

(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
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/166627 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001068

(22) 国際出願日: 2024年1月17日(17.01.2024)

(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 2023-016803 2023年2月7日(07.02.2023) JP
特願 2023-215566 2023年12月21日(21.12.2023) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 滋野井 悠太 (SHIGENOI Yuta); 〒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). 水谷 篤史 (MIZUTANI Atsushi); 〒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 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

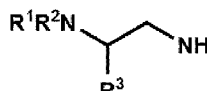
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEMICONDUCTOR PROCESSING LIQUID, PROCESSING METHOD FOR OBJECT TO BE PROCESSED, AND MANUFACTURING METHOD FOR ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体処理液、被処理物の処理方法、電子デバイスの製造方法

(1)  (57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a semiconductor processing liquid which exhibits excellent metal corrosion resistance and excellent cleaning properties against an organic residue, upon contacting an object to be processed containing a metal which has been subjected to a chemical-mechanical polishing process. A semiconductor processing liquid according to the present invention contains a compound represented by formula (1), and has a pH over 7.0.

(57) 要約: 化学機械研磨処理が施された金属を含む被処理物と接触させた際に、金属の防食性に優れ、かつ、有機残渣物に対する洗浄性にも優れる、半導体処理液の提供を課題とする。本発明の半導体処理液は、式(1)で表される化合物を含み、pHが7.0超である。



WO 2024/166627 A1

明 細 書

発明の名称：

半導体処理液、被処理物の処理方法、電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体処理液、被処理物の処理方法、及び、電子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、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を実施することにより製造される。フォトリソグラフィ工程において、金属及び／又は有機物を溶解する処理液を用いてエッチング又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、及び、絶縁膜等を有する半導体基板表面を、研磨粒子（例えば、シリカ及びアルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する化学機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）処理を実施することがある。

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] 上記のように、半導体製造プロセス中において、処理液は、基板上の不要な金属含有物、レジスト、及び、残渣物の除去等の処理に用いられる。以下、このような半導体素子の製造工程に用いられる処理液を、半導体処理液ともいう。

[0005] 上記のような処理液として、例えば、特許文献1には、第4級アンモニウムヒドロキシドと、アミンと、水とを含み、pHが3.0～14.0である

銅配線半導体用洗浄剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-174074号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らが特許文献1に具体的に開示された処理液について検討したところ、化学機械研磨処理が施された金属を含む被処理物と接触させた際に、金属の溶解を抑制する防食性と、有機残渣物に対する洗浄性とを両立できるものではなく、更なる改良が必要であることを知見した。

[0008] そこで、本発明は、化学機械研磨処理が施された金属を含む被処理物と接触させた際に、金属の防食性に優れ、かつ、有機残渣物に対する洗浄性にも優れる、半導体処理液の提供を課題とする。

また、本発明は、上記処理液を用いた被処理物の処理方法、及び、電子デバイスの製造方法の提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 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。

[0010] 〔1〕 後述する式(1)で表される化合物を含み、pHが7.0超である、半導体処理液。

〔2〕 pHが10.0以上である、〔1〕に記載の半導体処理液。

〔3〕 更に、プリン及びプリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の半導体処理液。

〔4〕 上記プリン化合物が、後述する式(C5)で表される化合物、及び、後述する式(C7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、〔3〕に記載の半導体処理液。

〔5〕 更に、上記式(1)で表される化合物とは異なる第3級アミン化

合物、及び、第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔6〕 上記プリン化合物の含有量に対する、上記式（1）で表される化合物の含有量の質量比が、0.1～10.0である、〔3〕に記載の半導体処理液。

〔7〕 上記式（1）で表される化合物とは異なる第3級アミン化合物、及び、上記第4級アンモニウム化合物の合計の含有量に対する、上記式（1）で表される化合物の含有量の質量比が、0.005～0.15である、〔5〕に記載の半導体処理液。

〔8〕 更に、アニオン性ポリマーを含む、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔9〕 洗浄液として用いられる、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔10〕 化学機械研磨処理が施された被処理物に対して用いられる、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔11〕 Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被処理物に対して用いられる、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔12〕 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被処理物に対して用いられる、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔13〕 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被処理物と、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の半導体処理液とを接触させる工程を有する、被処理物の処理方法。

〔14〕 〔13〕に記載の被処理物の処理方法を有する、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、化学機械研磨処理が施された金属を含む被処理物と接触させた際に、金属の防食性に優れ、かつ、有機残渣物に対する洗浄性にも優れる、半導体処理液を提供できる。

また、本発明によれば、上記処理液を用いた被処理物の処理方法、及び、電子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

[0012] 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。

[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及び上限値として含む範囲を意味する。

また、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、「処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量」とは、水及び有機溶媒等の溶媒以外の処理液に含まれる全ての成分の合計質量を意味する。

本明細書に記載の化合物において、特段の断りがない限り、構造異性体、光学異性体、及び、同位体が含まれていてもよい。また、構造異性体、光学異性体、及び、同位体は、1種単独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及び連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、又は、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、「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、「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意味する。

[0016] [半導体処理液]

以下、本発明の半導体処理液について詳述する。

本発明の半導体処理液（以下、単に「処理液」ともいう。）は、後述する式（1）で表される化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を含み、pHが7.0超である。

[0017] 上記構成を有する処理液が本発明の課題を解決できる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のとおり推測する。

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。

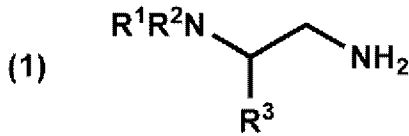
特定化合物は、水酸基を有さず、かつ、第1級アミノ基と、第2級アミノ基又は第3級アミノ基を含むエチレンジアミン骨格を有するその特定の構造に起因して、処理液に金属を溶解させにくい一方で、処理液に有機残渣物を溶解させる性能に優れる。処理液は、このような特定化合物を含み、更に、金属の腐食性が低く、かつ、有機残渣物の溶解性を示す範囲にpHが制御されていることで、金属の防食性と、有機残渣物に対する洗浄性とを両立できると考えられる。

以下、本発明の半導体処理液について、防食性及び洗浄性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。

[0018] [特定化合物]

処理液は、式（１）で表される化合物（特定化合物）を含む。

[0019] [化1]



[0020] 式（１）中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R^1 \sim R^3$ から選択される少なくとも２つは、単結合又は２価の連結基を介して結合して環を形成していてもよい。

[0021] $R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。上記アルキル基の炭素数は、１～１５が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましく、１が特に好ましい。

$R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、及び、*n*-ヘキシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は、イソプロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0022] 上記アルキル基が有していてもよい水酸基以外の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、及び、アシル基が挙げられる。

上記アルキル基は、置換基として、アミノ基（例えば、第１級アミノ基、第２級アミノ基、及び、第３級アミノ基）を有しないことも好ましい。

上記アルキル基が置換基を有する場合、上記アルキル基が有する置換基の数は、１～３が好ましく、１がより好ましい。

[0023] $R^1 \sim R^3$ としては、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基が好ましく、水素原子又は直鎖状の炭素数１～３のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が更に好ましい。

なお、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は水酸基以外の置換基を有していても

よいアルキル基を表す。R¹及びR²の他方は、水素原子及び水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキル基のいずれであってもよい。

[0024] R¹～R³から選択される少なくとも2つは、単結合又は2価の連結基を介して結合して環を形成していてもよい。

上記2価の連結基としては、水酸基以外の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、及び、これらを組み合わせた基が挙げられる。Rはアルキル基を表す。

上記2価の炭化水素基としては、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）、及び、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、並びに、アリーレン基等の2価の芳香族炭化水素環基が挙げられる。

上記2価の炭化水素基が有していてもよい水酸基以外の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、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、及び、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、ハロゲン原子、アルコキシ基、又は、アシル基が好ましい。

上記2価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。

なかでも、上記2価の連結基としては、水酸基以外の置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基が好ましく、水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキレン基がより好ましく、炭素数1～5のアルキレン基が更に好ましい。

[0025] R¹～R³から選択される少なくとも2つが結合して形成する環は、単環及び多環のいずれであってもよく、単環が好ましい。

また、上記環は、脂肪族ヘテロ環であることが好ましい。

上記環は、式中に明示されるR¹及びR²が結合した窒素原子を含み、更にヘテロ原子を含んでいてもよい。上記ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄

原子、及び、窒素原子が挙げられる。

上記環が含むヘテロ原子の数は、1～3が好ましく、1がより好ましい。なお、上記ヘテロ原子の数は、式中に明示される R^1 及び R^2 が結合した窒素原子を含む数である。

上記環の環員原子数は、3～12が好ましく、3～8がより好ましく、5～6が更に好ましい。

なかでも、上記環としては、窒素原子を1つ含む脂肪族ヘテロ環が好ましく、ピペリジン環又はピロリジン環がより好ましく、ピペリジン環が更に好ましい。

上記環は水酸基以外の置換基を有していてもよい。上記環が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、及び、ハロゲン原子が挙げられ、アルキル基が好ましい。

[0026] R^1 ～ R^3 から選択される少なくとも2つが単結合又は2価の連結基を介して結合して環を形成する場合、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 が結合して環を形成していてもよく、 R^1 ～ R^3 から選択される2つが結合して環を形成していてもよいが、 R^1 及び R^2 、又は、 R^1 及び R^3 が結合して環を形成することが好ましい。

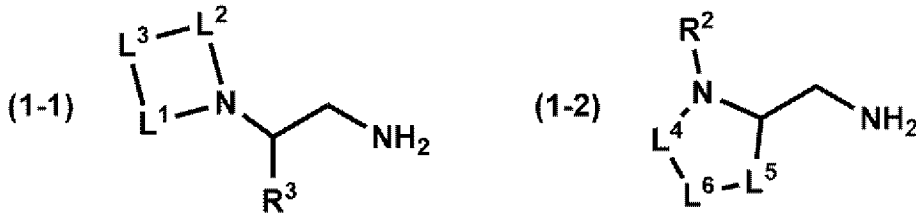
R^1 及び R^2 が単結合又は2価の連結基を介して結合する場合、 R^1 で表されるアルキル基の水素原子を1つ取り除いて形成される結合位置と、 R^2 で表されるアルキル基の水素原子の1つを取り除いて形成される結合位置とが、単結合又は2価の連結基を介して結合される。また、 R^1 及び R^3 が単結合又は2価の連結基を介して結合する場合、 R^1 で表されるアルキル基の水素原子を1つ取り除いて形成される結合位置と、 R^3 で表されるアルキル基の水素原子の1つを取り除いて形成される結合位置とが、単結合又は2価の連結基を介して結合される。

R^1 及び R^2 が互いに単結合又は2価の連結基を介して結合して環を形成した化合物は、式(1-1)で表される化合物であることが好ましい。また、 R^1 及び R^3 が互いに単結合又は2価の連結基を介して結合して環を形成した

化合物は、式（１－２）で表される化合物であることが好ましい。

なかでも、 $R^1 \sim R^3$ から選択される少なくとも２つが単結合又は２価の連結基を介して結合して環を形成した化合物としては、式（１－２）で表される化合物が好ましい。

[0027] [化2]



[0028] 式（１－１）中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

上記アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。上記アルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が更に好ましい。

上記アルキレン基が有していてもよい水酸基以外の置換基としては、例えば、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基が挙げられ、好適態様も同じである。

[0029] 式（１－１）中、 L^3 は、単結合又は２価の連結基を表す。 L^3 で表される２価の連結基としては、上述した、 $R^1 \sim R^3$ から選択される少なくとも２つが、単結合又は２価の連結基を介して互いに結合して環を形成する場合の２価の連結基として例示した基が挙げられる。

L^3 としては、単結合又はアルキレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

[0030] 式（１－１）中、 R^3 の定義及び好適態様は、式（１）中の R^3 の定義及び好適態様と同じである。なかでも、 R^3 としては、水素原子が好ましい。

[0031] 式（１－１）で表される化合物としては、例えば、１－（２－アミノエチル）ピペリジン、及び、１－（２－アミノエチル）ピロリジンが挙げられる。

。

[0032] 式(1-2)中、 L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に、水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

上記アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。上記アルキレン基の炭素数は、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましい。

上記アルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えば、 R^1 及び R^3 が有していてもよい置換基が挙げられ、好適態様も同じである。

[0033] 式(1-2)中、 L^6 は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^6 で表される2価の連結基としては、上述した、 R^1 ~ R^3 から選択される少なくとも2つが、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合して環を形成する場合の2価の連結基として例示した基が挙げられる。

L^6 としては、単結合又は2価のアルキレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

[0034] 式(1-2)中、 R^2 の定義及び好適態様は、式(1)中の R^2 の定義及び好適態様と同じである。なかでも、 R^2 としては、水素原子が好ましい。

[0035] 式(1-2)で表される化合物としては、例えば、2-アミノメチルピペリジン、2-アミノメチル-1-メチルピペリジン、2-アミノメチル-1-エチルピペリジン、及び、2-アミノメチル-1-エチルピロリジンが挙げられ、2-アミノメチルピペリジンが好ましい。

[0036] R^1 ~ R^3 から選択される少なくとも2つが単結合又は2価の連結基を介して互いに結合して環を形成しない式(1)で表される化合物としては、例えば、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-ブチルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N-エチル-N-メチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジイソプロピルエチレンジアミン、及び、N,N-ジブチルエチレンジアミンが挙げられ、N-メチルエチレンジ

アミン、N-エチルエチレンジアミン、又は、N,N-ジメチルエチレンジアミンが好ましく、N-メチルエチレンジアミン、又は、N,N-ジメチルエチレンジアミンがより好ましい。

[0037] なかでも、特定化合物としては、2-アミノメチルピペリジン、N-エチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、又は、N,N-ジメチルエチレンジアミンが好ましく、2-アミノメチルピペリジン、N-メチルエチレンジアミン、又は、N,N-ジメチルエチレンジアミンがより好ましく、2-アミノメチルピペリジンが更に好ましい。

[0038] 特定化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

特定化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、本発明の効果がより優れる点で、0.0001~5.0質量%が好ましく、0.0003~1.0質量%がより好ましい。

特定化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、洗浄性がより優れる点で、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.7質量%以上が更に好ましい。上限は、防食性がより優れる点で、30.0質量%以下が好ましく、13.0質量%以下がより好ましく、3.5質量%以下が更に好ましい。

[0039] 処理液は、特定化合物以外の他の成分を含んでもよい。

以下、他の成分について詳述する。

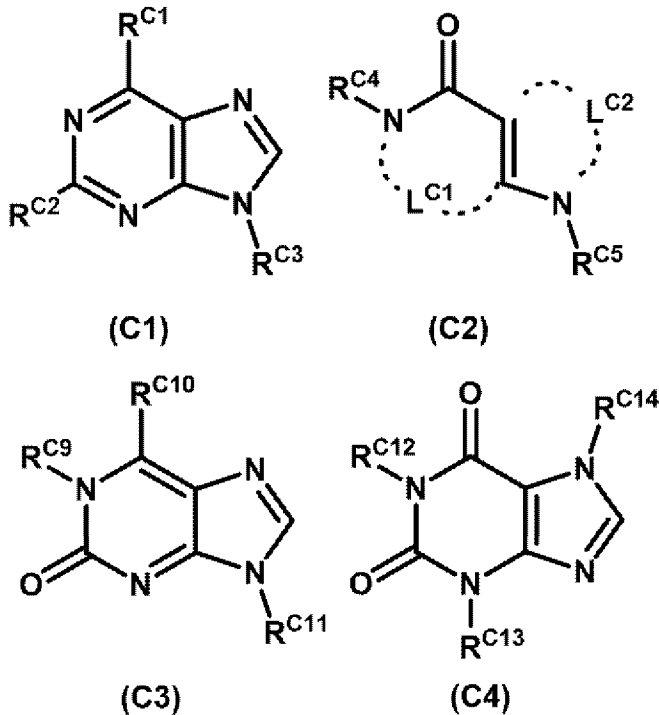
[0040] [プリン化合物]

処理液は、防食性がより優れる点で、プリン及びプリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物を含むことが好ましい。

本発明の効果がより優れる点で、プリン化合物は、式(C1)~(C4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、式(C1)で表される化合物及び式(C2)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことがより好ましく、式(C5)で表される化合物及び式(C7)で表される化合物から

なる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが更に好ましい。

[0041] [化3]



[0042] 式(C1)中、 $R^{C1} \sim R^{C3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0043] 上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、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が更に好ましい。

[0044] 上記糖基としては、例えば、単糖類、二糖類、及び、多糖類からなる群から選択される糖類から水酸基を1つ除いた基が挙げられ、単糖類から水酸基を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、及び、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、又は、キシロースがより好ましく、リボース又はデオキシリボースが更に好ましい。

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、及び、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、及び、セルロースが挙げられる。

上記糖類は、鎖状及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、フラノース環及びピラノース環が挙げられる。

[0045] 置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基は、基の一部に、置換基を有してい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、及び、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。

[0046] 上記アルキル基、上記アミノ基、上記糖基、及び、上記ポリオキシアルキレン基含有基が有する置換基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、及び、ベンジル基等の炭化水素基；フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等のハロゲン原子；アルコキシ基；水酸基；メトキシカルボニル基、及び、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、及び、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いてもよいアルキル基が有してい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、及び、ヘテロアリール基が挙げられる。

[0047] R^{C1} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましい。

R^{C1} の別の好適態様としては、置換基を有していてもよいアルキル基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

R^{C2} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ま

しく、水素原子がより好ましい。

R^{C3} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい糖基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよい糖基がより好ましい。

[0048] 式 (C 2) 中、 L^{C1} は、 $-CR^{C6}=N-$ 又は $-C(=O)-NR^{C7}-$ を表す。 L^{C2} は、 $-N=CH-$ 又は $-NR^{C8}-C(=O)-$ を表す。 $R^{C4}\sim R^{C8}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0049] $R^{C4}\sim R^{C8}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C 1) 中の $R^{C1}\sim R^{C3}$ で表される各基の態様が挙げられる。

$R^{C4}\sim R^{C5}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{C6} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、水素原子がより好ましい。

L^{C1} としては、 $-C(=O)-NR^{C7}-$ が好ましい。

R^{C7} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

L^{C2} としては、 $-N=CH-$ が好ましい。

R^{C8} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0050] 式 (C 3) 中、 $R^{C9}\sim R^{C11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0051] $R^{C9}\sim R^{C11}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C 1) 中の $R^{C1}\sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

R^{C9} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{C10} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましく、置換基を有していてもよいアミノ基が更に好ましい。

R^{C11} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0052] 式 (C4) 中、 $R^{C12} \sim R^{C14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0053] $R^{C12} \sim R^{C14}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C1) 中の $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

R^{C12} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基がより好ましい。

R^{C12} の別の好適態様としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

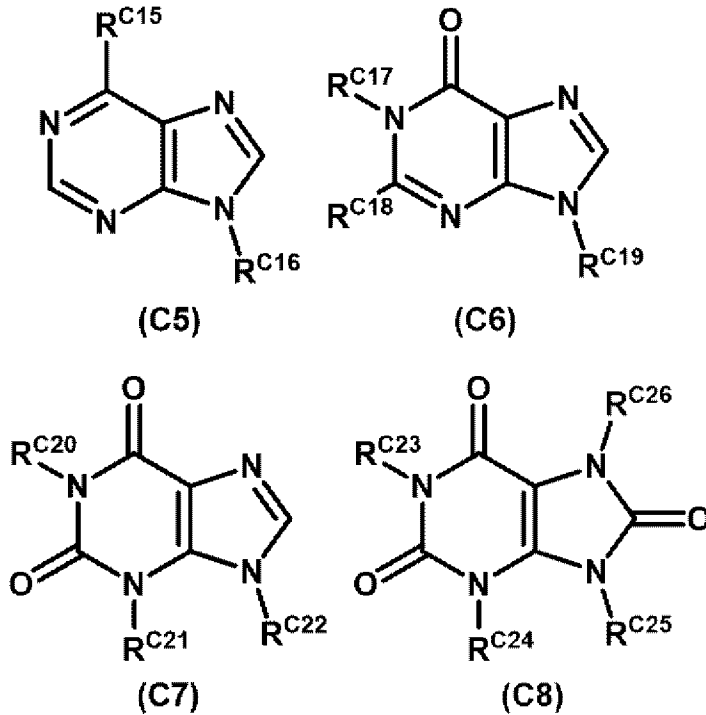
R^{C13} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基がより好ましい。

R^{C14} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

[0054] 式 (C1) で表される化合物としては、式 (C5) で表される化合物が好ましい。

式 (C2) で表される化合物としては、式 (C6) ~ 式 (C8) で表される化合物が好ましく、式 (C7) で表される化合物がより好ましい。

[0055] [化4]



[0056] 式 (C5) 中、 R^{C15} 及び R^{C16} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0057] R^{C15} 及び R^{C16} で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C1) 中の $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

R^{C15} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましい。

R^{C16} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい糖基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよい糖基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0058] 式 (C6) 中、 $R^{C17} \sim R^{C19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0059] $R^{C17} \sim R^{C19}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C 1) 中の $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

$R^{C17} \sim R^{C19}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0060] 式 (C 7) 中、 $R^{C20} \sim R^{C22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0061] $R^{C20} \sim R^{C22}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C 1) 中の $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

$R^{C20} \sim R^{C22}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0062] 式 (C 8) 中、 $R^{C23} \sim R^{C26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0063] $R^{C23} \sim R^{C26}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式 (C 1) 中の $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表される基が挙げられる。

$R^{C23} \sim R^{C26}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0064] プリン化合物としては、例えば、プリン、アデニン、キサンチン、6-メチルアミノプリン (メチルアデニン)、カイネチン、6-ベンジルアデニン、アデノシン、ヒポキサンチン、グアニン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、イソグアニン、エンプロフィリン、テオフィリン、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、エリタデニン、ジメチルアデニン、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、1, 3-ジプロピル-7-メチルキサンチン、3, 7-ジヒドロ-7-メチル-1H-プリン-2, 6-ジオン、1, 7-ジプロピル-3-

メチルキサンチン、1-メチル-3,7-ジプロピルキサンチン、1,3-ジプロピル-7-メチル-8-ジシクロプロピルメチルキサンチン、1,3-ジブチル-7-(2-オキソプロピル)キサンチン、1-ブチル-3,7-ジメチルキサンチン、3,7-ジメチル-1-プロピルキサンチン、メルカプトプリン、2-アミノプリン、ネララビン、ビダラビン、2,6-ジクロロプリン、アシクロビル、N6-ベンゾイルアデノシン、trans-ゼアチン、エンテカビル、バラシクロビル、アバカビル、2'-デオキシグアノシン、イノシン酸二ナトリウム、ガンシクロビル、グアノシン5'-リン酸二ナトリウム、O-シクロヘキシルメチルグアニン、N2-イソブチリル-2'-デオキシグアノシン、 β -ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸、6-クロロ-9-(テトラヒドロピラン-2-イル)プリン、クロファラビン、キネチン、7-(2,3-ジヒドロキシプロピル)テオフィリン、6-メルカプトプリン、プロキシフィリン、2,6-ジアミノプリン、2',3'-ジデオキシイノシン、テオフィリン-7-酢酸、2-クロロアデニン、2-アミノ-6-クロロプリン、8-ブロモ-3-メチルキサンチン、2-フルオロアデニン、ペンシクロビル、9-(2-ヒドロキシエチル)アデニン、7-(2-クロロエチル)テオフィリン、2-アミノ-6-ヨードプリン、2-チオキサンチン、2-アミノ-6-メトキシプリン、N-アセチルグアニン、アデホビルジピボキシル、8-クロロテオフィリン、及び、6-メトキシプリンが挙げられる。

なかでも、プリン化合物は、プリン、アデニン、キサンチン、メチルアデニン、カイネチン、6-ベンジルアデニン、アデノシン、ヒポキサンチン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、ジメチルアデニン、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、及び、1-メチルキサンチン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、メチルアデニン、カイネチン、6-ベンジルアデニン、アデノシン、及び、ヒポキサン

チン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く、アデニン、キサンチン、メチルアデニン、カイネチン、6-ベンジルアデニン、及び、アデノシンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましい。

[0065] プリン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の効果がより優れる点で、プリン化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001~1.0質量%が好ましく、0.0002~0.1質量%がより好ましい。

プリン化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、防食性がより優れる点で、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。上限は、洗浄性がより優れる点で、15.0質量%以下が好ましく、10.0質量%以下がより好ましく、5.0質量%以下が更に好ましい。

プリン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比は、洗浄性がより優れる点で、0.01以上が好ましく、0.1以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましい。上限は、防食性がより優れる点で、15.0以下が好ましく、10.0以下がより好ましく、5.0以下が更に好ましい。

[0066] [特定化合物とは異なる第3級アミン化合物、及び、第4級アンモニウム化合物]

処理液は、pHが適切に制御でき、また、本発明の効果がより優れる点で、特定化合物とは異なる第3級アミン化合物、及び、第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことも好ましい。以下、特定化合物とは異なる第3級アミン化合物を「第3級アミン化合物X」ともいう。

なお、第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物は、いずれも、上述した特定化合物及びプリン化合物とは異なる化合物である。

[0067] 処理液は、第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物からなる

群から選択される少なくとも1種の化合物を2種以上含んでいてもよい。処理液が第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を2種以上含む場合、その組み合わせは特に制限されず、第3級アミン化合物X又は第4級アンモニウム化合物のいずれかを2種以上含んでいてもよく、第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物をそれぞれ1種以上含んでいてもよい。

[0068] 第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物の合計の含有量は、処理液の全質量に対して、0.005～15.0質量%が好ましく、0.010～10.0質量%がより好ましく、0.020～10.0質量%が更に好ましい。

第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物の合計の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、50.0～99.9質量%が好ましく、75.0～99.5質量%がより好ましく、85.0～99.0質量%が更に好ましい。

第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物の合計の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比は、洗浄性がより優れる点で、0.001以上が好ましく、0.005以上がより好ましく、0.007以上が更に好ましい。上限は、防食性がより優れる点で、1.0以下が好ましく、0.15以下がより好ましく、0.1以下が更に好ましい。

プリン化合物の含有量に対する、第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物の合計の含有量の質量比は、1.0～400.0が好ましく、10.0～300.0がより好ましく、30.0～200.0が更に好ましい。

[0069] 以下、処理液が含んでいてもよい第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物について詳述する。

[0070] <第3級アミン化合物X>

第3級アミン化合物Xは、特定化合物とは異なる化合物であって、分子内に少なくとも1つの第3級アミノ基を有する化合物である。

第3級アミン化合物Xは、分子内に2つ以上の第3級アミノ基を有していてもよい。

第3級アミン化合物Xは、第3級アミノ基とは異なる置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等のハロゲン原子；アルキル基；アルコキシ基；水酸基；メトキシカルボニル基及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、及び、ベンゾイル基等のアシル基；第1級アミノ基及び第2級アミノ基等のアミノ基；シアノ基；ニトロ基；チオール基；ジオキシラン-1-イル基が挙げられ、アミノ基又は水酸基が好ましく、水酸基がより好ましい。

[0071] 第3級アミン化合物Xとしては、例えば、水酸基を有するアミノアルコールが挙げられる。アミノアルコールとしては、例えば、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール (DMAMP)、N-メチルジエタノールアミン (MDEA)、2-(ジメチルアミノ)エタノール (DMAE)、2-(ジエチルアミノ)エタノール、N-エチルジエタノールアミン (EDEA)、2-(ジブチルアミノ)エタノール、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール、2-[2-(ジエチルアミノ)エトキシ]エタノール、トリエタノールアミン、及び、N-ブチルジエタノールアミン (BDEA) が挙げられる。

また、第3級アミン化合物Xとしては、例えば、トリメチルアミン及びトリエチルアミン等のアルキルアミン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (HEP)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)、1-メチルピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)ブタン、及び、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン等のアルキレンジアミン、並びに、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) 等のポリアルキルポリアミン等も挙げられる。

第3級アミン化合物Xとしては、アミノアルコール、アルキレンジアミン

、又は、ポリアルキルポリアミンが好ましい。なかでも、DMAMP、PMDETA、DMAE、又は、EDEAが好ましく、DMAMP又はPMDETAがより好ましい。

[0072] 第3級アミン化合物Xは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

第3級アミン化合物Xの含有量は、処理液の全質量に対して、0.001～15.0質量%が好ましく、0.002～10.0質量%がより好ましく、0.01～5.0質量%が更に好ましい。

第3級アミン化合物Xの含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、10.0～99.9質量%が好ましく、20.0～99.0質量%がより好ましく、40.0～60.0質量%が更に好ましい。

第3級アミン化合物Xの含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比は、0.001～1.5が好ましく、0.005～0.1がより好ましく、0.01～0.05が更に好ましい。

[0073] <第4級アンモニウム化合物>

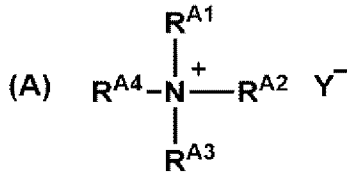
第4級アンモニウム化合物は、窒素原子に4つの炭化水素基（好ましくはアルキル基）が置換してなる第4級アンモニウムカチオンを有する化合物が好ましい。また、第4級アンモニウム化合物は、アルキルピリジニウムのように、ピリジン環における窒素原子が置換基（アルキル基又はアリアル基のような炭化水素基等）と結合した第4級アンモニウムカチオンを有する化合物であってもよい。

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。

[0074] 第4級アンモニウム化合物としては、式（A）で表される化合物が好ましい。

[0075]

[化5]



[0076] 式(A)中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

上記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等のハロゲン原子；アルキル基；アルコキシ基；水酸基；メトキシカルボニル基及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、及び、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；チオール基；ジオキシランーイル基が挙げられ、水酸基が好ましい。

上記炭化水素基が置換基を有する場合、置換基の数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。

上記炭化水素基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

上記炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及び、これらを組み合わせた基が挙げられる。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、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、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、及び、*t*-ブチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は、イソプロピル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

上記アルケニル基及び上記アルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。上記アルケニル基及び上記アルキニル基の炭素数は、2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～5が更に好まし

い。

上記アルケニル基及び上記アルキニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、エチニル基、及び、プロパルギル基が挙げられる。

上記アリール基は、単環及び多環のいずれであってもよい。上記アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～10がより好ましく、6～8が更に好ましい。

上記アリール基としては、例えば、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、及び、ピレニル基が挙げられ、ベンジル基又はフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0077] $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される基としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～5のアルキル基が更に好ましい。

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうち3つ以上が同一の基を表すことも好ましい。例えば、 $R^{A1} \sim R^{A3}$ がメチル基を表し、 R^{A4} がエチル基を表すことが好ましく、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ が全てメチル基を表すことも好ましい。

$R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される基の合計の炭素数は特に制限されないが、4以上であり、4～30が好ましく、4～25がより好ましく、4～15が更に好ましく、5～10が特に好ましい。

[0078] Y^- は、アニオンを表す。

アニオンとしては、例えば、カルボン酸イオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、及び、硝酸イオン等の酸アニオン、並びに、水酸化物イオンが挙げられ、水酸化物イオンが好ましい。

[0079] 第4級アンモニウム化合物としては、例えば、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (ETMAH)、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)、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)、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、ETMAH、MTEAH、TEAH、又は、TBAHが好ましく、ETMAHがより好ましい。

[0080] 第4級アンモニウム化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

第4級アンモニウム化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.001~10.0質量%が好ましく、0.005~8.0質量%がより好ましく、0.01~3.0質量%が更に好ましい。

第4級アンモニウム化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、30.0~99.0質量%が好ましく、40.0~95.0質量%がより好ましい。

第4級アンモニウム化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比は、0.001~0.5が好ましく、0.015~0.1がより好ましく、0.02~0.05が更に好ましい。

[0081] [水]

処理液は、水を含むことが好ましい。

処理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 (DI: Deionized) 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から、純水 (超純水) が好

ましい。

[0082] 水の含有量は、処理液に含まれ得る成分の残部であればよい。

水の含有量は、処理液の全質量に対して、30.0質量%以上が好ましく、60.0質量%以上がより好ましく、80.0質量%以上が更に好ましく、90.0質量%以上が特に好ましい。上限は、処理液の全質量に対して、99.995質量%以下が好ましく、99.99質量%以下がより好ましく、99.98質量%以下が更に好ましい。

[0083] [その他の成分]

処理液は、上述した成分以外の他の成分として、その他のアミン化合物、pH調整剤、有機酸、界面活性剤、有機溶媒、重合体、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物、及び、酸化剤からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含んでいてもよい。

以下、他の成分について詳述する。

[0084] <その他のアミン化合物>

処理液は、上述した特定化合物、プリン化合物、第3級アミン化合物X、及び、第4級アンモニウム化合物とは異なる、その他のアミン化合物を含んでいてもよい。

上記その他のアミン化合物としては、例えば、第1級アミン化合物、及び、特定化合物とは異なる第2級アミン化合物が挙げられる。第1級アミン化合物及び第2級アミン化合物は、それぞれ、分子内に第1級アミノ基($-NH_2$)又は第2級アミノ基($>NH$)を有する化合物である。なお、異なる級数のアミノ基を有する場合、最も級数の高いアミン化合物に分類する。

その他のアミン化合物が有する第1級アミノ基及び第2級アミノ基の数は特に制限されないが、1~6が好ましい。

[0085] 第1級アミン化合物としては、例えば、モノエタノールアミン(MEA)、ウラシル、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ジエチレングリコールアミン(DEGA)、2-

(アミノエトキシ)エタノール(AEE)、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン(PDA)、1,2-プロパンジアミン、1,3-ブタンジアミン、及び、1,4-ブタンジアミン等が挙げられる。

特定化合物とは異なる第2級アミン化合物としては、例えば、N-メチル-2-アミノ-2-メチル-プロパノール(MAMP)、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(AAE)、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-メチルエタノールアミン、2-(エチルアミノ)エタノール、2-[(ヒドロキシメチル)アミノ]エタノール、2-(プロピルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、及び、N-シクロヘキシルエタノールアミン、ピペラジン、及び、2,5-ジメチルピペラジン等が挙げられる。

[0086] その他のアミン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

その他のアミン化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001~5.00質量%が好ましく、0.0005~1.00質量%がより好ましく、0.001~0.10質量%が更に好ましい。

その他のアミン化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.01~30.0質量%が好ましく、0.1~10.0質量%がより好ましく、0.5~5.0質量%が更に好ましい。

[0087] <pH調整剤>

処理液は、処理液のpHを調整及び維持するために、pH調整剤を含んでいてもよい。

pH調整剤は、処理液に含まれ得る上記化合物(特定化合物、プリン化合物、第4級アンモニウム化合物、第3級アミン化合物等、及び、その他アミン化合物)とは異なる、塩基性化合物及び酸性化合物である。ただし、上記各成分の添加量を調整することで、処理液のpHを調整す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、例えば、塩基性無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、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、並びに、アルカリ土類金属水酸化物が挙げられる。

[0089] 酸性化合物とは、水溶液中で酸性（pHが7.0未満）を示す化合物である。

酸性化合物としては、例えば、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、硫酸、硝酸、亜硝酸、亜硫酸、リン酸、ホウ酸、及び、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。

[0090] pH調整剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

pH調整剤の含有量は、その他成分の種類及び量、並びに、目的とする処理液のpHに応じて選択できる。例えば、pH調整剤の含有量は、処理液の全質量に対して、処理液の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.005～3質量%がより好ましく、0.01～1質量%が更に好ましい。

[0091] <有機酸>

有機酸は、上述した各成分とは異なる、酸基を有する有機化合物である。

有機酸としては、例えば、カルボン酸、ホスホン酸、及び、スルホン酸が挙げられる。

有機酸は、塩の形態であってもよい。上記塩としては、例えば、無機塩が挙げられる。

[0092] カルボン酸としては、例えば、ポリカルボン酸、及び、ヒドロキシカルボン酸が挙げられる。

ポリカルボン酸としては、例えば、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン

酸、及び、セバシン酸が挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グルコン酸、ヘプトン酸、グリコール酸及び乳酸が挙げられる。

[0093] ホスホン酸としては、例えば、国際公開第2018/020878号の段落[0026]～[0036]に記載の化合物、及び、国際公開第2018/030006号の段落[0031]～[0046]に記載の化合物（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。

[0094] スルホン酸としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタンジスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸、及び、1,3-ベンゼンジスルホン酸が挙げられる。

[0095] 有機酸は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機酸の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001～5.00質量%が好ましく、0.0005～1.00質量%がより好ましく、0.001～0.10質量%が更に好ましい。

有機酸の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～50.0質量%が好ましく、0.5～30.0質量%がより好ましく、1.0～10.0質量%が更に好ましい。

[0096] <界面活性剤>

界面活性剤としては、1分子中に、親水基と、疎水基（親油基）とを有する化合物であれば特に制限されず、例えば、ノニオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤が挙げられる。

[0097] 界面活性剤は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及び、これらの組み合わせた基からなる群から選択される少なくとも1つの疎水基を有する場合が多い。

界面活性剤全体の炭素数は、16～100が好ましい。

[0098] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、エステル型ノニオン性界面活性

剤、エーテル型ノニオン性界面活性剤、及び、エステルエーテル型ノニオン性界面活性剤が挙げられ、エーテル型ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0099] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落[0126]に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0100] アニオン性界面活性剤としては、例えば、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、スルホ基を有するスルホン酸系界面活性剤、ホスホン酸基を有するホスホン酸系界面活性剤、硫酸エステル基を有する硫酸エステル系界面活性剤、及び、カルボキシ基を有するカルボン酸系界面活性剤が挙げられる。

[0101] アニオン性界面活性剤としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落[0116]～[0123]に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0102] 界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

処理液の性能が優れる点から、界面活性剤の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001～5.00質量%が好ましく、0.0005～1.00質量%がより好ましく、0.001～0.10質量%が更に好ましい。

処理液の性能が優れる点から、界面活性剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～50.0質量%が好ましく、0.5～30.0質量%がより好ましく、1.0～10.0質量%が更に好ましい。

[0103] <有機溶媒>

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、及び、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。

[0104] 有機溶媒としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落

[0135] ~ [0140] 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。

[0105] <重合体>

重合体としては、水溶性重合体が挙げられる。

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

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

[0106] 水溶性重合体としては、なかでも、アニオン性ポリマーが好ましい。

上記アニオン性ポリマーは、水に溶解した際にアニオン性を示すアニオン性官能基を有する繰り返し単位を含むポリマーである。

上記アニオン性官能基としては、酸基及びその塩が挙げられる。酸基としては、具体的には、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、及び、フェノール性水酸基が挙げられ、カルボキシ基又はスルホン酸基が好ましい。

上記アニオン性ポリマーが有するアニオン性官能基は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。また、アニオン性ポリマーは、ホモポリマー及び共重合体のいずれであってもよい。

[0107] 上記アニオン性ポリマーは、アクリル酸由来の繰り返し単位及びマレイン酸由来の繰り返し単位からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

上記アニオン性ポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル酸-スルホン酸系モノマー共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、及び、ポリアクリル酸アンモニウムが挙げられる。

[0108] 上記重合体の重量平均分子量 (M_w) は、500~80000が好ましく

、1000～30000がより好ましく、2000～20000が更に好ましい。

[0109] 上記重合体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記重合体の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001～5.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましい。

上記重合体の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～30.0質量%が好ましく、1.0～20.0質量%がより好ましい。

[0110] <分子量500以上のポリヒドロキシ化合物>

分子量500以上のポリヒドロキシ化合物は、処理液に含まれ得る上記化合物とは異なる化合物である。

上記ポリヒドロキシ化合物は、1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。

上記ポリヒドロキシ化合物としては、国際公開第2022/014287号の段落[0101]及び[0102]に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0111] <酸化剤>

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）、及び、過炭酸塩、これらの酸、並びに、こ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、並びに、これらの塩）、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。

[0112] [処理液の物性]

以下、処理液の性状を詳述する。

[0113] <pH>

処理液のpHは、7.0超である。すなわち、処理液は塩基性を示す。

本発明の効果がより優れる点で、処理液のpHは、8.0以上が好ましく、9.0以上がより好ましく、10.0以上が更に好ましく、11.0以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、14.0以下が好ましく、13.0以下がより好ましい。

なお、処理液のpHは、公知のpHメーターを用いて、JIS Z8802-1984に準拠した方法により測定できる。pHの測定温度は25℃とする。

[0114] <金属含有量>

処理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、及び、Agの金属元素）の含有量（イオン濃度として測定される）は、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、更に高純度の処理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、つまり、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。下限としては、0が好ましい。

[0115] 金属含有量の低減方法としては、例えば、処理液を製造する際に使用する原材料の段階、又は、処理液の製造後の段階において、蒸留及びイオン交換樹脂又はフィルタを用いたろ過等の精製処理を行うことが挙げられる。

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処理液を収容する容器として、後述する不純物の溶出が少ない容器を用いることが挙げられる。また、処理液の製造時に配管等から金属成分が溶出しないように、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。

[0116] <研磨粒子>

処理液は、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（コロイダルシリカ及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、及び、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、及び、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、処理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。

処理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。

[0117] <粗大粒子>

処理液は、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0.03 μm以上である粒子を意味する。

処理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、処理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、及び、無機固形物等の粒子であって、最終的に処理液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0118] 処理液における粗大粒子の含有量としては、粒径0.1 μm 以上の粒子の含有量が、処理液1 mLあたり10000個以下であることが好ましく、5000個以下であることがより好ましい。下限は、処理液1 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。

処理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。

[0119] [製造方法]

処理液は、公知の方法により製造できる。以下、処理液の製造方法について詳述する。

[0120] [調液工程]

処理液は、例えば、上記各成分を混合することにより製造できる。

処理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、特定化合物と、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、処理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。

[0121] 処理液の調液に使用する攪拌装置及び攪拌方法は、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。

[0122] 処理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、製造された処理液の保管は、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。下限としては、5℃以上が好ましく、10℃以上がより好ましい。上記の温度範囲で処理液の調液、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。

[0123] <精製>

処理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、及び、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、原液の純度が99.9質量%以上となるまで精製することがより好ましい。上限としては、99.9999質量%以下が好ましい。

[0124] 精製処理の方法としては、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、再沈殿、原料の蒸留、及び、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、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。

[0125] 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（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）、並びに、ポリエチレン及びポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度又は超高分子量を含む）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及びPFA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。

[0126] <容器>

処理液（後述する希釈処理液の態様を含む）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。

[0127] 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、半導体処理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」シリーズ及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。

[0128] これらの容器は、処理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。処理液は、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。

[0129] 保管における処理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。

[0130] <クリーンルーム>

処理液の製造、容器の開封及び洗浄、処理液の充填等を含めた取り扱い、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。

[0131] 〔希釈工程〕

上記処理液は、水等の希釈剤を用いて希釈する希釈工程を経た後、希釈された処理液（希釈処理液）として被処理物の処理に供されてもよい。

なお、希釈処理液も、本発明の要件を満たす限り、本発明の処理液の一形態である。

[0132] 希釈工程に用いる希釈剤に対しては、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処理液に対して、精製処理を行うことがより好ましい。

精製処理としては、上記処理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。

[0133] 希釈工程における処理液の希釈率は、各成分の種類及び含有量、並びに、処理対象である被処理物に応じて適宜調整すればよいが、希釈前の処理液に対する希釈処理液の比率（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倍が更に好ましく、50～500倍が特に好ましい。

また、洗浄性により優れる点で、処理液は水（好ましくは超純水）で希釈されることが好ましい。

[0134] 希釈前の処理液のpH及び希釈処理液のpHは、それぞれ、上述した好適態様であることが好ましい。

希釈前後におけるpHの変化（希釈前の処理液のpHと希釈処理液のpHとの差分）は、2.0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。

[0135] 処理液を希釈する希釈工程の具体的方法は、上記の処理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、上記の

処理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。

[0136] [使用用途]

本発明の処理液は、半導体の製造において使用される各種材料に対して使用できる。

上記処理液は、例えば、基板上に存在する絶縁膜、レジスト、反射防止膜、エッチング残渣物、及び、アッシング残渣物等の処理に使用でき、洗浄液として用いられることが好ましい。

また、上記処理液は、化学機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）処理が施された被処理物（特に、半導体基板）に対して用いられることが好ましく、CMP処理が施された被処理物を洗浄する洗浄工程に使用されることがより好ましい。

なお、上述したとおり、処理液を用いる際には、処理液を希釈して得られる希釈処理液として用いてもよい。

以下、本発明の処理液の被処理物について詳述する。

[0137] [被処理物]

処理液の被処理物としては、例えば、金属を含む被処理物が挙げられ、金属を含む半導体基板が好ましい。

なお、半導体基板が金属を含む場合、例えば、半導体基板の表裏、側面、及び、溝内等のいずれに位置していてもよい。また、半導体基板が金属を含む場合、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。

[0138] 上記金属としては、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）、ニオブ（Nb）、及び、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、Ru、Mo、及

び、Wからなる群から選択される少なくとも1種の金属が好ましく、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属がより好ましく、Cuが更に好ましい。つまり、被処理物としては、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種を含む被処理物が好ましく、Cuを含む被処理物がより好ましい。

[0139] 金属は、金属を含む金属層として存在していることが好ましい。金属層に含まれる金属の形態としては、例えば、金属Mの単体、及び、金属Mを含む合金が挙げられる。

なかでも、被処理物は、金属Mを含む金属層を有することが好ましく、Cu、Co、Ru、Mo、又は、Wを含む金属層を有することがより好ましく、Cu又はCoを含む金属層を有することが更に好ましく、Cuを含む金属層を有することが特に好ましい。

[0140] Cuを含む金属層（Cu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。

銅合金配線膜としては、Al、Ti、Cr、Mn、Ta、Nb、及び、Wからなる群から選択される少なくとも1種の金属とCuとからなる合金製の配線膜が挙げられる。より具体的には、銅-アルミニウム合金配線膜（CuAl合金配線膜）、銅-チタン合金配線膜（CuTi合金配線膜）、銅-クロム合金配線膜（CuCr合金配線膜）、銅-マンガン合金配線膜（CuMn合金配線膜）、銅-タンタル合金配線膜（CuTa合金配線膜）、銅-ニオブ合金配線膜（CuNb合金配線膜）、及び、銅-タングステン合金配線膜（CuW合金配線膜）が挙げられる。

[0141] Coを含む金属層（Co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）、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としては、Ti、Cr、Fe、Ni、Mo、Pd、Ta、Nb、及び、Wからなる群から選択される少なくとも1種の金属とCo

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)、コバルト-ニオブ合金配線膜 (C o N b 合金配線膜)、及び、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。

[0142] 処理液の被処理物は、上述した金属配線膜以外に、例えば、半導体基板、絶縁膜、及び、バリアメタルを有していてもよい。

[0143] 半導体基板を構成するウエハとしては、例えば、シリコン (S i) ウエハ、シリコンカーバイド (S i C) ウエハ、及び、シリコンを含む樹脂系ウエハ (ガラスエポキシウエハ) 等のシリコン系材料からなるウエハ、ガリウムリン (G a P) ウエハ、ガリウムヒ素 (G a A s) ウエハ、並びに、インジウムリン (I n P) 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 (A s)、及び、アンチモン (S b) 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 (G a) 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、及び、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、及び、シリコンを含む樹脂系ウエハ (ガラスエポキシウエハ) 等のシリコン系材料からなるウエハが好ましい。

[0144] 絶縁膜としては、例えば、シリコン酸化膜 (例えば、二酸化ケイ素 (S i O₂) 膜及びオルトケイ酸テトラエチル (S i (O C₂H₅)₄) 膜 (T E O S 膜) 等)、シリコン窒化膜 (例えば、窒化シリコン (S i₃N₄) 及び窒化炭化シリコン (S i N C) 等)、及び、低誘電率 (L o w - k) 膜 (例えば、

炭素ドープ酸化ケイ素 (SiOC) 膜、BD (ブラックダイヤモンド) 膜、及び、シリコンカーバイド (SiC) 膜等) が挙げられ、低誘電率 (Low-k) 膜が好ましい。

[0145] バリアメタルとしては、例えば、タンタル (Ta)、窒化タンタル (TaN)、窒化チタン (TiN)、タングステン (W)、タングステン合金 (タングステナーチタン (WTi) 合金及びタングステナーコバルト (WCo) 合金等)、コバルト (Co)、コバルト合金、ルテニウム (Ru)、及び、ルテニウム合金が挙げられる。

[0146] 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、及び、コバルト含有膜等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 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法によりシリコン窒化膜を形成する方法が挙げられる。

銅含有膜及びコバルト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、物理気相成長 (PVD: Physical Vapor Deposition) 法、又は、CVD法等の方法により金属層を形成する方法が挙げられる。なお、被処理物は、上記絶縁層上に銅含有膜又はコバルト含有膜を形成するための層を有していてもよい。

[0147] <CMP処理>

処理液は、CMP処理が施された被処理物に対して用いられることが好ましく、被処理物は、CMP処理が施された金属を含む被処理物であることがより好ましく、CMP処理が施された金属を含む半導体基板であることが更に好ましい。

[0148] CMP処理は、例えば、金属配線膜、バリアメタル、及び、絶縁膜から選

択される層を有する基板の表面を、研磨粒子（砥粒）を含む研磨スラリーを用いる化学的作用と機械的研磨との複合作用によって平坦化する処理である。

CMP処理が施された被処理物の表面には、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／又は、バリアメタルに由来する金属不純物等の残渣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物が残渣として残存する場合もある。これらの残渣は、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、これらの残渣を表面から除去するための洗浄処理に供される。

本発明の処理液は、上記のようなCMP処理後の洗浄処理の洗浄液として用いられることが好ましい。

CMP処理が施された被処理物の具体例としては、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、これに制限されない。

[0149] <パッド洗浄処理が施された被処理物>

被処理物の表面は、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。

[0150] パッド洗浄処理は、パッドを用いて、被処理物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処理が施された被処理物の表面と、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、被処理物とパッドとを相対摺動させる。その結果、被処理物の表面の残渣が、パッドによる摩擦力及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。

[0151] 上記パッドとしては特に制限されず、被処理物の種類、除去対象とする残渣の種類、及び、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、及び、スポンジ等のバフパッド

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、バフ洗浄又はバフ研磨と呼ばれる処理を含む。

[0152] 上記パッド洗浄用組成物としては、被処理物の種類、並びに、除去対象とする残渣の種類及び量に応じて、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、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、及び、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。

[0153] パッド洗浄処理において使用する装置及び条件については、処理物の種類、並びに、除去対象とする残渣の種類及び量に応じて、公知の装置及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。

[0154] 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処理液を用いて被処理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処理液は、希釈処理液であってもよい。

[0155] 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、被処理物は、CMP処理後、研磨パッドを用いたパッド洗浄処理、及び、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。

[0156] [処理液の使用方法]

処理液は、公知の方法により使用できる。以下、処理液の使用方法について詳述する。

[0157] [処理工程]

処理液の使用方法としては、例えば、被処理物と処理液とを接触させる工程を含む被処理物の処理方法が挙げられる。以下、被処理物と処理液とを接触させる工程を、「接触工程」ともいう。

被処理物と処理液とを接触させる方法としては、特に制限されず、例えば、タンクに入れた処理液中に被処理物を浸漬する方法、被処理物上に処理液

を噴霧する方法、被処理物上に処理液を流す方法、及び、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、処理液を供給しながらブラシ等の洗浄部材を被処理物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、及び、被処理物を回転させながら処理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、被処理物の表面に残存する不純物をより低減できる点で、処理液に浸漬された被処理物に対して超音波処理を施すことが好ましい。

接触工程における被処理物と処理液との接触は、1回のみ実施してもよく、2回以上実施してもよい。2回以上実施する場合は、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。

[0158] 被処理物の処理方法は、枚葉方式及びバッチ方式のいずれであってもよい。枚葉方式は被処理物を1枚ずつ処理する方式であり、バッチ方式は複数枚の被処理物を同時に処理する方式である。

[0159] 処理液の温度は、特に制限されないが、洗浄性がより優れる点、及び、部材へのダメージをより抑制できる点で、10～60℃が好ましく、15～50℃がより好ましい。

[0160] 処理液のpH及び希釈処理液のpHは、それぞれ上述したpHの好適態様であることが好ましい。

[0161] 被処理物と処理液との接触時間は、処理液に含まれる各成分の種類及び含有量、並びに、処理液の使用対象及び目的に応じて適宜変更すればよいが、10～120秒が好ましく、20～90秒がより好ましく、30～60秒が更に好ましい。

[0162] 処理液の供給量（供給速度）としては、50～5000mL／分が好ましく、500～2000mL／分がより好ましい。

[0163] 接触工程において、処理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、被処理物上で処理液を循環させる方法

、被処理物上で処理液を流過又は噴霧させる方法及び超音波又はメガソニックにて処理液を攪拌する方法が挙げられる。

[0164] 上記処理工程は、被処理物と処理液とを接触させることにより、被処理物表面の残渣物を除去する洗浄工程であることが好ましい。洗浄工程としての好ましい態様は、上述した接触工程の好ましい態様と同じである。

[0165] また、接触工程の後に、被処理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処理物をリンス液で洗浄し、残渣物を効率的に除去できる。

リンス工程は、半導体基板の洗浄工程の後に連続して行われ、リンス液を用いて被処理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。

[0166] リンス液としては、例えば、水（好ましくはDI水）、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、N-メチルピロリジノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。また、pHが8.0超である水性リンス液（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。

[0167] リンス液を被処理物に接触させる方法としては、上記処理液を被処理物に接触させる方法を同様に適用できる。

被処理物とリンス液との接触時間は、処理液に含まれる各成分の種類及び含有量、並びに、処理液の使用対象及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秒が更に好ましい。

[0168] なお、上記接触工程及び／又はリンス工程の後に、被処理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、被処理物上に乾性ガスを流過させる方法、ホットプレート及び赤外線ランプ等の加熱手段によって基板を

加熱する方法、マランゴニ乾燥法、ロタゴニ乾燥法、IPA乾燥法、並びに、これらを任意に組み合わせた方法が挙げられる。

[0169] [電子デバイスの製造方法]

上記被処理物の処理方法は、電子デバイスの製造工程に好適に適用できる。

上記処理方法は、基板について行われるその他の工程の前又は後に組み合わせて実施してもよい。上記処理方法を実施する中にその他の工程に組み込んでもよいし、その他の工程の中に上記処理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、及び、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、及び、変性等）、レジストの形成工程、露光工程、及び、除去工程、熱処理工程、洗浄工程、並びに、検査工程が挙げられる。

[0170] 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）、及び、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又はミドルプロセス中で行うことが好ましい。

実施例

[0171] 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、割合、処理内容、及び、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。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るべきではない。

[0172] 以下の実施例において、処理液のpHは、pHメーター（堀場製作所社製、型式「F-74」）を用いて、JIS Z8802-1984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処理液の製造にあたって、容器の取り扱い、処

理液の調液、充填、保管及び分析測定は、全てISOクラス2以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。

[0173] [処理液の原料]

処理液を製造するために、以下の化合物を使用した。なお、実施例及び比較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。

[0174] [特定化合物]

- ・ N-メチルエチレンジアミン
- ・ N-エチルエチレンジアミン
- ・ N, N-ジメチルエチレンジアミン
- ・ 2-アミノメチルピペリジン

[0175] [プリン化合物]

- ・ アデニン (式 (C5) で表される化合物に該当)
- ・ キサンチン (式 (C7) で表される化合物に該当)
- ・ アデノシン (式 (C5) で表される化合物に該当)
- ・ 6-ベンジルアデニン (式 (C5) で表される化合物に該当)
- ・ カイネチン (式 (C5) で表される化合物に該当)
- ・ ヒポキサンチン (式 (C6) で表される化合物に該当)
- ・ メチルアデニン (式 (C5) で表される化合物に該当)

[0176] [第3級アミン化合物X及び第4級アンモニウム化合物]

- ・ ETMAH : エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (第4級アンモニウム化合物)
- ・ PMDETA : N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (第3級アミン化合物X)
- ・ DMAMP : 2-(ジメチルアミノ)-2-メチル-1-プロパノール (第3級アミン化合物X)

[0177] [アニオン性ポリマー]

- ・ ポリアクリル酸 (東亜合成 (株) 製、アロンA-10SL)

・アクリル酸－スルホン酸系モノマー共重合体（日本触媒（株）製、アクアリックGL－366）

[0178] [比較化合物]

- ・モノエタノールアミン
- ・2－（2－アミノエチルアミノ）エタノール
- ・エチレンジアミン

[0179] 処理液において、表中に処理液の成分として明示された成分でない残りの成分（残部）は、超純水である。

[0180] [処理液の製造]

処理液の製造方法について説明する。

上記の化合物を、下記表に記載の配合となる量でそれぞれ添加して十分に攪拌することにより、濃縮液を得た。得られた濃縮液を、下記表の希釈倍率の欄に記載の希釈倍率（体積比）にて、超純水を希釈剤として用いて希釈することにより、各実施例及び各比較例の処理液を得た。

[0181] [処理液の評価]

上記の方法で製造した処理液について、Cu又はCoを含む被処理物と接触させた際の防食性及び洗浄性を評価した。以下、評価方法について説明する。

[0182] [防食性]

2×2cmのCu又はCoのウエハを準備し、各実施例又は各比較例の処理液を満たした容器に入れ、室温（25℃）で30分間浸漬した。その後、浸漬した処理液中のCu又はCo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）で測定し、エッチングレートを求めた。

[0183] 下記評価基準に従って防食性を評価した。エッチングレートが低いほど、金属の腐食が抑制されており、防食性が優れることを表し、より好ましい。防食性は、C以上の評価であることが好ましい。

A : 0.4 Å/min未満

B : 0.4 Å / min 以上 0.6 Å / min 未満

C : 0.6 Å / min 以上 0.8 Å / min 未満

D : 0.8 Å / min 以上

[0184] [CMP 処理後の洗浄性]

上記の方法で製造した処理液を用いて、CMP 処理を施した半導体基板を洗浄した際の有機残渣物に対する洗浄性を評価した。

FREX300S-11 (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105 hPa、研磨液供給速度が200 mL / min、研磨時間が30秒間となる条件で、表面にCu膜又はCo膜を有するウエハ (直径12インチ) を研磨した。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70 hPa、研磨液供給速度が200 mL / min、研磨時間が60秒間となる条件で、上記の研磨処理が施されたウエハを更に研磨した。

得られたCMP 処理が施されたウエハを、室温 (23℃) に調整した各実施例又は比較例の処理液を用いて1分間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。

なお、上記研磨液1及び研磨液2の組成は下記の通りである。

研磨液1 (pH7.0)

- ・コロイダルシリカ (PL3、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-ベンゾトリアゾール (5mBTA) 30 質量 ppm
- ・過酸化水素 1.0 質量%
- ・pH調整剤 (アンモニア及び硝酸)
- ・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 m B T A	0. 2 質量%
・ 過酸化水素	1. 0 質量%
・ p H調整剤（水酸化カリウム及び硝酸）	
・ 水	残部

[0185] 次に、欠陥検出装置（AMAT社製、ComPlus-11）を用いて、得られたウエハの研磨面において、長さが0.1 μm 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物（有機物を主成分とする残渣物）に基づく欠陥の数（対象欠陥数）を求めた。

[0186] 下記評価基準により洗浄性を評価した。ウエハの研磨面において検出された対象欠陥数が少ないほど、有機残渣物に対する洗浄性が優れ、より好ましい。洗浄性は、C以上の評価であることが好ましい。

- A：対象欠陥数が30個以下
- B：対象欠陥数が30個超、50個以下
- C：対象欠陥数が50個超、70個以下
- D：対象欠陥数が70個超

[0187] [結果]

各実施例及び処理液の組成及び評価結果を表1～3に示す。

表中、「含有量（質量%）」欄は、濃縮液の全質量に対する各成分の含有量（質量%）を示す。

表中、(I) / (II) 欄は、(II) プリン化合物の含有量に対する、(I) 特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量 / プリン化合物の含有量）を示す。

表中、(I) / (III) 欄は、(III) 第3級アミン化合物X及び第

4級アンモニウム化合物の合計の含有量に対する、(1) 特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量 / （第3級アミン化合物Xの含有量 + 第4級アンモニウム化合物の含有量））を示す。

表中、「希釈倍率」欄は、上述した通り、処理液を調製する際の濃縮液の希釈倍率（体積比）を示す。

表中、pH欄の数値は、上記のpHメーターにより測定した処理液の25℃におけるpHを示す。なお、上記pHは濃縮液を希釈して調製した処理液について測定した値である。

表3は表2の続きである。例えば、実施例23の処理液は、アデニンと、N-エチルエチレンジアミンと、DMAMPと、ポリアクリル酸とを含み、pH10.9であり、希釈倍率が100の処理液である。

[0188]

[表1]

表1	半導体処理液										評価				
	(I) 特定化合物		(II) 第3級アミン化合物X 及び第4級アミン化合物				(I) 稀釈 倍率		pH	洗浄性		防食性			
	種類	含有率 (質量%)	種類	含有率 (質量%)	種類	含有率 (質量%)	(I) /(II)	Cu		Co	Cu	Co			
実施例1	アミン	0.204	2-アミノエチレングリコール	0.015	ETMAH	1.74	PMDETA	0.86	100	11.3	B	B	A	A	
実施例2	キサンチン	0.038	N-エチルピペリジン	0.044	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	B	B	B	B	
実施例3	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	50	11.4	A	A	A	A	
実施例4	アミン	0.038	N-エチルピペリジン	0.037	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例5	アミン	0.012	2-アミノエチレングリコール	0.132	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	B	B	
実施例6	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例7	6-ベンゾイルアミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例8	キサンチン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例9	キサンチン	0.038	N,N-ジエチルピペリジン	0.044	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例10	アミン	0.038	N-エチルピペリジン	0.044	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	B	B	B	B	
実施例11	カイネリン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例12	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.012	DMAMP	5.70	PMDETA	1.00	100	11.0	B	B	A	A	
実施例13	キサンチン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例14	アミン	0.038	N,N-ジエチルピペリジン	0.044	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例15	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	150	11.2	A	A	A	A	
実施例16	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.2	A	A	A	A	
実施例17	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	DMAMP	5.70	PMDETA	1.00	100	11.0	A	A	A	A	
実施例18	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例19	キサンチン	0.038	N-エチルピペリジン	0.037	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例20	メチルアミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	A	A	A	A	
実施例21	アミン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.220	ETMAH	1.00	PMDETA	0.17	100	11.0	A	A	B	B	
実施例22	ヒポキサンチン	0.038	2-アミノエチレングリコール	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	100	11.3	B	B	B	B	
比較例1	ヒポキサンチン	0.038	-	-	DMAMP	5.70	PMDETA	1.00	-	100	11.0	D	D	B	B
比較例2	ヒポキサンチン	0.038	モリブデン	0.030	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	0.79	0.0088	100	11.3	D	C	C
比較例3	ヒポキサンチン	0.038	2-(2-アミノエチル)ピリジン	0.051	DMAMP	5.70	PMDETA	1.00	1.34	0.0075	100	11.0	B	B	D
比較例4	ヒポキサンチン	0.038	ピリジン	0.044	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67	1.16	0.0129	100	11.3	B	B	D

[0189]

[表2]

表2	半導体処理液							
	(Ⅱ)プリン化合物		(Ⅰ)特定化合物		(Ⅲ)第3級アミン化合物X 及び第4級アンモニウム化合物			
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)
実施例23	アデニン	0.038	N-エチルエチレンジアミン	0.441	DMAMP	5.70	—	—
実施例24	アデニン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	DMAMP	5.70	—	—
実施例25	アデニン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	—	—
実施例26	キサンチン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	—	—
実施例27	キサンチン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	—	—
実施例28	キサンチン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67
実施例29	カインチン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67
実施例30	ヒポキサンチン	0.038	2-アミノメチルピペリジン	0.056	ETMAH	1.74	PMDETA	1.67

[0190] [表3]

表3						評価				
	(Ⅰ) /(Ⅱ)	(Ⅰ) /(Ⅲ)	希釈 倍率	pH	(Ⅳ)アニオン性ポリマー		洗浄性		防食性	
					種類	含有量 (質量%)	Cu	Co	Cu	Co
実施例23	11.61	0.0774	100	10.9	ポリアクリル酸	0.363	A	A	C	C
実施例24	1.47	0.0098	100	10.9	ポリアクリル酸	0.363	A	A	A	A
実施例25	1.47	0.0322	100	11.2	ポリアクリル酸	0.363	A	A	A	A
実施例26	1.47	0.0322	100	11.2	ポリアクリル酸	0.363	A	A	A	A
実施例27	1.47	0.0322	100	11.2	アクリル酸-スルホン酸系モノマー共重合体	0.100	A	A	A	A
実施例28	1.47	0.0164	100	11.3	アクリル酸-スルホン酸系モノマー共重合体	0.100	A	A	A	A
実施例29	1.47	0.0164	100	11.3	アクリル酸-スルホン酸系モノマー共重合体	0.100	A	A	A	A
実施例30	1.47	0.0164	100	11.3	アクリル酸-スルホン酸系モノマー共重合体	0.100	A	A	B	B

[0191] 表1の結果より、本発明の処理液は、化学機械研磨処理が施された金属を含む被処理物と接触させた際に、防食性に優れ、かつ、有機残渣物に対する洗浄性にも優れることが確認された。

一方、比較例の結果より、特定化合物を含まない薬液は、洗浄性及び防食性の少なくとも一方が目的の水準を満たさず、防食性及び洗浄性の両立が達成できないことが確認された。

実施例6～8、11、18、20、及び、22の比較より、プリン化合物が、式(C5)で表される化合物、及び、式(C7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

実施例1、5、及び、18の比較より、プリン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比が、0.1以上である場合、洗浄性がより優れ、10.0以下である場合、防食性がより優れることが確認された。

実施例 12、18、及び、21 の比較より、第 4 級アンモニウム化合物及び前記第 3 級アミン化合物の合計の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比が、0.005 以上である場合、洗浄性がより優れ、0.15 である場合、防食性がより優れることが確認された。

実施例 2、4、8～10、13～14、18～19、及び、22 の比較より、特定化合物が、式 (1) 中、 R^1 及び R^2 で表される基がメチル基である、又は、 R^1 及び R^2 、若しくは、 R^1 及び R^3 が、単結合若しくは 2 価の連結基を介して結合して環を形成している化合物である場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

実施例 3、15、及び、18 の比較より、処理液の希釈倍率が異なる場合であっても、本発明の効果が優れることが確認された。

[0192] [パッド洗浄処理後の洗浄性]

上記 [CMP 処理後の洗浄性] に記載の手順に従ってウエハを準備し、CMP 処理を施した。

上記 CMP 処理が施されたウエハの研磨面に対して、FREX 300S-11 (研磨装置、荏原製作所社製) を用いて下記条件でパッド洗浄処理を施した。

- ・ テーブル回転数： 80 rpm
- ・ ヘッド回転数： 78 rpm
- ・ パッド圧力の面内平均値： 138 hPa
- ・ 研磨パッド： IC1400 ロデール・ニッタ株式会社製
- ・ パッド洗浄用組成物： 実施例 1 で使用した処理液
- ・ パッド洗浄用組成物供給速度： 250 mL/min
- ・ 洗浄時間： 20 秒間

[0193] 得られたパッド洗浄処理が施されたウエハを、室温 (23℃) に調整した実施例 1 で使用した処理液を用いて 1 分間スクラブ洗浄し、乾燥処理した。その後、[CMP 処理後の洗浄性] に準じて評価を実施したところ、実施例

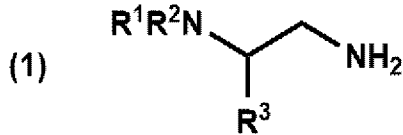
1 と同等の評価結果が得られた。

上記実施例 1 で使用した処理液の代わりに、実施例 2 ～ 3 0 で使用した処理液を用いた場合も、各実施例の評価結果と同等の評価結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される化合物を含み、
pHが7.0超である、半導体処理液。

[化1]



R¹~R³は、それぞれ独立に、水素原子、又は、水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R¹及びR²の少なくとも一方は前記水酸基以外の置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

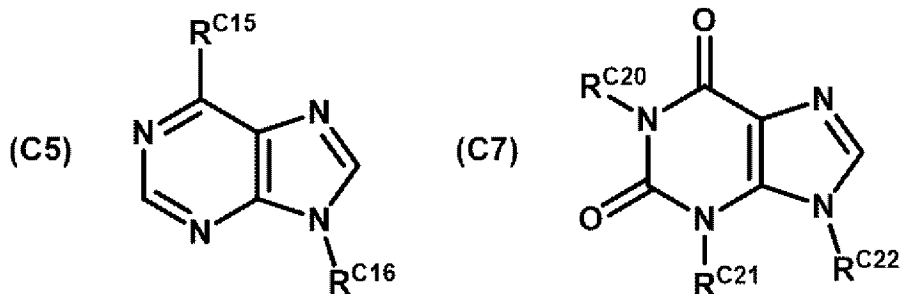
R¹~R³から選択される少なくとも2つは、単結合又は2価の連結基を介して結合して環を形成していてもよい。

[請求項2] pHが10.0以上である、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項3] 更に、プリン及びプリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物を含む、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項4] 前記プリン化合物が、式(C5)で表される化合物、及び、式(C7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項3に記載の半導体処理液。

[化2]



式(C5)中、R^{C15}及びR^{C16}は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していても

よい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

式 (C7) 中、 $R^{C20} \sim R^{C22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[請求項5] 更に、前記式 (1) で表される化合物とは異なる第3級アミン化合物、及び、第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項6] 前記プリン化合物の含有量に対する、前記式 (1) で表される化合物の含有量の質量比が、0.1～10.0である、請求項3に記載の半導体処理液。

[請求項7] 前記式 (1) で表される化合物とは異なる第3級アミン化合物、及び、前記第4級アンモニウム化合物の合計の含有量に対する、前記式 (1) で表される化合物の含有量の質量比が、0.005～0.15である、請求項5に記載の半導体処理液。

[請求項8] 更に、アニオン性ポリマーを含む、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項9] 洗浄液として用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項10] 化学機械研磨処理が施された被処理物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項11] Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被処理物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項12] 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被処理物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。

[請求項13] 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択さ

れる少なくとも1種の金属を含む被処理物と、請求項1～12のいずれか1項に記載の半導体処理液とを接触させる工程を有する、被処理物の処理方法。

[請求項14] 請求項13に記載の被処理物の処理方法を有する、電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i; <i>C11D 7/32</i> (2006.01)i FI: H01L21/304 647A; C11D7/32 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/304; C11D7/32		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2018-507540 A (CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION) 15 March 2018 (2018-03-15) paragraphs [0010]-[0136], fig. 1A-9	1-7, 9-14
Y		1-14
X	JP 2009-212383 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 September 2009 (2009-09-17) paragraphs [0017]-[0085], fig. 1	1-2, 5, 7-14
Y		3-7
X	JP 2012-216690 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08 November 2012 (2012-11-08) paragraphs [0010]-[0079]	1-2, 5, 8-14
Y		3-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001068

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-235725 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraphs [0011]-[0090]	1-14
Y	JP 2016-171294 A (JSR CORPORATION) 23 September 2016 (2016-09-23) paragraphs [0022]-[0089], fig. 1	8
X	JP 2005-62259 A (TOSOH CORP.) 10 March 2005 (2005-03-10) paragraphs [0006]-[0027]	1-2, 5, 9
X	JP 2004-307634 A (TOSOH CORP.) 04 November 2004 (2004-11-04) paragraphs [0012]-[0029]	1-2, 9
E, X	JP 2024-18964 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 February 2024 (2024-02-08) paragraphs [0012]-[0206], particularly, paragraph [0198], table 3, example 50	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001068

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-507540	A	15 March 2018	US 2016/0201016 A1 paragraphs [0018]-[0144], fig. 1A-9 WO 2016/115153 A1 EP 3245668 A1 TW 201634684 A CN 107208005 A KR 10-2017-0105549 A	
JP	2009-212383	A	17 September 2009	(Family: none)	
JP	2012-216690	A	08 November 2012	(Family: none)	
JP	2010-235725	A	21 October 2010	(Family: none)	
JP	2016-171294	A	23 September 2016	US 2015/0337245 A1 paragraphs [0025]-[0140], fig. 1A-1B KR 10-2015-0133641 A TW 201546266 A	
JP	2005-62259	A	10 March 2005	(Family: none)	
JP	2004-307634	A	04 November 2004	(Family: none)	
JP	2024-18964	A	08 February 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i FI: H01L21/304 647A; C11D7/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/304; C11D7/32 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-507540 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 段落[0010]-[0136], 図1A-9	1-7, 9-14
Y		1-14
X	JP 2009-212383 A (三洋化成工業株式会社) 17.09.2009 (2009 - 09 - 17) 段落[0017]-[0085], 図1	1-2, 5, 7-14
Y		3-7
X	JP 2012-216690 A (三洋化成工業株式会社) 08.11.2012 (2012 - 11 - 08) 段落[0010]-[0079]	1-2, 5, 8-14
Y		3-7
Y	JP 2010-235725 A (三洋化成工業株式会社) 21.10.2010 (2010 - 10 - 21) 段落[0011]-[0090]	1-14
Y	JP 2016-171294 A (J S R株式会社) 23.09.2016 (2016 - 09 - 23) 段落[0022]-[0089], 図1	8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 19. 03. 2024	国際調査報告の発送日 02. 04. 2024	
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） 今井 聖和 5F 4666 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-62259 A (東ソー株式会社) 10.03.2005 (2005 - 03 - 10) 段落[0006]-[0027]	1-2, 5, 9
X	JP 2004-307634 A (東ソー株式会社) 04.11.2004 (2004 - 11 - 04) 段落[0012]-[0029]	1-2, 9
E, X	JP 2024-18964 A (富士フイルム株式会社) 08.02.2024 (2024 - 02 - 08) 段落[0012]-[0206](特に段落[0198]の表3の実施例50)	1-14

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/JP2024/001068

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-507540 A	15.03.2018	US 2016/0201016 A1 段落[0018]-[0144], 図1A-9 WO 2016/115153 A1 EP 3245668 A1 TW 201634684 A CN 107208005 A KR 10-2017-0105549 A	
JP 2009-212383 A	17.09.2009	(ファミリーなし)	
JP 2012-216690 A	08.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2010-235725 A	21.10.2010	(ファミリーなし)	
JP 2016-171294 A	23.09.2016	US 2015/0337245 A1 段落[0025]-[0140], 図 1A-1B KR 10-2015-0133641 A TW 201546266 A	
JP 2005-62259 A	10.03.2005	(ファミリーなし)	
JP 2004-307634 A	04.11.2004	(ファミリーなし)	
JP 2024-18964 A	08.02.2024	(ファミリーなし)	