202441326

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202441326 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：113100343 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 01 月 04 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/32 (2006.01)* *H01L21/027 (2006.01)*

C11D7/26 (2006.01)

(30)優先權：2023/01/10 日本 2023-001728

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大津暁彦 OHTSU, AKIHIKO (JP) ；上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP) ；西塔亮 SAITO, RYO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

處理液、處理液收容體

(57)摘要

本發明的課題在於，提供一種處理液、收容上述處理液的處理液收容體、以及使用上述處理液的圖案形成方法及電子器件之製造方法，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。本發明之處理液係含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸的處理液，其中，丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於處理液的總質量為 60 質量%以上，水的含量相對於處理液的總質量為 1 ～ 100 質量 ppm，有機酸的含量相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 40.00 質量%，有機酸的含量與水的含量之質量比為 100 ～ 100000。

【發明摘要】

【中文發明名稱】處理液、處理液收容體

【英文發明名稱】PROCESSING SOLUTION, PROCESSING SOLUTION CONTAINER

【中文】本發明的課題在於，提供一種處理液、收容上述處理液的處理液收容體、以及使用上述處理液的圖案形成方法及電子器件之製造方法，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。本發明之處理液係含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸的處理液，其中，丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於處理液的總質量為60質量%以上，水的含量相對於處理液的總質量為1～100質量ppm，有機酸的含量相對於處理液的總質量為1.00質量%以上且小於40.00質量%，有機酸的含量與水的含量之質量比為100～100000。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】處理液、處理液收容體

【英文發明名稱】PROCESSING SOLUTION, PROCESSING SOLUTION CONTAINER

【技術領域】

【0001】 本發明涉及處理液及處理液收容體。

【先前技術】

【0002】 以往，在 IC（Integrated Circuit、積體電路）及 LSI（Large Scale Integrated circuit、大規模積體電路）等半導體器件的製程中，藉由使用了光阻組成物（photoresist composition）的微影技術來進行微細加工。近年來，隨著積體電路之高積體化，要求形成次微米區域及四分之一微米區域的超微細圖案。伴隨於此，發現曝光波長亦有諸如從 g 線到 i 線、進而到 KrF 準分子雷射光之短波長化傾向。再者，目前，除了準分子雷射光之外，亦正在開發使用電子束、X 射線、或 EUV 光（Extreme Ultra Violet、極紫外線）的微影技術。

在此等微影技術中，在藉由感光化射線或感放射線性組成物（亦稱為「光阻組成物」。）形成膜（光阻膜）之後，進行將所得膜曝光並使用顯影液顯影的處理、及使用沖洗液清洗顯影後的膜的處理。

【0003】 作為在如上所述之微影技術中所使用的顯影液，例如，在專利文獻 1 中揭示有如下的顯影劑組成物：其包含至少 55 體積%之漢森溶解度參數 δH+δP 值為約 16（J/cm^3）$^{1/2}$ 以下的溶媒，並且包含至少 0.25～45 體積%之漢森溶解度參數 δH+δP 值為約 16（J/cm^3）$^{1/2}$ 的溶媒，用於有機金屬圖案層之顯影處理。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特表 2022-526031 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等在對專利文獻 1 中所揭示的顯影劑組成物進行研究時發現，在將其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，對所得圖案缺陷的產生之抑制（以下，亦簡稱為「圖案缺陷抑制性」。）、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度中的至少一者發生劣化，尚有改善的餘地。

此外，所謂對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化，係意指設將處理液在高溫（85℃等）下保管一定時間（例如，1 小時等）、並進一步將處理液在低溫（例如，5℃等）下保管一定時間（例如，1 小時等）的步驟為 1 個循環，在重複進行上述循環的同時使用升溫降溫保管了一定時間（例如，一個月等）的處理液時，對升溫降溫保管前與升溫降溫保管後進行比較而得的對源自處理液的缺陷的抑制性及圖案解析度發生劣化之現象，較佳為上述現象受到了抑制。

【0006】 鑒於此，本發明的課題在於，提供一種處理液，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。

又，本發明的課題亦在於，提供一種收容上述處理液的處理液收容體。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為解決上述課題進行了銳意研究，結果發現藉由以

下構成能夠解決課題。

【0008】 〔1〕

一種處理液，其含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸，其中，

上述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於上述處理液的總質量為60質量%以上，

上述水的含量相對於上述處理液的總質量為1～100質量ppm，

上述有機酸的含量相對於上述處理液的總質量為1.00質量%以上且小於40.00質量%，

上述有機酸的含量與上述水的含量之質量比為100～100000。

〔2〕

如〔1〕所述之處理液，其中，上述有機酸的含量與上述水的含量之質量比為1000～10000。

〔3〕

如〔1〕或〔2〕所述之處理液，其中，

上述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於上述處理液的總質量為80質量%以上，

上述有機酸的含量相對於上述處理液的總質量為1.00質量%以上且小於20.00質量%。

〔4〕

如〔1〕至〔3〕中任一項所述之處理液，其中，上述有機酸含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

〔5〕

如〔1〕至〔4〕中任一項所述之處理液，其還含有硼原子，

上述硼原子的含量相對於上述處理液的總質量為0.001～100質量ppt。

〔6〕

如〔1〕至〔5〕中任一項所述之處理液，其還含有 Pb 原子，

上述 Pb 原子的含量相對於上述處理液的總質量為 0.001～10 質量 ppt。

〔7〕

如〔1〕至〔6〕中任一項所述之處理液，其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

〔8〕

一種處理液收容體，其具備容器及收容在上述容器中的如〔1〕至〔7〕中任一項所述之處理液。

〔9〕

如〔8〕所述之處理液收容體，其中，上述容器之與上述處理液接觸的接液部由非金屬材料或不鏽鋼形成。

〔10〕

如〔9〕所述之處理液收容體，其中，上述非金屬材料係選自由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂所組成之群組中的至少一種。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，能夠提供一種處理液，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。

又，本發明能夠提供一種收容上述處理液的處理液收容體。

【實施方式】

【0010】　以下，對本發明進行詳述。

以下所記載的對構成要件之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限於此等實施態樣。

【0011】　在本說明書中，使用“～”表示的數值範圍係意指包含將“～”的前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

【0012】　本說明書中之所謂「光化射線」或「放射線」，意指例如水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的「光」意指光化射線或放射線。

本說明書中之所謂「曝光」，除非另有說明，則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線、X 射線及 EUV 光等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束所為之描繪。

【0013】　取代基除非另有說明，則較佳為一價的取代基。

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中之 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0014】　在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成金屬光阻膜之成分，不包含溶媒（例如，有機溶媒及水等）。又，若為形成金屬光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

在本說明書中，當存在兩種以上某種成分時，該成分的「含量」係意指此等兩種以上成分之合計含量。

在本說明書中，「ppm」係意指「parts-per-million（10^{-6}）」，「ppb」係意指「parts-per-billion（10^{-9}）」，「ppt」係意指「parts-per-trillion（10^{-12}）」。

【0015】 以下，依序對本發明之處理液、處理液收容體、圖案形成方法、及電子器件之製造方法進行說明。

【0016】 [處理液]

以下，對本發明之處理液進行詳述。

本發明之處理液係含有丙二醇單甲醚乙酸酯（以下，亦稱為「PGMEA」。）、水、及有機酸的處理液，其中，PGMEA 的含量相對於處理液的總質量為 60 質量%以上，水的含量相對於處理液的總質量為 1～100 質量 ppm，有機酸的含量相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 40.00 質量%，有機酸的含量與水的含量之質量比（以下，亦稱為「特定質量比」。）為 100～100000。

【0017】 具有上述構成之處理液能夠解決本發明的課題的原因並不一定明瞭，但本發明人等推測如下。

此外，並非藉由下述推測，限制可獲得效果之機制。換言之，藉由下述以外的機制可獲得效果的情況，亦包含在本發明的範圍內。

處理液透過以規定含量含有具有對未曝光部的金屬光阻之溶解能力之有機溶媒即 PGMEA 及促進未曝光部的金屬光阻的溶解之有機酸，顯示出優異的圖案解析度。再者，透過控制水的含量，可適當地調節處理液的物性，抑制產生圖案缺陷。由此推測，處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，可得到期望的效果。

以下，將圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度中的至少一者更優異之情況亦稱為「本發明之效果更優異」。

【0018】 〔PGMEA〕

處理液含有 PGMEA。

PGMEA 的含量相對於處理液的總質量為 60 質量%以上，從圖案解析度更優異之觀點而言，較佳為 65 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步較佳為 80 質量%以上。上限相對於處理液的總質量較佳為小於 99 質量%，更佳為 95 質量%以下。

PGMEA 的含量相對於處理液的總質量小於 60 質量%時，處理液對金屬光阻膜的溶解能力降低，圖案解析度降低，就此點而言並不期望。

【0019】 〔水〕

處理液含有水。

從圖案缺陷抑制性更優異之觀點而言，水的含量的下限相對於處理液的總質量為 1 質量 ppm 以上，較佳為 3 質量 ppm 以上，更佳為 5 質量 ppm 以上。

透過水的含量在上述範圍內，圖案缺陷抑制性提高，其原因尚未確定，但推測係由於處理液的電導率增加，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

從圖案缺陷抑制性更優異、升溫降溫保管後的缺陷抑制性及可進一步抑制圖案解析度之劣化之觀點而言，水的含量的上限相對於處理液的總質量為 100 質量 ppm 以下，較佳為 80 質量 ppm 以下，更佳為 50 質量 ppm 以下。

透過水的含量在上述範圍內，可抑制由水引起的缺陷（例如，水印缺陷）及升溫降溫保管期間處理液成分的意外反應。

透過水的含量在上述範圍內，圖案缺陷抑制性提高，其原因尚未確定，但推測係由於處理液的電導率增加，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞

之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

透過水的含量在上述範圍內，可抑制由水引起的缺陷（例如，水印缺陷）及升溫降溫保管期間處理液成分的意外反應。

【0020】 水的含量可使用以卡爾費休（Karl Fischer）水分測定法為測定原理之裝置來測定。作為上述裝置，例如，可使用卡爾費休水分計（製品名「MKC-710M」，京都電子工業公司製，卡爾費休電量滴定式）。

【0021】 作為水，例如，可舉出蒸餾水、離子交換水、純水、及超純水，較佳為超純水。

【0022】 水可以為有意添加的水、不可避免地包含在處理液的原料中的水、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的水中的任一者。

【0023】 水的含量的調整方法並無特別限定，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去水的方法、添加水的方法、以及此等的組合。

作為水的除去方法，可使用公知的脫水方法，例如，可舉出使用水吸附劑的脫水、蒸餾、及使用脫水膜的脫水。

作為上述水吸附劑，例如，可舉出沸石（分子篩等）、硫酸鈉、硫酸鎂、矽膠、氯化鈣、無水氯化鋅、發煙硫酸、及鈉鈣石灰（soda-lime）等。

作為使用脫水膜的脫水方法，可舉出藉由滲透氣化（PV）或蒸氣滲透（VP）進行的膜脫水。作為上述脫水膜，例如，可使用由聚醯亞胺系、纖維素系、及聚乙烯醇系等高分子系、以及沸石等無機系的材料而成的膜。

【0024】 〔有機酸〕

處理液含有有機酸。

有機酸可以在處理液中解離，亦可以形成鹽。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上，從圖案解析

度更優異之觀點而言，較佳為 3.00 質量%以上，更佳為 5.00 質量%以上。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為小於 40.00 質量%，從圖案解析度更優異之觀點而言，較佳為小於 30.00 質量%，更佳為小於 20.00 質量%。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為小於 1.00 質量%或 40.00 質量%以上時，處理液對金屬光阻的溶解能力降低，圖案解析度惡化，就此點而言並不期望。

從圖案解析度更優異之觀點而言，丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於處理液的總質量為 80 質量%以上，有機酸的含量較佳為，相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 20.00 質量%。

從圖案解析度更優異之觀點而言，有機酸的含量與 PGMEA 的含量之質量比（有機酸的含量/PGMEA 的含量）較佳為 0.03～0.5，更佳為 0.03～0.2。

【0025】 作為有機酸，例如，可舉出脂肪族羧酸系有機酸及芳香族羧酸系有機酸等羧酸系有機酸、以及膦酸系有機酸，較佳為羧酸系有機酸，更佳為單羧酸。

【0026】 羧酸系有機酸係具有一個或兩個以上的羧基之化合物。

除了羧基之外，羧酸系有機酸亦可以進一步具有羥基。

羧酸系有機酸所具有的羧基數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1。

【0027】 作為脂肪族羧酸系有機酸，例如，可舉出乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、乙醇酸、乳酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、馬來酸、蘋果酸、檸檬酸、酒石酸、及葡萄糖酸。

作為芳香族羧酸系有機酸，例如，可舉出鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、偏苯三甲酸、苯六甲酸、及桂皮酸。

【0028】 作為膦酸系有機酸，例如，可舉出國際公開第 2018/020878 號之段落[0026]～[0036]中記載的化合物及國際公開第 2018/030006 號之段落[0031]～[0046]中記載的化合物，其等內容併入本說明書中。

【0029】 有機酸的熔點較佳為 20℃以下，更佳為 18℃以下，進一步較佳為 16℃以下。下限較佳為-20℃以上。

【0030】 有機酸較佳為含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

【0031】 可以單獨使用一種有機酸或兩種以上。

【0032】 〔特定質量比〕

處理液的特定質量比（有機酸的含量/水的含量）為 100～100000，較佳為 500～50000，更佳為 1000～10000。

【0033】 〔丙二醇單甲醚〕

處理液可以含有丙二醇單甲醚（以下，亦稱為「PGME」。）。

PGME 的含量較佳為相對於處理液的總質量為 0.0001 質量%以上，從圖案缺陷抑制性更優異且能夠更好地抑制升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化之觀點而言，較佳為 0.0005 質量%以上，更佳為 0.001 質量%以上。

PGMEA 的含量較佳為相對於處理液的總質量為 0.1 質量%以下，從圖案缺陷抑制性更優異且能夠更好地抑制升溫降溫保管後的缺陷抑制性之劣化之觀點而言，較佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.02 質量%以下。

【0034】 處理液中的 PGMEA、水、及有機酸的合計含量相對於處理液的總質量較佳為 95 質量%以上，更佳為 99 質量%以上，進一步較佳為 99.9 質量%以上，特佳為 99.99 質量%以上。上限可舉出為 100 質量%以下，多為小於 100 質量%。

處理液中的 PGMEA、水、有機酸、及 PGME 的合計含量相對於處理

液的總質量較佳為 95 質量%以上，更佳為 99 質量%以上，進一步較佳為 99.9 質量%以上，特佳為 99.99 質量%以上。上限可舉出為 100 質量%以下，多為小於 100 質量%。

【0035】 〔硼原子〕

處理液可以含有硼原子。

從能夠減少源自鹼金屬及鹼土類金屬的缺陷之觀點而言，處理液較佳為含有硼原子。

處理液中的上述硼原子在處理液中的形式並無特別限制，例如，可舉出無機硼化合物及有機硼化合物等含硼化合物以及單體硼。又，硼原子亦可以在處理液中作為離子而存在。

作為上述無機硼化合物，例如，可舉出硼酸（H_3BO_3）、硼酸鹽、及金屬硼化物。

其中，上述硼原子多為硼酸或硼酸鹽的形式。作為硼酸鹽，例如，可舉出鈉鹽及鉀鹽等鹼金屬鹽、以及鈣鹽及鎂鹽等鹼土類金屬鹽。

【0036】 硼原子可以為有意添加的硼原子、不可避免地包含在處理液的原料中的硼原子、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的硼原子中的任一者。

硼原子的含量的調整方法並無特別限制，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去硼原子的方法、添加含有硼原子的成分（硼原子源）的方法、以及此等的組合。

此外，從上述處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去硼原子，例如，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去含硼化合物、單體硼、及含硼原子的離子等。

其中，從簡便控制組成之觀點而言，較佳為向除去了硼原子的原料的混

合物中添加硼原子源之方法。

硼原子的除去方法可以根據處理液及/或用於處理液的製備的原料中的硼原子的形式適當地選擇公知的方法即可，例如，可舉出後述的離子除去處理及過濾處理等純化處理，較佳為陰離子交換處理。

作為上述硼原子源並無特別限制，例如，可使用單體硼及上述含硼化合物，較佳為單體硼、硼酸、或硼酸鹽。

【0037】 硼原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001～100 質量 ppt，從可減少源自鹼金屬及鹼土類金屬的缺陷之觀點而言，更佳為 0.002～85 質量 ppt，進一步較佳為 0.01～75 質量 ppt，特佳為 0.05～50 質量 ppt。

【0038】 硼原子的含量藉由 ICP-MS（感應耦合電漿質譜法）測定。

作為實施 ICP-MS 的裝置，例如，可使用 Agilent Technologies 公司製 Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry，半導體分析用，選項#200）、PerkinElmer 公司製 NexION350S、及 Agilent Technologies 公司製 Agilent 8800 等。

【0039】 在測定硼原子的含量時，可以在濃縮處理液之後進行測定。處理液的濃縮按照以下步驟進行。

作為濃縮時所使用的容器，使用聚四氟乙烯製的容器。

首先，將超純水添加入進行硼原子定量的處理液中。此外，預先測定超純水中的硼原子的含量。在此，根據水-硼系的電位-pH 圖，在例如硼原子為硼時，預想硼在超純水中以硼酸的形式存在。

接著，將添加有超純水的處理液加熱，使處理液中存在的硼轉化為硼酸之形式。對進行了上述加熱處理的處理液進行濃縮。

當對添加有超純水的處理液進行加熱時，於回流條件下在 100℃的溫度下加熱 1 小時。

又，進行濃縮時，在 160～180℃下除去處理液中所含的有機溶媒及水。

此外，在對超純水中的硼原子的含量進行測定時，可以在將超純水濃縮後進行。超純水的濃縮方法可參考上述處理液的濃縮方法。

此外，在上述濃縮過程中，對於使濃縮倍率變化為 10～1000 倍的藥液，計算出藥液中硼原子的含量，若在濃縮倍率與硼原子的含量值之間觀察到正相關（正的一次相關），則可確認能夠用上述方法對藥液中所含的硼原子的含量進行定量。

【0040】 〔特定金屬原子〕

處理液可以含有選自由 Pb（鉛）、Fe（鐵）、Cr（鉻）、Ni（鎳）、及 Sn（錫）所組成之群組中的至少一種金屬原子（以下，亦稱為「特定金屬原子」。）。

特定金屬原子較佳為含有 Pb 原子。

從可抑制將處理液塗佈至基板時發生的源自塗佈液的缺陷的產生（以下，亦簡稱為「對源自處理液的缺陷的抑制性更優異」。）之觀點而言，處理液較佳為含有特定金屬原子。

上述特定金屬原子在處理液中的形式並無特別限定，可以作為金屬粒子含有，亦可以作為金屬離子含有。

上述金屬粒子可以為由特定金屬原子構成的單體、特定金屬原子與其他金屬原子的合金、及特定金屬原子與有機物締合而成的形式中的任一者。上述金屬離子可以形成鹽及/或錯合物。

【0041】 特定金屬原子可以為有意添加的特定金屬原子、不可避免地包含在處理液的原料中的特定金屬原子、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的特定金屬原子中的任一者。

特定金屬原子的含量的調整方法並無特別限定，可舉出從處理液及/或

用於處理液的製備的原料中除去特定金屬原子的方法、添加含有特定金屬原子的成分（特定金屬原子源）的方法、以及此等的組合。

此外，從上述處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去特定金屬原子，例如，可舉出從原料中除去金屬粒子及金屬離子等。

其中，從簡便控制組成之觀點而言，較佳為向除去了特定金屬原子的原料的混合物中添加特定金屬原子源之方法。

特定金屬原子的除去方法可以根據處理液及/或用於處理液的製備的原料中的特定金屬原子的形式適當地選擇公知的方法即可，例如，可舉出後述的離子除去處理及過濾處理等純化處理。特定金屬原子為金屬粒子之形式時，較佳為過濾處理，特定金屬原子為金屬離子之形式時，較佳為離子除去處理。

作為上述特定金屬原子源並無特別限制，例如，可舉出金屬奈米粒子等金屬粒子、金屬氧化物粒子、以及金屬鹽（金屬鹵化物等）及有機金屬錯合物等含有金屬離子的化合物，較佳為金屬奈米粒子。

【0042】 處理液可以單獨含有一種特定金屬原子，亦可以含有兩種以上特定金屬原子。

從對源自處理液的缺陷的抑制性更優異之觀點而言，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001 質量 ppt 以上，更佳為 0.005 質量 ppt 以上，進一步較佳為 0.01 質量 ppt 以上，特佳為 0.05 質量 ppt 以上。

透過特定金屬原子的含量在上述範圍內，對源自處理液的缺陷的抑制性更優異，其原因尚未確定，但推測，透過特定金屬原子對藉由摩擦帶電等產生的電荷作為載體來發揮功能，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

從對源自處理液的缺陷的抑制性更優異之觀點而言，特定金屬原子的

含量相對於處理液的總質量較佳為 200 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 7.5 質量 ppt 以下，特佳為 5 質量 ppt 以下。

其中，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001～7.5 質量 ppt，更佳為 0.05～7.5 質量 ppt，進一步較佳為 0.01～5.0 質量 ppt。

透過特定金屬原子的含量在上述範圍內，能夠抑制源自特定金屬原子的奈米粒子缺陷的產生。

【0043】 特定金屬原子的種類及含量可藉由 ICP-MS 來測定。作為可用於 ICP-MS 的裝置，如上所述。

又，在進行特定金屬粒子的種類及含量的測定時，可以在濃縮處理液後進行測定。處理液的濃縮可與上述在測定硼原子的含量時的濃縮步驟同樣實施。

【0044】 〔其他成分〕

處理液亦可以含有上述以外的其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出界面活性劑。

作為界面活性劑，可使用公知的界面活性劑，例如，可舉出非離子性界面活性劑及氟系界面活性劑。

作為上述界面活性劑，例如，可使用國際公開第 2022/044893 號之段落[0126]中所例示的化合物。

【0045】 〔處理液的物性〕

＜特定金屬原子以外的金屬原子＞

處理液中除上述特定金屬原子之外的金屬原子（例如，Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、及 Ag）的含量均較佳為 1000 質量 ppt 以下，更佳為 500 質量 ppt 以下。設想到在最先端的半導體元件的製造中，需要更高純度的藥液，因此進一步較佳為除上述特定金屬原子之外的金屬原子的含量低於 500

質量 ppt，特佳為 150 重量 ppt 以下，最佳為小於 100 重量 ppt。作為下限，較佳為 0。

【0046】 作為減少特定金屬原子以外的金屬原子的方法，例如，可舉出後述的過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理等純化處理。

又，作為收容原材料或所製造的處理液的容器，亦可舉出使用金屬成分之溶出少的容器之方法、在配管內壁設置氟樹脂內襯以防止製造處理液時金屬成分從配管等中溶出。

【0047】 ＜粗大粒子＞

處理液可以含有粗大粒子，但較佳為其含量低。

粗大粒子係意指將粒子的形狀視為球體時的直徑（粒徑）為 1μm 以上的粒子。

處理液中所含的粗大粒子係原料中作為雜質所含的塵埃、有機固形物、及無機固形物等粒子、以及在製備處理液時作為污染物帶入的塵埃、有機固形物、及無機固形物等粒子，其中，在處理液中不溶解而最終作為粒子存在者相當於此。

【0048】 作為處理液中的粗大粒子的含量，粒徑 1μm 以上的粒子的含量較佳為每 1mL 處理液為 100 個以下，更佳為 50 個以下。作為下限，較佳為 0 個。

處理液中存在的粗大粒子的含量可利用以雷射為光源的光散射式液中粒子測定方式的市售的測定裝置以液相測定。

作為粗大粒子的除去方法，例如，可舉出後述的過濾處理等純化處理。

【0049】 〔用途〕

上述處理液適合用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

作為其他用途，例如，可舉出邊珠去除劑（edge bead remover）等金屬

光阻清洗液、過濾清洗液、配管清洗液及槽清洗液。

【0050】 為了避免使用金屬光阻組成物所形成的圖案的溶解，較佳使用金屬光阻膜之溶解性低於顯影液的處理液作為沖洗液。在此，顯影液或沖洗液所具有之所謂「金屬光阻膜之溶解性」，係表示金屬光阻膜在顯影液或沖洗液中溶解的容易程度之指標。例如，在向金屬光阻膜供給相同量的兩種處理液時，兩種處理液中每單位時間的金屬光阻膜的溶解量（體積減少量）少的處理液，係金屬光阻膜之溶解性相對較低的處理液。

【0051】 一般而言，顯影液具有曝光部的金屬光阻膜不溶解程度之溶解性，但當使用溶解性高於此等顯影液的沖洗液時，擔心曝光部的金屬光阻膜會溶解而導致圖案形狀倒塌。又，在曝光部的金屬光阻膜存在的一些區域中，與曝光部的光阻膜中的其他區域相比，聚合反應有時難以進行，該區域可能會變為容易溶解於有機溶媒的狀態。在上述情況下，當金屬光阻膜之溶解性在沖洗液與顯影液中相同時，亦擔心該區域會稍微溶解而導致圖案形狀倒塌。因此推測，透過使用金屬光阻膜之溶解性低於顯影液的處理液作為沖洗液，能夠抑制圖案倒塌。

【0052】 當在將本發明的處理液用作顯影液之後進一步用沖洗液進行清洗時，作為上述沖洗液，只要係金屬光阻膜之溶解性低於顯影液之處理液或沖洗液，則並無特別限制。

沖洗液可以為兩種以上有機溶媒之混合液。

當顯影液為本發明之處理液時，作為沖洗液，例如，可舉出 2-庚酮、甲基異丁基甲醇（MIBC）、PGMEA、PGME（丙二醇單甲醚）、PGMEA 與 PGME 的混合液、及 nBA（乙酸正丁酯）。

上述沖洗液可以藉由後述之、處理液中所含的各種成分的純化方法來進行純化。

【0053】 〔製造方法〕

上述處理液可藉由公知的方法來製造。例如，可藉由將上述各成分混合至規定濃度來製造。將各成分進行混合的順序並無特別限制。

為了除去多餘的成分及/或雜質，可以對處理液的原料及/或其混合物實施純化處理。其中，作為 PGMEA、水、及有機酸，較佳為分別使用對含有各成分的被純化物實施了純化處理而得者來製造處理液。又，較佳為在製造上述含有規定量的硼原子或特定金屬原子的處理液時，在如上所述對含有各成分（PGMEA、水、及有機酸）的被純化物實施純化處理，並減少硼原子及特定金屬原子等雜質後，向將所得原料混合而得的混合液中供給規定量的硼原子及/或特定金屬原子，製造含有規定成分的處理液。此外，藉由對如上所使用的含有各成分（PGMEA、水、及有機酸）的被純化物實施純化處理，亦可減少硼原子及特定金屬原子以外的雜質。

【0054】 上述被純化物可以藉由購買等來獲得，亦可以透過使前驅體反應來合成。

被純化物較佳為雜質的含量低。作為此等被純化物的市售品，例如，可舉出被稱為「高純度等級品」的市售品。

可透過使前驅體反應來合成被純化物的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出在觸媒的存在下，使一種或複數種原料反應以獲得作為反應產物的 PGME 或 PGMEA 之方法。

作為含有 PGME 的被純化物的合成方法，例如，可使用日本特表 2011-509998 號公報中記載之方法。

作為含有 PGMEA 的被純化物的合成方法，可舉出以 PGME 及乙酸為原料，使其在酸觸媒下反應之方法。具體而言，可使用日本特開昭 59-176232 號公報及日本特表 2001-521918 號公報中記載之方法。

當反覆實施後述的離子除去處理時，PGMEA 可能引起分解反應，因此，用於合成含有 PGMEA 的被純化物的原料（具體而言，PGME）較佳為使用預先實施了離子除去處理的原料。

【0055】 作為被純化物的純化方法，可使用公知的方法，例如，可舉出過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理。

被純化物的純化方法可以透過將選自由過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理所組成之群組中的處理複數組合來實施。例如，可以在實施蒸餾被純化物的一次純化後，實施使所得被純化物通過離子交換樹脂及/或過濾器的二次純化。又，亦可以在實施使被純化物通過離子交換樹脂及/或過濾器的一次純化後，實施蒸餾所得被純化物的二次純化。

又，各純化處理可以實施複數次。

【0056】 ＜過濾處理＞

過濾處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。其中，較佳為使用過濾器過濾被純化物的過濾。藉由過濾處理除去的成分並無特別限定，例如，可舉出金屬粒子及粗大粒子。

【0057】 作為用於過濾的過濾器並無特別限制，可使用公知的過濾器。

作為上述過濾材質，例如，可舉出 PTFE（聚四氟乙烯）及 PFA（全氟烷氧基烷烴）等氟樹脂、6-尼龍及 6,6-尼龍等聚醯胺系樹脂、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴樹脂（包括高密度、超高分子量）、矽藻土、以及玻璃等。其中，較佳為 PTFE、聚醯胺系樹脂、UPE（超高密度聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯）、及 HDPP（超高密度聚丙烯）。藉由使用由此等素材形成的過濾器，可更有效地除去容易引起顆粒缺陷的極性高的異物及金屬雜質。

【0058】 過濾器的臨界表面張力較佳為 70～95mN/m，更佳為 75～85mN/m。作為臨界表面張力值，可使用製造商的標稱值。

藉由使用臨界表面張力在上述範圍內的過濾器，可更有效地除去容易引起顆粒缺陷的極性高的異物及金屬雜質。

【0059】 過濾器的孔徑較佳為 0.1nm～1.0μm，更佳為 0.5nm～0.1μm，進一步較佳為 1.0～50.0nm。藉由將過濾器的孔徑設定在上述範圍內，能夠抑制過濾堵塞，並且有效地除去被純化物中所含的微細異物。

【0060】 可以對過濾器實施表面處理。作為表面處理方法並無特別限制，可使用公知的方法。作為表面處理，例如，可舉出化學改質處理、電漿處理、疏水處理、塗佈、氣體處理、及燒結等，較佳為化學改質處理或電漿處理。

作為上述化學改質處理，較佳為導入離子交換基的處理。即，過濾器可以為離子交換過濾器。

作為上述離子交換基，可舉出磺酸基、羧基、及磷酸基等作為陽離子交換基，可舉出四級銨基等作為陰離子交換基。作為將離子交換基導入過濾器中的方法並無特別限制，例如，可舉出使含有離子交換基和聚合性基之化合物與過濾器中所含的聚合物反應、進行接枝化之方法。

【0061】 過濾亦可以為使被純化物通過選自由過濾器的材質、細孔徑、及細孔結構所組成之群組中的至少一種不同的兩種以上的過濾器的多級過濾處理。又，可以使被純化物複數次通過同一過濾器，亦可以使被純化物通過複數個相同種類的過濾器。

其中，較佳為使用組合複數個過濾器及返迴路徑的過濾裝置，複數次通過過濾器的循環過濾處理。

循環過濾處理中的循環次數並無特別限制，可以根據期望的純度及雜質適當選擇即可，但較佳為 2～100 次，更佳為 20～80 次，進一步較佳為 30～70 次。

作為過濾器的組合數並無特別限制，較佳為 1～10 個，更佳為 2～5 個。

組合不同的過濾器進行過濾時，較佳為先接液的過濾器的孔徑等於或大於後接液的過濾器的孔徑。孔徑可參考過濾器製造商的標稱值。

【0062】 作為市售過濾器，例如，可從日本 Pall 股份有限公司、Advantech 東洋股份有限公司、日本 Entegris 股份有限公司、或 Kitz Microfilter 股份有限公司等提供的各種過濾器中選擇。

【0063】 過濾時的溫度較佳為 25℃以下，更佳為 23℃以下，進一步較佳為 20℃以下。作為下限，較佳為 0℃以上，更佳為 5℃以上，進一步較佳為 10℃以上。藉由使過濾時的溫度在上述範圍內，可將溶解在處理液中的粒子性異物及雜質析出並有效地除去。

【0064】 ＜離子除去處理＞

離子除去處理係對被純化物實施離子交換、或螯合基所為之離子吸附的處理。藉由離子除去處理而被除去的成分並無特別限定，例如，可舉出酸及金屬離子。

【0065】 作為離子交換處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出使離子交換樹脂與被純化物接觸的方法，較佳為使被純化物通過填充有離子交換樹脂的填充部的方法。

在離子交換處理中，可以使被純化物複數次通過同一離子交換樹脂，亦可以使被純化物通過不同的離子交換樹脂。

【0066】 作為離子交換樹脂，可舉出陰離子交換樹脂及陽離子交換樹脂。

使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂兩者時，可以通過填充有包含該兩種樹脂的混合樹脂的填充部，亦可以通過填充有每種樹脂的複數個填充部。

【0067】 作為陰離子交換樹脂，可使用公知的陰離子交換樹脂，較佳為地使用凝膠型陰離子交換樹脂。

作為陰離子交換樹脂，例如，可舉出具有四級銨基的強鹼性陰離子交換樹脂及具有胺基的弱鹼性陰離子交換樹脂。

作為陰離子交換樹脂，可使用市售品，例如，可舉出 Amberlite IRA-400J、Amberlite IRA-410J、Amberlite IRA-900J、Amberlite IRA67、ORLITE DS-2、ORLITE DS-5、ORLITE DS-6（Organo 公司製）、Duolite A113LF、Duolite A116、Duolite A-375LF（住化 Chemtex 公司製）、及 DIAION SA12A、DIAION SA10A、DIAION SA10AOH、DIAION SA20A、DIAION WA10（三菱化學公司製）等。

作為陰離子交換樹脂，亦可使用日本特表 2009-155208 號公報中記載的陰離子交換樹脂。

【0068】 作為陽離子交換樹脂，可使用公知的陽離子交換樹脂，較佳為凝膠型陽離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，具體而言，可舉出磺酸型陽離子交換樹脂及羧酸型陽離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，可使用市售品，例如，可舉出 Amberlite IR-124、Amberlite IR-120B、Amberlite IR-200CT、ORLITE DS-1、ORLITE DS-4（以上由 Organo 公司製）、Duolite C20J、Duolite C20LF、Duolite C255LFH、Duolite C-433LF（以上由住化 Chemtex 公司製）、DIAION SK-110、DIAION SK1B 及 DIAION SK1BH（以上由三菱化學公司製）、Purolite S957 及 Purolite S985（以上由 Purolite 公司製）等。

【0069】 螯合基所為之離子吸附處理並無特別限定，可使用公知的方法。例如，可舉出使被純化物通過填充具有螯合基的螯合樹脂的填充部的方法。

在離子除去處理中，可以使被純化物複數次通過同一螯合樹脂，亦可以使被純化物通過不同的螯合樹脂。

【0070】 作為螯合樹脂，可舉出具有偕胺肟基、硫脲基、硫脲鎓基、亞胺基二乙酸、醯胺磷酸、亞膦酸、胺基磷酸、胺基羧酸、N-甲基葡糖胺、烷基胺基、吡啶環、環狀花青、酞菁環、及環狀醚等螯合基或螯合能力之樹脂。

【0071】 離子除去處理可以與上述過濾處理組合使用。例如，可以採用將填充有離子交換樹脂的管柱組裝到上述循環過濾裝置中、連續通過離子交換樹脂的填充部和過濾器的方法。

【0072】 ＜蒸餾處理＞

作為蒸餾處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出使用蒸餾塔的方法。藉由蒸餾製程而被除去的成分並無特別限定，例如，可舉出酸、有機化合物、及水。

【0073】 上述蒸餾塔的接液部並無特別限制，但較佳為由耐腐蝕材料形成。作為耐腐蝕材料，可舉出用作後述的處理液收容體的材料。

【0074】 在蒸餾處理中，可以使被純化物複數次通過同一蒸餾塔，亦可以使被純化物通過不同的蒸餾塔。

使被純化物通過不同的蒸餾塔時，例如，可舉出如下方法：在實施了使被純化物通過蒸餾塔而除去低沸點的酸等之粗蒸餾處理之後，實施使其通過與粗蒸餾處理不同的蒸餾塔而除去酸成分及其他有機化合物等之精餾處理。此時，作為粗蒸餾處理中的蒸餾塔，可舉出層板式蒸餾塔，作為精餾處理中的蒸餾塔，可使用包括層板式蒸餾塔及減壓層板式蒸餾塔中的至少任一種之蒸餾塔。

使用層板式蒸餾塔時，理論層數較佳為 50 層以上，更佳為 100 層以上。上限並無特別限制，但多為 200 層以下。

又，為了兼顧蒸餾時的熱穩定性和純化精度，可以使用減壓蒸餾。

【0075】 蒸餾處理可以與選自上述過濾處理及離子除去處理中的至少一

種組合使用。例如，可以採用在供上述過濾處理的純化裝置之一次側配置蒸餾塔，將蒸餾後的被純化物導入純化裝置的方法。

【0076】　＜其他純化處理＞

作為上述以外的純化處理，例如，可以實施脫水處理。

作為脫水處理，例如，可使用上述的水的除去方法。

【0077】　作為處理液的製造方法，較佳為藉由如下方法來製造處理液：準備分別含有 PGMEA、水、及有機酸的被純化物，對各被處理物實施純化處理，並將所得實施了各自的純化處理後的被純化物混合。

作為上述純化處理，較佳為至少包括上述蒸餾處理及過濾處理之純化處理。該情況下，蒸餾處理和過濾處理的順序並無特別限制，可以在實施了蒸餾處理後實施過濾處理，亦可以在實施了過濾處理後實施蒸餾處理。

作為過濾處理，較佳為使用選自由離子交換過濾器及含有聚醯胺系樹脂的過濾器(例如，尼龍過濾器)所組成之群組中的至少一片之第一過濾器、及選自由 PTFE 過濾器及 UPE 過濾器所組成之群組中的至少一片之第二過濾器。藉由第一過濾器，主要可除去離子性雜質等，藉由第二過濾器，主要可除去粒子（金屬粒子及有機微粒子等）等。

可以使用複數片第一過濾器及第二過濾器。特別地，作為第二過濾器，較佳為使用三片以上。

又，如上所述，作為過濾處理，可以進行循環過濾處理。循環過濾處理的次數如上所述，但較佳為 30 次以上。

作為蒸餾處理，較佳為使被純化物通過不同的蒸餾塔。

藉由實施如上所述的步驟，可減少處理液原料中所含的雜質，其結果，能夠製造雜質含量低的處理液。

【0078】　＜處置＞

處理液的處置、製造、純化處理、容器的開封、容器及裝置的清洗、處理液的收容、以及分析等較佳為皆在無塵室內進行。無塵室較佳為國際標準化機構規定的國際標準 ISO14644-1:2015 所定之潔淨度等級為 4 級以上的無塵室。具體而言，較佳為滿足 ISO 等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3、及 ISO 等級 4 中的任一等級，更佳為滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2，特佳為滿足 ISO 等級 1。

【0079】 從能夠長期穩定地維持性能之觀點而言，較佳為在 30℃以下進行處理液的處置、製造、純化、收容、及保管。作為下限，較佳為 5℃以上，更佳為 10℃以上。

【0080】 [處理液收容體]

處理液可以收容在容器中保管。

將容器與收容在上述容器中的處理液統稱為處理液收容體。

【0081】 為了防止保管期間溶液中的成分發生變化，可以將容器內置換為純度 99.99995 體積%以上的惰性氣體（氮氣及氬氣等）。作為惰性氣體，較佳為含水率低的氣體。在運輸及/或保管時，可以為常溫，但可以將溫度控制在-20℃至 20℃的範圍內，以防止變質。

【0082】 〔容器〕

作為收容處理液的容器，可使用公知的容器，較佳為面向半導體用途的容器內的潔淨度高且雜質的溶出少的容器。

作為容器，例如，可舉出「Clean Bottle」系列（Aicello 化學公司製）及「Pure Bottle」（Kodama 樹脂工業公司製）。又，從防止雜質混入（污染）原材料及處理液之觀點而言，亦較佳使用容器內壁為由 6 種樹脂構成的 6 層結構之多層容器，或由 7 種樹脂構成的 7 層結構之多層容器。

作為多層容器，例如，可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載的容

器，此等內容併入本說明書中。

【0083】 從防止污染之觀點而言，上述容器的與處理液接觸的接液部（例如，容器內壁、處理液注入口、及處理液排出口）較佳為由非金屬材料形成。

作為上述非金屬材料並無特別限制，可使用公知的材料。例如，可舉出聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂。其中，從防止污染之觀點而言，較佳為使用氟系樹脂。

【0084】 作為內壁為氟系樹脂的容器之具體例，例如，可舉出 Entegris 公司製 FluoroPurePFA 複合鼓等。又，亦可使用日本特表平 3-502677 號公報第 4 頁等、國際公開第 2004/016526 號小冊子第 3 頁等、及國際公開第 99/046309 號小冊子第 9 頁及 16 頁等中記載的容器。

此外，設定為非金屬材料的內壁時，較佳為抑制非金屬材料中的有機成分向溶液中的溶出。

【0085】 上述接液部亦可以由金屬材料形成。

作為上述金屬材料並無特別限制，但較佳為相對於金屬材料總質量，含有超過 25 質量%的鉻的金屬材料，例如，可舉出不鏽鋼及鎳鉻合金等，較佳為不鏽鋼。

【0086】 作為不鏽鋼並無特別限制，可使用公知的不鏽鋼。其中，較佳為含有 8 質量%以上的鎳的合金，更佳為含有 8 質量%以上的鎳的沃斯田鐵（austenite）系不鏽鋼。作為沃斯田鐵系不鏽鋼，例如，可舉出 SUS（Steel Use Stainless）304（Ni 含量 8 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS304L（Ni 含量 9 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS316（Ni 含量 10 質量%、Cr 含量 16 質量%）、及 SUS316L（Ni 含量 12 質量%、Cr 含量 16 質量%）等。

【0087】 作為鎳鉻合金並無特別限制，可使用公知的鎳鉻合金。作為鎳鉻合金，例如，可舉出哈氏合金（Hastelloy）（商品名，下同。）、蒙乃爾合金（Monel）（商品名，下同。）、及因科鎳合金（Inconel）（商品名，下同。）等。更具體而言，可舉出 Hastelloy C-276（Ni 含量 63 質量%、Cr 含量 16 質量%）、Hastelloy-C（Ni 含量 60 質量%、Cr 含量 17 質量%）、及 Hastelloy C-22（Ni 含量 61 質量%、Cr 含量 22 質量%）等。

又，視需要，除了上述合金之外，鎳鉻合金可以進一步含有矽、鎢、鉬、銅、及鈷等。

【0088】 上述金屬材質較佳為經電解研磨，更佳為經電解研磨的不鏽鋼。

作為上述電解研磨的方法，可使用公知的方法，例如，可使用日本特開 2015-227501 號公報之[0011]～[0014]、及日本特開 2008-264929 號公報之[0036]～[0042]中記載的方法。

【0089】 出於防止污染的目的，可以對上述金屬材料實施拋光研磨（buff polishing）。拋光研磨的方法並無特別限制，可使用公知的方法。用於拋光研磨的精加工的磨粒的尺寸並無特別限制，但從容易進一步減少金屬材料表面的凹凸之觀點而言，較佳為#400 以下。此外，較佳為在電解研磨前進行拋光研磨。

又，上述金屬材料可以為將透過改變磨粒的尺寸等粒度進行的複數階段的拋光研磨、酸清洗、及磁性流體研磨等中的一個或兩個以上進行組合處理而成者。

【0090】 容器較佳為在填充處理液之前對其內部進行清洗。作為用於清洗的液體，較佳為上述處理液或對上述處理液進行了稀釋後所得者。

【0091】 [圖案形成方法]

本發明之處理液例如可用於下述的圖案形成方法。

圖案形成方法具有：製程 1，使用含有金屬化合物的感光化射線性或感放射線性組成物（以下，亦稱為「金屬光阻組成物」。）在基板上形成金屬光阻膜，該金屬化合物（以下，亦稱為「特定金屬化合物」。）具有選自由金屬-碳鍵及金屬-氧鍵所組成之群組中的至少一個鍵；製程 2，對金屬光阻膜進行曝光；以及製程 3，透過使用顯影液對曝光後的金屬光阻膜實施顯影處理並除去未曝光部來獲得圖案。圖案形成方法可以在製程 3 之後進一步具有使用沖洗液清洗圖案之製程 4。

以下，對各製程進行詳述。

【0092】 〔製程１〕

製程 1 係使用金屬光阻組成物形成金屬光阻膜之製程。

作為使用金屬光阻組成物形成金屬光阻膜的方法，例如，可舉出將金屬光阻組成物塗佈在基板上的方法及在基板上蒸鍍金屬光阻成分的方法。此外，稍後將對金屬光阻組成物進行描述。

作為將金屬光阻組成物塗佈在基板上的方法，例如，可舉出使用旋轉器及塗佈機等裝置將金屬光阻組成物塗佈在用於製造積體電路等半導體器件的基板（例如，矽等）上的方法。

作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

【0093】 可以透過將塗佈有金屬光阻組成物的基板乾燥來形成金屬光阻膜。

作為乾燥方法，例如，可舉出加熱（PreBake）的方法。上述加熱可使用公知的曝光機及/或公知的顯影機所具備之裝置，亦可以使用熱板等。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 30～800 秒，進一步較佳為

40～600 秒。加熱可以實施兩次以上。

【0094】 從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，金屬光阻膜的膜厚較佳為 10～90nm，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。

【0095】 又，亦可以在基板與金屬光阻膜之間形成基底膜（例如，無機膜、有機膜及抗反射膜等）。基底膜可使用公知的有機材料或無機材料形成。

作為基底膜形成用組成物，例如，可舉出 AL412（Brewer Science 公司製）及 SHB 系列（例如，SHB-A940 等、信越化學工業公司製）。

基底膜的膜厚較佳為 10～90nm，更佳為 10～50nm，進一步較佳為 10～30nm。

【0096】 可以使用頂塗層組成物在金屬光阻膜之與基板相反側的表面上形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為，不與金屬光阻膜混合，並且能夠均勻地塗佈在金屬光阻膜之與基板相反側的表面上。

頂塗層組成物較佳為含有樹脂、添加劑及溶媒。

作為形成頂塗層的方法，例如，可舉出公知的頂塗層形成方法，具體而言，可舉出日本特開 2014-059543 號公報之[0072]～[0082]中記載的頂塗層形成方法。

【0097】 ＜金屬光阻組成物＞

金屬光阻組成物含有特定金屬化合物。

特定金屬化合物係具有選自由金屬-碳鍵（M-C）及金屬-氧鍵（M-O）所組成之群組中的至少一種鍵的金屬化合物。M 表示金屬原子。

金屬-碳鍵係指金屬原子與至少一個碳原子透過共價鍵、配位鍵、離子鍵、或範德華鍵（van der Waals bond）等鍵結的狀態。上述共價鍵可以為單鍵、雙鍵、及三鍵中之任一者。又，金屬-氧鍵係指特定金屬化合物中的至

少一個金屬原子與至少一個氧原子透過共價鍵、配位鍵、離子鍵、或範德華鍵等鍵結的狀態。上述共價鍵可以為單鍵及雙鍵中之任一者。

此外，當特定金屬化合物具有金屬-碳鍵時，該特定金屬化合物係所謂的有機金屬化合物。

特定金屬化合物所具有的選自上述群組的鍵的數量較佳為 2 以上，更佳為 3 以上。作為上限，較佳為 10 以下，更佳為 5 以下。

〔0098〕　作為構成特定金屬化合物的金屬原子，例如，可舉出週期表中第 3 族～第 16 族的金屬原子，較佳為錫、銻、鉍、鈦、鉿、釩、鎢、鉭、鈦、鈷、錳、鋯、或鈀，更佳為錫。

此外，在本說明書中，矽原子包含在金屬原子中。

〔0099〕　作為特定金屬化合物，可舉出下式（1）表示的化合物。

〔0100〕　〔化學式 1〕



（1）

〔0101〕　式（1）中，M 表示金屬原子。

作為 M，可舉出構成上述特定金屬化合物的金屬原子，較佳為錫、銻、鉍、鈦、鉿、釩、鎢、鉭、鈦、鈷、錳、鋯、或鈀，更佳為錫。

〔0102〕　式（1）中，R^1 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀、及環狀中的任一種。

上述烷基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～16，進一步較佳為 1～5。R^1 所表示的烷基為具有取代基之烷基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述烷基可以具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、氧基、

硝基、胺基、及芳香環基。作為上述芳香環基，較佳為苯基。作為具有苯基的烷基，較佳為苄基。

上述脂肪族不飽和烴基係基團中具有不飽和基的脂肪族烴基。作為不飽和基，例如，可舉出雙鍵及三鍵。

上述脂肪族不飽和烴基可以為直鏈狀、支鏈狀、及環狀中的任一種。

上述脂肪族不飽和烴基的碳數較佳為 2～30，更佳為 2～16，進一步較佳為 2～5。R^1 所表示的脂肪族不飽和烴基為具有取代基的脂肪族不飽和烴基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述脂肪族不飽和烴基，較佳為乙烯基或烯丙基。

作為上述脂肪族不飽和烴基可以具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、及芳香環基。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。

上述芳基的碳數較佳為 6～30，更佳為 6～12，進一步較佳為 6～8。R^1 所表示的芳基為具有取代基之芳基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述芳基，較佳為苯基或萘基。

作為上述芳基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、及芳香環基。

【0103】 式（1）中，R^2 表示-$OCOR^{r1}$ 或-OR^{r2}。R^{r1} 表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{r2} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

作為 R^2，較佳為-$OCOR^{r1}$。

R^{r1} 或 R^{r2} 所表示的、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪

族不飽和烴基及可以具有取代基的芳基，例如，分別可舉出上述 R^1 所表示的各基團。

[0104] 式（1）中，n1+m1 表示 M 所表示的金屬原子的價數。

n1+m1 根據 M 所表示的金屬原子的可獲取的價數適當選擇。

n1 較佳為 0～2 的整數，更佳為 1。

m1 較佳為 0～4 的整數，更佳為 3。

當存在複數個 R^1 時，R^1 彼此可以相同亦可以不同。當存在複數個 R^2 時，R^2 彼此可以相同亦可以不同。

[0105] 作為特定金屬化合物，可舉出由式（2）表示的化合物及其縮合物。

[0106] [化學式 2]



[0107] 式（2）中，R^3 表示可以具有取代基的烴基。

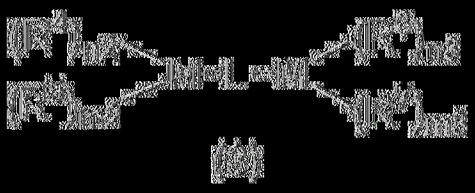
作為上述烴基，例如，可舉出可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、及可以具有取代基的芳基。上述烷基、上述脂肪族不飽和烴基、及上述芳基的較佳態樣與 R^1 所表示的各基團的較佳態樣相同。

存在複數個 R^3 時，R^3 彼此可以相同亦可以不同。

[0108] z 及 x 表示滿足式（2-1）的關係及式（2-2）的關係之數。

[0109] 作為特定金屬化合物，可舉出由式（3）表示的化合物。

[0110] [化學式 3]



[0111] 式（3）中，M表示金屬原子。

作為M，例如，可舉出式（1）中M所表示的金屬原子。

R^4及R^6分別獨立地表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。

作為R^4及R^6，例如，可舉出上述R^1所表示的基團。

R^5及R^7分別獨立地表示$-OCOR^{r3}$或$-OR^{r4}$。R^{r3}表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。R^{r4}表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。

作為R^{r3}及R^{r4}，例如，分別可舉出上述R^{r1}及R^{r2}所表示的基團。

作為R^5及R^7，例如，可舉出上述R^2所表示的基團。

存在複數個R^4時，R^4彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^5時，R^5彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^6時，R^6彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^7時，R^7彼此可以相同亦可以不同。

L表示單鍵或2價的連結基。

作為上述2價的連結基，例如，可舉出伸烷基及伸芳基。

n2+m2及n3+m3分別獨立地表示M所表示的金屬原子的價數-1。

[0112] 作為特定金屬化合物，亦可舉出式（4）表示的化合物、其水解產物及其該水解產物之縮合物。

[0113] [化學式4]



[0114] 式（4）中，R^8表示可以具有取代基的烴基。

作為上述烴基，例如，可舉出上述R^1所表示的基團。

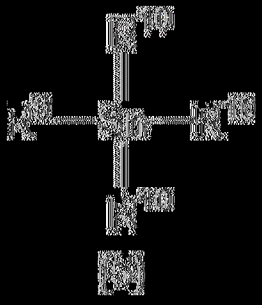
X表示水解性基。m表示1或2。

作為X，例如，可舉出NHR^{x1}、$NR^{x1}R^{x2}$、$OSiR^{x1}R^{x2}R^{x3}$、$N(SiR^{x1}_3)(R^{x2})$、$N(SiR^{x1}_3)(SiR^{x2}_3)$、鹵基、$C\equiv CR^{x1}$、$NH(COR^{x1})$、$NR^{x1}(COR^{x2})$、$NR^{x1}C(NR^{x2})R^{x3}$（脒基）及醯亞胺基，較佳為$NHR^{x1}$或$NR^{x1}R^{x2}$。$R^{x1}$～$R^{x3}$分別獨立地表示碳數1～10的烴基。作為$R^{x1}$～$R^{x3}$，較佳為碳數1～10的烷基。

存在複數個R^8時，R^8彼此可以相同亦可以不同。存在複數個X時，X彼此可以相同亦可以不同。

[0115] 作為特定含鹵化合物，較佳為由式（5）表示的化合物。

[0116] [化學式5]



[0117] 式（5）中，R^9表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{10}表示$OCOR^{r5}$或OR^{r6}。R^{r5}表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{r6}表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

R^9、R^{10}、R^{r5}及R^{r6}分別與式（1）中的R^1、R^2、R^{r1}、及R^{r2}含義相同，較佳態樣亦相同。

複數存在的R^{10}彼此可以相同亦可以不同。

【0118】 作為特定金屬化合物，較佳為含有選自由式（1）所表示的化合物、以及式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種，更佳為含有選自由式（5）所表示的化合物、以及式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種，進一步較佳為含有選自由式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種。

【0119】 作為特定金屬化合物，例如，亦可舉出日本特開 2021-047426 號公報、日本特開 2021-179606 號公報、日本專利 6805244 號、及國際公開第 2019/111727 號中記載的特定金屬化合物。

【0120】 特定金屬化合物可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

特定金屬化合物的含量，相對於金屬光阻組成物的總固體成分，較佳為 50～100 質量%，更佳為 80～100 質量%。

【0121】 ＜有機酸＞

金屬光阻組成物可以含有有機酸。

作為有機酸，例如，可舉出羧酸、磺酸、亞磺酸、有機次膦酸、有機亞膦酸、酚類、烯醇、硫醇、醯亞胺酸、肟、及磺醯胺，較佳為羧酸。

作為羧酸，例如，可舉出甲酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基己酸、油酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、反式-2,3-二甲基丙烯酸、硬脂酸、亞麻油酸、亞麻脂酸、花生四烯酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、沒食子酸、及莽草酸等一元羧酸；草酸、丙二酸、馬來酸、甲基丙二酸、富馬酸、己二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、及酒石酸等二羧酸；以及檸檬酸等具有三個以上羧基的羧酸。

又，作為金屬光阻組成物可含有的有機酸，例如，亦可舉出組成物可含

有的有機酸。

【0122】　有機酸可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

有機酸的含量，相對於金屬光阻組成物的總固體成分，較佳為 0～10 質量%，更佳為 1～5 質量%。

【0123】　＜有機溶媒＞

金屬光阻組成物可以含有有機溶媒。作為有機溶媒，例如，可舉出酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒。

【0124】　作為酮系溶媒，例如，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮基醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、及碳酸伸丙酯，較佳為環己酮、2-庚酮或二異丁基酮。

【0125】　作為酯系溶媒，例如，可舉出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、丁酸異戊酯、異丁酸異丁酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、及丙酸異丁酯，較佳為乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乳酸乙酯、丁酸異戊酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯或丙酸異丁酯。

【0126】　作為醇系溶媒，例如，可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、

乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、及甲氧基甲基丁醇。

【0127】 作為醯胺系溶媒，例如，可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、2-吡咯烷酮、ε-己內醯胺、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、及六甲基膦三醯胺等。

【0128】 作為醚系溶媒，例如，可舉出二噁烷、四氫呋喃、苯甲醚、及二異丁基醚，較佳為二異丁基醚。

【0129】 作為烴系溶媒，例如，可舉出戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十六烷、2,2,4-三甲基戊烷、及 2,2,3-三甲基己烷等飽和脂肪族烴系溶媒、以及均三甲苯、異丙苯、1,2,4-三甲苯、1,2,4,5-四甲基苯、對異丙基甲苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、1-甲基丙苯、2-甲基丙苯、二甲苯、二乙苯、乙基甲基苯、三甲基苯、乙基二甲基苯、及二丙基苯等芳香族烴系溶媒，較佳為飽和脂肪族烴系溶媒，更佳為辛烷、壬烷、癸烷、十一烷或十二烷。

【0130】 ＜其他添加劑＞

金屬光阻組成物可以含有界面活性劑、水、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及促進對顯影液的溶解性之化合物（例如，分子量 1000 以下的酚化合物、及含有羧酸基的脂環族或者脂肪族化合物等）等其他添加劑。

【0131】 作為上述界面活性劑，較佳為氟系界面活性劑或矽系界面活性劑，例如，可使用國際公開第 2018/193954 號公報之段落[0218]及[0219]中記載的界面活性劑。

【0132】 〔製程 2〕

製程 2 係對金屬光阻膜進行曝光之製程。曝光可以在整個表面實施，亦可以以圖案狀實施。

製程 2 較佳為係經由光遮罩進行圖案曝光之製程。

作為光遮罩，例如，可舉出公知的光遮罩。又，光遮罩可以與金屬光阻膜接觸。

作為對金屬光阻膜進行曝光的曝光光，例如，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光（EUV）、X 射線、及電子束。

曝光光的波長較佳為 250nm 以下，更佳為 220nm 以下，進一步較佳為 1～200nm。具體而言，較佳為 KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、X 射線、EUV（波長 13nm）、或電子束，更佳為 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV、或電子束，進一步較佳為 EUV 或電子束。

曝光量只要係降低曝光後的金屬光阻膜在含有有機溶媒的顯影液中的溶解度之量，則並無特別限制。

曝光方法可以為浸漬曝光。

製程 2 可以實施一次或兩次以上。

【0133】 〔製程 3〕

製程 3 係使用顯影液對曝光後的金屬光阻膜實施顯影處理之製程。藉由顯影處理，除去曝光後的金屬光阻膜中的未曝光部以形成圖案。

【0134】 作為顯影方法，可使用公知的顯影方法。具體而言，可舉出將曝光後的金屬光阻膜浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於曝光後的金屬光阻膜表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對曝光後的金屬光阻膜表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的具有曝光後的金屬光阻膜的基板上一邊

以一定速度掃描吐出顯影液的噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

在顯影製程之後，亦可以實施使用顯影液之外的其他溶媒停止顯影之製程。

顯影時間較佳為 10～300 秒，更佳為 20～120 秒。

進行顯影時的顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0135】 ＜顯影液＞

本發明之處理液可用作製程 3 中的顯影液。

圖案形成方法不具有後述的製程 4 時，及具有後述的製程 4 並且製程 4 中的沖洗液係不同於處理液之其他藥液時，製程 3 中的顯影液較佳為上述本發明之處理液。

圖案形成方法具有後述的製程 4 並且製程 4 中的沖洗液係上述本發明之處理液時，製程 3 中的顯影液可以為上述本發明之處理液及不同於本發明之處理液的其他藥液中之任一者。

【0136】 上述其他藥液係不同於上述本發明之處理液的藥液，可使用公知的顯影液及沖洗液。

其他藥液包含有機溶媒。作為其他藥液中所含的有機溶媒，例如，可舉出酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒。具體而言，可舉出金屬光阻可含有的有機溶媒。

其他藥液可以單獨含有一種有機溶媒，亦可以將兩種以上組合包含。

其他藥液亦可以含有上述以外的有機溶媒、水、及界面活性劑等。

【0137】 〔製程 4〕

製程 4 係使用沖洗液清洗藉由製程 3（顯影製程）所獲得的圖案之製程。

【0138】 作為沖洗方法，例如，可舉出與上述製程 3 中的顯影方法同樣的方法（例如，浸漬法、覆液法、噴塗法、及動態分配法等）。

處理時間較佳為 10～300 秒，更佳為 10～120 秒。

沖洗液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0139】 ＜沖洗液＞

製程 3 中的顯影液為其他藥液時，製程 4 中的沖洗液較佳為上述本發明之處理液。

製程 3 中的顯影液為上述本發明之處理液時，製程 4 中的沖洗液可以為上述本發明之處理液及其他藥液中的任一者。

可用作沖洗液的上述其他藥液與可以在上述顯影液中使用的其他藥液含義相同，較佳態樣亦相同。

【0140】 〔其他製程〕

圖案形成方法亦可以進一步包括上述製程 1～4 以外的其他製程。

作為其他製程，例如，可舉出曝光後烘烤製程、後烘烤製程、蝕刻製程、及純化製程。

【0141】 ＜曝光後烘烤製程＞

圖案形成方法較佳為，在實施了製程 2（曝光製程）之後，且在實施製程 3（顯影製程）之前，具有曝光後烘烤（PEB：Post Exposure Bake）製程。

曝光後烘烤的加熱溫度較佳為 80～200℃，更佳為 80～180℃，進一步較佳為 80～150℃。加熱時間較佳為 10～1000 秒，更佳為 10～180 秒，進一步較佳為 30～120 秒。

曝光後烘烤可以使用公知的曝光機及/或顯影機所具備之裝置，以及熱板來實施。又，曝光後烘烤可以實施一次或兩次以上。

【0142】 ＜後烘烤製程＞

圖案形成方法較佳為，在製程 4（沖洗製程）之後，具有加熱圖案之製程（後烘烤製程）。藉由後烘烤（PB：Post Bake）製程，可除去殘留在圖案之間及圖案內部的顯影液及沖洗液，並且可改善圖案的表面粗糙度。

後烘烤製程中的加熱溫度較佳為 40～250℃，更佳為 80～200℃。

後烘烤製程中的加熱時間較佳為 10～180 秒，更佳為 30～120 秒。

【0143】　＜蝕刻製程＞

圖案形成方法可以具有將所形成的圖案作為遮罩來蝕刻基板的蝕刻製程。

作為進行蝕刻的方法，例如，可舉出公知的蝕刻方法。具體而言，可舉出國際光學工程學會紀要（Proc.of SPIE）第 6924 卷,692420（2008）、「半導體工藝教科書 第 4 版 2007 年出版 發行人：SEMI Japan」的「第 4 章 蝕刻」及日本特開 2009-267112 號公報中記載之方法。

【0144】　＜純化製程＞

圖案形成方法亦可以具有純化製程，對圖案形成方法中所使用的金屬光阻組成物、顯影液、沖洗液及/或其他各種成分（例如，基底膜形成用組成物及頂塗層形成用組成物等）進行純化。

作為純化方法，例如，可舉出公知的純化方法，較佳為使用過濾或吸附劑的方法。

【0145】　[電子器件之製造方法]

本發明的電子器件之製造方法具有使用上述本發明之處理液的製程。作為本發明的較佳態樣，可舉出電子器件之製造方法，該製造方法具有使用本發明之處理液根據上述圖案形成方法來形成圖案之製程。

上述電子器件適於搭載於電氣電子機器（例如，家電、OA（Office Automation）、媒體相關機器、光學用機器、及通信機器等）。

[實施例]

【0146】 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。

以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容、及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定地解釋。

【0147】 [處理液的製備]

〔原料的準備〕

按照以下步驟，進行 PGMEA、PGME、及有機酸之合成及/或純化。

【0148】 ＜PGME 之合成及純化＞

使用日本特表 2011-050988 號公報中記載之方法，合成含有 PGME 的被純化物。

接著，使用過濾裝置，對所得被純化物進行循環過濾純化，在該過濾裝置中，以下所示的離子交換樹脂及過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・陰離子交換樹脂（日本特表 2009-155208 號公報之段落[0028]的製造例 1 中記載的陰離子交換樹脂）

・離子交換過濾器（Pall 公司製，IonKleen SL）

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

此外，在此等循環過濾純化過程中，將使被純化物從最上游側的純化部件直至最下游側的純化部件通過的操作算作 1 次循環。

【0149】 再者，使用將不配備減壓機構的第一層板式蒸餾塔（理論層數：150 層）與配備有減壓機構的第二層板式蒸餾塔（理論層數：層數 150 層）串聯連接的蒸餾塔，從第一層板式蒸餾塔開始依序進行蒸餾純化，得到作為處理液的原料使用的 PGME。

【0150】 ＜有機酸＞

接著，使用過濾裝置，作為有機酸，對乙酸（關東化學公司製）、甲酸（關東化學公司製）、丙酸（Sigma-Aldrich 公司製）、丁酸（Sigma-Aldrich 公司製）、乳酸（Sigma-Aldrich 公司製）各有機酸進行循環過濾純化，在該過濾裝置中，以下所示的過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・離子交換過濾器（Pall 公司製，IonKleen SL）

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

【0151】 進一步地，以與 PGME 的蒸餾純化同樣的方法進行蒸餾純化。

【0152】 ＜PGMEA＞

使用經過上述方法合成及循環過濾而得的 PGME 以及經由上述方法循環過濾純化而得的乙酸作為原料，藉由酯合成，合成含有 PGMEA 的被純化物。

上述酯合成使用日本特表 2001-521918 號公報中記載之方法進行。

【0153】 利用使用了分子篩 3A（富士軟片和光純藥製造）的柱法對所得被純化物進行脫水處理。

接著，以與 PGME 的蒸餾純化同樣的方法進行蒸餾純化。

進一步地，使用過濾裝置，進行循環過濾純化，藉此，獲得用作處理液的原料之 PGMEA，在該過濾裝置中，以下所示的過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

【0154】 藉由以上，獲得了 PGMEA、PGME、及乙酸，此等之中，水的含量降低至檢測極限以下，且硼原子及 Pb 原子的含量均小於 0.0001 質量 ppt。

此外，使用上述卡爾費休水分計（製品名「MKC-710M」，京都電子工業公司製，卡爾費休電量滴定式），對上述水的含量進行了測定。上述裝置的水的檢測極限為 1 質量 ppm。

又，使用上述 ICP-MS（使用的裝置：Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS）對硼原子的含量進行了測定。上述裝置的硼原子的含量的檢測極限為 0.6 質量 ppt（未濃縮）。

又，使用上述 ICP-MS（使用的裝置：Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS）對 Pb 原子的含量進行了測定。上述裝置的 Pb 原子的含量的檢測極限為 0.1 質量 ppt（未濃縮）。

此外，對於 PGMEA、PGME、及乙酸中的硼原子的含量及 Pb 原子的含量，與後述的處理液的測定方法同樣地進行濃縮後，使用上述裝置分別進行測定時，確認到硼原子的含量為 0.0001 質量 ppt 以下，Pb 原子的含量為

0.0001 質量 ppt 以下。

又，上述所得的 PGMEA、PGME、及乙酸中的、與後述的處理液的測定方法同樣地進行濃縮後用上述裝置測定的、除 Pb 原子以外的可利用 ICP-MS 測定的過渡元素的含量均低於 0.0001 質量 ppt。

【0155】 〔製液〕

以成為如下述表所示的組成之方式，將藉由上述方法所得的 PGME、藉由上述方法所得的有機酸、超純水、硼原子源、及 Pb 原子源一次全部添加或分批添加到藉由上述方法所得的 PGMEA 中，製備各實施例及比較例的處理液。

又，確認到用於製備處理液的超純水中的硼原子的含量、Pb 的含量及 Pb 以外的過渡金屬原子的合計含量分別與上述 PGMEA 等中的含量相同。

藉由如下方法進行硼原子源的添加：將固體狀高純度硼（Tokuyama Corporation 製）浸漬於處理液中規定時間，使硼溶出到處理液中，使得硼原子的含量成為規定值。

製作硼原子之溶出量相對於高純度硼的表面積及浸漬時間之校準曲線，並設定高純度硼浸漬於處理液中的浸漬量及浸漬時間，使得最終硼原子在處理液中的含量達到規定值。此外，使用 Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS（Agilent Technologies 公司製，半導體分析用，選項#200），利用 ICP-MS 測定了處理液中硼原子的含量。

【0156】 此外，當對處理液中的硼原子（硼）的含量進行定量時，遵循以下步驟。

首先，向進行硼原子的定量之處理液中添加相對於處理液的總質量為 0.001 質量%的超純水（標準品）。確認到在添加的超純水中，相對於所添加的超純水的總質量，硼原子的含量為 0.0001 質量 ppt。當確認超純水中的硼

原子的含量時，使用與上述方法同樣的方法將超純水濃縮 10000 倍來進行測定。此外，如上所述，根據水-硼系的電位-pH 圖，預想硼在超純水中以硼酸的形式存在。

接著，將添加有超純水的處理液在 100℃的回流條件下加熱 1 小時，使處理液中存在的硼轉化為硼酸之形式。然後，在 160～180℃下除去處理液中所含的有機溶媒及水，濃縮處理液中所含的不揮發性成分，使用上述裝置對硼原子的含量進行定量。此外，考慮到超純水中所含的硼原子的質量來計算出處理液中所含的硼原子的含量。

此外，在上述濃縮過程中，對使濃縮倍率變化 10～1000 倍之處理液計算出處理液中硼原子的含量時，發現濃縮倍率與硼原子的含量值之間呈正相關關係，進行線性迴歸時的決定係數（R^2）超過 0.98。亦即，若使用上述方法濃縮處理液，則能夠對處理液中所含的硼原子的含量進行定量。

【0157】 藉由如下方法進行 Pb 原子源的添加：將調節至規定濃度之 Pb 奈米粒子（American Elements 公司製，（5N） 99.999% Lead Oxide Nanopowder）的 PGMEA 溶液添加到處理液中。

【0158】 [金屬光阻組成物的製備]

將單丁基氧化錫水合物（BuSnOOH）粉末（0.209g，TCI America）添加到 4-甲基-2-戊醇（10mL）中，製備金屬光阻前驅體溶液。將上述溶液置於密閉小瓶中，攪拌 24 小時。將所得混合物以 4000rpm 離心分離 15 分鐘，並使用 0.45μm 的 PTFE 注射式過濾器進行過濾以除去不溶性材料，獲得金屬光阻組成物。

此外，將金屬光阻組成物中的有機溶媒除去，並根據在 600℃下燒製之後的 SnO_2 殘留質量求出的 Sn 的含量為 0.093M。

又，使用 Moebius 裝置（Wyatt Technology 公司製），對金屬光阻前驅

體溶液進行了動態光散射（DLS：Dynamic Light Scattering）分析。其結果，與具有平均粒徑 2nm 的粒子的單峰性分佈一致，且與關於十二聚體丁基錫氫氧化物氧化物多原子陽離子所報道的直徑（Eychenne-Baron 等人，Organometallics,19,1940-1949（2000））一致。

【0159】 [柱狀圖案形成]

將基底膜形成用組成物 SHB-A940（信越化學工業公司製）塗佈在直徑 300mm 的矽晶圓上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 20nm 的基底膜。將金屬光阻組成物塗佈在所得基底膜上，並在 100℃下烘烤 90 秒鐘，形成了膜厚 22nm 的金屬光阻膜。藉此，形成了具有金屬光阻膜的矽晶圓。

使用 EUV 掃描儀 NXE3400（NA0.33，ASML 公司製），以後述的極限解析度中最小的曝光量對具有上述金屬光阻膜的矽晶圓進行了圖案曝光。此外，作為光罩（reticle），使用了節距 45nm、開口部尺寸 25nm 的柱狀圖案。其後，在 150℃下進行曝光後烘烤（PEB）90 秒鐘。

接著，在實施例 1～131 及比較例 1～44 中，將各實施例及比較例的處理液覆液 30 秒鐘來進行顯影處理，並以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到節距 45nm 的柱狀圖案。

在實施例 132～138 及比較例 45～48 中，透過將比較例 3 的顯影液覆液 30 秒鐘來進行顯影處理。接著，一邊以 1000rpm 使晶圓旋轉，一邊倒入各實施例及比較例的處理液 10 秒鐘來進行沖洗處理，並以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到節距 45nm 的柱狀圖案。

【0160】 [線與空間圖案形成]

作為光罩，除了使用線寬 20nm、空間 20nm 的線與空間圖案之外，按照上述[柱狀圖案形成]的步驟進行圖案形成，得到線寬 20nm、空間 20nm 的線與空間圖案。

【0161】 [評價]

〔圖案缺陷抑制性〕

使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所公司製，S-9380II），觀察任意 100 個視場（倍率 100k）的線與空間圖案，確認了圖案的缺陷數。根據所得圖案缺陷數，依據下述評價基準評價了圖案缺陷抑制性。

圖案缺陷數愈少愈佳。

【0162】 A：圖案缺陷數為 1 個以下

B：圖案缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：圖案缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：圖案缺陷數超過 5 個

【0163】 〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕

準備直徑 300mm 的矽基板上，使用表面缺陷檢測裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7）向矽基板的表面入射雷射光，並測定其散射光，藉此，計測到矽基板上的缺陷位置及尺寸。

使用塗佈顯影裝置（東京 Electron 公司製，CLEAN TRACK LITHIUS PRO Z），將各實施例及比較例的處理液塗佈於上述矽基板上。然後，以 2000rpm 旋轉乾燥 30 秒鐘，並使用表面缺陷檢查裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7），利用上述方法計測了矽基板上的缺陷位置及尺寸。

根據塗佈處理液前後的缺陷位置、缺陷數及尺寸，提取源自處理液的缺陷，並按照下述評價基準，評價了對源自處理液的缺陷的抑制性。

源自處理液的缺陷數愈少愈佳。

【0164】 A：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數為 10 個以下

B：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 10 個且為 20 個以下

C：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 20 個且為 50 個以下

D：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 50 個

【0165】 〔圖案解析度〕

使用測長掃描型電子顯微鏡(日立 High Technologies 公司製，CG6300)，觀測各曝光量下的任意 2,000 個柱體，確認了平均柱徑及圖案形成結果。將滿足觀測到的 2,000 個柱體中就連一個柱體亦不發生倒塌的條件之最小曝光量下的平均柱徑定義為極限解析度，並依據下述評價基準評價了解析度。

極限解析度愈小，解析度愈優異，故更佳。

【0166】 A：極限解析度為 14nm 以下

B：極限解析度超過 14nm 且為 15nm 以下

C：極限解析度超過 15nm 且為 16nm 以下

D：極限解析度超過 16nm

【0167】 〔對源自升溫降溫保管後之處理液的缺陷的抑制性〕

設將各實施例及比較例的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕的評價同樣的方法，評價了源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷。

比較源自升溫降溫保管前後之處理液的 20nm 以下的缺陷數，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生對源自處理液的缺陷的抑制性之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後缺陷數的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0168】 A：缺陷數的增加為 10 個以下

B：缺陷數的增加超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數的增加超過 20 個且為 30 個以下

D：缺陷數的增加超過 30 個

【0169】 〔升溫降溫保管後的圖案解析度〕

設將各實施例及比較例的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，以與上述〔圖案解析度〕的評價同樣的方法，計算出極限解析度。

比較升溫降溫保管前後的極限解析度，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生解析度之劣化的程度進行了評價。

在高溫保管前後極限解析度的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0170】 A：極限解析度的增加為 1nm 以下

B：極限解析度的增加超過 1nm 且為 2nm 以下

C：極限解析度的增加超過 2nm 且為 3nm 以下

D：極限解析度的增加超過 3nm

【0171】 〔源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷〕

對於在上述〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕的評價中檢測出的源自處理液的缺陷，使用缺陷複查裝置（Applied Materials 公司製，SEMVision G7E）實施缺陷的定性元素分析。

此外，使用搭載於上述缺陷複查裝置中的 SEM-EDS（掃描電子顯微鏡-能量色散 X 射線光譜儀（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy））實施上述定性元素分析。

根據透過上述定性元素分析所得的 EDS 光譜，計算出含有鹼金屬元素或鹼土類金屬元素（以下，亦稱為「特定元素」。）的缺陷（含特定元素缺

陷）數，並依照以下評價基準進行了評價。

含特定元素缺陷數愈少愈佳。

【0172】　A：含特定元素缺陷數為 1 個以下

B：含特定元素缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：含特定元素缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：含特定元素缺陷數超過 5 個

【0173】　〔源自硼原子的缺陷〕

按照上述〔源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷〕的評價步驟，計算出含有硼元素的缺陷（含硼缺陷）數，並依照以下評價基準進行了評價。

含硼缺陷數愈少愈佳。

【0174】　A：含硼缺陷數為 1 個以下

B：含硼缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：含硼缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：含硼缺陷數超過 5 個

【0175】　[結果]

表 1～表 8 中示出各實施例及比較例的處理液的組成、處理液的用途、以及評價結果。

表中，用途欄表示將處理液用作顯影液及沖洗液的哪一種。

表中，「有機酸/水」（特定質量比）的定義如上所述。

表中，「缺陷抑制性（圖案）」欄表示圖案缺陷抑制性的評價結果，「缺陷抑制性（源自處理液的缺陷）」欄表示對源自處理液的缺陷的抑制性的評價結果。

表中，「解析度」欄意指圖案解析度。

表中，「含特定元素缺陷」欄表示「源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷」

的評價結果，「含硼缺陷」欄表示「源自硼原子的缺陷」的評價結果。

表中，「PGMEA」欄中的「殘部」係意指 PGMEA 構成除表中記載的有機酸、PGME、水、硼及 Pb 之外的剩餘部分。在各實施例中，PGMEA 的含量相對於處理液的總質量均為 60 質量%以上。

【0176】 [表 1]

表 1	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 1	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 2	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	顯影液
實施例 3	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 4	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	顯影液
實施例 5	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	顯影液
實施例 6	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	顯影液
實施例 7	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	顯影液
實施例 8	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	顯影液
實施例 9	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 10	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	顯影液
實施例 11	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.0005	79000.00	1	5	顯影液
實施例 12	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.009	122.22	1	5	顯影液
實施例 13	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	15	5	顯影液
實施例 14	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	56	5	顯影液
實施例 15	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	85	5	顯影液
實施例 16	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 17	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	顯影液
實施例 18	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	顯影液
實施例 19	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	顯影液
實施例 20	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.4	顯影液
實施例 21	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 22	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 23	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 24	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 25	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	顯影液
實施例 26	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	顯影液
實施例 27	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 28	殘部	甲酸	18.50	0.01	0.003	6166.67	1	5	顯影液
實施例 29	殘部	甲酸	25.30	0.01	0.003	8433.33	1	5	顯影液
實施例 30	殘部	甲酸	32.90	0.01	0.003	10966.67	1	5	顯影液
實施例 31	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.003	12766.67	1	5	顯影液
實施例 32	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.003	400.00	1	5	顯影液
實施例 33	殘部	甲酸	5.50	0.01	0.003	1833.33	1	5	顯影液
實施例 34	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.005	3000.00	1	5	顯影液
實施例 35	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 36	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	顯影液
實施例 37	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.0005	76600.00	1	5	顯影液
實施例 38	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.009	133.33	1	5	顯影液
實施例 39	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	14	5	顯影液
實施例 40	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	58	5	顯影液
實施例 41	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	88	5	顯影液
實施例 42	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 43	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 44	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 45	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 46	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 47	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.7	顯影液

【0177】 [表 2]

表 2 (續表 1)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 1	A	A	A	A	A	A	A
實施例 2	A	A	A	A	A	A	A
實施例 3	A	A	B	A	A	A	A
實施例 4	A	A	C	B	A	A	A
實施例 5	A	A	C	B	A	A	A
實施例 6	A	A	C	A	C	A	A
實施例 7	A	A	A	A	A	A	A
實施例 8	B	A	A	A	A	A	A
實施例 9	C	A	A	A	A	A	A
實施例 10	A	A	A	B	A	A	A
實施例 11	A	A	C	C	A	A	A
實施例 12	C	A	C	A	C	A	A
實施例 13	A	A	A	A	A	A	A
實施例 14	A	A	A	A	A	A	B
實施例 15	A	A	A	A	A	A	C
實施例 16	A	A	A	A	A	A	A
實施例 17	A	A	A	A	A	A	A
實施例 18	A	A	A	A	A	A	A
實施例 19	A	A	A	A	A	A	A
實施例 20	A	A	A	A	A	A	A
實施例 21	A	A	A	A	A	A	A
實施例 22	A	A	A	A	A	A	A
實施例 23	A	A	A	A	A	A	A
實施例 24	A	A	A	A	A	A	A
實施例 25	A	D	A	A	A	A	A
實施例 26	A	D	A	A	A	A	A
實施例 27	A	A	A	A	A	A	A
實施例 28	A	A	A	A	A	A	A
實施例 29	A	A	B	A	A	A	A
實施例 30	A	A	C	B	A	A	A
實施例 31	A	A	C	B	A	A	A
實施例 32	A	A	C	A	C	A	A
實施例 33	A	A	A	A	A	A	A
實施例 34	A	A	A	A	A	A	A
實施例 35	C	A	A	A	A	A	A
實施例 36	A	A	A	B	A	A	A
實施例 37	A	A	C	C	A	A	A
實施例 38	C	A	C	A	C	A	A
實施例 39	A	A	A	A	A	A	A
實施例 40	A	A	A	A	A	A	B
實施例 41	A	A	A	A	A	A	C
實施例 42	A	A	A	A	A	A	A
實施例 43	A	A	A	A	A	A	A
實施例 44	A	A	A	A	A	A	A
實施例 45	A	A	A	A	A	A	A
實施例 46	A	A	A	A	A	A	A
實施例 47	A	A	A	A	A	A	A

【0178】 [表 3]

表 3	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 48	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.9	顯影液
實施例 49	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 50	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 51	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	14	顯影液
實施例 52	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	151	顯影液
實施例 53	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 54	殘部	丙酸	19.90	0.01	0.003	6633.33	1	5	顯影液
實施例 55	殘部	丙酸	24.30	0.01	0.003	8100.00	1	5	顯影液
實施例 56	殘部	丙酸	32.80	0.01	0.003	10933.33	1	5	顯影液
實施例 57	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.003	13000.00	1	5	顯影液
實施例 58	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.003	433.33	1	5	顯影液
實施例 59	殘部	丙酸	5.60	0.01	0.003	1866.67	1	5	顯影液
實施例 60	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.005	3000.00	1	5	顯影液
實施例 61	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.008	1875.00	1	5	顯影液
實施例 62	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.0006	25000.00	1	5	顯影液
實施例 63	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.0006	65000.00	1	5	顯影液
實施例 64	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.008	162.50	1	5	顯影液
實施例 65	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	13	5	顯影液
實施例 66	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	55	5	顯影液
實施例 67	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	84	5	顯影液
實施例 68	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 69	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 70	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	顯影液
實施例 71	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 72	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 73	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.7	顯影液
實施例 74	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 75	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 76	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	4	顯影液
實施例 77	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	11	顯影液
實施例 78	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	136	顯影液
實施例 79	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 80	殘部	丁酸	19.20	0.01	0.003	6400.00	1	5	顯影液
實施例 81	殘部	丁酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 82	殘部	丁酸	35.10	0.01	0.003	11700.00	1	5	顯影液
實施例 83	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.003	13300.00	1	5	顯影液
實施例 84	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	顯影液
實施例 85	殘部	丁酸	5.90	0.01	0.003	1966.67	1	5	顯影液
實施例 86	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	顯影液
實施例 87	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.008	1875.00	1	5	顯影液
實施例 88	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.00015	100000.00	1	5	顯影液
實施例 89	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.0006	25000.00	1	5	顯影液
實施例 90	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.0006	66500.00	1	5	顯影液
實施例 91	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.008	137.50	1	5	顯影液
實施例 92	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	12	5	顯影液
實施例 93	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	52	5	顯影液
實施例 94	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	78	5	顯影液
實施例 95	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.2	5	顯影液
實施例 96	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	顯影液

【0179】 [表 4]

表 4 (續表 3)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 48	A	A	A	A	A	A	A
實施例 49	A	A	A	A	A	A	A
實施例 50	A	A	A	A	A	A	A
實施例 51	A	D	A	A	A	A	A
實施例 52	A	D	A	A	A	A	A
實施例 53	A	A	A	A	A	A	A
實施例 54	A	A	A	A	A	A	A
實施例 55	A	A	B	A	A	A	A
實施例 56	A	A	C	B	A	A	A
實施例 57	A	A	C	B	A	A	A
實施例 58	A	A	C	A	C	A	A
實施例 59	A	A	A	A	A	A	A
實施例 60	A	A	A	A	A	A	A
實施例 61	B	A	A	A	A	A	A
實施例 62	A	A	A	B	A	A	A
實施例 63	A	A	C	C	A	A	A
實施例 64	B	A	C	A	C	A	A
實施例 65	A	A	A	A	A	A	A
實施例 66	A	A	A	A	A	A	B
實施例 67	A	A	A	A	A	A	C
實施例 68	A	A	A	A	A	A	A
實施例 69	A	A	A	A	A	A	A
實施例 70	A	A	A	A	A	A	A
實施例 71	A	A	A	A	A	A	A
實施例 72	A	A	A	A	A	A	A
實施例 73	A	A	A	A	A	A	A
實施例 74	A	A	A	A	A	A	A
實施例 75	A	A	A	A	A	A	A
實施例 76	A	A	A	A	A	A	A
實施例 77	A	D	A	A	A	A	A
實施例 78	A	D	A	A	A	A	A
實施例 79	A	A	A	A	A	A	A
實施例 80	A	A	A	A	A	A	A
實施例 81	A	A	B	A	A	A	A
實施例 82	A	A	C	B	A	A	A
實施例 83	A	A	C	B	A	A	A
實施例 84	A	A	C	A	C	A	A
實施例 85	A	A	A	A	A	A	A
實施例 86	B	A	A	A	A	A	A
實施例 87	B	A	A	A	A	A	A
實施例 88	C	A	A	C	A	A	A
實施例 89	A	A	A	B	A	A	A
實施例 90	A	A	C	C	A	A	A
實施例 91	B	A	C	A	C	A	A
實施例 92	A	A	A	A	A	A	A
實施例 93	A	A	A	A	A	A	B
實施例 94	A	A	A	A	A	A	C
實施例 95	A	A	A	A	A	A	A
實施例 96	A	A	A	A	A	A	A

【0180】 [表 5]

表 5	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 97	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 98	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	顯影液
實施例 99	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.2	顯影液
實施例 100	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 101	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.9	顯影液
實施例 102	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 103	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 104	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	顯影液
實施例 105	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	顯影液
實施例 106	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 107	殘部	乳酸	18.90	0.01	0.003	6300.00	1	5	顯影液
實施例 108	殘部	乳酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 109	殘部	乳酸	33.90	0.01	0.003	11300.00	1	5	顯影液
實施例 110	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	顯影液
實施例 111	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.003	400.00	1	5	顯影液
實施例 112	殘部	乳酸	5.60	0.01	0.003	1866.67	1	5	顯影液
實施例 113	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.004	3750.00	1	5	顯影液
實施例 114	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 115	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.0009	16666.67	1	5	顯影液
實施例 116	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.0009	43222.22	1	5	顯影液
實施例 117	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.009	133.33	1	5	顯影液
實施例 118	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	18	5	顯影液
實施例 119	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	61	5	顯影液
實施例 120	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	79	5	顯影液
實施例 121	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.2	5	顯影液
實施例 122	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 123	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 124	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 125	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 126	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 127	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 128	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	2	顯影液
實施例 129	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	4	顯影液
實施例 130	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	14	顯影液
實施例 131	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	136	顯影液
實施例 132	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	沖洗液
實施例 133	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	沖洗液
實施例 134	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	沖洗液
實施例 135	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	沖洗液
實施例 136	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	沖洗液
實施例 137	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	沖洗液
實施例 138	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	沖洗液

【0181】 [表 6]

表 6 (續表 5)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 97	A	A	A	A	A	A	A
實施例 98	A	A	A	A	A	A	A
實施例 99	A	A	A	A	A	A	A
實施例 100	A	A	A	A	A	A	A
實施例 101	A	A	A	A	A	A	A
實施例 102	A	A	A	A	A	A	A
實施例 103	A	A	A	A	A	A	A
實施例 104	A	D	A	A	A	A	A
實施例 105	A	D	A	A	A	A	A
實施例 106	A	A	A	A	A	A	A
實施例 107	A	A	A	A	A	A	A
實施例 108	A	A	B	A	A	A	A
實施例 109	A	A	C	B	A	A	A
實施例 110	A	A	C	B	A	A	A
實施例 111	A	A	C	A	C	A	A
實施例 112	A	A	A	A	A	A	A
實施例 113	A	A	A	A	A	A	A
實施例 114	C	A	A	A	A	A	A
實施例 115	A	A	A	B	A	A	A
實施例 116	A	A	C	B	A	A	A
實施例 117	C	A	C	A	C	A	A
實施例 118	A	A	A	A	A	A	A
實施例 119	A	A	A	A	A	A	B
實施例 120	A	A	A	A	A	A	C
實施例 121	A	A	A	A	A	A	A
實施例 122	A	A	A	A	A	A	A
實施例 123	A	A	A	A	A	A	A
實施例 124	A	A	A	A	A	A	A
實施例 125	A	A	A	A	A	A	A
實施例 126	A	A	A	A	A	A	A
實施例 127	A	A	A	A	A	A	A
實施例 128	A	A	A	A	A	A	A
實施例 129	A	A	A	A	A	A	A
實施例 130	A	D	A	A	A	A	A
實施例 131	A	D	A	A	A	A	A
實施例 132	A	A	A	A	A	A	A
實施例 133	A	A	A	A	A	A	A
實施例 134	A	A	B	A	A	A	A
實施例 135	A	A	C	B	A	A	A
實施例 136	A	A	C	B	A	A	A
實施例 137	A	A	C	A	C	A	A
實施例 138	A	A	A	A	A	A	A

【0182】 [表 7]

表 7	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
比較例 1	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	顯影液
比較例 2	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	顯影液
比較例 3	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	顯影液
比較例 4	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 5	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.012	1250.00	1	5	顯影液
比較例 6	殘部	乙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 7	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.00012	125000.00	1	5	顯影液
比較例 8	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.00012	329166.67	1	5	顯影液
比較例 9	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.012	91.67	1	5	顯影液
比較例 10	殘部	甲酸	42.10	0.01	0.003	14033.33	1	5	顯影液
比較例 11	殘部	甲酸	46.60	0.01	0.003	15533.33	1	5	顯影液
比較例 12	殘部	甲酸	0.08	0.01	0.003	26.67	1	5	顯影液
比較例 13	殘部	甲酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 14	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.013	1153.85	1	5	顯影液
比較例 15	殘部	甲酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 16	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.00011	136363.64	1	5	顯影液
比較例 17	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.00011	348181.82	1	5	顯影液
比較例 18	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.013	92.31	1	5	顯影液
比較例 19	殘部	丙酸	44.30	0.01	0.003	14766.67	1	5	顯影液
比較例 20	殘部	丙酸	45.20	0.01	0.003	15066.67	1	5	顯影液
比較例 21	殘部	丙酸	0.04	0.01	0.003	13.33	1	5	顯影液
比較例 22	殘部	丙酸	0.60	0.01	0.003	200.00	1	5	顯影液
比較例 23	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.013	1153.85	1	5	顯影液
比較例 24	殘部	丙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 25	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.00013	115384.62	1	5	顯影液
比較例 26	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.00013	300000.00	1	5	顯影液
比較例 27	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.013	100.00	1	5	顯影液
比較例 28	殘部	丁酸	43.10	0.01	0.003	14366.67	1	5	顯影液
比較例 29	殘部	丁酸	48.50	0.01	0.003	16166.67	1	5	顯影液
比較例 30	殘部	丁酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	顯影液
比較例 31	殘部	丁酸	0.80	0.01	0.003	266.67	1	5	顯影液
比較例 32	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.015	1000.00	1	5	顯影液
比較例 33	殘部	丁酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 34	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.00015	266000.00	1	5	顯影液
比較例 35	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.015	73.33	1	5	顯影液
比較例 36	殘部	乳酸	45.20	0.01	0.003	15066.67	1	5	顯影液
比較例 37	殘部	乳酸	48.90	0.01	0.003	16300.00	1	5	顯影液
比較例 38	殘部	乳酸	0.20	0.01	0.003	66.67	1	5	顯影液
比較例 39	殘部	乳酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 40	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.016	937.50	1	5	顯影液
比較例 41	殘部	乳酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 42	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.00013	115384.62	1	5	顯影液
比較例 43	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.00013	299230.77	1	5	顯影液
比較例 44	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.016	75.00	1	5	顯影液
比較例 45	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	沖洗液
比較例 46	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	沖洗液
比較例 47	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	沖洗液
比較例 48	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	沖洗液

【0183】 [表 8]

表 8 (續表 7)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
比較例 1	A	A	D	B	A	A	A
比較例 2	A	A	D	B	A	A	A
比較例 3	A	A	D	A	D	A	A
比較例 4	A	A	D	A	C	A	A
比較例 5	D	A	A	A	A	A	A
比較例 6	D	A	A	D	A	A	A
比較例 7	C	A	A	D	A	A	A
比較例 8	C	A	C	D	A	A	A
比較例 9	D	A	C	A	D	A	A
比較例 10	A	A	D	B	A	A	A
比較例 11	A	A	D	B	A	A	A
比較例 12	A	A	D	A	D	A	A
比較例 13	A	A	D	A	C	A	A
比較例 14	D	A	A	A	A	A	A
比較例 15	D	A	A	D	A	A	A
比較例 16	C	A	A	D	A	A	A
比較例 17	C	A	C	D	A	A	A
比較例 18	D	A	C	A	D	A	A
比較例 19	A	A	D	B	A	A	A
比較例 20	A	A	D	B	A	A	A
比較例 21	A	A	D	A	D	A	A
比較例 22	A	A	D	A	C	A	A
比較例 23	D	A	A	A	A	A	A
比較例 24	D	A	A	D	A	A	A
比較例 25	C	A	A	D	A	A	A
比較例 26	C	A	C	D	A	A	A
比較例 27	D	A	C	A	C	A	A
比較例 28	A	A	D	B	A	A	A
比較例 29	A	A	D	B	A	A	A
比較例 30	A	A	D	A	D	A	A
比較例 31	A	A	D	A	C	A	A
比較例 32	D	A	A	A	A	A	A
比較例 33	D	A	A	D	A	A	A
比較例 34	C	A	C	D	A	A	A
比較例 35	D	A	C	A	D	A	A
比較例 36	A	A	D	B	A	A	A
比較例 37	A	A	D	B	A	A	A
比較例 38	A	A	D	A	D	A	A
比較例 39	A	A	D	A	C	A	A
比較例 40	D	A	A	A	B	A	A
比較例 41	D	A	A	D	A	A	A
比較例 42	C	A	A	D	A	A	A
比較例 43	C	A	C	D	A	A	A
比較例 44	D	A	C	A	D	A	A
比較例 45	A	A	D	B	A	A	A
比較例 46	A	A	D	B	A	A	A
比較例 47	A	A	D	A	D	A	A
比較例 48	A	A	D	A	C	A	A

【0184】　由表 1～表 8 的結果確認到，本發明之處理液表現出期望的效

果。

由實施例 1～7 等的比較確認到，有機酸的含量相對於處理液的總質量為 3.00～30.0 質量%時，圖案解析度更優異，為 5.00～20.0 質量%時，圖案解析度進一步優異。

由實施例 1 及實施例 8～10 等的比較確認到，水的含量相對於處理液的總質量為 0.0003～0.008 質量%（3～80 質量 ppm）時，圖案缺陷抑制性更優異，為 0.0005～0.005 質量%（5～50 質量 ppm）時，圖案缺陷抑制性進一步優異。

由實施例 1 及實施例 13～19 的比較進一步確認到，特定質量比為 500～50000 時，可更加抑制對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性之劣化及升溫降溫保管後的的圖案解析度之劣化，為 1000～10000 時，可進一步抑制對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性之劣化及升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化。

由實施例 13～15 的比較確認到，硼原子的含量相對於處理液的總質量為 0.01～75 質量 ppt 時，可更加減少源自硼原子的缺陷，為 0.05～50 質量 ppt 時，可進一步減少源自硼原子的缺陷。

由實施例 1、實施例 20～26 及實施例 125～131 等的比較確認到，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量為 0.001～7.5 質量 ppt 時，對源自處理液的缺陷的抑制性更優異。

【0185】 [其他用途]

〔清洗性能〕

將各實施例的處理液用作金屬光阻清洗液（例如，邊珠去除液）。

在 12 英吋的矽晶圓上，塗佈上述[圖案形成]中之以下的金屬光阻組成物（2.5mL），並藉由旋轉塗佈形成 Sn 光阻膜。

接著，將實施例 201～226 及比較例 201～209 中的處理液（10mL）塗佈至 Sn 光阻膜上，並以 1500rpm 使矽晶圓旋轉 45 秒鐘直至乾燥。重複此清洗操作 10 次後，使用表面缺陷檢查裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7），利用上述方法計測矽晶圓上的缺陷（特別是邊珠缺陷），並依據下述評價基準評價了清洗性能。

【0186】 A：缺陷數為 10 個以下

B：缺陷數超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數超過 20 個且為 50 個以下

D：缺陷數超過 50 個

【0187】 〔金屬光阻除去性〕

在 12 英吋的矽晶圓上，塗佈上述[圖案形成]中之以下的金屬光阻組成物（2.5mL），並藉由旋轉塗佈形成 Sn 光阻膜。

接著，將各實施例的處理液（10mL）塗佈至形成有 Sn 光阻膜的矽晶圓上，並以 1500rpm 使矽晶圓旋轉 45 秒鐘直至乾燥。重複該清洗操作 10 次。接著，使用氣相分解-感應耦合電漿質譜法（VPD-ICP-MS），藉由 ChemTrace（註冊商標）測定了殘留 Sn 量（$atom/cm^2$）。

【0188】 A：殘留 Sn 量為 $1\times50^{10}atom/cm^2$ 以下

B：殘留 Sn 量超過 $1\times50^{10}atom/cm^2$ 且為 $1\times10^{11}atom/cm^2$ 以下

C：殘留 Sn 量超過 $1\times10^{11}atom/cm^2$ 且為 $1\times50^{11}atom/cm^2$ 以下

D：殘留 Sn 量超過 $1\times50^{11}atom/cm^2$

【0189】 〔升溫降溫保管後的清洗性能〕

設將實施例 201～226 及比較例 201～209 的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降

溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔清洗性能〕的評價同樣的方法，評價了升溫降溫保管後的清洗性能。

比較利用表面缺陷檢查裝置觀察到的、升溫降溫保管前後之缺陷數，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生清洗性能之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後缺陷數的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0190】　A：缺陷數的增加為 10 個以下

B：缺陷數的增加超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數的增加超過 20 個且為 30 個以下

D：缺陷數的增加超過 30 個

【0191】　〔升溫降溫保管後的金屬光阻除去性〕

設將實施例 201～226 及比較例 201～209 的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔金屬光阻除去性〕的評價同樣的方法，評價了升溫降溫保管後的金屬光阻除去性。

比較升溫降溫保管前後之殘留 Sn 量，求出殘留 Sn 量比（升溫降溫保管後之殘留 Sn 量/升溫降溫保管前之殘留 Sn 量），並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生金屬光阻除去性之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後殘留 Sn 量比愈小，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0192】　A：殘留 Sn 量比為 1.1 以下

B：殘留 Sn 量比超過 1.1 且為 1.5 以下

C：殘留 Sn 量比超過 1.5 且為 2.0 以下

D：殘留 Sn 量比超過 2.0

【0193】 表 9 中示出各實施例及比較例的處理液的組成、處理液的用途、以及評價結果。

表 9 中，各表記分別與表 1～表 8 中的各表記含義相同。

【0194】 [表 9]

表 9	處理液									評價			
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸-水	相原子	Pb	用途	清洗性能	金屬光阻除去性	升溫降溫保管後	
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]				清洗性能	金屬光阻除去性
實施例 201	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 202	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 203	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	B	A	A
實施例 204	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	B	A
實施例 205	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	B	A
實施例 206	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	A	C
實施例 207	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 208	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	金屬光阻清洗液	B	A	A	A
實施例 209	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	金屬光阻清洗液	C	A	A	A
實施例 210	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	B	A
實施例 211	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.0005	79000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	C	A
實施例 212	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.009	122.22	1	5	金屬光阻清洗液	C	C	A	C
實施例 213	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	15	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 214	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	56	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 215	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	85	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 216	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 217	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 218	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 219	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 220	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.4	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 221	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 222	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 223	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 224	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 225	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 226	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
比較例 201	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	B	A
比較例 202	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	B	A
比較例 203	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	A	D
比較例 204	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	A	C
比較例 205	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.012	1250.00	1	5	金屬光阻清洗液	D	A	A	A
比較例 206	殘部	乙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	金屬光阻清洗液	D	A	D	A
比較例 207	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.00012	125000.00	1	5	金屬光阻清洗液	C	A	D	A
比較例 208	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.00012	329166.67	1	5	金屬光阻清洗液	C	C	D	A
比較例 209	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.012	91.67	1	5	金屬光阻清洗液	D	C	A	D

【0195】 確認到本發明之處理液作為金屬光阻清洗液亦有用。

又，作為評價結果之趨勢，清洗後之圖案缺陷抑制性及表 1～表 8 中的圖案缺陷抑制性、金屬光阻除去性及表 1～表 8 中的解析度、升溫降溫保管後的清洗後之圖案缺陷抑制性及表 1～表 8 中的對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、以及升溫降溫保管後的金屬光阻除去性及表 1～表

8 中的升溫降溫保管後的解析度，分別顯示出同樣的趨勢。

【0196】　又，按照與上述[圖案形成]同樣的步驟，在使用實施例 1 的處理液進行了顯影處理後，在以 1000rpm 使晶圓旋轉的同時，倒入選自甲基異丁基甲醇（MIBC）、2-庚酮、PGMEA、PGME、及 nBA（乙酸正丁酯）中的一種沖洗液 10 秒鐘進行沖洗處理，並透過以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到了節距 45nm 的柱狀圖案。

當使用所得圖案等實施上述[評價]中的各評價時，無論是使用了上述哪一種沖洗液的情況，皆為與實施例 1 同樣的評價結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】　一種處理液，其含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸，其中，

所述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於所述處理液的總質量為 60 質量%以上，

所述水的含量相對於所述處理液的總質量為 1～100 質量 ppm，

所述有機酸的含量相對於所述處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 40.00 質量%，

所述有機酸的含量與所述水的含量之質量比為 100～100000。

【請求項 2】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其中，所述有機酸的含量與所述水的含量之質量比為 1000～10000。

【請求項 3】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其中，

所述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於所述處理液的總質量為 80 質量%以上，

所述有機酸的含量相對於所述處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 20.00 質量%。

【請求項 4】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其中，所述有機酸含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

【請求項 5】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其還含有硼原子，

所述硼原子的含量相對於所述處理液的總質量為 0.001～100 質量 ppt。

【請求項 6】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其還含有 Pb 原子，

所述 Pb 原子的含量相對於所述處理液的總質量為 0.001～10 質量 ppt。

【請求項 7】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

【請求項 8】　一種處理液收容體，其具備容器及收容在所述容器中的如請求項 1 至 7 中任一項所述之處理液。

【請求項 9】　如請求項 8 所述之處理液收容體，其中，所述容器之與所述處理液接觸的接液部由非金屬材料或不鏽鋼形成。

【請求項 10】　如請求項 9 所述之處理液收容體，其中，所述非金屬材料係選自由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂所組成之群組中的至少一種。

【發明摘要】

【中文發明名稱】處理液、處理液收容體

【英文發明名稱】PROCESSING SOLUTION, PROCESSING SOLUTION CONTAINER

【中文】本發明的課題在於，提供一種處理液及收容上述處理液的處理液收容體，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。本發明之處理液係含有規定量的丙二醇單甲醚乙酸酯、規定量的水及規定量的有機酸的處理液。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】處理液、處理液收容體

【英文發明名稱】PROCESSING SOLUTION, PROCESSING SOLUTION CONTAINER

【技術領域】

【0001】 本發明涉及處理液及處理液收容體。

【先前技術】

【0002】 以往，在 IC（Integrated Circuit、積體電路）及 LSI（Large Scale Integrated Circuit、大規模積體電路）等半導體器件的製程中，藉由使用了光阻組成物（photoresist composition）的微影技術來進行微細加工。近年來，隨著積體電路之高積體化，要求形成次微米區域及四分之一微米區域的超微細圖案。伴隨於此，發現曝光波長亦有諸如從 g 線到 i 線、進而到 KrF 準分子雷射光之短波長化傾向。再者，目前，除了準分子雷射光之外，亦正在開發使用電子束、X 射線、或 EUV 光（Extreme Ultra Violet、極紫外線）的微影技術。

在此等微影技術中，在藉由感光化射線性或感放射線性組成物（亦稱為「光阻組成物」。）形成膜（光阻膜）之後，進行將所得膜曝光並使用顯影液顯影的處理、及使用沖洗液清洗顯影後的膜的處理。

【0003】 作為在如上所述之微影技術中所使用的顯影液，例如，在專利文獻 1 中揭示有如下的顯影劑組成物：其包含至少 55 體積%之漢森溶解度參數 δH+δP 值為約 16（J/cm^3）$^{1/2}$ 以下的溶媒，並且包含至少 0.25～45 體積%之漢森溶解度參數 δH+δP 值為約 16（J/cm^3）$^{1/2}$ 的溶媒，用於有機金屬圖案層之顯影處理。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特表 2022-526031 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等在對專利文獻 1 中所揭示的顯影劑組成物進行研究時發現，在將其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，對所得圖案缺陷的產生之抑制（以下，亦簡稱為「圖案缺陷抑制性」。）、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度中的至少一者發生劣化，尚有改善的餘地。

此外，所謂對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化，係意指設將處理液在高溫（85℃等）下保管一定時間（例如，1 小時等）、並進一步將處理液在低溫（例如，5℃等）下保管一定時間（例如，1 小時等）的步驟為 1 個循環，在重複進行上述循環的同時使用升溫降溫保管了一定時間（例如，一個月等）的處理液時，對升溫降溫保管前與升溫降溫保管後進行比較而得的對源自處理液的缺陷的抑制性及圖案解析度發生劣化之現象，較佳為上述現象受到了抑制。

【0006】 鑒於此，本發明的課題在於，提供一種處理液，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。

又，本發明的課題亦在於，提供一種收容上述處理液的處理液收容體。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為解決上述課題進行了銳意研究，結果發現藉由以

下構成能夠解決課題。

【0008】 〔1〕

一種處理液，其含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸，其中，

上述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於上述處理液的總質量為60質量%以上，

上述水的含量相對於上述處理液的總質量為1～100質量ppm，

上述有機酸的含量相對於上述處理液的總質量為1.00質量%以上且小於40.00質量%，

上述有機酸的含量與上述水的含量之質量比為100～100000。

〔2〕

如〔1〕所述之處理液，其中，上述有機酸的含量與上述水的含量之質量比為1000～10000。

〔3〕

如〔1〕或〔2〕所述之處理液，其中，

上述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於上述處理液的總質量為80質量%以上，

上述有機酸的含量相對於上述處理液的總質量為1.00質量%以上且小於20.00質量%。

〔4〕

如〔1〕至〔3〕中任一項所述之處理液，其中，上述有機酸含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

〔5〕

如〔1〕至〔4〕中任一項所述之處理液，其還含有硼原子，

上述硼原子的含量相對於上述處理液的總質量為0.001～100質量ppt。

〔6〕

如〔1〕至〔5〕中任一項所述之處理液，其還含有 Pb 原子，

上述 Pb 原子的含量相對於上述處理液的總質量為 0.001～10 質量 ppt。

〔7〕

如〔1〕至〔6〕中任一項所述之處理液，其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

〔8〕

一種處理液收容體，其具備容器及收容在上述容器中的如〔1〕至〔7〕中任一項所述之處理液。

〔9〕

如〔8〕所述之處理液收容體，其中，上述容器之與上述處理液接觸的接液部由非金屬材料或不鏽鋼形成。

〔10〕

如〔9〕所述之處理液收容體，其中，上述非金屬材料係選自由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂所組成之群組中的至少一種。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，能夠提供一種處理液，該處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度均優異。

又，本發明能夠提供一種收容上述處理液的處理液收容體。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳述。

以下所記載的對構成要件之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限於此等實施態樣。

【0011】 在本說明書中，使用“～”表示的數值範圍係意指包含將“～”的前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

【0012】 本說明書中之所謂「光化射線」或「放射線」，意指例如水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的「光」意指光化射線或放射線。

本說明書中之所謂「曝光」，除非另有說明，則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線及 X 射線等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束所為之描繪。

【0013】 取代基除非另有說明，則較佳為一價的取代基。

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中之 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0014】 在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成金屬光阻膜之成分，不包含溶媒（例如，有機溶媒及水等）。又，若為形成金屬光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

在本說明書中，當存在兩種以上某種成分時，該成分的「含量」係意指此等兩種以上成分之合計含量。

在本說明書中，「ppm」係意指「parts-per-million（10^{-6}）」，「ppb」係意指「parts-per-billion（10^{-9}）」，「ppt」係意指「parts-per-trillion（10^{-12}）」。

【0015】 以下，依序對本發明之處理液、處理液收容體、圖案形成方法、及電子器件之製造方法進行說明。

【0016】 [處理液]

以下，對本發明之處理液進行詳述。

本發明之處理液係含有丙二醇單甲醚乙酸酯（以下，亦稱為「PGMEA」。）、水、及有機酸的處理液，其中，PGMEA 的含量相對於處理液的總質量為 60 質量%以上，水的含量相對於處理液的總質量為 1～100 質量 ppm，有機酸的含量相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 40.00 質量%，有機酸的含量與水的含量之質量比（以下，亦稱為「特定質量比」。）為 100～100000。

【0017】 具有上述構成之處理液能夠解決本發明的課題的原因並不一定明瞭，但本發明人等推測如下。

此外，並非藉由下述推測，限制可獲得效果之機制。換言之，藉由下述以外的機制可獲得效果的情況，亦包含在本發明的範圍內。

處理液透過以規定含量含有具有對未曝光部的金屬光阻之溶解能力之有機溶媒即 PGMEA 及促進未曝光部的金屬光阻的溶解之有機酸，顯示出優異的圖案解析度。再者，透過控制水的含量，可適當地調節處理液的物性，抑制產生圖案缺陷。由此推測，處理液在用作金屬光阻的顯影液或沖洗液時，可得到期望的效果。

以下，將圖案缺陷抑制性、圖案解析度、對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、及升溫降溫保管後的圖案解析度中的至少一者更優異之情況亦稱為「本發明之效果更優異」。

【0018】 〔PGMEA〕

處理液含有 PGMEA。

PGMEA 的含量相對於處理液的總質量為 60 質量%以上，從圖案解析度更優異之觀點而言，較佳為 65 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步較佳為 80 質量%以上。上限相對於處理液的總質量較佳為小於 99 質量%，更佳為 95 質量%以下。

PGMEA 的含量相對於處理液的總質量小於 60 質量%時，處理液對金屬光阻膜的溶解能力降低，圖案解析度降低，就此點而言並不期望。

【0019】 〔水〕

處理液含有水。

從圖案缺陷抑制性更優異之觀點而言，水的含量的下限相對於處理液的總質量為 1 質量 ppm 以上，較佳為 3 質量 ppm 以上，更佳為 5 質量 ppm 以上。

透過水的含量在上述範圍內，圖案缺陷抑制性提高，其原因尚未確定，但推測係由於處理液的電導率增加，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

從圖案缺陷抑制性更優異、升溫降溫保管後的缺陷抑制性及可進一步抑制圖案解析度之劣化之觀點而言，水的含量的上限相對於處理液的總質量為 100 質量 ppm 以下，較佳為 80 質量 ppm 以下，更佳為 50 質量 ppm 以下。

透過水的含量在上述範圍內，可抑制由水引起的缺陷（例如，水印缺陷）及升溫降溫保管期間處理液成分的意外反應。

透過水的含量在上述範圍內，圖案缺陷抑制性提高，其原因尚未確定，但推測係由於處理液的電導率增加，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞

之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

透過水的含量在上述範圍內，可抑制由水引起的缺陷（例如，水印缺陷）及升溫降溫保管期間處理液成分的意外反應。

【0020】 水的含量可使用以卡爾費休（Karl Fischer）水分測定法為測定原理之裝置來測定。作為上述裝置，例如，可使用卡爾費休水分計（製品名「MKC-710M」，京都電子工業公司製，卡爾費休電量滴定式）。

【0021】 作為水，例如，可舉出蒸餾水、離子交換水、純水、及超純水，較佳為超純水。

【0022】 水可以為有意添加的水、不可避免地包含在處理液的原料中的水、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的水中的任一者。

【0023】 水的含量的調整方法並無特別限定，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去水的方法、添加水的方法、以及此等的組合。

作為水的除去方法，可使用公知的脫水方法，例如，可舉出使用水吸附劑的脫水、蒸餾、及使用脫水膜的脫水。

作為上述水吸附劑，例如，可舉出沸石（分子篩等）、硫酸鈉、硫酸鎂、矽膠、氯化鈣、無水氯化鋅、發煙硫酸、及鈉鈣石灰（soda-lime）等。

作為使用脫水膜的脫水方法，可舉出藉由滲透氣化（PV）或蒸氣滲透（VP）進行的膜脫水。作為上述脫水膜，例如，可使用由聚醯亞胺系、纖維素系、及聚乙烯醇系等高分子系、以及沸石等無機系的材料而成的膜。

【0024】 〔有機酸〕

處理液含有有機酸。

有機酸可以在處理液中解離，亦可以形成鹽。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上，從圖案解析

度更優異之觀點而言，較佳為 3.00 質量%以上，更佳為 5.00 質量%以上。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為小於 40.00 質量%，從圖案解析度更優異之觀點而言，較佳為小於 30.00 質量%，更佳為小於 20.00 質量%。

有機酸的含量相對於處理液的總質量為小於 1.00 質量%或 40.00 質量%以上時，處理液對金屬光阻的溶解能力降低，圖案解析度惡化，就此點而言並不期望。

從圖案解析度更優異之觀點而言，丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於處理液的總質量為 80 質量%以上，有機酸的含量較佳為，相對於處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 20.00 質量%。

從圖案解析度更優異之觀點而言，有機酸的含量與 PGMEA 的含量之質量比（有機酸的含量/PGMEA 的含量）較佳為 0.03～0.5，更佳為 0.03～0.2。

【0025】 作為有機酸，例如，可舉出脂肪族羧酸系有機酸及芳香族羧酸系有機酸等羧酸系有機酸、以及膦酸系有機酸，較佳為羧酸系有機酸，更佳為單羧酸。

【0026】 羧酸系有機酸係具有一個或兩個以上的羧基之化合物。

除了羧基之外，羧酸系有機酸亦可以進一步具有羥基。

羧酸系有機酸所具有的羧基數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1。

【0027】 作為脂肪族羧酸系有機酸，例如，可舉出乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、乙醇酸、乳酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、馬來酸、蘋果酸、檸檬酸、酒石酸、及葡萄糖酸。

作為芳香族羧酸系有機酸，例如，可舉出鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、偏苯三甲酸、苯六甲酸、及桂皮酸。

【0028】 作為膦酸系有機酸，例如，可舉出國際公開第 2018/020878 號之段落[0026]～[0036]中記載的化合物及國際公開第 2018/030006 號之段落[0031]～[0046]中記載的化合物，其等內容併入本說明書中。

【0029】 有機酸的熔點較佳為 20℃以下，更佳為 18℃以下，進一步較佳為 16℃以下。下限較佳為-20℃以上。

【0030】 有機酸較佳為含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

【0031】 可以單獨使用一種有機酸或兩種以上。

【0032】 〔特定質量比〕

處理液的特定質量比（有機酸的含量/水的含量）為 100～100000，較佳為 500～50000，更佳為 1000～10000。

【0033】 〔丙二醇單甲醚〕

處理液可以含有丙二醇單甲醚（以下，亦稱為「PGME」。）。

PGME 的含量較佳為相對於處理液的總質量為 0.0001 質量%以上，從圖案缺陷抑制性更優異且能夠更好地抑制升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化之觀點而言，較佳為 0.0005 質量%以上，更佳為 0.001 質量%以上。

PGMEA 的含量較佳為相對於處理液的總質量為 0.1 質量%以下，從圖案缺陷抑制性更優異且能夠更好地抑制升溫降溫保管後的缺陷抑制性之劣化之觀點而言，較佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.02 質量%以下。

【0034】 處理液中的 PGMEA、水、及有機酸的合計含量相對於處理液的總質量較佳為 95 質量%以上，更佳為 99 質量%以上，進一步較佳為 99.9 質量%以上，特佳為 99.99 質量%以上。上限可舉出為 100 質量%以下，多為小於 100 質量%。

處理液中的 PGMEA、水、有機酸、及 PGME 的合計含量相對於處理

液的總質量較佳為 95 質量%以上，更佳為 99 質量%以上，進一步較佳為 99.9 質量%以上，特佳為 99.99 質量%以上。上限可舉出為 100 質量%以下，多為小於 100 質量%。

【0035】 〔硼原子〕

處理液可以含有硼原子。

從能夠減少源自鹼金屬及鹼土類金屬的缺陷之觀點而言，處理液較佳為含有硼原子。

處理液中的上述硼原子在處理液中的形式並無特別限制，例如，可舉出無機硼化合物及有機硼化合物等含硼化合物以及單體硼。又，硼原子亦可以在處理液中作為離子而存在。

作為上述無機硼化合物，例如，可舉出硼酸（H_3BO_3）、硼酸鹽、及金屬硼化物。

其中，上述硼原子多為硼酸或硼酸鹽的形式。作為硼酸鹽，例如，可舉出鈉鹽及鉀鹽等鹼金屬鹽、以及鈣鹽及鎂鹽等鹼土類金屬鹽。

【0036】 硼原子可以為有意添加的硼原子、不可避免地包含在處理液的原料中的硼原子、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的硼原子中的任一者。

硼原子的含量的調整方法並無特別限制，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去硼原子的方法、添加含有硼原子的成分（硼原子源）的方法、以及此等的組合。

此外，從上述處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去硼原子，例如，可舉出從處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去含硼化合物、單體硼、及含硼原子的離子等。

其中，從簡便控制組成之觀點而言，較佳為向除去了硼原子的原料的混

合物中添加硼原子源之方法。

硼原子的除去方法可以根據處理液及/或用於處理液的製備的原料中的硼原子的形式適當地選擇公知的方法即可，例如，可舉出後述的離子除去處理及過濾處理等純化處理，較佳為陰離子交換處理。

作為上述硼原子源並無特別限制，例如，可使用單體硼及上述含硼化合物，較佳為單體硼、硼酸、或硼酸鹽。

【0037】 硼原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001～100 質量 ppt，從可減少源自鹼金屬及鹼土類金屬的缺陷之觀點而言，更佳為 0.002～85 質量 ppt，進一步較佳為 0.01～75 質量 ppt，特佳為 0.05～50 質量 ppt。

【0038】 硼原子的含量藉由 ICP-MS（感應耦合電漿質譜法）測定。

作為實施 ICP-MS 的裝置，例如，可使用 Agilent Technologies 公司製 Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry，半導體分析用，選項#200）、PerkinElmer 公司製 NexION350S、及 Agilent Technologies 公司製 Agilent 8800 等。

【0039】 在測定硼原子的含量時，可以在濃縮處理液之後進行測定。處理液的濃縮按照以下步驟進行。

作為濃縮時所使用的容器，使用聚四氟乙烯製的容器。

首先，將超純水添加入進行硼原子定量的處理液中。此外，預先測定超純水中的硼原子的含量。在此，根據水-硼系的電位-pH 圖，在例如硼原子為硼時，預想硼在超純水中以硼酸的形式存在。

接著，將添加有超純水的處理液加熱，使處理液中存在的硼轉化為硼酸之形式。對進行了上述加熱處理的處理液進行濃縮。

當對添加有超純水的處理液進行加熱時，於回流條件下在 100℃的溫度下加熱 1 小時。

又，進行濃縮時，在 160～180℃下除去處理液中所含的有機溶媒及水。

此外，在對超純水中的硼原子的含量進行測定時，可以在將超純水濃縮後進行。超純水的濃縮方法可參考上述處理液的濃縮方法。

此外，在上述濃縮過程中，對於使濃縮倍率變化為 10～1000 倍的藥液，計算出藥液中硼原子的含量，若在濃縮倍率與硼原子的含量值之間觀察到正相關（正的一次相關），則可確認能夠用上述方法對藥液中所含的硼原子的含量進行定量。

【0040】 〔特定金屬原子〕

處理液可以含有選自由 Pb（鉛）、Fe（鐵）、Cr（鉻）、Ni（鎳）、及 Sn（錫）所組成之群組中的至少一種金屬原子（以下，亦稱為「特定金屬原子」。）。

特定金屬原子較佳為含有 Pb 原子。

從可抑制將處理液塗佈至基板時發生的源自塗佈液的缺陷的產生（以下，亦簡稱為「對源自處理液的缺陷的抑制性更優異」。）之觀點而言，處理液較佳為含有特定金屬原子。

上述特定金屬原子在處理液中的形式並無特別限定，可以作為金屬粒子含有，亦可以作為金屬離子含有。

上述金屬粒子可以為由特定金屬原子構成的單體、特定金屬原子與其他金屬原子的合金、及特定金屬原子與有機物締合而成的形式中的任一者。上述金屬離子可以形成鹽及/或錯合物。

【0041】 特定金屬原子可以為有意添加的特定金屬原子、不可避免地包含在處理液的原料中的特定金屬原子、以及在處理液的製造、儲藏、及/或移送時不可避免地包含的特定金屬原子中的任一者。

特定金屬原子的含量的調整方法並無特別限定，可舉出從處理液及/或

用於處理液的製備的原料中除去特定金屬原子的方法、添加含有特定金屬原子的成分（特定金屬原子源）的方法、以及此等的組合。

此外，從上述處理液及/或用於處理液的製備的原料中除去特定金屬原子，例如，可舉出從原料中除去金屬粒子及金屬離子等。

其中，從簡便控制組成之觀點而言，較佳為向除去了特定金屬原子的原料的混合物中添加特定金屬原子源之方法。

特定金屬原子的除去方法可以根據處理液及/或用於處理液的製備的原料中的特定金屬原子的形式適當地選擇公知的方法即可，例如，可舉出後述的離子除去處理及過濾處理等純化處理。特定金屬原子為金屬粒子之形式時，較佳為過濾處理，特定金屬原子為金屬離子之形式時，較佳為離子除去處理。

作為上述特定金屬原子源並無特別限制，例如，可舉出金屬奈米粒子等金屬粒子、金屬氧化物粒子、以及金屬鹽（金屬鹵化物等）及有機金屬錯合物等含有金屬離子的化合物，較佳為金屬奈米粒子。

【0042】 處理液可以單獨含有一種特定金屬原子，亦可以含有兩種以上特定金屬原子。

從對源自處理液的缺陷的抑制性更優異之觀點而言，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001 質量 ppt 以上，更佳為 0.005 質量 ppt 以上，進一步較佳為 0.01 質量 ppt 以上，特佳為 0.05 質量 ppt 以上。

透過特定金屬原子的含量在上述範圍內，對源自處理液的缺陷的抑制性更優異，其原因尚未確定，但推測，透過特定金屬原子對藉由摩擦帶電等產生的電荷作為載體來發揮功能，可抑制產生引起接液材料的絕緣破壞之火花，其結果，能夠抑制成為缺陷的原因的異物混入。

從對源自處理液的缺陷的抑制性更優異之觀點而言，特定金屬原子的

含量相對於處理液的總質量較佳為 200 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 7.5 質量 ppt 以下，特佳為 5 質量 ppt 以下。

其中，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量較佳為 0.001～7.5 質量 ppt，更佳為 0.05～7.5 質量 ppt，進一步較佳為 0.01～5.0 質量 ppt。

透過特定金屬原子的含量在上述範圍內，能夠抑制源自特定金屬原子的奈米粒子缺陷的產生。

【0043】 特定金屬原子的種類及含量可藉由 ICP-MS 來測定。作為可用於 ICP-MS 的裝置，如上所述。

又，在進行特定金屬粒子的種類及含量的測定時，可以在濃縮處理液後進行測定。處理液的濃縮可與上述在測定硼原子的含量時的濃縮步驟同樣實施。

【0044】 〔其他成分〕

處理液亦可以含有上述以外的其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出界面活性劑。

作為界面活性劑，可使用公知的界面活性劑，例如，可舉出非離子性界面活性劑及氟系界面活性劑。

作為上述界面活性劑，例如，可使用國際公開第 2022/044893 號之段落[0126]中所例示的化合物。

【0045】 〔處理液的物性〕

＜特定金屬原子以外的金屬原子＞

處理液中除上述特定金屬原子之外的金屬原子（例如，Co、Na、Cu、Mg、Mn、Li、Al、及 Ag）的含量均較佳為 1000 質量 ppt 以下，更佳為 500 質量 ppt 以下。設想到在最先端的半導體元件的製造中，需要更高純度的藥液，因此進一步較佳為除上述特定金屬原子之外的金屬原子的含量低於 500

質量 ppt，特佳為 150 重量 ppt 以下，最佳為小於 100 重量 ppt。作為下限，較佳為 0。

【0046】 作為減少特定金屬原子以外的金屬原子的方法，例如，可舉出後述的過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理等純化處理。

又，作為收容原材料或所製造的處理液的容器，亦可舉出使用金屬成分之溶出少的容器之方法、在配管內壁設置氟樹脂內襯以防止製造處理液時金屬成分從配管等中溶出。

【0047】 ＜粗大粒子＞

處理液可以含有粗大粒子，但較佳為其含量低。

粗大粒子係意指將粒子的形狀視為球體時的直徑（粒徑）為 1μm 以上的粒子。

處理液中所含的粗大粒子係原料中作為雜質所含的塵埃、有機固形物、及無機固形物等粒子、以及在製備處理液時作為污染物帶入的塵埃、有機固形物、及無機固形物等粒子，其中，在處理液中不溶解而最終作為粒子存在者相當於此。

【0048】 作為處理液中的粗大粒子的含量，粒徑 1μm 以上的粒子的含量較佳為每 1mL 處理液為 100 個以下，更佳為 50 個以下。作為下限，較佳為 0 個。

處理液中存在的粗大粒子的含量可利用以雷射為光源的光散射式液中粒子測定方式的市售的測定裝置以液相測定。

作為粗大粒子的除去方法，例如，可舉出後述的過濾處理等純化處理。

【0049】 〔用途〕

上述處理液適合用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

作為其他用途，例如，可舉出邊珠去除劑（edge bead remover）等金屬

光阻清洗液、過濾清洗液、配管清洗液及槽清洗液。

【0050】 為了避免使用金屬光阻組成物所形成的圖案的溶解，較佳使用金屬光阻膜之溶解性低於顯影液的處理液作為沖洗液。在此，顯影液或沖洗液所具有之所謂「金屬光阻膜之溶解性」，係表示金屬光阻膜在顯影液或沖洗液中溶解的容易程度之指標。例如，在向金屬光阻膜供給相同量的兩種處理液時，兩種處理液中每單位時間的金屬光阻膜的溶解量（體積減少量）少的處理液，係金屬光阻膜之溶解性相對較低的處理液。

【0051】 一般而言，顯影液具有曝光部的金屬光阻膜不溶解程度之溶解性，但當使用溶解性高於此等顯影液的沖洗液時，擔心曝光部的金屬光阻膜會溶解而導致圖案形狀倒塌。又，在曝光部的金屬光阻膜存在的一些區域中，與曝光部的光阻膜中的其他區域相比，聚合反應有時難以進行，該區域可能會變為容易溶解於有機溶媒的狀態。在上述情況下，當金屬光阻膜之溶解性在沖洗液與顯影液中相同時，亦擔心該區域會稍微溶解而導致圖案形狀倒塌。因此推測，透過使用金屬光阻膜之溶解性低於顯影液的處理液作為沖洗液，能夠抑制圖案倒塌。

【0052】 當在將本發明的處理液用作顯影液之後進一步用沖洗液進行清洗時，作為上述沖洗液，只要係金屬光阻膜之溶解性低於顯影液之處理液或沖洗液，則並無特別限制。

沖洗液可以為兩種以上有機溶媒之混合液。

當顯影液為本發明之處理液時，作為沖洗液，例如，可舉出 2-庚酮、甲基異丁基甲醇（MIBC）、PGMEA、PGME（丙二醇單甲醚）、PGMEA 與 PGME 的混合液、及 nBA（乙酸正丁酯）。

上述沖洗液可以藉由後述之、處理液中所含的各種成分的純化方法來進行純化。

【0053】 〔製造方法〕

上述處理液可藉由公知的方法來製造。例如，可藉由將上述各成分混合至規定濃度來製造。將各成分進行混合的順序並無特別限制。

為了除去多餘的成分及/或雜質，可以對處理液的原料及/或其混合物實施純化處理。其中，作為 PGMEA、水、及有機酸，較佳為分別使用對含有各成分的被純化物實施了純化處理而得者來製造處理液。又，較佳為在製造上述含有規定量的硼原子或特定金屬原子的處理液時，在如上所述對含有各成分（PGMEA、水、及有機酸）的被純化物實施純化處理，並減少硼原子及特定金屬原子等雜質後，向將所得原料混合而得的混合液中供給規定量的硼原子及/或特定金屬原子，製造含有規定成分的處理液。此外，藉由對如上所使用的含有各成分（PGMEA、水、及有機酸）的被純化物實施純化處理，亦可減少硼原子及特定金屬原子以外的雜質。

【0054】 上述被純化物可以藉由購買等來獲得，亦可以透過使前驅體反應來合成。

被純化物較佳為雜質的含量低。作為此等被純化物的市售品，例如，可舉出被稱為「高純度等級品」的市售品。

可透過使前驅體反應來合成被純化物的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出在觸媒的存在下，使一種或複數種原料反應以獲得作為反應產物的 PGME 或 PGMEA 之方法。

作為含有 PGME 的被純化物的合成方法，例如，可使用日本特表 2011-509998 號公報中記載之方法。

作為含有 PGMEA 的被純化物的合成方法，可舉出以 PGME 及乙酸為原料，使其在酸觸媒下反應之方法。具體而言，可使用日本特開昭 59-176232 號公報及日本特表 2001-521918 號公報中記載之方法。

當反覆實施後述的離子除去處理時，PGMEA 可能引起分解反應，因此，用於合成含有 PGMEA 的被純化物的原料（具體而言，PGME）較佳為使用預先實施了離子除去處理的原料。

【0055】 作為被純化物的純化方法，可使用公知的方法，例如，可舉出過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理。

被純化物的純化方法可以透過將選自由過濾處理、離子除去處理、及蒸餾處理所組成之群組中的處理複數組合來實施。例如，可以在實施蒸餾被純化物的一次純化後，實施使所得被純化物通過離子交換樹脂及/或過濾器的二次純化。又，亦可以在實施使被純化物通過離子交換樹脂及/或過濾器的一次純化後，實施蒸餾所得被純化物的二次純化。

又，各純化處理可以實施複數次。

【0056】 ＜過濾處理＞

過濾處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。其中，較佳為使用過濾器過濾被純化物的過濾。藉由過濾處理除去的成分並無特別限定，例如，可舉出金屬粒子及粗大粒子。

【0057】 作為用於過濾的過濾器並無特別限制，可使用公知的過濾器。

作為上述過濾材質，例如，可舉出 PTFE（聚四氟乙烯）及 PFA（全氟烷氧基烷烴）等氟樹脂、6-尼龍及 6,6-尼龍等聚醯胺系樹脂、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴樹脂（包括高密度、超高分子量）、矽藻土、以及玻璃等。其中，較佳為 PTFE、聚醯胺系樹脂、UPE（超高密度聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯）、及 HDPP（超高密度聚丙烯）。藉由使用由此等素材形成的過濾器，可更有效地除去容易引起顆粒缺陷的極性高的異物及金屬雜質。

【0058】 過濾器的臨界表面張力較佳為 70～95mN/m，更佳為 75～85mN/m。作為臨界表面張力值，可使用製造商的標稱值。

藉由使用臨界表面張力在上述範圍內的過濾器，可更有效地除去容易引起顆粒缺陷的極性高的異物及金屬雜質。

【0059】 過濾器的孔徑較佳為 0.1nm～1.0μm，更佳為 0.5nm～0.1μm，進一步較佳為 1.0～50.0nm。藉由將過濾器的孔徑設定在上述範圍內，能夠抑制過濾堵塞，並且有效地除去被純化物中所含的微細異物。

【0060】 可以對過濾器實施表面處理。作為表面處理方法並無特別限制，可使用公知的方法。作為表面處理，例如，可舉出化學改質處理、電漿處理、疏水處理、塗佈、氣體處理、及燒結等，較佳為化學改質處理或電漿處理。

作為上述化學改質處理，較佳為導入離子交換基的處理。即，過濾器可以為離子交換過濾器。

作為上述離子交換基，可舉出磺酸基、羧基、及磷酸基等作為陽離子交換基，可舉出四級銨基等作為陰離子交換基。作為將離子交換基導入過濾器中的方法並無特別限制，例如，可舉出使含有離子交換基和聚合性基之化合物與過濾器中所含的聚合物反應、進行接枝化之方法。

【0061】 過濾亦可以為使被純化物通過選自由過濾器的材質、細孔徑、及細孔結構所組成之群組中的至少一種不同的兩種以上的過濾器的多級過濾處理。又，可以使被純化物複數次通過同一過濾器，亦可以使被純化物通過複數個相同種類的過濾器。

其中，較佳為使用組合複數個過濾器及返迴路徑的過濾裝置，複數次通過過濾器的循環過濾處理。

循環過濾處理中的循環次數並無特別限制，可以根據期望的純度及雜質適當選擇即可，但較佳為 2～100 次，更佳為 20～80 次，進一步較佳為 30～70 次。

作為過濾器的組合數並無特別限制，較佳為 1～10 個，更佳為 2～5 個。

組合不同的過濾器進行過濾時，較佳為先接液的過濾器的孔徑等於或大於後接液的過濾器的孔徑。孔徑可參考過濾器製造商的標稱值。

【0062】 作為市售過濾器，例如，可從日本 Pall 股份有限公司、Advantech 東洋股份有限公司、日本 Entegris 股份有限公司、或 Kitz Microfilter 股份有限公司等提供的各種過濾器中選擇。

【0063】 過濾時的溫度較佳為 25℃以下，更佳為 23℃以下，進一步較佳為 20℃以下。作為下限，較佳為 0℃以上，更佳為 5℃以上，進一步較佳為 10℃以上。藉由使過濾時的溫度在上述範圍內，可將溶解在處理液中的粒子性異物及雜質析出並有效地除去。

【0064】 ＜離子除去處理＞

離子除去處理係對被純化物實施離子交換、或螯合基所為之離子吸附的處理。藉由離子除去處理而被除去的成分並無特別限定，例如，可舉出酸及金屬離子。

【0065】 作為離子交換處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出使離子交換樹脂與被純化物接觸的方法，較佳為使被純化物通過填充有離子交換樹脂的填充部的方法。

在離子交換處理中，可以使被純化物複數次通過同一離子交換樹脂，亦可以使被純化物通過不同的離子交換樹脂。

【0066】 作為離子交換樹脂，可舉出陰離子交換樹脂及陽離子交換樹脂。

使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂兩者時，可以通過填充有包含該兩種樹脂的混合樹脂的填充部，亦可以通過填充有每種樹脂的複數個填充部。

【0067】 作為陰離子交換樹脂，可使用公知的陰離子交換樹脂，較佳為地使用凝膠型陰離子交換樹脂。

作為陰離子交換樹脂，例如，可舉出具有四級銨基的強鹼性陰離子交換樹脂及具有胺基的弱鹼性陰離子交換樹脂。

作為陰離子交換樹脂，可使用市售品，例如，可舉出 Amberlite IRA-400J、Amberlite IRA-410J、Amberlite IRA-900J、Amberlite IRA67、ORLITE DS-2、ORLITE DS-5、ORLITE DS-6（Organo 公司製）、Duolite A113LF、Duolite A116、Duolite A-375LF（住化 Chemtex 公司製）、及 DIAION SA12A、DIAION SA10A、DIAION SA10AOH、DIAION SA20A、DIAION WA10（三菱化學公司製）等。

作為陰離子交換樹脂，亦可使用日本特表 2009-155208 號公報中記載的陰離子交換樹脂。

【0068】 作為陽離子交換樹脂，可使用公知的陽離子交換樹脂，較佳為凝膠型陽離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，具體而言，可舉出磺酸型陽離子交換樹脂及羧酸型陽離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，可使用市售品，例如，可舉出 Amberlite IR-124、Amberlite IR-120B、Amberlite IR-200CT、ORLITE DS-1、ORLITE DS-4（以上由 Organo 公司製）、Duolite C20J、Duolite C20LF、Duolite C255LFH、Duolite C-433LF（以上由住化 Chemtex 公司製）、DIAION SK-110、DIAION SK1B 及 DIAION SK1BH（以上由三菱化學公司製）、Purolite S957 及 Purolite S985（以上由 Purolite 公司製）等。

【0069】 螯合基所為之離子吸附處理並無特別限定，可使用公知的方法。例如，可舉出使被純化物通過填充具有螯合基的螯合樹脂的填充部的方法。

在離子除去處理中，可以使被純化物複數次通過同一螯合樹脂，亦可以使被純化物通過不同的螯合樹脂。

【0070】 作為螯合樹脂，可舉出具有偕胺肟基、硫脲基、硫脲鎓基、亞胺基二乙酸、醯胺磷酸、亞膦酸、胺基磷酸、胺基羧酸、N-甲基葡糖胺、烷基胺基、吡啶環、環狀花青、酞菁環、及環狀醚等螯合基或螯合能力之樹脂。

【0071】 離子除去處理可以與上述過濾處理組合使用。例如，可以採用將填充有離子交換樹脂的管柱組裝到上述循環過濾裝置中、連續通過離子交換樹脂的填充部和過濾器的方法。

【0072】 ＜蒸餾處理＞

作為蒸餾處理的方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如，可舉出使用蒸餾塔的方法。藉由蒸餾製程而被除去的成分並無特別限定，例如，可舉出酸、有機化合物、及水。

【0073】 上述蒸餾塔的接液部並無特別限制，但較佳為由耐腐蝕材料形成。作為耐腐蝕材料，可舉出用作後述的處理液收容體的材料。

【0074】 在蒸餾處理中，可以使被純化物複數次通過同一蒸餾塔，亦可以使被純化物通過不同的蒸餾塔。

使被純化物通過不同的蒸餾塔時，例如，可舉出如下方法：在實施了使被純化物通過蒸餾塔而除去低沸點的酸等之粗蒸餾處理之後，實施使其通過與粗蒸餾處理不同的蒸餾塔而除去酸成分及其他有機化合物等之精餾處理。此時，作為粗蒸餾處理中的蒸餾塔，可舉出層板式蒸餾塔，作為精餾處理中的蒸餾塔，可使用包括層板式蒸餾塔及減壓層板式蒸餾塔中的至少任一種之蒸餾塔。

使用層板式蒸餾塔時，理論層數較佳為 50 層以上，更佳為 100 層以上。上限並無特別限制，但多為 200 層以下。

又，為了兼顧蒸餾時的熱穩定性和純化精度，可以使用減壓蒸餾。

【0075】 蒸餾處理可以與選自上述過濾處理及離子除去處理中的至少一

種組合使用。例如，可以採用在供上述過濾處理的純化裝置之一次側配置蒸餾塔，將蒸餾後的被純化物導入純化裝置的方法。

【0076】 ＜其他純化處理＞

作為上述以外的純化處理，例如，可以實施脫水處理。

作為脫水處理，例如，可使用上述的水的除去方法。

【0077】 作為處理液的製造方法，較佳為藉由如下方法來製造處理液：準備分別含有 PGMEA、水、及有機酸的被純化物，對各被處理物實施純化處理，並將所得實施了各自的純化處理後的被純化物混合。

作為上述純化處理，較佳為至少包括上述蒸餾處理及過濾處理之純化處理。該情況下，蒸餾處理和過濾處理的順序並無特別限制，可以在實施了蒸餾處理後實施過濾處理，亦可以在實施了過濾處理後實施蒸餾處理。

作為過濾處理，較佳為使用選自由離子交換過濾器及含有聚醯胺系樹脂的過濾器(例如，尼龍過濾器)所組成之群組中的至少一片之第一過濾器、及選自由 PTFE 過濾器及 UPE 過濾器所組成之群組中的至少一片之第二過濾器。藉由第一過濾器，主要可除去離子性雜質等，藉由第二過濾器，主要可除去粒子（金屬粒子及有機微粒子等）等。

可以使用複數片第一過濾器及第二過濾器。特別地，作為第二過濾器，較佳為使用三片以上。

又，如上所述，作為過濾處理，可以進行循環過濾處理。循環過濾處理的次數如上所述，但較佳為 30 次以上。

作為蒸餾處理，較佳為使被純化物通過不同的蒸餾塔。

藉由實施如上所述的步驟，可減少處理液原料中所含的雜質，其結果，能夠製造雜質含量低的處理液。

【0078】 ＜處置＞

處理液的處置、製造、純化處理、容器的開封、容器及裝置的清洗、處理液的收容、以及分析等較佳為皆在無塵室內進行。無塵室較佳為國際標準化機構規定的國際標準 ISO14644-1:2015 所定之潔淨度等級為 4 級以上的無塵室。具體而言，較佳為滿足 ISO 等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3、及 ISO 等級 4 中的任一等級，更佳為滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2，特佳為滿足 ISO 等級 1。

【0079】 從能夠長期穩定地維持性能之觀點而言，較佳為在 30℃以下進行處理液的處置、製造、純化、收容、及保管。作為下限，較佳為 5℃以上，更佳為 10℃以上。

【0080】 [處理液收容體]

處理液可以收容在容器中保管。

將容器與收容在上述容器中的處理液統稱為處理液收容體。

【0081】 為了防止保管期間溶液中的成分發生變化，可以將容器內置換為純度 99.99995 體積%以上的惰性氣體（氮氣及氬氣等）。作為惰性氣體，較佳為含水率低的氣體。在運輸及/或保管時，可以為常溫，但可以將溫度控制在-20℃至 20℃的範圍內，以防止變質。

【0082】 〔容器〕

作為收容處理液的容器，可使用公知的容器，較佳為面向半導體用途的容器內的潔淨度高且雜質的溶出少的容器。

作為容器，例如，可舉出「Clean Bottle」系列（Aicello 化學公司製）及「Pure Bottle」（Kodama 樹脂工業公司製）。又，從防止雜質混入（污染）原材料及處理液之觀點而言，亦較佳使用容器內壁為由 6 種樹脂構成的 6 層結構之多層容器，或由 7 種樹脂構成的 7 層結構之多層容器。

作為多層容器，例如，可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載的容

器，此等內容併入本說明書中。

【0083】 從防止污染之觀點而言，上述容器的與處理液接觸的接液部（例如，容器內壁、處理液注入口、及處理液排出口）較佳為由非金屬材料形成。

作為上述非金屬材料並無特別限制，可使用公知的材料。例如，可舉出聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂。其中，從防止污染之觀點而言，較佳為使用氟系樹脂。

【0084】 作為內壁為氟系樹脂的容器之具體例，例如，可舉出 Entegris 公司製 FluoroPurePFA 複合鼓等。又，亦可使用日本特表平 3-502677 號公報第 4 頁等、國際公開第 2004/016526 號小冊子第 3 頁等、及國際公開第 99/046309 號小冊子第 9 頁及 16 頁等中記載的容器。

此外，設定為非金屬材料的內壁時，較佳為抑制非金屬材料中的有機成分向溶液中的溶出。

【0085】 上述接液部亦可以由金屬材料形成。

作為上述金屬材料並無特別限制，但較佳為相對於金屬材料總質量，含有超過 25 質量%的鉻的金屬材料，例如，可舉出不鏽鋼及鎳鉻合金等，較佳為不鏽鋼。

【0086】 作為不鏽鋼並無特別限制，可使用公知的不鏽鋼。其中，較佳為含有 8 質量%以上的鎳的合金，更佳為含有 8 質量%以上的鎳的沃斯田鐵（austenite）系不鏽鋼。作為沃斯田鐵系不鏽鋼，例如，可舉出 SUS（Steel Use Stainless）304（Ni 含量 8 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS304L（Ni 含量 9 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS316（Ni 含量 10 質量%、Cr 含量 16 質量%）、及 SUS316L（Ni 含量 12 質量%、Cr 含量 16 質量%）等。

【0087】 作為鎳鉻合金並無特別限制，可使用公知的鎳鉻合金。作為鎳鉻合金，例如，可舉出哈氏合金（Hastelloy）（商品名，下同。）、蒙乃爾合金（Monel）（商品名，下同。）、及因科鎳合金（Inconel）（商品名，下同。）等。更具體而言，可舉出 Hastelloy C-276（Ni 含量 63 質量%、Cr 含量 16 質量%）、Hastelloy-C（Ni 含量 60 質量%、Cr 含量 17 質量%）、及 Hastelloy C-22（Ni 含量 61 質量%、Cr 含量 22 質量%）等。

又，視需要，除了上述合金之外，鎳鉻合金可以進一步含有矽、鎢、鉬、銅、及鈷等。

【0088】 上述金屬材質較佳為經電解研磨，更佳為經電解研磨的不鏽鋼。

作為上述電解研磨的方法，可使用公知的方法，例如，可使用日本特開 2015-227501 號公報之[0011]～[0014]、及日本特開 2008-264929 號公報之[0036]～[0042]中記載的方法。

【0089】 出於防止污染的目的，可以對上述金屬材料實施拋光研磨（buff polishing）。拋光研磨的方法並無特別限制，可使用公知的方法。用於拋光研磨的精加工的磨粒的尺寸並無特別限制，但從容易進一步減少金屬材料表面的凹凸之觀點而言，較佳為#400 以下。此外，較佳為在電解研磨前進行拋光研磨。

又，上述金屬材料可以為將透過改變磨粒的尺寸等粒度進行的複數階段的拋光研磨、酸清洗、及磁性流體研磨等中的一個或兩個以上進行組合處理而成者。

【0090】 容器較佳為在填充處理液之前對其內部進行清洗。作為用於清洗的液體，較佳為上述處理液或對上述處理液進行了稀釋後所得者。

【0091】 [圖案形成方法]

本發明之處理液例如可用於下述的圖案形成方法。

圖案形成方法具有：製程 1，使用含有金屬化合物的感光化射線性或感放射線性組成物（以下，亦稱為「金屬光阻組成物」。）在基板上形成金屬光阻膜，該金屬化合物（以下，亦稱為「特定金屬化合物」。）具有選自由金屬-碳鍵及金屬-氧鍵所組成之群組中的至少一個鍵；製程 2，對金屬光阻膜進行曝光；以及製程 3，透過使用顯影液對曝光後的金屬光阻膜實施顯影處理並除去未曝光部來獲得圖案。圖案形成方法可以在製程 3 之後進一步具有使用沖洗液清洗圖案之製程 4。

以下，對各製程進行詳述。

【0092】 〔製程１〕

製程 1 係使用金屬光阻組成物形成金屬光阻膜之製程。

作為使用金屬光阻組成物形成金屬光阻膜的方法，例如，可舉出將金屬光阻組成物塗佈在基板上的方法及在基板上蒸鍍金屬光阻成分的方法。此外，稍後將對金屬光阻組成物進行描述。

作為將金屬光阻組成物塗佈在基板上的方法，例如，可舉出使用旋轉器及塗佈機等裝置將金屬光阻組成物塗佈在用於製造積體電路等半導體器件的基板（例如，矽等）上的方法。

作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

【0093】 可以透過將塗佈有金屬光阻組成物的基板乾燥來形成金屬光阻膜。

作為乾燥方法，例如，可舉出加熱（PreBake）的方法。上述加熱可使用公知的曝光機及/或公知的顯影機所具備之裝置，亦可以使用熱板等。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 30～800 秒，進一步較佳為

40～600 秒。加熱可以實施兩次以上。

【0094】 從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，金屬光阻膜的膜厚較佳為 10～90nm，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。

【0095】 又，亦可以在基板與金屬光阻膜之間形成基底膜（例如，無機膜、有機膜及抗反射膜等）。基底膜可使用公知的有機材料或無機材料形成。

作為基底膜形成用組成物，例如，可舉出 AL412（Brewer Science 公司製）及 SHB 系列（例如，SHB-A940 等、信越化學工業公司製）。

基底膜的膜厚較佳為 10～90nm，更佳為 10～50nm，進一步較佳為 10～30nm。

【0096】 可以使用頂塗層組成物在金屬光阻膜之與基板相反側的表面上形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為，不與金屬光阻膜混合，並且能夠均勻地塗佈在金屬光阻膜之與基板相反側的表面上。

頂塗層組成物較佳為含有樹脂、添加劑及溶媒。

作為形成頂塗層的方法，例如，可舉出公知的頂塗層形成方法，具體而言，可舉出日本特開 2014-059543 號公報之[0072]～[0082]中記載的頂塗層形成方法。

【0097】 ＜金屬光阻組成物＞

金屬光阻組成物含有特定金屬化合物。

特定金屬化合物係具有選自由金屬-碳鍵（M-C）及金屬-氧鍵（M-O）所組成之群組中的至少一種鍵的金屬化合物。M 表示金屬原子。

金屬-碳鍵係指金屬原子與至少一個碳原子透過共價鍵、配位鍵、離子鍵、或範德華鍵（van der Waals bond）等鍵結的狀態。上述共價鍵可以為單鍵、雙鍵、及三鍵中之任一者。又，金屬-氧鍵係指特定金屬化合物中的至

少一個金屬原子與至少一個氧原子透過共價鍵、配位鍵、離子鍵、或範德華鍵等鍵結的狀態。上述共價鍵可以為單鍵及雙鍵中之任一者。

此外，當特定金屬化合物具有金屬-碳鍵時，該特定金屬化合物係所謂的有機金屬化合物。

特定金屬化合物所具有的選自上述群組的鍵的數量較佳為 2 以上，更佳為 3 以上。作為上限，較佳為 10 以下，更佳為 5 以下。

〔0098〕　作為構成特定金屬化合物的金屬原子，例如，可舉出週期表中第 3 族～第 16 族的金屬原子，較佳為錫、銻、鉍、鈦、鉿、釩、鎢、鉍、鈦、鈷、鎳、鈀、或鉑，更佳為錫。

此外，在本說明書中，矽原子包含在金屬原子中。

〔0099〕　作為特定金屬化合物，可舉出下式（1）表示的化合物。

〔0100〕　[化學式 1]



（1）

〔0101〕　式（1）中，M 表示金屬原子。

作為 M，可舉出構成上述特定金屬化合物的金屬原子，較佳為錫、銻、鉍、鈦、鉿、釩、鎢、鉍、鈦、鈷、鎳、鈀、或鉑，更佳為錫。

〔0102〕　式（1）中，R^1 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀、及環狀中的任一種。

上述烷基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～16，進一步較佳為 1～5。R^1 所表示的烷基為具有取代基之烷基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述烷基可以具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、氧基、

硝基、胺基、及芳香環基。作為上述芳香環基，較佳為苯基。作為具有苯基的烷基，較佳為苄基。

上述脂肪族不飽和烴基係基團中具有不飽和基的脂肪族烴基。作為不飽和基，例如，可舉出雙鍵及三鍵。

上述脂肪族不飽和烴基可以為直鏈狀、支鏈狀、及環狀中的任一種。

上述脂肪族不飽和烴基的碳數較佳為 2～30，更佳為 2～16，進一步較佳為 2～5。R^1 所表示的脂肪族不飽和烴基為具有取代基的脂肪族不飽和烴基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述脂肪族不飽和烴基，較佳為乙烯基或烯丙基。

作為上述脂肪族不飽和烴基可以具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、及芳香環基。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。

上述芳基的碳數較佳為 6～30，更佳為 6～12，進一步較佳為 6～8。R^1 所表示的芳基為具有取代基之芳基時，上述碳數係亦包括上述取代基的碳數之數。

作為上述芳基，較佳為苯基或萘基。

作為上述芳基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、及芳香環基。

【0103】 式（1）中，R^2 表示-OCOR^{r1} 或-OR^{r2}。R^{r1} 表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{r2} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

作為 R^2，較佳為-OCOR^{r1}。

R^{r1} 或 R^{r2} 所表示的、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪

族不飽和烴基及可以具有取代基的芳基，例如，分別可舉出上述 R^1 所表示的各基團。

[0104] 式（1）中，n1+m1 表示 M 所表示的金屬原子的價數。

n1+m1 根據 M 所表示的金屬原子的可獲取的價數適當選擇。

n1 較佳為 0～2 的整數，更佳為 1。

m1 較佳為 0～4 的整數，更佳為 3。

當存在複數個 R^1 時，R^1 彼此可以相同亦可以不同。當存在複數個 R^2 時，R^2 彼此可以相同亦可以不同。

[0105] 作為特定金屬化合物，可舉出由式（2）表示的化合物及其縮合物。

[0106] [化學式 2]



[0107] 式（2）中，R^3 表示可以具有取代基的烴基。

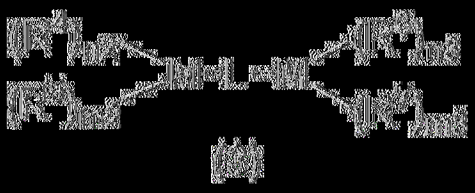
作為上述烴基，例如，可舉出可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、及可以具有取代基的芳基。上述烷基、上述脂肪族不飽和烴基、及上述芳基的較佳態樣與 R^1 所表示的各基團的較佳態樣相同。

存在複數個 R^3 時，R^3 彼此可以相同亦可以不同。

[0108] z 及 x 表示滿足式（2-1）的關係及式（2-2）的關係之數。

[0109] 作為特定金屬化合物，可舉出由式（3）表示的化合物。

[0110] [化學式 3]



[0111] 式（3）中，M表示金屬原子。

作為M，例如，可舉出式（1）中M所表示的金屬原子。

R^4及R^6分別獨立地表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。

作為R^4及R^6，例如，可舉出上述R^1所表示的基團。

R^5及R^7分別獨立地表示$-OCOR^{r3}$或$-OR^{r4}$。R^{r3}表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。R^{r4}表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基或可以具有取代基的芳基。

作為R^{r3}及R^{r4}，例如，分別可舉出上述R^{r1}及R^{r2}所表示的基團。

作為R^5及R^7，例如，可舉出上述R^2所表示的基團。

存在複數個R^4時，R^4彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^5時，R^5彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^6時，R^6彼此可以相同亦可以不同。存在複數個R^7時，R^7彼此可以相同亦可以不同。

L表示單鍵或2價的連結基。

作為上述2價的連結基，例如，可舉出伸烷基及伸芳基。

n2+m2及n3+m3分別獨立地表示M所表示的金屬原子的價數-1。

[0112] 作為特定金屬化合物，亦可舉出式（4）表示的化合物、其水解產物及其該水解產物之縮合物。

[0113] [化學式4]



[0114] 式（4）中，R^8表示可以具有取代基的烴基。

作為上述烴基，例如，可舉出上述R^1所表示的基團。

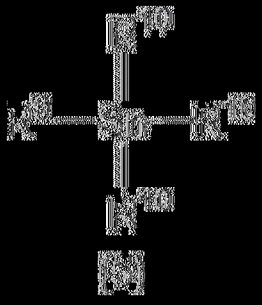
X表示水解性基。m表示1或2。

作為X，例如，可舉出NHR^{x1}、$NR^{x1}R^{x2}$、$OSiR^{x1}R^{x2}R^{x3}$、$N(SiR^{x1}_3)(R^{x2})$、$N(SiR^{x1}_3)(SiR^{x2}_3)$、鹵基、$C{\equiv}CR^{x1}$、$NH(COR^{x1})$、$NR^{x1}(COR^{x2})$、$NR^{x1}C(NR^{x2})R^{x3}$（脒基）及醯亞胺基，較佳為$NHR^{x1}$或$NR^{x1}R^{x2}$。$R^{x1}$～$R^{x3}$分別獨立地表示碳數1～10的烴基。作為$R^{x1}$～$R^{x3}$，較佳為碳數1～10的烷基。

存在複數個R^8時，R^8彼此可以相同亦可以不同。存在複數個X時，X彼此可以相同亦可以不同。

[0115] 作為特定含鹵化合物，較佳為由式（5）表示的化合物。

[0116] [化學式5]



[0117] 式（5）中，R^9表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{10}表示$OCOR^{r5}$或OR^{r6}。R^{r5}表示氫原子、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。R^{r6}表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的脂肪族不飽和烴基、或可以具有取代基的芳基。

R^9、R^{10}、R^{r5}及R^{r6}分別與式（1）中的R^1、R^2、R^{r1}、及R^{r2}含義相同，較佳態樣亦相同。

複數存在的R^{10}彼此可以相同亦可以不同。

【0118】 作為特定金屬化合物，較佳為含有選自由式（1）所表示的化合物、以及式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種，更佳為含有選自由式（5）所表示的化合物、以及式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種，進一步較佳為含有選自由式（2）所表示的化合物及其縮合物所組成之群組中的至少一種。

【0119】 作為特定金屬化合物，例如，亦可舉出日本特開 2021-047426 號公報、日本特開 2021-179606 號公報、日本專利 6805244 號、及國際公開第 2019/111727 號中記載的特定金屬化合物。

【0120】 特定金屬化合物可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

特定金屬化合物的含量，相對於金屬光阻組成物的總固體成分，較佳為 50～100 質量%，更佳為 80～100 質量%。

【0121】 ＜有機酸＞

金屬光阻組成物可以含有有機酸。

作為有機酸，例如，可舉出羧酸、磺酸、亞磺酸、有機次膦酸、有機亞膦酸、酚類、烯醇、硫醇、醯亞胺酸、肟、及磺醯胺，較佳為羧酸。

作為羧酸，例如，可舉出甲酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基己酸、油酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、反式-2,3-二甲基丙烯酸、硬脂酸、亞麻油酸、亞麻脂酸、花生四烯酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、沒食子酸、及莽草酸等一元羧酸；草酸、丙二酸、馬來酸、甲基丙二酸、富馬酸、己二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、及酒石酸等二羧酸；以及檸檬酸等具有三個以上羧基的羧酸。

又，作為金屬光阻組成物可含有的有機酸，例如，亦可舉出組成物可含

有的有機酸。

【0122】　有機酸可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

有機酸的含量，相對於金屬光阻組成物的總固體成分，較佳為 0～10 質量%，更佳為 1～5 質量%。

【0123】　＜有機溶媒＞

金屬光阻組成物可以含有有機溶媒。作為有機溶媒，例如，可舉出酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒。

【0124】　作為酮系溶媒，例如，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮基醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、及碳酸伸丙酯，較佳為環己酮、2-庚酮或二異丁基酮。

【0125】　作為酯系溶媒，例如，可舉出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、丁酸異戊酯、異丁酸異丁酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、及丙酸異丁酯，較佳為乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乳酸乙酯、丁酸異戊酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯或丙酸異丁酯。

【0126】　作為醇系溶媒，例如，可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、

乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、及甲氧基甲基丁醇。

【0127】 作為醯胺系溶媒，例如，可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、ε-己內醯胺、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、及六甲基膦三醯胺等。

【0128】 作為醚系溶媒，例如，可舉出二噁烷、四氫呋喃、苯甲醚、及二異丁基醚，較佳為二異丁基醚。

【0129】 作為烴系溶媒，例如，可舉出戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十六烷、2,2,4-三甲基戊烷、及 2,2,3-三甲基己烷等飽和脂肪族烴系溶媒、以及均三甲苯、異丙苯、1,2,4-三甲苯、1,2,4,5-四甲基苯、對異丙基甲苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、1-甲基丙苯、2-甲基丙苯、二甲苯、二乙苯、乙基甲基苯、三甲基苯、乙基二甲基苯、及二丙基苯等芳香族烴系溶媒，較佳為飽和脂肪族烴系溶媒，更佳為辛烷、壬烷、癸烷、十一烷或十二烷。

【0130】 ＜其他添加劑＞

金屬光阻組成物可以含有界面活性劑、水、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及促進對顯影液的溶解性之化合物（例如，分子量 1000 以下的酚化合物、及含有羧酸基的脂環族或者脂肪族化合物等）等其他添加劑。

【0131】 作為上述界面活性劑，較佳為氟系界面活性劑或矽系界面活性劑，例如，可使用國際公開第 2018/193954 號公報之段落[0218]及[0219]中記載的界面活性劑。

【0132】 〔製程 2〕

製程 2 係對金屬光阻膜進行曝光之製程。曝光可以在整個表面實施，亦可以以圖案狀實施。

製程 2 較佳為係經由光遮罩進行圖案曝光之製程。

作為光遮罩，例如，可舉出公知的光遮罩。又，光遮罩可以與金屬光阻膜接觸。

作為對金屬光阻膜進行曝光的曝光光，例如，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光（EUV）、X 射線、及電子束。

曝光光的波長較佳為 250nm 以下，更佳為 220nm 以下，進一步較佳為 1～200nm。具體而言，較佳為 KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、X 射線、EUV（波長 13nm）、或電子束，更佳為 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV、或電子束，進一步較佳為 EUV 或電子束。

曝光量只要係降低曝光後的金屬光阻膜在含有有機溶媒的顯影液中的溶解度之量，則並無特別限制。

曝光方法可以為浸漬曝光。

製程 2 可以實施一次或兩次以上。

【0133】 〔製程 3〕

製程 3 係使用顯影液對曝光後的金屬光阻膜實施顯影處理之製程。藉由顯影處理，除去曝光後的金屬光阻膜中的未曝光部以形成圖案。

【0134】 作為顯影方法，可使用公知的顯影方法。具體而言，可舉出將曝光後的金屬光阻膜浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於曝光後的金屬光阻膜表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對曝光後的金屬光阻膜表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的具有曝光後的金屬光阻膜的基板上一邊

以一定速度掃描吐出顯影液的噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

在顯影製程之後，亦可以實施使用顯影液之外的其他溶媒停止顯影之製程。

顯影時間較佳為 10～300 秒，更佳為 20～120 秒。

進行顯影時的顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0135】 ＜顯影液＞

本發明之處理液可用作製程 3 中的顯影液。

圖案形成方法不具有後述的製程 4 時，及具有後述的製程 4 並且製程 4 中的沖洗液係不同於處理液之其他藥液時，製程 3 中的顯影液較佳為上述本發明之處理液。

圖案形成方法具有後述的製程 4 並且製程 4 中的沖洗液係上述本發明之處理液時，製程 3 中的顯影液可以為上述本發明之處理液及不同於本發明之處理液的其他藥液中之任一者。

【0136】 上述其他藥液係不同於上述本發明之處理液的藥液，可使用公知的顯影液及沖洗液。

其他藥液包含有機溶媒。作為其他藥液中所含的有機溶媒，例如，可舉出酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒。具體而言，可舉出金屬光阻可含有的有機溶媒。

其他藥液可以單獨含有一種有機溶媒，亦可以將兩種以上組合包含。

其他藥液亦可以含有上述以外的有機溶媒、水、及界面活性劑等。

【0137】 〔製程 4〕

製程 4 係使用沖洗液清洗藉由製程 3（顯影製程）所獲得的圖案之製程。

【0138】 作為沖洗方法，例如，可舉出與上述製程 3 中的顯影方法同樣的方法（例如，浸漬法、覆液法、噴塗法、及動態分配法等）。

處理時間較佳為 10～300 秒，更佳為 10～120 秒。

沖洗液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0139】 ＜沖洗液＞

製程 3 中的顯影液為其他藥液時，製程 4 中的沖洗液較佳為上述本發明之處理液。

製程 3 中的顯影液為上述本發明之處理液時，製程 4 中的沖洗液可以為上述本發明之處理液及其他藥液中的任一者。

可用作沖洗液的上述其他藥液與可以在上述顯影液中使用的其他藥液含義相同，較佳態樣亦相同。

【0140】 〔其他製程〕

圖案形成方法亦可以進一步包括上述製程 1～4 以外的其他製程。

作為其他製程，例如，可舉出曝光後烘烤製程、後烘烤製程、蝕刻製程、及純化製程。

【0141】 ＜曝光後烘烤製程＞

圖案形成方法較佳為，在實施了製程 2（曝光製程）之後，且在實施製程 3（顯影製程）之前，具有曝光後烘烤（PEB：Post Exposure Bake）製程。

曝光後烘烤的加熱溫度較佳為 80～200℃，更佳為 80～180℃，進一步較佳為 80～150℃。加熱時間較佳為 10～1000 秒，更佳為 10～180 秒，進一步較佳為 30～120 秒。

曝光後烘烤可以使用公知的曝光機及/或顯影機所具備之裝置，以及熱板來實施。又，曝光後烘烤可以實施一次或兩次以上。

【0142】 ＜後烘烤製程＞

圖案形成方法較佳為，在製程 4（沖洗製程）之後，具有加熱圖案之製程（後烘烤製程）。藉由後烘烤（PB：Post Bake）製程，可除去殘留在圖案之間及圖案內部的顯影液及沖洗液，並且可改善圖案的表面粗糙度。

後烘烤製程中的加熱溫度較佳為 40～250℃，更佳為 80～200℃。

後烘烤製程中的加熱時間較佳為 10～180 秒，更佳為 30～120 秒。

【0143】　＜蝕刻製程＞

圖案形成方法可以具有將所形成的圖案作為遮罩來蝕刻基板的蝕刻製程。

作為進行蝕刻的方法，例如，可舉出公知的蝕刻方法。具體而言，可舉出國際光學工程學會紀要（Proc.of SPIE）第 6924 卷,692420（2008）、「半導體工藝教科書 第 4 版 2007 年出版 發行人：SEMI Japan」的「第 4 章 蝕刻」及日本特開 2009-267112 號公報中記載之方法。

【0144】　＜純化製程＞

圖案形成方法亦可以具有純化製程，對圖案形成方法中所使用的金屬光阻組成物、顯影液、沖洗液及/或其他各種成分（例如，基底膜形成用組成物及頂塗層形成用組成物等）進行純化。

作為純化方法，例如，可舉出公知的純化方法，較佳為使用過濾或吸附劑的方法。

【0145】　[電子器件之製造方法]

本發明的電子器件之製造方法具有使用上述本發明之處理液的製程。作為本發明的較佳態樣，可舉出電子器件之製造方法，該製造方法具有使用本發明之處理液根據上述圖案形成方法來形成圖案之製程。

上述電子器件適於搭載於電氣電子機器（例如，家電、OA（Office Automation）、媒體相關機器、光學用機器、及通信機器等）。

[實施例]

【0146】　以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。

以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容、及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定地解釋。

【0147】　[處理液的製備]

〔原料的準備〕

按照以下步驟，進行 PGMEA、PGME、及有機酸之合成及/或純化。

【0148】　＜PGME 之合成及純化＞

使用日本特表 2011-050988 號公報中記載之方法，合成含有 PGME 的被純化物。

接著，使用過濾裝置，對所得被純化物進行循環過濾純化，在該過濾裝置中，以下所示的離子交換樹脂及過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・陰離子交換樹脂（日本特表 2009-155208 號公報之段落[0028]的製造例 1 中記載的陰離子交換樹脂）

・離子交換過濾器（Pall 公司製，IonKleen SL）

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

此外，在此等循環過濾純化過程中，將使被純化物從最上游側的純化部件直至最下游側的純化部件通過的操作算作 1 次循環。

【0149】 再者，使用將不配備減壓機構的第一層板式蒸餾塔（理論層數：150 層）與配備有減壓機構的第二層板式蒸餾塔（理論層數：150 層）串聯連接的蒸餾塔，從第一層板式蒸餾塔開始依序進行蒸餾純化，得到作為處理液的原料使用的 PGME。

【0150】 ＜有機酸＞

接著，使用過濾裝置，作為有機酸，對乙酸（關東化學公司製）、甲酸（關東化學公司製）、丙酸（Sigma-Aldrich 公司製）、丁酸（Sigma-Aldrich 公司製）、乳酸（Sigma-Aldrich 公司製）各有機酸進行循環過濾純化，在該過濾裝置中，以下所示的過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・離子交換過濾器（Pall 公司製，IonKleen SL）

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

【0151】 進一步地，以與 PGME 的蒸餾純化同樣的方法進行蒸餾純化。

【0152】 ＜PGMEA＞

使用經過上述方法合成及循環過濾而得的 PGME 以及經由上述方法循環過濾純化而得的乙酸作為原料，藉由酯合成，合成含有 PGMEA 的被純化物。

上述酯合成使用日本特表 2001-521918 號公報中記載之方法進行。

【0153】 利用使用了分子篩 3A（富士軟片和光純藥製造）的柱法對所得被純化物進行脫水處理。

接著，以與 PGME 的蒸餾純化同樣的方法進行蒸餾純化。

進一步地，使用過濾裝置，進行循環過濾純化，藉此，獲得用作處理液的原料之 PGMEA，在該過濾裝置中，以下所示的過濾器自上游起依序串聯連接，且進一步具備從最下游到最上游的返迴路徑。循環次數設為 50 次。

以下，從上游側開始依序示出過濾裝置中的各部件之詳細。

・尼龍（Nylon）過濾器（Pall 公司製，非對稱（Asymmetric），孔徑 5nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製，Purasol SP/SN 溶媒用淨化器）

・PTFE 過濾器（Pall 公司製，XpressKLEEN，孔徑 3nm）

・UPE 過濾器（Entegris 公司製、Microgard，孔徑 3nm）

【0154】 藉由以上，獲得了 PGMEA、PGME、及乙酸，此等之中，水的含量降低至檢測極限以下，且硼原子及 Pb 原子的含量均小於 0.0001 質量 ppt。

此外，使用上述卡爾費休水分計（製品名「MKC-710M」，京都電子工業公司製，卡爾費休電量滴定式），對上述水的含量進行了測定。上述裝置的水的檢測極限為 1 質量 ppm。

又，使用上述 ICP-MS（使用的裝置：Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS）對硼原子的含量進行了測定。上述裝置的硼原子的含量的檢測極限為 0.6 質量 ppt（未濃縮）。

又，使用上述 ICP-MS（使用的裝置：Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS）對 Pb 原子的含量進行了測定。上述裝置的 Pb 原子的含量的檢測極限為 0.1 質量 ppt（未濃縮）。

此外，對於 PGMEA、PGME、及乙酸中的硼原子的含量及 Pb 原子的含量，與後述的處理液的測定方法同樣地進行濃縮後，使用上述裝置分別進行測定時，確認到硼原子的含量為 0.0001 質量 ppt 以下，Pb 原子的含量為

0.0001 質量 ppt 以下。

又，上述所得的 PGMEA、PGME、及乙酸中的、與後述的處理液的測定方法同樣地進行濃縮後用上述裝置測定的、除 Pb 原子以外的可利用 ICP-MS 測定的過渡元素的含量均低於 0.0001 質量 ppt。

【0155】 〔製液〕

以成為如下述表所示的組成之方式，將藉由上述方法所得的 PGME、藉由上述方法所得的有機酸、超純水、硼原子源、及 Pb 原子源一次全部添加或分批添加到藉由上述方法所得的 PGMEA 中，製備各實施例及比較例的處理液。

又，確認到用於製備處理液的超純水中的硼原子的含量、Pb 的含量及 Pb 以外的過渡金屬原子的合計含量分別與上述 PGMEA 等中的含量相同。

藉由如下方法進行硼原子源的添加：將固體狀高純度硼（Tokuyama Corporation 製）浸漬於處理液中規定時間，使硼溶出到處理液中，使得硼原子的含量成為規定值。

製作硼原子之溶出量相對於高純度硼的表面積及浸漬時間之校準曲線，並設定高純度硼浸漬於處理液中的浸漬量及浸漬時間，使得最終硼原子在處理液中的含量達到規定值。此外，使用 Agilent 8900 三重四極桿 ICP-MS（Agilent Technologies 公司製，半導體分析用，選項#200），利用 ICP-MS 測定了處理液中硼原子的含量。

【0156】 此外，當對處理液中的硼原子（硼）的含量進行定量時，遵循以下步驟。

首先，向進行硼原子的定量之處理液中添加相對於處理液的總質量為 0.001 質量%的超純水（標準品）。確認到在添加的超純水中，相對於所添加的超純水的總質量，硼原子的含量為 0.0001 質量 ppt。當確認超純水中的硼

原子的含量時，使用與上述方法同樣的方法將超純水濃縮 10000 倍來進行測定。此外，如上所述，根據水-硼系的電位-pH 圖，預想硼在超純水中以硼酸的形式存在。

接著，將添加有超純水的處理液在 100℃的回流條件下加熱 1 小時，使處理液中存在的硼轉化為硼酸之形式。然後，在 160～180℃下除去處理液中所含的有機溶媒及水，濃縮處理液中所含的不揮發性成分，使用上述裝置對硼原子的含量進行定量。此外，考慮到超純水中所含的硼原子的質量來計算出處理液中所含的硼原子的含量。

此外，在上述濃縮過程中，對使濃縮倍率變化 10～1000 倍之處理液計算出處理液中硼原子的含量時，發現濃縮倍率與硼原子的含量值之間呈正相關關係，進行線性迴歸時的決定係數（R^2）超過 0.98。亦即，若使用上述方法濃縮處理液，則能夠對處理液中所含的硼原子的含量進行定量。

【0157】 藉由如下方法進行 Pb 原子源的添加：將調節至規定濃度之 Pb 奈米粒子（American Elements 公司製，（5N） 99.999% Lead Oxide Nanopowder）的 PGMEA 溶液添加到處理液中。

【0158】 [金屬光阻組成物的製備]

將單丁基氧化錫水合物（BuSnOOH）粉末（0.209g，TCI America）添加到 4-甲基-2-戊醇（10mL）中，製備金屬光阻前驅體溶液。將上述溶液置於密閉小瓶中，攪拌 24 小時。將所得混合物以 4000rpm 離心分離 15 分鐘，並使用 0.45μm 的 PTFE 注射式過濾器進行過濾以除去不溶性材料，獲得金屬光阻組成物。

此外，將金屬光阻組成物中的有機溶媒除去，並根據在 600℃下燒製之後的 SnO_2 殘留質量求出的 Sn 的含量為 0.093M。

又，使用 Moebius 裝置（Wyatt Technology 公司製），對金屬光阻前驅

體溶液進行了動態光散射（DLS：Dynamic Light Scattering）分析。其結果，與具有平均粒徑 2nm 的粒子的單峰性分佈一致，且與關於十二聚體丁基錫氫氧化物氧化物多原子陽離子所報道的直徑（Eychenne-Baron 等人，Organometallics,19,1940-1949（2000））一致。

【0159】 [柱狀圖案形成]

將基底膜形成用組成物 SHB-A940（信越化學工業公司製）塗佈在直徑 300mm 的矽晶圓上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 20nm 的基底膜。將金屬光阻組成物塗佈在所得基底膜上，並在 100℃下烘烤 90 秒鐘，形成了膜厚 22nm 的金屬光阻膜。藉此，形成了具有金屬光阻膜的矽晶圓。

使用 EUV 掃描儀 NXE3400（NA0.33，ASML 公司製），以後述的極限解析度中最小的曝光量對具有上述金屬光阻膜的矽晶圓進行了圖案曝光。此外，作為光罩（reticle），使用了節距 45nm、開口部尺寸 25nm 的柱狀圖案。其後，在 150℃下進行曝光後烘烤（PEB）90 秒鐘。

接著，在實施例 1～131 及比較例 1～44 中，將各實施例及比較例的處理液覆液 30 秒鐘來進行顯影處理，並以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到節距 45nm 的柱狀圖案。

在實施例 132～138 及比較例 45～48 中，透過將比較例 3 的顯影液覆液 30 秒鐘來進行顯影處理。接著，一邊以 1000rpm 使晶圓旋轉，一邊倒入各實施例及比較例的處理液 10 秒鐘來進行沖洗處理，並以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到節距 45nm 的柱狀圖案。

【0160】 [線與空間圖案形成]

作為光罩，除了使用線寬 20nm、空間 20nm 的線與空間圖案之外，按照上述[柱狀圖案形成]的步驟進行圖案形成，得到線寬 20nm、空間 20nm 的線與空間圖案。

【0161】 [評價]

〔圖案缺陷抑制性〕

使用掃描型電子顯微鏡（日立製作所公司製，S-9380II），觀察任意 100 個視場（倍率 100k）的線與空間圖案，確認了圖案的缺陷數。根據所得圖案缺陷數，依據下述評價基準評價了圖案缺陷抑制性。

圖案缺陷數愈少愈佳。

【0162】 A：圖案缺陷數為 1 個以下

B：圖案缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：圖案缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：圖案缺陷數超過 5 個

【0163】 〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕

準備直徑 300mm 的矽基板，使用表面缺陷檢測裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7）向矽基板的表面入射雷射光，並測定其散射光，藉此，計測到矽基板上的缺陷位置及尺寸。

使用塗佈顯影裝置（東京 Electron 公司製，CLEAN TRACK LITHIUS PRO Z），將各實施例及比較例的處理液塗佈於上述矽基板上。然後，以 2000rpm 旋轉乾燥 30 秒鐘，並使用表面缺陷檢查裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7），利用上述方法計測了矽基板上的缺陷位置及尺寸。

根據塗佈處理液前後的缺陷位置、缺陷數及尺寸，提取源自處理液的缺陷，並按照下述評價基準，評價了對源自處理液的缺陷的抑制性。

源自處理液的缺陷數愈少愈佳。

【0164】 A：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數為 10 個以下

B：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 10 個且為 20 個以下

C：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 20 個且為 50 個以下

D：源自處理液的 20nm 以下的缺陷數超過 50 個

【0165】 〔圖案解析度〕

使用測長掃描型電子顯微鏡(日立 High Technologies 公司製，CG6300)，觀測各曝光量下的任意 2,000 個柱體，確認了平均柱徑及圖案形成結果。將滿足觀測到的 2,000 個柱體中就連一個柱體亦不發生倒塌的條件之最小曝光量下的平均柱徑定義為極限解析度，並依據下述評價基準評價了解析度。

極限解析度愈小，解析度愈優異，故更佳。

【0166】 A：極限解析度為 14nm 以下

B：極限解析度超過 14nm 且為 15nm 以下

C：極限解析度超過 15nm 且為 16nm 以下

D：極限解析度超過 16nm

【0167】 〔對源自升溫降溫保管後之處理液的缺陷的抑制性〕

設將各實施例及比較例的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕的評價同樣的方法，評價了源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷。

比較源自升溫降溫保管前後之處理液的 20nm 以下的缺陷數，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生對源自處理液的缺陷的抑制性之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後缺陷數的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0168】 A：缺陷數的增加為 10 個以下

B：缺陷數的增加超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數的增加超過 20 個且為 30 個以下

D：缺陷數的增加超過 30 個

【0169】 〔升溫降溫保管後的圖案解析度〕

設將各實施例及比較例的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，以與上述〔圖案解析度〕的評價同樣的方法，計算出極限解析度。

比較升溫降溫保管前後的極限解析度，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生解析度之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後極限解析度的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0170】 A：極限解析度的增加為 1nm 以下

B：極限解析度的增加超過 1nm 且為 2nm 以下

C：極限解析度的增加超過 2nm 且為 3nm 以下

D：極限解析度的增加超過 3nm

【0171】 〔源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷〕

對於在上述〔對源自處理液的缺陷的抑制性〕的評價中檢測出的源自處理液的缺陷，使用缺陷複查裝置（Applied Materials 公司製，SEMVision G7E）實施缺陷的定性元素分析。

此外，使用搭載於上述缺陷複查裝置中的 SEM-EDS（掃描電子顯微鏡-能量色散 X 射線光譜儀（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy））實施上述定性元素分析。

根據透過上述定性元素分析所得的 EDS 光譜，計算出含有鹼金屬元素或鹼土類金屬元素（以下，亦稱為「特定元素」。）的缺陷（含特定元素缺

陷）數，並依照以下評價基準進行了評價。

含特定元素缺陷數愈少愈佳。

【0172】　A：含特定元素缺陷數為 1 個以下

B：含特定元素缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：含特定元素缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：含特定元素缺陷數超過 5 個

【0173】　〔源自硼原子的缺陷〕

按照上述〔源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷〕的評價步驟，計算出含有硼原子的缺陷（含硼缺陷）數，並依照以下評價基準進行了評價。

含硼缺陷數愈少愈佳。

【0174】　A：含硼缺陷數為 1 個以下

B：含硼缺陷數超過 1 個且為 3 個以下

C：含硼缺陷數超過 3 個且為 5 個以下

D：含硼缺陷數超過 5 個

【0175】　[結果]

表 1～表 8 中示出各實施例及比較例的處理液的組成、處理液的用途、以及評價結果。

表中，用途欄表示將處理液用作顯影液及沖洗液的哪一種。

表中，「有機酸/水」（特定質量比）的定義如上所述。

表中，「缺陷抑制性（圖案）」欄表示圖案缺陷抑制性的評價結果，「缺陷抑制性（源自處理液的缺陷）」欄表示對源自處理液的缺陷的抑制性的評價結果。

表中，「解析度」欄意指圖案解析度。

表中，「含特定元素缺陷」欄表示「源自鹼金屬及/或鹼土類金屬的缺陷」

的評價結果，「含硼缺陷」欄表示「源自硼原子的缺陷」的評價結果。

表中，「PGMEA」欄中的「殘部」係意指 PGMEA 構成除表中記載的有機酸、PGME、水、硼及 Pb 之外的剩餘部分。在各實施例中，PGMEA 的含量相對於處理液的總質量均為 60 質量%以上。

【0176】 [表 1]

表 1	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 1	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 2	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	顯影液
實施例 3	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 4	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	顯影液
實施例 5	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	顯影液
實施例 6	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	顯影液
實施例 7	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	顯影液
實施例 8	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	顯影液
實施例 9	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 10	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	顯影液
實施例 11	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.0005	79000.00	1	5	顯影液
實施例 12	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.009	122.22	1	5	顯影液
實施例 13	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	15	5	顯影液
實施例 14	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	56	5	顯影液
實施例 15	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	85	5	顯影液
實施例 16	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 17	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	顯影液
實施例 18	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	顯影液
實施例 19	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	顯影液
實施例 20	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.4	顯影液
實施例 21	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 22	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 23	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 24	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 25	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	顯影液
實施例 26	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	顯影液
實施例 27	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 28	殘部	甲酸	18.50	0.01	0.003	6166.67	1	5	顯影液
實施例 29	殘部	甲酸	25.30	0.01	0.003	8433.33	1	5	顯影液
實施例 30	殘部	甲酸	32.90	0.01	0.003	10966.67	1	5	顯影液
實施例 31	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.003	12766.67	1	5	顯影液
實施例 32	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.003	400.00	1	5	顯影液
實施例 33	殘部	甲酸	5.50	0.01	0.003	1833.33	1	5	顯影液
實施例 34	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.005	3000.00	1	5	顯影液
實施例 35	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 36	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	顯影液
實施例 37	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.0005	76600.00	1	5	顯影液
實施例 38	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.009	133.33	1	5	顯影液
實施例 39	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	14	5	顯影液
實施例 40	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	58	5	顯影液
實施例 41	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	88	5	顯影液
實施例 42	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 43	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 44	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 45	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 46	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 47	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.7	顯影液

【0177】 [表 2]

表 2 (續表 1)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 1	A	A	A	A	A	A	A
實施例 2	A	A	A	A	A	A	A
實施例 3	A	A	B	A	A	A	A
實施例 4	A	A	C	B	A	A	A
實施例 5	A	A	C	B	A	A	A
實施例 6	A	A	C	A	C	A	A
實施例 7	A	A	A	A	A	A	A
實施例 8	B	A	A	A	A	A	A
實施例 9	C	A	A	A	A	A	A
實施例 10	A	A	A	B	A	A	A
實施例 11	A	A	C	C	A	A	A
實施例 12	C	A	C	A	C	A	A
實施例 13	A	A	A	A	A	A	A
實施例 14	A	A	A	A	A	A	B
實施例 15	A	A	A	A	A	A	C
實施例 16	A	A	A	A	A	A	A
實施例 17	A	A	A	A	A	A	A
實施例 18	A	A	A	A	A	A	A
實施例 19	A	A	A	A	A	A	A
實施例 20	A	A	A	A	A	A	A
實施例 21	A	A	A	A	A	A	A
實施例 22	A	A	A	A	A	A	A
實施例 23	A	A	A	A	A	A	A
實施例 24	A	A	A	A	A	A	A
實施例 25	A	D	A	A	A	A	A
實施例 26	A	D	A	A	A	A	A
實施例 27	A	A	A	A	A	A	A
實施例 28	A	A	A	A	A	A	A
實施例 29	A	A	B	A	A	A	A
實施例 30	A	A	C	B	A	A	A
實施例 31	A	A	C	B	A	A	A
實施例 32	A	A	C	A	C	A	A
實施例 33	A	A	A	A	A	A	A
實施例 34	A	A	A	A	A	A	A
實施例 35	C	A	A	A	A	A	A
實施例 36	A	A	A	B	A	A	A
實施例 37	A	A	C	C	A	A	A
實施例 38	C	A	C	A	C	A	A
實施例 39	A	A	A	A	A	A	A
實施例 40	A	A	A	A	A	A	B
實施例 41	A	A	A	A	A	A	C
實施例 42	A	A	A	A	A	A	A
實施例 43	A	A	A	A	A	A	A
實施例 44	A	A	A	A	A	A	A
實施例 45	A	A	A	A	A	A	A
實施例 46	A	A	A	A	A	A	A
實施例 47	A	A	A	A	A	A	A

【0178】 [表 3]

表 3	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 48	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.9	顯影液
實施例 49	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 50	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 51	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	14	顯影液
實施例 52	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	151	顯影液
實施例 53	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 54	殘部	丙酸	19.90	0.01	0.003	6633.33	1	5	顯影液
實施例 55	殘部	丙酸	24.30	0.01	0.003	8100.00	1	5	顯影液
實施例 56	殘部	丙酸	32.80	0.01	0.003	10933.33	1	5	顯影液
實施例 57	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.003	13000.00	1	5	顯影液
實施例 58	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.003	433.33	1	5	顯影液
實施例 59	殘部	丙酸	5.60	0.01	0.003	1866.67	1	5	顯影液
實施例 60	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.005	3000.00	1	5	顯影液
實施例 61	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.008	1875.00	1	5	顯影液
實施例 62	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.0006	25000.00	1	5	顯影液
實施例 63	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.0006	65000.00	1	5	顯影液
實施例 64	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.008	162.50	1	5	顯影液
實施例 65	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	13	5	顯影液
實施例 66	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	55	5	顯影液
實施例 67	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	84	5	顯影液
實施例 68	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	顯影液
實施例 69	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 70	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	顯影液
實施例 71	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 72	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 73	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.7	顯影液
實施例 74	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 75	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 76	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	4	顯影液
實施例 77	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	11	顯影液
實施例 78	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	136	顯影液
實施例 79	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 80	殘部	丁酸	19.20	0.01	0.003	6400.00	1	5	顯影液
實施例 81	殘部	丁酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 82	殘部	丁酸	35.10	0.01	0.003	11700.00	1	5	顯影液
實施例 83	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.003	13300.00	1	5	顯影液
實施例 84	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	顯影液
實施例 85	殘部	丁酸	5.90	0.01	0.003	1966.67	1	5	顯影液
實施例 86	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	顯影液
實施例 87	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.008	1875.00	1	5	顯影液
實施例 88	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.00015	100000.00	1	5	顯影液
實施例 89	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.0006	25000.00	1	5	顯影液
實施例 90	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.0006	66500.00	1	5	顯影液
實施例 91	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.008	137.50	1	5	顯影液
實施例 92	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	12	5	顯影液
實施例 93	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	52	5	顯影液
實施例 94	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	78	5	顯影液
實施例 95	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.2	5	顯影液
實施例 96	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	顯影液

【0179】 [表 4]

表 4 (續表 3)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 48	A	A	A	A	A	A	A
實施例 49	A	A	A	A	A	A	A
實施例 50	A	A	A	A	A	A	A
實施例 51	A	D	A	A	A	A	A
實施例 52	A	D	A	A	A	A	A
實施例 53	A	A	A	A	A	A	A
實施例 54	A	A	A	A	A	A	A
實施例 55	A	A	B	A	A	A	A
實施例 56	A	A	C	B	A	A	A
實施例 57	A	A	C	B	A	A	A
實施例 58	A	A	C	A	C	A	A
實施例 59	A	A	A	A	A	A	A
實施例 60	A	A	A	A	A	A	A
實施例 61	B	A	A	A	A	A	A
實施例 62	A	A	A	B	A	A	A
實施例 63	A	A	C	C	A	A	A
實施例 64	B	A	C	A	C	A	A
實施例 65	A	A	A	A	A	A	A
實施例 66	A	A	A	A	A	A	B
實施例 67	A	A	A	A	A	A	C
實施例 68	A	A	A	A	A	A	A
實施例 69	A	A	A	A	A	A	A
實施例 70	A	A	A	A	A	A	A
實施例 71	A	A	A	A	A	A	A
實施例 72	A	A	A	A	A	A	A
實施例 73	A	A	A	A	A	A	A
實施例 74	A	A	A	A	A	A	A
實施例 75	A	A	A	A	A	A	A
實施例 76	A	A	A	A	A	A	A
實施例 77	A	D	A	A	A	A	A
實施例 78	A	D	A	A	A	A	A
實施例 79	A	A	A	A	A	A	A
實施例 80	A	A	A	A	A	A	A
實施例 81	A	A	B	A	A	A	A
實施例 82	A	A	C	B	A	A	A
實施例 83	A	A	C	B	A	A	A
實施例 84	A	A	C	A	C	A	A
實施例 85	A	A	A	A	A	A	A
實施例 86	B	A	A	A	A	A	A
實施例 87	B	A	A	A	A	A	A
實施例 88	C	A	A	C	A	A	A
實施例 89	A	A	A	B	A	A	A
實施例 90	A	A	C	C	A	A	A
實施例 91	B	A	C	A	C	A	A
實施例 92	A	A	A	A	A	A	A
實施例 93	A	A	A	A	A	A	B
實施例 94	A	A	A	A	A	A	C
實施例 95	A	A	A	A	A	A	A
實施例 96	A	A	A	A	A	A	A

【0180】 [表 5]

表 5	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
實施例 97	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 98	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	顯影液
實施例 99	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.2	顯影液
實施例 100	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 101	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.9	顯影液
實施例 102	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	顯影液
實施例 103	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	顯影液
實施例 104	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	顯影液
實施例 105	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	顯影液
實施例 106	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	顯影液
實施例 107	殘部	乳酸	18.90	0.01	0.003	6300.00	1	5	顯影液
實施例 108	殘部	乳酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	顯影液
實施例 109	殘部	乳酸	33.90	0.01	0.003	11300.00	1	5	顯影液
實施例 110	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	顯影液
實施例 111	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.003	400.00	1	5	顯影液
實施例 112	殘部	乳酸	5.60	0.01	0.003	1866.67	1	5	顯影液
實施例 113	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.004	3750.00	1	5	顯影液
實施例 114	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	顯影液
實施例 115	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.0009	16666.67	1	5	顯影液
實施例 116	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.0009	43222.22	1	5	顯影液
實施例 117	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.009	133.33	1	5	顯影液
實施例 118	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	18	5	顯影液
實施例 119	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	61	5	顯影液
實施例 120	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	79	5	顯影液
實施例 121	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.2	5	顯影液
實施例 122	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.4	5	顯影液
實施例 123	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.6	5	顯影液
實施例 124	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.8	5	顯影液
實施例 125	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.3	顯影液
實施例 126	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	顯影液
實施例 127	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	顯影液
實施例 128	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	2	顯影液
實施例 129	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	4	顯影液
實施例 130	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	14	顯影液
實施例 131	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	136	顯影液
實施例 132	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	沖洗液
實施例 133	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	沖洗液
實施例 134	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	沖洗液
實施例 135	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	沖洗液
實施例 136	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	沖洗液
實施例 137	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	沖洗液
實施例 138	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	沖洗液

【0181】 [表 6]

表 6 (續表 5)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
實施例 97	A	A	A	A	A	A	A
實施例 98	A	A	A	A	A	A	A
實施例 99	A	A	A	A	A	A	A
實施例 100	A	A	A	A	A	A	A
實施例 101	A	A	A	A	A	A	A
實施例 102	A	A	A	A	A	A	A
實施例 103	A	A	A	A	A	A	A
實施例 104	A	D	A	A	A	A	A
實施例 105	A	D	A	A	A	A	A
實施例 106	A	A	A	A	A	A	A
實施例 107	A	A	A	A	A	A	A
實施例 108	A	A	B	A	A	A	A
實施例 109	A	A	C	B	A	A	A
實施例 110	A	A	C	B	A	A	A
實施例 111	A	A	C	A	C	A	A
實施例 112	A	A	A	A	A	A	A
實施例 113	A	A	A	A	A	A	A
實施例 114	C	A	A	A	A	A	A
實施例 115	A	A	A	B	A	A	A
實施例 116	A	A	C	B	A	A	A
實施例 117	C	A	C	A	C	A	A
實施例 118	A	A	A	A	A	A	A
實施例 119	A	A	A	A	A	A	B
實施例 120	A	A	A	A	A	A	C
實施例 121	A	A	A	A	A	A	A
實施例 122	A	A	A	A	A	A	A
實施例 123	A	A	A	A	A	A	A
實施例 124	A	A	A	A	A	A	A
實施例 125	A	A	A	A	A	A	A
實施例 126	A	A	A	A	A	A	A
實施例 127	A	A	A	A	A	A	A
實施例 128	A	A	A	A	A	A	A
實施例 129	A	A	A	A	A	A	A
實施例 130	A	D	A	A	A	A	A
實施例 131	A	D	A	A	A	A	A
實施例 132	A	A	A	A	A	A	A
實施例 133	A	A	A	A	A	A	A
實施例 134	A	A	B	A	A	A	A
實施例 135	A	A	C	B	A	A	A
實施例 136	A	A	C	B	A	A	A
實施例 137	A	A	C	A	C	A	A
實施例 138	A	A	A	A	A	A	A

【0182】 [表 7]

表 7	處理液								
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸/水	硼原子	Pb	用途
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]	
比較例 1	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	顯影液
比較例 2	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	顯影液
比較例 3	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	顯影液
比較例 4	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 5	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.012	1250.00	1	5	顯影液
比較例 6	殘部	乙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 7	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.00012	125000.00	1	5	顯影液
比較例 8	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.00012	329166.67	1	5	顯影液
比較例 9	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.012	91.67	1	5	顯影液
比較例 10	殘部	甲酸	42.10	0.01	0.003	14033.33	1	5	顯影液
比較例 11	殘部	甲酸	46.60	0.01	0.003	15533.33	1	5	顯影液
比較例 12	殘部	甲酸	0.08	0.01	0.003	26.67	1	5	顯影液
比較例 13	殘部	甲酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 14	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.013	1153.85	1	5	顯影液
比較例 15	殘部	甲酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 16	殘部	甲酸	15.00	0.01	0.00011	136363.64	1	5	顯影液
比較例 17	殘部	甲酸	38.30	0.01	0.00011	348181.82	1	5	顯影液
比較例 18	殘部	甲酸	1.20	0.01	0.013	92.31	1	5	顯影液
比較例 19	殘部	丙酸	44.30	0.01	0.003	14766.67	1	5	顯影液
比較例 20	殘部	丙酸	45.20	0.01	0.003	15066.67	1	5	顯影液
比較例 21	殘部	丙酸	0.04	0.01	0.003	13.33	1	5	顯影液
比較例 22	殘部	丙酸	0.60	0.01	0.003	200.00	1	5	顯影液
比較例 23	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.013	1153.85	1	5	顯影液
比較例 24	殘部	丙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 25	殘部	丙酸	15.00	0.01	0.00013	115384.62	1	5	顯影液
比較例 26	殘部	丙酸	39.00	0.01	0.00013	300000.00	1	5	顯影液
比較例 27	殘部	丙酸	1.30	0.01	0.013	100.00	1	5	顯影液
比較例 28	殘部	丁酸	43.10	0.01	0.003	14366.67	1	5	顯影液
比較例 29	殘部	丁酸	48.50	0.01	0.003	16166.67	1	5	顯影液
比較例 30	殘部	丁酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	顯影液
比較例 31	殘部	丁酸	0.80	0.01	0.003	266.67	1	5	顯影液
比較例 32	殘部	丁酸	15.00	0.01	0.015	1000.00	1	5	顯影液
比較例 33	殘部	丁酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 34	殘部	丁酸	39.90	0.01	0.00015	266000.00	1	5	顯影液
比較例 35	殘部	丁酸	1.10	0.01	0.015	73.33	1	5	顯影液
比較例 36	殘部	乳酸	45.20	0.01	0.003	15066.67	1	5	顯影液
比較例 37	殘部	乳酸	48.90	0.01	0.003	16300.00	1	5	顯影液
比較例 38	殘部	乳酸	0.20	0.01	0.003	66.67	1	5	顯影液
比較例 39	殘部	乳酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	顯影液
比較例 40	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.016	937.50	1	5	顯影液
比較例 41	殘部	乳酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	顯影液
比較例 42	殘部	乳酸	15.00	0.01	0.00013	115384.62	1	5	顯影液
比較例 43	殘部	乳酸	38.90	0.01	0.00013	299230.77	1	5	顯影液
比較例 44	殘部	乳酸	1.20	0.01	0.016	75.00	1	5	顯影液
比較例 45	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	沖洗液
比較例 46	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	沖洗液
比較例 47	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	沖洗液
比較例 48	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	沖洗液

【0183】 [表 8]

表 8 (續表 7)	評價						
	圖案缺陷抑制性	對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度	升溫降溫保管後		含特定元素缺陷	含硼缺陷
				對源自處理液的缺陷的抑制性	圖案解析度		
比較例 1	A	A	D	B	A	A	A
比較例 2	A	A	D	B	A	A	A
比較例 3	A	A	D	A	D	A	A
比較例 4	A	A	D	A	C	A	A
比較例 5	D	A	A	A	A	A	A
比較例 6	D	A	A	D	A	A	A
比較例 7	C	A	A	D	A	A	A
比較例 8	C	A	C	D	A	A	A
比較例 9	D	A	C	A	D	A	A
比較例 10	A	A	D	B	A	A	A
比較例 11	A	A	D	B	A	A	A
比較例 12	A	A	D	A	D	A	A
比較例 13	A	A	D	A	C	A	A
比較例 14	D	A	A	A	A	A	A
比較例 15	D	A	A	D	A	A	A
比較例 16	C	A	A	D	A	A	A
比較例 17	C	A	C	D	A	A	A
比較例 18	D	A	C	A	D	A	A
比較例 19	A	A	D	B	A	A	A
比較例 20	A	A	D	B	A	A	A
比較例 21	A	A	D	A	D	A	A
比較例 22	A	A	D	A	C	A	A
比較例 23	D	A	A	A	A	A	A
比較例 24	D	A	A	D	A	A	A
比較例 25	C	A	A	D	A	A	A
比較例 26	C	A	C	D	A	A	A
比較例 27	D	A	C	A	C	A	A
比較例 28	A	A	D	B	A	A	A
比較例 29	A	A	D	B	A	A	A
比較例 30	A	A	D	A	D	A	A
比較例 31	A	A	D	A	C	A	A
比較例 32	D	A	A	A	A	A	A
比較例 33	D	A	A	D	A	A	A
比較例 34	C	A	C	D	A	A	A
比較例 35	D	A	C	A	D	A	A
比較例 36	A	A	D	B	A	A	A
比較例 37	A	A	D	B	A	A	A
比較例 38	A	A	D	A	D	A	A
比較例 39	A	A	D	A	C	A	A
比較例 40	D	A	A	A	B	A	A
比較例 41	D	A	A	D	A	A	A
比較例 42	C	A	A	D	A	A	A
比較例 43	C	A	C	D	A	A	A
比較例 44	D	A	C	A	D	A	A
比較例 45	A	A	D	B	A	A	A
比較例 46	A	A	D	B	A	A	A
比較例 47	A	A	D	A	D	A	A
比較例 48	A	A	D	A	C	A	A

【0184】　由表 1～表 8 的結果確認到，本發明之處理液表現出期望的效

果。

由實施例 1～7 等的比較確認到，有機酸的含量相對於處理液的總質量為 3.00～30.0 質量%時，圖案解析度更優異，為 5.00～20.0 質量%時，圖案解析度進一步優異。

由實施例 1 及實施例 8～10 等的比較確認到，水的含量相對於處理液的總質量為 0.0003～0.008 質量%（3～80 質量 ppm）時，圖案缺陷抑制性更優異，為 0.0005～0.005 質量%（5～50 質量 ppm）時，圖案缺陷抑制性進一步優異。

由實施例 1 及實施例 13～19 的比較進一步確認到，特定質量比為 500～50000 時，可更加抑制對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性之劣化及升溫降溫保管後的的圖案解析度之劣化，為 1000～10000 時，可進一步抑制對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性之劣化及升溫降溫保管後的圖案解析度之劣化。

由實施例 13～15 的比較確認到，硼原子的含量相對於處理液的總質量為 0.01～75 質量 ppt 時，可更加減少源自硼原子的缺陷，為 0.05～50 質量 ppt 時，可進一步減少源自硼原子的缺陷。

由實施例 1、實施例 20～26 及實施例 125～131 等的比較確認到，特定金屬原子的含量相對於處理液的總質量為 0.001～7.5 質量 ppt 時，對源自處理液的缺陷的抑制性更優異。

【0185】 [其他用途]

〔清洗性能〕

將各實施例的處理液用作金屬光阻清洗液（例如，邊珠去除液）。

在 12 英吋的矽晶圓上，塗佈上述[圖案形成]中之以下的金屬光阻組成物（2.5mL），並藉由旋轉塗佈形成 Sn 光阻膜。

接著，將實施例 201～226 及比較例 201～209 中的處理液（10mL）塗佈至 Sn 光阻膜上，並以 1500rpm 使矽晶圓旋轉 45 秒鐘直至乾燥。重複此清洗操作 10 次後，使用表面缺陷檢查裝置（KLA 公司製，SurfScanSP7），利用上述方法計測矽晶圓上的缺陷（特別是邊珠缺陷），並依據下述評價基準評價了清洗性能。

【0186】 A：缺陷數為 10 個以下

B：缺陷數超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數超過 20 個且為 50 個以下

D：缺陷數超過 50 個

【0187】 〔金屬光阻除去性〕

在 12 英吋的矽晶圓上，塗佈上述[圖案形成]中之以下的金屬光阻組成物（2.5mL），並藉由旋轉塗佈形成 Sn 光阻膜。

接著，將各實施例的處理液（10mL）塗佈至形成有 Sn 光阻膜的矽晶圓上，並以 1500rpm 使矽晶圓旋轉 45 秒鐘直至乾燥。重複該清洗操作 10 次。接著，使用氣相分解-感應耦合電漿質譜法（VPD-ICP-MS），藉由 ChemTrace（註冊商標）測定了殘留 Sn 量（atom/cm^2）。

【0188】 A：殘留 Sn 量為 1×50^{10}atom/cm^2 以下

B：殘留 Sn 量超過 1×50^{10}atom/cm^2 且為 1×10^{11}atom/cm^2 以下

C：殘留 Sn 量超過 1×10^{11}atom/cm^2 且為 1×50^{11}atom/cm^2 以下

D：殘留 Sn 量超過 1×50^{11}atom/cm^2

【0189】 〔升溫降溫保管後的清洗性能〕

設將實施例 201～226 及比較例 201～209 的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降

溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔清洗性能〕的評價同樣的方法，評價了升溫降溫保管後的清洗性能。

比較利用表面缺陷檢查裝置觀察到的、升溫降溫保管前後之缺陷數，並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生清洗性能之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後缺陷數的增加愈少，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0190】　A：缺陷數的增加為 10 個以下

B：缺陷數的增加超過 10 個且為 20 個以下

C：缺陷數的增加超過 20 個且為 30 個以下

D：缺陷數的增加超過 30 個

【0191】　〔升溫降溫保管後的金屬光阻除去性〕

設將實施例 201～226 及比較例 201～209 的處理液在高溫（85℃）下保持 1 小時、並進一步將處理液在低溫（5℃）下保持 1 小時的步驟為 1 個循環（升溫降溫速度為 5℃/分），在重複進行上述循環的同時，使用升溫降溫保管了一個月的處理液，利用與上述〔金屬光阻除去性〕的評價同樣的方法，評價了升溫降溫保管後的金屬光阻除去性。

比較升溫降溫保管前後之殘留 Sn 量，求出殘留 Sn 量比（升溫降溫保管後之殘留 Sn 量/升溫降溫保管前之殘留 Sn 量），並依據下述評價基準，對經升溫降溫保管的處理液不易發生金屬光阻除去性之劣化的程度進行了評價。

在升溫降溫保管前後殘留 Sn 量比愈小，伴隨保管所引起的處理液之劣化愈少，故更佳。

【0192】　A：殘留 Sn 量比為 1.1 以下

B：殘留 Sn 量比超過 1.1 且為 1.5 以下

C：殘留 Sn 量比超過 1.5 且為 2.0 以下

D：殘留 Sn 量比超過 2.0

【0193】 表 9 中示出各實施例及比較例的處理液的組成、處理液的用途、以及評價結果。

表 9 中，各表記分別與表 1～表 8 中的各表記含義相同。

【0194】 [表 9]

表 9	處理液									評價			
	PGMEA	有機酸		PGME	水	有機酸-水	相原子	Pb	用途	清洗性能	金屬光阻除去性	升溫降溫保管後	
	含量 [質量%]	種類	含量 [質量%]	含量 [質量%]	含量 [質量%]		含量 [質量 ppt]	含量 [質量 ppt]				清洗性能	金屬光阻除去性
實施例 201	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 202	殘部	乙酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 203	殘部	乙酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	B	A	A
實施例 204	殘部	乙酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	B	A
實施例 205	殘部	乙酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	B	A
實施例 206	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	A	C
實施例 207	殘部	乙酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 208	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	金屬光阻清洗液	B	A	A	A
實施例 209	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	金屬光阻清洗液	C	A	A	A
實施例 210	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	A	B	A
實施例 211	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.0005	79000.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	C	C	A
實施例 212	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.009	122.22	1	5	金屬光阻清洗液	C	C	A	C
實施例 213	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	15	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 214	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	56	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 215	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	85	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 216	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 217	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 218	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 219	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 220	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.4	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 221	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 222	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 223	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 224	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 225	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
實施例 226	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	金屬光阻清洗液	A	A	A	A
比較例 201	殘部	乙酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	B	A
比較例 202	殘部	乙酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	B	A
比較例 203	殘部	乙酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	A	D
比較例 204	殘部	乙酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	金屬光阻清洗液	A	D	A	C
比較例 205	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.012	1250.00	1	5	金屬光阻清洗液	D	A	A	A
比較例 206	殘部	乙酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	金屬光阻清洗液	D	A	D	A
比較例 207	殘部	乙酸	15.00	0.01	0.00012	125000.00	1	5	金屬光阻清洗液	C	A	D	A
比較例 208	殘部	乙酸	39.50	0.01	0.00012	329166.67	1	5	金屬光阻清洗液	C	C	D	A
比較例 209	殘部	乙酸	1.10	0.01	0.012	91.67	1	5	金屬光阻清洗液	D	C	A	D

【0195】 確認到本發明之處理液作為金屬光阻清洗液亦有用。

又，作為評價結果之趨勢，清洗後之圖案缺陷抑制性及表 1～表 8 中的圖案缺陷抑制性、金屬光阻除去性及表 1～表 8 中的解析度、升溫降溫保管後的清洗後之圖案缺陷抑制性及表 1～表 8 中的對源自升溫降溫保管後的處理液的缺陷的抑制性、以及升溫降溫保管後的金屬光阻除去性及表 1～表

8 中的升溫降溫保管後的解析度，分別顯示出同樣的趨勢。

【0196】　又，按照與上述[圖案形成]同樣的步驟，在使用實施例 1 的處理液進行了顯影處理後，在以 1000rpm 使晶圓旋轉的同時，倒入選自甲基異丁基甲醇（MIBC）、2-庚酮、PGMEA、PGME、及 nBA（乙酸正丁酯）中的一種沖洗液 10 秒鐘進行沖洗處理，並透過以 4000rpm 使晶圓旋轉 30 秒鐘來使其乾燥，得到了節距 45nm 的柱狀圖案。

當使用所得圖案等實施上述[評價]中的各評價時，無論是使用了上述哪一種沖洗液的情況，皆為與實施例 1 同樣的評價結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】　一種處理液，其含有丙二醇單甲醚乙酸酯、水、及有機酸，其中，

所述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於所述處理液的總質量為 60 質量%以上，

所述水的含量相對於所述處理液的總質量為 1～100 質量 ppm，

所述有機酸的含量相對於所述處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 40.00 質量%，

所述有機酸的含量與所述水的含量之質量比為 100～100000。

【請求項 2】　如請求項 1 所述之處理液，其中，所述有機酸的含量與所述水的含量之質量比為 1000～10000。

【請求項 3】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其中，

所述丙二醇單甲醚乙酸酯的含量相對於所述處理液的總質量為 80 質量%以上，

所述有機酸的含量相對於所述處理液的總質量為 1.00 質量%以上且小於 20.00 質量%。

【請求項 4】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其中，所述有機酸含有至少一種選自由甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、及乳酸所組成之群組的有機酸。

【請求項 5】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其還含有硼原子，

所述硼原子的含量相對於所述處理液的總質量為 0.001～100 質量 ppt。

【請求項 6】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其還含有 Pb 原子，

所述 Pb 原子的含量相對於所述處理液的總質量為 0.001～10 質量 ppt。

【請求項 7】　如請求項 1 或 2 所述之處理液，其用作金屬光阻的顯影液或沖洗液。

【請求項 8】　一種處理液收容體，其具備容器及收容在所述容器中的如請求項 1 至 7 中任一項所述之處理液。

【請求項 9】　如請求項 8 所述之處理液收容體，其中，所述容器之與所述處理液接觸的接液部由非金屬材料或不鏽鋼形成。

【請求項 10】　如請求項 9 所述之處理液收容體，其中，所述非金屬材料係選自由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂、四氟乙烯-乙烯共聚物樹脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚樹脂、偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚樹脂、及氟乙烯樹脂所組成之群組中的至少一種。