

明 細 書

発明の名称：

半導体基板用洗浄液、被対象物の洗浄方法、半導体デバイスの製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板用洗浄液、被対象物の洗浄方法、および半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子は、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工程を実施することにより製造される。上記フォトリソグラフィ工程において、金属および／または有機物を溶解する処理液を用いてエッチングまたは基板表面の異物を除去する方法が広く知られている。

[0003] また、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、絶縁膜等を有する半導体基板表面を、研磨粒子（例えば、シリカおよびアルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する化学機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）処理を行うことがある。

CMP処理では、CMP処理で使用する研磨粒子、研磨された配線金属膜および／また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。このため、CMP処理後、処理液を用いてこれらの残渣物を除去する工程が一般的に実施される。

[0004] 洗浄工程で用いられる処理液としては、例えば、特許文献1には、化学機械研磨後に半導体ウエハーから汚染物質を洗浄するための組成物として、「1種以上の水酸化第4級アンモニウムと、1種以上の有機アミンと、1種以上の金属抑制剤と、水とを含む洗浄用組成物」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2018-507540号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らが、特許文献1に記載のCMP後洗浄用組成物を用いて、CMP処理後の被対象物における銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性（例えば、有機残渣の除去性）を検討したところ、銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性と、銅表面の腐食の抑制の両立が困難であることを知見した。

[0007] そこで、本発明は、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性が優れ、且つ、銅の腐食が少ない、半導体基板用洗浄液を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記半導体基板用洗浄液を用いた被対象物の洗浄方法、および半導体デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により課題を解決できることを見出した。

[0009] 〔1〕 後述する式（A）で表される化合物と、
カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基およびその塩からなる群から選択される基を有するポリマーと、を含み、
pHが7.5以上である、半導体基板用洗浄液。

〔2〕 R_5 および R_6 がいずれも水素原子である、〔1〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔3〕 $R_1 \sim R_8$ が、それぞれ独立に、カルボキシ基、スルホン酸基およびヒドロキシ基以外の置換基を有してもよいアルキル基、または水素原子を表し、

$R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つが、カルボキシ基、スルホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表す、〔1〕ま

たは〔2〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔4〕 R_1 および R_2 が水素原子であり、且つ、 R_3 および R_4 の少なくとも一方がカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔5〕 上記ポリマーの重量平均分子量が4000以上である、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔6〕 pHが10.0以上である、〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔7〕 pHが11.0以上である、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔8〕 さらに腐食防止剤を含む、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔9〕 上記腐食防止剤が、後述する式（C）で表される化合物、および後述する式（D）で表される化合物の少なくとも一方を含む、〔8〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔10〕 上記式（A）で表される化合物のClogP値が負の値である、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔11〕 上記式（A）で表される化合物の炭素数が5以下である、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔12〕 水を含む、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔13〕 化学機械研磨処理が施された被対象物の洗浄に用いられる、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の半導体基板用洗浄液。

〔14〕 上記被対象物が化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有し、上記銅表面および上記炭窒化ケイ素表面の洗浄に用いられる、〔13〕に記載の半導体基板用洗浄液。

〔15〕 化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を

有する被対象物と、〔１〕～〔１４〕のいずれか１つに記載の半導体基板用洗浄液とを接触させる工程を含む、被対象物の洗浄方法。

〔１６〕 上記工程が、研磨パッドを用いた洗浄、バフ洗浄、浸漬法による洗浄、スピン洗浄、およびスクラブ洗浄のいずれかの工程である、〔１５〕に記載の被対象物の洗浄方法。

〔１７〕 〔１５〕または〔１６〕に記載の被対象物の洗浄方法を有する、半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性が優れ、且つ、銅の腐食が少ない、半導体基板用洗浄液を提供できる。

また、上記半導体基板用洗浄液を用いた被対象物の洗浄方法、および半導体デバイスの製造方法も提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳述する。

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

[0012] 以下、本明細書における各記載の意味を表す。

[0013] 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。

本明細書において、「全固形分」は、水および有機溶媒等の溶媒以外の洗浄液に含まれる全ての成分の合計質量を意味する。

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

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

まれていてもよい。

- [0014] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基および連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、または、複数の置換基等を同時に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

本明細書において表記される２価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「 $X-Y-Z$ 」なる式で表される化合物中の、 Y が $-COO-$ である場合、 Y は、 $-CO-O-$ であってもよく、 $-O-CO-$ であってもよい。また、上記化合物は「 $X-CO-O-Z$ 」であってもよく「 $X-O-CO-Z$ 」であってもよい。

- [0015] 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、公知の文献値（例えば、<http://www.chemspider.com>等のWebサイトにて報告されている値）を採用してもよい。

特に断らない限り、本発明ではPerkinElmer社製のChemDraw Professional（バージョン20.1.1）を用いて構造を描画し、上記ソフトウェアを用いて算出した値を採用する。

- [0016] 本明細書における、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよびメタクリルを含む総称であり、「アクリルおよびメタクリルの少なくとも１種」を意味する。同様に「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸およびメタクリル酸の少なくとも１種」を意味する。

- [0017] 本明細書において、特に断らない限り、分子量分布を有する化合物の分子量は、重量平均分子量である。

本明細書において、使用したポリマーが市販品であり、そのポリマーの重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、および多分散度（分子量分布ともいう）（ M_w/M_n ）に関してカタログ値（メーカー公称値）がある場合には、カタログ値を採用する。

カタログ値などが無い場合、または、測定によりポリマーの重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) および多分散度 (M_w/M_n) を求める場合、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および多分散度 (M_w/M_n) は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 装置 (島津製作所製 Prominence UFLC) による GPC 測定 (溶離液: リン酸緩衝液 ($pH=7$) とアセトニトリルの体積比 9 : 1 溶液、流量 (サンプル注入量) : $50 \mu L$ 、カラム: 東ソー社製 TSK guardcolumn α + TSK gel $\alpha-6000$ + TSK gel $\alpha-3000$ 、カラム温度: $40^\circ C$ 、流速: $1.0 mL / 分$ 、検出器: 示差屈折率検出器 (Refractive Index Detector)) によるポリスチレン換算値として定義される。なお、上記「TSK guardcolumn α + TSK gel $\alpha-6000$ + TSK gel $\alpha-3000$ 」の記載は、上記3種のカラムを連結して用いたことを示す。

[0018] 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。

本明細書において、 $1 \text{ \AA}$ (オングストローム) は 0.1 nm に相当する。

[0019] [洗浄液]

本発明の洗浄液は、後述する式 (A) で表される化合物と、カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基およびその塩からなる群から選択される基を有するポリマー (以下、「特定ポリマー」ともいう。) と、を含み、 pH が 7.5 以上である、半導体基板用洗浄液である。

本発明の洗浄液が上記構成を取ることで、本発明の課題を解決できる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下の通り推測している。

なお、下記推測により、効果が得られる機序が制限されるものではない。換言すれば、下記以外の機序により効果が得られる場合でも、本発明の範囲に含まれる。

[0020] 化学機械研磨（CMP）後の銅表面には、CMPスラリーに含まれる成分と、研磨によって生じた銅とが錯形成した凝集体などが、有機残渣として存在するが、式（A）で表される化合物は上記凝集体を分散させることが可能であるため、有機残渣が洗浄液に移りやすくなる。

また、炭窒化シリコン（SiCN）表面および有機残渣はいずれも疎水性を有するため、有機残渣を除去しづらいが、ポリマーが親水部としてカルボキシ基またはスルホン酸基を有することで、SiCN表面に有機残渣が再付着することを抑制する効果がある。

また、詳細の機序は不明であるものの、ポリマーがカルボキシ基およびスルホン酸基を有することで、銅の腐食が少ないことも発明者らは見出している。

上記の結果として、本発明の洗浄液は、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性が優れ、且つ、銅の腐食が少ないものとなったと考えられる。

[0021] 以下、本発明の洗浄液に含まれる各成分について詳述する。

なお、本明細書において、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、銅表面に対する洗浄性に優れること、炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性に優れること、および、銅の腐食が少ないことの少なくとも1つの効果が得られることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0022] 〔式（A）で表される化合物〕

本発明の洗浄液は、後述する式（A）で表される化合物を含む。CMP処理後の銅表面上には、CMPスラリーに由来する腐食防止剤（ベンゾトリアゾール類など）と銅との凝集体が有機残渣として多く存在しているが、洗浄液中の式（A）で表される化合物によって、銅に配位している腐食防止剤が置換されることで上記凝集が解消し、有機残渣の洗浄液への溶解が促進される。すなわち、式（A）で表される化合物を含むことで、洗浄液の銅表面に

対する洗浄性が優れるものとなる。

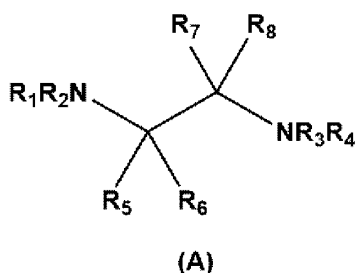
[0023] 式(A)で表される化合物の炭素数は、2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～5がさらに好ましい。

また、式(A)で表される化合物のClogP値は、-5.00～1.00が好ましく、-2.00～-0.01がより好ましく、-1.50～-0.10がさらに好ましい。

ClogP値は、なかでも、負の値であることが好ましい。式(A)で表される化合物のClogP値が負の値であると、上述したように式(A)で表される化合物が銅に配位した際により親水的となり、洗浄液の銅表面に対する洗浄性がより優れる。

[0024] 式(A)の構造は以下の通りである。

[0025] [化1]



[0026] 式(A)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、カルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基、または水素原子を表す。

ただし、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、カルボキシ基、ホスホン酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表す。

上記アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～6がさらに好ましい。なお、アルキル基の炭素数は、置換基の炭素数を含まない。

カルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、および、臭素原子等のハロゲン原子；アルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基およびベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基が挙げられる。

カルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基は、アミノ基であってもよい。アミノ基としては、 $-NR^N_2$ (R^N は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。) で表される基が好ましい。

アルキル基が有してもよい置換基の数は、0～5が好ましく、0～3がより好ましく、0がさらに好ましい。

[0027] 上記アルキル基が有してもよい置換基は、上述した通りカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基であり、カルボキシ基、ホスホン酸基およびヒドロキシ基以外の置換基であることが好ましい。

すなわち、上記式(A)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、カルボキシ基、ホスホン酸基およびヒドロキシ基以外の置換基を有してもよいアルキル基、または水素原子を表し、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表すことが好ましい。

[0028] $R_1 \sim R_8$ のうち、 R_5 および R_6 がいずれも水素原子であることが好ましく、 $R_5 \sim R_8$ がいずれも水素原子であることがより好ましい。

また、上述した通り、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、カルボキシ基、ホスホン酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表すが、 $R_1 \sim R_4$ のうち1つまたは2つが、カルボキシ基、ホスホン酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表すことが好ましい。

より具体的には、 R_1 および R_2 は水素原子であることが好ましい。また、 R_3 および R_4 の少なくとも一方は、カルボキシ基、ホスホン酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましく、 R_3 および R_4 の一方が、カルボキシ基、ホスホン酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基であり、もう一方が水素原子であることがより好ましい。

[0029] なお、上述したように、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表す場合には、 $R_1 \sim R_4$ のうち1つまたは2つが、カルボキシ基、

ホスホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表すことが好ましい。

より具体的には、 R_1 および R_2 は水素原子であることが好ましい。また、 R_3 および R_4 の少なくとも一方は、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましく、 R_3 および R_4 の一方が、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基であり、もう一方が水素原子であることがより好ましい。

[0030] なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R_1 および R_2 が水素原子であり、かつ、 R_3 および R_4 の少なくとも一方がカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基（より好ましくは、置換基を有さないアルキル基）であることが好ましい。

R_1 および R_2 が水素原子であることで、上述した通り式（A）で表される化合物が銅に配位しやすくなり、洗浄液の銅表面に対する洗浄性がより優れる。また、 R_3 および R_4 の少なくとも一方がカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基であることで、式（A）で表される化合物が被対象物における化学機械研磨処理が施された銅表面を腐食させる影響を小さくすることができる。

[0031] 式（A）中、 R_3 および R_7 は、単結合または2価の連結基を介して結合して環を形成してもよく、 R_1 および R_3 は、単結合または2価の連結基を介して結合して環を形成してもよいが、式（A）で表される化合物は、環を形成していないことが好ましい。

[0032] 上記2価の連結基としては、例えば、2価の炭化水素基（例えば、アルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～5）、アルケニレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～5）、および、アルキニレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～5）等の2価の脂肪族炭化水素基、ならびに、アリーレン基等の2価の芳香族炭化水素環基）、2価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)$

一、 $-CO-$ 、または、これらを組み合わせた基（例えば、 $-O-$ 2 価の炭化水素基、 $-(O-2 \text{ 価の炭化水素基})_m-O-$ (m は、1 以上の整数を表す)、および、 $-2 \text{ 価の炭化水素基}-O-CO-$ など) が挙げられる。 Q は、水素原子またはアルキル基を表す。

R_3 および R_7 、ならびに R_1 および R_3 が環を形成する場合、環を形成する原子の数は $3 \sim 20$ が好ましく、 $3 \sim 10$ がより好ましく、 $5 \sim 6$ がさらに好ましい。

[0033] R_3 および R_7 、ならびに、 R_1 および R_3 が結合して形成する環としては、含窒素脂環構造が好ましい。上記環の環員原子の数は、 $3 \sim 8$ が好ましく、5 または 6 がより好ましい。

上記環としては、具体的には、ピペリジンおよびその誘導体、ならびに、ピペラジンおよびその誘導体が挙げられる。

[0034] 式 (A) で表される化合物の分子量は、 $50 \sim 500$ が好ましく、 $50 \sim 300$ がより好ましく、 $50 \sim 200$ がさらに好ましく、 $50 \sim 100$ が特に好ましい。

[0035] 式 (A) で表される化合物は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

式 (A) で表される化合物の含有量は、洗浄液の全質量に対して、 $0.0001 \sim 10.0$ 質量% が好ましく、 $0.0001 \sim 1.0$ 質量% がより好ましく、 $0.001 \sim 1.0$ 質量% がさらに好ましい。

また、洗浄液の全固形分に対する、式 (A) で表される化合物の含有量の質量比は、 $0.001 \sim 10.0$ が好ましく、 $0.001 \sim 1.0$ がより好ましく、 $0.01 \sim 1.0$ がさらに好ましい。

[0036] [特定ポリマー]

本発明の洗浄液は、カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基およびその塩からなる群から選択される基を有するポリマー（特定ポリマー）を含む。

特定ポリマーは、カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基お

よびその塩からなる群から選択される基（以下、「アニオン性官能基」ともいう。）に由来する、親水性を示す部位と、疎水性を示す部位（例えば、主鎖に由来する部位）とを有することが好ましい。

特定ポリマーが、親水部と疎水部とを有する場合、化学機械研磨処理が施された銅（Cu）表面および炭窒化ケイ素（SiCN）表面を有する被対象物に本発明の洗浄液を適用した際、炭窒化ケイ素表面は疎水性を有するが、特定ポリマーで覆われることで表面が親水性となり、炭窒化ケイ素表面から除去された疎水性の有機残渣が再付着するのを抑制する効果があると考えられる。

また、特定ポリマーが、カチオン性官能基ではなく、アニオン性官能基を有することで、銅の腐食を少なくできる。

[0037] 特定ポリマーは、アニオン性官能基を有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位A」ともいう。）を含むポリマーであることが好ましい。

後段で詳述するように、特定ポリマーは繰り返し単位A以外の繰り返し単位を有してもよいが、繰り返し単位Aのみからなるポリマーであることが好ましい。特定ポリマーは2種以上の繰り返し単位Aを有してもよい。

[0038] <繰り返し単位A>

繰り返し単位Aは、カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基およびその塩からなる群から選択される基（アニオン性官能基）を有する繰り返し単位である。

カルボキシ基の塩、およびスルホン酸基の塩としては、例えば、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、およびリチウム塩が挙げられる。

繰り返し単位Aが有する酸基またはその塩の個数は、特に制限されないが、1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましい。

[0039] 本発明の効果がより優れる点で、特定ポリマーは、カルボキシ基またはその塩を有する繰り返し単位、およびスルホン酸基またはその塩を有する繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位Aのみからなるポリマーで

あることが好ましく、カルボキシ基またはその塩を有する繰り返し単位 A のみからなるポリマー、または、スルホン酸基またはその塩を有する繰り返し単位 A のみからなるポリマーであることがより好ましい。

[0040] 繰り返し単位 A としては、例えば、アニオン性官能基およびエチレン性不飽和基を有する化合物由来の繰り返し単位が挙げられる。

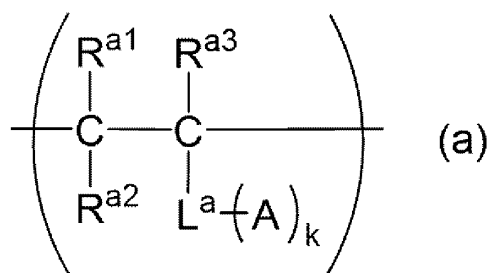
アニオン性官能基の具体例は、上述した通りである。

エチレン性不飽和基とは、エチレン性不飽和結合を有する官能基である。エチレン性不飽和基としては、例えば、芳香族ビニル基、アクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$)、メタクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$)、アクリルアミド基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-$)、メタクリルアミド基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$)、マレイミド基、ビニル基およびビニルエーテル基が挙げられる。

エチレン性不飽和基としては、なかでも、芳香族ビニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリルアミド基、またはビニル基が好ましい。芳香族ビニル基としては、スチリル基が好ましい。

[0041] 繰り返し単位 A としては、式 (a) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0042] [化2]



[0043] 式 (a) 中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、または、アニオン性官能基を表す。

L^{a} は、単結合または $(k+1)$ 価の連結基を表す。

A は、アニオン性官能基を表す。

k は、1～4 の整数を表す。

式 (a) においてアニオン性官能基が複数存在する場合、複数のアニオン

性官能基は、同一であっても異なってもよい。

なお、 L^a が単結合である場合、 k は1を表す。

[0044] R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} としては、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、または、ヨウ素原子）、メチル基、エチル基、または、カルボキシ基若しくはその塩が好ましく、水素原子、メチル基、または、カルボキシ基若しくはその塩がより好ましい。

なかでも、 R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} のうち1つが水素原子、メチル基またはカルボキシ基若しくはその塩を表し、残り2つがいずれも水素原子を表すことが好ましい。

[0045] L^a で表される $(k+1)$ 価の連結基としては、 A の数に応じた価数を有する基であれば特に制限されないが、例えば、置換基を有してもよい2～5価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい2～5価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい2～5価の芳香族複素環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^L-$ 、 $-N<$ 、および、これらを組み合わせてなる基が挙げられる。 R^L は、水素原子または1価の脂肪族炭化水素基を表す。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、および環状のいずれであってもよい。

k としては1が好ましく、その場合、 L^a で表される2価の連結基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、2価の芳香族複素環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^L-$ 、および、これらを組み合わせてなる基が挙げられ、なかでも、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、炭素数1～5のアルキレン基、フェニレン基、およびこれらを組み合わせてなる基が好ましい。

[0046] A で表されるアニオン性官能基としては、カルボキシ基またはその塩が好ましい。

k は、1～4の整数を表し、1または2が好ましい。

[0047] 繰り返し単位 A としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、フマル酸、 p -スチレンスルホン酸、ビニルス

ルホン酸、および2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸からなる群から選択される化合物由来の繰り返し単位が挙げられる。

[0048] 繰り返し単位Aの含有量は特に制限されないが、特定ポリマーの全繰り返し単位に対し、50～100モル%が好ましく、75～100モル%がより好ましく、90～100モル%がさらに好ましい。

[0049] <繰り返し単位B>

上記特定ポリマーは、繰り返し単位Aとは異なる、繰り返し単位Bを含んでいてもよい。

繰り返し単位Bは特に制限されないが、例えば、芳香族ビニル化合物、水酸基を有してもよい（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、不飽和アルコール化合物、脂肪族共役ジエン化合物、ビニルシアン化合物、および、重合性二重結合を有するアミド化合物からなる群から選択される化合物由来の繰り返し単位が挙げられる。

[0050] 上記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、および、p-メチルスチレンが挙げられる。

[0051] 繰り返し単位Bの含有量は特に制限されないが、特定ポリマーの全繰り返し単位に対し、0.1～50モル%が好ましく、1～25モル%がより好ましく、1～15モル%がさらに好ましい。

[0052] 特定ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸）、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸-アクリル酸共重合体、および、スチレンスルホン酸-アクリル酸-ビニルホスホン酸共重合体からなる群から選択されることが好ましい。

[0053] 特定ポリマーの重量平均分子量は、500～80000が好ましく、1000～30000がより好ましく、3000～20000がさらに好ましく、4000～10000が特に好ましい。

[0054] 特定ポリマーは、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。

特定ポリマーの含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.0001～10.0質量%が好ましく、0.0001～1.0質量%がより好ましく、0.001～1.0質量%がさらに好ましい。

また、洗浄液の全固形分に対する、特定ポリマーの含有量の質量比は、0.0001～10.0が好ましく、0.001～1.0がより好ましく、0.01～1.0がさらに好ましい。

[0055] 〔腐食防止剤〕

本発明の洗浄液は、本発明の効果がより優れる点で、腐食防止剤を含むことが好ましい。

腐食防止剤は、銅表面に配位することで銅の腐食を抑制する効果がある。

腐食防止剤としては特に制限されず、公知の腐食防止剤を用いることができるが、アゾール化合物が好ましい。

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

[0056] 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、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アミノ基、および、置換または無置換の炭化水素基が挙げられる。

また、ヘテロ5員環上に2個の置換基が隣接している場合、それらの2個の置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

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

い)が挙げられる。

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

[0057] ヘテロ 5 員環上の隣接する 2 個の置換基が互いに結合して形成する環としては特に制限されないが、芳香族環（単環および多環のいずれであってもよい）が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

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

[0058] 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、およ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。

[0059] 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、イミダゾール環とベンゼン環とが縮合してなるベンゾイミダゾール骨格を有するベンゾイミダゾール化合物、および、イミダゾール環とピリミジン環とが縮合してなるプリン骨格を有するプリン化合物が挙げられる。

ベンゾイミダゾール化合物としては、例えば、ベンゾイミダゾール、2-

アミノベンゾイミダゾール、および、2-メルカプトベンゾイミダゾールが挙げられる。

[0060] 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、4-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、3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール、および4-アミノピラゾールが挙げられる。

[0061] 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、および2-メルカプトベンゾチアゾールが挙げられる。

[0062] トリアゾール化合物としては、トリアゾール環上において隣接する2個の置換基が互いに結合してベンゼン環を形成してなるベンゾトリアゾール骨格を有する化合物が好ましい。

ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール (BTA)、5-アミノテトラゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-フェニルチオール-ベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、4-クロロベンゾトリアゾール、5-ブromoベンゾトリアゾール、4-ブromoベンゾトリアゾール、5-フルオロベンゾトリアゾール、4-フルオロベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、5-フェニル-ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-ニトロベンゾトリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-(5-アミノ-ペンチル)-ベンゾトリアゾール、1-アミノ-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (5MBTA)、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、4-メチルベンゾトリアゾール、4-エチルベンゾトリアゾール、5-エチルベンゾトリアゾール、4-プロピルベンゾトリアゾール、5-プロピルベンゾトリアゾール、4-イソプロピルベンゾトリアゾール、5-イソプロピルベンゾトリアゾール、4-n-ブチルベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、4-イソブチルベンゾトリアゾール、5-イソブチルベンゾトリアゾール、4-ペンチ

ルベンゾトリアゾール、5-ペンチルベンゾトリアゾール、4-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、5-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、5-t-ブチルベンゾトリアゾール、5-(1', 1'-ジメチルプロピル)-ベンゾトリアゾール、5-(1', 1', 3'-トリメチルブチル)ベンゾトリアゾール、5-n-オクチルベンゾトリアゾール、および、5-(1', 1', 3', 3'-テトラメチルブチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

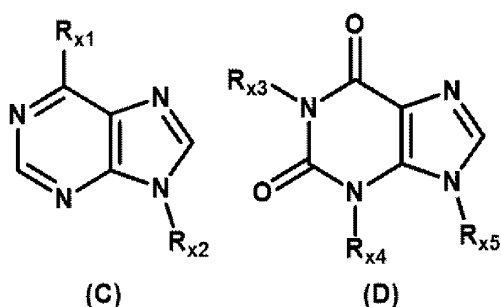
ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物以外のトリアゾール化合物としては、例えば、1, 2, 4-トリアゾール、3-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、および、1-メチル-1, 2, 3-トリアゾールが挙げられる。

[0063] 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-1H-テトラゾール、1, 5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、および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。

[0064] また、腐食防止剤としては、本発明の効果がより優れる点で、式(C)で表される化合物、および式(D)で表される化合物の少なくとも一方を含むことが好ましく、式(C)で表される化合物を含むことがより好ましい。式(C)で表される化合物、および式(D)で表される化合物は、銅の腐食を抑制しながらも、銅表面に残りづらいため好ましい。

[0065]

[化3]



- [0066] 式 (C) および式 (D) 中、 $R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。
- [0067] 式 (C) 中、 R_{x1} および R_{x2} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。
- [0068] 上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、および、環状のいずれであってもよい。
- 上記アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。
- [0069] 上記糖基としては、例えば、単糖類、二糖類、および、多糖類からなる群から選択される糖類からヒドロキシ基を1つ除いた基が挙げられ、単糖類からヒドロキシ基を1つ除いた基が好ましい。
- 単糖類としては、例えば、リボース、デオキシリボース、アラビノース、および、キシロース等のペントース、トリオース、テトロース、ヘキソース、並びに、ヘプトースが挙げられ、ペントースが好ましく、リボース、デオキシリボース、アラビノース、または、キシロースがより好ましく、リボースまたはデオキシリボースがさらに好ましい。
- 二糖類としては、例えば、スクロース、ラクトース、マルトース、トレハ

ロース、ツラノース、および、セロビオースが挙げられる。

多糖類としては、例えば、グリコーゲン、デンプン、および、セルロースが挙げられる。

上記糖類は、鎖状および環状のいずれであってもよく、環状が好ましい。

上記環状の糖類としては、例えば、フラノース環およびピラノース環が挙げられる。

[0070] 置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基は、基の一部に、置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基を含む基を意味する。

上記ポリオキシアルキレン基含有基を構成するポリオキシアルキレン基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、および、ポリオキシブチレン基が挙げられ、ポリオキシエチレン基が好ましい。

[0071] 上記アルキル基、上記アミノ基、上記糖基、および、上記ポリオキシアルキレン基含有基が有してもよい置換基としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、および、ベンジル基等の炭化水素基；フッ素原子、塩素原子、および、臭素原子等のハロゲン原子；アルコキシ基；ヒドロキシ基；メトキシカルボニル基、および、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、および、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基が挙げられる。

なお、上記置換基を有してもよいアルキル基が有してもよい置換基としては、上記置換基として例示した基が挙げられ、より具体的には、アリール基、および、ヘテロアリール基が挙げられる。

[0072] R_{x1} としては、水素原子または置換基を有してもよいアミノ基が好ましく、置換基を有してもよいアミノ基がより好ましい。 R_{x1} の別の好適態様としては、置換基を有してもよいアルキル基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または、置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

R_{x2} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有してもよい糖基が好ましく、水素原子または置換基を有してもよい

糖基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

[0073] 式 (D) 中、 $R_{x3} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0074] $R_{x3} \sim R_{x5}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C) 中の R_{x1} および R_{x2} で表される基が挙げられる。

R_{x3} としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基が好ましく、置換基を有してもよいアルキル基がより好ましい。

R_{x3} の別の好適態様としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または、置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

R_{x4} としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基が好ましく、置換基を有してもよいアルキル基がより好ましい。

R_{x5} としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。

[0075] なかでも、腐食防止剤は、プリン、アデニン、キサンチン、テオブロミン、カフェイン、アデノシン、6-ベンジルアデニン、カイネチン、ジメチルアデニン、メチルアデニン、エンプロフィリン、キサントシン、7-メチルキサントシン、7-メチルキサンチン、テオフィリン、エリタデニン、パラキサンチン、3-メチルキサンチン、1, 7-ジメチルキサンチン、1-メチルキサンチン、ピラゾール、イミダゾール、3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、および4-メチルピラゾールからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、アデニン、キサンチン、アデノシン、6-ベンジルアデニン、カイネチン、ジメチルアデニン、メチルアデニン、ピラゾール、イミダゾール、3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール、5-アミノ-1H

ーテトラゾール、および4-メチルピラゾールからなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0076] 腐食防止剤は、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。

腐食防止剤の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.00001～1.0質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%がさらに好ましい。

また、洗浄液の全固形分に対する、腐食防止剤の含有量の質量比は、0.0001～1.0が好ましく、0.001～1.0がより好ましく、0.001～0.1がさらに好ましい。

[0077] [水]

本発明の洗浄液は、本発明の効果がより優れる点で、溶媒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よく、蒸留水、脱イオン水(DI: Deionized)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から、純水(超純水)が好ましい。

水の含有量は、洗浄液の全質量に対して、1.0質量%以上が好ましく、30.0質量%以上がより好ましく、60.0質量%以上がさらに好ましく、80.0質量%以上が特に好ましい。上記含有量の上限は、洗浄液の全質量に対して、99.999質量%以下が好ましく、99.99質量%以下がより好ましく、98.0質量%以下がさらに好ましい。

[0078] [低分子量有機酸]

本発明の洗浄液は、低分子量有機酸を含んでもよい。低分子量有機酸は、繰り返し単位を有さない点で、上記特定ポリマーとは異なる化合物である。

低分子量有機酸の分子量は、600以下が好ましく、450以下がより好ましく、300以下がさらに好ましい。上記分子量の下限は、50以上が好

ましく、100以上がより好ましい。

有機酸の炭素数は、1～15が好ましく、2～15がより好ましい。

[0079] 低分子量有機酸としては、カルボン酸系有機酸が好ましい。カルボン酸系有機酸とは、分子内に少なくとも1つのカルボキシ基を有する有機酸を意味する。

カルボン酸系有機酸としては、例えば、アミノポリカルボン酸系有機酸、アミノ酸系有機酸および脂肪族カルボン酸系有機酸が挙げられ、脂肪族カルボン酸系有機酸が好ましい。

[0080] アミノポリカルボン酸系有機酸としては、例えば、1,4-ブタンジアミン四酢酸(BDTA)、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、1,3-プロパンジアミン-N, N, N', N'-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。

[0081] 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]に記載の化合物およびこれらの塩が挙げられる。

ヒスチジン誘導体としては、例えば、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挙げられ、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、例えば、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。

[0082] 脂肪族カルボン酸系有機酸は、カルボキシ基および脂肪族基以外に、水酸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、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、マレイン酸、リンゴ酸およびクエン酸が挙げられる。

[0083] <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 つの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とを有する場合、カルボン酸系有機酸に分類する。

ホスホン酸系有機酸としては、例えば、脂肪族ホスホン酸系有機酸およびアミノホスホン酸系有機酸が挙げられる。

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以外に、水酸基をさらに有していてもよい。

ホスホン酸系有機酸としては、例えば、エチリデンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸 (HEDPO)、1-ヒドロキシプロピリデン-1, 1'-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1, 1'-ジホスホン酸、エチルアミノビス (メチレンホスホン酸)、ドデシルアミノビス (メチレンホスホン酸)、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) (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) (PD TMP)、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) (DE PPO)、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) およびトリエチレンテトラミンヘキサ (エチレンホスホン酸) が挙げられ、HEDPO または EDTPO が好ましい。

[0084] 低分子量有機酸としては、カルボン酸系有機酸が好ましく、脂肪族カルボン酸系有機酸がより好ましく、酒石酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸またはクエン酸がさらに好ましい。

[0085] 低分子量有機酸は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせで用いてもよい。

低分子量有機酸の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.00001～10 質量%が好ましく、0.0003～1 質量%がより好ましく、0.0005～0.1 質量%がさらに好ましい。

また、洗浄液の全固形分に対する、低分子量有機酸の含有量の質量比は、0.01～90.0 質量%が好ましく、0.1～55.0 質量%がより好ましく、1.0～20.0 質量%がさらに好ましい。

[0086] 低分子量有機酸の含有量に対する、上記腐食防止剤の含有量の質量比は、0.001～10.0 が好ましく、0.01～5.0 がより好ましく、0.1～1.0 がさらに好ましい。

[0087] [pH調整剤]

本発明の洗浄液は、本発明の洗浄液の 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 調整剤は、上述した本発明の洗浄液に含まれる成分とは異なる、塩基性化合物および酸性化合物である。ただし、本発明の洗浄液に含まれ得る各成分の添加量を調整することで、本発明の洗浄液の pH を調整させることは許容される。

[0088] 塩基性化合物とは、水溶液中で塩基性（pHが7.0超）を示す化合物であり、塩基性無機化合物、および塩基性有機化合物が挙げられる。

塩基性無機化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ならびに、アルカリ土類金属水酸化物が挙げられる。

また、塩基性有機化合物としては、例えば、アンモニア以外の第4級アンモニウム化合物、およびトリスヒドロキシメチルアミノメタン等のアミン化合物が挙げられる。

[0089] <第4級アンモニウム化合物>

pH調整剤としての塩基性化合物としては、なかでも、上記第4級アンモニウム化合物が好ましい。

第4級アンモニウム化合物は、炭化水素基を有しない第4級アンモニウムカチオン（アンモニア）であってもよいが、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（アルキル基またはアリー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および第4級アンモニウムの炭酸塩が挙げられる。

[0090] 第4級アンモニウム化合物としては、例えば、アンモニア、フッ化アンモニウム、トリス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド（THEMAH）、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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH）、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド（TMEA H）、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) 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、T r i s、コリンまたはETMAHが好ましい。

[0091] pH調整剤としての酸性化合物は、水溶液中で酸性 (pHが7.0未満) を示す化合物であり、酸性無機化合物が挙げられる。

酸性無機化合物としては、例えば、塩酸、硝酸、亜硝酸、亜硫酸、リン酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸および、六フッ化リン酸が挙げられる。

pH調整剤としての酸性化合物は、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。

[0092] pH調整剤の含有量は、その他成分の種類および量、ならびに、目的とする洗浄液のpHに応じて選択できる。例えば、pH調整剤の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.0001~10質量%が好ましく、0.001~8質量%がより好ましく、0.01~5質量%がさらに好ましい。

[0093] [その他の成分]

本発明の洗浄液は、上述した成分の他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、有機溶媒、防腐剤 (抗菌剤)、還元剤、および溶存ガスが挙げられる。

以下、その他の成分について説明する。

[0094] <有機溶媒>

本発明の洗浄液は、有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、公

知の有機溶媒が挙げられ、例えば、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、および、ケトン系溶媒が挙げられる。

有機溶媒は、水と任意の比率で混和することが好ましい。

有機溶媒としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落[0135]～[140]に例示される化合物が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0095] <防腐剤>

本発明の洗浄液は、防腐剤を含んでいてもよい。

防腐剤は、上述した本発明の洗浄液に含まれる成分とは異なる化合物である。

防腐剤としては、例えば、安息香酸、安息香酸ナトリウム、サリチル酸、プロピオン酸、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸プロピル、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ツヤプリシン、ウド抽出物、エゴノキ抽出物、カワラヨモギ抽出物、ウーロン茶抽出物、しらこたん白抽出物、酵素分解ハトムギ抽出物、茶カテキン類、リンゴポリフェノール、ペクチン分解物、キトサン、リゾチーム、および、 ϵ -ポリリジンが挙げられる。

なかでも、防腐剤としては、安息香酸、ソルビン酸、サリチル酸、または、プロピオン酸が好ましい。

[0096] 防腐剤の含有量は、洗浄液の全質量に対して、0.0001～10.0質量%が好ましく、0.0001～1.0質量%がより好ましく、0.0001～0.1質量%がさらに好ましい。

[0097] <還元剤>

本発明の洗浄液は、還元剤を含んでいてもよい。

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

洗浄液の腐食防止性能を向上させる。

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

アスコルビン酸化合物、カテコール化合物、ヒドロキシルアミン化合物、ヒドラジド化合物、および還元性硫黄化合物の具体例としては、国際公開第2021/131452号の段落[0084]～[0093]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。

[0098] <溶存ガス>

本発明の洗浄液は、溶存ガスを含んでもよい。洗浄液中の溶存ガスの濃度を適切な範囲に設定することで、残渣除去性（洗浄性）を高めることが可能である。

溶存ガスの濃度は、本発明の洗浄液の総体積に対して、0.01～10 mg/Lが好ましい。

溶存ガスの濃度は、残渣除去性がより優れる点で、本発明の洗浄液の総体積に対して、0.05 mg/L以上が好ましく、0.1 mg/L以上がより好ましい。一方、保管安定性がより優れる点で、本発明の洗浄液の総体積に対して、7 mg/L以下が好ましく、4 mg/L以下がより好ましく、1.5 mg/L以下がさらに好ましい。

[0099] 溶存ガスとしては、特に制限されないが、清浄空気であることが好ましい。なお、本明細書において、「清浄空気」とは、ISO規格 ISO 14644-1:2015におけるClass 8以下（Class 8またはこれより小さいClass）の空気を表すものとする。

表面処理組成物における溶存ガスの濃度は、酸素ガス（O₂ガス）、窒素ガス（N₂ガス）、および二酸化炭素ガス（CO₂ガス）の濃度を測定し、これらの合計値として評価することができる。酸素ガス、窒素ガス、および二酸化炭素ガスの測定方法は、国際公開第2020/194978号の段落[0020]に記載の処理方法が使用でき、これらの内容は本明細書に組み込ま

れる。

[0100] 溶存ガスの濃度は、公知の方法で制御でき、例えば、国際公開第2020/194978号の段落[0019]、[0052]～[0056]、および[0060]～[0062]に記載の方法が参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0101] <研磨粒子>

洗浄液は、研磨粒子を実質的に含まないことが好ましい。

研磨粒子とは、半導体基板の研磨処理に使用する研磨液に含まれる粒子であって、その平均一次粒子径が5 nm以上である粒子を意味する。

上記研磨粒子としては、シリカ（コロイダルシリカおよびヒュームドシリカを含む）、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、酸化マンガン、および、炭化珪素等の無機固形物；ポリスチレン、ポリアクリル樹脂、および、ポリ塩化ビニル等の有機固形物等の粒子が挙げられる。

研磨粒子を実質的に含まないとは、研磨粒子の含有量が、洗浄液の全質量に対して、0.1質量%未満であることを意味し、0.01質量%以下が好ましく、0.001質量%以下がより好ましい。下限は特に制限されず、0質量%である。

研磨粒子の含有量は、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測定できる。

また、研磨粒子等の粒子の平均一次粒子径は、日本電子（株）社製の透過型電子顕微鏡TEM2010（加圧電圧200 kV）を用いて取得された像から任意に選択した一次粒子1000個の粒子径（円相当径）を測定し、それらを算術平均して求める。なお、円相当径とは、観察時の粒子の投影面積と同じ投影面積をもつ真円を想定したときの当該円の直径である。

洗浄液から研磨粒子を除去する方法としては、例えば、フィルタリング等の精製処理が挙げられる。

[0102] [洗浄液の物性]

<pH>

洗浄液のpHは、7.5以上であれば特に制限されないが、9.0以上が好ましく、10.0以上がより好ましく、11.0以上がさらに好ましい。pHの上限は特に制限されないが、14.0が挙げられる。

pHが上記範囲にあることで、上述した有機残渣（凝集体）が洗浄液に溶解しやすくなる。

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。

[0103] <金属含有量>

洗浄液中に不純物として含まれる金属（例えば、Fe、Co、Na、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）は、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。なかでも、洗浄液中のナトリウム原子の含有量が、洗浄液の全質量に対して1質量ppm以下であることが好ましい。

最先端の半導体素子の製造においては、さら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、上記金属の含有量が1質量ppmよりも低い値、つまり、質量ppbオーダー以下であることがさらに好ましく、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。下限としては、0が好ましい。

[0104] 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、配管内壁にフッ素樹脂のライニングを施すことも挙げられる。

[0105] <不溶性粒子>

洗浄液は、不溶性粒子を実質的に含まないことが好ましい。

上記「不溶性粒子」とは、無機固形物および有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。

上記「不溶性粒子を実質的に含まない」とは、洗浄液が含む溶媒で洗浄液を10000倍に希釈して測定用組成物とし、測定用組成物の1 mL中に含まれる粒径40 nm以上の粒子の個数が、40000個以下であることを意味する。なお、測定用組成物に含まれる粒子の個数は、市販のパーティクルカウンターを利用して液相で測定できる。

市販のパーティクルカウンター装置としてはリオン社製、PMS社製の装置が使用できる。前者の代表装置としてはKS-19F、後者の代表装置としてはUltraChem 40などが挙げられる。より大きな粗大粒子を測定するためには、KS-42シリーズ、LiQuilaz IIシリーズ、等の装置が使用できる。

不溶性粒子としては、例えば、シリカ（コロイダルシリカおよびヒュームドシリカを含む）、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、酸化マンガン、および、炭化珪素等の無機固形物；ポリスチレン、ポリアクリル樹脂、および、ポリ塩化ビニル等の有機固形物等の粒子が挙げられる。

洗浄液から不溶性粒子を除去する方法としては、例えば、フィルタリング等の精製処理が挙げられる。

[0106] <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。

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1 μ m以上である粒子を意味する。

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、ならびに、洗浄液の調液中に汚染物

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。

- [0107] 洗浄液における粗大粒子の含有量としては、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が、洗浄液 $1\ \text{mL}$ あたり 100 個以下であることが好ましく、 50 個以下であることがより好ましい。下限は、洗浄液 $1\ \text{mL}$ あたり 0 個以上が好ましく、 0.01 個以上がより好ましい。

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。

- [0108] [洗浄液の製造方法]

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。

- [0109] [調液工程]

洗浄液は、例えば、上記各成分を混合することにより製造できる。

洗浄液の調液方法としては、例えば、精製した純水を入れた容器に、式 (A) で表される化合物と、特定ポリマーと、必要に応じて任意成分とを順次添加した後、攪拌して混合するとともに、必要に応じて pH 調整剤を添加して混合液の pH を調整することにより、洗浄液を調液する方法が挙げられる。また、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。

- [0110] 洗浄液の調液に使用する攪拌装置および攪拌方法は、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。

- [0111] 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、ならびに、製造された洗浄液の保管は、 40°C 以下で行うことが好ましく、 30°C

以下で行うことがより好ましい。また、下限としては、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。

[0112] <精製>

洗浄液を調液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、例えば、蒸留、イオン交換、および、ろ過（フィルタリング）等の公知の方法が挙げられる。

精製の程度は、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。上限としては、99.9999質量%以下が好ましい。

[0113] 精製処理の方法としては、例えば、原料をイオン交換樹脂またはRO膜（Reverse Osmosis Membrane）等に通液する方法、再沈殿、原料の蒸留、および、フィルタリングが挙げられる。

精製処理として、上記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、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。

[0114] 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）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、ポリアリルスルホン（PAS）、ならびに、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）からなる群から選択さ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用いて原料のろ過を行うことで、欠陥の原因となりやすい極性の高い異物を効果的に除去できる。

[0115] <容器>

洗浄液（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、運搬および使用できる。

[0116] 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、アイセロ化学社製の「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」等が挙げられ、これらに制限されない。

また、容器としては、国際公開第2022/004217号の段落[0121]～[0124]に例示される容器も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0117] 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。

[0118] 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（窒素またはアルゴン等）で置換していてもよい。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、常温であってもよく、変質を防ぐため、-20℃から20℃の範囲に温度制御してもよい。

[0119] <クリーンルーム>

洗浄液の製造、容器の開封および洗浄、洗浄液の充填等を含めた取り扱い、処理分析、ならびに、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および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またはISOクラス2を満たすことがより好ましく、ISOクラス1を満たすことがさらに好ましい。

[0120] 〔希釈工程〕

洗浄液は、濃縮液を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）として被対象物の処理に供されてもよい。つまり、洗浄液は、水を含む希釈液で希釈されて使用されてもよい。

なお、濃縮液および希釈洗浄液も、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。

[0121] 希釈工程に用いる希釈液に対しては、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より好ましい。

精製処理としては、上記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膜等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。

[0122] 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、ならびに、処理対象である被対象物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、質量比または体積比（23℃における体積比）で10～10000倍が好ましく、10～1000倍がより好ましく、10～300倍がさらに好ましい。

また、残渣の除去性により優れる点で、希釈液は水を含むことが好ましく、水であることがより好ましい。

[0123] 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以下がさらに好ましい。

希釈前の洗浄液のpHおよび希釈洗浄液のpHは、それぞれ、上記好適態様であることが好ましい。

[0124] 洗浄液を希釈する希釈工程の具体的方法は、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、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用いて行えばよい。

[0125] [洗浄液の用途]

本発明の洗浄液は、化学機械研磨（CMP）処理が施された被対象物の洗浄に用いられることが好ましい。

上述した通り、洗浄液を用いる際には、洗浄液を希釈して用いてもよい。

[0126] <被対象物>

洗浄液の被対象物としては、例えば、金属を有する被対象物が挙げられ、金属を有する半導体基板が挙げられる。

なお、半導体基板が金属を有する場合、例えば、半導体基板の表裏、側面、および、溝内等のいずれに金属を有してもよい。また、半導体基板が金属を有する場合、半導体基板の表面上に直接金属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がある場合も含む。

[0127] 金属としては、例えば、銅（Cu）、コバルト（Co）、ルテニウム（Ru）、アルミニウム（Al）、タングステン（W）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、ハフニウム（Hf）、オスミウム（Os）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、パラジウム（Pd）、ランタン（La）、および、イリジウム（Ir）からなる群から選択される少なくとも1種の金属Mが挙げられ、Cu、Co、または、Ruが好ましく、CuまたはCoがより好ましい。つまり、被対象物としては、CuおよびCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物が好ましい。

[0128] 金属は、金属（金属原子）を含む物質であればよく、例えば、金属Mの単体、および、金属Mを含む合金が挙げられる。

[0129] 洗浄液の被対象物は、例えば、半導体基板、金属配線膜、バリアメタル、および、絶縁膜を有してもよい。

[0130] 半導体基板を構成するウエハとしては、例えば、シリコン（Si）ウエハ、シリコンカーバイド（SiC）ウエハ、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、窒化ガリウム (GaN)、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、例えば、シリコンウエハに5価の原子(例えば、リン(P)、ヒ素(As)およびアンチモン(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)およびガリウム(Ga)等)をドーピングしたp型シリコンウエハが挙げられる。シリコンウエハのシリコンとしては、例えば、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコンおよびポリシリコンが挙げられる。

なかでも、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が好ましい。

[0131] 絶縁膜としては、例えば、二酸化ケイ素(SiO_2)膜、および SiO_2 よりも誘電率の低い誘電率(Low-k)膜が挙げられる。

Low-k膜としては、シリコン酸化膜(例えば、およびオルトケイ酸テトラエチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)膜(TEOS膜)等)、シリコン窒化膜(例えば、窒化シリコン(Si_3N_4)および炭窒化ケイ素(SiCN)等)、炭素ドーピング酸化ケイ素(SiOC)膜、ならびにシリコンカーバイド(SiC)膜等が挙げられる。

[0132] 金属配線膜としては、銅含有膜、コバルト含有膜、および、ルテニウム含有膜が好ましい。

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)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。

銅合金配線膜としては、Al、Ti、Cr、Mn、Ta、および、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(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)、および、銅－タングステン合金配線膜 (C u W 合金配線膜) が挙げられる。

[0133] コバルト含有膜としては、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としては、T i、C r、F e、N i、M o、P d、T a、および、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 (C o T i 合金金属膜)、コバルト－クロム合金金属膜 (C o C r 合金金属膜)、コバルト－鉄合金金属膜 (C o F e 合金金属膜)、コバルト－ニッケル合金金属膜 (C o N i 合金金属膜)、コバルト－モリブデン合金金属膜 (C o M o 合金金属膜)、コバルト－パラジウム合金金属膜 (C o P d 合金金属膜)、コバルト－タンタル合金金属膜 (C o T a 合金金属膜)、および、コバルト－タングステン合金金属膜 (C o W 合金金属膜) が挙げられる。

[0134] ルテニウム含有膜としては、例えば、金属ルテニウムのみからなる金属膜 (ルテニウム金属膜)、および、金属ルテニウムと他の金属とからなる合金製の金属膜 (ルテニウム合金金属膜) が挙げられる。

[0135] 半導体基板を構成するウエハ上に、上記の絶縁膜、銅含有膜、コバルト含有膜、および、ルテニウム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、シランおよびアンモニアのガスを流入して、化学気相蒸着 (C V D : C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) 法によりシリコン窒化膜を形成する方法が挙げられる。

銅含有膜、コバルト含有膜、および、ルテニウム含有膜を形成する方法としては、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、鍍金およびCVD法等の方法により、銅含有膜、コバルト含有膜、および、ルテニウム含有膜を形成する方法が挙げられる。

[0136] 本発明の洗浄液は、なかでも、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、上記被対象物における銅表面および炭窒化ケイ素表面の洗浄に好適に用いることができる。

[0137] <CMP処理>

上記被対象物は、CMP処理が施された被対象物（好ましくは、CMP処理が施された、金属を有する被対象物）である。

CMP処理は、例えば、金属配線膜、バリアメタル、および、絶縁膜を有する半導体基板の表面を、研磨粒子（砥粒）を含む研磨スラリーを用いて、化学的作用と機械的研磨の複合作用で平坦化する処理である。

[0138] <パッド洗浄処理が施された被対象物>

被対象物の表面は、CMP処理が施された後、パッド洗浄処理が施されていてもよい。

パッド洗浄処理は、パッドを用いて、被処理部表面に存在する残渣を低減する処理である。具体的には、CMP処理が施された被対象物の表面と、パッドとを接触させて、その接触部分にパッド洗浄用組成物を供給しながら、被対象物とパッドとを相対摺動させる。その結果、被対象物の表面の残渣が、パッドによる摩擦力およびパッド洗浄用組成物による化学的作用によって除去される。

[0139] 上記パッドとしては特に制限されず、被対象物の種類、除去対象とする残渣の種類、および、使用する装置に応じて適宜選択できる。パッドとしては、CMP処理で用いられる研磨パッドを用いてもよく、発泡ポリウレタン系バフパッド、不織布、スウェード系バフパッド、および、スポンジ等のバフパッドを用いてもよい。なお、パッドを用いたパッド洗浄処理は、バフ洗浄またはバフ研磨と呼ばれる処理を含む。

[0140] 上記パッド洗浄用組成物としては、被対象物の種類、ならびに、除去対象

とする残渣の種類および量に応じて、公知の洗浄用組成物を使用できる。パッド洗浄用組成物に含まれる成分としては、例えば、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸（ HEDPO ）、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、水等の分散媒、および、硝酸等の酸が挙げられる。また、パッド洗浄用組成物は、研磨粒子を含まない。

[0141] パッド洗浄処理において使用する装置および条件については、被対象物の種類、ならびに、除去対象とする残渣の種類および量に応じて、公知の装置および条件から適宜選択できる。例えば、国際公開第2017/169539号の段落[0085]～[0088]に記載の処理方法が使用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0142] また、パッド洗浄処理の一実施形態としては、パッド洗浄用組成物として本発明の洗浄液を用いて被対象物にパッド洗浄処理を施すことも好ましい。

パッド洗浄処理に供される洗浄液は、希釈洗浄液であってもよい。

[0143] パッド洗浄処理は、1回のみ実施されていてもよく、2回以上実施されていてもよい。例えば、CMP処理後、研磨パッドを用いたパッド洗浄処理、および、バフパッドを用いたパッド洗浄処理が施されていてもよい。

[0144] [被対象物の洗浄方法]

本発明の被対象物の洗浄方法は、上記被対象物と本発明の洗浄液とを接触させる工程（接触工程）を含む処理方法であれば、特に制限されない。本発明において、被対象物は、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物である場合が多い。

上記処理方法により、例えば、CMP処理が施された半導体基板を洗浄することができる。上記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。

[0145] 被対象物と洗浄液とを接触させる方法としては、特に制限されず、例えば、タンクに入れた洗浄液中に被対象物を浸漬する方法、被対象物上に洗浄液

を噴霧する方法、被対象物上に洗浄液を流す方法、および、これらの組み合わせが挙げられる。上記方法は、目的に応じて適宜選択すればよい。

また、上記方法は、通常この分野で行われる様式を適宜採用してもよい。例えば、洗浄液を供給しながらブラシ等の洗浄部材を被対象物の表面に物理的に接触させて残渣等を除去するスクラブ洗浄、および、被対象物を回転させながら洗浄液を滴下するスピン（滴下）式等であってもよい。浸漬式では、被対象物の表面に残存する不純物をより低減できる点で、洗浄液に浸漬された被対象物に対して超音波処理を施すことが好ましい。

本発明の効果がより優れる点で、上記接触工程としては、なかでも、研磨パッドを用いた洗浄、バフ洗浄、浸漬法による洗浄、スピン洗浄、およびスクラブ洗浄のいずれかの工程であることが好ましい。

[0146] 接触工程における被対象物と洗浄液との接触は、1回のみ実施してもよく、2回以上実施してもよい。2回以上接触させる場合は、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。

[0147] 接触工程の方法としては、枚葉方式およびバッチ方式のいずれであってもよい。

枚葉方式とは、一般的に被対象物を1枚ずつ処理する方式であり、バッチ方式とは、一般的に複数枚の被対象物を同時に処理する方式である。

[0148] 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℃）が行われるが、残渣除去性の向上および部材への対ダメージ性を抑えるために、温度は任意に選択できる。例えば、洗浄液の温度としては、10～60℃が好ましく、15～50℃がより好ましい。

[0149] 被対象物と洗浄液との接触時間は、洗浄液に含まれる成分の種類および含有量等に応じて適宜変更できる。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分間がさらに好ましい。

[0150] 接触工程における洗浄液の供給量（供給速度）は50～5000mL／分が好ましく、500～2000mL／分がより好ましい。

[0151] 接触工程において、洗浄液の残渣除去性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攪拌する方法が挙げられる。

[0152] また、接触工程の後に、被対象物とリンス液とを接触させる工程（以下、「リンス工程」ともいう。）を行ってもよい。リンス工程を実施することにより、接触工程で得られた被対象物をリンス液で洗浄し、残渣を効率的に除去できる。

リンス工程は、被対象物の洗浄工程の後に連続して行われ、リンス液を用いて被対象物をすすぐ工程であることが好ましい。リンス工程は、上記機械的攪拌方法を用いて行ってもよい。

[0153] リンス溶媒としては、例えば、水（好ましくは脱イオン（D I : D e I o n i z e d）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8.0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。

[0154] リンス液を被対象物に接触させる方法としては、上記洗浄液を被対象物に接触させる方法を同様に適用できる。

被対象物とリンス液との接触時間は、洗浄液に含まれる各成分の種類および含有量、並びに、洗浄液の使用対象および目的に応じて適宜変更できる。実用的には、10～120秒が好ましく、20～90秒がより好ましく、30～60秒がさらに好ましい。

[0155] また、上記リンス工程の後に、被対象物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、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、ホットプレートおよび赤外線ランプ等の加熱手段によって基

板を加熱する方法、マランゴニ乾燥法、ロタゴニ乾燥法、IPA（イソプロピルアルコール）乾燥法、並びに、これらの任意の組み合わせた方法が挙げられる。

[0156] [半導体デバイスの製造方法]

上記被対象物の洗浄方法は、半導体デバイスの製造方法に好適に適用できる。

上記洗浄方法は、基板について行われるその他の工程の前または後に組み合わせて実施してもよい。上記洗浄方法を実施する中にその他の工程に組み込んでよいし、その他の工程の中に上記洗浄方法を組み込んで実施してもよい。

その他の工程としては、例えば、金属配線、ゲート構造、ソース構造、ドレイン構造、絶縁膜、強磁性層、および、非磁性層等の構造の形成工程（例えば、層形成、エッチング、化学機械研磨、および、変成等）、レジストの形成工程、露光工程、および、除去工程、熱処理工程、洗浄工程、ならびに、検査工程が挙げられる。

[0157] 上記処理方法は、バックエンドプロセス（BEOL：Back end of the line）、ミドルプロセス（MOL：Middle of the line）、および、フロントエンドプロセス（FEOL：Front end of the line）中のいずれの段階で行ってもよく、フロントエンドプロセスまたはミドルプロセス中で行うことが好ましい。

実施例

[0158] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、および、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、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るべきではない。

[0159] 以下の実施例において、洗浄液のpHは、pHメーター（堀場製作所社製、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。

[0160] [洗浄液の原料]

各実施例および比較例の洗浄液を製造するために、以下の化合物を使用した。なお、実施例で使用した各成分はいずれも、半導体グレードに分類されるものまた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。

[0161] [式(A)で表される化合物]

- ・ E E D A : N-エチルエチレンジアミン
- ・ トリエチルアミン
- ・ M E D A : N-メチルエチレンジアミン
- ・ N, N-ジメチルエチレンジアミン
- ・ N, N'-ジメチルエチレンジアミン
- ・ 1-(2-ジメチルアミノエチル)-4-メチルピペラジン
- ・ 1-メチルピペラジン
- ・ 2-アミノメチルピペリジン
- ・ 1-エチルピペラジン
- ・ N-ブチルエチレンジアミン

[0162] [ポリマー]

- ・ ポリエチレンイミン
- ・ ポリアクリル酸
- ・ アクリル酸-スルホン酸共重合体（製品名：アロンA-6012（東亜合成株式会社製））

上記各ポリマーの重量平均分子量（Mw）は後述する表に記載した。

[0163] [pH調整剤]

- ・ E T M A H : エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド
- ・ コリン

・ T H E M A H : トリス (2 - ヒドロキシエチル) メチルアンモニウムヒドロキシド

[0164] 〔腐食防止剤〕

- ・ アデニン
- ・ 6 - ベンジルアデニン
- ・ アデノシン
- ・ キサンチン
- ・ ベンゾトリアゾール
- ・ 5 - メチルベンゾトリアゾール
- ・ ピラゾール
- ・ イミダゾール
- ・ 3 - アミノ - 5 - t e r t - ブチル - 1 H - ピラゾール
- ・ 5 - アミノ - 1 H - テトラゾール
- ・ 4 - メチルピラゾール

[0165] 〔添加剤〕

- ・ クエン酸
- ・ 酒石酸
- ・ マロン酸
- ・ コハク酸
- ・ リンゴ酸

[0166] 〔その他成分〕

- ・ 超純水 (富士フイルム和光純薬社製)

[0167] 〔洗浄液の製造〕

次に、実施例および比較例の各洗浄液の製造方法について、実施例 1 を例に説明する。

各成分の含有量が各表に記載の配合比となるよう、超純水に、N - エチルエチレンジアミン、ポリアクリル酸、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドおよびアデニンをそれぞれ添加した後、得られた混合液を十分に攪拌

することで、実施例 1 の希釈前洗浄液（実施例 1 の洗浄液の濃縮液）を得た。希釈前洗浄液における超純水の含有量は、超純水以外の組成物の調製に用いた各成分の含有量を差し引いた、組成物の残部である。

希釈前洗浄液を各表に記載の希釈倍率（質量比）で希釈することで、実施例 1 の洗浄液を調製した。

実施例 1 の洗浄液の製造方法に準じて、下記表に示す組成を有する実施例および比較例の各洗浄液をそれぞれ調製した。

[0168] [評価]

続いて、上記の方法で製造した実施例または比較例の各洗浄液を用いて、以下評価を実施した。

[0169] [洗浄性（有機残渣除去性）の評価]

化学機械研磨を施した半導体基板を洗浄した際の有機残渣除去性（洗浄性）を評価した。

F R E X 3 0 0 S - I I（研磨装置、荏原製作所社製）を用いて、研磨液として研磨液 1 を使用し、研磨圧力の面内平均値が 1 0 5 h P a、研磨液供給速度が 2 0 0 m L / m i n、研磨時間が 3 0 秒間となる条件で、表面に C u（銅）膜を有するウエハ（直径 1 2 インチ）、および、表面に S i C N（炭窒化ケイ素）膜を有するウエハ（直径 1 2 インチ）をそれぞれ研磨した。

次に、研磨液として研磨液 2 を使用し、研磨圧力の面内平均値が 7 0 h P a、研磨液供給速度が 2 0 0 m L / m i n、研磨時間が 6 0 秒間となる条件で、上記の研磨処理が施されたウエハをさらに研磨した。

得られた C M P 処理が施されたウエハを、室温（2 3 ℃）に調整した洗浄液を用いて 1 分間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。

[0170] なお、上記研磨液 1 および研磨液 2 の組成は下記の通りである。

研磨液 1（p H 7. 0）	
・コロイダルシリカ（P L 3、扶桑化学工業社製）	0. 1 質量%
・グリシン	1. 0 質量%
・3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	0. 2 質量%

・ 5－メチルーベンゾトリアゾール	90質量ppm
・ 過酸化水素	1.0質量%
・ pH調整剤（アンモニアおよび硝酸）	
・ 水	残部

研磨液2（pH10.5）

・ コロイダルシリカ（PL3、扶桑化学工業社製）	6.0質量%
・ クエン酸	1.0質量%
・ アルキルアルコキシレート界面活性剤	100質量ppm
・ 5－メチルーベンゾトリアゾール	0.3質量%
・ 過酸化水素	1.0質量%
・ pH調整剤（水酸化カリウムおよび硝酸）	
・ 水	残部

[0171] 次に、欠陥検出装置（AMAT社製、ComPlus-II）を用いて、得られたウエハの研磨面において、長さが0.1 μ m超である欠陥に対応する信号強度の検出数を計測した。

その後、各欠陥を走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）にて観測し、必要に応じて構成元素をエネルギー分散型X線分析装置（EDX：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）により測定対象の特定を行った。これにより、ウエハの研磨面における有機残渣（有機物を主成分とする残渣物）に基づく欠陥の数を求めた。

下記評価基準に基づいて、Cu膜を有するウエハ、およびSiCN膜を有するウエハに対する洗浄性を評価した。Aの評価が最も好ましく、実用上C以上の評価が好ましい。

[0172] （評価基準）

- A：ウエハあたりの有機残渣の数が20個以下
- B：ウエハあたりの有機残渣の数が20個超、50個以下
- C：ウエハあたりの有機残渣の数が50個超、80個以下

D：ウエハあたりの有機残渣の数が80個超

[0173] 〔腐食抑制性能の評価〕

2×2cmの銅のクーポンウエハを準備し、Cuに対する洗浄液の腐食抑制性能を評価した。

上記ウエハを各洗浄液に室温（25℃）で30分間浸漬した。

その後、上記浸漬処理後の各洗浄液におけるCuの含有量を、Agilent 8800 トリプル四重極ICP-MS（半導体分析用、オプション#200）で測定することで、エッチングレートを求めた。

得られたエッチングレートから、下記評価基準に基づいて評価した。Aの評価が最も好ましく、実用上C以上の評価が好ましい。

[0174] 〔評価基準〕

A：エッチングレートが0.4Å/min未満

B：エッチングレートが0.4Å/min以上0.6Å/min未満

C：エッチングレートが0.6Å/min以上0.8Å/min未満

D：エッチングレートが0.8Å/min以上

[0175] 〔結果〕

表に、実施例および比較例にて使用した各洗浄液の組成、並びに、各洗浄液の評価結果を示す。

表中、「含有量（質量％）」欄の数値は、希釈前洗浄液の全質量に対する各成分の含有量（質量％）を示す。

「希釈倍率（質量比）」欄の数値は、希釈前洗浄液を希釈して洗浄液を調製する際の希釈倍率を示す。例えば、実施例1では希釈前洗浄液を純水で100倍に希釈して洗浄液を調製したことを意味する。

「希釈後pH」欄の数値は、上記〔洗浄液の製造〕にて調製した各洗浄液のpHを示す。

「級数1」および「級数2」欄の数値は、式（A）で表される化合物のアミン部位の級数を示す。

「Cl o g P」欄の数値は、式（A）で表される化合物のCl o g P値を

表す。上記ClogP値は、PerkinElmer社製のChemDraw Professional（バージョン20.1.1）を用いて構造を描画し、上記ソフトウェアを用いて算出した値である。

なお、表2は表1の続きであり、表3は表2の続きである。例えば、実施例1では、N-エチルエチレンジアミン0.44質量%、ポリアクリル酸0.36質量%、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド1.74質量%、およびアデニン0.038質量%を含む希釈前洗浄液を調製した後、100倍に希釈した洗浄液を用いて評価したところ、Cuに対する洗浄性、SiCNに対する洗浄性、および腐食抑制性能がいずれもAの評価であったことを示す。

[0176]

[表1]

表1	半導体基板用洗浄液							
	式(A)で表される化合物					ポリマー		
	種類	級数1	級数2	ClogP	含有量 (質量%)	種類	分子量 (Mw)	含有量 (質量%)
比較例1	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリエチレンイミン	10000	0.36
比較例2	トリエチルアミン	3	-	1.61	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
比較例3	EEDA	1	2	-0.87	0.44	-	-	-
実施例1	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例2	MEDA	1	2	-1.40	0.37	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例3	N,N'-ジメチル エチレンジアミン	1	3	-0.32	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例4	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例5	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例6	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例7	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例8	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例9	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例10	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例11	EEDA	1	2	-0.87	0.44	アクリル酸-スルホ ン酸共重合体	10000	0.36
実施例12	N,N'-ジメチル エチレンジアミン	2	2	-0.61	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例13	1-(2-ジメチルアミノエチル) -4-メチルピペラジン	3	3	-0.39	0.86	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例14	1-メチルピペラジン	2	3	-0.24	0.50	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例15	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	3000	0.36
実施例16	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	2000	0.36
実施例17	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例18	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例19	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例20	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例21	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例22	2-アミノメチル ピペラジン	1	2	0.33	0.57	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例23	1-エチルピペラジン	2	3	0.29	0.57	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例24	N-ブチル エチレンジアミン	1	2	0.19	0.58	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例25	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.12
実施例26	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例27	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例28	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例29	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例30	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例31	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例32	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例33	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例34	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例35	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例36	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例37	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例38	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例39	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例40	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例41	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例42	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36
実施例43	EEDA	1	2	-0.87	0.44	ポリアクリル酸	6000	0.36

[0177] [表2]

表2	半導体基板用洗浄液					
	pH調整剤				腐食防止剤	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)
比較例1	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
比較例2	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
比較例3	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例1	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例2	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例3	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例4	ETMAH	1.74	-	-	6-ベンジルアデニン	0.038
実施例5	ETMAH	1.74	-	-	アデノシン	0.038
実施例6	ETMAH	1.74	-	-	キサンチン	0.038
実施例7	ETMAH	1.74	-	-	キサンチン	0.038
実施例8	ETMAH	1.74	コリン	3.20	アデニン	0.038
実施例9	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例10	コリン	3.20	-	-	アデニン	0.038
実施例11	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例12	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例13	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例14	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例15	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例16	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例17	ETMAH	1.11	-	-	アデニン	0.038
実施例18	ETMAH	0.48	-	-	アデニン	0.038
実施例19	ETMAH	1.74	-	-	-	-
実施例20	ETMAH	1.74	-	-	ベンゾトリアゾール	0.038
実施例21	ETMAH	1.74	-	-	5-メチル ベンゾトリアゾール	0.038
実施例22	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例23	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例24	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例25	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例26	ETMAH	1.74	-	-	ピラゾール	0.038
実施例27	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例28	ETMAH	1.74	-	-	3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール	0.038
実施例29	ETMAH	1.74	-	-	5-アミノ-1H-テラゾール	0.038
実施例30	ETMAH	1.74	-	-	4-メチルピラゾール	0.038
実施例31	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.038
実施例32	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例33	ETMAH	1.74	-	-	3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール	0.038
実施例34	ETMAH	1.74	-	-	5-アミノ-1H-テラゾール	0.038
実施例35	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例36	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例37	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例38	ETMAH	1.74	-	-	イミダゾール	0.038
実施例39	THEMAH	3.56	-	-	イミダゾール	0.038
実施例40	THEMAH	3.56	-	-	イミダゾール	0.038
実施例41	THEMAH	3.56	-	-	3-アミノ-5-tert-ブチル-1H-ピラゾール	0.038
実施例42	THEMAH	3.56	-	-	アデニン	0.038
実施例43	ETMAH	1.74	-	-	アデニン	0.06

[0178] [表3]

表3	半導体基板用洗浄液				評価		
	添加剤		希釈 倍率 (質量比)	希釈後 pH	洗浄性		Cu 腐食抑制 性能
	種類	含有量 (質量%)			Cu	SiCN	
比較例1	-	-	×100	11.3	A	A	D
比較例2	-	-	×100	11.3	D	A	B
比較例3	-	-	×100	11.3	A	D	A
実施例1	-	-	×100	11.2	A	A	A
実施例2	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例3	-	-	×100	11.2	A	A	A
実施例4	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例5	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例6	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例7	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例8	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例9	-	-	×10	11.9	A	A	A
実施例10	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例11	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例12	-	-	×100	11.3	B	A	A
実施例13	-	-	×100	11.2	B	A	A
実施例14	-	-	×100	11.3	B	A	A
実施例15	-	-	×100	11.2	A	B	B
実施例16	-	-	×100	11.2	A	B	C
実施例17	-	-	×100	10.8	B	A	A
実施例18	-	-	×100	9.7	C	A	A
実施例19	-	-	×100	11.2	A	A	C
実施例20	-	-	×100	11.3	C	A	B
実施例21	-	-	×100	11.3	C	A	B
実施例22	-	-	×100	11.3	B	A	A
実施例23	-	-	×100	11.3	C	A	A
実施例24	-	-	×100	11.3	B	A	A
実施例25	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例26	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例27	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例28	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例29	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例30	-	-	×100	11.3	A	A	A
実施例31	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例32	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例33	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例34	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例35	酒石酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例36	マロン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例37	コハク酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例38	リンゴ酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例39	酒石酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例40	マロン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例41	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例42	クエン酸	0.100	×100	11.2	A	A	A
実施例43	クエン酸	0.005	×100	11.2	B	A	A

[0179] 表の結果から、本発明の洗浄液は、化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物に適用した際に、銅表面および炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性に優れ、且つ、銅表面の腐食が少ないことが確認された。

また、実施例 1～11 と 12～14 との対比等から、式 (A) で表される化合物において、 R_1 および R_2 が水素原子であり、且つ、 R_3 および R_4 の少なくとも一方がカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基である場合、銅表面に対する洗浄性により優れることが確認された。

実施例 1～11、15 および 16 の比較等から、ポリマーの重量平均分子量が 3000 以上である場合、銅表面の腐食がより少なく、ポリマーの重量平均分子量が 4000 以上である場合、炭窒化ケイ素表面に対する洗浄性により優れ、且つ、銅表面の腐食がさらに少ないことが確認された。

実施例 1～11、17 および 18 の比較等から、半導体基板用洗浄液の pH が 10.0 以上である場合、銅表面に対する洗浄性により優れ、pH が 11.0 以上である場合、銅表面に対する洗浄性にさらに優れることが確認された。

実施例 1～11 と、実施例 19 との対比等から、半導体基板用洗浄液がさらに腐食防止剤を含む場合、銅表面の腐食がより少ないことが確認された。

実施例 1～11 と、実施例 20～21 との対比等から、腐食防止剤が、式 (C) で表される化合物、および式 (D) で表される化合物の少なくとも一方を含む場合、銅表面に対する洗浄性により優れ、且つ、銅表面の腐食が少ないことが確認された。

実施例 1～11 と、実施例 22～24 との対比等から、式 (A) で表される化合物の ClogP 値が負の値であること、および式 (A) で表される化合物の炭素数が 5 以下であることの少なくとも一方を満たす場合、銅表面に対する洗浄性により優れることが確認された。

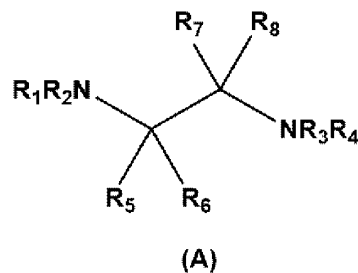
請求の範囲

[請求項1]

式 (A) で表される化合物と、

カルボキシ基およびその塩、ならびに、スルホン酸基およびその塩
からなる群から選択される基を有するポリマーと、を含み、
pH が 7.5 以上である、半導体基板用洗浄液。

[化1]



式 (A) 中、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、カルボキシ基およびホスホン酸基
以外の置換基を有してもよいアルキル基、または水素原子を表す。

ただし、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも 1 つは、カルボキシ基、ホスホン
酸基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を表す。

R_3 および R_7 は、単結合または 2 価の連結基を介して結合して環
を形成してもよく、 R_1 および R_3 は、単結合または 2 価の連結基を
介して結合して環を形成してもよい。

[請求項2]

R_5 および R_6 がいずれも水素原子である、請求項 1 に記載の半導
体基板用洗浄液。

[請求項3]

$R_1 \sim R_8$ が、それぞれ独立に、カルボキシ基、ホスホン酸基およ
びヒドロキシ基以外の置換基を有してもよいアルキル基、または水素
原子を表し、

$R_1 \sim R_4$ の少なくとも 1 つが、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヒ
ドロキシ基およびアミノ基以外の置換基を有してもよいアルキル基を
表す、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項4]

R_1 および R_2 が水素原子であり、且つ、 R_3 および R_4 の少なくと

も一方がカルボキシ基およびホスホン酸基以外の置換基を有してもよいアルキル基である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項5] 前記ポリマーの重量平均分子量が 4 0 0 0 以上である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

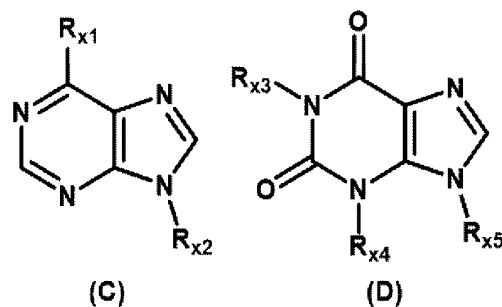
[請求項6] pH が 1 0 . 0 以上である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項7] pH が 1 1 . 0 以上である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項8] さらに腐食防止剤を含む、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項9] 前記腐食防止剤が、式 (C) で表される化合物、および式 (D) で表される化合物の少なくとも一方を含む、請求項 8 に記載の半導体基板用洗浄液。

[化2]



式 (C) および式 (D) 中、

$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい糖基、または置換基を有してもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[請求項10] 前記式 (A) で表される化合物の ClogP 値が負の値である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

[請求項11] 前記式 (A) で表される化合物の炭素数が 5 以下である、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。

- [請求項12] 水を含む、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。
- [請求項13] 化学機械研磨処理が施された被対象物の洗浄に用いられる、請求項 1 に記載の半導体基板用洗浄液。
- [請求項14] 前記被対象物が化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有し、前記銅表面および前記炭窒化ケイ素表面の洗浄に用いられる、請求項 1 3 に記載の半導体基板用洗浄液。
- [請求項15] 化学機械研磨処理が施された銅表面および炭窒化ケイ素表面を有する被対象物と、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の半導体基板用洗浄液とを接触させる工程を含む、被対象物の洗浄方法。
- [請求項16] 前記工程が、研磨パッドを用いた洗浄、バフ洗浄、浸漬法による洗浄、スピン洗浄、およびスクラブ洗浄のいずれかの工程である、請求項 1 5 に記載の被対象物の洗浄方法。
- [請求項17] 請求項 1 5 に記載の被対象物の洗浄方法を有する、半導体デバイスの製造方法。