(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/169833 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/32 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010619

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 16 日(16.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-073256 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP
特願 2017-045815 2017 年 3 月 10 日(10.03.2017) JP

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

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

(74) 代理人: 蔵田　昌俊, 外(**KURATA, Masatoshi** et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目２３番１号セレスティン芝三井ビルディング１１階　鈴榮特許綜合事務所内 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

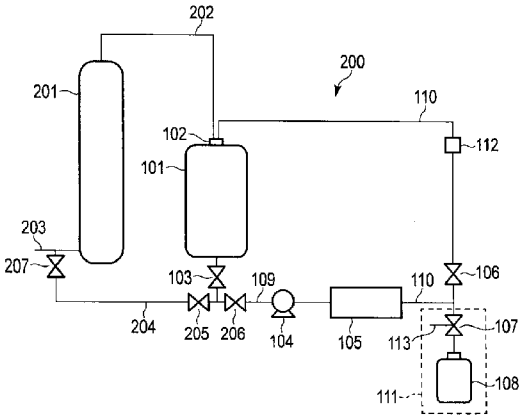
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

[続葉有]

(54) **Title**: TREATMENT LIQUID FOR SEMICONDUCTOR PRODUCTION, METHOD FOR PRODUCING SAME, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称 : 半導体製造用処理液、その製造方法、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

[図2]



(57) **Abstract**: An object of the present invention is to provide a treatment liquid for semiconductor production that enables the production of a fine resist pattern or fine semiconductor element wherein a deterioration in lithography performance and the occurrence of defects are suppressed. A treatment liquid for semiconductor production according to an embodiment of the present invention contains one type of compound (A) that satisfies requirement (a), one or more types of compound (B) that satisfies requirement (b), and one or more types of inorganic substance (C) that contains any element selected from Al, B, S, N, and K. Herein, the total content of compound (B) is 10^{-10}-0.1 mass%, and the ratio P between compound (B) and inorganic substance (C) as represented by formula I is 10^{3}-10^{-6}. Requirement (a): a compound selected from an alcohol compound, ketone compound, and ester compound, the content of which is 90.0-99.9999999 mass%. Requirement (b): a compound selected from an alcohol compound, ketone compound, ester compound, ether compound, and aldehyde compound having a carbon number of 6 or more, of which the content is 10^{-11}-0.1 mass%. (Formula I) P = [total mass of inorganic substance (C)]/[total mass of compound (B)]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/169833 A1

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)）

本発明の目的は、リソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制し、微細なレジストパターン又は微細な半導体素子の製造を可能とする半導体製造用処理液を提供することにある。　本発明の実施形態に係る半導体製造用処理液は、下記要件（ａ）を満たす化合物（Ａ）を１種と、下記要件（ｂ）を満たす化合物（Ｂ）を１種又は２種以上と、ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる何れかの元素を含有する無機物（Ｃ）を１種又は２種以上とを含有する。ここで、化合物（Ｂ）の含有率の合計は10^{-10}～０．１質量%であり、下記式Ｉで表される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率Ｐは、10^{3}～10^{-6}である。要件（ａ）：アルコール化合物、ケトン化合物及びエステル化合物から選択され、含有率が９０．０～９９．９９９９９９９９質量%である化合物。要件（ｂ）：炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択され、含有率が10^{-11}～０．１質量%である化合物。（式Ｉ）Ｐ＝［無機物（Ｃ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］

明　細　書

発明の名称 ：

半導体製造用処理液、その製造方法、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、現像液、リンス液、プリウェット液、剥離液など、半導体デバイスの製造工程において使用される半導体製造用処理液、その製造方法、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造工程には、リソグラフィ工程、エッチング工程、イオン注入工程、剥離工程などの様々な工程が含まれている。そこでは、各工程の終了後、あるいは次の工程に移る前に、処理液を用いて不要な有機物および無機物を処理する工程が含まれることが一般的である。例えば、露光後のレジスト膜を現像液を用いて処理する現像工程、基板加工後に基板表面に残存したレジストを剥離液を用いて処理する剥離工程、剥離工程や現像工程の後に、リンス液を用いて更に表面を浄化するリンス工程などが含まれる。

[0003] このような半導体デバイスの製造工程において使用される現像液、リンス液、プリウェット液、剥離液等の各種処理液（以下、「半導体製造用処理液」などともいう。）は、高純度であることが求められる。半導体の微細化、高機能化が進むにつれて高純度処理液全般に対する市場ニーズも高まり、今後市場拡大が見込まれる。

[0004] 半導体製造用処理液が高純度とは、低メタル濃度、低パーティクル濃度であることが基本条件である。例えば、特開２０１５－８４１２２号公報には、有機系現像液におけるパーティクル発生を低減可能な技術が開示されている。また、処理液中のメタルは加工処理中に対象材料に金属が拡散するマイグレーションと言う現象を引き起こす。マイグレーションは電気信号の伝達を阻害しショート等の不良の原因になる。また、それだけでなくそのメタル

自体を核として処理後に残渣として残るゴミになり得、これがリソ性能を悪化させたり、欠陥を生じる原因となり、微細なレジストパターン又は半導体素子の形成に悪影響を与える。この様な背景から半導体製造用処理液の更なる高純度化が強く求められている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現状の半導体製造業において使用されている半導体製造用処理液は、最先端で使用されている処理液はかなりの高純度を達成している。例えば、高純度、低メタルを謳うＦＥＵＳ社のイソプロパノール（isopropanol；ＩＰＡ）を用いたリンス液は、メタル濃度の合計が数十～数百質量ｐｐｔ（parts per trillion）である。しかしながら、今後求められる性能は、例えばメタル濃度が１０ｐｐｔ以下のレベルであって、現状の性能では満足できない。

[0006] 本発明は、この様な背景の下、開発に至ったものであり、リソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制し、微細なレジストパターン又は微細な半導体素子の製造を可能とする半導体製造用処理液を提供すること、また、その半導体製造用処理液の製造方法を提供することを課題とする。本発明は、また、上記半導体製造用処理液を用いたパターン形成方法、及び、そのパターン形成方法を含む半導体素子の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、一態様において、以下の通りである。

［１］

下記要件（ａ）を満たす化合物（Ａ）を１種と、

下記要件（ｂ）を満たす化合物（Ｂ）を１種又は２種以上と、

ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる何れかの元素を含有する無機物（Ｃ）を１種又は２種以上とを含有する半導体製造用処理液であって、

化合物（Ｂ）の上記処理液中の含有率の合計が10^{-10}～０．１質量％であり、

下記式Ｉで表される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率Ｐが10^{3}～10^{-6}

である半導体製造用処理液。

要件（ａ）：アルコール化合物、ケトン化合物及びエステル化合物から選択され、上記処理液中の含有率が９０．０～９９．９９９９９９９質量％である化合物。

要件（ｂ）：炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択され、上記処理液中の含有率が１０$^{-11}$～０．１質量％である化合物。

Ｐ＝［無機物（Ｃ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］　　式Ｉ

［２］

無機物（Ｃ）が、ＡＩ、Ｂ及びＳから選ばれる何れかの元素を含有する化合物である、［１］に記載の半導体製造用処理液。

[0008] ［３］

上記半導体製造用処理液に含有される１種又は２種以上の無機物（Ｃ）の各々の含有率が、０．０００１～１００質量ｐｐｂである、［１］又は［２］に記載の半導体製造用処理液。

[0009] ［４］

上記半導体製造用処理液に含有される１種又は２種以上の無機物（Ｃ）の各々の含有率が、０．００１～１００質量ｐｐｂである、［１］～［３］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0010] ［５］

Ｎａ、Ｃａ及びＦｅを含有し、各原子の含有率が０．０１質量ｐｐｔ～１０００質量ｐｐｂである、［１］～［４］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0011] ［６］

ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法により測定された金属粒子の合計の含有率が、０．００１～１００質量ｐｐｔである、［１］～［５］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

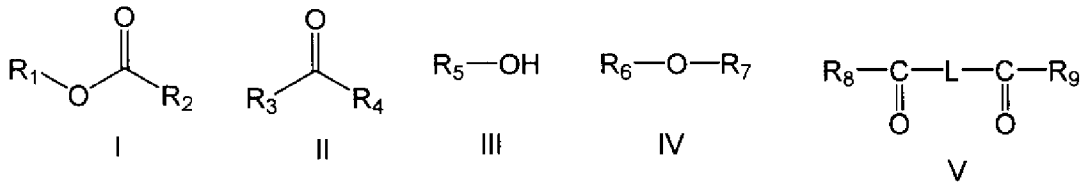
[0012] ［７］

ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法により測定された金属粒子の合計の含有率が、１～１００質量ｐｐｔである、［１］～［６］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0013] ［８］

化合物（Ｂ）として、下記式Ｉ～Ｖで表される化合物の少なくとも１種を含有する、［１］～［７］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0014] [化1]



[0015] 式Ｉ中、R_1及びR_2は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

式II中、R_3及びR_4は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。但し、R_3及びR_4の双方が水素原子であることはない。

式III中、R_5は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

式IV中、R_6及びR_7は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

式Ｖ中、R_8及びR_9は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。Ｌは、単結合又はアルキレン基を表す。

[0016] ［９］

下記式ＩＩで表される化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の比率Ｑが10^4～10^{10}である、［１］～［８］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

Ｑ＝［化合物（Ａ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］　　式Ｉ

l

［１０］

［１］～［９］のいずれかに記載の半導体製造用処理液を２種以上含有する半導体製造用処理液。

[0017] ［１１］

上記半導体製造用処理液が現像液である、［１］～［１０］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0018] ［１２］

上記半導体製造用処理液がリンス液である、［１］～［１０］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0019] ［１３］

上記半導体製造用処理液がプリウェット液である、［１］～［１０］のいずれかに記載の半導体製造用処理液。

[0020] ［１４］

［１］～［１３］のいずれかに記載の半導体製造用処理液を製造する方法であって、

１種又は２種以上の原料を、触媒の存在下で反応させて化合物（Ａ）を合成し、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及び無機物（Ｃ）を含む粗液を得ること、及び上記粗液を精製すること

を含む、半導体製造用処理液の製造方法。

[0021] ［１５］

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を基板に塗布して感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程、

上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程、及び

上記基板又は上記感活性光線性又は感放射線性膜を、［１］～［１３］のいずれかに記載の半導体製造用処理液を用いて処理する工程、

を含むパターン形成方法。

[0022] ［１６］

上記基板又は上記感活性光線性又は感放射線性膜を、上記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、上記感活性光線性又は感放射線性膜を、上記半導体製造用処理液を現像液として用いて現像する工程を含む、［１５］に記載のパターン形成方法。

[0023] ［１７］

上記基板又は上記感活性光線性又は感放射線性膜を、上記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、上記感活性光線性又は感放射線性膜を、上記半導体製造用処理液をリンス液として用いて洗浄する工程を含む、［１５］又は［１６］に記載のパターン形成方法。

[0024] ［１８］

上記基板又は上記感活性光線性又は感放射線性膜を、上記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、上記基板を、上記半導体製造用処理液をプリウェット液として用いて処理する工程を含む、［１５］～［１７］のいずれかに記載のパターン形成方法。

[0025] ［１９］

上記半導体製造用処理液として、露光前の上記感活性光線性又は感放射線性膜を浸漬させたときの２３℃における溶解速度が０．００１６～０．３３ｎｍ／秒である半導体製造用処理液を用いる、［１５］～［１８］のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[0026] ［２０］

［１５］～［１９］のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明により、リソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制し、微細なレジストパターン又は微細な半導体素子の製造を可能とする半導体製造用処理液を提供すること、また、その半導体製造用処理液の製造方法を提供することが可能となった。また、本発明により、上記半導体製造用処理液を用いたパターン形成方法、及び、そのパターン形成方法を含む半導体素子の製造方法を提供

することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図１は、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置の一形態を表す概略図である。

[図2]図２は、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置の他の形態を表す概略図である。

実施形態

[0029] 本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0030] また、本明細書における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外（Extreme ultra violet；ＥＵＶ）線、Ｘ線又は電子線（Electron Beam；ＥＢ）を意味している。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。

[0031] また、本明細書における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線及びＥＵＶ光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0032] 本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも１種」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも１種」を意味する。また、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および上限値として含む範囲を意味する。

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0033] ＜半導体製造用処理液＞

本発明において「半導体製造用処理液」は、上述の通り、リソグラフィ工

程、エッチング工程、イオン注入工程、剥離工程等を含む半導体デバイスの製造工程において、各工程の終了後、あるいは次の工程に移る前に、有機物を処理するために使用される処理液であり、具体的には、現像液、リンス液、プリウェット液、剥離液等として用いられる処理液である。

[0034] 本発明の半導体製造用処理液（以下、「本発明の処理液」などともいう。）は、下記要件（ａ）を満たす化合物（Ａ）を一種と、下記要件（ｂ）を満たす化合物（Ｂ）の少なくとも一種と、ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる何れかの元素を有する無機物（Ｃ）の少なくとも一種とを含む。

要件（ａ）：アルコール化合物、ケトン化合物及びエステル化合物から選択され、本発明の処理液中の含有率が９０．０～９９．９９９９９９９質量％である化合物。

要件（ｂ）：炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択され、本発明の処理液中の含有率が10^{-11}～０．１質量％である化合物。

[0035] 化合物（Ａ）は、本発明の処理液に、９０．０～９９．９９９９９９９質量％の含有率で含有される主成分であり、その含有率は、例えば、９９．９９９～９９．９９９９９９９質量％であることが好ましく、９９．９９９９～９９．９９９９９９９質量％であることが特に好ましい。

[0036] また、本発明の処理液は、化合物（Ａ）と他の化合物との併用系であってもよく、その場合の他の化合物の含有率は、例えば、０．０１～５．００質量％が好ましく、０．１～２．００質量％がより好ましい。

この場合、他の化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0037] 本発明の処理液において、化合物（Ｂ）は、不純物として含有されるものであり、その含有率の合計は、処理液の全質量に対し、10^{-10}～０．１質量％である。ここで、化合物（Ｂ）の含有率の合計とは、要件（ｂ）に記載の含有率、すなわち、含有率が10^{-11}～０．１質量％の範囲にある化合物（Ｂ）が、処理液中に１種類存在する場合には、この１種類の化合物（Ｂ）の含

有率を意味する。また、要件（ｂ）に記載の含有率の要件を満たす化合物（Ｂ）が２種以上存在する場合には、この２種以上の化合物（Ｂ）の含有率の合計を意味する。

[0038] 要件（ｂ）に記載の化合物（Ｂ）の含有率は、好ましくは、10^{-10}～10^{-4}質量％であり、より好ましくは10^{-10}～10^{-5}質量％である。

[0039] 本発明の処理液において、ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる何れかの元素を含む無機物（Ｃ）は、本発明の処理液の合成時に混入するものであり、主として触媒に由来する。

本発明の処理液は、一形態において、無機物（Ｃ）として、ＡＩ、Ｂ及びＳから選ばれる何れかの元素を含む化合物を含有する。

[0040] 化合物（Ｂ）及び無機物（Ｃ）は、処理液の精製工程で大部分は除かれるが、精製された処理液中に僅かに残存する。

[0041] 本発明は、半導体製造用処理液中に含有される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率が、リソ性能や欠陥性能に重大な影響を及ぼすとの知見に基づき開発されたものであり、化合物（Ｂ）に対する無機物（Ｃ）の比率である下記式Ｉで表されるＰ値が、10^{3}～10^{-6}の範囲であることを特徴の一つとする。

[0042] Ｐ＝［無機物（Ｃ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］ 式Ｉ

化合物（Ｂ）に対する無機物（Ｃ）の比率Ｐが10^{3}～10^{-6}の範囲である場合に、リソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制し、微細なレジストパターン又は微細な半導体素子の提供が可能となる。この現象のメカニズムは必ずしも定かではないが、処理液中に含有される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）のバランスが崩れると、例えば、現像液、リンス液、プリウェット液、剥離液等の各処理液による処理時に、リソ性能の悪化や欠陥の発生をもたらす特異な現像が起こるものと推測される。

[0043] 化合物（Ｂ）に対する無機物（Ｃ）の比率である式Ｉで表されるＰ値は、10^{3}～10^{-5}であることが好ましく、10^{2}～10^{-4}であることがより好ま

しい。

[0044] 化合物（Ｂ）は、上述の通り、処理液の全質量に対し、合計で１０$^{-10}$～０．１質量％の範囲で僅かに含有される不純物であるが、下記式ＩＩで表される化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の比率Ｑが１０^{4}～１０^{10}であることが、リソ性能の改善並びに欠陥抑制の観点から好ましい。

[0045] Ｑ＝［化合物（Ａ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］ 式ＩＩ

その現象のメカニズムは定かではないが、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の比率Ｑが上記範囲である場合に、本発明の効果が更に良化することが確認されている。

[0046] 化合物（Ｂ）に対する化合物（Ａ）の比率である式IIで表されるＱ値は、１０^{5}～１０^{10}であることがより好ましく、１０^{6}～１０^{10}であることが更に好ましい。

[0047] 本発明の処理液において、無機物（Ｃ）の含有率は、処理液の全質量を基準として、０．０００１～１００質量ｐｐｂ（parts per billion）が好ましく、０．００１～１００質量ｐｐｂがより好ましい。本発明の処理液が、２種以上の無機物（Ｃ）を含有する場合には、無機物（Ｃ）の各々の含有率が、０．０００１～１００質量ｐｐｂであることが好ましく、０．００１～１００質量ｐｐｂがより好ましい。

[0048] 無機物（Ｃ）の各々の濃度が１００質量ｐｐｂ以下である場合、これら化合物が処理時に残差成分の核として基板上に残り、欠陥の原因となることを抑制することができる。

[0049] 一方、無機物（Ｃ）は、少なければ少ないほど好ましいと一般的には考えられるが、０．００１質量ｐｐｂ未満になった場合には欠陥が再度増える傾向を確認している。そのメカニズムは必ずしも定かではないが、無機物（Ｃ）が基板上から除かれるときには、化合物（Ｂ）を巻き込むような形で、ある程度のイオンや化合物の塊となって除かれることが推定される。その為、あまりにも無機物（Ｃ）が少ない場合には、無機物（Ｃ）と化合物（Ｂ）の

除去率が悪化し、基板に残って欠陥の原因になると考えられる。

[0050] 本発明の処理液に含有される化合物（Ａ）は、上述の通り、アルコール化合物、ケトン化合物及びエステル化合物から選択される化合物であり、本発明の処理液は、これらの１種又は２種以上の化合物を含有する。

[0051] アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、３－メチル－３－ペンタノール、シクロペンタノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、４－メチル－３－ペンタノール、シクロヘキサノール、３－メトキシ－１－ブタノール等のアルコール（１価のアルコール）や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ；別名１－メトキシ－２－プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0052] ケトン化合物としては、例えば、アセトン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、シクロヘキサノン、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、アセチルカービノール、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等を挙げることがでる。なお、化合物（Ａ）としてのケトン化合物には、ジケトン化合物も含まれる。

[0053] エステル化合物としては、例えば、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、酢酸イソプロピル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー

ト（ＰＧＭＥＡ；別名１－メトキシ－２－アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、等を挙げることができる。

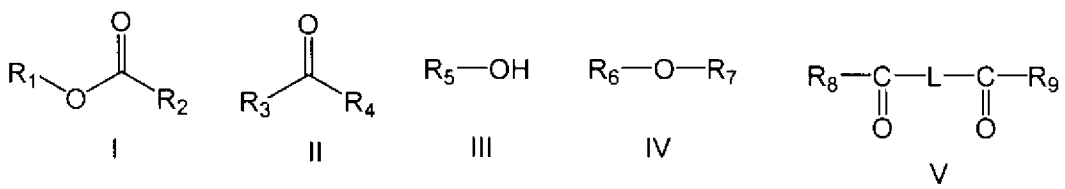
[0054] 化合物（Ａ）は、一形態において、異性体などの同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、１種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

[0055] 化合物（Ａ）は、一形態において、引火点が８０℃以下であることが好ましく、７５℃以下であることがより好ましく、６５℃以下であることが更に好ましい。また、引火点の下限値は特に限定されるものではないが、例えば、２３℃以上であることが好ましい。

[0056] 本発明の処理液に含有される化合物（Ｂ）は、上述の通り、炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択される化合物であり、本発明の処理液は、これらの１種又は２種以上の化合物を含有する。化合物（Ｂ）の炭素数は、好ましくは６～１２であり、より好ましくは６～１０である。

[0057] 本発明の一態様において、化合物（Ｂ）は、下記式Ｉ～Ｖで表される化合物の少なくとも１種であることが好ましい。

[0058] [化2]



[0059] 式Ｉ中、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

[0060] Ｒ$_1$及びＲ$_2$により表されるアルキル基、及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のシクロアルキル基が好ましく、炭素数１～８のアルキル基、炭素数６～８のシクロアルキル基がより好ましい。

[0061] Ｒ$_1$及びＲ$_2$が互いに結合して形成する環は、ラクトン環であり、４～９員環のラクトン環であることがより好ましく、４～６員環のラクトン環であることが更に好ましい。

なお、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、式Ｉで表される化合物の炭素数が６以上となる関係を満たす。

[0062] 式II中、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。但し、Ｒ$_3$及びＲ$_4$の双方が水素原子であることはない。

[0063] Ｒ$_3$及びＲ$_4$により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数１～１２のアルキル基が好ましく、炭素数１～８のアルキル基がより好ましい。

[0064] Ｒ$_3$及びＲ$_4$により表されるアルケニル基としては、例えば、炭素数２～１２のアルケニル基が好ましく、炭素数２～８のアルケニル基がより好ましい。

[0065] Ｒ$_3$及びＲ$_4$により表されるシクロアルキル基としては、炭素数６～１２のシクロアルキル基が好ましく、炭素数６～８のシクロアルキル基がより好ましい。

[0066] Ｒ$_3$及びＲ$_4$により表されるシクロアルケニル基としては、例えば、炭素数３～１２のシクロアルケニル基が好ましく、炭素数６～８のシクロアルケニル基がより好ましい。

[0067] Ｒ$_3$及びＲ$_4$が互いに結合して形成する環は、環状ケトン構造であり、飽和環状ケトンであってもよく、不飽和環状ケトンであってもよい。この環状ケ

トンは、６～１０員環であることが好ましく、６～８員環であることがより好ましい。

なお、R_3及びR_4は、式IIで表される化合物の炭素数が６以上となる関係を満たす。

[0068] 式III中、R_5は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_5により表されるアルキル基は、炭素数６以上のアルキル基であり、炭素数６～１２のアルキル基が好ましく、炭素数６～１０のアルキル基がより好ましい。

このアルキル基は、鎖中にエーテル結合を有していてもよく、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0069] R_5により表されるシクロアルキル基は、炭素数６以上のシクロアルキル基であり、炭素数６～１２のシクロアルキル基が好ましく、炭素数６～１０のシクロアルキル基がより好ましい。

[0070] 式IV中、R_6及びR_7は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

[0071] R_6及びR_7により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数１～１２のアルキル基が好ましい。更に、炭素数１～８のアルキル基がより好ましい。

[0072] R_6及びR_7により表されるシクロアルキル基としては、炭素数６～１２のシクロアルキル基が好ましく、炭素数６～８のシクロアルキル基がより好ましい。

[0073] R_6及びR_7が互いに結合して形成する環は、環状エーテル構造である。この環状エーテル構造は、４～８員環であることが好ましく、５～７員環であることがより好ましい。

[0074] なお、R_6及びR_7は、式IVで表される化合物の炭素数が６以上となる関係を満たす。

[0075] 式Ｖ中、R_8及びR_9は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。Ｌは、単結合又はアル

キレン基を表す。

[0076] R_8及びR_9により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数６～１２のアルキル基が好ましく、炭素数６～１０のアルキル基がより好ましい。

[0077] R_8及びR_9により表されるシクロアルキル基としては、炭素数６～１２のシクロアルキル基が好ましく、炭素数６～１０のシクロアルキル基がより好ましい。

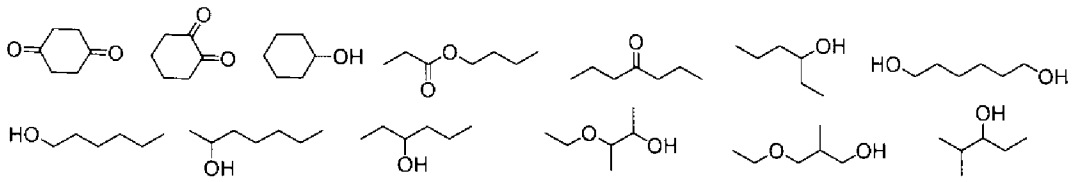
[0078] R_8及びR_9が互いに結合して形成する環は、環状ジケトン構造である。この環状ジケトン構造は、６～１２員環であることが好ましく、６～１０員環であることがより好ましい。

[0079] Ｌにより表されるアルキレン基としては、例えば、炭素数1～１２のアルキレン基が好ましく、炭素数１～１０のアルキレン基がより好ましい。

なお、R_8、R_9及びＬは、式Ｖで表される化合物の炭素数が６以上となる関係を満たす。

化合物（Ｂ）の具体例として、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

[0080] [化3]



[0081] 本発明の処理液は、一態様において、Ｎａ、Ｃａ及びＦｅを含有し、各原子の含有率が０．０１質量ｐｐｔ～１０００質量ｐｐbの範囲であることが好ましい。Ｎａ、Ｃａ及びＦｅは、本発明の処理液を合成するまでの様々なプロセスから混入する金属原子である。これら各金属原子の濃度が１０００質量ｐｐｂ以下である場合、これら金属原子が処理時に残差成分の核として基板上に残り、欠陥の原因となることを抑制することができる。

[0082] 一方、これら金属原子は、少なければ少ないほど好ましいと一般的には考えられるが、０．０１質量ｐｐｔ未満になった場合には欠陥が再度増える傾

向を確認している。そのメカニズムは定かではないが、Ｎａ、Ｃａ又はＦｅが基板上から除かれるときには、化合物（Ｂ）及び/又は化合物（Ｃ）を巻き込むような形で、ある程度の原子の塊となって除かれることが推定される。その為、あまりにもＮａ、Ｃａ又はＦｅが少ない場合には、化合物（Ｂ）及び/又は化合物（Ｃ）と、Ｎａ、Ｃａ又はＦｅの除去率が悪化し、基板に残って欠陥の原因になると考えられる。

[0083] 処理液中に含有されるＮａ、Ｃａ及びＦｅの各原子の含有率は、より好ましくは０．０１質量ｐｐｔ～５００質量ｐｐｂであり、更に好ましくは０．０５質量ｐｐｔ～１００質量ｐｐｂである。

[0084] 本発明の処理液は、一態様において、ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法（Ｓｉｎｇｌｅ－Ｐａｒｔｉｃｌｅ　ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したときの金属粒子の合計の含有率が、本発明の処理液の全質量を基準として、０．００１～１００質量ｐｐｔであることが好ましく、１～１００質量ｐｐｔであることがより好ましい。

[0085] 半導体製造用処理液に不純物として含有される金属原子は、微細なパターンや微細な半導体素子において欠陥を発生する要因の一つとなっている。このため、半導体製造用処理液中に含有される金属原子の量は少ないほどよいと考えられていた。しかしながら、本発明者は、処理液中に含有される金属原子の量と欠陥の発生率とが必ずしも相関せず、欠陥の発生率にばらつきがあることを見出していた。

[0086] ところで、最近開発されたＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ測定によれば、溶液中に存在する金属原子の量を、イオン性金属と金属粒子（非イオン性金属）に分けて測定することが可能となった。ここで、金属粒子（非イオン性金属）とは、溶液中で溶解せず固体として存在しているメタル成分である。

[0087] これまで、半導体製造用処理液などに含まれる金属原子の量は、ＩＣＰ－ＭＳ法等により分析されるのが通常であり、ＩＣＰ－ＭＳ法等の従来法によっては、金属原子に由来するイオン性金属と金属粒子（非イオン性金属）の識別ができないため、金属原子の総質量、すなわち、イオン性メタルと粒子

性メタル（非イオン性メタル）の合計質量（以下、「総メタル量」などともいう。）として定量される。

[0088] 本発明者は、ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法を用いた測定により識別して定量することが可能となった処理液中に含有される金属原子由来のイオン性金属と金属粒子（非イオン性金属）の各々が欠陥に及ぼす影響について鋭意研究した。その結果、欠陥発生には金属粒子（非イオン性金属）量の影響が極めて大きく、金属粒子（非イオン性金属）量と欠陥発生との間には相関関係があることを見出したものである。

[0089] 本発明の処理液において、ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法で測定したときの金属粒子の合計の含有率は、特に好ましくは１～５０質量ｐｐｔである。

ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法を用いた測定において使用し得る装置としては、後述する実施例で使用した装置（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製　ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ）のほか、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）；アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００などが挙げられる。

[0090] なお、本発明の実施形態において、上述した本発明の処理液を２種以上混合したものを、本発明の処理液として各種用途に用いてもよい。

[0091] ＜半導体製造用処理液の製造等＞

本発明の処理液は、公知の方法により製造することができる。例えば、原料を、触媒の存在下で反応させて化合物（Ａ）を合成し、化合物（Ａ）を含む粗液を得、次いで、この粗液を、例えば後述するフィルタリング等で精製することにより製造される。

[0092] 触媒としては、化合物（Ａ）に応じて適宜選択することができる。例えば、硫酸、$HgSO_4$、$NaNH_2$、$Al(C_2H_5)_3$、Ipc_2BH(Diisopinocampheylborane)、

酸化銅－酸化亜鉛を含む固体触媒、担持燐酸系触媒、担持銅系触媒等が挙げ

られる。

[0093] 本発明の処理液の製造方法は、一形態において、ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる少なくとも何れか一種を含む化合物を触媒として使用することが好ましく、他の形態において、ＡＩ、Ｂ及びＳから選ばれる少なくとも何れか一種を含む化合物を触媒として使用することが好ましい。

[0094] 本発明の処理液の製造において使用される原料は、事前に蒸留、イオン交換、ろ過等によって精製したものを使用することが好ましい。例えば純度９９質量％以上、好ましくは純度９９．９質量％以上のものである。高純度グレードの原料のものを使用することがより好ましく、さらに精製して使用することが特に好ましい。このような高純度の原料を使用することが、本発明による顕著な効果を得るために重要である。

[0095] また、本発明の処理液の製造方法において使用される触媒についても、事前に蒸留、イオン交換、ろ過等によって精製したものを使用することが好ましい。例えば純度９９質量％以上、好ましくは純度９９．９質量％以上のものであり、高純度グレードの触媒が好ましい。

[0096] 次に、本発明の処理液の製造に好適に用いることができる製造装置について説明する。

[0097] 〔製造装置〕

図１は本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置の一形態を表す概略図である。製造装置１００は、タンク１０１を備え、タンク１０１は後述する洗浄液、及び／又は、有機溶剤（化合物（Ａ）を含む粗液）を供給するための供給口１０２を備える。製造装置１００は、ろ過装置１０５を備え、タンク１０１とろ過装置１０５とは、供給管路１０９で連結され、タンク１０１とろ過装置１０５との間を流体（洗浄液、有機溶剤、及び、処理液等）を移送できるようになっている。供給管路１０９には、弁１０３、及び、ポンプ１０４が配置されている。図１において、製造装置１００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備えるが、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置としては、こ

れに制限されない。

[0098] 製造装置１００において、供給口１０２から供給された流体は、弁１０３、及び、ポンプ１０４を経てろ過装置１０５に流入する。ろ過装置１０５から排出された流体は、循環管路１１０を経て、タンク１０１に収容される。

製造装置１００は、循環管路１１０に処理液を排出する排出部１１１を備える。排出部１１１１は、弁１０７と、容器１０８を備え、循環管路に設けられた弁１０６と、上記弁１０７の切り替えによって、製造された処理液を容器１０８に収容できるようになっている。また、弁１０７には切り替え可能な管路１１３が接続されており、この管路１１３を経て循環洗浄後の洗浄液を製造装置１００外へと排出することができる。循環洗浄後の洗浄液には、パーティクル、及び、金属不純物等が含有されている場合があり、洗浄液を装置外へ排出する管路１１３を備える製造装置１００によれば、容器１０８の充填部分等を汚染することがなく、より優れた欠陥抑制性能を有する処理液を得ることができる。

[0099] 更に、製造装置１００は、循環管路１１０に、洗浄液モニタリング部１１２を備える。図１において、製造装置１００は、循環管路１１０に洗浄液モニタリング部１１２を備えるが、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部１１２は、供給管路１０９に備えられていてもよいし、供給管路１０９と循環管路１１０に備えられていてもよい。なお、製造装置１００において、洗浄液モニタリング部１１２は、循環管路１１０中に直接備えられているが、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部は、管路中に備えられた図示しない流体の一時収容タンク（タンク１０１とは異なる。）に備えられていてもよい。

[0100] 図２は、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置の他の形態を表す概略図である。製造装置２００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備え、更に、タンク１０１と管路２０２、管路２０

４、及び、管路２０３で接続され、上記各管路を通じてタンク１０１との間で流体を移送できるように配置された蒸留塔２０１を備える。また、一方で、本発明の実施形態に係る処理液の製造方法に用いることができる製造装置としては、ろ過装置１０５、及び／又は、蒸留塔２０１を必ずしも備えていなくてもよいし、一方で、更に、管路２０３で蒸留塔２０１と接続された反応容器等を備えていてもよい。

[0101] 製造装置２００において、管路２０３を経て蒸留塔２０１に供給された流体は、蒸留塔２０１で蒸留される。蒸留された流体は管路２０２を経て、タンク１０１に収容される。供給管路１０９には、弁１０３、及び、弁２０６が備えられ、管路２０４に備えられた弁２０５との切り替えによって、タンク１０１から排出された流体を、ろ過装置１０５に流入できるようになっている。

また、製造装置２００においては、タンク１０１から排出された流体を再び蒸留塔２０１に流入することもできる。その場合、上記の弁１０３、弁２０６、及び、弁２０５の切り替えによって、管路２０４から、弁２０７、及び、管路２０３を経て流体が蒸留塔２０１に流入する。

[0102] 製造装置の接液部（接液部の定義については後述する。）の材料としては特に制限されないが、より優れた欠陥抑制性能を有する処理液が得られる点で、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群から選択される少なくとも１種から形成されることが好ましい。なお、本明細書において、「接液部」とは、流体が接する可能性がある部位（例えば、タンク内面、送液ポンプ、ダンパー、パッキン、Ｏリング、及び、管路内面等）で、かつ、その表面から厚み１００ｎｍの領域を意図する。

[0103] 上記非金属材料としては、特に限定されないが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂、及びフッ素含有樹脂材料であることが好ましく、金属原子の溶出が少ない観点からフッ素含有樹脂材料であることが好ましい。

[0104] 上記フッ素含有樹脂としては、パーフルオロ樹脂などが挙げられ、四フッ

化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニル樹脂（ＰＶＦ）等を挙げることができる。

[0105] 特に好ましいフッ素含有樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

[0106] 上記金属材料としては、特に制限されず、公知の材料を用いることができる。

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

金属材料としては例えば、ステンレス鋼、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼、及びニッケル－クロム合金等が挙げられる。

[0107] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を用いることができる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use Stainless）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0108] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロ

ム合金を用いることができる。なかでも、ニッケル含有量が４０～７５質量％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケルークロム合金が好ましい。

[0109] ニッケルー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）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、ハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

また、ニッケルークロム合金は、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。

[0110] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の００１１～００１４段落、及び、特開２００８－２６４９２９号公報の００３６～００４２段落等に記載された方法を用いることができる。

[0111] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、接液部が電解研磨された金属材料から形成された蒸留塔からは、有機溶剤中に金属原子を含有する金属不純物が流出しにくいため、不純物含有量が低減された蒸留済みの有機溶剤を得ることができるものと推測される。

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

[0112] より優れた欠陥抑制性能を有する処理液が得られる点で、接液部は電解研磨されたステンレス鋼から形成されることが好ましい。特に、製造装置がタ

ンクを備える場合、タンクの接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成されることがより好ましい。接液部におけるＦｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比（以下、「Ｃｒ／Ｆｅ」ともいう。）としては特に制限されないが、一般に、０．５～４が好ましく、なかでも、処理液中に金属不純物、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい点で、０．５を超え、３．５未満がより好ましく、０．７以上、３．０以下がより好ましい。Ｃｒ／Ｆｅが０．５を超えると、タンク内からの金属溶出を抑えることができ、Ｃｒ／Ｆｅが３．５未満だとパーティクルの原因となる接液部のはがれ等が起きにくい。

上記金属材料中のＣｒ／Ｆｅを調整する方法としては特に制限されず、金属材料中のＣｒ原子の含有量を調整する方法、及び、電解研磨により、研磨表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くする方法等が挙げられる。

[0113] 上記金属材料は、皮膜技術が適用された金属材料でもよい。

皮膜技術は、金属被覆（各種メッキ）、無機被覆（各種化成処理、ガラス、コンクリート、セラミックスなど）および有機被覆（錆止め油、塗料、ゴム、プラスチックスなど）の３種に大別されているが、いずれであってもよい。

好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、及びライニング剤による表面処理が挙げられる。

[0114] 中でも、皮膜技術としては、腐食抑制剤、キレート化合物及びライニング剤による表面処理が好ましい。ここで、腐食抑制剤としては、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、カルボン酸（オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等）、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、及びエステル（高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル）等が挙げられる。キレート化合物としては、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチオレンジアミン三酢酸、ジエチレント

リアミン五酢酸等が挙げられる。ライニング剤としては、フッ素樹脂ライニング剤等が挙げられる。特に好ましいのは、燐酸塩又はフッ素樹脂ライニング剤による処理である。

[0115] 上記製造装置は、ろ過装置１０５を備えることにより、より優れた欠陥抑制性能を有する処理液が得られやすい。ろ過装置１０５が含有するろ過部材としては特に制限されないが、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着フィルタからなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタであり、且つ、金属イオン吸着フィルタであることがより好ましい。

[0116] ・除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ

除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタは、処理液の原料となる有機溶剤等から、直径２０ｎｍ以上の粒子を効率的に除去する機能を有する。

なお、フィルタの除粒子径としては、１～１５ｎｍが好ましく、１～１２ｎｍがより好ましい。除粒子径が１５ｎｍ以下だと、より微細な粒子を除去でき、除粒子径が１ｎｍ以上だと、ろ過効率が向上する。

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

[0117] フィルタの材質としては、例えば、６－ナイロン、及び６、６－ナイロンなどのナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、並びに、フッ素樹脂等が挙げられる。ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドは、カルボキシ基、塩型カルボキシ基及び－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを有するものであってもよい。耐溶剤性については、フッ素樹脂、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドが優れる。また、金属イオンを吸着する観点からは、６－ナイロン、及び６、６－ナイロンなどのナイロン、が特に好ましい。

[0118] ろ過装置１０５は、上記フィルタを複数含有してもよい。ろ過装置１０５がフィルタを複数含有する場合、更に、他方のフィルタとしては、特に制限

されないが、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密ろ過膜）が好ましい。被精製物中に、コロイド化した不純物、特に鉄又はアルミニウムのような金属原子を含有するコロイド化した不純物以外にも微粒子が存在する場合には、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密ろ過膜）を用いてろ過する前に、除粒子径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密ろ過膜）を用いて被精製物のろ過を実施することで、除粒子径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密ろ過膜）のろ過効率が向上し、粒子の除去性能がより向上する。

[0119] ・金属イオン吸着フィルタ

上記ろ過装置１０５は、金属イオン吸着フィルタを含有することが好ましい。

金属イオン吸着フィルタとしては特に制限されず、公知の金属イオン吸着フィルタが挙げられる。

[0120] なかでも、金属イオン吸着フィルタとしては、イオン交換可能なフィルタが好ましい。ここで、吸着対象となる金属イオンは、特に制限されないが、半導体デバイスの欠陥の原因になりやすいという点から、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、及び、Ｐｂからなる群から選択される１種を含有する金属のイオンが好ましく、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、及び、Ｐｂをそれぞれ含有する金属のイオンが好ましい。

[0121] 金属イオン吸着フィルタは、金属イオンの吸着性能が向上するという観点から、表面に酸基を含有することが好ましい。酸基としては、スルホ基、及び、カルボキシ基等が挙げられる。

[0122] 金属イオン吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、セルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。金属イオンを吸着する効率の観点からは、ナイロンが特に好ましい。

[0123] また、金属イオン吸着フィルタは、ポリイミド及び／又はポリアミドイミ

ドを含有する材質で構成されていてもよい。上記金属イオン吸着フィルタとしては、例えば、特開２０１６－１５５１２１号公報（ＪＰ　２０１６－１５５１２１）に記載されているポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜が挙げられる。

[0124] 上記ポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜は、カルボキシ基、塩型カルボキシ基、及び、－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを含有するものであってもよい。金属イオン吸着フィルタが、フッ素樹脂、ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドからなると、より優れた耐溶剤性を有する。

[0125] ・有機不純物吸着フィルタ

ろ過装置１０５は、有機不純物吸着フィルタを更に含有してもよい。

有機不純物吸着フィルタとしては特に制限されず、公知の有機不純物吸着フィルタが挙げられる。

なかでも、有機不純物吸着フィルタとしては、有機不純物の吸着性能が向上する点で、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有すること（言い換えれば、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格によって表面が修飾されていること）が好ましい。有機不純物と相互作用可能な有機物骨格としては、例えば、有機不純物と反応して有機不純物を有機不純物吸着フィルタに捕捉できるような化学構造が挙げられる。より具体的には、有機不純物としてｎ－長鎖アルキルアルコール（有機溶剤として１－長鎖アルキルアルコールを用いた場合の構造異性体）を含む場合には、有機物骨格としては、アルキル基が挙げられる。また、有機不純物としてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含む場合には、有機物骨格としてはフェニル基が挙げられる。

[0126] 有機不純物吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、活性炭を担持したセルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。

[0127] また、有機不純物吸着フィルタには、特開２００２－２７３１２３号公報

及び特開２０１３－１５０９７９号公報に記載の活性炭を不織布に固着したフィルタも使用できる。

[0128] 有機不純物吸着フィルタとしては、上記で示した化学吸着（有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有する有機不純物吸着フィルタを用いた吸着）以外に、物理的な吸着方法も適用できる。

[0129] 例えば、有機不純物としてＢＨＴを含む場合、ＢＨＴの構造は１０オングストローム（＝１ｎｍ）よりも大きい。そのため、孔径が１ｎｍの有機不純物吸着フィルタを用いることで、ＢＨＴはフィルタの孔を通過できない。つまり、ＢＨＴは、フィルタによって物理的に捕捉されるので、被精製物中から除去される。このように、有機不純物の除去は、化学的な相互作用だけでなく物理的な除去方法を適用することでも可能である。ただし、この場合には、３ｎｍ以上の孔径のフィルタが「粒子除去フィルタ」として用いられ、３ｎｍ未満の孔径のフィルタが「有機不純物吸着フィルタ」として用いられる。

[0130] 繰り返しになるがフィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場合には、各フィルタは、互いに同じ種類のものであってもよいし、互いに種類の異なるものであってもよいが、互いに種類の異なるものであることが好ましい。典型的には、第１のフィルタと第２フィルタとは、孔径及び構成素材のうちの少なくとも一方が異なっていることが好ましい。

[0131] １回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から

選択できる。また、ポリアミド製の「Ｐ－ナイロンフィルター（孔径０．０２μｍ、臨界表面張力７７ｍＮ／ｍ）」；（日本ポール株式会社製）、高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０２μｍ）」；（日本ポール株式会社製）、及び高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０１μｍ）」；（日本ポール株式会社製）も使用することができる。

[0132] 本発明の実施形態に係る処理液の製造方法は、洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程を含んでも良い。その方法は洗浄液をタンク１０１の供給口１０２から供給する。洗浄液の供給量としては特に制限されないが、タンク１０１の接液部を十分に洗浄できる程度の量が好ましく、供給する洗浄液の容量としては、タンク１０１の容量に対して３０体積％以上が好ましい。洗浄液を供給口１０２から供給する際、弁１０３は閉じていても開いていてもいいが、タンク１０１をより洗浄しやすい点で、洗浄液を供給口１０２から供給する際には、弁１０３を閉じることが好ましい。

[0133] タンク１０１に供給された洗浄液は、直ちに製造装置内を移送してもよいし、タンク１０１内を洗浄してから、製造装置内を（例えば、供給管路１０９を通じて）移送してもよい。洗浄液を用いてタンク１０１内を洗浄する方法としては特に制限されないが、例えば、タンク１０１が備える、図示しない撹拌翼を回転させて洗浄する方法が挙げられる。洗浄液を用いてタンクを洗浄する時間としては特に制限されず、タンク１０１の接液部の材料、製造する処理液の種類、及び、コンタミネーションの可能性等に応じて適宜選択すればよい。一般に、０．１秒～４８時間程度が好ましい。なお、タンク１０１のみを洗浄する場合、例えば、タンク底部に設けられた図示しない排出口から、洗浄後の洗浄液を排出してもよい。

[0134] 洗浄液を用いて製造装置１００の供給管路１０９等を洗浄する方法としては、特に制限されないが、弁１０３、及び、弁１０６を開き、弁１０７を閉じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、洗浄液を供給管路１０９、及び、循環管路１１０を通じて製造装置内で循環させる方法（以下、「循環洗浄」とも

いう。）が好ましい。上記のようにすることで、洗浄液を移送しながら、タンク１０１、ろ過装置１０５、及び、供給管路１０９等の接液部に付着した異物等を洗浄液により効率的に分散させ、及び／又は、より効率的に溶解させることができる。

[0135] 特に、製造装置がろ過装置を備える場合、洗浄方法としては、循環洗浄がより好ましい。循環洗浄の例を図１を用いて説明する。まず、タンク１０１から弁１０３を経て製造装置内へ供給された洗浄液は、供給管路１０９を通って（ろ過装置１０５、循環管路１１０、及び、弁１０６を経て）再びタンク１０１へ戻る（循環する）。このとき、洗浄液は、ろ過装置１０５でろ過され、洗浄液に溶解、及び、分散する粒子等が除去され、より洗浄効果を高めることができる。

[0136] 洗浄方法の他の形態としては、例えば、弁１０３、及び、弁１０７を開き、弁１０６を閉じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、タンク１０１の供給口１０２から製造装置内に供給した洗浄液を、弁１０３、及び、ポンプ１０４を通じて、ろ過装置１０５に流入させ、その後、洗浄液を循環させずに弁１０７を経て製造装置外へと排出する方法（本明細書において、以下この方法を「バッチ洗浄」ともいう。）を用いてもよい。この場合、洗浄液は、上記のように、一定量を断続的に製造装置内に供給してもよいし、連続的に製造装置内に供給してもよい。

[0137] （洗浄液）

上記記載の様に事前に洗浄する場合に用いられる洗浄液としては特に制限されず、公知の洗浄液を用いることができる。

[0138] 洗浄液としては、例えば、水、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等が挙げられる。

[0139] また、洗浄液としては、例えば、特開２０１６－５７６１４号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のものを用いてもよい。

[0140] 洗浄液としては、ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、ＣｙＰｅ（シクロペンタノン）、ＣｙＰｎ（シクロペンタノン）、ｎＢＡ（酢酸ブチル）、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）、ＣｙＨｘ（シクロヘキサノン）、ＥＬ（乳酸エチル）、ＨＢＭ（２－ヒドロキシイソ酪酸メチル）、ＤＢＣＰＮ（シクロペンタノンジメチルアセタール）、ＧＢＬ（γ－ブチロラクトン）、ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）、ＥＣ（炭酸エチレン）、ＰＣ（炭酸プロピレン）、ＮＭＰ（１－メチル－２－ピロリドン）、ｉＡＡ（酢酸イソアミル）、ＩＰＡ（イソプロパノール）、ＭＥＫ（メチルエチルケトン）、及び、ＭＩＢＣ（４－メチル－２－ペンタノール）からなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｘ、ＧＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｘ、ＧＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種からなることが更に好ましい。

[0141] なお、洗浄液は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。また、本発明の処理液を洗浄液として用いてもよい。

[0142] ［金属含有率の調整方法］

本発明の処理液は、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｋ、Ａｇ、及びＺｎなどのイオン濃度がいずれも１ｐｐｍ（parts per million）以下であることが好ましく、１ｐｐｂ以下であることがより好ましい。特に、ｐｐｔオーダー（上記濃度はいずれも質量基準）であることが更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

[0143] 本発明の処理液における金属含有率の調整は、例えば、処理液を製造する

際に使用する原材料の段階、及び、処理液を調製した後の段階、の少なくとも一方の段階において、蒸留やフィルターろ過、イオン交換樹脂を用いたろ過、吸着精製などを繰り返し、十分に精製することにより行ってもよい。

[0144] ここで、金属含有率の調整方法（以下、「メタル濃度の低減方法」ともいう。）としては、特に限定されないが、国際公開第ＷＯ１２/０４３４９６号公報に記載されている、炭化ケイ素を用いた吸着精製などが挙げられ、さらに、蒸留ややフィルターろ過、イオン交換樹脂を用いたろ過を組み合わせ、十分に精製する例が好ましい形態として挙げられる。

[0145] 金属含有率を調整する方法は本発明の効果を得る観点から、処理液を製造する際に使用する原材料の段階で行われることが特に好ましい。また、原材料は特定の金属原子、若しくは硫酸イオン、塩化物イオン、又は硝酸イオンなどの無機イオン、及び後述する金属イオンが低減されたグレードのものを用いることが好ましい。

[0146] メタル濃度の低減方法に関するその他の方法としては、処理液の製造に使用する原材料を収容する「容器」として、後述する本発明の処理液を収容する収容容器に関して説明するような、不純物の溶出が少ない容器を用いることが挙げられる。また、処理液の調製時の「配管」などからメタル分が溶出しないように、配管内壁にフッ素系樹脂のライニングを施すなどの方法も挙げられる。

[0147] ［不純物及び粗大粒子］

また、本発明の処理液は、粗大粒子を実質的に含まないことが好ましい。

なお、処理液に含まれる粗大粒子とは、原料に不純物として含まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子や、処理液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、有機固形物、無機固形物などの粒子などであり、最終的に処理液中で溶解せずに粒子として存在するものが該当する。処理液中に存在する粗大粒子の量は、レーザを光源とした光散乱式液中粒子測定方式における市販の測定装置を利用して液相で測定することができる。

[0148] ［キット及び濃縮液］

本発明の処理液は、他の原料を別途添加するキットとしてもよい。この場合、使用の際に別途添加する他の原料として、水や有機溶剤のような溶媒の他、用途に応じて他の化合物を混合して使用することができる。本発明の効果が顕著に得られる観点から、この際に使用され得る溶媒は、溶媒に含まれるＮａ、Ｃａ又はＦｅの各含有率が、上述した本発明の特定の値の範囲であると、本発明所望の効果が顕著に得られる。

[0149] ＜容器＞

本発明の処理液は、（キットであるか否かに関わらず）腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、そして使用することができる。容器としては、半導体用途向けに、クリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。使用可能な容器としては、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、コダマ樹脂工業（株）製の「ピュアボトル」などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0150] 容器の接液部は、非金属材料、又は、ステンレス鋼により形成されたものであることが好ましい。

非金属材料としては、上述した蒸留塔の接液部に用いられる非金属材料で例示した材料が挙げられる。特に、上記のなかでも、接液部がフッ素樹脂である容器を用いる場合、接液部がポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又はポリエチレン－ポリプロピレン樹脂である容器を用いる場合と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

[0151] このような接液部がフッ素樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁等、国際公開第２００４／０１６５２６号の第３頁等、及び、国際公開第９９／４６３０９号の第９頁及び１６頁等に記載の容器も用いることができる。なお、非金属材料の接液部とする場合、非金属材料中のへの溶出が抑制されていることが好ましい。

[0152] 容器としては、処理液と接触する接液部が、ステンレス鋼から形成されることも好ましく、電解研磨されたステンレス鋼から形成されることがより好ましい。

[0153] 上記容器に処理液を収容した場合、容器内で保管される処理液中に、不純物金属、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい。

[0154] 上記ステンレス鋼の形態としては、蒸留塔の接液部の材質として既に説明したとおりである。また、電解研磨されたステンレス鋼についても同様である。

[0155] 上記容器の接液部を形成するステンレス鋼中におけるＣｒ／Ｆｅ比としては、タンクの接液部のＣｒ／Ｆｅ比としてすでに説明したとおりである。

[0156] これらの容器は、充填前に容器内部を洗浄することが好ましい。洗浄に使用される液体は、特に限定されないが、金属含有率が０．００１質量ｐｐｔ（parts per trillion）未満であることが好ましい。また、用途に応じて、後述する水の他、他の有機溶剤を精製して金属含有率を上記の範囲にしたもの、又は、本発明の処理液そのもの、又は、本発明の処理液を希釈したもの、又は、本発明の処理液に添加している化合物の少なくとも１種を含む液体であると、本発明の効果が顕著に得られる。

[0157] 上記処理液は、製造後にガロン瓶又はコート瓶等の容器にボトリングし、輸送、保管されてもよい。ガロン瓶はガラス材料を使用したものであってもそれ以外であってもよい。

[0158] 保管における溶液中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度９９．９９９５体積%以上の不活性ガス（チッソ、又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から３０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0159] また、容器を洗浄する前に各種容器のふたを酸や有機溶媒で洗浄するなどしてふたに付着している異物の除去をすることで、ふたからの異物混入を防げるために好ましい。

[0160] ［水］

本発明に関連して使用される水、例えば、本発明の処理液の製造工程において使用され得る水、本発明のパターン形成工程において使用され得る水、本発明の処理液の収容容器の洗浄に用い得る水、本発明の処理液の成分測定や本発明の効果に係わる欠陥抑制性能及びリソ性能の評価のための測定に使用され得る水は、半導体製造に使用される超純水を用いることが好ましい。また、その超純水をさらに精製し、無機陰イオンや金属イオンなどを低減させた水を用いることがより好ましい。精製方法は特に限定されないが、ろ過膜やイオン交換膜を用いた精製や、蒸留による精製が好ましい。また、例えば、特開２００７－２５４１６８号公報に記載されている方法により精製を行なうことが好ましい。

[0161] これら水は、一形態において、金属含有率が０．００１質量ｐｐｔ（parts per trillion）未満であることが好ましい。

[0162] ［クリーンルーム］

本発明の処理液の調整や、収容容器の開封及び/又は洗浄、処理液の充填などを含めた取り扱いや、処理分析、及び測定は全てクリーンルームで行うことが好ましい。クリーンルームは、１４６４４－１クリーンルーム基準を満たすことが好ましい。ＩＳＯクラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、ＩＳＯクラス４のいずれかを満たすことが好ましく、ＩＳＯクラス１、ＩＳＯクラス２を満たすことが好ましく、ＩＳＯクラス１であることが特に好ましい。

〔処理液の用途〕

本発明の処理液は、半導体製造用に好ましく用いられる。具体的には、リソグラフィ工程、エッチング工程、イオン注入工程、及び、剥離工程等を含有する半導体デバイスの製造工程において、各工程の終了後、又は、次の工程に移る前に、有機物を処理するために使用され、具体的にはプリウェット液、現像液、リンス液、及び、剥離液等として好適に用いられる。例えばレジスト塗布前後の半導体基板のエッジエラインのリンスにも使用することが

できる。

[0163] また、上記処理液は、半導体製造用に用いられる各種処理液を製造するための装置の洗浄液としても用いることができる。

[0164] また、上記処理液は、レジスト液（後述する）に含有される樹脂の希釈液としても用いることができる。すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物に含有される溶剤としても用いることができる。

また、上記処理液は、半導体製造用以外の他の用途でも好適に用いることができ、ポリイミド、センサー用レジスト、レンズ用レジスト等の現像液、及び、リンス液等としても使用することができる。

[0165] また、上記処理液は、医療用途又は洗浄用途の溶媒としても用いることができる。特に、容器、配管、及び、基板（例えば、ウェハ、及び、ガラス等）等の洗浄に好適に用いることができる。

＜パターン形成方法＞

本発明の処理液は、基本的には、半導体デバイスの製造方法において、現像液、リンス液、プリウェット液、剥離等として用いられる処理液であり、一態様において、半導体デバイスの製造方法に含まれるパターン形成方法において、現像液、リンス液又はプリウェット液として用いられることが好ましい。

[0166] 本発明のパターン形成方法は、感活性光線又は感放射線性組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）を基板に塗布して感活性光線性又は感放射線性膜（以下、「レジスト膜」ともいう。）を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、上記レジスト組成物を塗布する前の基板、又は、露光された上記レジスト膜を上述した処理液によって処理する処理工程と、を含む。

[0167] 本発明のパターン形成方法において、本発明の処理液は、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれかとして用いられればよく、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれか２つとして用いられることが好ましく、現像液、リンス液及びプリウェット液として用いられることがより好ましい。

[0168] 以下、本発明のパターン形成方法が含む各工程について説明する。また、本発明の処理液を用いた処理工程の一例として、プリウェット工程、現像工程及びリンス工程のそれぞれについて説明する。

[0169] ＜プリウェット工程＞

本発明のパターン形成方法は、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程の前に、塗布性を改良する為に、基板上にプリウェット液を予め塗布するプリウェット工程を含んでいてもよい。例えば、プリウェット工程については特開２０１４－２２０３０１号公報に記載があり、これらが援用される。

[0170] ＜レジスト膜形成工程＞

レジスト膜形成工程は、感活性光線性又は感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

[0171] 感活性光線性又は感放射線性組成物を用いて基板上にレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性組成物膜）を形成するためには、後述する各成分を溶剤に溶解して感活性光線性又は感放射線性組成物を調製し、必要に応じてフィルターろ過した後、基板上に塗布する。フィルターとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0172] 感活性光線性又は感放射線性組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後、乾燥し、レジスト膜を形成する。必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0173] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が一般的に用いられる。加熱は通常の露光・現像機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。

[0174] 加熱温度は８０～１８０℃で行うことが好ましく、８０～１５０℃で行う

ことがより好ましく、８０～１４０℃で行うことが更に好ましく、８０～１３０℃で行うことが特に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0175] レジスト膜の膜厚は、一般的には２００ｎｍ以下であり、好ましくは１００ｎｍ以下である。

例えば３０ｎｍ以下のサイズの１：１ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成されるレジスト膜の膜厚が５０ｎｍ以下であることが好ましい。膜厚が５０ｎｍ以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

[0176] 膜厚の範囲としてより好ましくは、１５ｎｍから４５ｎｍの範囲である。膜厚が１５ｎｍ以上であれば、十分なエッチング耐性が得られる。膜厚の範囲として更に好ましくは、１５ｎｍから４０ｎｍである。膜厚がこの範囲にあると、エッチング耐性とより優れた解像性能とを同時に満足させることができる。

[0177] なお、本発明のパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート膜）を形成してもよい。上層膜は、例えば、疎水性樹脂、酸発生剤、塩基性化合物を含有する上層膜形成用組成物を用いて形成することができる。上層膜及び上層膜形成用組成物については、後述のとおりである。

[0178] ＜露光工程＞

露光工程は、上記レジスト膜を露光する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

上記のようにして形成したレジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

[0179] 活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ光（Extreme Ultra Violet）、

電子線（ＥＢ、Electron Beam）等である。露光は液浸露光であってもよい。

[0180] ＜ベーク＞

本発明のパターン形成方法においては、露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターン形状がより良好となる。

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

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

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

[0181] ＜現像工程＞

現像工程は、露光された上記レジスト膜を現像液によって現像する工程である。

[0182] 現像方法としては、たとえば、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）、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づける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0183] 現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は１０～３００秒であり、好ましくは２０～１２０秒である。

現像液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

現像工程で用いられる現像液としては、上述した処理液を用いることが好ましい。現像液については、上述した通りである。処理液を用いた現像に加えて、アルカリ現像液による現像を行ってもよい（いわゆる二重現像）。

[0184] ＜リンス工程＞

リンス工程は、上記現像工程の後にリンス液によって洗浄（リンス）する工程である。

リンス工程においては、現像を行ったウエハを上記のリンス液を用いて洗浄処理する。

[0185] 洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転吐出法）、リンス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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0186] リンス時間には特に制限はないが、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは１０秒～１８０秒であり、最も好ましくは２０秒～１２０秒である。

リンス液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃が更に好ましい。

また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

[0187] さらに、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常４０～１６０℃である。加熱温度は５０～１５０℃が好ましく、５０～１１０℃が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常１５～３００秒であり、好ましくは、１５～１８０秒である。

[0188] リンス液としては、上述した処理液を用いることが好ましい。リンス液の説明については、上述した通りである。

[0189] 本発明のパターン形成方法は、上述した通り、現像液、リンス液及びプリウェット液のいずれか１つが上述した本発明の処理液であればよいが、現像

液、リンス液及びプリウェット液のいずれか２つが本発明の処理液であってもよく、現像液、リンス液及びプリウェット液の３つが本発明の処理液であってもよい。

[0190] 本発明のパターン形成方法において用いられる処理液と感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とは、一形態において、以下の関係を満たすものが好ましい。

すなわち、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜の、本発明の処理液に対する溶解速度が、０．００１６～０．３３ｎｍ／秒である関係を満たす感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物と本発明の処理液を使用することが好ましい。

[0191] ここで、感活性光線性又は感放射線性膜の本発明の処理液に対する溶解速度とは、感活性光線性又は感放射線性膜を成膜した後に本発明の処理液に浸漬させた際の膜厚の減少速度であり、本発明では２３℃における溶解速度とする。この溶解速度は、０．００１６～０．１６ｎｍ／秒であることがより好ましく、０．００１６～０．０８ｎｍ／秒であることが更に好ましい。

[0192] ＜感活性光線又は感放射線性組成物（レジスト組成物）＞

次に、本発明の処理液を組み合わせて用いることが好ましい感活性光線性又は感放射線性組成物について詳細に説明する。

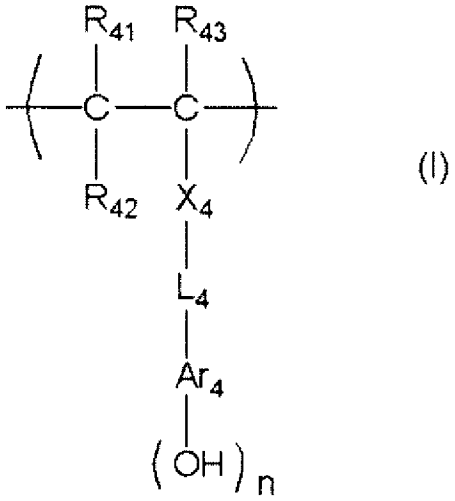
[0193] （Ａ）樹脂

本発明の処理液と組み合わせて用いることが好ましい感活性光線性又は感放射線性組成物としては、樹脂（Ａ）を含有することが好ましい。樹脂（Ａ）は、少なくとも（ｉ）酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位（更に、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有してもよい）、又は、少なくとも(ｉｉ)フェノール系水酸基を有する繰り返し単位を有する。

[0194] なお、酸の作用により分解してカルボキシル基を有する繰り返し単位を有すると、酸の作用により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。

[0195] 樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0196] [化4]



(I)

[0197] 式中、

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

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。

[0198] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、R_{43}のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数８以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数３以下の

アルキル基が挙げられる。

[0199] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、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。好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

[0200] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、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、フッ素原子が特に好ましい。

[0201] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、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。

[0202] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0203] 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、アントラセニレン基などの炭素数６～１８のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0204] 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を好適に挙げることができる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0205] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アル

キレン基及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、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、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；等が挙げられる。

[0206] X_4により表わされる－ＣＯＮR_{64}－（R_{64}は、水素原子、アルキル基を表す）におけるR_{64}のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数８以下のアルキル基が挙げられる。

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

[0207] L_4におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数１～８個のものが挙げられる。

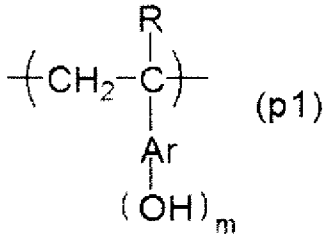
[0208] Ar_4としては、置換基を有していてもよい炭素数６～１８の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

[0209] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、Ar_4は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0210] 樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、好ましくは、下記一般式（ｐ１）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0211]

[化5]



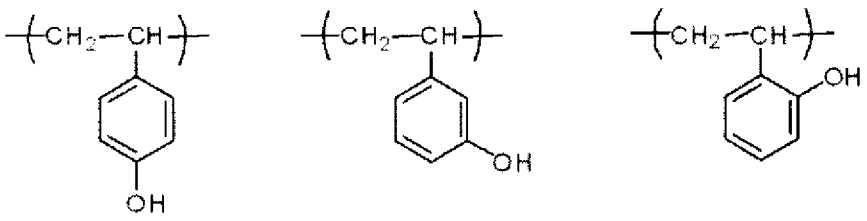
[0212] 一般式（ｐ１）におけるＲは、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のＲは、各々同じでも異なっていてもよい。一般式（ｐ１）中のＲとしては水素原子が特に好ましい。

[0213] 一般式（ｐ１）におけるＡｒは芳香族環を表し、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数６～１８の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環が最も好ましい。

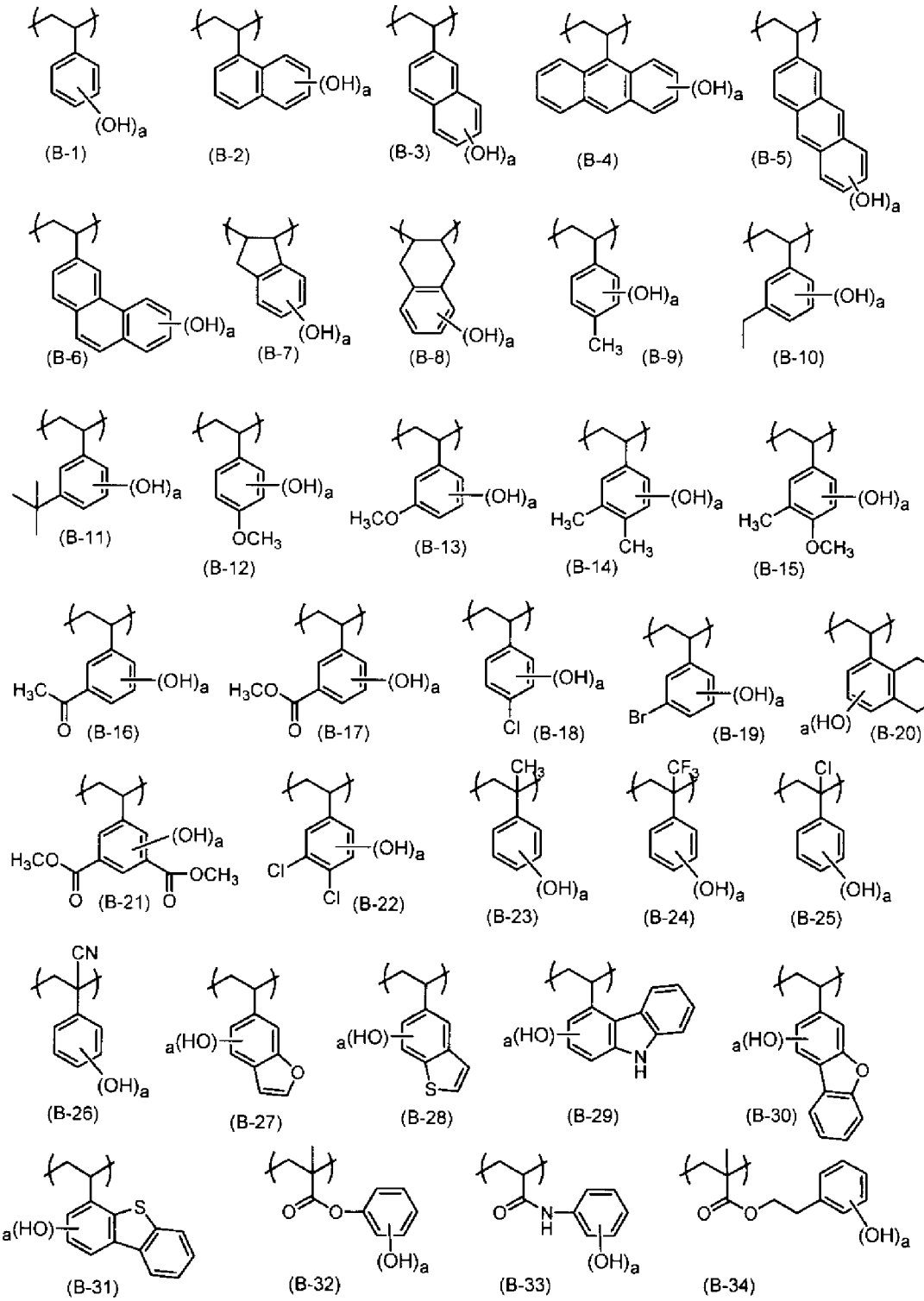
[0214] 一般式（ｐ１）におけるｍは、１～５の整数を表し、好ましくは１である。

[0215] 以下、樹脂（Ａ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、ａは１又は２を表す。

[0216] [化6]

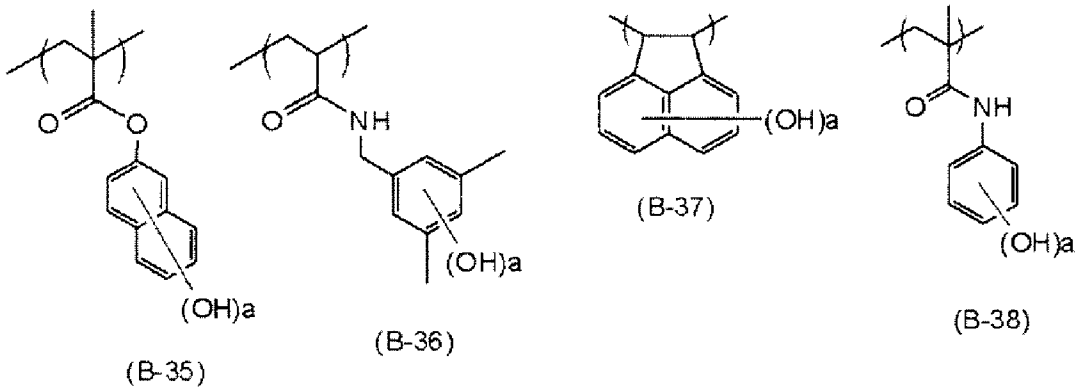


[0217] [化7]


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

[0218]

[化8]



[0219] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０～５０モル％が好ましく、より好ましくは０～４５モル％、更に好ましくは０～４０モル％である。

[0220] 樹脂（Ａ）が有する酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位は、カルボキシル基の水素原子が酸の作用により分解して脱離する基で置換された基を有する繰り返し単位である。

[0221] 酸で脱離する基としては、例えば、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、－Ｃ（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等を挙げることができる。

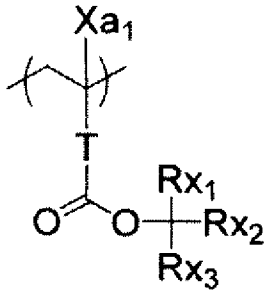
[0222] 式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[0223] R_{01}及びR_{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0224] 樹脂（Ａ）が有する、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0225]

[化9]



（ＡＩ）

[0226] 一般式（ＡＩ）において、

Xa_1は、水素原子、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。

[0227] Rx_1～Rx_3は、各々独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。ただし、Rx_1～Rx_3の全てがアルキル基（直鎖若しくは分岐）である場合、Rx_1～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～Rx_3の２つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0228] 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（フッ素原子など）、ヒドロキシル基又は１価の有機基を表し、例えば、炭素数５以下のアルキル基、炭素数５以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数３以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。Xa_1は、一態様において、好ましくは水素原子、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等である。

[0229] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

－基がより好ましい。

[0230] Rx_1～Rx_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、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

[0231] Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0232] Rx_1～Rx_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、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

[0233] Rx_1～Rx_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。

[0234] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_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。

[0235] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）などが挙げられ、炭素数８以下が好ましい。

[0236] 一般式（ＡＩ）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（Xa_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。より好ましくは、Rx_1～Rx_3が各々独立に、直鎖又は分岐のアルキル基を表す繰り返し単位であり、更に好ましくは、Rx_1～Rx_3が各々独立に、直鎖の

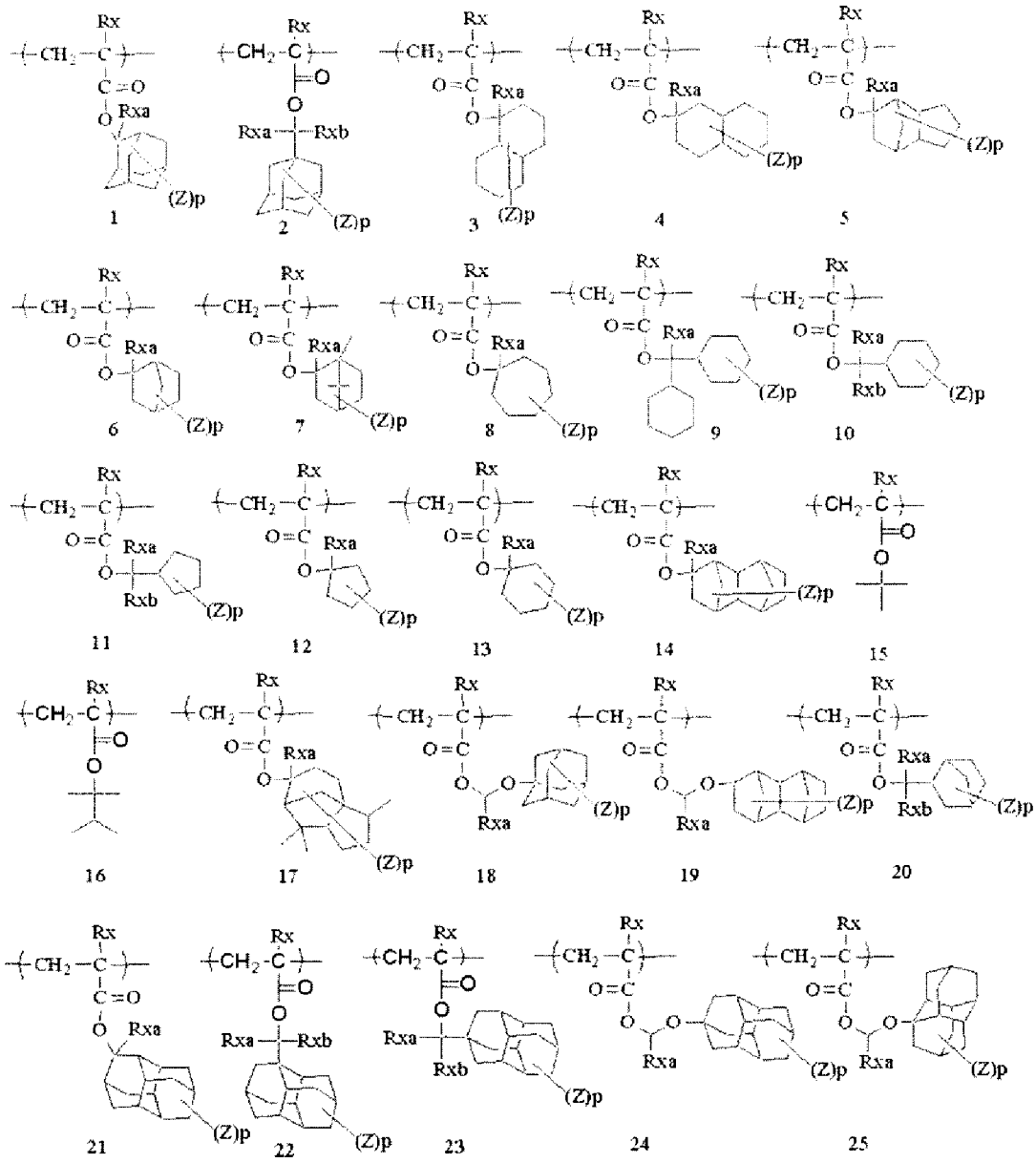
アルキル基を表す繰り返し単位である。

[0237] 樹脂（Ａ）が有する、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0238] 具体例中、Ｒｘ、$Ｘａ_1$は、水素原子、$ＣＨ_3$、$ＣＦ_3$、又は$ＣＨ_2ＯＨ$を表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂは各々炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｚは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。ｐは０又は正の整数を表す。Ｚにより表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

[0239]

[化10]



[0240] 酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる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、１５～９０モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、２５～８０モル％が更に好ましく、３０～７０モル％が更により好ましい。

[0241] 樹脂（Ａ）は、更にラクトン基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

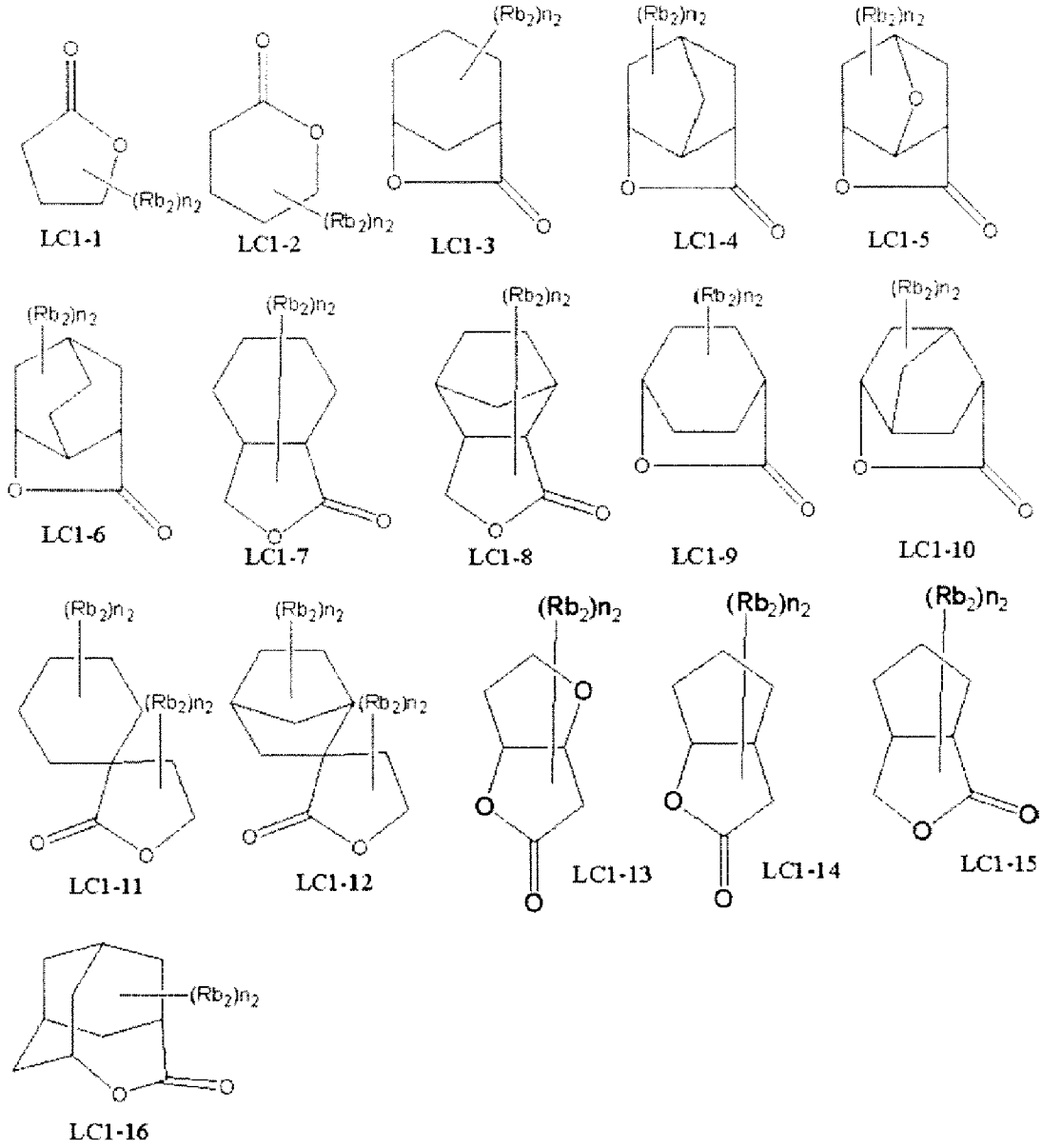
[0242] ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用い

ることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造を含有する基であり、５～７員環ラク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好ましい。

[0243] 下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）で表される基である。

[0244]

[化11]

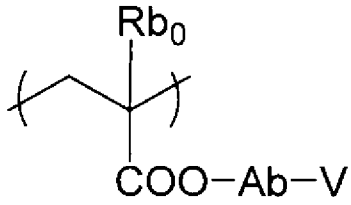


[0245] ラクトン構造部分は、置換基（Rb_2）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Rb_2）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0246] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン

構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（ＡＩＩ）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0247] [化12]



(AII)

[0248] 一般式（ＡＩＩ）中、Ｒｂ$_0$は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表す。

Ｒｂ$_0$のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

Ｒｂ$_0$のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。Ｒｂ$_0$は、水素原子又はメチル基が好ましい。

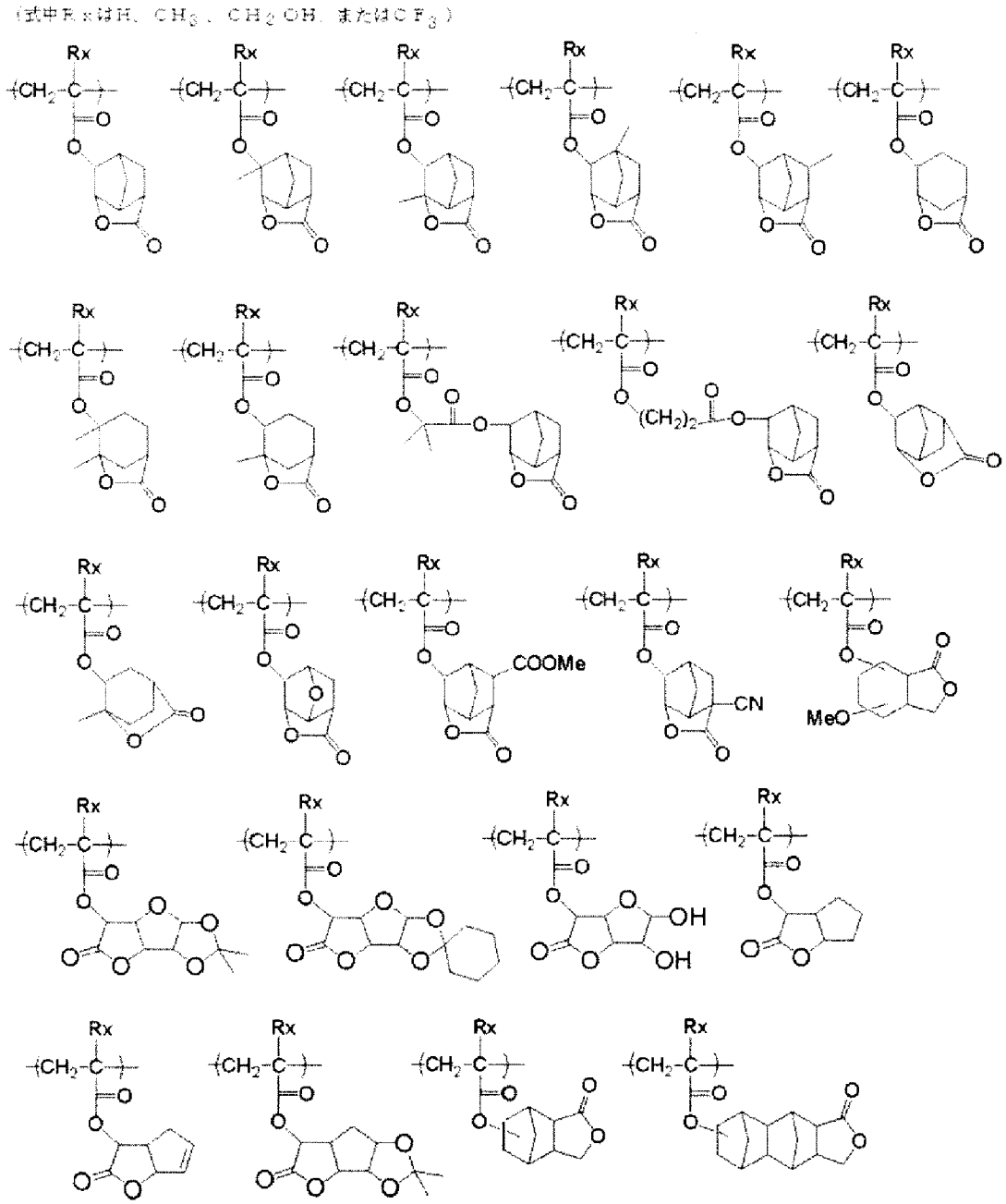
Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。好ましくは、単結合、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される連結基である。Ａｂ$_1$は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のうちのいずれかで示される基を表す。

[0249] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０以上のものが好ましく、より好ましくは９５以上である。

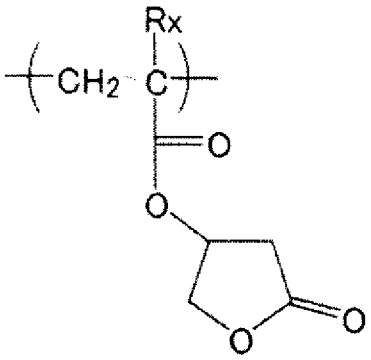
[0250] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0251] [化13]



[0252]

[化14]



[0253] ラクトン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、１～６５モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が更に好ましく、５～２０モル％が更により好ましい。

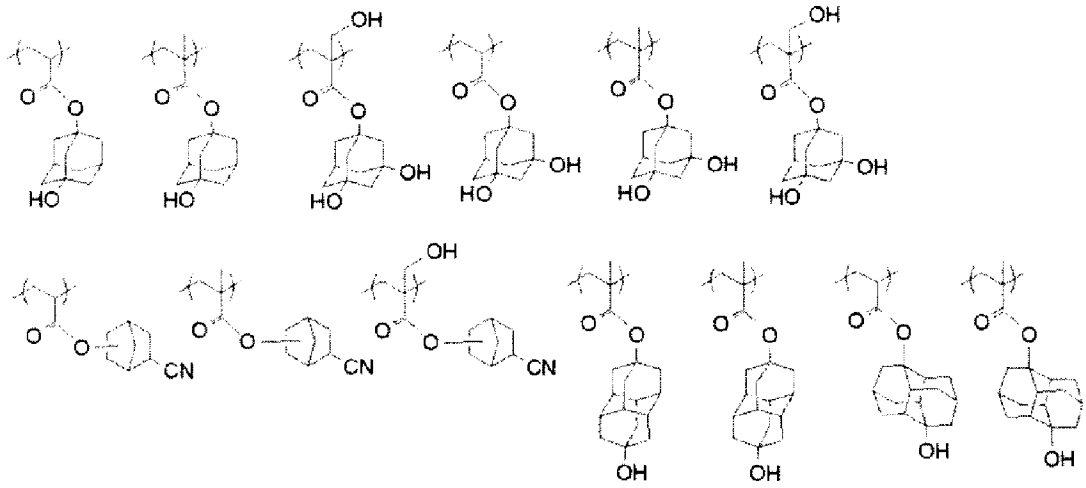
[0254] 樹脂（Ａ）は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を更に有することができる。

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

[0255] 極性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0256]

[化15]

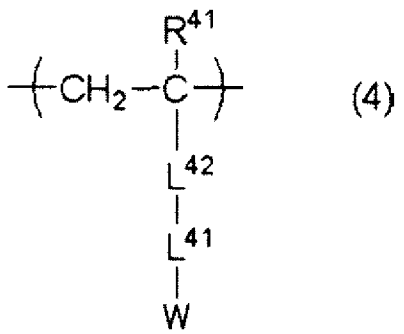


[0257] 樹脂（Ａ）が、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～５０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が更に好ましくは、５～２０モル％が更により好ましい。

[0258] 更に、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位を含むこともできる。この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、後述する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）にあたると考えることができる。

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

[0259] [化16]



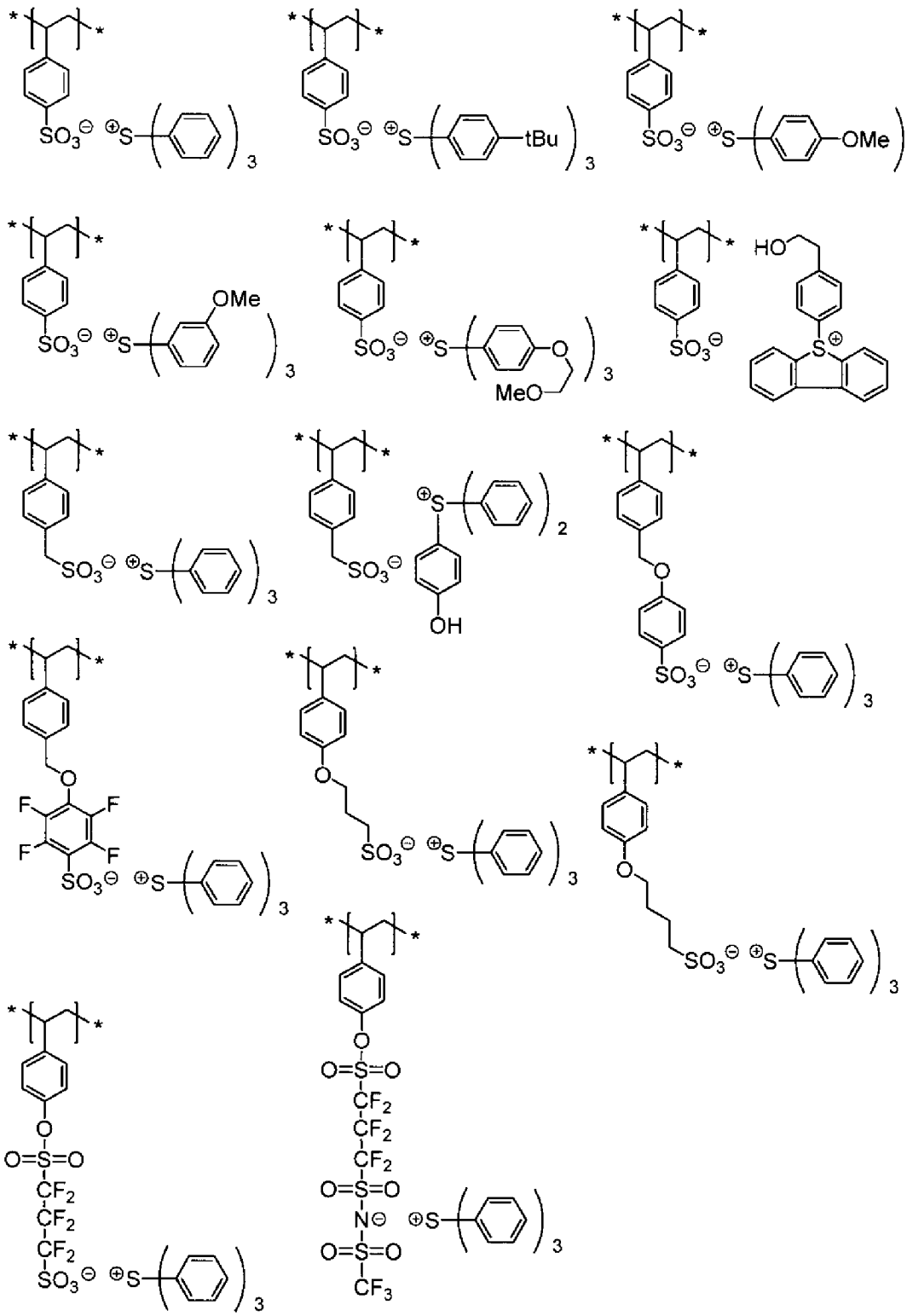
(4)

[0260] R^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。L^{41}は、単結合又は２価の連結基を表す。L^{42}は、２価の連結基を表す。Ｗは、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

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

[0261]

[化17]



[0262] 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。

[0263] 樹脂（Ａ）が光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～４０モル％が好ましく、より好ましくは５～３５モル％、更に好ましくは５～３０モル％である。

[0264] 樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0265] 反応溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤；後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンなどの感活性光線性又は感放射線性組成物を溶解する溶媒；等が挙げられる。より好ましくは感活性光線性又は感放射線性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0266] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は５～５０質量％であり、好まし

くは１０～３０質量％である。

[0267] 反応温度は、通常１０℃～１５０℃であり、好ましくは３０℃～１２０℃、更に好ましくは６０～１００℃である。

[0268] 精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液液抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

[0269] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、更に好ましくは３，０００～２０，０００、最も好ましくは５，０００～１５，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

[0270] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量の特に好ましい別の形態は、ＧＰＣ法によるポリスチレン換算値で３，０００～９，５００である。重量平均分子量を３，０００～９，５００にすることにより、特にレジスト残渣（以降、「スカム」ともいう）が抑制され、より良好なパターンを形成することができる。

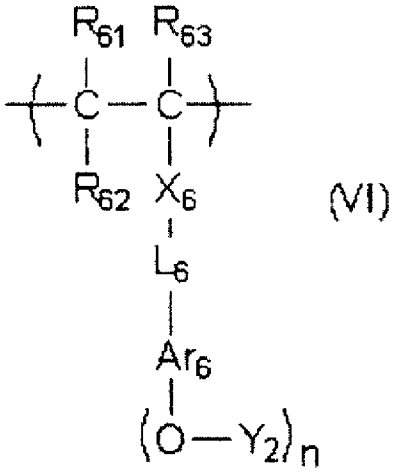
[0271] 分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、好ましくは１～３、更に好ましくは１．２～３．０、特に好ましくは１．２～２．０の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0272] 感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、全固形分中５０～９９．９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９９．０質量％である。

[0273] また、感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0274] また、樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0275] [化18]



(VI)

[0276] 一般式（ＶＩ）中、

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

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

L_6は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

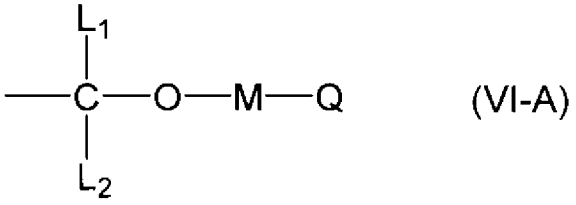
Y_2は、ｎ≧２の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Y_2の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

ｎは、１～４の整数を表す。

[0277] 酸の作用により脱離する基Y_2としては、下記一般式（ＶＩ－Ａ）で表される構造がより好ましい。

[0278]

[化19]



(VI-A)

[0279] ここで、L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

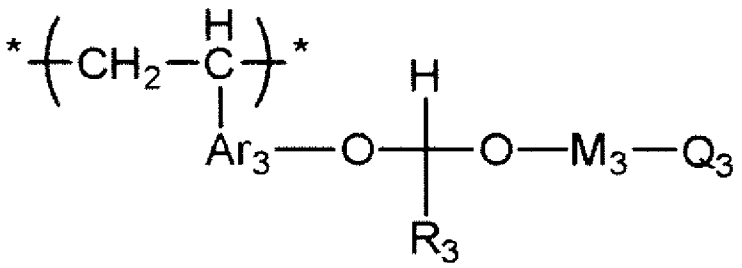
Mは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

[0280] 上記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位は、下記一般式（３）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0281] [化20]



(3)

[0282] 一般式（３）において、

Ar_3は、芳香環基を表す。

[0283] R_3は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M_3は、単結合又は２価の連結基を表す。

Q_3は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す

。

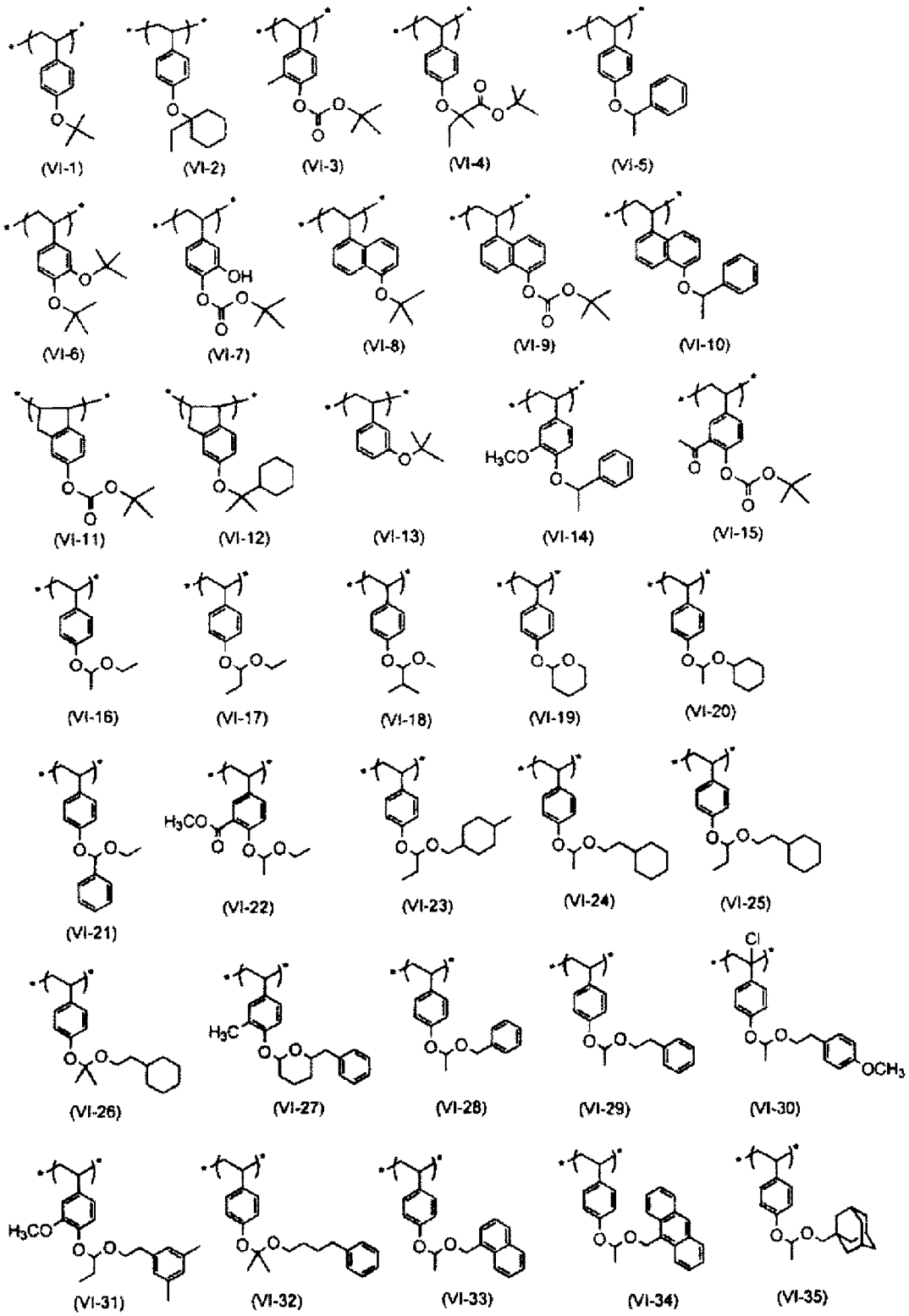
Q_3、M_3及びR_3の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

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

[0284] 以下に一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

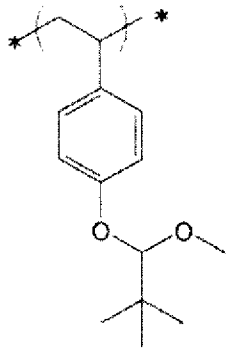
[0285]

[化21]


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

[0286]

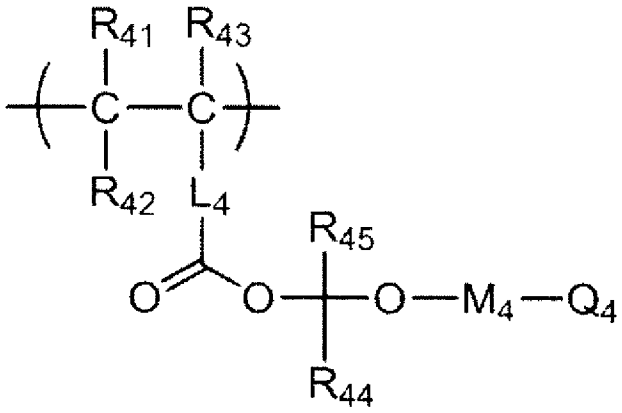
[化22]



(VI-36)

[0287] 樹脂（Ａ）は、下記一般式（４）で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

[0288] [化23]



(4)

[0289] 一般式（４）中、

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

[0290] L_4は、単結合又は２価の連結基を表し、R_{42}と環を形成する場合には３価の連結基を表す。

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

M_4は、単結合又は２価の連結基を表す。

Q_4は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

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

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

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

[0291] R_{44}及びR_{45}は、前述の一般式（３）中のR_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

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

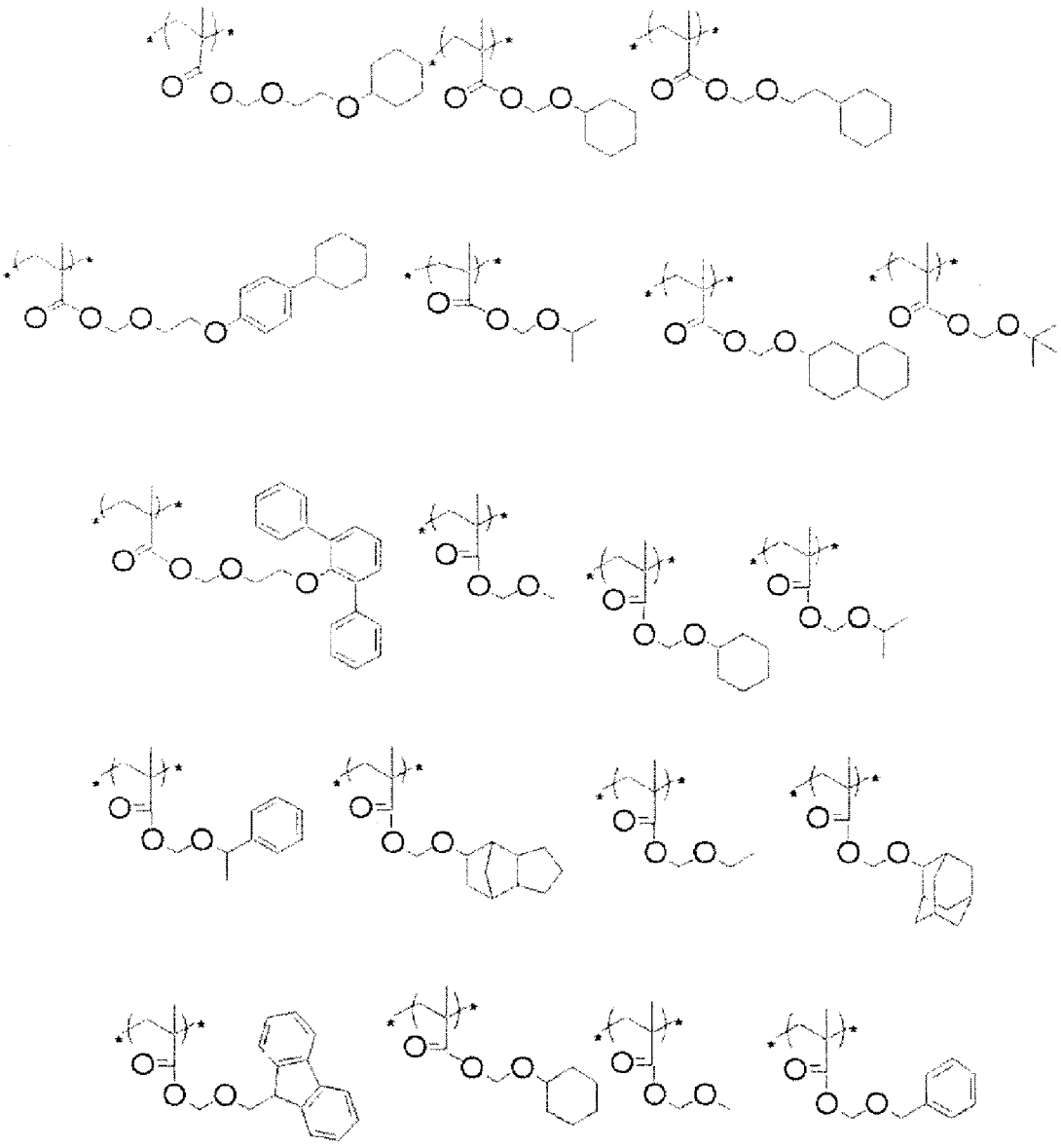
Q_4は、前述の一般式（３）中のQ_3と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

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

[0292] 以下に一般式（４）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0293]

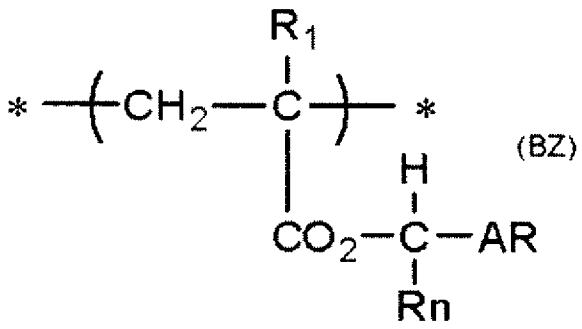
[化24]



[0294] また、樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＢＺ）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0295]

[化25]



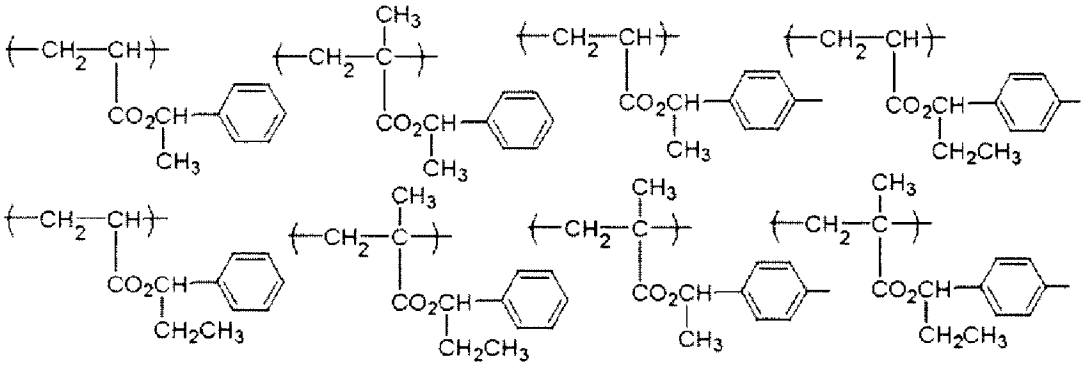
(BZ)

[0296] 一般式（ＢＺ）中、ＡＲは、アリール基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。ＲｎとＡＲとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0297] R_1は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

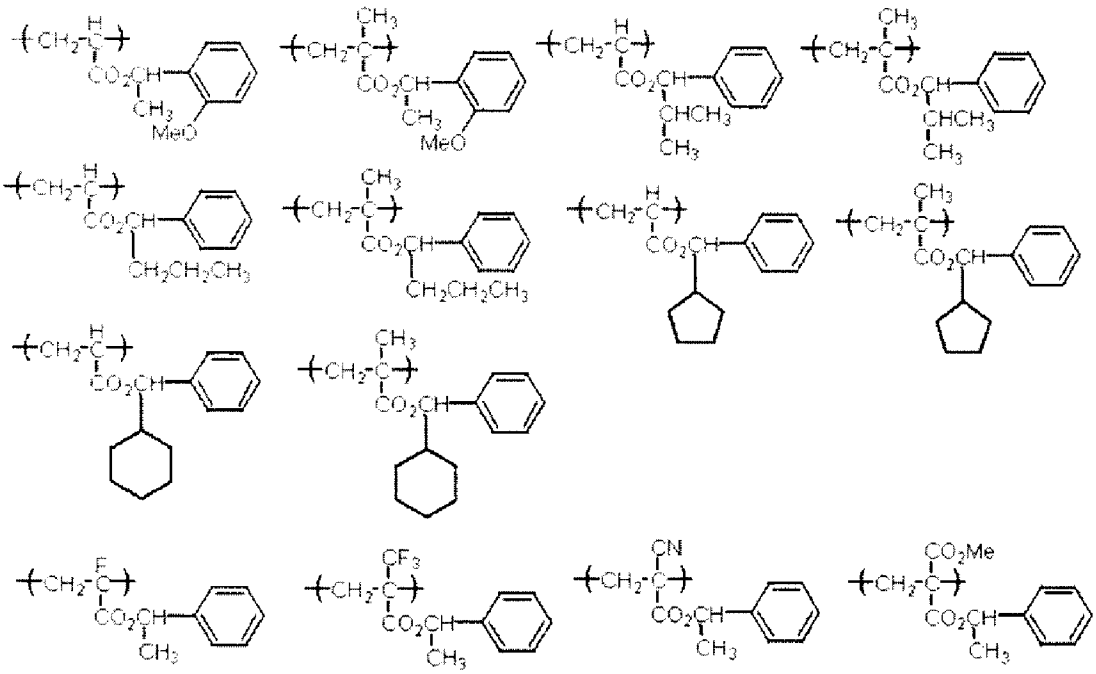
以下に、一般式（ＢＺ）により表される繰り返し単位の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0298] [化26]



[0299]

[化27]

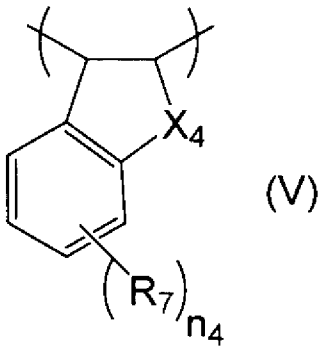


[0300] 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

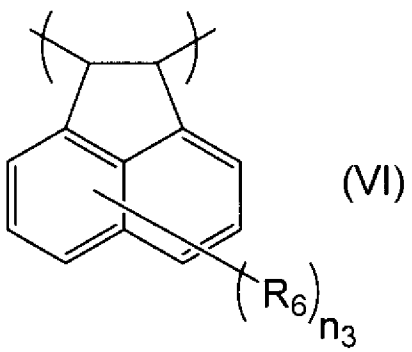
[0301] 樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、上記樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して５モル％以上８０モル％以下であることが好ましく、５モル％以上７５モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上６５モル％以下であることが更に好ましい。

[0302] 樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｖ）又は下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含有してもよい。

[0303] [化28]



(V)



(VI)

[0304] 式中、

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

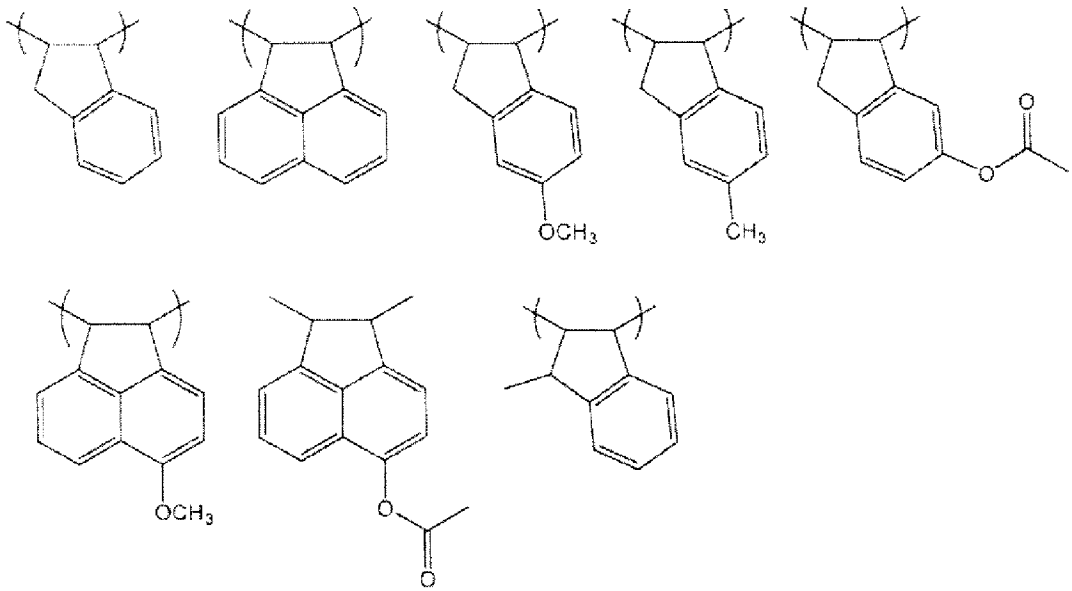
n_3は０～６の整数を表す。

n_4は０～４の整数を表す。

X^4はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

[0305] 一般式（Ｖ）又は一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

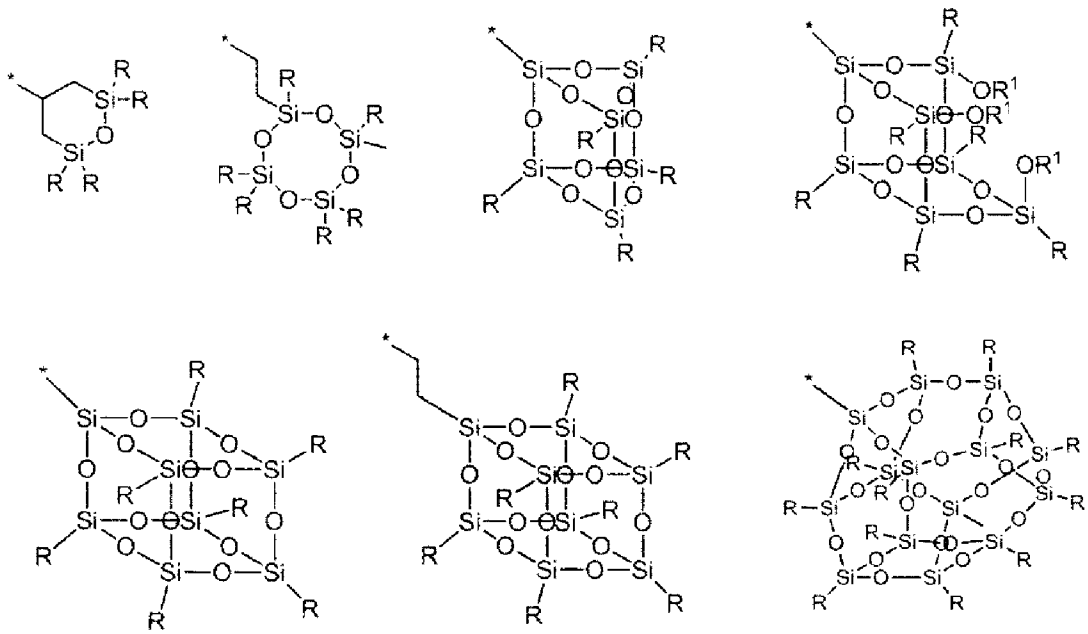
[0306] [化29]



[0307] 樹脂（Ａ）は、更に、側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を更に有していても良い。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位としては、例えば、珪素原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、珪素原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を有する基を有する繰り返し単位であり、珪素原子を有する基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシ

リル基、トリフェニルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、トリストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシロキシシリル基、ジメチルトリメチルシリルシリル基、ジメチルトリメチルシロキシシリル基、または下記のような環状もしくは直鎖状ポリシロキサン、またはカゴ型あるいははしご型もしくはランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。式中、Ｒ、及び、Ｒ１は各々独立に、１価の置換基を表す。＊は、結合手を表す。

[0308] [化30]



[0309] 上記の基を有する繰り返し単位は、例えば、上記の基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物に由来する繰り返し単位や、上記の基とビニル基とを有する化合物に由来する繰り返し単位を好適に挙げることができる。

[0310] 珪素原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、これにより、超微細（例えば、線幅５０ｎｍ以下）であり、かつ、断面形状が高アスペクト比（例えば、膜厚／線幅が３以上）のパターンの形成において、非常に優れた倒れ性能を発現することができる。

[0311] シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構

造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

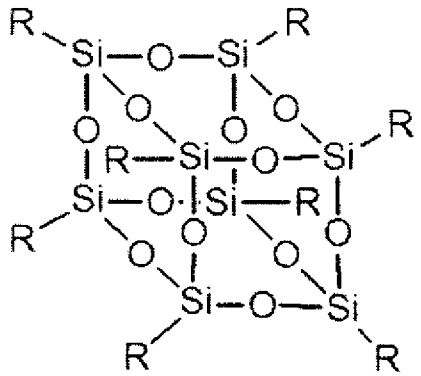
[0312] ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

[0313] また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

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

[0314] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式（Ｓ）で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0315] [化31]



(S)

[0316] 上記式（Ｓ）中、Ｒは、１価の有機基を表す。複数あるＲは、同一であっても、異なってもよい。

[0317] 上記有機基は特に制限されないが、具体例としては、 ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル

基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基およびエポキシ基含有基などが挙げられる。

[0318] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

[0319] 上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

[0320] 上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキル基（特に、炭素数１～３０）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数２～３０）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数２～３０）などが挙げられる。

[0321] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数６～１８の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0322] 樹脂（Ａ）が、上記側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、５～２５モル％が更に好ましくは、５～２０モル％が更により好ましい。

[0323] （Ｂ）活性光線又は放射線により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤《ＰＡＧ：Ｐｈｏｔｏ　Ａｃｉｄ　Ｇｅｎｅｒａｔｏｒ》」ともいう）を含有することが好ましい。

[0324] 光酸発生剤は、低分子化合物の形態であっても良く、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。

[0325] 光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が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。

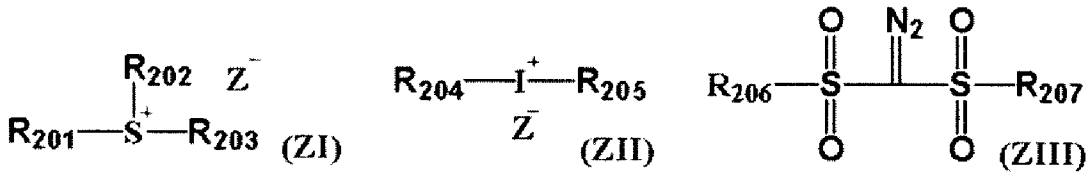
[0326] 光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂（Ａ）の一部に組み込まれても良く、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

[0327] 本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0328] 光酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

[0329] より好ましくは下記一般式（ＺＩ）、（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0330] [化32]



[0331] 上記一般式（ＺＩ）において、

R_{201}、R_{202}及びR_{203}は、各々独立に、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、一般的に１～３０、好ましくは１～２０である。

[0332] また、R_{201}～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、カルボニル基を含んでいてもよい。R_{201}～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、ペンチレン基）を挙げることができる。

[0333] 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。

[0334] 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、カンファースルホン酸アニオン

など）、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、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、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、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

[0335] 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、好ましくは炭素数１～３０の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基が挙げられる。

[0336] 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族基としては、好ましくは炭素数６～１４のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0337] 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は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、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）、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）等を挙げることができる。

[0338] 各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）を挙げることができる。

[0339] 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、好ましくは炭素数７～１２のアラルキル基、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、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0340] 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を挙げることができる。

[0341] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、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、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、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。

[0342] 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。

[0343] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、PF_6^-）、弗素化硼素（例えば、BF_4^-）、弗素化アンチモン（例えば、SbF_6^-）等を挙げることができる。

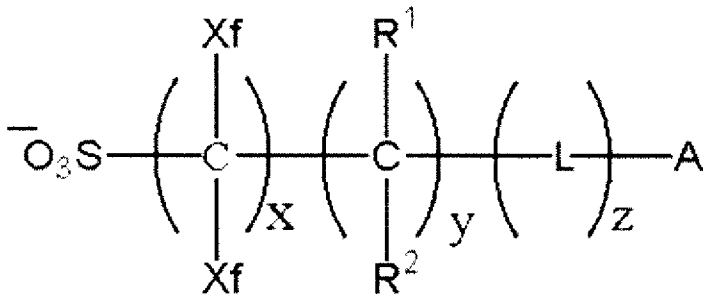
[0344] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数４～８）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸

アニオン、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である。

[0345] 酸強度の観点からは、発生酸のｐＫａが－１以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0346] 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態様として挙げられる。

[0347] [化33]



(AN1)

[0348] 式中、

Ｘｆ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。

Ｒ[1]、Ｒ[2]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Ｒ[1]、Ｒ[2]は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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いてもよい。

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。

[0349] 一般式（ＡＮ１）について、更に詳細に説明する。

Ｘｆ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としては、好ましくは炭素数１～１０であり、より好ましくは炭素数１～４である。また、Ｘｆのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0350] Ｘｆとして好ましくは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。Ｘｆの具体的としては、フッ素原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもフッ素原子、CF_3が好ましい。

特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが好ましい。

[0351] R^1、R^2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、炭素数１～４のものが好ましい。更に好ましくは炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。R^1、R^2の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもCF_3が好ましい。

[0352] R^1、R^2としては、好ましくはフッ素原子又はCF_3である。

ｘは１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。

ｚは０～５が好ましく、０～３がより好ましい。

[0353] Ｌの２価の連結基としては特に限定されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。このなかでも－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－が好ましく、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－がより好ましい。

[0354] 上記一般式（ＡＮＩ）において、Ａ以外の部分構造の組み合わせとして、SO^{3-}－CF_2－CH_2－ＯＣＯ－、SO^{3-}－CF_2－ＣＨＦ－CH_2－ＯＣＯ－、SO^{3-}－CF_2－ＣＯＯ－、SO^{3-}－CF_2－CF_2－CH_2－、SO^{3-}－CF_2－ＣＨ（CF_3）－ＯＣＯ－が好ましいものとして挙げられる。

[0355] 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限定され

ず、脂環基、アリール基、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。

[0356] 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、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基など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、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。

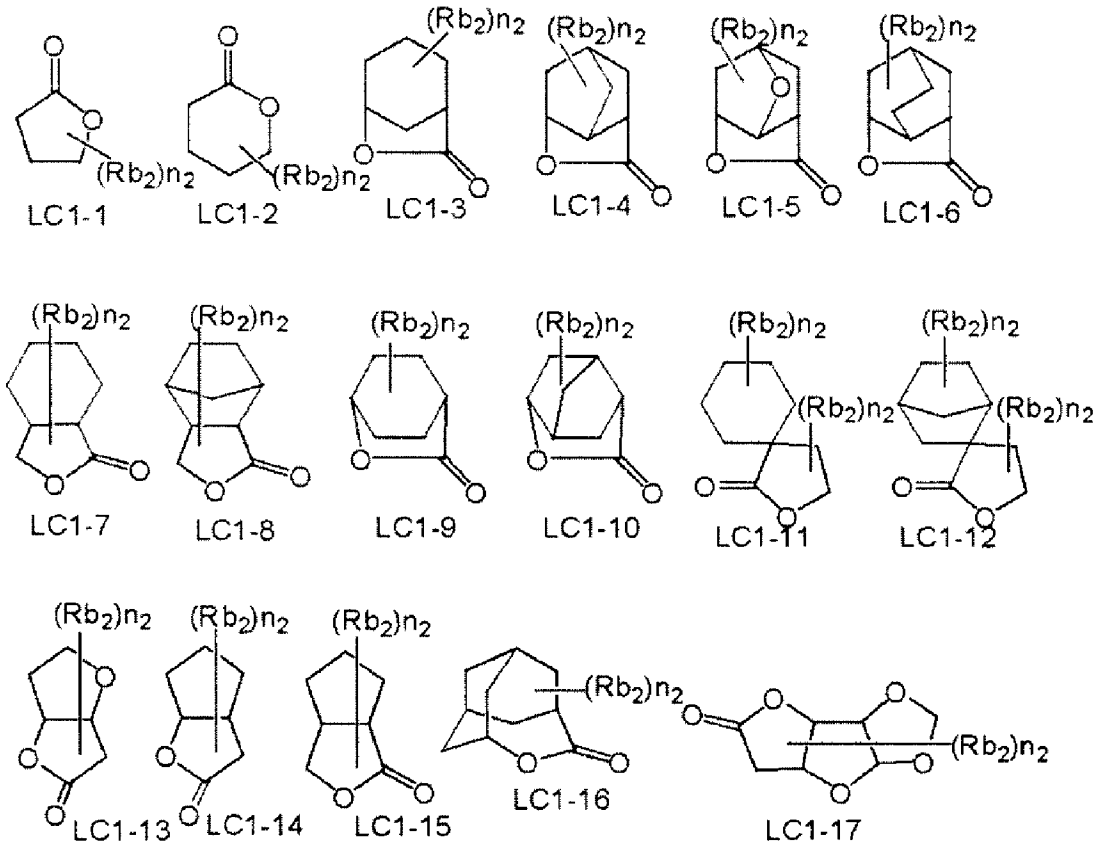
[0357] アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

[0358] 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、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0359] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0360]

[化34]



[0361] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、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、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。

[0362] なお、上記置換基は、上記（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）においてはＲｂ$_2$に相当する。また、上記（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）において、ｎ２は０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0363] 一般式（ＺＩ）において、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、シクロアルキル基などが挙げられる。

[0364] 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、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、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、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、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）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0365] 次に、一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0366] R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

[0367] R_{204}～R_{207}におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

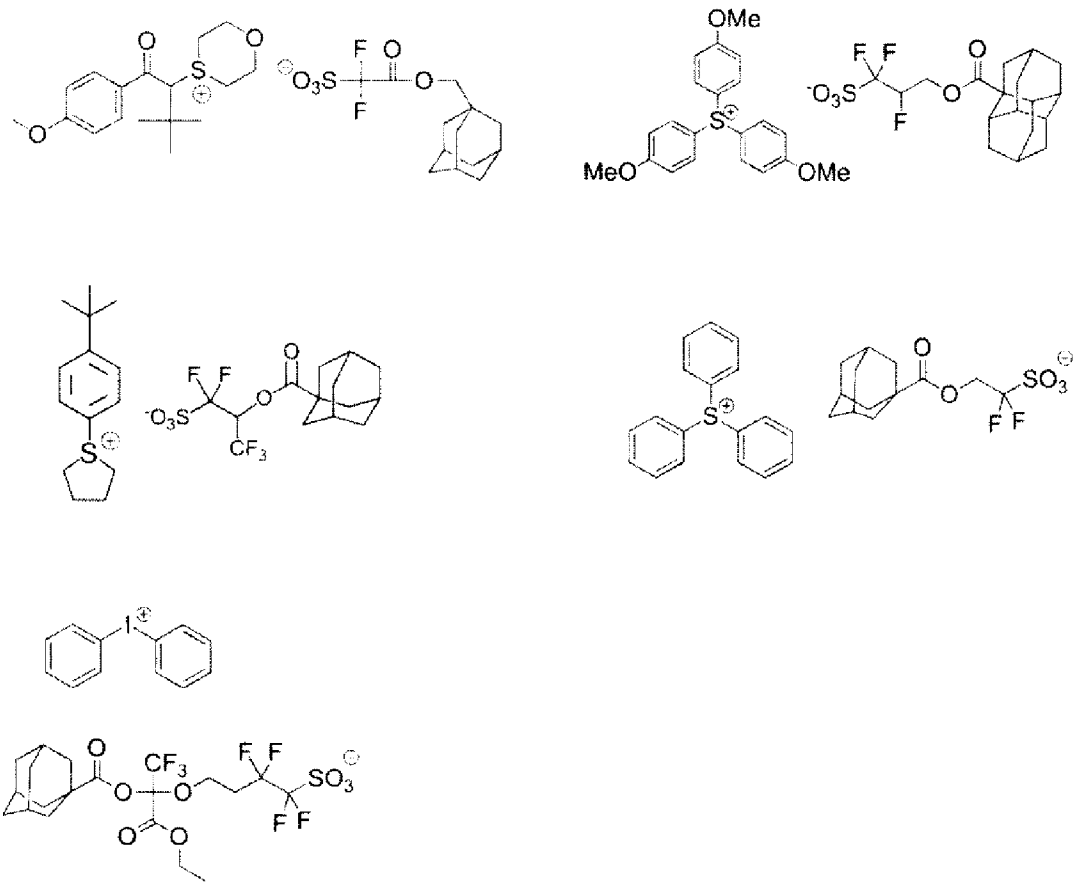
[0368] R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0369] また、一般式（ＺＩＩ）において、Z^-は非求核性アニオンを表す。具体的には、一般式（ＺＩ）においてZ^-として説明したものと同じであり、好ましい形態も同じである。

[0370] 以下、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）の具体例を示すが、これに限定されない。

[0371]

[化35]

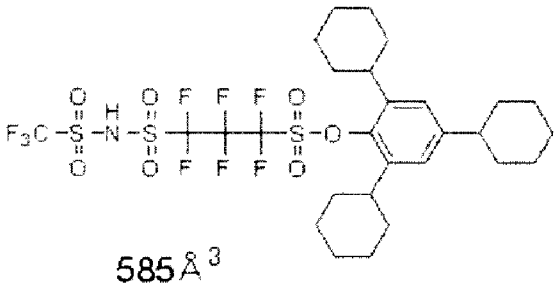


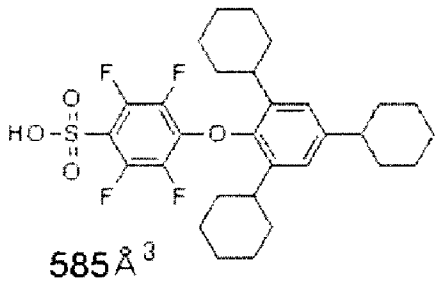
[0372] 本発明においては、上記光酸発生剤は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積１３０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であってもよく、体積１９０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積２７０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積４００Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、２０００Å^{3}以下であることが好ましく、１５００Å^{3}以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「ＷｉｎＭＯＰＡＣ」を用いて求めた。すなわち、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ＭＭ３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

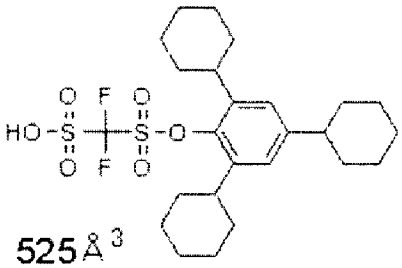
立体配座についてＰＭ３法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「ａｃｃｅｓｓｉｂｌｅ　ｖｏｌｕｍｅ」を計算することができる。

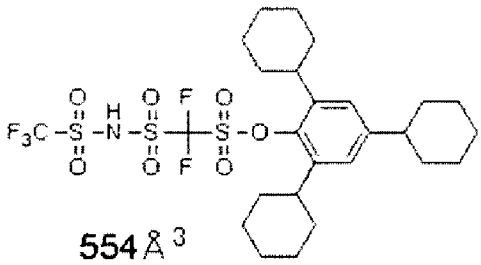
[0373] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により以下に例示する酸を発生する光酸発生剤が好ましい。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位Å^3）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0374] [化36]



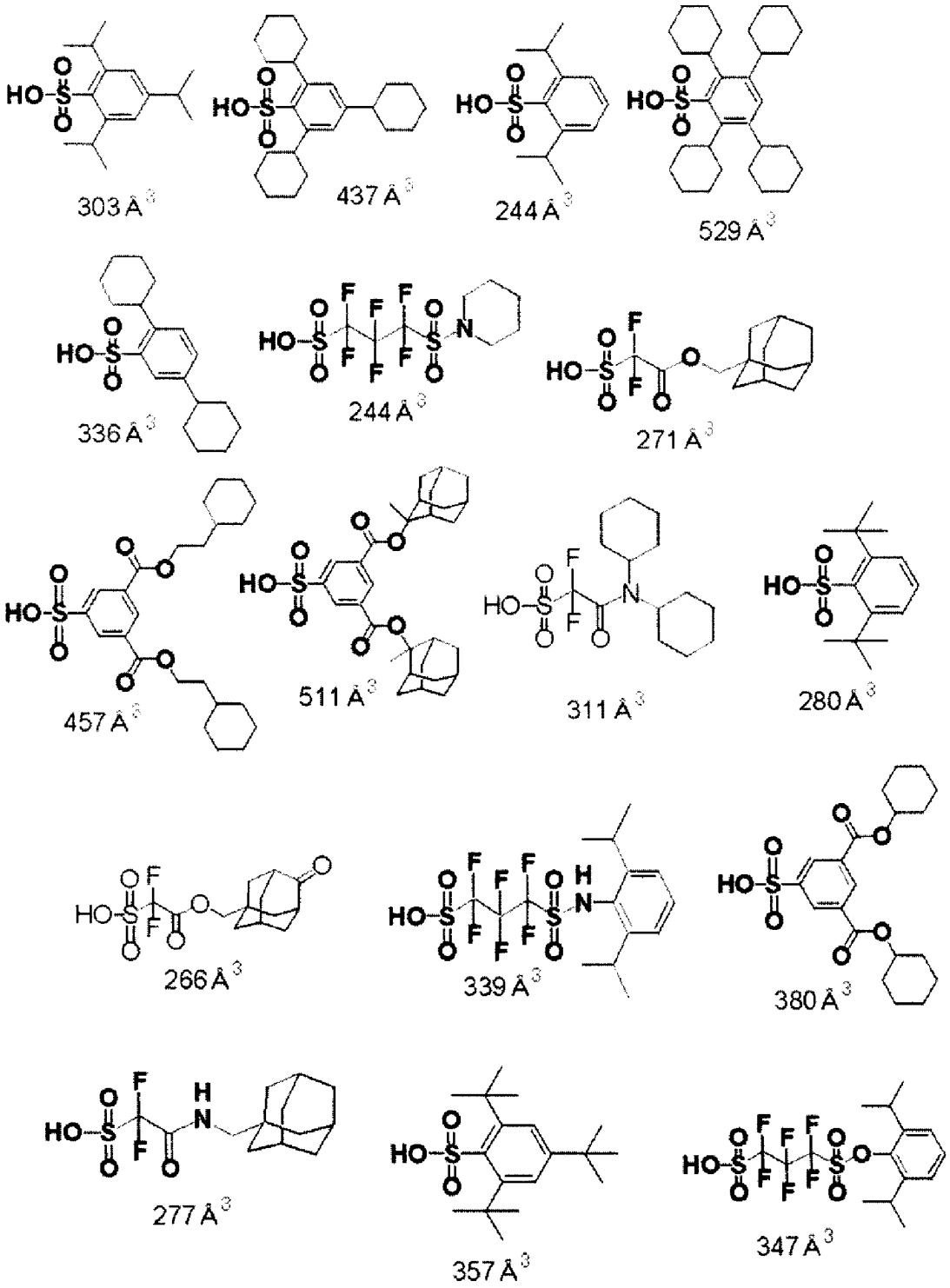






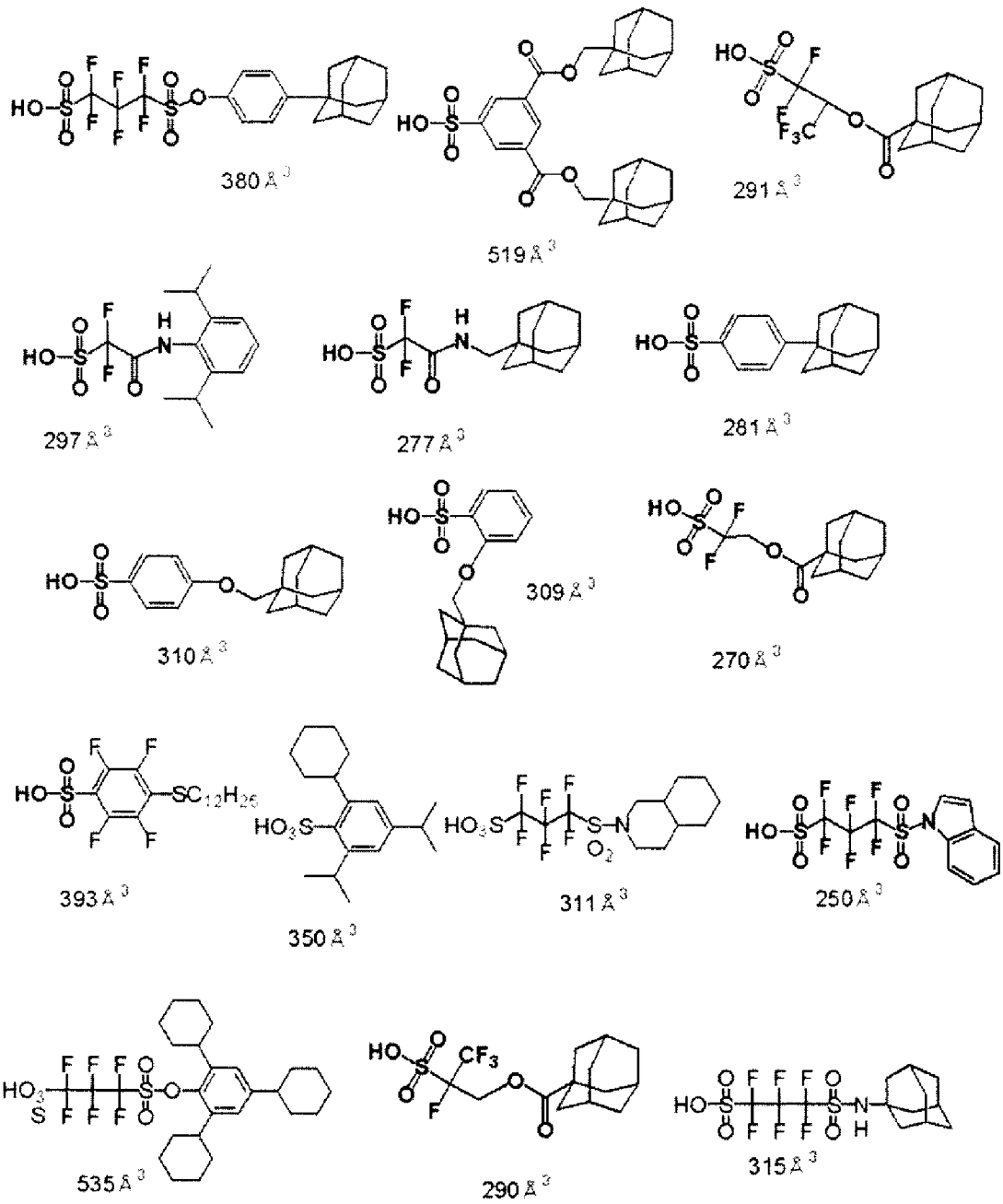
[0375]

[化37]


303 Å3
437 Å3
244 Å3
529 Å3
336 Å3
244 Å3
271 Å3
457 Å3
511 Å3
311 Å3
280 Å3
266 Å3
339 Å3
380 Å3
277 Å3
357 Å3
347 Å3

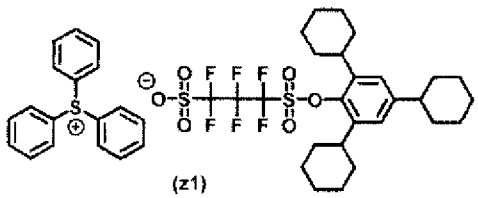
[0376]

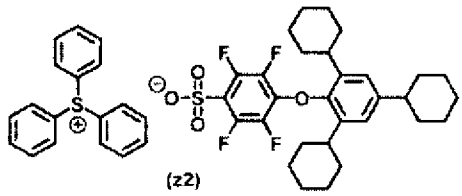
[化38]

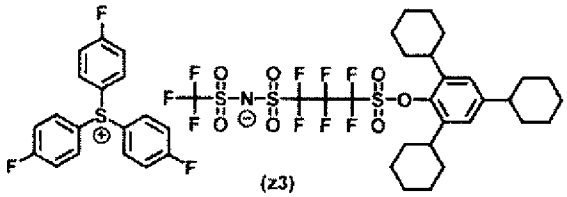


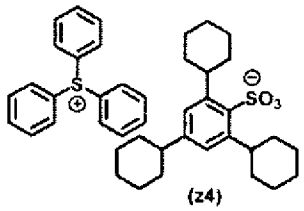
[0377] 光酸発生剤としては、特開２０１４－４１３２８号公報段落［０３６８］～［０３７７］、特開２０１３－２２８６８１号公報段落［０２４０］～［０２６２］（対応する米国特許出願公開第２０１５／００４５３３号明細書の［０３３９］）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

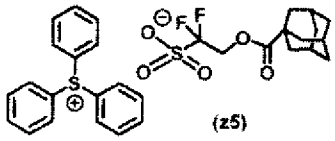
[0378] [化39]

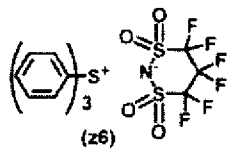

(z1)

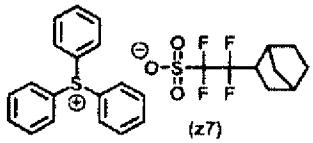

(z2)

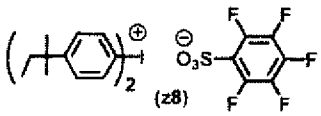

(z3)

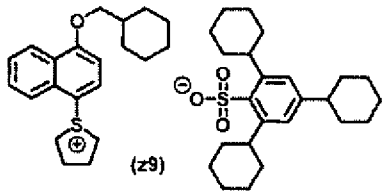

(z4)

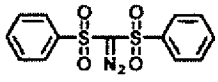

(z5)

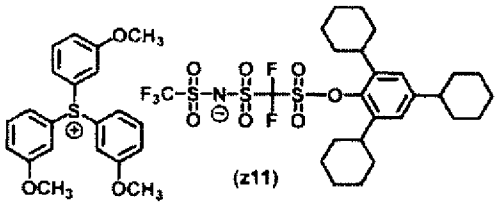

(z6)

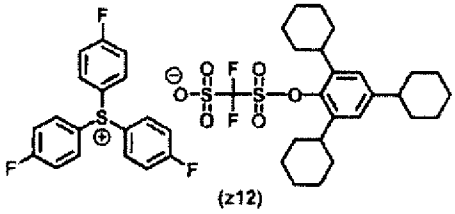

(z7)

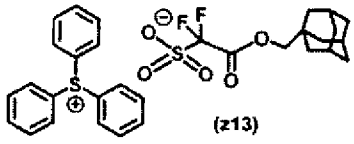

(z8)

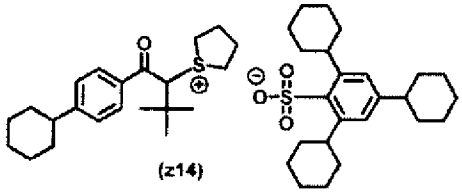

(z9)

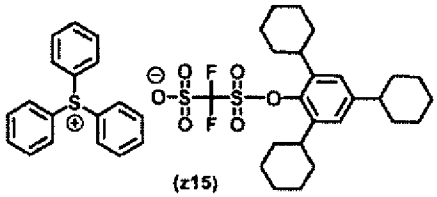

(z10)

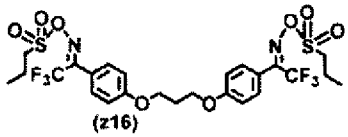

(z11)


(z12)


(z13)

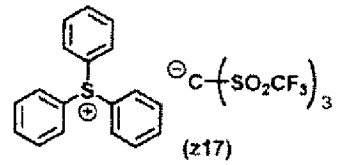

(z14)

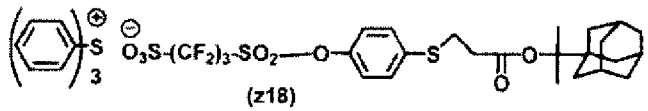

(z15)

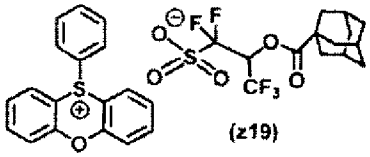

(z16)

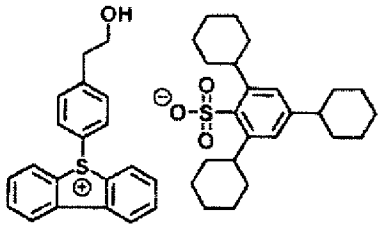
[0379]

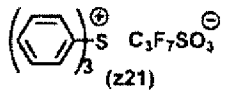
[化40]

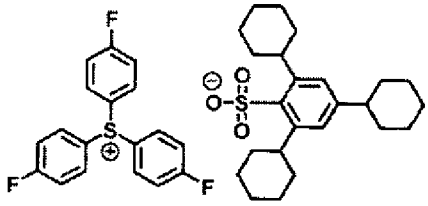

(z17)

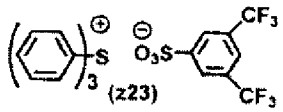

(z18)

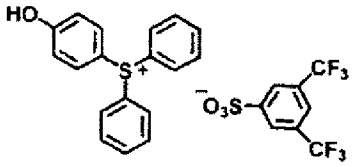

(z19)

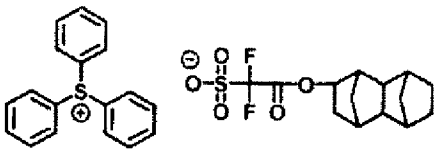

(z20)

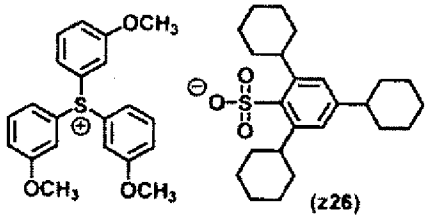

(z21)

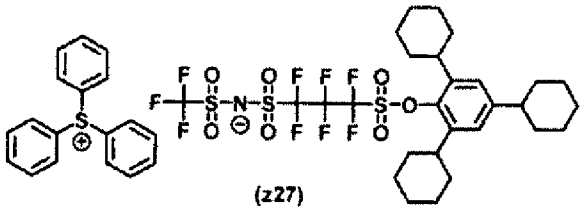

(z22)

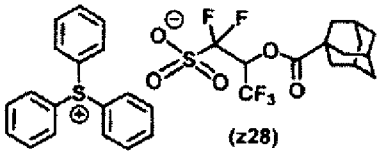

(z23)

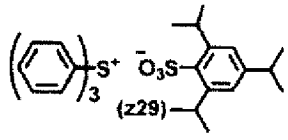

(z24)

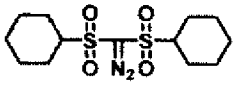

(z25)


(z26)


(z27)

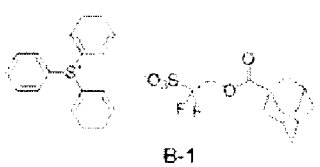

(z28)


(z29)

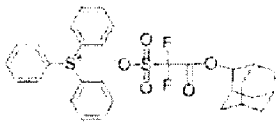

(z30)

[0380]

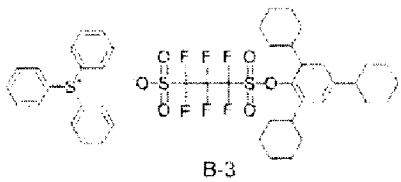
[化41]



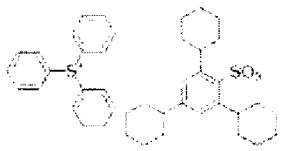
B-1



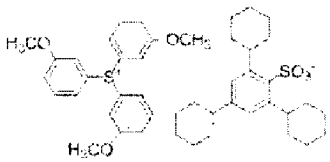
B-2



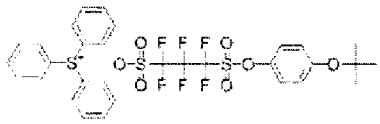
B-3



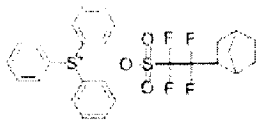
B-4



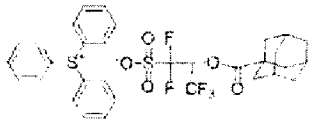
B-5



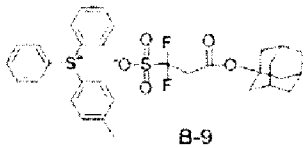
B-6



B-7

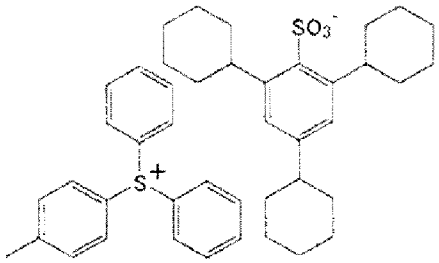


B-8

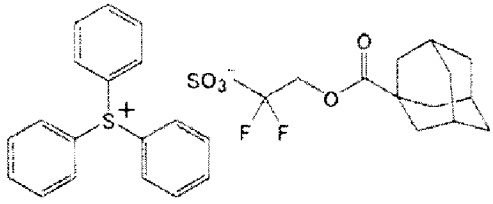


B-9

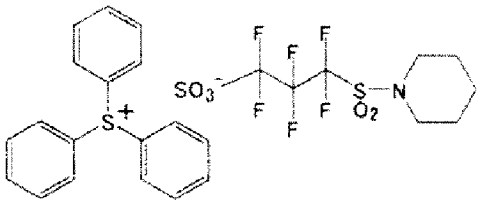
[0381] [化42]



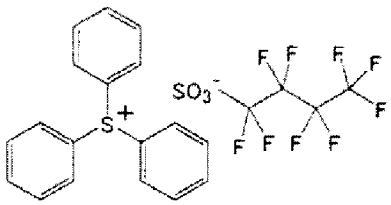
B-10



B-11



B-12



B-13

[0382] 光酸発生剤は、１種類単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0383] 光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～５０質量％が好ましく、より好ましくは５～５０質量％、更に好ましくは８～４０質量％である。特に、電子線や

極紫外線露光の際に高感度化、高解像性を両立するには光酸発生剤の含有率は高いほうが好ましく、更に好ましくは１０～４０質量％、最も好ましくは１０～３５質量％である。

[0384] （Ｃ）溶剤

上述した各成分を溶解させて感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際には、溶剤を使用できる。使用できる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数４～１０の環状ラクトン、炭素数４～１０の、環を含有してもよいモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

[0385] アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

[0386] アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

[0387] 乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

[0388] アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン

酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

[0389] 炭素数４～１０の環状ラクトンとしては、例えば、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、β－メチル－γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－オクタノイックラクトン、α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

[0390] 炭素数４～１０の、環を含有してもよいモノケトン化合物としては、例えば、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

[0391] アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

[0392] アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸－２－メトキシエチル、

酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、酢酸－３－メトキシ－３－メチルブチル、酢酸－１－メトキシ－２－プロピルが好ましく挙げられる。

[0393] ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

[0394] 好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点１３０℃以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0395] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

[0396] 水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

[0397] 水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクト

ン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノンが最も好ましい。

[0398] 水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、好ましくは１／９９～９９／１、より好ましくは１０／９０～９０／１０、更に好ましくは２０／８０～６０／４０である。水酸基を含有しない溶剤を５０質量％以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

[0399] 溶剤は、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有する２種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

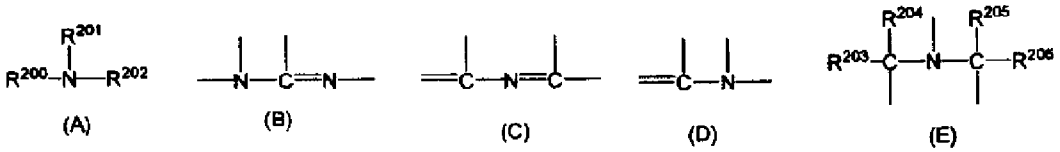
溶剤としては、例えば特開２０１４－２１９６６４号公報の段落００１３～００２９に記載の溶媒も使用できる。

[0400] （Ｄ）塩基性化合物

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物（Ｄ）を含有することが好ましい。

[0401] 塩基性化合物（Ｄ）としては、好ましくは、下記式（Ａ）～（Ｅ）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0402] [化43]



[0403] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、 R^{200} 、 R^{201}及びR^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～２０）を表し、ここで、R^{201}と
R^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0404] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、又は

炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

R^{203}、R^{204}、R^{205}及びR^{206}は、同一でも異なってもよく、炭素数１～２０個のアルキル基を表す。

これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0405] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0406] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン

構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）

アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0407] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0408] アミン化合物は、１級、２級、３級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、３級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

[0409] また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－$CH(CH_3)CH_2O$－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0410] アンモニウム塩化合物は、１級、２級、３級、４級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なく

とも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

[0411] アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－$CH(CH_3)CH_2O$－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0412] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数１～２０の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数１～２０のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数１～６の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数３～６のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル

、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0413] フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、２～６位のいずれであってもよい。置換基の数は、１～５の範囲で何れであってもよい。

[0414] フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－$CH(CH_3)CH_2O$－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0415] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する１又は２級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。又は、１又は２級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

（プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射

により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ））

本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（ＰＡ）ともいう〕を更に含んでいてもよい。

[0416] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0417] [化44]

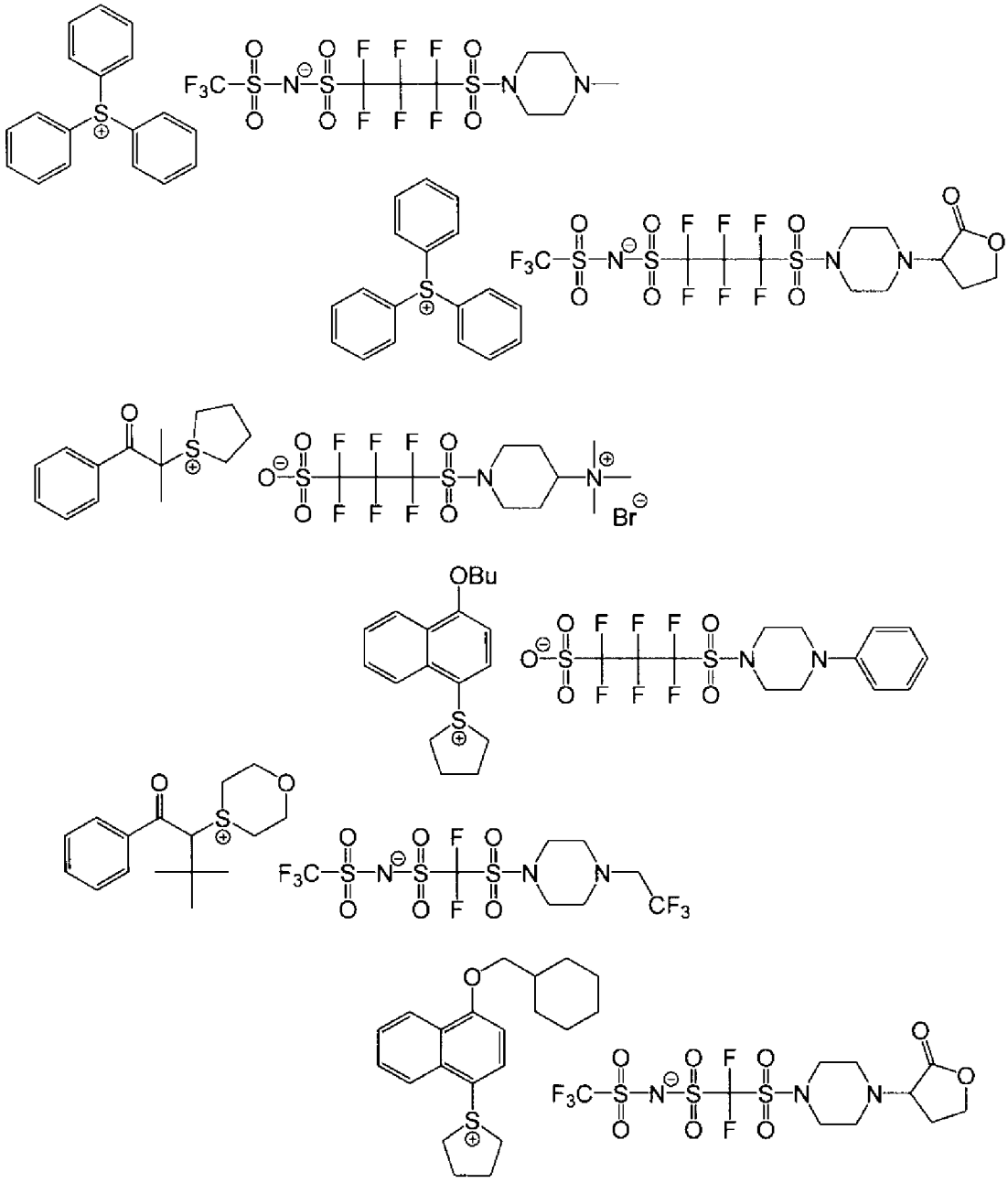


[0418] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、１～３級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0419] 化合物（ＰＡ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＰＡ）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

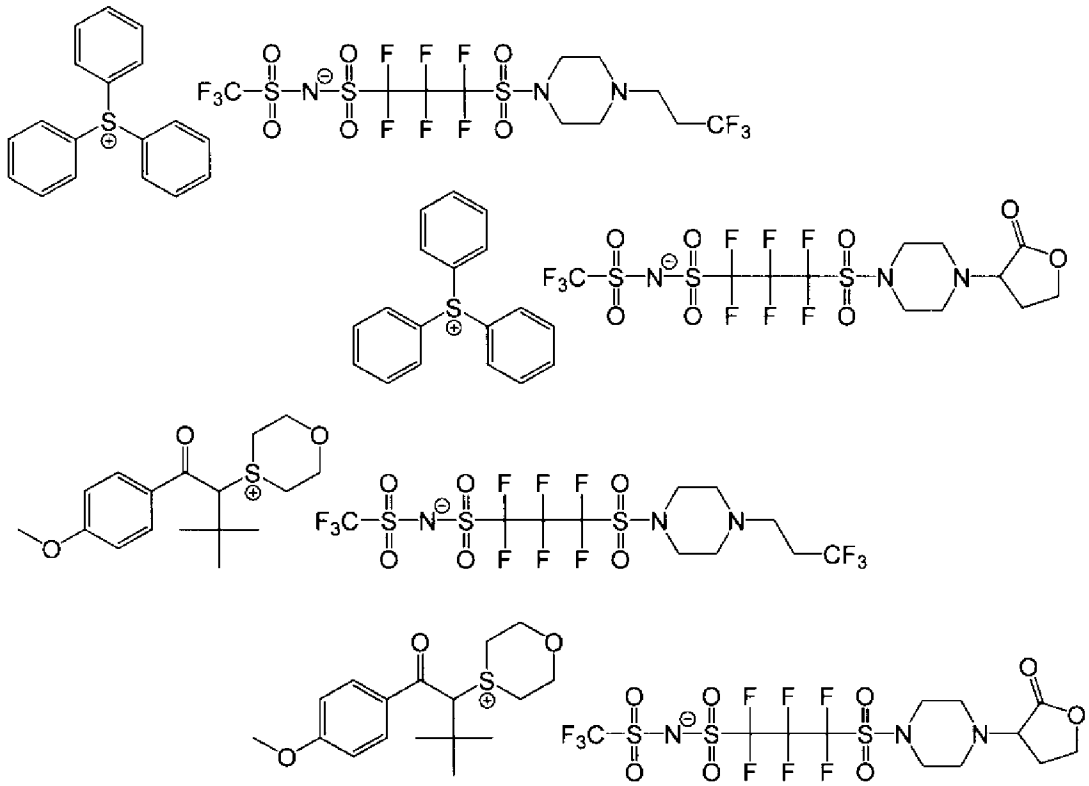
[0420] 化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、下記化合物を挙げることができる。更に、化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、特開２０１４－４１３２８号公報の段落０４２１～０４２８、特開２０１４－１３４６８６号公報の段落０１０８～０１１６に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0421] [化45]

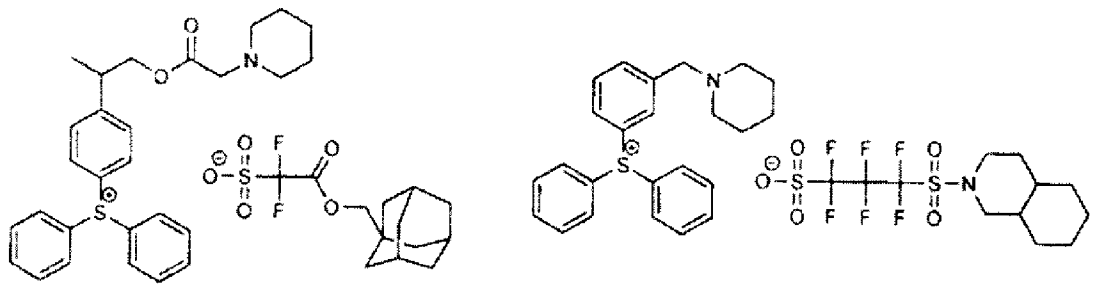


[0422]

[化46]



[0423] [化47]



[0424] これらの塩基性化合物は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

[0425] 塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量%、好ましくは０．０１～５質量%である。

[0426] 光酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、光酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好

ましい。光酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

[0427] 塩基性化合物としては、例えば、特開２０１３－１１８３３号公報の段落０１４０～０１４４に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等）を用いることができる。

[0428] （Ａ’）疎水性樹脂

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（Ａ）とは別に疎水性樹脂（Ａ’）を有していてもよい。

[0429] 疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0430] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたCH_3部分構造”のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することが更に好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数５以上の炭化水素基を含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。

[0431] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂に於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。

疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、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を有する樹脂であることが好ましい。

[0432] 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又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有してい

てもよい。

[0433] 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。

[0434] フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基など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。

[0435] 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、ＵＳ２０１２／０２５１９４８Ａ１の段落０５１９に例示されたものを挙げることが出来る。

[0436] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分にCH_3部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有するCH_3部分構造には、エチル基、プロピル基等が有するCH_3部分構造を包含するものである。

[0437] 一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位のα－メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるCH_3部分構造に包含されないものとする。

[0438] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１４－０１０２４５号公報の［０３４８］～［０４１５］の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開２０１１－２４８０１９号公報、特開２０１０－１７５８５９号公報、特開２０１２－０３２５４４号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0439] （Ｅ）界面活性剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、界面活性剤（Ｅ）を更に含んでいてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が２５０ｎｍ以下、特には２２０ｎｍ以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度

で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

[0440] 界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

[0441] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップＥＦ３０１若しくはＥＦ３０３（新秋田化成（株）製）；フロラードＦＣ４３０、４３１若しくは４４３０（住友スリーエム（株）製）；メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０若しくはＲ０８（ＤＩＣ（株）製）；サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５若しくは１０６（旭硝子（株）製）；トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）；ＧＦ－３００若しくはＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）；エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２若しくはＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）；ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０若しくはＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）；又は、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ若しくは２２２Ｄ（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0442] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方

法によって合成することができる。

[0443] また、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２８０］に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

これら界面活性剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0444] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは０～２質量％、より好ましくは０．０００１～２質量％、更に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0445] （Ｆ）その他の添加剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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、分子量１０００以下のフェノール化合物、又はカルボキシ基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0446] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。

[0447] ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量３０００以下の化合物である。

[0448] ［上層膜（トップコート膜）］

本発明のパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート膜）を形成してもよい。

[0449] 上層膜は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0450] 上層膜については、特に限定されず、従来公知の上層膜を、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２～００８２の記載に基づいて上層膜を形成できる。上層膜の形成材料は、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２に記載されるポリマ

一の他に、疎水性樹脂等も用いることができる。疎水性樹脂は、例えば、上述する疎水性樹脂（Ａ’）を用いることができる。

[0451] 現像工程において、有機溶剤を含有する現像液を使用する場合は、例えば、特開２０１３－６１６４８号公報に記載されたような塩基性化合物を含有する上層膜をレジスト膜上に形成することが好ましい。上層膜が含み得る塩基性化合物の具体的な例は、塩基性化合物（Ｅ）が挙げられる。

[0452] また、上層膜は、エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことが好ましい。

[0453] 更に、上層膜は、光酸発生剤を含んでいてもよい。光酸発生剤としては、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る光酸発生剤（例えば、上述した光酸発生剤（Ｂ））と同様のものを使用することができる。

[0454] 以下、上層膜（トップコート膜）に使用されることが好ましい樹脂について説明する。

[0455] （樹脂）

上層膜形成用組成物は樹脂を含有することが好ましい。上層膜形成用組成物が含有することができる樹脂としては、特に限定されないが、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る疎水性樹脂（例えば、上述した疎水性樹脂（Ａ’））と同様のものを使用することができる。

[0456] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１３－６１６４７号公報の［００１７］～［００２３］（対応する米国公開特許公報２０１３／２４４４３８号の［００１７］～［００２３］）、及び特開２０１４－５６１９４号公報の［００１６］～［００１６５］の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0457] 本発明において、上層膜形成用組成物は、芳香環を有する繰り返し単位を含有する樹脂を含むことが好ましい。芳香環を有する繰り返し単位を含有することで、特に電子線またはＥＵＶ露光の際に、二次電子の発生効率、及び

活性光線又は放射線により酸を発生する化合物からの酸発生効率が高くなり、パターン形成時に高感度化、高解像化の効果が期待できる

樹脂の重量平均分子量は好ましくは３０００～１００００００であり、更に好ましくは３０００～３００００であり、最も好ましくは５０００～２００００である。上層膜形成用組成物中の樹脂の配合量は、全固形分中、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましく、７０～９９．７質量％が更に好ましく、８０～９９．５質量％が更により好ましい。

[0458] 上層膜形成用組成物（トップコート組成物）が複数の樹脂を含む場合、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種含むことが好ましい。

[0459] 樹脂（ＸＡ）に含有されるフッ素原子及び珪素原子の含有量の好ましい範囲は、フッ素原子及び又はケイ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂（ＸＡ）中１０～１００質量％であることが好ましく、１０～９９モル％であることが好ましく、２０～８０モル％であることがより好ましい。

[0460] また、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種、及び、フッ素原子及び／又は珪素原子の含有率が樹脂（ＸＡ）より小さい樹脂（ＸＢ）を上層膜形成用組成物が含むことがより好ましい。これにより、上層膜を形成した際に、樹脂（ＸＡ）が上層膜の表面に偏在するため、現像特性や液浸液追随性などの性能を改良させることができる。

[0461] 樹脂（ＸＡ）の含有量は、上層膜形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、０．０１～３０質量％が好ましく、０．１～１０質量％がより好ましく、０．１～８質量％が更に好ましく、０．１～５質量％が特に好ましい。樹脂（ＸＢ）の含有量は、上層膜形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、５０．０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．９質量％がより好ましく、７０～９９．９質量％が更に好ましく、８０～９９．９質量％が特に好ましい。

[0462] 樹脂（ＸＢ）としては、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態が好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子を有する繰り返し単位及

び珪素原子を有する繰り返し単位の合計の含有量が、樹脂（ＸＢ）中の全繰り返し単位に対して０～２０モル％が好ましく、０～１０モル％がより好ましく、０～５モル％が更に好ましく、０～３モル％が特に好ましく、理想的には０モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。

[0463] ＜上層膜形成用組成物（トップコート組成物）の調製方法＞

上層膜形成用組成物は、各成分を溶剤に溶解し、フィルターろ過することが好ましい。フィルターとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。なお、フィルターは、複数種類を直列又は並列に接続して用いてもよい。また、組成物を複数回ろ過してもよく、複数回ろ過する工程が循環ろ過工程であっても良い。さらに、フィルターろ過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。上層膜形成用組成物は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、１０ｐｐｍ以下が好ましく、５ｐｐｍ以下がより好ましく、１ｐｐｍ以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

[0464] 上述の＜露光工程＞において、露光を液浸露光とする場合、上層膜は、感活性光線性又は感放射線性膜と液浸液との間に配置され、感活性光線性又は感放射線性膜を直接、液浸液に接触させない層としても機能する。この場合、上層膜（上層膜形成用組成物）が有することが好ましい特性としては、感活性光線性又は感放射線性膜への塗布適性、放射線、特に１９３ｎｍに対する透明性、液浸液（好ましくは水）に対する難溶性である。また、上層膜は、感活性光線性又は感放射線性膜と混合せず、さらに感活性光線性又は感放射線性膜の表面に均一に塗布できることが好ましい。

[0465] なお、上層膜形成用組成物を、感活性光線性又は感放射線性膜の表面に、感活性光線性又は感放射線性膜を溶解せずに均一に塗布するために、上層膜形成用組成物は、感活性光線性又は感放射線性膜を溶解しない溶剤を含有することが好ましい。感活性光線性又は感放射線性膜を溶解しない溶剤として

は、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）とは異なる成分の溶剤を用いることがさらに好ましい。

[0466] 上層膜形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができる。

[0467] 上層膜の膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常５ｎｍ～３００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ～３００ｎｍ、より好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍ、更に好ましくは３０ｎｍ～１００ｎｍの厚みで形成される。

[0468] 上層膜を形成後、必要に応じて基板を加熱（ＰＢ）する。

上層膜の屈折率は、解像性の観点から、感活性光線性又は感放射線性膜の屈折率に近いことが好ましい。

上層膜は液浸液に不溶であることが好ましく、水に不溶であることがより好ましい。

上層膜の後退接触角は、液浸液追随性の観点から、上層膜に対する液浸液の後退接触角（２３℃）が５０～１００度であることが好ましく、８０～１００度であることがより好ましい。

[0469] 液浸露光においては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追随して、液浸液がウエハ上を動く必要があることから、動的な状態における感活性光線性又は感放射線性膜に対する液浸液の接触角が重要になり、より良好なレジスト性能を得るためには、上記範囲の後退接触角を有することが好ましい。

[0470] 上層膜を剥離する際は、有機系現像液を使用してもよいし、別途剥離液を使用してもよい。剥離液としては、感活性光線性又は感放射線性膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。上層膜の剥離が感活性光線性又は感放射線性膜の現像と同時にできるという点では、上層膜は、有機系現像液により剥離できることが好ましい。剥離に用いる有機系現像液としては、感活性光線性又は感放射線性膜の低露光部を溶解除去できるものであれば特に制限されない。

[0471] 有機系現像液で剥離するという観点からは、上層膜は有機系現像液に対する溶解速度が１～３００ｎｍ／ｓｅｃが好ましく、１０～１００ｎｍ／ｓｅｃがより好ましい。

[0472] ここで、上層膜の有機系現像液に対する溶解速度とは、上層膜を成膜した後に現像液に暴露した際の膜厚減少速度であり、本発明においては２３℃の酢酸ブチルに浸漬させた際の速度とする。

[0473] 上層膜の有機系現像液に対する溶解速度を１／ｓｅｃ秒以上、好ましくは１０ｎｍ／ｓｅｃ以上とすることによって、感活性光線性又は感放射線性膜を現像した後の現像欠陥発生が低減する効果がある。また、３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、好ましくは１００ｎｍ／ｓｅｃとすることによって、おそらくは、液浸露光時の露光ムラが低減した影響で、感活性光線性又は感放射線性膜を現像した後のパターンのラインエッジラフネスがより良好になるという効果がある。

[0474] 上層膜はその他の公知の現像液、例えば、アルカリ水溶液などを用いて除去してもよい。使用できるアルカリ水溶液として具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が挙げられる。

[0475] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。

[0476] 本発明の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ　Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0477] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」、「ｐｐｂ」、「ｐｐｔ」は質量基準である。

[0478] ＜＜半導体製造用処理液の調製＞＞

以下に、各種処理液の合成例を説明する。但し、下記合成例に限定される

ものではなく、公知の方法を用いて合成することができる。

[0479] ［実施例１～４６、比較例１～２］

＜原料等の精製＞

以下に示す各実施例で使用される各原料、各触媒は、純度９９質量％以上の高純度グレードを用い、さらに事前に蒸留、イオン交換、ろ過等によって精製したものである。また、以下に示すエステル化反応に使用する触媒は硫酸である。この触媒として使用する硫酸は、純度９８質量％以上のものであるが、希硫酸を供給して、所定濃度範囲に脱水しながら使用することもできる。

[0480] 実施例で使用した超純水は、特開２００７－２５４１６８号公報に記載されている方法により精製を行い、Ｎａ、Ｃａ及びＦｅの各々の元素の含有率が、各処理液の全質量に対し、１０質量ｐｐｔ未満であることを後述するＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法による測定で確認した後、処理液の調整に用いた。

[0481] 処理液の調製、充填、保管、分析測定は全てＩＳＯクラス２以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。また、実施例において使用した容器は、本発明の処理液で事前に洗浄した後に用いた。

[0482] ＜合成例１＞

酢酸ブチル含有処理液（処理液１Ａ）の合成

（工程１）

酢酸及びｎ－ブタノールを、触媒としての硫酸の存在下、連続式の槽型反応器で予備反応させた。次いで、得られた反応液１ａを、連続式の反応蒸留塔において、酢酸ブチル／ｎ－ブタノール／水の共沸混合物として副生する水を蒸留塔の塔頂から系外に除去しながら反応させることにより、酢酸ブチルを含む粗液（以下、「酢酸ブチル粗液」という。）１ｂを得た。

[0483] （工程２）

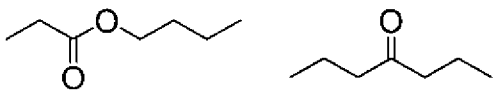
工程１で得られた酢酸ブチル粗液１ｂについて、硫酸分をアルカリ中和した。次いで、水で洗浄した後、水分の除去を行うことにより、酢酸ブチル粗液１ｃを取り出した。

[0484] （工程３）

工程２で得られた酢酸ブチル粗液１ｃを中和水洗し、デカンターにより大部分の水及び硫酸を分離した。次いで、酢酸ブチル、ｎ－ブタノール、水、硫酸及び微量の副生物を含む酢酸ブチル粗液１ｄを、不純物のｎ－ブタノール及び水等の低沸物を除去する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し目的性生物である、酢酸ブチル含有処理液（処理液１Ａ）を得た。

[0485] 得られた酢酸ブチル含有処理液（処理液１Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0486] [化48]



[0487] 合成例１と同様の方法で、他の酢酸ブチル含有処理液（処理液１Ｂ～１Ｑ）を合成した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液１Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0488] ＜合成例２＞

１－ヘキサノール含有処理液（処理液２Ａ）の合成

（原料等）

１－ヘキサノールは以下の２段の反応式で合成される。

[0489] $Al(C_2H_5)_3+6C_2H_4\rightarrow Al(C_6H_{13})_3$

$Al(C_6H_{13})_3+3/2O_2+3H_2O\rightarrow 3HOC_6H_{13}+Al(OH)_3$

（工程１）

公知の方法により、上掲の１段目の反応によってポリマー化した$Al(C_6H_{15})_3$を得た。次いで、この$Al(C_6H_{15})_3$を触媒として、酸素及び水の共存下において、公知の方法に従い、１－ヘキサノールの合成を行った。

そこでは、４０℃で１０時間の加熱処理を行い、１－ヘキサノールを含む粗液（以下、「１－ヘキサノール粗液」という。）２ａを得た。ＡＩは、水酸化アルミニウムとして除去した。

[0490] （工程２）

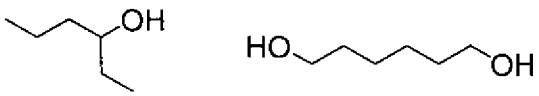
工程１で得られた１－ヘキサノール粗液２ａは、ＡＩ（ＯＨ）$_3$の沈殿物を含む為、ろ過によってＡＩ（ＯＨ）$_3$の除去を行い、１－ヘキサノール粗液２ｂを得た。

[0491] （工程３）

工程２で得られた１－ヘキサノール粗液２ｂを、副生成物の置換異性体、高級アルコール等を除去する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し目的性生物である１－ヘキサノール含有処理液（処理液２Ａ）を得た。

[0492] 得られた１－ヘキサノール含有処理液（処理液２Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0493] [化49]



[0494] ＜合成例３＞

４－メチル－２－ペンタノール含有処理液（処理液３Ａ）の合成

（工程１）

シス－４－メチル－２－ペンテンを、触媒としてのＩｐｃ$_2$ＢＨ(Diisopinocampheylborane)の存在下において、公知の方法に従い、４－メチル－２－ペンタノールの合成を行った。そこでは、８０℃で４時間の加熱処理を行い、シス－４－メチル－２－ペンテンとＩｐｃ$_2$ＢＨがホウ素を経由して結合した中間体を経て、４－メチル－２－ペンタノールを含む粗液（以下、「４－メチル－２－ペンタノール粗液」という。）３ａを得た。

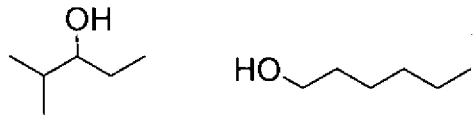
[0495] （工程２）

工程１で得られた４－メチル－２－ペンタノール粗液３ａは、未反応のcis-4-methyl-2-pentene、不純物としての置換異性体を含んでいる。

この４－メチル－２－ペンタノール粗液３ａを、精製する目的で蒸留塔に供給した。蒸留を複数回繰り返し、目的性生物である４－メチル－２－ペンタノール含有処理液（処理液３Ａ）を得た。

[0496] 得られた４－メチル－２－ペンタノール含有処理液（処理液３Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0497] [化50]



[0498] 合成例３と同様の方法で、他の４－メチル－２－ペンタノール含有処理液（処理液３Ｂ～３Ｇ）を合成した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液１Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0499] ＜合成例４＞

ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート）含有処理液（処理液４Ａ）の合成

（工程１）

プロピレンオキシド、メタノール、酢酸を、触媒として硫酸の存在下、公知の方法に従い、ＰＧＭＥＡの合成（２段階合成）を行った。そこでは、８０℃で８時間の加熱処理を行い、ＰＧＭＥＡを含む粗液（以下、「ＰＧＭＥＡ粗液」という。）４ａを得た。

[0500] （工程２）

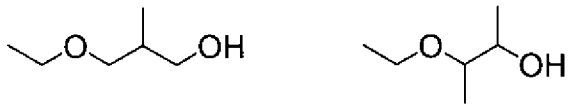
工程１で得られたＰＧＭＥＡ粗液４ａは、未反応のプロピレンオキシド、メタノール、酢酸、不純物としての置換異性体を含んでいる。

このＰＧＭＥＡ粗液４ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。蒸留を複数

回繰り返し、目的性生物であるＰＥＧＭＥＡ含有処理液（処理液４Ａ）を得た。

得られたＰＧＭＥＡ含有処理液（処理液４Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0501] [化51]



[0502] 合成例４と同様の方法で、他のＰＧＭＥＡ含有処理液（処理液４Ｂ～４Ｅ）を合成した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液４Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0503] ＜合成例５＞

ＩＰＡ（イソプロパノール）含有処理液（処理液５Ａ）の合成

（工程１）

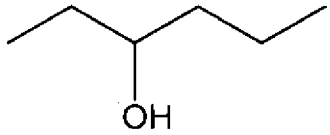
アセトン及び水素を用い、触媒として酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウムの存在下、公知の方法に従い、アセトンの還元反応を行った。そこでは、１００℃で４時間の加熱処理を行い、ＩＰＡを含む粗液（以下、「ＩＰＡ粗液」という。）５ａを得た。

[0504] （工程２）

ＩＰＡ粗液５ａは、未反応のアセトン、不純物としての置換異性体及び触媒を含んでいる。このＩＰＡ粗液５ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。蒸留を複数回繰り返し、目的性生物であるＩＰＡ含有処理液（処理液５Ａ）を得た。

[0505] 得られたＩＰＡ含有処理液（処理液５Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0506] [化52]



[0507] 合成例５と同様の方法で、他のＩＰＡ含有処理液（処理液５Ｂ～５Ｅ）を合成した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液５Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0508] ＜合成例６＞

乳酸エチル（Ethyl lactate;ＥＬ）含有処理液（処理液６Ａ）の合成

（工程１）

乳酸とエタノールを用い、特開昭６２－２６２４９号公報に記載のエステル化法で、乳酸エチルを含有する粗液（以下、「乳酸粗液」という。）６ａを得た。

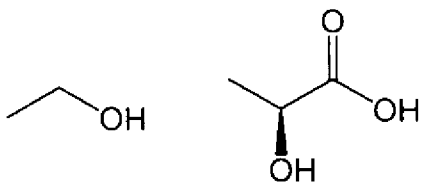
[0509] （工程２）

工程１で得られた乳酸エチル粗液６ａは、副生の水またはアルコールと未反応の原料エタノールを含んでいる。

得られた乳酸エチル粗液６ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し、乳酸エチル含有処理液（処理液６Ａ）を得た。

[0510] 得られた乳酸エチル含有処理液（処理液６Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0511] [化53]



[0512] 合成例６と同様の方法で、他の乳酸エチル含有処理液（処理液６Ｂ～６Ｅ

）を合成した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液６Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0513] ＜合成例７＞

シクロヘキサノン含有処理液（処理液７Ａ）の合成

（工程１）

特開２００７－６３２０９号公報に記載の方法により、ベンゼンと塩素より、モノクロルベンゼンと塩化水素を得た。次いで、モノクロルベンゼンと水より、フェノールと塩化水素を得た。次いで、フェノールと水素より、シクロヘキサノンを含む粗液（以下、「シクロヘキサノン粗液」という。）７ａを得た。

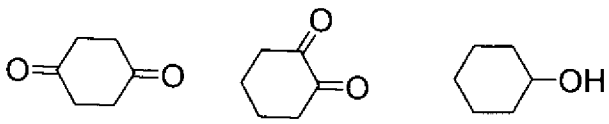
[0514] （工程２）

工程１において、反応塔から得られたシクロヘキサノン粗液７ａは、未反応のベンゼン、モノクロロベンゼン、フェノール等を含んでいる。

得られたシクロヘキサノン粗液７ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し、シクロヘキサノン含有処理液（処理液７Ａ）を得た。

[0515] 得られたシクロヘキサノン含有処理液（処理液７Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0516] [化54]



[0517] 合成例７と同様の方法で、他のシクロヘキサノン含有処理液（処理液７Ｅ）を合成した。また、処理液７Ｂ～７Ｄ及び７Ｆ～７Ｇは、粗液７ａを後述する方法で精製した。得られた各処理液中に含有される化合物（Ｂ）は、処理液７Ａと同じであり、いずれの化合物（Ｂ）も処理液中の含有率が要件（

ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0518] ＜合成例８＞

ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）含有処理液（処理液８Ａ）の合成

（工程１）

特開２００８－２０８０３５号公報に記載の方法により、メタノールとプロピレンオキシドとを９０～１１０℃で反応させることにより、ＰＧＭＥを含む粗液（以下、「ＰＧＭＥ粗液」という。）８ａを得た。

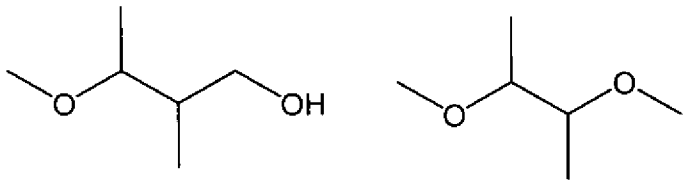
[0519] （工程２）

工程１において、反応塔から得られたＰＧＭＥ粗液８ａは、未反応のメタノール、プロピレンオキシド、触媒の三級アミン等を含んでいる。

得られたＰＧＭＥ粗液８ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し、ＰＧＭＥ含有処理液（処理液８Ａ）を得た。

[0520] 得られたＰＧＭＥ含有処理液（処理液８Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0521] [化55]



[0522] ＜合成例９＞

ＭＭＰ（３－メトキシプロピオン酸メチル）含有処理液（処理液８Ａ）の合成

（工程１）

特開２００７－６３２０９号公報に記載の方法により、メタノールと塩基性触媒のカリウムｔ－ブトキシド（ＫＯｔ－Ｂｕ）とアクリル酸メチル７４．０ｇ（０．８６モル）を秤量し、滴下ロートから徐々に約１時間かけて滴

下した。この際、アクリル酸メチルを少量滴下すると発熱するので、氷水で冷却しながら４０℃の反応温度に制御した。滴下終了後、４０℃下で１時間加熱撹拌し、トータルの反応時間を２時間とした。

その後、りん酸を添加し、ｐＨ試験紙で中性であることを確認後、室温で３０分間撹拌した。中和後は、吸引ろ過を行い、触媒の中和塩の固形物をろ別し、ＭＭＰを含む粗液（以下、「ＭＭＰ粗液」という。）９ａを得た。

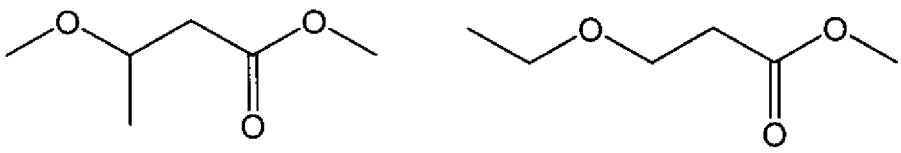
[0523] （工程２）

工程１において、反応塔から得られたＭＭＰ粗液９ａは、未反応のメタノール、アクリル酸メチル等を含んでいる。

得られたＭＭＰ粗液９ａを精製する目的で蒸留塔に供給した。その後、蒸留を複数回繰り返し、ＭＭＰ含有処理液（処理液９Ａ）を得た。

[0524] 得られたＭＭＰ含有処理液（処理液９Ａ）中に含有される化合物（Ｂ）は、下記化合物であった。これら化合物は、いずれも処理液中の含有率が要件（ｂ）を満たしていた（表２を参照）。

[0525] [化56]



[0526] 得られた処理液１Ａ～１Ｑ、２Ａ、３Ａ～３Ｇ、及び、４Ａ～４Ｅ、５Ａ～５Ｅ、６Ａ～６Ｅ、７Ａ～７Ｇ、８Ａ及び９Ａを、後掲の表１－１～表１－６に示す。以下において、表１－１～表１－６をまとめて表１という。

[0527] ［ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法による測定］

１）標準物質の準備

清浄なガラス容器内へ超純水を計量投入し、メディアン径５０ｎｍの測定対象金属粒子を１００００個／ｍｌの濃度となるように添加した後、超音波洗浄機で３０分間処理した分散液を輸送効率測定用の標準物質として用いた。

[0528] ２）使用したＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ装置

メーカー：ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ

型式：ＮｅｘＩＯＮ３５０Ｓ

３）ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳの測定条件

ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳはＰＦＡ製同軸型ネブライザ、石英製サイクロン型スプレーチャンバ、石英製内径１ｍｍトーチインジェクタを用い、測定対象液を約０．２ｍＬ／ｍｉｎで吸引した。酸素添加量は０．１Ｌ／ｍｉｎ、プラズマ出力１６００Ｗ、アンモニアガスによるセルパージを行った。時間分解能は５０ｕｓにて解析を行った。

[0529] 金属粒子の含有率及び金属原子の含有率は、メーカー付属の下記解析ソフトを用いて計測した。

・金属粒子の含有率：ナノ粒子分析“ＳＰ－ＩＣＰ－ＭＳ”専用Ｓｙｎｇｉｓｔｉｘ　ナノアプリケーションモジュール

・金属原子の含有率：Ｓｙｎｇｉｓｔｉｘ　ｆｏｒ　ＩＣＰ－ＭＳ　ソフトウエア

結果を後掲の表１に示す。

[0530] ［化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及び無機物（Ｃ）の含有率の測定］

各実施例及び各比較例で使用した各成分については、ＧＣ／ＭＳ（Gas Chromatograph/Mass Spectrometer）、ＬＣ／ＭＳ（Liquid Chromatograph/Mass Spectrometer）、ＮＭＲ（Nuclear magnetic resonance）及びＩＣ（Ion Chromatography）によって測定した。有機物測定はＧＣ／ＭＳ、ＬＣ／ＭＳ及びＮＭＲで行い、無機物の分析に関してはＩＣにて行った。

［ＧＣ／ＭＳ］（ガスクロマトグラフ質量分析計）

（測定条件）

装置：島津製作所社製　「ＧＣＭＳ－２０２０」

［ＬＣ／ＭＳ］（液体クロマトグラフ質量分析計）

（測定条件）

装置：サーモフィーシャーズ社製

「ＵＰＬＣ－Ｈ－Ｃｌａｓｓ，Ｘｅｖｏ Ｇ２－ＸＳ ＱＴｏｆ」

［ＮＭＲ］（核磁気共鳴）

（測定条件）

装置：日本電子製　ＡＬ４００型

測定核：^{1}Ｈ

溶媒：ＣＤＣｌ３

［ＩＣ］（イオンクロマトグラフィ）

（測定条件）

装置：島津製作所社製　「ＨＩＣ－ＳＰ」。

[0531] 各化合物の含有率を後掲の表１に示す。

尚、表１の無機物（Ｃ）における「Ｓ」、「ＡＩ」、「Ｂ」、「Ｎ」及び「Ｋ」の欄は、各々、Ｓを含有する無機物、ＡＩを含有する無機物、Ｂを含有する無機物、Ｎを含有する無機物、及び、Ｋを含有する無機物の含有率を表す。

[0532] ［レジスト膜の溶解速度（ＥＲ）の測定］

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（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。その後に市販品ＦＡｉＲＳ－９１０１Ａ１２（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製ＡｒＦレジスト組成物）をスピンコーターを用いて塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行った。得られたウエハーをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＮＡ０．７５）を用い、２５［ｍＪ／ｃｍ^{2}］でウエハ全面露光を行った。その後１２０℃で、６０秒間加熱した。このウエハを２ｃｍ×２ｃｍにカットして表１に記載の各処理液に、２３℃において１０分間浸漬した。浸漬前後の膜厚を光学式膜厚測定器エリプソメトリーにて測定し溶解速度（ＥＲ）を算出した。

結果を表１に示す。

[0533] ［欠陥抑制性能（欠陥数の測定）］

ウェハ表面検査装置（ＳＰ－５；ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ製）により、直径３００ｍｍのシリコン基板表面に存在する直径３２ｎｍ以上のパーティクル

（以下、これを「欠陥」という。）数を計測した。次いで、このシリコン基板をスピン吐出装置にセットし、回転させながら、同シリコン基板の表面へ、表１に記載の各種処理液を１．５Ｌ／ｍｉｎの流速で吐出した。その後、リンス処理を行い、乾燥した。得られた試料について、再び上記装置（ＳＰ－５）を用いてシリコン基板表面に存在する欠陥数の計測を行い、初期値との差分を欠陥数とした。得られた欠陥数を下記基準に基づき評価した結果を表１に示す。下記基準において、評価Ｄは、半導体製造用処理液として要求される欠陥の抑制性能を達成している。

[0534] Ａ：欠陥数が５０個以下だった。

Ｂ：欠陥数が５０個を超え、１００個以下だった。

Ｃ：欠陥数が１００個を超え、５００個以下だった。

Ｄ：欠陥数が５００個を超え、１０００個以下だった。

Ｅ：欠陥数が１０００個を超えた。

[0535]

[表1-1]

表1-1

例	処理液	化合物(A)		化合物(B)	化合物(B)			無機物(C) (ppb)				P値	Q値
		種類	含有率	合計含有率	B1	B2	B3	S	Al	B	N	K	(C)/(B)	(A)/(B)
実施例1	処理液1A	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000005%	0.000000005%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例2	処理液1B	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000006%	0.000000004%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例3	処理液1C	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000004%	0.000000006%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例4	処理液1D	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000007%	0.000000003%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例5	処理液1E	酢酸ブチル	99.999%	0.0001%	0.00005%	0.00005%		0.01	-	-	-	-	10^{-5}	10^{6}
実施例6	処理液1F	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000003%	0.000000007%		0.001	-	-	-	-	10^{-3}	10^{9}
実施例7	処理液1G	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000005%	0.000000005%		1	-	-	-	-	10^{0}	10^{9}
実施例8	処理液1H	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000005%	0.000000005%		100	-	-	-	-	10^{2}	10^{9}
実施例9	処理液1I	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000001%	0.000000009%		1000	-	-	-	-	10^{3}	10^{9}
実施例10	処理液1J	酢酸ブチル	99.999999%	0.0000001%	0.000000002%	0.000000008%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例11	処理液2A	1-ヘキサノール	99.999999%	0.0000001%	0.000000001%	0.000000009%		-	0.01	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例12	処理液3A	4-メチル-2-ペンタノール	99.999999%	0.0000001%	0.000000008%	0.000000002%		-	-	0.01	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例13	処理液3B	4-メチル-2-ペンタノール	99.999999%	0.0000001%	0.000000008%	0.000000002%		-	-	0.01	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例14	処理液3C	4-メチル-2-ペンタノール	99.999999%	0.0000001%	0.000000006%	0.000000004%		-	-	0.01	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例15	処理液4A	PGMEA	99.999999%	0.0000001%	0.000000004%	0.000000006%		-	-	0.01	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例16	処理液5A	IPA	99.999999%	0.0000001%	0.000000010%			-	-	0.01	-	-	10^{-2}	10^{9}

[0536] [表1-2]

表1-2

例	処理液	化合物(A)		化合物(B)	化合物(B)			無機物(C) (ppb)				P値	Q値
		種類	含有率	合計含有率	B1	B2	B3	S	Al	B	N	K	(C)/(B)	(A)/(B)
実施例17	処理液6A	乳酸エチル	99.999999%	0.00000001%	0.000000005%	0.000000005%		0.01	-	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例18	処理液7A	シクロヘキサノン	99.999999%	0.00000001%	0.000000005%	0.000000002%	0.000000003%	-	0.01	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例19	処理液1M	酢酸ブチル	99.99%	0.000003%	0.000002%	0.000001%		0.001	-	-	-	-	3×10^{-5}	3×10^{7}
実施例20	処理液1N	酢酸ブチル	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{8}
実施例21	処理液1O	酢酸ブチル	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.0001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例22	処理液1P	酢酸ブチル	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.0001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例23	処理液1Q	酢酸ブチル	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		1	-	-	-	-	3×10^{0}	3×10^{9}
実施例24	処理液3D	4-メチル-2-ペンタノール	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		-	-	0.001	-	-	3×10^{-4}	3×10^{8}
実施例25	処理液3E	4-メチル-2-ペンタノール	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		-	-	0.0001	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例26	処理液3F	4-メチル-2-ペンタノール	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		-	-	0.0001	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例27	処理液3G	4-メチル-2-ペンタノール	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		-	-	1	-	-	3×10^{0}	3×10^{9}
実施例28	処理液4B	PGMEA	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{8}
実施例29	処理液4C	PGMEA	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.0001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例30	処理液4D	PGMEA	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		0.0001	-	-	-	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例31	処理液4E	PGMEA	99.99%	0.00000003%	0.000002%	0.000001%		1	-	-	-	-	3×10^{0}	3×10^{9}
実施例32	処理液5B	IPA	99.99%	0.00000002%	0.000002%			-	-	0.001	-	-	5×10^{-4}	5×10^{8}

[0537] [表1-3]

表1-3

例	処理液	化合物(A)		化合物(B)	化合物(B)			無機物(C) (ppb)				P値	Q値
		種類	含有率	合計含有率	B1	B2	B3	S	Al	B	N	K	(C)/(B)	(A)/(B)
実施例33	処理液5C	IPA	99.99%	0.000000002%	0.000000002%			-	-	0.0001		-	5×10^{-4}	5×10^{9}
実施例34	処理液5D	IPA	99.99%	0.000000002%	0.000000002%			-	-	0.0001		-	5×10^{-4}	5×10^{9}
実施例35	処理液5E	IPA	99.99%	0.000000002%	0.000000002%			-	-	1		-	5×10^{0}	5×10^{9}
実施例36	処理液6B	乳酸エチル	99.99%	0.00000003%	0.00000002%	0.0000001%		0.001	-	-		-	3×10^{-4}	3×10^{8}
実施例37	処理液6C	乳酸エチル	99.99%	0.00000003%	0.000000002%	0.0000001%		0.0001	-	-		-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例38	処理液6D	乳酸エチル	99.99%	0.00000003%	0.000000002%	0.0000001%		0.0001	-	-		-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例39	処理液6E	乳酸エチル	99.99%	0.00000003%	0.000000002%	0.0000001%		1	-	-		-	3×10^{0}	3×10^{9}
実施例40	処理液7B	シクロヘキサノン	99.99%	0.0000001%	0.0000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	0.001	-	-	-	10^{-4}	10^{8}
実施例41	処理液7C	シクロヘキサノン	99.99%	0.0000001%	0.000000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	0.0001	-	-	-	10^{-4}	10^{9}
実施例42	処理液7D	シクロヘキサノン	99.99%	0.0000001%	0.000000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	0.0001	-	-	-	10^{-4}	10^{9}
実施例43	処理液7E	シクロヘキサノン	99.99%	0.000001%	0.00000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	0.1	-	-	-	10^{-2}	10^{8}
実施例44	処理液7F	シクロヘキサノン	99.99%	0.0000001%	0.000000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	0.01	-	-	-	10^{-2}	10^{9}
実施例45	処理液7G	シクロヘキサノン	99.99%	0.0000001%	0.000000002%	0.0000001%	0.00000007%	-	1	-	-	-	10^{0}	10^{9}
実施例46	処理液8A	PGME	99.99%	0.000000003%	0.000000002%	0.0000001%		-	-	-	0.0001	-	3×10^{-4}	3×10^{9}
実施例47	処理液9A	MMP	99.99%	0.000000003%	0.000000002%	0.0000001%		-	-	-	-	0.0001	3×10^{-4}	3×10^{9}
比較例1	処理液1K	酢酸ブチル	99.999999%	0.00000001%	0.000000001%	0.000000009%		10000	-	-	-	-	10^{4}	10^{9}
比較例2	処理液1L	酢酸ブチル	99.9%	0.1%	0.05%	0.05%		0.001	-	-	-	-	10^{-9}	10^{3}

[0538] [表1-4]

表1-4

例	処理液	金属原子の含有率 (ppt)			金属粒子の含有率(ppt)			ER	欠陥抑制性能
		Na	Ca	Fe	Na	Ca	Fe	(nm/s)	
実施例1	処理液1A	10	6	3	3	1	1	0.00333	A
実施例2	処理液1B	10	6	3	3	1	1	0.00333	A
実施例3	処理液1C	10	6	3	3	1	1	0.00333	A
実施例4	処理液1D	10	6	3	3	1	1	0.00333	A
実施例5	処理液1E	16	9	6	5	2	1	0.01667	B
実施例6	処理液1F	20ppt	12ppt	5ppt	9ppt	5ppt	1	0.02167	B
実施例6	処理液1F	4	3	0.5	1	1	1	0.00333	A
実施例7	処理液1G	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例8	処理液1H	56	32	21	23	15	13	0.01333	C
実施例9	処理液1I	123	98	56	85	65	30	0.04167	D
実施例10	処理液1J	10	6	3	3	1	1	0.00333	A
実施例11	処理液2A	8	4	1	2	1	1	0.00667	A
実施例12	処理液3A	20	12	10	9	6	3	0.005	A
実施例13	処理液3B	20	12	10	9	6	3	0.005	A
実施例14	処理液3C	20	12	10	9	6	3	0.005	A
実施例15	処理液4A	15	12	6	6	4	1	0.01333	A
実施例16	処理液5A	9	6	3	3	1	1	0.01333	A

[0539]

[表1-5]

表1-5

例	処理液	金属原子の含有率 (ppt)			金属粒子の含有率(ppt)			ER	欠陥抑制性能
		Na	Ca	Fe	Na	Ca	Fe	(nm/s)	
実施例17	処理液6A	14	10	5	4	2	2	0.01333	A
実施例18	処理液7A	13	9	8	4	2	2	0.00333	A
実施例19	処理液1M	0.04	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00133	A
実施例20	処理液1N	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A
実施例21	処理液1O	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例22	処理液1P	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例23	処理液1Q	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例24	処理液3D	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A
実施例25	処理液3E	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例26	処理液3F	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例27	処理液3G	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例28	処理液4B	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A
実施例29	処理液4C	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例30	処理液4D	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例31	処理液4E	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例32	処理液5B	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A

[0540]

[表1-6]

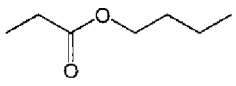
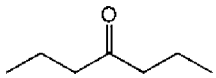
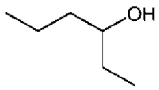
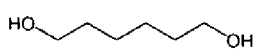
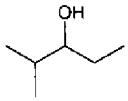
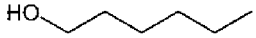
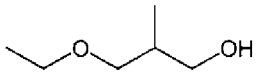
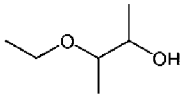
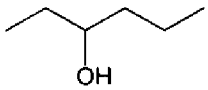
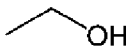
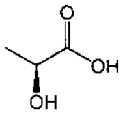
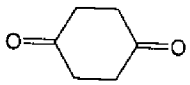
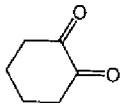
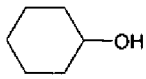
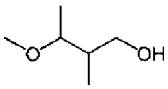
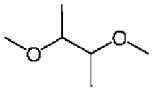
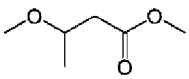
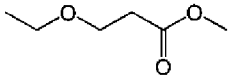
表1-6

例	処理液	金属原子の含有率 (ppt)			金属粒子の含有率(ppt)			ER	欠陥抑制性能
		Na	Ca	Fe	Na	Ca	Fe	(nm/s)	
実施例33	処理液5C	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例34	処理液5D	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例35	処理液5E	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例36	処理液6B	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A
実施例37	処理液6C	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例38	処理液6D	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例39	処理液6E	19	10	7	10	6	4	0.00667	B
実施例40	処理液7B	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00133	A
実施例41	処理液7C	0.005	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例42	処理液7D	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例43	処理液7E	2	4	2	2	2	2	0.00133	B
実施例44	処理液7F	0.005	0.00	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00133	A
実施例45	処理液7G	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00133	A
実施例46	処理液8A	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
実施例47	処理液9A	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.00133	A
比較例1	処理液1K	1135	1083	936	321	264	185	0.04167	E
比較例2	処理液1L	860	620	312	256	163	149	0.01333	E

[0541]

[表2]

表2

処理液	化合物(A)	化合物(B)		
		B1	B2	B3
1A～1Q	酢酸ブチル			
2A	1-ヘキサノール			
3A～3G	4-メチル-2-ペンタノール			
4A～4E	PGMEA			
5A～5E	IPA			
6A～6E	乳酸エチル			
7A～7G	シクロヘキサノン			
8A	PGME			
9A	MMP			

[0542] ＜処理液７Ｂ～７Ｄ及び７Ｆ～７Ｇの精製方法＞

上掲で得られたシクロヘキサノン（ＣｙＨｘ）の粗液７ａを、以下に示す方法で精製することにより、表１に示す処理液７Ｂ～７Ｄ及び７Ｆ～７Ｇを得た。

[0543] 精製方法として、上述した図２に示す製造装置に準じた構造を有する製造装置を使用し、蒸留工程の回数、若しくはろ過方法(ポアサイズ、材料)を選択することにより、純度が異なる処理液７Ｂ～７Ｄ及び７Ｆ～７Ｇを得た。ろ過方法としては、上記製造装置が備えるろ過装置に使用するフィルタとして、下記表３に示すフィルタを使用し、処理液の純度を調整した。

[0544] 尚、上記精製方法により粗液７ａを精製する前に、上記製造装置を洗浄液

で洗浄した。洗浄方法としては、洗浄液として、表１に示す処理液７Ｅ（シクロヘキサノン）を用い、上記フィルターにこの処理液７Ｅを通液させることを１０回循環させ、これを１セットとして３セット繰り返すことにより行った。

[0545] [表3]

表3

	フィルタの洗浄液	フィルタ			精製後の処理液	欠陥抑制性能
		1段目	2段目	3段目		
実施例40	CyHx (処理液7E)	IEX-PTFE (10nm) surfric acid	PTFE (10nm)	UPE(3nm)	CyHx(処理液7B)	A
実施例41	CyHx (処理液7E)	IEX-PTFE (10nm) surfric acid	PTFE (10nm)	Nylon (5nm)	CyHx(処理液7C)	A
実施例42	CyHx (処理液7E)	IEX-PTFE (10nm) carboxylic acid	PTFE (10nm)	Nylon (5nm)	CyHx (処理液7D)	A
実施例44	CyHx (処理液7E)	PTFE(10nm)	Nylon (5nm)		CyHx (処理液7F)	A
実施例45	CyHx (処理液7E)	Nylon (5nm)			CyHx (処理液7G)	A

[0546] 表３において、Ｎｙｌｏｎ、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、及びＵＰＥ（Ｕｌｔｒａ Ｈｉｇｈ Ｍｏｌｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ ＰｏｌｙＥｔｈｙｌｅｎｅ）は、それぞれ、ナイロンを主成分とするフィルター、ＰＴＦＥを主成分とするフィルター、及び、ＵＰＥを主成分とするフィルターを表す。また、ＩＥＸ－ＰＴＦＥ ｓｕｆｒｉｃ ａｃｉｄ、及びＩＥＸ－ＰＴＦＥ ｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ ａｃｉｄにおいて、ＩＥＸとはイオン交換基を示し、それぞれ、ＰＴＦＥの表面をスルホン酸又はカルボン酸で修飾したフィルターを指す。

[0547] ＜レジストパターンの作製＞

［実施例１０１～１１２、比較例１０１、１０２］

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（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。その上に市販品ＦＡｉＲＳ－９１０１Ａ１２（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製ＡｒＦレジスト組成物）をスピンコーターを用いて塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚１５０ｎｍのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＮＡ０．７５）を用い、２５［ｍＪ／ｃｍ^2］でパターン露光を行った。その後１２０℃で、６０秒間加熱した後、表４に記載の各処理液で３０秒間現像(ネガ型現像)し、Ｌ／Ｓパターンを得た。

[0548] 実施例１０５～１０７については、上記現像後、表４に記載の各処理液を用いて３０秒間リンスし、Ｌ／Ｓパターンを得た。

[0549] ［実施例１１３～１１９］

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（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。その後、塗布性を改良する為に、表３に記載の処理液を予めかけるプリウェット工程を行った。その後に市販品ＦＡｉＲＳ－９１０１Ａ１２(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製ＡｒＦレジスト組成物)をスピンコーターを用いて塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚

１５０ｎｍのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＮＡ０．７５）を用い、２５［ｍＪ／ｃｍ^2］でパターン露光を行った。その後１２０℃で、６０秒間加熱した後、表４に記載の処理液で３０秒間現像(ネガ型現像)し、得られたパターンを表１に記載の処理液でリンス洗浄し、Ｌ／Ｓパターンを得た。

[0550] ［リソ性能］

パターン形成後、ラインパターン上面およびスペース部分を測長走査型電子顕微鏡（日立社製Ｓ９３８０ＩＩ）を使用して観察した。形成したパターン寸法の値が小さいほど良好な性能であることを示す。下記基準において、評価Ｄは、レジストパターンとして要求されるリソ性能を達成している。

評価結果を表４に示す。

[0551] Ａ Ｌ/Ｓ＝８０ｎｍ未満

Ｂ Ｌ/Ｓ＝８０ｎｍ以上１２０ｎｍ未満

Ｃ Ｌ/Ｓ＝１２０ｎｍ以上１５０ｎｍ未満

Ｄ Ｌ/Ｓ＝１５０ｎｍ以上２００ｎｍ未満

Ｅ Ｌ/Ｓ＝２００ｎｍ以上

[0552]

[表4]

表4

	プリウェット工程	現像工程	リンス工程	リンス性能
実施例101		処理液1A (酢酸ブチル)		B
実施例102		処理液2A (1-ヘキサノール)		C
実施例103		処理液3A (4-メチル-2-ペンタノール)		B
実施例104		処理液6A (乳酸エチル)		C
実施例105		処理液1B (酢酸ブチル)	処理液3B(4-メチル-2-ペンタノール)	B
実施例106		処理液1C (酢酸ブチル)	処理液5A(IPA)	B
実施例107		処理液1D (酢酸ブチル)	処理液4A(PGMEA)	B
実施例108		処理液1E (酢酸ブチル)		C
実施例109		処理液1F (酢酸ブチル)		C
実施例109		処理液1F (酢酸ブチル)		B
実施例110		処理液1G (酢酸ブチル)		C
実施例111		処理液1H (酢酸ブチル)		C
実施例112		処理液1I (酢酸ブチル)		D
実施例113	処理液7A(シクロヘキサノン)	処理液1J (酢酸ブチル)	処理液3C(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例114	処理液7D(シクロヘキサノン)	処理液1P (酢酸ブチル)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例115	処理液7D(シクロヘキサノン)	処理液4D (PGMEA)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例116	処理液7D(シクロヘキサノン)	処理液5D (IPA)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例117	処理液7D(シクロヘキサノン)	処理液6D (乳酸エチル)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例118	処理液4D(PGMEA)	処理液1P (酢酸ブチル)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
実施例119	処理液9A (MMP)	処理液1P (酢酸ブチル)	処理液3F(4-メチル-2-ペンタノール)	A
比較例101		処理液1K (酢酸ブチル)		E
比較例102		処理液1L (酢酸ブチル)		E

[0553] ＜実施例２０１～２０２、比較例２０１＞

ジメチルスルホキシド（和光純薬）を準備し、特開２００７－２５４１６８号公報に記載されている方法により精製を行い、Ｎａ、Ｃａ、Ｆｅの含有率が、各々１０質量ｐｐｂ未満であることを確認した後、処理液の調整に用いた。

[0554] 実施例２０１

実施例１の処理液１Ａの液を９０．５質量部と、上記で得られたジメチルスルホキシドを９．５質量部とを混合し、処理液Ｘ－１を準備した。

処理液Ｘ－１は、処理液１Ａと上記ジメチルスルホキシド以外に、要件（ｂ）を満たす２種以上の化合物（Ｂ）と、無機物（Ｃ）とを含有し、化合物（Ｂ）の含有率の合計が、10^{-10}～０．１質量％であり、式Ｉで表される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率Ｐが10^{3}～10^{-6}であった。この処理液Ｘ－１を用いて実施例１及び実施例１０１と同様の評価を行ったところ、実施例１と同様の欠陥抑制性能、及び、実施例１０１と同様のリソ性能が得られた。

[0555] 実施例２０２

実施例１の処理液１Ａの液を９５質量部と、上記で得られたジメチルスルホキシドを５質量部とを混合し、処理液Ｘ－２を準備した。

[0556] 処理液Ｘ－２は、処理液１Ａと上記ジメチルスルホキシド以外に、要件（ｂ）を満たす２種以上の化合物（Ｂ）と、無機物（Ｃ）とを含有し、化合物（Ｂ）の含有率の合計が、10^{-10}～０．１質量％であり、式Ｉで表される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率Ｐが10^{3}～10^{-6}であった。この処理液Ｘ－２を用いて実施例１及び実施例１０１と同様の評価を行ったところ、実施例１と同様の欠陥抑制性能、及び、実施例１０１と同様のリソ性能が得られた。

[0557] 比較例２０１

実施例１の処理液１Ａの液を８５質量部と、上記で得られたジメチルスルホキシドを１５質量部とを混合し、処理液Ｘ－３を準備した。この処理液Ｘ－３を用いて実施例１及び実施例１０１と同様の評価を行ったところ、実施

例１と同様の結果が得られたが、リンス後に処理液残りがあり乾燥に時間がかかった。

[0558] ＜実施例３０１～３０７＞

後掲の表５に示す第一処理液と第二処理液を、同表に示す割合で混合し、処理液１０１～１０６を調製した。また、表５に示す処理液１０７は、上掲で調製した処理液９Ａである。これら処理液１０１～１０７に対し、上述した方法と同じ方法で欠陥抑制性能を評価した。また、これらの処理液をプリウェット液として用いたときの省レジスト性を評価した。また、アッシング後又はｐ－ＣＭＰ後にこれらの処理液をリンス液として用いた時の性能を評価した。結果を表５に示す。

[0559] ［省レジスト性］

各処理液をプリウェット溶液として用いた場合の省レジスト性を以下の方法により評価した。なお、本明細書において、優れた省レジスト性を有する、とは、優れた均一性と、優れた膜厚制御性とを有する状態を意味し、これによりリソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制できることがわかる。

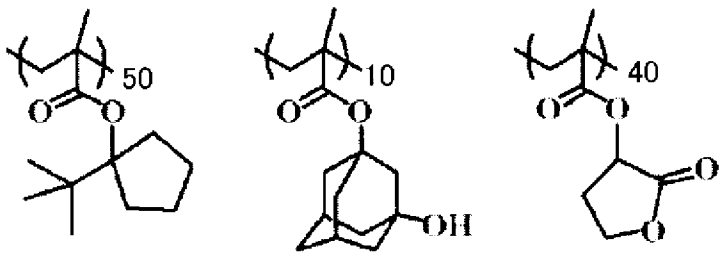
使用したレジスト組成物１は、下記の通りである。

[0560] ＜レジスト組成物１＞

下記に示す酸分解性樹脂、光酸発生剤、クエンチャー、疎水性樹脂及び溶剤を混合し、固形分濃度３．５質量％のレジスト組成物１を調製した。

下記に示す酸分解性樹脂：１００質量部

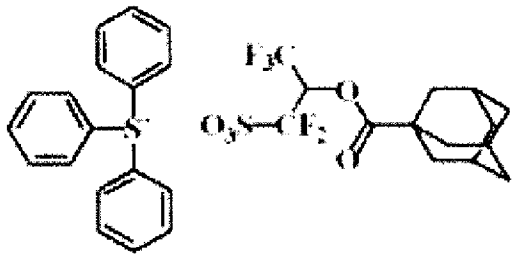
[0561] [化57]



[0562] 上記酸分解性樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、７５００であり、各繰り返し単位に記載される数値はモル％を意味する。

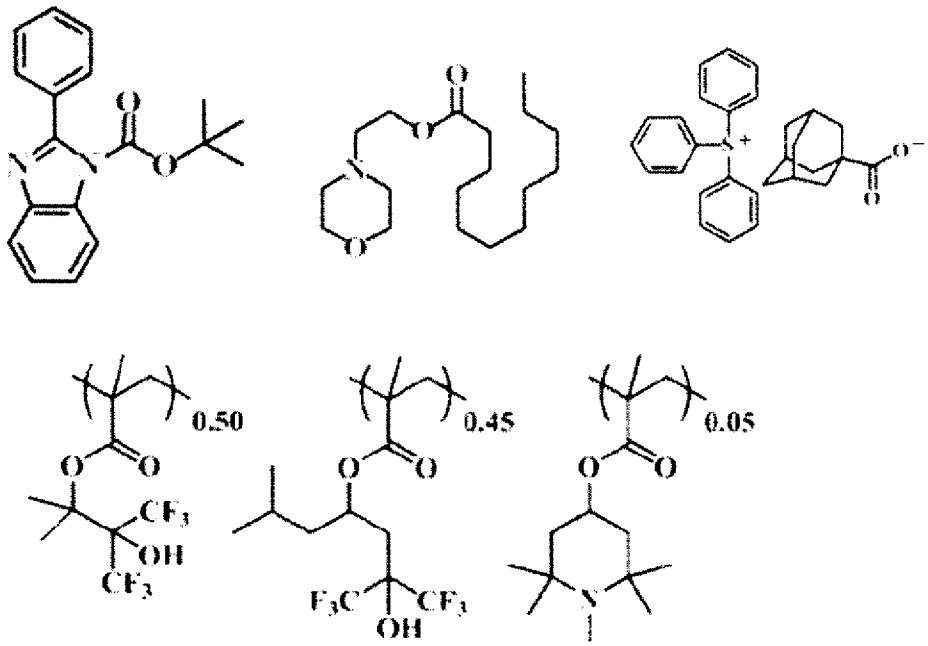
[0563] 下記に示す光酸発生剤：８質量部

[0564] [化58]



[0565] 下記に示す４種のクエンチャー：５質量部（合計）

[0566] [化59]

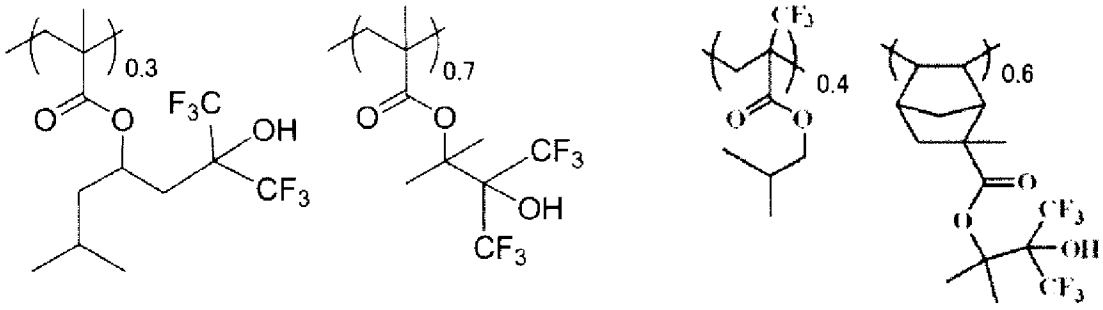


[0567] 上記クエンチャーの質量比は、左から順に、０．１：０．３：０．３：０．２である。なお、上記の４種のクエンチャーのうち、右側のポリマータイプのものは、重量平均分子量（Ｍｗ）が５０００である。また、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

[0568] 下記に示す２種の疎水性樹脂：４質量部（合計）

[0569]

[化60]



[0570] 上記疎水性樹脂の質量比は、左から順に、０．５：０．５である。なお、上記の２種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。

[0571] 溶剤１：

ＰＧＭＥＡ（和光社製）：３質量部

ＣｙＨｘ（シクロヘキサノン）（和光社製）：６００質量部

ＧＢＬ（γ－ブチロラクトン）（和光社製）：１００質量部。

[0572] ＜レジスト組成物２＞

レジスト組成物１に対し、上記溶剤１（ＰＧＭＥＡ：ＣｙＨｘ：ＧＢＬ＝３質量部：６００質量部：１００質量部）に替え、下記溶剤２を使用したこと以外はレジスト組成物１と同じ条件でレジスト組成物２を調製した。

[0573] 溶剤２：

処理液４Ａ（ＰＧＭＥＡ）：３質量部

処理液７Ｄ（ＣｙＨｘ）：６００質量部

ＧＢＬ（γ－ブチロラクトン）（和光社製）：１００質量部。

[0574] ＜均一性＞

まず、対照として、反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハ上に上記レジスト組成物１（又はレジスト組成物２）を直接塗布した。なお、塗布には、スピンコータ（商品名「ＬＩＴＨＩＵＳ」、東京エレクトロン社製）を用いた。得られたレジスト膜は９０℃でベークした

。ベーク後のレジスト膜について、大日本スクリーン社製膜厚測定装置Ｌａｍｂｄａ　Ａｃｅを用いて５９ポイントｍａｐ測定して、塗布斑が発生していないことを確認した。なお、塗布斑とは、測定対象のレジスト膜から円状に５９点の測定点を抽出し、各測定点におけるレジスト膜の厚みの測定結果を、測定点ごとに二次元的に配置して観察した場合に、レジスト膜の厚みにムラがない状態を意図する。

[0575] 次に、反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハを別に準備し、各処理液を滴下した。その後、対照と同量のレジスト組成物１（又はレジスト組成物２）を塗布して９０℃でベークした。得られたレジスト膜について、上記と同様の方法で観察し、塗布斑が発生していないことを確認した。次に、使用するレジスト組成物１（又はレジスト組成物２）を対照の５０質量％、及び、３０質量％に減量して上記と同様の試験を行い、塗布斑が発生するかを調べた。

結果は以下の基準により評価し結果を表５に示した。

[0576] ＡＡ：レジスト組成物の使用量を、対照の３０質量％に減量した場合、及び、５０質量％に減量した場合のいずれにおいても塗布斑が発生しなかった。

Ａ：レジスト組成物の使用量を、対照の５０質量％に減量しても塗布斑は発生しなかったが、対照の３０質量％に減量すると、塗布斑が発生した。

Ｂ：レジスト組成物の使用量を対照の３０質量％に減量した場合、及び、５０質量％に減量した場合のいずれにおいても塗布斑が発生した。

[0577] ＜膜厚制御性＞

反射防止膜を備える直径約３０ｃｍ（１２インチ）のシリコンウェハ上に、各処理液を滴下した。その後、得られるレジスト膜の厚みが８．５ｎｍとなるよう、上記レジスト組成物１（又はレジスト組成物２）を直接塗布した。なお、塗布には、スピンコータ（商品名「ＬＩＴＨＩＵＳ」、東京エレクトロン社製）を用いた。得られたレジスト膜は９０℃でベークした。ベーク後のレジスト膜について、大日本スクリーン社製膜厚測定装置Ｌａｍｂｄａ

Ａｃｅを用いて５９ポイントｍａｐ測定し、レジスト膜の厚みの標準偏差（以下「σ」ともいう。）を求めた。次に、標準偏差から３σを求めた。

結果は以下の基準により評価し、表５に示した。

[0578] Ａ：３σが０．１５ｎｍ未満だった。

Ｂ：３σが０．１５ｎｍ以上、０．２ｎｍ未満だった。

Ｃ：３σが０．２ｎｍ以上だった。

[0579] 〔アッシング除去後のリンス性能〕

シリコンウェハ上にレジスト組成物１（又はレジスト組成物２）を塗布し、露光（５０ｍＪ）、加熱（２２０℃）によって乾固したレジスト膜（膜厚０．５μｍ）を備える１２インチウェハを準備した。次に、プラズマガスを用いて、上記レジスト膜を下記条件によりアッシング除去した。次いで、表５に示す各処理液（処理液１０１～１０７）を用いて洗浄し、アッシング除去後の残渣（アッシング残渣）を除去した。その後、ＳＰ－２（ＫＬＡ　ＴＥＮＣＯＬ社製）を用いて、洗浄後のウェハの欠陥数をカウントすることにより、アッシング残渣に対する各処理液のリンス性能を評価した。

［アッシング除去の条件］

ウェーハ温度：２５０℃

O_2ガス流量：１，０００ｓｃｃｍ

圧力：７０Ｐａ，

マイクロ波出力：１ｋＷ

－評価基準－

ＡＡ　：欠陥数が５０個以下だった。

Ａ　：欠陥数が５０個を超え、８０個以下だった。

Ｂ　：欠陥数が８０個を超え、１００個以下だった。

Ｃ　：欠陥数が１００個を超え、１５０個以下だった。

Ｄ　：欠陥数が１５０個を超えた。

[0580] 〔ｐ－ＣＭＰ後のリンス性能〕

ＣＳＬ９０４４Ｃ（ＦＦＰＳ社製スラリー）で直径１２インチのセマテッ

ク８４５（銅配線、バリアメタルＴａＮ、酸化膜ＴＥＯＳ；セマテック社製）の表面を研磨して平坦化した。その後、ＢＳＬ８１７８Ｃ（ＦＦＰＳ社製スラリー）で仕上げ研磨を行った。

次に、Ｃｌｅａｎ１００（和光純薬品）にて洗浄後、各処理液をリンス液として使用した。その後、パターン欠陥装置（ＡＭＡＴ社製　ＣｏｍＰＬＵＳ）を用いて、上記セマティック８５４のパターン上の欠陥数を測定した。結果は以下の基準により評価した。

[0581] －評価基準－

ＡＡ　：欠陥数が５０個以下だった。

Ａ　：欠陥数が５０個を超え、８０個以下だった。

Ｂ　：欠陥数が８０個を超え、１００個以下だった。

Ｃ　：欠陥数が１００個を超え、１５０個以下だった。

Ｄ　：欠陥数が１５０個を超えた。

[0582]

[表5]

表5

		第一処理液		第二処理液		欠陥抑制性能	省レジスト性				アッシング除去後のリンス性能		p-CMP後のリンス性能
							レジスト組成物1		レジスト組成物2		レジスト組成物1	レジスト組成物2	
		種類	含有率(質量%)	種類	含有率(質量%)		均一性	膜厚制御性	均一性	膜厚制御性			
実施例301	処理液101	PGME (処理液8A)	30	PGMEA (処理液4A)	70	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例302	処理液102	PGME (処理液8A)	30	CyHe (処理液7D)	70	A	AA	A	AA	A	A	A	AA
実施例303	処理液103	PGME (処理液8A)	30	EL (処理液6A)	70	A	AA	A	AA	A	A	A	AA
実施例304	処理液104	nBA (処理液1P)	30	PGMEA (処理液4A)	70	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例305	処理液105	nBA (処理液1P)	30	CyHe (処理液7D)	70	A	AA	A	AA	A	A	A	AA
実施例306	処理液106	nBA (処理液1P)	30	EL (処理液6A)	70	A	AA	A	AA	A	A	A	AA
実施例307	処理液107	MMP (処理液9A)	100			A	AA	A	AA	A	A	A	AA

請求の範囲

[請求項1] 下記要件（ａ）を満たす化合物（Ａ）を１種と、

下記要件（ｂ）を満たす化合物（Ｂ）を１種又は２種以上と、

ＡＩ、Ｂ、Ｓ、Ｎ及びＫから選ばれる何れかの元素を含有する無機物（Ｃ）を１種又は２種以上とを含有する半導体製造用処理液であって、

化合物（Ｂ）の前記処理液中の含有率の合計が10^{-10}～０．１質量％であり、

下記式Ｉで表される化合物（Ｂ）と無機物（Ｃ）の比率Ｐが10^{3}～10^{-6}である半導体製造用処理液。

要件（ａ）：アルコール化合物、ケトン化合物、及び、エステル化合物から選択され、前記処理液中の含有率が９０．０～９９．９９９９９９質量％である化合物。

要件（ｂ）：炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択され、前記処理液中の含有率が10^{-11}～０．１質量％である化合物。

Ｐ＝［無機物（Ｃ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］

式Ｉ

[請求項2] 無機物（Ｃ）が、ＡＩ、Ｂ及びＳから選ばれる何れかの元素を含有する化合物である、請求項１に記載の半導体製造用処理液。

[請求項3] 前記半導体製造用処理液に含有される１種又は２種以上の無機物（Ｃ）の各々の含有率が、０．０００１～１００質量ｐｐｂである、請求項１又は２に記載の半導体製造用処理液。

[請求項4] 前記半導体製造用処理液に含有される１種又は２種以上の無機物（Ｃ）の各々の含有率が、０．００１～１００質量ｐｐｂである、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項5] Ｎａ、Ｃａ及びＦｅを含有し、各原子の含有率が０．０１質量ｐｐｔ～１０００質量ｐｐｂである、請求項１～４のいずれか１項に記載

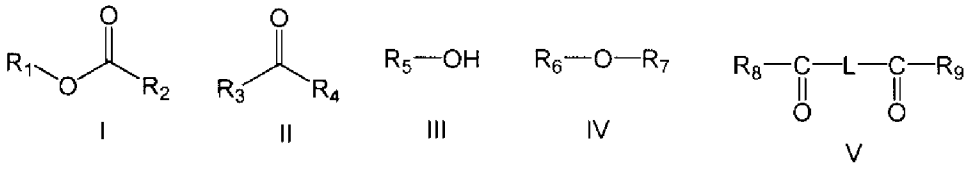
の半導体製造用処理液。

[請求項6] ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法により測定された金属粒子の合計の含有率が、０．００１～１００質量ｐｐｔである、請求項１～５のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項7] ＳＮＰ－ＩＣＰ－ＭＳ法により測定された金属粒子の合計の含有率が、１～１００質量ｐｐｔである、請求項１～６のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項8] 化合物（Ｂ）として、下記式Ｉ～Ｖで表される化合物の少なくとも１種を含有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[化1]



式Ｉ中、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

式II中、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。但し、Ｒ$_3$及びＲ$_4$の双方が水素原子であることはない。

式III中、Ｒ$_5$は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

式IV中、Ｒ$_6$及びＲ$_7$は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。

式Ｖ中、Ｒ$_8$及びＲ$_9$は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基を表すか、あるいは、互いに結合し、環を形成している。Ｌは、単結合又はアルキレン基を表す。

[請求項9] 下記式ＩＩで表される化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の比率Ｑが１０^4～１０^{10}である、請求項１～８のいずれか１項に記載の半導体製造

用処理液。

Ｑ＝［化合物（Ａ）の全質量］／［化合物（Ｂ）の全質量］

式ＩＩ

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液を２種以上含有する半導体製造用処理液。

[請求項11] 前記半導体製造用処理液が現像液である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項12] 前記半導体製造用処理液がリンス液である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項13] 前記半導体製造用処理液がプリウェット液である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液を製造する方法であって、

１種又は２種以上の原料を、触媒の存在下で反応させて化合物（Ａ）を合成し、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及び無機物（Ｃ）を含む粗液を得ること、及び

前記粗液を精製すること

を含む、半導体製造用処理液の製造方法。

[請求項15] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を基板に塗布して感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程、

前記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程、及び

前記基板又は前記感活性光線性又は感放射線性膜を、請求項１～１３のいずれか１項に記載の半導体製造用処理液を用いて処理する工程、

を含むパターン形成方法。

[請求項16] 前記基板又は前記感活性光線性又は感放射線性膜を、前記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、前記感活性光線性又は感放射線性膜を、前記半導体製造用処理液を現像液として用

いて現像する工程を含む、請求項１５に記載のパターン形成方法。

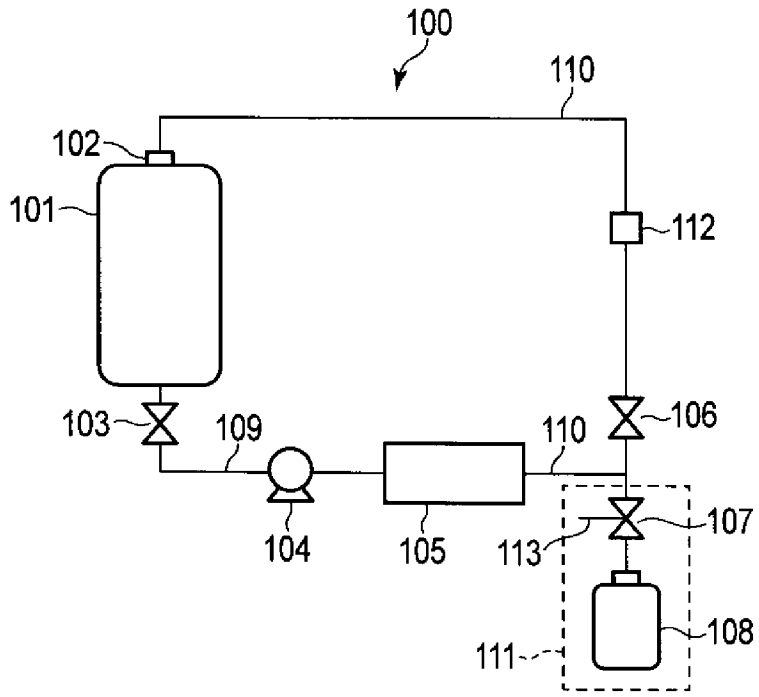
[請求項17] 前記基板又は前記感活性光線性又は感放射線性膜を、前記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、前記感活性光線性又は感放射線性膜を、前記半導体製造用処理液をリンス液として用いて洗浄する工程を含む、請求項１５又は１６に記載のパターン形成方法。

[請求項18] 前記基板又は前記感活性光線性又は感放射線性膜を、前記半導体製造用処理液を用いて処理する工程として、少なくとも、前記基板を、前記半導体製造用処理液をプリウェット液として用いて処理する工程を含む、請求項１５～１７のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

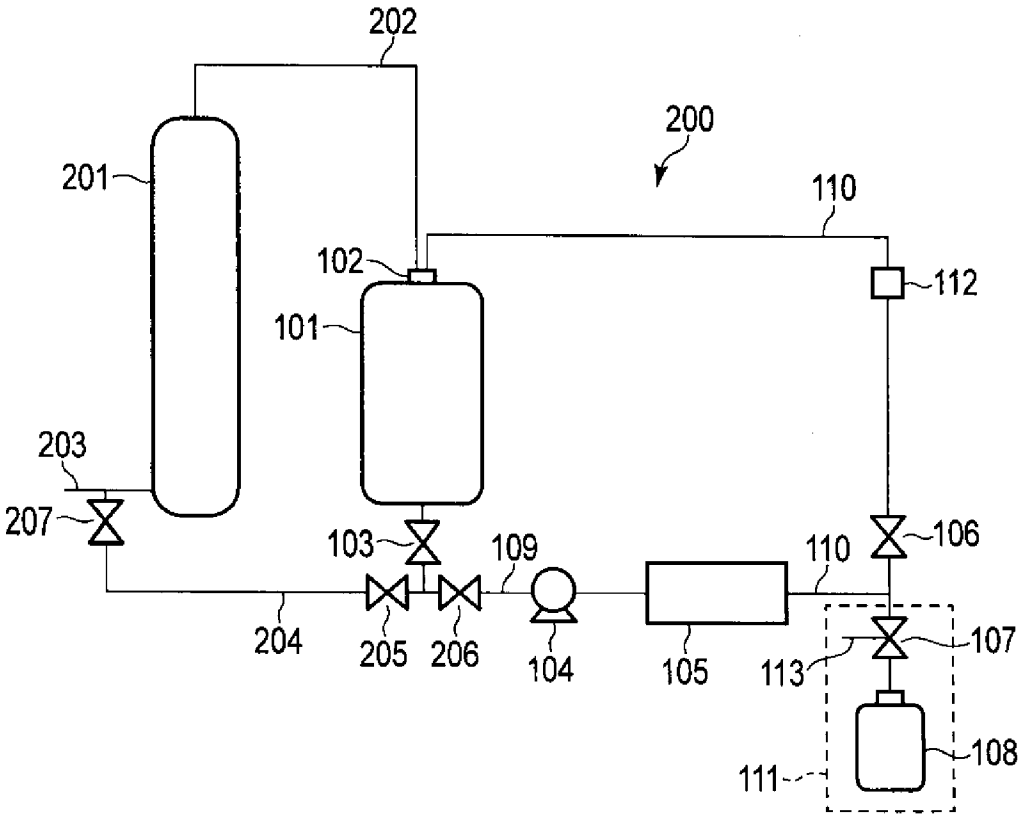
[請求項19] 前記半導体製造用処理液として、露光前の前記感活性光線性又は感放射線性膜を浸漬させたときの２３℃における溶解速度が０．００１６～０．３３ｎｍ／秒である半導体製造用処理液を用いる、請求項１５～１８のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項20] 請求項１５～１９のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

[図1]


100
110
102
101
112
103
109
110
106
104
105
113
107
108
111

[図2]


202
200
201
110
102
112
101
203
207
103
109
110
106
204
205
206
104
105
113
107
108
111

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/32(2006.01)i, *G03F7/16*(2006.01)i, *G03F7/42*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/32, G03F7/16, G03F7/42, H01L21/027, H01L21/304, C07B63/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-032788 A (Fujifilm Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims & US 2012/0003591 A1 claims & KR 10-2012-0002468 A & TW 201205208 A	1-20
A	JP 9-049000 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 February 1997 (18.02.1997), claims (Family: none)	1-20
A	JP 2013-023441 A (Organo Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims (Family: none)	1-20

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 May 2017 (24.05.17)	06 June 2017 (06.06.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-025708 A (Fujifilm Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims (Family: none)	1-20
A	WO 2014/069245 A1 (Fujifilm Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims & JP 2014-112176 A & US 2015/0227049 A1 claims & EP 2927749 A1 & KR 10-2015-0063128 A & CN 104756014 A & IL 238445 A & RU 2015116536 A & KR 10-2017-0015569 A & TW 201423289 A & CN 105005181 A	1-20
P,A	WO 2016/208299 A1 (Fujifilm Corp.), 29 December 2016 (29.12.2016), claims (Family: none)	1-20

The total content of the compound (B) in the treatment solution in the invention described in claim 1 is 10^{-10} to 0.1% by mass. However, the total content which is disclosed specifically in the description as a total content that enables the prevention of the deterioration in lithographic performance or the occurrence of defects is up to 10^{-4}% by mass.

A component of which the content is not 10^{-11} to 0.1% by mass in the treatment solution is a compound that does not satisfy the requirement (b) and therefore cannot be regarded as the compound (B). Consequently, the invention described in claim 1 also includes a case where, in addition to the component (B), a compound selected from an alcohol compound, a ketone compound, an ester compound, an ether compound and an aldehyde compound having 6 or more carbon atoms is contained in an amount of more than 0.1% by mass.

Furthermore, if it is assumed that the compound (B) can be contained in an amount of up to 0.1% by mass, it is considered that the compound (C) can be contained in an amount of up to 10^3 times that is the upper limit of the content ratio P, i.e., up to 100% by mass (provided that the amount of the compound (C) does not exceed 10% by mass from the range of the content of the compound (A)).

However, in light of the statements in [0037] and [0039] and others in the description, each of the compounds (B) and (C) contains impurities. Therefore, it cannot be regarded that the effect of preventing the deterioration in lithographic performance or the occurrence of defects can be generalized or expanded to a range that far exceeds the upper limit of the content of impurities which is disclosed specifically in the description.

Consequently, the inventions of claim 1 and claims 2-20 dependent on claim 1 lack the support within the meaning of PCT Article 6.

Such being the case, the search was carried out under the assumption that the total content of a compound selected from an alcohol compound, a ketone compound, an ester compound, an ether compound and an aldehyde compound having 6 or more carbon atoms in the treatment solution is limited to 10^{-10} to 10^{-4}% by mass.

In the wording “炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物 (an alcohol compound, a ketone compound, an ester compound, an ether compound and an aldehyde compound having 6 or more carbon atoms)” described in claim 1 in Japanese text, it is unclear as to whether the wording “炭素数６以上の (having at least 6 carbon atoms)” limits the number of carbon atoms only in “an alcohol compound” or limits the number of carbon atoms in each of “an alcohol compound, a ketone compound, an ester compound, an ether compound and an aldehyde compound”.

This search has been carried on the assumption that the above statement in claim 1 has a latter meaning taking the statement in [0057] to [0079] in the description into consideration.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１０６１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/32(2006.01)i, G03F7/16(2006.01)i, G03F7/42(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/32, G03F7/16, G03F7/42, H01L21/027, H01L21/304, C07B63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-032788 A (富士フイルム株式会社) 2012.02.16, ［特許請求の範囲］ & US 2012/0003591 A1, Claims & KR 10-2012-0002468 A & TW 201205208 A	1-20
A	JP 9-049000 A (株式会社村田製作所) 1997.02.18, ［特許請求の範囲］（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2013-023441 A (オルガノ株式会社) 2013.02.04, ［特許請求の範囲］（ファミリーなし）	1-20

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１７	０６．０６．２０１７

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

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

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2009-025708 A（富士フイルム株式会社）2009.02.05, ［特許請求の範囲］（ファミリーなし）	1-20
Ａ	WO 2014/069245 A1（富士フイルム株式会社）2014.05.08, 請求の範囲 & JP 2014-112176 A & US 2015/0227049 A1, Claims & EP 2927749 A1 & KR 10-2015-0063128 A & CN 104756014 A & IL 238445 A & RU 2015116536 A & KR 10-2017-0015569 A & TW 201423289 A & CN 105005181 A	1-20
Ｐ，Ａ	WO 2016/208299 A1（富士フイルム株式会社）2016.12.29, 請求の範囲（ファミリーなし）	1-20

請求項１に係る発明における化合物（Ｂ）の処理液中の含有率の合計は，１０^{-10}～０．１質量％であるが，明細書においてリソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制するものとして具体的に開示されているのは，上限が１０^{-4}質量％までである。

また，処理液中の含有率が１０^{-11}～０．１質量％ではない成分は，要件（ｂ）を満たさないため化合物（Ｂ）ではないと解されるため，請求項１に係る発明は，化合物（Ｂ）と別に炭素数６以上のアルコール化合物，ケトン化合物，エステル化合物，エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択される化合物を，０．１質量％超含むことを許容する。

さらに，化合物（Ｂ）が上限０．１質量％まで含有して良いとすると，化合物（Ｃ）は比率Ｐの上限１０^{3}倍，すなわち１００質量％まで含有して良い（ただし，化合物（Ａ）の範囲から１０質量％は超えない）ことになる。

しかしながら，明細書［００３７］及び［００３９］等の記載によれば，化合物（Ｂ），化合物（Ｃ）は不純物であるところ，明細書に具体的に開示された不純物の含有率の上限をはるかに超える範囲まで，リソ性能の悪化や欠陥の発生を抑制する効果を一般化ないし拡張できるとは認められない。

したがって，請求項１及びこれに従属する請求項２－２０に係る発明は，PCT 第６条の意味での裏付けを欠いている。

よって，調査は炭素数６以上のアルコール化合物，ケトン化合物，エステル化合物，エーテル化合物及びアルデヒド化合物から選択される化合物の処理液中の含有率の合計が，１０^{-10}～１０^{-4}質量％の範囲に限定して行った。

請求項１に記載の「炭素数６以上のアルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物」において，「炭素数６以上の」が，「アルコール化合物」のみの炭素数を限定しているのか，「ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルデヒド化合物」の炭素数も限定しているのか，いずれであるか不明瞭である。

調査は，明細書［００５７］－［００７９］の記載を考慮し，後者の意味であると解して行った。