



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916671 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280060759.1

(22) 申请日 2022.09.13

(30) 优先权数据

2021-152966 2021.09.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034227 2022.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/048020 JA 2023.03.30

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 清水哲也 白川三千纮 高桥智美

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

权利要求书2页 说明书44页

(54) 发明名称

处理液的检定方法及处理液的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种处理液的检定方法,其判定在用作显影液或冲洗液时,是否为能够形成抑制了线宽的不均的抗蚀剂图案的处理液。本发明的课题还在于提供一种处理液的制造方法。本发明的处理液的检定方法是一种含脂肪族烃系溶剂的处理液的检定方法,其具有:工序A1:获取处理液中的选自由具有碳数为1~3的羟基的羧酸及甲酸所组成的组中的至少一种酸成分的含量的测量数据;以及工序A2:判定工序A1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

1. 一种处理液的检定方法,所述处理液含有脂肪族烃系溶剂,该方法具有:

工序A1:获取所述处理液中的选自由具有碳数为1~3的烃基的羧酸及甲酸所组成的组中的至少一种酸成分的含量的测量数据;以及

工序A2:判定所述工序A1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

2. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述脂肪族烃系溶剂含有选自由壬烷、癸烷、十一烷、十二烷及甲基癸烷所组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述脂肪族烃系溶剂是十一烷。

4. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述酸成分是乙酸。

5. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述酸成分的含量相对于所述处理液的总质量为1质量ppm~2000质量ppm。

6. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其具有:

工序B1:获取所述处理液中的酯系溶剂的含量相对于所述脂肪族烃系溶剂的含量的质量比的测量数据;以及

工序B2:判定所述工序B1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

7. 根据权利要求6所述的处理液的检定方法,其中,

所述酯系溶剂含有选自由乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯所组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的处理液的检定方法,其中,

所述酯系溶剂是乙酸丁酯。

9. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其具有:

工序C1:获取所述处理液中的芳香族烃的含量的测量数据;以及

工序C2:判定所述工序C1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

10. 根据权利要求9所述的处理液的检定方法,其中,

所述芳香族烃的含量相对于所述处理液的总质量为1质量ppm~2000质量ppm。

11. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其具有:

工序D1:获取所述处理液中的醇的含量的测量数据;以及

工序D2:判定所述工序D1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

12. 根据权利要求11所述的处理液的检定方法,其中,

所述醇的含量相对于所述处理液的总质量为1质量ppm~5000质量ppm。

13. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其具有:

工序E1:获取所述处理液中的水的含量的测量数据;以及

工序E2:判定所述工序E1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

14. 根据权利要求13所述的处理液的检定方法,其中,

所述水的含量相对于所述处理液的总质量为1质量ppm~1000质量ppm。

15. 根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其具有:

工序F1:获取所述处理液中的选自由Fe、Ni及Cr所组成的组中的至少一种金属元素的含量的测量数据;以及

工序F2:判定所述工序F1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

16.根据权利要求15所述的处理液的检定方法,其中,

所述金属元素的含量相对于所述处理液的总质量为0.03质量ppt ~ 100质量ppt。

17.根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述处理液是显影液或冲洗液。

18.根据权利要求1所述的处理液的检定方法,其中,

所述处理液用于由KrF、ArF、ArF浸渍、极紫外线或电子束所曝光的抗蚀剂组合物的处理。

19.一种处理液的制造方法,其具有权利要求1 ~ 18中任一项所述的处理液的检定方法。

处理液的检定方法及处理液的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理液的检定方法及处理液的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,在IC(Integrated Circuit,集成电路)或LSI(Large Scale Integrated circuit,大规模集成电路)等半导体器件的制造工艺中,通过使用光致抗蚀剂组合物的光刻工艺进行微细加工。

[0003] 在这样的光刻工艺中,由光致抗蚀剂组合物(也被称为感光化射线性或感放射线性树脂组合物,或化学增幅型抗蚀剂组合物)形成涂膜后,曝光所获得的涂膜,然后,用显影液进行显影而得到图案状固化膜,并用冲洗液对显影后的固化膜进行清洗。

[0004] 例如,专利文献1中公开了将烃系溶剂用作显影液或冲洗液。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2016/208313号

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 如上所述,专利文献1公开了使用含有脂肪族烃系溶剂的显影液或冲洗液进行抗蚀剂膜处理,然而,本发明人等发现,处理后得到的抗蚀剂图案的线宽有时不均。

[0010] 本发明的课题在于提供一种处理液的检定方法,在所述检定方法中,在将所述处理液用作显影液或冲洗液时,判定所述处理液是否能够形成抑制了线宽的不均的抗蚀剂图案。另外,本发明的课题还在于提供一种处理液的制造方法。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明人等为解决上述课题而进行了深入的研究,结果发现通过以下结构能够解决上述课题。

[0013] [1]

[0014] 一种处理液的检定方法,所述处理液含有脂肪族烃系溶剂,该方法具有:

[0015] 工序A1:获取上述处理液中的选自由具有碳数为1~3的烃基的羧酸及甲酸所组成的组中的至少一种酸成分的含量的测量数据;以及

[0016] 工序A2:判定上述工序A1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。

[0017] [2]

[0018] 根据[1]所述的处理液的检定方法,其中,

[0019] 上述脂肪族烃系溶剂含有选自由壬烷、癸烷、十一烷、十二烷及甲基癸烷所组成的组中的至少一种。

[0020] [3]

[0021] 根据[1]或[2]所述的处理液的检定方法,其中,

- [0022] 上述脂肪族烃系溶剂是十一烷。
- [0023] [4]
- [0024] 根据[1] ~ [3]中任一项所述的处理液的检定方法,其中,
- [0025] 上述酸成分是乙酸。
- [0026] [5]
- [0027] 根据[1] ~ [4]中任一项所述的处理液的检定方法,其中,
- [0028] 上述酸成分的含量相对于上述处理液的总质量为1 ~ 2000质量ppm。
- [0029] [6]
- [0030] 根据[1] ~ [5]中任一项所述的处理液的检定方法,其具有:
- [0031] 工序B1:获取上述处理液中的酯系溶剂的含量相对于上述脂肪族烃系溶剂的含量的质量比的测量数据;以及
- [0032] 工序B2:判定上述工序B1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。
- [0033] [7]
- [0034] 根据[6]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0035] 上述酯系溶剂含有选自由乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯所组成的组中的至少一种。
- [0036] [8]
- [0037] 根据[6]或[7]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0038] 上述酯系溶剂是乙酸丁酯。
- [0039] [9]
- [0040] 根据[1] ~ [8]中任一项所述的处理液的检定方法,其具有:
- [0041] 工序C1:获取上述处理液中的芳香族烃的含量的测量数据;以及
- [0042] 工序C2:判定上述工序C1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。
- [0043] [10]
- [0044] 根据[9]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0045] 上述芳香族烃的含量相对于上述处理液的总质量为1 ~ 2000质量ppm。
- [0046] [11]
- [0047] 根据[1] ~ [10]中任一项所述的处理液的检定方法,其具有:
- [0048] 工序D1:获取上述处理液中的醇的含量的测量数据;以及
- [0049] 工序D2:判定上述工序D1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。
- [0050] [12]
- [0051] 根据[11]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0052] 上述醇的含量相对于上述处理液的总质量为1 ~ 5000质量ppm。
- [0053] [13]
- [0054] 根据[1] ~ [12]中任一项所述的处理液的检定方法,其具有:
- [0055] 工序E1:获取上述处理液中的水的含量的测量数据;以及
- [0056] 工序E2:判定上述工序E1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。
- [0057] [14]

- [0058] 根据[13]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0059] 上述水的含量相对于上述处理液的总质量为1~1000质量ppm。
- [0060] [15]
- [0061] 根据[1]~[14]中任一项所述的处理液的检定方法,其具有:
- [0062] 工序F1:获取上述处理液中的选自Fe、Ni及Cr所组成的组中的至少一种金属元素的含量的测量数据;以及
- [0063] 工序F2:判定上述工序F1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围。
- [0064] [16]
- [0065] 根据[15]所述的处理液的检定方法,其中,
- [0066] 上述金属元素的含量相对于上述处理液的总质量为0.03~100质量ppt。
- [0067] [17]
- [0068] 根据[1]~[16]中任一项所述的处理液的检定方法,其中,
- [0069] 上述处理液是显影液或冲洗液。
- [0070] [18]
- [0071] 根据[1]~[17]中任一项所述的处理液的检定方法,其中,
- [0072] 上述处理液用于由KrF、ArF、ArF浸渍、极紫外线或电子束所曝光的抗蚀剂组合物的处理。
- [0073] [19]
- [0074] 一种处理液的制造方法,其具有[1]~[18]中任一项所述的处理液的检定方法。
- [0075] 发明效果
- [0076] 根据本发明,可提供一种处理液的检定方法,在所述检定方法中,在用作显影液或冲洗液时,判定是否为能够形成抑制了线宽的不均的抗蚀剂图案的处理液。另外,根据本发明,还可提供一种处理液的制造方法。

具体实施方式

- [0077] 以下,对本发明进行详细说明。
- [0078] 以下所记载的构成要件的说明有时基于本发明的代表性实施方式来进行,但是本发明并不限于这样的实施方式。
- [0079] 此外,本说明书中,用“~”所表示的数值范围是指将“~”的前后所记载的数值作为上限值及下限值而包含的范围。在本说明书中分阶段所记载的数值范围中,其某个数值范围所记载的上限值或下限值可以由其他的分阶段所记载的数值范围的上限值或下限值替换。另外,在本说明书记载的数值范围中,可以将某个数值范围所记载的上限值或下限值置换为实施例所示的值。
- [0080] 另外,本说明书中,在处理液中各成分所对应的物质存在多个的情况下,如无特别说明,处理液中各成分的量是指处理液中所存在的多个物质的总量。
- [0081] 另外,本发明中,“ppm”是指“百万分之一(parts-per-million) (10^{-6})”,“ppb”是指“十亿分之一(parts-per-billion) (10^{-9})”,“ppt”是指“一兆分之一(parts-per-trillion) (10^{-12})”,“ppq”是指“一千兆分之一(parts-per-quadrillion) (10^{-15})”。
- [0082] 另外,本发明中,1Å(埃)相当于0.1nm。

[0083] 另外,本发明中的基团(原子组)的标记中,在本发明的效果不受损害的范围内,未标记取代及未取代的标记是包括不具有取代基的基团和具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未取代烷基),也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。这对于各化合物意义相同。

[0084] 本说明书中的“光化射线”或“放射线”意指例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)等。本说明书中的“光”意指光化射线或放射线。

[0085] 除非有特别说明,本说明书中的“曝光”不仅包含由汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等进行的曝光,还包含由电子束及离子束等粒子束进行的描绘。

[0086] 在本说明书中,两个以上的优选方式的组合是更优选方式。

[0087] [处理液的检定方法]

[0088] 本发明的处理液的检定方法(以下,也称为“本检定方法”)是一种含脂肪族烃系溶剂的处理液的检定方法,其具有:获取上述处理液中的选自由具有碳数为1~3的烷基的羧酸及甲酸所组成的组中的至少一种酸成分(以下,也称为“特定酸成分”)的含量的测量数据的工序A1;以及判定上述工序A1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序A2。

[0089] 由于通过本发明的处理液的检定方法预先判定处理液中的特定酸成分的含量是否在许可范围内,因此即使对于使用该处理液所处理的抗蚀剂图案的线宽的不均不做实际测量,也能够高精度地判定抗蚀剂图案的线宽的不均发生与否。

[0090] 尽管其原因的细节尚不明确,但可以推测出,这是因为抗蚀剂图案的线宽的不均与用于形成抗蚀剂图案的处理液(显影液或冲洗液)所含有的特定酸成分的含量密切相关。虽然细节尚不明确,但可以推测出,由于特定酸成分以规定量存在,因此能够通过特定酸成分本身抑制线宽的不均增加,并且由于其与可能成为导致线宽的不均的重要原因的其他成分进行了某种相互作用,因此线宽的不均得到了抑制。

[0091] (处理液)

[0092] 以下,对本检定方法中使用的处理液(以下,也称为“本处理液”)中含有的成分及可能含有的成分进行说明。

[0093] <脂肪族烃系溶剂>

[0094] 本处理液含有脂肪族烃系溶剂。脂肪族烃系溶剂是作为有机溶剂而包含在本处理液中的成分。

[0095] 在本说明书中,有机溶剂是相对于本处理液的总质量以8000质量ppm以上的含量所包含的有机溶剂。另外,相对于本处理液的总质量,以不到8000质量ppm的含量所包含的有机溶剂则相当于有机杂质,并不被视作有机溶剂。

[0096] 脂肪族烃系溶剂是直链状、支链状及环状(单环或多环)中的任一种,优选为直链状。另外,脂肪族烃系溶剂可以是饱和脂肪族烃及不饱和脂肪族烃中的任一种。

[0097] 脂肪族烃系溶剂的碳数多数情况下为2以上,优选为5以上,更优选为9以上。上限优选为30以下,更优选为20以下,进一步优选为15以下,特别优选为13以下。具体而言,脂肪族烃系溶剂的碳数优选为11。

[0098] 作为脂肪族烃系溶剂,例如,可列举戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、环己烷、乙基环己烷、甲基环己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、甲基癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、2,2,4-三甲基戊烷及2,2,3-三甲基己烷。

[0099] 从作为显影液及冲洗液的功能更加优异这一点来考虑,脂肪族烃系溶剂优选含有碳数为5以上(优选碳数为20以下)的脂肪族烃,更优选含有碳数为9以上(优选碳数为13以下)的脂肪族烃,进一步优选含有选自壬烷、癸烷、十一烷、十二烷及甲基癸烷所组成的组中的至少一种,特别优选含有十一烷,最优选为十一烷。

[0100] 脂肪族烃系溶剂可以单独使用一种,也可并用两种以上。

[0101] 从作为显影液及冲洗液的功能更加优异这一点来考虑,脂肪族烃系溶剂的含量相对于本处理液的总质量优选为1质量%以上且不到100质量%,更优选为2~70质量%,进一步优选为5~30质量%。

[0102] <特定酸成分>

[0103] 本处理液可以含有特定酸成分。如上所述,特定酸成分是具有碳数为1~3的烃基的羧酸及甲酸。特定酸成分可以在本处理液中离子化并作为离子而存在。

[0104] 特定酸成分可以是包含在用于制造本处理液的原料(例如,有机溶剂)中的酸成分,也可以在本处理液的制造工序中被有意添加,还可以是在本处理液的制造过程中自本处理液的制造装置等转移(所谓的污染)的酸成分。

[0105] 作为具有碳数为1~3的烃基的羧酸的具体例,可列举乙酸、丙酸及正丁酸(酪酸)等具有碳数为1~3的烷基的脂肪酸、以及丙二酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸及丁烯二酸等具有碳数为1~3的烃基的多元羧酸,优选为具有碳数为1~3的烷基的脂肪酸。

[0106] 特定酸成分可以仅含有一种,也可以含有两种以上。

[0107] 特定酸成分的含量并无特别限制,相对于本处理的总质量优选为1~2000质量ppm,更优选为3~1200质量ppm,进一步优选为10~30质量ppm。

[0108] <特定金属元素>

[0109] 本处理液可以含有选自Fe、Ni及Cr所组成的组中的至少一种金属元素(以下,也称为“特定金属元素”)。

[0110] 特定金属元素可以以粒子(含金属粒子)的形态包含在本处理液中,也可以以离子(金属离子)的形态包含在本处理液中,还可以以这两者的形态包含在本处理液中。

[0111] 特定金属杂质可以是包含在用于制造本处理液的原料(例如,有机溶剂)中的杂质,也可以在本处理液的工序中被有意添加,还可以是在本处理液的制造过程中自本处理液的制造装置等转移(所谓的污染)的杂质。

[0112] 特定金属元素的含量是并无特别限制,相对于处理液的总质量优选为0.03~100质量ppt,更优选为3~60质量ppt,进一步优选为3~25质量ppt。

[0113] 特定金属元素可以仅含有一种,也可以含有两种以上。当含有两种以上的特定金属元素时,合计含量在上述范围之内。

[0114] <酯系溶剂>

[0115] 从作为显影液及冲洗液的功能更加优异这一点来考虑,本处理液优选进一步含有作为有机溶剂的一种的酯系溶剂。

[0116] 酯系溶剂可以是直链状、支链状以及环状(单环或多环)中的任意一种,优选为直

链状。

[0117] 酯系溶剂的碳数多数情况下为2以上,优选为3以上,更优选为4以上,进一步优选为6以上。上限多数情况下为20以下,优选为10以下,更优选为8以下,特别优选为7以下。具体而言,酯系溶剂的碳数优选为6。

[0118] 作为酯系溶剂的具体实例,可列举出乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸己酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、2-羟基异丁酸甲酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯。

[0119] 酯系溶剂优选含有选自乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯所组成的组中的至少一种,更优选含有乙酸丁酯,进一步优选为乙酸丁酯。

[0120] 酯系溶剂可以仅含有一种,也可以含有两种以上。

[0121] 从作为显影液及冲洗液的功能更加优异这一点考虑,酯系溶剂的含量相对于本处理液的总质量优选为30~99质量%,更优选为30~98质量%,进一步优选为70~95质量%。

[0122] <水>

[0123] 本处理液可以进一步含有水。作为水没有特别限制,例如,可列举出蒸馏水、离子交换水及纯水等。

[0124] 水可以被添加到处理液中,也可以在本处理液的制造工序中被非有意地混合到本处理液中。作为在本处理液的制造工序中非有意混合的情况,例如,可列举出水含在用于制造本处理液的原料(例如,有机溶剂)中的情况、及在本处理液的制造工序中混合(例如,污染)的情况等,但不限于上述情况。

[0125] 水的含量并无特别限制,相对于本处理液的总质量优选为1~1000质量ppm,更优选为5~100质量ppm。

[0126] <芳香族烃>

[0127] 本处理液可以进一步含有芳香族烃。芳香族烃并不包含在上述有机溶剂中,相当于有机杂质。换言之,芳香族烃的含量相对于本处理液的总质量不到8000质量ppm。

[0128] 有机杂质可以被添加到本处理液中,也可以在本处理液的制造工序中被非有意地混合到本处理液中。作为在本处理液的制造工序中非有意混合的情况,例如,可列举出有机杂质含在用于制造本处理液的原料(例如,有机溶剂)中的情况、及在本处理液的制造工序中混合(例如,污染)的情况等,但不限于上述情况。

[0129] 芳香族烃的碳数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为10~12。

[0130] 芳香族烃所具有的芳香环可以是单环及多环中的任一种。

[0131] 芳香族烃所具有的芳香环的成环原子数优选为6~12,更优选为6~8,进一步优选为6。

[0132] 芳香族烃所具有的芳香环也可以进一步含有取代基。作为上述取代基,例如,可列举出烷基、烯基及将这些组合而成的基团。上述烷基及上述烯基可以是直链状、支链状及环状中的任一种。上述烷基及上述烯基的碳数优选为1~10,更优选为1~5。

[0133] 作为芳香族烃所具有的芳香环,例如,可列举出可以具有取代基的苯环、可以具有

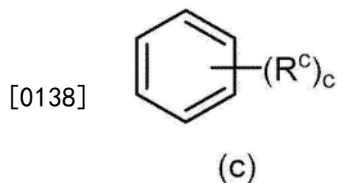
取代基的萘环及可以具有取代基的蒽环,优选为可以具有取代基的苯环。

[0134] 换言之,作为芳香族烃,优选为可以具有取代基的苯。

[0135] 芳香族烃优选包含选自 $C_{10}H_{14}$ 、 $C_{11}H_{16}$ 及 $C_{10}H_{12}$ 所组成的组中的至少一种。

[0136] 另外,芳香族烃也优选为由式(c)表示的化合物。

[0137] [化学式1]



[0139] 在式(c)中, R^c 表示取代基。 c 表示0~6的整数。

[0140] R^c 表示取代基。

[0141] 作为 R^c 所表示的取代基,优选为烷基或烯基。

[0142] 上述烷基及上述烯基可以是直链状、支链状及环状中的任一种。

[0143] 上述烷基及上述烯基的碳数优选为1~10,更优选为1~5。

[0144] 当存在多个 R^c 时, R^c 彼此可以相同或不同, R^c 彼此可以互相键结而形成环。

[0145] 另外, R^c (存在多个 R^c 时,为多个 R^c 的一部分或全部)可以与式(c)中的苯环进行缩合而形成缩合环。

[0146] c 表示0~6的整数。

[0147] c 优选为1~5的整数,更优选为1~4的整数。

[0148] 芳香族烃的分子量优选为50以上,更优选为100以上,进一步优选为120以上。上限优选为1000以下,更优选为300以下,进一步优选为150以下。

[0149] 作为芳香族烃,例如,可列举出1,2,4,5-四甲基-苯(1,2,4,5-tetramethyl-benzene)、1-乙基-3,5-二甲基-苯(1-ethyl-3,5-dimethyl-benzene)、1,2,3,5-四甲基-苯(1,2,3,5-tetramethyl-benzene)及1-乙基-2,4-二甲基-苯(1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene)等的 $C_{10}H_{14}$;1-甲基-4-(1-甲基丙基)-苯(1-methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene)及(1-甲基丁基)-苯((1-methylbutyl)-benzene)等的 $C_{11}H_{16}$;1-甲基-2-(2-丙烯基)-苯(1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene)及1,2,3,4-四氢萘(1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene)等的 $C_{10}H_{12}$ 。

[0150] 作为芳香族烃,优选为1,2,4,5-四甲基-苯(1,2,4,5-tetramethyl-benzene)、1-乙基-3,5-二甲基-苯(1-ethyl-3,5-dimethyl-benzene)、1,2,3,5-四甲基-苯(1,2,3,5-tetramethyl-benzene)、1-甲基-4-(1-甲基丙基)-苯(1-methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene)及 $C_{10}H_{12}$,更优选为1-乙基-3,5-二甲基-苯(1-ethyl-3,5-dimethyl-benzene)或1,2,3,5-四甲基-苯(1,2,3,5-tetramethyl-benzene)。

[0151] 芳香族烃可以仅含有一种,也可以含有两种以上。

[0152] 芳香族烃的含量并无特别限制,相对于本处理液的总质量优选为1~2000质量ppm,更优选为10~1200质量ppm,进一步优选为60~360质量ppm。

[0153] <醇>

[0154] 本处理液可以进一步含有作为有机杂质的一的醇。醇不包括在上述有机溶剂中,相当于有机杂质。换言之,醇的含量相对于处理液的总质量不到8000质量ppm。

[0155] 醇的碳数优选为1~20,更优选为1~5,进一步优选为2~5。

[0156] 醇优选含有选自自由乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇及2-甲基-1-丁醇所组成的组中的至少一种,更优选含有1-丁醇、2-丁醇、叔-丁醇,进一步优选含有1-丁醇。

[0157] 醇可以仅含有一种,也可以含有两种以上。

[0158] 醇的含量并无特别限定,相对于本处理液的总质量优选为1~5000质量ppm,更优选为10~400质量ppm,进一步优选为20~60质量ppm。

[0159] (其他成分)

[0160] 本处理液还可以含有上述以外的其他成分。

[0161] 作为其他成分,可列举出酮系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂等有机溶剂、表面活性剂、含硫成分等。

[0162] <用途>

[0163] 本处理液优选用作半导体器件制造工序中所使用的显影液或冲洗液。

[0164] 另外,本处理液还优选用于处理(尤其是显影)由KrF、ArF、ArF浸渍、极紫外线(EUV)或电子束(EB)所曝光的抗蚀剂组合物(尤其是负型抗蚀剂膜)。

[0165] 另外,本处理液也可用作半导体器件制造工序中所使用的预湿液。

[0166] 另外,本处理液也可用作晶圆的端面及周边的倾斜部(侧边)的清洗液、背面清洗液(与晶圆的形成半导体基板的一侧相反侧的面的清洗液)。

[0167] 另外,本处理液也可用作各种制造设备、涂布处理装置及移载容器的清洗液。

[0168] (工序A1及工序A2)

[0169] 本检定方法具有:获取本处理液中的特定酸成分的含量的测量数据的工序A1;以及判定工序A1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序A2。

[0170] 工序A1中,本处理液中的特定酸成分的种类的确定及含量的测量可使用GCMS(气相色谱质谱分析装置,gas chromatography mass spectrometry)来进行。

[0171] 工序A2中的许可范围是在实施工序A1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序A1中得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0172] 由本检定方法判定为合格的处理液能够形成线宽的不均得到了抑制的抗蚀剂图案。

[0173] 工序A2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0174] 首先,准备特定酸成分的含量为已知且特定酸成分的含量相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0175] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的线宽的不均,对于线宽的不均在可容许的范围内的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的特定酸成分的含量,设定处理液中的特定酸成分的含量范围,并将其作为许可范围。

[0176] 可能成为许可范围的特定酸成分的含量相对于本处理液的总质量优选为2000质量ppm以下,更优选为1200质量ppm以下,进一步优选为30质量ppm以下。

[0177] 判定上述测量数据是否包含于许可范围的工序A2例如通过使用计算机等的硬件所构成的处理装置来进行。以下说明进行工序A2的判定的处理装置的结构的一例,但工序

A2并不限于通过下述处理装置来实施。

[0178] 处理装置具有输入部、处理部、存储部和输出部。存储器具有能够从外部存储数据的存储器和ROM(Read Only Memory,只读存储器)。

[0179] 处理装置可以由通过执行存储在ROM中的程序而使各部位发挥作用的计算机构成,也可以是各部位由专用电路所构成的专用装置。此外,程序例如以计算机软件的形式提供。

[0180] 输入部是具有输入工序A1中所得到的测量数据的功能的部位,例如,可以是鼠标及键盘等各种输入设备,也可以是实施工序A1的测量装置。

[0181] 处理部是实施工序A2的判定的部位。更具体而言,在从输入部接收工序A1中所得到的测量数据的同时,读取存储部中存储的许可范围,将测量数据与许可范围进行比较,判定测量数据是否包含于许可范围。处理部按照预先设定的程序,根据该判定结果对输出部实施规定的控制。另外,处理部使存储部存储由输入部输入的测量数据。有时,处理部基于选自由由输入部输入的测量数据及存储在存储部中的过去的测量数据所组成的组中的数据,计算出新的基准数据和许可范围,并将其存储在存储部中。

[0182] 输出部是具有输出工序A2的判定结果的功能的部位,例如,可列举出:显示判定结果的显示器等显示装置、在输出介质上显示判定结果的打印机等设备、输出警报的语音输出装置、及向用户通知判定结果的通信设备等。

[0183] 工序A2中,处理部在工序A1中所得到的测量数据不包含于许可范围时(判定结果为不合格时),可以控制输出部进行选自不合格的判定结果的显示(向显示装置的显示及向输出介质的显示等)及对用户的警告的执行(警报及通知等)中的处理。由此,能够通知用户工序A1中所获取的测量数据不包含于许可范围,敦促用户停止制造所述处理液以及对与获取到测量数据的处理液相同批次的处理液实施废弃或纯化等处理。

[0184] 另外,处理部在工序A1中所得到的测量数据包含于许可范围时(判定结果为合格时),可以控制输出部进行选自合格的判定结果的显示(向显示装置的显示及向输出介质的显示等)及对用户的通知中的处理。

[0185] 处理装置可以具有制造处理液的制造部(制造装置),处理部可以通过电路与制造部连接。处理部例如在工序A2中可以在工序A1中所得到的测量数据不包含于许可范围时(判定结果为不合格时),控制制造部停止制造处理液,另外,也可以在工序A1中所得到的测量数据包含于许可范围时(判定结果为合格时),控制制造部继续制造处理液。

[0186] 作为制造部,只要能够制造处理液即可,其结构并无特别限制,可以适当利用公知的制造装置。

[0187] (其他工序)

[0188] 本检定方法可以进一步具有除了工序A1及工序A2以外的其他工序。作为其他工序,可列举工序B1及工序B2、工序C1及工序C2、工序D1及工序D2、工序E1及工序E2、工序F1及工序F2。

[0189] <工序B1及工序B2>

[0190] 本检定方法可以具有:获取本处理液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比的测量数据的工序B1;以及判定工序B1中所得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序B2。

[0191] 由此,即使未用本处理液实际处理抗蚀剂膜,也能够高精度地判定是否为灵敏度(与设定灵敏度之比)优异的处理液。

[0192] 工序B1中,本处理液中的脂肪族烃系溶剂及酯系溶剂的种类的确定、含量的测量及质量比的测量可使用GCMS(气相色谱质谱分析装置,gas chromatography mass spectrometry)来进行。

[0193] 工序B2中的许可范围是在实施工序B1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序B1中所得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0194] 由本检定方法判定为合格的处理液可以说是与设定灵敏度之比优异的处理液。

[0195] 工序B2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0196] 首先,准备酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比为已知且该质量比相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0197] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的灵敏度,对于与设定灵敏度之比在可容许的范围内的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的上述质量比,设定处理液中的上述质量比的范围,并将其作为许可范围。

[0198] 可能成为许可范围的上述质量比优选为0.4~99.0,更优选为2.3~49.0,进一步优选为2.3~19.0,特别优选为8.1~10.1。

[0199] 工序B2中所使用的处理装置等与工序A2中说明过的处理装置相同,故省略其说明。

[0200] <工序C1及工序C2>

[0201] 本检定方法可以具有:获取本处理液中的芳香族烃的含量的测量数据的工序C1;以及判定工序C1中得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序C2。

[0202] 由此,即使未用本处理液实际处理抗蚀剂膜,也能够高精度地判定是否能够形成桥接缺陷少的抗蚀剂图案。在此,所谓桥接缺陷是指在所形成的抗蚀剂图案中图案彼此相连的桥接状的缺陷。

[0203] 工序C1中,本处理液中的芳香族烃的种类的确定及含量的测量可使用GCMS(气相色谱质谱分析装置,gas chromatography mass spectrometry)来进行。

[0204] 工序C2中的许可范围是在实施工序C1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序C1中所得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0205] 由本检定方法判定为合格的处理液能够形成桥接缺陷少的抗蚀剂图案。

[0206] 工序C2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0207] 首先,准备芳香族烃的含量为已知且芳香族烃的含量相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0208] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的桥接缺陷,对桥接缺陷在可容许的范围内的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的芳香族烃的含量,设定处理液中的芳香族烃的含量的范围,并将其作为许可范围。

[0209] 可能成为许可范围的芳香族烃的含量相对于本处理液的总质量优选为2000质量

ppm以下。

[0210] 工序C2中所使用的处理装置等与工序A2中说明过的处理装置相同,故省略其说明。

[0211] <工序D1及工序D2>

[0212] 本检定方法可以具有:获取本处理液中的醇的含量的测量数据的工序D1;以及判定工序D1中所得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序D2。

[0213] 由此,即使未用本处理液实际处理抗蚀剂膜,也能够高精度地判定是否可以得到缺陷少的抗蚀剂图案。

[0214] 工序D1中,本处理液中的醇的种类的确定及含量的测量可使用GCMS(气相色谱质谱分析装置,gas chromatography mass spectrometry)来进行。

[0215] 工序D2中的许可范围是在实施工序D1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序D1中所得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0216] 由本检定方法判定为合格的处理液能够形成缺陷少的抗蚀剂图案。

[0217] 工序D2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0218] 首先,准备醇的含量为已知且醇的含量相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0219] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的缺陷数,对于缺陷数在可容许的范围内的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的醇的含量,设定处理液中的醇的含量的范围,并将其作为许可范围。

[0220] 可能成为许可范围的醇的含量相对于本处理液的总质量优选为5000质量ppm以下,更优选为150质量ppm以下,进一步优选为60质量ppm以下。

[0221] 工序D2中所使用的处理装置等与工序A2中说明过的处理装置相同,故省略其说明。

[0222] <工序E1及工序E2>

[0223] 本检定方法可以具有:获取本处理液中的水的含量的测量数据的工序E1;以及判定工序E1中所得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序E2。

[0224] 由此,即使未用本处理液实际处理抗蚀剂膜,也能够高精度地判定是否能够形成抑制了图案崩塌的抗蚀剂图案。

[0225] 工序E1中,本处理液中的水的含量的测量可使用以卡尔费休水分测定法为测量原理的装置来进行。

[0226] 工序E2中的许可范围是在实施工序E1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序E1中所得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0227] 由本检定方法判定为合格的处理液能够形成抑制了图案崩塌的抗蚀剂图案。

[0228] 工序E2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0229] 首先,准备水的含量为已知且水的含量相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0230] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的图案崩塌,对于图案崩塌在可容许的范围内

的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的水的含量,设定处理液中的水的含量的范围,并将其作为许可范围。

[0231] 可能成为许可范围的水的含量相对于本处理液的总质量优选为1000质量ppm以下,更优选为100质量ppm以下。

[0232] 工序E2中所使用的处理装置等与工序A2中说明过的处理装置相同,故省略其说明。

[0233] <工序F1及工序F2>

[0234] 本检定方法可以具有:获取本处理液中的特定金属元素的含量的测量数据的工序F1;以及判定工序F1中所得到的测量数据是否包含于预先设定的许可范围的工序F2。

[0235] 由此,即使未用本处理液实际处理抗蚀剂膜,也能够高精度地判定是否能够形成含金属元素缺陷(含金属缺陷)少的抗蚀剂图案。

[0236] 特定金属元素的种类及含量的测量可使用以ICP-MS法(电感耦合等离子体质谱法)为测量原理的装置来进行。

[0237] ICP-MS法中,设为测量对象的金属元素的含量可不依赖于其存在形态而进行测量。

[0238] 例如,当特定金属杂质以含金属粒子的形态包含在本处理液中时,可测量含金属粒子中的特定金属元素的含量。另外,当特定金属杂质以金属离子的形态包含在本处理液中时,可测量对应于金属离子的特定金属元素的含量。另外,当特定金属杂质以含金属粒子及金属离子两者的形态包含在本处理液中时,可测量含金属粒子中的特定金属元素的含量和对应于金属离子的特定金属元素的含量的总量。

[0239] 作为ICP-MS法的装置,例如,可举出Agilent Technologies公司制造的Agilent 8900三段四极杆ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectrometry、电感耦合等离子体质谱仪,半导体分析用,选项#200),可按照实施例所记载的方法来测量。作为上述以外的其他装置,除了PerkinElmer公司制造的NexION350S以外,还可使用Agilent Technologies公司制造的Agilent 8800。

[0240] 工序F2中的许可范围是在实施工序F1之前预先设定的。基于该许可范围,在工序F1中所得到的测量数据包含于许可范围时,判定为“合格”,不包含于许可范围时,判定为“不合格”。

[0241] 由本检定方法判定为合格的处理液能够形成含金属缺陷少的抗蚀剂图案。

[0242] 工序F2中使用的许可范围例如可如下设定。

[0243] 首先,准备特定金属元素的含量为已知且特定金属元素的含量相互不同的多个处理液,使用各处理液实施抗蚀剂膜的处理(显影或冲洗),得到抗蚀剂图案。

[0244] 接着,测量所得到的各抗蚀剂图案的含金属缺陷的数量,对于含金属缺陷的数量在可容许的范围内的抗蚀剂图案,选择其形成所使用的处理液。然后,基于所选择的处理液中的特定金属元素的含量,设定处理液中的特定金属元素的含量的范围,并将其作为许可范围。

[0245] 可能成为许可范围的特定金属元素的含量相对于本处理液的总质量优选为100质量ppt以下,更优选为60质量ppt以下,进一步优选为30质量ppt以下。

[0246] 工序F2中所使用的处理装置等与工序A2中说明过的处理装置相同,故省略其说

明。

[0247] <处理液的制造方法>

[0248] 作为本处理液的制造方法并无特别限制,除了上述各工序,可以具有使用过滤器过滤含有有机溶剂的被纯化物的过滤工序。

[0249] 过滤工序中使用的被纯化物可以通过购买等来调配、或者使原料发生反应而获得。作为被纯化物,优选为杂质的含量少的被纯化物。作为这样的被纯化物的市售品,例如,可举出被称为“高纯度级别品”的市售品。

[0250] 作为使原料发生反应而得到被纯化物(典型而言,为含有有机溶剂的被纯化物)的方法并无特别限制,可使用公知的方法。例如,可举出在催化剂存在的情况下使一种或多种原料发生反应来获得有机溶剂的方法。

[0251] (过滤工序)

[0252] 本发明的实施方式所涉及的本处理液的制造方法具有使用过滤器过滤上述被纯化物而得到本处理液的过滤工序。作为使用过滤器过滤被纯化物的方法并无特别限制,但优选为使被纯化物在具有壳体和容纳于壳体的滤芯的过滤器单元中以加压或无加压的方式通过(通液)。

[0253] • 过滤器的细孔径

[0254] 作为过滤器的细孔径并无特别限制,可使用作为被纯化物的过滤用而通常使用的细孔径的过滤器。其中,考虑到将本处理液可能含有的粒子(含金属粒子等)的数量更容易地控制在期望范围之内这一点,过滤器的细孔径优选为200nm以下,更优选为20nm以下,进一步优选为10nm以下,特别优选为5nm以下,最优选为3nm以下。作为下限值并无特别限制,但从生产率的观点来考虑,通常优选1nm以上。

[0255] 此外,在本说明书中,过滤器的细孔径及细孔径分布意指由异丙醇(IPA)或HFE-7200(“Novec7200”,3M公司制,氢氟醚, $C_4F_9OC_2H_5$)的泡点所决定的细孔径及细孔径分布。

[0256] 若过滤器的细孔径为5.0nm以下,则在更容易控制本处理液中的含粒子数这一点上是优选的。以下,将细孔径为5nm以下的过滤器也称为“微小孔径过滤器”。

[0257] 此外,微小孔径过滤器可以单独使用,也可以和具有其他细孔径的过滤器一起使用。其中,从生产率更优异的观点考虑,优选为和具有更大细孔径的过滤器一起使用。在这种情况下,如果使预先由具有更大细孔径的过滤器过滤后的被纯化物通过微小孔径过滤器,则可防止微小孔径过滤器的堵塞。

[0258] 即,作为过滤器的细孔径,在使用一个过滤器的情况下,过滤器的细孔径优选为5.0nm以下,在使用两个以上的过滤器的情况下,具有最小细孔径的过滤器的细孔径优选为5.0nm以下。

[0259] 作为依次使用细孔径不同的两种以上的过滤器的形态,并无特别限制,可举出将已经说明过的过滤器单元沿着移送被纯化物的管路依次配置的方法。此时,当试图作为整条管路使被纯化物的每单位时间的流量恒定时,有时在细孔径较小的过滤器单元中,与细孔径较大的过滤器单元相比施加有更大的压力。在这种情况下,优选为在过滤器单元之间配置压力调节阀及阻尼器等,使施加到具有小细孔径的过滤器单元的压力恒定,另外,或将收纳有同一过滤器的过滤器单元沿着管路并列配置,增大过滤面积。这样设置的话,能够更稳定地控制本处理液中的粒子的数量。

[0260] • 过滤器的材料

[0261] 作为过滤器的材料并无特别限制,可使用作为过滤器的材料而被公知的材料。具体而言,当为树脂时,可举出尼龙(例如,6-尼龙及6,6-尼龙)等聚酰胺;聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃;聚苯乙烯;聚酰亚胺;聚酰胺酰亚胺;聚(甲基)丙烯酸酯;聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷烃、全氟乙烯丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚体、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯及聚氟乙烯等多氟碳化物;聚乙烯醇;聚酯;纤维素;乙酸纤维素等。其中,从具有更优异的抗溶剂性、所得到的本处理液具有更优异的缺陷抑制性能的方面来考虑,优选为选自尼龙(其中,优选为6,6-尼龙)、聚烯烃(其中,优选为聚乙烯)、聚(甲基)丙烯酸酯及多氟碳化物(其中,优选为聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA))所组成的组中的至少一种。这些聚合物可单独使用或组合两种以上使用。

[0262] 另外,除了树脂以外,还可以为硅藻土及玻璃等。

[0263] 此外,也可以将使聚酰胺(例如,尼龙-6或尼龙-6,6等尼龙)接枝共聚到聚烯烃(后述的UPE等)而得的聚合物(尼龙接枝UPE等)作为过滤器的材料。

[0264] 另外,过滤器可以是经过表面处理的过滤器。作为表面处理的方法并无特别限制,可使用公知的方法。作为表面处理的方法,例如,可举出化学修饰处理、等离子体处理、亲水/疏水处理、涂覆、气体处理及烧结等。

[0265] 等离子体处理由于使过滤器的表面亲水化而优选。作为进行了等离子处理而被亲水化的过滤材料表面的水接触角,并无特别限制,但由接触角测定仪所测量的25℃下的静态接触角优选为60°,更优选为50°以下,特别优选为30°以下。

[0266] 作为化学修饰处理,优选将离子交换基导入基材的方法。

[0267] 即,作为过滤器,优选为以上述举出的各材料作为基材而将离子交换基导入上述基材的过滤器。典型而言,优选为包含层的过滤器,所述层包含在上述基材的表面含有离子交换基的基材。作为表面被修饰了的基材,并无特别限制,从更容易制造这一点来考虑,优选为将离子交换基导入上述聚合物的过滤器。

[0268] 作为离子交换基,作为阳离子交换基可列举出磺酸基、羧基及磷酸基等,作为阴离子交换基可举出季铵基等。作为将离子交换基导入聚合物的方法并无特别限制,可举出使含有离子交换基和聚合性基的化合物与聚合物反应来进行典型接枝的方法。

[0269] 作为离子交换基的导入方法,并无特别限制,将游离辐射线(α 射线、 β 射线、 γ 射线、X射线及电子射线等)照射于上述树脂的纤维,使树脂中生成活性部分(自由基)。将该照射后的树脂浸渍于含有单体的溶液中而使单体接枝聚合到基材上。其结果,该单体作为接枝聚合侧链键结到聚烯烃纤维上而生成聚合物。使含有该生成的聚合物作为侧链的树脂与含有阴离子交换基或阳离子交换基的化合物进行接触反应,离子交换基被导入被接枝聚合的侧链的聚合物中,得到最终产物。

[0270] 另外,过滤器可以是将通过辐射线接枝聚合法形成了离子交换基的织布或不织布、与历来的玻璃棉、织布或不织布的过滤材料进行组合而得的结构。

[0271] 若使用含有离子交换基的过滤器,则更容易地将本处理液中的含有金属原子的粒子的含量控制在所希望的范围内。作为含有离子交换基的过滤器的材料,并无特别限制,可举出将离子交换基导入多氟碳化物及聚烯烃中的材料等,更优选为将离子交换基导入多氟碳化物中的材料。

[0272] 作为含有离子交换基的过滤器的细孔径,并无特别限制,但优选为1~200nm,更优选为1~30nm,进一步优选为3~20nm。含有离子交换基的过滤器可以兼作已经说明过的具有最小细孔径的过滤器,也可以与具有最小细孔径的过滤器区别使用。其中,从得到显示出更优异的本发明的效果的处理液的观点考虑,优选为在过滤工序中使用含有离子交换基的过滤器和没有离子交换基而具有最小细孔径的过滤器的形态。

[0273] 作为已经说明过的具有最小细孔径的过滤器的材料,并无特别限制,但从耐溶剂性等观点出发,通常优选为选自由多氟碳化物及聚烯烃所组成的组的至少一种,更优选为聚烯烃。

[0274] 因此,作为过滤工序中使用的过滤器,可以使用材料不同的两种以上的过滤器,例如,可以使用选自由聚烯烃、多氟碳化物、聚酰胺及对它们导入了离子交换基的材料的过滤器所组成的组中的两种以上。

[0275] • 过滤器的细孔结构

[0276] 作为过滤器的细孔结构,并无特别限制,根据被纯化物中的成分适当选择即可。在本说明书中,过滤器的细孔结构是指细孔径分布、过滤器中细孔的位置分布及细孔的形状等,典型而言,可通过过滤器的制造方法来控制。

[0277] 例如,如果通过烧结树脂等的粉末而形成则可获得多孔膜,以及,如果通过静电纺丝、电吹法及熔融吹纺丝等方法而形成则可获得纤维膜。这些细孔结构各不相同。

[0278] “多孔膜”是指虽然保持凝胶、粒子、胶体、细胞及多聚寡聚物等被纯化物中的成分,但实质上比细孔小的成分却通过了细孔的膜。由多孔膜进行的被纯化物的成分的保持有时依赖于动作条件、例如面速度、表面活性剂的使用、pH及其组合,并且,可能会依赖于多孔膜的孔径、结构、以及应被去除的粒子的尺寸及结构(是硬粒子或是凝胶等)。

[0279] 被纯化物含有带负电的粒子时,为了去除这些粒子,聚酰胺制的过滤器发挥非筛膜的功能。典型的非筛膜中含有但不限于尼龙-6膜及尼龙-6,6膜等尼龙膜。

[0280] 此外,本说明书中使用的通过“非筛”的保持机制是指与过滤器压力降低或细孔径无关的、因阻塞、扩散及吸附等机制而发生的保持。

[0281] 非筛保持包括与过滤器压力降低或过滤器的细孔径无关而去除被纯化物中的去除对象粒子的阻塞、扩散及吸附等保持机制。粒子向过滤器表面的吸附例如可通过分子间的范德瓦尔斯力及静电力等来达到。当在具有曲折路径的非筛膜层中行进粒子不能足够快地改变方向以避免与非筛膜接触时,就会发生阻塞效应。通过扩散进行的粒子传送主要由制造出粒子与过滤材料碰撞的一定概率的、小粒子的随机运动或布朗运动而产生。当粒子与过滤器之间不存在排斥力时,非筛保持机制可能变得活跃。

[0282] 典型而言,UPE(超高分子量聚乙烯)过滤器是筛膜。筛膜意指主要通过筛滞留机制捕捉粒子的膜,或者为了通过筛滞留机制捕捉粒子而被最优化的膜。

[0283] 作为筛膜的典型例子,包括聚四氟乙烯(PTFE)膜和UPE膜,但不限于此。

[0284] 此外,“筛滞留机制”是指由于去除对象粒子比多孔膜的细孔径大而导致的结果的保持。筛滞留力可通过形成滤饼(成为去除对象的粒子在膜的表面的凝集)来提高。滤饼有效地发挥了二级过滤器的功能。

[0285] 纤维膜的材质只要是能够形成纤维膜的聚合物即可,并无特别限制。作为聚合物,例如,可举出聚酰胺等。作为聚酰胺,例如,可举出尼龙6及尼龙6,6等。作为形成纤维膜的聚

合物,也可以是聚(醚砜)。当纤维膜在多孔膜的上游侧时,优选为纤维膜的表面能量高于在下游侧的作为多孔膜的材质的聚合物的表面能量。作为这样的组合,例如,可举出纤维膜材料为尼龙、多孔膜为聚乙烯(UPE)的情况。

[0286] 作为纤维膜的制造方法并无特别限制,可使用公知的方法。作为纤维膜的制造方法,例如,可举出静电纺丝、电吹法及熔融吹纺丝等。

[0287] 作为多孔膜(例如,含有UPE及PTFE等的多孔膜)的细孔结构并无特别限制,但作为细孔的形状,例如可举出蕾丝状、细绳状及节状等。

[0288] 多孔膜中细孔的大小分布和细孔在该膜中的位置分布并无特别限制。大小分布可以更小,并且,其在膜中的分布位置也可以对称。另外,大小分布可以更大,并且,其在膜中的分布位置可以是非对称(上述膜也称为“非对称多孔膜”)。在非对称多孔膜中,孔的大小在膜中变化,典型而言,孔径从膜的一个表面朝向膜的另一表面变大。此时,孔径大的细孔多的一侧的表面被称为“开口侧”,孔径小的细孔多的一侧的表面也被称为“紧口侧”。

[0289] 另外,作为非对称多孔膜,例如,可举出细孔的大小在膜的厚度内的某个位置成为最小的膜(将其也称为“沙漏形状”)。

[0290] 使用非对称多孔膜,若将上游侧做成更大尺寸的孔,换言之,将上游侧作为开口侧,则可以使其产生预过滤效果。

[0291] 多孔膜可以包含PESU(聚醚砜)、PFA(全氟烷氧基烷烃,四氟乙烯和全氟烷氧基烷烃的共聚物)、聚酰胺及聚烯烃等热塑性聚合物,也可以包含聚四氟乙烯等。

[0292] 其中,作为多孔膜的材料,优选为超高分子量聚乙烯。超高分子量聚乙烯意指具有极长链的热塑性聚乙烯,分子量为百万以上,典型而言,优选为200~600万。

[0293] 作为过滤工序所使用的过滤器,可以使用细孔结构不同的两种以上的过滤器,也可以并用多孔膜及纤维膜的过滤器。作为具体例子,可举出使用尼龙纤维膜的过滤器和UPE多孔膜的过滤器的方法。

[0294] 另外,使用过滤器之前以进行充分清洗后使用为优选。

[0295] 使用未清洗的过滤器(或未充分清洗的过滤器)时,容易将过滤器所含的杂质带入本处理液中。

[0296] 作为过滤器所含的杂质,可举例上述有机杂质,若使用未清洗的过滤器(或未充分清洗的过滤器)实施过滤工序,则本处理液中的有机杂质的含量有可能超出本处理液的许可范围。

[0297] 例如,在将UPE等聚烯烃及PTFE等多氟碳化物用于过滤器的情况下,过滤器容易含有碳数为12~50的烷烃作为杂质。

[0298] 另外,在将尼龙等聚酰胺、聚酰亚胺、以及使聚酰胺(尼龙等)接枝共聚到聚烯烃(UPE等)中而得的聚合物用于过滤器的情况下,过滤器容易含有碳数为12~50的烯烃作为杂质。

[0299] 过滤器的清洗方法例如可举出在杂质含量少的有机溶剂(例如,经过蒸馏纯化的有机溶剂(PGMEA等))中浸渍过滤器1星期以上的方法。在这种情况下,上述有机溶剂的液温优选为30~90℃。

[0300] 也可以是,使用调整了清洗程度的过滤器来过滤被纯化物,调整成所得到的处理液含有期望剂量的来自过滤器的有机杂质。

[0301] 过滤工序可以是使被纯化物通过选自过滤器材料、细孔径及细孔结构所组成的组中的至少一种不同的两种以上的过滤器的多级过滤工序。

[0302] 另外,既可以使被纯化物多次通过同一过滤器,又可以使被纯化物通过多个同种过滤器。

[0303] 作为过滤路径,并无特别限制,可以是单程过滤,也可以组成循环路径进行循环过滤。

[0304] 作为过滤工序中所使用的纯化装置的接液部(意指被纯化物及处理液可能接触的内壁面等)的材料,并未特别限制,但优选由选自非金属材料(氟树脂等)及经过电解研磨的金属材料(不锈钢等)所组成的组中的至少一种(以下,将这些也统称为“耐腐蚀材料”)形成。例如,所谓制造罐的接液部由耐腐蚀材料形成,可举出如下情况:制造罐本身由耐腐蚀材料制成,或者制造罐的内壁面等由耐腐蚀材料被覆。

[0305] 作为上述非金属材料,并无特别限制,可使用公知的材料。

[0306] 作为非金属材料,例如,可举出但不限于:选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯-聚丙烯树脂、以及氟树脂(例如,四氟乙烯树脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物树脂、四氟乙烯-乙烯共聚物树脂、三氟氯乙烯-乙烯共聚物树脂、偏二氟乙烯树脂、三氟氯乙烯共聚物树脂及氟乙烯树脂等)所组成的组中的至少一种。

[0307] 作为上述金属材料,并无特别限制,可使用公知的材料。

[0308] 作为金属材料,例如,可举出铬及镍的含量总计相对于金属材料的总质量超过25质量%的金属材料,其中,更优选为30质量%以上。作为金属材料中铬及镍的含量总计的上限值,并无特别限制,通常优选90质量%以下。

[0309] 作为金属材料,例如可举出不锈钢及镍铬合金等。

[0310] 作为不锈钢,并无特别限制,可使用公知的不锈钢。其中,优选为含镍8质量%以上的合金,更优选为含镍8质量%以上的奥氏体不锈钢。作为奥氏体不锈钢,例如可举出:SUS(Steel Use Stainless)304(Ni含量8质量%、Cr含量18质量%)、SUS304L(Ni含量9质量%、Cr含量18质量%)、SUS316(Ni含量10质量%、Cr含量16质量%)及SUS316L(Ni含量12质量%、Cr含量16质量%)等。

[0311] 作为镍铬合金,并无特别限制,可使用公知的镍铬合金。其中,优选镍含量为40~75质量%、铬含量为1~30质量%的镍铬合金。

[0312] 作为镍铬合金,例如,可举出哈氏合金(产品名称,下同)、蒙乃尔合金(产品名称,下同)及因康奈尔合金(产品名称,下同)等。更具体而言,可举出哈氏合金C-276(Ni含量63质量%、Cr含量16质量%)、哈氏合金-C(Ni含量60质量%、Cr含量17质量%)、哈氏合金C-22(Ni含量61质量%、Cr含量22质量%)等。

[0313] 另外,根据需要,除了上述合金以外,镍铬合金还可以进一步含有硼、硅、钨、钼、铜及钴等。

[0314] 作为对金属材料进行电解研磨的方法,并无特别限制,可使用公知的方法。例如,可使用日本特开2015-227501号公报的段落[0011]~[0014]及日本特开2008-264929号公报的段落[0036]~[0042]等所记载的方法。

[0315] 可推测出,金属材料因电解研磨导致表面的钝化层中的铬含量比母相的铬含量高。因此,若使用接液部由经电解研磨的金属材料形成的纯化装置,则可推测出,含金属粒

子难以流出到被纯化物中。

[0316] 此外,金属材料还可以被抛光。抛光方法并无特别限制,可使用公知的方法。用于抛光的精加工的研磨粒的尺寸并无特别限制,但从金属材料表面的凹凸更易变小这一点考虑,优选为#400。此外,优选在电解研磨之前进行抛光。

[0317] (其他工序)

[0318] 本处理液的制造方法可以包含蒸馏工序、反应工序、除电工序等工序。

[0319] • 蒸馏工序

[0320] 蒸馏工序是将含有有机溶剂的被纯化物进行蒸馏,从而得到蒸馏完成后的被纯化物的工序。作为蒸馏被纯化物的方法,并无特别限制,可使用公知的方法。典型而言,可举出在提供给过滤工序的纯化装置的上游侧配置蒸馏塔,将蒸馏后的被纯化物导入制造罐的方法。

[0321] 此时,作为蒸馏塔的接液部,并无特别限制,优选由已说明过的耐腐蚀材料形成。

[0322] • 反应工序

[0323] 反应工序是使原料进行反应,从而生成含有作为反应物的有机溶剂的被纯化物的工序。作为生成被纯化物的方法,并无特别限制,可使用公知的方法。典型而言,可举出在提供给过滤工序的纯化装置的制造罐(或蒸馏塔)的上游侧设置反应槽,将反应物导入制造罐(或蒸馏塔)的方法。

[0324] 此时,作为制造罐的接液部,并无特别限制,优选由已说明过的耐腐蚀材料形成。

[0325] • 除电工序

[0326] 除电工序是对被纯化物进行除电,从而减低被纯化物的带电电位的工序。

[0327] 作为除电方法,并无特别限制,可使用公知的除电方法。作为除电方法,例如,可举出使被纯化物接触导电性材料的方法。

[0328] 使被纯化物接触导电性材料的接触时间优选0.001~60秒,更优选0.001~1秒,特别优选0.01~0.1秒。作为导电性材料,可列举不锈钢、金、铂、金刚石及玻璃碳等。

[0329] 作为使被纯化物接触导电性材料的方法,例如,可举出在管路内配置由导电性材料构成的接地网,使被纯化物通过所述网的方法等。

[0330] 被纯化物的纯化以及与之伴随的容器的开封、容器及装置的清洗、溶液的收容及分析等均优选在无尘室内进行。无尘室优选为国际标准化组织所规定的国际标准ISO14644-1:2015中规定的等级4以上洁净度的无尘室。具体而言,优选为满足ISO等级1、ISO等级2、ISO等级3及ISO等级4中的任一个,更有选为满足ISO等级1或ISO等级2,特别优选为满足ISO等级1。

[0331] 作为本处理液的保管温度,并无特别限制,但考虑到本处理液中所微量含有的杂质等更难以溶出,作为结果可获得更加优异的本发明的效果这一点,作为保管温度,优选4℃以上。

[0332] 另外,作为上述以外的工序,还可以实施脱水工序。例如,可使用蒸馏及分子筛等实施脱水工序。

[0333] [实施例]

[0334] 以下,基于实施例对本发明进行更详细的说明。以下的实施例中所示的材料、用量、比例、处理内容以及处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,可适当地进行变更。因此,

本发明的范围不应被如下所示的实施例限定性地解释。

[0335] [用于制备处理液的成分]

[0336] <脂肪族烃系溶剂>

[0337] • 十一烷:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0338] • 癸烷:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0339] • 十二烷:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0340] • 甲基癸烷:富士胶片和光纯药公司的试药

[0341] <特定酸成分>

[0342] • 乙酸:关东化学株式会社的超高纯度药品

[0343] • 丙酸:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0344] • 丁酸:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0345] • 甲酸:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0346] <酯系溶剂>

[0347] • 乙酸丁酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0348] • 乙酸异丁酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0349] • 乙酸叔丁酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0350] • 乙酸戊酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0351] • 乙酸异戊酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0352] • 丙酸丙酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0353] • 丙酸异丙酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0354] • 丙酸丁酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0355] • 丙酸异丁酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0356] • 丁酸乙酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0357] • 异丁酸乙酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0358] • 甲酸戊酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0359] • 甲酸异戊酯:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0360] <水>

[0361] • 超纯水:从野村微科学公司制的超纯水系统中取水

[0362] <芳香族烃>

[0363] • 1,2,3,5-四甲苯:富士胶片和光纯药公司的试药

[0364] <醇>

[0365] • 1-丁醇:富士胶片和光纯药公司制和光特级

[0366] <特定金属元素>

[0367] • Fe:富士胶片和光纯药公司制ICPMS标准溶液

[0368] • Ni:富士胶片和光纯药公司制ICPMS标准溶液

[0369] • Cr:富士胶片和光纯药公司制ICPMS标准溶液

[0370] [处理液中各成分的含量]

[0371] 后述的处理液的制备之后,通过下述测量方法确认各成分的含量为下表所记载的值。

[0372] <脂肪族烃系溶剂、酯系溶剂、特定酸成分、芳香族烃及醇的含量>

[0373] 使用气相色谱质谱分析装置(商品名“GCMS-2020”,岛津制作所公司制)测量了处理液中的脂肪族烃系溶剂、酯系溶剂、特定酸成分、芳香族烃及醇的含量。

[0374] (测量条件)

[0375] 毛细管柱:InertCap 5MS/NP 0.25mm I.D.×30m $df=0.25\mu m$

[0376] 试样导入法:分流75kPa恒压

[0377] 气化室温度:230℃

[0378] 管柱烘箱温度:80℃(2min)-500℃(13min)升温速度15℃/min

[0379] 载体气体:氮

[0380] 隔垫吹扫流量:5mL/min

[0381] 分流比:25:1

[0382] 界面温度:250℃

[0383] 离子源温度:200℃

[0384] 测量模式:Scan(扫描) $m/z=85\sim 500$

[0385] 试样导入量:1 μL

[0386] <特定金属元素的含量>

[0387] 关于处理液中的特定金属元素(Fe、Ni及Cr)的含量(Fe、Ni及Cr各元素的合计含量),使用Agilent 8900三段四极杆ICP-MS(用于半导体分析,选项#200),遵照以下测量条件进行测量。

[0388] (测量条件)

[0389] 试样导入系统使用与石英炬管同轴型PFA(全氟烷氧基烷烃)雾化器(用于自吸)及铂界面锥。冷等离子体条件的测量参数如下所述。

[0390] • RF(射频(Radio Frequency))输出(W):600

[0391] • 载体气体流量(L/min):0.7

[0392] • 补给气体流量(L/min):1

[0393] • 试样深度(mm):18

[0394] 此外,关于特定金属元素含量极少的处理液,使用合成石英制容器预先进行低温蒸发及浓缩处理后进行测量,用测量值除以浓缩倍率而求出特定金属元素的含量。

[0395] <水的含量>

[0396] 使用以卡尔费休水分测定法为测量原理的装置(京都电子工业公司制的卡尔费休水分测定仪MKA-610)测量处理液中的水的含量(含水量)。

[0397] [第1实施例]

[0398] 实施例1-1~1-7、2-1~2-10、3-1~3-2、4-1~4-3、5-1~5-2及6-1~6-2中,将处理液用作显影液进行了评价。

[0399] <实施例1-1~1-7>

[0400] 使用改变了特定酸成分的含量的实施例1-1~1-7的显影液,验证含有脂肪族烃系溶剂的显影液中的特定酸成分的含量是否与抗蚀剂图案的线宽的不均相关。

[0401] (显影液的制备方法)

[0402] 如下制备实施例1-1~1-7的显影液。

[0403] 首先,在TEFLON(注册商标)制的密封容器中对有机溶剂(脂肪族烃系溶剂及酯系溶剂)进行低温蒸馏及过滤器过滤而提纯,反复提纯直至特定金属元素的含量(由后述的ICP-MS法测量)达到不到1质量ppt为止。

[0404] 接着,将提纯后的脂肪族烃系溶剂及酯系溶剂进行混合以得到下表所记载的含量,然后,添加有机溶剂以外的成分以成为表1所记载的含量。如此这样,得到实施例1-1~1-7的显影液。

[0405] 在此,在显影液的制备中,为了防止污染,各成分的制备操作均在ISO等级3的无尘间中进行。另外,用于制备各成分及测量含量等的容器及设备选用接液部是由TEFLON(注册商标)、玻璃或经电解研磨处理后的不锈钢所制的,预先用富士胶片电子材料公司制的FN-DP001对其接液部进行了充分清洗后使用。

[0406] 另外,作为过滤器过滤所用的过滤器,单独或适当地组合使用日本Entegris公司制的7nmPTFE过滤器、日本Entegris公司制的10nmPE(聚乙烯)过滤器及日本颇尔公司制的5nm尼龙过滤器。

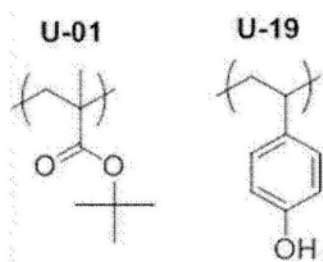
[0407] (抗蚀剂组合物R-1的调整)

[0408] 混合以下成分制备混合液。

聚合物 1	54 质量份
光酸产生剂	31 质量份
[0409] 酸扩散控制剂	15 质量份
丙二醇单甲醚乙酸酯	3430 质量份
丙二醇单甲醚	1470 质量份

[0410] 聚合物1是具有以下两个重复单元的聚合物,重均分子量为8700,分散度(Mw/Mn)为1.23。此外,U-01表示的重复单元与U-19表示的重复单元的摩尔比为1:1。

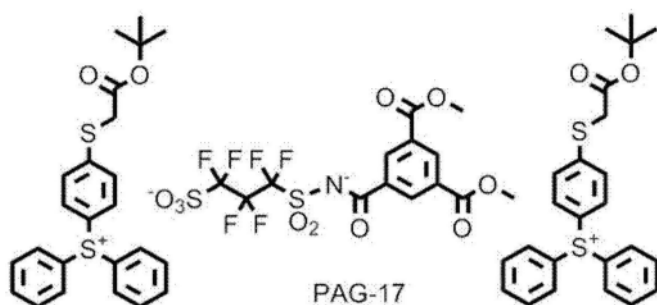
[0411] [化学式2]



[0412]

[0413] 光酸产生剂(参照下面的结构式)

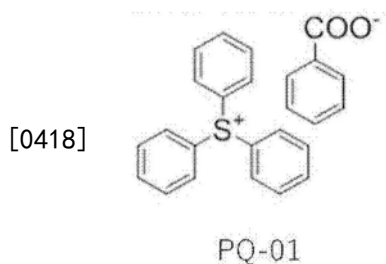
[0414] [化学式3]



[0415]

[0416] 酸扩散控制剂(参照下面的结构式)

[0417] [化学式4]



[0419] 接着,将上述得到的混合溶液用具有0.03 μm 细孔尺寸的聚乙烯过滤器进行过滤,制备了抗蚀剂组合物R-1。

[0420] (验证:布线线宽的偏差)

[0421] 如下所述,验证抗蚀剂图案的线宽的不均是否因显影液中的特定酸成分的含量而变化。

[0422] 首先,将用于形成下层膜的组合物SHB-A940(信越化学工业公司制)涂布在12英寸的硅晶圆上,在205℃下烘烤60秒,形成膜厚为20nm的下层膜。将上述制备的抗蚀剂组合物R-1涂布在其上,在90℃下烘烤(PB)60秒,形成膜厚为35nm的抗蚀剂膜。由此,制作了具有抗蚀剂膜的硅晶圆。

[0423] 使用EUV曝光装置(Exictech公司制, Micro Exposure Tool, NA(开口数)0.3, Quadrupol(四极),外西格玛0.68,内西格玛0.36),对得到的具有抗蚀剂膜的硅晶圆进行了图案照射。此外,作为标线(reticle),使用线尺寸=22nm、且线:空间=1:1的光掩模。然后,在100℃下烘烤(PEB)60秒后,用实施例1-1~1-7的显影液浆式覆液30秒进行显影,以4000rpm的转速使晶圆旋转30秒,从而获得间距28~50nm的线与空间图案。

[0424] 在100处观察所得到的图案并测量布线线宽,根据偏差判定其不均。

[0425] A: ± 0.5 以内

[0426] B: ± 0.75 以内

[0427] C: ± 1.0 以内

[0428] D: 超过 ± 1.0

[0429] 如表1所示,确认到抗蚀剂图案的线宽的不均因显影液中的特定酸成分的含量而变化。由此证明,显影液中的特定酸成分的含量与抗蚀剂图案的线宽的不均密切相关。

[0430] 根据上述验证结果可知,例如,想获得线宽的不均的偏差在 ± 1.0 以内的抗蚀剂图案时,只要将显影液中的特定酸成分的含量为2000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0431] [表1]

[0432]

表 1	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				布线线宽的偏差
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 / 烃系溶剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 1-1	显影液	十一烷	10	乙酸	3	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
实施例 1-2	显影液	十一烷	10	乙酸	11	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	A
实施例 1-3	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	A
实施例 1-4	显影液	十一烷	10	乙酸	400	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
实施例 1-5	显影液	十一烷	10	乙酸	1200	乙酸丁酯	89.9	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
实施例 1-6	显影液	十一烷	10	乙酸	2000	乙酸丁酯	89.8	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
实施例 1-7	显影液	十一烷	10	乙酸	5000	乙酸丁酯	89.5	9.0	120	40	87	7	2	3	2	D

[0433] <实施例2-1 ~ 2-10>

[0434] 使用改变了显影液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比

的实施例2-1~2-10的显影液,验证显影液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比是否与抗蚀剂图案的灵敏度相关。

[0435] 实施例2-1~2-10的显影液,除了将各成分的含量调节为表2所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0436] 另外,使用实施例2-1~2-10的显影液,采用与实施例1-1~1-7同样的方法在12英寸的基板上形成了图案。

[0437] (验证:与设定灵敏度之比)

[0438] 如下所示,验证与设定灵敏度之比是否因显影液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比而变化。将实施例1-3的最佳曝光量作为设定灵敏度,作为实施例2-1~2-10的最佳曝光量与所述设定灵敏度之比,求出灵敏度差而进行了评价。

[0439] A: ± 0.05 以内

[0440] B: ± 0.10 以内

[0441] C: ± 0.50 以内

[0442] D: 超过 ± 0.50

[0443] 如表2所示,确认到与设定灵敏度之比的评价结果因上述质量比而变化。由此证明,显影液中的上述质量比和与设定灵敏度之比的评价结果密切相关。

[0444] 根据上述验证结果可知,例如,想得到与设定灵敏度之比在 ± 0.10 以内的显影液时,只要将显影液中的上述质量比为 $8.1 \sim 10.1$ 的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0445] [表2]

[0446]

表 2	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				与设定灵敏度之比
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂/烃系溶剂(质量比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 2-1	显影液	十一烷	8.5	乙酸	27	乙酸丁酯	91.5	10.8	108	40	87	7	2	3	2	C
实施例 2-2	显影液	十一烷	9	乙酸	27	乙酸丁酯	91	10.1	108	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-3	显影液	十一烷	9.5	乙酸	29	乙酸丁酯	90.5	9.5	114	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-4	显影液	十一烷	9.9	乙酸	30	乙酸丁酯	90.1	9.1	119	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-5	显影液	十一烷	9.95	乙酸	30	乙酸丁酯	90.05	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
实施例 2-6	显影液	十一烷	10.05	乙酸	30	乙酸丁酯	89.95	9.0	121	40	87	7	2	3	2	A
实施例 2-7	显影液	十一烷	10.1	乙酸	30	乙酸丁酯	89.9	8.9	121	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-8	显影液	十一烷	10.5	乙酸	31	乙酸丁酯	89.5	8.5	126	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-9	显影液	十一烷	11	乙酸	33	乙酸丁酯	89	8.1	132	40	87	7	2	3	2	B
实施例 2-10	显影液	十一烷	11.5	乙酸	33	乙酸丁酯	88.5	7.7	132	40	87	7	2	3	2	C

[0447] <实施例3-1 ~ 3-2>

[0448] 使用改变了芳香族烃的含量的实施例3-1 ~ 3-2的显影液,验证显影液中的芳香族

烃的含量是否与抗蚀剂图案的桥接缺陷相关。

[0449] 实施例3-1~3-2的显影液,除了将各成分的含量调节为表3所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0450] (验证:桥接缺陷)

[0451] 如下所示,验证桥接缺陷的评价结果是否因显影液中的芳香族烃的含量而变化。

[0452] 关于图案基板的形成,除了将标线设为线宽(线尺寸)28nm、线:空间=1:1之外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来进行。

[0453] 对得到的图案基板,使用Uvision5(AMAT公司制)检测基板上的缺陷位置,使用SEMVisionG4(AMAT公司制)对缺陷进行观察,对开始产生桥接缺陷的最大线宽进行评价。

[0454] A:15nm

[0455] B:14nm

[0456] C:13nm

[0457] D:12nm

[0458] E:未解析

[0459] 如表3所示,确认到桥接缺陷的评价结果因显影液中的芳香族烃的含量而变化。由此证明,显影液中的芳香族烃的含量与桥接缺陷的评价结果密切相关。

[0460] 根据上述验证结果可知,例如,想得到当线宽达到14nm以上时才开始确认到桥接缺陷的抗蚀剂图案时,只要将显影液中的芳香族烃的含量为2000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0461] [表3]

[0462]

表 3	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				桥接缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 / 烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 3-1	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	1500	40	170	28	11	9	8	B
实施例 3-2	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	3500	40	170	28	11	9	8	C

[0463] <实施例4-1 ~ 4-3>

[0464] 使用改变了醇的含量的实施例4-1 ~ 4-3的显影液,验证显影液中的醇的含量是否

与抗蚀剂图案的涂布缺陷相关。

[0465] 实施例4-1~4-3的显影液,除了将各成分的含量调节为表4所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0466] (验证:涂布缺陷)

[0467] 如下所示,验证涂布缺陷的评价结果是否因显影液中的醇的含量而变化。

[0468] 使用涂布装置(东京电子公司制的LithiusProZ)将实施例4-1~4-3的显影液涂布在12英寸的硅基板上,计数涂布前后的缺陷数,从而对缺陷增加数进行了评价。缺陷数的计数使用了表面异物检查装置(KLA-Tencor公司制的SP-5),对直径为17nm以上的异物进行了评价。

[0469] A:50个/基板以下

[0470] B:51~100个/基板

[0471] C:101~300个/基板

[0472] D:301~1,000个/基板

[0473] D:超过1,000个/基板

[0474] 如表4所示,确认到涂布缺陷的评价结果因显影液中的醇的含量而变化。由此证明,显影液中的醇的含量与涂布缺陷的评价结果密切相关。

[0475] 根据上述验证结果可知,例如,想使用涂布缺陷数为100个以下的显影液时,只要将显影液中的醇的含量为5000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0476] [表4]

[0477]

表 4	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				涂布缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 / 烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 4-1	显影液	十一烷	10	乙酸	400	乙酸丁酯	90	9.0	120	4000	130	42	23	8	11	B
实施例 4-2	显影液	十一烷	10	乙酸	600	乙酸丁酯	90	9.0	120	7000	150	51	31	11	9	C
实施例 4-3	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	5	87	7	2	3	2	A

[0478] <实施例5-1 ~ 5-2>

[0479] 使用改变了水的含量的实施例5-1 ~ 5-2的显影液,验证显影液中的水的含量是否

与抗蚀剂图案的图案崩塌相关。

[0480] 实施例5-1~5-2的显影液,除了将各成分的含量调节为表5所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0481] (验证:图案崩塌)

[0482] 如下所示,验证图案崩塌的评价结果是否因显影液中的水的含量而变化。

[0483] 关于图案基板的形成,除了将标线设为线宽(线尺寸)28nm、线:空间=1:1之外,使用了与实施例1-1~1-7相同的方法来进行。

[0484] 对得到的图案基板,使用Uvision5 (AMAT公司制)检测基板上的缺陷位置,使用SEMVisionG4 (AMAT公司制)对缺陷进行观察,对开始产生图案崩塌缺陷的最小线宽进行评价。

[0485] A:12nm以下

[0486] B:超过12nm且14nm以下

[0487] C:超过14nm且16nm以下

[0488] D:超过16nm

[0489] 如表5所示,确认到图案崩塌的评价结果因显影液中的水的含量而变化。由此证明,显影液中的水的含量与图案崩塌的评价结果密切相关。

[0490] 根据上述验证结果可知,例如,想得到图案崩塌的评价结果为14nm以下的抗蚀剂图案时,只要将显影液中的水的含量为1000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0491] [表5]

[0492]

表 5	用途	烃系溶剂		特定酸成分			酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				图案崩塌
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)		种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 /烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 5-1	显影液	十一烷	10	乙酸	30		乙酸丁酯	90	9.0	120	40	980	7	2	3	2	B
实施例 5-2	显影液	十一烷	10	乙酸	30		乙酸丁酯	90	9.0	120	40	2000	7	2	3	2	C

[0493] <实施例6-1 ~ 6-2>

[0494] 使用改变了特定金属元素的含量的实施例6-1 ~ 6-2的显影液,验证显影液中的特

定金属元素的含量是否与抗蚀剂图案的含金属缺陷相关。

[0495] 实施例6-1~6-2的显影液,除了将各成分的含量调节为表6所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0496] (验证:含金属缺陷)

[0497] 如下所示,验证含金属缺陷的评价结果是否因显影液中的特定金属元素的含量而变化。

[0498] 使用涂布装置(东京电子公司制的LithiusProZ)将实施例6-1~6-2的显影液涂布在12英寸的硅基板上,使用表面异物检查装置(KLA-Tencor公司制的SP-5),对直径为17nm以上的异物测定在涂布前后的缺陷位置。针对因涂布而增加的缺陷,使用Review SEM(AMAT公司制的SEM VisionG6)解析所包含的元素,对含金属成分的缺陷数进行计数,进行了评价。

[0499] A:2个/基板以下

[0500] B:3个~5个/基板

[0501] C:6个~10个/基板

[0502] D:11个~30个/基板

[0503] E:超过30个/基板

[0504] 如表6所示,确认到含金属缺陷的评价结果因显影液中的特定金属元素的含量而变化。由此证明,显影液中的特定金属元素的含量与含金属缺陷的评价结果密切相关。

[0505] 根据上述验证结果可知,例如,想得到含金属缺陷数为10个以下的抗蚀剂图案时,只要将显影液中的特定金属元素的含量为100质量ppt以下的情况设定为许可范围来实施显影液的检定即可。

[0506] [表6]

[0507]

表 6	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				含金属 涂布缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 / 烃系溶 剂 (质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 6-1	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	83	33	29	21	C
实施例 6-2	显影液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	112	53	31	28	D

[0508] [第2实施例]

[0509] 关于实施例7-1 ~ 7-7、实施例8-1 ~ 8-10、实施例9-1 ~ 9-2、实施例10-1 ~ 10-3、实

施例11-1~11-2及实施例12-1~12-2,将处理液用作冲洗液进行了评价。

[0510] <实施例7-1~7-7>

[0511] 使用改变了特定酸成分的含量的实施例7-1~7-7的冲洗液,验证含有脂肪族烃系溶剂的冲洗液中的特定酸成分的含量是否与抗蚀剂图案的线宽的不均相关。

[0512] 实施例7-1~7-7的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表7所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0513] (验证:布线线宽的偏差)

[0514] 除了使用进行如下操作而得到的线与空间图案以外,进行了与实施例1-1~1-7相同的验证:将乙酸丁酯用作显影液,显影后,在以1000rpm的转速使晶圆旋转的同时使用实施例7-1~7-7的冲洗液冲洗10秒,之后,以3000rpm的转速使晶圆旋转30秒。

[0515] 如表7所示,确认到抗蚀剂图案的线宽的不均因冲洗液中的特定酸成分的含量而变化。由此证明,冲洗液中的特定酸成分的含量与抗蚀剂图案的线宽的不均密切相关。

[0516] 根据上述验证结果可知,例如,想得到线宽的不均的偏差在 ± 1.0 以内的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的特定酸成分的含量为2000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施处理液的检定即可。

[0517] [表7]

[0518]

表 7	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				布线线宽的偏差
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 / 烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 7-1	冲洗液	十一烷	10	乙酸	3	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
实施例 7-2	冲洗液	十一烷	10	乙酸	11	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
实施例 7-3	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	B
实施例 7-4	冲洗液	十一烷	10	乙酸	400	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
实施例 7-5	冲洗液	十一烷	10	乙酸	1200	乙酸丁酯	89.9	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
实施例 7-6	冲洗液	十一烷	10	乙酸	2000	乙酸丁酯	89.8	9.0	120	40	87	7	2	3	2	C
实施例 7-7	冲洗液	十一烷	10	乙酸	5000	乙酸丁酯	89.5	9.0	120	40	87	7	2	3	2	D

[0519] <实施例8-1 ~ 8-10>

[0520] 使用改变了冲洗液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比

的实施例8-1~8-10的冲洗液,验证冲洗液中的酯系溶剂的含量相对于脂肪族烃系溶剂的含量的质量比是否与抗蚀剂图案的灵敏度相关。

[0521] 实施例8-1~8-10的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表8所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0522] (验证:与设定灵敏度之比)

[0523] 除了使用进行如下操作而得到的线与空间图案以外,与实施例2-1~2-10相同操作,得到了图案基板:将乙酸丁酯用作显影液,显影后,在以1000rpm的转速使晶圆旋转的同时使用实施例8-1~8-10的冲洗液冲洗10秒,之后,以3000rpm的转速使晶圆旋转30秒。除了使用所得到的图案基板以外,进行了与实施例2-1~2-10同样的验证。

[0524] 其中,将实施例6-3的灵敏度作为设定灵敏度,求出与其的灵敏度差作为与其之比,进行评价。

[0525] 如表8所示,确认到与设定灵敏度之比的评价结果因上述质量比而变化。由此证明,冲洗液中的上述质量比和与设定灵敏度之比的评价结果密切相关。

[0526] 根据上述验证结果可知,例如,想得到与设定灵敏度之比在 ± 0.10 以内的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的上述质量比为8.1~10.1的情况设定为许可范围来实施冲洗液的检定即可。

[0527] [表8]

[0528]

表 8	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				与设定灵敏度之比
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 /烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 8-1	冲洗液	十一烷	8.5	乙酸	27	乙酸丁酯	91.5	10.8	108	40	87	7	2	3	2	B
实施例 8-2	冲洗液	十一烷	9	乙酸	27	乙酸丁酯	91	10.1	108	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-3	冲洗液	十一烷	9.5	乙酸	29	乙酸丁酯	90.5	9.5	114	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-4	冲洗液	十一烷	9.9	乙酸	30	乙酸丁酯	90.1	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-5	冲洗液	十一烷	9.95	乙酸	30	乙酸丁酯	90.05	9.1	119	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-6	冲洗液	十一烷	10.05	乙酸	30	乙酸丁酯	89.95	9.0	121	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-7	冲洗液	十一烷	10.1	乙酸	30	乙酸丁酯	89.9	8.9	121	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-8	冲洗液	十一烷	10.5	乙酸	31	乙酸丁酯	89.5	8.5	126	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-9	冲洗液	十一烷	11	乙酸	33	乙酸丁酯	89	8.1	132	40	87	7	2	3	2	A
实施例 8-10	冲洗液	十一烷	11.5	乙酸	33	乙酸丁酯	88.5	7.7	132	40	87	7	2	3	2	B

[0529] <实施例9-1 ~ 9-2>

[0530] 使用改变了芳香族烃的含量的实施例9-1 ~ 9-2的冲洗液,验证冲洗液中的芳香族

烃的含量是否与抗蚀剂图案的桥接缺陷相关。

[0531] 实施例9-1~9-2的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表9所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0532] (验证:桥接缺陷)

[0533] 除了使用进行如下操作而得到的线与空间图案以外,与实施例3-1~3-2相同操作,得到了图案基板:将乙酸丁酯用作显影液,显影后,在以1000rpm的转速使晶圆旋转的同时使用实施例9-1~9-2的冲洗液冲洗10秒,之后,以3000rpm的转速使晶圆旋转30秒。除了使用所得到的图案基板以外,进行了与实施例3-1~3-2同样的验证。

[0534] 如表9所示,确认到桥接缺陷的评价结果因冲洗液中的芳香族烃的含量而变化。由此证明,冲洗液中的芳香族烃的含量与桥接缺陷的评价结果密切相关。

[0535] 根据上述验证结果可知,例如,想得到当线宽达到14nm以上时才开始确认到桥接缺陷的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的芳香族烃的含量为2000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施冲洗液的检定即可。

[0536] [表9]

[0537]

表 9	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				桥接缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 9-1	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	1500	40	170	28	11	9	8	C
实施例 9-2	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	3500	40	170	28	11	9	8	D

- [0538] <实施例10-1 ~ 10-3>
- [0539] 使用改变了醇的含量的实施例10-1 ~ 10-3的冲洗液,验证冲洗液中的醇的含量是否与抗蚀剂图案的涂布缺陷相关。
- [0540] 实施例10-1 ~ 10-3的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表10所记载的值以外,用与实施例1-1 ~ 1-7相同的方法来制备。
- [0541] (验证:涂布缺陷)

[0542] 除了使用实施例10-1~10-3的冲洗液以外,实施了与实施例4-1~4-3同样的验证。

[0543] 如表10所示,确认到涂布缺陷的评价结果因冲洗液中的醇的含量而变化。由此证明,冲洗液中的醇的含量与涂布缺陷的评价结果密切相关。

[0544] 根据上述验证结果可知,例如,想得到涂布缺陷数为100个以下的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的醇的含量为5000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施冲洗液的检定即可。

[0545] [表10]

[0546]

表 10	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				涂布缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 10-1	冲洗液	十一烷	10	乙酸	400	乙酸丁酯	90	9.0	120	4000	130	42	23	8	11	B
实施例 10-2	冲洗液	十一烷	10	乙酸	600	乙酸丁酯	90	9.0	120	7000	150	51	31	11	9	C
实施例 10-3	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	5	87	7	2	3	2	A

[0547] <实施例11-1~11-2>

[0548] 使用改变了水的含量的实施例11-1~11-2的冲洗液,验证冲洗液中的水的含量是否与抗蚀剂图案的图案崩塌相关。

[0549] 实施例11-1~11-2的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表11所记载的值以外,用与实施例1-1~1-7相同的方法来制备。

[0550] (验证:图案崩塌)

[0551] 除了使用进行如下操作而得到的线与空间图案以外,与实施例5-1~5-2相同操作,得到了图案基板:将乙酸丁酯用作显影液,显影后,在以1000rpm的转速使晶圆旋转的同时使用实施例11-1~11-2的冲洗液冲洗10秒,之后,以3000rpm的转速使晶圆旋转30秒。除了使用所得到的图案基板以外,进行了与实施例5-1~5-2同样的验证。

[0552] 如表11所示,确认到图案崩塌的评价结果因冲洗液中的水的含量而变化。由此证明,冲洗液中的水的含量与图案崩塌的评价结果密切相关。

[0553] 根据上述验证结果可知,例如,想得到图案崩塌的评价结果为14nm的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的水的含量为1000质量ppm以下的情况设定为许可范围来实施冲洗液的检定即可。

[0554] [表11]

[0555]

表 11	用途	酯系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				图案缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 11-1	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	980	7	2	3	2	C
实施例 11-2	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	2000	7	2	3	2	C

[0556] <实施例12-1 ~ 12-2>

[0557] 使用改变了特定金属元素的含量的实施例12-1 ~ 12-2的冲洗液,验证冲洗液中的特定金属元素的含量是否与抗蚀剂图案的含金属缺陷相关。

[0558] 实施例12-1 ~ 12-2的冲洗液,除了将各成分的含量调节为表12所记载的值以外,用与实施例1-1 ~ 1-7相同的方法来制备。

[0559] (验证:含金属缺陷)

[0560] 除了使用实施例12-1 ~ 12-2的冲洗液以外,进行了与实施例6-1 ~ 6-2同样的验证。

[0561] 如表12所示,确认到含金属缺陷的评价结果因冲洗液中的特定金属元素的含量而变化。由此证明,冲洗液中的特定金属元素的含量与含金属缺陷的评价结果密切相关。

[0562] 根据上述验证结果可知,例如,想得到含金属缺陷数为10个以下的抗蚀剂图案时,只要将冲洗液中的特定金属元素的含量为100质量ppt以下的情况设定为许可范围来实施冲洗液的检定即可。

[0563] [表12]

[0564]

表 12	用途	烃系溶剂		特定酸成分		酯系溶剂			芳香族烃	醇	水	特定金属元素				含金属 涂布缺陷
		种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量 ppm)	种类	含量 (质量%)	酯系溶剂 /烃系溶 剂(质量 比)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	含量 (质量 ppm)	合计含量 (质量 ppt)	Fe (质量 ppt)	Cr (质量 ppt)	Ni (质量 ppt)	
实施例 12-1	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	83	33	29	21	C
实施例 12-2	冲洗液	十一烷	10	乙酸	30	乙酸丁酯	90	9.0	120	40	87	112	53	31	28	D

[0565] 除了将脂肪族烃系溶剂、特定酸成分及酯系溶剂的种类设为表13的组合以外,进行了与实施例7-1~7-7、实施例8-1~8-10、实施例9-1~9-2、实施例10-1~10-3、实施例11-1~11-2及实施例12-1~12-2同样的验证,确认到了与各实施例相同的倾向。

[0566] [表13]

[0567]

表 13	烃系溶剂	特定酸成分	酯系溶剂
	种类	种类	种类
组合 1	十一烷	乙酸	乙酸异丁酯
组合 2	十一烷	乙酸	乙酸叔丁酯
组合 3	十一烷	乙酸	乙酸戊酯
组合 4	十一烷	乙酸	乙酸异戊酯
组合 5	十一烷	丙酸	丙酸丙酯
组合 6	十一烷	丙酸	丙酸异丙酯
组合 7	十一烷	丙酸	丙酸丁酯
组合 8	十一烷	丙酸	丙酸异丁酯
组合 9	十一烷	丁酸	丁酸乙酯
组合 10	十一烷	丁酸	异丁酸乙酯
组合 11	十一烷	甲酸	甲酸戊酯
组合 12	十一烷	甲酸	甲酸异戊酯
组合 13	癸烷	甲酸	甲酸异戊酯
组合 14	十二烷	甲酸	甲酸异戊酯
组合 15	甲基癸烷	甲酸	甲酸异戊酯