

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月18日(18.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/014220 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C11D 17/08 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022080

(22) 国際出願日: 2023年6月14日(14.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-112421 2022年7月13日(13.07.2022) JP

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

(72) 発明者: 山田 新平 (YAMADA Shimpei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 哲也 (KAMIMURA Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 水谷 篤史 (MIZUTANI Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 滋野井 悠太 (SHIGENOI Yuta); 〒4210396

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

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

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

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a semiconductor processing liquid which imparts excellent anticorrosion properties to the metal in an object containing at least one metal selected from the group consisting of Cu and Co when brought into contact therewith, and with which defects are less likely to remain on the surface of the object to be processed after washing the object with water subsequent to the contact; a processing method for an object to be processed; and a manufacturing method for an electronic device. A semiconductor processing liquid according to the present invention contains: at least one purine compound selected from the group consisting of purines and purine derivatives; at least one specific compound selected from the group consisting of organic sulfonic acid compounds having at most 10 carbon atoms, sulfuric acid, and salts thereof; and water. The semiconductor processing liquid has a pH of greater than 7.0.

(57) 要約: 本発明は、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と接触させた際に上記金属に対する防食性に優れ、かつ、上記接触後に更に被処理物の水洗浄を実施した後に、被処理物表面に欠陥が残存しにくい半導体処理液、並びに、被処理物の処理方法、及び、電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。本発明の半導体処理液は、プリン、及び、プリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物と、炭素数10以下の有機スルホン酸化合物、硫酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種の特定化合物と、水と、を含み、pHが7.0超である。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

半導体処理液、被処理物の処理方法、電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体処理液、被処理物の処理方法、及び、電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] CCD (Charge-Coupled Device) 及びメモリ等の半導体素子は、フォトリソグラフィー技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成して製造される。例えば、基板上に、配線材料となる金属膜、エッチング停止層、及び、層間絶縁層を有する積層体上にレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィー工程及びエッチング工程を実施することにより、半導体素子が製造される。

[0003] また、半導体素子の製造工程において、金属配線膜、バリアメタル、及び、絶縁膜等を有する半導体基板表面を、研磨微粒子（例えば、シリカ、アルミナ等）を含む研磨スラリーを用いて平坦化する、化学機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）処理を実施することがある。

[0004] 上記のような半導体素子の製造工程において、処理液を用いて基板上的不要な金属含有物、レジスト、及び、残渣物等を除去する方法が一般的に使用されている。以下、このように半導体素子の製造工程に用いられる処理液を、「半導体処理液」ともいう。

[0005] 上記のような処理液として、例えば、特許文献1には、（A）特定化合物、（B）アデニン、プリン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、イソグアニン、及び、これらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、（C）pH調整剤、並びに、（D）水を含む、pHが8以上の半導体デバイス用基板の処理液が開示

されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-086094号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 処理液に求められる性能として、特定の金属（具体的には、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属）を含む被対象物に対して処理液を適用した際、上記特定の金属に対する防食性に優れ、かつ、処理後の被処理物表面に欠陥が残存しにくい性能がある。

本発明者らが上記特許文献1に具体的に開示された処理液の特性について検討したところ、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と処理液とを接触させ、更に水洗浄を実施した後に、被処理物表面に欠陥が残存する問題があることを知見した。

[0008] そこで、本発明は、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と接触させた際に上記金属に対する防食性に優れ、かつ、上記接触後に更に被処理物の水洗浄を実施した後に、被処理物表面に欠陥が残存しにくい処理液を提供することを課題とする。

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

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により課題を解決することができることを見出した。

[0010] 〔1〕 プリン、及び、プリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物と、

炭素数10以下の有機スルホン酸化合物、硫酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種の特定化合物と、

水と、を含み、

pHが7.0超である、半導体処理液。

〔2〕 上記特定化合物が、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む、

〔1〕に記載の半導体処理液。

〔3〕 上記特定化合物の含有量が、上記半導体処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1~40.0質量%である、〔1〕又は〔2〕に記載の半導体処理液。

〔4〕 上記プリン化合物の含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比が0.01~100.0である、〔1〕~〔3〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔5〕 上記特定化合物のpKaが2.0以下である、〔1〕~〔4〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔6〕 更に、アミン化合物を含む、〔1〕~〔5〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔7〕 上記アミン化合物が、第4級アンモニウム化合物、及び、第3級アミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔6〕に記載の半導体処理液。

〔8〕 上記アミン化合物が、第3級アミン化合物である、〔6〕又は〔7〕に記載の半導体処理液。

〔9〕 上記アミン化合物が、2つ以上の窒素原子を有する、〔6〕~〔8〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔10〕 上記アミン化合物を、2種以上含む、〔6〕~〔9〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔11〕 pHが9.0~14.0である、〔1〕~〔10〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔12〕 上記プリン化合物が、アデニン、キサンチン、グアニン、アデ

ノシン、ヒポキサンチン、及び、ベンジルアデニンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔13〕 洗浄液として用いられる、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔14〕 化学機械研磨処理が施された被対象物に対して用いられる、〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔15〕 Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物に対して用いられる、〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔16〕 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物に対して用いられる、〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載の半導体処理液。

〔17〕 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と、〔1〕～〔16〕のいずれか1つに記載の半導体処理液とを接触させる工程を有する、被処理物の処理方法。

〔18〕 〔17〕に記載の被処理物の処理方法を有する、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と接触させた際に、上記金属に対する防食性に優れ、かつ、上記接触後に更に被処理物の水洗浄を実施した後に、被処理物表面に欠陥が残存しにくい処理液を提供できる。

また、本発明によれば、上記処理液を用いた被処理物の処理方法、及び、電子デバイスの製造方法も提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0013] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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

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

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

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

[0015] 本明細書において、「ppm」は「parts-per-million (10⁻⁶)」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10⁻⁹)」を意味する。

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

[0016] [処理液]

以下、本発明の半導体処理液に含まれる各成分について詳述する。

本発明の半導体処理液（以下、単に「処理液」ともいう。）は、プリン、及び、プリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化

物と、炭素数10以下の有機スルホン酸化合物、及び、硫酸からなる群から選択される少なくとも1種の特定化合物と、水と、を含み、pHが7.0超を示す。

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

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

処理液は、pHが7.0超を示すことで、残渣物の除去性に優れる。また、処理液中のプリン化合物が被対象物に含まれる所定の金属と相互作用することで、所定の金属に対する優れた防食性を示す。一方、上記プリン化合物は、処理後に被処理物表面に残存し、欠陥数を増加させる原因ともなり得る。処理液が更に所定の特定化合物を含むことによって、処理液と被対象物とを接触させた後に被処理物上に残存するプリン化合物と、特定化合物とが相互作用する結果、被処理物に水洗浄を施した際、被処理物表面からプリン化合物由来の欠陥が効率的に除去できると考えられる。その結果、所定の金属に対する防食性に優れ、かつ、処理後の被処理物表面に欠陥が残存しにくい、と推測している。

[0018] 以下、本明細書において、処理液と被対象物とを接触させ、更に、被処理物に水洗浄を実施した後に被処理物表面に欠陥が残存しにくい特性を「欠陥除去性」ともいう。また、防食性及び欠陥除去性の少なくとも一方がより優れることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

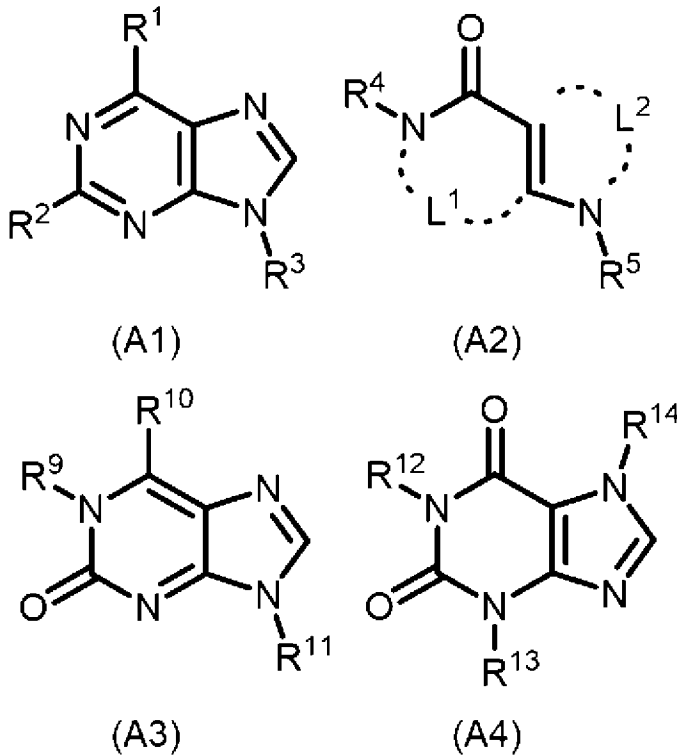
[0019] [プリン化合物]

処理液は、プリン、及び、プリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物を含む。

[0020] プリン化合物は、式(A1)～(A4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、式(A1)で表される化合物、及び、式(A4)～(A7)で表される化合物からなる群から選択さ

れる少なくとも1種を含むことがより好ましく、式(A1)で表される化合物、式(A5)で表される化合物、及び、 $R^{12} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つが水素原子である式(A4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましく、 R^1 がアミノ基であり、 R^3 が水素原子である式(A1)で表される化合物、及び、 $R^{12} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つが水素原子である式(A4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが特に好ましい。

[0021] [化1]



[0022] 式(A1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアリレン基含有基を表す。

[0023] 上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

上記アルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~5がより好ましく

、1～3が更に好ましい。

[0024] 上記糖基としては、例えば、単糖類、二糖類、及び、多糖類からなる群から選択される糖類からヒドロキシ基を1つ除いた基が挙げられ、単糖類からヒドロキシ基を1つ除いた基が好ましい。

単糖類としては、例えば、リボース、デオキシリボース、アラビノース、及び、キシロース等のペントース、トリオース、テトロース、ヘキソース、並びに、ヘプトースが挙げられ、ペントースが好ましく、リボース、デオキシリボース、アラビノース、又は、キシロースがより好ましく、リボース又はデオキシリボースが更に好ましい。

二糖類としては、例えば、スクロース、ラクトース、マルトース、トレハロース、ツラノース、及び、セロビオースが挙げられる。

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

上記糖類は、鎖状及び環状のいずれであってもよく、環状が好ましい。

上記環状の糖類としては、例えば、フラノース環及びピラノース環が挙げられる。

[0025] 置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基は、基の一部に、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基を含む基を意味する。

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

[0026] 上記アルキル基、上記アミノ基、上記糖基、及び、上記ポリオキシアルキレン基含有基が有する置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、及び、ベンジル基等の炭化水素基；フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等のハロゲン原子；アルコキシ基；ヒドロキシ基；メトキシカルボニル基、及び、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、及び、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基が挙げられる。

[0027] R¹としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましい。

R¹の別の好適態様としては、置換基を有していてもよいアルキル基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

R²としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R³としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい糖基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよい糖基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0028] 式(A2)中、L¹は、 $-CR^6=N-$ 又は $-C(=O)-NR^7-$ を表す。L²は、 $-N=CH-$ 又は $-NR^8-C(=O)-$ を表す。R⁴~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0029] R⁴~R⁸で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中のR¹~R³で表される各基の態様が挙げられる。

R⁴~R⁵としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R⁶としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましい。

R⁷としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

L²としては、 $-N=CH-$ が好ましい。

R⁸としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0030] 式(A3)中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0031] $R^9 \sim R^{11}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中の $R^1 \sim R^3$ で表される各基の態様が挙げられる。

R^9 としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{10} としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましく、置換基を有していてもよいアミノ基が更に好ましい。

R^{11} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0032] 式(A4)中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0033] $R^{12} \sim R^{14}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中の $R^1 \sim R^3$ で表される各基の態様が挙げられる。

R^{12} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

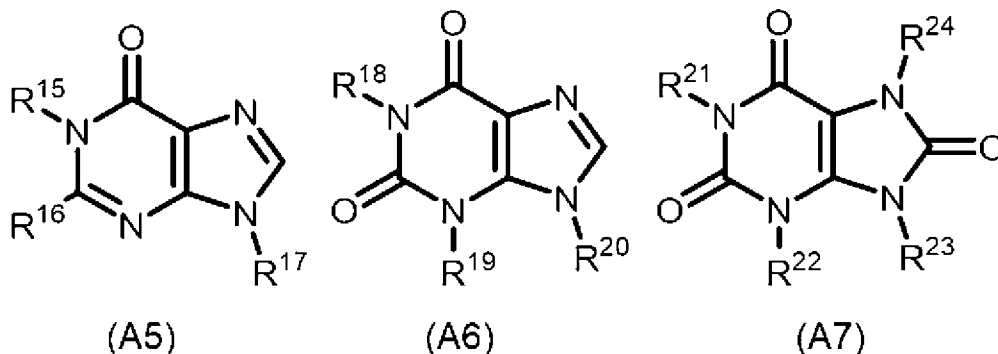
R^{12} の別の好適態様としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基が好ましい。

R^{13} としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R¹⁴としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R¹²~R¹⁴のうち、少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。

[0034] [化2]



[0035] 式(A5)中、R¹⁵~R¹⁷は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアリレン基含有基を表す。

[0036] R¹⁵~R¹⁷で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中のR¹~R³で表される各基の態様が挙げられる。

R¹⁵としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R¹⁶としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、水素原子又は置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

R¹⁶の別の好適態様としては、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアリレン基含有基が好ましい。

R¹⁷としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0037] 式(A6)中、R¹⁸~R²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有し

ていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0038] $R^{18} \sim R^{20}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中の $R^1 \sim R^3$ で表される各基の態様が挙げられる。

$R^{18} \sim R^{20}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0039] 式(A7)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい糖基、又は、置換基を有していてもよいポリオキシアルキレン基含有基を表す。

[0040] $R^{21} \sim R^{24}$ で表される各基の態様としては、例えば、上記式(A1)中の $R^1 \sim R^3$ で表される各基の態様が挙げられる。

$R^{21} \sim R^{24}$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0041] プリン化合物としては、例えば、プリン、アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、イソグアニン、アデノシン、エンプロフィリン、テオフィリン、キサントシン、7-メチルキサントシン、7-メチルキサンチン、エリタデニン、3-メチルアデニン、3-メチルキサンチン、1,7-ジメチルキサンチン、1-メチルキサンチン、1,3-ジプロピル-7-メチルキサンチン、3,7-ジヒドロ-7-メチル-1H-プリン-2,6-ジオン、1,7-ジプロピル-3-メチルキサンチン、1-メチル-3,7-ジプロピルキサンチン、1,3-ジプロピル-7-メチル-8-ジシクロプロピルメチルキサンチン、1,3-ジブチル-7-(2-オキソプロピル)キサンチン、1-ブチル-3,7-ジメチルキサンチン、3,7-ジメチル-1-プロピルキサンチン、メルカプトプリン、2-アミノプリン、6-アミノプリン、6-ベンジルアミノプリン(ベンジルアデニン)、ネララビン、ピダラビン、2,6-ジクロロプリン

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

なかでも、プリン化合物は、プリン、アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオブロミン、カフェイン、イソグアニン、アデノシン、エンプロフィリン、キサントシン、7-メチルキサントシン、7-メチルキサンチン、テオフィリン、エリタデニン、パラキサンチン、ベンジルアデニン、3-メチルアデニン、3-メチルキサンチン、1,7-ジメチルキサンチン、及び、1-メチルキサンチンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、アデノシン、及び、ベンジルアデニンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましく、アデニン及びキサンチンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが特に好ましい。

[0042] プリン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の効果がより優れる点から、プリン化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.00005～0.25質量%が好ましく、0.0001～0.01質量%がより好ましく、0.0001～0.008質量%が更に好ましく、0.0002～0.003質量%が特に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、プリン化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.01～30.0質量%が好ましく、0.05～20.0質量%がより好ましく、0.1～10.0質量%が更に好ましい。

[0043] [特定化合物]

処理液は、特定化合物を含む。

特定化合物は、炭素数10以下の有機スルホン酸化合物、硫酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。

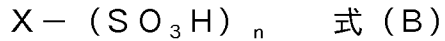
炭素数10以下の有機スルホン酸化合物は、スルホン酸基を有する有機化合物である。

炭素数10以下の有機スルホン酸化合物が有するスルホン酸基の数は特に制限されず、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。

上記有機スルホン酸化合物に含まれる炭素数は10以下であり、本発明の効果がより優れる点で、8以下が好ましく、7以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、1以上である。

炭素数10以下の有機スルホン酸化合物の塩とは、上記有機スルホン酸化合物中のスルホン酸基の水素イオンが他のカチオン（無機カチオン又は有機カチオン）で置換されてなる化合物を意味する。無機カチオンとしては、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等）の各カチオン、又は、アンモニウム（ NH_4^+ ）等が挙げられる。有機カチオンとしては、例えば、テトラアルキルアンモニウムイオンが挙げられる。

[0044] 炭素数10以下の有機スルホン酸化合物としては、式（B）で表される化合物が好ましい。



式 (B) 中、 n は 1 又は 2 を表し、 n が 1 の場合、 X は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 n が 2 の場合、 X は置換基を有していてもよいアルキレン基、又は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。ただし、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキレン基、及び、置換基を有していてもよいアリーレン基の炭素数は、いずれも 10 以下である。

[0045] X で表される置換基を有していてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

上記置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、10 以下であり、1~8 が好ましく、1~7 がより好ましく、1~3 が更に好ましい。なお、上記置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数とは、アルキル基が置換基を有さない場合には、アルキル基自体の炭素数を意味し、アルキル基が置換基を有する場合には、置換基を有するアルキル基全体に含まれる炭素数を意味する。例えば、アルキル基がカルボキシ基を置換基として有する場合、カルボキシ基の炭素数と、アルキル基の炭素数との合計が 10 以下であることを意味する。

上記アルキル基が有する置換基としては、例えば、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

X で表される置換基を有していてもよいアリール基は、単環構造及び多環構造のいずれであってもよく、置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

上記置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は、10 以下であり、6~10 が好ましく、6~8 がより好ましく、6~7 が更に好ましい。なお、上記置換基を有していてもよいアリール基の炭素数とは、アリール基が置換基を有さない場合には、アリール基自体の炭素数を意味し、アリール基が置換基を有する場合には、置換基を有するアリール基全体に含まれる炭素数

を意味する。例えば、アリール基がアルキル基を置換基として有する場合、アルキル基の炭素数と、アリール基の炭素数との合計が10以下であることを意味する。

上記アリール基が有する置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

[0046] Xで表される置換基を有していてもよいアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

上記置換基を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、10以下であり、1~8が好ましく、1~7がより好ましく、1~3が更に好ましい。なお、上記置換基を有していてもよいアルキレン基の炭素数とは、アルキレン基が置換基を有さない場合には、アルキレン基自体の炭素数を意味し、アルキレン基が置換基を有する場合には、置換基を有するアルキレン基全体に含まれる炭素数を意味する。例えば、アルキレン基がカルボキシ基を置換基として有する場合、カルボキシ基の炭素数と、アルキレン基の炭素数との合計が10以下であることを意味する。

上記アルキレン基が有する置換基としては、例えば、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

Xで表される置換基を有していてもよいアリーレン基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記置換基を有していてもよいアリーレン基の炭素数は、10以下であり、6~10が好ましく、6~8がより好ましく、6~7が更に好ましい。なお、上記置換基を有していてもよいアリーレン基の炭素数とは、アリーレン基が置換基を有さない場合には、アリーレン基自体の炭素数を意味し、アリーレン基が置換基を有する場合には、置換基を有するアリーレン基全体に含まれる炭素数を意味する。例えば、アリーレン基がアルキル基を置換基として有する場合、アルキル基の炭素数と、アリーレン基の炭素数との合計が10以下であることを意味する。

上記アリーレン基が有する置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロ

キシ基、カルボキシ基、アミノ基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

[0047] n が1である場合、本発明の効果がより優れる点で、 X としては、無置換のアルキル基、又は、アルキル基を有していてもよいフェニル基が好ましい。ただし、上記無置換のアルキル基の炭素数は10以下であり、1~8が好ましく、1~7がより好ましく、1~3が更に好ましい。上記アルキル基を有していてもよいアリール基の炭素数は10以下であり、6~10が好ましく、6~8がより好ましく、6~7が更に好ましい。なお、上記アルキル基を有していてもよいフェニル基の炭素数とは、フェニル基がアルキル基を有さない場合には、フェニル基自体の炭素数を意味し、フェニル基がアルキル基を有する場合には、アルキル基を有するフェニル基全体に含まれる炭素数を意味する。例えば、式(B)で表される化合物がパラトルエンスルホン酸である場合、 n は1であり、 X はメチル基を有するフェニル基に該当し、 X の炭素数は7と計算される。

n が2である場合、本発明の効果がより優れる点で、 X としては、無置換のアルキレン基が好ましい。ただし、上記無置換のアルキレン基の炭素数は10以下である。

[0048] 硫酸は、 H_2SO_4 で表される化合物である。

硫酸の塩(硫酸塩)とは、硫酸イオン(SO_4^{2-})を含む無機化合物である。

[0049] 特定化合物としては、例えば、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸、及び、これらの塩が挙げられ、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、又は、これらの塩が好ましく、硫酸、メタンスルホン酸、又は、パラトルエンスルホン酸がより好ましい。

[0050] 特定化合物の pK_a は、-10.0~2.0が好ましく、-7.0~1.0がより好ましく、-6.0~-0.5が更に好ましい。

上記のpKaは、「ACD/Pka DB Ver 8.0」(ACD/Labs, Advanced Chemistry Development社製)を用いて算出される値である。

なお、特定化合物が2つ以上のpKaを有する場合、最も小さい値のpKaが上記範囲内であればよい。

[0051] 特定化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の効果がより優れる点から、特定化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001~0.50質量%が好ましく、0.0001~0.015質量%がより好ましく、0.001~0.01質量%が更に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、特定化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1~40.0質量%が好ましく、0.5~20.0質量%がより好ましく、0.8~15.0質量%が更に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、上記プリン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比(特定化合物の含有量/プリン化合物の含有量)は、0.01~100.0が好ましく、0.5~50.0がより好ましく、0.5~20.0が更に好ましく、1.0~10.0が特に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、特定化合物の全質量に対する、炭素数8以下の有機スルホン酸及び硫酸の合計含有量の割合は、50~100質量%が好ましく、60~100質量%がより好ましく、80~100質量%が更に好ましい。

[0052] [水]

処理液は、水を含む。

処理液に含まれる水は、特に制限されないが、被対象物に対して影響を及ぼさない点で、蒸留水、脱イオン(DI:Deionize)水、純水、又は、超純水が好ましく、純水又は超純水がより好ましい。

[0053] 水の含有量は、処理液に含まれ得る成分の残部であればよい。

水の含有量は、処理液の全質量に対して、1.0質量%以上が好ましく、30.0質量%以上がより好ましく、60.0質量%以上が更に好ましく、80.0質量%以上が特に好ましい。上限は、処理液の全質量に対して、99.99質量%以下が好ましく、99.96質量%以下がより好ましく、99.0質量%以下が更に好ましく、97.0質量%以下が特に好ましい。

[0054] 処理液は、上述した成分（プリン化合物、特定化合物、及び、水）以外の他の成分を含んでいてもよい。

以下、他の成分について詳述する。

[0055] [アミン化合物]

処理液は、アミン化合物を含んでいてもよい。

アミン化合物としては、分子内に第1級アミノ基（ $-NH_2$ ）を有する第1級アミン化合物、分子内に第2級アミノ基（ $>NH$ ）を有する第2級アミン化合物、分子内に第3級アミノ基（ $>N-$ ）を有する第3級アミン化合物、分子内に第4級アンモニウムカチオンを有する第4級アンモニウム化合物、及び、これらの塩が挙げられる。なお、異なる級数のアミノ基を有する場合、最も級数の高いアミン化合物に分類する。

アミン化合物は、上述したプリン化合物とは異なる化合物であり、プリン化合物はアミン化合物には含まれない。

また、これらのアミン化合物は、pH調整剤としても機能し得る。

[0056] アミン化合物は、第1級アミノ基～第3級アミノ基、及び、第4級アンモニウム塩基からなる群から選択される基を2つ以上有していてもよい。つまり、アミン化合物は、ジアミン化合物、及び、トリアミン化合物であってもよい。

アミン化合物は、第1級アミノ基～第3級アミノ基、及び、第4級アンモニウム塩基以外の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基が挙げられる。例えば、処理液は、ヒドロキシ基を有していてもよいアミン化合物を含んでいてもよい。

本発明の効果がより優れる点で、アミン化合物は、窒素原子を2つ以上含むことが好ましい。

アミン化合物が、第3級アミン化合物及び第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む場合、本発明の効果がより優れる点で、第3級アミン及び第4級アンモニウム化合物からなる群から選択される化合物の分子量は、90～500が好ましく、100～300がより好ましく、110～200が更に好ましい。

[0057] アミン化合物は、第4級アンモニウム化合物及び第3級アミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、第3級アミン化合物を含むことがより好ましい。

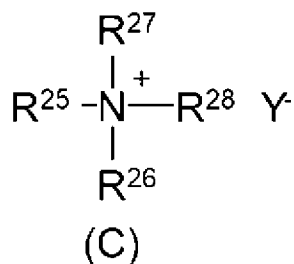
[0058] <第4級アンモニウム化合物>

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

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

[0059] 第4級アンモニウム化合物としては、式（C）で表される化合物が好ましい。

[0060] [化3]



[0061] 式 (C) 中、 $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 Y^- は、アニオンを表す。

[0062] $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

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

上記炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、及び、これらを組み合わせた基が挙げられ、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

上記炭化水素基が有する置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等のハロゲン原子；アルコキシ基；ヒドロキシ基；メトキシカルボニル基、及び、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、及び、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基が挙げられ、ヒドロキシ基が好ましい。

上記炭化水素基が有する置換基の数は、1～3が好ましく、1がより好ましい。

[0063] 上記アルキル基、上記アルケニル基、及び、上記アルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。上記アルキル基、上記アルケニル基、及び、上記アルキニル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

上記アルキル基、上記アルケニル基、及び、上記アルキニル基が有する置換基としては、上記炭化水素基が有する置換基が挙げられる。

上記アルキル基としては、無置換のアルキル基又はヒドロキシアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は、2-ヒドロキシエチル基がより好ましく、メチル基、エチル基、又は、2-ヒドロキシエチル基が更に好ましい。

[0064] 上記アリール基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～10がより好ましく、6～8が更に好ましい。

上記アリール基が有する置換基としては、例えば、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のシクロアルコキシ基、ニトロ基、チオール基、及び、ジオキシラン-イル基が挙げられ、ハロゲン原子又は炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が更に好ましい。

上記アリール基が有する置換基の数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。

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

[0065] $R^{25} \sim R^{28}$ のうち3つが同一の基を表すことが好ましい。例えば、 $R^{25} \sim R^{27}$ が2-ヒドロキシエチル基を表し、 R^{28} がメチル基を表すことが好ましい。

[0066] ただし、本発明の効果がより優れる点で、全ての $R^{25} \sim R^{28}$ がメチル基である場合を除くことが好ましい。換言すると、式(C)で表される化合物には、テトラメチルアンモニウム塩は含まれないことが好ましい。つまり、アミン化合物として、テトラメチルアンモニウム塩は含まれないことが好ましい。

[0067] Y^- は、アニオンを表す。

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

[0068] 第4級アンモニウム化合物としては、例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド (THEMAH)、ジメチルビス(

2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (ETMAH)、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド (TMEA H)、ジメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド (DMDEAH)、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド (MTEAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (コリン)、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリ(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (BTMAH)、及び、セチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられ、THEMAH、ETMAH、コリン、又は、TEAHが好ましい。

[0069] <第3級アミン化合物>

第3級アミン化合物は、分子内に少なくとも1つの第3級アミノ基を有する化合物である。

第3級アミン化合物は、分子内に2つ以上の第3級アミノ基を有してもよく、2~3つの第3級アミノ基を有することが好ましい。

第3級アミン化合物は、置換基としてヒドロキシ基を有してもよい。

[0070] ヒドロキシ基を有する第3級アミノ化合物としては、例えば、N-メチルジエタノールアミン (MDEA)、2-(ジメチルアミノ)エタノール (DMAE)、2-(ジエチルアミノ)エタノール、N-エチルジエタノールアミン (EDEA)、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール (DMAMP)、2-(ジブチルアミノ)エタノール、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール、2-[2-(ジエチルアミノ)エトキシ]エタノール、トリエタノールアミン、及び、N-ブチルジエタノールアミン (BDEA)が挙げられ、DMAE、EDEA、2-(ジエチルアミノ)エ

タノール、又は、DMAMPが好ましく、DMAMPがより好ましい。

[0071] ヒドロキシ基を有しない第3級アミノ化合物としては、例えば、トリメチルアミン及びトリエチルアミン等のアルキルアミン、1-メチルピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン(HEP)、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)及び1,3-ビス(ジメチルアミノ)ブタン等のアルキレンジアミン、並びに、1,3-ビス(ジメチルアミノ)ブタン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、及び、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)等のポリアルキルポリアミンが挙げられ、アルキレンジアミン又はポリアルキルポリアミンが好ましく、ポリアルキルポリアミンがより好ましい。

なかでも、ポリアルキルポリアミンとしては、PMDETAが好ましい。

[0072] 第3級アミノ化合物としては、DMAE、EDEA、2-ジエチルアミノエタノール、DMAMP、又は、PMDETAが好ましく、DMAMP又はPMDETAがより好ましい。

[0073] <その他のアミノ化合物>

その他のアミノ化合物としては、第1級アミノ化合物及び第2級アミノ化合物が挙げられる。

第1級アミノ化合物及び第2級アミノ化合物は、それぞれ、分子内に少なくとも1つの第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有する化合物である。

その他のアミノ化合物は、置換基としてヒドロキシ基を有していてもよい。

ヒドロキシ基を有するその他のアミノ化合物としては、例えば、モノエタノールアミン(MEA)、ウラシル、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、N-メチル-2-アミノ-2-メチル-プロパノール(MAMP)、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(AAE)、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリスヒドロキシメチルア

ミノメタン、ジエチレングリコールアミン (DEGA)、2-(アミノエトキシ)エタノール(AEE)、N-メチルエタノールアミン、2-(エチルアミノ)エタノール、2-[(ヒドロキシメチル)アミノ]エタノール、2-(プロピルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、及び、N-シクロヘキシルエタノールアミンが挙げられ、AMP、MAMP、又は、ジエタノールアミンが好ましく、AMP、又は、MAMPがより好ましい。

[0074] ヒドロキシ基を有さないその他のアミン化合物としては、例えば、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、エチレンジアミン(EDA)、1,3-プロパンジアミン(PDA)、1,2-プロパンジアミン、1,3-ブタンジアミン、及び、1,4-ブタンジアミン等のアルキレンジアミン、並びに、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、及び、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミンが挙げられ、ポリアルキルポリアミンが好ましい。

[0075] アミン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の効果がより優れる点から、アミン化合物は、2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

アミン化合物を2種以上組み合わせて用いる場合、少なくとも1種のアミン化合物が、第3級アミン化合物であることが好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、アミン化合物の含有量は、処理液の全質量に対して、0.001~50質量%が好ましく、0.005~20質量%がより好ましく、0.01~10質量%が更に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、アミン化合物の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、30.0~99.5質量%が好ましく、50.0~98.0質量%がより好ましく、65.0~97.0質量%が更に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、アミン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比(特定化合物の含有量/アミン化合物の含有量)は

、0.001～2.0が好ましく、0.01～0.40がより好ましく、0.02～0.20が更に好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、プリン化合物の含有量に対する、アミン化合物の含有量の質量比（アミン化合物の含有量／プリン化合物の含有量）は、0.1～1000.0が好ましく、7.5～750.0がより好ましく、20.0～150.0が更に好ましい。

[0076]〔pH調整剤〕

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

pH調整剤は、処理液に含まれ得る上記化合物（プリン化合物、特定化合物、及び、アミン化合物等）とは異なる、塩基性化合物及び酸性化合物である。ただし、上記各成分の添加量を調整することで、処理液のpHを調整させることは許容される。

[0077] 塩基性化合物とは、水溶液中でアルカリ性（pHが7.0超）を示す化合物である。

塩基性化合物としては、塩基性無機化合物が挙げられる。

塩基性無機化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、並びに、アルカリ土類金属水酸化物が挙げられる。

[0078] 酸性化合物とは、水溶液中で酸性（pHが7.0未満）を示す化合物である。

酸性化合物としては、酸性無機化合物が挙げられる。

酸性無機化合物としては、例えば、塩酸、硝酸、亜硝酸、及び、ホウ酸が挙げられる。

[0079] 本発明の効果がより優れる点で、処理液は、アンモニア（NH₃）を含まないことが好ましい。

[0080] pH調整剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

pH調整剤の含有量は、pH調整剤以外の成分の種類及び量、並びに、目的とする処理液のpHに応じて選択できる。例えば、pH調整剤の含有量は、処理液の全質量に対して、処理液の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.1～8質量%がより好ましい。

[0081] [その他の成分]

処理液は、上記化合物以外に、界面活性剤、有機溶媒、有機酸、重合体、分子量500以上のポリヒドロキシ化合物、及び、酸化剤からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含んでいてもよい。

以下、その他の成分について説明する。

[0082] <界面活性剤>

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

[0083] 界面活性剤は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及び、これらの組み合わせた基からなる群から選択される少なくとも1つの疎水基を有する場合が多い。

界面活性剤全体の炭素数は、16～100が好ましい。

[0084] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、エステル型ノニオン性界面活性剤、エーテル型ノニオン性界面活性剤、エステルエーテル型ノニオン性界面活性剤、及び、アルカノールアミン型ノニオン性界面活性剤が挙げられ、エーテル型ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0085] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落[0126]に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0086] アニオン性界面活性剤としては、例えば、リン酸エステル基を有するリン酸エステル系界面活性剤、ホスホン酸基を有するホスホン酸系界面活性剤、及び、カルボキシ基を有するカルボン酸系界面活性剤が挙げられる。

[0087] アニオン界面活性剤としては、例えば、国際公開第2022/04489

3号の段落 [0118] 及び [0122] に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0088] 界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

処理液の性能が優れる点から、界面活性剤の含有量は、処理液の全質量に対して、0.001～8.0質量%が好ましく、0.005～5.0質量%がより好ましく、0.01～3.0質量%が更に好ましい。

処理液の性能が優れる点から、界面活性剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.01～50.0質量%が好ましく、0.1～45.0質量%がより好ましく、1.0～20.0質量%が更に好ましい。

[0089] <有機溶媒>

有機溶媒としては、公知の有機溶媒が挙げられ、例えば、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、及び、ケトン系溶媒が挙げられる。

有機溶媒は、水と任意の比率で混和することが好ましい。

[0090] アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、及び、tert-ブチルアルコールが挙げられる。

[0091] グリコール系溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、及び、テトラエチレングリコールが挙げられる。

[0092] グリコールエーテル系溶媒としては、例えば、グリコールモノエーテルが挙げられる。

グリコールモノエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ

メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-1-プロパノール、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、及び、ジエチレングリコールモノベンジルエーテルが挙げられる。

[0093] ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及び、シクロヘキサノンが挙げられる。

[0094] 有機溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒の含有量は、処理液の全質量に対して、0.01~15.0質量%が好ましく、0.05~10.0質量%がより好ましく、0.1~5.0質量%が更に好ましい。

[0095] <有機酸>

有機酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸等のカルボン酸、並びに、ホスホン酸が挙げられる。

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

[0096] 脂肪族カルボン酸としては、例えば、コハク酸、酒石酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、ギ酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、グルコン酸、ヘプトン酸、及び、乳酸が挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、例えば、フェニル乳酸、ヒドロキシフェニル

乳酸、フェニルコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、没食子酸、トリメリット酸、メリト酸、及び、ケイ皮酸が挙げられる。

[0097] ホスホン酸としては、例えば、国際公開第2018/020878号の段落[0026]～[0036]に記載の化合物、及び、国際公開第2018/030006号の段落[0031]～[0046]に記載の化合物（共）重合体が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0098] 有機酸は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機酸の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001～5.00質量%が好ましく、0.0005～3.00質量%がより好ましく、0.001～1.00質量%が更に好ましい。

有機酸の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～50.0質量%が好ましく、1.0～30.0質量%がより好ましく、3.0～10.0質量%が更に好ましい。

[0099] <重合体>

重合体としては、水溶性重合体が挙げられる。

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

[0100] 水溶性重合体としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、及び、これらの塩；スチレン、 α -メチルスチレン及び／又は4-メチルスチレン等のモノマーと、（メタ）アクリル酸及び／又はマレイン酸等の酸モノマーとの共重合体、並びに、これらの塩；ベンゼンスルホン酸及び／又はナフタレンスルホン酸等をホルマリンで縮合させた芳香族炭化水素基を有する構成単位を有する重合体、並びに、これらの塩；ポリグリセリン；ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルホルムアミド、

ポリエチレンイミン、ポリビニルオキサゾリン、ポリビニルイミダゾール、及び、ポリアリルアミン等のビニル系合成ポリマー；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及び、加工澱粉等の天然多糖類の変性物が挙げられる。

[0101] 重合体としては、例えば、特開2016-171294号公報の段落[0043]～[0047]に記載の水溶性重合体も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0102] 重合体の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、300以上が好ましく、600超がより好ましく、1000以上が更に好ましく、1000超が特に好ましく、2000以上が最も好ましい。上限は、1500000以下が好ましく、1000000以下がより好ましい。

[0103] 重合体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

重合体の含有量は、処理液の全質量に対して、0.0001～5.00質量%が好ましく、0.0005～3.00質量%がより好ましく、0.001～1.00質量%が更に好ましい。

重合体の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～50.0質量%が好ましく、1.0～30.0質量%がより好ましく、3.0～10.0質量%が更に好ましい。

[0104] <分子量500以上のポリヒドロキシ化合物>

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

[0105] <酸化剤>

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

酸化剤としては、例えば、過ホウ酸、過ホウ酸塩、セリウム化合物、及び

、フェリシアン化物（フェリシアン化カリウム等）が挙げられる。

酸化剤の含有量は、処理液の全質量に対して、0.01～10.0質量%が好ましく、0.05～5.0質量%がより好ましく、0.1～3.0質量%が更に好ましい。

酸化剤の含有量は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～50.0質量%が好ましく、1.0～30.0質量%がより好ましく、3.0～10.0質量%が更に好ましい。

[0106] <ハロゲン化物>

処理液は、ハロゲン化物を含んでいてもよいが、本発明の効果がより優れる点で、処理液は、ハロゲン化物（特に、無機ハロゲン化物）を実質的に含まないことが好ましい。

ハロゲン化物とは、1種以上のハロゲン元素を含む化合物であり、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素からなる群より選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、及び、ヨウ化物が挙げられる。

フッ化物としては、例えば、 NH_4F 、 HF 、 H_2SiF_6 、 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 HPF_6 、及び、 HBF_4 が挙げられる。

ハロゲン化物を実質的に含まないとは、ハロゲン化物の含有量が、処理液の全質量に対して、0.01質量%以下であることをいい、0.001質量%以下が好ましく、0.0001質量%以下がより好ましい。下限としては、0質量%が挙げられる。

[0107] 上記処理液に含まれ得る各種成分の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液体クロマトグラフィー質量分析（LC-MS：Liquid Chromatography-Mass Spectrometry）法、及び、イオン交換クロマトグラフィー（IC：Ion-exchange Chromatography）法等の公知の方法によって測定できる。

[0108] [処理液の物性]

以下、処理液の性状を詳述する。

[0109] <pH>

処理液は、塩基性であって、pHは7.0超を示す。

本発明の効果がより優れる点から、処理液のpHは、9.0～14.0が好ましく、10.0～13.5がより好ましく、10.5～13.0が更に好ましい。

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

[0110] <金属含有量>

処理液中に不純物として含まれる金属（例えば、Fe、Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、Sn、及び、Agの金属元素）の含有量（イオン濃度として測定される）は、いずれも5質量ppm以下であることが好ましく、1質量ppm以下であることがより好ましい。最先端の半導体素子の製造においては、更に高純度の処理液が求められることが想定されることから、その金属含有量が1質量ppmよりも低い値、つまり、質量ppbオーダー以下であることが更に好ましく、100質量ppb以下であることが特に好ましく、10質量ppb未満であることが最も好ましい。下限としては、0が好ましい。

[0111] 金属含有量の低減方法としては、例えば、処理液を製造する際に使用する原材料の段階、又は、処理液の製造後の段階において、蒸留及びイオン交換樹脂又はフィルタを用いたろ過等の精製処理を行うことが挙げられる。

他の金属含有量の低減方法としては、原材料又は製造された処理液を収容する容器として、後述する不純物の溶出が少ない容器を用いることが挙げられる。また、処理液の製造時に配管等から金属成分が溶出しないように、配管内壁にフッ素樹脂のライニングを施すことも挙げられる。

[0112] <粗大粒子>

処理液は、粗大粒子を含んでいてもよいが、その含有量が低いことが好ましい。

粗大粒子とは、粒子の形状を球体とみなした場合における直径（粒径）が $0.03\ \mu\text{m}$ 以上である粒子を意味する。

処理液に含まれる粗大粒子は、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、及び、無機固形物等の粒子、並びに、処理液の調液中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、及び、無機固形物等の粒子であって、最終的に処理液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0113] 処理液における粗大粒子の含有量としては、粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が、処理液 $1\ \text{mL}$ あたり 10000 個以下であることが好ましく、 5000 個以下であることがより好ましい。下限は、処理液 $1\ \text{mL}$ あたり 0 個以上が好ましく、 0.01 個以上がより好ましい。

処理液中に存在する粗大粒子の含有量は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して液相で測定できる。

粗大粒子の除去方法としては、例えば、後述するフィルタリング等の精製処理が挙げられる。

[0114] [製造方法]

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

[0115] [調液工程]

処理液は、例えば、上記各成分を混合することにより製造できる。

処理液の調液方法としては、例えば、精製した純水を入れた容器に、プリン化合物及び特定化合物と、必要に応じて任意成分とを順次添加した後、攪拌して混合するとともに、必要に応じて pH 調整剤を添加して混合液の pH を調整することにより、処理液を調液する方法が挙げられる。また、水及び各成分を容器に添加する場合、一括して添加してもよいし、複数回にわたって分割して添加してもよい。

[0116] 処理液の調液に使用する攪拌装置及び攪拌方法は、攪拌機又は分散機とし

て公知の装置を使用すればよい。攪拌機としては、例えば、工業用ミキサー、可搬型攪拌器、メカニカルスターラー、及び、マグネチックスターラーが挙げられる。分散機としては、例えば、工業用分散器、ホモジナイザー、超音波分散器、及び、ビーズミルが挙げられる。

[0117] 処理液の調液工程における各成分の混合及び後述する精製処理、並びに、製造された処理液の保管は、40℃以下で行うことが好ましく、30℃以下で行うことがより好ましい。また、下限としては、5℃以上が好ましく、10℃以上がより好ましい。上記の温度範囲で処理液の調液、処理及び／又は保管を行うことにより、長期間安定に性能を維持できる。

[0118] <精製処理>

処理液を調液するための原料のいずれか1種以上に対して、事前に精製処理を行うことが好ましい。精製処理としては、例えば、蒸留、イオン交換、及び、ろ過（フィルタリング）等の公知の方法が挙げられる。

精製の程度は、原料の純度が99質量%以上となるまで精製することが好ましく、原料の純度が99.9質量%以上となるまで精製することがより好ましい。上限としては、99.9999質量%以下が好ましい。

[0119] 精製処理の方法としては、例えば、原料をイオン交換樹脂又はRO膜（Reverse Osmosis Membrane）等に通液する方法、原料の蒸留、及び、後述するフィルタリングが挙げられる。

精製処理として、上記精製方法を複数組み合わせる実施してもよい。例えば、原料に対して、RO膜に通液する1次精製を行った後、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、又は、混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液する2次精製を実施してもよい。

また、精製処理は、複数回実施してもよい。

[0120] フィルタリングに用いるフィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に制限されない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹

脂、並びに、ポリエチレン及びポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度又は超高分子量を含む）からなるフィルタが挙げられる。これらの材料のなかでもポリエチレン、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、フッ素樹脂（PTFE及びPFAを含む）、及び、ポリアミド系樹脂（ナイロンを含む）からなる群から選択される材料が好ましく、フッ素樹脂のフィルタがより好ましい。これらの材料により形成されたフィルタを用いて原料のろ過を行うことで、欠陥の原因となりやすい極性の高い異物を効果的に除去できる。

[0121] <容器>

処理液（後述する希釈処理液の態様を含む）は、腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬及び使用できる。

[0122] 容器としては、半導体用途向けに、容器内のクリーン度が高く、容器の収容部の内壁から各液への不純物の溶出が抑制された容器が好ましい。そのような容器としては、半導体処理液用容器として市販されている各種容器が挙げられ、例えば、アイセロ化学社製の「クリーンボトル」シリーズ及びコダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられ、これらに制限されない。

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

[0123] これらの容器は、処理液を充填する前にその内部が洗浄されることが好ましい。洗浄に使用される液体は、その液中における金属不純物量が低減されていることが好ましい。処理液は、製造後にガロン瓶又はコート瓶等の容器にボトリングし、輸送、保管されてもよい。

[0124] 保管における処理液中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度99.9995体積%以上の不活性ガス（窒素又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送及び保管に際しては、常温であってもよく、変質を防ぐため、-20℃から20℃の範囲に温度制御してもよい。

[0125] <クリーンルーム>

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

[0126] [希釈工程]

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

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

[0127] 希釈工程に用いる希釈液に対しては、事前に精製処理を行うことが好ましい。また、希釈工程により得られた希釈処理液に対して、精製処理を行うことがより好ましい。

精製処理としては、上記処理液に対する精製処理として記載した、イオン交換樹脂又はRO膜等を用いたイオン成分低減処理及びフィルタリングを用いた異物除去が挙げられ、これらのうちいずれかの処理を行うことが好ましい。

[0128] 希釈工程における処理液の希釈率は、各成分の種類及び含有量、並びに、処理対象である被対象物に応じて適宜調整すればよいが、希釈前の処理液に対する希釈処理液の比率（希釈倍率）は、質量比又は体積比（23℃における体積比）で10～10000倍が好ましく、20～3000倍がより好ましく、50～1000倍が更に好ましい。

また、欠陥除去性により優れる点で、処理液は水で希釈されることが好ましい。

[0129] 希釈前後におけるpHの変化（希釈前の処理液のpHと希釈処理液のpH

との差分)は、2.0以下が好ましく、1.8以下がより好ましく、1.5以下が更に好ましい。

希釈前の処理液のpH及び希釈処理液のpHは、それぞれ、上記好適態様であることが好ましい。

[0130] 処理液を希釈する希釈工程の具体的方法は、上記の処理液の調液工程に準じて行えばよい。希釈工程で使用する攪拌装置及び攪拌方法もまた、上記の処理液の調液工程において挙げた公知の攪拌装置を用いて行えばよい。

[0131] [使用用途]

本発明の処理液は、半導体の製造において使用される各種材料に対して使用できる。以下、本発明の処理液の被対象物について詳述する。

[0132] 上記処理液は、例えば、基板上に存在する絶縁膜、レジスト、反射防止膜、エッチング残渣物、及び、アッシング残渣物等の処理に使用できる。上記処理液は、洗浄液として用いられることが好ましく、CMP処理が施された被対象物（特に、半導体基板）を洗浄する洗浄工程に使用されることがより好ましい。

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

[0133] [被対象物]

処理液の被対象物としては、例えば、金属を有する被対象物が挙げられ、金属を有する半導体基板が好ましい。

なお、半導体基板が金属を有する場合、例えば、半導体基板の表裏、側面、及び、溝内等のいずれに金属を有していてもよい。また、半導体基板が金属を有する場合、半導体基板の表面上に直接金属がある場合のみならず、半導体基板上に他の層を介して金属がある場合も含む。

[0134] 金属としては、例えば、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、ハフニウム(Hf)、オスミウム(Os)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ジル

コニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、パラジウム (Pd)、ランタン (La)、及び、イリジウム (Ir) からなる群から選択される少なくとも1種の金属Mが挙げられ、Cu又はCoが好ましい。

つまり、被対象物としては、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物が好ましい。

[0135] 金属は、金属（金属原子）を含む物質であればよく、例えば、金属Mの単体、及び、金属Mを含む合金が挙げられる。

[0136] 処理液の被対象物は、例えば、半導体基板、金属配線膜、バリアメタル、及び、絶縁膜を有していてもよい。

[0137] 半導体基板を構成するウエハとしては、例えば、シリコン (Si) ウエハ、シリコンカーバイド (SiC) ウエハ、及び、シリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハ、ガリウムリン (GaP) ウエハ、ガリウムヒ素 (GaAs) ウエハ、並びに、インジウムリン (InP) ウエハが挙げられる。

シリコンウエハとしては、例えば、シリコンウエハに5価の原子（例えば、リン (P)、ヒ素 (As)、及び、アンチモン (Sb) 等）をドーピングしたn型シリコンウエハ、並びに、シリコンウエハに3価の原子（例えば、ホウ素 (B) 及びガリウム (Ga) 等）をドーピングしたp型シリコンウエハが挙げられる。シリコンウエハのシリコンとしては、例えば、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン、及び、ポリシリコンが挙げられる。

なかでも、シリコンウエハ、シリコンカーバイドウエハ、及び、シリコンを含む樹脂系ウエハ（ガラスエポキシウエハ）等のシリコン系材料からなるウエハが好ましい。

[0138] 絶縁膜としては、例えば、シリコン酸化膜（例えば、二酸化ケイ素 (SiO₂) 膜及びオルトケイ酸テトラエチル (Si(OC₂H₅)₄) 膜 (TEOS膜) 等)、シリコン窒化膜（例えば、窒化シリコン (Si₃N₄) 及び窒化炭化シリコン (SiNC) 等)、並びに、低誘電率 (Low-k) 膜（例えば、炭素ドーピング酸化ケイ素 (SiOC) 膜及びシリコンカーバイド (SiC)

膜等)が挙げられ、低誘電率(Low-k)膜が好ましい。

[0139] 金属配線膜としては、銅含有膜、コバルト含有膜、及び、ルテニウム含有膜が好ましい。

銅含有膜としては、例えば、金属銅のみからなる配線膜(銅配線膜)及び金属銅と他の金属とからなる合金製の配線膜(銅合金配線膜)が挙げられる。

銅合金配線膜としては、Al、Ti、Cr、Mn、Ta、及び、Wから選ばれる1種以上の金属と銅とからなる合金製の配線膜が挙げられる。より具体的には、銅-アルミニウム合金配線膜(CuAl合金配線膜)、銅-チタン合金配線膜(CuTi合金配線膜)、銅-クロム合金配線膜(CuCr合金配線膜)、銅-マンガン合金配線膜(CuMn合金配線膜)、銅-タンタル合金配線膜(CuTa合金配線膜)、及び、銅-タングステン合金配線膜(CuW合金配線膜)が挙げられる。

[0140] コバルト含有膜としては、例えば、金属コバルトのみからなる金属膜(コバルト金属膜)及び金属コバルトと他の金属とからなる合金製の金属膜(コバルト合金金属膜)が挙げられる。

コバルト合金金属膜としては、Ti、Cr、Fe、Ni、Mo、Pd、Ta、及び、Wから選ばれる1種以上の金属とコバルトとからなる合金製の金属膜が挙げられる。より具体的には、コバルト-チタン合金金属膜(CoTi合金金属膜)、コバルト-クロム合金金属膜(CoCr合金金属膜)、コバルト-鉄合金金属膜(CoFe合金金属膜)、コバルト-ニッケル合金金属膜(CoNi合金金属膜)、コバルト-モリブデン合金金属膜(CoMo合金金属膜)、コバルト-パラジウム合金金属膜(CoPd合金金属膜)、コバルト-タンタル合金金属膜(CoTa合金金属膜)、及び、コバルト-タングステン合金金属膜(CoW合金金属膜)が挙げられる。

処理液は、コバルト含有膜を有する基板に有用である。コバルト含有膜のうち、コバルト金属膜は配線膜として使用されることが多く、コバルト合金金属膜はバリアメタルとして使用されることが多い。

[0141] ルテニウム含有膜としては、例えば、金属ルテニウムのみからなる金属膜（ルテニウム金属膜）及び金属ルテニウムと他の金属とからなる合金製の金属膜（ルテニウム合金金属膜）が挙げられる。ルテニウム含有膜は、バリアメタルとして使用されることが多い。

[0142] 半導体基板を構成するウエハ上に、上記の絶縁膜、銅含有膜、コバルト含有膜、及び、ルテニウム含有膜を形成する方法としては、通常この分野で行われる方法であれば特に制限はない。

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

銅含有膜、コバルト含有膜、及び、ルテニウム含有膜を形成する方法としては、例えば、上記の絶縁膜を有するウエハ上に、レジスト等の公知の方法で回路を形成し、次いで、鍍金及びCVD法等の方法により、銅含有膜、コバルト含有膜、及び、ルテニウム含有膜を形成する方法が挙げられる。

[0143] <CMP処理が施された被対象物>

処理液を洗浄のために用いる際の対象物としては、CMP処理が施された被対象物（特に、半導体基板）が好ましく、CMP処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物がより好ましい。

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

[0144] CMP処理が施された被対象物の表面には、CMP処理で使用した砥粒（例えば、シリカ及びアルミナ等）、研磨された金属配線膜、及び、バリアメタルに由来する金属不純物（金属残渣）等の不純物が残存することがある。また、CMP処理の際に用いたCMP処理液に由来する有機不純物が残存す

る場合もある。これらの不純物は、例えば、配線間を短絡させ、半導体基板の電気的特性を劣化させるおそれがあるため、CMP処理が施された半導体基板は、これらの不純物を表面から除去するための洗浄処理に供される。

CMP処理が施された被対象物の具体例としては、精密工学会誌 Vol. 84、No. 3、2018に記載のCMP処理が施された基板が挙げられるが、これに制限されるものではない。

[0145] <バフ研磨が施された被対象物>

処理液を洗浄のために用いる際の対象物（特に、半導体基板）は、CMP処理が施された後、バフ研磨処理が施されていてもよい。

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

[0146] バフ研磨用組成物としては、半導体基板の種類、並びに、除去対象とする不純物の種類及び量に応じて、公知のバフ研磨用組成物を適宜使用できる。バフ研磨用組成物に含まれる成分としては、例えば、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、分散媒としての水及び硝酸等の酸が挙げられる。

また、バフ研磨処理の一実施形態としては、バフ研磨用組成物として、処理液を用いることも好ましい。

バフ研磨処理において使用する研磨装置及び研磨条件等については、半導体基板の種類及び除去対象物等に応じて、公知の装置及び条件から適宜選択できる。バフ研磨処理としては、例えば、国際公開第2017/169539号の段落[0085]～[0088]に記載の処理が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0147] [処理液の使用方法]

処理液は、公知の方法により使用できる。以下、処理液の使用方法につい

て詳述する。

[0148] [処理工程]

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

被対象物と処理液とを接触させる方法としては、特に制限されず、例えば、タンクに入れた処理液中に被対象物を浸漬する方法、被対象物上に処理液を噴霧する方法、被対象物上に処理液を流す方法、及び、これらの組み合わせが挙げられる。上記方法は、目的に応じて適宜選択すればよい。

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

[0149] 接触工程における被対象物と処理液との接触は、1回のみ実施してもよく、2回以上実施してもよい。2回以上実施する場合は、同じ方法を繰り返してもよいし、異なる方法を組み合わせてもよい。

[0150] 接触工程の方法としては、枚葉方式及びバッチ方式のいずれであってもよい。

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

[0151] 処理液の温度は、通常この分野で行われる温度であれば特に制限はない。一般的には室温（約25℃）で洗浄が行われるが、欠陥除去性の向上及び部材への対ダメージ性を抑えるために、温度は任意に選択できる。例えば、処理液の温度としては、10～60℃が好ましく、15～50℃がより好ましい。

[0152] 被対象物と処理液との接触時間は、処理液に含まれる各成分の種類及び含

有量、並びに、処理液の使用対象及び目的に応じて適宜変更できる。実用的には、10～120秒が好ましく、20～90秒がより好ましく、30～60秒が更に好ましい。

[0153] 処理液の供給量（供給速度）としては、50～5000 mL／分が好ましく、500～2000 mL／分がより好ましい。

[0154] 接触工程において、処理液の洗浄能力をより増進するために、機械的攪拌方法を用いてもよい。

機械的攪拌方法としては、例えば、被対象物上で処理液を循環させる方法、被対象物上で処理液を流過又は噴霧させる方法及び超音波又はメガソニックにて処理液を攪拌する方法が挙げられる。

[0155] [リンス工程]

また、接触工程の後に、被処理物と水とを接触させる工程（以下、「リンス工程」ともいう。）を行ってもよい。リンス工程を実施することにより、接触工程で得られた被処理物を水で洗浄でき、上述したプリン化合物由来の欠陥を効率的に除去できる。

リンス工程は、接触工程の後に連続して行われることが好ましい。リンス工程は、上記機械的攪拌方法を用いて行ってもよい。

[0156] 水を被処理物に接触させる方法としては、上記処理液を被対象物に接触させる方法を同様に適用できる。

被処理物と水との接触時間は、処理液に含まれる各成分の種類及び含有量、並びに、処理液の使用対象及び目的に応じて適宜変更できる。実用的には、10～120秒が好ましく、20～90秒がより好ましく、30～60秒が更に好ましい。

[0157] なお、上記リンス工程の後に、被処理物を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。

乾燥方法としては、例えば、スピン乾燥法、被処理物上に乾性ガスを流過させる方法、ホットプレート及び赤外線ランプ等の加熱手段によって基板を加熱する方法、並びに、これらの任意の組み合わせた方法が挙げられる。

[0158] [電子デバイスの製造方法]

上記被対象物の処理方法は、電子デバイスの製造工程に好適に適用できる。

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

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

[0159] 上記処理方法は、バックエンドプロセス（BEOL：Back end of the line）、ミドルプロセス（MOL：Middle of the line）、及び、フロントエンドプロセス（FEOL：Front end of the line）中のいずれの段階で行ってもよく、フロントエンドプロセス又はミドルプロセス中で行うことが好ましい。

実施例

[0160] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

[0161] 以下の実施例において、処理液のpHは、pHメーター（堀場製作所社製、型式「F-74」）を用いて、JIS Z8802-1984に準拠して25℃において測定した。

また、実施例及び比較例の処理液の製造にあたって、容器の取り扱い、処理液の調液、充填、保管及び分析測定は、全てISOクラス2以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。

[0162] [処理液の原料]

処理液を製造するために、以下の化合物を使用した。なお、実施例で使用した各種成分はいずれも、半導体グレードに分類されるもの又はそれに準ずる高純度グレードに分類されるものを使用した。

[0163] [プリン化合物]

- ・ アデニン (式 (A 1) で表される化合物に該当)
- ・ キサンチン (式 (A 4) で表される化合物に該当)
- ・ ヒポキサンチン (式 (A 5) で表される化合物に該当)
- ・ グアニン (式 (A 5) で表される化合物に該当)
- ・ アデノシン (式 (A 1) で表される化合物に該当)
- ・ カフェイン (式 (A 4) で表される化合物に該当)
- ・ ベンジルアデニン (式 (A 1) で表される化合物に該当)

[0164] [特定化合物]

- ・ 硫酸 ($pK_a = -3.2$)
- ・ パラトルエンスルホン酸 ($pK_a = -0.4$)
- ・ メタンスルホン酸 ($pK_a = -1.8$)
- ・ エタンスルホン酸 ($pK_a = -1.8$)
- ・ 1, 2-エタンジスルホン酸 ($pK_a = -0.7$)
- ・ ベンゼンスルホン酸 ($pK_a = -0.6$)

なお、上記の pK_a は「ACD/Pk a DB Ver 8. 0」(ACD/Labs, Advanced Chemistry Development社製)を用いて算出された値である。

特定化合物が複数の pK_a を示す場合、上記では最も小さい pK_a の値を示す。

[0165] [アミン化合物]

- ・ DMAMP : 2-(ジメチルアミノ)-2-メチル-1-プロパノール
- ・ ETMAH : エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド
- ・ THEMAH : トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒド

ロキシド

- ・コリン：2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド
- ・TEAH：テトラエチルアンモニウムヒドロキシド
- ・PMDETA：N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン
- ・AMP：2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール
- ・MAMP：N-メチル-2-アミノ-2-メチルプロパノール

[0166] [その他の化合物]

- ・酢酸
- ・リン酸
- ・DBS：ドデシルベンゼンスルホン酸
- ・コハク酸
- ・酒石酸
- ・マレイン酸
- ・ポリアクリル酸 (Mw = 5, 000)
- ・IPA：イソプロピルアルコール
- ・EGBE：エチレングリコールモノn-ブチルエーテル

[0167] 処理液において、表中に処理液の成分として明示された成分でない残りの成分（残部）は、超純水及びpH調整剤である。

[0168] [処理液の製造]

次に、処理液の製造方法について、実施例1を例に説明する。

超純水に、アデニン、硫酸、及び、DMAMPを、最終的に得られる処理液が下記表に記載の配合となるようにそれぞれ添加し、得られた混合液を十分に攪拌した。更に、処理液が下記表に記載のpHを示すよう、必要に応じてpH調整剤（水酸化カリウム）を添加し、十分に攪拌することにより、実施例1の処理液を得た。

[0169] 実施例1の製造方法に準じて、下記表に示す組成を有する各実施例又は各比較例の処理液を、それぞれ製造した。

[0170] [処理液の評価1：CMP後の半導体基板]

得られた処理液について、防食性及び欠陥除去性を評価した。以下、評価方法について説明する。

[0171] [防食性の評価]

上記の方法で製造した処理液を用いて、Cu及びCoに対する防食性を評価した。

2×2cmのCu又はCoのウエハを準備した。

上記ウエハを各実施例又は各比較例の処理液を満たした容器に入れ、室温(25℃)で30分間浸漬処理を行った。その後、VR250(国際電気セミコンダクターサービス社製)を用いて得られたウエハの膜厚を測定し、上記浸漬処理前後の膜厚差からエッチングレート($\text{\AA}/\text{min}$)を求めた。

[0172] 下記評価基準により処理液の防食性を評価した。エッチングレートが低いほど、防食性が優れる。

A: 0.4 $\text{\AA}/\text{min}$ 未満

B: 0.4 $\text{\AA}/\text{min}$ 以上 0.6 $\text{\AA}/\text{min}$ 未満

C: 0.6 $\text{\AA}/\text{min}$ 以上 0.8 $\text{\AA}/\text{min}$ 未満

D: 0.8 $\text{\AA}/\text{min}$ 以上

[0173] [欠陥除去性の評価]

上記の方法で製造した処理液を用いて、CMP処理を施した半導体基板を洗浄した際の欠陥除去性を評価した。

FREX300S-11(研磨装置、荏原製作所社製)を用いて、研磨液として研磨液1を使用し、研磨圧力の面内平均値が105hPa、研磨液供給速度が200mL/min、研磨時間が30秒間となる条件で、表面にCu膜又はCo膜を有するウエハ(直径12インチ)を研磨した。次に、研磨液として研磨液2を使用し、研磨圧力の面内平均値が70hPa、研磨液供給速度が200mL/min、研磨時間が60秒間となる条件で、上記の研磨処理が施されたウエハを研磨した。

得られたCMP処理が施されたウエハを、室温(23℃)に調整した処理

液のサンプルを用いて1分間スクラブ洗浄し、DI水を用いて30秒間洗浄後、乾燥処理した。

なお、上記研磨液1及び研磨液2の組成は下記の通りである。

研磨液1 (pH 7.0)

・コロイダルシリカ (PL 3、扶桑化学工業社製)	0.1 質量%
・グリシン	1.0 質量%
・3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	0.2 質量%
・ベンゾトリアゾール (BTA)	30 質量 ppm
・過酸化水素	1.0 質量%
・pH調整剤 (アンモニア及び硝酸)	
・水	残部

研磨液2 (pH 10.5)

・コロイダルシリカ (PL 3、扶桑化学工業社製)	6.0 質量%
・クエン酸	1.0 質量%
・アルキルアルコキシレート界面活性剤	100 質量 ppm
・BTA	0.2 質量%
・過酸化水素	1.0 質量%
・pH調整剤 (水酸化カリウム及び硝酸)	
・水	残部

[0174] 次に、欠陥検出装置 (AMAT社製、ComPlus-11) を用いて、得られたウエハの研磨面において、長さが0.1 μm 超である欠陥に対応する信号強度の検出数を計測した。これにより、ウエハの研磨面における残渣物に基づく欠陥数を求めた。

[0175] 下記評価基準により処理液の欠陥除去性を評価した。ウエハの研磨面において検出された欠陥数が少ないほど、欠陥除去性が優れる。

A : ウエハあたりの欠陥数が200個未満

B : ウエハあたりの欠陥数が200個以上、300個未満

C : ウエハあたりの欠陥数が300個以上、500個未満

D：ウエハあたりの欠陥数が500個以上

[0176]〔結果〕

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

表中、「固形分濃度（質量％）」欄は、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対する各成分の含有量（質量％）を示す。

表中、「 $(B) / (A)$ 」欄の数値は、プリン化合物の含有量（A）に対する特定化合物の含有量（B）の質量比（特定化合物の含有量（B）／プリン化合物の含有量（A））を示す。

表中、「 $(B) / (C)$ 」欄の数値は、アミン化合物の含有量（C）に対する特定化合物の含有量（B）の質量比（特定化合物の含有量（B）／アミン化合物の含有量（C））を示す。

表中、pH欄の数値は、上記のpHメーターにより測定した処理液の25℃におけるpHを示す。

[0177]

[表1]

表1	半導体処理液										被対象物					
	アミン化合物 (A)			特定化合物 (B)			(B) / (A)		アミン化合物 (C)		(B) / (C)	防食性		欠陥除去性		
	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	アミン化合物 (C)		(B) / (C)	種類	含有量 (質量%)	pH	Cu	Co	Cu	Co
							種類	含有量 (質量%)								
種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	(B) / (A)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	pH	Cu	Co	Cu	Co	
実施例1	アデニン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	A	
実施例2	キサンチン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	A	
実施例3	ヒポキサンチン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	B	
実施例4	グアニン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	B	
実施例5	アデノシン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	B	
実施例6	カフェイン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	B	B	B	B	
実施例7	ベンゾイルアデニン	0.001	1.8	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	B	
実施例8	アデニン	0.001	1.8	パラトルエンスルホン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	11.0	A	A	A	A	
実施例9	アデニン	0.001	1.8	メタンスルホン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	A	
実施例10	アデニン	0.001	1.8	イタンズルホン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	11.0	A	A	A	A	
実施例11	アデニン	0.001	1.8	1,2-イタンズルホン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	11.0	A	A	A	A	
実施例12	アデニン	0.001	1.8	ペンゼンスルホン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	0.066	11.0	A	A	A	A	
実施例13	アデニン	0.001	1.9	硫酸	0.0005	1.0	0.5	DMAMP	0.05	0.010	11.1	A	A	A	B	
実施例14	アデニン	0.001	1.9	硫酸	0.0010	1.9	1.0	DMAMP	0.05	0.020	11.0	A	A	A	A	
実施例15	アデニン	0.001	1.8	硫酸	0.0050	8.9	5.0	DMAMP	0.05	0.100	10.9	A	A	A	A	
実施例16	アデニン	0.001	1.4	硫酸	0.018	26.1	18.0	DMAMP	0.05	0.360	10.0	B	B	B	B	
実施例17	アデニン	0.001	1.3	硫酸	0.025	32.9	25.0	DMAMP	0.05	0.500	9.0	C	C	C	C	
実施例18	アデニン	0.001	1.4	硫酸	0.018	26.1	18.0	DMAMP	0.05	0.360	11.0	A	B	B	B	
実施例19	アデニン	0.001	1.3	硫酸	0.025	32.9	25.0	DMAMP	0.05	0.500	11.0	B	B	B	B	
実施例20	アデニン	0.0001	0.2	硫酸	0.0033	6.2	33.0	DMAMP	0.05	0.066	10.9	B	B	B	A	
実施例21	アデニン	0.005	8.6	硫酸	0.0033	5.7	0.7	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	B	
実施例22	アデニン	0.010	15.8	硫酸	0.0033	5.2	0.3	DMAMP	0.05	0.066	10.9	A	A	A	C	

[表2]

表2	半導体処理液										被対象物							
	アミン化合物 (A)					特定化合物 (B)					(B) / (A)		添加剤	pH	防食性			
	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	含有量 (質量%)	種類	(B) / (C)	種類	含有量 (質量%)			Cu	Co	Cu	Co
													アミン化合物 (C)					
実施例23	アデニン	0.001	1.8	0.0033	硫酸	0.0033	6.1	3.3	ETMAH	0.05	0.066	-	-	11.7	A	A	A	A
実施例24	アデニン	0.001	1.8	0.0033	硫酸	0.0033	6.1	3.3	THEMAH	0.05	0.066	-	-	11.3	A	A	A	A
実施例25	アデニン	0.001	1.8	0.0033	硫酸	0.0033	6.1	3.3	ユソソ	0.05	0.066	-	-	11.5	A	A	A	A
実施例26	アデニン	0.001	1.8	0.0033	硫酸	0.0033	6.1	3.3	TEAH	0.05	0.066	-	-	11.7	A	A	A	A
実施例27	アデニン	0.001	0.9	0.0033	硫酸	0.0033	2.9	3.3	ETMAH	0.11	0.030	-	-	12.0	A	A	A	A
実施例28	アデニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP PMDETA	0.05 0.01	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A
実施例29	アデニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP AMP	0.05 0.01	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A
実施例30	アデニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP MAMP	0.05 0.01	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A
実施例31	ヒボキサンチン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP PMDETA	0.05 0.01	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A
実施例32	グアニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP PMDETA	0.05 0.01	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A
実施例33	アデニン	0.0004	0.9	0.0033	硫酸	0.0033	7.6	8.3	ETMAH PMDETA	0.02 0.02	0.083	-	-	11.3	A	A	A	A
実施例34	アデニン	0.0004	0.9	0.0033	硫酸	0.0033	7.6	8.3	DMAMP PMDETA	0.02 0.02	0.083	-	-	10.9	A	A	A	A
実施例35	アデニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	ETMAH PMDETA	0.05 0.01	0.055	-	-	11.8	A	A	A	A
実施例36	グアニン	0.0004	0.9	0.0033	硫酸	0.0033	7.6	8.3	ETMAH PMDETA	0.02 0.02	0.083	-	-	11.3	A	A	A	A
実施例37	ヒボキサンチン	0.0004	0.9	0.0033	硫酸	0.0033	7.6	8.3	ETMAH PMDETA	0.02 0.02	0.083	-	-	11.3	A	A	A	A
実施例38	アデニン	0.001	1.6	0.0033	硫酸	0.0033	5.1	3.3	DMAMP PMDETA AMP	0.05 0.008 0.002	0.055	-	-	11.1	A	A	A	A

[0179] [表3]

表3	半導体処理液										被対象物						
	アミン化合物 (A)					特定化合物 (B)					アミン化合物 (C)		(B) /(C)	防食性		欠陥除去性	
	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	固形分濃度 (質量%)	(B) /(A)	種類	含有量 (質量%)	pH		Cu	Co	Cu	Co
													種類				
実施例39	アデニン アデノシン	0.0005 0.0005	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例40	アデニン	0.001	1.8	6.1	硫酸 パラトルエンスルホン酸	0.0023 0.0010	6.1	3.3	DMAMP	0.05	11.0	A	A	A	A		
実施例41	Guanine	0.001	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	AMP	0.05	10.9	B	B	B	B		
実施例42	Guanine	0.001	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	MAMP	0.05	10.9	B	B	B	B		
実施例43	Guanine	0.001	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	PMDETA	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例44	アデニン	0.001	1.8	6.0	硫酸	0.0033	6.0	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例45	アデニン	0.001	1.8	6.0	硫酸	0.0033	6.0	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例46	アデニン	0.001	1.8	6.0	硫酸	0.0033	6.0	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例47	アデニン	0.001	1.8	6.0	硫酸	0.0033	6.0	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例48	アデニン	0.001	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例49	アデニン	0.001	1.8	6.1	硫酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	10.9	A	A	A	A		
実施例50	アデニン	0.100	1.8	6.1	硫酸	0.3300	6.1	3.3	DMAMP	5.00	12.0	A	A	A	A		
比較例1	ベンジルアデニン	0.001	2.0	-	-	-	-	-	DMAMP	0.05	11.1	A	A	D	D		
比較例2	ベンジルアデニン	0.001	1.8	6.1	酢酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	10.9	B	C	D	D		
比較例3	ベンジルアデニン	0.001	1.8	6.1	リン酸	0.0033	6.1	3.3	DMAMP	0.05	10.9	B	D	D	D		
比較例4	ベンジルアデニン	0.0003	0.4	38.9	硫酸	0.032	38.9	106.7	DMAMP	0.05	3.1	D	D	D	D		
比較例5	ベンジルアデニン	0.0003	0.6	0.2	DBS	0.0001	0.2	0.3	DMAMP	0.05	11.1	B	C	D	D		

[0180] 上記表から、本発明の処理液は、Cu及びCoに対する防食性に優れ、か

つ、Cu又はCoを含む被処理物の水洗浄後に、被処理物表面に欠陥が残存しにくいことが確認された。

実施例1～7の比較から、プリン化合物が、アデニン、キサンチン、ヒポキサンチン、グアニン、アデノシン、及び、ベンジルアデニンからなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、防食性がより優れることが確認され、アデニン及びキサンチンからなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例1及び13～19の比較から、プリン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（(B) / (A)）が、0.5～20.0である場合、防食性及び欠陥除去性がより優れ、1.0～10.0である場合、防食性及び欠陥除去性が更に優れることが確認された。

実施例1及び20～22の比較から、プリン化合物の含有量が、処理液の全質量に対して、0.0001～0.008質量%である場合、欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例1及び20～22の比較から、プリン化合物の含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～10.0質量%である場合、防食性及び欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例1及び13～19の比較から、特定化合物の含有量が、処理液の全質量に対して、0.0001～0.015質量%である場合、防食性がより優れ、0.001～0.01質量%である場合、防食性及び欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例1及び13～19の比較から、特定化合物の含有量が、処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、に対して、0.5～20.0質量%である場合、防食性がより優れ、0.8～15.0質量%である場合、防食性及び欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例16～19の比較から、pHが10.0～13.5である場合、欠陥除去性がより優れ、10.5～13.0である場合、防食性が更に優れることが確認された。

実施例 1 及び 13～22 の比較から、アミン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（(B) / (C)）が、0.01～0.40 である場合、防食性がより優れることが確認された。また、アミン化合物の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（(B) / (C)）が、0.02～0.20 である場合、欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例 1～4 及び 31～37 の比較から、アミン化合物を 2 種以上組み合わせて用いる場合、欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例 1、4 及び 34 の比較から、プリン化合物を 2 種以上組み合わせて用いる場合、欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例 1、23～38、及び、41～43 の結果から、処理液は、第 3 級アミン化合物及び第 4 級アンモニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む場合、防食性及び欠陥除去性がより優れることが確認された。

実施例 1 及び 50 の結果から、処理液の濃度が異なる場合であっても、本発明の効果が優れることが確認された。

[0181] さらに、実施例 50 に記載の処理液を、超純水を希釈液として質量比 50 倍に希釈した。得られた希釈処理液を用いて、上記の評価手順に従って同様の評価を実施したところ、実施例 50 と同様の評価結果が得られた。

[0182] [処理液の評価 2 : バフ洗浄後の半導体基板]

上記 [処理液の評価 1 : CMP 後の半導体基板] の [欠陥除去性の評価] に記載の手順に従って、表面に Cu 膜又は Co 膜を有するウエハ（直径 12 インチ）を研磨した。

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

- ・ テーブル回転数： 80 rpm
- ・ ヘッド回転数： 78 rpm
- ・ 研磨圧力の面内平均値： 138 hPa
- ・ 研磨パッド： IC1400 ロデール・ニッタ株式会社製

- ・ 洗浄液： 実施例 1 で使用した処理液
- ・ 洗浄液供給速度： 250 mL / min
- ・ 研磨時間： 20 秒間

[0183] 得られたバフ洗浄が施されたウエハを、室温（23℃）に調整した実施例 1 で使用した処理液を用いて 1 分間スクラブ洗浄し、DI 水を用いて 30 秒間洗浄後、乾燥処理した。その後、評価 1 の欠陥除去性の評価に記載の手順に従って、ウエハの研磨面における残渣物に基づく欠陥数を求めたところ、実施例 1 と同様の評価結果が得られた。

上記実施例 1 で使用した処理液の代わりに、実施例 2～50 で使用した処理液を用いた場合も、上述した表 1～3 に示す各実施例の結果と同様の評価結果が得られた。

さらに、上記実施例 1 で使用した処理液の代わりに、実施例 50 で使用した処理液を質量比 50 倍に希釈した希釈処理液を用いた場合も、実施例 50 と同様の評価結果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] プリン、及び、プリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のプリン化合物と、
炭素数10以下の有機スルホン酸化合物、硫酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種の特定化合物と、
水と、を含み、
pHが7.0超である、半導体処理液。
- [請求項2] 前記特定化合物が、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1,2-エタンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、及び、これらの塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項3] 前記特定化合物の含有量が、前記半導体処理液中の溶媒を除いた成分の合計質量に対して、0.1～40.0質量%である、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項4] 前記プリン化合物の含有量に対する、前記特定化合物の含有量の質量比が0.01～100.0である、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項5] 前記特定化合物のpKaが2.0以下である、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項6] 更に、アミン化合物を含む、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項7] 前記アミン化合物が、第4級アンモニウム化合物、及び、第3級アミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項6に記載の半導体処理液。
- [請求項8] 前記アミン化合物が、第3級アミン化合物である、請求項6に記載の半導体処理液。
- [請求項9] 前記アミン化合物が、2つ以上の窒素原子を有する、請求項6に記載の半導体処理液。
- [請求項10] 前記アミン化合物を、2種以上含む、請求項6に記載の半導体処理液。

液。

- [請求項11] pHが9.0～14.0である、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項12] 前記プリン化合物が、アデニン、キサンチン、グアニン、アデノシン、ヒポキサンチン、及び、ベンジルアデニンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項13] 洗浄液として用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項14] 化学機械研磨処理が施された被対象物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項15] Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項16] 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物に対して用いられる、請求項1に記載の半導体処理液。
- [請求項17] 化学機械研磨処理が施された、Cu及びCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む被対象物と、請求項1～16のいずれか1項に記載の半導体処理液とを接触させる工程を有する、被処理物の処理方法。
- [請求項18] 請求項17に記載の被処理物の処理方法を有する、電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/304</i> (2006.01)i; <i>C11D 7/32</i> (2006.01)i; <i>C11D 17/08</i> (2006.01)i FI: H01L21/304 647Z; C11D7/32; C11D17/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/304; C11D7/32; C11D17/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-138282 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS INC.) 04 August 2016 (2016-08-04) claims 2-3, paragraphs [0005], [0039]-[0041], [0043]-[0044], [0049], [0052]	1-18
A	JP 2018-507540 A (CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION) 15 March 2018 (2018-03-15)	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 August 2023		Date of mailing of the international search report 29 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/022080

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-138282 A	04 August 2016	US 2014/0206588 A1 claims 2-3, paragraphs [0006], [0062]-[0066], [0068]-[0069], [0074], [0104] US 2009/0239777 A1 JP 2010-527405 A JP 2015-42751 A WO 2008/144501 A2 CN 105349284 A CN 101720352 A KR 10-2010-0059744 A KR 10-2014-0101005 A KR 10-2015-0038691 A KR 10-2016-0091450 A	
JP 2018-507540 A	15 March 2018	US 2016/0201016 A1 WO 2016/115153 A1 CN 107208005 A KR 10-2017-0105549 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i; C11D 17/08(2006.01)i FI: H01L21/304 647Z; C11D7/32; C11D17/08</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/304; C11D7/32; C11D17/08</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2016-138282 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイ テッド) 04.08.2016 (2016 - 08 - 04) 請求項 2 - 3、段落 0005、0039 - 0041、0043 - 0044、00 49、0052	1-18								
A	JP 2018-507540 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15)	1-18								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しく は他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	10.08.2023	国際調査報告の発送日 29.08.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀江 義隆 5F 9172 電話番号 03-3581-1101 内線 3516									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/022080

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-138282 A	04.08.2016	US 2014/0206588 A1 請求項2-3、段落000 6、0062-0066、 0068-0069、00 74、0104	
		US 2009/0239777 A1	
		JP 2010-527405 A	
		JP 2015-42751 A	
		WO 2008/144501 A2	
		CN 105349284 A	
		CN 101720352 A	
		KR 10-2010-0059744 A	
		KR 10-2014-0101005 A	
		KR 10-2015-0038691 A	
		KR 10-2016-0091450 A	
JP 2018-507540 A	15.03.2018	US 2016/0201016 A1	
		WO 2016/115153 A1	
		CN 107208005 A	
		KR 10-2017-0105549 A	