(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
2023年3月30日(30.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/048020 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034227

(22) 国際出願日： 2022年9月13日(13.09.2022)

(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 2021-152966 2021年9月21日(21.09.2021) 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: 清水 哲也 (**SHIMIZU Tetsuya**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４００００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘 (**SHIRAKAWA Michihiro**); 〒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). 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 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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:** METHOD FOR EXAMINING TREATMENT SOLUTION, AND METHOD FOR PRODUCING TREATMENT SOLUTION

(54) 発明の名称： 処理液の検定方法、及び、処理液の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a method for examining a treatment solution, whereby it becomes possible to determine whether or not the treatment solution is a treatment solution capable of forming a resist pattern having reduced variation in a line width when the treatment solution is used as a developing solution or a rinsing solution. The present invention also addresses the problem of providing a method for producing a treatment solution. [Solution] The method for examining a treatment solution according to the present invention is a method for examining a treatment solution containing an aliphatic hydrocarbon-based solvent, the method comprising step A1 for acquiring measurement data about the content of at least one acid component selected from the group consisting of a carboxylic acid having a C1-3 hydrocarbon group and formic acid in the treatment solution and step A2 for determining whether or not the measurement data acquired in step A1 is included within a predetermined acceptable range.

(57) 要約：本発明は、現像液又はリンス液として使用した際に、線幅のばらつきが抑制されたレジストパターンを形成できる処理液かどうかを判定する処理液の検定方法の提供を課題とする。また、本発明は、処理液の製造方法を提供することも課題とする。 【解決手段】本発明の処理液の検定方法は、脂肪族炭化水素系溶剤を含む処理液の検定方法であって、処理液中の、炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸、及び、ギ酸からなる群から選択される少なくとも１種の酸成分の含有量の測定データを取得する工程Ａ１と、工程Ａ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２と、を有する。

WO 2023/048020 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 ： 処理液の検定方法、及び、処理液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、処理液の検定方法、及び、処理液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フォトリソグラフィプロセスによる微細加工が行われている。

このようなフォトリソグラフィプロセスにおいては、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）により塗膜を形成した後、得られた塗膜を露光し、その後、現像液により現像してパターン状の硬化膜を得て、更に、現像後の硬化膜をリンス液で洗浄することが行われている。

例えば、特許文献１には、炭化水素系溶剤を現像液又はリンス液として使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１６／２０８３１３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の通り、特許文献１には、脂肪族炭化水素系溶剤を含む現像液又はリンス液を用いてレジスト膜の処理を行うことが開示されているが、処理後に得られるレジストパターンの線幅がばらつく場合があることを、本発明者らは見出した。

[0005] 本発明は、現像液又はリンス液として使用した際に、線幅のばらつきが抑制されたレジストパターンを形成できる処理液かどうかを判定する処理液の

検定方法の提供を課題とする。また、本発明は、処理液の製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 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が解決できることを見出した。

[0007] ［１］

脂肪族炭化水素系溶剤を含む処理液の検定方法であって、

上記処理液中の、炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸、及び、ギ酸からなる群から選択される少なくとも１種の酸成分の含有量の測定データを取得する工程Ａ１と、

上記工程Ａ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２と、を有する、処理液の検定方法。

［２］

上記脂肪族炭化水素系溶剤がノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン及びメチルデカンからなる群から選択される少なくとも１種を含む、［１］に記載の処理液の検定方法。

［３］

上記脂肪族炭化水素系溶剤がウンデカンである、［１］又は［２］に記載の処理液の検定方法。

［４］

上記酸成分が酢酸である、［１］～［３］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［５］

上記酸成分の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍである、［１］～［４］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［６］

上記処理液中の、上記脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比の測定データを取得する工程Ｂ１と、

上記工程Ｂ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｂ２と、を有する、［１］～［５］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［７］

上記エステル系溶剤が、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｔｅｒｔブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミルからなる群から選択される少なくとも１種を含む、［６］に記載の処理液の検定方法。

［８］

上記エステル系溶剤が、酢酸ブチルである、［６］又は［７］に記載の処理液の検定方法。

［９］

上記処理液中の芳香族炭化水素の含有量の測定データを取得する工程Ｃ１と、

上記工程Ｃ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｃ２と、を有する、［１］～［８］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１０］

上記芳香族炭化水素の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍである、［９］に記載の処理液の検定方法。

［１１］

上記処理液中のアルコールの含有量の測定データを取得する工程Ｄ１と、

上記工程Ｄ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｄ２と、を有する、［１］～［１０］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１２］

上記アルコールの含有量が、上記処理液の全質量に対して、１～５０００

質量ｐｐｍである、［１１］に記載の処理液の検定方法。

［１３］

上記処理液中の水の含有量の測定データを取得する工程Ｅ１と、

上記工程Ｅ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｅ２と、を有する、［１］～［１２］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１４］

上記水の含有量が、上記処理液の全質量に対して、１～１０００質量ｐｐｍである、［１３］に記載の処理液の検定方法。

［１５］

上記処理液中のＦｅ、Ｎｉ、及び、Ｃｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素の含有量の測定データを取得する工程Ｆ１と、

上記工程Ｆ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｆ２と、を有する、［１］～［１４］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１６］

上記金属元素の含有量が、上記処理液の全質量に対して、０．０３～１００質量ｐｐｔである、［１５］に記載の処理液の検定方法。

［１７］

上記処理液が、現像液又はリンス液である、［１］～［１６］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１８］

上記処理液が、ＫｒＦ、ＡｒＦ、ＡｒＦ液浸、極紫外線、又は、電子線によって露光されるレジスト組成物の処理に用いられる、［１］～［１７］のいずれかに記載の処理液の検定方法。

［１９］

［１］～［１８］のいずれかに記載の処理液の検定方法を有する、処理液の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、現像液又はリンス液として使用した際に、線幅のばらつきが抑制されたレジストパターンを形成できる処理液かどうかを判定する処理液の検定方法を提供できる。また、本発明によれば、処理液の製造方法も提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、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。

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。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本明細書において、処理液中の各成分の量は、処理液中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、処理液中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

また、本発明において、「ｐｐｍ」は「parts-per-million（10^{-6}）」を意味し、「ｐｐｂ」は「parts-per-billion（10^{-9}）」を意味し、「ｐｐｔ」は「parts-per-trillion（10^{-12}）」を意味し、「ｐｐｑ」は「parts-per-quadrillion（10^{-15}）」を意味する。

また、本発明において、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。

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

本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、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。

本明細書において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0010] ［処理液の検定方法］

本発明の処理液の検定方法（以下、「本検定方法」ともいう。）は、脂肪族炭化水素系溶剤を含む処理液の検定方法であって、上記処理液中の、炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸、及び、ギ酸からなる群から選択される少なくとも１種の酸成分（以下、「特定酸成分」ともいう。）の含有量の測定データを取得する工程Ａ１と、上記工程Ａ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２と、を有する。

本発明の処理液の検定方法によって処理液中の特定酸成分の含有量が許容範囲内にあるかどうかを予め判定することにより、この処理液を用いて処理されたレジストパターンの線幅のばらつきを実際に測定しなくても、レジストパターンの線幅のばらつきが発生しているかどうかを精度よく判定できる。

その理由の詳細は未だ明らかになっていないが、レジストパターンの線幅のばらつきが、レジストパターンの形成に使用する処理液（現像液又はリンス液）に含まれる特定酸成分の含有量と密接に関連するためと推測される。詳細は不明だが、特定酸成分が所定の量で存在することで、特定酸成分自体によって線幅のばらつきが増大することを抑制できるとともに、線幅のばらつき要因となり得るその他成分と何かしらの相互作用が起きることで線幅のばらつきが抑制されると推察される。

[0011] 〔処理液〕

以下において、本検定方法において使用する処理液（以下、「本処理液」ともいう。）に含まれる成分及び含まれ得る成分について説明する。

[0012] ＜脂肪族炭化水素系溶剤＞

本処理液は、脂肪族炭化水素系溶剤を含む。脂肪族炭化水素系溶剤は、有機溶剤として本処理液中に含まれる成分である。

本明細書において、有機溶剤とは、本処理液の全質量に対して、８０００質量ｐｐｍ以上の含有量で含まれる有機溶剤である。また、本処理液の全質量に対して、８０００質量ｐｐｍ未満の含有量で含まれる有機溶剤は、有機不純物に該当し、有機溶剤には該当しないものとする。

[0013] 脂肪族炭化水素系溶剤は、直鎖状、分岐鎖状及び環状（単環又は多環）のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。また、脂肪族炭化水素系溶剤は、飽和脂肪族炭化水素及び不飽和脂肪族炭化水素のいずれであってもよい。

脂肪族炭化水素系溶剤の炭素数は、２以上の場合が多く、５以上が好ましく、９以上がより好ましい。上限は、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１５以下が更に好ましく、１３以下が特に好ましい。具体的には、脂肪族炭化水素系溶剤の炭素数は、１１が好ましい。

[0014] 脂肪族炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、メチルデカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン

、ヘキサデカン、ヘプラデカン、２，２，４－トリメチルペンタン及び２，２，３－トリメチルヘキサンが挙げられる。

脂肪族炭化水素系溶剤は、現像液及びリンス液としての機能がより優れる点で、炭素数５以上（好ましくは炭素数２０以下）の脂肪族炭化水素を含むことが好ましく、炭素数９以上（好ましくは炭素数１３以下）の脂肪族炭化水素を含むことがより好ましく、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン及びメチルデカンからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが更に好ましく、ウンデカンを含むことが特に好ましく、ウンデカンであることが最も好ましい。

脂肪族炭化水素系溶剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0015] 脂肪族炭化水素系溶剤の含有量は、本処理液の全質量に対して、現像液及びリンス液としての機能がより優れる点で、１質量％以上１００質量％未満が好ましく、２～７０質量％がより好ましく、５～３０質量％が更に好ましい。

[0016] ＜特定酸成分＞

本処理液は、特定酸成分を含んでいてもよい。特定酸成分とは、上述した通り、炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸、及び、ギ酸を意味する。特定酸成分は、本処理液中で電離してイオンとして存在していてもよい。

特定酸成分は、本処理液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含まれるものであってもよいし、本処理液の製造工程において意図的に添加されてもよいし、本処理液の製造過程において、本処理液の製造装置等から移行（いわゆるコンタミネーション）したものであってもよい。

炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、及び、ｎ－ブタン酸（酪酸）等の炭素数１～３のアルキル基を有する脂肪酸、並びに、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、及び、フマル酸等の炭素数１～３の炭化水素基を有する多価カルボン酸が挙

げられ、炭素数１～３のアルキル基を有する脂肪酸が好ましい。

特定酸成分は、１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

[0017] 特定酸成分の含有量は、特に限定されないが、本処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍが好ましく、３～１２００質量ｐｐｍがより好ましく、１０～３０質量ｐｐｍが更に好ましい。

[0018] ＜特定金属元素＞

本処理液は、Ｆｅ、Ｎｉ、及び、Ｃｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素（以下、「特定金属元素」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0019] 特定金属元素は、粒子（金属含有粒子）の形態で本処理液中に含まれていてもよく、イオン（金属イオン）の形態で本処理液中に含まれていてもよく、これらの両方の形態で本処理液中に含まれていてもよい。

特定金属不純物は、本処理液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含まれるものであってもよいし、本処理液の製造工程において意図的に添加されてもよいし、本処理液の製造過程において、本処理液の製造装置等から移行（いわゆるコンタミネーション）したものであってもよい。

[0020] 特定金属元素の含有量は、特に限定されないが、本処理液の全質量に対して、０．０３～１００質量ｐｐｔが好ましく、３～６０質量ｐｐｔがより好ましく、３～２５質量ｐｐｔが更に好ましい。

特定金属元素は、１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。２種以上の特定金属元素を含む場合には、合計含有量が上記範囲内である。

[0021] ＜エステル系溶剤＞

本処理液は、現像液及びリンス液としての機能がより優れる点で、有機溶剤の一種であるエステル系溶剤を更に含むことが好ましい。

エステル系溶剤は、直鎖状、分岐鎖状及び環状（単環又は多環）のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。

エステル系溶剤の炭素数は、２以上の場合が多く、３以上が好ましく、４以上がより好ましく、６以上が更に好ましい。上限は、２０以下の場合が多く、１０以下が好ましく、８以下がより好ましく、７以下が特に好ましい。具体的には、エステル系溶剤の炭素数は、６が好ましい。

[0022] エステル系溶剤の具体例としては、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｔｅｒｔブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ヘキシル、酢酸メトキシブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチルが挙げられる。

エステル系溶剤は、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｔｅｒｔブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミルからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、酢酸ブチルを含むことがより好ましく、酢酸ブチルであることが更に好ましい。

エステル系溶剤は、１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

[0023] エステル系溶剤の含有量は、現像液及びリンス液としての機能がより優れる点で、本処理液の全質量に対して、３０～９９質量％が好ましく、３０～９８質量％がより好ましく、７０～９５質量％が更に好ましい。

[0024] ＜水＞

本処理液は、水を更に含んでいてもよい。水としては特に制限されず、例えば、蒸留水、イオン交換水、及び、純水等が挙げられる。

水は、処理液中に添加されてもよいし、本処理液の製造工程において意図せずに本処理液中に混合されるものであってもよい。本処理液の製造工程に

おいて意図せずに混合される場合としては、例えば、水が、本処理液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含まれている場合、及び、本処理液の製造工程で混合する（例えば、コンタミネーション）等が挙げられるが、上記に制限されない。

[0025] 水の含有量は、特に限定されないが、本処理液の全質量に対して、１～１０００質量ｐｐｍが好ましく、５～１００質量ｐｐｍがより好ましい。

[0026] ＜芳香族炭化水素＞

本処理液は、芳香族炭化水素を更に含んでいてもよい。芳香族炭化水素は、上述の有機溶剤には含まれず、有機不純物に該当する。換言すると、芳香族炭化水素の含有量は、本処理液の全質量に対して、８０００質量ｐｐｍ未満である。

有機不純物は、本処理液中に添加されてもよいし、本処理液の製造工程において意図せず混合されるものであってもよい。本処理液の製造工程において意図せず混合される場合としては例えば、有機不純物が、本処理液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有されている場合、及び、本処理液の製造工程で混合する（例えば、コンタミネーション）等が挙げられるが、上記に制限されない。

[0027] 芳香族炭化水素の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、１０～１２が更に好ましい。

芳香族炭化水素が有する芳香環は、単環及び多環のいずれであってもよい。

芳香族炭化水素が有する芳香環の環員数は、６～１２が好ましく、６～８がより好ましく、６が更に好ましい。

芳香族炭化水素が有する芳香環は、更に置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基及びそれらを組み合わせた基が挙げられる。上記アルキル基及び上記アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。上記アルキル基及び上記アルケニル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

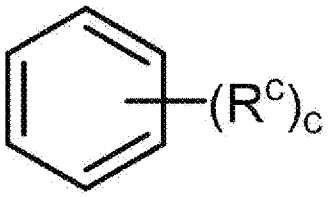
芳香族炭化水素が有する芳香環としては、例えば、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいナフタレン環及び置換基を有していてもよいアントラセン環が挙げられ、置換基を有していてもよいベンゼン環が好ましい。

換言すると、芳香族炭化水素としては、置換基を有していてもよいベンゼンが好ましい。

[0028] 芳香族炭化水素は、$C_{10}H_{14}$、$C_{11}H_{16}$及び$C_{10}H_{12}$からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

また、芳香族炭化水素としては、式（ｃ）で表される化合物も好ましい。

[0029] [化1]



(c)

[0030] 式（ｃ）中、Ｒ^{c}は、置換基を表す。ｃは、０～６の整数を表す。

[0031] Ｒ^{c}は、置換基を表す。

Ｒ^{c}で表される置換基としては、アルキル基又はアルケニル基が好ましい。

上記アルキル基及び上記アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。

上記アルキル基及び上記アルケニル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

Ｒ^{c}が複数存在する場合、Ｒ^{c}同士は同一又は異なっていてもよく、Ｒ^{c}同士は互いに結合して環を形成してもよい。

また、Ｒ^{c}（Ｒ^{c}が複数存在する場合、複数のＲ^{c}の一部又は全部）と、式（ｃ）中のベンゼン環とが縮合して縮合環を形成してもよい。

[0032] ｃは、０～６の整数を表す。

ｃは、１～５の整数が好ましく、１～４の整数がより好ましい。

[0033] 芳香族炭化水素の分子量は、５０以上が好ましく、１００以上がより好ましく、１２０以上が更に好ましい。上限は、１０００以下が好ましく、３００以下がより好ましく、１５０以下が更に好ましい。

[0034] 芳香族炭化水素としては、例えば、１，２，４，５－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ、１－ｅｔｈｙｌ－３，５－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ、１，２，３，５－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ及び１－ｅｔｈｙｌ－２，４－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ等の$C_{10}H_{14}$；１－ｍｅｔｈｙｌ－４－（１－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）－ｂｅｎｚｅｎｅ及び（１－ｍｅｔｈｙｂｕｔｙｌ）－ｂｅｎｚｅｎｅ等の$C_{11}H_{16}$；１－ｍｅｔｈｙｌ－２－（２－ｐｒｏｐｅｎｙｌ）－ｂｅｎｚｅｎｅ及び１，２，３，４－ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏ－ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ等の$C_{10}H_{12}$が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、１，２，４，５－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ、１－ｅｔｈｙｌ－３，５－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ、１，２，３，５－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ、１－ｍｅｔｈｙｌ－４－（１－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）－ｂｅｎｚｅｎｅ及び$C_{10}H_{12}$が好ましく、１－ｅｔｈｙｌ－３，５－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅ又は１，２，３，５－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ－ｂｅｎｚｅｎｅがより好ましい。

芳香族炭化水素は、１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

[0035] 芳香族炭化水素の含有量は、特に限定されないが、本処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍが好ましく、１０～１２００質量ｐｐｍがより好ましく、６０～３６０質量ｐｐｍが更に好ましい。

[0036] ＜アルコール＞

本処理液は、有機不純物の一種であるアルコールを更に含んでいてもよい。アルコールは、上述の有機溶剤には含まれず、有機不純物に該当する。換言すると、アルコールの含有量は、処理液の全質量に対して、８０００質量

ｐｐｍ未満である。

アルコールの炭素数は、１～２０が好ましく、１～５がより好ましく、２～５が更に好ましい。

アルコールは、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－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－ペンタノール及び２－メチル－１－ブタノールからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノールを含むことがより好ましく、１－ブタノールを含むことが更に好ましい。

アルコールは、１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

[0037] アルコールの含有量は、特に限定されないが、本処理液の全質量に対して、１～５０００質量ｐｐｍが好ましく、１０～４００質量ｐｐｍがより好ましく、２０～６０質量ｐｐｍが更に好ましい。

[0038] 〔他の成分〕

本処理液は、上記以外の他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、ケトン系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤等の有機溶剤、界面活性剤、硫黄含有成分等が挙げられる。

[0039] ＜用途＞

本処理液は、半導体デバイスの製造工程で使用される現像液又はリンス液として好適に用いることが好ましい。

また、本処理液は、ＫｒＦ、ＡｒＦ、ＡｒＦ液浸、極紫外線（ＥＵＶ）、又は、電子線（ＥＢ）によって露光されるレジスト組成物（特に、ネガ型のレジスト膜）の処理（特に、現像）に用いられることも好ましい。

また、本処理液は、半導体デバイスの製造工程で使用される、プリウェット液としても用いることができる。

また、本処理液は、ウエハの端面および周辺の傾斜部（ベベル）の洗浄液、裏面洗浄液（ウエハの半導体基板を形成する側に対して反対側の面の洗浄

液）としても用いることができる。

また、本処理液は、各種製造設備、塗布処理装置、及び、移送容器の洗浄液としても用いることができる。

[0040]〔工程Ａ１および工程Ａ２〕

本検定方法は、本処理液中の特定酸成分の含有量の測定データを取得する工程Ａ１と、工程Ａ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２と、を有する。

[0041] 工程Ａ１において、本処理液中の特定酸成分の種類の特定、および、含有量の測定は、ＧＣＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析装置；ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて行うことができる。

[0042] 工程Ａ２における許容範囲は、工程Ａ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ａ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、線幅のばらつきが抑制されたレジストパターンを形成できる。

[0043] 工程Ａ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、特定酸成分の含有量が既知であって、特定酸成分の含有量が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンの線幅のばらつきを測定し、線幅のばらつきが許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた処理液を選択する。そして、選択した処理液中の特定酸成分の含有量に基づいて、処理液中の特定酸成分の含有量の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得る特定酸成分の含有量は、本処理液の全質量に対して、

２０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、１２００質量ｐｐｍ以下がより好ましく、３０質量ｐｐｍ以下が更に好ましい。

[0044] 上記の測定データが許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２は、例えば、コンピューター等のハードウェアを用いて構成される処理装置により行われる。工程Ａ２の判定を行う処理装置の構成の一例を以下に説明するが、工程Ａ２は、下記処理装置により実施されるものに制限されない。

[0045] 処理装置は、入力部と、処理部と、記憶部と、出力部とを有する。メモリは、外部からデータを記憶させることができるメモリと、ＲＯＭ（Read Only Memory）とを有する。

処理装置は、ＲＯＭに記憶されたプログラムを実行することにより各部位が機能するコンピューターによって構成されてもよいし、各部位が専用回路で構成された専用装置であってもよい。なお、プログラムは、例えば、コンピュータソフトウェアの形態で供給される。

[0046] 入力部は、工程Ａ１で得られた測定データを入力する機能を有する部位であり、例えば、マウス及びキーボード等の各種入力デバイスであってもよく、工程Ａ１を実施する測定装置であってもよい。

処理部は、工程Ａ２の判定を行う部位である。より具体的には、入力部から工程Ａ１で得られた測定データを受信するとともに、記憶部に記憶された許容範囲を読み出し、測定データと許容範囲とを比較して、測定データが許容範囲に含まれるか否かを判定する。処理部は、予め設定されたプログラムに従い、その判定結果に応じて出力部に対して所定の制御を実施する。また、処理部は、入力部から入力された測定データを記憶部に記憶させる。場合により、処理部は、入力部から入力された測定データ及び記憶部に記憶された過去の測定データからなる群より選択されるデータに基づいて、新たな基準データ及び許容範囲を算出し、記憶部に記憶させる。

出力部は、工程Ａ２の判定結果を出力する機能を有する部位であり、例えば、判定結果を表示するディスプレイ等の表示装置、判定結果を出力媒体に表示するプリンタ等のデバイス、警報を出力する音声出力装置、及び、判定

結果をユーザに知らせる通信手段等が挙げられる。

[0047] 工程Ａ２において、処理部は、工程Ａ１で得られた測定データが許容範囲に含まれない場合（判定結果が不合格である場合）、不合格との判定結果の表示（表示装置への表示及び出力媒体への表示等）並びにユーザに対する警告の実行（警報及び通知等）から選択される処理を行うよう、出力部を制御してもよい。これにより、工程Ａ１において取得した測定データが許容範囲に含まれないことをユーザに知らせ、処理液の製造の停止及び測定データを取得した処理液と同じロットの処理液の廃棄又は精製等の処理をユーザに促すことができる。

また、処理部は、工程Ａ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合（判定結果が合格である場合）、合格との判定結果の表示（表示装置への表示及び出力媒体への表示等）並びにユーザに対する通知から選択される処理を行うよう、出力部を制御してもよい。

[0048] 処理装置は、処理液を製造する製造部（製造装置）を有していてもよく、処理部は製造部と電気回路を通じて接続されていてもよい。処理部は、例えば、工程Ａ２において工程Ａ１で得られた測定データが許容範囲に含まれない場合（判定結果が不合格である場合）、処理液の製造を停止するよう、製造部を制御してもよく、また、工程Ａ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合（判定結果が合格である場合）、処理液の製造を継続するように製造部を制御してもよい。

製造部としては、処理液を製造できるものであれば、その構成は特に制限されるものではなく、公知の製造装置を適宜利用可能である。

[0049]〔他の工程〕

本検定方法は、工程Ａ１及び工程Ａ２以外の他の工程を更に有していてもよい。他の工程としては、工程Ｂ１及び工程Ｂ２、工程Ｃ１及び工程Ｃ２、工程Ｄ１及び工程Ｄ２、工程Ｅ１及び工程Ｅ２、工程Ｆ１及び工程Ｆ２が挙げられる。

[0050]＜工程Ｂ１及び工程Ｂ２＞

本検定方法は、本処理液中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比の測定データを取得する工程Ｂ１と、工程Ｂ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｂ２と、を有していてもよい。

これにより、感度（設定感度に対する比率）に優れる処理液かどうかを、レジスト膜を本処理液で実際に処理しなくても精度良く判定できる。

[0051] 工程Ｂ１において、本処理液中の脂肪族炭化水素系溶剤及びエステル系溶剤の種類の特定、含有量の測定、及び、質量比の測定は、ＧＣＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析装置；ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて行うことができる。

[0052] 工程Ｂ２における許容範囲は、工程Ｂ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ｂ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、設定感度に対する比率に優れた処理液といえる。

[0053] 工程Ｂ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比が既知であって、その質量比が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンについて感度を測定し、設定感度に対する比率が許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた処理液を選択する。そして、選択した処理液中の上記質量比に基づいて、処理液中の上記質量比の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得る上記質量比は、０．４～９９．０が好ましく、２．３～４９．０がより好ましく、２．３～１９．０が更に好ましく、８．１～１

０．１が特に好ましい。

[0054] 工程Ｂ２で用いられる処理装置等については、工程Ａ２で説明した処理装置と同様であるので、その説明を省略する。

[0055] ＜工程Ｃ１及び工程Ｃ２＞

本検定方法は、本処理液中の芳香族炭化水素の含有量の測定データを取得する工程Ｃ１と、工程Ｃ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｃ２と、を有していてもよい。

これにより、ブリッジ欠陥の少ないレジストパターンが形成できるかどうかを、レジスト膜を本処理液で実際に処理しなくても精度良く判定できる。ここで、ブリッジ欠陥とは、形成されたレジストパターンにおいてパターン同士がつながる架橋状の欠陥を意味する。

[0056] 工程Ｃ１において、本処理液中の芳香族炭化水素の種類の特定、および、含有量の測定は、ＧＣＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析装置；ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて行うことができる。

[0057] 工程Ｃ２における許容範囲は、工程Ｃ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ｃ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、ブリッジ欠陥の少ないレジストパターンを形成できる。

[0058] 工程Ｃ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、芳香族炭化水素の含有量が既知であって、芳香族炭化水素の含有量が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンのブリッジ欠陥を測定し、ブリッジ欠陥が許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた

処理液を選択する。そして、選択した処理液中の芳香族炭化水素の含有量に基づいて、処理液中の芳香族炭化水素の含有量の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得る芳香族炭化水素の含有量は、本処理液の全質量に対して、２０００質量ｐｐｍ以下が好ましい。

[0059] 工程Ｃ２で用いられる処理装置等については、工程Ａ２で説明した処理装置と同様であるので、その説明を省略する。

[0060] ＜工程Ｄ１及び工程Ｄ２＞

本検定方法は、本処理液中のアルコールの含有量の測定データを取得する工程Ｄ１と、工程Ｄ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｄ２と、を有していてもよい。

これにより、欠陥の少ないレジストパターンが得られるかどうかを、レジスト膜を本処理液で実際に処理しなくても精度良く判定できる。

[0061] 工程Ｄ１において、本処理液中のアルコールの種類の特定、および、含有量の測定は、ＧＣＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析装置；ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて行うことができる。

[0062] 工程Ｄ２における許容範囲は、工程Ｄ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ｄ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、欠陥の少ないレジストパターンを形成できる。

[0063] 工程Ｄ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、アルコールの含有量が既知であって、アルコールの含有量が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンの欠陥数を測定し、欠陥数が許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた処理液を選択する。そして、選択した処理液中のアルコールの含有量に基づいて、処理液中のアルコールの含有量の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得るアルコールの含有量は、本処理液の全質量に対して、５０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、１５０質量ｐｐｍ以下がより好ましく、６０質量ｐｐｍ以下が更に好ましい。

[0064] 工程Ｄ２で用いられる処理装置等については、工程Ａ２で説明した処理装置と同様であるので、その説明を省略する。

[0065] ＜工程Ｅ１及び工程Ｅ２＞

本検定方法は、本処理液中の水の含有量の測定データを取得する工程Ｅ１と、工程Ｅ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｅ２と、を有していてもよい。

これにより、パターン倒れが抑制されたレジストパターンが形成できるかどうかを、レジスト膜を本処理液で実際に処理しなくても精度良く判定できる。

[0066] 工程Ｅ１において、本処理液中の水の含有量の測定は、カールフィッシャー水分測定法を測定原理とする装置を用いて行うことができる。

[0067] 工程Ｅ２における許容範囲は、工程Ｅ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ｅ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、パターン倒れが抑制されたレジストパターンを形成できる。

[0068] 工程Ｅ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、水の含有量が既知であって、水の含有量が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実

施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンのパターン倒れを測定し、パターン倒れが許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた処理液を選択する。そして、選択した処理液中の水の含有量に基づいて、処理液中の水の含有量の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得る水の含有量は、本処理液の全質量に対して、１０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、１００質量ｐｐｍ以下がより好ましい。

[0069] 工程Ｅ２で用いられる処理装置等については、工程Ａ２で説明した処理装置と同様であるので、その説明を省略する。

[0070] ＜工程Ｆ１及び工程Ｆ２＞

本検定方法は、本処理液中の特定金属元素の含有量の測定データを取得する工程Ｆ１と、工程Ｆ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｆ２と、を有していてもよい。

これにより、金属元素を含む欠陥（金属含有欠陥）が少ないレジストパターンが形成できるかどうかを、レジスト膜を本処理液で実際に処理しなくても精度良く判定できる。

[0071] 特定金属元素の種類及び含有量の測定は、ＩＣＰ－ＭＳ法（誘導結合プラズマ質量分析法）を測定原理とする装置を用いて行うことができる。

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

例えば、特定金属不純物が金属含有粒子の形態で本処理液中に含まれている場合には、金属含有粒子中の特定金属元素の含有量が測定される。また、特定金属不純物が金属イオンの形態で本処理液中に含まれている場合には、金属イオンに対応する特定金属元素の含有量が測定される。また、特定金属不純物が金属含有粒子及び金属イオンの両方の形態で本処理液中に含まれている場合には、金属含有粒子中の特定金属元素の含有量と、金属イオンに対応する特定金属元素の含有量と、の合計量が測定される。

ＩＣＰ－ＭＳ法の装置としては、例えば、アジレントテクノロジー社製、

Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、半導体分析用、オプション＃２００）が挙げられ、実施例に記載した方法により測定できる。上記以外の他の装置としては、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製　ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓのほか、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００も使用できる。

[0072] 工程Ｆ２における許容範囲は、工程Ｆ１を実施するまでに予め設定される。この許容範囲に基づいて、工程Ｆ１で得られた測定データが許容範囲に含まれる場合は「合格」と判定され、許容範囲に含まれない場合は「不合格」と判定される。

本検定方法によって合格と判定された処理液は、金属含有欠陥が少ないレジストパターンを形成できる。

[0073] 工程Ｆ２において用いる許容範囲は、例えば、次のようにして設定できる。

まず、特定金属元素の含有量が既知であって、特定金属元素の含有量が互いに異なる複数の処理液を準備して、各処理液を用いてレジスト膜の処理（現像又はリンス）を実施して、レジストパターンを得る。

次に、得られた各レジストパターンの金属含有欠陥の数を測定し、金属含有欠陥の数が許容できる範囲にあるレジストパターンについて、これの形成に用いた処理液を選択する。そして、選択した処理液中の特定金属元素の含有量に基づいて、処理液中の特定金属元素の含有量の範囲を設定し、これを許容範囲とする。

許容範囲となり得る特定金属元素の含有量は、本処理液の全質量に対して、１００質量ｐｐｔ以下が好ましく、６０質量ｐｐｔ以下がより好ましく、３０質量ｐｐｔ以下が更に好ましい。

[0074] 工程Ｆ２で用いられる処理装置等については、工程Ａ２で説明した処理装置と同様であるので、その説明を省略する。

[0075] ＜処理液の製造方法＞

本処理液の製造方法としては特に制限されないが、上述の各工程に加えて、フィルターを用いて有機溶剤を含む被精製物をろ過する、ろ過工程を有していてもよい。

[0076] ろ過工程において使用する被精製物は、購入等により調達してもよいし、原料を反応させて得てもよい。被精製物としては、不純物の含有量が少ないのが好ましい。そのような被精製物の市販品としては、例えば、「高純度グレード品」と呼ばれる市販品が挙げられる。

[0077] 原料を反応させて被精製物（典型的には、有機溶剤を含有する被精製物）を得る方法として特に制限されず、公知の方法を使用できる。例えば、触媒の存在下において、一又は複数の原料を反応させて、有機溶剤を得る方法が挙げられる。

[0078]（ろ過工程）

本発明の実施形態に係る本処理液の製造方法は、フィルターを用いて上記被精製物をろ過して本処理液を得るろ過工程を有する。フィルターを用いて被精製物をろ過する方法としては特に制限されないが、ハウジングと、ハウジングに収納されたフィルターカートリッジと、を有するフィルターユニットに、被精製物を加圧又は無加圧で通過させる（通液する）のが好ましい。

[0079]・フィルターの細孔径

フィルターの細孔径としては特に制限されず、被精製物のろ過用として通常使用される細孔径のフィルターが使用できる。中でも、フィルターの細孔径は、本処理液に含まれ得る粒子（金属含有粒子等）の数を所望の範囲により制御しやすい点で、２００ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下がより好ましく、１０ｎｍ以下が更に好ましく、５ｎｍ以下が特に好ましく、３ｎｍ以下が最も好ましい。下限値としては特に制限されないが、一般に１ｎｍ以上が、生産性の観点から好ましい。

なお、本明細書において、フィルターの細孔径、及び、細孔径分布とは、イソプロパノール（ＩＰＡ）又は、ＨＦＥ－７２００（「ノベック７２００」、３Ｍ社製、ハイドロフロオロエーテル、$C_4F_9OC_2H_5$）のバブルポイ

ントによって決定される細孔径及び細孔径分布を意味する。

[0080] フィルターの細孔径が、５．０ｎｍ以下であると、本処理液中における含有粒子数をより制御しやすい点で好ましい。以下、細孔径が５ｎｍ以下のフィルターを「微小孔径フィルター」ともいう。

なお、微小孔径フィルターは単独で用いてもよいし、他の細孔径を有するフィルターと使用してもよい。中でも、生産性により優れる観点から、より大きな細孔径を有するフィルターと使用するのが好ましい。この場合、予めより大きな細孔径を有するフィルターによってろ過した被精製物を、微小孔径フィルターに通液させれば、微小孔径フィルターの目詰まりを防げる。

すなわち、フィルターの細孔径としては、フィルターを１つ用いる場合には、細孔径は５．０ｎｍ以下が好ましく、フィルターを２つ以上用いる場合、最小の細孔径を有するフィルターの細孔径が５．０ｎｍ以下が好ましい。

[0081] 細孔径の異なる２種以上のフィルターを順次使用する形態としては特に制限されないが、被精製物が移送される管路に沿って、既に説明したフィルターユニットを順に配置する方法が挙げられる。このとき、管路全体として被精製物の単位時間当たりの流量を一定にしようとすると、細孔径のより小さいフィルターユニットには、細孔径のより大きいフィルターユニットと比較してより大きな圧力がかかる場合がある。この場合、フィルターユニットの間に圧力調整弁、及び、ダンパ等を配置して、小さい細孔径を有するフィルターユニットにかかる圧力を一定にしたり、また、同一のフィルターが収納されたフィルターユニットを管路に沿って並列に配置したりして、ろ過面積を大きくするのが好ましい。このようにすれば、より安定して、本処理液中における粒子の数を制御できる。

[0082] ・フィルターの材料

フィルターの材料としては特に制限されず、フィルターの材料として公知の材料が使用できる。具体的には、樹脂である場合、ナイロン（例えば、６－ナイロン及び６，６－ナイロン）等のポリアミド；ポリエチレン、及び、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリスチレン；ポリイミド；ポリアミ

ドイミド；ポリ（メタ）アクリレート；ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン－クロロトリフロオロエチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、及び、ポリフッ化ビニル等のポリフルオロカーボン；ポリビニルアルコール；ポリエステル；セルロース；セルロースアセテート等が挙げられる。中でも、より優れた耐溶剤性を有し、得られる本処理液がより優れた欠陥抑制性能を有する点で、ナイロン（中でも、６，６－ナイロンが好ましい）、ポリオレフィン（中でも、ポリエチレンが好ましい）、ポリ（メタ）アクリレート、及び、ポリフルオロカーボン（中でも、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）が好ましい。）からなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。これらの重合体は単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

また、樹脂以外にも、ケイソウ土、及び、ガラス等であってもよい。

他にも、ポリオレフィン（後述するＵＰＥ等）にポリアミド（例えば、ナイロン－６又はナイロン－６，６等のナイロン）をグラフト共重合させたポリマー（ナイロングラフトＵＰＥ等）をフィルターの材料としてもよい。

[0083] また、フィルターは表面処理されたフィルターであってもよい。表面処理の方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。表面処理の方法としては、例えば、化学修飾処理、プラズマ処理、親疎水処理、コーティング、ガス処理、及び、焼結等が挙げられる。

[0084] プラズマ処理は、フィルターの表面が親水化されるために好ましい。プラズマ処理して親水化されたろ過材の表面における水接触角としては特に制限されないが、接触角計で測定した２５℃における静的接触角が、６０°以下が好ましく、５０°以下がより好ましく、３０°以下が特に好ましい。

[0085] 化学修飾処理としては、基材にイオン交換基を導入する方法が好ましい。

すなわち、フィルターとしては、上記で挙げた各材料を基材として、上記基材にイオン交換基を導入したフィルターが好ましい。典型的には、上記基

材の表面にイオン交換基を含有する基材を含む層を含むフィルターが好ましい。表面修飾された基材としては特に制限されず、製造がより容易な点で、上記重合体にイオン交換基を導入したフィルターが好ましい。

[0086] イオン交換基としては、カチオン交換基として、スルホン酸基、カルボキシ基、及び、リン酸基等が挙げられ、アニオン交換基として、４級アンモニウム基等が挙げられる。イオン交換基を重合体に導入する方法としては特に制限されないが、イオン交換基と重合性基とを含有する化合物を重合体と反応させ典型的にはグラフト化する方法が挙げられる。

[0087] イオン交換基の導入方法としては特に制限されないが、上記の樹脂の繊維に電離放射線（α線、β線、γ線、Ｘ線、及び、電子線等）を照射して樹脂中に活性部分（ラジカル）を生成させる。この照射後の樹脂をモノマー含有溶液に浸漬してモノマーを基材にグラフト重合させる。その結果、このモノマーがポリオレフィン繊維にグラフト重合側鎖として結合したポリマーが生成する。この生成されたポリマーを側鎖として含有する樹脂をアニオン交換基又はカチオン交換基を含有する化合物と接触反応させて、グラフト重合された側鎖のポリマーにイオン交換基が導入されて最終生成物が得られる。

[0088] また、フィルターは、放射線グラフト重合法によりイオン交換基を形成した織布、又は、不織布と、従来のガラスウール、織布、又は、不織布のろ過材とを組み合わせた構成でもよい。

[0089] イオン交換基を含有するフィルターを用いると、金属原子を含有する粒子の本処理液中における含有量を所望の範囲により制御しやすい。イオン交換基を含有するフィルターの材料としては特に制限されないが、ポリフルオロカーボン、及び、ポリオレフィンにイオン交換基を導入した材料等が挙げられ、ポリフルオロカーボンにイオン交換基を導入した材料がより好ましい。

イオン交換基を含有するフィルターの細孔径としては特に制限されないが、１～２００ｎｍが好ましく、１～３０ｎｍがより好ましく、３～２０ｎｍが更に好ましい。イオン交換基を含有するフィルターは、既に説明した最小の細孔径を有するフィルターを兼ねてもよいし、最小の細孔径を有するフィ

ルターとは別に使用してもよい。中でもより優れた本発明の効果を示す本処理液が得られる点で、ろ過工程は、イオン交換基を含有するフィルターと、イオン交換基を有さず、最小の細孔径を有するフィルターとを使用する形態が好ましい。

既に説明した最小の細孔径を有するフィルターの材料としては特に制限されないが、耐溶剤性等の観点から、一般に、ポリフルオロカーボン、及び、ポリオレフィンからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ポリオレフィンがより好ましい。

[0090] したがって、ろ過工程で使用されるフィルターとしては、材料の異なる２種以上のフィルターを使用してもよく、例えば、ポリオレフィン、ポリフルオロカーボン、ポリアミド、及び、これらにイオン交換基を導入した材料のフィルターからなる群より選択される２種以上を使用してもよい。

[0091] ・フィルターの細孔構造

フィルターの細孔構造としては特に制限されず、被精製物中の成分に応じて適宜選択すればよい。本明細書において、フィルターの細孔構造とは、細孔径分布、フィルター中の細孔の位置的な分布、及び、細孔の形状等を意味し、典型的には、フィルターの製造方法により制御可能である。

例えば、樹脂等の粉末を焼結して形成すれば多孔質膜が得られ、及び、エレクトロスピニング、エレクトロブローイング、及び、メルトブローイング等の方法により形成すれば繊維膜が得られる。これらは、それぞれ細孔構造が異なる。

[0092] 「多孔質膜」とは、ゲル、粒子、コロイド、細胞、及び、ポリオリゴマー等の被精製物中の成分を保持するが、細孔よりも実質的に小さい成分は、細孔を通過する膜を意味する。多孔質膜による被精製物中の成分の保持は、動作条件、例えば、面速度、界面活性剤の使用、ｐＨ、及び、これらの組み合わせに依存する場合があり、かつ、多孔質膜の孔径、構造、及び、除去されるべき粒子のサイズ、及び、構造（硬質粒子か、又は、ゲルか等）に依存し得る。

[0093] 被精製物が負に帯電している粒子を含有する場合、そのような粒子の除去には、ポリアミド製のフィルターが非ふるい膜の機能を果たす。典型的な非ふるい膜には、ナイロン－６膜及びナイロン－６，６膜等のナイロン膜が含まれるが、これらに制限されない。

なお、本明細書で使用される「非ふるい」による保持機構は、フィルターの圧力降下、又は、細孔径に関連しない、妨害、拡散及び吸着等の機構によって生じる保持を指す。

[0094] 非ふるい保持は、フィルターの圧力降下又はフィルターの細孔径に関係なく、被精製物中の除去対象粒子を除去する、妨害、拡散及び吸着等の保持機構を含む。フィルター表面への粒子の吸着は、例えば、分子間のファンデルワールス力及び静電力等によって媒介され得る。蛇行状のパスを有する非ふるい膜層中を移動する粒子が、非ふるい膜と接触しないように十分に速く方向を変られない場合に、妨害効果が生じる。拡散による粒子輸送は、粒子がろ過材と衝突する一定の確率を作り出す、主に、小さな粒子のランダム運動又はブラウン運動から生じる。粒子とフィルターの間に反発力が存在しない場合、非ふるい保持機構は活発になり得る。

[0095] ＵＰＥ（超高分子量ポリエチレン）フィルターは、典型的には、ふるい膜である。ふるい膜は、主にふるい保持機構を介して粒子を捕捉する膜、又は、ふるい保持機構を介して粒子を捕捉するために最適化された膜を意味する。

ふるい膜の典型的な例としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）膜とＵＰＥ膜が含まれるが、これらに制限されない。

なお、「ふるい保持機構」とは、除去対象粒子が多孔質膜の細孔径よりも大きいことによる結果の保持を指す。ふるい保持力は、フィルターケーキ（膜の表面での除去対象となる粒子の凝集）を形成することによって向上させられる。フィルターケーキは、２次フィルターの機能を効果的に果たす。

[0096] 繊維膜の材質は、繊維膜を形成可能なポリマーであれば特に制限されない。ポリマーとしては、例えば、ポリアミド等が挙げられる。ポリアミドとし

ては、例えば、ナイロン６、及び、ナイロン６，６等が挙げられる。繊維膜を形成するポリマーとしては、ポリ（エーテルスルホン）であってもよい。繊維膜が多孔質膜の一次側にある場合、繊維膜の表面エネルギは、二次側にある多孔質膜の材質であるポリマーより高いのが好ましい。そのような組合せとしては、例えば、繊維膜の材料がナイロンで、多孔質膜がポリエチレン（ＵＰＥ）である場合が挙げられる。

[0097] 繊維膜の製造方法としては特に制限されず、公知の方法を使用できる。繊維膜の製造方法としては、例えば、エレクトロスピニング、エレクトロブローイング、及び、メルトブローイング等が挙げられる。

[0098] 多孔質膜（例えば、ＵＰＥ、及び、ＰＴＦＥ等を含む多孔質膜）の細孔構造としては特に制限されないが、細孔の形状としては例えば、レース状、ストリング状、及び、ノード状等が挙げられる。

多孔質膜における細孔の大きさの分布とその膜中における位置の分布は、特に制限されない。大きさの分布がより小さく、かつ、その膜中における分布位置が対称であってもよい。また、大きさの分布がより大きく、かつ、その膜中における分布位置が非対称であってもよい（上記の膜を「非対称多孔質膜」ともいう。）。非対称多孔質膜では、孔の大きさは膜中で変化し、典型的には、膜一方の表面から膜の他方の表面に向かって孔径が大きくなる。このとき、孔径の大きい細孔が多い側の表面を「オープン側」といい、孔径が小さい細孔が多い側の表面を「タイト側」ともいう。

また、非対称多孔質膜としては、例えば、細孔の大きさが膜の厚さ内のある位置においてで最小となる膜（これを「砂時計形状」ともいう。）が挙げられる。

[0099] 非対称多孔質膜を用いて、一次側をより大きいサイズの孔とすると、言い換えれば、一次側をオープン側とすると、前ろ過効果を生じさせられる。

[0100] 多孔質膜は、ＰＥＳＵ（ポリエーテルスルホン）、ＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシアルカンとの共重合体）、ポリアミド、及び、ポリオレフィン等の熱可塑性ポリマー

を含んでもよいし、ポリテトラフルオロエチレン等を含んでもよい。

中でも、多孔質膜の材料としては、超高分子量ポリエチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンは、極めて長い鎖を有する熱可塑性ポリエチレンを意味し、分子量が百万以上、典型的には、２００～６００万が好ましい。

[0101] ろ過工程で使用されるフィルターとしては、細孔構造の異なる２種以上のフィルターを使用してもよく、多孔質膜、及び、繊維膜のフィルターを併用してもよい。具体例としては、ナイロン繊維膜のフィルターと、ＵＰＥ多孔質膜のフィルターとを使用する方法が挙げられる。

[0102] また、フィルターは使用前に十分に洗浄してから使用するのが好ましい。

未洗浄のフィルター（又は十分な洗浄がされていないフィルター）を使用する場合、フィルターが含有する不純物が本処理液に持ち込まれやすい。

フィルターが含有する不純物としては、例えば、上述の有機不純物が挙げられ、未洗浄のフィルター（又は十分な洗浄がされていないフィルター）を使用してろ過工程を実施すると、本処理液中の有機不純物の含有量が、本処理液としての許容範囲を超える場合もある。

例えば、ＵＰＥ等のポリオレフィン及びＰＴＦＥ等のポリフルオロカーボンをフィルターに用いる場合、フィルターは不純物として炭素数１２～５０のアルカンを含有しやすい。

また、ナイロン等のポリアミド、ポリイミド、及び、ポリオレフィン（ＵＰＥ等）にポリアミド（ナイロン等）をグラフト共重合させたポリマーをフィルターに用いる場合、フィルターは不純物として炭素数１２～５０のアルケンを含有しやすい。

フィルターの洗浄の方法は、例えば、不純物含有量の少ない有機溶剤（例えば、蒸留精製した有機溶剤（ＰＧＭＥＡ等））に、フィルターを１週間以上浸漬する方法が挙げられる。この場合、上記有機溶剤の液温は３０～９０℃が好ましい。

洗浄の程度を調整したフィルターを用いて被精製物をろ過し、得られる処理液が所望の量のフィルター由来の有機不純物を含有するように調整しても

よい。

[0103] ろ過工程は、フィルターの材料、細孔径、及び、細孔構造からなる群より選択される少なくとも１種が異なる２種以上のフィルターに被精製物を通過させる、多段ろ過工程であってもよい。

また、同一のフィルターに被精製物を複数回通過させてもよく、同種のフィルターの複数に、被精製物を通過させてもよい。

ろ過の経路としては特に制限はなく、ワンパスろ過でもよいし、循環経路を組んで循環ろ過をしてもよい。

[0104] ろ過工程で使用される精製装置の接液部（被精製物、及び、処理液が接触する可能性のある内壁面等を意味する）の材料としては特に制限されないが、非金属材料（フッ素樹脂等）、及び、電解研磨された金属材料（ステンレス鋼等）からなる群から選択される少なくとも１種（以下、これらをあわせて「耐腐食材料」ともいう。）から形成されるのが好ましい。例えば、製造タンクの接液部が耐腐食材料から形成される、とは、製造タンク自体が耐腐食材料からなるか、又は、製造タンクの内壁面等が耐腐食材料で被覆されている場合が挙げられる。

[0105] 上記非金属材料としては、特に制限されず、公知の材料が使用できる。

非金属材料としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、並びに、フッ素樹脂（例えば、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、フッ化ビニル樹脂等）からなる群から選択される少なくとも１種が挙げられるが、これに制限されない。

[0106] 上記金属材料としては、特に制限されず、公知の材料が使用できる。

金属材料としては、例えば、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料が挙げられ、中でも、３０質

量％以上がより好ましい。金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値としては特に制限されないが、一般に９０質量％以下が好ましい。

金属材料としては例えば、ステンレス鋼、及びニッケル－クロム合金等が挙げられる。

[0107] 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が使用できる。中でも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Ｓｔｅｅｌ　Ｕｓｅ　Ｓｔａｉｎｌｅｓｓ）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0108] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロム合金が使用できる。中でも、ニッケル含有量が４０～７５質量％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケル－クロム合金が好ましい。

ニッケル－クロム合金としては、例えば、ハステロイ（製品名、以下同じ。）、モネル（製品名、以下同じ）、及びインコネル（製品名、以下同じ）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、ハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

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

[0109] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。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が使用できる。

[0110] 金属材料は、電解研磨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と推測される。そのため、接液部が電解研磨された金属材料から形成された精製装置を用いると、被精製物中に金属含有粒子が流出しにくいと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていてもよい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。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のが好ましい。

[0111]（その他の工程）

本処理液の製造方法は、蒸留工程、反応工程、及び、除電工程等の工程を有していてもよい。

[0112]・蒸留工程

蒸留工程は、有機溶剤を含有する被精製物を蒸留して、蒸留済み被精製物を得る工程である。被精製物を蒸留する方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。典型的には、ろ過工程に供される精製装置の一次側に、蒸留塔を配置し、蒸留された被精製物を製造タンクに導入する方法が挙げられる。

このとき、蒸留塔の接液部としては特に制限されないが、既に説明した耐腐食材料で形成されるのが好ましい。

[0113]・反応工程

反応工程は、原料を反応させて、反応物である有機溶剤を含有する被精製物を生成する工程である。被精製物を生成する方法としては特に制限されず、公知の方法が使用できる。典型的には、ろ過工程に供される精製装置の製造タンク（又は、蒸留塔）の一次側に反応槽を配置し、反応物を製造タンク（又は蒸留塔）に導入する方法が挙げられる。

このとき、製造タンクの接液部としては特に制限されないが、既に説明し

た耐腐食材料で形成されるのが好ましい。

[0114] ・除電工程

除電工程は、被精製物を除電して、被精製物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、公知の除電方法を使用できる。除電方法としては、例えば、被精製物を導電性材料に接触させる方法が挙げられる。

被精製物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秒が特に好ましい。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。

被精製物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、ここに被精製物を通す方法等が挙げられる。

[0115] 被精製物の精製は、それに付随する、容器の開封、容器及び装置の洗浄、溶液の収容、並びに、分析等は、全てクリーンルームで行うのが好ましい。クリーンルームは、国際標準化機構が定める国際標準ＩＳＯ１４６４４－１：２０１５で定めるクラス４以上の清浄度のクリーンルームが好ましい。具体的にはＩＳＯクラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、及び、ＩＳＯクラス４のいずれかを満たすのが好ましく、ＩＳＯクラス１又はＩＳＯクラス２を満たすのがより好ましく、ＩＳＯクラス１を満たすのが特に好ましい。

[0116] 本処理液の保管温度としては特に制限されないが、本処理液が微量に含有する不純物等がより溶出しにくく、結果としてより優れた本発明の効果が得られる点で、保管温度としては４℃以上が好ましい。

[0117] また、上記以外の工程として、脱水工程を実施してもよい。脱水工程は、例えば、蒸留及びモレキュラーシーブ等を用いて実施できる。

実施例

[0118] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容および処理手順などは、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。

[0119] ［処理液の調製に使用する成分］

＜脂肪族炭化水素系溶剤＞

・ウンデカン　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・デカン　　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・ドデカン　　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・メチルデカン：富士フイルム和光純薬社試薬

[0120] ＜特定酸成分＞

・酢酸　　：関東化学株式会社超高純度薬品

・プロピオン酸：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酪酸　　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・ギ酸　　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

[0121] ＜エステル系溶剤＞

・酢酸ブチル　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酢酸イソブチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酢酸ｔｅｒｔブチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酢酸アミル　　：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酢酸イソアミル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・プロピオン酸プロピル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・プロピオン酸イソプロピル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・プロピオン酸ブチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・プロピオン酸イソブチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・酪酸エチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・イソ酪酸エチル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・ギ酸アミル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

・ギ酸イソアミル：富士フイルム和光純薬社製和光特級

[0122] ＜水＞

・超純水：野村マイクロサイエンス社製超純水システムから採水

[0123] ＜芳香族炭化水素＞

・１，２，３，５－テトラメチルベンゼン：富士フイルム和光純薬社試薬

[0124] ＜アルコール＞

・１－ブタノール：富士フイルム和光純薬社製和光特級

[0125] ＜特定金属元素＞

・Ｆｅ：富士フイルム和光純薬社製ＩＣＰＭＳ標準液

・Ｎｉ：富士フイルム和光純薬社製ＩＣＰＭＳ標準液

・Ｃｒ：富士フイルム和光純薬社製ＩＣＰＭＳ標準液

[0126] ［処理液中の各成分の含有量］

後述する処理液の調製後に、以下の測定方法にて、各成分の含有量が下記表に記載の値になっていることを確認した。

[0127] ＜脂肪族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、特定酸成分、芳香族炭化水素及びアルコールの含有量＞

処理液中の、脂肪族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、特定酸成分、芳香族炭化水素及びアルコールの含有量は、ガスクロマトグラフ質量分析装置（製品名「ＧＣＭＳ－２０２０」、島津製作所社製）を用いて測定した。

（測定条件）

キャピラリーカラム：ＩｎｅｒｔＣａｐ　５ＭＳ／ＮＰ　０．２５ｍｍＩ．Ｄ．　×３０ｍ　ｄｆ＝０．２５μｍ

試料導入法：スプリット　７５ｋＰａ　圧力一定

気化室温度　：２３０℃

カラムオーブン温度：８０℃（２ｍｉｎ）－５００℃（１３ｍｉｎ）昇温速度１５℃／ｍｉｎ

キャリアガス：ヘリウム

セプタムパージ流量：５ｍＬ／ｍｉｎ

スプリット比：２５：１

インターフェイス温度：２５０℃

イオン源温度：２００℃

測定モード：Ｓｃａｎ　ｍ／ｚ＝８５～５００

試料導入量：１μＬ

[0128] ＜特定金属元素の含有量＞

処理液中の特定金属元素（Ｆｅ、Ｎｉ及びＣｒ）の含有量（Ｆｅ、Ｎｉ及びＣｒの各元素の合計含有量）について、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ(半導体分析用、オプション＃２００）を用いて、以下の測定条件にしたがって測定した。

（測定条件）

サンプル導入系は石英のトーチと同軸型ＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン）ネブライザ（自吸用）、及び、白金インターフェースコーンを使用した。クールプラズマ条件の測定パラメータは以下のとおりである。

・ＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）出力（Ｗ）：６００

・キャリアガス流量（Ｌ／ｍｉｎ）：０．７

・メークアップガス流量（Ｌ／ｍｉｎ）：１

・サンプリング深さ（ｍｍ）：１８

なお、特定金属元素の含有量がごく微量な処理液については、合成石英製容器を用いて予め低温蒸発および濃縮処理を行ったのち測定を行い、測定値を濃縮倍率で除することで特定金属元素の含有量を求めた。

[0129] ＜水の含有量＞

処理液中における水の含有量（含水量）は、カールフィッシャー水分測定法を測定原理とする装置（京都電子工業社製カールフィッシャー水分計　ＭＫＡ－６１０）を用いて測定した。

[0130] ［第１実施例］

実施例１－１～１－７、２－１～２－１０、３－１～３－２、４－１～４－３、５－１～５－２、及び、６－１～６－２については、処理液を現像液

として用いて評価を行った。

[0131] ＜実施例１－１～１－７＞

特定酸成分の含有量を変えた実施例１－１～１－７の現像液を用いて、脂肪族炭化水素系溶剤を含む現像液中の特定酸成分の含有量がレジストパターンの線幅のばらつきと相関があるかどうかを検証した。

[0132] （現像液の調製方法）

実施例１－１～１－７の現像液は、次のようにして調製した。

まず、有機溶剤（脂肪族炭化水素系溶剤及びエステル系溶剤）について、テフロン（登録商標）製の密閉容器での低温蒸留、及び、フィルターろ過にて精製し、特定金属元素の含有量（後述のＩＣＰ－ＭＳ法で測定）が１質量ｐｐｔ未満となるまで精製を繰り返した。

次に、下記表に記載の含有量になるように精製後の脂肪族炭化水系溶剤及びエステル系溶剤の混合した後、有機溶剤以外の成分を表１に記載の含有量となるように添加した。このようにして、実施例１－１～１－７の現像液を得た。

ここで、現像液の調製にあたって、コンタミネーションを防ぐために、各成分の調製作業は全てＩＳＯクラス３のクリーンブース内で行った。また、各成分の調製および含有量等の測定に用いる容器および設備は、接液部がテフロン（登録商標）、ガラス、又は、電解研磨処理されたステンレス製であるものを選定し、それらの接液部は予め富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社ＦＮ－ＤＰ００１を用いて十分に洗浄を行ってから用いた。

また、フィルターろ過に用いたフィルターとしては、日本インテグリス社製７ｎｍＰＴＦＥフィルター、日本インテグリス社製１０ｎｍＰＥ（ポリエチレン）フィルター、及び、日本ポール社製５ｎｍナイロンフィルターを単独、又は、適宜組み合わせて用いた。

[0133] （レジスト組成物Ｒ－１の調整）

以下の成分を混合して混合液を調製した。

ポリマー１　　５４質量部

光酸発生剤　　３１質量部

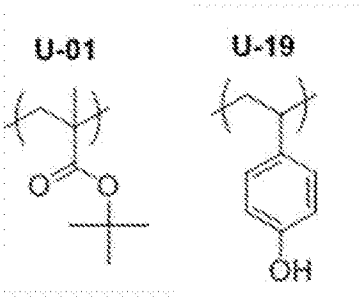
酸拡散制御剤　　１５質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート　　３４３０質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル　　１４７０質量部

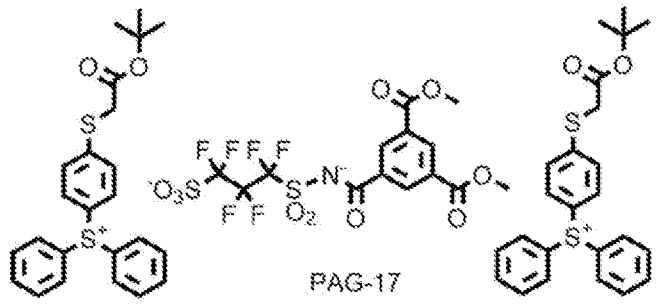
[0134]　ポリマー１は、以下の２つの繰り返し単位を有するポリマーであり、重量平均分子量は８７００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２３であった。なお、Ｕ－０１で表される繰り返し単位と、Ｕ－１９で表される繰り返し単位とのモル比は、１：１であった。

[0135] [化2]



[0136]　光酸発生剤（下記構造式参照）

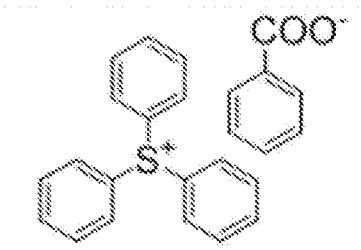
[0137] [化3]



[0138]　酸拡散制御剤（下記構造式参照）

[0139]

[化4]



PQ-01

[0140] 次いで、上記で得られた混合液を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レジスト組成物Ｒ－１を調製した。

[0141]（検証：配線幅の偏差）

以下のようにして、現像液中の特定酸成分の含有量によって、レジストパターンの線幅のばらつきが変化するかどうかを検証した。

まず、１２インチシリコンウエハ上に、下層膜形成用組成物ＳＨＢ－Ａ９４０（信越化学工業社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚２０ｎｍの下層膜を形成した。その上に、上記で調製したレジスト組成物Ｒ－１を塗布して、９０℃で６０秒間ベーク（ＰＢ）を行い、膜厚３５ｎｍのレジスト膜を形成した。これにより、レジスト膜を有するシリコンウエハを作製した。

得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対して、ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いてパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝２２ｎｍであり、かつ、ライン：スペース＝１：１であるフォトマスクを用いた。その後、１００℃で６０秒間ベーク（ＰＥＢ）した後、実施例１－１～１－７の現像液で３０秒間パドルして現像し、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ２８～５０ｎｍのラインアンドスペースパターンを得た。

得られたパターンについて１００箇所観察・配線幅の測定を行い、そのばらつきを偏差で判定した。

Ａ：±０．５以内

Ｂ：±０．７５以内

Ｃ：±１．０以内

Ｄ：±１．０超

[0142] 表１に示すように、現像液中の特定酸成分の含有量によって、レジストパターンの線幅のばらつきが変化することを確認できた。このことから、現像液中の特定酸成分の含有量がレジストパターンの線幅のばらつきと密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、線幅のばらつきの偏差が±１．０以内のレジストパターンを得たい場合には、現像液中の特定酸成分の含有量が２０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0143]

[表1]

表1	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール		水	特定金属元素				配線幅の偏差
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例1-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	3	酢酸プチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B	
実施例1-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	11	酢酸プチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	A	
実施例1-3	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸プチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	A	
実施例1-4	現像液	ウンデカン	10	酢酸	400	酢酸プチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B	
実施例1-5	現像液	ウンデカン	10	酢酸	1200	酢酸プチル	89.9	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B	
実施例1-6	現像液	ウンデカン	10	酢酸	2000	酢酸プチル	89.8	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C	
実施例1-7	現像液	ウンデカン	10	酢酸	5000	酢酸プチル	89.5	9.0	120	40	87	7	2	3	2	D	

[0144] ＜実施例２－１～２－１０＞

現像液中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比を変えた実施例２－１～２－１０の現像液を用いて、現像液中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比がレジストパターンの感度と相関があるかどうかを検証した。

実施例２－１～２－１０の現像液は、各成分の含有量が表２に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

また、実施例２－１～２－１０の現像液を用いて、実施例１－１～１－７と同様の方法にて１２インチ基板上へパターンを形成した。

[0145] （検証：設定感度に対する比率）

以下のようにして、現像液中における肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比によって、設定感度に対する比率が変化するかどうかを検証した。実施例１－３の最適露光量を設定感度とし、それに対する実施例２－１～２－１０の最適露光量との比率として感度差を求めて評価を行った。

Ａ：±０．０５以内

Ｂ：±０．１０以内

Ｃ：±０．５０以内

Ｄ：±０．５０超

[0146] 表２に示すように、上記質量比によって、設定感度に対する比率の評価結果が変化することを確認できた。このことから、現像液中における上記質量比が設定感度に対する比率の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、設定感度に対する比率が±０．１０以内である現像液を得たい場合には、現像液中における上記質量比が８．１～１０．１である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0147]

[表2]

表2	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				設定感度に対する比率
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例2-1	現像液	ウンデカン	8.5	酢酸	27	酢酸ブチル	91.5	10.8	108	40	87	7	2	3	2	C
実施例2-2	現像液	ウンデカン	9	酢酸	27	酢酸ブチル	91	10.1	108	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-3	現像液	ウンデカン	9.5	酢酸	29	酢酸ブチル	90.5	9.5	114	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-4	現像液	ウンデカン	9.9	酢酸	30	酢酸ブチル	90.1	9.1	119	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-5	現像液	ウンデカン	9.95	酢酸	30	酢酸ブチル	90.05	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
実施例2-6	現像液	ウンデカン	10.05	酢酸	30	酢酸ブチル	89.95	9.0	121	40	87	7	2	3	2	A
実施例2-7	現像液	ウンデカン	10.1	酢酸	30	酢酸ブチル	89.9	8.9	121	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-8	現像液	ウンデカン	10.5	酢酸	31	酢酸ブチル	89.5	8.5	126	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-9	現像液	ウンデカン	11	酢酸	33	酢酸ブチル	89	8.1	132	40	87	7	2	3	2	B
実施例2-10	現像液	ウンデカン	11.5	酢酸	33	酢酸ブチル	88.5	7.7	132	40	87	7	2	3	2	C

[0148] ＜実施例３－１～３－２＞

芳香族炭化水素の含有量を変化させた実施例３－１～３－２の現像液を用いて、現像液中の芳香族炭化水素の含有量がレジストパターンのブリッジ欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例３－１～３－２の現像液は、各成分の含有量が表３に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0149] （検証：ブリッジ欠陥）

以下のようにして、現像液中の芳香族炭化水素の含有量によって、ブリッジ欠陥の評価結果が変化するかどうかを検証した。

パターン基板の形成については、レチクルをライン幅（ラインサイズ）２８ｎｍ、ライン：スペース＝１：１とした以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法にて行った。

得られたパターン基板について、Ｕｖｉｓｉｏｎ５（ＡＭＡＴ社製）を用いて基板上の欠陥位置を検出し、ＳＥＭＶｉｓｉｏｎＧ４（ＡＭＡＴ社製）を用いて欠陥の観察を行い、ブリッジ欠陥の発生し始める最大線幅を評価した。

Ａ：１５ｎｍ

Ｂ：１４ｎｍ

Ｃ：１３ｎｍ

Ｄ：１２ｎｍ

Ｅ：解像せず

[0150] 表３に示すように、現像液中の芳香族炭化水素の含有量によって、ブリッジ欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、現像液中の芳香族炭化水素の含有量がブリッジ欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、ブリッジ欠陥が線幅１４ｎｍ以上になるまで確認されないようなレジストパターンを得たい場合には、現像液中の芳香族炭化水素の含有量が２０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0151] [表3]

表3	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				ブリッジ欠陥
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例3-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	1500	40	170	28	11	9	8	B
実施例3-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	3500	40	170	28	11	9	8	C

[0152] <実施例4－1～4－3>

アルコールの含有量を変化させた実施例４－１～４－３の現像液を用いて、現像液中のアルコールの含有量がレジストパターンの塗布欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例４－１～４－３の現像液は、各成分の含有量が表４に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0153] （検証：塗布欠陥）

以下のようにして、現像液中のアルコールの含有量によって、塗布欠陥の評価結果が変化するかどうかを検証した。

実施例４－１～４－３の現像液を塗布装置（東京エレクトロン社製Ｌｉｔｈｉｕｓ ＰｒｏＺ）を用いて１２インチのシリコン基板上へ塗布し、塗布前後での欠陥数を計数することで、欠陥増加数の評価を行った。欠陥数の計数には表面異物検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製ＳＰ－５）を用いて、直径１７ｎｍ以上の異物について評価を行った。

Ａ：５０個／基板以下

Ｂ：５１～１００個／基板

Ｃ：１０１～３００個／基板

Ｄ：３０１～１，０００個／基板

Ｄ：１，０００個超／基板

[0154] 表４に示すように、現像液中のアルコールの含有量によって、塗布欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、現像液中のアルコールの含有量が塗布欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、塗布欠陥数が１００個以下である現像液を用いたい場合には、現像液中のアルコールの含有量が５０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0155]

[表4]

表4	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				塗布欠陥
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例4-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	400	酢酸アミル	90	9.0	120	4000	130	42	23	8	11	B
実施例4-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	600	酢酸アミル	90	9.0	120	7000	150	51	31	13	9	C
実施例4-3	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸アミル	90	9.0	120	5	87	7	2	3	2	A

[0156] <実施例５－１～５－２>

水の含有量を変化させた実施例５－１～５－２の現像液を用いて、現像液中の水の含有量がレジストパターンのパターン倒れと相関があるかどうかを検証した。

実施例５－１～５－２の現像液は、各成分の含有量が表５に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0157] （検証：パターン倒れ）

以下のようにして、現像液中の水の含有量によって、パターン倒れの評価結果が変化するかどうかを検証した。

パターン基板の形成については、レチクルをライン幅（ラインサイズ）２８ｎｍ、ライン：スペース＝１：１とした以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法にて行った。

得られたパターン基板について、Ｕｖｉｓｉｏｎ５（ＡＭＡＴ社製）を用いて基板上の欠陥位置を検出し、ＳＥＭＶｉｓｉｏｎＧ４（ＡＭＡＴ社製）を用いて欠陥の観察を行い、パターン倒れ欠陥の発生し始める最小線幅を評価した。

Ａ：１２ｎｍ以下

Ｂ：１２ｎｍ超、１４ｎｍ以下

Ｃ：１４ｎｍ超、１６ｎｍ以下

Ｄ：１６ｎｍ超

[0158] 表５に示すように、現像液中の水の含有量によって、パターン倒れの評価結果が変化することを確認できた。このことから、現像液中の水の含有量がパターン倒れの評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、パターン倒れの評価結果が１４ｎｍ以下であるレジストパターンを得たい場合には、現像液中の水の含有量が１０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0159]

[表5]

表5	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				パターン倒れ
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例5-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	980	7	2	3	2	B
実施例5-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	2000	7	2	3	2	C

[0160] ＜実施例６－１～６－２＞

特定金属元素の含有量を変化させた実施例６－１～６－２の現像液を用いて、現像液中の特定金属元素の含有量がレジストパターンの金属含有欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例６－１～６－２の現像液は、各成分の含有量が表６に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0161]（検証：金属含有欠陥）

以下のようにして、現像液中の特定金属元素の含有量によって、金属含有欠陥の評価結果が変化するかどうかを検証した。

実施例６－１～６－２の現像液を塗布装置（東京エレクトロン社製Ｌｉｔｈｉｕｓ ＰｒｏＺ）を用いて１２インチのシリコン基板上へ塗布し、表面異物検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製ＳＰ－５）を用いて、直径１７ｎｍ以上の異物について塗布前後での欠陥位置を測定した。塗布により増加した欠陥について、レビューＳＥＭ（ＡＭＡＴ社製ＳＥＭ ＶｉｓｉｏｎＧ６）により、含有元素解析を行い、メタル成分を含有した欠陥の数を計数して評価を行った。

Ａ：２個／基板以下

Ｂ：３個～５個／基板

Ｃ：６個～１０個／基板

Ｄ：１１個～３０個／基板

Ｅ：３０個超／基板

[0162] 表６に示すように、現像液中の特定金属元素の含有量によって、金属含有欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、現像液中の特定金属元素の含有量が金属含有欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、金属含有欠陥数が１０個以下であるレジストパターンを得たい場合には、現像液中の特定金属元素の含有量が１００質量ｐｐｔ以下である場合を許容範囲に設定して、現像液の検定を実施すればよい。

[0163] [表6]

表6	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				メタル含有塗布欠陥
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例6-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	87	83	33	29	21	C
実施例6-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	87	112	53	31	28	D

[0164] [第２実施例]

実施例７－１～７－７、実施例８－１～８－１０、実施例９－１～９－２、実施例１０－１～１０－３、実施例１１－１～１１－２、及び、実施例１２－１～１２－２については、処理液をリンス液として用いて評価を行った。

[0165] ＜実施例７－１～７－７＞

特定酸成分の含有量を変えた実施例７－１～７－７のリンス液を用いて、脂肪族炭化水素系溶剤を含むリンス液中の特定酸成分の含有量がレジストパターンの線幅のばらつきと相関があるかどうかを検証した。

実施例７－１～７－７のリンス液は、各成分の含有量が表７に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0166] （検証：配線幅の偏差）

現像液として酢酸ブチルを用い、現像後において、１０００ｒｐｍの回転数でウエハを回転させながら実施例７－１～７－７のリンス液を用いて１０秒間かけ流してリンスした後、３０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させる操作を行って得られたラインアンドスペースパターンを用いた以外は、実施例１－１～１－７と同様の検証を行った。

[0167] 表７に示すように、リンス液中の特定酸成分の含有量によって、レジストパターンの線幅のばらつきが変化することを確認できた。このことから、リンス液中の特定酸成分の含有量がレジストパターンの線幅のばらつきと密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、線幅のばらつきの偏差が±１．０以内のレジストパターンを得たい場合には、リンス液中の特定酸成分の含有量が２０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、処理液の検定を実施すればよい。

[0168]

[表7]

表7	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				記録幅の偏差
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例7-1	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	3	酢酸ヘプチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
実施例7-2	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	11	酢酸ヘプチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
実施例7-3	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ヘプチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
実施例7-4	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	400	酢酸ヘプチル	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
実施例7-5	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	1200	酢酸ヘプチル	89.9	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
実施例7-6	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	2000	酢酸ヘプチル	89.8	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
実施例7-7	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	5000	酢酸ヘプチル	89.5	8.0	120	40	87	7	2	3	2	D

[0169] ＜実施例８－１～８－１０＞

リンス液中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比を変えた実施例８－１～８－１０のリンス液を用いて、リンス液中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比がレジストパターンの感度と相関があるかどうかを検証した。

実施例８－１～８－１０のリンス液は、各成分の含有量が表８に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0170]（検証：設定感度に対する比率）

現像液として酢酸ブチルを用い、現像後において、１０００ｒｐｍの回転数でウエハを回転させながら実施例８－１～８－１０のリンス液を用いて１０秒間かけ流してリンスした後、３０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させる操作を行って得られたラインアンドスペースパターンを用いた以外は、実施例２－１～２－１０と同様にして、パターン基板を得た。得られたパターン基板を用いた以外は、実施例２－１～２－１０と同様の検証を行った。

ただし、実施例６－３の感度を設定感度とし、それに対する感度差を比率として求めて評価を行った。

[0171] 表８に示すように、上記質量比によって、設定感度に対する比率の評価結果が変化することを確認できた。このことから、リンス液中における上記質量比が設定感度に対する比率の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、設定感度に対する比率が±０．１０以内であるレジストパターンを得たい場合には、リンス液中における上記質量比が８．１～１０．１である場合を許容範囲に設定して、リンス液の検定を実施すればよい。

[0172]

[表8]

表8	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				設定感度に対する比率
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例8-1	リンス液	ウンデカン	8.5	酢酸	27	酢酸ブチル	91.5	10.8	108	40	87	7	2	3	2	B
実施例8-2	リンス液	ウンデカン	9	酢酸	27	酢酸ブチル	91	10.1	108	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-3	リンス液	ウンデカン	9.5	酢酸	29	酢酸ブチル	90.5	9.5	114	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-4	リンス液	ウンデカン	9.9	酢酸	30	酢酸ブチル	90.1	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-5	リンス液	ウンデカン	9.95	酢酸	30	酢酸ブチル	90.05	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-6	リンス液	ウンデカン	10.05	酢酸	30	酢酸ブチル	89.95	9.0	121	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-7	リンス液	ウンデカン	10.1	酢酸	30	酢酸ブチル	89.9	8.9	121	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-8	リンス液	ウンデカン	10.5	酢酸	31	酢酸ブチル	89.5	8.5	126	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-9	リンス液	ウンデカン	11	酢酸	33	酢酸ブチル	89	8.1	132	40	87	7	2	3	2	A
実施例8-10	リンス液	ウンデカン	11.5	酢酸	33	酢酸ブチル	88.5	7.7	132	40	87	7	2	3	2	B

[0173] ＜実施例９－１～９－２＞

芳香族炭化水素の含有量を変化させた実施例９－１～９－２のリンス液を用いて、リンス液中の芳香族炭化水素の含有量がレジストパターンのブリッジ欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例９－１～９－２のリンス液は、各成分の含有量が表９に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0174] （検証：ブリッジ欠陥）

現像液として酢酸ブチルを用い、現像後において、１０００ｒｐｍの回転数でウエハを回転させながら実施例９－１～９－２のリンス液を用いて１０秒間かけ流してリンスした後、３０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させる操作を行って得られたラインアンドスペースパターンを用いた以外は、実施例３－１～３－２と同様にしてパターン基板を得た。得られたパターン基板を用いた以外は、実施例３－１～３－２と同様の検証を行った。

[0175] 表９に示すように、リンス液中の芳香族炭化水素の含有量によって、ブリッジ欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、リンス液中の芳香族炭化水素の含有量がブリッジ欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記の検証結果によれば、例えば、ブリッジ欠陥が線幅１４ｎｍ以上になるまで確認されないようなレジストパターンを得たい場合には、リンス液中の芳香族炭化水素の含有量が２０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、リンス液の検定を実施すればよい。

[0176]

[表9]

表9	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				ブリッジ欠陥
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例9-1	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	1500	40	170	28	11	9	8	C
実施例9-2	現像液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	3500	40	170	28	11	9	8	D

[0177] ＜実施例１０－１～１０－３＞

アルコールの含有量を変化させた実施例１０－１～１０－３のリンス液を用いて、リンス液中のアルコールの含有量がレジストパターンの塗布欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例１０－１～１０－３のリンス液は、各成分の含有量が表１０に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0178] （検証：塗布欠陥）

実施例１０－１～１０－３のリンス液を用いた以外は、実施例４－１～４－３と同様の検証を行った。

[0179] 表１０に示すように、リンス液中のアルコールの含有量によって、塗布欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、リンス液中のアルコールの含有量が塗布欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、塗布欠陥数が１００個以下であるレジストパターンを得たい場合には、リンス液中のアルコールの含有量が５０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、リンス液の検定を実施すればよい。

[0180]

[表10]

表10	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				塗布欠陥
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例10-1	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	400	酢酸ブチル	90	9.0	120	4000	130	42	23	8	11	B
実施例10-2	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	600	酢酸ブチル	90	9.0	120	7000	150	51	31	11	9	C
実施例10-3	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	5	87	7	2	3	2	A

[0181] ＜実施例１１－１～１１－２＞

水の含有量を変化させた実施例１１－１～１１－２のリンス液を用いて、リンス液中の水の含有量がレジストパターンのパターン倒れと相関があるかどうかを検証した。

実施例１１－１～１１－２のリンス液は、各成分の含有量が表１１に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0182] （検証：パターン倒れ）

現像液として酢酸ブチルを用い、現像後において、１０００ｒｐｍの回転数でウエハを回転させながら実施例１１－１～１１－２のリンス液を用いて１０秒間かけ流してリンスした後、３０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウエハを回転させる操作を行って得られたラインアンドスペースパターンを用いた以外は、実施例５－１～５－２と同様にしてパターン基板を得た。得られたパターン基板を用いた以外は、実施例５－１～５－２と同様の検証を行った。

[0183] 表１１に示すように、リンス液中の水の含有量によって、パターン倒れの評価結果が変化することを確認できた。このことから、リンス液中の水の含有量がパターン倒れの評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、パターン倒れの評価結果が１４ｎｍであるレジストパターンを得たい場合には、リンス液中の水の含有量が１０００質量ｐｐｍ以下である場合を許容範囲に設定して、リンス液の検定を実施すればよい。

[0184]

[表11]

表11	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				パターン倒れ
		種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量ppm）	種類	含有量（質量%）	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤（質量比）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	含有量（質量ppm）	合計含有量（質量ppt）	Fe（質量ppt）	Cr（質量ppt）	Ni（質量ppt）	
実施例11-1	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	980	7	2	3	2	C
実施例11-2	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	2000	7	2	3	2	C

[0185] ＜実施例１２－１～１２－２＞

特定金属元素の含有量を変化させた実施例１２－１～１２－２のリンス液を用いて、リンス液中の特定金属元素の含有量がレジストパターンの金属含有欠陥と相関があるかどうかを検証した。

実施例１２－１～１２－２のリンス液は、各成分の含有量が表１２に記載の値になるように調節した以外は、実施例１－１～１－７と同様の方法で調製した。

[0186]（検証：金属含有欠陥）

実施例１２－１～１２－２のリンス液を用いた以外は、実施例６－１～６－２と同様の検証を行った。

[0187] 表１２に示すように、リンス液中の特定金属元素の含有量によって、金属含有欠陥の評価結果が変化することを確認できた。このことから、リンス液中の特定金属元素の含有量が金属含有欠陥の評価結果と密接に関連していることが実証された。

上記検証結果によれば、例えば、金属含有欠陥数が１０個以下であるレジストパターンを得たい場合には、リンス液中の特定金属元素の含有量が１００質量ｐｐｔ以下である場合を許容範囲に設定して、リンス液の検定を実施すればよい。

[0188]

[表12]

表12	用途	炭化水素系溶剤		特定酸成分		エステル系溶剤			芳香族炭化水素	アルコール	水	特定金属元素				メタル含有塗布欠陥
		種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量ppm)	種類	含有量(質量%)	エステル系溶剤/炭化水素系溶剤(質量比)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	含有量(質量ppm)	合計含有量(質量ppt)	Fe(質量ppt)	Cr(質量ppt)	Ni(質量ppt)	
実施例12-1	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	87	83	33	29	21	C
実施例12-2	リンス液	ウンデカン	10	酢酸	30	酢酸ブチル	90	9.0	120	40	87	112	53	31	28	D

[0189] 脂肪族炭化水素系溶剤、特定酸成分、及び、エステル系溶剤の種類を、表

１３の組み合わせになるようにした以外は、実施例７－１～７－７、実施例８－１～８－１０、実施例９－１～９－２、実施例１０－１～１０－３、実施例１１－１～１１－２、及び、実施例１２－１～１２－２と同様の検証を行ったところ、各実施例と同様の傾向になることが確認できた。

[0190] [表13]

表13	炭化水素系溶剤	特定酸成分	エステル系溶剤
	種類	種類	種類
組み合わせ1	ウンデカン	酢酸	酢酸イソブチル
組み合わせ2	ウンデカン	酢酸	酢酸tertブチル
組み合わせ3	ウンデカン	酢酸	酢酸アミル
組み合わせ4	ウンデカン	酢酸	酢酸イソアミル
組み合わせ5	ウンデカン	プロピオン酸	プロピオン酸プロピル
組み合わせ6	ウンデカン	プロピオン酸	プロピオン酸イソプロピル
組み合わせ7	ウンデカン	プロピオン酸	プロピオン酸ブチル
組み合わせ8	ウンデカン	プロピオン酸	プロピオン酸イソブチル
組み合わせ9	ウンデカン	酪酸	酪酸エチル
組み合わせ10	ウンデカン	酪酸	イソ酪酸エチル
組み合わせ11	ウンデカン	ギ酸	ギ酸アミル
組み合わせ12	ウンデカン	ギ酸	ギ酸イソアミル
組み合わせ13	デカン	ギ酸	ギ酸イソアミル
組み合わせ14	ドデカン	ギ酸	ギ酸イソアミル
組み合わせ15	メチルデカン	ギ酸	ギ酸イソアミル

請求の範囲

[請求項1] 脂肪族炭化水素系溶剤を含む処理液の検定方法であって、

前記処理液中の、炭素数１～３の炭化水素基を有するカルボン酸、及び、ギ酸からなる群から選択される少なくとも１種の酸成分の含有量の測定データを取得する工程Ａ１と、

前記工程Ａ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ａ２と、を有する、処理液の検定方法。

[請求項2] 前記脂肪族炭化水素系溶剤がノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン及びメチルデカンからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項3] 前記脂肪族炭化水素系溶剤がウンデカンである、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項4] 前記酸成分が酢酸である、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項5] 前記酸成分の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍである、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項6] 前記処理液中の、前記脂肪族炭化水素系溶剤の含有量に対するエステル系溶剤の含有量の質量比の測定データを取得する工程Ｂ１と、

前記工程Ｂ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｂ２と、を有する、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項7] 前記エステル系溶剤が、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｔｅｒｔブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミルからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項６に記載の処理液の検定方法。

[請求項8] 前記エステル系溶剤が、酢酸ブチルである、請求項６に記載の処理液の検定方法。

[請求項9] 前記処理液中の芳香族炭化水素の含有量の測定データを取得する工程Ｃ１と、

前記工程Ｃ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｃ２と、を有する、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項10] 前記芳香族炭化水素の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１～２０００質量ｐｐｍである、請求項９に記載の処理液の検定方法。

[請求項11] 前記処理液中のアルコールの含有量の測定データを取得する工程Ｄ１と、

前記工程Ｄ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｄ２と、を有する、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項12] 前記アルコールの含有量が、前記処理液の全質量に対して、１～５０００質量ｐｐｍである、請求項１１に記載の処理液の検定方法。

[請求項13] 前記処理液中の水の含有量の測定データを取得する工程Ｅ１と、

前記工程Ｅ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｅ２と、を有する、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項14] 前記水の含有量が、前記処理液の全質量に対して、１～１０００質量ｐｐｍである、請求項１３に記載の処理液の検定方法。

[請求項15] 前記処理液中のＦｅ、Ｎｉ、及び、Ｃｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素の含有量の測定データを取得する工程Ｆ１と、

前記工程Ｆ１で得られた測定データが予め設定された許容範囲に含まれるか否かを判定する工程Ｆ２と、を有する、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項16] 前記金属元素の含有量が、前記処理液の全質量に対して、０．０３～１００質量ｐｐｔである、請求項１５に記載の処理液の検定方法。

[請求項17] 前記処理液が、現像液又はリンス液である、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項18] 前記処理液が、ＫｒＦ、ＡｒＦ、ＡｒＦ液浸、極紫外線、又は、電子線によって露光されるレジスト組成物の処理に用いられる、請求項１に記載の処理液の検定方法。

[請求項19] 請求項１～１８のいずれか１項に記載の処理液の検定方法を有する、処理液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/038(2006.01)i; ***G03F 7/32***(2006.01)i; ***H01L 21/027***(2006.01)i
FI: G03F7/32 501; G03F7/32; H01L21/30 569E; G03F7/038

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)

G03F7/038; G03F7/32; 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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/061573 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 April 2018 (2018-04-05) claims	1-19
A	WO 2020/071042 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 09 April 2020 (2020-04-09) claims	1-19
A	WO 2020/013218 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 January 2020 (2020-01-16) claims	1-19

☐ 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
21 November 2022	**06 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034227

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/061573 A1	05 April 2018	US 2019/0219923 A1 claims	
		KR 10-2019-0044643 A	
		TW 201814406 A	
WO 2020/071042 A1	09 April 2020	US 2021/0223698 A1 claims	
		CN 112805628 A	
		KR 10-2021-0052512 A	
		TW 202028893 A	
WO 2020/013218 A1	16 January 2020	US 2021/0132503 A1 claims	
		CN 112384858 A	
		KR 10-2021-0019081 A	
		TW 202006482 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034227

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/32(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/32 501; G03F7/32; H01L21/30 569E; G03F7/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/038; G03F7/32; 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/061573 A1 (富士フイルム株式会社) 05.04.2018 (2018-04-05) 請求の範囲	1-19
A	WO 2020/071042 A1 (富士フイルム株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 請求の範囲	1-19
A	WO 2020/013218 A1 (富士フイルム株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 請求の範囲	1-19

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.11.2022	06.12.2022

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 2C 3809
電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/034227

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/061573 A1	05.04.2018	US 2019/0219923 A1 Claims KR 10-2019-0044643 A TW 201814406 A	
WO 2020/071042 A1	09.04.2020	US 2021/0223698 A1 Claims CN 112805628 A KR 10-2021-0052512 A TW 202028893 A	
WO 2020/013218 A1	16.01.2020	US 2021/0132503 A1 Claims CN 112384858 A KR 10-2021-0019081 A TW 202006482 A	