



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I831722 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：112130169

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

B65D85/84 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/13 日本

2018-133580

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

日本

(72)發明人：大松禎 OOMATSU, TADASHI (JP)；上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)；清水哲也 SHIMIZU, TETSUYA (JP)；高橋智美 TAKAHASHI, SATOMI (JP)；大津曉彦 OHTSU, AKIHIKO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201739909A

TW 201807512A

TW 201809248A

EP 0754975A2

WO 2017/169832A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 138 頁

(54)名稱

半導體器件的製造方法

(57)摘要

本發明的課題為提供一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法包含使用藥液對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影，即使在長期保存之後，缺陷抑制性能亦優異。本發明的藥液為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，其中酸成分的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，金屬成分的含量相對於藥液的總質量為 0.001 ~ 100 質量 ppt。



I831722

【發明摘要】

【中文發明名稱】 半導體器件的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR

DEVICE

【中文】 本發明的課題為提供一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法包含使用藥液對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影，即使在長期保存之後，缺陷抑制性能亦優異。本發明的藥液為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，其中酸成分的含量相對於藥液的總質量為1質量ppt以上且15質量ppm以下，金屬成分的含量相對於藥液的總質量為0.001~100質量ppt。

【指定代表圖】 無。

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 半導體器件的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR

DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種藥液、套組、圖案形成方法、藥液的製造方法及藥液收容體。

【先前技術】

【0002】 藉由包含光微影之配線形成製程製造半導體器件時，使用含有水和/或有機溶劑之藥液來作為預濕液、抗蝕液、顯影液、沖洗液、剝離液、化學機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）漿料及 CMP 後的清洗液等。

【0003】 藥液中所包含之各種雜質可能會成為半導體器件的缺陷的原因。該種缺陷可能會引起半導體器件的製造產率降低及短路等電氣異常。

例如，專利文獻 1 中揭示了一種藉由設計蒸餾方法等來獲得減少酸成分及鹼金屬的含量之酯系溶劑之方法。又，專利文獻 2 中，揭示了一種藉由蒸餾及陰離子交換樹脂等的處理來減少硫酸的含量之乙酸丁酯的製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2015-030700 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2002-316967 號公報

【0005】 藥液在製造後收容於容器中，以藥液收容體的形式保管一定期間後，取出所收容之藥液並使用。

本發明人參閱如專利文獻 1 及 2 所記載之方法來製造藥液，將該溶液以收容於容器中之藥液收容體的形式長期保存之後，從藥液收容體中取出藥液，將其應用於半導體器件的製造製程之結果，明確可知基材(例如晶圓)上可能會產生缺陷。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題為提供一種在長期保存之後，缺陷抑制性能亦優異之藥液、套組、圖案形成方法、藥液的製造方法及藥液收容體。

【0007】 本發明人對上述課題進行了深入研究之結果，發現了若使用酸成分的含量相對於金屬成分的含量的質量比例在規定範圍、酸成分的含量相對於藥液的總質量在規定範圍內、金屬成分的含量相對於藥液的總質量在規定範圍內之藥液，則可獲得長期保存之後缺陷抑制性能亦優異之藥液，從而完成了本發明。

亦即，本發明人發現了能夠藉由以下的結構來解決上述課題。

【0008】 [1]

一種藥液，其含有有機溶劑、酸成分及金屬成分，

上述酸成分的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

上述金屬成分的含量相對於上述藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt。

[2]

如[1]所述之藥液，其中上述酸成分的含量相對於上述金屬成分的含量
的質量比例為 $10^{-2} \sim 10^6$ 。

[3]

如[1]或[2]所述之藥液，其中上述酸成分包含有機酸，

上述有機酸的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppm 以下。

[4]

如[3]所述之藥液，其中上述有機酸中，上述有機溶劑的沸點以上的有
機酸的含量相對於上述有機酸的總質量為 20 質量%以下。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述之藥液，其中上述酸成分包含無機酸，

上述無機酸的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppb 以下。

[6]

如[1]至[5]中任一項所述之藥液，其中上述金屬成分包含含有金屬原子
之含金屬粒子，

上述含金屬粒子的含量相對於上述藥液的總質量為 $0.00001 \sim 10$ 質量
ppt。

[7]

如[6]所述之藥液，其中上述含金屬粒子中，粒徑為 $0.5 \sim 17\text{nm}$ 的金屬
奈米粒子的上述藥液的每單位體積的含有粒子數為 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ 個
 $/\text{cm}^3$ 。

[8]

如[1]至[7]中任一項所述之藥液，其中上述金屬成分包含金屬離子，
上述金屬離子的含量相對於上述藥液的總質量為 0.01~100 質量 ppt。

[9]

如[1]至[8]中任一項所述之藥液，其中上述金屬成分含有含金屬粒子及
金屬離子，

上述含金屬粒子的含量相對於上述金屬離子的含量的質量比例為
0.00001~1。

[10]

如[1]至[9]中任一項所述之藥液，其還含有水，

上述水的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppm 以下。

[11]

如[1]至[10]中任一項所述之藥液，其還含有選自包含具有醯胺結構之化
合物、具有磺醯胺結構之化合物、具有磷醯胺結構之化合物、具有醯亞胺結
構之化合物、具有尿素結構之化合物、具有胺基甲酸酯結構之化合物及有機
酸酯之組群中之至少一種有機化合物，

上述有機化合物的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppm 以下。

[12]

如[11]所述之藥液，其中上述有機化合物為沸點為 300°C以上的有機化
合物。

[13]

如[11]或[12]所述之藥液，其中上述有機酸酯包含選自包含鄰苯二甲酸
酯及檸檬酸酯之組群中之至少一種。

[14]

如[1]至[13]中任一項所述之藥液，其中上述有機溶劑中，沸點為 250°C 以下的有機溶劑的含量相對於上述有機溶劑的總質量為 90 質量%以上。

[15]

如[1]至[14]中任一項所述之藥液，其中上述有機溶劑的 SP 值為 21 以下。

[16]

如[1]至[15]中任一項所述之藥液，其中上述有機溶劑具有酯結構。

[17]

如[1]至[16]中任一項所述之藥液，其中上述有機溶劑含有乙酸丁酯，並且上述酸成分含有乙酸，

上述乙酸的含量相對於上述藥液的總質量為 0.01~15 質量 ppm。

[18]

如[1]至[17]中任一項所述之藥液，其中上述有機溶劑含有乙酸丁酯，並且上述酸成分含有正丁酸，

上述正丁酸的含量相對於上述藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 1 質量 ppm 以下。

[19]

一種套組，其具備：

藥液 X，其為[17]或[18]所述之藥液；及

藥液 Y，其為含有有機溶劑之藥液，其中

上述藥液 Y 中所包含之上述有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

[20]

如[20]所述之套組，其中上述藥液 X 為顯影液，上述藥液 Y 為沖洗液。

[21]

如[19]或[20]所述之套組，其中

上述有機溶劑 Y 包含漢森溶解度參數相對於二十碳烯的距離為 3~20MPa^{0.5} 之有機溶劑 Y1，

上述有機溶劑 Y1 的含量相對於上述藥液 Y 的總質量為 20~80 質量%。

[22]

一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用[17]或[18]所述之藥液之藥液 X 對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影；及

沖洗製程，在上述顯影製程之後，使用含有有機溶劑之藥液 Y 進行清洗，

上述藥液 Y 中所包含之前述有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、

3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

[23]

如[22]所述之圖案形成方法，其中

上述有機溶劑 Y 包含漢森溶解度參數相對於二十碳烯的距離為 3~20MPa^{0.5} 之有機溶劑 Y1，

上述有機溶劑 Y1 的含量相對於上述藥液 Y 的總質量為 20~80 質量%。

[24]

一種藥液的製造方法，其中對含有有機溶劑之被純化物進行純化來獲得[1]至[18]中任一項所述之藥液，

該方法包括對上述被純化物進行過濾之過濾製程、藉由離子交換法或螯合基對上述被純化物進行離子吸附之離子去除製程及蒸餾上述被純化物之蒸餾製程。

[25]

如[24]所述之藥液的製造方法，其中在上述離子交換法中使用陽離子交換樹脂。

[26]

如[24]所述之藥液的製造方法，其中在上述離子交換法中使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂。

[27]

一種藥液收容體，其具有容器及收容於上述容器內之[1]至[18]中任一項所述之藥液。

【0009】 [發明效果]

如下所示，藉由本發明，能夠提供一種即使在長期保存之後，缺陷抑制性能亦優異之藥液、藥液的製造方法及藥液收容體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行說明。

以下所記載之構成要件的說明有時基於本發明的代表性實施形態來進行，但本發明並不限定於該種實施形態。

另外，本說明書中，使用“~”表示之數值範圍係指將“~”前後所記載之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

又，本發明中，“ppm”係指“parts-per-million (10^{-6})：百萬分點”，“ppb”係指“parts-per-billion (10^{-9})：十億分點”，“ppt”係指“parts-per-trillion (10^{-12})：兆分點”，“ppq”係指“parts-per-quadrillion (10^{-15})：千兆分點”。

又，在本發明中的基團（原子組群）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記在不損害本發明的效果之範圍內包含不具有取代基並且具有取代基之基團。例如，“烴基”不僅包含不具有取代基之烴基（未經取代之烴基），還包含具有取代基之烴基（經取代之烴基）。關於該內容，對於各化合物亦相同。

又，本發明中的“放射線”，例如係指遠紫外線、極紫外線（EUV；Extreme ultraviolet）、X 射線或電子束等。又，本發明中光係指光化射線或放射線。所謂本發明中的“曝光”，除非另有說明，否則不僅係利用遠紫外線、X 射線或 EUV 等之曝光，利用電子束或離子束等粒子束之描繪亦包括於曝光中。

又，本發明中的“沸點”係指標準沸點。

【0011】 [藥液]

本發明的藥液（以下，亦稱為“本藥液”。）為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液。

又，本藥液中，上述酸成分的含量相對於本藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下。

又，本藥液中，上述金屬成分的含量相對於本藥液的總質量為 0.001～100 質量 ppt。

雖然藉由本藥液來解決上述課題之機制不一定清楚，但本發明人對該機制如下進行推測。另外，以下的機制為推測，即使在藉由不同之機制來獲得本發明的效果之情況下亦包含於本發明的範圍中。

【0012】 藥液中所包含之金屬成分傾向於作為離子形式的金屬離子及粒子形式的含金屬粒子而存在。

在金屬離子形成藥液中的酸成分（尤其，有機酸）和錯合物之情況和/或一個以上的金屬離子及一個以上的酸成分藉由金屬離子與酸成分的相互作用形成複合結構體之情況下，錯合物或複合結構體與基板（例如，晶圓）表面之間的相互作用傾向於增大。其結果，錯合物及複合結構體中，相較於

藥液中的溶劑合，附著於基板表面之一方更穩定化，因此有在將藥液用於晶圓的處理之後，容易作為晶圓表面的殘留物而存在之問題。

又，存在如下問題：在上述錯合物及複合結構體殘存於晶圓表面之情況下，對晶圓進行乾式蝕刻時，上述錯合物及複合結構體作為蝕刻遮罩發揮作用，在乾式蝕刻後作為錐形缺陷（圓錐狀的缺陷）以尺寸增大之狀態殘存於晶圓表面。

在此，作為習知之晶圓表面的缺陷檢查方法之一，可列舉將藥液塗佈於晶圓上之後，測量殘存於晶圓表面之缺陷數之方法。然而，隨著近年來缺陷檢查的精度的提高，藉由以往方法未檢測到之缺陷能夠作為錐形缺陷以放大的形式檢測到。亦即，存在以往未檢測到之微小尺寸的附著物作為缺陷而檢測到之問題。

【0013】 認為上述問題在將藥液保存於容器中時尤其顯著。例如，將藥液長期保存於容器中時，可能會藉由藥液中的酸成分（尤其，有機酸）微量滲透到構成容器的接液面之樹脂構件之情況、藥液中的酸成分（尤其，有機酸）進入樹脂構件的微笑間隙之情況、或者在樹脂構件的製造過程中樹脂構件內部所包含之金屬成分與藥液中的酸成分（尤其，有機酸）的相互作用、或該等的組合，金屬成分在藥液中溶出。亦即，認為將藥液長期保存於容器中時，存在於容器的接液面之金屬成分在藥液中溶出，容易檢測到缺陷。

對於該種問題，可推測藉由將相對於藥液之酸成分及金屬成分的含量設為上述上限值以下，從而即使在長期保存藥液收容體之情況下，亦能夠抑制錯合物及複合結構體的形成。其結果，認為成為長期保存時的藥液的缺陷抑制性能優異者。

【0014】 又，本發明人發現了，若藥液中的酸成分的含量小於上述下限值，則長期保存藥液時的藥液的缺陷抑制性能降低。該原因的詳細內容尚不清楚，但可推測為由於以下原因。

藥液中可能會含有微量的鹼性雜質。鹼性雜質可列舉從環境轉移(所謂的污染)之胺成分、塑化劑的分解物、構成藥液收容體的容器之樹脂合成時的雜質等。

若藥液中含有微量的鹼性雜質，則與存在於藥液中之微量的水分一同，一點一點地進行構成藥液收容體的容器的接液面之樹脂構件的分解反應。由於樹脂構件的分解導致之接液面的劣化，樹脂構件的分解物及樹脂構件的製造過程中樹脂構件內部所包含之金屬成分等在藥液中溶出，此在藥液中經時累積，從而在將藥液長期保存於容器時容易檢測缺陷。

針對該種問題，假定為若藥液中的酸成分的含量為上述下限值以上，則能夠抑制構成由於鹼性雜質引起之構成容器的接液面之材料的分解反應。藉此，推定為能夠抑制將藥液長期保存於容器時的缺陷的產生。

【0015】 [有機溶劑]

本藥液含有有機溶劑。作為本藥液中的有機溶劑的含量並無特別限制，通常相對於本藥液的總質量，98.0 質量%以上為較佳，99.0 質量%以上為更佳，99.9 質量%以上為進一步較佳，99.99 質量%以上為特佳。上限並無特別限制，通常為小於 100 質量%。

有機溶劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當併用兩種以上的有機溶劑時，合計含量在上述範圍內。

【0016】 另外，本說明書中，有機溶劑係指相對於本藥液的總質量，以超過 10000 質量 ppm 之含量含有每 1 種成分之液狀的有機化合物。亦即，本說明書中，相對於本藥液的總質量，含有超過 10000 質量 ppm 之量的液狀有機化合物屬於有機溶劑。

另外，本說明書中，液狀係指在 25°C、大氣壓下為液體。

【0017】 作為有機溶劑的種類並無特別限制，能夠使用公知的有機溶劑。作為有機溶劑，例如可列舉伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、羧酸酯（較佳為、乙酸烷基酯、乳酸烷基酯）、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4~10）、可具有環之單酮化合物（較佳為碳數 4~10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等。

又，作為有機溶劑，例如亦可以使用日本特開 2016-057614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中所記載者。

【0018】 作為有機溶劑，選自包含丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚（PGME）、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乳酸乙酯（EL）、甲氧基丙酸甲酯、環戊酮、環己酮（CHN）、 γ -丁內酯、二異戊基醚、乙酸丁酯（nBA）、乙酸異戊酯（iAA）、異丙醇、4-甲基-2-戊醇（MIBC）、二甲基亞砜、n-甲基-2-吡咯啉酮、二乙二醇、乙二醇、二丙二醇、丙二醇、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯（PC）、環丁砜、環庚酮、1-己醇、癸烷、2-庚酮、丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯

乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種為較佳。

另外，有機溶劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。

另外，藥液中之有機溶劑的種類及含量能夠使用氣相層析質譜分析儀進行測量。

【0019】 從進一步發揮本發明的效果（具體而言，即使在長期保存之後缺陷抑制性能亦優異。以下相同。）之觀點考慮，有機溶劑具有酯結構為較佳。作為具有酯結構之有機溶劑，可列舉脂肪族羧酸烷基酯、脂環族羧酸烷基酯及經取代之脂肪族羧酸烷基酯（亦即，在脂肪族部分具有取代基之脂肪族羧酸烷基酯），烷基酯部分的烷基可具有取代基。作為取代基，可列舉羥基、醚鍵、硫醇基、硫鍵、胺基、酯鍵、芳香族基（例如，苯基）等。又，烷基酯部分中的烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀，亦可以形成一個或兩個以上的環。

作為具有酯結構之有機溶劑的具體例，可列舉亞烷基二醇單烷基醚羧酸酯、乙酸烷基酯、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，選自包含丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乳酸乙酯（EL）、乙酸丁酯（nBA）及乙酸異戊酯（iAA）之組群中之至少一種為較佳。

【0020】 有機溶劑的 SP（Solubility Parameter：溶解度參數）值係 21 以下為較佳，20 以下為更佳，19 以下為特佳。

有機溶劑的 SP 值小的體系（疏水體系）中，存在如下問題：由於有機溶劑中的溶劑合的作用降低，酸成分（尤其有機酸）與金屬成分的相互作用

相對變高，並且容易產生由於錯合物的形成導致之缺陷。針對該問題，若使用減少酸成分（尤其有機酸）的含量之本藥液，則能夠抑制錯合物的形成，因此即使使用 SP 值小的有機溶劑，亦充分顯現缺陷抑制性能的效果。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，有機溶劑的 SP 值的下限值係 14.5 以上為較佳，15.0 以上為更佳。

SP 值係使用“Properties of Polymers（聚合物的性質）、第二版、1976 出版”中記載之 Fedors 法計算而獲得者。另外，SP 值的單位只要沒有特別記載，則為 $\text{MPa}^{1/2}$ 。

【0021】 從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，有機溶劑中，沸點為 250°C 以下的有機溶劑的含量相對於有機溶劑的總質量係 90 質量%以上為較佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，沸點為 250°C 以下的有機溶劑的含量相對於有機溶劑的總質量係 90 質量%以上為較佳，95 質量%以上為更佳，99 質量%以上為進一步較佳，100 質量%為特佳。

有機溶劑的沸點係 250°C 以下為較佳，170°C 以下為更佳。

在此，有機溶劑的沸點為 170°C 以上之情況下，塗佈於基板上之藥液的乾燥速度降低，但是在藉由旋轉塗佈乾燥液膜之前，由金屬成分及酸成分等形成之粒子與溶劑一同向基板外飛散，容易去除。另一方面，有機溶劑的沸點為 170°C 以下之情況下，存在粒子容易殘留於基板之問題。針對該問題，若使用本藥液，則能夠抑制粒子的形成，因此即使使用沸點低的有機溶劑，亦充分顯現缺陷抑制性能的效果。

因此，即使在使用沸點為 170°C 以下，並且上述的 SP 值為 21 以下的有機溶劑（例如，丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸丁酯及乙酸異戊酯）之情況下，若使用本藥液，則可充分發揮缺陷抑制性能的效果。

另外，有機溶劑的沸點的下限值並無特別限定，80°C 以上為較佳，90°C 以上為更佳。

【0022】 [酸成分]

本藥液含有酸成分。

可以在藥液的製造製程中有意添加酸成分，可以原先就包含於被純化物，或者係可以在藥液的製造過程中從藥液的製造裝置等轉移（所謂污染）者。

【0023】 酸成分的含量相對於本藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，1 質量 ppm 以下為較佳，0.1 質量 ppm 以下為更佳，又，10 質量 ppt 以上為較佳，30 質量 ppt 以上為更佳。

酸成分的含量並無特別限定，可適當地設定，以使 pH 在所期望的範圍內。

酸成分可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當含有兩種以上的酸成分時，合計含量在上述範圍內。

【0024】 作為酸成分並無特別限定，可列舉有機酸及無機酸。酸成分可以在藥液中電離並作為離子存在。

【0025】 <有機酸>

作為有機酸，可列舉有機羧酸、有機磺酸、有機磷酸及有機膦酸等，有機羧酸為較佳。

作為有機羧酸，可列舉甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、戊酸、乳酸、己二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸、水楊酸、甘油酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、鄰苯二甲酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、羥乙基亞胺基二乙酸、亞胺基二乙酸等。

作為有機磺酸，可列舉甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸及對甲苯磺酸等。

作為有機磷酸，可列舉單或二辛基磷酸、單或二十二基磷酸、單或二十八基磷酸及單或二（壬基苯基）磷酸等。

作為有機膦酸，可列舉 1-羥基乙烷-1,1-二膦酸、胺基三（亞甲基膦酸）、乙二胺四（亞甲基膦酸）等。

【0026】 從能夠進一步抑制形成與金屬成分的錯合物之觀點考慮，有機酸的 pK_a 係 5 以下為較佳，4 以下為更佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，有機酸的 pK_a 的下限值係-11 以上為較佳，-9 以上為更佳。

在此， pK_a （酸解離常數）係指水溶液中的 pK_a ，例如為化學便覽（II）（改訂第 4 版、1993 年、日本化學會編、Maruzen.Inc.）中所記載者，該值越低則表示酸強度越大。水溶液中的 pK_a 具體而言能夠藉由使用無限稀釋水溶液測量 25°C 下的酸解離常數而實測，亦能夠使用下述套裝軟體 1，藉由計算求出基於哈米特（Hammett）的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值。本說明書中記載之 pK_a 值全部表示使用該套裝軟體藉由計算而求出之值。

(套裝軟體 1)Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software
V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)

【0027】 從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，有機酸的沸點係 300°C 以下為較佳，250°C 以下為更佳，200°C 以下為特佳。

有機酸的沸點的下限值並無特別限定，100°C 以上為較佳，110°C 以上為更佳。

【0028】 酸成分包含有機酸時，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，有機酸的含量相對於本藥液的總質量係 1 質量 ppm 以下為較佳，0.5 質量 ppm 以下為更佳，0.1 質量 ppm 以下為特佳。

酸成分包含有機酸時，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，有機酸的含量的下限值相對於本藥液的總質量係 5 質量 ppt 以上為較佳，10 質量 ppt 以上為更佳。

有機酸可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當含有兩種以上的有機酸時，合計含量在上述範圍內為較佳。

【0029】 從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，有機酸中有機溶劑的沸點以上的有機酸的含量相對於有機酸的總質量係 20 質量% 以下為較佳，15 質量% 以下為更佳，10 質量% 以下為特佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，有機溶劑的沸點以上的有機酸的含量的下限相對於有機酸的總質量係 0 質量% 以上為較佳，0.01 質量% 以上為更佳。

【0030】 有機溶劑包含乙酸丁酯時，酸成分包含乙酸為較佳。在此情況下，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，乙酸的含量相對於本藥液的總質量係

0.001~15 質量 ppm 為較佳，0.001~10 質量 ppm 為更佳，0.001~5 質量 ppm 為特佳。

【0031】 又，有機溶劑包含乙酸丁酯時，酸成分包含正丁酸為較佳。在此情況下，正丁酸的含量相對於本藥液的總質量係 1 質量 ppt 以上且 1 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppt 以上且 0.5 質量 ppm 以下為更佳，1 質量 ppt 以上且 0.1 質量 ppm 以下為特佳。

【0032】 有機溶劑包含乙酸丁酯時，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，酸成分包含乙酸及正丁酸雙方為較佳。在此情況下，各成分的含量的較佳範圍如上所述。

【0033】 <無機酸>

作為無機酸，可列舉硼酸、硝酸、鹽酸、硫酸及磷酸。

酸成分包含無機酸時，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，無機酸的含量相對於本藥液的總質量係 120 質量 ppb 以下為較佳，1 質量 ppb 以下為更佳，0.6 質量 ppb 以下為特佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，無機酸的含量的下限值相對於本藥液的總質量係 0 質量 ppb 以上為較佳，0.001 質量 ppb 以上為更佳。

【0034】 [金屬成分]

本藥液含有金屬成分。作為金屬成分，可列舉含金屬粒子及金屬離子，例如，所謂金屬成分的含量，係指含金屬粒子和金屬離子的合計含量。

藥液的製造方法的較佳形態將進行後述，但通常藥液能夠藉由將含有已說明之溶劑及有機化合物之被純化物進行純化來製造。可以在藥液的製

造製程中有意添加金屬成分，可以原先就包含於被純化物，或者係可以在藥液的製造過程中從藥液的製造裝置等轉移（所謂污染）者。

【0035】 金屬成分的含量相對於本藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，0.001~10 質量 ppt 為較佳，0.001~5 質量 ppt 為更佳。

金屬成分的含量可藉由後述的 ICP-MS 法來測量。

【0036】 在本藥液中，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，酸成分的含量相對於金屬成分的含量的質量比例(酸成分/金屬成分)係 10^{-2} ~ 10^6 為較佳， 1 ~ 10^6 為更佳， 10 ~ 10^6 為進一步較佳， 10^2 ~ 10^6 為特佳， 10^3 ~ 10^6 為最佳。

【0037】 <含金屬粒子>

本藥液可以含有包含金屬原子之含金屬粒子。

作為金屬原子並無特別限制，可列舉 Pb（鉛）原子、Na（鈉）原子、K（鉀）原子、Ca（鈣）原子、Fe（鐵）原子、Cu（銅）原子、Mg（鎂）原子、Mn（錳）原子、Li（鋰）原子、Al（鋁）原子、Cr（鉻）原子、Ni（鎳）原子、Ti（鈦）原子、Zn（鋅）原子及 Zr（鋯）原子。其中，Fe 原子、Al 原子、Cr 原子、Ni 原子、Pb 原子、Zn 原子及 Ti 原子等為較佳。

尤其，若嚴格控制含有 Fe 原子、Al 原子、Pb 原子、Zn 原子及 Ti 原子之含金屬粒子的藥液中的含量，則容易獲得更優異之缺陷抑制性能，若嚴格控制含有 Pb 原子及 Ti 原子之含金屬粒子的藥液中的含量，則容易獲得進一步優異之缺陷抑制性能。

亦即，作為金屬原子，選自包含 Fe 原子、Al 原子、Cr 原子、Ni 原子、Pb 原子、Zn 原子及 Ti 原子等之組群中之至少一種為較佳，選自包含 Fe 原

子、Al 原子、Pb 原子、Zn 原子及 Ti 原子之組群中之至少一種為更佳，選自包含 Pb 原子及 Ti 原子之組群中之至少一種為進一步較佳，含金屬粒子亦含有 Pb 原子及 Ti 原子中的任一個為特佳。

另外，含金屬粒子可以單獨含有 1 種上述金屬原子，亦可以同時含有兩種以上。

【0038】 作為含金屬粒子的粒徑並無特別限制，例如，在半導體器件製造用的藥液中具有 0.1~100nm 左右的粒徑之粒子的藥液中的含量通常稱為控制的對象。

其中，藉由本發明人的研究，可知尤其在應用於 EUV（極紫外線）曝光的光阻製程之藥液中，藉由控制其粒徑為 0.5~17nm 的含金屬粒子（以下，亦稱為“金屬奈米粒子”。）的藥液中的含量，容易獲得具有優異之缺陷抑制性能之藥液。在 EUV 曝光的光阻製程中，通常需要微細的抗蝕劑間隔、抗蝕劑寬度及抗蝕劑間距。在該種情況下，需要以其個數單位控制在習知之程序中不太成為問題之更微細的粒子。

【0039】 作為含金屬粒子的個數基準的粒徑分佈並無特別限制，從可獲得具有更優異之本發明的效果之藥液之觀點考慮，在選自包含粒徑小於 5nm 的範圍及粒徑大於 17nm 之範圍之組群中之至少一方具有極大值為較佳。

換言之，在粒徑為 5~17nm 的範圍不具有極大值為較佳。粒徑為 5~17nm 的範圍不具有極大值，從而藥液具有更優異的缺陷抑制性能、尤其更優異的橋接缺陷抑制性能。在此，橋接缺陷係指配線圖案彼此的交聯狀的不良。

又，從可獲得具有進一步優異的本發明的效果之藥液之觀點考慮，在個數基準的粒徑分佈中，在粒徑為 0.5nm 以上且小於 5nm 的範圍具有極大值為特佳。藉由上述，藥液具有進一步優異的橋接缺陷抑制性能。

【0040】 含金屬粒子的含量相對於本藥液的總質量係 0.00001~10 質量 ppt 為較佳，0.0001~5 質量 ppt 為更佳，0.0001~0.5 質量 ppt 為特佳。若含金屬粒子的含量在上述範圍，則可獲得缺陷抑制性能（尤其長期保存藥液收容體之後的缺陷抑制性能）優異的藥液。

【0041】 藥液中的含金屬粒子的種類及含量能夠藉由 SP-ICP-MS 法（Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry：單奈米粒子感應耦合電漿質譜法）來測量。

在此，所謂 SP-ICP-MS 法，使用與通常的 ICP-MS 法（感應耦合電漿質譜法）相同的裝置，而只有資料分析不同。SP-ICP-MS 法的資料分析能夠藉由市售的軟體來實施。

【0042】 ICP-MS 法中，對於作為測量對象之金屬成分的含量，與其存在形態無關地進行測量。因此，確定作為測量對象之含金屬粒子和金屬離子的總質量來作為金屬成分的含量。

另一方面，SP-ICP-MS 法中，能夠測量含金屬粒子的含量。因此，若自試樣中的金屬成分的含量減去含金屬粒子的含量，則能夠計算試樣中的金屬離子的含量。

作為 SP-ICP-MS 法的裝置，例如可列舉 Agilent Technologies, Inc.製、Agilent 8800 三重四極 ICP-MS（inductively coupled plasma mass spectrometry：感應耦合電漿質譜法，用於半導體分析，選項#200），並能夠

藉由實施例中所記載之方法來進行測量。作為除上述以外的其他裝置，除 PerkinElmer Japan Co., Ltd. 製 NexION350S 以外，還能夠使用 Agilent Technologies, Inc. 製 Agilent 8900。

【0043】（金屬奈米粒子）

金屬奈米粒子係指含金屬粒子中，其粒徑為 0.5~17nm 者。

藥液的每單位體積的金屬奈米粒子的含有粒子數係 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ 個/cm³ 為較佳，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮， 1.0×10^{-1} 個/cm³ 以上為較佳， 5.0×10^{-1} 個/cm³ 以上為更佳， 1.0×10^5 個/cm³ 以下為較佳， 1.0×10^4 個/cm³ 以下為更佳， 1.0×10^3 個/cm³ 以下為進一步較佳。

尤其，若藥液的每單位體積的金屬奈米粒子的含有粒子數為 $5.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^3$ 個/cm³，則藥液具有更優異的缺陷抑制性能。

另外，藥液中的金屬奈米粒子的含量能夠藉由實施例中記載之方法測量，金屬奈米粒子的藥液的每單位體積的粒子數（個數）藉由四捨五入來求出，以使有效數字成為 2 位數。

【0044】 作為金屬奈米粒子中所含有之金屬原子並無特別限制，作為含金屬粒子中所含有之金屬原子，與先前說明之原子相同。其中，從可獲得具有更優異的本發明的效果之藥液之觀點考慮，作為金屬原子，選自包含 Pb 原子及 Ti 原子之組群中之至少一種為較佳，金屬奈米粒子含有 Pb 原子及 Ti 原子雙方為更佳。金屬奈米粒子含有 Pb 原子及 Ti 原子雙方，典型而言，可列舉藥液包含含有 Pb 原子之金屬奈米粒子及含有 Ti 原子之金屬奈米粒子雙方之形態。

【0045】 另外，作為藥液中的含有 Pb 原子之金屬奈米粒子（以下，亦稱為“Pb 奈米粒子”。）及含有 Ti 原子之金屬奈米粒子（以下，亦稱為“Ti 奈米粒子”。）的含有粒子數比（Pb/Ti）並無特別限制，通常， $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.0$ 為較佳， $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0$ 為更佳， $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.5$ 為特佳。若 Pb/Ti 為 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0$ ，則藥液具有更優異的本發明的效果，尤其更優異的橋接缺陷抑制性能。

本發明人得之 Pb 奈米粒子和 Ti 奈米粒子例如在將藥液塗佈於晶圓上時等容易締合，並且在抗蝕劑膜的顯影時容易成為缺陷的原因（尤其橋接缺陷的原因）。

若 Pb/Ti 為 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0$ ，則令人驚訝的係更容易抑制缺陷的產生。另外，在本說明書中，Pb/Ti 及後述之 $A/(B+C)$ 藉由四捨五入來求出，以使有效數字成為 2 位數。

【0046】 金屬奈米粒子只要含有金屬原子即可，其形態並不受特別限制。例如可列舉金屬原子的單體、含有金屬原子之化合物（以下亦稱為“金屬化合物”。）亦即該等的複合體等。又，金屬奈米粒子可以含有複數種金屬原子。另外，當金屬奈米粒子含有複數種金屬時，將上述複數種金屬中含量（atm%）最多的金屬原子作為主成分。因此，稱為 Pb 奈米粒子時，在含有複數種金屬之情況下，係指複數種金屬中，Pb 原子為主成分。

【0047】 作為複合體並不受特別限制，可列舉具有金屬原子的單體和覆蓋上述金屬原子的單體的至少一部分之金屬化合物之所謂的核殼型粒子；包含金屬原子和其他原子之固溶體粒子；包含金屬原子和其他原子之共晶粒子；金屬原子的單體與金屬化合物的凝集體粒子；種類不同之金屬化合物的

凝集體粒子；及組成從粒子表面朝向中心連續或斷續地變化之金屬化合物等。

【0048】 作為金屬化合物所含有之金屬原子以外的原子並不受特別限制，例如可列舉碳原子、氧原子、氮原子、氫原子、硫原子及磷原子等，其中，氧原子為較佳。作為金屬化合物含有氧原子之形態並無特別限制，金屬原子的氧化物為更佳。

【0049】 從可獲得具有更優異的本發明的效果之藥液之觀點考慮，作為金屬奈米粒子，包括選自包含由金屬原子的單體組成之粒子（粒子 A）、由金屬原子的氧化物組成之粒子（粒子 B）以及由金屬原子的單體及金屬原子的酸化物組成之粒子（粒子 C）之組群中之至少一種為較佳。

另外，作為藥液的每單位體積的金屬奈米粒子的含有粒子數中的粒子 A 的含有粒子數、粒子 B 的含有粒子數及粒子 C 的含有粒子數之間的關係並無特別限制，從可獲得具有更優異之本發明的效果之藥液之觀點考慮，粒子 A 的含有粒子數相對於粒子 B 的含有粒子數與粒子 C 的含有粒子數的合計的含有粒子數比（以下，亦稱為“A/（B+C）”。）係 1.5 以下為較佳，小於 1.0 為更佳， 2.0×10^{-1} 以下為進一步較佳， 1.0×10^{-1} 以下為特佳， 1.0×10^{-3} 以上為較佳， 1.0×10^{-2} 以上為更佳。

若 A/（B+C）小於 1.0，則藥液具有更優異的橋接缺陷抑制性能、更高優異的圖案寬度的均勻性及污點狀缺陷抑制性能。另外，污點狀缺陷限制係指未檢測到金屬原子之缺陷。

又，若 A/（B+C）為 0.1 以下，則藥液具有更優異的缺陷抑制性能。

【0050】 <金屬離子>

本藥液可以含有金屬離子。

作為金屬離子，可列舉 Pb（鉛）、Na（鈉）、K（鉀）、Ca（鈣）、Fe（鐵）、Cu（銅）、Mg（鎂）、Mn（錳）、Li（鋰）、Al（鋁）、Cr（鉻）、Ni（鎳）、Ti（鈦）、Zn（鋅）及 Zr（鋯）等金屬原子的離子。

【0051】 金屬離子的含量相對於本藥液的總質量係 0.01~100 質量 ppt 為較佳，0.01~10 質量 ppt 為更佳，0.01~5 質量 ppt 為特佳。若金屬離子的含量在上述範圍，則可獲得缺陷抑制性能（尤其長期保存藥液收容體之後的缺陷抑制性能）優異的藥液。

藥液中的金屬離子的含量如上述那樣藉由從以 ICP-MS 法測量而得之藥液中的金屬成分的含量減去以 SP-ICP-MS 法測量而得之含金屬粒子的含量來求出。

【0052】 從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，含金屬粒子的含量相對於金屬離子的含量的質量比例（含金屬粒子/金屬離子）係 0.00001~1 為較佳，0.0001~0.2 為更佳，0.001~0.05 為特佳。

【0053】 [其他成分]

藥液可以含有上述以外的其他成分。作為其他成分，例如可列舉除了有機溶劑以外的有機化合物（尤其，沸點為 300°C 以上的有機化合物）、水及樹脂等。

【0054】 <除了有機溶劑以外的有機化合物>

藥液可以含有除有機溶劑以外的有機化合物（以下，亦稱為“特定有機化合物”）。在本說明書中，所謂特定有機化合物，係與藥液中所含有之有機溶劑不同之化合物，且係指相對於本藥液的總質量，以 10000 質量 ppm

以下的含量含有之有機化合物。亦即，本說明書中，相對於本藥液的總質量，以 10000 質量 ppm 以下的含量含有之有機化合物相當於特定有機化合物，而不相當於有機溶劑。

另外，在藥液中含有複數種特定有機化合物且以上述 10000 質量 ppm 以下的含量含有各特定有機化合物之情形下，各自相當於特定有機化合物。

【0055】 特定有機化合物可以添加到藥液中，亦可以為在藥液的製造製程中無意地混合者。作為在藥液的製造製程中無意地被混合之情況，例如可列舉特定有機化合物含於藥液的製造中所使用之原料（例如，有機溶劑）中之情況及在藥液的製造製程中混合（例如，污染物）等，但並不限於上述。

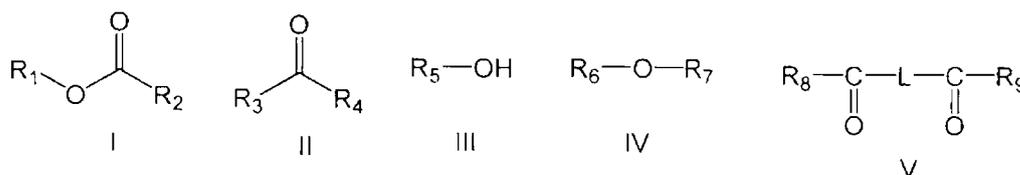
【0056】 另外，本藥液中的特定有機化合物的含量能夠使用 GCMS（氣相色譜質譜儀；gas chromatography mass spectrometry）來測量。

【0057】 作為特定有機化合物的碳數並無特別限制，從藥液具有更優異的本發明的效果之觀點考慮，8 以上為較佳，12 以上為更佳。另外，作為碳數的上限並無特別限制，通常係 30 以下為較佳。

【0058】 作為特定有機化合物，例如可以為伴隨有機溶劑的合成而生成之副生成物和/或未反應的原料（以下，亦稱為“副生成物等”。）等。

作為上述副生成物等，例如可列舉由下述式 I~V 表示之化合物等。

【0059】 [化學式 1]



【0060】 式 I 中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基或環烷基，或相互鍵結而形成環。

【0061】 作為由 R_1 及 R_2 表示之烷基或環烷基，碳數 1~12 的烷基或碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基或碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0062】 R_1 及 R_2 相互鍵結而形成之環係內酯環，4~9 員環的內酯環為較佳，4~6 員環的內酯環為更佳。

【0063】 另外， R_1 及 R_2 滿足由式 I 表示之化合物的碳數成為 8 以上之關係為較佳。

【0064】 式 II 中， R_3 及 R_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、環烷基或環烯基，或相互鍵結而形成環。其中， R_3 及 R_4 雙方不為氫原子。

【0065】 作為由 R_3 及 R_4 表示之烷基，例如，碳數 1~12 的烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳。

【0066】 作為由 R_3 及 R_4 表示之烯基，例如，碳數 2~12 的烯基為較佳，碳數 2~8 的烯基為更佳。

【0067】 作為由 R_3 及 R_4 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0068】 作為由 R_3 及 R_4 表示之環烯基，例如，碳數 3~12 的環烯基為較佳，碳數 6~8 的環烯基為更佳。

【0069】 R_3 及 R_4 相互鍵結而形成之環為環狀酮結構，可以為飽和環狀酮，亦可以為不飽和環狀酮。該環狀酮係 6~10 員環為較佳，6~8 員環為更佳。

【0070】 另外， R_3 及 R_4 滿足由式 II 表示之化合物的碳數成為 8 以上之關係為較佳。

【0071】 式 III 中， R_5 表示烷基或環烷基。

【0072】 由 R_5 表示之烷基係碳數 6 以上的烷基為較佳，碳數 6~12 的烷基為更佳，碳數 6~10 的烷基為進一步較佳。

上述烷基可以在鏈中具有醚鍵，亦可以具有羥基等取代基。

【0073】 由 R_5 表示之環烷基係碳數 6 以上的環烷基為較佳，碳數 6~12 的環烷基為更佳，碳數 6~10 的環烷基為進一步較佳。

【0074】 式 IV 中， R_6 及 R_7 分別獨立地表示烷基或環烷基，或相互鍵結而形成環。

【0075】 作為由 R_6 及 R_7 表示之烷基，碳數 1~12 的烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳。

【0076】 作為由 R_6 及 R_7 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0077】 R_6 及 R_7 相互鍵結而形成之環係環狀醚結構。該環狀醚結構係 4~8 員環為較佳，5~7 員環為更佳。

【0078】 另外， R_6 及 R_7 滿足由式 IV 表示之化合物的碳數成為 8 以上之關係為較佳。

【0079】 式 V 中， R_8 及 R_9 分別獨立地表示烷基或環烷基，或相互鍵結而形成環。L 表示單鍵或伸烷基。

【0080】 作為由 R_8 及 R_9 表示之烷基，例如，碳數 6~12 的烷基為較佳，碳數 6~10 的烷基為更佳。

【0081】 作為由 R_8 及 R_9 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~10 的環烷基為更佳。

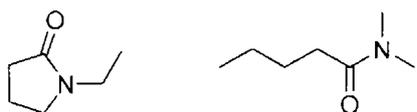
【0082】 R_8 及 R_9 相互鍵結而形成之環為環狀二酮結構。該環狀二酮結構係 6~12 員環為較佳，6~10 員環為更佳。

【0083】 作為由 L 表示之伸烷基，例如，碳數 1~12 的伸烷基為較佳，碳數 1~10 的伸烷基為更佳。

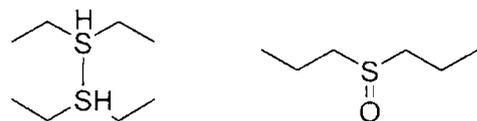
另外， R_8 、 R_9 及 L 滿足由式 V 表示之化合物的碳數成為 8 以上之關係。

雖然並無特別限制，但是有機溶劑為醯胺化合物、醯亞胺化合物及亞砷化合物時，在一形態中，可列舉碳數為 6 以上的醯胺化合物、醯亞胺化合物及亞砷化合物。又，作為特定有機化合物，例如亦可列舉下述化合物。

【0084】 [化學式 2]



【0085】 [化學式 3]



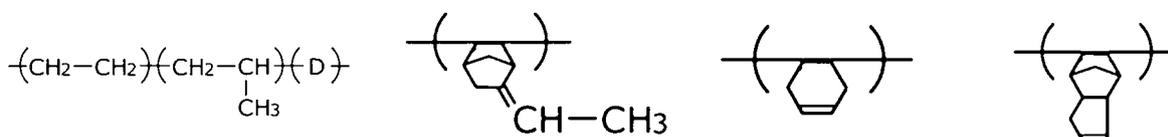
【0086】 又，作為特定有機化合物，亦可列舉二丁基羥基甲苯（BHT）、硫代二丙酸二硬脂醇酯（DSTP）、4,4'-亞丁基雙-（6-三級丁基-3-甲苯酚）、2,2'-亞甲基雙-（4-乙基-6-三級丁基苯酚）及日本特開 2015-200775 號公報中所記載之抗氧化劑等抗氧化劑；未反應的原料；製造有機溶劑時所產生之結構異構體及副生成物；來自構成有機溶劑的製造裝置之構件等之溶出物（例如，自 O 型圈等橡膠構件溶出之塑化劑）；等。

【0087】 又，作為特定有機化合物，亦可列舉鄰苯二甲酸二辛酯（DOP）、鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、鄰苯二甲酸二（2-丙基庚基）

酯 (DHPH)、鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP)、鄰苯二甲酸苄基丁酯 (BBzP)、鄰苯二甲酸二異癸酯 (DIDP)、鄰苯二甲酸二異辛酯 (DIOP)、鄰苯二甲酸二乙酯 (DEP)、鄰苯二甲酸二異丁酯 (DIBP)、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP)、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯 (TEHTM)、偏苯三酸三(正辛基正癸基)酯(ATM)、己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA)、己二酸單甲酯 (MMAD)、己二酸二辛酯 (DOA)、癸二酸二丁酯 (DBS)、順丁烯二酸二丁酯 (DBM)、順丁烯二酸二異丁酯 (DIBM)、壬二酸酯、苯甲酸酯、對苯二甲酸酯 (例：對苯二甲酸二辛酯 (DEHT))、1,2-環己烷二羧酸二異壬酯 (DINCH)、環氧化植物油、磺醯胺 (例：N-(2-羥丙基)苯磺醯胺 (HPBSA)、N-(正丁基)苯磺醯胺 (BBSA-NBBS))、有機磷酸酯 (例：磷酸三甲苯酯 (TCP)、磷酸三丁酯 (TBP))、乙醯化單甘油酯、檸檬酸三乙酯 (TEC)、乙醯檸檬酸三乙酯 (ATEC)、檸檬酸三丁酯 (TBC)、乙醯檸檬酸三丁酯 (ATBC)、檸檬酸三辛酯 (TOC)、乙醯檸檬酸三辛酯 (ATOC)、檸檬酸三己酯 (THC)、乙醯檸檬酸三己酯 (ATHC) 環氧化大豆油、乙烯丙烯橡膠、聚丁烯、5-亞乙基-2-降莖烯的加成聚合體及以下例示之高分子塑化劑。

推定該等特定有機化合物係從在純化製程中接觸之過濾器、配管、罐、O 型環及容器等中混入被純化物或藥液中者。尤其，除烷基烯烴以外的化合物與橋接缺陷的產生有關。

【0088】 [化學式 4]



【0089】（具有特定的極性結構之有機化合物）

本藥液可以含有特定有機化合物中具有以下的特定的極性結構之有機化合物。具有特定的極性結構之有機化合物含有選自包含具有醯胺結構之化合物、具有磺醯胺結構之化合物、具有磷醯胺結構之化合物、具有醯亞胺結構之化合物、具有尿素結構之化合物、具有胺基甲酸酯結構之化合物及有機酸酯之組群中之至少一種有機化合物為較佳。

【0090】 作為具有醯胺結構之化合物，可列舉油酸醯胺、硬脂酸醯胺、芥酸醯胺、亞甲基雙硬脂酸醯胺、亞甲基雙十八烷酸醯胺（707°C）、乙烯雙十八烷酸醯胺等。

作為具有磺醯胺結構之化合物，可列舉 N-乙基-鄰甲苯磺醯胺、N-乙基-對甲苯磺醯胺、N-（2-羥丙基）苯磺醯胺、N-丁基苯磺醯胺等。

作為具有醯亞胺結構之化合物，可列舉鄰苯二甲醯亞胺（366°C）、六氫鄰苯二甲醯亞胺、N-2-乙基己基鄰苯二甲醯亞胺、N-丁基鄰苯二甲醯亞胺、N-異丙基鄰苯二甲醯亞胺等。

作為具有尿素結構之化合物，可列舉脂肪族二脲、脂環族二脲、芳香族二脲。

作為有機酸酯，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，含有選自包含鄰苯二甲酸二辛酯（沸點 385°C）、鄰苯二甲酸二異壬酯（沸點 403°C）及鄰苯二甲酸二丁酯（沸點 340°C）等鄰苯二甲酸酯、以及、對苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（沸點 416°C/101.3kPa）之組群中之至少一種為較佳。

【0091】 具有特定的極性結構之有機化合物的含量相對於本藥液的總質量係 5 質量 ppm 以下為較佳，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，1 質量

ppm 以下為更佳，0.1 質量 ppm 以下為進一步較佳，0.01 質量 ppm 以下為特佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，具有特定的極性結構之有機化合物的含量的下限值相對於本藥液的總質量係 0.0001 質量 ppm 以上為較佳，0.001 質量 ppm 以上為更佳。

【0092】（沸點為 300°C 以上的有機化合物）

本藥液亦可含有具有上述特定的極性結構之有機化合物中，沸點為 300°C 以上的有機化合物（以下，亦稱為“高沸點有機化合物”）。當本藥液含有高沸點有機化合物時，沸點高，在光微影的程序中不易揮發。因此，為了獲得具有優異的缺陷抑制性能之藥液，嚴格管理高沸點有機化合物的藥液中的含量及存在形態等為較佳。

【0093】 高沸點有機化合物的含量相對於本藥液的總質量係 5 質量 ppm 以下為較佳，從缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，1 質量 ppm 以下為更佳，0.1 質量 ppm 以下為進一步較佳，0.01 質量 ppm 以下為特佳。

從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，高沸點有機化合物的含量的下限值相對於本藥液的總質量係 0.0001 質量 ppm 以上為較佳，0.001 質量 ppm 以上為更佳。

【0094】 本發明人發現了，具有上述極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物包含於藥液中時，存在各種形態。作為具有極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物的藥液中的存在形態，可列舉由金屬原子或金屬化合物組成之粒子與具有極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物粒子凝聚而成之粒子；具有由金屬原子或金屬化合物組成之粒子及具有以包覆上述粒

子的至少一部分之方式配置之極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物之粒子；金屬原子與具有極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物配位鍵結而形成之粒子；等。

【0095】 其中，作為對藥液的缺陷抑制性能造成之影響大的形態，可列舉含有具有極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物之金屬奈米粒子（粒子 U）。本發明人發現了，藉由控制上述粒子 U 的藥液的每單位體積的含有粒子數來飛躍性地提高藥液的缺陷抑制性能。

雖然該原因不一定清楚，但是粒子 U 與不含有具有極性結構之有機化合物或高沸點有機化合物之金屬奈米粒子（粒子 V）進行比較，表面自由能容易變得相對減小。該種粒子 U 不易殘存於由藥液處理之基板上，又，即使殘存，再次與藥液接觸時，亦容易去除。例如，在將藥液用作顯影液及沖洗液等之情況下，顯影時，粒子 U 更難以殘存於基板上，進而，藉由沖洗等容易被去除。亦即，結果含有高沸點有機化合物及金屬原子之粒子雙方更容易被去除。

又，由於抗蝕劑膜通常係撥水性，因此推測表面能更低的粒子 U 難以殘存於基板上。

【0096】 作為藥液的每單位體積的粒子 U 的含有粒子數相對於粒子 V 的含有粒子數的含有粒子數比，從可獲得具有更優異的本發明的效果之藥液之觀點考慮，10 以上為較佳， 1.0×10^2 以下為較佳，50 以下為更佳，35 以下為進一步較佳，25 以下為特佳。

【0097】 <水>

本藥液可以含有水。作為水並無特別限制，例如可列舉蒸餾水、離子交換水及純水等。

水可以添加到藥液中，亦可以為在藥液的製造製程中無意地混合到藥液中者。作為在藥液的製造製程中未意圖地被混合之情況，例如可列舉水含於藥液的製造中所使用之原料（例如，有機溶劑）中之情況及在藥液的製造製程中混合（例如，污染物）等，但並不限於上述。

【0098】 水的含量相對於本藥液的總質量係 30 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppm 以下為更佳，0~0.6 質量 ppm 為進一步較佳，0~0.3 質量 ppm 為特佳。若水的含量為 1 質量 ppm 以下，則可抑制金屬成分與酸成分的錯合物的形成，因此可獲得缺陷抑制性能（尤其，藥液收容體的長期保存之後的缺陷抑制性能）優異的藥液。

本藥液中的水的含量係指使用以卡耳·費雪（Karl Fischer）水分測量法作為測量原理之裝置測量之水分含量。

【0099】 <樹脂>

本藥液可以含有樹脂。作為樹脂，具有藉由酸的作用進行分解而產生極性基之基團之樹脂 P 為更佳。作為上述樹脂，藉由酸的作用而對以有機溶劑為主成分之顯影液之溶解性減少之樹脂、亦即具有後述之式 (AI) 所表示之重複單元之樹脂為更佳。具有後述之式 (AI) 所表示之重複單元之樹脂具有藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團（以下，亦稱為“酸分解性基”）。

作為極性基，可列舉鹼可溶性基。作為鹼可溶性基，例如可列舉羧基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、酚性羥基及磺基。

【0100】 在酸分解性基中，極性基被在酸的作用下脫離之基團（酸脫離性基）保護。作為酸脫離性基，例如可列舉 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

【0101】 式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可以相互鍵結而形成環。

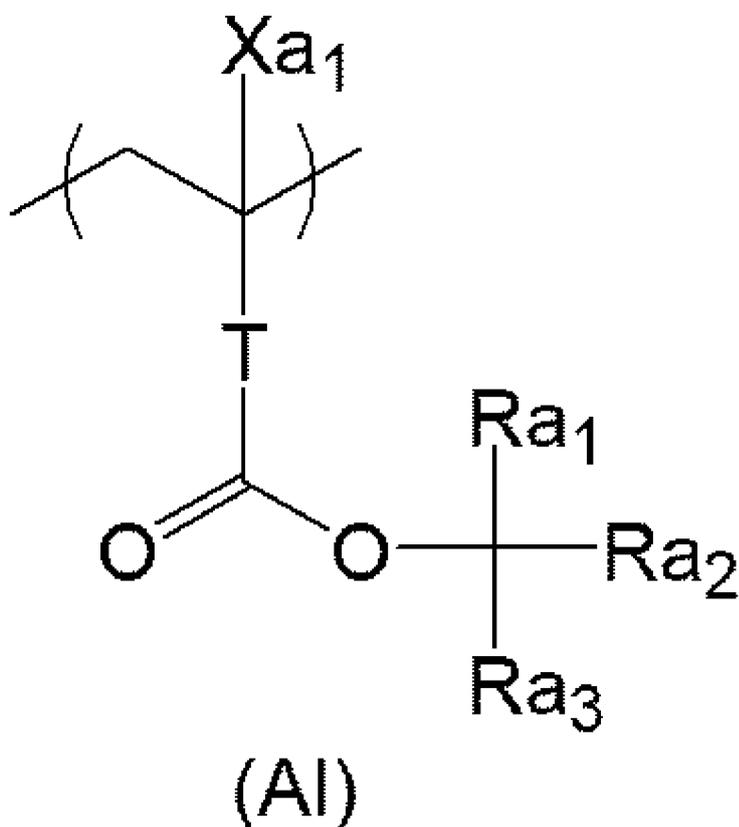
【0102】 R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0103】 以下，對藉由酸的作用而對以有機溶劑為主成分之顯影液之溶解性減少之樹脂 P 進行詳述。

【0104】 （式（AI）：具有酸分解性基之重複單元）

樹脂 P 含有式（AI）所表示之重複單元為較佳。

【0105】 [化學式 5]



【0106】 式 (AI) 中，

X_{a_1} 表示氫原子或可以具有取代基之烷基。

T 表示單鍵或 2 價的連接基。

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）。

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0107】 作為由 X_{a_1} 表示之可以具有取代基之烷基，例如可列舉甲基及 $-CH_2-R_{11}$ 所表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或 1 價的有機基。

X_{a_1} 係氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基為較佳。

【0108】 作為 T 的 2 價的連接基，可列舉伸烷基、 $-COO-R_t$ -基及 $-O-R_t$ -基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 係單鍵或 $-COO-R_t$ -基為較佳。 R_t 係碳數 1~5 的伸烷基為較佳， $-CH_2$ -基、 $-(CH_2)_2$ -基或 $-(CH_2)_3$ -基為更佳。

【0109】 作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 的烷基，碳數 1~4 的烷基為較佳。

【0110】 作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 的環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。

作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個鍵結而形成之環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。碳數 5~6 的單環的環烷基為更佳。

【0111】 關於 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個鍵結而形成之上述環烷基，例如構成環之亞甲基中的一個可以經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子之基團取代。

【0112】 式 (AI) 所表示之重複單元例如係 R_{a1} 為甲基或乙基、 R_{a2} 與 R_{a3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣為較佳。

【0113】 上述各基團可以具有取代基，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2~6）等，碳數 8 以下為較佳。

【0114】 式 (AI) 所表示之重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 20~90 莫耳%為較佳，25~85 莫耳%為更佳，30~80 莫耳%為進一步較佳。

【0115】 （具有內酯結構之重複單元）

又，樹脂 P 含有具有內酯結構之重複單元 Q 為較佳。

【0116】 具有內酯結構之重複單元 Q 在側鏈上具有內酯結構為較佳，來自於（甲基）丙烯酸衍生物單體之重複單元為更佳。

具有內酯結構之重複單元 Q 可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上，但單獨使用 1 種為較佳。

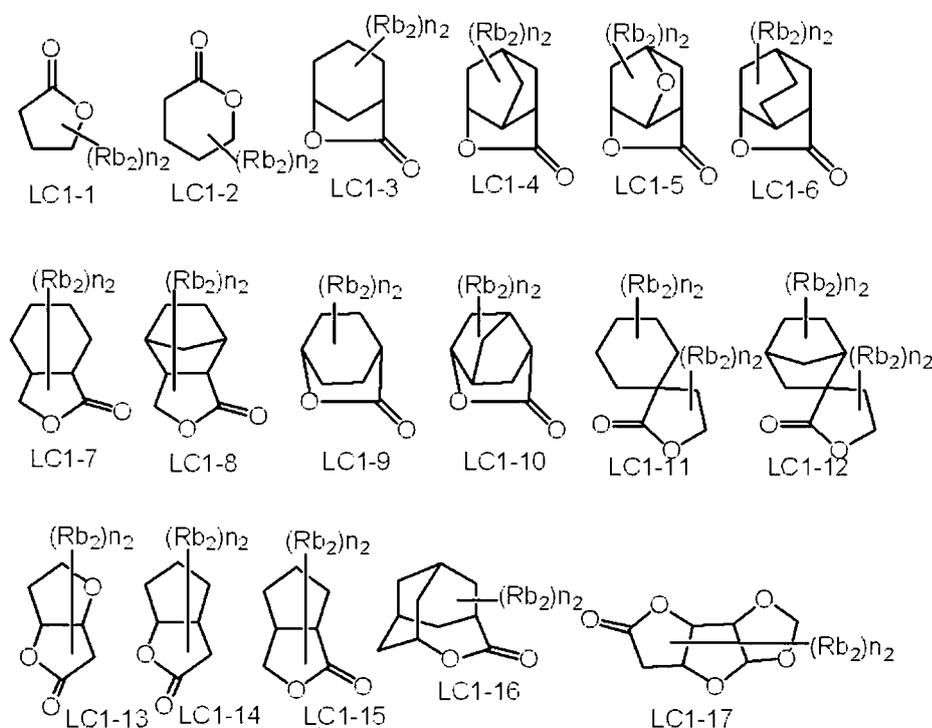
具有內酯結構之重複單元 Q 的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 3~80 莫耳%為較佳，3~60 莫耳%為更佳。

【0117】 作為內酯結構，5~7 員環的內酯結構為較佳，在 5~7 員環的內酯結構中以形成雙環結構或螺環結構之形態縮合有其他環結構之結構為更佳。

作為內酯結構，含有具有下述式 (LC1-1) ~ (LC1-17) 中的任一個所表示之內酯結構之重複單元為較佳。作為內酯結構，式 (LC1-1)、式 (LC1-

4)、式(LC1-5)或式(LC1-8)所表示之內酯結構為較佳，式(LC1-4)所表示之內酯結構為更佳。

【0118】 [化學式 6]



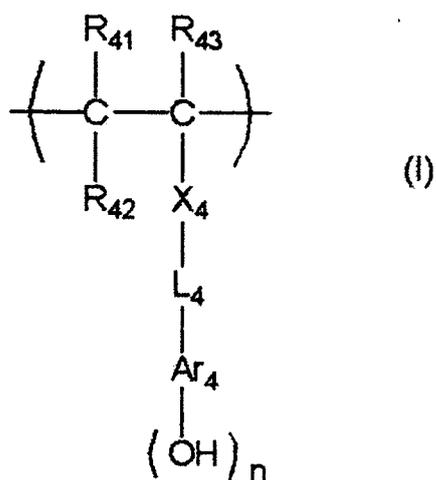
【0119】 內酯結構部分可以具有取代基(Rb_2)。作為較佳的取代基(Rb_2)，可列舉碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等。 n_2 表示 0~4 的整數。當 n_2 為 2 以上時，存在複數個之取代基(Rb_2)可以相同亦可以不同，又，存在複數個之取代基(Rb_2)彼此可以鍵結而形成環。

【0120】 (具有酚性羥基之重複單元)

又，樹脂 P 可以含有具有酚性羥基之重複單元。

作為具有酚性羥基之重複單元，例如可列舉下述通式(I)所表示之重複單元。

【0121】 [化學式 7]



【0122】 式中，

R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 分別獨立地表示氫原子、烷基、鹵素原子、氰基或烷氧羰基。其中， R_{42} 可以與 Ar_4 鍵結而形成環，此時的 R_{42} 表示單鍵或伸烷基。

【0123】 X_4 表示單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONR_{64}-$ ， R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_4 表示單鍵或伸烷基。

Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{42} 鍵結而形成環時表示 $(n+2)$ 價的芳香環基。

n 表示 1~5 的整數。

【0124】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷基，可以具有取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基為較佳，碳數 8 以下的烷基為更佳，碳數 3 以下的烷基為進一步較佳。

【0125】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的環烷基，可以為單環型，亦可以為多環型。作為環烷基，可以具有取代基之環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 且單環型的環烷基為較佳。

【0126】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，氟原子為較佳。

【0127】 作為通式(I)中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷氧基羰基中所包含之烷基，與上述 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中之烷基相同的基團為較佳。

【0128】 作為上述各基團中之取代基，例如可列舉烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基等，取代基的碳數係 8 以下為較佳。

【0129】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基。 n 為 1 時的 2 價的芳香環基可以具有取代基，例如可列舉伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6~18 的伸芳基、以及包含噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三吡啶、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑及噻唑等雜環之芳香環基。

【0130】 作為 n 為 2 以上的整數時的 $(n+1)$ 價的芳香環基的具體例，可列舉從 2 價的芳香環基的上述具體例中去除 $(n-1)$ 個任意的氫原子而成之基團。

($n+1$) 價的芳香環基可以進一步具有取代基。

【0131】 作為上述烷基、環烷基、烷氧基羰基、伸烷基及 $(n+1)$ 價的芳香環基能夠具有之取代基，例如可列舉在通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中所舉出之烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基。

【0132】 作為由 X_4 表示之 $-CONR_{64}-$ (R_{64} 表示氫原子或烷基) 中之 R_{64} 的烷基，可列舉可以具有取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二

丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，碳數 8 以下的烷基為更佳。

【0133】 作為 X_4 ，單鍵、-COO-或-CONH-為較佳，單鍵或-COO-為更佳。

【0134】 作為 L_4 中之伸烷基，可以具有取代基之亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 的伸烷基為較佳。

【0135】 作為 Ar_4 ，可以具有取代基之碳數 6~18 的芳香環基為較佳，苯環基、萘環基或伸聯苯（biphenylene）環基為更佳。

【0136】 通式 (I) 所表示之重複單元具備羥基苯乙烯結構為較佳。亦即， Ar_4 係苯環基為較佳。

【0137】 具有酚性羥基之重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 0~50 莫耳%為較佳，0~45 莫耳%為更佳，0~40 莫耳%為進一步較佳。

【0138】 （含有具有極性基之有機基之重複單元）

樹脂 P 可以進一步包含含有具有極性基之有機基之重複單元、尤其具有極性基取代之脂環烴結構之重複單元。藉此，基板密接性、顯影液親和性得到提高。

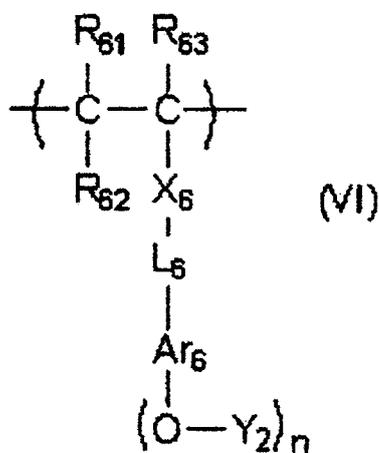
作為極性基取代之脂環烴結構，金剛烷基、鑽石烷基或降莖烷基為較佳。作為極性基，羥基或氰基為較佳。

【0139】 當樹脂 P 包含含有具有極性基之有機基之重複單元時，其含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 1~50 莫耳%為較佳，1~30 莫耳%為更佳，5~25 莫耳%為進一步較佳，5~20 莫耳%為特佳。

【0140】 （由通式 (VI) 表示之重複單元）

樹脂 P 可以含有下述通式 (VI) 所表示之重複單元。

【0141】 [化學式 8]



【0142】 通式 (VI) 中，

R_{61} 、 R_{62} 及 R_{63} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。其中， R_{62} 可以與 Ar_6 鍵結而形成環，此時的 R_{62} 表示單鍵或伸烷基。

X_6 表示單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONR_{64}-$ 。 R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_6 表示單鍵或伸烷基。

Ar_6 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{62} 鍵結而形成環時表示 $(n+2)$ 價的芳香環基。

關於 Y_2 ，當 $n \geq 2$ 時分別獨立地表示氫原子或藉由酸的作用而脫離之基團。其中， Y_2 中的至少一個表示藉由酸的作用而脫離之基團。

n 表示 1~4 的整數。

【0143】 作為藉由酸的作用而脫離之基團 Y_2 ，下述通式 (VI-A) 所表示之結構為較佳。

【0144】 [化學式 9]

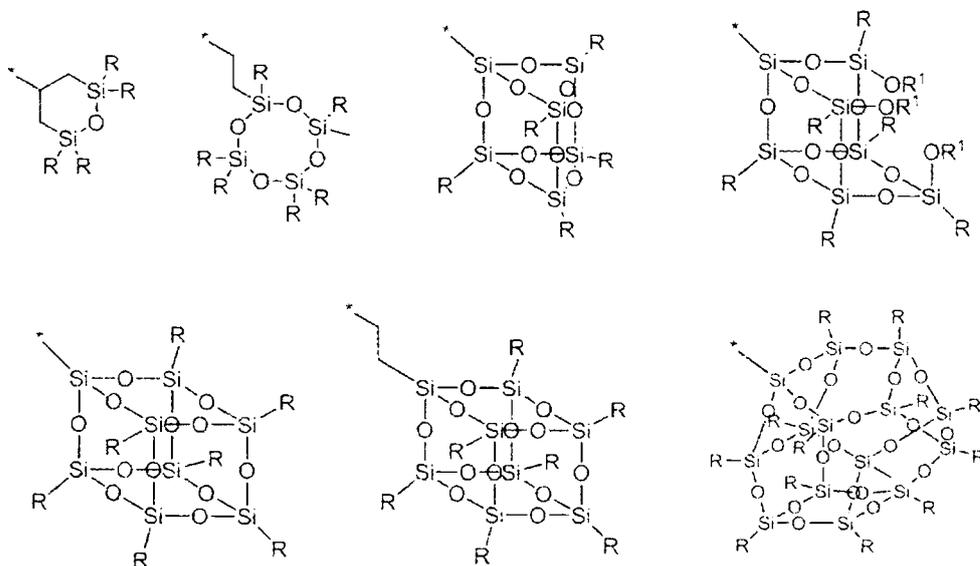
Q_3 、 M_3 及 R_3 中的至少兩個可以鍵結而形成環。

【0149】 Ar_3 所表示之芳香環基與上述通式 (VI) 中之 n 為 1 時的上述通式 (VI) 中之 Ar_6 相同，伸苯基或伸萘基為較佳，伸苯基為更佳。

【0150】 (在側鏈上具有矽原子之重複單元)

樹脂 P 可以進一步含有在側鏈上具有矽原子之重複單元。作為在側鏈上具有矽原子之重複單元，例如可列舉具有矽原子之(甲基)丙烯酸酯系重複單元及具有矽原子之乙烯基系重複單元等。在側鏈上具有矽原子之重複單元典型地為具有在側鏈上具有矽原子之基團之重複單元，作為具有矽原子之基團，例如可列舉三甲基矽基、三乙基矽基、三苯基矽基、三環己基矽基、三(三甲基矽氧基矽基)、三(三甲基矽基矽基)、甲基雙三甲基矽基矽基、甲基雙三甲基矽氧基矽基、二甲基三甲基矽基矽基、二甲基三甲基矽氧基矽基及如下述的環狀或直鏈狀聚矽氧烷、或者籠型或梯型或無規型倍半矽氧烷結構等。式中， R 及 R^1 分別獨立地表示 1 價的取代基。*表示鍵結鍵。

【0151】 [化學式 11]



【0152】 作為具有上述基團之重複單元，例如來自於具有上述基團之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物之重複單元或者來自於具有上述基團和乙烯基之化合物之重複單元為較佳。

【0153】 當樹脂 P 具有上述在側鏈上具有矽原子之重複單元時，其含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 1~30 莫耳%為較佳，5~25 莫耳%為更佳，5~20 莫耳%為進一步較佳。

【0154】 作為基於 GPC(Gel permeation chromatography(凝膠滲透層析))法之聚苯乙烯換算值，樹脂 P 的重量平均分子量係 1,000~200,000 為較佳，3,000~20,000 為更佳，5,000~15,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 1,000~200,000，能夠防止耐熱性及耐乾蝕刻性的劣化，並且能夠防止顯影性劣化或由於黏度變高而製膜性劣化。

【0155】 分散度(分子量分佈)通常係 1~5，1~3 為較佳，1.2~3.0 為更佳，1.2~2.0 為進一步較佳。

【0156】 本藥液中，樹脂 P 的含量在總固體成分中，50~99.9 質量%為較佳，60~99.0 質量%為更佳。

又，在本藥液中，樹脂 P 可使用 1 種，亦可以併用複數種。

【0157】 關於本藥液中所包含之其他成分(例如酸產生劑、鹼性化合物、淬滅劑(quencher)、疏水性樹脂、界面活性劑及溶劑等)，均能夠使用公知的成分。作為藥液，例如可列舉日本特開 2013-195844 號公報、日本特開 2016-057645 號公報、日本特開 2015-207006 號公報、國際公開第 2014/148241 號、日本特開 2016-188385 號公報及日本特開 2017-219818 號公報等中記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物等中所含有之成分。

【0158】 [藥液的用途]

本藥液用於半導體器件的製造為較佳。尤其，用於形成節點 10nm 以下的微細圖案（例如，包括使用 EUV 之圖案形成之製程）為更佳。

本藥液尤其較佳地用作圖案寬度和/或圖案間隔為 17nm 以下（較佳為 15nm 以下、更佳為 12nm 以下）和/或所獲得之配線寬度和/或配線間隔為 17nm 以下之抗蝕劑程序中所使用之藥液（預濕液、顯影液、沖洗液、抗蝕液的溶劑及剝離液等），換言之，使用圖案寬度和/或圖案間隔為 17nm 以下之抗蝕劑膜製造之半導體器件的製造用。

【0159】 具體而言，在包含微影製程、蝕刻製程、離子植入製程及剝離製程等之半導體器件的製造製程中，在各製程結束後或轉移到下一製程之前，用於處理有機物，具體而言，較佳地用作預濕液、顯影液、沖洗液及剝離液等。例如還能夠用於抗蝕劑塗佈之前後的半導體基板的邊緣線的沖洗。

又，本藥液還能夠用作抗蝕液中所含有之樹脂的稀釋液、抗蝕液中所含有之溶劑。又，還可以藉由其他有機溶劑和/或水等稀釋。

【0160】 又，本藥液還能夠用於除了半導體器件的製造用以外的其他用途，還能夠用作聚醯亞胺、感測器用抗蝕劑、透鏡用抗蝕劑等顯影液及沖洗液等。

又，本藥液還能夠用作醫療用途或清洗用途的溶劑。尤其，能夠較佳地用於容器、配管及基板（例如，晶圓及玻璃等）等的清洗。

【0161】 其中，本藥液若用作選自包含顯影液、沖洗液、晶圓清洗液、線清洗液、預濕液、抗蝕液、下層膜形成用液、上層膜形成用液及硬塗層形成用液之組群中之至少一種液的原料，則可進一步發揮效果。

【0162】 [藥液的製造方法]

作為本藥液的製造方法並不受特別限制，能夠使用公知的製造方法。其中，從進一步發揮本發明的效果之觀點考慮，本藥液藉由將含有有機溶劑之被純化物進行純化而獲得為較佳，具體而言，作為本藥液的製造方法的較佳態樣，可列舉包括過濾被純化物之過濾製程、對被純化物實施離子交換法或離子吸附之離子去除製程及蒸餾被純化物之蒸餾製程之態樣。

【0163】 被純化物藉由基於購買等之供應及使原料進行反應來獲得。作為被純化物，雜質的含量少者為較佳。作為該種被純化物的市售品，例如，可列舉稱為“高純度等級品”之市售品。

【0164】 作為使原料進行反應來獲得被純化物（典型地為含有有機溶劑之被純化物）之方法，並無特別限制，能夠使用公知的方法。例如，可列舉在催化劑的存在下，使 1 種或複數種原料進行反應來獲得有機溶劑之方法。

更具體而言，例如可列舉：在硫酸的存在下使乙酸與正丁醇進行反應來獲得乙酸丁酯之方法；在 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的存在下使乙烯、氧及水進行反應來獲得 1-己醇之方法；在 Ipc_2BH （Diisopinocampheylborane：二異松蒎烯基硼烷）的存在下使順式-4-甲基-2-戊烯進行反應來獲得 4-甲基-2-戊醇之方法；在硫酸的存在下使環氧丙烷、甲醇及乙酸進行反應來獲得 PGMEA（丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯）之方法；在氧化銅-氧化鋅-氧化鋁的存在下使丙酮及氫進行反應來獲得 IPA（isopropyl alcohol：異丙醇）之方法；及使乳酸及乙醇反應來獲得乳酸乙酯之方法等。

【0165】 <過濾製程>

過濾製程係使用過濾器過濾上述被純化物之製程。作為藉由過濾製程去除之成分並不限定於此，例如可列舉可包含於金屬成分之含金屬粒子。

作為使用過濾器過濾被純化物之方法並無特別限制，在加壓或非加壓下使被純化物通過（通液）具有殼體及收納於殼體之過濾芯子之過濾單元為較佳。

【0166】 （過濾器的細孔徑）

作為過濾器的細孔徑並無特別限制，能夠使用通常用作被純化物的過濾用之細孔徑的過濾器。其中，就更容易將藥液所含有之粒子（含金屬粒子等）的數量控制在所期望的範圍之觀點而言，200nm 以下為較佳，20nm 以下為更佳，10nm 以下為進一步較佳，5nm 以下為特佳，3nm 以下為最佳。作為下限值並不受特別限制，但從生產性的觀點而言，一般係 1nm 以上為較佳。

另外，在本說明書中，過濾器的細孔徑及細孔徑分佈係指由異丙醇（IPA）或 HFE-7200（“Novec7200”、3M Company 製、氫氟醚、 $C_4F_9OC_2H_5$ ）的泡點確定之細孔徑及細孔徑分佈。

【0167】 若過濾器的細孔徑為 5.0nm 以下，則就更容易控制藥液中的含有粒子數之觀點而言為較佳。以下，將細孔徑為 5nm 以下的過濾器亦稱為“微小孔徑過濾器”。

另外，微小孔徑過濾器可以單獨使用，亦可以與具有其他細孔徑之過濾器使用。其中，從生產性更優異之觀點考慮，與具有更大的細孔徑之過濾器使用為較佳。在此情況下，若使預先藉由具有大的細孔徑之過濾器進行過濾之被純化物通過微小孔徑過濾器，則可防止微小孔徑過濾器的堵塞。

亦即，作為過濾器的細孔徑，當使用一個過濾器時，細孔徑係 5.0nm 以下為較佳，當使用兩個以上的過濾器時，具有最小的細孔徑之過濾器的細孔徑係 5.0nm 以下為較佳。

【0168】 作為依次使用細孔徑不同之兩種以上的過濾器之形態並無特別限制，可列舉沿著輸送被純化物之管路，依次配置於先前說明之過濾單元之方法。此時，若欲使整個管路中被純化物的每單位時間的流量保持恆定，則有時對細孔徑更小的過濾單元施加與細孔徑更大的過濾單元相比更大的壓力。在此情況下，在過濾單元之間配置調壓閥及阻尼器等，藉由將施加於具有小的細孔徑之過濾單元之壓力設為恆定，或者又沿著管路並列配置收納有相同的過濾器之過濾單元，增加過濾面積為較佳。這樣能夠更穩定地控制藥液中的粒子的數量。

【0169】 （過濾器的材料）

作為過濾器的材料並無特別限制，作為過濾器的材料能夠使用公知的材料。具體而言，在為樹脂之情形下，可列舉尼龍（例如，6-尼龍及 6,6-尼龍）等聚醯胺；聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴；聚苯乙烯；聚醯亞胺；聚醯胺醯亞胺；聚（甲基）丙烯酸酯；聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷烴、全氟乙烯丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯及聚氟乙烯等多氟烴；聚乙烯醇；聚酯；纖維素；醋酸纖維素等。其中，就具有更優異的耐溶劑性且所獲得之藥液具有更優異的缺陷抑制性能之觀點而言，選自包含尼龍（其中，6,6-尼龍為較佳）、聚烯烴（其中，聚乙烯為較佳）、聚（甲基）丙烯酸酯及多氟烴（其中，聚四氟乙烯（PTFE）、

全氟烷氧基烷烴 (PFA) 為較佳。) 之組群中之至少一種為較佳。該等聚合物能夠單獨使用或者組合使用兩種以上。

又，除了樹脂以外，亦可以為矽藻土及玻璃等。

除此以外，亦可以將使聚醯胺 (例如，尼龍-6 或尼龍-6,6 等尼龍) 與聚烯烴 (後述之 UPE 等) 接枝共聚而得之聚合物 (尼龍接枝 UPE 等) 作為過濾器的材料。

【0170】 又，過濾器亦可以為經表面處理之過濾器。作為表面處理的方法並不受特別限制，能夠使用公知的方法。作為表面處理的方法，例如可列舉化學修飾處理、電漿處理、疏水處理、塗層、氣體處理及燒結等。

【0171】 電漿處理會使過濾器的表面親水化，因此為較佳。作為電漿處理而被親水化之過濾材料的表面上的水接觸角並不受特別限制，但用接觸角計測量之在 25°C 下之靜態接觸角係 60° 以下為較佳，50° 以下為更佳，30° 以下為特佳。

【0172】 作為化學修飾處理，在基材中導入離子交換基之方法為較佳。

亦即，作為過濾器，將上述列舉之各材料作為基材，將離子交換基導入到上述基材之過濾器為較佳。典型而言，包括在上述基材的表面包含含有離子交換基之基材之層之過濾器為較佳。作為經表面修飾之基材並無特別限制，就更容易製造之觀點而言，在上述聚合物中導入離子交換基之過濾器為較佳。

【0173】 關於離子交換基，作為陽離子交換基可列舉磺酸基、羧基及磷酸基等，作為陰離子交換基可列舉 4 級銨基等。作為將離子交換基導入到聚

合物中之方法並不受特別限制，可列舉使含有離子交換基和聚合性基之化合物與聚合物進行反應而典型地進行接枝化之方法。

【0174】 作為離子交換基的導入方法並不受特別限制，向上述樹脂的纖維照射電離放射線（ α 射線、 β 射線、 γ 射線、X 射線及電子束等）而在樹脂中生成活性部分（自由基）。將該照射後之樹脂浸漬於含有單體之溶液中，使單體接枝聚合於基材。其結果，生成該單體作為接枝聚合側鏈而鍵結於聚烯烴纖維的聚合物。使含有該生成之聚合物作為側鏈之樹脂與含有陰離子交換基或陽離子交換基之化合物接觸反應，在經接枝聚合之側鏈的聚合物中導入離子交換基而得到最終產物。

【0175】 又，過濾器亦可以為將藉由放射線接枝聚合法而形成有離子交換基之織布或不織布與以往的玻璃棉、織布或不織布的過濾材料組合之構成。

【0176】 若使用含有離子交換基之過濾器，則容易將含有金屬原子之粒子的藥液中的含量控制在所期望的範圍。作為含有離子交換基之過濾器的材料並無特別限制，可列舉將離子交換基導入到多氟烴及聚烯烴之材料等，將離子交換基導入到多氟烴之材料為更佳。

作為含有離子交換基之過濾器的細孔徑並無特別限制，1~30nm 為較佳，5~20nm 為更佳。含有離子交換基之過濾器可以兼作具有上述最小的細孔徑之過濾器，亦可以與具有最小的細孔徑之過濾器分開使用。其中，就可獲得顯示出更優異的本發明的效果之藥液之觀點而言，過濾製程使用含有離子交換基之過濾器及不具有離子交換基而具有最小的細孔徑之過濾器之形態為較佳。

作為具有上述最小的細孔徑之過濾器的材料並無特別限制，從耐溶劑性等的觀點考慮，通常選自包含多氟烴及聚烯烴之組群中之至少一種為較佳，聚烯烴為更佳。

【0177】 因此，作為過濾製程中所使用之過濾器，可以使用材料不同之兩種以上的過濾器，例如，可以使用選自包含聚烯烴、多氟烴、聚醯胺及將離子交換基導入到該等中之材料的過濾器之組群中之兩種以上。

【0178】 （過濾器的細孔結構）

作為過濾器的細孔結構並無特別限制，依據被純化物中的成分適當選擇即可。在本說明書中，過濾器的細孔結構係指細孔徑分佈、過濾器中的細孔的位置分佈及細孔的形狀等，典型而言，能夠藉由過濾器的製造方法來控制。

例如，若對樹脂等的粉末進行燒結來形成，則得到多孔膜，及，若藉由電紡絲（electrospinning）、電吹（electroblowing）及熔吹（meltblowing）等方法來形成，則得到纖維膜。該等的細孔結構分別不同。

【0179】 “多孔膜”係指保持凝膠、粒子、膠體、細胞及聚寡聚物等被純化物中的成分，但實質上小於細孔的成分則通過細孔之膜。有時基於多孔膜的被純化物中的成分的保持依賴於動作條件，例如面速度、界面活性劑的使用、pH 及該等的組合，且有可能依賴於多孔膜的孔徑、結構及應被去除之粒子的尺寸及結構（係硬質粒子或凝膠等）。

【0180】 被純化物含有帶負電之粒子時，為了去除該種粒子，聚醯胺製的過濾器發揮非篩膜的功能。典型的非篩膜包括尼龍-6 膜及尼龍-6,6 膜等尼龍膜，但並不限於該等。

另外，本說明書中所使用之基於“非篩”之保持機構係指藉由與過濾器的壓力降低或細孔徑無關之妨礙、擴散及吸附等機構而產生之保持。

【0181】 非篩保持包括與過濾器的壓力降低或過濾器的細孔徑無關地去除被純化物中的去除對象粒子之妨礙、擴散及吸附等保持機構。粒子在過濾器表面上的吸附例如能夠藉由分子間的範德華及靜電力等來介導。在具有蛇行狀的通路之非篩膜層中移動之粒子無法為了不與非篩膜接觸而充分迅速地改變方向時產生妨礙效果。基於擴散的粒子輸送係由形成粒子與過濾材料碰撞之一定的概率之、主要由小粒子的無規運動或布朗運動產生。當在粒子與過濾器之間不存在排斥力時，非篩保持機構能夠變得活躍。

【0182】 UPE（超高分子量聚乙烯）過濾器典型地為篩膜。篩膜主要係指通過篩保持機構捕捉粒子之膜或為了通過篩保持機構捕捉粒子而被最優化之膜。

作為篩膜的典型例，包括聚四氟乙烯（PTFE）膜和 UPE 膜，但並不限於該等。

另外，“篩保持機構”係指保持去除對象粒子大於多孔膜的細孔徑的結果。能夠藉由形成濾餅（成為在膜的表面的去除對象之粒子的凝聚）來提高篩保持力。濾餅有效地發揮 2 次過濾器的功能。

【0183】 纖維膜的材質只要為能夠形成纖維膜之聚合物，則不受特別限制。作為聚合物，例如可列舉聚醯胺等。作為聚醯胺，例如可列舉尼龍 6 及尼龍 6,6 等。作為形成纖維膜之聚合物，可以為聚（醚磺）。當纖維膜位於多孔膜的一次側時，纖維膜的表面能比位於二次側的多孔膜的材質之聚合物高

為較佳。作為該種組合，例如可列舉纖維膜的材料為尼龍且多孔膜為聚乙烯（UPE）之情況。

【0184】 作為纖維膜的製造方法並不受特別限制，能夠使用公知的方法。作為纖維膜的製造方法，例如可列舉電紡絲、電吹及熔吹等。

【0185】 作為多孔膜（例如，包含 UPE 及 PTFE 等之多孔膜）的細孔結構並不受特別限制，作為細孔的形狀，例如可列舉蕾絲狀、串狀及節點狀等。

多孔膜中之細孔的大小分佈和該膜中之位置分佈並不受特別限制。可以為大小分佈更小且該膜中之分佈位置對稱。又，大小的分佈更大，並且該膜中的分佈位置可以為非對稱（將上述膜亦稱為“非對稱多孔膜”）。在非對稱多孔膜中，孔的大小在膜中變化，典型而言，孔徑從膜一方的表面朝向膜的另一表面變大。此時，將孔徑大的細孔多的一側的表面稱為“開放（open）側”，將孔徑小的細孔多的一側的表面稱為“密集（tite）側”。

又，作為非對稱多孔膜，例如可列舉細孔的大小在膜的厚度內的某一位置上為最小之膜（將其亦稱為“沙漏形狀”）。

【0186】 若使用非對稱多孔膜將一次側設為更大尺寸的孔，換言之，若將一次側設為開放側，則使其產生預過濾效果。

【0187】 多孔膜可以包含 PESU（聚醚砜）、PFA（全氟烷氧基烷烴、四氟化乙烯與全氟烷氧基烷烴的共聚物）、聚醯胺及聚烯烴等熱塑性聚合物，亦可以包含聚四氟乙烯等。

其中，作為多孔膜的材料，超高分子量聚乙烯為較佳。超高分子量聚乙烯係指具有極長的鏈之熱塑性聚乙烯，分子量為百萬以上、典型地 200~600 萬為較佳。

【0188】 作為過濾製程中所使用之過濾器，可以使用細孔結構不同之兩種以上的過濾器，亦可以併用多孔膜及纖維膜的過濾器。作為具體例，可列舉使用尼龍纖維膜的過濾器及 UPE 多孔膜的過濾器之方法。

【0189】 又，過濾器在使用前充分清洗之後使用為較佳。

當使用未清洗的過濾器（或未進行充分清洗之過濾器）時，過濾器所含有之雜質容易被帶入到藥液中。

作為過濾器所含有之雜質，例如可列舉上述有機化合物，若使用未清洗的過濾器（或未進行充分的清洗之過濾器）實施過濾製程，則藥液中的有機化合物的含量有時會超過作為本發明的藥液的允許範圍。

例如，將 UPE 等聚烯烴及 PTFE 等多氟烴用於過濾器時，過濾器作為雜質容易含有碳數 12~50 的烷烴。

又，將使聚醯胺（尼龍等）與尼龍等聚醯胺、聚醯亞胺及聚烯烴（UPE 等）接枝共聚而得之聚合物用於過濾器時，過濾器作為雜質容易含有碳數 12~50 的烯烴。

過濾器的清洗方法例如可列舉將過濾器在雜質含量少的有機溶劑（例如，蒸餾純化後的有機溶劑（PGMEA 等））中浸漬 1 週以上之方法。在此情況下，上述有機溶劑的液溫係 30~90°C 為較佳。

使用已經調整清洗的程度之過濾器過濾被純化物，並且可以進行調節以使所獲得之藥液含有所期望的量的來自於過濾器之有機化合物。

【0190】 過濾製程可以為使被純化物通過選自包含過濾器的材料、細孔徑及細孔結構之組群中至少一種為不同的兩種以上的過濾器之多級過濾製程。

又，可以使被純化物複數次通過相同的過濾器，亦可以使被雜質之複數個同種過濾器。

【0191】 作為過濾製程中所使用之純化裝置的接液部（係指被純化物及藥液有可能接觸之內壁面等）的材料並無特別限制，由選自包含非金屬材料（氟系樹脂等）及經電解研磨之金屬材料（不銹鋼等）之組群中之至少一種（以下，將該等一併稱為“耐腐蝕材料”。）形成為較佳。例如，作為製造罐的接液部由耐腐蝕材料形成，可列舉製造罐本身由耐腐蝕材料組成或製造罐的內壁面等被耐腐蝕材料包覆之情況。

【0192】 作為上述非金屬材料並無特別限制，能夠使用公知的材料。

作為非金屬材料，例如可列舉選自包含聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、以及氟系樹脂（例如四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙炔基醚共聚合樹脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚合樹脂、四氟乙烯-乙炔共聚合樹脂、三氟氯乙烯-乙炔共聚合樹脂、偏二氯乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚合樹脂及氟乙烯樹脂等）之組群中之至少一種，但並不限於此。

【0193】 作為上述金屬材料並無特別限制，能夠使用公知的材料。

作為金屬材料，例如可列舉鉻和鎳的含量的合計相對於金屬材料總質量超過 25 質量%之金屬材料，其中，30 質量%以上為更佳。作為金屬材料中的鉻及鎳的含量的合計的上限值並無特別限制，通常係 90 質量%以下為較佳。

作為金屬材料，例如可列舉不銹鋼及鎳-鉻合金等。

【0194】 作為不銹鋼並不受特別限制，能夠使用公知的不銹鋼。其中，含有 8 質量%以上的鎳之合金為較佳，含有 8 質量%以上的鎳之奧氏體系不銹

鋼為更佳。作為沃斯田鐵系不銹鋼，例如可列舉 SUS（Steel Use Stainless：採用不銹鋼）304（Ni 含量 8 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS304L（Ni 含量 9 質量%、Cr 含量 18 質量%）、SUS316（Ni 含量 10 質量%、Cr 含量 16 質量%）、及 SUS316L（Ni 含量 12 質量%、Cr 含量 16 質量%）等。

【0195】 作為鎳-鉻合金並無特別限制，能夠使用公知的鎳-鉻合金。其中，鎳含量為 40~75 質量%、鉻含量為 1~30 質量%的鎳-鉻合金為較佳。

作為鎳-鉻合金，例如可列舉赫史特合金（產品名，以下相同。）、蒙乃爾合金（產品名，以下相同）及英高鎳合金（產品名，以下相同）等。更具體而言，可列舉赫史特合金 C-276（Ni 含量 63 質量%、Cr 含量 16 質量%）、赫史特合金-C（Ni 含量 60 質量%、Cr 含量 17 質量%）、赫史特合金 C-22（Ni 含量 61 質量%、Cr 含量 22 質量%）等。

又，依據需要，除上述合金以外，鎳-鉻合金進而可以含有硼、矽、鎢、鉬、銅及鈷等。

【0196】 作為對金屬材料進行電解研磨之方法並不受特別限制，能夠使用公知的方法。例如，能夠使用日本特開 2015-227501 號公報的[0011]~[0014]段及日本特開 2008-264929 號公報的[0036]~[0042]段等中所記載之方法。

【0197】 推測金屬材料藉由電解研磨而使表面的鈍化層中的鉻的含量多於母相的鉻的含量。因此，推測若使用接液部由經電解研磨之金屬材料形成之純化裝置，則含金屬粒子難以流出到被純化物中。

另外，金屬材料亦可以進行拋光。拋光的方法並不受特別限制，能夠使用公知的方法。精拋中所使用之研磨粒的尺寸並不受特別限制，但在金屬材

料的表面的凹凸容易變得更小之觀點上，#400 以下為較佳。另外，拋光在電解研磨之前進行為較佳。

【0198】 <離子去除製程>

離子去除製程係對含有有機溶劑之被純化物實施離子交換法或基於螯合基之離子吸附之製程。作為藉由離子去除製程去除之成分，並不限定於此，例如，可列舉酸成分及金屬成分中所包含之金屬離子。

【0199】 作為實施離子交換法之方法並無特別限定，能夠使用公知的方法。典型而言，可列舉使被純化物通過填充有離子交換樹脂之填充部之方法。

離子去除製程可以使被純化物複數次通過同一離子交換樹脂，亦可以使被純化物通過不同的離子交換樹脂。

【0200】 作為離子交換樹脂，可列舉陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂，從藉由調節金屬成分的含量，容易將酸成分的含量相對於金屬成分的含量的質量比例設定在上述範圍之觀點考慮，至少使用陽離子交換樹脂為較佳，從能夠調節酸成分的含量之觀點考慮，與陽離子交換樹脂一同使用陰離子交換樹脂為更佳。

當使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂雙方時，可以使其在填充有含有兩種樹脂之混合樹脂之填充部通過，亦可以使其在填充到每樹脂中之複數個填充部通過。

【0201】 作為陽離子交換樹脂，能夠使用公知的陽離子交換樹脂，其中，凝膠型陽離子交換樹脂為較佳。

作為陽離子交換樹脂，具體而言，可列舉磺酸型陽離子交換樹脂及羧酸型陽離子交換樹脂。

作為陽離子交換樹脂，能夠使用市售品，例如可列舉 AMBERLITE IR-124、AMBERLITE IR-120B、AMBERLITE IR-200CT、ORLITE DS-1、ORLITE DS-4（以上為 ORGANO CORPORATION 製）、DUOLITE C20J、DUOLITE C20LF、DUOLITE C255LFH、DUOLITE C-433LF（以上為 Sumika Chemtex Co., Ltd.製）、DIAION SK-110、DIAION SK1B 及 DIAION SK1BH（以上為 Mitsubishi Chemical Corporation 製）、PUROLITE S957 及 PUROLITE S985（以上為 Purolite Corporation 製）等。

【0202】 作為陰離子交換樹脂，能夠使用公知的陰離子交換樹脂，其中，使用凝膠型陰離子交換樹脂為較佳。

在此，作為在被純化物中以離子形式存在之酸成分，可列舉製造被純化物時來自於觸媒之無機酸及製造被純化物時在反應後產生之有機酸（例如，反應原料、異構物及副生成物）等。從 HSAB（Hard and Soft Acids and Bases：軟硬酸鹼）規則的觀點考慮，該種酸成分被分類為硬酸到中程度硬度的酸。因此，以提高藉由與陰離子交換樹脂的相互作用來去除該等酸成分時的去除效率之目的，使用包含硬鹼到中程度硬度的鹼之陰離子交換樹脂為較佳。

該種包含硬鹼到中程度硬度的鹼之陰離子交換樹脂係選自包含具有三甲基銨基之強鹼型的 I 型陰離子交換樹脂、具有二甲基乙醇銨基之稍微弱的強鹼型的 II 型陰離子交換樹脂、以及二甲胺及二仲乙三胺等弱鹼型的陰離子交換樹脂之組群中之至少一種陰離子交換樹脂為較佳。

酸成分中，例如有機酸為硬酸，無機酸中硫酸離子為中程度硬度的酸，因此若併用上述強鹼型或稍微弱的強鹼型的陰離子交換樹脂及中程度硬度的弱鹼型的陰離子交換樹脂，則容易將酸成分的含量減少至較佳的範圍。

【0203】 作為陰離子交換樹脂能夠使用市售品，例如可列舉 AMBERLITE IRA-400J、AMBERLITE IRA-410J、AMBERLITE IRA-900J、AMBERLITE IRA67、ORLITE DS-2、ORLITE DS-5、ORLITE DS-6（ORGANO CORPORATION 製）、DUOLITE A113LF、DUOLITE A116、DUOLITE A-375LF（Sumika Chemtex Co., Ltd.製）及 DIAION SA12A、DIAION SA10A、DIAION SA10AOH、DIAION SA20A、DIAION WA10（Mitsubishi Chemical Corporation 製）等。

其中，作為上述之包含硬鹼到中程度硬度的鹼之陰離子交換樹脂，例如可列舉 ORLITE DS-6、ORLITE DS-4（以上為 ORGANO CORPORATION 製）、DIAION SA12A、DIAION SA10A、DIAION SA10AOH、DIAION SA20A、DIAION WA10（以上為 Mitsubishi Chemical Corporation 製）、PUROLITE A400、PUROLITE A500、PUROLITE A850（以上為 Purolite Corporation 製）等。

【0204】 藉由螯合基之離子吸附例如能夠使用具有螯合基之螯合樹脂來進行。螯合樹脂在捕獲離子時不釋放代替離子，又，藉由不使用強酸性和強鹼性之化學高活性官能基，從而能夠抑制相對於成為水解及縮合反應之純化對象之有機溶劑之二次反應。因此，能夠進行更高效的純化。

作為螯合樹脂，可列舉具有醯胺脲基、硫脲基、硫脲鎘基、亞胺基二乙酸、醯胺基磷酸、膦酸、胺基磷酸、胺基羧酸、N-葡甲胺、烷胺基、吡啶環、環狀花青、酞青環及環狀醚等、螯合基或螯合能力之樹脂。

作為螯合樹脂，能夠使用市售品，例如可列舉 DUOLITE ES371N、DUOLITE C467、DUOLITE C747UPS、SUMICHELATE MC760、

SUMICHELATE MC230、SUMICHELATE MC300、SUMICHELATE MC850、SUMICHELATE MC640 及 SUMICHELATE MC900(以上為 Sumika Chemtex Co., Ltd.製)、PUROLITE S106、PUROLITE S910、PUROLITE S914、PUROLITE S920、PUROLITE S930、PUROLITE S950、PUROLITE S957 及 PUROLITE S985(以上為 Purolite Corporation 製)等。

【0205】 作為實施離子吸附之方法並無特別限定，能夠使用公知的方法。典型而言，可列舉使被純化物通過填充有螯合樹脂之填充部之方法。

離子去除製程可以使被純化物複數次通過同一螯合樹脂，亦可以使被純化物通過不同的螯合樹脂。

【0206】 填充部通常包括容器及填充於容器中之上述離子交換樹脂。

作為容器，可列舉管柱、筒及填充塔等，只要為在填充上述離子交換樹脂之後，使被純化物能夠通過者，則可以為除上述例示以外者。

【0207】 <蒸餾製程>

蒸餾製程係蒸餾含有有機溶劑之被純化物而獲得已蒸餾之被純化物之製程。作為藉由蒸餾製程去除之成分，並不限定於此，例如可列舉酸成分、其他有機化合物及水分。

作為蒸餾被純化物之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。典型而言，可列舉在用於過濾製程之純化裝置的一次側配置蒸餾塔，並將已蒸餾之被純化物導入到製造罐之方法。

此時，作為蒸餾塔的接液部並無特別限制，由已說明之耐腐蝕材料形成為較佳。

【0208】 蒸餾製程中，可以使被純化物複數次通過同一蒸餾塔，亦可以使被純化物通過不同的蒸餾塔。

使被純化物通過不同的蒸餾塔時，例如可列舉以下方法：在實施使被純化物通過蒸餾塔而去除低沸點的酸成分等之粗蒸餾處理之後，實施與粗蒸餾處理不同的通過蒸餾塔而去除酸成分及其他有機化合物等之精餾處理。此時，作為粗蒸餾處理之蒸餾塔，可列舉塔板式蒸餾塔，作為精餾處理之蒸餾塔，可列舉包括塔板式蒸餾塔及減壓塔板式中的至少一者之蒸餾塔。

又，以兼顧蒸餾時的熱穩定性和純化的精度之目的，還能夠選擇減壓蒸餾。

【0209】 <其他製程>

藥液的製造方法可以還具有上述以外的製程。作為除過濾製程以外的製程，例如可列舉反應製程及除電製程等。

【0210】 （反應製程）

反應製程係使原料進行反應而生成含有作為反應物之有機溶劑之被純化物之製程。作為生成被純化物之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。典型而言，可列舉在用於過濾製程之純化裝置的製造罐（或蒸餾塔）的一次側配置反應槽，並將反應物導入到製造罐（或蒸餾塔）之方法。

此時，作為製造罐的接液部並無特別限制，由已說明之耐腐蝕材料形成為較佳。

【0211】 （除電製程）

除電製程係藉由對被純化物進行除電來降低被純化物的帶電電位之製程。

作為除電方法並不受特別限制，能夠使用公知的除電方法。作為除電方法，例如可列舉使被純化物與導電性材料接觸之方法。

作為使被純化物與導電性材料接觸之接觸時間係 0.001~60 秒為較佳，0.001~1 秒為更佳，0.01~0.1 秒為特佳。作為導電性材料，可列舉不銹鋼、金、鉑、金剛石及玻璃碳等。

作為使被純化物與導電性材料接觸之方法，例如可列舉如下方法等：將由導電性材料形成之接地之網格（mesh）配置於管路內部並使被純化物在其中通過。

【0212】 關於被純化物的純化，附帶在其中的容器的開封、容器及裝置的清洗、溶液的收容以及分析等均在無塵室中進行為較佳。無塵室滿足由國際標準化組織定義之國際標準 ISO14644-1：由 2015 定義之等級 4 以上的清潔度的無塵室為較佳。具體而言，滿足 ISO 等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3 及 ISO 等級 4 中的任一者為較佳，滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2 為更佳，滿足 ISO 等級 1 為特佳。

【0213】 作為藥液的保管溫度並無特別限制，就微量含有藥液之雜質等更難以溶出，結果獲得更優異之本發明的效果之觀點而言，作為保管溫度，4°C 以上為較佳。

【0214】 [藥液收容體]

本藥液收容於容器中並保管直至使用為止。將該種容器和收容於容器中之本藥液統稱為藥液收容體。從所保管之藥液收容體中取出本藥液後進行使用。

【0215】 作為保管本藥液之容器，作為半導體器件製造用途，容器內的潔淨度高且雜質的溶出少者為較佳。

作為能夠使用之容器，具體而言，可列舉 AICELLO CHEMICAL CO., LTD.製造之“Clean Bottle”系列及 KODAMA PLASTICS CO., LTD.製造之“Pure Bottle”等，但並不限於該等。

【0216】 作為容器，以防止向藥液中之雜質混入（污染）為目的而使用將容器內壁設為基於 6 種樹脂之 6 層結構之多層瓶或設為基於 6 種樹脂之 7 層結構之多層瓶亦為較佳。作為該等容器，例如可列舉日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器。

【0217】 容器的接液部的至少一部分可以為上述說明之耐腐蝕材料（較佳為經電解研磨之不銹鋼或氟系樹脂）或玻璃。就可獲得更優異之本發明的效果的觀點而言，接液部的面積的 90%以上由上述材料組成為較佳，接液部全部由上述材料組成為更佳。

【0218】 [套組]

本發明的套組具備以下所示之藥液 X 及以下所示之藥液 Y。將本發明的套組用於後述之圖案形成方法時（尤其，將藥液 X 用作顯影液，並將藥液 Y 用作沖洗液時），能夠獲得藉由藥液 X 的作用抑制缺陷產生之圖案，並且由於藥液 X 及藥液 Y 的協同效果，所獲得之圖案的解析度亦優異。

作為套組的形態並無特別限制，可列舉具有藥液收容體 X 及藥液收容體 Y 之形態，前述藥液收容體 X 具有容器 X 及收容於上述容器 X 之藥液 X，前述藥液收容體 Y 具有容器 Y 及收容於上述容器 Y 之藥液 Y。作為容器 X 及容器 Y，使用上述說明者作為藥液收容體的容器為較佳。

【0219】 藥液 X 為以下所示之藥液 X1 或藥液 X2。藥液 X1 係上述之本藥液中，有機溶劑含有乙酸丁酯，並且酸成分含有乙酸，乙酸的含量相對於藥液 X1 的總質量係 0.01~15 質量 ppm 之藥液。又，藥液 X2 係上述之本藥液中，有機溶劑含有乙酸丁酯，並且酸成分含有正丁酸，正丁酸的含量相對於藥液 X2 的總質量係 1 質量 ppt 以上且 1 質量 ppm 以下之藥液。

【0220】 藥液 Y 包含有機溶劑。藥液 Y 中所包含之有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。將藥液 Y 用作後述圖案形成方法中的沖洗液時，藉由有機溶劑 Y 的作用，能夠提高所獲得之圖案的解析度。

【0221】 藥液 Y 可以為上述之本藥液（亦即，含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，酸成分的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，並且金屬成分的含量相對於藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt 之藥液。），亦可以為除上述之本藥液以外的藥液。

除上述之本藥液以外的藥液係指滿足酸成分的含量相對於藥液的總質量小於 1 質量 ppt 或大於 15 質量 ppm 之情況及金屬成分的含量相對於藥液的總質量小於 0.001 質量 ppt 或大於 100 質量 ppt 之情況中的至少一方。

【0222】 藥液 Y 中的有機溶劑 Y 的含量相對於藥液 Y 的總質量係 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%為特佳。作為進一步較佳之態樣，98.0 質量%以上為較佳，99.0 質量

%以上為更佳，99.9 質量%以上為進一步較佳，99.99 質量%以上為特佳。上限並無特別限制，為 100 質量%以下。

相對於藥液 Y 中所包含之有機溶劑的總質量，有機溶劑 Y 的含量的較佳範圍與上述藥液 Y 中的有機溶劑 Y 的含量相同。

有機溶劑 Y 可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當併用兩種以上的有機溶劑 Y 時，合計含量在上述範圍內。

【0223】 藥液 Y 可以含有除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑。作為除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑，可列舉作為上述本藥液有機溶劑所例示之有機溶劑中除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑及乙醇等。

藥液 Y 含有除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑時，除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量相對於藥液 Y 的總質量係 60 質量%以下為較佳，50 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳。藥液 Y 含有除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑時，除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量的下限值大於 0 質量%，0.1 質量%以上為較佳，1 質量%以上為更佳。

藥液 Y 含有除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑時，相對於藥液 Y 中所包含之有機溶劑的總質量，除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量的較佳範圍與上述藥液 Y 中的除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量相同。

【0224】 藥液 Y 中的有機溶劑的含量（亦即，有機溶劑 Y 及除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量的合計）相對於藥液 Y 的總質量，係 98.0 質量%以上為較佳，99.0 質量%以上為更佳，99.9 質量%以上為進一步較佳，99.99 質量%以上為特佳。上限並無特別限制，為 100 質量%以下。

【0225】 有機溶劑 Y 包含漢森溶解度參數與二十碳烯的距離為 3~20MPa^{0.5} (更佳為 5~20MPa^{0.5}) 之有機溶劑 Y1 為較佳。

當在藥液 Y 中包含兩種以上的有機溶劑 Y 時,至少一種係有機溶劑 Y1 為較佳。

當在藥液 Y 中包含兩種以上的有機溶劑 Y 時,基於各有機溶劑的含量的莫耳比之、漢森溶解度參數的加權平均值滿足上述漢森溶解度參數的範圍為較佳。

【0226】 有機溶劑 Y 中,作為相對於二十碳烯的漢森溶解度參數的距離為 3~20MPa^{0.5} 之有機溶劑 (亦即有機溶劑 Y1), 可列舉丁酸丁酯 (4.6)、異丁酸異丁酯 (3.6)、丙二酸二甲酯 (10.3)。另外,化合物中的括號內的數值表示相對於二十碳烯的漢森溶解度參數的距離。

【0227】 作為藥液 Y 的較佳態樣之一,可列舉有機溶劑 Y 實質上僅為有機溶劑 Y1 之態樣。有機溶劑 Y 實質上僅為有機溶劑 Y1 之情況,係指有機溶劑 Y1 的含量相對於藥液 Y 中的有機溶劑 Y 的總質量為 99 質量%以上 (較佳為 99.9 質量%以上) 之情況。

【0228】 又,作為藥液 Y 的較佳態樣之一,可列舉含有包含有機溶劑 Y 及除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑 (例如, 甲醇等) 雙方之混合溶劑, 並且有機溶劑 Y 實質上僅為有機溶劑 Y1 之態樣。

在此情況下,有機溶劑 Y1 的含量相對於藥液 Y 的總質量係 20~90 質量%為較佳,從圖案的解析度更優異之觀點考慮,20~80 質量%為更佳,30~70 質量%為進一步較佳。

又，除有機溶劑 Y 以外的有機溶劑的含量相對於藥液 Y 的總質量係 10～80 質量%為較佳，從圖案的解析度更優異之觀點考慮，20～80 質量%為更佳，30～70 質量%為進一步較佳。

【0229】 又，作為藥液 Y 的較佳態樣之一，可列舉藥液中的有機溶劑由有機溶劑 Y 組成，並且有機溶劑 Y 為包含有機溶劑 Y1 及不滿足上述漢森溶解度參數的範圍之有機溶劑（以下，亦稱為“有機溶劑 Y2”。）雙方之混合溶劑之態樣。

在此情況下，有機溶劑 Y1 的含量相對於藥液 Y 的總質量係 20～90 質量%為較佳，從圖案的解析度更優異之觀點考慮，20～80 質量%為更佳，30～70 質量%為進一步較佳。

又，有機溶劑 Y2 的含量相對於藥液 Y 的總質量係 10～80 質量%為較佳，從圖案的解析度更優異之觀點考慮，20～80 質量%為更佳，30～70 質量%為進一步較佳。

有機溶劑 Y1 的含量和上有機溶劑 Y2 的含量分別在一定的範圍內時，可推測，與有機溶劑 Y2 的含量過剩或過少之情況相比，能夠將藥液 Y 相對於有機系原材料的親和性調整為適當的範圍，並且圖案的解析度更優異。

另外，有機溶劑 Y2 相對於二十碳烯的漢森溶解度參數的距離為 $0\text{MPa}^{0.5}$ 以上且小於 $3\text{MPa}^{0.5}$ （較佳為大於 $0\text{MPa}^{0.5}$ 且小於 $3\text{MPa}^{0.5}$ ）或大於 $20\text{MPa}^{0.5}$ （較佳為大於 $20\text{MPa}^{0.5}$ 且為 $50\text{MPa}^{0.5}$ 以下）。

【0230】 本說明書中，漢森溶解度參數係指“Hansen Solubility Parameters : A Users Handbook , Second Edition”（第 1-310 頁、CRC Press、2007 年發行）等中所記載之漢森溶解度參數。亦即，漢森溶解度參數將溶解性以多維

向量（分散項（ δd ）、偶極間項（ δp ）及氫鍵項（ δh ））表示，且能夠將該等 3 個參數視為被稱為漢森空間之三維空間中之點的坐標。

所謂漢森溶解度參數的距離係兩種化合物在漢森空間內的距離，漢森溶解度參數的距離由以下式來求出。

$$(Ra)^2 = 4(\delta d_2 - \delta d_1)^2 + (\delta p_2 - \delta p_1)^2 + (\delta h_2 - \delta h_1)^2$$

Ra：第 1 化合物與第 2 化合物的漢森溶解度參數的距離(單位：MPa^{0.5})

δd_1 ：第 1 化合物的分散項（單位：MPa^{0.5}）

δd_2 ：第 2 化合物的分散項（單位：MPa^{0.5}）

δp_1 ：第 1 化合物的偶極間項（單位：MPa^{0.5}）

δp_2 ：第 2 化合物的偶極間項（單位：MPa^{0.5}）

δh_1 ：第 1 化合物的氫鍵項（單位：MPa^{0.5}）

δh_2 ：第 2 化合物的氫鍵項（單位：MPa^{0.5}）

在本說明書中，化合物的漢森溶解度參數具體地使用 HSPiP（Hansen Solubility Parameter in Practice）來計算。

【0231】 [圖案形成方法]

本藥液用於形成在半導體製造用途中使用之抗蝕劑圖案（以下，簡稱為“圖案”。）為較佳。作為使用本藥液之圖案形成方法，並無特別限制，可列舉公知的圖案形成方法。

【0232】 作為本發明的圖案形成方法的較佳態樣之一，可列舉將上述套組項中說明之藥液 X 用作顯影液，並且將上述套組項中說明之藥液 Y 用作沖洗液之態樣，具體地包括以下各製程為較佳。

(A) 使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜之抗蝕劑膜形成製程

(B) 對抗蝕劑膜進行曝光之曝光製程

(C) 使用藥液 X 將經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影之顯影製程

(D) 在顯影製程之後，使用藥液 Y 進行清洗之沖洗製程

以下，針對每個上述製程，對其形態進行說明。另外，針對藥液 X 及藥液 Y，為如上所述，因此省略其說明。

【0233】 [抗蝕劑膜形成製程]

抗蝕劑膜形成製程係使用感光化射線或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜之製程。

以下，首先對感光化射線或感放射線性樹脂組成物的形態進行說明。

【0234】 <感光化射線或感放射線性樹脂組成物>

作為能夠在上述抗蝕劑膜形成製程中使用之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物並無特別限制，能夠使用公知的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為“抗蝕劑組成物”），含有如下為較佳：含有具有藉由酸的作用分解而產生極性基（羧基及酚性羥基等）之基團之重複單元樹脂（以下，本說明書中亦稱為“酸分解性樹脂”）及藉由光化射線或放射線的照射產生酸之化合物（以下，本說明書中亦稱為“光酸產生劑”）。

其中，就獲得更優異的本發明的效果之觀點而言，以下抗蝕劑組成物為較佳。

- 含有後述之由式 (I) 表示之樹脂之抗蝕劑組成物
- 含有具有後述之酚性羥基之酸分解性樹脂之抗蝕劑組成物
- 含有後述之疏水性樹脂及酸分解性樹脂之抗蝕劑組成物

以下，對抗蝕劑組成物的各成分進行說明。

【0235】 (酸分解性樹脂)

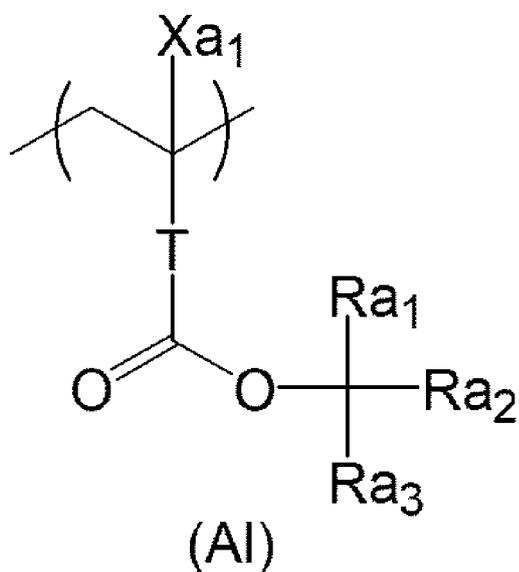
在酸分解性基中，極性基被在酸的作用下脫離之基團(酸脫離性基)保護。作為酸脫離性基，例如可列舉 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可以相互鍵結而形成環。

R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0236】 作為酸分解性樹脂，可列舉具有由式 (AI) 表示之酸分解性基之樹脂 P。

【0237】 [化學式 12]



【0238】 式 (AI) 中，

X_{a_1} 表示氫原子或可以具有取代基之烷基。

T 表示單鍵或 2 價的連接基。

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）。

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0239】 作為由 X_{a_1} 表示之可以具有取代基之烷基，例如可列舉甲基及 $-CH_2-R_{11}$ 所表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或 1 價的有機基。

X_{a_1} 係氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基為較佳。

【0240】 作為 T 的 2 價的連接基，可列舉伸烷基、 $-COO-R_t$ -基及 $-O-R_t$ -基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 係單鍵或 $-COO-R_t$ -基為較佳。 R_t 係碳數 1~5 的伸烷基為較佳， $-CH_2$ -基、 $-(CH_2)_2$ -基或 $-(CH_2)_3$ -基為更佳。

【0241】 作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 的烷基，碳數 1~4 的烷基為較佳。

【0242】 作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 的環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。

作為 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個鍵結而形成之環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。碳數 5~6 的單環的環烷基為更佳。

【0243】 關於 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 中的兩個鍵結而形成之上述環烷基，例如構成環之亞甲基中的一個可以經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子之基團取代。

【0244】 式 (AI) 所表示之重複單元例如係 R_{a1} 為甲基或乙基、 R_{a2} 與 R_{a3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣為較佳。

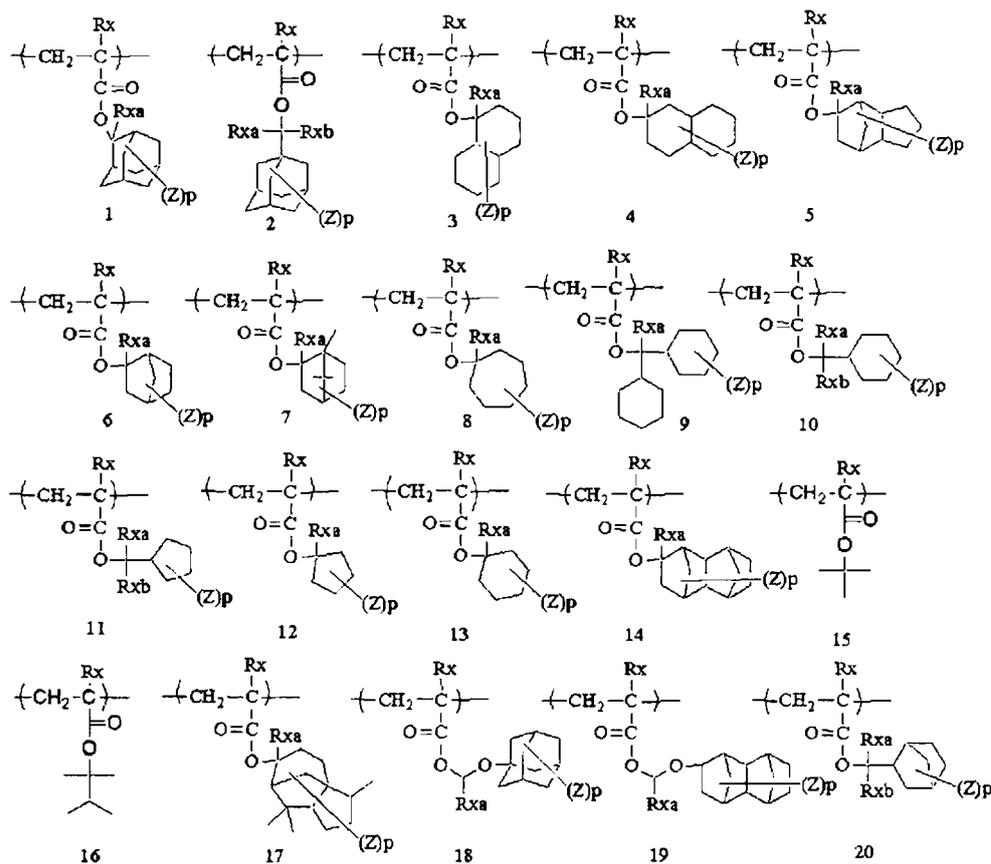
【0245】 上述各基團可以具有取代基，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2~6）等，碳數 8 以下為較佳。

【0246】 作為由式 (AI) 表示之重複單元的合計的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 20~90 莫耳%為較佳，25~85 莫耳%為更佳，30~80 莫耳%為進一步較佳。

【0247】 以下示出通式 (AI) 表示之重複單元的具體例，但並不限定於此。

【0248】 具體例中， R_x 及 X_{a1} 分別獨立地表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 R_{xa} 及 R_{xb} 分別表示碳數 1~4 的烷基。 Z 表示包含極性基之取代基，當存在複數個時分別為獨立。 p 表示 0 或正的整數。作為包含由 Z 表示之極性基之取代基，例如可列舉羥基、氰基、胺基、烷基醯胺基、磺醯胺基及具有該等基團之直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

【0249】 [化學式 13]



【0250】 （具有內酯結構之重複單元）

又，樹脂 P 含有具有內酯結構之重複單元 Q 為較佳。

【0251】 具有內酯結構之重複單元 Q 在側鏈上具有內酯結構為較佳，例如，來自於（甲基）丙烯酸衍生物單體之重複單元為更佳。

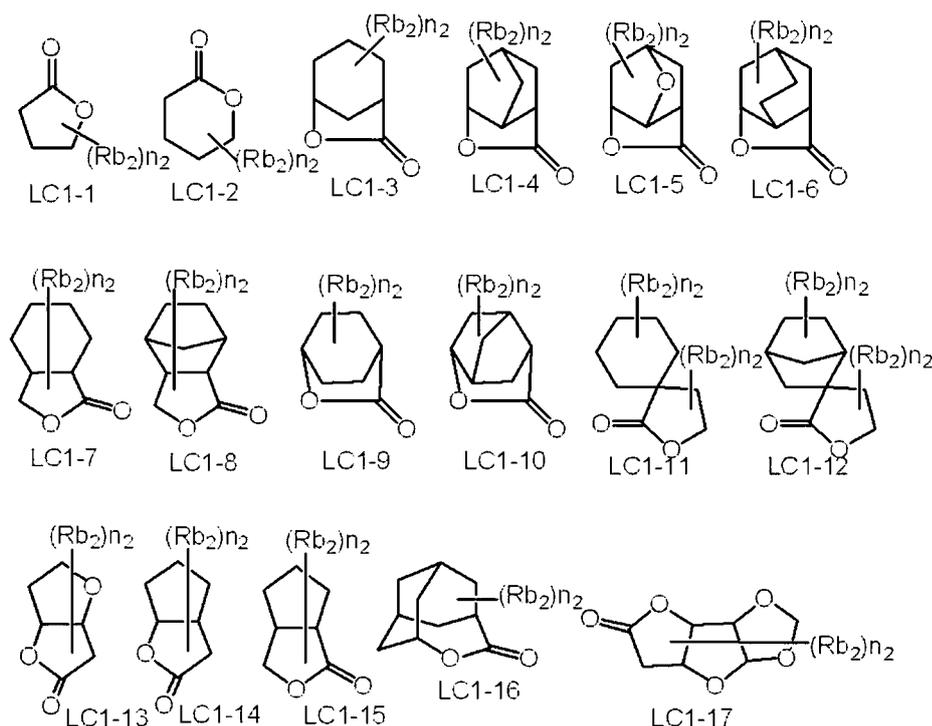
具有內酯結構之重複單元 Q 可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上，但單獨使用 1 種為較佳。

相對於上述樹脂 P 的所有重複單元，具有內酯結構之重複單元 Q 的含量例如可列舉 3~80 莫耳%，3~60 莫耳%為較佳。

【0252】 作為內酯結構，5~7 員環的內酯結構為較佳，在 5~7 員環的內酯結構中以形成雙環結構或螺環結構之形態縮合有其他環結構之結構為更佳。

作為內酯結構，含有具有下述式 (LC1-1) ~ (LC1-17) 中的任一個所表示之內酯結構之重複單元為較佳。作為內酯結構，式 (LC1-1)、式 (LC1-4)、式 (LC1-5) 或式 (LC1-8) 所表示之內酯結構為較佳，式 (LC1-4) 所表示之內酯結構為更佳。

【0253】 [化學式 14]



【0254】 內酯結構部分可以具有取代基 (Rb_2)。作為較佳的取代基 (Rb_2)，可列舉碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等。 n_2 表示 0~4 的整數。當 n_2 為 2 以上時，存在複數個之取代基 (Rb_2) 可以相同亦可以不同，又，存在複數個之取代基 (Rb_2) 彼此可以鍵結而形成環。

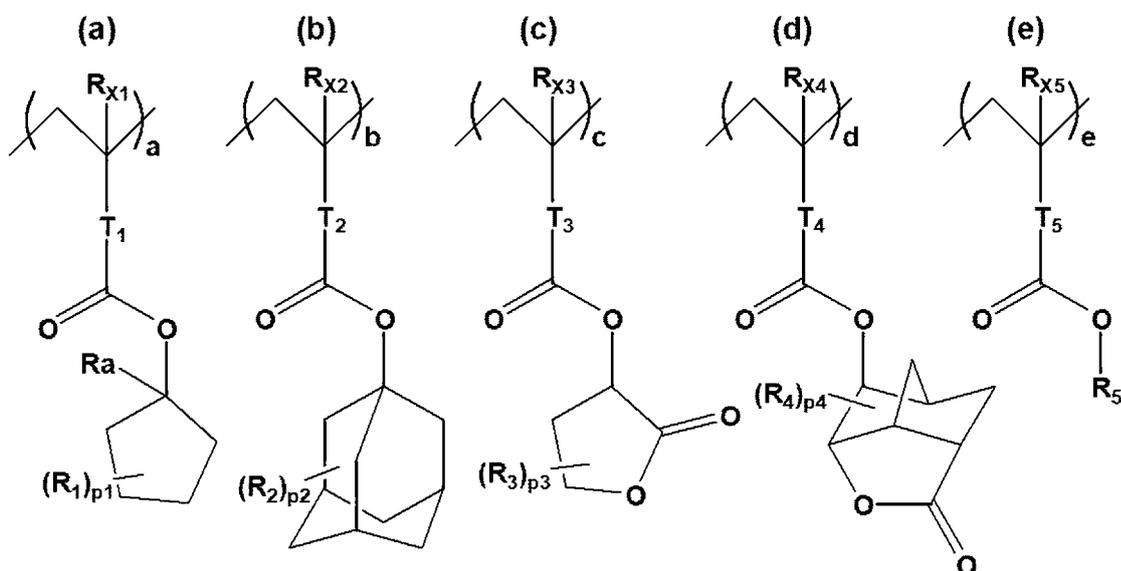
【0255】 樹脂 P 係包括如下重複單元之樹脂（以下，將該樹脂亦稱為“由式 (I) 表示之樹脂”）為較佳，前述重複單元選自包含由式 (a) 表示之重複

單元、由式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d) 表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元之組群。

由下述式 (I) 表示之樹脂係藉由酸的作用減小對以有機溶劑為主成分之顯影液 (後述之藥液) 的溶解性之樹脂，並且含有酸分解性基。上述藥液對如由式 (I) 表示之樹脂具有優異的溶解性，因此容易使用更少的抗蝕劑組成物來獲得均勻的抗蝕劑膜。以下，對由式 (I) 表示之樹脂進行說明。

【0256】 · 由式 (I) 表示之樹脂

【0257】 [化學式 15]



【0258】 上述式 (I) 由重複單元 (a) (由式 (a) 表示之重複單元)、重複單元 (b) (由式 (b) 表示之重複單元)、重複單元 (c) (由式 (c) 表示之重複單元)、重複單元 (d) (由式 (d) 表示之重複單元) 及重複單元 (e) (由式 (e) 表示之重複單元) 構成。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ 分別獨立地表示氫原子或可含有取代基之烷基。

$R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 分別獨立地表示 0 或正整數。

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基。

$T_1 \sim T_5$ 分別獨立地表示單鍵或 2 價的连接基。

R_5 表示 1 價的有機基。

$a \sim e$ 表示莫耳%，並且分別獨立地表示 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 及 $0 \leq e < 100$ 的範圍內的數。其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ 。

其中，式 (I) 中，上述重複單元 (e) 具有與上述重複單元 (a) ~ (d) 中的任一個都不同之結構。

【0259】 作為由 $R_{x1} \sim R_{x5}$ 表示之可以含有取代基之烷基，例如可列舉甲基及 $-\text{CH}_2\text{-R}_{11}$ 所表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或 1 價的有機基。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ 分別獨立地為氫原子、甲基、三氟甲基或羥甲基為較佳。

【0260】 式 (I) 中，作為由 $T_1 \sim T_5$ 表示之 2 價的连接基，可列舉伸烷基、 $-\text{COO-Rt}$ -基及 $-\text{O-Rt}$ -基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

$T_1 \sim T_5$ 分別獨立地為單鍵或 $-\text{COO-Rt}$ -基為較佳。 R_t 係碳數 1~5 的伸烷基為較佳， $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基或 $-(\text{CH}_2)_3$ -基為更佳。

【0261】 式 (I) 中， R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基。例如可列舉甲基、乙基及三級丁基等。其中，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基為較佳。

式 (I) 中， $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示 1 價的取代基。作為 $R_1 \sim R_4$ ，並無特別限定，例如可列舉羥基、氰基及具有羥基或氰基等之直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

式 (I) 中， $p_1 \sim p_4$ 分別獨立地表示 0 或正整數。另外， $p_1 \sim p_4$ 的上限值相當於各重複單元中可取代之氫原子的數。

式 (I) 中， R_5 表示 1 價的有機基。作為 R_5 ，並無特別限定，例如可列舉具有磺內酯結構之 1 價的有機基及具有四氫呋喃、二噁烷、1,4-噻噁烷、二氧戊環、及 2,4,6-三氧雜雙環[3.3.0]辛烷等環狀醚之 1 價的有機基、或酸分解性基（例如，與-COO 基鍵結之位置的碳被烷基所取代而經 4 級化之金剛烷基等）。

【0262】 又，式 (I) 中，上述重複單元 (b) 係由記載於日本特開 2016-138219 號公報的 0014~0018 段之單體形成者為亦較佳。

【0263】 式 (I) 中， $a \sim e$ 表示莫耳%，分別獨立地表示 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍中所包含之數。其中 $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ 。

【0264】 式 (I) 中， $a+b$ （相對於所有重複單元之具有酸分解性基團之重複單元的含量）係 20~90 莫耳%為較佳，25~85 莫耳%為更佳，30~80 莫耳%為進一步較佳。

又，式 (I) 中， $c+d$ （具有內酯結構之重複單元相對於所有重複單元的含量）係 3~80 莫耳%為較佳，3~60 莫耳%為更佳。

【0265】 另外，重複單元 (a) ~ 重複單元 (e) 中的各重複單元可以分別單獨使用 1 種，亦可以分別併用兩種以上的各重複單元。當併用兩種以上的各重複單元時，合計含量分別在上述範圍內為較佳。

【0266】 由式 (I) 表示之樹脂的重量平均分子量 (M_w) 通常係 1,000~200,000 為較佳，2,000~20,000 為更佳，3,000~15,000 為進一步較佳。另外，上述重量平均分子量為使用四氫呋喃 (THF) 作為展開溶劑，並藉由凝

膠滲透層析（GPC：Gel Permeation Chromatography）法求出之聚苯乙烯換算值。

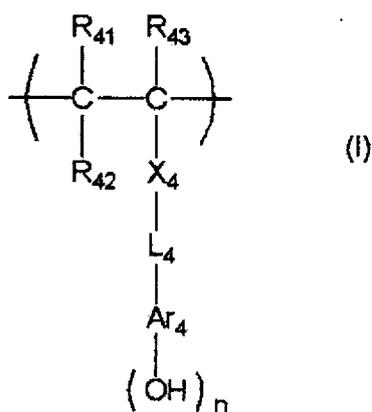
又，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，由上述式（I）表示之樹脂的含量通常係 30~99 質量%為較佳，50~95 質量%為更佳。

【0267】（具有酚性羥基之重複單元）

又，樹脂 P 可以含有具有酚性羥基之重複單元。

作為具有酚性羥基之重複單元，例如可列舉由下述通式（I）表示之重複單元。

【0268】 [化學式 16]



【0269】 式中，

R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 分別獨立地表示氫原子、烷基、鹵素原子、氰基或烷氧羰基。其中， R_{42} 可以與 Ar_4 鍵結而形成環，此時的 R_{42} 表示單鍵或伸烷基。

【0270】 X_4 表示單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}_{64}-$ ， R_{64} 表示氫原子或烷基。

【0271】 L_4 表示單鍵或伸烷基。

【0272】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{42} 鍵結而形成環時表示 $(n+2)$ 價的芳香環基。

【0273】 n 表示 1~5 的整數。

【0274】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷基，可以具有取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基為較佳，碳數 8 以下的烷基為更佳，碳數 3 以下的烷基為進一步較佳。

【0275】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的環烷基，可以為單環型，亦可以為多環型。作為環烷基，可以具有取代基之環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 個且單環型的環烷基為較佳。

【0276】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，氟原子為較佳。

【0277】 作為通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷氧基羰基中所包含之烷基，與上述 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中之烷基相同的基團為較佳。

【0278】 作為上述各基團中之取代基，例如可列舉烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基等，取代基的碳數係 8 以下為較佳。

【0279】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基。 n 為 1 時的 2 價的芳香環基可以具有取代基，例如可列舉伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6~18 的伸芳基、以及包含噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三吡、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑及噻唑等雜環之芳香環基。

【0280】 作為 n 為 2 以上的整數時的 $(n+1)$ 價的芳香環基的具體例，可列舉從 2 價的芳香環基的上述具體例中去除 $(n-1)$ 個任意的氫原子而成之基團。

【0281】 $(n+1)$ 價的芳香環基可以進一步具有取代基。

【0282】 作為上述烷基、環烷基、烷氧基羰基、伸烷基及 $(n+1)$ 價的芳香環基能夠具有之取代基，例如可列舉在通式 (I) 中之 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中所舉出之烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基。

【0283】 作為由 X_4 表示之 $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} 表示氫原子、烷基) 中之 R_{64} 的烷基，可列舉可以具有取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，碳數 8 以下的烷基為更佳。

【0284】 作為 X_4 ，單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$ 為較佳，單鍵或 $-\text{COO}-$ 為更佳。

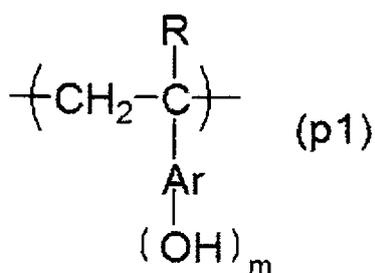
【0285】 作為 L_4 中之伸烷基，可以具有取代基之亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 個的伸烷基為較佳。

【0286】 作為 Ar_4 ，可以具有取代基之碳數 6~18 的芳香環基為較佳，苯環基、萘環基或伸聯苯 (biphenylene) 環基為更佳。

【0287】 由通式 (I) 表示之重複單元具備羥基苯乙烯結構為較佳。亦即， Ar_4 係苯環基為較佳。

【0288】 作為具有酚性羥基之重複單元，由下述通式 (p1) 表示之重複單元為較佳。

【0289】 [化學式 17]



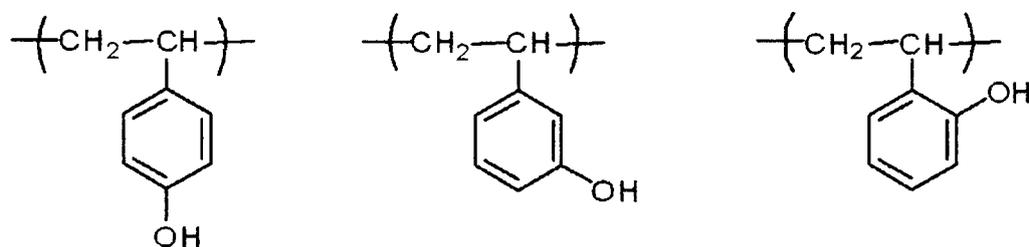
【0290】 通式 (p1) 中的 R 表示氫原子、鹵素原子或具有 1~4 個碳原子之直鏈狀或支鏈狀的烷基。複數個 R 可以分別相同，亦可以不同。作為通式 (p1) 中的 R，氫原子為較佳。

【0291】 通式 (p1) 中的 Ar 表示芳香族環，例如可列舉苯環、萘環、蔥環、蒽環及菲環等碳數 6~18 的可具有取代基之芳香族烴環、以及例如噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三吡啶環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等包含雜環之芳香環雜環。其中，苯環為更佳。

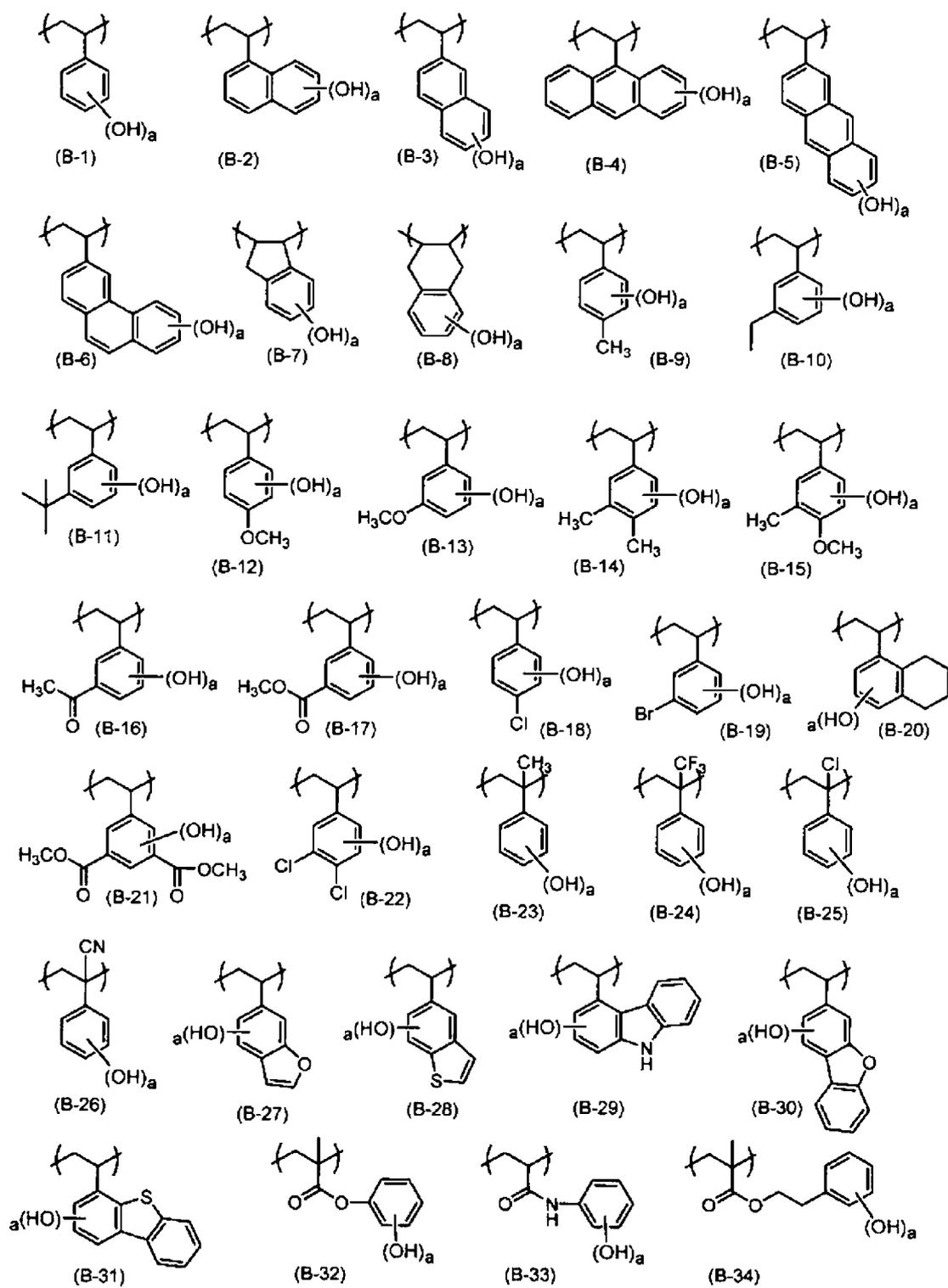
【0292】 通式 (p1) 中的 m 表示 1~5 的整數，1 為較佳。

【0293】 以下，示出具有酚性羥基之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。式中，a 表示 1 或 2。

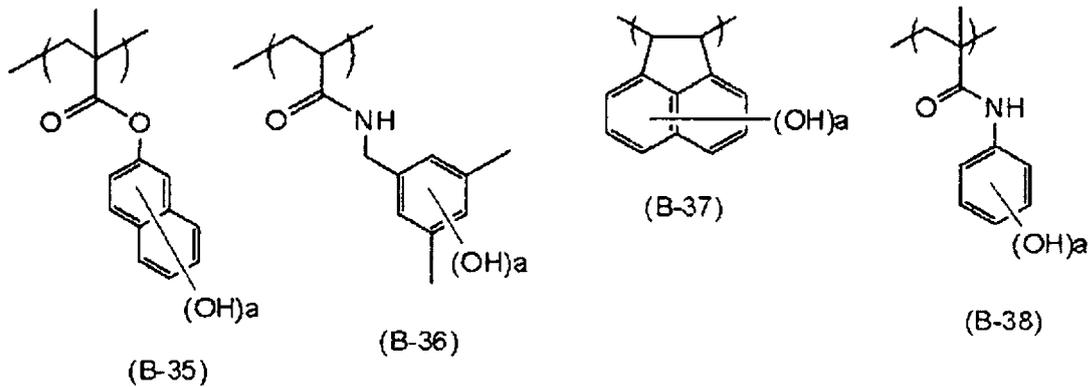
【0294】 [化學式 18]



【0295】 [化學式 19]



【0296】 [化學式 20]



【0297】 具有酚性羥基之重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元係 0~50 莫耳%為較佳，更佳為 0~45 莫耳%，進一步較佳為 0~40 莫耳%。

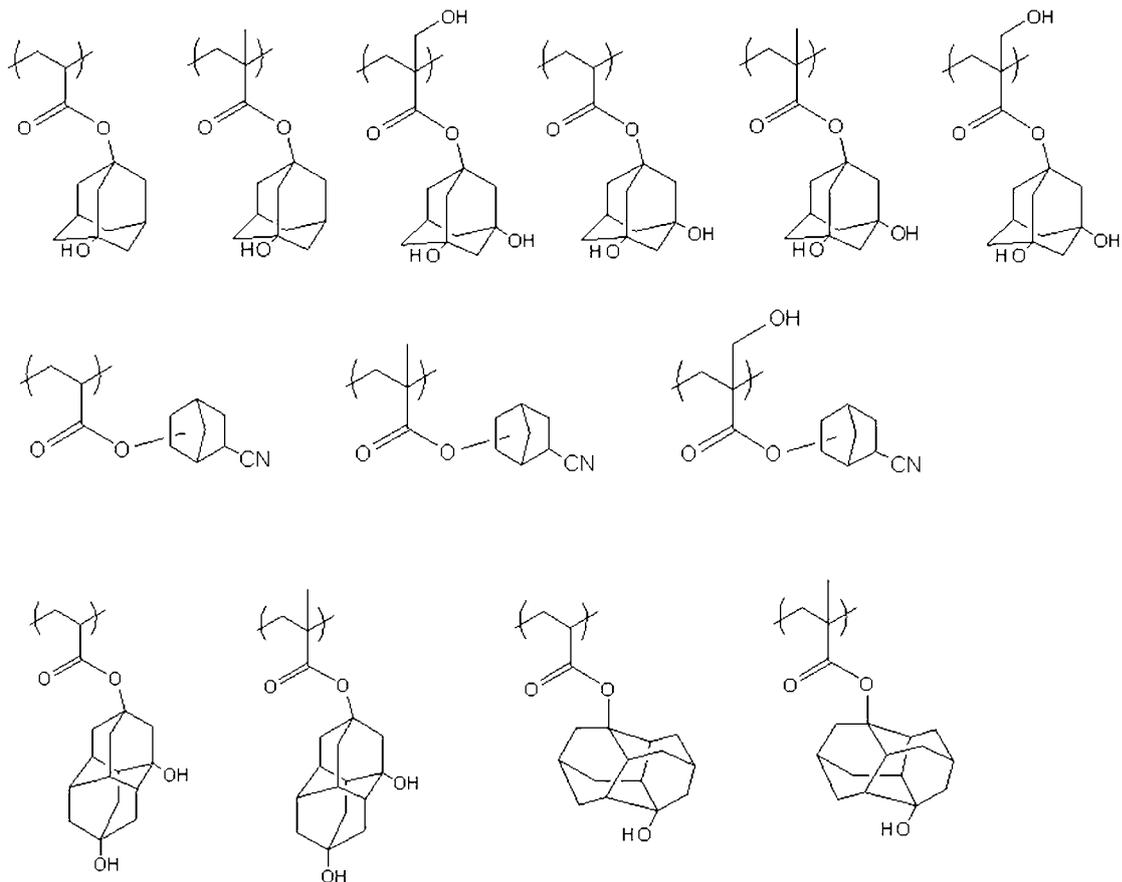
【0298】 (含有具有極性基之有機基之重複單元)

樹脂 P 可以進一步包含含有具有極性基之有機基之重複單元、尤其具有極性基取代之脂環烴結構之重複單元。

藉此，基板密接性、顯影液親和性得到提高。作為極性基取代之脂環烴結構，金剛烷基、鑽石烷基或降莖烷基為較佳。作為極性基，羥基或氰基為較佳。

【0299】 以下列舉具有極性基之重複單元的具體例，但本發明並不限定於該等。

【0300】 [化學式 21]



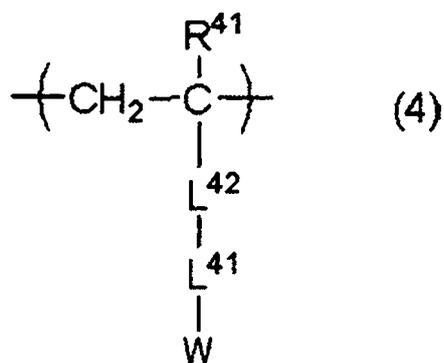
【0301】 當樹脂 P 包含含有具有極性基之有機基之重複單元時，其含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 1~50 莫耳%為較佳，1~30 莫耳%為更佳，5~25 莫耳%為進一步較佳，5~20 莫耳%為特佳。

【0302】 (具有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之基團(光酸產生基)之重複單元)

樹脂 P 亦可以含有具有藉由光化射線或放射線的照射產生酸之基團(光酸產生基)之重複單元。

作為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之基團(光酸產生基)之重複單元，例如可列舉由下述式(4)表示之重複單元。

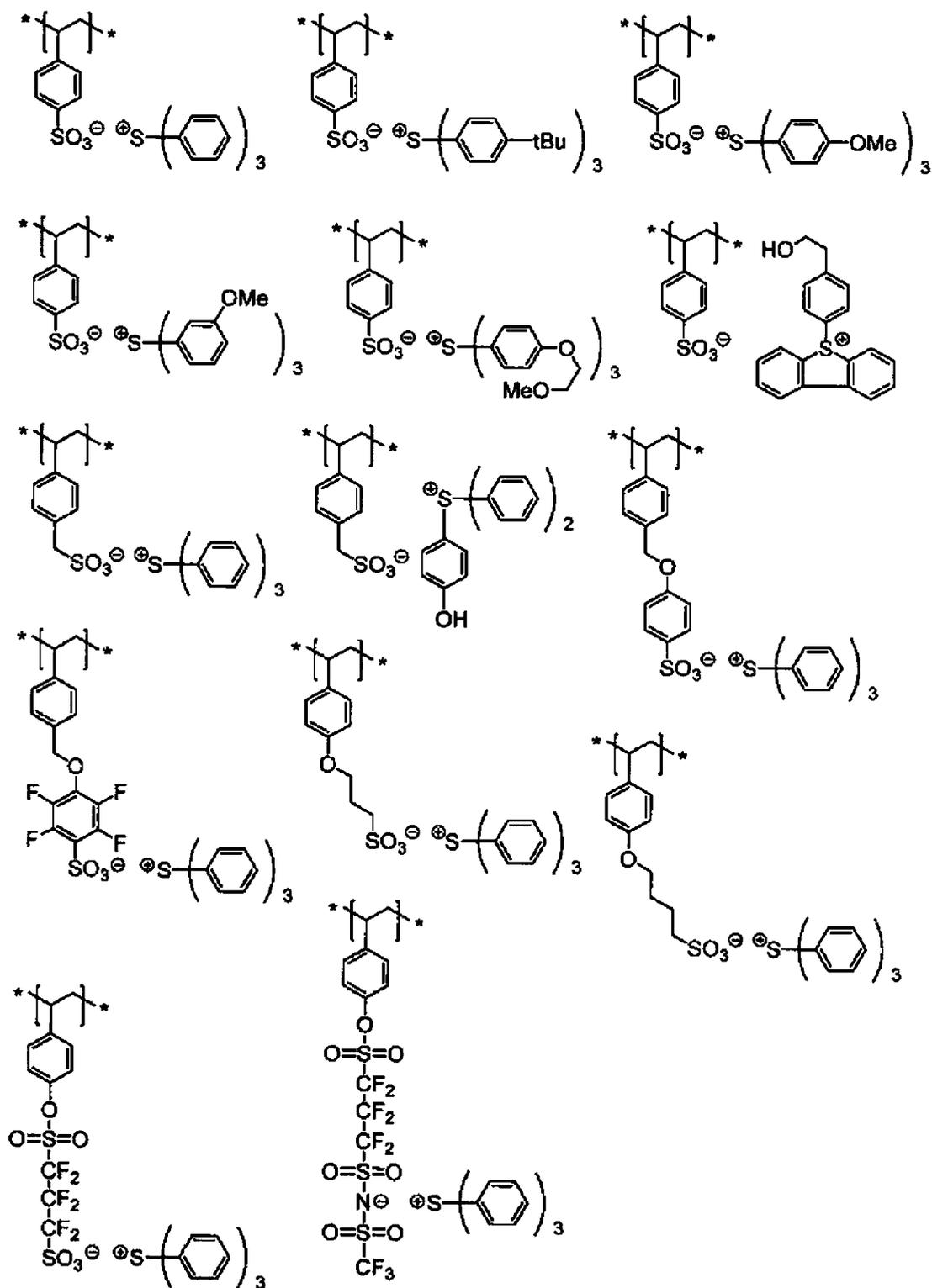
【0303】 [化學式 22]



【0304】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或 2 價的連接基。 L^{42} 表示 2 價的連接基。 W 表示藉由光化射線或放射線的照射分解而在側鏈中產生酸之結構部位。

【0305】 以下示出由式(4)表示之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0306】 [化學式 23]



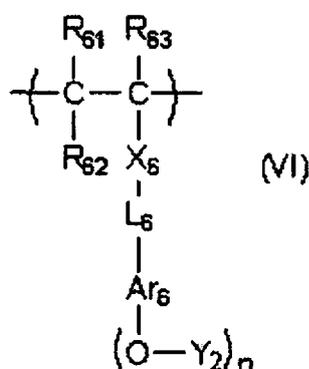
【0307】 此外，作為由式(4)表示之重複單元，例如可列舉日本特開 2014-041327 號公報的[0094]~[0105]段中所記載之重複單元。

【0308】 當樹脂 P 含有具有光酸產生基之重複單元時，具有光酸產生基之重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元係 1~40 莫耳%為較佳，

更佳為 5~35 莫耳%，進一步較佳為 5~30 莫耳%。

【0309】 樹脂 P 可以含有由下述式 (VI) 表示之重複單元。

【0310】 [化學式 24]



【0311】 式 (VI) 中，

R_{61} 、 R_{62} 及 R_{63} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。其中， R_{62} 可以與 Ar_6 鍵結而形成環，此時的 R_{62} 表示單鍵或伸烷基。

X_6 表示單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}_{64}-$ 。 R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_6 表示單鍵或伸烷基。

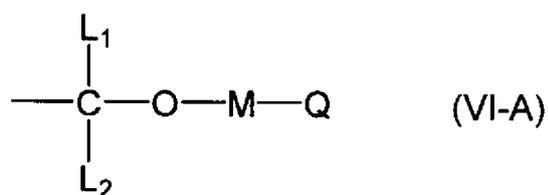
Ar_6 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{62} 鍵結而形成環時表示 $(n+2)$ 價的芳香環基。

關於 Y_2 ，當 $n \geq 2$ 時分別獨立地表示氫原子或藉由酸的作用而脫離之基團。其中， Y_2 中的至少一個表示藉由酸的作用而脫離之基團。

n 表示 1~4 的整數。

【0312】 作為藉由酸的作用而脫離之基團 Y_2 ，由下述式 (VI-A) 表示之結構為較佳。

【0313】 [化學式 25]



【0314】 L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或將伸烷基與芳基組合而成之基團。

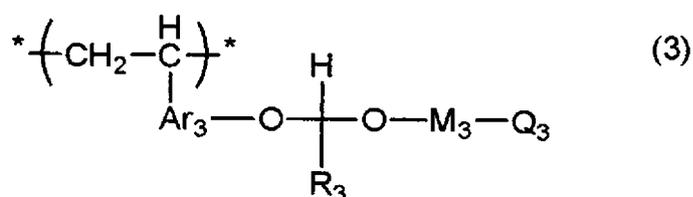
【0315】 M 表示單鍵或 2 價的连接基。

【0316】 Q 表示烷基、可以包含雜原子之環烷基、可以包含雜原子之芳基、胺基、銨基、巯基、氰基或醛基。

【0317】 Q 、 M 、 L_1 中的至少兩個可以鍵結而形成環（較佳為 5 員或 6 員環）。

【0318】 由上述式 (VI) 表示之重複單元係由下述式 (3) 表示之重複單元為較佳。

【0319】 [化學式 26]



【0320】 式 (3) 中，

Ar_3 表示芳香環基。

R_3 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、醯基或雜環基。

M_3 表示單鍵或 2 價的连接基。

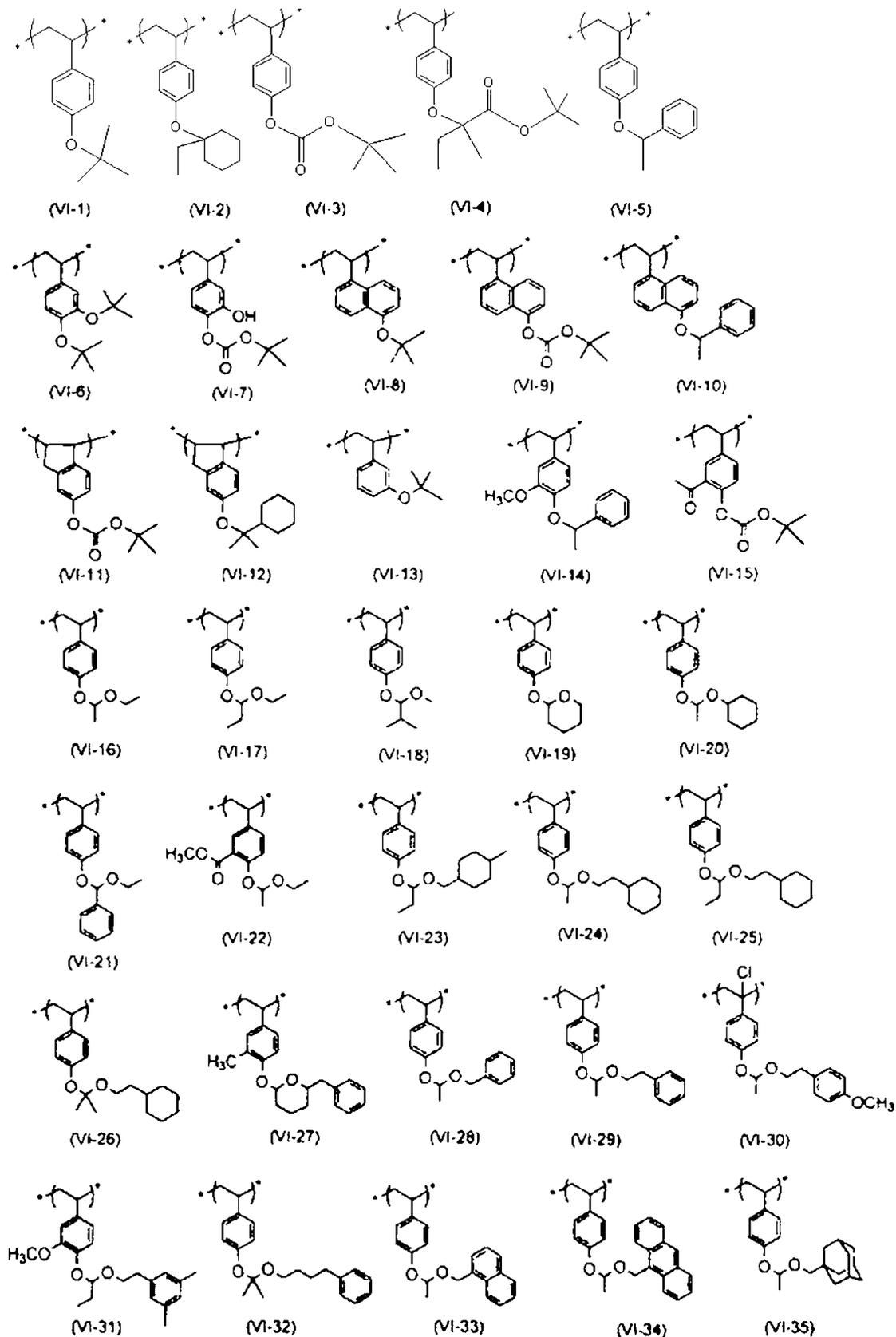
Q_3 表示烷基、環烷基、芳基或雜環基。

Q_3 、 M_3 及 R_3 中的至少兩個可以鍵結而形成環。

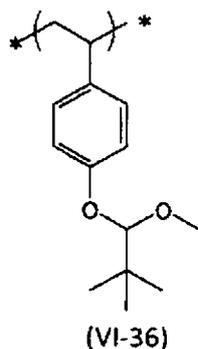
【0321】 Ar_3 所表示之芳香環基與上述式(VI)中之 n 為 1 時的上述式(VI)中之 Ar_6 相同，更佳為仲苯基、仲萘基，進一步較佳為仲苯基。

【0322】 以下示出由式(VI)表示之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0323】 [化學式 27]

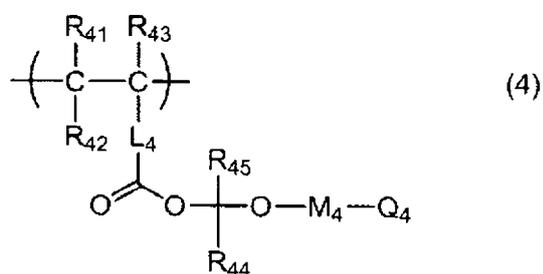


【0324】 [化學式 28]



【0325】 樹脂 P 可以含有由下述式 (4) 表示之重複單元。

【0326】 [化學式 29]



【0327】 式 (4) 中，

R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧羰基。 R_{42} 可以與 L_4 鍵結而形成環，此時的 R_{42} 表示伸烷基。

L_4 表示單鍵或 2 價的连接基，當與 R_{42} 鍵結而形成環時表示 3 價的连接基。

R_{44} 及 R_{45} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、醯基或雜環基。

M_4 表示單鍵或 2 價的连接基。

Q_4 表示烷基、環烷基、芳基或雜環基。

Q_4 、 M_4 及 R_{44} 中的至少兩個可以鍵結而形成環。

【0328】 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的含義與前述式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 相同，又，較佳範圍亦相同。

L_4 的含義與前述式(AI)中的T相同，又，較佳範圍亦相同。

R_{44} 及 R_{45} 的含義與前述式(3)中的 R_3 相同，又，較佳範圍亦相同。

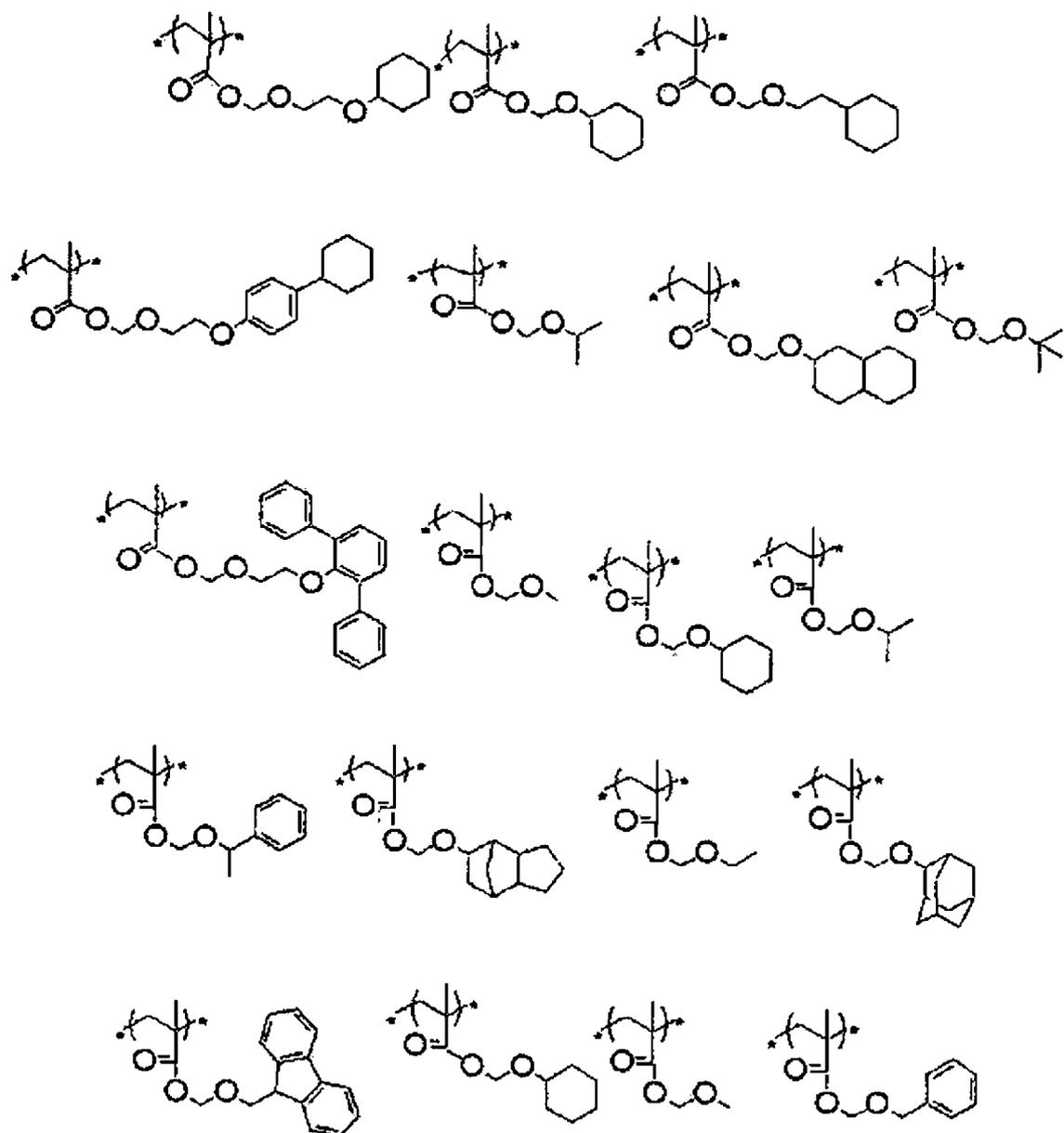
M_4 的含義與前述式(3)中的 M_3 相同，又，較佳範圍亦相同。

Q_4 的含義與前述式(3)中的 Q_3 相同，又，較佳範圍亦相同。

【0329】 作為 Q_4 、 M_4 及 R_{44} 中的至少兩個鍵結而形成之環，可列舉 Q_3 、 M_3 及 R_3 中的至少兩個鍵結而形成之環，又，較佳範圍亦相同。

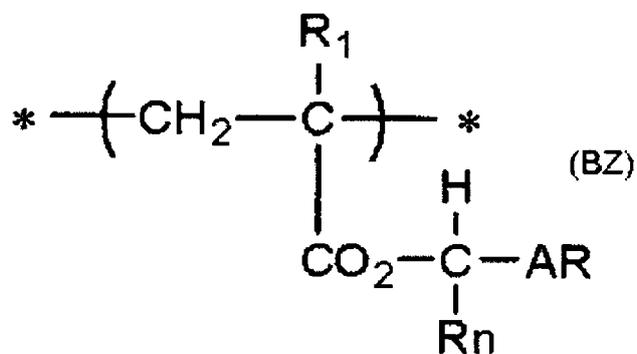
【0330】 以下示出由式(4)表示之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0331】 [化學式 30]



【0332】 又，樹脂 P 可以含有由下述式 (BZ) 表示之重複單元。

【0333】 [化學式 31]



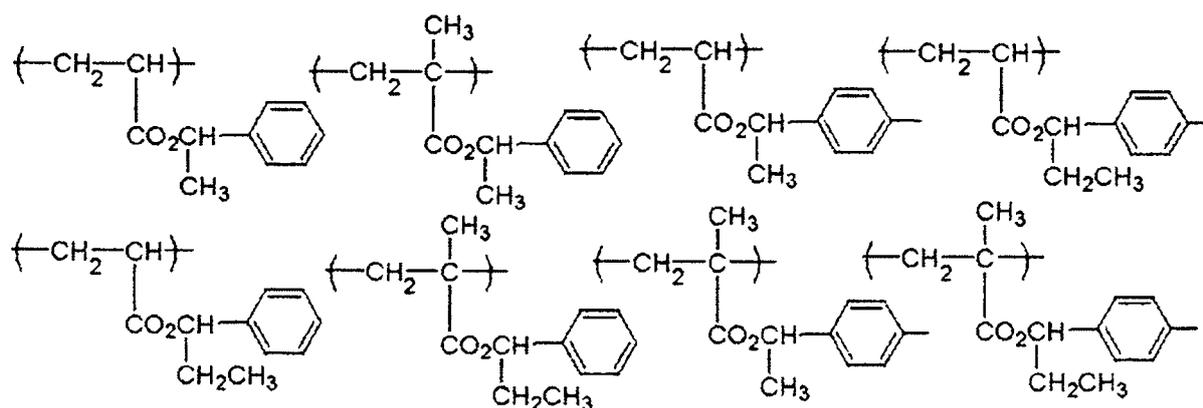
【0334】 式 (BZ) 中，AR 表示芳基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 與

AR 可以相互鍵結而形成非芳香族環。

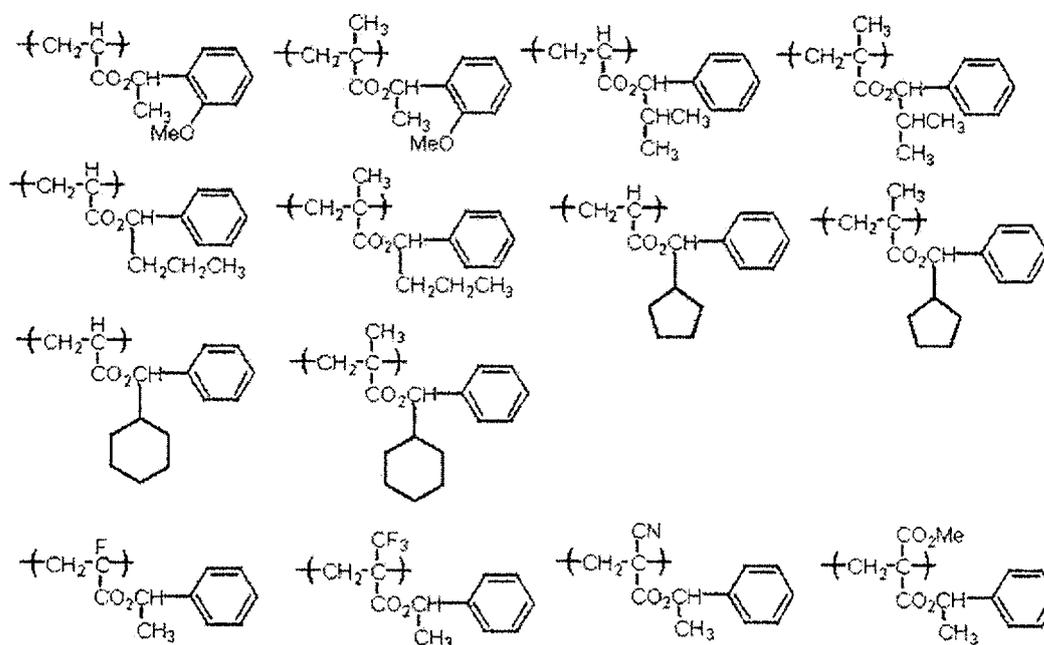
R₁ 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

【0335】 以下示出由式 (BZ) 表示之重複單元的具體例，但並不限定於該等。

【0336】 [化學式 32]



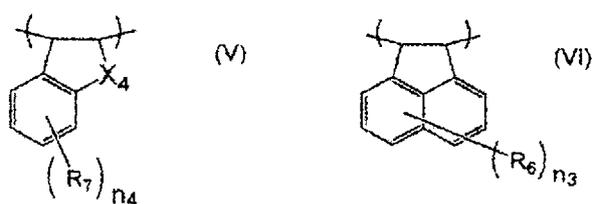
【0337】 [化學式 33]



【0338】 樹脂 P 中的具有酸分解性基之重複單元的含量 (含有複數種時為其總計) 相對於上述樹脂 P 中的所有重複單元係 5~80 莫耳% 為較佳, 5~75 莫耳% 為更佳, 10~65 莫耳% 為進一步較佳。

【0339】 樹脂 P 可以含有由下述式 (V) 或下述式 (VI) 表示之重複單元。

【0340】 [化學式 34]



【0341】 式中，

R_6 及 R_7 分別獨立地表示、氫原子、羥基、碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、烷氧基或醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基 (-OCOR 或 -COOR : R 為碳數 1~6 的烷基或氟化烷基) 或羧基。

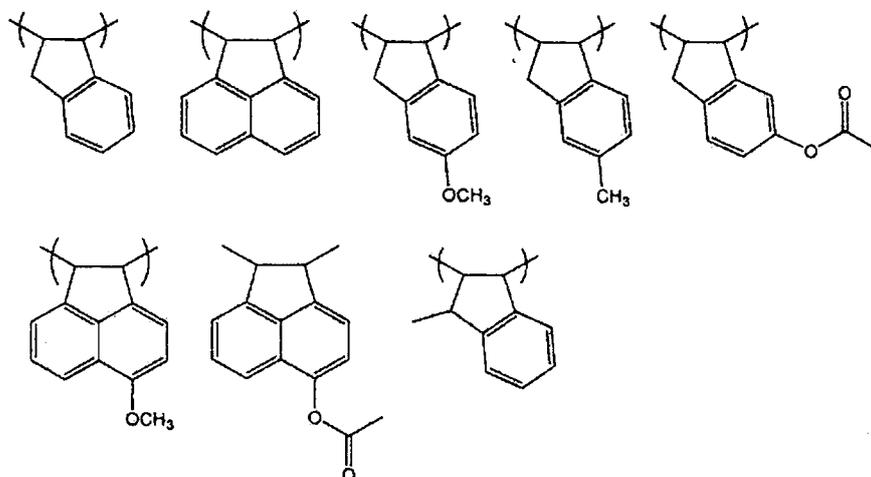
n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X^4 為亞甲基、氧原子或硫原子。

【0342】 以下示出由式 (V) 或式 (VI) 表示之重複單元的具體例，但並不限定於該等。

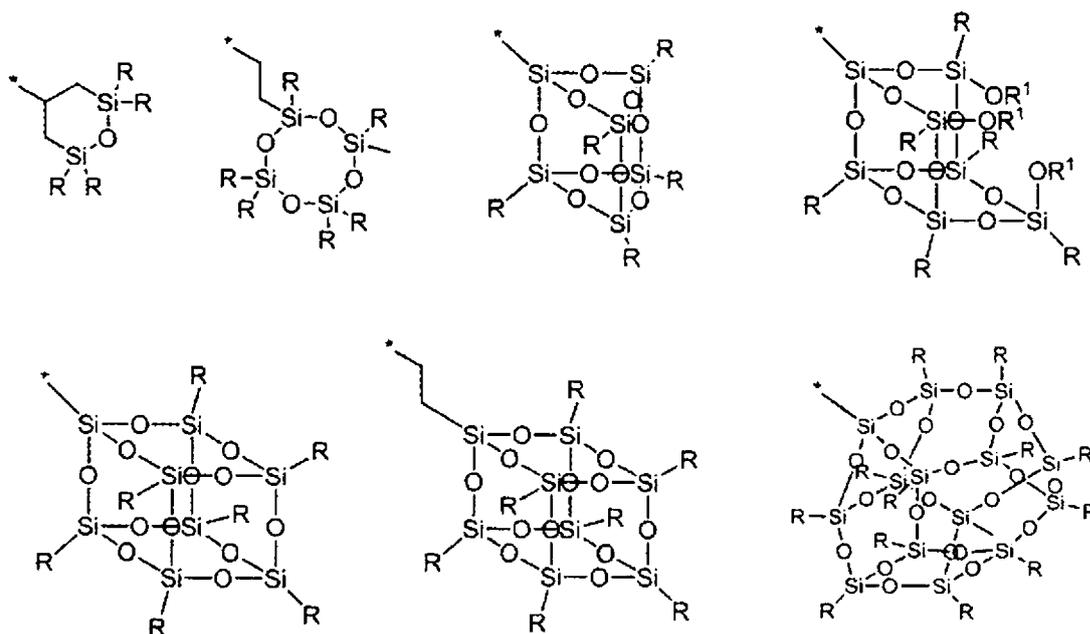
【0343】 [化學式 35]



【0344】 樹脂 P 可以進一步含有在側鏈上具有矽原子之重複單元。作為在

側鏈上具有矽原子之重複單元，例如可列舉具有矽原子之(甲基)丙烯酸酯系重複單元、具有矽原子之乙烯基系重複單元等。在側鏈上具有矽原子之重複單元典型地為具有在側鏈上具有矽原子之基團之重複單元，作為具有矽原子之基團，例如可列舉三甲基矽基、三乙基矽基、三苯基矽基、三環己基矽基、三(三甲基矽氧基矽基)、三(三甲基矽基矽基)、甲基雙三甲基矽基矽基、甲基雙三甲基矽氧基矽基、二甲基三甲基矽基矽基、二甲基三甲基矽氧基矽基及如下述的環狀或直鏈狀聚矽氧烷、或者籠型或梯型或無規型倍半矽氧烷結構等。式中， R 及 R^1 分別獨立地表示 1 價的取代基。*表示鍵結鍵。

【0345】 [化學式 36]



【0346】 作為具有上述基團之重複單元，例如來自於具有上述基團之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物之重複單元或者來自於具有上述基團和乙烯基之化合物之重複單元為較佳。

【0347】 具有矽原子之重複單元係具有倍半矽氧烷結構之重複單元為較

佳，藉此，在形成超微細（例如，線寬 50nm 以下）且截面形狀為高縱橫比（例如，膜厚/線寬為 3 以上）的圖案時，能夠顯現出非常優異的崩塌性能。

【0348】 作為倍半矽氧烷結構，例如可列舉籠型倍半矽氧烷結構、梯型倍半矽氧烷結構（階梯（ladder）倍半矽氧烷結構）及無規型倍半矽氧烷結構。其中，籠型倍半矽氧烷結構為較佳。

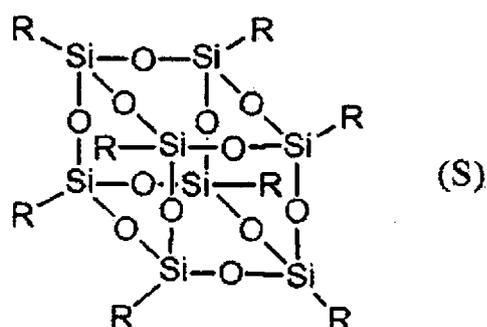
【0349】 在此，籠型倍半矽氧烷結構係具有籠狀骨架之倍半矽氧烷結構。籠型倍半矽氧烷結構可以為完全籠型的倍半矽氧烷結構，亦可以為不完全籠型的倍半矽氧烷結構，完全籠型的倍半矽氧烷結構為較佳。

【0350】 又，梯型倍半矽氧烷結構係具有梯狀骨架之倍半矽氧烷結構。

【0351】 又，無規型倍半矽氧烷結構係骨架為無規則的倍半矽氧烷結構。

【0352】 上述籠型倍半矽氧烷結構係由下述式（S）表示之矽氧烷結構為較佳。

【0353】 [化學式 37]



【0354】 上述式（S）中，R 表示 1 價的有機基。具有複數個之 R 可以相同，亦可以不同。

【0355】 上述有機基並無特別限制，作為具體例，可列舉羥基、硝基、羧基、烷氧基、胺基、巰基、封端化巰基（例如，被醯基封端（保護）之巰基）、醯基、醯亞胺基、膦基、氧膦基、甲矽烷基、乙烯基、可具有雜原子之烴基、

含有（甲基）丙烯酸基之基團及含有環氧基之基團等。

【0356】 作為可以具有上述雜原子之烴基的雜原子，例如可列舉氧原子、氮原子、硫原子及磷原子等。

【0357】 作為可以具有上述雜原子之烴基的烴基，例如可列舉脂肪族烴基、芳香族烴基或將該等組合而成之基團等。

【0358】 上述脂肪族烴基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。作為上述脂肪族烴基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的烷基（尤其，碳數 1～30）、直鏈狀或支鏈狀的烯基（尤其，碳數 2～30）、直鏈狀或支鏈狀的炔基（尤其，碳數 2～30）等。

【0359】 作為上述芳香族烴基，例如可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等碳數 6～18 的芳香族烴基等。

【0360】 當樹脂 P 具有上述在側鏈上具有矽原子之重複單元時，其含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，係 1～30 莫耳%為較佳，5～25 莫耳%為更佳，5～20 莫耳%為進一步較佳。

【0361】 作為基於 GPC(Gel permeation chromatography(凝膠滲透層析))法之聚苯乙烯換算值，樹脂 P 的重量平均分子量係 1,000～200,000 為較佳，3,000～20,000 為更佳，5,000～15,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 1,000～200,000，能夠防止耐熱性及耐乾蝕刻性的劣化，並且能夠防止顯影性劣化或由於黏度變高而製膜性劣化。

【0362】 分散度（分子量分佈）通常係 1～5，1～3 為較佳，1.2～3.0 為更佳，1.2～2.0 為進一步較佳。

【0363】 感光化射線性或感放射線性組成物中，樹脂 P 的含量在總固體成

分中係 50~99.9 質量%為較佳，60~99.0 質量%為更佳。

又，感光化射線性或感放射線性組成物中，樹脂 P 可以使用 1 種，亦可以併用複數種。

【0364】 （光酸產生劑）

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物係含有光酸產生劑為較佳。作為光酸產生劑，並無特別限制，能夠使用公知的光酸產生劑。

作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的光酸產生劑的含量，並無特別限制，相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分通常係 0.1~20 質量%為較佳，0.5~20 質量%為更佳。光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當併用兩種以上的光酸產生劑時，總計含量在上述範圍內為較佳。

【0365】 作為光酸產生劑，例如可列舉日本特開 2016-057614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中所記載者。

【0366】 （猝滅劑）

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可以含有猝滅劑。作為猝滅劑並無特別限制，能夠使用公知的猝滅劑。

猝滅劑為鹼性化合物，並且具有在未曝光區域抑制酸分解性樹脂因從曝光區域擴散之酸而進行無意地分解之功能。

【0367】 作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的猝滅劑的含量，並無特別限制，相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，通常係 0.1~15 質量%為較佳，0.5~8 質量%為更佳。猝滅劑可以單獨

使用 1 種，亦可以併用兩種以上。當併用兩種以上的猝滅劑時，總計含量在上述範圍內為較佳。

【0368】 作為猝滅劑，例如可列舉日本特開 2016-057614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中所記載者。

【0369】 （疏水性樹脂）

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可以含有疏水性樹脂。

疏水性樹脂設計成偏在於抗蝕劑膜的表面為較佳，但與界面活性劑不同，無需一定要在分子內具有親水基，可以不貢獻於對均勻地混合極性物質及非極性物質。

作為添加疏水性樹脂的效果，可列舉抗蝕劑膜表面相對於水的靜態及動態接觸角的控制、以及脫氣的抑制等。

【0370】 從向膜表層偏在化的觀點考慮，疏水性樹脂係具有“氟原子”、“矽原子”及“樹脂的側鏈部分中所包含之 CH_3 部分結構”中的任意一種以上為較佳，具有兩種以上為更佳。又，上述疏水性樹脂具有碳數 5 以上的烴基為較佳。該等基團可以具備於樹脂的主鏈中，亦可以取代於側鏈中。

【0371】 當疏水性樹脂包含氟原子和/或矽原子時，疏水性樹脂中之上述氟原子和/或矽原子可以包含於樹脂的主鏈中，亦可以包含於側鏈中。

【0372】 當疏水性樹脂包含氟原子時，作為具有氟原子之部分結構，具有氟原子之烷基、具有氟原子之環烷基或具有氟原子之芳基為較佳。

具有氟原子之烷基（較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~4）係至少一個氫原子經氟原子取代之直鏈狀或支鏈狀烷基，可以進一步具有除氟原子以

外的取代基。

具有氟原子之環烷基係至少一個氫原子經氟原子取代之單環或多環的環烷基，可以進一步具有除氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子之芳基，可列舉苯基及萘基等芳基的至少一個氫原子經氟原子取代者，可以進一步具有除氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子或矽原子之重複單元的一例，可列舉 US2012/0251948A1 的[0519]段中所例示者。

【0373】 又，如上所述，疏水性樹脂在側鏈部分包含 CH_3 部分結構亦較佳。

在此、疏水性樹脂中的側鏈部分所具有之 CH_3 部分結構係包含乙基及丙基等所具有之 CH_3 部分結構者。

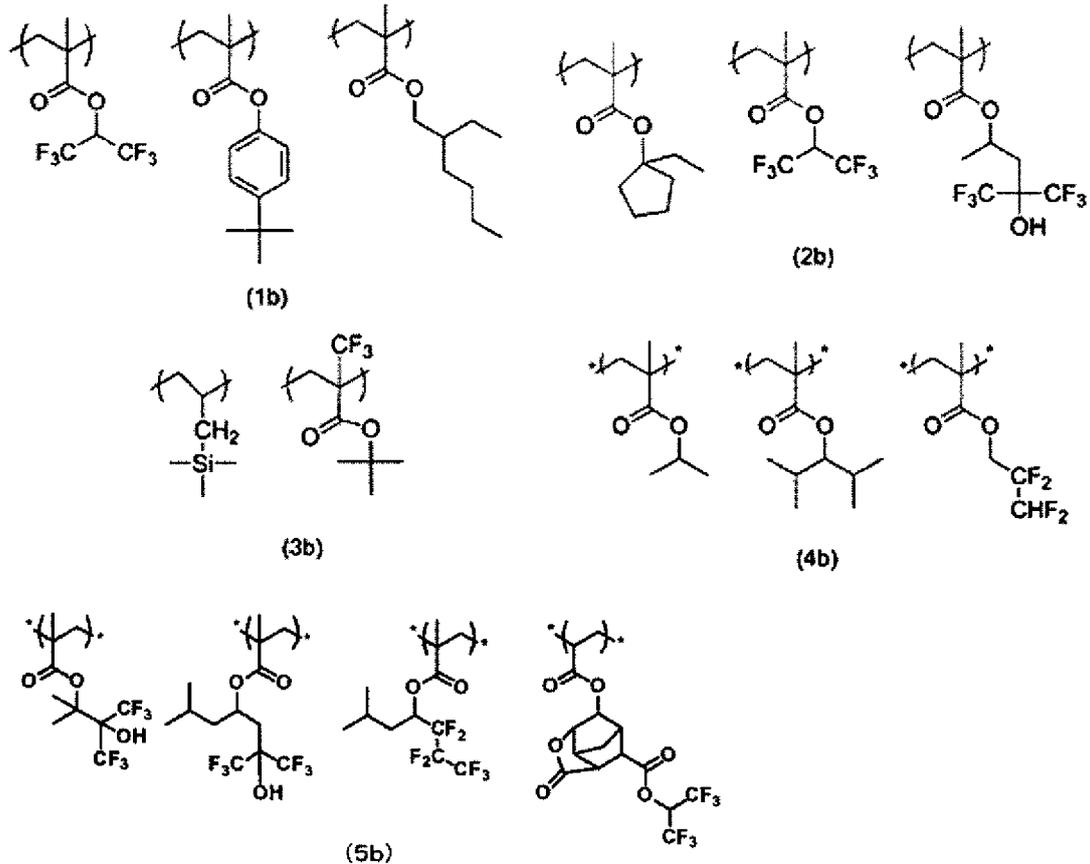
另一方面，由於與疏水性樹脂的主鏈直接鍵結之甲基（例如，具有甲基丙烯酸結構之重複單元的 α -甲基）因主鏈的影響而對疏水性樹脂的表面偏在化之幫助較小，因此視為不包含於本發明中之 CH_3 部分結構中者。

【0374】 關於疏水性樹脂，能夠參閱日本特開 2014-010245 號公報的[0348]～[0415]段的記載，該等內容被併入本申請說明書中。

【0375】 另外，作為疏水性樹脂，除此以外，還能夠較佳地使用日本特開 2011-248019 號公報、日本特開 2010-175859 號公報、日本特開 2012-032544 號公報中所記載的樹脂。

【0376】 作為疏水性樹脂，例如係由以下式（1b）～式（5b）表示之樹脂為較佳。

【0377】 [化學式 38]



【0378】 當抗蝕劑組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量相對於組成物的總固體成分係 0.01~20 質量%為較佳，0.1~15 質量%為更佳。

【0379】 (溶劑)

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可以含有溶劑。作為溶劑無特別限制，能夠使用公知的溶劑。

【0380】 上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含有之溶劑可以與已說明之藥液中的混合物中所含有之有機溶劑相同，亦可以不同。

【0381】 作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的溶劑的含量，並無特別限制，通常以調整為 0.1~20 質量%的方式含有感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為較佳。溶劑可單獨使用 1 種，亦可併用兩種以上。併用兩種以上的溶劑時，總計含量在上述範圍內為較佳。

【0382】 作為溶劑，例如可列舉日本特開 2016-057614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中所記載者。

【0383】 （其他添加劑）

又，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可以依據需要而進一步含有界面活性劑、酸增殖劑、染料、塑化劑、光敏劑、光吸收劑、除上述以外的鹼可溶性樹脂和/或溶解抑制劑等。

【0384】 [曝光步驟]

曝光製程係對抗蝕劑膜進行曝光之製程。作為對抗蝕劑膜進行曝光之方法，並無特別限制，能夠使用公知的方法。

作為對抗蝕劑膜進行曝光之方法，例如可列舉在抗蝕劑膜上通過規定的遮罩而照射光化射線或放射線之方法。又，當在抗蝕劑膜上照射電子束之方法的情況下，可以不經由遮罩而進行照射（還將此稱為“直描”。）。

【0385】 作為曝光中所使用之光化射線或放射線，並無特別限制，例如可列舉 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、極紫外線（EUV、Extreme Ultra Violet）及電子束（EB、Electron Beam）等，極紫外線或電子束為較佳。曝光亦可以為液浸曝光。

【0386】 <PEB（Post Exposure Bake：曝光後烘烤）製程>

上述圖案形成方法係進一步包括曝光製程及在顯影製程之前對曝光後的抗蝕劑膜進行烘烤（PEB：Post Exposure Bake）之 PEB 製程為較佳。藉由烘烤，曝光部的反應得到促進，靈敏度和/或圖案形狀更良好。

加熱溫度係 80~150°C 為較佳，80~140°C 為更佳，80~130°C 為進一步

較佳。

加熱時間係 30~1000 秒為較佳，60~800 秒為更佳，60~600 秒為進一步較佳。

加熱能夠藉由通常的曝光/顯影機所具備之機構來進行，亦可以使用加熱板等來進行。

【0387】 [顯影製程]

顯影製程為藉由顯影液對經曝光之抗蝕劑膜（以下，還稱為“曝光後的抗蝕劑膜”。）進行顯影之製程。另外，在本實施態樣中，使用藥液 X 作為顯影液。

作為顯影方法，並無特別限制，能夠使用公知的顯影方法。作為顯影方法，例如可列舉浸漬法、覆液法、噴塗法及動態分配法等。

又，上述圖案形成方法亦可以在顯影製程之後進一步包括將顯影液取代之為其他溶劑並停止顯影之製程。

作為顯影時間，並無特別限制，通常係 10~300 秒為較佳，10~120 秒為更佳。作為顯影液的溫度，係 0~50°C 為較佳，15~35°C 為更佳。圖案形成方法可以包括至少 1 次顯影製程，亦可以包括複數次。

另外，在顯影製程中，可以進行使用藥液 X 的顯影及基於鹼顯影液之顯影這兩者（亦可以進行所謂的雙重顯影）。

【0388】 [沖洗製程]

沖洗製程為使用沖洗液清洗具備顯影後的抗蝕劑膜之晶圓之製程。另外，在本實施態樣中使用藥液 Y 作為顯影液。

作為清洗方法，並無特別限制，能夠使用公知的清洗方法。作為清洗方

法，例如可列舉旋轉吐出法、浸漬法及噴塗法等。

其中，利用旋轉吐出法進行清洗，在清洗後使晶圓以 2000~4000rpm 的轉速旋轉，並從基板上去除沖洗液為較佳。

作為沖洗時間，一般而言，10~300 秒為較佳，10~180 秒為更佳，20~120 秒為進一步較佳，作為沖洗液的溫度，0~50°C 為較佳，15~35°C 為更佳。

【0389】 [其他製程]

上述圖案形成方法除了已說明之製程以外，還可以包括其他製程。作為其他製程，例如可列舉預濕製程、由超臨界流體進行之清洗製程及加熱製程等。

【0390】 <預濕製程>

預濕製程為在抗蝕劑膜形成製程之前在用於形成抗蝕劑膜之基板上塗佈藥液之製程。預濕製程能夠採用公知的方法。又，作為用於預濕製程之藥液，可以使用本藥液，亦可以使用除本藥液以外的藥液。

作為基板，並無特別限制，能夠使用用作半導體製造用之公知的基板。作為基板，例如可列舉矽、SiO₂ 或 SiN 等無機基板、或 SOG (Spin On Glass：旋塗玻璃) 等塗佈系無機基板等，但並不限定於此。

又，基板亦可以為具備抗反射膜且帶有抗反射膜之基板。作為抗反射膜，並無特別限制，能夠使用公知的有機系或無機系的抗反射膜。

【0391】 作為在基板上塗佈藥液之方法，並無特別限制，能夠使用公知的塗佈方法。其中，在後述之抗蝕劑膜形成製程中，就能夠以更少的感光化射

線性或感放射線性樹脂組成物來形成均勻的抗蝕劑膜之觀點而言，作為塗佈方法，旋轉塗佈為較佳。

【0392】 作為使用藥液在基板上形成之藥液層的厚度，並無特別限制，通常係 0.001~10 μm 為較佳，0.005~5 μm 為更佳。

【0393】 在此，設為即將要塗佈之抗蝕液為 ArF 液浸曝光用抗蝕劑者。該抗蝕液的表面張力設為 28.8mN/m。該情況下，作為藥液的混合物的表面張力，並無特別限制，但使其高於抗蝕液的表面張力並將其作為預濕液而供給到晶圓為較佳。

【0394】 作為藥液向晶圓的供給方法，通常預濕噴嘴移動至晶圓的中心部的上方。然後，藉由閥的開閉來將藥液供給到晶圓。

【0395】 在晶圓停止之狀態下，從預濕噴嘴向晶圓的中心部供給規定量的上述藥液。然後，晶圓例如以 500rpm (rotation per minute：每分鐘轉速) 左右的第 1 速度 V1 進行旋轉，晶圓上的藥液擴散到晶圓的整個表面，晶圓的整個表面成為被藥液潤濕之狀態。

另外，作為第 1 速度 V1 的上限值，並無特別限制，3000rpm 以下為較佳。

【0396】 然後，藉由打開連接有抗蝕液之線路的閥，開始從抗蝕劑噴嘴噴出抗蝕液，從而開始向晶圓的中心部供給抗蝕液。

這樣，開始進行抗蝕劑膜形成製程。該抗蝕劑膜形成製程中，晶圓的轉速從第 1 速度 V1 提高至高速的例如 2000~4000rpm 左右的第 2 速度 V2。在開始抗蝕劑膜形成製程之前為第 1 速度 V1 之晶圓的旋轉被逐漸加速，以使之後的速度連續平穩地變動。此時，晶圓的旋轉加速度例如從零開始逐漸

增加。然後，在抗蝕劑膜形成製程結束時，晶圓的旋轉加速度逐漸減小，晶圓 W 的轉速平穩地收斂於第 2 速度 V2。這樣，在抗蝕劑膜形成製程中，晶圓的轉速變動為從第 1 速度 V1 以 S 字狀轉變成第 2 速度 V2。在抗蝕劑膜形成製程中，供給到晶圓的中心部之抗蝕液藉由離心力擴散到晶圓的整個表面，從而抗蝕液被塗佈於晶圓的表面。

另外，關於塗佈該種抗蝕劑時的晶圓轉速的變動所導致之抗蝕劑節省技術，詳細記載於日本特願 2008-131495 號公報、日本特開 2009-279476 號公報中。

【0397】 另外，作為預濕製程結束之後，直至抗蝕劑膜形成製程中的抗蝕液的塗佈開始的間隔並無特別限制，通常係 7 秒以下為較佳。

【0398】 上述藥液可以被再利用。亦即，能夠將上述預濕製程中使用之藥液進行回收，進而用於其他晶圓的預濕製程中。

對藥液進行再利用時，調整所回收之藥液中所含有之、雜質金屬、有機雜質及水等的含量為較佳。

【0399】 <基於超臨界流體進行之去除製程>

基於超臨界流體進行之去除製程係在顯影製程和/或沖洗製程之後，使用超臨界流體來去除附著於圖案上之顯影液和/或沖洗液之製程。

【0400】 <加熱製程>

加熱製程係在顯影製程、沖洗製程或基於超臨界流體進行之去除製程之後，為了去除殘存於圖案中之溶劑而對抗蝕劑膜進行加熱之製程。

加熱溫度並無特別限制，通常係 40~160°C 為較佳，50~150°C 為更佳，50~110°C 為進一步較佳。

加熱時間並無特別限制，通常係 15～300 秒為較佳，15～180 秒為更佳。

[實施例]

【0401】 以下，基於實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨便能夠適當地變更。從而，本發明的範圍不應被以下所示之實施例限定地解釋。

【0402】 又，在製備實施例及比較例的藥液時，容器的處理、藥液的製備、填充、保管及分析測量全部在滿足 ISO 等級 2 或 1 之無塵室中進行。為了提高測量精度，在有機化合物的含量的測量及金屬成分的含量的測量中，以通常的測量進行檢測極限以下的成分的測量時，濃縮藥液而進行測量，換算成濃縮前的溶液的濃度來計算出含量。

【0403】 [藥液 A1 的純化]

準備了含有丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 作為有機溶劑之被純化物 (市售品)。

接著，準備了將具有不具備減壓機構之第 1 塔板式蒸餾塔之第 1 蒸餾部 (用於粗蒸餾的蒸餾製程)、串聯連接 3 個填充有陽離子交換樹脂之填充塔之第 1 填充部 (離子去除製程)、串聯連接兩個填充有陰離子交換樹脂之填充塔之第 2 填充部 (離子去除製程)、及依次串聯連接不具備減壓機構之第 2 塔板式蒸餾塔和具備減壓機構之第 3 塔板式蒸餾塔之第 2 蒸餾部 (用於精餾處理的蒸餾製程)、依次串聯連接第 1 過濾器 and 第 2 過濾器之過濾部 (過濾製程) 從上游側依次連接而成之純化裝置。

然後，使用上述純化裝置將上述被純化物進行純化，製造了藥液。另外，將通過一次純化裝置計為 1 次，被純化物的純化總計進行了 2 次（表中，示為循環次數 2 次。）。

以下，從上游側（一次側）依次表示純化裝置中的各構件的詳細內容。

- ・第 1 塔板式蒸餾塔（理論板數：10 板）
- ・陽離子交換樹脂（ORLITE DS-4、ORGANO CORPORATION 製）
- ・陰離子交換樹脂（ORLITE DS-6、ORGANO CORPORATION 製）
- ・第 2 塔板式蒸餾塔（理論板數：23 板）
- ・第 3 塔板式蒸餾塔（理論板數：23 板、減壓蒸餾）
- ・第 1 過濾器（Purasol SP/SN 溶劑用淨化器、Nihon Entegris G.K.製、UPE（超高分子量聚乙烯）過濾器）
- ・第 2 過濾器(產品名“trent” Nihon Entegris G.K.製 聚四氟乙烯(PTFE)過濾器)

【0404】 [其他藥液的純化]

在表 1 所記載之條件下，將含有表 1 所記載之有機溶劑之被純化物進行純化而獲得。另外，各藥液藉由使被純化物從上游側依次通過表 1 所記載之各構件（另外，空欄的藥液表示未使用其構件。），並將此重複“循環次數”中記載之次數而獲得。

其中，關於比較例 NA2，代替離子去除製程中使用之第 1 填充部及第 2 填充部，使用填充有吸附樹脂（產品名“DUOLITE 874”、苯乙烯系樹脂）之第 3 填充部進行了離子去除製程。

另外，關於第 1 塔板式蒸餾塔、第 2 塔板式蒸餾塔及第 3 塔板式蒸餾

塔，使用了表 1 中記載之理論板數的蒸餾塔。又，陽離子交換樹脂的板數係指串聯連接填充有陽離子交換樹脂之填充塔之個數，關於陰離子交換樹脂的板數，亦係指串聯連接填充有陰離子交換樹脂之填充塔之個數，關於吸附樹脂的板數，亦係指串聯連接填充有吸附樹脂之填充塔之個數。

又，表 1 中所記載之被純化物係採購批次分別不同者而的者。因此，起初包含於各被純化物中的有機溶劑以外的成分可能會不同。

【0405】 另外，表 1 中的縮寫分別表示以下內容。

- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯（沸點：146°C、SP 值：17.86）
- nBA：n-乙酸丁酯（沸點：126°C、SP 值：17.80）
- iAA：乙酸異戊酯（沸點：142°C、SP 值：17.42）
- CHN：環己酮（沸點：155.6°C、SP 值：20.05）
- PGME：丙二醇單乙醚（沸點：132.8°C、SP 值：23.05）
- MIBC：4-甲基-2-戊醇（沸點：131.6°C、SP 值：21.15）
- EL：乳酸乙酯（沸點：154°C、SP 值：24.41）
- PC：碳酸丙二酯（沸點：242°C、SP 值：20.26）

【0406】 [表 1]

表 1 (其 1)	被純化物	純化裝置 (製造製程)								
		第 1 塔板式 蒸餾塔 (板數)	陽離子交換 樹脂 (板數)	陰離子交換 樹脂 (板數)	吸附樹脂 (板數)	第 2 塔板式 蒸餾塔 (板數)	第 3 塔板式 蒸餾塔 (減壓蒸餾) (板數)	第 1 過 濾器	第 2 過 濾器	循環次數
藥液 A1	PGMEA	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 A2	PGMEA	10	3	2		23	23	1	1	4
藥液 A3	PGMEA	12	3	2		23	23	1	1	8
藥液 A4	PGMEA	13	2			23	23	1	1	2
藥液 A5	PGMEA	15	2			23	10	1	1	2
藥液 A6	PGMEA	5	2	1		18	23	1	1	2
藥液 A7	PGMEA	10	2	1		23	10	1	1	2
藥液 A8	PGMEA	5	2	1		23	10	1	1	2
藥液 A9	PGMEA	10	2	1		23	18	1	1	2
藥液 A10	PGMEA	8	2			23			1	2
藥液 A11	PGMEA	5	2	1		13	9	1	1	2
藥液 A12	PGMEA	10	2			23	23	1	1	3
藥液 A13	PGMEA	10	2			23	23	1	1	3
藥液 A14	PGMEA	15	3	2		23	23	1	1	6
藥液 A15	PGMEA	13	3	2		23	23	1	1	6
藥液 A16	PGMEA	5	2	1		23	9	1	1	6
藥液 A17	PGMEA	5	2	1		23	10	1	1	2
藥液 A18	PGMEA	5	2	1		23	10	1	1	2
藥液 A19	PGMEA	5	2	1		23	10	1	1	2
藥液 NA1	PGMEA	10	2			23	23	1	1	3
藥液 NA2	PGMEA	10			1	23	23		1	2
藥液 NA3	PGMEA	10		1		23	23		1	2
藥液 NA4	PGMEA	15		1		23	23	1	1	4
藥液 NA5	PGMEA	15		1		23	23		1	4
藥液 NA6	PGMEA	17		2		23	23	1	1	4

【0407】 [表 2]

表 1 (其 2)	被純化物	純化裝置 (製造製程)								
		第 1 塔板式 蒸餾塔 (板數)	陽離子交 換樹脂 (板數)	陰離子交 換樹脂 (板數)	吸附樹脂 (板數)	第 2 塔板式 蒸餾塔 (板數)	第 3 塔板式 蒸餾塔 (減壓蒸 餾) (板數)	第 1 過濾器	第 2 過濾器	循環次數
藥液 B1	nBA	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 B2	nBA	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 B3	nBA	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 B4	nBA	10	2			15	15	1	1	3
藥液 B5	nBA	10	3	2		23	23	1	1	4
藥液 B6	nBA	12	1	3		23	23		1	6
藥液 NB1	nBA	10	2			23	23	1	1	3
藥液 C1	iAA	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 D1	CHN	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 ND1	CHN	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 E1	PGME	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 E2	PGME	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 F1	MIBC	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 G1	EL	10	2	1		23	23	1	1	2
藥液 H1	PC	10	2	1		23	23	1	1	2

【0408】 [藥液中的各成分的含量等的測量]

藥液中的各成分的含量等的測量使用了以下方法。另外，以下測量均在滿足 ISO（國際標準化組織）等級 2 以下之水準的無塵室進行。為了提高測量精度，在各成分的測量中，在通常的測量中為檢測極限以下之情況下以體積換算濃縮為 100 分之 1 而進行測量，並藉由換算成濃縮前的有機溶劑的含量來計算含量。將結果匯總示於表 2。

另外，藥液中的各成分的含量的測量在製備藥液後立即進行。

【0409】 [酸成分及有機化合物]

利用氣相色譜質譜儀(產品名“GCMS-2020”、Shimadzu Corporation 製、測量條件如下)測量了各藥液中的酸成分及有機化合物的含量。

【0410】 <測量條件>

毛細管柱：InertCap 5MS/NP 0.25mmI.D. ×30m df=0.25μm

試樣導入法：分流 75kPa 壓力恆定

氣化室溫度：230°C

管柱烘箱溫度：80°C (2min) -500°C (13min) 升溫速度 15°C/min

載氣：氮氣

隔墊吹掃流量：5mL/min

分流比：25:1

界面溫度：250°C

離子源溫度：200°C

測量模式：Scan m/z=85~500

試樣導入量：1μL

【0411】 [金屬成分]

藉由使用 ICP-MS 及 SP-ICP-MS 之方法測量了藥液中的金屬成分（金屬離子及含金屬粒子）的含量。

裝置使用了以下裝置。將結果示於表 2。

- 製造商：PerkinElmer
- 型號：NexION350S

分析使用了以下分析軟體。

- “SP-ICP-MS”專用 Syngistix 奈米應用模塊
- Syngistix for ICP-MS 軟體

【0412】 [金屬奈米粒子]

藉由以下方法測量了藥液中的金屬奈米粒子（粒徑 0.5~17nm 的含金屬粒子）的含有粒子數。

首先，在矽基板上塗佈恆定量的藥液而形成帶有藥液層之基板，藉由雷射光掃描帶有藥液層之基板的表面，並檢測了散射光。藉此，確定了存在於帶有藥液層之基板的表面之缺陷的位置及粒徑。接著，以其缺陷的位置為基準藉由 EDX（能量分散型 X 射線）分析法進行元素分析，並檢查了缺陷的組成。藉由該方法，求出金屬奈米粒子的基板上的粒子數，將此換算成藥液的每單位體積的含有粒子數（個/cm³）。

另外，分析組合使用了 KLA-Tencor 公司製的晶圓檢查裝置“SP-5”與 Applied Materials, Inc.的全自動缺陷檢查分類裝置“SEMVision G6”。

又，針對由於測量裝置的分解能等而無法檢測出所期望的粒徑的粒子之試樣，使用日本特開 2009-188333 號公報的 0015~0067 段中記載之方法

進行了檢測。亦即，藉由 CVD（化學氣相沉積）法在基板上形成 SiO_x 層，接著，以覆蓋上述層上之方式形成了藥液層。接著，使用了如下方法：對具有上述 SiO_x 層及塗佈於其上之藥液層之複合層進行乾式蝕刻，對所獲得之突出物照射光，檢測散射光，並由上述散射光計算突出物的體積，由上述突出物的體積計算粒子的粒徑。

【0413】 [缺陷抑制性能的評價]

使用所獲得之藥液作為預濕液，評價了缺陷抑制性能。

在此，缺陷抑制性能針對使用了剛製造之後的藥液（表中，表示為“剛～之後”。）之情況及將藥液收容於容器（接液部的材料：高密度聚乙烯（HDPE）樹脂）之藥液收容體在 40°C 下保管 45 天之後（表中，顯示為“經時”。）的藥液之情況這兩者實施。

另外，所使用之抗蝕劑組成物為如下。

【0414】 [抗蝕劑組成物 1]

抗蝕劑組成物 1 以如下組成混合各成分來獲得。

- 樹脂（A-1）：0.77g
- 酸產生劑（B-1）：0.03g
- 鹼性化合物（E-3）：0.03g
- PGMEA：67.5g
- EL：75g

【0415】 <樹脂（A）等>

（合成例 1）樹脂（A-1）的合成

在 2L 燒瓶中放入環己酮 600g，並以 100mL/min 的流量進行了一小時

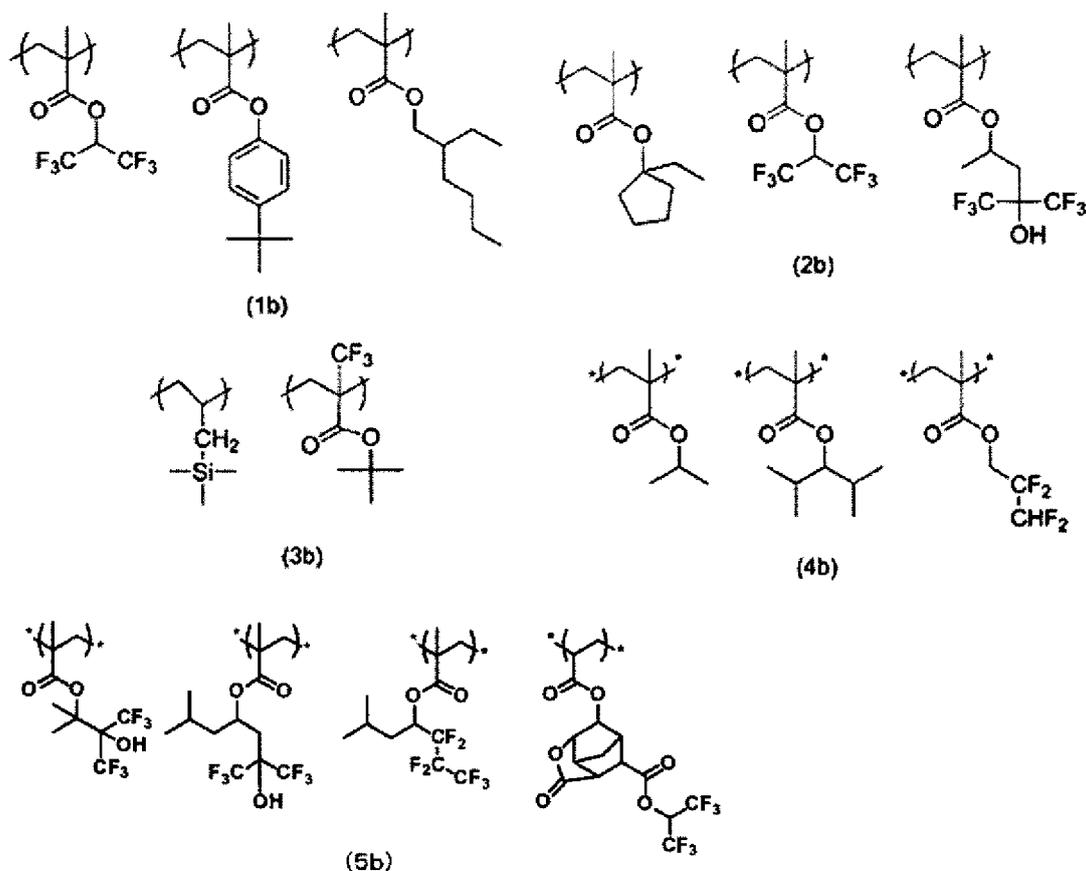
氮氣置換。然後，添加聚合起始劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製) 4.60g (0.02mol)，並升溫至內溫成為 80°C。接著，將以下的單體與聚合起始劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製) 4.60g (0.02mol) 溶解於環己酮 200g 中，製備了單體溶液。經 6 小時將單體溶液滴加至上述加熱至 80°C 之燒瓶中。滴加結束後，進一步在 80°C 下反應了 2 小時。

4-乙醯氧基苯乙烯 48.66g (0.3mol)

甲基丙烯酸-1-乙基環戊酯 109.4g (0.6mol)

單體 1 22.2g (0.1mol)

【0416】 [化學式 39]



【0417】 使反應溶液冷卻至室溫，並滴加至己烷 3L 中，使聚合物沉澱。將過濾而獲得之固體溶解於丙酮 500mL 中，並再次滴加至己烷 3L 中，對

過濾而獲得之固體進行減壓乾燥，獲得了 4-乙醯氧基苯乙炔/甲基丙烯酸-1-乙基環戊酯/單體 1 共聚物 (A-1) 160g。

【0418】 在反應容器中添加上述所獲得之聚合物 10g、甲醇 40mL、1-甲氧基-2-丙醇 200mL 及；濃鹽酸 1.5mL，加熱至 80°C 並攪拌了 5 小時。將反應溶液放冷至室溫，並滴加至蒸餾水 3L 中。將過濾而獲得之固體溶解於丙酮 200mL 中，並再次滴加至蒸餾水 3L 中，對過濾而獲得之固體進行減壓乾燥而獲得了樹脂 (A-1) (8.5g)。利用凝膠滲透層析法 (GPC) (溶劑：THF (tetrahydrofuran：四氫呋喃)) 而獲得之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (Mw) 為 11200，分子量分散度 (Mw/Mn) 為 1.45。以下示出樹脂 A-1 的結構等。

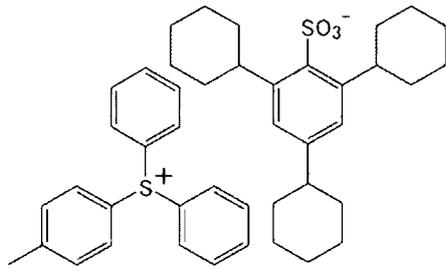
【0419】 [化學式 40]

	結構	組成比 (莫耳比) 從左開始	Mw	Mw/Mn
樹脂 A-1		30:60:10	11,200	1.45

【0420】 <光酸產生劑 (B)>

作為光酸產生劑，使用了以下者。

【0421】 [化學式 41]

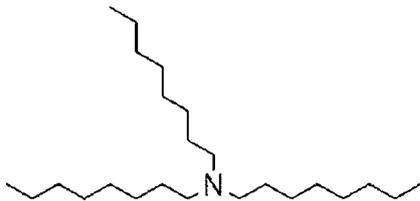


(B-1)

【0422】 <鹼性化合物 (E) >

作為鹼性化合物，使用了以下者。

【0423】 [化學式 42]



(E-3)

【0424】 (缺陷抑制性能)

藉由以下方法評價了藥液的缺陷抑制性能。另外，試驗使用了 SOKUDO 公司製 coater developer“RF^{3S}”。

首先，在矽晶圓上塗佈 AL412 (Brewer Science, Inc.製)，並在 200°C 下進行 60 秒鐘烘烤，形成了膜厚 20nm 的抗蝕劑下層膜。在其之上塗佈預濕液 (藥液 1)，並從其上塗佈抗蝕劑組成物 1，在 100°C 下進行 60 秒鐘烘烤 (PB: Prebake)，形成了膜厚 30nm 的抗蝕劑膜。

【0425】 使用 EUV 曝光機 (ASML 公司製; NXE3350、NA0.33、Dipole 90°、外西格瑪 0.87、內西格瑪 0.35)，經由間距為 20nm 且圖案寬度為 15nm 的反射型遮罩對該抗蝕劑膜進行了曝光。然後，在 85°C 下加熱 (PEB: Post Exposure Bake) 了 60 秒鐘。接著，使用有機溶劑系的顯影液顯影 30 秒鐘，

並沖洗了 20 秒鐘。接著，以 2000rpm 的轉速使晶圓旋轉 40 秒鐘，形成了間距為 20nm 且圖案線寬為 15nm 的線與空間的圖案。

【0426】 獲取上述圖案的圖像，並將 Applied Materials, Inc.的圖案缺陷檢查裝置“UVsion 7”與 Applied Materials, Inc.的全自動缺陷檢查分類裝置“SEMVision G6”進行組合而使用來分析所獲得之圖像，計量了每單位面積的未曝光部中的殘渣數。

另外，針對由於測量裝置的分解能等而無法檢測出所期望的粒徑的粒子之試樣，使用日本特開 2009-188333 號公報的 0015~0067 段中記載之方法進行了檢測。亦即，藉由 CVD(化學氣相沉積)法在基板上形成 SiO_x 層，接著，以覆蓋上述層上之方式形成了藥液層。接著，使用了如下方法：對具有上述 SiO_x 層及塗佈於其上之藥液層之複合層進行乾式蝕刻，對所獲得之突出物照射光，檢測散射光，並由上述散射光計算突出物的體積，由上述突出物的體積計算粒子的粒徑。

藉由以下基準進行評價，並將結果示於表 2。

【0427】 A：缺陷數小於 50 個。

B：缺陷數為 50 個以上且小於 70 個。

C：缺陷數為 70 個以上且小於 90 個。

D：缺陷數為 90 個以上且小於 110 個。

E：缺陷數為 110 個以上且小於 130 個。

F：缺陷數為 130 個以上。

【0428】 [表 3]

表 2 (其 1)	藥液	酸成分 (有機酸：質量 ppm)								酸成分 (無機酸：質量 ppb)		金屬成分 (質量 ppt)		金屬奈米粒子的含有粒子數 (個/cm ³)	有機化合物 (質量 ppm)		水 (質量 ppm)	酸成分/金屬成分 (質量比)	缺陷性能	
		乙酸	丙酸	正丁酸	戊酸	乳酸	己二酸	馬來酸	富馬酸	SO ₄ ²⁻ 來自於硫酸離子	Cl ⁻ 來自於鹽酸離子	離子	合金		鄰苯二甲酸酯	磺胺系塑化劑			剛~之後	經時
實施例 A1	A1	0.8	0.1	0.1	0	0	0	0.1	0.01	1	0	10	0.1	6	0.1	0.01	0.4	1.1E+05	B	B
實施例 A2	A2	0.01	0.01	0.002	0	0	0	0.001	0.001	0.1	0	4	0.01	0.8	0.01	0.01	0.2	6.0E+03	A	A
實施例 A3	A3	0.0001	0.0001	0.0001	0	0	0	0.0001	0.0001	0.1	0	2	0.01	0.07	0.0001	0.0001	0.2	3.0E+02	A	B
實施例 A4	A4	3	0.5	0.5	0	0	0	0.2	0.01	3	0	21	0.1	3	0.1	0.01	0.3	2.0E+05	C	D
實施例 A5	A5	0.7	0.09	0.08	0	0	0	0.5	0.01	10	0	10	0.1	2	0.1	0.01	0.5	1.4E+05	D	D
實施例 A6	A6	0.6	0.2	0.2	0	0	0	0.1	0.01	1	0	10	0.1	5	0.1	0.01	0.3	1.1E+05	C	D
實施例 A7	A7	0.5	0.08	0.09	0	0	0	0.2	0.01	3	0	10	0.1	0.9	0.5	0.4	0.4	8.7E+04	C	D
實施例 A8	A8	0.5	0.08	0.09	0	0	0	0.5	0.01	1	0	10	0.1	9	3.1	1.2	0.3	1.2E+05	D	D
實施例 A9	A9	0.4	0.06	0.08	0	0	0	0.1	0.1	2	0	10	0.1	7	0.1	0.01	0.3	7.3E+04	B	B
實施例 A10	A10	0.6	0.05	0.06	0	0	0	0.2	0.05	120	0	88	10	835	0.1	0.01	0.5	1.1E+04	D	D
實施例 A11	A11	0.9	0.1	0.1	0	0	0	0.04	0.05	1.2	0	80	7	220	0.3	0.1	27	1.4E+04	D	D
實施例 A12	A12	4	0.06	0.08	0	0	0	0.1	0.01	0.5	0	93	0.1	3	0.1	0.01	0.4	4.6E+04	D	D
實施例 A13	A13	5	0.06	0.08	0	0	0	0.1	0.01	0.5	0	77	0.1	11	0.1	0.01	0.4	6.8E+04	D	D
實施例 A14	A14	0.008	0.0018	0.0003	0	0	0	0.0005	0.0001	0.1	0	1	0.02	7	0.01	0.01	0.2	1.1E+04	A	A
實施例 A15	A15	0.015	0.003	0.001	0	0	0	0.001	0.001	0.1	0	4	0.03	12	0.01	0.01	0.2	5.2E+03	A	A
實施例 A16	A16	0.015	0.003	0.001	0	0	0	0.001	0.001	0.1	0	3	0.03	12	0.3	0.1	21	7.0E+03	A	B
實施例 A17	A17	0.4	0.07	0.09	0	0	0	0.4	0.01	1	0	10	15	1300	2.8	0.8	0.3	3.9E+04	D	E
實施例 A18	A18	0.3	0.08	0.08	0	0	0	0.4	0.01	1	0	10	9	1079300	1.9	0.9	0.3	4.6E+04	D	E
實施例 A19	A19	0.4	0.09	0.07	0	0	0	0.3	0.01	1	0	165	0.7	9	3.1	0.7	0.3	5.3E+03	D	E
比較例 NA1	NA1	25	0.06	0.08	0	0	0	0.1	0.01	0.5	0	13	0.1	25	0.1	0.01	0.4	1.9E+06	F	F
比較例 NA2	NA2	123	0.06	0.06	0	0	0	0.1	0.01	28	0	351	110	258000	0.1	0.01	0.1	2.7E+05	F	F
比較例 NA3	NA3	0.8	0.06	0.09	0	0	0	0.1	0.01	1	0	19800	162	423000	0.1	0.01	0.2	5.3E+01	F	F
比較例 NA4	NA4	0.001	0	0	0	0	0	0.001	0.001	1	0	36400	118	215000	0.001	0.0001	0.9	1.1E-01	D	F
比較例 NA5	NA5	0.0011	0	0	0	0	0	0.0003	0	0.1	0	63500	151	501000	0.0001	0.0001	0.9	2.4E-02	D	F
比較例 NA6	NA6	5E-07	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0	88	151	398000	0	0	0.9	6.3E-03	D	F

【0429】 [表 4]

表 2 (其 2)	藥液	酸成分 (有機酸：質量 ppm)								酸成分 (無機酸：質量 ppb)		金屬成分 (質量 ppt)		金屬奈米 粒子的含 有粒子數 (個/cm ³)	有機化合物 (質量 ppm)		水 (質量 ppm)	酸成分/金屬成分 (質量比)	缺陷性能	
		乙酸	丙酸	正丁酸	戊酸	乳酸	己二酸	馬來酸	富馬酸	SO ₄ ²⁻ 來自於 硫酸之 離子	Cl ⁻ 來自於 鹽酸之 離子	離子	含金屬 離子		鄰苯二甲 酸酯	磺胺系塑 化劑			剛~ 經時 之後	之後
實施例 B1	B1	0.8	0.06	0.05	0	0	0.07	0.01	0.9	0	10	0.1	6	0.1	0.01	1	9.8E+04	A	A	
實施例 B2	B2	0.1	0.03	0	0.1	0	0.01	0.01	0	1	10	0.1	9	0.1	0.01	1	2.5E+04	A	A	
實施例 B3	B3	0.1	0.1	0	0.1	0	0.1	0.01	0	78	10	0.1	12	0.1	0.01	1	4.8E+04	D	D	
實施例 B4	B4	12	1	1	0	0	0.1	0.01	0.5	0	20	0.1	3	0.1	0.01	0.4	7.0E+05	D	D	
實施例 B5	B5	0.01	0.01	0.01	0	0	0.01	0.01	0.1	0	4	0.01	0.2	0.01	0.01	0.2	1.2E+04	A	B	
實施例 B6	B6	0.0001	0.0001	0.0001	0	0	0.0001	0.0001	0.1	0	43	35	51500	0.0001	0.0001	0.2	7.7E+00	A	D	
比較例 NB1	NB1	21	2	2	0	0	0.1	0.01	0.5	0	13	0.1	15	0.1	0.01	0.4	1.9E+06	F	F	
實施例 C1	C1	0.7	0.08	0.07	0	0	0.7	0.01	0.6	0	10	0.1	7	0.1	0.01	1	8.5E+04	A	A	
實施例 D1	D1	0	0	0	0.01	0	0.8	0.1	0.01	0	10	0.1	13	0.1	0.01	1	9.1E+04	B	B	
比較例 ND1	ND1	0	0	0	0.02	0	15	0.2	0.05	0	10	0.1	21	0.1	0.01	1	1.5E+06	F	F	
實施例 E1	E1	0.1	0.1	0	0	0	0.2	0.03	1	0	10	0.1	9	0.1	0.01	1	4.3E+04	B	B	
實施例 E2	E2	0.1	0.1	0	0	0	0.2	0.03	0	1	10	0.1	13	0.1	0.01	1	4.3E+04	B	B	
實施例 F1	F1	0.1	0.1	0	0	0	0.2	0.03	1	0	10	0.1	8	0.1	0.01	1	4.3E+04	B	B	
實施例 G1	G1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0.06	0.01	1	10	0.1	18	0.1	0.01	1	3.7E+04	A	A	
實施例 H1	H1	0	0.1	0	0	0	0.014	0.01	0.1	0	10	0.1	15	0.1	0.01	1	1.2E+04	A	A	

【0430】 上述表 2 中，“酸成分”及“酸成分/金屬成分（質量比）”一欄中記載之數值有時縮寫為指數顯示，例如，“1.1E+05”表示“ 1.1×10^5 ”，“6.3E-03”表示“ 6.3×10^{-3} ”。

【0431】 如表 2 所示，示出了若使用酸成分的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，且金屬成分的含量相對於藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt 之藥液，則可獲得即使在長期保存之後缺陷抑制性能亦優異之藥液（實施例）。

例如，藉由實施例 A1 與 A2 的對比，表示若有機酸的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppm 以下（實施例 A2），則剛製造之後及長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能亦優異。

例如，藉由實施例 A2 與 A3 的對比，表示若有機溶劑的沸點以上的有機酸的含量相對於有機酸的總質量為 20 質量%以下（實施例 A2），則長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能更優異。

例如，藉由實施例 A1 與 A4 的對比，表示若無機酸的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppb 以下（實施例 A1），則剛製造之後及長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能亦優異。

例如，藉由實施例 A15 與 A16 的對比，表示若水的含量相對於藥液的總質量為 1 質量 ppm 以下（實施例 A15），則長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能亦優異。

例如，藉由實施例 A8 與 A17 的對比，表示若含金屬粒子的含量相對於藥液的總質量為 0.00001~10 質量 ppt 的範圍內（實施例 A8），則長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能亦優異。

例如，藉由實施例 A8 與 A18 的對比，表示若金屬奈米粒子的藥液的每單位體積的含有粒子數在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ 個/cm³ 的範圍內(實施例 A8)，則長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能更優異。

例如，藉由實施例 A8 與 A19 的對比，表示若金屬離子的含量相對於藥液的總質量在 0.01~100 質量 ppt 的範圍內(實施例 A8)，則長期保存之後的藥液的缺陷抑制性能亦優異。

【0432】 如表 2 所示，若相對於藥液的總質量的酸成分的含量及相對於藥液的總質量的金屬成分的含量中的至少一個使用上述範圍外的藥液，則表示長期保存後的藥液的缺陷抑制性能差(比較例)。

【0433】 另外，作為除上述以外的缺陷性能的評價方法，藉由以下文獻(1)及文獻(2)中記載之方法進行了缺陷性能的評價之結果，可知實施例及比較例的缺陷性能的評價結果均表示與上述缺陷性能相同的傾向。

文獻(1) Journal of photopolymer science and technology, Vol28, No.1 (2015) 17-24 (Renesus)

文獻(2) “Development of Novel Purifiers with Appropriate Functional Groups Based on Solvent Polarities at Bulk Filtration” Enteglis News letter (May 2017)

【0434】 [實施例 X1]

作為顯影液之藥液 X 準備了上述藥液 B1。

又，作為沖洗液之藥液 Y 準備了丁酸丁酯。在此，用作藥液 Y 之丁酸丁酯不進行上述過濾處理等，而是直接使用購買的物品。

另外，針對用作以下實施例及比較例中使用之藥液 Y 之有機溶劑，亦

不進行上述過濾處理等，而是直接使用購買的物品。

【0435】 [實施例 X2~X16]

作為藥液 Y（沖洗液）使用了表 3 的藥液 Y 一欄所示之有機溶劑，除此以外，以與實施例 X1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0436】 [實施例 X17]

作為藥液 Y（沖洗液），準備了丁酸丁酯與十一烷的混合溶劑 A1（丁酸丁酯:十一烷=1:1（質量基準））。

除此以外，以與實施例 X1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0437】 [實施例 X18]

作為顯影液之藥液 X 準備了上述藥液 B2。

作為藥液 Y（沖洗液），準備了丁酸丁酯與甲醇的混合溶劑 B1（丁酸丁酯:甲醇=1:1（質量基準））。

【0438】 [實施例 X19]

作為藥液 Y（沖洗液），準備了丁酸丁酯與十一烷的混合溶劑 A2（丁酸丁酯:十一烷=9:1（質量基準））。

除此以外，以與實施例 X1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0439】 [實施例 X20]

作為藥液 Y（沖洗液），準備了丁酸丁酯與甲醇的混合溶劑 B2（丁酸丁酯:甲醇=9:1（質量基準））。

除此以外，以與實施例 X1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0440】 [實施例 X21～X26]

作為藥液 Y（沖洗液）使用了表 3 所示之有機溶劑，除此以外，以與實施例 X1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

但是，在實施例 X26 中並未使用藥液 Y（沖洗液）。

【0441】 [比較例 NX1～NX16]

作為藥液 X（顯影液）使用上述藥液 NB1，並且作為藥液 Y（沖洗液）使用表 3 所示之有機溶劑，以成為表 3 的組合之方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0442】 [比較例 NX17～NX20]

作為藥液 Y（沖洗液）使用了上述混合溶劑 A1、A2、B1 或 B2，除此以外，以與比較例 NX1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

【0443】 [比較例 NX21～NX26]

作為藥液 Y（沖洗液）使用了表 3 所示之有機溶劑，除此以外，以與實施例 NX1 相同的方式，以成為表 3 的組合的方式準備了藥液 X 及藥液 Y。

但是，在比較例 NX26 中並未使用藥液 Y（沖洗液）。

【0444】 [缺陷抑制性能的評價]

作為預濕液使用 PGMEA，並使用表 3 的組合的顯影液及沖洗液，如下改變了抗蝕劑膜的曝光條件及基於沖洗液之清洗條件，除此以外，以與上述缺陷抑制性能的評價相同的方式，分別對實施例 X1～X26 及比較例 NX1～

NX26 實施了缺陷抑制性能的評價。關於評價基準，亦設為與上述缺陷抑制性能的評價相同。

另外，用作預濕液的 PGMEA 不進行上述過濾處理等，直接使用了購買的物品。

又，缺陷抑制性能針對使用將藥液 X（顯影液）收容於容器（接液部的材料：高密度聚乙烯（HDPE）樹脂）之藥液收容體在 40°C 下保管 45 天之後（表中，表示為“經時”。）的藥液 X（顯影液）之情況實施。另外，針對預濕液及藥液 Y（沖洗液），不進行保存，製備後立即使用或打開市售品之後立即使用。

【0445】（抗蝕劑膜的曝光條件）

對所製作之帶有抗蝕劑膜之晶圓在 NA（透鏡開口數、Numerical Aperture：數值孔徑）0.25、偶極照明（Dipole60x、外西格瑪 0.81、內西格瑪 0.43）下進行了 EUV 曝光。具體而言，經由包含用於形成晶圓上尺寸為間距 40nm、寬度 20nm 的線與空間圖案之圖案之遮罩，並改變曝光量進行了 EUV 曝光。照射後，從 EUV 曝光裝置取出，之後立即在 90°C 的條件下進行了 60 秒鐘烘烤（PEB）。

【0446】（清洗條件）

一面使晶圓以 50 轉（rpm）進行旋轉一面以 200mL/分的流量將藥液 Y（23°C）噴霧吐出 15 秒鐘，藉此進行了沖洗處理。最後，以 2000 轉（rpm）高速旋轉 T_R 秒鐘而使晶圓乾燥。

【0447】[解析性（圖案崩塌性能）]

使用掃描式電子顯微鏡（Hitachi, Ltd.製 S-9380II）以倍率 200k 觀察以

不同的曝光量進行曝光之線與空間圖案的解析狀況，求出在觀察到之一視野內並未產生圖案崩塌之最小線寬，設為圖案崩塌的指標。該數值越小，表示圖案崩塌性能越良好。藉由下述評價基準評價了所獲得之最少線寬。另外，針對使用密集圖案形成用遮罩形成之圖案實施了圖案崩塌性能的評價。

(評價基準)

“A”：最小線寬為 16nm 以下

“B”：最小線寬超過 16nm 且為 18nm 以下

“C”：最小線寬超過 18nm 且為 20nm 以下

“D”：最小線寬超過 20nm 且為 22nm 以下

“E”：最小線寬超過 22nm

【0448】 [綜合評價]

針對實施例 X1～X26 及比較例 NX1～NX26，關於缺陷抑制性能的評價結果，將評價基準的 A～F 按此順序換算為 5 點～0 點。又，關於解析性的評價結果，將評價基準的 A～E 按此順序換算為 4 點～0 點。

然後，根據缺陷抑制性能的點數與解析性的點數的總點，藉由以下基準進行了綜合評價。

S：總點為 9 點

A：總點為 8 點

B：總點為 6～7 點

C：總點為 5 點以下

另外，在實用方面，為“B”評價以上為較佳。

【0449】 將評價結果示於表 3。另外，藥液 Y 中，混合溶液中所包含之有機溶劑中的括號內的數值表示有機溶劑相對於二十碳烯的漢森溶解度參數的距離[單位：MPa^{0.5}]。

【0450】 [表 5]

表 3 (其 1)	藥液 X (顯影液)	藥液 Y (沖洗液)	評價結果		
			缺陷性能 (經時)	解析性 綜合評價	
實施例 X1	藥液 B1	丁酸丁酯	5	3	A
實施例 X2	藥液 B1	異丁酸異丁酯	5	3	A
實施例 X3	藥液 B1	丙酸戊酯	5	3	A
實施例 X4	藥液 B1	丙酸異戊酯	5	3	A
實施例 X5	藥液 B1	乙基環己烷	5	3	A
實施例 X6	藥液 B1	對稱三甲苯	5	3	A
實施例 X7	藥液 B1	癸烷	5	3	A
實施例 X8	藥液 B1	十一烷	5	3	A
實施例 X9	藥液 B1	3,7-二甲基-3-辛醇	5	3	A
實施例 X10	藥液 B1	2-乙基-1-己醇	5	3	A
實施例 X11	藥液 B1	1-辛醇	5	3	A
實施例 X12	藥液 B1	2-辛醇	5	3	A
實施例 X13	藥液 B1	乙醯乙酸乙酯	5	3	A
實施例 X14	藥液 B1	丙二酸二甲酯	5	3	A
實施例 X15	藥液 B1	丙酮酸甲酯	5	3	A
實施例 X16	藥液 B1	草酸二甲酯	5	3	A
實施例 X17	藥液 B1	混合溶劑 A1 丁酸丁酯 (4.6) : 十一烷 (1.8) = 1:1	5	4	S
實施例 X18	藥液 B2	混合溶劑 B1 丁酸丁酯 (4.6) : 甲醇 (23.7) = 1:1	5	4	S
實施例 X19	藥液 B1	混合溶劑 A2 丁酸丁酯 (4.6) : 十一烷 (1.8) = 9:1	5	3	A
實施例 X20	藥液 B1	混合溶劑 B2 丁酸丁酯 (4.6) : 甲醇 (23.7) = 9:1	5	3	A
實施例 X21	藥液 B1	苯甲酸甲酯	5	1	B
實施例 X22	藥液 B1	乙酸 2-乙氧基乙酯	5	1	B
實施例 X23	藥液 B1	苄醇	5	1	B
實施例 X24	藥液 B1	2-丁醇	5	1	B
實施例 X25	藥液 B1	乙酸 2-乙氧基乙酯	5	1	B
實施例 X26	藥液 B1	未使用沖洗液。	5	1	B

【0451】 [表 6]

表 3 (其 2)	藥液 X (顯影液)	藥液 Y (沖洗液)	評價結果		綜合評價
			缺陷性能 (經時)	解析性	
比較例 NX1	藥液 NB1	丁酸丁酯	0	3	C
比較例 NX2	藥液 NB1	異丁酸異丁酯	0	3	C
比較例 NX3	藥液 NB1	丙酸戊酯	0	3	C
比較例 NX4	藥液 NB1	丙酸異戊酯	0	3	C
比較例 NX5	藥液 NB1	乙基環己烷	0	3	C
比較例 NX6	藥液 NB1	對稱三甲苯	0	3	C
比較例 NX7	藥液 NB1	癸烷	0	3	C
比較例 NX8	藥液 NB1	十一烷	0	3	C
比較例 NX9	藥液 NB1	3,7-二甲基-3-辛醇	0	3	C
比較例 NX10	藥液 NB1	2-乙基-1-己醇	0	3	C
比較例 NX11	藥液 NB1	1-辛醇	0	3	C
比較例 NX12	藥液 NB1	2-辛醇	0	3	C
比較例 NX13	藥液 NB1	乙醯乙酸乙酯	0	3	C
比較例 NX14	藥液 NB1	丙二酸二甲酯	0	3	C
比較例 NX15	藥液 NB1	丙酮酸甲酯	0	3	C
比較例 NX16	藥液 NB1	草酸二甲酯	0	3	C
比較例 NX17	藥液 NB1	混合溶劑 A1 丁酸丁酯 (4.6):十一烷 (1.8)=1:1	0	4	C
比較例 NX18	藥液 NB1	混合溶劑 B1 丁酸丁酯 (4.6):甲醇 (23.7)=1:1	0	4	C
比較例 NX19	藥液 NB1	混合溶劑 A2 丁酸丁酯 (4.6):十一烷 (1.8)=9:1	0	3	C
比較例 NX20	藥液 NB1	混合溶劑 B2 丁酸丁酯 (4.6):甲醇 (23.7)=9:1	0	3	C
比較例 NX21	藥液 NB1	苯甲酸甲酯	0	1	C
比較例 NX22	藥液 NB1	乙酸 2-乙氧基乙酯	0	1	C
比較例 NX23	藥液 NB1	苯醇	0	1	C
比較例 NX24	藥液 NB1	2-丁醇	0	1	C
比較例 NX25	藥液 NB1	乙酸 2-乙氧基乙酯	0	1	C
比較例 NX26	藥液 NB1	未使用沖洗液。	0	1	C

【0452】 如表 3 (其 1) 所示，藥液及沖洗液中的任一者中，當使用本發明的藥液時，表示缺陷抑制性優異 (實施例 X1~X26)。

尤其，作為藥液 X (顯影液) 使用本發明的藥液，並且作為藥液 Y (沖洗液) 使用上述有機溶劑 Y1 之情況 (實施例 X1~X16) 與作為藥液 Y (沖洗液) 使用除有機溶劑 Y1 以外的有機溶劑之情況 (實施例 X21~X26) 相比，可知綜合評價高，缺陷抑制性能和解析性能能夠在高水準上兼容。

又，由實施例 X17 及 X18 與實施例 X19 及 X20 的對比，若上述有機溶劑 Y1 (對二十碳烯之漢森溶解度參數的距離為 $3\sim 20\text{MPa}^{0.5}$ 之有機溶劑) 的含量相對於藥液 Y 的總質量為 20~80 質量% (實施例 X17 及 X18)，則表示綜合評價更優異。

【0453】 另一方面，如表 3 (其 2) 所示，當藥液及沖洗液兩者都不使用本發明的藥液時，表示至少缺陷抑制性能不充分，綜合評價亦差 (比較例 NX1~NX26)。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對該抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用藥液 X 對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影；以及

沖洗製程，在該顯影製程之後，使用含有有機溶劑之藥液 Y 進行清洗，

該藥液 X 為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該有機溶劑含有乙酸丁酯，並且該酸成分含有乙酸，

該乙酸的含量相對於該藥液的總質量為 0.01~15 質量 ppm，

該藥液 Y 中所包含之該有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

【請求項2】 一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對該抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用藥液 X 對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影；以及

沖洗製程，在該顯影製程之後，使用含有有機溶劑之藥液 Y 進行清洗，

該藥液 X 為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該有機溶劑含有乙酸丁酯，並且該酸成分含有正丁酸，

該正丁酸的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 1 質量 ppm 以下，

該藥液 Y 中所包含之該有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

【請求項 3】 一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對該抗蝕劑膜進行 EUV 曝光；

顯影製程，使用藥液 X 對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影；以及

沖洗製程，在該顯影製程之後，使用含有有機溶劑之藥液 Y 進行清洗，

該藥液 X 為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該有機溶劑含有乙酸丁酯，並且該酸成分含有乙酸，

該乙酸的含量相對於該藥液的總質量為 0.01~15 質量 ppm，

該藥液 Y 中所包含之該有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

【請求項 4】 一種半導體器件的製造方法，包含圖案形成方法，該圖案形成方法具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對該抗蝕劑膜進行 EUV 曝光；

顯影製程，使用藥液 X 對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影；以及

沖洗製程，在該顯影製程之後，使用含有有機溶劑之藥液 Y 進行清洗，

該藥液 X 為含有有機溶劑、酸成分及金屬成分之藥液，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該酸成分的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 15 質量 ppm 以下，

該金屬成分的含量相對於該藥液的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

該有機溶劑含有乙酸丁酯，並且該酸成分含有正丁酸，

該正丁酸的含量相對於該藥液的總質量為 1 質量 ppt 以上且 1 質量 ppm 以下，

該藥液 Y 中所包含之該有機溶劑包含選自包含丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸異戊酯、乙基環己烷、對稱三甲苯、癸烷、十一烷、3,7-二甲基-3-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、乙醯乙酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙酮酸甲酯及草酸二甲酯之組群中之至少一種有機溶劑 Y。

【請求項 5】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的半導體器件的製造方法，其中，

該金屬成分包含含有金屬原子之含金屬粒子，

該含金屬粒子的含量相對於該藥液的總質量為 0.00001~10 質量 ppt。

【請求項 6】 如請求項 5 所述的半導體器件的製造方法，其中，

該含金屬粒子中，粒徑為0.5~17nm的金屬奈米粒子的該藥液的每單位體積的含有粒子數為 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ 個/cm³。

【請求項7】 如請求項1至請求項4中任一項所述的半導體器件的製造方法，其中，

該金屬成分包含金屬離子，

該金屬離子的含量相對於該藥液的總質量為0.01~100質量ppt。

【請求項8】 如請求項1至請求項4中任一項所述的半導體器件的製造方法，其中，

該金屬成分含有含金屬粒子及金屬離子，

該含金屬粒子的含量相對於該金屬離子的含量的質量比例為0.00001~1。

【請求項9】 如請求項1至請求項4中任一項所述的半導體器件的製造方法，其還含有水，

該水的含量相對於該藥液的總質量為1質量ppm以下。