(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
2018年3月8日(08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/043695 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/031543

(22) 国際出願日： 2017年9月1日(01.09.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-172239 2016年9月2日(02.09.2016) JP
特願 2017-166461 2017年8月31日(31.08.2017) JP

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

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

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (**WATANABE Mochitoshi** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SOLUTION, SOLUTION ACCOMMODATING BODY, ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICES

(54) 発明の名称： 溶液、溶液収容体、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、半導体デバイスの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a solution which includes, as a main component (at least 98 mass%), an organic solvent, and which exhibits an excellent ability to inhibit defects. The present invention also addresses the problem of providing: a solution accommodating body in which the solution is accommodated; an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition including the solution; and a pattern formation method and a method for producing semiconductor devices which use the solution. This solution is provided with at least one organic solvent having a boiling point of less than 200°C, and an organic impurity having a boiling point of at least 250°C. The organic solvent content is at least 98 mass% of the total mass of the solution. The organic impurity content is at least 0.1 ppm by mass but less than 100 ppm by mass with respect to the total mass of the solution.

(57) 要約： 【課題】 本発明の課題は、有機溶媒を主成分（９８質量％以上）として含有し、欠陥抑制能に優れた溶液を提供することである。 本発明の他の課題は、上記溶液を収容した溶液収容体、上記溶液を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、上記溶液を用いたパターン形成方法及び半導体デバイスの製造方法を提供することである。 本発明の溶液は、沸点が２００℃未満の有機溶媒を少なくとも１種と、沸点が２５０℃以上の有機不純物と、を有する溶液であり、 上記有機溶媒の含有量が、溶液全質量に対して９８質量％以上であり、 上記有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ未満である。

WO 2018/043695 A1

［続葉有］

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 ：

溶液、溶液収容体、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機溶媒を主成分（９８質量％以上）とする溶液に関する。また、本発明は、上記溶液を収容した溶液収容体、上記溶液を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、上記溶液を用いたパターン形成方法及び半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Integrated Circuit、集積回路）又は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、フォトレジスト組成物（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、或いは化学増幅型レジスト組成物とも呼ばれる）により膜を形成した後、得られた膜を現像液により現像し、更に、現像後の膜をリンス液で洗浄することが行われている。また、基板に対するフォトレジスト組成物の濡れ性を向上させるため、フォトレジスト組成物を基板に塗布する前に、基板上にプリウェット液を接触させることも行われている。

上記半導体デバイスの製造プロセスにおいては、数ミクロンサイズの粗大

粒子等の混入によっても半導体デバイスの欠陥不良が生じる恐れがある。このため、半導体デバイスの製造プロセスに用いられる原料又は溶剤等は、高純度であることが求められる。

[0003] ところで、特許文献１では、「基板に支持板を貼着させている接着剤を溶解して支持板から基板を剥離するための溶剤を含有する剥離用組成物であって、上記溶剤の沸点より２５℃以上高い沸点を有する高沸点不純物の含有量が５質量％以下であることを特徴とする剥離用組成物。」を開示している。

特許文献１に記載される剥離用組成物は、半導体チップの製造時に半導体ウエハの強度を向上させる目的で接着剤を介して半導体ウエハに貼り合せられるサポートプレートを取り除く際に用いられるものであり、具体的には上記の接着剤を溶解させるものである。特許文献１の実施例欄には、上記高沸点不純物を含有しない組成物、及び上記高沸点不純物を０．０１～１．０７質量％程度含有する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：特開２０１３－１７７５５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、本発明者は、特許文献１の実施例に具体的に記載された組成物、つまり、高沸点不純物を含有しない組成物（言い換えると、有機溶媒のみからなる組成物）、及び、上記高沸点不純物を０．０１～１．０７質量％程度含有する組成物（主成分としての有機溶媒と高沸点不純物とからなる溶液）の２種をそれぞれ用いて半導体デバイスの製造プロセスに適用したところ、いずれにおいても基板の欠陥不良が確認され、つまり、欠陥抑制能が、昨今の要求レベルを満たさないことを知見するに至った。

[0006] そこで、本発明は、有機溶媒を主成分（９８質量％以上）として含有し、欠陥抑制能に優れた溶液を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記溶液を収容した溶液収容体、上記溶液を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、上記溶液を用いたパターン形成方法及び半導体デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、溶剤が、主成分である有機溶媒のほかに、沸点が２５０℃以上の有機不純物を微量ではあるが所定の数値範囲で含有することで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0008] 〔１〕 沸点が２００℃未満の有機溶媒を少なくとも１種と、沸点が２５０℃以上の有機不純物と、を含有する溶液であり、

上記有機溶媒の含有量が、溶液全質量に対して９８質量％以上であり、

上記有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ未満である、溶液。

〔２〕 Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が、溶液全質量に対して０．００１～１０質量ｐｐｔである、〔１〕に記載の溶液。

〔３〕 Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が、溶液全質量に対して０．１～１０質量ｐｐｔである、〔２〕に記載の溶液。

〔４〕 光散乱式液中粒子計数器によって計数される、０．１μｍ以上のサイズの被計数体の数が、１００個／ｍＬ以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の溶液。

〔５〕 水の含有量が、溶液全質量に対して０．０１～１．０質量％である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の溶液。

〔６〕 上記有機不純物が、炭素数８以上の有機化合物である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の溶液。

〔７〕　上記有機不純物が、炭素数１２以上の有機化合物である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の溶液。

〔８〕　上記有機不純物が、沸点が２７０℃以上の有機不純物を含み、上記沸点が２７０℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．０１～６０質量ｐｐｍである、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の溶液。

〔９〕　上記有機不純物が、沸点が３００℃以上の有機不純物を含み、上記沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．０１～３０質量ｐｐｍである、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の溶液。

〔１０〕　上記有機不純物が、沸点が３００℃以上の有機不純物を含み、上記沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１～３０質量ｐｐｍである、〔９〕に記載の溶液。

〔１１〕　上記有機不純物が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンプロピレンゴム、及び５－エチリデン－２－ノルボルネンの付加重合体からなる群より選ばれる１種以上である、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の溶液。

〔１２〕　半導体デバイス製造プロセスにおいて、プリウェット液、現像液、及び感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる溶剤から選択される少なくとも１つの用途に用いられる、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液。

〔１３〕　上記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、及び、４－メチル－２－ペンタノールからなる群より選ばれる少なくとも１種である、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の溶液。

〔１４〕　半導体デバイス製造プロセスにおいて、後述する式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐを含有する感活性光線性又は感放射線

性樹脂組成物から形成されるレジスト膜に対するプリウェット液又は現像液の用途に用いられる、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の溶液。

〔１５〕　上記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、〔１４〕に記載の溶液。

〔１６〕　上記樹脂Ｐが、後述する式（Ｉ）で表される樹脂である、〔１４〕に記載の溶液。

〔１７〕　半導体デバイス製造プロセスにおいて、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜に対するプリウェット液又は現像液の用途に用いられる、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の溶液。

〔１８〕　容器と、上記容器内に収容された〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の溶液と、を備えた溶液収容体。

〔１９〕　上記容器内の上記溶液と接触する接液部が非金属材料又はステンレス鋼により形成された、〔１８〕に記載の溶液収容体。

〔２０〕　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より選ばれる少なくとも１種である、〔１９〕に記載の溶液収容体。

〔２１〕　〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液と、後述する式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐと、を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２２〕　上記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、〔２１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２３〕　上記樹脂Ｐが、後述する式（Ｉ）で表される樹脂である、〔２

１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２４〕　〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液と、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐと、を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２５〕　感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液を含有する、パターン形成方法。

〔２６〕　プリウェット液を基板に接触させるプリウェット工程と、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、上記基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液を上記プリウェット液として用いる、パターン形成方法。

〔２７〕　感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の溶液を上記現像液として用いる、パターン形成方法。

〔２８〕　上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、後述する式（

ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐを含有する、〔２５〕～〔２７〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔２９〕　上記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、〔２８〕に記載のパターン形成方法。

〔３０〕　上記樹脂Ｐが、後述する式（Ｉ）で表される樹脂である、〔２８〕に記載のパターン形成方法。

〔３１〕　上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐを含有する、〔２５〕～〔２７〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔３２〕　〔２５〕～〔３１〕のいずれかに記載のパターン形成方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、有機溶媒を主成分（９８質量%以上）として含有し、欠陥抑制能に優れた溶液を提供することができる。

また、本発明によれば、上記溶液を収容した溶液収容体、上記溶液を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、上記溶液を用いたパターン形成方法及び半導体デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明について詳細に説明する。

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

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

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

また、本発明において、「ｐｐｍ」は「parts-per-million（１０$^{-6}$）」を意味し、

「ｐｐｂ」は「parts-per-billion（１０$^{-9}$）」を意味し、「ｐｐｔ」は「parts-per-trillion（１０$^{-12}$）」を意味し、「ｐｐｑ」は「parts-per-quadrillion（１０$^{-15}$）」を意味する。

また、本発明において、１Å（オングストローム）は、０．１ｎｍに相当する。

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

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

[0011] 〔溶液〕

本発明の溶液は、沸点が２００℃未満の有機溶媒を少なくとも１種と、沸点が２５０℃以上の有機不純物と、を含有する溶液であり、

上記有機溶媒の含有量が、溶液全質量に対して９８質量％以上であり、

上記有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ未満である。

[0012] 本発明者は、有機不純物を含有する沸点が２００℃未満の有機溶媒（言い換えると、主成分である沸点が２００℃未満の有機溶媒と有機不純物とを含

有する溶液）を半導体デバイス製造プロセスに適用した場合、有機不純物の中でも特に２５０℃以上の沸点を有する高沸点の有機不純物が揮発せずに残存し、顕著な程度で基板の欠陥不良の原因になりやすいことを知見した。

上記沸点が２５０℃以上の有機不純物は、溶液中の主成分を構成する沸点が２００℃未満の有機溶媒の製造時、又は沸点が２００℃未満の有機溶媒を構成する原料成分の製造時に混入した成分であると推測される。特に、上記沸点が２５０℃以上の有機不純物は、具体的には、製造装置の部材に用いられたプラスチック材料（例えば、Ｏ－リング等）やフィルターを製造する工程でフィルターメンブレン中に含まれる樹脂成分又は可塑剤等が考えられ、製造過程のいずれかの時点で液中に溶出したものと推測される。

今般、本発明者の検討の結果、溶液中、上記沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して１００質量ｐｐｍ未満であれば、半導体デバイス製造プロセスに用いた場合に基板の欠陥不良が生じにくい（言い換えると、欠陥抑制能に優れる）ことが確認された。

[0013] 上記沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して１００質量ｐｐｍ以上であると、例えば、上記溶液をプリウェット液として用いて基板に接触させた場合には、上記有機不純物が揮発せずに基板表面に残存し、欠陥不良となる場合があることが確認された。また、基板表面に残存した有機不純物は、プリウェット工程後に基板上に形成されるレジスト膜の欠陥不良の原因となることも確認された。

また、上記溶液を現像液として用いた場合には、上記有機不純物が現像後の膜に付着し、膜の欠陥不良を引き起こすことが確認された。

更に、例えば、上記溶液をフォトレジスト組成物（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物）に含有されるレジスト材料（レジスト膜を形成する樹脂、光酸発生剤、及び光重合開始剤等の固形成分）の希釈液として用いた場合には、上記有機不純物は、露光後のレジスト膜のベーク処理工程を経ても膜中に残存し、膜の欠陥不良を引き起こすことが確認された。

[0014] 一方、本発明者は、上記の２５０℃以上の有機不純物の含有量が少ないほ

ど欠陥不良が抑制されると考えていたが、その含有量が溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ未満となると、逆に欠陥不良が顕著に増加する場合があることを知見した。

この理由は明らかではないが下記のように推測される。

溶液中において、２５０℃以上の有機不純物（特に、Ｏ－リングから溶出するフタル酸ジオクチル（ＤＯＰ、沸点３８５℃）等の成分）は、溶液中に不純物として混在する金属粒子、金属イオン又は上記以外の有機不純物（２５０℃未満の有機不純物）等の成分に対して高い相溶性を示すと考えられる。溶液中、２５０℃以上の有機不純物の含有量が溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ未満と極僅かである場合、金属粒子、金属イオン又は上記以外の有機不純物が析出しやすくなり、結果として欠陥を悪化させると推定される。

以下、本発明の溶液について詳述する。

[0015] ＜沸点が２００℃未満の有機溶媒＞

沸点が２００℃未満の有機溶媒は、特に限定されないが、半導体デバイス製造プロセスに用いられる各種有機溶媒、又は半導体デバイス製造プロセスに用いられる各種材料を製造する過程で用いられる各種有機溶媒が挙げられ、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－プロパノール、２－メチル－１－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール、シクロヘキサノール、２－メチル－２－ブタノール、３－メチル－２－ブタノール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－１－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－１－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、２，２－ジメチル－３－ペンタノール、２，３－ジメチル－３－ペンタノール、２，４－ジメチル－３－ペンタノー

ル、４，４－ジメチル－２－ペンタノール、３－エチル－３－ペンタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、２－メチル－２－ヘキサノール、２－メチル－３－ヘキサノール、５－メチル－１－ヘキサノール、５－メチル－２－ヘキサノール、２－エチル－１－ヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、４－メチル－３－ヘプタノール、６－メチル－２－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、３－オクタノール、２－プロピル－１－ペンタノール、２，６－ジメチル－４－ヘプタノール、２－ノナノール、３，７－ジメチル－３－オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルプロピルエーテル、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、ブロモメチルメチルエーテル、α，α－ジクロロメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル，２－クロロエチルメチルエーテル、２－ブロモエチルメチルエーテル、２，２－ジクロロエチルメチルエーテル、２－クロロエチルエチルエーテル、２－ブロモエチルエチルエーテル、（±）－１，２－ジクロロエチルエチルエーテル、２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、ジアリルエーテル、２－メトキシプロペン、エチル－１－プロペニルエーテル、ｃｉｓ－１－ブロモ－２－エトキシエチレン、２－クロロエチルビニルエーテル、アリル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、メチルシクロヘキサン、デカリン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、クメン、第２－ブチルベンゼン、サイメン、ジペンテン、ピルビン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ

コールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、クロロホルム、ジクロロメタン、１，４－ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

なかでも、半導体デバイス製造プロセスにおいてプリウェット液又は現像液として用いられる有機溶媒、及び、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中においてレジスト材料の希釈液として用いられる有機溶媒であることが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、及び、４－メチル－２－ペンタノールからなる群より選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

有機溶媒は、任意の比率で２種以上組み合わせて使用してもよい。組み合わせとしては、特に限定されないが、沸点、溶解度パラメータ、又は比誘電率の異なる有機溶媒を２種以上組み合わせることが好ましい。上記構成とすることにより、半導体デバイスの欠陥の発生をより低減できる。例えば、比誘電率の低い有機溶媒を使用することで、静電気による半導体デバイスの欠陥の発生を低減できる。

なお、本明細書において、沸点とは１気圧下における沸点を意図する。

[0016] ２種以上の有機溶媒の組み合わせる場合には、エーテル類を用いることが好ましく、２種以上のエーテル類を併用することがより好ましい。エーテル類を用いることにより、半導体デバイスの欠陥の発生をより低減できる。

２種以上のエーテル類を組み合わせる場合には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群より

選ばれる化合物を組み合わせることが好ましい。

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、プロピレングリコールモノメチルエーテルと、の組み合わせ（混合溶剤）が好ましい。２種の有機溶媒を併用する場合において、その混合比（質量）は、１／９９～９９／１の範囲が好ましく、１０／９０～９０／１０の範囲がより好ましく、２０／８０～６０／４０の範囲が更に好ましい。

また、有機溶媒は３種以上を任意の割合で混合してもよい。有機溶媒を３種以上任意の割合で混合することにより、例えば、微妙なレジスト形状調整、及び粘度の調整等の操作を実施することができる。３種以上の有機溶媒を組み合わせとしては、ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート）とＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）とγ－ブチロラクトンとの組み合わせ、ＰＧＭＥＡとＰＧＭＥとシクロヘキサノンとの組み合わせ、ＰＧＭＥＡとＰＧＭＥと２－ヘプタノンとの組み合わせ、ＰＧＭＥＡとシクロヘキサノンとγ－ブチロラクトンとの組み合わせ、及び、ＰＧＭＥＡとγ－ブチロラクトンと２－ヘプタノンとの組み合わせ、等が挙げられる。

[0017] 溶液の製造時に使用する成分（例えば、沸点が２００℃未満の有機溶媒）及びその原材料としては、高純度グレード品（特に、後述する金属成分、水、後述する有機不純物等の含有量が少ないもの）を購入して使用できる。あるいは、更に、上記高純度グレード品に対して後述する精製処理を行ってから使用してもよい。

[0018] 沸点が２００℃未満の有機溶媒の含有量は、溶液全質量に対して、９８質量％以上であり、９９質量％以上が好ましく、９９．５質量％以上がより好ましく、９９．８質量％以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、９９．９９質量％程度が挙げられる。

なお、沸点が２００℃未満の有機溶媒は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。２種以上の有機溶媒を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0019] ＜沸点が２５０℃以上の有機不純物＞

溶液中、沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量は、溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ未満である。

有機不純物とは、溶液を組成する沸点が２００℃未満の有機溶媒以外の有機物を意味する（ただし、水は、有機不純物には含まれない）。上記有機不純物としては、例えば、沸点が２００℃未満の有機溶媒の合成の際に用いられた原材料成分、沸点が２００℃未満の有機溶媒の構造異性体、沸点が２００℃未満の有機溶媒の酸化を防止するための安定化剤（例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ、沸点２６５℃）等）、及び製造装置等の部材から溶出した有機物等が含まれる。沸点が２５０℃以上の有機不純物とは、上述した有機不純物のうち、沸点が２５０℃以上のものを意味する。

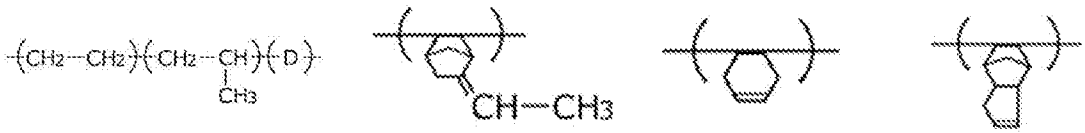
また、上述したように、製造装置等の部材から溶出した有機物とは、具体的には、製造装置の部材に用いられたプラスチック材料（例えば、Ｏ－リング等）中に含まれる樹脂成分又は可塑剤等であり、このような成分として、例えば、フタル酸ジオクチル（ＤＯＰ、沸点３８５℃）、フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ、沸点４０３℃）、アジピン酸ジオクチル（ＤＯＡ、沸点３３５℃）、フタル酸ジブチル（ＤＢＰ、沸点３４０℃）、及びエチレンプロピレンゴム（ＥＰＤＭ、沸点３００～４５０℃）等が確認されている。

[0020] 上記以外にも、有機不純物としては、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＥＨＰ）、フタル酸ビス（２－プロピルヘプチル）（ＤＰＨＰ）、フタル酸ジブチル（ＤＢＰ）、フタル酸ベンジルブチル（ＢＢｚＰ）、フタル酸ジイソデシル（ＤＩＤＰ）、フタル酸ジイソオクチル（ＤＩＯＰ）、フタル酸ジエチル（ＤＥＰ）、フタル酸ジイソブチル（ＤＩＢＰ）、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジイソノニル、トリメリット酸トリス（２－エチルヘキシル）（ＴＥＨＴＭ）、トリメリット酸トリス（ｎ－オクチル－ｎ－デシル）（ＡＴＭ）、アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＥＨＡ）、アジピン酸モノメチル（ＭＭＡＤ）、アジピン酸ジオクチル（ＤＯＡ）、セバシン酸ジブチル（ＤＢＳ）、マレイン酸ジブチル（ＤＢＭ）、マレイン酸ジイ

ソブチル（ＤＩＢＭ）、アゼライン酸エステル、安息香酸エステル、テレフタレート（例：ジオクチルテレフタレート（ＤＥＨＴ））、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル（ＤＩＮＣＨ）、エポキシ化植物油、スルホンアミド（例：Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼンスルホンアミド（ＨＰ ＢＳＡ）、Ｎ－（ｎ－ブチル）ベンゼンスルホンアミド（ＢＢＳＡ－ＮＢＢＳ））、有機リン酸エステル（例：リン酸トリクレジル（ＴＣＰ）、リン酸トリブチル（ＴＢＰ））、アセチル化モノグリセリド、クエン酸トリエチル（ＴＥＣ）、アセチルクエン酸トリエチル（ＡＴＥＣ）、クエン酸トリブチル（ＴＢＣ）、アセチルクエン酸トリブチル（ＡＴＢＣ）、クエン酸トリオクチル（ＴＯＣ）、アセチルクエン酸トリオクチル（ＡＴＯＣ）、クエン酸トリヘキシル（ＴＨＣ）、アセチルクエン酸トリヘキシル（ＡＴＨＣ）エポキシ化大豆油、ポリブテン、及び、以下に例示される高分子可塑剤が挙げられる。

これらの有機不純物は、精製工程で触れるフィルタ、配管、タンク、Ｏ－ｒｉｎｇ、及び、容器等から混入するものと推定される。特に、アルキルオレフィン以外の化合物の混入は、ブリッジ欠陥を招く為に特に好ましくない。

[0021] [化1]



[0022] 有機不純物としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンプロピレンゴム、及び５－エチリデン－２－ノルボルネンの付加重合体からなる群より選ばれる１種以上が好ましい。これらの有機不純物を含む場合、溶液は欠陥抑制能より優れる。

欠陥抑制能が特に優れる点で、溶液は、有機不純物としてフタル酸ジオクチルを含むことが好ましい。有機不純物としてフタル酸ジオクチル（ＤＯＰ

）を含む溶液の欠陥抑制能が優れている理由の詳細は明らかになっていないが、その理由の１つとしては、次のように考えられる。すなわち、ＤＯＰは配位性があるので、金属と配位しやすく、錯体の形態で液中に存在する。そのため、ＤＯＰの構造から予測されるよりも、親水的な性質を有する。したがって、ＤＯＰが含まれる精製後の溶液を基板の洗浄等に使用した場合、基板上にＤＯＰが残留しにくくなるため、基板の欠陥等の発生がより抑制できると推測される。

[0023] なお、沸点が２５０℃以上の有機不純物の沸点の上限については特に限定されないが、１０００℃以下が好ましく、８００℃以下がより好ましく、５００℃以下が更に好ましい。

[0024] また、上記沸点が２５０℃以上の有機不純物が、沸点が２７０℃以上の有機不純物を含む場合、欠陥抑制能により優れる観点から、沸点が２７０℃以上の有機不純物の含有量は、溶液全質量に対して０．０１～６０質量ｐｐｍが好ましく、０．１～６０質量ｐｐｍがより好ましい。沸点が２７０℃以上の有機不純物の含有量を上記数値範囲とすることで、欠陥抑制能がより優れたものとなる。

[0025] また、上記沸点が２５０℃以上の有機不純物が、沸点が３００℃以上の有機不純物を含む場合、欠陥抑制能により優れる観点から、沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量は、溶液全質量に対して０．０１～３０質量ｐｐｍが好ましく、０．１～３０質量ｐｐｍがより好ましい。沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量を上記数値範囲とすることで、欠陥抑制能がより優れたものとなる。

[0026] 欠陥抑制能により優れる観点から、なかでも、沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量は、溶液全質量に対して、０．１～８質量ｐｐｍが好ましい。

[0027] 上記沸点が２５０℃以上の有機不純物は、なかでも、炭素数８以上の有機化合物であることが好ましく、炭素数１２以上の有機化合物であることがより好ましい。なお、有機不純物の炭素数が多いほど、通常は、欠陥不良にな

りやすい傾向があるが、特に、沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量が溶液全質量に対して所定量（特に、０．１～８質量ｐｐｍとした場合）、炭素数によらず、欠陥抑制能に優れることを確認している。つまり、炭素数が多いほど、本発明による効果を顕著に得ることができる。

[0028] 溶液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量は、ＧＣ－ＭＳ（ガスクロマトグラフィー）で測定される。

溶液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量を上記範囲内にする方法としては、後述する精製工程で挙げる方法が挙げられる。

[0029] ＜Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分（金属不純物）＞

本発明では、また、溶液中、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が、溶液全質量に対して０．００１～１０質量ｐｐｔであることが好ましい。

金属成分は、有機溶媒中に一定程度存在しており、これらを通じて溶液中に混入する場合がある。今般、溶液中に含まれるＦｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分が、特に欠陥性能に大きく影響を及ぼすことが分かった。

Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が溶液全質量に対して１０質量ｐｐｔ以下であれば、欠陥抑制能により優れる。一方、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が溶液全質量に対して０．００１質量ｐｐｔ以上（好ましくは、０．１質量ｐｐｔ以上）であれば、欠陥抑制能により優れる効果が得られる。

Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分が複数種含まれる場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

欠陥抑制能により優れる観点から、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量は、０．１～１０質量ｐｐｔがより好ましく、０．１～５質量ｐｐｔが更に好ましい。

溶液中の金属不純物の含有量は、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析計）で測定される。

溶液中の金属不純物の含有量を上記範囲内にする方法としては、後述する精製工程で挙げる方法（例えば、イオン交換樹脂を用いた処理又は金属吸着部材を用いたフィルタリング等）が挙げられる。

一方、上記方法に対してＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳでは、金属粒子含有量が測定される。従って、試料中の金属原子の含有量から、金属粒子の含有量を引くと、試料中の金属イオンの含有量を算出できる。

ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳの測定装置としては、例えば、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、半導体分析用、オプション＃２００）が挙げられる。上記の他に、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製　ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓのほか、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００も挙げられる。

[0030] ＜粗大粒子＞

また、溶液は、粗大粒子を実質的に含有しないことが好ましい。

ここで粗大粒子とは、光散乱式液中粒子計数器によって計数される、０．１μｍ以上のサイズの被計数体を意味する。

また、粗大粒子を実質的に含有しないとは、光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置（例えば、「ＫＳ－１８Ｆ」（リオン株式会社製））を用いて溶液の測定を行った際に、溶液１ｍＬ中の上記被計数体が１００個以下であることをいう。溶液１ｍＬ中の上記被計数体が１００個以下である場合、欠陥抑制能により優れ、且つ、溶液中の有機溶媒の経時安定性により優れる。

なお、溶液に含まれる粗大粒子とは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物及び無機固形物等の粒子、並びに、溶液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物及び無機固形物等の粒子等であり、最終的に溶液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

なお、本発明の被計数体は、光散乱式液中粒子計数器によって、０．１μｍ以上のサイズとして検知されるものであれば特に限定されない。

粗大粒子の除去方法としては、例えば、後述するフィルタリング等の処理が挙げられる。

[0031] ＜水＞

また、溶液は水を含んでいてもよい。溶液中、水の含有量は、溶液全質量に対して０．０１～１．０質量％であることが好ましい。

水は、溶液を組成する有機溶媒に不可避的に含まれる水分であってもよいし、有機溶媒の製造時に不可避的に含まれる水分であってもよいし、意図的に添加したものであってもよい。

水の含有量が溶液全質量に対して１．０質量％以下であれば、基板表面へのウォーターマークによる欠陥不良を抑制できる。一方、水の含有量が溶液全質量に対して０．０１質量％以上であれば、基板表面へ金属イオンが析出することによる欠陥不良を抑制する効果が得られる。

欠陥抑制能により優れる観点から、水の含有量は、０．０５～１．０質量％がより好ましい。

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

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

[0032] ＜薬液に起因した欠陥の確認方法＞

半導体製造工程において、薬液（本発明の溶液等が該当する）中の不純物に起因した欠陥は少ないことが好ましい。

薬液中の不純物に起因した欠陥の確認方法は特に限定はされないが、以下

例を挙げて説明する。

ウェハ上の異物やパターン欠陥を検出する方法として、特に限定はされないが、ウェハ上表面検査装置（ＳＰ－５；ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ製）を用いることができる。

薬液を半導体ウェハーに塗布し、上記ウェハの薬液塗布面にレーザー光線を照射する。この際に、異物/欠陥にレーザー光線が当たると光が散乱し、散乱光が検出器で検出されることで、異物/欠陥が検出される。

レーザー光線の照射の際に、ウェハを回転させながら測定することにより、ウェハの回転角度と、レーザー光線の半径位置から、異物/欠陥の座標位置を割り出すことができる。

このようなウェハ上表面検査装置としてはＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ製のＳｕｒｆｓｃａｎシリーズなどが挙げられる。

特に、１０ｎｍノード以下の微細な半導体装置の製造に係る欠陥の評価としては、ＳＰ－５の分解能以上のウェハ上表面検査装置を用いることが好ましい。

[0033] ＜用途＞

本発明の溶液の用途は特に限定されないが、なかでも半導体デバイス製造プロセスにおいて用いられることが好ましい。特に、１０ｎｍノード以下の半導体の製造プロセスに好適に用いることができる。本発明の溶液は、半導体デバイスを製造するためのいずれの工程にも用いることができる。具体的な用途としては、例えば、フォトレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程の前に、組成物の塗布性を改良するために基板上に塗布されるプリウェット液、フォトレジスト組成物により形成された露光後のレジスト膜を現像するための現像液、又は現像後の膜を洗浄するためのリンス液が挙げられる。また、本発明の溶液は、フォトレジスト組成物に含有されるレジスト材料の希釈液としても用いることができる。

[0034] （基板）

本発明でいう「基板」には、例えば、単層からなる半導体基板、及び、多

層からなる半導体基板が含まれる。

単層からなる半導体基板を構成する材料は特に限定されず、一般的に、シリコン、シリコンゲルマニウム、ＧａＡｓのような第ＩＩＩ－Ｖ族化合物、又はそれらの任意の組み合わせから構成されることが好ましい。

多層からなる半導体基板である場合には、その構成は特に限定されず、例えば、上述のシリコン等の半導体基板上に金属線及び誘電材料のような相互接続構造（interconnect features）等の露出した集積回路構造を有していてもよい。相互接続構造に用いられる金属及び合金としては、アルミニウム、銅と合金化されたアルミニウム、銅、チタン、タンタル、コバルト、シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、及びタングステンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、半導体基板上に、層間誘電体層、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン及び炭素ドープ酸化シリコン等の層を有していてもよい。

[0035] また、本発明の溶液は、半導体製造用以外の他の用途でも好適に用いることができ、ポリイミド、センサー用レジスト、及び、レンズ用レジスト等の現像液又はリンス液としても用いることができる。

[0036] また、本発明の溶液は、医療用途又は洗浄用途の溶媒としても用いることができる。特に、本発明の溶液は、容器、配管、又は基板（例えば、ウェハ、ガラス等）等の洗浄に好適に用いることができる。

[0037] ＜溶液の製造方法＞

本発明の溶液は、金属成分、沸点が２５０℃以上の有機不純物、及び水の含有量を所望の範囲内にするために、以下の精製工程を実施することが好ましい。

[0038] （精製工程）

精製工程とは、溶液を組成する沸点が２００℃未満の有機溶媒の製造時に混入する成分（例えば、金属成分、沸点が２５０℃以上の有機不純物、及び水等）が、上述した所望の含有量になるように精製する工程である。

精製工程は、いずれのタイミングで実施されてもよい。精製工程としては

、例えば、以下の精製処理Ｉ～ＩＶが挙げられる。

すなわち、精製処理Ｉは、溶液を組成する沸点が２００℃未満の有機溶媒の製造前において、沸点が２００℃未満の有機溶媒の製造に用いられる原材料に対して精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＩは、溶液を組成する沸点が２００℃未満の有機溶媒の製造時及び／又は製造後に、これの精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＩＩは、溶液の製造時において、２種以上の沸点が２００℃未満の有機溶媒を混合する前に、成分毎に精製を行う処理である。

また、精製処理ＩＶは、溶液の製造時において、２種以上の沸点が２００℃未満の有機溶媒を混合した後に、混合物の精製を行う処理である。

また、沸点が２００℃未満の有機溶媒の市販品を用いる場合には、精製処理ＩＩを実施することにより、金属成分、沸点が２５０℃以上の有機不純物、及び水等の含有量を所定量とすればよい。

精製処理Ｉ～ＩＶは、それぞれ、１回のみ実施されてもよいし、２回以上実施されてもよい。

[0039] 以下において、精製工程の一例を示す。以下の説明においては、精製工程における精製対象（例えば、沸点が２００℃未満の有機溶媒そのもの、又は、２種以上の沸点が２００℃未満の有機溶媒を混合した混合物）を、単に「被精製液」と総称する。

精製工程の一例として、被精製液のイオン交換処理を行う第１イオン交換処理、第１イオン交換処理後の被精製液の脱水を行う脱水処理、脱水処理後の被精製液の蒸留を行う蒸留処理、蒸留処理後の被精製液のイオン交換処理を行う第２イオン交換処理、及び、第２イオン交換処理後の被精製液の有機不純物除去を行う有機不純物除去処理、をこの順に実施する態様が挙げられる。なお、以下においては、上記の精製工程を一例として説明するが、本発明の溶液を調製する際の精製方法はこれに限定されない。例えば、まず、被精製液の脱水を行う脱水処理を実施し、脱水処理後の被精製液の蒸留を行う蒸留処理、被精製液のイオン交換処理を行う第１イオン交換処理、及び第２

イオン交換処理後の被精製液の有機不純物除去を行う有機不純物除去処理、をこの順に実施する態様であってもよい。

[0040] 第１イオン交換処理によれば、被精製液中のイオン成分（例えば、金属成分等）を除去することができる。

第１イオン交換処理では、イオン交換樹脂等の第１イオン交換手段が用いられる。イオン交換樹脂としては、カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂を単床で設けたもの、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床で設けたもの、及び、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを混床で設けたものいずれであってもよい。

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

[0041] 脱水処理によれば、被精製液中の水を除去できる。また、脱水処理において後述するゼオライト（特に、ユニオン昭和社製のモレキュラーシーブ（商品名）等）を使用した場合には、オレフィン類も除去可能である。

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

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

水吸着剤は、被精製液に添加して用いられる。水吸着剤としては、ゼオライト、５酸化２リン、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸

マグネシウム、無水塩化亜鉛、発煙硫酸及びソーダ石灰等が挙げられる。

[0042] 蒸留処理によれば、脱水膜から溶出した不純物、第１イオン交換処理では除去しにくい被精製液中の金属成分、微粒子（金属成分が微粒子である場合には、これも含む）、及び、被精製液中の水を除去できる。

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

[0043] 第２イオン交換処理によれば、蒸留装置内で蓄積した不純物が流出した場合にこれを除去できたり、送液ラインとして利用されるステンレス鋼（ＳＵＳ）等の配管からの溶出物を除去できる。

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

[0044] 上述した各処理は、密閉状態でかつ、被精製液に水の混入する可能性が低い不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

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

[0045] 精製工程としては、上記の処理の他に、国際公開第ＷＯ２０１２／０４３４９６号に記載されている、炭化ケイ素を用いた金属成分の吸着精製処理等が挙げられる。

[0046] 有機不純物除去処理によれば、蒸留処理後の被精製液中に含まれ、蒸留処理では除去しにくい高沸点有機不純物等（沸点が２５０℃以上の有機不純物も含有する）を除去できる。

有機不純物除去手段としては、例えば、有機不純物を吸着可能な有機不純

物吸着フィルタを備えた有機不純物吸着部材により実施することができる。なお、有機不純物吸着部材は、通常、上記有機不純物吸着フィルタと上記不純物吸着フィルタを固定する基材とを備えて構成される。

有機不純物吸着フィルタは、有機不純物の吸着性能が向上するという観点から、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有すること（換言すると、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格によって表面が修飾されていること）が好ましい。なお、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有する、とは、後述する有機不純物吸着フィルタを構成する基材の表面に上記有機不純物と相互作用可能な有機物骨格が付与されている形態が一例として挙げられる。

有機不純物と相互作用可能な有機物骨格としては、例えば、有機不純物と反応して有機不純物を有機不純物吸着フィルタに捕捉できるような化学構造が挙げられる。より具体的には、有機不純物としてフタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、又はフタル酸ジブチルを含む場合には、有機物骨格としては、ベンゼン環骨格が挙げられる。また、有機不純物としてエチレンプロピレンゴムを含む場合には、有機物骨格としては、アルキレン骨格が挙げられる。また、有機不純物としてｎ－長鎖アルキルアルコール（溶媒として１－長鎖アルキルアルコールを用いた場合の構造異性体）を含む場合には、有機物骨格としては、アルキル基が挙げられる。

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

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

[0047] また、上記有機不純物除去処理は、上述したような有機不純物を吸着可能な有機不純物吸着フィルタを用いた態様に限定されず、例えば有機不純物を物理的に補足する態様であってもよい。２５０℃以上の比較的高い沸点を有

する有機不純物は粗大である場合が多く（例えば、炭素数８以上の化合物）、このため孔径が１ｎｍ程度のフィルタを用いることで物理的に補足することも可能である。

例えば、有機不純物としてフタル酸ジオクチルを含む場合、フタル酸ジオクチルの構造は１０Å（＝１ｎｍ）よりも大きい。そのため、孔径が１ｎｍの有機不純物除去フィルタを用いることで、フタル酸ジオクチルはフィルタの孔を通過できない。つまり、フタル酸ジオクチルは、フィルタによって物理的に捕捉されるので、被精製液中から除去される。このように、有機不純物の除去は、化学的な相互作用だけでなく物理的な除去方法を適用することでも可能である。ただし、この場合には、３ｎｍ以上の孔径のフィルタが後述する「ろ過部材」として用いられ、３ｎｍ未満の孔径のフィルタが「有機不純物除去フィルタ」として用いられる。

本明細書において、１Å（オングストローム）は、０．１ｎｍに相当する。

[0048] また、本発明の精製工程は、さらに、例えば、後述する精製処理Ｖ及び精製処理ＶＩを有していてもよい。精製処理Ｖ及び精製処理ＶＩは、いずれのタイミングで実施されてもよく、例えば、精製工程ＩＶを実施した後等が挙げられる。

精製処理Ｖは、金属イオンを除去する目的で金属イオン吸着部材を用いたフィルタリング処理である。

また、精製処理ＶＩは、粗大な粒子を除去するためのろ過処理である。

以下、精製処理Ｖ及び精製処理ＶＩについて説明する。

[0049] 精製処理Ｖにおいて、金属イオンの除去手段としては、金属イオン吸着フィルタを備えた金属イオン吸着部材を用いたフィルタリングがその一例として挙げられる。

金属イオン吸着部材は、金属イオン吸着フィルタを少なくとも１つ備えた構成であり、また、目的とする精製レベルに応じて金属イオン吸着フィルタを複数重ねた構成であってもよい。金属イオン吸着部材は、通常、上記金属

イオン吸着フィルタと上記金属イオン吸着フィルタを固定する基材とを備えて構成される。

金属イオン吸着フィルタは、被精製液中の金属イオンを吸着する機能を備える。また、金属イオン吸着フィルタは、イオン交換可能なフィルタであることが好ましい。

ここで、吸着対象となる金属イオンとしては、特に限定されないが、半導体デバイスの欠陥の原因になりやすいという点から、Ｆｅ、Ｃｒ、ＮｉおよびＰｂであることが好ましい。

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

金属イオン吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、セルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびフッ素樹脂などが挙げられる。

[0050] また、金属イオンの除去手段の他の一例としては、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドを含む材質で構成されているフィルタを用いたフィルタリングが挙げられる。例として、特開２０１６－１５５１２１号公報に記載されているポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜を金属イオン吸着フィルタとして備えた金属イオン吸着部材を用いたフィルタリングが挙げられる。これらで用いられるポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜は、カルボキシ基、塩型カルボキシ基及び－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを有するものであってもよい。

耐溶剤性の観点からは、フッ素化ポリイミド及び／又はフッ素化ポリアミドイミドを用いることが好ましい。

[0051] 精製処理ＶＩにおいて、ろ過手段としては、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタを備えたろ過部材を用いて実施する態様が一例として挙げられる。被精製液が、上記フィルタを追加することにより、被精製液から粒子状の不純物を除去できる。ここで、「粒子状の不純物」としては、被精製液の製

造時に使用される原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物および無機固形物などの粒子、ならびに、被精製液の精製時に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物および無機固形物の粒子などが挙げられ、最終的に被精製液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。

また、「粒子状の不純物」には、金属原子を含有するコロイド化した不純物も含まれる。金属原子としては、特に限定されないが、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｚｎ、および、Ｐｂ（好ましくは、Ｆｅ、Ｃｒ、ＮｉおよびＰｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の金属原子の含有量が特に低い場合（例えば、被精製液中の上記金属原子の含有量が各々１０００質量ｐｐｔ以下の場合）、これらの金属原子を含有する不純物がコロイド化しやすい。上記金属イオン吸着部材では、コロイド化した不純物の除去が困難になりやすい。したがって、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜）を用いることにより、コロイド化した不純物の除去が効果的に行われる。

粒子状の不純物は、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタで除去されるサイズを有し、具体的にはその直径が２０ｎｍ以上の粒子である。なお、本明細書において、粒子状の不純物を「粗大粒子」ということがある。

なかでも、上記フィルタの除粒子径は、１～１５ｎｍが好ましく、１～１２ｎｍがより好ましい。除粒子径が１５ｎｍ以下であることで、より微細な粒子状の不純物を除去でき、除粒子径が１ｎｍ以上であることで、被精製液のろ過効率が向上する。

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

上記フィルタの材質としては、例えば、６－ナイロン、６、６－ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド及び／又はポリアミドイミド、並びにフッ素樹脂等が挙げられる。ポリイミド及び／又はポリアミドイミドは、カルボキシ基、塩型カルボキシ基及び－ＮＨ－結合か

らなる群より選択される少なくとも１つを有するものであってもよい。ポリイミド及び／又はポリアミドイミドは、耐溶剤性の観点から、フッ素化ポリイミド及び／又はフッ素化ポリアミドイミドとしてもよい。

[0052] ろ過部材は、さらに、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密濾過膜）を備えていてもよい。溶液中に、コロイド化した不純物、特に鉄又はアルミニウムのような金属原子を含有するコロイド化した不純物以外にも微粒子が存在する場合には、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜）を用いて濾過する前に、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密濾過膜）を用いて被精製液の濾過を実施することで、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜）のろ過効率が向上したり、粗大粒子の除去性能がより向上する。

[0053] このような各処理を得て得られた被精製液を、本発明の溶液の組成に用いたり、本発明の溶液そのものとして使用できる。

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

[0054] 上記精製工程以外に、溶液に含まれる、沸点が２５０℃以上の有機不純物、金属成分及び水の含有量を所望の範囲内にする方法としては、溶液を組成する沸点が２００℃未満の有機溶媒の原材料、又は溶液そのものを不純物の溶出が少ない容器に収容することも挙げられる。また、溶液の製造時の「配管」等からメタル分が溶出しないように、上記配管内壁にフッ素系樹脂のライニングを施す等の方法も挙げられる。

[0055] 〔容器（収容容器）〕

本発明の溶液は、腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、そして使用することができる。

容器としては、半導体用途向けに、容器内のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。

使用可能な容器としては、具体的には、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、及び、コダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられるが、これらに限定されない。この容器の内壁（容器内の溶液と接触する接液部）は、非金属材料により形成されたものであることが好ましい。

非金属材料としては、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（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（ＰＣＴＦＥ）、及びフッ化ビニル樹脂（ＰＶＦ）からなる群より選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

特に、上記のなかでも、内壁がフッ素系樹脂である容器を用いる場合、内壁がポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又はポリエチレン－ポリプロピレン樹脂である容器を用いる場合と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

このような内壁がフッ素系樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁等、国際公開第２００４／０１６５２６号パンフレットの第３頁等、及び、国際公開第９９／４６３０９号パンフレットの第９頁及び１６頁等に記載の容器も用いることができる。

なお、非金属材料の内壁とする場合、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。

[0056] また、容器の内壁には、上述した非金属材料の他に、石英又は金属材料（より好ましくは、電解研磨された金属材料。いいかれば、電解研磨済みの金

属材料）も好ましく用いられる。

上記金属材料（特に、電解研磨された金属材料の製造に用いられる金属材料）は、クロムを金属材料全質量に対して２５質量％超で含有するものが好ましく、例えばステンレス鋼が挙げられる。

金属材料におけるクロムの含有量は、金属材料全質量に対して３０質量％以上がより好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、一般的に９０質量％以下が好ましい。

[0057] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を用いることができる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use Stainless）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0058] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の段落［００１１］－［００１４］、及び特開２００８－２６４９２９号公報の段落［００３６］－［００４２］等に記載された方法を用いることができる。

[0059] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、電解研磨された金属材料で被覆された内壁からは、溶液中に金属成分が流出しにくいため、金属成分（金属不純物）が低減された溶液を得ることができるものと推測される。

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

なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

また、金属材料は、研磨砥粒のサイズ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。

[0060] 本発明においては、上記容器と、この容器内に収容された上記溶液と、を有するものを、溶液収容体という場合がある。

[0061] これらの容器は、溶液を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、本発明の溶液そのもの、又は、本発明の溶液を希釈したもの、本発明の効果が顕著に得られる。本発明の溶液は、製造後にガロン瓶又はコート瓶等の容器にボトリングし、輸送、保管されてもよい。ガロン瓶はガラス材料を使用したものであってもそれ以外であってもよい。

[0062] 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、又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から２０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0063] （クリーンルーム）

本発明の溶液の製造、収容容器の開封及び／又は洗浄、溶液の充填等を含めた取り扱い、処理分析、及び、測定は、全てクリーンルームで行うことが好ましい。クリーンルームは、１４６４４－１クリーンルーム基準を満たすことが好ましい。ＩＳＯ（国際標準化機構）クラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、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を満たすことが更に好ましい。

[0064] （フィルタリング）

本発明の溶液は、沸点が２５０℃以上の有機不純物、金属成分、及び水の含有量を所望の範囲内にしたり、異物及び粗大粒子等を除去したりするために、フィルタリングされたものであることが好ましい。

フィルタリングに用いられるフィルタは、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。フィルタを構成する材料としては、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、及び、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミド系樹脂、ＰＴＦＥ、及び、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましく、これらの素材により形成されたフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分（金属不純物）の量をより効率的に減らすことができる。

[0065] フィルタの臨界表面張力として、下限値としては７０ｍＮ／ｍ以上が好ましい。上限値としては、９５ｍＮ／ｍ以下が好ましい。なかでも、フィルタの臨界表面張力は、７５ｍＮ／ｍ以上８５ｍＮ／ｍ以下がより好ましい。

なお、臨界表面張力の値は、製造メーカーの公称値である。臨界表面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分（金属不純物）の量をより効率的に減らすことができる。

[0066] フィルタリングに用いられるフィルタは、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されない。フィルタを構成する材料としては、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、及び、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）及びナイロンが好ましい。

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

[0067] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場合には、各フィルタは、互いに同じ種類のものであってもよいし、互いに種類の異なるものであってもよいが、互いに種類の異なるものであることが好ましい。典型的には、第１のフィルタと第２フィルタとは、孔径及び構成素材のうちの少なくとも一方が異なっていることが好ましい。

１回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択できる。また、ポリアミド製の「Ｐ－ナイロンフィルター（孔径０．０２μｍ、臨界表面張力７７ｍＮ／ｍ）」；（日本ポール株式会社製）、高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０２μｍ）」；（日本ポール株式会社製）、及び高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０１μｍ）」；（日本ポール株式会社製）も使用することができる。

[0068] 特に限定されないが、例えば、本発明の溶液の効果により優れる観点のほか、精製した溶液の保管において粒子性メタルの増加を抑制する観点からは、本願の一態様で使用される溶液と、フィルタリングに使用するフィルタの材質との関係は、フィルタリングに使用するフィルタの材質から導き出せるハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ）空間における相互作用半径（Ｒ０）と、溶液に含まれる液体から導き出せるハンセン空間の球の半径（Ｒａ）とした場合のＲａとＲ０の関係式（Ｒａ／Ｒ０）≦１を満たす組み合わせであって、これらの関係式を満たすフィルタ材質でフィルタリングされた溶液であることが好ましい。（Ｒａ／Ｒ０）≦０．９８であることが好ましく、（Ｒ

ａ／Ｒ０）≦０．９５であることがより好ましい。下限としては、０．５以上であることが好ましく、０．６以上であることがより好ましく、０．７であることが更に好ましい。メカニズムは定かではないが、この範囲内であると、長期保管時における粒子性メタルの形成、又は、粒子性メタルの成長が抑制される。

これらのフィルタ及び、溶液の組み合わせとしては、特に限定されないが、米国ＵＳ２０１６／００８９６２２号公報のものが挙げられる。

[0069] 第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料で形成されたフィルタを使用できる。上述した第１のフィルタと同様の孔径のものが使用できる。第２のフィルタの孔径が第１のフィルタより小さいものを用いる場合には、第２のフィルタの孔径と第１のフィルタの孔径との比（第２のフィルタの孔径／第１のフィルタの孔径）が０．０１～０．９９が好ましく、０．１～０．９より好ましく、０．２～０．９が更に好ましい。第２フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、溶液に混入している微細な異物がより確実に除去される。

[0070] また、本発明において、溶液に対して、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及び、Ｚｎからなる群より選択される１種又は２種以上の金属元素の含有量が特に低い場合（例えば、溶液に対して、上述の金属元素の含有率が各々１０００質量ｐｐｔ以下の場合）、これらの金属元素を含有する不純物がコロイド化しやすい傾向がある。そのため、イオン吸着膜ではコロイド化した不純物の除去が困難になりやすい。そこで、本発明者は、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜を用いて精製することにより、コロイド化した不純物成分の除去が可能であることを見出した。

[0071] また、溶液中に、コロイド化した不純物（特に鉄又はアルミニウムのような金属元素を含有する、コロイド化した不純物）以外にも微粒子が存在する場合には、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜を用いて濾過する前段に、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密濾過膜を用いて濾過することにより精

製することが好ましい。

[0072] 本発明の溶液は、上記のようなフィルタの他、イオン吸着手段を用いて精製することが好ましい。イオン吸着手段は、セルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、又はフッ素樹脂等の表面が、スルホ基又はカルボキシ基等のアニオン性基、カチオン性基、又は、その両者で変性されているイオン吸着手段であることが好ましい。アニオン性基で変性されたイオン吸着手段は、Ｎａイオン及びＣａイオン等の陽イオンを除去することができ、カチオン性基で変性されたイオン吸着手段は、Ｃｌイオン等の陰イオン及び酸成分を除去することができる。イオン吸着手段は、目的に応じて、アニオン性基、カチオン性基又はその両者を組み合わせて使用してもよい。イオン吸着手段はフィルタであってもよい。

[0073] 上記の濾過工程は目的に応じて複数回繰り返してもよい。

[0074] また、用いられるフィルタは、溶液を濾過する前に処理することが好ましい。この処理に用いられる液体は、特に限定されないが、本発明の溶液そのもの、又は本発明の溶液を希釈したものであると、本発明の所望の効果が顕著に得られる。

[0075] フィルタリングを行う場合には、フィルタリング時の温度の上限値は、室温（２５℃）以下が好ましく、２３℃以下がより好ましく、２０℃以下が更に好ましい。また、フィルタリング時の温度の下限値は、０℃以上が好ましく、５℃以上がより好ましく、１０℃以上が更に好ましい。

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

[0076] 特に、金属成分（金属不純物）の含有量の調整の観点からは、上記の温度で濾過することが好ましい。メカニズムは定かではないが、金属成分（金属不純物）の多くは粒子性のコロイド状態で存在していることが考えられる。上記の温度でフィルタリングすると、コロイド状に浮遊している金属成分（金属不純物）の一部が凝集するため、この凝集しているものが、フィルタリ

ングにより効率的に除去されるので、金属成分（金属不純物）の含有量を所定の量に調整しやすくなることが考えられる。

[0077] 濾過圧力は濾過精度に影響を与えることから、濾過時における圧力の脈動は可能な限り少ない方が好ましい。

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

[0078] 本発明の溶液の調製及び精製において、濾過速度は特に限定されないが、本発明の効果により優れる観点から、１．０Ｌ／分／ｍ^{2}以上が好ましく、０．７５Ｌ／分／ｍ^{2}以上がより好ましく、０．６Ｌ／分／ｍ^{2}以上が更に好ましい。

フィルタにはフィルタ性能（フィルタが壊れない）を保障する耐差圧が設定されており、この値が大きい場合には濾過圧力を高めることで濾過速度を高めることができる。つまり、上記濾過速度上限は、通常、フィルタの耐差圧に依存するが、通常、１０．０Ｌ／分／ｍ^{2}以下が好ましい。

[0079] 本発明の溶液の調製及び精製において、濾過圧力は、本発明の効果により優れる観点から、０．００１ＭＰａ以上１．０ＭＰａ以下が好ましく、０．００３ＭＰａ以上０．５ＭＰａ以下がより好ましく、０．００５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下が特に好ましい。

特に、孔径が小さいフィルタを使用する場合には、濾過の圧力を上げることで溶液中に溶解している粒子状の異物または不純物の量を効率的に低下させることができる。孔径が２０ｎｍより小さいフィルタを使用する場合には、濾過の圧力を０．００５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下とすることが特に好ましい。

[0080] また、濾過フィルタ膜のポアサイズが小さくなると濾過速度が低下するが

、例えば、同種の濾過フィルタ膜が搭載されたフィルタを、複数個で、並列に接続することで濾過面積が拡大して濾過圧力を下がるので、これにより、濾過速度低下を補償することが可能になる。

[0081] フィルタを使用する前に、フィルタを洗浄してもよい。フィルタを洗浄する方法としては特に制限されないが、洗浄液にフィルタを浸漬する、洗浄液をフィルタに通液する、及び、それらを組み合わせる方法が挙げられる。

フィルタを洗浄することによって、フィルタから抽出される成分の量をコントロールすることが容易となり、結果として、より優れた本発明の効果を有する溶液が得られる。

[0082] 洗浄液としては特に制限されず、公知の洗浄液を用いることができる。洗浄液としては特に制限されず、水、及び、有機溶剤等が挙げられる。有機溶剤としては、溶液が含有し得る有機溶剤、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等であってもよい。

[0083] より具体的には、洗浄液としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルスルホキシド、ｎ－メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、スルフォラン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、及び、γ－ブチロラクトン、並びに、これらの混合物等が挙げられる。

[0084] 上記洗浄前に、フィルタを有機溶剤に濡らす工程（例えば浸漬）を有しても良い。事前に有機溶剤に濡らす工程を経ることで、ウェットパーティクルが減少し、濾過効率が向上する。

[0085] この濡らす工程で用いる有機溶剤は特に限定されないが、＜沸点が２００

℃未満の有機溶媒＞欄にて挙げた有機溶剤が挙げられる。また、特に限定されたないが、製造する溶液より表面張力の低い有機溶剤であると、濾過効率が向上する。

[0086] 上記有機溶剤及び上記洗浄液は不純物の少ない高純度品であることが好ましい。製造する溶液と同じものであっても良い。

[0087] 〔除電工程〕

本発明の溶液の調製及び精製においては、さらに除電工程を有していてもよい。除電工程は、原料、反応物、及び精製物からなる群から選択される少なくとも１種（以下「精製物等」という。）を除電することで、精製物等の帯電電位を低減させる工程である。

除電方法としては特に制限されず、公知の除電方法を用いることができる。除電方法としては、例えば、上記精製液等を導電性材料に接触させる方法が挙げられる。

上記精製液等を導電性材料に接触させる接触時間は、０．００１～６０秒が好ましく、０．００１～１秒がより好ましく、０．０１～０．１秒が更に好ましい。導電性材料としては、ステンレス鋼、金、白金、ダイヤモンド、及びグラッシーカーボン等が挙げられる。

精製液等を導電性材料に接触させる方法としては、例えば、導電性材料からなる接地されたメッシュを管路内部に配置し、ここに精製液等を通す方法等が挙げられる。

[0088] 上記除電工程は、原料供給から精製物の充填までのどの時点で実施されてもよく、例えば、原料供給工程、反応工程、調液工程、精製工程、ろ過工程、及び充填工程からなる群から選択される少なくとも１種の工程の前に含有されることが好ましい。特に、上記各工程において使用する容器に精製物等を注入する前に、除電工程を行うことが好ましい。これにより、容器等に由来する不純物が、精製物等に混入するのを抑制することができる。

[0089] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上述の本発明の溶液

を含有する。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、レジスト材料（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中に含まれレジスト膜を形成する、樹脂、光酸発生剤、及び光重合開始剤等の固形成分）の希釈液として本発明の溶液を含有しさえすれば、その組成は特に限定されず、ネガ型及びポジ型のいずれであってもよい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有するレジスト材料は、公知のものを使用することができる。

樹脂としては、なかでも、酸の作用により極性が変化する樹脂であることが好ましい。樹脂としては、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐがより好ましい。上記樹脂としては、酸の作用により有機溶媒を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂である、後述する式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂がより好ましい。下記式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂は、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する。特にこのタイプのものに対して、本発明の溶液を用いると、レジスト材料に対する溶液の浸透性が増し、現像残りに起因した欠陥が抑制されるため、本発明の所望の効果がより顕著に得られる。

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

[0090] 酸分解性基において極性基は酸で脱離する基（酸脱離性基）によって保護されている。酸脱離性基としては、例えば、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、－Ｃ（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等が挙げられる。

[0091] 式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結

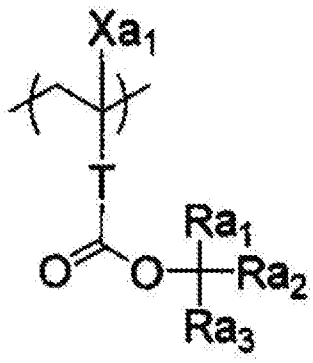
合して環を形成してもよい。

[0092] R_{01}及びR_{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0093] 以下、酸の作用により有機溶媒を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂Ｐについて詳述する。

（式（ＡＩ）：酸分解性基を有する繰り返し単位）

[0094] [化2]



（ＡＩ）

[0095] 式（ＡＩ）に於いて、

Xa_1は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

[0096] Xa_1により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、及び－CH_2－R_{11}で表される基が挙げられる。R_{11}は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は１価の有機基を表す。

Xa_1は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0097] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、及び、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロア

ルキレン基を表す。

Ｔは、単結合又は－ＣＯＯ－Ｒｔ－基が好ましい。Ｒｔは、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、－CH_2－基、－（CH_2）$_2$－基、又は、－（CH_2）$_3$－基がより好ましい。

[0098] Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$のアルキル基としては、炭素数１～４のものが好ましい。

[0099] Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

[0100] Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$の２つが結合して形成される上記シクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0101] 式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Ｒａ$_1$がメチル基又はエチル基であり、Ｒａ$_2$とＲａ$_3$とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

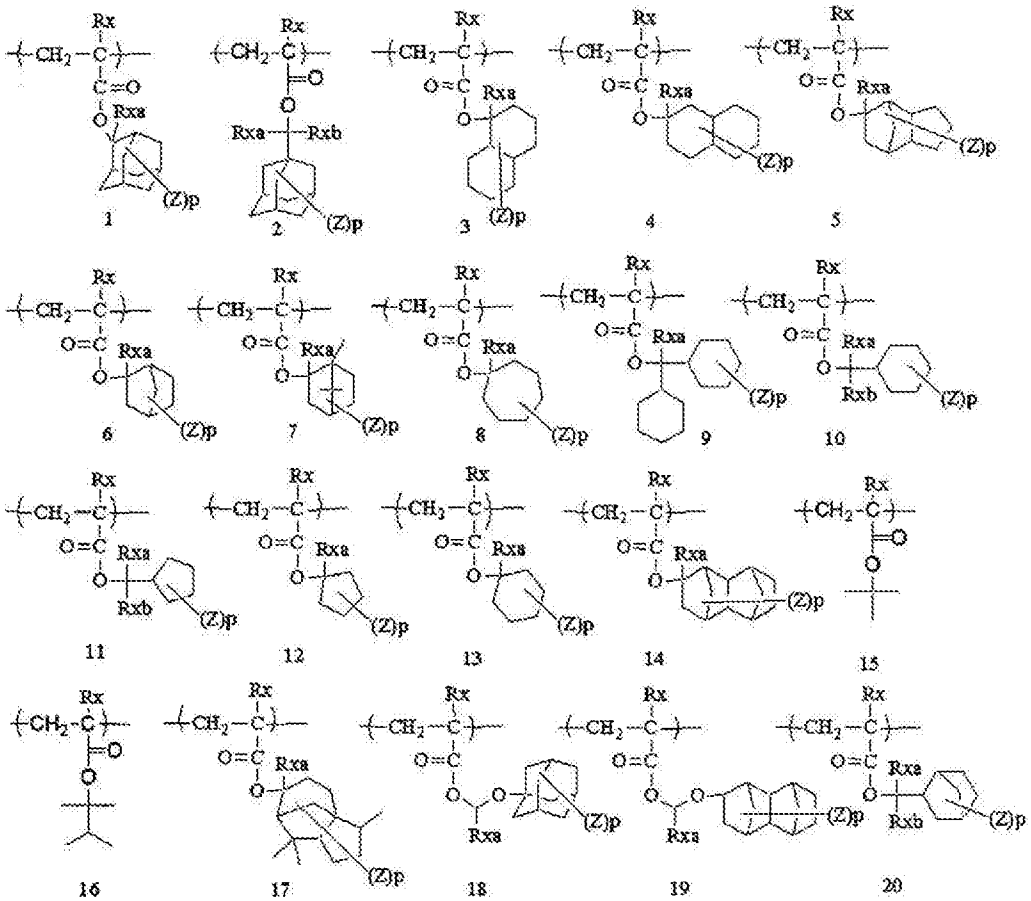
[0102] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられ、炭素数８以下が好ましい。

[0103] 式（ＡＩ）で表される繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対し、２０～９０モル％であることが好ましく、２５～８５モル％であることがより好ましく、３０～８０モル％であることが更に好ましい。

[0104] 以下に、式（ＡＩ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

[0105] 具体例中、Ｒｘ及びＸａ$_1$は、各々独立して、水素原子、ＣＨ$_3$、ＣＦ$_3$、又はＣＨ$_2$ＯＨを表す。Ｒｘａ及びＲｘｂは、各々炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｚは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。ｐは０又は正の整数を表す。Ｚにより表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、スルホンアミド基、及びこれらの基を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基が挙げられる。

[0106] [化3]



[0107] （ラクトン構造を有する繰り返し単位）

また、樹脂Ｐは、ラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを含有することが好ましい。

[0108] ラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑは、ラクトン構造を側鎖に有していることが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位であることがより好ましい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用していてもよいが、１種単独で用いることが好ましい。

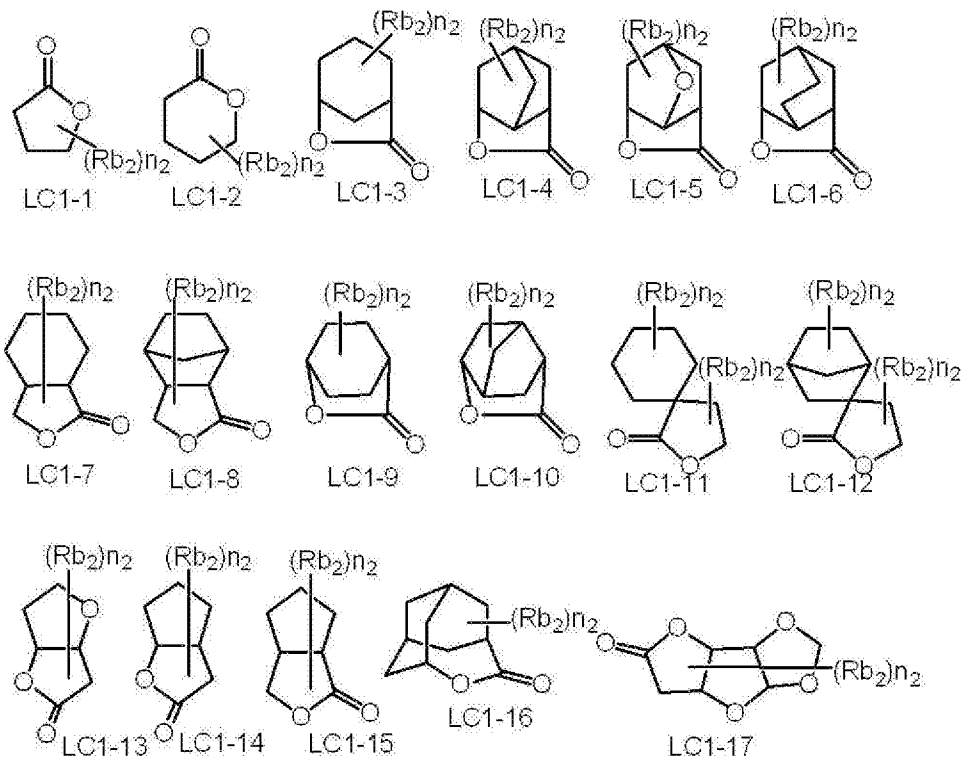
上記樹脂Ｐの全繰り返し単位に対する、ラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑの含有量は、例えば、３～８０モル％が挙げられ、３～６０モル％が好ましい。

[0109] ラクトン構造としては、５～７員環のラクトン構造が好ましく、５～７員環のラクトン構造にビシクロ構造又はスピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環している構造がより好ましい。

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

[0110]

[化4]

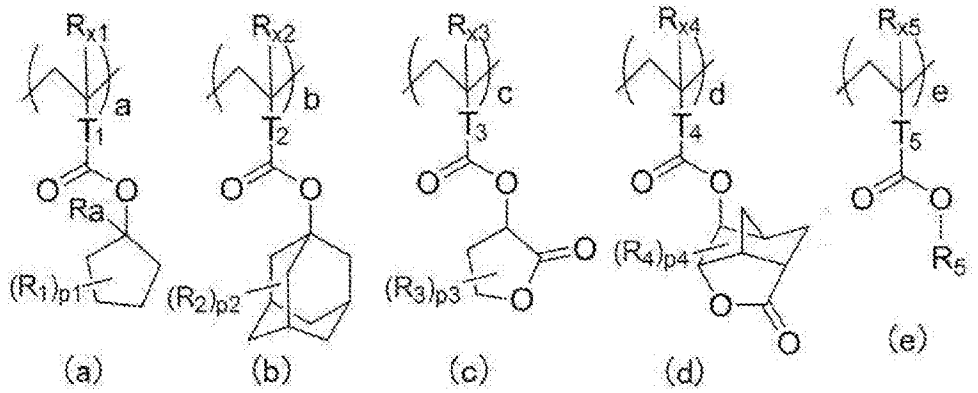


[0111] ラクトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数２～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。ｎ$_2$は、０～４の整数を表す。ｎ$_2$が２以上のとき、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）同士が結合して環を形成してもよい。

[0112] なかでも、樹脂Ｐは、下記式（Ｉ）で表される樹脂であることが好ましい。式（Ｉ）で表される樹脂とは、式（ａ）で表される繰り返し単位、式（ｂ）で表される繰り返し単位、式（ｃ）で表される繰り返し単位、式（ｄ）で表される繰り返し単位、及び、式（ｅ）で表される繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位からなる樹脂である。

[0113]

[化5]



(I)

[0114] 上記式（Ｉ）中、

R_{x1}～R_{x5}は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基

を表す。

R_1～R_4は１価の置換基を表し、p_1～p_4は、各々独立に０又は正の整数を表す。

R_aは、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

T_1～T_5は、単結合又は２価の連結基を表す。

R_5は１価の有機基を表す。

ａ～ｅは、モル％を表し、各々独立に、０≦ａ≦１００、０≦ｂ≦１００、０≦ｃ＜１００、０≦ｄ＜１００、０≦ｅ＜１００の範囲に含まれる数を表す。ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００であり、ａ＋ｂ≠０である。

ただし、式（Ｉ）中、繰り返し単位（ｅ）は、繰り返し単位（ａ）～（ｄ）のいずれとも異なる構造を有する。

[0115] 式（Ｉ）中、R_{x1}～R_{x5}は、上述した式（ＡＩ）中のXa_1と同義であり、その好適態様も同じである。

式（Ｉ）中、T_1～T_5は、上述した式（ＡＩ）中のＴと同義であり、その好適態様も同じである。

式（Ｉ）中、R_aは、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。例えば、メチル基、エチル基、及びｔ－ブチル基等が挙げられる。なかでも、炭素数１

～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

式（Ｉ）中、R_1～R_4は１価の置換基を表す。R_1～R_4としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、シアノ基、及び、水酸基又はシアノ基等を有する直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基が挙げられる。

式（Ｉ）中、p_1～p_4は、各々独立に０又は正の整数を表す。なお、ｐの上限値は、各繰り返し単位において置換し得る水素原子の数に相当する。

式（Ｉ）中、R_5は、１価の有機基を表す。R_5としては、特に限定されないが、例えば、スルトン構造を有する１価の有機基、及び、ジオキソラン等の環状エーテルを有する１価の有機基が挙げられる。

[0116] 式（Ｉ）中、ａ～ｅは、モル％を表し、各々独立に、０≦ａ≦１００、０≦ｂ≦１００、０≦ｃ＜１００、０≦ｄ＜１００、０≦ｅ＜１００の範囲に含まれる数を表す。ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００であり、ａ＋ｂ≠０である。なお、上記式（Ｉ）において、全繰り返し単位に対する、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量、及びラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量の好ましい範囲は、それぞれ上記した通りである。

[0117] また、樹脂Ｐは、スルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

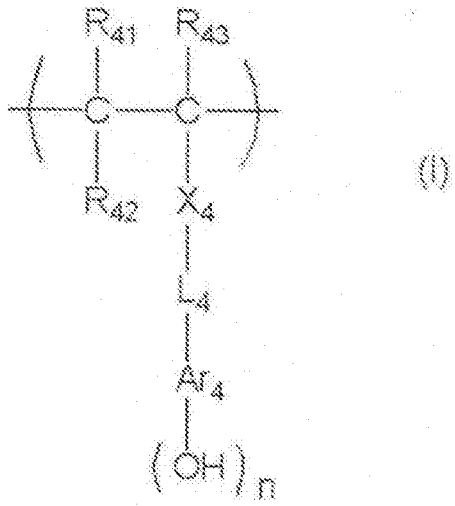
[0118] （フェノール性水酸基を有する繰り返し単位）

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

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

[0119]

[化6]



(I)

[0120] 式中、

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

[0121] X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0122] L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0123] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

[0124] ｎは、１～５の整数を表す。

[0125] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}及びR_{43}のアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が好ましく、炭素数８以下のアルキル基がより好ましく、炭素数３以下のアルキル基が更に好ましい。

[0126] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}及びR_{43}のシクロアルキル基としては、

単環型でも、多環型でもよい。シクロアルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などの炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

[0127] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}及びR_{43}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0128] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}及びR_{43}のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{41}、R_{42}及びR_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0129] 上記各基における置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0130] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基及びアントラセニレン基などの炭素数６～１８のアリーレン基、並びに、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基が挙げられる。

[0131] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

[0132] （ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0133] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}及びR_{43}で挙げたアルキル基；メトキシ基

、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基が挙げられる。

[0134] X_4により表わされる－ＣＯＮＲ$_{64}$－（R_{64}は、水素原子、アルキル基を表す）におけるR_{64}のアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、炭素数８以下のアルキル基がより好ましい。

[0135] X_4としては、単結合、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合又は－ＣＯＯ－がより好ましい。

[0136] L_4におけるアルキレン基としては、置換基を有していてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基及びオクチレン基等の炭素数１～８個のアルキレン基が好ましい。

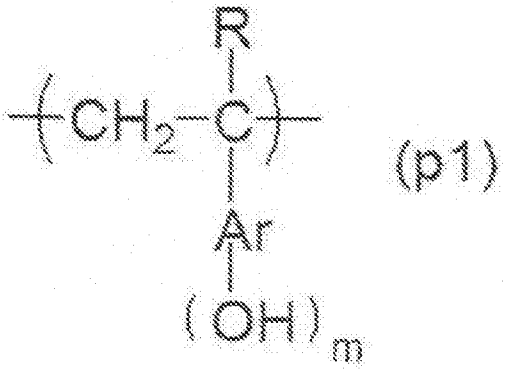
[0137] Ar_4としては、置換基を有していてもよい炭素数６～１８の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基又はビフェニレン環基がより好ましい。

[0138] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、Ar_4は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0139] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ｐ１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0140]

[化7]



(p1)

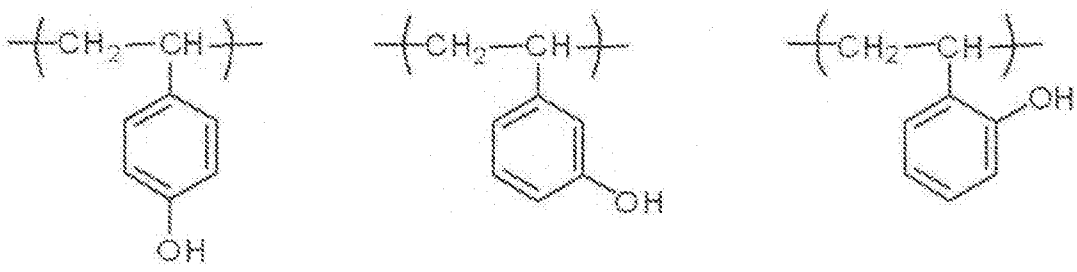
[0141] 一般式（ｐ１）におけるＲは、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。複数のＲは、各々同じでも異なっていてもよい。一般式（ｐ１）中のＲとしては水素原子が好ましい。

[0142] 一般式（ｐ１）におけるＡｒは芳香族環を表し、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環及びフェナントレン環などの炭素数６～１８の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、並びに、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環及びチアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環が挙げられる。中でも、ベンゼン環がより好ましい。

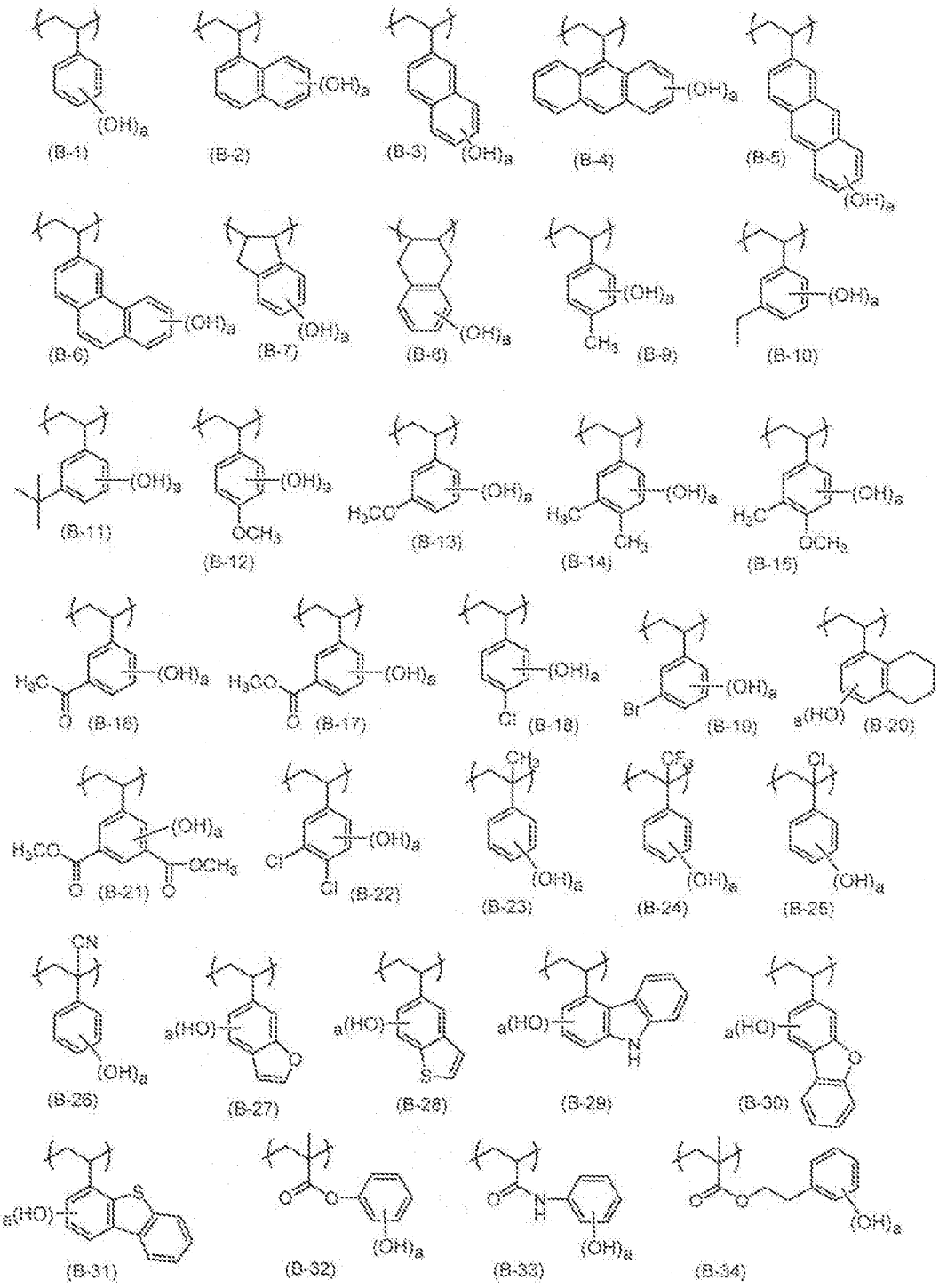
[0143] 一般式（ｐ１）におけるｍは、１～５の整数を表し、１が好ましい。

[0144] 以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、ａは１又は２を表す。

[0145] [化8]

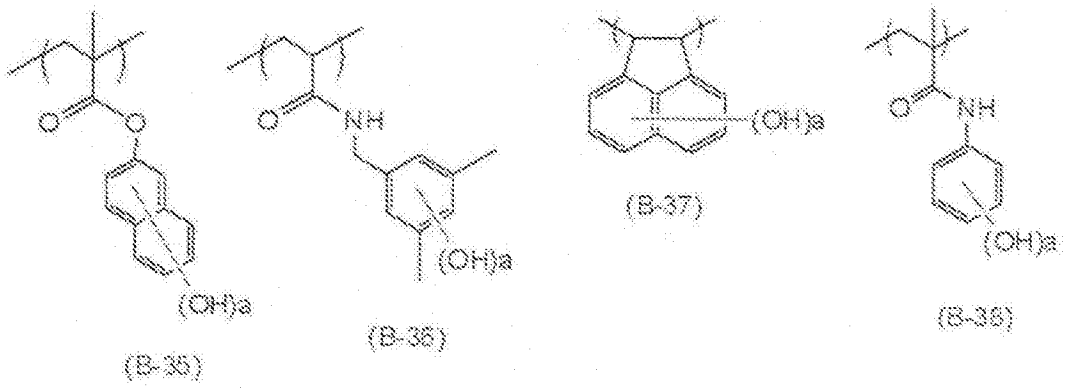


[0146] [化9]


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

[0147]

[化10]



[0148] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対し、０～５０モル％が好ましく、より好ましくは０～４５モル％、更に好ましくは０～４０モル％である。

[0149] （極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位）

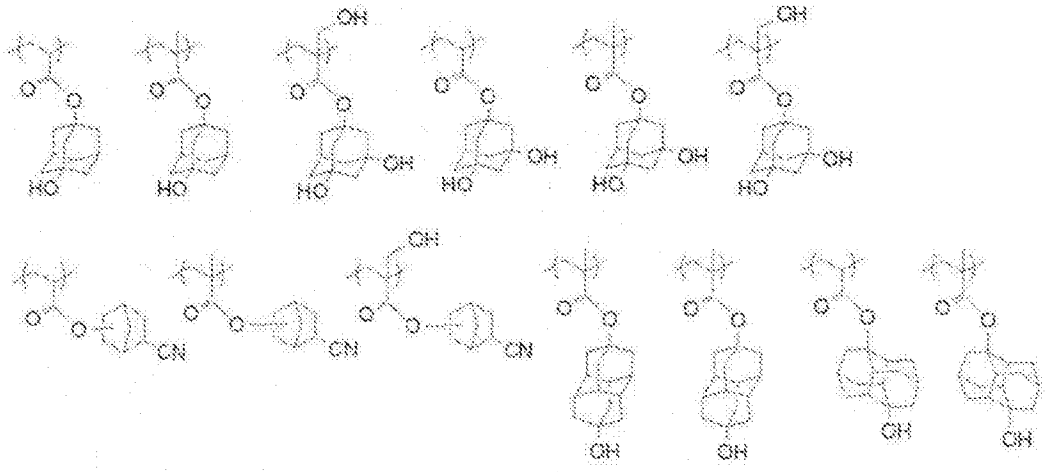
樹脂Ｐは、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を更に含有していてもよい。

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

[0150] 極性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0151]

[化11]



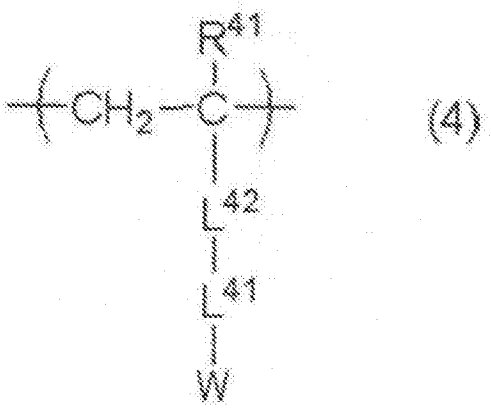
[0152] 樹脂Ｐが、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対し、１～５０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が更に好ましくは、５～２０モル％が特に好ましい。

[0153] （活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位）

樹脂Ｐは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（４）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0154] [化12]

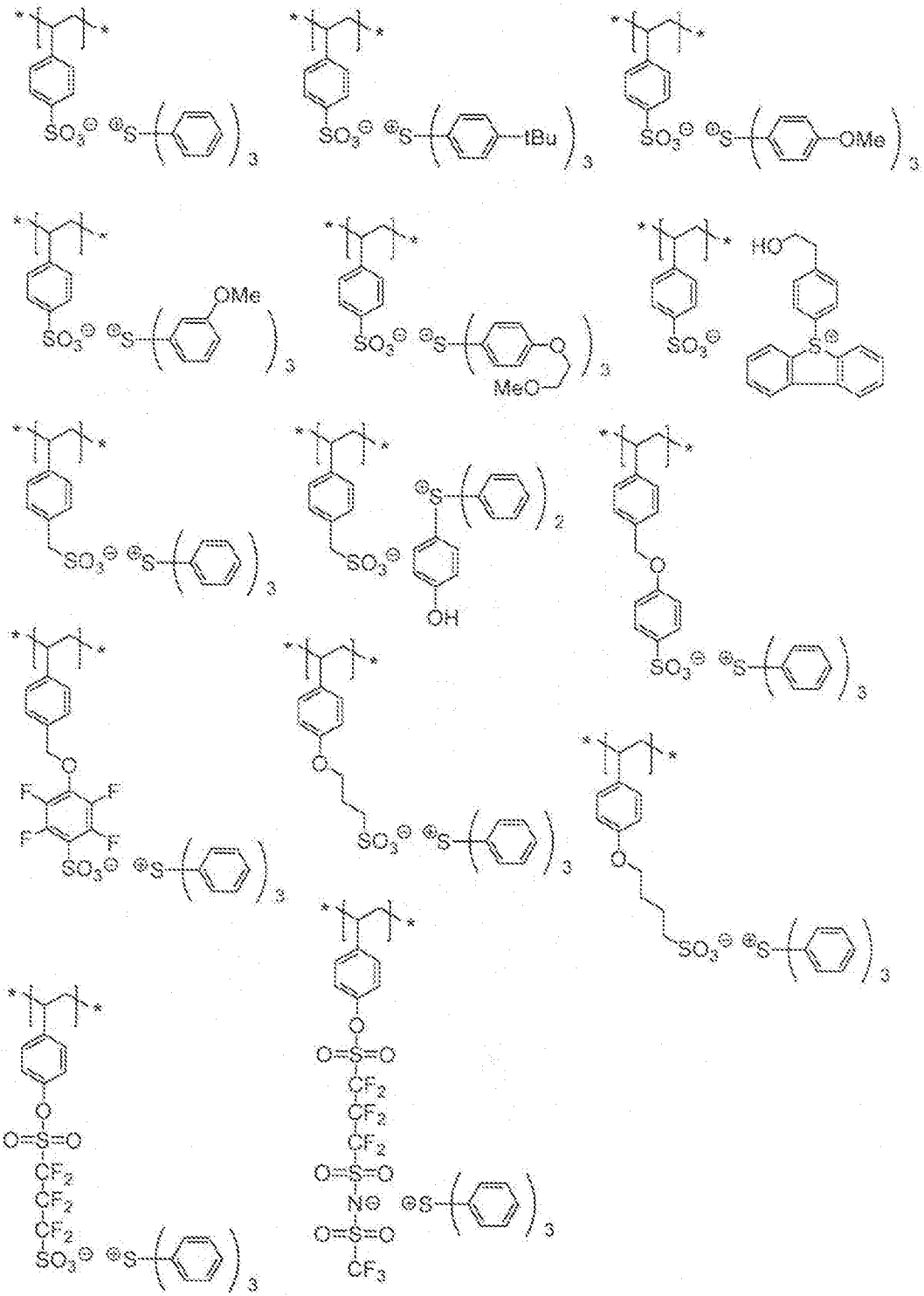


[0155] R^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。L^{41}は、単結合又は２価の連結基を表す。L^{42}は、２価の連結基を表す。Ｗは、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0156] 以下に、一般式（４）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0157]

[化13]

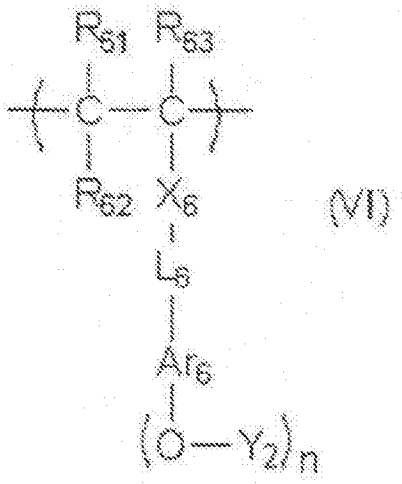


[0158] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落［００９４］～［０１０５］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0159] 樹脂Ｐが光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対し、１～４０モル％が好ましく、より好ましくは５～３５モル％、更に好ましくは５～３０モル％である。

[0160] 樹脂Ｐは、下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0161] [化14]



[0162] 一般式（ＶＩ）中、

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

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

L_6は、単結合又はアルキレン基を表す。

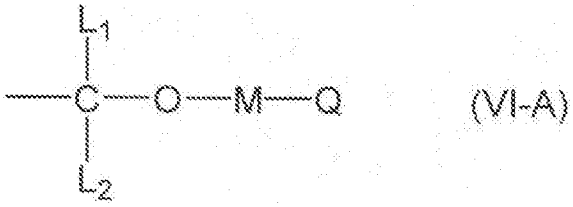
Ar_6は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{62}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

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

ｎは、１～４の整数を表す。

[0163] 酸の作用により脱離する基Y_2としては、下記一般式（ＶＩ－Ａ）で表される構造が好ましい。

[0164] [化15]



[0165] L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

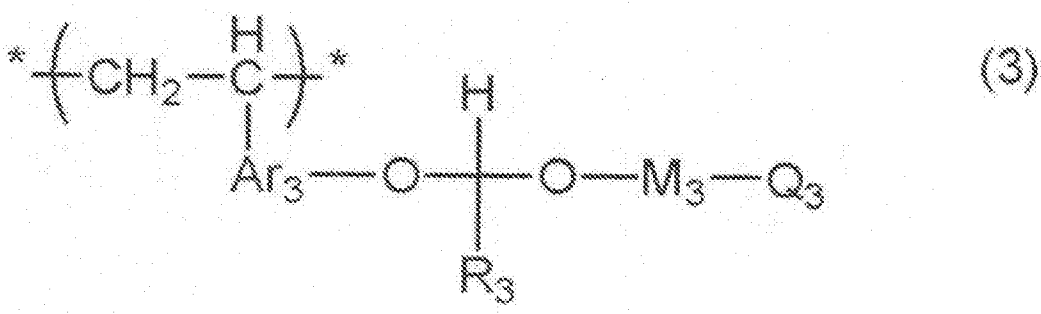
[0166] Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

[0167] Ｑは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

[0168] Ｑ、Ｍ、L_1の少なくとも２つが結合して環（好ましくは、５員若しくは６員環）を形成してもよい。

[0169] 上記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位は、下記一般式（３）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0170] [化16]



[0171] 一般式（３）において、

Ar_3は、芳香環基を表す。

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

M_3は、単結合又は２価の連結基を表す。

Q_3は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

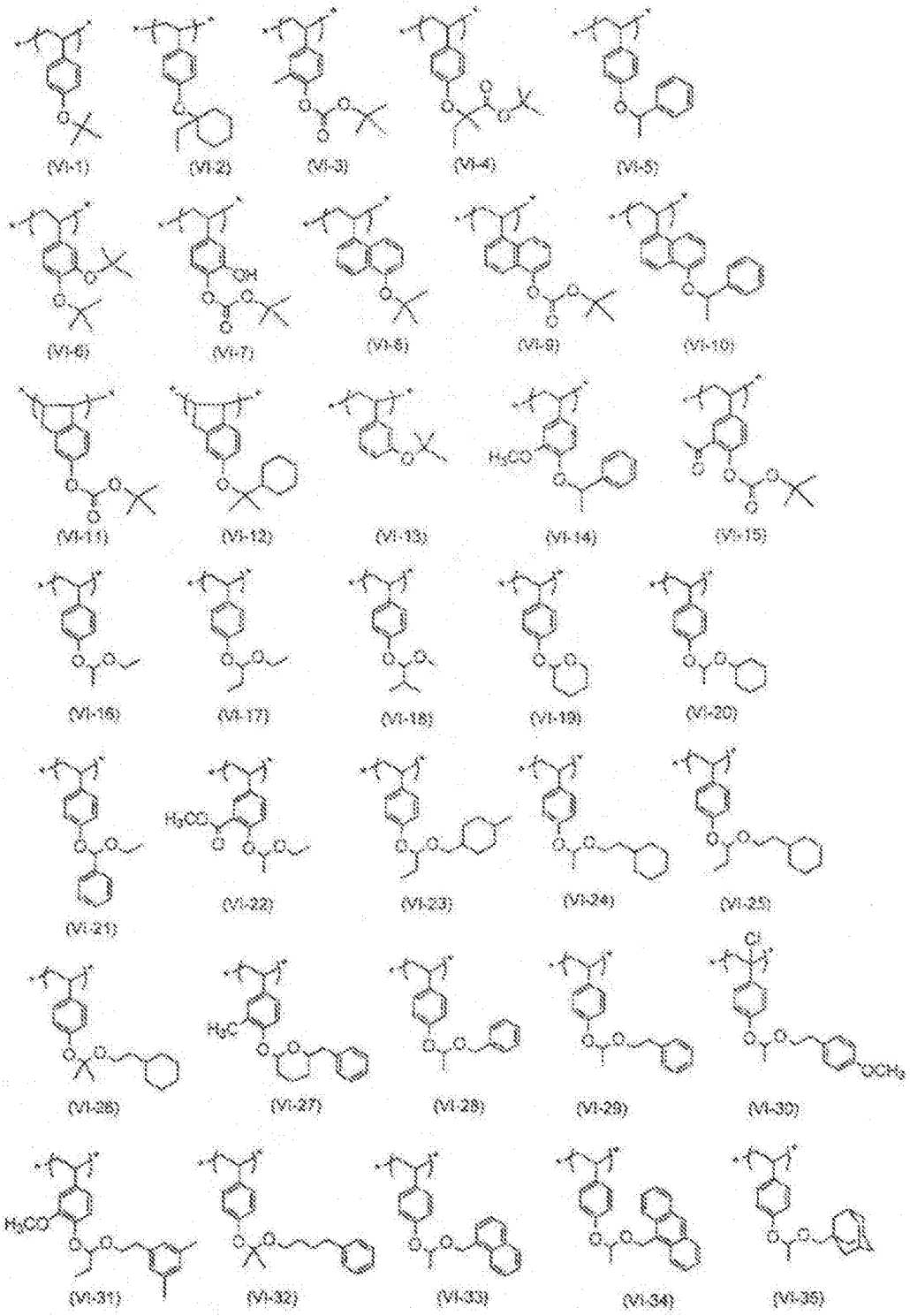
Q_3、M_3及びR_3の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0172] Ar_3が表す芳香環基は、上記一般式（ＶＩ）におけるｎが１である場合の、上記一般式（ＶＩ）におけるAr_6と同様であり、より好ましくはフェニレン基、ナフチレン基であり、更に好ましくはフェニレン基である。

[0173] 以下に一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

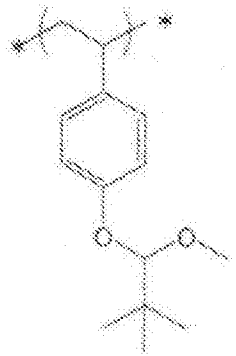
[0174]

[化17]


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

[0175]

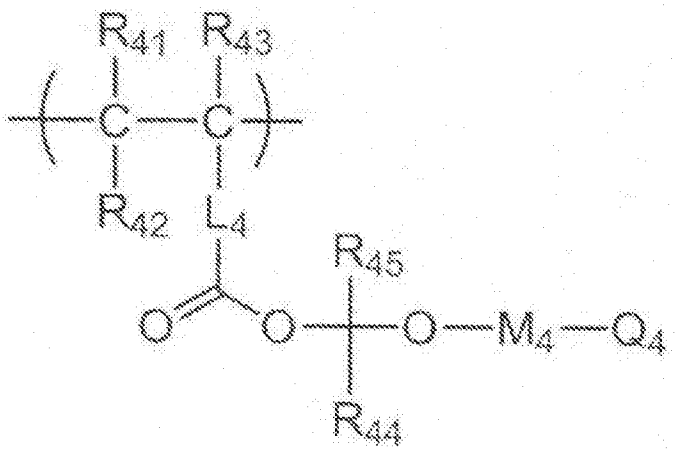
[化18]



(VI-36)

[0176] 樹脂Ｐは、下記一般式（４）で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0177] [化19]



(4)

[0178] 一般式（４）中、

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

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

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

M_4は、単結合又は２価の連結基を表す。

Q_4は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

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

[0179] R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、前述の一般式（Ｖ）中のR_{51}、R_{52}、R_{53}と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

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

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

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

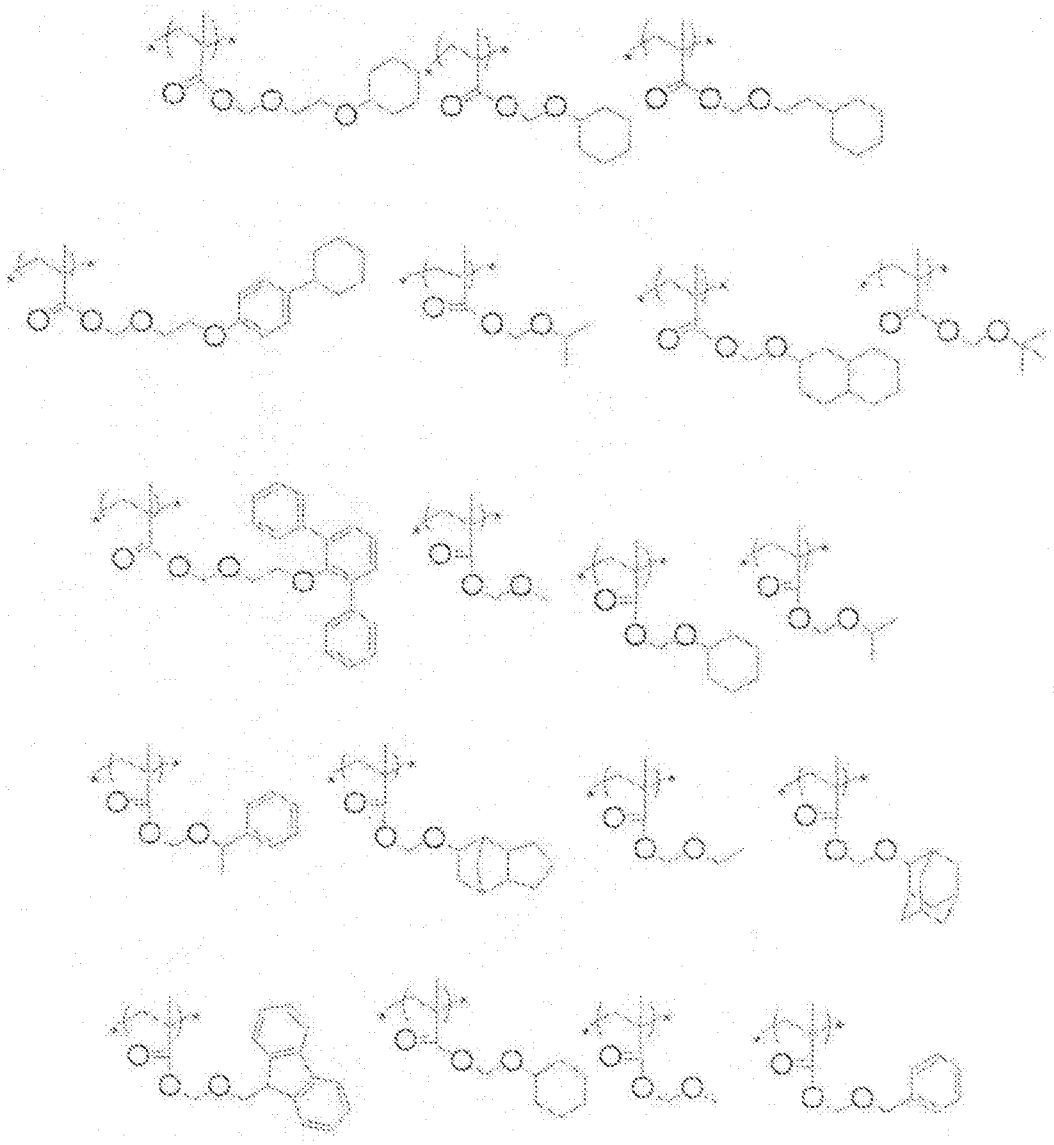
Q_4は、前述の一般式（３）中のQ_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0180] Q_4、M_4及びR_{44}の少なくとも二つが結合して形成される環としては、Q_3、M_3及びR_3の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

[0181] 以下に一般式（４）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

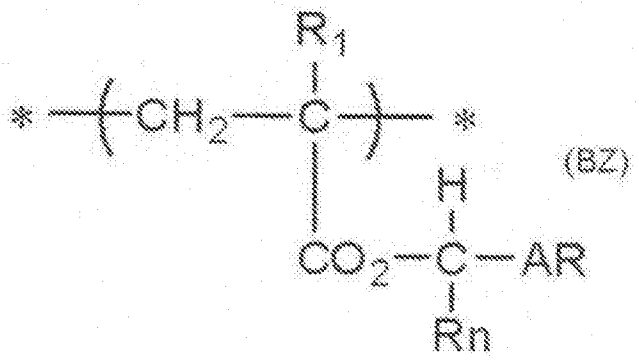
[0182]

[化20]



[0183] また、樹脂Ｐは、下記一般式（ＢＺ）で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0184] [化21]

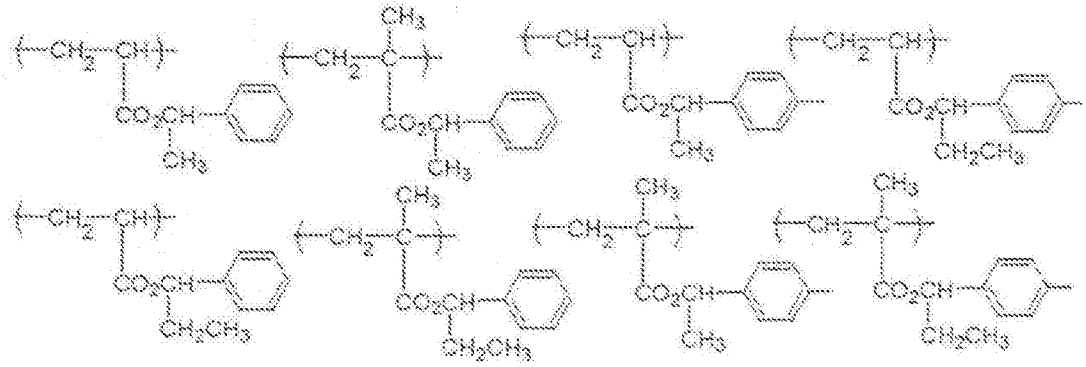


[0185] 一般式（ＢＺ）中、ＡＲは、アリール基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。ＲｎとＡＲとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

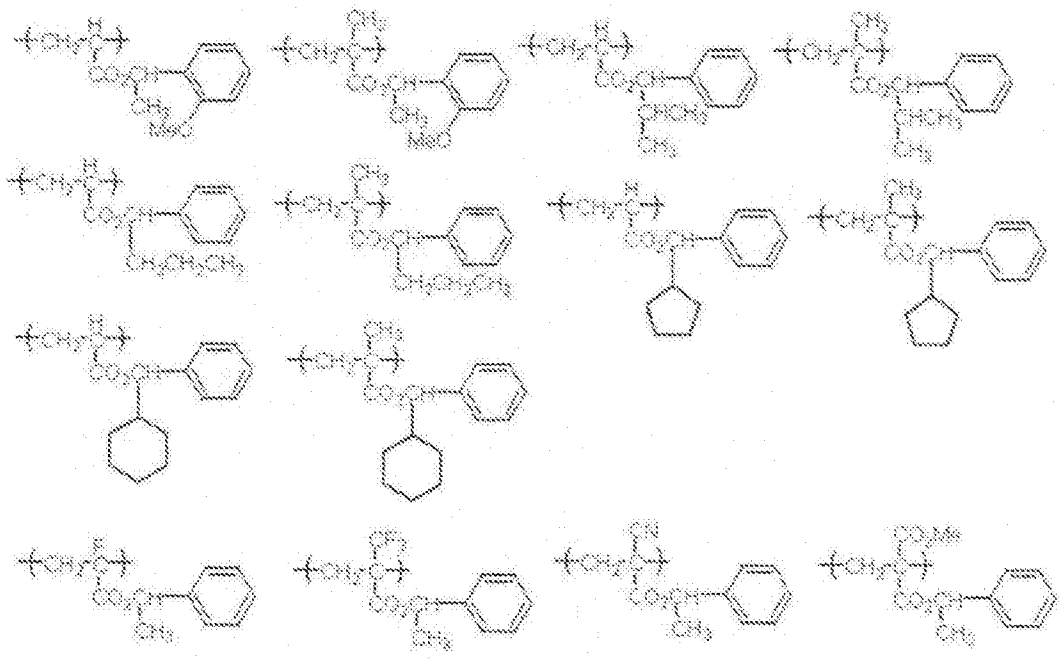
R_1は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0186] 以下に、一般式（ＢＺ）により表される繰り返し単位の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0187] [化22]



[0188] [化23]

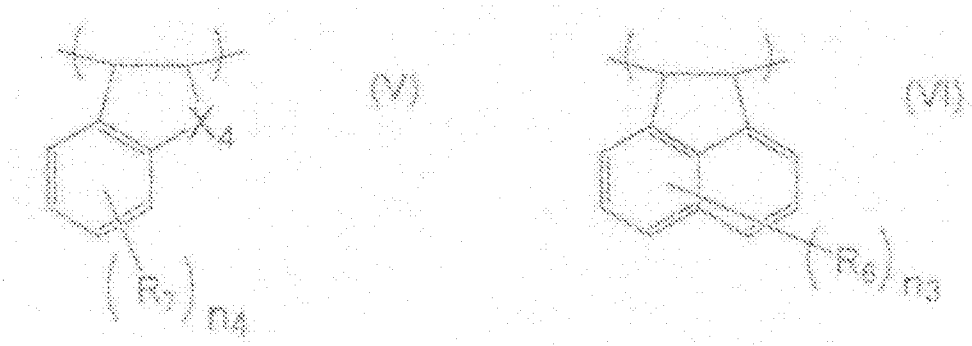


[0189] 樹脂Ｐにおける酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、上記樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対して５～８０

モル％が好ましく、５～７５モル％がより好ましく、１０～６５モル％が更に好ましい。

[0190] 樹脂Ｐは、下記一般式（Ｖ）又は下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0191] [化24]



[0192] 式中、

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

n_3は０～６の整数を表す。

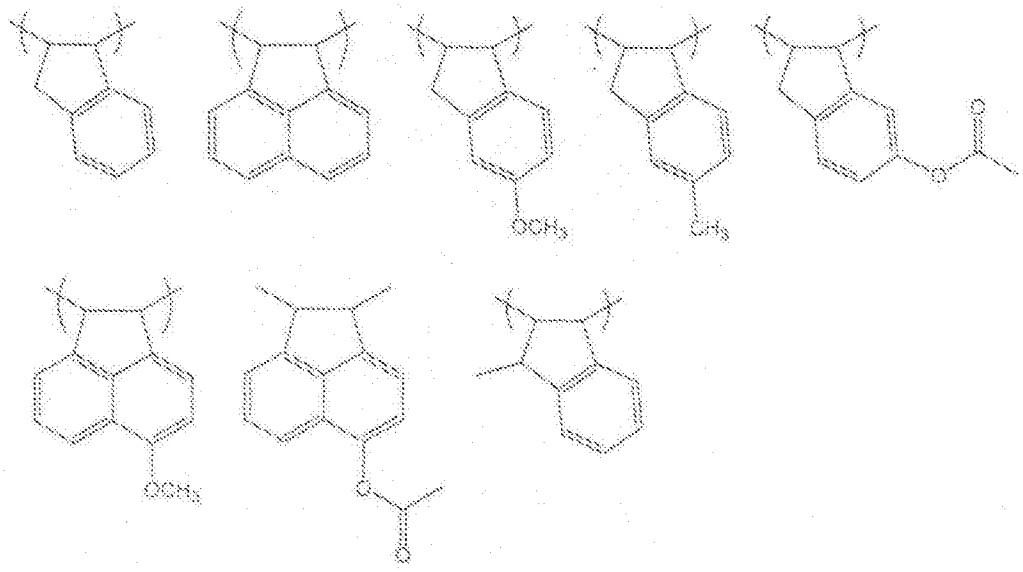
n_4は０～４の整数を表す。

X^4はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である

[0193] 一般式（Ｖ）又は一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

[0194]

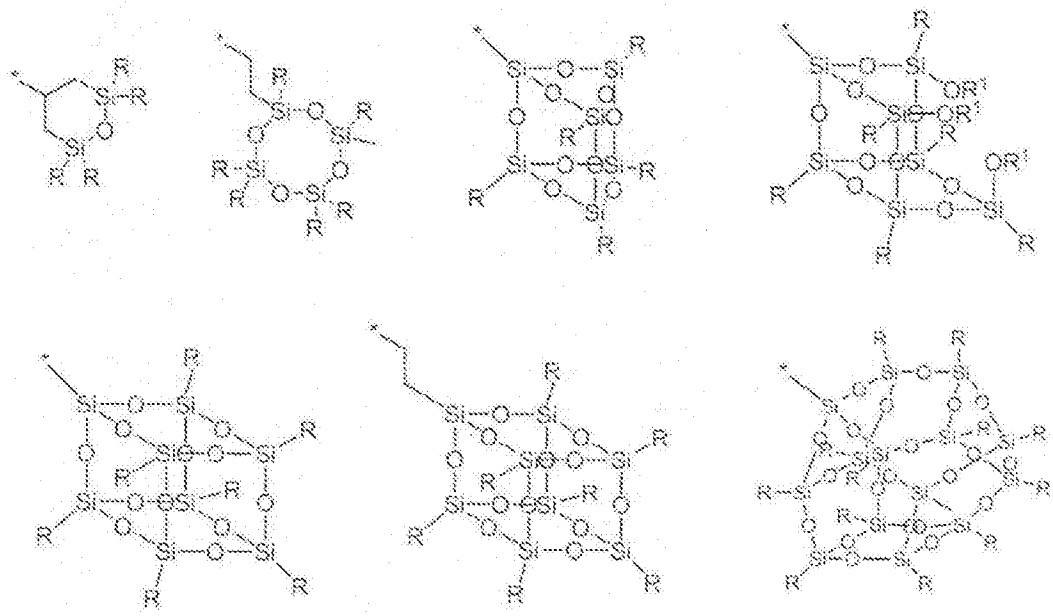
[化25]



[0195] 樹脂Ｐは、更に、側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を含有していてもよい。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位としては、例えば、珪素原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、珪素原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を有する基を有する繰り返し単位であり、珪素原子を有する基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、トリストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシロキシシリル基、ジメチルトリメチルシリルシリル基、ジメチルトリメチルシロキシシリル基、及び、下記のような環状もしくは直鎖状ポリシロキサン、又はカゴ型あるいははしご型もしくはランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。式中、Ｒ、及び、Ｒ[1]は各々独立に、１価の置換基を表す。＊は、結合手を表す。

[0196]

[化26]



[0197] 上記の基を有する繰り返し単位としては、例えば、上記の基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物に由来する繰り返し単位、または、上記の基とビニル基とを有する化合物に由来する繰り返し単位が好ましい。

[0198] 珪素原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、これにより、超微細（例えば、線幅５０ｎｍ以下）であり、かつ、断面形状が高アスペクト比（例えば、膜厚／線幅が３以上）のパターンの形成において、非常に優れた倒れ性能を発現することができる。

[0199] シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、及び、ランダム型シルセスキオキサン構造が挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

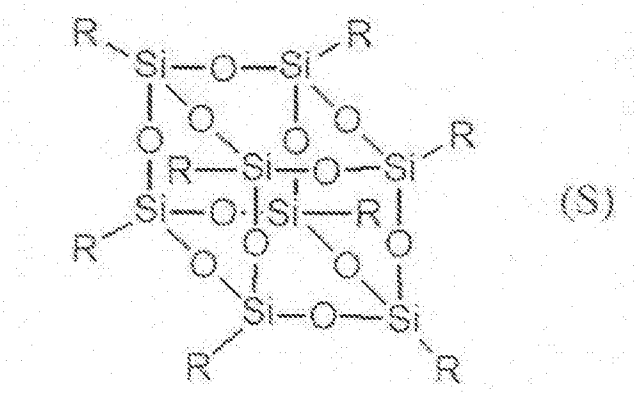
[0200] ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

[0201] また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

[0202] また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムのシルセスキオキサン構造である。

[0203] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式（Ｓ）で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0204] [化27]



(S)

[0205] 上記式（Ｓ）中、Ｒは、１価の有機基を表す。複数あるＲは、同一であっても、異なってもよい。

[0206] 上記有機基は特に制限されないが、具体例としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基及びエポキシ基含有基などが挙げられる。

[0207] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びリン原子などが挙げられる。

[0208] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

[0209] 上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであっても

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

[0210] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基及びナフチル基などの炭素数６～１８の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0211] 樹脂Ｐが、上記側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂Ｐ中の全繰り返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、５～２５モル％がより好ましくは、５～２０モル％が更に好ましい。

[0212] 樹脂Ｐの重量平均分子量は、ＧＰＣ（Gel permeation chromatography）法によりポリスチレン換算値として、１，０００～２００，０００が好ましく、３，０００～２０，０００がより好ましく、５，０００～１５，０００が更に好ましい。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

[0213] 分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．２～３．０がより好ましく、１．２～２．０が更に好ましい。

[0214] 感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂Ｐの含有量は、全固形分中、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。

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

[0215] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれるその他の成分（例えば酸発生剤、塩基性化合物、クエンチャー、疎水性樹脂、界面活性剤、及び溶剤等）についてはいずれも公知のものを使用することができる。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物としては、例えば、特開２０１６－５７６１４

号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のレジスト組成物を好ましく使用することができる。

[0216] 〔パターン形成方法〕

本発明のパターン形成方法は、パターン形成において一般的に実施される工程である、（ｉ）プリウェット液を基板に接触させるプリウェット工程、（ｉｉ）基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程、及び（ｉｉｉ）露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程、のいずれか１つ以上の工程において本発明の溶液を使用する。

以下に本発明のパターン形成方法の一例として、第１実施形態～第３実施形態を示す。

[0217] （第１実施形態）

パターン形成方法の第１の実施形態は、

プリウェット液を基板に接触させるプリウェット工程と、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、上記基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

本発明の溶液を上記プリウェット液として用いる。

[0218] （第２実施形態）

パターン形成方法の第２の実施形態は、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、本発明の溶液を含有する

。

[0219] （第３実施形態）

パターン形成方法の第３の実施形態は、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

本発明の溶液を上記現像液として用いる。

[0220] （第４実施形態）

パターン形成方法の第４の実施形態は、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、

形成されたパターンを、リンス液を用いてリンスするリンス工程と、

を有するパターン形成方法であって、

本発明の溶液を上記リンス液として用いる。

[0221] 上記パターン形成方法の第１実施形態～第４実施形態は、公知の材料及び公知の方法により実施することができる。

上記第１実施形態は、プリウェット液として本発明の溶液を用いる以外は特に限定されず、プリウェット方法については公知のとおりに実施すればよい。

また、上記第２実施形態は、公知の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において希釈液として用いられる有機溶媒を本発明の溶液とする以外は特に限定されず、その他の材料及びレジスト膜形成の手法については公知のとおりに実施すればよい。

また、上記第３実施形態は、現像液として本発明の溶液を用いる以外は特

に限定されず、現像方法については公知のとおりに実施すればよい。

また、上記第４実施形態は、リンス液として本発明の溶液を用いる以外は特に限定されず、リンス方法については公知のとおりに実施すればよい。

[0222] また、上記パターン形成方法の第１実施形態～第３実施形態において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上述した樹脂Ｐを含有することが好ましい。なかでも、上記パターン形成方法の第１実施形態、第３実施形態及び第４実施形態において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、上記樹脂Ｐを含有することがより好ましい。上記樹脂Ｐを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト膜に対して本発明の溶液をプリウェット液、現像液又はリンス液として用いることで、基板の欠陥抑制能がより優れたものとなる。

[0223] 〔電子デバイスの製造方法〕

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、半導体デバイスの製造方法にも関する。本発明の半導体デバイスの製造方法により製造された半導体デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、ＯＡ（Office Automation）関連機器、メディア関連機器、光学用機器、及び、通信機器等）に、好適に搭載されるものである。

実施例

[0224] 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することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、特に断りのない限り、「％」、「ｐｐｔ」及び「ｐｐｍ」は質量基準である。

[0225] ［欠陥の評価試験１］

〔溶液の調製〕

実施例及び比較例の溶液は、表１に示す沸点が２００℃未満の有機溶媒と、沸点が２５０℃以上の有機化合物と、を混合した混合液に対して下記の精製工程を実施することにより、各々調製した。

なお、表１に挙げる沸点が２５０℃以上の有機化合物は、溶媒調製時において製造装置等の部材（例えば、Ｏリング）からの溶出が実際に確認された有機化合物に相当する。つまり、本実施例及び比較例においては、沸点が２００℃未満の有機溶媒と、沸点が２５０℃以上の有機不純物としての上記沸点が２５０℃以上の有機化合物と、を含有するモデル溶液を各々調製し、その評価を実施した。

ここで、表１に示す沸点が２００℃未満の有機溶媒及び沸点が２５０℃以上の有機化合物には、半導体グレードに分類されるもの、又は、それに準ずる高純度グレードに分類されるものを用いた。

[0226] 上記混合液（以下、「被精製液」という）の精製工程として、下記（１）～（５）の工程をこの順に実施した。

（１）脱水を行う脱水処理（過熱による揮発除去）

（２）脱水処理後の被精製液の蒸留を行う蒸留処理

（３）Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製 １５ｎｍＩＥＸ（ion-exchange） ＰＴＦＥフィルタを用いて被精製液のイオン交換処理を行う第１イオン交換処理

（４）Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製 １２ｎｍ ＰＴＦＥフィルタを用いて、蒸留処理後の被精製液のイオン交換処理を行う第２イオン交換処理

（５）孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜を用いて粒子を除去する粒子除去処理

[0227] また、実施例及び比較例の各溶液の調製にあたって、溶液の調製、充填、保管及び分析測定は、全てＩＳＯクラス２以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。また、実施例において使用した容器は、本発明の溶液で事前に洗浄した後に用いた。測定精度向上のため、沸点が２５０℃以上の有機化合物（沸点が２５０℃以上の有機不純物）の含有量の測定、及び金属成分の含有量の測定において、通常の測定で検出限界以下のものの測定を行う際には、溶液を体積換算で１００分の１に濃縮して測定を行い、濃縮前の溶液の濃度に換算して含有量の算出を行なった。

[0228] 実施例及び比較例の各溶液の調製に用いた成分は以下の通りである。

[0229] ＜沸点が２００℃未満の有機溶媒＞

ｎＢＡ：　酢酸ブチル（沸点　１２６℃）

ＰＧＭＥ：　プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点　１２１℃）

ＰＧＥＥ：　プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点　１３３℃）

ＰＧＰＥ：　プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点　１４９℃）

ＥＬ：　乳酸エチル（沸点　１５５℃）

ＣｙＰｅ：　シクロペンタノン（沸点　１３０℃）

ＣｙＨｅ：　シクロヘキサノン（沸点　１５５℃）

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（沸点　１４６℃）

ＭＩＢＣ：　４－メチル－２－ペンタノール（沸点　１３２℃）

[0230] ＜沸点が２５０℃以上の有機化合物（沸点が２５０℃以上の有機不純物）＞

ＤＯＰ：　フタル酸ジオクチル（沸点　３８５℃、炭素数　２４）

ＤＩＮＰ：　フタル酸ジイソノニル（沸点　４０３℃、炭素数　２６）

ＤＯＡ：　アジピン酸ジオクチル（沸点　３３５℃、炭素数　２２）

ＤＢＰ：　フタル酸ジブチル（沸点　３４０℃、炭素数　１６）

ＥＰＤＭ：　エチレンプロピレンゴム（沸点３００～４５０℃、炭素数＞１２）

フタル酸ジメチル（沸点　２８３℃、炭素数　１０）

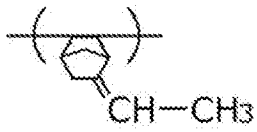
ｐ－トルイル酸（沸点　２７５℃、炭素数　８）

ＤＥＨＰ：　フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）（沸点　３８５℃、炭素数　２４）

ＥＮＢ：５－エチリデン－２－ノルボルネンの付加重合体（下記構造式：沸点＞２５０℃、炭素数＞５０）

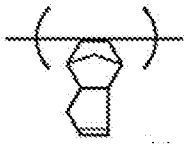
[0231]

[化28]



[0232] ＤＣＰ：シクロペンタジエンの付加重合体（下記構造式：沸点＞２５０℃、炭素数＞５０）

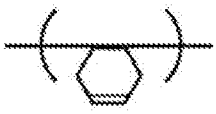
[0233] [化29]



[0234] ＤＯＰ：フタル酸ジオクチル（沸点　３８５℃、炭素数　２４）

ＨＤ：１，４－ヘキサジエンの付加重合体（下記構造式：沸点＞２５０℃、炭素数＞５０）

[0235] [化30]



[0236] ＤＩＤＰ：フタル酸ジイソデシル（沸点　４２０℃、炭素数　２８）

ＤＰＨＰ：フタル酸ビス（２－プロピルヘプチル）（沸点　３６１℃、炭素数　２８）

ＢＢｚＰ：フタル酸ベンジルブチル（沸点　３４０℃、炭素数　１６）

ＤＩＯＰ：フタル酸ジイソオクチル（沸点　３８５℃、炭素数　２４）

ＤＥＰ：フタル酸ジエチル（沸点　３０２℃、炭素数　１２）

ＤＩＢＰ：フタル酸ジイソブチル（沸点　３２０℃、炭素数　１６）

ＴＥＨＴＭ：トリメリット酸トリス（２－エチルヘキシル）（沸点　４１４℃、炭素数　３３）

ＡＴＭ：トリメリット酸トリス（ｎ－オクチル－ｎ－デシル）（沸点　４５５℃、炭素数　７２）

ＤＥＨＡ：アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）（沸点　３３５℃、炭

素数　２２）

ＭＭＡＤ：アジピン酸モノメチル（沸点　２６５℃、炭素数　７）

ＤＢＳ：セバシン酸ジブチル（沸点　３４５℃、炭素数　１８）

ＤＢＭ：マレイン酸ジブチル（沸点　２８１℃、炭素数　１２）

ＤＩＢＭ：マレイン酸ジブチル（沸点　２９６℃、炭素数　１２）

ＤＥＨＴ：ジオクチルテレフタレート（沸点　３８５℃、炭素数　２４）

ＤＩＮＣＨ：１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル（沸点　３９５℃、炭素数　２６）

エポキシ化植物油：沸点＞４００℃、炭素数＞５０

ＨＰ　ＢＳＡ：Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼンスルホンアミド（沸点　２７９℃、炭素数　９）

ＢＢＳＡ－ＮＢＢＳ：Ｎ－（ｎ－ブチル）ベンゼンスルホンアミド（沸点　３０６℃、炭素数　１０）

ＴＣＰ：リン酸トリクレジル（沸点　３１２℃、炭素数　２１）

ＴＢＰ：リン酸トリブチル（沸点　２８９℃、炭素数　１２）

ＴＥＣ：クエン酸トリエチル（沸点　２９４℃、炭素数　１２）

ＡＴＥＣ：アセチルクエン酸トリエチル（沸点　３００℃、炭素数　１４）

ＴＢＣ：クエン酸トリブチル（沸点　３０２℃、炭素数　１８）

ＡＴＢＣ：アセチルクエン酸トリブチル（沸点　３０５℃、炭素数　２０）

ＴＯＣ：クエン酸トリオクチル（沸点　３２０℃、炭素数　３０）

ＡＴＯＣ：アセチルクエン酸トリオクチル（沸点　３３５℃、炭素数　３２）

ＴＨＣ：クエン酸トリヘキシル（沸点　３１０℃、炭素数　２４）

ＡＴＨＣ：アセチルクエン酸トリヘキシル（沸点　３０５℃、炭素数　２６）

ＥＳＢＯ：エポキシ化大豆油（沸点　２５６℃、炭素数６０）

[0237] 〔各種測定〕

（沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量の測定）

実施例及び比較例の各溶液を用いて、溶液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量（溶液全質量に対する含有量）を測定した。測定には、ＧＣ－ＭＳ（製品名「ＧＣＭＳ－２０２０」、島津製作所社製）を用いて測定し、面積百分率法により求めた。測定結果を表１に示す。

[0238] （水の含有量の測定）

実施例及び比較例の各溶液を用いて、溶液中の水の含有量（溶液全質量に対する含有量）を測定した。測定には、カールフィッシャー水分計（製品名「ＭＫＣ－７１０Ｍ」、京都電子工業社製、カールフィッシャー電量滴定式）を用いた。測定結果を表１に示す。

[0239] （金属成分（Ｆｅ元素、Ｃｒ元素、Ｎｉ元素及びＰｂ元素）の含有量の測定）

実施例及び比較例の溶液を用いて、溶液中の金属成分（金属不純物）の含有量（溶液全質量に対する含有量）を測定した。具体的には、実施例及び比較例の各溶液を用いて、ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ（商品名、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）を用いて、ＩＣＰ－ＭＳ法により行った。測定結果を表１に示す。

ＩＣＰ－ＭＳ法による具体的な測定条件は、次の通りである。

なお、濃度既知の標準液に対するピーク強度にて検出量を測定して、金属元素の質量に換算し、測定に使用した溶液中の各金属元素の含有量を算出した。

（ＩＣＰ－ＭＳ法による測定条件）

（（標準物質））

清浄なガラス容器内へ超純水を計量投入し、メディアン径５０ｎｍの測定対象金属粒子を１質量ｐｐｔの濃度となるように添加した後、超音波洗浄機で３０分間処理した分散液を輸送効率測定用の標準物質として用いた。

（（使用したＩＣＰ－ＭＳ装置））

メーカー：ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ

型式：ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ

（（ＩＣＰ－ＭＳの測定条件））

ＩＣＰ－ＭＳはＰＦＡ製同軸型ネブライザ（なお、「ＰＦＡ」とは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体である。）、石英製サイクロン型スプレーチャンバ、石英製内径１ｍｍトーチインジェクタを用い、測定対象液を約０．２ｍＬ／分で吸引した。酸素添加量は０．１Ｌ／分、プラズマ出力１６００Ｗ、アンモニアガスによるセルパージを行った。時間分解能は５０μｓにて解析を行った。

（（ソフトウェア））

金属元素の含有量は、メーカー付属の下記解析ソフトを用いて計測した。

Ｓｙｎｇｉｓｔｉｘ　ｆｏｒ　ＩＣＰ－ＭＳ　ソフトウェア

[0240] （粗大粒子数）

実施例及び比較例の各溶液を用いて、溶液中の粗大粒子数を測定した。

なお、上述の溶液については、調製後１日室温で静置した後に、動的光散乱法に基づく、光散乱式液中粒子計数器（リオン株式会社製、型番：ＫＳ－１８Ｆ、光源：半導体レーザ励起固体レーザ（波長５３２ｎｍ、定格出力５００ｍＷ）、流量：１０ｍＬ／分）を用いて、１ｍＬ中に含まれる０．１μｍ以上のサイズの被計数体の計数を５回行い、その平均値を計測値とした。

なお、上記光散乱式液中粒子計数器は、ＰＳＬ（Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ　Ｌａｔｅｘ）標準粒子液で校正を行った後に用いた。

[0241] 〔欠陥評価〕

ウエハ上表面検査装置（ＳＰ－５；ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ製）により、直径３００ｍｍのシリコン酸化膜基板表面に存在する直径３２ｎｍ以上のパーティクル（以下、これを「欠陥」という。）数を計測した。次いで、このシリコン酸化膜基板をスピン吐出装置にセットし、回転させながら、同シリコン酸化膜基板の表面へ、実施例又は比較例の各溶液を１．５Ｌ／分の流速で吐出した。その後、ウエハのスピン乾燥を行った。

得られた乾燥後のウエハについて、再び上記装置（ＳＰ－５）を用いてシリコン酸化膜基板表面に存在する欠陥数の計測を行い、初期値との差分（初期値－計測値）を欠陥数とした。

得られた欠陥数を下記基準に基づき評価した結果を表１に示す。下記基準において、評価が「Ｃ」以上であれば、半導体デバイス製造用の溶液として要求される欠陥抑制能を達成している。

「Ａ」：欠陥数が５００以下

「Ｂ」：欠陥数が５００超１０００以下

「Ｃ」：欠陥数が１０００超１５００個以下

「Ｄ」：欠陥数が１５００超

[0242] ここで、ウェハ上表面検査装置（ＳＰ－５；ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ製）とは、ウェハ上の異物やパターン欠陥を検出し、その欠陥の位置座標（Ｘ，Ｙ）を求めるものである。欠陥には、ランダム欠陥とシステマチック欠陥がある。ランダム欠陥は、主に異物の付着などによって発生するため、何処に発生するか予測できない。そのため、ウェハ上の欠陥を検出して、場所（位置座標）を特定することが、検査装置の第一の役割である。

特に、今回使用したＳＰ－５は、ベアウェハの欠陥検出の装置であり、ランダム欠陥の検出に有効である。その測定原理は、回転しているウェハにレーザー光線を当て、半径方向に（相対）移動することによって、ウェハ上全面にレーザービームを照射する。この際に、ウェハが回転して、異物及び欠陥にレーザー光線が当たると、光が散乱し、散乱光が検出器で検出される。これによって、異物及び欠陥が検出される。ウェハの回転角度と、レーザー光線の半径位置から、異物及び欠陥の座標位置を割り出して登録される。

特に、１０ｎｍノード以下の微細な半導体装置の製造に係る欠陥の評価には、ＳＰ－５の分解能以上のウェハ上表面検査装置を用いることが好ましい

[0243] 以下、表１において、沸点が２００℃未満の有機溶媒の含有量は「残量部（質量％）」を意味する。つまり、沸点が２００℃未満の有機溶媒の含有量は、沸点が２００℃未満の有機溶媒の含有量は、溶液全質量（１００質量％

）から、沸点が２５０℃以上の有機不純物、水、金属成分、及び、粗大粒子のそれぞれの含有量（質量％）を除いた量を意図する。以下のいずれの実施例においても、有機溶媒の含有量は、溶液全質量に対して９８質量％以上に該当する。

また、実施例２１の「沸点が２００℃未満の有機溶媒」欄に記載される組成比は、質量比を意味する。

[0244] [表1]

表1（その1）	沸点が200℃未満の有機溶媒（質量%）	沸点が250℃以上の有機化合物（質量ppm）	水（質量%）	金属成分（金属不純物）（質量ppt）					粗大粒子数（個/ml）	次際性能
				Fe	Cr	Ni	Pb	Total		
実施例1	nBA	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	A
実施例2	nBA	DINP 1ppm	0.10%	2	2	2	1	7	8	A
実施例3	nBA	DINP 1ppm	0.10%	3	1	4	1	9	8	A
実施例4	nBA	DOA 1ppm	0.10%	2	2	2	1	7	8	A
実施例5	nBA	DBP 1ppm	0.10%	1	1	4	1	7	8	A
実施例6	nBA	DOP 15ppm	0.10%	2	2	2	1	7	13	B
実施例7	nBA	DOP 50ppm	0.10%	3	1	4	1	9	20	C
実施例8	nBA	フタル酸ジメチル 50ppm	0.10%	3	1	4	1	9	20	B
実施例9	nBA	p-トルイル酸 50ppm	0.10%	3	1	4	1	9	20	B
実施例10	nBA	EPDM 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	A
実施例11	nBA	DOP 1ppm DINP 1ppm	0.10%	3	2	4	1	10	10	A
実施例12	nBA	DOA 1ppm DINP 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	11	A
実施例13	PGME	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	7	A
実施例14	PGEE	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	6	A
実施例15	PGPE	DOP 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	8	A
実施例16	EL	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	9	A
実施例17	CyPe	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	A
実施例18	CyHe	DOP 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	7	A
実施例19	PGMEA	DOP 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	8	A
実施例20	MIBC	DOP 1ppm	0.10%	2	1	2	1	6	8	A
実施例21	PGMEA/PGME (7/3)	DOP 1ppm	0.10%	2	3	2	1	8	8	A
実施例22	nBA	DOP 1ppm	0.10%	53	47	61	8	169	8	C
実施例23	CyHe	DOP 1ppm	0.10%	61	45	65	13	184	8	C
実施例24	PGMEA	DOP 1ppm	0.10%	57	51	59	9	176	8	C
実施例25	nBA	DOP 1ppm	0.10%	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	2	B
実施例26	CyHe	DOP 1ppm	0.10%	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	1	B
実施例27	PGMEA	DOP 1ppm	0.10%	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	0.001以上0.1未満	1	B
実施例28	nBA	DOP 1ppm	0.10%	20	12	13	8	53	115	C
実施例29	CyHe	DOP 1ppm	0.10%	7	15	16	8	46	108	C
実施例30	PGMEA	DOP 1ppm	0.10%	10	14	12	9	45	119	C
実施例31	nBA	DOP 1ppm	1.50%	2	1	2	1	6	8	B
実施例32	CyHe	DOP 1ppm	1.50%	2	1	3	1	7	8	B
実施例33	PGMEA	DOP 1ppm	1.50%	2	1	3	1	7	8	B
実施例34	nBA	DOP 1ppm	0.005%	2	1	2	1	6	8	B
実施例35	CyHe	DOP 1ppm	0.005%	2	1	3	1	7	8	B
実施例36	PGMEA	DOP 1ppm	0.005%	2	1	3	1	7	8	B
実施例37	nBA	DOP 1ppm	0.10%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	2	C
実施例38	CyHe	DOP 1ppm	0.10%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	C
実施例39	PGMEA	DOP 1ppm	0.10%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	C
比較例1	nBA	DOP 120ppm	0.10%	2	1	3	1	7	16	D
比較例2	nBA	EPDM 120ppm	0.10%	2	1	3	1	7	25	D
比較例3	nBA	DOP 0.05ppm	0.10%	2	1	3	1	7	3	D

[0245] [表2]

表1（その2）	沸点が200℃未満の有機溶媒（質量%）	沸点が250℃以上の有機化合物（質量ppm）	水（質量%）	金属成分（金属不純物）（質量ppt）					粗大粒子数（個/ml）	欠陥性能
				Fe	Cr	Ni	Pb	Total		
実施例40	nBA	DEHP 1ppm	0.10%	2	1	3	2	8	8	B
実施例41	nBA	ENB 1ppm	0.10%	3	2	3	1	9	8	A
実施例42	nBA	DCP 1ppm	0.10%	2	1	4	1	8	7	B
実施例43	nBA	BD 1ppm	0.10%	3	1	4	1	9	8	B
実施例44	nBA	DIDP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B
実施例45	nBA	DPHP 1ppm	0.10%	2	1	3	2	8	8	B
実施例46	nBA	BBzP 1ppm	0.10%	1	1	3	1	6	9	B
実施例47	nBA	DOP 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	A
実施例48	nBA	DIOP 1ppm	0.10%	2	1	4	1	8	8	B
実施例49	nBA	DEP 1ppm	0.10%	2	1	2	1	6	8	B
実施例50	nBA	DIBP 1ppm	0.10%	3	1	2	1	7	10	B
実施例51	nBA	TEHTM 1ppm	0.10%	2	1	2	1	6	8	B
実施例52	nBA	ATM 1ppm	0.10%	2	1	2	1	6	8	B
実施例53	nBA	DEHA 1ppm	0.10%	2	1	4	1	8	8	B
実施例54	nBA	MMAD 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	7	B
実施例55	nBA	DBS 1ppm	0.10%	3	1	3	1	8	8	B
実施例56	nBA	DBM 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	8	B
実施例57	nBA	DIBM 1ppm	0.10%	2	1	3	3	9	8	B
実施例58	nBA	DEHT 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B
実施例59	nBA	DINCH 1ppm	0.10%	3	1	2	1	7	8	B
実施例60	nBA	Epoxidized vegetable oils 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B
実施例61	nBA	HP BSA 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	8	B
実施例62	nBA	BBSA-NBBS 1ppm	0.10%	2	1	3	2	9	8	B
実施例63	nBA	TCP 1ppm	0.10%	3	1	2	1	7	5	B
実施例64	nBA	TBP 1ppm	0.10%	2	1	2	1	6	8	B
実施例65	nBA	TEC 1ppm	0.10%	1	1	4	1	7	6	B
実施例66	nBA	ATEC 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B
実施例67	nBA	TBC 1ppm	0.10%	2	1	4	2	9	8	B
実施例68	nBA	ATBC 1ppm	0.10%	3	1	3	2	9	8	B
実施例69	nBA	TOC 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	9	B
実施例70	nBA	ATOC 1ppm	0.10%	2	2	3	1	8	8	B
実施例71	nBA	THC 1ppm	0.10%	1	1	3	1	6	8	B
実施例72	nBA	ATHC 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B
実施例73	nBA	ESBO 1ppm	0.10%	2	1	3	1	7	8	B

[0246] 表１に示した実施例の溶液は、欠陥抑制能に優れていることが確認された。一方、比較例の溶液は、欠陥抑制能が所望の要求を満たさないことが示された。

[0247] 実施例１～１０の対比から、沸点が３００℃以上の有機化合物（沸点が３００℃以上の有機不純物）の含有量が、溶液全質量に対して０．１～３０質量ｐｐｍである場合、欠陥抑制能により優れることが確認された。

また、沸点が２５０℃以上の有機化合物（沸点が２５０℃以上の有機不純物）の含有量が、溶液全質量に対して０．１～８質量ｐｐｍである場合、欠陥抑制能により優れることが確認された。

[0248] 実施例１、２２、２５、３７の対比から、金属成分（金属不純物；Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂ）の含有量の合計が、溶液全質量に対して０．１～１０

質量ｐｐｔの場合、欠陥抑制能により優れることが確認された。また、実施例１８、２３、２６、３８の対比、実施例１９、２４、２７、３９の対比からも同様の結果が確認された。

[0249] 実施例１、２８の対比から、溶液１ｍＬ中の光散乱式液中粒子計数器によって計数される、０．１μｍ以上のサイズの被計数体の数（粗大粒子数）が１００個以下である場合、欠陥抑制能により優れることが確認された。また、実施例１８、２９の対比、実施例１９、３０の対比からも同様の結果が確認された。

[0250] 実施例１、３１、３４の対比から、水の含有量が溶液全質量に対して０．０１～１質量％である場合、欠陥抑制能により優れることが確認された。また、実施例１８、３２、３５の対比、実施例１９、３３、３６の対比からも同様の結果が確認された。

[0251] 表１の結果から、有機不純物が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンプロピレンゴム、及び５－エチリデン－２－ノルボルネンの付加重合体からなる群より選ばれる１種以上である場合、欠陥抑制がより優れることが確認された。

[0252] ［欠陥の評価試験２］

下記に示すフォトレジスト組成物を用い、表２に示すようにパターン形成を実施した。

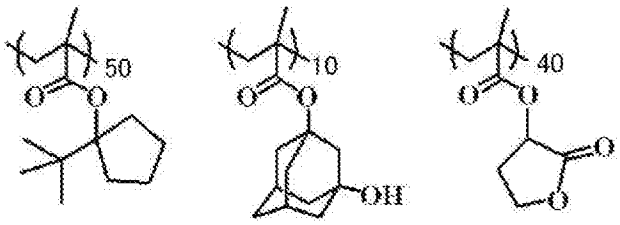
[0253] ＜感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物１～３の調製＞

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物しては下記のものを用いた。なお、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物については、各成分を混合した後、０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して調製した。

[0254] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物１の組成：

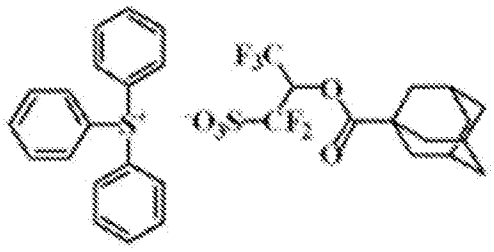
酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Ｍｗ）　７５００）：各繰り返し単位に記載される数値はモル％を意味する。）：１００質量部

[0255] [化31]



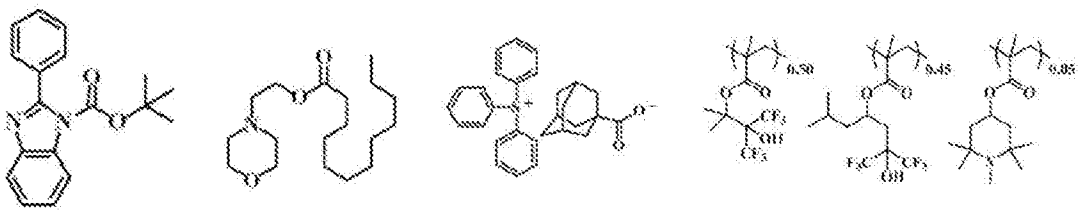
[0256] 下記に示す光酸発生剤：８質量部

[0257] [化32]



[0258] 下記に示すクエンチャー：５質量部（質量比は、左から順に、０．１：０．３：０．３：０．２とした。）。なお、下記のクエンチャーのうち、ポリマータイプのものの重量平均分子量（Ｍｗ）は５０００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

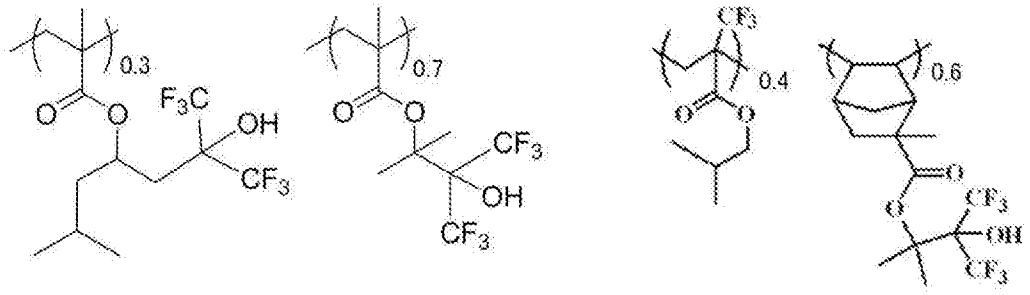
[0259] [化33]



[0260] 下記に示す疎水性樹脂：４質量部（質量比は、左から順に、０．５：０．５とした。）なお、下記の疎水性樹脂のうち、左側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は７０００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。また、右側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は８０００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0261]

[化34]



[0262] 溶剤：

ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：３質量部

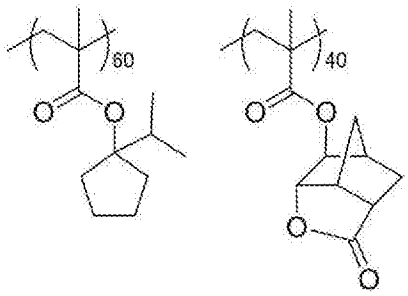
シクロヘキサノン：６００質量部

γ－ＢＬ（γ－ブチロラクトン）：１００質量部

[0263] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物２の組成：

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Ｍｗ）　８０００）：各繰り返し単位に記載される数値はモル％を意味する。）：１００質量部

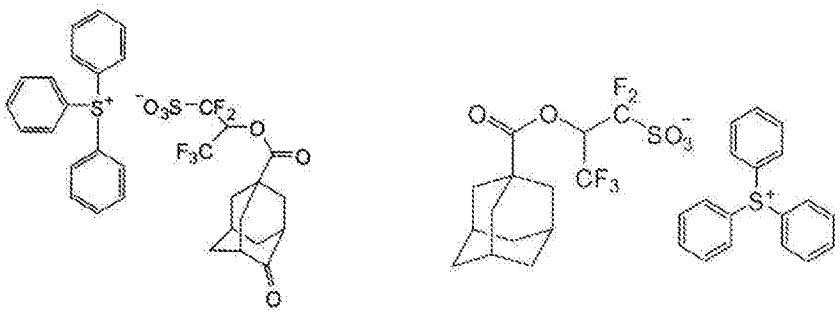
[0264] [化35]



[0265] 下記に示す光酸発生剤：１２質量部（質量比は、左から順に、０．５：０．５とした。）

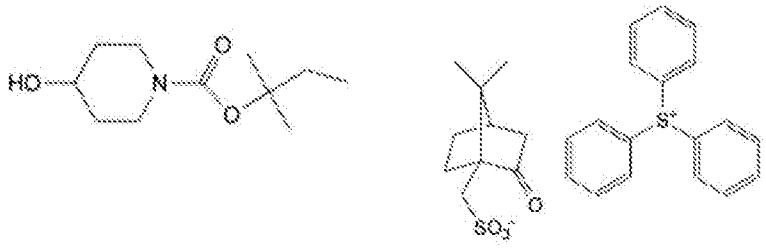
[0266]

[化36]



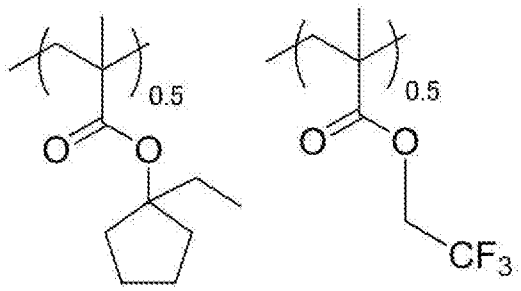
[0267] 下記に示すクエンチャー：５質量部（質量比は、左から順に、０．３：０．７とした。）

[0268] [化37]



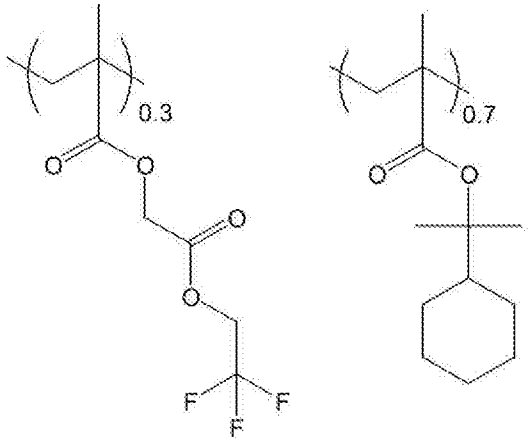
[0269] 下記に示す疎水性樹脂：５質量部（質量比は、上から順に、０．８：０．２とした。）なお、下記の疎水性樹脂のうち、上段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は８０００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。また、下段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は６０００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0270] [化38]



[0271]

[化39]



[0272] 溶剤：

ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：３質量部

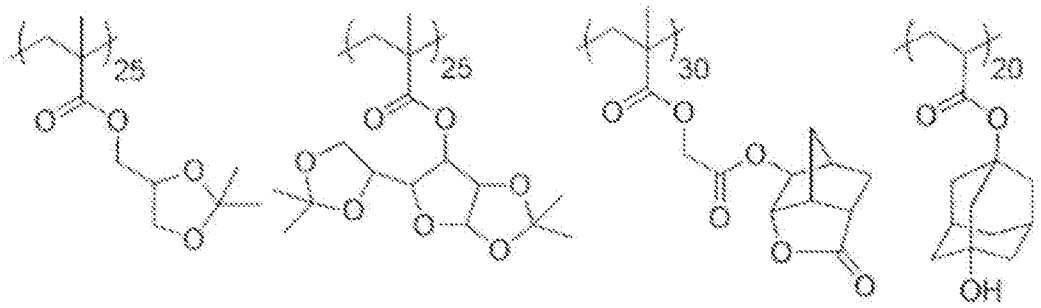
シクロヘキサノン：６００質量部

γ－ＢＬ（γ－ブチロラクトン）：１００質量部

[0273] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物３の組成：

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Ｍｗ）　１００００）：各繰り返し単位に記載される数値はモル％を意味する。）：１００質量部

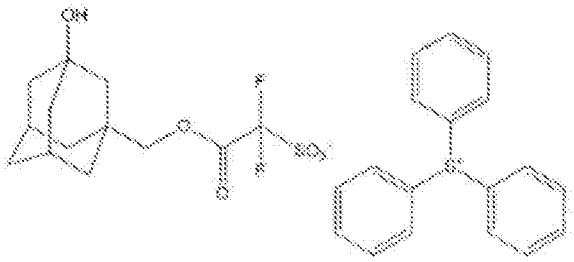
[0274] [化40]

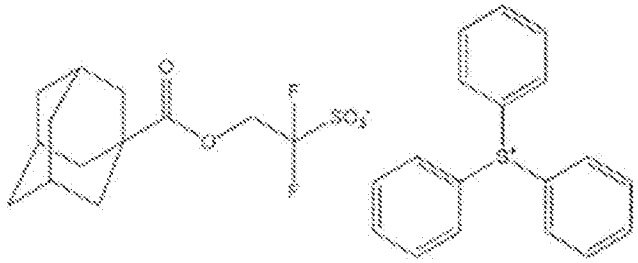


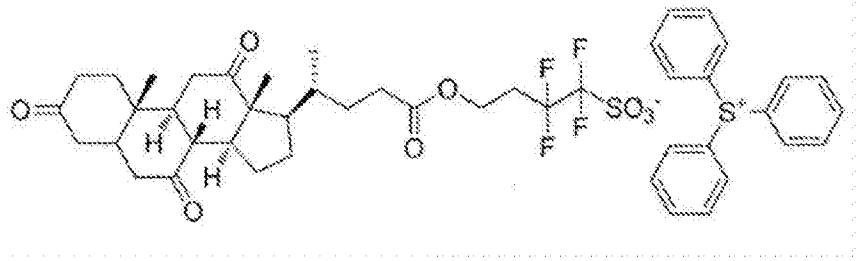
[0275] 下記に示す光酸発生剤：２０質量部（質量比は、上から順に、０．３：０．４：０．３とした。）

[0276]

[化41]

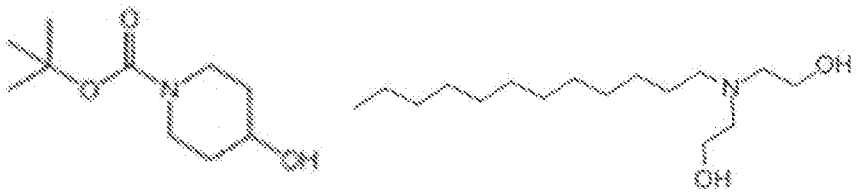






[0277] 下記に示すクエンチャー：１０質量部（質量比は、左から順に、０．５：０．５とした。）

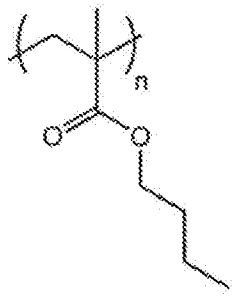
[0278] [化42]



[0279] 下記に示す疎水性樹脂（重量平均分子量（Ｍｗ） １００００）：６質量部

[0280]

[化43]



[0281] 溶剤：

ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：３質量部

シクロヘキサノン：５００質量部

γ－ＢＬ（γ－ブチロラクトン）：２００質量部

[0282] 〔評価〕

＜ネガ現像液を使用した（ＮＴＩによるパターン現像による）レジスト評価＞

（レジストパターンの形成）

以下に示す操作によりレジストパターンを形成した。

[0283] ≪プリウェット工程≫

シリコンウエハの表面にプリウェット液（下記表２に記載のもの）を滴下し、スピン塗布を実施した。

[0284] ≪レジスト膜形成工程≫

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークを行い、膜厚９５ｎｍの反射防止膜を形成した。次いで、得られた反射防止膜上に、調製した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（下記表２に記載のもの）を塗布し、１００℃で、６０秒間に亘ってベーク（ＰＢ：Ｐｒｅｂａｋｅ）を行い、膜厚９０ｎｍのレジスト膜を形成した。

[0285] ≪露光、現像工程≫

得られたウエハをＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製

；ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｄｉｐｏｌｅ（ｏｕｔｅｒσ：０．９８１／ｉｎｎｅｒσ：０．８９５）、Ｙ偏向）を用い、ハーフトーンマスクを介してパターン露光した。液浸液としては超純水を用いた。液浸液としては超純水を用いた。その後、１０５℃で６０秒間加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）した。次いで、ネガ型現像液（下記表２に記載のもの）で３０秒間パドルして現像した。続いて、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させることにより、ネガ型レジストパターンを形成した。

[0286] 上記で得られた実施例７４～８８の各パターンについて、欠陥評価を実施した。

（欠陥評価）

上記のレジストパターンが形成されたウエハをパターン欠陥装置（例えば、日立ハイテクノロジー社製　マルチパーパスＳＥＭ　｀Ｉｎｓｐａｇｏ｀　ＲＳ６０００シリーズ）にて、パターン上の欠陥数を観測した。以下を評価基準としてそれぞれ欠陥抑制能を判断した。

「Ａ」：欠陥数が５０以下

「Ｂ」：欠陥数が５０超１００以下

「Ｃ」：欠陥数が１００超１５０個以下

「Ｄ」：欠陥数が１５０超

[0287]

[表3]

表2	プリウェット工程	レジスト膜形成工程及び露光工程		現像工程	欠陥性能
	プリウェット液の種類	レジスト組成物の種類	露光方法	現像液の種類	
実施例74	実施例18の溶液	(1)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	A
実施例75	実施例18の溶液	(2)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	A
実施例76	実施例18の溶液	(3)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	A
実施例77	実施例19の溶液	(1)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	C
実施例78	実施例19の溶液	(2)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	C
実施例79	実施例19の溶液	(3)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	C
実施例80	実施例21の溶液	(1)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	B
実施例81	実施例21の溶液	(2)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	B
実施例82	実施例21の溶液	(3)	NTI(ArF露光)	実施例1の溶液	B
実施例83	実施例18の溶液	(1)	NTI(ArF露光)	実施例6の溶液	C
実施例84	実施例18の溶液	(2)	NTI(ArF露光)	実施例6の溶液	C
実施例85	実施例18の溶液	(3)	NTI(ArF露光)	実施例6の溶液	C
実施例86	実施例18の溶液	(1)	NTI(ArF露光)	比較例1の溶液	D
実施例87	実施例18の溶液	(2)	NTI(ArF露光)	比較例1の溶液	D
実施例88	実施例18の溶液	(3)	NTI(ArF露光)	比較例1の溶液	D

[0288] 表２に示される通り、本発明の溶液を、プリウェット液、及び現像液として用いた場合、欠陥抑制能に優れていることが確認された。特に、実施例７４～８２の対比から、プリウェット液として実施例１８のシクロヘキサノンを用いた場合、欠陥性能が最も低いことが確認された。

[0289] ［欠陥の評価試験３］

下記に示すレジスト組成物を用い、欠陥の評価試を実施した。

[0290] ＜樹脂（Ａ）等＞

（合成例１）樹脂（Ａ－１）の合成

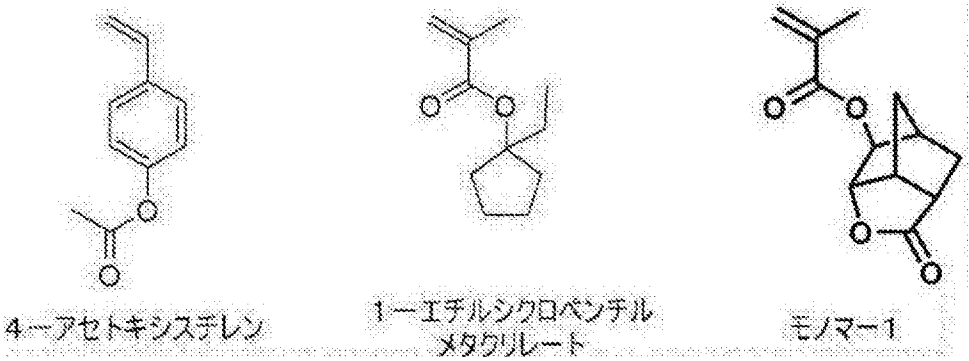
２Ｌフラスコにシクロヘキサノン６００ｇを入れ、１００ｍＬ／ｍｉｎの流量で一時間窒素置換した。その後、重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）４．６０ｇ（０．０２ｍｏｌ）を加え、内温が８０℃になるまで昇温した。次に、以下のモノマーと重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）４．６０ｇ（０．０２ｍｏｌ）とを、シクロヘキサノン２００ｇに溶解し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を上記８０℃に加熱したフラスコ中に６時間かけて滴下した。滴下終了後、更に８０℃で２時間反応させた。

４－アセトキシスチレン　４８．６６ｇ（０．３ｍｏｌ）

１－エチルシクロペンチルメタクリレート　１０９．４ｇ（０．６ｍｏｌ）

モノマー１　２２．２ｇ（０．１ｍｏｌ）

[0291] [化44]



[0292] 反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン３Ｌ中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体をアセトン５００ｍＬに溶解し、再度ヘキサン３Ｌ中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して、４－アセトキシスチレン／１－エチルシクロペンチルメタクリレート/モノマー１共重合体（Ａ－１ａ）１６０ｇを得た。

[0293] 反応容器中に上記で得られた重合体（Ａ－１ａ）１０ｇ、メタノール４０ｍＬ、１－メトキシ－２－プロパノール２００ｍＬ、及び、濃塩酸１．５ｍＬを加え、８０℃に加熱して５時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷し、蒸留水３Ｌ中に滴下した。ろ過した固体をアセトン２００ｍＬに溶解し、再度蒸留水３Ｌ中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して樹脂（Ａ－１）（８．５ｇ）を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）（溶媒：ＴＨＦ（tetrahydrofuran））による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は１１２００、分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．４５であった。

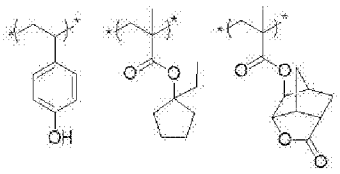
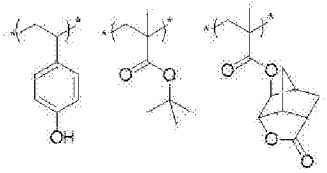
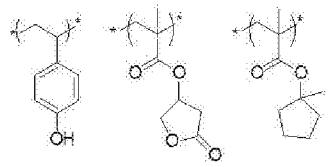
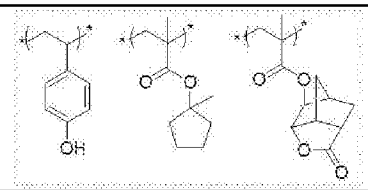
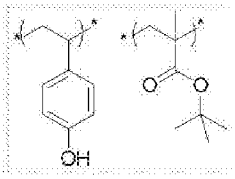
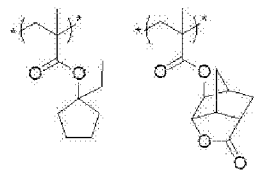
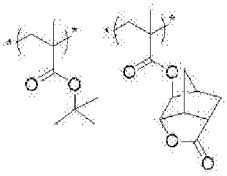
[0294] 用いるモノマーを変更した以外は、上記合成例１と同様の方法で、表３に

示す構造を有する樹脂（Ａ－２）～（Ａ－１９）を合成した。

表３において、樹脂の組成比（モル比）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定により算出した。樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（溶媒：ＴＨＦ）測定により算出した。なお、実施例中に示す他の樹脂についても同様の方法により、重量平均分子量、分散度を測定した。

[0295]

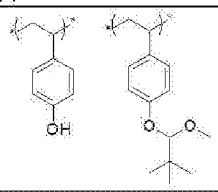
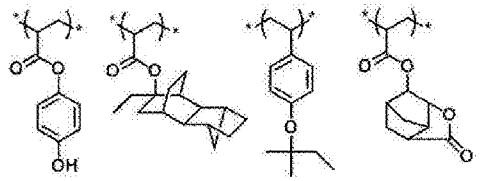
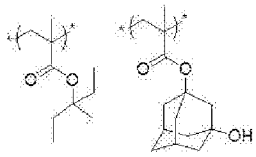
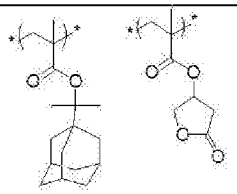
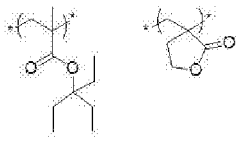
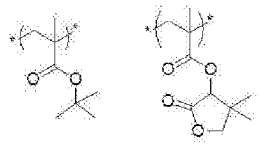
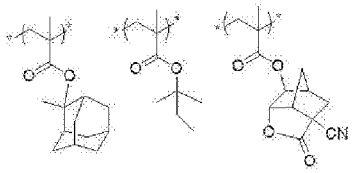
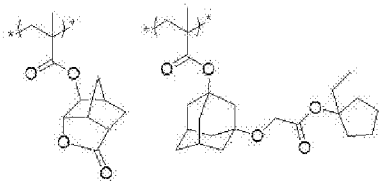
[表4]

表3	構造	組成比 (モル比)左から	Mw	Mw/Mn
樹脂 A－1		30/60/10	11,200	1.45
樹脂 A－2		30/60/10	12,300	1.51
樹脂 A－3		40/20/40	9,200	1.68
樹脂 A－4		30/60/10	12,300	1.51
樹脂 A－5		20/80	12,500	1.52
樹脂 A－6		50/50	13,000	1.56
樹脂 A－7		70/30	12,500	1.43

[0296]

[表5]

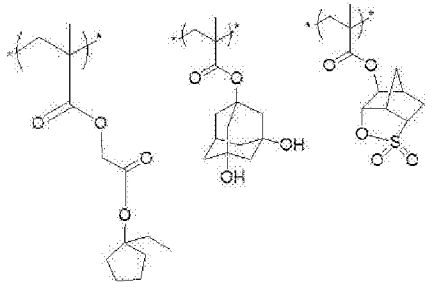
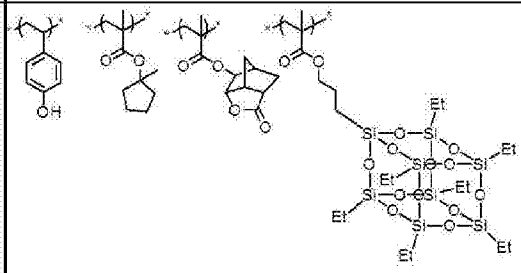
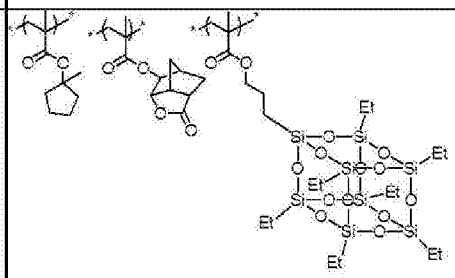
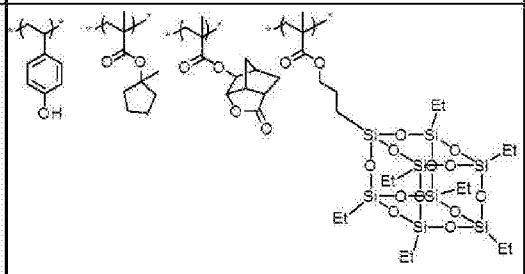
（表3続き）

樹脂 A－8		20/80	18,000	1.12
樹脂 A－9		5/15/30/50	11,000	1.56
樹脂 A－10		50/50	11,000	1.45
樹脂 A－11		35/65	12,300	1.51
樹脂 A－12		60/40	12,500	1.68
樹脂 A－13		70/30	13,000	1.51
樹脂 A－14		20/40/40	11,000	1.45
樹脂 A－15		30/70	12,300	1.51

[0297]

[表6]

（表3続き）

樹脂 A－16		50/20/30	14,500	1.68
樹脂 A－17		30/50/10/10	12,100	1.53
樹脂 A－18		50/35/15	11,100	1.61
樹脂 A－19		30/45/15/10	11,500	1.49

[0298] ＜疎水性樹脂（A’）＞

疎水性樹脂としては、以下のものを用いた。

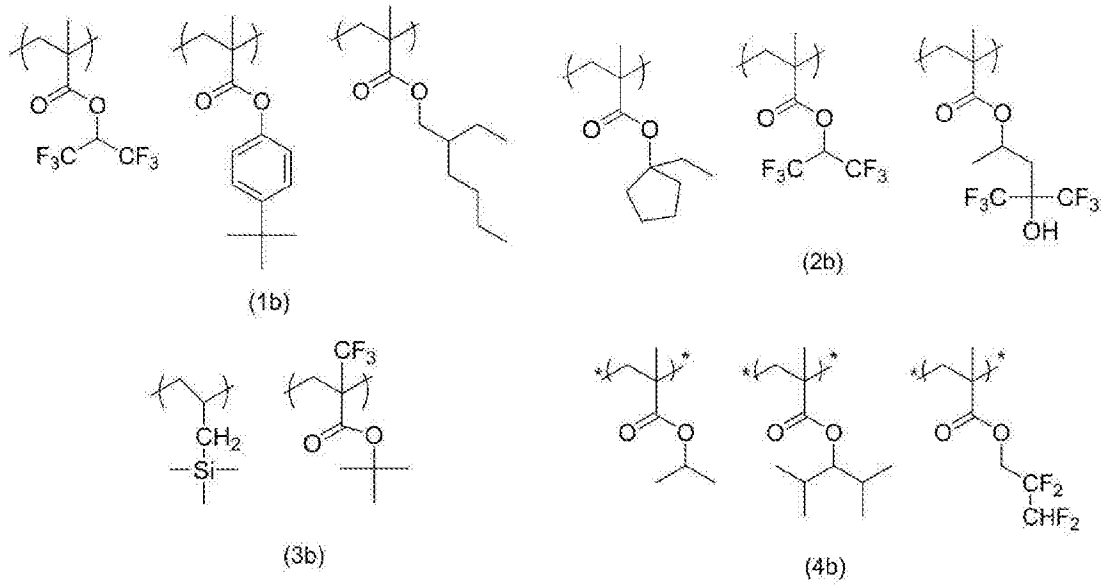
[表7]

（表4）

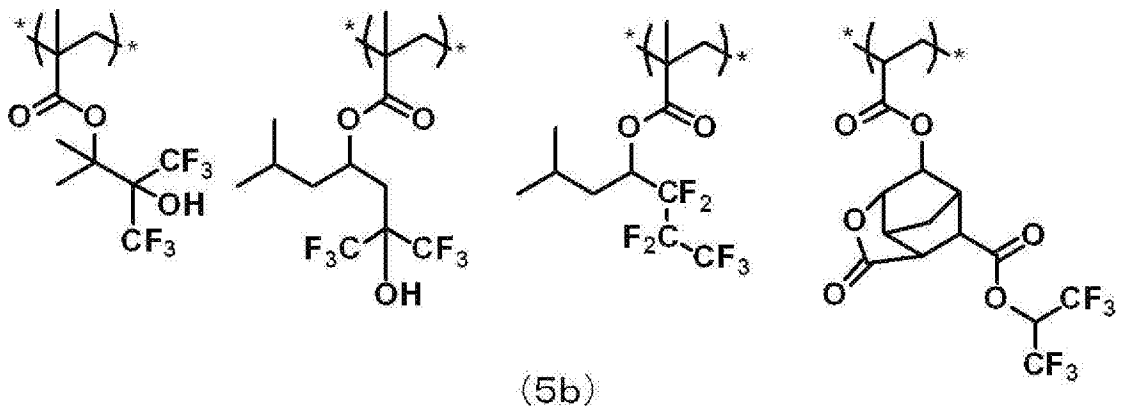
	組成比（モル比）				Mw	Mw／Mn
樹脂（1b）	50	45	5	—	7000	1.30
樹脂（2b）	40	40	20	—	18600	1.57
樹脂（3b）	50	50	—	—	25400	1.63
樹脂（4b）	30	65	5	—	28000	1.70
樹脂（5b）	10	10	30	50	12500	1.65

[0299] 以下、表中に記載される疎水性樹脂（１ｂ）～（５ｂ）の具体的な構造式を下記に示す。

[0300] [化45]



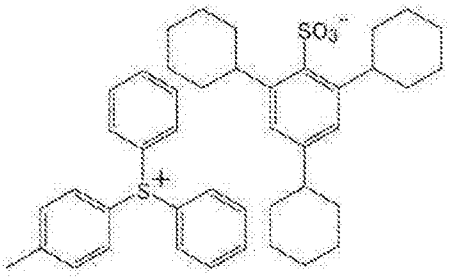
[0301] [化46]



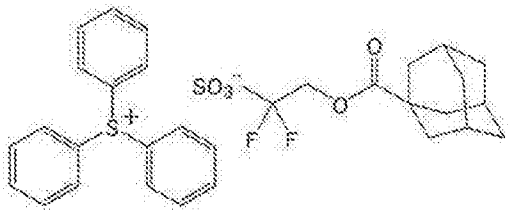
[0302] ＜光酸発生剤（Ｂ）＞

光酸発生剤としては、以下のものを用いた。

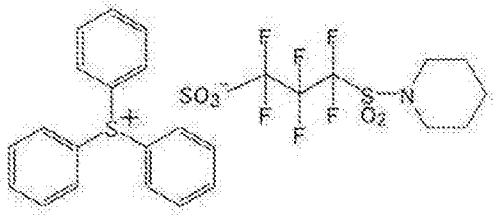
[0303] [化47]



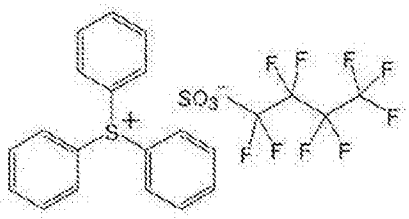
(B-1)



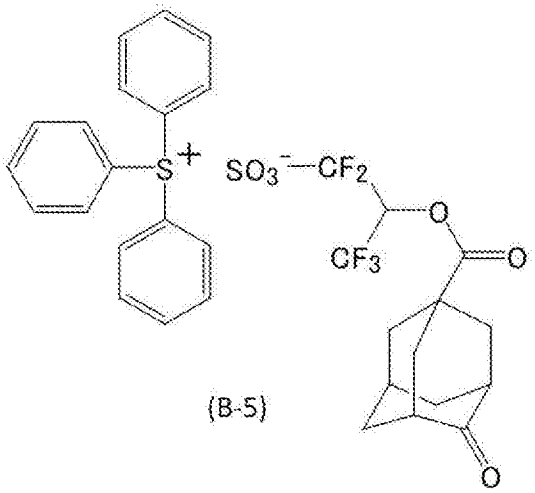
(B-2)



(B-3)



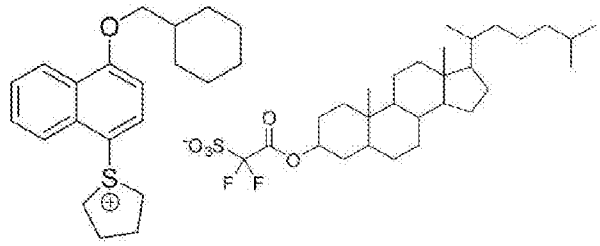
(B-4)



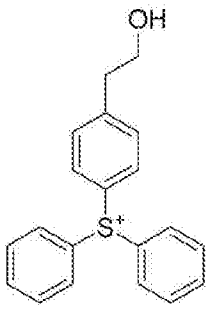
(B-5)

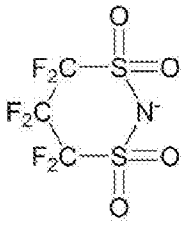
[0304]

[化48]

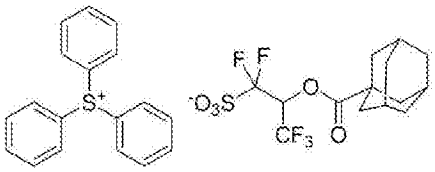


(B-6)

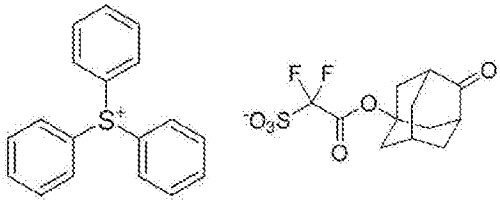




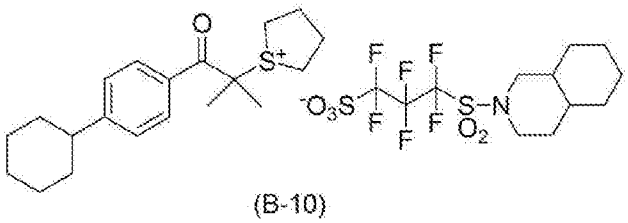
(B-7)



(B-8)



(B-9)

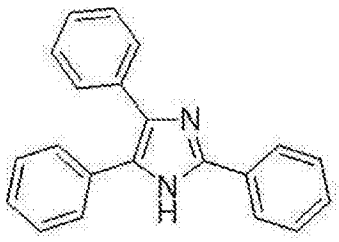


(B-10)

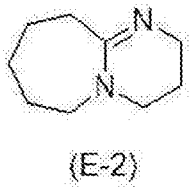
[0305] ＜塩基性化合物（Ｅ）＞

塩基性化合物としては、以下のものを用いた。

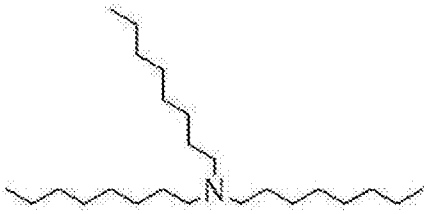
[0306] [化49]



(E-1)



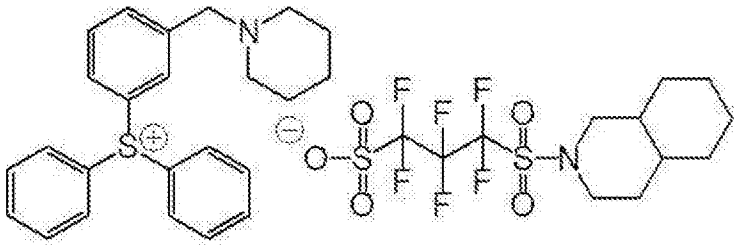
(E-2)



(E-3)

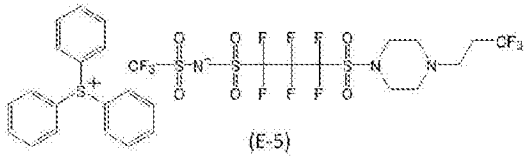
[0307]

[化50]

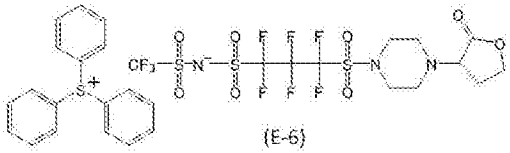


(E-4)

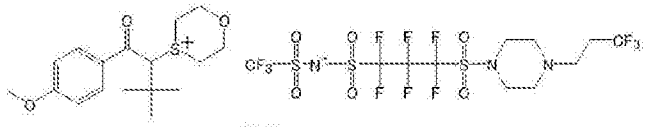
[0308] [化51]



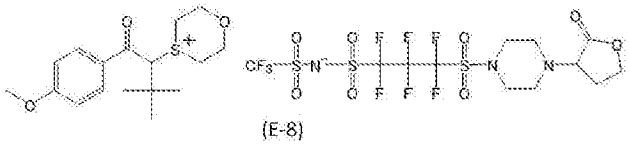
(E-5)



(E-6)

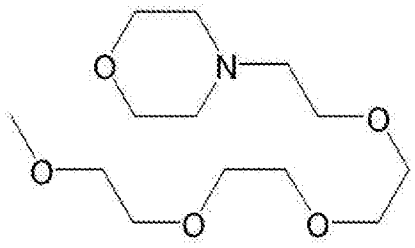


(E-7)



(E-8)

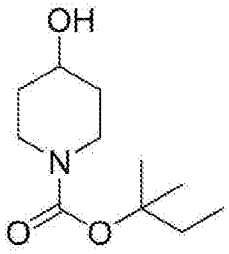
[0309] [化52]



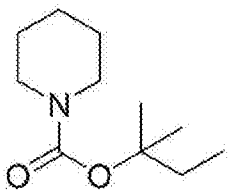
(E-9)

[0310]

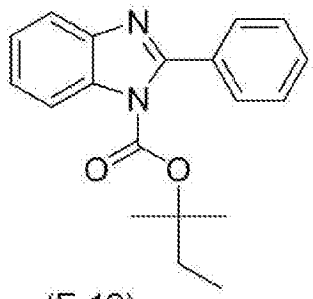
[化53]



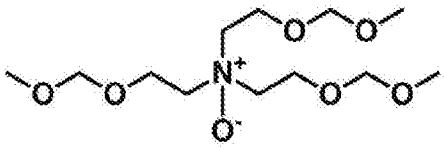
(E-10)



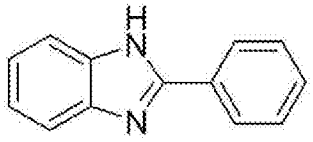
(E-11)



(E-12)



(E-13)



(E-14)

[0311] ＜溶剤（Ｃ）＞

レジスト溶剤としては、以下のものを用いた。

Ｃ－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

Ｃ－２：プロピレングリコールモノメチルエーテル

Ｃ－３：乳酸エチル

Ｃ－４：シクロヘキサノン

[0312] ＜レジスト組成物＞

下記表５に示す各成分を、同表に示す溶剤に溶解させた。これを０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターを用いてろ過して、レジスト組成物を得た。

[0313]

[表8]

(表5)

	樹脂(A)	酸発生剤(B)	塩基性化合物(E)	溶剤(C)			疎水性樹脂(A')
レジスト組成物1	A-1	B-1	E-3	C-1	C-3	—	—
	0.77 g	0.2 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	—	—
レジスト組成物2	A-2	B-2	E-1	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物3	A-3	B-2	E-1	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物4	A-4	B-2	E-1	C-1	C-3	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	—	—
レジスト組成物5	A-5	B-3	E-3	C-1	C-3	—	—
	0.78 g	0.19 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	—	—
レジスト組成物6	A-6	B-2	E-1	C-1	C-3	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	—	—
レジスト組成物7	A-6/A-7	B-4	E-4	C-1	C-4	—	—
	0.395g/0.395g	0.2 g	0.01 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物8	A-8	B-1	E-1	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物9	A-1/A-2	B-2	E-1/E-5	C-1	C-2	—	—
	0.395g/0.395g	0.18 g	0.015g/0.015g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物10	A-2	B-2	E-6	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物11	A-2	B-2	E-7	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物12	A-2	B-2	E-8	C-1	C-2	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	—
レジスト組成物13	A-9	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	5b
	0.76 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.03 g
レジスト組成物14	A-7	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	4b
	0.787 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.003 g
レジスト組成物15	A-6	B-4	E-10	C-1	C-2	C-4	3b
	0.785 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.005 g
レジスト組成物16	A-10	B-3	E-11	C-1	C-2	C-4	2b
	0.78 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.01 g
レジスト組成物17	A-11	B-6 / B-2	E-12	C-1	C-2	C-4	1b
	0.72 g	0.15 g / 0.09 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.01 g
レジスト組成物18	A-12	B-7	E-13	C-1	C-2	—	5b
	0.76 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	0.03 g
レジスト組成物19	A-13	B-8	E-14	C-1	C-2	—	4b
	0.787 g	0.18 g	0.03 g	30 g	45 g	—	0.003 g
レジスト組成物20	A-14	B-9	E-2	C-1	C-4	—	3b
	0.785 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	—	0.005 g
レジスト組成物21	A-15	B-10 / B-2	E-13	C-1	C-4	—	2b
	0.78 g	0.09 g/ 0.09g	0.03 g	30 g	45 g	—	0.01 g
レジスト組成物22	A-16	B-6	E-14	C-1	C-2	—	1b
	0.71 g	0.25 g	0.03 g	50 g	10 g	—	0.01 g
レジスト組成物23	A-17	B-2	E-1	C-1	C-3	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	—	—
レジスト組成物24	A-18	B-2	E-1	C-1	C-3	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	—	—
レジスト組成物25	A-19	B-2	E-1	C-1	C-3	—	—
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	—	—

[0314] 〔評価〕

＜ネガ現像液を使用した（ＮＴＩによるパターン現像による）レジスト評価＞

（レジストパターンの形成）

以下に示す操作によりレジストパターンを形成した。

[0315] ≪プリウェット工程≫

シリコンウエハの表面にプリウェット液（下記表６に記載のもの）を滴下し、スピン塗布を実施した。

[0316] ≪レジスト組成物の塗布及び塗布後ベーク（ＰＢ）≫

１２インチシリコンウエハ上に、上記のようにして得られた各レジスト組成物を塗布し、９０～１８０℃の条件で６０秒間ベークし、膜厚４０ｎｍのレジスト膜を形成した。

[0317] ≪露光≫

上記で作製したウエハに、ＮＡ（レンズ開口数、Ｎｕｍｅｒｉｃａｌ Ａｐｅｒｔｕｒｅ）０．２５、ダイポール照明(Ｄｉｐｏｌｅ ６０ｘ、アウターシグマ０．８１、インナーシグマ０．４３)でＥＵＶ露光を行った。具体的には、ネガ型のレジストに対しては１ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量にてハーフトーンマスクを介してパターン露光した。

[0318] ≪露光後ベーク（ＰＥＢ）≫

照射後、ＥＵＶ露光装置から取り出したら、ただちに、８５～１３０℃の条件で６０秒間ベークした。

[0319] ≪現像≫

その後、シャワー型現像装置（ＡＣＴＥＳ（株）製ＡＤＥ３０００Ｓ）を用いて、５０回転（ｒｐｍ）でウエハを回転しながら、現像液（２３℃）を、２００ｍＬ／分の流量で３０秒間スプレー吐出することで、現像を行った。なお、現像液としては、ネガ型現像液（下記表６に記載のもの）を用いた。

[0320] 上記で得られた実施例の各パターンについて、欠陥評価を実施した。

（欠陥評価）

上記のレジストパターンが形成されたウエハをパターン欠陥装置（例えば、日立ハイテクノロジー社製　マルチパーパスＳＥＭ　｀Ｉｎｓｐａｇｏ｀ＲＳ６０００シリーズ）にて、パターン上の欠陥数を観測した。以下を評価基準としてそれぞれ欠陥抑制能を判断した。

「Ａ」：欠陥数が５０以下

「Ｂ」：欠陥数が５０超１００以下

「Ｃ」：欠陥数が１００超１５０個以下

「Ｄ」：欠陥数が１５０超

[0321] [表9]

表6	プリウェット工程	レジスト膜形成工程及び露光工程		現像工程	欠陥性能
	プリウェット液の種類	レジスト組成物の種類	露光方法	現像液の種類	
実施例89	実施例18の溶液	レジスト組成物1	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例90	実施例18の溶液	レジスト組成物2	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例91	実施例18の溶液	レジスト組成物3	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例92	実施例18の溶液	レジスト組成物4	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例93	実施例18の溶液	レジスト組成物5	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例94	実施例18の溶液	レジスト組成物6	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例95	実施例18の溶液	レジスト組成物7	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例96	実施例18の溶液	レジスト組成物8	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例97	実施例18の溶液	レジスト組成物9	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例98	実施例18の溶液	レジスト組成物10	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例99	実施例18の溶液	レジスト組成物11	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例100	実施例18の溶液	レジスト組成物12	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例101	実施例18の溶液	レジスト組成物13	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例102	実施例18の溶液	レジスト組成物14	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例103	実施例18の溶液	レジスト組成物15	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例104	実施例18の溶液	レジスト組成物16	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例105	実施例18の溶液	レジスト組成物17	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例106	実施例18の溶液	レジスト組成物18	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例107	実施例18の溶液	レジスト組成物19	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例108	実施例18の溶液	レジスト組成物20	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例109	実施例18の溶液	レジスト組成物21	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例110	実施例18の溶液	レジスト組成物22	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例111	実施例18の溶液	レジスト組成物23	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例112	実施例18の溶液	レジスト組成物24	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A
実施例113	実施例18の溶液	レジスト組成物25	NTI(EUV露光)	実施例1の溶液	A

[0322] 表６に示される通り、本発明の溶液を、プリウェット液及び現像液として用いた場合、欠陥抑制能に優れていることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 沸点が２００℃未満の有機溶媒を少なくとも１種と、沸点が２５０℃以上の有機不純物と、を含有する溶液であり、

前記有機溶媒の含有量が、溶液全質量に対して９８質量％以上であり、

前記有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ未満である、溶液。

[請求項2] Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が、溶液全質量に対して０．００１～１０質量ｐｐｔである、請求項１に記載の溶液。

[請求項3] Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＰｂからなる群から選ばれる元素を含有する金属成分の含有量が、溶液全質量に対して０．１～１０質量ｐｐｔである、請求項２に記載の溶液。

[請求項4] 光散乱式液中粒子計数器によって計数される、０．１μｍ以上のサイズの被計数体の数が、１００個／ｍＬ以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項5] 水の含有量が、溶液全質量に対して０．０１～１．０質量％である、請求項１～４のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項6] 前記有機不純物が、炭素数８以上の有機化合物である、請求項１～５のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項7] 前記有機不純物が、炭素数１２以上の有機化合物である、請求項１～６のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項8] 前記有機不純物が、沸点が２７０℃以上の有機不純物を含み、

前記沸点が２７０℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．０１～６０質量ｐｐｍである、請求項１～７のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項9] 前記有機不純物が、沸点が３００℃以上の有機不純物を含み、

前記沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対

して０．０１～３０質量ｐｐｍである、請求項１～８のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項10] 前記有機不純物が、沸点が３００℃以上の有機不純物を含み、

前記沸点が３００℃以上の有機不純物の含有量が、溶液全質量に対して０．１～３０質量ｐｐｍである、請求項９に記載の溶液。

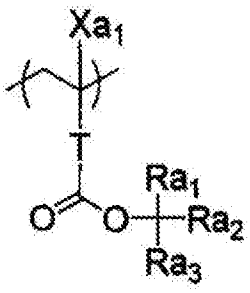
[請求項11] 前記有機不純物が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンプロピレンゴム、及び５－エチリデン－２－ノルボルネンの付加重合体からなる群より選ばれる１種以上である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項12] 半導体デバイス製造プロセスにおいて、プリウェット液、現像液、及び感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる溶剤から選択される少なくとも１つの用途に用いられる、請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項13] 前記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、及び、４－メチル－２－ペンタノールからなる群より選ばれる少なくとも１種である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項14] 半導体デバイス製造プロセスにおいて、下記式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜に対するプリウェット液又は現像液の用途に用いられる、請求項１～１３のいずれか１項に記載の溶液。

[化1]



（ＡＩ）

式（ＡＩ）中、

Ｘａ$_1$は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

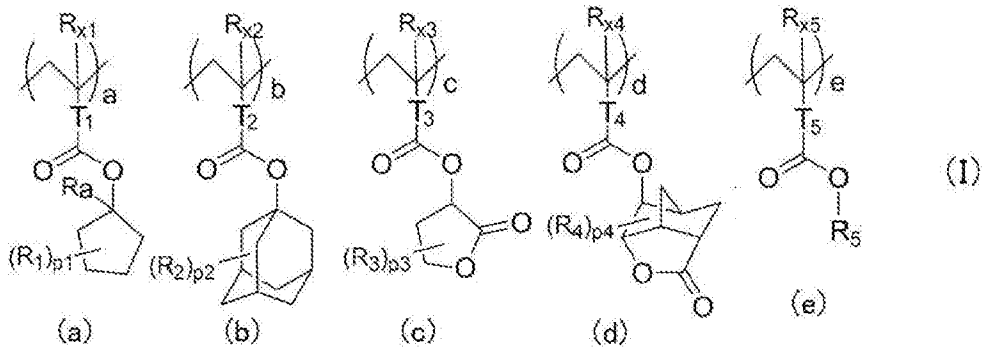
Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$の２つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

[請求項15] 前記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、請求項１４に記載の溶液。

[請求項16] 前記樹脂Ｐが、下記式（Ｉ）で表される樹脂である、請求項１４に記載の溶液。

[化2]



(I)

上記式（Ｉ）中、

Ｒ$_{x1}$～Ｒ$_{x5}$は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していて

もよいアルキル基を表す。

R_1～R_4は１価の置換基を表し、p_1～p_4は、各々独立に０又は正の整数を表す。

R_aは、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

T_1～T_5は、単結合又は２価の連結基を表す。

R_5は１価の有機基を表す。

ａ～ｅは、モル％を表し、各々独立に、０≦ａ≦１００、０≦ｂ≦１００、０≦ｃ＜１００、０≦ｄ＜１００、０≦ｅ＜１００の範囲に含まれる数を表す。ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００であり、ａ＋ｂ≠０である。

ただし、式（Ｉ）中、繰り返し単位（ｅ）は、繰り返し単位（ａ）～（ｄ）のいずれとも異なる構造を有する。

[請求項17] 半導体デバイス製造プロセスにおいて、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜に対するプリウェット液又は現像液の用途に用いられる、請求項１～１３のいずれか１項に記載の溶液。

[請求項18] 容器と、前記容器内に収容された請求項１～１７のいずれか１項に記載の溶液と、を備えた溶液収容体。

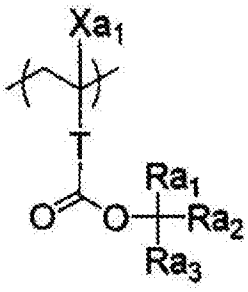
[請求項19] 前記容器内の前記溶液と接触する接液部が非金属材料又はステンレス鋼により形成された、請求項１８に記載の溶液収容体。

[請求項20] 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より選ばれる少なくとも１種である、請求項１９

に記載の溶液収容体。

[請求項21] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液と、下記式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐと、を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



（ＡＩ）

式（ＡＩ）中、

Xa_1は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

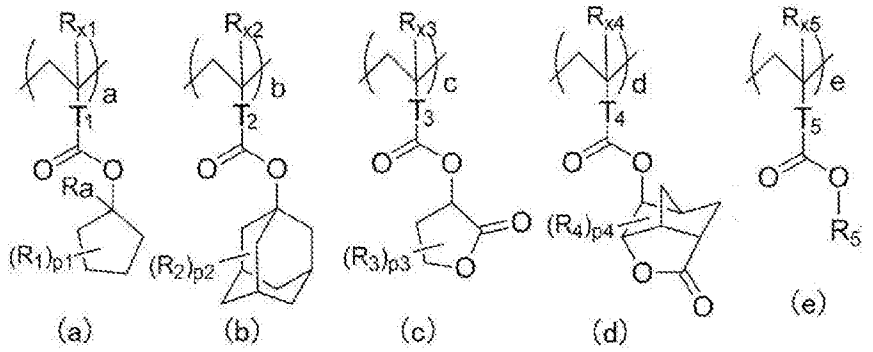
Ra_1～Ra_3は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ra_1～Ra_3の２つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

[請求項22] 前記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、請求項２１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項23] 前記樹脂Ｐが、式（Ｉ）で表される樹脂である、請求項２１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



(I)

上記式（Ｉ）中、

Ｒ$_{x1}$～Ｒ$_{x5}$は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｒ$_{1}$～Ｒ$_{4}$は１価の置換基を表し、ｐ$_{1}$～ｐ$_{4}$は、各々独立に０又は正の整数を表す。

Ｒ$_{a}$は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

Ｔ$_{1}$～Ｔ$_{5}$は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｒ$_{5}$は１価の有機基を表す。

ａ～ｅは、モル％を表し、各々独立に、０≦ａ≦１００、０≦ｂ≦１００、０≦ｃ＜１００、０≦ｄ＜１００、０≦ｅ＜１００の範囲に含まれる数を表す。ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００であり、ａ＋ｂ≠０である。

ただし、式（Ｉ）中、繰り返し単位（ｅ）は、繰り返し単位（ａ）～（ｄ）のいずれとも異なる構造を有する。

[請求項24] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液と、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐと、を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項25] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液を含有する、パターン形成方法。

[請求項26] プリウェット液を基板に接触させるプリウェット工程と、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、前記基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液を前記プリウェット液として用いる、パターン形成方法。

[請求項27] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

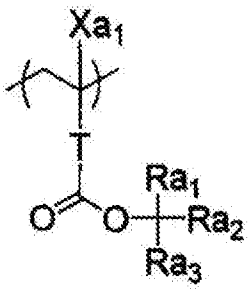
レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

請求項１～１１のいずれか１項に記載の溶液を前記現像液として用いる、パターン形成方法。

[請求項28] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、下記式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂Ｐを含有する、請求項２５～２７のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[化5]



（ＡＩ）

式（ＡＩ）中、

Ｘａ$_1$は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

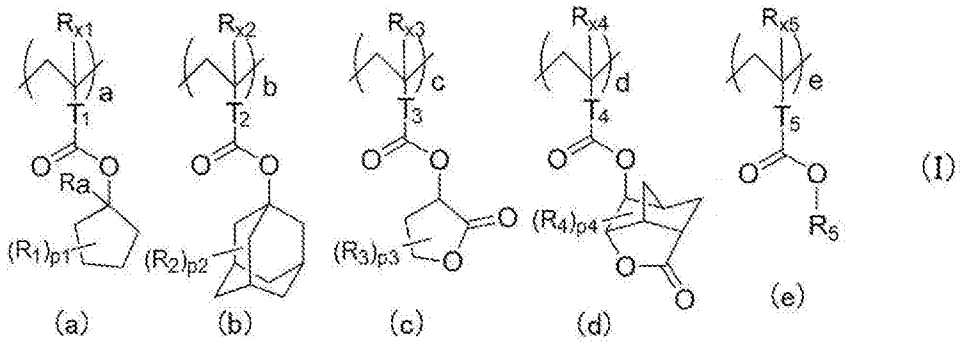
Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒａ$_1$～Ｒａ$_3$の２つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

[請求項29] 前記樹脂Ｐが、更に、側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位Ｑを有する、請求項２８に記載のパターン形成方法。

[請求項30] 前記樹脂Ｐが、下記式（Ｉ）で表される樹脂である、請求項２８に記載のパターン形成方法。

[化6]



(I)

上記式（Ｉ）中、

Ｒ$_{x1}$～Ｒ$_{x5}$は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していて

もよいアルキル基を表す。

R_1～R_4は１価の置換基を表し、p_1～p_4は、各々独立に０又は正の整数を表す。

R_aは、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

T_1～T_5は、単結合又は２価の連結基を表す。

R_5は１価の有機基を表す。

ａ～ｅは、モル％を表し、各々独立に、０≦ａ≦１００、０≦ｂ≦１００、０≦ｃ＜１００、０≦ｄ＜１００、０≦ｅ＜１００の範囲に含まれる数を表す。ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００であり、ａ＋ｂ≠０である。

ただし、式（Ｉ）中、繰り返し単位（ｅ）は、繰り返し単位（ａ）～（ｄ）のいずれとも異なる構造を有する。

[請求項31] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂Ｐを含有する、請求項２５～２７のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項32] 請求項２５～３１のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/16(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/16, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, C07B63/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-049000 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 February 1997 (18.02.1997), claims; paragraphs [0002] to [0004], [0022] to [0027], [0034]; paragraph [0040], comparative example 2 (Family: none)	1,5-7,13 2-4,18-20
X Y	WO 2007/072702 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0032] to [0033], [0043], [0123] to [0124], [0126] to [0133], [0135] & JP 2007-171466 A & US 2009/0155713 A1 claims; paragraphs [0082], [0084], [0254] to [0257], [0261] to [0267], [0269] & KR 10-2008-0072099 A & TW 200741339 A	1,5-7,12-13, 21-23,25, 28-30,32 2-4,18-20

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)	21 November 2017 (21.11.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kojundo Yobai Primepure Series, Kanto Chemical Co., Inc., 2016.01	1-32
Y	JP 2016-073922 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 May 2016 (12.05.2016), claims; paragraphs [0044] to [0050] (Family: none)	2-4,18-20
Y	JP 2014-112176 A (Fujifilm Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; paragraphs [0187] to [0196] & US 2015/0227049 A1 claims; paragraphs [0268] to [0300] & WO 2014/069245 A1 & EP 2927749 A1 & TW 201423289 A & KR 10-2015-0063128 A & CN 104756014 A & IL 238445 A & RU 2015116536 A	18-20
A	JP 2013-218308 A (JSR Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0136] to [0142] & KR 10-2013-0105499 A	1-32
A	JP 59-222435 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 14 December 1984 (14.12.1984), claims (Family: none)	1-32

It is considered that the problem to be solved by the present invention is to provide a solution which has the ability to inhibit defects when used in a semiconductor device production process (see paragraphs [0005]-[0006], etc.) The ability to inhibit defects specifically evaluated in the examples is intended also for a semiconductor device production process.

However, the invention in claim 1 and claims 2-11, 13, and 18-20, which depend on claim 1, is a "solution" which is usable also in applications other than semiconductor device production processes. Namely, the invention has been generalized or extended to a range clearly exceeding the supported range where the above-mentioned problem is solved.

Consequently, the inventions of claims 1-11, 13 and 18-20 lack the support within the meaning of PCT Article 6.

A search was made only for the solution for use in semiconductor device production processes which was supported by the description.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３１５４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/16(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/16, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, C07B63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 9-049000 A（株式会社村田製作所）1997.02.18, ［特許請求の範囲］,［０００２］－［０００４］,［００２２］－［００２７］,［００３４］,［００４０］比較例２（ファミリーなし）	1,5-7,13 2-4,18-20
X Y	WO 2007/072702 A1（東京応化工業株式会社）2007.06.28, 請求の範囲,［００３２］－［００３３］,［００４３］,［０１２３］－［０１２４］,［０１２６］－［０１３３］,［０１３５］ & JP 2007-171466 A & US 2009/0155713 A1, Claims, [0082], [0084], [0254]-[0257], [0261]-[0267], [0269]	1,5-7,12-13, 21-23,25, 28-30,32 2-4,18-20

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．１１．２０１７	２１．１１．２０１７

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３２０９
倉持　俊輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& KR 10-2008-0072099 A & TW 200741339 A	
A	高純度溶媒 Primepure シリーズ, 関東化学株式会社, 2016.01	1-32
Y	JP 2016-073922 A（信越化学工業株式会社）2016.05.12, ［特許請求の範囲］,［００４４］－［００５０］ （ファミリーなし）	2-4,18-20
Y	JP 2014-112176 A（富士フイルム株式会社）2014.06.19, ［特許請求の範囲］,［０１８７］－［０１９６］ & US 2015/0227049 A1, Claims, [0268]-[0300] & WO 2014/069245 A1 & EP 2927749 A1 & TW 201423289 A & KR 10-2015-0063128 A & CN 104756014 A & IL 238445 A & RU 2015116536 A	18-20
A	JP 2013-218308 A（ＪＳＲ株式会社）2013.10.24, ［特許請求の範囲］,［０１３６］－［０１４２］ & KR 10-2013-0105499 A	1-32
A	JP 59-222435 A（三井石油化学工業株式会社）1984.12.14, 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-32

本願発明が解決しようとする課題は，半導体デバイスの製造プロセスに適用する際の欠陥抑制能であると認められ（［０００５］－［０００６］等を参照。），実施例において具体的に評価されている欠陥抑制能も，半導体デバイスの製造プロセスにおけるものである。

しかしながら，請求項１及びこれに従属する請求項２－１１，１３，１８－２０に係る発明は，半導体デバイスの製造プロセス以外にも適用され得る「溶液」であり，上記課題を解決することを裏付けられた範囲を明らかに超えた範囲に一般化ないし拡張されている。

したがって，請求項１－１１，１３，１８－２０に係る発明は，ＰＣＴ第６条の意味での裏付けを欠いている。

調査は，明細書で裏付けられた，半導体デバイスの製造プロセスに適用される溶液に限定して行った。