合物。

作為還原性硫化合物，例如，可以舉出 3-巰基-1,2,4-三唑、巰基琥珀酸、巰基丙酸、二硫代二甘油、半胱胺酸、半胱胺、硫脲、雙（2,3-二羥基丙基硫基）乙烯、3-（2,3-二羥基丙基硫基）-2-甲基-丙基磺酸鈉、1-硫代甘油、3-巰基-1-丙磺酸鈉、2-巰基乙醇、巰乙酸、3-巰基-1-丙醇及該等衍生物。

**【0070】** 防腐劑可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

防腐劑的含量相對於清潔組成物的總質量，0.0001～20 質量%為較佳，0.001～10 質量%為更佳，0.005～5 質量%為進一步較佳。

**【0071】** 〔有機溶劑〕

清潔組成物包含有機溶劑。

在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，有機溶劑位於由第 1 點～第 4 點包圍之區域內為較佳。

第 1 點：分散項的貢獻率為 30%、分極項的貢獻率為 0%及氫鍵項的貢獻率為 70%

第 2 點：分散項的貢獻率為 30%、分極項的貢獻率為 70%及氫鍵項的

貢獻率為 0%

第 3 點：分散項的貢獻率為 60%、分極項的貢獻率為 40%及氫鍵項的貢獻率為 0%

第 4 點：分散項的貢獻率為 60%、分極項的貢獻率為 0%及氫鍵項的貢獻率為 40%

在本說明書中，漢森溶解度參數係指，“Hansen Solubility Parameters : A Users Handbook , Second Edition” (第 1-310 頁、CRC Press、2007 年發行) 等中所記載之漢森溶解度參數。亦即，漢森溶解度參數以多維矢量(分散項( $\delta_d$ )、分極項( $\delta_p$ )及氫鍵項( $\delta_h$ ))表示溶解性，該等 3 個參數係指，被稱為漢森空間之三維空間中的點的坐標。漢森溶解度參數的各項的單位為 (MPa)<sup>0.5</sup>。

**【0072】** 在本說明書中，漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率( $f_d$ )、分極項的貢獻率( $f_p$ )及氫鍵項的貢獻率( $f_h$ )分別使用式(f1)~式(f3)中的任一個來進行計算。

$$\text{【0073】 式 (f1) : } f_d (\%) = \delta_d / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$$

$$\text{式 (f2) : } f_p (\%) = \delta_p / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$$

$$\text{式 (f3) : } f_h (\%) = \delta_h / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$$

**【0074】** 在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，作為位於由上述第 1 點~上述第 4 點包圍之區域內之有機溶劑，例如，可以舉出包含具有碳數 4~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸

酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砷、環丁砷及碳酸丙二酯。

作為包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚，例如，可以舉出乙二醇單甲醚及乙二醇單丁醚。

作為包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚，例如，可以舉出二乙二醇甲基醚及二乙二醇乙基醚。

**【0075】** 對於有機溶劑的漢森溶解度參數，例如，能夠參考國際公開第 2018/151164 號的[0066]~[0071]段的記載。

**【0076】** 作為有機溶劑，親水性有機溶劑亦較佳。

作為親水性有機溶劑，例如，可以舉出水溶性醇系溶劑、水溶性酮系溶劑、水溶性酯系溶劑、水溶性醚系溶劑、砜系溶劑、亞砜系溶劑及腈系溶劑，鏈烷二醇、烷氧基醇、乙二醇單醚、水溶性酮系溶劑、水溶性酯系溶劑、砜系溶劑或亞砜系溶劑為較佳。

**【0077】** 作為水溶性醇系溶劑，例如，可以舉出鏈烷二醇（例如，伸烷基二醇等）、烷氧基醇（例如，乙二醇單醚等）、飽和脂肪族一元醇、不飽和非芳香族一元醇及包含環構造之低分子量的醇。

**【0078】** 作為鏈烷二醇，例如，可以舉出二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、頻哪醇及伸烷基二醇，2-甲基-2,4-戊二醇為較佳。

**【0079】** 作為伸烷基二醇，例如，可以舉出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【0080】 作為烷氧基醇，例如，可以舉出 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇及乙二醇單醚，3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇為較佳。

【0081】 作為乙二醇單醚，例如，可以舉出二丙二醇丁醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、以及、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚，1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、乙二醇單甲醚或乙二醇單丁醚為較佳。

【0082】 作為飽和脂肪族一元醇，例如，可以舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、2-戊醇、第三戊醇及 1-己醇。

【0083】 作為不飽和非芳香族一元醇，例如，可以舉出烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇及 4-戊烯-2-醇。

【0084】 作為包含環構造之低分子量的醇，例如，可以舉出四氫糠醇、糠醇及 1,3-環戊二醇。

【0085】 作為水溶性酮系溶劑，例如，可以舉出碳酸丙二酯、丙酮 (acetone)、丙酮 (Propanone)、環丁酮、環戊酮、環己酮、二丙酮醇、2-丁酮、5-己烷二酮、1,4-環己烷二酮、3-羥基苯乙酮、1,3-環己烷二酮及環己酮，

碳酸丙二酯或環己酮為較佳。

【0086】 作為水溶性酯系溶劑，例如，可以舉出乙酸乙酯；乙二醇單乙酸酯及二乙二醇單乙酸酯等乙二醇單酯；丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯及乙二醇單乙醚乙酸酯等乙二醇單醚單酯，乙二醇單醚單酯為較佳，乙二醇單乙醚乙酸酯為更佳。

【0087】 作為醚系溶劑，例如，可以舉出環丁醚、3-甲基環丁醚及 2,4-二甲基環丁醚，環丁醚為較佳。

【0088】 作為亞醚系溶劑，例如，可以舉出二甲基亞醚。

【0089】 作為腈系溶劑，可以舉出乙腈。

【0090】 有機溶劑包含選自包括環己酮、乙二醇單甲醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚、環丁醚及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括乙二醇單甲醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚、環丁醚及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種為更佳，包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚及環

丁砜之群組中的至少 1 種為進一步較佳。

**【0091】** 有機溶劑的沸點係 10~300°C 為較佳，30~290°C 為更佳，40~290°C 為進一步較佳。

有機溶劑的分子量係 30~500 為較佳，40~450 為更佳，60~400 為進一步較佳。

**【0092】** 有機溶劑可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

有機溶劑的含量相對於清潔組成物的總質量係 1~95 質量% 為較佳，3~90 質量% 為更佳，5~85 質量% 為進一步較佳。

**【0093】** [水]

清潔組成物包含水。

作為水，例如，可以舉出蒸餾水、去離子水及純水（超純水）。作為上述水，從半導體基板的製造步驟中對半導體基板的影響更少的方面考慮，純水（超純水）為較佳。

水的含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0 質量% 以上為較佳，30.0 質量% 以上為更佳，50.0 質量% 以上為進一步較佳，60.0 質量% 以上為特佳。關於上限，相對於清潔組成物的總質量係 99.99 質量% 以下為較佳，99.9 質量% 以下為更佳，99.0 質量% 以下為進一步較佳。

**【0094】** [有機酸]

清潔組成物可以包含有機酸。

有機酸係與上述之各種成分不同的化合物。

作為有機酸，例如，可以舉出脂肪族羧酸系有機酸及芳香族羧酸系有機酸等羧酸系有機酸、以及膦酸系有機酸，羧酸系有機酸為較佳，二羧酸為更

佳。

有機酸可以為鹽的形態。作為上述鹽，例如，可以舉出鈉鹽及鉀鹽。

**【0095】** 羧酸系有機酸係具有 1 個或 2 個以上羧基之化合物。

羧酸系有機酸亦可以進一步具有羥基作為羧基以外的基團。

羧酸系有機酸所具有之羧基的數量係 1~10 為較佳，2~10 為更佳，3~5 為進一步較佳。

**【0096】** 作為脂肪族羧酸系有機酸，例如，可以舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、檸檬酸、酒石酸、乳酸、乙醇酸及葡萄糖酸，琥珀酸、草酸、丙二酸、乳酸、戊二酸或己二酸為較佳，琥珀酸、草酸、丙二酸、戊二酸或己二酸為更佳。

作為芳香族羧酸系有機酸，例如，可以舉出鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、偏苯三甲酸、苯六甲酸及桂皮酸，偏苯三甲酸為較佳。

**【0097】** 作為膦酸系有機酸，例如，可以舉出國際公開第 2018/020878 號的[0026]~[0036]段中所記載之化合物及國際公開第 2018/030006 號的[0031]~[0046]段中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0098】** 有機酸可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

有機酸的含量相對於清潔組成物的總質量係 0.001~20 質量%為較佳，0.01~10 質量%為更佳，0.05~5 質量%為進一步較佳。

**【0099】** [各種成分的含量的質量比]

化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比(化合物 X 的含量/有機溶劑的含量)係 0.001~10 為較佳，0.01~1 為更佳，0.04~1 為進一步較

佳。

化合物 X 以外的胺化合物（化合物 Y）的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（化合物 Y 的含量/有機溶劑的含量）係 0.002~2 為較佳，0.004~2 為更佳，0.004~1.5 為進一步較佳，0.006~1 為特佳。

防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（防腐劑的含量/有機溶劑的含量）係 0.0008~1.6 為較佳，0.0009~1 為更佳，0.001~0.5 為進一步較佳。

有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（有機酸的含量/有機溶劑的含量）係 0.002~1.5 為較佳，0.005~1.2 為更佳，0.01~1 為進一步較佳。

#### 【0100】 〔其他成分〕

清潔組成物除了上述之各種成分以外，還可以包含其他成分。

作為其他成分，例如，可以舉出 pH 調節劑、界面活性劑、氟化合物及聚合物。

其他成分可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

#### 【0101】 <pH 調節劑>

作為 pH 調節劑，例如，可以舉出氫氧化鉀等的鹼性化合物及硝酸等酸性化合物。

又，亦可以藉由調節上述之清潔組成物中可以包含之各種成分的添加量來調節清潔組成物的 pH。具體而言，上述之胺化合物及有機酸可以用於製備清潔用組成物的 pH。

pH 調節劑的含量能夠根據其他成分的种类及量、以及、目標清潔組成

物的 pH 而適當調節。

**【0102】** <界面活性劑>

界面活性劑係在一個分子中具有親水基團和疏水基團之化合物。

作為界面活性劑，例如，可以舉出陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑及兩性界面活性劑。

作為界面活性劑，例如，可以舉出國際公開第 2021/054009 號的[0091]～[0109]段的記載，該等內容被編入本發明中。

界面活性劑的含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0～30.0 質量%為較佳，5.0～20.0 質量%為更佳，10.0～20.0 質量%為進一步較佳。

**【0103】** <氟化合物>

作為氟化合物，例如，可以舉出特開 2005-150236 號公報的[0013]～[0015]段中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0104】** <聚合物>

作為聚合物，水溶性聚合物為較佳。

“水溶性聚合物”係指 2 個以上的重複單元以線狀或網目狀經由共價鍵連接而成之化合物，並且溶解於 20°C 的水 100g 中之質量為 0.1g 以上的聚合物。

**【0105】** 作為水溶性聚合物，例如，可以舉出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚乙烯磺酸及該等鹽；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和/或 4-甲基苯乙烯等單體與（甲基）丙烯酸和/或順丁烯二酸等酸單體的共聚物、以及該等鹽；聚甘油；聚乙烯醇及聚氧乙烯等乙烯系合成聚合物；羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素及加工澱粉等天然多糖類的改質物。

【0106】 作為聚合物，例如，可以舉出特開 2016-171294 號公報的 [0043]~[0047]段中所記載之水溶性聚合物，該等內容被編入本發明中。

【0107】 關於上述清潔組成物中可以包含之各種成分的含量，例如，能夠使用如下公知的方法進行測定，亦即，氣相層析質譜分析（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液相層析質譜分析（LC-MS：Liquid Chromatography-Mass Spectrometry）法及離子交換層析（IC：Ion-exchange Chromatography）法等。

【0108】 〔清潔組成物的物性〕

<pH>

清潔組成物的 pH 係 1.0~14.0 的情況較多，2.0~13.5 為較佳，2.5~13.2 為更佳，3.0~13.0 為進一步較佳，10.0~13.0 為特佳。

清潔組成物的 pH 能夠使用公知的 pH 計並使用遵照 JIS Z8802-1984 之方法來測定。上述 pH 係測定溫度 25°C 下的值。

【0109】 <金屬雜質的含量>

金屬雜質（Fe、Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn 及 Ag 的金屬元素）的含量（以離子濃度測定）相對於清潔組成物的總質量，所有金屬雜質均係 5 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppm 以下為更佳。從應用到最先進的半導體元件的製造之方面考慮，上述金屬雜質的含量相對於清潔組成物的總質量係 100 質量 ppb 以下為進一步較佳，小於 10 質量 ppb 為特佳。關於下限，相對於清潔組成物的總質量係 0 質量 ppb 以上的情況較多。

【0110】 作為降低金屬含量的方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，

在製造清潔組成物時使用之原材料的階段或清潔組成物的製造後的階段中，進行蒸餾及使用離子交換樹脂或過濾器之過濾等的純化處理。

作為降低金屬含量的其他方法，可以舉出作為收容原材料或所製作之清潔組成物之容器，而使用後述之雜質溶出少之容器之方法。又，還可以舉出為了在製造清潔組成物時抑制金屬成分從配管等溶出，而對配管內壁實施氟樹脂襯覆（lining）之方法。

### 【0111】 <無機粒子及有機粒子>

無機粒子及有機粒子的合計含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.01 質量%以下為進一步較佳。關於下限，相對於清潔組成物的總質量係 0 質量%以上的情況較多。

清潔組成物中可以包含之無機粒子及有機粒子係原料中作為雜質而包含之有機固體物質及無機固體物質等粒子、以及、清潔組成物的製備中作為污染物帶入之有機固體物質及無機固體物質等粒子，並且係最終未溶解於清潔組成物中而作為粒子存在者。

存在於清潔組成物中之無機粒子及有機粒子的含量能夠利用以激光為光源之光散射式液中粒子測定方式中的市售的測定裝置在液相中進行測定。

作為無機粒子及有機粒子的去除方法，例如，可以舉出後述之過濾等純化處理。

### 【0112】 [清潔組成物的製造方法]

作為清潔組成物的製造方法，例如，可以舉出公知的製造方法，包括調液步驟之製造方法為較佳。

### 【0113】 [調液步驟]

作為調液步驟，例如，可以舉出混合上述之清潔組成物中可以包含之各種成分之步驟。

關於混合上述各種成分之順序及時刻，並沒有特別限制。作為調液步驟，例如，可以舉出在加入有純化後之純水（超純水）之容器中添加及攪拌各種成分，根據需要添加 pH 調節劑來調液之方法。將純水及上述各種成分添加到容器中之方法可以係一併添加及分批添加中的任一種。

**【0114】** 作為調液步驟中的攪拌方法，例如，可以舉出使用公知的攪拌機或公知的分散機來攪拌之方法。

作為上述攪拌機，例如，可以舉出工業用混合器、便捷式攪拌器、機械攪拌器及磁力攪拌器。作為上述分散機，例如，可以舉出工業用分散器、均質儀、超音波分散器及珠磨機。

**【0115】** 調液步驟中的上述各種成分的混合及後述之純化處理、以及、所製作之清潔組成物的保管的溫度係 40°C 以下為較佳，30°C 以下為更佳。下限係 5°C 以上為較佳，10°C 以上為更佳。

**【0116】** <純化處理>

清潔組成物中可以包含之各種成分的原料中的至少 1 種在調液步驟之前實施純化處理為較佳。

純化處理後的原料的純度係 95 質量%以上為較佳，98 質量%以上為更佳。上限係 100 質量%以下為較佳，99.9999 質量%以下為更佳。

**【0117】** 作為純化處理，例如，可以舉出蒸餾處理、以及、離子交換樹脂、RO 膜（Reverse Osmosis Membrane）及過濾等後述之過濾處理等公知的方法。

純化處理可以組合複數種上述純化方法來實施。例如，可以在進行將原料通夜到 RO 膜之 1 次純化處理之後，進而實施將所得到之原料通夜到由陽離子交換樹脂、陰離子交換樹脂或混床型離子交換樹脂構成之純化裝置之 2 次純化處理。又，純化處理亦可以實施複數次。

**【0118】** 作為用於過濾之過濾器，例如，可以舉出公知的過濾用過濾器。

作為過濾器的材質，例如，從能夠去除容易成為缺陷原因之高極性的異物之方面考慮，可以舉出聚四氟乙烯 (PTFE) 及四氟乙烯全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 等氟樹脂、尼龍等聚醯胺樹脂、以及、聚乙烯及聚丙烯 (PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度或超高分子量)，聚乙烯、聚丙烯 (包含高密度聚丙烯)、氟樹脂 (包含 PTFE 及 PFA) 或聚醯胺樹脂 (包含尼龍) 為較佳，氟樹脂為更佳。

**【0119】** 過濾器的臨界表面張力係  $70 \sim 95\text{mN/m}$  為較佳， $75 \sim 85\text{mN/m}$  為更佳。在臨界表面張力為上述範圍的情況下，能夠去除容易成為缺陷原因之高極性的異物。過濾器的臨界表面張力能夠使用製造廠商的標稱值。

**【0120】** 過濾器的孔徑係  $2 \sim 20\text{nm}$  為較佳， $2 \sim 15\text{nm}$  為更佳。在過濾器的孔徑為上述範圍的情況下，能夠抑制過濾堵塞，去除雜質及凝聚物等微細異物。過濾器的孔徑能夠使用製造廠商的標稱值。

**【0121】** 過濾可以實施可以實施 1 次或 2 次以上。

在實施 2 次以上過濾的情況下，用於過濾之過濾器可以係相同及不同中的任一種。

【0122】 過濾的溫度係 25°C以下為較佳，23°C以下為更佳，20°C以下為進一步較佳。下限係 0°C以上為較佳，5°C以上為更佳，10°C以上為進一步較佳。在上述範圍內實施過濾的情況下，能夠去除溶解於原料中之異物及雜質。

【0123】 <容器>

只要不腐蝕容器，則清潔組成物(包含後述之稀釋清潔組成物的態樣)能夠填充於任意的容器中進行保管、搬運及使用。

【0124】 作為容器，半導體用途的容器內的清潔度高且雜質從容器的收容部的內壁向清潔組成物的溶出得到抑制之容器為較佳。

作為上述容器，例如，可以舉出市售品的半導體清潔組成物用容器。具體而言，潔淨瓶(clean bottle)系列(AICELLO CORPORATION製)及純瓶(pure bottle)(KODAMA PLASTICS Co.,Ltd.製)。

又，作為容器，容器的收容部的內壁等與清潔組成物的接液部由氟樹脂(全氟樹脂)或實施了防鏽處理及金屬溶出防止處理之金屬形成之容器為較佳。

容器的內壁由選自包括聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂及聚乙烯-聚丙烯樹脂之群組中的至少 1 種樹脂或者由與上述樹脂不同的樹脂或不鏽鋼、赫史特合金(HASTELLOY)、英高鎳合金及蒙乃爾合金等實施了防鏽處理及金屬溶出防止處理之金屬形成為較佳。

【0125】 作為上述不同的樹脂，氟樹脂(全氟樹脂)為較佳。

內壁為氟樹脂的容器與內壁為聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂或聚乙烯-聚丙烯樹脂的容器相比，能夠抑制乙烯及丙烯的寡聚物的溶出。

作為內壁為氟樹脂的容器，例如，可以舉出 FluoroPurePFA 複合桶（Entegris 公司製）、日本特表平 3-502677 號公報、國際公開第 2004/016526 號以及國際公開第 99/046309 號中所記載之容器。

**【0126】** 又，作為容器的內壁，除了上述氟樹脂以外，由石英及進行了電解研磨之金屬材料（電解研磨完畢的金屬材料）形成亦較佳。

用於上述電解研磨完畢的金屬材料的製造之金屬材料係包含選自包括鉻及鎳之群組中的至少 1 一種且鉻及鎳的合計含量相對於金屬材料的總質量超過 25 質量%的金屬材料為較佳。例如，可以舉出不鏽鋼及鎳-鉻合金。

金屬材料中的鉻及鎳的合計含量相對於金屬材料的總質量係 30 質量%以上為更佳。關於上限，相對於金屬材料的總質量係 90 質量%以下為較佳。

**【0127】** 作為將金屬材料進行電解研磨之方法，例如，可以舉出公知的方法，具體而言，可以舉出日本特開 2015-227501 號公報的[0011]~[0014]段及日本特開 2008-264929 號公報的[0036]~[0042]段中所記載之方法。

**【0128】** 容器在填充清潔組成物之前，對容器內部進行清潔為較佳。作為清潔方法，例如，可以舉出公知的方法。關於用於清潔之液體，降低液體中的金屬雜質的量為較佳。清潔組成物可以在製造後裝瓶到加侖瓶及塗層瓶等容器中，從而進行輸送及保管。

**【0129】** 在保管時，從防止清潔組成物中的成分發生變化的方面考慮，用純度 99.99995 體積%以上的非活性氣體（例如，氮及氬等）置換容器內為較佳，進而含水率少之非活性氣體為更佳。

關於輸送及保管的溫度，可以將溫度控制在室溫（25°C）或-20°C~20°C。

**【0130】** [稀釋步驟]

清潔組成物的製造方法中可以包括將在上述調液步驟中所得之清潔組成物用水等稀釋劑進行稀釋之稀釋步驟。

在上述稀釋步驟中所得之稀釋清潔組成物只要滿足本發明的要件，則係本發明的清潔組成物之一形態。

**【0131】** 稀釋步驟中的稀釋清潔組成物的稀釋倍率能夠根據清潔組成物中可以包含之各種成分之種類及含量、以及、作為清潔對象之半導體基板等而適當調節。

相對於稀釋前的清潔組成物之稀釋清潔組成物的稀釋倍率以質量比或體積比（23°C下的體積比）計，10~10000 倍為較佳，20~3000 倍為更佳，50~1000 倍為進一步較佳。

**【0132】** 稀釋步驟可以遵照上述調液步驟而實施。作為稀釋步驟中的攪拌裝置及攪拌方法，例如，可以舉出上述調液步驟中的攪拌裝置及攪拌方法。

**【0133】** 稀釋步驟中所使用之水在使用之前實施純化處理為較佳。又，針對藉由稀釋步驟所得之稀釋清潔組成物實施純化處理亦較佳。

作為純化處理，可以舉出作為對上述清潔組成物之純化處理之使用了離子交換樹脂或 RO 膜等之離子成分降低處理及使用了過濾之異物去除，實施該等中的任一種處理為較佳。

**【0134】** 〔無塵室〕

清潔組成物的製造、容器的開封及清潔、清潔組成物的填充等操作、處理分析以及測定全都在無塵室內實施為較佳。

無塵室滿足 14644-1 無塵室基準為較佳。

又，滿足 ISO（國際標準化機構）等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3 及 ISO 等級 4 中的任一種為較佳，滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2 為更佳，滿足 ISO 等級 1 為進一步較佳。

**【0135】** [清潔組成物的用途]

清潔組成物用於對半導體基板進行清潔之清潔步驟中為較佳，用於對實施了 CMP 處理之具有銅、鈷或鎢之半導體基板進行清潔為更佳。亦即，清潔組成物亦能夠用於半導體基板的製造製程中的半導體基板的清潔中。

如上所述，在半導體基板的清潔中，可以使用稀釋清潔組成物而得到之稀釋清潔組成物。

**【0136】** [清潔對象物]

作為清潔組成物的清潔對象物，例如，可以舉出在半導體基板上具有包含銅、鈷或鎢之金屬膜之半導體基板。

在本說明書中，“半導體基板上”例如包括半導體基板的表面和背面、側面及槽內等中的任一個。又，半導體基板上的金屬膜不僅包括在半導體基板的表面上直接具有金屬膜的情況，還包括在半導體基板上隔著其他層而具有金屬膜的情況。

**【0137】** 作為金屬膜中所包含之金屬，例如，可以舉出銅、鈷及鎢。

金屬膜亦可以包含除了銅、鈷及鎢以外的其他金屬。

作為其他金屬，例如，可以舉出選自包括鈦、鈮、鈱、鉻、鈷、鐵、鉑、鎳、錳、鋯、鈾、釷及銻之群組中的至少 1 種金屬 M。

**【0138】** 作為清潔組成物的清潔對象物的半導體基板，例如，可以舉出在構成半導體基板之晶圓的表面具有金屬配線膜、阻擋金屬層及絕緣膜

之基板。

**【0139】** 作為構成半導體基板之晶圓，例如，可以舉出由矽（Si）晶圓、碳化矽（SiC）晶圓及包含矽之樹脂系晶圓（玻璃環氧樹脂晶圓）等矽系材料構成之晶圓、鎵晶圓、砷化鎵晶圓以及銮晶圓。

作為矽晶圓，例如，可以舉出在矽晶圓中摻雜了 5 價原子（例如，磷（P）、砷及銻等）之 n 型矽晶圓、以及、在矽晶圓中摻雜了 3 價原子（例如，硼及鎵等）之 p 型矽晶圓。

作為矽晶圓的矽，例如，可以舉出非晶矽、單晶矽、多晶矽（polycrystalline silicon）及多晶矽（polysilicon）。

作為上述晶圓，由矽晶圓、碳化矽晶圓及包含矽之樹脂系晶圓（玻璃環氧樹脂晶圓）等矽系材料構成之晶圓為較佳。

**【0140】** 半導體基板可以在上述之晶圓上進一步具有絕緣膜。

作為絕緣膜，例如，可以舉出氧化矽膜（例如，二氧化矽（SiO<sub>2</sub>）膜及原矽酸四乙酯（Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）膜（TEOS 膜）等）、氮化矽膜（例如，氮化矽（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）及氮化碳化矽（SiNC）等）以及低介電常數（Low-k）膜（例如，碳摻雜氧化矽（SiOC）膜及碳化矽（SiC）膜等）。

**【0141】** 作為包含銅之金屬膜（含銅膜），例如，可以舉出僅由金屬銅構成之金屬膜（銅金屬膜）及由銅和銅以外的金屬構成之合金製的金屬膜（銅合金金屬膜）。

作為銅合金金屬膜，例如，可以舉出銅-鈦合金金屬膜及銅-鈷合金金屬膜。

**【0142】** 作為包含鈷之金屬膜（含鈷膜），例如，可以舉出僅由金屬

鈷構成之金屬膜（鈷金屬膜）及由鈷和鈷以外的金屬構成之合金製的金屬膜（鈷合金金屬膜）。

作為鈷合金金屬膜，例如，可以舉出鈷-鈦合金金屬膜及鈷-鎢合金金屬膜。

**【0143】** 作為包含鎢之金屬膜（含鎢膜），例如，可以舉出僅由金屬鎢構成之金屬膜（鎢金屬膜）及由鎢和鎢以外的金屬構成之合金製的金屬膜（鎢合金金屬膜）。

作為鎢合金金屬膜，例如，可以舉出鎢-鈦合金金屬膜及鎢-鈷合金金屬膜。

含鎢膜例如能夠用於阻擋金屬層或通孔與配線的連接部。

**【0144】** 作為在構成半導體基板之晶圓上，形成上述絕緣膜、上述含銅膜、上述含鈷膜及上述含鎢膜的方法，例如，可以舉出公知的方法。

作為絕緣膜的形成方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，藉由對構成半導體基板之晶圓，在氧氣存在下進行熱處理而形成氧化矽膜，接著，流入矽烷及氨氣，藉由化學氣相沉積（CVD：Chemical Vapor Deposition）法來形成氮化矽膜。

作為上述含銅膜、上述含鈷膜及上述含鎢膜的形成方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，在具有上述絕緣膜之晶圓上，用抗蝕劑等公知的方法形成電路，接著，藉由鍍金及 CVD 法等的方法來形成。

**【0145】** <CMP 處理>

CMP 處理例如係如下處理，亦即，藉由使用包含研磨微粒（研磨粒）之研磨漿之化學作用和機械研磨的複合作用，將具有金屬配線膜、阻擋金屬

層及絕緣膜之基板的表面進行平坦化。

在實施了 CMP 處理之半導體基板的表面上，有時會殘留 CMP 處理中所使用之研磨粒（例如，二氧化矽及氧化鋁等）、源自研磨後之金屬配線膜及阻擋金屬層之金屬雜質（金屬殘渣）等的雜質。又，亦有時會殘留源自 CMP 處理時所使用之研磨漿之有機雜質。該等雜質例如會導致配線間短路，從而使半導體基板的電氣特性劣化，因此實施了 CMP 處理之半導體基板實施用於從表面去除該等雜質的清潔處理。

作為實施了 CMP 處理之半導體基板，例如，可以舉出精密工學會誌 Vol.84、No.3、2018 中所記載之實施了 CMP 處理之基板。

在 CMP 處理時，使用研磨液為較佳。

作為研磨液，可以舉出包含鐵離子及過氧化氫之研磨液或包含化學修飾之膠體二氧化矽（例如，陽離子化修飾及陰離子化修飾等）之研磨液。

作為上述研磨液，包含日本特開 2020-068378 號公報、日本特開 2020-015899 號公報及美國專利 11043151 號中所記載的鐵錯合物之研磨液或包含日本特開 2021-082645 號公報中所記載的化學修飾之膠體二氧化矽之研磨液為較佳。

#### 【0146】 <拋光處理>

作為清潔組成物的清潔對象物的半導體基板的表面可以在 CMP 處理之後，實施拋光處理。

拋光處理係使用研磨墊來降低半導體基板的表面中的雜質之處理。具體而言，使實施了 CMP 處理之半導體基板的表面與研磨墊接觸，一邊對該接觸部分供給拋光用組成物一邊使半導體基板與研磨墊進行相對滑動。其

結果，半導體基板的表面的雜質由於研磨墊引起之摩擦力及拋光用組成物產生之化學作用而被去除。

**【0147】** 作為拋光用組成物，能夠根據半導體基板的種類、以及作為去除對象之雜質的種類及量，而適當使用公知的拋光用組成物。作為拋光用組成物中所包含之成分，例如，可以舉出聚乙烯醇等水溶性聚合物，作為分散介質可以舉出水及硝酸等酸。

又，作為拋光處理，使用上述清潔組成物作為拋光用組成物而對半導體基板實施拋光處理為較佳。

對於拋光處理中使用之研磨裝置及研磨條件等，能夠根據半導體基板的種類及去除對象物等，而從公知的裝置及條件適當選擇。作為拋光處理，例如，可以舉出國際公開第 2017/169539 號的[0085]~[0088]段中所記載之處理，該等內容被編入本發明中。

**【0148】** [半導體基板的清潔方法]

半導體基板的清潔方法中包括使用上述之清潔組成物對實施了 CMP 處理之半導體基板進行清潔之清潔步驟為較佳。

半導體基板的清潔方法中包括使用在上述稀釋步驟中所得之稀釋清潔組成物對實施了 CMP 處理之半導體基板進行清潔之步驟亦較佳。

**【0149】** 作為使用清潔組成物對半導體基板進行清潔之清潔步驟，例如，可以舉出對實施了 CMP 處理之半導體基板進行的公知的清潔方法。

具體而言，在一邊對半導體基板供給清潔組成物一邊使刷子等清潔構件與半導體基板的表面物理接觸而去除殘渣物等之擦拭清潔、將半導體基板浸漬於清潔組成物中的浸漬式、一邊使半導體基板旋轉一邊滴加清潔組

成物之旋轉（滴加）式及噴射清潔組成物之噴霧（噴霧器）式等浸漬式的清潔中，從能夠進一步降低殘留在半導體基板的表面上之雜質之方面考慮，對浸漬有半導體基板之清潔組成物實施超音波處理為較佳。

上述清潔步驟可以實施 1 次或 2 次以上。在清潔 2 次以上的情況下，可以重複相同的方法，以可以組合不同的方法。

**【0150】** 作為半導體基板的清潔方法，可以為單片方式及分批方式中的任一種。

單片方式係將半導體基板逐片進行處理之方式，分批方式係將複數片的半導體基板同時進行處理之方式。

**【0151】** 用於清潔半導體基板之清潔組成物的溫度，並沒有特別限制。作為上述清潔組成物的溫度，例如，可以舉出室溫（25°C），從清潔性能的方面考慮，10~60°C為較佳，15~50°C為更佳。

**【0152】** 清潔組成物的 pH 及稀釋清潔組成物的 pH 分別係上述之 pH 的較佳態樣為較佳。

**【0153】** 清潔半導體基板的清潔時間能夠根據清潔組成物中可以包含之成分之種類及含量等而適當變更。上述清潔時間係 10~120 秒為較佳，20~90 秒為更佳，30~60 秒為進一步較佳。

**【0154】** 半導體基板的清潔步驟中的清潔組成物的供給量（供給速度）係 50~5000mL/分為較佳，500~2000mL/分為更佳。

**【0155】** 在半導體基板的清潔中，為了進一步提高清潔組成物的清潔性能，亦可以使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如，可以舉出在半導體基板上使清潔組成物循環

之方法、在半導體基板上流過或噴射清潔組成物之方法及利用超音波或兆聲波對清潔組成物進行攪拌之方法。

**【0156】** 亦可以在上述的半導體基板的清潔之後，實施用溶劑沖洗半導體基板而進行清潔之沖洗步驟。

沖洗步驟係在半導體基板的清潔步驟之後連續實施，並用沖洗液沖洗 5～300 秒之步驟為較佳。沖洗步驟亦可以使用上述機械攪拌方法來實施。

**【0157】** 作為沖洗液，例如，可以舉出水（較佳為去離子水）、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酸酯。又，亦可以使用 pH 超過 8.0 的水性沖洗液（例如，稀釋之水性氫氧化銨等）。

作為使沖洗溶劑與半導體基板接觸之方法，例如，可以舉出使上述清潔組成物與半導體基板接觸之方法。

**【0158】** 亦可以在上述沖洗步驟之後，實施使半導體基板乾燥之乾燥步驟。

作為乾燥方法，例如，可以舉出旋轉乾燥法、使乾性氣體流過半導體基板上之方法、藉由加熱板及紅外線燈等加熱手段對基板進行加熱之方法、馬蘭哥尼乾燥法、諾塔哥尼乾燥法、IPA（異丙醇）乾燥法以及組合該等之方法。

[實施例]

**【0159】** 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。

實施例所示之材料、使用量及比例等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當進行變更。

**【0160】** 實用 pH 計(F-74, HORIBA, Ltd.製), 遵照 JIS Z8802-1984, 在 25°C下測定了實施例及比較例中的清潔組成物的 pH。又, 化合物 X 的共軛酸的 pKa 係使用 Calculator Plugins (Fujitsu 公司製) 計算出之水中(溫度 25°C) 的值。

在實施例及比較例的清潔組成物的製造中, 容器的操作、清潔組成物的調液、填充、保管及分析測定全都在滿足 ISO 等級 2 以下之水平的無塵室內實施。

**【0161】** [清潔組成物的各種成分]

使用以下的各種成分, 製備了清潔組成物。

實施例中所使用之各種成分均使用了分類到半導體等級者或分類到與其相當的高純度等級者。

再者, 化合物 X 及化合物 Y 的 pKa 均為共軛酸的 pKa。

**【0162】** [胺化合物]

<化合物 X>

- DMAMP : 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇 (pKa=10.2)
- TMEN : N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (pKa=10.4)
- TMPN : N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺 (pKa=10.3)
- THEMAH : 三(2-羥基乙基) 甲基氫氧化銨
- ETMAH : 乙基三甲基氫氧化銨
- Choline : 2-羥基乙基三甲基氫氧化銨
- DMBHEH : 二甲基雙(2-羥基乙基) 氫氧化銨
- TEAH : 氫氧化四乙銨

- TBAH：氫氧化四丁基銨
- PMDETA：N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙炔三胺 (pKa=8.8)
- MDEA：甲基二乙醇胺 (pKa=8.6)

**【0163】** <化合物 Y>

- TEA：三乙醇胺 (pKa=7.8)
- AMP：2-胺基-2-甲基-1-丙醇 (pKa=9.8)
- ethylamine：乙基胺 (pKa=10.7)
- AEE：2-(2-胺基乙基胺基)乙醇 (pKa=9.8)
- TMAH：氫氧化四甲基銨

**【0164】** [防腐劑]

- Adenine：腺嘌呤
- 1,2,3-triazole：1,2,3-三唑
- Guanine：鳥嘌呤
- Adenosine：腺苷
- Benzoimidazole：苯并咪唑
- 5-aminotetrazole：5-胺基四唑
- 3,5-dimethylpyrazole：3,5-二甲基吡唑
- Kinetine：激動素

**【0165】** [有機溶劑]

- MMB：3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇 (沸點：174°C，分子量：118.2)
- DPGBE：二丙二醇丁醚 (沸點：230°C，分子量：190.3)
- EGEEA：乙二醇單乙醚乙酸酯 (沸點：145°C，分子量：132.2)

- BP：1-丁氧基-2-丙醇（沸點：170°C，分子量：132.2）
- ISOBEoH：2-異丁氧基乙醇（沸點：160°C，分子量：118.2）
- DMSO：二甲基亞砜（沸點：189°C，分子量：78.1）
- Sulfolane：環丁砜（沸點：285°C，分子量：120.2）
- EGME：乙二醇單甲醚（沸點：124°C，分子量：76.1）
- EGBE：乙二醇單丁醚（沸點：171°C，分子量：118.2）
- DEGBE：2-甲基-2,4-戊二醇（沸點：197°C，分子量：118.2）
- PC：碳酸丙二酯（沸點：242°C，分子量：102.1）
- CHN：環己酮（沸點：153°C，分子量：98.1）

**【0166】** 〔有機酸〕

- SA：琥珀酸（Succinic acid）
- OA：草酸（Oxalic acid）
- MA：丙二酸（Malonic acid）
- LA：乳酸（Lactic acid）
- GA：戊二酸（Glutaric acid）
- AA：己二酸（Adipic acid）

**【0167】** 〔pH 調節劑〕

- 氫氧化鉀或硝酸

**【0168】** 〔水〕

- 超純水

**【0169】** [清潔組成物的製備]

藉由以下的步驟製備了實施例 1 的清潔組成物。

以成為表中所示之含量的方式，向超純水中添加 DMAMP、Adenine 及 MMB，進而以成為表中所示之 pH 的方式，添加氫氧化鉀或硝酸，並藉由充分地攪拌而得到了實施例 1 的清潔組成物。參照實施例 1 的清潔組成物的製備方法而分別製備實施例 1 以外的清潔組成物。

在任一清潔組成物中，pH 調節劑的含量相對於清潔組成物的總質量為 2 質量%以下。

再者，在實施例 49 中，作為 pH 調節劑未使用氫氧化鉀或硝酸而使用氫氧化四甲基銨來調節為表中所示之 pH。

#### 【0170】 [評價]

[有機殘渣物的去除性及無機殘渣物的去除性]

有機殘渣物及無機殘渣物的去除性藉由以下的步驟實施。

<研磨裝置>

作為研磨裝置，使用 EBARA CORPORATION 製裝置“FREX300II”，在下述研磨條件下，一邊供給研磨液一邊對各樣品進行研磨。

工作臺轉速：80rpm

研磨頭轉速：78rpm

研磨壓力：120hPa

研磨墊：NITTA Corporation 製、IC1400

研磨液供給速度：250mL/min

【0171】 準備了在 Si 基板上分別成膜了 Cu、Co 或 W 的獨立的 12 英寸晶圓。對於所得到之各 Si 基板，在上述研磨裝置及上述研磨條件下，在 Cu 及 Co 的情況下，使用 CSL9044 (FUJIFILM Corporation 製) 作為研

磨液研磨 10 秒鐘，使研磨面的微粗糙度均勻化。進而，在上述研磨裝置及上述研磨條件下，使用 CBSL8301C（FUJIFILM Corporation 製）作為研磨液研磨了 30 秒鐘。在 W 的情況下，使用 FSL3400（FUJIFILM Corporation 製）作為研磨液研磨了 60 秒鐘。研磨之後，使用各實施例或各比較例的清潔組成物，以清潔單元 1 清潔 60 秒鐘（利用刷子擦拭之單片清潔）及以清潔單元 2 清潔 30 秒鐘（利用刷子擦拭之單片清潔）。之後，以水作為沖洗液實施 60 秒鐘，最後在清潔單元 2 內，一邊將氮氣吹掃至晶圓表面，一邊以轉速 1000rpm 進行旋轉乾燥，對晶圓進行乾燥，從而得到了去除性評價用樣品。作業環境為無塵室內，在室溫 23°C 條件下進行。

藉由缺陷檢查裝置（ComPlus II）對具有所得之各金屬種類之晶圓確認了缺陷數量。再者，使用缺陷檢查裝置的散射光確定 0.1 $\mu$ m 尺寸的缺陷，最終，使用該缺陷的 Review SEM/EDAX（掃描電子顯微鏡/能量分散型 X 射線分析）亦確定了缺陷種類。對於該缺陷，依據以下的評價基準對各殘渣物的去除性進行了評價。

**【0172】** <有機殘渣物的去除性的評價基準>

- A：基板上的有機殘渣物的缺陷數量小於 5 個/Wf
- B：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 5 個/Wf 以上且小於 10 個/Wf
- C：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 10 個/Wf 以上且小於 30 個/Wf
- D：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 30 個/Wf 以上且小於 50 個/Wf
- E：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 50 個/Wf 以上

**【0173】** <無機殘渣物的去除性的評價基準>

- A：基板上的無機殘渣物的缺陷數量小於 10 個/Wf

B：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 10 個/Wf 以上且小於 30 個/Wf

C：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 30 個/Wf 以上且小於 50 個/Wf

D：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 50 個/Wf 以上

**【0174】** [表面粗糙]

首先，以與上述有機殘渣物的去除性及上述無機殘渣物的去除性的評價相同的步驟，處理了分別成膜 Cu、Co 或 W 的獨立的 12 英寸晶圓。使用 AFM（原子力顯微鏡），對所得到之晶圓的中心位置和 edge5mm 的位置分別進行 3 次試驗，對表面粗糙進行了評價。AFM 的測定區域為 10 $\mu$ m 見方，確認了其表面粗糙的水平。再者，在不使用清潔組成物而僅進行水清潔的情況下，平均表面粗糙度 Ra 為 0.20。

**【0175】** <Cu 或 Co 表面粗糙的評價基準>

A：平均表面粗糙度 Ra 小於 0.21

B：平均表面粗糙度 Ra 為 0.21 以上且小於 0.25

C：平均表面粗糙度 Ra 為 0.25 以上且小於 0.30

D：平均表面粗糙度 Ra 為 0.30 以上且小於 0.35

E：平均表面粗糙度 Ra 為 0.35 以上

**【0176】** <表面粗糙的評價基準/W>

A：平均表面粗糙度 Ra 小於 0.30

B：平均表面粗糙度 Ra 為 0.30 以上且小於 0.35

C：平均表面粗糙度 Ra 為 0.35 以上且小於 0.40

D：平均表面粗糙度 Ra 為 0.40 以上且小於 0.45

E：平均表面粗糙度 Ra 為 0.45 以上

**【0177】** [結果]

表中，各種成分的“含量（質量%）”欄表示各種成分相對於清潔組成物的總質量的含量（質量%）。

“水”的“殘餘部分”欄表示從 100 質量%減去表中所示之清潔組成物中所包含之水以外的各種成分的合計含量而得之值。

“pH 調節劑”欄的“\*1”係指，根據需要，以最終得到之清潔組成物的 pH 成為“pH”欄的數值之量添加上述 pH 調節劑。再者，如上所述，在實施例 49 中，作為 pH 調節劑未使用氫氧化鉀或硝酸而使用氫氧化四甲基銨來調節為表中所示之 pH。

“化合物 X/有機溶劑”表示化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“化合物 Y/有機溶劑”表示化合物 Y 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“有機酸/有機溶劑”表示有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“防腐劑/有機溶劑”表示防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

再者，在各種成分的“種類”欄中，記載有 2 個以上的化合物名稱的情況下，表示以右欄的含量使用了各個化合物。具體而言，在實施例 41 的有機溶劑的種類欄中記載有“MMB”及“EGBE”，上述係表示包含 2.5 質量%之 MMB 及包含 2.5 質量%之 EGBE。

**【0178】** 表 2 係表 1 延續，表 4 係表 3 的延續，表 6 係表 5 的延續，表 8 係表 7 的延續。

【0179】 [表 1]

	化合物 X				化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節 劑	水	pH	
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類				含量 (質量%)
實施例 1	DMAMP	4	-	-	4			腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 2	TMEN	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.6
實施例 3	TMPN	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.4
實施例 4	THEMAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.2
實施例 5	ETMAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.0
實施例 6	Choline	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.1
實施例 7	DMBHEH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.0
實施例 8	TEAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.3
實施例 9	TBAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.3
實施例 10	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.01	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 11	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.03	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 12	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 13	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 14	DMAMP	4	-	-	4	AMP	2	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 15	DMAMP	4	-	-	4	AMP	5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 16	DMAMP	4	-	-	4	AMP	10	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 17	DMAMP	4	-	-	4	乙基胺	0.5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 18	DMAMP	4	-	-	4	AEE	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 19	DMAMP	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 20	DMAMP	2	TMEN	2	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 21	DMAMP	2	TMPN	2	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 22	TMPN	4	PMDETA	1.5	5.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 23	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 24	TMEN	4	PMDETA	1.5	5.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 25	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 26	TEAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.1

【0180】 [表 2]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 1	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 2	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 3	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 4	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 5	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 6	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 7	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 8	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 9	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 10	0.8	0.002	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 11	0.8	0.006	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 12	0.8	0.02	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 13	0.8	0.1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 14	0.8	0.4	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 15	0.8	1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 16	0.8	2	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 17	0.8	0.1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 18	0.8	0.02	-	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 19	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 20	0.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 21	0.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 22	1.1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 23	1.1	0.02	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 24	1.1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 25	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 26	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B

【0181】 [表 3]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 27	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	1,2,3-三唑	0.5	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 28	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	鳥嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 29	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺苷	0.3	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 30	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	苯并咪唑	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 31	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	5-胺基四唑	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 32	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	3,5-二甲基吡 唑	0.2	環丁砜	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 33	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	激動素	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 34	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 35	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	OA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 36	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	MA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 37	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	LA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 38	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	GA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 39	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	AA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 40	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 41	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB EGBE	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 42	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB DMSO	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 43	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGBE DEGBE	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 44	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DPGBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 45	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGEEA	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 46	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	BP	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 47	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	ISOBEoH	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 48	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DMSO	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 49	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	TMAH	0.5	腺嘌呤	0.2	DMSO	5	SA	0.1	-	殘餘部分	11.5
實施例 50	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	環丁砜	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5

【0182】 [表 4]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 27	0.9	-	-	0.1	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 28	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 29	0.9	-	-	0.06	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 30	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 31	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 32	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 33	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 34	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 35	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 36	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 37	1.1	0.02	0.02	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 38	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 39	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 40	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 41	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 42	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 43	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 44	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 45	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 46	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 47	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 48	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 49	0.9	0.1	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 50	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0183】 [表 5]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 51	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGME	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 52	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 53	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DEGBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 54	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	PC	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 55	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	CHN	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 56	TMPN	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 57	TMEN	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 58	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 59	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	12.8
實施例 60	TEAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	13.1
實施例 61	DMAMP	0.4	-	-	0.4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	50	-	-	*1	殘餘部分	10.5
實施例 62	DMAMP	1	-	-	1	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	20	-	-	*1	殘餘部分	11.0
實施例 63	DMAMP	2	-	-	2	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	10	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 64	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	4	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 65	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	1	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 66	THEMAH	4	MDEA	0.02	4.02	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 67	THEMAH	4	MDEA	0.05	4.05	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 68	THEMAH	4	MDEA	1	5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 69	THEMAH	4	MDEA	5	9	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 70	THEMAH	4	MDEA	7.5	11.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 71	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.004	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 72	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.005	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 73	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 74	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	1	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 75	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	2.5	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 76	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	8	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5

【0184】 [表 6]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 51	0.9	-	0.02	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 52	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 53	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 54	0.9	-	0.02	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 55	0.9	-	0.02	0.04	B	A	B	B	A	B	B	A	C
實施例 56	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 57	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 58	0.8	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 59	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 60	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 61	0.008	0.002	-	0.004	B	C	C	B	C	C	B	C	D
實施例 62	0.05	0.005	-	0.01	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 63	0.2	0.01	-	0.02	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 64	1	0.025	-	0.05	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 65	4	0.1	-	0.2	C	C	B	C	C	B	C	C	C
實施例 66	0.80	-	-	0.04	C	B	A	C	B	A	C	B	B
實施例 67	0.81	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 68	1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 69	1.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 70	2.3	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 71	1.1	0.02	0.02	0.0008	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 72	1.1	0.02	0.02	0.001	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 73	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 74	1.1	0.02	0.02	0.2	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 75	1.1	0.02	0.02	0.5	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 76	1.1	0.02	0.02	1.6	B	A	A	B	A	A	B	A	B

【0185】 [表 7]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 77	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.01	*1	殘餘部分	11.5
實施例 78	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.05	*1	殘餘部分	11.5
實施例 79	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.5	*1	殘餘部分	11.5
實施例 80	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	3	*1	殘餘部分	11.5
實施例 81	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	5	*1	殘餘部分	11.5
實施例 82	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	7.5	*1	殘餘部分	11.5
比較例 1	DMAMP	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	-	-	-	-	*1	殘餘部分	11.5
比較例 2	-	-	-	-	-	TEA	4	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	9.0

【0186】 [表 8]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 77	1.1	0.02	0.002	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 78	1.1	0.02	0.01	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 79	1.1	0.02	0.1	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 80	1.1	0.02	0.6	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 81	1.1	0.02	1	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 82	1.1	0.02	1.5	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
比較例 1	-	-	-	-	E	D	D	E	D	D	E	D	E
比較例 2	-	-	-	-	D	D	E	D	D	E	D	D	E

【0187】 如表所示，確認到本發明的清潔組成物可以得到所期望的效果。

確認到胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 1~9)。

確認到化合物 X 以外的胺化合物 (化合物 Y) 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比 (化合物 Y 的含量/有機溶劑的含量) 為 0.004~2 的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 10~16)。

確認到共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 1、實施例 3、實施例 19~22)。

確認到防腐劑包含嘌呤化合物的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 24、實施例 27~33)。

確認到有機酸為二羧酸的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 34~39)。

確認到在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，有機溶劑位於由第 1 點~第 4 點包圍之區域內的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 40~47、實施例 48~55)。又，從同樣的比較確認到，有機溶劑包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單

乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砷、環丁砷及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異。

確認到化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（化合物 X 的含量/有機溶劑的含量）為 0.01~1 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 61~65）。

確認到防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（防腐劑的含量/有機溶劑的含量）為 0.0009~1 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 71~76）。

確認到有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（有機酸的含量/有機溶劑的含量）為 0.005~1.2 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 77~82）。

**【0188】** 在實施例 41 的清潔組成物中，代替 EGBE 而使用了與 EGBE 相同量的 3-甲基-2-噁唑烷酮，除此以外，以與實施例 41 相同的步驟，製作了實施例 83 的清潔組成物。對所得到之實施例 83 的清潔組成物進行了與實施例 41 的評價相同的評價，其結果，Cu 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“A”，Co 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“A”，W 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“B”。

**【0189】** 在實施例 41 的清潔組成物中，代替 EGBE 而使用了與 EGBE 相同量的 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，除此以外，以與實施例 41 相同的步驟，製作了實施例 83 的清潔組成物。對所得到之實施例 84 的清潔組成物進行

了與實施例 41 的評價相同的評價，其結果，Cu 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“A”，Co 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“A”，W 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“B”。

**【0190】** 針對上述去除性評價用樣品，進而使用各實施例及各比較例的清潔組成物，在研磨墊上適用各清潔組成物，在以下條件下，使用各清潔組成物作為拋光清潔液。

工作臺轉速：80rpm

研磨頭轉速：78rpm

研磨壓力：60hPa

研磨墊：NITTA Corporation 製、FUJIBO800

研磨液供給速度：250mL/min

以與上述有機殘渣物的去除性及上述無機殘渣物的去除性相同的步驟，對所得到之各晶圓進行了評價。

其結果，得到了與表中所示之評價結果相同的結果，確認到清潔組成物亦能夠用作拋光清潔液。

# (發明申請專利範圍)

## (請求項 1)

一種清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板，前述清潔組成物包含：

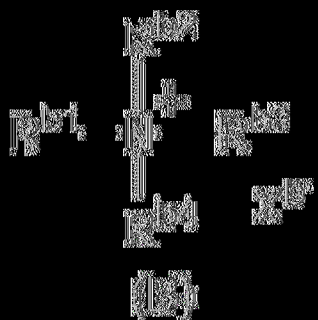
胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，

前述胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

## (請求項 2)

如請求項 1 所述之清潔組成物，其中

前述胺化合物包含選自包括前述共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種，



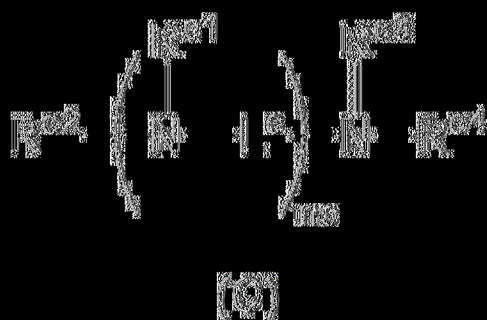
式 (B) 中， $R^{\text{b}1} \sim R^{\text{b}4}$  分別獨立地表示可以具有取代基且可以具有  $\text{O}$ -烷基， $\text{X}^{\text{b}}$  表示陰離子，其中， $R^{\text{b}1} \sim R^{\text{b}4}$  全部表示相同基團的情況除外， $R^{\text{b}1} \sim R^{\text{b}4}$  的合計碳數為 5 以上。

## (請求項 3)

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中

前述共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物包含選自包括共軛酸的

pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇及其氫酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種，



式 (C) 中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  分別獨立地表示烷基， $\text{L}^0$  表示仲烷基， $m$  表示 1 ~ 3 的整數。

(請求項 4)

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其包含 2 種以上的前述胺化合物。

(請求項 5)

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中  
前述防腐劑為雜環化合物。

(請求項 6)

如請求項 5 所述之清潔組成物，其中  
前述防腐劑包含選自包括三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物及嘌呤化合物之群組中的至少 1 種。

(請求項 7)

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中  
在分別以前述有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，前述有機溶劑位於由第 1 點 ~ 第 4 點所圍之區域內，

第 1 點：前述分散項的貢獻率為 30%、前述分極項的貢獻率為 0%及前述氫鍵項的貢獻率為 70%

第 2 點：前述分散項的貢獻率為 30%、前述分極項的貢獻率為 70%及前述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 3 點：前述分散項的貢獻率為 60%、前述分極項的貢獻率為 40%及前述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 4 點：前述分散項的貢獻率為 60%、前述分極項的貢獻率為 0%及前述氫鍵項的貢獻率為 40%。

**【請求項 8】**

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中

前述有機溶劑包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砜、環丁砜及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種。

**【請求項 9】**

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中

前述化合物 X 的含量相對於前述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

**【請求項 10】**

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其中

前述防腐劑的含量相對於前述有機溶劑的含量的質量比為 0.001~0.5。

**【請求項 11】**

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其進一步包含有機酸。

**【請求項 12】**

如請求項 11 所述之清潔組成物，其中

前述有機酸的含量相對於前述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

**【請求項 13】**

如請求項 1 或 2 所述之清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之具有銅、鈷或鎢之半導體基板。

**【請求項 14】**

一種半導體基板的清潔方法，其包括：

使用請求項 1~13 之任一項所述之清潔組成物，對實施了化學機械研磨處理之半導體基板進行清潔之清潔步驟。



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 清潔組成物、半導體基板的清潔方法

【英文發明名稱】 CLEANING COMPOSITION, METHOD FOR CLEANING

SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

【中文】

本發明的課題在於提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。本發明的清潔組成物係用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板之清潔組成物，其包括胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 清潔組成物、半導體基板的清潔方法

【英文發明名稱】 CLEANING COMPOSITION, METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

### 【技術領域】

【0001】 本發明關於一種清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

### 【先前技術】

【0002】 CCD (Charge-Coupled Device：電荷耦合器件) 及記憶體等半導體元件，藉由使用光微影技術，在基板上形成微細的電子電路圖案來製造。具體而言，藉由在基板上，在具有成為配線材料的金屬膜、蝕刻停止層及層間絕緣層之積層體上形成光阻膜，實施光微影步驟及乾式蝕刻步驟(例如，電漿蝕刻處理等)，制造半導體元件。

【0003】 在半導體元件的製造中，有時進行用包含研磨微粒(例如，二氧化矽及氧化鋁等)之研磨漿將具有金屬配線膜、阻擋金屬層及絕緣膜等之半導體基板表面平坦化之化學機械研磨(CMP：Chemical Mechanical Polishing)處理。在CMP處理中，源自CMP處理中使用之研磨微粒、研磨後之配線金屬膜和/或阻擋金屬層等之金屬成分等殘渣物容易殘留於CMP處理後的半導體基板表面。

該等殘渣物由於會引起配線間短路，對半導體的電氣特性產生不良影響，因此通常進行從半導體基板的表面去除該等殘渣物之清潔步驟。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有一種用於從包含特定成分之微電子元件清潔去除殘留物和/或污染物的組成物。

【0005】 [專利文獻 1] 日本特開 2019-218548 號公報

【0006】 本發明人等發現，當使用專利文獻 1 等中所記載之清潔組成物對實施了 CMP 處理之基板進行清潔時，難以實現基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性優異及無機殘渣物的去除性優異方面的鼎力。

#### 【發明內容】

【0007】 因此，本發明的課題在於提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

【0008】 本發明人發現通過以下的構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

一種清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板，所述清潔組成物包含胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，

上述胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物 X。

[2]

如 [1] 所述之清潔組成物，其中

上述胺化合物包含選自包括上述共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化

合物及後述之式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種。

[3]

如 [1] 或 [2] 所述之清潔組成物，其中

上述共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的後述之式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種。

[4]

如 [1] 至 [3] 之任一項所述之清潔組成物，其包含 2 種以上的上述胺化合物。

[5]

如 [1] 至 [4] 之任一項所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑為雜環化合物。

[6]

如 [5] 所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑包含選自包括三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物及嘌呤化合物之群組中的至少 1 種。

[7]

如 [1] 至 [6] 之任一項所述之清潔組成物，其中

在分別以上述有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，上述有機溶劑位於由第 1 點～第 4 點包圍之區域內。

第 1 點：上述分散項的貢獻率為 30%、上述分極項的貢獻率為 0% 及上

述氫鍵項的貢獻率為 70%

第 2 點：上述分散項的貢獻率為 30%、上述分極項的貢獻率為 70%及上述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 3 點：上述分散項的貢獻率為 60%、上述分極項的貢獻率為 40%及上述氫鍵項的貢獻率為 0%

第 4 點：上述分散項的貢獻率為 60%、上述分極項的貢獻率為 0%及上述氫鍵項的貢獻率為 40%

〔 8 〕

如〔 1 〕至〔 7 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述有機溶劑包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砷、環丁砷及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種。

〔 9 〕

如〔 1 〕至〔 8 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述化合物 X 的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

〔 10 〕

如〔 1 〕至〔 9 〕之任一項所述之清潔組成物，其中

上述防腐劑的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.001~0.5。

〔 11 〕

如〔 1 〕至〔 10 〕之任一項所述之清潔組成物，其進一步包含有機酸。

[ 12 ]

如 [ 11 ] 所述之清潔組成物，其中

上述有機酸的含量相對於上述有機溶劑的含量的質量比為 0.01~1。

[ 13 ]

如 [ 1 ] 至 [ 12 ] 之任一項所述之清潔組成物，其用於清潔實施了化學機械研磨處理之具有銅、鈷或鎢之半導體基板。

[ 14 ]

一種半導體基板的清潔方法，其包括：

使用 [ 1 ] 至 [ 13 ] 之任一項所述之清潔組成物，對實施了化學機械研磨處理之半導體基板進行清潔之清潔步驟。

[發明效果]

**【0010】** 依據本發明，能夠提供一種基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性優異，有機殘渣物的去除性亦優異，無機殘渣物的去除性亦優異之清潔組成物及半導體基板的清潔方法。

**【實施方式】**

**【0011】** 以下，對用於實施本發明的形態的一例進行詳細敘述。

在本說明書中，使用“~”表示之數值範圍係指將記載於“~”前後之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

**【0012】** 在本說明書中，在存在 2 種以上某成分的情況下，該成分的“含量”係指該等 2 種以上成分的合計含量。

在本說明書中所記載之化合物中，只要沒有特別說明，則亦可以包含有

結構異構物、光學異構物及同位素。又，結構異構物、光學異構物及同位素，亦可以包含單獨 1 種或 2 種以上。

**【0013】** 在本說明書中，psi 係指 pound-force per square inch (磅每平方吋 (psi))，1psi=6894.76Pa。

在本說明書中，“ppm”係指“parts-per-million ( $10^{-6}$ )”，“ppb”係指“parts-per-billion ( $10^{-9}$ )”。

**【0014】** 在本說明書中，只要沒有特別說明，則重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係使用 TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL 或 TSKgel G2000HxL (均為 Tosoh Corporation 製)作為管柱，使用四氫呋喃作為洗提液，使用示差折射計作為檢測器，使用聚苯乙烯作為標準物質，使用藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析裝置測定之標準物質的聚苯乙烯換算而得的值。

在本說明書中，只要沒有特別說明，則具有分子量分佈之化合物的分子量係重量平均分子量。

**【0015】** 在本說明書中，“沸點”係指標準大氣壓下的沸點。

**【0016】** [清潔組成物]

本發明的清潔組成物(以下，“清潔組成物”。)係用於清潔實施了化學機械研磨處理之基板之清潔組成物，其包含胺化合物、防腐劑、有機溶劑及水，胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物(以下，亦稱為“特定三級胺化合物”。)及包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物(以下，亦稱為“特定四級銨鹽化合物”。)之群組中的至少一種化合物 X。

**【0017】** 依據上述構成解決本發明的課題之機制尚不明確，但推測為上述各種成分協同作用，從而獲得所期望的效果。

以下，將基板中的金屬部的表面粗糙的抑制性、有機殘渣物的去除性及無機殘渣物的去除性中的至少 1 個效果更優異之情況，亦稱為“本發明的效果更優異”。

以下，對清潔組成物中可以包含之各種成分進行詳細敘述。

**【0018】** 〔胺化合物〕

清潔組成物包含胺化合物。

胺化合物包含後述之化合物 X。又，只要胺化合物包含化合物 X，則亦可以進一步包含除了化合物 X 以外的胺化合物(以下，亦稱為“化合物 Y”)。

胺化合物包含選自包括特定三級胺化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為更佳。

**【0019】** <化合物 X>

化合物 X 係選自包括特定三級胺化合物及特定四級銨鹽化合物之群組中的至少一種化合物。

**【0020】** (特定三級胺化合物)

特定三級胺化合物係共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺化合物。

上述三級胺化合物的共軛酸的 pKa 為 8.0 以上，9.0 以上為較佳，10.0 以上為更佳。關於上限，可以為 14.0 以下，13.5 以下為較佳。

在一種三級胺化合物具有複數個共軛酸的 pKa 的情況下，該複數個共軛酸的 pKa 中最高的 pKa 為 8.0 以上即可。具體而言，在一種三級胺化合

物具有第 1pKa : 1、第 2pKa : 4 及第 3pKa : 10 這 3 個共軛酸的 pKa 的情況下，其中最高的第 3pKa 為 10，由於係 8.0 以上，因此上述一種三級胺化合物對應於特定三級胺化合物。

上述共軛酸的 pKa 例如能夠使用利用 Calculator Plugins (Fujitsu 公司製) 計算出之水中 (溫度 25°C) 的值。再者，在上述水中無法測定的情況下，能夠使用在二甲亞砜 (Dimethyl sulfoxide) 中計算出之值。

**【0021】** 特定三級胺化合物具有三級胺基。

又，特定三級胺化合物所具有之三級胺基亦可以為環員原子。

特定三級胺化合物所具有之三級胺基的數量為 1 個以上，1~5 個為較佳，1~3 個為更佳。

特定三級胺化合物除了三級胺基以外，亦可以具有其他基團。

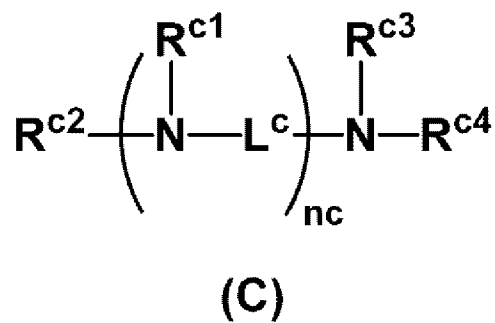
作為其他基團，例如，可以舉出烷基、羥基、一級胺基、二級胺基、具有氮原子作為環員原子之雜環基及組合該等而成之基團。

作為具有氮原子作為環員原子之雜環基，例如，可以為具有氮原子作為環員原子之脂肪族雜環基及具有氮原子作為環員原子之芳香族雜環基中的任一種。作為具有氮原子作為環員原子之雜環基，例如，可以舉出吡咯啉環基及哌啶環基等脂肪族雜環基；吡啶環基、咪唑環基及吡嗪環基等芳香族雜環基。

特定三級胺化合物具有三級胺基，進而具有選自包括一級胺基、二級胺基、三級胺基、具有氮原子作為環員原子之雜環基及組合該等而成之基團之群組中的基團的至少 1 種為較佳。又，特定三級胺化合物具有三級胺基，不具有一級胺基及二級胺基亦較佳。

【0022】 特定三級胺化合物包含選自包括共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種為較佳。

【0023】 [化學式 1]



【0024】 式 (C) 中， $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}4}$  分別獨立地表示烷基。 $\text{L}^{\text{c}}$  表示伸烷基。 $\text{nc}$  表示 1~3 的整數。

【0025】 式 (C) 中， $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}4}$  分別獨立地表示烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一個，直鏈狀為較佳。

上述烷基的碳數係 1~30 為較佳，1~15 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述烷基，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基及丁基，甲基或乙基為較佳。

【0026】 式 (C) 中， $\text{L}^{\text{c}}$  表示伸烷基。

上述伸烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一個，直鏈狀為較佳。

上述伸烷基的碳數係 1~30 為較佳，1~15 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述伸烷基，例如，可以舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基 (propylene) 及伸丁基，伸乙基或伸丙基為較佳。

【0027】 式 (C) 中，nc 表示 1~3 的整數。

在存在複數個  $R^c$  的情況下， $R^c$  彼此可以相同亦可以不同。在存在複數個  $L^c$  的情況下， $L^c$  彼此可以相同亦可以不同。

【0028】 作為共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的三級胺基醇，例如，可以舉出 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、丙基二乙醇胺、丁基二乙醇胺、2-[[2- (二甲基胺基) 乙基]甲基胺基]乙醇、雙 (2-羥基乙基) 胺基三 (羥基甲基) 甲烷 (Bis-Tris-丙烷)、2- (二甲基胺基) 乙醇 (DMAE)、N-乙基二乙醇胺 (EDEA)、2-二乙基胺基乙醇、2- (二丁基胺基) 乙醇、2-[2- (二甲基胺基) 乙氧基]乙醇、2-[2- (二乙基胺基) 乙氧基]乙醇、N-丁基二乙醇胺 (BDEA)、N-第三級丁基二乙醇胺 (t-BDEA)、1-[雙 (2-羥基乙基) 胺基]-2-丙醇 (Bis-HEAP)、1- (2-羥基乙基) 哌啶 (HEP)、1,4-雙 (2-羥基乙基) 哌啶 (BHEP)、2- (N-乙基苯胺基) 乙醇、N-苯基二乙醇胺 (Ph-DEA)、N-苄基二乙醇胺、2- (二甲基胺基) -1,3-丙二醇、2-[[2- (二甲基胺基) 乙基]甲基胺基]乙醇、硬脂基二乙醇胺及該等衍生物。

【0029】 作為共軛酸的 pKa 為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物，例如，可以舉出四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺 (Propanediamine)、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙炔三胺及 1,3-雙 (二甲基胺基) 丁烷。

【0030】 作為特定三級胺化合物，例如，亦可以舉出三甲基胺及三乙基胺。

【0031】 特定三級胺化合物包含選自包括 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'',N''-

五甲基二乙烯三胺及甲基二乙醇胺之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙烯三胺及甲基二乙醇胺之群組中的至少 1 種為更佳。

**【0032】** (特定四級銨鹽化合物)

特定四級銨鹽化合物係包含合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物。

再者，上述合計碳數表示特定四級銨化合物中所包含之四級銨陽離子的碳原子數的合計。如後所述，特定四級銨鹽化合物除了上述陽離子以外，還包含陰離子。亦即，四級銨鹽化合物所具有之陰離子的碳數不包含在上述合計碳數中。

特定四級銨鹽化合物所具有之四級銨陽離子的合計碳數為 5 以上，6 以上為較佳，7 以上為更佳。關於上限，20 以下為較佳，16 以下為更佳。

**【0033】** 特定四級銨鹽化合物係包含上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子和陰離子之化合物。

特定四級銨鹽化合物可以具有 2 個以上上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子，亦可以具有 2 個以上陰離子。

只要特定四級銨鹽化合物包含上述合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子，則亦可以進一步包含其他陽離子。作為上述其他陽離子，例如，可以舉出鎘陽離子。

上述陰離子可以係 1 價陰離子及 2 價以上陰離子中的任一種。

作為上述陰離子，例如，可以舉出有機陰離子及無機陰離子。具體而言，

可以舉出羧酸離子、磷酸離子、硫酸離子、磷酸離子及硝酸離子等酸陰離子；氫氧化物離子；氯化物離子、氟化物離子及溴化物離子等鹵化物離子，氫氧化物離子為較佳。

**【0034】** 合計碳數為 5 以上的四級銨陽離子係包含鍵結有 4 個取代基之氮原子之陽離子。

作為上述取代基，例如，可以舉出氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子、羥基、有機基團及組合該等而成之基團。

作為上述取代基，可以具有取代基且可以具有-O-之羥基為較佳。

上述羥基的碳數係 1~30 為較佳，1~10 為更佳，1~5 為進一步較佳。

作為上述羥基，例如，可以舉出可以具有取代基且可以具有-O-之烷基、可以具有取代基且可以具有-O-之烯基、可以具有取代基且可以具有-O-之炔基、可以具有取代基且可以具有-O-之芳基及組合該等而成之基團，可以具有取代基且可以具有-O-之烷基為較佳。

作為上述羥基所具有之取代基，例如，可以舉出氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子；烷氧基；羥基；甲氧基羰基及乙氧基羰基等的烷氧基羰基；乙醯基、丙醯基及苯甲醯基等醯基；氰基；硝基，羥基為較佳。又，上述羥基所具有之取代基亦可以為具有四級銨陽離子之基團。

上述羥基係未經取代亦為較佳。

**【0035】** 上述烷基、上述烯基及上述炔基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

上述烷基、上述烯基及上述炔基的碳數係 1~30 為較佳，1~10 為更佳，1~5 為進一步較佳，1~3 為特佳。

作為上述烷基，具有未經取代的烷基或羥基且可以具有-O-之烷基為較佳，具有未經取代的烷基或羥基之烷基為更佳。

未經取代的烷基係既不具有取代基亦不具有-O-之烷基（例如，甲基及乙基等）。

**【0036】** 上述芳基可以為單環及多環中的任一種。

上述芳基的碳數係 6~20 為較佳，6~10 為更佳，6~8 為進一步較佳。

作為上述芳基，具有未經取代的芳基（不具有取代基及-O-之芳基）或羥基之芳基為較佳，未經取代的芳基為更佳。

未經取代的芳基係既不具有取代基亦不具有-O-之芳基（例如，苯基及萘基等）。

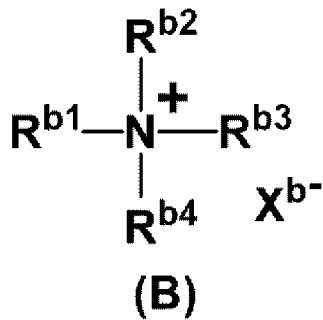
作為上述芳基，例如，可以舉出苜基、苯基、萘基、蔥基、菲基、茛基、茛基（acenaphthenyl）、萸基及茛基，苯基為較佳。

**【0037】** 構成上述四級銨陽離子之氮原子所具有之 4 個取代基表示至少 2 種以上的基團為較佳。

又，構成上述四級銨陽離子之氮原子所具有之 4 個取代基中至少 2 種表示相同的基團為較佳。

**【0038】** 作為特定四級銨鹽化合物，從本發明的效果更優異之方面考慮，式（B）所表示的化合物為較佳。

**【0039】** [化學式 2]



【0040】 式(B)中， $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$  分別獨立地表示可以具有取代基且可以具有-O-之烷基。 $\text{X}^{\text{b}-}$ 表示陰離子。但是， $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$  全部表示相同基團的情況除外。 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ 的合計碳數為5以上。

【0041】 式(B)中， $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$  分別獨立地表示可以具有取代基且可以具有-O-之烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

上述烷基的碳數係1~20為較佳，1~10為更佳，1~5為進一步較佳，1~3為特佳。

作為上述取代基，例如，可以舉出，羥基、羧基及鹵素原子（例如，氟原子、氯原子及溴原子等），羥基為較佳。

作為 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ ，可以具有羥基之烷基為較佳。

作為具有-O-之烷基，例如，可以舉出烷基中的亞甲基被-O-取代之烷基。

【0042】  $\text{X}^{\text{b}-}$ 表示陰離子。

作為上述陰離子，例如，可以舉出上述之特定四級銨鹽化合物所具有之陰離子，氫氧化物離子為較佳。

【0043】 但是， $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$  全部表示相同基團的情況除外。

例如， $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ 均表示甲基的情況下，由於該等基團為相同的基團，因此不滿足上述“ $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ 全部表示相同基團的情況除外”等要件。相對於此，

$R^{b1} \sim R^{b3}$  均為甲基， $R^{b4}$  為乙基的情況下，由於  $R^{b1} \sim R^{b4}$  不是全部相同的基團，因此滿足上述“ $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外”等要件。再者，只要取代基的種類及烷基的種類中的至少一個不同，則不是相同的基團。亦即，當比較 2 個基團時，只要取代基的種類及烷基的種類中的至少一個不同，則兩者為不同的基團。例如，乙基和羥基乙基作為基團整體其構造不同，因此兩者不是相同的基團。

所謂上述“ $R^{b1} \sim R^{b4}$  全部表示相同基團的情況除外”，換言之，係指  $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團表示至少 2 種基團。例如，上述之  $R^{b1} \sim R^{b3}$  均為甲基， $R^{b4}$  為乙基的情況下， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團表示甲基和乙基這 2 種基團。

作為  $R^{b1} \sim R^{b4}$  可以採用之態樣，例如，可以舉出如下態樣，亦即， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團中， $R^{b1} \sim R^{b3}$  所表示的 3 個基團為相同的基團， $R^{b4}$  所表示的 1 個基團為與上述 3 個基團不同的基團。又，可以舉出如下態樣，亦即， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團中， $R^{b1}$  及  $R^{b2}$  所表示的 2 個基團彼此為相同的基團， $R^{b3}$  及  $R^{b4}$  所表示的 2 個基團彼此為相同的基團，但  $R^{b1}$  及  $R^{b2}$  所表示的基團和  $R^{b3}$  及  $R^{b4}$  所表示的基團為不同的基團。又， $R^{b1} \sim R^{b4}$  所表示的 4 個基團亦可以為全部不同的基團。

**【0044】**  $R^{b1} \sim R^{b4}$  的合計碳數為 5 以上，5~24 為較佳，6~20 為更佳，7~16 為進一步較佳。

$R^{b1} \sim R^{b4}$  的合計碳數係指， $R^{b1} \sim R^{b4}$  中的任一個所表示的各個基團中所包含之碳原子數的合計。

**【0045】** 作為特定四級銨鹽化合物，例如，可以舉出乙基三甲基氫氧

化銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨、三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、二甲基二十八烷基氯化銨、N,N'-伸乙基雙(三甲基銨)、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨、溴化十甲烯銨(Decamethonium Bromide)、1,3-二羥基丙基三甲基氫氧化銨及二氫氧化N<sup>1</sup>-(1-羥基-2-甲基丙烷-2-基)-N<sup>2</sup>-(2-羥基丙基)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,-N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,2-五甲基丙烷-1,2-二銨。

特定四級銨鹽化合物包含選自包括三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、乙基三甲基氫氧化銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨、氫氧化四乙銨及氫氧化四丁基銨之群組中的至少1種為較佳，包含選自包括三(2-羥基乙基)甲基氫氧化銨、乙基三甲基氫氧化銨、2-羥基乙基三甲基氫氧化銨及二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨之群組中的至少1種為更佳。

上述特定四級銨鹽化合物的例示化合物中的陰離子亦可以為上述以外的陰離子。關於上述陰離子，如上所述。例如，乙基三甲基氫氧化銨可以係乙基三甲基氯化銨及乙基三甲基氟化銨中的任一種。

又，作為特定四級銨鹽化合物，例如，可以舉出國際公開第2020/214692號中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0046】** 化合物 X 的含量相對於清潔組成物的總質量，0.01~15 質量%為較佳，0.03~8 質量%為更佳，0.05~5 質量%為進一步較佳。

**【0047】** <化合物 Y>

化合物 Y 係化合物 X 以外的胺化合物。

化合物 Y 係不具有芳香環之胺化合物為較佳。

作為化合物 Y，例如，可以舉出一級脂肪族胺化合物、二級脂肪族胺化合物、共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級脂肪族胺化合物、一級胺基醇、二級胺基醇及共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇，一級脂肪族胺化合物、二級脂肪族胺化合物、一級胺基醇、二級胺基醇或共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇為較佳，一級胺基醇、二級胺基醇或共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級胺基醇為更佳。

再者，在化合物 Y 具有不同級數的胺基的情況下，該化合物 Y 分類到具有其中最高級的胺基之胺化合物。

**【0048】** 上述三級脂肪族胺化合物及上述三級胺基醇的共軛酸的 pKa 小於 8.0，7.8 以下為較佳。下限可以為-2.0 以上。

能夠以與特定三級胺化合物相同的方式測定上述共軛酸的 pKa。

**【0049】** 作為一級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出甲基胺、乙基胺、丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、正丁基胺、3-甲氧基丙基胺、第三級丁基胺、正己基胺、正辛基胺、2-乙基己基胺、環己基胺及該等衍生物，乙基胺或其衍生物為較佳。

**【0050】** 作為二級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出乙二胺 (EDA)、1,3-丙二胺 (PDA) 及 1,2-丙二胺等的丙二胺 (propylenediamine)、1,3-丁二胺以及 1,4-丁二胺等的伸烷基二胺；二乙烯三胺 (DETA)、三乙烯四胺 (TETA)、雙(胺基丙基)乙二胺 (BAPEDA) 及四乙烯五胺等的二級多烷基多胺；哌啶、2-甲基哌啶、2,5-二甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶；該等衍生物，丙二胺、三乙烯四胺或該等衍生物為較佳。

**【0051】** 共軛酸的 pKa 小於 8.0 的三級脂肪族胺化合物係具有三級

胺基且不具有芳香環基之三級胺。

作為上述三級脂肪族胺化合物，例如，可以舉出共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級多烷基多胺；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級環狀脘化合物；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級哌啶化合物；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級喹啉烷酮化合物（例如，3-甲基-2-喹啉烷酮等）；共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級咪唑啉酮化合物（例如，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等）；該等衍生物。

**【0052】** 作為一級胺基醇，例如，可以舉出三（羥基甲基）胺基甲烷（Tris）、單乙醇胺（MEA）、2-胺基-1,3-丙二醇、3-胺基-1,2-丙二醇、1,3-二胺基-2-丙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）、3-胺基-1-丙醇、1-胺基-2-丙醇、二乙二醇胺（DEGA）、2-（胺基乙氧基）乙醇（AEE）及該等衍生物，AMP、AEE 或該等衍生物為較佳，AEE 或其衍生物為更佳。

**【0053】** 作為二級胺基醇，例如，可以舉出 1,3-雙[三（羥基甲基）甲基胺基]丙烷、尿嘧啶、N-甲基乙醇胺、2-（乙基胺基）乙醇、2-[(羥基甲基)胺基]乙醇、2-（丙基胺基）乙醇、N,N'-雙（2-羥基乙基）乙二胺、二乙醇胺、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇（AAE）、N-丁基乙醇胺、N-環己基乙醇胺及該等衍生物。

**【0054】** 作為共軛酸的  $pK_a$  小於 8.0 的三級胺基醇，例如，可以舉出三乙醇胺、對甲苯基二乙醇胺及間甲苯基二乙醇胺。

**【0055】** 作為化合物 Y，例如，可以舉出包含合計碳數小於 5 的四級銨陽離子之四級銨鹽化合物（特定四級銨鹽化合物以外的四級銨鹽化合物）。

**【0056】** 化合物 Y 的含量相對於清潔組成物的總質量，0.01~10 質量%為較佳，0.03~10 質量%為更佳，0.03~8 質量%為進一步較佳，0.05~

5 質量%為特佳。

**【0057】** 胺化合物可以單獨使用 1 種或使用 2 種以上，使用 2 種以上為較佳，使用 2 種為更佳。

再者，使用上述 2 種以上的胺化合物係指，2 種以上的胺化合物中至少 1 種為化合物 X，其餘可以為化合物 X 及化合物 Y 中的任一種。

胺化合物的含量相對於清潔組成物的總質量，0.02~20 質量%為較佳，0.05~10 質量%為更佳，0.1~10 質量%為進一步較佳。

**【0058】** 〔防腐劑〕

清潔組成物包含防腐劑。

防腐劑係與上述之各種成分不同的化合物。

作為防腐劑，例如，可以舉出具有含雜原子之化合物，具有雜環之化合物（雜環化合物）為較佳，具有多環雜環之化合物為更佳。

作為防腐劑，例如，可以舉出嘌呤化合物、唑化合物及還原性硫化合物。

防腐劑包含選自包括三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物及嘌呤化合物之群組中的至少 1 種為較佳，包含嘌呤化合物為更佳。

又，防腐劑不具有硫原子亦較佳。

**【0059】** <嘌呤化合物>

嘌呤化合物係選自包括嘌呤及嘌呤衍生物之群組中的至少 1 種化合物。

**【0060】** 作為嘌呤化合物，例如，可以舉出腺嘌呤、鳥嘌呤、激動素、嘌呤、次黃嘌呤、黃嘌呤、可可鹼、咖啡因、尿酸、異鳥嘌呤、腺苷、恩丙茶鹼（enprofylline）、茶鹼（theophylline）、黃苷、7-甲基黃苷、7-甲基黃嘌呤、香菇嘌呤（eritadenine）、3-甲基腺嘌呤、3-甲基黃嘌呤、1,7-二甲基黃嘌呤

呤、1-甲基黃嘌呤、對黃嘌呤、1,3-二丙基-7-甲基黃嘌呤、3,7-二氫-7-甲基-1H-嘌呤-2,6-二酮、1,7-二丙基-3-甲基黃嘌呤、1-甲基-3,7-二丙基黃嘌呤、1,3-二丙基-7-甲基-8-二環丙基甲基黃嘌呤、1,3-二丁基-7-(2-氧丙基)黃嘌呤、1-丁基-3,7-二甲基黃嘌呤、3,7-二甲基-1-丙基黃嘌呤、巯基嘌呤、2-胺基嘌呤、6-胺基嘌呤、6-苄基胺基嘌呤、奈拉濱 (nelarabine)、阿糖腺苷 (vidarabine)、2,6-二氫嘌呤、阿昔洛韋 (aciclovir)、N<sup>6</sup>-苯甲醯基腺苷、反式-玉米素 (trans-zeatin)、6-苄基胺基嘌呤、恩替卡韋 (entecavir)、伐昔洛韋 (valaciclovir)、阿巴卡韋 (abacavir)、2'-脫氧鳥苷、肌苷酸二鈉、更昔洛韋 (ganciclovir)、鳥苷 5'-一磷酸二鈉、O-環己基甲基鳥嘌呤、N<sup>2</sup>-異丁醯基-2'-脫氧鳥苷、β-菸鹼醯胺基腺嘌呤二核苷酸磷酸、6-氯-9-(四氫吡喃-2-基)嘌呤、克羅拉濱 (clofarabine)、7-(2,3-二羥基丙基)茶鹼、6-巯基嘌呤、丙羥茶鹼 (proxiphylline)、2,6-二胺基嘌呤、2',3'-二脫氧肌苷、茶鹼 (ophylline)-7-乙酸、2-氯腺嘌呤、2-胺基-6-氯嘌呤、8-溴-3-甲基黃嘌呤、2-氟腺嘌呤、噴昔洛韋 (penciclovir)、9-(2-羥基乙基)腺嘌呤、7-(2-氯乙基)茶鹼、2-胺基-6-碘嘌呤、2-硫黃嘌呤、2-胺基-6-甲氧基嘌呤、N-乙醯基鳥嘌呤、阿德福韋酯 (adefovir dipivoxil)、8-氯茶鹼、6-甲氧基嘌呤、1-(3-氯丙基)可鹼、6-(二甲基胺基)嘌呤、肌苷及該等衍生物。

作為嘌呤化合物，腺嘌呤、鳥嘌呤、腺苷、激動素或該等衍生物為較佳。

#### 【0061】 <唑化合物>

唑化合物係具有包含氮原子之芳香族雜 5 員環之化合物。

唑化合物所具有之芳香族雜 5 員環中所包含之氮原子的數量係 1~4 為較佳，1~3 為更佳。

唑化合物亦可以在芳香族雜 5 員環上具有取代基。作為上述取代基，例如，可以舉出羥基、羧基、巰基、胺基、可以具有胺基之碳數 1~4 的烷基及 2-咪唑基。

**【0062】** 作為唑化合物，例如，可以舉出構成唑環之原子中的 1 個係氮原子的咪唑化合物、構成唑環之原子中的 2 個係氮原子的吡唑化合物、構成唑環之原子中的 1 個係氮原子而另一個係硫原子的噻唑化合物、構成唑環之原子中的 3 個係氮原子的三唑化合物及構成唑環之原子中的 4 個係氮原子的四唑化合物。

**【0063】** 作為咪唑化合物，例如，可以舉出咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-巰基咪唑、4,5-二甲基-2-巰基咪唑、4-羥基咪唑、2,2'-雙咪唑、4-咪唑羧酸、組織胺、苯并咪唑及該等衍生物，苯并咪唑為較佳。

**【0064】** 作為吡唑化合物，例如，可以舉出 2,4-二甲基噻唑、3,5-二甲基吡唑、苯并噻唑、2-巰基苯并噻唑及該等衍生物，3,5-二甲基吡唑為較佳。

**【0065】** 作為噻唑化合物，例如，可以舉出 2,4-二甲基噻唑、苯并噻唑、2-巰基苯并噻唑及該等衍生物。

**【0066】** 作為三唑化合物，例如，可以舉出 1,2,4-三唑、3-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1-甲基-1,2,3-三唑、苯并三唑、1-羥基苯并三唑、1-二羥基丙基苯并三唑、2,3-二羧基丙基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、4-羧基苯并三唑、5-甲基苯并三唑、2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基} 二乙醇及該等衍生物，1,2,3-三唑為較佳。

【0067】 作為四唑化合物，例如，可以舉出 1H-四唑 (1,2,3,4-四唑)、5-甲基四唑、5-胺基四唑、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑、1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巰基四唑及該等衍生物，5-胺基四唑為較佳。

【0068】 作為唑化合物，三唑化合物、四唑化合物、咪唑化合物或吡唑化合物為較佳。

【0069】 <還原性硫化合物>

還原性硫化合物係具有還原性並且具有硫原子之化合物。

作為還原性硫化合物，例如，可以舉出 3-巰基-1,2,4-三唑、巰基琥珀酸、巰基丙酸、二硫代二甘油、半胱胺酸、半胱胺、硫脲、雙(2,3-二羥基丙基硫基)乙烯、3-(2,3-二羥基丙基硫基)-2-甲基-丙基磺酸鈉、1-硫代甘油、3-巰基-1-丙磺酸鈉、2-巰基乙醇、巰乙酸、3-巰基-1-丙醇及該等衍生物。

【0070】 防腐劑可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

防腐劑的含量相對於清潔組成物的總質量，0.0001~20 質量%為較佳，0.001~10 質量%為更佳，0.005~5 質量%為進一步較佳。

【0071】 [有機溶劑]

清潔組成物包含有機溶劑。

在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，有機溶劑位於由第 1 點~第 4 點包圍之區域內為較佳。

第 1 點：分散項的貢獻率為 30%、分極項的貢獻率為 0%及氫鍵項的貢獻率為 70%

第 2 點：分散項的貢獻率為 30%、分極項的貢獻率為 70%及氫鍵項的

貢獻率為 0%

第 3 點：分散項的貢獻率為 60%、分極項的貢獻率為 40%及氫鍵項的貢獻率為 0%

第 4 點：分散項的貢獻率為 60%、分極項的貢獻率為 0%及氫鍵項的貢獻率為 40%

在本說明書中，漢森溶解度參數係指，“Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook, Second Edition”（第 1-310 頁、CRC Press、2007 年發行）等中所記載之漢森溶解度參數。亦即，漢森溶解度參數以多維矢量（分散項（ $\delta_d$ ）、分極項（ $\delta_p$ ）及氫鍵項（ $\delta_h$ ））表示溶解性，該等 3 個參數係指，被稱為漢森空間之三維空間中的點的坐標。漢森溶解度參數的各項的單位為（MPa）<sup>0.5</sup>。

**【0072】** 在本說明書中，漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率（ $f_d$ ）、分極項的貢獻率（ $f_p$ ）及氫鍵項的貢獻率（ $f_h$ ）分別使用式（f1）～式（f3）中的任一個來進行計算。

**【0073】** 式（f1）： $f_d (\%) = \delta_d / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$

式（f2）： $f_p (\%) = \delta_p / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$

式（f3）： $f_h (\%) = \delta_h / (\delta_d + \delta_p + \delta_h) \times 100$

**【0074】** 在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，作為位於由上述第 1 點～上述第 4 點包圍之區域內之有機溶劑，例如，可以舉出包含具有碳數 4～6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1～6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸

酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砜、環丁砜及碳酸丙二酯。

作為包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚，例如，可以舉出乙二醇單甲醚及乙二醇單丁醚。

作為包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚，例如，可以舉出二乙二醇甲基醚及二乙二醇乙基醚。

**【0075】** 對於有機溶劑的漢森溶解度參數，例如，能夠參考國際公開第 2018/151164 號的[0066]~[0071]段的記載。

**【0076】** 作為有機溶劑，親水性有機溶劑亦較佳。

作為親水性有機溶劑，例如，可以舉出水溶性醇系溶劑、水溶性酮系溶劑、水溶性酯系溶劑、水溶性醚系溶劑、砜系溶劑、亞砜系溶劑及腈系溶劑，鏈烷二醇、烷氧基醇、乙二醇單醚、水溶性酮系溶劑、水溶性酯系溶劑、砜系溶劑或亞砜系溶劑為較佳。

**【0077】** 作為水溶性醇系溶劑，例如，可以舉出鏈烷二醇（例如，伸烷基二醇等）、烷氧基醇（例如，乙二醇單醚等）、飽和脂肪族一元醇、不飽和非芳香族一元醇及包含環構造之低分子量的醇。

**【0078】** 作為鏈烷二醇，例如，可以舉出二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、頻哪醇及伸烷基二醇，2-甲基-2,4-戊二醇為較佳。

**【0079】** 作為伸烷基二醇，例如，可以舉出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【0080】 作為烷氧基醇，例如，可以舉出 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇及乙二醇單醚，3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇為較佳。

【0081】 作為乙二醇單醚，例如，可以舉出二丙二醇丁醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、以及、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚，1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、乙二醇單甲醚或乙二醇單丁醚為較佳。

【0082】 作為飽和脂肪族一元醇，例如，可以舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、2-戊醇、第三戊醇及 1-己醇。

【0083】 作為不飽和非芳香族一元醇，例如，可以舉出烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇及 4-戊烯-2-醇。

【0084】 作為包含環構造之低分子量的醇，例如，可以舉出四氫糠醇、糠醇及 1,3-環戊二醇。

【0085】 作為水溶性酮系溶劑，例如，可以舉出碳酸丙二酯、丙酮 (acetone)、丙酮 (Propanone)、環丁酮、環戊酮、環己酮、二丙酮醇、2-丁酮、5-己烷二酮、1,4-環己烷二酮、3-羥基苯乙酮、1,3-環己烷二酮及環己酮，

碳酸丙二酯或環己酮為較佳。

【0086】 作為水溶性酯系溶劑，例如，可以舉出乙酸乙酯；乙二醇單乙酸酯及二乙二醇單乙酸酯等乙二醇單酯；丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯及乙二醇單乙醚乙酸酯等乙二醇單醚單酯，乙二醇單醚單酯為較佳，乙二醇單乙醚乙酸酯為更佳。

【0087】 作為醚系溶劑，例如，可以舉出環丁醚、3-甲基環丁醚及2,4-二甲基環丁醚，環丁醚為較佳。

【0088】 作為亞醚系溶劑，例如，可以舉出二甲基亞醚。

【0089】 作為腈系溶劑，可以舉出乙腈。

【0090】 有機溶劑包含選自包括環己酮、乙二醇單甲醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚、環丁醚及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括乙二醇單甲醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚、環丁醚及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種為更佳，包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞醚及環

丁錕之群組中的至少 1 種為進一步較佳。

【0091】 有機溶劑的沸點係 10~300°C為較佳，30~290°C為更佳，40~290°C為進一步較佳。

有機溶劑的分子量係 30~500 為較佳，40~450 為更佳，60~400 為進一步較佳。

【0092】 有機溶劑可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

有機溶劑的含量相對於清潔組成物的總質量係 1~95 質量%為較佳，3~90 質量%為更佳，5~85 質量%為進一步較佳。

【0093】 〔水〕

清潔組成物包含水。

作為水，例如，可以舉出蒸餾水、去離子水及純水（超純水）。作為上述水，從半導體基板的製造步驟中對半導體基板的影響更少的方面考慮，純水（超純水）為較佳。

水的含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0 質量%以上為較佳，30.0 質量%以上為更佳，50.0 質量%以上為進一步較佳，60.0 質量%以上為特佳。關於上限，相對於清潔組成物的總質量係 99.99 質量%以下為較佳，99.9 質量%以下為更佳，99.0 質量%以下為進一步較佳。

【0094】 〔有機酸〕

清潔組成物可以包含有機酸。

有機酸係與上述之各種成分不同的化合物。

作為有機酸，例如，可以舉出脂肪族羧酸系有機酸及芳香族羧酸系有機酸等羧酸系有機酸、以及膦酸系有機酸，羧酸系有機酸為較佳，二羧酸為更

佳。

有機酸可以為鹽的形態。作為上述鹽，例如，可以舉出鈉鹽及鉀鹽。

**【0095】** 羧酸系有機酸係具有 1 個或 2 個以上羧基之化合物。

羧酸系有機酸亦可以進一步具有羥基作為羧基以外的基團。

羧酸系有機酸所具有之羧基的數量係 1~10 為較佳，2~10 為更佳，3~5 為進一步較佳。

**【0096】** 作為脂肪族羧酸系有機酸，例如，可以舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、檸檬酸、酒石酸、乳酸、乙醇酸及葡萄糖酸，琥珀酸、草酸、丙二酸、乳酸、戊二酸或己二酸為較佳，琥珀酸、草酸、丙二酸、戊二酸或己二酸為更佳。

作為芳香族羧酸系有機酸，例如，可以舉出鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、偏苯三甲酸、苯六甲酸及桂皮酸，偏苯三甲酸為較佳。

**【0097】** 作為膦酸系有機酸，例如，可以舉出國際公開第 2018/020878 號的[0026]~[0036]段中所記載之化合物及國際公開第 2018/030006 號的[0031]~[0046]段中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0098】** 有機酸可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

有機酸的含量相對於清潔組成物的總質量係 0.001~20 質量%為較佳，0.01~10 質量%為更佳，0.05~5 質量%為進一步較佳。

**【0099】** [各種成分的含量的質量比]

化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比(化合物 X 的含量/有機溶劑的含量)係 0.001~10 為較佳，0.01~1 為更佳，0.04~1 為進一步較

佳。

化合物 X 以外的胺化合物（化合物 Y）的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（化合物 Y 的含量/有機溶劑的含量）係 0.002~2 為較佳，0.004~2 為更佳，0.004~1.5 為進一步較佳，0.006~1 為特佳。

防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（防腐劑的含量/有機溶劑的含量）係 0.0008~1.6 為較佳，0.0009~1 為更佳，0.001~0.5 為進一步較佳。

有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（有機酸的含量/有機溶劑的含量）係 0.002~1.5 為較佳，0.005~1.2 為更佳，0.01~1 為進一步較佳。

#### 【0100】 〔其他成分〕

清潔組成物除了上述之各種成分以外，還可以包含其他成分。

作為其他成分，例如，可以舉出 pH 調節劑、界面活性劑、氟化合物及聚合物。

其他成分可以單獨使用 1 種或者使用 2 種以上。

#### 【0101】 <pH 調節劑>

作為 pH 調節劑，例如，可以舉出氫氧化鉀等的鹼性化合物及硝酸等酸性化合物。

又，亦可以藉由調節上述之清潔組成物中可以包含之各種成分的添加量來調節清潔組成物的 pH。具體而言，上述之胺化合物及有機酸可以用於調節清潔用組成物的 pH。

pH 調節劑的含量能夠根據其他成分的种类及量、以及、目標清潔組成

物的 pH 而適當調節。

**【0102】** <界面活性劑>

界面活性劑係在一個分子中具有親水基團和疏水基團之化合物。

作為界面活性劑，例如，可以舉出陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑及兩性界面活性劑。

作為界面活性劑，例如，可以舉出國際公開第 2021/054009 號的[0091]～[0109]段的記載，該等內容被編入本發明中。

界面活性劑的含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0～30.0 質量%為較佳，5.0～20.0 質量%為更佳，10.0～20.0 質量%為進一步較佳。

**【0103】** <氟化合物>

作為氟化合物，例如，可以舉出特開 2005-150236 號公報的[0013]～[0015]段中所記載之化合物，該等內容被編入本發明中。

**【0104】** <聚合物>

作為聚合物，水溶性聚合物為較佳。

“水溶性聚合物”係指 2 個以上的重複單元以線狀或網目狀經由共價鍵連接而成之化合物，並且溶解於 20°C 的水 100g 中之質量為 0.1g 以上的聚合物。

**【0105】** 作為水溶性聚合物，例如，可以舉出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚乙烯磺酸及該等鹽；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和/或 4-甲基苯乙烯等單體與（甲基）丙烯酸和/或順丁烯二酸等酸單體的共聚物、以及該等鹽；聚甘油；聚乙烯醇及聚氧乙烯等乙烯系合成聚合物；羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素及加工澱粉等天然多糖類的改質物。

【0106】 作為聚合物，例如，可以舉出特開 2016-171294 號公報的 [0043]~[0047]段中所記載之水溶性聚合物，該等內容被編入本發明中。

【0107】 關於上述清潔組成物中可以包含之各種成分的含量，例如，能夠使用如下公知的方法進行測定，亦即，氣相層析質譜分析（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液相層析質譜分析（LC-MS：Liquid Chromatography-Mass Spectrometry）法及離子交換層析（IC：Ion-exchange Chromatography）法等。

【0108】 〔清潔組成物的物性〕

<pH>

清潔組成物的 pH 係 1.0~14.0 的情況較多，2.0~13.5 為較佳，2.5~13.2 為更佳，3.0~13.0 為進一步較佳，10.0~13.0 為特佳。

清潔組成物的 pH 能夠使用公知的 pH 計並使用遵照 JIS Z8802-1984 之方法來測定。上述 pH 係測定溫度 25°C 下的值。

【0109】 <金屬雜質的含量>

金屬雜質（Fe、Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn 及 Ag 的金屬元素）的含量（以離子濃度測定）相對於清潔組成物的總質量，所有金屬雜質均係 5 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppm 以下為更佳。從應用到最先進的半導體元件的製造之方面考慮，上述金屬雜質的含量相對於清潔組成物的總質量係 100 質量 ppb 以下為進一步較佳，小於 10 質量 ppb 為特佳。關於下限，相對於清潔組成物的總質量係 0 質量 ppb 以上的情況較多。

【0110】 作為降低金屬含量的方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，

在製造清潔組成物時使用之原材料的階段或清潔組成物的製造後的階段中，進行蒸餾及使用離子交換樹脂或過濾器之過濾等的純化處理。

作為降低金屬含量的其他方法，可以舉出作為收容原材料或所製作之清潔組成物之容器，而使用後述之雜質溶出少之容器之方法。又，還可以舉出為了在製造清潔組成物時抑制金屬成分從配管等溶出，而對配管內壁實施氟樹脂襯覆（lining）之方法。

#### 【0111】 <無機粒子及有機粒子>

無機粒子及有機粒子的合計含量相對於清潔組成物的總質量係 1.0 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.01 質量%以下為進一步較佳。關於下限，相對於清潔組成物的總質量係 0 質量%以上的情況較多。

清潔組成物中可以包含之無機粒子及有機粒子係原料中作為雜質而包含之有機固體物質及無機固體物質等粒子、以及、清潔組成物的製備中作為污染物帶入之有機固體物質及無機固體物質等粒子，並且係最終未溶解於清潔組成物中而作為粒子存在者。

存在於清潔組成物中之無機粒子及有機粒子的含量能夠利用以激光為光源之光散射式液中粒子測定方式中的市售的測定裝置在液相中進行測定。

作為無機粒子及有機粒子的去除方法，例如，可以舉出後述之過濾等純化處理。

#### 【0112】 [清潔組成物的製造方法]

作為清潔組成物的製造方法，例如，可以舉出公知的製造方法，包括調液步驟之製造方法為較佳。

#### 【0113】 [調液步驟]

作為調液步驟，例如，可以舉出混合上述之清潔組成物中可以包含之各種成分之步驟。

關於混合上述各種成分之順序及時刻，並沒有特別限制。作為調液步驟，例如，可以舉出在加入有純化後之純水（超純水）之容器中添加及攪拌各種成分，根據需要添加 pH 調節劑來調液之方法。將純水及上述各種成分添加到容器中之方法可以係一併添加及分批添加中的任一種。

**【0114】** 作為調液步驟中的攪拌方法，例如，可以舉出使用公知的攪拌機或公知的分散機來攪拌之方法。

作為上述攪拌機，例如，可以舉出工業用混合器、便捷式攪拌器、機械攪拌器及磁力攪拌器。作為上述分散機，例如，可以舉出工業用分散器、均質儀、超音波分散器及珠磨機。

**【0115】** 調液步驟中的上述各種成分的混合及後述之純化處理、以及、所製作之清潔組成物的保管的溫度係 40°C 以下為較佳，30°C 以下為更佳。下限係 5°C 以上為較佳，10°C 以上為更佳。

**【0116】** <純化處理>

清潔組成物中可以包含之各種成分的原料中的至少 1 種在調液步驟之前實施純化處理為較佳。

純化處理後的原料的純度係 95 質量%以上為較佳，98 質量%以上為更佳。上限係 100 質量%以下為較佳，99.9999 質量%以下為更佳。

**【0117】** 作為純化處理，例如，可以舉出蒸餾處理、以及、離子交換樹脂、RO 膜（Reverse Osmosis Membrane）及過濾等後述之過濾處理等公知的方法。

純化處理可以組合複數種上述純化方法來實施。例如，可以在進行將原料通夜到 RO 膜之 1 次純化處理之後，進而實施將所得到之原料通夜到由陽離子交換樹脂、陰離子交換樹脂或混床型離子交換樹脂構成之純化裝置之 2 次純化處理。又，純化處理亦可以實施複數次。

**【0118】** 作為用於過濾之過濾器，例如，可以舉出公知的過濾用過濾器。

作為過濾器的材質，例如，從能夠去除容易成為缺陷原因之高極性的異物之方面考慮，可以舉出聚四氟乙烯 (PTFE) 及四氟乙烯全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 等氟樹脂、尼龍等聚醯胺樹脂、以及、聚乙烯及聚丙烯 (PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度或超高分子量)，聚乙烯、聚丙烯 (包含高密度聚丙烯)、氟樹脂 (包含 PTFE 及 PFA) 或聚醯胺樹脂 (包含尼龍) 為較佳，氟樹脂為更佳。

**【0119】** 過濾器的臨界表面張力係  $70 \sim 95\text{mN/m}$  為較佳， $75 \sim 85\text{mN/m}$  為更佳。在臨界表面張力為上述範圍的情況下，能夠去除容易成為缺陷原因之高極性的異物。過濾器的臨界表面張力能夠使用製造廠商的標稱值。

**【0120】** 過濾器的孔徑係  $2 \sim 20\text{nm}$  為較佳， $2 \sim 15\text{nm}$  為更佳。在過濾器的孔徑為上述範圍的情況下，能夠抑制過濾堵塞，去除雜質及凝聚物等微細異物。過濾器的孔徑能夠使用製造廠商的標稱值。

**【0121】** 過濾可以實施可以實施 1 次或 2 次以上。

在實施 2 次以上過濾的情況下，用於過濾之過濾器可以係相同及不同中的任一種。

【0122】 過濾的溫度係 25°C以下為較佳，23°C以下為更佳，20°C以下為進一步較佳。下限係 0°C以上為較佳，5°C以上為更佳，10°C以上為進一步較佳。在上述範圍內實施過濾的情況下，能夠去除溶解於原料中之異物及雜質。

【0123】 <容器>

只要不腐蝕容器，則清潔組成物(包含後述之稀釋清潔組成物的態樣)能夠填充於任意的容器中進行保管、搬運及使用。

【0124】 作為容器，半導體用途的容器內的清潔度高且雜質從容器的收容部的內壁向清潔組成物的溶出得到抑制之容器為較佳。

作為上述容器，例如，可以舉出市售品的半導體清潔組成物用容器。具體而言，潔淨瓶(clean bottle)系列(AICELLO CORPORATION 製)及純瓶(pure bottle)(KODAMA PLASTICS Co.,Ltd.製)。

又，作為容器，容器的收容部的內壁等與清潔組成物的接液部由氟樹脂(全氟樹脂)或實施了防鏽處理及金屬溶出防止處理之金屬形成之容器為較佳。

容器的內壁由選自包括聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂及聚乙烯-聚丙烯樹脂之群組中的至少 1 種樹脂或者由與上述樹脂不同的樹脂或不鏽鋼、赫史特合金(HASTELLOY)、英高鎳合金及蒙乃爾合金等實施了防鏽處理及金屬溶出防止處理之金屬形成為較佳。

【0125】 作為上述不同的樹脂，氟樹脂(全氟樹脂)為較佳。

內壁為氟樹脂的容器與內壁為聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂或聚乙烯-聚丙烯樹脂的容器相比，能夠抑制乙烯及丙烯的寡聚物的溶出。

作為內壁為氟樹脂的容器，例如，可以舉出 FluoroPurePFA 複合桶（Entegris 公司製）、日本特表平 3-502677 號公報、國際公開第 2004/016526 號以及國際公開第 99/046309 號中所記載之容器。

**【0126】** 又，作為容器的內壁，除了上述氟樹脂以外，由石英及進行了電解研磨之金屬材料（電解研磨完畢的金屬材料）形成亦較佳。

用於上述電解研磨完畢的金屬材料的製造之金屬材料係包含選自包括鉻及鎳之群組中的至少 1 一種且鉻及鎳的合計含量相對於金屬材料的總質量超過 25 質量%的金屬材料為較佳。例如，可以舉出不鏽鋼及鎳-鉻合金。

金屬材料中的鉻及鎳的合計含量相對於金屬材料的總質量係 30 質量%以上為更佳。關於上限，相對於金屬材料的總質量係 90 質量%以下為較佳。

**【0127】** 作為將金屬材料進行電解研磨之方法，例如，可以舉出公知的方法，具體而言，可以舉出日本特開 2015-227501 號公報的[0011]~[0014]段及日本特開 2008-264929 號公報的[0036]~[0042]段中所記載之方法。

**【0128】** 容器在填充清潔組成物之前，對容器內部進行清潔為較佳。作為清潔方法，例如，可以舉出公知的方法。關於用於清潔之液體，降低液體中的金屬雜質的量為較佳。清潔組成物可以在製造後裝瓶到加侖瓶及塗層瓶等容器中，從而進行輸送及保管。

**【0129】** 在保管時，從防止清潔組成物中的成分發生變化的方面考慮，用純度 99.99995 體積%以上的非活性氣體（例如，氮及氬等）置換容器內為較佳，進而含水率少之非活性氣體為更佳。

關於輸送及保管的溫度，可以將溫度控制在室溫（25°C）或-20°C~20°C。

**【0130】** [稀釋步驟]

清潔組成物的製造方法中可以包括將在上述調液步驟中所得之清潔組成物用水等稀釋劑進行稀釋之稀釋步驟。

在上述稀釋步驟中所得之稀釋清潔組成物只要滿足本發明的要件，則係本發明的清潔組成物之一形態。

**【0131】** 稀釋步驟中的稀釋清潔組成物的稀釋倍率能夠根據清潔組成物中可以包含之各種成分的種類及含量、以及、作為清潔對象的半導體基板等而適當調節。

相對於稀釋前的清潔組成物之稀釋清潔組成物的稀釋倍率以質量比或體積比（23°C下的體積比）計，10~10000 倍為較佳，20~3000 倍為更佳，50~1000 倍為進一步較佳。

**【0132】** 稀釋步驟可以遵照上述調液步驟而實施。作為稀釋步驟中的攪拌裝置及攪拌方法，例如，可以舉出上述調液步驟中的攪拌裝置及攪拌方法。

**【0133】** 稀釋步驟中所使用之水在使用之前實施純化處理為較佳。又，針對藉由稀釋步驟所得之稀釋清潔組成物實施純化處理亦較佳。

作為純化處理，可以舉出作為對上述清潔組成物之純化處理之使用了離子交換樹脂或 RO 膜等之離子成分降低處理及使用了過濾之異物去除，實施該等中的任一種處理為較佳。

**【0134】** 〔無塵室〕

清潔組成物的製造、容器的開封及清潔、清潔組成物的填充等操作、處理分析以及測定全都在無塵室內實施為較佳。

無塵室滿足 14644-1 無塵室基準為較佳。

又，滿足 ISO（國際標準化機構）等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3 及 ISO 等級 4 中的任一種為較佳，滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2 為更佳，滿足 ISO 等級 1 為進一步較佳。

**【0135】** [清潔組成物的用途]

清潔組成物用於對半導體基板進行清潔之清潔步驟中為較佳，用於對實施了 CMP 處理之具有銅、鈷或鎢之半導體基板進行清潔為更佳。亦即，清潔組成物亦能夠用於半導體基板的製造製程中的半導體基板的清潔中。

如上所述，在半導體基板的清潔中，可以使用稀釋清潔組成物而得到之稀釋清潔組成物。

**【0136】** [清潔對象物]

作為清潔組成物的清潔對象物，例如，可以舉出在半導體基板上具有包含銅、鈷或鎢之金屬膜之半導體基板。

在本說明書中，“半導體基板上”例如包括半導體基板的表面和背面、側面及槽內等中的任一個。又，半導體基板上的金屬膜不僅包括在半導體基板的表面上直接具有金屬膜的情況，還包括在半導體基板上隔著其他層而具有金屬膜的情況。

**【0137】** 作為金屬膜中所包含之金屬，例如，可以舉出銅、鈷及鎢。

金屬膜亦可以包含除了銅、鈷及鎢以外的其他金屬。

作為其他金屬，例如，可以舉出選自包括鈦、鈮、鈦、鉻、鉛、鐵、鉑、鎳、錳、鋯、鉬、釩及銻之群組中的至少 1 種金屬 M。

**【0138】** 作為清潔組成物的清潔對象物的半導體基板，例如，可以舉出在構成半導體基板之晶圓的表面具有金屬配線膜、阻擋金屬層及絕緣膜

之基板。

**【0139】** 作為構成半導體基板之晶圓，例如，可以舉出由矽（Si）晶圓、碳化矽（SiC）晶圓及包含矽之樹脂系晶圓（玻璃環氧樹脂晶圓）等矽系材料構成之晶圓、鎵晶圓、砷化鎵晶圓以及銮晶圓。

作為矽晶圓，例如，可以舉出在矽晶圓中摻雜了 5 價原子（例如，磷（P）、砷及銻等）之 n 型矽晶圓、以及、在矽晶圓中摻雜了 3 價原子（例如，硼及鎵等）之 p 型矽晶圓。

作為矽晶圓的矽，例如，可以舉出非晶矽、單晶矽、多晶矽（polycrystalline silicon）及多晶矽（polysilicon）。

作為上述晶圓，由矽晶圓、碳化矽晶圓及包含矽之樹脂系晶圓（玻璃環氧樹脂晶圓）等矽系材料構成之晶圓為較佳。

**【0140】** 半導體基板可以在上述之晶圓上進一步具有絕緣膜。

作為絕緣膜，例如，可以舉出氧化矽膜（例如，二氧化矽（SiO<sub>2</sub>）膜及原矽酸四乙酯（Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）膜（TEOS 膜）等）、氮化矽膜（例如，氮化矽（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）及氮化碳化矽（SiNC）等）以及低介電常數（Low-k）膜（例如，碳摻雜氧化矽（SiOC）膜及碳化矽（SiC）膜等）。

**【0141】** 作為包含銅之金屬膜（含銅膜），例如，可以舉出僅由金屬銅構成之金屬膜（銅金屬膜）及由銅和銅以外的金屬構成之合金製的金屬膜（銅合金金屬膜）。

作為銅合金金屬膜，例如，可以舉出銅-鈦合金金屬膜及銅-鈷合金金屬膜。

**【0142】** 作為包含鈷之金屬膜（含鈷膜），例如，可以舉出僅由金屬

鈷構成之金屬膜（鈷金屬膜）及由鈷和鈷以外的金屬構成之合金製的金屬膜（鈷合金金屬膜）。

作為鈷合金金屬膜，例如，可以舉出鈷-鈦合金金屬膜及鈷-鎢合金金屬膜。

**【0143】** 作為包含鎢之金屬膜（含鎢膜），例如，可以舉出僅由金屬鎢構成之金屬膜（鎢金屬膜）及由鎢和鎢以外的金屬構成之合金製的金屬膜（鎢合金金屬膜）。

作為鎢合金金屬膜，例如，可以舉出鎢-鈦合金金屬膜及鎢-鈷合金金屬膜。

含鎢膜例如能夠用於阻擋金屬層或通孔與配線的連接部。

**【0144】** 作為在構成半導體基板之晶圓上，形成上述絕緣膜、上述含銅膜、上述含鈷膜及上述含鎢膜的方法，例如，可以舉出公知的方法。

作為絕緣膜的形成方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，藉由對構成半導體基板之晶圓，在氧氣存在下進行熱處理而形成氧化矽膜，接著，流入矽烷及氨氣，藉由化學氣相沉積（CVD：Chemical Vapor Deposition）法來形成氮化矽膜。

作為上述含銅膜、上述含鈷膜及上述含鎢膜的形成方法，例如，可以舉出如下方法，亦即，在具有上述絕緣膜之晶圓上，用抗蝕劑等公知的方法形成電路，接著，藉由鍍金及 CVD 法等的方法來形成。

**【0145】** <CMP 處理>

CMP 處理例如係如下處理，亦即，藉由使用包含研磨微粒（研磨粒）之研磨漿之化學作用和機械研磨的複合作用，將具有金屬配線膜、阻擋金屬

層及絕緣膜之基板的表面進行平坦化。

在實施了 CMP 處理之半導體基板的表面上，有時會殘留 CMP 處理中所使用之研磨粒（例如，二氧化矽及氧化鋁等）、源自研磨後之金屬配線膜及阻擋金屬層之金屬雜質（金屬殘渣）等的雜質。又，亦有時會殘留源自 CMP 處理時所使用之研磨漿之有機雜質。該等雜質例如會導致配線間短路，從而使半導體基板的電氣特性劣化，因此實施了 CMP 處理之半導體基板實施用於從表面去除該等雜質的清潔處理。

作為實施了 CMP 處理之半導體基板，例如，可以舉出精密工學會誌 Vol.84、No.3、2018 中所記載之實施了 CMP 處理之基板。

在 CMP 處理時，使用研磨液為較佳。

作為研磨液，可以舉出包含鐵離子及過氧化氫之研磨液或包含化學修飾之膠體二氧化矽（例如，陽離子化修飾及陰離子化修飾等）之研磨液。

作為上述研磨液，包含日本特開 2020-068378 號公報、日本特開 2020-015899 號公報及美國專利 11043151 號中所記載的鐵錯合物之研磨液或包含日本特開 2021-082645 號公報中所記載的化學修飾之膠體二氧化矽之研磨液為較佳。

#### 【0146】 <拋光處理>

作為清潔組成物的清潔對象物的半導體基板的表面可以在 CMP 處理之後，實施拋光處理。

拋光處理係使用研磨墊來降低半導體基板的表面中的雜質之處理。具體而言，使實施了 CMP 處理之半導體基板的表面與研磨墊接觸，一邊對該接觸部分供給拋光用組成物一邊使半導體基板與研磨墊進行相對滑動。其

結果，半導體基板的表面的雜質由於研磨墊引起之摩擦力及拋光用組成物產生之化學作用而被去除。

**【0147】** 作為拋光用組成物，能夠根據半導體基板的種類、以及作為去除對象之雜質的種類及量，而適當使用公知的拋光用組成物。作為拋光用組成物中所包含之成分，例如，可以舉出聚乙烯醇等水溶性聚合物，作為分散介質可以舉出水及硝酸等酸。

又，作為拋光處理，使用上述清潔組成物作為拋光用組成物而對半導體基板實施拋光處理為較佳。

對於拋光處理中使用之研磨裝置及研磨條件等，能夠根據半導體基板的種類及去除對象物等，而從公知的裝置及條件適當選擇。作為拋光處理，例如，可以舉出國際公開第 2017/169539 號的[0085]~[0088]段中所記載之處理，該等內容被編入本發明中。

**【0148】** [半導體基板的清潔方法]

半導體基板的清潔方法中包括使用上述之清潔組成物對實施了CMP處理之半導體基板進行清潔之清潔步驟為較佳。

半導體基板的清潔方法中包括使用在上述稀釋步驟中所得之稀釋清潔組成物對實施了CMP處理之半導體基板進行清潔之步驟亦較佳。

**【0149】** 作為使用清潔組成物對半導體基板進行清潔之清潔步驟，例如，可以舉出對實施了CMP處理之半導體基板進行的公知的清潔方法。

具體而言，在一邊對半導體基板供給清潔組成物一邊使刷子等清潔構件與半導體基板的表面物理接觸而去除殘渣物等之擦拭清潔、將半導體基板浸漬於清潔組成物中的浸漬式、一邊使半導體基板旋轉一邊滴加清潔組

成物之旋轉（滴加）式及噴射清潔組成物之噴霧（噴霧器）式等浸漬式的清潔中，從能夠進一步降低殘留在半導體基板的表面上之雜質之方面考慮，對浸漬有半導體基板之清潔組成物實施超音波處理為較佳。

上述清潔步驟可以實施 1 次或 2 次以上。在清潔 2 次以上的情況下，可以重複相同的方法，以可以組合不同的方法。

**【0150】** 作為半導體基板的清潔方法，可以為單片方式及分批方式中的任一種。

單片方式係將半導體基板逐片進行處理之方式，分批方式係將複數片的半導體基板同時進行處理之方式。

**【0151】** 用於清潔半導體基板之清潔組成物的溫度，並沒有特別限制。作為上述清潔組成物的溫度，例如，可以舉出室溫（25°C），從清潔性能的方面考慮，10~60°C為較佳，15~50°C為更佳。

**【0152】** 清潔組成物的 pH 及稀釋清潔組成物的 pH 分別係上述之 pH 的較佳態樣為較佳。

**【0153】** 清潔半導體基板的清潔時間能夠根據清潔組成物中可以包含之成分之種類及含量等而適當變更。上述清潔時間係 10~120 秒為較佳，20~90 秒為更佳，30~60 秒為進一步較佳。

**【0154】** 半導體基板的清潔步驟中的清潔組成物的供給量（供給速度）係 50~5000mL/分為較佳，500~2000mL/分為更佳。

**【0155】** 在半導體基板的清潔中，為了進一步提高清潔組成物的清潔性能，亦可以使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如，可以舉出在半導體基板上使清潔組成物循環

之方法、在半導體基板上流過或噴射清潔組成物之方法及利用超音波或兆聲波對清潔組成物進行攪拌之方法。

**【0156】** 亦可以在上述的半導體基板的清潔之後，實施用溶劑沖洗半導體基板而進行清潔之沖洗步驟。

沖洗步驟係在半導體基板的清潔步驟之後連續實施，並用沖洗液沖洗 5 ~ 300 秒之步驟為較佳。沖洗步驟亦可以使用上述機械攪拌方法來實施。

**【0157】** 作為沖洗液，例如，可以舉出水（較佳為去離子水）、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酸酯。又，亦可以使用 pH 超過 8.0 的水性沖洗液（例如，稀釋之水性氫氧化銨等）。

作為使沖洗溶劑與半導體基板接觸之方法，例如，可以舉出使上述清潔組成物與半導體基板接觸之方法。

**【0158】** 亦可以在上述沖洗步驟之後，實施使半導體基板乾燥之乾燥步驟。

作為乾燥方法，例如，可以舉出旋轉乾燥法、使乾性氣體流過半導體基板上之方法、藉由加熱板及紅外線燈等加熱手段對基板進行加熱之方法、馬蘭哥尼乾燥法、諾塔哥尼乾燥法、IPA（異丙醇）乾燥法以及組合該等之方法。

#### [實施例]

**【0159】** 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。

實施例所示之材料、使用量及比例等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當進行變更。

【0160】 實用 pH 計(F-74, HORIBA, Ltd.製), 遵照 JIS Z8802-1984, 在 25°C下測定了實施例及比較例中的清潔組成物的 pH。又, 化合物 X 的共軛酸的 pKa 係使用 Calculator Plugins (Fujitsu 公司製) 計算出之水中(溫度 25°C) 的值。

在實施例及比較例的清潔組成物的製造中, 容器的操作、清潔組成物的調液、填充、保管及分析測定全都在滿足 ISO 等級 2 以下之水平的無塵室內實施。

【0161】 [清潔組成物的各種成分]

使用以下的各種成分, 製備了清潔組成物。

實施例中所使用之各種成分均使用了分類到半導體等級者或分類到與其相當的高純度等級者。

再者, 化合物 X 及化合物 Y 的 pKa 均為共軛酸的 pKa。

【0162】 [胺化合物]

<化合物 X>

- DMAMP : 2-二甲基胺基-2-甲基-1-丙醇 (pKa=10.2)
- TMEN : N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (pKa=10.4)
- TMPN : N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺 (pKa=10.3)
- THEMAH : 三(2-羥基乙基) 甲基氫氧化銨
- ETMAH : 乙基三甲基氫氧化銨
- Choline : 2-羥基乙基三甲基氫氧化銨
- DMBHEH : 二甲基雙(2-羥基乙基) 氫氧化銨
- TEAH : 氫氧化四乙銨

- TBAH：氫氧化四丁基銨
- PMDETA：N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙炔三胺 (pKa=8.8)
- MDEA：甲基二乙醇胺 (pKa=8.6)

**【0163】** <化合物 Y>

- TEA：三乙醇胺 (pKa=7.8)
- AMP：2-胺基-2-甲基-1-丙醇 (pKa=9.8)
- ethylamine：乙基胺 (pKa=10.7)
- AEE：2-(2-胺基乙基胺基)乙醇 (pKa=9.8)
- TMAH：氫氧化四甲基銨

**【0164】** [防腐劑]

- Adenine：腺嘌呤
- 1,2,3-triazole：1,2,3-三唑
- Guanine：鳥嘌呤
- Adenosine：腺苷
- Benzoimidazole：苯并咪唑
- 5-aminotetrazole：5-胺基四唑
- 3,5-dimethylpyrazole：3,5-二甲基吡唑
- Kinetine：激動素

**【0165】** [有機溶劑]

- MMB：3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇 (沸點：174°C，分子量：118.2)
- DPGBE：二丙二醇丁醚 (沸點：230°C，分子量：190.3)
- EGEEA：乙二醇單乙醚乙酸酯 (沸點：145°C，分子量：132.2)

- BP：1-丁氧基-2-丙醇（沸點：170°C，分子量：132.2）
- ISOBEoH：2-異丁氧基乙醇（沸點：160°C，分子量：118.2）
- DMSO：二甲基亞砷（沸點：189°C，分子量：78.1）
- Sulfolane：環丁砷（沸點：285°C，分子量：120.2）
- EGME：乙二醇單甲醚（沸點：124°C，分子量：76.1）
- EGBE：乙二醇單丁醚（沸點：171°C，分子量：118.2）
- DEGBE：2-甲基-2,4-戊二醇（沸點：197°C，分子量：118.2）
- PC：碳酸丙二酯（沸點：242°C，分子量：102.1）
- CHN：環己酮（沸點：153°C，分子量：98.1）

**【0166】** 〔有機酸〕

- SA：琥珀酸（Succinic acid）
- OA：草酸（Oxalic acid）
- MA：丙二酸（Malonic acid）
- LA：乳酸（Lactic acid）
- GA：戊二酸（Glutaric acid）
- AA：己二酸（Adipic acid）

**【0167】** 〔pH 調節劑〕

- 氫氧化鉀或硝酸

**【0168】** 〔水〕

- 超純水

**【0169】** [清潔組成物的製備]

藉由以下的步驟製備了實施例 1 的清潔組成物。

以成為表中所示之含量的方式，向超純水中添加 DMAMP、Adenine 及 MMB，進而以成為表中所示之 pH 的方式，添加氫氧化鉀或硝酸，並藉由充分地攪拌而得到了實施例 1 的清潔組成物。參照實施例 1 的清潔組成物的製備方法而分別製備實施例 1 以外的清潔組成物。

在任一清潔組成物中，pH 調節劑的含量相對於清潔組成物的總質量為 2 質量%以下。

再者，在實施例 49 中，作為 pH 調節劑未使用氫氧化鉀或硝酸而使用氫氧化四甲基銨來調節為表中所示之 pH。

#### 【0170】 [評價]

[有機殘渣物的去除性及無機殘渣物的去除性]

有機殘渣物及無機殘渣物的去除性藉由以下的步驟實施。

<研磨裝置>

作為研磨裝置，使用 EBARA CORPORATION.製裝置“FREX300II”，在下述研磨條件下，一邊供給研磨液一邊對各樣品進行研磨。

工作臺轉速：80rpm

研磨頭轉速：78rpm

研磨壓力：120hPa

研磨墊：NITTA Corporation 製、IC1400

研磨液供給速度：250mL/min

【0171】 準備了在 Si 基板上分別成膜了 Cu、Co 或 W 的獨立的 12 英寸晶圓。對於所得到之各 Si 基板，在上述研磨裝置及上述研磨條件下，在 Cu 及 Co 的情況下，使用 CSL9044 (FUJIFILM Corporation 製) 作為研

磨液研磨 10 秒鐘，使研磨面的微粗糙度均勻化。進而，在上述研磨裝置及上述研磨條件下，使用 CBSL8301C（FUJIFILM Corporation 製）作為研磨液研磨了 30 秒鐘。在 W 的情況下，使用 FSL3400（FUJIFILM Corporation 製）作為研磨液研磨了 60 秒鐘。研磨之後，使用各實施例或各比較例的清潔組成物，以清潔單元 1 清潔 60 秒鐘（利用刷子擦拭之單片清潔）及以清潔單元 2 清潔 30 秒鐘（利用刷子擦拭之單片清潔）。之後，以水作為沖洗液實施 60 秒鐘，最後在清潔單元 2 內，一邊將氮氣吹掃至晶圓表面，一邊以轉速 1000rpm 進行旋轉乾燥，對晶圓進行乾燥，從而得到了去除性評價用樣品。作業環境為無塵室內，在室溫 23°C 條件下進行。

藉由缺陷檢查裝置（ComPlus II）對具有所得之各金屬種類之晶圓確認了缺陷數量。再者，使用缺陷檢查裝置的散射光確定 0.1 $\mu$ m 尺寸的缺陷，最終，使用該缺陷的 Review SEM/EDAX（掃描電子顯微鏡/能量分散型 X 射線分析）亦確定了缺陷種類。對於該缺陷，依據以下的評價基準對各殘渣物的去除性進行了評價。

**【0172】** <有機殘渣物的去除性的評價基準>

- A：基板上的有機殘渣物的缺陷數量小於 5 個/Wf
- B：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 5 個/Wf 以上且小於 10 個/Wf
- C：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 10 個/Wf 以上且小於 30 個/Wf
- D：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 30 個/Wf 以上且小於 50 個/Wf
- E：基板上的有機殘渣物的缺陷數量為 50 個/Wf 以上

**【0173】** <無機殘渣物的去除性的評價基準>

- A：基板上的無機殘渣物的缺陷數量小於 10 個/Wf

B：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 10 個/Wf 以上且小於 30 個/Wf

C：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 30 個/Wf 以上且小於 50 個/Wf

D：基板上的無機殘渣物的缺陷數量為 50 個/Wf 以上

**【0174】**〔表面粗糙〕

首先，以與上述有機殘渣物的去除性及上述無機殘渣物的去除性的評價相同的步驟，處理了分別成膜 Cu、Co 或 W 的獨立的 12 英寸晶圓。使用 AFM（原子力顯微鏡），對所得到之晶圓的中心位置和 edge5mm 的位置分別進行 3 次試驗，對表面粗糙進行了評價。AFM 的測定區域為 10 $\mu$ m 見方，確認了其表面粗糙的水平。再者，在不使用清潔組成物而僅進行水清潔的情況下，平均表面粗糙度 Ra 為 0.20。

**【0175】**〈Cu 或 Co 表面粗糙的評價基準〉

A：平均表面粗糙度 Ra 小於 0.21

B：平均表面粗糙度 Ra 為 0.21 以上且小於 0.25

C：平均表面粗糙度 Ra 為 0.25 以上且小於 0.30

D：平均表面粗糙度 Ra 為 0.30 以上且小於 0.35

E：平均表面粗糙度 Ra 為 0.35 以上

**【0176】**〈表面粗糙的評價基準/W〉

A：平均表面粗糙度 Ra 小於 0.30

B：平均表面粗糙度 Ra 為 0.30 以上且小於 0.35

C：平均表面粗糙度 Ra 為 0.35 以上且小於 0.40

D：平均表面粗糙度 Ra 為 0.40 以上且小於 0.45

E：平均表面粗糙度 Ra 為 0.45 以上

**【0177】** [結果]

表中，各種成分的“含量（質量%）”欄表示各種成分相對於清潔組成物的總質量的含量（質量%）。

“水”的“殘餘部分”欄表示從 100 質量%減去表中所示之清潔組成物中所包含之水以外的各種成分的合計含量而得之值。

“pH 調節劑”欄的“\*1”係指，根據需要，以最終得到之清潔組成物的 pH 成為“pH”欄的數值之量添加上述 pH 調節劑。再者，如上所述，在實施例 49 中，作為 pH 調節劑未使用氫氧化鉀或硝酸而使用氫氧化四甲基銨來調節為表中所示之 pH。

“化合物 X/有機溶劑”表示化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“化合物 Y/有機溶劑”表示化合物 Y 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“有機酸/有機溶劑”表示有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

“防腐劑/有機溶劑”表示防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比。

再者，在各種成分的“種類”欄中，記載有 2 個以上的化合物名稱的情況下，表示以右欄的含量使用了各個化合物。具體而言，在實施例 41 的有機溶劑的種類欄中記載有“MMB”及“EGBE”，上述係表示包含 2.5 質量%之 MMB 及包含 2.5 質量%之 EGBE。

**【0178】** 表 2 係表 1 延續，表 4 係表 3 的延續，表 6 係表 5 的延續，表 8 係表 7 的延續。

【0179】 [表 1]

	化合物 X				化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節 劑	水	pH	
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類				含量 (質量%)
實施例 1	DMAMP	4	-	-	4			腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 2	TMEN	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.6
實施例 3	TMPN	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.4
實施例 4	THEMAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.2
實施例 5	ETMAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.0
實施例 6	Choline	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.1
實施例 7	DMBHEH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.0
實施例 8	TEAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.3
實施例 9	TBAH	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.3
實施例 10	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.01	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 11	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.03	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 12	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 13	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 14	DMAMP	4	-	-	4	AMP	2	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 15	DMAMP	4	-	-	4	AMP	5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 16	DMAMP	4	-	-	4	AMP	10	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 17	DMAMP	4	-	-	4	乙基胺	0.5	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 18	DMAMP	4	-	-	4	AEE	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 19	DMAMP	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 20	DMAMP	2	TMEN	2	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 21	DMAMP	2	TMPN	2	4	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 22	TMPN	4	PMDETA	1.5	5.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 23	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 24	TMEN	4	PMDETA	1.5	5.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 25	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 26	TEAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	13.1

【0180】 [表 2]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 1	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 2	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 3	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 4	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 5	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 6	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 7	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 8	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 9	0.8	-	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 10	0.8	0.002	-	0.04	C	C	A	C	C	A	C	C	B
實施例 11	0.8	0.006	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 12	0.8	0.02	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 13	0.8	0.1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 14	0.8	0.4	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 15	0.8	1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 16	0.8	2	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 17	0.8	0.1	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 18	0.8	0.02	-	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 19	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 20	0.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 21	0.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 22	1.1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 23	1.1	0.02	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 24	1.1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 25	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 26	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B

【0181】 [表 3]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 27	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	1,2,3-三唑	0.5	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 28	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	鳥嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 29	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺苷	0.3	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 30	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	苯并咪唑	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 31	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	5-胺基四唑	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 32	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	3,5-二甲基吡 唑	0.2	環丁砜	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 33	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	激動素	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 34	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 35	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	OA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 36	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	MA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 37	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	LA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 38	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	GA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 39	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	AA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 40	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 41	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB EGBE	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 42	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB DMSO	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 43	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGBE DEGBE	2.5 2.5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 44	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DPGEBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 45	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGEEA	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 46	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	BP	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 47	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	ISOBEoH	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 48	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DMSO	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 49	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	TMAH	0.5	腺嘌呤	0.2	DMSO	5	SA	0.1	-	殘餘部分	11.5
實施例 50	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	環丁砜	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5

【0182】 [表 4]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 27	0.9	-	-	0.1	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 28	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 29	0.9	-	-	0.06	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 30	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 31	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 32	0.9	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 33	0.9	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 34	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 35	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 36	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 37	1.1	0.02	0.02	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 38	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 39	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 40	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 41	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 42	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 43	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 44	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 45	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 46	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 47	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 48	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 49	0.9	0.1	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 50	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0183】 [表 5]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 51	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGME	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 52	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	EGBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 53	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	DEGBE	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 54	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	PC	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 55	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	CHN	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 56	TMPN	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 57	TMEN	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 58	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 59	THEMAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	12.8
實施例 60	TEAH	4	MDEA	0.5	4.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	13.1
實施例 61	DMAMP	0.4	-	-	0.4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	50	-	-	*1	殘餘部分	10.5
實施例 62	DMAMP	1	-	-	1	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	20	-	-	*1	殘餘部分	11.0
實施例 63	DMAMP	2	-	-	2	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	10	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 64	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	4	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 65	DMAMP	4	-	-	4	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	1	-	-	*1	殘餘部分	11.5
實施例 66	THEMAH	4	MDEA	0.02	4.02	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 67	THEMAH	4	MDEA	0.05	4.05	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 68	THEMAH	4	MDEA	1	5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 69	THEMAH	4	MDEA	5	9	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 70	THEMAH	4	MDEA	7.5	11.5	-	-	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	12.8
實施例 71	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.004	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 72	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.005	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 73	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	0.2	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 74	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	1	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 75	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	2.5	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5
實施例 76	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺苷	8	MMB	5	SA	0.1	*1	殘餘部分	11.5

【0184】 [表 6]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 51	0.9	-	0.02	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 52	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 53	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 54	0.9	-	0.02	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 55	0.9	-	0.02	0.04	B	A	B	B	A	B	B	A	C
實施例 56	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 57	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 58	0.8	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 59	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 60	0.9	-	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 61	0.008	0.002	-	0.004	B	C	C	B	C	C	B	C	D
實施例 62	0.05	0.005	-	0.01	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 63	0.2	0.01	-	0.02	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 64	1	0.025	-	0.05	B	C	B	B	C	B	B	C	C
實施例 65	4	0.1	-	0.2	C	C	B	C	C	B	C	C	C
實施例 66	0.80	-	-	0.04	C	B	A	C	B	A	C	B	B
實施例 67	0.81	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 68	1	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 69	1.8	-	-	0.04	B	B	A	B	B	A	B	B	B
實施例 70	2.3	-	-	0.04	B	B	B	B	B	B	B	B	C
實施例 71	1.1	0.02	0.02	0.0008	A	A	B	A	A	B	A	A	C
實施例 72	1.1	0.02	0.02	0.001	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 73	1.1	0.02	0.02	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 74	1.1	0.02	0.02	0.2	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 75	1.1	0.02	0.02	0.5	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 76	1.1	0.02	0.02	1.6	B	A	A	B	A	A	B	A	B

【0185】 [表 7]

	化合物 X					化合物 Y		防腐劑		有機溶劑		有機酸		pH 調節劑	水	pH
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	合計含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 77	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.01	*1	殘餘部分	11.5
實施例 78	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.05	*1	殘餘部分	11.5
實施例 79	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	0.5	*1	殘餘部分	11.5
實施例 80	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	3	*1	殘餘部分	11.5
實施例 81	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	5	*1	殘餘部分	11.5
實施例 82	DMAMP	4	PMDETA	1.5	5.5	AMP	0.1	腺嘌呤	0.2	MMB	5	SA	7.5	*1	殘餘部分	11.5
比較例 1	DMAMP	4	-	-	4	-	-	腺嘌呤	0.2	-	-	-	-	*1	殘餘部分	11.5
比較例 2	-	-	-	-	-	TEA	4	腺嘌呤	0.2	MMB	5	-	-	*1	殘餘部分	9.0

【0186】 [表 8]

	化合物 X /有機溶劑	化合物 Y /有機溶劑	有機酸 /有機溶劑	防腐劑 /有機溶劑	Cu 評價結果			Co 評價結果			W 評價結果		
					有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性	有機殘渣 物去除性	無機殘渣 物去除性	表面粗糙 抑制性
實施例 77	1.1	0.02	0.002	0.04	A	B	A	A	B	A	A	B	B
實施例 78	1.1	0.02	0.01	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 79	1.1	0.02	0.1	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 80	1.1	0.02	0.6	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 81	1.1	0.02	1	0.04	A	A	A	A	A	A	A	A	B
實施例 82	1.1	0.02	1.5	0.04	A	A	B	A	A	B	A	A	C
比較例 1	-	-	-	-	E	D	D	E	D	D	E	D	E
比較例 2	-	-	-	-	D	D	E	D	D	E	D	D	E

【0187】 如表所示，確認到本發明的清潔組成物可以得到所期望的效果。

確認到胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物及式 (B) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 1~9)。

確認到化合物 X 以外的胺化合物 (化合物 Y) 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比 (化合物 Y 的含量/有機溶劑的含量) 為 0.004~2 的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 10~16)。

確認到共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺化合物包含選自包括共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的三級胺基醇及共軛酸的  $pK_a$  為 8.0 以上的式 (C) 所表示的化合物之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 1、實施例 3、實施例 19~22)。

確認到防腐劑包含嘌呤化合物的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 24、實施例 27~33)。

確認到有機酸為二羧酸的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 34~39)。

確認到在分別以有機溶劑的漢森溶解度參數中的分散項的貢獻率、分極項的貢獻率及氫鍵項的貢獻率為頂點之三角圖中，有機溶劑位於由第 1 點~第 4 點包圍之區域內的情況下，本發明的效果更優異 (實施例 40~47、實施例 48~55)。又，從同樣的比較確認到，有機溶劑包含選自包括包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之乙二醇烷基醚、包含具有碳數 1~6 的烷基之烷基醚之二乙二醇烷基醚、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單

乙醚乙酸酯、2-甲基-2,4-戊二醇、二丙二醇丁醚、1-丁氧基-2-丙醇、2-異丁氧基乙醇、二甲基亞砷、環丁砷及碳酸丙二酯之群組中的至少 1 種的情況下，本發明的效果更優異。

確認到化合物 X 的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（化合物 X 的含量/有機溶劑的含量）為 0.01~1 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 61~65）。

確認到防腐劑的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（防腐劑的含量/有機溶劑的含量）為 0.0009~1 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 71~76）。

確認到有機酸的含量相對於有機溶劑的含量的質量比（有機酸的含量/有機溶劑的含量）為 0.005~1.2 的情況下，本發明的效果更優異（實施例 77~82）。

**【0188】** 在實施例 41 的清潔組成物中，代替 EGBE 而使用了與 EGBE 相同量的 3-甲基-2-噁唑烷酮，除此以外，以與實施例 41 相同的步驟，製作了實施例 83 的清潔組成物。對所得到之實施例 83 的清潔組成物進行了與實施例 41 的評價相同的評價，其結果，Cu 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“A”，Co 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“A”，W 評價結果：有機殘渣物去除性“A”、無機殘渣物去除性“B”、表面粗糙抑制性“B”。

**【0189】** 在實施例 41 的清潔組成物中，代替 EGBE 而使用了與 EGBE 相同量的 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，除此以外，以與實施例 41 相同的步驟，製作了實施例 83 的清潔組成物。對所得到之實施例 84 的清潔組成物進行

了與實施例 41 的評價相同的評價，其結果，Cu 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“A”，Co 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“A”，W 評價結果：有機殘渣物去除性“B”、無機殘渣物去除性“A”、表面粗糙抑制性“B”。

**【0190】** 針對上述去除性評價用樣品，進而使用各實施例及各比較例的清潔組成物，在研磨墊上適用各清潔組成物，在以下條件下，使用各清潔組成物作為拋光清潔液。

工作臺轉速：80rpm

研磨頭轉速：78rpm

研磨壓力：60hPa

研磨墊：NITTA Corporation 製、FUJIBO800

研磨液供給速度：250mL/min

以與上述有機殘渣物的去除性及上述無機殘渣物的去除性相同的步驟，對所得到之各晶圓進行了評價。

其結果，得到了與表中所示之評價結果相同的結果，確認到清潔組成物亦能夠用作拋光清潔液。