(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
2017年11月2日(02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/188296 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/016479

(22) 国際出願日： 2017年4月26日(26.04.2017)

(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 2016-092057 2016年4月28日(28.04.2016) JP
特願 2017-084479 2017年4月21日(21.04.2017) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村山 哲 (**MURAYAMA Satoru**); 〒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). 清水 哲也(**SHIMIZU 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). 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).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(**WATANABE Mochitoshi** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** PROCESSING LIQUID AND PROCESSING LIQUID CONTAINER

(54) 発明の名称： 処理液及び処理液収容体

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a processing liquid with which the occurrence of defect in a semiconductor device can be reduced, and which has excellent corrosion resistance and wettability. The processing liquid according to the present invention is a semiconductor device processing liquid which contains: at least one organic solvent selected from the group consisting of ethers, ketones, and lactones; water; and a metal component including at least one metal element selected from the groups consisting of Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Mn, Li, Al, Cr, Ni, Ti, and Zn. The water content of the processing liquid is 100 mass ppb to 100 mass ppm, and the metal component content of the processing liquid is 10 mass ppq to 10 mass ppb.

(57) 要約：本発明の課題は、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性に優れた処理液を提供することである。本発明の処理液は、エーテル類、ケトン類及びラクトン類からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤と、水と、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む金属成分と、を含有する半導体デバイス用の処理液であって、処理液中の水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍであり、処理液中の金属成分の含有量が、１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂである。

WO 2017/188296 A1

明　細　書

発明の名称 ： 処理液及び処理液収容体

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス用の処理液及び処理液収容体に関する。

背景技術

[0002] ＣＣＤ（Charge-Coupled Device）及びメモリーなどの半導体デバイスは、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ことが知られている。

このような電子回路パターンの製造において、例えば、基板上に形成された絶縁膜にコンタクトホール及びトレンチパターンが形成されることがある。具体的には、絶縁膜上にフォトレジスト膜を形成した後、フォトレジスト膜に対して、光を照射する露光処理、現像液を用いた現像処理、及びリンス液を用いたリンス処理などの各種処理を行うことにより、パターン状のフォトレジスト膜が得られる。このようにして得られたパターン状のフォトレジスト膜をマスクとして、絶縁膜にエッチング処理を施すことにより、コンタクトホール又はトレンチパターンが形成された基板が得られる。

このように半導体デバイスの製造において、現像液及びリンス液などの各種処理液が用いられており、例えば、特許文献１には、エーテル類及びケトン類などの各種有機溶剤を含有する現像液が開示されている（請求項２１など）。

また、現像液及びリンス液以外の処理液としては、例えば、フォトレジスト膜の塗布性を向上するためのプリウェット液、及び、フォトレジスト膜を除去するための除去液などがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－０４５０８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、半導体デバイスの高集積化及び微細化が進行するにつれ、例えば、基板（例えば、絶縁膜など）に形成されるコンタクトホール及びトレンチパターンのさらなる微細化（例えば、３０ｎｍノード以下、さらには１０ｎｍノード以下）のニーズが高まっている。

ここで、本発明者らが、特許文献１に記載されているような有機溶剤を主成分とする処理液を半導体デバイスの製造に用いたところ、半導体デバイスの製造に使用する材料に不純物が付着して、欠陥が生じることを知見した。

この理由としては、処理液に含まれる金属成分などの不純物が核となって形成された粒子(パーティクル）が、パターン形成を阻害したり、パターンに残留したりするためと考えられる。このような不純物による問題は、半導体デバイスの高集積化及び微細化にともなってより顕著になる。上述したように３０ｎｍノード以下（さらには１０ｎｍノード以下）の半導体デバイスの製造も検討されており、この場合には上記問題がさらに顕著になる。

[0005] ところで、半導体デバイスの製造に用いられる処理液は、金属材料（例えば、金属配線など）に対する処理などに使用される。そのため、有機溶剤を主成分する処理液を用いると、金属材料の腐食を抑制できると考えられていたが、有機溶剤には微量な水分が含まれており、これが金属材料の腐食を引き起こすことがある。

そこで、本発明者らが、特許文献１に記載されているような有機溶剤から水を極力除去した処理液を半導体デバイスの製造に用いたところ、処理液の濡れ性が低下することを知見した。水を除去しすぎると、半導体デバイスの製造時に用いられる材料（例えば、基板、絶縁膜、及びレジスト膜など）に対する処理液の濡れ性が不十分となって、処理液としての性能が十分に発揮できなくなったためと考えられる。

このように、耐食性と濡れ性を両立することは困難であった。

[0006] そこで、本発明は、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性に優れた処理液を提供することを目的とする。また、本発明は、処理

液収容体を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定の有機溶剤を含有する処理液において、特定の金属成分の含有量を所定範囲内とし、かつ、水の含有量を所定範囲内にすることで、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性にも優れることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] ［１］

エーテル類、ケトン類及びラクトン類からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤と、

水と、

Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む金属成分と、

を含有する半導体デバイス用の処理液であって、

上記処理液中の上記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍであり、

上記処理液中の上記金属成分の含有量が、１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂである、処理液。

［２］

上記金属成分が、粒子状の金属成分を含み、

上記処理液中の上記粒子状の金属成分の含有量が、１質量ｐｐｑ～１質量ｐｐｂである、上記［１］に記載の処理液。

［３］

リンス液及びプリウェット液の少なくとも一方に使用される、上記［１］又は［２］に記載の処理液。

［４］

上記エーテル類が、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも１種である、上記［１］～［３］のいずれか１つに記載の処理液。

［５］

上記ケトン類が、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メチルプロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン及びメチルイソブチルケトンからなる群より選択される少なくとも１種である、上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の処理液。

［６］

上記ラクトン類が、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン及びε－カプロラクトンからなる群より選択される少なくとも１種である、上記［１］～［５］のいずれか１つに記載の処理液。

［７］

上記有機溶剤がエーテル類を含む場合には、さらにアルケン類を含有し、

上記処理液中の上記アルケン類の含有量が、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂである、上記［１］～［６］のいずれか１つに記載の処理液。

［８］

上記有機溶剤がラクトン類を含む場合には、さらに無機酸及び有機酸から選択される少なくとも１種の酸成分を含有し、

上記処理液中の上記酸成分の含有量が、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂである、上記［１］～［７］のいずれか１つに記載の処理液。

［９］

上記処理液中の上記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１０質量ｐｐｍである、上記［１］～［８］のいずれか１つに記載の処理液。

［１０］

上記処理液中の上記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１質量ｐｐｍである、上記［１］～［９］のいずれか１つに記載の処理液。

［１１］

上記有機溶剤が少なくともエーテル類を含む、上記［１］～［１０］のいずれか１つに記載の処理液。

［１２］

容器と、上記容器内に収容された上記［１］～［１１］のいずれか１つに記載の処理液と、を有する、処理液収容体。

［１３］

上記容器の内壁が、フッ素系樹脂、石英及び電解研磨された金属材料の中から選択される少なくとも１種の材質で構成される、上記［１２］に記載の処理液収容体。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性に優れた処理液を提供することができる。また、本発明によれば、処理液収容体を提供することができる。

特に、本発明によれば、近年の超微細パターン（例えば、３０ｎｍノード以下、さらには１０ｎｍノード以下）の半導体デバイス形成においても欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性に優れた処理液を提供すること及びその処理液を収容する収容体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装

置の一形態を表す概略図である。

[図2]本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置の他の形態を表す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明について説明する。

なお、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「準備」というときには、特定の材料を合成ないし調合等して備えることのほか、購入等により所定の物を調達することを含む意味である。

また、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}）」を意味し、「ｐｐｔ」は「parts-per-trillion（10^{-12}）」を意味し、「ｐｐｑ」は「parts-per-quadrillion（10^{-15}）」を意味する。

[0012] ［処理液］

本発明の処理液は、エーテル類、ケトン類及びラクトン類からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤（以下、「特定有機溶剤」ともいう。）と、水と、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む金属成分（以下、「特定金属成分」ともいう。）と、を含有する半導体デバイス用の処理液であって、上記処理液中の上記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍであり、上記処理液中の上記金属成分の含有量が、１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂである。

[0013] 本発明の処理液によれば、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、耐食性及び濡れ性にも優れたものとなる。この理由の詳細は、未だ明らかになっていない部分もあるが、

以下の理由によるものと推測される。

[0014] 処理液中における特定金属成分の含有量が多いと、処理液を半導体デバイ

スに適用した際に、特定金属成分を核とした形態（例えば、固体のパーティクル状態）になる場合があり、半導体デバイスの欠陥を引き起こしやすくなると推測される。

そのため、処理液中において特定金属成分を構成する金属元素の含有量が少なければ少ないほど、半導体デバイスの欠陥を抑制できると考えられていたが、本発明者らが検討したところ、特定金属成分の含有量が所定量未満になると、半導体デバイスの欠陥を抑制できないこと見出した。

この理由の詳細は明らかになっていないが、例えば、基板に付与した処理液を取り除く際に、特定金属成分がある程度の量でまとまった状態にあると除去されやすくなり、特定金属成分の含有量が少なすぎると、特定金属成分がまとまった状態になりにくく、特定金属成分が基板に付着したままになると考えられる。

このように理由により、処理液中の特定金属成分の含有量を所定範囲内にすることで、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制できたと推測される。

[0015] また、有機溶剤を主成分とする処理液を用いる場合、金属配線などの金属材料に対する腐食を抑制する観点から、通常は、原料として使用される有機溶剤などに含まれる水を極力除去することが行われる。しかしながら、本発明者らが検討したところ、水を除去しすぎると、半導体デバイスの製造時に用いられる材料（例えば、基板、絶縁膜、及びレジスト膜など）に対する処理液の濡れ性が不十分となることが明らかになった。

また、水を除去しすぎると、半導体デバイスの製造時に用いられる材料に対する処理液の濡れ性が低下して、処理液の濡れムラが生じる傾向にある。この現象の一例としては、例えばＳｉ基板に処理液を付与した場合に、処理液と、Ｓｉ基板の表面に存在する超微量のシラノール基との相互作用が生じにくくなり、濡れムラが発生する現象が挙げられる。

これにより、半導体デバイスの製造時に用いられる材料の濡れにくい部分に付着したパーティクルの除去性が低下して、半導体デバイスの欠陥を引き起こしやすくなると考えられる。

そこで、処理液中の水の含有量を所定範囲内にすることで、処理液の耐食性及び濡れ性が優れたものになり、半導体デバイスの欠陥の発生も抑制できたと推測される。

[0016] 以下において、本発明の処理液に含まれる成分及び含まれ得る成分について説明する。

[0017] ＜特定有機溶剤＞

本発明の処理液は、特定有機溶剤を含有する。特定有機溶剤とは、上記のように、エーテル類、ケトン類及びラクトン類からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤である。

特定有機溶剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0018] エーテル類とは、エーテル結合を有する有機溶剤の総称である。エーテル類としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートなどが好ましく用いられる。

上記のエーテル類の中でも、残渣改良という観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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、及び、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

エーテル類は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい

。

[0019] ケトン類とは、ケトン構造を有する有機溶剤の総称である。ケトン類としては、メチルエチルケトン（２－ブタノン）、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メチルプロピルケトン（２－ペンタノン）、メチル－ｎ－ブチルケトン（２－ヘキサノン）及びメチルイソブチルケトン（４－メチル－２－ペンタノン）などが好ましく用いられる。

上記ケトン類の中でも、半導体デバイスの欠陥の発生をより改良できるという観点から、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンが好ましく、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、及び、シクロヘキサノンがより好ましい。

ケトン類は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0020] ラクトン類とは、炭素数３～１２の脂肪族環状エステルのこという。ラクトン類としては、例えば、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン及びε－カプロラクトンなどが好ましく用いられる。

上記ラクトン類の中でも、半導体デバイスの欠陥の発生をより改良できるという観点から、γ－ブチロラクトン、及び、γ－カプロラクトンが好ましく、γ－ブチロラクトンがより好ましい。

ラクトン類は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0021] これらの有機溶剤の中でも、半導体デバイスの欠陥の発生をより低減できるという観点から、少なくとも１種のエーテル類を用いることが好ましく、２種以上のエーテル類を併用することがより好ましい。

２種以上のエーテル類を組み合わせる場合には、組み合わせるエーテル類としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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、及び、ジエチレングリコー

ルモノブチルエーテルが好ましい。

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、プロピレングリコールモノメチルエーテルと、の組み合わせ（混合溶剤）が好ましい。この場合において、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、プロピレングリコールモノメチルエーテルと、の混合割合は、１：５～５：１の範囲であることが好ましい。

[0022] ＜水＞

本発明の処理液は、水を含有する。水は、処理液に含まれる各成分（原料）に不可避的に含まれる水分であってもよいし、処理液の製造時に不可避的に含まれる水分であってもよいし、意図的に添加したものであってもよい。

処理液中の水の含有量は、１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍであり、１００質量ｐｐｂ～１０質量ｐｐｍが好ましく、１００質量ｐｐｂ～１質量ｐｐｍがより好ましい。水の含有量が１００質量ｐｐｂ以上であることで、処理液の濡れ性が良好となり、半導体デバイスの欠陥の発生も抑制できる。また、水の含有量が１００質量ｐｐｍ以下であることで、処理液の耐食性が良好となる。

処理液中の水の含有量は、カールフィッシャー水分測定法（電量滴定法）を測定原理とする装置を用いて、後述する実施例欄に記載の方法で測定される。

処理液中の水の含有量を上記範囲内にする方法の一つとしては、窒素ガスで置換されたデシケータ内に処理液を載置し、デシケータ内を陽圧で保持しながら、処理液をデシケータ内で加温する方法が挙げられる。また、後述する精製工程で挙げる方法によっても、処理液中の水を所望の範囲に調整することができる。

[0023] ＜特定金属成分＞

本発明の処理液は、特定金属成分を含有する。特定金属成分とは、上述したように、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を

含む金属成分である。

特定金属成分は、１種単独で含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。

ここで、特定金属成分は、イオン、錯化合物、金属塩及び合金など、いずれの形態であってもよい。また、特定金属成分は、粒子（パーティクル）状態であってもよい。

特定金属成分は、処理液に含まれる各成分（原料）に不可避的に含まれている金属成分であってもよいし、処理液の製造時に不可避的に含まれる金属成分であってもよいし、意図的に添加したものであってもよい。

処理液中の特定金属成分の含有量は、１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂであり、１０質量ｐｐｑ～３００質量ｐｐｔが好ましく、１０質量ｐｐｑ～１００質量ｐｐｔがより好ましく、２０質量ｐｐｔ～１００質量ｐｐｔがさらに好ましい。特定金属成分の含有量が上記範囲内にあることで、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制できる。

なお、処理液中に２種以上の特定金属成分を含有する場合において、上記特定金属成分の含有量は、２種以上の特定金属成分の含有量の合計を意味する。

[0024] 処理液中の特定金属成分の含有量は、ＩＣＰ－ＭＳ法（誘導結合プラズマ質量分析法）によって測定される。ＩＣＰ－ＭＳ法による特定金属成分の含有量の測定は、例えば、ＮｅｘＩＯＮ３５０（製品名、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）に準じた装置を用いて行うことができる。

また、処理液中の特定金属成分の含有量は、上記装置の他に、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、半導体分析用、オプション＃２００）を用いて測定できる。また、処理液中の特定金属成分の含有量は、アジレントテクノロジー社製のＡｇｉｌｅｎｔ　８９００も用いて測定できる。

ここで、ＩＣＰ－ＭＳ法では、処理液中の特定金属成分の総質量、すなわ

ち、イオン性金属（金属イオン）と非イオン性金属（粒子状の特定金属成分。すなわち金属粒子。）との合計質量（「総メタル量」ともいう。）として定量される。したがって、本発明において、単に「処理液中の特定金属成分の含有量」という場合には、上述した特定金属成分の形態に関わらず、処理液中の上記特定金属成分の総含有量（総メタル量）を指す。

[0025] 処理液中の特定金属成分は、粒子状の特定金属成分を含んでいてもよい。この場合、処理液中の粒子状の特定金属成分（金属粒子）の含有量は、１質量ｐｐｑ～１質量ｐｐｂが好ましく、１質量ｐｐｑ～３０質量ｐｐｔがより好ましく、１質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｔがさらに好ましく、２質量ｐｐｔ～１０質量ｐｐｔが特に好ましい。粒子状の特定金属成分の含有量が上記範囲内にあることで、半導体デバイスの欠陥の発生がより低減する。

ここで、最近開発されたＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法（単一粒子誘導結合プラズマ質量分析法、Single Particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）による測定によれば、溶液中に存在する金属元素の量を、金属イオン（イオン性金属）と金属粒子（非イオン性金属）とに分けて測定することが可能である。金属粒子（非イオン性金属）とは、溶液（処理液）中で溶解せず固体として存在している成分である。

処理液中の粒子状の特定金属成分（金属粒子）の含有量は、上述したＩＣＰ－ＭＳ法で挙げた装置を用いて、そのソフトウェアをＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法によるものに変更することで測定される。すなわち、ＩＣＰ－ＭＳ法とＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法とでは、データ分析のみが異なり、同一の装置を用いて行われる。

また、上記装置によれば、特定金属成分の総含有量のみならず、特定金属成分を構成する金属元素の種類毎の含有量も測定できる。

処理液中の特定金属成分の含有量を上記範囲内にする方法については、後述する。

[0026] ＜アルケン類＞

有機溶剤がエーテル類を含む場合には、処理液は、さらにアルケン類を含

有してもよい。アルケン類は、上述した有機溶剤のうちエーテル類を製造する際の副生成物として、エーテル類に混入していることがある。そのため、有機溶剤としてエーテル類を使用した際に、エーテル類に混入したアルケン類が処理液に含まれる場合がある。

アルケン類としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘプテン、オクテン、ノネン及びデセンなどが挙げられる。アルケン類は、１種単独で含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

処理液中にアルケン類が含有される場合には、処理液中のアルケン類の含有量は、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂが好ましく、０．１質量ｐｐｂ～１０質量ｐｐｂがより好ましい。アルケン類の含有量が上記範囲内にあることで、金属成分とアルケン類との相互作用を抑制でき、処理液の性能がより良好に発揮される。

なお、処理液中に２種以上のアルケン類が含有される場合において、上記アルケン類の含有量は、２種以上のアルケン類の含有量の合計を意味する。

処理液中のアルケン類の含有量は、ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）によって測定できる。

なお、処理液中のアルケン類の含有量を上記範囲内にする方法については、後述する。

[0027] ＜酸成分＞

有機溶剤がラクトン類を含む場合には、処理液は、さらに無機酸及び有機酸から選択される少なくとも１種の酸成分を含有してもよい。

酸成分は、上述した有機溶剤のうちラクトン類を製造する際の酸触媒として用いられるため、ラクトン類に混入していることがある。そのため、有機溶剤としてラクトン類を使用した際に、ラクトン類に混入した酸成分が処理液に含まれる場合がある。

酸成分としては、無機酸及び有機酸から選択される少なくとも１種が挙げられる。無機酸としては、これに限定されないが、例えば、塩酸、リン酸、硫酸及び過塩素酸などが挙げられる。有機酸としては、これに限定されない

が、例えば、ギ酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸及びｐ－トルエンスルホン酸などが挙げられる。

処理液中に酸成分が含有される場合には、処理液中の酸成分の含有量は、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂが好ましく、０．１質量ｐｐｂ～１０質量ｐｐｂがより好ましく、０．１質量ｐｐｂ～１質量ｐｐｂがさらに好ましい。酸成分の含有量が上記範囲内にあることで、金属成分と酸成分との相互作用を抑制でき、処理液の性能がより良好に発揮される。

なお、処理液中に２種以上の酸成分が含有される場合において、上記酸成分の含有量は、２種以上の酸成分の含有量の合計を意味する。

処理液中の酸成分の含有量は、中和滴定法により測定される。中和滴定法による測定は、具体的には、電位差自動滴定装置（製品名「ＭＫＡ－６１０」、京都電子工業社製）を用いて測定される。

なお、処理液中の酸成分の含有量を上記範囲内にする方法については、電気脱イオン、及び、後述する精製工程における蒸留処理を繰り返すことが挙げられる。

[0028] ＜他の成分＞

本発明の処理液は、その用途に応じて、上記以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を含有してもよい。他の添加剤としては、例えば、界面活性剤、消泡剤、及び、キレート剤などが挙げられる。

[0029] ＜粗大粒子＞

本発明の処理液は、粗大粒子を実質的に含まないことが好ましい。

粗大粒子とは、例えば、粒子の形状を球体とみなした場合において、直径０．２μｍ以上の粒子を指す。また、粗大粒子を実質的に含まないとは、光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を用いた処理液の測定を行った際に、処理液１ｍＬ中の０．２μｍ以上の粒子が１０個以下であることをいう。

なお、処理液に含まれる粗大粒子とは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子や、処理液の調製中に汚染物として

持ち込まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子などであり、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。

処理液中に存在する粗大粒子の量は、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することができる。

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処理が挙げられる。

[0030] ＜有機不純物＞

本発明の処理液は、有機不純物を含有する場合があるが、半導体デバイスの欠陥の発生をより抑制できる観点等から、処理液中の有機不純物の含有量は、１０質量ｐｐｂ～０．５質量％が好ましい。

ここで、有機不純物とは、有機溶剤以外の有機物のことをいう。具体的には、有機不純物としては、有機溶剤の製造時に使用する安定化剤及び未反応の原料、有機溶剤の製造時に生じる構造異性体及び副生成物、ならびに、有機溶剤の製造時に使用する製造装置を構成する部材などからの溶出物（例えば、Ｏリングなどのゴム部材から溶出した可塑剤）などが挙げられる。このように、有機不純物の定義には、上述したアルケン類が含まれる。

なお、有機不純物の含有量の測定には、ガスクロマトグラフ質量分析計（製品名「ＧＣＭＳ－２０２０」、島津製作所社製）を用いることができる。また、有機不純物が高分子量化合物の場合には、これに制限されないが、Ｐｙ－ＱＴＯＦ／ＭＳ（パイロライザー四重極飛行時間型質量分析）、Ｐｙ－ＩＴ／ＭＳ（パイロライザーイオントラップ型質量分析）、Ｐｙ－Ｓｅｃｔｏｒ／ＭＳ（パイロライザー磁場型質量分析）、Ｐｙ－ＦＴＩＣＲ／ＭＳ（パイロライザーフーリエ変換イオンサイクロトロン型質量分析）、Ｐｙ－Ｑ／ＭＳ（パイロライザー四重極型質量分析）、及び、Ｐｙ－ＩＴ－ＴＯＦ／ＭＳ（パイロライザーイオントラップ飛行時間型質量分析）等の手法で、分解物から構造の同定及び濃度の定量をしてもよい。例えば、Ｐｙ－ＱＴＯＦ／ＭＳには、島津製作所社製等の装置を用いることができる。

有機不純物の除去方法としては、例えば、後述する有機不純物吸着フィルタを用いた処理が挙げられる。

[0031] ［処理液の製造方法］

本発明の処理液は、金属成分及び水の含有量を所望の範囲内にするために、以下の精製工程を実施することにより得られる。

[0032] ＜精製工程＞

精製工程とは、各成分の製造時及び各成分の混合時に混入する成分（例えば、上記金属成分、水、アルケン類及び酸成分など）が、上述した所望の含有量になるように精製する工程である。

精製工程は、いずれのタイミングで実施されてもよい。精製工程としては、例えば、以下の精製処理Ｉ～ＩＶが挙げられる。

すなわち、精製処理Ｉは、処理液の製造に使用する成分（例えば、特定有機溶剤など）の製造前において、原材料（例えば、特定有機溶剤の製造に使用される原材料）に対して精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＩは、処理液の製造に使用する成分（例えば、特定有機溶剤など）の製造時及び／又は製造後に、これの精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＩＩは、処理液の製造時において、２種以上の成分（例えば、２種以上の特定有機溶剤）を混合する前に、成分毎に精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＶは、処理液の製造時において、２種以上の成分（例えば、２種以上の特定有機溶剤）を混合した後に、混合物の精製を行う処理である。

処理液の製造時に２種以上の成分を用いる場合には、上記精製処理Ｉ～ＩＶのうち、少なくとも精製処理ＩＩＩ及び精製処理ＩＶの両方を行うことが好ましく、少なくとも精製処理Ｉ、精製処理ＩＩＩ及び精製処理ＩＶの全てを行うことがより好ましく、精製処理Ｉ～精製処理ＩＶの全てを行うことがさらに好ましい。

精製処理Ｉ～ＩＶは、それぞれ、１回のみ実施されてもよいし、２回以上

実施されてもよい。

[0033] 処理液の製造時に使用する成分（例えば、特定有機溶剤）、及び、処理液の製造時に使用する成分（例えば、特定有機溶剤）の原材料として、高純度グレード品（特に、特定金属成分、水、アルケン類及び酸成分などの含有量が少ないもの）を購入し、さらに、それらに対して上述した精製処理を行って使用することができる。

[0034] 以下において、精製工程の一例を示す。以下の説明においては、精製工程における精製対象（すなわち、処理液の製造に使用する各成分、処理液の製造に使用される各成分を混合して得られる混合液など）を、単に「被精製液」と総称する。

精製工程の一例として、被精製液のイオン交換処理を行う第１イオン交換処理、第１イオン交換処理後の被精製液の脱水を行う脱水処理、脱水処理後の被精製液の蒸留を行う蒸留処理、及び、蒸留処理後の被精製液のイオン交換処理を行う第２イオン交換処理、をこの順に実施する態様が挙げられる。

[0035] 第１イオン交換処理によれば、被精製液中のイオン成分（例えば、金属成分など）を除去することができる。

第１イオン交換処理では、イオン交換樹脂などの第１イオン交換手段が用いられる。イオン交換樹脂としては、カチオン交換樹脂もしくはアニオン交換樹脂を単床で設けたもの、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床で設けたもの、又は、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを混床で設けたものいずれであってもよい。イオン交換樹脂としては、三菱ケミカル株式会社製のダイヤイオン（商品名）シリーズなどが挙げられる。

また、イオン交換樹脂としては、イオン交換樹脂からの水分溶出を低減させるために、極力水分を含まない乾燥樹脂を使用することが好ましい。このような乾燥樹脂としては、市販品を用いることができ、オルガノ社製の１５ＪＳ－ＨＧ・ＤＲＹ（商品名、乾燥カチオン交換樹脂、水分２％以下）、及び、ＭＳＰＳ２－１・ＤＲＹ（商品名、混床樹脂、水分１０％以下）などが挙げられる。

[0036] 脱水処理によれば、被精製液中の水を除去できる。また、脱水処理において後述するゼオライト（特に、ユニオン昭和社製のモレキュラーシーブ（商品名）など）を使用した場合には、オレフィン類も除去可能である。

脱水処理に使用される脱水手段としては、脱水膜、被精製液に不溶である水吸着剤、乾燥した不活性ガスを用いたばっ気置換装置、及び、加熱又は真空加熱装置などが挙げられる。

脱水膜を用いる場合には、浸透気化（ＰＶ）あるいは蒸気透過（ＶＰ）による膜脱水を行う。脱水膜は、例えば、透水性膜モジュールとして構成されるものである。脱水膜としては、ポリイミド系、セルロース系及びポリビニルアルコール系等の高分子系又はゼオライト等の無機系の素材からなる膜を用いることができる。

水吸着剤は、被精製液に添加して用いられる。水吸着剤としては、ゼオライト、５酸化２リン、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、無水塩化亜鉛、発煙硫酸及びソーダ石灰などが挙げられる。

[0037] 蒸留処理によれば、脱水膜から溶出した不純物、第１イオン交換処理では除去しにくい被精製液中の金属成分、微粒子（金属成分が微粒子である場合には、これも含む）、及び、被精製液中の水を除去できる。

蒸留手段は、例えば、単段の蒸留装置によって構成される。蒸留処理によって蒸留装置内などで不純物が濃縮するが、この濃縮された不純物の一部が流出することを防ぐために、蒸留手段には、不純物が濃縮されている液の一部を定期的に、又は、定常的に外部に排出する手段を設けることが好ましい。

[0038] 第２イオン交換処理によれば、蒸留装置内で蓄積した不純物が流出した場合にこれを除去できたり、送液ラインとして利用されるステンレス鋼（ＳＵＳ）などの配管からの溶出物を除去できる。

第２イオン交換手段としては、塔状の容器内にイオン交換樹脂を充填したもの、及び、イオン吸着膜が挙げられ、高流速での処理が可能である点からイオン吸着膜が好ましい。イオン吸着膜としては、ネオセプタ（商品名、ア

ストム社製）が挙げられる。

[0039] 上述した各処理は、密閉状態でかつ、被精製液に水の混入する可能性が低い不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

また、各処理は、水分の混入を極力抑えるために、露点温度が－７０℃以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。－７０℃以下の不活性ガス雰囲気下では、気相中の水分濃度が２質量ｐｐｍ以下であるため、処理液（被精製液）中に水分が混入する可能性が低くなるためである。

[0040] 精製工程としては、上記の処理の他に、国際公開第ＷＯ２０１２／０４３４９６号に記載されている、炭化ケイ素を用いた金属成分の吸着精製処理などが挙げられる。

[0041] このような各処理を得て得られた被精製液を、本発明の処理液の製造に使用したり、本発明の処理液そのものとして使用できる。

なお、上述した精製工程の一例として、各処理が全て行われる場合を示したが、これに限定されず、上記各処理を単独で行ってもよいし、上記処理を複数組み合わせて行ってもよい。また、上記各処理は、１回行われてもよいし、複数回行われてもよい。

[0042] 上記精製工程以外に、処理液に含まれる金属成分及び水の含有量を所望の範囲内にする方法としては、処理液の製造に使用する原料を収容する「容器」として、後述する本発明の処理液を収容する収容容器に関して説明するような、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、処理液の製造時の「配管」などからメタル分が溶出しないように、配管内壁にフッ素系樹脂のライニングを施すなどの方法も挙げられる。

[0043] ＜製造装置＞

図１は、本発明の処理液の製造方法に用いることができる製造装置の一形態を表す概略図である。製造装置１００は、タンク１０１を備え、タンク１０１は後述する洗浄液、及び／又は、有機溶剤を供給するための供給口１０２を備える。製造装置１００は、ろ過装置１０５を備え、タンク１０１とろ過装置１０５とは、供給管路１０９で連結され、タンク１０１とろ過装置１

０５との間で流体（洗浄液、有機溶剤、及び、処理液等）を移送できる。供給管路１０９には、弁１０３、及び、ポンプ１０４が配置されている。

図１において、製造装置１００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備えるが、本発明の処理液の製造方法に用いられる製造装置としては、これに制限されない。例えば、製造装置は、ろ過装置１０５に加えて、さらにろ過装置を１つ以上備えていてもよい。この場合、ろ過装置１０５以外のろ過装置の設置位置は、特に限定されない。

[0044] 製造装置１００において、供給口１０２から供給された流体は、弁１０３、及び、ポンプ１０４を経てろ過装置１０５に流入する。ろ過装置１０５から排出された流体は、循環管路１１０を経て、タンク１０１に収容される。

製造装置１００は、循環管路１１０に処理液を排出する排出部１１１を備える。排出部１１１は、弁１０７と、容器１０８を備え、循環管路に設けられた弁１０６と、上記弁１０７の切り替えによって、製造された処理液を容器１０８に収容できる。また、弁１０７には切り替え可能な管路１１３が接続されており、この管路１１３を経て循環洗浄後の洗浄液を製造装置１００外へと排出できる。循環洗浄後の洗浄液には、不純物等が含有されている場合があり、洗浄液を装置外へ排出する管路１１３を備える製造装置１００によれば、容器１０８の充填部分等を汚染することがなく、より優れた欠陥抑制性能を有する処理液を得ることができる。

[0045] さらに、製造装置１００は、循環管路１１０に、洗浄液モニタリング部１１２を備える。図１において、製造装置１００は、循環管路１１０に洗浄液モニタリング部１１２を備えるが、本発明の処理液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部１１２は、供給管路１０９に備えられていてもよいし、供給管路１０９と循環管路１１０に備えられていてもよい。なお、製造装置１００において、洗浄液モニタリング部１１２は、循環管路１１０中に直接備えられているが、本発明の処理液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部１１２は、管路中に備えられた図示しない流

体の一時収容タンク（タンク１０１とは異なる。）に備えられていてもよい。

[0046] 図２は、本発明の処理液の製造方法に用いることができる製造装置の他の形態を表す概略図である。製造装置２００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備え、更に、タンク１０１と管路２０２、管路２０４、及び、管路２０３で接続され、上記各管路を通じてタンク１０１との間で流体を移送できるように配置された蒸留塔２０１を備える。また、一方で、本発明の処理液の製造方法に用いることができる製造装置としては、ろ過装置１０５、及び／又は、蒸留塔２０１を必ずしも備えていなくてもよいし、一方で、更に、管路２０３で蒸留塔２０１と接続された反応容器等を備えていてもよい。

[0047] 製造装置２００において、管路２０３を経て蒸留塔２０１に供給された流体は、蒸留塔２０１で蒸留される。蒸留された流体は管路２０２を経て、タンク１０１に収容される。供給管路１０９には、弁１０３、及び、弁２０６が備えられ、管路２０４に備えられた弁２０５との切り替えによって、タンク１０１から排出された流体を、ろ過装置１０５に流入できるようになっている。

また、製造装置２００においては、タンク１０１から排出された流体を再び蒸留塔２０１に流入することもできる。その場合、上記の弁１０３、弁２０６、及び、弁２０５の切り替えによって、管路２０４から、弁２０７、及び、管路２０３を経て流体が蒸留塔２０１に流入する。

[0048] 製造装置２００は、ろ過装置１０５に加えて、さらに１つ以上のろ過装置（図示せず）を備えていてもよい。この場合、ろ過装置１０５以外のろ過装置の設置位置は、特に限定されないが、例えば管路２０３の上流側に設置できる。

製造装置２００が管路２０３の上流側に２つのろ過装置を有する場合について詳述する。

まず、流体は、管路２０３の上流側に配置された第１ろ過装置（例えば、第１イオン交換手段。図示せず。）に供給される。次に、第１ろ過装置から

流出した流体は、管路２０３の上流側であって、第１ろ過装置の下流側に設置された第２ろ過装置（例えば、脱水手段。図示せず。）に供給される。次に、第２ろ過装置から流出した流体は、管路２０３を経て蒸留塔２０１に供給される。蒸留塔２０１で蒸留された流体は、上述したように、タンク１０１を経て、ろ過装置１０５（例えば、第２イオン交換手段）に供給される。このようにして、本発明の処理液を得ることができる。

なお、ろ過装置１０５に供給された流体は、タンク１０１、管路２０４及び図示しない管路を経て、第１ろ過装置の上流側に供給されてもよいし、第１ろ過装置の下流側であって、第２ろ過装置の上流側に供給されてもよい。

また、第１ろ過装置から流出した流体が、第２ろ過装置に供給される例を示したが、これに限定されない。例えば、第１ろ過装置から流出した流体は、図示しない管路及び弁等を利用して、第１ろ過装置に再度供給されてもよい。同様に、第２ろ過装置から流出した流体が、蒸留塔２０１に供給される例を示したが、第２ろ過装置から流出した流体が、図示しない管路及び弁等を利用して、第２ろ過装置に再度供給されてもよい。

[0049] 製造装置の接液部（接液部の定義については後述する。）の材料としては特に制限されないが、より優れた欠陥抑制性能を有する処理液が得られる点で、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群から選択される少なくとも１種から形成されることが好ましい。なお、本明細書において、「接液部」とは、流体が接する可能性がある部位（例えば、タンク内面、及び、管路内面等）で、かつ、その表面から厚み１００ｎｍの領域を意図する。

[0050] 上記非金属材料としては、特に限定されないが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、及びパーフルオロ樹脂などのフッ素含有樹脂材料であることが好ましく、金属原子の溶出が少ない観点からフッ素含有樹脂であることが好ましい。

[0051] フッ素含有樹脂としては、パーフルオロ樹脂などが挙げられ、四フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニル

エーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニル樹脂（ＰＶＦ）等を挙げることができる。

特に好ましいフッ素含有樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

[0052] 上記金属材料としては、特に制限されず、公知の材料を用いることができる。

金属材料としては、例えば、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料が挙げられ、なかでも、３０質量％以上がより好ましい。金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値としては特に制限されないが、一般に９０質量％以下が好ましい。

金属材料としては例えば、ステンレス鋼、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼、及びニッケル－クロム合金等が挙げられる。

[0053] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を用いることができる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use Stainless）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0054] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロム合金を用いることができる。なかでも、ニッケル含有量が４０～７５質量

％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケル－クロム合金が好ましい。

ニッケル－クロム合金としては、例えば、ハステロイ（商品名、以下同じ。）、モネル（商品名、以下同じ）、及びインコネル（商品名、以下同じ）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、ハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

また、ニッケル－クロム合金は、必要に応じて、上記した合金の他に、更に、ホウ素、ケイ素、タングステン、モリブデン、銅、及びコバルト等を含有していてもよい。

[0055] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の００１１～００１４段落、及び、特開２００８－２６４９２９号公報の００３６～００４２段落等に記載された方法を用いることができる。

[0056] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、接液部が電解研磨された金属材料から形成された蒸留塔からは、有機溶剤中に金属原子を含有する金属不純物が流出しにくいため、不純物含有量が低減された蒸留済みの有機溶剤を得ることができるものと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていてもよい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸がより小さくなりやすい点で、＃４００以下が好ましい。なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

[0057] より優れた欠陥抑制性能を有する処理液が得られる点で、接液部は電解研磨されたステンレス鋼から形成されることが好ましい。特に、製造装置がタンクを備える場合、タンクの接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成

されることがより好ましい。接液部におけるＦｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比（以下、「Ｃｒ／Ｆｅ」ともいう。）としては特に制限されないが、一般に、０．５～４が好ましく、なかでも、処理液中に金属不純物、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい点で、０．５を超え、３．５未満がより好ましく、０．７以上、３．０以下がより好ましい。Ｃｒ／Ｆｅが０．５を超えると、タンク内からの金属溶出を抑えることができ、Ｃｒ／Ｆｅが３．５未満だとパーティクルの原因となる接液部のはがれ等が起きにくい。

上記金属材料中のＣｒ／Ｆｅを調整する方法としては特に制限されず、金属材料中のＣｒ原子の含有量を調整する方法、及び、電解研磨により、研磨表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くする方法等が挙げられる。

[0058] 金属材料は皮膜技術を適用されていてもよい。

皮膜技術には、金属被覆（各種メッキ）、無機被覆（各種化成処理、ガラス、コンクリート、又は、セラミックスなど）及び有機被覆（さび止め油、塗料、ゴム、又は、プラスチックス）の３種に大別されている。

好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック及びライニング剤による表面処理等が挙げられる。

中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、エステル（高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル）などの腐食抑制剤、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチオレンジアミン三酢酸及びジエチレントリアミン五酢酸などのキレート化合物、ならびに、フッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

[0059] 上記製造装置のろ過装置が有するろ過部材としては、特に制限されないが、上述した第１イオン交換手段（例えば、イオン交換樹脂）、上述した脱水

手段（例えば、脱水膜及び水吸着材）、及び、上述した第２イオン交換手段（例えば、イオン交換樹脂及びイオン吸着膜）が挙げられ、これらを２種以上組み合わせたものであってもよい。また、ろ過部材には、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材からなる群から選択される少なくとも１種を用いてもよい。

なお、金属イオン吸着部材は、第１イオン交換手段及び第２イオン交換手段として用いてもよい。

[0060]（除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ）

除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタは、処理液の原料となる有機溶剤等から、直径２０ｎｍ以上の粒子を効率的に除去する機能を有する。

なお、フィルタの除粒子径としては、１～１５ｎｍが好ましく、１～１２ｎｍがより好ましい。除粒子径が１５ｎｍ以下だと、より微細な粒子を除去でき、除粒子径が１ｎｍ以上だと、ろ過効率が向上する。

ここで、除粒子径とは、フィルタが除去可能な粒子の最小サイズを意味する。例えば、フィルタの除粒子径が２０ｎｍである場合には、直径２０ｎｍ以上の粒子を除去可能である。

フィルタの材質としては、例えば、６－ナイロン、及び６、６－ナイロンなどのナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、並びに、フッ素樹脂等が挙げられる。ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドは、カルボキシ基、塩型カルボキシ基及びＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを有するものであってもよい。耐溶剤性については、フッ素樹脂、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドが優れる。また、金属イオンを吸着する観点からは、６－ナイロン、及び６、６－ナイロンなどのナイロンが特に好ましい。

[0061] ろ過装置は、上記フィルタを複数含有してもよい。ろ過装置がフィルタを複数含有する場合、更に、他方のフィルタとしては、特に制限されないが、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密ろ過膜）が好ましい。被精製物中に、コロイド化した不純物、

特に鉄又はアルミニウムのような金属原子を含有するコロイド化した不純物以外にも微粒子が存在する場合には、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密ろ過膜）を用いてろ過する前に、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密ろ過膜）を用いて被精製物のろ過を実施することで、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密ろ過膜）のろ過効率が向上し、粒子の除去性能がより向上する。

また、ろ過装置は、後述の「フィルタリング」の項で説明するフィルタを有していてもよく、上記「除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ」が後述する「フィルタリング」の項で説明するフィルタを兼ねてもよい。

[0062]（金属イオン吸着フィルタ）

金属イオン吸着フィルタとしては、特に制限されず、公知の金属イオン吸着フィルタが挙げられる。

なかでも、金属イオン吸着フィルタとしては、イオン交換可能なフィルタが好ましい。ここで、吸着対象となる金属イオンは、半導体デバイスの欠陥の原因になりやすいという点から、上記特定金属成分が好ましい。

金属イオン吸着フィルタは、金属イオンの吸着性能が向上するという観点から、表面に酸基を含有することが好ましい。酸基としては、スルホ基、及び、カルボキシ基等が挙げられる。

金属イオン吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、セルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。金属イオンを吸着する効率の観点からは、ナイロンが特に好ましい。

[0063] また、金属イオン吸着フィルタは、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドを含有する材質で構成されていてもよい。上記金属イオン吸着フィルタとしては、例えば、特開２０１６－１５５１２１号公報（ＪＰ　２０１６－１５５１２１）に記載されているポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜が挙げられる。

上記ポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜は、カルボキシ基、塩型カルボキシ基、及び、－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを含有するものであってもよい。金属イオン吸着フィルタが、フッ素樹脂、ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドからなると、より優れた耐溶剤性を有する。

[0064]（有機不純物吸着フィルタ）

ろ過装置は、有機不純物吸着フィルタを更に有してもよい。

有機不純物吸着フィルタとしては特に制限されず、公知の有機不純物吸着フィルタが挙げられる。

なかでも、有機不純物吸着フィルタとしては、有機不純物の吸着性能が向上する点で、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有すること（言い換えれば、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格によって表面が修飾されていること）が好ましい。有機不純物と相互作用可能な有機物骨格としては、例えば、有機不純物と反応して有機不純物を有機不純物吸着フィルタに捕捉できるような化学構造が挙げられる。より具体的には、有機不純物としてｎ－長鎖アルキルアルコール（有機溶剤として１－長鎖アルキルアルコールを用いた場合の構造異性体）を含む場合には、有機物骨格としては、アルキル基が挙げられる。また、有機不純物としてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含む場合には、有機物骨格としてはフェニル基が挙げられる。

有機不純物吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、活性炭を担持したセルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。

また、有機不純物吸着フィルタには、特開２００２－２７３１２３号公報及び特開２０１３－１５０９７９号公報に記載の活性炭を不織布に固着したフィルタも使用できる。

[0065] 有機不純物吸着フィルタとしては、上記で示した化学吸着（有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有する有機不純物吸着フィルタを用いた

吸着）以外に、物理的な吸着方法も適用できる。

例えば、有機不純物としてＢＨＴを含む場合、ＢＨＴの構造は１０オングストローム（＝１ｎｍ）よりも大きい。そのため、孔径が１ｎｍの有機不純物吸着フィルタを用いることで、ＢＨＴはフィルタの孔を通過できない。つまり、ＢＨＴは、フィルタによって物理的に捕捉されるので、被精製物中から除去される。このように、有機不純物の除去は、化学的な相互作用だけでなく物理的な除去方法を適用することでも可能である。

[0066] 本発明の処理液は、洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程を経て得られたものであってもよい。図１の例において、製造装置を洗浄する工程は、洗浄液をタンク１０１の供給口１０２から供給することで実施される。洗浄液の供給量としては特に制限されないが、タンク１０１の接液部を十分に洗浄できる程度の量が好ましく、供給する洗浄液の容量としては、タンク１０１の容量に対して３０体積％以上が好ましい。洗浄液を供給口１０２から供給する際、弁１０３は閉じていても開いていてもいいが、タンク１０１をより洗浄しやすい点で、洗浄液を供給口１０２から供給する際には、弁１０３を閉じることが好ましい。

[0067] タンク１０１に供給された洗浄液は、直ちに製造装置内を移送してもよいし、タンク１０１内を洗浄してから、製造装置内を（例えば、供給管路１０９を通じて）移送してもよい。洗浄液を用いてタンク１０１内を洗浄する方法としては特に制限されないが、例えば、タンク１０１が備える、図示しない撹拌翼を回転させて洗浄する方法が挙げられる。洗浄液を用いてタンクを洗浄する時間としては特に制限されず、タンク１０１の接液部の材料、製造する処理液の種類、及び、コンタミネーションの可能性等に応じて適宜選択すればよい。一般に、０．１秒～４８時間程度が好ましい。なお、タンク１０１のみを洗浄する場合、例えば、タンク底部に設けられた図示しない排出口から、洗浄後の洗浄液を排出してもよい。

[0068] 洗浄液を用いて製造装置１００の供給管路１０９等を洗浄する方法としては、特に制限されないが、弁１０３、及び、弁１０６を開き、弁１０７を閉

じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、洗浄液を供給管路１０９、及び、循環管路１１０を通じて製造装置内で循環させる方法（以下、「循環洗浄」ともいう。）が好ましい。上記のようにすることで、洗浄液を移送しながら、タンク１０１、ろ過装置１０５、及び、供給管路１０９等の接液部に付着した異物等を洗浄液により効率的に分散させ、及び／又は、より効率的に溶解させることができる。

[0069] 特に、製造装置がろ過装置を備える場合、洗浄方法としては、循環洗浄がより好ましい。循環洗浄の例を図１を用いて説明する。まず、タンク１０１から弁１０３を経て製造装置内へ供給された洗浄液は、供給管路１０９を通って（ろ過装置１０５、循環管路１１０、及び、弁１０６を経て）再びタンク１０１へ戻る（循環する）。このとき、洗浄液は、ろ過装置１０５でろ過され、洗浄液に溶解、及び、分散する粒子等が除去され、より洗浄効果を高めることができる。

[0070] 洗浄方法の他の形態としては、例えば、弁１０３、及び、弁１０７を開き、弁１０６を閉じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、タンク１０１の供給口１０２から製造装置内に供給した洗浄液を、弁１０３、及び、ポンプ１０４を通じて、ろ過装置１０５に流入させ、その後、洗浄液を循環させずに弁１０７を経て製造装置外へと排出する方法（本明細書において、以下この方法を「バッチ洗浄」ともいう。）を用いてもよい。この場合、洗浄液は、上記のように、一定量を断続的に製造装置内に供給してもよいし、連続的に製造装置内に供給してもよい。

[0071]（洗浄液）

製造装置を洗浄する場合に用いられる洗浄液としては、特に制限されず、公知の洗浄液を用いることができる。

洗浄液としては、例えば、水、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭

素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等が挙げられる。

また、洗浄液としては、例えば、特開２０１６－５７６１４号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のものを用いてもよい。

[0072] 洗浄液としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、シクロペンタン（ＣｙＰｅ）、シクロペンタノン（ＣｙＰｎ）、酢酸ブチル（ｎＢＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、シクロヘキサノン（ＣｙＨｅ）、乳酸エチル（ＥＬ）、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル（ＨＢＭ）、シクロペンタノンジメチルアセタール（ＤＢＣＰＮ）、γ－ブチロラクトン（γＢＬ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、酢酸イソアミル（ｉＡＡ）、２－プロパノール（ＩＰＡ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、及び、４－メチル－２－ペンタノール（ＭＩＢＣ）からなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｅ、γＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｅ、γＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種からなることが更に好ましい。

なお、洗浄液は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0073] 上記以外にも、洗浄液としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシプロパノール、及び、エトキシプロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン系；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル

系；酢酸エチル、及び、エチルセロソルブアセテート等のエステル系；ベンゼン、トルエン、及び、キシレン等芳香族化合物；ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、及び、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素；等が挙げられる。

[0074] ［キット］

本発明の処理液は、他の原料を別途添加するキットとしてもよい。この場合、使用の際に別途添加する他の原料として、有機溶剤、及び、用途に応じて他の化合物を混合して使用することができる。本発明の効果が顕著に得られる観点から、この際に使用され得る有機溶剤は、これに含まれる金属成分及び水の各含有量が、上述した本発明の特定の値の範囲であると、本発明所望の効果が顕著に得られる。

[0075] ［容器（収容容器）］

本発明の処理液は、（キットであるか否かに関わらず）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、そして使用することができる。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、不純物の溶出が少ないものが好ましい。

使用可能な容器としては、アイセロ化学（株）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」などが挙げられるが、これらに限定されない。

容器の内壁（すなわち、処理液と接触する接液部）は、非金属材料（例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリエチレン－ポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂、ならびに、これとは異なる樹脂）、又は、ステンレス、ハステロイ、インコネル及びモネルなど、防錆及び金属溶出防止処理が施された金属材料から形成されるのが好ましい。

[0076] 上記の異なる樹脂としては、フッ素系樹脂（パーフルオロ樹脂）を好ましく用いることができる。このように、内壁がフッ素系樹脂である容器を用いることで、内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又は、ポリエ

チレン－ポリプロピレン樹脂である容器を用いる場合と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

フッ素系樹脂の具体例としては、上述した製造装置の接液部で述べた「フッ素含有樹脂」が挙げられる。

このような内壁がフッ素系樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁等、国際公開第２００４／０１６５２６号パンフレットの第３頁等、及び、国際公開第９９／４６３０９号パンフレットの第９頁及び１６頁等に記載の容器も用いることができる。なお、非金属材料の内壁とする場合、処理液中への非金属材料の溶出が抑制されているのが好ましい。

[0077] また、容器の内壁には、上述したフッ素系樹脂の他に、石英及び電解研磨された金属材料（すなわち、電解研磨済みの金属材料）も好ましく用いられる。このような内壁の容器を用いた場合、特定金属成分及び／又は有機不純物が、容器内で保管される処理液中により溶出しにくい。

上記電解研磨された金属材料の製造に用いられる金属材料は、クロム及びニッケルからなる群から選択される少なくとも１種を含有し、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料であることが好ましく、例えばステンレス鋼、及びニッケル－クロム合金等が挙げられる。

金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計は、金属材料全質量に対して２５質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましい。

なお、金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値としては特に制限されないが、一般的に９０質量％以下が好ましい。

[0078] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を用いることができる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use S

tainless）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0079] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロム合金を用いることができる。なかでも、ニッケル含有量が４０～７５質量％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケル－クロム合金が好ましい。

ニッケル－クロム合金としては、例えば、例えば、ハステロイ（商品名、以下同じ。）、モネル（商品名、以下同じ）、及びインコネル（商品名、以下同じ）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、ハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

また、ニッケル－クロム合金は、必要に応じて、上記した合金の他に、更に、ホウ素、ケイ素、タングステン、モリブデン、銅、及びコバルト等を含有していてもよい。

[0080] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の段落［００１１］－［００１４］、及び特開２００８－２６４９２９号公報の段落［００３６］－［００４２］等に記載された方法を用いることができる。

[0081] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、電解研磨された金属材料で被覆された内壁からは、処理液中に金属成分が流出しにくいため、特定金属成分が低減された半導体用処理液を得ることができるものと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていることが好ましい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸が

より小さくなりやすい点で、＃４００以下が好ましい。

なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

また、金属材料は、研磨砥粒のサイズなどの番手を変えて行われる複数段階のバフ研磨、酸洗浄、及び磁性流体研磨などを、１又は２以上組み合わせて処理されたものであってもよい。

[0082] 本発明においては、上記容器と、この容器内に収容された上記処理液と、を有するものを、処理液収容体という場合がある。

[0083] これらの容器は、充填前に容器内部を洗浄することが好ましい。洗浄に使用される液体に含まれる金属成分は、上記処理液における金属成分の含有量の範囲内であることが好ましい。液体は、用途に応じて適宜選択すればよいが、他の有機溶剤を精製して金属成分の含有量を上記処理液と同様の範囲内にしたもの、本発明の処理液そのもの、本発明の処理液を希釈したもの、又は、本発明の処理液に添加している成分の少なくとも１種を含む液体であると、本発明の効果が顕著に得られる。

容器は、処理液を収容前にその内部が洗浄されることが好ましい。洗浄に用いる液体としては、上記洗浄液、上記処理液そのもの、又は、上記処理液を希釈したものが好ましい。

また、容器を洗浄する前に各種容器のふたを酸や有機溶剤で洗浄するなどして、ふたに付着している異物の除去をすれば、ふたからの異物混入を防げるので好ましい。

本発明の処理液は、製造後にガロン瓶やコート瓶などの容器にボトリングし、輸送、保管されてもよい。ガロン瓶はガラス材料を使用したものであってもそれ以外であってもよい。

[0084] 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９９．９９９９５体積%以上の不活性ガス（チッソ、又はアルゴンなど）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、保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から２０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0085] ［クリーンルーム］

本発明の処理液の製造、収容容器の開封及び／又は洗浄、処理液の充填などを含めた取り扱い、処理分析、及び、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、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を満たすことがさらに好ましい。

[0086] ＜フィルタリング＞

本発明の処理液は、金属成分及び水の含有量を所望の範囲内にしたり、異物及び粗大粒子などを除去したりするために、フィルタリングされたものであることが好ましい。

フィルタリングに使用されるフィルタは、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限定されることなく用いることができる。フィルタを構成する材料としては、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、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、超高分子量を含む）等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミド系樹脂、ＰＴＦＥ、及び、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましく、これらの素材により形成されたフィルタを使用することで、残渣欠陥やパーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、本願発明の特定金属成分の量をより効率的に減らすことができる。

[0087] フィルタの臨界表面張力として、下限値としては７０ｍＮ／ｍ以上が好ましく。上限値としては、９５ｍＮ／ｍ以下が好ましい。特に、フィルタの臨界表面張力は、７５ｍＮ／ｍ以上８５ｍＮ／ｍ以下が好ましい。

なお、臨界表面張力の値は、製造メーカーの公称値である。臨界表面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、残渣欠陥やパーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、本願発明の特定

金属成分の量をより効率的に減らすことができる。

[0088] フィルタの孔径は、０．００１～１．０μｍ程度が好ましく、０．０２～０．５μｍ程度がより好ましく、０．０１～０．１μｍ程度がさらに好ましいで。フィルタの孔径を上記範囲とすることで、ろ過詰まりを抑えつつ、処理液に含まれる微細な異物を確実に除去することが可能となる。

さらに、本願発明の特定金属成分の量を低減する観点からは、フィルタの孔径を０．０５μｍ以下とすることが好ましい。特定金属成分の量を調整する場合のフィルタの孔径としては、０．００５μｍ以上０．０４μｍ以下がより好ましく、０．０１μｍ以上０．０２μｍ以下がさらに好ましい。上記の範囲内であると、ろ過に必要な圧力が低く維持ができ、効率良くろ過することができ、本願所望の効果を顕著に得ることができる。

[0089] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場合には、各フィルタは、互いに同じ種類のものであってもよいし、互いに種類の異なるものであってもよいが、互いに種類の異なるものであることが好ましい。典型的には、第１のフィルタと第２フィルタとは、孔径及び構成素材のうちの少なくとも一方が異なっていることが好ましい。

１回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択できる。また、ポリアミド製の「Ｐ－ナイロンフィルター（孔径０．０２μｍ、臨界表面張力７７ｍＮ／ｍ）」；（日本ポール株式会社製）、高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０２μｍ）」；（日本ポール株式会社製）、及び高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフ

ィルタ（孔径０．０１μｍ）」；

（日本ポール株式会社製）も使用することができる。

[0090] 第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料で形成されたフィルタを使用できる。上述した第１のフィルタと同様の孔径のものが使用できる。第２のフィルタの孔径が第１のフィルタより小さいものを用いる場合には、第２のフィルタの孔径と第１のフィルタの孔径との比（第２のフィルタの孔径／第１のフィルタの孔径）が０．０１～０．９９が好ましく、０．１～０．９より好ましく、０．３～０．９がさらに好ましい。第２フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、処理液に混入している微細な異物がより確実に除去される。

[0091] 例えば、第１のフィルタでのフィルタリングは、処理液の一部の成分が含まれる混合液で行い、これに残りの成分を混合して処理液を調製した後で、第２のフィルタリングを行ってもよい。

[0092] また、使用されるフィルタは、処理液をろ過する前に処理することが好ましい。この処理に使用される液体は、特に限定されないが、有機溶剤を精製して金属成分の含有量を上記処理液と同様の範囲内にしたもの、本発明の処理液そのもの、本発明の処理液を希釈したもの、又は、処理液に含まれる成分を含有する液体であると、本願所望の効果が顕著に得られる。

[0093] フィルタリングを行う場合には、フィルタリング時の温度の上限値は、室温（２５℃）以下が好ましく、２３℃以下がより好ましく、２０℃以下がさらに好ましい。また、フィルタリング時の温度の下限値は、０℃以上が好ましく、５℃以上がより好ましく、１０℃以上がさらに好ましい。

フィルタリングでは、粒子性の異物や不純物が除去できるが、上記温度で行われると、処理液中に溶解している粒子性の異物や不純物の量が少なくなるため、フィルタリングがより効率的に行われる。

[0094] 特に、超微量の特定金属成分を含む本発明の処理液においては、上記の温度でろ過することが好ましい。メカニズムは定かではないが、特定金属成分その多くは粒子性のコロイド状態で存在していることが考えられる。上記の

温度でフィルタリングすると、コロイド状に浮遊している特定金属成分の一部が凝集するため、この凝集しているものが、フィルタリングにより効率的に除去されるので、特定金属成分の含有量を本願所望の量に調整しやすくなることが考えられる。

[0095] また、使用されるフィルタは、処理液をろ過する前に処理することが好ましい。この処理に使用される液体は、特に限定されないが、上述した特定金属成分の含有量が０．００１質量ｐｐｔ未満であることが好ましく、上述した特定有機溶剤の他、他の有機溶剤を精製して、上述した特定金属成分の含有量を上記の範囲にしたもの、又は、本発明の処理液そのもの、若しくは、処理液を希釈したもの、さらに精製して、特定金属成分、不純物及び粗大粒子などを低減させた液体であると、本発明の所望の効果が顕著に得られる。

[0096] ＜用途＞

本発明の処理液は、半導体デバイス用の処理液である。本発明においては、「半導体デバイス用」とは、半導体デバイスの製造の際に用いられるという意味である。本発明の処理液は、半導体デバイスを製造するためのいずれの工程（例えば、リソグラフィ工程、エッチング工程、イオン注入工程及び剥離工程等）にも用いることができ、例えば、基板上に存在する絶縁膜、レジスト膜、エッチング残渣物、反射防止膜、及び、アッシング残渣物などの処理に用いることができる。

処理液は、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程の前に、組成物の塗布性を改良するために基板上に塗布されるプリウェット液、金属膜又は絶縁膜上に付着したエッチング残渣物等の残渣物の除去などに用いられる洗浄液（例えば、リンス液など）、パターン形成用の各種レジスト膜の除去に用いられる溶液（例えば、除去液及び剥離液など）、及び、永久膜（例えば、カラーフィルタ、透明絶縁膜、樹脂製のレンズ）等を半導体基板から除去するために用いられる溶液（例えば、除去液及び剥離液など）、などとして用いられる。また、パターン形成用の各種レジストの現像液としても使用できる。また、処理液は、レジスト塗布前後の半導体

基板のエッジエラインのリンスにも使用することができる。また、処理液は、レジスト液（後述する）に含有される樹脂の希釈液としても用いることができる。すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物に含有される溶剤としても用いることができる。

なお、永久膜の除去後の半導体基板は、再び半導体デバイスの使用に用いられることがあるため、永久膜の除去は、半導体デバイスの製造工程に含むものとする。

ここで、リンス液及びプリウェット液に不純物が多く含まれていると、他の液（例えば、現像液など）と比較して、不純物及び不純物に由来する成分が最終的に得られる半導体デバイスに残留し、欠陥が発生しやすくなる。このような問題に対して、本発明の処理液は不純物の含有量が少ないため、リンス液及びプリウェット液に使用した場合、本発明の効果がより一層顕著に奏される。このような観点から、本発明の処理液は、リンス液及びプリウェット液の少なくとも一方に使用されることが好ましい。

[0097] なお、本発明の処理液は、半導体用途以外の他の用途でも好適に用いることができ、ポリイミド、センサー用レジスト、レンズ用レジスト等の現像液又はリンス液などとしても使用できる。

また、本発明の処理液は、医療用途又は洗浄用途の溶媒としても使用できる。特に、容器、配管、及び、基板（例えば、ウェハ、及び、ガラス等）等の洗浄に好適に使用できる。

[0098] ＜パターン形成方法＞

本発明の処理液は、半導体デバイスの製造方法において、現像液、リンス液、プリウェット液及び剥離液などに用いられ、その一態様において、半導体デバイスの製造方法に含まれるパターン形成方法において、現像液、リンス液又はプリウェット液として用いるのが好ましく、リンス液又はプリウェット液として用いるのがより好ましい。

[0099] 本発明の処理液を使用したパターン形成方法は、感活性光線又は感放射線性組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）を基板に塗布して感活性光

線性又は感放射線性膜（以下、「レジスト膜」ともいう。）を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、上記レジスト組成物を塗布する前の基板又は露光された上記レジスト膜を本発明の処理液によって処理する処理工程と、を含む。

[0100] 本発明の処理液を使用したパターン形成方法において、本発明の処理液は、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれかとして用いればよい。

[0101] 以下、本発明の処理液を使用したパターン形成方法が含む各工程について説明する。また、本発明の処理液を用いた処理工程の一例として、プリウェット工程、現像工程及びリンス工程のそれぞれについて説明する。

[0102] ＜プリウェット工程＞

本発明の処理液を使用したパターン形成方法は、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程の前に、塗布性を改良する為に、基板上にプリウェット液を予め塗布するプリウェット工程を含んでいてもよい。例えば、プリウェット工程については特開２０１４－２２０３０１号公報に記載があり、これらが援用される。

[0103] ＜レジスト膜形成工程＞

レジスト膜形成工程は、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

[0104] 感活性光線性又は感放射線性組成物を用いて基板上にレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性組成物膜）を形成するためには、後述する各成分を溶剤に溶解して感活性光線性又は感放射線性組成物を調製し、必要に応じてフィルタろ過した後、基板上に塗布する。フィルタとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0105] 感活性光線性又は感放射線性組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後、乾燥し、レジスト膜を形成する。必

要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0106] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が一般的に用いられる。加熱は通常の露光機及び現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0107] 加熱温度は８０～１８０℃で行うことが好ましく、８０～１５０℃で行うことがより好ましく、８０～１４０℃で行うことが更に好ましく、８０～１３０℃で行うことが特に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0108] レジスト膜の膜厚は、一般的には２００ｎｍ以下であり、好ましくは１００ｎｍ以下である。

[0109] 例えば３０ｎｍ以下のサイズの１：１ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成されるレジスト膜の膜厚が５０ｎｍ以下であることが好ましい。膜厚が５０ｎｍ以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

[0110] 膜厚の範囲としてより好ましくは、１５ｎｍから４５ｎｍの範囲である。膜厚が１５ｎｍ以上であれば、十分なエッチング耐性が得られる。膜厚の範囲として更に好ましくは、１５ｎｍから４０ｎｍである。膜厚がこの範囲にあると、エッチング耐性とより優れた解像性能とを同時に満足させることができる。

[0111] なお、本発明の処理液を使用したパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート膜）を形成してもよい。上層膜は、例えば、疎水性樹脂、酸発生剤、塩基性化合物を含有する上層膜形成用組成物を用いて形成することができる。上層膜及び上層膜形成用組成物については、後述のとおりである。

[0112] ＜露光工程＞

露光工程は、上記レジスト膜を露光する工程であり、例えば次の方法によ

り行うことができる。

[0113] 上記のようにして形成したレジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

[0114] 活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ光（Extreme Ultra Violet）、電子線（ＥＢ、Electron Beam）等である。露光は液浸露光であってもよい。

[0115] ＜ベーク＞

本発明の処理液を使用したパターン形成方法においては、露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターン形状がより良好となる。

[0116] 加熱温度は８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。

[0117] 加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0118] 加熱は通常の露光機及び現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0119] ＜現像工程＞

現像工程は、露光された上記レジスト膜を現像液によって現像する工程である。

[0120] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0121] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0122] 現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は１０～３００秒であり、好ましくは２０～１２０秒である。

[0123] 現像液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0124] 現像工程で用いられる現像液としては、上述した処理液を用いることが好ましい。現像液については、上述した通りである。処理液を用いた現像に加えて、アルカリ現像液による現像を行ってもよい（いわゆる二重現像）。

[0125] ＜リンス工程＞

リンス工程は、上記現像工程の後にリンス液によって洗浄（リンス）する工程である。

[0126] リンス工程においては、現像を行ったウエハを上記のリンス液を用いて洗浄処理する。

[0127] 洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転吐出法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0128] リンス時間には特に制限はないが、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは１０秒～１８０秒であり、最も好ましくは２０秒～１２０秒である。

[0129] リンス液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃が更に好ましい。

[0130] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

[0131] さらに、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常４０～１６０℃である。加熱温度は５０～１５０℃が好ましく、５０～１１０℃が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが

得られる限り特に限定されないが、通常１５～３００秒であり、好ましくは、１５～１８０秒である。

[0132] リンス液としては、上述した処理液を用いることが好ましい。リンス液の説明については、上述した通りである。

[0133] 本発明の処理液を使用したパターン形成方法は、上述した通り、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれか１つが上述した本発明の処理液であればよいが、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれか２つが本発明の処理液であってもよく、現像液、リンス液及びプリウェット液の３つが本発明の処理液であってもよい。

[0134] 本発明の処理液を使用したパターン形成方法において用いられる処理液と感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とは、一形態において、以下の関係を満たすものが好ましい。

[0135] すなわち、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜の、本発明の処理液に対する溶解速度が、０．００１６～０．３３ｎｍ／秒である関係を満たす感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物と本発明の処理液を使用することが好ましい。

[0136] ここで、感活性光線性又は感放射線性膜の本発明の処理液に対する溶解速度とは、感活性光線性又は感放射線性膜を成膜した後に本発明の処理液に浸漬させた際の膜厚の減少速度であり、本発明では２３℃における溶解速度とする。この溶解速度は、０．００１６～０．１６ｎｍ／秒であることがより好ましく、０．００１６～０．０８ｎｍ／秒であることが更に好ましい。

[0137] ＜感活性光線又は感放射線性組成物（レジスト組成物）＞

次に、本発明の処理液を組み合わせて用いることが好ましい感活性光線性又は感放射線性組成物について詳細に説明する。

[0138] （Ａ）樹脂

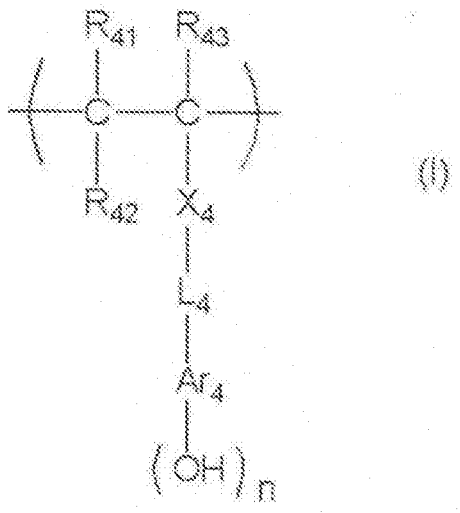
本発明の処理液と組み合わせて用いることが好ましい感活性光線性又は感放射線性組成物としては、樹脂（Ａ）を含有することが好ましい。樹脂（Ａ）は、少なくとも（ｉ）酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基

を有する繰り返し単位（更に、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有してもよい）、又は、少なくとも(ｉｉ)フェノール系水酸基を有する繰り返し単位を有する。

[0139] なお、酸の作用により分解してカルボキシル基を有する繰り返し単位を有すると、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

[0140] 樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0141] [化1]



[0142] 式中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表す。

[0143] X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0144] L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0145] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

[0146] ｎは、１～５の整数を表す。

[0147] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数８以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数３以下のアルキル基が挙げられる。

[0148] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

[0149] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

[0150] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{41}、R_{42}、R_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0151] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0152] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数６～１８のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含

む芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0153] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

[0154] （ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0155] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；等が挙げられる。

[0156] X_4により表わされる－ＣＯＮR_{64}－（R_{64}は、水素原子、アルキル基を表す）におけるR_{64}のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数８以下のアルキル基が挙げられる。

[0157] X_4としては、単結合、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合、－ＣＯＯ－がより好ましい。

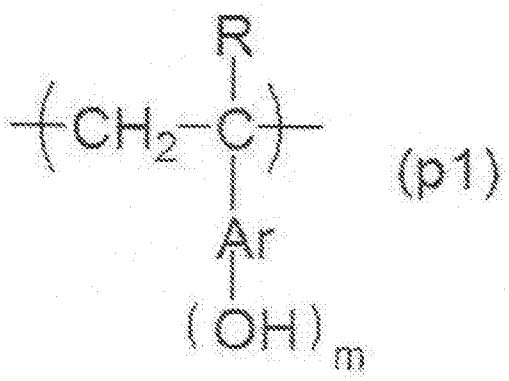
[0158] L_4におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数１～８個のものが挙げられる。

[0159] Ar_4としては、置換基を有していてもよい炭素数６～１８の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

[0160] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、Ar_4は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0161] 樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、好ましくは、下記一般式（ｐ１）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0162] [化2]



[0163] 一般式（ｐ１）におけるＲは、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のＲは、各々同じでも異なっていてもよい。一般式（ｐ１）中のＲとしては水素原子が特に好ましい。

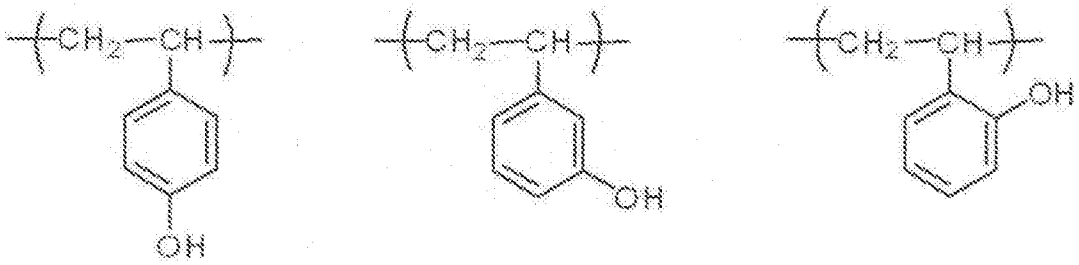
[0164] 一般式（ｐ１）におけるＡｒは芳香族環を表し、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数６～１８の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環が最も好ましい。

[0165] 一般式（ｐ１）におけるｍは、１～５の整数を表し、好ましくは１である。

[0166] 以下、樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、ａは１又は２を表す。

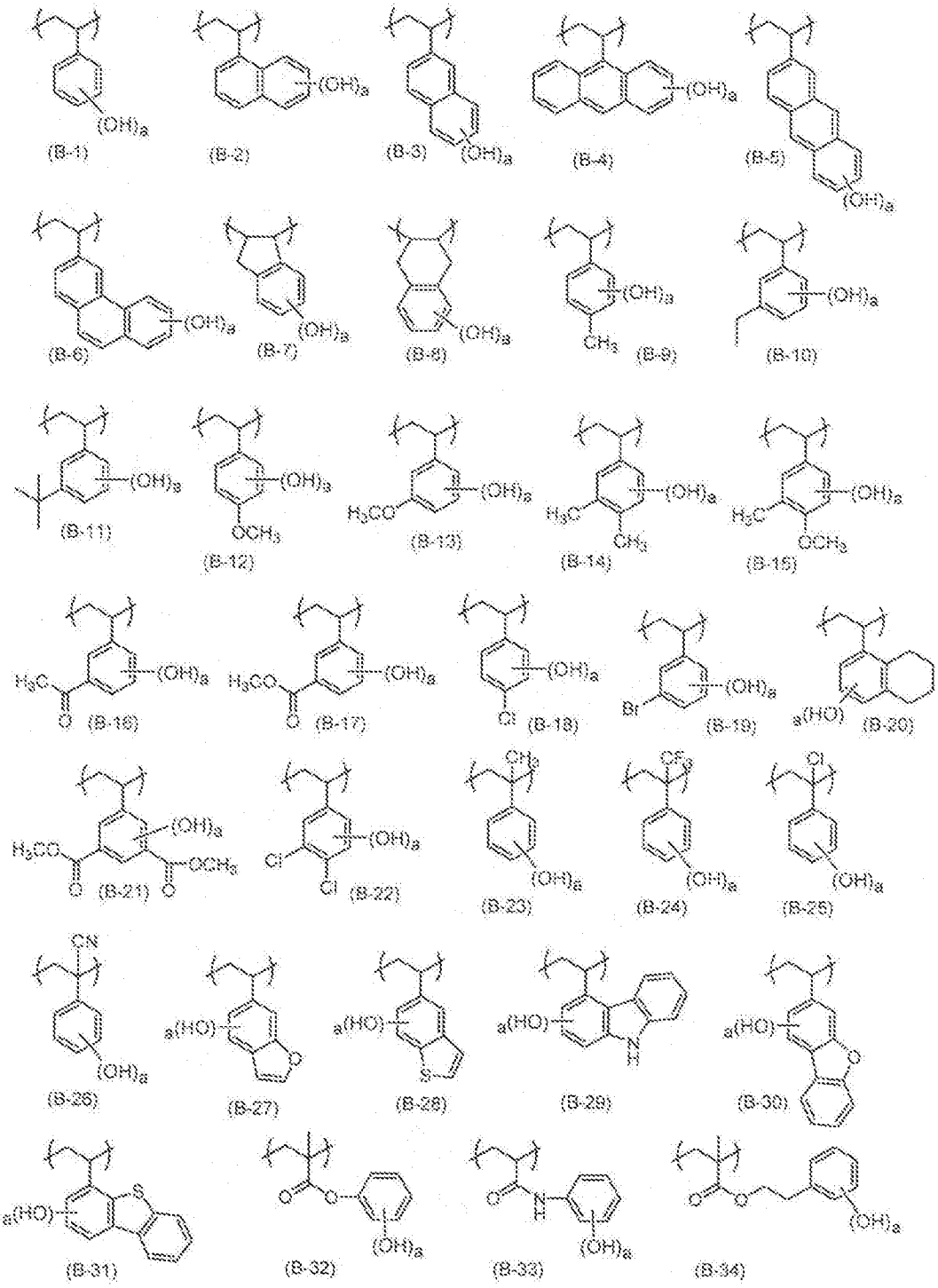
[0167]

[化3]



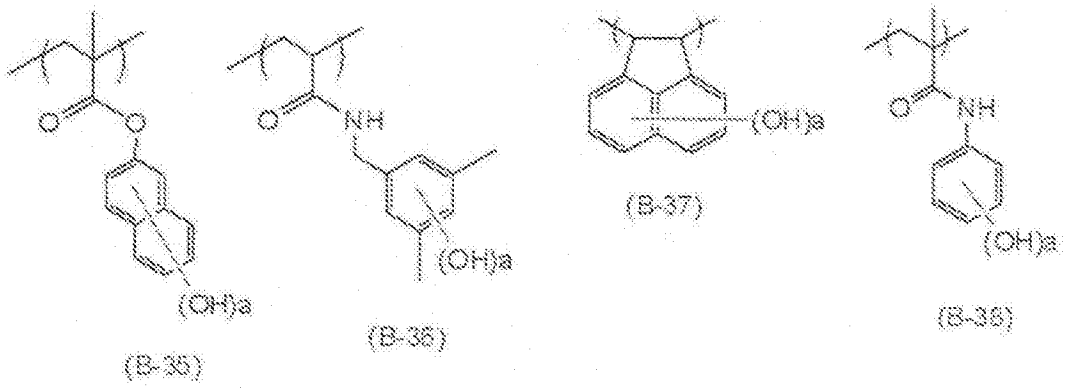
[0168]

[化4]


(B-1)
(B-2)
(B-3)
(B-4)
(B-5)
(B-6)
(B-7)
(B-8)
(B-9)
(B-10)
(B-11)
(B-12)
(B-13)
(B-14)
(B-15)
(B-16)
(B-17)
(B-18)
(B-19)
(B-20)
(B-21)
(B-22)
(B-23)
(B-24)
(B-25)
(B-26)
(B-27)
(B-28)
(B-29)
(B-30)
(B-31)
(B-32)
(B-33)
(B-34)

[0169]

[化5]



[0170] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０～５０モル％が好ましく、より好ましくは０～４５モル％、更に好ましくは０～４０モル％である。

[0171] 樹脂（Ａ）が有する酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位は、カルボキシル基の水素原子が酸の作用により分解して脱離する基で置換された基を有する繰り返し単位である。

[0172] 酸で脱離する基としては、例えば、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、－Ｃ（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等を挙げることができる。

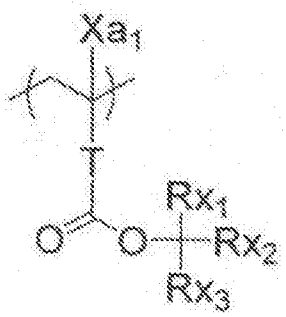
[0173] 式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[0174] R_{01}及びR_{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0175] 樹脂（Ａ）が有する、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0176]

[化6]



（ＡＩ）

[0177] 一般式（ＡＩ）において、

Xa_1は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

[0178] Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

[0179] Rx_1～Rx_3は、各々独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。ただし、Rx_1～Rx_3の全てがアルキル基（直鎖若しくは分岐）である場合、Rx_1～Rx_3のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

[0180] Rx_1～Rx_3の２つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0181] Xa_1により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は－CH_2－R_{11}で表される基が挙げられる。R_{11}は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシル基又は１価の有機基を表し、例えば、炭素数５以下のアルキル基、炭素数５以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数３以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。Xa_1は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

[0182] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

[0183] Ｔは、単結合又は－ＣＯＯ－Ｒｔ－基が好ましい。Ｒｔは、炭素数１～５

のアルキレン基が好ましく、－ＣＨ$_2$－基、－（ＣＨ$_2$）$_2$－基、－（ＣＨ$_2$）$_3$－基がより好ましい。

[0184] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

[0185] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0186] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

[0187] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0188] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Ｒｘ$_1$がメチル基又はエチル基であり、Ｒｘ$_2$とＲｘ$_3$とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0189] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）などが挙げられ、炭素数８以下が好ましい。

[0190] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰り返し単位（Ｘａ$_1$が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Ｔが単結合を表す繰り返し単位）である。より好ましくは、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$が各々独立に、直鎖又は分岐のアルキル基を表す

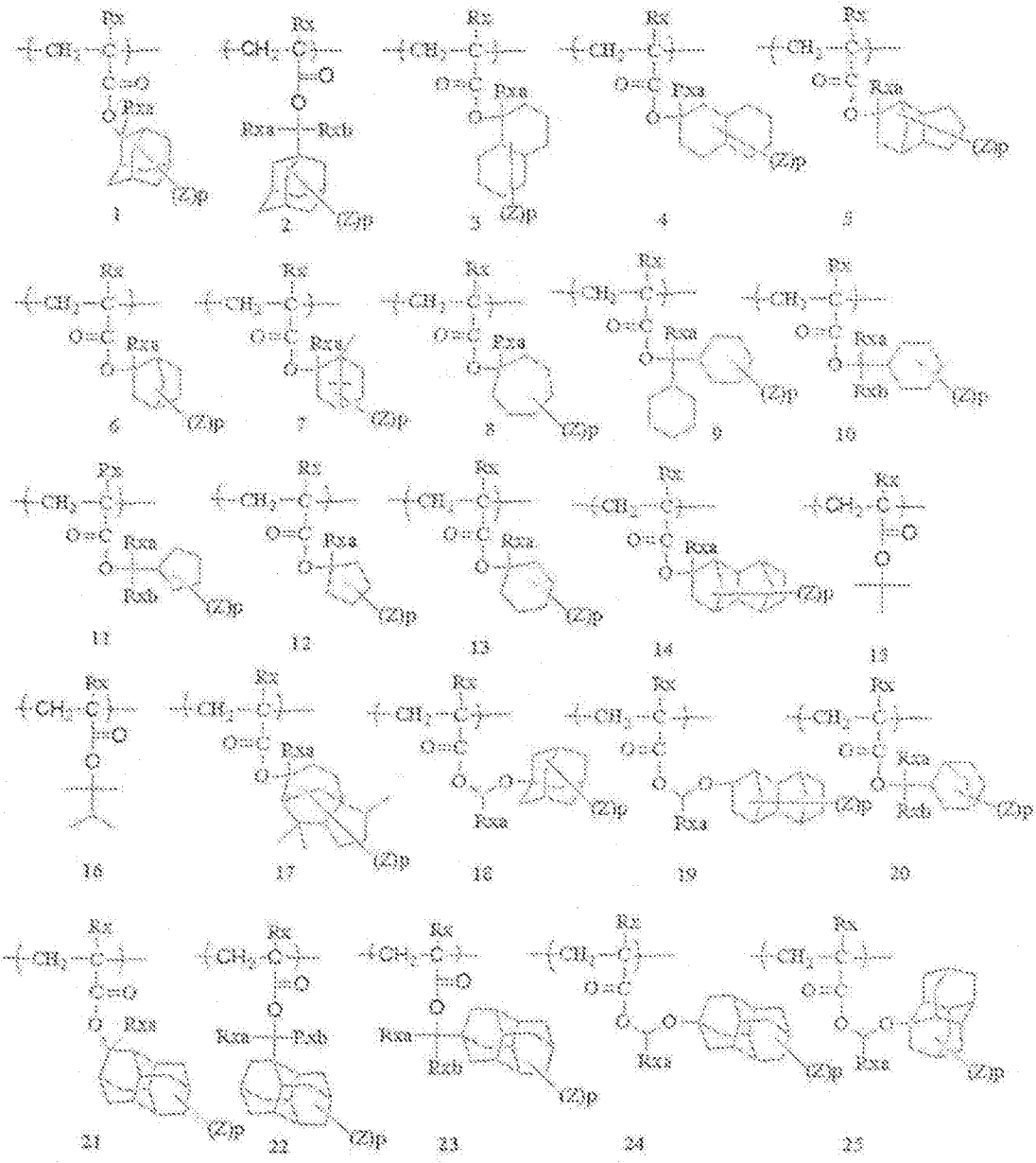
繰り返し単位であり、更に好ましくは、Rx_1～Rx_3が各々独立に、直鎖のアルキル基を表す繰り返し単位である。

[0191] 樹脂（Ａ）が有する、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0192] 具体例中、Ｒｘ、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂは各々炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｚは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。ｐは０又は正の整数を表す。Ｚにより表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

[0193]

[化7]



[0194] 酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１５～９０モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、２５～８０モル％が更に好ましく、３０～７０モル％が更により好ましい。

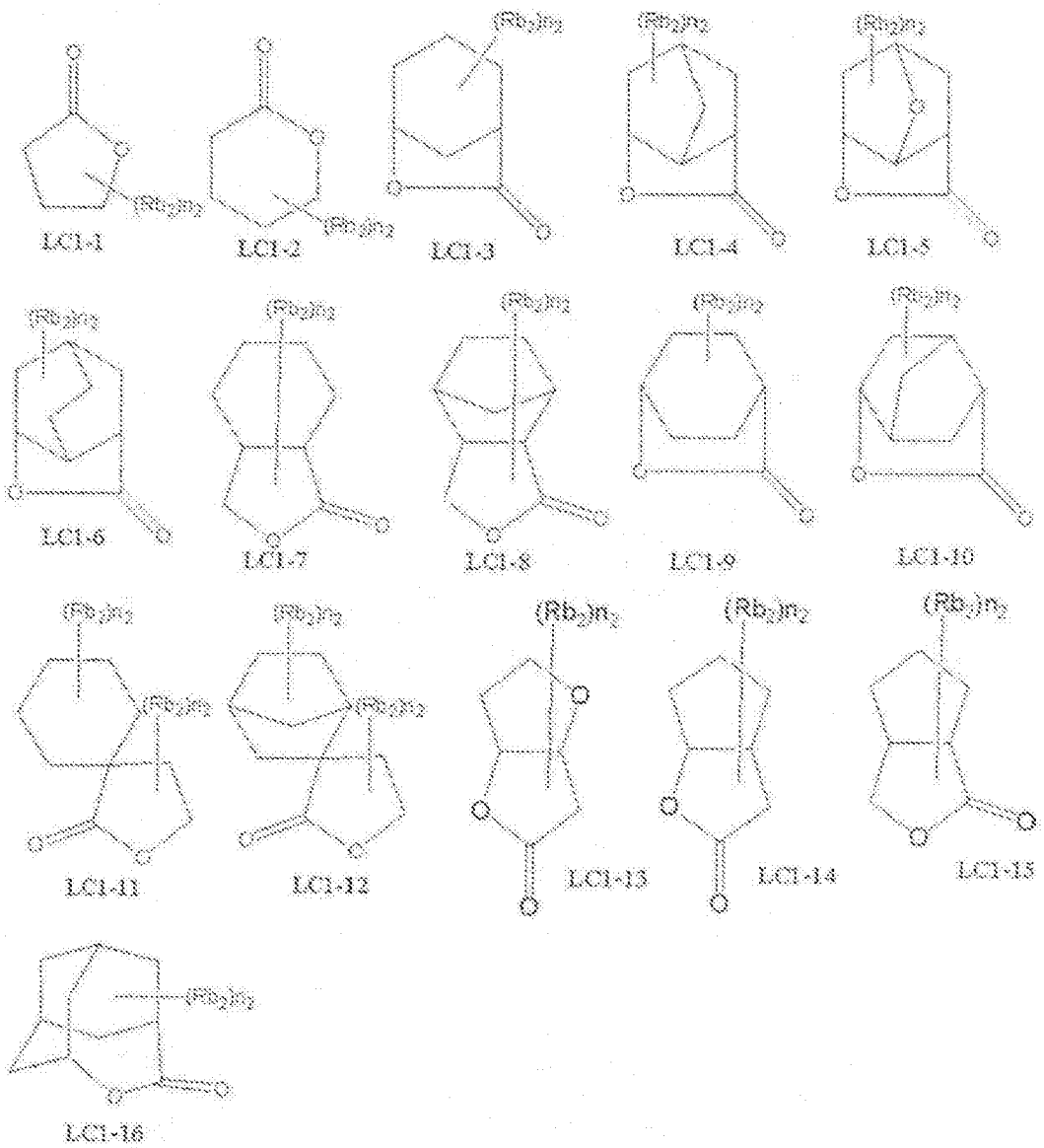
[0195] 樹脂（Ａ）は、更にラクトン基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0196] ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用い

ることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造を含有する基であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。

[0197] 下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）で表される基である。

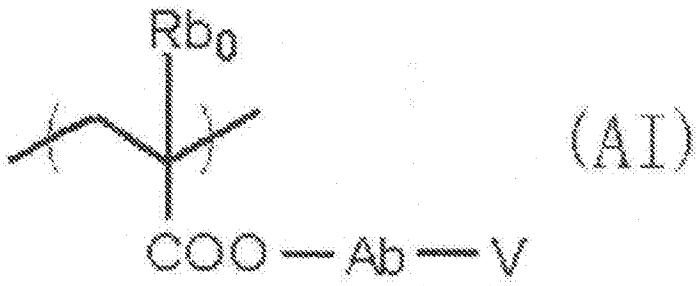
[0198] [化8]



[0199] ラクトン構造部分は、置換基（Rb_2）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Rb_2）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0200] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0201] [化9]



[0202] 一般式（ＡＩ）中、Rb_0は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表す。

[0203] Rb_0のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0204] Rb_0のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。Rb_0は、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0205] Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。好ましくは、単結合、$-Ab_1-CO_2-$で表される連結基である。Ab_1は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

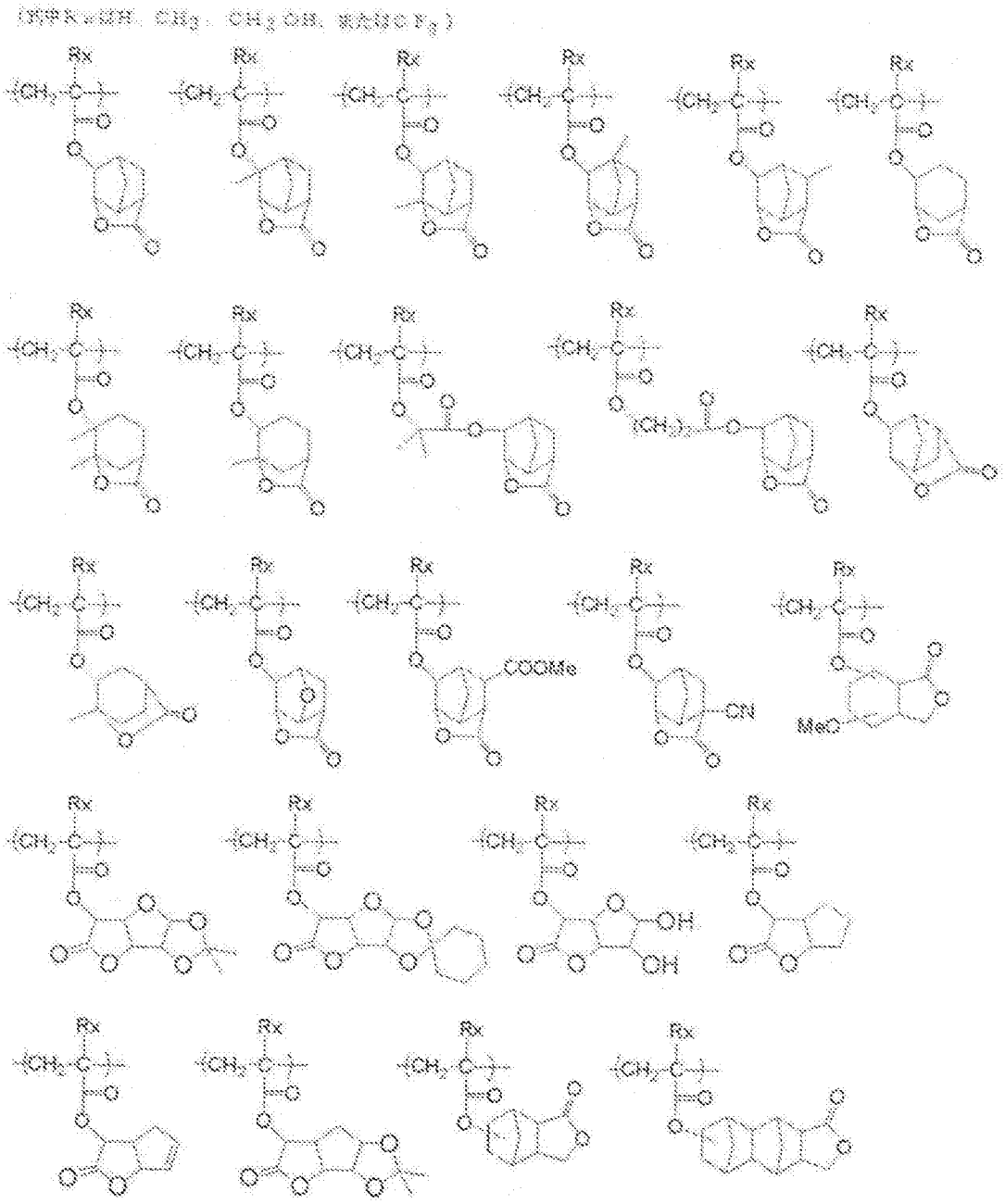
[0206] Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のうちのいずれかで示される基を表す。

[0207] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０以上のものが好ましく、より好ましくは９５以上である。

[0208] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

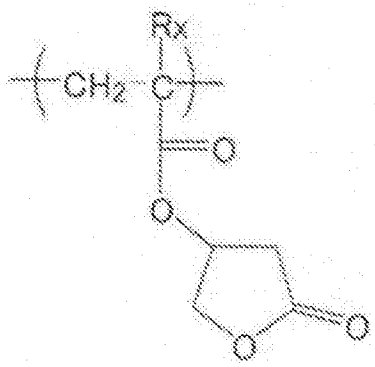
[0209]

[化10]



[0210]

[化11]



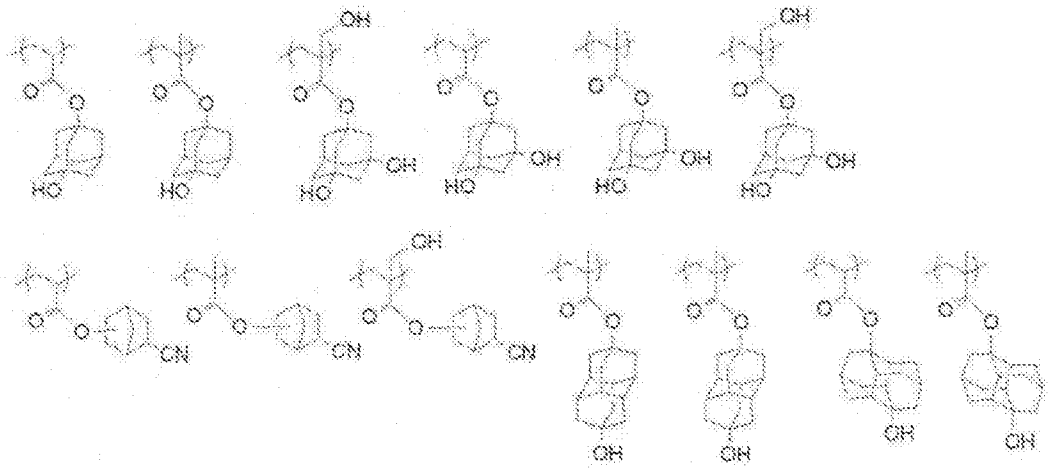
[0211] ラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～６５モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が更に好ましく、５～２０モル％が更により好ましい。

[0212] 樹脂（Ａ）は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を更に有することができる。

[0213] これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

[0214] 極性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0215] [化12]

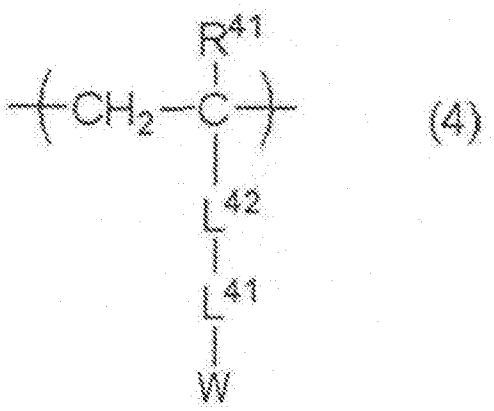


[0216] 樹脂（Ａ）が、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～５０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が更に好ましくは、５～２０モル％が更により好ましい。

[0217] 更に、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位を含むこともできる。この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、後述する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）にあたると考えることができる。

[0218] このような繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（４）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0219] [化13]



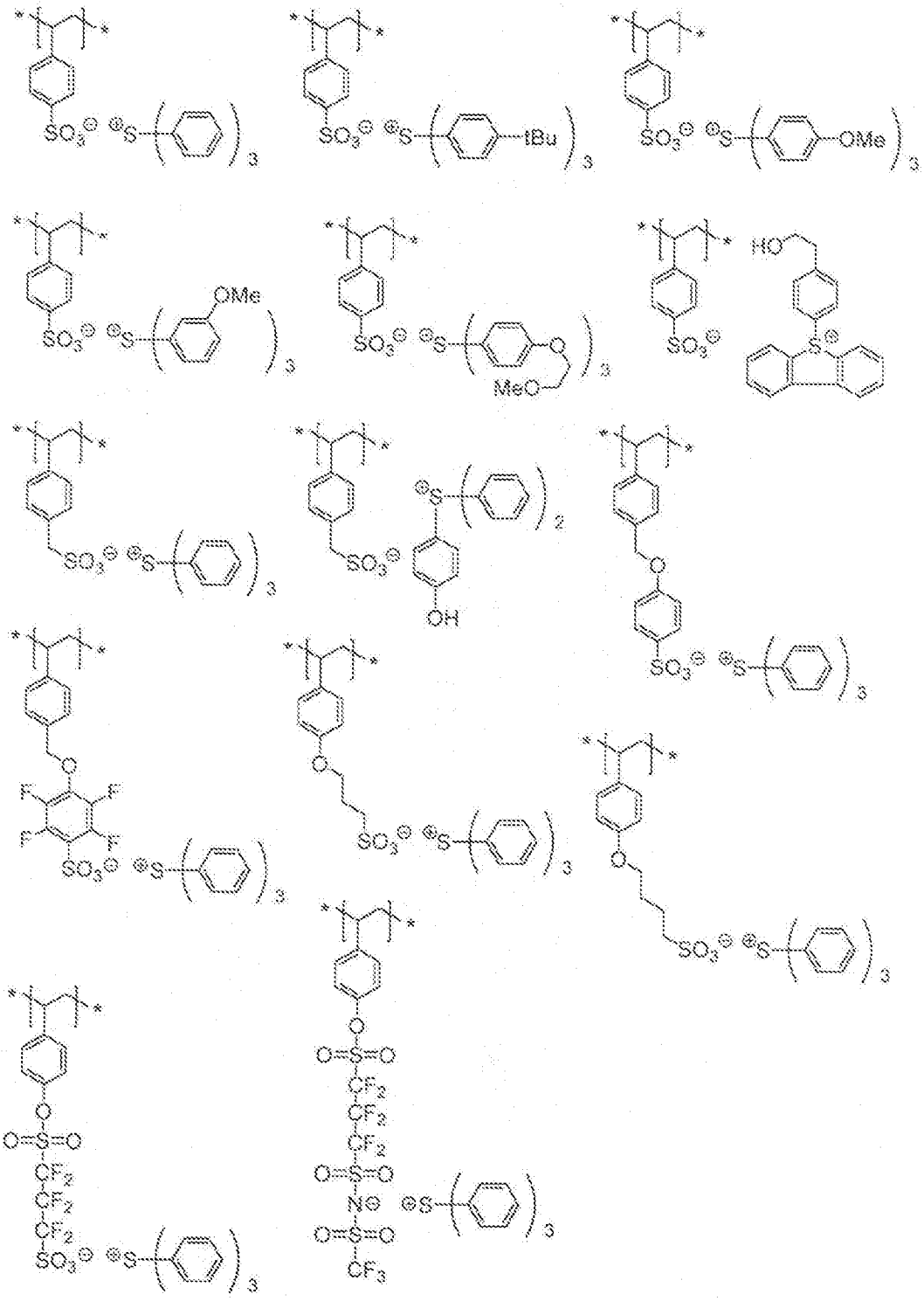
(4)

[0220] R^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。L^{41}は、単結合又は２価の連結基を表す。L^{42}は、２価の連結基を表す。Ｗは、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0221] 以下に、一般式（４）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0222]

[化14]



[0223] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落［００９４］～［０１０５］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0224] 樹脂（Ａ）が光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～４０モル％が好ましく、より好ましくは５～３５モル％、更に好ましくは５～３０モル％である。

[0225] 樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0226] 反応溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤；後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンなどの感活性光線性又は感放射線性組成物を溶解する溶媒；等が挙げられる。より好ましくは感活性光線性又は感放射線性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0227] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は５～５０質量％であり、好ましくは１０～３０質量％である。

[0228] 反応温度は、通常１０℃～１５０℃であり、好ましくは３０℃～１２０℃、更に好ましくは６０～１００℃である。

[0229] 精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液液抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

[0230] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、更に好ましくは３，０００～２０，０００、最も好ましくは５，０００～１５，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

[0231] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量の特に好ましい別の形態は、ＧＰＣ法によるポリスチレン換算値で３，０００～９，５００である。重量平均分子量を３，０００～９，５００にすることにより、特にレジスト残渣（以降、「スカム」ともいう）が抑制され、より良好なパターンを形成することができる。

[0232] 分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、好ましくは１～３、更に好ましくは１．２～３．０、特に好ましくは１．２～２．０の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

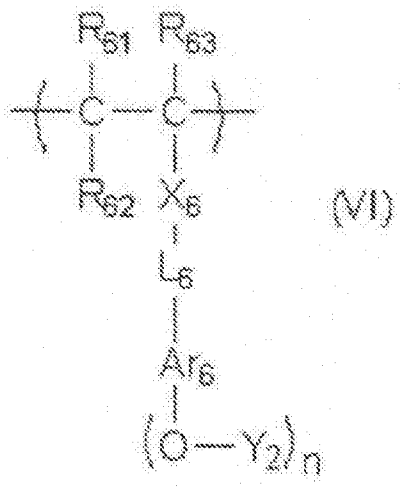
[0233] 感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、全固形分中５０～９９．９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９９．０質量％である。

[0234] また、感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0235] また、樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含ん

でいてもよい。

[0236] [化15]



(VI)

[0237] 一般式（ＶＩ）中、

R_{61}、R_{62}及びR_{63}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{62}はAr_6と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{62}は単結合又はアルキレン基を表す。

[0238] X_6は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表す。R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0239] L_6は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0240] Ar_6は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{62}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

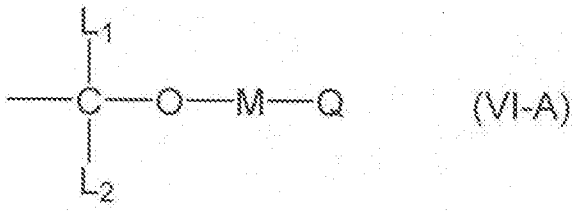
[0241] Y_2は、ｎ≧２の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Y_2の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

[0242] ｎは、１～４の整数を表す。

[0243] 酸の作用により脱離する基Y_2としては、下記一般式（ＶＩ－Ａ）で表される構造がより好ましい。

[0244]

[化16]



(VI-A)

[0245] ここで、L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

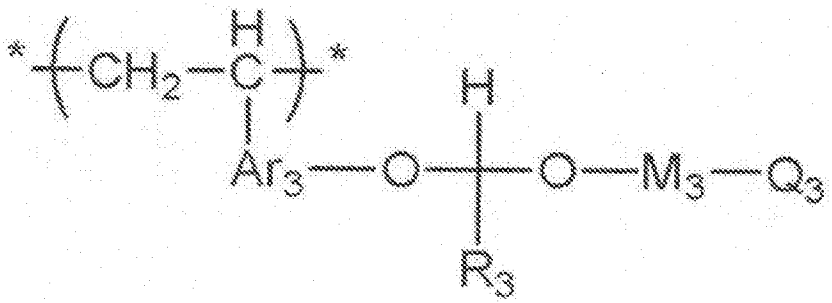
[0246] Mは、単結合又は２価の連結基を表す。

[0247] Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

[0248] Q、M、L_1の少なくとも２つが結合して環（好ましくは、５員若しくは６員環）を形成してもよい。

[0249] 上記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位は、下記一般式（３）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0250] [化17]



(3)

[0251] 一般式（３）において、

Ar_3は、芳香環基を表す。

[0252] R_3は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

[0253] M_3は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0254] Q_3は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す

。

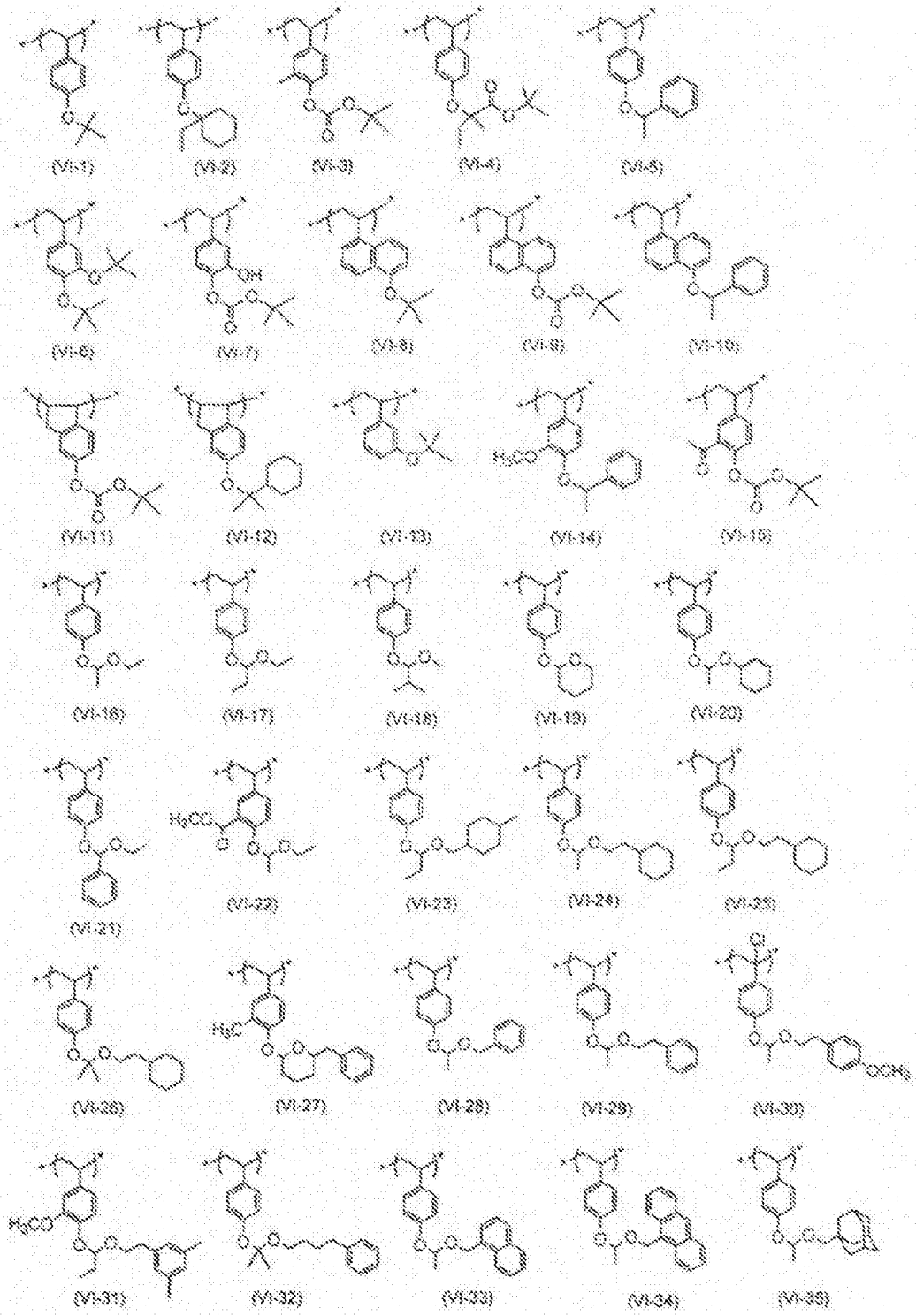
[0255] Q_3、M_3及びR_3の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0256] Ar_3が表す芳香環基は、上記一般式（ＶＩ）におけるｎが１である場合の、上記一般式（ＶＩ）におけるAr_6と同様であり、より好ましくはフェニレン基、ナフチレン基であり、更に好ましくはフェニレン基である。

[0257] 以下に一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

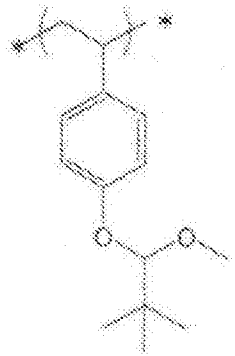
[0258]

[化18]


(VI-1)
(VI-2)
(VI-3)
(VI-4)
(VI-5)
(VI-6)
(VI-7)
(VI-8)
(VI-9)
(VI-10)
(VI-11)
(VI-12)
(VI-13)
(VI-14)
(VI-15)
(VI-16)
(VI-17)
(VI-18)
(VI-19)
(VI-20)
(VI-21)
(VI-22)
(VI-23)
(VI-24)
(VI-25)
(VI-26)
(VI-27)
(VI-28)
(VI-29)
(VI-30)
(VI-31)
(VI-32)
(VI-33)
(VI-34)
(VI-35)

[0259]

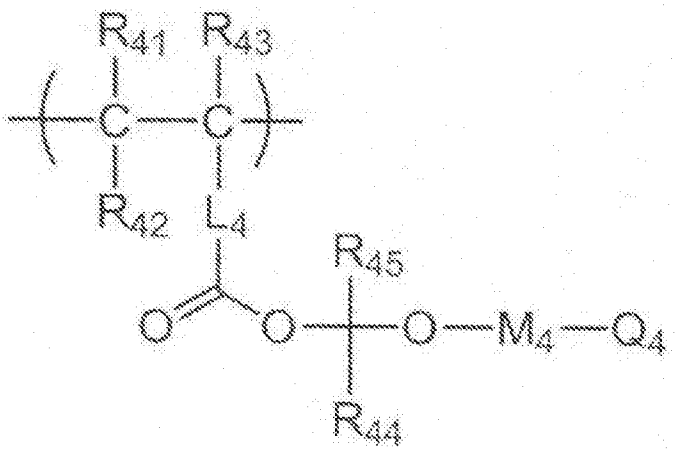
[化19]



(VI-36)

[0260] 樹脂（Ａ）は、下記一般式（４）で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

[0261] [化20]



(4)

[0262] 一般式（４）中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R_{42}はL_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}はアルキレン基を表す。

[0263] L_4は、単結合又は２価の連結基を表し、R_{42}と環を形成する場合には３価の連結基を表す。

[0264] R_{44}及びR_{45}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

[0265] M_4は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0266] Q_4は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

[0267] Q_4、M_4及びR_{44}の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0268] R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、前述の一般式（Ｖ）中のR_{51}、R_{52}、R_{53}と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0269] L_4は、前述の一般式（Ｖ）中のL_5と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0270] R_{44}及びR_{45}は、前述の一般式（３）中のR_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0271] M_4は、前述の一般式（３）中のM_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

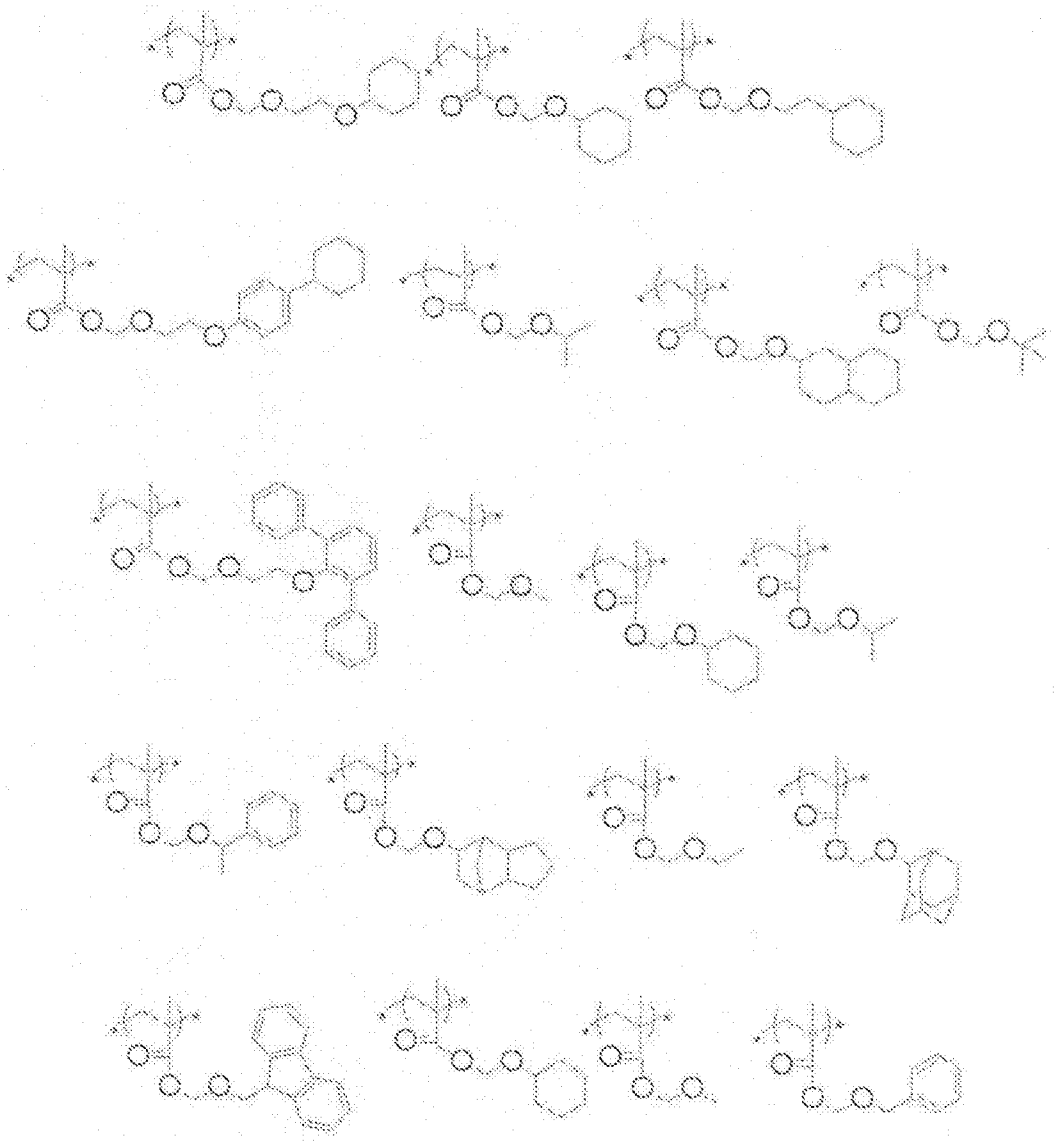
[0272] Q_4は、前述の一般式（３）中のQ_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0273] Q_4、M_4及びR_{44}の少なくとも二つが結合して形成される環としては、Q_3、M_3及びR_3の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

[0274] 以下に一般式（４）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

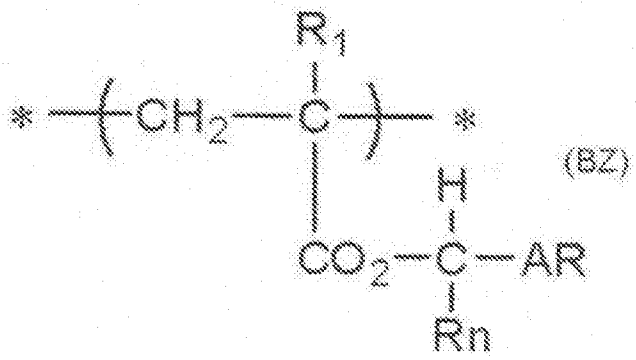
[0275]

[化21]



[0276] また、樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＢＺ）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0277] [化22]

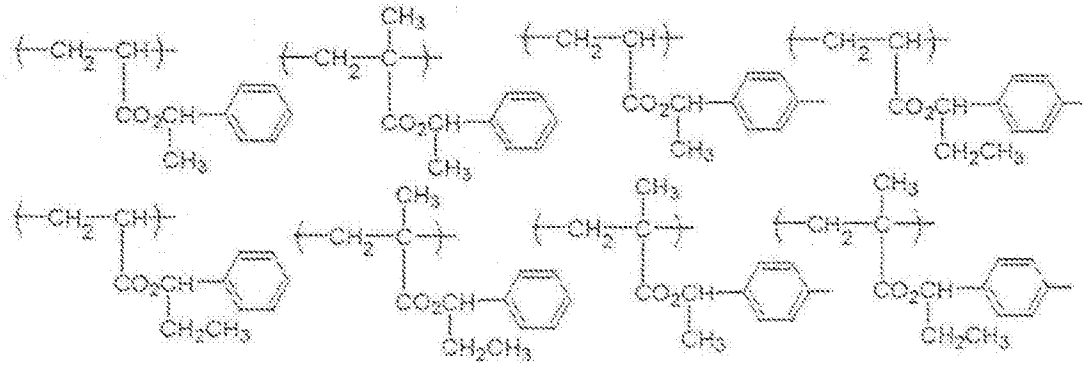


[0278] 一般式（ＢＺ）中、ＡＲは、アリール基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。ＲｎとＡＲとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

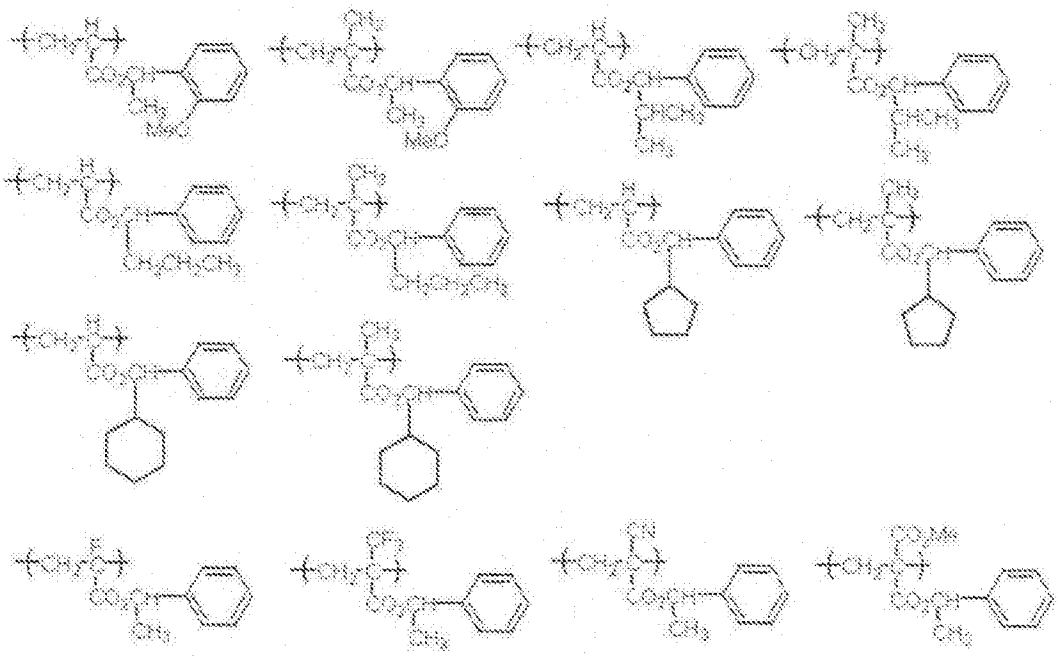
[0279] R_1は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0280] 以下に、一般式（ＢＺ）により表される繰り返し単位の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0281] [化23]



[0282] [化24]

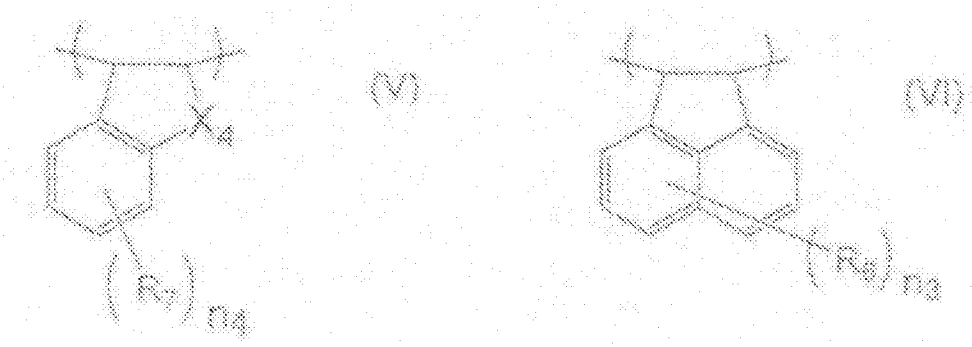


[0283] 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0284] 樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、上記樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して５モル％以上８０モル％以下であることが好ましく、５モル％以上７５モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上６５モル％以下であることが更に好ましい。

[0285] 樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｖ）又は下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含有してもよい。

[0286] [化25]



[0287] 式中、

R_6及びR_7は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基又はアシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ又は－ＣＯＯＲ：Ｒは炭素数１～６のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。

[0288] n_3は０～６の整数を表す。

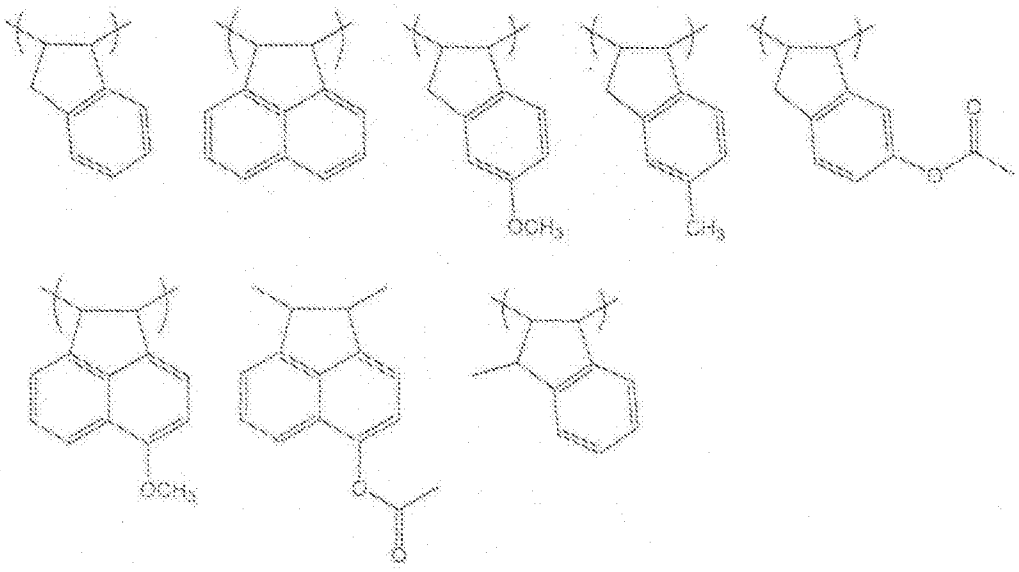
[0289] n_4は０～４の整数を表す。

[0290] X^4はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である

一般式（Ｖ）又は一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

[0291]

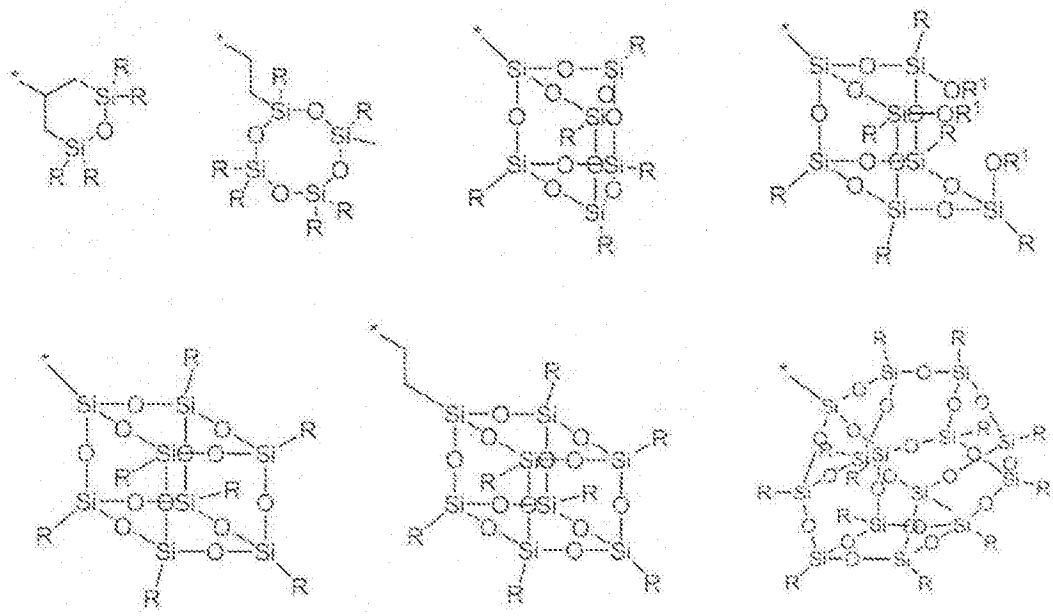
[化26]



[0292] 樹脂（Ａ）は、更に、側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を更に有していても良い。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位としては、例えば、珪素原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、珪素原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を有する基を有する繰り返し単位であり、珪素原子を有する基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、トリストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシロキシシリル基、ジメチルトリメチルシリルシリル基、ジメチルトリメチルシロキシシリル基、又は下記のような環状もしくは直鎖状ポリシロキサン、又はカゴ型あるいははしご型もしくはランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。式中、Ｒ、及び、Ｒ１は各々独立に、１価の置換基を表す。＊は、結合手を表す。

[0293]

[化27]



[0294] 上記の基を有する繰り返し単位は、例えば、上記の基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物に由来する繰り返し単位や、上記の基とビニル基とを有する化合物に由来する繰り返し単位を好適に挙げることができる。

[0295] 珪素原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、これにより、超微細（例えば、線幅５０ｎｍ以下）であり、かつ、断面形状が高アスペクト比（例えば、膜厚／線幅が３以上）のパターンの形成において、非常に優れた倒れ性能を発現することができる。

[0296] シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

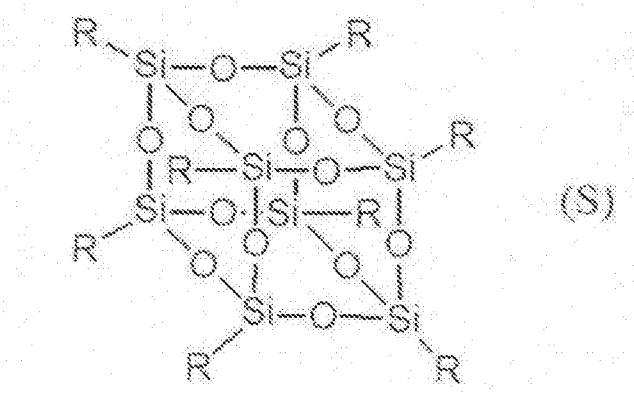
[0297] ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

[0298] また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

[0299] また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムのシルセスキオキサン構造である。

[0300] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式（Ｓ）で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0301] [化28]



(S)

[0302] 上記式（Ｓ）中、Ｒは、１価の有機基を表す。複数あるＲは、同一であっても、異なってもよい。

[0303] 上記有機基は特に制限されないが、具体例としては、 ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基及びエポキシ基含有基などが挙げられる。

[0304] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

[0305] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

[0306] 上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよ

い。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基（特に、炭素数１～３０）、直鎖状又は分岐状のアルケニル基（特に、炭素数２～３０）、直鎖状又は分岐状のアルキニル基（特に、炭素数２～３０）などが挙げられる。

[0307] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数６～１８の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0308] 樹脂（Ａ）が、上記側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、５～２５モル％が更に好ましくは、５～２０モル％が更により好ましい。

[0309] （Ｂ）活性光線又は放射線により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤《ＰＡＧ：Ｐｈｏｔｏ Ａｃｉｄ Ｇｅｎｅｒａｔｏｒ》」ともいう）を含有することが好ましい。

[0310] 光酸発生剤は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

[0311] 光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が３０００以下であることが好ましく、２０００以下であることがより好ましく、１０００以下であることが更に好ましい。

[0312] 光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂（Ａ）の一部に組み込まれても良く、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

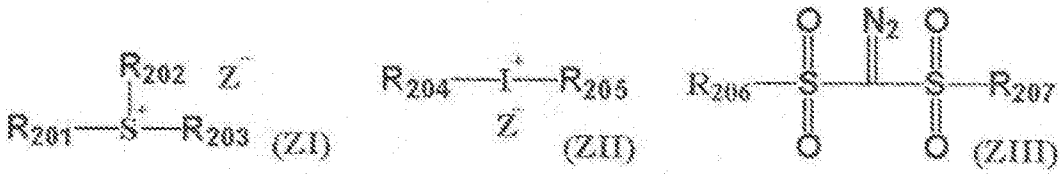
[0313] 本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0314] 光酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば

、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

[0315] より好ましくは下記一般式（ＺＩ）、（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0316] [化29]



[0317] 上記一般式（ＺＩ）において、

R_{201}、R_{202}及びR_{203}は、各々独立に、有機基を表す。

[0318] R_{201}、R_{202}及びR_{203}としての有機基の炭素数は、一般的に１～３０、好ましくは１～２０である。

[0319] また、R_{201}～R_{203}のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R_{201}～R_{203}の内の２つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

[0320] Z^-は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0321] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

[0322] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基が挙げられる。

[0323] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数６～１４のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0324] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数７～２０）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数１０～２０）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数５～２０）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数８～２０）等を挙げることができる。

[0325] 各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）を挙げることができる。

[0326] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数７～１２のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0327] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0328] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好

ましい。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

[0329] また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0330] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、PF_6^-）、弗素化硼素（例えば、BF_4^-）、弗素化アンチモン（例えば、SbF_6^-）等を挙げることができる。

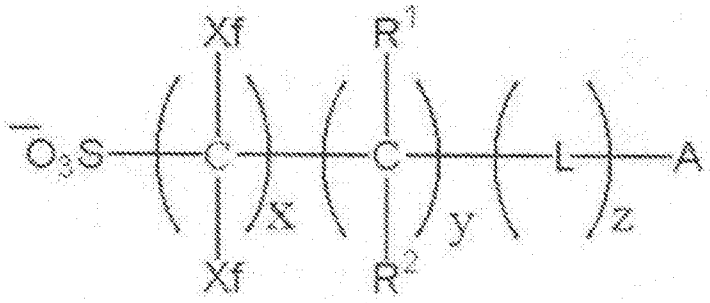
[0331] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数４～８）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、３，５－ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0332] 酸強度の観点からは、発生酸のｐＫａが－１以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0333] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（ＡＮ１）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0334]

[化30]



(AN1)

[0335] 式中、

Ｘｆは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

[0336] Ｒ[1]、Ｒ[2]は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のＲ[1]、Ｒ[2]は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0337] Ｌは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のＬは同一でも異なっていてもよい。

[0338] Ａは、環状の有機基を表す。

[0339] ｘは１～２０の整数を表し、ｙは０～１０の整数を表し、ｚは０～１０の整数を表す。

[0340] 一般式（ＡＮ１）について、更に詳細に説明する。

[0341] Ｘｆのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数１～１０であり、より好ましくは炭素数１～４である。また、Ｘｆのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0342] Ｘｆとして好ましくは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。Ｘｆの具体的としては、フッ素原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもフッ素原子、CF_3が好ましい。

[0343] 特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが好ましい。

[0344] R^1、R^2のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数１～４のものが好ましい。更に好ましくは炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。R^1、R^2の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもCF_3が好ましい。

[0345] R^1、R^2としては、好ましくはフッ素原子又はCF_3である。

[0346] ｘは１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

[0347] ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。

[0348] ｚは０～５が好ましく、０～３がより好ましい。

[0349] Ｌの２価の連結基としては特に限定されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。このなかでも－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－が好ましく、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－がより好ましい。

[0350] 上記一般式（ＡＮＩ）において、Ａ以外の部分構造の組み合わせとして、SO^{3-}－CF_2－CH_2－ＯＣＯ－、SO^{3-}－CF_2－ＣＨＦ－CH_2－ＯＣＯ－、SO^{3-}－CF_2－ＣＯＯ－、SO^{3-}－CF_2－CF_2－CH_2－、SO^{3-}－CF_2－ＣＨ（CF_3）－ＯＣＯ－が好ましいものとして挙げられる。

[0351] Ａの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

[0352] 脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、

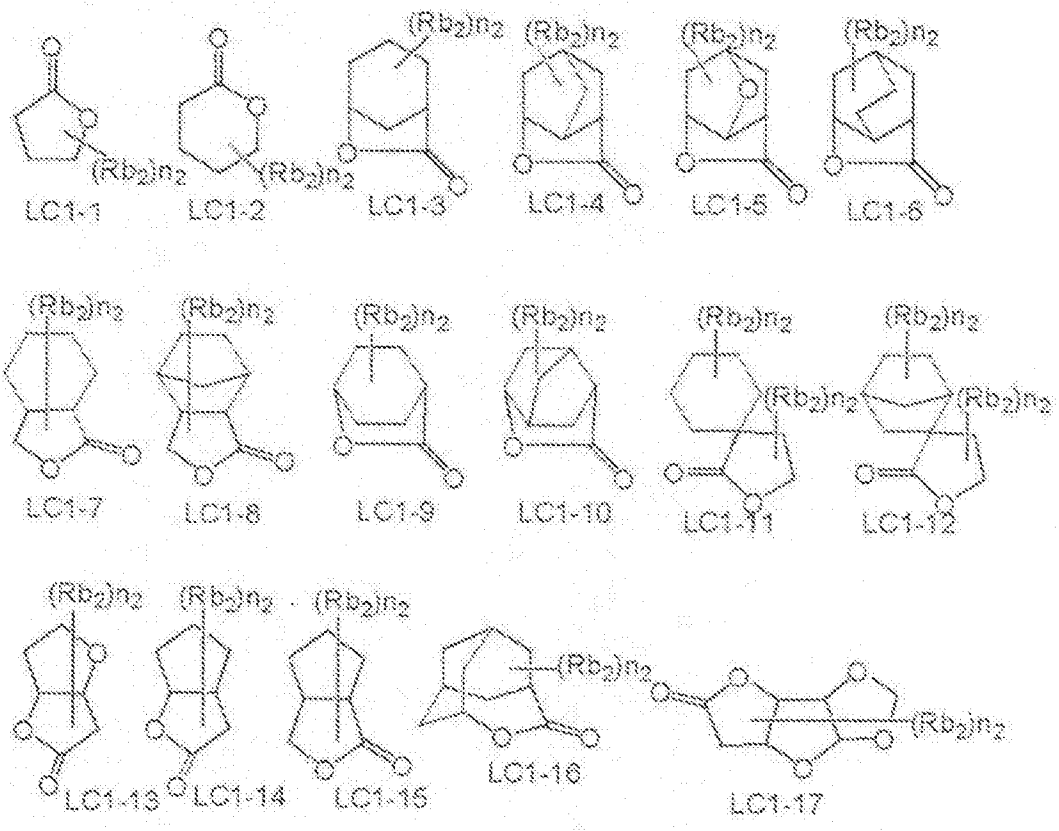
ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、ＭＥＥＦ（mask error enhancement factor）向上の観点から好ましい。

[0353] アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

[0354] 複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0355] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0356] [化31]



[0357] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0358] なお、上記置換基は、上記（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）においてはRb_2に相当する。また、上記（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）において、ｎ２は０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0359] 一般式（ＺＩ）において、R_{201}、R_{202}及びR_{203}の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

[0360] R_{201}、R_{202}及びR_{203}のうち、少なくとも１つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ま

しくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0361] 次に、一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）について説明する。

[0362] 一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0363] R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

[0364] R_{204}～R_{207}におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

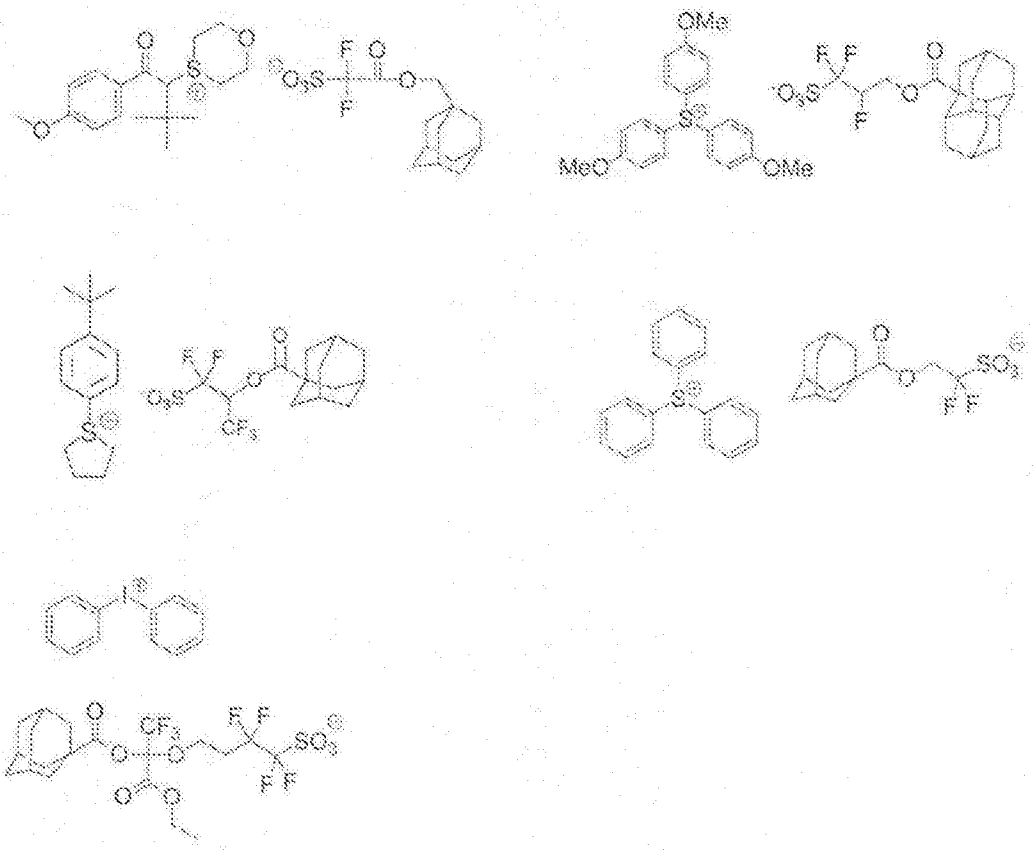
[0365] R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0366] また、一般式（ＺＩＩ）において、Z^-は非求核性アニオンを表す。具体的には、一般式（ＺＩ）においてZ^-として説明したものと同じであり、好ましい形態も同じである。

[0367] 以下、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）の具体例を示すが、これに限定され

ない。

[0368] [化32]

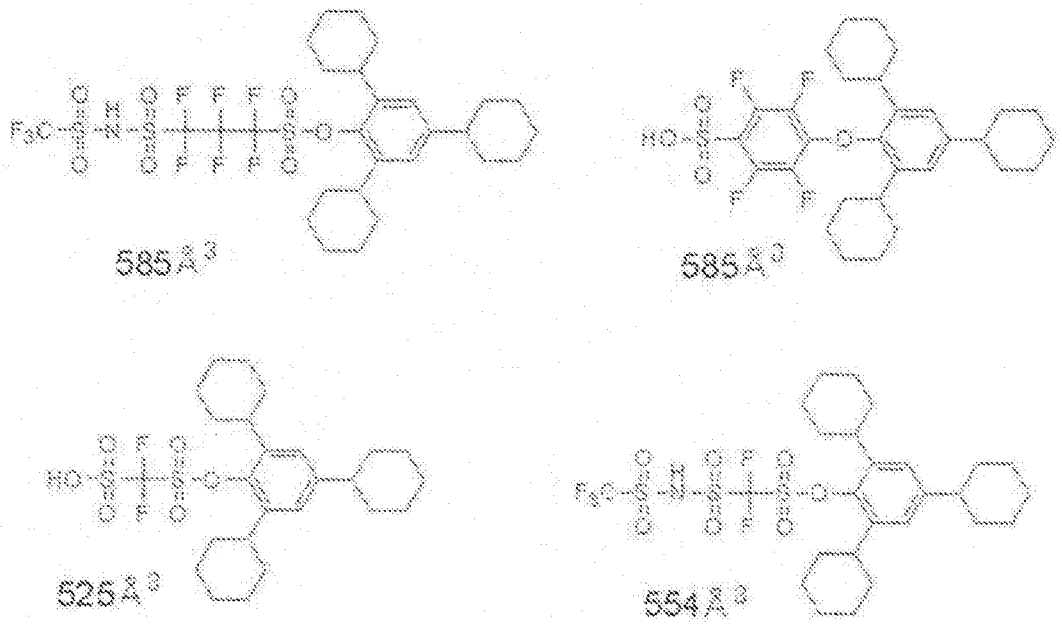


[0369] 本発明においては、上記光酸発生剤は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積１３０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であってもよく、体積１９０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積２７０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積４００Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、２０００Å^{3}以下であることが好ましく、１５００Å^{3}以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「ＷｉｎＭＯＰＡＣ」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてＭＭ３法を用いた分

子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてＰＭ３法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「ａｃｃｅｓｓｉｂｌｅ　ｖｏｌｕｍｅ」を計算することができる。

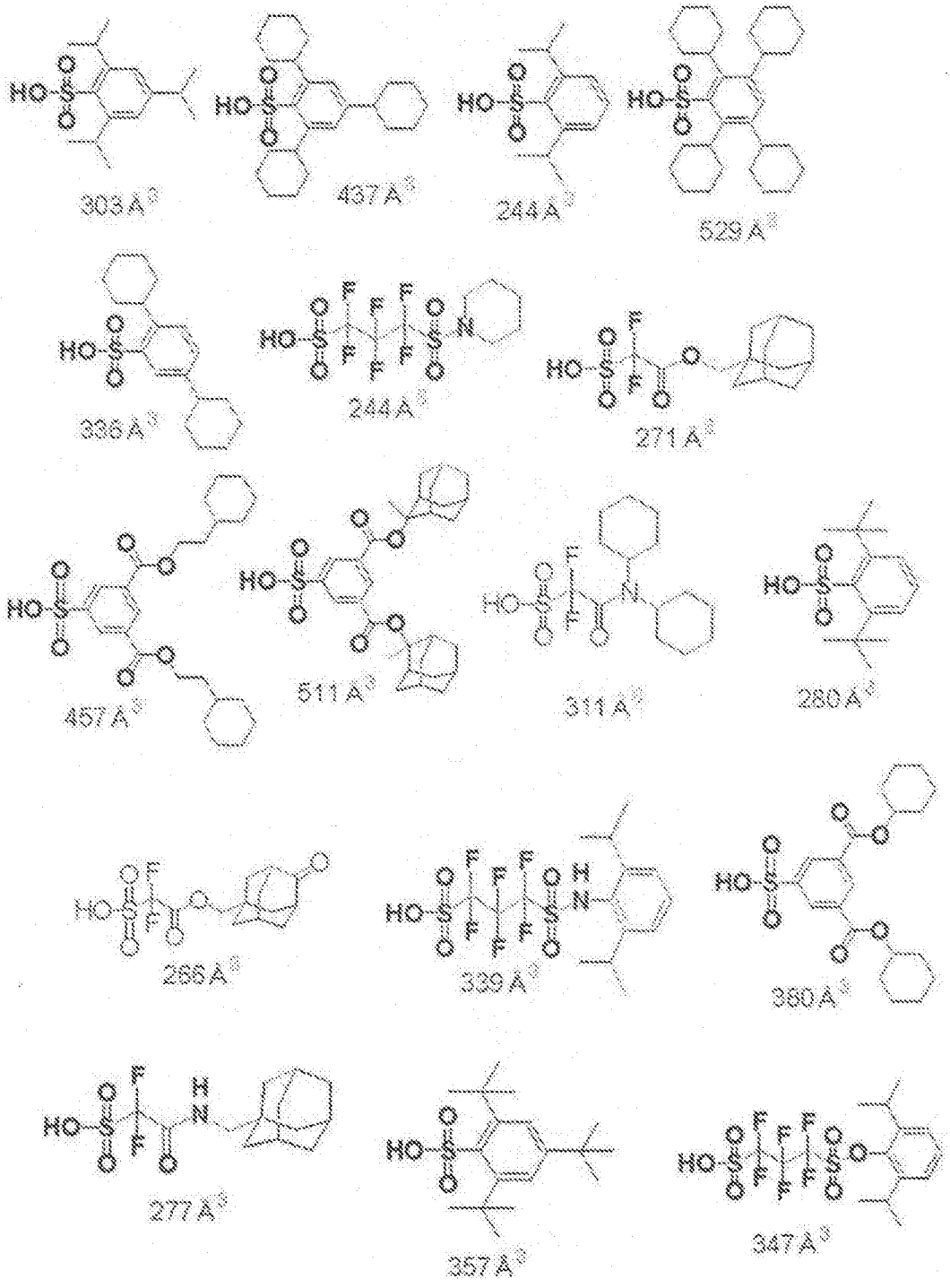
[0370] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により以下に例示する酸を発生する光酸発生剤が好ましい。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位Å^3）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0371] [化33]



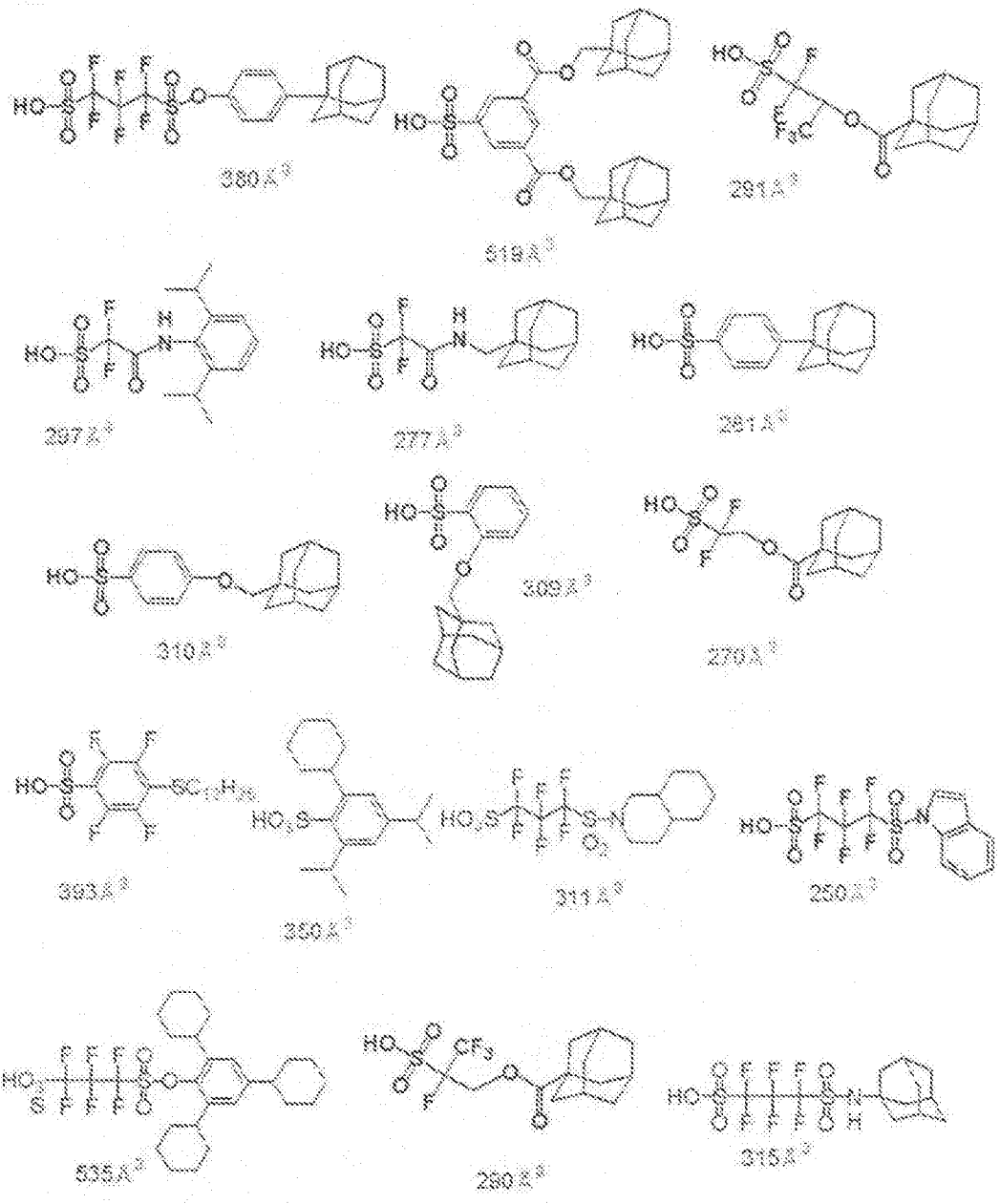
[0372]

[化34]


303Å3
437Å3
244Å3
529Å3
336Å3
244Å3
271Å3
457Å3
511Å3
311Å3
280Å3
266Å3
339Å3
360Å3
277Å3
357Å3
347Å3

[0373]

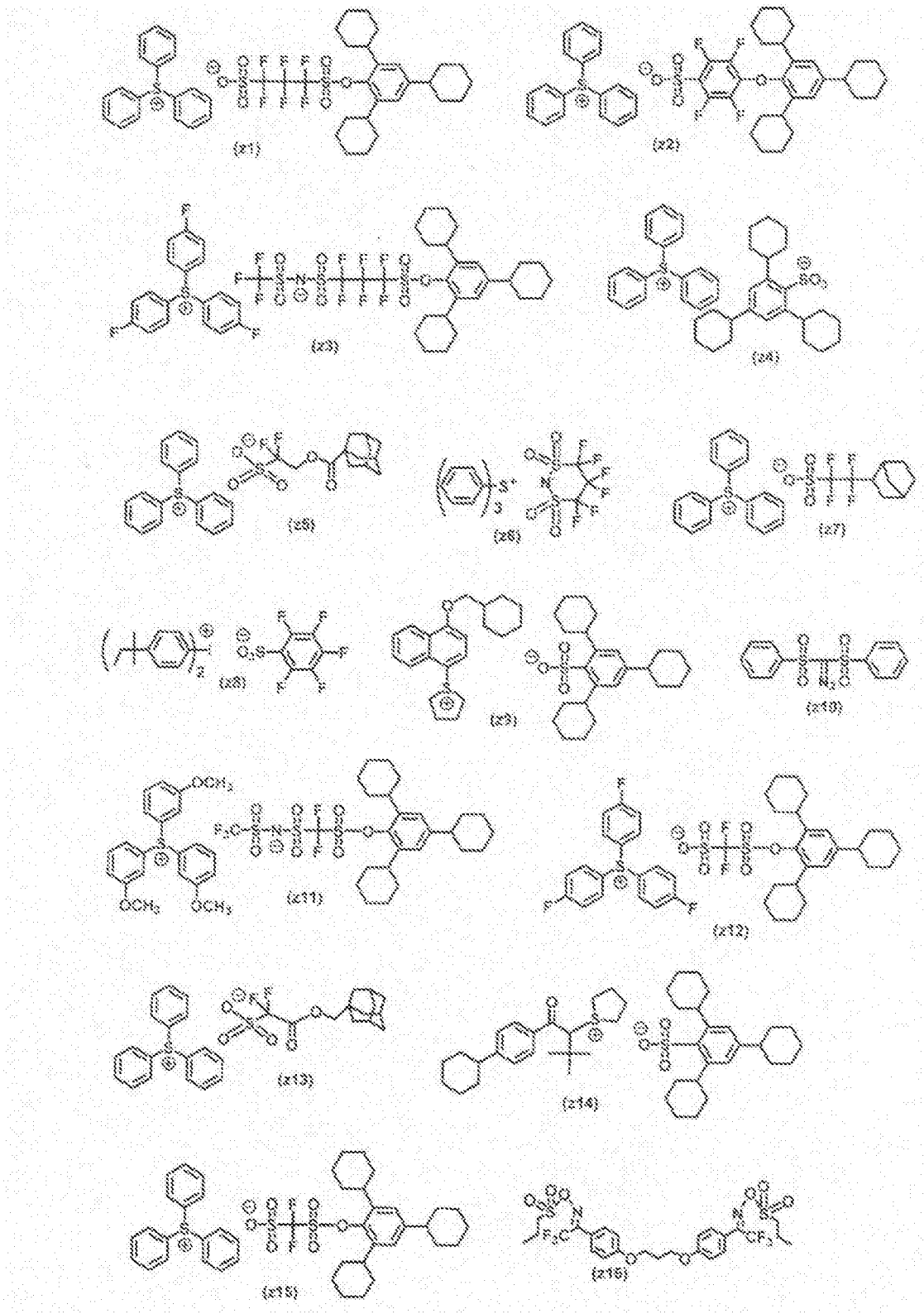
[化35]



[0374] 光酸発生剤としては、特開２０１４－４１３２８号公報段落［０３６８］～［０３７７］、特開２０１３－２２８６８１号公報段落［０２４０］～［０２６２］（対応する米国特許出願公開第２０１５／００４５３３号明細書の［０３３９］）が援用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

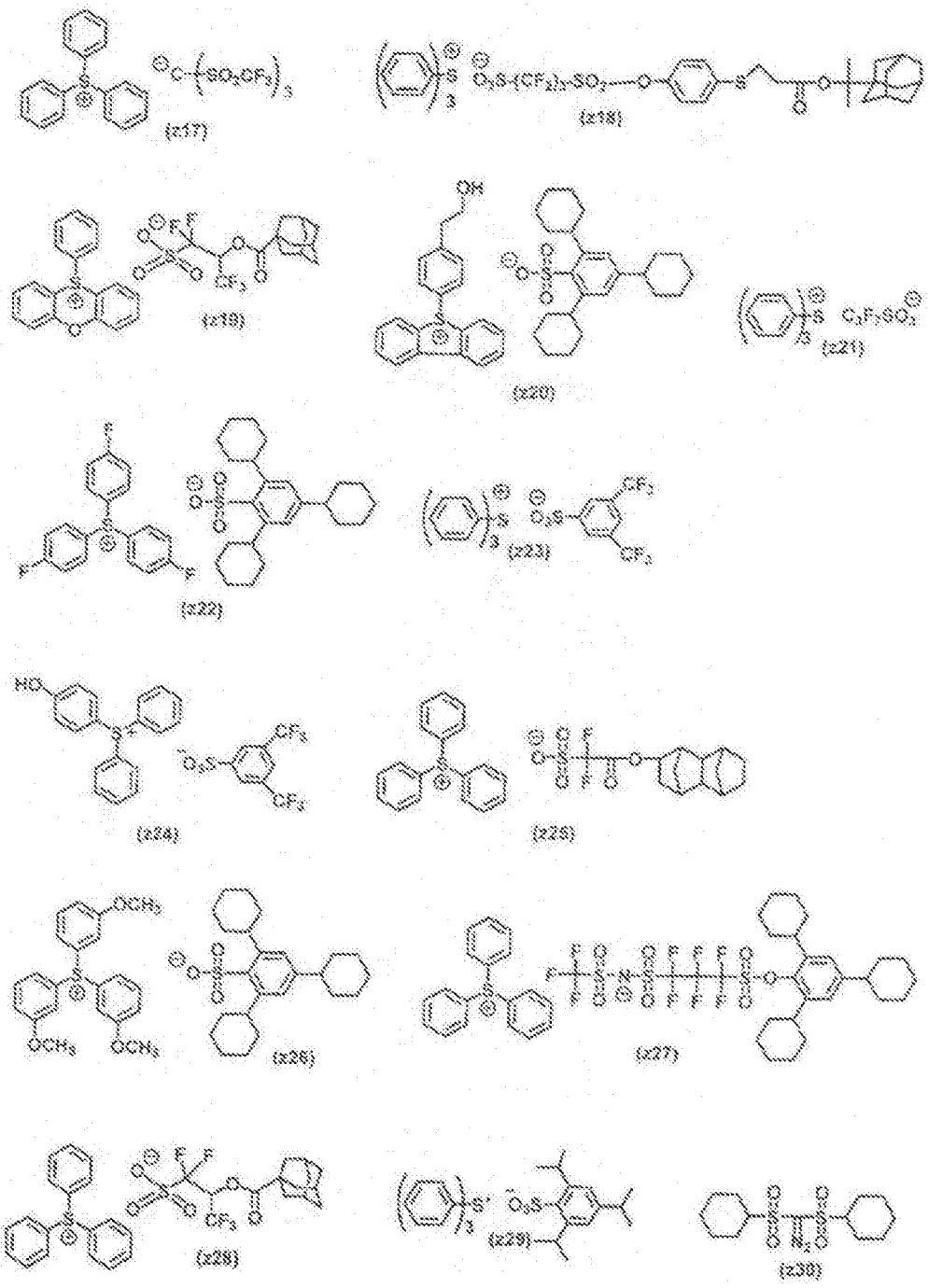
[0375]

[化36]



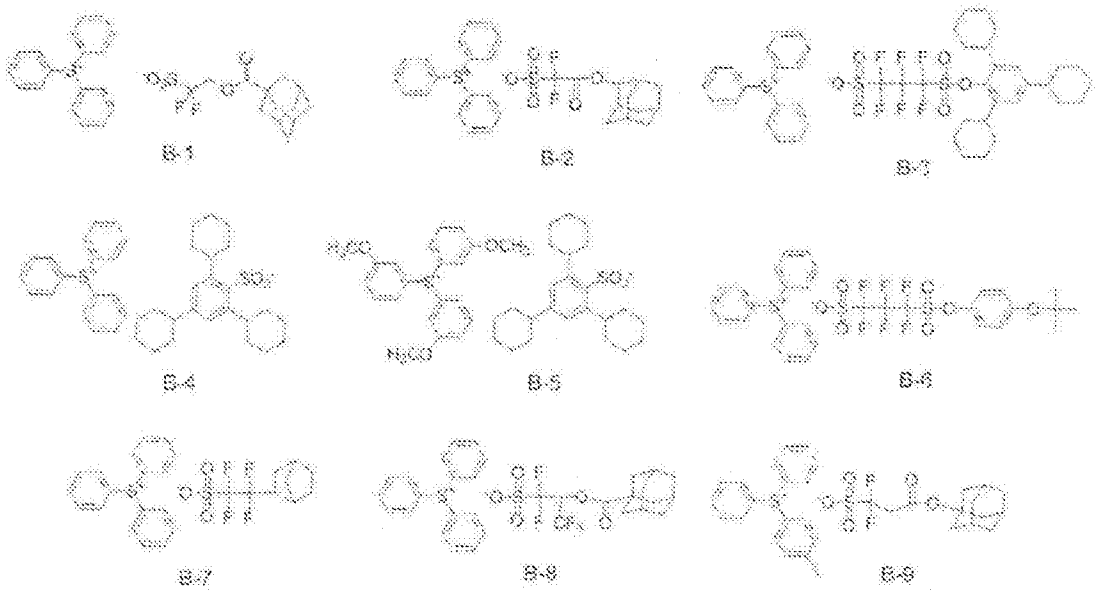
[0376]

[化37]

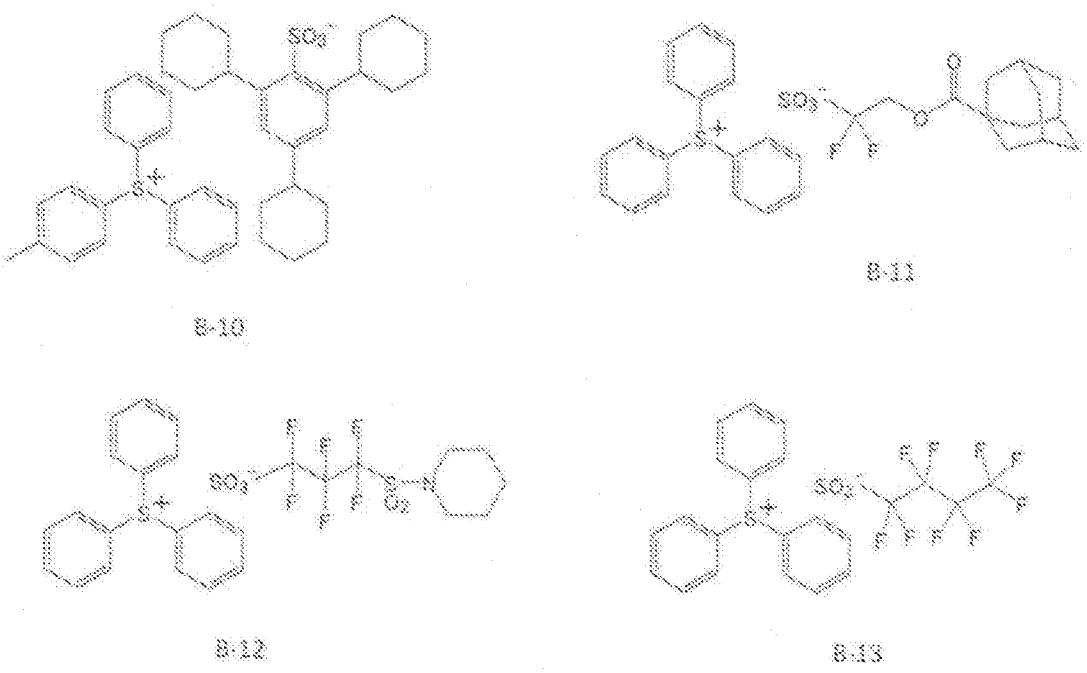


[0377]

[化38]



[0378] [化39]



[0379] 光酸発生剤は、１種類単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0380] 光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～５０質量％が好ましく、より好ましくは５～５０質量％、更に好ましくは８～４０質量％である。特に、電子線や

極紫外線露光の際に高感度化、高解像性を両立するには光酸発生剤の含有率は高いほうが好ましく、更に好ましくは１０～４０質量％、最も好ましくは１０～３５質量％である。

[0381] （Ｃ）溶剤

上述した各成分を溶解させて感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際には、溶剤を使用できる。使用できる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数４～１０の環状ラクトン、炭素数４～１０の、環を含有してもよいモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

[0382] アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

[0383] アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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を好ましく挙げられる。

[0384] 乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

[0385] アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン

酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

[0386] 炭素数４～１０の環状ラクトンとしては、例えば、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、β－メチル－γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－オクタノイックラクトン、α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

[0387] 炭素数４～１０の、環を含有してもよいモノケトン化合物としては、例えば、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

[0388] アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

[0389] アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸－２－メトキシエチル、

酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、酢酸－３－メトキシ－３－メチルブチル、酢酸－１－メトキシ－２－プロピルが好ましく挙げられる。

[0390] ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

[0391] 好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点１３０℃以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

[0392] 本発明においては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0393] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

[0394] 水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、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、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

[0395] 水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクト

ン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノンが最も好ましい。

[0396] 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、好ましくは１／９９～９９／１、より好ましくは１０／９０～９０／１０、更に好ましくは２０／８０～６０／４０である。水酸基を含有しない溶剤を５０質量％以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

[0397] 溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する２種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

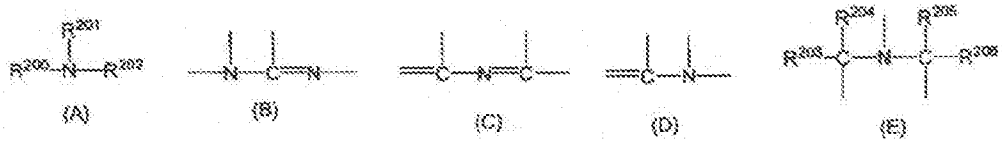
[0398] 溶剤としては、例えば特開２０１４－２１９６６４号公報の段落００１３～００２９に記載の溶媒も使用できる。

[0399] （Ｄ）塩基性化合物

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物（Ｄ）を含有することが好ましい。

[0400] 塩基性化合物（Ｄ）としては、好ましくは、下記式（Ａ）～（Ｅ）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0401] [化40]



[0402] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、R^{200}、R^{201}及びR^{202}は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～２０）を表し、ここで、R^{201}とR^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0403] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、又は炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

[0404] R^{203}、R^{204}、R^{205}及びR^{206}は、同一でも異なってもよく、炭素数１～２０個のアルキル基を表す。

[0405] これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0406] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0407] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オク

チル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）

アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0408] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0409] アミン化合物は、１級、２級、３級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、３級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

[0410] また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－$CH(CH_3)CH_2O$－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0411] アンモニウム塩化合物は、１級、２級、３級、４級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合して

いれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

[0412] アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－$CH(CH_3)CH_2O$－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0413] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数１～２０の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数１～２０のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数１～６の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数３～６のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素

数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0414] フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、２～６位のいずれであってもよい。置換基の数は、１～５の範囲で何れであってもよい。

[0415] フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－CH(CH_3)CH_2O－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0416] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する１又は２級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。又は、１又は２級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

[0417] （プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセ

プター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ））

本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（ＰＡ）ともいう〕を更に含んでいてもよい。

[0418] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0419] [化41]



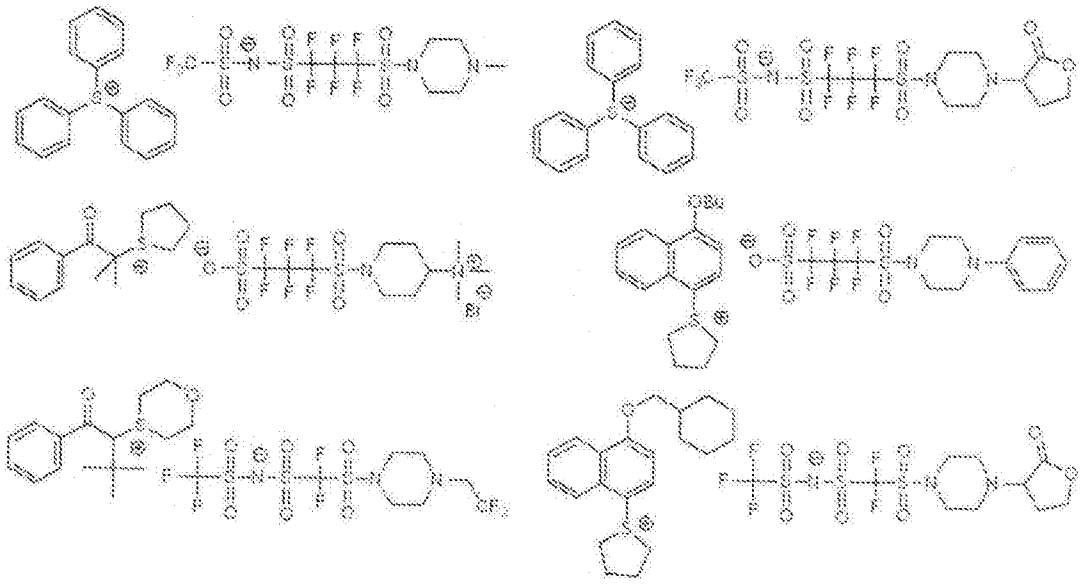
[0420] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、１～３級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0421] 化合物（ＰＡ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＰＡ）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

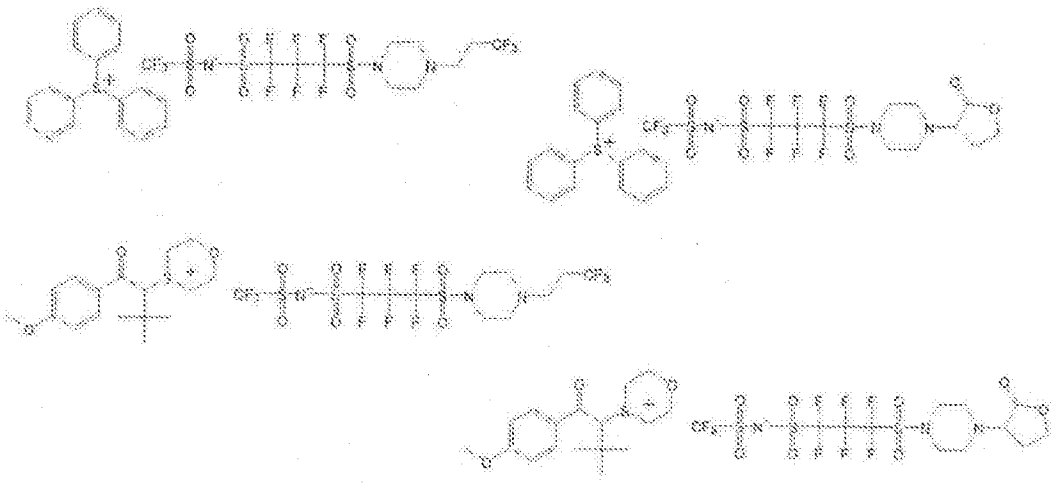
[0422] 化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、下記化合物を挙げることがで

きる。更に、化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、特開２０１４－４１３２８号公報の段落０４２１～０４２８、特開２０１４－１３４６８６号公報の段落０１０８～０１１６に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0423] [化42]

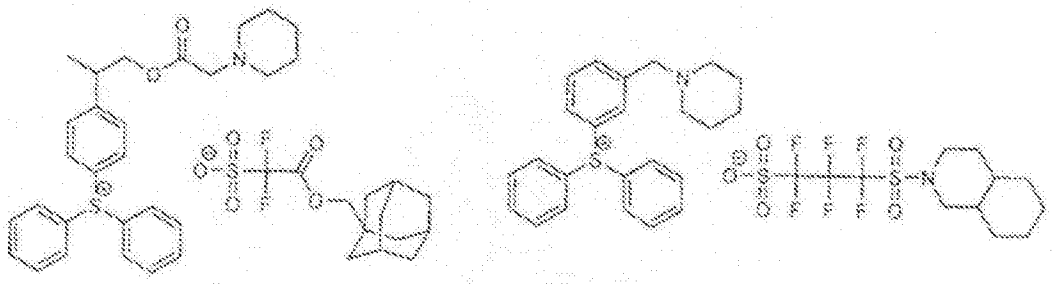


[0424] [化43]



[0425]

[化44]



[0426] これらの塩基性化合物は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

[0427] 塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％である。

[0428] 光酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、光酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。光酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

[0429] 塩基性化合物としては、例えば、特開２０１３－１１８３３号公報の段落０１４０～０１４４に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等）を用いることができる。

[0430] （Ａ’）疎水性樹脂

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（Ａ）とは別に疎水性樹脂（Ａ’）を有していてもよい。

[0431] 疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

[0432] 疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0433] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原

子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたＣＨ$_3$部分構造”のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することが更に好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数５以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0434] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂に於ける上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0435] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

[0436] フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４）は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0437] フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0438] フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0439] フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、ＵＳ２０１２／０２５１９４８Ａ１の段落０５１９に例示されたものを挙げることが出来る。

[0440] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分にＣＨ$_3$部分構造を含むことも好ましい。

[0441] ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有するＣＨ$_3$部分構造には、エチル基、プロピル基等が有するＣＨ$_3$部分構造を包含するものである。

[0442] 一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位のα－メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるCH_3部分構造に包含されないものとする。

[0443] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１４－０１０２４５号公報の［０３４８］～［０４１５］の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0444] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開２０１１－２４８０１９号公報、特開２０１０－１７５８５９号公報、特開２０１２－０３２５４４号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0445] （Ｅ）界面活性剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、界面活性剤（Ｅ）を更に含んでいてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が２５０ｎｍ以下、特には２２０ｎｍ以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

[0446] 界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

[0447] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップＥＦ３０１若しくはＥＦ３０３（新秋田化成（株）製）；フロラードＦＣ４３０、４３１若しくは４４３０（住友スリーエム（株）製）；メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０若しくはＲ０８（ＤＩＣ（株）製）；サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５若しくは１０６（旭硝子（株）製）；トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）；ＧＦ－３００若しくはＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９

３（セイミケミカル（株）製）；エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２若しくはＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）；ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０若しくはＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）；又は、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ若しくは２２２Ｄ（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0448] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することができる。

[0449] また、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２８０］に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0450] これら界面活性剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0451] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは０～２質量％、より好ましくは０．０００１～２質量％、更に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0452] （Ｆ）その他の添加剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量１０００以下のフェノール化合物、又はカルボキシ基

を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0453] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。

[0454] ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量３０００以下の化合物である。

[0455] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、クエンチャーを含有してもよい。クエンチャーとしては特に制限されず、公知のクエンチャーを用いることができる。

クエンチャーとは、塩基性化合物であって、未露光領域において、露光領域から拡散した酸によって、酸分解性樹脂が意図せず分解するのを抑制する機能を有する。

[0456] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中におけるクエンチャーの含有量としては特に制限されないが、一般に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１５質量％が好ましく、０．５～８質量％がより好ましい。クエンチャーは、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。２種以上のクエンチャーを併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0457] クエンチャーとしては、例えば、特開２０１６－５７６１４号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のものが挙げられる。

[0458] [上層膜（トップコート膜）]

本発明の処理液を使用したパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート膜）を形成してもよい。

[0459] 上層膜は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0460] 上層膜については、特に限定されず、従来公知の上層膜を、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２～００８２の記載に基づいて上層膜を形成できる。上層膜の形成材料

は、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２に記載されるポリマーの他に、疎水性樹脂等も用いることができる。疎水性樹脂は、例えば、上述する疎水性樹脂（Ａ’）を用いることができる。

[0461] 現像工程において、有機溶剤を含有する現像液を使用する場合は、例えば、特開２０１
３－６１６４８号公報に記載されたような塩基性化合物を含有する上層膜をレジスト膜上に形成することが好ましい。上層膜が含み得る塩基性化合物の具体的な例は、塩基性化合物（Ｅ）が挙げられる。

[0462] また、上層膜は、エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことが好ましい。

[0463] 更に、上層膜は、光酸発生剤を含んでいてもよい。光酸発生剤としては、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る光酸発生剤（例えば、上述した光酸発生剤（Ｂ））と同様のものを使用することができる。

[0464] 以下、上層膜（トップコート膜）に使用されることが好ましい樹脂について説明する。

[0465] （樹脂）

上層膜形成用組成物は樹脂を含有することが好ましい。上層膜形成用組成物が含有することができる樹脂としては、特に限定されないが、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る疎水性樹脂（例えば、上述した疎水性樹脂（Ａ’））と同様のものを使用することができる。

[0466] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１３－６１６４７号公報の［００１７］～［００２３］（対応する米国公開特許公報２０１３／２４４４３８号の［００１７］～［００２３］）、及び特開２０１４－５６１９４号公報の［００１６］～［０１６５］の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0467] 本発明において、上層膜形成用組成物は、芳香環を有する繰り返し単位を含有する樹脂を含むことが好ましい。芳香環を有する繰り返し単位を含有す

ることで、特に電子線又はＥＵＶ露光の際に、二次電子の発生効率、及び活性光線又は放射線により酸を発生する化合物からの酸発生効率が高くなり、パターン形成時に高感度化、高解像化の効果が期待できる

樹脂の重量平均分子量は好ましくは３０００～１００００００であり、更に好ましくは３０００～３００００であり、最も好ましくは５０００～２００００である。上層膜形成用組成物中の樹脂の配合量は、全固形分中、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましく、７０～９９．７質量％が更に好ましく、８０～９９．５質量％が更により好ましい。

[0468] 上層膜形成用組成物（トップコート組成物）が複数の樹脂を含む場合、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種含むことが好ましい。

[0469] 樹脂（ＸＡ）に含有されるフッ素原子及び珪素原子の含有量の好ましい範囲は、フッ素原子及び又はケイ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂（ＸＡ）中１０～１００質量％であることが好ましく、１０～９９モル％であることが好ましく、２０～８０モル％であることがより好ましい。

[0470] また、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種、及び、フッ素原子及び／又は珪素原子の含有率が樹脂（ＸＡ）より小さい樹脂（ＸＢ）を上層膜形成用組成物が含むことがより好ましい。これにより、上層膜を形成した際に、樹脂（ＸＡ）が上層膜の表面に偏在するため、現像特性や液浸液追随性などの性能を改良させることができる。

[0471] 樹脂（ＸＡ）の含有量は、上層膜形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、０．０１～３０質量％が好ましく、０．１～１０質量％がより好ましく、０．１～８質量％が更に好ましく、０．１～５質量％が特に好ましい。樹脂（ＸＢ）の含有量は、上層膜形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、５０．０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．９質量％がより好ましく、７０～９９．９質量％が更に好ましく、８０～９９．９質量％が特に好ましい。

[0472] 樹脂（ＸＢ）としては、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形

態が好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子を有する繰り返し単位及び珪素原子を有する繰り返し単位の合計の含有量が、樹脂（ＸＢ）中の全繰り返し単位に対して０～２０モル％が好ましく、０～１０モル％がより好ましく、０～５モル％が更に好ましく、０～３モル％が特に好ましく、理想的には０モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。

[0473] ＜上層膜形成用組成物（トップコート組成物）の調製方法＞

上層膜形成用組成物は、各成分を溶剤に溶解し、フィルタろ過することが好ましい。フィルタとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。なお、フィルタは、複数種類を直列又は並列に接続して用いてもよい。また、組成物を複数回ろ過してもよく、複数回ろ過する工程が循環ろ過工程であっても良い。さらに、フィルタろ過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。上層膜形成用組成物は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、１０ｐｐｍ以下が好ましく、５ｐｐｍ以下がより好ましく、１ｐｐｍ以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

[0474] 上述の＜露光工程＞において、露光を液浸露光とする場合、上層膜は、感活性光線性又は感放射線性膜と液浸液との間に配置され、感活性光線性又は感放射線性膜を直接、液浸液に接触させない層としても機能する。この場合、上層膜（上層膜形成用組成物）が有することが好ましい特性としては、感活性光線性又は感放射線性膜への塗布適性、放射線、特に１９３ｎｍに対する透明性、液浸液（好ましくは水）に対する難溶性である。また、上層膜は、感活性光線性又は感放射線性膜と混合せず、さらに感活性光線性又は感放射線性膜の表面に均一に塗布できることが好ましい。

[0475] なお、上層膜形成用組成物を、感活性光線性又は感放射線性膜の表面に、感活性光線性又は感放射線性膜を溶解せずに均一に塗布するために、上層膜形成用組成物は、感活性光線性又は感放射線性膜を溶解しない溶剤を含有す

ることが好ましい。感活性光線性又は感放射線性膜を溶解しない溶剤としては、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）とは異なる成分の溶剤を用いることがさらに好ましい。

[0476] 上層膜形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができる。

[0477] 上層膜の膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常５ｎｍ～３００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ～３００ｎｍ、より好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍ、更に好ましくは３０ｎｍ～１００ｎｍの厚みで形成される。

[0478] 上層膜を形成後、必要に応じて基板を加熱（ＰＢ）する。

[0479] 上層膜の屈折率は、解像性の観点から、感活性光線性又は感放射線性膜の屈折率に近いことが好ましい。

[0480] 上層膜は液浸液に不溶であることが好ましく、水に不溶であることがより好ましい。

[0481] 上層膜の後退接触角は、液浸液追随性の観点から、上層膜に対する液浸液の後退接触角（２３℃）が５０～１００度であることが好ましく、８０～１００度であることがより好ましい。

[0482] 液浸露光においては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追随して、液浸液がウエハ上を動く必要があることから、動的な状態における感活性光線性又は感放射線性膜に対する液浸液の接触角が重要になり、より良好なレジスト性能を得るためには、上記範囲の後退接触角を有することが好ましい。

[0483] 上層膜を剥離する際は、有機系現像液を使用してもよいし、別途剥離液を使用してもよい。剥離液としては、感活性光線性又は感放射線性膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。上層膜の剥離が感活性光線性又は感放射線性膜の現像と同時にできるという点では、上層膜は、有機系現像液により剥離できることが好ましい。剥離に用いる有機系現像液としては、感活性光線性又は

感放射線性膜の低露光部を溶解除去できるものであれば特に制限されない。

[0484] 有機系現像液で剥離するという観点からは、上層膜は有機系現像液に対する溶解速度が１～３００ｎｍ／ｓｅｃが好ましく、１０～１００ｎｍ／ｓｅｃがより好ましい。

[0485] ここで、上層膜の有機系現像液に対する溶解速度とは、上層膜を成膜した後に現像液に暴露した際の膜厚減少速度であり、本発明においては２３℃の酢酸ブチルに浸漬させた際の速度とする。

[0486] 上層膜の有機系現像液に対する溶解速度を１／ｓｅｃ秒以上、好ましくは１０ｎｍ／ｓｅｃ以上とすることによって、感活性光線性又は感放射線性膜を現像した後の現像欠陥発生が低減する効果がある。また、３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、好ましくは１００ｎｍ／ｓｅｃとすることによって、おそらくは、液浸露光時の露光ムラが低減した影響で、感活性光線性又は感放射線性膜を現像した後のパターンのラインエッジラフネスがより良好になるという効果がある。

[0487] 上層膜はその他の公知の現像液、例えば、アルカリ水溶液などを用いて除去してもよい。使用できるアルカリ水溶液として具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が挙げられる。

[0488] また、本発明の処理液は、上記した本発明の処理液を使用したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも使用できる。

上記電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ　Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に搭載されるものである。

実施例

[0489] 以下、実施例を用いて、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」、「ｐｐｍ」、「ｐｐｂ」、「ｐｐｔ」及び「ｐｐｑ」は質量基準である。

[0490] ［処理液の製造］

実施例及び比較例の処理液の製造にあたって、以下の有機溶剤を準備した

。各有機溶剤は、これを製造する際に使用される原材料として、純度９９質量％以上の高純度グレードを用い、さらに事前に、原材料を蒸留、イオン交換及びろ過等によって精製した。このようにして得られた原材料を用いて、公知の方法にしたがって各有機溶剤を製造し、得られた各有機溶剤を以下の精製工程に用いた。

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

・プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

・メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

・メチルプロピルケトン（ＭＰＫ）

・γ－ブチロラクトン（γＢＬ）

[0491] 次に、準備した有機溶剤の精製工程を実施した。精製工程においては、有機溶剤のイオン交換処理を行う第１イオン交換処理、第１イオン交換処理後の有機溶剤の脱水を行う脱水処理、脱水処理後の有機溶剤の蒸留を行う蒸留処理、及び、蒸留処理後の有機溶剤のイオン交換処理を行う第２イオン交換処理、をこの順に実施した。

ここで、第１イオン交換処理は、イオン交換樹脂としてダイヤイオン（三菱化学株式会社製）を用いた。また、脱水処理は、水吸着剤としてのモレキュラーシーブ３Ａ、４Ａ、５Ａ及び１３Ｘ（いずれもユニオン昭和社製）を単独又は組み合わせて用い、露点温度－７０℃の不活性ガス雰囲気下で行った。また、蒸留処理は、単段の蒸留装置を用いて行った。また、第２イオン交換処理は、イオン吸着膜（商品名「ネオセプタ」、アストム社製）を用いた。

その後、必要に応じて有機溶剤を混合することにより、実施例及び比較例の処理液を得た。なお、混合は密閉容器内で行った。

また、実施例及び比較例における処理液中の金属成分及び水の含有量の調製は、各処理の回数を適宜変えることにより行った。

[0492] ［含有量の測定及び評価試験］

実施例及び比較例の処理液を用いて、各成分の含有量の測定及び各種評価

試験を実施した。ここで、以下の測定及び評価試験は、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。測定精度向上のため、金属成分の含有量の測定、水の含有量の測定、アルケン類の含有量の測定、及び、酸成分の含有量の測定において、通常の測定で検出限界以下である場合は、体積換算で１００分の１に濃縮して測定を行い、濃縮前の処理液の濃度に換算して含有量の算出を行なった。

[0493] ＜金属成分の含有量（総メタル含有量）の測定＞

実施例及び比較例の処理液を用いて、処理液中の金属成分（Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎ）の含有量を測定した。具体的には、実施例及び比較例の各処理液を用いて、ＮｅｘＩＯＮ３５０（商品名、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）を用いて、ＩＣＰ－ＭＳ法により行った。測定結果を第１表に示す。

ＩＣＰ－ＭＳ法による具体的な測定条件は、次の通りである。なお、濃度既知の標準液に対するピーク強度にて検出量を測定して、金属成分の質量に換算し、測定に使用した処理液中の金属成分の含有量（総メタル含有量）を算出した。

金属成分の含有量は、後述するＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法ではなく、通常のＩＣＰ－ＭＳ法により測定した。具体的には、金属成分の分析に使用するソフトウェアとして、ＩＣＰ－ＭＳ用のソフトウェアを用いた。

（ＩＣＰ－ＭＳ法による測定条件）

（（標準物質））

清浄なガラス容器内へ超純水を計量投入し、メディアン径５０ｎｍの測定対象金属粒子を１００００個／ｍｌの濃度となるように添加した後、超音波洗浄機で３０分間処理した分散液を輸送効率測定用の標準物質として用いた。

（（使用したＩＣＰ－ＭＳ装置））

メーカー：ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ

型式：ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ

（（ＩＣＰ－ＭＳの測定条件））

ＩＣＰ－ＭＳはＰＦＡ製同軸型ネブライザ、石英製サイクロン型スプレーチャンバ、石英製内径１ｍｍトーチインジェクタを用い、測定対象液を約０．２ｍＬ／ｍｉｎで吸引した。酸素添加量は０．１Ｌ／ｍｉｎ、プラズマ出力１６００Ｗ、アンモニアガスによるセルパージを行った。時間分解能は５０μｓにて解析を行った。

（（ソフトウェア））

金属成分の含有量は、メーカー付属の下記解析ソフトを用いて計測した。

Ｓｙｎｇｉｓｔｉｘ　ｆｏｒ　ＩＣＰ－ＭＳ　ソフトウエア

[0494] ＜金属粒子の含有量の測定＞

実施例及び比較例の処理液を用いて、処理液中の金属成分（Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、
Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎ）のうち、粒子状の金属成分（金属粒子）の含有量を測定した。具体的には、上記「金属成分の含有量（総メタル含有量）の測定」における測定装置において、「ＩＣＰ－ＭＳ」用のソフトウェアを「ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ」用のソフトウェア（ナノ粒子分析“ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ”専用Ｓｙｎｇｉｓｔｉｘ　ナノアプリケーションモジュール）に代えた以外は同様にして、ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法による測定を行った。

測定結果を第１表に示す。

[0495] ＜水の含有量の測定＞

実施例及び比較例の処理液を用いて、各処理液中の水の含有量を測定した。測定には、カールフィッシャー水分計（製品名「ＭＫＣ－７１０Ｍ」、京都電子工業社製、カールフィッシャー電量滴定式）を用いた。測定結果を第１表に示す。

[0496] ＜アルケン類の含有量の測定＞

実施例及び比較例の処理液を用いて、処理液中のアルケン類の含有量を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）を用いた

。測定結果を第１表に示す。

[0497] ＜酸成分の含有量の測定＞

実施例及び比較例の処理液を用いて、処理液中の酸成分の含有量を中和滴定法により測定した。具体的には、電位差自動滴定装置（製品名「ＭＫＡ－６１０」、京都電子工業社製）を用いて測定した。測定結果を第１表に示す。

[0498] ＜欠陥の評価試験＞

ウェハ上表面検査装置（ＳＰ－５、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製）により、直径３００ｍｍのシリコン基板表面に存在する直径３２ｎｍ以上の異物数及び各異物のアドレスを計測した。

そして、スピン回転ウェハ処理装置（イーケーシーテクノロジーズ社製）に、シリコン基板表面に存在する異物数を計測したウェハをセットした。

次に、セットされたウェハの表面に、実施例及び比較例の各処理液を１．５Ｌ／ｍｉｎの流量で１分間吐出した。その後、ウェハのスピン乾燥を行った。

得られた乾燥後のウェハについて、ウェハ上表面検査装置を用いて、ウェハ上の異物数及びアドレスを計測した。

そして、上記処理液をスピン乾燥した後に新たに増加した異物に対して、欠陥解析装置（ＳＥＭ　ＶＩＳＩＯＮ　Ｇ６、ＡＰＰＬＩＥＤ　ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ社製）を用いてＥＤＸ（Energy dispersive X-ray spectrometry：エネルギー分散型Ｘ線分析）による元素解析を行った。Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎを対象金属元素として、対象金属元素を含む異物をパーティクルとしてカウントした。得られたパーティクルの数を以下の評価基準に従って評価した。結果を第１表に示す。

Ａ：対象金属元素を含有した直径３２ｎｍ以上のパーティクルの数が０個以上１００個未満である。

Ｂ：対象金属元素を含有した直径３２ｎｍ以上のパーティクルの数が１

００個以上５００個未満である。

Ｃ：対象金属元素を含有した直径３２ｎｍ以上のパーティクルの数が５００個以上１０００個未満である。

Ｄ：対象金属元素を含有した直径３２ｎｍ以上のパーティクルの数が１０００個以上である。

[0499] ＜濡れ性の評価試験＞

スピン回転ウェハ処理装置（イーケーシーテクノロジーズ社製）に、シリコンウェハをセットした。次に、セットされたウェハの表面に、実施例１の処理液を１．５Ｌ／ｍｉｎの流量で１分間吐出した。

そして、実施例１の処理液で処理されたウェハについて、スピン乾燥における回転数を変更して、異なる回転数で乾燥させた２つのウェハを得た。乾燥後の２つのウェハについて、上記「欠陥の評価試験」で用いたウェハ上表面検査装置を用いて、ウェハ上の異物数及びアドレスを計測した。このとき、ウェハ間で異物数及びアドレスに差がなければ、処理液が均一に濡れやすい性質を持つといえる。

他の実施例及び比較例についても、実施例１と同様にして、異物数及びアドレスの比較を行った。

評価基準は以下の通りである。

Ａ：ウェハ間で異物数及びアドレスの差が見られなかった。

Ｂ：ウェハ間で異物数及びアドレスの差が見られ、特にウェハの中央部及び／又はエッジ部で異物の増減が見られた。

[0500] ＜耐食性の評価試験＞

シリコン基板を５％フッ化水素酸水溶液へ１分間浸漬した後、超純水リンス及び窒素ブロー乾燥をして、シリコン基板Ａを準備した。

上記シリコン基板Ａを、実施例及び比較例の各処理液中に、２５℃で３０日間浸漬させた。処理液に浸漬した後のシリコン基板Ａの表面酸化膜の厚みの増加量を、エリプソメーターで測定した。

Ａ：表面酸化膜の厚みの増加量が０．５ｎｍ以下

Ｂ：表面酸化膜の厚みの増加量が０．５ｎｍ超１ｎｍ以下

Ｃ：表面酸化膜の厚みの増加量が１ｎｍ超２ｎｍ以下

Ｄ：表面酸化膜の厚みの増加量が２ｎｍ超

[0501] ［評価結果］

以上の評価の結果を第１表に示す。なお、第１表（その２）では、処理液中の金属元素毎の含有量、及び、処理液中の金属粒子毎の含有量を示した。

[0502]

[表1]

第1表（その1）	有機溶剤[質量%]						処理液中の金属成分の含有量[ppt]	処理液中の金属粒子の含有量[ppt]	処理液中の水の含有量	処理液中のアルケン類の含有量（ppb）	処理液中の酸成分の含有量（ppb）	評価結果		
	エーテル類		ケトン類			ラクトン類						濡れ性	耐食性	欠陥
	PGMEA	PGME	MEK	MPK	γBL		合計	合計						
実施例1	残分						30.14	3.35	150ppb	12	検出されず	A	A	A
実施例2		残分					27.39	3.04	150ppb	10	検出されず	A	A	A
実施例3	30	残分					26.62	2.96	150ppb	11	検出されず	A	A	A
実施例4	30	残分					26.62	2.96	20ppm	15	検出されず	A	C	A
実施例5	30	残分					26.62	2.96	7.5ppm	18	検出されず	A	B	A
実施例6	30	残分					251.68	25.52	7.5ppm	25	検出されず	A	B	B
実施例7	30	残分					9900.00	1056.00	7.5ppm	35	検出されず	A	B	B
実施例8	80	残分					29.70	3.30	150ppb	13	検出されず	A	A	A
実施例9	60	残分					25.80	2.87	150ppb	10	検出されず	A	A	A
実施例10	30	残分					24.50	2.72	150ppb	11	検出されず	A	A	A
実施例11	29	残分		1			23.20	2.58	150ppb	16	検出されず	A	A	A
実施例12	25	残分		5			31.00	3.44	150ppb	15	検出されず	A	A	A
実施例13		残分	5		5		37.50	4.17	150ppb	14	10	A	A	B
実施例14		残分	5		30		38.80	4.31	150ppb	13	150	A	A	C
実施例15		残分	5				27.10	3.01	150ppb	12	検出されず	A	A	B
実施例16	30	残分					2.04	0.0132	150ppb	21	検出されず	A	A	B
実施例17	30	残分					0.05	0.0020	150ppb	12	検出されず	A	A	B
実施例18	残分						25.80	2.87	150ppb	80	検出されず	A	A	B
実施例19	残分						23.20	2.58	150ppb	0.5	検出されず	A	A	A
実施例20	残分						21.90	2.43	150ppb	16	検出されず	A	A	A
実施例21	残分						25.80	2.87	150ppb	150	検出されず	A	A	C
実施例22	残分						24.50	2.72	150ppb	0.05	検出されず	A	A	C
比較例1	30	残分					26.62	2.42	50ppb	12	検出されず	B	A	D
比較例2	30	残分					26.62	2.53	150ppm	15	検出されず	A	D	A
比較例3	30	残分					13000.00	1590.00	150ppb	14	検出されず	A	A	D
比較例4	30	残分					0.00065	0.00017	150ppb	13	検出されず	A	A	D
比較例5	30	残分					0.0050	0.00010	150ppb	12	検出されず	A	A	D

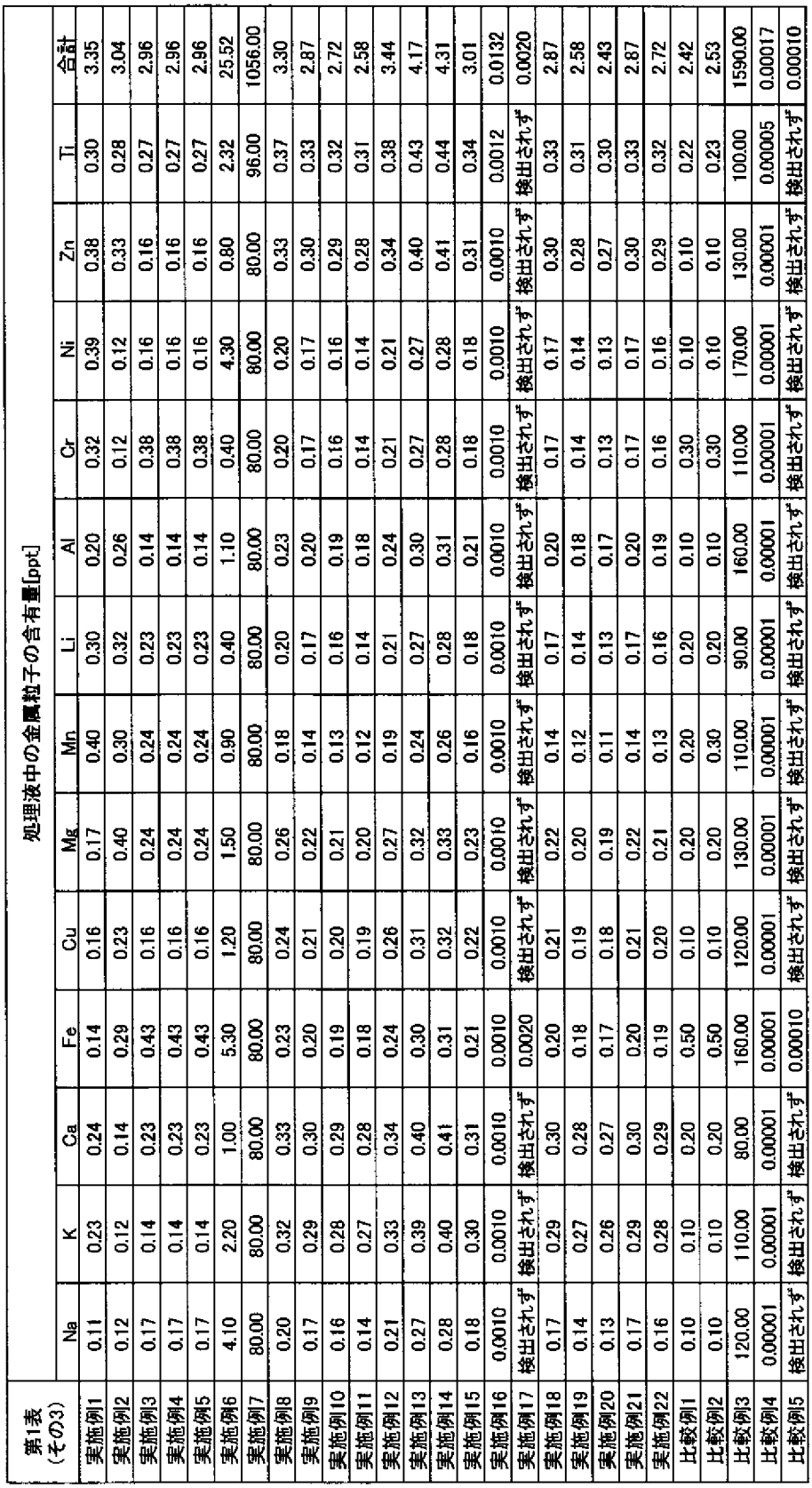
[0503]

[表2]

第1表（その2）

	処理液中の金属成分の含有量[ppt]													
	Na	K	Ca	Fe	Cu	Mg	Mn	Li	Al	Cr	Ni	Zn	Ti	合計
実施例1	1.00	2.10	2.20	1.30	1.40	1.50	3.60	2.70	1.80	2.90	3.50	3.40	2.74	30.14
実施例2	1.10	1.10	1.30	2.60	2.10	3.60	2.70	2.90	2.30	1.10	1.10	3.00	2.49	27.39
実施例3	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.42	26.62
実施例4	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.42	26.62
実施例5	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.42	26.62
実施例6	38.00	23.00	11.00	49.00	11.00	17.00	12.00	3.80	12.00	5.00	38.00	9.00	22.88	251.68
実施例7	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	750.00	900.00	9900.00
実施例8	1.80	2.90	3.00	2.10	2.20	2.30	1.60	1.80	2.10	1.80	1.80	3.00	3.30	29.70
実施例9	1.50	2.60	2.70	1.80	1.90	2.00	1.30	1.50	1.80	1.50	1.50	2.70	3.00	25.80
実施例10	1.40	2.50	2.60	1.70	1.80	1.90	1.20	1.40	1.70	1.40	1.40	2.60	2.90	24.50
実施例11	1.30	2.40	2.50	1.60	1.70	1.80	1.10	1.30	1.60	1.30	1.30	2.50	2.80	23.20
実施例12	1.90	3.00	3.10	2.20	2.30	2.40	1.70	1.90	2.20	1.90	1.90	3.10	3.40	31.00
実施例13	2.40	3.50	3.60	2.70	2.80	2.90	2.20	2.40	2.70	2.40	2.40	3.60	3.90	37.50
実施例14	2.50	3.60	3.70	2.80	2.90	3.00	2.30	2.50	2.80	2.50	2.50	3.70	4.00	38.80
実施例15	1.60	2.70	2.80	1.90	2.00	2.10	1.40	1.60	1.90	1.60	1.60	2.80	3.10	27.10
実施例16	0.05	0.05	0.05	1.30	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.19	2.04
実施例17	検出されず	検出されず	検出されず	0.05	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	0.05
実施例18	1.50	2.60	2.70	1.80	1.90	2.00	1.30	1.50	1.80	1.50	1.50	2.70	3.00	25.80
実施例19	1.30	2.40	2.50	1.60	1.70	1.80	1.10	1.30	1.60	1.30	1.30	2.50	2.80	23.20
実施例20	1.20	2.30	2.40	1.50	1.60	1.70	1.00	1.20	1.50	1.20	1.20	2.40	2.70	21.90
実施例21	1.50	2.60	2.70	1.80	1.90	2.00	1.30	1.50	1.80	1.50	1.50	2.70	3.00	25.80
実施例22	1.40	2.50	2.60	1.70	1.80	1.90	1.20	1.40	1.70	1.40	1.40	2.60	2.90	24.50
比較例1	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.42	26.62
比較例2	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.42	26.62
比較例3	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	13000.00
比較例4	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00065
比較例5	検出されず	検出されず	検出されず	0.0050	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	0.0050

[0504] [表3]



第1表（その3）

	処理液中の金属粒子の含有量[ppt]													
	Na	K	Ca	Fe	Cu	Mg	Mn	Li	Al	Cr	Ni	Zn	Ti	合計
実施例1	0.11	0.23	0.24	0.14	0.16	0.17	0.40	0.30	0.20	0.32	0.39	0.38	0.30	3.35
実施例2	0.12	0.12	0.14	0.29	0.23	0.40	0.30	0.32	0.26	0.12	0.12	0.33	0.28	3.04
実施例3	0.17	0.14	0.23	0.43	0.16	0.24	0.24	0.23	0.14	0.38	0.16	0.16	0.27	2.96
実施例4	0.17	0.14	0.23	0.43	0.16	0.24	0.24	0.23	0.14	0.38	0.16	0.16	0.27	2.96
実施例5	0.17	0.14	0.23	0.43	0.16	0.24	0.24	0.23	0.14	0.38	0.16	0.16	0.27	2.96
実施例6	4.10	2.20	1.00	5.30	1.20	1.50	0.90	0.40	1.10	0.40	4.30	0.80	2.32	25.52
実施例7	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	96.00	1056.00
実施例8	0.20	0.32	0.33	0.23	0.24	0.26	0.18	0.20	0.23	0.20	0.20	0.33	0.37	3.30
実施例9	0.17	0.29	0.30	0.20	0.21	0.22	0.14	0.17	0.20	0.17	0.17	0.30	0.33	2.87
実施例10	0.16	0.28	0.29	0.19	0.20	0.21	0.13	0.16	0.19	0.16	0.16	0.29	0.32	2.72
実施例11	0.14	0.27	0.28	0.18	0.19	0.20	0.12	0.14	0.18	0.14	0.14	0.28	0.31	2.58
実施例12	0.21	0.33	0.34	0.24	0.26	0.27	0.19	0.21	0.24	0.21	0.21	0.34	0.38	3.44
実施例13	0.27	0.39	0.40	0.30	0.31	0.32	0.24	0.27	0.30	0.27	0.27	0.40	0.43	4.17
実施例14	0.28	0.40	0.41	0.31	0.32	0.33	0.26	0.28	0.31	0.28	0.28	0.41	0.44	4.31
実施例15	0.18	0.30	0.31	0.21	0.22	0.23	0.16	0.18	0.21	0.18	0.18	0.31	0.34	3.01
実施例16	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0012	0.0132
実施例17	検出されず	検出されず	検出されず	0.0020	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	0.0020
実施例18	0.17	0.29	0.30	0.20	0.21	0.22	0.14	0.17	0.20	0.17	0.17	0.30	0.33	2.87
実施例19	0.14	0.27	0.28	0.18	0.19	0.20	0.12	0.14	0.18	0.14	0.14	0.28	0.31	2.58
実施例20	0.13	0.26	0.27	0.17	0.18	0.19	0.11	0.13	0.17	0.13	0.13	0.27	0.30	2.43
実施例21	0.17	0.29	0.30	0.20	0.21	0.22	0.14	0.17	0.20	0.17	0.17	0.30	0.33	2.87
実施例22	0.16	0.28	0.29	0.19	0.20	0.21	0.13	0.16	0.19	0.16	0.16	0.29	0.32	2.72
比較例1	0.10	0.10	0.20	0.50	0.10	0.20	0.20	0.20	0.10	0.30	0.10	0.10	0.22	2.42
比較例2	0.10	0.10	0.20	0.50	0.10	0.20	0.30	0.20	0.10	0.30	0.10	0.10	0.23	2.53
比較例3	120.00	110.00	80.00	160.00	120.00	130.00	110.00	90.00	160.00	110.00	170.00	130.00	100.00	1590.00
比較例4	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000005	0.000017
比較例5	検出されず	検出されず	検出されず	0.00010	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	0.00010

[0505] 第１表に示すように、処理液中の水の含有量が１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍの範囲内であり、かつ、処理液中の金属成分の含有量が１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂであることで、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制でき、処理液の耐食性及び濡れ性に優れることが示された（実施例）。

また、実施例の処理液を半導体デバイス用のリンス液及びプリウェット液として使用したところ、耐食性及び濡れ性に優れ、半導体デバイスの欠陥の発生を抑制できることがわかった。

一方、処理液中の水の含有量が１００質量ｐｐｂ未満であると、処理液の濡れ性が劣り、半導体デバイスの欠陥の発生も顕著になることが示された（比較例１）。

また、処理液中の水の含有量が１００質量ｐｐｍを超えると、処理液の耐食性が劣ることが示された（比較例２）。

また、処理液中の金属成分の含有量が１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂの範囲外であると、半導体デバイスの欠陥の発生が顕著になることが示された（比較例３～５）。

[0506] 次に、上述した第１表に記載の処理液の調製方法にしたがって、処理液Ａを得た。処理液Ａの組成は、第２表に示す通りである。

得られた処理液Ａを第２表に記載の各容器内に収容して、各容器を密閉した。このようにして、処理液Ａが各容器内に収容された実施例２－１～２－６の処理液収容体を得た。

ここで、処理液Ａの収容に用いた容器としては、容器内部の接液部（容器の内壁と処理液とが接触する領域）が、石英、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ＰＦＡ（テトラフルオロエチレンとペルフルオロエーテルとの共重合体）、ＳＵＳ３１６（ステンレス鋼材。表面が電解研磨されたものを用いた。）、又は、ＳＵＳ３１６（ステンレス鋼材。表面をバフ研磨した後、さらに電解研磨したものを用いた。）であるものを用いた。

実施例２－２～２－５の各処理液収容体については、室温（２５℃）で３０日間保存した後、上述した第１表に記載の処理液と同様の方法にて、処理

液中の金属成分の含有量の測定、処理液中の水の含有量の測定及び各種評価試験を行った。一方、実施例２－１の処理液収容体については、保存せずに、直ちに実施例２－２～２－６と同様の含有量の測定及び評価試験を行った。

以上の評価試験の結果を下記第２表に示す。

[0507]

[表4]

第2表	有機溶剤[質量%]		処理液中の金属成分の含有量[ppt]															処理液中の水の含有量	容器接液部材質	充填後経過時間	評価結果		
	エーテル類																				濡れ性	耐食性	欠陥
	PGMEA	PGME	Na	K	Ca	Fe	Cu	Mg	Mn	Li	Al	Cr	Ni	Zn	Ti	合計							
実施例2-1	30	残分	1.50	1.30	2.10	3.90	1.40	2.20	2.20	2.10	1.30	3.40	1.40	1.40	2.6	26.84	150ppb	石英	充填後すぐ	A	A	A
実施例2-2	30	残分	1.30	1.90	2.10	1.60	1.30	1.60	3.90	2.10	2.60	2.80	3.70	3.30	1.9	30.12	20ppm	石英	30日	A	C	A
実施例2-3	30	残分	2.90	2.30	2.30	1.40	1.30	1.40	3.50	2.60	2.60	3.10	3.40	2.90	1.7	31.38	20ppm	PTFE	30日	A	C	A
実施例2-4	30	残分	1.60	1.70	1.90	1.40	1.40	1.60	3.70	2.50	2.70	2.70	3.50	3.30	1.9	29.92	20ppm	PFA	30日	A	C	A
実施例2-5	30	残分	11.70	21.30	23.30	216.10	39.20	11.30	13.50	3.90	78.30	29.60	283.10	109.30	13.6	854.16	20ppm	SUS316（電解研磨）	30日	A	C	B
実施例2-6	30	残分	1.80	1.90	2.30	2.20	2.10	1.40	3.50	2.50	2.60	3.90	4.30	3.30	1.7	33.48	20ppm	SUS316（バフ研磨後に電解研磨）	30日	A	C	A

[0508] 第２表に示すように、接液部が石英、フッ素樹脂（ＰＦＡ及びＰＴＦＥ）又はバフ研磨後に電解研磨処理が行われた金属材料を用いると（実施例２－２～２－４、２－６）、研磨されずに電解研磨処理が行われた金属材料を用いた場合と比較して（実施例２－５）、処理液を長期保存した後に金属成分の含有量が増加することを抑制できることが示された。

[0509] ［プリウェット性能］

処理液のレジスト組成物のプリウェット液としての適性について、処理液を塗布した後のレジスト組成物の省レジスト性によって評価した。レジスト膜が優れた省レジスト性を有する場合、処理液がプリウェット液として好適であることを示す。なお、本明細書において、優れた省レジスト性を有する、とは、優れた均一性と、優れた膜厚制御性とを有する状態を意図する。

[0510] ＜均一性＞

まず、対照として、反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハ上に下記レジスト組成物１を直接塗布した。なお、塗布には、スピンコータ（商品名「ＬＩＴＨＩＵＳ」、東京エレクトロン社製）を用いた。得られたレジスト膜は９０℃でベークした。ベーク後のレジスト膜について、大日本スクリーン社製膜厚測定装置Ｌａｍｂｄａ　Ａｃｅを用いて５９ポイントｍａｐ測定して、塗布斑が発生していないことを確認した。なお、塗布斑とは、測定対象のレジスト膜から円状に５９点の測定点を抽出し、各測定点におけるレジスト膜の厚みの測定結果を、測定点ごとに二次元的に配置して観察した場合に、レジスト膜の厚みにムラがない状態を意図する。

次に、反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハを別に準備し、上記実施例１～３及び比較例１～５の各処理液を滴下した。その後、対照と同量のレジスト組成物を塗布して９０℃でベークした。得られたレジスト膜について、上記と同様の方法で観察し、塗布斑が発生していないことを確認した。次に、使用するレジスト組成物を対照の５０質量％、及び、３０質量％に減量して上記と同様の試験を行い、塗布斑が発生する

かを調べた。

結果は以下の基準により評価し結果を第３表に示した。

Ａ：レジスト組成物の使用量を対照の３０質量％、及び、５０質量％に減量しても、いずれも塗布斑が発生しなかった。

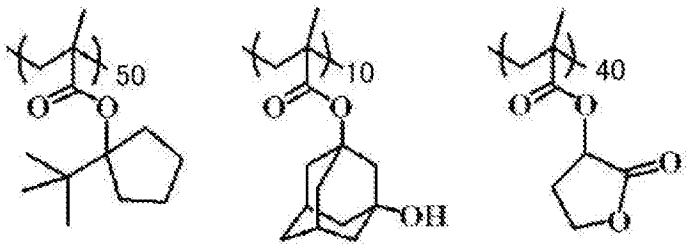
Ｂ：レジスト組成物の使用量を対照の５０質量％に減量しても、塗布斑が発生しなかったが、対照の３０質量％に減量すると、塗布斑が発生した。

Ｃ：レジスト組成物の使用量を対照の３０質量％、及び、５０質量％に減量すると、いずれも塗布斑が発生した。

[0511] （レジスト組成物１）

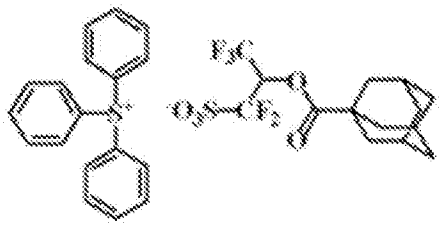
酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Ｍｗ）：７５００）：各繰り返し単位に記載される数値はモル％を意味する。）：１００質量部

[0512] [化45]



[0513] 下記に示す光酸発生剤：８質量部

[0514] [化46]

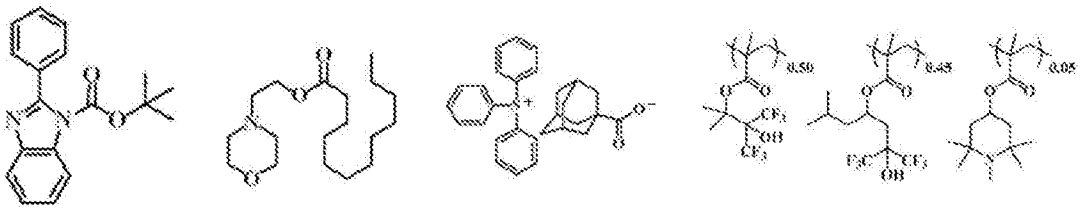


[0515] 下記に示すクエンチャー：５質量部（質量比は、左から順に、１：３：３：２とした。）

なお、下記のクエンチャーのうち、ポリマータイプのものは、重量平均分子量（Ｍｗ）が５０００である。また、各繰り返し単位に記載される数値は

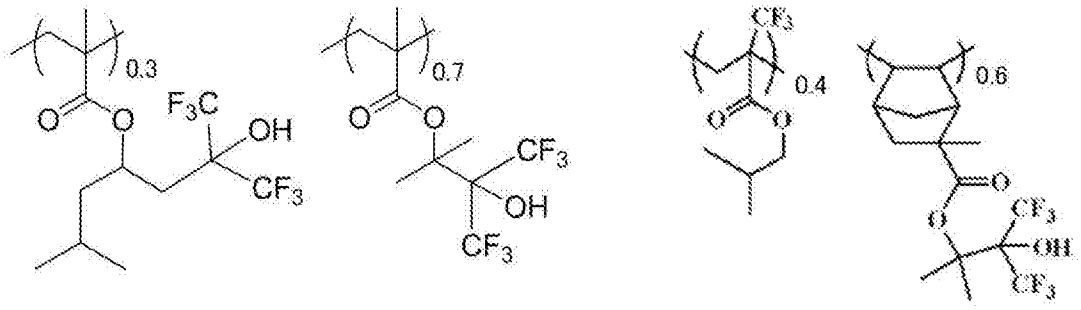
モル比を意味する。

[0516] [化47]



[0517] 下記に示す疎水性樹脂：４質量部（質量比は、左から順に、０．５：０．５とした。）なお、下記の疎水性樹脂のうち、左側の疎水性樹脂は、重量平均分子量（Ｍｗ）は７０００であり、右側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は８０００である。なお、各疎水性樹脂において、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0518] [化48]



[0519] 溶剤：

ＰＧＭＥＡ：３質量部

ＣｙＨｅ：６００質量部

γＢＬ：１００質量部

[0520] ＜膜厚制御性＞

反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハ上に、上記実施例１～３及び比較例１～５の各処理液を滴下した。その後、得られるレジスト膜の厚みが８．５ｎｍとなるよう、均一性の試験で用いた上記レジスト組成物１を直接塗布した。なお、塗布には、スピンコータ（商品名

「ＬＩＴＨＩＵＳ」、東京エレクトロン社製）を用いた。得られたレジスト膜は９０℃でベークした。ベーク後のレジスト膜について、大日本スクリーン社製膜厚測定装置Ｌａｍｂｄａ　Ａｃｅを用いて５９ポイントｍａｐ測定し、レジスト膜の厚みの標準偏差（以下「σ」ともいう。）を求めた。次に、標準偏差から３σを求めた。

結果は以下の基準により評価し、第３表に示した。

Ａ：３σが０．１５ｎｍ未満だった。

Ｂ：３σが０．１５ｎｍ以上、０．２ｎｍ未満だった。

Ｃ：３σが０．２ｎｍ以上だった。

[0521] [表5]

第3表	プリウェット性能評価結果	
	均一性	膜厚制御性
実施例1	A	A
実施例2	A	A
実施例3	A	A
比較例1	C	C
比較例2	B	C
比較例3	B	C
比較例4	B	C
比較例5	B	C

[0522] 第３表に示すように、実施例の処理液は、レジスト膜のプリウェット液として好適に使用できることが示された。

符号の説明

[0523] １００、２００　製造装置

１０１　タンク

１０２　供給口

１０３、１０６、１０７　弁

１０４　ポンプ

１０５　ろ過装置

１０８　容器

１０９　供給管路

１１０　循環管路

１１１　排出部

１１２　洗浄液モニタリング部

１１３　管路

２０１　蒸留塔

２０２、２０３、２０４　管路

２０５、２０６、２０７　弁

請求の範囲

[請求項1] エーテル類、ケトン類及びラクトン類からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤と、

水と、

Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＺｎからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む金属成分と、

を含有する半導体デバイス用の処理液であって、

前記処理液中の前記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｍであり、

前記処理液中の前記金属成分の含有量が、１０質量ｐｐｑ～１０質量ｐｐｂである、処理液。

[請求項2] 前記金属成分が、粒子状の金属成分を含み、

前記処理液中の前記粒子状の金属成分の含有量が、１質量ｐｐｑ～１質量ｐｐｂである、請求項１に記載の処理液。

[請求項3] リンス液及びプリウェット液の少なくとも一方に使用される、請求項１又は２に記載の処理液。

[請求項4] 前記エーテル類が、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～３のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項5] 前記ケトン類が、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロ

ペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メチルプロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン及びメチルイソブチルケトンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～４のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項6] 前記ラクトン類が、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン及びε－カプロラクトンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～５のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項7] 前記有機溶剤がエーテル類を含む場合には、さらにアルケン類を含有し、

前記処理液中の前記アルケン類の含有量が、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂである、請求項１～６のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項8] 前記有機溶剤がラクトン類を含む場合には、さらに無機酸及び有機酸から選択される少なくとも１種の酸成分を含有し、

前記処理液中の前記酸成分の含有量が、０．１質量ｐｐｂ～１００質量ｐｐｂである、請求項１～７のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項9] 前記処理液中の前記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１０質量ｐｐｍである、請求項１～８のいずれか１項に記載の処理液。

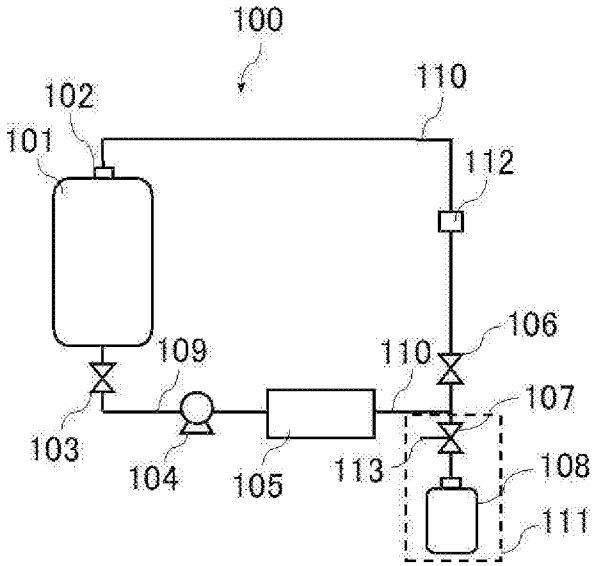
[請求項10] 前記処理液中の前記水の含有量が、１００質量ｐｐｂ～１質量ｐｐｍである、請求項１～９のいずれか１項に記載の処理液。

[請求項11] 前記有機溶剤が少なくともエーテル類を含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の処理液。

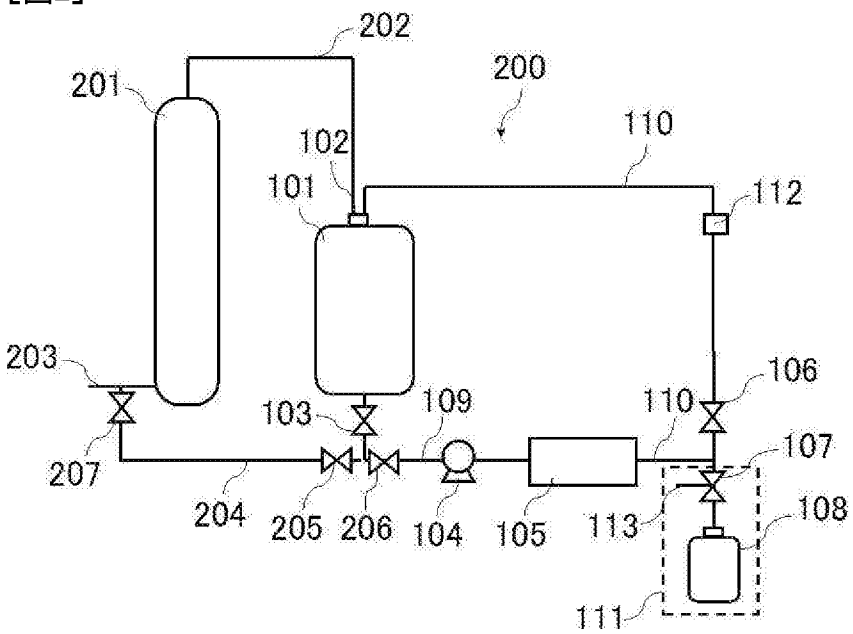
[請求項12] 容器と、前記容器内に収容された請求項１～１１のいずれか１項に記載の処理液と、を有する、処理液収容体。

[請求項13] 前記容器の内壁が、フッ素系樹脂、石英及び電解研磨された金属材料の中から選択される少なくとも１種の材質で構成される、請求項１２に記載の処理液収容体。

[図1]


100
102
101
110
112
106
109
110
107
103
104
105
113
108
111

[図2]


202
201
200
110
102
101
112
203
106
103
109
110
107
207
204
205
206
104
105
113
108
111

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/027(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)i

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)
H01L21/027, G03F7/00-7/42, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2011-082261 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text; all drawings & US 2012/0172273 A1 & WO 2011/043222 A1 & CN 102549722 A & KR 10-2012-0092589 A & TW 201131622 A	1-13
A	JP 2006-505132 A (Merck Patent GmbH), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text; all drawings & US 2006/0025320 A1 & WO 2004/041989 A1 & KR 10-2005-0084939 A & CN 1711349 A & RU 2005117609 A & AU 2003276094 A & TW 200416284 A & AT 521692 T	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 July 2017 (12.07.17)	25 July 2017 (25.07.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-503983 A (Hoechst Celanese Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), entire text & US 5580700 A & WO 1994/012912 A1 & DE 69313132 D & DE 69313132 T & SG 49596 A & HK 1001101 A	1-13
A	JP 2015-166848 A (Fujifilm Corp.), 24 September 2015 (24.09.2015), entire text; all drawings & US 2016/0342083 A1 & WO 2015/122326 A1 & TW 201533539 A & KR 10-2016-0098517 A & CN 105980936 A	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１６４７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/027(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/027, G03F7/00-7/42, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-082261 A (栗田工業株式会社) 2011.04.21, 全文、全図 & US 2012/0172273 A1 & WO 2011/043222 A1 & CN 102549722 A & KR 10-2012-0092589 A & TW 201131622 A	1-13
A	JP 2006-505132 A (メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング) 2006.02.09, 全文、全図 & US 2006/0025320 A1 & WO 2004/041989 A1 & KR 10-2005-0084939 A & CN 1711349 A & RU 2005117609 A & AU 2003276094 A & TW 200416284 A & AT 521692 T	1-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０７．２０１７	２５．０７．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　４４５６
赤尾　隼人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 8-503983 A（ヘキスト、セラニーズ、コーポレーション）1996.04.30, 全文 & US 5580700 A & WO 1994/012912 A1 & DE 69313132 D & DE 69313132 T & SG 49596 A & HK 1001101 A	1-13
A	JP 2015-166848 A（富士フイルム株式会社）2015.09.24, 全文、全図 & US 2016/0342083 A1 & WO 2015/122326 A1 & TW 201533539 A & KR 10-2016-0098517 A & CN 105980936 A	1-13