

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179428 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006173

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-038295 2019年3月4日(04.03.2019) JP

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

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

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

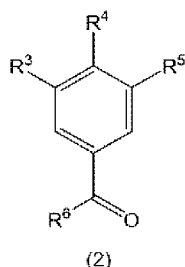
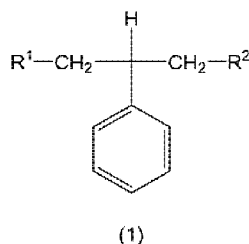
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CHEMICAL AGENT, RINSING LIQUID, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 薬液、リンス液、レジストパターン形成方法



(57) Abstract: The present invention provides: a chemical agent which exhibits excellent residue removal performance; a rinsing liquid; and a method for forming a resist pattern. A chemical agent according to the present invention contains an alcohol-based solvent that has a ClogP value of more than -1.00 but 3.00 or less and a specific compound that is selected from the group consisting of compounds represented by formula (1) and compounds represented by formula (2); and the content of the specific compound is 0.0010-10 ppb by mass relative to the total mass of the chemical agent.

(57) 要約: 本発明は、残渣除去性能に優れる薬液、リンス液、及び、レジストパターン形成方法を提供する。本発明の薬液は、ClogP値が-1.00超3.00以下であるアルコール系溶剤と、式(1)で表される化合物、及び、式(2)で表される化合物からなる群から選択される特定化合物と、を含有する薬液であって、特定化合物の含有量が、薬液全質量に対して、0.0010~10質量ppbである。



WO 2020/179428 A1

明 細 書

発明の名称：薬液、リンス液、レジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、薬液、リンス液、及び、レジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] フォトリソグラフィを含む配線形成工程による半導体デバイスの製造の際、現像液及びリンス液等の処理液として、水及び／又は有機溶剤を含有する薬液が用いられている。

[0003] 従来のレジストパターン形成に用いられる薬液として、特許文献1には、「パターン形成技術において、パーティクルの発生を低減可能な、化学増幅型レジスト膜のパターニング用有機系処理液の製造方法（段落〔0010〕）」が開示されている。特許文献1においては、上記有機系処理液を現像液又はリンス液として用いる態様が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-84122号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、半導体デバイスの製造の際には、アルコール系溶剤が使用される場合がある。

本発明者らは、従来のアルコール系溶剤の残渣除去性能について検討したところ、更なる改善の余地があることを見出した。

本発明は、残渣除去性能に優れる薬液を提供することを課題とする。

また、本発明は、リンス液、及び、レジストパターン形成方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成によ

り上記課題を解決できるのを見出した。

[0007] (1) C l o g P 値が -1.00 超 3.00 以下であるアルコール系溶剤と、

後述する式 (1) で表される化合物、及び、後述する式 (2) で表される化合物からなる群から選択される特定化合物と、を含有する薬液であって、

特定化合物の含有量が、薬液全質量に対して、 $0.0010 \sim 10$ 質量 p p b である、薬液。

(2) 特定化合物の含有量が、薬液全質量に対して、 $0.010 \sim 5.0$ 質量 p p b である、(1) に記載の薬液。

(3) アルコール系溶剤に含まれる炭素数が $3 \sim 12$ である、(1) 又は (2) に記載の薬液。

(4) アルコール系溶剤に含まれる酸素原子数に対する炭素原子数の比が 3.0 以上である、(1) $\sim$ (3) のいずれかに記載の薬液。

(5) アルコール系溶剤の 25°C における蒸気圧が、 $0.01 \sim 10.0$ k P a である、(1) $\sim$ (4) のいずれかに記載の薬液。

(6) アルコール系溶剤が、メチルイソブチルカルビノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-オクタノール、3-メチル-1-ブタノール、2, 4-ジメチル-3-ペンタノール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、及び、トリメチロールプロパンからなる群から選択される、(1) $\sim$ (5) のいずれかに記載の薬液。

(7) アルコール系溶剤の含有量が、薬液全質量に対して、 $85.000 \sim 99.999$ 質量%である、(1) $\sim$ (6) のいずれかに記載の薬液。

(8) アルコール系溶剤が、メチルイソブチルカルビノール、3-メチル

ー１ーブタノール、または、２，４ージメチルー３ーペンタノールである、
(１)～(７)のいずれかに記載の薬液。

(９) 更に、金属成分を含有し、

金属成分の含有量が、薬液全質量に対して、０．１０～１００質量ｐｐｔ
である、(１)～(８)のいずれかに記載の薬液。

(１０) (１)～(９)のいずれかに記載の薬液を含有する、リンス液。

(１１) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程Ａと、膜を露光する工程Ｂと、アルカリ現像液を用いて露光した膜を現像する工程Ｃと、(１０)に記載のリンス液を用いて現像された膜を洗浄する工程Ｄと、を有するレジストパターン形成方法。

(１２) 工程Ｃと工程Ｄとの間に、水を用いて、現像された膜を洗浄する工程Ｅを更に有する、(１１)に記載のレジストパターン形成方法。

(１３) アルカリ現像液が、第４級アンモニウム塩を含有する、(１１)又は(１２)に記載のレジストパターン形成方法。

(１４) 第４級アンモニウム塩の含有量が、アルカリ現像液全質量に対して、０．７５～７．５質量％である、(１３)に記載のレジストパターン形成方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、残渣除去性能に優れる薬液を提供することができる。

また、本発明によれば、リンス液、及び、レジストパターン形成方法を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

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

また、本発明において、「ppm」は「parts-per-million」

on (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味する。

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

また、本発明における「放射線」とは、例えば、遠紫外線、極紫外線（EUV; Extreme ultraviolet）、X線、又は、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本発明中における「露光」とは、特に断らない限り、遠紫外線、X線又はEUV等による露光のみならず、電子線又はイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0010] 本発明者らは、アルコール系溶剤の特性について検討を行ったところ、アルコール系溶剤に対して所定の特定化合物を所定量混合することにより、残渣除去性能に優れる薬液が得られることを見出している。

[0011] 本発明の薬液（以下、単に「薬液」ともいう。）は、 ClogP 値が -1.00 超 3.00 以下であるアルコール系溶剤と、後述する式（1）で表される化合物、及び、後述する式（2）で表される化合物からなる群から選択される特定化合物とを含有する薬液である。

以下、本発明の薬液に含有される成分について詳述する。

[0012] <アルコール系溶剤>

薬液は、 ClogP 値が -1.00 超 3.00 以下であるアルコール系溶剤を含有する。

アルコール系溶剤の ClogP 値は -1.00 超 3.00 以下であり、残渣除去性能がより優れる点（以下、単に「本発明の効果がより優れる点」と

もいう)で、 $-0.50 \sim 3.00$ がより好ましく、 $-0.50 \sim 2.50$ が更に好ましく、 $0.00 \sim 2.00$ が特に好ましい。

ClogP値とは、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数logPを計算によって求めた値である。ClogP値の計算に用いる方法及びソフトウェアについては公知の物を使用できるが、特に断らない限り、本発明ではCambridge soft社のChemBioDraw Ultra 12.0に組み込まれたClogPプログラムを用いる。

[0013] アルコール系溶剤には水酸基が含まれるが、含まれる水酸基の数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、1～3が好ましく、1がより好ましい。

アルコール系溶剤は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。また、アルコール系溶剤は、環構造を有していてもよい。

アルコール系溶剤に含まれる炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3～12が好ましく、4～10がより好ましく、5～9が更に好ましい。

アルコール系溶剤に含まれる酸素原子数に対する炭素原子数の比(C/O比)は特に制限されず、2.0以上の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、3.0以上が好ましく、4.0以上がより好ましく、5.0以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、10.0以下が好ましく、9.0以下がより好ましく、8.0以下が更に好ましい。

[0014] アルコール系溶剤の25℃における蒸気圧は特に制限されず、 $0.01 \sim 15 \text{ kPa}$ の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、 $0.01 \sim 10.0 \text{ kPa}$ がより好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \text{ kPa}$ が更に好ましく、 $0.30 \sim 0.60 \text{ kPa}$ が特に好ましい。

[0015] アルコール系溶剤の種類は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、メチルイソブチルカルビノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘ

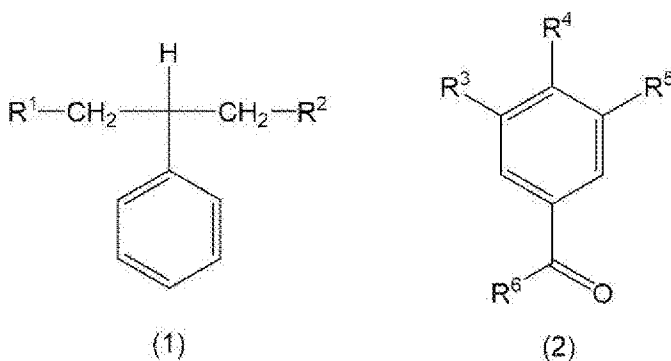
キサノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-オクタノール、3-メチル-1-ブタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、又は、トリメチロールプロパンが好ましく、メチルイソブチルカルビノール、3-メチル-1-ブタノール、または、2,4-ジメチル-3-ペンタノールがより好ましい。

[0016] 薬液中におけるアルコール系溶剤の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、薬液全質量に対して、85.000～99.999質量%が好ましく、95.000～99.999質量%がより好ましく、99.500～99.995質量%が更に好ましく、99.700～99.990質量%が特に好ましく、99.900～99.990質量%が最も好ましい。

[0017] <特定化合物>

薬液は、式(1)で表される化合物、及び、式(2)で表される化合物からなる群から選択される特定化合物を含有する。

[0018] [化1]



[0019] R¹及びR²は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

R¹及びR²で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

R^1 及び R^2 で表されるアルキル基に含まれる炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、2～10が好ましく、3～8がより好ましい。

[0020] R^3 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R^3 及び R^5 で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

R^3 及び R^5 で表されるアルキル基に含まれる炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、1～10が好ましく、2～5がより好ましい。

[0021] R^4 は、水素原子又は水酸基を表す。

R^6 は、水素原子又はアルコキシ基を表す。

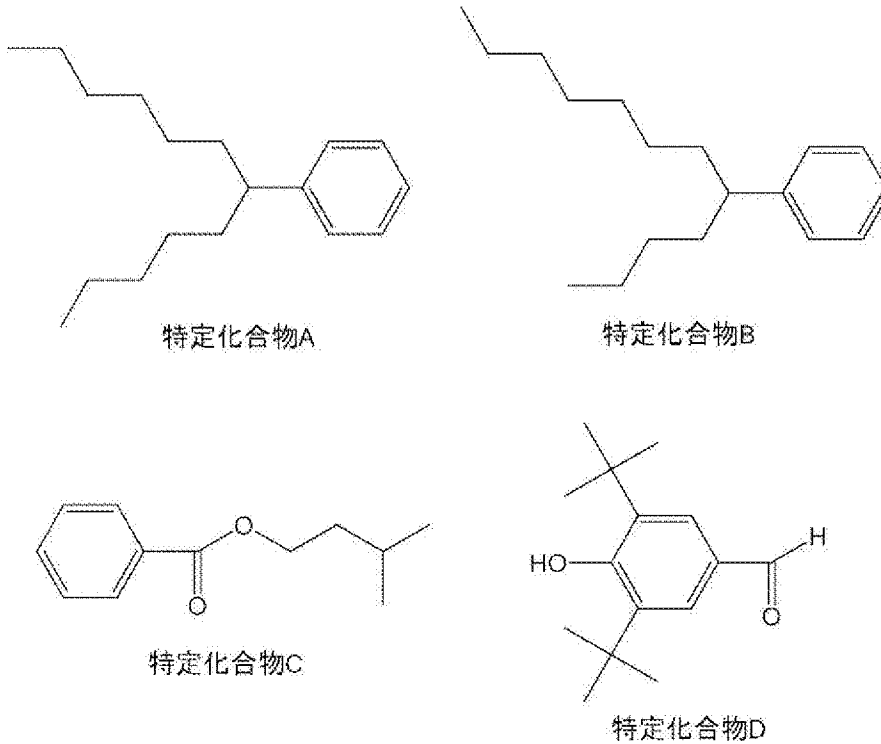
R^6 で表されるアルコキシ基に含まれる炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3～10が好ましく、4～8がより好ましい。

[0022] 式(2)においては、 $R^3 \sim R^5$ が水素原子で、かつ、 R^6 がアルコキシ基である態様1、又は、 R^3 及び R^5 がアルキル基で、 R^4 が水酸基で、 R^6 が水素原子である態様2が好ましい。

[0023] 式(1)で表される化合物、及び、式(2)で表される化合物の具体例としては、以下のような特定化合物A～Dが挙げられる。

[0024]

[化2]



[0025] 薬液中における特定化合物の含有量（合計含有量）は、薬液全質量に対して、0.0010～10質量ppbであり、本発明の効果がより優れる点で、0.010～5.0質量ppbが好ましく、0.10～2.0質量ppbがより好ましい。

特定化合物として複数の化合物が薬液に含有される場合、その合計量が上記範囲である。

[0026] 薬液は、アルコール系溶剤及び特定化合物以外の他の成分を含有してもよい。

以下、他の成分について詳述する。

[0027] <金属成分>

薬液は、金属成分を含有してもよい。

本発明において、金属成分としては、金属粒子及び金属イオンが挙げられ、例えば、金属成分の含有量という場合、金属粒子及び金属イオンの合計含有量を示す。

薬液は、金属粒子及び金属イオンのいずれか一方が含有してもよく、両方

を含有してもよい。

[0028] 金属成分における、金属元素は、例えば、Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Ca（カルシウム）、Fe（鉄）、Cu（銅）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、Li（リチウム）、Al（アルミニウム）、Cr（クロム）、Ni（ニッケル）、Ti（チタン）、及び、Zr（ジルコニウム）が挙げられる。金属成分は、金属元素を1種含有してもよいし2種以上含有してもよい。

金属粒子は、単体でも合金でもよい。

金属成分は、薬液に含まれる各成分（原料）に不可避免的に含まれている金属成分でもよいし、薬液の製造、貯蔵、及び／又は、移送時に不可避免的に含まれる金属成分でもよいし、意図的に添加してもよい。

[0029] 薬液が金属成分を含有する場合、その含有量は特に制限されず、薬液の全質量に対して、0.01～500質量ppmが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、0.10～100質量ppmが好ましい。

[0030] なお、薬液中の金属イオン及び金属粒子の種類及び含有量は、SP-ICP-MS法（Single Nano Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）で測定できる。

ここで、SP-ICP-MS法とは、通常のICP-MS法（誘導結合プラズマ質量分析法）と同様の装置を使用し、データ分析のみが異なる。SP-ICP-MS法のデータ分析は、市販のソフトウェアにより実施できる。

ICP-MS法では、測定対象とされた金属成分の含有量が、その存在形態に関わらず、測定される。従って、測定対象とされた金属粒子と、金属イオンとの合計質量が、金属成分の含有量として定量される。

[0031] 一方、SP-ICP-MS法では、金属粒子の含有量が測定できる。従って、試料中の金属成分の含有量から、金属粒子の含有量を引くと、試料中の金属イオンの含有量が算出できる。

SP-ICP-MS法の装置としては、例えば、アジレントテクノロジー

社製、Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry、半導体分析用、オプション#200) が挙げられ、実施例に記載した方法により測定できる。上記以外の他の装置としては、PerkinElmer 社製 NexION 350S のほか、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8900 も使用できる。

[0032] 薬液は、上記以外にも、水を含んでいてもよい。

[0033] <薬液の製造方法>

上記薬液の製造方法は特に制限されず、公知の製造方法が挙げられる。

例えば、アルコール系溶剤に特定化合物を所定量添加して薬液を製造してもよいし、市販品を購入して精製処理を施して薬液を製造してもよい。なかでも、薬液の製造方法としては、被精製物を蒸留する工程（蒸留工程）、及び、被精製物をろ過する工程（ろ過工程）の少なくとも一方を含有する方法が挙げられる。なお、被精製物としては、市販品のアルコール系溶剤が挙げられる。市販品には不純物が含まれる場合が多く、例えば、アルコール系溶剤（特に、メチルイソブチルカルビノール）の不純物として特定化合物が過剰に含まれる場合がある。

以下、上記蒸留工程及びろ過工程の手順について詳述する。

[0034] （蒸留工程）

蒸留工程は、被精製物（例えば、アルコール系溶剤及び特定化合物を含有する溶液）を蒸留して、蒸留済み被精製物を得る工程である。

被精製物を蒸留する方法は特に制限されず、公知の方法が使用できる。典型的には、後述するろ過工程に供される精製装置の一次側に、蒸留塔を配置し、蒸留された被精製物を製造タンクに導入する方法が挙げられる。

このとき、蒸留塔の接液部は特に制限されないが、後述する耐腐食材料で形成されるのが好ましい。

[0035] 蒸留工程は、同一の蒸留塔に被精製物を複数回通過させてもよく、異なる蒸留塔に被精製物を通過させてもよい。異なる蒸留塔に被精製物を通過させ

る場合、例えば、蒸留塔に被精製物を通過させて低沸点の成分等を除去する粗蒸留処理を施した後、粗蒸留処理とは異なる蒸留塔を通過させて他の成分等を除去する精留処理を施す方法が挙げられる。

蒸留塔としては、棚段式蒸留塔、及び、減圧棚段式が挙げられる。

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

[0036] (ろ過工程)

ろ過工程は、フィルターを用いて上記被精製物をろ過する工程である。

フィルターを用いて被精製物をろ過する方法は特に制限されないが、ハウジングと、ハウジングに収納されたフィルターカートリッジと、を有するフィルターユニットに、被精製物を加圧又は無加圧で通過させる（通液する）のが好ましい。

[0037] フィルターの細孔径は特に制限されず、被精製物のろ過用として通常使用される細孔径のフィルターが使用できる。中でも、フィルターの細孔径は、200 nm以下が好ましく、20 nm以下がより好ましく、10 nm以下が更に好ましい。下限値は特に制限されないが、一般に1 nm以上が、生産性の観点から好ましい。

なお、本明細書において、フィルターの細孔径とは、イソプロパノールのバブルポイントによって決定される細孔径を意味する。

[0038] 細孔径の異なる2種以上のフィルターを順次使用する形態は特に制限されないが、被精製物が移送される管路に沿って、フィルターを含有するフィルターユニットを複数配置する方法が挙げられる。このとき、管路全体として被精製物の単位時間当たりの流量を一定にしようとする、細孔径のより小さいフィルターには、細孔径のより大きいフィルターと比較してより大きな圧力がかかる場合がある。この場合、フィルターの間に圧力調整弁、及び、ダンパ等を配置して、小さい細孔径を有するフィルターにかかる圧力を一定にしたり、また、同一のフィルターが収納されたフィルターユニットを管路に沿って並列に配置したりして、ろ過面積を大きくするのが好ましい。

[0039] フィルターの方法は特に制限されず、フィルターの材料として公知の材料が挙げられる。具体的には、樹脂である場合、ナイロン（例えば、6-ナイロン、及び、6, 6-ナイロン）等のポリアミド；ポリエチレン、及び、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリスチレン；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリ（メタ）アクリレート；ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、及び、ポリフッ化ビニル等のフッ素系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリエステル；セルロース；セルロースアセテート等が挙げられる。

中でも、より優れた耐溶剤性を有し、得られる薬液がより優れた欠陥抑制性能を有する点で、ナイロン（中でも、6, 6-ナイロンが好ましい）、ポリオレフィン（中でも、ポリエチレンが好ましい）、ポリ（メタ）アクリレート、及び、フッ素系樹脂（中でも、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、又は、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）が好ましい。）からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。これらの重合体は単独で又は二種以上を組み合わせ使用できる。

また、樹脂以外にも、ケイソウ土、及び、ガラス等であってもよい。

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

[0040] また、フィルターは表面処理されたフィルターであってもよい。表面処理の方法は特に制限されず、公知の方法が使用できる。表面処理の方法としては、例えば、化学修飾処理、プラズマ処理、疎水処理、コーティング、ガス処理、及び、焼結等が挙げられる。

[0041] 化学修飾処理としては、フィルターにイオン交換基を導入する方法が好ましい。

すなわち、フィルターとしては、イオン交換基を有するフィルターを用いてもよい。

イオン交換基としては、カチオン交換基及びアニオン交換基が挙げられ、カチオン交換基として、スルホン酸基、カルボキシ基、及び、リン酸基が挙げられ、アニオン交換基として、4級アンモニウム基が挙げられる。イオン交換基をフィルターに導入する方法は特に制限されないが、イオン交換基と重合性基とを含有する化合物をフィルターと反応させる方法（典型的にはグラフト化する方法）が挙げられる。

[0042] イオン交換基の導入方法は特に制限されないが、フィルターに電離放射線（ α 線、 β 線、 γ 線、X線、及び、電子線等）を照射して、活性部分（ラジカル）を生成させる。この照射後のフィルターをモノマー含有溶液に浸漬して、モノマーをフィルターにグラフト重合させる。その結果、このモノマーが重合して得られるポリマーがフィルターにグラフトする。この生成されたポリマーをアニオン交換基又はカチオン交換基を含有する化合物と接触反応させて、ポリマーにイオン交換基を導入できる。

[0043] イオン交換基を有するフィルターを用いると、金属粒子及び金属イオンの薬液中における含有量を所望の範囲により制御しやすい。イオン交換基を有するフィルターを構成する材料は特に制限されないが、フッ素系樹脂、及び、ポリオレフィンにイオン交換基を導入した材料が挙げられ、フッ素系樹脂にイオン交換基を導入した材料がより好ましい。

イオン交換基を有するフィルターの細孔径は特に制限されないが、1～30 nmが好ましく、5～20 nmがより好ましい。

[0044] ろ過工程で使用されるフィルターとしては、材料の異なる2種以上のフィルターを使用してもよく、例えば、ポリオレフィン、フッ素系樹脂、ポリアミド、及び、これらにイオン交換基を導入した材料のフィルターからなる群より選択される2種以上を使用してもよい。

[0045] フィルターの細孔構造は特に制限されず、被精製物中の成分に応じて適宜選択すればよい。本明細書において、フィルターの細孔構造とは、細孔径分

布、フィルター中の細孔の位置的な分布、及び、細孔の形状等を意味し、典型的には、フィルターの製造方法により制御可能である。

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

[0046] 「多孔質膜」とは、ゲル、粒子、コロイド、細胞、及び、オリゴマー等の被精製物中の成分を保持するが、細孔よりも実質的に小さい成分は、細孔を通過する膜を意味する。多孔質膜による被精製物中の成分の保持は、動作条件、例えば、面速度、界面活性剤の使用、pH、及び、これらの組み合わせに依存する場合があります、かつ、多孔質膜の孔径、構造、及び、除去されるべき粒子のサイズ、及び、構造（硬質粒子か、又は、ゲルか等）に依存し得る。

[0047] 多孔質膜（例えば、UPPE、及び、PTFE等を含有する多孔質膜）の細孔構造は特に制限されないが、細孔の形状としては、例えば、レース状、ストリング状、及び、ノード状等が挙げられる。

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

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

[0048] また、フィルターは使用前に十分に洗浄してから使用するのが好ましい。

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

[0049] 上記のとおり、ろ過工程は、異なる2種以上のフィルターに被精製物を通過させる、多段ろ過工程であってもよい。なお、上記異なるフィルターとは、細孔径、細孔構造、及び、材料の少なくとも1種が異なることを意味する。

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

また、本発明の薬液が製造しやすい点で、フッ素系樹脂を含有するフィルターを用いることが好ましい。なかでも、上記フッ素系樹脂を含有するフィルターは、複数枚使用する多段ろ過が好ましい。上記フッ素系樹脂を含有するフィルターとしては、細孔径が20nm以下のフィルターが好ましい。

なかでも、本発明の薬液が製造しやすい点で、孔径100nm以上のフィルターを用いて被精製物をろ過する第1ろ過工程と、孔径10nm以下のフッ素系樹脂を含有するフィルター（好ましく、PTFEからなるフィルター）を用いて被精製物をろ過する第2ろ過工程とをこの順で実施することが好ましい。第1ろ過工程において、粗大粒子が除去される。

[0050] ろ過工程で使用される精製装置の接液部（被精製物、及び、薬液が接触する可能性のある内壁面等を意味する）の材料は特に制限されないが、非金属材料（フッ素系樹脂等）、及び、電解研磨された金属材料（ステンレス鋼等）からなる群から選択される少なくとも1種（以下、これらをあわせて「耐腐食材料」ともいう。）から形成されるのが好ましい。

[0051] 上記非金属材料は特に制限されず、公知の材料が挙げられる。

非金属材料としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂、並びに、フッ素系樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂、三フッ化塩化エチレンーエチレン共重合

樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂等）からなる群から選択される少なくとも１種が挙げられる。

[0052] 上記金属材料は特に制限されず、公知の材料が挙げられる。

金属材料としては、例えば、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料が挙げられ、中でも、３０質量％以上がより好ましい。金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値は特に制限されないが、一般に９０質量％以下が好ましい。

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

[0053] ステンレス鋼は特に制限されず、公知のステンレス鋼が挙げられる。中でも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use Stainless）３０４（Ni含有量８質量％、Cr含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ni含有量９質量％、Cr含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ni含有量１０質量％、Cr含有量１６質量％）、及び、ＳＵＳ３１６Ｌ（Ni含有量１２質量％、Cr含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0054] ニッケルクロム合金は特に制限されず、公知のニッケルクロム合金が挙げられる。中でも、ニッケル含有量が４０～７５質量％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケルクロム合金が好ましい。

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

また、ニッケルクロム合金は、必要に応じて、上記した合金の他に、更

に、ホウ素、ケイ素、タングステン、モリブデン、銅、及び、コバルト等を含有していてもよい。

[0055] 金属材料を電解研磨する方法は特に制限されず、公知の方法が使用できる。例えば、特開2015-227501号公報の段落[0011]～[0014]、及び、特開2008-264929号公報の段落[0036]～[0042]等に記載された方法が使用できる。

[0056] 金属材料は、電解研磨により表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっていると推測される。そのため、接液部が電解研磨された金属材料から形成された精製装置を用いると、被精製物中に金属粒子が流出しにくいと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていてもよい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸がより小さくなりやすい点で、#400以下が好ましい。なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われるのが好ましい。

[0057] 被精製物の精製は、それに付随する、容器の開封、容器及び装置の洗浄、溶液の収容、並びに、分析等は、全てクリーンルームで行うのが好ましい。クリーンルームは、国際標準化機構が定める国際標準ISO14644-1:2015で定めるクラス4以上の清浄度のクリーンルームが好ましい。具体的にはISOクラス1、ISOクラス2、ISOクラス3、及び、ISOクラス4のいずれかを満たすのが好ましく、ISOクラス1又はISOクラス2を満たすのがより好ましく、ISOクラス1を満たすのが更に好ましい。

[0058] <薬液収容体>

上記薬液は、容器に収容されて使用時まで保管してもよい。このような容器と、容器に収容された薬液とをあわせて薬液収容体という。保管された薬液収容体からは、薬液が取り出され使用される。

[0059] 上記薬液を保管する容器としては、半導体デバイス製造用途向けに、容器

内のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ない容器が好ましい。

使用可能な容器は特に制限されないが、例えば、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、及び、コダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられる。

[0060] 容器としては、薬液への不純物混入（コンタミ）防止を目的として、容器内壁を6種の樹脂による6層構造とした多層ボトル、又は、6種の樹脂による7層構造とした多層ボトルを使用するのも好ましい。これらの容器としては、例えば、特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0061] 容器の接液部は、既に説明した耐腐食材料（好ましくは電解研磨されたステンレス鋼又はフッ素系樹脂）又はガラスであってもよい。本発明の効果がより優れる点で、接液部の面積の90%以上が上記材料からなるのが好ましく、接液部の全部が上記材料からなるのがより好ましい。

[0062] 薬液収容体の、容器内の空隙率は、2～35体積%が好ましく、5～30体積%がより好ましい。つまり、薬液収容体の製造方法においては、容器内の空隙率が2～35体積%となるように、得られた薬液を容器に収容する収容工程を実施することが好ましい。

なお、上記空隙率は、式（1）に従って計算される。

$$\text{式（1）：空隙率} = \{1 - (\text{容器内の薬液の体積} / \text{容器の容器体積})\} \times 100$$

上記容器体積とは、容器の内容積（容量）と同義である。

空隙率をこの範囲に設定することで、不純物等のコンタミを制限する事で保管安定性を確保できる。

[0063] <薬液の用途>

本発明の薬液は、半導体デバイス（好ましくは、半導体チップ）の製造に用いられるのが好ましい。

また、上記薬液は、半導体デバイスの製造用以外の、他の用途にも使用でき、ポリイミド、センサー用レジスト、及び、レンズ用レジスト等の現像液

、及び、リンス液としても使用できる。

また、上記薬液は、医療用途又は洗浄用途の溶剤としても使用できる。例えば、配管、容器、及び、基板（例えば、ウェハ、及び、ガラス等）等の洗浄に好適に使用できる。

上記洗浄用途としては、上述のプリウェット液等の液が接する配管及び容器等を洗浄する、洗浄液（配管洗浄液及び容器洗浄液等）として使用するのも好ましい。

[0064] <レジストパターン形成方法>

本発明の薬液は、リンス液として用いられることが好ましく、レジストパターンを形成する際のリンス液に用いられるのがより好ましい。

具体的には、以下の工程A～Eを有するレジストパターン形成方法において、リンス液として上記薬液を用いることが好ましい。なお、工程Eは任意の工程であり、実施しなくてもよい。なお、工程Eを実施しない場合は、工程Dでは、上述した本発明の薬液を用いて現像された膜（工程Cで得られた膜）を洗浄する工程に該当する。

工程A：感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程

工程B：膜を露光する工程

工程C：アルカリ現像液を用いて露光した膜を現像する工程

工程E：水を用いて現像された膜を洗浄する工程

工程D：上述した本発明の薬液を用いて工程Dで洗浄された膜を洗浄する工程

なお、後述するように、工程Aと、工程Bとの間には加熱工程（PB；Prebake）が、工程（B）と工程（C）との間には加熱工程（PEB；Post Exposure Bake）を、それぞれ実施してもよい。

以下においては、これらの工程について説明する。

[0065] （工程A）

工程Aは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を

形成する工程である。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物については、後段で詳述する。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。なかでも、膜の厚みの調整がより容易である観点から、基板上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布して、膜を形成する方法が挙げられる。

なお、塗布の方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。なかでも、半導体製造分野においてはスピコートが好ましく用いられる。

また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布後、必要に応じて、溶剤を除去するための乾燥処理を実施してもよい。乾燥処理の方法は特に制限されず、加熱処理または風乾処理等が挙げられる。

[0066] 膜を形成する基板は特に制限されず、シリコン、SiN、SiO₂、及び、SiN等の無機基板、SOG (Spin On Glass) 等の塗布系無機基板、並びに、IC (Integrated Circuit) 等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造工程、及び、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。

更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に配置してもよい。

[0067] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成した膜（レジスト膜）の後退接触角は温度 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 70° 以上であることが好ましく、 75° 以上であることがより好ましく、 $75 \sim 85^{\circ}$ であることが更に好ましい。レジスト膜の後退接触角が上記範囲にある場合、液浸媒体を介して露光する場合に好適である。

好ましい後退接触角を実現する為には、疎水性樹脂を上記感活性光線性又は放射線性組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上に、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。トップコートとしては本分野で公知のものを適宜使用することができる。

また、トップコートとしては、特開2013-061647号公報、特に

その実施例表3のOC-5～OC-11に記載されているような、樹脂だけでなく塩基性化合物（クエンチャー）も含有するトップコートを適用することも好ましい。

レジスト膜の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、1～500nmであることが好ましく、1～100nmであることがより好ましい。

[0068] （加熱工程（PB；Prebake））

レジストパターン形成方法は、製膜後、後述する工程Bの前に、前加熱工程（PB；Prebake）を有することも好ましい。

加熱温度は70～130℃が好ましく、80～120℃がより好ましい。
加熱時間は30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましい。

加熱は通常の露光機及び／又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及び／又はパターンプロファイルが改善する。

[0069] （工程B）

工程Bは、工程Aで形成された膜を露光する工程である。より具体的には、所望のパターンが形成されるように、膜を選択的に露光する工程である。これにより、膜がパターン状に露光され、露光された部分のみレジスト膜の溶解性が変化する。

なお、「露光する」とは、活性光線又は放射線を照射することを意図する。

[0070] 露光に用いられる光源波長は特に制限されず、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び、電子線等が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、更に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、及び、電子線等が挙げられ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、Ar

Fエキシマレーザーがより好ましい。

[0071] 膜を選択的に露光する方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。例えば、遮光部の透過率が0%のバイナリーマスク（Binary Mask）、又は、遮光部の透過率が6%のハーフトーン型位相シフトマスク（HT Mask）を用いることができる。

バイナリーマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてクロム膜、及び／又は、酸化クロム膜等が形成されたものが用いられる。

ハーフトーン型位相シフトマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてMoSi（モリブデン・シリサイド）膜、クロム膜、酸化クロム膜、及び／又は、酸化窒化シリコン膜等が形成されたものが用いられる。

なお、本発明では、フォトマスクを介して行う露光に制限されず、フォトマスクを介さない露光、例えば、電子線等による描画により選択的露光（パターン露光）を行ってもよい。

本工程は複数回の露光を含んでもよい。

[0072] （好適な態様：液浸露光）

露光の好適な態様として、例えば、液浸露光が挙げられる。液浸露光を用いることで、より微細なパターンを形成できる。なお、液浸露光は、位相シフト法及び変形照明法等の超解像技術と組み合わせることが可能である。

[0073] 液浸露光に使用される液浸液としては、露光波長に対して透明であり、かつ、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるように屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましい。特に、露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、及び、取り扱いのし易さといった観点から水を用いるのが好ましい。

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させると共に界面活性力を増大させる添加剤（液体）を僅かな割合で添加してもよい。この添加剤はレジスト膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、及び、イソプロピルアルコールが挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを液浸液に添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

使用する水としては、蒸留水が好ましい。更に、イオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

液浸液として用いる水は、電気抵抗が $18.3\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上であることが好ましい。又は、水中の TOC （有機物濃度）が 20 質量ppb 以下であることが好ましい。また、水は、脱気処理されていることが好ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（ D_2O ）を用いたりしてもよい。

[0074] 液浸露光において、露光前、及び／又は、露光後（加熱処理前）に、レジスト膜の表面を水系の薬液で洗浄してもよい。

[0075] （加熱工程（ PEB ； $\text{Post Exposure Bake}$ ））

レジストパターン形成方法は、上記工程Bの後かつ工程Cの前に、露光後加熱工程（ PEB ； $\text{Post Exposure Bake}$ ）を有することが好ましい。

加熱温度は $70\sim 130^\circ\text{C}$ で行うことが好ましく、 $80\sim 120^\circ\text{C}$ で行うことがより好ましい。加熱時間は $30\sim 300$ 秒間が好ましく、 $30\sim 180$ 秒間がより好ましく、 $30\sim 90$ 秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度又はパターンプロファイルが改善する。

[0076] （工程C）

工程Cは、アルカリ現像液を用いて露光した膜を現像する工程である。本

工程を実施することにより、所望のパターンが形成される。本方法により、露光強度の強い部分が除去される。

[0077] アルカリ現像液に含有されるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、及び、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、及び、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類；ジエチルアミン、及び、ジ-*n*-ブチルアミン等の第2アミン類；トリエチルアミン、及び、メチルジエチルアミン等の第3アミン類；ジメチルエタノールアミン、及び、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、及び、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、並びに、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩；ピロール、及び、ピペリジン等の環状アミン類等が挙げられ、第4級アンモニウム塩が好ましい。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、0.1～20質量%が好ましく、本発明の効果がより優れる点で、0.75～15質量%がより好ましく、0.75～7.5質量%が更に好ましい。

アルカリ現像液のpHは、10.0～15.0が好ましい。

[0078] アルカリ現像液は、キレート剤を含有していてもよい。

キレート剤は、金属イオンとキレート化する機能を有する化合物である。中でも、1分子中に金属イオンと配位結合する官能基（配位基）を2つ以上有する化合物が好ましい。

配位基としては、カルボキシ基等が挙げられる。

キレート剤が有する配位基としては、例えば、酸基及びカチオン性基が挙げられる。酸基としては、例えば、カルボキシ基、ホスホン酸基、スルホ基、及び、フェノール性ヒドロキシ基が挙げられる。

[0079] キレート剤としては、有機系キレート剤及び無機系キレート剤が挙げられる。

有機系キレート剤は、有機化合物からなるキレート剤であり、例えば、配位基としてカルボキシ基を有するカルボン酸系キレート剤、及び、配位基としてホスホン酸基を有するホスホン酸系キレート剤が挙げられ、カルボン酸系キレート剤が好ましい。

無機系キレート剤としては、縮合リン酸塩が挙げられる。

カルボン酸系キレート剤は、分子内に配位基としてカルボキシ基を有するキレート剤であり、例えば、アミノポリカルボン酸系キレート剤（例えば、ブチレンジアミン四酢酸、及び、ジエチレントリアミン五酢酸等）、アミノ酸系キレート剤（例えば、グリシン等）、ヒドロキシカルボン酸系キレート剤（例えば、リンゴ酸、及び、クエン酸等）、及び、脂肪族カルボン酸系キレート剤（例えば、シュウ酸、及び、マロン酸等）が挙げられる。

[0080] キレート剤の含有量は、アルカリ現像液全質量に対して、10～10000質量ppmが好ましく、100～1000質量ppmがより好ましい。

[0081] アルカリ現像液は、界面活性剤を含有していてもよい。

アルカリ現像液に含有される界面活性剤は特に制限されないが、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及び、ノニオン系界面活性剤が挙げられ、アニオン系界面活性剤、又は、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の含有量は、アルカリ現像液全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.005～2質量%がより好ましく、0.01～0.5質量%が更に好ましい。

[0082] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げ

て一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

[0083] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含有する場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下が好ましく、 $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下がより好ましく、 $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下が更に好ましい。流速の下限は特に制限されないが、スルーポットの観点から、 $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減できる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

[0084] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプ等で吐出圧を調整する方法、及び、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法が挙げられる。

[0085] （工程E）

工程Eは、水を用いて現像された膜を洗浄する工程である。上述したように、工程Eは任意の工程であり、工程Eを実施することにより、本発明の効果がより優れる。

使用される水の種類は特に制限されず、半導体工程で一般的に使用される超純水が好ましい。

洗浄処理の方法は特に制限されず、例えば、一定速度で回転している基板

上に水を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、水が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面に水を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。

この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000～4000rpmの回転数で回転させ、水を基板上から除去する方法が好ましい。

[0086]（工程D）

工程Dは、本発明の薬液を用いて工程Eで洗浄された膜を洗浄する工程である。

使用される薬液は、上述した通りである。

洗浄処理の方法は特に制限されず、例えば、一定速度で回転している基板上に本発明の薬液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、本発明の薬液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面に本発明の薬液を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。

[0087] なお、上記工程Dの後に、レジストパターンを乾燥する工程を実施してもよい。

乾燥処理の方法としては、加熱処理（Post Bake）が挙げられる。

本工程を実施することにより、パターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液等が除去される。

乾燥処理として加熱処理を実施する場合、加熱処理の際の加熱温度は、40～250℃が好ましく、150～220℃がより好ましい。加熱時間は、10秒間～10分間が好ましく、100～360秒間がより好ましい。

[0088] ＜感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物＞

上記パターン形成方法で用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）には、酸の作用により極性が増大する樹脂（A）と、光酸発生剤（P）とが少なくとも含有される。

以下、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有され得る成分につい

て詳述する。

[0089] (樹脂 (A))

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により極性が増大する樹脂 (A) を含有する。

[0090] (酸分解性基を有する繰り返し単位 (A-a))

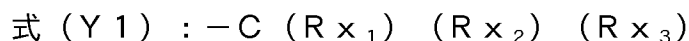
樹脂 (A) は、酸分解性基を有する繰り返し単位 (A-a) (以下、単に「繰り返し単位 (A-a)」とも記載する) を有する。

酸分解性基とは、酸の作用により分解し、極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有することが好ましい。つまり、樹脂 (A) は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位 (A-a) を有する。この繰り返し単位 (A-a) を有する樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

[0091] 極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、及び、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等の酸性基、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

中でも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基 (好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0092] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式 (Y1) ~ (Y4) で表される基が挙げられる。



式 (Y2) : $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式 (Y3) : $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式 (Y4) : $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0093] 式 (Y1) 及び式 (Y2) 中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環もしくは多環）を表す。なお、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の全てがアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

中でも、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

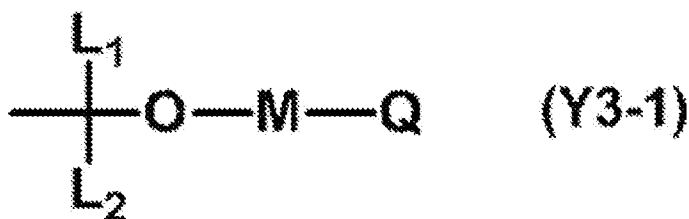
式 (Y1) 又は式 (Y2) で表される基は、例えば、 R_{x1} がメチル基又は

エチル基であり、 R_{x2} と R_{x3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0094] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

[0095] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0096] [化3]



[0097] ここで、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、ヘテロ原子を有してもよいアルキル基、ヘテロ原子を有してもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を有してもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、 L_1 及び L_2 のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

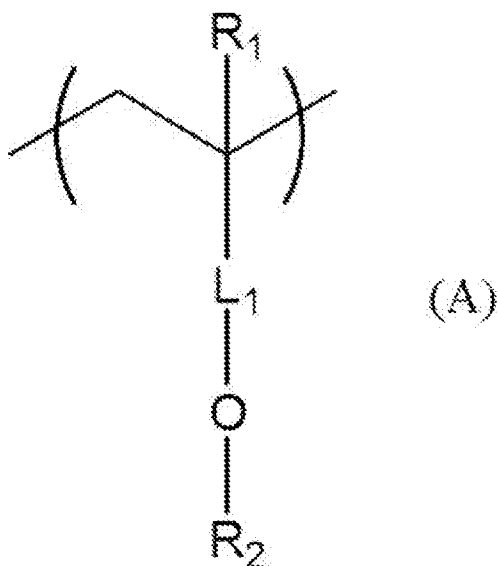
Q、M、及び、 L_1 の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員もしくは6員環）を形成してもよい。

パターンの微細化の点では、 L_2 が2級又は3級アルキル基であることが好ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、3級アルキル基としては、tert-ブチル基又はアダマンタン環基が挙げられる。これらの態様では、 T_g （ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0098] 式（Y4）中、Arは、芳香環基を表す。 R_n は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_n とArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

[0099] 繰り返し単位（A-a）としては、式（A）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0100] [化4]



[0101] L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、 R_1 は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、 R_2 は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、 L_1 、 R_1 、及

び、 R_2 のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。中でも、 L_1 としては、 $-CO-$ 、 $-アリーレン基-フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基-$ が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、2以上が好ましく、2～10がより好ましく、3～6が更に好ましい。

[0102] R_1 は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子もしくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、1以上が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0103] R_2 は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

中でも、脱離基としては、式 (Z 1) ~ (Z 4) で表される基が挙げられる。

式 (Z 1) : $-C(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

式 (Z 2) : $-C(=O)OC(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

式 (Z 3) : $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

式 (Z 4) : $-C(R_{n_1})(H)(Ar_1)$

[0104] 式 (Z 1)、(Z 2) 中、 $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環もしくは多環）を表す。なお、 $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ の全てがアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）である場合、 $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した (Y 1)、(Y 2) 中の $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ と同じであり、アルキル基及びシクロアルキル基の定義及び好適範囲と同じである。

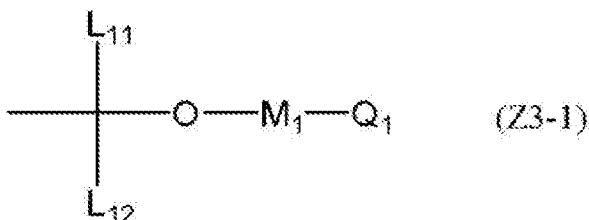
[0105] 式 (Z 3) 中、 $R_{136} \sim R_{138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。 R_{137} と R_{138} とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘ

テロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0106] 式 (Z 3) としては、下記式 (Z 3-1) で表される基が好ましい。

[0107] [化5]



[0108] ここで、 L_{11} 及び L_{12} は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

M_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

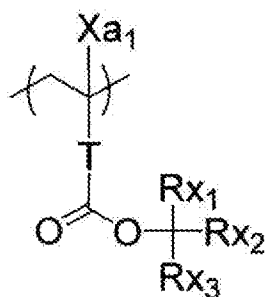
Q_1 は、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

[0109] 式 (Y 4) 中、 $A r_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。 $R n_1$ は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアル

キル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。 R_{n1} と Ar_1 とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0110] 繰り返し単位 ($A-a$) としては、一般式 (A I) で表される繰り返し単位も好ましい。

[0111] [化6]



(A I)

[0112] 一般式 (A I) において、

Xa_1 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合、又は、2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状、又は、分岐鎖状）、又は、シクロアルキル基（単環、又は、多環）を表す。ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は、分岐鎖状）である場合、 $Rx_1 \sim Rx_3$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環又は多環）を形成してもよい。

[0113] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は1価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 Xa_1 としては、水素原子、メ

チル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0114] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基、及び、 $-\text{O}-\text{R}_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基が好ましい。Tが $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基を表す場合、 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、又は、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0115] $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0116] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及び、アルコシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げ

られる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

[0117] 一般式 (A I) で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性 (メタ) アクリル酸 3 級アルキルエステル系繰り返し単位 ($X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、かつ、T が単結合を表す繰り返し単位) である。

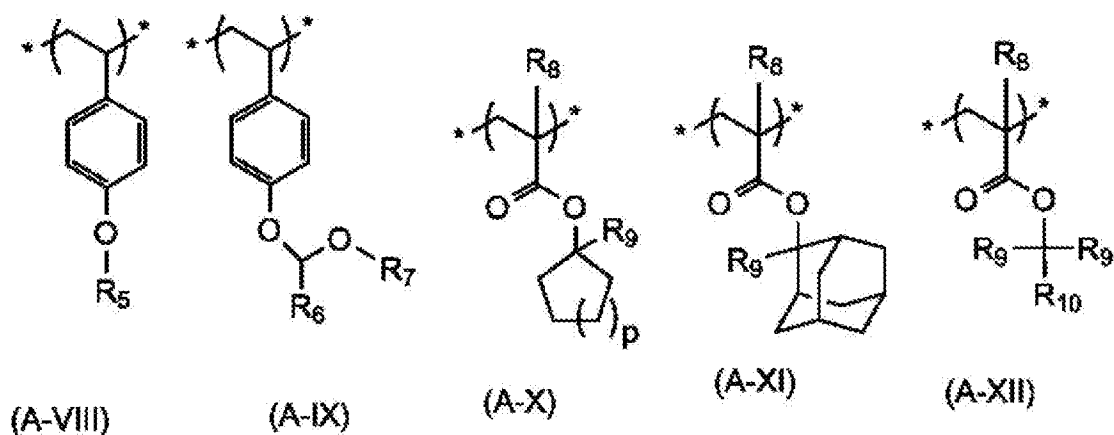
[0118] 樹脂 (A) は、繰り返し単位 (A - a) を 1 種単独で有していてもよく、2 種以上を有していてもよい。

繰り返し単位 (A - a) の含有量 (2 種以上の繰り返し単位 (A - a) が存在する場合は合計含有量) は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、15 ~ 80 モル% が好ましく、20 ~ 70 モル% がより好ましい。

また、樹脂 (A) 中において、酸の作用によって分解して、カルボキシ基を生じる繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、25 ~ 70 モル% が好ましい。

[0119] 樹脂 (A) は、繰り返し単位 (A - a) として、下記一般式 (A - V I I I) ~ (A - X I I) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位を有することが好ましい。

[0120] [化7]



[0121] 一般式 (A - V I I I) 中、 R_5 は、tert-ブチル基、 $-CO-O-$ (tert-ブチル) 基を表す。

一般式 (A - I X) 中、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

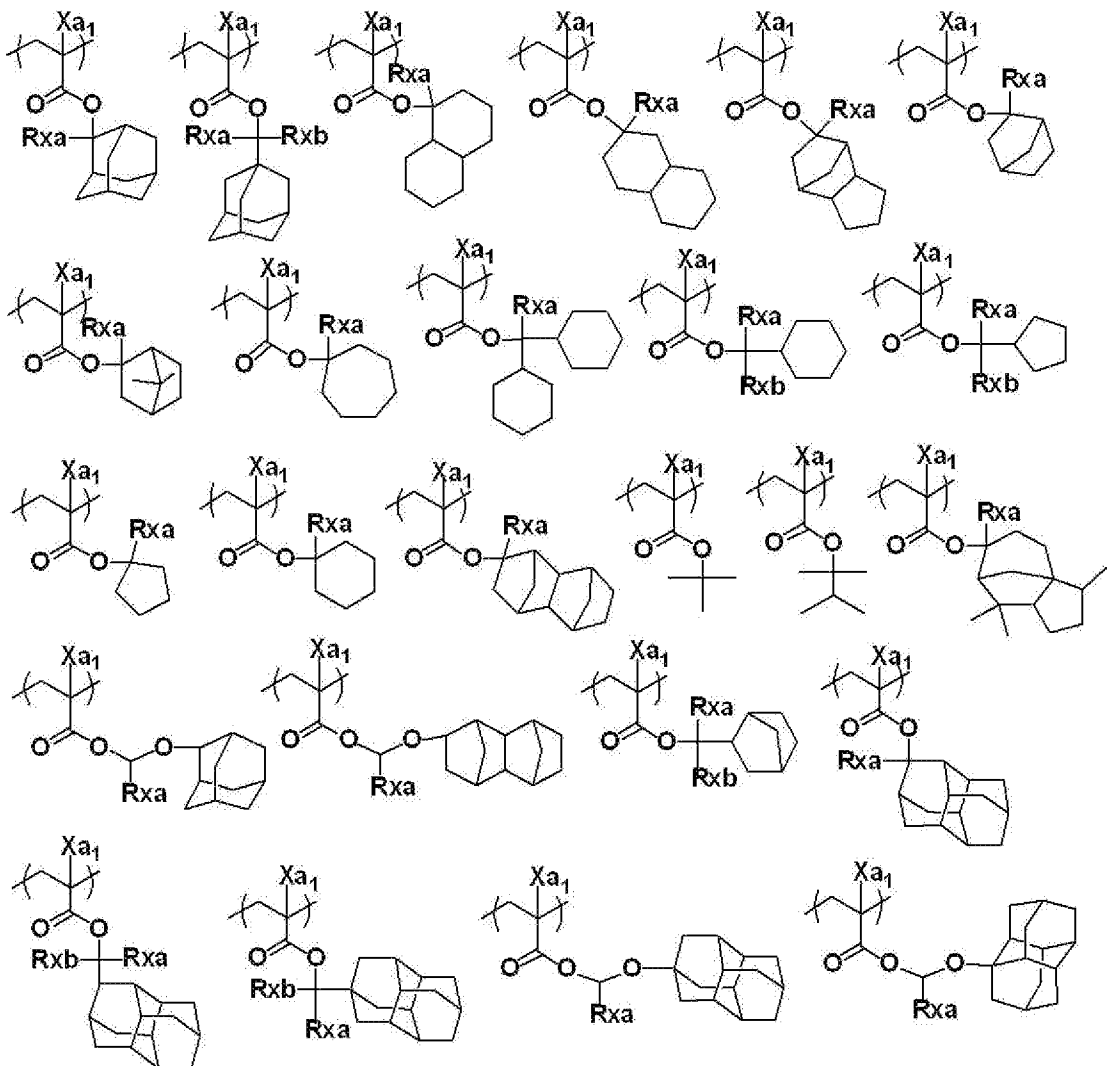
一般式 (A-X) 中、p は、1 又は 2 を表す。

一般式 (A-X) ~ (A-X | I) 中、R₈ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、R₉ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。

一般式 (A-X | I) 中、R₁₀ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はアダマンチル基を表す。

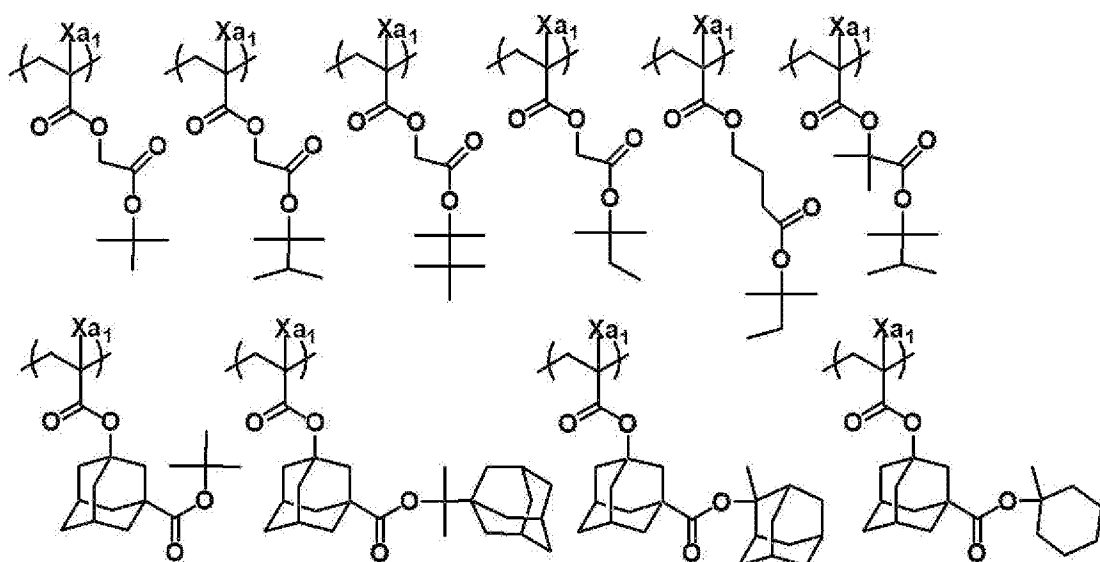
[0122] 繰り返し単位 (A-a) の具体例を以下に示すが、本発明は、これに制限されるものではない。なお、式中、Xa₁ は H、CH₃、CF₃、及び、CH₂OH のいずれか、Rxa 及び Rxb はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0123] [化8]

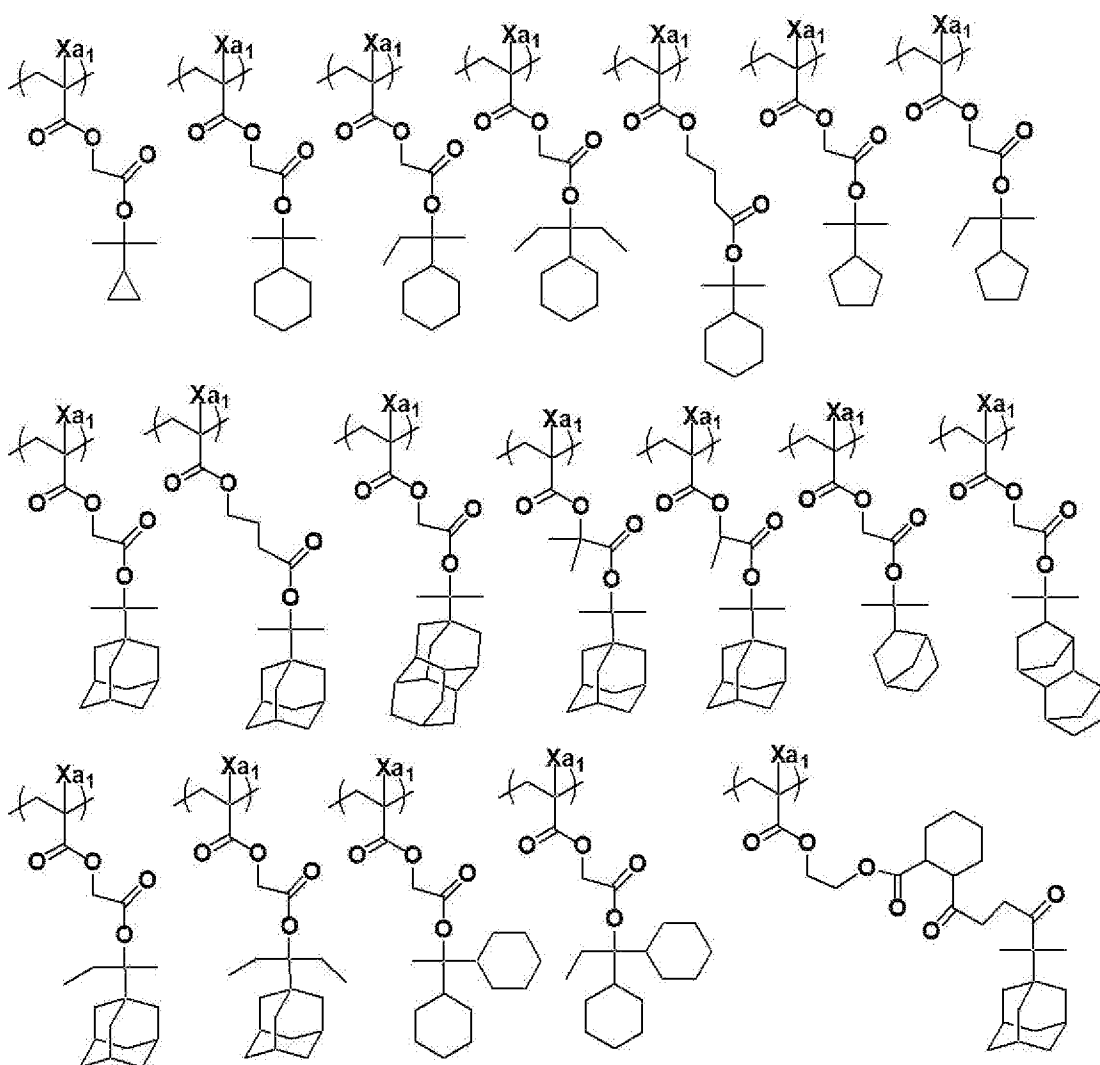


[0124]

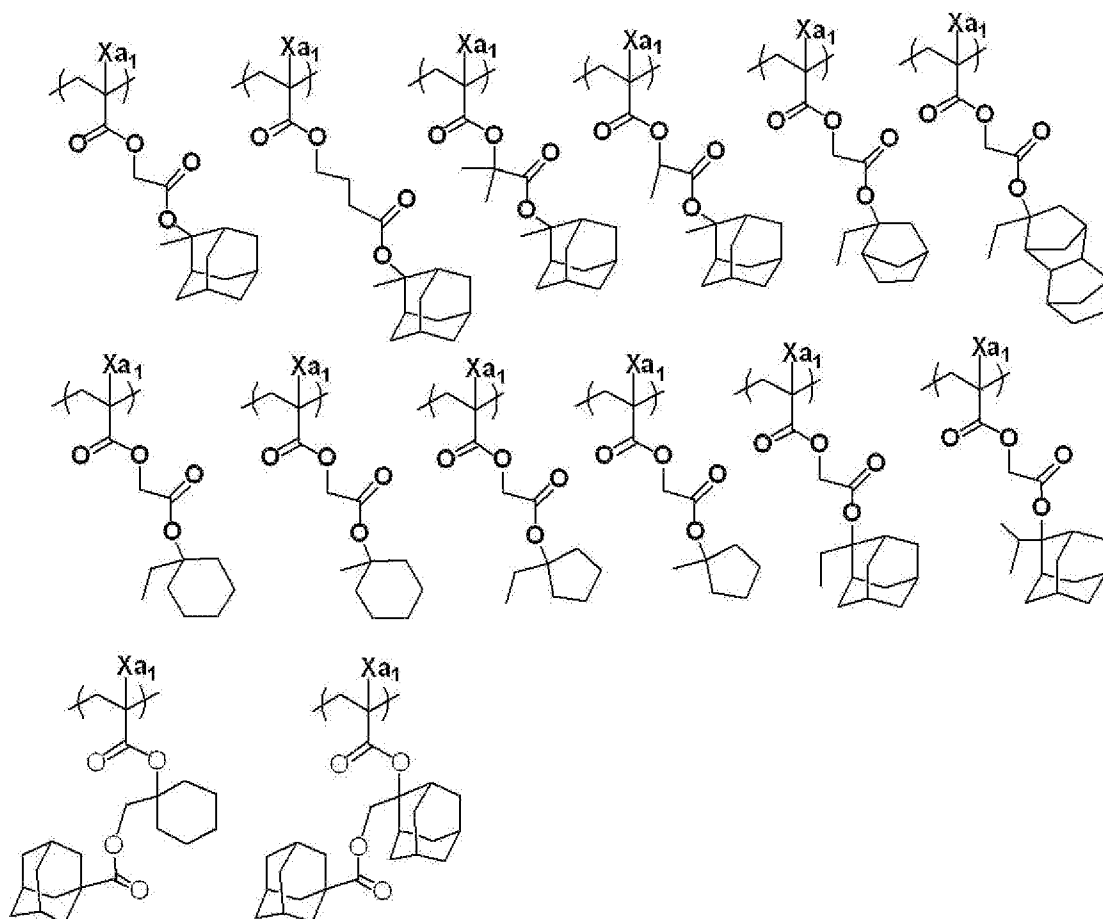
[化9]



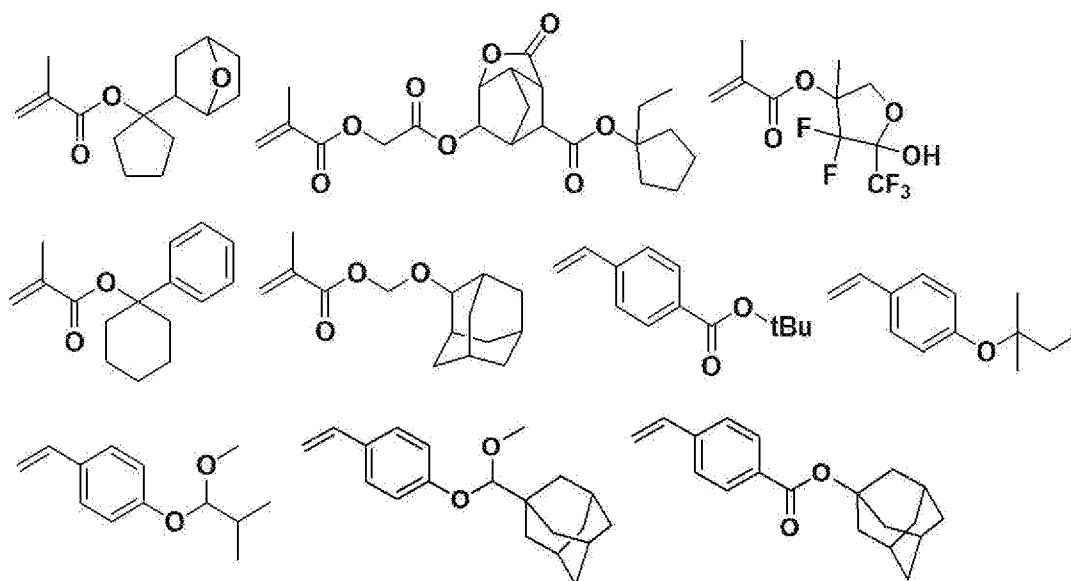
[0125] [化10]



[0126] [化11]



[0127] [化12]

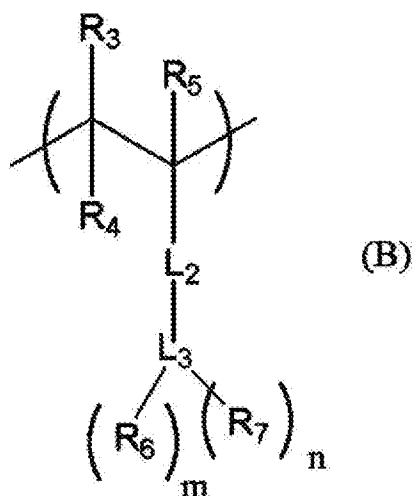


[0128] (酸基を有する繰り返し単位)

樹脂（A）は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。

酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0129] [化13]



[0130] R_3 は、水素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、 $-L_4-R_8$ で表される基が好ましい。 L_4 は、単結合、又は、エステル基を表す。 R_8 は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

[0131] R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0132] L_2 は、単結合、又は、エステル基を表す。

L_3 は、 $(n+m+1)$ 価の芳香族炭化水素環基、又は、 $(n+m+1)$ 価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

R_6 は、水酸基、又は、フッ素化アルコール基（好ましくは、ヘキサフルオロイソプロパノール基）を表す。なお、 R_6 が水酸基の場合、 L_3 は $(n+m$

+ 1) 価の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。

R_7 は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子が挙げられる。

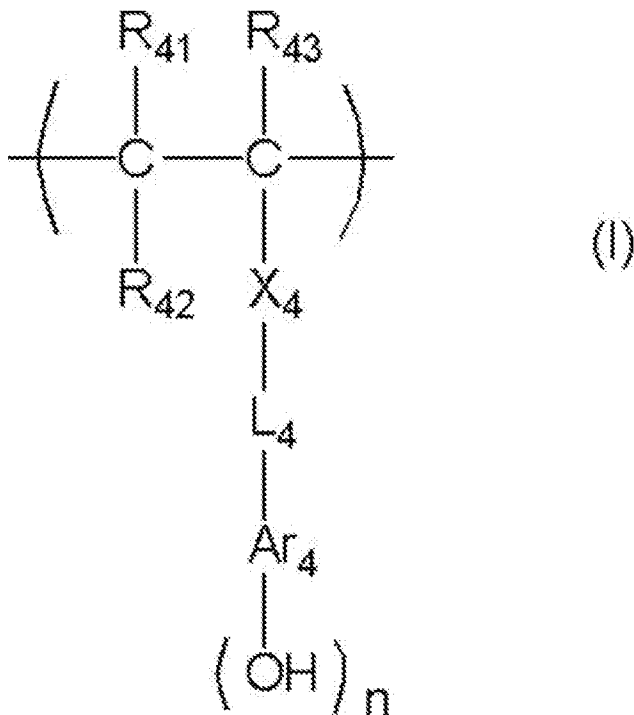
m は、1以上の整数を表す。 m は、1～3の整数が好ましく、1～2の整数が好ましい。

n は、0又は1以上の整数を表す。 n は、1～4の整数が好ましい。

なお、 $(n + m + 1)$ は、1～5の整数が好ましい。

[0133] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位も好ましい。

[0134] [化14]



[0135] 一般式(Ⅰ)中、

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

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

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

n は、1～5の整数を表す。

[0136] 一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0137] 一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。中でも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

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

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

[0138] Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、又は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及び、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環基が好ましい。

[0139] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素

原子を除してなる基が挙げられる。(n+1)価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0140] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び、(n+1)価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及び、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

X_4 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基が好ましい。

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

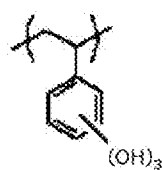
[0141] L_4 におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及び、オクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が好ましい。

Ar_4 としては、炭素数6~18の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及び、ビフェニレン環基がより好ましい。

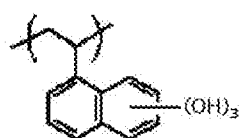
[0142] 以下、一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに制限されるものではない。式中、*a*は1又は2を表す。

[0143]

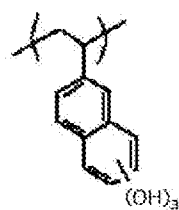
[化15]



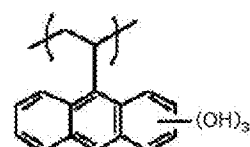
(B-1)



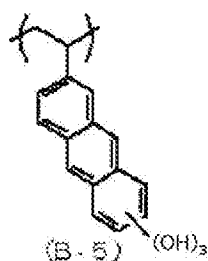
(B-2)



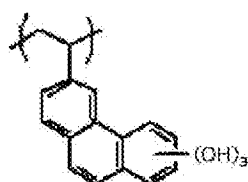
(B-3)



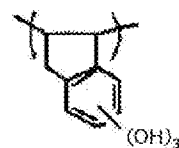
(B-4)



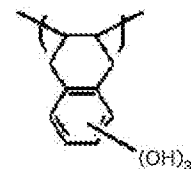
(B-5)



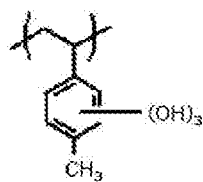
(B-6)



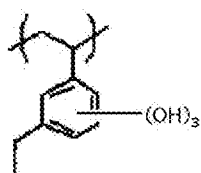
(B-7)



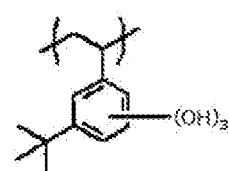
(B-8)



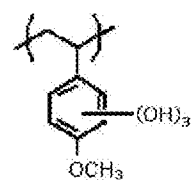
(B-9)



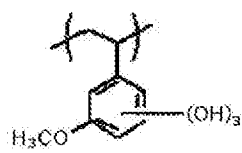
(B-10)



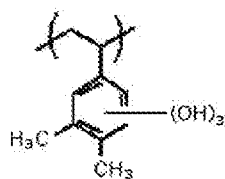
(B-11)



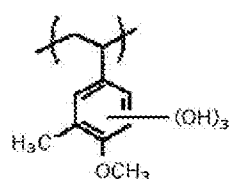
(B-12)



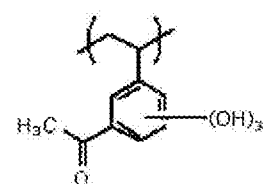
(B-13)



(B-14)



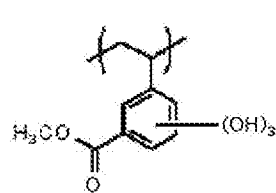
(B-15)



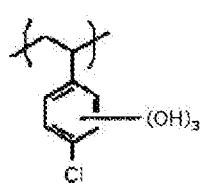
(B-16)

[0144]

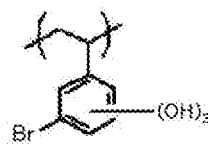
[化16]



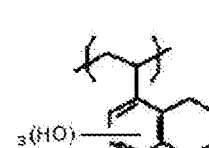
(B-17)



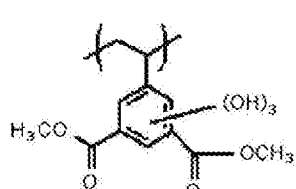
(B-18)



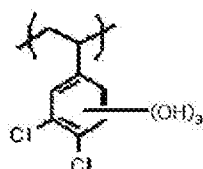
(B-19)



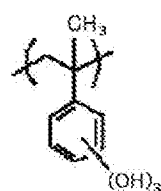
(B-20)



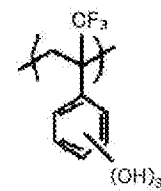
(B-21)



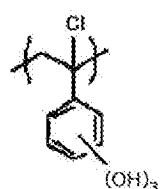
(B-22)



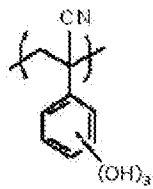
(B-23)



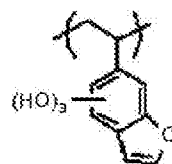
(B-24)



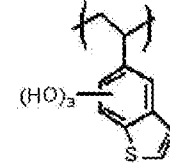
(B-25)



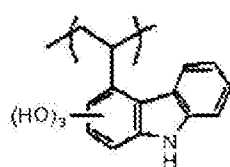
(B-26)



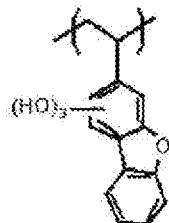
(B-27)



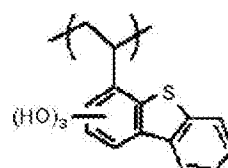
(B-28)



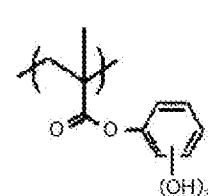
(B-29)



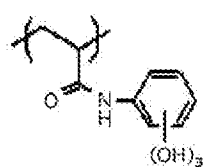
(B-30)



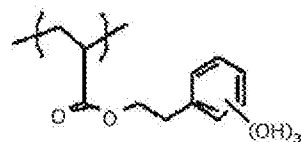
(B-31)



(B-32)



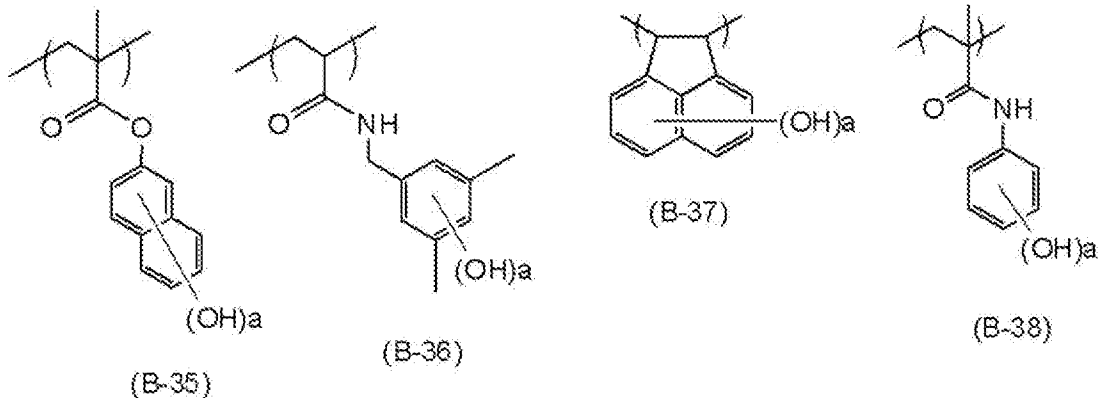
(B-33)



(B-34)

[0145]

[化17]

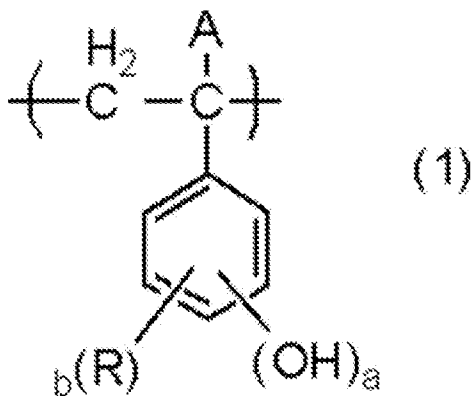


[0146] ≪ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位（A－1）≫

樹脂（A）は、酸基を有する繰り返し単位として、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位（A－1）を有することが好ましい。

ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位（A－1）としては、下記一般式（1）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0147] [化18]



[0148] 一般式（1）中、

Aは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。

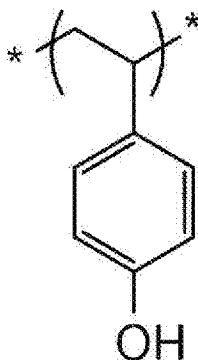
Rは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なってもよい。複数のRを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。

。Rとしては水素原子が好ましい。

aは1～3の整数を表し、bは0～(5-a)の整数を表す。

[0149] 繰り返し単位(A-1)としては、下記一般式(A-1)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0150] [化19]



(A-1)

[0151] 繰り返し単位(A-1)を有する樹脂(A)を含有する組成物は、KrF露光用、EB露光用又はEUV露光用として好ましい。この場合の繰り返し単位(A-1)の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、30～100モル%が好ましく、40～100モル%がより好ましく、50～100モル%が更に好ましい。

[0152] (ラクトン構造、スルトン構造、カーボネート構造、及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を含有する繰り返し単位(A-2))

樹脂(A)は、ラクトン構造、カーボネート構造、スルトン構造、及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位(A-2)を有していてもよい。

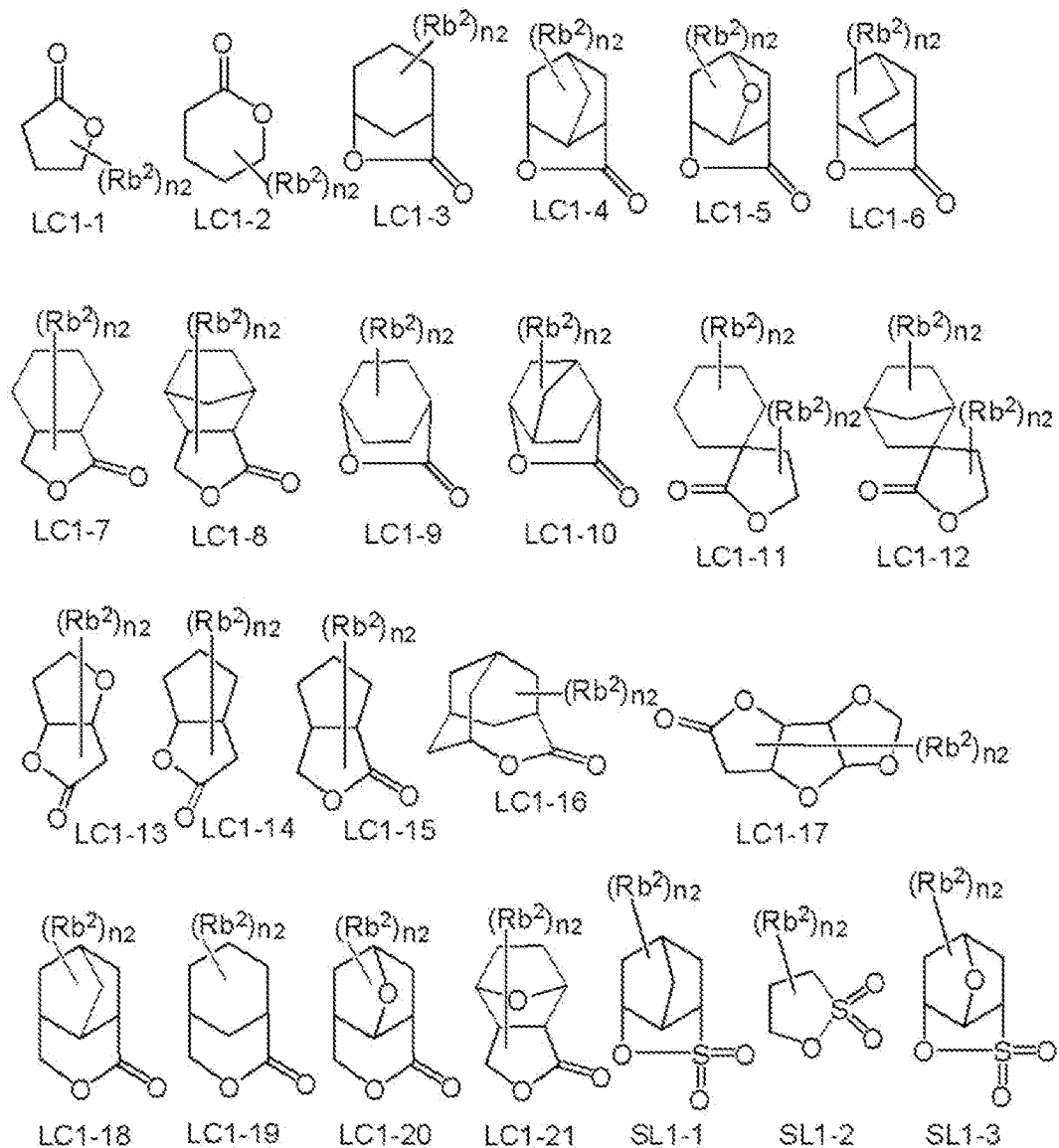
[0153] ≪ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位≫

ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位におけるラクトン構造又はスルトン構造は、特に制限されないが、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましく、5～7員環ラクトン構造にビスクロ構

造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は5～7員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものがより好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造、又は下記一般式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては一般式(LC1-1)、一般式(LC1-4)、一般式(LC1-5)、一般式(LC1-8)、一般式(LC1-16)、一般式(LC1-21)、又は、一般式(SL1-1)である。

[0154]

[化20]



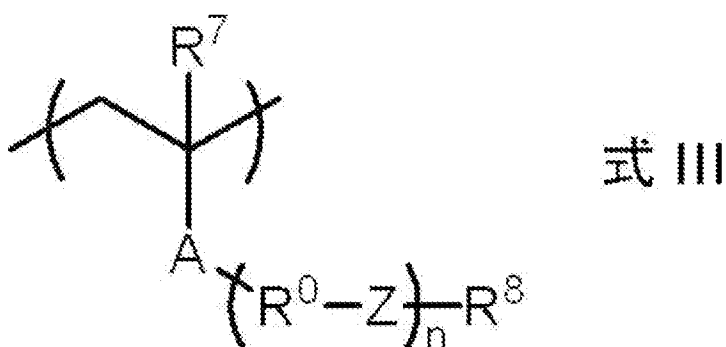
[0155] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb^2) を有していても有していなくてもよい。置換基 (Rb^2) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコシカルボニル基、カルボキシル基、フッ素原子以外のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、又は、酸分解性基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又は、酸分解性基がより好ましい。n2は、0～4の整数を表す。n2が2以上の時、複数存在する置換基 (Rb^2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb^2) 同士が結

合して環を形成してもよい。

[0156] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位としては、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、下記式ⅢⅢで表される繰返し単位が好ましい。

また、酸分解性基を有する繰返し単位を有する樹脂は、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、下記式ⅢⅢで表される繰返し単位を有することが好ましい。

[0157] [化21]



[0158] 上記式ⅢⅢ中、

Aは、エステル結合（ $-\text{COO}-$ で表される基）又はアミド結合（ $-\text{CONH}-$ で表される基）を表す。

nは、 $-\text{R}^0-\text{Z}-$ で表される構造の繰返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、 $-\text{R}^0-\text{Z}-$ は存在せず、Aと R^8 とが単結合により結合される。

R^0 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。 R^0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。

R^8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

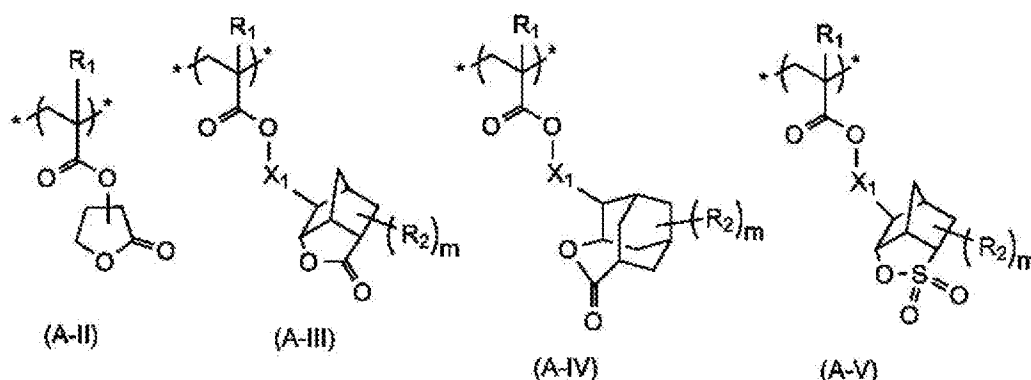
R^7 は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

[0159] R^0 のアルキレン基又はシクロアルキレン基は置換基を有してもよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、又はエステル結合であり、より好ましくはエステル結合である。

[0160] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A-II)～(A-V)で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位もまた好ましい。

[0161] [化22]



[0162] 一般式(A-II)～(A-V)中、 R_1 は、水素原子、又は、炭素数1～3のアルキル基を表す。

R_2 は、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又は、 $-CO-O-R_{21}$ を表す。 R_{21} は、炭素数1～4のアルキル基を表す。

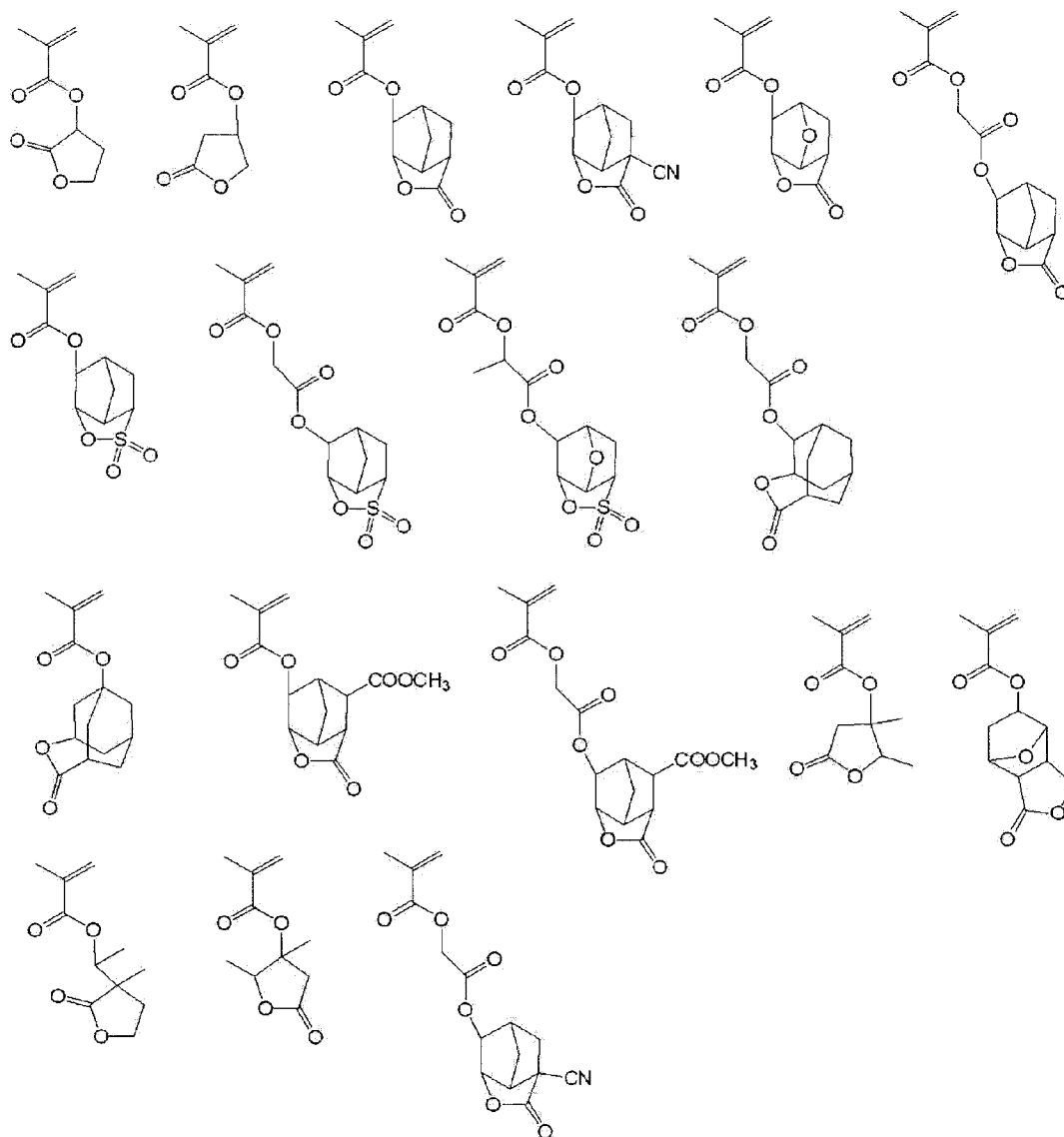
X_1 は、単結合、炭素数1～3のアルキレン基、又は、 $-R_3-CO-O-$ を表し、 R_3 は、炭素数1～3のアルキレン基を表す。

mは、0又は1を表す。

[0163] 以下に式IIIで表される繰り返し単位又は一般式(A-II)～(A-V)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を挙げる。下記の具体例は、式IIIにおける R^7 及び一般式(A-II)～(A-V)における R_1 がメチル基である場合に相当するが、上記のメチル基は、水素原子又は

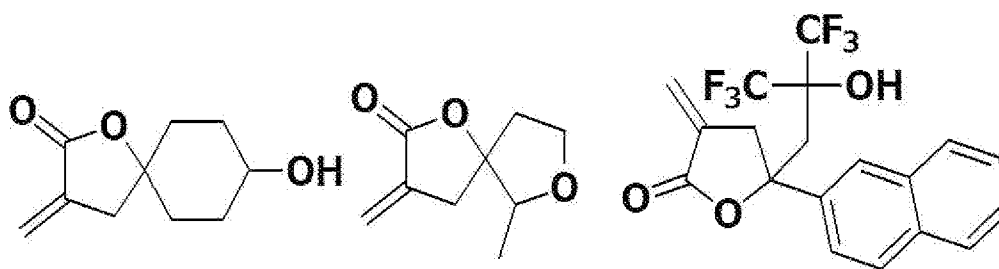
炭素数 2 ～ 3 のアルキル基に任意に置換できる。

[0164] [化23]



[0165] 上記モノマーの他に下記に示すモノマーも、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位として好適に用いられる。

[0166] [化24]

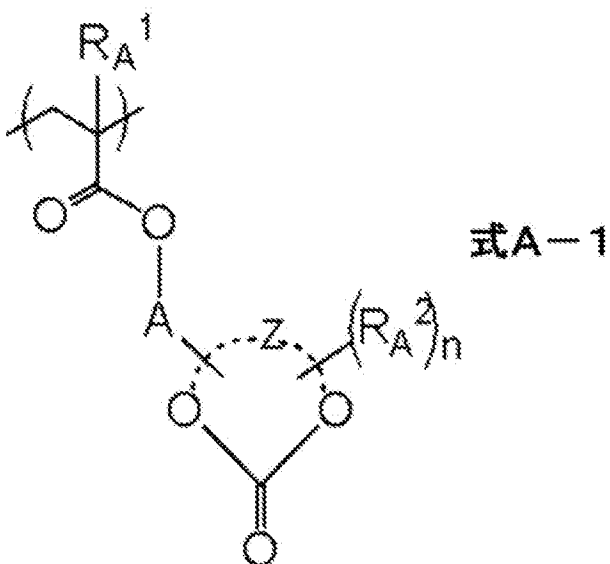


[0167] 《カーボネート構造を有する繰り返し単位》

樹脂（A）は、カーボネート構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。カーボネート構造は、環状炭酸エステル構造であることが好ましい。

環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位は、下記式 A-1 で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0168] [化25]

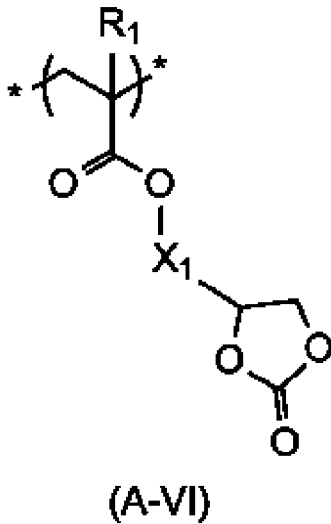


[0169] 式 A-1 中、 R_A^1 は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子又は 1 価の有機基（好ましくはメチル基）を表し、 n は 0 以上の整数を表し、 R_A^2 は、置換基を表す。 R_A^2 は、 n が 2 以上の場合はそれぞれ独立して、置換基を表し、 A は、単結合、又は 2 価の連結基を表し、 Z は、式中の $-O-C(=O)-O-$ で表される基と共に単環構造又は多環構造を形成する原子団を表す。

[0170] カーボネート構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A-VI）で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0171]

[化26]



[0172] 一般式 (A-VI) 中、R₁は、水素原子、又は、炭素数1～3のアルキル基を表す。

X₁は、単結合、炭素数1～3のアルキレン基、又は、-R₃-CO-O-を表し、R₃は、炭素数1～3のアルキレン基を表す。

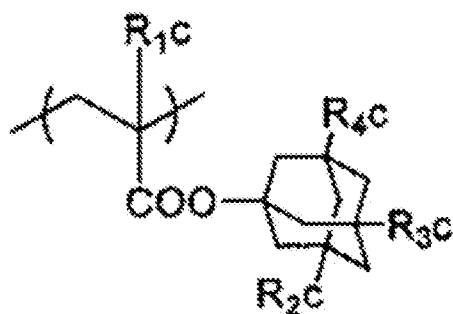
[0173] 樹脂 (A) は、ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造からなる群より選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位として、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0370～0414に記載の繰り返し単位を有することも好ましい。

[0174] ≪ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位≫

樹脂 (A) は、ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A-11a) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0175]

[化27]

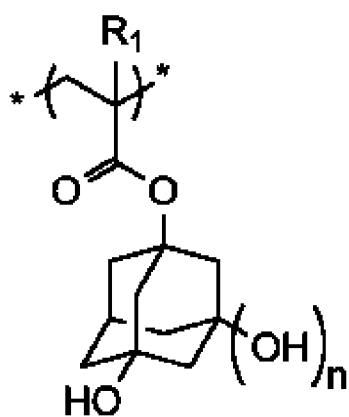


(A I I a)

[0176] 一般式 (A I I a) 中、 R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基を表す。但し、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの少なくとも1つは、水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの1つ又は2つが水酸基で、残りが水素原子であることが好ましい。

[0177] ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A-V I I) で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0178] [化28]



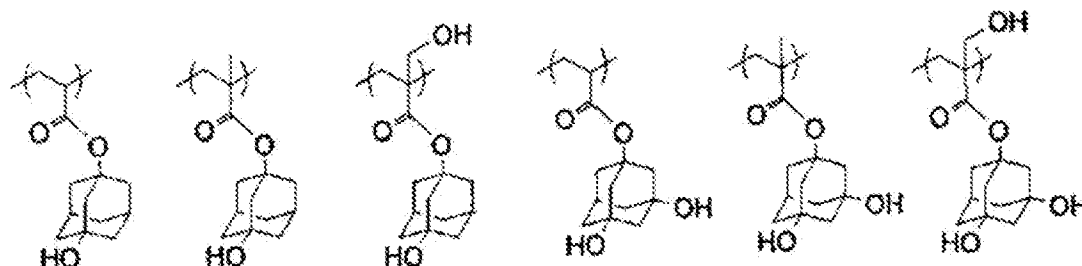
(A-VII)

[0179] 一般式 (A-V I I) 中、 R_1 は、水素原子、又は、炭素数1～3のアルキル基を表す。 n は、0又は1を表す。

[0180] ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げ

るが、本発明はこれらに制限されない。

[0181] [化29]



[0182] 樹脂（A）がヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位を有する場合、ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、5～40モル％が好ましく、5～30モル％がより好ましく、10～25モル％が更に好ましい。

[0183] 樹脂（A）は、ラクトン構造、カーボネート構造、スルトン構造、及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位（A-2）を、1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して有していてもよい。

上記繰り返し単位（A-2）としては、ラクトン構造、カーボネート構造、スルトン構造及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を含有する（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位が好ましい。

[0184] 樹脂（A）に含まれる繰り返し単位（A-2）の含有量（繰り返し単位（A-2）が複数存在する場合はその合計含有量）は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、5～70モル％が好ましく、10～65モル％がより好ましく、20～60モル％が更に好ましい。

[0185] 樹脂（A）は、上述のヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位（A-1）、並びに、ラクトン構造、カーボネート構造、スルトン構造及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を含有する繰り返し単位（A-2）の少なくとも一方を有することが好ましい。

中でも、繰り返し単位（A-1）が、上述の一般式（A-1）で表される

繰返し単位であり、かつ、繰返し単位（A-2）が、上述の一般式（A-11）～（A-V11）で表される繰返し単位からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

繰返し単位（A-1）、繰返し単位（A-2）及び一般式（A-1）～（A-V11）で表される繰返し単位については、その好ましい態様も含めて、上述のとおりである。

[0186] （他の繰返し単位）

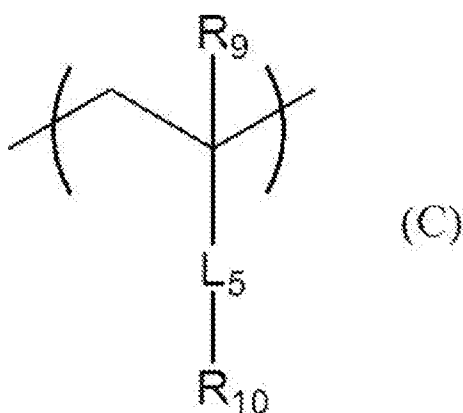
樹脂（A）は、上述した酸分解性基を有する繰返し単位（A-a）、酸基を有する繰返し単位、及び繰返し単位（A-2）以外の繰返し単位を有していてもよい。

[0187] ≪フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位≫

樹脂（A）は、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位を有していてもよい。但し、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位には、上述した酸分解性基を有する繰返し単位（A-a）、酸基を有する繰返し単位、及び繰返し単位（A-2）は含まれない。

[0188] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位としては、式（C）で表される繰返し単位が好ましい。

[0189] [化30]



[0190] L_5 は、単結合、又は、エステル基を表す。

R_9 は、水素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

R₁₀は、水素原子、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基を表す。

[0191] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、0～50モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましく、10～40モル%が更に好ましい。

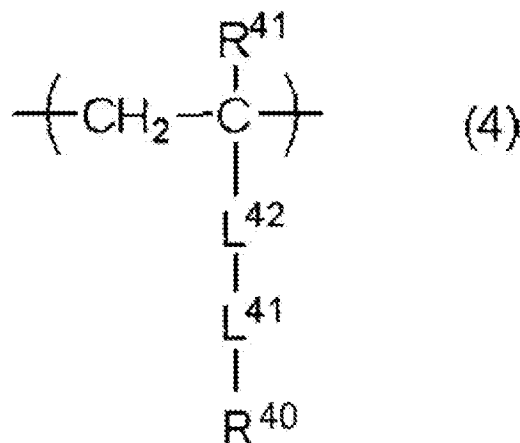
[0192] ≪光酸発生基を有する繰返し単位≫

樹脂（A）は、上記以外の繰返し単位として、放射線の照射により酸を発生する基（以下「光酸発生基」とも言う）を有する繰返し単位を有していてもよい。

この場合、この光酸発生基を有する繰返し単位が、光酸発生剤（P）にあたると考えることができる。

このような繰返し単位としては、例えば、下記一般式（4）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0193] [化31]



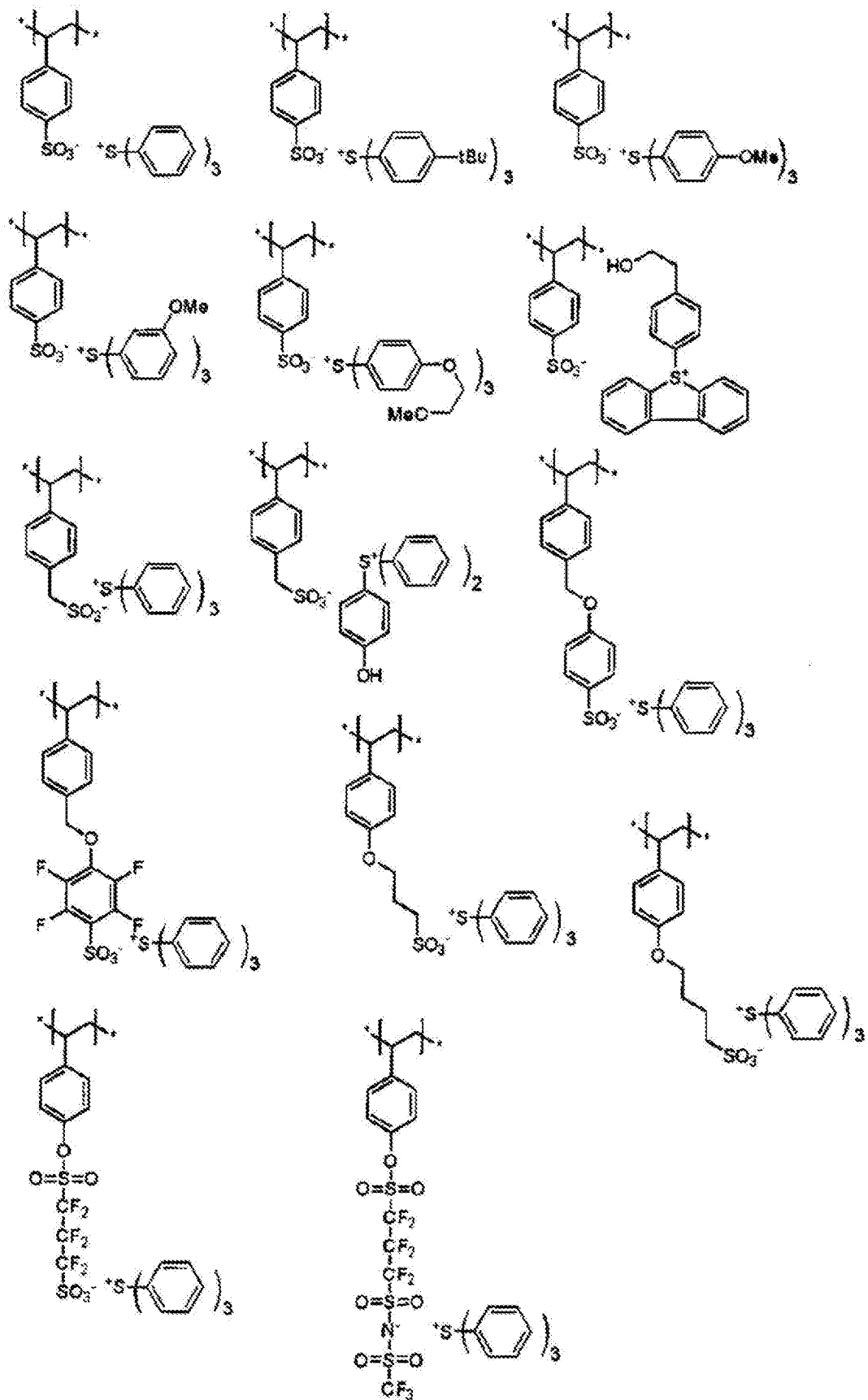
[0194] R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。L⁴¹は、単結合、又は、2価の連結基を表す。L⁴²は、2価の連結基を表す。R⁴⁰は、放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0195] 以下に、一般式（4）で表される繰返し単位的具体例を示すが、本発明

はこれに制限されるものではない。

[0196]

[化32]



[0197] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開 2014-041327 号公報の段落 [0094] ～ [0105] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0198] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１～４０モル％が好ましく、５～３５モル％がより好ましく、５～３０モル％が更に好ましい。

[0199] ≪アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位≫

樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビスルスルホニルイミド基、 α 位が電子吸引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、ヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、又は、連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位が挙げられる。なお、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

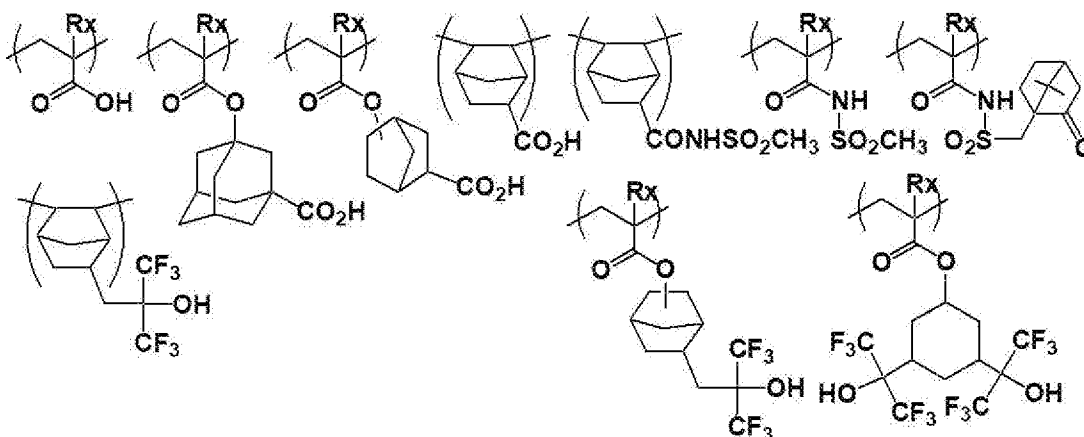
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸又はメタクリル酸による繰り返し単位が好ましい。

[0200] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、０～２０モル％が好ましく、３～１５モル％がより好ましく、５～１０モル％が更に好ましい。

[0201] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明は、これに制限されるものではない。具体例中、 R_x は H 、 CH_3 、 CH_2OH 又は CF_3 を表す。

[0202]

[化33]



[0203] 《酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位》

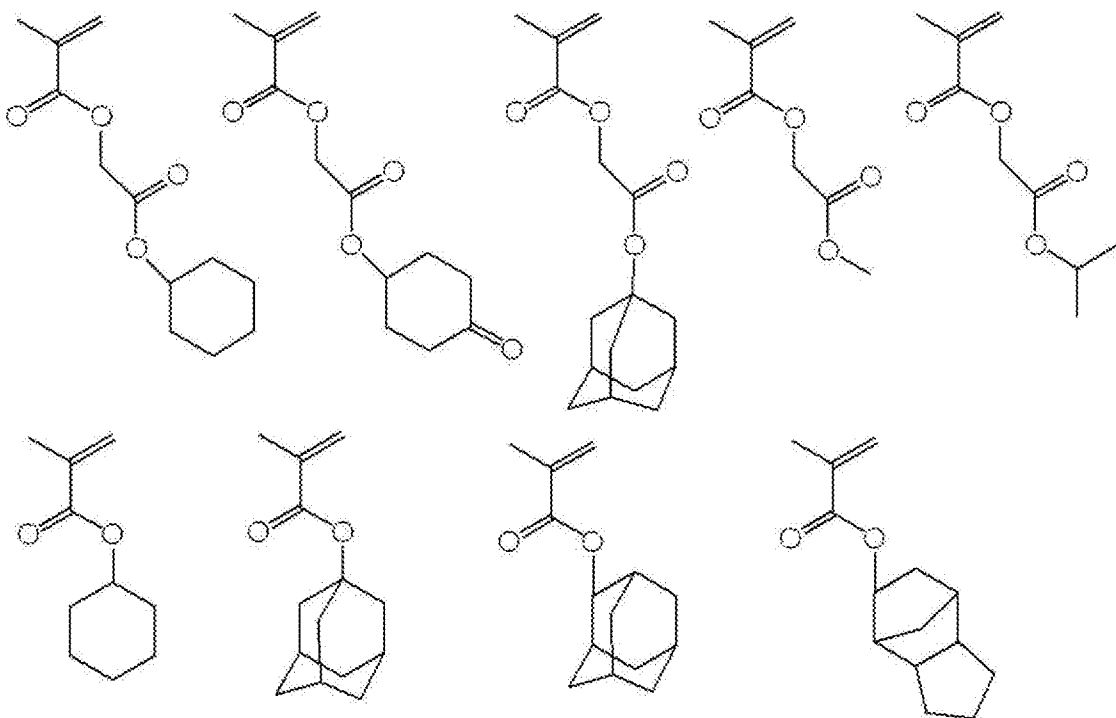
樹脂（Ａ）は、更に、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位を有してもよい。酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位は、脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0204] 酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰返し単位としては、例えば、米国特許出願公開第2016/0026083号明細書の段落0236～0237に記載された繰返し単位、及び、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0433に記載された繰返し単位が挙げられる。

[0205] 酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

[0206]

[化34]



[0207] 樹脂（A）は、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位を、1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して有していてもよい。

酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、5～40モル％が好ましく、5～30モル％がより好ましく、5～25モル％が更に好ましい。

[0208] 樹脂（A）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0209] （樹脂（A）の特性）

樹脂（A）としては、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系モノマーに由来する繰り返し単位で構成されることが好ましい。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系モノマーに由来するもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系モノマーに由来するもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系モノマー及びアクリレート系モノマーに由来するもののいずれの樹脂でも用いることができる。アクリレート系モノマーに由来する繰り返し単位が、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して50モル％以

下であることが好ましい。

- [0210] 組成物がフッ素アルゴン（A r F）露光用であるとき、A r F 光の透過性の観点から、樹脂（A）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、芳香族基を有する繰り返し単位が、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。

また、組成物がA r F 露光用であるとき、樹脂（A）は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましく、また、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

- [0211] 組成物がフッ化クリプトン（K r F）露光用、E B 露光用又はE U V 露光用であるとき、樹脂（A）は芳香族炭化水素基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、上記ヒドロキシスチレン由来の繰り返し単位（A-1）、及び、ヒドロキシスチレン（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位を挙げることができる。

また、組成物が、K r F 露光用、E B 露光用又はE U V 露光用であるとき、樹脂（A）は、フェノール性水酸基の水素原子が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有する繰り返し単位を有することも好ましい。

組成物が、K r F 露光用、E B 露光用又はE U V 露光用であるとき、樹脂（A）に含まれる芳香族炭化水素基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、30～100モル%が好ましく、40～100モル%がより好ましく、50～100モル%が更に好ましい。

- [0212] 樹脂（A）は、常法（例えばラジカル重合）に従って合成できる。

樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）は、1,000～200,000が好ましく、3,000～20,000がより好ましく、5,000～15,

000が更に好ましい。樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、更に、現像性の劣化、及び、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。なお、樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）は、上述のGPC法により測定されたポリスチレン換算値である。

樹脂（A）の分散度（分子量分布）は、通常1～5であり、1～3が好ましく、1.1～2.0がより好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及び、レジスト形状が優れ、更に、パターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0213] 組成物において、樹脂（A）の含有量は、組成物の全固形分に対して、50～99.9質量%が好ましく、60～99.0質量%がより好ましい。

また、樹脂（A）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0214] （光酸発生剤（P））

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、光酸発生剤（P）を含有する。光酸発生剤（P）は、放射線の照射により酸を発生する化合物であれば特に制限されない。

光酸発生剤（P）は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

光酸発生剤（P）が、低分子化合物の形態である場合、重量平均分子量（Mw）が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

光酸発生剤（P）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂（A）の一部に組み込まれてもよく、樹脂（A）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

本発明において、光酸発生剤（P）は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤（P）としては、公知のものであれば特に制限されないが、放射線の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましく、分子中にフッ素原子又はヨウ素原子を有する光酸発生剤がより好ましい。

上記有機酸として、例えば、スルホン酸（脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及び、カンファースルホン酸等）、カルボン酸（脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、及び、アラルキルカルボン酸等）、カルボニルスルホニルイミド酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド酸、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチド酸等が挙げられる。

[0215] 光酸発生剤（P）より発生する酸の体積は特に制限されないが、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性を良好にする観点から、 $240 \text{ \AA}^3$ 以上が好ましく、 $305 \text{ \AA}^3$ 以上がより好ましく、 $350 \text{ \AA}^3$ 以上が更に好ましく、 $400 \text{ \AA}^3$ 以上が特に好ましい。なお、感度又は塗布溶剤への溶解性の観点から、光酸発生剤（P）より発生する酸の体積は、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下が好ましく、 $1000 \text{ \AA}^3$ 以下がより好ましく、 $700 \text{ \AA}^3$ 以下が更に好ましい。

上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求める。上記体積の値の計算にあたっては、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM（Molecular Mechanics）3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM（Parameterized Model number）3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算できる。

[0216] 光酸発生剤（P）より発生する酸の構造は特に制限されないが、酸の拡散を抑制し、解像性を良好にする点で、光酸発生剤（P）より発生する酸と樹脂（A）との間の相互作用が強いことが好ましい。この点から、光酸発生剤（P）より発生する酸が有機酸である場合、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、カルボニルスルホニルイミド酸基、ビススルホニルイミド酸基、及び、トリススルホニルメチド酸基等の有機酸基、以外に、更に極性基を有す

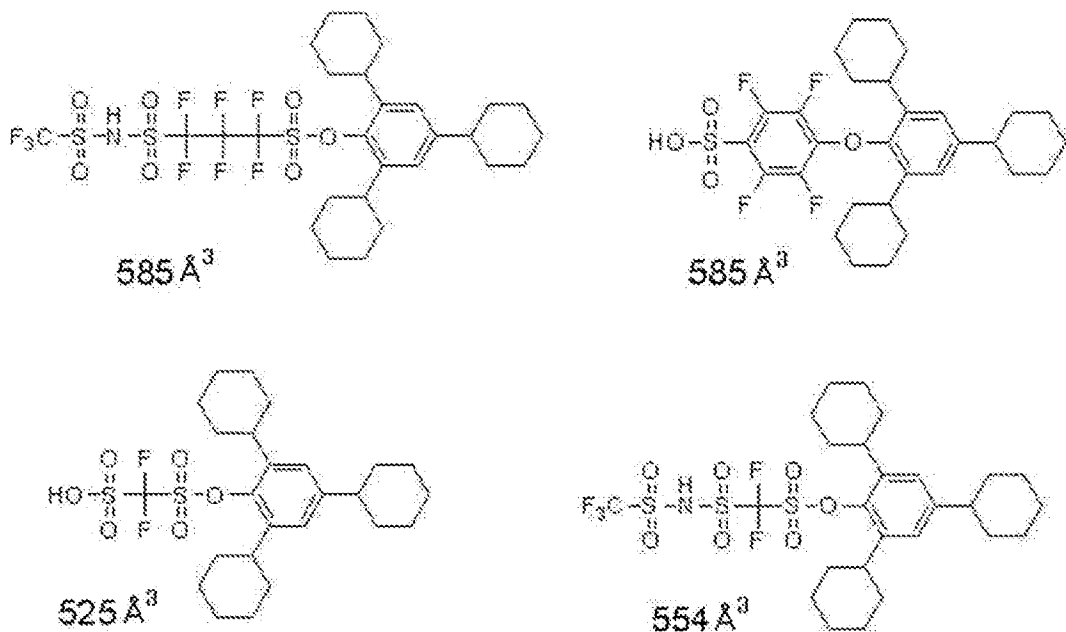
ることが好ましい。

極性基としては、例えば、エーテル基、エステル基、アミド基、アシル基、スルホ基、スルホニルオキシ基、スルホンアミド基、チオエーテル基、チオエステル基、ウレア基、カーボネート基、カーバメート基、ヒドロキシル基、及び、メルカプト基が挙げられる。

発生する酸が有する極性基の数は特に制限されず、1個以上であることが好ましく、2個以上であることがより好ましい。ただし、過剰な現像を抑制する観点から、極性基の数は、6個未満であることが好ましく、4個未満であることがより好ましい。

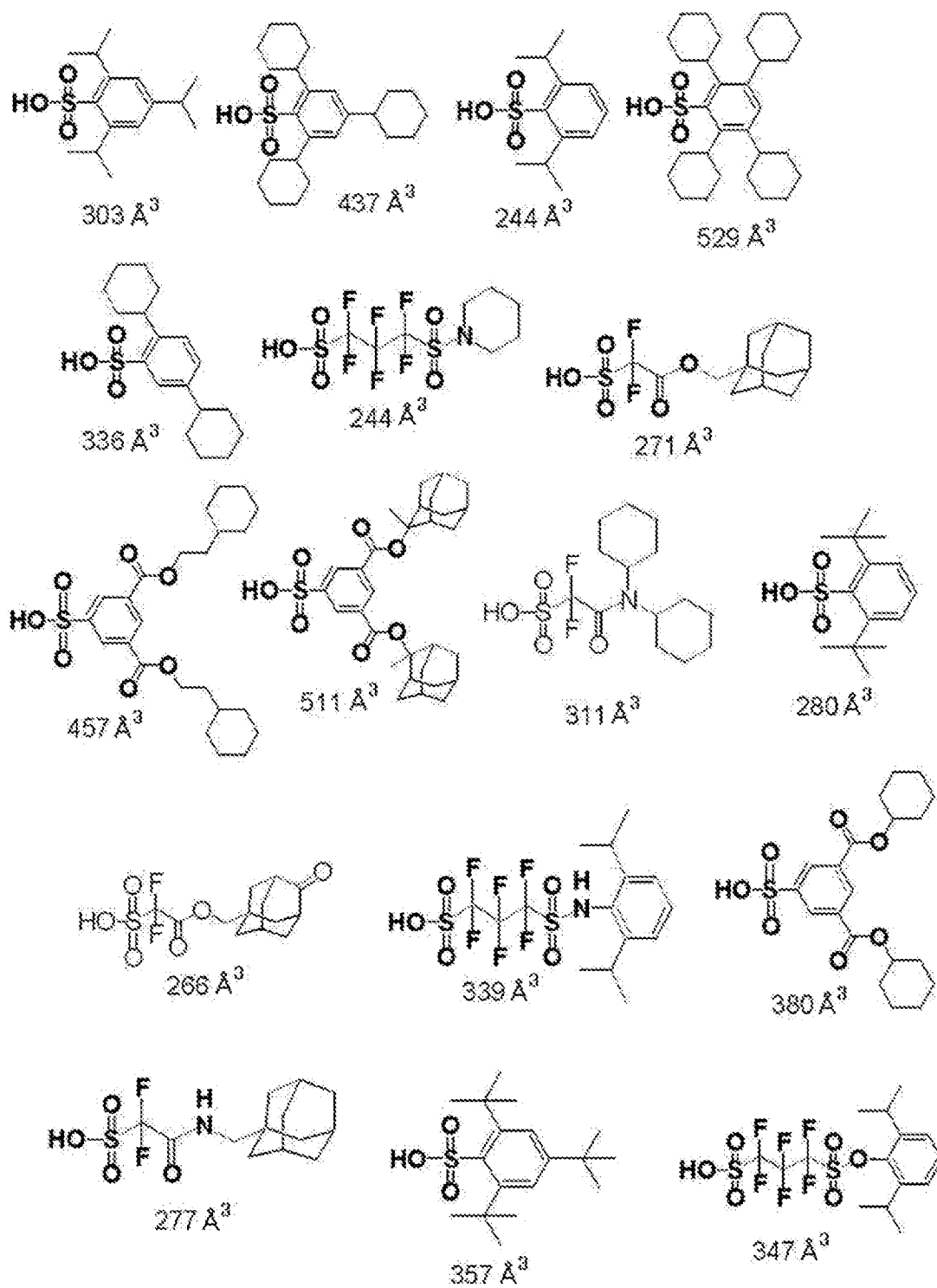
[0217] 光酸発生剤（P）としては、以下に例示する化合物が好ましい。なお、各化合物には、露光により各化合物から発生する酸の体積の計算値を付記している（単位 $\text{\AA}^3$ ）。

[0218] [化35]



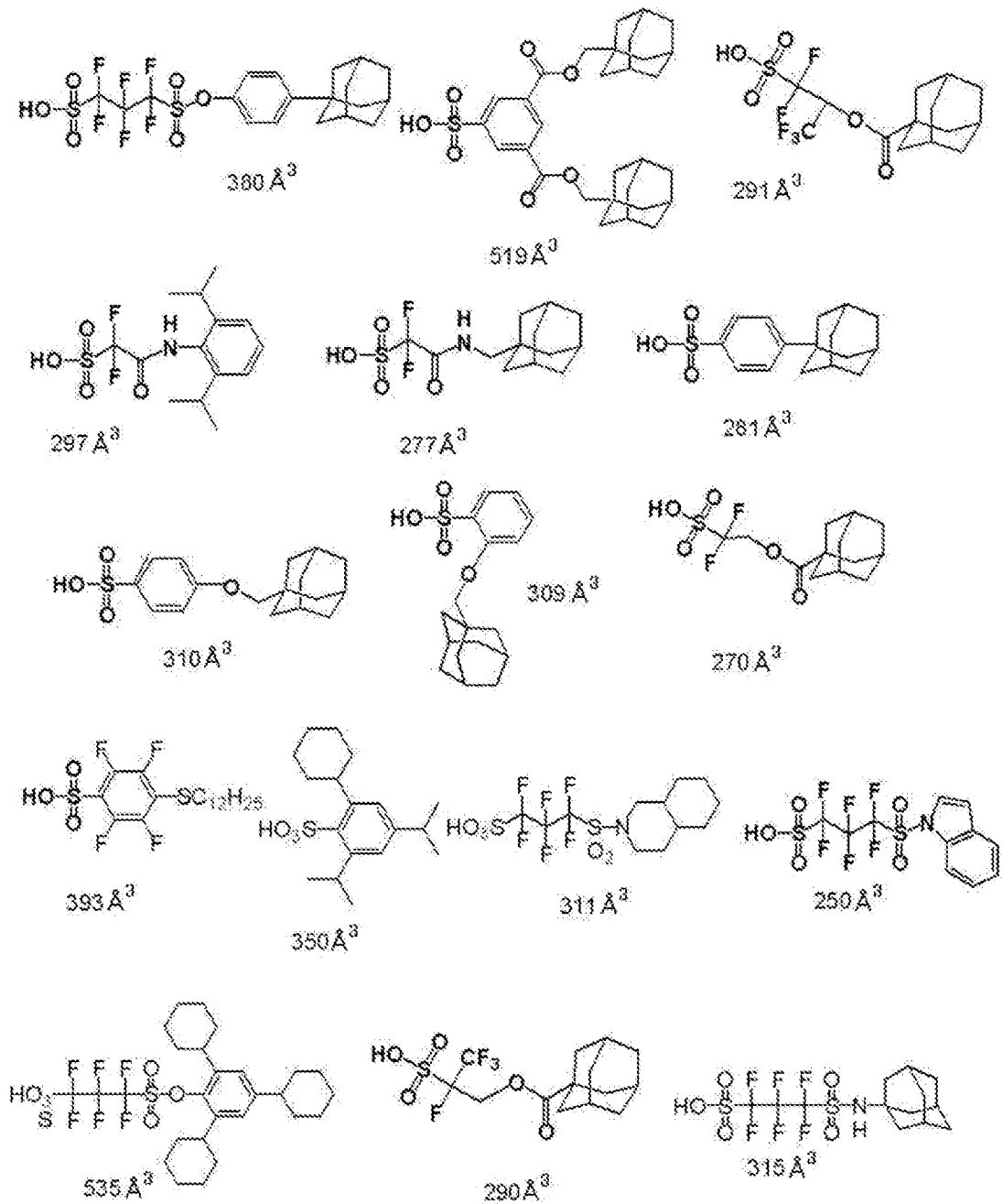
[0219]

[化36]



[0220]

[化37]



[0221] 中でも、光酸発生剤（P）は、アニオン部及びカチオン部からなる光酸発生剤であることが好ましい。

[0222] 光酸発生剤（P）としては、下記一般式（Z I）で表される化合物、又は、一般式（Z I I）で表される化合物が好ましい。

[0223]

[化38]



[0224] 上記一般式（Z I）において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、それぞれ独立に、有機基を表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、カルボニル基を有していてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、又は、ペンチレン基等）を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0225] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及び、カンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及び、アラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等が挙げられる。

[0226] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、炭素数1～30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、及び、炭素数3～30のシクロアルキル基が好ましい。

[0227] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香環基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基

、トリル基、及び、ナフチル基が挙げられる。

[0228] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基が有することができる置換基の具体例としては、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、及び、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）が挙げられる。

[0229] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基が挙げられる。

[0230] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0231] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及び、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

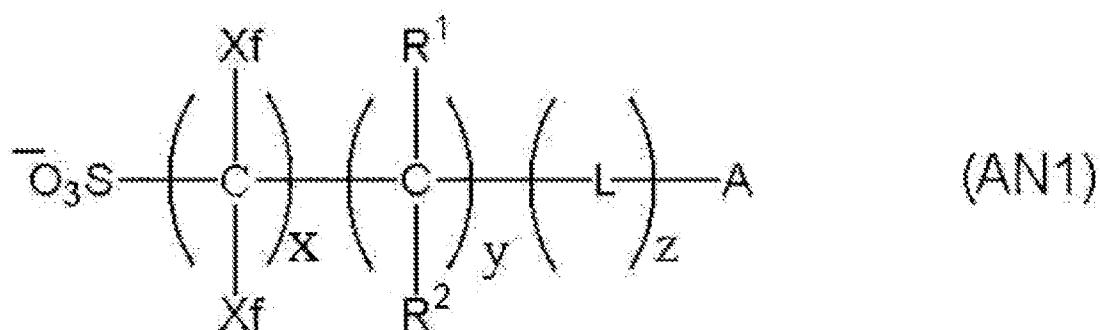
[0232] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 PF_6^- ）、フッ素化ホウ素（例えば、 BF_4^- ）、及び、フッ素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）が挙げられる。

[0233] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子もしくはフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、又は、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。中でも、パーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（好ましくは炭素数4～8）、又は、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、又は、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0234] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0235] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい。

[0236] [化39]



[0237] 式中、

X_f は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹及びR²は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0238] 一般式 (A_{N1}) について、更に詳細に説明する。

X_f のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、X_f のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

X_f としては、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。X_f の具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及び、CH₂CH₂C₄F₉等が挙げられ、中でも、フッ素原子、又は、CF₃が好ましい。特に、両者のX_fがフッ素原子であることが好ましい。

[0239] R¹及びR²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、置換基中の炭素数は1～4が好ましい。置換基としては、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。R¹及びR²の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及び、CH₂CH₂C₄F₉等が挙げられ、中でも、CF₃が好ましい。

R¹及びR²としては、フッ素原子又はCF₃が好ましい。

[0240] x は 1 ～ 10 の整数が好ましく、1 ～ 5 がより好ましい。

y は 0 ～ 4 の整数が好ましく、0 がより好ましい。

z は 0 ～ 5 の整数が好ましく、0 ～ 3 の整数がより好ましい。

L の 2 価の連結基としては特に制限されず、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられ、総炭素数 12 以下の連結基が好ましい。中でも、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は、 $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、又は、 $-\text{OCO}-$ がより好ましい。

[0241] A の環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に制限されず、脂環基、芳香環基、及び、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及び、シクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF (Mask Error Enhancement Factor) 向上の観点から好ましい。

芳香環基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、及び、アントラセン環等が挙げられる。

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及び、ピリジン環等由来の基が挙げられる。中でも、フラン環、チオフェン環、及び、ピリジン環由来の基が好ましい。

[0242] また、環状の有機基としては、ラクトン構造を有する基も挙げられ、具体

例としては、前述の一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表されるラクトン構造を有する基が挙げられる。

[0243] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、炭素数1~12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、及び、多環のいずれであってもよく、多環である場合スピロ環であってもよい。炭素数は3~20が好ましい）、アリール基（炭素数6~14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及び、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0244] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基等が挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基等の他に、インドール残基、及び、ピロール残基等のヘテロアリール基も可能である。

R_{201} ~ R_{203} のアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、又は、*n*-ブチル基がより好ましい。

R_{201} ~ R_{203} のシクロアルキル基としては、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又は、シクロヘプチル基がより好ましい。

これらの基が有してもよい置換基としては、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3~15）、アリール基（好ましくは炭素数6~14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~7）、アシル基（好ましくは炭素数2~12）、

及び、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられる。

[0245] 一般式（Z I I）中、

$R_{204} \sim R_{205}$ は、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。

[0246] $R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基としては、前述の一般式（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基として説明した基と同様である。

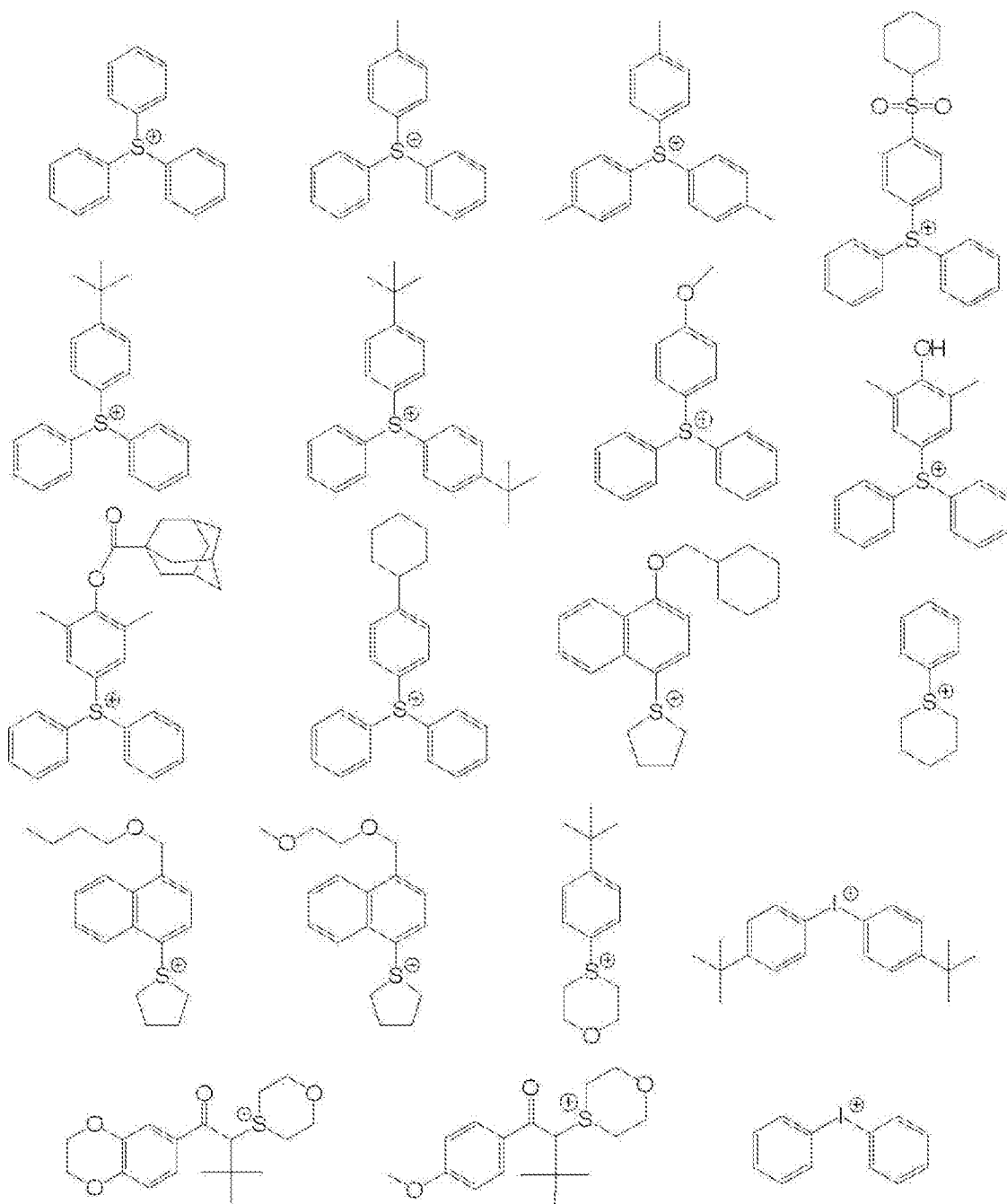
$R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、前述の化合物（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0247] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものが挙げられる。

[0248] 一般式（Z I）におけるスルホニウムカチオン、及び一般式（Z I I）におけるヨードニウムカチオンの好ましい例を以下に示す。

[0249]

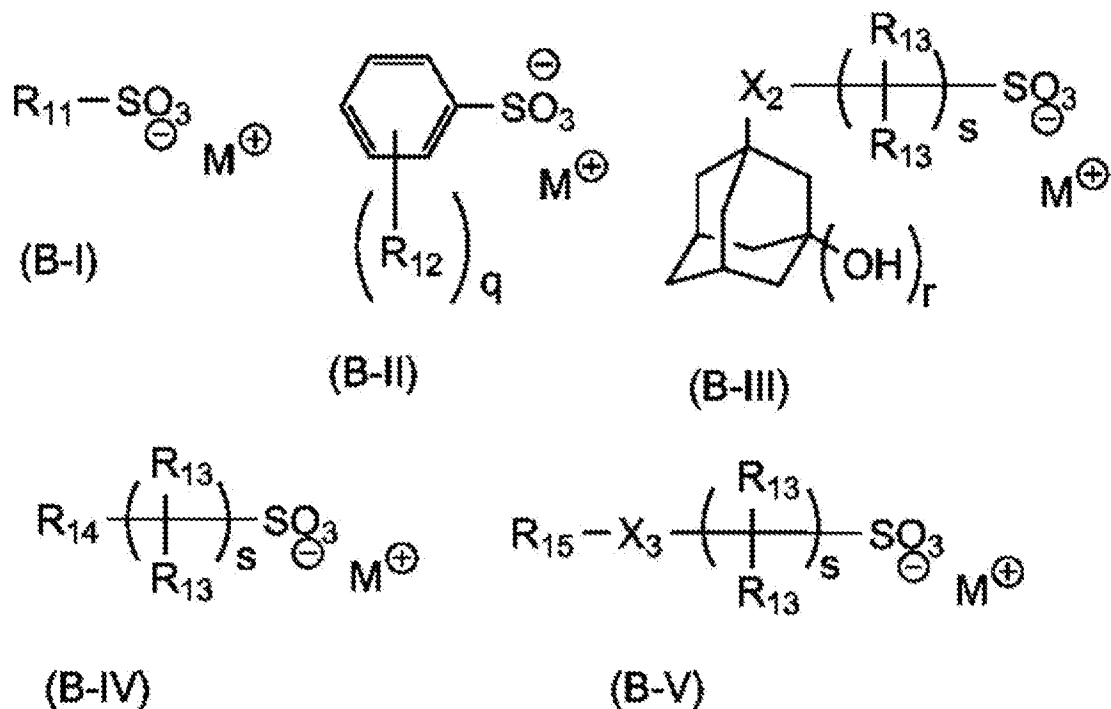
[化40]



[0250] 好適な光酸発生剤（P）として、下記一般式（B-I）～（B-V）で表される化合物が挙げられる。

[0251]

[化41]



[0252] 一般式 (B-I) ~ (B-V) 中、 M^+ は、スルホニウムカチオン、又は、ヨードニウムカチオンを表す。一般式 (B-I) ~ (B-V) における M^+ としては、上記一般式 (Z I) におけるスルホニウムカチオン、又は、一般式 (Z I I) におけるヨードニウムカチオンが、その好適な態様も含めて好ましい。

[0253] 一般式 (B-I) 中、 R_{11} は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。 R_{11} としては、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数 2 ~ 4 のパーフルオロアルキル基が更に好ましい。

[0254] 一般式 (B-I I) 中、 R_{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は、 $-CF_3$ を表す。 R_{12} は、炭素数 3 ~ 6 のアルキル基が好ましく、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数 3 ~ 6 のアルキル基、又は、シクロヘキシル基が好ましい。また、 R_{12} は、 $(-SO_3^-)$ 基に対してオルト位又はパラ位に位置することが好ましい。

一般式 (B-I I) 中、 q は、1～5の整数を表す。 q は、2～4の整数が好ましく、2又は3が好ましい。

[0255] 一般式 (B-I I I) 中、 R_{13} は、水素原子、フッ素原子、又は、 CF_3 を表す。 R_{13} の少なくとも1つが、フッ素原子又は CF_3 を表すことが好ましい。

一般式 (B-I I I) 中、 X_2 は、 $-CO-O-$ 、 $-CH_2-CO-O-$ 、又は、 $-CH_2-O-CO-$ を表す。

一般式 (B-I I I) 中、 r は、0～2の整数を表す。 r は、0又は1が好ましい。

一般式 (B-I I I) 中、 s は、1～3の整数を表す。 s は、1又は2が好ましい。

[0256] 一般式 (B-I V) 中、 R_{13} は、水素原子、フッ素原子、又は、 CF_3 を表す。一般式 (B-I V) において、 R_{13} の少なくとも1つが、フッ素原子又は CF_3 を表すことが好ましく、2以上の R_{13} が、フッ素原子又は CF_3 を表すことがより好ましい。

一般式 (B-I V) 中、 R_{14} は、置換基を有していてもよい1価の多環基を表す。1価の多環基としては、複数の環構造からなる基であれば特に制限されず、例えば、上述の一般式 (A N 1) において A で表される環状の有機基のうち多環構造を有する基が挙げられる。より具体的には、ノルボルナン環基、テトラシクロデカン環基、テトラシクロドデカン環基、及び、アダマンタン環基等の多環のシクロアルキル基が挙げられ、ノルボルナン環基又はアダマンタン環基が好ましい。

[0257] 一般式 (B-V) 中、 R_{13} は、水素原子、フッ素原子、又は、 CF_3 を表す。一般式 (B-V) において、 R_{13} の少なくとも1つが、フッ素原子又は CF_3 を表すことが好ましく、2以上の R_{13} が、フッ素原子又は CF_3 を表すことがより好ましい。

一般式 (B-V) 中、 R_{15} は、1価の有機基を表す。 R_{15} で表される1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキ

ル基及びアルケニル基が挙げられ、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましい。

一般式 (B-V) 中、 X_3 は、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-SO_2-NR_{16}-$ を表す。 R_{16} は、水素原子もしくはアルキル基を表すか、又は、 R_{15} と結合して環構造を形成するアルキレン基を表す。

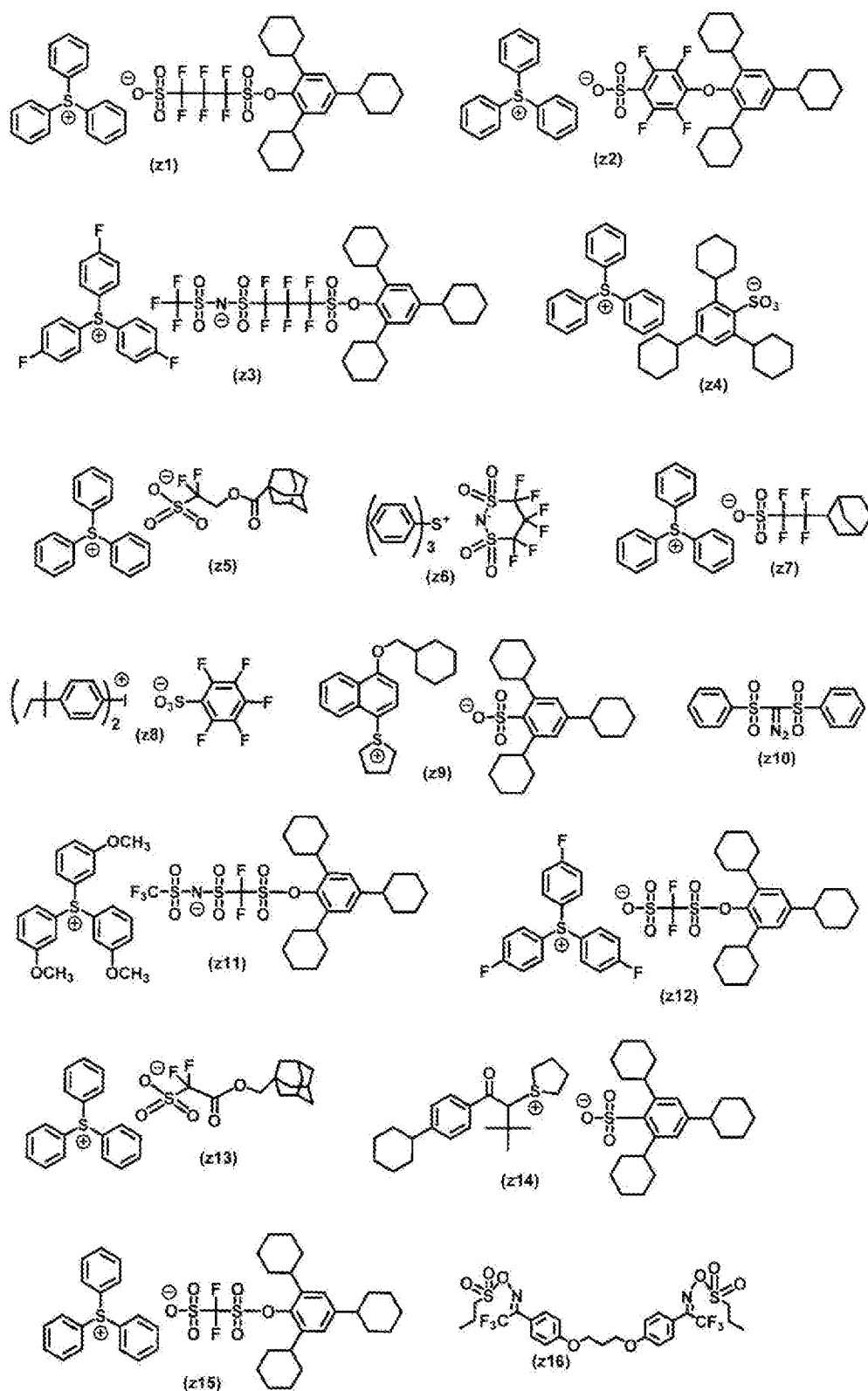
一般式 (B-V) で表される化合物においては、 X_3 が $-SO_2-NR_{16}-$ を表し、 R_{15} 及び R_{16} が結合して形成された炭素数 4 ～ 6 のアルキレン基と、 $-NR_{16}-$ 基中の窒素原子とで、置換基を有してもよいヘテロ環を形成することが好ましい。

[0258] 組成物は、光酸発生剤 (P) として、上記一般式 (B-I) ～ (B-V) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

[0259] 光酸発生剤 (P) としては、特開 2014-41328 号公報の段落 [0368] ～ [0377]、及び、特開 2013-228681 号公報の段落 [0240] ～ [0262] (対応する米国特許出願公開第 2015/004533 号明細書の [0339]) が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

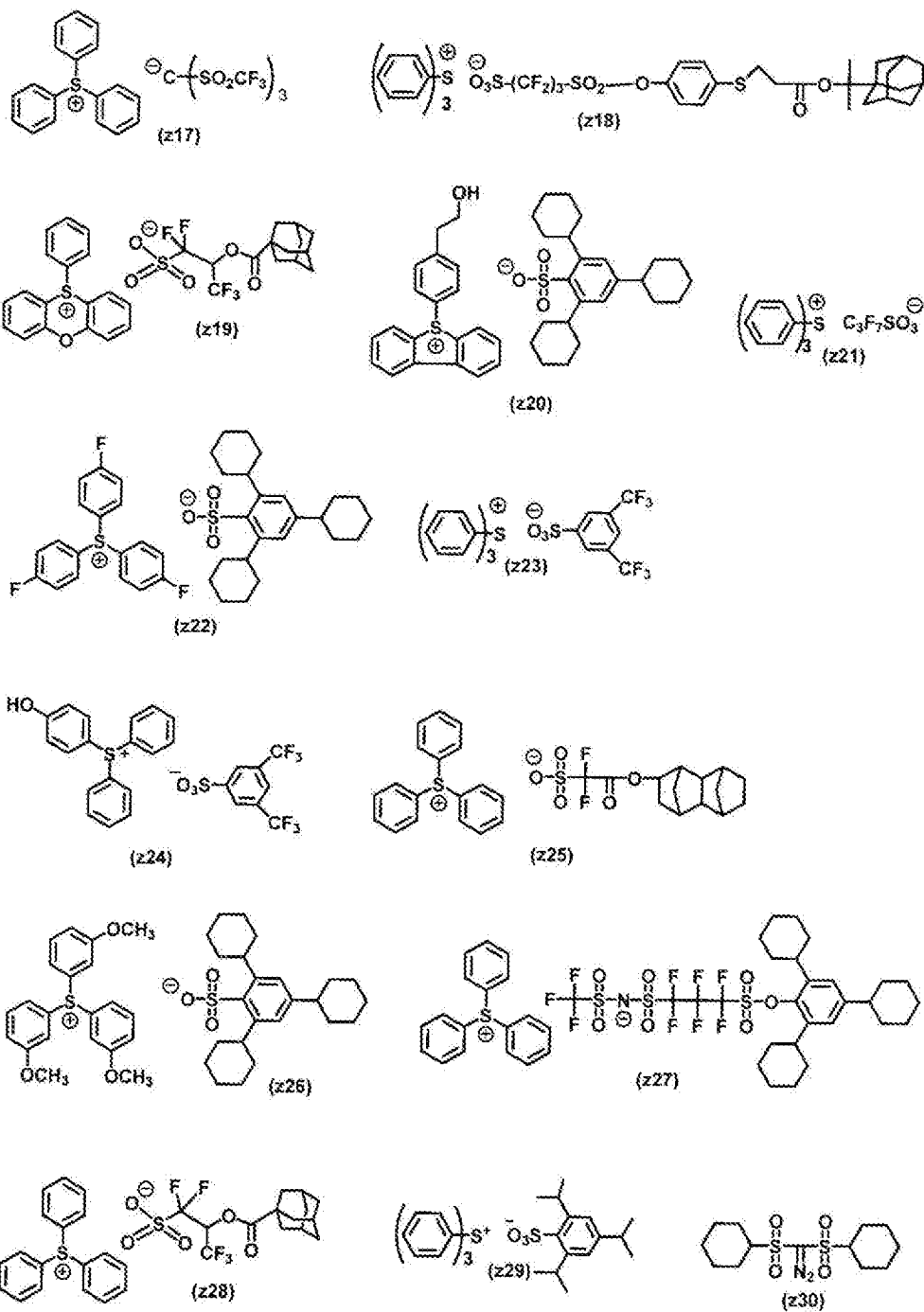
[0260]

[化42]



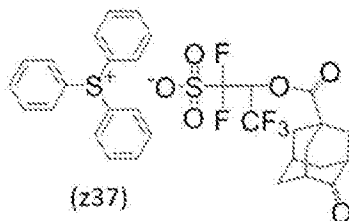
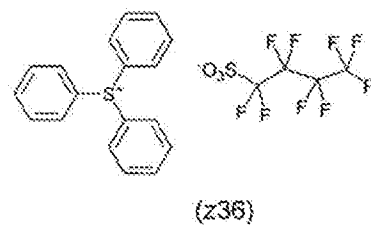
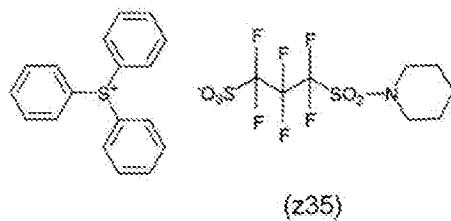
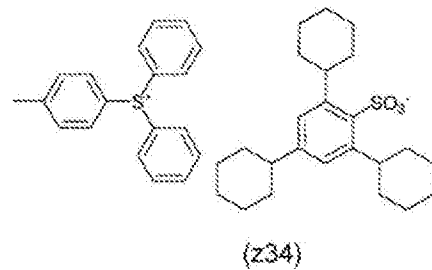
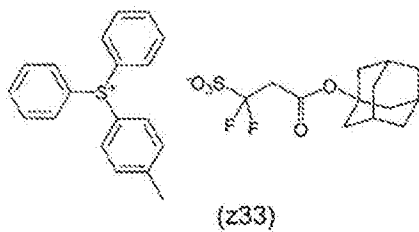
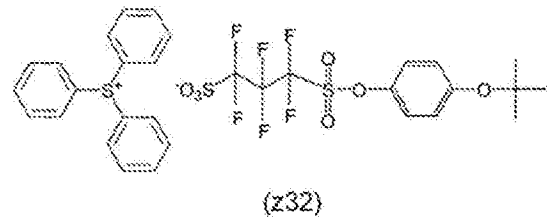
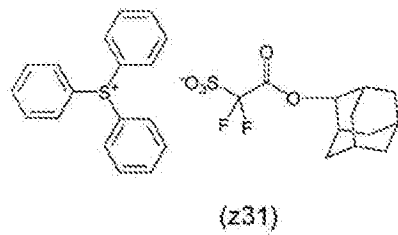
[0261]

[化43]



[0262]

[化44]



[0263] 組成物において、光酸発生剤（P）の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、5～50質量％が好ましく、10～40質量％がより好ましく、10～35質量％が更に好ましい。

光酸発生剤（P）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。光酸発生剤（P）を2種以上併用する場合は、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0264]（酸拡散制御剤（Q））

組成物は、酸拡散制御剤（Q）を含有していてもよい。

酸拡散制御剤（Q）は、露光時に光酸発生剤（P）等から発生する酸をト

ラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤（Q）としては、例えば、塩基性化合物（DA）、放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DB）、光酸発生剤（P）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）、及び、カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）等が使用できる。

組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開2016/0070167号明細書の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544号明細書の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190号明細書の段落[0403]～[0423]、及び、米国特許出願公開2016/0274458号明細書の段落[0259]～[0328]に開示された公知の化合物を、酸拡散制御剤（Q）として好適に使用できる。

[0265] 組成物に酸拡散制御剤（Q）が含まれる場合、酸拡散制御剤（Q）の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～10.0質量%が好ましく、0.1～5.0質量%がより好ましい。

組成物において、酸拡散制御剤（Q）は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0266]（疎水性樹脂（E））

組成物は、疎水性樹脂（E）として、上記樹脂（A）とは異なる疎水性の樹脂を含有していてもよい。

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

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

る。

[0267] 疎水性樹脂（E）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含まれたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。また、疎水性樹脂（E）は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0268] 疎水性樹脂（E）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0269] 疎水性樹脂（E）がフッ素原子を有している場合、フッ素原子を有する部分構造としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基が好ましい。

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

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

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

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

[0270] また、上記したように、疎水性樹脂（E）は、側鎖部分にC H₃部分構造を有することも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有するC H₃部分構造は、エチル基、及

び、プロピル基等を有する C H_3 部分構造を含む。

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

[0271] 組成物が疎水性樹脂（E）を含有する場合、疎水性樹脂（E）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

[0272] （溶剤（F））

組成物は、溶剤（F）を含有してもよい。

組成物がEUV用の感放射線性樹脂組成物である場合、溶剤（F）は、（M1）プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに、（M2）プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及び、アルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つの少なくとも一方を含有していることが好ましい。この場合の溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含有していてもよい。

成分（M1）又は（M2）を含有する溶剤は、上述した樹脂（A）とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となるため、好ましい。

[0273] 成分（M1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）がより好ましい。

[0274] 成分（M2）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテル（PGME：propylene glycol monomethylether）、又は、プロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は、乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は、酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

また、酪酸ブチルも好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP：methyl 3-Methoxypropionate）、又は、3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP：ethyl 3-ethoxypropionate）が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、又は、メチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又は、シクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0275] 成分（M2）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 γ -ブチロラクトン、又は、プロピレンカーボネートがより好ましい。

[0276] 溶剤（F）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む2種類以上の混合溶剤が好ましい。

[0277] 組成物中の溶剤（F）の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%とな

るように定めることが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。こうすると、組成物の塗布性がより優れる。

[0278] (その他の添加剤)

組成物は、界面活性剤、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、重量平均分子量（Mw）が1000以下であるフェノール化合物、又はカルボキシル基を有する脂環族もしくは脂肪族化合物）を更に含有していてもよい。

重量平均分子量（Mw）が1000以下であるフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210号明細書、欧州特許第219294号明細書等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成できる。

カルボキシル基を有する脂環族又は脂肪族化合物の具体例としては、コール酸、デオキシコール酸、及び、リトコール酸等のステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。

実施例

[0279] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

[0280] また、実施例及び比較例の薬液の調製にあたって、容器の取り扱い、薬液の調製、充填、保管及び分析測定は、全てISOクラス2又は1を満たすレベルのクリーンルームで行った。

[0281] (フィルター)

フィルターとしては、以下のフィルターを使用した。

・「PP 200nm」：ポリプロピレン製フィルター、ポール社製、孔径

200 nm

- ・「IEX 50 nm」：イオン交換樹脂フィルター、Entegris社製、孔径50 nm
- ・「PTFE 30 nm」：ポリテトラフルオロエチレン製フィルター、Entegris社製、孔径30 nm
- ・「PTFE 50 nm」：ポリテトラフルオロエチレン製フィルター、Entegris社製、孔径50 nm
- ・「UPE 1 nm」：超高分子量ポリエチレン製フィルター、Pall社製、孔径1 nm
- ・「UPE 3 nm」：超高分子量ポリエチレン製フィルター、Pall社製、孔径3 nm

[0282] <被精製物>

実施例、及び、比較例の薬液の製造のために、表1の「原料」欄の「溶剤種類」欄に記載の溶剤を被精製物として使用した。なお、各溶剤は、市販品を使用した。

[0283] <精製手順>

上記被精製物に対して、表1に記載の蒸留精製処理を行った。

なお、表1中の「蒸留」欄の「条件1」は蒸留塔（理論段数：15段）を用いた常圧蒸留を1回実施したことを表し、「条件2」は蒸留塔（理論段数：10段）を用いた常圧蒸留を1回実施したことを表し、「条件3」は蒸留塔（理論段数：25段）を用いた常圧蒸留を1回実施したことを表し、「条件4」は蒸留塔（理論段数：30段）を用いた常圧蒸留を1回実施したことを表し、「条件5」は蒸留塔（理論段数：5段）を用いた常圧蒸留を1回実施したことを表す。

[0284] 次に、蒸留精製された被精製物を貯蔵タンクに貯蔵して、貯蔵タンクに貯蔵された被精製物を表1に記載のフィルター1～3にこの順で通液させてろ過して、貯蔵タンクに貯蔵した。

次に、後述する表1に示すように、「第1循環」欄が「あり」の実施例に

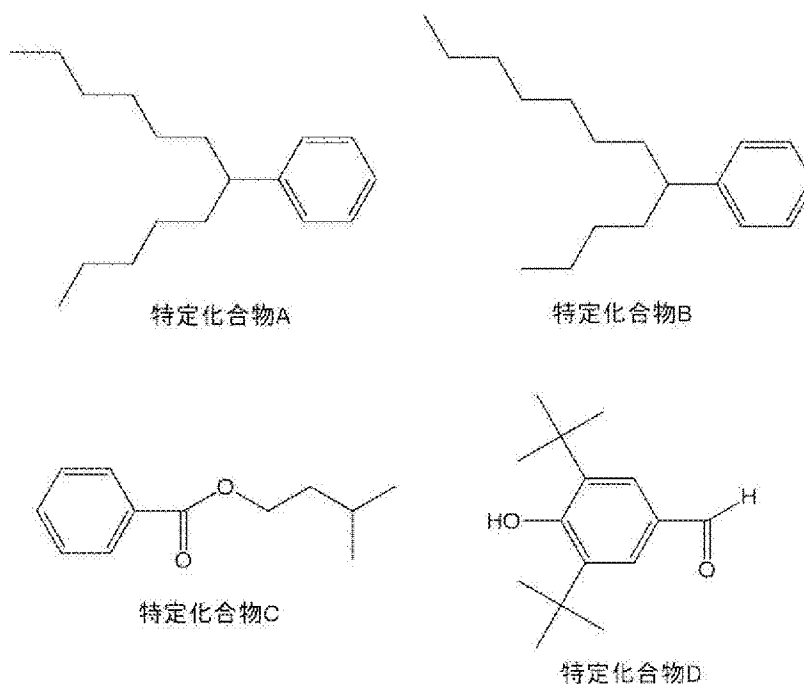
においては、貯蔵タンクに貯蔵された被精製物を、表1に記載のフィルター4～5（フィルター4のみの場合は、フィルター4）でろ過して、フィルター5でろ過した後（フィルター4のみの場合は、フィルター4でろ過した後）の被精製物をフィルター4の上流側に循環し、再度フィルター4～5でろ過する循環ろ過処理を実施した。循環ろ過処理の後、容器に薬液を収容した。

なお、後述する表1に示すように、「第1循環」欄が「なし」の実施例においては、上記循環処理を実施せずに、貯蔵タンクに貯蔵された被精製物を、表1に記載のフィルター4でろ過した。

[0285] なお、上述した一連の精製の過程で、被精製物が接触する各種装置（例えば、蒸留塔、配管、貯蔵タンク等）の接液部は、電解研磨されたステンレスで構成されていた。

[0286] 上記で得られた薬液には、以下の4つの特定化合物が含まれていた。なお、特定化合物A及びBは式（1）で表される化合物に該当し、特定化合物C及びDは式（2）で表される化合物に該当する。

[0287] [化45]



[0288] 下記に示す方法で薬液の、有機成分及び金属成分の含有量を測定した。

[0289] <特定化合物の含有量>

薬液における特定化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC／MS）装置（Agilent社製、GC：7890B、MS：5977B EI／CI MSD）を使用して測定した。

なお、後述するように、表1中の「特定化合物A」欄は、特定化合物Aの薬液中における含有量を表し、「特定化合物B」欄は、特定化合物Bの薬液中における含有量を表し、「特定化合物C」欄は、特定化合物Cの薬液中における含有量を表し、「特定化合物D」欄は、特定化合物Dの薬液中における含有量を表す。

[0290] ＜金属成分の含有量＞

薬液中の金属成分（金属イオン、金属含有粒子）の含有量は、ICP－MS及びSP－ICP－MSを用いる方法により測定した。

装置は以下の装置を使用した。

・メーカー：PerkinElmer

・型式：NexION350S

解析には以下の解析ソフトを使用した。

・“SP－ICP－MS”専用Syngistix ナノアプリケーションモジュール

・Syngistix for ICP－MS ソフトウェア

[0291] ＜評価方法＞

まず、直径300mmのシリコン基板に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚78nmの反射防止膜を形成した。

塗布性の改良のため、反射防止膜を形成したシリコン基板の反射防止膜側の表面にプリウエット液（FFEM製、シクロヘキサノン）を滴下し、スピン塗布を実施した。

次いで、反射防止膜上に、後述する組成物1～4のいずれかを塗布し、表1に記載の「プリベーク」欄に記載の条件に従ってプリベークを行い、膜厚50nmの塗膜を形成した。

次に、ArFエキシマレーザースキャナー（NA0.75）を用い、塗膜に対して25 [mJ/cm²] でパターン露光を行った。その後、120℃で60秒間加熱した。次いで、表1に記載のアルカリ現像液を用いて、30秒間パドルして現像した。次いで、4000 rpmの回転数で30秒間シリコン基板を回転させることにより、ポジ型レジストパターンを形成した。次に、ポジ型レジストパターンを水で洗浄した。次に、各実施例及び比較例に記載の薬液を用いて、ポジ型レジストパターンを洗浄した。その後、得られたポジ型レジストパターンを、200℃で300秒間ポストベークした。上記の工程を経て、ライン／スペースが1：1のL／Sパターンを得た。なお、ライン幅は65 nmであった。

[0292] 上記で得られたL／Sパターンのスペース部分を観察して、以下の基準に従って、残渣物欠陥（残渣残り）を評価した。

「A」：残渣物欠陥の数が5個／ウエハ以下だった。

「B」：残渣物欠陥の数が5個／ウエハを超え、10個／ウエハ以下だった。

「C」：残渣物欠陥の数が10個／ウエハを超え、20個／ウエハ以下だった。

「D」：残渣物欠陥の数が20個／ウエハを超え、30個／ウエハ以下だった。

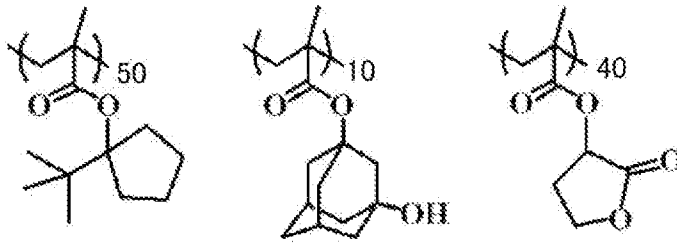
「E」：残渣物欠陥の数が30個／ウエハを超えた。

[0293] （組成物1）

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

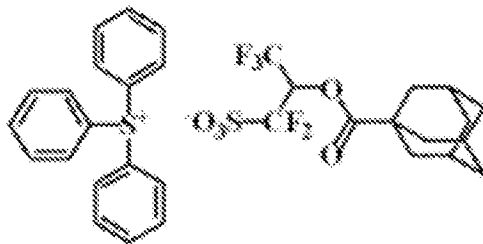
[0294]

[化46]



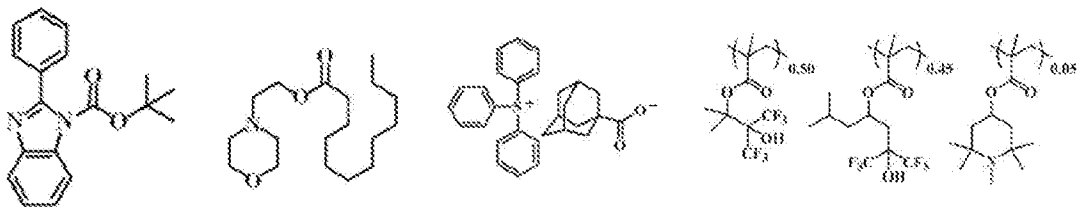
[0295] 下記に示す光酸発生剤：8質量部

[0296] [化47]



[0297] 下記に示すクエンチャー：5質量部（質量比は、左から順に、0.1 : 0.3 : 0.3 : 0.2とした。）。なお、下記のクエンチャーのうち、ポリマータイプのクエンチャーは、重量平均分子量（Mw）が5000である。また、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

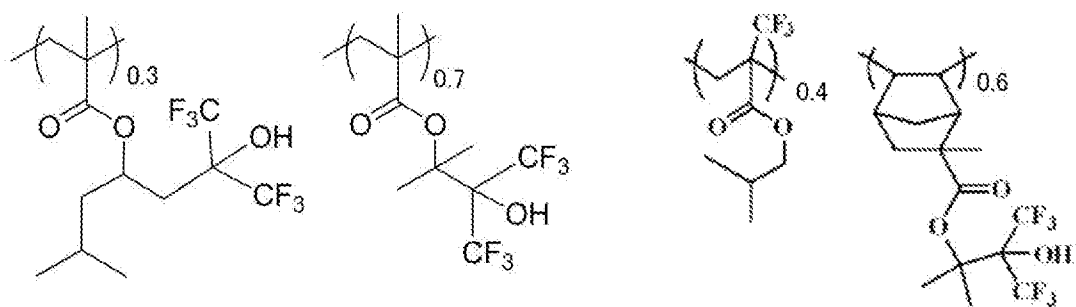
[0298] [化48]



[0299] 下記に示す疎水性樹脂：4質量部（質量比は、左から順に、0.5 : 0.5とした。）。なお、下記の疎水性樹脂のうち、左側の疎水性樹脂は、重量平均分子量（Mw）は7000であり、右側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は8000である。なお、各疎水性樹脂において、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0300]

[化49]



[0301] 溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：3
質量部

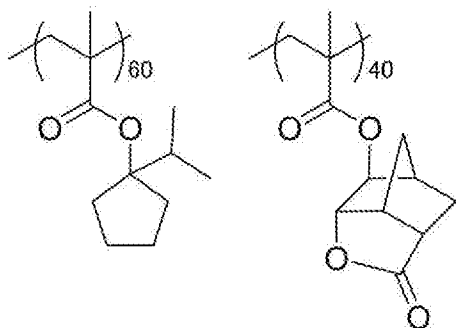
シクロヘキサノン：600質量部

γ-BL（γ-ブチロラクトン）：100質量部

[0302]（組成物2）

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Mw）：800
0）：各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：100質
量部

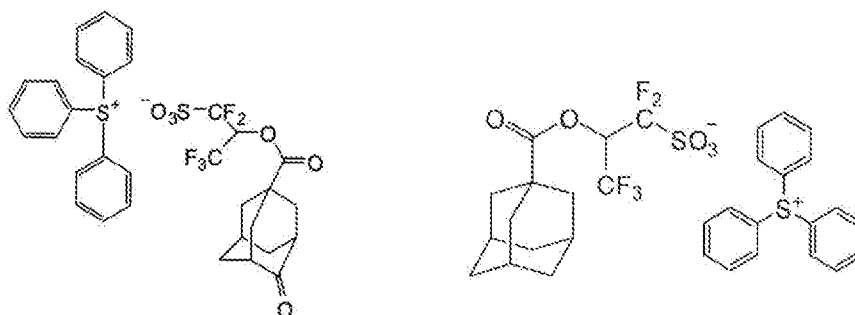
[0303] [化50]



[0304] 下記に示す光酸発生剤：12質量部（質量比は、左から順に、0.5：0
.5とした。）

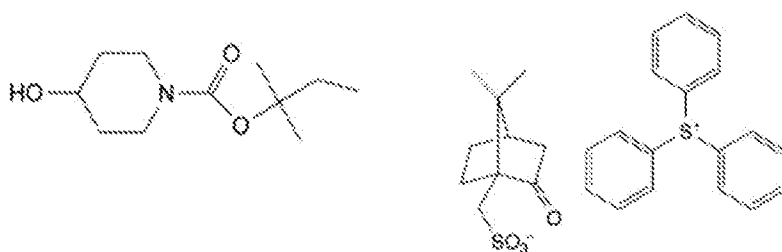
[0305]

[化51]



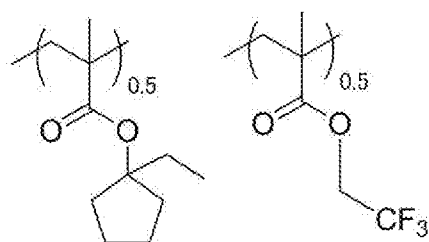
[0306] 下記に示すクエンチャー：5質量部（質量比は、左から順に、0.3 : 0.7とした。）

[0307] [化52]



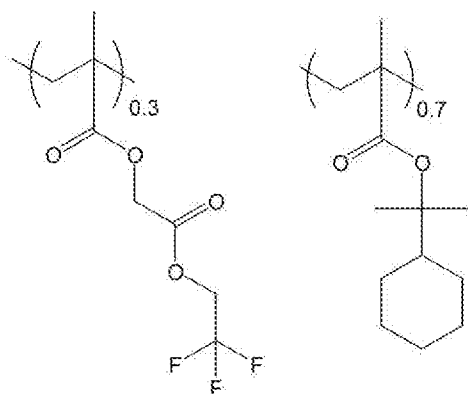
[0308] 下記に示す疎水性樹脂：5質量部（質量比は、上から順に、0.8 : 0.2とした。）なお、下記の疎水性樹脂のうち、上段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は8000であり、下段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は6000である。なお、各疎水性樹脂において、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0309] [化53]



[0310]

[化54]



[0311] 溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：3
質量部

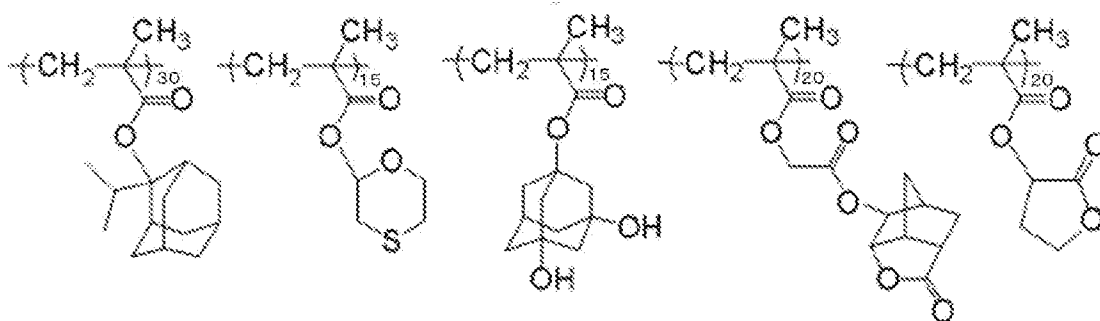
シクロヘキサノン：600質量部

γ-BL（γ-ブチロラクトン）：100質量部

[0312]（組成物3）

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（M_w）：800
0）：各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：100質
量部

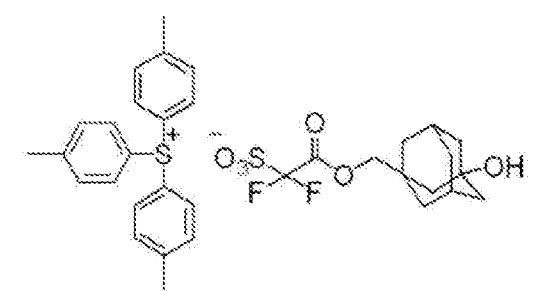
[0313] [化55]



[0314] 下記に示す光酸発生剤：15質量部

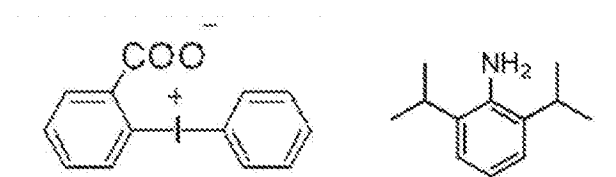
[0315]

[化56]



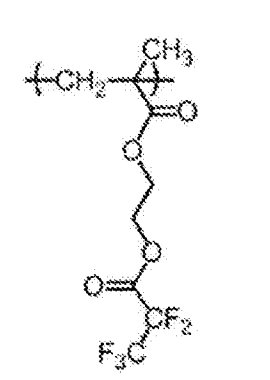
[0316] 下記に示すクエンチャー：7質量部（質量比は、左から順に、1：1とした。）

[0317] [化57]



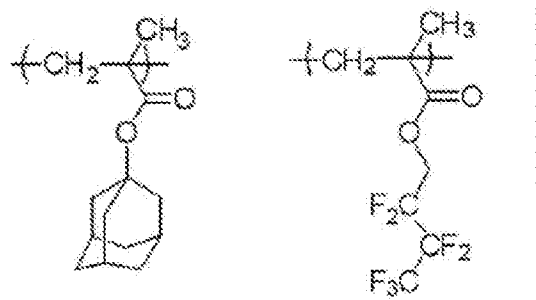
[0318] 下記に示す疎水性樹脂：20質量部（質量比は、上から順に、3：7とした。）なお、下記の疎水性樹脂のうち、上段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は10000であり、下段の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は7000である。なお、下段に示す疎水性樹脂において、各繰り返し単位
のモル比は、左から順に、0.67、0.33である。

[0319] [化58]



[0320]

[化59]



[0321] 溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：50質量部

PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）：100質量部

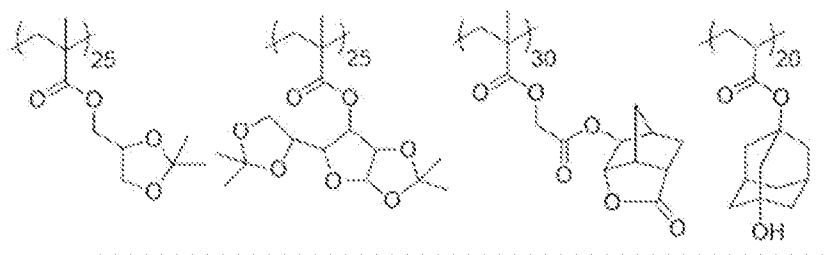
2-ヘプタノン：100質量部

γ-BL（γ-ブチロラクトン）：500質量部

[0322]（組成物4）

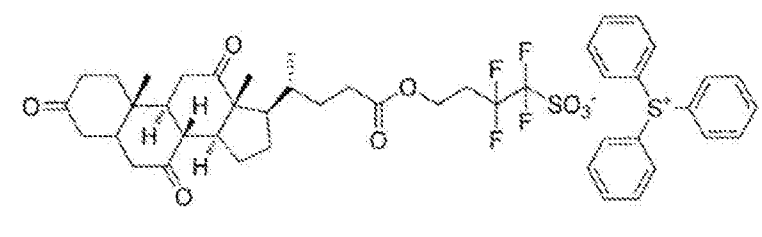
酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Mw）：6500）：各繰返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：80質量部

[0323] [化60]



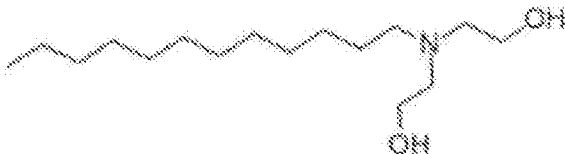
[0324] 下記に示す光酸発生剤：15質量部

[0325] [化61]



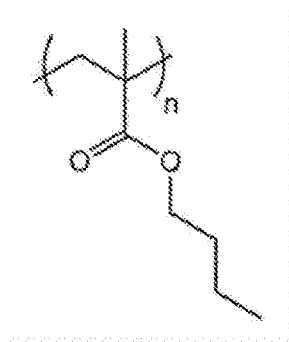
[0326] 下記に示すクエンチャー：5質量部

[0327] [化62]



[0328] 下記に示す疎水性樹脂（重量平均分子量（Mw）5000）：60質量部

[0329] [化63]



[0330] 溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：70質量部

HBM（メチル-2-ヒドロキシブチレート）：100質量部

シクロヘキサノン：700質量部

[0331] 表1に「アルカリ現像液」欄は、アルカリ現像液に含まれる成分を表し、各記号は以下を表す。

「TMAH」：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

「EDTA」：エチレンジアミン四酢酸

「DTPA」：ジエチレントリアミン5酢酸

「DBSA」：p-ドデシルベンゼンスルホン酸

「Surfynol 440」：サーフィノール 440

「Surfynol 480」：サーフィノール 480

「アルカリ現像液」欄の濃度は、各化合物のアルカリ現像液全量に対する濃度を表す。

なお、各アルカリ現像液において、表 1 に記載の成分以外は、水が含有される。

[0332] 表 1 に記載の「C l o g P」欄は、使用される溶剤（例えば、実施例 1 ではメチルイソブチルカルビノール）の C l o g P 値を表す。ただし、実施例 25 に関しては、「イソプロピルアルコール」の C l o g P 値を表す。

また、表 1 に記載の「蒸気圧（k P a）」は、使用される溶剤の 25℃における蒸気圧を表す。ただし、実施例 25 に関しては、「イソプロピルアルコール」の 25℃における蒸気圧を表す。

また、表 1 に記載の「炭素数」は、使用される溶剤に含有される炭素数を表す。ただし、実施例 25 に関しては、「イソプロピルアルコール」の炭素数を表す。

また、表 1 に記載の「C／O比」は、使用される溶剤に含有される酸素原子の数に対する炭素原子の数の比を表す。ただし、実施例 25 に関しては、「イソプロピルアルコール」の上記比を表す。

また、表 1 に記載の「溶剤濃度（質量％）」欄は、各実施例及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する溶剤（アルコール系溶剤）の含有量（質量％）を表す。ただし、実施例 25 に関しては、「イソプロピルアルコール」の含有量を表す。

また、表 1 に記載の「金属成分（質量 p p t）」欄は、各実施例及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する金属成分の含有量（質量 p p t）を表す。

また、表 1 に記載の「特定化合物 A 濃度（質量 p p b）」欄は、各実施例及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する特定化合物 A の含有量（質量 p p b）を表す。

また、表 1 に記載の「特定化合物 B 濃度（質量 p p b）」欄は、各実施例及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する特定化合物 B の含有量（質量 p p b）を表す。

また、表 1 に記載の「特定化合物 C 濃度（質量 p p b）」欄は、各実施例

及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する特定化合物Cの含有量（質量ppb）を表す。

また、表1に記載の「特定化合物D濃度（質量ppb）」欄は、各実施例及び比較例の薬液における、薬液全質量に対する特定化合物Dの含有量（質量ppb）を表す。

また、表1に記載の「合計量（質量ppb）」欄は、特定化合物A～Dの合計含有量（質量ppb）を表す。

[0333]

[表1]

表1 (その1)	原料				
	溶剤種類	ClogP	蒸気圧 (kPa)	炭素数	G/O比
実施例1	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例2	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例3	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例4	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例5	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例6	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例7	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例8	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例9	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例10	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例11	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例12	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例13	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例14	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例15	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例16	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例17	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例18	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例19	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例20	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例21	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例22	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例23	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
実施例24	イソプロピルアルコール	0.16	10.81	3	3
実施例25	イソプロピルアルコール+水	0.16	10.81	3	3
実施例26	2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール	2.98	0.05	9	9
実施例27	2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール	1.16	0.01	9	4.5
実施例28	2-エチル-1-ヘキサノール	2.82	0.03	8	8
実施例29	3-メチル-1, 5-ペンタンジオール	-0.25	0.07	6	3
実施例30	2-オクタノール	2.82	0.05	8	8
実施例31	3-メチル-1-ブタノール	1.22	0.56	5	5
実施例32	2, 4-ジメチル-3-ペンタノール	1.92	0.37	7	7
実施例33	2-メチルペンタン-2, 4-ジオール	0	0.03	6	3
実施例34	3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール	2.98	0.03	9	9
実施例35	2-メチルシクロヘキサノール	1.83	0.08	7	7
実施例36	1, 3-ブタンジオール	-0.69	0.03	4	2
実施例37	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	1.25	0.01	8	4
実施例38	2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール	1.78	0.01	9	4.5
実施例39	3-メチル-1, 3-ブタンジオール	-0.34	0.03	5	2.5
実施例40	トリメチロールプロパン	-0.85	0.01	6	2
比較例1	エチレングリコール	-1.69	0.2	2	1
比較例2	1,2-ドデカンジオール	3.44	0.1	10	5
比較例3	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6
比較例4	メチルイソブチルカルビノール	1.57	0.49	6	6

[0334]

[表2]

表1 (その2)	精製処理						
	蒸留	フィルター1	フィルター2	フィルター3	フィルター4	フィルター5	循環
実施例1	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例2	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		なし
実施例3	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例4	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm	UPE 3nm	あり
実施例5	条件2	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例6	条件3	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例7	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例8	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例9	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例10	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例11	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例12	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例13	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例14	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例15	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例16	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例17	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例18	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例19	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例20	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例21	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例22	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例23	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 30nm	UPE 1nm		あり
実施例24	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例25	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例26	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例27	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例28	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例29	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例30	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例31	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例32	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例33	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例34	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例35	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例36	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例37	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例38	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例39	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
実施例40	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
比較例1	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
比較例2	条件1	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
比較例3	条件4	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり
比較例4	条件5	PP 200nm	IEX 50nm	PTFE 50nm	UPE 3nm		あり

[0335]

[表3]

表1 (その3)	薬液						
	溶剤濃度 (質量%)	金属成分 (質量ppt)	特定化合物A 濃度(質量ppb)	特定化合物B 濃度(質量ppb)	特定化合物C 濃度(質量ppb)	特定化合物D 濃度(質量ppb)	合計量 (質量ppb)
実施例1	99.95	86	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例2	99.95	112	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例3	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例4	99.95	0.05	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例5	99.95	87	2	3	1	2	8
実施例6	99.95	65	0.002	0.002	0.001	0.0008	0.0058
実施例7	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例8	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例9	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例10	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例11	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例12	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例13	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例14	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例15	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例16	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例17	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例18	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例19	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例20	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例21	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例22	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例23	99.95	32	0.5	0.3	0.2	0.1	1.1
実施例24	99.95	86	0.7	0.3	0.02	0.05	1.07
実施例25	80	72	0.6	0.3	0.02	0.04	0.87
実施例26	99.95	71	0.6	0.3	0.2	0.1	1.2
実施例27	99.95	75	0.6	0.15	0.15	0.4	1.3
実施例28	99.95	79	0.8	0.5	0.04	0.08	1.42
実施例29	99.95	81	0.7	1	0.1	0.1	1.9
実施例30	99.95	92	0.8	0.6	0.2	0.2	1.6
実施例31	99.95	85	0.8	0.4	0.2	0.3	1.7
実施例32	99.95	84	0.7	0.5	0.15	0.2	1.55
実施例33	99.95	83	0.6	0.6	0.04	0.02	1.26
実施例34	99.95	82	0.5	0.8	0.1	0.05	1.45
実施例35	99.95	79	0.6	0.7	0.2	0.1	1.6
実施例36	99.95	78	0.6	0.2	0.2	0.3	1.3
実施例37	99.95	75	0.8	0.5	0.2	0.1	1.6
実施例38	99.95	84	0.7	0.7	0.15	0.08	1.63
実施例39	99.95	86	0.6	0.9	0.04	0.03	1.57
実施例40	99.95	81	0.5	0.2	0.1	0.2	1
比較例1	99.95	92	0.5	1	1	2	4.5
比較例2	99.95	95	0.1	0.2	0.2	0.1	0.6
比較例3	99.95	86	0.00012	0.0002	0.0002	0.00028	0.0008
比較例4	99.95	86	15	19	25	13	72

[0336]

[表4]

表1 (その4)	感光性光線性 又は感放射線 性樹脂組成物	プリベーク		アルカリ現像液					
		温度 (°C)	時間 (秒)	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量ppm)	種類	濃度 (質量ppm)
実施例1	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例2	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例3	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例4	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例5	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例6	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例7	組成物1	100	60	TMAH	0.5				
実施例8	組成物1	100	60	TMAH	1.0				
実施例9	組成物1	100	60	TMAH	5.0				
実施例10	組成物1	100	60	TMAH	10.0				
実施例11	組成物1	100	60	TMAH	2.3	EDTA	500		
実施例12	組成物1	100	60	TMAH	2.3	DTPA	500		
実施例13	組成物1	100	60	TMAH	2.3			DBSA	100
実施例14	組成物1	100	60	TMAH	2.3			Surfynol 440	50
実施例15	組成物1	100	60	TMAH	2.3			Surfynol 480	200
実施例16	組成物2	100	60	TMAH	2.3				
実施例17	組成物3	100	60	TMAH	2.3				
実施例18	組成物4	100	60	TMAH	2.3				
実施例19	組成物1	90	120	TMAH	2.3				
実施例20	組成物1	75	100	TMAH	2.3				
実施例21	組成物1	100	240	TMAH	2.3				
実施例22	組成物1	100	120	TMAH	2.3				
実施例23	組成物1	100	180	TMAH	2.3				
実施例24	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例25	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例26	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例27	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例28	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例29	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例30	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例31	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例32	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例33	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例34	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例35	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例36	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例37	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例38	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例39	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
実施例40	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
比較例1	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
比較例2	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
比較例3	組成物1	100	60	TMAH	2.3				
比較例4	組成物1	100	60	TMAH	2.3				

[0337]

[表5]

表1 (その5)	残渣評価
実施例1	A
実施例2	C
実施例3	A
実施例4	B
実施例5	C
実施例6	C
実施例7	D
実施例8	A
実施例9	A
実施例10	B
実施例11	A
実施例12	A
実施例13	A
実施例14	A
実施例15	A
実施例16	A
実施例17	A
実施例18	C
実施例19	A
実施例20	B
実施例21	C
実施例22	A
実施例23	A
実施例24	B
実施例25	D
実施例26	B
実施例27	B
実施例28	B
実施例29	B
実施例30	B
実施例31	A
実施例32	A
実施例33	B
実施例34	B
実施例35	B
実施例36	C
実施例37	B
実施例38	B
実施例39	B
実施例40	C
比較例1	E
比較例2	E
比較例3	E
比較例4	E

[0338] 表1（その1）～表1（その5）中、各実施例及び比較例に係るデータは、各行にわたって示した。

例えば、実施例1においては、表1（その1）に示すように、メチルイソブチルカルビノールを使用し、表1（その2）に示すように、蒸留の条件は「条件1」であり、表1（その3）に示すように、薬液の溶剤濃度（質量%）は99.95質量%であり、表1（その4）に示すように、組成物の種類は「組成物1」であり、表1（その5）に示すように、残渣の評価は「A」である。その他実施例及び比較例についても同様である。

[0339] 上記表1に示すように、本発明の薬液によれば、所望の効果が得られる。

なかでも、実施例1～4の比較より、金属成分の含有量が、薬液全質量に対して、0.10～100質量ppmである場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例5および6と他の実施例との比較より、特定化合物の含有量（合計含有量）が、薬液全質量に対して、0.010～5.0質量ppbである場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例7～10の比較より、第4級アンモニウム塩の含有量が、アルカリ現像液全質量に対して、0.75～7.5質量%である場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例19～23の比較より、工程G（プリベーク）の加熱温度が80～120℃で、加熱時間が30～180秒間である場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例24と25との比較より、アルコール系溶剤の含有量が、薬液全質量に対して、85.000～99.999質量%である場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例36および40と、他の実施例との比較より、アルコール系溶剤に含まれる酸素原子数に対する炭素原子数の比が3.0以上である場合（アルコール系溶剤のClogP値が-0.50～3.00である場合）、より効果が優れることが確認された。

上記表 1 より、アルコール系溶剤が、メチルイソブチルカルビノール、3-メチル-1-ブタノール、または、2, 4-ジメチル-3-ペンタノールである場合、より効果が優れることが確認された。

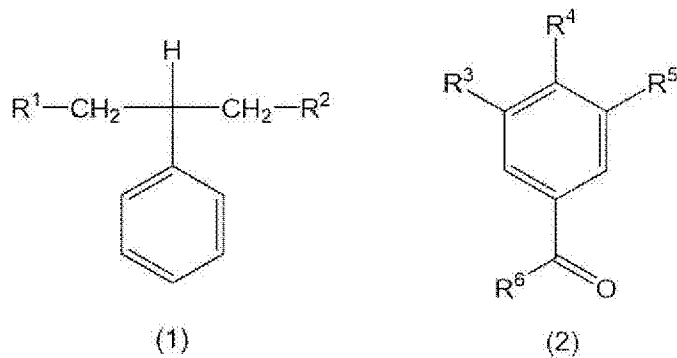
請求の範囲

[請求項1] C l o g P 値が -1.00 超 3.00 以下であるアルコール系溶剤と、

式 (1) で表される化合物、及び、式 (2) で表される化合物からなる群から選択される特定化合物と、を含有する薬液であって、

前記特定化合物の含有量が、前記薬液全質量に対して、 $0.0010 \sim 10$ 質量 p p b である、薬液。

[化1]



R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

R^3 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

。

R^4 は、水素原子又は水酸基を表す。

R^6 は、水素原子又はアルコキシ基を表す。

[請求項2] 前記特定化合物の含有量が、前記薬液全質量に対して、 $0.010 \sim 5.0$ 質量 p p b である、請求項 1 に記載の薬液。

[請求項3] 前記アルコール系溶剤に含まれる炭素数が $3 \sim 12$ である、請求項 1 又は 2 に記載の薬液。

[請求項4] 前記アルコール系溶剤に含まれる酸素原子数に対する炭素原子数の比が 3.0 以上である、請求項 1 $\sim$ 3 のいずれか 1 項に記載の薬液。

[請求項5] 前記アルコール系溶剤の 25°C における蒸気圧が、 $0.01 \sim 10.0$ k P a である、請求項 1 $\sim$ 4 のいずれか 1 項に記載の薬液。

[請求項6] 前記アルコール系溶剤が、メチルイソブチルカルビノール、 $2, 6$

ージメチル-4-ヘプタノール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-オクタノール、3-メチル-1-ブタノール、2, 4-ジメチル-3-ペンタノール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、及び、トリメチロールプロパンからなる群から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載の薬液。

[請求項7] 前記アルコール系溶剤の含有量が、前記薬液全質量に対して、85.000～99.999質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の薬液。

[請求項8] 前記アルコール系溶剤が、メチルイソブチルカルビノール、3-メチル-1-ブタノール、または、2, 4-ジメチル-3-ペンタノールである、請求項1～7のいずれか1項に記載の薬液。

[請求項9] 更に、金属成分を含有し、
前記金属成分の含有量が、前記薬液全質量に対して、0.10～100質量ppmである、請求項1～8のいずれか1項に記載の薬液。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の薬液を含有する、リンス液。

[請求項11] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程Aと、前記膜を露光する工程Bと、アルカリ現像液を用いて露光した膜を現像する工程Cと、請求項10に記載のリンス液を用いて現像された膜を洗浄する工程Dと、を有するレジストパターン形成方法。

[請求項12] 前記工程Cと前記工程Dとの間に、水を用いて、現像された膜を洗浄する工程Eを更に有する、請求項11に記載のレジストパターン形成方法。

- [請求項13] 前記アルカリ現像液が、第4級アンモニウム塩を含有する、請求項11又は12に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項14] 前記第4級アンモニウム塩の含有量が、前記アルカリ現像液全質量に対して、0.75～7.5質量%である、請求項13に記載のレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i
FI: G03F7/32501, H01L21/304647A, H01L21/30569E

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/32

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

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

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/141876 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 18.09.2014 (2014-09-18), paragraphs [0498]-[0535], example 25	1-10 11-14
Y A	WO 2018/043690 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08.03.2018 (2018-03-08), claims, paragraphs [0037]-[0069], [0164]-[0210], examples 29, 71, 72	1, 3-14 2
Y	WO 2018/062470 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05.04.2018 (2018-04-05), paragraph [0030]	1, 3-14
Y	JP 2018-163188 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 18.10.2018 (2018-10-18), paragraphs [0019]-[0120], [0128]	11-14
A	WO 2018/062471 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05.04.2018 (2018-04-05), claims, examples	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03.04.2020

Date of mailing of the international search report

21.04.2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006173

WO 2014/141876 A1	18.09.2014	US 2016/0004156 A1 paragraphs [0769]-[0845], example 25 CN 105051610 A KR 10-2015-0119225 A TW 201443568 A
WO 2018/043690 A1	08.03.2018	US 2019/0171102 A1 claims, paragraphs [0092]-[0135], [0369]-[0507], examples 29, 71, 72 KR 10-2019-0032511 A TW 201816083 A
WO 2018/062470 A1	05.04.2018	US 2019/0227440 A1 paragraphs [0108], [0109] KR 10-2019-0040500 A TW 201819585 A
JP 2018-163188 A	18.10.2018	(Family: none)
WO 2018/062471 A1	05.04.2018	US 2019/0227435 A1 claims, examples KR 10-2019-0045270 A TW 201819434 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/32(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: G03F7/32 501; H01L21/304 647A; H01L21/30 569E										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/32										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2014/141876 A1 (富士フイルム株式会社) 18.09.2014 (2014 - 09 - 18) [0498] - [0535], 実施例25	1-10								
A		11-14								
Y	WO 2018/043690 A1 (富士フイルム株式会社) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 請求の範囲, [0037] - [0069], [0164] - [0210], 実施 例29, 71 - 72	1, 3-14								
A		2								
Y	WO 2018/062470 A1 (富士フイルム株式会社) 05.04.2018 (2018 - 04 - 05) [0030]	1, 3-14								
Y	JP 2018-163188 A (住友化学株式会社) 18.10.2018 (2018 - 10 - 18) [0019] - [0120], [0128]	11-14								
A	WO 2018/062471 A1 (富士フイルム株式会社) 05.04.2018 (2018 - 04 - 05) 請求の範囲, 実施例	1-14								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 03.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006173

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/141876	A1	18.09.2014	US 2016/0004156 A1 [0769]-[0845], Example 25 CN 105051610 A KR 10-2015-0119225 A TW 201443568 A	
WO	2018/043690	A1	08.03.2018	US 2019/0171102 A1 Claims, [0092]- [0135], [0369]- [0507], Examples 29, 71-72 KR 10-2019-0032511 A TW 201816083 A	
WO	2018/062470	A1	05.04.2018	US 2019/0227440 A1 [0108]-[0109] KR 10-2019-0040500 A TW 201819585 A	
JP	2018-163188	A	18.10.2018	(ファミリーなし)	
WO	2018/062471	A1	05.04.2018	US 2019/0227435 A1 Claims, Examples KR 10-2019-0045270 A TW 201819434 A	