(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7541014号
(P7541014)

(45)発行日　令和6年8月27日(2024.8.27)

(24)登録日　令和6年8月19日(2024.8.19)

(51)国際特許分類

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Ｈ０１Ｌ　21/304 (2006.01)* | | Ｈ０１Ｌ | 21/304 | ６４７Ｂ |
| *Ｃ１１Ｄ　7/32 (2006.01)* | | Ｈ０１Ｌ | 21/304 | ６２２Ｑ |
| *Ｃ１１Ｄ　7/26 (2006.01)* | | Ｈ０１Ｌ | 21/304 | ６４７Ａ |
| *Ｃ１１Ｄ　1/62 (2006.01)* | | Ｃ１１Ｄ | 7/32 | |
| *Ｃ１１Ｄ　3/20 (2006.01)* | | Ｃ１１Ｄ | 7/26 | |

ＦＩ

請求項の数　19　（全42頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-546549(P2021-546549)
(86)(22)出願日　令和2年8月14日(2020.8.14)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/030898
(87)国際公開番号　WO2021/054010
(87)国際公開日　令和3年3月25日(2021.3.25)
審査請求日　令和4年10月6日(2022.10.6)
(31)優先権主張番号　特願2019-169320(P2019-169320)
(32)優先日　令和1年9月18日(2019.9.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100152984
弁理士　伊東 秀明
(74)代理人　100148080
弁理士　三橋 史生
(72)発明者　上村 哲也
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地
富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内
審査官　堀江 義隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　洗浄液、洗浄方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

化学機械研磨処理が施された半導体基板用の洗浄液であって、

アルカリ性を示し、

第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種であるアミン化合物と、

キレート剤と、

水と、を含み、

前記アミン化合物の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して２５．５質量％以上９０質量％未満であり、

前記水の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して１０～６０質量％である、

洗浄液（ただし、洗浄液がフッ化物源を含む場合を除く。）。

【請求項２】

前記洗浄液が、第４級アンモニウム化合物を更に含む、請求項１に記載の洗浄液。

【請求項３】

化学機械研磨処理が施された半導体基板用の洗浄液であって、

アルカリ性を示し、

第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種であるアミン化合物と、

キレート剤と、

第４級アンモニウム水酸化物と、
水と、を含み、
前記アミン化合物の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して２５．５質量％以上９０質量％未満であり、
前記水の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して１０～６０質量％である、
洗浄液。
【請求項４】
前記第４級アンモニウム水酸化物が、非対称構造を有する、請求項３に記載の洗浄液。
【請求項５】
前記洗浄液が、２種以上の第４級アンモニウム化合物を更に含む、請求項１または２に記載の洗浄液。
【請求項６】
前記洗浄液が、界面活性剤を更に含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項７】
前記洗浄液が、２種以上の界面活性剤を更に含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項８】
化学機械研磨処理が施された半導体基板用の洗浄液であって、
アルカリ性を示し、
第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種であるアミン化合物と、
キレート剤と、
２種以上の界面活性剤と、
水と、を含み、
前記アミン化合物の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して２５．５質量％以上９０質量％未満であり、
前記水の含有量が、前記洗浄液の全質量に対して１０～６０質量％である、
洗浄液。
【請求項９】
前記洗浄液のｐＨが、２５℃において８．０～１２．０である、請求項１～８のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１０】
前記アミン化合物の共役酸の第１酸解離定数が７．０以上である、請求項１～９のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１１】
前記アミン化合物が、アミノアルコールを含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１２】
前記アミノアルコールが第１級アミノ基を有する、請求項１１に記載の洗浄液。
【請求項１３】
前記洗浄液が、２種以上のアミノアルコールを含む、請求項１１または１２に記載の洗浄液。
【請求項１４】
前記アミノアルコールが、アミノ基に対してα位に位置する第４級炭素原子を有する、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１５】
前記アミノアルコールが２－アミノ－２－メチル－１－プロパノールである、請求項１１～１４のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１６】
前記洗浄液が、還元剤を更に含む、請求項１～１５のいずれか１項に記載の洗浄液。

【請求項１７】
前記洗浄液が、２種以上の還元剤を更に含む、請求項１～１６のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１８】
引火点を有さない、請求項１～１７のいずれか１項に記載の洗浄液。
【請求項１９】
請求項１～１８のいずれか１項に記載の洗浄液を、質量比で５００～１００００倍に希釈して得られる希釈洗浄液を、化学機械研磨処理が施された半導体基板に適用して洗浄する工程を含む、半導体基板の洗浄方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体基板用の洗浄液、および半導体基板の洗浄方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＣＣＤ（Charge-Coupled Device）、メモリ等の半導体素子は、フォトリソグラフィー技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成して製造される。具体的には、基板上に、配線材料となる金属膜、エッチング停止層、および層間絶縁層を有する積層体上にレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィー工程およびドライエッチング工程（例えば、プラズマエッチング処理）を実施することにより、半導体素子が製造される。
ドライエッチング工程を経た基板には、ドライエッチング残渣物（例えば、メタルハードマスクに由来するチタン系金属等の金属成分、またはフォトレジスト膜に由来する有機成分）が残存することがある。
【０００３】
半導体素子の製造において、金属配線膜、バリアメタル、および絶縁膜等を有する基板表面を、研磨微粒子（例えば、シリカ、アルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する化学機械研磨（ＣＭＰ：Chemical Mechanical Polishing）処理を行うことがある。ＣＭＰ処理では、ＣＭＰ処理で使用する研磨微粒子、研磨された配線金属膜、および／またはバリアメタルに由来する金属成分が、研磨後の半導体基板表面に残存しやすい。
これらの残渣物は、配線間を短絡し、半導体の電気的な特性に影響を及ぼし得ることから、半導体基板の表面からこれらの残渣物を除去する洗浄工程が行われることが多い。
【０００４】
例えば、特許文献１には、有機アミンと、フッ化物源と、７０％～９８％の水とを含む、ＣＭＰ後洗浄用配合物が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２００５－５０７１６６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明者は、特許文献１等を参考にして、ＣＭＰが施された半導体基板用の洗浄液について検討した結果、これら洗浄液は、原材料、保管および運搬にかかるコストの点から、使用時よりも水の含有量が少ない濃縮液の形態で製造および販売されることが一般的であるところ、洗浄液の保存安定性について、更なる改善の余地があることを知見した。
【０００７】
本発明は、ＣＭＰが施された半導体基板用の洗浄液であって、保存安定性に優れた洗浄液を提供することを課題とする。また、ＣＭＰが施された半導体基板の洗浄方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】

【０００８】
本発明者は、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。
【０００９】
〔１〕 化学機械研磨処理が施された半導体基板用の洗浄液であって、アルカリ性を示し、第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種であるアミン化合物と、キレート剤と、水と、を含み、アミン化合物の含有量が、洗浄液の全質量に対して２５．５質量％以上９０質量％未満であり、水の含有量が、洗浄液の全質量に対して１０～６０質量％である、洗浄液。
〔２〕 洗浄液のｐＨが、２５℃において８．０～１２．０である、〔１〕に記載の洗浄液。
〔３〕 アミン化合物の共役酸の第１酸解離定数が７．０以上である、〔１〕または〔２〕に記載の洗浄液。
〔４〕 アミン化合物が、アミノアルコールを含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔５〕 アミノアルコールが第１級アミノ基を有する、〔４〕に記載の洗浄液。
〔６〕 洗浄液が、２種以上のアミノアルコールを含む、〔４〕または〔５〕に記載の洗浄方法。
〔７〕 アミノアルコールが、アミノ基に対してα位に位置する第４級炭素原子を有する、〔４〕～〔６〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔８〕 アミノアルコールが２－アミノ－２－メチル－１－プロパノールである、〔４〕～〔７〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔９〕 洗浄液が、第４級アンモニウム化合物を更に含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔１０〕 第４級アンモニウム化合物が、非対称構造を有する、〔９〕に記載の洗浄液。
〔１１〕 洗浄液が、２種以上の第４級アンモニウム化合物を更に含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の洗浄方法。
〔１２〕 洗浄液が、界面活性剤を更に含む、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔１３〕 洗浄液が、２種以上の界面活性剤を更に含む、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の洗浄方法。
〔１４〕 洗浄液が、還元剤を更に含む、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔１５〕 洗浄液が、２種以上の還元剤を更に含む、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔１６〕 引火点を有さない、〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の洗浄液。
〔１７〕 〔１〕～〔１６〕のいずれかに記載の洗浄液を、質量比で５００～１００００倍に希釈して得られる希釈洗浄液を、化学機械研磨処理が施された半導体基板に適用して洗浄する工程を含む、半導体基板の洗浄方法。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、ＣＭＰが施された半導体基板用の洗浄液であって、保存安定性に優れた洗浄液を提供できる。また、本発明によれば、ＣＭＰが施された半導体基板の洗浄方法を提供できる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。
本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。
【００１２】
本明細書において、ある成分が２種以上存在する場合、その成分の「含有量」は、それら２種以上の成分の合計含有量を意味する。

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

本明細書に記載の化合物において、特に限定が無い場合は、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）、光学異性体、および同位体が含まれていてもよい。また、異性体および同位体は、１種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

【００１３】

本明細書において、ＣｌｏｇＰ値とは、１－オクタノールと水への分配係数Ｐの常用対数ｌｏｇＰを計算によって求めた値である。ＣｌｏｇＰ値の計算に用いる方法およびソフトウェアについては公知の物を使用できるが、特に断らない限り、本明細書ではＣａｍｂｒｉｄｇｅ ｓｏｆｔ社のＣｈｅｍ Ｂｉｏ Ｄｒａｗ Ｕｌｔｒａ １２．０に組み込まれたＣｌｏｇＰプログラムを用いる。

本明細書においてｐｓｉとは、ｐｏｕｎｄ－ｆｏｒｃｅ ｐｅｒ ｓｑｕａｒｅ ｉｎｃｈ；重量ポンド毎平方インチを意図し、１ｐｓｉ＝６８９４．７６Ｐａを意図する。

【００１４】

本発明の洗浄液（以下、単に「洗浄液」とも記載する。）は、化学機械研磨処理が施された半導体基板用の洗浄液であって、アルカリ性を示し、第１級アミン、第２級アミン、および第３級アミンからなる群より選択される少なくとも１種であるアミン化合物（以下、単に「アミン化合物」とも記載する）と、キレート剤と、水と、を含む。また、アミン化合物の含有量が、洗浄液の全質量に対して２５．５質量％以上９０質量％未満であり、水の含有量が、洗浄液の全質量に対して１０～６０質量％である。

本発明者は、アミン化合物と、キレート剤と、水と、を含むアルカリ性の洗浄液において、詳細な理由は不明ながら、アミン化合物の含有量および水の含有量を特定の範囲内とすることにより、洗浄液の保存安定性、より詳しくは、洗浄工程における金属膜（特にＣｕ、Ｗ、またはＣｏを含む金属膜）に対する欠陥抑制性能の経時安定性が向上する（以下「本発明の効果に優れる」とも記載する）ことを知見している。

【００１５】

［洗浄液］

洗浄液は、アミン化合物と、キレート剤と、水とを含む。

以下、洗浄液に含まれる各成分について、説明する。

【００１６】

〔アミン化合物〕

アミン化合物は、分子内に第１級アミノ基（－ＮＨ$_2$）を有する第１級アミン、分子内に第２級アミノ基（＞ＮＨ）を有する第２級アミン、分子内に第３級アミノ基（＞Ｎ－）を有する第３級アミン、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種である。

アミン化合物は、洗浄液の洗浄性能を確保しつつ、基板上の金属膜（好ましくは、Ｃｕ、Ｗおよび／またはＣｏを含む金属膜）の腐食を抑制する機能を有する。

【００１７】

アミン化合物としては、例えば、アミノアルコール、環状構造を有するアミン化合物、およびそれら以外のモノまたはポリアミン化合物が挙げられる。

また、第１級アミン、第２級アミン、または第３級アミンの塩としては、例えば、Ｃｌ、Ｓ、ＮおよびＰからなる群より選択される少なくとも１種の非金属が水素と結合してなる無機酸との塩が挙げられ、塩酸塩、硫酸塩、または硝酸塩が好ましい。

【００１８】

＜アミノアルコール＞

アミン化合物は、欠陥抑制性能により優れる点で、アミノアルコールを含むことが好ましい。アミノアルコールは、アミン化合物のうち、分子内に少なくとも１つのヒドロキシルアルキル基を更に有する化合物である。

【００１９】

アミノアルコールは、第１級～第３級アミノ基のいずれを有していてもよいが、洗浄性に優れる点で、第１級アミノ基を有することが好ましい。

【００２０】

また、アミノアルコールは、洗浄性に優れる点で、アミノ基（第１級アミノ基、第２級アミノ基、または第３級アミノ基）のα位に第４級炭素原子を有することが好ましい。即ち、アミノ基に結合する炭素原子が、水素原子とは結合せず、３つの有機基と結合していることが好ましい。

【００２１】

アミノアルコールとしては、例えば、モノエタノールアミン（ＭＥＡ）、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（ＡＭＰ）、ジエタノールアミン（ＤＥＡ）、トリエタノールアミン（ＴＥＡ）、ジエチレングリコールアミン（ＤＥＧＡ）、トリスヒドロキシメチルアミノメタン（Ｔｒｉｓ）、２－（メチルアミノ）－２－メチル－１－プロパノール（Ｎ－ＭＡＭＰ）、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（ＡＨ２１２）、および２－（２－アミノエチルアミノ）エタノールが挙げられる。

なかでも、ＡＭＰ、Ｎ－ＭＡＭＰ、ＭＥＡ、ＤＥＡ、ＴｒｉｓまたはＤＥＧＡが好ましく、ＡＭＰ、ＭＥＡ、ＤＥＡ、またはＤＥＧＡがより好ましい。

【００２２】

洗浄液が、アミン化合物としてアミノアルコールを含む場合、アミノアルコールを１種単独で含んでいてもよく、２種以上のアミノアルコールを含んでいてもよい。洗浄液は、欠陥抑制性能により優れる点で、２種以上のアミノアルコールを含むことが好ましい。

【００２３】

＜環状構造を有するアミン化合物＞

環状構造を有するアミン化合物の環状構造は、特に制限されず、例えば、環を構成する原子の少なくとも１つが窒素原子であるヘテロ環（含窒素ヘテロ環）が挙げられる。

環状構造を有するアミン化合物としては、例えば、アゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、ピリミジン化合物、ピペラジン化合物、および環状アミジン化合物が挙げられる。

【００２４】

アゾール化合物は、窒素原子を少なくとも１つ含み、芳香族性を有するヘテロ５員環を有する化合物である。アゾール化合物が有するヘテロ５員環に含まれる窒素原子の個数は、特に制限されず、２～４個が好ましく、３または４個がより好ましい。

アゾール化合物としては、例えば、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、チアゾール化合物、トリアゾール化合物、およびテトラゾール化合物が挙げられる。

アゾール化合物としては、トリアゾール化合物、またはテトラゾール化合物が好ましく、１，２，４－トリアゾール、５－アミノテトラゾール、または１Ｈ－テトラゾールがより好ましい。

【００２５】

ピリジン化合物は、窒素原子を１つ含み、芳香族性を有するヘテロ６員環（ピリジン環）を有する化合物である。

ピリジン化合物としては、例えば、ピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、３－ヒドロキシピリジン、４－ヒドロキシピリジン、２－アセトアミドピリジン、２－シアノピリジン、２－カルボキシピリジン、および４－カルボキシピリジンが挙げられる。

【００２６】

ピラジン化合物は、芳香族性を有し、パラ位に位置する窒素原子を２つ含むヘテロ６員環（ピラジン環）を有する化合物であり、ピリミジン化合物は、芳香族性を有し、メタ位に位置する窒素原子を２つ含むヘテロ６員環（ピリミジン環）を有する化合物である。

ピラジン化合物としては、例えば、ピラジン、２－メチルピラジン、２，５－ジメチルピラジン、２，３，５－トリメチルピラジン、２，３，５，６－テトラメチルピラジン、２－エチル－３－メチルピラジン、および２－アミノ－５－メチルピラジンが挙げられ、

ピラジンが好ましい。
　ピリミジン化合物としては、例えば、ピリミジン、２－メチルピリミジン、２－アミノピリミジン、および４，６－ジメチルピリミジンが挙げられ、２－アミノピリミジンが好ましい。
【００２７】
　ピペラジン化合物は、シクロヘキサン環の対向する－ＣＨ－基が窒素原子に置き換わったヘテロ６員環（ピペラジン環）を有する化合物である。ピペラジン化合物は、本発明の効果により優れる点で、好ましい。
　ピペラジン化合物は、ピペラジン環上に置換基を有してもよい。そのような置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数１～４のアルキル基、および炭素数６～１０のアリール基が挙げられる。
【００２８】
　ピペラジン化合物としては、例えば、ピペラジン、１－メチルピペラジン、１－エチルピペラジン、１－プロピルピペラジン、１－ブチルピペラジン、２－メチルピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、２，６－ジメチルピペラジン、１－フェニルピペラジン、２－ヒドロキシピペラジン、２－ヒドロキシメチルピペラジン、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＨＥＰ）、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン（ＡＥＰ）、１，４－ビス（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＢＨＥＰ）、１，４―ビス（２－アミノエチル）ピペラジン（ＢＡＥＰ）、および１，４－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン（ＢＡＰＰ）が挙げられ、ピペラジン、１－メチルピペラジン、２－メチルピペラジン、ＨＥＰ、ＡＥＰ、ＢＨＥＰ、ＢＡＥＰまたはＢＡＰＰが好ましく、ＨＥＰ、ＡＥＰ、ＢＨＥＰ、ＢＡＥＰまたはＢＡＰＰがより好ましい。
【００２９】
　環状アミジン化合物は、環内にアミジン構造（＞Ｎ－Ｃ＝Ｎ－）を含むヘテロ環を有する化合物である。
　環状アミジン化合物が有する上記のヘテロ環の環員数は、特に制限されないが、５または６個が好ましく、６個がより好ましい。
　環状アミジン化合物としては、例えば、ジアザビシクロウンデセン（１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン：ＤＢＵ）、ジアザビシクロノネン（１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン：ＤＢＮ）、３，４，６，７，８，９，１０，１１－オクタヒドロ－２Ｈ－ピリミド［１．２－ａ］アゾシン、３，４，６，７，８，９－ヘキサヒドロ－２Ｈ－ピリド［１．２－ａ］ピリミジン、２，５，６，７－テトラヒドロ－３Ｈ－ピロロ［１．２－ａ］イミダゾール、３－エチル－２，３，４，６，７，８，９，１０－オクタヒドロピリミド［１．２－ａ］アゼピン、およびクレアチニンが挙げられ、ＤＢＵ、またはＤＢＮが好ましい。
【００３０】
　環状構造を有するアミン化合物としては、上記以外に、例えば、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、およびイミダゾリジンチオン等の芳香族性を有さないヘテロ５員環を有する化合物、並びに窒素原子を含む７員環を有する化合物が挙げられる。
【００３１】
　環状構造を有するアミン化合物としては、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、ピペラジン化合物、または環状アミジン化合物が好ましく、ピペラジン化合物がより好ましい。
【００３２】
＜モノアミン化合物＞
　アミノアルコールおよび環状構造を有するアミン化合物以外のモノアミン化合物としては特に制限されないが、例えば、下記式（ａ）で表される化合物（以下「化合物（ａ）」とも記載する）が挙げられる。

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

　式中、Ｒは炭素数１～３のアルキル基を表し、ｘは０～２の整数を表す。

炭素数１～３のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、およびイソプロピル基が挙げられ、エチル基またはｎ－プロピル基が好ましい。

【００３３】

化合物（ａ）としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、およびトリエチルアミンが挙げられ、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミンまたはトリエチルアミンが好ましい。

【００３４】

洗浄液が２種以上のアミン化合物を含み、且つ、２種以上のアミン化合物のうち少なくとも１種が化合物（ａ）である場合、金属膜（特にＣｕ含有膜またはＣｏ含有膜）に対する欠陥抑制性能に優れる点から、好ましい。理論によって拘束されないが、化合物（ａ）は、低分子であって、水溶性が比較的高く、金属（例えばＣｏ、ＷおよびＣｕ）に対する配位速度に優れるためと推測される。

【００３５】

化合物（ａ）以外のモノアミン化合物としては、例えば、ベンジルアミン、ジエチルアミン、ｎ－ブチルアミン、３－メトキシプロピルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、および４－（２－アミノエチル）モルホリン（ＡＥＭ）が挙げられる。

【００３６】

洗浄液がモノアミン化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、０．０００１～１０．０質量％が好ましく、０．００１～５．００質量％がより好ましい。

【００３７】

＜ポリアミン化合物＞

アミノアルコールおよび環状構造を有するアミン化合物以外のポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、１，３－プロパンジアミン（ＰＤＡ）、１，２－プロパンジアミン、１，３－ブタンジアミン、および１，４－ブタンジアミン等のアルキレンジアミン、並びに、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、およびテトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミンが挙げられる。

【００３８】

また、アミン化合物としては、国際公開第２０１３／１６２０２０号明細書の段落［００３４］～［００５６］に記載のアミン化合物が援用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【００３９】

アミン化合物は、欠陥抑制性能に優れる点で、１つの第１級～第３級アミノ基に加えて、１つ以上の親水性基を更に有することが好ましい。親水性基としては、例えば、第１級～第３級アミノ基、ヒドロキシ基、およびカルボキシル基が挙げられ、第１級～第３級アミノ基またはヒドロキシ基が好ましい。

このようなアミン化合物としては、２つ以上の第１級～第３級アミノ基を有するポリアミン化合物、１つ以上の第１級～第３級アミノ基と１つ以上のヒドロキシ基を有するアミノアルコール、および、環状構造を有するアミン化合物のうち２つ以上の親水性基を有する化合物が挙げられる。

アミン化合物が有する親水性基の総数の上限は特に制限されないが、５以下が好ましく、４以下がより好ましい。

【００４０】

また、洗浄液を基板の洗浄に適する濃度とするために水等の希釈液で希釈する際、洗浄液のｐＨの変動を抑制し、欠陥抑制性能のばらつきを抑制できる点から、洗浄液は、共役酸の第１酸解離定数（以下「ｐＫａ１」とも記載する）が７．０以上（より好ましくは７．５～１３．０、更に好ましくは８．０～１２．０、特に好ましくは８．５～１１．０）であるアミン化合物を含むことが好ましい。

【００４１】

洗浄液に含まれるアミン化合物としては、モノエタノールアミン（ＭＥＡ）（共役酸のｐＫａ１：９．５５）、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（ＡＭＰ）（共役酸のｐＫａ１：９．７２）、２－（メチルアミノ）－２－メチル－１－プロパノール（Ｎ－ＭＡＭＰ）（共役酸のｐＫａ１：９．７０）、ジエタノールアミン（ＤＥＡ）（共役酸のｐＫａ１：８．８８）、ジエチレングリコールアミン（ＤＥＧＡ）（共役酸のｐＫａ１：９．０２）、トリスヒドロキシメチルアミノメタン（Ｔｒｉｓ）（共役酸のｐＫａ１：８．３０）、エチレンジアミン（ＥＤＡ）（共役酸のｐＫａ１：１０．７）、１，３－プロパンジアミン（ＰＤＡ）（共役酸のｐＫａ１：１０．９４）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）（共役酸のｐＫａ１：１０．４５）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）（共役酸のｐＫａ１：１０．６）、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン（ＡＥＰ）（共役酸のｐＫａ１：１０．５）、１，４－ビス（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＢＨＥＰ）（共役酸のｐＫａ１：９．６）、１，４―ビス（２－アミノエチル）ピペラジン（ＢＡＥＰ）（共役酸のｐＫａ１：１０．６）、１，４―ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン（ＢＡＰＰ）（共役酸のｐＫａ１：１０．３）、ビス（アミノプロピル）エチレンジアミン（ＢＡＰＥＤＡ）（共役酸のｐＫａ１：１０．５）、エチルアミン（共役酸のｐＫａ１：１０．６）、トリエチルアミン（共役酸のｐＫａ１：１０．７５）、またはプロピルアミン（共役酸のｐＫａ１：１０．６）が好ましい。

【００４２】

なかでも、欠陥抑制性能により優れる点で、ＭＥＡ、ＡＭＰ、ＤＥＧＡ、ＰＤＡ、ＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ、ＡＥＰ、ＢＨＥＰ、ＢＡＥＰ、ＢＡＰＰ、またはＢＡＰＥＤＡがより好ましく、ＡＭＰ、ＤＥＧＡ、ＰＤＡ、ＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ、ＡＥＰ、ＢＨＥＰ、ＢＡＥＰ、ＢＡＰＰ、またはＢＡＰＥＤＡが更に好ましい。

【００４３】

洗浄液は、アミン化合物を、１種単独で含んでいてもよく、２種以上を含んでいてもよい。洗浄液は、欠陥抑制性能により優れる点で、アミン化合物に含まれる２種以上の化合物を含むことが好ましい。

本発明の洗浄液におけるアミン化合物の含有量は、洗浄液の全質量に対して、２５．５質量％以上９０質量％未満である。アミン化合物の含有量は、本発明の効果により優れる点から、洗浄液の全質量に対して、２６質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上が更に好ましい。また、アミン化合物の含有量は、本発明の効果および欠陥抑制性能（特にＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能）により優れる点から、洗浄液の全質量に対して、８５質量％未満が好ましく、８０質量％以下がより好ましい。

【００４４】

水の含有量に対するアミン化合物の含有量の質量比は、本発明の効果により優れる点から、０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましく、１．０以上が更に好ましい。また、水の含有量に対するアミン化合物の含有量の質量比は、本発明の効果および欠陥抑制性能（特にＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能）により優れる点から、２０．０以下が好ましく、１０．０以下がより好ましく、６．０以下が更に好ましい。

【００４５】

〔キレート剤〕

本発明の洗浄液は、キレート剤を含む。

洗浄液に用いるキレート剤は、半導体基板の洗浄工程において、残渣物に含まれる金属とキレート化する機能を有する化合物である。なかでも、１分子中に金属イオンと配位結合する官能基（配位基）を２つ以上有する化合物が好ましい。なお、キレート剤は、上述したアミン化合物をいずれも含まない。

【００４６】

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

洗浄液に用いるキレート剤は、配位基として酸基を有することが好ましく、カルボキシ基、およびホスホン酸基から選ばれる少なくとも１種の配位基を有することがより好ましい。

【００４７】

キレート剤としては、有機系キレート剤、および無機系キレート剤が挙げられる。

有機系キレート剤は、有機化合物からなるキレート剤であり、例えば、配位基としてカルボキシ基を有するカルボン酸系キレート剤、および配位基としてホスホン酸基を有するホスホン酸系キレート剤が挙げられる。

無機系キレート剤としては、縮合リン酸およびその塩が挙げられる。

キレート剤としては、有機系キレート剤が好ましく、カルボキシ基、およびホスホン酸基から選ばれる少なくとも１種の配位基を有する有機系キレート剤が好ましい。

【００４８】

キレート剤は、低分子量であることが好ましい。キレート剤の分子量は、６００以下が好ましく、４５０以下がより好ましく、３００以下が更に好ましい。

また、キレート剤が有機系キレート剤である場合、その炭素数は、１５以下が好ましく、１２以下がより好ましく、８以下が更に好ましい。

【００４９】

（カルボン酸系キレート剤）

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

【００５０】

アミノポリカルボン酸系キレート剤としては、例えば、ブチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、１，３－ジアミノ－２－ヒドロキシプロパン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンジプロピオン酸、１，６－ヘキサメチレン－ジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－四酢酸、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ－二酢酸、ジアミノプロパン四酢酸、１，４，７，１０－テトラアザシクロドデカン－四酢酸、ジアミノプロパノール四酢酸、（ヒドロキシエチル）エチレンジアミン三酢酸、およびイミノジ酢酸（ＩＤＡ）が挙げられる。

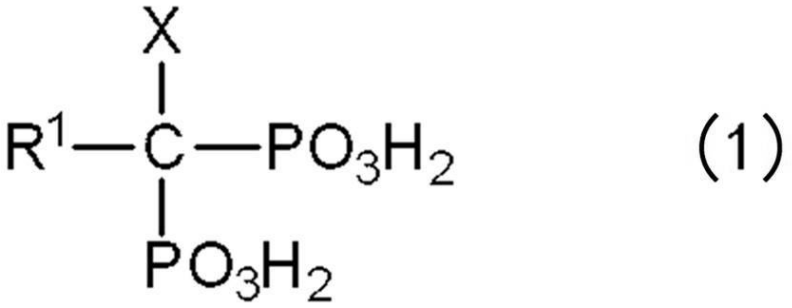
なかでも、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、またはイミノジ酢酸（ＩＤＡ）が好ましい。

【００５１】

アミノ酸系キレート剤としては、例えば、グリシン、セリン、α－アラニン（２－アミノプロピオン酸）、β－アラニン（３－アミノプロピオン酸）、リジン、ロイシン、イソロイシン、シスチン、システイン、エチオニン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ヒスチジン、ヒスチジン誘導体、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、アルギニン、プロリン、メチオニン、フェニルアラニン、特開２０１６－０８６０９４号公報の段落［００２１］～［００２３］に記載の化合物、およびこれらの塩が挙げられる。なお、ヒスチジン誘導体としては、特開２０１５－１６５５６１号公報、および特開２０１５－１６５５６２号公報に記載の化合物が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、塩としては、ナトリウム塩、およびカリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、炭酸塩、並びに酢酸塩が挙げられる。

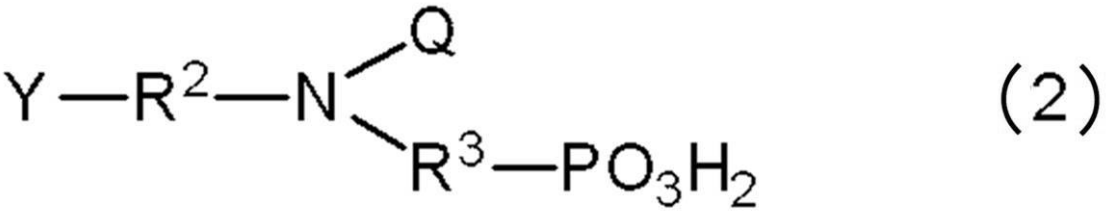
金属膜（特にＣｕ含有膜またはＣｏ含有膜）に対する欠陥抑制性能に優れる点から、アミノ酸系キレート剤としては、硫黄原子を含有する含硫アミノ酸が好ましい。含硫アミノ酸としては、例えば、シスチン、システイン、エチオニン、およびメチオニンが挙げられる。なかでも、シスチンまたはシステインが好ましい。

【００５２】
ヒドロキシカルボン酸系キレート剤としては、例えば、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、グルコン酸、ヘプトン酸、酒石酸、および乳酸が挙げられ、クエン酸、または酒石酸が好ましい。
【００５３】
脂肪族カルボン酸系キレート剤としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、およびマレイン酸が挙げられる。
【００５４】
カルボン酸系キレート剤としては、アミノポリカルボン酸系キレート剤、アミノ酸系キレート剤、またはヒドロキシカルボン酸系キレート剤が好ましく、ＤＴＰＡ、ＥＤＴＡ、トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ＩＤＡ、アルギニン、グリシン、システイン、β－アラニン、クエン酸、酒石酸、またはシュウ酸がより好ましく、ＤＴＰＡ、ＩＤＡ、グリシン、システイン、またはクエン酸が更に好ましい。
【００５５】
（ホスホン酸系キレート剤）
ホスホン酸系キレート剤は、分子内に少なくとも１つのホスホン酸基を有するキレート剤である。ホスホン酸系キレート剤としては、例えば、下記式（１）、式（２）および式（３）で表される化合物が挙げられる。
【００５６】
【化１】



【００５７】
式中、Ｘは、水素原子またはヒドロキシ基を表し、Ｒ$^{1}$は、水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表す。
【００５８】
式（１）におけるＲ$^{1}$で表される炭素数１～１０のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。
式（１）におけるＲ$^{1}$としては、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、またはイソプロピル基がより好ましい。
なお、本明細書に記載するアルキル基の具体例において、ｎ－はｎｏｒｍａｌ－体を表す。
【００５９】
式（１）におけるＸとしては、ヒドロキシ基が好ましい。
【００６０】
式（１）で表されるホスホン酸系キレート剤としては、エチリデンジホスホン酸、１－ヒドロキシエチリデン－１，１’－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）、１－ヒドロキシプロピリデン－１，１’－ジホスホン酸、または１－ヒドロキシブチリデン－１，１’－ジホスホン酸が好ましい。
【００６１】

【化２】

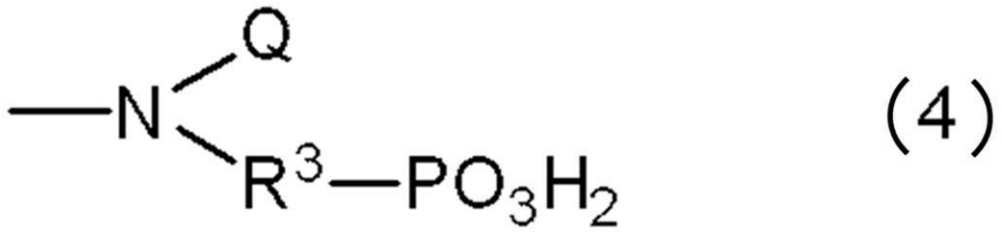


【００６２】

式中、Ｑは、水素原子または－Ｒ$^{3}$－ＰＯ$_{3}$Ｈ$_{2}$を表し、Ｒ$^{2}$およびＲ$^{3}$は、それぞれ独立して、アルキレン基を表し、Ｙは、水素原子、－Ｒ$^{3}$－ＰＯ$_{3}$Ｈ$_{2}$、または下記式（４）で表される基を表す。

【００６３】

【化３】



【００６４】

式中、ＱおよびＲ$^{3}$は、式（２）におけるＱおよびＲ$^{3}$と同じである。

【００６５】

式（２）においてＲ$^{2}$で表されるアルキレン基としては、例えば、炭素数１～１２の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

Ｒ$^{2}$で表されるアルキレン基としては、炭素数１～６の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、エチレン基が更に好ましい。

【００６６】

式（２）および（４）においてＲ$^{3}$で表されるアルキレン基としては、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基が挙げられ、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基またはエチレン基がより好ましく、メチレン基が更に好ましい。

【００６７】

式（２）および（４）におけるＱとしては、－Ｒ$^{3}$－ＰＯ$_{3}$Ｈ$_{2}$が好ましい。

【００６８】

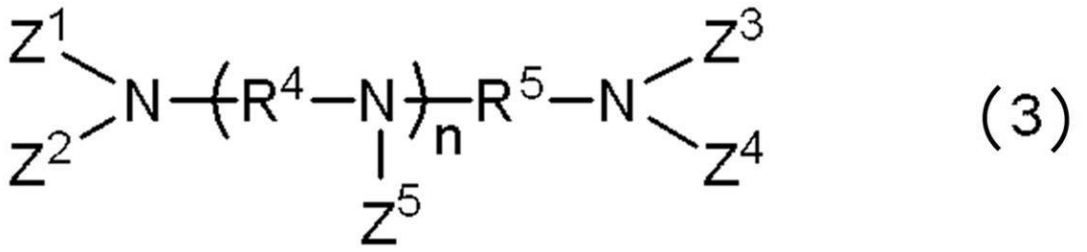
式（２）におけるＹとしては、－Ｒ$^{3}$－ＰＯ$_{3}$Ｈ$_{2}$または式（４）で表される基が好ましく、式（４）で表される基がより好ましい。

【００６９】

式（２）で表されるホスホン酸系キレート剤としては、エチルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）（ＮＴＰＯ）、エチレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）（ＥＤＤＰＯ）、１，３－プロピレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＥＤＴＰＯ）、エチレンジアミンテトラ（エチレンホスホン酸）、１，３－プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＰＤＴＭＰ）、１，２－ジアミノプロパンテトラ（メチレンホスホン酸）、または１，６－ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）が好ましい。

【００７０】

【化４】



【００７１】

式中、$R^4$および$R^5$はそれぞれ独立して、炭素数１～４のアルキレン基を表し、ｎは１～４の整数を表し、$Z^1$～$Z^4$およびｎ個の$Z^5$のうち少なくとも４つは、ホスホン酸基を有するアルキル基を表し、残りはアルキル基を表す。

【００７２】

式（３）において$R^4$および$R^5$で表される炭素数１～４のアルキレン基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれであってもよい。$R^4$および$R^5$で表される炭素数１～４のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、２－メチルプロピレン基、２－メチルトリメチレン基、およびエチルエチレン基が挙げられ、エチレン基が好ましい。

【００７３】

式（３）におけるｎとしては、１または２が好ましい。

【００７４】

式（３）における$Z^1$～$Z^5$で表されるアルキル基およびホスホン酸基を有するアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、メチル基が好ましい。

【００７５】

$Z^1$～$Z^5$で表されるホスホン酸基を有するアルキル基におけるホスホン酸基の数としては、１つまたは２つが好ましく、１つがより好ましい。

【００７６】

$Z^1$～$Z^5$で表されるホスホン酸基を有するアルキル基としては、例えば、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状であって、ホスホン酸基を１つまたは２つ有するアルキル基が挙げられ、（モノ）ホスホノメチル基、または（モノ）ホスホノエチル基が好ましく、（モノ）ホスホノメチル基がより好ましい。

【００７７】

式（３）における$Z^1$～$Z^5$としては、$Z^1$～$Z^4$およびｎ個の$Z^5$のすべてが、上記のホスホン酸基を有するアルキル基であることが好ましい。

【００７８】

式（３）で表されるホスホン酸系キレート剤としては、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（ＤＥＰＰＯ）、ジエチレントリアミンペンタ（エチレンホスホン酸）、トリエチレンテトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、またはトリエチレンテトラミンヘキサ（エチレンホスホン酸）が好ましい。

【００７９】

洗浄液に使用するホスホン酸系キレート剤としては、上記の式（１）、（２）および（３）で表されるホスホン酸系キレート剤だけでなく、国際公開第２０１８／０２０８７８号明細書の段落［００２６］～［００３６］に記載の化合物、および、国際公開第２０１８／０３０００６号明細書の段落［００３１］～［００４６］に記載の化合物（（共）重合体）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【００８０】

洗浄液に使用するホスホン酸系キレート剤としては、上記の式（１）、（２）および（３）で表されるホスホン酸系キレート剤のそれぞれにおいて好適な具体例として挙げた化

合物が好ましく、ＨＥＤＰ、ＮＴＰＯ、ＥＤＴＰＯ、またはＤＥＰＰＯがより好ましく、ＨＥＤＰ、またはＥＤＴＰＯが更に好ましい。

【００８１】

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

また、市販のホスホン酸系キレート剤には、ホスホン酸系キレート剤以外に、蒸留水、脱イオン水、および超純水等の水を含むものもあるが、このような水を含んでいるホスホン酸系キレート剤を使用しても何ら差し支えない。

【００８２】

無機系キレート剤である縮合リン酸およびその塩としては、例えば、ピロリン酸およびその塩、メタリン酸およびその塩、トリポリリン酸およびその塩、並びにヘキサメタリン酸およびその塩が挙げられる。

【００８３】

キレート剤は、ＤＴＰＡ、ＥＤＴＡ、トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ＩＤＡ、アルギニン、グリシン、システイン、β－アラニン、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ＨＥＤＰ、ＮＴＰＯ、ＥＤＴＰＯ、またはＤＥＰＰＯが好ましく、ＤＴＰＡ、ＥＤＴＡ、ＩＤＡ、グリシン、システイン、クエン酸、ＨＥＤＰ、またはＥＤＴＰＯがより好ましい。

また、金属膜（特にＣｕ含有膜またはＣｏ含有膜）に対する欠陥抑制性能に優れる点からは、含硫アミノ酸が好ましく、シスチンまたはシステインがより好ましい。

【００８４】

キレート剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

洗浄液におけるキレート剤の含有量（２種以上のキレート剤を含む場合は合計含有量）は、特に制限されないが、欠陥抑制性能に優れる点から、洗浄液の全質量に対して２０質量％以下が好ましく、ＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能により優れる点で、１５質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、希釈によるｐＨ変動の抑制性能により優れる点で、洗浄液の全質量に対して、０．１質量％以上が好ましい。

【００８５】

キレート剤の含有量に対するアミン化合物の含有量の質量比は、欠陥抑制性能に優れる点から、１．０以上が好ましく、２．５以上がより好ましく、ＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する腐食防止性能により優れる点で、３．５以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、１０．０以下が好ましい。

【００８６】

〔水〕

本発明の洗浄液は、溶剤として水を含む。

本発明の洗浄液における水の含有量は、１０～６０質量％である。

洗浄液に使用される水の種類は、半導体基板に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はなく、蒸留水、脱イオン水、および純水（超純水）が使用できる。不純物をほとんど含まず、半導体基板の製造工程における半導体基板への影響がより少ない点で、純水が好ましい。

【００８７】

水の含有量は、本発明の効果および欠陥抑制性能（特にＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能）により優れる点から、洗浄液の全質量に対して、１５質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましい。また、水の含有量は、本発明の効果により優れる点から、洗浄液の全質量に対して５０質量％以下が好ましい。

【００８８】

〔任意成分〕

洗浄液は、上述した成分以外に、他の任意成分を含んでいてもよい。以下、任意成分について説明する。

【００８９】
＜界面活性剤＞
洗浄液は、界面活性剤を含んでいてもよい。
界面活性剤としては、１分子中に親水基と疎水基（親油基）とを有する化合物であれば特に制限されず、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤が挙げられる。
洗浄液が界面活性剤を含む場合、金属膜の腐食防止性能、および研磨微粒子の除去性がより優れる点で、好ましい。
【００９０】
界面活性剤は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、およびそれらの組合せから選択される疎水基を有する場合が多い。界面活性剤が有する疎水基としては、特に制限されないが、疎水基が芳香族炭化水素基を含む場合、炭素数が６以上であることが好ましく、炭素数１０以上であることがより好ましい。疎水基が芳香族炭化水素基を含まず、脂肪族炭化水素基のみから構成される場合、炭素数が９以上であることが好ましく、炭素数が１３以上であることがより好ましく、炭素数が１６以上であることが更に好ましい。疎水基の炭素数の上限は特に制限されないが、２０以下が好ましく、１８以下がより好ましい。
【００９１】
（アニオン性界面活性剤）
洗浄液に使用できるアニオン性界面活性剤としては、例えば、それぞれが親水基（酸基）として、リン酸エステル基を有するリン酸エステル系界面活性剤、ホスホン酸基を有するホスホン酸系界面活性剤、スルホ基を有するスルホン酸系界面活性剤、カルボキシ基を有するカルボン酸系界面活性剤、および硫酸エステル基を有する硫酸エステル系界面活性剤が挙げられる。
【００９２】
－リン酸エステル系界面活性剤－
リン酸エステル系界面活性剤としては、例えば、リン酸エステル（アルキルエーテルリン酸エステル）、およびポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステル、並びにこれらの塩が挙げられる。リン酸エステルおよびポリオキシアルキレンエーテルリン酸は、モノエステルおよびジエステルの両者を含むことが多いが、モノエステルまたはジエステルを単独で使用できる。
リン酸エステル系界面活性剤の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、および有機アミン塩が挙げられる。
リン酸エステルおよびポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステルが有する１価のアルキル基としては、特に制限されないが、炭素数２～２４のアルキル基が好ましく、炭素数６～１８のアルキル基がより好ましく、炭素数１２～１８のアルキル基が更に好ましい。
ポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステルが有する２価のアルキレン基としては、特に制限されないが、炭素数２～６のアルキレン基が好ましく、エチレン基、または１，２－プロパンジイル基がより好ましい。また、ポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステルにおけるオキシアルキレン基の繰返し数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましい。
【００９３】
リン酸エステル系界面活性剤としては、オクチルリン酸エステル、ラウリルリン酸エステル、トリデシルリン酸エステル、ミリスチルリン酸エステル、セチルリン酸エステル、ステアリルリン酸エステル、ポリオキシエチレンオクチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル、またはポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステルが好ましく、ラウリルリン酸エステル、トリデシルリン酸エステル、ミリスチルリン酸エステル、セチルリン酸エステル、またはステアリルリン酸エステルがより好ましく、ラウリルリン酸エステル、セチルリン酸エステル、またはステアリルリン酸エステルが更に好ましい。
【００９４】

リン酸エステル系界面活性剤としては、特開２０１１－０４０５０２号公報の段落［００１２］～［００１９］に記載の化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【００９５】

－ホスホン酸系界面活性剤－

ホスホン酸系界面活性剤としては、例えば、アルキルホスホン酸、ポリビニルホスホン酸、および、特開２０１２－０５７１０８号公報に記載のアミノメチルホスホン酸が挙げられる。

【００９６】

－スルホン酸系界面活性剤－

スルホン酸系界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルメチルタウリン、スルホコハク酸ジエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸、およびこれらの塩が挙げられる。

【００９７】

上記のスルホン酸系界面活性剤が有する１価のアルキル基としては、特に制限されないが、炭素数２～２４のアルキル基が好ましく、炭素数６～１８のアルキル基がより好ましい。

また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸が有する２価のアルキレン基としては、特に制限されないが、エチレン基、または１，２－プロパンジイル基が好ましい。また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸におけるオキシアルキレン基の繰返し数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましい。

【００９８】

スルホン酸系界面活性剤の具体例としては、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トルエンスルホン酸、クメンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＢＳＡ）、ジニトロベンゼンスルホン酸（ＤＮＢＳＡ）、およびラウリルドデシルフェニルエーテルジスルホン酸（ＬＤＰＥＤＳＡ）が挙げられる。なかでも、ドデカンスルホン酸、ＤＢＳＡ、ＤＮＢＳＡ、またはＬＤＰＥＤＳＡが好ましく、ＤＢＳＡ、ＤＮＢＳＡ、またはＬＤＰＥＤＳＡがより好ましい。

【００９９】

－カルボン酸系界面活性剤－

カルボン酸系界面活性剤としては、例えば、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸、およびポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸、並びにこれらの塩が挙げられる。

上記のカルボン酸系界面活性剤が有する１価のアルキル基としては、特に制限されないが、炭素数７～２５のアルキル基が好ましく、炭素数１１～１７のアルキル基がより好ましい。

また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸が有する２価のアルキレン基としては、特に制限されないが、エチレン基、または１，２－プロパンジイル基が好ましい。また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸におけるオキシアルキレン基の繰返し数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましい。

【０１００】

カルボン酸系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、およびポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸が挙げられる。

【０１０１】

－硫酸エステル系界面活性剤－

硫酸エステル系界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル（アルキルエーテル硫酸エステル）、およびポリオキシアルキレンエーテル硫酸エステル、並びにこれらの塩が挙げ

られる。
硫酸エステルおよびポリオキシアルキレンエーテル硫酸エステルが有する１価のアルキル基としては、特に制限されないが、炭素数２～２４のアルキル基が好ましく、炭素数６～１８のアルキル基がより好ましい。
ポリオキシアルキレンエーテル硫酸エステルが有する２価のアルキレン基としては、特に制限されないが、エチレン基、または１，２－プロパンジイル基が好ましい。また、ポリオキシアルキレンエーテル硫酸エステルにおけるオキシアルキレン基の繰返し数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましい。
硫酸エステル系界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸、ミリスチル硫酸、およびポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸が挙げられる。

【０１０２】
（カチオン性界面活性剤）
カチオン性界面活性剤としては、例えば、第１級～第３級のアルキルアミン塩（例えば、モノステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、およびトリステアリルアンモニウムクロライド等）、並びに変性脂肪族ポリアミン（例えば、ポリエチレンポリアミン等）が挙げられる。

【０１０３】
（ノニオン性界面活性剤）
ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、ポリオキシアルキレングリコール（例えば、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール等）、ポリオキシアルキレンモノアルキレート（モノアルキル脂肪酸エステルポリオキシアルキレン）（例えば、ポリオキシエチレンモノステアレート、およびポリオキシエチレンモノオレート等のポリオキシエチレンモノアルキレート）、ポリオキシアルキレンジアルキレート（ジアルキル脂肪酸エステルポリオキシアルキレン）（例えば、ポリオキシエチレンジステアレート、およびポリオキシエチレンジオレート等のポリオキシエチレンジアルキレート）、ビスポリオキシアルキレンアルキルアミド（例えば、ビスポリオキシエチレンステアリルアミド等）、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、アセチレングリコール系界面活性剤、およびアセチレン系ポリオキシエチレンオキシドが挙げられる。
なかでも、ポリオキシエチレンモノアルキレート、またはポリオキシエチレンジアルキレートが好ましく、ポリオキシエチレンジアルキレートがより好ましい。

【０１０４】
（両性界面活性剤）
両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン（例えば、アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ酢酸ベタインおよびアルキル－Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等）、スルホベタイン（例えば、アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルスルホエチレンアンモニウムベタイン等）、イミダゾリニウムベタイン（例えば、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等）、並びにアルキルアミンオキシド（例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアルキルアミンオキシド等）が挙げられる。

【０１０５】
界面活性剤としては、特開２０１５－１５８６６２号公報の段落［００９２］～［００９６］、特開２０１２－１５１２７３号公報の段落［００４５］～［００４６］、および特開２００９－１４７３８９号公報の段落［００１４］～［００２０］に記載の化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【０１０６】
洗浄液は、アニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。アニオン性界面活性剤は、１

種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。腐食防止性能により優れる点で、洗浄液は２種以上のアニオン性界面活性剤を含むことがより好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、リン酸エステル系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤、ホスホン酸系界面活性剤、およびカルボン酸系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、リン酸エステル系界面活性剤、またはスルホン酸系界面活性剤がより好ましく、リン酸エステル系界面活性剤が更に好ましい。

【０１０７】

これらの界面活性剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。欠陥抑制性能により優れる点で、洗浄液は２種以上の界面活性剤を含むことがより好ましい。

洗浄液が界面活性剤を含む場合、その含有量（２種以上含む場合は合計含有量）は、洗浄液の全質量に対して、０．０１～５．０質量％が好ましく、０．０５～３．０質量％がより好ましく、０．１～１．０質量％が更に好ましい。

また、洗浄液が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量に対するアミン化合物の含有量の質量比は、優れた洗浄性と耐ダメージ性の両立により優れる点から、０．０００１～１が好ましく、０．００１～０．１がより好ましい。

なお、これらの界面活性剤としては、市販のものを用いればよい。

【０１０８】

＜還元剤（脱酸素剤）＞

洗浄液は、還元剤を含んでいてもよい。

還元剤は、酸化作用を有し、洗浄液に含まれる$OH^-$イオンまたは溶存酸素を酸化する機能を有する化合物であり、脱酸素剤とも称される。

洗浄液は、腐食防止性能に優れる点で、還元剤を含むことが好ましい。

洗浄液に用いる還元剤は特に制限されないが、例えば、ヒドロキシルアミン化合物、アスコルビン酸化合物、カテコール化合物、および還元性硫黄化合物が挙げられる。

【０１０９】

（ヒドロキシルアミン化合物）

洗浄液は、還元剤としてヒドロキシルアミン化合物を含んでいてもよい。

ヒドロキシルアミン化合物は、ヒドロキシルアミン（$NH_2OH$）、ヒドロキシルアミン誘導体、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種を意味する。

また、ヒドロキシルアミン誘導体とは、ヒドロキシルアミン（$NH_2OH$）に少なくとも１つの有機基が置換されてなる化合物を意味する。

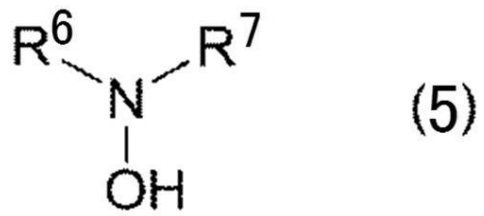
ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体の塩は、ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体の無機酸塩または有機酸塩であってもよい。ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体の塩としては、Ｃｌ、Ｓ、ＮおよびＰからなる群より選択される少なくとも１種の非金属が水素と結合してなる無機酸との塩が好ましく、塩酸塩、硫酸塩、または硝酸塩がより好ましい。

【０１１０】

ヒドロキシルアミン化合物としては、例えば、式（５）で表される化合物が挙げられる。

【０１１１】

【化５】



(5)

【０１１２】

式中、$R^6$、および$R^7$は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～６のアル

キル基を表す。
【０１１３】
Ｒ$^{6}$およびＲ$^{7}$で表される炭素数１～６のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよく、また、同一であっても異なっていてもよい。
式（５）におけるＲ$^{6}$およびＲ$^{7}$としては、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、エチル基またはｎ－プロピル基がより好ましく、エチル基が更に好ましい。
【０１１４】
ヒドロキシルアミン化合物としては、Ｎ－エチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン（ＤＥＨＡ）、またはＮ－ｎ－プロピルヒドロキシルアミンが好ましく、ＤＥＨＡがより好ましい。
ヒドロキシルアミン化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ヒドロキシルアミン化合物は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法によって適宜合成したものを用いてもよい。
【０１１５】
（アスコルビン酸化合物）
洗浄液は、還元剤としてアスコルビン酸化合物を含んでいてもよい。
アスコルビン酸化合物は、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、およびそれらの塩からなる群より選択される少なくとも１種を意味する。
アスコルビン酸誘導体としては、例えば、アスコルビン酸リン酸エステル、およびアスコルビン酸硫酸エステルが挙げられる。
【０１１６】
（カテコール化合物）
洗浄液は、還元剤としてカテコール化合物を含んでいてもよい。
カテコール化合物は、ピロカテコール（ベンゼン－１，２－ジオール）、およびカテコール誘導体からなる群より選択される少なくとも１種を意味する。
カテコール誘導体とは、ピロカテコールに少なくとも１つの置換基が置換されてなる化合物を意味する。カテコール誘導体が有する置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホ基、スルホン酸エステル基、アルキル基（炭素数１～６が好ましく、炭素数１～４がより好ましい）、およびアリール基（フェニル基が好ましい）が挙げられる。カテコール誘導体が置換基として有するカルボキシ基、およびスルホ基は、カチオンとの塩であってもよい。また、カテコール誘導体が置換基として有するアルキル基、およびアリール基は、更に置換基を有していてもよい。
【０１１７】
カテコール化合物としては、例えば、ピロカテコール、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、１，２，４－ベンゼントリオール、およびタイロンが挙げられ、没食子酸が好ましい。
【０１１８】
（還元性硫黄化合物）
洗浄液は、還元剤として還元性硫黄化合物を含んでいてもよい。
還元性硫黄化合物は、硫黄原子を含み、還元剤としての機能を有する化合物であれば特に制限されないが、例えば、メルカプトコハク酸、ジチオジグリセロール、ビス（２，３－ジヒドロキシプロピルチオ）エチレン、３－（２，３－ジヒドロキシプロピルチオ）－２－メチル－プロピルスルホン酸ナトリウム、１－チオグリセロール、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウム、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸、および３－メルカプト－１－プロパノールが挙げられる。
なかでも、ＳＨ基を有する化合物（メルカプト化合物）が好ましく、１－チオグリセロール、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウム、２－メルカプトエタノール、３－メルカプト－１－プロパノール、またはチオグリコール酸がより好ましく、１－チオグリセロールまたはチオグリコール酸が更に好ましい。
【０１１９】

還元剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。金属膜（特にWを含む金属膜）に対する欠陥抑制性能）により優れる点で、洗浄液は、２種以上の還元剤を含むことが好ましい。

洗浄液が還元剤を含む場合、還元剤の含有量（２種以上の還元剤を含む場合は合計含有量）は特に制限されないが、洗浄液の全質量に対して、０．１～４０質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましい。

また、洗浄液が還元剤を含む場合、還元剤の含有量に対するアミン化合物の含有量の質量比は、優れた洗浄性と耐ダメージ性の両立により優れる点から、０．００１～１０が好ましく、０．０１～５がより好ましい。

なお、これらの還元剤は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法に従って合成したものを用いてもよい。

【０１２０】

＜第４級アンモニウム化合物＞

洗浄液は、第４級アンモニウム化合物を含んでいてもよい。

第４級アンモニウム化合物は、窒素原子に４つの炭化水素基（好ましくはアルキル基）が置換してなる第４級アンモニウムカチオンを有する化合物であれば、特に制限されない。第４級アンモニウム化合物としては、例えば、第４級アンモニウム水酸化物、第４級アンモニウムフッ化物、第４級アンモニウム臭化物、第４級アンモニウムヨウ化物、第４級アンモニウムの酢酸塩、および第４級アンモニウムの炭酸塩が挙げられる。

洗浄液は、金属膜（特にＣｕまたはＣｏを含む金属膜）の欠陥抑制性能、および金属膜の腐食防止性能がより優れる点から、第４級アンモニウム化合物を含むことが好ましい。

【０１２１】

第４級アンモニウム化合物としては、下記式（６）で表される第４級アンモニウム水酸化物が好ましい。

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

式中、$R^8$は、置換基としてヒドロキシ基またはフェニル基を有していてもよいアルキル基を表す。４つの$R^8$は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

【０１２２】

$R^8$で表されるアルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基、またはエチル基がより好ましい。

$R^8$で表されるヒドロキシ基またはフェニル基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、２－ヒドロキシエチル基、またはベンジル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または２－ヒドロキシエチル基がより好ましく、メチル基、エチル基、または２－ヒドロキシエチル基が更に好ましい。

【０１２３】

第４級アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＥＡＨ）、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド（ＤＥＤＭＡＨ）、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＭＡＨ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＡＨ）、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＨ）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）、２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリ（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（ＢＴＭＡＨ）、およびセチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

上記の具体例以外の第４級アンモニウム化合物としては、例えば、特開２０１８－１０７３５３号公報の段落［００２１］に記載の化合物が援用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【０１２４】

洗浄液に使用する第４級アンモニウム化合物としては、ＴＭＡＨ、ＴＭＥＡＨ、ＤＥＤＭＡＨ、ＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、ＴＢＡＨ、コリン、またはビス（２－ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく、ＴＭＥＡＨ、ＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、またはＴＢＡＨがより好ましい。

【０１２５】

また、耐ダメージ性に優れる点から、第４級アンモニウム化合物は非対称構造を有することが好ましい。第４級アンモニウム化合物が「非対称構造を有する」とは、窒素原子に置換する４つの炭化水素基がいずれも同一ではないことを意味する。

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

【０１２６】

第４級アンモニウム化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。金属膜（特にＣｕを含む金属膜）に対する欠陥抑制性能により優れる点で、洗浄液は、２種以上の第４級アンモニウム化合物を含むことが好ましい。

洗浄液が第４級アンモニウム化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、０．１～３０質量％が好ましく、１～２５質量％がより好ましい。第４級アンモニウム化合物の含有量は、金属膜（特にWを含む金属膜）に対する欠陥抑制性能に優れる点から、１５質量％以下が更に好ましく、本発明の効果により優れる点から、８質量％以下が特に好ましい。

【０１２７】

＜添加剤＞

洗浄液は、必要に応じて、上記成分以外の添加剤を含んでいてもよい。そのような添加剤としては、ｐＨ調整剤、防食剤、重合体、フッ素化合物、および有機溶剤が挙げられる。

【０１２８】

（ｐＨ調整剤）

洗浄液は、洗浄液のｐＨを調整および維持するためにｐＨ調整剤を含んでいてもよい。ｐＨ調整剤としては、上記成分以外の塩基性化合物および酸性化合物が挙げられる。

【０１２９】

塩基性化合物としては、塩基性有機化合物および塩基性無機化合物が挙げられる。

塩基性有機化合物は、上記のアミン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、および第４級アンモニウム化合物とは異なる化合物である。

【０１３０】

塩基性無機化合物としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、およびアンモニアが挙げられる。

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化セシウムが挙げられる。アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、および水酸化バリウムが挙げられる。

【０１３１】

洗浄液は、塩基性化合物として、上記の化合物以外に、ニトロ、ニトロソ、オキシム、ケトオキシム、アルドオキシム、ニトロン、ラクタム、イソシアニド化合物、カルボヒドラジド等のヒドラジド化合物、および尿素からなる群より選択される少なくとも１種を含んでいてもよい。

また、洗浄液に含まれるアミン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、および／または第４級アンモニウム化合物が、洗浄液のｐＨを下げるための塩基性化合物としての役割を兼ねていてもよい。

これらの塩基性化合物は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法によって適宜合成したものを用いてもよい。

【０１３２】

酸性化合物としては、例えば、無機酸および有機酸が挙げられる。

【０１３３】
無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、ホウ酸、および六フッ化リン酸が挙げられる。また、無機酸の塩を使用してもよく、例えば、無機酸のアンモニウム塩が挙げられ、より具体的には、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、および六フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。
無機酸としては、リン酸、またはリン酸塩が好ましく、リン酸がより好ましい。
【０１３４】
有機酸は、酸性の官能基を有し、水溶液中で酸性（ｐＨが７．０未満）を示す有機化合物であって、上記のキレート剤、および上記のアニオン性界面活性剤のいずれにも含まれない化合物である。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、および酪酸等の低級（炭素数１～４）脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。
【０１３５】
酸性化合物としては、水溶液中で酸または酸イオン（アニオン）となるものであれば、酸性化合物の塩を用いてもよい。
また、洗浄液に含まれるキレート剤、および／またはアニオン性界面活性剤が、洗浄液のｐＨを上げるための酸性化合物としての役割を兼ねていてもよい。
酸性化合物は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法によって適宜合成したものを用いてもよい。
【０１３６】
ｐＨ調整剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
洗浄液がｐＨ調整剤を含む場合、その含有量は、他の成分の種類および量、並びに目的とする洗浄液のｐＨに応じて選択されるが、洗浄液の全質量に対して、０．０１～３質量％が好ましく、０．０５～１質量％がより好ましい。
【０１３７】
洗浄液は、上述した各成分を除く他の防食剤を含んでいてもよい。
他の防食剤としては、例えば、フルクトース、グルコースおよびリボース等の糖類、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびグリセリン等のポリオール、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、およびこれらの共重合体等のポリカルボン酸、ポリビニルピロリドン、シアヌル酸、バルビツール酸およびその誘導体、グルクロン酸、スクアリン酸、α－ケト酸、アデノシンおよびその誘導体、プリン化合物およびその誘導体、フェナントロリン、レゾルシノール、ヒドロキノン、ニコチンアミドおよびその誘導体、フラボノールおよびその誘導体、アントシアニンおよびその誘導体、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。
【０１３８】
重合体としては、特開２０１６－１７１２９４号公報の段落［００４３］～［００４７］に記載の水溶性重合体が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。
フッ素化合物としては、特開２００５－１５０２３６号公報の段落［００１３］～［００１５］に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。
有機溶剤としては、公知の有機溶剤をいずれも使用できるが、アルコール、およびケトン等の親水性有機溶剤が好ましい。有機溶剤は、単独でも２種類以上組み合わせて用いてもよい。
重合体、フッ素化合物、および有機溶剤の使用量は特に制限されず、本発明の効果を妨げない範囲で適宜設定すればよい。
【０１３９】
なお、上記の各成分の洗浄液における含有量は、ガスクロマトグラフィー－質量分析（ＧＣ－ＭＳ：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液体クロマトグラフィー－質量分析（ＬＣ－ＭＳ：Liquid Chromatography-Mass Spectrometry）法、およびイオン交換クロマトグラフィー（ＩＣ：Ion-exchange Chromatography）法等の公知の方法によって測定できる。

【０１４０】
〔洗浄液の物性〕
＜ｐＨ＞
洗浄液は、アルカリ性を示す。即ち、洗浄液のｐＨは、２５℃において、７．０超である。
洗浄液のｐＨは、欠陥抑制性能により優れる点で、２５℃において、８．０以上が好ましく、９．０超がより好ましく、１０．０超が更に好ましい。洗浄液のｐＨの上限は特に制限されないが、２５℃において、１４．０以下が好ましく、１３．０以下がより好ましく、１２．０以下が更に好ましい。
洗浄液のｐＨは、上記のｐＨ調整剤、並びに、上記のアミン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、第４級アンモニウム化合物、キレート剤、およびアニオン性界面活性剤防食剤等のｐＨ調整剤の機能を有する成分を使用することにより、調整すればよい。
なお、洗浄液のｐＨは、公知のｐＨメーターを用いて、ＪＩＳ　Ｚ８８０２－１９８４に準拠した方法により測定できる。
【０１４１】
＜引火点＞
洗浄液は、取扱い時の処理を任意に変更できるに優れる点で、６０℃以上の引火点を有することが好ましく、引火点を有さないことがより好ましい。
本明細書において、引火点とは、ＪＩＳ　Ｋ　２２６５－２：２００７に準拠して測定した引火点を意味し、「引火点を有さない」とは、－３０～３００℃の範囲内において上記の測定方法で測定したときに試料の引火が観測されないことを意味する。
【０１４２】
＜金属含有量＞
洗浄液は、液中に不純物として含まれる金属（Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｚｎ、ＳｎおよびＡｇの金属元素）の含有量（イオン濃度として測定される）がいずれも５質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、１質量ｐｐｍ以下であることがより好ましい。最先端の半導体素子の製造においては、更に高純度の洗浄液が求められることが想定されることから、その金属含有量が１質量ｐｐｍよりも低い値、すなわち、質量ｐｐｂオーダー以下であることが更に好ましく、１００質量ｐｐｂ以下であることが特に好ましい。下限は特に制限されないが、０が好ましい。
【０１４３】
金属含有量の低減方法としては、例えば、洗浄液を製造する際に使用する原材料の段階、または洗浄液の製造後の段階において、蒸留、およびイオン交換樹脂またはフィルタを用いたろ過等の精製処理を行うことが挙げられる。
他の金属含有量の低減方法としては、原材料または製造された洗浄液を収容する容器として、後述する不純物の溶出が少ない容器を用いることが挙げられる。また、洗浄液の製造時に配管等から金属成分が溶出しないように、配管内壁にフッ素系樹脂のライニングを施すことも挙げられる。
【０１４４】
＜粗大粒子＞
洗浄液は、粗大粒子を含んでいてもよいが、その含有量が低いことが好ましい。ここで、粗大粒子とは、粒子の形状を球体とみなした場合における直径（粒径）が０．４μｍ以上である粒子を意味する。
洗浄液における粗大粒子の含有量としては、粒径０．４μｍ以上の粒子の含有量が、洗浄液１ｍＬあたり１０００個以下であることが好ましく、５００個以下であることがより好ましい。下限は特に制限されないが、０が挙げられる。また、上記の測定方法で測定された粒径０．４μｍ以上の粒子の含有量が検出限界以下であることが更に好ましい。
洗浄液に含まれる粗大粒子は、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、および無機固形物等の粒子、並びに洗浄液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、および無機固形物等の粒子であって、最終的に洗浄液中で溶解せずに粒子として

存在するものが該当する。
洗浄液中に存在する粗大粒子の含有量は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して液相で測定できる。
粗大粒子の除去方法としては、例えば、後述するフィルタリング等の精製処理が挙げられる。
【０１４５】
洗浄液は、その原料を複数に分割したキットとしてもよい。
洗浄液をキットとする方法としては、例えば、第１液としてアミン化合物およびキレート剤を含む液組成物を調製し、第２液として他の成分を含む液組成物を調製する態様が挙げられる。
【０１４６】
〔洗浄液の製造〕
洗浄液は、公知の方法により製造できる。以下、洗浄液の製造方法について詳述する。
【０１４７】
＜調液工程＞
洗浄液の調液方法は特に制限されず、例えば、上述した各成分を混合することにより洗浄液を製造できる。上述した各成分を混合する順序、および／またはタイミングは特に制限されず、例えば、精製した純水を入れた容器に、アミン化合物、キレート剤、並びに、界面活性剤、還元剤、第４級アンモニウム化合物、および／またはｐＨ調整剤等の任意成分を順次添加した後、撹拌を行うことにより、調製する方法が挙げられる。また、水および各成分を容器に添加する場合、一括して添加してもよいし、複数回にわたって分割して添加してもよい。
【０１４８】
洗浄液の調液に使用する攪拌装置および攪拌方法は、特に制限されず、攪拌機または分散機として公知の装置を使用すればよい。攪拌機としては、例えば、工業用ミキサー、可搬型攪拌器、メカニカルスターラー、およびマグネチックスターラーが挙げられる。分散機としては、例えば、工業用分散器、ホモジナイザー、超音波分散器、およびビーズミルが挙げられる。
【０１４９】
洗浄液の調液工程における各成分の混合、および後述する精製処理、並びに製造された洗浄液の保管は、４０℃以下で行うことが好ましく、３０℃以下で行うことがより好ましい。また、５℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましい。上記の温度範囲で洗浄液の調液、処理および／または保管を行うことにより、長期間安定に性能を維持できる。
【０１５０】
（精製処理）
洗浄液を調製するための原料のいずれか１種以上に対して、事前に精製処理を行うことが好ましい。精製処理としては、特に制限されず、蒸留、イオン交換、およびろ過等の公知の方法が挙げられる。
精製の程度としては、特に制限されないが、原料の純度が９９質量％以上となるまで精製することが好ましく、原液の純度が９９．９質量％以上となるまで精製することがより好ましい。
【０１５１】
精製処理の具体的な方法としては、原料をイオン交換樹脂またはＲＯ膜（Reverse Osmosis Membrane）に通液する方法、原料の蒸留、および後述するフィルタリングが挙げられる。
精製処理として、上述した精製方法を複数組み合わせて実施してもよい。例えば、原料に対して、ＲＯ膜に通液する１次精製を行った後、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、または混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液する２次精製を実施してもよい。また、精製処理は、複数回実施してもよい。
【０１５２】

（フィルタリング）
フィルタリングに用いるフィルタとしては、従来からろ過に用いられているものであれば特に制限されない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、およびテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、並びにポリエチレンおよびポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度または超高分子量を含む）からなるフィルタが挙げられる。これらの材料のなかでもポリエチレン、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、フッ素樹脂（ＰＴＦＥおよびＰＦＡを含む）、およびポリアミド系樹脂（ナイロンを含む）からなる群より選ばれる材料が好ましく、フッ素樹脂のフィルタがより好ましい。これらの材料により形成されたフィルタを使用して原料のろ過を行うことで、欠陥の原因となり易い極性の高い異物を効果的に除去できる。

【０１５３】
フィルタの臨界表面張力としては、７０～９５ｍＮ／ｍが好ましく、７５～８５ｍＮ／ｍがより好ましい。なお、フィルタの臨界表面張力の値は、製造メーカーの公称値である。臨界表面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、欠陥の原因となり易い極性の高い異物を効果的に除去できる。

【０１５４】
フィルタの孔径は、２～２０ｎｍであることが好ましく、２～１５ｎｍであることがより好ましい。この範囲とすることにより、ろ過詰まりを抑えつつ、原料中に含まれる不純物および凝集物等の微細な異物を確実に除去することが可能となる。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。

【０１５５】
フィルタリングは１回のみであってもよいし、２回以上行ってもよい。フィルタリングを２回以上行う場合、用いるフィルタは同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【０１５６】
また、フィルタリングは室温（２５℃）以下で行うことが好ましく、２３℃以下がより好ましく、２０℃以下が更に好ましい。また、０℃以上が好ましく、５℃以上がより好ましく、１０℃以上が更に好ましい。上記の温度範囲でフィルタリングを行うことにより、原料中に溶解する粒子性の異物および不純物の量を低減し、異物および不純物を効率的に除去できる。

【０１５７】
（容器）
洗浄液（キットまたは後述する希釈液の態様を含む）は、腐食性等の問題が生じない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、および使用できる。

【０１５８】
容器としては、半導体用途向けに、容器内のクリーン度が高く、容器の収容部の内壁から各液への不純物の溶出が抑制された容器が好ましい。そのような容器としては、半導体洗浄液用容器として市販されている各種容器が挙げられ、例えば、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、およびコダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」が挙げられるが、これらに制限されない。
また、洗浄液を収容する容器としては、その収容部の内壁等の各液との接液部が、フッ素系樹脂（パーフルオロ樹脂）、または防錆および金属溶出防止処理が施された金属で形成された容器が好ましい。
容器の内壁は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、およびポリエチレン－ポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂、もしくは、これとは異なる樹脂、または、ステンレス、ハステロイ、インコネル、およびモネル等、防錆および金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

【０１５９】
上記の異なる樹脂としては、フッ素系樹脂（パーフルオロ樹脂）が好ましい。このように、内壁がフッ素系樹脂である容器を用いることで、内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプ

ロピレン樹脂、またはポリエチレン－ポリプロピレン樹脂である容器と比べて、エチレンまたはプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

このような内壁がフッ素系樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラムが挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁、国際公開第２００４／０１６５２６号明細書の第３頁、並びに国際公開第９９／０４６３０９号明細書の第９頁および１６頁に記載の容器も使用できる。

【０１６０】

また、容器の内壁には、上述したフッ素系樹脂の他に、石英および電解研磨された金属材料（すなわち、電解研磨済みの金属材料）も好ましく用いられる。

上記電解研磨された金属材料の製造に用いられる金属材料は、クロムおよびニッケルからなる群より選択される少なくとも１種を含み、クロムおよびニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料であることが好ましい。そのような金属材料としては、例えば、ステンレス鋼、およびニッケル－クロム合金が挙げられる。

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

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

【０１６１】

金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の段落［００１１］－［００１４］、および特開２００８－２６４９２９号公報の段落［００３６］－［００４２］に記載された方法を使用できる。

【０１６２】

これらの容器は、洗浄液を充填する前にその内部が洗浄されることが好ましい。洗浄に使用される液体は、その液中における金属不純物量が低減されていることが好ましい。洗浄液は、製造後にガロン瓶またはコート瓶等の容器にボトリングし、輸送、保管されてもよい。

【０１６３】

保管における洗浄液中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度９９．９９９９５体積％以上の不活性ガス（窒素、またはアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送、および保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から２０℃の範囲に温度制御してもよい。

【０１６４】

（クリーンルーム）

洗浄液の製造、容器の開封および洗浄、洗浄液の充填を含めた取り扱い、処理分析、並びに測定は、全てクリーンルームで行うことが好ましい。クリーンルームは、ＩＳＯ（国際標準化機構）１４６４４－１のクリーンルーム基準を満たすことが好ましい。なかでも、ＩＳＯクラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、およびＩＳＯクラス４のいずれかを満たすことがより好ましく、ＩＳＯクラス１またはＩＳＯクラス２を満たすことが更に好ましく、ＩＳＯクラス１を満たすことが特に好ましい。

【０１６５】

＜希釈工程＞

上述した洗浄液は、水等の希釈剤を用いて希釈する希釈工程を経た後、半導体基板の洗浄に供されることが好ましい。

【０１６６】

希釈工程における洗浄液の希釈率は、各成分の種類、および含有量、並びに洗浄対象である半導体基板に応じて適宜調整すればよいが、希釈前の洗浄液に対する希釈洗浄液の比率は、質量比で５０～５００００倍が好ましく、２００～３００００倍がより好ましく、５００～１００００倍が更に好ましい。

また、欠陥抑制性能により優れる点で、洗浄液は水で希釈されることが好ましい。

【０１６７】
希釈前後におけるｐＨの変化（希釈前の洗浄液のｐＨと希釈洗浄液のｐＨとの差分）は、１．０以下が好ましく、０．８以下がより好ましく、０．５以下が更に好ましい。
また、希釈洗浄液のｐＨは、２５℃において、７．０超が好ましく、７．５以上がより好ましく、８．０以上が更に好ましい。希釈洗浄液のｐＨの上限は、２５℃において、１３．０以下が好ましく、１２．５以下がより好ましく、１２．０以下が更に好ましい。
【０１６８】
洗浄液を希釈する希釈工程の具体的な方法は特に制限されず、上記の洗浄液の調液工程に準じて行えばよい。希釈工程で使用する攪拌装置、および攪拌方法もまた、特に制限されず、上記の洗浄液の調液工程において挙げた公知の攪拌装置を使用して行えばよい。
【０１６９】
希釈工程に用いる水に対しては、事前に精製処理を行うことが好ましい。また、希釈工程により得られた希釈洗浄液に対して、精製処理を行うことが好ましい。
精製処理としては、特に制限されず、上述した洗浄液に対する精製処理として記載した、イオン交換樹脂またはＲＯ膜を用いたイオン成分低減処理、およびフィルタリングを用いた異物除去が挙げられ、これらのうちいずれかの処理を行うことが好ましい。
【０１７０】
希釈洗浄液におけるアミン化合物の含有量は、希釈洗浄液の全質量に対して、０．０１～０．１質量％が好ましく、０．０１５～０．０５質量％がより好ましく、０．０２～０．０４質量％が更に好ましい。
希釈洗浄液におけるキレート剤の含有量は、希釈洗浄液の全質量に対して、０．００００５～０．０１質量％が好ましく、０．０００１～０．００８質量％がより好ましく、０．０００１～０．００５質量％が更に好ましい。
希釈洗浄液が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、希釈洗浄液の全質量に対して、０．０００００５～０．００２５質量％が好ましく、０．０００００１～０．００１５質量％がより好ましく、０．０００００５～０．０００５質量％が更に好ましい。
希釈洗浄液が還元剤を含む場合、還元剤の含有量は、希釈洗浄液の全質量に対して、０．０００００５～０．０２質量％が好ましく、０．０００５～０．０１質量％がより好ましい。
希釈洗浄液が第４級アンモニウム化合物を含む場合、第４級アンモニウム化合物の含有量は、希釈洗浄液の全質量に対して、０．０００００５～０．０１５質量％が好ましく、０．０００５～０．０１質量％がより好ましい。
【０１７１】
［洗浄液の用途］
洗浄液は、化学機械研磨（ＣＭＰ）処理が施された半導体基板を洗浄する洗浄工程に使用される。また、洗浄液は、半導体基板の製造プロセスにおける半導体基板の洗浄に使用することもできる。
なお、上述のとおり、実際の半導体基板の洗浄には、洗浄液を希釈して得られる希釈洗浄液が使用される。
【０１７２】
〔洗浄対象物〕
洗浄液の洗浄対象物としては、例えば、金属含有物を有する半導体基板が挙げられる。
なお、本明細書における「半導体基板上」とは、例えば、半導体基板の表裏、側面、および、溝内のいずれも含む。また、半導体基板上の金属含有物とは、半導体基板の表面上に直接金属含有物がある場合のみならず、半導体基板上に他の層を介して金属含有物がある場合も含む。
【０１７３】
金属含有物に含まれる金属は、例えば、Ｃｕ（銅）、Ｃｏ（コバルト）、Ｔｉ（チタン）、Ｔａ（タンタル）、Ｒｕ（ルテニウム）、Ｗ（タングステン）、Ｃｒ（クロム）、Ｈｆ（ハフニウム）、Ｏｓ（オスミウム）、Ｐｔ（白金）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｍｎ（マン

ガン）、Ｃｕ（銅）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｍｏ（モリブデン）、Ｌａ（ランタン）、および、Ｉｒ（イリジウム）からなる群より選択される少なくとも１種の金属Ｍが挙げられる。

【０１７４】

金属含有物は、金属（金属原子）を含む物質でありさえすればよく、例えば、金属Ｍの単体、金属Ｍを含む合金、金属Ｍの酸化物、金属Ｍの窒化物、および、金属Ｍの酸窒化物が挙げられる。

また、金属含有物は、これらの化合物のうちの２種以上を含む混合物でもよい。

なお、上記酸化物、窒化物、および、酸窒化物は、金属を含む、複合酸化物、複合窒化物、および、複合酸窒化物でもよい。

金属含有物中の金属原子の含有量は、金属含有物の全質量に対して、１０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上が更に好ましい。上限は、金属含有物が金属そのものであってもよいことから、１００質量％である。

【０１７５】

半導体基板は、金属Ｍ含有物を有することが好ましく、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｒｕ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種の金属を含む金属含有物を有することがより好ましく、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｒｕ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種の金属を含む金属含有物を有することが更に好ましい。

【０１７６】

洗浄液の洗浄対象物である半導体基板は、特に制限されず、例えば、半導体基板を構成するウエハの表面に、金属配線膜、バリアメタル、および絶縁膜を有する基板が挙げられる。

【０１７７】

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

シリコンウエハとしては、シリコンウエハに５価の原子（例えば、リン（Ｐ）、ヒ素（Ａｓ）、およびアンチモン（Ｓｂ）等）をドープしたｎ型シリコンウエハ、並びにシリコンウエハに３価の原子（例えば、ホウ素（Ｂ）、およびガリウム（Ｇａ）等）をドープしたｐ型シリコンウエハであってもよい。シリコンウエハのシリコンとしては、例えば、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン、およびポリシリコンのいずれであってもよい。

なかでも、洗浄液は、シリコンウエハ、シリコンカーバイドウエハ、およびシリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハに有用である。

【０１７８】

半導体基板は、上記したウエハに絶縁膜を有していてもよい。

絶縁膜の具体例としては、シリコン酸化膜（例えば、二酸化ケイ素（$SiO_2$）膜、およびオルトケイ酸テトラエチル（$Si(OC_2H_5)_4$）膜（ＴＥＯＳ膜）等）、シリコン窒化膜（例えば、窒化シリコン（$Si_3N_4$）、および窒化炭化シリコン（ＳｉＮＣ）等）、並びに、低誘電率（Ｌｏｗ－ｋ）膜（例えば、炭素ドープ酸化ケイ素（ＳｉＯＣ）膜、およびシリコンカーバイド（ＳｉＣ）膜等）が挙げられる。

【０１７９】

半導体基板がウエハ表面に有する金属膜としては、銅（Ｃｕ）を主成分とする膜（銅含有膜）、コバルト（Ｃｏ）を主成分とする膜（コバルト含有膜）、タングステン（Ｗ）を主成分とする膜（タングステン含有膜）、並びにＣｕ、ＣｏおよびＷからなる群より選択される１種以上を含む合金で構成された金属膜が挙げられる。

【０１８０】

銅含有膜としては、例えば、金属銅のみからなる配線膜（銅配線膜）、および金属銅と

他の金属とからなる合金製の配線膜（銅合金配線膜）が挙げられる。
銅合金配線膜の具体例としては、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、タンタル（Ｔａ）、およびタングステン（Ｗ）から選ばれる１種以上の金属と銅とからなる合金製の配線膜が挙げられる。より具体的には、銅－アルミニウム合金配線膜（ＣｕＡｌ合金配線膜）、銅－チタン合金配線膜（ＣｕＴｉ合金配線膜）、銅－クロム合金配線膜（ＣｕＣｒ合金配線膜）、銅－マンガン合金配線膜（ＣｕＭｎ合金配線膜）、銅－タンタル合金配線膜（ＣｕＴａ合金配線膜）、および銅－タングステン合金配線膜（ＣｕＷ合金配線膜）が挙げられる。
【０１８１】
コバルト含有膜（コバルトを主成分とする金属膜）としては、例えば、金属コバルトのみからなる金属膜（コバルト金属膜）、および金属コバルトと他の金属とからなる合金製の金属膜（コバルト合金金属膜）が挙げられる。
コバルト合金金属膜の具体例としては、チタン（Ｔｉ）、クロム（Ｃｒ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、モリブデン（Ｍｏ）、パラジウム（Ｐｄ）、タンタル（Ｔａ）、およびタングステン（Ｗ）から選ばれる１種以上の金属とコバルトとからなる合金製の金属膜が挙げられる。より具体的には、コバルト－チタン合金金属膜（ＣｏＴｉ合金金属膜）、コバルト－クロム合金金属膜（ＣｏＣｒ合金金属膜）、コバルト－鉄合金金属膜（ＣｏＦｅ合金金属膜）、コバルト－ニッケル合金金属膜（ＣｏＮｉ合金金属膜）、コバルト－モリブデン合金金属膜（ＣｏＭｏ合金金属膜）、コバルト－パラジウム合金金属膜（ＣｏＰｄ合金金属膜）、コバルト－タンタル合金金属膜（ＣｏＴａ合金金属膜）、およびコバルト－タングステン合金金属膜（ＣｏＷ合金金属膜）が挙げられる。
洗浄液は、コバルト含有膜を有する基板に有用である。コバルト含有膜のうち、コバルト金属膜は配線膜として使用されることが多く、コバルト合金金属膜はバリアメタルとして使用されることが多い。
【０１８２】
また、洗浄液を、半導体基板を構成するウエハの上部に、少なくとも銅含有配線膜と、金属コバルトのみから構成され、銅含有配線膜のバリアメタルである金属膜（コバルトバリアメタル）とを有し、銅含有配線膜とコバルトバリアメタルとが基板表面において接触している基板の洗浄に使用することが好ましい場合がある。
【０１８３】
タングステン含有膜（タングステンを主成分とする金属膜）としては、例えば、タングステンのみからなる金属膜（タングステン金属膜）、およびタングステンと他の金属とからなる合金製の金属膜（タングステン合金金属膜）が挙げられる。
タングステン合金金属膜の具体例としては、例えば、タングステン－チタン合金金属膜（ＷＴｉ合金金属膜）、およびタングステン－コバルト合金金属膜（ＷＣｏ合金金属膜）が挙げられる。
タングステン含有膜は、バリアメタルとして使用されることが多い。
【０１８４】
半導体基板を構成するウエハ上に、上記の絶縁膜、銅含有配線膜、コバルト含有膜、およびタングステン含有膜を形成する方法としては、この分野で行われる方法であれば特に制限されない。
絶縁膜の形成方法としては、例えば、半導体基板を構成するウエハに対して、酸素ガス存在下で熱処理を行うことによりシリコン酸化膜を形成し、次いで、シランおよびアンモニアのガスを流入して、化学気相蒸着（ＣＶＤ：Chemical Vapor Deposition）法によりシリコン窒化膜を形成する方法が挙げられる。
銅含有配線膜、コバルト含有膜、およびタングステン含有膜の形成方法としては、例えば、上記の絶縁膜を有するウエハ上に、レジスト等の公知の方法で回路を形成し、次いで、鍍金またはＣＶＤ法の方法により、銅含有配線膜、コバルト含有膜、またはタングステン含有膜を形成する方法が挙げられる。
【０１８５】

＜ＣＭＰ処理＞
ＣＭＰ処理は、例えば、金属配線膜、バリアメタル、および絶縁膜を有する基板の表面を、研磨微粒子（砥粒）を含む研磨スラリーを用いる化学作用と機械的研磨の複合作用で平坦化する処理である。
ＣＭＰ処理が施された半導体基板の表面には、ＣＭＰ処理で使用した砥粒（例えば、シリカおよびアルミナ等）、研磨された金属配線膜、およびバリアメタルに由来する金属不純物（金属残渣）等の不純物が残存することがある。これらの不純物は、例えば、配線間を短絡させ、半導体基板の電気的特性を劣化させるおそれがあるため、ＣＭＰ処理が施された半導体基板は、これらの不純物を表面から除去するための洗浄処理に供される。
ＣＭＰ処理が施された半導体基板の具体例としては、精密工学会誌　Ｖｏｌ．８４、Ｎｏ．３、２０１８に記載のＣＭＰ処理が施された基板が挙げられるが、これに制限されるものではない。
【０１８６】
〔半導体基板の洗浄方法〕
半導体基板の洗浄方法は、上記の洗浄液を用いて、ＣＭＰ処理が施された半導体基板を洗浄する洗浄工程を含むものであれば特に制限されない。半導体基板の洗浄方法は、上記の希釈工程で得られる希釈洗浄液をＣＭＰ処理が施された半導体基板に適用して洗浄する工程を含むことが、好ましい。
【０１８７】
洗浄液を用いて半導体基板を洗浄する洗浄工程は、ＣＭＰ処理された半導体基板に対して行われる公知の方法であれば特に制限されず、半導体基板に洗浄液を供給しながらブラシ等の洗浄部材を半導体基板の表面に物理的に接触させて残渣物を除去するブラシスクラブ洗浄、洗浄液に半導体基板を浸漬する浸漬式、半導体基板を回転させながら洗浄液を滴下するスピン（滴下）式、および洗浄液を噴霧する噴霧（スプレー）式等の、この分野で行われる様式を適宜採用してもよい。浸漬式の洗浄では、半導体基板の表面に残存する不純物をより低減できる点で、半導体基板が浸漬している洗浄液に対して超音波処理を施すことが好ましい。
上記洗浄工程は、１回のみ実施してもよく、２回以上実施してもよい。２回以上洗浄する場合には同じ方法を繰り返してもよいし、異なる方法を組み合わせてもよい。
【０１８８】
半導体基板の洗浄方法としては、枚葉方式、およびバッチ方式のいずれを採用してもよい。枚葉方式とは、半導体基板を１枚ずつ処理する方式であり、バッチ方式とは、複数枚の半導体基板を同時に処理する方式である。
【０１８９】
半導体基板の洗浄に用いる洗浄液の温度は、この分野で行われる温度であれば特に制限されない。室温（２５℃）で洗浄が行われることが多いが、洗浄性の向上および部材への対ダメージ性の抑制を考慮して、温度は任意に選択できる。洗浄液の温度としては、１０～６０℃が好ましく、１５～５０℃がより好ましい。
【０１９０】
半導体基板の洗浄における洗浄時間は、洗浄液に含まれる成分の種類および含有量に依存するため一概に言えるものではないが、実用的には、１０秒間～２分間が好ましく、２０秒間～１分３０秒間がより好ましく、３０秒間～１分間が更に好ましい。
【０１９１】
半導体基板の洗浄工程における洗浄液の供給量（供給速度）は特に制限されないが、５０～５０００ｍＬ／分が好ましく、５００～２０００ｍＬ／分がより好ましい。
【０１９２】
半導体基板の洗浄において、洗浄液の洗浄能力をより増進するために、機械的撹拌方法を用いてもよい。
機械的撹拌方法としては、例えば、半導体基板上で洗浄液を循環させる方法、半導体基板上で洗浄液を流過または噴霧させる方法、および超音波またはメガソニックにて洗浄液

を撹拌する方法が挙げられる。
【０１９３】
上記の半導体基板の洗浄の後に、半導体基板を溶剤ですすいで清浄する工程（以下「リンス工程」と称する。）を行ってもよい。
リンス工程は、半導体基板の洗浄工程の後に連続して行われ、リンス溶剤（リンス液）を用いて５秒間～５分間にわたってすすぐ工程であることが好ましい。リンス工程は、上述の機械的撹拌方法を用いて行ってもよい。
【０１９４】
リンス溶剤としては、例えば、水（好ましくは脱イオン（ＤＩ：De Ionize）水）、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、Ｎ－メチルピロリジノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。また、ｐＨが８超である水性リンス液（希釈した水性の水酸化アンモニウム等）を利用してもよい。
リンス溶剤を半導体基板に接触させる方法としては、上述した洗浄液を半導体基板に接触させる方法を同様に適用できる。
【０１９５】
また、上記リンス工程の後に、半導体基板を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。
乾燥方法としては、特に制限されず、例えば、スピン乾燥法、半導体基板上に乾性ガスを流過させる方法、ホットプレートもしくは赤外線ランプのような加熱手段によって基板を加熱する方法、マランゴニ乾燥法、ロタゴニ乾燥法、ＩＰＡ（イソプロピルアルコール）乾燥法、およびそれらの任意の組み合わせが挙げられる。
【実施例】
【０１９６】
以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、および割合等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されない。
【０１９７】
以下の実施例において、洗浄液のｐＨは、ｐＨメーター（株式会社堀場製作所製、型式「Ｆ－７４」）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ８８０２－１９８４に準拠して２５℃において測定した。
また、実施例および比較例の洗浄液の製造にあたって、容器の取り扱い、洗浄液の調液、充填、保管および分析測定は、全てＩＳＯクラス２以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。測定精度向上のため、洗浄液の金属含有量の測定において、検出限界以下のものの測定を行う際には、洗浄液を体積換算で１００分の１に濃縮して測定を行い、濃縮前の溶液の濃度に換算して含有量の算出を行った。
【０１９８】
［洗浄液の原料］
洗浄液を製造するために、以下の化合物を使用した。
【０１９９】
〔アミン化合物〕
・　２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（ＡＭＰ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　２－（メチルアミノ）－２－メチル－１－プロパノール（Ｎ－ＭＡＭＰ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　モノエタノールアミン（ＭＥＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　ジエタノールアミン（ＤＥＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　トリスヒドロキシメチルアミノメタン（Ｔｒｉｓ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　ジエチレングリコールアミン（ＤＥＧＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　エチレンジアミン（ＥＤＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・　１，３－プロパンジアミン（ＰＤＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製

・ ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン（ＡＥＰ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ １，４－ビス（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン（ＢＨＥＰ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ １，４－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン（ＢＡＰＰ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ ビス（アミノプロピル）エチレンジアミン（ＢＡＰＥＤＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ エチルアミン：富士フイルム和光純薬（株）製（化合物（ａ）に該当する。）
・ トリエチルアミン：富士フイルム和光純薬（株）製（化合物（ａ）に該当する。）
・ プロピルアミン：富士フイルム和光純薬（株）製（化合物（ａ）に該当する。）

【０２００】

〔キレート剤〕

・ ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）（ＥＤＴＰＯ）：サーモフォス社製「Ｄｅｑｕｅｓｔ ２０６６」
・ グリシン：富士フイルム和光純薬（株）製
・ クエン酸：扶桑化学工業（株）製
・ イミノジ酢酸（ＩＤＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ システイン：富士フイルム和光純薬（株）製
・ １－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）：サーモフォス社製「Ｄｅｑｕｅｓｔ ２０００」

【０２０１】

〔界面活性剤〕

・ ラウリルジフェニルエーテルジスルホン酸（ＬＤＰＥＤＳＡ）：アニオン性界面活性剤、竹本油脂（株）製「タケサーフ Ａ－４３－Ｎ」
・ ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＢＳＡ）：アニオン性界面活性剤、富士フイルム和光純薬（株）製

【０２０２】

〔還元剤〕

・ ジエチルヒドロキシルアミン（ＤＥＨＡ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ 没食子酸：富士フイルム和光純薬（株）製

【０２０３】

〔第４級アンモニウム化合物〕

・ トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＥＡＨ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＡＨ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＨ）：富士フイルム和光純薬（株）製
・ テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）：富士フイルム和光純薬（株）製

【０２０４】

〔ｐＨ調整剤〕

・ アンモニア水（$NH_3$）：富士フイルム和光純薬（株）製

【０２０５】

また、本実施例における洗浄液の製造、および洗浄液の希釈工程では、市販の超純水（富士フイルム和光純薬（株）製）を用いた。

【０２０６】

[洗浄液の製造]

次に、洗浄液の製造方法について、実施例１を例に説明する。

超純水に、アミン化合物としてのＡＭＰ、キレート剤としてのＤＴＰＡ、界面活性剤としてのＬＤＰＥＤＳＡ、およびｐＨ調整剤としてのアンモニア（$NH_3$）を、表１に記載の含有量となる量にそれぞれ添加した。なおアンモニアは、アンモニア水として添加した。得られた混合液を撹拌機を用いて十分に攪拌することにより、実施例１の洗浄液を得た。

【０２０７】

実施例１の製造方法に準じて、表１に示す組成を有する実施例２～５２および比較例１～５の洗浄液を、それぞれ製造した。

【０２０８】

表１～表３中、「量（％）」欄は、各成分の、洗浄液の全質量に対する含有量を示す。

「比率１」欄の数値は、水の含有量に対するアミン化合物の含有量（複数使用した場合は合計含有量である。以下同じ。）（アミン化合物の含有量／水の含有量）の質量比を示す。

「比率２」欄の数値は、キレート剤の含有量に対するアミン化合物の含有量（アミン化合物の含有量／キレート剤の含有量）の質量比を示す。

「比率３」欄の数値は、界面活性剤の含有量に対するアミン化合物の含有量（アミン化合物の含有量／界面活性剤の含有量）の質量比を示す。

「比率４」欄の数値は、還元剤の含有量に対するアミン化合物の含有量（アミン化合物の含有量／還元剤の含有量）の質量比を示す。

「洗浄液ｐＨ」欄の数値は、上記のｐＨメーターにより測定した洗浄液の２５℃におけるｐＨを示す。

【０２０９】

［欠陥抑制性能の評価］

上記の方法で製造した洗浄液を用いて、化学機械研磨を施した金属膜を洗浄した際の欠陥抑制性能を評価した。

各実施例および各比較例の洗浄液１ｍＬを分取し、超純水により表１～表３の「希釈率」欄に示す倍率（体積比）で希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した。

表面に銅、コバルト、またはタングステンからなる金属膜を有するウエハ（直径８インチ）を、ＦＲＥＸ２００（研磨装置、荏原製作所社製）を用いて研磨した。研磨液として、Ｃｕ含有膜を有するウエハおよびＣｏ含有膜を有するウエハに対してはＣＳＬ５２２０Ｃ（商品名、富士フイルムプラナーソルーションズ社製）を、Ｗ含有膜を有するウエハに対してはＷ２０００（商品名、キャボット社製）をそれぞれ使用した。研磨圧力は２．０ｐｓｉであり、研磨液の供給速度は０．２８ｍＬ／（分・$cm^2$）であった。研磨時間は６０秒間であった。

その後、室温（２３℃）に調整した各希釈洗浄液のサンプルを用いて、研磨されたウエハに対してスクラブ洗浄を６０分間行い、次いで、乾燥処理した。

【０２１０】

欠陥検出装置（ＡＭＡＴ社製、ＣｏｍＰｌｕｓＩＩ）を用いて、得られたウエハの研磨面における長さが０．１μｍ以上である欠陥の数を検出し、下記の評価基準により洗浄液の欠陥抑制性能を評価した。それらの結果を表１～表３に示す。

「Ａ」：ウエハあたりの欠陥数が５０個以下

「Ｂ」：ウエハあたりの欠陥数が５０個超え２００個以下

「Ｃ」：ウエハあたりの欠陥数が２００個超え５００個以下

「Ｄ」：ウエハあたりの欠陥数が５００個超え

【０２１１】

［保存安定性の評価］

上記の方法で製造した洗浄液を用いて、保存安定性を評価した。

上記の方法に従って製造された各実施例および各比較例の洗浄液を半導体洗浄液用の容器に充填した。各洗浄液を収容した容器を、温度４０℃、および湿度５０％ＲＨの恒温槽内に入れて、恒温槽内で６ヶ月間保存した。

保存試験を行った各実施例および各比較例の洗浄液１ｍＬを分取して、超純水により表

１～表３の「希釈率」欄に示す倍率（体積比）で希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した。次いで、上述の欠陥抑制性能の評価方法に従って、得られたウエハの研磨面における欠陥数を検出した。

上述の欠陥抑制性能の評価試験で検出された欠陥数（製造直後の欠陥数）に対する、保存試験後において検出された欠陥数（保存試験後の欠陥数）の増加分から、下記の評価基準により、洗浄液の保存安定性を評価した。それらの結果を表１～表３に示す。

「Ａ」：保存試験前後で増加したウエハあたりの欠陥数が１００個以下

「Ｂ」：保存試験前後で増加したウエハあたりの欠陥数が１００個超え３００個以下

「Ｃ」：保存試験前後で増加したウエハあたりの欠陥数が３００個超え５００個以下

「Ｄ」：保存試験前後で増加したウエハあたりの欠陥数が５００個超え

【０２１２】

【表１】

| 表1 | 洗浄液 組成 | | | | | | | | | | | | | | 比率3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 水 | アミン化合物 | | | | 比率1 | キレート剤 | | | | 比率2 | 界面活性剤 | | | |
| | 量(%) | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | | |
| 実施例1 | 54.2 | AMP | 45.0 | | | 0.83 | DTPA | 0.6 | | | 75.0 | LDPEDSA | 0.11 | | 400 |
| 実施例2 | 39.0 | AMP | 60.0 | | | 1.54 | DTPA | 0.8 | | | 75.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例3 | 23.7 | AMP | 75.0 | | | 3.17 | DTPA | 1.0 | | | 75.0 | LDPEDSA | 0.19 | | 400 |
| 実施例4 | 13.6 | AMP | 85.0 | | | 6.25 | DTPA | 1.1 | | | 79.7 | LDPEDSA | 0.20 | | 425 |
| 実施例5 | 36.8 | AMP | 60.0 | | | 1.63 | EDTPO | 3.0 | | | 20.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例6 | 38.6 | AMP | 60.0 | | | 1.56 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 50.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例7 | 57.6 | AMP | 26.0 | | | 0.45 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 21.7 | LDPEDSA | 0.15 | | 173 |
| 実施例8 | 42.6 | AMP | 26.0 | | | 0.61 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 21.7 | LDPEDSA | 0.15 | | 173 |
| 実施例9 | 33.6 | AMP | 60.0 | | | 1.79 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 50.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例10 | 39.0 | AMP | 60.0 | | | 1.54 | クエン酸 | 0.8 | | | 75.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例11 | 39.4 | AMP | 60.0 | | | 1.52 | IDA | 0.4 | | | 150.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例12 | 38.4 | AMP | 60.0 | | | 1.56 | IDA | 0.4 | | | 150.0 | LDPEDSA | 0.15 | | 400 |
| 実施例13 | 39.3 | AMP | 60.0 | | | 1.53 | IDA | 0.4 | | | 150.0 | LDPEDSA<br>DBSA | 0.15<br>0.10 | | 240 |
| 実施例14 | 27.0 | AMP | 50.0 | Iチルアミン | 0.020 | 1.85 | EDTPO | 3.0 | | | 16.7 | | | | |
| 実施例15 | 29.2 | AMP | 50.0 | Iチルアミン | 0.010 | 1.71 | HEDP | 0.8 | | | 62.5 | | | | |
| 実施例16 | 28.8 | AMP | 50.0 | Iチルアミン | 0.016 | 1.74 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 41.7 | | | | |
| 実施例17 | 27.8 | AMP | 26.0 | Iチルアミン | 0.016 | 0.94 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 21.7 | | | | |
| 実施例18 | 28.8 | AMP | 30.0 | Iチルアミン | 0.016 | 1.04 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 25.0 | | | | |
| 実施例19 | 28.8 | AMP | 40.0 | Iチルアミン | 0.016 | 1.39 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 33.3 | | | | |
| 実施例20 | 26.8 | AMP | 50.0 | Iチルアミン | 0.016 | 1.87 | DTPA | 0.8 | クエン | 0.4 | 41.7 | | | | |

【０２１３】

【表２】

| 表1（続き） | 洗浄液 組成（続き） | | | | | | | | 洗浄液 pH | 希釈率 | 欠陥抑制性能 | | | | 欠陥抑制性能（保存試験後） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 還元剤 | | 比率4 | 第4級アンモニウム化合物 | | pH調整剤 | | | | | 研磨対象 | | | | 研磨対象 | | | |
| | 種類 | 量（%） | | 種類 | 量（%） | 種類 | 量（%） | | | | Cu | W | Co | | Cu | W | Co | |
| 実施例1 | | | | | | $NH_3$ | 0.075 | | 11.5 | 1500 | B | B | B | | B | B | B | |
| 実施例2 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例3 | | | | | | $NH_3$ | 0.125 | | 11.5 | 2500 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例4 | | | | | | $NH_3$ | 0.133 | | 11.5 | 2833 | B | C | C | | B | B | B | |
| 実施例5 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.3 | 2000 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例6 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.7 | 2000 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例7 | DEHA | 10.0 | 2.60 | TMEAH | 5.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 12.0 | 1300 | B | B | B | | B | B | B | |
| 実施例8 | DEHA | 20.0 | 1.30 | TMEAH | 10.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 13.0 | 1300 | B | B | B | | B | B | B | |
| 実施例9 | | | | TEAH | 5.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 13.0 | 2000 | A | B | A | | A | A | A | |
| 実施例10 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.8 | 2000 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例11 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.8 | 2000 | B | B | B | | A | A | A | |
| 実施例12 | | | | TPAH | 1.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 12.1 | 2000 | A | B | A | | A | A | A | |
| 実施例13 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.8 | 2000 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例14 | DEHA | 20.0 | 2.50 | | | | | | 11.2 | 1667 | A | B | A | | A | A | A | |
| 実施例15 | DEHA | 20.0 | 2.50 | | | | | | 11.5 | 1667 | A | B | A | | A | A | A | |
| 実施例16 | DEHA | 20.0 | 2.50 | | | | | | 11.6 | 1667 | A | B | A | | A | A | A | |
| 実施例17 | DEHA | 25.0 | 1.04 | TEAH | 20.0 | | | | 13.5 | 1300 | A | C | A | | B | B | B | |
| 実施例18 | DEHA | 20.0 | 1.50 | TEAH | 20.0 | | | | 13.5 | 1500 | A | C | A | | A | B | B | |
| 実施例19 | DEHA | 20.0 | 2.00 | TEAH | 10.0 | | | | 13.0 | 2000 | A | B | A | | A | B | B | |
| 実施例20 | DEHA | 20.0 | 2.50 | TEAH | 2.0 | | | | 12.5 | 2500 | A | B | A | | A | A | B | |

【０２１４】

【表３】

| 表2 | 洗浄液 組成 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 水 | アミン化合物 | | | | 比率1 | キレート剤 | | | | 比率2 | 界面活性剤 | | 比率3 |
| | 量(%) | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | |
| 実施例21 | 23.8 | AMP | 50.0 | エチルアミン | 0.016 | 2.10 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | | | |
| 実施例22 | 29.2 | AMP | 50.0 | エチルアミン | 0.005 | 1.71 | クエン酸 | 0.8 | | | 62.5 | | | |
| 実施例23 | 29.6 | AMP | 50.0 | エチルアミン | 0.004 | 1.69 | IDA | 0.4 | | | 125.0 | | | |
| 実施例24 | 33.8 | AMP | 60.0 | N-MAMP | 4.8 | 1.92 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 54.0 | LDPEDSA | 0.15 | 432 |
| 実施例25 | 34.6 | AMP | 60.0 | N-MAMP | 4.0 | 1.85 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 53.3 | LDPEDSA | 0.15 | 427 |
| 実施例26 | 35.6 | AMP | 60.0 | N-MAMP | 3.0 | 1.77 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 52.5 | LDPEDSA | 0.15 | 420 |
| 実施例27 | 36.6 | AMP | 60.0 | N-MAMP | 2.0 | 1.70 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 51.7 | LDPEDSA | 0.15 | 413 |
| 実施例28 | 37.6 | AMP | 60.0 | N-MAMP | 1.0 | 1.62 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 50.8 | LDPEDSA | 0.15 | 407 |
| 実施例29 | 48.4 | MEA | 50.0 | エチルアミン | 0.30 | 1.04 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.9 | LDPEDSA | 0.15 | 335 |
| 実施例30 | 47.7 | DEA | 50.0 | エチルアミン | 1.00 | 1.07 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 42.5 | LDPEDSA | 0.15 | 340 |
| 実施例31 | 48.5 | Tris | 50.0 | エチルアミン | 0.20 | 1.04 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.8 | LDPEDSA | 0.15 | 335 |
| 実施例32 | 38.5 | Tris | 50.0 | エチルアミン | 0.20 | 1.31 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.8 | LDPEDSA | 0.15 | 335 |
| 実施例33 | 48.6 | DEGA | 50.0 | ジエチルアミン | 0.05 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 334 |
| 実施例34 | 46.6 | DEGA | 50.0 | ジエチルアミン | 0.05 | 1.07 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 334 |
| 実施例35 | 41.6 | DEGA | 50.0 | ジエチルアミン | 0.05 | 1.20 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 334 |
| 実施例36 | 48.6 | EDA | 50.0 | エチルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 |
| 実施例37 | 48.6 | PDA | 50.0 | プロピルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 |
| 実施例38 | 48.6 | AMP | 50.0 | プロピルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 |
| 実施例39 | 48.6 | DEGA | 50.0 | プロピルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 |
| 実施例40 | 46.7 | DETA | 50.0 | エチルアミン | 2.00 | 1.11 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 43.3 | LDPEDSA | 0.15 | 347 |

【０２１５】

【表４】

| 表2（続き） | 洗浄液 組成（続き） | | | | | | | | 洗浄液 pH | 希釈率 | 欠陥抑制性能 | | | 欠陥抑制性能（保存試験後） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 還元剤 | | 比率4 | 第4級アンモニウム化合物 | | pH調整剤 | | | | | 研磨対象 | | | 研磨対象 | | | |
| | 種類 | 量（%） | | 種類 | 量（%） | 種類 | 量（%） | | | | Cu | W | Co | Cu | W | Co |
| 実施例21 | DEHA 没食子酸 | 20.0 5.0 | 2.00 | | | | | | 12.9 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例22 | DEHA | 20.0 | 2.50 | | | | | | 11.7 | 1667 | A | B | A | A | A | A |
| 実施例23 | DEHA | 20.0 | 2.50 | | | | | | 11.7 | 1667 | A | B | A | A | A | A |
| 実施例24 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例25 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例26 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例27 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例28 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.5 | 2000 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例29 | | | | | | | | | 11.2 | 1667 | A | B | B | A | A | A |
| 実施例30 | | | | | | | | | 10.5 | 1667 | B | B | B | A | A | A |
| 実施例31 | | | | | | | | | 8.5 | 1667 | C | A | C | A | A | A |
| 実施例32 | | | | TBAH | 10.0 | | | | 13.0 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例33 | | | | | | | | | 9.5 | 1667 | B | A | B | A | A | A |
| 実施例34 | | | | TMEAH | 2.0 | | | | 10.5 | 1667 | B | A | A | A | A | A |
| 実施例35 | | | | TMEAH TEAH | 2.0 5.0 | | | | 13.0 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例36 | | | | | | | | | 12.0 | 1667 | B | C | B | A | A | A |
| 実施例37 | | | | | | | | | 12.0 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例38 | | | | | | | | | 12.0 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例39 | | | | | | | | | 12.0 | 1667 | A | A | A | A | A | A |
| 実施例40 | | | | | | | | | 11.5 | 1667 | A | A | A | A | A | A |

【０２１６】

【表５】

| 表3 | 洗浄液 組成 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 水 | アミン化合物 | | | | 比率1 | キレート剤 | | | | 比率2 | 界面活性剤 | | 比率3 | | | | |
| | 量(%) | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | 種類 | 量(%) | | 種類 | 量(%) | | | | | |
| 実施例41 | 48.5 | TETA | 50.0 | エチルアミン | 0.20 | 1.04 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.8 | LDPEDSA | 0.15 | 335 | | | | |
| 実施例42 | 48.6 | AEP | 50.0 | エチルアミン | 0.05 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 334 | | | | |
| 実施例43 | 48.6 | BHEP | 50.0 | エチルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 | | | | |
| 実施例44 | 43.7 | BAPP | 50.0 | プロピルアミン | 5.00 | 1.26 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 45.8 | LDPEDSA | 0.15 | 367 | | | | |
| 実施例45 | 48.6 | BAPEDA | 50.0 | プロピルアミン | 0.01 | 1.03 | DTPA | 0.8 | グリシン | 0.4 | 41.7 | LDPEDSA | 0.15 | 333 | | | | |
| 実施例46 | 42.8 | AMP | 40.0 | N-MAMP | 4.0 | 1.03 | DTPA | 10.0 | システイン | 3.0 | 3.4 | LDPEDSA | 0.15 | 293 | | | | |
| 実施例47 | 36.8 | AMP | 40.0 | N-MAMP | 4.0 | 1.20 | DTPA | 15.0 | グリシン | 4.0 | 2.3 | LDPEDSA | 0.15 | 293 | | | | |
| 実施例48 | 42.8 | AMP | 40.0 | N-MAMP | 4.0 | 1.03 | DTPA | 10.0 | グリシン | 3.0 | 3.4 | LDPEDSA | 0.15 | 293 | | | | |
| 実施例49 | 48.8 | AMP | 40.0 | N-MAMP | 4.0 | 0.90 | DTPA | 5.0 | グリシン | 2.0 | 6.3 | LDPEDSA | 0.15 | 293 | | | | |
| 実施例50 | 19.5 | AMP | 30.0 | エチルアミン | 0.020 | 1.54 | HEDP | 20.0 | グリシン | 0.4 | 1.5 | | | | | | | |
| 実施例51 | 16.5 | AMP | 45.0 | エチルアミン | 0.020 | 2.73 | HEDP | 15.0 | グリシン | 0.4 | 2.9 | | | | | | | |
| 実施例52 | 19.5 | AMP | 60.0 | エチルアミン | 0.020 | 3.08 | HEDP | 10.0 | グリシン | 0.4 | 5.8 | | | | | | | |
| 比較例1 | 55.0 | AMP | 15.0 | エチルアミン | 0.020 | 0.27 | HEDP | 10.0 | | | 1.5 | | | | | | | |
| 比較例2 | 9.0 | AMP | 26.0 | エチルアミン | 0.020 | 2.90 | HEDP | 25.0 | グリシン | 15.0 | 0.7 | | | | | | | |
| 比較例3 | 15.0 | AMP | 20.0 | エチルアミン | 0.020 | 1.34 | HEDP | 25.0 | | | 0.8 | | | | | | | |
| 比較例4 | 9.2 | AMP | 70.0 | エチルアミン | 0.020 | 7.63 | HEDP | 0.8 | | | 87.5 | | | | | | | |
| 比較例5 | 64.2 | AMP | 30.0 | エチルアミン | 0.020 | 0.47 | HEDP | 0.8 | | | 37.5 | | | | | | | |

【０２１７】

【表６】

| 表3（続き） | 洗浄液 組成（続き） | | | | | | | | 洗浄液 pH | 希釈率 | 欠陥抑制性能 | | | | 欠陥抑制性能（保存試験後） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 還元剤 | | 比率4 | 第4級アンモニウム化合物 | | pH調整剤 | | | | | 研磨対象 | | | | 研磨対象 | | | |
| | 種類 | 量（%） | | 種類 | 量（%） | 種類 | 量（%） | | | | Cu | W | Co | | Cu | W | Co | |
| 実施例41 | | | | | | | | | 11.5 | 1667 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例42 | | | | | | | | | 11.0 | 1667 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例43 | | | | | | | | | 11.0 | 1667 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例44 | | | | | | | | | 11.0 | 1667 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例45 | | | | | | | | | 11.0 | 1667 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例46 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 10.0 | 1333 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例47 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 9.0 | 1333 | C | B | C | | A | A | A | |
| 実施例48 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 10.0 | 1333 | B | A | B | | A | A | A | |
| 実施例49 | | | | | | $NH_3$ | 0.1 | | 11.0 | 1333 | A | A | A | | A | A | A | |
| 実施例50 | DEHA | 20.0 | | TBAH | 10.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 9.5 | 2000 | A | B | B | | A | A | A | |
| 実施例51 | DEHA | 15.0 | | TBAH | 8.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 10.0 | 2000 | A | A | B | | A | A | A | |
| 実施例52 | DEHA | 5.0 | | TBAH | 5.0 | $NH_3$ | 0.1 | | 10.5 | 2000 | A | A | A | | A | A | A | |
| 比較例1 | DEHA | 20.0 | 0.75 | | | | | | 8.5 | 2000 | D | D | D | | C | C | C | |
| 比較例2 | DEHA | 5.0 | 5.20 | TBAH | 20.0 | | | | 13.0 | 2000 | D | D | D | | C | C | C | |
| 比較例3 | DEHA | 20.0 | 1.00 | TBAH | 20.0 | | | | 13.0 | 2000 | D | D | D | | C | C | C | |
| 比較例4 | DEHA | 20.0 | 3.50 | | | | | | 11.5 | 2000 | C | C | C | | D | D | D | |
| 比較例5 | DEHA | 5.0 | 6.00 | | | | | | 11.5 | 2000 | D | D | D | | C | C | C | |

【０２１８】

表１～表３から明らかなように、本発明の洗浄液は、保存安定性に優れることが確認された。

【０２１９】

アミン化合物の含有量が、洗浄液の全質量に対して５０質量％以上である場合、保存安定性により優れることが確認された（実施例１および２の比較）。

また、アミン化合物の含有量が、洗浄液の全質量に対して８０質量％以下である場合、保存安定性、およびＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例３および４の比較）。

【０２２０】
洗浄液が２種以上のアミノアルコールを含む場合、欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例６および２４～２８の比較）。
【０２２１】
洗浄液が、アミン化合物として、ＰＤＡ、ＡＭＰ、ＤＥＧＡ、ＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ、ＡＥＰ、ＢＨＥＰ、ＢＡＰＰ、またはＢＡＰＥＤＡを含む場合、他のアミン化合物を含む場合と比較して、欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例２９～３１および３７～４５の比較）。
【０２２２】
洗浄液が第４級アンモニウム化合物を含む場合、ＣｕまたはＣｏを含む金属膜の欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例６および９の比較、実施例１１および１２の比較等）。
【０２２３】
洗浄液が２種以上の界面活性剤を含む場合、欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例１１および１３の比較）。
【０２２４】
洗浄液が２種以上の還元剤を含む場合、Ｗを含む金属膜に対する欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例１６および２１の比較）。
【０２２５】
キレート剤の含有量が、洗浄液の全質量に対して２０質量％以下である場合、欠陥抑制性能により優れ、洗浄液の全質量に対して１５質量％以下である場合、ＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能に更に優れることが確認された（実施例４７～４９の比較）。
【０２２６】
洗浄液が、キレート剤として含硫アミノ酸を含む場合、ＣｕまたはＣｏを含む金属膜に対する欠陥抑制性能により優れることが確認された（実施例４６および４８の比較）。

フロントページの続き

(51)国際特許分類
*C11D 3/30 (2006.01)*

FI
C11D 1/62
C11D 3/20
C11D 3/30

(56)参考文献 特表２００１－５０８２３９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１５９６５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ２１／３０４
Ｃ１１Ｄ ７／３２
Ｃ１１Ｄ ７／２６
Ｃ１１Ｄ １／６２
Ｃ１１Ｄ ３／２０
Ｃ１１Ｄ ３／３０