

(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7月27日(27.07.2017)

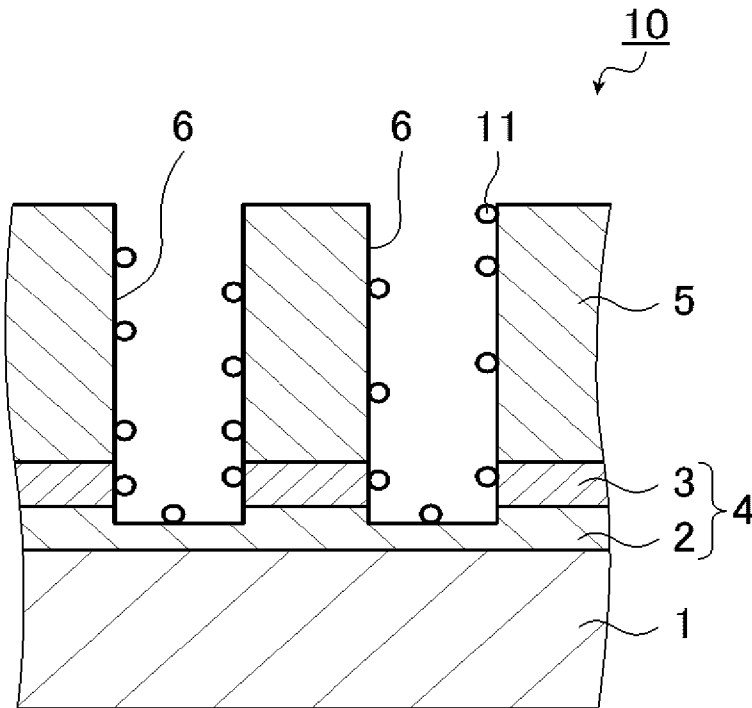


(10) 国際公開番号
WO 2017/126554 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 7/32 (2006.01) *C11D 7/54* (2006.01)
C11D 7/08 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
C11D 7/50 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001560
 - (22) 国際出願日: 2017年1月18日(18.01.2017)
 - (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 2016-011123 2016年1月22日(22.01.2016) JP
 - (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 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).
 - (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: TREATMENT SOLUTION

(54) 発明の名称: 処理液



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a treatment solution that imparts corrosion-preventing properties to a metal film disposed on a substrate, and exhibits excellent removability of an organic film on a substrate or removability of a dry etching residue or dry ashing residue adhered to a substrate. This treatment solution includes water, a hydrophilic organic solvent, a quaternary ammonium salt, and an inorganic anion, wherein the content of the inorganic anion is 0.001 mass ppt to 1 mass ppm with respect to the total mass of the treatment solution.

(57) 要約: 本発明の課題は、基板に配置された金属膜に対する腐食防止性を有し、且つ、基板上の有機膜に対する除去性、又は、基板上に付着したドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物に対する除去性に優れた処理液を提供することにある。本発明の処理液は、水と、親水性有機溶剤と、4級アンモニウム塩と、無機陰イオンと、を含み、上記無機陰イオンの含有量が、処理液全質量に対して0.001質量ppt~1質量ppmである。

WO 2017/126554 A1

明 細 書

発明の名称： 処理液

技術分野

[0001] 本発明は、主に半導体デバイス用基板の処理に適用される処理液に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の製造において、大規模化、高密度化、及び微細化が進んでいる。集積回路の製造には、ポジ型又はネガ型のフォトリソトを使用し、リソグラフィ工程が採用されている。基板（例えば、シリコン基板、及び回路構造が形成された基板）に塗設されたフォトリソト膜は、フォトリソトマスクなどの露光原版を通して露光される。その後、露光が施されたフォトリソト膜を現像することにより、露光原版に対応した形状を有するリソト（リソトパターン、リソト膜）が得られる。得られたリソトをマスクとして、エッチングが実施される。

[0003] 得られたリソトをマスクとして、プラズマ等のドライエッチング手段により基板上の金属層及び絶縁層をエッチングする際には、リソト、金属層、及び絶縁層に由来する残渣物が基板上に付着する。通常、この付着した残渣物を除去するために、処理液として洗浄用組成物を用いた洗浄工程（更に、必要に応じてリンス工程）が行われる。

更に、エッチング時にマスクとして用いられたリソトは、その後、アッシング（灰化）による乾式の方法（ドライアッシング）、又は、剥離液を使用する湿式の方法によって基板から除去される。ドライアッシングによってリソト除去を実施した基板上には残渣物が付着するため、この残渣物を除去するために処理液（洗浄用組成物）を用いた洗浄工程が行われるのが通常である。

[0004] 一方、剥離液を使用する湿式の方法とは、処理液（剥離用組成物）を用いて、エッチング時にマスクとして用いられたリソトを剥離除去する形態で

ある。

ところで、半導体素子の製造において、基板上に永久膜（例えば、カラーフィルター等のパターン膜）を形成した後、この永久膜の除去が求められる場合がある。具体的には、形成された永久膜に製造上の欠損等があると、基板の全体からこれらの永久膜を除去して、基板を再利用（再生）することが考えられる。ここで、永久膜としては、固体撮像素子及び画像表示素子等の製造に適用される、微細加工されたカラーフィルタ、透明絶縁膜、及び樹脂製のレンズ等が挙げられる。

永久膜を除去する際においても、上述したようなエッチング時にマスクとして用いられたレジストと同様に、処理液として剥離用組成物を用いて剥離除去することが検討されている。

[0005] 例えば、特許文献1では、永久膜の除去液として、カラーレジストを除去するための洗浄剤組成物が開示されている。より具体的には、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を含む洗浄剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：韓国公開特許第2014-0113114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者は、特許文献1に記載された除去液を用いて、基板上の有機膜（例えば、エッチング時にマスクとして用いた各種レジスト、及び永久膜等）の剥離除去、並びに、ドライエッチング残渣物又はドライアッシング残渣物が表面に付着した基板の洗浄をそれぞれ実施したところ、特許文献1に記載の除去液は、除去性が所望の要求を満たさず、さらなる改善が必要とされることが明らかとなった。

一方、一般的に、基板上の有機膜を剥離除去する、又は、基板上に付着したドライエッチング残渣物若しくはドライアッシング残渣物を洗浄する際に

は、基板に配置された電極又は配線等の金属膜が露出していることが多い。このため、処理液は、基板に形成された電極又は配線等の金属膜（特に、アルミニウム膜）に対する腐食防止性を有している必要がある。

[0008] そこで、本発明は、基板に配置された金属膜に対する腐食防止性を有し、且つ、基板上の有機膜に対する除去性、又は、基板上に付着したドライエッチング残渣物若しくはドライアッシング残渣物に対する除去性に優れる処理液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、水と、親水性有機溶剤と、4級アンモニウム塩と、所定量（処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppm）の無機陰イオンと、を含有する処理液を用いることで、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0010] (1) 水と、親水性有機溶剤と、4級アンモニウム塩と、無機陰イオンと、を含む処理液であって、

上記無機陰イオンの含有量が、処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmである、処理液。

(2) 上記無機陰イオンが、硫酸イオン、塩化物イオン、又は硝酸イオンである、(1)に記載の処理液。

(3) 上記無機陰イオンが、硝酸イオンである、(1)又は(2)に記載の処理液。

(4) 処理液全質量に対して、
上記水の含有量が、1～30質量%であり、
上記親水性有機溶剤の含有量が、40～98質量%であり、
上記4級アンモニウム塩の含有量が、0.1～30質量%である、(1)～(3)のいずれかに記載の処理液。

(5) 処理液全質量に対して、

上記水の含有量が、20～98質量%であり、
上記親水性有機溶剤の含有量が、1～40質量%であり、
上記4級アンモニウム塩の含有量が、0.1～30質量%である、(1)
～(3)のいずれかに記載の処理液。

(6) 更に、アミン化合物を含む、(1)～(5)のいずれかに記載の
処理液。

(7) 上記アミン化合物が、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミ
ン塩から選ばれる少なくとも1種を含む、(6)に記載の処理液。

(8) 上記ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる
少なくとも1種の含有量が、処理液全質量に対して0.1～15質量%であ
る、(7)に記載の処理液。

(9) 更に、酸化剤を含む、(1)～(8)のいずれかに記載の処理液
。

(10) 更に、ハロゲン化物を含む、(1)～(9)のいずれかに記載
の処理液。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、基板に配置された金属膜に対する腐食防止性を有し、且
つ、基板上の有機膜に対する除去性、又は、基板上に付着したドライエッチ
ング残渣物若しくはドライアッシング残渣物に対する除去性に優れる処理液
を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例欄において作製したホールを有する基板の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいて
なされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものでは
ない。

[0014] なお、本発明において「～」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。

本明細書における基（原子群）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。このことは、各化合物についても同義である。

[0015] また、本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本明細書において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、及び、EUV光などによる露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表す。

また、本明細書において、「単量体」と「モノマー」とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、特に断らない限り、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

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。

[0016] 本発明においてドライエッチング残渣物とは、ドライエッチング（例えば、プラズマエッチング）を行うことで生じた副生成物のことであり、例えば

、レジスト由来の有機物残渣物、Si含有残渣物、及び、金属含有残渣物などをいう。

また、本発明においてドライアッシング残渣物とは、ドライアッシング（例えば、プラズマアッシング）を行うことで生じた副生成物のことであり、例えば、レジスト由来の有機物残渣物、Si含有残渣物、及び、金属含有残渣物などをいう。

なお、以下の説明においては、上述のドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物を「残渣物」と総称することもある。

[0017] [処理液]

本発明の処理液は、水と、親水性有機溶剤と、4級アンモニウム塩と、無機陰イオンと、を含む。本発明の特徴点は、上記組成の処理液において、無機陰イオンの含有量を、処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmとしている点にある。特に、この無機陰イオンは、無機酸をイオン源としていることが好ましい。

本発明の処理液は、上記構成とすることで、基板に配置された金属膜に対する腐食防止性を有しつつ、基板上有機膜に対する除去性、又は、基板上に付着したドライエッチング残渣物若しくはドライアッシング残渣物に対する除去性に優れる。

無機陰イオンを所定量含有することにより所望の効果が得られる理由の詳細は不明だが、処理液中、4級アンモニウム塩と無機陰イオンとが相互に作用することで残渣物等に対して優れた除去性を発現すると考えられる。また、上記処理液は除去速度が速いことが推測され、これにより基板上の金属膜に対する損傷を抑制できる（言い換えると、腐食防止性を有する）ものと考えられる。特に、無機陰イオンとして硝酸をイオン源とする硝酸イオンを含有する場合に、より顕著な効果が発現されることを確認している。

上記処理液は、例えば、基板上に形成された永久膜の除去若しくはエッチング時にマスクとして用いられた各種レジストの剥離除去、又は、基板上に付着したドライエッチング残渣物又はドライアッシング残渣物の洗浄除去に

用いられることが好ましい。

以下、本発明の処理液に含有される各成分について述べ、その後、本発明の処理液の製造方法について述べる。

[0018] <水>

本発明の処理液は、溶剤として水を含有する。

水の含有量は、特に限定されないが、処理液の全質量に対して、1～99.999質量%であればよい。なお、後述するように、本発明の処理液は、親水性有機溶剤と水の含有量を調整することにより、水系処理液及び有機溶剤系処理液のいずれの処方としてもよい。

水としては、半導体製造に使用される超純水が好ましいが、それをさらに精製し、無機陰イオン及び金属イオンなどを低減させた水を用いることがより好ましい。精製方法は特に限定されないが、ろ過膜若しくはイオン交換膜を用いた精製、又は、蒸留による精製が好ましい。

[0019] <親水性有機溶剤>

本発明の処理液は、親水性有機溶剤を含有する。親水性有機溶剤を含有することで、添加成分並びに不要な有機物及び残渣物の可溶化を促進させるとともに、腐食防止効果をより向上させることができる。

親水性有機溶剤とは、水といずれの比率においても均一に混合可能な有機溶媒であることが好ましい。

親水性有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、水溶性アルコール系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、水溶性エステル系溶剤、水溶性エーテル系溶剤（例えば、グリコールジエーテル）、スルホン系溶剤、スルホキッド系溶剤、ニトリル系溶剤、及び、アミド系溶剤が挙げられ、本願所望の効果をj得るためにこれらのいずれも用いることができる。

[0020] 水溶性アルコール系溶剤としては、例えば、アルカンジオール（例えば、アルキレングリコールを含む）、アルコキシアルコール（例えば、グリコールモノエーテルを含む）、飽和脂肪族一価アルコール、不飽和非芳香族一価アルコール、及び、環構造を含む低分子量のアルコールが挙げられる。

- [0021] アルカンジオールとしては、例えば、グリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジール、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、及びアルキレングリコールが挙げられる。
- [0022] アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコールが挙げられる。
- [0023] アルコキシアルコールとしては、例えば、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、及びグリコールモノエーテルが挙げられる。
- [0024] グリコールモノエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-1-プロパノール、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルが挙げられる。
- [0025] 飽和脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-

ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-ペンタノール、t-ペンチルアルコール、及び1-ヘキサノールが挙げられる。

[0026] 不飽和非芳香族一価アルコールとしては、例えば、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、2-ブテニルアルコール、3-ブテニルアルコール、及び4-ペンテン-2-オールが挙げられる。

[0027] 環構造を含む低分子量のアルコールとしては、例えば、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフリルアルコール、及び1,3-シクロペンタンジオールが挙げられる。

[0028] 水溶性ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、プロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、2-ブタノン、5-ヘキサンジオン、1,4-シクロヘキサンジオン、3-ヒドロキシアセトフェノン、1,3-シクロヘキサンジオン、及びシクロヘキサノンが挙げられる。

[0029] 水溶性エステル系溶剤としては、酢酸エチル、エチレングリコールモノアセタート、ジエチレングリコールモノアセタート等のグリコールモノエステル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、及びエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート等のグリコールモノエーテルモノエステルが挙げられる。

[0030] スルホン系溶剤としては、例えば、スルホラン、3-メチルスルホラン、及び、2,4-ジメチルスルホラン等が挙げられる。

[0031] スルホキシド系溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。スルホキシド系溶剤を用いる場合には、硫酸イオン、塩化物イオン、又は硝酸イオンなどの無機イオン、及び後述する金属イオンが低減されたグレードのものを用いるか、さらに精製して用いることが好ましい。

[0032] ニトリル系溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

[0033] アミド系溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2

ーピロリドン、2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、及び、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等が挙げられる。

[0034] 親水性有機溶剤のなかでも、腐食防止効果をより向上させる観点から、水溶性アルコール系溶剤、スルホン系溶剤、アミド系溶剤、及び、スルホキシド系溶剤が好ましく、水溶性アルコール系溶剤、及び、スルホキシド系溶剤がより好ましく、これらの中でも、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリ（プロピレングリコール）メチルエーテル、及び、ジエチレングリコールモノエチルエーテルが更に好ましい。これらは、硫酸イオン、塩化物イオン、及び硝酸イオンなどの無機イオン、並びに後述する金属イオンが低減されたグレードのものをを用いるか、さらに精製して用いることが好ましい。

親水性有機溶剤は単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。

親水性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、処理液の全質量に対して、1~99.999質量%であればよい。

[0035] 本発明の処理液は、処理液中に含まれる水と親水性有機溶剤の含有量を調整することで、その液性を水系及び有機溶剤系のいずれの処方にもすることができる。

（水系処理液）

水系処理液とする場合、水の含有量は、処理液の全質量に対して、20~98質量%とすることが好ましく、35~98質量%とすることがより好ましく、50~95質量%とすることが更に好ましい。また、親水性有機溶剤の含有量は、処理液の全質量に対して、1~40質量%とすることが好ましく、5~35質量%とすることがより好ましく、10~30質量%とすることが更に好ましい。

[0036] （有機溶剤系処理液）

有機溶剤系処理液とする場合、水の含有量は、処理液の全質量に対して、

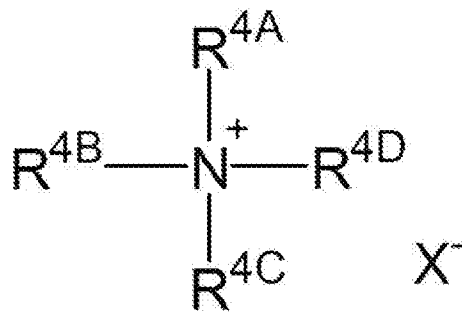
1～30質量%とすることが好ましく、2～25質量%とすることがより好ましく、4～20質量%とすることが更に好ましい。また、親水性有機溶剤の含有量は、処理液の全質量に対して、40～98質量%とすることが好ましく、45～98質量%とすることがより好ましく、50～95質量%とすることが更に好ましい。

[0037] <4級アンモニウム塩>

また、本発明の処理液は、4級アンモニウム塩を含む。4級アンモニウム塩を添加することで基板上の有機膜（各種レジスト、永久膜）及び残渣物に対する除去性をより向上させることができる。また、4級アンモニウム塩は、pH調整剤としても機能する。

4級アンモニウム塩としては、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0038] [化1]



式(1)

[0039] (式(1)中、 $R^{4A} \sim R^{4D}$ は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、ベンジル基、又はアリール基を表す。X⁻はカウンターアニオンを表す。)

[0040] 式(1)中、 $R^{4A} \sim R^{4D}$ は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、及びブチル基など）、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、及びヒドロキシブチル基など）、ベンジル基、又はアリール基（例えば、フェニ

ル基、ナフチル基、及びナフタレン基など)を表す。なかでも、アルキル基、ヒドロキシエチル基、又はベンジル基が好ましい。

[0041] 式(1)中、X⁻は、カウンターアニオンを表し、特に限定されないが、例えば、カルボン酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、ホスホン酸イオン、及び硝酸イオンなどの各種の酸アニオン、水酸化物イオン、並びにハロゲン化物イオン(例えば、塩化物イオン、フッ化物イオン、及び臭化物イオンなど)等が挙げられる。

[0042] 式(1)で表される化合物として、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、メチルトリ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンが挙げられる。

なかでも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、又はコリンが好ましい。

4級アンモニウム塩は、単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0043] 処理液中、4級アンモニウム塩の含有量は、特に限定されないが、処理液の全質量に対して、0.1~30質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましく、0.5~5質量%であることが更に好ましい。

[0044] <無機陰イオン>

また、本発明の処理液は、無機陰イオンを含む。処理液に無機陰イオンが所定量含まれることで、基板上に配置された電極又は配線等の金属膜を腐食せず、基板上有機膜及び残渣物に対する除去性をより向上させることが

できる。

無機陰イオンとしては、特に限定されないが、硝酸イオン、塩化物イオン、又は、硫酸イオンが好ましく、硝酸イオンがより好ましい。また、処理液は、無機陰イオンを、2種以上含んでいてもよい。

なお、無機陰イオンは、無機酸をイオン源とするものが好ましい。処理液中に無機陰イオンを含有させる方法としては、例えば、硝酸、塩酸若しくは硫酸等の無機酸を処理液中に添加する方法が挙げられる。

無機酸としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、及び燐酸等が挙げられる。

無機陰イオンの含有量は、処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmであり、0.001質量ppm～0.75質量ppmが好ましく、1質量ppm～0.75質量ppmがより好ましく、1質量ppm～0.5質量ppmが更に好ましい。

処理液中に2種以上の無機陰イオンが含まれる場合は、硝酸イオンを少なくとも含み、且つ、硝酸イオンの量が上記範囲であることが好ましい。なかでも、処理液は、硝酸イオンと硫酸イオンとを少なくとも含み、且つ、硝酸イオン、及び硫酸イオンのそれぞれの量が上記範囲であることがより好ましく、処理液は、硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンを少なくとも含み、且つ、硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンのそれぞれの量が上記範囲であることが特に好ましい。

[0045] 処理液が硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンから選ばれる少なくとも1種の無機陰イオンを含む場合、処理液は、更に、硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン種の含有量（硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンのうち2種以上が含まれる場合にはそれぞれの量）と4級アンモニウム塩の含有量との含有比率（質量比）を下記の範囲に調整することが好ましい。

4級アンモニウム塩の含有量は、硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン種の含有量（硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンのうち2種以上が含まれる場合にはそれぞれの

量) に対して質量比で $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{14}$ とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{13}$ とすることがより好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{12}$ とすることが更により好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12}$ とすることが特に好ましい。

今般の検討により、このように含有比率を調整することで、本発明の処理液は、経時後においても上述したような本発明の効果を良好に保持できるだけでなく、更にリサイクル性にもより優れたものとなることが確認されている。特に硝酸イオン、硫酸イオンでその効果が顕著である。

リサイクル時には、洗浄を繰り返すと、処理液への無機陰イオン及び金属由来のイオンの微量な溶出がおこる。それらの蓄積によって本発明の効果が変化する可能性があるが、上記の範囲内であるとリサイクル性に優れることが分かった。硝酸イオン、塩化物イオン、及び、硫酸イオンが他の無機陰イオンに比べ、4級アンモニウム塩と特に相互に作用しやすいためと推定する。

[0046] (無機陰イオン除去方法)

本発明の処理液中に含まれる無機陰イオンの含有量は、公知の方法で調整できる。処理液中に含まれる無機陰イオンの含有量を低減する必要がある場合には、例えば、逆浸透膜等に通液して1次精製を行った後、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、又は混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液して2次精製を行って低減できる。

また、特開2007-254168号公報に記載されている方法も用いることが可能である。具体的には、上記2次精製を行った処理液を、さらにカチオン交換樹脂に対しアニオン交換樹脂が少ない混合比率で混合された特定の混床型イオン交換樹脂からなる精製装置を通液させる手法である。

[0047] 上記のような無機陰イオンの含有量を低減させる工程は、処理液に最終的に含まれる無機陰イオンを低減させることができれば、その実施時期は特に限定されない。処理液の調整前に、処理液に使用される化合物(例えば、水及び親水性有機溶剤から選ばれるいずれかの溶剤等)に対して行なう態様、又は、処理液調整後、基板に接触させる前までに処理液に対して行なう態様であ

ってもよい。

[0048] 安定的に処理液を製造できる観点からは、処理液の調整前に、処理液に使用される化合物に対して行なう態様が好ましい。

[0049] また、処理液、又は、処理液に使用される水及び溶剤などに含まれる無機陰イオンの定量はイオンクロマトグラフ法で分析することができる。なお、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クラス1、ISOクラス2、ISOクラス3、及びISOクラス4のいずれかを満たすことが好ましく、ISOクラス1、及びISOクラス2を満たすことが好ましく、ISOクラス1であることが特に好ましい。

[0050] <任意成分>

(腐食防止剤)

本発明の処理液は腐食防止剤を含むことが好ましい。腐食防止剤は、配線膜となる金属（例えば、Co、W）のオーバーエッチングを解消する機能を有する。

腐食防止剤としては特に限定されないが、例えば、1, 2, 4-トリアゾール (TAZ)、5-アミノテトラゾール (ATA)、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、トリルトリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1-アミノ-1, 2, 3-トリアゾール、1-アミノ-5-メチル-1, 2, 3-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-イソプロピル-1, 2, 4-トリアゾール、ナフトトリアゾール、1H-テトラゾール-5-酢酸、2-メルカプトベンゾチアゾール (2-MBT)、1-フェニル-2-テトラゾリン-5-チオン、2-メルカプトベンゾイミダゾール (2-MBI)、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-メルカプトチアゾリン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン、チアゾール、イミダゾール、ベンゾイ

ミダゾール、トリアジン、メチルテトラゾール、ビスムチオールI、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、ジアミノメチルトリアジン、イミダゾリンチオン、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、ベンゾチアゾール、リン酸トリトリル、インダゾール、アデニン、シトシン、グアニン、チミン、ホスフェート阻害剤、アミン類、ピラゾール類、プロパンチオール、シラン類、第2級アミン類、ベンゾヒドロキサム酸類、複素環式窒素阻害剤、クエン酸、アスコルビン酸、チオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体類、尿酸、エチルキサントゲン酸カリウム、グリシン、ドデシルホスホン酸、イミノ二酢酸、酸、ホウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、2, 3, 5-トリメチルピラジン、2-エチル-3, 5-ジメチルピラジン、キノキサリン、アセチルピロール、ピリダジン、ヒスタジン(histadine)、ピラジン、グルタチオン(還元型)、システイン、シスチン、チオフエン、メルカプトピリジンN-オキシド、チアミンHC I、テトラエチルチウラムジスルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアジアゾールアスコルビン酸、アスコルビン酸、カテコール、t-ブチルカテコール、フェノール、ピロガロールが挙げられる。

[0051] 更に、腐食防止剤として、置換又は無置換のベンゾトリアゾールを含むことも好ましい。置換ベンゾトリアゾールは、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、又は水酸基で置換されたベンゾトリアゾールが好ましい。なお、置換ベンゾトリアゾールには、1以上のアリール(例えば、フェニル)又はヘテロアリール基が縮合していてもよい。

[0052] 置換又は無置換のベンゾトリアゾールは、上述したものの他に、ベンゾトリアゾール(BTA)、5-アミノテトラゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-フェニルチオール-ベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、4-クロロベンゾトリアゾール、5-ブromoベンゾトリ

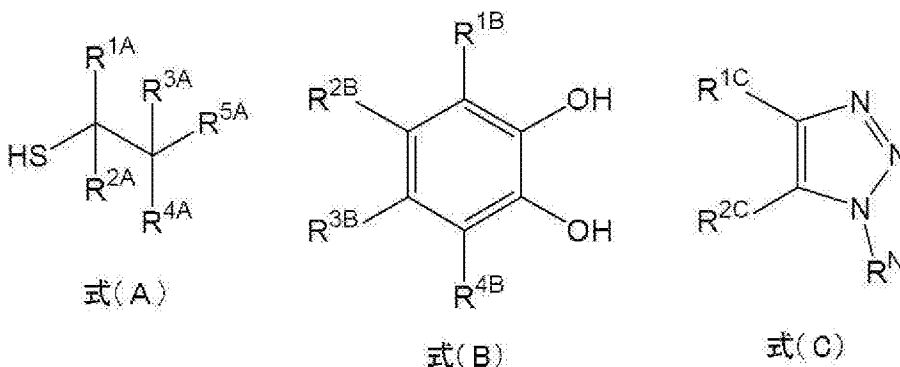
アゾール、4-ブロモベンゾトリアゾール、5-フルオロベンゾトリアゾール、4-フルオロベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、5-フェニルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-ニトロベンゾトリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-(5-アミノペンチル)ベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、4-メチルベンゾトリアゾール、4-エチルベンゾトリアゾール、5-エチルベンゾトリアゾール、4-プロピルベンゾトリアゾール、5-プロピルベンゾトリアゾール、4-イソプロピルベンゾトリアゾール、5-イソプロピルベンゾトリアゾール、4-n-ブチルベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、4-イソブチルベンゾトリアゾール、5-イソブチルベンゾトリアゾール、4-ペンチルベンゾトリアゾール、5-ペンチルベンゾトリアゾール、4-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、5-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、5-t-ブチルベンゾトリアゾール、5-(1', 1'-ジメチルプロピル)ベンゾトリアゾール、5-(1', 1', 3'-トリメチルブチル)ベンゾトリアゾール、5-n-オクチルベンゾトリアゾール、及び5-(1', 1', 3', 3'-テトラメチルブチル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

腐食防止剤は、単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。

[0053] 腐食防止剤としては、腐食防止性をより向上させる観点から、下記式(A)～式(C)で表される化合物、及び、置換又は無置換のテトラゾールから選ばれるいずれかであることが好ましい。

[0054]

[化2]



[0055] 上記式 (A) において、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基若しくは無置換の炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、又は、置換若しくは無置換のアミノ基を表す。ただし、構造中に水酸基、カルボキシ基及び置換若しくは無置換のアミノ基から選ばれる基を少なくとも1つ含む。

上記式 (B) において、 $R^{1B} \sim R^{4B}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基若しくは無置換の炭化水素基を表す。

上記式 (C) において、 R^{1C} 、 R^{2C} 及び R^N は、それぞれ独立に、水素原子、置換基若しくは無置換の炭化水素基を表す。また、 R^{1C} と R^{2C} とが結合して環を形成してもよい。

[0056] 上記式 (A) 中、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ が表す炭化水素としては、アルキル基（炭素数は、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数は、2～12が好ましく、2～6がより好ましい）、アルキニル基（炭素数は、2～12が好ましく、2～6がより好ましい）、アリール基（炭素数は、6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数は、7～23が好ましく、7～15がより好ましく、7～11が特に好ましい）が挙げられる。

また、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、又は、置換若しくは無置換のアミノ基（置換基としては、炭素数が1～6のアルキル基が好ましく、炭素数が1～3のアルキル基がより好ましい）が挙げられる。

なお、式 (A) においては、構造中に水酸基、カルボキシ基及び置換若しくは無置換のアミノ基（置換基としては、炭素数が1～6のアルキル基が好

ましく、炭素数が1～3のアルキル基がより好ましい)から選ばれる基を少なくとも1つ含む。

[0057] 式(A)において、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ で表される置換基若しくは無置換の炭化水素基としては、例えば、無置換の炭素数1～6の炭化水素基、及び、水酸基、カルボキシ基又はアミノ基で置換された炭素数1～6の炭化水素基等が挙げられる。

式(A)で表される化合物としては、例えば、1-チオグリセロール、及びL-システイン、チオリンゴ酸等が挙げられる。

[0058] 式(B)において、 $R^{1B} \sim R^{4B}$ で表される炭化水素基及び置換基としては、上述した式(A)の $R^{1A} \sim R^{5A}$ が表す炭化水素及び置換基とそれぞれ同義である。 $R^{1B} \sim R^{4B}$ で表される置換基若しくは無置換の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びt-ブチル基等の炭素数1～6の炭化水素基が挙げられる。

式(B)で表される化合物としては、例えば、カテコール、及びt-ブチルカテコール等が挙げられる。

[0059] 式(C)において、 R^{1C} 、 R^{2C} 及び R^N で表される炭化水素基及び置換基としては、上述した式(A)の $R^{1A} \sim R^{5A}$ が表す炭化水素及び置換基とそれぞれ同義である。 R^{1C} 、 R^{2C} 及び R^N で表される置換又は無置換の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基等の炭素数1～6の炭化水素基が挙げられる。

また、 R^{1C} と R^{2C} とが結合して環を形成してもよく、例えば、ベンゼン環が挙げられる。 R^{1C} と R^{2C} とが結合して環を形成した場合、更に置換基(例えば、炭素数1～5の炭化水素基)を有していてもよい。

式(C)で表される化合物としては、例えば、1H-1,2,3-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、及び5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0060] 置換又は無置換のテトラゾールとしては、例えば、無置換テトラゾール、及び、置換基として水酸基、カルボキシル基、又は、置換若しくは無置換の

アミノ基（置換基としては、炭素数が1～6のアルキル基が好ましく、炭素数が1～3のアルキル基がより好ましい）を有するテトラゾールが挙げられる。

[0061] また、上記以外の腐食防止剤として、リン酸、ホウ酸、有機酸（例えば、フタル酸、アスコルビン酸、アジピン酸、リンゴ酸、シュウ酸、及びサリチル酸）、及びケイ素化合物が挙げられる。なかでも、ケイ素化合物が腐食防止剤として好適に使用でき、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、又はジフェニルジメトキシシランが好ましい。中でも、メチルトリメトキシシランがより好ましい。

[0062] 腐食防止剤を含有する場合、その含有量は、処理液の全質量に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることが更に好ましい。

腐食防止剤は、単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。2種類以上組み合わせ用いる場合には、その総含有量が上述の範囲内となればよい。

[0063] （アミン化合物）

本発明の処理液は、アミン化合物を含むことが好ましい。

アミン化合物としては、特に限定されず、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩、及びアルカノールアミン等が挙げられる。

なかでも、基板上の有機膜及び残渣物の分解及び可溶化を促進し、被処理物の腐食をより防止する観点から、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0064] ここで、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩に係る「ヒドロキシルアミン」は、置換若しくは無置換のアルキルヒドロキシルアミンなどを含む広義のヒドロキシルアミン類をさすものであって、いずれであっても本願の効果をj得ることができる。

ヒドロキシルアミンとしては、特に限定はされないが、好ましい態様として、無置換ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン誘導体が挙げられる。

ヒドロキシルアミン誘導体としては、特に限定されないが、例えば、*O*-メチルヒドロキシルアミン、*O*-エチルヒドロキシルアミン、*N*-メチルヒドロキシルアミン、*N*, *N*-ジメチルヒドロキシルアミン、*N*, *O*-ジメチルヒドロキシルアミン、*N*-エチルヒドロキシルアミン、*N*, *N*-ジエチルヒドロキシルアミン、*N*, *O*-ジエチルヒドロキシルアミン、*O*, *N*, *N*-トリメチルヒドロキシルアミン、*N*, *N*-ジカルボキシエチルヒドロキシルアミン、及び N , N -ジスルホエチルヒドロキシルアミンなどが挙げられる。

ヒドロキシルアミンの塩は、上述したヒドロキシルアミンの無機酸塩又は有機酸塩であることが好ましく、*C*、*I*、*S*、*N*、及び*P*などの非金属が水素と結合してできた無機酸の塩であることがより好ましく、塩酸、硫酸、及び硝酸のいずれかの酸の塩であることが更に好ましい。

本発明の処理液を形成するのに使われるヒドロキシルアミンの塩としては、ヒドロキシルアンモニウム硝酸塩（*HAN*とも称される）、ヒドロキシルアンモニウム硫酸塩（*HAS*とも称される）、ヒドロキシルアミン塩酸塩（*HAC*とも称される）、ヒドロキシルアンモニウムリン酸塩、ヒドロキシルアンモニウム塩酸塩、*N*, *N*-ジエチルヒドロキシルアンモニウム硫酸塩、*N*, *N*-ジエチルヒドロキシルアンモニウム硝酸塩、又はこれらの混合物が好ましい。

また、ヒドロキシルアミンの有機酸塩も使用することができ、ヒドロキシルアンモニウムクエン酸塩、ヒドロキシルアンモニウムシュウ酸塩、及びヒドロキシルアンモニウムフルオライドなどが例示できる。

なお、本発明の処理液は、ヒドロキシルアミン及びその塩をいずれも含んだ形態であってもよい。上記の化合物を、単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。

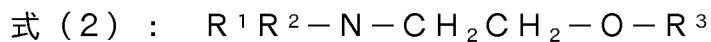
上記の中でも、本願所望の効果が顕著に得られる観点で、ヒドロキシルアミン、又はヒドロキシルアンモニウム硫酸塩が好ましく、ヒドロキシルアンモニウム硫酸塩がより好ましい。

[0065] ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる少なくとも1種を含有する場合、その含有量は、本発明の効果をより優れたものとする観点から、処理液の全質量に対して、0.1～15質量%の範囲内が好ましく、0.5～10質量%の範囲内がより好ましい。

[0066] また、添加成分及び基板上の有機膜及び残渣物の可溶化を促進させるとともに、腐食防止の観点から、アミン化合物としてアルカノールアミンを含有することも好ましい。

アルカノールアミンは、第一アミン、第二アミン、及び第三アミンのいずれであってもよく、モノアミン、ジアミン、又はトリアミンであることが好ましく、モノアミンがより好ましい。アミンのアルカノール基は炭素原子を1～5個有することが好ましい。

本発明の処理液においては、下記式(2)で表される化合物が好ましい。



(式(2)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はヒドロキシエチル基を表し、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、又はヒドロキシエチル基を表す。ただし、式中、アルカノール基が少なくとも1つは含まれる)

アルカノールアミンとしては、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、第三ブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、イソブタノールアミン、2-アミノ-2-エトキシプロパノール、及びジグリコールアミンとしても知られている2-アミノ-2-エトキシエタノールが挙げられる。アルカノールアミンは単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0067] アルカノールアミンを含有する場合、その含有量は、処理液の全質量に対

して、0.1～60質量%であることが好ましく、0.5～50質量%であることがより好ましく、0.5～20質量%であることが更に好ましい。

[0068] (酸化剤)

本発明の処理液は、酸化剤を含有してもよい。ここで酸化剤は、酸化作用を有する化合物であればよい。なかでも、残渣物の除去性と絶縁膜などに対する腐食性の両者がより優れるという点から、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過塩素酸、過マンガン酸、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、過ヨウ素酸、及び、オルト過ヨウ素酸からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物が好ましい。本発明においては、特に、過酸化水素又はオルト過ヨウ素酸が好ましい。酸化剤は単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0069] 酸化剤を含有する場合、その含有量は、処理液の全質量に対して、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%である。

[0070] (ハロゲン化物)

本発明の処理液は、ハロゲン化物を含んでいてもよい。ハロゲン化物は、残渣物の分解及び可溶化を促進する。

ハロゲン化物は、一種以上のハロゲン元素を含む化合物であり、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素からなる群より選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。なかでも、残渣物の分解及び可溶化を促進する観点からフッ化物又は塩化物が好ましく、さらにその効果が優れる観点からフッ化物が特に好ましい。

[0071] フッ化物としては、特に限定されないが、フッ化水素酸(HF)、フルオロケイ酸(H_2SiF_6)、フルオロホウ酸、フルオロケイ酸アンモニウム塩($(NH_4)_2SiF_6$)、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、フッ化アンモニウム、フッ化アンモニウム塩、重フッ化アンモニウム塩、式 NR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級アンモニウム、 PR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級ホスホニウム、及び、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム($TBA-BF_4$)が挙げられる。本願所

望の効果をj得るためにこれらのいづれも用いることができる。

なお、上述の式 NR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級アンモニウム、及び PR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級ホスホニウムにおいて、Rは、互いに同種又は異種であつてよい。Rとしては、水素、直鎖、分岐、又は環状のC1～C6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、及びヘキシル基）、及び、直鎖又は分岐のC6～C10アリール基（例えば、ベンジル基）が挙げられる。

式 NR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級アンモニウム及び PR_4BF_4 で表されるテトラフルオロホウ酸第4級ホスホニウムとしては、例えば、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラプロピルアンモニウム、及びテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

フッ化物は単独でも2種類以上適宜組み合わせて用いてもよい。

上記の中でも、本願所望の効果が顕著に得られる点で、フッ化アンモニウム、又はフルオロケイ酸が好ましい。

[0072] フッ化物を含有する場合、その含有量は、処理液の全質量に対して、0.01～30質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが更に好ましい。

[0073] (キレート剤)

処理液は、更にキレート剤を含んでいてもよい。キレート剤は、残渣物中に含まれる酸化した金属とキレート化する。このため、キレート剤を添加することで処理液のリサイクル性が向上する。

キレート剤としては、特に限定されないが、ポリアミノポリカルボン酸であることが好ましい。

ポリアミノポリカルボン酸は、複数のアミノ基及び複数のカルボン酸基を有する化合物である。ポリアミノポリカルボン酸としては、例えば、モノー又はポリアルキレンポリアミンポリカルボン酸、ポリアミノアルカンポリカ

ルボン酸、ポリアミノアルカノールポリカルボン酸、及びヒドロキシアルキルエーテルポリアミンポリカルボン酸が挙げられる。

[0074] ポリアミノポリカルボン酸としては、例えば、ブチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、トリエチレントトラミン六酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン-N, N, N', N'-四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンジプロピオン酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸、N, N-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N-二酢酸、ジアミノプロパン四酢酸、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン-四酢酸、ジアミノプロパノール四酢酸、及び（ヒドロキシエチル）エチレンジアミン三酢酸が挙げられる。なかでも、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、又はトランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸が好ましい。これらの化合物は、単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる。

[0075] キレート剤を含有させる場合、その含有量は、処理液の全質量に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.01～3質量%であることがより好ましい。

[0076] （pH調整剤）

本発明の処理液のpHは特に限定されないが、任意成分としてヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩を含有する場合には、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩の共役酸のpKa以上であることが好ましい。ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩の共役酸のpKa以上であることで、残渣物除去性が飛躍的に向上する。言い換えると、処理液中でヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩が分子状態で存在している比率が多い場合に、残渣物除去性により優れる。例えば、ヒドロキシルアミンの共役酸のpKaは約6である。

[0077] 本発明の処理液のpHは、下限としてはpH7.0が好ましく、pH7.5がより好ましく、pH8.0が特に好ましい。上限としてはpH14が好ましく、pH13.4がより好ましい。

[0078] pH調整剤としては、公知のものが使用できるが、一般的に金属イオンを含んでいないことが好ましく、例えば、水酸化アンモニウム、モノアミン類、イミン類（例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン、及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、及びグアニジン塩類（例えば、炭酸グアニジン）等が挙げられ、本発明の効果を得るためにこれらのいずれも用いることができる。なかでも、水酸化アンモニウム、又はイミン類（例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン、及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン）が本発明の効果を顕著に得る観点から好ましい。

pH調整剤は単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。

[0079] pH調整剤を含有する場合、処理液中におけるpH調整剤の含有量は、処理液を所望のpHを達成できれば特に限定されないが、一般的には、処理液全質量に対して0.1~5質量%であることが好ましく、0.1~2質量%であることがより好ましい。

[0080] （その他の添加剤）

本発明の処理液は、本発明の効果奏する範囲で、その他の添加剤を含有していてもよい。その他の添加剤としては、例えば、後述する界面活性剤、消泡剤、防錆剤、及び防腐剤などが挙げられる。

[0081] <キット及び濃縮液>

本発明の処理液は、その原料を複数に分割したキットとしてもよい。特に、処理液が、任意成分としてアミン化合物であるヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩を含有する場合、又は、酸化剤と4級アンモニウム塩を含有する場合にはキットとすることが好ましい。

特に限定はされないが、処理液をキットとする具体的な方法としては、例

例えば、第1液としてヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる少なくとも1種のヒドロキシルアミン化合物を水に含有する液組成物を準備し、第2液として他の成分を含有する液組成物を準備する態様が挙げられる。その使用例としては、両液を混合して処理液を調液し、その後、適時に上記処理に適用する態様が好ましい。親水性有機溶剤、無機陰イオン、及び4級アンモニウム塩等はどちらに含有させてもよい。このようにすることで、ヒドロキシルアミン化合物又はその他の成分の分解による液性能の劣化を招かずにすみ、所望の作用を効果的に発揮させることができる。第1液及び第2液における各成分の含有量は、先に述べた含有量に基づいて、混合後の含有量として適宜設定できる。

また他の例としては、第1液として4級アンモニウム塩を含有する液組成物を準備し、第2液として酸化剤を含有する液組成物を準備する態様が挙げられる。両液を混合して処理液を調液し、その後、適時に上記処理に適用する態様が好ましい。親水性有機溶剤、無機陰イオンなどの他の成分はどちらに含有させてもよい。このようにすることで、酸化剤又はその他の成分の分解による液性能の劣化を招かずにすみ、所望の作用を効果的に発揮させることができる。第1液及び第2液における各成分の含有量は、先に述べた含有量に基づいて、混合後の含有量として適宜設定できる。

また、処理液は、濃縮液として準備してもよい。この場合、使用時に水で希釈して使用することができる。

[0082] <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、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(株)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。この容器の内壁は、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種以上の樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

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、エチレン及び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。

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、国際公開第99/46309号パンフレットの第9及び16頁等、などに記載の容器も用いることができる。

[0083] <フィルタリング>

本発明の処理液は、異物の除去又は欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過されたものであることが好ましい。

フィルタの材質としては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。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、並びに、ポリエチレン、及びポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら材質の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、又はナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.001~1.0 μ m程度が適しており、好ましくは0.02~0.5 μ m程度、より好ましくは0.01~0.1 μ m程度である。この範囲とすることにより、ろ過詰まりを抑えつつ、処理液に含まれる不純物又は凝集物など、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

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、

各々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。この2回以上のフィルタリングとは、例えば、液を循環させて、同一のフィルタで2回以上のフィルタリングを行う場合を意味する。

[0084] フィルタリングは、上述のように異なるフィルタを組み合わせることもできる。異なるフィルタを組み合わせる2回以上フィルタリングを行う場合は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、大きい方が好ましい。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。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材質等で形成されたフィルタを使用できる。第2のフィルタの孔径は、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、液中に成分粒子が含有されている場合には、この成分粒子を残存させたまま、液中に混入している異物を除去できる。

例えば、最終的に調製される処理液の一部の成分のみを予め混合して混合液を調製し、この混合液に対して第1のフィルタによるフィルタリングを実施した後、上記第1のフィルタによるフィルタリング後の混合液に処理液を構成するための残りの成分を添加し、この混合液に対し第2のフィルタリングを行ってもよい。

[0085] <メタル濃度>

本発明の処理液は、液中に不純物として含まれるメタル（Na、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Fe、Co、及び、Znの金属元素）のイオン濃度がいずれも5 ppm以下（好ましくは1 ppm以下）であることが好ましい。特に、最先端の半導体素子の製造においては、更に高純度の処理液が求められることが想定されることから、そのメタル濃度

がppmオーダーよりも更に低い値、すなわち、ppbオーダー以下であることがより好ましく、pptオーダー（上記濃度はいずれも質量基準）であることが更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

[0086] メタル濃度の低減方法としては、例えば、処理液を製造する際に使用する原材料の段階、及び、処理液を調製した後の段階、の少なくとも一方の段階において、蒸留及び／又はイオン交換樹脂を用いたろ過を十分に行うことが挙げられる。

メタル濃度の低減方法のその他の方法としては、処理液の製造に使用する原材料を収容する「容器」について、処理液を収容する容器の説明を行った項で示したような、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、処理液の調製時の「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。

[0087] <不純物及び粗大粒子>

本発明の処理液は、その使用用途に鑑み、液中の不純物、例えば金属分などは少ないことが好ましい。特に、液中のNa、K、Caイオン濃度が5ppm以下（質量基準）の範囲にあることがより好ましい。

また、処理液において、粗大粒子は実質的に含まないことが好ましい。

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、及び無機固形物などの粒子、並びに、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、及び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。

[0088] [処理方法]

本発明の処理液を用いた処理用途及び被処理物は特に限定されないが、基板上の有機膜（例えば、エッチング時にマスクとして用いられた各種レジスト、及び永久膜等）の剥離除去、又は、基板上に付着したドライエッチング

残渣物若しくはドライアッシング残渣物の洗浄除去に好ましく用いることができる。

つまり、本発明の処理液は、剥離液、洗浄液、及びリンス液などに好適に適用できる。

[0089] <基板>

被処理物中における基板としては、特に限定されず、シリコン基板（Si基板）、酸化シリコン基板（SiO₂基板）、及び窒化シリコン基板（Si₃N₄基板）などが挙げられる。また、基板は、ウェハのみではなくそこに回路構造が施された基板構造体全体を含むものであってもよい。特に、本発明の処理液は、基板に配置された電極又は配線等の金属材料（例えば、電極材料）に対する腐食性が抑制されているため、回路構造が施された基板に好ましく適用することができる。

基板のウェハサイズは、特に限定されないが、直径8インチ、直径12インチ、又は直径14インチのものを好適に使用することができる（1インチ＝25.4mm）。

以下、本発明の処理液を上記各用途に適用する形態についてそれぞれ説明する。

[0090] [永久膜除去方法、レジスト除去方法]

（永久膜除去方法）

本発明の処理液を用いた永久膜除去方法は、永久膜が設けられた上記基板に対して、上記処理液を付与する工程を有することができる。これにより、永久膜内部、及び永久膜と基板との界面に上述した処理液が浸透して、永久膜を剥離除去することができる。

[0091] 永久膜除去方法における処理液を付与する方法としては、特に限定されないが、例えば、公知の吐出機構又は噴射機構（噴霧機構）を備えた装置の流路に処理液を流通させて、処理液を吐出機構の吐出口から吐出又は噴射機構の噴射口から噴射（噴霧）して、処理液と永久膜又は基板とを接触させる方法が挙げられる。

具体的には、上記装置の導入口に導入された上記処理液は、上記導入口に接続された流路を介して吐出口に達し、この吐出口から吐出されて、処理容器（例えば、処理槽）内に載置された基板に付着する。なお、流路は、処理液を再利用するための経路を有していてもよい。基板は、回転駆動部を有する回転テーブル上に載置されていてもよく、処理液を付着させる際又は付着させた後に回転テーブルとともに回転させてもよい。

[0092] 本発明の処理液の付与には、枚葉式装置を用いることが好ましい。具体的には、枚葉式装置は、処理槽を有する。処理槽では、上記基板の搬送及び回転などの処理、及び上記処理液の供給などが行われる。これにより、基板が処理槽内で上記処理液と接触して、基板への処理液の付与（吐出、噴射、流下、及び滴下等）が行われることが好ましい。

上記の枚葉式装置を使用する利点としては、常に新鮮な処理液が供給されるので再現性がよいこと、及び面内の均一処理性が高いこと等が挙げられる。

枚葉式装置は、その処理槽にノズルを具備することが好ましい。基板に処理液を付与する方法としては、上記ノズルを基板の面方向にスイングさせながら処理液を吐出させて、これを基板に付与する方法が挙げられる。この方法を用いれば、処理液の劣化が防止できるという点で好ましい。

[0093] 永久膜除去方法における処理温度は、40℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましく、60℃以上が更に好ましい。上限としては、100℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましい。

なお、処理温度は、枚葉式装置においては以下の条件で測定する。株式会社堀場製作所製の放射温度計 I T - 5 5 0 F（商品名）を上記枚葉式装置内のウェハ上30cmの高さに固定する。ウェハ中心から2cm外側のウェハ表面上に温度計を向け、処理液を流しながら温度を計測する。温度は、放射温度計からデジタル出力し、パソコンで連続的に記録する。このうち温度が安定した10秒間の温度を平均した値をウェハ上の温度とする。保存温度又

はバッチ処理で管理する場合には、そのタンク内の温度を所定時間（例えば1分間）安定するまで保持して設定することができる。循環系で管理する場合には、循環流路内の温度で所定時間（例えば1分間）安定するまで保持して設定してもよい。

[0094] 枚葉式装置を用いる場合の処理液の供給速度は、特に限定されないが、 $0.05 \sim 5 \text{ L/min}$ とすることが好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ L/min}$ とすることがより好ましい。上記の範囲とすることにより、処理対象の面内の均一性をより良好に確保しつつ、連続処理時に安定した性能を確保できる点で好ましい。

基板を回転させるときには、その大きさ等にもよるが、上記と同様の観点から、 $50 \sim 1000 \text{ rpm}$ で回転させることが好ましい。

吐出口（ノズル）を移動させる際の移動速度は、特に限定されないが、 0.1 cm/s 以上であることが好ましく、 1 cm/s 以上であることがより好ましい。その上限としては、 30 cm/s 以下であることが好ましく、 15 cm/s 以下であることがより好ましい。移動軌跡線は、直線でも曲線（例えば円弧状）でもよい。いずれの場合にも、移動速度は、実際の軌跡線の距離とその移動に費やされた時間から算出することができる。基板1枚の処理に要する時間は、 $10 \sim 1200$ 秒の範囲であることが好ましい。

[0095] 上記の永久膜除去方法における処理液を付与する方法として、枚葉式装置を用いた方法を例示したが、これに限定されず、例えば浸漬法（ディップ処理）を用いてもよい。

このような浸漬法の具体例としては、永久膜が設けられた基板を処理槽内の処理液に浸漬させて、上記処理槽内で基板と処理液とを接触させる方法が挙げられる。基板を浸漬する際の処理液の温度については、上述した永久膜除去方法における処理温度で示した通りである。また、これ以外の条件（例えば、基板を浸漬させる時間など）は、適宜設定することができ、特に限定されるものではない。

[0096] 永久膜としては、固体撮像素子及び画像表示素子等の製造に適用される、

微細加工されたカラーフィルタ、透明絶縁膜、及び樹脂製のレンズ等が挙げられる。これらの材料については特に限定されず、公知の材料を用いることができる。

[0097] 上述の永久膜除去方法は半導体基板製品の製造後に適用することができる。つまり、例えば、半導体基板製品上に既に形成された永久膜に欠損等があった場合に、半導体基板製品から上記永久膜を除去し、基板を再利用することが可能となる。

ここで、半導体基板製品とは、上記基板を用いて、リソグラフィ工程などの工程を経て得られる半導体素子を含む製品の総称である。

このような永久膜は、半導体基板製品の製造時においてエッチング工程後に除去されるレジストとは異なり、現像によっても溶けずに残り、加工後に除去されることが想定されておらず、これの除去は困難となることが予想される。しかしながら、本発明の処理液を用いれば、永久膜を良好に除去することができる。

[0098] なお、本発明の処理液は、例えば、WO 2015/115539 公開公報、及び特開 2015-31800 号公報に記載のカラーフィルタの除去に好適に用いることができる。

[0099] (レジスト除去方法)

更に、本発明の処理液は、基板上に形成された永久膜の除去のみならず、半導体基板製品の製造時においてエッチング時にマスクとして用いられた各種レジストの剥離除去液としても適用することができる。つまり、現像などの処理によって溶解するレジスト及びこの残渣物を除去するための剥離除去液として用いることができる。上記各種レジストの剥離除去においても、永久膜と同様の方法で実施することができる。また、フォトリソグの材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができる。

[0100] 本発明の処理液を永久膜及びレジスト等の有機膜の剥離に適用する場合、その組成は特に限定されるものではないが、
水と、

親水性有機溶剤と、
4級アンモニウム塩と、
処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmの無機陰イオンと、を含み、
更に、下記(1)～(3)から選ばれるいずれか少なくとも1種の態様であることが好ましい。

[0101] (1) 処理液が、更に、腐食防止剤及びアミン化合物から選ばれる少なくともいずれか1種を含む。

(2) 上記親水性有機溶剤として、非プロトン性極性溶媒、又は、スルホン系溶剤を含む。

(3) 処理液が、更に、界面活性剤を含む。

[0102] 本発明の処理液を永久膜及びレジスト等の有機膜の剥離に適用する場合、処理液は、水系処理液であっても、有機溶剤系処理液であってもよい。永久膜が有機化合物の膜である場合には、有機溶剤系処理液とすることが好ましい。

[0103] 上記の腐食防止剤、アミン化合物、及び、スルホン系溶剤は、上述したものをを用いることができる。

非プロトン性極性有機溶剤としては、ジメチルスルホキシド（以下DMSOと略す）、スルホラン、ジメチルスルホン、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）、N-ビニル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、アセトニトリル、ピリジン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、エチレンカーボネート、及び、プロピレンカーボネート等が挙げられる。この中でも、剥離性、浸透性の点でDMSO及びNMPが好ましく、DMSOがより好ましい。処理液がジメチルスルホキシドを含むことで、疎水性のレジスト及び疎水性の材

料に接して形成されたレジストの除去性がより優れたものとなり、かつ、電極のダメージをより抑制できる。これらの非プロトン性極性有機溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0104] 界面活性剤としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性界面活性剤、及び、両性界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の含有量は、好ましくは0.0001～5質量%であり、より好ましくは0.0001～1質量%である。これらの界面活性剤は、単独又は複数組み合わせ用いてもよい。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリアルキレンオキサイドアルキルフェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル系界面活性剤、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドからなるブロックポリマー系界面活性剤、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレントリベンジルフェニルエーテル系界面活性剤、及びアセチレンポリアルキレンオキサイド系界面活性剤が挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルプロピオン酸、及びそれらの塩が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、及びアルキルピリジウム系界面活性剤が挙げられる。

両性界面活性剤としては、ベタイン型界面活性剤、アミノ酸型界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤、及びアミノオキサイド型界面活性剤が挙げられる。

[0105] (永久膜又はレジスト膜を有する処理対象)

以下、上述した本発明の処理液の処理対象として好ましい永久膜及びレジスト膜、さらに上記各膜が配置される基板について詳述する。

[0106] (基板)

本発明の処理液を用いた永久膜除去及びレジスト剥離除去において、その表面にレジストが配置される基板としては、上述した基板を用いることができる。

[0107] (レジスト)

本発明の処理液を用いたレジスト剥離除去においては、処理対象となるレジスト膜は特に限定されないが、例えば、ポジ型、ネガ型、及びポジネガ兼用型のフォトレジストが挙げられる。

ポジ型レジストの具体例は、(メタ)アクリレート樹脂系、ケイ皮酸ビニール系、環化ポリイソブチレン系、アゾーノボラック樹脂系、及びジアゾケトンノボラック樹脂系のほか、ノボラック系樹脂及びポリヒドロキシスチレン系樹脂の少なくとも一方の樹脂などが挙げられる。

ネガ型レジストの具体例は、アジド環化ポリイソブレン系、アジドフェノール樹脂系、クロロメチルポリスチレン系などが挙げられる。さらに、ポジネガ兼用型レジストの具体例は、ポリ(p-ブトキシカルボニルオキシスチレン)系などが挙げられる。

その他、パターニング用のレジストの例として、特許5222804、特許5244740、特許5244933、特許5286236、特許5210755、特許5277128、特許5303604、特許5216892、特許5531139、特許5531078、及び特許5155803号の各公報に開示されたものを参照することができ、本明細書に引用して取り込む。

[0108] (永久膜 (例えば、カラーフィルタ))

本発明の処理液を用いた永久膜除去方法において、処理対象となる永久膜は特に限定されないが、例えば、カラーフィルタ用のレジスト(以下、「カラーレジスト」ともいう。)が挙げられる。以下、本発明の処理液を好ましく適用できるカラーレジストについて詳述する。

[0109] ここで、カラーフィルタは、色材など、通常のレジストにはない含有成分

もあり、これの除去が難しくなることが予想される。しかしながら、この理由の詳細は明らかになっていないが、本発明の処理液は、カラーフィルタの除去にその効果を良好に発揮する。したがって、本発明の処理液は、永久膜の中でも、カラーフィルタの除去に特に好適である。

[0110] カラーレジストとして具体的には、富士フイルム株式会社製、RGB 5000 series / 6000 series (商品名)、CMY 3000 series (商品名) を好適に用いることができる。また、特許5274680号、特許5283747号、特許05334624号、特許05339781号、特許05340102号、特許05344843号、特許5355069号、特許5367060号、特許5371313号、特許5371449号、特許5374189号、特許5398586号、特許5448352号、及び特許5448416号の各公報に開示されたものを参照することができ、本明細書に引用して取り込む。

以下に、カラーフィルタの形成材料と形成方法について、その一例を挙げて詳細に説明する。

[0111] カラーフィルタの各画素は、下記の着色硬化性樹脂組成物を硬化して形成することができる。着色硬化性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、重合開始剤、及び着色剤を含有するものが挙げられる。

[0112] ・アルカリ可溶性樹脂

アルカリ可溶性樹脂としては、分子中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するものが好ましい。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリル / アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリル / アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸性基ともいう）としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、及びフェノール性水酸基などが挙げられる。溶媒に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、（メタ）アクリル酸が特

に好ましいものとして挙げられる。これら酸性基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

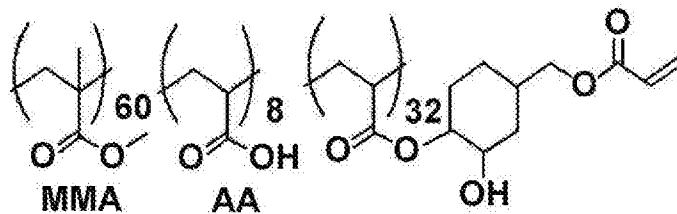
アルカリ可溶性樹脂としては、主鎖もしくは側鎖にカルボキシ基を有するポリマーが好ましい。具体的には、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、及びノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等のほか、側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、及び水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体が好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、及びビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレート及びアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、(イソ)ペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、及びシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、*N*-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。特開平10-300922号公報に記載の*N*位置換マレイミドモノマーとして、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、重合性基を有することも好ましい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合性基が挙げられる。具体的には、(メタ

) アクリロイル基、又はビニル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリルアミドのいずれか1種以上由来の繰り返し単位を有するビニル重合体が好ましい。

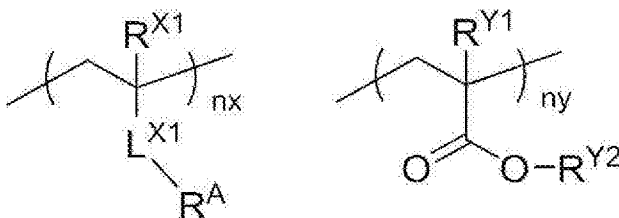
[0113] 重合性のアルカリ可溶性樹脂の合成は、特開2003-262958号公報の段落番号0027~0057に記載の合成方法に基づいて行なうことができる。この中では、同公報中の合成方法1によるのが好ましい。その例示化合物としては、上記特開2003-262958号公報の段落番号0058~0061に記載の化合物を参照することができ、本明細書に取り込む。具体的な化合物例としては、下記化合物(樹脂P-1)(重量平均分子量:14000)を挙げることができる。

[0114] [化3]



[0115] アルカリ可溶性樹脂は、下記式の重合体であることも好ましい。

[0116] [化4]



[0117] L^{X1}は、単結合又は連結基を表す。連結基の例としては上記の連結基Lが挙げられる。なかでも単結合が好ましい。

R^{X1}、R^{Y1}は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、又はシアノ基であり、水素原子又はメチル基が好ましい。

R^Aは、酸性基である。その好ましいものは、上記と同義である。

R^{Y2}は、置換基を表し、中でも、アルキル基(炭素数1~12が好ましく

、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～3が特に好ましい)、アリアル基(炭素数6～22が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、炭素数6～10が特に好ましい)、アラルキル基(炭素数7～23が好ましく、炭素数7～15がより好ましく、炭素数7～11が特に好ましい)が好ましい。これらの基はさらに置換基を有してもよく、さらなる置換基としては、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基等が挙げられる。

n_x 、 n_y はモル分率であり、 $n_x + n_y$ は1未満でもよいが(他の繰り返し単位を有してよいという意味)、1であることが好ましい。 n_x は下限としては、0.05以上が好ましく、0.1以上がより好ましく、0.2以上が更に好ましい。上限としては、0.7以下が好ましく、0.6以下がより好ましく、0.5以下が更に好ましい。 n_y は下限としては0.3以上が好ましく、0.4以上がより好ましく、0.6以上が更に好ましい。上限としては、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましい。

[0118] アルカリ可溶性樹脂は、23℃で0.1質量%以上の濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液に可溶であるものが好ましい。さらに、1質量%以上のTMAH水溶液に可溶であること、さらに2質量%以上のTMAH水溶液に可溶であることが好ましい。

[0119] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては、好ましくは30～200mg KOH/g、さらに好ましくは70～120mg KOH/gである。このような範囲とすることにより、未露光部の現像残渣を効果的に低減できる。

アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、2000～50000が好ましく、7000～20000が特に好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の含有量としては、着色硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、10～50質量%が好ましく、より好ましくは15～40質量%であり、特に好ましくは20～35質量%である。

アルカリ可溶性樹脂は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0120] ・重合性化合物

重合性化合物は、分子内に重合性基を有する化合物であればよいが、なかでもエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー（以下、「特定モノマー」ということがある）が好ましい。特定モノマーは、多官能のモノマーであることが好ましい。

特定モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

特定モノマーは、（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108に記載されている化合物を本実施形態においても好適に用いることができる。特定モノマーは、さらに、下記式（MO-1）～（MO-6）で表されるものであることが好ましい。

[0121]

記載されている化合物を、本実施形態においても好適に用いることができる。

[0124] 中でも、重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては KAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール又はプロピレングリコール残基を介している構造のほか、ジグリセリンEO（エチレンオキシド）変性（メタ）アクリレート（市販品としては M-460；東亜合成製）が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

重合性化合物の分子量は、特に限定されないが、300以上1500以下であることが好ましく、400以上700以下であることがより好ましい。

組成物中の全固形分に対して、重合性化合物の含有率は、1～50質量%の範囲であることが好ましく、3～40質量%の範囲であることがより好ましく、5～30質量%の範囲であることがさらに好ましい。この範囲内であると、屈折率及び透明性を過度に低下させることなく、硬化性が良好で好ましい。重合性化合物は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0125] ・重合開始剤

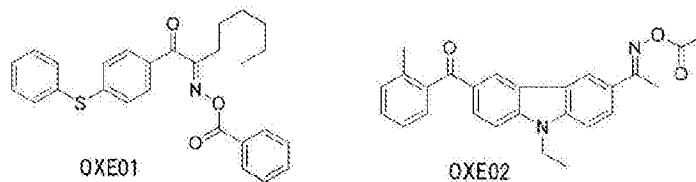
重合開始剤としては、熱重合開始剤でも光重合開始剤でもよいが、光重合性開始剤が好ましい。例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシム化合物、オニウム塩化合物、ヒドロキシ

アセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体化合物、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリアル置換クマリン化合物、 α -アミノアルキルフェノン化合物、及び安息香酸エステル化合物が挙げられる。

これらの具体例として、特開2010-106268号公報の段落[0135]（対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の[0163]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0126] 重合開始剤としては、上記のなかでも、オキシム化合物を用いることが好ましい。なかでも、IRGACURE OXE01（下式）、又はIRGACURE OXE02（下式）などの市販品（いずれも、BASF社製）を好適に使用することができる。

[0127] [化6]



[0128] 重合開始剤は、着色硬化性樹脂組成物の固形分中、0.1～20質量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%の範囲、特に好ましくは1～8質量%の範囲である。

重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

[0129] ・着色剤

着色剤は、特に限定されるものではなく、種々の染料及び顔料を用いるこ

とができる。例えば、カラーフィルタの色画素を形成する赤色、マゼンタ色、黄色、青色、シアン色及び緑色等の有彩色系の着色剤（有彩色着色剤）、並びにブラックマトリクス形成用に一般に用いられている黒色系の着色剤（黒色着色剤）のいずれをも用いることができる。本実施形態では、着色剤が、赤色、マゼンタ色、黄色、青色、シアン色及び緑色から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン、銀等の金属酸化物、及び上記金属の複合酸化物を挙げることができる。チタンの窒化物、銀錫化合物、及び銀化合物なども使用することができる。

有機顔料としては、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔料、キナクリドンキノロン顔料、アントラキノロン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インダントロン顔料、フタロシアニン顔料、トリアリールカルボニウム顔料、ジオキサジン顔料、アミノアントラキノロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、ピラントロン顔料、及びイソピオラントロン顔料が挙げられる。

染料としては、例えば、トリアリールメタン系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノロン系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、アゾメチン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、及びピロメテン系等の染料が使用できる。また、これらの染料の多量体を用いてもよい。

[0130] 上記着色剤が粒子状の場合、その平均一次粒子径は、5 nm以上が好ましく、30 nm以上が特に好ましい。上限としては、1 μ m以下が好ましく、500 nm以下がより好ましく、100 nm以下が特に好ましい。

上記粒径の測定は、動的光散乱式粒径分布測定装置（日機装製 ナノトラック（Nanotrak） Wave-EX150 [商品名]）、株式会社堀場製作所社製 LB-500 [商品名]）を用いて行う。手順は以下のとおりである。試料分散物を20mlサンプル瓶に分取し、不溶性の溶媒（例えば水）により固形成分濃度が0.2質量%になるように希釈する。温度25℃で2mlの測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、得られた「数平均」を平均粒子径とした。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828:2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照することができる。

[0131] 着色剤の含有量としては、着色硬化性樹脂組成物の固形分中、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。上限については特に制限はないが、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは60質量%以下である。本発明の処理液によれば、このように多量に着色剤を含有していても、十分にカラーレジストを除去することができる。

[0132] ・分散剤

着色硬化性樹脂組成物には分散剤を含有させてもよい。分散剤としては、高分子分散剤（例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、及びナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物）、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料分散剤等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及びブロック型高分子に分類することができる。

顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「B

YK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）、BYK2001」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（ブロック共重合体）、4400、4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、ルーブリゾール社製「ソルスパー5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、及び、日光ケミカル社製「ニコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-1EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」等が挙げられる。

[0133] 分散剤の濃度としては、着色剤1質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、3～100質量部がより好ましく、5～80質量部がさらに好ましい。また、着色硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、5～30質量%であることが好ましい。

分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよ

い。

[0134] ・界面活性剤

着色硬化性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

界面活性剤の含有する場合の含有量は、着色硬化性樹脂組成物の固形分全質量に対して、1～40質量%の範囲であることが好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0135] 着色硬化性樹脂組成物は、その他の成分を適宜含有させることもできる。その他の成分としては、例えば、有機溶媒、紫外線吸収剤、密着向上剤、増感色素、共増感剤、希釈剤、可塑剤、及び感脂化剤などが挙げられる。

[0136] ・カラーフィルタの形成

着色硬化性樹脂組成物の調製及びその硬化膜の形成については、一般的な方法によればよいが、以下では、着色硬化性樹脂組成物を用いたカラーフィルタの形成を例にさらに詳述する。

カラーフィルタを形成する際の支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled Device）及びCMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板などの、上述した基板を用いることができる。

着色パターンは、固体撮像素子用基板の撮像素子形成面側（おもて面）に形成されてもよいし、撮像素子非形成面側（裏面）に形成されてもよい。

固体撮像素子用基板における各撮像素子間及び固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。また、支持体上には、上部の層との密着改良、物質の拡散防止又は基板表面の平坦化のために、部分的に下塗り層を設けてもよい。下塗り層を設けた部分及び設けなかった部分のいずれにもカラーフィルタを形成することで、親水性の層上のカラーフィルタと、疎

水性の層上のカラーフィルタと、を1つの基板上に併存させることができる。

。

ここで、下塗り層には、後述するオーバーコート層を用いることができる。

。

支持体上への着色硬化性樹脂組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

[0137] 支持体上に塗布された着色硬化性樹脂組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、及びオープン等で50℃～140℃の温度で10秒～300秒で行うことができる。

[0138] 露光工程では、着色硬化性樹脂組成物層形成工程において形成された着色硬化性樹脂組成物層を、例えば、ステッパー等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露光する。露光に際して用いることができる放射線（光）としては、特に、g線及びi線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはi線）用いられる。照射量（露光量）は30～1500mJ/cm²が好ましく、50～1000mJ/cm²がより好ましく、80～500mJ/cm²が更に好ましい。

[0139] 次いでアルカリ現像処理等の現像を行うことにより、露光工程における光未照射部分の着色硬化性樹脂組成物がアルカリ水溶液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の撮像素子及び回路などにダメージを起しにくい、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常20℃～30℃であり、現像時間は、例えば、20秒～90秒である。より残渣を除去するため、近年では120秒～180秒実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

本発明において好ましく適用できるカラーフィルタの製造方法及び材料としては、特開2014-199272号、特開2013-064999号、特開2013-064998号、特開2013-064993号、特開20

13-054081号、特開2013-040240号、特開2012-136669号、特開2012-012498号、特開2011-252046号、特開2011-252045号、特開2011-252044号、特開2011-162781号、特開2011-144299号、特開2011-144298号、特開2011-127044号、特開2011-127043号、特開2011-084726号、特開2010-244028号、特開2010-159409号、特開2010-155983号、特開2010-085979号、特開2010-084135号、特開2009-244320号、特開2006-058821号、及び特開2004-117856号などの記載を参照することができ、本明細書に引用して取り込む。

[0140] 次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。このとき、多色の着色パターンを形成することが好ましく、各色に上記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。ポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理である。その加熱温度は、250℃以下が好ましく、240℃以下がより好ましく、230℃以下がさらに好ましく、220℃以下が特に好ましい。下限は特にないが、効率的かつ効果的な処理を考慮すると、50℃以上の熱硬化処理を行うことが好ましく、100℃以上がより好ましい。上記の加熱によるポストベークに変え、UV（紫外線）照射によってカラーフィルタの画素を硬化させてもよい。

[0141] 硬化膜（カラーフィルター）の膜厚は、0.05μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましく、0.5μm以上が特に好ましい。上限としては、10μm以下が好ましく、5μm以下がより好ましく、4μm以下がさらに好ましく、3μm以下がさらに好ましい。

着色パターン（着色画素）のサイズ（パターン幅）としては、5μm以下が好ましく、4μm以下がより好ましく、3μm以下が特に好ましい。下限としては、0.1μm以上が実際的である。

この程度の膜厚及びサイズがカラーフィルタとして一般的であり、本発明の処理液によれば、上記のようなカラーフィルタに対しても十分な除去効果を得られる。

[0142] ・オーバーコート層

上記のカラーフィルタを永久膜として用いる場合において、着色硬化性樹脂組成物層の形成工程の前に、基板（支持体）上にオーバーコート層を形成する工程を有してもよい。

オーバーコート層の形成には、例えば、国際公開第2010/010899号、特許第4269480号公報、特開2005-227525号公報、特開2000-250217号公報、特開平9-221602号公報、及び特開2001-343748号公報に基づいて、エポキシ系感放射線性樹脂組成物（オーバーコート形成用組成物）を用いて行うことができる。

以下、オーバーコート層の形成する工程の具体例を示す。

[0143] まず、エポキシ系感放射線性樹脂組成物を上記基板の表面に塗布し、プレベークして溶剤を除去することにより、被膜を形成する。

組成物溶液の塗布方法としては、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法、及びインクジェット法等の適宜の方法を採用することができるが、特に、スピコート法、又はスリットダイ塗布法が好ましい。

プレベークの条件は、各構成成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常、80～120℃で1～15分間程度である。

基板としては、窒化シリコン基板を用いることが好ましい。

[0144] 次に、プレベークされた被膜に、所定パターンのマスクを介し露光して重合させたのち、現像液により現像し、不要な部分を除去して、パターンを形成する。

露光に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、荷電粒子線、及びX線等の放射線を適宜に選択して使用することができるが、波長が190～450nmの範囲にある放射線が好ましい。

現像方法としては、例えば、液盛り法、浸漬法、及びシャワー法等のいずれでもよい。現像時間は、通常、常温で30～180秒間程度である。

現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、及びアンモニア等の無機アルカリ類；エチルアミン、及びn-プロピルアミン等の1級アミン類；ジエチルアミン、及びジ-n-プロピルアミン等の2級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、及びトリエチルアミン等の3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、及びトリエタノールアミン等の3級アルコールアミン類；ピロール、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の脂環族3級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、及びキノリン等の芳香族3級アミン類；水酸化テトラメチルアンモニウム、及び水酸化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム化合物等のアルカリ性化合物の水溶液（アルカリ水溶液）を使用することができる。

また、上記アルカリ水溶液には、メタノール及びエタノール等の水溶性有機溶媒、並びに／又は界面活性剤を適量添加することもできる。

現像後、例えば流水洗浄等により、例えば30～90秒間洗浄して、不要な部分を除去したのち、圧縮空気又は圧縮窒素を吹きつけて乾燥させることにより、所定のパターンが形成される。

[0145] その後、このパターンを、ホットプレート、及びオーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、ホットプレート上では例えば3～10分間、オーブン中では例えば30～90分間、加熱（以下、「ポストベーク」という。）することにより、オーバーコート層を得ることができる。

[0146] （基板の再生方法）

本発明の処理液は、上述のとおり、半導体基板製品の製造時又は製造後に

適用される。

半導体基板製品の製造時又は製造後において、半導体基板製品に修復が必要な部分（レジスト又は永久膜）が発見されることがある。この場合には、修復が必要な部分を除去することで、基板を再生することができる。

つまり、本発明の基板の再生方法は、半導体基板製品の製造時又は製造後に、基板上に設けられた永久膜又はレジスト膜を本発明の処理液で除去することにより、上記半導体基板製品から上記永久膜又はレジスト膜が除去された基板を得る工程を含むものである。

[0147] [残渣物の洗浄除去]

また、本発明の処理液は、基板上に付着したドライエッチング残渣物又はドライアッシング残渣物の洗浄除去にも適用することができる。

本発明の処理液を用いた洗浄除去方法は、基板上に付着したドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物の少なくともいずれかを、上記処理液により洗浄する洗浄工程を含む。

[0148] 本発明の処理液を残渣物の洗浄除去に適用する場合、その組成は特に限定されるものではないが、

水と、

親水性有機溶剤と、

4級アンモニウム塩と、

処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmの無機陰イオンと、を含み、

更に、下記（1）～（3）から選ばれるいずれか少なくとも1種の態様であることが好ましい。

[0149] （1）処理液が、更に、アミン化合物を含む。

（2）処理液が、更に、腐食防止剤を含む。

（3）処理液が、上記親水性有機溶剤として、水溶性アルコール系溶剤を含む。

[0150] 本発明の処理液を残渣物の洗浄除去に適用する場合、処理液は、水系処理

液であっても、有機溶剤系処理液であってもよい。残渣物が有機物を含む場合には、有機溶剤系処理液とすることが好ましい。

[0151] 上記のアミン化合物、腐食防止剤、及び、水溶性アルコール系溶剤は、上述したものをを用いることができる。

[0152] 洗浄工程で洗浄される基板としては、ドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物が付着していれば特に限定されず、上述した回路構造を含む基板等の公知の基板を処理対象とすることができる。ドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物が付着する基板とは、具体的には、ドライエッチング工程を経て（ビア用）ホール、パッドパターン又は配線等が付与されることにより、表面又は内部の金属膜が露出した基板が挙げられる。

本発明の処理液は、基板に配置された金属膜を腐食することなく、残渣物を除去することができる。

[0153] 基板に処理液を接触させる方法は特に限定されないが、例えば、タンクに入れた処理液中に基板を浸漬する方法、基板上に処理液を噴霧する方法、基板上に処理液を流す方法、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられる。残渣物除去性の観点から、基板を処理液中に浸漬する方法が好ましい。

[0154] 処理液の温度は、90℃以下とすることが好ましく、25～80℃であることがより好ましく、30～75℃であることが更に好ましく、40～65℃であることが特に好ましい。

[0155] 洗浄時間は、用いる洗浄方法及び処理液の温度に応じて調整することができる。

浸漬バッチ方式（処理槽内で複数枚の洗浄対象物を浸漬し処理するバッチ方式）で洗浄する場合には、洗浄時間は、例えば、60分以内であり、1～60分であることが好ましく、3～20分であることがより好ましく、4～15分であることが更に好ましい。

[0156] 枚葉方式で洗浄する場合には、洗浄時間は、例えば、10秒～5分であり、15秒～4分であることが好ましく、15秒～3分であることがより好ましく、20秒～2分であることが更に好ましい。

[0157] 更に、処理液の洗浄能力をより増進するために、機械的攪拌方法を実施してもよい。

機械的攪拌方法としては、例えば、基板上で処理液を循環させる方法、基板上で処理液を流過又は噴霧させる方法、及び超音波又はメガソニックによる攪拌等が挙げられる。

[0158] 枚葉方式で洗浄する場合には、上述した枚葉洗浄装置を用いることができる。その際、処理液の供給速度を0.05～5 L/minとすることが好ましく、0.1～3 L/minとすることがより好ましい。上記数値範囲とすることで、本発明の効果により優れる。さらに、処理対象の面内の均一性をより良好に確保しつつ、連続処理時に安定した性能を確保できる。

また、薬液供給速度を0.05～5 L/minとする場合には、処理液中の無機陰イオンの含有量は1質量ppm以上であることが望ましい。薬液供給速度が上がると、基板に接触する物質の量頻度も上がり、さらに液自体も帯電しやすくなる。液が帯電すると、処理対象の面内の均一性が確保できず（例えば、残渣物が面内に不均一に残存する）、腐食防止性が低下したりする結果を招く恐れがある。処理液中に無機陰イオンを1質量ppm以上含有させておくことで、液の帯電を抑制することができる。

[0159] 更に、洗浄工程の後に、基板を溶剤ですすいで清浄する工程を更に有してもよい。

リンス工程は、洗浄工程に連続して行われ、リンス溶剤で5秒～5分にわたってすすぐ工程であることが好ましい。リンス工程は、上述の機械的攪拌方法を実施してもよい。

[0160] リンス溶剤としては、例えば、脱イオン（DI：De Ionize）水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリジノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。又は、pH>8の水性リンス液（希釈した水性の水酸化アンモニウム等）を利用してもよい。

リンス溶剤としては、水酸化アンモニウム水溶液、D I 水、メタノール、エタノール、又はイソプロピルアルコールが好ましく、水酸化アンモニウム水溶液、D I 水、又はイソプロピルアルコールがより好ましく、水酸化アンモニウム水溶液、又はD I 水が更に好ましい。

リンス溶剤を基板に接触させる方法としては、上述した処理液を基板に接触させる方法を同様に適用することができる。

リンス工程におけるリンス溶剤の温度は、16～27℃であることが好ましい。

[0161] リンス工程の後に、基板を乾燥させる乾燥工程を有していてもよい。

乾燥方法としては、特に限定されない。乾燥方法としては、例えば、スピン乾燥、マスク付き基板上に乾性ガスを流過させる方法、ホットプレート若しくは赤外線ランプのような加熱手段によって基板を加熱する方法、マランゴニ乾燥、ロタゴニ乾燥、IPA（イソプロピルアルコール）乾燥、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

乾燥時間は、用いる特定の方法に依存するが、一般的には、30秒～数分であることが好ましい。

[0162] また、本発明の処理液は、上述のリンス工程におけるリンス液としても適用することができる。その場合、処理液は、水系処理液であっても、有機溶剤系処理液であってもよいが、後に続く工程へ残渣物が残りにくい観点から、水系処理液とすることが好ましい。

[0163] また、本発明の処理液は、多結晶シリコン膜又はアモルファスシリコン膜に対するシリコンエッチング液としても適用することが可能である。特に限定されないが、例えば、多結晶シリコン膜又はアモルファスシリコン膜の一部又は全てを除去することにより、キャパシタとなる凹凸形状をなすキャパシタ構造を形成するためのエッチング液としても用いることができる。

また、米国特許出願公開第2007/0175862号明細書、特開2014-220300号公報、及び特開2013-008900号公報に記載のシリコンエッチング液用途でも使用することができる。

[0164] 本発明の処理液をエッチング液に適用する場合、その組成は特に限定されるものではないが、

水と、

親水性有機溶剤と、

4級アンモニウム塩と、

処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmの無機陰イオンと、を含み、

更に、下記(1)及び(2)から選ばれるいずれか少なくとも1種の態様であることが好ましい。

(1) 処理液が、更に、アミン化合物を含む。

(2) 上記親水性有機溶剤として、水溶性アルコール系溶剤を含む。

[0165] また、エッチング液の別な態様としては、

水と、

親水性有機溶剤と、

4級アンモニウム塩と、

処理液全質量に対して0.001質量ppm～1質量ppmの無機陰イオンと、を含み、

更に、酸化剤を含む態様が好ましい。

また上記に加え、さらに、下記(1)～(3)から選ばれるいずれか少なくとも1種の態様であることが好ましい。

(1) 処理液が、更に、腐食防止剤を含む。

(2) 処理液が、更に、アミン化合物を含む。

(3) 処理液が、更に、キレート剤を含む。

また、特に限定はされないが、例えば(3)としては、キレート剤として、特開2012-080128号公報に記載の、ヒドロキシル基を有するホスホン酸系キレート剤と、ヒドロキシル基を有するホスホン酸系キレート剤以外の酸化力を有さない2種以上のアニオン種と、を併用して用いてもよい。

。

[0166] 本発明の処理液をエッチング液に適用する場合、処理液は、水系処理液であっても、有機溶剤系処理液であってもよい。多結晶シリコン膜又はアモルファスシリコン膜に対するエッチングに使用する場合には、水系処理液とするとエッチング速度の観点でより有利である。

上記のアミン化合物、及び、水溶性アルコール系溶剤は、上述したものをを用いることができる。

[0167] なお、上記のように多結晶シリコン膜又はアモルファスシリコン膜をエッチングする場合の半導体ウエハとしては、特に限定されるものではないが、シリコン基板上に、SiP及びSiGeなどのIV族材料を有するものがあげられる。

さらに、本発明の処理液では、Al、Cu、W等の金属電極層、Co、HfO、HfSiO、WO、AlO_x、SiO₂、SiOC、SiON、SiOCN、TiN、SiN、及びTiAlC等の絶縁膜層の損傷及び溶出も好適に抑制できるため、これらを含む半導体基板に適用されることも好ましい。なお、本明細書において、金属化合物の組成をその元素の組合せにより表記した場合には、任意の組成のものを広く包含する意味である。例えば、SiOC(SiON)とは、SiとOとC(N)とが共存することを意味し、その量の比率が1:1:1であることを意味するものではない。このことは、本明細書において共通し、別の金属化合物についても同様である。

実施例

[0168] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、実施例中で処方及び配合量として示した「%」及び「部」は特に断らない限り質量基準である。また、「ppm」、「ppt」、「ppq」等についても同様に質量基準である。なお、下記表中において、「1ppq」とは「0.001ppt」を意味し、「1ppq未満」とは「0.001p

ppt未満]であることを意味する。

[0169] また、実施例及び比較例の各処理液に使用した水及び親水性有機溶剤は、特開2007-254168号公報に記載されている方法により精製を行い、いずれも液中の無機陰イオンの含有量が0.001質量ppt未満であることを確認した後、処理液の調整に用いた。

[0170] また、液中に含まれる無機陰イオン量の定量は、イオンクロマトグラフ法（日本ダイオネクス株式会社製 DX-500）により分析した。分析測定は全てISOクラス2以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。測定精度向上のため、無機陰イオンの含有量が0.001質量ppt（後述する表中の1質量ppqに相当）レベルの処理液の測定は、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無機陰イオンの含有量の算出を行なった。

[0171] [除去方法1：永久膜の剥離試験]

以下のとおり、永久膜であるカラーフィルタを基板から剥離する試験を行った。

<処理液の調製>

第1表、第2表に示す実施例及び比較例の各処理液（A1～A115）を各々調製した。

なお、各処理液において、使用する各種成分の濃度（質量%、質量ppq（1質量ppqは、0.001質量pptに相当）、質量ppt、質量ppm）は表中に記載の通りであり、残部（質量%）は水である。

第1表、第2表において記載する成分は下記のとおりである。

TMAH：水酸化テトラメチルアンモニウム（SACHEM社製）

TEAH：水酸化テトラエチルアンモニウム（SACHEM社製）

TBAH：水酸化テトラブチルアンモニウム（SACHEM社製）

AH212：ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（四日市合成社製）

DMSO：ジメチルスルホキシド（和光純薬社製）

ジエチレングリコールモノエチルエーテル（和光純薬社製）

プロピレングリコール（和光純薬社製）

スルホラン（別名：テトラヒドロチオフェン1，1-ジオキシド）（和光純薬社製）

ヒドロキシルアミン（BASF社製）

アルカノールアミン（ジグリコールアミンを使用）（東京化成株式会社製）

サーフィノールMD-20（日信化学工業社製）

HF（関東化学社製）

H₂O₂（関東化学社製）

[0172] また、各処理液中における無機陰イオンは、イオン源として硝酸、塩酸、硫酸を表中に示す濃度となるように含有させることにより導入した。

[0173] <Green顔料分散液（顔料分散液1）の調製>

顔料としてC. I. ピグメント・グリーン36とC. I. ピグメント・イエロー139との100/55（質量比）混合物12.6部と、分散剤としてBYK2001（Disperbyk：ビッケミー（BYK）社製、固形分濃度45.1質量%）5.2部と、分散樹脂としてベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（酸価134mgKOH/g、Mw=30,000）2.7部と、溶媒とし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78.3部とからなる混合液を、ビーズミルにより15時間混合して、Green顔料分散液を調製した。

[0174] <Red顔料分散液（顔料分散液2）の調製>

顔料としてC. I. ピグメントレッド254 12.1部と、分散剤としてBYK2001（Disperbyk：ビッケミー（BYK）社製、固形分濃度45.1質量%）10.4部と、分散樹脂としてベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（酸価134mgKOH/g、Mw=30,000）3.8部と、溶媒とし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73.7部とからなる混合液を、ビーズミルにより15時間混合

して、Red 顔料分散液を調製した。

[0175] <Blue 顔料分散液（顔料分散液 3）の調製>

顔料として C. I. ピグメント・ブルー 15 : 6 と C. I. ピグメント・バイオレット 23 との 100 / 25（質量比）混合物 14 部と、分散剤として BYK 2001（Disperbyk : ビックケミー（BYK）社製、固形分濃度 45.1 質量%）4.7 部と、分散樹脂としてベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体（酸価 134 mg KOH / g、Mw = 30,000）3.5 部と、溶媒とし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 77.8 部とからなる混合液を、ビーズミルにより 15 時間混合して、Blue 顔料分散液を調製した。

[0176] <着色硬化性樹脂組成物の調製>

上記の顔料分散液 1 ~ 3 のいずれかを用い、下記組成 A となるように混合、攪拌して着色硬化性樹脂組成物を調製した。

（組成 A）

顔料分散液（上記顔料分散液 1 ~ 3 のいずれか）	82.35 部
アルカリ可溶性樹脂	2.05 部
重合開始剤	1.2 部
DPHA（重合性化合物）	1.4 部
M-305（重合性化合物）	1.4 部
p-メトキシフェノール	0.001 部
PEGMEA	7.4 部
F-1	4.2 部

[0177] 上記組成 A に含まれる各成分は下記の通りである。

重合開始剤 : BASF 社製 IRGACURE OXE01 [商品名]

DPHA : 日本化薬社製 KARAYAD DPHA [商品名]

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

M-305 : 東亜合成社製 トリアクリレート及び

ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 [商品名]

F-1：下記式で表される混合物をPEGMEAの0.2%溶液で適用した。

PEGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

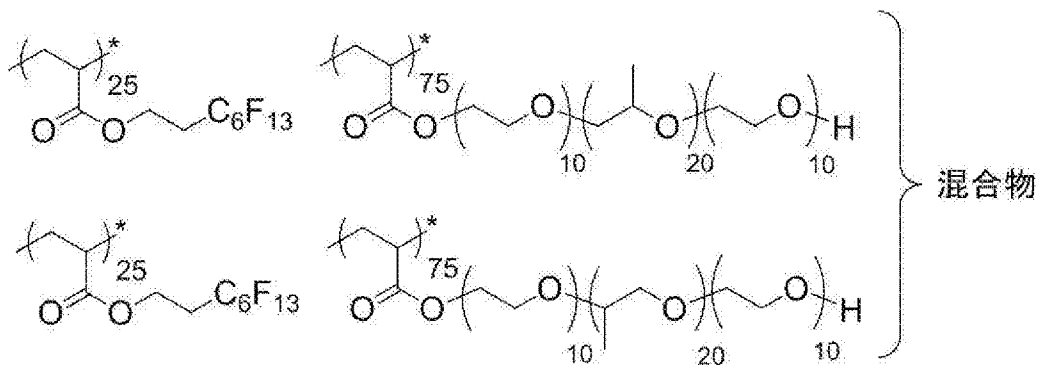
アルカリ可溶性樹脂：（メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体（=60／22／18 [モル比]）、重量平均分子量：15,000、数平均分子量：8,000）

なお、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法によるポリスチレン換算値として、測定される。

GPC法は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（東ソー（株）製、4.6mmID×15cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いる方法に基づく。

[0178] F-1：下記混合物（Mw=14000）

[0179] [化7]



[0180] <カラーフィルタを配置したシリコンウェハの作製>

上記において調製された各色の着色硬化性樹脂組成物を、あらかじめヘキサメチルジシラザンを噴霧した8インチのシリコンウェハの上に塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。この塗布膜の乾燥膜厚が1.0μmになるように、100℃のホットプレートを用いて180秒間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、i線を、365nmの波長で1.0μm四方のベ

イヤーパターンマスクを通して $50\sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて塗布膜に照射した（ $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ずつ露光量を変化）。その後、照射された塗布膜が配置されているシリコンウェハをスピン・シャワー現像機（DW-30型；（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置した。CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の40%希釈液を用いて 23°C で180秒間パドル現像を行い、シリコンウェハ上に着色パターンを形成した。

着色パターンが形成されたシリコンウェハを真空チャック方式で上記水平回転テーブルに固定した。その後、回転装置によってシリコンウェハを回転数 50 rpm で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状にシリコンウェハ上に供給してリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。次に、得られたシリコンウェハを 200°C のホットプレートにて5分間加熱し、カラーフィルタを配置したシリコンウェハを得た。

[0181] <Alのブランケットウェハの作製>

別のシリコンウェハ上にアルミニウム（Al）の層をCVD（chemical vapor deposition）法により形成し、Alのブランケットウェハを得た。Alの厚さは約 $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0182] <カラーフィルタ剥離試験、Alの腐食防止性試験の実施>

第1表及び第2表に記載の各処理液を用い、下記の手順でカラーフィルタ剥離試験、Al腐食防止性試験を実施した。

上記カラーフィルタを配置したシリコンウェハ及びAlのブランケットウェハを $1\times 2\text{ cm}$ にカットし、テストウェハを2種得た（カラーフィルタ付きテストウェハ、Al付きテストウェハ）。ビーカーに攪拌子と処理液を入れ、回転数 250 rpm にて処理液を攪拌させながら 70°C まで加温した。その後、上記テストウェハを5分間浸漬した。その後、テストウェハを処理液から取り出し、テストウェハ上にイオン交換水（DIW）を二流体ノズルより噴出させ、30秒間リンス処理した。

[0183] <カラーフィルタ剥離性（除去性）の評価>

上記<カラーフィルタ剥離試験、A Iの腐食防止性試験の実施>の処理が施されたカラーフィルタ付きテストウェハを光学顕微鏡（倍率50倍）にて観察し、カラーフィルタの剥離性を観察した。カラーフィルタの剥離性（CF剥離性）については、下記のように区分して評価した。

「A」： 光学顕微鏡で残留物が確認できず、98%以上除去された状態

「B」： 光学顕微鏡で残留物が確認でき、50%超98%未満除去された状態

「C」： 光学顕微鏡で残留物が確認でき、50%以上残存している状態

[0184] <A Iの腐食防止性の評価>

A Iの腐食防止性の評価は、A I付きテストウェハの上記<カラーフィルタ剥離試験、A Iの腐食防止性試験の実施>の処理前後における、A I層の膜厚から算出される膜べり量（%）に基づいて行った。なお、膜厚は、4端子型電流計（国際電気アルファ社製、商品名VR200）を用い、A I層の電流値より膜厚を算出した。

$$\text{膜べり量（\%）} = (X - Y) / X$$

X = A I付きテストウェハの処理前における初期膜厚（nm）

Y = A I付きテストウェハの上述した処理後の処理後膜厚（nm）

評価基準は以下のとおりである。

[0185] <A Iの腐食防止性>

「A」： 膜べり量が5%以下。

「B」： 膜べり量が5%超10%以下。

「C」： 膜べり量が10%超50%以下。

「D」： 膜べり量が50%超。

[0186] （第1表）

[表1]

処理液NO.	TMAH	TEAH	TBAH	AH212	DMSO	ジ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	テトラヒドロ チオフェン 1,1-ジオキソド	ヒドロキシル アミン	アルコール アミン	サーフィノール MD-20	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O	重碳酸イオン			除去性	AI腐食 防止性
															硫酸 イオン	硫酸 イオン	塩化物 イオン		
比較例	A1	5			85										残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A2	5			85										残量部	1ppq		A	A
実施例	A3	5			85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A4	5			85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A5	5			85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A6	5			85										残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A7	5			85										残量部	1ppq		A	A
実施例	A8	5			85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A9	5			85										残量部	1ppm		A	C
比較例	A10	5			85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A11	5			85										残量部		1ppq未満	B	A
実施例	A12	5			85										残量部		1ppq	A	A
実施例	A13	5			85										残量部		1ppt	A	A
実施例	A14	5			85										残量部		1ppm	A	C
比較例	A15	5			85										残量部		10ppm	A	D
比較例	A16	5			85										残量部	1ppq未満	1ppq未満	B	A
実施例	A17	5			85										残量部	1ppq	1ppq	A	A
実施例	A18	5			85										残量部	1ppt	1ppt	A	A
実施例	A19	5			85										残量部	1ppm	1ppm	A	C
比較例	A20	5			85										残量部	10ppm	10ppm	A	D
比較例	A21	5			85										残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A22	5			85										残量部	1ppq		A	A
実施例	A23	5			85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A24	5			85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A25	5			85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A26	5				85									残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A27	5				85									残量部	1ppq		A	A
実施例	A28	5				85									残量部	1ppt		A	A
実施例	A29	5				85									残量部	1ppm		A	B
比較例	A30	5				85									残量部	10ppm		A	D
比較例	A31	5					85								残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A32	5					85								残量部	1ppq		A	A
実施例	A33	5					85								残量部	1ppt		A	A
実施例	A34	5					85								残量部	1ppm		A	B
比較例	A35	5					85								残量部	10ppm		A	D
比較例	A36	5			75				10						残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A37	5			75				10						残量部	1ppq		A	A
実施例	A38	5			75				10						残量部	1ppt		A	A
実施例	A39	5			75				10						残量部	1ppm		A	C
比較例	A40	5			75				10						残量部	10ppm		A	D
比較例	A41	5			75					10					残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A42	5			75					10					残量部	1ppq		A	A
実施例	A43	5			75					10					残量部	1ppt		A	A
実施例	A44	5			75					10					残量部	1ppm		A	B
比較例	A45	5			75					10					残量部	10ppm		A	D
比較例	A46	5			84.8								0.2		残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A47	5			84.8								0.2		残量部	1ppq		A	A
実施例	A48	5			84.8								0.2		残量部	1ppt		A	A
実施例	A48	5			84.8								0.2		残量部	1ppm		A	B
比較例	A50	5			84.8								0.2		残量部	10ppm		A	D
比較例	A51	5			84.5								0.5		残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A52	5			84.5								0.5		残量部	1ppq		A	A
実施例	A53	5			84.5								0.5		残量部	1ppt		A	A
実施例	A54	5			84.5								0.5		残量部	1ppm		A	C
比較例	A55	5			84.5								0.5		残量部	10ppm		A	D
比較例	A56	5			80								5		残量部	1ppq未満		B	A
実施例	A57	5			80								5		残量部	1ppq		A	A
実施例	A58	5			80								5		残量部	1ppt		A	A
実施例	A59	5			80								5		残量部	1ppm		A	C
比較例	A60	5			80								5		残量部	10ppm		A	D

[0187] 実施例A37、A38、及びA39について、ヒドロキシルアミンをヒドロキシルアミン硫酸塩（Aldrich社製、99.999% trace metals basis）に変更した他は同様にして、処理液を作成し、評価を行なったところ、実施例A37、A38、及びA39と同様の結果が得られた。

[0188] (第2表)

[表2]

処理液NO.	TMAH	TEAH	TBAH	AH212	DMSO	ジ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	テトラヒドロ チオフェン 1,1-ジオキソド	ヒドロキシル アミン	アルカノール アミン	サーフィノール MD-20	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O	亜硫酸イオン			除去性	Al腐食 防止性
															硫酸 イオン	硫酸 イオン	塩化物 イオン		
比較例	A81	5			85										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A82	5			85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A83	5			85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A84	5			85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A85	5			85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A86		5		85										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A87		5		85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A88		5		85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A89		5		85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A70			5	85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A71			5	85										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A72			5	85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A73			5	85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A74			5	85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A75			5	85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A76	2.5			85										残量部	1ppa未満		B	A
比較例	A77	2.5	2.5		85										残量部	1ppa未満		B	A
比較例	A78	2.5		2.5	85										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A79	2.5	2.5		85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A80	2.5		2.5	85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A81	2.5		2.5	85										残量部	1ppa		A	A
実施例	A82	2.5	2.5		85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A83	2.5		2.5	85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A84	2.5		2.5	85										残量部	1ppt		A	A
実施例	A85	2.5	2.5		85										残量部	1ppm		A	B
実施例	A86	2.5		2.5	85										残量部	1ppm		A	B
実施例	A87	2.5		2.5	85										残量部	1ppm		A	B
比較例	A88	2.5	2.5		85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A89	2.5		2.5	85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A90	2.5		2.5	85										残量部	10ppm		A	D
比較例	A91	5			45	40									残量部	1ppa未満		B	A
比較例	A92	5			45		40								残量部	1ppa未満		B	A
比較例	A93	5			45			40							残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A94	5			45	40									残量部	1ppa		A	A
実施例	A95	5			45		40								残量部	1ppa		A	A
実施例	A96	5			45			40							残量部	1ppa		A	A
実施例	A97	5			45	40									残量部	1ppt		A	A
実施例	A98	5			45		40								残量部	1ppt		A	A
実施例	A99	5			45			40							残量部	1ppt		A	A
実施例	A100	5			45	40									残量部	1ppm		A	B
実施例	A101	5			45		40								残量部	1ppm		A	B
実施例	A102	5			45			40							残量部	1ppm		A	B
比較例	A103	5			45	40									残量部	10ppm		A	D
比較例	A104	5			45		40								残量部	10ppm		A	D
比較例	A105	5			45			40							残量部	10ppm		A	D
比較例	A106	5			94.5										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A107	5			94.5										残量部	1ppa		A*	A
実施例	A108	5			94.5										残量部	1ppt		A*	A
実施例	A109	5			94.5										残量部	1ppm		A*	B
比較例	A110	5			94.5										残量部	10ppm		A*	D
比較例	A111	5			0.5										残量部	1ppa未満		B	A
実施例	A112	5			0.5										残量部	1ppa		A*	A
実施例	A113	5			0.5										残量部	1ppt		A*	A
実施例	A114	5			0.5										残量部	1ppm		A*	B
比較例	A115	5			0.5										残量部	10ppm		A*	D

[0189] なお、第1表及び第2表において、除去性はAランクではあるものの、残渣物が若干多く確認されたものについてはA*として示した。

第1表及び第2表において、実施例A2、A3、A4と実施例A107、A108、A109とをそれぞれ対比すると、実施例A107は、除去性が「A」ではあるものの、実施例A2と比べると残渣物の量が多かった。実施例A108は、除去性が「A」ではあるものの、実施例A3と比べると残渣物の量が多かった。実施例A109は、除去性が「A」ではあるものの、実施例A4と比べると残渣物の量が多かった。つまり、有機溶剤系処理液にお

いて水が1質量%以上の場合には、本発明の効果がより優れることが確認された。

[0190] また、第1表及び第2表において、実施例A112、A113、A114は、除去性が「A」ではあるものの、残渣物が若干多く確認された。これに対し、実施例A112、A113、A114の各処理液中のDMSOの含有量を1質量%以上とした場合には、残渣物を低減できることが確認された。つまり、水系処理液とした場合、親水性有機溶剤の含有量が1質量%以上のときは、本発明の効果がより優れることが確認された。

[0191] 第1表、第2表の結果から、本発明の処理液によれば、金属膜に対する腐食防止性を有しつつ、カラーフィルタの剥離性にも優れていることが確認された。

[0192] 一方、比較例の処理液は、処理液全質量に対する無機陰イオンの含有量が所定範囲ではないため、所望の効果が発現しなかった。

[0193] [除去方法2：残渣物洗浄試験]

以下のとおり、ドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物を基板から洗浄除去する試験を行った。

<処理液の調製>

第3表、第4表に示す実施例及び比較例の各処理液(B1～B115)を各々調製した。なお、各処理液において、使用する各種成分の濃度(質量%、質量ppq(1質量ppqは、0.001質量pptに相当)、質量ppt、質量ppm)は表中に記載の通りであり、残部(質量%)は水である。

第3表、第4表において記載する成分は上述した第1表、第2表の成分と同様である。

[0194] <積層基板の作製>

以下の手順に従って、Si基板上に、Al合金膜と窒化チタン膜とからなる配線膜、シリコン酸化膜、及び所定の開口部を有するレジスト膜をこの順で備える積層基板(処理前積層基板に該当)を形成した。

[0195] 得られた積層基板を使用し、このレジスト膜をマスクとして、プラズマを

用いたドライエッチングを実施して、Al合金膜の表面が露出するまでシリコン酸化膜及び窒化チタン膜のエッチングを行い、ホールを形成した。次いで、プラズマを用いたアッシングにより、マスクとして用いたレジスト膜を除去した。

上記手順により、Si基板1上に、Al合金膜2と窒化チタン膜3とからなる配線膜4、シリコン酸化膜5をこの順に有し、且つ、所定位置にAl合金膜2が露出するホール6を有する積層基板10を、被処理物サンプル（パターンウェハ）として製造した（図1参照）。

[0196] <走査型電子顕微鏡による残渣物の観察>

この積層基板10の断面を走査型電子顕微鏡写真（SEM：Scanning Electron Microscope）で確認すると、ホール6の壁面及び底面（底面はAl合金膜2の露出面である。）にはドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物（残渣物11）が認められた。

上記ドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物は、変質したレジスト膜、シリコン酸化膜、及び、窒化チタン膜だけでなく、ホール6の底部に露出したAl合金膜にも由来する。

[0197] <洗浄及び評価>

次いで、70℃に加温した各洗浄組成物に、用意したパターンウェハの切片（約2.0cm×2.0cm）を15分浸漬し、その後パターンウェハの切片を取り出し、直ちに超純水で1分水洗、N₂乾燥を行った。

浸漬試験後のパターンウェハの切片の表面をSEMで観察し、ドライエッチング残渣物及びアッシング残渣物の除去性、並びに、ホール6の底部に露出した配線のAlの腐食防止性について下記の評価基準に従って評価を行った。

評価基準を以下に示す。

[0198] <残渣物除去性（除去性）>

「A」： 残渣物が完全に除去された、又は、残渣物の25%未満が残存していた。

「B」： 残渣物の溶解が未完了であり、残渣物の25%以上50%以下が残存していた。

「C」： 残渣物の50%超が残存していた。

[0199] <A I の腐食防止性>

「A」： 膜べり量が5%以下。

「B」： 膜べり量が5%超10%以下。

「C」： 膜べり量が10%超50%以下。

「D」： 膜べり量が50%超。

A I の腐食防止性の評価については、上述した〔永久膜の剥離試験〕における評価と同様の方法により実施した。

結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。

[0200] (第3表)

[表3]

処理液NO.	TMAH	TEAH	TBAH	AP212	DMSO	ジステレングリコール モノエチルエーテル	プロピレン グリコール	テトラヒドロ チオフェン 1,1-ジエチル	ヒドロキシル アミン	アルコール アミン	サーフィノール MD-20	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O	無機陰イオン			陽性性	AI腐食 防止性	
															硫酸 イオン	硝酸 イオン	塩化物 イオン			
比較例	B1	5			30										検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B2	5			30										検査部	1ppq			A	A
実施例	B3	5			30										検査部	1ppt			A	A
実施例	B4	5			30										検査部	1ppm			A	B
比較例	B5	5			30										検査部	10ppm			A	D
比較例	B6	5			30										検査部		1ppq未満		B	A
実施例	B7	5			30										検査部		1ppq		A	A
実施例	B8	5			30										検査部		1ppt		A	A
実施例	B9	5			30										検査部		1ppm		A	C
比較例	B10	5			30										検査部		10ppm		A	D
比較例	B11	5			30										検査部			1ppq未満	B	A
実施例	B12	5			30										検査部			1ppq	A	A
実施例	B13	5			30										検査部			1ppt	A	A
実施例	B14	5			30										検査部			1ppm	A	C
比較例	B15	5			30										検査部			10ppm	A	D
比較例	B16	5			30										検査部	1ppq未満	1ppq未満		B	A
実施例	B17	5			30										検査部	1ppq	1ppq		A	A
実施例	B18	5			30										検査部	1ppt	1ppt		A	A
実施例	B19	5			30										検査部	1ppm	1ppm		A	C
比較例	B20	5			30										検査部	10ppm	10ppm		A	D
比較例	B21	5				30									検査部		1ppq未満		B	A
実施例	B22	5				30									検査部		1ppq		A	A
実施例	B23	5				30									検査部		1ppt		A	A
実施例	B24	5				30									検査部		1ppm		A	B
比較例	B25	5				30									検査部		10ppm		A	D
比較例	B26	5													検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B27	5					30								検査部		1ppq		A	A
実施例	B28	5					30								検査部		1ppt		A	A
実施例	B29	5					30								検査部		1ppm		A	B
比較例	B30	5					30								検査部		10ppm		A	D
比較例	B31	5						30							検査部		1ppq未満		B	A
実施例	B32	5						30							検査部		1ppq		A	A
実施例	B33	5						30							検査部		1ppt		A	A
実施例	B34	5						30							検査部		1ppm		A	B
比較例	B35	5						30							検査部		10ppm		A	D
比較例	B36	5			20				10						検査部		1ppq未満		B	A
実施例	B37	5			20				10						検査部		1ppq		A	A
実施例	B38	5			20				10						検査部		1ppt		A	A
実施例	B39	5			20				10						検査部		1ppm		A	B
比較例	B40	5			20				10						検査部		10ppm		A	D
比較例	B41	5			20					10					検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B42	5			20					10					検査部		1ppq		A	A
実施例	B43	5			20					10					検査部		1ppt		A	A
実施例	B44	5			20					10					検査部		1ppm		A	B
比較例	B45	5			20					10					検査部		10ppm		A	D
比較例	B46	5			30						0.2				検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B47	5			30						0.2				検査部	1ppq			A	A
実施例	B48	5			30						0.2				検査部	1ppt			A	A
実施例	B49	5			30						0.2				検査部	1ppm			A	B
比較例	B50	5			30						0.2				検査部	10ppm			A	D
比較例	B51	5			30							0.5			検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B52	5			30							0.5			検査部	1ppq			A	A
実施例	B53	5			30							0.5			検査部	1ppt			A	A
実施例	B54	5			30							0.5			検査部	1ppm			A	C
比較例	B55	5			30							0.5			検査部	10ppm			A	D
比較例	B56	5			30								5		検査部	1ppq未満			B	A
実施例	B57	5			30								5		検査部	1ppq			A	A
実施例	B58	5			30								5		検査部	1ppt			A	A
実施例	B59	5			30								5		検査部	1ppm			A	C
比較例	B60	5			30								5		検査部	10ppm			A	D

[0201] 実施例B37、B38、及びB39について、ヒドロキシルアミンをヒドロキシルアミン硫酸塩に変更した他は同様にして、処理液を作成し、評価を行なったところ、実施例B37、B38、及びB39と同様の結果が得られた。

[0202] (第4表)

[表4]

処理液NO.	TMAH	TEAH	TBAH	AH212	DMSO	ジ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	テトラヒドロ チオフェン 1,1-ジメチル	ヒドロキシル アミン	アルカノール アミン	サーフィノール MD-20	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O	無機陰イオン			除去性	AI腐食 防止性
															硝酸 イオン	硫酸 イオン	塩化物 イオン		
比較例 B61		5			30										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B62		5			30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B63		5			30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B64		5			30										検査部	1ppm		A	B
比較例 B65		5			30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B66			5		30										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B67			5		30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B68			5		30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B69			5		30										検査部	1ppm		A	B
比較例 B70			5		30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B71				5	30										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B72				5	30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B73				5	30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B74				5	30										検査部	1ppm		A	B
比較例 B75				5	30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B76	2.5	2.5			30										検査部	1ppq未満		B	A
比較例 B77	2.5		2.5		30										検査部	1ppq未満		B	A
比較例 B78	2.5			2.5	30										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B79	2.5	2.5			30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B80	2.5		2.5		30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B81	2.5			2.5	30										検査部	1ppq		A	A
実施例 B82	2.5	2.5			30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B83	2.5			2.5	30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B84	2.5			2.5	30										検査部	1ppt		A	A
実施例 B85	2.5	2.5			30										検査部	1ppm		A	B
実施例 B88	2.5		2.5		30										検査部	1ppm		A	B
実施例 B87	2.5			2.5	30										検査部	1ppm		A	B
比較例 B88	2.5	2.5			30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B89	2.5		2.5		30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B90	2.5			2.5	30										検査部	10ppm		A	D
比較例 B91	5				15	15									検査部	1ppq未満		B	A
比較例 B92	5				15		15								検査部	1ppq未満		B	A
比較例 B93	5				15			15							検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B94	5				15	15									検査部	1ppq		A	A
実施例 B95	5				15		15								検査部	1ppq		A	A
実施例 B96	5				15			16							検査部	1ppq		A	A
実施例 B97	5				15	15									検査部	1ppt		A	A
実施例 B98	5				15		15								検査部	1ppt		A	A
実施例 B99	5				15			15							検査部	1ppt		A	A
実施例 B100	5				15	15									検査部	1ppm		A	B
実施例 B101	5				15		15								検査部	1ppm		A	B
実施例 B102	5				15			15							検査部	1ppm		A	B
比較例 B103	5				15	15									検査部	10ppm		A	D
比較例 B104	5				15		15								検査部	10ppm		A	D
比較例 B105	5				15			15							検査部	10ppm		A	D
比較例 B106	5				94.5										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B107	5				94.5										検査部	1ppq		A*	A
実施例 B108	5				94.5										検査部	1ppt		A*	A
実施例 B109	5				94.5										検査部	1ppm		A*	B
比較例 B110	5				94.5										検査部	10ppm		A*	D
比較例 B111	5				0.5										検査部	1ppq未満		B	A
実施例 B112	5				0.5										検査部	1ppq		A*	A
実施例 B113	5				0.5										検査部	1ppt		A*	A
実施例 B114	5				0.5										検査部	1ppm		A*	B
比較例 B115	5				0.5										検査部	10ppm		A*	D

[0203] なお、第3表及び第4表において、除去性はAランクではあるものの、残渣物が若干多く確認されたものについてはA*として示した。

第3表及び第4表において、実施例B2、B3、B4と実施例B112、B113、B114とをそれぞれ対比すると、実施例B112は、除去性が「A」ではあるものの、実施例B2と比べると残渣物の量が多かった。実施例B113は、除去性が「A」ではあるものの、実施例B3と比べると残渣物の量が多かった。実施例B114は、除去性が「A」ではあるものの、実施例B4と比べると残渣物の量が多かった。水系処理液において、親水性有機溶剤が1質量%以上の場合には、本発明の効果がより優れることが確認さ

れた。

[0204] また、第3表及び第4表において、実施例B107、B108、B109は、除去性が「A」ではあるものの、残渣物が若干多く確認された。これに対し、実施例B107、B108、B109の各処理液中のDMSOの含有量を減らして水の含有量を1質量%以上とした場合には、残渣物が低減できることが確認された。つまり、有機溶剤系処理液とした場合、水の含有量が1質量%以上のときは、本発明の効果がより優れることが確認された。

[0205] 第3表、第4表の結果から、本発明の処理液によれば、金属膜に対する腐食防止性を有しつつ、ドライエッチング残渣物及びドライアッシング残渣物に対する洗浄除去性に優れていることが確認された。

[0206] 一方、比較例の処理液は、処理液全質量に対する無機陰イオンの含有量が所定範囲ではないため、所望の効果が発現しなかった。

[0207] [除去方法3：残渣物洗浄試験]

以下のとおり、ドライエッチング残渣物を基板から洗浄除去する試験を行った。

なお、以下の評価では、ポリシリコン (poly-Si) のドライエッチング処理後のモデル基板、及び、SiP及びSiGeを有するモデル基板を準備し、その各々を評価することで残渣物除去性と腐食防止性を評価した。また、上記のモデル基板以外に、ポリシリコン (poly-Si) のギャップ膜として用いられ得るSiN膜のドライエッチング処理後のモデル基板を準備し、ドライエッチング処理時に用いられ、基板上に残存するレジスト膜 (レジスト残渣物) の残渣物除去性を同様に評価した。

[0208] <処理液の調製>

第5表に示す実施例及び比較例の各処理液 (C1~C42) を各々調製した。なお、各処理液において、使用する各種成分の濃度 (質量%、質量ppq (1質量ppqは、0.001質量pptに相当)、質量ppt、質量ppm) は表中に記載の通りであり、残部 (質量%) は水である。

第5表において記載する成分は上述した第1表の成分と同様である。

[0209] <ポリシリコン残渣物の除去性>

試験ウェハ：単結晶<100>シリコン上に製膜された500nmの膜厚のPoly-Siのウェハを準備した。これに対して、ドライエッチング処理を行った。次いでPoly-Siのウェハに枚葉式装置（SPS-Europe B.V.社製、POLOS（商品名））にて下記の条件で洗浄処理を行い、評価試験を実施した。

- ・薬液温度：60℃
- ・吐出量：1L/min.
- ・ウェハ回転数500rpm

なお、<ポリシリコン残渣物の除去性>及び後述する<レジスト残渣物の除去性>の評価試験において、得られた基板を光学顕微鏡（倍率50倍）により観察することにより残渣物量を定量した。

[0210] <ポリシリコン残渣物の除去性評価>

「A」： 残渣物が完全に除去された、又は、残渣物の25%未満が残存していた。

「B」： 残渣物の溶解が未完了であり、残渣物の25%以上50%以下が残存していた。

「C」： 残渣物の50%超が残存していた。

[0211] <レジスト残渣物の除去性>

Poly-Si上にSiN膜をCVD（chemical vapor deposition）で成膜した上に、フォトレジスト膜を成膜し、UV（紫外線）露光及び現像によりフォトレジストのパターニングを行い、レジスト膜を作製した。その後、フッ素系のガスにてSiN膜をドライエッチングし、得られた基板を評価対象とした。

60℃に調整した第5表に記載の各処理液に得られた基板を浸漬し、30秒間処理をした。その後、基板を各処理液から取り出し、基板を水洗し、更に空気ブローにて基板を乾燥した。

[0212] <レジスト残渣物の除去性評価>

「A」： 光学顕微鏡で残留物が確認できず、100%除去された状態

「B」： 光学顕微鏡で残留物が確認でき、50%超100%未満除去された状態

「C」： 光学顕微鏡で残留物が確認でき、50%以上残存している状態

[0213] <電極腐食防止性>

CVDによって製膜した、SiP及びSiGeを電極として有するモデル基板を評価対象とした。

60℃に調整した第5表に記載の各処理液に得られた基板を浸漬し、30秒間処理をした。その後、基板を各処理液から取り出し、基板を水洗し、更に空気ブローにて基板を乾燥した。なお、下記評価基準において「膜べり量」は、上述の<A1の腐食防止性の評価>と同様の方法により求めた。

[0214] <SiPに対する腐食防止性の評価>

「A」：膜べり量が5%以下。

「B」：膜べり量が5%超20%以下。

「C」：膜べり量が20%超。

[0215] <SiGeに対する腐食防止性の評価>

「A」：膜べり量が5%以下。

「B」：膜べり量が5%超20%以下。

「C」：膜べり量が20%超。

[0216] (第5表)

[表5]

処理液NO.		TMAH	TEAH	TBAH	AH242	DMSO	H ₂ O	無機陰イオン			除去性		腐食防止性	
								硝酸イオン	硫酸イオン	塩酸イオン	Poly-Si残渣物	レジスト残渣物	SiP	SiGe
比較例	C1	2.5				40	残量部	1ppq未満			A	B	A	A
実施例	C2	2.5				40	残量部	1ppq			A	A	A	A
実施例	C3	2.5				40	残量部	1ppt			A	A	A	A
実施例	C4	2.5				40	残量部	1ppm			A	A	A	A
比較例	C5	2.5				40	残量部	10ppm			B	A	B	B
比較例	C6	2.5				40	残量部	100ppm			C	A	C	C
比較例	C7		2.5			40	残量部	1ppq未満			A	B	A	A
実施例	C8		2.5			40	残量部	1ppq			A	A	A	A
実施例	C9		2.5			40	残量部	1ppt			A	A	A	A
実施例	C10		2.5			40	残量部	1ppm			A	A	A	A
比較例	C11		2.5			40	残量部	10ppm			B	A	B	B
比較例	C12		2.5			40	残量部	100ppm			C	A	C	C
比較例	C13			2.5		40	残量部	1ppq未満			A	B	A	A
実施例	C14			2.5		40	残量部	1ppq			A	A	A	A
実施例	C15			2.5		40	残量部	1ppt			A	A	A	A
実施例	C16			2.5		40	残量部	1ppm			A	A	A	A
比較例	C17			2.5		40	残量部	10ppm			B	A	B	B
比較例	C18			2.5		40	残量部	100ppm			C	A	C	C
比較例	C19				2.5	40	残量部	1ppq未満			A	B	A	A
実施例	C20				2.5	40	残量部	1ppq			A	A	A	A
実施例	C21				2.5	40	残量部	1ppt			A	A	A	A
実施例	C22				2.5	40	残量部	1ppm			A	A	A	A
比較例	C23				2.5	40	残量部	10ppm			B	A	B	B
比較例	C24				2.5	40	残量部	100ppm			C	A	C	C
比較例	C25	1.25	1.25			40	残量部		1ppq未満		A	B	A	A
実施例	C26	1.25	1.25			40	残量部		1ppq		A	A	A	A
実施例	C27	1.25	1.25			40	残量部		1ppt		A	A	A	A
実施例	C28	1.25	1.25			40	残量部		1ppm		A	A	A	A
比較例	C29	1.25	1.25			40	残量部		10ppm		B	A	B	B
比較例	C30	1.25	1.25			40	残量部		100ppm		C	A	C	C
比較例	C31	1.25		1.25		40	残量部			1ppq未満	A	B	A	A
実施例	C32	1.25		1.25		40	残量部			1ppq	A	A	A	A
実施例	C33	1.25		1.25		40	残量部			1ppt	A	A	A	A
実施例	C34	1.25		1.25		40	残量部			1ppm	A	A	A	A
比較例	C35	1.25		1.25		40	残量部			10ppm	B	A	B	B
比較例	C36	1.25		1.25		40	残量部			100ppm	C	A	C	C
比較例	C37	1.25			1.25	40	残量部			1ppq未満	A	B	A	A
実施例	C38	1.25			1.25	40	残量部			1ppq	A	A	A	A
実施例	C39	1.25			1.25	40	残量部			1ppt	A	A	A	A
実施例	C40	1.25			1.25	40	残量部			1ppm	A	A	A	A
比較例	C41	1.25			1.25	40	残量部			10ppm	B	A	B	B
比較例	C42	1.25			1.25	40	残量部			100ppm	C	A	C	C

[0217] 第5表の結果から、本発明の処理液によれば、ポリシリコン（Poly-Si）の残渣物及びレジスト残渣物の残渣物除去性に優れつつ、基板上の他の電極膜（SiP及びSiGe）に対する腐食防止性にも優れていることが確認された。

[0218] [除去方法4：残渣物洗浄試験]

上述の除去方法3について、枚葉装置を用いた実施例及び比較例を示す。枚葉式装置を用い、処理液の供給速度を変更して処理を実施した。なお、処理対象は、上述の除去方法3で使用した各種モデル基板である。また、除去方法4で実施した評価方法及びその評価基準についても除去方法3と同様である。

結果を第6表に示す。

[0219] (第6表)

[表6]

処理液NO.	TMAH	DMSO	H ₂ O	無機陰イオン 硝酸イオン	薬液の流速: 0.05L/min				薬液の流速: 3L/min				薬液の流速: 5.5L/min			
					除去性		腐食防止性		除去性		腐食防止性		除去性		腐食防止性	
					Poly-Si 残渣物	レジスト 残渣物	SP	SiGe	Poly-Si 残渣物	レジスト 残渣物	SP	SiGe	Poly-Si 残渣物	レジスト 残渣物	SP	SiGe
比較例	A1	5	85	残渣部 1ppq未満	A	B	A	A	B	B	B	B	C	B	B	B
実施例	A2	5	85	残渣部 1ppq	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例	A3	5	85	残渣部 1ppq	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例	A4	5	85	残渣部 1ppm	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例	A5	5	85	残渣部 10ppm	B	A	B	B	B	A	B	B	B	A	C	C
比較例	A6	5	85	残渣部 100ppm	C	A	C	C	C	A	C	C	C	A	D	D

[0220] 5 L/minを超えると、液中の硝酸イオン含有量が0.001質量ppt未満（表中の「1質量ppq未満」に相当）の処理液ではPoly-Siに対する残渣物除去性が低下し、液中の硝酸イオン含有量が1質量ppmを超えると、SiP、SiGeに対する腐食防止性が低下することが確認された。

[0221] したがって、上記の結果から、薬液供給速度は0.05~5 L/minであることが好ましいことが明らかである。

[0222] 一方、無機陰イオンの含有量が1質量ppq~1質量ppmである場合には、いずれの流速においても「A」評価となった。しかし、無機陰イオンが1質量ppq（0.001質量pptに相当）の実施例A2においては、薬液供給速度が5.5 L/minを超えた場合には、薬液供給速度0.05 L/min及び3 L/minの場合と比較すると、Poly-Siに対する残渣物除去性、及び、SiP、SiGeに対する腐食防止性が若干劣っていた。

符号の説明

- [0223] 1 Si基板
- 2 Al合金膜

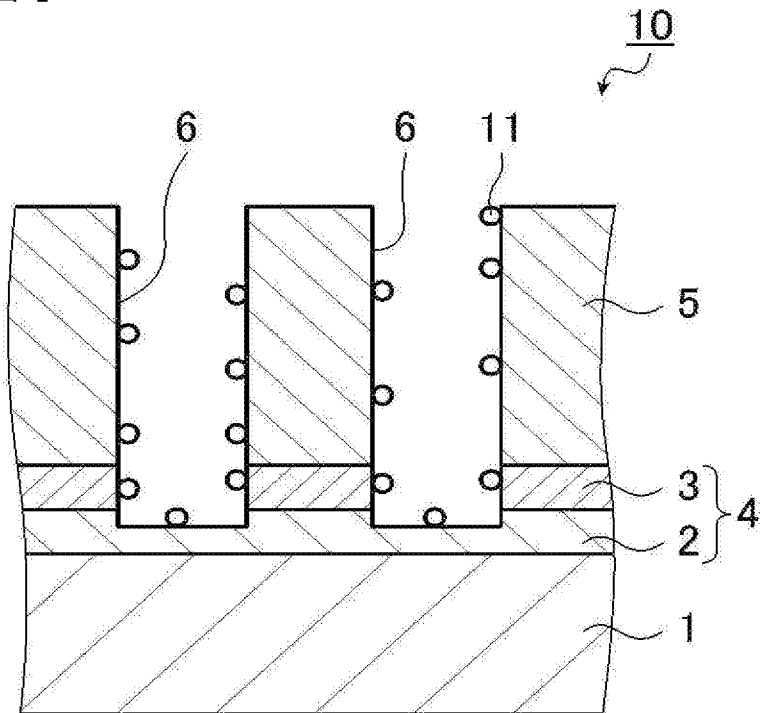
- 3 窒化チタン膜
- 4 配線膜
- 5 シリコン酸化膜
- 6 ホール
- 10 積層基板
- 11 残渣物

請求の範囲

- [請求項1] 水と、親水性有機溶剤と、4級アンモニウム塩と、無機陰イオンと、を含む処理液であって、
前記無機陰イオンの含有量が、処理液全質量に対して0.001質量ppt～1質量ppmである、処理液。
- [請求項2] 前記無機陰イオンが、硫酸イオン、塩化物イオン、又は硝酸イオンである、請求項1に記載の処理液。
- [請求項3] 前記無機陰イオンが、硝酸イオンである、請求項1又は2に記載の処理液。
- [請求項4] 処理液全質量に対して、
前記水の含有量が、1～30質量%であり、
前記親水性有機溶剤の含有量が、40～98質量%であり、
前記4級アンモニウム塩の含有量が、0.1～30質量%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] 処理液全質量に対して、
前記水の含有量が、20～98質量%であり、
前記親水性有機溶剤の含有量が、1～40質量%であり、
前記4級アンモニウム塩の含有量が、0.1～30質量%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6] 更に、アミン化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の処理液。
- [請求項7] 前記アミン化合物が、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項6に記載の処理液。
- [請求項8] 前記ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩から選ばれる少なくとも1種の含有量が、処理液全質量に対して0.1～15質量%である、請求項7に記載の処理液。
- [請求項9] 更に、酸化剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の処理液。

[請求項10] 更に、ハロゲン化物を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の処理液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2017/001560
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D7/32(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/10(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, C11D7/54(2006.01)i, C11D17/08(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)
 C11D7/32, C11D7/08, C11D7/10, C11D7/50, C11D7/54, C11D17/08, 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.
X	JP 2012-9513 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0015] to [0016], [0024] to [0026], [0028], [0034], [0039], [0044] to [0046], [0053] (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 March 2017 (29.03.17)	Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
---	--

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C11D7/32(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/10(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, C11D7/54(2006.01)i, C11D7/08(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. C11D7/32, C11D7/08, C11D7/10, C11D7/50, C11D7/54, C11D7/08, 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
X	JP 2012-9513 A（富士フイルム株式会社）2012.01.12, 段落0015～0016、0024～0026、0028、0034、0039、0044～0046、0053（ファミリーなし）	1-10

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
29.03.2017

国際調査報告の発送日
11.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
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） 堀江 義隆	50	9172
電話番号 03-3581-1101 内線	3559	