



(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 202116996 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：109127573

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 13 日

(51) Int. Cl. : C11D7/50 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

(30) 優先權：2019/09/09 日本
 2019/10/17 日本
 2020/02/19 日本
 2020/05/13 日本

2019-163886
 2019-190310
 2020-025989
 2020-084498

(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：高橋智威 TAKAHASHI, TOMONORI (JP)；清水哲也 SHIMIZU, TETSUYA (JP)；
 水谷篤史 MIZUTANI, ATSUSHI (JP)；杉島泰雄 SUGISHIMA, YASUO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：1 共 119 頁

(54) 名稱

處理液、試劑盒、處理液的製造方法、基板的清洗方法、基板的處理方法

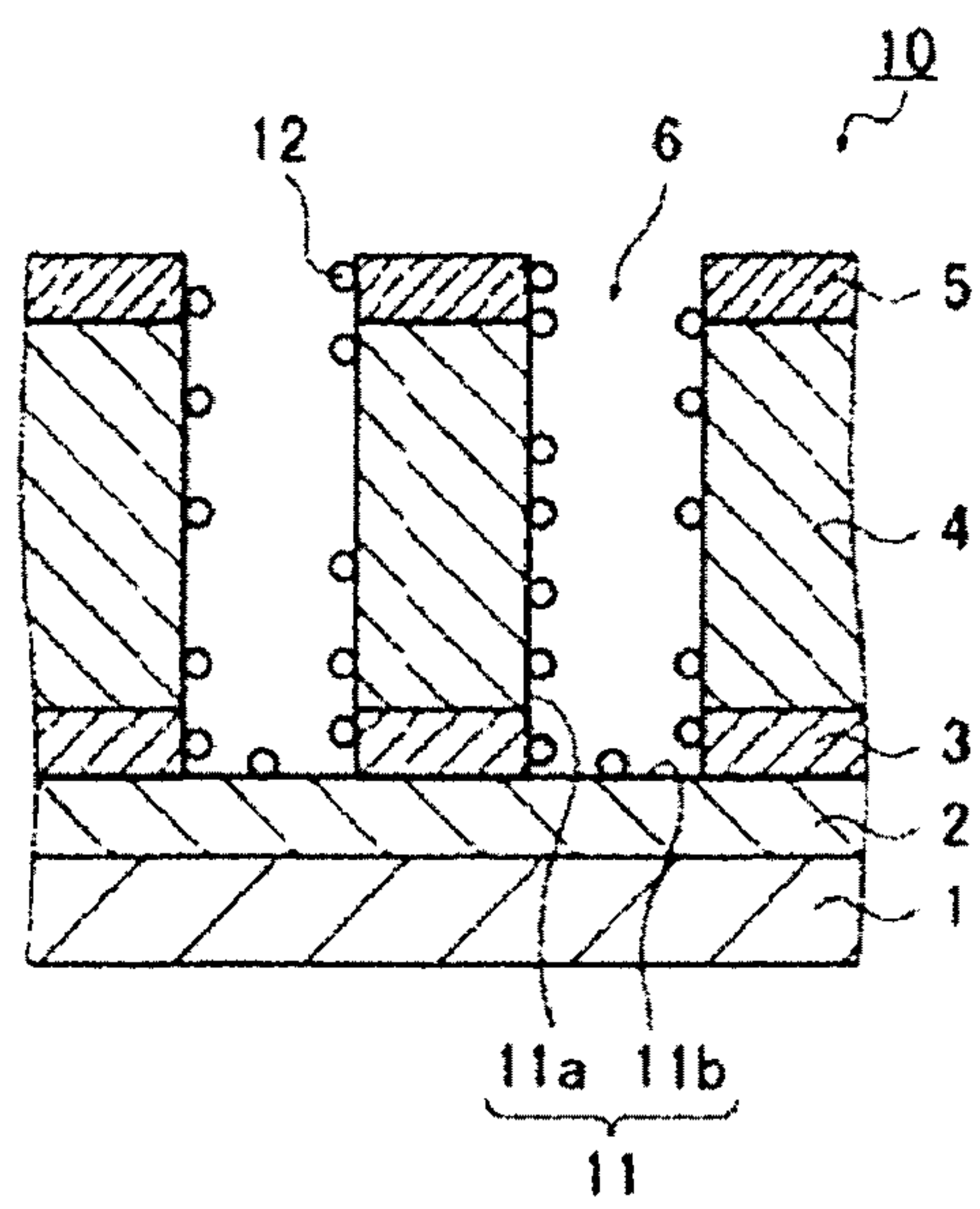
(57) 摘要

本發明的課題為提供一種半導體器件用處理液，上述處理液相對於金屬層之耐腐蝕性優異。又，本發明的課題為提供一種試劑盒、上述處理液的製造方法、使用上述處理液之基板的清洗方法及使用上述處理液之基板的處理方法。本發明的處理液係半導體器件用處理液，其係包含水及有機溶劑，有機溶劑係由有機溶劑 A 及有機溶劑 B 構成之組合，且至少包含特定的組合 1 ~ 6 中的任一個之組合，pH 係 5 以上。

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】處理液、試劑盒、處理液的製造方法、基板的清洗方法、基板的處理方法

【英文發明名稱】 TREATING LIQUID, KIT, METHOD FOR PRODUCING TREATING LIQUID, METHOD FOR CLEANING SUBSTRATE AND METHOD FOR TREATING SUBSTRATE

【中文】

本發明的課題為提供一種半導體器件用處理液，上述處理液相對於金屬層之耐腐蝕性優異。又，本發明的課題為提供一種試劑盒、上述處理液的製造方法、使用上述處理液之基板的清洗方法及使用上述處理液之基板的處理方法。本發明的處理液係半導體器件用處理液，其係包含水及有機溶劑，有機溶劑係由有機溶劑A及有機溶劑B構成之組合，且至少包含特定的組合1~6中的任一個之組合，pH係5以上。

【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

202116996

202116996
6:孔

10:積層體

11:內壁

11a:截面壁

11b:底壁

12:乾式蝕刻殘渣

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 處理液、試劑盒、處理液的製造方法、基板的清洗方法、基板的處理方法

【英文發明名稱】 TREATING LIQUID, KIT, METHOD FOR PRODUCING TREATING LIQUID, METHOD FOR CLEANING SUBSTRATE AND METHOD FOR TREATING SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種處理液、試劑盒、處理液的製造方法、基板的清洗方法及基板的處理方法。

【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，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。

【0003】 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。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中公開了一種包含氧化還原劑、2 種螯合劑、金屬腐蝕抑制劑、有機溶劑、水及所期望的 pH 調節劑之清洗用組成物。

【0005】 [專利文獻 1]美國專利第 9562211 號說明書

【0006】 本發明人等對專利文獻 1 中所記載之處理液（清洗組成物）進行研究之結果，明確了關於上述處理液具有對成為配線材料及插塞材料等之金屬層（例如，包含鈷之金屬層等）之耐腐蝕性具有進一步改善之空間。

【發明內容】

【0007】 因此，本發明的課題為提供一種半導體器件用處理液，前述半導體器件用處理液係相對於金屬層之耐腐蝕性優異之處理液。

又，本發明的課題為提供一種試劑盒、上述處理液的製造方法、使用上述處理液之基板的清洗方法及使用上述處理液之基板的處理方法。

【0008】 本發明人等為了解決上述課題而進行深入研究之結果，發現了能夠藉由處理液包含特定的有機溶劑的組合來解決上述課題，從而完成了本發明。

亦即，發現了藉由以下的結構能夠解決上述課題。

【0009】〔1〕一種處理液，其係半導體器件用處理液，其係包含水及有機溶劑，有機溶劑係由有機溶劑 A 及有機溶劑 B 構成之組合，且至少包含後述之組合 1~6 中的任一個之組合，pH 係 5 以上。

〔2〕如〔1〕所述之處理液，其中
作為組合 1~6 而包含於處理液中之有機溶劑 A 及有機溶劑 B 滿足有機溶劑 A 的含量與有機溶劑 B 的含量之比例以質量比計係 $1.0 \sim 1.0 \times 10^4$ 的條件。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之處理液，其係還包含去除劑。

〔4〕如〔3〕所述之處理液，其中
去除劑包含選自包括氫氟酸、氟化銨、氟化四甲基銨、多元羧酸及聚胺基羧酸之群組中之至少 1 種。

〔5〕如〔1〕至〔4〕之任一項所述之處理液，其係還包含 pH 調節劑。

〔6〕如〔5〕所述之處理液，其中
pH 調節劑包含選自包括含氮脂環化合物、氫氧化銨、水溶性胺、四級銨鹽、硫酸、鹽酸及乙酸之群組中之至少 1 種。

〔7〕如〔1〕至〔6〕之任一項所述之處理液，其係還包含鈷離子。

〔8〕如〔7〕所述之處理液，其中
鈷離子係來源於選自包括氟化鈷、氯化鈷、氫氧化鈷、氧化鈷及硫酸鈷之群組中之至少 1 種鈷離子源之鈷離子。

〔9〕如〔7〕或〔8〕所述之處理液，其中
有機溶劑 A 的含量與鈷離子的含量之比例以質量比計係 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{10}$ 。

〔10〕如〔7〕至〔9〕之任一項所述之處理液，其中水的含量相對於處理液的總質量係 10.0~98.0 質量%，有機溶劑的總含量相對於處理液的總質量係 1.0~90.0 質量%，鈷離子的含量相對於處理液的總質量係 0.001~1000 質量 ppb。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之處理液，其中處理液中的 Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比例以質量比計係 0.8~1.2。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之處理液，其係還包含選自包括脛胺、脛胺衍生物及該等鹽之群組中之至少 1 種脛胺化合物。

〔13〕如〔1〕至〔12〕之任一項所述之處理液，其係還包含防腐蝕劑。

〔14〕如〔13〕所述之處理液，其中

防腐蝕劑包含選自包括由後述之式(A)表示之化合物、由後述之式(B)表示之化合物、由後述之式(C)表示之化合物及經取代或未經取代之四唑之群組中之至少 1 種化合物。

〔15〕如〔1〕至〔14〕之任一項所述之處理液，其用作用於去除蝕刻殘渣的清洗液、用於去除圖案形成中所使用之光阻膜的溶液、用於從化學機械研磨後的基板去除殘渣的清洗液或蝕刻液。

〔16〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之處理液，其係還包含選自包括脛胺、脛胺衍生物及該等鹽之群組中之至少 1 種脛胺化合物以及螯合劑。

〔17〕如〔16〕所述之處理液，其中

與聚胺基聚羧酸不同，螯合劑包含具有至少 2 個含氮之基團之含氮螯合劑。

〔18〕如〔17〕所述之處理液，其中
含氮螯合劑係選自由後述之式（I）～式（IV）表示之化合物及它們的
鹽之化合物。

〔19〕一種試劑盒，其係用於製備〔16〕至〔18〕之任一項所述之處理
液，前述試劑盒中具備包含羥胺化合物之第 1 液及包含螯合劑中的至少 1
種之第 2 液，水、有機溶劑 A 及有機溶劑 B 分別包含於第 1 液及第 2 液中
的至少一者中。

〔20〕一種試劑盒，其係具備〔1〕至〔18〕之任一項所述之處理液及
選自包括水、異丙醇及包含氫氧化銨之溶劑之群組中之稀釋液。

〔21〕一種處理液的製造方法，其係製造〔16〕至〔18〕之任一項所述
之處理液之方法，前述製造方法包括：

金屬去除步驟，從包含螯合劑之原料去除金屬來獲得包含螯合劑之純
化物；及

處理液製備步驟，使用純化物來製備處理液。

〔22〕如〔21〕所述之處理液的製造方法，其中
金屬去除步驟包括使原料通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群
組中之至少一個樹脂之步驟。

〔23〕如〔21〕或〔22〕所述之處理液的製造方法，其中
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例
以質量比計均係 1.0×10^{-7} 以下。

〔24〕一種基板的清洗方法，其係包括清洗步驟，前述清洗步驟使用〔1〕
至〔18〕之任一項所述之處理液，對具備包含選自包括鈷、鎢及銅之群組中

之至少 1 種金屬之金屬層之基板進行清洗。

〔25〕如〔24〕所述之清洗方法，其中

基板還具備包含選自包括銅、鈷、鈷合金、鎢、鎢合金、鈦、鈦合金、鈹、鈹合金、氧化鋁、氮化鋁、氮氧化鋁、鈦鋁、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋇、氧化鈣、氧化鈹、氧化鏷及鈹合金之群組中之至少 1 種成分之金屬硬遮罩。

〔26〕如〔24〕或〔25〕所述之清洗方法，其還包括沖洗步驟，前述沖洗步驟在清洗步驟之後，用水或包含異丙醇之沖洗液沖洗基板。

〔27〕如〔26〕所述之清洗方法，其中

沖洗液還包含氫氧化銨。

〔28〕如〔26〕或〔27〕所述之清洗方法，其還包括乾燥步驟，前述乾燥步驟在沖洗步驟之後，加熱基板而使其乾燥。

〔29〕一種基板的處理方法，其係對在表面具有金屬層之基板進行處理，前述基板的處理方法包括：

步驟 P，實施液處理、使臭氧氣體與基板接觸之臭氧處理、基板在氧氣環境下的加熱處理或使用氧氣之基板的電漿處理，使金屬層的表層氧化而形成氧化金屬層，前述液處理係使選自包括水、過氧化氫水、氨水與過氧化氫水的混合水溶液、氟酸與過氧化氫水的混合水溶液、硫酸與過氧化氫水的混合水溶液、鹽酸與過氧化氫水的混合水溶液、溶氧水以及臭氧溶解水之群組中之藥液與基板的表面接觸；及步驟 Q，使〔1〕至〔18〕之任一項所述之處理液與在步驟 P 中形成之氧化金屬層的表面接觸並且去除氧化金屬層。

〔30〕如〔29〕所述之處理方法，其係依序反覆實施步驟 P 及步驟 Q。

〔31〕如〔29〕或〔30〕之任一項所述之處理方法，其中金屬層包含鈷、銅、鎢、鈦或鋁。

[發明效果]

【0010】 依據本發明，能夠提供一種半導體器件用處理液，前述處理液相對於金屬層之耐腐蝕性優異。

又，本發明能夠提供一種試劑盒、上述處理液的製造方法、使用上述處理液之基板的清洗方法及使用上述處理液之基板的處理方法。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖 1 係表示作為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】

【0012】 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。

另外，在本說明書中，用“~”來表示之數值範圍係指將記載於“~”前後之數值作為下限值及上限值而包括之範圍。

又，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。

又，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”。

又，在本說明書中，1Å (Angstrom) 相當於 0.1nm。

又，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。

又，本說明書中的“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。又，本說明書中光係指光化射線或放射線。本說明書中的“曝光”只要沒有特別說明，不僅包括以水銀燈、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】 [處理液]

本發明的處理液包含水及有機溶劑，並且作為有機溶劑 A 及有機溶劑 B 的組合，至少包含後述之組合 1~6 中的任一種。

作為處理液的特徵點，可舉出作為有機溶劑而包含由後述之有機溶劑 A 及 B 構成之特定的組合中的任一種之方面。可推測為藉由成為配線材料及插塞材料等之金屬層的處理中所使用之處理液中存在由有機溶劑 A 及 B 構成之特定的組合，在金屬層的表面形成緻密且更疏水的有機膜。認為形成這樣的有機膜之結果，由於抑制了金屬從金屬層溶出，因此處理液相對於金屬層之耐腐蝕性優異（以下亦記載為“本發明的效果優異”）。

【0014】 [水]

本發明的處理液包含水。

水的含量並無特別限制，相對於處理液的總質量例如係 1~97 質量%，

10~98 質量%為較佳，10~97 質量%為更佳。

作為水，用於半導體器件製造中之超純水為較佳。

作為水，尤其較佳為減少無機陰離子及金屬離子等之水，其中，減少來自於 Fe、Co、Na、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni 及 Zn 的金屬原子的離子濃度為更佳，用於製備處理液時，調整成 ppt 級或其以下（一形態中，金屬含有率小於 0.001 質量 ppt）者為進一步較佳。作為調整的方法，使用過濾膜或離子交換膜之純化或利用蒸餾之純化為較佳。作為調整的方法，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等。

【0015】 另外，用於本發明的實施形態之水如上述般獲得之水為較佳。又，從顯著獲得本發明的所期望的效果之觀點考慮，上述之水不僅用於處理液亦用於收容容器的清洗為更佳。又，上述之水亦用於處理液的製造步驟、處理液的成分測量及處理液的評價的測量等為較佳。

【0016】 〔有機溶劑〕

本發明的處理液包含有機溶劑。有機溶劑係由有機溶劑 A 及有機溶劑 B 構成之組合並且至少包含下述的組合 1~6 中的任一個之組合。

【0017】 （組合 1）

組合 1 係如下組合：有機溶劑 A 係乙二醇單丁醚（EGBE：Ethylene Glycol Monobutyl Ether），有機溶劑 B 係選自包括 1-二級丁氧基丁烷、1-(2-丁氧基乙氧基)乙烷-1-醇、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、(2-丁氧基乙氧基)乙酸、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇及二(2-丁氧基)甲烷之群組 B1 中之至少 1 種。

亦即，組合 1 的情況下，處理液包含 EGBE 作為有機溶劑 A，並且包含選自群組 B1 中之至少 1 種化合物作為有機溶劑 B。

作為組合 1 而包含在處理液中之有機溶劑 B，從缺陷抑制性更優異之觀點考慮，1-二級丁氧基丁烷、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇或二(2-丁氧基)甲烷為較佳，從本發明的效果、相對於包含 SiO_x (x 表示 1~3 的整數) 之層(以下亦記載為“ SiO_x 層”)之耐腐蝕性及殘渣去除性更優異之觀點考慮，1-二級丁氧基丁烷、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油或二(2-丁氧基)甲烷為更佳，二(2-丁氧基)甲烷為進一步較佳。

【0018】 (組合 2)

組合 2 係如下組合：有機溶劑 A 係二乙二醇單丁醚(DEGBE: Diethylene Glycol Monobutyl Ether)，有機溶劑 B 係選自包括 1-二級丁氧基丁烷、1-(2-丁氧基乙氧基)乙烷-1-醇、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、(2-丁氧基乙氧基)乙酸、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇及二(2-丁氧基)甲烷之群組 B2 中之至少 1 種。

亦即，組合 2 的情況下，處理液包含 DEGBE 作為有機溶劑 A，並且包含選自群組 B2 中之至少 1 種化合物作為有機溶劑 B。

作為組合 2 而包含在處理液中之有機溶劑 B，十八醇或二(2-丁氧基)甲烷為較佳。

【0019】 (組合 3)

組合 3 係如下組合：有機溶劑 A 係二甲基亞砷 (DMSO: Dimethyl

Sulfoxide)，有機溶劑 B 係選自包括二甲基二硫醚、二甲基硫醚及二甲基砜二甲基二硫醚之群組 B3 中之至少 1 種。

亦即，組合 3 的情況下，處理液包含 DMSO 作為有機溶劑 A，並且包含選自群組 B3 中之至少 1 種化合物作為有機溶劑 B。

作為組合 3 而包含在處理液中之有機溶劑 B，二甲基硫醚為較佳。

【0020】 (組合 4)

組合 4 係如下組合：有機溶劑 A 係環丁砜，有機溶劑 B 係選自包括 3-環丁烯砜及二甲基亞砜 (DMSO) 之群組 B4 中之至少 1 種。

亦即，組合 4 的情況下，處理液包含環丁砜作為有機溶劑 A，並且包含選自群組 B4 中之至少 1 種化合物作為有機溶劑 B。

作為組合 4 而包含在處理液中之有機溶劑 B，從本發明的效果更優異之觀點考慮，3-環丁烯砜為較佳，又，從相對於 SiO_x 層之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，DMSO 為較佳。

【0021】 (組合 5)

組合 5 係如下組合：有機溶劑 A 係丙二醇 (PG: Propylene Glycol)，有機溶劑 B 係甘油。

亦即，組合 5 的情況下，處理液包含 PG 作為有機溶劑 A，並且包含甘油作為有機溶劑 B。

【0022】 (組合 6)

組合 6 係如下組合：有機溶劑 A 係伸己基二醇 (HG: Hexylene Glycol)，有機溶劑 B 係選自包括丙酮及二丙酮醇之群組 B6 中之至少 1 種。

亦即，組合 6 的情況下，處理液包含 HG 而作為有機溶劑 A，並且包含

選自群組 B6 中之至少 1 種化合物作為有機溶劑 B。

作為組合 6 而包含在處理液中之有機溶劑 B，從殘渣去除性優異之觀點考慮，丙酮為較佳。

【0023】 處理液可以僅包含上述組合 1~6 中的 1 個組合，亦可以包含 2 個以上的組合。

處理液所包含之有機溶劑 A 及 B 的組合可以為組合 1~6 中的任一種，但是從含鈷層的耐腐蝕性優異之觀點考慮，組合 1 或組合 2 為較佳，組合 1 為更佳。

【0024】 本說明書中，分別將在上述說明中作為有機溶劑 A 及有機溶劑 B 而舉出之化合物中的處理液中所包含且構成組合 1~6 中的任一種之化合物記載為“特定有機溶劑 A”及“特定有機溶劑 B”。亦即，處理液包含特定有機溶劑 A 之情況下，處理液係指與特定有機溶劑 A 一同且必須包含構成組合 1~6 中的任一種之特定有機溶劑 B。

【0025】 處理液中，從本發明的效果更優異之觀點考慮，特定有機溶劑 A 的含量與特定有機溶劑 B 的含量之比例以質量比計係 1.0 以上為較佳， 1.0×10^1 以上為更佳， 1.0×10^2 以上為進一步較佳。

又，從殘渣的去除性及缺陷抑制性更優異之觀點考慮，特定有機溶劑 A 的含量與特定有機溶劑 B 的含量之比例以質量比計係 1.0×10^5 以下為較佳， 1.0×10^4 以下為更佳。

另外，組合 1~4 及 6 中，處理液中所包含之特定有機溶劑 B 可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。處理液包含 2 種以上的特定有機溶劑 B 之情況下，上述比例中的特定有機溶劑 B 的含量係 2 種以上的特定有機溶

劑 B 的總含量。

【0026】 處理液中的特定有機溶劑 A 的含量並無特別限制，從本發明的效果與殘渣去除性及缺陷抑制性的平衡更優異之觀點考慮，相對於處理液的總質量係 0.05~98.0 質量%為較佳，0.5~85.0 質量%為更佳，2.0~75.0 質量%為進一步較佳。

【0027】 處理液中的特定有機溶劑 B 的含量(2種以上的情況下係總含量)並無特別限制，從本發明的效果更優異之觀點考慮，相對於處理液的總質量係 0.00001 質量%以上為較佳，0.0001 質量%以上為更佳，0.0005 質量%以上為進一步較佳。又，從殘渣去除性及缺陷抑制性更優異之觀點考慮，特定有機溶劑 B 的含量相對於處理液的總質量係 10.0 質量%以下為較佳，1.0 質量%以下為更佳，0.3 質量%以下為進一步較佳。

【0028】 處理液可以包含除了特定有機溶劑 A 及特定有機溶劑 B 以外的有機溶劑。亦即，處理液可以包含選自包括成對之有機溶劑 B 不存在於處理液中之有機溶劑 A、成對之有機溶劑 A 不存在於處理液中之有機溶劑 B 以及除了有機溶劑 A 及有機溶劑 B 之有機溶劑之群組中之至少 1 種溶劑(以下亦記載為“其他有機溶劑”)。

【0029】 作為其他有機溶劑，並無特別限制，親水性有機溶劑為較佳。另外，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，能夠以任意比例與水均勻地混合之有機溶劑為較佳。

作為親水性有機溶劑，選自包括二醇系溶劑、二醇醚系溶劑、醯胺系溶劑、醇系溶劑及亞砷系溶劑之群組中之至少 1 種為較佳。

【0030】 作為二醇系溶劑並無特別限制，例如可舉出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【0031】 作為二醇醚系溶劑並無特別限制，例如可舉出二醇單醚。

作為二醇單醚，例如可舉出乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、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、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單苄醚及二乙二醇單苄醚。

【0032】 作為醯胺系溶劑並無特別限制，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。

【0033】 作為醇系溶劑並無特別限制，但是可舉出烷二醇、烷氧基醇、飽和脂肪族一元醇及不飽和非芳香族一元醇。

作為烷二醇，例如可舉出二醇、2-甲基-1,3-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇及頻那醇。

作為烷氧基醇，例如可舉出 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇及二醇單醚。

作為飽和脂肪族一元醇，例如可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇 (Isopropyl alcohol)、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、2-戊醇、第三戊

醇及 1-己醇。

作為不飽和非芳香族一元醇，例如可舉出烯丙醇、炔丙基醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇及 4-戊烯-2-醇。

作為包含環結構之低分子量的醇，例如可舉出四氫糠醇、糠醇及 1,3-環戊烷二醇。

【0034】 作為亞砒系溶劑，例如可舉出二甲亞砒等。

【0035】 作為親水性有機溶劑，從本發明的效果更優異之觀點考慮，二醇醚系溶劑為較佳。

【0036】 其他有機溶劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

處理液包含其他有機溶劑之情況下，其他有機溶劑的含量（存在 2 種以上之情況下係其總含量）相對於處理液的總質量係 0.05~80 質量%為較佳，1~55 質量%為更佳。

【0037】 處理液中的有機溶劑的含量（特定有機溶劑 A、特定有機溶劑 B 及其他有機溶劑的總含量）並無特別限制，相對於處理液的總質量係 0.05~99.0 質量%為較佳，1.0~90.0 質量%為更佳，2.0~80.0 質量%為進一步較佳。

【0038】 〔任意成分〕

處理液還可以包含除了上述之成分以外的成分。以下，對處理液能夠包含之任意成分進行詳細說明。

【0039】 <去除劑>

處理液包含去除劑為較佳。

去除劑只要為具有去除蝕刻殘渣及灰化殘渣等殘渣之功能之化合物，

則並無特別限制，例如可舉出螯合劑、含氟化合物及脛胺化合物。

【0040】 (螯合劑)

處理液包含螯合劑而作為去除劑為較佳。

螯合劑具有與包含於殘渣中之經氧化之金屬進行螯合化之功能。其結果，處理液具有優異之殘渣去除性及缺陷抑制性。

【0041】 作為螯合劑，例如可舉出聚胺基聚羧酸、聚羧酸及與聚胺基聚羧酸不同且具有至少 2 個含氮之基團（含氮原子之基團）之含氮螯合劑（以下亦記載為“特定含氮螯合劑”）。

【0042】 -聚胺基聚羧酸-

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酸基之化合物，例如可舉出單-或聚伸烷基聚胺聚羧酸、聚胺基烷聚羧酸、聚胺基烷醇聚羧酸及脛基烷醚聚胺聚羧酸等。

【0043】 作為聚胺基聚羧酸，例如可舉出丁二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸（DTPA）、乙二胺四丙酸、三乙四胺六乙酸、1,3-二胺基-2-脛基丙烷-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-脛基苄基）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（脛基乙基）乙二胺三乙酸等。

其中，二乙烯三胺五乙酸（DTPA）、乙二胺四乙酸（EDTA）或反式-1,2-二胺基環己烷四乙酸（Cy-DTA）為較佳。

【0044】 -聚羧酸-

聚羧酸係在 1 個分子中具有複數個羧酸基之化合物。其中，上述之聚胺基聚羧酸不包含於聚羧酸中。

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。

【0045】 -特定含氮螯合劑-

特定含氮螯合劑係具有至少 2 個含氮之基團之化合物，係與上述聚胺基聚羧酸不同之化合物。

從本發明的效果（尤其，包含 W 之金屬層的耐腐蝕性）更優異之觀點考慮，處理液包含特定含氮螯合劑為較佳。

作為特定含氮螯合劑，例如可舉出具有至少 2 個含氮之基團之單羧酸及具有至少 2 個含氮之基團且不具有羧基之化合物。

【0046】 作為具有至少 2 個含氮之基團之單羧酸，包含一級胺基或二級胺基及至少一個追加的含氮之基團之單羧酸為較佳。作為追加的含氮之基團，可舉出咪唑基、三唑基、苯并三唑基、哌啶基（piperazinyl group）、吡咯基、吡咯啉基、吡唑基、哌啶基、胍基、咪唑基、胍基、半咪唑基、胺基胍基、一級胺基（較佳為碳數 1~10 的一級胺基）及二級胺基（較佳為碳數 1~10 的二級胺基）。該等含氮之基團除了二級胺基以外，還可以經低級烷基等取代基進行取代。

【0047】 其中，由下述式 (I) 表示之化合物或其鹽為更佳。



式 (I) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或具有至少一個含氮基之基團， R^3 表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或具有至少一

個含氮基之基團。

其中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個表示具有至少一個含氮基之基團。

【0048】 作為由 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個表示之具有至少一個含氮基之基團，可以藉由胺基、胍基或咪唑基進行取代亦可以藉由羥基進行進一步取代之碳數 1~10 的烷基為較佳。

【0049】 式 (I) 中， R^1 表示具有至少一個含氮基之基團之情況下， R^2 表示氫原子或碳數 1~10 的烷基，並且 R^3 表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或具有至少一個含氮基之基團為較佳。

式 (I) 中， R^3 表示具有至少一個含氮基之基團之情況下， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基為較佳。

【0050】 作為由式 (I) 表示之化合物的具體例，可舉出下述化合物。

R^1 表示具有至少一個含氮基之基團， R^2 及 R^3 表示氫原子之化合物：賴胺酸、2,3-二胺基酪酸、2,4-二胺基酪酸、鳥胺酸、2,3-二胺基丙酸、2,6-二胺基庚烷酸、4-甲基賴胺酸、3-甲基賴胺酸、5-羥基賴胺酸、3-甲基-L-精胺酸、精胺酸、高精胺酸、 N^5 -單甲基-L-精胺酸、 N^5 -[亞胺基（甲基胺基）甲基]-D-鳥胺酸、刀豆胺酸及組胺酸。

R^1 及 R^2 表示氫原子、 R^3 表示具有至少一個含氮基之基團之化合物：N-(2-胺基乙基)甘胺酸及 N-(2-胺基丙基)甘胺酸。

R^1 表示具有至少一個含氮基之基團、 R^2 表示氫原子、 R^3 表示碳數 1~10 的烷基之化合物： N^2 -甲基賴胺酸及 N^2 -甲基-L-精胺酸。

R^1 及 R^3 表示具有至少一個含氮基之基團、 R^2 表示氫原子之化合物： N^2 -(2-胺基乙基)-D-精胺酸及 N^2 -(2-胺基乙基)-L-精胺酸。

R^1 表示碳數 1~4 的烷基、 R^2 表示具有至少一個含氮基之基團、 R^3 表示氫原子之化合物：包含 2-甲基賴胺酸及 2-甲基-L-精胺酸，但是並不限定於該等。

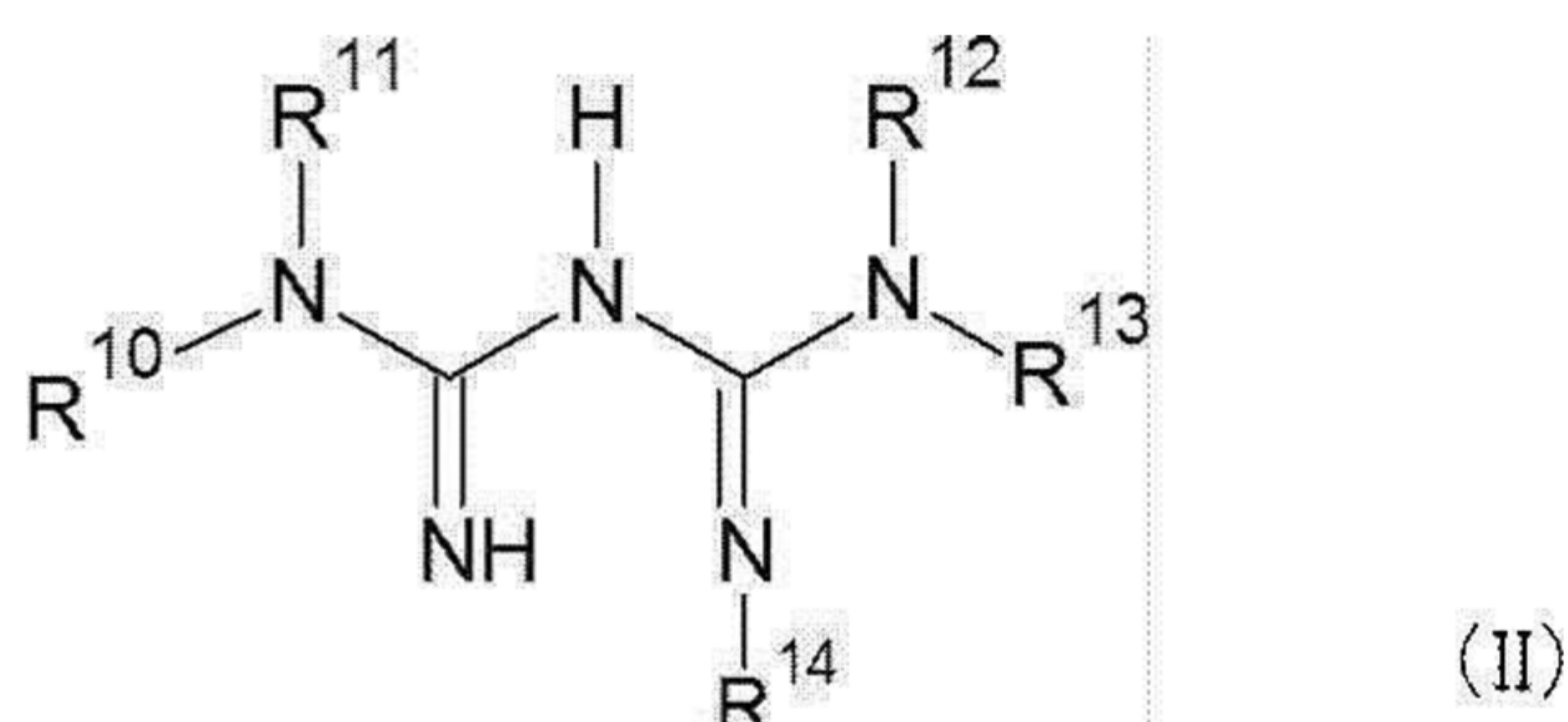
【0051】 作為包含一級胺基或二級胺基及至少一個追加的含氮之基團之單羧酸化合物且除了上述式 (I) 表示之化合物以外的化合物，可舉出 3,4-二胺基酪酸及 3-胺基-5-[(胺基亞胺基甲基) 甲基胺基]戊烷酸。

【0052】 作為具有特定含氮螯合劑中的至少 2 個含氮之基團且不具有羧基之化合物，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。

雙胍化合物所具有之雙胍基的數並無特別限制，可以具有複數個雙胍基。

【0053】 作為雙胍化合物，例如可舉出由下述式 (II) 表示之化合物及其鹽。

【0054】 [化學式 1]



【0055】 式 (II) 中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之碳數 3~10 的環狀烷基及經取代或未經取代之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基之群組中之基團。

R^{14} 表示氫原子。

其中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少一個表示經取代或未經取代之芳基或者作為取代基而具有芳基之基團，並且 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少 2 個表示氫原子。

又， R^{13} 與 R^{14} 可以彼此鍵結而形成咪唑環。

另外，由 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少一個表示之“作為取代基而具有芳基之基團”係指，選自包括具有芳基之碳數 3~10 的環狀烷基及具有芳基之碳數 1~10 的直鏈狀或者支鏈狀烷基之群組中之至少 1 種。

【0056】 作為由 R^{10} ~ R^{13} 表示之芳基，可舉出苯基、萘基及蔥基，苯基或萘基為較佳，苯基為更佳。

作為芳基可具有之取代基，可舉出鹵素原子（例如，Cl、Br 或 F）、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 3~10 的環狀烷基、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基、碳數 3~10 的環狀烷氧基、硝基、硫醇基（-SH）、二羥丙基及經取代或未經取代之苯基，鹵素原子或碳數 1~4 的直鏈狀或者支鏈狀烷基為較佳。

從缺陷抑制性之觀點考慮，作為由 R^{10} ~ R^{13} 表示之芳基，未經取代之苯基為較佳。

【0057】 作為由 R^{10} ~ R^{13} 表示之碳數 3~10 的環狀烷基，可舉出環丁基、環戊基、環己基、環庚基及降莖基以及氫化伸萘基等 2 環式烷基。

作為由 R^{10} ~ R^{13} 表示之碳數 3~10 的環狀烷基可具有之取代基，可舉出鹵素原子（例如，Cl、Br 或 F）、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 3~10 的環狀烷基及經取代或未經取代之苯基。

【0058】 作為由 $R^{10} \sim R^{13}$ 表示之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、異丙基、異丁基、三級丁基、辛基、1,1,2,2-四甲基丙基及癸基。

作為由 $R^{10} \sim R^{13}$ 表示之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基可具有之取代基，可舉出鹵素原子（例如，Cl、Br 或 F）、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷氧基、碳數 3~10 的環狀烷氧基及經取代或未經取代之芳基。

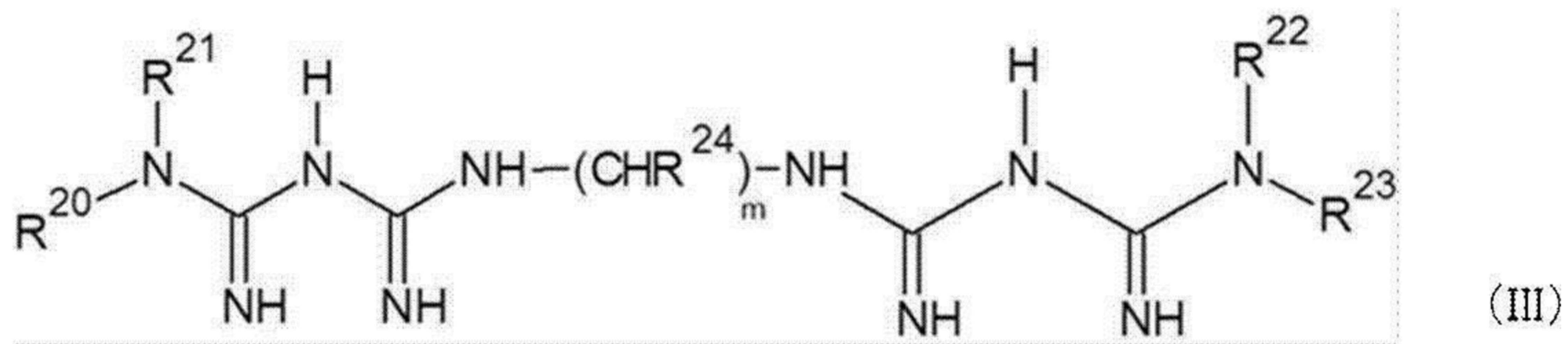
【0059】 作為 $R^{10} \sim R^{13}$ 的組合， $R^{10} \sim R^{13}$ 中的 1 個或 2 個表示經取代或未經取代之芳基（更佳為經取代或未經取代之苯基），其餘表示氫原子之組合為較佳， $R^{10} \sim R^{13}$ 中的 1 個表示經取代或未經取代之芳基（更佳為未經取代之苯基），其餘表示氫原子之組合為更佳。

又， R^{13} 及 R^{14} 為彼此鍵結而未形成咪唑環為較佳。

【0060】 作為由式(II)表示之化合物的具體例，可舉出 1-苯基雙胍、1-(鄰甲苯基)雙胍、1-(3-甲基苯基)雙胍、1-(4-甲基苯基)雙胍、1-(2-氯苯基)雙胍、1-(4-氯苯基)雙胍、1-(2,3-二甲基苯基)雙胍、1-(2,6-二甲基苯基)雙胍、1-(1-萘基)雙胍、1-(4-甲氧基苯基)雙胍、1-(4-硝基苯基)雙胍、1,1-二苯基雙胍、1,5-二苯基雙胍、1,5-雙(4-氯苯基)雙胍、1,5-雙(3-氯苯基)雙胍、1-(4-氯)苯基-5-(4-甲氧基)苯基雙胍、1,1-雙(3-氯-4-甲氧基苯基)雙胍、1,5-雙(3,4-二氯苯基)雙胍、1,5-雙(3,5-二氯苯基)雙胍及 1,5-雙(4-溴苯基)雙胍。

【0061】 又，作為雙胍化合物中的 2 個具有雙胍基之化合物，可舉出由下述式(III)表示之化合物及其鹽。

【0062】 [化學式 2]



【0063】 式 (III) 中， m 表示 1~10 的整數。

R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分別獨立地表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之碳數 3~10 的環狀烷基及經取代或未經取代之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基之群組中之基團。

R^{24} 表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之苯基乙基及經取代或未經取代之苄基烷基之群組中之基團。

m 係 2 以上的整數之情況下，複數個 R^{24} 可以相同亦可以不同。

其中， R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 中的至少一個表示經取代或未經取代之芳基或者表示作為取代基而具有芳基之基團，並且 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 中的至少 2 個表示氫原子。

另外，由 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 中的至少一個表示之“作為取代基而具有芳基之基團”係指，選自包括具有芳基之碳數 3~10 的環狀烷基及具有芳基之碳數 1~10 的直鏈狀或者支鏈狀烷基之群組中之至少 1 種。

【0064】 由 R^{20} ~ R^{24} 表示之經取代或未經取代之芳基的具體例、由 R^{20} ~ R^{23} 表示之經取代或未經取代之碳數 3~10 的環狀烷基的具體例及由 R^{20} ~ R^{23} 表示之經取代或未經取代之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基的具體例均包含由上述式 (II) 中的 R^{10} ~ R^{13} 表示之各基團及其較佳的態樣且相同。

又，作為由 R^{24} 表示之苯基乙基及苄基烷基可具有之取代基，可舉出由上述式 (II) 中的 $R^{10} \sim R^{13}$ 表示之芳基可具有之取代基。

【0065】 作為 $R^{20} \sim R^{23}$ ，表示氫原子或者經取代或未經取代之芳基為較佳。其中， R^{20} 及 R^{22} 表示可以經鹵素原子或碳數 1~4 的直鏈狀或者支鏈狀烷基取代之苯基， R^{21} 及 R^{23} 表示氫原子之組合為更佳。

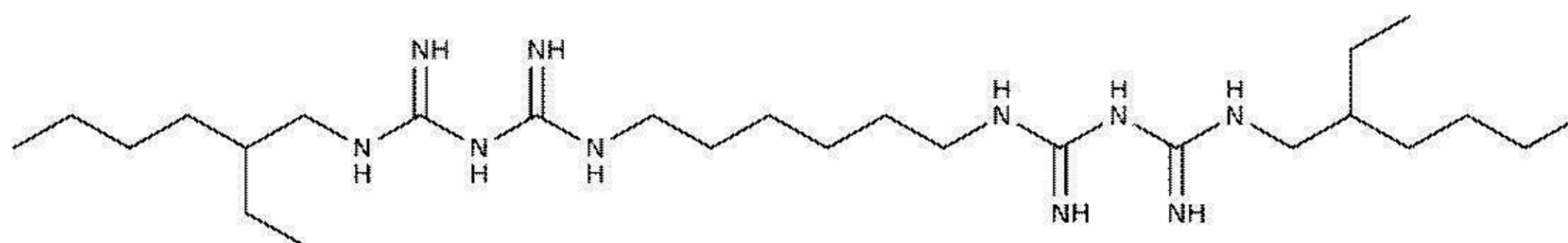
作為 R^{24} ，氫原子為較佳。

作為 m ，2~8 為較佳，4~8 為更佳，6 為進一步較佳。

【0066】 作為由式 (III) 表示之化合物的具體例，可舉出亞乙基二雙胍、伸丙基二雙胍、四亞甲基二雙胍、五亞甲基二雙胍、六亞甲基二雙胍、七亞甲基二雙胍、八亞甲基二雙胍、1,1'-六亞甲基雙 (5-(對氯苯基)雙胍) (洛赫西定)、2-(苄氧基甲基)戊烷-1,5-雙 (5-己基雙胍)、2-(苯硫基甲基)戊烷-1,5-雙 (5-苯乙基雙胍)、3-(苯硫基)己烷-1,6-雙 (5-己基雙胍)、3-(苯硫基)己烷-1,6-雙 (5-環己基雙胍)、3-(苄硫基)己烷-1,6-雙 (5-己基雙胍) 及 3-(苄硫基)己烷-1,6-雙 (5-環己基雙胍)。

【0067】 作為具有 2 個雙胍基之雙胍化合物且除了由上述式 (III) 表示之化合物以外的化合物，可舉出苯基二雙胍、萘基二雙胍、吡啶基二雙胍、哌啶基二雙胍、鄰苯二甲醯二雙胍、1,1'-[4-(十二烷氧基)-間伸苯基]二雙胍、2-(癸基硫甲基)戊烷-1,5-雙 (5-異丙基雙胍)、2-(癸基硫甲基)戊烷-1,5-雙 (5,5-二乙基雙胍) 及由下述結構式表示之二雙胍。

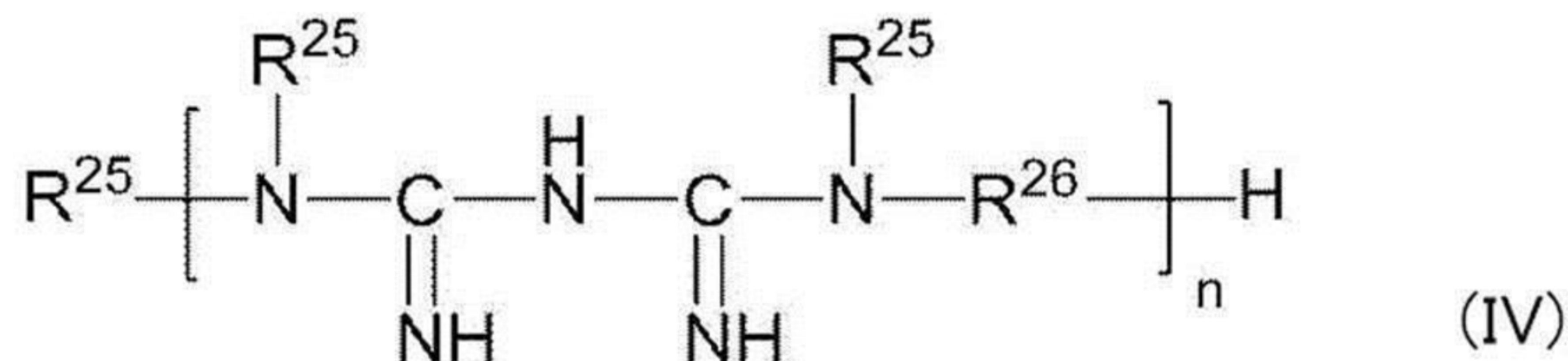
[化學式 3]



【0068】 作為具有複數個雙胍基之雙胍化合物，可舉出高分子雙胍化合物。

作為高分子雙胍化合物，例如可舉出由下述式 (IV) 表示之化合物。

[化學式 4]



式 (IV) 中， n 表示 2 以上的整數。複數個 R^{25} 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之碳數 1~6 的烷基。複數個 R^{26} 分別獨立地表示經取代或未經取代之碳數 1~20 的伸烷基。

【0069】 作為 R^{25} ，氫原子或未經取代之碳數 1~6 的烷基為較佳，氫原子為更佳。

【0070】 作為由 R^{26} 表示之碳數 1~20 的伸烷基，碳數 4~10 的伸烷基為較佳，碳數 6 的伸烷基（伸己基）為更佳。

作為由 R^{26} 表示之碳數 1~20 的伸烷基可具有之取代基，可舉出碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 3~10 的環狀烷基、經取代或未經取代之苯基、碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基、碳數 3~10 的環狀烷氧基、硝基、羥基、硫醇基、鹵素原子、胺基、二羥丙基、雙胍基、氰基、羧基及磺酸基。

【0071】 作為 n ，只要為 2 以上的整數則並無特別限制，5 以上的整數為較佳，30 以上的整數為更佳，從使用試劑盒 A 而製備之處理液的殘渣去除性及/或缺陷抑制性更優異之觀點考慮，150 以上的整數為進一步較佳。

上限並無特別限制，6000 以下的整數為較佳，1000 以下的整數為更佳，500 以下的整數為進一步較佳。

【0072】 又，作為高分子雙胍，可舉出在側鏈上具有側基雙胍部分之高分子雙胍。作為具有這樣的側基雙胍部分之高分子雙胍，例如可舉出聚(乙烯基雙胍)、聚(N-乙烯基雙胍)、聚(烯丙基雙胍)及它們的共聚物等雙胍取代 α -烯烴單體的聚合物。在該等聚合物中，調整每個聚合鏈的側基雙胍部分的數時，適當調整與雙胍取代 α -烯烴單體共聚之烯烴單體的種類及量即可。

【0073】 雙胍化合物可以為上述之具有雙胍基之化合物的鹽。

作為具有雙胍基之化合物的鹽，可舉出有機酸鹽及無機酸鹽。

作為形成無機酸鹽之無機酸，可舉出鹽酸、氫氟酸、氫溴酸、氫碘酸、膦酸、磷酸、磺酸及硫酸，鹽酸為較佳。

作為形成有機酸鹽之有機酸，可舉出乙酸、丙酸、酪酸、戊酸、己酸、辛酸、2-辛烯酸、月桂酸、5-十二碳烯酸、肉荳蔻酸、十五烷酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、二十烷酸、十七烷酸、棕櫚油酸、蓖麻油酸、12-羥基硬脂酸、16-羥基十六烷酸、2-羥基己酸、12-羥基十二烷酸、5-羥基十二烷酸、5-羥基癸烷酸、4-羥基癸烷酸、葡萄糖酸、十二烷二酸、十一烷二酸、癸二酸、苯甲酸、羥基苯甲酸及對苯二甲酸。

作為具有雙胍基之化合物的鹽，鹽酸鹽、乙酸鹽或葡萄糖酸鹽為較佳。

【0074】 作為除了上述化合物以外的特定含氮螯合劑，例如可舉出乙二胺、丙二胺、丁二胺、仲己基二胺、二乙三胺、三仲乙四胺及具有至少 2 個含氮之基團之聚乙炔亞胺等的仲烷基二胺。

又，作為特定含氮螯合劑而舉出之化合物所具有之伸烷基部分中的至少一個亞甲基單元(-CH₂-)中，經-O-、-NH-、-S-等雜原子取代之化合物亦包括在特定含氮螯合劑中。

【0075】 作為特定含氮螯合劑，選自包括由上述式(I)~(IV)表示之化合物及它們的鹽之群組中之化合物為較佳，從本發明的效果及相對於SiO_x層之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，選自包括由上述式(II)~(IV)表示之化合物及它們的鹽之群組中之雙胍化合物為更佳，由上述式(III)表示之化合物或其鹽為進一步較佳。

【0076】 特定含氮螯合劑可以單獨使用1種，亦可以併用2種以上。

特定含氮螯合劑的含量(存在2種以上之情況下係其總計)並無特別限制，相對於處理液的總質量係0.0001質量%以上為較佳，從本發明的效果更優異之觀點考慮，0.003質量%以上為更佳，0.01質量%以上為進一步較佳。上限並無特別限制，10質量%以下為較佳，3.0質量%為更佳，2.0質量%以下為進一步較佳。

【0077】 螯合劑可以單獨使用1種，亦可以併用2種以上。

螯合劑的含量(存在2種以上之情況下係其總計)並無特別限制，相對於處理液的總質量係0.01~10質量%為較佳，0.01~3.0質量%為更佳。

【0078】 作為螯合劑，使用實施純化處理而成之螯合劑為較佳。

作為螯合劑的純化處理方法並無特別限制，例如可舉出過濾、離子交換、蒸餾、吸附純化、再結晶、再沉澱、升華及使用管柱之純化等公知的方法以及該等方法的組合。其中，對含有螯合劑之原料實施後述之金屬去除步驟而獲得包含螯合劑之純化物之方法為較佳。

【0079】 (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、氟化銨或氟化四甲基銨為較佳。含氟化合物在處理液中具有去除殘渣之功能。其結果，處理液包含含氟化合物之情況下，殘渣去除性更加優異。

作為含氟化合物，氫氟酸為較佳。

【0080】 含氟化合物可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

在處理液中，上述含氟化合物（存在 2 種以上之情況下係其總計）的含量相對於處理液的總質量係 0.01~5.0 質量%為較佳，0.1~2.0 質量%為更佳。

【0081】 處理液中，作為去除劑包含選自包括氫氟酸、氟化銨、氟化四甲基銨、多元羧酸及聚胺基羧酸之群組中之至少 1 種為較佳。

【0082】 (羥胺化合物)

從本發明的效果及殘渣去除性優異之觀點考慮，處理液中作為去除劑包含選自包括羥胺（ NH_2OH ）、羥胺衍生物及該等鹽之群組中之至少 1 種含有羥胺化合物亦較佳。羥胺化合物具有促進殘渣的分解及可溶化並且去除蝕刻殘渣及灰化殘渣等的殘渣之功能。

【0083】 作為羥胺衍生物並無特別限制，例如可舉出 O-甲基羥胺、O-乙基羥胺、N-甲基羥胺、N,N-二甲基羥胺、N,O-二甲基羥胺、N-乙基羥胺、N,N-二乙基羥胺、N,O-二乙基羥胺、O,N,N-三甲基羥胺、N,N-二羧基乙基羥胺及 N,N-二磺基乙基羥胺等。

【0084】 羥胺（ NH_2OH ）及羥胺衍生物的鹽係上述之羥胺（ NH_2OH ）

及脛胺衍生物的無機酸鹽或有機酸鹽為較佳，Cl、S、N 或 P 等非金屬原子與氫原子鍵結而成之無機酸的鹽為更佳，鹽酸、硫酸或硝酸中的任一種酸的鹽為進一步較佳。

作為脛胺 (NH_2OH) 及脛胺衍生物的無機酸鹽，其中，硝酸脛胺、硫酸脛胺、鹽酸脛胺、磷酸脛胺、硫酸 N,N-二乙基脛胺、硝酸 N,N-二乙基脛胺或該等的混合物為較佳。

又，作為脛胺 (NH_2OH) 及脛胺衍生物的有機酸鹽，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等。

從殘渣去除性更優異之觀點考慮，作為脛胺化合物，脛胺 (NH_2OH) 為較佳。

【0085】 脛胺化合物可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

脛胺化合物的含量 (存在 2 種以上之情況下係其總計) 並無特別限制，相對於處理液的總質量係 0.01~30 質量% 為較佳。從缺陷抑制性優異之觀點考慮，其下限相對於處理液的總質量係 2.0 質量% 以上為更佳，3.0 質量% 以上為進一步較佳。脛胺化合物的含量的上限相對於處理液的總質量係 10.0 質量% 以下為較佳。

【0086】 <pH 調節劑>

為了調節處理液的 pH，處理液可以包含 pH 調節劑。

作為 pH 調節劑，可舉出鹼性化合物及酸性化合物。

【0087】 (鹼性化合物)

處理液中作為 pH 調節劑包含鹼性化合物為較佳。鹼性化合物係指 1g 溶解於 100g 的水時溶液的 pH 成為 9 以上之化合物。

另外，在本說明書中，上述之去除劑中所包含之化合物不包括在鹼性化合物中。

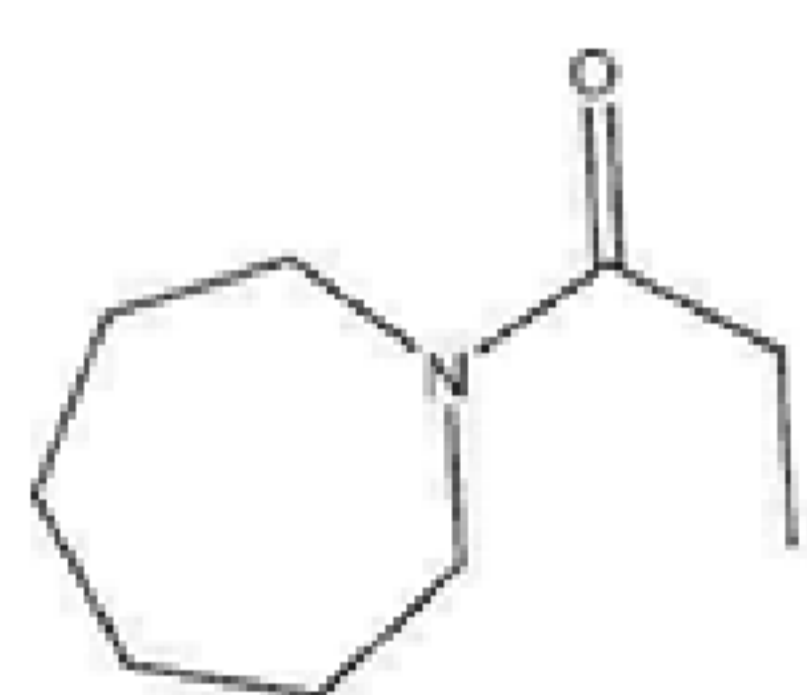
【0088】 作為鹼性化合物並無特別限制，從殘渣去除性更優異且本發明的效果亦更優異之觀點考慮，含氮脂環化合物、氫氧化銨、水溶性胺或四級銨氫氧化物為較佳，含氮脂環化合物、水溶性胺或四級銨氫氧化物為更佳。

以下，分別對含氮脂環化合物、氫氧化銨、水溶性胺及四級銨鹽進行詳細說明。

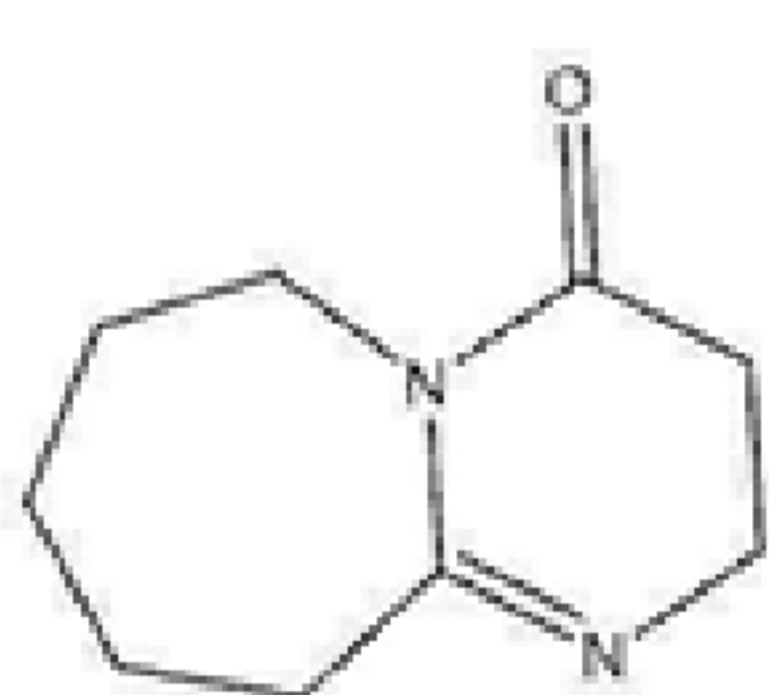
【0089】 -含氮脂環化合物-

作為含氮脂環化合物，例如可舉出 1,8-二吡雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、 ϵ -己內醯胺、下述化合物 1、下述化合物 2、下述化合物 3、1,4-二吡雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、四氫糠胺、N-(2-胺基乙基)哌啶、羥基乙基哌啶、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 1,5-二吡雙環[4,3,0]-5-壬烯等。

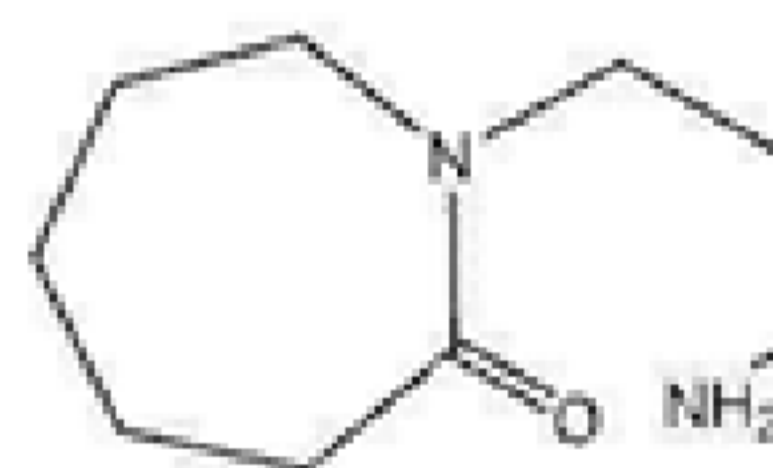
【0090】 [化學式 5]



化合物1



化合物2



化合物3

【0091】 其中，從殘渣去除性更優異且本發明的效果亦更優異之觀點考慮，作為含氮脂環化合物，1,8-二吡雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、四氫糠胺、N-(2-胺基乙基)哌啶或 1,4-二吡雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)為較佳，DBU 為更佳。

【0092】 含氮脂環化合物可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

含氮脂環化合物的含量（存在 2 種以上之情況下係其總計）並無特別限制，相對於處理液的總質量係 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5.0 質量%為更佳。

【0093】 -氫氧化銨-

作為鹼性化合物，包含氫氧化銨（ NH_4OH ）之情況下，其含量並無特別限制，相對於處理液的總質量係 0.01~10 質量%為較佳，0.05~5.0 質量%為更佳。

【0094】 -水溶性胺-

在本說明書中，水溶性胺係指能夠在 1L 的水中溶解 50g 以上的胺。又，上述含氮脂環化合物及氫氧化銨均不包括在水溶性胺中。

作為水溶性胺，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。又，水溶性胺可以為在分子內具有至少一個羥基烷基之化合物（胺基醇）。

【0095】 作為水溶性胺中的一級胺，例如可舉出甲基胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、單乙醇胺（MEA）、單丙醇胺、單丁醇胺、甲氧基乙胺、甲氧基丙胺及 2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）。

作為二級胺，例如可舉出二甲基胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺（DBA）、2,2'-亞胺基二乙醇及 N-（2-胺基乙基）乙醇胺（AEEA）。

作為三級胺，例如可舉出三甲基胺、三乙胺及三丁胺（TBA）。

【0096】 水溶性胺的含量並無特別限制，相對於處理液的總質量係

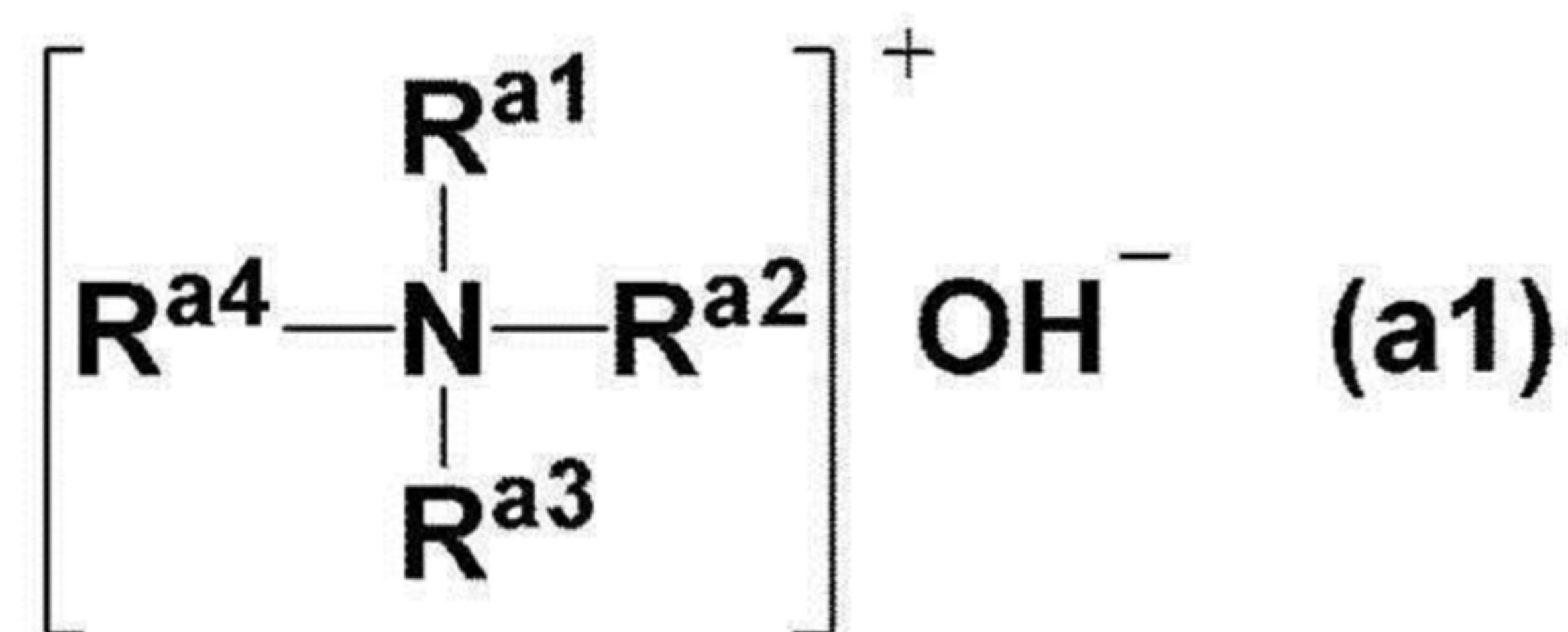
0.01~10 質量%為較佳，0.1~5.0 質量%為更佳。

【0097】 -四級銨鹽-

作為四級銨鹽，可舉出四級銨氫氧化物。

作為四級銨氫氧化物，例如可舉出由下述式 (a1) 表示之化合物。

【0098】 [化學式 6]



【0099】 上述式 (a1) 中， $\text{R}^{\text{a1}} \sim \text{R}^{\text{a4}}$ 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 的芳烷基或碳數 1~16 的羥基烷基。 $\text{R}^{\text{a1}} \sim \text{R}^{\text{a4}}$ 中的至少 2 個可以彼此鍵結而形成環狀結構。

【0100】 作為由上述式(a1)表示之化合物，從容易獲得之觀點考慮，選自包括氫氧化四甲銨 (TMAH)、氫氧化四乙銨 (TEAH)、氫氧化四丙銨、四丁基氫氧化銨 (TBAH)、氫氧化甲基三丙銨、氫氧化甲基三丁銨、氫氧化乙基三甲銨、氫氧化二甲基二乙銨、苄基三甲基氫氧化銨 (BzTMAH)、氫氧化十六烷基三甲銨、氫氧化 (2-羥基乙基) 三甲銨及氫氧化螺-(1,1')-聯吡咯啶鎘之群組中之至少 1 種為較佳，TMAH、TEAH、TBAH、BzTMAH 為更佳，氫氧化四甲銨 (TMAH)、四丁基氫氧化銨 (TBAH) 或苄基三甲基氫氧化銨 (BzTMAH) 為進一步較佳。

【0101】 四級銨鹽可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

四級銨鹽的含量相對於處理液的總質量係 0.01~15 質量%為較佳，0.1

~10 質量%為更佳。

【0102】 (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(但是上述之螯合劑除外)。

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，上述之螯合劑亦可以兼具作為酸性化合物的作用。

【0103】 pH 調節劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上而使用。

關於 pH 調節劑的種類及含量，適當選擇所使用之 pH 調節劑的種類來調節含量即可，以使處理液的 pH 在後述之較佳之範圍內。

處理液包含 pH 調節劑之情況下，其含量相對於處理液的總質量係 0.01~20 質量%為較佳，0.01~10 質量%為更佳。

【0104】 <金屬成分>

處理液可以包含金屬成分。

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。

處理液可以包含金屬粒子及金屬離子中的任一者，亦可以包含兩者。

【0105】 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處理液所包含之各成分(原料)中之金屬成分，亦可以為在處理液的製造、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。

【0106】 處理液含有金屬成分之情況下，多為金屬成分的含量相對於處理液的總質量係 0.01 質量 ppt~10 質量 ppm 的情況，0.1 質量 ppt~1 質量 ppm 為較佳，0.1 質量 ppt~100 質量 ppb 為更佳。

【0107】 又，處理液含有 Ca 成分及 Na 成分之情況下，從本發明的效果、殘渣去除性及缺陷抑制性均平衡良好且優異之觀點考慮，在處理液中，Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比例以質量比計係 0.8~1.2 為較佳，0.9~1.2 為更佳。

【0108】 另外，處理液中的金屬成分的種類及含量能夠藉由 SP-ICP-MS 法 (Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry，單奈米粒子感應耦合電漿質譜法) 來測量。

其中，SP-ICP-MS 法使用與 ICP-MS 法 (感應耦合電漿質譜法) 相同的裝置，而只有資料分析不同。SP-ICP-MS 法的資料分析能夠藉由市售的軟體來實施。

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。

另一方面，SP-ICP-MS 法中，能夠測量金屬粒子的含量。從而，藉由從試樣中的金屬成分的含量減去金屬粒子的含量，能夠計算出試樣中的金屬

離子的含量。

【0109】 作為基於 SP-ICP-MS 法之測量方法，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)，並且藉由實施例中所記載之方法來測量。作為除了上述以外的其他裝置，除 PerkinElmer Co., Ltd.製 NexION350S 以外，還能夠使用 Agilent Technologies Japan,Ltd 製 Agilent 8900。

【0110】 處理液中的各金屬成分的含量的調節方法並無特別限制。例如，藉由進行從處理液及/或包含用於製備處理液之各成分之原料去除金屬之公知的處理，能夠降低處理液中的金屬成分的含量。又，藉由向處理液添加包含金屬離子之化合物，能夠增加處理液中的金屬成分的含量。

【0111】 〔鈷離子〕

其中，處理液包含鈷離子為較佳。

處理液包含鈷離子之情況下，藉由化學平衡抑制金屬從金屬層溶出，其結果，認為本發明的效果更優異。尤其，金屬層包含 Co 時的耐腐蝕性更優異。又，藉由處理液包含鈷離子，提高缺陷抑制性。

處理液包含鈷離子之情況下，從本發明的效果及缺陷抑制性更優異之觀點考慮，鈷離子的含量相對於處理液的總質量係 0.001~1000 質量 ppb 為較佳，0.3~1000 質量 ppt 為更佳，1.0~200 質量 ppt 為進一步較佳。

【0112】 處理液中的鈷離子的含量係指按照上述 SP-ICP-MS 法 (Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry，單奈米粒子感應耦合電漿質譜法) 測量之鈷離子的含量。

如上述，ICP-MS 中，與其存在形態無關地，對作為測量對象之金屬成分的含量進行測量。從而，鈷粒子與鈷離子的總計質量作為鈷成分的含量來定量。

另一方面，SP-ICP-MS 中，測量鈷粒子的含量。從而，藉由從試樣中的鈷成分的含量減去鈷粒子的含量，能夠計算出試樣中的鈷離子的含量。

【0113】 製備處理液時，鈷離子的導入方法並無特別限制。其中，從本發明的效果及相對於 SiO_x 層之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，處理液中的鈷離子係來源於選自包括氟化鈷、氯化鈷、氫氧化鈷、氧化鈷及硫酸鈷之群組中之至少 1 種鈷離子源之鈷離子為較佳。作為鈷離子源，從本發明的效果及相對於 SiO_x 層之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，選自包括氫氧化鈷、氧化鈷及硫酸鈷之群組中之至少 1 種為更佳。

【0114】 又，從本發明的效果及缺陷抑制性均更優異之觀點考慮，上述之有機溶劑 A（存在 2 種以上之情況下係其總含量）與鈷離子之比例以質量比計係 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^{12}$ 為較佳， $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{11}$ 為更佳， $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{10}$ 為進一步較佳。

【0115】 處理液包含鈷離子之情況下，從本發明的效果、殘渣去除性及缺陷抑制性均更優異之觀點考慮，處理液的處方中，上述水的含量相對於處理液的總質量係 10.0～98.0 質量%，上述有機溶劑的總含量相對於處理液的總質量係 1.0～90.0 質量%（更佳為 2.5～80.0 質量%），上述鈷離子的含量相對於處理液的總質量係 0.001～1000 質量 ppb 為較佳。

【0116】 <防腐蝕劑>

處理液包含防腐蝕劑為較佳。

防腐蝕劑具有藉由與作為半導體器件的配線等之金屬層（尤其含 Co 之層）的表面配位而形成膜並且防止因過度蝕刻等而引起之金屬層的腐蝕之功能。

另外，在本說明書中，上述螯合劑（具有螯合能力之化合物）不包括在防腐蝕劑中。

【0117】 作為防腐蝕劑並無特別限制，例如可舉出 1,2,4-三唑(TAZ)、5-胺基四唑(ATA)、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、3-胺基-1H-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、甲苯基三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,3-三唑、1-胺基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-異丙基-1,2,4-三唑、萘三唑、1H-四唑-5-乙酸、2-巰基苯并噁唑(2-MBT)、1-苯基-2-四唑啉-5-硫酮、2-巰基苯并咪唑(2-MBI)、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巰基噁唑啉、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡、噁唑、咪唑、苯并咪唑、三吡、甲基四唑、試鉍硫醇 I、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑、二胺基甲基三吡、咪唑啉硫酮、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、苯并噁唑、磷酸三甲苯基、吡啶、腺嘌呤、胞嘧啶、鳥嘌呤、胸腺嘧啶、磷酸鹽抑制劑、胺類、吡啶類、丙烷硫醇、矽烷類、二級胺類、苯并羧酸類、雜環式氮抑制劑、檸檬酸、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、酸、硼酸、丙二酸、丁二酸、氨基三乙酸、環丁砜、2,3,5-三甲基吡啶、2-乙基-3,5-二甲基吡啶、喹啉、乙醯基吡咯、嗒吡、組胺酸(histadine)、吡啶、麩胱甘肽(還元型)、半胱胺酸、胱胺酸、噁吩、巰基吡啶 N-氧化物、硫胺 HCl、二硫化四乙胺甲硫醯基、2,5-二巰基-1,3-噁

二唑抗壞血酸、抗壞血酸、兒茶酚、三級丁基鄰苯二酚、苯酚及五倍子酚。

【0118】 另外，從本發明的效果更優異之觀點考慮，作為防腐蝕劑，包含經取代或未經取代之苯并三唑（以下亦記載為“苯并三唑化合物”）亦較佳。作為取代型苯并三唑，經烷基、芳基、鹵素基、胺基、硝基、烷氧基或羥基取代之苯并三唑為較佳。取代型苯并三唑中亦包含經 1 以上的芳基（例如，苯基）或雜芳基融合者。

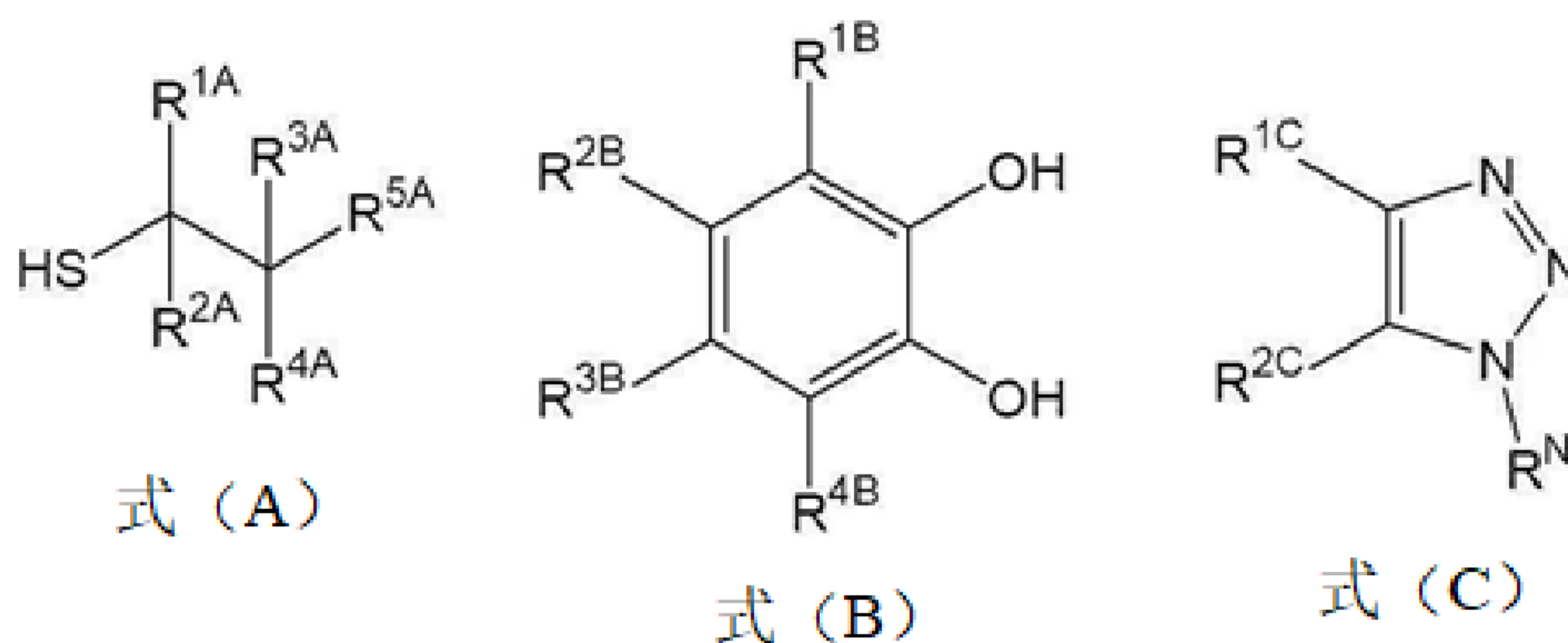
【0119】 作為適合於防腐蝕劑之苯并三唑化合物，例如可舉出苯并三唑（BTA）、5-胺基四唑、1-羥基苯并三唑、5-苯硫基-苯并三唑、5-氯苯并三唑、4-氯苯并三唑、5-溴苯并三唑、4-溴苯并三唑、5-氟苯并三唑、4-氟苯并三唑、蔡三唑、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基苯并三唑、4-硝基苯并三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、2-（5-胺基-戊基）-苯并三唑、1-胺基-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑（5MBTA）、苯并三唑-5-羧酸、4-甲基苯并三唑、4-乙基苯并三唑、5-乙基苯并三唑、4-丙基苯并三唑、5-丙基苯并三唑、4-異丙基苯并三唑、5-異丙基苯并三唑、4-正丁基苯并三唑、5-正丁基苯并三唑、4-異丁基苯并三唑、5-異丁基苯并三唑、4-戊基苯并三唑、5-戊基苯并三唑、4-己基苯并三唑、5-己基苯并三唑、5-甲氧基苯并三唑、5-羥基苯并三唑、二羥基丙基苯并三唑、1-[N,N-雙（2-乙基己基）胺基甲基]-苯并三唑、5-三級丁基苯并三唑、5-（1',1'-二甲基丙基）-苯并三唑、5-（1',1',3'-三甲基丁基）苯并三唑、5-正辛基苯并三唑及 5-（1',1',3',3'-四甲基丁基）苯并三唑。

又，作為苯并三唑化合物，亦可以舉出 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基} 雙乙醇、2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞

胺基} 雙乙醇、2,2'- {[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基]亞胺基} 雙乙烷或 2,2'- {[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基]亞胺基} 雙丙烷及 N,N-雙 (2-乙基己基) - (4 或 5) - 甲基-1H-苯并三唑-1-甲基胺。

【0120】 從本發明的效果更優異之觀點考慮，防腐蝕劑包含選自包括由下述式 (A) 表示之化合物、由下述式 (B) 表示之化合物、由下述式 (C) 表示之化合物及經取代或未經取代之四唑之群組中之至少 1 種化合物為較佳。

【0121】 [化學式 7]



【0122】 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烴基、羥基、羧基或者經取代或未經取代之胺基。其中，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烴基。

上述式 (C) 中， R^{1C} 、 R^{2C} 及 R^N 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之烴基。又， R^{1C} 可以與 R^{2C} 鍵結而形成環。

【0123】 上述式 (A) 中，作為由 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 表示之烴基，可舉出烷基 (碳數 1~12 為較佳，碳數 1~6 為更佳，碳數 1~3 為進一步較佳)、烯基

(碳數 2~12 為較佳, 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 6~22 為較佳, 碳數 6~14 為更佳, 碳數 6~10 為進一步較佳) 及芳烷基 (碳數 7~23 為較佳, 碳數 7~15 為更佳, 碳數 7~11 為進一步較佳)。

又, 作為取代烴基時的取代基, 例如可舉出羥基、羧基及經取代或未經取代之胺基 (作為取代胺基時的取代基, 碳數 1~6 的烷基為較佳, 碳數 1~3 的烷基為更佳)。

另外, 式 (A) 中, 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 (作為取代胺基時的取代基, 碳數 1~6 的烷基為較佳, 碳數 1~3 的烷基為更佳) 之基團。

【0124】 式 (A) 中, 作為由 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 表示之經取代或未經取代之烴基, 例如可舉出經羥基、羧基或胺基取代之碳數 1~6 的烴基。

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

【0125】 式 (B) 中, 由 $R^{1B} \sim R^{4B}$ 表示之經取代或未經取代之烴基的含義與由上述之式 (A) 的 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 表示之經取代或未經取代之烴基的含義相同。

作為由 $R^{1B} \sim R^{4B}$ 表示之經取代或未經取代之烴基, 例如可舉出甲基、乙基、丙基及三級丁基等碳數 1~6 的烴基。

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。

【0126】 式 (C) 中, 作為由 R^{1C} 、 R^{2C} 及 R^N 表示之經取代或未經取代之烴基, 與由上述之式 (A) 的 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 表示之經取代或未經取代之烴基

的含義相同。

作為由 R^{1C} 、 R^{2C} 及 R^N 表示之經取代或未經取代之烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基等碳數 1~6 的烴基。

又， R^{1C} 可以與 R^{2C} 鍵結而形成環。作為 R^{1C} 與 R^{2C} 鍵結而形成之環，例如可舉出苯環。 R^{1C} 與 R^{2C} 鍵結而形成環之情況下，還可以具有取代基（例如，碳數 1~5 的烴基）。

作為由式 (C) 表示之化合物，例如可舉出 1H-1,2,3-三唑、苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、甲苯基三唑、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）、N,N-雙(2-乙基己基)-(4 或 5)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲基胺（產品名“IRGAMET 39”、BASF 公司製）等，從本發明的效果更優異之觀點考慮，苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑或甲苯基三唑為較佳，5-甲基-1H-苯并三唑為更佳。

【0127】 作為經取代或未經取代之四唑，例如可舉出作為取代基具有無取代四唑及烴基、羧基或者經取代或未經取代之胺基之四唑。其中，作為取代胺基時的取代基，碳數 1~6 的烷基為較佳，碳數 1~3 的烷基為更佳。

【0128】 處理液中的防腐蝕劑的含量相對於處理液的總質量係 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。

防腐蝕劑可以單獨使用亦可以組合 2 種以上而使用。組合 2 種以上而使用防腐蝕劑的情況下，其總量在上述範圍內為較佳。

【0129】 防腐蝕劑使用高純度的水準者為較佳，進一步純化而使用為更佳。

防腐蝕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。

【0130】 處理液可以包含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。

【0131】 〔處理液的物性〕

<pH>

本發明的處理液的 pH 係 5 以上。藉由 pH 係 5 以上，可獲得殘渣去除性優異之處理液。

處理液的 pH 係 5~14 為較佳，6~11 為更佳。藉由處理液的 pH 係 5~14，即使金屬層由公知的配線材料（例如，Co、Cu 及 W 等）中的任一材料形成，亦能夠以更優異之水準兼顧本發明的效果及殘渣去除性。

處理液的 pH 係使用公知的 pH 計在 25°C 下進行測量而獲得之值。

【0132】 <粗大粒子>

處理液實質上不包含粗大粒子為較佳。

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，實質上不包含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處理液的測量時處理液 1mL 中的 0.2 μm 以上的粒子係 10 個以下。

另外，包含於處理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處理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，相當於在最終處理液中未溶解而作為粒子存在者。

存在於處理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。

【0133】 [試劑盒及濃縮液]

上述處理液可以設為用於將其原料分割成複數個而製備處理液的試劑盒。雖並無特別限制，但是作為將處理液作為試劑盒之具體的方法，例如可舉出處理液包含水、有機溶劑（包含構成組合 1~6 中的任一種之有機溶劑 A 及 B）及脛胺化合物之情況下，作為第 1 液準備包含水及脛胺化合物之液體組成物，作為第 2 液準備包含有機溶劑之液體組成物之態樣。

【0134】 又，處理液包含螯合劑及脛胺化合物之情況下，作為用於製備處理液的試劑盒，具備包含脛胺化合物之第 1 液及包含螯合劑中的至少 1 種之第 2 液並且水及有機溶劑（包含構成組合 1~6 中的任一種之有機溶劑 A 及 B）中分別包含在第 1 液及第 2 液中的至少一者中之試劑盒（以下，亦記載為“試劑盒 A”。）為較佳。

【0135】 試劑盒 A 的第 1 液至少包含脛胺化合物，亦可以包含水及/或有機溶劑。從更容易製備處理液之觀點考慮，試劑盒 A 的第 1 液至少包含水或有機溶劑為較佳。又，試劑盒 A 的第 1 液可以包含除了脛胺化合物、水及有機溶劑以外的成分，但是關於使用試劑盒 A 製備之處理液，從本發明的效果及殘渣去除性優異之觀點考慮，不包含特定含氮螯合劑為較佳。

【0136】 試劑盒 A 的第 2 液包含處理液中所包含之螯合劑中的至少 1 種，亦可以包含水及/或有機溶劑。作為第 2 液中所包含之螯合劑，從使用所製備之處理液進行金屬層的處理時的本發明的效果及殘渣去除性優異

之觀點考慮，特定含氮螯合劑為較佳。又，從更容易製備處理液之觀點考慮，試劑盒 A 的第 2 液至少包含水或有機溶劑為較佳。試劑盒 A 的第 2 液可以包含除了螯合劑、水及有機溶劑以外的成分，但是不包含羥胺化合物為較佳。

【0137】 試劑盒所具備之第 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 液而製備之處理液中的各成分的含量係成為上述較佳含量之量為較佳。

試劑盒所具備之第 1 液及第 2 液的 pH 並無特別限制，以混合第 1 液及第 2 液而製備之處理液的 pH 成為 5 以上的方式調節各自的 pH 即可。

【0138】 試劑盒 A 的第 1 液中的羥胺化合物的含量並無特別限制，相對於第 1 液的總質量係 0.01~50 質量%為較佳，1.0~30 質量%為更佳。

試劑盒 A 的第 1 液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量並無特別限制，相對於第 1 液的總質量係 0.05~99.0 質量%為較佳，1.0~90.0 質量%為更佳，2.0~80.0 質量%為進一步較佳。

試劑盒 A 的第 1 液中的水的含量係除了羥胺化合物及任意所包含之羥胺化合物以外的成分的殘餘部分即可，並無特別限制。

【0139】 試劑盒 A 的第 2 液中的螯合劑的含量並無特別限制，相對於第 2 液的總質量係 0.01~70 質量%為較佳，0.1~50 質量%為更佳。

試劑盒 A 的第 2 液中的水的含量係除了螯合劑及任意所包含之螯合劑以外的成分的殘餘部分即可，並無特別限制。

【0140】 又，處理液亦可以作為濃縮液來準備。該情況下，使用時能夠由稀釋液進行稀釋來使用。又，從缺陷去除性更優異之觀點考慮，濃縮液係由選自包括包含水、異丙醇、水與異丙醇的混合液及氫氧化銨之溶劑（更

佳為水、異丙醇或水與異丙醇的混合液)之群組中之稀釋液進行稀釋為較佳。亦即，還可以設為作為濃縮液的形態的具有上述處理液及上述稀釋液之試劑盒。

【0141】 [用途]

接著，對上述實施態樣之處理液的用途進行說明。

上述處理液係半導體器件用處理液。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。上述處理液能夠在用於製造半導體器件的任一步驟中使用，例如能夠用於存在於基板上之絕緣膜、阻劑、防反射膜、蝕刻殘渣及灰化殘渣等的處理。另外，在本說明書中，將蝕刻殘渣及灰化殘渣總括而稱為殘渣。又，上述處理液可以用於化學機械研磨後的基板的處理，亦可以用作蝕刻液。

具體而言，處理液可用作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，亦即，為了改善組成物的塗佈性而塗佈於基板上之預濕液、用於去除附著於金屬層上之殘渣等之清洗液、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)等。另外，去除永久膜後的半導體基板有時會再次在半導體器件的使用中所使用，因此永久膜的去除亦包含於半導體器件的製造步驟中。

又，上述處理液亦能夠用作用於從化學機械研磨後的基板去除金屬雜質或微粒子等殘渣之清洗液。

又，上述處理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。

上述用途中，尤其能夠較佳地用作用於去除蝕刻殘渣的清洗液、用於去除圖案形成中所使用之光阻膜的溶液、用於從化學機械研磨後的基板去除殘渣的清洗液或蝕刻液。

處理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。

【0142】 上述處理液亦能夠用於半導體器件具備包含 Co 之金屬層之基板、半導體器件具備包含 W 之金屬層之基板或半導體器件具備包含 Cu 之金屬層之基板的處理。進而，上述處理液具有相對於層間絕緣膜之優異之耐腐蝕性，因此亦能夠用於例如半導體器件具備包含選自包括 SiO_x、SiN 及 SiOC (x 表示 1~3 的數。) 之群組中之至少 1 種之層之基板的處理。

【0143】 [處理液、濃縮液、試劑盒之製造方法]

<處理液製備步驟>

作為上述處理液的製造方法並無特別限制，能夠使用公知的製造方法。作為上述處理液的製造方法，例如可舉出至少具有混合上述各成分而製備處理液之處理液製備步驟之方法。

處理液製備步驟中，混合各成分之順序並無特別限制。關於濃縮液及試劑盒所具備之各液亦藉由與上述相同的方法來製造為較佳。

試劑盒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 液之後將第 1 液及第 2 液分別收容於不同之容器來製作用於製備處理液之試劑盒即可。

【0144】 <金屬去除步驟>

在用於處理液製備步驟之前，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處理液，藉此能夠進一步降低處理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一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。

【0145】 作為金屬去除步驟的對象物之成分，只要為上述的處理液中所包含之成分（但是，金屬成分除外）則並無特別限制。處理液包含螯合劑之情況下，與其他成分相比，有包含螯合劑之原料中所包含之金屬成分的含量較多的傾向，因此使用包含對包含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處理液為更佳。

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適當依據對象物的種類及具體的金屬去除處理，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。

【0146】 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一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/或離子交換樹脂則並無特別限制，例如可舉出管柱、芯及填充塔。

【0147】 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）等。

【0148】 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（ $-\text{NH}-\text{CH}_3-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）等胺基膦酸基、多胺基、N-甲基葡萄糖胺基等葡萄糖胺基、胺基羧酸基、二硫卡巴胺酸基、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，但是從進一步降低金屬含量之觀點考慮，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鉍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。

【0149】 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）。

【0150】 處理液包含螯合劑之情況下，從能夠進一步降低處理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一個

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，從能夠進一步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。

另外，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導入作為螯合基之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。

【0151】 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。

被純化物與離子交換樹脂接觸的同時通過時的空間速度（SV：Space Velocity）係 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係 10~40°C 為較佳，15~30°C 為更佳。

【0152】 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，該記載被編入到本說明書中。

又，作為被純化物的金屬去除步驟，可以使用用作後述之過濾步驟中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。

【0153】 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例以質量比計均係 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 成分的含量之比例以質量比計係 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 成分的含量之比例以質量比計係 50 以下為較佳。

另外，被純化物及純化物中的金屬的種類及含量能夠按照作為處理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。

【0154】 <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。

【0155】 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以及聚乙烯及聚丙烯 (PP) 等聚烯烴樹脂 (包含高密度、超高分子量) 等。其中，聚醯胺系樹脂、PTFE 及聚丙烯 (包含高密度聚丙烯) 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處理液去

除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0156】 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係 75~85mN/m 為較佳。

另外，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，能夠更加有效地從處理液去除容易成為缺陷的原因的極性高的異物。

【0157】 過濾器的孔徑係 0.001~1.0 μm 左右為較佳，0.02~0.5 μm 左右為更佳，0.01~0.1 μm 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處理液中所包含之微細的異物。

【0158】 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個不同為較佳。

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 、臨界表面張力 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）。

【0159】 第 2 過濾器能夠使用由與上述之第 1 過濾器相同的材料形成之過濾器。能夠使用與上述之第 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）係 $0.01\sim 0.99$ 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處理液之微細的異物。

【0160】 例如，亦可以由包含處理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處理液之後，進行第 2 過濾。

【0161】 又，所使用之過濾器在過濾處理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，但是包含處理液、濃縮液及處理液中含有之成分之液體為較佳。

【0162】 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，則溶解於處理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。

【0163】 <除電步驟>

上述製造方法還可以包括對選自包括處理液、濃縮液及試劑盒之群組

中之至少 1 種進行除電之除電步驟。另外，關於除電的具體方法在後面敘述。

【0164】 另外，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、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。

【0165】 <容器>

作為收容上述之處理液、濃縮液或試劑盒之容器，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。

作為上述容器的具體例，例如可舉出 AICELLO CHEMICAL CO., LTD. 製“Clean-Bottle”系列及 KODAMA PLASTICS Co.,Ltd.製“Pure bottle”等。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塗覆為較佳。

【0166】 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

塗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塗覆之容器，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 頁等、國際公開第 2004/016526 號小冊子的第 3 頁等及國際公開第 99/046309 號小冊子的第 9 頁及 16 頁等中記載之容器。

【0167】 又，容器的內壁除了上述之氟系樹脂以外，亦較佳地使用石英及經電解研磨之金屬材料（亦即，已電解研磨的金屬材料）。

用於上述經電解研磨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。

另外，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，90 質量%以下為較佳。

【0168】 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。

【0169】 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、鋁、銅及鈷等。

【0170】 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]段等中所記載之方法。

【0171】 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，從由經電解研磨之金屬材料塗覆之內壁難以向處理液中流出金屬元素，因此可推測能夠獲得特定金屬元素減少之處理液。

另外，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。

另外，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。

【0172】 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，但是包含上述處理液、對上述處理液進行了稀釋之液體或添加到上述處理液之成分中的至少 1 種之液體為較佳。

【0173】 以防止保管時的處理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。

【0174】 [基板的處理方法]

使用本發明的處理液之基板的處理方法(以下，簡稱為“本處理方法”。)中，上述處理液典型的能夠與作為具有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，處理液係溶解可以含有複數種之金屬系材料中的至少 1 種亦較佳。

【0175】 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一個及選自包括作為摻雜劑的碳、氮、硼及磷之群組中之至少一個元素之材料。

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係 30~100 質量%為較佳，40~100 質量%為更佳，52~100 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係 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係 30~99.9 質量%為較佳,60~90 質量%為更佳。

【0176】 [第 1 態樣：基板的清洗方法]

作為本處理方法的第 1 態樣,可舉出包括使用上述處理液對規定的基板進行清洗之清洗步驟 B 之基板的清洗方法。上述基板的清洗方法亦可以包含在清洗步驟 B 之前製備上述處理液之處理液製備步驟 A。

以下基板的清洗方法的說明中,將在清洗步驟 B 之前實施處理液製備步驟 A 之情況作為一例來表示,但是並不限定於此,基板的清洗方法亦可以使用預先準備之上述處理液來進行。

【0177】 [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,具備選自包括包含 Co 之金屬層、包含 W 之金屬層及包含 Cu 之金屬層之群組中之至少 1 種層為較佳,具備包含 Co 之金屬層為更佳。又,作為清洗對象物,除了金屬層以外還具備 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,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,並以露出金屬層的表面的方

式對層間絕緣膜進行蝕刻，藉此設置貫穿金屬硬遮罩及層間絕緣膜內之孔。

另外，金屬硬遮罩之製造方法並無特別限制，例如可舉出如下方法，亦即，首先在層間絕緣膜上形成含有特定成分之金屬層，並在該金屬層上形成特定圖案的光阻膜。接著，將光阻膜用作遮罩，對金屬層進行蝕刻，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，例如可舉出蝕刻停止膜、反射層等。

【0178】 圖 1 中示出表示上述基板的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等，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穿到金屬層 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，並附著有乾式蝕刻殘渣 12。

【0179】 上述基板的清洗方法能夠較佳地用於以該等乾式蝕刻殘渣 12 的去除為目的之清洗。亦即，乾式蝕刻殘渣 12 的去除性能（殘渣去除性）優異且相對於清洗對象物的內壁 11（例如，金屬層 2 等）之耐腐蝕性亦優異。

又，上述基板的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，對上述之積層體之各層構成材料進行說明。

【0180】 <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、鈦、鈦合金、鉭、鉭合金、氧化鋁、氮化鋁、氮氧化鋁、鈦鋁、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鉭、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 分別係由 $x=1\sim 3$ 、 $y=1\sim 2$ 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 、 WO_2 及 ZrO_2 等。

【0181】 <層間絕緣膜>

層間絕緣膜的材料並無特別限制，例如可較佳地舉出介電常數 k 係 3.0 以下、更佳為 2.6 以下者。

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等。另外， x 係由 1~3 表示之數為較佳。

【0182】 <蝕刻停止層>

蝕刻停止層的材料並無特別限制。作為具體的蝕刻停止層的材料，可舉出 SiN 、 $SiON$ 、 $SiOCN$ 系材料及 AlO_x 等金屬氧化物。

【0183】 <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，包含選自包括鈷、鎢及銅之群組中之 1 個以上為較佳。又，形成金屬層之材料可以為鈷、鎢或銅與其他金屬的合金。

金屬層還可以包含除了鈷、鎢及銅以外的金屬、氮化金屬及/或合金。作為除了金屬層可以包含之鈷、鎢及銅以外的金屬，例如可舉出鈦、鈦-鎢、

氮化鈦、鈹、鈹化合物、鉻、鉻氧化物及鋁。

金屬層除了選自包括鈷、鎢及銅之群組中之 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一個摻雜劑。

【0184】 <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、鈹、鈷、矽、氮化鈦、氮化鈹及鎢，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。

【0185】 以下，按步驟對基板的清洗方法進行說明。

【0186】 [處理液製備步驟 A]

處理液製備步驟 A 係製備上述處理液之步驟。本步驟中所使用之各成分如上所述。

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處理液之方法。另外，各成分可以總括添加，亦可以分成複數次添加。

又，包含於處理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/或基於離子交換樹脂等之離子成分減少為較佳。

【0187】 又，將處理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，水或異丙醇為較佳。

【0188】 [清洗步驟 B]

作為在清洗步驟 B 中進行清洗之清洗對象物，可舉出上述之積層體，更具體而言，可舉出具備包含選自包括 Co、W 及 Cu 之群組中之至少 1 種金屬之金屬層之基板。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 10（參閱圖 1）。另外，該積層體 10 在孔 6 內附著有乾式蝕刻殘渣 12。

另外，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。

【0189】 使處理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中之處理液中浸漬清洗對象物之方法、在清洗對象物上對處理液進行噴霧之方法、在清洗對象物上流過處理液之方法及該等的任意組合。從殘渣去除性之觀點考慮，將清洗對象物浸漬於處理液中之方法為較佳。

【0190】 處理液的溫度係 90°C 以下為較佳，25~80°C 為更佳，30~75°C 為進一步較佳，40~65°C 為特佳。

【0191】 清洗時間能夠依據所使用之清洗方法及處理液的溫度來調整。

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，清洗時間例如係 60 分鐘以內，1~60 分鐘為較佳，3~20 分鐘為更佳，4~15 分鐘為進一步較佳。

【0192】 用單片方式進行清洗之情況下，清洗時間例如係 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。

【0193】 另外，為了更加增進處理液的清洗能力，亦可以使用機械攪拌方法。

作為機械攪拌方法，例如可舉出使處理液在清洗對象物上循環之方法、使處理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處理液之方法等。

【0194】 〔沖洗步驟 B2〕

基板的清洗方法在清洗步驟 B 之後，還可以具有繼續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。

【0195】 作為沖洗溶劑，例如可舉出脫離子（DI：De Ionized）水、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲亞砜、乳酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酸酯。

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

沖洗液作為溶劑而包含水之情況下，從 SiO_x 層中的處理液去除性優異

之觀點考慮為較佳。又，沖洗液作為溶劑而包含異丙醇之情況下，從本發明的效果優異之觀點考慮為較佳。亦即，沖洗液具有包含水及異丙醇之混合溶劑之情況下，從本發明的效果及 SiO_x 層中的處理液去除性的平衡優異之觀點考慮為較佳。

沖洗液的溶劑係 DI 水與異丙醇的混合液之情況下，異丙醇的含量相對於混合液的總量係 5 質量%以上為較佳，從相對於 Co 膜之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，30 質量%以上為更佳。上限並無特別限制，95 質量%以下為較佳。

【0196】 又，從相對於 Co 膜之耐腐蝕性優異之觀點考慮，沖洗液包含氫氧化銨等鹼性化合物為較佳。沖洗液中的鹼性化合物的含量並無特別限制，從相對於 Co 膜之耐腐蝕性更優異之觀點考慮，相對於溶液的總質量係 5 質量%以上為較佳。

尤其，沖洗液包含水與異丙醇的混合溶劑之情況下，從 Co 膜中的處理液去除性更優異之觀點考慮，包含氫氧化銨等鹼性化合物為較佳。從 SiO_x 層中的處理液去除性優異之觀點考慮，該情況下的鹼性化合物的含量相對於混合溶劑的總質量係 50 質量 ppm 以上為較佳。

【0197】 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之處理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係 16~27°C 為較佳。

【0198】 〔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所使用之特定的方法，但是 20 秒鐘～5 分鐘為較佳。

【0199】 作為乾燥步驟 B3，從 SiO_x 層中的處理液去除性優異之觀點考慮，藉由加熱機構來加熱基板，藉此對其進行乾燥為較佳。

該情況下的加熱溫度並無特別限制，但是從 SiO_x 層中的處理液去除性與 Co 膜及 SiO_x 層中的膜削減的平衡更優異之觀點考慮，50～350℃為較佳，超過 100℃且小於 400℃為更佳，從 Co 膜及 SiO_x 層中的處理液去除性更優異之觀點考慮，150～250℃為進一步較佳。

【0200】 [粗大粒子去除步驟 H]

上述基板的清洗方法在上述處理液製備步驟 A 之後且在上述清洗步驟 B 之前，具有去除處理液中的粗大粒子之粗大粒子去除步驟 H 為較佳。

藉由減少或去除處理液中的粗大粒子，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，亦能夠抑制元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處理液製備步驟 A 之處理液進行過濾純化之方法等。

另外，關於粗大粒子的定義，如上所述。

【0201】〔除電步驟 I、J〕

上述基板的清洗方法包含選自包括在上述處理液製備步驟 A 之前，對用於製備處理液之水進行除電之除電步驟 I 及上述處理液製備步驟 A 之後且上述清洗步驟 B 之前，對上述處理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處理液的接液部的材質由相對於處理液不會溶出金屬的材料形成或塗覆為較佳。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等。

另外，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，例如將上述處理液在內壁由樹脂形成或塗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，處理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 的至少一個步驟，降低處理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/或處理液與導電性材料接觸之方法。

使水及/或處理液與導電性材料接觸之接觸時間係 0.001~1 秒鐘為較佳，0.01~0.1 秒鐘為更佳。

作為樹脂的具體例，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。

【0202】 基板的清洗方法具有：處理液製備步驟 A、清洗步驟 B、回收在清洗步驟 B 中使用之處理液的排液之排液回收步驟 C、使用所回收之處理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 中所使用之上述處理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 來回收上述處理液的排液之基板的清洗方法。

【0203】 上述基板的清洗方法中，處理液製備步驟 A、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在上述之態樣中說明之粗大粒子去除步驟 H 及除電步驟 I、J 為較佳。又，亦可以在清洗步驟 B 之前具有在上述之態樣中說明之處理液製備步驟 A。

【0204】 使用回收之處理液的排液實施基板的清洗之清洗步驟 D 的態樣如上所述。

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 中上述之容器為較佳，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。

【0205】 [第 2 態樣]

作為本處理方法的具體的例，可舉出使含有金屬含有物 (尤其鈷含有物) 之被處理物與上述處理液接觸來溶解金屬含有物 (尤其鈷含有物) 之方法。將這樣的被處理物的處理方法亦稱為本處理方法的第 2 態樣。

使被處理物與處理液接觸之方法並無特別限制，例如可舉出在放入罐

中之處理液中浸漬被處理物之方法、在被處理物上對處理液進行噴霧之方法、在被處理物上流過處理液之方法及該等的任意組合。其中，將被處理物浸漬於處理液之方法為較佳。

【0206】 另外，為了更加增進處理液的清洗能力，亦可以使用機械式攪拌方法。

作為機械式攪拌方法，例如可舉出使處理液在被處理物上循環之方法、使處理液在被處理物上流過或噴霧之方法及用超聲波或兆頻攪拌處理液之方法。

【0207】 被處理物與處理液的接觸時間能夠適當調整。

處理時間（處理液與被處理物的接觸時間）並無特別限制，0.25～10 分鐘為較佳，0.5～2 分鐘為更佳。

處理時的處理液的溫度並無特別限制，20～75℃為較佳，20～60℃為更佳。

【0208】 藉由實施本處理，溶解被處理物中的金屬含有物（尤其鈷含有物）。

【0209】 [第 3 態樣]

作為本處理方法的另一態樣，可舉出以下第 3 態樣。

亦即，包括如下步驟之被處理物的處理方法：步驟 P，對含有金屬層之被處理物（基板）實施氧化處理使上述金屬層的表層氧化而製得金屬氧化層；及步驟 Q，使處理液與在上述步驟 P 中形成之被處理物的金屬氧化層的表面接觸來溶解上述金屬氧化層。

第 3 態樣可以為第 2 態樣的一形態。

【0210】 上述金屬層係指金屬系材料的一形態且能夠進行氧化之金屬系材料。金屬層例如係金屬的單體或合金為較佳。又，金屬層係鈷含有物（鈷單體或鈷合金等）、鈦含有物（鈦單體或鈦合金等）、鉬含有物（鉬單體或鉬合金等）、鋁含有物（鋁單體或鋁合金等）或銅含有物（銅單體或銅合金等）為較佳，鈷含有物（鈷單體或鈷合金等）為更佳。

【0211】 上述金屬氧化層係指上述金屬層的表層被氧化而成之層，亦稱為金屬系材料的一形態。金屬層的表層的一部分可以成為金屬氧化層，金屬層的表層的整個表面亦可以成為金屬氧化層。

金屬氧化層係金屬單體或合金的氧化物，由鈷氧化物、鈷合金的氧化物、鈦氧化物、鈦合金的氧化物、鉬氧化物、鉬合金的氧化物、鋁氧化物、鋁合金的氧化物、銅氧化物或銅合金的氧化物構成之層為較佳，由鈷氧化物或鈷合金的氧化物構成之層為更佳，由鈷氧化物構成之層為進一步較佳。

金屬氧化層的厚度例如係 1~10 原子層分。另外，金屬及氧化金屬的 1 原子層的厚度係 1nm 以下（例如，0.3nm~0.4nm）。

金屬氧化層多為比金屬層相對於處理液溶解性高（容易進行蝕刻）。

亦即，在第 3 態樣中，將步驟 P 中金屬層的表面作為薄的金屬氧化層，在步驟 Q 中使用處理液僅去除上述金屬氧化層（及存在於金屬氧化層的下層之金屬層能夠不可避免地溶解之部分），藉此能夠僅去除被處理物所含有之金屬層之極其薄的表面。

另外，藉由交替地反覆實施步驟 P 及步驟 Q，能夠高精度地控制蝕刻量。

作為交替地進行步驟 P 及步驟 Q 時的各步驟的實施次數，例如將步驟

P 及步驟 Q 組合為 1 循環，1~20 循環即可。從凹陷量的控制優異之觀點考慮，交替地進行步驟 P 及步驟 Q 時的各步驟的實施次數係 3 循環以上為較佳，5 循環以上為更佳。

【0212】 能夠應用第 3 態樣之被處理物可以單獨含有 1 種金屬層，亦可以含有 2 種以上。又，第 3 態樣能夠應用之被處理物可以含有除了金屬層或金屬氧化層以外的金屬系材料，亦可以經過步驟 P 及步驟 Q 而有意或不可避免地去除這樣的金屬系材料的一部分或整體。

【0213】 步驟 P 係對含有上述金屬層之被處理物實施氧化處理而使上述金屬層的表層氧化來製得金屬氧化層之步驟。

【0214】 並不限定於用於使金屬層的表層氧化來製得金屬氧化層的氧化處理的方法，例如能夠藉由實施如下而實施：使氧化液與上述被處理物接觸之液處理、使氧化氣體與上述被處理物接觸之氣體處理（使後述的臭氧氣體與基板接觸之臭氧處理或在氧氣環境下進行加熱之氧氣中加熱處理等）或使用氧氣之電漿處理。

氧化處理可以實施 1 種，亦可以實施 2 種以上。

【0215】 其中，作為氧化處理，至少實施使規定的氧化液與上述被處理物接觸之液處理為較佳。

上述氧化液只要為使上述金屬層的表層氧化之藥液即可。另外，氧化液係除了本發明的處理液以外為較佳。

【0216】 作為上述氧化液，選自包括水、過氧化氫水、氨與過氧化氫的混合水溶液（APM）、氟酸與過氧化氫水的混合水溶液（FPM）、硫酸與過氧化氫水的混合水溶液（SPM）、鹽酸與過氧化氫水的混合水溶液（HPM）、

溶氧水、臭氧溶解水、高氯酸以及硝酸之群組中之藥液（以下亦記載為“特定藥液”）為較佳。

過氧化氫水的組成例如 H_2O_2 的含量相對於過氧化氫水的總質量係 0.5 ~ 31 質量%，3 ~ 15 質量% 為更佳。

APM 的組成例如在“氨水:過氧化氫水:水=1:1:1”~“氨水:過氧化氫水:水=1:3:45”的範圍內（質量比）為較佳。

FPM 的組成例如在“氟酸:過氧化氫水:水=1:1:1”~“氟酸:過氧化氫水:水=1:1:200”的範圍內（質量比）為較佳。

SPM 的組成例如在“硫酸:過氧化氫水:水=3:1:0”~“硫酸:過氧化氫水:水=1:1:10”的範圍內（質量比）為較佳。

HPM 的組成例如在“鹽酸:過氧化氫水:水=1:1:1”~“鹽酸:過氧化氫水:水=1:1:30”的範圍內（質量比）為較佳。

另外，該等較佳之組成比的記載係指氨水係 28 質量% 氨水、氟酸係 49 質量% 氟酸、硫酸係 98 質量% 硫酸、鹽酸係 37 質量% 鹽酸、過氧化氫水係 30 質量% 過氧化氫水時的組成比。

又，體積比以室溫下的體積為基準。

作為較佳範圍的[“A:B:C=x:y:z”~“A:B:C=X:Y:Z”]等之記載表示滿足[“A:B=x:y”~“A:B=X:Y”]、[“B:C=y:z”~“B:C=Y:Z”]及[“A:C=x:z”~“A:C=X:Z”]的範圍內的至少一個（較佳為 2 個、更佳為整個表面）為較佳。

溶氧水的組成例如係 O_2 的含量相對於溶氧水的總質量係 20 ~ 500 質量 ppm 之水溶液。

臭氧溶解水的組成例如係 O_3 的含量相對於臭氧溶解水的總質量係 1 ~

60 質量 ppm 之水溶液。

高氯酸例如係 HClO_4 的含量相對於溶液的總質量係 0.001~60 質量% 的水溶液。

硝酸例如係 HNO_3 的含量相對於溶液的總質量係 0.001~60 質量% 的水溶液。

【0217】 液處理中，使被處理物與氧化液（較佳為特定藥液）接觸之方法並無特別限制，例如可舉出在放入罐之氧化液中浸漬被處理物之方法、在被處理物上噴霧氧化液之方法、在被處理物上流過氧化液之方法及該等的任意組合。

被處理物與氧化液的接觸時間例如係 0.25~10 分鐘為較佳，0.5~5 分鐘為更佳。

氧化液的溫度係 20~75°C 為較佳，20~60°C 為更佳。

【0218】 氣體處理中，作為與被處理物接觸之氧化氣體，例如可舉出乾空氣、氧氣、臭氧氣體及該等混合氣體。氧化氣體可以含有除了上述氣體以外的氣體。

氣體處理中，與被處理物接觸之氧化氣體係氧氣或臭氧氣體為較佳。使氧氣或臭氧氣體與被處理物接觸之情況下，在氧氣環境下、臭氧環境下或氧氣與臭氧的混合氣體環境下接觸亦較佳。

【0219】 氣體處理中，使氧化氣體接觸的同時加熱（例如在 40~200°C 下的加熱）被處理物之態樣亦較佳。

其中，氣體處理係使臭氧氣體與被處理物接觸之臭氧處理或在氧氣環境下進行加熱之氧氣中加熱處理為較佳。

在上述臭氧處理中，可以在臭氧環境下使臭氧氣體與被處理物接觸，亦可以在臭氧氣體與其他氣體（例如氧氣）的混合氣體環境下使臭氧氣體與被處理物接觸。又，臭氧處理可以為使臭氧氣體接觸的同時加熱被處理物之處理。

【0220】 步驟 P（尤其進行液處理之情況）中，被處理物可以含有除了藉由氧化處理進行氧化而表層成為金屬氧化層之金屬層以外的金屬系材料，亦可以藉由步驟 P（尤其液處理）而有意或不可避免地去除這樣的金屬系材料的一部分或整體。

又，步驟 P（尤其進行液處理之情況）中，可以有意或不可避免地去除被處理物的金屬層的一部分。

【0221】 步驟 Q 係包括使在上述步驟 P 中獲得之被處理物與處理液接觸而溶解上述金屬氧化層之步驟 Q 之被處理物的處理方法。

步驟 Q 中使被處理物與處理液接觸之方法並無特別限制，可舉出和使被處理物與氧化液接觸之方法相同的例子。

被處理物與處理液的接觸時間例如係 0.25~10 分鐘為較佳，0.5~5 分鐘為更佳。

處理液的溫度係 20~75°C 為較佳，20~60°C 為更佳。

【0222】 步驟 Q 中，金屬氧化層的去除可以局部進行亦可以整體進行。

步驟 Q 中，亦可以有意或不可避免地去除金屬層（例如，進行覆蓋表面之金屬氧化層的去除而暴露於表層之金屬層）的一部分或整體。

步驟 Q 中，被處理物可以含有除了金屬氧化層及表面形成有金屬氧

化層之金屬層以外的其他金屬系材料，亦可以有意或不可避免地去除這樣的金屬系材料的一部分或整體。

另外，有意不溶解上述金屬層及/或上述其他金屬系材料之情況下，不可避免地溶解上述金屬層及/或上述其他金屬系材料之量少為較佳。

【0223】 對提供於步驟 Q 之處理液預先進行脫氣處理等，可以降低溶解氧量。藉由處理液去除金屬氧化層而露出之金屬層，由處理液中的溶解氧進行氧化而成為新的金屬氧化層，這樣的金屬氧化層進而藉由處理液被去除，其結果能夠藉由降低處理液的溶解氧量來抑制過量的金屬層的去處。

[實施例]

【0224】 以下，基於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。然而，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。

【0225】 [實施例 1~31、比較例 1~7]

[處理液的製備]

以表 1 中所記載之配方混合表 1 中所記載之各成分，製備了實施例及比較例的各處理液。另外，各處理液中，各種成分的含量（均為質量基準）如表中所述。

其中，示於表 1 之各種成分均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。

【0226】 以下示出表 1 中所記載之各種成分。

【0227】 <水>

- 超純水

【0228】 <有機溶劑 A>

- EGBE：乙二醇單正丁醚
- DEGBE：二乙二醇單丁醚
- DMSO：二甲亞砜
- 環丁砜
- PG：丙二醇
- HG：伸己基二醇

【0229】 <有機溶劑 B>

- b-1：1-二級丁氧基丁烷（包含在組合 B1 或組合 2 中。）
- b-2：1-（（2-丁氧基乙氧基）甲氧基）丁烷（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-3：1-（2-（乙氧基甲氧基）乙氧基）丁烷（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-4：3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-5：二（2-丁氧基）甲烷（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-6：甘油（包含在組合 1、組合 2 或組合 5 中。）
- b-7：十八醇（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-8：（2-丁氧基乙氧基）乙酸（包含在組合 1 或組合 2 中。）
- b-9：二甲基二硫化物（DMDS）（包含在組合 3 中。）
- b-10：3-環丁烯砜（包含在組合 4 中。）
- b-11：二甲基亞砜（DMSO）（包含在組合 4 中。）

- b-12：丙酮（包含在組合 6 中。）
- b-13：二丙酮醇（包含在組合 6 中。）

【0230】 <去除劑>

- DTPA：二乙烯三胺五乙酸（相當於螯合劑。）
- HF：氟化氫（相當於含氟化合物。）
- Cy-DTA：反式-1,2-環己烷二胺四乙酸（相當於螯合劑。）
- HA：羥胺（ NH_2OH ）（相當於羥胺化合物。）

【0231】 <鹼性化合物>

- DBU：1,8-二吡雙環[5.4.0]-7-十一烯（相當於含氮脂環化合物。）
- TMAH：氫氧化四甲銨（相當於四級銨氫氧化物。）
- NH_4OH ：氫氧化銨
- AEEA：N-（2-胺基乙基）乙醇胺（相當於二級胺。）

【0232】 <Co 離子源>

- $\text{Co}(\text{OH})_2$ ：氫氧化鈷（II）

【0233】 <防腐蝕劑>

- 5MBTA：5-甲基-1H-苯并三唑（相當於由式（C）表示之化合物。）
- IRGAMET 42：2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}

雙乙醇（相當於由式（C）表示之化合物。）

- BTA：苯并三唑（相當於由式（C）表示之化合物。）
- TTA：甲苯基三唑（相當於由式（C）表示之化合物。）

【0234】 [各種定量]

關於處理液中所包含之微量的成分，藉由下述方法進行了定量。

【0235】 <有機溶劑 B 的含量>

測量時使用了氣相色譜質譜分析裝置(產品名“GCMS-2020”、Shimadzu Corporation 製、測量條件如下所述)。

【0236】 (測量條件)

毛細管柱：InertCap 5MS/NP 0.25mm I.D. ×30m df=0.25μm

試樣導入法：分流 75kPa

壓力恆定氣化室溫度：230°C

管柱烘箱溫度：80°C (2min) -500°C (13min) 升溫速度 15°C/min

載氣：氦氣

隔墊吹掃流量：5mL/min

分流比：25:1

接口溫度：250°C

離子源溫度：200°C

測量模式：Scan m/z=85~500

試樣導入量：1μL

【0237】 <鈷離子含量>

測量時使用了 Agilent 8800 三重四極 ICP-MS (半導體分析用、選項 #200)。以測量結果為基礎，求出了鈷離子的含量。

【0238】 • 測量條件

樣品導入系統使用了石英火炬與同軸型 PFA (全氟烷氧基烷烴) 霧化器 (自吸用) 及鉑錐介面。冷電漿條件的測量動作參數如下所述。

• RF (Radio Frequency) 輸出 (W) : 600

- 載氣流量 (L/min) : 0.7
- 尾吹氣流量 (L/min) : 1
- 取樣深度 (mm) : 18

【0239】 [評價]

<耐腐蝕性>

(相對於 Co 膜之耐腐蝕性評價)

準備由 Co 構成之膜 (配線模型, 以下亦稱為“Co 膜”), 依據其蝕刻速度, 評價了處理液之耐腐蝕性。Co 膜之膜厚係 1000Å。蝕刻速度較低之情況下, 耐腐蝕性優異, 蝕刻速度較高之情況下, 耐腐蝕性較差。

使用實施例及比較例之各處理液, 進行了 Co 膜之蝕刻處理。具體而言, 實施例及比較例之處理液中, 將 Co 膜浸漬 10 分鐘, 依據處理液之浸漬前後之 Co 膜之膜厚差, 計算出了蝕刻速度 (Å/分鐘)。

另外, 關於處理前後之 Co 膜之膜厚, 使用橢圓偏光法 (分光橢圓偏振計、產品名“Vase”、J.A. Woollam Japan Co., Inc. 製) 在測量範圍 250~1000nm、測量見方度 70 度及 75 度之條件下進行了測量。

又, 準備由 SiO₂ 構成之膜, 以與上述相同之方式計算出蝕刻速度。

另外, 結果依據以下基準對每個膜之種類進行評價, 在表 1 中總括表示測量結果及評價。

【0240】 (評價基準)

“S” : 0.5Å/分鐘以下 (耐腐蝕性尤其優異)

“A” : 超過 0.5Å/分鐘且 1.0Å/分鐘以下 (耐腐蝕性優異)

“B” : 超過 1.0Å/分鐘且 2.0Å/分鐘以下 (實用上能夠使用之水準)

“C”：超過 2.0Å/分鐘且 3.0Å/分鐘以下（耐腐蝕性存在問題並無法使用之水準）

“D”：超過 3.0Å/分鐘（對象層溶解並無法使用之水準）

【0241】 <殘渣去除性>

形成了在基板（Si）上依序具備 Co 膜、SiN 膜、SiO₂ 膜及具有特定開口部之金屬硬遮罩（TiN）之積層體（相當於處理前積層體）。使用所獲得之積層體，將金屬硬遮罩作為遮罩實施電漿蝕刻，進行 SiN 膜及 SiO₂ 膜的蝕刻直至露出 Co 膜表面，形成孔而製造了試樣 1（參閱圖 1）。當藉由掃描型電子顯微鏡照片（SEM：Scanning Electron Microscope）確認該積層體的截面時，在孔壁面觀察到了電漿蝕刻殘渣。

並且，以如下述順序評價了殘渣去除性。首先，將已準備之上述試樣 1 的切片（約 2.0cm×2.0cm）浸漬於調節成 60°C 溫度之各處理液。自開始浸漬至經過了 5 分鐘之後取出試樣 1 的切片，立即用超純水進行水洗並且進行了 N₂ 乾燥。之後，藉由 SEM 觀察經浸漬之試樣 1 的切片的表面，確認了有無電漿蝕刻殘渣。同樣地，分別對進行了 8 分鐘及 10 分鐘的浸漬之試樣 1 的切片用超純水進行水洗及 N₂ 乾燥之後，藉由 SEM 觀察各切片的表面，確認有無電漿蝕刻殘渣。

從各試樣 1 的切片的觀察結果，依據下述判斷基準，評價了電漿蝕刻殘渣的去除性（“殘渣去除性”）。

“S”：藉由 5 分鐘的浸漬，完全去除了電漿蝕刻殘渣。

“A”：以 5 分鐘的浸漬未完全去除電漿蝕刻殘渣，藉由 8 分鐘的浸漬完全去除了電漿蝕刻殘渣。

“B”：以 8 分鐘的浸漬未完全去除電漿蝕刻殘渣，藉由 10 分鐘的浸漬完全去除了電漿蝕刻殘渣。

“C”：即使以 10 分鐘的浸漬亦未完全去除電漿蝕刻殘渣，但是功能沒有問題。

“D”：即使以 10 分鐘的浸漬亦未完全去除電漿蝕刻殘渣，導致功能受到影響。

【0242】 <缺陷抑制性>

藉由晶圓表面檢查裝置(SP-5、KLA-Tencor Corporation Corporation 製)，測量了存在於直徑 300mm 的矽基板表面之直徑 32nm 以上的異物數及各異物的地址。

然後，在旋轉晶圓處理裝置(Ekc Technologies, Inc. 製)上設置了測量出存在於矽基板表面之異物數之晶圓。

接著，在設置之晶圓的表面以 1.5L/min 的流量吐出了 1 分鐘的實施例及比較例的各處理液。之後，進行了晶圓的旋轉乾燥。

針對所獲得之乾燥後的晶圓，使用晶圓表面檢查裝置測量了晶圓上的異物數及地址。

按照以下的評價基準評價了所獲得之粒子的數。將結果示於表 1 中。

“S”：直徑 32nm 以上的粒子的數係 0 個以上且小於 100 個。

“A”：直徑 32nm 以上的粒子的數係 100 個以上且小於 500 個。

“B”：直徑 32nm 以上的粒子的數係 500 個以上且小於 1000 個。

“C”：直徑 32nm 以上的粒子的數係 1000 個以上。

【0243】 以下，在表 1 中示出了各實施例及各比較例中所使用之處理

液的組成及各評價結果。

表 1 中，“量 (%)”欄表示所對應之化合物的含量（單位：質量%），“量 (ppt)”欄表示所對應之化合物的含量（單位：質量 ppt）。

表 1 中，“比例 1”欄表示以組合 1~6 成對且處理液中所包含之有機溶劑 A 及 B 中有機溶劑 A 的含量與有機溶劑 B 的含量之比例（質量比）。

表 1 中，“比例 2”欄表示相對於有機溶劑 A 的總質量之鈷離子的含量（質量 ppm）。

表 1 中，“Co 離子”係指鈷離子，“HA 化合物”係指羥胺化合物。

另外，下述表中，例如“5.0E+02”等標記係指 5.0×10^2 的 2 次方。

【0244】 [表 1]

表 1	處理液的組成										
	水	有機溶劑 A				有機溶劑 B				組合	比例 1
		化合物	量 (%)	化合物	量 (%)	化合物	量 (%)	化合物	量 (%)		
實施例 1	94.8%	EGBE	5.0%			b-1	0.01%			1	5.0E+02
實施例 2	94.8%	EGBE	5.0%			b-2	0.01%			1	5.0E+02
實施例 3	94.8%	EGBE	5.0%			b-3	0.01%			1	5.0E+02
實施例 4	94.8%	EGBE	5.0%			b-4	0.01%			1	5.0E+02
實施例 5	94.8%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 6	94.8%	EGBE	5.0%			b-6	0.01%			1	5.0E+02
實施例 7	93.8%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 8	88.6%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 9	88.6%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 10	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 11	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.001%			1	5.0E+03
實施例 12	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.001%	b-3	0.001%	1	5.0E+03
實施例 13	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.001%	b-8	0.001%	1	5.0E+03
實施例 14	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.001%			1	5.0E+03
實施例 15	88.4%	EGBE	5.0%			b-5	0.001%			1	5.0E+03
實施例 16	88.4%	EGBE	5.0%			b-7	0.01%			1	5.0E+02
實施例 17	88.4%	EGBE	5.0%			b-8	0.01%			1	5.0E+02
實施例 18	86.4%	DEGBE	7.0%			b-7	0.01%			2	7.0E+02
實施例 19	24.9%	DEGBE	60.0%	DMSO	15.0%	b-9	0.10%			3	7.5E+02
實施例 20	24.7%	DEGBE	60.0%	DMSO	15.0%	b-9	0.10%			3	7.5E+02
實施例 21	24.8%	DEGBE	60.0%	DMSO	15.0%	b-9	0.01%			3	7.5E+03
實施例 22	47.6%	環丁砜	50.0%			b-10	0.03%			4	1.67E+03
實施例 23	47.6%	環丁砜	50.0%			b-11	0.05%			4	1.0E+03
實施例 24	22.5%	PG	50.0%	環丁砜	25.0%	b-6	0.05%			5	1.5E+03
實施例 25	22.5%	PG	50.0%	環丁砜	25.0%	b-10	0.05%			3	1.5E+03
實施例 26	29.5%	HG	65.0%			b-12	0.05%			6	1.3E+03
實施例 27	29.5%	HG	65.0%			b-13	0.05%			6	1.3E+03
實施例 28	52.5%	PG	20.0%	DMSO	25.0%	b-6	0.01%			5	4.5E+03
實施例 29	94.3%	EGBE	5.0%			b-5	0.01%			1	5.0E+02
實施例 30	92.3%	DEGBE	7.0%			b-5	0.01%			2	7.0E+02
實施例 31	92.8%	EGBE	5.0%			b-1	2.00%			1	2.5E+00
比較例 1	94.8%	EGBE	5.0%			-				-	-
比較例 2	24.8%	DEGBE	60.0%	DMSO	15.0%	-				-	-
比較例 3	22.5%	PG	50.0%	環丁砜	25.0%	-				-	-
比較例 4	29.5%	HG	65.0%			-				-	-
比較例 5	47.6%	環丁砜	50.0%			-				-	-
比較例 6	24.6%	EGME	75.0%			-				-	-
比較例 7	94.0%	EGBE	5.0%			b-1	0.01%			1	5.0E+02

【0245】 [表 2]

表 1 (續)	處理液的組成										
	去除劑				鹼性化合物		Co 離子		比例 2	防腐蝕劑	
	化合物	量 (%)	化合物	量 (%)	化合物	量 (%)	Co 離子源	量 (ppt)		化合物	量 (%)
實施例 1	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 2	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 3	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 4	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 5	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 6	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
實施例 7	DTPA	0.08%	HA	1.00%	DBU	0.10%					
實施例 8	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%					
實施例 9	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%	Co (OH) ₂	10.0	1.0E+09		
實施例 10	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 11	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 12	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 13	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 14	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				IRGAMET 42 0.20%	
實施例 15	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%	Co (OH) ₂	10.0	1.0E+08	IRGAMET 42 0.20%	
實施例 16	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 17	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 18	DTPA	0.60%	HA	5.00%	DBU	0.76%				5MBTA 0.20%	
實施例 19											
實施例 20										BTA 0.20%	
實施例 21										BTA 0.20%	
實施例 22	Cy-DTA	0.70%			TMAH	1.70%					
實施例 23	Cy-DTA	0.70%			TMAH	1.70%					
實施例 24					TMAH	2.50%					
實施例 25					TMAH	2.50%					
實施例 26			HA	5.00%	AEEA	0.50%					
實施例 27			HA	5.00%	AEEA	0.50%					
實施例 28					TMAH	2.00%				IRGAMET 42 0.50%	
實施例 29	HF	0.05%			NH ₄ OH	0.10%				TTA 0.50%	
實施例 30	HF	0.05%			NH ₄ OH	0.10%				TTA 0.50%	
實施例 31	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
比較例 1	DTPA	0.08%			DBU	0.10%					
比較例 2										BTA 0.20%	
比較例 3					TMAH	2.50%					
比較例 4			HA	5.00%	AEEA	0.50%					
比較例 5	Cy-DTA	0.70%			TMAH	1.70%					
比較例 6	HF	0.10%			NH ₄ OH	0.30%					
比較例 7	DTPA	1.00%									

【0246】 [表 3]

表 1 (續)	處理液的 pH	耐腐蝕性				殘渣去除性	缺陷抑制性
		Co		SiO ₂			
		測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價		
實施例 1	5.2	1.5	B	1.2	B	B	B
實施例 2	5.1	1.2	B	1.2	B	B	B
實施例 3	5.3	1.3	B	1.1	B	B	B
實施例 4	5.3	1.1	B	1.4	B	B	B
實施例 5	5.2	1.4	B	1.3	B	B	B
實施例 6	5.4	1.6	B	1.5	B	B	B
實施例 7	5.1	0.6	A	0.7	A	A	B
實施例 8	8.2	0.8	A	0.8	A	A	A
實施例 9	8.5	0.5	A	0.6	A	A	S
實施例 10	8.6	0.2	S	0.2	S	S	S
實施例 11	8.5	0.3	S	0.1	S	S	S
實施例 12	8.5	0.1	S	0.1	S	S	S
實施例 13	8.5	0.2	S	0.1	S	S	S
實施例 14	8.6	0.6	A	0.9	A	S	S
實施例 15	8.5	0.1	S	0.1	S	S	S
實施例 16	8.5	0.3	S	0.8	A	A	S
實施例 17	8.6	0.2	S	0.9	A	A	A
實施例 18	8.5	0.3	S	0.7	A	A	A
實施例 19	6.4	1.2	B	1.5	B	B	A
實施例 20	5.5	0.6	A	0.5	A	B	B
實施例 21	5.4	0.6	A	0.7	A	A	A
實施例 22	11.4	0.6	A	1.4	B	B	B
實施例 23	11.6	1.2	B	0.8	A	B	B
實施例 24	13.8	1.1	B	1.8	B	B	B
實施例 25	14.1	1.3	B	1.7	B	B	B
實施例 26	10.4	0.6	A	1.3	B	A	B
實施例 27	10.7	0.8	A	1.4	B	B	B
實施例 28	14.0	1.1	B	1.9	B	B	B
實施例 29	5.2	1.9	B	1.1	B	B	B
實施例 30	5.6	1.8	B	1.2	B	B	B
實施例 31	7.9	1.3	B	1.3	B	B	B
比較例 1	5.3	11.3	D	1.4	B	C	C
比較例 2	5.1	2.1	C	2.4	C	C	C
比較例 3	14.0	2.8	C	2.9	C	C	C
比較例 4	10.6	2.3	C	2.5	C	C	C
比較例 5	13.7	4.5	D	2.2	C	C	C
比較例 6	5.1	21.4	D	34.1	D	C	C
比較例 7	3.0	13.4	D	2.5	C	C	C

【0247】 從表 1 的結果確認到，本發明的處理液具有相對於 Co 膜及 SiO₂ 膜之優異之耐腐蝕性，並且殘渣去除性及缺陷抑制性優異。

【0248】 確認到處理液包含組合 1 之情況下，若處理液作為特定有機溶劑 B 而包含 1-二級丁氧基丁烷、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇或二(2-丁氧基)甲烷，則缺陷抑制性更優異(實施例 1~6、16 及 17 的比較)，確認到若包含 1-二級丁氧基丁烷、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧

基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油或二(2-丁氧基)甲烷，則相對於 SiO₂ 膜之耐腐蝕性及殘渣去除性更優異(實施例 1~6、16 及 17 的比較)。

【0249】 確認到處理液包含組合 4 之情況下，處理液作為特定有機溶劑 B 而包含 3-環丁烯磺，則相對於 Co 膜之耐腐蝕性更優異，若作為特定有機溶劑 B 而包含 DMSO，則相對於 SiO₂ 膜之耐腐蝕性更優異(實施例 22 及 23 的比較)。

【0250】 確認到處理液包含組合 6 之情況下，處理液作為特定有機溶劑 B 而包含丙酮，則殘渣去除性優異(實施例 26 及 27 的比較)。

【0251】 確認到處理液包含鈷離子之情況下，相對於 Co 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性以及缺陷抑制性更優異(實施例 8 及 9 的比較、實施例 14 及 15 的比較)。

【0252】 確認到處理液包含脛胺化合物之情況下，相對於 Co 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性及殘渣去除性更優異(實施例 5 及 7 的比較)。

又，確認到脛胺化合物的含量相對於處理液的總質量係 2.0 質量%以上之情況下，缺陷抑制性更優異(實施例 7 及 8 的比較)。

【0253】 確認到處理液包含防腐蝕劑之情況下，相對於 Co 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性更優異(實施例 8、10 及 14 的比較、實施例 19 及 20 的比較)，確認到處理液作為防腐蝕劑而包含 5-甲基-1H-苯并三唑(5MBTA)之情況下，相對於 Co 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性更優異(實施例 10 及 14 的比較)。

又，確認到處理液包含組合 1 之情況下，若處理液包含防腐蝕劑，則殘

渣去除性更優異（實施例 8、10 及 14 的比較）。

【0254】 又，準備由 Cu 構成之膜，按照上述之相對於 Co 膜之耐腐蝕性評價，評價了相對於由 Cu 構成之膜之實施例及比較例的各處理液的耐腐蝕性。其結果，獲得了與相對於 Co 膜之耐腐蝕性大致相等的評價結果。

【0255】 實施例 7 中，將 DTPA 變更為以質量比計 7:3 包含 DTPA 及 Cy-DTA 之混合液，除此以外，按照實施例 7 製備處理液，進行了評價之結果，獲得了與實施例 7 同樣的效果。

【0256】 實施例 7 中，將 HA 變更為羥胺硫酸鹽，除此以外，按照實施例 7 製備處理液，進行了評價之結果，獲得了與實施例 7 同樣的效果。

【0257】 [實施例 101~109：沖洗液評價]

按照上述（相對於 Co 膜之耐腐蝕性評價）中所記載之方法，使用實施例 13 的處理液，進行了 Co 膜的蝕刻處理。將經蝕刻處理之 Co 膜浸漬於具有表 2 所示之組成之各沖洗液中 0.5 分鐘，藉此進行了 Co 膜的沖洗處理。

藉由以下的方法，評價了 Co 膜的沖洗處理中的 Co 膜表面的處理液剩餘及沖洗液的耐腐蝕性。

【0258】 [處理液剩餘]

藉由 X 射線光電子分光分析對經沖洗處理之 Co 膜的表面進行分析，測量了上述 Co 膜的表面上的相對於所有原子數之來自於實施例 13 的處理液之氮原子的數。從測量結果，依據下述基準，評價了使用各沖洗液之沖洗處理的處理液剩餘。

以下示出了 X 射線光電子分光分析的測量條件及處理液剩餘的評價基準。

【0259】（測量條件）

- 裝置：ULVAC-PHI, INCORPORATED.製 Quantera SXMTM
- X 射線源：單色化 Al K α 射線
- X 射線光束直徑： $\phi 200\mu\text{m}$
- 訊號的擷取角度：45°

【0260】（評價基準）

“S”：氮原子的數係檢測極限以下（相對於所有原子數係檢測極限以下），處理液完全從 Co 膜的表面去除。

“A”：氮原子的數超過檢測極限，相對於所有原子數係 1atom%以下。

“B”：氮原子的數相對於所有原子數超過 1atom%且 2atom%以下。

“C”：氮原子的數相對於所有原子數超過 2atom%。

【0261】〔耐腐蝕性〕

依據上述之處理液的耐腐蝕性評價，評價了沖洗液的耐腐蝕性。具體而言，依據沖洗處理前後的 Co 膜的膜厚差，計算出蝕刻速度（Å/分鐘），從所計算出之蝕刻速度，依據下述基準，評價了各沖洗液的耐腐蝕性。

【0262】（評價基準）

“A”：1.0Å/分鐘以下

“B”：超過 1.0Å/分鐘且 3.0Å/分鐘以下

“C”：超過 3.0Å/分鐘且 10.0Å/分鐘以下

“D”：超過 10.0Å/分鐘

【0263】 又，準備由 SiO₂ 構成之膜，以與上述 Co 膜相同的方式評價了處理液剩餘及耐腐蝕性。

【0264】 表 2 中總括示出在各實施例中使用之沖洗液的組成以及處理液剩餘及耐腐蝕性的評價結果。

表 2 中，“DI 水 (%)”欄及“IPA (%)”欄分別表示相對於沖洗液中所包含之溶劑的總質量之脫離子水及異丙醇的含量（單位：質量%）。又，“NH₄OH (ppm)”欄表示相對於沖洗液中所包含之溶劑的總質量之氫氧化銨的含量（單位：質量 ppm）。

【0265】 [表 4]

表 2	處理液	沖洗液			處理液剩餘		耐腐蝕性	
		DI 水 (%)	IPA (%)	NH ₄ OH (ppm)	Co	SiO ₂	Co	SiO ₂
實施例 101	實施例 13	100	0	-	A	A	C	A
實施例 102	實施例 13	0	100	-	A	B	A	A
實施例 103	實施例 13	100	0	145	A	A	A	A
實施例 104	實施例 13	100	0	30	A	A	A	A
實施例 105	實施例 13	100	0	3	A	A	B	A
實施例 106	實施例 13	10	90	15	S	A	A	A
實施例 107	實施例 13	90	10	131	S	S	A	A
實施例 108	實施例 13	10	90	-	A	A	A	A
實施例 109	實施例 13	90	10	-	A	A	B	A

【0266】 從表 2 的結果，確認到沖洗液作為溶劑而包含水之情況下，SiO₂ 膜中的處理液去除性優異（實施例 102 與實施例 108 的比較）。

確認到沖洗液作為溶劑而包含異丙醇之情況下，相對於 Co 膜之耐腐蝕性優異（實施例 101 與實施例 109 的比較）。

確認到沖洗液包含水與異丙醇的混合溶劑之情況下，SiO₂ 膜中的處理液去除性與相對於 Co 膜之耐腐蝕性的平衡優異（實施例 101、102、108 與 109 的比較），確認到沖洗液包含水與異丙醇的混合溶劑並且異丙醇的含量相對於溶劑的總質量係 30 質量%以上之情況下，相對於 Co 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 108 與實施例 109 的比較）。

【0267】 又，確認到沖洗液包含水溶性銨之情況下，相對於 Co 膜之耐腐蝕性優異（實施例 101 與實施例 105 的比較），確認到水溶性銨的含量

相對於溶劑的總質量係 5 質量%以上之情況下，相對於 Co 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 104 與實施例 105 的比較）。

確認到沖洗液包含水與異丙醇的混合溶劑之情況下，包含水溶性銨時，Co 膜中的處理液去除性更優異（實施例 106～109 的比較），確認到相對於溶劑的總質量包含 50 質量 ppm 以上的水溶性銨時，SiO₂ 膜中的處理液去除性更優異（實施例 107 與 109 的比較）。

【0268】 [實施例 201～205：乾燥處理評價]

依據實施例 102 的方法，使用實施例 13 的處理液進行了 Co 膜的蝕刻處理之後，作為沖洗液使用異丙醇進行了 Co 膜的沖洗處理。

使用加熱板對經沖洗處理之 Co 膜進行藉由加熱(烘烤)之乾燥處理(實施例 202～205)或不進行藉由加熱之乾燥處理(實施例 201)，獲得了評價用 Co 膜。表 3 中示出了各實施例的乾燥處理中的加熱溫度。

依據相對於經上述沖洗處理之 Co 膜之處理液剩餘及耐腐蝕性的評價方法，對所獲得之 Co 膜進行了沖洗處理及乾燥處理後的處理液剩餘、沖洗處理及乾燥處理前後的耐腐蝕性的評價。各評價的評價基準亦相同。

【0269】 表 3 中總括示出了各實施例的處理液剩餘及耐腐蝕性的評價結果。

【0270】 [表 5]

表 3	處理液	沖洗液	乾燥處理		處理液剩餘		耐腐蝕性	
			有無	溫度 [°C]	Co	SiO _x	Co	SiO _x
實施例 201	實施例 13	IPA	無	-	A	B	A	A
實施例 202	實施例 13	IPA	有	100	A	A	A	A
實施例 203	實施例 13	IPA	有	200	S	S	A	A
實施例 204	實施例 13	IPA	有	300	A	A	A	A
實施例 205	實施例 13	IPA	有	400	A	A	C	B

【0271】 從表 3 所示之結果確認到，在進行沖洗步驟後進行加熱並且

乾燥之乾燥步驟之情況下， SiO_2 膜中的處理液去除性優異（實施例 201 與實施例 202 的比較）。

確認到乾燥步驟中的加熱溫度係 350°C 以下之情況下，相對於 Co 膜及 SiO_2 膜之耐腐蝕性優異（實施例 204 與實施例 205 的比較）。

確認到乾燥步驟中的加熱溫度係 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 之情況下， SiO_2 膜中的處理液去除性與相對於 Co 膜及 SiO_2 膜之耐腐蝕性的平衡更優異（實施例 201、202、204 與 205 的比較），乾燥步驟中的加熱溫度係 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 之情況下，Co 膜及 SiO_2 膜中的處理液去除性更優異（實施例 202～204 的比較）。

【0272】 [實施例 301～309：凹蝕評價]

準備了藉由 CVD（化學蒸鍍，Chemical Vapor Deposition）法在市售的矽晶圓（直徑：12 英吋）的其中一者的表面上形成金屬鈷層之基板。金屬鈷層的厚度為 20nm。

作為實施例 301，進行了在 40°C 下將所獲得之基板浸漬於超純水中 1 分鐘之處理（步驟 P）之後，進行了在 40°C 下浸漬上述（相對於 Co 膜之耐腐蝕性評價）中所記載之實施例 10 的處理液 30 秒鐘之處理（步驟 Q）。步驟 P 及步驟 Q 的處理的次數為 1 次（亦即，1 循環）。

藉由掃描型電子顯微鏡（Hitachi High-Technologies Corporation S-4800）觀察 50 處所獲得之基板的金屬鈷層的表面，計算出各區域中的金屬鈷層的膜厚的偏差（標準偏差），依據以下的基準進行了評價。

“S”：1nm 以下

“A”：超過 1nm 且 3nm 以下

“B”：超過 3nm 且 5nm 以下

“C”：超過 5nm

【0273】 使用表 4 中所記載之藥液進行步驟 P 的液處理並且將步驟 P 及 Q 組合為 1 循環時的步驟 P 及 Q 的處理的次數設為表 4 的“循環數”欄中所記載之次數，除此以外，依據實施例 301 的方法，進行了金屬鈷層的處理（實施例 302～308）。

又，代替步驟 P 進行了使用了氧氣之電漿處理，除此以外，依據實施例 301 的方法，進行了金屬鈷層的處理（實施例 309）。其中，藉由 SUMCO 公司製 RIE-101iPH，對形成有金屬鈷層之基板噴射氧氣 50ml/分鐘的同時施加 10 秒鐘的 120W 的偏壓，藉此進行了氧化金屬鈷層的表面之電漿處理。

【0274】 [表 6]

表 4	步驟 P	處理液	循環數	凹陷量
實施例 301	超純水	實施例 10	1	B
實施例 302	超純水	實施例 10	3	A
實施例 303	超純水	實施例 10	5	S
實施例 304	超純水	實施例 10	7	S
實施例 305	超純水	實施例 10	10	S
實施例 306	氨與過氧化氫的混合水溶液	實施例 10	5	A
實施例 307	氟酸與過氧化氫水的混合水溶液	實施例 10	1	B
實施例 308	臭氧溶解水	實施例 10	3	S
實施例 309	使用氧氣之電漿處理	實施例 10	1	A

【0275】 從表 4 所示之結果確認到，本發明的處理液的金屬氧化物含有層的凹陷量與膜厚的偏差性優異。

【0276】 [實施例 B-1～B-19]

[試劑盒的製作]

混合水、作為有機溶劑 A 的 EGBE、作為有機溶劑 B 的化合物 b-7、作為螯合劑的 DTPA、作為羥胺化合物的 HA、作為鹼性化合物的 DBU 及作為防腐蝕劑的 5MBTA，製備第 1 液，又，混合水及作為螯合劑的 CDC-G（洛赫西定葡萄糖酸鹽），製備第 2 液，從而製作了具備用於製備處理液之

第 1 液及第 2 液之試劑盒。經製作之實施例 B-1 的試劑盒相當於上述試劑盒 A。

另外，第 1 液及第 2 液的製備中，調節了第 1 液及第 2 液中所包含之各成分的含量，以使混合第 1 液及第 2 液而獲得之處理液中所包含之各成分具有表 5 所示之含量（均為相對於處理液的總質量之質量基準）

【0277】 〔處理液的製備〕

混合經製備之第 1 液及第 2 液，從而製備了實施例 B-1 的處理液。實施例 B-1 的處理液中的各成分的含量（均為相對於處理液的總質量之質量基準）如表 5 中所記載。

【0278】 〔實施例 B-2~B-19〕

將第 1 液及第 2 液的組成變更為表 5 中所記載之組成，除此以外，依據實施例 B-1 的方法，製作具備第 1 液及第 2 液之試劑盒，使用所獲得之試劑盒製備了處理液。所製作之實施例 B-2~B-19 的試劑盒均相當於上述試劑盒 A。

表 5 中，“水”的“第 1 液”欄及“第 2 液”欄分別表示處理液中所包含之水
中的第 1 液及第 2 液中所包含之水的含量（均為相對於處理液的總量之質量基準）。

又，表 5 中，除了水以外的各成分的“試劑盒”欄中的標記表示其成分是否包含在第 1 液及第 2 液中的任一個。亦即，“試劑盒”欄中標記成“1”之成分包含在第 1 液，“試劑盒”欄中標記成“2”之成分包含在第 2 液。

【0279】 示於表 5 之各成分均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。

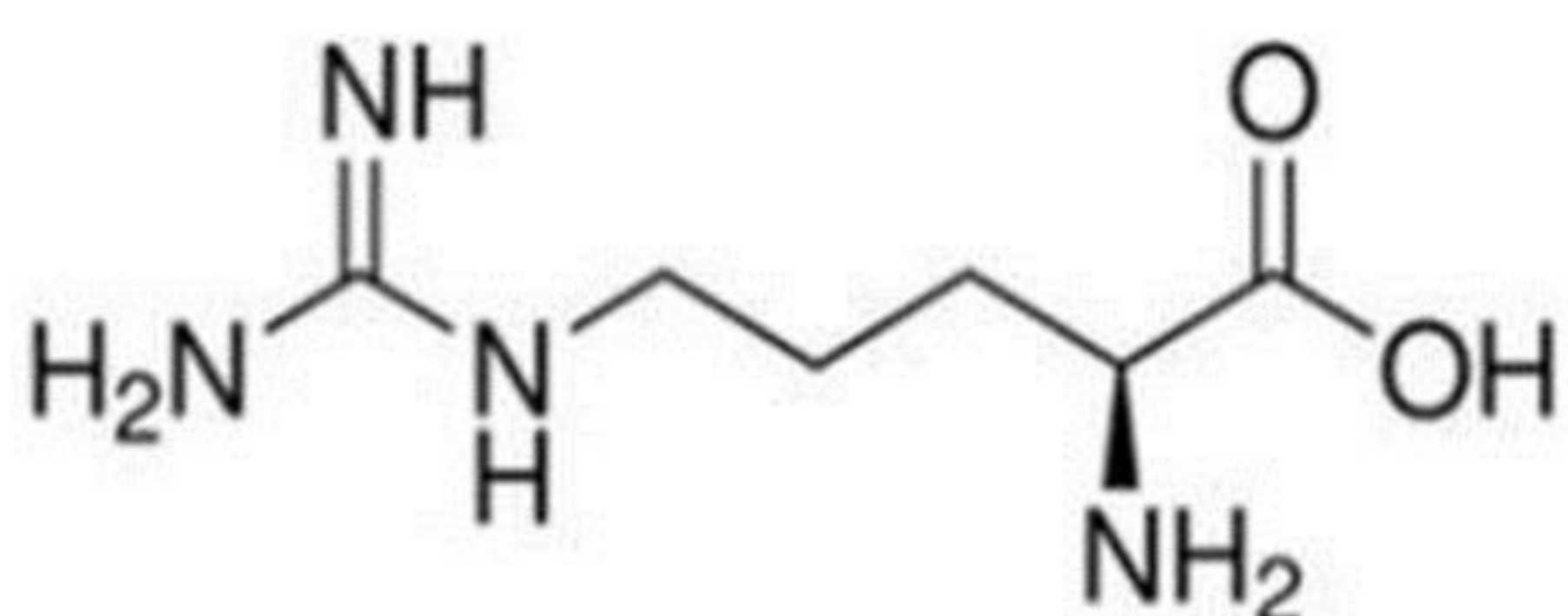
在實施例 B-1~B-19 中，除了實施例 1~31 中的任一個中使用之上述成分以外，使用了下述成分。

【0280】 < 去除劑（螯合劑） >

- CDC-G：洛赫西定葡萄糖酸鹽（相當於由上述式（III）表示之化合物）
- CDC-Cl：洛赫西定鹽酸鹽（相當於由上述式（III）表示之化合物）

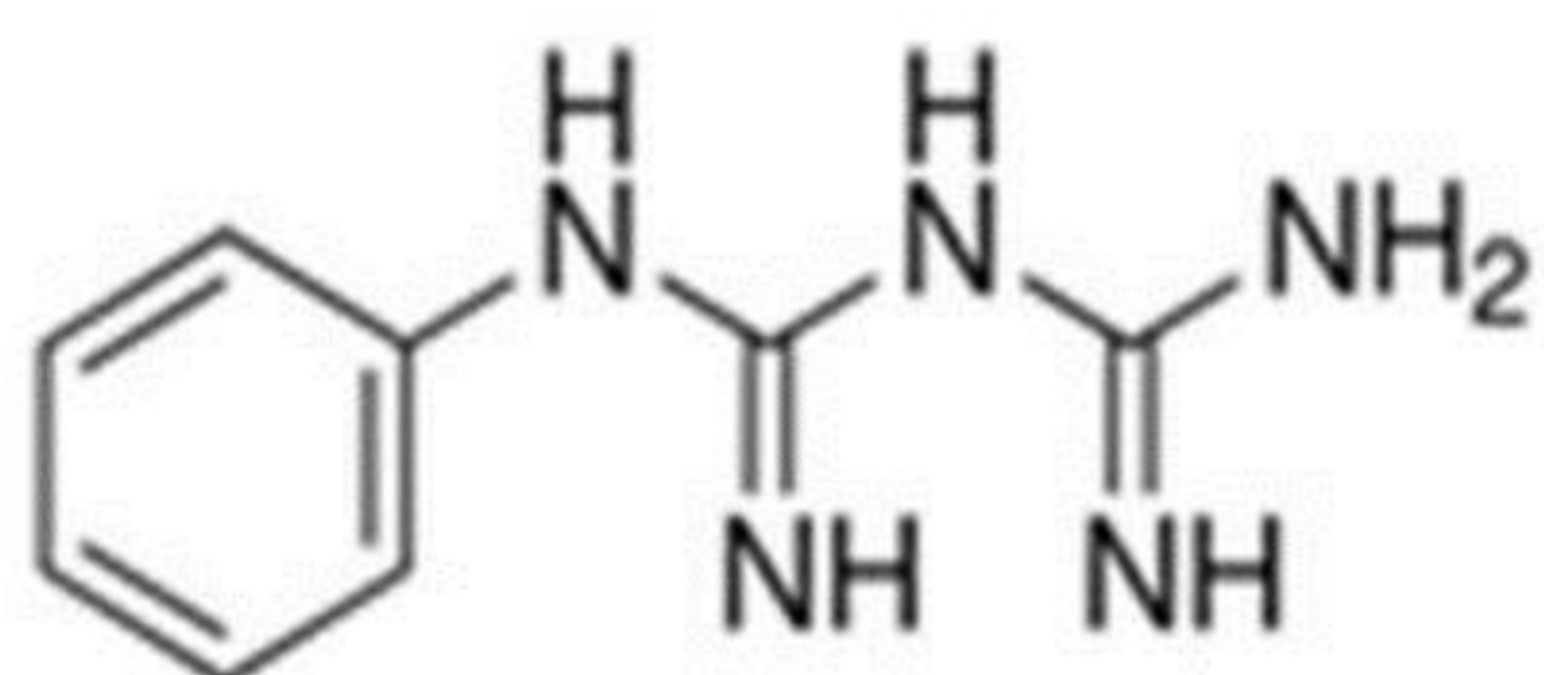
【0281】 • 精胺酸（具有至少 2 個含氮之基團之單羧酸）

[化學式 8]



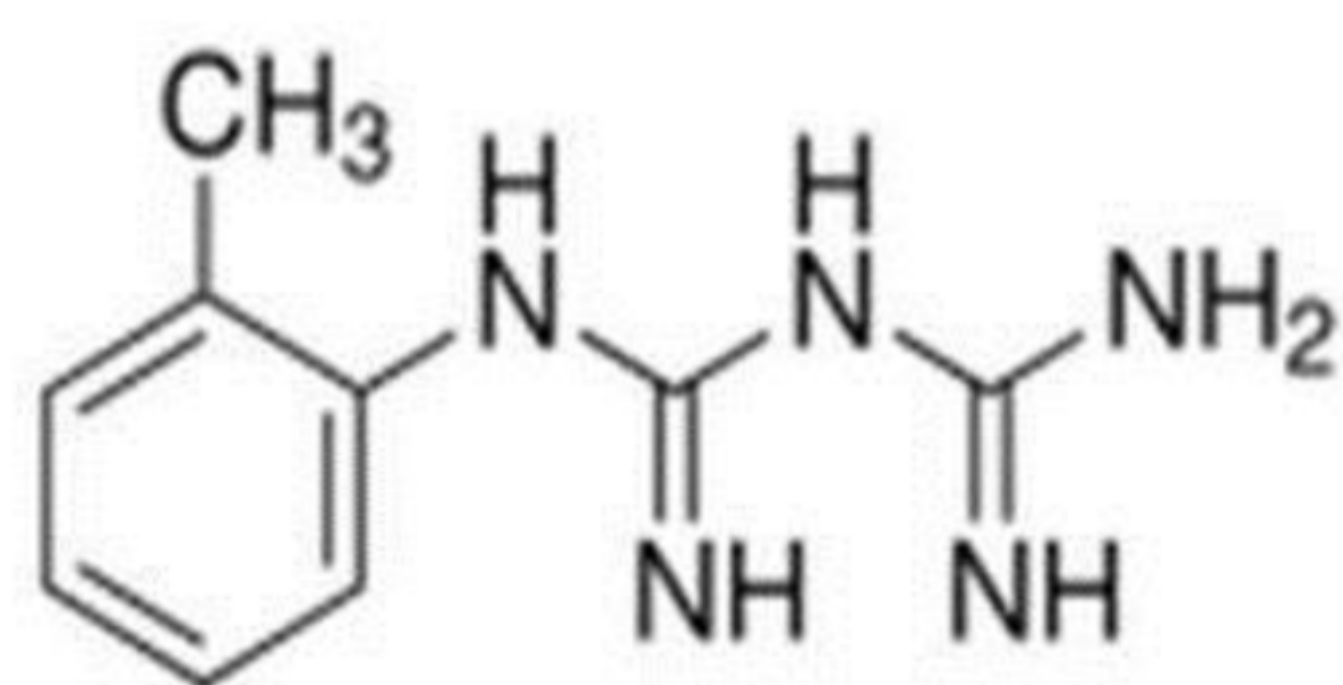
【0282】 • PBG：苯基雙胍（相當於由上述式（II）表示之化合物）

[化學式 9]



【0283】 • TBG：1-（鄰甲苯基）雙胍

[化學式 10]



【0284】 又，表 5 中所記載之高分子 1~6 由上述之式（IV）表示並且具有下述表所示之 n、R²⁵ 及 R²⁶ 之高分子雙胍。

高分子編號	R ²⁵	R ²⁶	n
-------	-----------------	-----------------	---

1	H	碳數 4 的伸烷基	10
2	H	碳數 8 的伸烷基	15
3	H	碳數 10 的伸烷基	20
4	H	碳數 6 的伸烷基	100
5	H	碳數 6 的伸烷基	200
6	H	碳數 6 的伸烷基	300

【0285】 <鹼性化合物>

- TBAH：四丁基氫氧化銨（相當於四級銨氫氧化物。）
- MEA：單乙醇胺（相當於一級胺。）
- AMP：2-胺基-2-甲基-1-丙醇（相當於一級胺。）
- DBA：二丁胺（相當於二級胺。）
- TBA：三丁胺（相當於三級胺。）
- BzTMAH：苄基三甲基氫氧化銨（相當於四級銨氫氧化物。）

【0286】 [評價]

依據實施例 1~31 中所記載之方法，對所製備之實施例 B-1~B-19 的處理液評價了耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性。

另外，在實施例 B-1~B-19 中，準備由 W 構成之膜，以與實施例 1（相對於 Co 膜之耐腐蝕性評價）相同的方式，進行了基於蝕刻速度的計算與蝕刻速度的計算結果之耐腐蝕性的評價。

表 5 中示出了耐腐蝕性的測量結果以及耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性的評價結果。

【0287】 [表 7]

表 5	處理液的組成																	
	水		有機溶劑 A			有機溶劑 B			比例 1	去除劑								
	第 1 液	第 2 液	化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒		螯合劑						HA 化合物		
										化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒
實施例 B-1	87.43%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-7	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.001%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-2	85.96%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	PBG	1.000%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-3	88.66%	0.10%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.025%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-4	68.64%	20.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-5	68.34%	20.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	精胺酸	0.300%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-6	80.80%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	PBG	1.000%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-7	82.79%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-7	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	TBG	0.700%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-8	86.86%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 5	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-9	83.61%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	2	高分子 6	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-10	87.41%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-CI	0.025%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-11	87.34%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 1	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-12	83.29%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 2	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-13	78.34%	10.00%	EGBE	5.0%	2	b-5	0.001%	2	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 3	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-14	83.40%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 4	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-15	87.45%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-16	87.14%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 5	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-17	58.80%	30.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-CI	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-18	78.75%	10.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 B-19	78.80%	10.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G	0.050%	2	HA	5.00%	1

【0288】 [表 8]

表 5 (續)	處理液的組成										處理液 的 pH	耐腐蝕性						殘渣 去除性	缺陷 抑制性
	鹼性化合物			Co 離子			比例 2	防腐蝕劑				Co		W		SiO ₂			
	化合物	量 (%)	試劑盒	Co 離子源	量 (%)	試劑盒		化合物	量 (%)	試劑盒		測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價		
實施例 B-1	DBU	0.76%	1					5MBTA	0.20%	1	8.5	0.1	S	0.6	A	0.1	S	S	S
實施例 B-2	TBAH	1.24%	1					5MBTA	0.20%	1	8.7	0.2	S	0.2	S	0.3	S	S	S
實施例 B-3	MEA	0.41%	1					5MBTA	0.20%	1	8.6	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 B-4	TMAH	0.51%	1	Co (OH) ₂	10.0	1	1.0E+08	5MBTA	0.20%	1	8.9	0.2	S	0.1	S	0.3	S	S	S
實施例 B-5	AMP	0.55%	1					5MBTA	0.20%	1	7.5	0.1	S	1.0	A	0.8	A	S	S
實施例 B-6	AEEA	2.40%	1					5MBTA	0.20%	1	8.0	0.1	S	0.2	S	0.2	S	S	S
實施例 B-7	DBU	0.70%	2					5MBTA	0.20%	1	7.5	0.1	S	0.9	A	0.2	S	S	A
實施例 B-8	TBAH	1.24%	1					5MBTA	0.20%	1	8.1	0.1	S	0.1	S	0.3	S	S	S
實施例 B-9	TMAH	0.49%	2					5MBTA	0.20%	1	8.2	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 B-10	DBU	0.76%	2					5MBTA	0.20%	1	8.2	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 B-11	DBU	0.76%	1	Co (OH) ₂	20.0	2	5.0E+07	5MBTA	0.20%	1	8.5	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	A
實施例 B-12	DBU	0.81%	1					5MBTA	0.20%	1	8.2	0.1	S	0.2	S	0.2	S	S	A
實施例 B-13	DBU	0.76%	1					5MBTA	0.20%	1	8.7	0.1	S	0.2	S	0.2	S	A	S
實施例 B-14	DBU	0.70%	1					5MBTA	0.20%	1	8.4	0.1	S	0.2	S	0.2	S	A	S
實施例 B-15	DBA	0.70%	1					5MBTA	0.20%	1	8.4	0.1	S	0.2	S	0.2	S	S	S
實施例 B-16	TBA	1.01%	1					5MBTA	0.20%	1	8.4	0.1	S	0.2	S	0.2	S	S	S
實施例 B-17	BzTMAH	0.35%	2					5MBTA	0.20%	1	8.4	0.1	S	0.2	S	0.2	S	S	S
實施例 B-18	TBAH	0.40%	1					5MBTA	0.20%	1	7.7	0.1	S	0.2	S	0.1	S	S	S
實施例 B-19	TMAH	0.35%	1					5MBTA	0.20%	1	7.5	0.1	S	0.2	S	0.1	S	S	S

【0289】 從表 5 的結果確認到，使用具備包含羥胺化合物之第 1 液及包含螯合劑中的至少 1 種之第 2 液之試劑盒製備之處理液具有相對於 Co 膜、W 膜及 SiO₂ 膜之優異之耐腐蝕性，並且殘渣去除性及缺陷抑制性優異。

【0290】 確認到具備包含羥胺化合物之第 1 液及包含特定含氮螯合劑之第 2 液之試劑盒中，特定含氮螯合劑的含量相對於處理液的總質量係 0.003 質量%以上之情況下，相對於 W 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 B-1 與實施例 B-3 的比較）。

又，確認到具備包含羥胺化合物之第 1 液及包含特定含氮螯合劑之第 2 液之試劑盒中，特定含氮螯合劑係選自包括由上述式 (II) ~ (IV) 表示之雙胍化合物及它們的鹽之群組中之化合物之情況下，相對於 W 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 B-2、B-3 及 B-9~B-17 與實施例 B-5 的比較）。

確認到具備包含羥胺化合物之第 1 液及包含特定含氮螯合劑之第 2 液之試劑盒中，特定含氮螯合劑係選自包括由上述式 (II) ~ (IV) 表示之雙胍化合物及它們的鹽之群組中之化合物之情況下，相對於 W 膜及 SiO₂ 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 B-2、B-3 及 B-9~B-17 與實施例 B-5 的比較）。

【0291】 確認到具備包含羥胺化合物之第 1 液及作為螯合劑包含由上述式 (II) 表示之化合物或其鹽之第 2 液之試劑盒中，由上述式 (II) 中的 R¹⁰~R¹³ 表示之芳基係非取代苯基之情況下，缺陷抑制性更優異（實施例 B-6 與實施例 B-7 的比較）。

確認到具備包含羥胺化合物之第 1 液及作為螯合劑包含由上述式(IV) 表示之化合物或其鹽之第 2 液之試劑盒中，上述式 (IV) 中的 n 係 150 以上的整數之情況下，殘渣去除性及/或缺陷抑制性更優異（實施例 B-8 及 B-

9 與實施例 B-11～B-14 的比較)。

【0292】 實施例 B-1～B-19 中，代替 W 膜分別使用了由向鎢添加選自包括碳、氮、硼及磷之群組中之 1 個元素之鎢系金屬材料構成之膜，除此以外，依據上述方法，對實施例 B-1～B-19 的處理液評價了耐腐蝕性。其結果確認到，關於實施例 B-1～B-19 的處理液，相對於由鎢中包含上述各元素之鎢系金屬材料構成之各個膜之耐腐蝕性亦與 W 膜同樣優異。

【0293】 [實施例 C-1～C-5]

[處理液的製備]

以表 6 中所記載之配方混合表 6 中所記載之各成分，從而製備了實施例 C-1～C-5 的各處理液。另外，各處理液中，各種成分的含量（均為質量基準）如表中所述。

示於表 6 之各種成分均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。

【0294】 在實施例 C-1～C-5 中，除了在實施例 1～31 及實施例 B-1～B-19 中的任一個中使用之上述成分以外，使用了下述成分。

<鹼性化合物>

- TEAH：氫氧化四乙銨（相當於四級銨氫氧化物。）

【0295】 [評價]

依據實施例 B-1～B-19 中所記載之方法，對經製備之實施例 C-1～C-5 的處理液評價了耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性。

表 6 中示出了耐腐蝕性的測量結果以及耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性的評價結果。

【0296】 [表 9]

表 6	處理液的組成											
	水	有機溶劑 A		有機溶劑 B		比例 1	去除劑					
		量 (%)	化合物	量 (%)	化合物		量 (%)	螯合劑				HA 化合物
	化合物					量 (%)		化合物	量 (%)	化合物	量 (%)	
實施例 C-1	88.39%	EGBE	5.0%	b-7	0.010%	5.0E+02	DTPA	0.40%	CDC-G	0.010%	HA	5.00%
實施例 C-2	88.50%	EGBE	5.0%	b-5	0.001%	5.0E+03	DTPA	0.40%			HA	5.00%
實施例 C-3	89.03%	EGBE	5.0%	b-5	0.010%	5.0E+02	DTPA	0.40%	CDC-G	0.025%	HA	5.00%
實施例 C-4	89.05%	EGBE	5.0%	b-5	0.010%	5.0E+02	DTPA	0.40%			HA	5.00%
實施例 C-5	88.90%	EGBE	5.0%	b-5	0.010%	5.0E+02	DTPA	0.40%	PBG	0.010%	HA	5.00%

【0297】 [表 10]

表 6 (續)	處理液的組成				處理液 的 pH	耐腐蝕性						殘渣 去除性	缺陷 抑制性
	鹼性化合物		防腐蝕劑			Co		W		SiO ₂			
	化合物	量 (%)	化合物	量 (%)		測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價		
實施例 C-1	TBAH	0.99%	5MBTA	0.20%	8.9	0.2	S	0.1	S	0.1	S	S	S
實施例 C-2	TBAH	0.90%	TTA	0.20%	8.3	0.1	S	0.5	A	0.2	S	S	S
實施例 C-3	TMAH	0.34%	Iragamet 42	0.20%	8.5	0.2	S	0.2	S	0.1	S	S	S
實施例 C-4	TMAH	0.34%	5MBTA	0.20%	8.5	0.1	S	0.5	A	0.2	S	S	S
實施例 C-5	TEAH	0.48%	5MBTA	0.20%	8.6	0.3	S	0.3	S	0.1	S	S	S

【0298】 從表 6 的結果確認到，本發明的處理液具有相對於 Co 膜、W 膜及 SiO₂ 膜之優異之耐腐蝕性，並且殘渣去除性及缺陷抑制性優異。

又，確認到處理液包含特定含氮螯合劑之情況下，相對於 W 膜之耐腐蝕性更優異（實施例 C-1~C-5 的比較）。

【0299】 實施例 C-1~C-5 中，代替 W 膜分別使用了由向鎢添加選自包括碳、氮、硼及磷之群組中之 1 個元素之鎢系金屬材料構成之膜，除此以外，依據上述方法，對實施例 C-1~C-5 的處理液評價了耐腐蝕性。其結果確認到，關於實施例 C-1~C-5 的處理液，相對於由鎢中包含上述各元素之鎢系金屬材料構成之各個膜之耐腐蝕性亦與 W 膜同樣優異。

【0300】 [實施例 401~405：凹蝕評價]

使用表 7 中所記載之藥液進行步驟 P 的液處理並且將步驟 P 及 Q 組合為 1 循環時的步驟 P 及 Q 的處理的次數設為表 7 的“循環數”欄中所記載之次數，除此以外，依據實施例 301 的方法，進行了金屬鈷層的處理。

表 7 中示出了分別對實施例 401～405 在步驟 P 的液處理中使用之氧化液、在步驟 Q 中使用之處理液、循環數及凹蝕評價（金屬鈷層的膜厚的偏差）的結果。

【0301】 [表 11]

表 7	步驟 P	處理液	循環數	凹陷量
實施例 401	超純水	實施例 C-1	5	S
實施例 402	超純水	實施例 C-2	3	A
實施例 403	超純水	實施例 C-3	2	S
實施例 404	氨與過氧化氫的混合水溶液	實施例 C-4	4	A
實施例 405	氨與過氧化氫的混合水溶液	實施例 C-5	5	S

【0302】 從表 7 所示之結果確認到，本發明的實施例 401～405 的處理液的金屬氧化物含有層的凹陷量與膜厚的偏差性優異。

又，確認到處理液包含特定含氮螯合劑之情況下，金屬氧化物含有層的凹陷量與膜厚的偏差性更優異（實施例 402 與實施例 403 的比較、實施例 405 與實施例 306 的比較等）。

【0303】 [實施例 D-1～D-19]

[金屬去除步驟：試驗例 1～13]

作為試驗例 1～13，製作具備用於製備處理液的第 1 液及第 2 液之試劑盒之前，實施了使用螯合樹脂從包含特定的螯合劑之原料去除金屬之金屬去除步驟。

【0304】 在各試驗例中，製備了分別包含實施例 B-1～B-19 中使用之螯合劑中的第 2 液的製備中所使用之 CDC-G、CDC-Cl、精胺酸、PDG、TDG 及高分子 1～6 之被純化物。又，在各試驗例中，使用了以下所示之螯合樹脂。樹脂 1～3 均係作為螯合基包含胺基甲基膦酸基之螯合樹脂。

- 樹脂 1：ORGANO CORPORATION 製“Orlite DS-21”
- 樹脂 2：Sumika Chemtex Company, Limited 製“Sumichelate MC960”

- 樹脂 3：Purolite 公司製“Purolite S950”

表 8 中示出了在各試驗例中使用之螯合劑與螯合樹脂的組合。

【0305】 以下，以試驗例 1 為例，示出了使用螯合樹脂而實施之金屬去除步驟的詳細的順序。

首先，製備了包含 CDC-G 之被純化物。此時，添加水（超純水）調節成被純化物中的 CDC-G 的含量相對於被純化物的總質量成為 20 質量%。

向直徑 2cm 的管柱填充 25ml 的樹脂 1 之後，繼續向管柱內通過鹽酸 1% 水溶液 50ml 及超純水 100ml，藉此清洗了樹脂 1。之後，使包含 CDC-G 之被純化物通過管柱內的樹脂 1，實施從被純化物去除金屬之處理，從而獲得了包含 CDC-G 且金屬含量降低之純化物。另外，被純化物的溫度係 20～25℃，通過螯合樹脂之被純化物的速度（流速）係 SV（空間速度）=10。

使用表 8 中所記載之螯合劑及螯合樹脂，除此以外，以與上述試驗例 1 相同的方式實施了試驗例 2～13。

【0306】 各試驗例中，依據作為實施例 1～31 中處理液所包含之鈷離子含量的測量方法記載之方法，測量了藉由螯合樹脂進行純化之前的被純化物中的金屬含量及進行純化之後的純化物中的金屬含量。表 8 中分別示出了純化之前的被純化物中的金屬含量及純化之後的純化物中的金屬含量的測量結果。

【0307】 [表 12]

表 8	螯合劑		螯合樹脂	純化前/純化後	金屬含量 (ppb)											
	種類	含量 (%)			Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Li
試驗例 1	CDC-G	20	樹脂 1	純化前	223	64	23	18	213	3	3	21	2	638	1	3
				純化後	2	3	6	3	8	4	0	6	0	1	0	2
試驗例 2	CDC-Cl	20	樹脂 2	純化前	320	80	50	40	320	10	5	30	5	106	3	10
				純化後	7	16	7	14	10	7	17	5	2	4	11	1
試驗例 3	精胺酸	20	樹脂 2	純化前	376	217	189	196	288	100	296	600	363	262	329	142
				純化後	4	5	9	7	10	13	14	8	3	7	18	11
試驗例 4	PBG	20	樹脂 3	純化前	399	359	211	258	274	370	292	187	112	148	234	394
				純化後	8	17	11	1	10	18	11	5	10	13	7	3
試驗例 5	TBG	20	樹脂 1	純化前	154	396	204	332	218	365	108	299	129	195	382	344
				純化後	3	19	16	14	4	9	14	9	18	1	15	1
試驗例 6	高分子 1	20	樹脂 3	純化前	111	254	323	219	204	132	369	242	169	395	388	333
				純化後	4	16	4	11	6	16	7	8	8	19	14	20
試驗例 7	高分子 2	20	樹脂 2	純化前	189	284	194	319	253	188	199	315	228	326	338	397
				純化後	7	4	11	3	12	6	8	1	1	7	4	2
試驗例 8	高分子 3	20	樹脂 1	純化前	206	184	389	360	371	245	140	264	230	388	230	317
				純化後	10	6	12	18	15	11	10	3	8	19	18	19
試驗例 9	高分子 4	20	樹脂 2	純化前	143	118	125	200	313	345	330	149	141	246	383	268
				純化後	10	17	7	4	14	6	6	3	20	2	12	5
試驗例 10	高分子 5	20	樹脂 3	純化前	188	244	219	330	320	212	330	105	237	165	147	270
				純化後	10	15	5	9	14	16	6	13	20	17	13	17
試驗例 11	高分子 6	20	樹脂 1	純化前	266	341	111	187	186	137	231	122	350	130	295	280
				純化後	15	6	9	18	18	8	3	6	18	11	6	18
試驗例 12	CDC-G	20	樹脂 2	純化前	223	64	23	18	213	3	3	21	2	638	1	3
				純化後	6	19	7	5	19	12	5	7	15	18	18	5
試驗例 13	CDC-G	20	樹脂 3	純化前	223	64	23	18	213	3	3	21	2	638	1	3
				純化後	6	18	8	4	20	16	7	17	5	20	18	12

【0308】 從表 8 的結果確認到，實施使用螯合樹脂從包含特定的螯合劑之原料去除金屬之金屬去除步驟，藉此獲得了金屬含量顯著降低之純化物。尤其，確認到作為試驗例 1~13 實施之金屬處理步驟中所獲得之任意純化物中的 Ca 的含量均高於 Na 的含量。

【0309】 〔試劑盒的製作〕

使用在上述金屬去除步驟中獲得之純化物，製備了包含水及各螯合劑之第 2 液，除此以外，依據實施例 B-1~B-19 中所記載之方法，製作了具備用於製備處理液之第 1 液及第 2 液之試劑盒。所製作之試劑盒均相當於上述試劑盒 A。

另外，第 1 液及第 2 液的製備中，調節了第 1 液及第 2 液中所包含之各成分的含量，以使混合第 1 液及第 2 液而獲得之處理液中所包含之各成分具有表 9 所示之含量（均為相對於處理液的總質量之質量基準）。

又，表 9 中，關於“螯合劑”的“化合物”欄的“CDC-G(1)”、“CDC-G(2)”及“CDC-G(3)”，在各實施例中示出藉由上述試驗例 1、12 及 13 獲得之純化物中所包含之 CDC-G 製備處理液。

【0310】 〔處理液的製備〕

混合經製備之第 1 液及第 2 液，分別製備了實施例 D-1~D-19 的處理液。各處理液中的各成分的含量（均為相對於處理液的總質量之質量基準）如表 9 中所記載。

示於表 9 之各成分均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。

【0311】 表 9 中，“金屬成分”的“Na (ppb)”欄及“Ca (ppb)”欄表示

處理液中所包含之 Na 成分及 Ca 成分的含量（單位：質量 ppb）。

表 9 中，“比例 3”欄表示 Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比例（Ca 成分/Na 成分、質量比）。

除了表 9 中的上述以外的欄的含義分別與表 5 中所對應之欄的含義相同。

【0312】〔評價〕

關於經製備之實施例 D-1~D-19 的處理液，以與實施例 B-1~B-19 相同的方式評價了耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性。

表 9 中示出了耐腐蝕性的測量結果以及耐腐蝕性、殘渣去除性及缺陷抑制性的評價結果。

【0313】 [表 13]

表 9	處理液的組成																	
	水		有機溶劑 A			有機溶劑 B			比例 1	去除劑								
	第 1 液	第 2 液	化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒		螯合劑						HA 化合物		
									化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒	化合物	量 (%)	試劑盒	
實施例 D-1	87.43%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-7	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	CDC-G (1)	0.001%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-2	81.96%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	PBG	1.000%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-3	88.66%	0.10%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	CDC-G (1)	0.025%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-4	68.64%	20.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G (1)	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-5	68.34%	20.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	精胺酸	0.300%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-6	80.80%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	PBG	1.000%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-7	82.79%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-7	0.010%	1	5.0E+02	DTPA	0.60%	1	TBG	0.700%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-8	86.86%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-9	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 5	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-9	83.61%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 6	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-10	87.41%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-CI	0.025%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-11	87.34%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 1	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-12	83.29%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 2	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-13	78.34%	10.00%	EGBE	5.0%	2	b-5	0.001%	2	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 3	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-14	83.40%	5.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 4	0.100%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-15	87.45%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G (2)	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-16	87.14%	1.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	高分子 5	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-17	58.80%	30.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-CI	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-18	78.75%	10.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G (1)	0.050%	2	HA	5.00%	1
實施例 D-19	78.80%	10.00%	EGBE	5.0%	1	b-5	0.001%	1	5.0E+03	DTPA	0.60%	1	CDC-G (3)	0.050%	2	HA	5.00%	1

【0314】 [表 14]

表 9 (續)	處理液的組成												處理液 的 pH	
	鹼性化合物			Co 離子			比例 2	防腐蝕劑			金屬成分			
	化合物	量 (%)	試劑盒	Co 離子源	量 (ppt)	試劑盒		化合物	量 (%)	試劑盒	Na (ppb)	Ca (ppb)		比例 3 (Ca/Na)
實施例 D-1	DBU	0.76%	1					5MBTA	0.20%	1	0.9	0.3	0.3	8.5
實施例 D-2	TBAH	1.24%	1					5MBTA	0.20%	1	0.8	0.9	1.1	8.7
實施例 D-3	MEA	0.41%	1					5MBTA	0.20%	1	0.9	0.9	1.0	8.6
實施例 D-4	TMAH	0.51%	1	Co (OH) ₂	10.0	1	1.0E+08	5MBTA	0.20%	1	1.2	1.1	0.9	8.9
實施例 D-5	AMP	0.55%	1					5MBTA	0.20%	1	1.5	0.7	0.5	7.5
實施例 D-6	AEEA	2.40%	1					5MBTA	0.20%	1	0.9	1	1.1	8.0
實施例 D-7	DBU	0.70%	2					5MBTA	0.20%	1	2.1	1.1	0.5	7.5
實施例 D-8	TBAH	1.24%	1					5MBTA	0.20%	1	1.3	1.3	1.0	8.1
實施例 D-9	TMAH	0.49%	2					5MBTA	0.20%	1	1.1	1.1	1.0	8.2
實施例 D-10	DBU	0.76%	2					5MBTA	0.20%	1	0.9	0.75	0.8	8.2
實施例 D-11	DBU	0.76%	1	Co (OH) ₂	20.0	2	5.0E+07	5MBTA	0.20%	1	1.5	5	3.3	8.5
實施例 D-12	DBU	0.81%	1					5MBTA	0.20%	1	1.5	15	10.0	8.2
實施例 D-13	DBU	0.76%	1					5MBTA	0.20%	2	2.5	0.3	0.1	8.7
實施例 D-14	DBU	0.70%	1					5MBTA	0.20%	1	0.4	0.1	0.3	8.4
實施例 D-15	DBA	0.70%	1					5MBTA	0.20%	1	0.6	0.7	1.2	8.4
實施例 D-16	TBA	1.01%	1					5MBTA	0.20%	1	0.8	0.7	0.9	8.4
實施例 D-17	BzTMAH	0.35%	2					5MBTA	0.20%	1	0.9	0.8	0.9	8.4
實施例 D-18	TBAH	0.40%	1					5MBTA	0.20%	1	1.2	1.2	1.0	7.7
實施例 D-19	TMAH	0.35%	1					5MBTA	0.20%	1	1.3	1.4	1.1	7.5

【0315】 [表 15]

表 9 (續)	耐腐蝕性						殘渣去除性	缺陷抑制性
	Co		W		SiO ₂			
	測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價	測量值 (Å/分鐘)	評價		
實施例 D-1	0.1	S	0.5	A	0.1	S	S	S
實施例 D-2	0.2	S	0.1	S	0.3	S	S	S
實施例 D-3	0.1	S	0.05	S	0.2	S	S	S
實施例 D-4	0.2	S	0.05	S	0.3	S	S	S
實施例 D-5	0.1	S	0.8	A	0.8	A	S	S
實施例 D-6	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 D-7	0.1	S	0.7	A	0.2	S	S	A
實施例 D-8	0.1	S	0.05	S	0.3	S	S	S
實施例 D-9	0.1	S	0.05	S	0.2	S	S	S
實施例 D-10	0.1	S	0.05	S	0.2	S	S	S
實施例 D-11	0.1	S	0.05	S	0.2	S	S	A
實施例 D-12	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	A
實施例 D-13	0.1	S	0.1	S	0.2	S	A	S
實施例 D-14	0.1	S	0.1	S	0.2	S	A	S
實施例 D-15	0.1	S	0.15	S	0.2	S	S	S
實施例 D-16	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 D-17	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 D-18	0.1	S	0.1	S	0.2	S	S	S
實施例 D-19	0.1	S	0.15	S	0.2	S	S	S

【0316】 另外，實施例 D-1~D-19 的處理液中所包含之金屬成分的含量的總計係 5~100 質量 ppb。

關於實施例 D-1~D-19 的處理液中的各金屬成分的含量，依據作為實施例 1~31 中處理液所包含之鈷離子含量的測量方法記載之方法測量。

【0317】 從表 9 確認到，使用具備包含脛胺化合物之第 1 液及含有螯合劑中的至少 1 種之第 2 液之試劑盒製備之實施例 D-1~D-19 的處理液亦與實施例 B-1~B-19 的處理液相同地，具有相對於 Co 膜、W 膜及 SiO₂ 膜之優異之耐腐蝕性，並且殘渣去除性及缺陷抑制性優異。

【0318】 又，從表 5 及表 9 確認到，實施了使用螯合樹脂從包含螯合劑之原料去除金屬之金屬去除步驟，並使用所獲得之純化之後的螯合劑製備之處理液相對於 W 膜之耐腐蝕性更優異(實施例 D-1~D-19 與實施例 B-1~B-19 的比較)。

【符號說明】

【0319】

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】一種處理液，其係半導體器件用處理液，其係包含水及有機溶劑，

前述有機溶劑係由有機溶劑 A 及有機溶劑 B 構成之組合，且至少包含下述的組合 1～組合 6 中的任一個之組合，

pH 係 5 以上，

組合 1：前述有機溶劑 A 係乙二醇單丁醚，前述有機溶劑 B 係選自包括 1-二級丁氧基丁烷、1-(2-丁氧基乙氧基)乙烷-1-醇、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、(2-丁氧基乙氧基)乙酸、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇及二(2-丁氧基)甲烷之群組 B1 中之至少 1 種之組合，

組合 2：前述有機溶劑 A 係二乙二醇單丁醚，前述有機溶劑 B 係選自包括 1-二級丁氧基丁烷、1-(2-丁氧基乙氧基)乙烷-1-醇、1-((2-丁氧基乙氧基)甲氧基)丁烷、1-(2-(乙氧基甲氧基)乙氧基)丁烷、(2-丁氧基乙氧基)乙酸、3,6,9,12-四氧十六烷-1-醇、甘油、十八醇及二(2-丁氧基)甲烷之群組 B2 中之至少 1 種之組合，

組合 3：前述有機溶劑 A 係二甲基亞砷，前述有機溶劑 B 係選自包括二甲基二硫醚、二甲基硫醚及二甲基砷二甲基二硫醚之群組 B3 中之至少 1 種之組合，

組合 4：前述有機溶劑 A 係環丁砷，前述有機溶劑 B 係選自包括 3-環丁烯砷及二甲基亞砷之群組 B4 中之至少 1 種之組合，

組合 5：前述有機溶劑 A 係丙二醇，前述有機溶劑 B 係甘油之組合，

組合 6：前述有機溶劑 A 係伸己基二醇，前述有機溶劑 B 係選自包括丙酮及二丙酮醇之群組 B6 中之至少 1 種之組合。

【請求項 2】如請求項 1 所述之處理液，其中

作為前述組合 1~組合 6 而包含於處理液中之前述有機溶劑 A 及前述有機溶劑 B 滿足前述有機溶劑 A 的含量與前述有機溶劑 B 的含量之比例以質量比計係 $1.0 \sim 1.0 \times 10^4$ 之條件。

【請求項 3】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含去除劑。

【請求項 4】如請求項 3 所述之處理液，其中

前述去除劑包含選自包括氫氟酸、氟化銨、氟化四甲基銨、多元羧酸及聚胺基羧酸之群組中之至少 1 種。

【請求項 5】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含 pH 調節劑。

【請求項 6】如請求項 5 所述之處理液，其中

前述 pH 調節劑包含選自包括含氮脂環化合物、氫氧化銨、水溶性胺、四級銨鹽、硫酸、鹽酸及乙酸之群組中之至少 1 種。

【請求項 7】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含鈷離子。

【請求項 8】如請求項 7 所述之處理液，其中

鈷離子係來源於選自包括氟化鈷、氯化鈷、氫氧化鈷、氧化鈷及硫酸鈷之群組中之至少 1 種鈷離子源之鈷離子。

【請求項 9】如請求項 7 所述之處理液，其中

前述有機溶劑 A 的含量與前述鈷離子的含量之比例以質量比計係 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{10}$ 。

【請求項 10】如請求項 7 所述之處理液，其中

前述水的含量相對於前述處理液的總質量係 10.0 質量%~98.0 質量%，

前述有機溶劑的總含量相對於前述處理液的總質量係 1.0 質量%~90.0 質量%，

前述鈷離子的含量相對於前述處理液的總質量係 0.001 質量 ppb~1000 質量 ppb。

【請求項 11】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其中

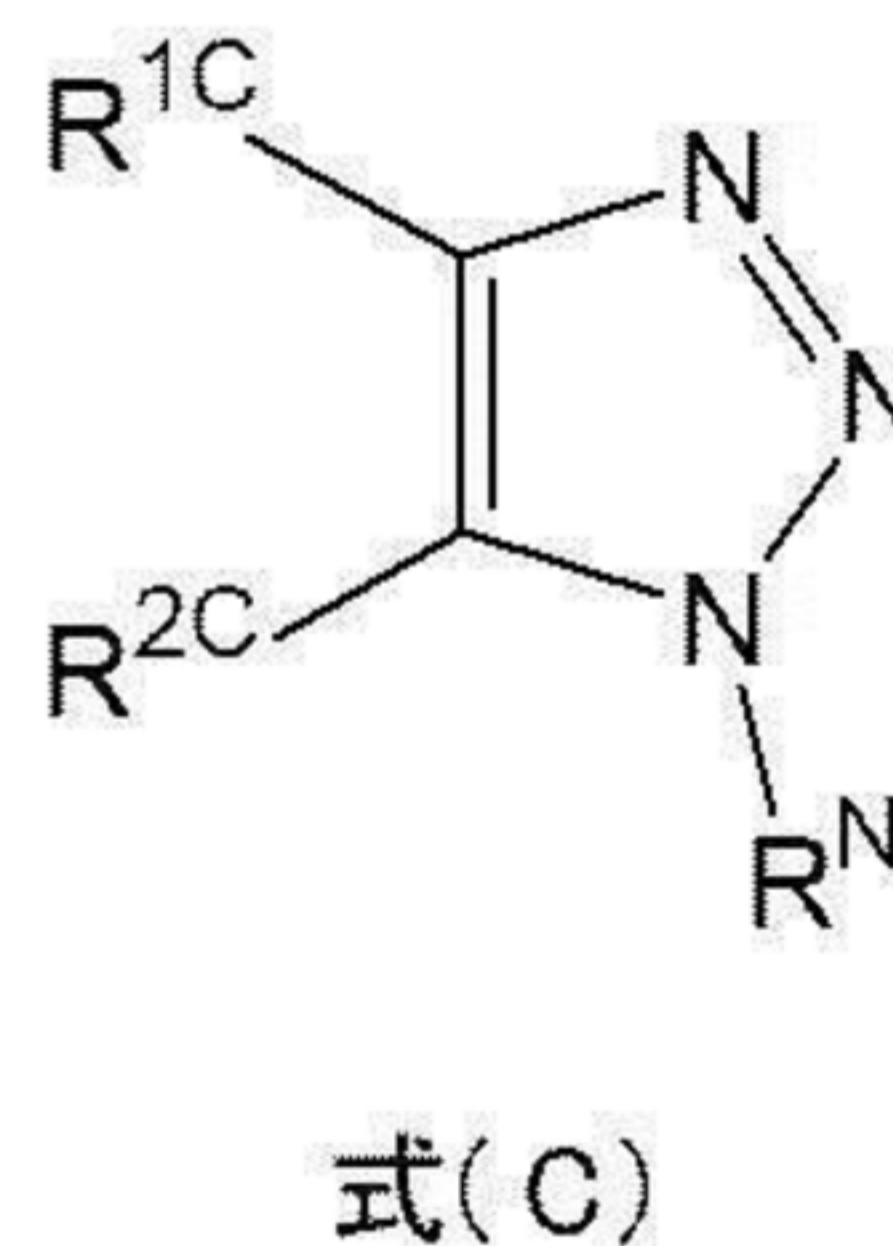
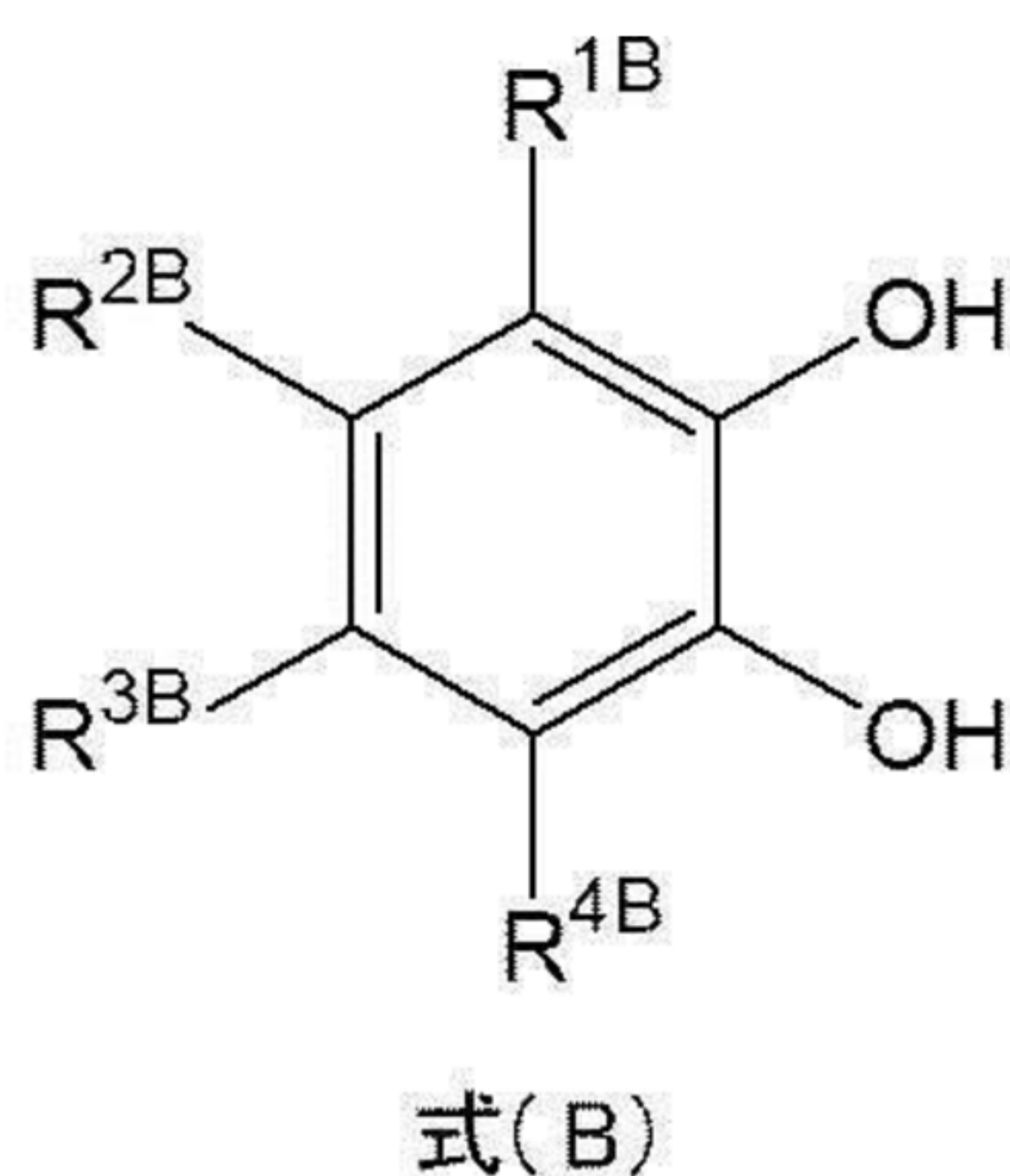
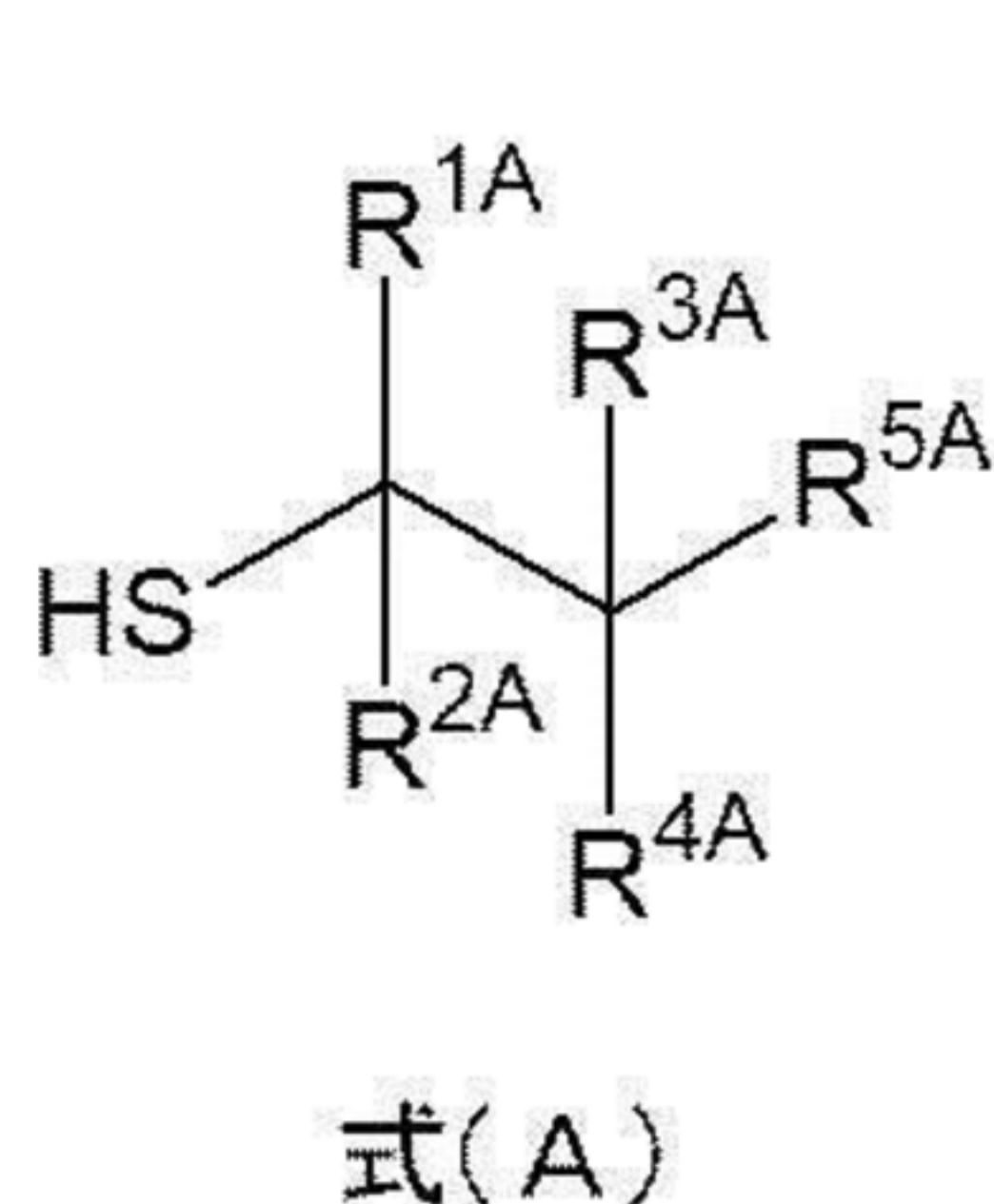
前述處理液中的 Ca 成分的含量與 Na 成分的含量之比例以質量比計係 0.8~1.2。

【請求項 12】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含選自包括脛胺、脛胺衍生物及該等鹽之群組中之至少 1 種脛胺化合物。

【請求項 13】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含防腐蝕劑。

【請求項 14】如請求項 13 所述之處理液，其中

前述防腐蝕劑包含選自包括由下述式(A)表示之化合物、由下述式(B)表示之化合物、由下述式(C)表示之化合物及經取代或未經取代之四唑之群組中之至少 1 種化合物，



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烴基、羥基、羧基或者經取代或未經取代之胺基，其中，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，

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烴基，

式 (C) 中， R^{1C} 、 R^{2C} 及 R^N 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之烴基，又， R^{1C} 可以與 R^{2C} 鍵結而形成環。

【請求項 15】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其用作用於去除蝕刻殘渣的清洗液、用於去除圖案形成中所使用之光阻膜的溶液、用於從化學機械研磨後的基板去除殘渣的清洗液或蝕刻液。

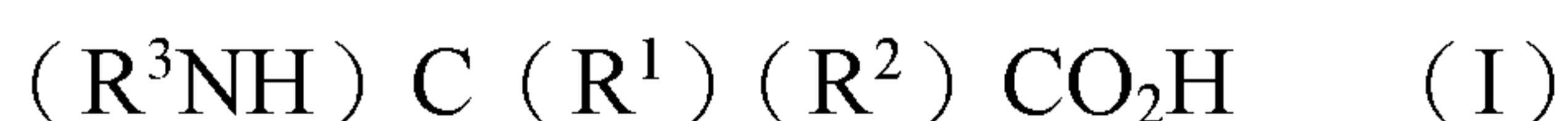
【請求項 16】如請求項 1 或請求項 2 所述之處理液，其係還包含選自包括羥胺、羥胺衍生物及該等鹽之群組中之至少 1 種羥胺化合物以及螯合劑。

【請求項 17】如請求項 16 所述之處理液，其中

與聚胺基聚羧酸不同，前述螯合劑包含具有至少 2 個含氮之基團之含氮螯合劑。

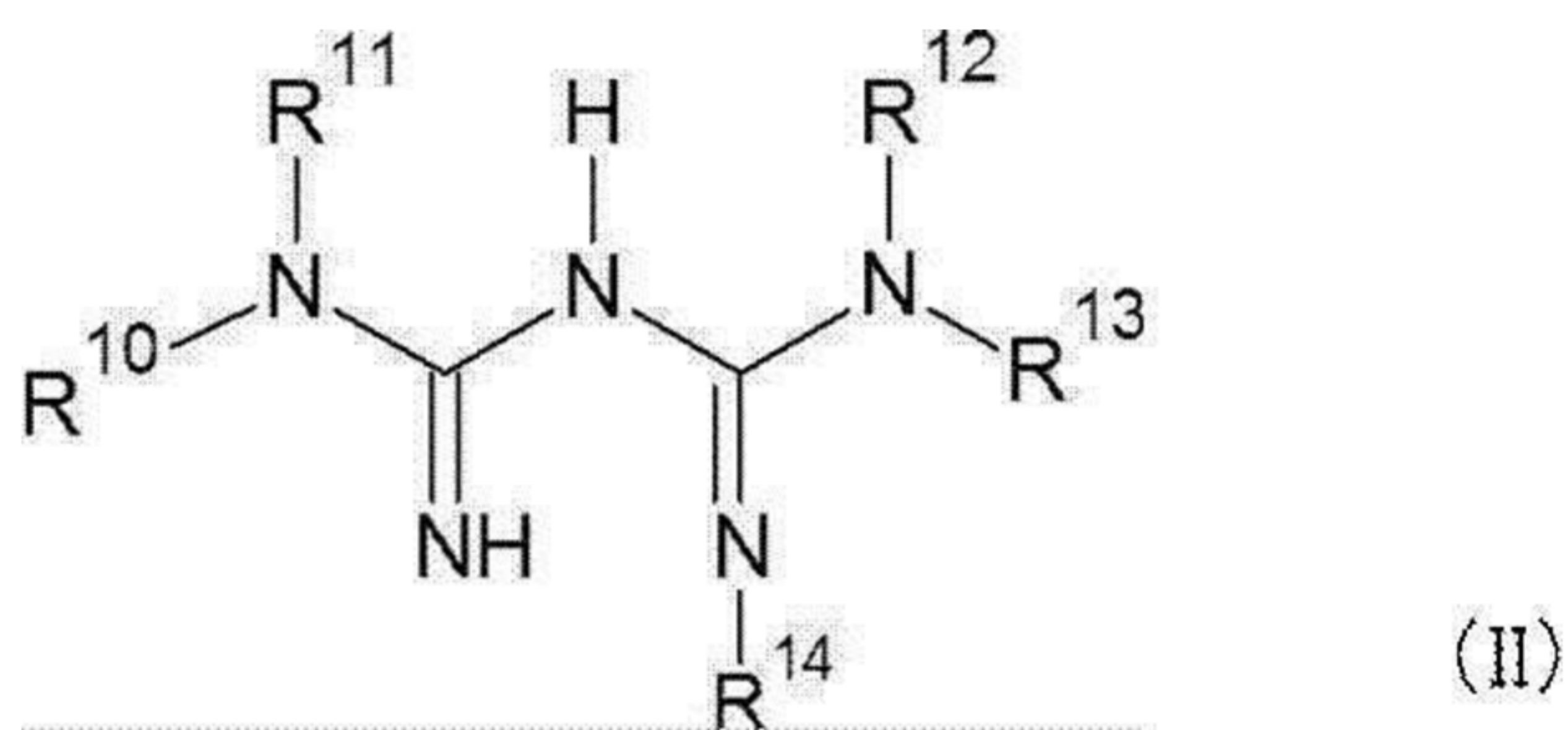
【請求項 18】如請求項 17 所述之處理液，其中

前述含氮螯合劑係選自由下述式 (I) ~ 式 (IV) 表示之化合物及它們的鹽之化合物，

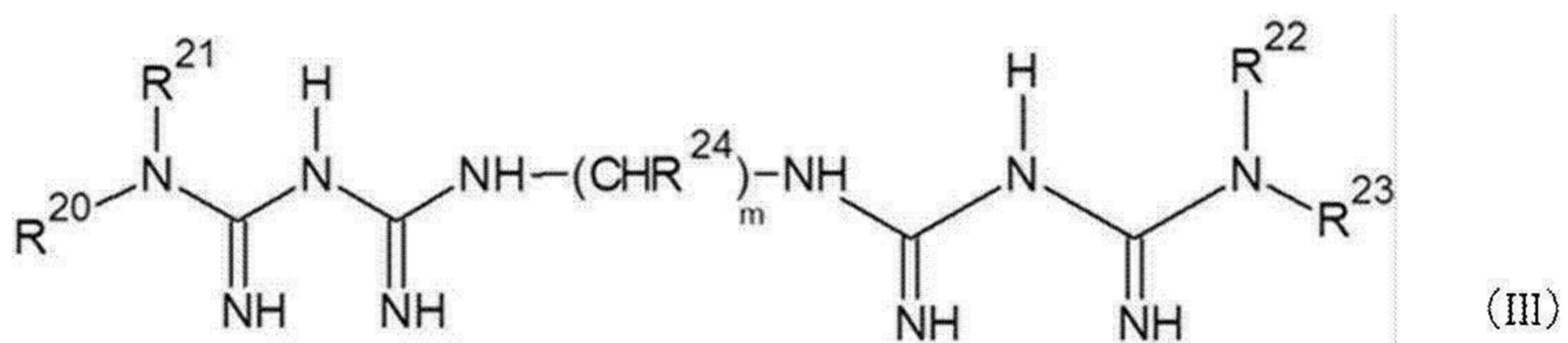


式 (I) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或具有至少一個含氮基之基團， R^3 表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或具有至少一個含氮基之基團，其中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個表示具有至少一個含氮

基之基團，

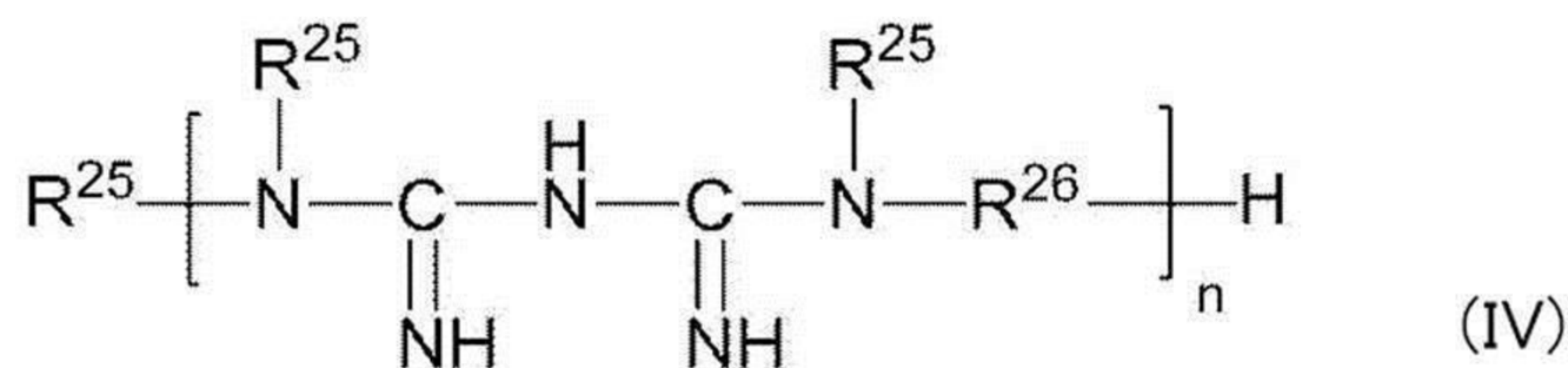


式 (II) 中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之碳數 3~10 的環狀烷基及經取代或未經取代之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基之群組中之基團， R^{14} 表示氫原子，其中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少一個表示經取代或未經取代之芳基或者表示作為取代基而具有芳基之基團，並且 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少 2 個表示氫原子，又， R^{13} 與 R^{14} 可以彼此鍵結而形成咪唑環，



式 (III) 中， m 表示 1~10 的整數， R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分別獨立地表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之碳數 3~10 的環狀烷基及經取代或未經取代之碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基之群組中之基團， R^{24} 表示氫原子、或選自包括經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之苯基乙基及經取代或未經取代之苄基烷基之群組中之基團， m 係 2 以上的整數之情況下，複數個 R^{24} 可以相同亦可以不同，其中， R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 中的至少一個表示經取代或未經取代之芳基

或者表示作為取代基而具有芳基之基團，並且 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 中的至少 2 個表示氫原子，



式 (IV) 中， n 表示 2 以上的整數，複數個 R^{25} 分別獨立地表示氫原子或者經取代或未經取代之碳數 1~6 的烷基，複數個 R^{26} 分別獨立地表示經取代或未經取代之碳數 1~20 的伸烷基。

【請求項 19】 一種試劑盒，其係用於製備請求項 16 至請求項 18 之任一項所述之處理液，前述試劑盒中具備包含前述脛胺化合物之第 1 液及包含前述螯合劑中的至少 1 種之第 2 液，

水、前述有機溶劑 A 及前述有機溶劑 B 分別包含於前述第 1 液及前述第 2 液中的至少一者中。

【請求項 20】 一種試劑盒，其係具備請求項 1 至請求項 18 之任一項所述之處理液及選自包括水、異丙醇及包含氫氧化銨之溶劑之群組中之稀釋液。

【請求項 21】 一種處理液的製造方法，其係製造請求項 16 至請求項 18 之任一項所述之處理液之方法，前述製造方法包括：

金屬去除步驟，從包含螯合劑之原料去除金屬來獲得包含前述螯合劑之純化物；及

處理液製備步驟，使用前述純化物中所包含之前述螯合劑來製備前述處理液。

【請求項 22】 如請求項 21 所述之處理液的製造方法，其中

前述金屬去除步驟包括使前述原料通過選自包括螯合樹脂及離子交換樹脂之群組中之至少一個樹脂之步驟。

【請求項 23】如請求項 21 或請求項 22 所述之處理液的製造方法，其中前述純化物中的每個前述金屬成分的各金屬元素的含量與螯合劑的含量之比例以質量比計均係 1.0×10^{-7} 以下。

【請求項 24】一種基板的清洗方法，其係包括清洗步驟，前述清洗步驟使用請求項 1 至請求項 18 之任一項所述之處理液，對具備包含選自包括鈷、鎢及銅之群組中之至少 1 種金屬之金屬層之基板進行清洗。

【請求項 25】如請求項 24 所述之清洗方法，其中前述基板還具備包含選自包括銅、鈷、鈷合金、鎢、鎢合金、鈦、鈦合金、鈹、鈹合金、氧化鋁、氮化鋁、氮氧化鋁、鈦鋁、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鈹、氧化釧及鈮合金之群組中之至少 1 種成分之金屬硬遮罩。

【請求項 26】如請求項 24 或請求項 25 所述之清洗方法，其還包括沖洗步驟，前述沖洗步驟在前述清洗步驟之後，用水或包含異丙醇之沖洗液沖洗前述基板。

【請求項 27】如請求項 26 所述之清洗方法，其中前述沖洗液還包含氫氧化銨。

【請求項 28】如請求項 26 所述之清洗方法，其還包括乾燥步驟，前述乾燥步驟在前述沖洗步驟之後，加熱前述基板而使其乾燥。

【請求項 29】一種基板的處理方法，其係對在表面具有金屬層之基板進行處理，前述基板的處理方法包括：

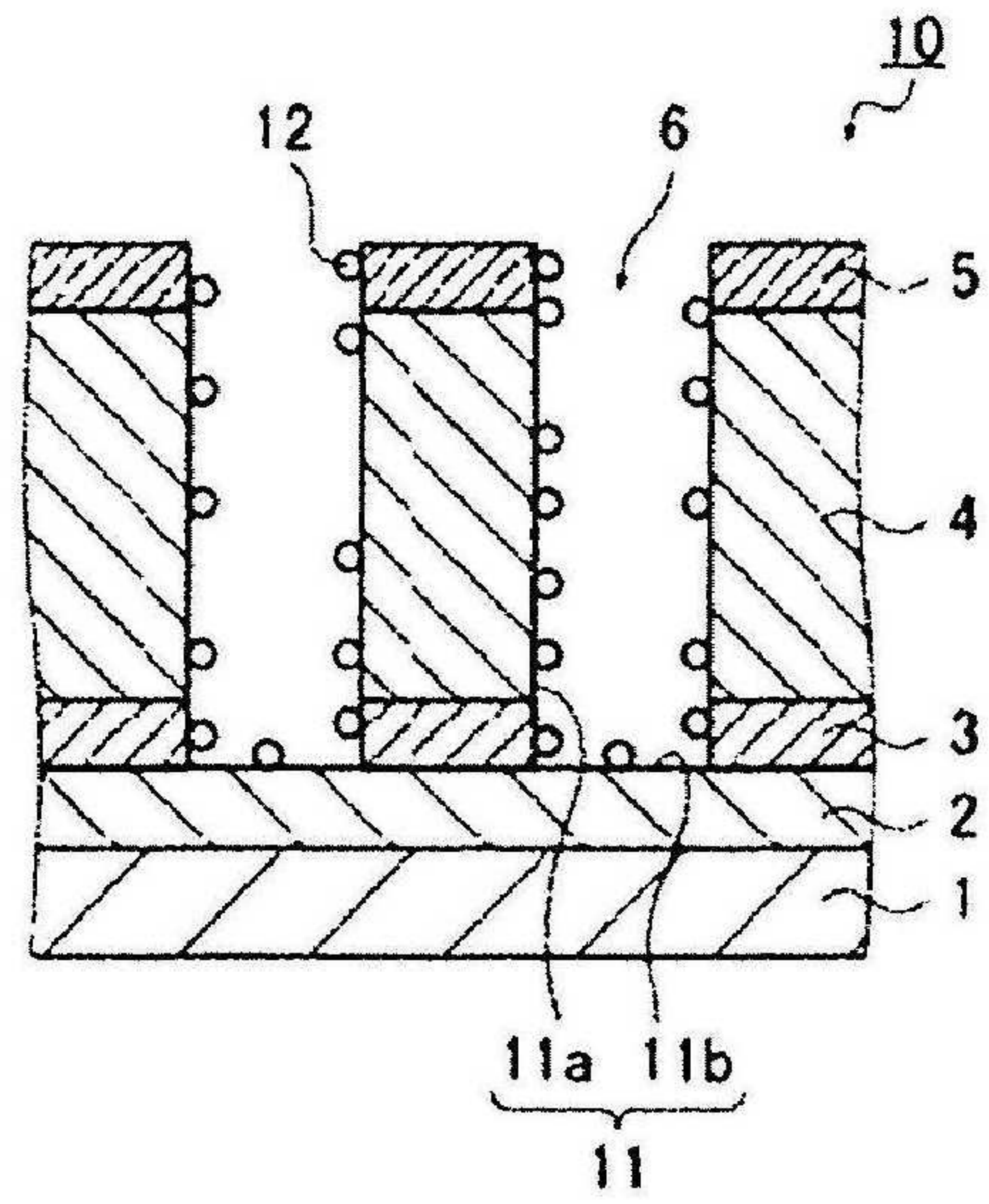
步驟 P，實施液處理、使前述臭氧氣體與基板接觸之臭氧處理、前述基板在氧氣環境下的加熱處理或使用氧氣之前述基板的電漿處理，使前述金屬層的表層氧化而形成氧化金屬層，前述液處理係使選自包括水、過氧化氫水、氨水與過氧化氫水的混合水溶液、氟酸與過氧化氫水的混合水溶液、硫酸與過氧化氫水的混合水溶液、鹽酸與過氧化氫水的混合水溶液、溶氧水以及臭氧溶解水之群組中之藥液與前述基板的表面接觸；及

步驟 Q，使請求項 1 至請求項 18 之任一項所述之處理液與在前述步驟 P 中形成之前述氧化金屬層的表面接觸且去除前述氧化金屬層。

【請求項 30】如請求項 29 所述之處理方法，其係依序反覆實施前述步驟 P 及前述步驟 Q。

【請求項 31】如請求項 29 或請求項 30 所述之處理方法，其中前述金屬層包含鈷、銅、鎢、鈦或鋁。

【發明圖式】



【圖1】