

(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
2021年4月1日(01.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/059862 A1

- (51) 国際特許分類:
B05C 9/10 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/032580
- (22) 国際出願日: 2020年8月28日(28.08.2020)
- (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 2019-177986 2019年9月27日(27.09.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 智美 (TAKAHASHI Satomi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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,

(54) Title: PRE-WETTING LIQUID, RESIST FILM FORMING METHOD, PATTERN FORMING METHOD, AND KIT

(54) 発明の名称: プリウエット液、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、キット

(57) Abstract: The present invention provides a pre-wetting liquid that has excellent resist saving properties. The present invention also provides a resist film forming method, a pattern forming method, and a kit, which are related to the above-described pre-wetting liquid. A pre-wetting liquid according to the present invention has a surface tension of 29.0 mN/m or more, a viscosity of 1.8 cP or less and a vapor pressure of from 2.5 mmHg to 5.0 mmHg; if this pre-wetting liquid is composed of a single solvent, the single solvent has an SP value of 25.0 MPa^{1/2} or less, while having no benzene ring group; and if this pre-wetting liquid is composed of a mixed solvent, the requirement 1 or the requirement 2 is satisfied. Requirement 1: The mixed solvent is composed only of two or more organic solvents A, and the organic solvents A have an SP value of 25.0 MPa^{1/2} or less and a surface tension of 29.0 mN/m or more, while having no benzene ring group. Requirement 2: The mixed solvent is obtained by mixing an organic solvent A and an organic solvent B, and the organic solvent B has an SP value of 25.0 MPa^{1/2} or less and a surface tension of less than 29.0 mN/m.

(57) 要約: 本発明は、優れた省レジスト性を有するプリウエット液を提供する。また、上記プリウエット液に関する、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、及び、キットを提供する。本発明のプリウエット液は、表面張力が29.0 mN/m以上、粘度が1.8 cP以下、かつ、蒸気圧が2.5~5.0 mmHgであって、単独溶剤からなる場合、SP値が25.0 MPa^{1/2}以下、かつ、ベンゼン環基を有さず、混合溶剤からなる場合、要件1又は要件2を満たす。要件1: 混合溶剤が、2種以上の有機溶剤Aのみからなる混合溶剤であり、有機溶剤Aは、SP値が25.0 MPa^{1/2}以下、表面張力が29.0 mN/m以上、かつ、ベンゼン環基を有さない。要件2: 混合溶剤が、有機溶剤A及び有機溶剤Bの混合溶剤であり、有機溶剤Bは、SP値が25.0 MPa^{1/2}以下、かつ、表面張力が29.0 mN/m未満である。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

プリウエット液、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、キット

技術分野

[0001] 本発明は、プリウエット液、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、及び、キットに関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスにおけるフォトリソグラフィープロセスにおいては、半導体ウェハ（以下、「ウェハ」ともいう。）などの基板上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）を塗布し、感活性光線又は感放射線性膜（以下、「レジスト膜」ともいう。）形成する。更に、形成されたレジスト膜を露光し、露光されたレジスト膜を現像して、所定のパターンを形成する工程等などが順次行われ、ウェハ上にレジストパターンが形成される。

[0003] 近年、半導体デバイスの更なる微細化に伴い、レジスト膜の薄膜化が求められている。また、少ない量のレジスト組成物を用いて均一なレジスト膜を形成する技術も求められている。このような技術として、基板上にレジスト組成物を塗布する前に、基板上にプリウエット液等と呼ばれる薬液を塗布する方法が知られている。特許文献1には、「塗布膜成分を溶解しうる溶剤と、溶剤よりも表面張力が高い高表面張力液体とを混合することにより得た塗布液よりも表面張力が高い混合液体を前記プリウエット液（請求項1）」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-000589号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで近年、主に経済性の点から、少量のレジスト組成物を使用した場合でも、塗布欠陥などの見られない良好なレジスト膜を形成できることが求められている。

[0006] そこで、本発明は、良好なレジスト膜を形成するために必要なレジスト組成物の必要量を低減できる（以下、上記特性を「優れた省レジスト性を有する」ともいう。）プリウエット液を提供することを課題とする。また、上記プリウエット液に関する、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、及び、キット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] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] [1]

表面張力が 29.0 mN/m 以上、粘度が 1.8 cP 以下、かつ、蒸気圧が $2.5\sim 5.0\text{ mmHg}$ であるプリウエット液であって、

上記プリウエット液は、1種の有機溶剤である単独溶剤、又は、2種以上の有機溶剤の混合溶剤からなり、

上記プリウエット液が上記単独溶剤からなる場合、上記有機溶剤は、SP値が $25.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以下、かつ、ベンゼン環基を有さず、

上記プリウエット液が上記混合溶剤からなる場合、上記混合溶剤は、下記要件1又は要件2を満たす、プリウエット液。

要件1：上記混合溶剤が、2種以上の有機溶剤Aのみからなる混合溶剤であり、上記有機溶剤Aは、SP値が $25.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以下、表面張力が 29.0 mN/m 以上、かつ、ベンゼン環基を有さない有機溶剤である。

要件2：上記混合溶剤が、上記有機溶剤A及び有機溶剤Bの混合溶剤であり、上記有機溶剤Bは、SP値が $25.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以下、かつ、表面張力が 29.0 mN/m 未満の有機溶剤である。

[2]

上記有機溶剤Aが、ピルビン酸エチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メ

チル、メトキシ酢酸メチル、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シュウ酸ジエチル、2-メチルアセト酢酸エチル、アセトニルアセトン、及び、1, 2-ジアセトキシプロパンからなる群から選択される有機溶剤である、〔1〕に記載のプリウエット液。

〔3〕

上記有機溶剤Bが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、及び、酢酸ペンチルからなる群から選択される有機溶剤である、〔1〕又は〔2〕に記載のプリウエット液。

〔4〕

ピルビン酸エチルからなる、プリウエット液。

〔5〕

蒸気圧が2. 8～4. 7 mmHgである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔6〕

蒸気圧が3. 2～4. 2 mmHgである、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔7〕

粘度が1. 4 cP以下である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔8〕

粘度が1. 4 cP以下、かつ、蒸気圧が2. 8～4. 7 mmHgである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔9〕

粘度が1. 4 cP以下、かつ、蒸気圧が3. 2～4. 2 mmHgである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔10〕

A r F 露光用のレジスト組成物、E U V 露光用のレジスト組成物、又は、K r F 露光用のレジスト組成物が塗布される基板に対して塗布して用いられる、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のプリウエット液。

〔1 1〕

〔1〕～〔1 0〕のいずれかに記載のプリウエット液を基板上に塗布するプリウエット工程と、

上記プリウエット工程後の前記基板上に、レジスト組成物を塗布するレジスト膜形成工程と、を含有するレジスト膜形成方法。

〔1 2〕

〔1〕～〔1 0〕のいずれかに記載のプリウエット液を基板上に塗布するプリウエット工程と、

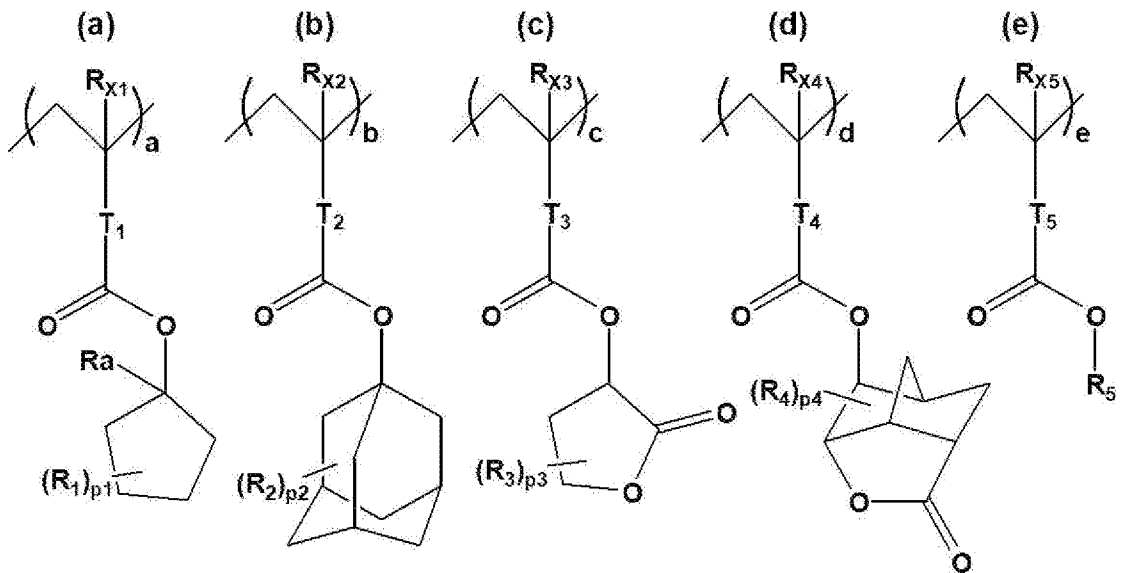
上記プリウエット工程後の上記基板上に、レジスト組成物を用いて、レジスト膜を形成する、レジスト膜形成工程と、

上記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、を含有するパターン形成方法であって、

上記レジスト組成物が、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少なくとも1種の繰り返し単位からなる樹脂を含有する、パターン形成方法。

[化1]



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立に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。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、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。

$a \sim e$ は、モル%を表し、それぞれ独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲の数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、上記式(e)で表される繰り返し単位は、上記式(a)～式(d)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

[13]

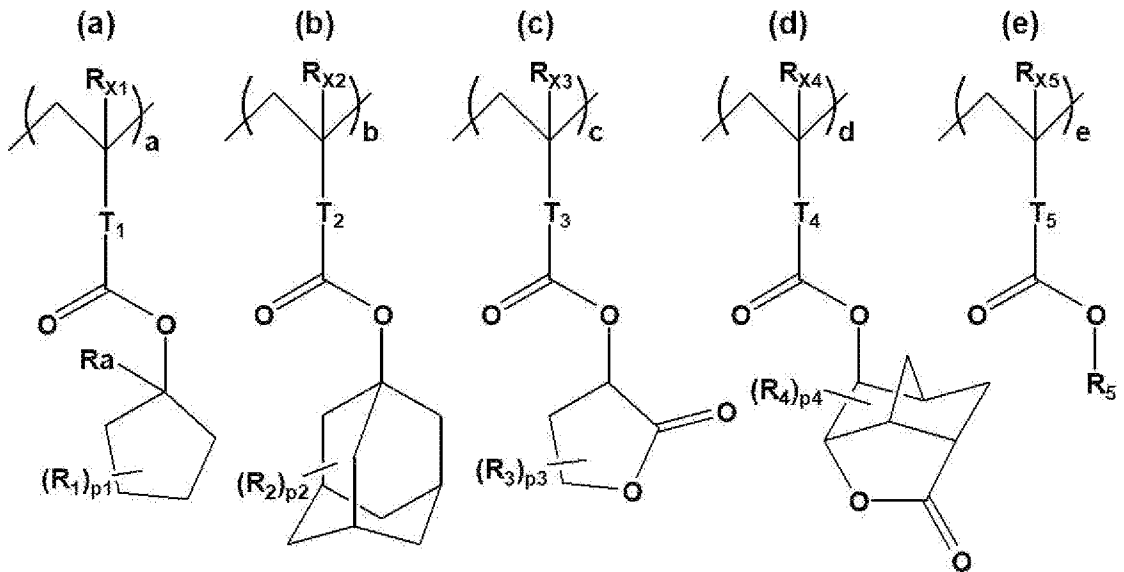
[1]～[10]のいずれかに記載のプリウエット液と、

レジスト組成物と、を備え、

上記レジスト組成物が、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

択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる樹脂を含有する、キット。

[化2]



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立に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。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、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。

$a \sim e$ は、モル%を表し、それぞれ独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲の数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、上記式(e)で表される繰り返し単位は、上記式(a)～式(d)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

[14]

[1]～[10]のいずれかに記載のプリウエット液と、

レジスト組成物と、を備え、

上記レジスト組成物が、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を含有する、キッ

ト。

〔15〕

〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のプリウエット液と、

レジスト組成物と、を備え、

上記レジスト組成物が、疎水性樹脂と、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とを含有する、キット。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた省レジスト性を有するプリウエット液を提供できる。また、上記プリウエット液に関する、レジスト膜形成方法、パターン形成方法、及び、キットを提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0011] 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。

[0012] また、本明細書において「準備」というときには、特定の材料を合成又は調合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。

[0013] また、本明細書において、「ppm」は「parts-per-million (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味し、「ppq」は「parts-per-quadrillion (10^{-15})」を意味する。

[0014] また、本明細書において、1 Å（オングストローム）は、0.1 nmに相当する。

[0015] また、本明細書における基（原子群）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有さないも

のと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。このことは、各化合物についても同義である。

[0016] また、本明細書における「放射線」とは、例えば、遠紫外線、極紫外線（EUV ; Extreme ultraviolet）、X線、又は、電子線等を意味する。また、本明細書において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザー（ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー等）に代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及び、EUV光等による露光のみならず、電子線、及び、イオンビーム等の粒子線による描画も含む。

[0017] また、本明細書において、温度によって変動し得るパラメータの値を記載する場合、特に断りのない限り25℃（室温）における値である。例えば、本明細書において、「粘度」は、特に断りのない限り、25℃における粘度を意味する。

[0018] 本明細書において、「粘度」は、ブルックフィールド社製デジタル粘度計（型番RVDV-1）を用いて、回転数100rpmで測定した値である。

[0019] 本明細書において、「表面張力」は協和界面科学株式会社製DY-300を用いて引き上げ法（Wilhelmy法）を用いて測定される値である。

[0020] 本明細書において、プリウエット液における「蒸気圧」は、プリウエット液に含有される各有機溶剤の25℃における蒸気圧と、プリウエット液中における各有機溶剤の質量分率とから以下の式によって求める。本明細書において、記号「Σ」は、総和を意図する。

式：（プリウエット液の蒸気圧）＝Σ（（各有機溶剤の25℃における蒸気圧）×（各有機溶剤の質量分率））

各有機溶剤の蒸気圧は、文献値を用いてもよい。

[0021] 本明細書において、「SP値」はハンセン溶解度パラメータを意味し、下

記計算式によって δ で表される値（単位： $\text{MPa}^{1/2}$ ）である。

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

δ_d は分散項を表し、 δ_p は極性項を表し、 δ_h は水素結合項を表す（いずれも単位は $\text{MPa}^{1/2}$ ）。

本明細書において、各有機溶剤の、 δ 、 δ_d 、 δ_p 、 δ_h は、HSPiP（Hansen Solubility Parameter in Practice）を用いて計算する。

[0022] 本明細書において、沸点は、1気圧における沸点を意図する。

[0023] なお、本明細書において、プリウエット液を構成する有機溶剤とは、薬液の全質量中に10000質量ppmを超えて含有される有機化合物であって、純物質として存在する場合に、25℃、1気圧の環境下で液状である有機化合物を意図する。

[0024] [プリウエット液]

本発明のプリウエット液は、表面張力が29.0mN/m以上、粘度が1.8cP以下、かつ、蒸気圧が2.5～5.0mmHgであるプリウエット液であって、

上記プリウエット液は、1種の有機溶剤である単独溶剤、又は、2種以上の有機溶剤の混合溶剤からなり、

上記プリウエット液が上記単独溶剤からなる場合、上記有機溶剤は、SP値が25.0 $\text{MPa}^{1/2}$ 以下、かつ、ベンゼン環基を有さず、

上記プリウエット液が上記混合溶剤からなる場合、上記混合溶剤は、下記要件1又は要件2を満たす。

要件1：上記混合溶剤が、2種以上の有機溶剤Aのみからなる混合溶剤であり、上記有機溶剤Aは、SP値が25.0 $\text{MPa}^{1/2}$ 以下、表面張力が29.0mN/m以上、かつ、ベンゼン環基を有さない有機溶剤である。

要件2：上記混合溶剤が、上記有機溶剤A及び有機溶剤Bの混合溶剤であり、上記有機溶剤Bは、SP値が25.0 $\text{MPa}^{1/2}$ 以下、かつ、表面張力が29.0mN/m未満の有機溶剤である。

[0025] 上記のような構成のプリウエット液によって本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

まず、本発明のプリウエット液は、粘度が一定以下であるため、プリウエット液上に供給されたレジスト組成物が濡れ広がりやすい。また、プリウエット液の蒸気圧が高すぎないことから、プリウエット液の蒸発が過剰にならず、プリウエット液の蒸発に伴う気化熱で基板が冷却化されてレジスト組成物が基板上で高粘度化し、（特に基板の端部において）レジスト組成物の均等な濡れ広がりが阻害されるのを防いでいる。一方で、プリウエット液の蒸気圧が低すぎないことから、プリウエット液がレジスト膜中に残存して、塗布欠陥が生じることを抑制している。更に、本発明のプリウエット液が、表面張力が一定以上で、かつ、S P 値が一定以下の有機溶剤を使用していることから、プリウエット液の基板に対する進行方向に対する接触角と後退方向に対する接触角との差（ヒステリシス）が小さく、プリウエット液上でレジスト組成物を均等に濡れ広げることができると考えられている。

以上のような理由により、本発明のプリウエット液を用いれば、少量のレジスト組成物であっても基板上に均等に濡れ広げることができ、良好な省レジスト性の実現されている、と推測している。

以下、プリウエット液の省レジスト性がより優れることを、本発明の効果が優れるとも言う。

[0026] [プリウエット液の物性]

本発明のプリウエット液は、表面張力が、 29.0 mN/m 以上であり、 $29.0 \sim 50.0 \text{ mN/m}$ が好ましく、 $29.5 \sim 40.0 \text{ mN/m}$ がより好ましい。

[0027] 本発明のプリウエット液は、粘度が、 1.8 cP 以下であり、 1.6 cP 以下が好ましく、 1.4 cP 以下がより好ましい。下限は特に制限されず、例えば、 0.1 cP 以上である。

中でも、プリウエット液の粘度が上記範囲内であり、かつ、蒸気圧が次に

示す好適な範囲内であるのが好ましい。

[0028] 本発明のプリウエット液は、蒸気圧が、 $2.5 \sim 5.0 \text{ mmHg}$ であり、 $2.8 \sim 4.7 \text{ mmHg}$ が好ましく、 $3.2 \sim 4.2 \text{ mmHg}$ がより好ましい。

[0029] 本発明のプリウエット液が含有する有機溶剤のうち、最も高いSP値を示す有機溶剤（単独溶剤からなるプリウエット液の場合はその単独溶剤）のSP値は、 $10.0 \sim 24.5 \text{ MPa}^{1/2}$ が好ましく、 $18.0 \sim 23.0 \text{ MPa}^{1/2}$ がより好ましい。

[0030] [単独溶剤からなるプリウエット液]

本発明のプリウエット液は、1種の有機溶剤である単独溶剤からなるプリウエット液でもよい。

ここで、プリウエット液が単独溶剤からなるとは、プリウエット液が、実質的に、1種の有機溶剤（単独溶剤）のみからなることを意味する。

具体的には、上記1種の有機溶剤（単独溶剤）の含有量が、プリウエット液の全質量に対して、 $98 \text{ 質量}\% \sim 100 \text{ 質量}\%$ 以下（好ましくは $99 \sim 100 \text{ 質量}\%$ 、より好ましくは $99.9 \sim 100 \text{ 質量}\%$ ）であることを意味する。

[0031] 上記1種の有機溶剤（単独溶剤）は、上述したプリウエット液の物性（表面張力、粘度、蒸気圧等）に関する各条件を1種単独で満たす有機溶剤であり、好ましい条件も同様である。

また、上記1種の有機溶剤（単独溶剤）のSP値は、 $25.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下であり、

$10.0 \sim 24.5 \text{ MPa}^{1/2}$ が好ましく、 $18.0 \sim 23.0 \text{ MPa}^{1/2}$ がより好ましい。

[0032] 上記1種の有機溶剤（単独溶剤）の沸点は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0033] 上記1種の有機溶剤（単独溶剤）の分子量は、 $60 \sim 500$ が好ましく、 $80 \sim 250$ がより好ましい。

[0034] 上記１種の有機溶剤（単独溶剤）は、ベンゼン環基を有さない。上記１種の有機溶剤がベンゼン環基を有する場合、ベンゼン環基同士の $\pi-\pi$ 電子相互作用により強く相互作用するためプリウエット液の表面張力が高くなる傾向にあるが、一方で、レジスト組成物中の固形分（光酸発生剤等）と相互作用して塗布ムラの原因を生じやすく、所望の効果を得られない。

なお、上記１種の有機溶剤が有さないベンゼン環基は、単環の状態で存在するベンゼン環基のみならず、例えば、化合物がナフタレン環基の中の部分構造として存在するような多環の中のベンゼン環基をも含むことを意図する。

[0035] 上記１種の有機溶剤（単独溶剤）は、エステル基（両末端がいずれも炭素原子と結合する $-CO-O-$ ）を有しているのも好ましい。

また、上記１種の有機溶剤（単独溶剤）がカルボニル基を１以上（好ましくは２以上、より好ましくは２～５）有するのも好ましい。上記カルボニル基は、上記エステル基に含まれる形態のカルボニル基でもよい。

[0036] 上記１種の有機溶剤（単独溶剤）は、所定の条件さえ満たせば、後述の有機溶剤Ａであってもよい。

上記１種の有機溶剤（単独溶剤）は、ピルビン酸エチルが好ましい。

つまり、本発明のプリウエット液は、ピルビン酸エチルからなるプリウエット液でもよい。

本発明のプリウエット液がピルビン酸エチルからなるとは、プリウエット液が、実質的に、ピルビン酸エチルのみからなることを意味する。

具体的には、ピルビン酸エチルの含有量が、プリウエット液の全質量に対して、９８質量％超１００質量％以下（好ましくは９９～１００質量％、より好ましくは９９．９～１００質量％）であることを意味する。

[0037] 〔混合溶剤からなるプリウエット液〕

本発明のプリウエット液は、２種以上の有機溶剤の混合溶剤からなるプリウエット液でもよい。

ここで、プリウエット液が混合溶剤からなるとは、プリウエット液が、実

質的に、上記混合溶剤のみからなることを意味する。

具体的には、上記混合溶剤の含有量（２種以上の有機溶剤の合計含有量）が、プリウエット液の全質量に対して、９８質量％超１００質量％以下（好ましくは９９～１００質量％、より好ましくは９９．９～１００質量％）であることを意味する。

[0038] 上記混合溶剤は、混合溶剤全体として、上述したプリウエット液の物性（表面張力、粘度、蒸気圧等）を満たし、好ましい条件も同様である。

上記混合溶剤は、以下に説明する要件１又は要件２を満たす。

[0039] <要件１を満たす混合溶剤>

要件１を次に示す。

要件１：上記混合溶剤が、２種以上の有機溶剤Ａのみからなる混合溶剤であり、上記有機溶剤Ａは、ＳＰ値が $25.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下、表面張力が 29.0 mN/m 以上、かつ、ベンゼン環基を有さない有機溶剤である。

[0040] 混合溶剤が２種以上の有機溶剤Ａのみからなるとは、混合溶剤が、実質的に、有機溶剤Ａのみからなることを意味する。

具体的には、２種以上の有機溶剤Ａの合計含有量が、混合溶剤の全質量に対して、９８質量％超１００質量％以下（好ましくは９９～１００質量％、より好ましくは９９．９～１００質量％）であることを意味する。

[0041] （有機溶剤Ａ）

有機溶剤Ａは、ＳＰ値及び表面張力が所定の範囲内、かつ、ベンゼン環基を有さない有機溶剤である。上記要件を満たした上で、最終的に得られるプリウエット液の物性を上述した条件に適合させられる有機溶剤であれば、有機溶剤Ａはその他には特に制限されない。

[0042] 有機溶剤Ａの表面張力は、 29.0 mN/m 以上であり、 $29.5 \sim 50.0 \text{ mN/m}$ が好ましく、 $30.0 \sim 40.0 \text{ mN/m}$ がより好ましい。

[0043] 有機溶剤Ａの粘度は、 2.5 cP 以下が好ましく、 2.0 cP 以下がより好ましい。下限は特に制限されず、例えば、 0.1 cP 以上である。

[0044] 有機溶剤Ａの蒸気圧は、 $0.3 \sim 8.0 \text{ mmHg}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5$

、8 mmHg がより好ましい。

[0045] 有機溶剤AのSP値は、25.0 MPa^{1/2}以下であり、10.0～25.0 MPa^{1/2}が好ましく、18.0～24.0 MPa^{1/2}がより好ましい。

[0046] 有機溶剤Aの沸点は、100～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましい。

[0047] 有機溶剤Aの分子量は、60～500が好ましく、80～250がより好ましい。

[0048] 有機溶剤Aはベンゼン環基を有さない。有機溶剤Aがベンゼン環基を有する場合、ベンゼン環基同士の π - π 電子相互作用により強く相互作用するためプリウエット液の表面張力が高くなる傾向にあるが、一方で、レジスト組成物中の固形分（光酸発生剤等）と相互作用して塗布ムラの原因を生じやすく、所望の効果を得られない。

なお、有機溶剤Aが有さないベンゼン環基は、単環の状態で存在するベンゼン環基のみならず、例えば、化合物がナフタレン環基の中の部分構造として存在するような多環の中のベンゼン環基をも含むことを意図する。

[0049] 有機溶剤Aは、エステル基（両末端がいずれも炭素原子と結合する-CO-O-）を有しているのも好ましい。

また、有機溶剤Aがカルボニル基を1以上（好ましくは2以上、より好ましくは2～5）有するのも好ましい。上記カルボニル基は、上記エステル基に含まれる形態のカルボニル基でもよい。

[0050] 要件1を満たす混合溶剤は、2種以上（好ましくは2～5種、より好ましくは2種）の有機溶剤Aの混合物である。要件1を満たす混合溶剤中、最も含有量の多い有機溶剤Aの含有量は、上記混合溶剤の全質量に対して、20～98質量%が好ましく、50～95質量%がより好ましく、50～90質量%が更に好ましい。

要件1を満たす混合溶剤中、2番目に含有量の多い有機溶剤Aの含有量は、上記混合溶剤の全質量に対して、2～50質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、10～50質量%が更に好ましい。

なお、最も含有量の多い有機溶剤 A の含有量と、2 番目以降に含有量の多い各有機溶剤 A の含有量とが実質的に同一であってもよい。

[0051] 有機溶剤 A としては、上述したプリウェット液の物性（表面張力等）に関する各条件を 1 種単独で満たす有機溶剤（ピルビン酸エチル等）を使用してもよいし、それ以外の有機溶剤を使用してもよい。

有機溶剤 A としては、例えば、ピルビン酸エチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、メトキシ酢酸メチル、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シュウ酸ジエチル、2-メチルアセト酢酸エチル、アセトニルアセトン、1, 2-ジアセトキシプロパン、シクロヘキサノン、及び、2-メトキシ-1, 3-ジオキソランからなる群から選択される有機溶剤を使用できる。

中でも、有機溶剤 A としては、ピルビン酸エチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、メトキシ酢酸メチル、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シュウ酸ジエチル、2-メチルアセト酢酸エチル、アセトニルアセトン、及び、1, 2-ジアセトキシプロパンからなる群から選択される有機溶剤が好ましい。

[0052] 2 種以上の有機溶剤 A の組み合わせとしては、例えば、ピルビン酸エチルと 3-メトキシプロピオン酸メチルとの組み合わせ、ピルビン酸エチルとピルビン酸メチルとの組み合わせ、3-メトキシプロピオン酸メチルとピルビン酸メチルとの組み合わせ、マロン酸ジメチルとピルビン酸メチルとの組み合わせ、マロン酸ジメチルとメトキシ酢酸メチルとの組み合わせ、及び、2-メチルアセト酢酸エチルとピルビン酸メチルとの組み合わせが挙げられる。これらの組み合わせに、所望に応じて更に異なる有機溶剤 A を組み合わせてもよい。

[0053] <要件 2 を満たす混合溶剤>

混合溶剤は、下記要件 2 を満たす混合溶剤であってもよい。

要件 2：上記混合溶剤が、上記有機溶剤 A 及び有機溶剤 B の混合溶剤であり、上記有機溶剤 B は、SP 値が 25.0 MPa^{1/2}以下、かつ、表面張力が

29.0 mN/m未満の有機溶剤である。

[0054] 混合溶剤が、上記有機溶剤A及び有機溶剤Bの混合溶剤であるとは、混合溶剤が、実質的に、有機溶剤Aと有機溶剤Bとのみからなることを意味する。

具体的には、有機溶剤Aと有機溶剤Bとの合計含有量が、混合溶剤の全質量に対して、98質量%超100質量%以下（好ましくは99～100質量%、より好ましくは99.9～100質量%）であることを意味する。

また、要件2を満たす混合溶剤において、有機溶剤Aと有機溶剤Bとの含有量の質量比（有機溶剤Aの合計含有質量／有機溶剤Bの合計含有質量）は、2／98～98／2が好ましく、5／95～95／5がより好ましい。

[0055] （有機溶剤A）

要件2を満たす混合溶剤における有機溶剤Aは、要件1を満たす混合溶剤における有機溶剤Aと同様である。

要件2を満たす混合溶剤における有機溶剤Aは、1種単独で使用しても2種以上使用してもよい。要件2を満たす混合溶剤において、最も含有量の多い有機溶剤Aの含有量は、有機溶剤Aの全質量に対して、20～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましく、80～100質量%が更に好ましい。

[0056] （有機溶剤B）

有機溶剤Bが、SP値及び表面張力が所定の範囲内の有機溶剤である。上記要件を満たした上で、最終的に得られるプリウエット液の物性を上述した条件に適合させられる有機溶剤であれば、有機溶剤Bはその他には特に制限されない。

[0057] 有機溶剤Bの表面張力は、29.0 mN/m未満であり、10.0 mN/m以上29.0 mN/m未満が好ましく、20.0 mN/m以上29.0 N/m未満がより好ましく、23.0～28.5 mN/mが更に好ましい。

[0058] 有機溶剤Bの粘度は、2.5 cP以下が好ましく、2.0 cP以下がより好ましく、1.4 cP以下が更に好ましい。下限は特に制限されず、例えば

、0.1 c P以上である。

[0059] 有機溶剤Bの蒸気圧は、0.3～13.0 mmHgが好ましく、1.0～8.0 mmHgがより好ましい。

[0060] 有機溶剤BのS P値は、25.0 MPa^{1/2}以下であり、10.0～25.0 MPa^{1/2}が好ましく、15.0～23.0 MPa^{1/2}がより好ましい。

[0061] 有機溶剤Bの沸点は、80～250℃が好ましく、100～200℃がより好ましい。

[0062] 有機溶剤Bの分子量は、40～500が好ましく、70～250がより好ましい。

[0063] 有機溶剤Bはベンゼン環基を有してもよいし有さなくてもよい。ここで言うベンゼン環基は、単環の状態で存在するベンゼン環基のみならず、例えば、化合物がナフタレン環基の中の部分構造として存在するような多環の中のベンゼン環基をも含むことを意図する。

[0064] 有機溶剤B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アセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、酢酸ブチル（nBA）、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、及び、酢酸ペンチルからなる群から選択される有機溶剤を使用できる。

中でも、有機溶剤B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アセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、及び、酢酸ブチル（nBA）からなる群から選択される有機溶剤が好ましい。

[0065] 要件2を満たす混合溶剤における有機溶剤Bは、1種単独で使用しても2種以上使用してもよい。要件2を満たす混合溶剤において、最も含有量の多い有機溶剤Bの含有量は、有機溶剤Bの全質量に対して、20～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましく、80～100質量%が更に好ましい。

[0066] 有機溶剤A及び有機溶剤Bの組み合わせとしては、例えば、ピルビン酸エ

チルとPGMEAとの組み合わせ、ピルビン酸エチルとnBAとの組み合わせ、3-メトキシプロピオン酸メチルとPGMEAとの組み合わせ、3-メトキシプロピオン酸メチルとnBAとの組み合わせ、マロン酸ジメチルとnBAとの組み合わせ、及び、2-メチルーアセト酢酸エチルとnBAとの組み合わせが挙げられる。

これらの組み合わせに、所望に応じて更に異なる有機溶剤A及び／又は有機溶剤Bを組み合わせてもよい。

[0067] [プリウエット液の製造方法]

本発明のプリウエット液の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を使用できる。上記プリウエット液の製造方法としては、例えば、有機溶剤を準備する工程、（及び、所望に応じて、上記有機溶剤を混合して、混合物を得る工程）を含有する製造方法が挙げられる。なお、有機溶剤、及び／又は、混合物を、フィルタ等を用いて精製する工程を更に含有してもよい。また、有機溶剤、及び／又は、混合物を除電して帯電電位を下げる除電工程を更に含有してもよい。

[0068] プリウエット液の製造に用いる有機溶剤としては、不純物の含有量が少ないものを準備することが好ましい。そのような有機溶剤の市販品としては、例えば、「高純度グレード品」と呼ばれるものが挙げられる。

有機溶剤、及び／又は、混合物を精製する方法としては、例えば、蒸留、及び、ろ過等の方法が挙げられる。蒸留装置、及び、ろ過装置としては公知のものを使用できる。

[0069] <容器>

プリウエット液は、使用時まで一時的に容器内に保管してもよい。プリウエット液を保管するための容器としては特に制限されず、公知の容器を使用できる。

プリウエット液を保管する容器としては、半導体製造用途向けに、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。

また、容器としては、プリウエット液への不純物混入（コンタミ）防止を目的として、容器の内壁が6種の樹脂の6層構造としたもの、又は、6種の樹脂の7層構造としたものを用いることが好ましい。上記の容器としては、特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0070] この容器の接液部は、非金属材料、又は、ステンレス鋼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、上述した蒸留塔の接液部に用いられる非金属材料で例示した材料が挙げられる。

特に、上記のなかでも、接液部がフッ素樹脂である容器を用いる場合、接液部がポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又はポリエチレンー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。

このような接液部がフッ素樹脂である容器の具体例としては、例えば、Entegris社製 FluoroPure PFA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号の第3頁等、及び、国際公開第99/46309号の第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、非金属材料の接液部とする場合、非金属材料中のプリウエット液への溶出が抑制されていることが好ましい。

[0071] 容器としては、プリウエット液と接触する接液部が、ステンレス鋼から形成されることも好ましく、電解研磨されたステンレス鋼から形成されることがより好ましい。

上記容器にプリウエット液を収容した場合、容器内で保管されるプリウエット液中に、不純物金属、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい。

[0072] 上記ステンレス鋼の形態としては、蒸留塔の接液部の材質として既に説明したとおりである。また、電解研磨されたステンレス鋼についても同様であ

る。

[0073] 上記容器の接液部を形成するステンレス鋼中におけるF e原子の含有量に対するC r原子の含有量の含有質量比（以下、「C r／F e」ともいう。）としては特に制限されないが、一般に、0.5～4が好ましく、なかでも、容器内で保管されるプリウエット液中に不純物金属、及び／又は、有機不純物がさらに溶出しにくい点で、0.5を超え、3.5未満がより好ましい。C r／F eが0.5を超えると、容器内からの金属溶出を抑えることができ、C r／F eが3.5未満だとパーティクルの原因となる内容器のはがれ等が起きにくい。

上記ステンレス鋼中のC r／F eを調整する方法としては特に制限されず、ステンレス鋼中のC r原子の含有量を調整する方法、及び、電解研磨により、研磨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する方法等が挙げられる。

[0074] 容器、プリウエット液の製造に用いる装置、及び、プリウエット液の製造に用いる部材（フィルタ等）は、使用前にプリウエット液との接触部分（容器の内壁、装置の内壁、及び、部材の内部等；以下「接液部」ともいう。）が洗浄されていることが好ましい。洗浄に用いる液体としては、不純物の少ない洗浄液が好ましく、例えば上記「高純度グレード品」、高純度グレード品を精製したもの、プリウエット液そのもの、及び、プリウエット液を希釈したもの等が好ましい。また、プリウエット液の製造に用いる装置の接液部を、洗浄液を用いて洗浄する際は、洗浄液に含まれる不純物が所望の量（予め定めた値）以下となるまで洗浄することが好ましい。上記プリウエット液は、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。

[0075] 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99.99995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°C から 30°C の範囲に温度制御してもよい。

[0076] (クリーンルーム)

上記プリウエット液の製造、容器の開封及び／又は洗浄、溶液の収容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。

[0077] <薬液収容体>

薬液収容体として、容器と、容器に収容された上記プリウエット液と、を備え、容器内のプリウエット液と接触する接液部が非金属材料、又は、ステンレス鋼から形成された、薬液収容体が好ましい。

[0078] 非金属材料としては、特に制限されないが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレンーエチレン共重合体樹脂、三フッ化塩化エチレンーエチレン共重合樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である、ことが好ましい。非金属材料が上記から形成される薬液収容体は、長期保管の際に、プリウエット液中に不純物金属、及び／又は、有機不純物等がより溶出しにくい。

[0079] 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。なお、ステンレス鋼の形態としては、容器の接液部として既に説明したとおりである。

[0080] [レジスト膜形成方法、パターン形成方法]

上記プリウエット液は、半導体製造用に用いられるレジスト膜、及び／又

は、レジストパターン（以下、単に「パターン」ともいう）の形成に用いることが好ましい。上記プリウエット液を用いたレジスト膜形成方法、及び、パターン形成方法としては特に制限されず、公知のレジスト膜形成方法、及び、パターン形成方法が挙げられる。

[0081] なかでも、レジスト膜形成方法としては以下の（Ａ）及び（Ｂ）の工程を含有することが好ましい。パターン形成方法としては以下の各工程を含有することが好ましい。

（Ａ）上記プリウエット液を基板上に塗布するプリウエット工程

（Ｂ）プリウエット工程後の基板上に、レジスト組成物を用いて（通常、レジスト組成物を塗布して）、レジスト膜を形成する、レジスト膜形成工程

（Ｃ）レジスト膜を露光する、露光工程

（Ｄ）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

以下では、上記工程ごとにその形態を説明する。

[0082] 〔（Ａ）プリウエット工程〕

プリウエット工程は、基板上にプリウエット液を塗布する工程である。

基板としては特に制限されず、半導体製造用として用いられる公知の基板を使用できる。基板としては、例えば、シリコン、 SiO_2 、若しくは SiN 等の無機基板、又は、 SOG （ Spin On Glass ）等の塗布系無機基板等が挙げられるがこれに制限されない。

また、基板は、反射防止膜を備える、反射防止膜付き基板であってもよい。反射防止膜としては、特に制限されず、公知の有機系又は無機系の反射防止膜を使用できる。

[0083] 基板上にプリウエット液を塗布する方法としては特に制限されず、公知の塗布方法を使用できる。中でも、後述するレジスト膜形成工程において、より少ないレジスト組成物で均一なレジスト膜が形成できる点で、塗布方法としてはスピン塗布が好ましい。

[0084] プリウエット液を用いて基板上に形成されるプリウエット液層の厚みとしては特に制限されないが、一般に $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 0.0

0.5～5 μm がより好ましい。

[0085] ここで、プリウエット液の表面張力は、塗布しようとするレジスト組成物の表面張力よりも高いのが好ましい。

[0086] プリウエット液のウェハへの供給方法としては、通常、プリウエットノズルがウェハの中心部の上方まで移動する。そして、バルブの開閉によってプリウエット液がウェハへ供給される。

[0087] ウェハが停止している状態で、プリウエットノズルから上記のプリウエット液が所定量、ウェハの中心部に供給される。その後、ウェハが例えば500rpm (rotation per minute) 程度の第1の速度V1で回転され、ウェハ上のプリウエット液がウェハの表面の全面に拡散されて、ウェハの表面全体がプリウエット液により濡れた状態となる。

なお、第1の速度V1の上限値としては特に制限されないが3000rpm以下が好ましい。

[0088] その後、レジスト組成物が繋がっているラインのバルブが開放されることによりレジストノズルからレジスト組成物の吐出が開始され、ウェハの中心部にレジスト組成物が供給され始める。

上記レジスト組成物は、ArF露光用のレジスト組成物でもよく、EUV露光用のレジスト組成物でもよく、KrF露光用のレジスト組成物でもよい。つまり、プリウエット液は、ArF露光用のレジスト組成物が塗布される基板に対して塗布して用いられるプリウエット液でもよく、EUV露光用のレジスト組成物が塗布される基板に対して塗布して用いられるプリウエット液でもよく、KrF露光用のレジスト組成物が塗布される基板に対して塗布して用いられるプリウエット液でもよい。

こうして、(B)レジスト膜形成工程（後述する）が開始される。このレジスト膜形成工程では、ウェハの回転速度が第1の速度V1から、例えば、2000～4000rpm程度の第2の速度V2まで上げられる。レジスト膜形成工程の開始前に第1の速度V1であったウェハの回転は、その後速度が連続的に滑らかに変動するように徐々に加速される。このとき、ウェハの

回転の加速度は、例えば零から次第に増加する。そして、レジスト膜形成工程の終了時には、ウェハの回転の加速度が次第に減少され、ウェハの回転速度が第2の速度 V_2 に滑らかに収束する。こうして、レジスト膜形成工程時には、ウェハの回転速度が第1の速度 V_1 から第2の速度 V_2 にS字状に推移するように変動する。レジスト膜形成工程では、ウェハの中心部に供給されたレジスト組成物が遠心力によりウェハの表面の全面に拡散されて、ウェハの表面にレジスト組成物が塗布される。

なお、このようなレジスト塗布時のウェハ回転速度の変動による省レジスト技術については、特願2008-131495号公報、特開2009-279476号公報に詳細に記載されている。

[0089] なお、(A) プリウエット工程が終了した後、(B) レジスト膜形成工程におけるレジスト組成物の塗布が始まるまでの間隔としては特に制限されないが、一般に7秒以下が好ましい。

[0090] 上記プリウエット液は、再利用されてもよい。すなわち、上記プリウエット工程で用いたプリウエット液を回収し、更に他のウェハのプリウエット工程に使用できる。

プリウエット液を再利用する場合、回収したプリウエット液中に含有される、不純物金属、有機不純物、及び、水等の含有量を調製することが好ましい。なお、上記調製方法としては、プリウエット液の製造方法として既に説明したとおりである。

[0091] [(B) レジスト膜形成工程]

レジスト膜形成工程は、プリウエット工程後の基板上に、レジスト組成物を用いて（通常、レジスト組成物を塗布して）、レジスト膜を形成する工程である。

プリウエット工程後の基板は、プリウエット液層を備える基板であり、プリウエット済み基板とも言う。

以下では、まず、レジスト組成物の形態について説明する。

[0092] <レジスト組成物>

上記レジスト膜形成工程において使用できるレジスト組成物としては特に制限されず、公知のレジスト組成物を使用できる。

レジスト組成物は、例えば、ポジ型現像用でもネガ型現像用でもよい。また、レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜に露光する光に制限はなく、例えば、レジスト組成物は、A r F 露光用のレジスト組成物でもよく、E U V 露光用のレジスト組成物でもよく、K r F 露光用のレジスト組成物でもよい。

レジスト組成物としては、酸の作用により分解して極性基（カルボキシル基、及び、フェノール性水酸基等）を生じる基を含有する繰返し単位を含有する樹脂（以下、本明細書において「酸分解性樹脂」ともいう。）と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、本明細書において「光酸発生剤」ともいう。）と、を含有することが好ましい。

なかでも、より優れた本発明の効果が得られる点で、例えば、以下のレジスト組成物が好ましい。

- ・後述する式（I）で表される樹脂を含有するレジスト組成物
- ・後述するフェノール性水酸基を有する酸分解性樹脂を含有するレジスト組成物
- ・後述する疎水性樹脂と、酸分解性樹脂とを含有するレジスト組成物

以下では、レジスト組成物の各成分について説明する。

[0093] （酸分解性樹脂）

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

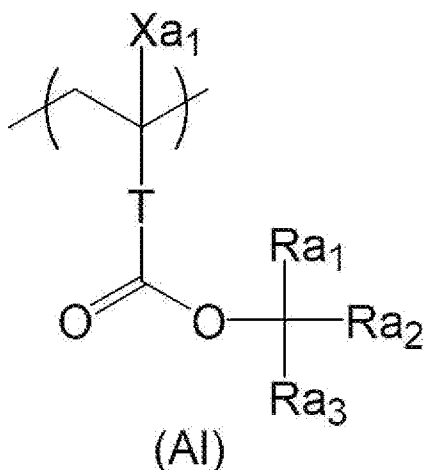
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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。

[0094] 酸分解性樹脂としては、式（A1）で表される酸分解性基を有する樹脂Pが挙げられる。

[0095] [化3]



[0096] 式（A1）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。

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

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

[0097] 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。

[0098] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

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

[0099] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ のアルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましい。

[0100] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

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

[0101] $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ の2つが結合して形成される上記シクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0102] 式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 Ra_1 がメチル基又はエチル基であり、 Ra_2 と Ra_3 とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

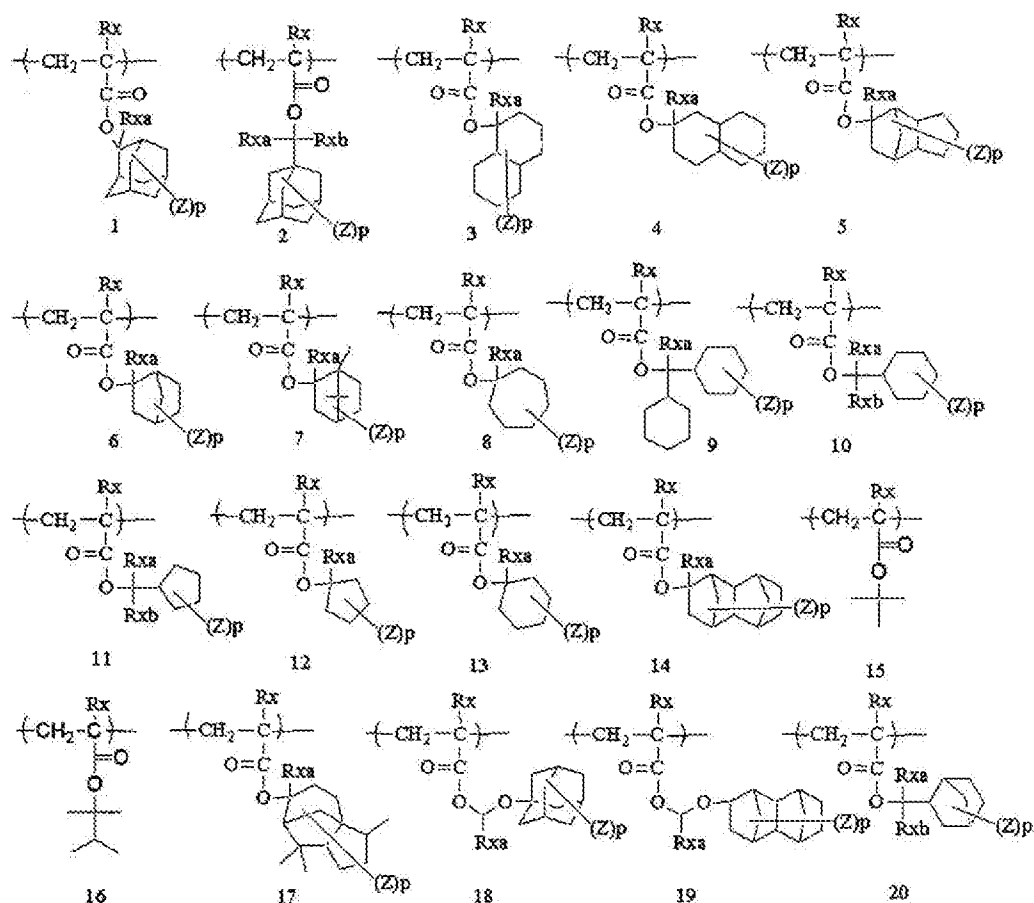
[0103] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0104] 式(A1)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。

[0105] 以下に、式(A1)で表される繰り返し単位の実例を示すが、これに限定されるものではない。

[0106] 具体例中、 R_x 及び X_{a1} は、各々独立して、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 及び R_{xb} 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。

[0107] [化4]



[0108] (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。

[0109] 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。

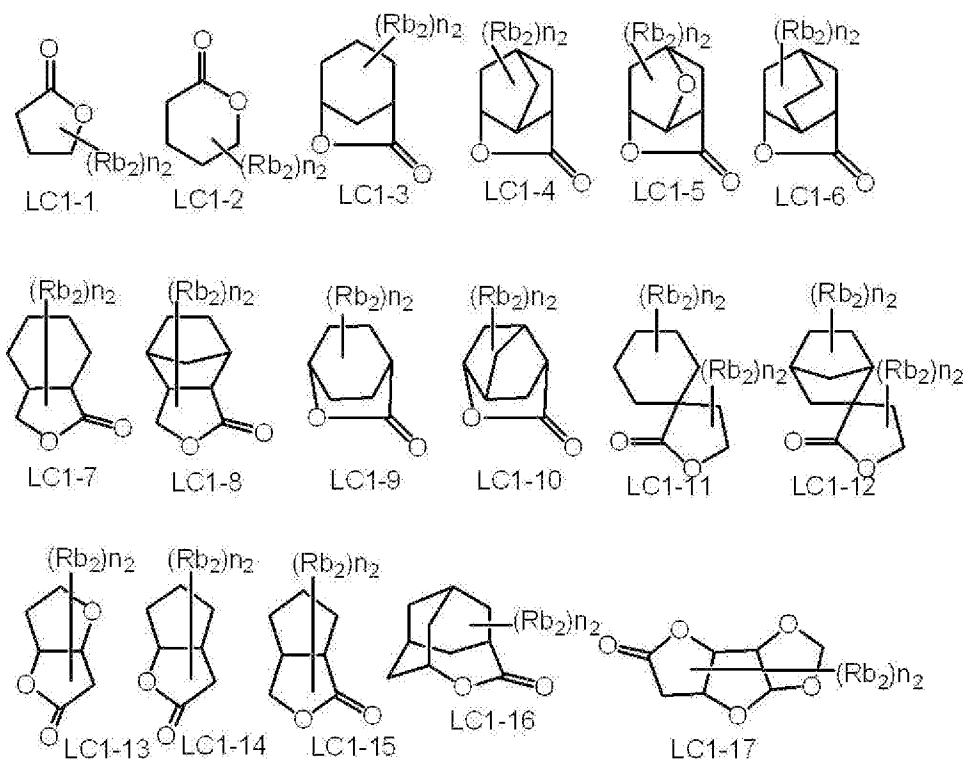
ラクトン構造を有する繰り返し単位Qは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用していてもよいが、1種単独で用いることが好ましい。

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。

[0110] 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ス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。

[0111] [化5]



[0112] 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 (R_{b_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 (R_{b_2}) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (R_{b_2}) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0113] 樹脂 P は、式 (a) で表される繰返し単位、式 (b) で表される繰返し単位、式 (c) で表される繰返し単位、式 (d) で表される繰返し単位、及び、式 (e) で表される繰返し単位からなる群から選択される繰返し単位からなる樹脂（以後、この樹脂を「式 (1) で表される樹脂」とも称する）であることが好ましい。

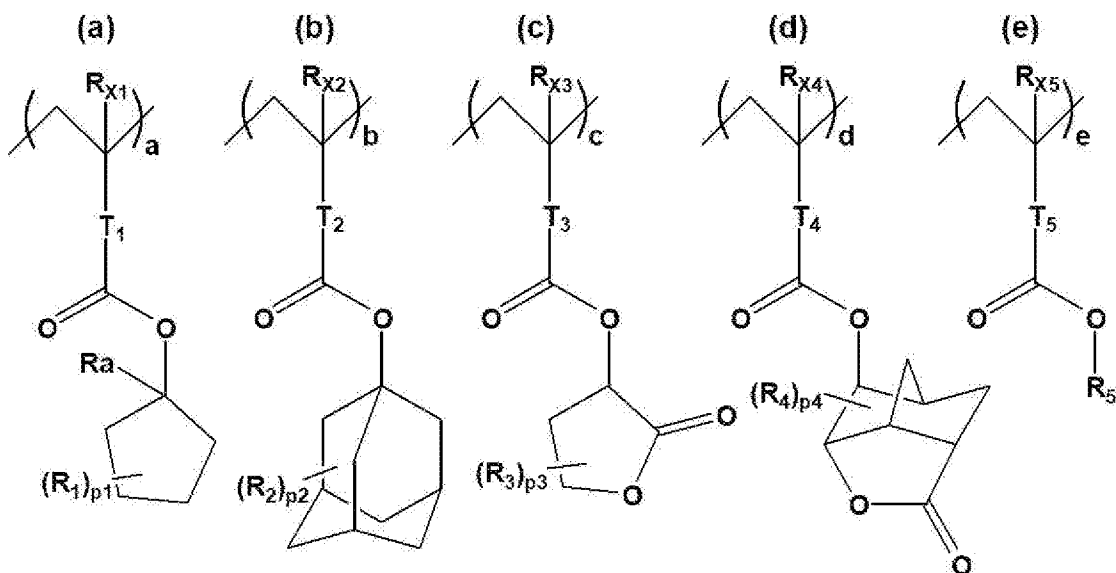
下記式 (1) で表される樹脂は、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂であり、酸分解性基を含有する。上記プリウエット液は、式 (1) で表されるような樹脂に対する優れた溶解性を有するため、より少ないレジスト組成物を用いて均一なレジスト膜が得られやすい。以下、式 (1) で表される樹脂について説明する。

なお、式 (1) で表される樹脂は、実質的に式 (a) ～ (e) で表される繰返し単位のみからなる樹脂であればよい。例えば、式 (1) で表される樹脂は、式 (a) ～ (e) で表される繰返し単位以外のその他の繰返し単位を、上記樹脂の全繰返し単位に対して 0～5 モル% の範囲（より好ましくは 0～1 モル% の範囲）で含有してもよい。

[0114] ・式 (1) で表される樹脂

[0115]

[化6]



[0116] 上記式(1)は、繰り返し単位(a) (式(a)で表される繰り返し単位)、繰り返し単位(b) (式(b)で表される繰り返し単位)、繰り返し単位(c) (式(c)で表される繰り返し単位)、繰り返し単位(d) (式(d)で表される繰り返し単位) 及び繰り返し単位(e) (式(e)で表される繰り返し単位) から構成される。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を含有してもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立に、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。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、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。

$a \sim e$ は、モル% (上記繰り返し単位(a) ~ (e) の合計100モル% に対する各繰り返し単位のモル%) を表し、それぞれ独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、及び、 $0 \leq e < 100$ の範囲内の数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、式(1)中、上記繰り返し単位(e)は、上記繰り返し単位(a

) ~ (d) のいずれとも異なる構造を有する。

[0117] $R_{x1} \sim R_{x5}$ により表される、置換基を含有し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。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、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。

[0118] 式 (I) 中、 $T_1 \sim T_5$ により表される 2 価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、又は、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0119] 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、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1 価の置換基を表す。 $R_1 \sim R_4$ 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、 $p_1 \sim p_4$ は、各々独立に、0 又は正の整数を表す。なお、 $p_1 \sim p_4$ の上限値は、各繰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、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 4-チオキサン、ジオキソラン、及び 2, 4, 6-トリオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン等の環状エーテルを有する 1 価の有機基、又は酸分解性基（例えば、 $-COO$ 基と結合する位置の炭素がアルキル基で置換されて 4 級化されたアダマンチル基等）が挙げられる。

[0120] また、式(1)中、上記繰り返し単位(b)は、特開2016-138219号公報の段落0014～0018に記載される単量体から形成されたものであることも好ましい。

[0121] 式(1)中、a～eは、モル%(上記繰り返し単位(a)～(e)の合計100モル%に対する各繰り返し単位のモル%)を表し、各々独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲に含まれる数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

[0122] 式(1)中、a+bは、20～90モル%が好ましく、25～85モル%がより好ましく、30～80モル%が更に好ましい。

式(1)中、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は、20～90モル%が好ましく、25～85モル%がより好ましく、30～80モル%が更に好ましい。

また、式(1)中、c+d(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の含有量)は、3～80モル%が好ましく、3～60モル%がより好ましい。

[0123] なお、繰り返し単位(a)～繰り返し単位(e)の各繰り返し単位はそれぞれ1種を単独で用いても、それぞれ2種以上の各繰り返し単位を併用してもよい。2種以上の繰各繰り返し単位を併用する場合には、合計含有量が、それぞれ上記範囲内であることが好ましい。

[0124] 式(1)で表される樹脂の重量平均分子量(Mw)は、通常1,000～200,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、3,000～15,000が更に好ましい。なお、上記重量平均分子量は、展開溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC: Gel Permeation Chromatography)法により求められるポリスチレン換算値である。

また、上記レジスト組成物中、上記式(1)で表される樹脂の含有量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、通常30～99質量%が好ましく

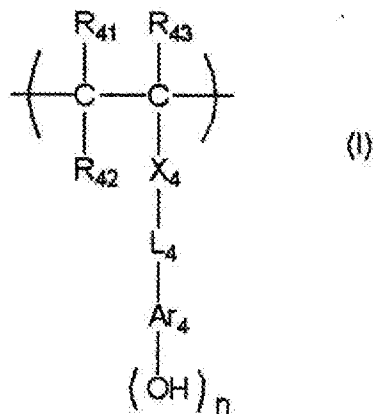
、50～95質量%がより好ましい。

[0125] (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。

[0126] [化7]



[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0130] 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。

[0131] n は、1～5の整数を表す。

[0132] 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。

[0133] 一般式(1)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。

[0134] 一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0135] 一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0136] 上記各基における置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0137] 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。

[0138] 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いてなる基が挙げられる。

[0139] $(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0140] 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 (1) における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} で挙げたアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリアル基が挙げられる。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

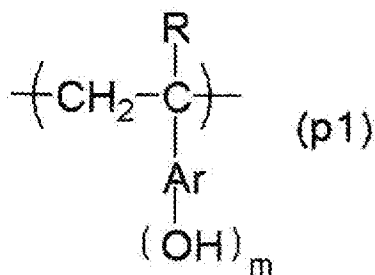
[0144] Ar_4 としては、置換基を有していてもよい炭素数 6~18 の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基又はビフェニレン環基がより好ましい。

[0145] 一般式 (1) で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0146] 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。

[0147]

[化8]



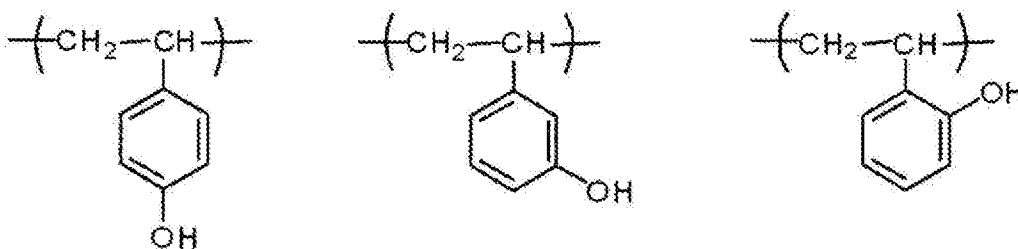
[0148] 一般式 (p 1) における R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1～4 個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。一般式 (p 1) 中の R としては水素原子が好ましい。

[0149] 一般式 (p 1) 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。

[0150] 一般式 (p 1) における m は、1～5 の整数を表し、1 が好ましい。

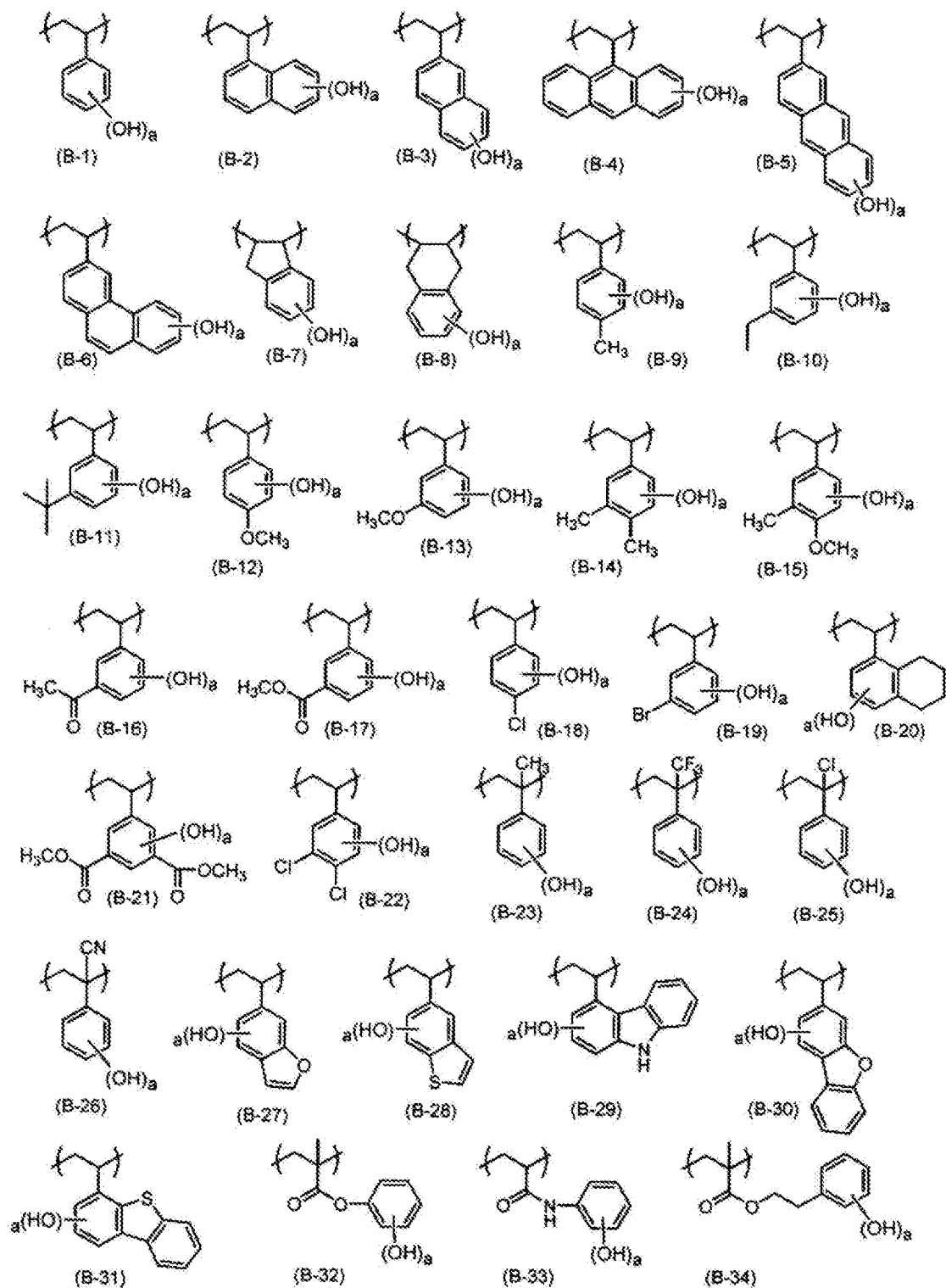
[0151] 以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、a は 1 又は 2 を表す。

[0152] [化9]



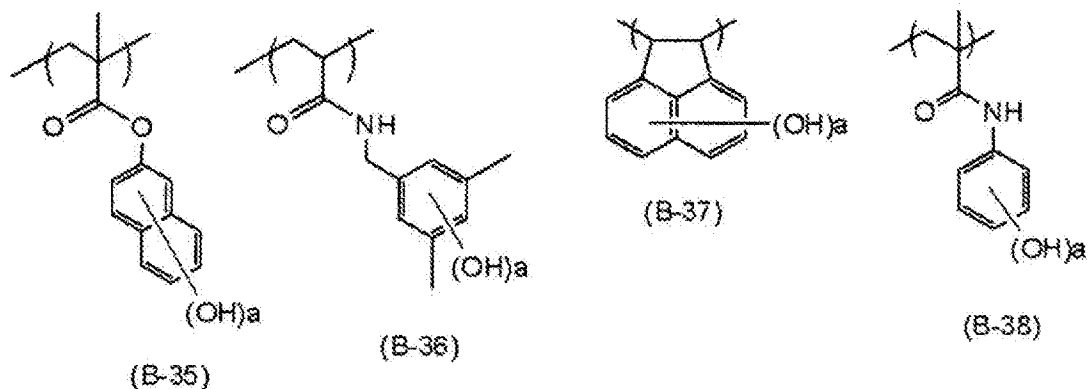
[0153]

[化10]



[0154]

[化11]



[0155] フェノール性水酸基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂P中の全繰返し単位に対し、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。

[0156] (極性基を有する有機基を含有する繰返し単位)

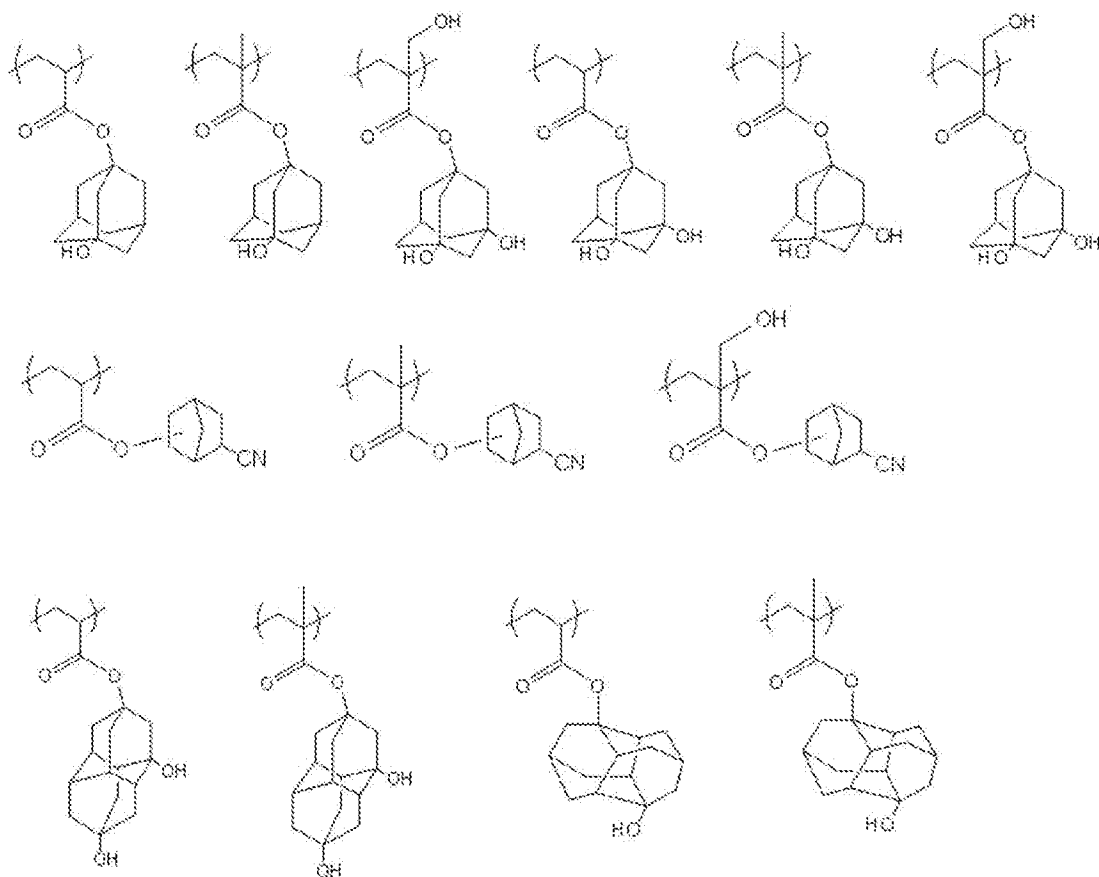
樹脂Pは、極性基を有する有機基を含有する繰返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位を更に含有していてもよい。

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。

[0157] 極性基を有する繰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。

[0158]

[化12]



[0159] 樹脂Pが、極性基を有する有機基を含有する繰返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂P中の全繰返し単位に対し、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。

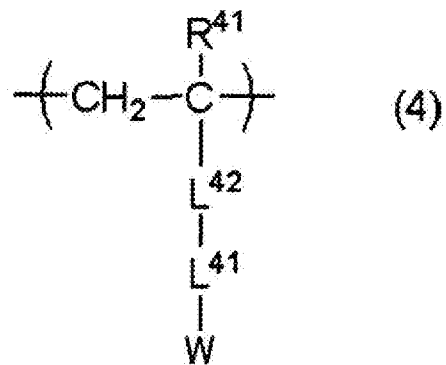
[0160] (活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基(光酸発生基)を有する繰返し単位)

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)を有する繰返し単位としては、例えば、下記式(4)で表される繰返し単位が挙げられる。

[0161]

[化13]

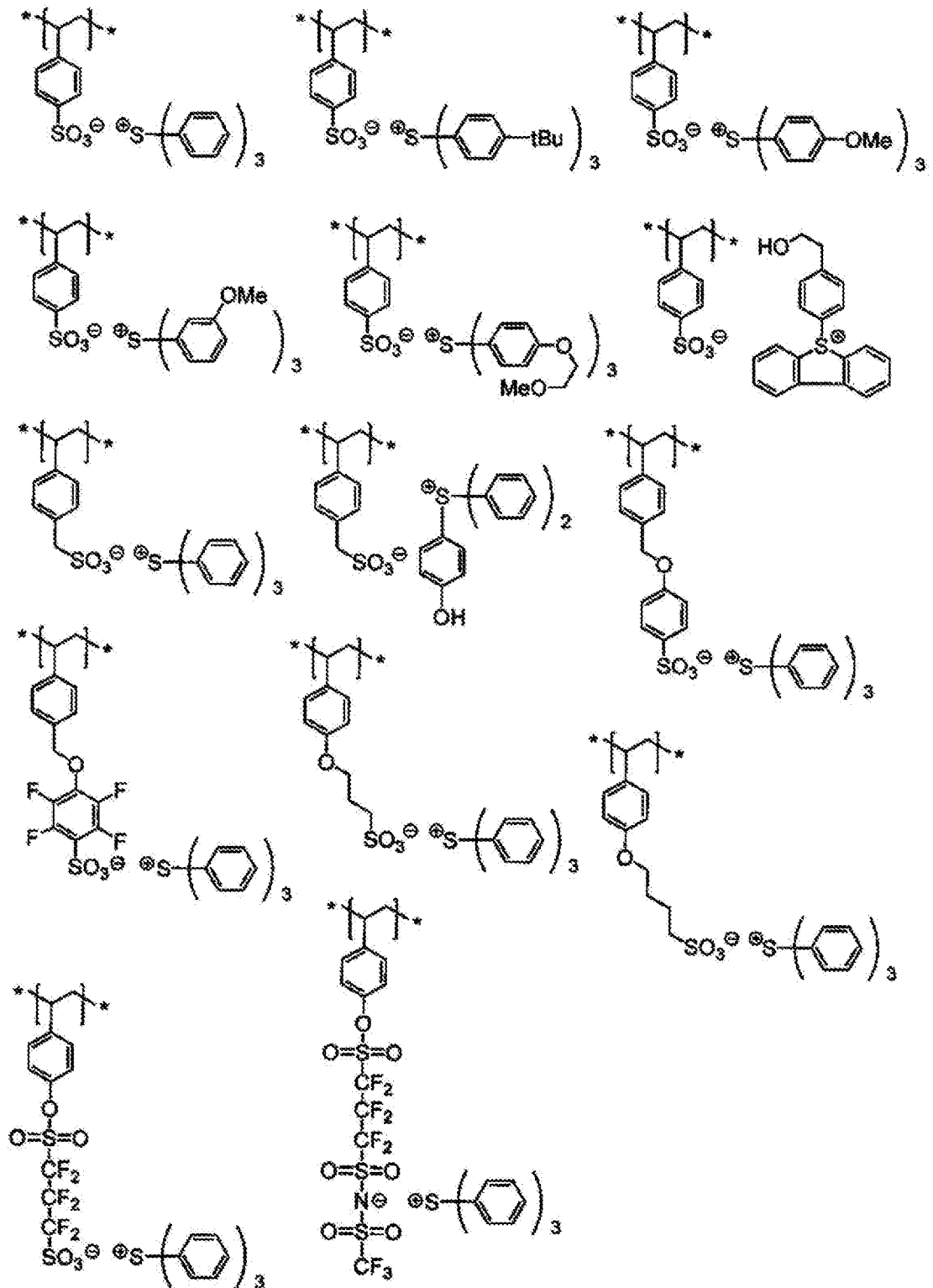


[0162] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 W は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0163] 以下に、式(4)で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0164]

[化14]



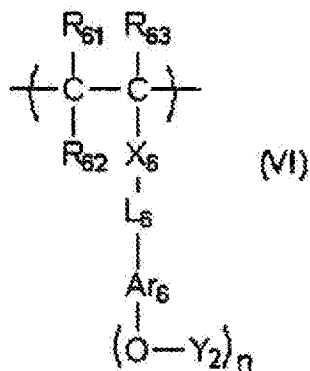
[0165] そのほか、式(4)で表される繰り返し単位としては、例えば、特開2014-041327号公報の段落[0094]～[0105]に記載された

繰り返し単位が挙げられる。

[0166] 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。

[0167] 樹脂Pは、下記式(VI)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0168] [化15]



[0169] 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、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ を表す。 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

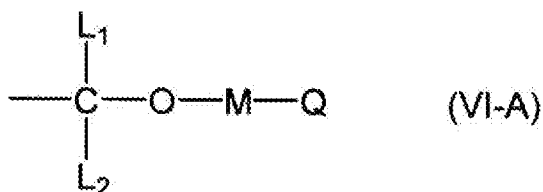
Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{62} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合には各々独立に、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。

[0170] 酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、下記式 (VI-A) で表される構造が好ましい。

[0171] [化16]



[0172] 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。

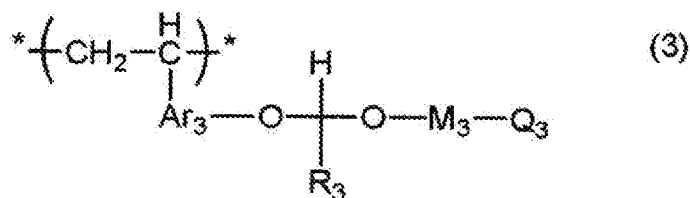
[0173] M は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0174] Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

[0175] 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。

[0176] 上記式 (VI) で表される繰り返し単位は、下記式 (3) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0177] [化17]



[0178] 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。

。

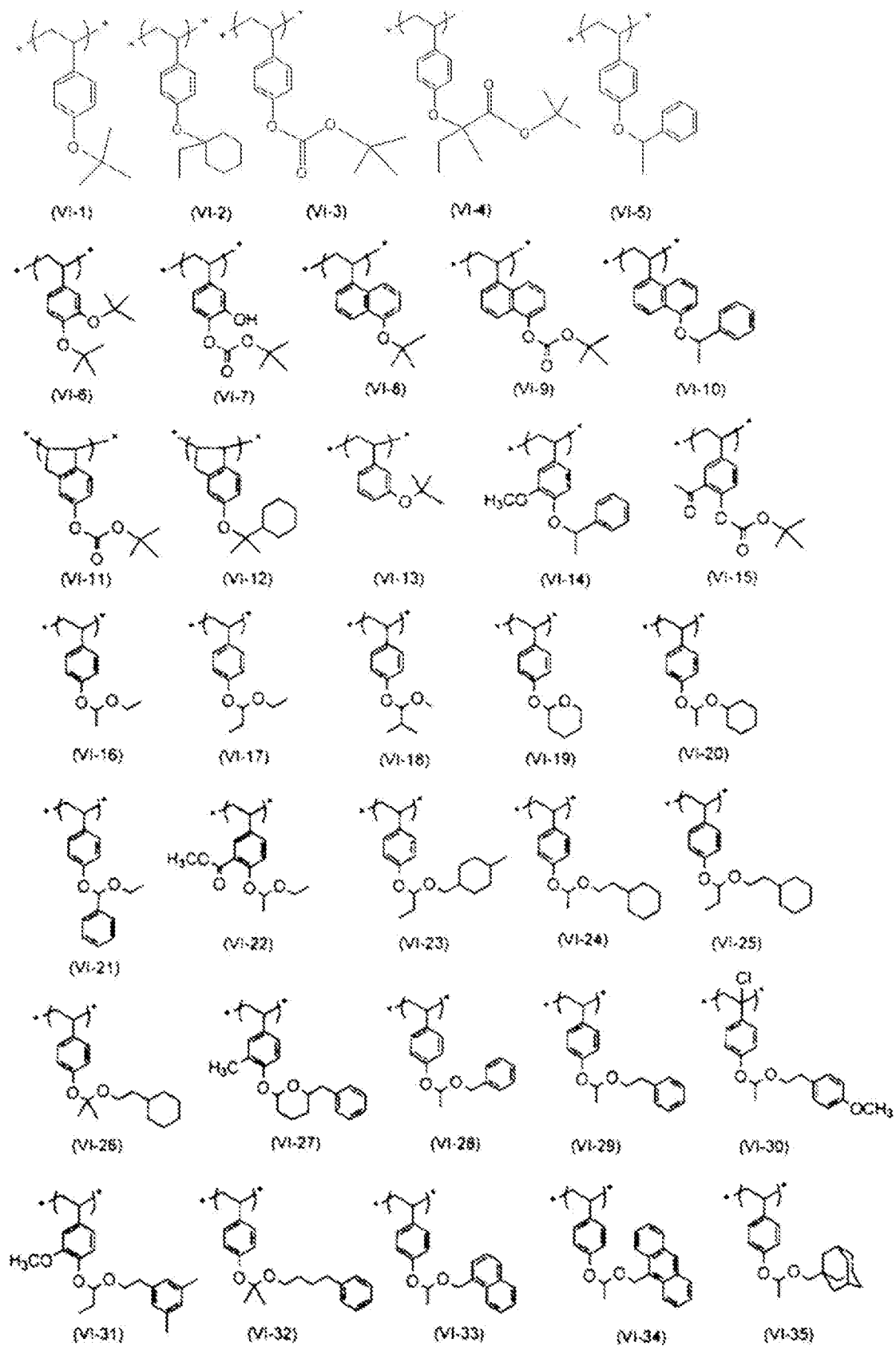
Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0179] A_{r_3} が表す芳香環基は、上記式（V 1）における n が1である場合の、上記式（V 1）における A_{r_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。

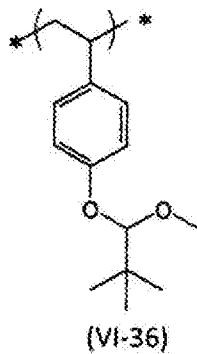
[0180] 以下に式（V 1）で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0181]

[化18]

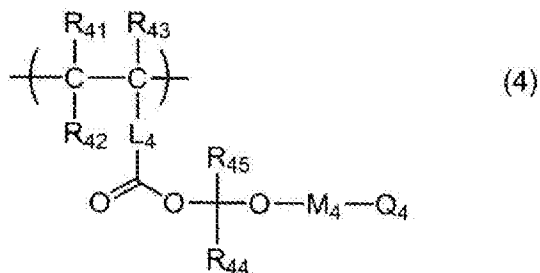


[0182] [化19]



[0183] 樹脂Pは、下記式(4)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0184] [化20]



[0185] 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。

[0186] R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、前述の式(1A)中の R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} と同

義であり、また好ましい範囲も同様である。

L_4 は、前述の式 (A 1) 中の T 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。

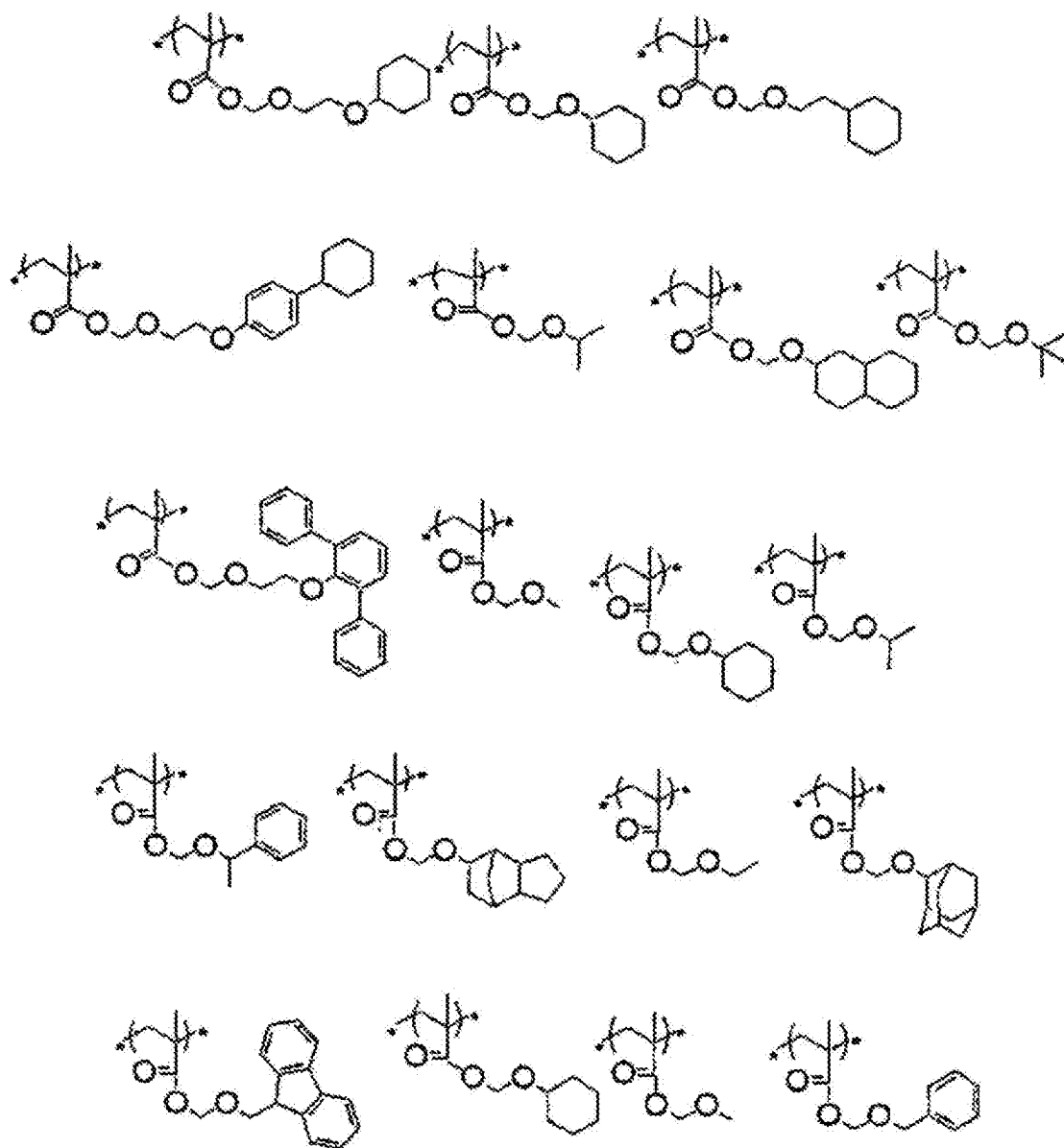
Q_4 は、前述の式 (3) 中の Q_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0187] 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。

[0188] 以下に式 (4) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0189]

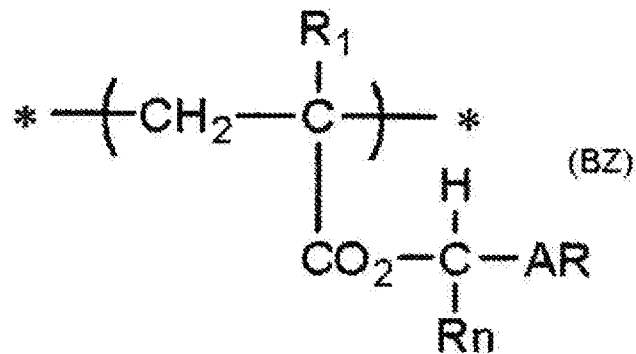
[化21]



[0190] また、樹脂Pは、下記式（B Z）で表される繰り返し単位を含有しているもよい。

[0191]

[化22]

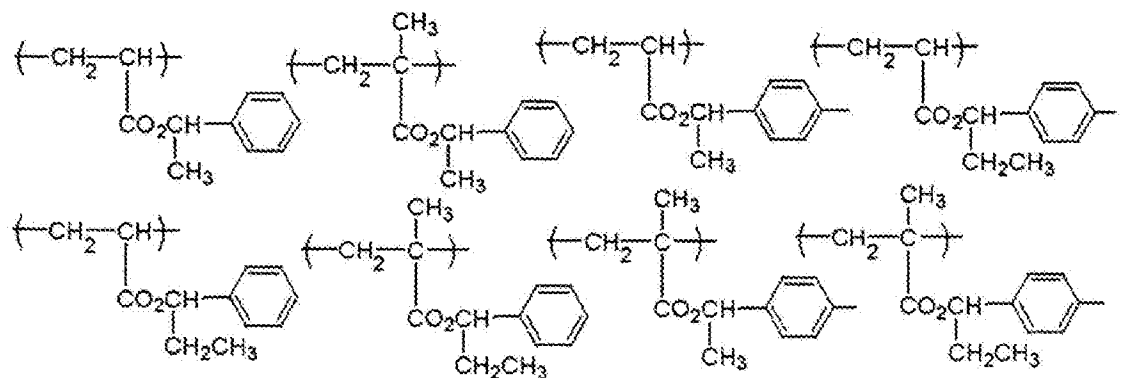


[0192] 式(BZ)中、ARは、アリール基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nとARとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R₁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。

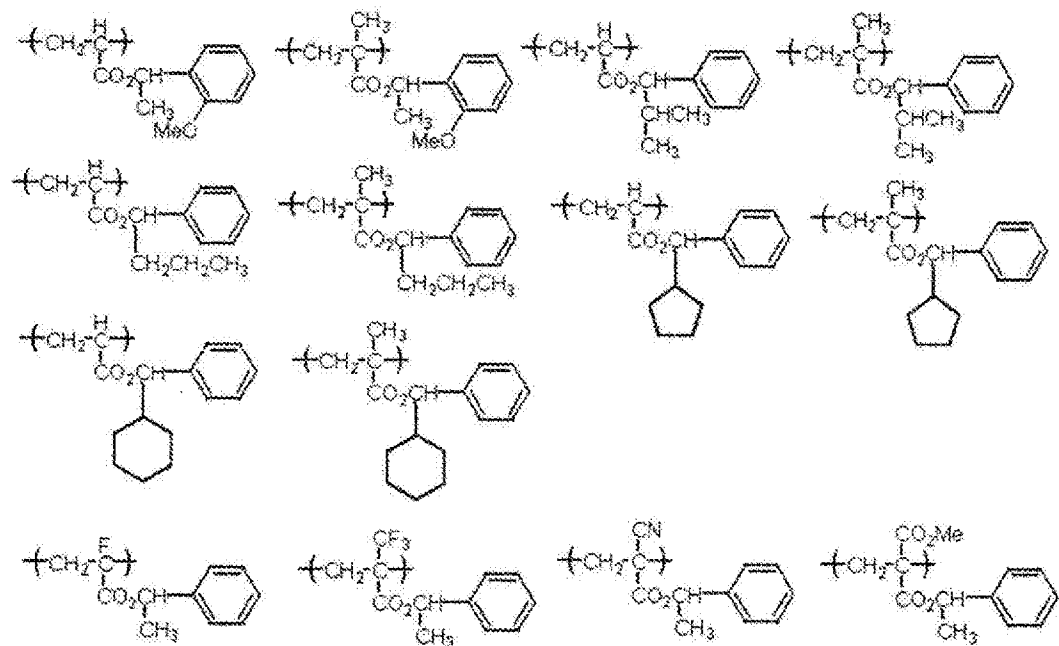
[0193] 以下に、式(BZ)により表される繰り返し単位の実例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0194] [化23]



[0195]

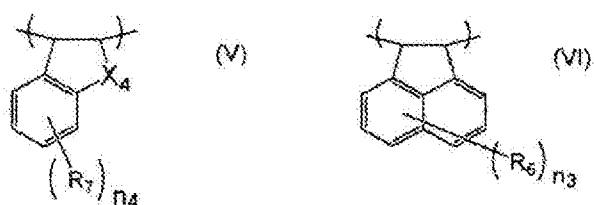
[化24]



[0196] 樹脂Pにおける酸分解性基を有する繰返し単位の含有量（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。

[0197] 樹脂Pは、下記式(V)又は下記式(VI)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

[0198] [化25]



[0199] 式中、

R₆及びR₇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。

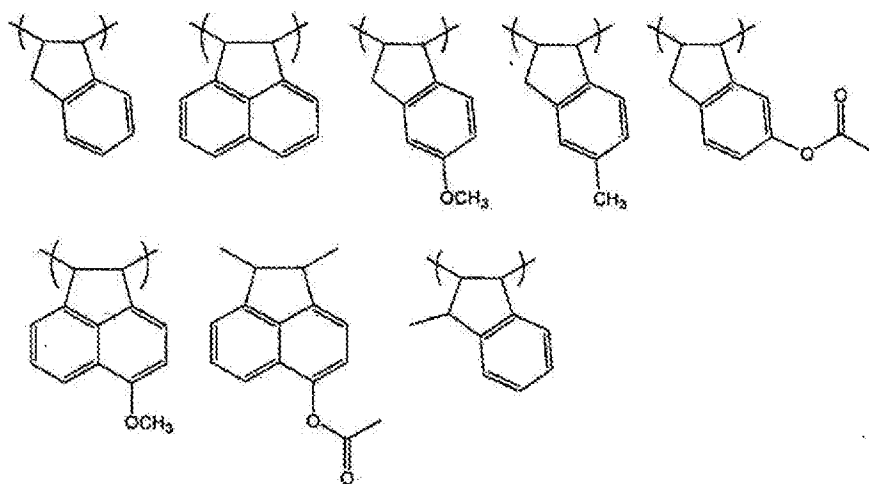
n_3 は0～6の整数を表す。

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。

[0200] 式(V)又は式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

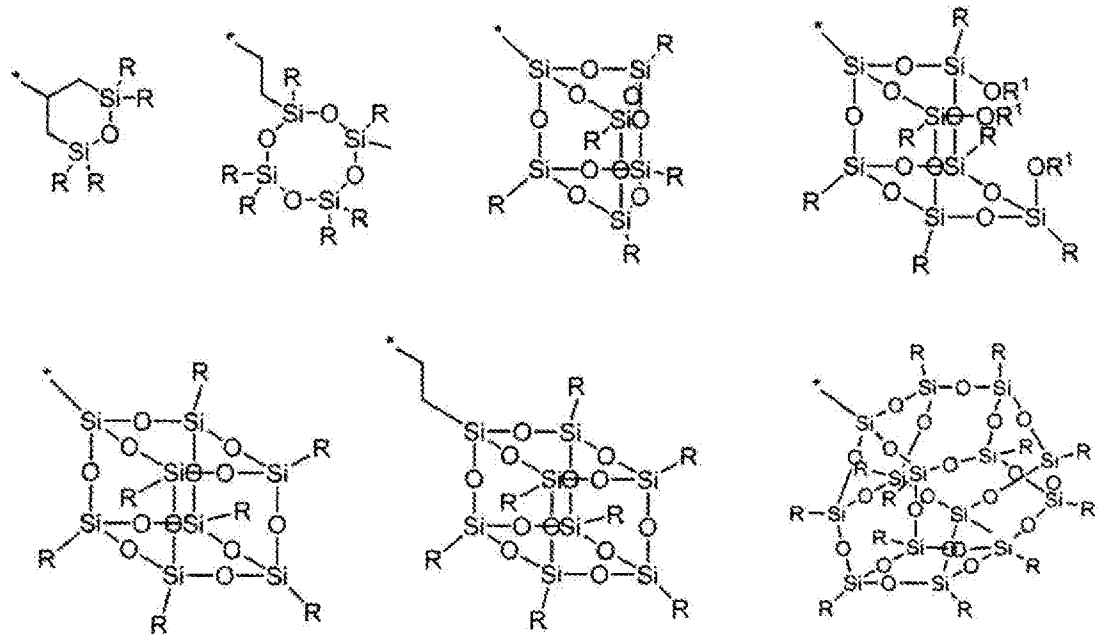
[0201] [化26]



[0202] 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、R¹は各々独立に、1価の置換基を表す。＊は、結合手を表す。

[0203]

[化27]



[0204] 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、又は、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。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] 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。

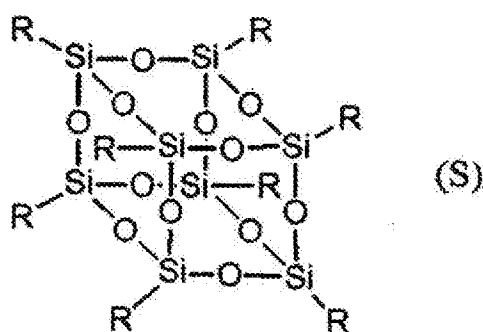
。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] [化28]



[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 樹脂Pが、上記側鎖に珪素原子を有する繰返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂P中の全繰返し単位に対し、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。

[0219] 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。

[0220] 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。

[0221] レジスト組成物において、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、レジスト組成物において、樹脂Pは、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0222] （光酸発生剤）

上記レジスト組成物は、光酸発生剤を含有することが好ましい。光酸発生剤としては特に制限されず、公知の光酸発生剤を使用できる。

レジスト組成物中における光酸発生剤の含有量としては特に制限されないが、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.1～20質量%が好

ましく、0.5～20質量%がより好ましい。光酸発生剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の光酸発生剤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。

[0223] 光酸発生剤としては、例えば、特開2016-57614号公報、特開2014-219664号公報、特開2016-138219号公報、及び、特開2015-135379号公報に記載のものが挙げられる。

[0224] (クエンチャー)

上記レジスト組成物は、クエンチャー（酸拡散制御剤）を含有してもよい。クエンチャーとしては特に制限されず、公知のクエンチャーを使用できる。

クエンチャーは例えば塩基性化合物であって、未露光領域において、露光領域から拡散した酸によって、酸分解性樹脂が意図せず分解するのを抑制する機能を有する。

[0225] レジスト組成物中におけるクエンチャーの含有量としては特に制限されないが、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.1～15質量%が好ましく、0.5～8質量%がより好ましい。クエンチャーは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上のクエンチャー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。

[0226] クエンチャーとしては、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号公報に記載のものが挙げられる。

[0227] (疎水性樹脂)

上記レジスト組成物は、疎水性樹脂を含有していてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的及び動的な接触角の制御、並びに、アウトガスの抑制等が挙げられる。

[0228] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含まれた C H_3 部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0229] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0230] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基が好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基等のアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1の段落[0519]に例示されたものが挙げられる。

[0231] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に C H_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する C H_3 部分構造は、エチル基、及び、プロピル基等有する C H_3 部分構造を含むものである。

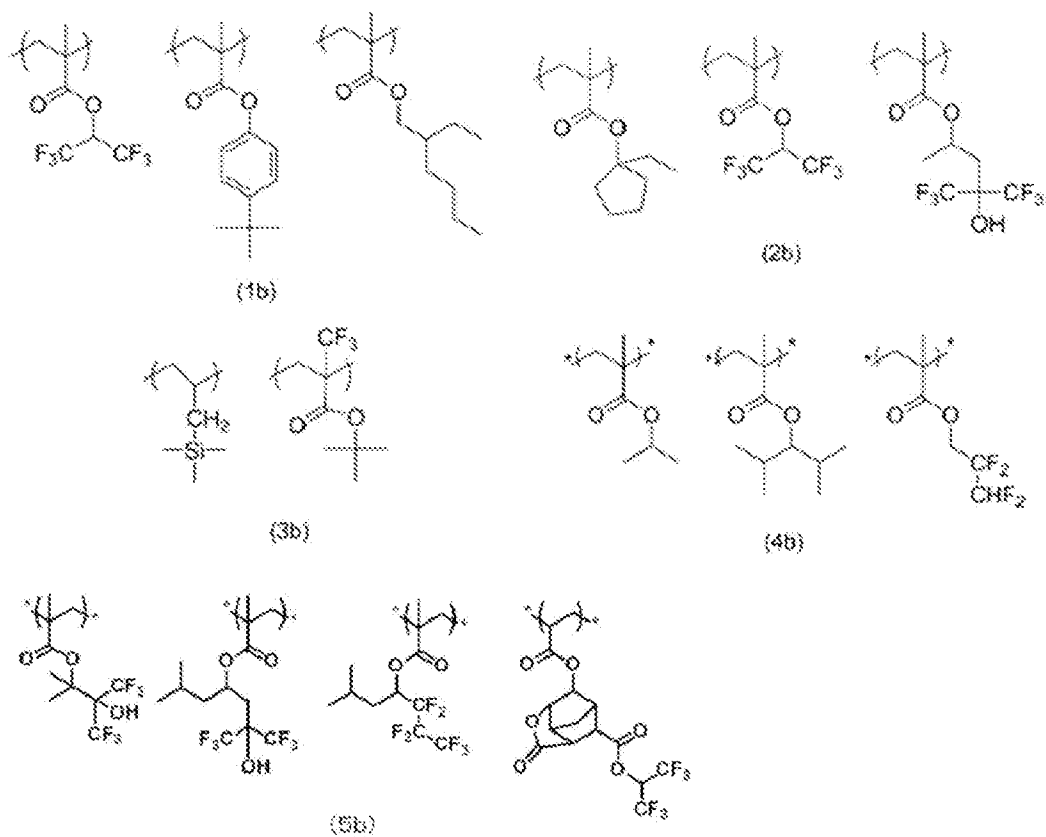
一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における C H_3 部分構造に含まれないものとする。

[0232] 疎水性樹脂に関しては、特開2014-010245号公報の段落[0348]～[0415]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0233] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載の樹脂も好ましく使用できる。

[0234] 疎水性樹脂としては、例えば、以下の式(1b)～式(5b)で表される樹脂が挙げられる。

[0235] [化29]



[0236] レジスト組成物が疎水性樹脂を含有する場合、疎水性樹脂の含有量は、組

成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

[0237] (溶剤)

上記レジスト組成物は、溶剤を含有してもよい。溶剤としては特に制限されず、公知の溶剤を使用できる。

[0238] 上記レジスト組成物に含有される溶剤は、既に説明したプリウェット液中の混合物に含有される有機溶剤と同一でも異なってもよい。

[0239] レジスト組成物中における溶剤の含有量としては特に制限されないが、一般に、レジスト組成物の全固形分が、0.1～20質量%に調整されるよう含有されることが好ましく、0.5～10質量%に調整されるよう含有されることがより好ましい。溶剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0240] 溶剤としては、例えば、特開2016-057614号公報、特開2014-219664号公報、特開2016-138219号公報、及び、特開2015-135379号公報に記載のものが挙げられる。

[0241] (その他の添加剤)

また、上記レジスト組成物は、必要に応じて更に、界面活性剤、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、上記以外のアルカリ可溶性樹脂、及び／又は、溶解阻止剤等を含有してもよい。

[0242] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜（レジスト組成物膜）を形成するためには、上述したような各成分を溶剤に溶解する等してレジスト組成物を調製し、必要に応じてフィルタ濾過した後、基板（プリウェット済み基板）上に塗布する。フィルタのポアサイズは、0.1ミクロン以下が好ましく、0.05ミクロン以下がより好ましく、0.03ミクロン以下が更に好ましい。また、フィルタは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又は、ナイロン製が好ましい。

[0243] レジスト組成物は、基板上に、スピン塗布等の適当な塗布方法により塗布

される。その後、塗布されたレジスト組成物を乾燥して、レジスト膜が形成される。

[0244] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が一般的に用いられる。加熱は通常の露光現像機等に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

加熱温度は、80～180℃が好ましく、80～150℃がより好ましく、80～140℃が更に好ましく、80～130℃が特に好ましい。加熱時間は、30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

[0245] レジスト膜の膜厚は、一般的には1～200nmであり、10～100nmが好ましい。

なお、本発明のレジスト膜形成方法及び／又はパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート膜）を形成してもよい。上層膜は、例えば、疎水性樹脂、光酸発生剤、及び、塩基性化合物を含有する上層膜形成用組成物を用いて形成できる。

[0246] 〔（C）露光工程〕

露光工程は、レジスト膜を露光する工程である。レジスト膜を露光する方法としては特に制限されず、公知の方法を使用できる。

レジスト膜を露光する方法としては、例えばレジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する方法が挙げられる。また、レジスト膜に電子ビームを照射する方法の場合は、マスクを介さないで照射してもよい（これを、「直描」ともいう。）。

[0247] 露光に用いられる活性光線又は放射線としては特に制限されないが、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極紫外線（EUV、Extreme Ultra Violet）、及び、電子線（EB、Electron Beam）等が挙げられ、極紫外線又は電子線が好ましい。露光は液浸露光であってもよい。

[0248] <PEB（Post Exposure Bake）工程>

上記パターン形成方法は、露光工程と、現像工程の前に、露光後のレジスト膜をベーク（PEB：Post Exposure Bake）する、PEB工程を更に含有することが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度、及び／又は、パターン形状がより良好となる。

加熱温度は80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。

加熱時間は30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0249] 〔（D）現像工程〕

現像工程は、露光されたレジスト膜（以下、「露光後のレジスト膜」ともいう。）を現像液によって現像する工程である。

現像方法としては、特に制限されず、公知の現像方法を使用できる。現像方法としては、例えば、ディップ法、パドル法、スプレー法、及び、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。

また、上記パターン形成方法は、現像工程の後に、現像液を他の溶剤に置換し、現像を停止する工程を更に含有してもよい。

現像時間はとしては、特に制限されないが、一般に10～300秒が好ましく、10～120秒がより好ましい。現像液の温度としては、0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。パターン形成方法は、現像工程を少なくとも1回含有していればよく、複数回含有してもよい。

[0250] <現像液>

現像液としては特に制限されず、公知の現像液を使用できる。現像液としては、例えば、アルカリ現像液、及び、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）が挙げられる。

なお、現像工程においては、有機溶剤を含有する現像液を用いた現像と、アルカリ現像液による現像を両方行ってもよい（いわゆる二重現像を行って

もよい)。

[0251] <リンス工程>

上記パターン形成方法は、現像工程の後に更にリンス工程を有することが好ましい。

リンス工程は、現像後のレジスト膜を備えるウェハを、リンス液を用いて洗浄する工程である。

洗浄方法としては特に制限されず、公知の洗浄方法を用いることができる。洗浄方法としては、例えば、回転吐出法、ディップ法、及び、スプレー法等が挙げられる。

なかでも回転吐出法で洗浄し、洗浄後にウェハを2000～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

リンス時間としては、一般に10～300秒が好ましく、10～180秒がより好ましく、20～120秒が更に好ましい、リンス液の温度としは0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0252] (リンス液)

アルカリ現像液を用いた現像後に、レジスト膜を備えるウェハをリンスする場合、リンス液としては、純水が好ましく、界面活性剤を含有する純水であってもよい。

有機系現像液を用いた現像後に、レジスト膜を備えるウェハをリンスする場合、リンス液としては、有機溶剤を含有するリンス液が好ましく、リンス液が含有する有機溶剤として例えば、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、及び、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、及び、ケトン系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、炭化水素系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

[0253] 現像工程において、有機溶剤を含有する現像液を用いる場合、上記パターン形成方法は、現像工程の後に、リンス工程を含有してもよいが、スループ

ット（生産性）の観点から、リンス工程を含有しなくてもよい。

リンス工程を含有しないパターン形成方法としては、例えば、特開 2015-216403 号公報の 0014 段落～0086 段落に記載が援用でき、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0254] なお、リンス液としては MIBC（メチルイソブチルカルビノール）、又は、現像液と同じ液体（特に酢酸ブチル）も好ましい。

[0255] <その他の工程>

上記パターン形成方法は、既に説明した工程に加えて、その他の工程を含有してもよい。その他の工程としては例えば、超臨界流体による洗浄工程、及び、加熱工程等が挙げられる。

[0256] （超臨界流体による除去工程）

超臨界流体による除去工程は、現像処理、及び／又は、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液、及び／又は、リンス液を超臨界流体により除去する工程である。

[0257] （加熱工程）

加熱工程は、現像工程、リンス工程、又は、超臨界流体による除去工程の後に、パターン中に残存する溶剤を除去するためにレジスト膜を加熱する工程である。

加熱温度は、特に制限されないが、一般に 40～160℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、50～110℃が更に好ましい。

加熱時間は、特に制限されないが、一般に 15～300 秒が好ましく、15～180 秒がより好ましい。

[0258] （BARC 組成物塗布工程）

上記パターン形成方法は、（B）レジスト膜形成工程の前に、ウェハ上に BARC（Bottom of Anti-Reflection Coating）組成物を塗布する工程を含有してもよい。また、BARC 組成物塗布工程は、ウェハのエッジ部（端部）に意図せず塗布された BARC 組成物を除去する工程を更に含有してもよい。

[0259] [キット]

本発明の実施形態に係るキットは、上記プリウエット液と、レジスト組成物と、を備えたキットである。

本発明の実施形態に係るキットは、既に説明したプリウエット液と、レジスト組成物とを備えたキットである。キットの形態としては特に制限されないが、第1の容器と、上記第1の容器に収容されたプリウエット液とを有する薬液収容体と、第2の容器と、上記第2の容器に収容されたレジスト組成物とを有する、レジスト組成物収容体とを有する形態が挙げられる。プリウエット液、及び、レジスト組成物はそれぞれ上記で説明したとおりである。また、第1の容器及び第2の容器としては、既に説明した容器（薬液収容体の容器等）が使用できる。

上記キットのうち、プリウエット液によるプリウエット後の基板上に、上記キットのレジスト組成物を用いて既に説明した方法にてレジスト膜を形成する用途に使用できる。上記キットによれば、省レジ性に優れ欠陥の発生がより抑制される。

実施例

[0260] 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。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0261] [プリウエット液]

<有機溶剤の準備>

実施例、及び、比較例のプリウエット液の製造のために用いた、有機溶剤の種類及びその物性を下記表1に示す。

表中、「PGME」はプロピレングリコールモノメチルエーテルを意味し、「PGMEA」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を意味し、「PC」は炭酸プロピレンを意味し、「CyHx」はシクロヘキサノン意味する。

「分類」欄は、各有機溶剤の分類を示す。「A1」の記載は、その有機溶剤が有機溶剤Aであって単独溶剤として使用可能な有機溶剤に該当することを意味する。「A2」の記載は、その有機溶剤が有機溶剤Aであって単独溶剤としては使用不能な有機溶剤に該当することを意味する。「B」の記載は、その有機溶剤が有機溶剤Bに該当することを意味する。

なお、各有機溶剤は、純度99質量%超の高純度グレードを用いた。

[0262] [表1]

表1	分類	分子量 (g/mol)	蒸気圧 (mmHg)	表面張力 (mN/m)	粘度 (cP)	SP値 (MPa ^{1/2})	沸点 (°C)
ピルビン酸エチル	A1	116.1	3.6	33.8	1.2	20.5	144
3-メトキシプロピオン酸メチル	A2	118.1	2.4	30.5	1.1	19.0	144
マロン酸ジメチル	A2	132.1	1.1	37.2	1.8	20.5	184
2-メチルアセト酢酸エチル	A2	172.2	1.5	34.9	1.7	19.1	170
3-メトキシプロピオン酸メチル	A2	118.1	2.4	30.5	1.1	19.0	144
ピルビン酸メチル	A2	102.9	5.2	34.3	1.2	21.6	138
メチル酢酸メチル	A2	104.1	6.0	32.5	1.4	19.5	132
ピルビン酸メチル	A2	102.9	5.2	34.3	1.2	21.6	138
2-メチル-1,3-ジオキサラン	A2	104.1	7.5	34.6	1.3	20.1	130
CyHx	A2	98.1	3.8	34.1	2.2	20.3	156
PGMEA	B	132.2	3.7	27.9	1.1	19.3	145
PGME	B	42.0	10.9	27.6	1.8	21.9	120
nBA	B	116.2	9.0	24.8	0.9	17.4	126
PC	-	102.1	0.4	41.9	3.8	27.2	240
GBL	-	86.1	1.1	41.9	1.9	25.6	204
アニソール	-	108.1	3.2	35.4	1.4	19.6	154

[0263] <プリウエット液の調製>

表1に記載された各種類の有機溶剤を、後段に示す表に記載された質量比で混合し混合物を得て、プリウエット液とした。

実施例1においては、ピルビン酸エチルそのものをプリウエット液とした。

[0264] [試験]

<省レジスト性の試験>

以下の方法により、プリウエット液の省レジスト性を評価した。なお、下

記試験には、スピコート（商品名「L I T H I U S」、東京エレクトロン社製）を用いた。

反射防止膜を備える直径約 30 cm（12 インチ）のシリコンウェハ上に、各プリウエット液（2.0 cc）を滴下し、連続して、レジスト組成物（後述のレジスト組成物）を、塗付量を変えながら塗布した。

その後、シリコンウェハを目視観察し、塗布されたレジスト組成物の塗膜（レジスト膜）にドライアウト（レジスト膜の塗布ムラ）の存在が確認されない、最少のレジスト組成物の塗布量（下限塗付量）を求め、下記区分に照らした。

下限塗付量が小さいほど、各プリウエット液の省レジスト性が良好であると判断できる。

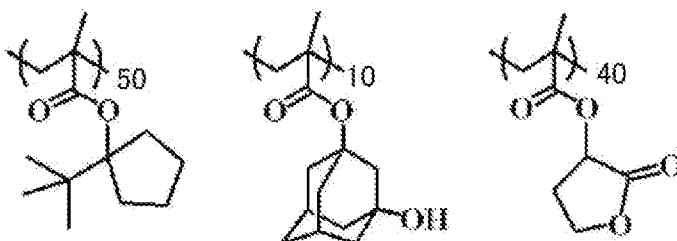
- [0265] A：下限塗付量が、0.12 cc 以下
 B：下限塗付量が、0.12 cc 超、0.17 cc 以下
 C：下限塗付量が、0.17 cc 超、0.22 cc 以下
 D：下限塗付量が、0.22 cc 超、0.40 cc 以下
 E：下限塗付量が、0.40 cc 超

[0266] <レジスト組成物>

上記<省レジスト性の試験>に用いたレジスト組成物の組成を以下に示す。なお、以下に示すレジスト組成物は、ArF 露光用のレジスト組成物である。

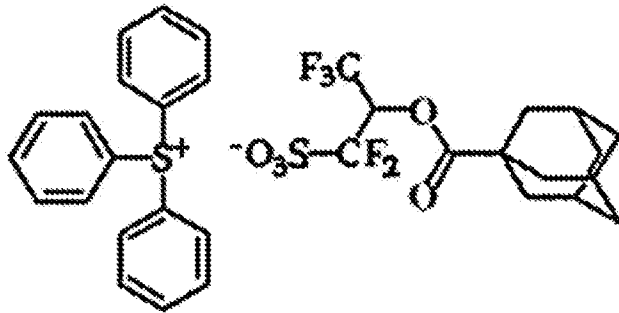
- [0267] ・下記に示す酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（M_w）：7500）：各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：100 質量部

[0268] [化30]



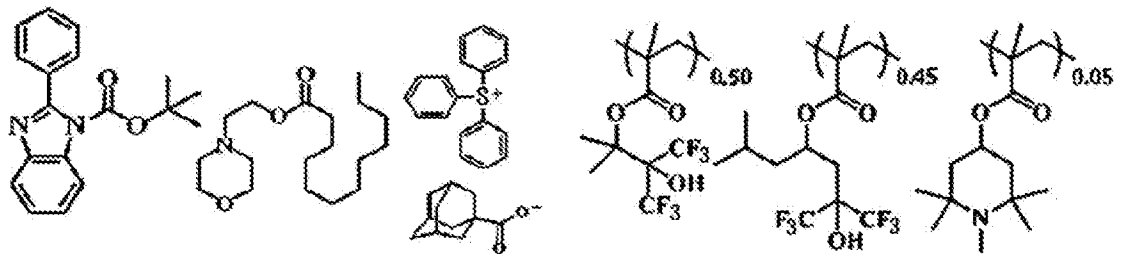
[0269] ・下記に示す光酸発生剤：８質量部

[0270] [化31]



[0271] ・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、ポリマータイプのクエンチャーは、重量平均分子量（Mw）が５０００である。また、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

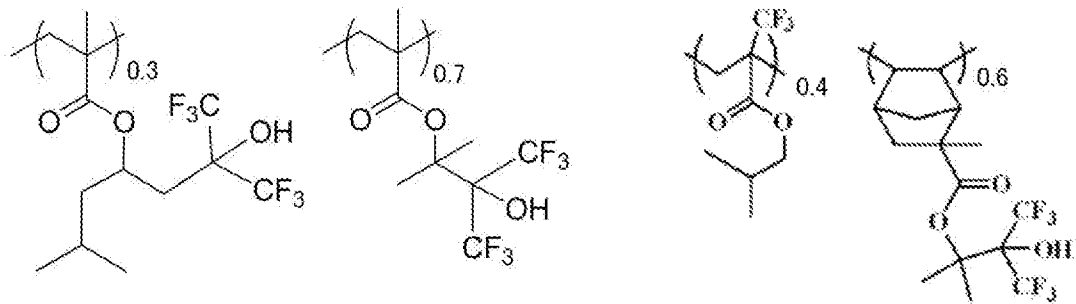
[0272] [化32]



[0273] ・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、左側の疎水性樹脂は、重量平均分子量（Mw）は７０００であり、右側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は８０００である。なお、各疎水性樹脂において、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0274]

[化33]



[0275] ・下記に示す溶剤：

P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：5 6
2 質量部

シクロヘキサノン：1 4 1 質量部

[0276]〔結果〕

結果を下記表に示す。

表中、「有機溶剤 1」欄、及び、「有機溶剤 2」欄、はプリウエット液の調製に用いた各有機溶剤の、種類、分類、プリウエット液の全質量に対する含有量（質量％）を示す。

「プリウエット液」欄は、プリウエット液全体としての物性を示す。

「プリウエット液」欄中の、「最大 S P 値」欄は、プリウエット液の調製に用いた各有機溶剤のうち、最大の S P 値を有する有機溶剤の S P 値（ $M P a^{1/2}$ ）を示す。

[0277]

[表2]

表2	有機溶剤1			有機溶剤2			プリウエット液				試験結果
	種類	分類	含有率(質量%)	種類	分類	含有率(質量%)	蒸気圧(mmHg)	粘度(cP)	最大SP値(MPa ^{1/2})	表面張力(mN/m)	
実施例1	エチレングリコール	A1	100				3.6	1.2	20.5	33.8	A
実施例2	エチレングリコール	A1	75	3-メチルブチルアルコール	A2	25	3.3	1.2	20.5	33.0	A
実施例3	エチレングリコール	A1	50	3-メチルブチルアルコール	A2	50	3.0	1.1	20.5	32.2	B
実施例4	エチレングリコール	A1	25	3-メチルブチルアルコール	A2	75	2.7	1.1	20.5	31.3	C
実施例5	エチレングリコール	A1	75	エチレングリコール	A2	25	4.0	1.2	21.6	33.9	A
実施例6	エチレングリコール	A1	50	エチレングリコール	A2	50	4.4	1.2	21.6	34.1	B
実施例7	エチレングリコール	A1	25	エチレングリコール	A2	75	4.8	1.2	21.6	34.2	C
実施例8	3-メチルブチルアルコール	A2	75	エチレングリコール	A2	25	3.1	1.1	21.6	31.5	A
実施例9	3-メチルブチルアルコール	A2	50	エチレングリコール	A2	50	3.8	1.1	21.6	32.4	A
実施例10	3-メチルブチルアルコール	A2	25	エチレングリコール	A2	75	4.5	1.2	21.6	33.4	B
実施例11	2D-グリセロール	A2	60	エチレングリコール	A2	40	2.7	1.6	21.6	36.0	C
実施例12	2D-グリセロール	A2	40	エチレングリコール	A2	60	3.6	1.4	21.6	35.5	A
実施例13	2D-グリセロール	A2	25	エチレングリコール	A2	75	4.2	1.4	21.6	35.0	A
実施例14	2D-グリセロール	A2	50	外相酢酸メチル	A2	50	3.6	1.6	20.5	34.9	B
実施例15	2D-グリセロール	A2	25	外相酢酸メチル	A2	75	4.8	1.5	20.5	33.7	C
実施例16	2-メチル-2-ブチルアルコール	A2	40	エチレングリコール	A2	60	3.7	1.4	21.6	34.5	A
実施例17	2-メチル-2-ブチルアルコール	A2	50	エチレングリコール	A2	50	3.4	1.5	21.6	34.6	B
実施例18	エチレングリコール	A1	80	PGMEA	B	20	3.6	1.2	20.5	32.6	A
実施例19	エチレングリコール	A1	50	PGMEA	B	50	3.7	1.2	20.5	30.9	A
実施例20	エチレングリコール	A1	80	nBA	B	20	4.7	1.1	20.5	32.0	C
実施例21	3-メチルブチルアルコール	A2	80	PGMEA	B	20	2.7	1.1	19.3	30.0	C
実施例22	3-メチルブチルアルコール	A2	95	nBA	B	5	2.7	1.1	19.0	30.2	C
実施例23	2D-グリセロール	A2	70	nBA	B	30	3.5	1.5	20.5	33.5	B
実施例24	2-メチル-2-ブチルアルコール	A2	70	nBA	B	30	3.8	1.5	19.1	31.9	B
比較例1	PGMEA	B	30	PGME	B	70	8.7	1.6	21.9	27.7	E
比較例2	PGMEA	B	70	nBA	B	30	5.3	1.0	19.3	27.0	E
比較例3	PGME	B	70	nBA	B	30	10.3	1.5	21.9	26.8	E
比較例4	PC	-	30	PGMEA	B	70	2.7	1.9	27.2	32.1	D
比較例5	GBL	-	20	PGMEA	B	80	3.2	1.3	25.6	30.7	D
比較例6	GBL	-	100				1.1	1.9	25.6	41.9	E
比較例7	エチレングリコール	A2	100				5.2	1.2	21.6	34.3	D
比較例8	アセトン	-	100				3.2	1.4	19.6	35.4	D
比較例9	2-メチル-1,3-ブチジオール	A2	70	PGMEA	B	30	6.4	1.2	20.1	32.6	D
比較例10	CyHx	A2	100				3.8	2.2	20.3	34.1	D

[0278] 表1に記載したとおり、各実施例のプリウエット液は省レジスト性能が良好だった。

[0279] 中でも、本発明の効果がより優れる点から、プリウエット液の蒸気圧は、2.8～4.7 mmHg（より好ましくは3.2～4.2 mmHg）が好ましいことが確認された。

[0280] 本発明の効果がより優れる点から、プリウエット液の粘度は、1.4 cP以下が好ましいことが確認された。

[0281] < EUV露光用レジスト組成物を用いた試験 >

上述の<省レジスト性の試験>の試験において、使用するレジスト組成物を、上述のArF露光用レジスト組成物から、以下に示すEUV露光用レジスト組成物に代えた以外は同様にして、各実施例及び各比較例のプリウエット

ト液を用いた試験を実施した。その結果、レジスト組成物として、EUV露光用レジスト組成物を用いた場合でも、ArF露光用レジスト組成物を使用した場合と同様の結果が得られた。

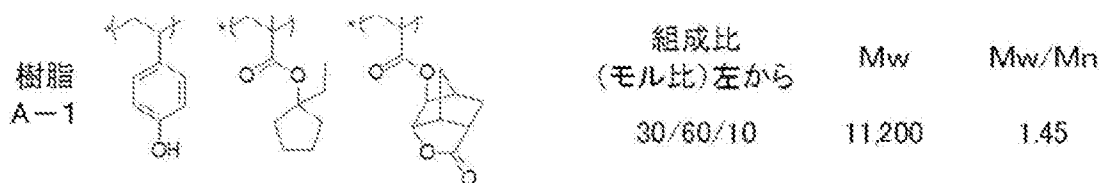
[0282] (EUV露光用レジスト組成物)

- ・樹脂 (A-1) : 0.77 g
- ・光酸発生剤 (B-1) : 0.03 g
- ・塩基性化合物 (E-3) : 0.03 g
- ・PGMEA (市販品、高純度グレード) : 67.5 g
- ・乳酸エチル (市販品、高純度グレード) : 7.5 g

[0283] ・樹脂

樹脂としては、以下の樹脂を用いた。

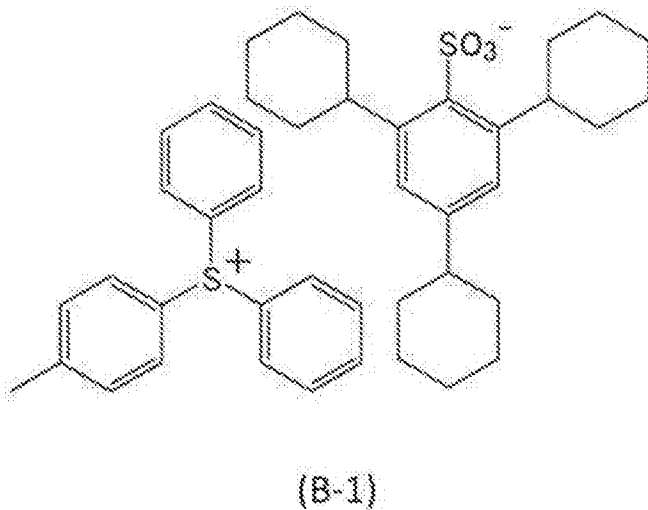
[0284] [化34]



[0285] ・光酸発生剤

光酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

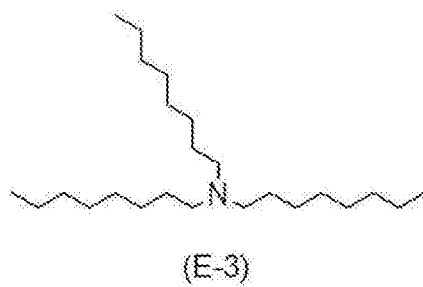
[0286] [化35]



[0287] ・塩基性化合物

塩基性化合物としては、以下の化合物を用いた。

[0288] [化36]



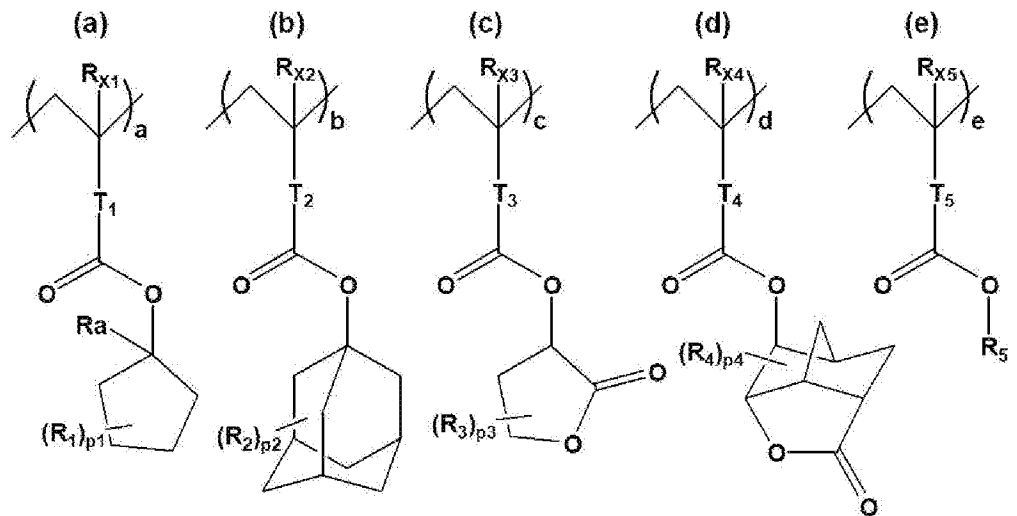
請求の範囲

- [請求項1] 表面張力が29.0 mN/m以上、粘度が1.8 cP以下、かつ、蒸気圧が2.5～5.0 mmHgであるプリウエット液であって、
前記プリウエット液は、1種の有機溶剤である単独溶剤、又は、2種以上の有機溶剤の混合溶剤からなり、
前記プリウエット液が前記単独溶剤からなる場合、前記有機溶剤は、S P値が25.0 MPa^{1/2}以下、かつ、ベンゼン環基を有さず、
前記プリウエット液が前記混合溶剤からなる場合、前記混合溶剤は、下記要件1又は要件2を満たす、プリウエット液。
要件1：前記混合溶剤が、2種以上の有機溶剤Aのみからなる混合溶剤であり、前記有機溶剤Aは、S P値が25.0 MPa^{1/2}以下、表面張力が29.0 mN/m以上、かつ、ベンゼン環基を有さない有機溶剤である。
要件2：前記混合溶剤が、前記有機溶剤A及び有機溶剤Bの混合溶剤であり、前記有機溶剤Bは、S P値が25.0 MPa^{1/2}以下、かつ、表面張力が29.0 mN/m未満の有機溶剤である。
- [請求項2] 前記有機溶剤Aが、ピルビン酸エチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、メトキシ酢酸メチル、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シュウ酸ジエチル、2-メチルアセト酢酸エチル、アセトニルアセトン、及び、1,2-ジアセトキシプロパンからなる群から選択される有機溶剤である、請求項1に記載のプリウエット液。
- [請求項3] 前記有機溶剤Bが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、及び、酢酸ペンチルからなる群から選択される有機溶剤である、請求項1又は2に記載のプリウエット液。
- [請求項4] ピルビン酸エチルからなる、プリウエット液。

- [請求項5] 蒸気圧が2.8～4.7 mmHgである、請求項1～4のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項6] 蒸気圧が3.2～4.2 mmHgである、請求項1～5のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項7] 粘度が1.4 cP以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項8] 粘度が1.4 cP以下、かつ、蒸気圧が2.8～4.7 mmHgである、請求項1～4のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項9] 粘度が1.4 cP以下、かつ、蒸気圧が3.2～4.2 mmHgである、請求項1～4のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項10] ArF露光用のレジスト組成物、EUV露光用のレジスト組成物、又は、KrF露光用のレジスト組成物が塗布される基板に対して塗布して用いられる、請求項1～9のいずれか1項に記載のプリウエット液。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のプリウエット液を基板上に塗布するプリウエット工程と、
前記プリウエット工程後の前記基板上に、レジスト組成物を塗布するレジスト膜形成工程と、を含有するレジスト膜形成方法。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載のプリウエット液を基板上に塗布するプリウエット工程と、
前記プリウエット工程後の前記基板上に、レジスト組成物を用いて、レジスト膜を形成する、レジスト膜形成工程と、
前記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、を含有するパターン形成方法であって、
前記レジスト組成物が、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

位からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる樹脂を含有する、パターン形成方法。

[化1]



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立に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。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、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。

$a \sim e$ は、モル%を表し、それぞれ独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲の数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、前記式(e)で表される繰り返し単位は、前記式(a)～式(d)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

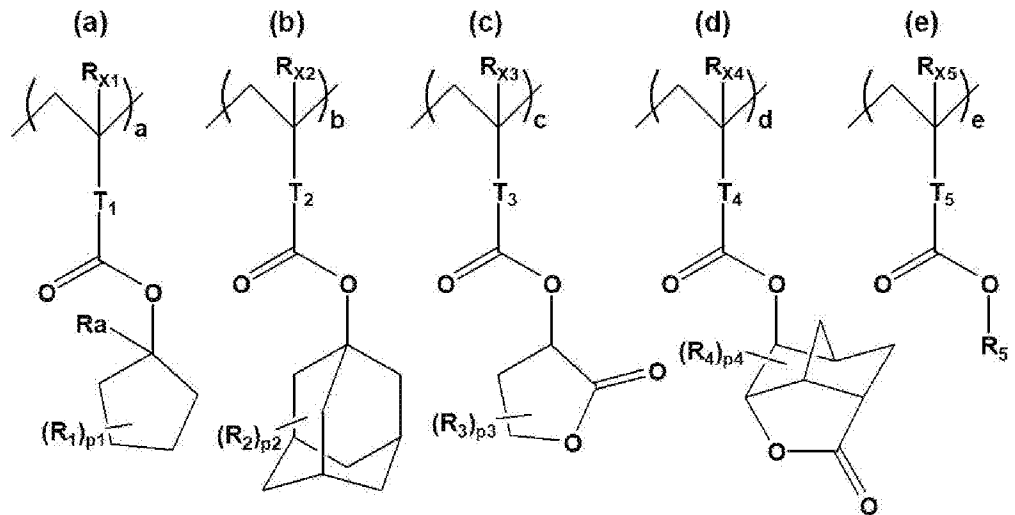
[請求項13]

請求項1～10のいずれか1項に記載のプリウエット液と、レジスト組成物と、を備え、

前記レジスト組成物が、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少なくとも1種の繰り返し単位からなる樹脂を含有する、キット。

[化2]



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立に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。

$T_1 \sim T_5$ は、それぞれ独立に、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。

$a \sim e$ は、モル%を表し、それぞれ独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲の数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、前記式（e）で表される繰り返し単位は、前記式（a）～式（d）で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

[請求項14]

請求項1～10のいずれか1項に記載のプリウエット液と、

レジスト組成物と、を備え、

前記レジスト組成物が、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を含有する、キット。

[請求項15]

請求項1～10のいずれか1項に記載のプリウエット液と、

レジスト組成物と、を備え、

前記レジスト組成物が、疎水性樹脂と、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とを含有する、キット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/032580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B05C9/10(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/16(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

FI: G03F7/16, G03F7/20501, G03F7/20521, H01L21/30564D, B05D3/10H, B05D7/24301T, G03F7/038601, G03F7/039601, B05C9/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B05C9/10, B05D3/10, B05D7/24, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/16, G03F7/20, H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-39828 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 05 February 2004 (2004-02-05), claims	1-15
A	WO 2018/180735 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04), claims	1-15
A	WO 2019/009363 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 January 2019 (2019-01-10), claims	1-15
A	WO 2018/092760 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 May 2018 (2018-05-24), claims	1-15
A	WO 2018/043690 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08 March 2018 (2018-03-08), claims, example 35	1-15



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
01 October 2020

Date of mailing of the international search report
27 October 2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/032580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/181753 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17 November 2016 (2016-11-17), claims, prerinse liquid R-7	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/032580

JP 2004-39828 A	05 February 2004	(Family: none)
WO 2018/180735 A1	04 October 2018	US 2020/0023288 A1 claims TW 201906659 A
WO 2019/009363 A1	10 January 2019	KR 10-2020-0010346 A TW 201906811 A
WO 2018/092760 A1	24 May 2018	US 2019/0258165 A1 claims KR 10-2019-0067230 A TW 201823415 A
WO 2018/043690 A1	08 March 2018	US 2019/0171102 A1 claims, example 35 KR 10-2019-0032511 A TW 201816083 A
WO 2016/181753 A1	17 November 2016	US 2018/0087010 A1 claims, R-7 KR 10-2017-0132283 A TW 201640227 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05C 9/10(2006.01)i; B05D 3/10(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/16(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/16; G03F7/20 501; G03F7/20 521; H01L21/30 564D; B05D3/10 H; B05D7/24 301T; G03F7/038 601; G03F7/039 601; B05C9/10																							
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）） B05C9/10; B05D3/10; B05D7/24; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/16; G03F7/20; H01L21/027 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-39828 A（東京エレクトロン株式会社）05.02.2004（2004-02-05） 特許請求の範囲</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/180735 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/009363 A1（富士フイルム株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 請求の範囲</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/092760 A1（富士フイルム株式会社）24.05.2018（2018-05-24） 請求の範囲</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/043690 A1（富士フイルム株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 請求の範囲、実施例35</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/181753 A1（富士フイルム株式会社）17.11.2016（2016-11-17） 請求の範囲、プレリンス液R-7</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2004-39828 A（東京エレクトロン株式会社）05.02.2004（2004-02-05） 特許請求の範囲	1-15	A	WO 2018/180735 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲	1-15	A	WO 2019/009363 A1（富士フイルム株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 請求の範囲	1-15	A	WO 2018/092760 A1（富士フイルム株式会社）24.05.2018（2018-05-24） 請求の範囲	1-15	A	WO 2018/043690 A1（富士フイルム株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 請求の範囲、実施例35	1-15	A	WO 2016/181753 A1（富士フイルム株式会社）17.11.2016（2016-11-17） 請求の範囲、プレリンス液R-7	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
A	JP 2004-39828 A（東京エレクトロン株式会社）05.02.2004（2004-02-05） 特許請求の範囲	1-15																					
A	WO 2018/180735 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲	1-15																					
A	WO 2019/009363 A1（富士フイルム株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 請求の範囲	1-15																					
A	WO 2018/092760 A1（富士フイルム株式会社）24.05.2018（2018-05-24） 請求の範囲	1-15																					
A	WO 2018/043690 A1（富士フイルム株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 請求の範囲、実施例35	1-15																					
A	WO 2016/181753 A1（富士フイルム株式会社）17.11.2016（2016-11-17） 請求の範囲、プレリンス液R-7	1-15																					
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 01.10.2020		国際調査報告の発送日 27.10.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2H 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3231																					

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/032580

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-39828	A	05.02.2004	(ファミリーなし)	
WO	2018/180735	A1	04.10.2018	US 2020/0023288	A1
				Claims	
				TW 201906659	A
WO	2019/009363	A1	10.01.2019	KR 10-2020-0010346	A
				TW 201906811	A
WO	2018/092760	A1	24.05.2018	US 2019/0258165	A1
				Claims	
				KR 10-2019-0067230	A
				TW 201823415	A
WO	2018/043690	A1	08.03.2018	US 2019/0171102	A1
				Claims, Example35	
				KR 10-2019-0032511	A
				TW 201816083	A
WO	2016/181753	A1	17.11.2016	US 2018/0087010	A1
				Claims, R - 7	
				KR 10-2017-0132283	A
				TW 201640227	A