(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月18日(18.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/150635 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/045866

(22) 国際出願日： 2023年12月21日(21.12.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-001728 2023年1月10日(10.01.2023) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大津 暁彦(**OHTSU Akihiko**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 哲也(**KAMIMURA Tetsuya**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 西塔 亮(**SAITO Ryo**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** TREATMENT SOLUTION AND TREATMENT SOLUTION CONTAINER

(54) 発明の名称： 処理液、処理液収容体

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a treatment solution which is excellent in all of pattern defects reducing properties, pattern resolution properties, properties of reducing defects due to the treatment solution after storage at increased/decreased temperatures, and pattern resolution properties after storage at increased/decreased temperatures, when used as a developing solution or a rinsing solution for a metal resist; a treatment solution container in which the treatment solution is contained; and a pattern formation method and an electronic device manufacturing method each using the treatment solution. The treatment solution according to the present invention comprises propyleneglycol monomethyl ether acetate, water and an organic acid, in which the content of propyleneglycol monomethyl ether acetate is 60% by mass or more relative to the whole mass of the treatment solution, the content of water is 1 to 100 ppm by mass relative to the whole mass of the treatment solution, the content of the organic acid is 1.00% by mass or more and less than 40.00% by mass relative to the whole mass of the treatment solution, and the mass ratio of the content of the organic acid to the content of water is 100 to 100000.

(57) 要約：本発明は、金属レジストの現像液又はリンス液として用いた際に、パターン欠陥の抑制性、パターン解像性、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性のいずれにも優れる処理液、上記処理液を収容した処理液収容体、並びに、上記処理液を用いた、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法の提供を課題とする。本発明の処理液は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、水と、有機酸とを含む処理液であって、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量が、処理液の全質量に対して、６０質量％以上であり、水の含有量が、処理液の全質量に対して、１～１００質量ｐｐｍであり、有機酸の含有量が、処理液の全質量に対して、１．００質量％以上４０．００質量％未満であり、水の含有量に対する有機酸の含有量の質量比が、１００～１０００００である。

WO 2024/150635 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 処理液、処理液収容体

技術分野

[0001] 本発明は、処理液及び処理液収容体に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ、集積回路）及びＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域及びクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、Ｘ線、又は、ＥＵＶ光（Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａ　Ｖｉｏｌｅｔ、極紫外線）を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

このようなリソグラフィーにおいては、感活性光線又は感放射線性組成物（「レジスト組成物」ともいう。）により膜（レジスト膜）を形成した後、得られた膜を露光し、現像液を用いて現像する処理、及び、現像後の膜をリンス液を用いて洗浄する処理が行われている。

[0003] 上記のようなリソグラフィーに用いられる現像液として、例えば、特許文献１には、ハンセン溶解度パラメータδＨ＋δＰの値が、約１６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である溶媒を少なくとも５５体積％含み、かつ、ハンセン溶解度パラメータδＨ＋δＰの値が、約１６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$である溶媒を少なくとも０．２５～４５体積％含む、有機金属パターニング層の現像処理に用いられる現像剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０２２－５２６０３１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが、特許文献１に開示されている現像剤組成物について検討したところ、金属レジストの現像液又はリンス液として用いた際に、得られるパターン欠陥の発生の抑制（以下、単に「パターン欠陥の抑制性」ともいう。）、パターン解像性、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性の少なくとも１つが劣化し、改善の余地があることを知見した。

なお、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性の劣化とは、処理液を高温（例えば、８５℃等）にて一定期間（例えば、１時間等）保管し、更に処理液を低温（例えば、５℃等）にて一定期間（例えば、１時間等）保管する手順を１サイクルとし、上記サイクルを繰り返し行いながら、一定期間（例えば、１か月等）昇温降温保管した処理液を使用した際に、昇温降温保管前と昇温降温保管後とを比較して処理液由来欠陥の抑制性及びパターン解像性が劣化する現象を意味し、上記現象は抑制されていることが好ましい。

[0006] そこで、本発明は、金属レジストの現像液又はリンス液として用いた際に、パターン欠陥の抑制性、パターン解像性、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性のいずれにも優れる、処理液を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記処理液を収容した処理液収容体を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により課題を解決できることを見出した。

[0008] 〔１〕

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、水と、有機酸と

を含む処理液であって、

上記プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量が、上記処理液の全質量に対して、６０質量％以上であり、

上記水の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１～１００質量ｐｐｍであり、

上記有機酸の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１．００質量％以上４０．００質量％未満であり、

上記水の含有量に対する上記有機酸の含有量の質量比が、１００～１０００００である、処理液。

〔２〕

上記水の含有量に対する上記有機酸の含有量の質量比が、１０００～１０００００である、〔１〕に記載の処理液。

〔３〕

上記プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量が、上記処理液の全質量に対して、８０質量％以上であり、

上記有機酸の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１．００質量％以上２０．００質量％未満である、〔１〕又は〔２〕に記載の処理液。

〔４〕

上記有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び、乳酸からなる群から選択される少なくとも１種の有機酸を含む、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の処理液。

〔５〕

更に、ホウ素原子を含み、

上記ホウ素原子の含有量が、上記処理液の全質量に対して、０．００１～１００質量ｐｐｔである、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の処理液。

〔６〕

更に、Ｐｂ原子を含み、

上記Ｐｂ原子の含有量が、上記処理液の全質量に対して、０．００１～１

０質量ｐｐｔである、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の処理液。

〔７〕

金属レジストの現像液又はリンス液として用いられる、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の処理液。

〔８〕

容器と、上記容器内に収容された〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の処理液と、を備える、処理液収容体。

〔９〕

上記容器の、上記処理液と接触する接液部が、非金属材料又はステンレス鋼から形成された、〔８〕に記載の処理液収容体。

〔１０〕

上記非金属材料が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種である、〔９〕に記載の処理液収容体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属レジストの現像液又はリンス液として用いた際に、パターン欠陥の抑制性、パターン解像性、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性のいずれにも優れる、処理液を提供できる。

また、本発明は、上記処理液を収容した処理液収容体も提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳述する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] 本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光：Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ）、Ｘ線及び電子線（ＥＢ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｂｅａｍ）等を意味する。本明細書中における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書中における「露光」とは、特段の断りがない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、Ｘ線及びＥＵＶ光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

[0013] 置換基は、特段の断りがない限り、１価の置換基が好ましい。

本明細書において表記される２価の基の結合方向は、特段の断りがない限り、制限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる式で表される化合物中の、Ｙが－ＣＯＯ－である場合、Ｙは、－ＣＯ－Ｏ－であってもよく、－Ｏ－ＣＯ－であってもよい。また、上記化合物は「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」であってもよく、「Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｚ」であってもよい。

本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0014] 本明細書において、固形分とは、金属レジスト膜を形成する成分を意味し、溶媒（例えば、有機溶媒及び水等）は含まれない。また、金属レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

本明細書において、ある成分が２種以上存在する場合、その成分の「含有量」は、それら２種以上の成分の合計含有量を意味する。

本明細書において、「ｐｐｍ」は「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｍｉｌｌｉｏｎ（10^{-6}）」を意味し、「ｐｐｂ」は「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｂｉｌｌｉｏｎ（10^{-9}）」を意味し、「ｐｐｔ」は「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｔｒｉｌｌｉｏｎ（10^{-12}）」を意味する。

[0015] 以下、本発明の処理液、処理液収容体、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法について順に説明する。

[0016] ［処理液］

以下、本発明の処理液について詳述する。

本発明の処理液は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「ＰＧＭＥＡ」ともいう。）と、水と、有機酸とを含む処理液であって、ＰＧＭＥＡの含有量が、処理液の全質量に対して、６０質量％以上であり、水の含有量が、処理液の全質量に対して、１～１００質量ｐｐｍであり、有機酸の含有量が、処理液の全質量に対して、１．００質量％以上４０．００質量％未満であり、水の含有量に対する有機酸の含有量の質量比（以下、「特定質量比」ともいう。）が、１００～１０００００である。

[0017] 上記構成を有する処理液が本発明の課題を解決できる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のとおり推測する。

なお、下記推測により、効果が得られる機序が制限されるものではない。換言すれば、下記以外の機序により効果が得られる場合でも、本発明の範囲に含まれる。

処理液は、未露光部の金属レジストに対する溶解能を有する有機溶媒であるＰＧＭＥＡ、及び、未露光部の金属レジストの溶解を促進する有機酸を所定量含むことで、優れたパターン解像性を示す。更に、水の含有量が制御されていることで、処理液の物性が適切に調整され、パターン欠陥の発生が抑制できる。これにより、処理液は、金属レジストの現像液又はリンス液として用いた際に、所望の効果が得られると推測される。

以下、パターン欠陥の抑制性、パターン解像性、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、及び、昇温降温保管後のパターン解像性の少なくとも１つがより優れることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0018] 〔ＰＧＭＥＡ〕

処理液は、ＰＧＭＥＡを含む。

ＰＧＭＥＡの含有量は、処理液の全質量に対して、６０質量％以上であり

、パターン解像性がより優れる点で、６５質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上が更に好ましい。上限は、処理液の全質量に対して、９９質量％未満が好ましく、９５質量％以下がより好ましい。

ＰＧＭＥＡの含有量が、処理液の全質量に対して６０質量％未満である場合、処理液の金属レジスト膜に対する溶解能が低下し、パターン解像性が低下する点で好ましくない。

[0019] 〔水〕

処理液は、水を含む。

パターン欠陥の抑制性がより優れる点から、水の含有量の下限は、処理液の全質量に対して、１質量ｐｐｍ以上であり、３質量ｐｐｍ以上が好ましく、５質量ｐｐｍ以上がより好ましい。

水の含有量が上記範囲内であることでパターン欠陥の抑制性が向上する理由は定かではないが、処理液の電気伝導度が増加し、接液した材料の絶縁破壊を引き起こすスパークの発生が抑制され、結果的に欠陥の原因となる異物の混入が抑制できるためと推測される。

パターン欠陥の抑制性がより優れ、昇温降温保管後の欠陥抑制性及びパターン解像性の劣化がより抑制できる点で、水の含有量の上限は、処理液の全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下であり、８０質量ｐｐｍ以下が好ましく、５０質量ｐｐｍ以下がより好ましい。

水の含有量が上記範囲内であることで、水に起因する欠陥（例えば、ウォーターマーク欠陥）、及び、昇温降温保管中の処理液成分の意図しない反応が抑制できる。

水の含有量が上記範囲内であることでパターン欠陥の抑制性が向上する理由は定かではないが、処理液の電気伝導度が増加し、接液した材料の絶縁破壊を引き起こすスパークの発生が抑制され、結果的に欠陥の原因となる異物の混入が抑制できるためと推測される。

水の含有量が上記範囲内であることで、水に起因する欠陥（例えば、ウォ

ーターマーク欠陥）、及び、昇温降温保管中の処理液成分の意図しない反応が抑制できる。

[0020] 水の含有量は、カールフィッシャー水分測定法を測定原理とする装置を用いて測定できる。上記装置としては例えば、カールフィッシャー水分計（製品名「ＭＫＣ－７１０Ｍ」、京都電子工業社製、カールフィッシャー電量滴定式）が使用できる。

[0021] 水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、及び、超純水が挙げられ、超純水が好ましい。

[0022] 水は、意図的に添加したもの、処理液の原料に不可避的に含まれているもの、並びに、処理液の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避的に含まれるもののいずれであってもよい。

[0023] 水の含有量の調整方法は特に限定されないが、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料から水を除去する方法、水を添加する方法、並びに、これらの組み合わせが挙げられる。

水の除去方法としては、公知の脱水方法が使用でき、例えば、水吸着剤を用いた脱水、蒸留、及び、脱水膜を用いた脱水が挙げられる。

上記水吸着剤としては、例えば、ゼオライト（モレキュラーシーブ等）、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、シリカゲル、塩化カルシウム、無水塩化亜鉛、発煙硫酸、及び、ソーダ石灰等が挙げられる。

脱水膜を用いた脱水方法としては、浸透気化（ＰＶ）又は蒸気透過（ＶＰ）による膜脱水が挙げられる。上記脱水膜としては、例えば、ポリイミド系、セルロース系、及び、ポリビニルアルコール系等の高分子系、並びに、ゼオライト等の無機系の素材からなる膜が使用できる。

[0024] 〔有機酸〕

処理液は、有機酸を含む。

有機酸は、処理液中で解離していてもよく、塩を形成していてもよい。

有機酸の含有量は、処理液の全質量に対して１．００質量％以上であり、パターン解像性がより優れる点で、３．００質量％以上が好ましく、５．０

０質量％以上がより好ましい。

有機酸の含有量は、処理液の全質量に対して４０．００質量％未満であり、パターン解像性がより優れる点で、３０．００質量％未満が好ましく、２０．００質量％未満がより好ましい。

有機酸の含有量が、処理液の全質量に対して１．００質量％未満又は４０．００質量％以上である場合、処理液の金属レジストに対する溶解能が低下し、パターン解像性が悪化する点で好ましくない。

パターン解像性がより優れる点で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量は、処理液の全質量に対して８０質量％以上であり、有機酸の含有量は、処理液の全質量に対して１．００質量％以上２０．００質量％未満であることも好ましい。

パターン解像性がより優れる点で、ＰＧＭＥＡの含有量に対する有機酸の含有量の質量比（有機酸の含有量／ＰＧＭＥＡの含有量）は、０．０３～０．５が好ましく、０．０３～０．２がより好ましい。

[0025] 有機酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸系有機酸及び芳香族カルボン酸系有機酸等のカルボン酸系有機酸、並びに、ホスホン酸系有機酸が挙げられ、カルボン酸系有機酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。

[0026] カルボン酸系有機酸は、１又は２以上のカルボキシ基を有する化合物である。

カルボン酸系有機酸は、カルボキシ基以外にヒドロキシ基を更に有していてもよい。

カルボン酸系有機酸が有するカルボキシ基の数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１が更に好ましい。

[0027] 脂肪族カルボン酸系有機酸としては、例えば、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、マレイン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、及び、グルコン酸が挙げられる。

芳香族カルボン酸系有機酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、

テレフタル酸、没食子酸、トリメリット酸、メリト酸、及び、ケイ皮酸が挙げられる。

[0028] ホスホン酸系有機酸としては、例えば、国際公開第２０１８／０２０８７８号の段落［００２６］～［００３６］に記載の化合物及び国際公開第２０１８／０３０００６号の段落［００３１］～［００４６］に記載の化合物が挙げられ、それらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0029] 有機酸の融点は、２０℃以下が好ましく、１８℃以下がより好ましく、１６℃以下が更に好ましい。下限は、－２０℃以上が好ましい。

[0030] 有機酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び、乳酸からなる群から選択される少なくとも１種の有機酸を含むことが好ましい。

[0031] 有機酸は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

[0032]〔特定質量比〕

処理液の特定質量比（有機酸の含有量／水の含有量）は、１００～１０００００であり、５００～５００００が好ましく、１０００～１００００がより好ましい。

[0033]〔プロピレングリコールモノメチルエーテル〕

処理液は、プロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、「ＰＧＭＥ」ともいう。）を含んでいてもよい。

ＰＧＭＥの含有量は、処理液の全質量に対して、０．０００１質量％以上が好ましく、パターン欠陥の抑制性がより優れ、かつ、昇温降温保管後のパターン解像性の劣化がより抑制できる点で、０．０００５質量％以上がより好ましく、０．００１質量％以上が更に好ましい。

ＰＧＭＥＡの含有量は、処理液の全質量に対して、０．１質量％以下が好ましく、パターン欠陥の抑制性がより優れ、かつ、昇温降温保管後の欠陥抑制性の劣化がより抑制できる点で、０．０５質量％以下がより好ましく、０．０２質量％以下が更に好ましい。

[0034] 処理液中におけるＰＧＭＥＡ、水、及び、有機酸の合計含有量は、処理液の全質量に対して、９５質量％以上が好ましく、９９質量％以上がより好ま

しく、９９．９質量％以上が更に好ましく、９９．９９質量％以上が特に好ましい。上限は、１００質量％以下が挙げられ、１００質量％未満の場合が多い。

処理液中におけるＰＧＭＥＡ、水、有機酸、及び、ＰＧＭＥの合計含有量は、処理液の全質量に対して、９５質量％以上が好ましく、９９質量％以上がより好ましく、９９．９質量％以上が更に好ましく、９９．９９質量％以上が特に好ましい。上限は、１００質量％以下が挙げられ、１００質量％未満の場合が多い。

[0035] 〔ホウ素原子〕

処理液は、ホウ素原子を含んでいてもよい。

アルカリ金属及びアルカリ土類金属由来の欠陥が低減できる点で、処理液は、ホウ素原子を含むことが好ましい。

処理液中における上記ホウ素原子の処理液中における形態は特に制限されず、例えば、無機ホウ素化合物及び有機ホウ素化合物等のホウ素含有化合物、並びに、単体ホウ素が挙げられる。また、ホウ素原子は、処理液中においてイオンとして存在していてもよい。

上記無機ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸（H_3BO_3）、ホウ酸塩、及び、金属ホウ化物が挙げられる。

なかでも、上記ホウ素原子は、ホウ酸又はホウ酸塩の形態であることが多い。ホウ酸塩としては、例えば、ナトリウム塩及びカリウム塩等のアルカリ金属塩、並びに、カルシウム塩及びマグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩が挙げられる。

[0036] ホウ素原子は、意図的に添加したもの、処理液の原料に不可避的に含まれているもの、並びに、処理液の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避的に含まれるもののいずれであってもよい。

ホウ素原子の含有量の調整方法は特に制限されないが、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料からホウ素原子を除去する方法、ホウ素原子を含む成分（ホウ素原子源）を添加する方法、並びに、これらの組み合わせが挙

げられる。

なお、上記処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料からホウ素原子を除去するとは、例えば、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料からホウ素含有化合物、単体ホウ素、及び、ホウ素原子を含むイオン等を除去することが挙げられる。

なかでも、組成の制御が簡便な点で、ホウ素原子を除去した原料の混合物にホウ素原子源を添加する方法が好ましい。

ホウ素原子の除去方法は、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料中におけるホウ素原子の形態に応じて公知の方法を適宜選択すればよいが、例えば、後述するイオン除去処理及びろ過処理等の精製処理が挙げられ、アニオン交換処理が好ましい。

上記ホウ素原子源としては特に制限されず、例えば、単体ホウ素及び上述したホウ素含有化合物が使用でき、単体ホウ素、ホウ酸、又は、ホウ酸塩が好ましい。

[0037] ホウ素原子の含有量は、処理液の全質量に対して、０．００１～１００質量ｐｐｔが好ましく、アルカリ金属及びアルカリ土類金属由来の欠陥が低減できる点で、０．００２～８５質量ｐｐｔがより好ましく、０．０１～７５質量ｐｐｔが更に好ましく、０．０５～５０質量ｐｐｔが特に好ましい。

[0038] ホウ素原子の含有量は、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析法）によって測定される。

ＩＣＰ－ＭＳを実施する装置としては、例えば、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、半導体分析用、オプション＃２００）、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製　ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ、及び、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００等が使用できる。

[0039] ホウ素原子の含有量を測定する際は、処理液を濃縮してから測定を行ってもよい。処理液の濃縮は、以下の手順で行う。

濃縮の際に用いる容器としては、ポリテトラフルオロエチレン製の容器を用いる。

まず、ホウ素原子の定量を行う処理液に対して、超純水を添加する。なお、超純水におけるホウ素原子の含有量は予め測定する。ここで、水－ホウ素系の電位－ｐＨ図から、例えば、ホウ素原子がホウ素である場合、ホウ素は、超純水中においてホウ酸の形態で存在することが予想される。

次いで、超純水を添加した処理液を加熱し、処理液中に存在するホウ素をホウ酸の形態に変化させる。濃縮は、上記の加熱処理を行った処理液に対して行う。

超純水を添加した処理液を加熱する際は、還流条件下で、温度１００℃で１時間加熱する。

また、濃縮を行う際は、１６０～１８０℃において処理液に含まれる有機溶媒および水を除去する。

なお、超純水におけるホウ素原子の含有量の測定を行う際には、超純水を濃縮してから行ってもよい。超純水の濃縮方法は、上記処理液の濃縮方法を参照できる。

なお、上記濃縮において、濃縮倍率を１０～１０００倍に変化させた薬液について薬液中のホウ素原子の含有量を算出し、濃縮倍率とホウ素原子の含有量の値との間には正の相関（正の一次相関）が見られれば、上記方法で薬液中に含まれていたホウ素原子の含有量を定量可能であることを確認できる。

[0040] 〔特定金属原子〕

処理液は、Ｐｂ（鉛）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｒ（クロム）、Ｎｉ（ニッケル）、及び、Ｓｎ（スズ）からなる群から選択される少なくとも１種の金属原子（以下、「特定金属原子」ともいう。）を含んでいてもよい。

特定金属原子は、Ｐｂ原子を含むことが好ましい。

基板に処理液を塗布した際に生じる塗布液由来の欠陥の発生が抑制される点（以下、単に「処理液由来欠陥の抑制性がより優れる点」ともいう。）で

、処理液は、特定金属原子を含むことが好ましい。

上記特定金属原子の処理液中における形態は特に限定されず、金属粒子として含まれていてもよく、金属イオンとして含まれていてもよい。

上記金属粒子は、特定金属原子からなる単体、特定金属原子と他の金属原子との合金、及び、特定金属原子が有機物と会合した形態のいずれであってもよい。上記金属イオンは、塩及び／又は錯体を形成していてもよい。

[0041] 特定金属原子は、意図的に添加したもの、処理液の原料に不可避的に含まれているもの、並びに、処理液の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避的に含まれるもののいずれであってもよい。

特定金属原子の含有量の調整方法は特に限定されないが、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料から特定金属原子を除去する方法、特定金属原子を含む成分（特定金属原子源）を添加する方法、並びに、これらの組み合わせが挙げられる。

なお、上記処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料から特定金属原子を除去するとは、例えば、原料から金属粒子、及び、金属イオン等を除去することが挙げられる。

なかでも、組成の制御が簡便な点で、特定金属原子を除去した原料の混合物に特定金属原子源を添加する方法が好ましい。

特定金属原子の除去方法は、処理液及び／又は処理液の調製に用いる原料中における特定金属原子の形態に応じて公知の方法を適宜選択すればよいが、例えば、後述するイオン除去処理及びろ過処理等の精製処理が挙げられる。特定金属原子が金属粒子の形態である場合、ろ過処理が好ましく、特定金属原子が金属イオンの形態である場合、イオン除去処理が好ましい。

上記特定金属原子源としては特に制限されず、例えば、金属ナノ粒子等の金属粒子、金属酸化物粒子、並びに、金属塩（例えば、金属ハロゲン化物）及び有機金属錯体等の金属イオンを含む化合物が挙げられ、金属ナノ粒子が好ましい。

[0042] 処理液は、特定金属原子を１種単独で含んでいてもよく、２種以上含んで

いてもよい。

処理液由来欠陥の抑制性がより優れる点で、特定金属原子の含有量は、処理液の全質量に対して、０．００１質量ｐｐｔ以上が好ましく、０．００５質量ｐｐｔ以上がより好ましく、０．０１質量ｐｐｔ以上が更に好ましく、０．０５質量ｐｐｔ以上が特に好ましい。

特定金属原子の含有量が上記範囲内であることで処理液由来欠陥の抑制性が優れる理由は定かではないが、摩擦帯電等により発生した電荷に対して特定金属原子がキャリアとして機能することで、接液した材料の絶縁破壊を引き起こすスパークの発生が抑制され、結果的に欠陥の原因となる異物の混入が抑制できるためと推測される。

処理液由来欠陥の抑制性がより優れる点で、特定金属原子の含有量は、処理液の全質量に対して、２００質量ｐｐｔ以下が好ましく、１０質量ｐｐｔ以下がより好ましく、７．５質量ｐｐｔ以下が更に好ましく、５質量ｐｐｔ以下が特に好ましい。

なかでも、特定金属原子の含有量は、処理液の全質量に対して、０．００１～７．５質量ｐｐｔが好ましく、０．０５～７．５質量ｐｐｔがより好ましく、０．０１～５．０質量ｐｐｔが更に好ましい。

特定金属原子の含有量が上記範囲内であることで、特定金属原子に由来するナノパーティクル欠陥の発生が抑制できる。

[0043] 特定金属原子の種類及び含有量は、ＩＣＰ－ＭＳによって測定できる。ＩＣＰ－ＭＳに用いることができる装置としては、上述の通りである。

また、特定金属粒子の種類及び含有量の測定を行う際は、処理液を濃縮してから測定を行ってもよい。処理液の濃縮は、上述したホウ素原子の含有量を測定する際の濃縮の手順と同様にして実施できる。

[0044] 〔その他の成分〕

処理液は、上記以外のその他成分を含んでもよい。

その他成分としては、例えば、界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、公知の界面活性剤が使用でき、例えば、ノニオン性

界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が挙げられる。

上記界面活性剤としては、例えば、国際公開第２０２２／０４４８９３号の段落［０１２６］に例示される化合物が使用できる。

[0045] 〔処理液の物性〕

＜特定金属原子以外の金属原子＞

処理液は、上述の特定金属原子以外の金属原子（例えば、Ｃｏ、Ｎａ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、及び、Ａｇ）の含有量が、いずれも１０００質量ｐｐｔ以下であることが好ましく、５００質量ｐｐｔ以下であることがより好ましい。最先端の半導体素子の製造においては、更に高純度の薬液が求められることが想定されることから、上記特定金属原子以外の金属原子の含有量が５００質量ｐｐｔよりも低い値であることが更に好ましく、１５０質量ｐｐｔ以下であることが特に好ましく、１００質量ｐｐｔ未満であることが最も好ましい。下限としては、０が好ましい。

[0046] 特定金属原子以外の金属原子の低減方法としては、例えば、後述するろ過処理、イオン除去処理、及び、蒸留処理等の精製処理が挙げられる。

また、原材料又は製造された処理液を収容する容器として、金属成分の溶出が少ない容器を用いる方法、処理液の製造時に配管等から金属成分が溶出しないように配管内壁にフッ素樹脂のライニングを施す方法も挙げられる。

[0047] ＜粗大粒子＞

処理液は、粗大粒子を含んでいてもよいが、その含有量が低いことが好ましい。

粗大粒子とは、粒子の形状を球体とみなした場合における直径（粒径）が１μｍ以上である粒子を意味する。

処理液に含まれる粗大粒子は、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、及び、無機固形物等の粒子、並びに、処理液の調液中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、及び、無機固形物等の粒子であって、最終的に処理液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

[0048] 処理液における粗大粒子の含有量としては、粒径１μｍ以上の粒子の含有

量が、処理液１ｍＬあたり１００個以下であることが好ましく、５０個以下であることがより好ましい。下限としては、０個が好ましい。

処理液中に存在する粗大粒子の含有量は、レーザーを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して液相で測定できる。

粗大粒子の除去方法としては、例えば、後述するろ過処理等の精製処理が挙げられる。

[0049]〔用途〕

上記処理液は、金属レジストの現像液又はリンス液に好適に用いられる。

他の用途としては、例えば、エッジビード除去剤等の金属レジスト洗浄液、フィルター洗浄液、配管洗浄液及びタンク洗浄液が挙げられる。

[0050] 金属レジスト組成物を用いて形成されるパターンの溶解を回避するために、リンス液としては、現像液より金属レジスト膜の溶解性が小さい処理液が使用することが好ましい。ここで、現像液又はリンス液が有する「金属レジスト膜の溶解性」とは、現像液又はリンス液に対する金属レジスト膜の溶解のしやすさを示す指標である。例えば、２種類の処理液を金属レジスト膜に対してそれぞれ同量供給した際に、２種類の処理液のうち、単位時間あたりの金属レジスト膜の溶解量（体積の減少量）が小さい処理液が、相対的に金属レジスト膜の溶解性が小さい処理液である。

[0051] 一般的に、現像液は露光部の金属レジスト膜が溶解しない程度の溶解性を有するが、このような現像液よりも溶解性が大きいリンス液を使用すると、露光部の金属レジスト膜が溶解してパターン形状の崩壊が懸念される。また、露光部の金属レジスト膜が存在する領域の一部においては、露光部のレジスト膜における他の領域と比較して重合反応が進行しにくいことがあり、その領域は、有機溶媒に対して溶解しやすい状態になり得る。上記の場合、金属レジスト膜の溶解性がリンス液と現像液で同一であると、その領域が僅かに溶解し、パターン形状の崩壊を招くことも懸念される。したがって、リンス液として、現像液より金属レジスト膜の溶解性が小さい処理液を使用することで、パターンの崩壊を抑制できると推測される。

[0052] 本発明の処理液を現像液として用いた後に、更にリンス液を用いて洗浄する場合、上記リンス液としては、現像液より金属レジスト膜の溶解性が小さい処理液又はリンス液であれば、特に制限されない。

リンス液は、２種類以上の有機溶媒の混合液であってもよい。

現像液が本発明の処理液である場合、リンス液としては、例えば、２－ヘプタノン、メチルイソブチルカルビノール（ＭＩＢＣ）、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、ＰＧＭＥＡとＰＧＭＥの混合液、及び、ｎＢＡ（ｎ－ブチルアセテート）が挙げられる。

上記リンス液は、後述する処理液に含まれる各種成分の精製方法によって精製してもよい。

[0053] 〔製造方法〕

上記処理液は、公知の方法によって製造できる。例えば、上述の各成分を所定の濃度になるように混合することで製造できる。各成分を混合する順序は特に制限されない。

過剰な成分及び／又は不純物を除去するために、処理液の原料及び／又はその混合物に精製処理を施してもよい。なかでも、ＰＧＭＥＡ、水、及び、有機酸としては、それぞれ、各成分を含む被精製物に精製処理を施して得たものを使用して処理液を製造することが好ましい。また、上述したホウ素原子又は特定金属原子が所定量含まれる処理液を製造する際には、上記のように各成分（ＰＧＭＥＡ、水、及び、有機酸）を含む被精製物に精製処理を施し、ホウ素原子及び特定金属原子等の不純物を低減させた後、得られた原料を混合して得られる混合液に、所定量のホウ素原子及び／又は特定金属原子を供給して、所定の成分を含む処理液を製造することが好ましい。なお、上記のように使用する各成分（ＰＧＭＥＡ、水、及び、有機酸）を含む被精製物に精製処理を施すことにより、ホウ素原子及び特定金属原子以外の不純物も低減させることができる。

[0054] 上記被精製物は、購入等により調達してもよく、前駆体を反応させて合成して得てもよい。

被精製物は、不純物の含有量が少ないことが好ましい。そのような被精製物の市販品としては、例えば、「高純度グレード品」と呼ばれる市販品が挙げられる。

前駆体を反応させて被精製物を合成して得る方法は、特に制限されず、公知の方法を使用できる。例えば、触媒の存在下において、一又は複数の原料を反応させて、反応生成物であるＰＧＭＥ又はＰＧＭＥＡを得る方法が挙げられる。

ＰＧＭＥを含む被精製物の合成方法としては、例えば、特表２０１１－５０９９９８号公報に記載の方法が使用できる。

ＰＧＭＥＡを含む被精製物の合成方法としては、ＰＧＭＥ及び酢酸を原料として酸触媒下で反応させる方法が挙げられる。具体的には、特開昭５９－１７６２３２号公報及び特表２００１－５２１９１８号公報に記載の方法が使用できる。

ＰＧＭＥＡは、後述するイオン除去処理を繰り返し実施すると分解反応を起こす場合があることから、ＰＧＭＥＡを含む被精製物の合成に用いる原料（具体的には、ＰＧＭＥ）は、予めイオン除去処理が施されたものを使用することが好ましい。

[0055] 被精製物の精製方法としては公知の方法が使用でき、例えば、ろ過処理、イオン除去処理、及び、蒸留処理が挙げられる。

被精製物の精製方法は、ろ過処理、イオン除去処理、及び、蒸留処理からなる群から選択される処理を複数組み合わせて実施してもよい。例えば、被精製物を蒸留する１次精製を実施した後、得られた被精製物をイオン交換樹脂及び／又はフィルターを通過させる２次精製を実施してもよい。また、被精製物をイオン交換樹脂及び／又はフィルターを通過させる１次精製を実施した後、得られた被精製物を蒸留する２次精製を実施してもよい。

また、各精製処理は、複数回実施してもよい。

[0056] ＜ろ過処理＞

ろ過処理の方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。なかでも、

フィルターを用いて被精製物をろ過するフィルタリングが好ましい。ろ過処理により除去される成分は、特に限定されないが、例えば、金属粒子及び粗大粒子が挙げられる。

[0057] フィルタリングで用いるフィルターとしては特に制限されず、公知のフィルターを使用できる。

上記フィルターの材質としては、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）及びＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン）等のフッ素樹脂、６－ナイロン及び６，６－ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）、珪藻土、並びに、ガラス等が挙げられる。なかでも、ＰＴＦＥ、ポリアミド系樹脂、ＵＰＥ（超高密度ポリエチレン）、ＨＤＰＥ（高密度ポリエチレン）、及び、ＨＤＰＰ（超高密度ポリプロピレン）が好ましい。これらの素材により形成されたフィルターを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物、及び、金属不純物をより効果的に除去できる。

[0058] フィルターの臨界表面張力は、７０～９５ｍＮ／ｍが好ましく、７５～８５ｍＮ／ｍがより好ましい。臨界表面張力の値としては、メーカーの公称値が使用できる。

臨界表面張力が上記範囲のフィルターを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物、及び、金属不純物をより効果的に除去できる。

[0059] フィルターの孔径は、０．１ｎｍ～１．０μｍが好ましく、０．５ｎｍ～０．１μｍがより好ましく、１．０～５０．０ｎｍが更に好ましい。フィルターの孔径を上記範囲とすることで、ろ過詰まりを抑えつつ、被精製物に含まれる微細な異物を効果的に除去できる。

[0060] フィルターは表面処理されていてもよい。表面処理方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。表面処理としては、例えば、化学修飾処理、プラズマ処理、疎水処理、コーティング、ガス処理、及び、焼結等が挙げられ、化学修飾処理又はプラズマ処理が好ましい。

上記化学修飾処理としては、イオン交換基を導入する処理が好ましい。すなわち、フィルターは、イオン交換フィルターであってもよい。

上記イオン交換基としては、カチオン交換基としてスルホン酸基、カルボキシ基、及び、リン酸基等が挙げられ、アニオン交換基として４級アンモニウム基等が挙げられる。イオン交換基をフィルターに導入する方法としては特に制限されないが、例えば、イオン交換基と重合性基とを含む化合物をフィルターに含まれる重合体と反応させ、グラフト化する方法が挙げられる。

[0061] フィルタリングは、フィルターの材質、細孔径、及び、細孔構造からなる群より選択される少なくとも１種が異なる２種以上のフィルターに被精製物を通過させる、多段ろ過処理であってもよい。また、同一のフィルターに被精製物を複数回通過させてもよく、同種のフィルターの複数に、被精製物を通過させてもよい。

なかでも、複数のフィルター及び返送路を組み合わせたろ過装置を用いて複数回フィルターに通過させる循環ろ過処理が好ましい。

循環ろ過処理における循環回数は特に制限されず、目的の純度及び不純物に応じて適宜選択すればよいが、２～１００回が好ましく、２０～８０回がより好ましく、３０～７０回が更に好ましい。

組み合わせるフィルターの数としては、特に制限されないが、１～１０が好ましく、２～５がより好ましい。

異なるフィルターを組み合わせてフィルタリングを行う場合には、先に接液するフィルターの孔径は、後に接液するフィルターの孔径と同じ又はより大きいことが好ましい。孔径は、フィルターメーカーの公称値を参照できる。

[0062] 市販のフィルターとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社、又は、株式会社キッツマイクロフィルター等が提供する各種フィルターの中から選択できる。

[0063] フィルタリング時の温度は、２５℃以下が好ましく、２３℃以下がより好ましく、２０℃以下が更に好ましい。下限としては、０℃以上が好ましく、

５℃以上がより好ましく、１０℃以上が更に好ましい。フィルタリング時の温度が上記範囲内であることで、処理液中に溶解している粒子性の異物や不純物が析出し、効率的に除去できる。

[0064] ＜イオン除去処理＞

イオン除去処理は、被精製物に対して、イオン交換、又は、キレート基によるイオン吸着を施す処理である。イオン除去処理によって除去される成分は、特に限定されないが、例えば、酸及び金属イオンが挙げられる。

[0065] イオン交換処理の方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。例えば、イオン交換樹脂と被精製物とを接触させる方法が挙げられ、イオン交換樹脂が充填された充填部に被精製物を通過させる方法が好ましい。

イオン交換処理は、同一のイオン交換樹脂に被精製物を複数回通過させてもよく、異なるイオン交換樹脂に被精製物を通過させてもよい。

[0066] イオン交換樹脂としては、アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂が挙げられる。

カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂の両方を使用する場合、両樹脂を含む混合樹脂が充填された充填部を通過させてもよいし、樹脂毎に充填された複数の充填部を通過させてもよい。

[0067] アニオン交換樹脂としては、公知のアニオン交換樹脂が使用でき、ゲル型アニオン交換樹脂を使用するのが好ましい。

アニオン交換樹脂としては、例えば、４級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂及びアミノ基を有する弱塩基性アニオン交換樹脂が挙げられる。

アニオン交換樹脂としては、市販品を使用でき、例えば、アンバーライトＩＲＡ－４００Ｊ、アンバーライトＩＲＡ－４１０Ｊ、アンバーライトＩＲＡ－９００Ｊ、アンバーライトＩＲＡ６７、ＯＲＬＩＴＥ　ＤＳ－２、ＯＲＬＩＴＥ　ＤＳ－５、ＯＲＬＩＴＥ　ＤＳ－６（オルガノ社製）、デュオライトＡ１１３ＬＦ、デュオライトＡ１１６、デュオライトＡ－３７５ＬＦ（住化ケムテックス製）、及び、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＡ１２Ａ、ＤＩＡＩＯＮ

ＳＡ１０Ａ、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＡ１０ＡＯＨ、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＡ２０Ａ、ＤＩＡＩＯＮ　ＷＡ１０（三菱ケミカル社製）等が挙げられる。

アニオン交換樹脂としては、特表２００９－１５５２０８号公報に記載のアニオン交換樹脂も使用できる。

[0068] カチオン交換樹脂としては、公知のカチオン交換樹脂が使用でき、ゲル型カチオン交換樹脂が好ましい。

カチオン交換樹脂として、具体的には、スルホン酸型カチオン交換樹脂及びカルボン酸型カチオン交換樹脂が挙げられる。

カチオン交換樹脂としては、市販品を使用でき、例えば、アンバーライトＩＲ－１２４、アンバーライトＩＲ－１２０Ｂ、アンバーライトＩＲ－２００ＣＴ、ＯＲＬＩＴＥ　ＤＳ－１、ＯＲＬＩＴＥ　ＤＳ－４（以上、オルガノ社製）、デュオライトＣ２０Ｊ、デュオライトＣ２０ＬＦ、デュオライトＣ２５５ＬＦＨ、デュオライトＣ－４３３ＬＦ（以上、住化ケムテックス製）、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＫ－１１０、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＫ１Ｂ、及び、ＤＩＡＩＯＮ　ＳＫ１ＢＨ（以上、三菱ケミカル社製）、ピュロライトＳ９５７、及び、ピュロライトＳ９８５（以上、ピュロライト社製）等が挙げられる。

[0069] キレート基によるイオン吸着処理は、特に限定されず、公知の方法が使用できる。例えば、キレート基を有するキレート樹脂が充填された充填部に被精製物を通過する方法が挙げられる。

イオン除去処理は、同一のキレート樹脂に被精製物を複数回通過させてもよく、異なるキレート樹脂に被精製物を通過させてもよい。

[0070] キレート樹脂としては、アミドオキシム基、チオ尿素基、チオウロニウム基、イミノジ酢酸、アミドリン酸、ホスホン酸、アミノリン酸、アミノカルボン酸、Ｎ－メチルグルカミン、アルキルアミノ基、ピリジン環、環状シアニン、フタロシアニン環、及び、環状エーテル等の、キレート基、又は、キレート能を有する樹脂が挙げられる。

[0071] イオン除去処理は、上述のろ過処理と組み合わせて用いてもよい。例えば、上述の循環ろ過装置の中にイオン交換樹脂を充填したカラムを組み込み、

イオン交換樹脂の充填部とフィルターとを連続して通過させる方法を用いてもよい。

[0072] ＜蒸留処理＞

蒸留処理の方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。例えば、蒸留塔を用いた方法が挙げられる。蒸留工程によって除去される成分は、特に限定されないが、例えば、酸、有機化合物、及び、水が挙げられる。

[0073] 上記蒸留塔の接液部は特に制限されないが、耐腐食材料で形成されていることが好ましい。耐腐食材料としては、後述する処理液収容体として用いられる材料が挙げられる。

[0074] 蒸留処理は、同一の蒸留塔に被精製物を複数回通過させてもよく、異なる蒸留塔に被精製物を通過させてもよい。

異なる蒸留塔に被精製物を通過させる場合、例えば、蒸留塔に被精製物を通過させて低沸点の酸等を除去する粗蒸留処理を施した後、粗蒸留処理とは異なる蒸留塔を通過させて酸成分及び他の有機化合物等を除去する精留処理を施す方法が挙げられる。このとき、粗蒸留処理における蒸留塔としては、棚段式蒸留塔が挙げられ、精留処理における蒸留塔としては、棚段式蒸留塔及び減圧棚段式の少なくとも一方を含む蒸留塔が使用できる。

棚段式蒸留塔を用いる場合、理論段数は５０段以上が好ましく、１００段以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、２００段以下の場合が多い。

また、蒸留時の熱的な安定性と精製の精度とを両立する目的で、減圧蒸留を用いてもよい。

[0075] 蒸留処理は、上述のろ過処理及びイオン除去処理から選択される少なくとも１つと組み合わせて用いてもよい。例えば、上述のろ過処理に供される精製装置の一次側に、蒸留塔を配置し、蒸留された被精製物を精製装置に導入する方法を用いてもよい。

[0076] ＜その他の精製処理＞

上記以外の精製処理として、例えば、脱水処理を実施してもよい。

脱水処理としては、例えば、上述した水の除去方法が使用できる。

[0077] 処理液の製造方法としては、ＰＧＭＥＡ、水、及び、有機酸をそれぞれ含む被精製物を用意して、それぞれの被処理物に対して、精製処理を施し、得られたそれぞれの精製処理が施された被精製物を混合して、処理液を製造することが好ましい。

上記精製処理としては、少なくとも上記蒸留処理及びろ過処理を含む精製処理が好ましい。この場合、蒸留処理とろ過処理との順番は特に制限されず、蒸留処理を実施した後にろ過処理を実施ししてもよいし、ろ過処理を実施した後に蒸留処理を実施してもよい。

ろ過処理としては、イオン交換フィルター及びポリアミド系樹脂を含むフィルタ（例えば、Ｎｙｌｏｎフィルター）からなる群から選択される少なくとも１枚の第１フィルターと、ＰＴＦＥフィルター及びＵＰＥフィルターからなる群から選択される少なくとも１枚の第２フィルターとを用いることが好ましい。第１フィルターによって、主に、イオン性不純物等を除去でき、第２フィルターによって、主に、粒子（金属粒子及び有機微粒子等）等を除去できる。

第１フィルター及び第２フィルターは、複数枚用いてもよい。特に、第２フィルターとしては、３枚以上用いることが好ましい。

また、上述したように、ろ過処理としては、循環ろ過処理を行ってもよい。循環ろ過処理の回数は、上述した通りであるが、３０回以上が好ましい。

蒸留処理としては、異なる蒸留塔に被精製物を通過させることが好ましい。

上記のような手順を実施することにより、処理液の原料に含まれる不純物を低減させることができ、結果として、不純物の含有量が少ない処理液を製造できる。

[0078] ＜取扱＞

処理液の取扱、製造、精製処理、容器の開封、容器及び装置の洗浄、処理液の収容、並びに、分析等は、全てクリーンルームで行うことが好ましい。

クリーンルームは、国際標準化機構が定める国際標準ＩＳＯ１４６４４－１：２０１５で定めるクラス４以上の清浄度のクリーンルームが好ましい。具体的にはＩＳＯクラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、及び、ＩＳＯクラス４のいずれかを満たすことが好ましく、ＩＳＯクラス１又はＩＳＯクラス２を満たすことがより好ましく、ＩＳＯクラス１を満たすことが特に好ましい。

[0079] 長期間安定に性能を維持できる点で、処理液の取扱、製造、精製、収容、及び、保管は、３０℃以下で行うことが好ましい。下限としては、５℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましい。

[0080] ［処理液収容体］

処理液は、容器に収容されて保管されていてもよい。

容器と、上記容器に収容された処理液とをあわせて処理液収容体という。

[0081] 保管における溶液中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度９９．９９９５体積%以上の不活性ガス（チッソ及びアルゴン等）で置換しておいてもよい。不活性ガスとしては、含水率が少ないガスが好ましい。輸送及び／又は保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から２０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0082] 〔容器〕

処理液を収容する容器としては、公知の容器を使用でき、半導体用途向けの容器内のクリーン度が高く、かつ、不純物の溶出が少ないものが好ましい。

容器としては、例えば、「クリーンボトル」シリーズ（アイセロ化学社製）及び「ピュアボトル」（コダマ樹脂工業製）が挙げられる。また、原材料及び処理液への不純物混入（コンタミ）防止の点で、容器内壁を６種の樹脂からなる６層構造である多層容器、又は、７種の樹脂からなる７層構造である多層容器を使用することも好ましい。

多層容器としては、例えば、特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられ、それらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0083] 上記容器の、処理液と接触する接液部（例えば、容器内壁、処理液注入口、及び、処理液排出口）は、コンタミ防止の点で、非金属材料から形成されていることが好ましい。

上記非金属材料としては、特に制限されず、公知の材料を使用できる。例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂が挙げられる。なかでも、コンタミ防止の点で、フッ素系樹脂を用いることが好ましい。

[0084] 内壁がフッ素系樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁等、国際公開第２００４／０１６５２６号パンフレットの第３頁等、及び、国際公開第９９／０４６３０９号パンフレットの第９頁及び１６頁等に記載の容器も用いることができる。

なお、非金属材料の内壁とする場合、非金属材料中の有機成分の溶液への溶出が抑制されていることが好ましい。

[0085] 上記接液部は、金属材料から形成されていてもよい。

上記金属材料としては、特に制限されないが、クロムを金属材料全質量に対して、２５質量％超で含む金属材料が好ましく、例えば、ステンレス鋼及びニッケル－クロム合金等が挙げられ、ステンレス鋼が好ましい。

[0086] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を使用できる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含む合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含むオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えば、ＳＵＳ（Ｓｔｅｅｌ　Ｕｓｅ　Ｓｔａｉｎｌｅｓｓ）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３

１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及び、ＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0087] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロム合金を用いることができる。ニッケル－クロム合金としては、例えば、ハステロイ（商品名、以下同じ。）、モネル（商品名、以下同じ）、及びインコネル（商品名、以下同じ）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、及びハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

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

[0088] 上記金属材料は、電解研磨されていることが好ましく、電解研磨されたステンレス鋼であることがより好ましい。

上記電解研磨の方法としては公知の方法が使用でき、例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の［００１１］～［００１４］、及び、特開２００８－２６４９２９号公報の［００３６］～［００４２］に記載の方法が使用できる。

[0089] 上記金属材料は、コンタミ防止の目的で、バフ研磨が施されていてもよい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸がより小さくなりやすい点で、＃４００以下が好ましい。なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

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

[0090] 容器は、処理液の充填前にその内部が洗浄されることが好ましい。洗浄に用いる液体としては、上記処理液、又は、上記処理液を希釈したものが好ま

しい。

[0091] ［パターン形成方法］

本発明の処理液は、例えば、下記のパターン形成方法に用いることができる。

パターン形成方法は、金属－炭素結合及び金属－酸素結合からなる群から選択される少なくとも１つの結合を有する金属化合物（以下、「特定金属化合物」ともいう。）を含む、感活性光線性又は感放射線性組成物（以下、「金属レジスト組成物」ともいう。）を用いて基板上に金属レジスト膜を形成する工程１と、金属レジスト膜を露光する工程２と、露光された金属レジスト膜に対して、現像液を用いて現像処理を施して未露光部を除去することでパターンを得る工程３とを有する。パターン形成方法は、工程３の後にリンス液を用いてパターンを洗浄する工程４を更に有してもよい。

以下、各工程について詳述する。

[0092] 〔工程１〕

工程１は、金属レジスト組成物を用いて金属レジスト膜を形成する工程である。

金属レジスト組成物を用いて金属レジスト膜を形成する方法としては、例えば、金属レジスト組成物を基板上に塗布する方法、及び、金属レジスト成分を基板上に蒸着する方法が挙げられる。なお、金属レジスト組成物については後述する。

金属レジスト組成物を基板上に塗布する方法としては、例えば、金属レジスト組成物を、集積回路等の半導体デバイスの製造に用いられる基板（例えば、シリコン等）上に、スピナー及びコーター等の装置を用いて塗布する方法が挙げられる。

塗布方法としては、スピナーを用いるスピン塗布が好ましい。スピン塗布をする際の回転数は、１０００～３０００ｒｐｍが好ましい。

[0093] 金属レジスト組成物が塗布された基板を乾燥して金属レジスト膜を形成してもよい。

乾燥方法としては、例えば、加熱（ＰｒｅＢａｋｅ）が挙げられる。上記加熱は、公知の露光機及び／又は公知の現像機に備わる手段が使用でき、ホットプレートを用いてもよい。

加熱温度は、８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。加熱時間は、３０～１０００秒が好ましく、３０～８００秒がより好ましく、４０～６００秒が更に好ましい。加熱は、２回以上実施してもよい。

[0094] 金属レジスト膜の膜厚は、より高精度な微細パターンを形成できる点で、１０～９０ｎｍが好ましく、１０～６５ｎｍがより好ましく、１５～５０ｎｍが更に好ましい。

[0095] また、基板と金属レジスト膜との間に、下地膜（例えば、無機膜、有機膜及び反射防止膜等）を形成してもよい。下地膜は、公知の有機材料又無機材料を用いて形成できる。

下地膜形成用組成物としては、例えば、ＡＬ４１２（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）及びＳＨＢシリーズ（例えば、ＳＨＢ－Ａ９４０等、信越化学工業社製）が挙げられる。

下地膜の膜厚は、１０～９０ｎｍが好ましく、１０～５０ｎｍがより好ましく、１０～３０ｎｍが更に好ましい。

[0096] 金属レジスト膜の基板とは反対側の面に、トップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、金属レジスト膜と混合せず、かつ、金属レジスト膜の基板とは反対側の面に均一に塗布できることが好ましい。

トップコート組成物は、樹脂、添加剤及び溶媒を含むことが好ましい。

トップコートを形成する方法としては、例えば、公知のトップコート形成方法が挙げられ、具体的には、特開２０１４－０５９５４３号公報の［００７２］～［００８２］に記載のトップコート形成方法が挙げられる。

[0097] ＜金属レジスト組成物＞

金属レジスト組成物は、特定金属化合物を含む。

特定金属化合物は、金属－炭素結合（Ｍ－Ｃ）及び金属－酸素結合（Ｍ－Ｏ）からなる群から選択される少なくとも１つの結合を有する金属化合物である。Ｍは、金属原子を表す。

金属－炭素結合は、金属原子と少なくとも１つの炭素原子とが、共有結合、配位結合、イオン結合、又は、ファンデルワールス結合等によって結合している状態をいう。上記共有結合は、単結合、二重結合、及び、三重結合のいずれであってもよい。また、金属－酸素結合は、特定金属化合物における少なくとも１つ金属原子と少なくとも１つの酸素原子とが、共有結合、配位結合、イオン結合、又は、ファンデルワールス結合等によって結合している状態をいう。上記共有結合は、単結合及び二重結合のいずれであってもよい。

なお、特定金属化合物が金属－炭素結合を有する場合、その特定金属化合物は、いわゆる有機金属化合物である。

特定金属化合物が有する上記群から選択される結合の数は、２以上が好ましく、３以上がより好ましい。上限としては、１０以下が好ましく、５以下がより好ましい。

[0098] 特定金属化合物を構成する金属原子としては、例えば、周期表における第３族～第１６族の金属原子が挙げられ、スズ、アンチモン、テルル、インジウム、ハフニウム、タルタン、タングステン、ビスマス、チタン、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、又は、パラジウムが好ましく、スズがより好ましい。

なお、本明細書において、ケイ素原子は、金属原子に含む。

[0099] 特定金属化合物としては、式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0100] [化1]

$$(R^1)_{n1}—M—(R^2)_{m1}$$

(1)

[0101] 式（１）中、Ｍは、金属原子を表す。

Mとしては、上記特定金属化合物を構成する金属原子が挙げられ、スズ、アンチモン、テルル、インジウム、ハフニウム、タルタン、タングステン、ビスマス、チタン、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、又は、パラジウムが好ましく、スズがより好ましい。

[0102] 式（１）中、Ｒ[1]は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

上記アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～１６がより好ましく、１～５が更に好ましい。Ｒ[1]で表されるアルキル基が置換基を有するアルキル基である場合、上記炭素数は、上記置換基の炭素数も含む数である。

上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、及び、芳香環基が挙げられる。上記芳香環基としては、フェニル基が好ましい。フェニル基を有するアルキル基としては、ベンジル基が好ましい。

上記脂肪族不飽和炭化水素基は、基中に不飽和基を有する脂肪族炭化水素基である。不飽和基としては、例えば、二重結合及び三重結合が挙げられる。

上記脂肪族不飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

上記脂肪族不飽和炭化水素基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～１６がより好ましく、２～５が更に好ましい。Ｒ[1]で表される脂肪族不飽和炭化水素基が置換基を有する脂肪族不飽和炭化水素基である場合、上記炭素数は、上記置換基の炭素数も含む数である。

上記脂肪族不飽和炭化水素基としては、ビニル基又はアリル基が好ましい。

上記脂肪族不飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば

、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、及び、芳香環基が挙げられる。

上記アリール基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～１２がより好ましく、６～８が更に好ましい。R^1で表されるアリール基が置換基を有するアリール基である場合、上記炭素数は、上記置換基の炭素数も含む数である。

上記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

上記アリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、及び、芳香環基が挙げられる。

[0103] 式（１）中、R^2は、－ＯＣＯR^{r1}又は－ＯR^{r2}を表す。R^{r1}は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。R^{r2}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^2としては、－ＯＣＯR^{r1}が好ましい。

R^{r1}又はR^{r2}で表される、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基及び置換基を有していてもよいアリール基は、例えば、それぞれ上記R^1で表される各基が挙げられる。

[0104] 式（１）中、ｎ１＋ｍ１は、Ｍで表される金属原子の価数を表す。

ｎ１＋ｍ１は、Ｍで表される金属原子の取り得る価数に合わせて適宜選択される。

ｎ１は、０～２の整数が好ましく、１がより好ましい。

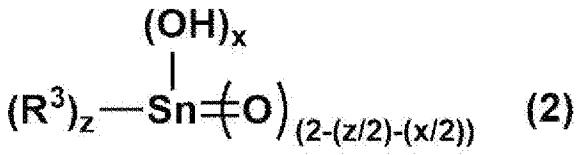
ｍ１は、０～４の整数が好ましく、３がより好ましい。

R^1が複数存在する場合、R^1同士は同一であっても異なっていてもよい。R^2が複数存在する場合、R^2同士は同一であっても異なっていてもよい。

[0105] 特定金属化合物としては、式（２）で表される化合物及びその縮合物も挙

げられる。

[0106] [化2]



$$0 < z \leqq 2 \qquad (2\text{-}1)$$

$$0 < z+x \leqq 4 \qquad (2\text{-}2)$$

[0107] 式（２）中、Ｒ[3]は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

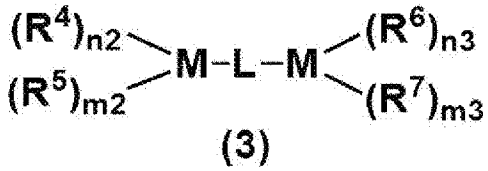
上記炭素水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、及び、置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。上記アルキル基、上記脂肪族不飽和炭化水素基、及び、上記アリール基の好適態様は、Ｒ[1]で表される各基の好適態様と同様である。

Ｒ[3]が複数存在する場合、Ｒ[3]同士は同一であっても異なっていてもよい。

[0108] ｚ及びｘは、式（２－１）の関係及び式（２－２）の関係を満たす数を表す。

[0109] 特定金属化合物としては、式（３）で表される化合物も挙げられる。

[0110] [化3]



(3)

[0111] 式（３）中、Ｍは、金属原子を表す。

Ｍとしては、例えば、式（１）中、Ｍで表される金属原子が挙げられる。

Ｒ[4]及びＲ[6]は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ[4]及びＲ[6]としては、例えば、上記Ｒ[1]で表される基が挙げられる。

Ｒ[5]及びＲ[7]は、それぞれ独立に、－ＯＣＯＲ[r3]又は－ＯＲ[r4]を表す。Ｒ[r3]

は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R^{r4}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^{r3}及びR^{r4}としては、例えば、それぞれ上記R^{r1}及び上記R^{r2}で表される基が挙げられる。

R^5及びR^7としては、例えば、上記R^2で表される基が挙げられる。

R^4が複数存在する場合、R^4同士は同一又は異なっていてもよい。R^5が複数存在する場合、R^5同士は同一又は異なっていてもよい。R^6が複数存在する場合、R^6同士は同一又は異なっていてもよい。R^7が複数存在する場合、R^7同士は同一又は異なっていてもよい。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。

上記２価の連結基としては、例えば、アルキレン基及びアリーレン基が挙げられる。

ｎ２＋ｍ２及びｎ３＋ｍ３は、それぞれ独立に、Ｍで表される金属原子の価数－１を表す。

[0112] 特定金属化合物としては、式（４）で表される化合物、その加水分解物及びその加水分解物の縮合物も挙げられる。

[0113] [化4]

$$(R^8)_{nz}—Sn—(X)_{4-nz} \quad (4)$$

[0114] 式（４）中、R^8は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

上記炭化水素基としては、例えば、上記R^1で表される基が挙げられる。

Ｘは、加水分解性基を表す。ｎｚは、１又は２を表す。

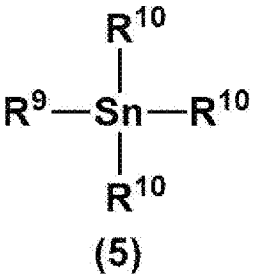
Ｘとしては、例えば、－ＮＨ$R^{×1}$、－Ｎ$R^{×1}R^{×2}$、－ＯＳｉ$R^{×1}R^{×2}R^{×3}$、－Ｎ（Ｓｉ$R^{×1}{}_3$）（$R^{×2}$）、－Ｎ（Ｓｉ$R^{×1}{}_3$）（Ｓｉ$R^{×2}{}_3$）、アジド基、－Ｃ≡Ｃ$R^{×1}$、－ＮＨ（ＣＯ$R^{×1}$）、－Ｎ$R^{×1}$（ＣＯ$R^{×2}$）、－Ｎ$R^{×1}$Ｃ（Ｎ$R^{×2}$）$R^{×3}$（アミジナート基）及びイミド基が挙げられ、－ＮＨR

^{x1}又は－ＮＲ^{x1}Ｒ^{x2}が好ましい。Ｒ^{x1}～Ｒ^{x3}は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の炭化水素基を表す。Ｒ^{x1}～Ｒ^{x3}としては、炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。

Ｒ^{8}が複数存在する場合、Ｒ^{8}同士は同一又は異なっていてもよい。Ｘが複数存在する場合、Ｘ同士は同一又は異なっていてもよい。

[0115] 特定金属化合物としては、式（５）で表される化合物が好ましい。

[0116] [化5]



(5)

[0117] 式（５）中、Ｒ^{9}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。Ｒ^{10}は、－ＯＣＯＲ^{r5}又は－ＯＲ^{r6}を表す。Ｒ^{r5}は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。Ｒ^{r6}は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい脂肪族不飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{r5}及びＲ^{r6}は、それぞれ、式（１）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{r1}及びＲ^{r2}と同義であり、好適態様も同じである。

複数存在するＲ^{10}同士は、同一であっても異なっていてもよい。

[0118] 特定金属化合物としては、式（１）で表される化合物、並びに、式（２）で表される化合物及びその縮合物からなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましく、式（５）で表される化合物、並びに、式（２）で表される化合物及びその縮合物からなる群から選択される少なくとも１つを含むことがより好ましく、式（２）で表される化合物及びその縮合物からなる

群から選択される少なくとも１つを含むことが更に好ましい。

[0119] 特定金属化合物としては、例えば、特開２０２１－０４７４２６号公報、特開２０２１－１７９６０６号公報、特許６８０５２４４号、及び、国際公開第２０１９／１１１７２７号に記載の特定金属化合物も挙げられる。

[0120] 特定金属化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

特定金属化合物の含有量は、金属レジスト組成物の全固形分に対して、５０～１００質量％が好ましく、８０～１００質量％がより好ましい。

[0121] ＜有機酸＞

金属レジスト組成物は、有機酸を含んでいてもよい。

有機酸としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、有機ホスフィン酸、有機ホスホン酸、フェノール類、エノール、チオール、イミド酸、オキシム、及び、スルホンアミドが挙げられ、カルボン酸が好ましい。

カルボン酸としては、例えば、ギ酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、２－エチルヘキサン酸、オレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ｔｒａｎｓ－２，３－ジメチルアクリル酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、サリチル酸、安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、没食子酸、及び、シキミ酸等のモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、メチルマロン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、及び、酒石酸等のジカルボン酸；クエン酸等の３以上のカルボキシ基を有するカルボン酸が挙げられる。

また、金属レジスト組成物が含み得る有機酸としては、例えば、組成物が含み得る有機酸も挙げられる。

[0122] 有機酸は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

有機酸の含有量は、金属レジスト組成物の全固形分に対して、０～１０質量％が好ましく、１～５質量％がより好ましい。

[0123] ＜有機溶媒＞

金属レジスト組成物は、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、及び、炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0124] ケトン系溶媒としては、例えば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、２－ヘプタノン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及び、プロピレンカーボネートが挙げられ、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン又はジイソブチルケトンが好ましい。

[0125] エステル系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸ヘキシル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、酪酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、及び、プロピオン酸イソブチルが挙げられ、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、乳酸エチル、酪酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル又はプロピオン酸イソブチルが好ましい。

[0126] アルコール系溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコー

ル、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及び、メトキシメチルブタノールが挙げられる。

[0127] アミド系溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、１－メチル－２－ピロリドン、２－ピロリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、２－ピロリジノン、ε－カプロラクタム、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロパンアミド、及び、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等が挙げられる。

[0128] エーテル系溶媒としては、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、及び、ジイソブチルエーテルが挙げられ、ジイソブチルエーテルが好ましい。

[0129] 炭化水素系溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン、２，２，４－トリメチルペンタン、及び、２，２，３－トリメチルヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素系溶媒、並びに、メシチレン、クメン、プソイドクメン、１，２，４，５－テトラメチルベンゼン、ｐ－シメン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、１－メチルプロピルベンゼン、２－メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、及び、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられ、飽和脂肪族炭化水素系溶媒が好ましく、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン又はドデカンがより好ましい。

[0130] ＜その他添加剤＞

金属レジスト組成物は、界面活性剤、水、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量１０００以下のフェノール化合物、及び、カルボン酸基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物等）等のその他添加剤を含んでいてもよい。

[0131] 上記界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤が好ましく、例えば、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０２１８］及び［０２１９］に記載の界面活性剤が使用できる。

[0132] 〔工程２〕

工程２は、金属レジスト膜を露光する工程である。露光は、全面露光であってもパターン状に実施されてもよい。

工程２は、フォトマスクを介してパターン露光する工程であることが好ましい。

フォトマスクとしては、例えば、公知のフォトマスクが挙げられる。また、フォトマスクは、金属レジスト膜に接していてもよい。

金属レジスト膜を露光する露光光としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光（ＥＵＶ）、Ｘ線、及び、電子線が挙げられる。

露光光の波長は、波長２５０ｎｍ以下が好ましく、波長２２０ｎｍ以下がより好ましく、波長１～２００ｎｍが更に好ましい。具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）、Ｘ線、ＥＵＶ（波長１３ｎｍ）、又は、電子線が好ましく、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ、又は、電子線がより好ましく、ＥＵＶ又は電子線が更に好ましい。

露光量は、露光された金属レジスト膜が有機溶媒を含む現像液に対する溶解度が減少する量であれば、特に制限されない。

露光方法は、液浸露光であってもよい。

工程２は、１回又は２回以上実施してもよい。

[0133] 〔工程３〕

工程３は、露光された金属レジスト膜に対して、現像液を用いて現像処理を施す工程である。現像処理により、露光された金属レジスト膜における未露光部が除去されてパターンが形成される。

[0134] 現像方法としては、公知の現像方法が使用できる。具体的には、現像液が満たされた槽中に露光された金属レジスト膜を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、露光された金属レジスト膜の表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止して現像する方法（パドル法）、露光された金属レジスト膜の表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している露光された金属レジスト膜を有する基板上に、一定速度で現像液が吐出されるノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

現像工程の後に、現像液以外のその他溶媒を用いて現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は、１０～３００秒が好ましく、２０～１２０秒がより好ましい。

現像する際の現像液の温度は、０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0135] ＜現像液＞

本発明の処理液は、工程３における現像液として使用できる。

パターン形成方法が、後述する工程４を有さない場合、及び、後述する工程４を有し、かつ、工程４におけるリンス液が処理液とは異なるその他薬液である場合、工程３における現像液は、上述した本発明の処理液であることが好ましい。

パターン形成方法が、後述する工程４を有し、かつ、工程４におけるリンス液が上述した本発明の処理液である場合、工程３における現像液は、上述した本発明の処理液、及び、本発明の処理液とは異なるその他薬液のいずれ

であってもよい。

[0136] 上記その他薬液は、上述の本発明の処理液とは異なる薬液であり、公知の現像液及びリンス液が使用できる。

その他薬液は、有機溶媒を含む。その他薬液に含まれる有機溶媒としては、例えば、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、及び、炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的には、金属レジストが含み得る有機溶媒が挙げられる。

その他薬液は、有機溶媒を１種単独で含んでもよく、２種以上を組み合わせて含んでもよい。

その他薬液は、上記以外の有機溶媒、水、及び、界面活性剤等を含んでいてもよい。

[0137] 〔工程４〕

工程４は、工程３（現像工程）により得られたパターンを、リンス液を用いて洗浄する工程である。

[0138] リンス方法としては、例えば、上記工程３における現像方法と同様の方法（例えば、ディップ法、パドル法、スプレー法及びダイナミックディスペンス法等）が挙げられる。

処理時間は、１０～３００秒が好ましく、１０～１２０秒がより好ましい。

リンス液の温度は、０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0139] ＜リンス液＞

工程３における現像液が、その他薬液である場合、工程４におけるリンス液は、上述した本発明の処理液であることが好ましい。

工程３における現像液が、上述した本発明の処理液である場合、工程４におけるリンス液は、上述した本発明の処理液及びその他薬液のいずれであってもよい。

リンス液として用いてもよい上記その他薬液は、上述した現像液で用いて

もよいその他薬液と同義であり、好適態様も同じである。

[0140] 〔他の工程〕

パターン形成方法は、上記工程１～４以外の他の工程を更に含んでいてもよい。

他の工程としては、例えば、露光後ベーク工程、ポストベーク工程、エッチング工程、及び、精製工程が挙げられる。

[0141] ＜露光後ベーク工程＞

パターン形成方法は、工程２（露光工程）を実施した後、工程３（現像工程）を実施する前に、露光後ベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）工程を有していることが好ましい。

露光後ベークの加熱温度は、８０～２００℃が好ましく、８０～１８０℃がより好ましく、８０～１５０℃が更に好ましい。加熱時間は、１０～１０００秒が好ましく、１０～１８０秒がより好ましく、３０～１２０秒が更に好ましい。

露光後ベークは、公知の露光機及び／又は現像機に備わる手段、並びに、ホットプレートを用いて実施してもよい。また、露光後ベークは、１回又は２回以上実施してもよい。

[0142] ＜ポストベーク工程＞

パターン形成方法は、工程４（リンス工程）の後に、パターンを加熱する工程（ポストベーク工程）を有しているのが好ましい。ポストベーク（ＰＢ：Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）工程により、パターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去でき、またパターンの表面荒れが改善できる。

ポストベーク工程における加熱温度は、４０～２５０℃が好ましく、８０～２００℃がより好ましい。

ポストベーク工程における加熱時間は、１０～１８０秒が好ましく、３０～１２０秒がより好ましい。

[0143] ＜エッチング工程＞

パターン形成方法は、形成されたパターンをマスクとして、基板をエッチ

ングするエッチング工程を有していてもよい。

エッチングする方法としては、例えば、公知のエッチング方法が挙げられる。具体的には、国際光工学会紀要（Ｐｒｏｃ．ｏｆ　ＳＰＩＥ）Ｖｏｌ．６９２４，６９２４２０（２００８）、「半導体プロセス教本　第４版　２００７年刊行　発行人：ＳＥＭＩジャパン」の「第４章　エッチング」及び特開２００９－２６７１１２号公報に記載の方法が挙げられる。

[0144] ＜精製工程＞

パターン形成方法は、パターン形成方法に用いられる、金属レジスト組成物、現像液、リンス液、及び／又は、他の各種成分（例えば、下地膜形成用組成物及びトップコート形成用組成物等）を精製する精製工程を有していてもよい。

精製方法としては、例えば、公知の精製方法が挙げられ、フィルタリング又は吸着剤を用いる方法が好ましい。

[0145] ［電子デバイスの製造方法］

本発明の電子デバイスの製造方法は、上述した本発明の処理液を用いる工程を有する。本発明の好ましい態様としては、本発明の処理液を用いて上記パターン形成方法に従ってパターンを形成する工程を有する、電子デバイスの製造方法が挙げられる。

上記電子デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ　Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、メディア関連機器、光学用機器、及び、通信機器等）に好適に搭載される。

実施例

[0146] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

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

[0147] ［処理液の調製］

〔原料の準備〕

以下の手順に従い、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、及び、有機酸の合成及び／又は精製を行った。

[0148] ＜ＰＧＭＥの合成及び精製＞

特表２０１１－０５０９８８号公報に記載の方法を用いて、ＰＧＭＥを含む被精製物を合成した。

次いで、得られた被精製物について、以下に示すイオン交換樹脂及びフィルターが上流から順に直列に接続され、更に最下流から最上流への返送路を備えたろ過装置を用いて、循環ろ過精製を行った。循環回数は５０回とした。

以下、ろ過装置における各部材の詳細を、上流側から順に示す。

・アニオン交換樹脂（特表２００９－１５５２０８号公報の段落００２８の製造例１に記載のアニオン交換樹脂）

・イオン交換フィルター（ポール社製、ＩｏｎＫｌｅｅｎ　ＳＬ）

・Ｎｙｌｏｎフィルター（ポール社製、Ａｓｙｍｍｅｔｒｉｃ、孔径５ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｐｕｒａｓｏｌ　ＳＰ／ＳＮ溶媒用ピューリファイヤー）

・ＰＴＦＥフィルター（ポール社製、ＸｐｒｅｓｓＫＬＥＥＮ、孔径３ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｍｉｃｒｏｇａｒｄ、孔径３ｎｍ）

なお、このような循環ろ過精製において、被精製物を最も上流側の精製部材から最も下流側の精製部材まで通過させる操作を循環回数１回としてカウントする。

[0149] 更に、減圧機構を構えない第１棚段式蒸留塔（理論段数：１５０段）と、減圧機構を構えた第２棚段式蒸留塔（理論段数：段数１５０段）とを直列に接続した蒸留塔を用いて、第１棚段式蒸留塔から順に蒸留精製を行い、処理液の原料として用いるＰＧＭＥを得た。

[0150] ＜有機酸＞

以下に示すフィルターが上流から順に直列に接続され、更に最下流から最上流への返送路を備えたろ過装置を用いて、有機酸として、酢酸（関東化学社製）、ギ酸（関東化学社製）、プロピオン酸（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）、酪酸（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）、及び、乳酸（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）のそれぞれの有機酸の循環ろ過精製を行った。循環回数は５０回とした。

以下、ろ過装置における各部材の詳細を、上流側から順に示す。

・イオン交換フィルター（ポール社製、ＩｏｎＫｌｅｅｎ　ＳＬ）

・Ｎｙｌｏｎフィルター（ポール社製、Ａｓｙｍｍｅｔｒｉｃ、孔径５ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｐｕｒａｓｏｌ　ＳＰ／ＳＮ溶媒用ピューリファイヤー）

・ＰＴＦＥフィルター（ポール社製、ＸｐｒｅｓｓＫＬＥＥＮ、孔径３ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｍｉｃｒｏｇａｒｄ、孔径３ｎｍ）

[0151] 更に、ＰＧＭＥの蒸留精製と同様の方法にて蒸留精製を行った。

[0152] ＜ＰＧＭＥＡ＞

上述の方法で合成及び循環ろ過精製したＰＧＭＥ、並びに、上述の方法で循環ろ過精製した酢酸を原料として用いてエステル合成によりＰＧＭＥＡを含む被精製物を合成した。

上記エステル合成は、特表２００１－５２１９１８号公報に記載の方法を用いて行った。

[0153] 得られた被精製物に対し、モレキュラーシーブ３Ａ（富士フイルム和光純薬製）を用いたカラム法にて脱水処理を行った。

次いで、ＰＧＭＥの蒸留精製と同様の方法にて蒸留精製を行った。

更に、以下に示すフィルターが上流から順に直列に接続され、更に最下流

から最上流への返送路を備えたろ過装置を用いて、循環ろ過精製を行い、処理液の原料として用いるＰＧＭＥＡを得た。循環回数は５０回とした。

以下、ろ過装置における各部材の詳細を、上流側から順に示す。

・Ｎｙｌｏｎフィルター（ポール社製、Ａｓｙｍｍｅｔｒｉｃ、孔径５ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｐｕｒａｓｏｌ　ＳＰ／ＳＮ溶媒用ピューリファイヤー）

・ＰＴＦＥフィルター（ポール社製、ＸｐｒｅｓｓＫＬＥＥＮ、孔径３ｎｍ）

・ＵＰＥフィルター（インテグリス社製、Ｍｉｃｒｏｇａｒｄ、孔径３ｎｍ）

[0154] 以上により、水の含有量が検出限界以下に低減され、ホウ素原子及びＰｂ原子の含有量がそれぞれ０．０００１質量ｐｐｔ未満である、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、及び、酢酸を得た。

なお、上記水の含有量の測定は、上述したカールフィッシャー水分計（製品名「ＭＫＣ－７１０Ｍ」、京都電子工業社製、カールフィッシャー電量滴定式）を用いて行った。上記装置の水の検出限界は１質量ｐｐｍであった。

また、ホウ素原子の含有量の測定は、上述したＩＣＰ－ＭＳ（使用した装置：Ａｇｉｌｅｎｔ８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて行った。上記装置のホウ素原子の含有量の検出限界は０．６質量ｐｐｔ（未濃縮）であった。

また、Ｐｂ原子の含有量の測定は、上述したＩＣＰ－ＭＳ（使用した装置：Ａｇｉｌｅｎｔ８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて行った。上記装置のＰｂ原子の含有量の検出限界は０．１質量ｐｐｔ（未濃縮）であった。

なお、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、及び、酢酸におけるホウ素原子の含有量、及び、Ｐｂ原子の含有量について、後述する処理液の測定方法と同様に濃縮した後、上記装置でそれぞれ測定したところ、ホウ素原子の含有量は、０．

０００１質量ｐｐｔ以下であり、Ｐｂ原子の含有量は、０．０００１質量ｐｐｔ以下であることを確認した。

また、上記で得られたＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、及び、酢酸における、後述する処理液の測定方法と同様に濃縮した後、上記装置で測定されたＰｂ原子以外のＩＣＰ－ＭＳにて測定可能な遷移元素の含有量はいずれも、０．０００１質量ｐｐｔ未満であった。

[0155] 〔調液〕

下記表に示した組成となるように、上述の方法により得たＰＧＭＥ、上述の方法により得た有機酸、超純水、ホウ素原子源、及び、Ｐｂ原子源を、上述の方法により得たＰＧＭＥＡに一括添加又は分割添加し、各実施例及び比較例の処理液を調液した。

なお、処理液の調液に用いた超純水中のホウ素原子の含有量、Ｐｂの含有量及びＰｂ以外の遷移金属原子の合計含有量は、それぞれ上述したＰＧＭＥＡ等における含有量と同様であることを確認した。

ホウ素原子源の添加は、処理液中に固体状の高純度ボロン（トクヤマ社製）を所定の時間浸漬し、ホウ素原子の含有量が所定の値となるようホウ素を処理液に溶出させる方法により行った。

処理液中への高純度ボロンの浸漬量及び浸漬時間は、高純度ボロンの表面積及び浸漬時間に対するホウ素原子の溶出量の検量線を作成し、最終的に処理液中のホウ素原子の含有量が所定の値となるように設定した。なお、処理液中のホウ素原子の含有量は、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（アジレントテクノロジー社製、半導体分析用、オプション＃２００）を用いてＩＣＰ－ＭＳにて測定した。

[0156] なお、処理液におけるホウ素原子（ホウ素）の含有量の定量を行う際には、以下の手順に従った。

まず、ホウ素原子の定量を行う処理液に対して、処理液の全質量に対して０．００１質量％の超純水（標準品）を添加した。添加した超純水においては、ホウ素原子の含有量は、添加した超純水の全質量に対して、０．０００

１質量ｐｐｔであることを確認した。超純水におけるホウ素原子の含有量を確認する際には、上述した方法と同様の方法で超純水を１００００倍に濃縮して測定した。なお、上述したように、水－ホウ素系の電位－ｐＨ図から、ホウ素は、超純水中においてホウ酸の形態で存在することが予想される。

次いで、超純水を添加した処理液を、１００℃の還流条件下で１時間加熱し、処理液中に存在するホウ素をホウ酸の形態に変化させた。その後、１６０～１８０℃において処理液に含まれる有機溶媒および水を除去して処理液に含まれる不揮発性成分を濃縮し、ホウ素原子の含有量の定量を上記装置で行った。なお、処理液に含まれていたホウ素原子の含有量は、超純水に含まれていたホウ素原子の質量を考慮して算出した。

なお、上記濃縮において、濃縮倍率を１０～１０００倍に変化させた処理液について処理液中のホウ素原子の含有量を算出したところ、濃縮倍率とホウ素原子の含有量の値との間には正の相関が見られ、線形回帰を行った際の決定係数（R^2）は、０．９８超であった。すなわち、上記方法で処理液を濃縮すれば、処理液中に含まれていたホウ素原子の含有量を定量可能であった。

[0157] Ｐｂ原子源の添加は、所定濃度に調整したＰｂナノ粒子（Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｅｌｅｍｅｎｔｓ社製、（５Ｎ） ９９．９９９％ Ｌｅａｄ Ｏｘｉｄｅ Ｎａｎｏｐｏｗｄｅｒ）のＰＧＭＥＡ溶液を処理液に添加する方法により行った。

[0158] ［金属レジスト組成物の調製］

モノブチルスズオキシド水和物（ＢｕＳｎＯＯＨ）粉末（０．２０９ｇ、ＴＣＩ Ａｍｅｒｉｃａ）を４－メチル－２－ペンタノール（１０ｍＬ）に添加し、金属レジスト前駆体溶液を調製した。上記溶液を閉鎖バイアルに入れ、２４時間撹拌した。得られた混合物を４０００ｒｐｍで１５分間遠心分離し、０．４５μｍのＰＴＦＥシリンジフィルターを用いてろ過し不溶性材料を除去し、金属レジスト組成物を得た。

なお、金属レジスト組成物中の有機溶媒を除去し、６００℃で焼成した後

のSnO_2残留質量から求めた、Ｓｎの含有量は０．０９３Ｍであった。

また、Ｍｏｅｂｉｕｓ装置（Ｗｙａｔｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製）を用いて金属レジスト前駆体溶液の動的光散乱（ＤＬＳ：Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｌｉｇｈｔ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ）分析した。その結果、平均粒径２ｎｍを有する粒子の単峰性分布と一致し、１２量体ブチルスズヒドロキシドオキシド多原子カチオンについて報告された直径（Ｅｙｃｈｅｎｎｅ－Ｂａｒｏｎ　ｅｔ　ａｌ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１９，１９４０－１９４９（２０００））と一致した。

[0159] ［ピラーパターン形成］

直径３００ｍｍのシリコンウエハ上に、下地膜形成用組成物ＳＨＢ－Ａ９４０（信越化学工業社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚２０ｎｍの下地膜を形成した。得られた下地膜上に、金属レジスト組成物を塗布し、１００℃で９０秒間ベークし、膜厚２２ｎｍの金属レジスト膜を形成した。これにより、金属レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

上記金属レジスト膜を有するシリコンウエハに対して、ＥＵＶスキャナーＮＸＥ３４００（ＮＡ０．３３、ＡＳＭＬ社製）を用いて、後述する限界解像性における最小の露光量でパターン露光した。なお、レクチルとしては、ピッチ４５ｎｍ、開口部寸法２５ｎｍのピラーパターンを用いた。その後、１５０℃で９０秒間露光後ベーク（ＰＥＢ）した。

次いで、実施例１～１３１及び比較例１～４４においては、各実施例及び比較例の処理液を３０秒間パドルすることで現像処理を行い、４０００ｒｐｍで３０秒間ウエハを回転させることで乾燥させ、ピッチ４５ｎｍのピラーパターンを得た。

実施例１３２～１３８及び比較例４５～４８においては、比較例３の現像液を３０秒間パドルすることで現像処理を行った。次いで、ウエハを１０００ｒｐｍで回転させながら各実施例及び比較例の処理液を１０秒間かけ流してリンス処理を行い、４０００ｒｐｍで３０秒間ウエハを回転させることで乾燥させ、ピッチ４５ｎｍのピラーパターンを得た。

[0160] ［ラインアンドスペースパターン形成］

レチクルとして、線幅２０ｎｍ、スペース２０ｎｍのラインアンドスペースパターンを用いた以外は、上述の［ピラーパターン形成］の手順に準じてパターン形成を行い、線幅２０ｎｍ、スペース２０ｎｍのラインアンドスペースパターンを得た。

[0161] ［評価］

〔パターン欠陥の抑制性〕

走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、Ｓ－９３８０ＩＩ）を用いて、任意の１００視野（倍率１００ｋ）のラインアンドスペースパターンを観察し、パターンの欠陥の数を確認した。得られたパターン欠陥数から、下記評価基準に従ってパターン欠陥の抑制性を評価した。

パターン欠陥数は、少ない程より好ましい。

[0162] Ａ：パターン欠陥数が、１個以下

Ｂ：パターン欠陥数が、１個超３個以下

Ｃ：パターン欠陥数が、３個超５個以下

Ｄ：パターン欠陥数が、５個超

[0163] 〔処理液由来欠陥の抑制性〕

直径３００ｍｍのシリコン基板上を用意し、表面欠陥検査装置（ＫＬＡ社製、ＳｕｒｆＳｃａｎＳＰ７）を用いてレーザー光をシリコン基板表面に入射し、その散乱光を測定することで、シリコン基板上の欠陥位置及びサイズを計測した。

上記シリコン基板に、塗布現像装置（東京エレクトロン社製、ＣＬＥＡＮＴＲＡＣＫ　ＬＩＴＨＩＵＳ　ＰＲＯ　Ｚ）を用いて、各実施例及び比較例の処理液を塗布した。その後、２０００ｒｐｍで３０秒間スピン乾燥させて、表面欠陥検査装置（ＫＬＡ社製、ＳｕｒｆＳｃａｎＳＰ７）を用いて上述の方法でシリコン基板上の欠陥位置及びサイズを計測した。

処理液の塗布前後における欠陥位置、欠陥数、及び、サイズから、処理液由来の欠陥を抽出し、下記評価基準に従って、処理液由来欠陥の抑制性を評

価した。

処理液由来の欠陥数は、少ない程より好ましい。

[0164] Ａ：処理液由来の２０ｎｍ以下の欠陥数が、１０個以下

Ｂ：処理液由来の２０ｎｍ以下の欠陥数が、１０個超、２０個以下

Ｃ：処理液由来の２０ｎｍ以下の欠陥数が、２０個超、５０個以下

Ｄ：処理液由来の２０ｎｍ以下の欠陥数が、５０個超

[0165] 〔パターン解像性〕

測長走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー社製、ＣＧ６３００）を用いて、各露光量における任意の２，０００個のピラーを観測し、平均ピラー径及びパターンの出来栄えを確認した。観測した２，０００個のピラー中に倒壊したピラーが一つも発生しない条件を満たす最小の露光量での平均ピラー径を限界解像性と定義し、下記評価基準に従って解像性を評価した。

限界解像性が小さい程解像性が優れ、より好ましい。

[0166] Ａ：限界解像性が、１４ｎｍ以下

Ｂ：限界解像性が、１４ｎｍ超１５ｎｍ以下

Ｃ：限界解像性が、１５ｎｍ超１６ｎｍ以下

Ｄ：限界解像性が、１６ｎｍ超

[0167] 〔昇温降温保管後における処理液由来欠陥の抑制性〕

各実施例及び比較例の処理液を、高温（８５℃）にて１時間保持し、更に処理液を低温（５℃）にて１時間保持する手順を１サイクル（昇温降温速度は、５℃／分）とし、上記サイクルを繰り返し行いながら、１か月間昇温降温保管した処理液を用いて、上述した〔処理液由来欠陥の抑制性〕の評価と同様の方法にて、昇温降温保管後の処理液由来の欠陥を評価した。

昇温降温保管前後における処理液由来の２０ｎｍ以下の欠陥数を比較し、下記評価基準に従って、昇温降温保管による処理液の処理液由来欠陥の抑制性の劣化しにくさを評価した。

昇温降温保管前後において欠陥数の増加が少ない程、保管に伴う処理液の劣化が少なく、より好ましい。

[0168] Ａ：欠陥数の増加が、１０個以下

Ｂ：欠陥数の増加が、１０個超２０個以下

Ｃ：欠陥数の増加が、２０個超３０個以下

Ｄ：欠陥数の増加が、３０個超

[0169]〔昇温降温保管後におけるパターン解像性〕

各実施例及び比較例の処理液を、高温（８５℃）にて１時間保持し、更に処理液を低温（５℃）にて１時間保持する手順を１サイクル（昇温降温速度は５℃／分）とし、上記サイクルを繰り返し行いながら、１か月間昇温降温保管した処理液を用いて、上述した〔パターン解像性〕の評価と同様の方法にて、限界解像性を算出した。

昇温降温保管前後における限界解像性を比較し、下記評価基準に従って、昇温降温保管による処理液の解像性の劣化しにくさを評価した。

高温保管前後において限界解像性の増加が少ない程、保管に伴う処理液の劣化が少なく、より好ましい。

[0170] Ａ：限界解像性の増加が、１ｎｍ以下

Ｂ：限界解像性の増加が、１ｎｍ超２ｎｍ以下

Ｃ：限界解像性の増加が、２ｎｍ超３ｎｍ以下

Ｄ：限界解像性の増加が、３ｎｍ超

[0171]〔アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属由来の欠陥〕

上述した〔処理液由来欠陥の抑制性〕の評価において検出された処理液由来の欠陥について、欠陥レビュー装置（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社製、ＳＥＭＶｉｓｉｏｎ　Ｇ７Ｅ）を用いて、欠陥の定性元素分析を実施した。

なお、上記定性元素分析は、上記欠陥レビュー装置に搭載されているＳＥＭ－ＥＤＳ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ－Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）を用いて実施した。

上記定性元素分析にて得られたＥＤＳスペクトルから、アルカリ金属元素

又はアルカリ土類金属元素（以下、「特定元素」ともいう。）を含む欠陥（特定元素含有欠陥）の数を算出し、以下の評価基準に従って評価した。

特定元素含有欠陥数は、少ない程より好ましい。

[0172] Ａ：特定元素含有欠陥の数が、１個以下

Ｂ：特定元素含有欠陥の数が、１個超、３個以下

Ｃ：特定元素含有欠陥の数が、３個超、５個以下

Ｄ：特定元素含有欠陥の数が、５個超

[0173]〔ホウ素原子由来の欠陥〕

上述した〔アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属由来の欠陥〕の評価手順に準じて、ホウ素元素を含む欠陥（ホウ素含有欠陥）の数を算出し、以下の評価基準に従って評価した。

ホウ素含有欠陥数は、少ない程より好ましい。

[0174] Ａ：ホウ素含有欠陥の数が、１個以下

Ｂ：ホウ素含有欠陥の数が、１個超、３個以下

Ｃ：ホウ素含有欠陥の数が、３個超、５個以下

Ｄ：ホウ素含有欠陥の数が、５個超

[0175]［結果］

各実施例及び比較例の処理液の組成、処理液の用途、並びに、評価結果を表１～表８に示す。

表中、用途欄は、処理液を現像液及びリンス液のいずれとして用いたかを表す。

表中、「有機酸／水」（特定質量比）の定義は、上述の通りである。

表中、「欠陥抑制性（パターン）」欄はパターン欠陥の抑制性の評価結果を表し、「欠陥抑制性（処理液由来欠陥）」欄は処理液由来欠陥の抑制性の評価結果を表す。

表中、「解像性」欄はパターン解像性を意味する。

表中、「特定元素含有欠陥」欄は、「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属由来の欠陥」の評価結果を表し、「ホウ素含有欠陥」欄は、「ホウ素

原子由来の欠陥」の評価結果を表す。

表中、「ＰＧＭＥＡ」欄の「残部」とは、表中に記載の有機酸、ＰＧＭＥ、水、ホウ素及びＰｂ以外の残りをＰＧＭＥＡが構成していることを意味する。各実施例においては、ＰＧＭＥＡの含有量は、処理液の全質量に対して、いずれも６０質量％以上であった。

[0176]

[表1]

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

[0177]

[表2]

表2 (表1の続き)	評価						
	パターン欠陥の抑制性	処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性	昇温降温保管後		特定元素含有欠陥	ホウ素含有欠陥
				処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性		
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	A	A	B	A	A	A	A
実施例 4	A	A	C	B	A	A	A
実施例 5	A	A	C	B	A	A	A
実施例 6	A	A	C	A	C	A	A
実施例 7	A	A	A	A	A	A	A
実施例 8	B	A	A	A	A	A	A
実施例 9	C	A	A	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	B	A	A	A
実施例 11	A	A	C	C	A	A	A
実施例 12	C	A	C	A	C	A	A
実施例 13	A	A	A	A	A	A	A
実施例 14	A	A	A	A	A	A	B
実施例 15	A	A	A	A	A	A	C
実施例 16	A	A	A	A	A	A	A
実施例 17	A	A	A	A	A	A	A
実施例 18	A	A	A	A	A	A	A
実施例 19	A	A	A	A	A	A	A
実施例 20	A	A	A	A	A	A	A
実施例 21	A	A	A	A	A	A	A
実施例 22	A	A	A	A	A	A	A
実施例 23	A	A	A	A	A	A	A
実施例 24	A	A	A	A	A	A	A
実施例 25	A	D	A	A	A	A	A
実施例 26	A	D	A	A	A	A	A
実施例 27	A	A	A	A	A	A	A
実施例 28	A	A	A	A	A	A	A
実施例 29	A	A	B	A	A	A	A
実施例 30	A	A	C	B	A	A	A
実施例 31	A	A	C	B	A	A	A
実施例 32	A	A	C	A	C	A	A
実施例 33	A	A	A	A	A	A	A
実施例 34	A	A	A	A	A	A	A
実施例 35	C	A	A	A	A	A	A
実施例 36	A	A	A	B	A	A	A
実施例 37	A	A	C	C	A	A	A
実施例 38	C	A	C	A	C	A	A
実施例 39	A	A	A	A	A	A	A
実施例 40	A	A	A	A	A	A	B
実施例 41	A	A	A	A	A	A	C
実施例 42	A	A	A	A	A	A	A
実施例 43	A	A	A	A	A	A	A
実施例 44	A	A	A	A	A	A	A
実施例 45	A	A	A	A	A	A	A
実施例 46	A	A	A	A	A	A	A
実施例 47	A	A	A	A	A	A	A

[0178]

[表3]

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

[0179]

[表4]

表4 (表3の続き)	評価						
	パターン欠陥の抑制性	処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性	昇温降温保管後		特定元素含有欠陥	ホウ素含有欠陥
				処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性		
実施例 48	A	A	A	A	A	A	A
実施例 49	A	A	A	A	A	A	A
実施例 50	A	A	A	A	A	A	A
実施例 51	A	D	A	A	A	A	A
実施例 52	A	D	A	A	A	A	A
実施例 53	A	A	A	A	A	A	A
実施例 54	A	A	A	A	A	A	A
実施例 55	A	A	B	A	A	A	A
実施例 56	A	A	C	B	A	A	A
実施例 57	A	A	C	B	A	A	A
実施例 58	A	A	C	A	C	A	A
実施例 59	A	A	A	A	A	A	A
実施例 60	A	A	A	A	A	A	A
実施例 61	B	A	A	A	A	A	A
実施例 62	A	A	A	B	A	A	A
実施例 63	A	A	C	C	A	A	A
実施例 64	B	A	C	A	C	A	A
実施例 65	A	A	A	A	A	A	A
実施例 66	A	A	A	A	A	A	B
実施例 67	A	A	A	A	A	A	C
実施例 68	A	A	A	A	A	A	A
実施例 69	A	A	A	A	A	A	A
実施例 70	A	A	A	A	A	A	A
実施例 71	A	A	A	A	A	A	A
実施例 72	A	A	A	A	A	A	A
実施例 73	A	A	A	A	A	A	A
実施例 74	A	A	A	A	A	A	A
実施例 75	A	A	A	A	A	A	A
実施例 76	A	A	A	A	A	A	A
実施例 77	A	D	A	A	A	A	A
実施例 78	A	D	A	A	A	A	A
実施例 79	A	A	A	A	A	A	A
実施例 80	A	A	A	A	A	A	A
実施例 81	A	A	B	A	A	A	A
実施例 82	A	A	C	B	A	A	A
実施例 83	A	A	C	B	A	A	A
実施例 84	A	A	C	A	C	A	A
実施例 85	A	A	A	A	A	A	A
実施例 86	B	A	A	A	A	A	A
実施例 87	B	A	A	A	A	A	A
実施例 88	C	A	A	C	A	A	A
実施例 89	A	A	A	B	A	A	A
実施例 90	A	A	C	C	A	A	A
実施例 91	B	A	C	A	C	A	A
実施例 92	A	A	A	A	A	A	A
実施例 93	A	A	A	A	A	A	B
実施例 94	A	A	A	A	A	A	C
実施例 95	A	A	A	A	A	A	A
実施例 96	A	A	A	A	A	A	A

[0180]

[表5]

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

[0181]

[表6]

表6 (表5の続き)	評価						
	パターン欠陥の抑制性	処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性	昇温降温保管後		特定元素含有欠陥	ホウ素含有欠陥
				処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性		
実施例 97	A	A	A	A	A	A	A
実施例 98	A	A	A	A	A	A	A
実施例 99	A	A	A	A	A	A	A
実施例 100	A	A	A	A	A	A	A
実施例 101	A	A	A	A	A	A	A
実施例 102	A	A	A	A	A	A	A
実施例 103	A	A	A	A	A	A	A
実施例 104	A	D	A	A	A	A	A
実施例 105	A	D	A	A	A	A	A
実施例 106	A	A	A	A	A	A	A
実施例 107	A	A	A	A	A	A	A
実施例 108	A	A	B	A	A	A	A
実施例 109	A	A	C	B	A	A	A
実施例 110	A	A	C	B	A	A	A
実施例 111	A	A	C	A	C	A	A
実施例 112	A	A	A	A	A	A	A
実施例 113	A	A	A	A	A	A	A
実施例 114	C	A	A	A	A	A	A
実施例 115	A	A	A	B	A	A	A
実施例 116	A	A	C	B	A	A	A
実施例 117	C	A	C	A	C	A	A
実施例 118	A	A	A	A	A	A	A
実施例 119	A	A	A	A	A	A	B
実施例 120	A	A	A	A	A	A	C
実施例 121	A	A	A	A	A	A	A
実施例 122	A	A	A	A	A	A	A
実施例 123	A	A	A	A	A	A	A
実施例 124	A	A	A	A	A	A	A
実施例 125	A	A	A	A	A	A	A
実施例 126	A	A	A	A	A	A	A
実施例 127	A	A	A	A	A	A	A
実施例 128	A	A	A	A	A	A	A
実施例 129	A	A	A	A	A	A	A
実施例 130	A	D	A	A	A	A	A
実施例 131	A	D	A	A	A	A	A
実施例 132	A	A	A	A	A	A	A
実施例 133	A	A	A	A	A	A	A
実施例 134	A	A	B	A	A	A	A
実施例 135	A	A	C	B	A	A	A
実施例 136	A	A	C	B	A	A	A
実施例 137	A	A	C	A	C	A	A
実施例 138	A	A	A	A	A	A	A

[0182]

[表7]

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

[0183]

[表8]

表8 (表7の続き)	評価						
	パターン欠陥の抑制性	処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性	昇温降温保管後		特定元素含有欠陥	ホウ素含有欠陥
				処理液由来欠陥の抑制性	パターン解像性		
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] 表１～表８の結果から、本発明の処理液は、所望の効果を示すことが確認

された。

実施例１～７等の比較から、有機酸の含有量が、処理液の全質量に対して、３．００～３０．００質量％の場合、パターン解像性がより優れ、５．００～２０．００質量％の場合、パターン解像性が更に優れることが確認された。

実施例１及び実施例８～１０等の比較から、水の含有量が、処理液の全質量に対して、０．０００３～０．００８質量％（３～８０質量ｐｐｍ）である場合、パターン欠陥の抑制性がより優れ、０．０００５～０．００５質量％（５～５０質量ｐｐｍ）である場合、パターン欠陥の抑制性が更に優れることが確認された。

実施例１及び実施例１３～１９等の比較から、特定質量比が、５００～５００００である場合、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性の劣化、及び、昇温降温保管後のパターン解像性の劣化をより抑制でき、１０００～１００００である場合、昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性の劣化、及び、昇温降温保管後のパターン解像性の劣化を更に抑制できることが更に確認された。

実施例１３～１５の比較から、ホウ素原子の含有量が、処理液の全質量に対して、０．０１～７５質量ｐｐｔである場合、ホウ素原子由来の欠陥がより低減でき、０．０５～５０質量ｐｐｔである場合ホウ素原子由来の欠陥が更に低減できることが確認された。

実施例１、実施例２０～２６及び実施例１２５～１３１等の比較から、特定金属原子の含有量が、処理液の全質量に対して、０．００１～７．５質量ｐｐｔである場合、処理液由来欠陥の抑制性がより優れることが確認された。

[0185] ［他の用途］

〔洗浄性能〕

各実施例の処理液を、金属レジスト洗浄液（例えば、エッジビード除去液）として用いた。

１２インチのシリコンウエハ上に、上述した［パターン形成］における以下の金属レジスト組成物（２．５ｍＬ）を塗布し、スピンコーティングによりＳｎレジスト膜を形成した。

次いで、実施例２０１～２２６及び比較例２０１～２０９の処理液（１０ｍＬ）をＳｎレジスト膜上に塗布し、乾燥するまでシリコンウェハを１５００ｒｐｍで４５秒間回転させた。この洗浄操作を１０回繰り返した後、表面欠陥検査装置（ＫＬＡ社製、ＳｕｒｆＳｃａｎＳＰ７）を用いて上述の方法でシリコンウエハ上の欠陥（特にエッジビート欠陥）を計測し、下記評価基準に従って、洗浄性能を評価した。

[0186] Ａ：欠陥数が、１０個以下

Ｂ：欠陥数が、１０個超、２０個以下

Ｃ：欠陥数が、２０個超、５０個以下

Ｄ：欠陥数が、５０個超

[0187]〔金属レジスト除去性〕

１２インチのシリコンウエハ上に、上述した［パターン形成］における以下の金属レジスト組成物（２．５ｍＬ）を塗布し、スピンコーティングによりＳｎレジスト膜を形成した。

次いで、各実施例の処理液（１０ｍＬ）をＳｎレジスト膜が形成されたシリコンウェハ上に塗布し、乾燥するまでシリコンウェハを１５００ｒｐｍで４５秒間回転させた。この洗浄操作を１０回繰り返した。次いで、気相分解－誘導結合プラズマ－質量分析（ＶＰＤ－ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて、ＣｈｅｍＴｒａｃｅ（登録商標）により残存Ｓｎ量（ａｔｏｍ／ｃｍ^2）を測定した。

[0188] Ａ：残存Ｓｎ量が、1×50^{10}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}以下

Ｂ：残存Ｓｎ量が、1×50^{10}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}超、1×10^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}以下

Ｃ：残存Ｓｎ量が、1×10^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}超、1×50^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}以下

Ｄ：残存Ｓｎ量が、１×５０^{11}ａｔｏｍ／ｃｍ^{2}超

[0189]〔昇温降温保管後の洗浄性能〕

実施例２０１～２２６及び比較例２０１～２０９の処理液を、高温（８５℃）にて１時間保持し、更に処理液を低温（５℃）にて１時間保持する手順を１サイクル（昇温降温速度は５℃／分）とし、上記サイクルを繰り返し行いながら、１か月間昇温降温保管した処理液を用いて、上述した〔洗浄性能〕の評価と同様の方法にて、昇温降温保管後の洗浄性能を評価した。

昇温降温保管前後における表面欠陥検査装置にて観測される欠陥数を比較し、下記評価基準に従って、昇温降温保管による処理液の洗浄性能の劣化しにくさを評価した。

昇温降温保管前後において欠陥数の増加が少ない程、保管に伴う処理液の劣化が少なく、より好ましい。

[0190] Ａ：欠陥数の増加が、１０個以下

Ｂ：欠陥数の増加が、１０個超２０個以下

Ｃ：欠陥数の増加が、２０個超３０個以下

Ｄ：欠陥数の増加が、３０個超

[0191]〔昇温降温保管後の金属レジスト除去性〕

実施例２０１～２２６及び比較例２０１～２０９の処理液を、高温（８５℃）にて１時間保持し、更に処理液を低温（５℃）にて１時間保持する手順を１サイクル（昇温降温速度は５℃／分）とし、上記サイクルを繰り返し行いながら、１か月間昇温降温保管した処理液を用いて、上述した〔金属レジスト除去性〕の評価と同様の方法にて、昇温降温保管後の金属レジスト除去性を評価した。

昇温降温保管前後における残存Ｓｎ量を比較し、残存Ｓｎ量比（昇温降温保管後の残存Ｓｎ量／昇温降温保管前の残存Ｓｎ量）を求めて、下記評価基準に従って、昇温降温保管による処理液の金属レジスト除去性の劣化しにくさを評価した。

昇温降温保管前後において残存Ｓｎ量比が小さい程、保管に伴う処理液の

劣化が少なく、より好ましい。

[0192] Ａ：残存Ｓｎ量比が、１．１以下

Ｂ：残存Ｓｎ量比が、１．１超１．５以下

Ｃ：残存Ｓｎ量比が、１．５超２．０以下

Ｄ：残存Ｓｎ量比が、２．０超

[0193] 各実施例及び比較例の処理液の組成、処理液の用途、並びに、評価結果を表９に示す。

表９中、各表記は、それぞれ表１～表８中の各表記と同様の意味である。

[0194] [表9]

表9	処理液									評価			
	PGMEA	有機溶		PGME	水	有機溶/水	ホウ素	Pb	用途	洗浄性能	金属レジスト除去性	共溶媒混合後	
	含有量[質量%]	種類	含有量[質量%]	含有量[質量%]	含有量[質量%]		含有量[質量ppt]	含有量[質量ppt]				洗浄性能	金属レジスト除去性
実施例 201	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 202	残部	酢酸	19.80	0.01	0.003	6600.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 203	残部	酢酸	26.30	0.01	0.003	8766.67	1	5	金属レジスト洗浄液	A	B	A	A
実施例 204	残部	酢酸	33.10	0.01	0.003	11033.33	1	5	金属レジスト洗浄液	A	C	B	A
実施例 205	残部	酢酸	38.90	0.01	0.003	12966.67	1	5	金属レジスト洗浄液	A	C	B	A
実施例 206	残部	酢酸	1.10	0.01	0.003	366.67	1	5	金属レジスト洗浄液	A	C	A	C
実施例 207	残部	酢酸	5.40	0.01	0.003	1800.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 208	残部	酢酸	15.00	0.01	0.006	2500.00	1	5	金属レジスト洗浄液	B	A	A	A
実施例 209	残部	酢酸	15.00	0.01	0.009	1666.67	1	5	金属レジスト洗浄液	C	A	A	A
実施例 210	残部	酢酸	15.00	0.01	0.0005	30000.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	A	B	A
実施例 211	残部	酢酸	39.50	0.01	0.0005	79000.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	C	C	A
実施例 212	残部	酢酸	1.10	0.01	0.009	122.22	1	5	金属レジスト洗浄液	C	C	A	C
実施例 213	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	15	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 214	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	56	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 215	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	85	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 216	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.1	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 217	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.3	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 218	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.5	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 219	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	0.7	5	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 220	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.4	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 221	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.6	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 222	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	0.8	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 223	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	1	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 224	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	3	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 225	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	12	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
実施例 226	残部	酢酸	15.00	0.01	0.003	5000.00	1	141	金属レジスト洗浄液	A	A	A	A
比較例 201	残部	酢酸	43.30	0.01	0.003	14433.33	1	5	金属レジスト洗浄液	A	D	B	A
比較例 202	残部	酢酸	47.30	0.01	0.003	15766.67	1	5	金属レジスト洗浄液	A	D	B	A
比較例 203	残部	酢酸	0.09	0.01	0.003	30.00	1	5	金属レジスト洗浄液	A	D	A	D
比較例 204	残部	酢酸	0.70	0.01	0.003	233.33	1	5	金属レジスト洗浄液	A	D	A	C
比較例 205	残部	酢酸	15.00	0.01	0.012	1250.00	1	5	金属レジスト洗浄液	D	A	A	A
比較例 206	残部	酢酸	15.00	0.01	<0.0001	>150000.00	1	5	金属レジスト洗浄液	D	A	D	A
比較例 207	残部	酢酸	15.00	0.01	0.00012	125000.00	1	5	金属レジスト洗浄液	C	A	D	A
比較例 208	残部	酢酸	39.50	0.01	0.00012	329166.67	1	5	金属レジスト洗浄液	C	C	D	A
比較例 209	残部	酢酸	1.10	0.01	0.012	91.67	1	5	金属レジスト洗浄液	D	C	A	D

[0195] 本発明の処理液は、金属レジスト洗浄液としても有用であることが確認された。

また、評価結果の傾向としては、洗浄後のパターン欠陥の抑制性及び表１

～表８のパターン欠陥の抑制性、金属レジスト除去性及び表１～表８の解像性、昇温降温保管後の洗浄後のパターン欠陥の抑制性及び表１～表８の昇温降温保管後の処理液由来欠陥の抑制性、並びに、昇温降温保管後の金属レジスト除去性及び表１～表８の昇温降温保管後の解像性が、それぞれ同様の傾向を示した。

[0196] また、上述した［パターン形成］と同様の手順で、実施例１の処理液を用いて現像処理を行った後に、ウエハを１０００ｒｐｍで回転させながらメチルイソブチルカルビノール（ＭＩＢＣ）、２－ヘプタノン、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、及び、ｎＢＡ（ｎ－ブチルアセテート）から選択される１種のリンス液を１０秒間かけ流してリンス処理を行い、４０００ｒｐｍで３０秒間ウエハを回転させることで乾燥させ、ピッチ４５ｎｍのピラーパターンを得た。

得られたパターン等を用いて、上述した［評価］における各評価を実施したところ、上記いずれのリンス液を用いた場合であっても、実施例１と同様の評価結果であった。

請求の範囲

[請求項1] プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、水と、有機酸とを含む処理液であって、

前記プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量が、前記処理液の全質量に対して、６０質量％以上であり、

前記水の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１～１００質量ｐｐｍであり、

前記有機酸の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１．００質量％以上４０．００質量％未満であり、

前記水の含有量に対する前記有機酸の含有量の質量比が、１００～１０００００である、処理液。

[請求項2] 前記水の含有量に対する前記有機酸の含有量の質量比が、１０００～１００００である、請求項１に記載の処理液。

[請求項3] 前記プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの含有量が、前記処理液の全質量に対して、８０質量％以上であり、

前記有機酸の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１．００質量％以上２０．００質量％未満である、請求項１に記載の処理液。

[請求項4] 前記有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び、乳酸からなる群から選択される少なくとも１種の有機酸を含む、請求項１に記載の処理液。

[請求項5] 更に、ホウ素原子を含み、

前記ホウ素原子の含有量が、前記処理液の全質量に対して、０．００１～１００質量ｐｐｔである、請求項１に記載の処理液。

[請求項6] 更に、Ｐｂ原子を含み、

前記Ｐｂ原子の含有量が、前記処理液の全質量に対して、０．００１～１０質量ｐｐｔである、請求項１に記載の処理液。

[請求項7] 金属レジストの現像液又はリンス液として用いられる、請求項１に記載の処理液。

[請求項8] 容器と、前記容器内に収容された請求項１～７のいずれか１項に記載の処理液と、を備える、処理液収容体。

[請求項9] 前記容器の、前記処理液と接触する接液部が、非金属材料又はステンレス鋼から形成された、請求項８に記載の処理液収容体。

[請求項10] 前記非金属材料が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項９に記載の処理液収容体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/045866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/32(2006.01)i; ***H01L 21/304***(2006.01)i
FI: G03F7/32; H01L21/304 647A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18; G03F7/26-7/42

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-173361 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 22 October 2020 (2020-10-22) claims, examples	1-10
A	JP 2022-96081 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 29 June 2022 (2022-06-29) claims, paragraph [0049]	1-10
A	WO 2012/153648 A1 (ADEKA CORPORATION) 15 November 2012 (2012-11-15) paragraphs [0131]-[0151]	1-10
A	US 2020/0013618 A1 (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 11-12	1-10
P, A	JP 2023-87943 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 26 June 2023 (2023-06-26) claims, examples, paragraph [0017]	1-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2024	**19 March 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/045866

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-173361 A	22 October 2020	US 2020/0326629 A1 claims, examples	
JP 2022-96081 A	29 June 2022	US 2022/0197159 A1 claims, paragraph [0055]	
WO 2012/153648 A1	15 November 2012	CN 103380400 A paragraphs [0200]-[0248]	
US 2020/0013618 A1	09 January 2020	CN 111752093 A claims 11-12	
JP 2023-87943 A	26 June 2023	US 2023/0183866 A1 claims, examples, paragraph [0043]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/045866

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/32(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i
FI: G03F7/32; H01L21/304 647A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/004-7/18; G03F7/26-7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2020-173361 A (東京応化工業株式会社) 22.10.2020 (2020-10-22) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2022-96081 A (東京エレクトロン株式会社) 29.06.2022 (2022-06-29) 特許請求の範囲、[0049]	1-10
A	WO 2012/153648 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 15.11.2012 (2012-11-15) [0131]-[0151]	1-10
A	US 2020/0013618 A1 (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 09.01.2020 (2020-01-09) 請求項11-12	1-10
P, A	JP 2023-87943 A (東京応化工業株式会社) 26.06.2023 (2023-06-26) 特許請求の範囲、実施例、[0017]	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
05.03.2024	19.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中山　千尋 2C 7859

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/045866

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-173361 A	22.10.2020	US 2020/0326629 A1 特許請求の範囲、実施例	
JP 2022-96081 A	29.06.2022	US 2022/0197159 A1 特許請求の範囲、[0055]	
WO 2012/153648 A1	15.11.2012	CN 103380400 A [0200]-[0248]	
US 2020/0013618 A1	09.01.2020	CN 111752093 A 請求項11-12	
JP 2023-87943 A	26.06.2023	US 2023/0183866 A1 特許請求の範囲、実施例、[0043]	