

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年10月14日(14.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/205797 A1

(51) 国際特許分類:

CIID 17/08 (2006.01) *CIID 3/37* (2006.01)
CIID 1/34 (2006.01) *CIID 7/22* (2006.01)
CIID 3/20 (2006.01) *CIID 7/26* (2006.01)
CIID 3/26 (2006.01) *CIID 7/32* (2006.01)
CIID 3/30 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
CIID 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/008750

(22) 国際出願日: 2021年3月5日(05.03.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-071073 2020年4月10日(10.04.2020) JP
特願 2020-184875 2020年11月5日(05.11.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜三丁目9番18号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 上村 哲也 (KAMIMURA Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 大内 直子 (OUCHI Naoko); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富

士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山田新平 (YAMADA Shimpei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

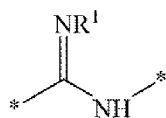
(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

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

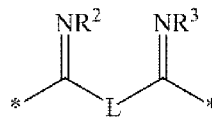
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: CLEANING SOLUTION FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体基板用洗浄液



(I)



(II)

(57) Abstract: The present invention provides a cleaning solution for a semiconductor substrate, the cleaning solution demonstrating excellent anticorrosion performance when employed as a cleaning solution for a post-CMP semiconductor substrate that includes a tungsten-containing substance. This semiconductor substrate cleaning solution is used to clean a semiconductor substrate, and includes: a compound having one or more groups selected from the group consisting of a group represented by general formula (I) and a group represented by general formula (II); an organic acid; and an amino alcohol.

(57) 要約: 本発明は、タングステン含有物を含む半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、タングステンに対する腐食防止性能に優れる半導体基板用洗浄液を提供する。本発明の半導体基板用洗浄液は、半導体基板を洗浄するために用いられる、半導体基板用洗浄液であって、一般式(I)で表される基及び一般式(II)で表される基からなる群から選択される1以上の基を有する化合物と、有機酸と、アミノアルコールと、を含む。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：半導体基板用洗浄液

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板用洗浄液に関する。

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技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成して製造される。具体的には、基板上に、配線材料となる金属膜、エッチング停止層、及び、層間絶縁層を有する積層体上にレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィ工程及びドライエッチング工程（例えば、プラズマエッチング処理）を実施することにより、半導体素子が製造される。

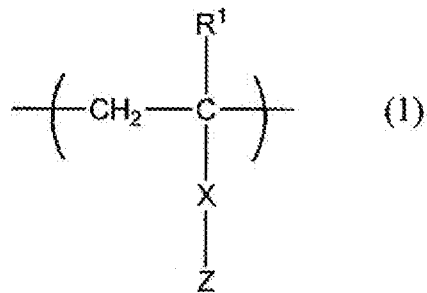
ドライエッチング工程を経た基板には、ドライエッチング残渣物（例えば、メタルハードマスク等に由来する金属等の金属成分、及び、フォトレジスト膜に由来する有機成分）が残渣物として残存することがある。

[0003] 半導体素子の製造において、金属配線膜、バリアメタル、及び、絶縁膜等を有する半導体基板表面を、研磨微粒子（例えば、シリカ、アルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する化学機械研磨（CMP : Chemical Mechanical Polishing）処理を行うことがある。CMP処理では、CMP処理で使用する研磨微粒子、研磨された配線金属膜、及び／又は、バリアメタル等に由来する金属成分が、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一般的に行われている。

[0004] 例えば、特許文献1には、「(A) 下記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖を有する重合体と、(B) 分子量が500以下のキレート剤とを含有する、半導体表面処理用組成物。(請求項1)」が記載されている。

[0005] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2019-156990号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者が半導体基板用洗浄液について検討したところ、CMPが施された半導体基板であって、タングステンを含む金属膜を含む半導体基板に用いられる半導体基板用洗浄液について、タングステンに対して良好な腐食防止性能を実現することが困難であることを知見した。

[0008] 本発明は、タングステン含有物を含む半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、タングステンに対する腐食防止性能に優れる半導体基板用洗浄液を提供することを課題とする。

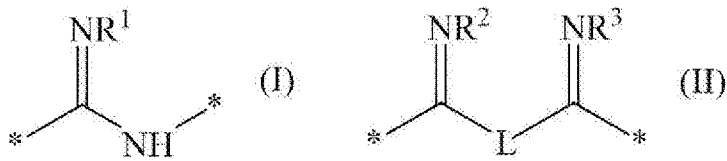
課題を解決するための手段

[0009] 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。

[0010] [1]

半導体基板を洗浄するために用いられる、半導体基板用洗浄液であって、
一般式(1)で表される基及び一般式(11)で表される基からなる群から選択される1以上の基を有する化合物と、
有機酸と、
アミノアルコールと、を含む、半導体基板用洗浄液。

[化2]



一般式 (I) 及び一般式 (II) 中、*は結合位置を表す。

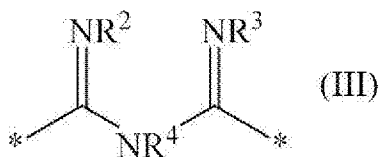
$R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

Lは、2価の連結基を表す。

〔2〕

上記化合物が、一般式 (III) で表される基を有する、〔1〕に記載の半導体基板用洗浄液。

[化3]



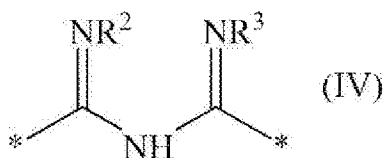
一般式 (III) 中、*は結合位置を表す。

$R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

〔3〕

上記化合物が、一般式 (IV) で表される基を有する、〔1〕又は〔2〕に記載の半導体基板用洗浄液。

[化4]



一般式 (IV) 中、*は結合位置を表す。

$R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

〔4〕

上記化合物が、一般式 (V) で表される基を有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[化5]



一般式 (V) 中、*は結合位置を表す。

$\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$\text{X}^1 \sim \text{X}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[5]

上記有機酸が、脂肪族カルボン酸、及び、脂肪族ホスホン酸からなる群から選択される1種以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[6]

上記アミノアルコールが、1級アミノアルコールである、[1]～[5]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[7]

上記アミノアルコールの含有量に対する、上記有機酸の含有量の質量比が、0.0050～1.0である、[1]～[6]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[8]

上記有機酸の含有量に対する、上記化合物の含有量の質量比が、0.10～1.0である、[1]～[7]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[9]

上記アミノアルコールの含有量に対する、上記化合物の含有量の質量比が、0.010～1.0である、[1]～[8]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

[10]

pHが、8.0～14.0である、[1]～[9]のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 1 〕

pHが、1.0以上6.0未満である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 2 〕

更に、アニオン性界面活性剤を含む、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 3 〕

上記アニオン性界面活性剤が、リン酸エステル系界面活性剤である、〔12〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 4 〕

上記アニオン性界面活性剤の含有量に対する、上記化合物の含有量の質量比が、0.10～1.0である、〔12〕又は〔13〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 5 〕

更に、第4級アンモニウム化合物を含む、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 6 〕

更に、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物を含む、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 7 〕

上記半導体基板が、タングステンを含む金属膜、及び、コバルトを含む金属膜の少なくとも一方を有する、〔1〕～〔16〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 8 〕

上記化合物が、上記一般式(11)で表される基を2以上有する、〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

〔 1 9 〕

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ために用いら

れる、〔１〕～〔１８〕のいずれかに記載の半導体基板用洗浄液。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、タングステン含有物を含む半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、タングステンに対する腐食防止性能に優れる半導体基板用洗浄液を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

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

[0013] 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、及び同位体が含まれていてもよい。また、異性体及び同位体は、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。

[0014] 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、 $1\text{ psi} = 6894.76\text{ Pa}$ を意図する。

[0015] [半導体基板用洗浄液（洗浄液）]

本発明の半導体基板用洗浄液（以下、単に「洗浄液」とも記載する。）は、半導体基板を洗浄するために用いられる、洗浄液であって、後述する一般式（Ⅰ）で表される基及び一般式（ⅠⅠ）で表される基からなる群から選択される１以上の基を有する化合物（以下、「特定化合物」ともいう）と、有機酸と、アミノアルコールと、を含む。

[0016] 上記構成によって本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、特定化合物とアミノアルコールと有機酸と共存することによ

て、各成分が協調的に作用し、タングステンに対する腐食防止性が実現されたと考えられている。より具体的には、アミノアルコールと有機酸と共存下で、特定化合物がタングステンを含有するイオンと難溶性の塩を形成しており、これによって洗浄液としての洗浄性能を実現しつつ、良好な腐食防止性能が実現された、と考えられている。

また、本発明の洗浄液は、タングステン含有物を有する半導体基板に対する洗浄性能も優れる。また、本発明の洗浄液は、コバルト含有物を有する半導体基板に対する洗浄性能及び腐食防止性能にも優れる。

以下、洗浄液が、タングステン含有物、及び／又は、コバルト含有物に対して、腐食防止性能、金属残渣物の洗浄性能、及び、有機残渣物の洗浄性能の少なくとも一方がより優れることを、本発明の効果がより優れるともいう。

以下、洗浄液に含まれる各成分について説明する。

[0017] 〔特定化合物〕

洗浄液は、特定化合物を含む。

特定化合物は、一般式（Ⅰ）で表される基及び一般式（ⅠⅠ）で表される基からなる群から選択される１以上の基を有する化合物である。

特定化合物が有する上記基（上記１以上の基）は、一般式（Ⅰ）で表される基に該当して一般式（ⅠⅠ）で表される基に該当しない基であってもよいし、一般式（Ⅰ）で表される基に該当せず一般式（ⅠⅠ）で表される基に該当する基であってもよいし、一般式（Ⅰ）で表される基と一般式（ⅠⅠ）で表される基との両方に該当する基であってもよい。

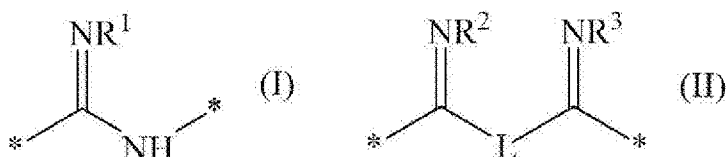
特定化合物は、例えば、上記基を１～６０００個有するのが好ましい。

特定化合物は、一般式（ⅠⅠ）で表される基を有する化合物であることが好ましい。

なお、特定化合物のプロトン互変異性体も特定化合物に含める。例えば、化合物が一般式（Ⅰ）で表される基のプロトン互変異性基を有する場合も、その化合物は一般式（Ⅰ）で表される基を有しているものとみなし、その化

化合物は特定化合物に該当する。化合物が一般式（ⅠⅠ）で表される基のプロトン互変異性基を有する場合も、その化合物は一般式（ⅠⅠ）で表される基を有しているものとみなし、その化合物は特定化合物に該当する。後述する一般式（ⅠⅠⅠ）～（Ⅴ）で表される基についても同様とする。

[0018] [化6]



[0019] 一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中、*は、結合位置を表す。

中でも、2つ存在する*は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい芳香環基（ベンゼン環基等）、アミノ基（1級～3級）、メチレン基、又は、これらの組み合わせからなる基に対する結合位置であることが好ましい。

ただし、一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中に、それぞれ2つ存在する*のうち、少なくとも一方は、水素原子以外に対する結合位置であることが好ましく、アミノ基（1級～3級）に対する結合位置であることがより好ましい。

[0020] 一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子であることが好ましい。

なお、 R^2 及び R^3 が互いに結合して環を形成することはない。

[0021] 一般式（ⅠⅠ）中、Lは、2価の連結基を表す。

上記2価の連結基としては、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、カルボニル基（ $-\text{C}=\text{O}-$ ）、エステル基（ $-\text{COO}-$ ）、チオエーテル基（ $-\text{S}-$ ）、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NT}-$ （Tは、水素原子、又は、アルキル基等の置換基）、2価の炭化水素基（例えば、アルキレン基、アルケニレン基（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ 等）、アルキニレン基（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等）、及び、アリーレン基）、並びに、これらを組み合わせた基が挙げられる。

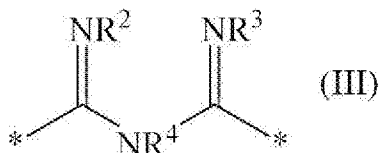
また、Lが有する水素原子以外の原子の数は、1～20が好ましく、1～

10がより好ましい。

中でも、Lは、 $-NT-$ が好ましく、 $-NH-$ がより好ましい。

[0022] 特定化合物は、一般式(III)で表される基を有する化合物であることがより好ましい。

[0023] [化7]



[0024] 一般式(III)中、*は、結合位置を表す。

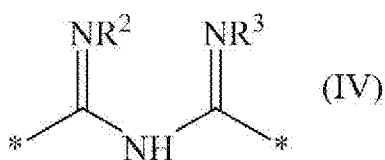
2つ存在する*は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい芳香環基（ベンゼン環基等）、アミノ基（1級～3級）、メチレン基、又は、これらの組み合わせからなる基に対する結合位置であることが好ましく、アミノ基（1級～3級）に対する結合位置であることが更に好ましい。

また、一般式(III)中に、それぞれ2つ存在する*のうち、少なくとも一方は、水素原子以外に対する結合位置であることが好ましく、アミノ基（1級～3級）に対する結合位置であることがより好ましい。

一般式(III)中、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子であることが好ましい。

[0025] 特定化合物は、一般式(IV)で表される基を有する化合物であることが更に好ましい。

[0026] [化8]



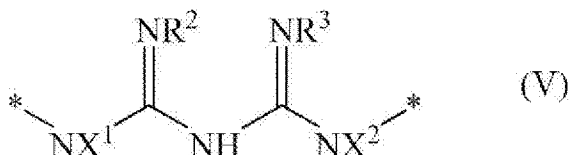
[0027] 一般式(IV)中、*は、結合位置を表す。一般式(IV)中の*で表される結合位置で結合される基の好ましい条件は、一般式(III)において説明したのと同様である。

一般式(IV)中、 $R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を

表し、水素原子であることが好ましい。

[0028] 特定化合物は、一般式（V）で表される基を有する化合物であることが特に好ましい。

[0029] [化9]



[0030] 一般式（V）中、*は、結合位置を表す。

2つ存在する*は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい芳香環基（ベンゼン環基等）、又は、アルキル基若しくはアルキレン基を構成する炭素原子に対する結合位置であることが好ましい。

一般式（V）中、 $R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子であることが好ましい。

一般式（V）中、 $X^1 \sim X^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数は1～5が好ましい。

[0031] 特定化合物は、一般式（I I）で表される基（好ましくは一般式（I I I）で表される基、より好ましくは一般式（I V）で表される基、更に好ましくは一般式（V）で表される基）を2以上（例えば2～6000）有することが好ましい。

[0032] 特定化合物は、塩を形成していてもよく、特定化合物がなり得る塩としては、例えば、有機酸塩又は無機酸塩が挙げられ、より具体的には、例えば、塩酸塩、フッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、グルコン酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、吉草酸塩、ヘキサノ酸塩、オクタン酸塩、2-オクテン酸塩、ラウリン酸塩、5-ドデセン酸塩、ミリスチン酸塩、ペンタデカン酸塩、パルミチン酸塩、オレイン酸塩、ステアリン酸塩、エイコサン酸塩、ヘプタデカン酸塩、

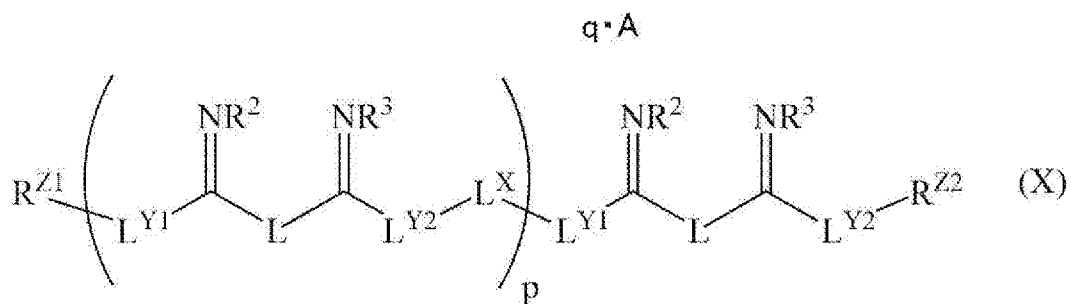
パルミトレイン酸塩、リシノール酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、16-ヒドロキシヘキサデカン酸塩、2-ヒドロキシカプロン酸塩、12-ヒドロキシドデカン酸塩、5-ヒドロキシドデカン酸塩、5-ヒドロキシデカン酸塩、4-ヒドロキシデカン酸塩、及び、ドデカン二酸塩が挙げられる。なお、特定化合物は、複数種類の酸と塩を形成した化合物であってもよい。

なお、特定化合物は、洗浄液中でイオン化（電離等）していてもよい。

[0033] 特定化合物は、例えば、一般式（X）で表される化合物であることが好ましい。

なお、下記構造式で表される化合物のプロトン互変異性体も、一般式（X）で表される化合物に含める。

[0034] [化10]



[0035] 一般式（X）中、pは、0以上の整数を表す。

pは、1以上が好ましい。pの上限に制限はなく、例えば、5999以下が好ましい。

[0036] 一般式（X）中、Aは、酸を表す。

Aは、例えば、有機酸及び無機酸が挙げられ、より具体的には、例えば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸、硫酸、グルコン酸、クエン酸、シュウ酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-オクテン酸、ラウリン酸、5-ドデセン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、エイコサン酸、ヘプタデカン酸、パルミトレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシカプロン

酸、12-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシデカン酸、4-ヒドロキシデカン酸、及び、ドデカン二酸が挙げられる。

Aが複数存在する場合、複数存在するAは、それぞれ同一でも異なってもよい。

後述のqが0の場合、Aは存在しない。

[0037] 一般式(X)中、「 $q \cdot A$ 」以外の部分を主構造とも言い、q個のAで表される酸は、主構造と共に塩を形成している。

一般式(X)中、qは、0以上の数である。qの上限としては、 $(p+1)$ の値を複数存在し得るAの平均価数で割った値以下が好ましい。

すなわち、qは、「 $0 \leq q \leq (p+1) \div (Aの平均価数)$ 」であることが好ましい。

[0038] 一般式(X)中、Lは、2価の連結基を表す。

一般式(X)におけるLがなり得る形態としては、一般式(II)におけるLがなり得る形態が同様に挙げられる。

一般式(X)中に、Lが複数存在する場合、複数存在するLは、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0039] 一般式(X)中、 L^x は、2価の連結基を表す。

上記2価の連結基としては、エーテル基($-O-$)、カルボニル基($-CO-$)、エステル基($-COO-$)、チオエーテル基($-S-$)、 $-SO_2-$ 、 $-NT-$ (Tは、水素原子、又は、アルキル基等の置換基)、2価の炭化水素基(例えば、アルキレン基、アルケニレン基($-CH=CH-$ 等)、アルキニレン基($-C \equiv C-$ 等)、及び、アリーレン基)、並びに、これらを組み合わせた基が挙げられる。

中でも、上記2価の連結基は、2価の炭化水素基が好ましく、アルキレン基が好ましい。上記アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキレン基の炭素数は1~20が好ましく、1~10がより好ましい。

上記2価の連結基(上記アルキレン基等)は、可能な場合は置換基を有し

ていてもよく、上記置換基としては、例えば、更に置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。

また、 L^x が有する水素原子以外の原子の数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

一般式(X)中に L^x が複数存在する場合、複数存在する L^x は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0040] 一般式(X)中、 $L^{y1} \sim L^{y2}$ は、それぞれ独立に、単結合又は $-NR^N-$ を表す。

$-NR^N-$ における R^N は、水素原子又は置換基を表す。 R^N で表される置換基としては、更に置換基を有してもよいアリール基、更に置換基を有してもよい炭素数3～10のシクロアルキル基、更に置換基を有してもよい直鎖状又は分岐鎖状である炭素数1～10のアルキル基、及び、これらの組み合わせからなる基（更に置換基を有してもよいアリールアルキル基、更に置換基を有してもよいアルキルアリール基等）が挙げられる。

上記アリール基は、単環でも多環でもよく、環員原子数は6～15が好ましい。

上記アリール基、シクロアルキル基、及び、アルキル基が更に有してもよい置換基としては、例えば、塩素原子等のハロゲン原子、直鎖状又は分岐鎖状である炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のシクロアルコキシ基、ニトロ基、チオール基、及び、ジオキシランーイル基が挙げられる。

置換基である R^N が有する水素原子以外の原子の数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

一般式(X)中に複数存在し得る L^{y1} 同士は、それぞれ独立で、それぞれ同一でも異なってもよい。一般式(X)中に複数存在し得る L^{y2} 同士は、それぞれ独立で、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0041] 一般式(X)中、 $R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子であることが好ましい。一般式(X)中に複数存在し得る R^2 同士は、それぞれ独立で、それぞれ同一でも異なってもよい。一般式(X)

）中に複数存在し得る R^3 同士は、それぞれ独立で、それぞれ同一でも異なっているてもよい。

[0042] 一般式 (X) 中、 $R^{z1} \sim R^{z2}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^{z1} 及び R^{z2} で表される置換基の例としては、 R^N で表される置換基の例として挙げた基が同様に挙げられる。

置換基である R^{z1} 及び R^{z2} が有する水素原子以外の原子の数は、1 ～ 20 が好ましく、1 ～ 10 がより好ましい。

[0043] 特定化合物は、低分子化合物でも高分子化合物でもよい。

特定化合物が低分子化合物である場合、その分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は 44 以上 1000 未満が好ましい。

特定化合物が高分子化合物である場合、その分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、1000 以上が好ましく、1000 ～ 100000 がより好ましく、10000 ～ 100000 が更に好ましい。

なお特定化合物は、実質的に分子量分布を有さないことが好ましい。

[0044] 具体的な特定化合物としては、例えば、グアニジノ酢酸、4-グアニジノ酪酸、3-メチル-L-アルギニン、アルギニン、ホモアルギニン、N⁵-モノメチル-L-アルギニン、カナバニン、N²-メチル-L-アルギニン、N²-(2-アミノエチル)-D-アルギニン、N²-(2-アミノエチル)-L-アルギニン、2-メチル-L-アルギニン、1-フェニルビグアニド、1-(*o*-トリル)ビグアニド、1-(3-メチルフェニル)ビグアニド、1-(4-メチルフェニル)ビグアニド、1-(2-クロロフェニル)ビグアニド、1-(4-クロロフェニル)ビグアニド、1-(2,3-ジメチルフェニル)ビグアニド、1-(2,6-ジメチルフェニル)ビグアニド、1-(1-ナフチル)ビグアニド、1-(4-メトキシフェニル)ビグアニド、1-(4-ニトロフェニル)ビグアニド、1-ジフェニルビグアニド、1,5-ジフェニルビグアニド、1,5-ビス(4-クロロフェニル)ビグアニド、1,5-ビス(3-クロロフェニル)ビグアニド、1-(4-クロロ

）フェニル－５－（４－メトキシ）フェニルビグアニド、１，１－ビス（３－クロロ－４－メトキシフェニル）ビグアニド、１，５－ビス（３，４－ジクロロフェニル）ビグアニド、１，５－ビス（３，５－ジクロロフェニル）ビグアニド、１，５－ビス（４－ブロモフェニル）ビグアニド、１－１－フェニル－１－メチルビグアニド、１－（４－クロロフェニル）－５－（１－メチルエチル）ビグアニド（別称：プログアニル）、１－（３，４－ジクロロフェニル）－５－（１－メチルエチル）ビグアニド、１－（４－メチルフェニル）－５－オクチルビグアニド、１－（４－クロロフェニル）－２－（N’－プロパン－２－イルカルバムイミドイル）グアニジン、ジトリルビグアニド、ジナフチルビグアニド、ジベンジルビグアニド、４－クロロベンズヒドリルビグアニド、１－ベンゾ〔１，３〕ジオキソール－５－イルメチルビグアニド、１－ベンジル－５－（ピリジン－３－イル）メチルビグアニド、１－ベンジルビグアニド、４－クロロベンジルビグアニド、１－（２－フェニルエチル）ビグアニド、１－ヘキシル－５－ベンジルビグアニド、１，１－ジベンジルビグアニド、１，５－ジベンジルビグアニド、１－（フェネチル）－５－プロピルビグアニド、１，５－ビス（フェネチル）ビグアニド、１－シクロヘキシル－５－フェニルビグアニド、１－（４－フェニルシクロヘキシル）ビグアニド、１－（４－メチル）シクロヘキシル－５－フェニルビグアニド、１－シクロペンチル－５－（４－メトキシフェニル）ビグアニド、ノルボルニルビグアニド、ジノルボルニルビグアニド、アダマンチルビグアニド、ジアダマンチルビグアニド、ジシクロヘキシルビグアニド、エチレンジビグアニド、プロピレンジビグアニド、テトラメチレンジビグアニド、ペンタメチレンジビグアニド、ヘキサメチレンジビグアニド、ヘプタメチレンジビグアニド、オクタメチレンジビグアニド、１，６－ビス－（４－クロロベンジルビグアニド）－ヘキサン、１，１’－ヘキサメチレンビス（５－（p－クロロフェニル）ビグアニド）（別名：クロルヘキシジン）、２－（ベンジルオキシメチル）ペンタン－１，５－ビス（５－ヘキシルビグアニド）、２－（フェニルチオメチル）ペンタン－１，５－ビス（５－フェネ

チルビグアニド)、3-(フェニルチオ)ヘキサン-1,6-ビス(5-ヘキシルビグアニド)、3-(フェニルチオ)ヘキサン-1,6-ビス(5-シクロヘキシルビグアニド)、3-(ベンジルチオ)ヘキサン-1,6-ビス(5-ヘキシルビグアニド)、3-(ベンジルチオ)ヘキサン-1,6-ビス(5-シクロヘキシルビグアニド)、フェニレニルジビグアニド、ナフチレニルジビグアニド、ピリジニルジビグアニド、ピペラジニルジビグアニド、フタリルジビグアニド、1,1'-[4-(ドデシルオキシ)-m-フェニレン]ビスビグアニド、2-(デシルチオメチル)ペンタン-1,5-ビス(5-イソプロピルビグアニド)、2-(デシルチオメチル)ペンタン-1,5-ビス(5,5-ジエチルビグアニド)、1,1-ジメチルビグアニド(別名:メトホルミン)、1-(2-フェニルエチル)ビグアニド(別名:フェンホルミン)、ポリアルキレンビグアナイド(例えば、ポリヘキサメチレンビグアナイド)、及び、ビグアニジル置換 α -オレフィンモノマーの重合生成物(例えば、ポリ(ビニルビグアニド)、ポリ(N-ビニルビグアニド)、ポリ(アリルビグアニド)、又は、これらの繰り返し単位を含むコポリマー)が挙げられる。

更に、これらの例示化合物が酸と共に塩を形成できる場合、上記例示化合物が酸と共に塩を形成した形態の化合物も、特定化合物に含まれる。

[0045] 特定化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

特定化合物の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、0.01質量%以上が特に好ましく、0.05質量%以上が最も好ましい。上記含有量の上限は、例えば、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、4質量%以下が特に好ましく、1質量%未満が最も好ましい。

また、特定化合物の含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.005質量%以上が好ましく、0.018質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましく、0.17質量%以上が特に好

ましく、0.5質量%以上が最も好ましい。上記含有量の上限は、例えば、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が特に好ましく、25質量%未満が最も好ましい。

特定化合物の含有量が上記範囲内であれば、洗浄液の性能がバランスよく優れる。

なお、「洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量」とは、水及び有機溶剤以外の洗浄液に含まれる全ての成分の含有量の合計を意味する。

[0046] [有機酸]

洗浄液は、有機酸を含む。

有機酸は、上述の特定化合物とは異なる化合物である。

また、有機酸は、後述の成分（アミノアルコール、界面活性剤、及び／又は、還元性硫黄化合物等）とも異なる化合物であることが好ましい。

[0047] 有機酸が有する酸基としては、例えば、カルボキシ基、ホスホン酸基、スルホ基、及び、フェノール性ヒドロキシ基が挙げられる。

洗浄液に用いる有機酸は、カルボキシ基、及び、ホスホン酸基から選ばれる少なくとも1種の酸基を有することがより好ましい。

[0048] 有機酸は、低分子量であることが好ましい。具体的には、有機酸の分子量は、600以下が好ましく、450以下がより好ましい。上記分子量の下限は、例えば、60である。

また、有機酸の炭素数は、15以下が好ましい。上記炭素数の下限は、例えば、2である。

[0049] <カルボン酸系有機酸>

カルボン酸系有機酸は、分子内に少なくとも1つ（例えば1～8つ）のカルボキシ基を有する有機酸である。

カルボン酸系有機酸は、分子内に配位基としてカルボキシ基を有する有機酸であり、例えば、アミノポリカルボン酸系有機酸、アミノ酸系有機酸、及び、脂肪族カルボン酸系有機酸が挙げられる。

[0050] アミノポリカルボン酸系有機酸としては、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、トリエチレントトラミン六酢酸、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、及び、イミノジ酢酸（IDA）が挙げられる。

中でも、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）が好ましい。

[0051] アミノ酸系有機酸としては、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、及び、これらの塩が挙げられる。なお、ヒスチジン誘導体としては、特開2015-165561号公報、特開2015-165562号公報等に記載の化合物が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、塩としては、ナトリウム塩、及びカリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、炭酸塩、並びに酢酸塩が挙げられる。

[0052] 脂肪族カルボン酸系有機酸は、カルボン酸基と脂肪族基とのほかに、ヒドロキシル基を有していてもよい。

脂肪族カルボン酸系有機酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、マレイン酸、リ

ンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、グルコン酸、ヘプトン酸、酒石酸、及び、乳酸が挙げられ、アジピン酸又はクエン酸が好ましい。

[0053] カルボン酸系有機酸としては、クエン酸、DTPA、又は、アジピン酸が好ましい。

[0054] <ホスホン酸系有機酸>

ホスホン酸系有機酸は、分子内に少なくとも1つホスホン酸基を有する有機酸である。なお、有機酸が、ホスホン酸基とカルボキシ基を有する場合は、カルボン酸系有機酸に分類する。

ホスホン酸系有機酸は、例えば、脂肪族ホスホン酸系有機酸、及び、アミノホスホン酸系が挙げられる。

なお、脂肪族ホスホン酸系有機酸は、ホスホン酸基と脂肪族基とのほかに、ヒドロキシル基を有していてもよい。

ホスホン酸系有機酸としては、例えば、エチリレンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸 (HEDPO)、1-ヒドロキシプロピリデン-1, 1'-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1, 1'-ジホスホン酸、エチルアミノビス (メチレンホスホン酸)、ドデシルアミノビス (メチレンホスホン酸)、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) (NTPO)、エチレンジアミンビス (メチレンホスホン酸) (EDDO)、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)、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)、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)、トリエチレントトラミンヘキサ (メチレンホスホン酸)、又は、トリエチレントトラミンヘキサ (エチレンホスホン酸) が挙げられ、HEDPOが好ましい。

[0055] ホスホン酸系有機酸が有するホスホン酸基の個数は、2~5が好ましく、

2～4 がより好ましく、2又は3が更に好ましい。

また、ホスホン酸系有機酸の炭素数は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。下限は特に制限されず、1以上が好ましい。

[0056] 洗浄液に使用するホスホン酸系有機酸としては、上記化合物だけでなく、国際公開第2018/020878号明細書の段落[0026]～[0036]に記載の化合物や、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。

[0057] なお、ホスホン酸系有機酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、市販のホスホン酸系有機酸には、ホスホン酸系有機酸以外に、蒸留水、脱イオン水、及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有機酸を使用しても何ら差し支えない。

[0058] 洗浄液がホスホン酸系有機酸を含む場合、更に他の酸（好ましくは上述したようなカルボン酸系有機酸）を含むことも好ましい。この場合は、ホスホン酸系有機酸の含有量に対する、カルボン酸系有機酸の含有量の質量比（カルボン酸系有機酸／ホスホン酸系有機酸）は、0.1～1.0が好ましく、0.2～0.5がより好ましく、0.6～1.3が更に好ましい。

[0059] 有機酸が、脂肪族カルボン酸、及び、脂肪族ホスホン酸からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

また、有機酸は、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、 β -アラニン、シュウ酸、アジピン酸、HEDPO、NTPO、EDTPO、DEPPO、及び、グルコン酸からなる群から選択される1種以上が好ましく、DTPA、クエン酸、アジピン酸、HEDPO、及び、グルコン酸からなる群から選択される1種以上がより好ましい。

[0060] 有機酸は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液における有機酸の含有量は、洗浄液の性能がバランスよく優れる点から、洗浄液の全質量に対して、0.0005～25質量%が好ましく、0.003～5質量%がより好ましく、0.01～3質量%が更に好ましい。

また、有機酸の含有量は、（特に洗浄液のpHが6.0以上の場合において、）洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.01～90質量%が好ましく、0.07～55質量%がより好ましく、0.35～52質量%が更に好ましい。

更に、有機酸の含有量は、（特に洗浄液のpHが6.0以上の未満において、）洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、5～99.9質量%であることも好ましく、10～99.5質量%であることがより好ましく、20～99質量%であることが更に好ましい。

[0061] [アミノアルコール]

本発明の洗浄液は、アミノアルコールを含む。アミノアルコールは、第1級アミンのうち、分子内に少なくとも1つのヒドロキシル基（好ましくはヒドロキシルアルキル基）を更に有する化合物である。

アミノアルコールは、上述の特定化合物及び有機酸とは異なる化合物である。

アミノアルコールが有するヒドロキシルアルキル基の数は、例えば、1～5個である。

アミノアルコールは、少なくとも1つ（例えば1～5つ）の第1級アミノ基を有するアミノアルコール（1級アミノアルコール）であれば、第2級及び／又は第3級アミノ基を有していてもよい。アミノアルコールが有する第1級～第3級アミノ基の合計の数は、例えば、1～5個である。

中でも、アミノアルコールは、アミノ基として1級アミノ基のみを有するアミノアルコールであることがより好ましい。

[0062] 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)、2- (2-アミノエチルアミノ) エタノール (AAE)、及び、2- (アミノエトキシ) エタノール (AEE) が挙げられる。

中でも、MEA、AMP、DEA、AEE、AAE、N-MAMP、又は、Trisが好ましく、MEA、AMP、AEE、又は、Trisがより好ましく、AMP、又は、Trisが更に好ましい。

[0063] アミノアルコールの第1酸解離定数 (pK_{a1}) は、洗浄液の経時安定性が優れる点で、8.5以上が好ましく、8.6以上がより好ましく、8.7以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、12.0以下が好ましい。

2種以上のアミノアルコールを含む場合、少なくとも一種のアミノアルコール (好ましくは含有量が最も大きいアミノアルコール、より好ましくはアミノアルコールの全質量のうち50質量%以上のアミノアルコール) が上記第1酸解離定数 (pK_{a1}) の範囲を満たすことが好ましい。

[0064] なお、本明細書において第1酸解離定数 (pK_{a1}) は、SC-Database (http://acadsoft.co.uk/scdbase/SCDB_software/scdb_download.htm) を用いて求められる値である。

[0065] アミノアルコールは、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液におけるアミノアルコールの含有量は、洗浄液の性能がバランスよく優れる点から、(特に洗浄液のpHが6.0以上の場合において、) 洗浄液の全質量に対して、0.1~15質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましく、0.5~8質量%が更に好ましい。

また、洗浄液におけるアミノアルコールの含有量は、(特に洗浄液のpHが6.0未満の場合において、) 洗浄液の全質量に対して、0.1質量%未満であることも好ましく、0.001~0.05質量%であることがより好

ましく、0.002～0.04質量%であることが更に好ましい。

[0066] 洗浄液におけるアミノアルコールの含有量は、（特に洗浄液のpHが6.0以上の場合において、）洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、1～99質量%が好ましく、4～95質量%がより好ましく、7～90質量%が更に好ましい。

また、洗浄液におけるアミノアルコールの含有量は、（特に洗浄液のpHが6.0未満の場合において、）洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、1質量%未満であることも好ましく、0.01～0.95質量%であることがより好ましく、0.20～0.80質量%であることが更に好ましい。

[0067] [水]

洗浄液は、溶剤として水を含むことが好ましい。

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、及び、純水（超純水）が使用できる。不純物をほとんど含まず、半導体基板の製造工程における半導体基板への影響がより少ない点で、純水が好ましい。

洗浄液における水の含有量は、後述する任意成分の残部であればよい。水の含有量は、例えば、洗浄液の全質量に対して、1質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、85質量%以上が特に好ましい。上限値は特に制限されないが、洗浄液の全質量に対して、例えば99.99質量%以下であり、99.9質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましい。

[0068] [界面活性剤]

洗浄液は、界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤は、上述の、特定化合物、有機酸、及び、アミノアルコールとは異なる成分である。

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り、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニ

オン性界面活性剤、及び、両性界面活性剤が挙げられ、アニオン性界面活性剤が好ましい。

洗浄液が界面活性剤を含む場合、金属膜の腐食防止性能、及び、研磨微粒子の除去性がより優れる点で、好ましい。

[0069] 界面活性剤は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及び、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。

界面活性剤全体の炭素数は例えば16～100である。

[0070] <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、及び、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。

[0071] （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、アルキルリン酸エステル、及び、ポリオキシアルキレンアルキル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。リン酸エステル及びポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸は、通常モノエステル及びジエステルの両者を含むが、モノエステル又はジエステルを単独で使用する。

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、及び、有機アミン塩が挙げられる。

アルキルリン酸エステル及びポリオキシアルキレンアルキル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アルキル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、又は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。

[0072] 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、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、又は、ポリオキシエチレンミリスチ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、ステアリルリン酸エステル、又は、ポリオキシエチレンミリスチルエーテ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、ステアリルリン酸エステル、又は、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルリン酸エステルが更に好ましい。

[0073] 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。

[0074] (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、及び、ポリビニルホスホン酸や、例えば、特開2012-057108号公報等に記載のアミノメチルホスホン酸等が挙げられる。

[0075] (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、及び、これらの塩が挙げられる。

[0076] 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、又は 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。

[0077] 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)、及び、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、又は LDPEDSA が好ましく、DBSA、DNBSA、又は LDPEDSA がより好ましい。

[0078] (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、及び、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、又は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。

[0079] 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、及び、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。

[0080] (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、アルキル硫酸エステル、及び、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル、並びにこれらの塩が挙げられる。

アルキル硫酸エステル及びポリオキシアルキレンアルキル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アルキル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、又は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アルキル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、ラウリル硫酸エステル、ミリスチル硫酸エステル、及び、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルが挙げられる。

[0081] 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]、及び、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。

[0082] 界面活性剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液が界面活性剤を含む場合、その含有量は、洗浄液の性能がバランスよく優れる点から、洗浄液の全質量に対して、0.001～8質量%が好ましく、0.005～5質量%がより好ましく、0.01～3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、その含有量は、洗浄液の性能がバランスよく優れる点から、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.01～50質量%が好ましく、0.1～45質量%がより好ましく、0.7～40質量%が更に好ましい。

[0083] [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むことも好ましい。

第4級アンモニウム化合物は、上述の各化合物とは異なる化合物である。

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が好ましい。また、第4級アンモニウム化合物は、アルキルピリジニウムのように、ピリジン環における窒素原子が置換基（アルキル基又はアリアル基のような炭化水素基等）と結合した第4級アンモニウムカチオンを有する化合物であってもよい。

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

[0084] 第4級アンモニウム化合物としては、下記式（4）で表される第4級アンモニウム水酸化物が好ましい。



式中、 R^8 は、置換基としてヒドロキシ基又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もよい。

い。

[0085] R⁸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、又はエチル基が好ましい。

R⁸で表されるヒドロキシ基又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、又は、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、又は、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、又は、2-ヒドロキシエチル基が更に好ましい。

[0086] 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 (TMAEH)、ジメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド (DMDEAH)、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド (MTEAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (コリン)、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリ(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (BTMAH)、及び、セチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

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。

[0087] 洗浄液に使用する第4級アンモニウム化合物としては、TEAH、TBAH、MTEAH、DMDEAH、又は、TPAHが好ましく、TEAH、TBAH、MTEAH、又は、TPAHがより好ましい。

[0088] 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も好ましい。第4級アンモニウム化合物が「非対称構造を

有する」とは、窒素原子に置換する4つの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、及び、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキッドが挙げられる。

[0089] 第4級アンモニウム化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

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、0.0001～15質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が更に好ましい。

また、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、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。

[0090] [アゾール化合物]

洗浄液は、アゾール化合物を含んでいてもよい。

上記アゾール化合物は、上述の各化合物とは異なる化合物である。

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。

アゾール化合物は、洗浄液の腐食防止作用を向上させ得る。つまり、アゾール化合物は防食剤として作用し得る。

アゾール化合物が有するヘテロ5員環に含まれる窒素原子の個数は、特に制限されず、1～4個が好ましく、1～3個がより好ましい。

また、アゾール化合物は、ヘテロ5員環上に置換基を有してもよい。そのような置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミノ基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基、及び2-イミダゾリル基が挙げられる。

[0091] アゾール化合物としては、例えば、アゾール環を構成する原子のうち1つ

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

[0092] イミダゾール化合物としては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、4,5-ジメチル-2-メルカプトイミダゾール、4-ヒドロキシイミダゾール、2,2'-ビイミダゾール、4-イミダゾールカルボン酸、ヒスタミン、ベンゾイミダゾール、及び、プリン塩基（アデニン等）が挙げられる。

[0093] ピラゾール化合物としては、例えば、ピラゾール、4-ピラゾールカルボン酸、1-メチルピラゾール、3-メチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール、3-アミノピラゾール、及び、4-アミノピラゾールが挙げられる。

[0094] チアゾール化合物としては、例えば、2,4-ジメチルチアゾール、ベンゾチアゾール、及び、2-メルカプトベンゾチアゾールが挙げられる。

[0095] トリアゾール化合物としては、例えば、1,2,4-トリアゾール、3-メチル-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1-メチル-1,2,3-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、及び、2,2'-{[(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ジエタノールが挙げられる。

[0096] テトラゾール化合物としては、例えば、1H-テトラゾール（1,2,3

、4-テトラゾール）、5-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、及び、1-(2-ジメチルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

[0097] アゾール化合物としては、イミダゾール化合物、又は、ピラゾール化合物が好ましく、アデニン、ピラゾール、又は、3-アミノ-5-メチルピラゾールがより好ましい。

[0098] アゾール化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液がアゾール化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～4質量%が更に好ましい。

また、洗浄液がアゾール化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、1～95質量%が好ましく、5～85質量%がより好ましく、8～80質量%が更に好ましい。

[0099] [分子量500以上のポリヒドロキシ化合物]

洗浄液は、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物を含んでもよい。

上記ポリヒドロキシ化合物は、上述の各成分とは異なる成分である。

上記ポリヒドロキシ化合物は、一分子中に2個以上（例えば2～200個）のアルコール性水酸基を有する有機化合物である。

上記ポリヒドロキシ化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、500以上であり、500～100000が好ましく、500～3000がより好ましい。

[0100] 上記ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及び、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のようなポリオキシアлкレングリコール；マンニトリオール、セロトリオール、ゲンチアノース、ラフィノース、メレチトース、セロテトロース、及び、スタキオース等のようなオリゴ糖；デンプン、グリコー

ゲン、セルロース、キチン、及び、キトサン等のような多糖類及びその加水分解物が挙げられる。

[0101] また、上記ポリヒドロキシ化合物は、シクロデキストリンも好ましい。シクロデキストリンは、複数のD-グルコースがグルコシド結合によって結合し、環状構造をとった環状オリゴ糖の一種である。グルコースが5個以上（例えば6～8個）結合した化合物が知られている。

シクロデキストリンとしては、例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、及び、 γ -シクロデキストリンが挙げられ、中でも、 γ -シクロデキストリンが好ましい。

[0102] 上記ポリヒドロキシ化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液が上記ポリヒドロキシ化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

洗浄液が上記ポリヒドロキシ化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.05～25質量%がより好ましく、0.5～20質量%が更に好ましい。

[0103] 〔還元性硫黄化合物〕

洗浄液は、還元性硫黄化合物を含んでもよい。

上記還元性硫黄化合物は、上述の各成分とは異なる成分である。

還元性硫黄化合物は、洗浄液の腐食防止作用を向上させ得る。つまり、還元性硫黄化合物は防食剤として作用し得る。

還元性硫黄化合物は、還元性を有し、硫黄原子を含む化合物である。還元性硫黄化合物としては、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、及び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、又は、チオグリコール酸がより好ましい。

上記還元性硫黄化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液が還元性硫黄化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

洗浄液が上記還元性硫黄化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、1～70質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、8～55質量%が更に好ましい。

[0104] 〔重合体〕

洗浄液は、重合体を含んでもよい。

上記重合体は、上述の各成分とは異なる成分である。

重合体の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、例えば300以上であり、600超が好ましく、1000以上が好ましく、1000超がより好ましく、3000超が更に好ましい。上記分子量の上限は、例えば、1500000以下であり、100000以下であることも好ましい。

なかでも、重合体が後述の水溶性重合体である場合、水溶性重合体の重量平均分子量は、例えば300以上であり、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、3000以上が更に好ましい。水溶性重合体の重量平均分子量の上限に制限はなく、例えば、1500000以下であり、1200000以下が好ましく、1000000以下がより好ましく、10000以下が更に好ましい。

なお、本明細書中における「重量平均分子量」とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって測定されたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量のことを指す。

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

[0105] 重合体は、水溶性重合体であることも好ましい。

なお、「水溶性重合体」とは、2以上の繰り返し単位が線状又は網目状に共有結合を介して連なった化合物であって、20℃の水100gに溶解する質量が0.1g以上である化合物を意図する。

[0106] 水溶性重合体としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、及び、これらの塩；スチレン、 α -メチルスチレン、及び／又は、4-メチルスチレン等のモノマーと、（メタ）アクリル酸、及び／又は、マレイン酸等の酸モノマーとの共重合体、及び、これらの塩；ベンゼンスルホン酸、及び／又は、ナフタレンスルホン酸等をホルマリンで縮合させた芳香族炭化水素基を有する繰り返し単位を有する重合体、及び、これらの塩；ポリグリセリン；ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルホルムアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルオキサゾリン、ポリビニルイミダゾール、ポリアリルアミン等のビニル系合成ポリマー；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、加工澱粉等の天然多糖類の変性物が挙げられる。

[0107] 水溶性重合体は、ホモポリマーであっても、2種以上の単量体を共重合させた共重合体であってもよい。このような単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、ヒドロキシル基を

有する単量体、ポリエチレンオキシド鎖を有する単量体、アミノ基を有する単量体、及び、複素環を有する単量体からなる群から選択される単量体が挙げられる。

水溶性重合体は、実質的に、上記群から選択される単量体に由来する構造単位のみからなる重合体であることも好ましい。重合体を実質的に上記群から選択される単量体に由来する構造単位のみであるとは、例えば、重合体の質量に対して、上記群から選択される単量体に由来する構造単位の含有量が、95～100質量%であることが好ましく、99～100質量%であることがより好ましい。

[0108] また、重合体としては、他にも、特開2016-171294号公報の段落[0043]～[0047]に記載の水溶性重合体も挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

重合体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

洗浄液が重合体を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

洗浄液が重合体を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、1～50質量%が好ましく、2～35質量%がより好ましく、5～25質量%が更に好ましい。

重合体の含有量が上記範囲内であると、基板の表面に重合体が適度に吸着して洗浄液の腐食防止性能の向上に寄与でき、かつ、洗浄液の粘度及び／又は洗浄性能のバランスも良好にできる。

[0109] [酸化剤]

洗浄液は、酸化剤を含んでもよい。

酸化剤は、上述の各成分とは異なる成分である。

酸化剤としては、例えば、過酸化物、過硫化合物（例えば、モノ過硫化合物及びジ過硫化合物）、過炭酸塩、それらの酸、及び、それらの塩が挙げられる。

酸化剤としては、例えば、酸化ハライド（ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸及び

オルト過ヨウ素酸等の過ヨウ素酸、それらの塩等）、過ホウ酸、過ホウ酸塩、セリウム化合物、及び、フェリシアン化物（フェリシアン化カリウム等）が挙げられる。

洗浄液が酸化剤を含む場合、その含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

洗浄液が酸化剤を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、20～40質量%が更に好ましい。

[0110] 〔その他のアミン化合物〕

洗浄液は、上述の各成分とは異なる成分として、その他のアミン化合物を含んでもよい。

その他のアミン化合物は、例えば、特定化合物、アミノアルコール、第4級アンモニウム化合物、及び、アゾール化合物のいずれでもない。

[0111] その他のアミン化合物としては、脂環式アミン化合物が好ましい。

脂環式アミン化合物は、環を構成する原子の少なくとも1つが窒素原子である非芳香性のヘテロ環を有する化合物であれば、特に制限されない。

脂環式アミン化合物としては、例えば、ピペラジン化合物、及び、環状アミジン化合物が挙げられる。

[0112] 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、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、及び炭素数6～10のアリール基が挙げられる。上記置換基同士が互いに結合していてもよい。

[0113] 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)、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン (BAPP)、及び、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン (DABCO) が挙げられる。

[0114] 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又は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]ウンデカー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]ノナー5-エン: DBN)、3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロ-2H-ピリミド[1. 2-a]アゾシン、3, 4, 6, 7, 8, 9-ヘキサヒドロ-2H-ピリド[1. 2-a]ピリミジン、2, 5, 6, 7-テトラヒドロ-3H-ピロロ[1. 2-a]イミダゾール、3-エチル-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロピリミド[1. 2-a]アゼピン、及び、クレアチニンが挙げられる。

[0115] 脂環式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、及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。

[0116] その他のアミン化合物としては、特開2014-037585号公報の段落[0019]～[0027]に記載の有機アミン化合物であって上述の成分とは異なる化合物も挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

その他のアミン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用し

てもよい。

洗浄液がその他の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、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましい。

また、洗浄液がその他のアミン化合物を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～30質量%が更に好ましい。

[0117] [pH調整剤]

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

pH調整剤は、上述の各成分とは異なる成分を意図する。ただし、上述の各成分の添加量を調整することで、洗浄液のpHを調整させることは許容される。

[0118] 塩基性化合物としては、塩基性有機化合物及び塩基性無機化合物が挙げられる。

塩基性有機化合物は、とは異なる塩基性の有機化合物である。塩基性有機化合物としては、例えば、アミノオキシド、ニトロ、ニトロソ、オキシム、ケトオキシム、アルドオキシム、ラクタム、イソシアニド類、及び、尿素が挙げられる。

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、及び、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、及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、及び、水酸化バリウムが挙げられる。

[0119] 酸性化合物としては、例えば、無機酸が挙げられる。

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、及び、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、及び、六フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。

[0120] 酸性化合物としては、水溶液中で酸又は酸イオン（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。

[0121] 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、他の成分の種類及び量、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。

洗浄液がpH調整剤を含む場合、その含有量は、洗浄液中の溶剤を除いた成分の合計質量に対して、0.01～60質量%が好ましく、0.05～45質量%がより好ましい。

[0122] 他にも、洗浄液は、上述した化合物以外の化合物として、フッ素化合物、及び／又は、有機溶剤等を含んでもよい。

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、及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。

フッ素化合物、及び、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。

[0123] 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、及び、イオン交換クロマトグラフィー（IC：Ion-exchange Chromatography）法等の公知の方法によって測定できる。

[0124] 〔比率〕

本発明の洗浄液は、洗浄液の性能を適当なバランスに調整する観点から、所定の成分を所定の比率で含むことが好ましい。

洗浄液中、上記アミノアルコールの含有量に対する、上記有機酸の含有量の質量比（有機酸の含有量／アミノアルコールの含有量）は、（特に洗浄液のpHが6.0以上の場合において、）0.0001～1.0が好ましく、0.0010～1.5がより好ましく、0.0050～1.0が更に好ましく、0.010～1.0が特に好ましい。

洗浄液中、上記アミノアルコールの含有量に対する、上記有機酸の含有量の質量比は、（特に洗浄液のpHが6.0未満の場合において、）1.0超5000以下であることも好ましく、50～1000であることがより好ましく、100～400であることが更に好ましい。

[0125] 洗浄液中、上記有機酸の含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／有機酸の含有量）は、0.005以上が好ましく、0.010以上がより好ましく、0.050以上が更に好ましく、0.10以上が特に好ましい。上記質量比の上限は、100以下が好ましく、50以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。

[0126] 洗浄液中、上記アミノアルコールの含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）は、（特に洗浄液のpHが6.0以上の場合において、）0.00010～5.0が好ましく、0.0010～3.0がより好ましく、0.010～1.0が更に好ましい。

洗浄液中、上記アミノアルコールの含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）は、（特に洗浄液のpHが6.0未満の場合において、）0.5～1000であるこ

とも好ましく、0.7～500であることがより好ましく、1.0～100であることが更に好ましい。

[0127] 洗浄液が上記界面活性剤を含む場合、洗浄液中、上記界面活性剤の含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／界面活性剤の含有量）は、0.0010～150が好ましく、0.010～100がより好ましく、0.020～30が更に好ましく、0.10～10が特に好ましい。

[0128] 洗浄液中、上記その他のアミン化合物の含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／その他のアミン化合物）は、0.01～100が好ましく、0.1～80がより好ましく、0.5～60が更に好ましい。

[0129] 洗浄液中、上記その他のアミン化合物の含有量に対する、上記アミノアルコールの含有量の質量比（アミノアルコールの含有量／その他のアミン化合物）は、0.1～100が好ましく、0.5～80がより好ましく、1～60が更に好ましい。

[0130] 〔洗浄液の物性〕

< pH >

洗浄液は、アルカリ性を示すことも好ましく、酸性を示すことも好ましい。

洗浄液の性能がバランスよく優れる点から、洗浄液のpHは、6.0以上が好ましく、7.0超が好ましく、7.5以上がより好ましく、8.0以上が更に好ましく、9.0以上が特に好ましく、9.5以上が最も好ましい。この場合、pHの上限は、14.0以下が好ましく、13.5以下がより好ましく、12.0以下が更に好ましく、11.5以下が特に好ましい。洗浄液が上記のようなpHの範囲であると、特に、タングステンに対する腐食防止性能がより優れる。洗浄液が上記のようなpHの範囲であると、特に、洗浄液のタングステンの酸化物の除去性がより優れる。

また、洗浄液のpHは、6.0未満であることも好ましく、5.0以下で

あることがより好ましく、4.8以下であることが更に好ましく、4.0以下が特に好ましく、3.0以下が最も好ましい。この場合、pHの下限は、1.0以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、1.7以上が更に好ましく、2.0以上が特に好ましい。洗浄液が上記のようなpHの範囲であると、特に、洗浄液のタングステンに対する腐食防止性能がより優れる。

なお、洗浄液のpHは、公知のpHメーターを用いて、JIS Z 8802-1984に準拠した方法により測定できる。

pHの測定温度は25℃とする。

[0131] <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、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn、及び、Agの金属元素）の含有量（イオン濃度として測定される）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く、10質量ppb未満であることが最も好ましい。下限は特に制限されないが、0が好ましい。

[0132] 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、又は洗浄液の製造後の段階において、蒸留、及びイオン交換樹脂又はフィルタを用いたろ過等の精製処理を行うことが挙げられる。

他の金属含有量の低減方法としては、原材料又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。

[0133] <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 $0.4\ \mu\text{m}$ 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 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が、洗浄液 $1\ \text{mL}$ 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 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が検出限界以下であることがより好ましい。

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、及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、及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。

[0134] 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。

[0135] 〔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。

[0136] <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、及び／又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、特定化合物、有機酸、及び／又は、アミノアルコールを順次添加した後、攪拌して混合するとともに、 pH 調整剤を添加して混合液の pH を調整することにより、調製する方法が挙げられる。また、水及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。

[0137] 洗浄液の調液に使用する攪拌装置及び攪拌方法は、特に制限されず、攪拌

機又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、及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、及び、ビーズミルが挙げられる。

[0138] 洗浄液の調液工程における各成分の混合、及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、処理及び／又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。

[0139] (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、及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、原料の純度が99.9質量%以上となるまで精製することがより好ましい。

[0140] 精製処理の具体的な方法としては、例えば、原料をイオン交換樹脂又はRO膜 (Reverse Osmosis Membrane) 等に通液する方法、原料の蒸留、及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る実施してもよい。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、又は混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液する2次精製を実施してもよい。

また、精製処理は、複数回実施してもよい。

[0141] (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、従来からろ過用途等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)、及びテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニ

ルエーテル共重合体（P F A）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及びポリプロピレン（P P）等のポリオレフィン樹脂（高密度又は超高分子量を含む）からなるフィルタが挙げられる。これらの材料の中でもポリエチレン、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（P T F E 及び P F A を含む）、及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。

[0142] フィルタの臨界表面張力としては、70～95 mN/m が好ましく、75～85 mN/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。

[0143] フィルタの孔径は、2～20 nm であることが好ましく、2～15 nm 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及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。

[0144] 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、異なってもよい。

[0145] 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及び不純物の量を低減し、異物及び不純物を効率的に除去できる。

[0146] （容器）

洗浄液（キット又は後述する希釈洗浄液の態様を含む）は、腐食性等が問

題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、及び使用できる。

[0147] 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、及びコダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられるが、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）、又は防錆及び金属溶出防止処理が施された金属で形成された容器が好ましい。

容器の内壁は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及びポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂、もしくは、これとは異なる樹脂、又は、ステンレス、ハステロイ、インコネル、及びモネル等、防錆及び金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

[0148] 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、又はポリエチレンーポリプロピレン樹脂である容器と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

このような内壁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 FluoroPure PFA 複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁、国際公開第２００４／０１６５２６号明細書の第３頁、並びに国際公開第９９／４６３０９号明細書の第９頁及び１６頁等に記載の容器も使用できる。

[0149] また、容器の内壁には、上述したフッ素系樹脂の他に、石英及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、クロム及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、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して25質量%超である金属材料であることが好ましく、例えば、ステンレス鋼、及び、ニッケルクロム合金等が挙げられる。

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

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

[0150] 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]、及び特開2008-264929号公報の段落[0036]～[0042]等に記載された方法を使用できる。

[0151] 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、製造後にガロン瓶又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。

[0152] 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99.9995体積%以上の不活性ガス（窒素、又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送、及び保管に際しては、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。

[0153] (クリーンルーム)

洗浄液の製造、容器の開封及び洗浄、洗浄液の充填等を含めた取り扱い、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、14644-1クリーンルーム基準を満たすことが好ましい。ISO（国際標準化機構）クラス1、ISOクラス2、ISOクラス3、及びISOクラス4のいずれかを満たすことが好ましく、ISOクラス1又

はISOクラス2を満たすことがより好ましく、ISOクラス1を満たすことが更に好ましい。

[0154] <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、希釈された洗浄液（希釈洗浄液）として半導体基板の洗浄に供されてもよい。

なお、希釈洗浄液も、本発明の要件を満たす限り、本発明の洗浄液の一形態である。

[0155] 希釈工程における洗浄液の希釈率は、各成分の種類、及び含有量、並びに洗浄対象である半導体基板等に応じて適宜調整すればよいが、希釈前の洗浄液に対する希釈洗浄液の比率（希釈倍率）は、質量比又は体積比（23℃における体積比）で10～10000倍が好ましく、20～3000倍がより好ましく、50～1000倍が更に好ましい。

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。

つまり、上述した洗浄液に含まれ得る各成分（水は除く）の好適含有量を、上記範囲の希釈倍率（例えば100）で除した量で各成分を含む洗浄液（希釈洗浄液）も好適に実用できる。

言い換えると、希釈洗浄液の全質量に対する各成分（水は除く）の好適含有量は、例えば、洗浄液（希釈前の洗浄液）の全質量に対する各成分の好適含有量として説明した量を、上記範囲の希釈倍率（例えば100）で除した量である。

[0156] 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、2.0以下が好ましく、1.8以下がより好ましく、1.5以下が更に好ましい。

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。この場合、希釈洗浄液のpHの上限は、25℃において、14.0以下が好ましい。

更に、希釈洗浄液のpHは、25℃において、5.0以下であることも好

ましく、4.8以下がより好ましく、4.0以下が更に好ましい。この場合、希釈洗浄液のpHの下限は、25℃において、2.0以上が好ましい。

[0157] 洗浄液を希釈する希釈工程の具体的方法は、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、及び攪拌方法もまた、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。

[0158] 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、イオン交換樹脂又はRO膜等を用いたイオン成分低減処理、及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。

[0159] [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することが好ましい。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。

上述のとおり、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を使用してもよい。

[0160] [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、及び、溝内等のいずれも含む。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。

[0161] 金属含有物に含まれる金属は、例えば、Cu（銅）、Co（コバルト）、W（タングステン）、Ti（チタン）、Ta（タンタル）、Ru（ルテニウ

ム)、C r (クロム)、H f (ハフニウム)、O s (オスミウム)、P t (白金)、N i (ニッケル)、M n (マンガン)、C u (銅)、Z r (ジルコニウム)、M o (モリブデン)、L a (ランタン)、及び、I r (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。

[0162] 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、及び、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、及び、酸窒化物は、金属を含む、複合酸化物、複合窒化物、及び、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。

[0163] 半導体基板は、金属Mを含む金属M含有物を有することが好ましく、W、C o、C u、T i、T a、及び、R u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(銅含有物、コバルト含有物、タングステン含有物、チタン含有物、タンタル含有物、及び、ルテニウム含有物等)を有することがより好ましく、W、及び、C o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。

[0164] 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、及び絶縁膜を有する基板が挙げられる。

[0165] 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(S i)ウエハ、シリコンカーバイド(S i C)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(G a P)ウエハ、ガリウムヒ素(G a A s)ウエハ、及びインジウムリン(

l n P) 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）、及びアンチモン（Sb）等）をドーピングしたn型シリコンウエハ、並びにシリコンウエハに3価の原子（例えば、ホウ素（B）、及びガリウム（Ga）等）をドーピングした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、及びポリシリコンのいずれであってもよい。

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

[0166] 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（SiO₂）膜、及びオルトケイ酸テトラエチル（Si（OC₂H₅）₄）膜（TEOS膜）等）、シリコン窒化膜（例えば、窒化シリコン（Si₃N₄）、及び窒化炭化シリコン（SiNC）等）、並びに、低誘電率（Low-k）膜（例えば、炭素ドーピング酸化ケイ素（SiOC）膜、及びシリコンカーバイド（SiC）膜等）が挙げられる。

[0167] 金属含有物は、金属含有膜であることも好ましい。

半導体基板が有する金属膜としては、タングステン（W）及びコバルト（Co）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膜、例えば、タングステンを主成分とする膜（タングステン含有膜）、コバルトを主成分とする膜（コバルト含有膜）、並びにW及びCo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。

半導体基板は、タングステンを含む金属膜、及び、コバルトを含む金属膜の少なくとも一方を有することが好ましい。

[0168] 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）、及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、タングステナーチタン合金金属膜（W T i 合金金属膜）、及びタングステナーコバルト合金金属膜（W C o 合金金属膜）等が挙げられる。

タングステン含有膜は、例えば、バリアメタル、又は、ビアと配線の接続部に使用される。

[0169] 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）、及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（T i）、クロム（C r）、鉄（F e）、ニッケル（N i）、モリブデン（M o）、パラジウム（P d）、タンタル（T a）、及びタングステン（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、コバルトーチタン合金金属膜（C o T i 合金金属膜）、コバルトークロム合金金属膜（C o C r 合金金属膜）、コバルトー鉄合金金属膜（C o F e 合金金属膜）、コバルトーニッケル合金金属膜（C o N i 合金金属膜）、コバルトーモリブデン合金金属膜（C o M o 合金金属膜）、コバルトーパラジウム合金金属膜（C o P d 合金金属膜）、コバルトータンタル合金金属膜（C o T a 合金金属膜）、及びコバルトータングステン合金金属膜（C o W 合金金属膜）等が挙げられる。

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。

[0170] 半導体基板は、銅含有膜（銅を主成分とする金属膜）を有していることも好ましい。

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）、及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（A l）、チタン（T i）、クロム（C r）、マンガン（M n）、タンタル（T a）、及びタングステン（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（C u A l 合金配線膜）、銅－チタン合金配線膜（C u T i 合金配線膜）、銅－クロム合金配線膜（C u C r 合金配線膜）、銅－マンガン合金配線膜（C u M n 合金配線膜）、銅－タンタル合金配線膜（C u T a 合金配線膜）、及び銅－タングステン合金配線膜（C u W 合金配線膜）等が挙げられる。

[0171] 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。

[0172] 半導体基板を構成するウエハ上に、上記の絶縁膜、タングステン含有膜及びコバルト含有膜を形成する方法としては、通常この分野で行われる方法であれば特に制限はない。

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

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

[0173] < C M P 処理 >

C M P 処理は、例えば、金属配線膜、バリアメタル、及び絶縁膜を有する基板の表面を、研磨微粒子（砥粒）を含む研磨スラリーを用いる化学作用と

機械的研磨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、シリカ及びアルミナ等）、研磨された金属配線膜、及びバリアメタルに由来する金属不純物（金属残渣）等の不純物が残存することがある。また、CMP処理の際に用いたCMP処理液に由来する有機残渣物が残存する場合もある。これらの不純物は、例えば、配線間を短絡させ、半導体基板の電気的特性を劣化させるおそれがあるため、CMP処理が施された半導体基板は、これらの不純物を表面から除去するための洗浄処理に供される。

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。

[0174] <バフ研磨処理>

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

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

[0175] バフ研磨用組成物としては、半導体基板の種類、並びに、除去対象とする不純物の種類及び量に応じて、公知のバフ研磨用組成物を適宜使用できる。バフ研磨用組成物に含まれる成分としては、特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、分散媒としての水、及び、硝酸等の酸が挙げられる。

また、バフ研磨処理の一実施形態としては、バフ研磨用組成物として、上記の洗浄液を用いて半導体基板にバフ研磨処理を施すことが好ましい。

バフ研磨処理において使用する研磨装置及び研磨条件等については、半導

体基板の種類及び除去対象物等に応じて、公知の装置及び条件から適宜選択できる。バフ研磨処理としては、例えば、国際公開2017/169539号の段落[0085]～[0088]に記載の処理が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0176] 〔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。

[0177] 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等を除去するスクラブ洗浄、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、及び洗浄液を噴霧する噴霧（スプレー）式等の通常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。

[0178] 半導体基板の洗浄方法としては、枚葉方式、及びバッチ方式のいずれを採用してもよい。枚葉方式とは、一般的に半導体基板を1枚ずつ処理する方式であり、バッチ方式とは、一般的に複数枚の半導体基板を同時に処理する方式である。

[0179] 半導体基板の洗浄に用いる洗浄液の温度は、通常この分野で行われる温度であれば特に制限はない。一般的には室温（約25℃）で洗浄が行われるが、洗浄性の向上や部材へのダメージを抑える為に、温度は任意に選択できる

。例えば、洗浄液の温度としては、 $10\sim60^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $15\sim50^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0180] 洗浄に用いる洗浄液のpHは、例えば、上述した洗浄液の好ましいpHの範囲（希釈前の洗浄液の好ましいpHとして示したpHの範囲、又は、希釈洗浄液の好ましいpHとして示したpHの範囲）を満たすことが好ましい。

[0181] 洗浄の対象となる半導体基板が、タングステンを含む金属膜を有する半導体基板である場合、洗浄に用いる洗浄液のpH（希釈洗浄液を洗浄に用いる場合は、希釈洗浄液である洗浄液のpH）は、 6.0 以上が好ましく、 7.0 超 14.0 以下がより好ましく、 $7.5\sim12.5$ が更に好ましく、 $8.0\sim12.0$ が特に好ましい。

また上記洗浄液のpHは、 6.0 未満であることも好ましく、 $1.0\sim5.5$ がより好ましく、 $1.7\sim5.0$ が更に好ましく、 $2.0\sim4.5$ が特に好ましい。

[0182] 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及び含有量等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。

[0183] 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、 $50\sim5000\text{ mL}/\text{分}$ が好ましく、 $500\sim2000\text{ mL}/\text{分}$ がより好ましい。

[0184] 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、機械的攪拌方法を用いてもよい。

機械的攪拌方法としては、例えば、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又は噴霧させる方法、及び超音波又はメガソニックにて洗浄液を攪拌する方法等が挙げられる。

[0185] 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、上述の機械的攪拌方法を用いてもよい。

[0186] 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、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。また、pHが8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。

[0187] 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、及び、それらの任意の組み合わせが挙げられる。

実施例

[0188] 以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、及び割合等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。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。

[0189] 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 Z 8802-1984に準拠して25℃において測定した。

また、実施例及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、保管及び分析測定は、全てISOクラス2以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。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、通常の測定で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。

[0190] [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。なお、実施例で利用した各種成分はいずれも、半導体グレードに分類されるもの、又は、それに準ずる高純度グレードに分類されるものを使用した。

また、以下には、後述するバフ研磨用組成物の製造に利用した化合物も示す。

[0191] [特定化合物]

- ・CHG：クロルヘキシジングルコン酸塩
- ・PolyBGA：ポリヘキサメチレンビグアナイド（重量平均分子量：1000～7500）
- ・PFCI：フェンホルミン塩酸塩
- ・MTCI：メトホルミン塩酸塩
- ・TBG：1-（オトリル）ビグアニド
- ・CH/Ac：クロルヘキシジン酢酸塩
- ・CH/HCL：クロルヘキシジン塩酸塩

[0192] [有機酸]

- ・HEDPO：1-ヒドロキシエタン-1，1-ビス（ホスホン酸）
- ・CA：クエン酸
- ・アジピン酸
- ・DTPA：ジエチレントリアミン五酢酸
- ・GA：グルコン酸
- ・β-alanine：ベータアラニン

[0193] [アミノアルコール]

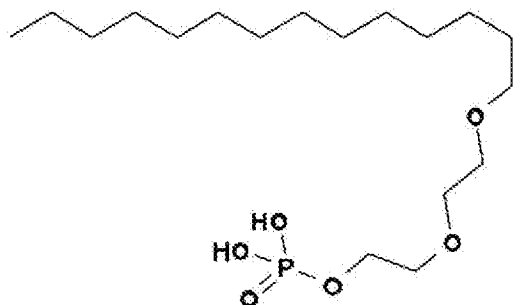
- ・AMP：2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール
- ・Tris：トリスヒドロキシメチルアミノメタン

- ・ DMAMP : NN-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

[0194] 〔界面活性剤〕

- ・ 成分 A : 下記に示す化合物

[0195] 〔化11〕



[0196] 〔その他の成分〕

- ・ α -CD : α -シクロデキストリン
- ・ β -CD : β -シクロデキストリン
- ・ γ -CD : γ -シクロデキストリン
- ・ Polymer 0 : ポリアクリル酸 ($M_w = 5,000$)
- ・ Polymer 1 : ポリアクリル酸 ($M_w = 700,000$)、東亜合成株式会社製、商品名「ジュリマーAC-10H」
- ・ Polymer 2 : ポリアクリル酸 ($M_w = 55,000$)、東亜合成株式会社製、商品名「ジュリマーAC-10L」
- ・ Polymer 3 : ポリアクリル酸 ($M_w = 6,000$)、東亜合成株式会社製、商品名「アロンA-10SL」
- ・ Polymer 4 : ポリマレイン酸 ($M_w = 2,000$)、日油株式会社製、商品名「ノンポールPWA-50W」
- ・ Polymer 5 : スチレン-マレイン酸共重合体、第一工業製薬株式会社製、商品名「DKSディスコートN-10」
- ・ Polymer 6 : スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、第一工業製薬株式会社製、商品名「DKSディスコートN-14」
- ・ Polymer 7 : ポリグリセリン、坂本薬品工業社製、商品名「ポリグ

リセリン#310」

・PEG：ポリエチレングリコール20000、富士フィルム和光純薬株式会社製

・BTA D1：2，2'－{[(5－メチル－1H－ベンゾトリアゾール－1－イル)メチル]イミノ}ジエタノール

・TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

・TBAAH：テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

・Choline：コリン

・DBU：ジアザビスクロウンデセン

・ピペラジン

・DBN：ジアザビスクロノネン

・DABCO：1，4－ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン

・メタ過ヨウ素酸

・チオグリセロール：1－チオグリセロール

[0197] [pH調整剤、水]

また、本実施例における洗浄液の製造工程では、pH調整剤として、水酸化カリウム(KOH)及び硫酸(H₂SO₄)のいずれか一方、並びに、市販の超純水(富士フィルム和光純薬(株)製)を用いた。

なお、pH調整剤(水酸化カリウム又は硫酸)の含有量は、いずれの実施例又は比較例の洗浄液においても、洗浄液の全質量に対して2質量%以下であった。

[0198] [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、CHG、HEDPO、DTPA、AMP、及び、成分Aを、最終的に得られる洗浄液が表1に記載の配合となる量でそれぞれ添加した後、調製される洗浄液のpHが6.0となるようにpH調整剤を添加した。得られた混合液を十分に攪拌することにより、実施例1の洗浄液を得た。

[0199] 実施例1の製造方法に準じて、表1に示す組成を有する各実施例又は比較

例の洗浄液を、それぞれ製造した。

[0200] [金属含有量の測定]

各実施例及び各比較例で製造された洗浄液につき、金属含有量（Fe、Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn、及び、Agのそれぞれの金属元素の含有量）を測定した。

金属含有量の測定は、Agilent 8800 トリプル四重極ICP-MS（半導体分析用、オプション#200）を用いて、以下の測定条件で行った。

[0201] (測定条件)

サンプル導入系としては石英のトーチ、同軸型PFAネブライザ（自吸用）及び白金インターフェースコーンを使用した。クールプラズマ条件の測定パラメータは以下のとおりである。

- ・ RF (Radio Frequency) 出力 (W) : 600
- ・ キャリアガス流量 (L/分) : 0.7
- ・ メークアップガス流量 (L/分) : 1
- ・ サンプリング深さ (mm) : 18

[0202] 金属含有量の測定では、金属粒子と金属イオンとを区別せず、それらを合計した。また、2種以上の金属を検出した場合は、2種以上の金属のそれぞれの含有量を求めた。

[0203] [試験（実施例1～76、比較例1～3）]

[腐食抑制性能の評価]

各実施例及び各比較例の洗浄液2 mLを分取し、超純水により体積比で100倍に希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した（200 mL）。表面にタングステン、又は、コバルトからなる金属膜を有するウエハ（直径12インチ）をカットし、2 cm□のウエハクーポンをそれぞれ準備した。各金属膜の厚さは200 nmとした。上記の方法で製造した希釈洗浄液のサンプル中にウエハを浸漬し、室温下（23℃下）、攪拌回転数250 rpmにて、各金属膜の30分後の消失膜厚を求めた。上記消失膜厚から、各金属膜の

単位時間当たりの腐食速度を算出した。下記の評価基準により洗浄液の腐食抑制性能を評価した。

なお、腐食速度が低いほど、洗浄液の腐食抑制性能が優れる。

A：腐食速度が $0.5 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下

B：腐食速度が $0.5 \text{ \AA} / \text{min}$ 超、 $1 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下

C：腐食速度が $1 \text{ \AA} / \text{min}$ 超、 $3 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下

D：腐食速度が $3 \text{ \AA} / \text{min}$ 超、 $5 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下

E：腐食速度が $5 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下

なお、実施例58～76においては、表面にタングステンからなる金属膜を有するウエハを用いた試験のみを実施した。

[0204] 〔洗浄性能の評価〕

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洗浄性能（残渣物除去性能）を評価した。

実施例1～57及び比較例1～3の試験においては、各実施例及び各比較例の洗浄液1 mLを分取し、超純水により体積比で100倍に希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した。

また、実施例58～76の試験においては、各実施例及び各比較例の洗浄液1 Lを分取し、超純水により体積比で100倍に希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した。

FREX 300S-II（研磨装置、荏原製作所社製）を用いて、研磨圧力を 2.0 psi 、研磨液供給速度を $0.28 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 、研磨時間を60秒間とした条件で、表面にタングステン、又は、コバルトからなる金属膜を有するウエハ（直径12インチ）を研磨した。

タングステンからなる金属膜を有するウエハを研磨する場合は研磨液としてW2000（商品名、Cabot社製）を使用し、コバルトからなる金属膜を有するウエハを研磨する場合は研磨液としてBSL 8180C（商品名、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を使用した。

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60

分間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。欠陥検出装置を用いて、得られたウエハの研磨面における欠陥数を検出し、各欠陥をSEM（走査電子顕微鏡）にて観測し、欠陥分類を行った。必要に応じ、構成元素をEDAX（エネルギー分散型X線分析装置）により分析し成分の特定を行った。

これにより、ウエハの研磨面における、金属残渣物（金属を主成分とする残渣物）に基づく欠陥、及び／又は、有機残渣物（有機物を主成分とする残渣物）に基づく欠陥の数をそれぞれ求めた。

・金属残渣物に基づく欠陥の数の評価区分

AA：対象欠陥数が30個以下

A：対象欠陥数が30個超50個以下

B：対象欠陥数が50個超、100個以下

C：対象欠陥数が100個超、200個以下

D：対象欠陥数が200個超、300個以下

E：対象欠陥数が300個超

・有機残渣物に基づく欠陥の数の評価区分

A：対象欠陥数が50個以下

B：対象欠陥数が50個超、100個以下

C：対象欠陥数が100個超、200個以下

D：対象欠陥数が200個超、300個以下

E：対象欠陥数が300個超

なお、実施例58～76においては、表面にタングステンからなる金属膜を有するウエハを用いる試験のみを実施し、金属残渣物に基づく欠陥の数のみを求めた。

[0205] なお、実施例1～57の洗浄液の、100体積倍に希釈した後の希釈洗浄液である状態におけるpHは、いずれも6.0～14.0の範囲内であった。

また、実施例58～76の洗浄液の、100体積倍に希釈した後の希釈洗浄液である状態におけるpHは、いずれも1.7以上6.0未満の範囲内で

あった。

[0206] [結果]

以下の表 1（表 1-1、1-2、1-3、1-4）に各実施例又は比較例の洗浄液の組成を示し、表 2（表 2-1、2-2、2-3、2-4）に各実施例又は比較例の洗浄液の特徴を示し、表 3（表 3-1、3-2、3-3、3-4）に試験結果を示す。

表中、「量（％）」欄は、各成分の、洗浄液の全質量に対する含有量（単位：質量％）を示す。

「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。

「金属含有量（ppb）」欄は、金属含有量の測定結果を示す（単位：質量 ppb）。「＜10」の記載は、洗浄液における金属（Fe、Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn、及び、Ag の金属元素）の含有量が洗浄液の全質量に対して、それぞれ、10 質量 ppb 未満であったことを表す。

なお、洗浄液には、洗浄液が「pH」欄に記載した通りの pH になるような量の pH 調整剤（洗浄液の全質量に対して 2 質量％以下の、水酸化カリウム及び硫酸のいずれか一方）を含む。

洗浄液において、表中に洗浄液の成分として明示された成分でもなく、上記 pH 調整剤でもない、残りの成分（残部）は、水である。

「pKa」欄は、アミノアルコールの第 1 酸解離定数を示す。

「特定化合物／有機酸」欄は、洗浄液中における、有機酸の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比を表す。

「特定化合物／アミノアルコール」欄は、洗浄液中における、アミノアルコールの含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比を表す。

「特定化合物／界面活性剤」欄は、洗浄液中における、界面活性剤の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比を表す。

「有機酸／アミノアルコール」欄は、洗浄液中における、アミノアルコー

ルの含有量に対する、有機酸の含有量の質量比を表す。

[0207] [表1]

表1-1	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		pH
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例1	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			6.0
実施例2	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			8.0
実施例3	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			9.0
実施例4	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			9.5
実施例5	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			10.0
実施例6	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例7	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			13.5
実施例8	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			14.0
実施例9	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ-CD	0.1	11.5
実施例10	PolyBGA	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ-CD	0.1	11.5
実施例11	PFCI	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例12	MTCI	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例13	TBG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例14	CHG	0.0005	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例15	CHG	0.001	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例16	CHG	0.005	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例17	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例18	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer1	0.50	11.5
実施例19	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer2	0.50	11.5
実施例20	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer3	0.50	11.5
実施例21	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer4	0.50	11.5
実施例22	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer5	0.50	11.5
実施例23	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Polymer6	0.50	11.5

[0208] [表2]

表1-2	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		pH
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例24	CHG	0.05	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例25	CHG	0.1	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例26	CHG	0.2	CA	20	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例27	CHG	0.2	CA	6	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例28	CHG	0.2	CA	4	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例29	CHG	0.2	CA	4	AMP	9.7	3	成分A	0.2	TBAH	0.5	11.5
実施例30	CHG	0.2	CA	4	AMP	9.7	3	成分A	0.2	Choline	0.5	11.5
実施例31	CHG	0.2	CA	2	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例32	CHG	0.2	CA	0.2	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例33	CHG	0.2	CA	0.04	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例34	CHG	0.2	CA	0.02	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例35	CHG	0.2	CA	0.004	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例36	CHG	0.2	CA	0.002	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例37	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.002			11.5
実施例38	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.02			11.5
実施例39	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	2			11.5
実施例40	CH/HCL	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ -CD	0.1	11.5
実施例41	CH/HCL	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	β -CD	0.1	11.5
実施例42	CH/HCL	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	α -CD	0.1	11.5
実施例43	CH/Ac	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ -CD	0.1	11.5
実施例44	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ -CD BTA 0.1	0.1 1.0	11.5
実施例45	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ -CD Polymer0	0.1 1.0	11.5
実施例46	CHG	0.2	アジピン酸	0.12	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ -CD	0.1	11.5

[0209]

[表3]

表1-3	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		pH
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例47	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2	γ-CD 炒過抄素酸	0.1 2.0	11.5
実施例48	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1	0.1 1.5	9.0
実施例49	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1	0.1 1.5	11.0
実施例50	CHG	0.01	CA DTPA	4.8 0.1	AMP	9.7	7.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1	0.1 1.5	9.0
実施例51	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1	0.1 4	9.0
実施例52	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 DBU	0.1 1.5 1	9.0
実施例53	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 DBN	0.1 1.5 1	9.0
実施例54	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 DABCO	0.1 1.5 1	9.0
実施例55	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 ピペラジン	0.1 1.5 1	9.0
実施例56	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 イタリウム	0.1 1.5 3	9.0
実施例57	CHG	0.01	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	0.5	成分A	0.2	γ-CD BTAD 1 イタリウム	0.1 1.5 0.5	9.0
比較例1	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1				成分A	0.2	TMAH	3.0	11.5
比較例2	CHG	0.2			AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
比較例3			HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			2.0

[0210]

[表4]

表1-4	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		pH
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例58	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.3
実施例59	CHG	0.2	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.2
実施例60	CHG	0.1	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.2
実施例61	CHG	0.01	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.1
実施例62	CHG	0.4	CA HEDPO	1.5 0.5	Tris	8.5	0.01					2.0
実施例63	CHG	0.4	CA HEDPO	1.5 1	Tris	8.5	0.01					1.8
実施例64	CHG	0.4	CA HEDPO	1.5 2	Tris	8.5	0.01					1.7
実施例65	CHG	0.4	CA	0.75	Tris	8.5	0.01					3.5
実施例66	CHG	0.4	GA	2	Tris	8.5	0.01					4.0
実施例67	CHG	0.4	GA	5	Tris	8.5	0.01					4.2
実施例68	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer0	0.50	2.3
実施例69	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer1	0.50	2.3
実施例70	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer2	0.50	2.3
実施例71	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer3	0.50	2.3
実施例72	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer4	0.50	2.3
実施例73	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer5	0.50	2.3
実施例74	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer6	0.50	2.3
実施例75	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			Polymer7	0.50	2.3
実施例76	CHG	0.4	CA	2	Tris	8.5	0.01			PEG	0.50	2.3

[0211]

[表5]

表2-1	特定化合物 /有機酸	特定化合物 /72/781-8	特定化合物 /界面活性剤	有機酸 /72/781-8	金属 含有量 (ppb)
実施例1	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例2	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例3	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例4	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例5	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例6	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例7	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例8	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例9	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例10	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例11	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例12	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例13	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例14	0.0023	0.00017	0.0025	0.073	<10
実施例15	0.0045	0.00033	0.0050	0.073	<10
実施例16	0.023	0.0017	0.025	0.073	<10
実施例17	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例18	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例19	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例20	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例21	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例22	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10
実施例23	0.045	0.0033	0.050	0.073	<10

[0212]

[表6]

表2-2	特定化合物 /有機酸	特定化合物 /72/73-8	特定化合物 /界面活性剤	有機酸 /72/73-8	金属 含有量 (ppb)
実施例24	0.23	0.017	0.25	0.073	<10
実施例25	0.45	0.033	0.50	0.073	<10
実施例26	0.010	0.067	1.0	6.7	<10
実施例27	0.033	0.067	1.0	2.0	<10
実施例28	0.050	0.067	1.0	1.3	<10
実施例29	0.050	0.067	1.0	1.3	<10
実施例30	0.050	0.067	1.0	1.3	<10
実施例31	0.10	0.067	1.0	0.667	<10
実施例32	1.0	0.067	1.0	0.067	<10
実施例33	5.0	0.067	1.0	0.013	<10
実施例34	10	0.067	1.0	0.0067	<10
実施例35	50	0.067	1.0	0.0013	<10
実施例36	100	0.067	1.0	0.0007	<10
実施例37	0.91	0.067	100	0.073	<10
実施例38	0.91	0.067	10	0.073	<10
実施例39	0.91	0.067	0.10	0.073	<10
実施例40	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例41	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例42	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例43	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例44	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例45	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例46	1.7	0.067	1.0	0.040	<10

[0213]

[表7]

表2-3	特定化合物 /有機酸	特定化合物 /アミノ酸	特定化合物 /界面活性剤	有機酸 /アミノ酸	金属 含有量 (ppb)
実施例47	0.91	0.067	1.0	0.073	<10
実施例48	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例49	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例50	0.00	0.001	1.0	0.653	<10
実施例51	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例52	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例53	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例54	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例55	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例56	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
実施例57	0.05	0.020	1.0	0.440	<10
比較例1	0.91	-	1.0	-	<10
比較例2	-	0.067	1.0	0	<10
比較例3	0	0	0	0.073	<10

[0214]

[表8]

表2-4	特定化合物 /有機酸	特定化合物 /アミノアルコール	特定化合物 /界面活性剤	有機酸 /アミノアルコール	金属含有量 (ppb)
実施例58	0.27	40		150	<10
実施例59	0.13	20		150	<10
実施例60	0.07	10		150	<10
実施例61	0.007	1		150	<10
実施例62	0.20	40		200	<10
実施例63	0.16	40		250	<10
実施例64	0.11	40		350	<10
実施例65	0.53	40		75	<10
実施例66	0.20	40		200	<10
実施例67	0.08	40		500	<10
実施例68	0.20	40		200	<10
実施例69	0.20	40		200	<10
実施例70	0.20	40		200	<10
実施例71	0.20	40		200	<10
実施例72	0.20	40		200	<10
実施例73	0.20	40		200	<10
実施例74	0.20	40		200	<10
実施例75	0.20	40		200	<10
実施例76	0.20	40		200	<10

[0215]

[表9]

表3-1	試験対象： タンタムステンからなる金属膜を 含むWLB		試験対象： コバルトからなる金属膜を 含むWLB		
	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	洗浄性能 (有機残渣物)
実施例1	A	D	A	A	A
実施例2	A	C	A	A	A
実施例3	A	B	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A
実施例7	C	A	A	A	A
実施例8	D	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A
実施例11	B	A	A	A	A
実施例12	C	A	A	A	A
実施例13	C	A	A	A	A
実施例14	D	A	C	A	C
実施例15	C	A	C	A	B
実施例16	C	A	B	A	B
実施例17	B	A	B	A	B
実施例18	B	A	A	A	B
実施例19	B	A	A	A	A
実施例20	A	A	A	A	A
実施例21	A	A	A	A	A
実施例22	B	A	A	A	A
実施例23	B	A	A	A	B

[0216]

[表10]

表3-2	試験対象： タンガステンからなる金属膜を 含むウエハ		試験対象： コバルトからなる金属膜を 含むウエハ		
	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	洗浄性能 (有機残渣物)
実施例24	A	A	A	A	A
実施例25	A	A	A	A	A
実施例26	A	A	C	A	A
実施例27	A	A	C	A	A
実施例28	A	A	B	A	A
実施例29	A	A	A	A	A
実施例30	A	A	A	A	A
実施例31	A	A	A	A	A
実施例32	A	A	A	A	A
実施例33	A	A	A	A	A
実施例34	A	A	A	A	A
実施例35	A	A	A	B	A
実施例36	A	A	A	C	A
実施例37	B	B	A	A	A
実施例38	A	A	A	A	A
実施例39	A	A	A	A	A
実施例40	A	A	A	A	A
実施例41	A	A	A	A	A
実施例42	A	A	A	A	A
実施例43	A	A	A	A	A
実施例44	A	A	A	A	A
実施例45	A	A	A	A	A
実施例46	A	A	A	A	A

[0217]

[表11]

表3-3	試験対象： タングステンからなる金属膜を 含むウエハ		試験対象： コバルトからなる金属膜を 含むウエハ		
	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)	洗浄性能 (有機残渣物)
実施例47	A	A	A	A	A
実施例48	A	A	A	A	A
実施例49	A	A	A	A	A
実施例50	A	A	A	A	A
実施例51	A	A	A	A	A
実施例52	A	A	A	A	A
実施例53	A	A	A	A	A
実施例54	A	A	A	A	A
実施例55	A	A	A	A	A
実施例56	A	A	A	A	A
実施例57	A	A	A	A	A
比較例1	E	E	A	E	A
比較例2	E	E	E	E	E
比較例3	E	E	E	E	E

[0218]

[表12]

表3-4	試験対象： タングステンからなる金属膜を 含むウエハ	
	腐食 防止性能	洗浄性能 (金属残渣物)
実施例58	A	A
実施例59	A	A
実施例60	A	A
実施例61	A	A
実施例62	A	A
実施例63	A	A
実施例64	A	A
実施例65	A	B
実施例66	A	B
実施例67	A	C
実施例68	A	A
実施例69	A	A
実施例70	A	A
実施例71	A	A
実施例72	A	A
実施例73	A	A
実施例74	A	A
実施例75	A	A
実施例76	A	A

[0219] 表1から明らかなように、本発明の洗浄液は、タングステン含有物を含む

半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、腐食防止性能に優れることが確認された。

また、本発明の洗浄液はタングステン含有物を含む半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、洗浄性能も良好であることが確認された。コバルト含有物を含む半導体基板のCMP後の洗浄液として適用された場合に、腐食防止性能及び洗浄性能に優れることが確認された。

[0220] 本発明の効果がより優れる点から、本発明の洗浄液は、一般式(11)で表される基を2以上有する特定化合物を含むことが好ましいことが確認された(実施例6、11、12、13の結果の比較などを参照)。

[0221] 本発明の効果がより優れる点から、特定化合物の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.05質量%以上が特に好ましいことが確認された(実施例6、14～17、24、25の結果の比較などを参照)。

[0222] 本発明の効果がより優れる点から、有機酸の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.003～5質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましいことが確認された(実施例26～28、31～36の結果の比較などを参照)。

[0223] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液が更に第4級アンモニウム化合物を含むのが好ましいことが確認された(実施例28～30の結果の比較などを参照)。

[0224] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液が界面活性剤を、洗浄液の全質量に対して、0.005～5質量%含むことが好ましく、0.01～3質量%含むことがより好ましいことが確認された(実施例6、37～39の結果の比較などを参照)。

[0225] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液のpHは、8.0～13.5が好ましく、9.0～12.0がより好ましく、9.5～11.5が更に好ましいことが確認された(実施例1～8の結果の比較などを参照)。

- [0226] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液中、有機酸の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／有機酸の含有量）は、 $0.050 \sim 50$ が好ましく、 $0.10 \sim 10$ がより好ましいことが確認された（実施例6、14～17、24、25、26～28、31～36の結果の比較などを参照）。
- [0227] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液中、アミノアルコールの含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／アミノアルコールの含有量）は、 $0.0010 \sim 3.0$ が好ましく、 $0.010 \sim 1.0$ がより好ましいことが確認された（実施例6、14～17、24、25の結果の比較などを参照）。
- [0228] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液中、界面活性剤の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量／界面活性剤の含有量）は、 $0.020 \sim 30$ が好ましく、 $0.10 \sim 10$ がより好ましいことが確認された（実施例6、14～17、24、25、37～39の結果の比較などを参照）。
- [0229] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液中、アミノアルコールの含有量に対する、有機酸の含有量の質量比（有機酸の含有量／アミノアルコールの含有量）は、 $0.0010 \sim 1.5$ が好ましく、 $0.0050 \sim 1.0$ がより好ましいことが確認された（実施例26～28、31～36の結果の比較などを参照）。
- [0230] 本発明の効果がより優れる点から、洗浄液が、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物、アゾール化合物、重合体、その他のアミン化合物、及び／又は、還元性硫黄化合物を含むことが好ましいことが確認された（実施例48～57の結果などを参照）。
- [0231] [試験（実施例77～81）]
- 実施例77～81においては、CMP後のウエハに対してバフ研磨処理を行ったうえで、上記ウエハの洗浄液による洗浄を実施し、評価した。
- [0232] 超純水に、所望に応じて添加する特定化合物、所望に応じて添加する有機

酸、所望に応じて添加するアミノアルコール、所望に応じて添加する界面活性剤、所望に応じて添加するその他の成分（ γ -CD及びチオグリセロール）を、最終的に得られる組成物が表4-1の「バフ研磨用組成物」欄に記載の配合となる量でそれぞれ添加した後、調製されるバフ研磨用組成物のpHが所定の値となるようにpH調整剤を添加した。得られた混合液を十分に攪拌することにより、各実施例で使用するバフ研磨用組成物を得た。

表4-1中、「量（％）」欄は、各成分の、バフ研磨用組成物の全質量に対する含有量（単位：質量％）を示す。

「pH」欄の数値は、上記のpHメーターにより測定したバフ研磨用組成物の25℃におけるpHを示す。

なお、バフ研磨用組成物は、バフ研磨用組成物が「pH」欄に記載した通りのpHになるような量のpH調整剤（バフ研磨用組成物の全質量に対して2質量％以下の、水酸化カリウム及び硫酸のいずれか一方）を含む。

バフ研磨用組成物において、表中にバフ研磨用組成物の成分として明示された成分でもなく、上記pH調整剤でもない、残りの成分（残部）は、水である。

[0233] また、上述した実施例1の洗浄液の製造方法に準じて、表4-2に示す組成を有する各実施例の洗浄液（pCMP工程を実施するための洗浄液）を、それぞれ製造した。

なお、実施例77～80の洗浄液は実施例58の洗浄液と同様であり、実施例81の洗浄液は実施例6の洗浄液と同様である。

[0234] 上記の方法で製造した洗浄液及びバフ研磨用組成物を用いて、化学機械研磨を施した金属膜を洗浄した際の洗浄性能（残渣物除去性能）を評価した。

各実施例及び各比較例の洗浄液1Lを分取し、超純水により体積比で100倍に希釈して、希釈洗浄液のサンプルを調製した。

FREX300S-II（研磨装置、荏原製作所社製）を用いて、研磨圧力を2.0psi、研磨液供給速度を0.28ml/(min・cm²)、研磨時間を60秒間とした条件で、表面にタングステンからなる金属膜を有する

ウエハ（直径１２インチ）を研磨した。研磨液としてW2000（商品名、C a b o t 社製）を使用した。

次に、各実施例のバフ研磨用組成物を用いて、上記ウエハのバフ研磨処理を行った。処理条件は、研磨圧力を2.0 p s i、研磨液（バフ研磨用組成物）供給速度を0.28 m l / (m i n ⋅ c m ²)、研磨時間を30秒間としてH800（富士紡社製ソフト研磨パッド）を用いて処理をした。

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60分間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。欠陥検出装置を用いて、得られたウエハの研磨面における欠陥数を検出し、各欠陥をSEM（走査電子顕微鏡）にて観測し、欠陥分類を行った。必要に応じ、構成元素をEDAX（エネルギー分散型X線分析装置）により分析し成分の特定を行った。

これにより、ウエハの研磨面における、金属残渣物（金属を主成分とする残渣物）に基づく欠陥の数をそれぞれ求めた。

AA：対象欠陥数が30個以下

A：対象欠陥数が30個超、50個以下

B：対象欠陥数が50個超、100個以下

C：対象欠陥数が100個超、200個以下

D：対象欠陥数が200個超、300個以下

E：対象欠陥数が300個超

[0235] 下記表4－1に各実施例で使用したバフ研磨用組成物の配合を示し、表4－2に各実施例で使用した洗浄液の配合を示し、表4－3に試験結果を示す。

[0236]

[表13]

表4-1	パフ研磨用組成物											pH
	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例77	CHG	0.4	CA	1.5								2.3
実施例78	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.2
実施例79	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5
実施例80			β -alanine	0.2	AMP DMAMP	9.7 10.2	0.5 0.64			γ -CD イタリオン-8	0.1 3	9.8
実施例81	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.0

[0237] [表14]

表4-2	pCMP工程を実施するための洗浄液											pH
	特定化合物		有機酸		アミノアルコール			界面活性剤		その他の成分		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	pKa	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
実施例77	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.3
実施例78	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.3
実施例79	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.3
実施例80	CHG	0.4	CA	1.5	Tris	8.5	0.01					2.3
実施例81	CHG	0.2	HEDPO DTPA	0.12 0.1	AMP	9.7	3	成分A	0.2			11.5

[0238]

[表15]

表4-3	試験対象： タングステンからなる金属膜を 含むウエハ
	洗浄性能 (金属残渣物)
実施例77	AA
実施例78	AA
実施例79	AA
実施例80	AA
実施例81	A

[0239] 上記表に示す結果から、バフ研磨処理を行い、かつ、pHが6.0未満の洗浄液を使用した場合、洗浄後の半導体基板上の残渣をより低減できることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 半導体基板を洗浄するために用いられる、半導体基板用洗浄液であって、

一般式（Ⅰ）で表される基及び一般式（ⅠⅠ）で表される基からなる群から選択される１以上の基を有する化合物と、

有機酸と、

アミノアルコールと、を含む、半導体基板用洗浄液。

[化1]



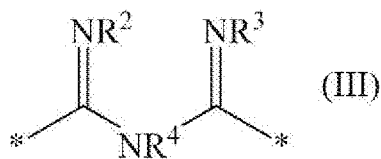
一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中、＊は結合位置を表す。

R¹～R³は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

Lは、２価の連結基を表す。

[請求項2] 前記化合物が、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される基を有する、請求項１に記載の半導体基板用洗浄液。

[化2]

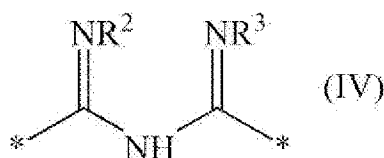


一般式（ⅠⅠⅠ）中、＊は結合位置を表す。

R²～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[請求項3] 前記化合物が、一般式（ⅠⅤ）で表される基を有する、請求項１又は２に記載の半導体基板用洗浄液。

[化3]

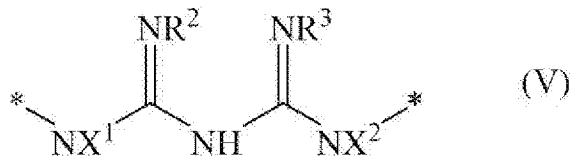


一般式 (I V) 中、*は結合位置を表す。

$R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[請求項4] 前記化合物が、一般式 (V) で表される基を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[化4]



一般式 (V) 中、*は結合位置を表す。

$R^2 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$X^1 \sim X^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[請求項5] 前記有機酸が、脂肪族カルボン酸、及び、脂肪族ホスホン酸からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項6] 前記アミノアルコールが、1 級アミノアルコールである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項7] 前記アミノアルコールの含有量に対する、前記有機酸の含有量の質量比が、0.0050 ～ 1.0 である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項8] 前記有機酸の含有量に対する、前記化合物の含有量の質量比が、0.10 ～ 1.0 である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項9] 前記アミノアルコールの含有量に対する、前記化合物の含有量の質量比が、0.010 ～ 1.0 である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項10] pH が、8.0 ～ 14.0 である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項11] pH が、1.0 以上 6.0 未満である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1

項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項12] 更に、アニオン性界面活性剤を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項13] 前記アニオン性界面活性剤が、リン酸エステル系界面活性剤である、請求項12に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項14] 前記アニオン性界面活性剤の含有量に対する、前記化合物の含有量の質量比が、0.10～1.0である、請求項12又は13に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項15] 更に、第4級アンモニウム化合物を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項16] 更に、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項17] 前記半導体基板が、タングステンを含む金属膜、及び、コバルトを含む金属膜の少なくとも一方を有する、請求項1～16のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項18] 前記化合物が、前記一般式(11)で表される基を2以上有する、請求項1～17のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項19] 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ために用いられる、請求項1～18のいずれか1項に記載の半導体基板用洗浄液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/008750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 17/08(2006.01)i; C11D 1/34(2006.01)i; C11D 3/20(2006.01)i; C11D 3/26(2006.01)i; C11D 3/30(2006.01)i; C11D 3/36(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i; C11D 7/22(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i

FI: H01L21/304 647A; C11D17/08; C11D7/32; C11D7/26; C11D1/34; C11D3/26; C11D3/20; C11D3/36; C11D7/22; C11D3/37; H01L21/304 622Q; C11D3/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D17/08; C11D1/34; C11D3/20; C11D3/26; C11D3/30; C11D3/36; C11D3/37; C11D7/22; C11D7/26; C11D7/32; H01L21/304

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-156990 A (JSR CORPORATION) 19 September 2019 (2019-09-19) paragraphs [0015], [0060],	1-4, 6, 9-14, 17-19
Y	[0061], [0083], [0097], [0101], -[0103], [0109], [0111], [0114], [0117]-[0121]	5, 7, 8, 15, 16
Y	WO 2019/187868 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0069], [0070]	5, 7, 8, 15, 16
Y	JP 2007-335856 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 December 2007 (2007-12-27) paragraphs [0117], [0154]	15, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 April 2021 (27.04.2021)

Date of mailing of the international search report
11 May 2021 (11.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2021/008750

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-156990 A	19 Sep. 2019	US 2019/0284436 A1 paragraphs [0020], [0101]-[0105], [0150], [0182], [0192], -[0200], [0210], [0214], [0218], [0221]-[0226] KR 10-2019-0108497 A TW 201938778 A	
WO 2019/187868 A1	03 Oct. 2019	TW 201942348 A paragraphs [0068]- [0073]	
JP 2007-335856 A	27 Dec. 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 17/08(2006.01)i; C11D 1/34(2006.01)i; C11D 3/20(2006.01)i; C11D 3/26(2006.01)i; C11D 3/30(2006.01)i; C11D 3/36(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i; C11D 7/22(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A; C11D17/08; C11D7/32; C11D7/26; C11D1/34; C11D3/26; C11D3/20; C11D3/36; C11D7/22; C11D3/37; H01L21/304 622Q; C11D3/30																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C11D17/08; C11D1/34; C11D3/20; C11D3/26; C11D3/30; C11D3/36; C11D3/37; C11D7/22; C11D7/26; C11D7/32; H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-156990 A (J S R株式会社) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) 段落[0015], [0060], [0061], [0083], [0097], [0101],-[0103], [0109], [0111], [0114], [0117]-[0121]</td> <td>1-4, 6, 9-14, 17-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5, 7, 8, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/187868 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 段落[0069], [0070]</td> <td>5, 7, 8, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-335856 A (三洋化成工業株式会社) 27.12.2007 (2007 - 12 - 27) 段落[0117], [0154]</td> <td>15, 16</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2019-156990 A (J S R株式会社) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) 段落[0015], [0060], [0061], [0083], [0097], [0101],-[0103], [0109], [0111], [0114], [0117]-[0121]	1-4, 6, 9-14, 17-19	Y		5, 7, 8, 15, 16	Y	WO 2019/187868 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 段落[0069], [0070]	5, 7, 8, 15, 16	Y	JP 2007-335856 A (三洋化成工業株式会社) 27.12.2007 (2007 - 12 - 27) 段落[0117], [0154]	15, 16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2019-156990 A (J S R株式会社) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) 段落[0015], [0060], [0061], [0083], [0097], [0101],-[0103], [0109], [0111], [0114], [0117]-[0121]	1-4, 6, 9-14, 17-19															
Y		5, 7, 8, 15, 16															
Y	WO 2019/187868 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 段落[0069], [0070]	5, 7, 8, 15, 16															
Y	JP 2007-335856 A (三洋化成工業株式会社) 27.12.2007 (2007 - 12 - 27) 段落[0117], [0154]	15, 16															
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 27.04.2021		国際調査報告の発送日 11.05.2021															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山口 祐一郎 5F 5093 電話番号 03-3581-1101 内線 3516															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/008750

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-156990	A	19.09.2019	US 2019/0284436 A1 [0020], [0101]-[0105], [0150], [0182], [0192], - [0200], [0210], [0214], [0218], [0221]-[0226] KR 10-2019-0108497 A TW 201938778 A	
WO	2019/187868	A1	03.10.2019	TW 201942348 A [0068]-[0073]	
JP	2007-335856	A	27.12.2007	(ファミリーなし)	