

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、薬液と接触させた場合に、得られる薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が優れる部材を提供する。また容器、薬液収容体、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、管路、及び、薬液の製造方法を提供する。本発明の部材は、薬液と接する部材であって、上記部材の表面が、クロム原子と鉄原子とを含有するステンレスで構成され、上記部材の表面から深さ方向に沿って10 nmまで、上記鉄原子に対する、上記クロム原子の原子比を測定した際に、上記部材の表面から深さ方向に3 nm以内に上記原子比の最大値を示し、上記最大値が、0.5～3.0であり、上記部材の表面の表面平均粗さが10 nm以下である。

明 細 書

発明の名称：

部材、容器、薬液収容体、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、管路、薬液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、部材、容器、薬液収容体、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、管路、及び、薬液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程には、リソグラフィ工程、エッチング工程、イオン注入工程、及び、剥離工程等の様々な工程が含まれている。そこでは、各工程の終了後、あるいは次の工程に移る前に、薬液を用いて処理する工程を含有するのが一般的である。

半導体製造工程では、僅かな異物等に起因して欠陥が発生してしまうため、薬液には、高純度かつ高清浄度である特徴が要求される場合が多い。例えば、フォトリソ工程で使用されるプリウェット液、現像液、及び、リンス液等の薬液においては、微量に含まれる金属成分等の不純物が形成されるパターンの性能に大きく影響すると知られている。

フッ素樹脂材質を接液部に用いることで金属成分不純物の含有量は更に低減されるが、高体積抵抗を示す溶剤を取り扱う場合は流動帯電などに伴う静電気が発生し、特に2 kVを超えた場合は、取り扱い方によっては放電に伴う接液部材の損傷及び／又は液の汚染等のリスクを伴う。

特許文献1には、高純度薬品中のパーティクル量を極微量に維持できる高純度薬品の供給装置を開示しており、上記供給装置は、内部表面が電解研磨されたステンレス鋼製の容器本体を含有する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-233254号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、特許文献１で開示された容器に収容した薬液について検討したところ、収容後における薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性に改善の余地があるのを知見した。

そこで、本発明は、薬液と接触させた場合に、得られる薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が優れる部材を提供することを課題とする。

また、本発明は、容器、薬液収容体、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、管路、及び、薬液の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できるのを見出した。

[0006] 〔１〕

薬液と接する部材であって、

上記部材の表面が、クロム原子と鉄原子とを含有するステンレスで構成され、

上記部材の表面から深さ方向に沿って１０ｎｍまで、上記鉄原子に対する、上記クロム原子の原子比を測定した際に、上記部材の表面から深さ方向に３ｎｍ以内に上記原子比の最大値を示し、

上記最大値が、０．５～３．０であり、

上記部材の表面の表面平均粗さが１０ｎｍ以下である、部材。

〔２〕

上記表面平均粗さが、０．１０～１０ｎｍである、〔１〕に記載の部材。

〔３〕

上記部材の表面における、上記鉄原子に対する、上記クロム原子の原子比が、１．１～２．５である、〔１〕又は〔２〕に記載の部材。

〔４〕

上記部材の表面が電解研磨されている、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載

の部材。

〔５〕

上記部材の表面が、上記電解研磨の前に、更に上記電解研磨以外の表面処理が施されている、〔４〕に記載の部材。

〔６〕

上記部材の表面が、上記電解研磨の後に、更に酸処理が施されている、〔４〕又は〔５〕に記載の部材。

〔７〕

半導体製造用である薬液の製造、貯蔵、運搬、及び、移送からなる群から選択される少なくとも１種に用いられる、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の部材。

〔８〕

上記薬液の体積抵抗率が５００，０００，０００Ωm以上である、〔７〕に記載の部材。

〔９〕

薬液を収容する容器であって、

上記溶液の接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、容器。

〔１０〕

〔８〕に記載の容器と、上記容器に収容された薬液と、を含有する、薬液収容体。

〔１１〕

上記薬液が、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が３～２０MPa^{0.5}である有機溶剤を上記薬液の全質量に対して２０～８０質量％含有し、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が３～２０MPa^{0.5}ではない有機溶剤を上記薬液の全質量に対して２０～８０質量％含有する、混合溶剤である、〔１０〕に記載の薬液収容体。

〔１２〕

上記薬液が、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、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノール、イソプロパノール、エタノール、アセトン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、酢酸イソアミル、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、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、ジイソアミルエーテル、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、スルフォラン、シクロヘプタノン、及び、2-ヘプタノン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ウンデカン、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸イソペンチル、エチルシクロヘキサン、メシチレン、デカン、3,7-ジメチル-3-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、ピルビン酸メチル、及び、シュウ酸ジメチルからなる群から選択される1種以上を含有する、〔10〕に記載の薬液収容体。

〔13〕

上記薬液の体積抵抗率が500,000,000Ωm以上である、〔10〕～〔12〕のいずれかに記載の薬液収容体。

〔14〕

上記薬液が、アルカリ現像液である、〔10〕に記載の薬液収容体。

〔15〕

上記薬液が、沸点が250℃以上である有機成分を、薬液の質量に対して0.1～100000質量ppm含有する、〔10〕～〔14〕のいずれかに記載の薬液収容体。

〔16〕

上記容器内の空隙部に不活性ガスが充填されている、〔10〕～〔15〕のいずれかに記載の薬液収容体。

〔17〕

原料を反応させて、反応物である薬液を得るための反応槽であって、
上記反応槽の接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、反応槽。

〔１８〕

被精製物を精製して、精製物である薬液を得るための蒸留塔であって、
上記蒸留塔の接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、蒸留塔。

〔１９〕

被精製物を精製して、精製物である薬液を得るためのフィルタユニットであって、

上記フィルタユニットの接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、フィルタユニット。

〔２０〕

反応させて反応物である薬液を得るための原料、又は、精製して精製物である薬液を得るための被精製物、を貯留する貯留タンクであって、

上記貯留タンクの接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、貯留タンク。

〔２１〕

上記薬液を移送するための、管路であって、

上記管路の接液部の少なくとも一部が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の部材からなる、管路。

〔２２〕

〔１７〕に記載の反応槽、〔１８〕に記載の蒸留塔、〔１９〕に記載のフィルタユニット、〔２０〕に記載の貯留タンク、及び、〔２１〕に記載の管路からなる群から選択される少なくとも１つを備える薬液の製造装置を用いて、薬液を製造する、薬液の製造方法。

〔２３〕

上記薬液が、有機溶剤を含有し、上記有機溶剤が、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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、イソプロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、ジメチルスルホキシド、*n*-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、スルフォラン、シクロヘプタノン、及び、2-ヘプタノン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ウンデカン、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸イソペンチル、エチルシクロヘキサノン、メシチレン、デカン、3, 7-ジメチル-3-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、ピルビン酸メチル、及び、シュウ酸ジメチルからなる群から選択される1種以上を含有する、〔22〕に記載の薬液の製造方法。

〔24〕

上記薬液の体積抵抗率が500, 000, 000 Ω m以上である、〔23〕に記載の薬液の製造方法。

〔25〕

上記薬液が、アルカリ現像液である、〔22〕に記載の薬液の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、薬液と接触させた場合に、得られる薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が優れる部材を提供できる。

また、本発明は、容器、薬液収容体、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、管路、及び、薬液の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施形態に係る容器と、蓋とを含有する蓋付き容器の模式図である。

[図2]本発明の薬液の製造方法の一実施形態に係る製造装置を表す概略図である。

[図3]フィルタユニットが備える典型的なフィルタの部分破除した斜視図である。

[図4]フィルタユニットが備えるハウジングの斜視図である。

[図5]フィルタユニットが備えるハウジングの一部断面図である。

[図6]本発明の薬液の製造方法の一実施形態に係る製造装置を表す概略図である。

[図7]本発明の薬液の製造方法の一実施形態に係る製造装置を表す概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] 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形態に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施形態に限定されない。

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、本発明において、「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。

また、本発明における基（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、置換基を含有しない基と共に置換基を含有する基をも包含する。例えば、「炭化水素基」とは、置換基を含有しない炭化水素基（無置換炭化水素基）のみならず、置換基を含有する炭化水素基（置換炭化水素基）をも包含する。この点は、各化合物についても同義である。

また、本発明における「放射線」とは、例えば、遠紫外線、極紫外線（E

UV ; Extreme ultraviolet)、X線、又は、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本発明中における「露光」とは、特に断らない限り、遠紫外線、X線又はEUV等による露光のみならず、電子線又はイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0010] [部材]

本発明の部材は、薬液と接する部材である。

上記部材の表面は、クロム原子と鉄原子を含有するステンレスで構成される。

また、部材の表面から深さ方向に沿って10nmまで、鉄原子に対する、クロム原子の原子比を測定した際に、部材の表面から深さ方向に3nm以内に原子比(Cr/Fe比)の最大値を示し、最大値が、0.5~3.0である。

さらに、部材の表面の表面平均粗さが10nm以下である。

[0011] このような構成の部材を用いて本発明の課題が解決される機序は必ずしも明確ではないが、本発明者らは、ステンレスにおける、Cr/Fe比の深さ方向のプロファイルと表面の粗さとの関係を一定の範囲内に制御したため、相乗効果的に、ステンレスから薬液等への金属成分の移行が抑制でき、得られる薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が改善したと考えている。

なお、残渣欠陥とは、例えば、薬液をプリウェット液又はリンス液として使用した場合における粒子状の欠陥であり、ブリッジ欠陥とは、例えば、薬液をパターン形成に適用した場合におけるパターン同士の架橋様の欠陥である。

以下、薬液の残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性の少なくとも一方が良好になることを「本発明の効果が優れる」等ともいう。

[0012] また、本発明の部材によれば、従来フッ素樹脂材料を用いていた接液部材部をステンレス部材へ置き換えることができ、静電気発生に伴う接液部材の

損傷及び／又は液の汚染等のリスクを低減できる。

[0013] [ステンレス]

本発明の部材の表面は、クロム原子と鉄原子を含有するステンレスで構成される。

なお、本発明の部材が、その表面が上記ステンレスで構成されていればよく、部材全体が上記ステンレスで構成されていてもよいし、部材がステンレス以外の材料で構成される基材と、基材上に配置された上記ステンレスからなる被覆層とを有していてもよい。つまり、部材は、ステンレス以外の基材と、基材上に配置された上記ステンレスからなる被覆層とを有し、被覆層が後述する要件を満たしていてもよい。

[0014] <Cr／Fe比>

上記ステンレスは、クロム原子と鉄原子とを含有する。

また、部材の表面から深さ方向に沿って10nmまで、鉄原子に対する、クロム原子の原子比（Cr／Fe比）を測定した際に、部材の表面から深さ方向に3nm以内に原子比の最大値を示す。

Cr／Fe比が最大となる部材の表面からの深さを、特定深度と定義すると、特定深度が、部材の表面から深さ方向に3nm以内に存在するとも言い換えられる。

上記ステンレスのCr／Fe比の最大値（言い換えると、特定深度におけるCr／Fe比）は、0.5～3.0であり、0.7～2.8が好ましく、1.1～2.5がより好ましい。

特定深度は、接液部における部材の表面から深さ方向に3nm以内に存在すればよく、部材の表面（深さ0nm）が特定深度であってもよい。

部材の表面（深さ0nm）におけるCr／Fe比は、0.4～3.0が好ましく、0.7～2.8が好ましく、1.1～2.5がより好ましい。

[0015] また、部材の表面からの深さが、特定深度から更に深くなるにつれ、上記ステンレスのCr／Fe比は、漸減していくのが好ましい。

部材の表面から深さ10nmの位置におけるCr／Fe比は特に制限され

ないが、0.3～0.6が好ましく、0.3～0.5がより好ましい。

なお、部材の表面から深さ10nm以降の深さ方向においては、Cr/Fe比の値は特に制限されないが、略一定であるのが好ましい。ここで略一定とは、10nmの位置におけるCr/Fe比からの変化率の絶対値が5%以内であることを意図する。上記変化率とは、 $(10\text{nmにおけるCr/Fe比} - \text{所定の位置におけるCr/Fe比}) / (10\text{nmにおけるCr/Fe比}) \times 100$ を表す。

[0016] なお、本明細書において、各深さにおけるCr/Fe比は、以下のように測定する。

まず、部材の表面に対して60分間のArガスエッチングを実施する。エッチングされた深さ（エッチング深さ）から平均エッチング速度を算出し、所望の深さまでエッチングするためのエッチング処理時間を決定する。なお、この際、エッチング深さは、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定する。

決定されたエッチング処理時間をもとに、部材の表面から1nmずつエッチングしていき、各深さにおいて、ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis、例えば、島津製作所製 ESCA-3400）を用いて、測定を行い、ピーク強度から各元素のatoms%を算出して、Cr/Fe比を求める。

なお、部材の表面のCr/Fe比は、上記エッチングを施すことなく、上記ESCAを用いて測定し、求められる値である。

[0017] <表面平均粗さ>

部材の表面の表面平均粗さ（Ra）は、10nm以下であり、0.10～10nmが好ましく、0.20～5nmがより好ましい。

上記表面平均粗さを10nm以下とすれば、部材の表面における薬液等に対する微視的な接触面積を低減でき、薬液の不純物含有量への影響を抑制できる。上記表面平均粗さを0.10nm以上とすれば、表面平均粗さの平滑化の過程で生じた金属微粒子が薬液に混入するのを回避しやすくなり、本発

明の効果がより優れる。

なお、本発明において、上記ステンレスの表面平均粗さは、原子間力顕微鏡（A F M）で測定できる。

[0018] <表面処理>

部材の表面には、表面処理が施されていることが好ましい。

表面処理は、電解研磨による表面処理であるのが好ましい。

上記電解研磨における処理液（電解液）としては、リン酸と硫酸との混合液が好ましく、その混合比は、例えば、85質量%リン酸：98質量%硫酸＝4：3（体積比）が好ましい。

電解研磨の際の液温は、30～60℃が好ましく、40～50℃がより好ましい。

電解研磨の際の電流密度は、10～20 A / d m²が好ましい。

電解研磨の時間は、10～120分が好ましく、30～60分がより好ましい。

[0019] また、上記部材の表面は、電解研磨の前後において、前処理（バフ研磨又は磁性流体研磨等）、及び／又は、後処理（アニール処理又は酸処理等）が施されているのが好ましく、少なくとも前処理を施されているのがより好ましい。

上記前処理としては、バフ研磨が好ましい。

バフ処理において使用する研磨砥粒のサイズは、#400以下が好ましく、#1000～#400がより好ましく、#600～#400が更に好ましい。

[0020] 酸処理に使用される処理液としては、例えば、硫酸、リン酸、塩酸、フッ酸、及び、これらの一種以上を含む混酸等の酸、並びに、上記酸の希釈水溶液が挙げられる。酸処理は、例えば、処理液を被処理面に接触させる方法が挙げられ、より具体的には、例えば、被処理物を処理液が充填された処理層に浸漬する方法でもよい。この際、適宜、処理液の循環及び／又は加温等を実施してもよい。

また、酸処理は、ペースト状にした処理液を被処理面に塗布する方法で実施してもよい。

[0021] 上記ステンレス（ステンレス鋼）としては、上記部材の表面が所定の要件を満たしていれば特に制限されず、公知のステンレスを使用できる。中でも、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。

[0022] [用途]

本発明の部材は、薬液（好ましくは半導体製造用である薬液）の製造、貯蔵、運搬、及び、移送からなる群から選択される少なくとも1種に用いられるのが好ましい。

具体的な用途としては、薬液を収容する容器、薬液の製造装置（精製装置及び反応装置等）、及び、管路等が挙げられる。

[0023] 本発明の部材は、接触（製造、貯蔵、運搬、及び／又は、移送等）する薬液が、500,000,000Ωm以上の体積抵抗率がである場合にも好適に使用される。

特に、後述する本発明の薬液収容体に収容される薬液、又は、後述する本発明の薬液の製造方法における薬液が500,000,000Ωm以上の体積抵抗率がである場合に、本発明の部材（本発明の容器、本発明の反応槽、本発明の蒸留塔、本発明のフィルタユニット、本発明の貯留タンク、及び／又は、本発明の管路等）を好適に使用できる。

このような高体積対抗率の薬液を、フッ素樹脂材質の部材と接触させると、放電に伴う接液部材の損傷及び／又は液の汚染等のリスクが生じるのに対して、本発明の部材の表面はステンレスで構成されているため静電気の帯電

は生じず上述のようなリスクを低減できる。また、本発明の部材では、金属材料（ステンレス）からの金属成分の移行も抑制されており、金属材料その他に由来する薬液の汚染も少ないと考えられている。

薬液の体積抵抗率は、例えば、日置電気株式会社製体積抵抗計SME-8310、又は、超絶縁計SM-8220を用いて計測できる。測定温度は23℃とする。

また、本発明の部材と接触している薬液の帯電電位が $-2\text{ kV} \sim 2\text{ kV}$ 以内であれば、上述のリスク（放電に伴う接液部材の損傷及び／又は液の汚染等）は小さいと判断できる。

薬液の静電気（帯電電位）の測定は、例えば以下のように測定できる。すなわち、ニチアス株式会社製PFA-HGチューブ（内径4.35mm、外径6.35mm）を長さ3mに切断し、測定対象液（薬液）を流速0.5m/secで通液させ、春日電気株式会社製デジタル静電電位測定器KSD-3000にて、チューブ中央付近（1.5m部分）における外側の帯電電位を計測して測定できる。測定温度は23℃とする。

[0024] 〔容器〕

本発明の実施形態に係る容器は、上述した本発明の部材（以後、「特定部材」ともいう。）を用いて形成されている。

より具体的には、本発明の実施形態に係る容器は、薬液を収容する容器であって、容器の接液部の少なくとも一部が、特定部材で構成されている。

言い換えれば、本発明の容器は、薬液を収容する容器であって、容器の接液部の少なくとも一部が、クロム原子と鉄原子とを含有するステンレスで構成され、上記接液部における容器の表面から深さ方向に沿って10nmまで、鉄原子に対する、クロム原子の原子比を測定した際に、容器の表面から深さ方向に3nm以内に原子比の最大値を示し、上記原子比の最大値が0.5～3.0であり、接液部における容器の表面の表面平均粗さが10nm以下である。

[0025] 以下、図面を用いて詳述する。

図 1 には、本発明の実施形態に係る容器と蓋とを含有する蓋付き容器の模式図を示した。

蓋付き容器 10 は中空の容器 11 と、蓋 12 とを含有し、容器の口部 13 の外側に設けられた図示しない雄ねじと蓋 12 の側部 14 の内側に配置された図示しない雌ねじによって、嵌め合せできるようになっている。嵌め合わされた容器 11 と蓋 12 によって蓋付き容器 10 の内部にキャビティ L が形成され、上記キャビティ L に液体（例えば、半導体製造用の薬液）を収容できるようになっている。

[0026] 上記蓋付き容器 10 の接液部が、特定部材からなる。

すなわち、蓋付き容器 10 の接液部である内壁面 15 は、クロム原子と鉄原子とを含有するステンレスで構成される。

内壁面 15 は、表面から深さ 3 nm 以内に上述の特定深度が存在し、その Cr/Fe 比は 0.5～3.0 であり、表面における表面平均粗さが 10 nm 以下である。

なお、図 1 においては、蓋付き容器 10 の内壁面 15 の全面が特定部材からなる態様であるが、本発明の実施形態に係る容器としては上記に制限されず、内壁面の接液部の少なくとも一部が特定部材から構成されていればよい。より具体的には、接液部の全表面積の 70% 以上が特定部材からなることが好ましく、接液部の全表面積の 80% 以上が特定部材からなることがより好ましく、接液部の全表面積の 90% 以上が特定部材からなることがさらに好ましく、接液部の全表面が特定部材からなることが特に好ましい。

[0027] 上記容器は、内部に薬液を収容した際、接液部（被収容物と接触する面であって、実際に接触しなくてもその可能性がある部分を意味する。）が特定部材からなる（部材から構成される）ため、薬液を収容して保管しても、薬液の不純物含有量に影響を与えにくく、本発明の効果が優れる。

[0028] なお、上記蓋付き容器 10 においては、内壁面 15 が特定部材から構成されるが、外壁面 16 が特定部材から構成されていてもよい。

[0029] [薬液収容体]

本発明の実施形態に係る薬液収容体は、既に説明した容器と、上記容器に収容された薬液とを含有する。本発明の実施形態に係る薬液収容体は、容器の接液部の少なくとも一部が上記特定部材からなるため、上記薬液収容体によれば、長期間保管した場合でも収容された薬液の不純物含有量に影響を与えにくく、本発明の効果が優れる。

[0030] <薬液>

薬液は、半導体製造用である薬液が好ましい。また、金属不純物及び有機不純物を低減させた薬液が好ましい。薬液の種類は限定されないが、半導体製造用に用いられる研磨材、レジスト組成物を含む液、プリウェット液、現像液、リンス液、及び、剥離液等で高純度の液、半導体製造用以外の他の用途では、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、及び、リンス液等で高純度の液が挙げられる。

なお、好ましい形態の1つとして、薬液は有機溶剤を含有する。

以下では、薬液中に含有される溶剤の全質量に対して、有機溶剤の含有量（複数の有機溶剤を含有する場合にはその合計含有量）が50質量%を超える有機溶剤系薬液と、薬液中に含有される溶剤の全質量に対して、水の含有量が50質量%を超える水系薬液とに分けて説明する。

[0031] （有機溶剤系薬液）

有機溶剤系薬液は、溶剤を含有し、薬液に含有される溶媒の全質量に対して有機溶剤の含有量が50質量%超である。

有機溶剤系薬液は、有機溶剤を含有する。有機溶剤系薬液中における有機溶剤の含有量としては特に制限されないが、一般に、有機溶剤系薬液の全質量に対して、99.0質量%以上が好ましい。上限値としては特に制限されないが、一般に、99.99999質量%以下が好ましい。

有機溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0032] なお、本明細書において、有機溶剤とは、上記薬液の全質量に対して、1

成分あたり10000質量ppmを超えた含有量で含有される液状の有機化合物を意図する。つまり、本明細書においては、上記薬液の全質量に対して10000質量ppmを超えて含有される液状の有機化合物は、有機溶剤に該当する。

なお、本明細書において液状とは、25℃、大気圧下において、液体であることを意味する。

[0033] 有機溶剤系薬液の有機溶剤の種類は特に制限されず、公知の有機溶剤を使用できる。有機溶剤は、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、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含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、ピルビン酸アルキル、ジアルキルスルホキシド、環状スルホン、ジアルキルエーテル、一価アルコール、グリコール、酢酸アルキルエステル、及び、N-アルキルピロリドン等が挙げられる。

また、有機溶剤としては、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号公報に記載の有機溶剤を用いてもよい。

[0034] 有機溶剤は、例えば、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20MPa^{0.5}（より好ましくは5～20MPa^{0.5}）であるのも好ましい。

有機溶剤を2種以上使用する場合は、少なくとも1種が上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たすのが好ましい。

有機溶剤を2種以上使用する場合、各有機溶剤の含有量のモル比に基づいた、ハンセン溶解度パラメータの加重平均値が、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たすのが好ましい。

[0035] 例えば、薬液中の有機溶剤が、実質的に上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤のみであるのが好ましい。薬液中の有機溶剤が、実質

的に上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤のみであるとは、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤の含有量が、有機溶剤の全質量に対して99質量%以上（好ましくは99.9質量%以上）であることを言う。

[0036] また、例えば、有機溶剤が、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤と、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤との両方を含有する混合溶剤であるのも好ましい。

この場合、薬液（混合溶剤）が、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤を薬液の全質量に対して20～80質量%（好ましくは30～70質量%）含有し、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤を薬液の全質量に対して20～80質量%（好ましくは30～70質量%）含有するのが好ましい。

上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤の含有量と上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤の含有量が、それぞれ一定の範囲内である場合、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤の含有量が過剰又は過少（例えば、薬液（混合溶剤）の全質量に対して1質量%以上20質量%未満又は80質量%超）である場合に比べて、薬液の、金属系素材及び有機系素材に対する親和性を適度な範囲に調整でき、本発明の効果がより優れると考えられている。

また、この場合、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たす有機溶剤と上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤との合計含有量は、薬液の全質量に対して、99.0質量%以上が好ましい。上限値としては特に制限されないが、一般に、99.99999質量%以下が好ましい。

なお、上記ハンセン溶解度パラメータの範囲を満たさない有機溶剤における、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離は、 $0\text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $3\text{ MP a}^{0.5}$ 未満（好ましくは $0\text{ MP a}^{0.5}$ 超 $3\text{ MP a}^{0.5}$ 未満）、又は、 $2\text{ MP a}^{0.5}$ 超（好ましくは $2\text{ MP a}^{0.5}$ 超 $5\text{ MP a}^{0.5}$ 以下）である。

。

[0037] 本明細書において、ハンセン溶解度パラメータとは、「Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook, Second Edition」(第1-310頁、CRC Press、2007年発行)等に記載されたハンセン溶解度パラメータを意図する。すなわち、ハンセン溶解度パラメータは、溶解性を多次元のベクトル(分散項(δd)、双極子間項(δp)、及び、水素結合項(δh))で表し、これらの3つのパラメータは、ハンセン空間と呼ばれる三次元空間における点の座標と考えられる。

ハンセン溶解度パラメータの距離とは、2種の化合物のハンセン空間における距離であり、ハンセン溶解度パラメータの距離は以下の式によって求められる。

$$(Ra)^2 = 4(\delta d^2 - \delta d^1)^2 + (\delta p^2 - \delta p^1)^2 + (\delta h^2 - \delta h^1)^2$$

Ra : 第1の化合物と第2の化合物とのハンセン溶解度パラメータの距離 (単位 : MPa^{0.5})

δd^1 : 第1の化合物の分散項 (単位 : MPa^{0.5})

δd^2 : 第2の化合物の分散項 (単位 : MPa^{0.5})

δp^1 : 第1の化合物の双極子間項 (単位 : MPa^{0.5})

δp^2 : 第2の化合物の双極子間項 (単位 : MPa^{0.5})

δh^1 : 第1の化合物の水素結合項 (単位 : MPa^{0.5})

δh^2 : 第2の化合物の水素結合項 (単位 : MPa^{0.5})

本明細書において、化合物のハンセン溶解度パラメータは、具体的には、HSPiP (Hansen Solubility Parameter in Practice) を用いて計算する。

[0038] 有機溶剤は、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メチルエーテル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノール、イソプロパノール、エタノール、ア

セトン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、酢酸イソアミル、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、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、ジイソアミルエーテル、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、スルフォラン、シクロヘプタノン、2-ヘプタノン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ウンデカン、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸イソペンチル、エチルシクロヘキサン、メシチレン、デカン、3,7-ジメチル-3-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、ピルビン酸メチル、及び、シュウ酸ジメチルからなる群から選択される1種以上を含有するのが好ましい。

なお、薬液中における有機溶剤の種類及び含有量は、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定できる。

[0039] ・金属成分

有機溶剤系薬液は金属成分を含有していてもよい。

本発明において、金属成分は、例えば、金属粒子である。

[0040] 金属成分における、金属元素は、例えば、Al（アルミニウム）、Ba（バリウム）、Ca（カルシウム）、Cd（カドミウム）、Co（コバルト）、Cr（クロム）、Cu（銅）、Fe（鉄）、K（カリウム）、Li（リチウム）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、Mo（モリブデン）、Na（ナトリウム）、Ni（ニッケル）、P（リン）、Pb（鉛）、Sb（アンチモン）、Si（ケイ素）、Ti（チタン）、V（バナジウム）、及び、Zn（亜鉛）が挙げられる。

中でも、金属成分における、金属元素は、Ni、Fe、及び、Crからなる群から選択される1種以上が好ましい。以降、これらの金属元素を特に特定金属元素とも称する。また、特定金属元素を含有する金属成分、金属粒子を、それぞれ、特定金属成分、特定金属粒子とも称する。

[0041] 金属粒子は、単体でも合金でもよく、酸化物、窒化物、酸窒化物、又は、その他の金属化合物でもよく、金属（金属化合物を含む）が有機物と会合した形態で存在していてもよい。また、金属の価数にも限定はない。

金属成分は、薬液に不可避免的に含まれている金属成分でもよいし、処理液の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避免的に含まれる金属成分でもよいし、意図的に添加してもよい。

特定部材を接液部に用いれば、薬液中における、金属成分（特に、特定金属粒子）の含有量の変化を抑制でき、得られる残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が優れる。

[0042] 薬液が金属成分（好ましくは特定金属成分）を含有する場合、その含有量は、薬液の全質量に対して、例えば、0.1～100質量ppmが好ましく、0.1～10質量ppmがより好ましい。

薬液が金属粒子（好ましくは特定金属粒子）を含有する場合、その含有量は、薬液の全質量に対して、0.001～100質量ppmが好ましく、0.001～10質量ppmがより好ましい。

[0043] なお、薬液中の金属粒子（特定金属粒子）の種類及び含有量は、SP-ICP-MS法（Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）で測定できる。

ここで、SP-ICP-MS法とは、通常のICP-MS法（誘導結合プラズマ質量分析法）と同様の装置を使用し、データ分析のみが異なる。SP-ICP-MS法のデータ分析は、市販のソフトウェアにより実施できる。

ICP-MS法では、測定対象とされた金属成分の含有量が、その存在形態に関わらず、測定される。

SP-ICP-MS法の装置としては、例えば、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、実施例に記

載した方法により測定できる。上記の他に、PerkinElmer社製 NexION 350Sのほか、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8900も使用できる。

[0044] ・その他の成分

薬液は、上記以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば、樹脂、樹脂以外の有機物、及び、水等が挙げられる。

[0045] ・樹脂

薬液は樹脂を含有してもよい。

上記薬液は更に樹脂を含有してもよい。樹脂としては、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する樹脂Pがより好ましい。

[0046] 上記樹脂Pとしては、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、後述する式(A1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂がより好ましい。後述する式(A1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂は、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を含有する。

極性基としては、アルカリ可溶性基が挙げられる。アルカリ可溶性基としては、例えば、カルボキシ基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、フェノール性水酸基、及びスルホ基が挙げられる。

[0047] 酸分解性基において極性基は酸で脱離する基（酸脱離性基）によって保護されている。酸脱離性基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及び、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

[0048] 式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、それぞれ独立に、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。

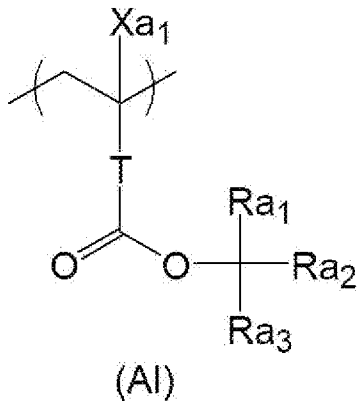
[0049] R_{01} 及び R_{02} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0050] 以下、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂Pについて詳述する。

[0051] …式(A1)：酸分解性基を含有する繰り返し単位

樹脂Pは、式(A1)で表される繰り返し単位を含有するのが好ましい。

[0052] [化1]



[0053] 式(A1)において、

Xa_1 は、水素原子又は置換基を含有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ra_1 \sim Ra_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環又は多環）を表す。

$Ra_1 \sim Ra_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環又は多環）を形成してもよい。

[0054] Xa_1 により表される、置換基を含有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、及び $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は1価の有機基を表す。

Xa_1 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が好ましい。

[0055] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数1～5

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

[0056] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

[0057] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、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、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ 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、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、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、若しくはアダマンチル基等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より好ましい。

[0058] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ の2つが結合して形成される上記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含有する基で置き換わっていてもよい。

[0059] 式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 Ra_1 がメチル基又はエチル基であり、 Ra_2 と Ra_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。

[0060] 上記各基は、置換基を含有していてもよく、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）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0061] 式(A1)で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対して、20～90モル%が好ましく、25～85モル%がより好ましく、30～80モル%が更に好ましい。

[0062] …ラクトン構造を含有する繰り返し単位

また、樹脂Pは、ラクトン構造を含有する繰り返し単位Qを含有するのが

好ましい。

[0063] ラクトン構造を含有する繰返し単位Qは、ラクトン構造を側鎖に含有しているのが好ましく、（メタ）アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰返し単位であるのがより好ましい。

ラクトン構造を含有する繰返し単位Qは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用していてもよいが、1種単独で使用するのが好ましい。

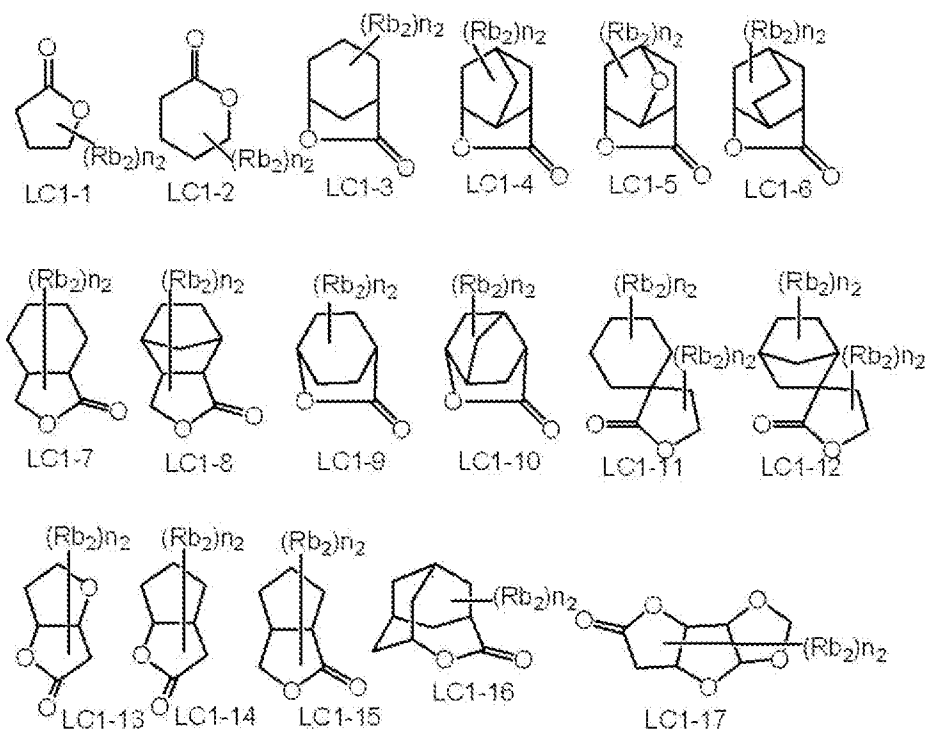
ラクトン構造を含有する繰返し単位Qの含有量は、樹脂P中の全繰返し単位に対して、3～80モル%が好ましく、3～60モル%がより好ましい。

[0064] ラクトン構造としては、5～7員環のラクトン構造が好ましく、5～7員環のラクトン構造にビシクロ構造又はスピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環している構造がより好ましい。

ラクトン構造としては、下記式（LC1-1）～（LC1-17）のいずれかで表されるラクトン構造を含有する繰返し単位を含有するのが好ましい。ラクトン構造としては式（LC1-1）、式（LC1-4）、式（LC1-5）、又は式（LC1-8）で表されるラクトン構造が好ましく、式（LC1-4）で表されるラクトン構造がより好ましい。

[0065]

[化2]



[0066] ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を含有していてもよい。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 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上のとき、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

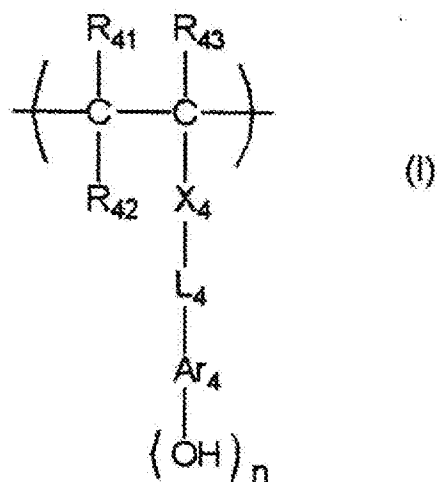
[0067] …フェノール性水酸基を含有する繰り返し単位

また、樹脂 P は、フェノール性水酸基を含有する繰り返し単位を含有していてもよい。

フェノール性水酸基を含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。

[0068]

[化3]



[0069] 式中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立に、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。

[0070] X_4 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ を表し、 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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。

n は、1～5の整数を表す。

[0071] 一般式(I)における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のアルキル基としては、置換基を含有していてもよい、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、オクチル基及びドデシル基等炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0072] 一般式(I)における R_{41} 、 R_{42} 及び 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。シクロアルキル基としては、置換基を含有し

ていてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

[0073] 一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 及び 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、フッ素原子が好ましい。

[0074] 一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 及び 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} 及び R_{43} におけるアルキル基と同様の基が好ましい。

[0075] 上記各基における置換基としては、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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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、及び、ニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0076] 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、置換基を含有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基及びアントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、並びに、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、チアジアゾール及びチアゾール等のヘテロ環を含有する芳香環基が挙げられる。

[0077] 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が挙げられる。

上記 $(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を含有していてもよい。

[0078] 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 $(n+1)$ 価の芳香環基が含有し得る置換基としては、例えば、一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 及び 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

キシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリアル基が挙げられる。

[0079] X_4 により表される $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、置換基を含有していてもよい、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、オクチル基及びドデシル基等炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基がより好ましい。

[0080] X_4 としては、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ が好ましく、単結合又は $-COO-$ がより好ましい。

[0081] L_4 におけるアルキレン基としては、置換基を含有していてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基及びオクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が好ましい。

[0082] A_{r4} としては、置換基を含有していてもよい炭素数6～18の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基又はビフェニレン環基がより好ましい。

[0083] 一般式(1)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のが好ましい。即ち、 A_{r4} は、ベンゼン環基であるのが好ましい。

[0084] フェノール性水酸基を含有する繰り返し単位の含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対して、0～50モル%が好ましく、0～45モル%がより好ましく、0～40モル%が更に好ましい。

[0085] ……極性基を含有する有機基を含有する繰り返し単位

樹脂Pは、極性基を含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含有する繰り返し単位を更に含有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

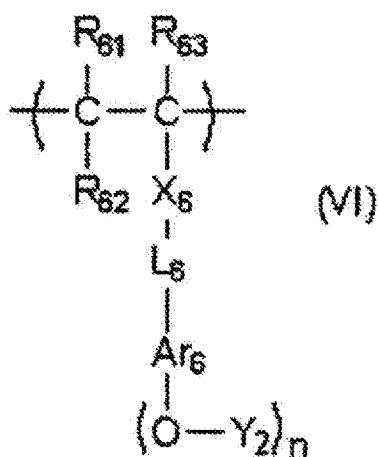
極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基又はノルボルナン基が好ましい。極性基としては、水酸基又はシアノ基が好ましい。

[0086] 樹脂Pが、極性基を含有する有機基を含有する繰り返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対して、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、5～20モル%が特に好ましい。

[0087] ……一般式(VI)で表される繰り返し単位

樹脂Pは、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0088] [化4]



[0089] 一般式(VI)中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} は、それぞれ独立に、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。

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。

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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。

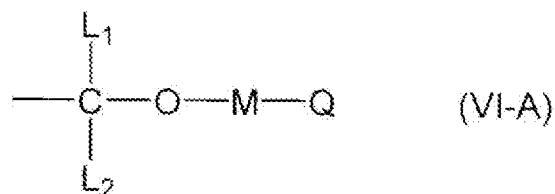
Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合にはそれぞれ独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基

を表す。

n は、1～4の整数を表す。

[0090] 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) で表される構造が好ましい。

[0091] [化5]



[0092] L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、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。

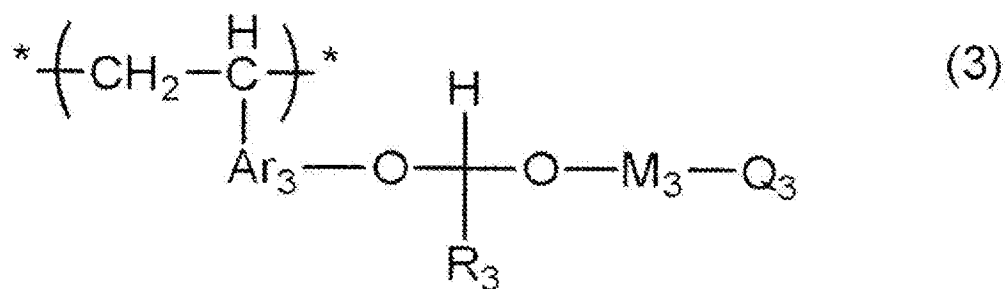
M は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、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。

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。

[0093] 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のが好ましい。

[0094] [化6]



[0095] 一般式 (3) において、

Ar_3 は、芳香環基を表す。

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。

M_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

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。

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。

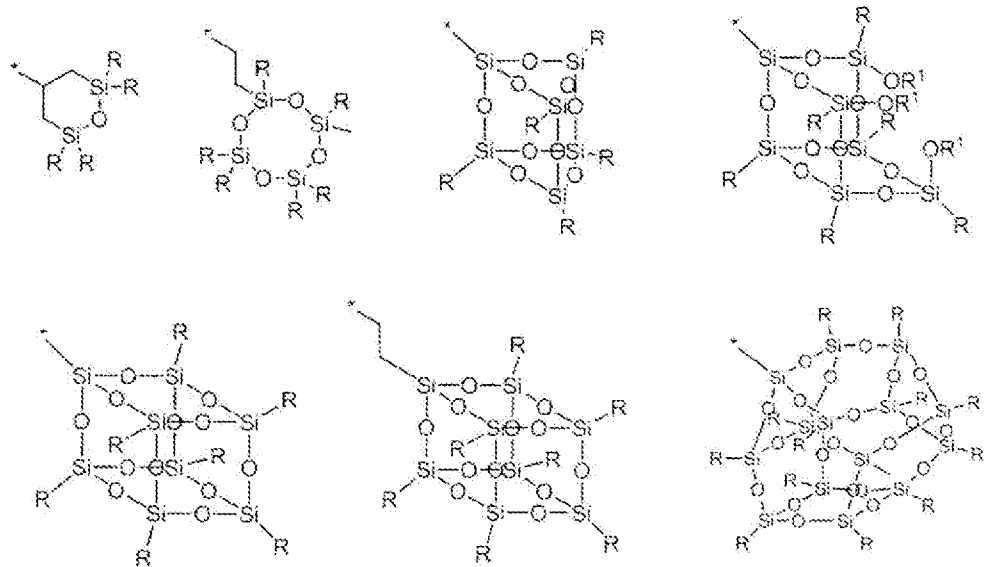
[0096] $A r_3$ が表す芳香環基は、上記一般式(VI)におけるnが1である場合の、上記一般式(VI)における $A r_6$ と同様であり、フェニレン基又はナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

[0097] ……側鎖に珪素原子を含有する繰り返し単位

樹脂Pは、更に、側鎖に珪素原子を含有する繰り返し単位を含有してもよい。側鎖に珪素原子を含有する繰り返し単位としては、例えば、珪素原子を含有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位、及び、珪素原子を含有するビニル系繰り返し単位等が挙げられる。側鎖に珪素原子を含有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を含有する基を含有する繰り返し単位であり、珪素原子を含有する基としては、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、及び、下記のような環状若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若しくはランダム型シルセスキオキサン構造等が挙げられる。式中、R、及び、 R^1 はそれぞれ独立に、1価の置換基を表す。＊は、結合手を表す。

[0098]

[化7]



[0099] 上記の基を含有する繰り返し単位としては、例えば、上記の基を含有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物に由来する繰り返し単位、又は、上記の基とビニル基とを含有する化合物に由来する繰り返し単位が好ましい。

[0100] 樹脂Pが、上記側鎖に珪素原子を含有する繰り返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対して、1～30モル%が好ましく、5～25モル%がより好ましくは、5～20モル%が更に好ましい。

[0101] 樹脂Pの重量平均分子量は、GPC (Gel permeation chromatography) 法によりポリスチレン換算値として、1,000～200,000が好ましく、3,000～20,000がより好ましく、5,000～15,000が更に好ましい。重量平均分子量を、1,000～200,000とすれば、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化を防げ、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のを防げる。

[0102] 分散度（分子量分布）は、通常1～5であり、1～3が好ましく、1.2～3.0がより好ましく、1.2～2.0が更に好ましい。

[0103] 薬液中に含まれるその他の成分（例えば酸発生剤、塩基性化合物、クエン

チャー、疎水性樹脂、界面活性剤、及び溶剤等）についてはいずれも公知の成分を使用できる。

[0104] （高沸点有機成分）

薬液は、沸点が250℃以上である高沸点有機成分を含有しているのも好ましい。なお、ここで、高沸点有機成分とは、上記薬液の全質量に対して、10000質量ppm以下の含有量で含有される有機化合物を意味する。つまり、本明細書においては、上記薬液の全質量に対して10000質量ppm以下の含有量で含有される沸点が250℃以上である有機化合物は、高沸点有機成分に該当し、上述した有機溶剤等には該当しないものとする。

なお、高沸点有機成分の沸点は、常圧における沸点を意図する。

薬液が高沸点有機成分を含有する場合、その含有量は薬液の質量に対して、0.01～500000質量pptが好ましく、0.1～100000質量pptがより好ましく、0.1～20000質量pptが更に好ましい。

特に、高沸点有機成分の含有量が0.1質量ppt以上であれば、高沸点有機成分が微量な金属成分を含有する形で会合して除去されやすい形態となりやすく、薬液を半導体製造工程に用いた場合に高沸点有機成分が被処理物上に残渣として残存するのを抑制できると考えられている。加えて、高沸点有機成分の含有量が0.1質量ppt以上であれば、薬液が金属（本発明の部材等）に接触した場合に、薬液への金属の溶出を抑制できると考えられている。

また、高沸点有機成分の含有量が100000質量ppt以下であれば、薬液を半導体製造工程に用いた場合に、過剰に存在する高沸点有機成分が被処理物上に残渣として残存するのを抑制しやすいと考えられている。

なお、薬液中の高沸点有機成分の含有量は、GC/MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）法で測定できる。

[0105] （水系薬液）

水系薬液は、水系薬液が含有する溶剤の全質量に対して、水を50質量%超含有し、51～100質量%が好ましく、51～95質量%が好ましい。

上記水は、特に限定されないが、半導体製造に使用される超純水を使用するのが好ましく、その超純水を更に精製し、無機陰イオン及び金属イオン等を低減させた水を使用するのがより好ましい。

[0106] ・アルカリ現像液

水系薬液は、例えば、アルカリ現像液であるのが好ましい。

アルカリ現像液のpHとしては、25℃において、10以上が好ましく、12以上がより好ましく、13以上が更に好ましい。

[0107] ・ ・ 有機塩基性化合物

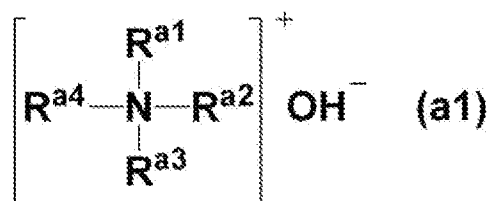
アルカリ現像液は、有機塩基性化合物を含有するのが好ましく、四級水酸化アンモニウム塩又はアミン化合物がより好ましく、四級水酸化アンモニウム塩が更に好ましい。

アルカリ現像液中、有機塩基性化合物の含有量は、水系薬液の全質量に対して、0.5～10質量%が好ましく、2～5質量%がより好ましい。

[0108] ・ ・ ・ 四級水酸化アンモニウム塩

四級水酸化アンモニウム塩としては、例えば、下記式(a1)で表される化合物が挙げられる。

[0109] [化8]



[0110] 上記式(a1)中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ は、それぞれ独立に炭素数1～16のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数7～16のアラルキル基、又は炭素数1～16のヒドロキシアルキル基を示す。 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ の少なくとも2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、特に、 $\text{R}^{\text{a}1}$ と $\text{R}^{\text{a}2}$ との組み合わせ及び $\text{R}^{\text{a}3}$ と $\text{R}^{\text{a}4}$ との組み合わせの少なくとも一方は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0111] 上記式(a1)で表される化合物の中でも、水酸化テトラメチルアンモニウム

ウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化メチルトリブチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウム、及び、水酸化スピロー（１，１’）－ビピロリジニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種であるのが、入手し易さの点から好ましい。

[0112] ・その他の成分

水系薬液（アルカリ現像液を含む）は、上述のような有機塩基性化合物以外のその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、金属成分（有機溶剤系薬液において上述したのと同様で、好ましい含有量も同様である）、酸化剤、水系薬液として上述の成分以外の無機酸、水系薬液として上述の成分以外の防食剤、界面活性剤、有機溶剤、及び、高沸点有機成分（有機溶剤系薬液において上述したのと同様で、好ましい含有量も同様である）等が挙げられる。

[0113] ＜不活性ガス＞

本発明の部材の空隙部（特に本発明の薬液収容体における容器内の空隙部）には不活性ガスが充填されているのも好ましい。

上記空隙部は、例えば、薬液収容体において、容器中の薬液で満たされていない隙間の空間を意図する。

上記不活性ガスは、例えば、水分及び／又は油分等の不純物が分離されて精製された、安定な気体を高純度で含有するガスである。

上記不活性ガスは、より具体的には、安定な気体（希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）、及び／又は、窒素等）を９５体積％以上の純度で含むガスを意図する。上記純度は、９９．９体積％以上が好ましく、９９．９９９体積％以上がより好ましく、９９．９９９９体積％超が更に好ましい。上限は特に制限されず、例えば、９９．９９９９９体積

%である。

また、薬液収容体の空隙部には、上述の純度の範囲内で上記安定した気体が存在しているのが好ましい。

[0114] 薬液収容体の、容器内の空隙率（空隙部が占める体積）は、2～80体積%が好ましく、2～50体積%がより好ましく、5～30体積%が更に好ましい。

なお、上記空隙率は、式（1）に従って計算される。

式（1）：空隙率＝{1－（容器内の薬液の体積／容器の容器体積）}×100

上記容器体積とは、容器の内容積（容量）と同義である。

空隙率がある程度小さければ、空隙に存在する空気が少ないため、空気中の有機化合物等が薬液に混入する量を減らせるので、収容した薬液の組成を安定させやすい。

空隙率が、2体積%以上であれば、適当な空間があるため薬液の取り扱いが容易である。

[0115] [製造装置]

本発明の実施形態に係る製造装置は、薬液の製造装置であり、例えば、接液部の少なくとも一部が特定部材である、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、及び、管路からなる群の少なくとも1つを備える。

上記製造装置の例としては、原料を反応させて反応物である薬液を得るための製造装置である反応装置と、被精製物を精製して精製物である薬液を得るための製造装置である精製装置とが挙げられる。

なお、上記反応装置と上記精製装置は組み合わせて使用するのも好ましく、例えば、上記反応装置を用いて得られた反応物である薬液を被精製物として、上記精製装置を用いて、精製物である薬液を得てもよい。

なお、薬液（例えば、反応物である薬液）を被精製物とした場合、「精製物である薬液」は、通常、「被精製物である薬液（例えば、反応物である薬液）」をより高純度化した薬液を意図する。

本発明の薬液の製造方法に係る製造装置を用いれば、残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性が優れる薬液を得られる。また、製造の工程の中でろ過を実施する場合、使用するフィルタの寿命も長くできる。

[0116] 以下では、薬液の製造装置の一形態である製造装置（精製装置30）を用いて薬液を製造（精製）する方法について説明する。

図2に示す薬液の精製装置30は、貯留タンク31、フィルタユニット32、及び、充填装置34（以下、これらをそれぞれ「ユニット」ともいう。）を備え、これらはそれぞれ管路33によって連結されている。管路33は、ポンプ35、弁36及び37を備え、これらを稼動又は開閉することによって、精製装置30内の被精製物又は薬液を各ユニット間で移送できるように形成されている。

[0117] フィルタユニット32は、フィルタハウジングと、フィルタハウジングに収納されたフィルタとを備える。フィルタは特に制限されず、薬液の精製用として公知のデプスフィルタ、及びスクリーンフィルタ等を用いることができる。なお、プリーツを備えるフィルタであってもよい。フィルタの材質の好適形態は後述する。

貯留タンク31は薬液を貯留する。貯留タンクは、例えば、後述する精製工程又は反応工程の途中過程で、薬液（精製前又は精製途中の薬液（被精製物等）を含む）を一時的に貯留するのに用いられる。

[0118] 図2の薬液の精製装置30は、フィルタユニット32を一つ備えているが、これに制限されず、フィルタユニットを複数備えていてもよく、その配列も管路に対して直列であっても、並列であってもよく、その併用であってもよい。

[0119] 充填装置34は、薬液を容器に充填する機能を有する。その形態としては特に制限されず、公知の充填装置を用いることができる。

[0120] 薬液の製造装置30において、貯留タンク31の接液部は特定部材で構成され、フィルタユニット32の接液部は特定部材で構成され、管路33の接液部は特定部材で構成される。つまり、貯留タンク31、フィルタユニット

３２、及び、管路３３のそれぞれの接液部は特定部材で構成される。なお、フィルタユニット３２に関しては、フィルタハウジングの接液部が上記特定部材で構成される。

なお、上記では貯留タンク、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）、及び、管路のそれぞれの接液部の全面が特定部材で構成される態様について述べたが、この態様には限定されない。例えば、貯留タンクの接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、管路の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。

上記のように、貯留タンク、フィルタユニット、及び、管路からなる群から選択される少なくとも１つの構造体の接液部の少なくとも一部が特定部材から構成されていればよい。なかでも、上記構造体の接液部の全面積の７０％以上が特定部材で構成されていることが好ましく、接液部の全面積の８０％以上が特定部材で構成されていることがより好ましく、接液部の全面積の９０％以上が特定部材で構成されていることがさらに好ましく、接液部の全面が特定部材で構成されていることが特に好ましい。

[0121] フィルタユニットの接液部について、図３～図５を用いて説明する。

図３は、フィルタユニットが備える典型的なフィルタの部分破除した斜視図である。フィルタ４０は、円筒状のろ過材４１と、これを支持する円筒状のコア４２が円筒状のろ過材の内側に配置されている。円筒状のコア４２はメッシュ状に形成されており、液体が容易に通過できるようになっている。ろ過材４１とコア４２とは同心円状である。また、円筒状のろ過材４１とコア４２の上部には、上部から液体が侵入しないようにするキャップ４３が配置されている。また、ろ過材４１とコア４２の下部には、コア４２の内側から液体を取り出すための液体出口４４が配置されている。

[0122] フィルタ４０に流入する液体（被精製物）は、キャップ４３に妨げられるため、ろ過材４１、コア４２を通過し、コア４２の内側に流入して、液体出口４４から、フィルタ４０の外部へと流出する。

なお、フィルタ４０では、ろ過材４１の内側にコア４２が配置されているが、フィルタとしては上記形態に制限されず、ろ過材４１の外側にプロテクタ（形態はコア４２と同様であるが、半径が異なる）を有していてもよい。

[0123] 図４は、本発明のフィルタユニットが備えるハウジング５０の斜視図であり、図５は、上記ハウジングの部分断面図である。ハウジング５０は、蓋５１と、胴５２から構成されており、蓋５１と胴５２は嵌め合わせることができるようになっている。蓋５１と胴５２が嵌めあわされると内部にキャビティＬが形成され、キャビティＬには、フィルタ４０を収納できるようになっている。

[0124] ハウジング５０は、液体流入口５３と液体流出口５４を有し、フィルタ４０の液体出口４４と、ハウジングの液体流出口５４とが、蓋５１の内部に設けられた内部管路５５により接続されている。被精製物の流れは、 F_1 によって示される。液体流入口５３から流入した被精製物は、蓋５１内部に設けられた内部管路５６を経て、胴５２内部に流入し、フィルタ４０の外側表面から、ろ過材、及び、コアを通過してコア内側に流入し、その過程で精製される。

コアの内側に流入した精製後の液体は、フィルタ４０の液体出口から、内部管路５５を経て、液体流出口５４から、ハウジング５０外に取り出される（図２中の F_2 で示した流れによる）。

[0125] 図４及び図５において、液体流入口５３及び液体流出口５４は、ハウジング５０の蓋５１に配置されているが、本発明の実施形態に係るフィルタユニットが備えるハウジングとしてはこれに制限されず、液体流入口５３及び液体流出口５４はハウジング５０の任意の位置に配置することができる。このとき、液体流入口５３は、フィルタ４０の外側から被精製物をフィルタ４０に流入させるように、液体流出口５４は、フィルタ４０のコアの内側から精製後の被精製物を取り出せるように配置すればよい。

[0126] 上記典型的なフィルタユニットにおいて、「フィルタユニットの接液部」とは、フィルタ４０以外の部分であって、被精製物と接する部位を意味する

。具体的には、ハウジング50の内壁面、及び、液体出口44等である。

なお、部材の形態については既に説明したとおりである。

[0127] 以下では、薬液の製造装置（精製装置30）を用いて薬液を製造（精製）する方法について説明する。精製装置を用いて薬液を精製する方法としては特に制限されないが、フィルタユニットが備えるフィルタを用いて被精製物をろ過する工程（精製工程）を有することが好ましい。

[0128] <精製工程>

被精製物は、まず、貯留タンク31に貯留される。

貯留タンクの形状、及び、容量は、特に制限されず、製造する薬液の量及び／又は種類等に応じて適宜変更することができる。

なお、貯留タンクは、収容された被精製物等を攪拌する攪拌翼等を更に供えていてもよいが、この場合、上記攪拌翼等の接液部も特定部材により形成されることが好ましい。

[0129] 貯留タンク31に収容された被精製物は弁36が開放されると、ポンプ35によってF₁方向に沿って管路33を移動し、フィルタユニット32に導入される。フィルタユニット32に導入された被精製物は、フィルタ40の備えるろ過材41を通過することによって精製される。以下では、フィルタユニットが備えるフィルタの好適形態について説明する。

[0130] ・フィルタ

フィルタの備えるろ過材としては特に制限されず公知のろ過材を用いることができ、その形態もデプスフィルタ、及び、スクリーンフィルタのいずれであってもよくブリーツを有してもよい。

ろ過材の材料としては、ナイロン、ポリエチレン（高密度、及び、高分子量のものを含む）、ポリプロピレン（高密度、及び、高分子量のものを含む）、ポリフルオロカーボン（例えば、ポリテトラフルオロエチレン：PTFE等）、セルロース、ケイソウ土、ポリスチレン、及び、ガラスからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

[0131] 精製装置が2つ以上のフィルタユニットを備える場合、それぞれのフィル

タユニットが備えるフィルタのろ過材は、それぞれ、疎水性の材料、及び、親水性の材料で形成されることが好ましい。なお、本明細書において疎水性の材料とは、ろ過材表面の25℃における水接触角が、45°以上であることを意図し、親水性の材料とは、ろ過材表面の25℃における水接触角が45°未満であることを意図する。

[0132] 2つ以上のフィルタユニットを用いる場合、被精製物が最後に通るフィルタは、親水性の材料で形成されたるろ過材からなるフィルタ（以下「親水性フィルタ」ともいう。）を備えることが好ましい。親水性フィルタは、被精製物が含有する不純物、特に金属成分との相互作用がより強く、上記をより吸着しやすい。従って、精製後の被精製物中における金属粒子、及び、金属イオンの含有量を所望の範囲に制御しやすくなる。

[0133] 2つ以上のフィルタユニットを用いる場合、それぞれのフィルタユニットに通過させる前後の差圧（以下、「ろ過差圧」ともいう。）としては特に制限されないが、250kPa以下が好ましく、200kPa以下が好ましい。下限としては特に制限されないが、50kPa以上が好ましい。ろ過差圧が250kPa以下であると、フィルタに過剰な圧が掛かるのを防止できるため溶出物の低減が期待できる。

[0134] それぞれのろ過材の孔径の関係は特に制限されないが、異なっていることが好ましい。被精製物がはじめに通過するフィルタ（以下「第1フィルタ」ともいう。）が備えるろ過材（以下「第1ろ過材」ともいう。）の孔径と比較して、被精製物がその後に通るフィルタ（以下、「第2フィルタ」ともいう。）が備えるろ過材（以下「第2ろ過材」ともいう。）の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。なお、本明細書において、ろ過材の孔径とは、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 $0.02\mu\text{m}$ ）」；（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 $0.01\mu\text{m}$ ）」；（日本ポール株式会社製）も使用できる。

[0135] 第2ろ過材の孔径が第1ろ過材より小さいものを用いる場合には、第2ろ過材の孔径と第1ろ過材の孔径との比（第2ろ過材の孔径／第1ろ過材の孔径）は、 $0.01\sim 0.99$ が好ましく、 $0.1\sim 0.9$ がより好ましく、 $0.2\sim 0.9$ が更に好ましい。第2ろ過材の孔径を上記範囲とすることにより、薬液に混入している微細な異物がより確実に除去される。

[0136] 薬液が有機溶剤を含有する場合、精製した薬液の保管に際して、薬液中における金属粒子、及び、金属イオンの増加を抑制する観点からは、薬液と、ろ過材の材料との関係は、ろ過材の材料から導き出せるハンセン溶解度パラメータ空間における相互作用半径（ R_0 ）と、薬液に含有される有機溶剤から導き出せるハンセン空間の球の半径（ R_a ）とした場合の R_a と R_0 の関係式（ R_a/R_0 ） ≤ 1 を満たす組み合わせであって、これらの関係式を満たすフィルタ材質で精製された薬液であることが好ましい。（ R_a/R_0 ） ≤ 0.98 が好ましく、（ R_a/R_0 ） ≤ 0.95 がより好ましい。下限としては、 0.5 以上が好ましく、 0.6 以上がより好ましく、 0.7 が更に好ましい。メカニズムは定かではないが、この範囲内であると、長期保管時における薬液中における金属粒子及び金属イオン含有量の増加が抑制される。

これらのろ過材及び、有機溶剤の組み合わせとしては、特に限定されないが、米国US2016/0089622号公報のものが挙げられる。

[0137] ろ過圧力はろ過精度に影響を与えることから、ろ過時における圧力の脈動は可能な限り少ない方が好ましい。

[0138] ろ過速度は特に限定されないが、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる点で、 $1.0\text{L}/\text{分}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、 $0.75\text{L}/\text{分}/\text{m}^2$ 以上がより好ましく、 $0.6\text{L}/\text{分}/\text{m}^2$ 以上が更に好ましい。

フィルタにはフィルタ性能（フィルタが壊れない）を保障する耐差圧が設定されており、この値が大きい場合にはろ過圧力を高めることでろ過速度を高めることができる。つまり、上記ろ過速度上限は、通常、フィルタの耐差圧に依存するが、通常、 $10.0\text{ L}/\text{分}/\text{m}^2$ 以下が好ましい。一方で、ろ過圧力を下げること薬液中に溶解している粒子状の異物又は不純物の量を効率的に低下させることができ、目的に応じて圧力を調整できる。

[0139] ろ過圧力は、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる点で、 $0.001\sim 1.0\text{ MPa}$ が好ましく、 $0.01\sim 0.4\text{ MPa}$ がより好ましく、 $0.05\sim 0.2\text{ MPa}$ が更に好ましい。特に、孔径が小さいろ過材を使用する場合には、ろ過の圧力を下げること薬液に溶解している粒子状の異物又は不純物の量を効率的に低下させることができる。孔径が 20 nm より小さいろ過材を使用する場合には、ろ過の圧力は、 $0.05\sim 0.2\text{ MPa}$ であることが特に好ましい。

[0140] また、ろ過材の孔径が小さくなるとろ過速度が低下する。しかし、同種のフィルタを、複数個で、並列に接続することでろ過面積が拡大してろ過圧力が下がるので、これにより、ろ過速度低下を補償することが可能になる。

[0141] 精製工程は、以下の各工程を有することがより好ましい。なお、精製工程は、以下の各工程を1回有してもよいし、複数回有してもよい。また、以下の各工程の順序は特に制限されない。

1. 粒子除去工程
2. 金属イオン除去工程
3. 有機不純物除去工程

以下では、上記工程について、それぞれ説明する。

[0142] （粒子除去工程）

精製工程は、粒子除去工程を有してもよい。粒子除去工程は、粒子除去フィルタを用いて、有機溶剤を含有する薬液中の、粒子を除去する工程である。

粒子除去フィルタの形態としては、特に制限されないが、例えば、孔径が

20 nm以下のろ過材を備えるフィルタが挙げられる。

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

粒子除去フィルタが備えるろ過材の材料としては、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、ポリフルオロカーボン等が挙げられる。

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、ポリフルオロカーボン、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。

[0143] 精製工程が、粒子除去工程を有する場合、粒子除去フィルタを複数用いてもよい。粒子除去フィルタを複数用いる場合、更に、一方のフィルタとしては、孔径が50 nm以上のろ過材（例えば、孔径が50 nm以上の微粒子除去用の精密濾過膜）を備えるフィルタが好ましい。有機溶剤を含有する薬液中に、コロイド化した不純物等の微粒子が存在する場合には、孔径が20 nm以下のろ過材を備えるフィルタ（例えば、孔径が20 nm以下の精密濾過膜）を用いて濾過する前に、孔径が50 nm以上のろ過材を備えるフィルタ（例えば、孔径が50 nm以上の微粒子除去用の精密濾過膜）を用いて有機溶剤を含有する薬液のろ過を実施することで、孔径が20 nm以下のろ過材を備えるフィルタ（例えば、孔径が20 nm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。

[0144] （金属イオン除去工程）

精製工程は、金属イオン除去工程を有してもよい。金属イオン除去工程は、有機溶剤を含有する薬液を金属イオン吸着フィルタに通過させる工程が好

ましい。

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、特定金属を含有するイオン、及び、それ以外の金属を含有するイオンが挙げられる。金属イオン吸着フィルタが備えるろ過材は、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、スルホン酸基、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が備えるろ過材の材料としては、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、ポリフルオロカーボン等が挙げられる。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。

[0145] (有機不純物除去工程)

精製工程は、有機不純物除去工程を有してもよい。有機不純物除去工程としては、有機溶剤を含有する薬液を有機不純物吸着フィルタに通過させる工程が好ましい。

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。

有機不純物吸着フィルタが備えるろ過材としては、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、被精製物が有機不純物として 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）を含有する場合には、有機物骨格としては、アルキル基が挙げられる。また、被精製物が有機不純物と

してジブチルヒドロキシルエン（BHT）を含有する場合には、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が備えるろ過材の材料としては、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、ポリフルオロカーボン等が挙げられる。

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。

[0146] 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、被精製物が有機不純物としてBHTを含有する場合、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のろ過材を備える有機不純物吸着フィルタを用いることで、BHTはろ過材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、有機溶剤を含有する薬液から除去される。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。ただし、この場合には、3nm以上の孔径のろ過材を備えるフィルタが「粒子除去フィルタ」として用いられ、3nm未満の孔径のろ過材を備えるフィルタが「有機不純物吸着フィルタ」として用いられる。

[0147] （洗浄工程：フィルタを洗浄する工程）

本発明の実施形態に係る薬液の精製方法は、フィルタを洗浄する工程を更に有することが好ましい。フィルタを洗浄する方法としては特に制限されないが、洗浄液にフィルタを浸漬する、洗浄液をフィルタに通液する、及び、それらを組み合わせる方法が挙げられる。

フィルタを洗浄することによって、上記試験液に係る各要件を満足するよう、フィルタから抽出される成分の量をコントロールすることが容易となり

、結果として、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる。

[0148] 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。洗浄液としては特に制限されず、水、及び、有機溶剤等が挙げられる。有機溶剤としては、薬液が含有し得る有機溶剤、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、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であってもよい。

[0149] より具体的には、洗浄液としては、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メチルエーテルアセテート、ジメチルスルホキシド、*n*-メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、スルフォラン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、及び、 γ -ブチロラクトン、並びに、これらの混合物等が挙げられる。

[0150] フィルタユニットを通過して精製された、精製済み被精製物は、弁37を開放し、ポンプ35を稼働させることによって、 F_2 及び F_3 方向に流れ、充填装置34において、薬液として容器に収容される。

また、弁37の操作によって F_2 から F_4 方向に流し、精製済み被精製物を再度貯留タンク31へと循環させてもよい。この場合、精製済み被精製物を再度フィルタユニットで精製することができ、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる。

充填装置34の接液部は、特に制限されないが、接液部の少なくとも一部（好ましくは接液部の全表面積の70%以上、より好ましくは接液部の全表面積の80%以上、更に好ましくは接液部の全表面積の90%以上、特に好ましくは接液部の全表面）が本発明の部材であるのが好ましい。

[0151] [製造装置の他の実施形態]

薬液の製造装置の他の実施形態について図6を用いて説明する。製造装置（精製装置70）は、図2の精製装置30の貯留タンク31に、蒸留塔71が管路73を通じて連結された精製装置である。

精製装置70において、被精製物は蒸留塔71の下部から管路72を経て蒸留塔71内に導入される。蒸留塔71内に導入された被精製物は蒸留され、蒸留済み被精製物はF₀方向に流れて貯留タンク31に導入される。その後の精製工程については既に説明したとおりである。

[0152] 薬液の精製装置70において、蒸留塔71の接液部は特定部材で構成され、管路73の接液部は特定部材で構成され、貯留タンク31の接液部は特定部材で構成され、フィルタユニット32の接液部は特定部材で構成され、管路33の接液部は特定部材で構成される。つまり、蒸留塔71、管路73、貯留タンク31、フィルタユニット32、及び、管路33のそれぞれの接液部は特定部材で構成される。なお、フィルタユニット32に関しては、フィルタハウジングの接液部が上記特定部材で構成される。

なお、上記では蒸留塔、貯留タンク、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）、及び、管路のそれぞれの接液部の全面が特定部材で構成される態様について述べたが、この態様には限定されない。例えば、蒸留塔の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。貯留タンクの接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、管路の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。

上記のように、蒸留塔、貯留タンク、フィルタユニット、及び、管路からなる群から選択される少なくとも1つの構造体の接液部の少なくとも一部が特定部材から構成されていればよい。なかでも、上記構造体の接液部の全面積の70%以上が特定部材で構成されていることが好ましく、接液部の全面積の80%以上が特定部材で構成されていることがより好ましく、接液部の全面積の90%以上が特定部材で構成されていることがさらに好ましく、接液部の全面が特定部材で構成されていることが特に好ましい。

[0153] 上記実施形態に係る薬液の製造装置を用いて薬液を精製する方法としては、既に説明した薬液の精製方法に加えて、蒸留塔を用いて被精製物を蒸留する蒸留工程を有していてもよいし、蒸留工程のみを有してフィルタユニットを用いた精製方法を省略してもよい。

本発明の実施形態に係る製造装置の図7を用いて説明する。図7は薬液の製造装置の模式図を表す。薬液の製造装置80は、図6において説明した精製装置70の蒸留塔71に、原料投入部82を備える反応槽81（これらを合わせて「反応部」ともいう。）が、弁83を備える管路72により接続されている。なお、図7の薬液の製造装置は、蒸留塔71を有しているが、製造装置としてはこれに制限されず、蒸留塔71を有していなくてもよい。その場合、例えば、図2に示した精製装置30の貯留タンク31と原料投入部82を備える反応槽81が、弁83を備える管路72により接続される形態が挙げられる。

また、製造装置80は、反応部の前又は途中に、反応させて反応物である薬液を得るための原料を貯留するための貯留タンクを備えていてもよい。なお、原料を貯留するための貯留タンクが貯留する原料とは、出発物質のみならず製造過程の中間物質をも意図する。このような貯留タンクの接液部の一部（好ましくは接液部の全面積の70%以上、より好ましくは接液部の全面積の80%以上、更に好ましくは接液部の全面積の90%以上、特に好ましくは接液部の全面）が特定部材で構成されていてもよい。

[0154] 反応部は、原料投入部82から供給された原材料を（必要に応じて触媒の存在下で）反応槽81で反応させて有機溶剤を含有する反応物を得る機能を有する。

反応槽81及び原料投入部82の接液部としては特に制限されないが、接液部の少なくとも一部が特定部材から構成されることが好ましい。

[0155] 薬液の製造装置80において、反応槽81の接液部は特定部材で構成され、管路72の接液部は特定部材で構成され、蒸留塔71の接液部は特定部材で構成され、管路73の接液部は特定部材で構成され、貯留タンク31の接

液部は特定部材で構成され、フィルタユニット 3 2 の接液部は特定部材で構成され、管路 3 3 の接液部は特定部材で構成される。つまり、反応槽 8 1、管路 7 2、蒸留塔 7 1、管路 7 3、貯留タンク 3 1、フィルタユニット 3 2、及び、管路 3 3 のそれぞれの接液部は特定部材で構成される。なお、フィルタユニット 3 2 に関しては、フィルタハウジングの接液部が上記特定部材で構成される。

なお、上記では反応槽、蒸留塔、貯留タンク、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）、及び、管路のそれぞれの接液部の全面が特定部材で構成される態様について述べたが、この態様には限定されない。例えば、反応槽の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。蒸留塔の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。貯留タンクの接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、フィルタユニット（特に、フィルタハウジング）の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。また、管路の接液部の一部が特定部材で構成されていてもよい。

上記のように、反応槽、蒸留塔、貯留タンク、フィルタユニット、及び、管路からなる群から選択される少なくとも 1 つの構造体の接液部の少なくとも一部が特定部材から構成されていればよい。なかでも、上記構造体の接液部の全面積の 70%以上が特定部材で構成されていることが好ましく、接液部の全面積の 80%以上が特定部材で構成されていることがより好ましく、接液部の全面積の 90%以上が特定部材で構成されていることがさらに好ましく、接液部の全面が特定部材で構成されていることが特に好ましい。

[0156] <薬液の製造方法>

薬液は、接液部の少なくとも一部が特定部材である、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、及び、管路からなる群の少なくとも 1 つを備える薬液の製造装置を用いて製造されるのが好ましい。薬液の製造装置については上述の通りである。製造される薬液は、上述の薬液収容体が収容する薬液として挙げた例を同様に例示できる。

上記製造装置を用いて薬液を製造する方法としては、特に制限されないが

、以下の工程を有することが好ましい。

- ・ 反応工程
- ・ 精製工程

このうち、精製工程は既に説明した形態と同様であるので、説明を省略し、以下では反応工程について説明する。

[0157] 反応工程は、原料を反応させて反応物を得る工程である。

反応物としては特に制限されないが、例えば、上記の有機溶剤を含有する被精製物が挙げられる。すなわち、有機溶剤を含有する被精製物を得るために有機溶剤を合成する工程が挙げられる。

反応物を得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、触媒の存在下において、一又は複数の原料を反応させて、反応物を得る方法が挙げられる。

より具体的には、例えば、酢酸とn-ブタノールを硫酸の存在下で反応させ、酢酸ブチルを得る工程、エチレン、酸素、及び水を $Al(C_2H_5)_3$ の存在下で反応させ、1-ヘキサノールを得る工程、シス-4-メチル-2-ペンテンを $1pc2BH(Diisopinocampheylborane)$ の存在下で反応させ、4-メチル-2-ペンタノールを得る工程、プロピレンオキシド、メタノール、及び酢酸を硫酸の存在下で反応させ、PGMEA(プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート)を得る工程、アセトン、及び水素を酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの存在下で反応させて、IPA(isopropyl alcohol)を得る工程、並びに乳酸、及びエタノールを反応させて、乳酸エチルを得る工程等が挙げられる。

実施例

[0158] 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、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

[0159] また、実施例及び比較例の薬液の調製にあたって、容器の取り扱い、薬液の調製、充填、保管及び分析測定は、全てISOクラス2又は1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、有機化合物の含有量の測定、及び、金属成分の含有量の測定においては、通常の測定で検出限界以下の成分の測定を行う際には、薬液を濃縮して測定を行い、濃縮前の溶液の濃度に換算して含有量を算出した。

特に記載のない場合、試験に供した機器等には、事前に十分な洗浄処理が施されている。

[0160] 《実施例X》

[容器]

[容器の準備]

SUS304、SUS316、又は、SUS316Lからなる容器に対して、後段の表1に示す条件で表面処理を行った。具体的には、表1中の前処理を実施した後、必要に応じて、電解研磨を行い、更に、後処理1及び／又は後処理2を実施した。

[0161] なお、電解研磨において使用した電解液は、85質量%リン酸：98質量%硫酸＝4：3（体積比）の混合液である。

[0162] また、後処理としてアニール又は／及び酸処理を実施した場合、その条件は下記に示すとおりである。

・アニール

（800℃、1時間、水10質量ppm含有Ar雰囲気中）

ただし、実施例08においては、アニールを2倍の時間（2時間）実施した。

・酸処理

（35質量%塩酸：69質量%硝酸：50質量%フッ化水素酸：98質量%硫酸＝5：1：1：13（体積比）、処理温度60℃）

[0163]

[表1]

表1	母材	表面処理方法					
		前処理	電解研磨			後処理 1	後処理 2
			液温 ℃	電流密度 A/dm ²	処理時間 min		
実施例01	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	120	アニール	酸処理
実施例02	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例03	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例04	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例05	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例06	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例07	SUS316L	磁性流体 研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例08	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	
実施例09	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例10	SUS316L	#400バフ研磨	40	10	30	アニール	なし
実施例11	SUS316L	なし	50	10	60	アニール	なし
実施例12	SUS316L	なし	40	10	30	アニール	なし
実施例13	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	10	アニール	なし
実施例14	SUS316L	なし	40	10	10	アニール	なし
実施例15	SUS316L	#400バフ研磨	なし			アニール	酸処理
実施例16	SUS316L	なし	40	10	5	アニール	なし
実施例17	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	5	アニール	なし
実施例18	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例19	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例19-2	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例20	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例21	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例22	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例23	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例24	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例25	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例26	SUS304	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例27	SUS316	#400バフ研磨	50	10	30	アニール	なし
実施例28	SUS316L	#1000バフ研磨	50	10	60	アニール	なし
実施例29	SUS316L	#1000バフ研磨	50	10	120	アニール	なし
比較例01	SUS316L	なし	70	20	120	なし	酸処理
比較例02	SUS316L	なし	なし			なし	なし
比較例03	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例04	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例05	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例06	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例07	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例08	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例09	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例10	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例11	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例12	SUS316L	#100バフ研磨	50	10	30	アニール	なし

[0164] [容器の測定]

<Cr／Fe比>

明細書中に上述した方法で、容器（部材）の内壁におけるCr／Fe比を測定した。なお、ESCAとしては島津製作所製 ESCA-3400を使用した。

また、深さが10nmに達するまでに、いずれの容器でも、深さの変化によるCr／Fe比の変化はなくなっており、深さが10nmにおけるCr／Fe比を、容器の母材のCr／Fe比とした。

[0165] <表面平均粗さ>

作製した容器の接液部の表面の表面平均粗さ（Ra）を原子間力顕微鏡（AFM）日本ビーコ製NanoScope 4Aにて測定して求めた。

[0166] [試験]

表面処理が施された各容器に、以下に示す薬液を収容し、薬液収容体とした。

薬液は、空隙率が20体積%となる量を容器に収容し、空隙部は99.999体積%の窒素で満たした。

薬液B～Hでは、いずれも高沸点有機成分の含有量が、薬液の質量に対して10000質量pptになるように精製した薬液を使用した。また、薬液Aにおいては、高沸点有機成分の含有量が、薬液の質量に対して0.01質量pptになるように精製した薬液を用意し、そこに、未精製の薬液Aを所定量加えて、薬液中の高沸点有機成分の含有量が、所望の量になるように調整した。

なお、薬液中の高沸点有機成分の含有量は、薬液を濃縮してから、GC／MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）法で測定した。

A：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

B：PGMEA／PGME＝7：3（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＝7／3（質量比）混合液）

C：nBA（酢酸ブチル）

D : シクロヘキサノン

E : I P A (イソプロパノール)

F : M I B C (4-メチル-2-ペンタノール)

G : 乳酸エチル

H : P G M E A / P C = 9 : 1 (プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート/炭酸プロピレン = 9 / 1 (質量比) 混合液)

アルカリ液 : 2.38 質量% T M A H (水酸化テトラメチルアンモニウム)
水溶液

[0167] <金属成分の含有量の変化>

容器に薬液を充填した後、40℃環境下で12か月保存した。

保存の前後で、薬液中の、粒子径が直径25nmを超える粒子状のFe、Cr、又は、Ni(特定金属粒子)の含有量を測定し、保存による特定金属粒子の含有量の変化を調べ、下記基準に従って評価した。

なお、いずれの薬液においても保存処理前における、特定金属成分の含有量は、10質量ppm以下であった。

A : 増加量が、5質量ppm以下

B : 増加量が、5質量ppm超、10質量ppm以下

C : 増加量が、10質量ppm超、100質量ppm以下

D : 増加量が、100質量ppm超、300質量ppm以下

E : 増加量が、300質量ppm超

[0168] なお、薬液中の特定金属粒子の含有量は、SP-ICP-MSを用いる方法により測定した。

装置は以下の装置を使用した。

・メーカー : P e r k i n E l m e r

・型式 : N e x I O N 3 5 0 S

解析には以下の解析ソフトを使用した。

・“SP-ICP-MS”専用Syngistix ナノアプリケーション
モジュール

・ Syngistix for ICP-MS ソフトウェア

[0169] <薬液の欠陥抑制性の評価>

容器に充填してから40℃環境下で12か月保存した後の薬液を用いて以下の評価を行った。

[0170] (残渣欠陥抑制)

残差欠陥の評価は、特開2009-188333号公報に記載の原理、及び、0015～0067段落に記載の方法を用いて直径0.5～17nmに相当する欠陥数を残差欠陥として検出した。すなわち、直径300mmのシリコンウェハ(Bare-Si)基板上に、CVD(化学気相成長)法によりSiO_x層を形成し、次に、上記層上を覆うように薬液層を形成した。次に、上記SiO_x層とその上に塗布された薬液層とを有する複合層をドライエッチングして、得られた突起物に対して光照射して、散乱光を検出し、上記散乱光から、突起物の体積を計算し、上記突起物の体積から粒子の粒径を計算する方法を用いた。

A 欠陥数が100個/ウェハ以下だった。

B 欠陥数が100個/ウェハを超え、200個/ウェハ以下だった。

C 欠陥数が200個/ウェハを超え、2000個/ウェハ以下だった。

D 欠陥数が2000個/ウェハを超え、10000個/ウェハ以下だった。

E 欠陥数が10000個/ウェハを超えた。

[0171] (シミ状欠陥抑制性)

直径約300mmのシリコンウェハ(Bare-Si)上に、実施例1の薬液をスピン塗布し、薬液塗布済みウェハを得た。使用した装置は、Lithius ProZであり、塗布の条件は以下のとおりだった。

[0172] ・塗布に使用した薬液の量：各2ml

・塗布の際のシリコンウェハの回転数：2, 200rpm、60sec

[0173] 次に、KLA-Tencor社製のウェハ検査装置「SP-5」とアプラ

イドマテリアル社の全自動欠陥レビュー分類装置「SEM Vision G 6」を用いて、ウェハの全面に存在する19nm以上のサイズの欠陥のうち、塗布後に増加した欠陥について形状観察を行い、粒子状以外の異物をシミ状異物とした。

評価がA～Cであれば実用上問題のないレベルである。

- A 欠陥数が1個／ウェハ以下だった。
- B 欠陥数が1個／ウェハを超え、10個／ウェハ以下だった。
- C 欠陥数が10個／ウェハを超え、100個／ウェハ以下だった。
- D 欠陥数が100個／ウェハを超えた。

[0174] (ブリッジ欠陥抑制性)

レジスト組成物を用いたパターン形成に薬液を使用し、薬液のブリッジ欠陥抑制性能を評価した。

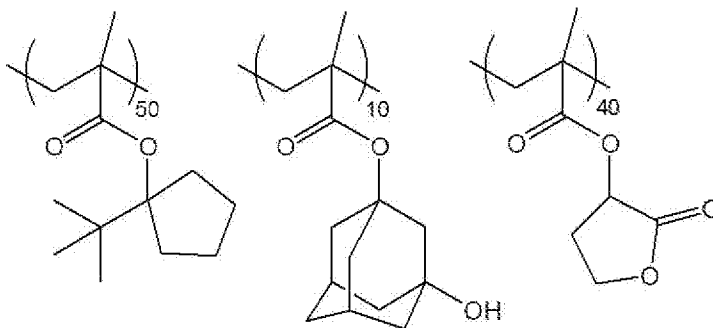
まず、使用したレジスト組成物について説明する。

[0175] ・レジスト組成物

レジスト組成物は、以下の各成分を混合して得た。

[0176] 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

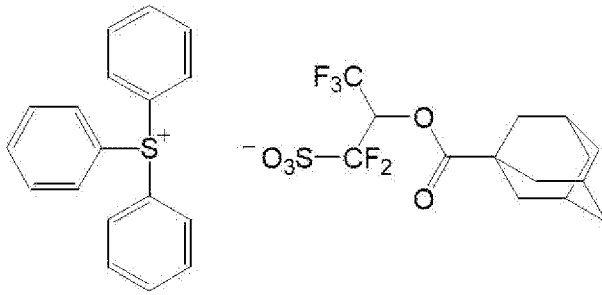
[0177] [化9]



[0178] 下記に示す光酸発生剤：8質量部

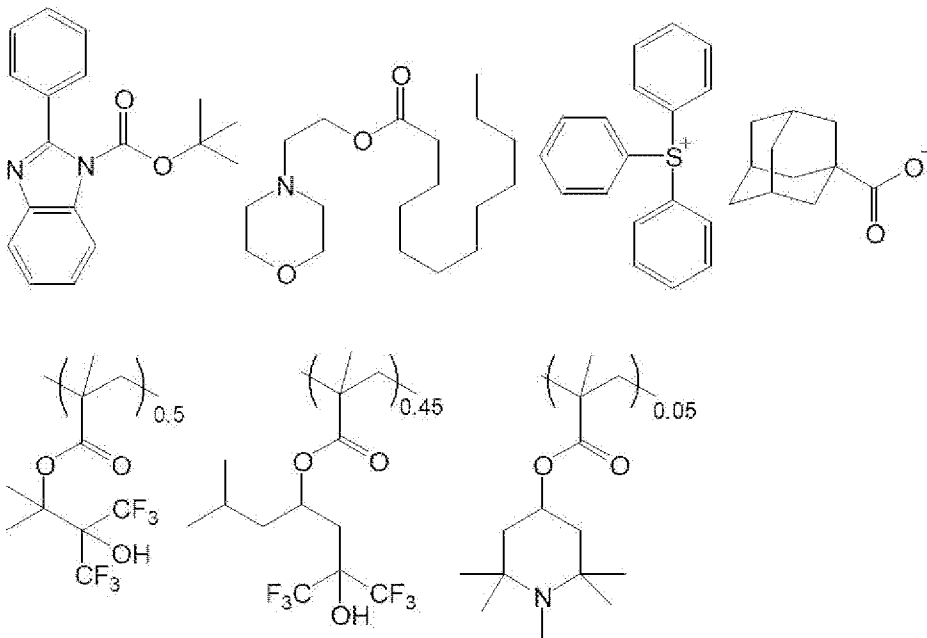
[0179]

[化10]



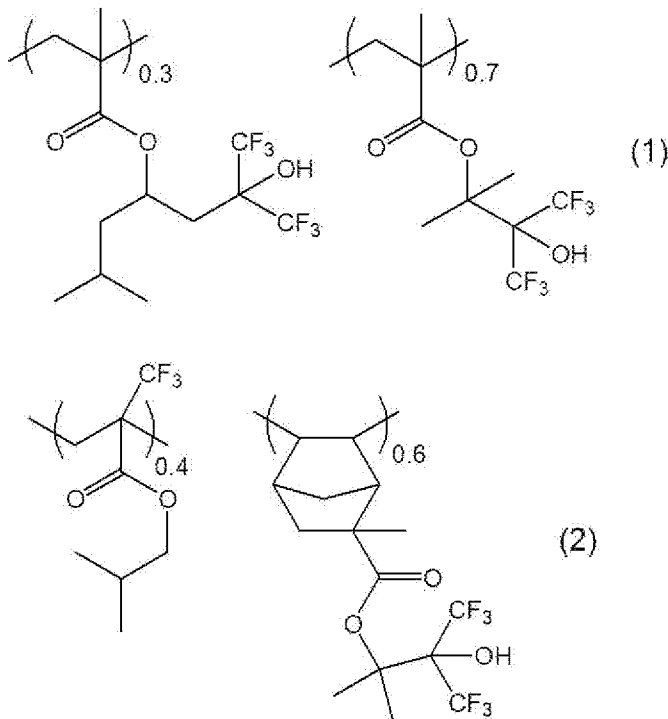
[0180] 下記に示すクエンチャー：5質量部（質量比は、左から順に、0.1 : 0.3 : 0.3 : 0.2とした。）。なお、下記のクエンチャーのうち、ポリマータイプのものが質量比0.2のクエンチャーであり、重量平均分子量（Mw、GPC法によるポリスチレン換算値）が5000である。また、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0181] [化11]



[0182] 下記に示す疎水性樹脂：4質量部（質量比は、（1）：（2）＝0.5 : 0.5とした。）。なお、下記の疎水性樹脂のうち、（1）式の疎水性樹脂は、重量平均分子量（Mw、GPC法によるポリスチレン換算値、以下同じ）は7000であり、（2）式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。

[0183] [化12]



[0184] 溶剤：

PGMEA（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
質量部

シクロヘキサノン：600質量部

γ-BL（γ-ブチロラクトン）：100質量部

[0185] ・試験方法

次に試験方法について説明する。まず、約300mmのシリコンウェハを薬液でプリウエットし、次に、上記レジスト組成物を上記プリウエット済みシリコンウェハに回転塗布した。その後、ホットプレート上で150℃にて90秒間加熱乾燥を行い、9μmの厚みのレジスト膜を形成した。

このレジスト膜に対し、縮小投影露光及び現像後に形成されるパターンのライン幅が30nm、スペース幅が30nmとなるような、ラインアンドスペースパターンを有するマスクを介して、ArFエキシマレーザースキャナー（ASML製、PAS5500/850C波長248nm）を用いて、NA=0.60、σ=0.75の露光条件でパターン露光した。照射後に12

0℃にて60秒間ベークして、その後、現像、及び、リンスし、110℃にて60秒ベークして、ライン幅が30nm、スペース幅が30nmのパターンを形成した。

[0186] 上記パターンについて、測長走査型電子顕微鏡（測長SEM、CG4600、Hitachi-HighTech）にて、パターンを100ショット分取得し、パターン同士の架橋様の欠陥（ブリッジ欠陥）の数を計測し、単位面積当たりの欠陥数を求めた。

なお、パターン同士の架橋様の欠陥数が少ないほど、薬液は、より優れたブリッジ欠陥抑制性を有することを表す。なお、上記と同様の方法により、他の薬液のブリッジ欠陥抑制性を評価した。

なお、プリウェットには実施例20の液、現像には実施例19-2の液、リンスには実施例19の液を標準的に用い、評価対象の薬液は実施例表中の“プロセス”欄に記載の工程へ適用し評価を行った。

例えば、実施例01においては、プリウェット液として実施例01の薬液を使用し、現像液としては実施例19-2の薬液を使用し、リンス液としては実施例19の薬液を使用してパターンを形成し、得られたパターンのブリッジ欠陥の数を計測した。

ただし、現像液としてアルカリ液（実施例25の薬液又は比較例11の薬液）を使用した場合は、超純水をリンス液とした。

[0187] A：ブリッジ欠陥数が2個/cm²未満だった。

B：ブリッジ欠陥数が2個/cm²以上、5個/cm²未満だった。

C：ブリッジ欠陥数が5個/cm²以上、10個/cm²未満だった。

D：ブリッジ欠陥数が10個/cm²以上、15個/cm²未満だった。

E：ブリッジ欠陥数が15個/cm²以上だった。

[0188] 各容器の表面構造と、収容した薬液を表2に示す。

また、収容後の薬液を用いて試験をした結果を表3に示す。

表3中、「高沸点有機成分含有量」の欄は、薬液の質量に対する高沸点有機成分の含有量（質量ppt）を示す。

[0189] [表2]

表2	容器						薬液	
	母材	Cr/Fe比				表面 平均粗さ Ra[nm]	液種	高沸点 有機成分 含有量
		表面	深さ3nm以下 での最大値	深さ3nm超 10nm以下 での最大値	母材 (深さ10nm)			
実施例01	SUS316L	2.8	2.8	0.4	0.3	2	溶剤A	10000
実施例02	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	0.01
実施例03	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	0.1
実施例04	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	10000
実施例05	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	100000
実施例06	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	500000
実施例07	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	10000
実施例08	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤A	10000
実施例09	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2	溶剤A	10000
実施例10	SUS316L	1.1	1.1	0.3	0.3	3	溶剤A	10000
実施例11	SUS316L	1.0	1.3	0.3	0.3	1	溶剤A	10000
実施例12	SUS316L	0.9	0.9	0.3	0.3	2	溶剤A	10000
実施例13	SUS316L	0.7	0.7	0.3	0.3	2	溶剤A	10000
実施例14	SUS316L	0.6	0.8	0.3	0.3	3	溶剤A	10000
実施例15	SUS316L	0.6	0.6	0.3	0.3	5	溶剤A	10000
実施例16	SUS316L	0.4	0.5	0.3	0.3	10	溶剤A	10000
実施例17	SUS316L	0.5	0.5	0.3	0.3	10	溶剤A	10000
実施例18	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤B	10000
実施例19	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤C	10000
実施例19-2	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤C	10000
実施例20	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤D	10000
実施例21	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤E	10000
実施例22	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤F	10000
実施例23	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤G	10000
実施例24	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	溶剤H	10000
実施例25	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	1	アルコール	10000
実施例26	SUS304	1.3	1.9	0.3	0.3	3	溶剤A	10000
実施例27	SUS316	1.4	1.4	0.3	0.3	3	溶剤A	10000
実施例28	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	0.2	溶剤A	10000
実施例29	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	0.08	溶剤A	10000
比較例01	SUS316L	3.1	4.3	1.2	0.3	3	溶剤A	10000
比較例02	SUS316L	0.5	0.5	0.3	0.3	30	溶剤A	10000
比較例03	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤A	10000
比較例04	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤B	10000
比較例05	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤C	10000
比較例06	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤D	10000
比較例07	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤E	10000
比較例08	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤F	10000
比較例09	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤G	10000
比較例10	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	溶剤H	10000
比較例11	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10	アルコール	10000
比較例12	SUS316L	0.4	0.5	0.7	0.3	10	溶剤A	10000

[0190]

[表3]

表3	金属成分 の含有量 変化	欠陥抑制性			
		残渣 欠陥	シミ状 欠陥	ブリッジ 欠陥	
				評価	プロセス
実施例01	B	B	A	B	ブリウエット
実施例02	B	B	A	A	ブリウエット
実施例03	A	A	A	A	ブリウエット
実施例04	A	A	A	A	ブリウエット
実施例05	A	B	B	B	ブリウエット
実施例06	A	C	C	C	ブリウエット
実施例07	B	B	A	A	ブリウエット
実施例08	A	A	A	A	ブリウエット
実施例09	A	A	A	A	ブリウエット
実施例10	A	A	A	A	ブリウエット
実施例11	B	B	A	B	ブリウエット
実施例12	B	B	A	B	ブリウエット
実施例13	B	B	A	B	ブリウエット
実施例14	C	B	A	B	ブリウエット
実施例15	C	B	A	B	ブリウエット
実施例16	C	C	A	C	ブリウエット
実施例17	B	B	A	C	ブリウエット
実施例18	A	A	A	A	ブリウエット
実施例19	A	A	A	A	リンス
実施例19-2	A	A	A	A	現像
実施例20	A	A	A	A	ブリウエット
実施例21	A	A	A	A	リンス
実施例22	A	A	A	A	リンス
実施例23	A	A	A	A	リンス
実施例24	A	A	A	A	ブリウエット
実施例25	B	A	A	A	現像
実施例26	A	A	A	A	ブリウエット
実施例27	A	A	A	A	ブリウエット
実施例28	A	A	A	A	ブリウエット
実施例29	C	C	A	B	ブリウエット
比較例01	D	D	A	D	ブリウエット
比較例02	E	E	B	D	ブリウエット
比較例03	D	D	B	D	ブリウエット
比較例04	D	D	B	D	ブリウエット
比較例05	D	D	B	D	リンス
比較例06	D	D	B	D	ブリウエット
比較例07	D	D	B	D	リンス
比較例08	D	D	B	D	リンス
比較例09	D	D	B	D	リンス
比較例10	D	D	B	D	ブリウエット
比較例11	D	D	B	D	現像
比較例12	D	D	B	D	ブリウエット

[0191] 表3に示す結果より、本発明の薬液収容体によれば、本発明の効果がより

優れることが確認された。

[0192] また、容器の表面平均粗さが0.1nm以上の場合、薬液の欠陥抑制性がより優れる傾向が確認された（実施例28と29との比較等）。

容器の表面のCr／Feが、1.1～2.5の場合、本発明の効果がより優れる傾向が確認された（実施例08～10、18～24、26～28の結果等）。

容器の表面が、電解研磨された部材を用いれば、本発明の効果がより優れる傾向が確認された（実施例09と15との比較等）。

電解研磨に加えて前処理を行った部材を用いれば、本発明の効果がより優れる傾向が確認された（実施例16と17との比較等）。

薬液の高沸点有機成分の含有量が、0.1～100000質量ppm（好ましくは0.1～20000質量ppm）の場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例02～06の比較等）。

[0193] <<実施例Y>>

[製造装置]

上述の実施例Xにおける実施例02又は比較例03の容器と同様の表面処理を施した部材からなる、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンクを、及び、管路を含有する、薬液の製造装置を用いて、薬液を製造した。つまり、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク、及び、管路においては、その表面特性（Cr／Fe比など）が実施例02又は比較例03の容器の態様と同じであった。製造した薬液は、実施例Xにおける実施例02又は比較例03の容器と同様の表面処理を施した部材を用いた容器に収容した。

なお、製造に当たって、循環ろ過は行わなかった。また、上記製造装置は充填装置も含有し、充填装置としてはいずれの試験でも、実施例Xにおける実施例02の容器と同様の表面処理を施した部材からなる充填装置を用いた。

なお、上記製造装置は、一時側から、反応槽、蒸留塔、フィルタユニット

、貯留タンク、充填装置をこの順で備え、管路で各部材を直列に連結されている。

ただし、製造する薬液が、二種の有機溶剤の混合物の場合は、それぞれの有機溶剤を、貯留タンクに充填するまでは別々に製造した。別々に製造されて貯留タンクで貯留された有機溶剤は、貯留タンクと充填装置との間に設けられたタンク（「混合タンク」ともいう）に所望の質量比で充填されて混合液とされ、以降は、他の薬液と同様に、上記混合液（薬液）を、充填装置を介して容器に充填した。

つまり、製造する薬液が二種の有機溶剤の混合物である場合における製造装置は、「反応槽、蒸留塔、フィルタユニット、貯留タンク」が直列に連結された構成を、並列に2組含有し、両者は混合タンクで合流している。混合タンクは更に、充填装置と連結しており混合液（薬液）を容器に充填できる。

なお、上記混合タンクは貯留タンクの一形態であり、実施例02の容器と同様の表面処理を施した部材からなる。

また、フィルタユニットには、実施例02又は比較例03の容器と同様の表面処理を施したフィルタハウジングに、日本ポール株式会社製イオン交換フィルタを設置して使用した。

製造装置の構成を表4に示す。

[0194] 製造した薬液は以下のとおりである。

A : P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

B : P G M E A / P G M E = 7 : 3（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 = 7 / 3（質量比）混合液）

C : n B A（酢酸ブチル）

D : シクロヘキサノン

E : I P A（イソプロパノール）

F : M I B C（4-メチル-2-ペンタノール）

G : 乳酸エチル

H : PGMEA / PC = 9 : 1 (プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート / 炭酸プロピレン = 9 / 1 (質量比) 混合液)

アルカリ液 : 2.38 質量% TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム)
水溶液

[0195] なお、上記薬液はそれぞれ以下のように製造した。

A (PGMEA) :

プロピレンオキシド、メタノール、及び酢酸を硫酸の存在下で反応させた。
。

[0196] B (PGMEA / PGME = 7 : 3) :

プロピレンオキシド、メタノール、及び酢酸を硫酸の存在下で反応させて
PGMEA を製造。また、プロピレンオキシド、メタノールを硫酸の存在下
で反応させて PGME を製造した。

[0197] C (nBA) :

酢酸と n-ブタノールを硫酸の存在下で反応させた。

[0198] D (シクロヘキサノン) :

シクロヘキサンをコバルト存在下で酸化反応させた。

[0199] E (IPA) :

アセトン、及び水素を酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの存在下で反
応させた。

[0200] F (MIBC) :

シス-4-メチル-2-ペンテンを Ipc_2BH ($\text{Diisopinocampheylborane}$) の存在下で反応させた。

[0201] G (乳酸エチル) :

乳酸、及びエタノールを反応させた。

[0202] H (PGMEA / PC = 9 : 1) :

プロピレンオキシド、メタノール、及び酢酸を硫酸の存在下で反応せさせ
て PGMEA を製造。また、酸化プロピレンと二酸化炭素を反応させて PC

を製造した。

[0203] また、アルカリ液の製造においては、反応槽と蒸留塔とは使用しなかった。TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を溶解させた純水をアルカリ液とし、フィルタユニット、貯留タンク、充填装置をこの順で通液させ、容器に充填した。

[0204] [試験]

容器に充填してから23℃環境下で3日保存した後の薬液を用いて以下の評価を行った。

[0205] <高沸点有機成分の含有量>

製造された薬液中の高沸点有機成分の含有量を、GC/MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）法で測定した。

[0206] <金属成分の含有量>

製造された薬液中の特定金属成分の含有量をICP-MSを用いて測定し、下記の基準に基づいて評価した。

A：薬液中の特定金属成分の含有量が、10質量ppm以下

B：薬液中の特定金属成分の含有量が、10質量ppm超30質量ppm以下

C：薬液中の特定金属成分の含有量が、30質量ppm超100質量ppm以下

D：薬液中の特定金属成分の含有量が、100質量ppm超500質量ppm以下

E：薬液中の特定金属成分の含有量が、500質量ppm超

[0207] <薬液の欠陥抑制性の評価>

製造された薬液の欠陥抑制性を、実施例Xにおける方法と同様の方法及び基準で評価した。

[0208] <フィルタ寿命（イオン交換フィルタ寿命）の評価>

表4に記載した各製造装置を用いて薬液を連続して製造した。薬液の製造を開始して製造装置の状態が安定した後、すぐに得られた薬液を試験用（初

期サンプル)として回収し、その後、通液量10000kgごとに製造後に得られた薬液を試験用(経時サンプル)として回収した。試験用に回収した薬液は、上述の薬液の残渣欠陥抑制性の評価法により評価し、単位面積当たりの欠陥数を初期サンプルと比較して、経時サンプルの欠陥数が2倍となったときの通液量をフィルタ(イオン交換フィルタ)の「寿命」とした。比較例の製造装置を使用した場合の寿命を1とし、同種の薬液を製造する各実施例の製造装置のフィルタの寿命を比で評価した。結果は以下の基準により評価した。

[0209] A: 寿命が10倍超だった。

B: 寿命が5倍超、10倍以下だった。

C: 寿命が2倍超、5倍以下だった。

D: 寿命が1倍超、2倍以下だった。

E: 寿命が1倍以下だった。

—: 比較対象とした比較例

[0210] 表4に各製造装置の構成を示し、表5に試験結果を示す。

表4中、「実施例2」又は「比較例3」の記載は、製造装置の各構成要素又は容器が、実施例Xにおける実施例02の容器と同様の表面処理を施した部材からなるか、又は、比較例03の容器と同様の表面処理を施した部材からなるか、を示す。

[0211]

[表4]

表4	製造装置					容器
	反応槽	蒸留塔	フィルタ ユニット	貯留タンク	管路	
実施例B01	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B02	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B03	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B04	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B05	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B06	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B07	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B08	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B09			実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B10	比較例3	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B11	実施例2	比較例3	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B12	実施例2	実施例2	比較例3	実施例2	実施例2	実施例2
実施例B13	実施例2	実施例2	実施例2	比較例3	実施例2	実施例2
実施例B14	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	比較例3	実施例2
実施例B15	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	比較例3
比較例B01	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B02	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B03	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B04	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B05	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B06	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B07	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B08	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3	比較例3
比較例B09			比較例3	比較例3	比較例3	比較例3

[0212]

[表5]

表5	製造された薬液			欠陥抑制性				イオン 交換 フィルタ 寿命
	液種	金属成分 含有量 [質量ppt]	高沸点 有機成分 [質量ppt]	残渣 欠陥	シミ状 欠陥	ブリッジ 欠陥		
						評価	プロセス	
実施例B01	A	A	10000	A	A	A	ブリュエット	A
実施例B02	B	B	10000	A	A	A	ブリュエット	A
実施例B03	C	A	10000	A	A	A	リンス	A
実施例B04	D	A	10000	A	A	A	ブリュエット	A
実施例B05	E	A	10000	A	A	A	リンス	A
実施例B06	F	A	10000	A	A	A	リンス	A
実施例B07	G	A	10000	A	A	A	リンス	A
実施例B08	H	A	10000	A	A	A	ブリュエット	A
実施例B09	アルカリ液	A	10000	A	A	A	現像	A
実施例B10	A	C	10000	B	B	B	ブリュエット	D
実施例B11	A	C	10000	C	B	B	ブリュエット	D
実施例B12	A	D	10000	C	B	C	ブリュエット	D
実施例B13	A	D	10000	C	B	C	ブリュエット	A
実施例B14	A	D	10000	C	B	C	ブリュエット	B
実施例B15	A	D	10000	C	B	C	ブリュエット	A
比較例B01	A	E	30000	E	C	E	ブリュエット	-
比較例B02	B	E	30000	E	C	E	ブリュエット	-
比較例B03	C	E	30000	E	C	E	リンス	-
比較例B04	D	E	30000	E	C	E	ブリュエット	-
比較例B05	E	E	30000	E	C	E	リンス	-
比較例B06	F	E	30000	E	C	E	リンス	-
比較例B07	G	E	30000	E	C	E	リンス	-
比較例B08	H	E	30000	E	C	E	ブリュエット	-
比較例B09	アルカリ液	E	30000	E	C	E	現像	-

[0213] 表5に示す結果より、本発明の薬液の製造方法によれば、残渣欠陥抑制性及びブリッジ欠陥抑制性がより優れる薬液を得られることが確認された。また、製造の工程の中でろ過を実施する場合、使用するフィルタの寿命も長期に保てることが確認された。

[0214] 《実施例Z》

SUS316L又はPFA（四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体）からなる容器に対して、表6に示す条件で表面処理を行った。

処理後の各容器における表面構造と、収容した薬液を表7に示す。

なお、特段の断りのない限り、以降の試験上の処理で、上段までに示した処理と共通する処理は、同様の手順で行われている。

また、特段の断りのない限り、以降の表の記載で、上段までに示した表中の記載と共通する記載は、同様の意義である。

[0215] [表6]

表6	母材	表面処理方法					
		前処理	電解研磨			後処理 1	後処理 2
			液温 °C	電流密度 A/dm ²	処理時間 min		
実施例201	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例202	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例203	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例204	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例205	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例206	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
比較例301	SUS316L	#400バフ研磨	なし			なし	なし
比較例302	PFA	なし	なし			なし	なし
実施例207	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例208	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例209	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例210	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例211	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例212	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例213	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例214	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例215	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例216	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理
実施例217	SUS316L	#400バフ研磨	50	10	60	アニール	酸処理

[0216]

[表7]

表7	容器					
	母材	Cr/Fe比				表面 平均粗さ
		表面	深さ3nm以下 での最大値	深さ3nm超 10nm以下 での最大値	母材 (深さ 10nm)	Ra[nm]
実施例201	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例202	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例203	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例204	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例205	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例206	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
比較例301	SUS316L	0.4	0.4	0.3	0.3	10
比較例302	PFA	—	—	—	—	40
実施例207	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例208	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例209	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例210	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例211	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例212	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例213	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例214	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例215	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例216	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2
実施例217	SUS316L	1.5	1.5	0.3	0.3	2

[0217] 各試験例の容器に收容した薬液及び容器の空隙部に充填されたガスの種類を表8に示す。なお、薬液收容体における容器の空隙率は20体積%とした。

なお、表中、各溶剤における略号の意味は以下の通りである。

また、各薬液中の高沸点有機成分の含有量（薬液の全質量に対する含有量）は、後段に示す表に記載する含有量（質量ppm）になるように調整した。

A：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

B : P G M E A / P G M E = 7 : 3 (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 = 7 / 3 (質量比) 混合液)

C : n B A (酢酸ブチル)

D : シクロヘキサノン

E : I P A (イソプロパノール)

F : M I B C (4 - メチル - 2 - ペンタノール)

G : 乳酸エチル

I : ウンデカン

J : マロン酸ジメチル / イソアミルエーテル = 9 / 1 (質量比) 混合液

K : マロン酸ジメチル / イソアミルエーテル = 5 / 5 (質量比) 混合液

L : マロン酸ジメチル / イソアミルエーテル = 1 / 9 (質量比) 混合液

M : マロン酸ジメチル

なお、P G M E A 単独のエイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離は $9.5 \text{ MP a}^{0.5}$ である。

P G M E 単独のエイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離は $11.0 \text{ MP a}^{0.5}$ である。

マロン酸ジメチル単独のエイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離は $10.3 \text{ MP a}^{0.5}$ である。

イソアミルエーテル単独でのエイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離は $2.1 \text{ MP a}^{0.5}$ である。

[0218] 表中、「体積抵抗値」欄は、薬液の体積抵抗率 ($\Omega \text{ m}$) を示す。体積抵抗率は、明細書に記載の方法で測定した。

「H S P 距離対エイコセン」欄は、薬液の、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離を示す。なお、薬液が溶剤を2種含有する場合、表中に示した薬液の「H S P 距離対エイコセン」欄の値は、各溶剤の含有量のモル比に基づいた、ハンセン溶解度パラメータの加重平均値である。

「ガス種」欄は、薬液収容体の空隙部に充填した不活性ガスの種類を示す

「vol%」欄は、上記不活性ガスの純度を示す。

[0219] [表8]

表8	薬液				空隙部	
	液種	体積抵抗値	高沸点 有機成分 含有量	HSP距離 対エイコ セン	ガス種	vol%
実施例201	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	N ₂	99.9
実施例202	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	N ₂	>99.9999
実施例203	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	N ₂	95
実施例204	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	Ar	95
実施例205	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	Xe	95
実施例206	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	大気	—
比較例301	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	N ₂	95
比較例302	溶剤C	1,100,000,000	10000	5.6	N ₂	95
実施例207	溶剤A	170,000,000	5000	9.5	N ₂	95
実施例208	溶剤B	3,200,000	5000	11.0	N ₂	95
実施例209	溶剤D	25,000,000	8000	9.1	N ₂	95
実施例210	溶剤E	12,000,000	12000	15.8	N ₂	95
実施例211	溶剤F	22,000,000	15000	11.1	N ₂	95
実施例212	溶剤G	400,000	15000	12.9	N ₂	95
実施例213	溶剤I	80,000,000,000,000	12000	1.8	N ₂	95
実施例214	溶剤J	5,300,000	14000	9.4	N ₂	95
実施例215	溶剤K	55,000,000	13000	5.9	N ₂	95
実施例216	溶剤L	180,000,000	11000	2.7	N ₂	95
実施例217	溶剤M	4,700,000	15000	10.3	N ₂	95

[0220] [試験]

<帯電電位の評価>

容器に薬液を充填した後、40℃環境下で12か月保存した。その後、明細書に記載したのと同様の方法で、薬液の帯電電位を測定した。

[0221] <金属成分の含有量の変化>

実施例Xにおいて示したのと同様の方法及び基準で、金属含有量の変化を評価した。

[0222] <薬液の欠陥抑制性の評価>

容器に充填してから40℃環境下で12か月保存した後の薬液を用いて以

下の評価を行った。

[0223] (残渣欠陥抑制、シミ状欠陥抑制性)

実施例Xにおいて示したのと同様の方法及び基準で、残渣欠陥抑制及びシミ状欠陥抑制性を評価した。

[0224] (金属含有残渣欠陥抑制性)

以下の方法により、薬液の金属含有残渣欠陥抑制性を評価した。なお、試験には、SOKUDO社製コータデベロッパ「RF^{3S}」を用いた。

容器に充填してから40℃環境下で12か月保存した後の薬液を、室温(23度)へ戻し、直径300mmのシリコンウェハに薬液を回転塗布した。上記シリコンウェハを乾燥させた後、KLA Tencor社製ウェハ表面異物検査装置SP-5を用いて増加した欠陥の位置を特定した。それぞれの増加した欠陥について、Applied Materials社製レビューSEMにてFe、Cr、及び／又は、Niの含有の有無を解析した。増加した欠陥のうち、Fe、Cr、及び／又は、Niを含有する欠陥を金属含有残渣欠陥と定義し、下記基準で薬液の金属含有残渣欠陥抑制性を評価した。

[0225] A：金属含有残渣欠陥の増加数が0個／ウェハ以下だった。

B：金属含有残渣欠陥の欠陥増加数が1個／ウェハ以上、5個／ウェハ以下だった。

C：金属含有残渣欠陥の欠陥増加数が6個／ウェハ以上、50個／ウェハ以下だった。

D：金属含有残渣欠陥の欠陥増加数が51個／ウェハ以上だった。

[0226] (ブリッジ欠陥抑制性)

以下の方法により、薬液のブリッジ欠陥抑制性能を評価した。

まず、以下に示す配合のレジスト組成物を調製した。

[0227] ・レジスト組成物

レジスト組成物は、各成分を以下の組成で混合して得た。

・樹脂(A-1)：0.77g

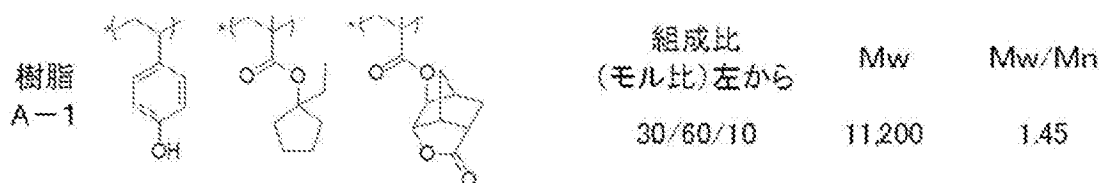
・光酸発生剤(B-1)：0.03g

- ・ ・ 塩基性化合物（E-3）：0.03 g
- ・ ・ PGMEA（市販品、高純度グレードを蒸留精製）：67.5 g
- ・ ・ 乳酸エチル（市販品、高純度グレードを蒸留精製）：75 g

[0228] ・ ・ 樹脂

樹脂としては、以下の樹脂を用いた。

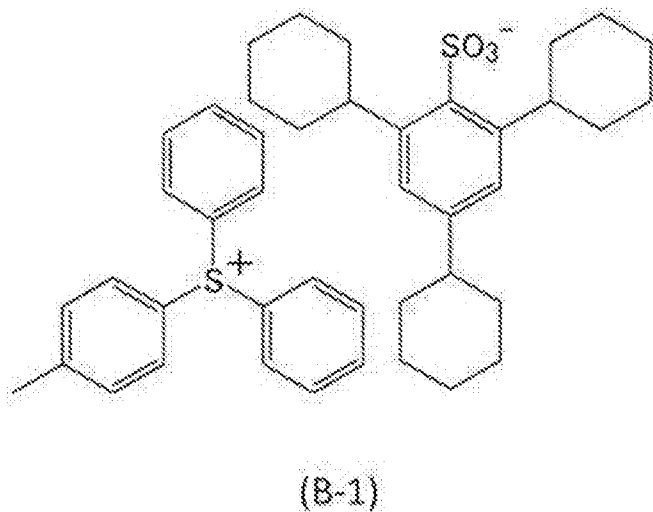
[0229] [化13]



[0230] ・ ・ 光酸発生剤

光酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

[0231] [化14]

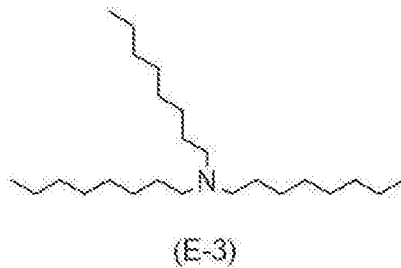


[0232] ・ ・ 塩基性化合物

塩基性化合物としては、以下の化合物を用いた。

[0233]

[化15]



[0234] 次に、直径300mmのシリコンウェハ上にAL412（Brewer Science社製）を塗布し、200℃で60秒間ベークを行い、膜厚20nmのレジスト下層膜を形成した。その上にプリウエット液（市販品のPGMEA（高純度グレード）を蒸留精製して得た）を塗布し、その上からレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベーク（PB：Prebake）を行い、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

[0235] このレジスト膜をEUV露光機（ASML社製；NXE3350、NA0.33、Dipole 90°、アウターシグマ0.87、インナーシグマ0.35）を用い、反射型マスクを介して露光した。その後、85℃にて60秒間加熱（PEB：Post Exposure Bake）した。次いで、スプレー法で現像液（市販品の酢酸ブチル（高純度グレード）を蒸留精製して得た）を30秒間噴霧して現像し、回転塗布法でリンス液を20秒間シリコンウェハ上に吐出してリンスした。続いて、2000rpmの回転数で40秒間シリコンウェハを回転させて、スペース幅が20nm、且つパターン線幅が15nmのラインアンドスペースのパターンを形成した。

上記リンス液としては、評価対象の各薬液を使用した。

なお、リンス液として使用する際の薬液の吐出にあたって、薬液は、容器から塗布装置等の吐出口までに、配管（ニチアス社製／接液部：PFA製／φ：内径4.35mm、外径6.35mm／長さ：10m／事前に市販のPGMEAを蒸留精製した洗浄液で通液洗浄してから使用）を経由して移送した。

[0236] 上記のパターンの画像を取得し、得られた画像を、上記の分析装置を用い

て解析し、単位面積当たりのブリッジ欠陥数を測定した。

[0237] (ブリッジ欠陥抑制性の評価基準)

A : 欠陥数が50個/ウェハ以下だった。

B : 欠陥数が51個/ウェハ以上、100個/ウェハ以下だった。

C : 欠陥数が101個/ウェハ以上、1000個/ウェハ以下だった。

D : 欠陥数が1001個/ウェハ以上だった。

[0238] 結果を表9に示す。

表中「帯電電位」欄の「 $\pm 2 \text{ kV}$ 」の記載は、測定された薬液の帯電電位が $-2 \sim 2 \text{ kV}$ 以内であったことを示す、「 $> \pm 2 \text{ kV}$ 」の範囲外であったことを示す。

[0239] [表9]

表9	帯電電位	金属成分の含有量変化	欠陥抑制性				
			残渣欠陥	シミ状欠陥	金属含有残渣欠陥	パターン形成	
						ブリッジ欠陥	プロセス
実施例201	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例202	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	A	A	リンス
実施例203	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例204	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例205	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例206	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	C	A	リンス
比較例301	$< \pm 2 \text{ kV}$	D	D	B	D	D	リンス
比較例302	$> \pm 2 \text{ kV}$	A	D	A	B	C	リンス
実施例207	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例208	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例209	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例210	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例211	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例212	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例213	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	C	リンス
実施例214	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	B	リンス
実施例215	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス
実施例216	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	C	リンス
実施例217	$< \pm 2 \text{ kV}$	A	A	A	B	A	リンス

[0240] 表に示す結果より、本発明の部材を用いれば、体積抵抗率が高い薬液と接触させた場合でも、接触する薬液の帯電電位を $-2 \sim 2 \text{ kV}$ の範囲内に維持しやすく、薬液の帯電に基づくリスクを低減できることが確認された。

薬液収容体の空隙部に不活性ガスが充填されている場合、金属含有残渣欠陥抑制性がより優れることが確認された（実施例206の結果等）。

また、上記不活性ガスの純度は、99.9体積%以上が好ましく、99.9999体積%超がより好ましいことが確認された（実施例201, 202, 203の比較等）。

有機溶剤である薬液が、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20MPa^{0.5}である有機溶剤である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例213の結果等）。

また、薬液が、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20MPa^{0.5}である有機溶剤と、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20MPa^{0.5}ではない有機溶剤とを含む場合、その混合比（質量比）は、20/80～80/20であれば、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例214～216の比較等）。

符号の説明

- [0241] 10 蓋付き容器
- 11 容器
 - 12、51 蓋
 - 13 口部
 - 14 側部
 - 15 内壁面
 - 16 外壁面
- 30、70 精製装置
- 31 貯留タンク
 - 32 フィルタユニット
 - 33、71、72、73 管路
 - 34 充填装置
 - 35 ポンプ
 - 36、37、83 弁

- 4 0 フィルタ
- 4 1 ろ過材
- 4 2 コア
- 4 3 キャップ
- 4 4 液体出口
- 5 0 ハウジング
- 5 2 胴
- 5 3 液体流入口
- 5 4 液体流出口
- 5 5、5 6 内部管路
- 7 1 蒸留塔
- 8 0 製造装置
- 8 1 反応槽
- 8 2 原料投入部

請求の範囲

- [請求項1] 薬液と接する部材であって、
前記部材の表面が、クロム原子と鉄原子とを含有するステンレスで構成され、
前記部材の表面から深さ方向に沿って10nmまで、前記鉄原子に対する、前記クロム原子の原子比を測定した際に、前記部材の表面から深さ方向に3nm以内に前記原子比の最大値を示し、
前記最大値が、0.5～3.0であり、
前記部材の表面の表面平均粗さが10nm以下である、部材。
- [請求項2] 前記表面平均粗さが、0.10～10nmである、請求項1に記載の部材。
- [請求項3] 前記部材の表面における、前記鉄原子に対する、前記クロム原子の原子比が、1.1～2.5である、請求項1又は2に記載の部材。
- [請求項4] 前記部材の表面が電解研磨されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の部材。
- [請求項5] 前記部材の表面が、前記電解研磨の前に、更に前記電解研磨以外の表面処理が施されている、請求項4に記載の部材。
- [請求項6] 前記部材の表面が、前記電解研磨の後に、更に酸処理が施されている、請求項4又は5に記載の部材。
- [請求項7] 半導体製造用である薬液の製造、貯蔵、運搬、及び、移送からなる群から選択される少なくとも1種に用いられる、請求項1～6のいずれか1項に記載の部材。
- [請求項8] 前記薬液の体積抵抗率が500,000,000Ωm以上である、請求項7に記載の部材。
- [請求項9] 薬液を収容する容器であって、
前記溶液の接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、容器。
- [請求項10] 請求項8に記載の容器と、前記容器に収容された薬液と、を含有す

る、薬液収容体。

[請求項11] 前記薬液が、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20 MP a^{0.5}である有機溶剤を前記薬液の全質量に対して20～80質量%含有し、エイコセンに対するハンセン溶解度パラメータの距離が3～20 MP a^{0.5}ではない有機溶剤を前記薬液の全質量に対して20～80質量%含有する、請求項10に記載の薬液収容体。

[請求項12] 前記薬液が、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、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノール、イソプロパノール、エタノール、アセトン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、酢酸イソアミル、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、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、ジイソアミルエーテル、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、スルフォラン、シクロヘプタノン、2-ヘプタノン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ウンデカン、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸イソペンチル、エチルシクロヘキサノール、メシチレン、デカン、3,7-ジメチル-3-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、ピルビン酸メチル、及び、シュウ酸ジメチルからなる群から選択される1種以上を含有する、請求項10に記載の薬液収容体。

[請求項13] 前記薬液の体積抵抗率が500,000,000Ωm以上である、請求項10～12のいずれか1項に記載の薬液収容体。

[請求項14] 前記薬液が、アルカリ現像液である、請求項10に記載の薬液収容体。

[請求項15] 前記薬液が、沸点が250℃以上である高沸点有機成分を、薬液の

質量に対して0.1～100000質量ppm含有する、請求項10～14のいずれか1項に記載の薬液収容体。

[請求項16] 前記容器内の空隙部に不活性ガスが充填されている、請求項10～15のいずれか1項に記載の薬液収容体。

[請求項17] 原料を反応させて、反応物である薬液を得るための反応槽であって、
前記反応槽の接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、反応槽。

[請求項18] 被精製物を精製して、精製物である薬液を得るための蒸留塔であって、
前記蒸留塔の接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、蒸留塔。

[請求項19] 被精製物を精製して、精製物である薬液を得るためのフィルタユニットであって、
前記フィルタユニットの接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、フィルタユニット。

[請求項20] 前記薬液を貯留するための貯留タンクであって、
前記貯留タンクの接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、貯留タンク。

[請求項21] 前記薬液を移送するための、管路であって、
前記管路の接液部の少なくとも一部が請求項1～8のいずれか1項に記載の部材からなる、管路。

[請求項22] 請求項17に記載の反応槽、請求項18に記載の蒸留塔、請求項19に記載のフィルタユニット、請求項20に記載の貯留タンク、及び、請求項21に記載の管路からなる群から選択される少なくとも1つを備える薬液の製造装置を用いて、薬液を製造する、薬液の製造方法。

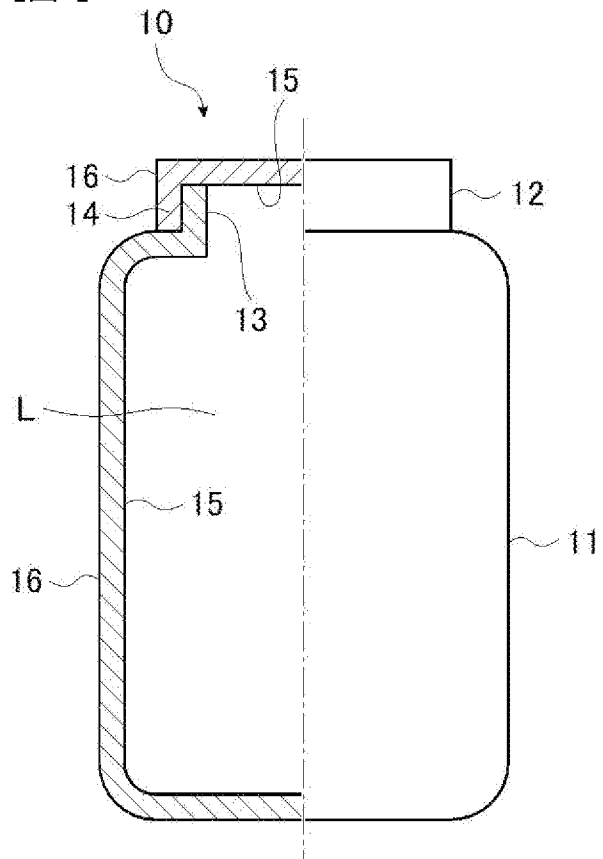
[請求項23] 前記薬液が、有機溶剤を含有し、前記有機溶剤が、プロピレングリ

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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、イソプロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、ジメチルスルホキシド、n-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、スルフォラン、シクロヘプタノン、2-ヘプタノン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ウンデカン、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸イソペンチル、エチルシクロヘキサノール、メシチレン、デカン、3,7-ジメチル-3-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、ピルビン酸メチル、及び、シュウ酸ジメチルからなる群から選択される1種以上を含有する、請求項22に記載の薬液の製造方法。

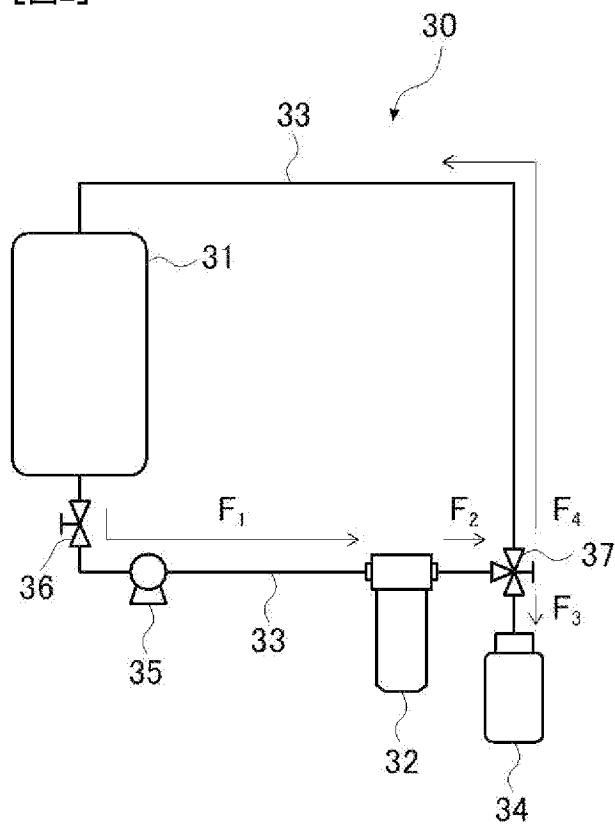
[請求項24] 前記薬液の体積抵抗率が500,000,000Ωm以上である、請求項23に記載の薬液の製造方法。

[請求項25] 前記薬液が、アルカリ現像液である、請求項22に記載の薬液の製造方法。

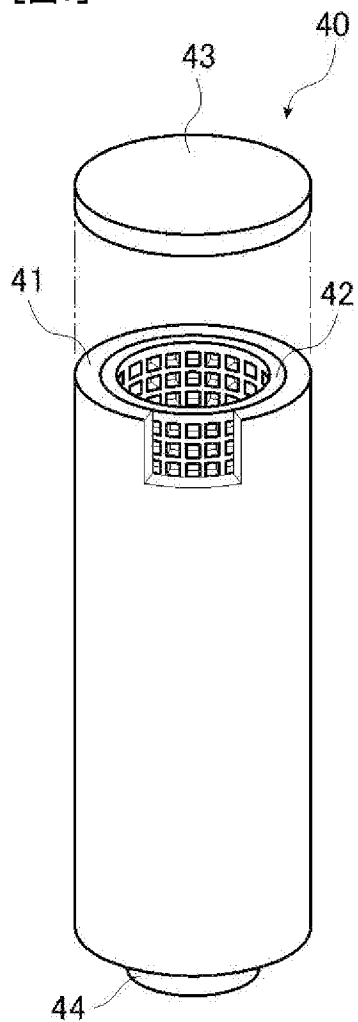
[図1]



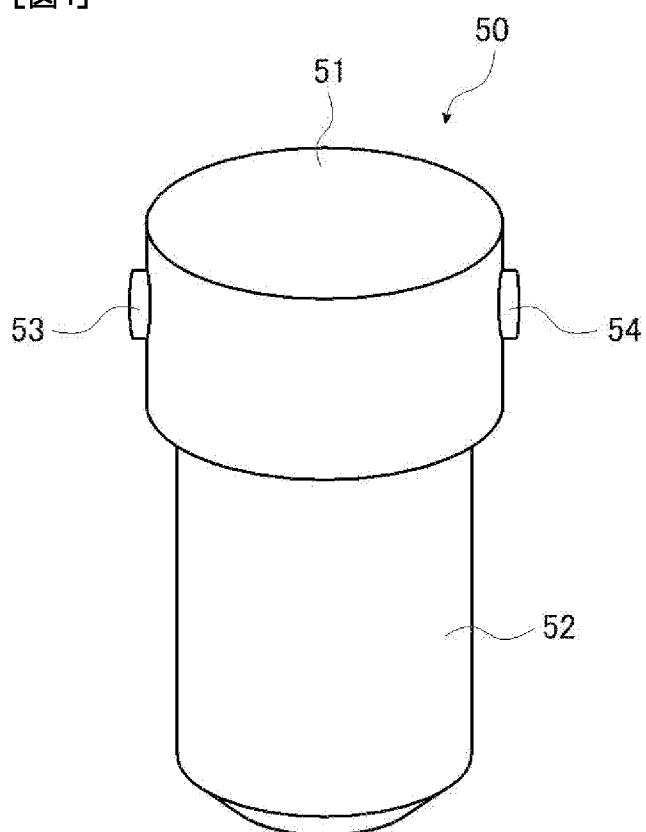
[図2]



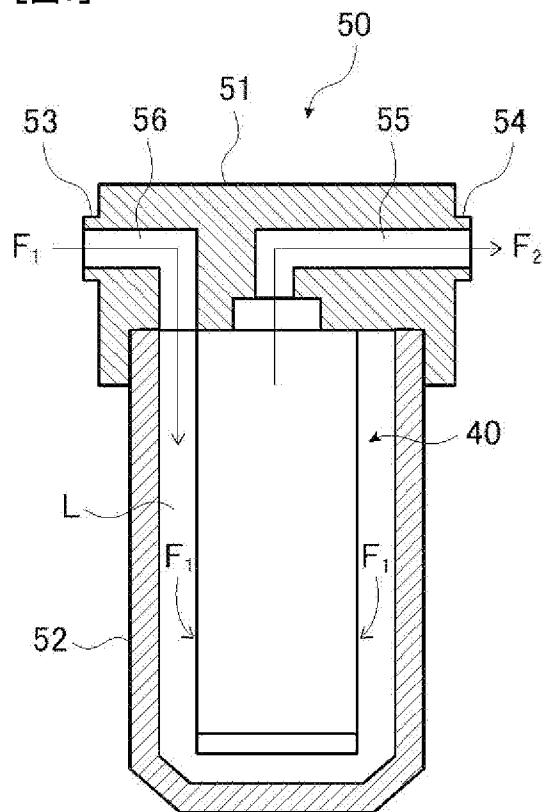
[図3]



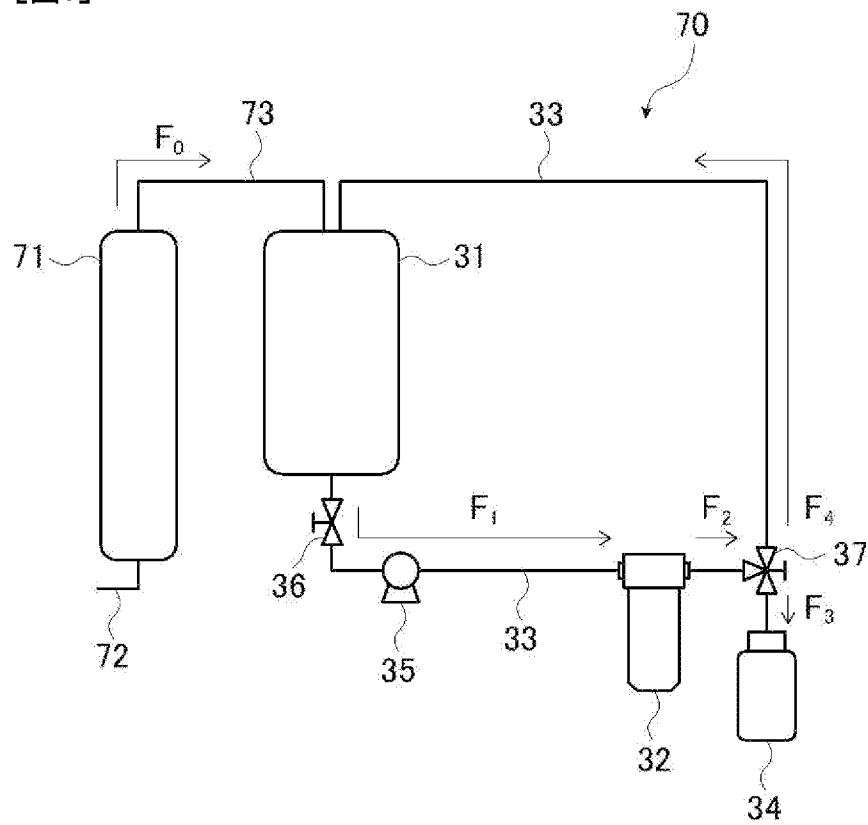
[図4]



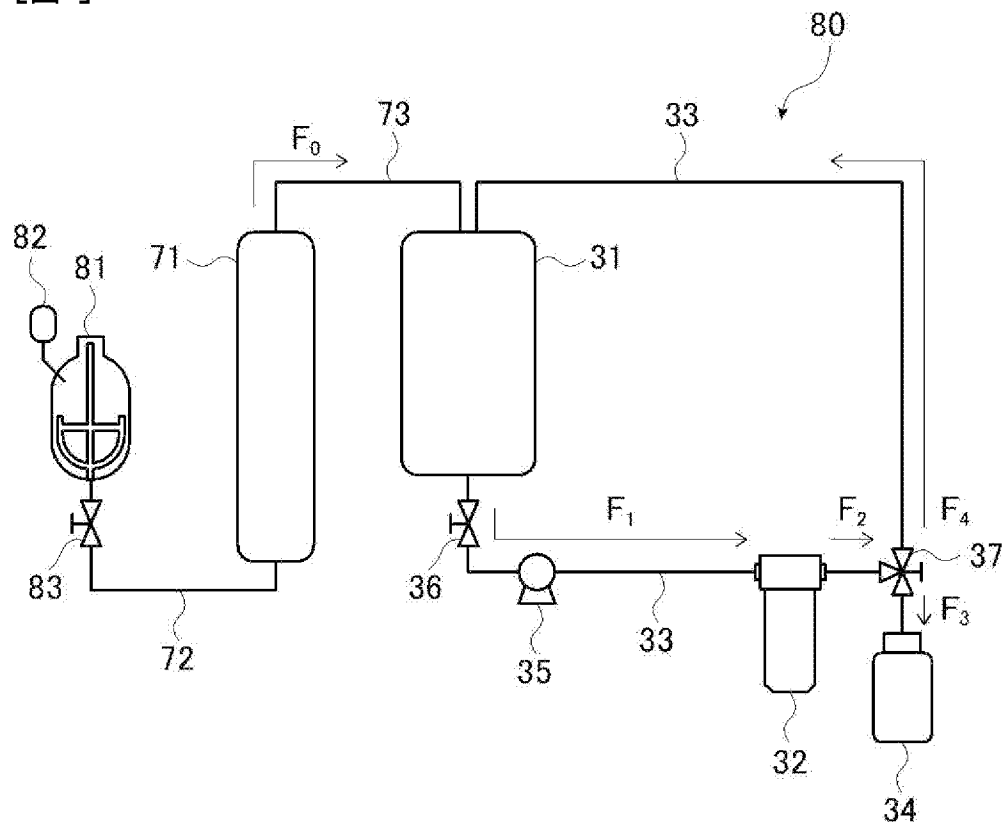
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25F3/24(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, B65D85/84(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, G03F7/16(2006.01)i, G03F7/32(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)

Int.Cl. C25F3/24, B65D25/14, B65D85/84, C11D7/50, G03F7/16, G03F7/32

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2018/061485 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 April 2018, paragraphs [0137], [0161], [0175], [0176], [0179] & TW 201840842 A	1-25
A	JP 2007-071580 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION) 22 March 2007, paragraphs [0007], [0017] (Family: none)	1-25
A	JP 2010-018779 A (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) 28 January 2010, paragraph [0040] (Family: none)	1-25

☐ 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
06.08.2019

Date of mailing of the international search report
20.08.2019

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. C25F3/24(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, B65D85/84(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i,
G03F7/16(2006.01)i, G03F7/32(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. C25F3/24, B65D25/14, B65D85/84, C11D7/50, G03F7/16, G03F7/32

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	WO 2018/061485 A1 (富士フイルム株式会社) 2018.04.05, 段落0137, 0161, 0175-0176, 0179 & TW 201840842 A	1-25
A	JP 2007-071580 A (横河電機株式会社) 2007.03.22, 段落0007, 0017 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2010-018779 A (株式会社リケン) 2010.01.28, 段落0040 (ファミリーなし)	1-25

❏ 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

06.08.2019

国際調査報告の発送日

20.08.2019

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)

祢屋 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3635