



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202246476 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：111105272

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 14 日

(51) Int. Cl. : C11D7/32 (2006.01)

C11D7/50 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30) 優先權：2021/02/22 日本

2021-026319

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

日本

(72) 發明人：水谷篤史 MIZUTANI, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 70 頁

(54) 名稱

清洗液、半導體基板的清洗方法

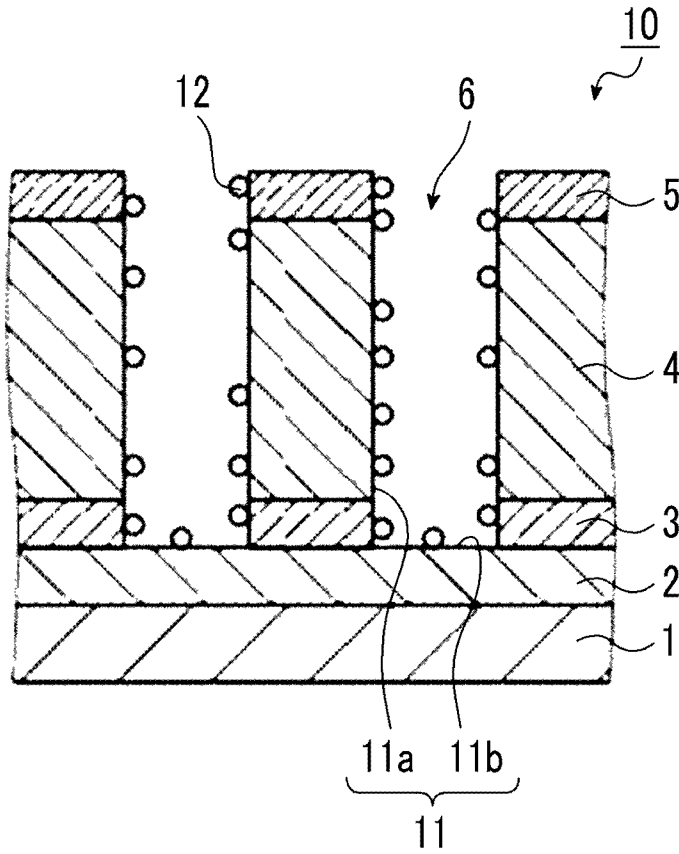
(57) 摘要

本發明的課題在於提供一種對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異之半導體器件用清洗液。又，本發明的課題還在於提供一種半導體基板的清洗方法。本發明的半導體器件用清洗液含有選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之 1 種以上的羥胺化合物、由既定式 (1) 表示之成分 A 及水，上述羥胺化合物的含量與上述成分 A 的含量之質量比為 5 ~ 200。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:基板
- 2:金屬層
- 3:蝕刻停止層
- 4:層間絕緣膜
- 5:金屬硬遮罩
- 6:孔
- 10:積層體
- 11:內壁
- 11a:截面壁
- 11b:底壁
- 12:乾式蝕刻殘渣



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】清洗液、半導體基板的清洗方法

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID AND METHOD FOR CLEANING
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

【中文】

本發明的課題在於提供一種對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異之半導體器件用清洗液。又，本發明的課題還在於提供一種半導體基板的清洗方法。本發明的半導體器件用清洗液含有選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之 1 種以上的羥胺化合物、由既定式 (1) 表示之成分 A 及水，上述羥胺化合物的含量與上述成分 A 的含量之質量比為 5~200。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:基板
- 2:金屬層
- 3:蝕刻停止層
- 4:層間絕緣膜
- 5:金屬硬遮罩
- 6:孔
- 10:積層體

11:內壁

11a:截面壁

11b:底壁

12:乾式蝕刻殘渣

【發明說明書】

【中文發明名稱】清洗液、半導體基板的清洗方法

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID AND METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種清洗液及半導體基板的清洗方法。

【先前技術】

【0002】 使用光微影技術，在基板上形成微細的電子電路圖案來製造 CCD (Charge-Coupled Device, 電荷耦合器件) 及記憶體等半導體器件。半導體器件例如藉由在基板上配置作為配線材料之金屬層及具有蝕刻停止膜及層間絕緣膜之積層體，在該積層體上形成光阻膜，並實施光微影步驟及乾式蝕刻步驟（例如，電漿蝕刻處理）來製造。

具體而言，在光微影步驟中，將所獲得之光阻膜作為遮罩，藉由乾式蝕刻處理對基板上的金屬層及/或層間絕緣膜進行蝕刻。

此時，來自於金屬層及/或層間絕緣膜等的殘渣有時附著於基板、金屬層及/或層間絕緣膜。為了去除該附著之殘渣，通常多為進行使用處理液之清洗。

又，關於蝕刻時用作遮罩之光阻膜，之後藉由基於灰化 (Ashing) 的乾式方法 (乾灰化) 或濕式方法等而從積層體去除。使用乾灰化方法來去除阻劑之積層體中有時附著來自於光阻膜等的殘渣。為了去除該附著之殘渣，

通常多為進行使用處理液之清洗。另一方面，作為用於去除光阻膜的濕式方法，可舉出使用處理液來去除光阻膜之態樣。

如上所述，處理液在半導體器件製造步驟中用於去除殘渣（蝕刻殘渣及灰化殘渣）及/或光阻膜等。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中揭示有一種清洗液，其為具備含有 1 個以上的特定的金屬之金屬硬遮罩之基板的清洗液，前述清洗液含有選自羥胺及羥胺鹽中之至少 1 種羥胺化合物及水。

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2017/099211 號

【0005】 本發明人參閱專利文獻 1 中所記載之清洗液，對半導體器件中所使用之清洗液進行探討之結果，明確了在對含有成為配線材料及/或插塞材料之鎢之金屬層之溶解抑制性能及乾式蝕刻殘渣的清洗性能中尚有進一步改善的空間。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題在於提供一種半導體器件用清洗液，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異。

又，本發明的課題還在於提供一種半導體基板的清洗方法。

【0007】 為了解決上述課題，本發明人進行苦心探討之結果，發現了藉由以下構成能夠解決上述課題。

【0008】 [1] 一種半導體器件用清洗液，其含有：

選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之至少 1 個之羥胺化合物；

由後述之式 (1) 表示之成分 A；及

水，其中

上述脛胺化合物的含量與上述成分 A 的含量之質量比為 5~200。

〔2〕如〔1〕所述之清洗液，其還含有醇。

〔3〕如〔2〕所述之清洗液，其中

上述醇包含具有 2 個以上的羥基之多元醇。

〔4〕如〔2〕或〔3〕所述之清洗液，其中

上述醇包含由後述之式（2）表示之化合物。

〔5〕如〔4〕所述之清洗液，其中

上述醇含有 2 種以上的由後述之式（2）表示之化合物。

〔6〕如〔2〕至〔5〕之任一項所述之清洗液，其中

上述醇包含選自包括 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及己二醇之群組中之至少 1 個。

〔7〕如〔2〕至〔6〕之任一項所述之清洗液，其中

上述醇包含己二醇。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 包含選自包括 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)及 2-(2-胺基乙氧基)乙醇之群組中之至少 1 個。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 包含 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 的含量相對於上述清洗液的總質量為 0.1~1 質量%。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之清洗液，其還含有唑化合物。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之清洗液，其還含有四級銨氫氧化物。

〔13〕如〔12〕所述之清洗液，其中
上述四級銨氫氧化物所具有之取代為四級銨陽離子之 4 個烴基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烴基。

〔14〕如〔1〕至〔13〕之任一項所述之清洗液，其還含有成分 B，上述成分 B 為選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個，在上述組成物含有 1 種上述成分 B 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 B 的含量為 0.1 質量%以下，在上述組成物含有 2 種以上的上述成分 B 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 B 的各自的含量為 0.1 質量%以下。

〔15〕如〔1〕至〔14〕之任一項所述之清洗液，其還含有成分 C，上述成分 C 為選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 個，在上述組成物含有 1 種上述成分 C 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 C 的含量為 5.0 質量%以下，在上述組成物含有 2 種以上的上述成分 C 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 C 的各自的含量為 2.5 質量%以下。

〔16〕如〔1〕至〔15〕之任一項所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 8~14。

〔17〕如〔1〕至〔16〕之任一項所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 9~12。

〔18〕一種半導體基板的清洗方法，其具有：

清洗步驟，使用〔1〕至〔17〕之任一項所述之清洗液來清洗具備金屬層之半導體基板。

〔19〕如〔18〕所述之半導體基板的清洗方法，其中

上述金屬層含有鎢，藉由上述清洗步驟來去除附著於上述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

〔20〕如〔18〕或〔19〕所述之半導體基板的清洗方法，其中

上述半導體基板具有含有鈷或氮化鈦之層，藉由上述清洗步驟來去除附著於上述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

〔21〕如〔18〕至〔20〕之任一項所述之半導體基板的清洗方法，其

中

上述半導體基板具有由氧化鋁構成之蝕刻停止層，藉由上述清洗步驟來去除上述蝕刻停止層中的至少一部分。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，能夠提供一種半導體器件用清洗液，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異。

又，本發明能夠提供一種半導體基板的清洗方法。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 係表示作為半導體基板的清洗方法的清洗對象物之積層體的一例之剖面示意圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載之構成要件的說明有時根據本發明的代表性的實施態樣來完成，但是本發明並不限於該等的實施態樣。

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

在本說明書中稱為“準備”時，除了合成及調合特定的材料等而具備以外，亦包含藉由購入等獲得特定的材料者。

在本說明書中，當某一成分存在 2 種以上之情況下，該成分的“含量”係指該等 2 種以上的成分的總含量。

【0012】 在本說明書中，“ppm”係指“parts-per-million (10^{-6})，百萬分之一”，

“ppb”係指“parts-per-billion (10^{-9})，十億分之一”，“ppt”係指“parts-per-trillion (10^{-12})，萬億分之一”。

在本說明書中，1Å (Angstrom) 相當於 0.1nm。

本說明書中的基團 (原子團) 的標記中，未標註經取代及未經取代之標記係在不損害本發明的效果之範圍內與不具有取代基者一同還包含具有取代基者之標記。例如“烴基”不僅包含不具有取代基之烴基 (未經取代之烴基)，亦包含具有取代基之烴基 (經取代的烴基)。在此，關於各化合物的含義亦相同。

在本說明書中，“光”係指光化射線或放射線。又，在本說明書中，“放射線”係指例如以水銀燈的明線光譜、準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫

外線 (EUV 光)、X 射線或電子束。在本說明書中，“曝光”只要沒有特別說明，不僅包括水銀燈、以準分子雷射為代表之基於遠紫外線、X 射線或 EUV 光之曝光，基於電子束或離子束等粒子束之描繪亦包括在曝光中。

【0013】 [清洗液]

本發明的清洗液（以下，亦記載為“本清洗液”。）含有選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之 1 種以上的羥胺化合物、由後述之式（1）表示之成分 A 及水，羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比為 5~200。

本發明人發現了，在清洗液含有上述成分的組合之情況下，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異，從而完成了本發明。

以下，在清洗液或清洗方法中，將對含有鎢之金屬層（含 W 層）之溶解抑制性能及乾式蝕刻殘渣的清洗性能中的任一個優異者亦稱為“本發明的效果優異”。

【0014】 以下，對本清洗液中所含有之各成分進行說明。

【0015】 [羥胺化合物]

本清洗液含有選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之至少 1 個之羥胺化合物。

再者，在本說明書中，“羥胺”係指未經取代羥胺（ NH_2OH ）。

【0016】 作為羥胺鹽，可舉出無機酸鹽或有機酸鹽，Cl、S、N 或 P 等非金屬原子能夠與氫原子鍵結之無機酸鹽為較佳，鹽酸、硫酸或硝酸中的任一種酸的鹽為更佳。作為具體的羥胺的無機酸鹽，可舉出硝酸羥胺、硫酸羥胺、鹽酸羥胺及磷酸羥胺以及該等的混合物。

又，亦能夠使用脛胺的有機酸鹽，例如可舉出脛基銨檸檬酸鹽、脛基銨草酸鹽及脛基銨偏二氟。

作為脛胺化合物，在本發明的效果更優異之方面而言，脛胺或硫酸脛胺為較佳，脛胺為更佳。

【0017】 脛胺化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

脛胺化合物的含量例如相對於清洗液的總質量為 0.1~30 質量%，在本發明的效果更優異之方面而言，0.3~20 質量%為較佳，1~15 質量%為更佳。

【0018】 〔成分 A〕

本清洗液含有由下述式 (1) 表示之成分 A。



式(1)中，X 表示-NR-或-O-，R 表示氫原子或取代基，Y 表示脛基(-OH)或一級胺基(-NH₂)。

【0019】 作為由 R 表示之取代基，例如可舉出經取代或未經取代的脛基，經取代或未經取代的烷基為較佳。上述脛基及烷基可以為直鏈狀、支鏈狀或環狀中的任一種。上述脛基及烷基的碳數例如為 1~6，1~3 為較佳，1 或 2 為更佳。作為上述脛基及烷基可以具有之取代基，可舉出脛基及一級胺基。

作為 R，氫原子或可以具有脛基或一級胺基之碳數 1~3 的烷基為較佳，氫原子或可以具有脛基或一級胺基之乙基為更佳，氫原子為進一步較佳。

【0020】 成分 A 所具有之胺基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，

1 或 2 個為更佳，2 個為進一步較佳。

成分 A 所具有之羥基的數量例如為 0~4 個，0~2 個為較佳，1 或 2 個為更佳。

成分 A 所具有之胺基及羥基的數量的總計例如為 3~5 個，3 或 4 個為較佳，3 個為更佳。

【0021】 作為成分 A，例如可舉出 2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)、二伸乙三胺、N,N-雙(2-羥乙基)乙二胺、2-[雙(2-胺基乙基)胺基]乙醇、N-甲基-N-(2-羥乙基)乙二胺及 N-乙基-N-(2-羥乙基)乙二胺。

其中，2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)或二伸乙三胺為較佳，2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)為更佳，2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)為進一步較佳。

【0022】 成分 A 可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

成分 A 的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.03~5 質量%為更佳，0.1~1 質量%為進一步較佳。

【0023】 本清洗液中，羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比(羥胺化合物的含量/成分 A 的含量)為 5~200。對具體的機制雖不明確，但是藉由羥胺化合物及成分 A 的含量的比率在上述範圍內，能夠維持優異之乾式蝕刻殘渣的清洗性能並且更加提高對含 W 層之溶解抑制性能。

從上述觀點考慮，羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比(羥胺化合物的含量/成分 A 的含量)為 3~100 為較佳，5~60 為更佳。

【0024】 (水)

本清洗液含有水。

作為水並無特別限制，能夠使用蒸餾水、去離子水及純水（超純水）。在幾乎不含有雜質且對半導體基板的製造步驟中的半導體基板的影響更少之方面而言，純水為較佳。

作為純水，減少無機陰離子及金屬離子等之去離子水（DIW）為較佳，來自於 Fe、Co、Na、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni 及 Zn 的金屬原子之離子濃度減少者為更佳。其中，在用於製備清洗液時，來自於水中的金屬原子之離子濃度為 ppt 等級或其以下（一形態中，金屬含有率小於 0.001 質量 ppt）為較佳。作為調節無機陰離子及金屬離子的含量的方法，使用過濾膜或離子交換膜之純化或基於蒸餾之純化為較佳。作為調節的方法，例如可舉出日本特開 2011-110515 號公報[0074]～[0084]段中所記載之方法及日本特開 2007-254168 號公報中所記載之方法。

【0025】 水的含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量例如為 1～95 質量%，10～90 質量%為較佳，30～85 質量%為更佳。

【0026】 再者，用於本發明的實施形態之水如上述般準備之水為較佳。上述水不僅用於清洗液而且還用於收容容器的清洗為較佳，亦用於清洗液的製造步驟、清洗液的成分測量及用於清洗液的評價的測量為較佳。

【0027】 [任意成分]

清洗液還可以含有除了上述成分以外的成分。以下，對清洗液能夠含有之任意成分進行說明。

【0028】 <醇>

本清洗液含有醇為較佳。

在本說明書中，醇係指具有至少 1 個羥基之化合物並且不包括成分 A、後述之唑化合物及後述之烷醇胺之化合物。

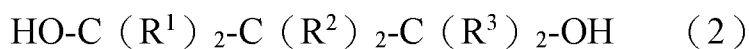
【0029】 作為醇，例如可舉出具有包含鏈狀或環狀脂肪族羥基之主鏈骨架及與主鏈骨架鍵結之至少 1 個羥基之化合物。在醇所具有之主鏈骨架中，構成鏈狀或環狀脂肪族羥基之甲烷二基 (-CH₂-) 的 1 個以上可以經雜原子取代。作為雜原子，例如可舉出-O-及-S-。

【0030】 醇所具有之羥基（醇性羥基）的個數並無特別限制。亦即，醇可以為具有 1 個羥基之單醇，亦可以為具有 2 個以上的羥基之多元醇。

作為醇，在對金屬層（尤其含 TiN 層）之溶解抑制性能更優異之方面而言，多元醇為較佳，其中，具有 2 個或 3 個羥基之多元醇為更佳，具有 2 個羥基之多元醇為進一步較佳。

又，醇的碳數並無特別限制，1~10 為較佳，2~8 為更佳，3~6 為進一步較佳。

【0031】 作為較佳的多元醇，可舉出由下述式（2）表示之化合物。



式（2）中，R¹、R² 及 R³ 表示氫原子、羥基或可以具有羥基之烷基。但是，複數個 R¹、複數個 R² 及複數個 R³ 的各自可以彼此相同亦可以不同。

【0032】 作為 R¹ 及 R³，氫原子、羥基或碳數 1~3 的未經取代烷基為較佳，氫原子、甲基或乙基為更佳，氫原子或甲基為進一步較佳。

作為 R²，氫原子、羥基或碳數 1~3 的未經取代烷基為較佳，氫原子、羥基或甲基為更佳，氫原子或甲基為進一步較佳。

作為式 (2) 中的 R^1 、 R^2 及 R^3 的組合，1~3 個為碳數 1~3 的未經取代烷基（更佳為甲基）、0 或 1 個為羥基並且剩餘部分為氫原子之組合為較佳。

【0033】 將醇中所包含之化合物的具體例示於以下。

多元醇中，作為由上述式 (2) 表示之化合物，例如可舉出 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、己二醇（2-甲基-2,4-戊烷二醇）及甘油。

作為除了由上述式 (2) 表示之化合物以外的多元醇，例如可舉出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、頻哪醇、1,3-環戊二醇、二乙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【0034】 作為單醇，例如可舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇（異丙醇）、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、2-戊醇、三級戊醇、1-己醇、烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇、4-戊烯-2-醇、環戊醇、環己醇及四氫糠醇等主鏈結構由脂肪族烴基構成之單醇以及乙二醇單烷基醚（例如 2-乙氧基乙醇等）、二乙二醇單烷基醚、三乙二醇單烷基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇單-n-丙基醚、二丙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚等主鏈結構具有醚基（-O-）之單醇。

【0035】 作為醇，1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇或己二醇為進一步較佳，1,3-丁二醇、2,4-戊烷二醇或己二醇為特佳，在本發明的效果更優異之方面而言，己二醇為最佳。

【0036】 醇可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有 2 種以上的由上述式 (2) 表示之化合物為較佳。

醇的含量並無特別限制，例如相對於清洗液的總質量為 1~90 質量%，3~80 質量%為較佳，4~70 質量%為更佳。

【0037】 <唑化合物>

本清洗液可以含有唑化合物。

唑化合物為包含至少 1 個氮原子且含有具有芳香族性之雜 5 員環之化合物。

唑化合物所具有之雜 5 員環中所含有之氮原子的個數並無特別限制，1~4 個為較佳，2~4 個為更佳。

【0038】 唑化合物可以在雜 5 員環上具有取代基。作為這種取代基，例如可舉出羥基、羧基、巰基、胺基及經取代或未經取代的烴基。又，當 2 個取代基在雜 5 員環上相鄰之情況下，該等 2 個取代基可以彼此鍵結而形成環。

作為雜 5 員環作為取代基具有之烴基，可舉出烷基（碳數 1~12 為較佳，碳數 1~6 為更佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，碳數 2~6 為更佳）、炔基（碳數 2~12 為較佳，碳數 2~6 為更佳）、芳基（碳數 6~18 為較佳，碳數 6~10 為更佳）及芳烷基（碳數 7~23 為較佳，碳數 7~11 為更佳）。

作為上述烴基所具有之取代基，例如可舉出羥基、羧基及-N(R_a)(R_b)。R_a及 R_b分別獨立地表示氫原子、烷基（碳數 1~6 為較佳，碳數 1~4 為更佳）或烴烷基（碳數 1~6 為較佳，碳數 1~4 為更佳）。

【0039】 作為雜 5 員環上的相鄰之 2 個取代基彼此鍵結而形成之環並無特別限制，芳香族環（可以為單環及多環中的任一個）為較佳，苯環為更佳。上述 2 個取代基彼此鍵結而形成之環可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如可舉出作為雜 5 員環所具有之烴基的取代基而例示者。

【0040】 作為唑化合物，例如可舉出構成唑環之原子中的 1 個為氮原子之咪唑化合物、構成唑環之原子中的 2 個為氮原子之吡唑化合物、構成唑環之原子中的 1 個為氮原子且另一個為硫原子之噻唑化合物、構成唑環之原子中的 3 個為氮原子之三唑化合物及構成唑環之原子中的 4 個為氮原子之四唑化合物。

【0041】 作為咪唑化合物，例如可舉出咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-巰基咪唑、4,5-二甲基-2-巰基咪唑、4-羥基咪唑、2,2'-雙咪唑、4-咪唑羧酸、組織胺及苯并咪唑。

【0042】 作為吡唑化合物，例如可舉出吡唑、4-吡唑羧酸、1-甲基吡唑、3-甲基吡唑、3-胺基-5-羥基吡唑、3-胺基吡唑及 4-胺基吡唑。

【0043】 作為噻唑化合物，例如可舉出 2,4-二甲基噻唑、苯并噻唑及 2-巰基苯并噻唑。

【0044】 作為三唑化合物，例如可舉出具有在三唑環上相鄰之 2 個取代基彼此鍵結而形成苯環而成之苯并三唑骨架之化合物。

作為具有苯并三唑骨架之化合物，例如可舉出 1H-苯并三唑、2H-苯并三唑以及在 1H-苯并三唑或 2H-苯并三唑的苯環及/三唑環上取代選自包括烷基（較佳為碳數 1~8 的烷基）、胺基、羥基、羧基、鹵素原子、芳基及組合該等而成之基團之群組中之至少 1 個取代基而成之化合物。

更具體而言，可舉出 1H-苯并三唑、2H-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑 (CAS 註冊編號：136-85-6)、甲苯基三唑 (CAS 註冊編號：29385-43-1)、5-胺基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、羧基苯并三唑 (例如、苯并三唑-5-羧酸及 4-羧基苯并三唑等)、5,6-二甲基苯并三唑、1-[N,N-雙(羥乙基)胺基乙基]苯并三唑、1-(1,2-二羧基乙基)苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]甲基苯并三唑以及 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}雙乙醇(產品名“IRGAMET 42”、BASF 公司製)。

作為除了具有苯并三唑骨架之化合物以外的三唑化合物，例如可舉出 1,2,4-三唑、3-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑及 1-甲基-1,2,3-三唑。

【0045】 作為四唑化合物，例如可舉出作為取代基具有未經取代四唑及羥基、羧基或經取代或未經取代的胺基之四唑。其中，作為胺基經取代時的取代基，碳數 1~6 的烷基為較佳，碳數 1~3 的烷基為更佳。

更具體而言，作為四唑化合物，例如可舉出 1H-四唑 (1,2,3,4-四唑)、5-甲基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑及 1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巰基四唑。

【0046】 作為唑化合物，三唑化合物或四唑化合物為較佳，選自包括 1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1H-四唑、5-胺基四唑、1H-苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、羧基苯并三唑及 2,2'-[{(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基}亞胺基]雙乙醇之群組中之至少 1 個為更佳，1H-四唑、1H-苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基三唑或 2,2'-[{(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基}亞胺

基]雙乙醇為進一步較佳。

再者，在本說明書中，上述唑化合物為包含該互變異構物者。

【0047】 唑化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

唑化合物的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5 質量%為更佳，0.1~3 質量%為進一步較佳。

【0048】 <鹼性化合物>

清洗液可以含有鹼性化合物。

鹼性化合物係指溶解於水時溶液的 pH 超過 7 之化合物。鹼性化合物具有作為調節清洗液的 pH 之 pH 調節劑的功能。

【0049】 作為鹼性化合物並無特別限制，例如可舉出四級銨化合物、氫氧化銨以及胺化合物（但是，上述成分 A 及上述唑化合物中所包含之化合物除外。）。

【0050】 （四級銨化合物）

清洗液可以含有在分子內具有 1 個四級銨陽離子之化合物或作為其鹽之四級銨化合物。

四級銨化合物只要為具有在氮原子上 4 個烴基（較佳為烷基）取代而成之 1 個四級銨陽離子之化合物或其鹽，則並無特別限制。

作為四級銨化合物，例如可舉出四級銨氫氧化物、四級銨氟化物、四級銨溴化物、四級銨碘化物、四級銨的乙酸鹽及四級銨的碳酸鹽。

【0051】 其中，在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有四級銨氫氧化物為較佳，由下述式（a1）表示之化合物為更佳。

【0052】 [化學式 1]



(0053) 上述式 (a1) 中， $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分別獨立地表示碳數 1~16 的烷基、碳數 6~16 的芳基、碳數 7~16 的芳基或碳數 1~16 的雜環基。 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 中的至少 2 個可以彼此鍵結而形成環狀結構。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀或環狀中的任一種。

(0054) 作為四級銨氟氟化物，在 Co 耐蝕性更優異之方面而言，取代為四級銨陽離子之 4 個烷基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烷基為較佳。

亦即，上述式 (a1) 中的 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分別獨立地表示碳數 2~16 的烷基、碳數 6~16 的芳基、碳數 7~16 的芳基或碳數 1~16 的雜環基或者 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 中的至少 2 個彼此鍵結而形成環狀結構為較佳。

(0055) 作為由上述式 (a1) 表示之化合物，例如可舉出氟氟化四甲銨 (TMAAFCl)、氟氟化四乙銨 (TEBAFCl)、氟氟化四丙銨、四丁基氟氟化銨 (TBAAFCl)、氟氟化甲基三丙銨、氟氟化甲基三丁銨、氟氟化乙基三甲銨、氟氟化甲基三乙銨、氟氟化二甲基二乙銨、苯基三甲基氟氟化銨 (Bz/TMAAFCl)、氟氟化十六烷基三甲銨、氟氟化(2-羥乙基)三甲銨及氟氟化螺-(1,1')-聯吡咯啶銨。

其中，TEBAAFCl、氟氟化四丙銨、TBAAFCl、氟氟化甲基三丙銨、氟氟化甲基三丁銨、氟氟化乙基三甲銨、氟氟化二甲基二乙銨、Bz/TMAAFCl、氟氟化十六烷基三甲銨、氟氟化(2-羥乙基)三甲銨或氟氟化螺-(1,1')-聯吡咯

啉鎘為較佳。

【0056】 四級銨化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有四級銨化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0057】 (氫氧化銨)

清洗液亦可以含有氫氧化銨 (NH_4OH) 作為鹼性化合物。

在清洗液含有氫氧化銨之情況下，該含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5.0 質量%為更佳。

【0058】 (胺化合物)

在本說明書中，胺化合物係指在分子內具有胺基之化合物並且不包括上述成分 A 及唑化合物中的任一個之化合物。

作為胺化合物，例如可舉出在分子內具有一級胺基 ($-\text{NH}_2$) 之一級胺、在分子內具有二級胺基 ($>\text{NH}$) 之二級胺、在分子內具有三級胺基 ($>\text{N}-$) 之三級胺及它們的鹽。

作為胺化合物的鹽，例如可舉出與選自包括 Cl、S、N 及 P 之群組中之至少 1 種非金屬與氫鍵結而成之無機酸的鹽，鹽酸鹽、硫酸鹽或硝酸鹽為較佳。

又，胺化合物為能夠在 1L 的水中溶解 50g 以上之水溶性胺為較佳。

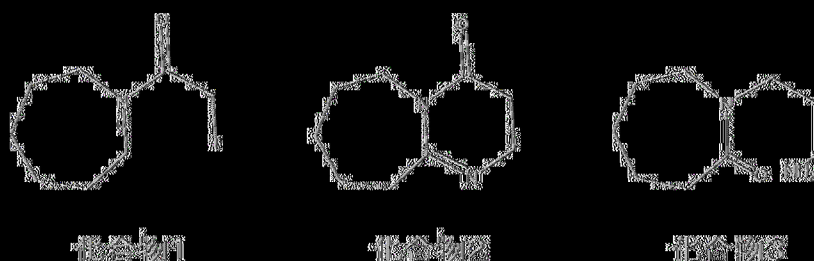
作為胺化合物，例如可舉出脂環式胺化合物、除了成分 A 以外的烷醇胺及除了該等化合物以外的其他胺化合物。

【0059】 脂環式胺化合物係指在胺化合物中的在分子內具有脂環(非

芳香環)結構之化合物。

作為脂環式胺化合物，例如可舉出 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯 (DIBU)、ε-己內醯胺、下述化合物 1、下述化合物 2、下述化合物 3、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、四氫糠胺、N-(2-胺基乙基)哌啶、經乙基哌啶、哌啶、2-甲基哌啶、反式-2,5-二甲基哌啶、順式-2,6-二甲基哌啶、2-哌啶甲醇、環己基胺及 1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬二烯。

[(0060)] [化學式 2]



[(0061)] 烷醇胺為在分子內具有至少 1 個胺基及至少 1 個烷基(較佳為經烷基)且除了成分 A 以外的胺化合物。

以下，簡稱為“烷醇胺”的表述係指不與成分 A 對應之烷醇胺。

[(0062)] 作為烷醇胺，例如可舉出具有含有鏈狀脂肪族經基之主鏈骨架、與主鏈骨架鍵結之至少 1 個胺基及與主鏈骨架鍵結之至少 1 個醇性經基之化合物。再者，上述主鏈骨架中，構成鏈狀脂肪族經基之甲氧基(-OC₆H₅)的 1 個以上可以經雜原子取代。作為雜原子，例如可舉出 O、S 及 NCl，O 或 NCl 為較佳。

[(0063)] 烷醇胺所具有之胺基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，1 或 2 個為更佳，1 個為進一步較佳。

作為烷醇胺所具有之胺基，可以為一級胺基(-NH₂)、二級胺基(>NH)及三級胺基(>N-)中的任一個，但是烷醇胺具有選自包括一級胺基及二

級胺基之群組中之至少 1 個為較佳，烷醇胺所具有之胺基均為一級胺基或二級胺基為更佳。

胺基醇所具有之羥基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，1 或 2 個為更佳。

【0064】 作為烷醇胺，例如可舉出 2-胺基乙醇、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、三羥甲基胺基甲烷 (Tris)、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、2-胺基-2-甲基-1,3-二丙醇、2-胺基-2-乙基-1,3-二丙醇及 2-(甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇。

【0065】 作為胺化合物中的除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的一級胺，例如可舉出甲基胺、乙胺、乙二胺、丙基胺、丙二胺、丁基胺、戊基胺、甲氧基乙胺及甲氧基丙基胺。

作為除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的二級胺，例如可舉出二甲基胺、二乙胺、二丙基胺及二丁基胺 (DBA)。

作為除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的三級胺，例如可舉出三甲基胺、三乙胺及三丁基胺 (TBA)。

【0066】 -成分 C-

在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 種之成分 C 為較佳。

清洗液中的成分 C 的含量並無特別限制，在清洗液含有 1 種成分 C 之情況下，相對於清洗液的總質量為 20 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.00001 質量%以上為

較佳，0.001 質量%以上為更佳。

在清洗液含有 2 種以上的成分 C 之情況下，相對於清洗液的總質量之成分 C 的各自的含量為 10 質量%以下為較佳，2.5 質量%以下為更佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量之成分 C 的各自的含量為 0.00001 質量%以上為較佳，0.001 質量%以上為更佳。

【0067】 成分 C 可以僅使用乙二胺及 2-胺基乙醇中的一者，亦可以組合兩者而使用。

清洗液中的成分 C 的總含量並無特別限制，0.0001~20 質量%為較佳，0.001~5 質量%為更佳。

【0068】 胺化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。在清洗液含有胺化合物之情況下，其含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0069】 鹼性化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有鹼性化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0070】 <酸性化合物>

清洗液中作為 pH 調節劑可以包含酸性化合物。

酸性化合物可以為無機酸，亦可以為有機酸（但是，後述之螯合劑除外）。

作為無機酸，可舉出硫酸、鹽酸、乙酸、硝酸及磷酸，硫酸、鹽酸或乙酸為較佳。作為有機酸，可舉出甲酸、乙酸、丙酸及酪酸等低級（碳數 1

~4)脂肪族單羧酸。又，後述之螯合劑亦可以兼具作為酸性化合物的作用。

【0071】 酸性化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

關於酸性化合物的種類及含量，以清洗液的 pH 在後述之範圍內的方式適當選擇種類並調節含量即可。

【0072】 <成分 B>

在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 種之成分 B 為較佳。

在本發明的效果進一步優異之方面而言，作為成分 B 為選自包括 (E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個為較佳。

【0073】 清洗液中的成分 B 的含量並無特別限制，在清洗液含有 1 種成分 B 之情況下，相對於清洗液的總質量為 0.5 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.05 質量%以下為進一步較佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.0001 質量%以上為較佳，0.0005 質量%以上為更佳，0.001 質量%以上為進一步較佳。

在清洗液含有 2 種以上的成分 B 之情況下，相對於清洗液的總質量之成分 B 的各自的含量為 0.5 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.05 質量%以下為進一步較佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量之成分 B 的各自的含量為 0.0001 質量%以上為較佳，0.0005 質量%以上為更佳，

0.001 質量%以上為進一步較佳。

【0074】 成分 B 可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

清洗液中的成分 B 的總含量並無特別限制，0.0001~1 質量%為較佳，0.0005~0.2 質量%為更佳，0.001~0.1 質量%為進一步較佳。

【0075】 <有機溶劑>

清洗液可以含有除了上述成分以外的有機溶劑。

作為有機溶劑，親水性有機溶劑為較佳。本說明書中親水性有機溶劑係指 25°C 的條件下在 100g 的水中溶解 0.1g 以上之有機溶劑。作為親水性有機溶劑，在任意混合比例中亦能夠與水均勻地混合之有機溶劑為較佳。

作為除了上述成分以外的親水性有機溶劑，例如可舉出醯胺系溶劑、含硫系溶劑及酮系溶劑。

【0076】 作為醯胺系溶劑，例如可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮、2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、2-吡咯啉酮、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺及六甲基磷醯三胺。

作為含硫系溶劑，例如可舉出二甲基砜、二甲基亞砜及環丁砜。

作為酮系溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮。

【0077】 上述有機溶劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量相對於清洗液的總質量為 0.001~20 質量%為較佳，0.01~10 質量%為更佳。

【0078】 <螯合劑>

清洗液可以含有螯合劑。

螯合劑為具有與金屬元素螯合化之功能之化合物，其結果具有去除蝕刻殘渣及灰化殘渣等殘渣之功能。

作為螯合劑，例如可舉出聚胺聚羧酸及聚羧酸。

【0079】 聚胺基聚羧酸係在 1 個分子中具有複數個胺基及複數個羧基之化合物，例如可舉出單或聚伸烷基多胺聚羧酸、聚胺基烷聚羧酸、聚胺基烷醇聚羧酸及羥基烷基醚多胺聚羧酸等。

更具體而言，作為聚胺基聚羧酸，可舉出丁二胺四乙酸、二伸乙三胺五乙酸（DTPA）、乙二胺四丙酸、三乙四胺六乙酸、1,3-二胺基-2-羥基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、丙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸（EDTA）、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸（Cy-DTA）、乙二胺二乙酸、乙二胺二丙酸、1,6-六亞甲基-二胺-N,N,N',N'-四乙酸、N,N-雙（2-羥基苄基）乙二胺-N,N-二乙酸、二胺基丙烷四乙酸、1,4,7,10-四氮雜環十二烷-四乙酸、二胺基丙醇四乙酸及（羥乙基）乙二胺三乙酸。

【0080】 聚羧酸係在 1 個分子中具有複數個羧酸基之化合物。但是，上述聚胺基聚羧酸不包括在聚羧酸中。

作為聚羧酸，例如可舉出檸檬酸、丙二酸、順丁烯二酸、丁二酸、蘋果酸、酒石酸及檸檬酸。

【0081】 清洗液可以含有除了上述以外的其他螯合劑。作為其他螯合劑，例如可舉出選自包括具有雙胍基之化合物及其鹽之群組中之至少 1 種雙胍化合物。

又，作為螯合劑，亦能夠使用日本特表 2017-504190 號公報中所記載之螯合劑，上述文獻中所記載之內容被編入本說明書中。

【0082】 螯合劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有螯合劑之情況下，螯合劑的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳。

【0083】 <含氟化合物>

清洗液可以含有含氟化合物。

作為含氟化合物，例如可舉出氫氟酸（氟酸）、氟化銨、氟化四甲基銨及氟化四丁基銨，氫氟酸為較佳。

含氟化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有含氟化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~5.0 質量%為較佳。

【0084】 <金屬成分>

清洗液可以含有含金屬成分。

作為金屬成分，可舉出金屬粒子及金屬離子。例如，稱為金屬成分的含量時，表示金屬粒子及金屬離子的總含量。清洗液可以含有金屬粒子及金屬離子中的任一者，亦可以含有兩者。

【0085】 作為金屬成分中所含有之金屬原子，例如可舉出選自包括 Ag、Al、As、Au、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sn、Sr、Ti 及 Zn 之群組中之金屬原子。

金屬成分可以含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上。

金屬粒子可以為單體亦可以為合金，金屬亦可以以與有機物結合之形

態存在。

金屬成分可以為不可避免地包含在清洗液所包含之各成分（原料）中之金屬成分，亦可以為在清洗液的製造、儲存及/或移送時不可避免地包含之金屬成分，還可以有意添加。

在清洗液含有金屬成分之情況下，金屬成分的含量相對於清洗液的總質量多為 0.01 質量 ppt~10 質量 ppm，0.1 質量 ppt~1 質量 ppm 為較佳，0.1 質量 ppt~100 質量 ppb 為更佳。

【0086】 清洗液中的金屬成分的種類及含量能夠藉由 ICP-MS（感應耦合電漿質譜：Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）法來測量。

ICP-MS 法中，作為測量對象之金屬成分的含量與其存在形態無關地進行測量。從而，作為測量對象之金屬粒子與金屬離子的總計質量作為金屬成分的含量來定量。

ICP-MS 法的測量中，例如能夠使用 Agilent Technologies Japan, Ltd 製、Agilent 8800 三重四極 ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry、半導體分析用、選項#200）及 Agilent 8900 以及 PerkinElmer Co.,Ltd.製 NexION350S。

【0087】 調節清洗液中的各金屬成分含量的方法並無特別限制。例如，藉由進行從清洗液及/或包含用於製備清洗液之各成分之原料去除金屬之公知的處理，能夠降低清洗液中的金屬成分的含量。又，藉由向清洗液添加包含金屬離子之化合物，能夠增加清洗液中的金屬成分的含量。

【0088】 <防腐劑>

清洗液可以含有防腐劑。

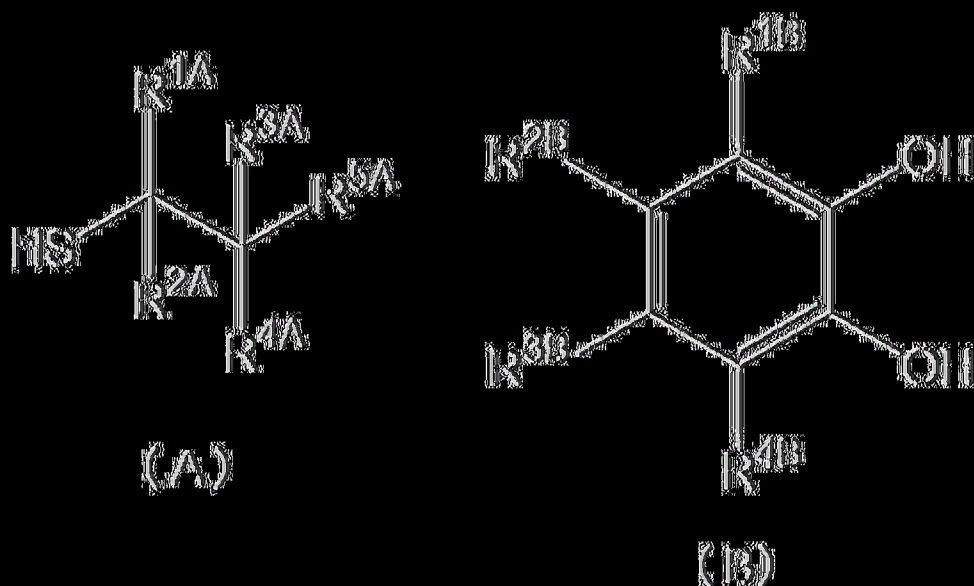
防腐劑藉由與成為半導體器件的配線等之金屬層(尤其含 W 層或含 Co 層)的表面配位而形成膜，具有防止因過度蝕刻等而引起之金屬層的腐蝕之功能。

再者，在本說明書中，上述唑化合物及螯合劑(具有螯合能力之化合物)不包括在防腐劑中。

【0089】 作為防腐劑，例如可舉出磷酸三甲苯酯、腺嘌呤、胞嘧啶、鳥嘌呤、胸腺嘧啶、磷酸酯抑制劑、丙硫醇、矽烷類、苯并羧酸類、雜環式氮抑制劑、抗壞血酸、硫脲、1,1,3,3-四甲基脲、脲、脲衍生物類、脲酸、乙基黃原酸鉀、甘胺酸、十二烷膦酸、亞胺基二乙酸、硼酸、氨基三醋酸、2,3,5-三甲基吡嘐、2-乙基-3,5-二甲基吡嘐、喹啉、乙醯吡咯、嗒嘐、組胺酸(histadine)、吡嘐、麩胱甘肽(還元型)、半胱胺酸、噻吩、巰基吡啶 N-氧化物、硫胺 HCl、二硫化四乙胺甲硫醯基、抗壞血酸、兒茶酚、三級丁基鄰苯二酚、苯酚及五倍子酚。

【0090】 作為防腐劑，例如可舉出由下述式(A)表示之化合物及由下述式(B)表示之化合物。

【0091】 [化學式 3]



〔0092〕 上述式(A)中， $R^{1A} \sim R^{5A}$ 分別獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、羥基、羧基或者經取代或未經取代之胺基。但是，在結構中包含至少一個選自羥基、羧基及經取代或未經取代之胺基之基團。

上述式(B)中， $R^{1B} \sim R^{4B}$ 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之烷基。

〔0093〕 作為由式(A)表示之化合物，例如可舉出1-硫甘油、L-半胱胺酸及巰丁二酸。

作為由式(B)表示之化合物，例如可舉出兒茶酚及三級丁基鄰苯二酚。

〔0094〕 防腐劑可以單獨使用1種，亦可以組合2種以上而使用。

在清洗液含有防腐劑之情況下，防腐劑的含量相對於清洗液的總質量為0.01~5質量%為較佳，0.05~5質量%為更佳，0.1~3質量%為進一步較佳。

〔0095〕 防腐劑使用高純度的水準者為較佳，進一步純化而使用為更佳。

防腐劑的純化方法並無特別限制，例如可使用過濾、離子交換、蒸餾、

吸附純化、再結晶、再沉澱、升華及使用管柱的純化等公知的方法，亦能夠組合該等方法而應用。

【0096】 清洗液可以含有除了上述成分以外的添加劑。作為添加劑，例如可舉出界面活性劑、消泡劑、防銹劑及防腐劑。

【0097】 〔清洗液的物性〕

<pH>

在穩定發揮優異之乾式蝕刻殘渣的清洗性能之方面而言，本清洗液的 pH 為 7 以上為較佳。

從上述觀點考慮，清洗液的 pH 為 8~14 為更佳，9~12 為進一步較佳，9~11 為特佳。

清洗液的 pH 為使用公知的 pH 計在 25°C 下進行測量而獲得之值。

【0098】 <粗大粒子>

清洗液實質上不包括粗大粒子為較佳。

粗大粒子例如係指將粒子的形狀視為球體之情況下直徑 0.2 μm 以上的粒子。又，實質上不包括粗大粒子係指進行了使用光散射式液中粒子測量方式中的市售的測量裝置之清洗液的測量時清洗液 1mL 中的 0.2 μm 以上的粒子係 10 個以下。

再者，包含於清洗液之粗大粒子係在原料中作為雜質包含之塵、埃、有機固體物質及無機固體物質等粒子以及在清洗液的製備中作為污染物被帶入之塵、埃、有機固體物質及無機固體物質等粒子等，相當於在最終清洗液中未溶解而作為粒子存在者。

存在於清洗液中之粗大粒子的量能夠利用將雷射作為光源之光散射式

液中粒子測量方式中的市售的測量裝置並在液相中進行測量。

作為粗大粒子的去除方法，例如可舉出過濾等處理。

【0099】 [套組及濃縮液]

上述清洗液可以設為用於將其原料分割成複數個而製備清洗液的套組。作為用於製備清洗液之套組，例如可舉出具備至少含有羥胺化合物之第 1 液及至少含有成分 A 之第 2 液之套組（以下，亦記載為“套組 A”）。

套組 A 的第 1 液可以含有除了羥胺化合物以外的成分，但是均不包括成分 A、唑化合物及鹼性化合物為較佳。又，套組 A 的第 2 液可以含有除了成分 A 以外的成分，但是不包括羥胺化合物為較佳。

【0100】 套組所具備之第 1 液及第 2 液中所包含之各成分的含量並無特別限制，混合第 1 液及第 2 液而製備之清洗液中的各成分的含量係成為上述較佳含量之量為較佳。

套組所具備之第 1 液及第 2 液的 pH 並無特別限制，以混合第 1 液及第 2 液而製備之清洗液的 pH 包括在上述範圍的方式調節各自的 pH 即可。

【0101】 又，清洗液亦可以作為濃縮液來準備。該情況下，使用時能夠用稀釋液進行稀釋來使用。作為稀釋液並無特別限制，可舉出水、醇、上述有機溶劑或由該等混合液構成之稀釋液。亦即，用於製備清洗液之套組可以為具有作為濃縮液的形態的上述清洗液及上述稀釋液之套組。

【0102】 [用途]

本清洗液為半導體器件用清洗液。在本說明書中，“半導體器件用”係指製造半導體器件時所使用。本清洗液亦能夠在用於製造半導體器件之步驟中所包含之清洗處理中的任何處理中使用，例如能夠在用於去除存在於半

導體基板（以下，亦簡稱為“基板”。）上之蝕刻殘渣及灰化殘渣的清洗處理中使用。再者，在本說明書中，將蝕刻殘渣及灰化殘渣一併稱為殘渣。又，本清洗液亦可以用於從化學機械研磨後的基板去除金屬雜質或微粒等殘渣之清洗處理中。其中，本清洗液能夠較佳地用作用於去除附著於金屬層（尤其含 Co 層、含 W 層或含 TiN 層）上之殘渣之清洗液。

又，上述清洗液亦能夠使用在使用感光化射線性或感放射線性組成物來形成光阻膜之步驟之前，為了從半導體基板去除如下物質而使用之溶液（例如，去除液及剝離液等）等的處理液，亦即，為了改善組成物的塗佈性而塗佈於基板上之預濕液、用於去除圖案形成用各種光阻膜之溶液（例如，去除液及剝離液等）及永久膜（例如，濾色器、透明絕緣膜及樹脂製透鏡）。再者，去除永久膜後的半導體基板有時會再次在半導體器件的製造中所使用，因此永久膜的去除亦包含於半導體器件的製造步驟中。

又，上述清洗液亦能夠用作相對於氧化鈷及氧化銅等金屬氧化物（包含由複數個金屬氧化物構成之複合氧化物）之蝕刻液。

清洗液在上述用途中可以僅用於 1 個用途，亦可以用於 2 個以上的用途。

【0103】 [清洗液之製造方法]

<清洗液製備步驟>

作為上述清洗液之製造方法並無特別限制，能夠適用公知之製造方法。作為上述清洗液之製造方法，例如可舉出至少包括混合上述各成分而製備清洗液之清洗液製備步驟之方法。

清洗液製備步驟中，混合各成分之順序並無特別限制。關於濃縮液及

套組所具備之各液體亦藉由與上述相同的方法來製造為較佳。

套組的製作方法並無特別限制，例如藉由分別製備上述第 1 液及第 2 液之後分別將第 1 液及第 2 液收容於不同之容器來製作用於製備清洗液之套組即可。

【0104】 <金屬去除步驟>

在用於清洗液製備步驟之前，對各成分進行從包含各成分之原料去除金屬而獲得包含各成分之純化物之金屬去除步驟為較佳。對各成分實施金屬去除步驟，並且使用所獲得之純化物中所包含之各成分來製備清洗液，藉此能夠更降低清洗液中所包含之金屬成分的含量。

作為從包含各成分之原料（以下亦稱為“被純化物”）去除金屬之方法並無特別限制，能夠應用使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之方法以及使被純化物通過金屬離子吸附過濾器之方法等公知的方法。

【0105】 作為成為金屬去除步驟的對象物之成分，只要為上述清洗液中所包含之成分（但是，金屬成分除外）則並無特別限制。在清洗液含有螯合劑之情況下，與其他成分相比，有含有螯合劑之原料中所包含之金屬成分的含量較多的傾向，因此使用包含對含有螯合劑之原料實施金屬去除步驟而獲得之螯合劑之純化物來製備清洗液為更佳。

實施金屬去除步驟之被純化物可以包含除了對象物以外的化合物，包含溶劑為較佳。作為溶劑，可舉出水及有機溶劑，水為較佳。

被純化物中的對象物的含量能夠依據對象物的種類及具體的金屬去除處理適當調節，例如相對於被純化物的總質量可以為 1~100 質量%，10~

50 質量%為較佳。

【0106】 作為使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之方法並無特別限制，可舉出使被純化物通過填充於容器之螯合樹脂及/或離子交換樹脂之方法。

使被純化物通過之螯合樹脂及/或離子交換樹脂可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。又，亦可以使被純化物通過 2 次以上相同的螯合樹脂及/或離子交換樹脂。

金屬去除步驟中，可以使用螯合樹脂及離子交換樹脂這兩者。該情況下，亦可以在複數床或混床中使用螯合樹脂及離子交換樹脂。

作為容器，只要為能夠填充螯合樹脂及/或離子交換樹脂並且使被純化物通過所填充之螯合樹脂及/或離子交換樹脂者則並無特別限制，例如可舉出管柱、芯及填充塔。

【0107】 作為用於金屬去除步驟之離子交換樹脂，可舉出陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂。陽離子交換樹脂可以在單床中使用，亦可以在複數床或混床中使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，能夠使用公知的陽離子交換樹脂，例如可舉出磺酸型陽離子交換樹脂及羧酸型陽離子交換樹脂。陽離子交換樹脂的材質並無特別限制，凝膠型陽離子交換樹脂為較佳。

作為陽離子交換樹脂，能夠使用市售品，例如可舉出 Amberlite（註冊商標，以下相同）IR-124、Amberlite IR-120B、Amberlite IR-200CT、Orlite（註冊商標，以下相同）DS-1 及 Orlite DS-4（以上為 ORGANO CORPORATION 製）；Duolite（註冊商標，以下相同）C20J、Duolite C20LF、

DuoliteC255LFH 及 DuoliteC-433LF (以上為 Sumika Chemtex Company, Limited 製); DIAION (註冊商標, 以下相同) SK-110、DIAION SK1B 及 DIAION SK1BH (以上、Mitsubishi Chemical Corporation.製); 以及、Purolite (註冊商標, 以下相同) S957 及 Purolite S985 (以上為 Purolite 公司製)。

【0108】 螯合樹脂只要為含有具有與金屬進行螯合化之功能之螯合基之樹脂則並無特別限制。

作為螯合基, 例如可舉出亞胺基二乙酸基、亞胺基丙酸基、胺基亞甲基膦酸基 (-NH-CH₃-PO₃H₂) 等胺基膦酸基、多胺基、N-甲基葡糖胺基等葡糖胺基、胺基羧酸基、二硫代胺基甲酸基、硫醇基、醯胺肟基及吡啶基, 亞胺基二乙酸基或胺基膦酸基為較佳, 胺基膦酸基為更佳。

該等螯合基可以與抗衡離子一同形成鹽, 但是在能夠更降低金屬含量之方面而言, 不形成鹽為較佳。亦即, 螯合樹脂係 H 型螯合樹脂為較佳。H 型螯合樹脂藉由使 Na 型、Ca 型及 Mg 型等金屬離子型螯合樹脂與礦酸接觸而進行酸處理來獲得。

螯合樹脂的基體並無特別限制, 例如可舉出苯乙烯-二乙烯基苯共聚物及苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

【0109】 作為螯合樹脂, 能夠使用市售品, 例如可舉出 Duolite ES371N、Duolite C467、Duolite C747UPS、Sumichelate (註冊商標, 以下相同) MC760、Sumichelate MC230、Sumichelate MC300、Sumichelate MC850、Sumichelate MC640、Sumichelate MC900 及 Sumichelate MC960 (以上為 Sumika Chemtex Company, Limited 製); Purolite S106、Purolite S910、Purolite S914、Purolite S920、Purolite S930、Purolite S950、Purolite S957 及 Purolite

S985 (以上為 Purolite 公司製); 以及 Orlite DS-21、Amberlite IRC748 及 Amberlite IRC747 (以上為 ORGANO CORPORATION 製)。

【0110】 在清洗液含有螯合劑之情況下, 從能夠更降低清洗液中的金屬成分的含量之觀點考慮, 對含有螯合劑之原料進行之金屬去除步驟包括使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之步驟為較佳, 包括使被純化物通過螯合樹脂之步驟為更佳。其中, 從能夠更降低含有螯合劑之原料中所包含之 Ca 及/或 Zn 的含量之觀點考慮, 包括使被純化物通過具有胺基膦酸基之螯合樹脂之步驟為進一步較佳。

作為具有胺基膦酸基之螯合樹脂的市售品, 可舉出 Duolite C467、Duolite C747UPS、Sumichelate MC960、Purolite S950、Orlite DS-21 及 Amberlite IRC747, Orlite DS-21 為較佳。

再者, Orlite DS-21 係向由苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙基苯共聚物構成之基材作為螯合基導入胺基甲基膦酸基而成之 H 型螯合樹脂, 以包含 30~45 質量%的上述螯合樹脂及 55~70 質量%的水之狀態進行市售。

【0111】 使被純化物通過離子交換樹脂時的條件並無特別限制, 按照公知的方法進行即可。

與離子交換樹脂接觸並且被純化物所通過時的空間速度 (SV: Space Velocity) 為 1~20 為較佳, 1~10 為更佳。

與離子交換樹脂接觸之被純化物的溫度為 10~40°C 為較佳, 15~30°C 為更佳。

【0112】 作為被純化物的金屬去除步驟, 可以實施記載於國際公開第 2012/043496 號之使用碳化矽之金屬成分的吸附純化處理步驟, 該記載被編

入本說明書中。

又，作為被純化物的金屬去除步驟，可以使用以後述之過濾步驟中所使用之過濾器舉出之過濾器來去除被純化物中所包含之金屬粒子。

【0113】 藉由金屬去除步驟從被純化物去除之金屬並無特別限制，可舉出 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn 及 Pb 等金屬。與被純化物相比，藉由金屬去除步驟獲得之純化物的上述金屬含量降低。

純化物中的金屬的含量並無特別限制，例如包含螯合劑之純化物中的每個金屬成分的各金屬元素的含量與螯合劑的含量之比率以質量比計均係 1.0×10^{-6} 以下為較佳， 1.0×10^{-7} 以下為更佳， 1.0×10^{-8} 以下為進一步較佳。

又，在包含藉由金屬去除步驟獲得之螯合劑之純化物中，Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比率以質量比計係 1.0 以上（Ca 成分的含量多於 Na 成分的含量）為較佳，1.1 以上為更佳，1.2 以上為進一步較佳。上限並無特別限制，Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比率以質量比計係 50 以下為較佳。

再者，被純化物及純化物中的金屬的種類及含量能夠按照作為清洗液中的金屬成分的種類及含量的測量方法而記載之方法來進行測量。

【0114】 <過濾步驟>

上述製造方法中包括為了從液中去除異物及粗大粒子等而對液體進行過濾之過濾步驟為較佳。

作為過濾的方法並無特別限制，能夠使用公知的過濾方法。其中，使用過濾器之過濾為較佳。

【0115】 用於過濾之過濾器只要為以往用於過濾用途等者，則能夠無

特別限制地使用。作為構成過濾器之材料，例如可舉出 PTFE(聚四氟乙烯)等氟樹脂、尼龍等聚醯胺系樹脂、聚乙烯及聚丙烯 (PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度、超高分子量)、以及聚芳砜等。其中，聚醯胺系樹脂、PTFE、聚丙烯 (包含高密度聚丙烯) 及聚芳基砜為較佳。

使用藉由該等原材料形成之過濾器，藉此能夠更加有效地從清洗液去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0116】 作為過濾器的臨界表面張力，作為下限值 70mN/m 以上為較佳，作為上限值 95mN/m 以下為較佳。尤其，過濾器的臨界表面張力為 75~85mN/m 為較佳。

再者，臨界表面張力的值係製造商的標稱值。藉由使用臨界表面張力在上述範圍的過濾器，能夠更加有效地從清洗液去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0117】 過濾器的孔徑為 0.001~1.0 μ m 左右為較佳，0.02~0.5 μ m 左右為更佳，0.01~0.1 μ m 左右為進一步較佳。藉由將過濾器的孔徑設為上述範圍，能夠抑制過濾堵塞且確實地去除清洗液中所包含之微細的異物。

【0118】 使用過濾器時，可以組合不同的過濾器。此時，第 1 過濾器的過濾可以僅進行 1 次，亦可以進行 2 次以上。組合不同之過濾器來進行 2 次以上過濾之情況下，各過濾器可以為彼此相同種類者，亦可以為彼此不同種類者，但是種類彼此不同為較佳。典型的是，第 1 過濾器及第 2 過濾器的孔徑及構成原材料中的至少一者不同為較佳。

第 2 次以後的孔徑與第 1 次過濾的孔徑相同或比第 1 次過濾的孔徑小為較佳。又，亦可以組合在上述範圍內孔徑不同之第 1 過濾器。其中的孔

徑能夠參閱過濾器廠商的標稱值。作為市售的過濾器，例如能夠從由 NIHON PALL LTD.、Advantec Toyo Kaisha, Ltd.、Nihon Entegris K.K. (Formerly Nippon Mykrolis Corporation) 或 KITZ MICROFILTER CORPORATION 等提供之各種過濾器中選擇。又，亦能夠使用聚醯胺製“P-尼龍過濾器（孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 、臨界面張力 77mN/m ）”；(NIHON PALL LTD.製)、高密度聚乙烯製“PE·清潔過濾器（孔徑 $0.02\mu\text{m}$ ）”；(NIHON PALL LTD.製) 及高密度聚乙烯製“PE·清潔過濾器（孔徑 $0.01\mu\text{m}$ ）”；(NIHON PALL LTD.製)。

【0119】 第 2 過濾器能夠使用由與上述第 1 過濾器相同的材料形成之過濾器。能夠使用與上述第 1 過濾器相同的孔徑者。使用第 2 過濾器的孔徑小於第 1 過濾器者之情況下，第 2 過濾器的孔徑與第 1 過濾器的孔徑之比（第 2 過濾器的孔徑/第 1 過濾器的孔徑）為 $0.01\sim 0.99$ 為較佳， $0.1\sim 0.9$ 為更佳， $0.3\sim 0.9$ 為進一步較佳。藉由將第 2 過濾器的孔徑設為上述範圍，更加確實地去除混入清洗液之微細的異物。

【0120】 例如，亦可以由包含清洗液的一部分成分之混合液進行第 1 過濾器的過濾，並向其中混合剩餘的成分而製備清洗液之後，進行第 2 過濾器的過濾。

又，所使用之過濾器在過濾清洗液之前進行處理為較佳。該處理中所使用之液體並無特別限制，但是包含清洗液、濃縮液及清洗液中所含有之成分之液體為較佳。

【0121】 進行過濾之情況下，過濾時的溫度的上限值係室溫（ 25°C ）以下為較佳， 23°C 以下為更佳， 20°C 以下為進一步較佳。又，過濾時的溫度的下限值係 0°C 以上為較佳， 5°C 以上為更佳， 10°C 以上為進一步較佳。

過濾中，能夠去除粒子性的異物及/或雜質，但是若在上述溫度中進行，則溶解於清洗液中之粒子性的異物及/或雜質的量變少，因此更加有效地進行過濾。

【0122】 <除電步驟>

上述製造方法還可以包括對選自包括清洗液、濃縮液及套組之群組中之至少 1 種進行除電之除電步驟。再者，關於除電的具體方法在後面敘述。

【0123】 再者，上述製造方法之所有步驟在無塵室內進行為較佳。無塵室滿足 14644-1 無塵室基準為較佳。滿足 ISO(國際標準化機構)水準 1、ISO 水準 2、ISO 水準 3 及 ISO 水準 4 中的任一個為較佳，滿足 ISO 水準 1 或 ISO 水準 2 為更佳，滿足 ISO 水準 1 為進一步較佳。

【0124】 <容器>

作為收容上述清洗液、濃縮液或套組之容器，只要液體腐蝕性不成問題，則無特別限制，能夠使用公知的容器。

作為上述容器，用於以半導體用途時容器內的清潔度高且雜質的溶出少者為較佳。

作為上述容器的市售品，例如可舉出 AICELLO CHEMICAL CO., LTD. 製“Clean-Bottle”系列及 KODAMA PLASTICS Co.,Ltd.製“Pure bottle”。又，以防止雜質混入（污染）原材料及藥液為目的，使用由 6 種樹脂構成容器內壁之 6 層結構亦即多層容器、由 6 種樹脂構成容器內壁之 7 層結構亦即多層容器亦較佳。作為該等容器，例如可舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器，但是並不限於該等。

上述容器的內壁由選自包括聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂及聚乙烯-聚丙烯

樹脂之群組中之 1 種以上的樹脂、與它們不同之樹脂以及不銹鋼、赫史特合金、英高鎳合金及蒙乃爾合金等金屬形成或包覆為較佳。

【0125】 作為上述不同之樹脂，能夠較佳地使用氟系樹脂(全氟樹脂)。如此，與使用內壁由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂或聚乙烯-聚丙烯樹脂形成或包覆之容器之情況相比，藉由使用容器的內壁由氟系樹脂形成或由氟樹脂包覆之容器，能夠抑制乙烯或丙烯的寡聚物的溶出此等不良情況的產生。

作為具有該種內壁之容器的具體例，例如可舉出 Entegris,Inc.製 FluoroPurePFA 複合管柱等。又，亦能夠使用日本特表平 3-502677 號公報的第 4 頁、國際公開第 2004/016526 號小冊子的第 3 頁及國際公開第 99/46309 號小冊子的第 9 頁及 16 頁中所記載之容器。

【0126】 又，容器的內壁除了上述氟系樹脂以外，亦較佳地使用石英及進行電解拋光之金屬材料（亦即，已電解研磨的金屬材料）。

用於上述進行電解拋光之金屬材料的製造之金屬材料包含選自包括鉻及鎳之群組中之至少 1 種，鉻及鎳的含量的總計相對於金屬材料總質量超過 25 質量%之金屬材料為較佳，例如可舉出不銹鋼及鎳-鉻合金等。

金屬材料中的鉻及鎳的含量的總計相對於金屬材料總質量係 25 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳。

再者，作為金屬材料中的鉻及鎳的含量的總計的上限值並無特別限制，通常為 90 質量%以下為較佳。

【0127】 作為不銹鋼，並無特別限制，能夠使用公知的不銹鋼。其中，包含 8 質量%以上的鎳之合金為較佳，包含 8 質量%以上的鎳之奧氏體系不銹鋼為更佳。作為奧氏體系不銹鋼，例如可舉出 SUS（Steel Use Stainless）

304 (Ni 的含量：8 質量%、Cr 的含量：18 質量%)、SUS304L (Ni 的含量：9 質量%、Cr 的含量：18 質量%)、SUS316 (Ni 的含量：10 質量%、Cr 的含量：16 質量%) 及 SUS316L (Ni 的含量：12 質量%、Cr 的含量：16 質量%) 等。

【0128】 作為鎳-鉻合金，並無特別限制，能夠使用公知的鎳-鉻合金。其中，鎳的含量係 40~75 質量%、鉻的含量係 1~30 質量%的鎳-鉻合金為較佳。

作為鎳-鉻合金，例如可舉出赫史特合金（產品名以下相同。）、蒙乃爾合金（產品名以下相同）及英高鎳合金（產品名以下相同）等。更具體而言，可舉出赫史特合金 C-276 (Ni 的含量：63 質量%、Cr 的含量：16 質量%)、赫史特合金-C (Ni 的含量：60 質量%、Cr 的含量：17 質量%)、赫史特合金 C-22 (Ni 的含量：61 質量%、Cr 的含量：22 質量%) 等。

又，鎳-鉻合金依據需要除了上述之合金以外，亦可以包含硼、矽、鎢、鉬、銅及鈷等。

【0129】 作為對金屬材料進行電解研磨之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。例如，能夠使用日本特開 2015-227501 號公報的[0011]-[0014]段及日本特開 2008-264929 號公報的[0036]-[0042]段中所記載之方法。

【0130】 可推測金屬材料藉由進行電解研磨，表面的鈍化層中的鉻的含量變得多於母相的鉻的含量。因此，從由進行電解拋光之金屬材料包覆之內壁難以向清洗液中流出金屬元素，因此可推測能夠獲得特定金屬元素減少之清洗液。

再者，金屬材料經拋光為較佳。拋光方法並無特別限制，能夠使用公

知的方法。用於精拋之研磨粒的尺寸並無特別限制，從金屬材料的表面的凹凸更容易變小之觀點考慮，#400 以下為較佳。

再者，拋光在電解研磨之前進行為較佳。

又，金屬材料亦可以組合 1 或 2 個以上的改變研磨粒的尺寸等粗細來進行之複數個階段的拋光、酸清洗及磁性流體研磨等來進行處理。

【0131】 該等容器在填充前清洗容器內部為較佳。用於清洗之液體依據用途適當選擇即可，但是包含上述清洗液、對上述清洗液進行了稀釋之液體或添加到上述清洗液之成分中的至少 1 種之液體為較佳。

【0132】 以防止保管時的清洗液中的成分的變化之目的，亦可以將容器內替換成純度 99.99995 體積%以上的惰性氣體（氮氣或氬氣等）。尤其，含水率少的氣體為較佳。又，液體收容體的輸送、保管時，可以為常溫，但是為了防止變質，亦可以將溫度控制在-20°C至 20°C的範圍內。

【0133】 [基板的處理方法]

上述清洗液典型地能夠與含有作為含有金屬之材料之金屬系材料之基板接觸而使用。此時，基板可以含有複數種金屬系材料。又，清洗液可以溶解可以含有複數種之金屬系材料中的至少 1 種。

【0134】 金屬系材料具有金屬原子（鈷（Co）、鈳（Ru）、鉬（Mo）、鋁（Al）、銅（Cu）、鈦（Ti）、鎢（W）及/或鉭（Ta）等）即可，例如可舉出單體金屬、合金、金屬氧化物（可以為複合氧化物）及金屬氮化物（可以為複合氮化物）。又，作為基板中所包含之金屬系材料，亦可舉出包含選自包括單體金屬、合金、金屬氧化物及金屬氮化物之群組中之至少 1 個及選自包括作為摻雜劑的碳、氮、硼及磷之群組中之至少 1 個元素之材料。

金屬系材料中的金屬原子的含量相對於金屬系材料的總質量為 30～100 質量%為較佳，40～100 質量%為更佳，50～100 質量%為進一步較佳。

金屬系材料包含上述摻雜劑之情況下，金屬原子的摻雜劑的含量相對於金屬系材料的總質量為 0.1～50 質量%為較佳，10～40 質量%為更佳。又，該情況下，金屬系材料中的金屬原子的含量相對於金屬系材料的總質量為 30～99.9 質量%為較佳，60～90 質量%為更佳。

【0135】 [基板的清洗方法]

上述清洗液用於具有清洗具備金屬層之基板之清洗步驟 B 之半導體基板的清洗方法（以下，亦簡稱為“清洗方法”）。上述清洗方法亦可以包括在清洗步驟 B 之前製備上述清洗液之清洗液製造步驟 A。

以下的清洗方法的說明中，將在清洗步驟 B 之前實施清洗液製造步驟 A 之情況作為一例來表示，但是清洗並不限定於此，例如可以使用預先準備之上述清洗液來進行。

【0136】 [清洗對象物]

清洗方法的清洗對象物只要為具備金屬層之基板，則並無特別限制，具備至少含有 W 之金屬層之基板為較佳。又，作為清洗對象物，具備含有 Co、Ti、Al、Ru、Mo、Ta 或 Cu 之金屬層之基板亦較佳，除了金屬層以外還具備 SiN、SiOC 或 SiO_x 層之基板亦較佳。

作為上述清洗對象物，例如可舉出在基板上至少依序具備金屬層、層間絕緣膜、金屬硬遮罩之積層體。積層體還可以藉由經由乾式蝕刻步驟等，具有以露出金屬層的表面的方式從金屬硬遮罩的表面（開口部）朝向基板形成之孔。

如上述的具有孔之積層體之製造方法並無特別限制，一般可舉出如下方法，亦即，將金屬硬遮罩用作遮罩來對依序具有基板、金屬層、層間絕緣膜及金屬硬遮罩之處理前積層體實施乾式蝕刻步驟，並以露出金屬層的方式對層間絕緣膜進行蝕刻，藉此設置貫通金屬硬遮罩及層間絕緣膜內之孔。

再者，金屬硬遮罩之製造方法並無特別限制，例如可舉出以下方法：首先在層間絕緣膜上形成含有既定成分之金屬層，在其上形成既定圖案的光阻膜。接著，將光阻膜用作遮罩，蝕刻金屬層，藉此製造金屬硬遮罩（亦即，金屬層被圖案化之膜）。

又，積層體可以具有除了上述層以外的層，例如亦可以具有蝕刻停止膜、阻擋層及/或防反射層等層。

【0137】 圖 1 中示出表示清洗方法的清洗對象物亦即積層體的一例之剖面示意圖。

圖 1 所示之積層體 10 在基板 1 上依序具備金屬層 2、蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5，藉由經由乾式蝕刻步驟，在特定位置形成有露出金屬層 2 之孔 6。亦即，圖 1 所示之清洗對象物係如下積層體：依序具備基板 1、金屬層 2、蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5，在金屬硬遮罩 5 的開口部的位置上具備從其表面貫通到金屬層 2 的表面之孔 6。孔 6 的內壁 11 以由蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5 組成之截面壁 11a 及由被露出之金屬層 2 組成之底壁 11b 構成，在內壁 11 上附著有乾式蝕刻殘渣 12。

【0138】 使用本清洗液之清洗方法能夠較佳地用於以去除附著於具

有上述金屬層（尤其，含 W 層、含 Co 層及/或含 TiN 層）之積層體之乾式蝕刻殘渣 12 為目的之清洗中。亦即，本清洗液對來自該等積層體的乾式蝕刻殘渣 12 的去除性能（殘渣去除性）優異並且對清洗對象物的內壁 11（例如金屬層 2 及蝕刻停止層 3 等）之溶解抑制性能亦優異。

【0139】 再者，清洗方法的清洗對象物並不限於圖 1 所示子態樣中。例如，清洗對象物在基板上依序具備金屬層、蝕刻停止層、層間絕緣膜以及金屬硬遮罩，可以為藉由乾式蝕刻步驟在金屬硬遮罩的開口部的位置上形成貫通層間絕緣膜之孔來暴露蝕刻停止層之積層體。

該積層體的孔的內壁由至少暴露層間絕緣膜及金屬硬遮罩的側壁之截面壁及由暴露之蝕刻停止層構成之底壁構成，將該積層體作為清洗對象物之清洗方法能夠較佳地適用於以去除附著於內壁之乾式蝕刻殘渣為目的之清洗中。

又，使用本清洗液之清洗方法中，對上述積層體去除乾式蝕刻殘渣之同時亦可以去除蝕刻停止層中的至少一部分。

又，清洗方法亦可以在乾式蝕刻步驟之後實施於進行了乾灰化步驟之積層體。

以下，對上述積層體的各層構成材料進行說明。

【0140】 <金屬硬遮罩>

金屬硬遮罩包含至少 1 種選自包括銅、鈷、鈷合金、鎢、鎢合金、鈮、鈮合金、鈮、鈮合金、氧化鋁、氮化鋁、氮氧化鋁、鈦鋁、鈦、氮化鈦 (TiN)、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鈮、氧化釩及釩合金（較佳為 $YSiO_x$ ）之群組中之成分為較佳。其中，x、y 分別為由 $x=1\sim 3$ 、 $y=1\sim 2$ 表示之數為較

佳。

作為上述金屬硬遮罩的材料，例如可舉出 TiN、WC、WO₂ 及 ZrO₂ 等。

【0141】 <層間絕緣膜>

層間絕緣膜的材料並無特別限制，介電常數 k 為 3.0 以下之材料為較佳，介電常數 k 為 2.6 以下之材料為更佳。

作為具體的層間絕緣膜的材料，可舉出 SiO_x、SiN、SiOC 及聚醯亞胺等有機系聚合物。再者，x 為由 1~3 表示之數為較佳。

【0142】 <蝕刻停止層>

蝕刻停止層的材料並無特別限制。作為構成蝕刻停止層之材料，例如可舉出 SiN、SiON 及 SiOCN 系材料以及氧化鋁 (AlO_x) 等金屬氧化物。再者，x 為由 1~3 表示之數為較佳。

【0143】 <金屬層>

形成作為配線材料及/或插塞材料之金屬層之材料並無特別限制，含有鎢為較佳。作為含有鎢之材料，可舉出鎢單體及鎢與其他金屬的合金。

又，作為形成金屬層之材料，含有選自包括鈷、鉬及銅之群組中之 1 個以上之材料亦較佳。該材料可以為鈷、鉬或銅與其他金屬的合金。

金屬層還可以包含除了鈷、鎢、鈦、鉬及銅以外的金屬、氮化金屬及/或合金。作為除了金屬層可以包含之鈷、鎢、鈦、鉬及銅以外的金屬，例如可舉出鈦、鈦-鎢、氮化鈦、鉍、鉍化合物、鉻、鉻氧化物及鋁。

金屬層除了選自包括鈷、鎢、鈦、鉬及銅之群組中之 1 個以上以外，還可以包含選自包括碳、氮、硼及磷之群組中之至少 1 個摻雜劑。

【0144】 <基板>

此處所述之“基板”中例如包括由單層組成之半導體基板及由多層組成之半導體基板。

構成由單層組成之半導體基板之材料並無特別限制，通常由矽、矽鍺、如 GaAs 的第 III-V 族化合物或該等的任意組合構成為較佳。

為由多層組成之半導體基板之情況下，其結構並無特別限制，例如亦可以在上述矽等半導體基板上具有如金屬線及介電材料的互連結構（interconnect features）等露出之積體電路結構。作為用於互連結構之金屬及合金，可舉出鋁、與銅合金化之鋁、銅、鈦、鉍、鈷、矽、氮化鈦、氮化鉍及鎢，但是並不限於該等。又，亦可以在半導體基板上具有層間介電質層、氧化矽、氮化矽、碳化矽及碳摻雜的氧化矽等層。

【0145】（阻擋層）

積層體可以具有阻擋層。阻擋層為在設置於基板上之成為配線材料及/或插塞材料之金屬層與層間絕緣膜之間形成之層，並且為用於防止配線材料及/或插塞材料的擴散之層（膜）。

作為阻擋層的材料，可舉出低抵抗的金屬材料，含有選自包括鉍或鉍化合物、鈦或鈦化合物、鎢或鎢化合物及鈳之群組中之至少 1 個為較佳，含有選自包括 TiN、TiW、Ta、TaN、W、WN 及 Ru 之群組中之至少 1 個為更佳，TiN 為進一步較佳。

【0146】 清洗對象物之製造方法只要為半導體基板的領域中的公知的方法，則並無特別限制。

作為在基板上形成金屬層（含金屬膜或含金屬配線）之方法，例如可舉出濺鍍法、物理氣相沉積（PVD：Physical vapor deposition）法、原子層

沉積（ALD：Atomic layer deposition）法、化學氣相沉積（CVD：Chemical Vapor Deposition）法及分子束磊晶（MBE：Molecular Beam Epitaxy）法。再者，當藉由濺鍍法、PVD 法、ALD 法及 CVD 法等形成含金屬膜之情況下，有時在具有含金屬膜之基板的背面（與含金屬膜側相反的一側的表面）亦附著含金屬物。

又，亦可以經由既定遮罩實施上述方法，在基板上形成含金屬配線。

又，亦可以在基板上形成金屬層之後，將該基板提供於不同之步驟或處理之後，用作本清洗方法的清洗對象物。

例如，亦可以將具有金屬層之基板提供於乾式蝕刻，製造具有含有金屬之乾式蝕刻殘渣之基板。乾式蝕刻殘渣為藉由進行乾式蝕刻（例如電漿蝕刻）來產生之副產物，例如可舉出來自於光阻劑之有機殘渣、來自於層間絕緣膜之含 Si 之殘渣及含金屬殘渣。又，亦可以將具有金屬層之基板提供於 CMP，製造具有含金屬物之基板。

【0147】 以下，按步驟對基板的清洗方法進行說明。

【0148】 〔清洗液製造步驟 A〕

清洗液製造步驟 A 係製備上述清洗液之步驟。本步驟中所使用之各成分如上所述。又，關於本步驟的詳細內容，如上述[清洗液之製造方法]一欄中所記載。

本步驟的順序並無特別限制，例如可舉出藉由攪拌混合特定成分來製備清洗液之方法。再者，各成分可以一次添加，亦可以分成複數次添加。

又，包含於清洗液之各成分使用分類成半導體水準者或分類成以其為基準之高純度水準者，並使用進行基於過濾之異物去除及/或基於離子交換

樹脂等之離子成分減少者為較佳。又，混合原料成分之後，還進行基於過濾之異物去除及/或藉由離子交換樹脂等的處理減少離子成分為較佳。

【0149】 又，將清洗液設為濃縮液之情況下，在實施清洗步驟 B 之前，將濃縮液稀釋成 5~2000 倍而獲得稀釋液之後，使用該稀釋液實施清洗步驟 B。作為稀釋濃縮液之溶劑，選自包括清洗液中所含有之水、醇及非質子性極性溶劑之群組中之至少 1 個為較佳。

【0150】 [清洗步驟 B]

作為在清洗步驟 B 中進行清洗之清洗對象物，可舉出上述積層體，更具體而言，可舉出具備含有 W 之金屬層之基板。又，作為清洗對象物，可例示如上述實施乾式蝕刻步驟來形成孔之積層體（參閱圖 1）。再者，該積層體在孔內附著有乾式蝕刻殘渣。又，亦可以在乾式蝕刻步驟之後，將進行了乾灰化步驟之積層體設為清洗對象物。

【0151】 使清洗液與清洗對象物接觸之方法並無特別限制，例如可舉出在放入罐等容器中之清洗液中浸漬清洗對象物之方法、在清洗對象物上對清洗液進行噴霧之方法、在清洗對象物上流過清洗液之方法及該等的任意組合。從殘渣去除性的觀點考慮，將清洗對象物浸漬於清洗液中之方法為較佳。

【0152】 清洗步驟 B 中的清洗液的溫度為 90°C 以下為較佳，25~80°C 為更佳，30~75°C 為進一步較佳，40~70°C 為特佳，超過 60°C 且 70°C 以下為最佳。

本清洗液即使在清洗液的溫度相對高且容易進行含 Co 層、含 W 層及 AlO_x 層等金屬層的溶解之條件下亦發揮優異之金屬層的溶解抑制性能。

【0153】 清洗時間能夠依據所使用之清洗方法及清洗液的溫度來調節。

用分批浸漬方式（在處理槽內浸漬複數片清洗對象物來進行處理之分批方式）進行清洗之情況下，清洗時間例如為 90 分鐘以內，1~90 分鐘為較佳，5~60 分鐘為更佳，10~45 分鐘為進一步較佳。

【0154】 用單片方式進行清洗之情況下，清洗時間例如為 10 秒鐘~5 分鐘，15 秒鐘~4 分鐘為較佳，15 秒鐘~3 分鐘為更佳，20 秒鐘~2 分鐘為進一步較佳。

【0155】 另外，為了更加增進清洗液的清洗能力，亦可以使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如可舉出使清洗液在清洗對象物上循環之方法、使清洗液在清洗對象物上流過或噴霧之方法及用超聲波或兆頻攪拌清洗液之方法等。

【0156】 〔沖洗步驟 B2〕

基板的清洗方法在清洗步驟 B 之後，還可以具有進一步用溶劑洗淨清洗對象物之步驟（以下稱為“沖洗步驟 B2”）。

沖洗步驟 B2 與清洗步驟 B 連續進行，係用沖洗溶劑（沖洗液）歷時 5 秒鐘~5 分鐘進行沖洗之步驟為較佳。沖洗步驟 B2 亦可以使用上述機械攪拌方法來進行。

【0157】 作為沖洗溶劑，例如可舉出脫離子水（DIW）、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲亞砷、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酸酯。

作為沖洗液的溶劑，DIW、甲醇、乙醇、異丙醇或該等的混合液為較佳，DIW、異丙醇或 DIW 與異丙醇的混合液為更佳。

【0158】 作為使沖洗溶劑與清洗對象物接觸之方法，亦能夠相同地應用使上述清洗液與清洗對象物接觸之方法。

沖洗步驟 B2 中的沖洗溶劑的溫度為 10~40°C 為較佳。

【0159】 〔乾燥步驟 B3〕

基板的清洗方法亦可以在沖洗步驟 B2 之後，具有使清洗對象物乾燥之乾燥步驟 B3。

作為乾燥方法並無特別限制。作為乾燥方法，例如可舉出旋轉乾燥法、使乾性氣體流過清洗對象物上之方法、藉由如加熱板或紅外線燈的加熱機構對基板進行加熱之方法、馬蘭哥尼乾燥法、諾塔哥尼乾燥法、IPA（異丙醇）乾燥法及該等的任意組合。

乾燥步驟 B3 中的乾燥時間取決於具體的乾燥方法，20 秒鐘~5 分鐘為較佳。

藉由加熱基板來進行乾燥時的加熱溫度並無特別限制，例如為 50~350°C，150~250°C 為較佳。

【0160】 〔粗大粒子去除步驟 H〕

上述基板的清洗方法在上述清洗液製造步驟 A 之後且在上述清洗步驟 B 之前，具有去除清洗液中的粗大粒子之粗大粒子去除步驟 H 為較佳。

藉由減少或去除清洗液中的粗大粒子，能夠減少殘留於經清洗步驟 B 之後的清洗對象物上之粗大粒子的量。其結果，能夠抑制因清洗對象物上的粗大粒子而引起之圖案損害，亦能夠抑制器件的產率降低及可靠性降低

帶來的影響。

作為用於去除粗大粒子的具體的方法，例如可舉出使用特定除粒徑的除粒子膜對經清洗液製造步驟 A 之清洗液進行過濾純化之方法等。

再者，關於粗大粒子的定義，如上所述。

【0161】〔除電步驟 I、J〕

上述基板的清洗方法包含選自包括在上述清洗液製造步驟 A 之前，對用於製備清洗液之水進行除電之除電步驟 I 及上述清洗液製造步驟 A 之後且上述清洗步驟 B 之前，對上述清洗液進行除電之除電步驟 J 之群組中之至少 1 種步驟為較佳。

用於對清洗對象物供給清洗液的接液部的材質由相對於清洗液不會溶出金屬的材料形成或包覆為較佳。作為上述的材料，例如可舉出作為能夠用於液體收容體之容器的內壁之材料進行了說明之材料。

再者，上述材料可以為樹脂。上述材料係樹脂之情況下，樹脂多為導電率較低且為絕緣性。因此，例如將上述清洗液在內壁由樹脂形成或包覆之配管上通液之情況或藉由樹脂製除粒子膜及樹脂製離子交換樹脂膜進行了過濾純化之情況下，清洗液的帶電電位增加而有引起靜電災害之虞。

因此，基板的清洗方法中，實施上述除電步驟 I 及除電步驟 J 的至少一者步驟，降低清洗液的帶電電位為較佳。又，藉由進行除電，能夠更加抑制異物（粗大粒子等）對基板的附著及/或對清洗對象物的損害（腐蝕）。

作為除電方法，具體而言，可舉出使水及/或清洗液與導電性材料接觸之方法。

使水及/或清洗液與導電性材料接觸之接觸時間為 0.001~1 秒鐘為較佳，

0.01~0.1 秒鐘為更佳。

作為樹脂，例如可舉出高密度聚乙烯 (HDPE)、高密度聚丙烯 (PP)、6,6-尼龍、四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯與全氟烷基烯醚的共聚物 (PFA)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、乙烯·氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、乙烯·四氟化乙烯共聚物 (ETFE) 及四氟化乙烯·六氟化丙烯共聚物 (FEP)。

作為導電性材料，可舉出不銹鋼、金、鉑、鑽石及玻璃碳。

【0162】 基板的清洗方法具有：清洗液製造步驟 A、清洗步驟 B、回收在清洗步驟 B 中使用之清洗液的排液之排液回收步驟 C、使用所回收之清洗液的排液清洗新準備之具備特定層之基板之清洗步驟 D 及回收在上述清洗步驟 D 中所使用之上述清洗液的排液之排液回收步驟 E，亦可以為反覆實施上述清洗步驟 D 及上述排液回收步驟 E 來回收上述清洗液的排液之基板的清洗方法。

【0163】 上述基板的清洗方法中，關於清洗液製造步驟 A 及清洗步驟 B 的態樣如上述。又，再利用上述排液之態樣中亦具有上述粗大粒子去除步驟 H 以及除電步驟 I 及 J 為較佳。

【0164】 使用回收之清洗液的排液實施基板的清洗之清洗步驟 D 的態樣如作為清洗步驟 B 記載。

排液回收步驟 C、E 中的排液回收機構並無特別限制。回收之排液保存於上述除電步驟 J 中上述容器為較佳，此時亦可以進行與除電步驟 J 相同的除電步驟。又，亦可以設置對回收之排液實施過濾等而去除雜質之步驟。

[實施例]

【0165】 以下，依據實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下實

施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等只要不脫離本發明的主旨便能夠適當變更。因此，本發明的範圍並非係藉由以下所示之實施例限定地解釋者。

【0166】 [實施例 1~26、比較例 1~5]

[清洗液的製備]

貯備表 1 中所記載之各成分，以表 1 中所記載之摻合比率添加並且混合，依據需要添加鹽酸或氫氧化四甲銨（TMAH），以使清洗液的 pH 成為表 1 中所記載之數值，製備了實施例及比較例的各清洗液。各清洗液中所包含之各種成分的含量（均為質量基準）如表示所記載。

用於製備各清洗液之各種成分均係分類成半導體等級者或分類成以其為基準之高純度等級者。

【0167】 <成分>

以下示出表 1 中所記載之各種成分。

【0168】 （脛胺化合物）

- HA：脛胺

【0169】 （成分 A）

- A-1：2-（2-胺基乙氧基）乙醇
- A-2：2-（2-胺基乙基胺基）乙醇
- A-3：2,2'-氧基雙（乙胺）
- A-4：二仲乙三胺

【0170】 （水）

- 去離子水（DIW）

【0171】 (醇)

- 己二醇
- 2-乙氧基乙醇
- 1,3-丁二醇
- 甘油
- 2,4-戊烷二醇

【0172】 (唑化合物)

- BTA：1H-苯并三唑
- TTA：甲苯基三唑
- 1H-TA：1H-四唑
- Irgamet 42：2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}雙乙

醇

- 5MBTA：5-甲基-1H-苯并三唑

【0173】 (四級銨氫氧化物)

- TMAH：氫氧化四甲銨
- BzTMAH：苄基三甲基氫氧化銨
- TBAH：四丁基氫氧化銨

【0174】 (其他成分)

- B-1：4-甲基-1,3-戊二烯 (成分 B)
- B-2：4-甲基-3-戊烯-2-醇 (成分 B)
- B-3：2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁咁 (成分 B)
- B-4：異丁烯 (成分 B)

- B-5：(E)-2-甲基-1,3-戊二烯（成分 B）
- B-6：2,2,4-三甲基氧雜環丁烷（成分 B）
- C-1：2-胺基乙醇（成分 C）
- C-2：乙二胺（成分 C）

【0175】 [評價]

〔清洗性能〕

準備了在基板（Si）上積層有厚度 100nm 的 SiO₂ 膜之積層體。對該積層體，將 TiN 金屬硬遮罩作為遮罩並且藉由含有氟之氣體實施電漿蝕刻，對 SiO₂ 膜進行 50nm 左右的蝕刻，藉此製造了形成有 2cm 四方的網格狀圖案之評價試驗用試驗片。若用 X 射線光電分光分析法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）解析經蝕刻之底面，則檢測到推測為來自於乾式蝕刻殘渣之氟。推測為藉由使用含有上述氟之氣體之電漿蝕刻來形成之乾式蝕刻殘渣為具有來自於 SiO₂ 的 Si 及 O 以及來自於蝕刻氣體的 C 及 F 之有機/無機混合殘渣。

【0176】 接著，以如下順序評價了各各清洗液的清洗性能。

在容積 500mL 的玻璃燒杯中填充了 200mL 的清洗液。使用攪拌子進行攪拌並且將清洗液的溫度提高至 65°C。接著，進行攪拌並且將在上述中製作之試驗片浸漬於液溫 65°C 的清洗液中直至經既定清洗時間，藉此清洗了試驗片。在將試驗片浸漬於清洗液之期間，以去除了試驗片的殘渣之一側的表面與攪拌子對向之方式使用 4 英吋長的塑膠製鎖定鑷子保持試驗片。

【0177】 經既定清洗時間之後，立即從清洗液取出試驗片，填充於容量 500mL 的塑膠燒杯中，放入穩定地進行攪拌之 400mL 的 DI 水（水溫 20°C）

中。將試驗片浸漬於 DI 水中 30 秒鐘之後，立即取出試驗片，在 20°C 的 DI 水流下經 30 秒鐘進行了沖洗。

繼而，藉由將試驗片暴露於氮氣流，吹掉附著於試驗片的表面之液滴，乾燥了試驗片的表面。

在該氮氣乾燥步驟之後，從塑膠製鑷子的保持部分卸下試驗片，將試驗片以元件面朝上放入帶有蓋之塑膠製保管箱中，進行保管。

【0178】 使用 XPS 裝置 (Ulvac-PHI 製、產品名稱 QuanteraSXM) 進行所獲得之試驗片的表面的組成分析，測量了來自於試驗片的表面中的乾式蝕刻殘渣的氟原子的含量 (原子%)。

關於各清洗液，從 30 秒鐘至 300 秒鐘每 10 秒鐘變更清洗時間，實施上述清洗試驗，求出了清洗後的試驗片的表面中的氟原子量的含量為 1 原子%以下之清洗時間中最短時間 (以下，稱為“清洗完成時間”)。

從所獲得之清洗完成時間，依據下述評價標準，評價了各清洗液的清洗性能 (乾式蝕刻殘渣的去除性能)。可以說清洗液的清洗完成時間愈短，其清洗液的清洗性能愈優異。再者，實施了上述電漿蝕刻之清洗前的試驗片的表面中的氟原子量的含量為 4~5 原子%。

【0179】 (清洗性能評價標準)

- A：清洗完成時間小於 90 秒鐘。
- B：清洗完成時間為 90 秒鐘以上且小於 120 秒鐘。
- C：清洗完成時間為 120 秒鐘以上且小於 150 秒鐘。
- D：清洗完成時間為 150 秒鐘以上且 300 秒鐘以下。
- E：即使藉由上述清洗試驗進行 300 秒鐘的清洗，試驗片的表面中的氟

原子量的含量亦無法低於上述基準值。

【0180】〔溶解抑制性能〕

在市售的矽晶圓（直徑：12 英吋）的一者表面上準備了形成由金屬鈷構成之膜（Co 膜）之基板。作為 Co 膜的具體的形成方法，首先藉由 CVD 法形成厚度 10nm 的 Co 膜，接著藉由電鍍法形成了厚度合計為 5000nm 之 Co 膜。使用實施例及比較例的各清洗液，進行了所獲得之 Co 膜的清洗處理。具體而言，在實施例及比較例的清洗液中浸漬 Co 膜 60 分鐘之後，實施 2 次浸漬於純水 15 秒鐘之沖洗處理，繼而，藉由氮氣乾燥了基板。依據清洗液中的浸漬前後的 Co 膜的膜厚差，算出了溶解速度（Å/min）。

【0181】 在市售的矽晶圓（直徑：12 英吋）的一個表面上分別準備了形成由 W 構成之膜（W 膜）、由 TiN 構成之膜（TiN 膜）及由 AlO_x 構成之膜（AlO_x 膜）之基板。作為各膜的具體的形成方法，首先藉由 ALD 法形成厚度 5nm 的膜，接著藉由 CVD 法形成了厚度合計為 5000nm 之膜。接著，與上述相同地，將各基板浸漬於各清洗液中測量了各膜的溶解速度（Å/min）。

藉由測量之各膜的溶解速度，評價了清洗液的溶解抑制性能。

【0182】 再者，形成於基板上之各膜的厚度藉由以下的方法來測量。

Co 膜、W 膜及 TiN 膜的厚度使用熒光 X 射線分析裝置（Rigaku Corporation 製“AZX400”）並且藉由熒光 X 射線分析法（XRF：X-ray Fluorescence 法）來測量。

AlO_x 膜的厚度使用橢圓偏光術（分光橢圓偏振計、產品名稱“Vase”、J.A. Woollam Japan Co., Inc. 製），在測量範圍 250-1000nm、測量角度 70 度

及 75 度的條件下進行了測量。

將各測量結果一併示於表 1 中。

【0183】 以下，在表 1 中示出了各實施例及各比較例中的清洗液的組成及各評價結果。

表中，與“(%)”的表述係以質量%表示相對於清洗液的總質量之其成分的含量的比率者。

表中，“比率 1”欄以質量比表示各清洗液中的羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之比率（羥胺化合物/成分 A）。

“清洗液 pH”一欄示出使用 pH 計測量之各清洗液的 25°C 下的 pH。

【0184】 [表 1]

| 表 1 | 清洗液 組成 | | | | | | | | | | | | 清洗液 pH | 評價 | | | | | |
|--------|--------|------------|--------------|------|-------|----------------|------------|------|-----|---------|-----|------|--------|------|---------------------|------|-----|------|------|
| | HA (%) | 成分 A | | 比率 1 | 水 (%) | 醇 | | 唑化合物 | | 四級銨氫氧化物 | | 其他成分 | | 清洗性能 | 溶解速度 (Å/min · 65°C) | | | | |
| | | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | | | (%) | Co | W | TiN | AlOx |
| 實施例 1 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 11.7 | 4.4 | 2.5 | 42.9 | |
| 實施例 2 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 9.9 | 5.4 | 2.3 | 32.5 | |
| 實施例 3 | 10.0 | A-4 | 0.19 | 52.6 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 13.0 | 5.4 | 3.0 | 41.4 | |
| 實施例 4 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | 10.0 | B | 8.5 | 4.0 | 1.7 | 20.5 | |
| 實施例 5 | 10.0 | A-3 | 0.53 | 18.9 | 75.0 | 2-乙氧基乙醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | C | 8.5 | 5.9 | 3.0 | 38.0 | |
| 實施例 6 | 10.0 | A-2 A-3 | 0.20 0.20 | 25.0 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | 9.9 | B | 7.3 | 4.5 | 2.1 | 17.3 | |
| 實施例 7 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | B-1 | 0.001 | 10.5 | A | 9.1 | 5.1 | 2.3 | 39.8 |
| 實施例 8 | 10.0 | A-3 | 0.19 | 52.6 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | B-2 | 0.005 | 10.2 | A | 7.3 | 4.3 | 2.1 | 22.2 |
| 實施例 9 | 10.0 | A-3 | 0.19 | 52.6 | 80.0 | 己二醇 1,3-丁二醇 | 5.0 5.0 | | | | | | | 10.0 | A | 7.0 | 4.0 | 2.0 | 22.2 |
| 實施例 10 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 20.0 | 己二醇 | 70.0 | | | | | B-3 | 0.01 | 10.0 | A | 8.0 | 2.7 | 1.2 | 6.3 |
| 實施例 11 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 86.0 | 甘油 | 4.0 | | | | | B-4 | 0.02 | 10.9 | C | 12.1 | 4.5 | 2.0 | 51.5 |
| 實施例 12 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | B-5 | 0.05 | 11.0 | A | 9.3 | 4.5 | 2.1 | 62.1 |
| 實施例 13 | 11.0 | A-3 | 0.41 | 26.8 | 69.0 | 己二醇 | 20.0 | | | | | B-6 | 0.002 | 9.8 | A | 8.7 | 4.4 | 1.7 | 33.9 |
| 實施例 14 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 20.0 | 己二醇 | 70.0 | | | | | | | 10.5 | B | 7.6 | 2.4 | 1.0 | 5.6 |
| 實施例 15 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 86.0 | 甘油 | 4.0 | | | | | | | 10.5 | C | 11.4 | 4.6 | 2.8 | 50.5 |

【0185】 [表 2]

| 表 1 (續) | 清洗液 組成 | | | | | | | | | | | | | 清洗液 pH | 評價 | | | | |
|------------|-----------|------|------|-------|-------|----------|------|---------------|------------|---------|------|------|-------|-----------|----------|----------------------|-----|-----|------|
| | HA (%) | 成分 A | | 比率 1 | 水 (%) | 醇 | | 唑化合物 | | 四級銨氫氧化物 | | 其他成分 | | | 清洗 性能 | 溶解速度 (Å/min、65°C) | | | |
| | | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | Co | W |
| 實施例 16 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 84.9 | 己二醇 | 10.0 | | | TMAH | 0.11 | | | 10.8 | A | 7.5 | 2.4 | 1.5 | 55.7 |
| 實施例 17 | 7.0 | A-3 | 0.41 | 17.1 | 77.9 | 1,3-丁二醇 | 15.0 | | | BzTMAH | 0.07 | | | 10.9 | B | 4.5 | 2.4 | 1.2 | 59.7 |
| 實施例 18 | 11.0 | A-2 | 0.58 | 19.0 | 68.6 | 己二醇 | 20.0 | 1H-BTA | 0.2 | TBAH | 0.12 | B-5 | 0.05 | 11.0 | A | 3.8 | 4.0 | 1.5 | 60.7 |
| 實施例 19 | 10.0 | A-3 | 0.38 | 26.3 | 74.8 | 己二醇 | 15.0 | TTA | 0.2 | | | | | 10.2 | B | 2.1 | 3.1 | 1.4 | 40.2 |
| 實施例 20 | 10.0 | A-3 | 0.38 | 26.3 | 74.8 | 己二醇 | 15.0 | TTA 1H-BTA | 0.1 0.1 | | | | | 11.0 | B | 1.9 | 3.3 | 1.2 | 63.2 |
| 實施例 21 | 8.0 | A-3 | 0.27 | 29.6 | 76.8 | 2,4-戊烷二醇 | 15.0 | 1H-TA | 0.2 | | | | | 9.8 | C | 2.9 | 3.2 | 1.9 | 36.2 |
| 實施例 22 | 9.0 | A-3 | 0.24 | 37.5 | 70.8 | 己二醇 | 20.0 | Irgamet 42 | 0.2 | | | | | 9.5 | B | 2.0 | 2.8 | 1.0 | 30.2 |
| 實施例 23 | 8.0 | A-3 | 0.09 | 88.9 | 77.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 9.8 | B | 11.5 | 4.6 | 3.9 | 24.5 |
| 實施例 24 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | C-1 | 0.005 | 11.0 | A | 9.0 | 4.0 | 2.5 | 62.1 |
| 實施例 25 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | C-2 | 0.005 | 11.0 | A | 9.3 | 4.4 | 2.2 | 62.1 |
| 實施例 26 | 10.0 | A-4 | 1.20 | 8.3 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 10.8 | B | 14.2 | 4.0 | 1.9 | 57.8 |
| 比較例 1 | 10.0 | - | - | - | 74.6 | 己二醇 | 15.0 | | | | | C-1 | 0.36 | 10.5 | C | 11.8 | 6.6 | 5.2 | 40.9 |
| 比較例 2 | - | A-2 | 0.58 | - | 85.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 10.6 | E | 10.2 | 4.0 | 1.7 | 55.6 |
| 比較例 3 | 2.0 | A-2 | 0.72 | 2.8 | 48.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | | 10.1 | E | 11.3 | 6.3 | 0.1 | 25.6 |
| 比較例 4 | 10.0 | A-2 | 0.03 | 333.3 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | | 9.3 | B | 10.3 | 9.1 | 5.4 | 20.7 |
| 比較例 5 | 20.0 | A-1 | 15.0 | 1.3 | 79.5 | - | | 5MBTA | 0.5 | | | | | 11.7 | B | 6.1 | 6.8 | 7.2 | 67.2 |

【0186】 由表 1 的結果確認到，本清洗液相對於各比較例的清洗液，本發明的效果更優異。

【0187】 與清洗液中所包含之醇為單醇之情況相比，確認到在清洗液中所包含之醇為多元醇之情況下，對含 TiN 層之溶解抑制性能更優異（實施例 2 及 5 的比較等）。

確認到在清洗液含有 2 種以上的由上述式(2)表示之多元醇之情況下，清洗性能更優異（實施例 2 及 9 的比較等）。

【0188】 確認到在清洗液含有四級銨氫氧化物之情況下，對清洗性能以及含 Co 層、含 W 層及/或含 TiN 層之溶解抑制性能的至少任一個更優異（實施例 1、2 及 16~18 的比較等）。

確認到在清洗液含有成分 B 之情況下，清洗性能更優異（實施例 1、2、7、8 及 10~13 的比較等）。

確認到在清洗液含有成分 C 之情況下，清洗性能更優異（實施例 1、24 及 25 的比較等）。

【符號說明】

【0189】

1:基板

2:金屬層

3:蝕刻停止層

4:層間絕緣膜

5:金屬硬遮罩

6:孔

10:積層體

11:內壁

11a:截面壁

11b:底壁

12:乾式蝕刻殘渣

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種半導體器件用清洗液，其含有：

選自包括脛胺及脛胺鹽之群組中之至少 1 個之脛胺化合物；

由下述式 (1) 表示之成分 A；及

水，其中

前述脛胺化合物的含量與前述成分 A 的含量之質量比為 5~200，



式 (1) 中，X 表示-NR-或-O-，R 表示氫原子或取代基，Y 表示羥基或一級胺基。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之清洗液，其還含有醇。

【請求項 3】

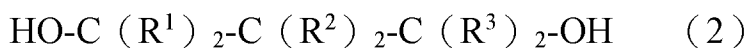
如請求項 2 所述之清洗液，其中

前述醇包含具有 2 個以上的羥基之多元醇。

【請求項 4】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含由下述式 (2) 表示之化合物，



式 (2) 中，R¹、R² 及 R³ 表示氫原子、羥基或可以具有羥基之烷基，但是，複數個 R¹、複數個 R² 及複數個 R³ 的各自可以彼此相同亦可以不同。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之清洗液，其中

前述醇含有 2 種以上的由前述式 (2) 表示之化合物。

【請求項 6】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含選自包括 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及己二醇之群組中之至少 1 個。

【請求項 7】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含己二醇。

【請求項 8】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 包含選自包括 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)及 2-(2-胺基乙氧基)乙醇之群組中之至少 1 個。

【請求項 9】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 包含 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)。

【請求項 10】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 的含量相對於前述清洗液的總質量為 0.1~1 質量%。

【請求項 11】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有唑化合物。

【請求項 12】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有四級銨氫氧化物。

【請求項 13】

如請求項 12 所述之清洗液，其中

前述四級銨氫氧化物所具有之取代為四級銨陽離子之 4 個烴基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烴基。

【請求項 14】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有成分 B，前述成分 B 為選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個，

在前述組成物含有 1 種前述成分 B 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 B 的含量為 0.1 質量%以下，

在前述組成物含有 2 種以上的前述成分 B 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 B 的各自的含量為 0.1 質量%以下。

【請求項 15】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有成分 C，前述成分 C 為選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 個，

在前述組成物含有 1 種前述成分 C 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 C 的含量為 5.0 質量%以下，

在前述組成物含有 2 種以上的前述成分 C 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 C 的各自的含量為 2.5 質量%以下。

【請求項 16】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 8~14。

【請求項 17】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 9~12。

【請求項 18】

一種半導體基板的清洗方法，其具有：

清洗步驟，使用請求項 1 至請求項 17 之任一項所述之清洗液來清洗具
備金屬層之半導體基板。

【請求項 19】

如請求項 18 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述金屬層含有鎢，

藉由前述清洗步驟來去除附著於前述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

【請求項 20】

如請求項 18 或請求項 19 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述半導體基板具有含有鈷或氮化鈦之層，

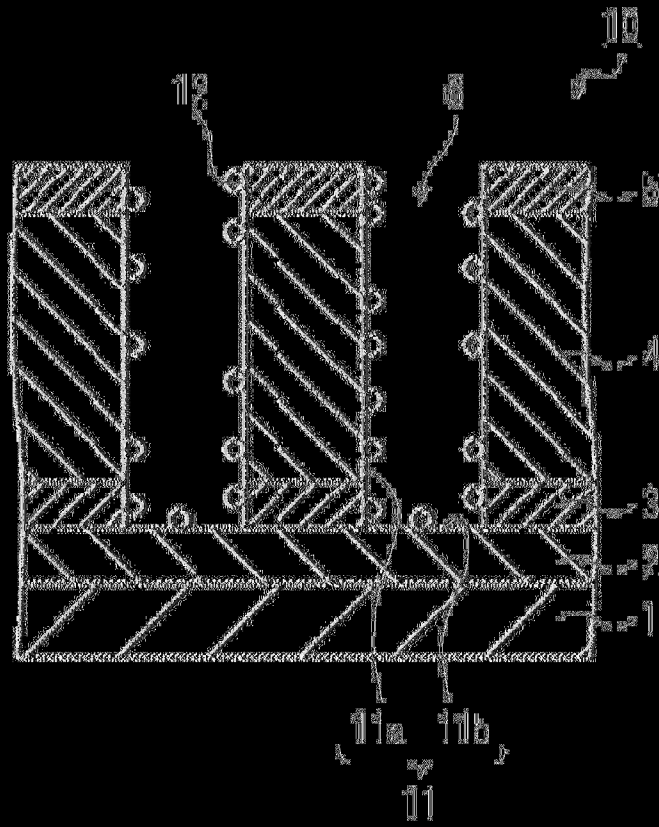
藉由前述清洗步驟來去除附著於前述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

【請求項 21】

如請求項 18 或請求項 19 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述半導體基板具有由氧化鋁構成之蝕刻停止層，

藉由前述清洗步驟來去除前述蝕刻停止層中的至少一部分。

(發明圖式)



(圖1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】清洗液、半導體基板的清洗方法

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID AND METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種清洗液及半導體基板的清洗方法。

【先前技術】

【0002】 使用光微影技術，在基板上形成微細的電子電路圖案來製造 CCD (Charge-Coupled Device, 電荷耦合器件) 及記憶體等半導體器件。半導體器件例如藉由在基板上配置作為配線材料之金屬層及具有蝕刻停止膜及層間絕緣膜之積層體，在該積層體上形成光阻膜，並實施光微影步驟及乾式蝕刻步驟（例如，電漿蝕刻處理）來製造。

具體而言，在光微影步驟中，將所獲得之光阻膜作為遮罩，藉由乾式蝕刻處理對基板上的金屬層及/或層間絕緣膜進行蝕刻。

此時，來自於金屬層及/或層間絕緣膜等的殘渣有時附著於基板、金屬層及/或層間絕緣膜。為了去除該附著之殘渣，通常多為進行使用處理液之清洗。

又，關於蝕刻時用作遮罩之光阻膜，之後藉由基於灰化 (Ashing) 的乾式方法 (乾灰化) 或濕式方法等而從積層體去除。使用乾灰化方法來去除阻劑之積層體中有時附著來自於光阻膜等的殘渣。為了去除該附著之殘渣，

通常多為進行使用處理液之清洗。另一方面，作為用於去除光阻膜的濕式方法，可舉出使用處理液來去除光阻膜之態樣。

如上所述，處理液在半導體器件製造步驟中用於去除殘渣（蝕刻殘渣及灰化殘渣）及/或光阻膜等。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中揭示有一種清洗液，其為具備含有 1 個以上的特定的金屬之金屬硬遮罩之基板的清洗液，前述清洗液含有選自羥胺及羥胺鹽中之至少 1 種羥胺化合物及水。

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2017/099211 號

【0005】 本發明人參閱專利文獻 1 中所記載之清洗液，對半導體器件中所使用之清洗液進行探討之結果，明確了在對含有成為配線材料及/或插塞材料之鎢之金屬層之溶解抑制性能及乾式蝕刻殘渣的清洗性能中尚有進一步改善的空間。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題在於提供一種半導體器件用清洗液，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異。

又，本發明的課題還在於提供一種半導體基板的清洗方法。

【0007】 為了解決上述課題，本發明人進行苦心探討之結果，發現了藉由以下構成能夠解決上述課題。

【0008】 [1] 一種半導體器件用清洗液，其含有：

選自包括羥胺及羥胺鹽之群組中之至少 1 個之羥胺化合物；

由後述之式 (1) 表示之成分 A；及

水，其中

上述脛胺化合物的含量與上述成分 A 的含量之質量比為 5~200。

〔2〕如〔1〕所述之清洗液，其還含有醇。

〔3〕如〔2〕所述之清洗液，其中

上述醇包含具有 2 個以上的羥基之多元醇。

〔4〕如〔2〕或〔3〕所述之清洗液，其中

上述醇包含由後述之式（2）表示之化合物。

〔5〕如〔4〕所述之清洗液，其中

上述醇含有 2 種以上的由後述之式（2）表示之化合物。

〔6〕如〔2〕至〔5〕之任一項所述之清洗液，其中

上述醇包含選自包括 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及己二醇之群組中之至少 1 個。

〔7〕如〔2〕至〔6〕之任一項所述之清洗液，其中

上述醇包含己二醇。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 包含選自包括 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)及 2-(2-胺基乙氧基)乙醇之群組中之至少 1 個。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 包含 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之清洗液，其中

上述成分 A 的含量相對於上述清洗液的總質量為 0.1~1 質量%。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之清洗液，其還含有唑化合物。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之清洗液，其還含有四級銨氫氧化物。

〔13〕如〔12〕所述之清洗液，其中
上述四級銨氫氧化物所具有之取代為四級銨陽離子之 4 個烴基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烴基。

〔14〕如〔1〕至〔13〕之任一項所述之清洗液，其還含有成分 B，上述成分 B 為選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個，在上述清洗液含有 1 種上述成分 B 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 B 的含量為 0.1 質量%以下，在上述清洗液含有 2 種以上的上述成分 B 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 B 的各自的含量為 0.1 質量%以下。

〔15〕如〔1〕至〔14〕之任一項所述之清洗液，其還含有成分 C，上述成分 C 為選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 個，在上述清洗液含有 1 種上述成分 C 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 C 的含量為 5.0 質量%以下，在上述清洗液含有 2 種以上的上述成分 C 之情況下，相對於上述清洗液的總質量之上述成分 C 的各自的含量為 2.5 質量%以下。

〔16〕如〔1〕至〔15〕之任一項所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 8~14。

〔17〕如〔1〕至〔16〕之任一項所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 9~12。

〔18〕一種半導體基板的清洗方法，其具有：

清洗步驟，使用〔1〕至〔17〕之任一項所述之清洗液來清洗具備金屬層之半導體基板。

〔19〕如〔18〕所述之半導體基板的清洗方法，其中

上述金屬層含有鎢，藉由上述清洗步驟來去除附著於上述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

〔20〕如〔18〕或〔19〕所述之半導體基板的清洗方法，其中

上述半導體基板具有含有鈷或氮化鈦之層，藉由上述清洗步驟來去除附著於上述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

〔21〕如〔18〕至〔20〕之任一項所述之半導體基板的清洗方法，其

中

上述半導體基板具有由氧化鋁構成之蝕刻停止層，藉由上述清洗步驟來去除上述蝕刻停止層中的至少一部分。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，能夠提供一種半導體器件用清洗液，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異。

又，本發明能夠提供一種半導體基板的清洗方法。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 係表示作為半導體基板的清洗方法的清洗對象物之積層體的一例之剖面示意圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載之構成要件的說明有時根據本發明的代表性的實施態樣來完成，但是本發明並不限於該等的實施態樣。

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

在本說明書中稱為“準備”時，除了合成及調合特定的材料等而具備以外，亦包含藉由購入等獲得特定的材料者。

在本說明書中，當某一成分存在 2 種以上之情況下，該成分的“含量”係指該等 2 種以上的成分的總含量。

【0012】 在本說明書中，“ppm”係指“parts-per-million (10^{-6})，百萬分之一”，

“ppb”係指“parts-per-billion (10^{-9})，十億分之一”，“ppt”係指“parts-per-trillion (10^{-12})，萬億分之一”。

在本說明書中，1Å (Angstrom) 相當於 0.1nm。

本說明書中的基團 (原子團) 的標記中，未標註經取代及未經取代之標記係在不損害本發明的效果之範圍內與不具有取代基者一同還包含具有取代基者之標記。例如“烴基”不僅包含不具有取代基之烴基 (未經取代之烴基)，亦包含具有取代基之烴基 (經取代的烴基)。在此，關於各化合物的含義亦相同。

在本說明書中，“光”係指光化射線或放射線。又，在本說明書中，“放射線”係指例如以水銀燈的明線光譜、準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫

外線 (EUV 光)、X 射線或電子束。在本說明書中，“曝光”只要沒有特別說明，不僅包括水銀燈、以準分子雷射為代表之基於遠紫外線、X 射線或 EUV 光之曝光，基於電子束或離子束等粒子束之描繪亦包括在曝光中。

【0013】 [清洗液]

本發明的清洗液（以下，亦記載為“本清洗液”。）含有選自包括脛胺及脛胺鹽之群組中之 1 種以上的脛胺化合物、由後述之式（1）表示之成分 A 及水，脛胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比為 5~200。

本發明人發現了，在清洗液含有上述成分的組合之情況下，對含有鎢之金屬層之溶解抑制性能優異並且乾式蝕刻殘渣的清洗性能優異，從而完成了本發明。

以下，在清洗液或清洗方法中，將對含有鎢之金屬層（含 W 層）之溶解抑制性能及乾式蝕刻殘渣的清洗性能中的任一個優異者亦稱為“本發明的效果優異”。

【0014】 以下，對本清洗液中所含有之各成分進行說明。

【0015】 [脛胺化合物]

本清洗液含有選自包括脛胺及脛胺鹽之群組中之至少 1 個之脛胺化合物。

再者，在本說明書中，“脛胺”係指未經取代脛胺（ NH_2OH ）。

【0016】 作為脛胺鹽，可舉出無機酸鹽或有機酸鹽，Cl、S、N 或 P 等非金屬原子能夠與氫原子鍵結之無機酸鹽為較佳，鹽酸、硫酸或硝酸中的任一種酸的鹽為更佳。作為具體的脛胺的無機酸鹽，可舉出硝酸脛胺、硫酸脛胺、鹽酸脛胺及磷酸脛胺以及該等的混合物。

又，亦能夠使用脛胺的有機酸鹽，例如可舉出脛基銨檸檬酸鹽、脛基銨草酸鹽及脛基銨偏二氟。

作為脛胺化合物，在本發明的效果更優異之方面而言，脛胺或硫酸脛胺為較佳，脛胺為更佳。

【0017】 脛胺化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

脛胺化合物的含量例如相對於清洗液的總質量為 0.1~30 質量%，在本發明的效果更優異之方面而言，0.3~20 質量%為較佳，1~15 質量%為更佳。

【0018】 [成分 A]

本清洗液含有由下述式 (1) 表示之成分 A。



式(1)中，X 表示-NR-或-O-，R 表示氫原子或取代基，Y 表示脛基(-OH)或一級胺基(-NH₂)。

【0019】 作為由 R 表示之取代基，例如可舉出經取代或未經取代的脛基，經取代或未經取代的烷基為較佳。上述脛基及烷基可以為直鏈狀、支鏈狀或環狀中的任一種。上述脛基及烷基的碳數例如為 1~6，1~3 為較佳，1 或 2 為更佳。作為上述脛基及烷基可以具有之取代基，可舉出脛基及一級胺基。

作為 R，氫原子或可以具有脛基或一級胺基之碳數 1~3 的烷基為較佳，氫原子或可以具有脛基或一級胺基之乙基為更佳，氫原子為進一步較佳。

【0020】 成分 A 所具有之胺基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，

1 或 2 個為更佳，2 個為進一步較佳。

成分 A 所具有之羥基的數量例如為 0~4 個，0~2 個為較佳，1 或 2 個為更佳。

成分 A 所具有之胺基及羥基的數量的總計例如為 3~5 個，3 或 4 個為較佳，3 個為更佳。

【0021】 作為成分 A，例如可舉出 2-（2-胺基乙氧基）乙醇、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇、2,2'-氧基雙（乙胺）、二伸乙三胺、N,N-雙（2-羥乙基）乙二胺、2-[雙（2-胺基乙基）胺基]乙醇、N-甲基-N-（2-羥乙基）乙二胺及 N-乙基-N-（2-羥乙基）乙二胺。

其中，2-（2-胺基乙氧基）乙醇、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇、2,2'-氧基雙（乙胺）或二伸乙三胺為較佳，2-（2-胺基乙氧基）乙醇、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇或 2,2'-氧基雙（乙胺）為更佳，2-（2-胺基乙基胺基）乙醇或 2,2'-氧基雙（乙胺）為進一步較佳。

【0022】 成分 A 可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

成分 A 的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.03~5 質量%為更佳，0.1~1 質量%為進一步較佳。

【0023】 本清洗液中，羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比（羥胺化合物的含量/成分 A 的含量）為 5~200。對具體的機制雖不明確，但是藉由羥胺化合物及成分 A 的含量的比率在上述範圍內，能夠維持優異之乾式蝕刻殘渣的清洗性能並且更加提高對含 W 層之溶解抑制性能。

從上述觀點考慮，羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之質量比（羥胺化合物的含量/成分 A 的含量）為 3~100 為較佳，5~60 為更佳。

【0024】 (水)

本清洗液含有水。

作為水並無特別限制，能夠使用蒸餾水、去離子水及純水（超純水）。在幾乎不含有雜質且對半導體基板的製造步驟中的半導體基板的影響更少之方面而言，純水為較佳。

作為純水，減少無機陰離子及金屬離子等之去離子水（DIW）為較佳，來自於 Fe、Co、Na、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni 及 Zn 的金屬原子之離子濃度減少者為更佳。其中，在用於製備清洗液時，來自於水中的金屬原子之離子濃度為 ppt 等級或其以下（一形態中，金屬含有率小於 0.001 質量 ppt）為較佳。作為調節無機陰離子及金屬離子的含量的方法，使用過濾膜或離子交換膜之純化或基於蒸餾之純化為較佳。作為調節的方法，例如可舉出日本特開 2011-110515 號公報[0074]~[0084]段中所記載之方法及日本特開 2007-254168 號公報中所記載之方法。

【0025】 水的含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量例如為 1~95 質量%，10~90 質量%為較佳，30~85 質量%為更佳。

【0026】 再者，用於本發明的實施形態之水如上述般準備之水為較佳。上述水不僅用於清洗液而且還用於收容容器的清洗為較佳，亦用於清洗液的製造步驟、清洗液的成分測量及用於清洗液的評價的測量為較佳。

【0027】 [任意成分]

清洗液還可以含有除了上述成分以外的成分。以下，對清洗液能夠含有之任意成分進行說明。

【0028】 <醇>

本清洗液含有醇為較佳。

在本說明書中，醇係指具有至少 1 個羥基之化合物並且不包括成分 A、後述之唑化合物及後述之烷醇胺之化合物。

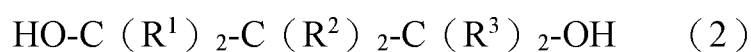
【0029】 作為醇，例如可舉出具有包含鏈狀或環狀脂肪族羥基之主鏈骨架及與主鏈骨架鍵結之至少 1 個羥基之化合物。在醇所具有之主鏈骨架中，構成鏈狀或環狀脂肪族羥基之甲烷二基（-CH₂-）的 1 個以上可以經雜原子取代。作為雜原子，例如可舉出-O-及-S-。

【0030】 醇所具有之羥基（醇性羥基）的個數並無特別限制。亦即，醇可以為具有 1 個羥基之單醇，亦可以為具有 2 個以上的羥基之多元醇。

作為醇，在對金屬層（尤其含 TiN 層）之溶解抑制性能更優異之方面而言，多元醇為較佳，其中，具有 2 個或 3 個羥基之多元醇為更佳，具有 2 個羥基之多元醇為進一步較佳。

又，醇的碳數並無特別限制，1~10 為較佳，2~8 為更佳，3~6 為進一步較佳。

【0031】 作為較佳的多元醇，可舉出由下述式（2）表示之化合物。



式（2）中，R¹、R² 及 R³ 表示氫原子、羥基或可以具有羥基之烷基。但是，複數個 R¹、複數個 R² 及複數個 R³ 的各自可以彼此相同亦可以不同。

【0032】 作為 R¹ 及 R³，氫原子、羥基或碳數 1~3 的未經取代烷基為較佳，氫原子、甲基或乙基為更佳，氫原子或甲基為進一步較佳。

作為 R²，氫原子、羥基或碳數 1~3 的未經取代烷基為較佳，氫原子、羥基或甲基為更佳，氫原子或甲基為進一步較佳。

作為式(2)中的 R^1 、 R^2 及 R^3 的組合，1~3 個為碳數 1~3 的未經取代烷基（更佳為甲基）、0 或 1 個為羥基並且剩餘部分為氫原子之組合為較佳。

【0033】 將醇中所包含之化合物的具體例示於以下。

多元醇中，作為由上述式(2)表示之化合物，例如可舉出 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、己二醇（2-甲基-2,4-戊烷二醇）及甘油。

作為除了由上述式(2)表示之化合物以外的多元醇，例如可舉出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、頻哪醇、1,3-環戊二醇、二乙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【0034】 作為單醇，例如可舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇（異丙醇）、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、2-戊醇、三級戊醇、1-己醇、烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇、4-戊烯-2-醇、環戊醇、環己醇及四氫糠醇等主鏈結構由脂肪族烴基構成之單醇以及乙二醇單烷基醚（例如 2-乙氧基乙醇等）、二乙二醇單烷基醚、三乙二醇單烷基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇單-n-丙基醚、二丙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚等主鏈結構具有醚基（-O-）之單醇。

【0035】 作為醇，1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇或己二醇為進一步較佳，1,3-丁二醇、2,4-戊烷二醇或己二醇為特佳，在本發明的效果更優異之方面而言，己二醇為最佳。

【0036】 醇可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有 2 種以上的由上述式 (2) 表示之化合物為較佳。

醇的含量並無特別限制，例如相對於清洗液的總質量為 1~90 質量%，3~80 質量%為較佳，4~70 質量%為更佳。

【0037】 <唑化合物>

本清洗液可以含有唑化合物。

唑化合物為包含至少 1 個氮原子且含有具有芳香族性之雜 5 員環之化合物。

唑化合物所具有之雜 5 員環中所含有之氮原子的個數並無特別限制，1~4 個為較佳，2~4 個為更佳。

【0038】 唑化合物可以在雜 5 員環上具有取代基。作為這種取代基，例如可舉出羥基、羧基、巰基、胺基及經取代或未經取代的烴基。又，當 2 個取代基在雜 5 員環上相鄰之情況下，該等 2 個取代基可以彼此鍵結而形成環。

作為雜 5 員環作為取代基具有之烴基，可舉出烷基（碳數 1~12 為較佳，碳數 1~6 為更佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，碳數 2~6 為更佳）、炔基（碳數 2~12 為較佳，碳數 2~6 為更佳）、芳基（碳數 6~18 為較佳，碳數 6~10 為更佳）及芳烷基（碳數 7~23 為較佳，碳數 7~11 為更佳）。

作為上述烴基所具有之取代基，例如可舉出羥基、羧基及-N(R_a)(R_b)。R_a及 R_b分別獨立地表示氫原子、烷基（碳數 1~6 為較佳，碳數 1~4 為更佳）或烴烷基（碳數 1~6 為較佳，碳數 1~4 為更佳）。

【0039】 作為雜5員環上的相鄰之2個取代基彼此鍵結而形成之環並無特別限制，芳香族環（可以為單環及多環中的任一個）為較佳，苯環為更佳。上述2個取代基彼此鍵結而形成之環可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如可舉出作為雜5員環所具有之烴基的取代基而例示者。

【0040】 作為唑化合物，例如可舉出構成唑環之原子中的1個為氮原子之咪唑化合物、構成唑環之原子中的2個為氮原子之吡唑化合物、構成唑環之原子中的1個為氮原子且另一個為硫原子之噻唑化合物、構成唑環之原子中的3個為氮原子之三唑化合物及構成唑環之原子中的4個為氮原子之四唑化合物。

【0041】 作為咪唑化合物，例如可舉出咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-巰基咪唑、4,5-二甲基-2-巰基咪唑、4-羥基咪唑、2,2'-雙咪唑、4-咪唑羧酸、組織胺及苯并咪唑。

【0042】 作為吡唑化合物，例如可舉出吡唑、4-吡唑羧酸、1-甲基吡唑、3-甲基吡唑、3-胺基-5-羥基吡唑、3-胺基吡唑及4-胺基吡唑。

【0043】 作為噻唑化合物，例如可舉出2,4-二甲基噻唑、苯并噻唑及2-巰基苯并噻唑。

【0044】 作為三唑化合物，例如可舉出具有在三唑環上相鄰之2個取代基彼此鍵結而形成苯環而成之苯并三唑骨架之化合物。

作為具有苯并三唑骨架之化合物，例如可舉出1H-苯并三唑、2H-苯并三唑以及在1H-苯并三唑或2H-苯并三唑的苯環及/三唑環上取代選自包括烷基（較佳為碳數1~8的烷基）、胺基、羥基、羧基、鹵素原子、芳基及組合該等而成之基團之群組中之至少1個取代基而成之化合物。

更具體而言，可舉出 1H-苯并三唑、2H-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑 (CAS 註冊編號：136-85-6)、甲苯基三唑 (CAS 註冊編號：29385-43-1)、5-胺基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、羧基苯并三唑 (例如、苯并三唑-5-羧酸及 4-羧基苯并三唑等)、5,6-二甲基苯并三唑、1-[N,N-雙(羥乙基)胺基乙基]苯并三唑、1-(1,2-二羧基乙基)苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]甲基苯并三唑以及 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}雙乙醇(產品名“IRGAMET 42”、BASF 公司製)。

作為除了具有苯并三唑骨架之化合物以外的三唑化合物，例如可舉出 1,2,4-三唑、3-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑及 1-甲基-1,2,3-三唑。

【0045】 作為四唑化合物，例如可舉出作為取代基具有未經取代四唑及羥基、羧基或經取代或未經取代的胺基之四唑。其中，作為胺基經取代時的取代基，碳數 1~6 的烷基為較佳，碳數 1~3 的烷基為更佳。

更具體而言，作為四唑化合物，例如可舉出 1H-四唑 (1,2,3,4-四唑)、5-甲基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑及 1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巰基四唑。

【0046】 作為唑化合物，三唑化合物或四唑化合物為較佳，選自包括 1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1H-四唑、5-胺基四唑、1H-苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、羧基苯并三唑及 2,2'-[{(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基}亞胺基]雙乙醇之群組中之至少 1 個為更佳，1H-四唑、1H-苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基三唑或 2,2'-[{(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基}亞胺

基]雙乙醇為進一步較佳。

再者，在本說明書中，上述唑化合物為包含該互變異構物者。

【0047】 唑化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

唑化合物的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5 質量%為更佳，0.1~3 質量%為進一步較佳。

【0048】 <鹼性化合物>

清洗液可以含有鹼性化合物。

鹼性化合物係指溶解於水時溶液的 pH 超過 7 之化合物。鹼性化合物具有作為調節清洗液的 pH 之 pH 調節劑的功能。

【0049】 作為鹼性化合物並無特別限制，例如可舉出四級銨化合物、氫氧化銨以及胺化合物（但是，上述成分 A 及上述唑化合物中所包含之化合物除外。）。

【0050】 （四級銨化合物）

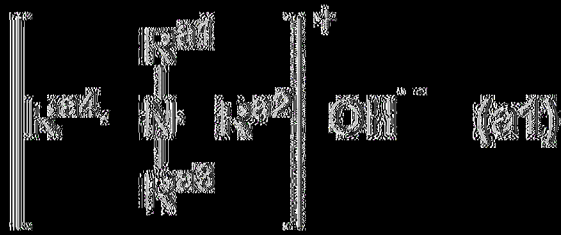
清洗液可以含有在分子內具有 1 個四級銨陽離子之化合物或作為其鹽之四級銨化合物。

四級銨化合物只要為具有在氮原子上 4 個烴基（較佳為烷基）取代而成之 1 個四級銨陽離子之化合物或其鹽，則並無特別限制。

作為四級銨化合物，例如可舉出四級銨氫氧化物、四級銨氟化物、四級銨溴化物、四級銨碘化物、四級銨的乙酸鹽及四級銨的碳酸鹽。

【0051】 其中，在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有四級銨氫氧化物為較佳，由下述式（a1）表示之化合物為更佳。

【0052】 [化學式 1]



〔0053〕 上述式 (a1) 中， $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分別獨立地表示碳數 1~16 的烷基、碳數 6~16 的芳基、碳數 7~16 的芳基或碳數 1~16 的雜環基。 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 中的至少 2 個可以彼此鍵結而形成環狀結構。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀或環狀中的任一種。

〔0054〕 作為四級銨氣氟化物，在 Co 耐蝕性更優異之方面而言，取代為四級銨陽離子之 4 個烷基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烷基為較佳。

亦即，上述式 (a1) 中的 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分別獨立地表示碳數 2~16 的烷基、碳數 6~16 的芳基、碳數 7~16 的芳基或碳數 1~16 的雜環基或者 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 中的至少 2 個彼此鍵結而形成環狀結構為較佳。

〔0055〕 作為由上述式 (a1) 表示之化合物，例如可舉出氣氟化四甲銨 (TMAACl)、氣氟化四乙銨 (TEAACl)、氣氟化四丙銨、四丁基氣氟化銨 (TBAACl)、氣氟化甲基三丙銨、氣氟化甲基三丁銨、氣氟化乙基三甲銨、氣氟化甲基三乙銨、氣氟化二甲基二乙銨、苯基三甲基氣氟化銨 (BzTMAACl)、氣氟化十六烷基三甲銨、氣氟化(2-羥乙基)三甲銨及氣氟化螺-(1,1')-聯吡咯啶銨。

其中，TEAACl、氣氟化四丙銨、TBAACl、氣氟化甲基三丙銨、氣氟化甲基三丁銨、氣氟化乙基三甲銨、氣氟化二甲基二乙銨、BzTMAACl、氣氟化十六烷基三甲銨、氣氟化(2-羥乙基)三甲銨或氣氟化螺-(1,1')-聯吡咯

啉鎊為較佳。

【0056】 四級銨化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有四級銨化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0057】 (氫氧化銨)

清洗液亦可以含有氫氧化銨 (NH_4OH) 作為鹼性化合物。

在清洗液含有氫氧化銨之情況下，該含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5.0 質量%為更佳。

【0058】 (胺化合物)

在本說明書中，胺化合物係指在分子內具有胺基之化合物並且不包括上述成分 A 及唑化合物中的任一個之化合物。

作為胺化合物，例如可舉出在分子內具有一級胺基 ($-\text{NH}_2$) 之一級胺、在分子內具有二級胺基 ($>\text{NH}$) 之二級胺、在分子內具有三級胺基 ($>\text{N}-$) 之三級胺及它們的鹽。

作為胺化合物的鹽，例如可舉出與選自包括 Cl、S、N 及 P 之群組中之至少 1 種非金屬與氫鍵結而成之無機酸的鹽，鹽酸鹽、硫酸鹽或硝酸鹽為較佳。

又，胺化合物為能夠在 1L 的水中溶解 50g 以上之水溶性胺為較佳。

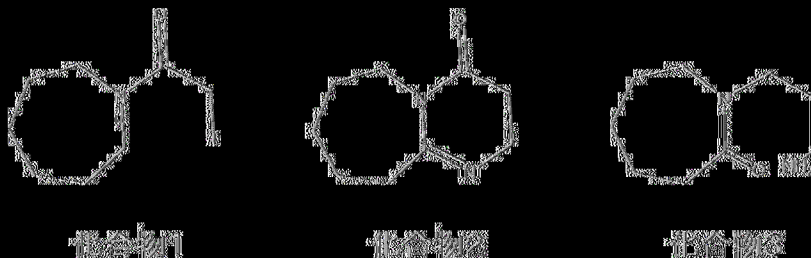
作為胺化合物，例如可舉出脂環式胺化合物、除了成分 A 以外的烷醇胺及除了該等化合物以外的其他胺化合物。

【0059】 脂環式胺化合物係指在胺化合物中的在分子內具有脂環(非

芳香環)結構之化合物。

作為脂環式胺化合物，例如可舉出 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯 (DIBU)、ε-己內醯胺、下述化合物 1、下述化合物 2、下述化合物 3、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、四氫糠胺、N-(2-胺基乙基)哌啶、經乙基哌啶、哌啶、2-甲基哌啶、反式-2,5-二甲基哌啶、順式-2,6-二甲基哌啶、2-哌啶甲醇、環己基胺及 1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬二烯。

[(0060)] [化學式 2]



[(0061)] 烷醇胺為在分子內具有至少 1 個胺基及至少 1 個烷基(較佳為經烷基)且除了成分 A 以外的胺化合物。

以下，簡稱為“烷醇胺”的表述係指不與成分 A 對應之烷醇胺。

[(0062)] 作為烷醇胺，例如可舉出具有含有鏈狀脂肪族經基之主鏈骨架、與主鏈骨架鍵結之至少 1 個胺基及與主鏈骨架鍵結之至少 1 個醇性經基之化合物。再者，上述主鏈骨架中，構成鏈狀脂肪族經基之甲烷二基(-CH₂-)的 1 個以上可以經雜原子取代。作為雜原子，例如可舉出 O、S 及 NCl，O 或 NCl 為較佳。

[(0063)] 烷醇胺所具有之胺基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，1 或 2 個為更佳，1 個為進一步較佳。

作為烷醇胺所具有之胺基，可以為一級胺基(-NH₂)、二級胺基(>NH)及三級胺基(>N-)中的任一個，但是烷醇胺具有選自包括一級胺基及二

級胺基之群組中之至少 1 個為較佳，烷醇胺所具有之胺基均為一級胺基或二級胺基為更佳。

胺基醇所具有之羥基的數量例如為 1~5 個，1~3 個為較佳，1 或 2 個為更佳。

【0064】 作為烷醇胺，例如可舉出 2-胺基乙醇、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、三羥甲基胺基甲烷 (Tris)、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、2-胺基-2-甲基-1,3-二丙醇、2-胺基-2-乙基-1,3-二丙醇及 2-(甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇。

【0065】 作為胺化合物中的除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的一級胺，例如可舉出甲基胺、乙胺、乙二胺、丙基胺、丙二胺、丁基胺、戊基胺、甲氧基乙胺及甲氧基丙基胺。

作為除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的二級胺，例如可舉出二甲基胺、二乙胺、二丙基胺及二丁基胺 (DBA)。

作為除了成分 A、脂環式胺化合物及烷醇胺以外的三級胺，例如可舉出三甲基胺、三乙胺及三丁基胺 (TBA)。

【0066】 -成分 C-

在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 種之成分 C 為較佳。

清洗液中的成分 C 的含量並無特別限制，在清洗液含有 1 種成分 C 之情況下，相對於清洗液的總質量為 20 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.00001 質量%以上為

較佳，0.001 質量%以上為更佳。

在清洗液含有 2 種以上的成分 C 之情況下，相對於清洗液的總質量之成分 C 的各自的含量為 10 質量%以下為較佳，2.5 質量%以下為更佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量之成分 C 的各自的含量為 0.00001 質量%以上為較佳，0.001 質量%以上為更佳。

【0067】 成分 C 可以僅使用乙二胺及 2-胺基乙醇中的一者，亦可以組合兩者而使用。

清洗液中的成分 C 的總含量並無特別限制，0.0001~20 質量%為較佳，0.001~5 質量%為更佳。

【0068】 胺化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。在清洗液含有胺化合物之情況下，其含量並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0069】 鹼性化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有鹼性化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳。

【0070】 <酸性化合物>

清洗液中作為 pH 調節劑可以包含酸性化合物。

酸性化合物可以為無機酸，亦可以為有機酸（但是，後述之螯合劑除外）。

作為無機酸，可舉出硫酸、鹽酸、乙酸、硝酸及磷酸，硫酸、鹽酸或乙酸為較佳。作為有機酸，可舉出甲酸、乙酸、丙酸及酪酸等低級（碳數 1

~4)脂肪族單羧酸。又，後述之螯合劑亦可以兼具作為酸性化合物的作用。

【0071】 酸性化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

關於酸性化合物的種類及含量，以清洗液的 pH 在後述之範圍內的方式適當選擇種類並調節含量即可。

【0072】 <成分 B>

在本發明的效果更優異之方面而言，清洗液含有選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 種之成分 B 為較佳。

在本發明的效果進一步優異之方面而言，作為成分 B 為選自包括 (E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個為較佳。

【0073】 清洗液中的成分 B 的含量並無特別限制，在清洗液含有 1 種成分 B 之情況下，相對於清洗液的總質量為 0.5 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.05 質量%以下為進一步較佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量為 0.0001 質量%以上為較佳，0.0005 質量%以上為更佳，0.001 質量%以上為進一步較佳。

在清洗液含有 2 種以上的成分 B 之情況下，相對於清洗液的總質量之成分 B 的各自的含量為 0.5 質量%以下為較佳，0.1 質量%以下為更佳，0.05 質量%以下為進一步較佳。下限並無特別限制，相對於清洗液的總質量之成分 B 的各自的含量為 0.0001 質量%以上為較佳，0.0005 質量%以上為更佳，

0.001 質量%以上為進一步較佳。

【0074】 成分 B 可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

清洗液中的成分 B 的總含量並無特別限制，0.0001~1 質量%為較佳，0.0005~0.2 質量%為更佳，0.001~0.1 質量%為進一步較佳。

【0075】 <有機溶劑>

清洗液可以含有除了上述成分以外的有機溶劑。

作為有機溶劑，親水性有機溶劑為較佳。本說明書中親水性有機溶劑係指 25°C 的條件下在 100g 的水中溶解 0.1g 以上之有機溶劑。作為親水性有機溶劑，在任意混合比例中亦能夠與水均勻地混合之有機溶劑為較佳。

作為除了上述成分以外的親水性有機溶劑，例如可舉出醯胺系溶劑、含硫系溶劑及酮系溶劑。

【0076】 作為醯胺系溶劑，例如可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮、2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺及六甲基磷醯三胺。

作為含硫系溶劑，例如可舉出二甲基砜、二甲基亞砜及環丁砜。

作為酮系溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮。

【0077】 上述有機溶劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量相對於清洗液的總質量為 0.001~20 質量%為較佳，0.01~10 質量%為更佳。

【0078】 <螯合劑>

清洗液可以含有螯合劑。

螯合劑為具有與金屬元素螯合化之功能之化合物，其結果具有去除蝕刻殘渣及灰化殘渣等殘渣之功能。

作為螯合劑，例如可舉出聚胺聚羧酸及聚羧酸。

【0079】 聚胺基聚羧酸係在 1 個分子中具有複數個胺基及複數個羧基之化合物，例如可舉出單或聚伸烷基多胺聚羧酸、聚胺基烷聚羧酸、聚胺基醇聚羧酸及羥基烷基醚多胺聚羧酸等。

更具體而言，作為聚胺基聚羧酸，可舉出丁二胺四乙酸、二伸乙三胺五乙酸（DTPA）、乙二胺四丙酸、三乙四胺六乙酸、1,3-二胺基-2-羥基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、丙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸（EDTA）、反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸（Cy-DTA）、乙二胺二乙酸、乙二胺二丙酸、1,6-六亞甲基-二胺-N,N,N',N'-四乙酸、N,N-雙（2-羥基苄基）乙二胺-N,N-二乙酸、二胺基丙烷四乙酸、1,4,7,10-四氮雜環十二烷-四乙酸、二胺基丙醇四乙酸及（羥乙基）乙二胺三乙酸。

【0080】 聚羧酸係在 1 個分子中具有複數個羧酸基之化合物。但是，上述聚胺基聚羧酸不包括在聚羧酸中。

作為聚羧酸，例如可舉出丙二酸、順丁烯二酸、丁二酸、蘋果酸、酒石酸及檸檬酸。

【0081】 清洗液可以含有除了上述以外的其他螯合劑。作為其他螯合劑，例如可舉出選自包括具有雙胍基之化合物及其鹽之群組中之至少 1 種雙胍化合物。

又，作為螯合劑，亦能夠使用日本特表 2017-504190 號公報中所記載之螯合劑，上述文獻中所記載之內容被編入本說明書中。

【0082】 螯合劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有螯合劑之情況下，螯合劑的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~10 質量%為較佳。

【0083】 <含氟化合物>

清洗液可以含有含氟化合物。

作為含氟化合物，例如可舉出氫氟酸（氟酸）、氟化銨、氟化四甲基銨及氟化四丁基銨，氫氟酸為較佳。

含氟化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有含氟化合物之情況下，其含量相對於清洗液的總質量為 0.01~5.0 質量%為較佳。

【0084】 <金屬成分>

清洗液可以含有含金屬成分。

作為金屬成分，可舉出金屬粒子及金屬離子。例如，稱為金屬成分的含量時，表示金屬粒子及金屬離子的總含量。清洗液可以含有金屬粒子及金屬離子中的任一者，亦可以含有兩者。

【0085】 作為金屬成分中所含有之金屬原子，例如可舉出選自包括 Ag、Al、As、Au、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sn、Sr、Ti 及 Zn 之群組中之金屬原子。

金屬成分可以含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上。

金屬粒子可以為單體亦可以為合金，金屬亦可以以與有機物結合之形

態存在。

金屬成分可以為不可避免地包含在清洗液所包含之各成分（原料）中之金屬成分，亦可以為在清洗液的製造、儲存及/或移送時不可避免地包含之金屬成分，還可以有意添加。

在清洗液含有金屬成分之情況下，金屬成分的含量相對於清洗液的總質量多為 0.01 質量 ppt~10 質量 ppm，0.1 質量 ppt~1 質量 ppm 為較佳，0.1 質量 ppt~100 質量 ppb 為更佳。

【0086】 清洗液中的金屬成分的種類及含量能夠藉由 ICP-MS（感應耦合電漿質譜：Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）法來測量。

ICP-MS 法中，作為測量對象之金屬成分的含量與其存在形態無關地進行測量。從而，作為測量對象之金屬粒子與金屬離子的總計質量作為金屬成分的含量來定量。

ICP-MS 法的測量中，例如能夠使用 Agilent Technologies Japan, Ltd 製、Agilent 8800 三重四極 ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry、半導體分析用、選項#200）及 Agilent 8900 以及 PerkinElmer Co.,Ltd.製 NexION350S。

【0087】 調節清洗液中的各金屬成分的含量方法並無特別限制。例如，藉由進行從清洗液及/或包含用於製備清洗液之各成分之原料去除金屬之公知的處理，能夠降低清洗液中的金屬成分的含量。又，藉由向清洗液添加包含金屬離子之化合物，能夠增加清洗液中的金屬成分的含量。

【0088】 <防腐劑>

清洗液可以含有防腐劑。

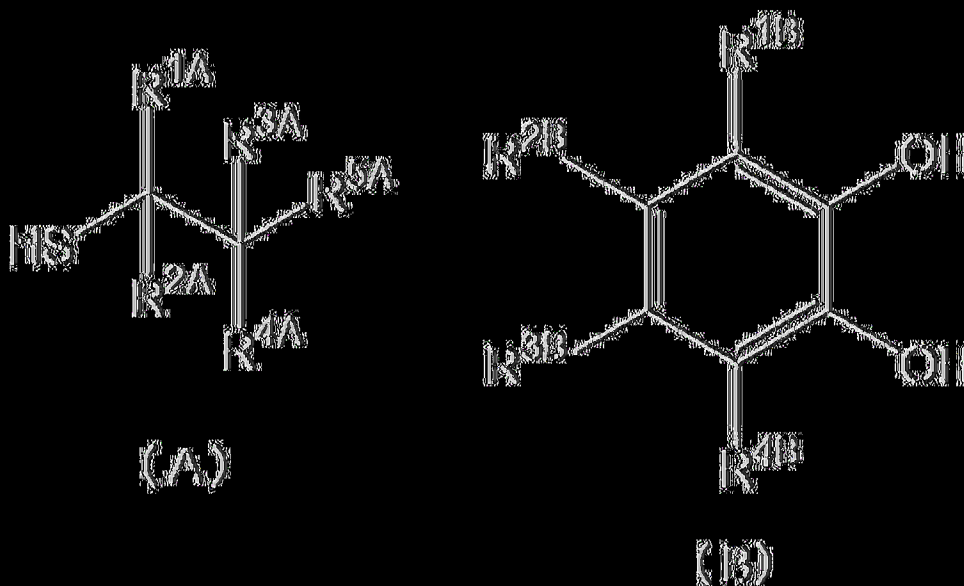
防腐劑藉由與成為半導體器件的配線等之金屬層(尤其含 W 層或含 Co 層)的表面配位而形成膜，具有防止因過度蝕刻等而引起之金屬層的腐蝕之功能。

再者，在本說明書中，上述唑化合物及螯合劑(具有螯合能力之化合物)不包括在防腐劑中。

【0089】 作為防腐劑，例如可舉出磷酸三甲苯酯、腺嘌呤、胞嘧啶、鳥嘌呤、胸腺嘧啶、磷酸酯抑制劑、丙硫醇、矽烷類、苯并羧酸類、雜環式氮抑制劑、抗壞血酸、硫脲、1,1,3,3-四甲基脲、脲、脲衍生物類、脲酸、乙基黃原酸鉀、甘胺酸、十二烷膦酸、亞胺基二乙酸、硼酸、氨基三醋酸、2,3,5-三甲基吡嘞、2-乙基-3,5-二甲基吡嘞、喹啉、乙醯吡咯、嗒嘞、組胺酸(histadine)、吡嘞、麩胱甘肽(還元型)、半胱胺酸、噻吩、巰基吡嘞 N-氧化物、硫胺 HCl、二硫化四乙胺甲硫醯基、抗壞血酸、兒茶酚、三級丁基鄰苯二酚、苯酚及五倍子酚。

【0090】 作為防腐劑，例如可舉出由下述式(A)表示之化合物及由下述式(B)表示之化合物。

【0091】 [化學式 3]



〔0092〕 上述式 (A) 中， $R^{1A} \sim R^{5A}$ 分別獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、羥基、羧基或者經取代或未經取代之胺基。但是，在結構中包含至少一個選自羥基、羧基及經取代或未經取代之胺基之基團。

上述式 (B) 中， $R^{1B} \sim R^{4B}$ 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之烷基。

〔0093〕 作為由式 (A) 表示之化合物，例如可舉出 1-硫甘油、L-半胱胺酸及巰丁二酸。

作為由式 (B) 表示之化合物，例如可舉出兒茶酚及三級丁基鄰苯二酚。

〔0094〕 防腐劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

在清洗液含有防腐劑之情況下，防腐劑的含量相對於清洗液的總質量為 0.01~5 質量% 為較佳，0.05~5 質量% 為更佳，0.1~3 質量% 為進一步較佳。

〔0095〕 防腐劑使用高純度的水準者為較佳，進一步純化而使用為更佳。

防腐劑的純化方法並無特別限制，例如可使用過濾、離子交換、蒸餾、

吸附純化、再結晶、再沉澱、升華及使用管柱的純化等公知的方法，亦能夠組合該等方法而應用。

【0096】 清洗液可以含有除了上述成分以外的添加劑。作為添加劑，例如可舉出界面活性劑、消泡劑、防銹劑及防腐劑。

【0097】 〔清洗液的物性〕

<pH>

在穩定發揮優異之乾式蝕刻殘渣的清洗性能之方面而言，本清洗液的 pH 為 7 以上為較佳。

從上述觀點考慮，清洗液的 pH 為 8~14 為更佳，9~12 為進一步較佳，9~11 為特佳。

清洗液的 pH 為使用公知的 pH 計在 25°C 下進行測量而獲得之值。

【0098】 <粗大粒子>

清洗液實質上不包括粗大粒子為較佳。

粗大粒子例如係指將粒子的形狀視為球體之情況下直徑 0.2 μm 以上的粒子。又，實質上不包括粗大粒子係指進行了使用光散射式液中粒子測量方式中的市售的測量裝置之清洗液的測量時清洗液 1mL 中的 0.2 μm 以上的粒子係 10 個以下。

再者，包含於清洗液之粗大粒子係在原料中作為雜質包含之塵、埃、有機固體物質及無機固體物質等粒子以及在清洗液的製備中作為污染物被帶入之塵、埃、有機固體物質及無機固體物質等粒子等，相當於在最終清洗液中未溶解而作為粒子存在者。

存在於清洗液中之粗大粒子的量能夠利用將雷射作為光源之光散射式

液中粒子測量方式中的市售的測量裝置並在液相中進行測量。

作為粗大粒子的去除方法，例如可舉出過濾等處理。

【0099】 [套組及濃縮液]

上述清洗液可以設為用於將其原料分割成複數個而製備清洗液的套組。作為用於製備清洗液之套組，例如可舉出具備至少含有羥胺化合物之第 1 液及至少含有成分 A 之第 2 液之套組（以下，亦記載為“套組 A”）。

套組 A 的第 1 液可以含有除了羥胺化合物以外的成分，但是均不包括成分 A、唑化合物及鹼性化合物為較佳。又，套組 A 的第 2 液可以含有除了成分 A 以外的成分，但是不包括羥胺化合物為較佳。

【0100】 套組所具備之第 1 液及第 2 液中所包含之各成分的含量並無特別限制，混合第 1 液及第 2 液而製備之清洗液中的各成分的含量係成為上述較佳含量之量為較佳。

套組所具備之第 1 液及第 2 液的 pH 並無特別限制，以混合第 1 液及第 2 液而製備之清洗液的 pH 包括在上述範圍的方式調節各自的 pH 即可。

【0101】 又，清洗液亦可以作為濃縮液來準備。該情況下，使用時能夠用稀釋液進行稀釋來使用。作為稀釋液並無特別限制，可舉出水、醇、上述有機溶劑或由該等混合液構成之稀釋液。亦即，用於製備清洗液之套組可以為具有作為濃縮液的形態的上述清洗液及上述稀釋液之套組。

【0102】 [用途]

本清洗液為半導體器件用清洗液。在本說明書中，“半導體器件用”係指製造半導體器件時所使用。本清洗液亦能夠在用於製造半導體器件之步驟中所包含之清洗處理中的任何處理中使用，例如能夠在用於去除存在於半

導體基板（以下，亦簡稱為“基板”。）上之蝕刻殘渣及灰化殘渣的清洗處理中使用。再者，在本說明書中，將蝕刻殘渣及灰化殘渣一併稱為殘渣。又，本清洗液亦可以用於從化學機械研磨後的基板去除金屬雜質或微粒等殘渣之清洗處理中。其中，本清洗液能夠較佳地用作用於去除附著於金屬層（尤其含 Co 層、含 W 層或含 TiN 層）上之殘渣之清洗液。

又，上述清洗液亦能夠使用在使用感光化射線性或感放射線性組成物來形成光阻膜之步驟之前，為了從半導體基板去除如下物質而使用之溶液（例如，去除液及剝離液等）等的處理液，亦即，為了改善組成物的塗佈性而塗佈於基板上之預濕液、用於去除圖案形成用各種光阻膜之溶液（例如，去除液及剝離液等）及永久膜（例如，濾色器、透明絕緣膜及樹脂製透鏡）。再者，去除永久膜後的半導體基板有時會再次在半導體器件的製造中所使用，因此永久膜的去除亦包含於半導體器件的製造步驟中。

又，上述清洗液亦能夠用作相對於氧化鈷及氧化銅等金屬氧化物（包含由複數個金屬氧化物構成之複合氧化物）之蝕刻液。

清洗液在上述用途中可以僅用於 1 個用途，亦可以用於 2 個以上的用途。

【0103】 [清洗液之製造方法]

<清洗液製備步驟>

作為上述清洗液之製造方法並無特別限制，能夠適用公知之製造方法。作為上述清洗液之製造方法，例如可舉出至少包括混合上述各成分而製備清洗液之清洗液製備步驟之方法。

清洗液製備步驟中，混合各成分之順序並無特別限制。關於濃縮液及

套組所具備之各液體亦藉由與上述相同的方法來製造為較佳。

套組的製作方法並無特別限制，例如藉由分別製備上述第 1 液及第 2 液之後分別將第 1 液及第 2 液收容於不同之容器來製作用於製備清洗液之套組即可。

【0104】 <金屬去除步驟>

在用於清洗液製備步驟之前，對各成分進行從包含各成分之原料去除金屬而獲得包含各成分之純化物之金屬去除步驟為較佳。對各成分實施金屬去除步驟，並且使用所獲得之純化物中所包含之各成分來製備清洗液，藉此能夠更降低清洗液中所包含之金屬成分的含量。

作為從包含各成分之原料（以下亦稱為“被純化物”）去除金屬之方法並無特別限制，能夠應用使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之方法以及使被純化物通過金屬離子吸附過濾器之方法等公知的方法。

【0105】 作為成為金屬去除步驟的對象物之成分，只要為上述清洗液中所包含之成分（但是，金屬成分除外）則並無特別限制。在清洗液含有螯合劑之情況下，與其他成分相比，有含有螯合劑之原料中所包含之金屬成分的含量較多的傾向，因此使用包含對含有螯合劑之原料實施金屬去除步驟而獲得之螯合劑之純化物來製備清洗液為更佳。

實施金屬去除步驟之被純化物可以包含除了對象物以外的化合物，包含溶劑為較佳。作為溶劑，可舉出水及有機溶劑，水為較佳。

被純化物中的對象物的含量能夠依據對象物的種類及具體的金屬去除處理適當調節，例如相對於被純化物的總質量可以為 1~100 質量%，10~

50 質量%為較佳。

【0106】 作為使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之方法並無特別限制，可舉出使被純化物通過填充於容器之螯合樹脂及/或離子交換樹脂之方法。

使被純化物通過之螯合樹脂及/或離子交換樹脂可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。又，亦可以使被純化物通過 2 次以上相同的螯合樹脂及/或離子交換樹脂。

金屬去除步驟中，可以使用螯合樹脂及離子交換樹脂這兩者。該情況下，亦可以在複數床或混床中使用螯合樹脂及離子交換樹脂。

作為容器，只要為能夠填充螯合樹脂及/或離子交換樹脂並且使被純化物通過所填充之螯合樹脂及/或離子交換樹脂者則並無特別限制，例如可舉出管柱、芯及填充塔。

【0107】 作為用於金屬去除步驟之離子交換樹脂，可舉出陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂。陽離子交換樹脂可以在單床中使用，亦可以在複數床或混床中使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，能夠使用公知的陽離子交換樹脂，例如可舉出磺酸型陽離子交換樹脂及羧酸型陽離子交換樹脂。陽離子交換樹脂的材質並無特別限制，凝膠型陽離子交換樹脂為較佳。

作為陽離子交換樹脂，能夠使用市售品，例如可舉出 Amberlite（註冊商標，以下相同）IR-124、Amberlite IR-120B、Amberlite IR-200CT、Orlite（註冊商標，以下相同）DS-1 及 Orlite DS-4（以上為 ORGANO CORPORATION 製）；Duolite（註冊商標，以下相同）C20J、Duolite C20LF、

DuoliteC255LFH 及 DuoliteC-433LF (以上為 Sumika Chemtex Company, Limited 製); DIAION (註冊商標, 以下相同) SK-110、DIAION SK1B 及 DIAION SK1BH (以上、Mitsubishi Chemical Corporation.製); 以及、Purolite (註冊商標, 以下相同) S957 及 Purolite S985 (以上為 Purolite 公司製)。

【0108】 螯合樹脂只要為含有具有與金屬進行螯合化之功能之螯合基之樹脂則並無特別限制。

作為螯合基, 例如可舉出亞胺基二乙酸基、亞胺基丙酸基、胺基亞甲基膦酸基 (-NH-CH₃-PO₃H₂) 等胺基膦酸基、多胺基、N-甲基葡糖胺基等葡糖胺基、胺基羧酸基、二硫代胺基甲酸基、硫醇基、醯胺肟基及吡啶基, 亞胺基二乙酸基或胺基膦酸基為較佳, 胺基膦酸基為更佳。

該等螯合基可以與抗衡離子一同形成鹽, 但是在能夠更降低金屬含量之方面而言, 不形成鹽為較佳。亦即, 螯合樹脂係 H 型螯合樹脂為較佳。H 型螯合樹脂藉由使 Na 型、Ca 型及 Mg 型等金屬離子型螯合樹脂與礦酸接觸而進行酸處理來獲得。

螯合樹脂的基體並無特別限制, 例如可舉出苯乙烯-二乙烯基苯共聚物及苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

【0109】 作為螯合樹脂, 能夠使用市售品, 例如可舉出 Duolite ES371N、Duolite C467、Duolite C747UPS、Sumichelate (註冊商標, 以下相同) MC760、Sumichelate MC230、Sumichelate MC300、Sumichelate MC850、Sumichelate MC640、Sumichelate MC900 及 Sumichelate MC960 (以上為 Sumika Chemtex Company, Limited 製); Purolite S106、Purolite S910、Purolite S914、Purolite S920、Purolite S930、Purolite S950、Purolite S957 及 Purolite

S985 (以上為 Purolite 公司製); 以及 Orlite DS-21、Amberlite IRC748 及 Amberlite IRC747 (以上為 ORGANO CORPORATION 製)。

【0110】 在清洗液含有螯合劑之情況下, 從能夠更降低清洗液中的金屬成分的含量之觀點考慮, 對含有螯合劑之原料進行之金屬去除步驟包括使被純化物通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少 1 個樹脂之步驟為較佳, 包括使被純化物通過螯合樹脂之步驟為更佳。其中, 從能夠更降低含有螯合劑之原料中所包含之 Ca 及/或 Zn 的含量之觀點考慮, 包括使被純化物通過具有胺基膦酸基之螯合樹脂之步驟為進一步較佳。

作為具有胺基膦酸基之螯合樹脂的市售品, 可舉出 Duolite C467、Duolite C747UPS、Sumichelate MC960、Purolite S950、Orlite DS-21 及 Amberlite IRC747, Orlite DS-21 為較佳。

再者, Orlite DS-21 係向由苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙基苯共聚物構成之基材作為螯合基導入胺基甲基膦酸基而成之 H 型螯合樹脂, 以包含 30~45 質量%的上述螯合樹脂及 55~70 質量%的水之狀態進行市售。

【0111】 使被純化物通過離子交換樹脂時的條件並無特別限制, 按照公知的方法進行即可。

與離子交換樹脂接觸並且被純化物所通過時的空間速度 (SV: Space Velocity) 為 1~20 為較佳, 1~10 為更佳。

與離子交換樹脂接觸之被純化物的溫度為 10~40°C 為較佳, 15~30°C 為更佳。

【0112】 作為被純化物的金屬去除步驟, 可以實施記載於國際公開第 2012/043496 號之使用碳化矽之金屬成分的吸附純化處理步驟, 該記載被編

入本說明書中。

又，作為被純化物的金屬去除步驟，可以使用以後述之過濾步驟中所使用之過濾器舉出之過濾器來去除被純化物中所包含之金屬粒子。

【0113】 藉由金屬去除步驟從被純化物去除之金屬並無特別限制，可舉出 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn 及 Pb 等金屬。與被純化物相比，藉由金屬去除步驟獲得之純化物的上述金屬含量降低。

純化物中的金屬的含量並無特別限制，例如包含螯合劑之純化物中的每個金屬成分的各金屬元素的含量與螯合劑的含量之比率以質量比計均係 1.0×10^{-6} 以下為較佳， 1.0×10^{-7} 以下為更佳， 1.0×10^{-8} 以下為進一步較佳。

又，在包含藉由金屬去除步驟獲得之螯合劑之純化物中，Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比率以質量比計係 1.0 以上（Ca 成分的含量多於 Na 成分的含量）為較佳，1.1 以上為更佳，1.2 以上為進一步較佳。上限並無特別限制，Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比率以質量比計係 50 以下為較佳。

再者，被純化物及純化物中的金屬的種類及含量能夠按照作為清洗液中的金屬成分的種類及含量的測量方法而記載之方法來進行測量。

【0114】 <過濾步驟>

上述製造方法中包括為了從液中去除異物及粗大粒子等而對液體進行過濾之過濾步驟為較佳。

作為過濾的方法並無特別限制，能夠使用公知的過濾方法。其中，使用過濾器之過濾為較佳。

【0115】 用於過濾之過濾器只要為以往用於過濾用途等者，則能夠無

特別限制地使用。作為構成過濾器之材料，例如可舉出 PTFE(聚四氟乙烯)等氟樹脂、尼龍等聚醯胺系樹脂、聚乙烯及聚丙烯 (PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度、超高分子量)、以及聚芳砜等。其中，聚醯胺系樹脂、PTFE、聚丙烯 (包含高密度聚丙烯) 及聚芳基砜為較佳。

使用藉由該等原材料形成之過濾器，藉此能夠更加有效地從清洗液去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0116】 作為過濾器的臨界面張力，作為下限值 70mN/m 以上為較佳，作為上限值 95mN/m 以下為較佳。尤其，過濾器的臨界面張力為 75~85mN/m 為較佳。

再者，臨界面張力的值係製造商的標稱值。藉由使用臨界面張力在上述範圍的過濾器，能夠更加有效地從清洗液去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0117】 過濾器的孔徑為 0.001~1.0 μ m 左右為較佳，0.02~0.5 μ m 左右為更佳，0.01~0.1 μ m 左右為進一步較佳。藉由將過濾器的孔徑設為上述範圍，能夠抑制過濾堵塞且確實地去除清洗液中所包含之微細的異物。

【0118】 使用過濾器時，可以組合不同的過濾器。此時，第 1 過濾器的過濾可以僅進行 1 次，亦可以進行 2 次以上。組合不同之過濾器來進行 2 次以上過濾之情況下，各過濾器可以為彼此相同種類者，亦可以為彼此不同種類者，但是種類彼此不同為較佳。典型的是，第 1 過濾器及第 2 過濾器的孔徑及構成原材料中的至少一者不同為較佳。

第 2 次以後的孔徑與第 1 次過濾的孔徑相同或比第 1 次過濾的孔徑小為較佳。又，亦可以組合在上述範圍內孔徑不同之第 1 過濾器。其中的孔

徑能夠參閱過濾器廠商的標稱值。作為市售的過濾器，例如能夠從由 NIHON PALL LTD.、Advantec Toyo Kaisha, Ltd.、Nihon Entegris K.K. (Formerly Nippon Mykrolis Corporation) 或 KITZ MICROFILTER CORPORATION 等提供之各種過濾器中選擇。又，亦能夠使用聚醯胺製“P-尼龍過濾器（孔徑 0.02 μm 、臨界面張力 77mN/m）”；(NIHON PALL LTD.製)、高密度聚乙烯製“PE·清潔過濾器（孔徑 0.02 μm ）”；(NIHON PALL LTD.製) 及高密度聚乙烯製“PE·清潔過濾器（孔徑 0.01 μm ）”；(NIHON PALL LTD.製)。

【0119】 第 2 過濾器能夠使用由與上述第 1 過濾器相同的材料形成之過濾器。能夠使用與上述第 1 過濾器相同的孔徑者。使用第 2 過濾器的孔徑小於第 1 過濾器者之情況下，第 2 過濾器的孔徑與第 1 過濾器的孔徑之比（第 2 過濾器的孔徑/第 1 過濾器的孔徑）為 0.01~0.99 為較佳，0.1~0.9 為更佳，0.3~0.9 為進一步較佳。藉由將第 2 過濾器的孔徑設為上述範圍，更加確實地去除混入清洗液之微細的異物。

【0120】 例如，亦可以由包含清洗液的一部分成分之混合液進行第 1 過濾器的過濾，並向其中混合剩餘的成分而製備清洗液之後，進行第 2 過濾器的過濾。

又，所使用之過濾器在過濾清洗液之前進行處理為較佳。該處理中所使用之液體並無特別限制，但是包含清洗液、濃縮液及清洗液中所含有之成分之液體為較佳。

【0121】 進行過濾之情況下，過濾時的溫度的上限值係室溫（25 $^{\circ}\text{C}$ ）以下為較佳，23 $^{\circ}\text{C}$ 以下為更佳，20 $^{\circ}\text{C}$ 以下為進一步較佳。又，過濾時的溫度的下限值係 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上為較佳，5 $^{\circ}\text{C}$ 以上為更佳，10 $^{\circ}\text{C}$ 以上為進一步較佳。

過濾中，能夠去除粒子性的異物及/或雜質，但是若在上述溫度中進行，則溶解於清洗液中之粒子性的異物及/或雜質的量變少，因此更加有效地進行過濾。

【0122】 <除電步驟>

上述製造方法還可以包括對選自包括清洗液、濃縮液及套組之群組中之至少 1 種進行除電之除電步驟。再者，關於除電的具體方法在後面敘述。

【0123】 再者，上述製造方法之所有步驟在無塵室內進行為較佳。無塵室滿足 14644-1 無塵室基準為較佳。滿足 ISO(國際標準化機構)水準 1、ISO 水準 2、ISO 水準 3 及 ISO 水準 4 中的任一個為較佳，滿足 ISO 水準 1 或 ISO 水準 2 為更佳，滿足 ISO 水準 1 為進一步較佳。

【0124】 <容器>

作為收容上述清洗液、濃縮液或套組之容器，只要液體腐蝕性不成問題，則無特別限制，能夠使用公知的容器。

作為上述容器，用於以半導體用途時容器內的清潔度高且雜質的溶出少者為較佳。

作為上述容器的市售品，例如可舉出 AICELLO CHEMICAL CO., LTD. 製“Clean-Bottle”系列及 KODAMA PLASTICS Co.,Ltd.製“Pure bottle”。又，以防止雜質混入（污染）原材料及藥液為目的，使用由 6 種樹脂構成容器內壁之 6 層結構亦即多層容器、由 6 種樹脂構成容器內壁之 7 層結構亦即多層容器亦較佳。作為該等容器，例如可舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器，但是並不限於該等。

上述容器的內壁由選自包括聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂及聚乙烯-聚丙烯

樹脂之群組中之 1 種以上的樹脂、與它們不同之樹脂以及不銹鋼、赫史特合金、英高鎳合金及蒙乃爾合金等金屬形成或包覆為較佳。

【0125】 作為上述不同之樹脂，能夠較佳地使用氟系樹脂(全氟樹脂)。如此，與使用內壁由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂或聚乙烯-聚丙烯樹脂形成或包覆之容器之情況相比，藉由使用容器的內壁由氟系樹脂形成或由氟樹脂包覆之容器，能夠抑制乙烯或丙烯的寡聚物的溶出此等不良情況的產生。

作為具有該種內壁之容器的具體例，例如可舉出 Entegris,Inc.製 FluoroPurePFA 複合管柱等。又，亦能夠使用日本特表平 3-502677 號公報的第 4 頁、國際公開第 2004/016526 號小冊子的第 3 頁及國際公開第 99/46309 號小冊子的第 9 頁及 16 頁中所記載之容器。

【0126】 又，容器的內壁除了上述氟系樹脂以外，亦較佳地使用石英及進行電解拋光之金屬材料（亦即，已電解研磨的金屬材料）。

用於上述進行電解拋光之金屬材料的製造之金屬材料包含選自包括鉻及鎳之群組中之至少 1 種，鉻及鎳的含量的總計相對於金屬材料總質量超過 25 質量%之金屬材料為較佳，例如可舉出不銹鋼及鎳-鉻合金等。

金屬材料中的鉻及鎳的含量的總計相對於金屬材料總質量係 25 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳。

再者，作為金屬材料中的鉻及鎳的含量的總計的上限值並無特別限制，通常為 90 質量%以下為較佳。

【0127】 作為不銹鋼，並無特別限制，能夠使用公知的不銹鋼。其中，包含 8 質量%以上的鎳之合金為較佳，包含 8 質量%以上的鎳之奧氏體系不銹鋼為更佳。作為奧氏體系不銹鋼，例如可舉出 SUS（Steel Use Stainless）

304 (Ni 的含量：8 質量%、Cr 的含量：18 質量%)、SUS304L (Ni 的含量：9 質量%、Cr 的含量：18 質量%)、SUS316 (Ni 的含量：10 質量%、Cr 的含量：16 質量%) 及 SUS316L (Ni 的含量：12 質量%、Cr 的含量：16 質量%) 等。

【0128】 作為鎳-鉻合金，並無特別限制，能夠使用公知的鎳-鉻合金。其中，鎳的含量係 40~75 質量%、鉻的含量係 1~30 質量%的鎳-鉻合金為較佳。

作為鎳-鉻合金，例如可舉出赫史特合金（產品名以下相同。）、蒙乃爾合金（產品名以下相同）及英高鎳合金（產品名以下相同）等。更具體而言，可舉出赫史特合金 C-276 (Ni 的含量：63 質量%、Cr 的含量：16 質量%)、赫史特合金-C (Ni 的含量：60 質量%、Cr 的含量：17 質量%)、赫史特合金 C-22 (Ni 的含量：61 質量%、Cr 的含量：22 質量%) 等。

又，鎳-鉻合金依據需要除了上述之合金以外，亦可以包含硼、矽、鎢、鉬、銅及鈷等。

【0129】 作為對金屬材料進行電解研磨之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。例如，能夠使用日本特開 2015-227501 號公報的[0011]-[0014]段及日本特開 2008-264929 號公報的[0036]-[0042]段中所記載之方法。

【0130】 可推測金屬材料藉由進行電解研磨，表面的鈍化層中的鉻的含量變得多於母相的鉻的含量。因此，從由進行電解拋光之金屬材料包圍之內壁難以向清洗液中流出金屬元素，因此可推測能夠獲得特定金屬元素減少之清洗液。

再者，金屬材料經拋光為較佳。拋光方法並無特別限制，能夠使用公

知的方法。用於精拋之研磨粒的尺寸並無特別限制，從金屬材料的表面的凹凸更容易變小之觀點考慮，#400 以下為較佳。

再者，拋光在電解研磨之前進行為較佳。

又，金屬材料亦可以組合 1 或 2 個以上的改變研磨粒的尺寸等粗細來進行之複數個階段的拋光、酸清洗及磁性流體研磨等來進行處理。

【0131】 該等容器在填充前清洗容器內部為較佳。用於清洗之液體依據用途適當選擇即可，但是包含上述清洗液、對上述清洗液進行了稀釋之液體或添加到上述清洗液之成分中的至少 1 種之液體為較佳。

【0132】 以防止保管時的清洗液中的成分的變化之目的，亦可以將容器內替換成純度 99.99995 體積%以上的惰性氣體（氮氣或氬氣等）。尤其，含水率少的氣體為較佳。又，液體收容體的輸送、保管時，可以為常溫，但是為了防止變質，亦可以將溫度控制在-20°C至 20°C的範圍內。

【0133】 [基板的處理方法]

上述清洗液典型地能夠與含有作為含有金屬之材料之金屬系材料之基板接觸而使用。此時，基板可以含有複數種金屬系材料。又，清洗液可以溶解可以含有複數種之金屬系材料中的至少 1 種。

【0134】 金屬系材料具有金屬原子（鈷（Co）、鈦（Ru）、鉬（Mo）、鋁（Al）、銅（Cu）、鈦（Ti）、鎢（W）及/或鉭（Ta）等）即可，例如可舉出單體金屬、合金、金屬氧化物（可以為複合氧化物）及金屬氮化物（可以為複合氮化物）。又，作為基板中所包含之金屬系材料，亦可舉出包含選自包括單體金屬、合金、金屬氧化物及金屬氮化物之群組中之至少 1 個及選自包括作為摻雜劑的碳、氮、硼及磷之群組中之至少 1 個元素之材料。

金屬系材料中的金屬原子的含量相對於金屬系材料的總質量為 30~100 質量%為較佳，40~100 質量%為更佳，50~100 質量%為進一步較佳。

金屬系材料包含上述摻雜劑之情況下，金屬原子的摻雜劑的含量相對於金屬系材料的總質量為 0.1~50 質量%為較佳，10~40 質量%為更佳。又，該情況下，金屬系材料中的金屬原子的含量相對於金屬系材料的總質量為 30~99.9 質量%為較佳，60~90 質量%為更佳。

【0135】 [基板的清洗方法]

上述清洗液用於具有清洗具備金屬層之基板之清洗步驟 B 之半導體基板的清洗方法（以下，亦簡稱為“清洗方法”）。上述清洗方法亦可以包括在清洗步驟 B 之前製備上述清洗液之清洗液製造步驟 A。

以下的清洗方法的說明中，將在清洗步驟 B 之前實施清洗液製造步驟 A 之情況作為一例來表示，但是清洗並不限定於此，例如可以使用預先準備之上述清洗液來進行。

【0136】 [清洗對象物]

清洗方法的清洗對象物只要為具備金屬層之基板，則並無特別限制，具備至少含有 W 之金屬層之基板為較佳。又，作為清洗對象物，具備含有 Co、Ti、Al、Ru、Mo、Ta 或 Cu 之金屬層之基板亦較佳，除了金屬層以外還具備 SiN、SiOC 或 SiO_x 層之基板亦較佳。

作為上述清洗對象物，例如可舉出在基板上至少依序具備金屬層、層間絕緣膜、金屬硬遮罩之積層體。積層體還可以藉由經由乾式蝕刻步驟等，具有以露出金屬層的表面的方式從金屬硬遮罩的表面（開口部）朝向基板形成之孔。

如上述的具有孔之積層體之製造方法並無特別限制，一般可舉出如下方法，亦即，將金屬硬遮罩用作遮罩來對依序具有基板、金屬層、層間絕緣膜及金屬硬遮罩之處理前積層體實施乾式蝕刻步驟，並以露出金屬層的方式對層間絕緣膜進行蝕刻，藉此設置貫通金屬硬遮罩及層間絕緣膜內之孔。

再者，金屬硬遮罩之製造方法並無特別限制，例如可舉出以下方法：首先在層間絕緣膜上形成含有既定成分之金屬層，在其上形成既定圖案的光阻膜。接著，將光阻膜用作遮罩，蝕刻金屬層，藉此製造金屬硬遮罩（亦即，金屬層被圖案化之膜）。

又，積層體可以具有除了上述層以外的層，例如亦可以具有蝕刻停止膜、阻擋層及/或防反射層等層。

【0137】 圖 1 中示出表示清洗方法的清洗對象物亦即積層體的一例之剖面示意圖。

圖 1 所示之積層體 10 在基板 1 上依序具備金屬層 2、蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5，藉由經由乾式蝕刻步驟，在特定位置形成有露出金屬層 2 之孔 6。亦即，圖 1 所示之清洗對象物係如下積層體：依序具備基板 1、金屬層 2、蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5，在金屬硬遮罩 5 的開口部的位置上具備從其表面貫通到金屬層 2 的表面之孔 6。孔 6 的內壁 11 以由蝕刻停止層 3、層間絕緣膜 4 及金屬硬遮罩 5 組成之截面壁 11a 及由被露出之金屬層 2 組成之底壁 11b 構成，在內壁 11 上附著有乾式蝕刻殘渣 12。

【0138】 使用本清洗液之清洗方法能夠較佳地用於以去除附著於具

有上述金屬層（尤其，含 W 層、含 Co 層及/或含 TiN 層）之積層體之乾式蝕刻殘渣 12 為目的之清洗中。亦即，本清洗液對來自該等積層體的乾式蝕刻殘渣 12 的去除性能（殘渣去除性）優異並且對清洗對象物的內壁 11（例如金屬層 2 及蝕刻停止層 3 等）之溶解抑制性能亦優異。

【0139】 再者，清洗方法的清洗對象物並不限於圖 1 所示子態樣中。例如，清洗對象物在基板上依序具備金屬層、蝕刻停止層、層間絕緣膜以及金屬硬遮罩，可以為藉由乾式蝕刻步驟在金屬硬遮罩的開口部的位置上形成貫通層間絕緣膜之孔來暴露蝕刻停止層之積層體。

該積層體的孔的內壁由至少暴露層間絕緣膜及金屬硬遮罩的側壁之截面壁及由暴露之蝕刻停止層構成之底壁構成，將該積層體作為清洗對象物之清洗方法能夠較佳地適用於以去除附著於內壁之乾式蝕刻殘渣為目的之清洗中。

又，使用本清洗液之清洗方法中，對上述積層體去除乾式蝕刻殘渣之同時亦可以去除蝕刻停止層中的至少一部分。

又，清洗方法亦可以在乾式蝕刻步驟之後實施於進行了乾灰化步驟之積層體。

以下，對上述積層體的各層構成材料進行說明。

【0140】 <金屬硬遮罩>

金屬硬遮罩包含至少 1 種選自包括銅、鈷、鈷合金、鎢、鎢合金、鈮、鈮合金、鈹、鈹合金、氧化鋁、氮化鋁、氮氧化鋁、鈦鋁、鈦、氮化鈦 (TiN)、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鈹、氧化釧及釧合金（較佳為 $YSiO_x$ ）之群組中之成分為較佳。其中，x、y 分別為由 $x=1\sim 3$ 、 $y=1\sim 2$ 表示之數為較

佳。

作為上述金屬硬遮罩的材料，例如可舉出 TiN、WC、WO₂ 及 ZrO₂ 等。

【0141】 <層間絕緣膜>

層間絕緣膜的材料並無特別限制，介電常數 k 為 3.0 以下之材料為較佳，介電常數 k 為 2.6 以下之材料為更佳。

作為具體的層間絕緣膜的材料，可舉出 SiO_x、SiN、SiOC 及聚醯亞胺等有機系聚合物。再者，x 為由 1~3 表示之數為較佳。

【0142】 <蝕刻停止層>

蝕刻停止層的材料並無特別限制。作為構成蝕刻停止層之材料，例如可舉出 SiN、SiON 及 SiOCN 系材料以及氧化鋁 (AlO_x) 等金屬氧化物。再者，x 為由 1~3 表示之數為較佳。

【0143】 <金屬層>

形成作為配線材料及/或插塞材料之金屬層之材料並無特別限制，含有鎢為較佳。作為含有鎢之材料，可舉出鎢單體及鎢與其他金屬的合金。

又，作為形成金屬層之材料，含有選自包括鈷、鉬及銅之群組中之 1 個以上之材料亦較佳。該材料可以為鈷、鉬或銅與其他金屬的合金。

金屬層還可以包含除了鈷、鎢、鈦、鉬及銅以外的金屬、氮化金屬及/或合金。作為除了金屬層可以包含之鈷、鎢、鈦、鉬及銅以外的金屬，例如可舉出鈦、鈦-鎢、氮化鈦、鉍、鉍化合物、鉻、鉻氧化物及鋁。

金屬層除了選自包括鈷、鎢、鈦、鉬及銅之群組中之 1 個以上以外，還可以包含選自包括碳、氮、硼及磷之群組中之至少 1 個摻雜劑。

【0144】 <基板>

此處所述之“基板”中例如包括由單層組成之半導體基板及由多層組成之半導體基板。

構成由單層組成之半導體基板之材料並無特別限制，通常由矽、矽鍺、如 GaAs 的第 III-V 族化合物或該等的任意組合構成為較佳。

為由多層組成之半導體基板之情況下，其結構並無特別限制，例如亦可以在上述矽等半導體基板上具有如金屬線及介電材料的互連結構（interconnect features）等露出之積體電路結構。作為用於互連結構之金屬及合金，可舉出鋁、與銅合金化之鋁、銅、鈦、鉭、鈷、矽、氮化鈦、氮化鉭及鎢，但是並不限於該等。又，亦可以在半導體基板上具有層間介電質層、氧化矽、氮化矽、碳化矽及碳摻雜的氧化矽等層。

【0145】（阻擋層）

積層體可以具有阻擋層。阻擋層為在設置於基板上之成為配線材料及/或插塞材料之金屬層與層間絕緣膜之間形成之層，並且為用於防止配線材料及/或插塞材料的擴散之層（膜）。

作為阻擋層的材料，可舉出低抵抗的金屬材料，含有選自包括鉭或鉭化合物、鈦或鈦化合物、鎢或鎢化合物及鈳之群組中之至少 1 個為較佳，含有選自包括 TiN、TiW、Ta、TaN、W、WN 及 Ru 之群組中之至少 1 個為更佳，TiN 為進一步較佳。

【0146】 清洗對象物之製造方法只要為半導體基板的領域中的公知的方法，則並無特別限制。

作為在基板上形成金屬層（含金屬膜或含金屬配線）之方法，例如可舉出濺鍍法、物理氣相沉積（PVD：Physical vapor deposition）法、原子層

沉積（ALD：Atomic layer deposition）法、化學氣相沉積（CVD：Chemical Vapor Deposition）法及分子束磊晶（MBE：Molecular Beam Epitaxy）法。再者，當藉由濺鍍法、PVD 法、ALD 法及 CVD 法等形成含金屬膜之情況下，有時在具有含金屬膜之基板的背面（與含金屬膜側相反的一側的表面）亦附著含金屬物。

又，亦可以經由既定遮罩實施上述方法，在基板上形成含金屬配線。

又，亦可以在基板上形成金屬層之後，將該基板提供於不同之步驟或處理之後，用作本清洗方法的清洗對象物。

例如，亦可以將具有金屬層之基板提供於乾式蝕刻，製造具有含有金屬之乾式蝕刻殘渣之基板。乾式蝕刻殘渣為藉由進行乾式蝕刻（例如電漿蝕刻）來產生之副產物，例如可舉出來自於光阻劑之有機殘渣、來自於層間絕緣膜之含 Si 之殘渣及含金屬殘渣。又，亦可以將具有金屬層之基板提供於 CMP，製造具有含金屬物之基板。

【0147】 以下，按步驟對基板的清洗方法進行說明。

【0148】 〔清洗液製造步驟 A〕

清洗液製造步驟 A 係製備上述清洗液之步驟。本步驟中所使用之各成分如上所述。又，關於本步驟的詳細內容，如上述[清洗液之製造方法]一欄中所記載。

本步驟的順序並無特別限制，例如可舉出藉由攪拌混合特定成分來製備清洗液之方法。再者，各成分可以一次添加，亦可以分成複數次添加。

又，包含於清洗液之各成分使用分類成半導體水準者或分類成以其為基準之高純度水準者，並使用進行基於過濾之異物去除及/或基於離子交換

樹脂等之離子成分減少者為較佳。又，混合原料成分之後，還進行基於過濾之異物去除及/或藉由離子交換樹脂等的處理減少離子成分為較佳。

【0149】 又，將清洗液設為濃縮液之情況下，在實施清洗步驟 B 之前，將濃縮液稀釋成 5~2000 倍而獲得稀釋液之後，使用該稀釋液實施清洗步驟 B。作為稀釋濃縮液之溶劑，選自包括清洗液中所含有之水、醇及非質子性極性溶劑之群組中之至少 1 個為較佳。

【0150】 [清洗步驟 B]

作為在清洗步驟 B 中進行清洗之清洗對象物，可舉出上述積層體，更具體而言，可舉出具備含有 W 之金屬層之基板。又，作為清洗對象物，可例示如上述實施乾式蝕刻步驟來形成孔之積層體（參閱圖 1）。再者，該積層體在孔內附著有乾式蝕刻殘渣。又，亦可以在乾式蝕刻步驟之後，將進行了乾灰化步驟之積層體設為清洗對象物。

【0151】 使清洗液與清洗對象物接觸之方法並無特別限制，例如可舉出在放入罐等容器中之清洗液中浸漬清洗對象物之方法、在清洗對象物上對清洗液進行噴霧之方法、在清洗對象物上流過清洗液之方法及該等的任意組合。從殘渣去除性的觀點考慮，將清洗對象物浸漬於清洗液中之方法為較佳。

【0152】 清洗步驟 B 中的清洗液的溫度為 90°C 以下為較佳，25~80°C 為更佳，30~75°C 為進一步較佳，40~70°C 為特佳，超過 60°C 且 70°C 以下為最佳。

本清洗液即使在清洗液的溫度相對高且容易進行含 Co 層、含 W 層及 AlOx 層等金屬層的溶解之條件下亦發揮優異之金屬層的溶解抑制性能。

【0153】 清洗時間能夠依據所使用之清洗方法及清洗液的溫度來調節。

用分批浸漬方式（在處理槽內浸漬複數片清洗對象物來進行處理之分批方式）進行清洗之情況下，清洗時間例如為 90 分鐘以內，1~90 分鐘為較佳，5~60 分鐘為更佳，10~45 分鐘為進一步較佳。

【0154】 用單片方式進行清洗之情況下，清洗時間例如為 10 秒鐘~5 分鐘，15 秒鐘~4 分鐘為較佳，15 秒鐘~3 分鐘為更佳，20 秒鐘~2 分鐘為進一步較佳。

【0155】 另外，為了更加增進清洗液的清洗能力，亦可以使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如可舉出使清洗液在清洗對象物上循環之方法、使清洗液在清洗對象物上流過或噴霧之方法及用超聲波或兆頻攪拌清洗液之方法等。

【0156】 [沖洗步驟 B2]

基板的清洗方法在清洗步驟 B 之後，還可以具有進一步用溶劑洗淨清洗對象物之步驟（以下稱為“沖洗步驟 B2”）。

沖洗步驟 B2 與清洗步驟 B 連續進行，係用沖洗溶劑（沖洗液）歷時 5 秒鐘~5 分鐘進行沖洗之步驟為較佳。沖洗步驟 B2 亦可以使用上述機械攪拌方法來進行。

【0157】 作為沖洗溶劑，例如可舉出脫離子水（DIW）、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲亞砷、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酸酯。

作為沖洗液的溶劑，DIW、甲醇、乙醇、異丙醇或該等的混合液為較佳，DIW、異丙醇或 DIW 與異丙醇的混合液為更佳。

【0158】 作為使沖洗溶劑與清洗對象物接觸之方法，亦能夠相同地應用使上述清洗液與清洗對象物接觸之方法。

沖洗步驟 B2 中的沖洗溶劑的溫度為 10~40°C 為較佳。

【0159】 [乾燥步驟 B3]

基板的清洗方法亦可以在沖洗步驟 B2 之後，具有使清洗對象物乾燥之乾燥步驟 B3。

作為乾燥方法並無特別限制。作為乾燥方法，例如可舉出旋轉乾燥法、使乾性氣體流過清洗對象物上之方法、藉由如加熱板或紅外線燈的加熱機構對基板進行加熱之方法、馬蘭哥尼乾燥法、諾塔哥尼乾燥法、IPA（異丙醇）乾燥法及該等的任意組合。

乾燥步驟 B3 中的乾燥時間取決於具體的乾燥方法，20 秒鐘~5 分鐘為較佳。

藉由加熱基板來進行乾燥時的加熱溫度並無特別限制，例如為 50~350°C，150~250°C 為較佳。

【0160】 [粗大粒子去除步驟 H]

上述基板的清洗方法在上述清洗液製造步驟 A 之後且在上述清洗步驟 B 之前，具有去除清洗液中的粗大粒子之粗大粒子去除步驟 H 為較佳。

藉由減少或去除清洗液中的粗大粒子，能夠減少殘留於經清洗步驟 B 之後的清洗對象物上之粗大粒子的量。其結果，能夠抑制因清洗對象物上的粗大粒子而引起之圖案損害，亦能夠抑制器件的產率降低及可靠性降低

帶來的影響。

作為用於去除粗大粒子的具體的方法，例如可舉出使用特定除粒徑的除粒子膜對經清洗液製造步驟 A 之清洗液進行過濾純化之方法等。

再者，關於粗大粒子的定義，如上所述。

【0161】〔除電步驟 I、J〕

上述基板的清洗方法包含選自包括在上述清洗液製造步驟 A 之前，對用於製備清洗液之水進行除電之除電步驟 I 及上述清洗液製造步驟 A 之後且上述清洗步驟 B 之前，對上述清洗液進行除電之除電步驟 J 之群組中之至少 1 種步驟為較佳。

用於對清洗對象物供給清洗液的接液部的材質由相對於清洗液不會溶出金屬的材料形成或包覆為較佳。作為上述的材料，例如可舉出作為能夠用於液體收容體之容器的內壁之材料進行了說明之材料。

再者，上述材料可以為樹脂。上述材料係樹脂之情況下，樹脂多為導電率較低且為絕緣性。因此，例如將上述清洗液在內壁由樹脂形成或包覆之配管上通液之情況或藉由樹脂製除粒子膜及樹脂製離子交換樹脂膜進行了過濾純化之情況下，清洗液的帶電電位增加而有引起靜電災害之虞。

因此，基板的清洗方法中，實施上述除電步驟 I 及除電步驟 J 的至少一者步驟，降低清洗液的帶電電位為較佳。又，藉由進行除電，能夠更加抑制異物（粗大粒子等）對基板的附著及/或對清洗對象物的損害（腐蝕）。

作為除電方法，具體而言，可舉出使水及/或清洗液與導電性材料接觸之方法。

使水及/或清洗液與導電性材料接觸之接觸時間為 0.001~1 秒鐘為較佳，

0.01~0.1 秒鐘為更佳。

作為樹脂，例如可舉出高密度聚乙烯 (HDPE)、高密度聚丙烯 (PP)、6,6-尼龍、四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯與全氟烷基乙烯醚的共聚物 (PFA)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、乙烯·氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、乙烯·四氟化乙烯共聚物 (ETFE) 及四氟化乙烯·六氟化丙烯共聚物 (FEP)。

作為導電性材料，可舉出不銹鋼、金、鉑、鑽石及玻璃碳。

【0162】 基板的清洗方法具有：清洗液製造步驟 A、清洗步驟 B、回收在清洗步驟 B 中使用之清洗液的排液之排液回收步驟 C、使用所回收之清洗液的排液清洗新準備之具備特定層之基板之清洗步驟 D 及回收在上述清洗步驟 D 中所使用之上述清洗液的排液之排液回收步驟 E，亦可以為反覆實施上述清洗步驟 D 及上述排液回收步驟 E 來回收上述清洗液的排液之基板的清洗方法。

【0163】 上述基板的清洗方法中，關於清洗液製造步驟 A 及清洗步驟 B 的態樣如上述。又，再利用上述排液之態樣中亦具有上述粗大粒子去除步驟 H 以及除電步驟 I 及 J 為較佳。

【0164】 使用回收之清洗液的排液實施基板的清洗之清洗步驟 D 的態樣如作為清洗步驟 B 記載。

排液回收步驟 C、E 中的排液回收機構並無特別限制。回收之排液保存於上述除電步驟 J 中上述容器為較佳，此時亦可以進行與除電步驟 J 相同的除電步驟。又，亦可以設置對回收之排液實施過濾等而去除雜質之步驟。

[實施例]

【0165】 以下，依據實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下實

施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等只要不脫離本發明的主旨便能夠適當變更。因此，本發明的範圍並非係藉由以下所示之實施例限定地解釋者。

【0166】 [實施例 1~26、比較例 1~5]

[清洗液的製備]

貯備表 1 中所記載之各成分，以表 1 中所記載之摻合比率添加並且混合，依據需要添加鹽酸或氫氧化四甲銨 (TMAH)，以使清洗液的 pH 成為表 1 中所記載之數值，製備了實施例及比較例的各清洗液。各清洗液中所包含之各種成分的含量 (均為質量基準) 如表示所記載。

用於製備各清洗液之各種成分均係分類成半導體等級者或分類成以其為基準之高純度等級者。

【0167】 <成分>

以下示出表 1 中所記載之各種成分。

【0168】 (脛胺化合物)

- HA：脛胺

【0169】 (成分 A)

- A-1：2-(2-胺基乙氧基)乙醇
- A-2：2-(2-胺基乙基胺基)乙醇
- A-3：2,2'-氧基雙(乙胺)
- A-4：二仲乙三胺

【0170】 (水)

- 去離子水 (DIW)

【0171】 (醇)

- 己二醇
- 2-乙氧基乙醇
- 1,3-丁二醇
- 甘油
- 2,4-戊烷二醇

【0172】 (唑化合物)

- BTA：1H-苯并三唑
- TTA：甲苯基三唑
- 1H-TA：1H-四唑
- Irgamet 42：2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}雙乙

醇

- 5MBTA：5-甲基-1H-苯并三唑

【0173】 (四級銨氫氧化物)

- TMAH：氫氧化四甲銨
- BzTMAH：苄基三甲基氫氧化銨
- TBAH：四丁基氫氧化銨

【0174】 (其他成分)

- B-1：4-甲基-1,3-戊二烯 (成分 B)
- B-2：4-甲基-3-戊烯-2-醇 (成分 B)
- B-3：2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁咁 (成分 B)
- B-4：異丁烯 (成分 B)

- B-5：(E)-2-甲基-1,3-戊二烯（成分 B）
- B-6：2,2,4-三甲基氧雜環丁烷（成分 B）
- C-1：2-胺基乙醇（成分 C）
- C-2：乙二胺（成分 C）

【0175】 [評價]

〔清洗性能〕

準備了在基板（Si）上積層有厚度 100nm 的 SiO₂ 膜之積層體。對該積層體，將 TiN 金屬硬遮罩作為遮罩並且藉由含有氟之氣體實施電漿蝕刻，對 SiO₂ 膜進行 50nm 左右的蝕刻，藉此製造了形成有 2cm 四方的網格狀圖案之評價試驗用試驗片。若用 X 射線光電分光分析法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）解析經蝕刻之底面，則檢測到推測為來自於乾式蝕刻殘渣之氟。推測為藉由使用含有上述氟之氣體之電漿蝕刻來形成之乾式蝕刻殘渣為具有來自於 SiO₂ 的 Si 及 O 以及來自於蝕刻氣體的 C 及 F 之有機/無機混合殘渣。

【0176】 接著，以如下順序評價了各各清洗液的清洗性能。

在容積 500mL 的玻璃燒杯中填充了 200mL 的清洗液。使用攪拌子進行攪拌並且將清洗液的溫度提高至 65°C。接著，進行攪拌並且將在上述中製作之試驗片浸漬於液溫 65°C 的清洗液中直至經既定清洗時間，藉此清洗了試驗片。在將試驗片浸漬於清洗液之期間，以去除了試驗片的殘渣之一側的表面與攪拌子對向之方式使用 4 英吋長的塑膠製鎖定鑷子保持試驗片。

【0177】 經既定清洗時間之後，立即從清洗液取出試驗片，填充於容量 500mL 的塑膠燒杯中，放入穩定地進行攪拌之 400mL 的 DI 水（水溫 20°C）

中。將試驗片浸漬於 DI 水中 30 秒鐘之後，立即取出試驗片，在 20°C 的 DI 水流下經 30 秒鐘進行了沖洗。

繼而，藉由將試驗片暴露於氮氣流，吹掉附著於試驗片的表面之液滴，乾燥了試驗片的表面。

在該氮氣乾燥步驟之後，從塑膠製鑷子的保持部分卸下試驗片，將試驗片以元件面朝上放入帶有蓋之塑膠製保管箱中，進行保管。

【0178】 使用 XPS 裝置 (Ulvac-PHI 製、產品名稱 QuanteraSXM) 進行所獲得之試驗片的表面的組成分析，測量了來自於試驗片的表面中的乾式蝕刻殘渣的氟原子的含量 (原子%)。

關於各清洗液，從 30 秒鐘至 300 秒鐘每 10 秒鐘變更清洗時間，實施上述清洗試驗，求出了清洗後的試驗片的表面中的氟原子量的含量為 1 原子%以下之清洗時間中最短時間 (以下，稱為“清洗完成時間”)。

從所獲得之清洗完成時間，依據下述評價標準，評價了各清洗液的清洗性能 (乾式蝕刻殘渣的去除性能)。可以說清洗液的清洗完成時間愈短，其清洗液的清洗性能愈優異。再者，實施了上述電漿蝕刻之清洗前的試驗片的表面中的氟原子量的含量為 4~5 原子%。

【0179】 (清洗性能評價標準)

- A：清洗完成時間小於 90 秒鐘。
- B：清洗完成時間為 90 秒鐘以上且小於 120 秒鐘。
- C：清洗完成時間為 120 秒鐘以上且小於 150 秒鐘。
- D：清洗完成時間為 150 秒鐘以上且 300 秒鐘以下。
- E：即使藉由上述清洗試驗進行 300 秒鐘的清洗，試驗片的表面中的氟

原子量的含量亦無法低於上述基準值。

【0180】〔溶解抑制性能〕

在市售的矽晶圓（直徑：12 英吋）的一者表面上準備了形成由金屬鈷構成之膜（Co 膜）之基板。作為 Co 膜的具體的形成方法，首先藉由 CVD 法形成厚度 10nm 的 Co 膜，接著藉由電鍍法形成了厚度合計為 5000nm 之 Co 膜。使用實施例及比較例的各清洗液，進行了所獲得之 Co 膜的清洗處理。具體而言，在實施例及比較例的清洗液中浸漬 Co 膜 60 分鐘之後，實施 2 次浸漬於純水 15 秒鐘之沖洗處理，繼而，藉由氮氣乾燥了基板。依據清洗液中的浸漬前後的 Co 膜的膜厚差，算出了溶解速度（Å/min）。

【0181】 在市售的矽晶圓（直徑：12 英吋）的一個表面上分別準備了形成由 W 構成之膜（W 膜）、由 TiN 構成之膜（TiN 膜）及由 AlO_x 構成之膜（AlO_x 膜）之基板。作為各膜的具體的形成方法，首先藉由 ALD 法形成厚度 5nm 的膜，接著藉由 CVD 法形成了厚度合計為 5000nm 之膜。接著，與上述相同地，將各基板浸漬於各清洗液中測量了各膜的溶解速度（Å/min）。

藉由測量之各膜的溶解速度，評價了清洗液的溶解抑制性能。

【0182】 再者，形成於基板上之各膜的厚度藉由以下的方法來測量。

Co 膜、W 膜及 TiN 膜的厚度使用熒光 X 射線分析裝置（Rigaku Corporation 製“AZX400”）並且藉由熒光 X 射線分析法（XRF：X-ray Fluorescence 法）來測量。

AlO_x 膜的厚度使用橢圓偏光術（分光橢圓偏振計、產品名稱“Vase”、J.A. Woollam Japan Co.,Inc.製），在測量範圍 250-1000nm、測量角度 70 度

及 75 度的條件下進行了測量。

將各測量結果一併示於表 1 中。

【0183】 以下，在表 1 中示出了各實施例及各比較例中的清洗液的組成及各評價結果。

表中，與“(%)”的表述係以質量%表示相對於清洗液的總質量之其成分的含量的比率者。

表中，“比率 1”欄以質量比表示各清洗液中的羥胺化合物的含量與成分 A 的含量之比率（羥胺化合物/成分 A）。

“清洗液 pH”一欄示出使用 pH 計測量之各清洗液的 25°C 下的 pH。

【0184】 [表 1]

| 表 1 | 清洗液 組成 | | | | | | | | | | | | 清洗液 pH | 評價 | | | | | |
|--------|--------|------------|--------------|------|-------|----------------|------------|------|-----|---------|-----|------|--------|------|---------------------|------|-----|------|------|
| | HA (%) | 成分 A | | 比率 1 | 水 (%) | 醇 | | 唑化合物 | | 四級銨氫氧化物 | | 其他成分 | | 清洗性能 | 溶解速度 (Å/min · 65°C) | | | | |
| | | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | | | (%) | Co | W | TiN | AlOx |
| 實施例 1 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 11.7 | 4.4 | 2.5 | 42.9 | |
| 實施例 2 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 9.9 | 5.4 | 2.3 | 32.5 | |
| 實施例 3 | 10.0 | A-4 | 0.19 | 52.6 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | B | 13.0 | 5.4 | 3.0 | 41.4 | |
| 實施例 4 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | 10.0 | B | 8.5 | 4.0 | 1.7 | 20.5 | |
| 實施例 5 | 10.0 | A-3 | 0.53 | 18.9 | 75.0 | 2-乙氧基乙醇 | 15.0 | | | | | | 10.5 | C | 8.5 | 5.9 | 3.0 | 38.0 | |
| 實施例 6 | 10.0 | A-2 A-3 | 0.20 0.20 | 25.0 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | 9.9 | B | 7.3 | 4.5 | 2.1 | 17.3 | |
| 實施例 7 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | B-1 | 0.001 | 10.5 | A | 9.1 | 5.1 | 2.3 | 39.8 |
| 實施例 8 | 10.0 | A-3 | 0.19 | 52.6 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | B-2 | 0.005 | 10.2 | A | 7.3 | 4.3 | 2.1 | 22.2 |
| 實施例 9 | 10.0 | A-3 | 0.19 | 52.6 | 80.0 | 己二醇 1,3-丁二醇 | 5.0 5.0 | | | | | | | 10.0 | A | 7.0 | 4.0 | 2.0 | 22.2 |
| 實施例 10 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 20.0 | 己二醇 | 70.0 | | | | | B-3 | 0.01 | 10.0 | A | 8.0 | 2.7 | 1.2 | 6.3 |
| 實施例 11 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 86.0 | 甘油 | 4.0 | | | | | B-4 | 0.02 | 10.9 | C | 12.1 | 4.5 | 2.0 | 51.5 |
| 實施例 12 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | B-5 | 0.05 | 11.0 | A | 9.3 | 4.5 | 2.1 | 62.1 |
| 實施例 13 | 11.0 | A-3 | 0.41 | 26.8 | 69.0 | 己二醇 | 20.0 | | | | | B-6 | 0.002 | 9.8 | A | 8.7 | 4.4 | 1.7 | 33.9 |
| 實施例 14 | 10.0 | A-3 | 0.41 | 24.4 | 20.0 | 己二醇 | 70.0 | | | | | | | 10.5 | B | 7.6 | 2.4 | 1.0 | 5.6 |
| 實施例 15 | 10.0 | A-2 | 0.58 | 17.2 | 86.0 | 甘油 | 4.0 | | | | | | | 10.5 | C | 11.4 | 4.6 | 2.8 | 50.5 |

【0185】 [表 2]

| 表 1 (續) | 清洗液 組成 | | | | | | | | | | | | | 清洗 液 pH | 評價 | | | | |
|------------|-----------|------|------|-------|-------|----------|------|---------------|------------|---------|------|------|-------|---------------|----------|----------------------|-----|-----|------|
| | HA (%) | 成分 A | | 比率 1 | 水 (%) | 醇 | | 唑化合物 | | 四級銨氫氧化物 | | 其他成分 | | | 清洗 性能 | 溶解速度 (Å/min、65°C) | | | |
| | | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | 種類 | (%) | | | 種類 | (%) | Co | W |
| 實施例 16 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 84.9 | 己二醇 | 10.0 | | | TMAH | 0.11 | | | 10.8 | A | 7.5 | 2.4 | 1.5 | 55.7 |
| 實施例 17 | 7.0 | A-3 | 0.41 | 17.1 | 77.9 | 1,3-丁二醇 | 15.0 | | | BzTMAH | 0.07 | | | 10.9 | B | 4.5 | 2.4 | 1.2 | 59.7 |
| 實施例 18 | 11.0 | A-2 | 0.58 | 19.0 | 68.6 | 己二醇 | 20.0 | 1H-BTA | 0.2 | TBAH | 0.12 | B-5 | 0.05 | 11.0 | A | 3.8 | 4.0 | 1.5 | 60.7 |
| 實施例 19 | 10.0 | A-3 | 0.38 | 26.3 | 74.8 | 己二醇 | 15.0 | TTA | 0.2 | | | | | 10.2 | B | 2.1 | 3.1 | 1.4 | 40.2 |
| 實施例 20 | 10.0 | A-3 | 0.38 | 26.3 | 74.8 | 己二醇 | 15.0 | TTA 1H-BTA | 0.1 0.1 | | | | | 11.0 | B | 1.9 | 3.3 | 1.2 | 63.2 |
| 實施例 21 | 8.0 | A-3 | 0.27 | 29.6 | 76.8 | 2,4-戊烷二醇 | 15.0 | 1H-TA | 0.2 | | | | | 9.8 | C | 2.9 | 3.2 | 1.9 | 36.2 |
| 實施例 22 | 9.0 | A-3 | 0.24 | 37.5 | 70.8 | 己二醇 | 20.0 | Irgamet 42 | 0.2 | | | | | 9.5 | B | 2.0 | 2.8 | 1.0 | 30.2 |
| 實施例 23 | 8.0 | A-3 | 0.09 | 88.9 | 77.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 9.8 | B | 11.5 | 4.6 | 3.9 | 24.5 |
| 實施例 24 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | C-1 | 0.005 | 11.0 | A | 9.0 | 4.0 | 2.5 | 62.1 |
| 實施例 25 | 5.0 | A-2 | 0.58 | 8.6 | 85.0 | 己二醇 | 10.0 | | | | | C-2 | 0.005 | 11.0 | A | 9.3 | 4.4 | 2.2 | 62.1 |
| 實施例 26 | 10.0 | A-4 | 1.20 | 8.3 | 75.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 10.8 | B | 14.2 | 4.0 | 1.9 | 57.8 |
| 比較例 1 | 10.0 | - | - | - | 74.6 | 己二醇 | 15.0 | | | | | C-1 | 0.36 | 10.5 | C | 11.8 | 6.6 | 5.2 | 40.9 |
| 比較例 2 | - | A-2 | 0.58 | - | 85.0 | 己二醇 | 15.0 | | | | | | | 10.6 | E | 10.2 | 4.0 | 1.7 | 55.6 |
| 比較例 3 | 2.0 | A-2 | 0.72 | 2.8 | 48.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | | 10.1 | E | 11.3 | 6.3 | 0.1 | 25.6 |
| 比較例 4 | 10.0 | A-2 | 0.03 | 333.3 | 40.0 | 己二醇 | 50.0 | | | | | | | 9.3 | B | 10.3 | 9.1 | 5.4 | 20.7 |
| 比較例 5 | 20.0 | A-1 | 15.0 | 1.3 | 79.5 | - | | 5MBTA | 0.5 | | | | | 11.7 | B | 6.1 | 6.8 | 7.2 | 67.2 |

【0186】 由表 1 的結果確認到，本清洗液相對於各比較例的清洗液，本發明的效果更優異。

【0187】 與清洗液中所包含之醇為單醇之情況相比，確認到在清洗液中所包含之醇為多元醇之情況下，對含 TiN 層之溶解抑制性能更優異（實施例 2 及 5 的比較等）。

確認到在清洗液含有 2 種以上的由上述式(2)表示之多元醇之情況下，清洗性能更優異（實施例 2 及 9 的比較等）。

【0188】 確認到在清洗液含有四級銨氫氧化物之情況下，對清洗性能以及含 Co 層、含 W 層及/或含 TiN 層之溶解抑制性能的至少任一個更優異（實施例 1、2 及 16~18 的比較等）。

確認到在清洗液含有成分 B 之情況下，清洗性能更優異（實施例 1、2、7、8 及 10~13 的比較等）。

確認到在清洗液含有成分 C 之情況下，清洗性能更優異（實施例 1、24 及 25 的比較等）。

【符號說明】

【0189】

1:基板

2:金屬層

3:蝕刻停止層

4:層間絕緣膜

5:金屬硬遮罩

6:孔

10:積層體

11:內壁

11a:截面壁

11b:底壁

12:乾式蝕刻殘渣

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種半導體器件用清洗液，其含有：

選自包括脛胺及脛胺鹽之群組中之至少 1 個之脛胺化合物；

由下述式 (1) 表示之成分 A；及

水，其中

前述脛胺化合物的含量與前述成分 A 的含量之質量比為 5~200，



式 (1) 中，X 表示-NR-或-O-，R 表示氫原子或取代基，Y 表示脛基或一級胺基。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之清洗液，其還含有醇。

【請求項 3】

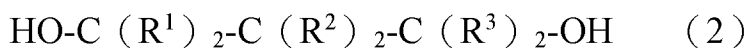
如請求項 2 所述之清洗液，其中

前述醇包含具有 2 個以上的脛基之多元醇。

【請求項 4】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含由下述式 (2) 表示之化合物，



式 (2) 中，R¹、R² 及 R³ 表示氫原子、脛基或可以具有脛基之烷基，但是，複數個 R¹、複數個 R² 及複數個 R³ 的各自可以彼此相同亦可以不同。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之清洗液，其中

前述醇含有 2 種以上的由前述式 (2) 表示之化合物。

【請求項 6】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含選自包括 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、2,4-戊烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及己二醇之群組中之至少 1 個。

【請求項 7】

如請求項 2 或請求項 3 所述之清洗液，其中

前述醇包含己二醇。

【請求項 8】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 包含選自包括 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2,2'-氧基雙(乙胺)及 2-(2-胺基乙氧基)乙醇之群組中之至少 1 個。

【請求項 9】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 包含 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或 2,2'-氧基雙(乙胺)。

【請求項 10】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中

前述成分 A 的含量相對於前述清洗液的總質量為 0.1~1 質量%。

【請求項 11】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有唑化合物。

【請求項 12】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有四級銨氫氧化物。

【請求項 13】

如請求項 12 所述之清洗液，其中

前述四級銨氫氧化物所具有之取代為四級銨陽離子之 4 個烴基中的至少 1 個為碳數 2 以上的烴基。

【請求項 14】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有成分 B，前述成分 B 為選自包括異丁烯、(E)-2-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,2,4-三甲基氧雜環丁烷、4-甲基-3-戊烯-2-醇及 2,4,4,6-四甲基-1,3-二噁吡之群組中之至少 1 個，

在前述清洗液含有 1 種前述成分 B 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 B 的含量為 0.1 質量%以下，

在前述清洗液含有 2 種以上的前述成分 B 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 B 的各自的含量為 0.1 質量%以下。

【請求項 15】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其還含有成分 C，前述成分 C 為選自包括乙二胺及 2-胺基乙醇之群組中之至少 1 個，

在前述清洗液含有 1 種前述成分 C 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 C 的含量為 5.0 質量%以下，

在前述清洗液含有 2 種以上的前述成分 C 之情況下，相對於前述清洗液的總質量之前述成分 C 的各自的含量為 2.5 質量%以下。

【請求項 16】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 8~14。

【請求項 17】

如請求項 1 或請求項 2 所述之清洗液，其中
25°C 下的 pH 為 9~12。

【請求項 18】

一種半導體基板的清洗方法，其具有：
清洗步驟，使用請求項 1 至請求項 17 之任一項所述之清洗液來清洗具
備金屬層之半導體基板。

【請求項 19】

如請求項 18 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述金屬層含有鎢，
藉由前述清洗步驟來去除附著於前述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

【請求項 20】

如請求項 18 或請求項 19 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述半導體基板具有含有鈷或氮化鈦之層，
藉由前述清洗步驟來去除附著於前述半導體基板之乾式蝕刻殘渣。

【請求項 21】

如請求項 18 或請求項 19 所述之半導體基板的清洗方法，其中
前述半導體基板具有由氧化鋁構成之蝕刻停止層，
藉由前述清洗步驟來去除前述蝕刻停止層中的至少一部分。