

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-60193
(P2018-60193A)

(43) 公開日 平成30年4月12日(2018.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32	2H196
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 501	2H197
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/32 501	2H225
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/038 601	4J100
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/039 601	5F146
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 97 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-189916 (P2017-189916)
 (22) 出願日 平成29年9月29日 (2017.9.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-194760 (P2016-194760)
 (32) 優先日 平成28年9月30日 (2016.9.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74) 代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72) 発明者 上村 哲也
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、キット

(57) 【要約】

【課題】現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターン形成方法を提供する。また、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供する。また、現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターンを形成できるキットを提供する。

【解決手段】感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜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、露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特定構造で表される酸分解性樹脂を含有し、上記現像液として、有機溶剤と、アルコール不純物と、金属原子を少なくとも含有する金属不純物とを含有する薬液であって、上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb~1000質量ppmである薬液を用いる、パターン形成方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、式 (a) で表される繰り返し単位、式 (b) で表される繰り返し単位、式 (c) で表される繰り返し単位、式 (d) で表される繰り返し単位、及び、式 (e) で表される繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位からなる樹脂を含有し、

前記現像液として、

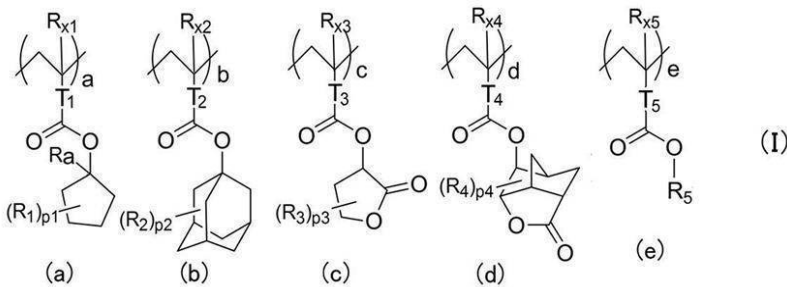
有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

前記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0 . 0 1 質量 p p b ~ 1 0 0 0 質量 p p m である薬液を用いた、パターン形成方法。

【化 1】



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、1 価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、各々独立に 0 又は正の整数を表す。

R_a は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

$T_1 \sim T_5$ は、各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

R_5 は 1 価の有機基を表す。

$a \sim e$ は、モル%を表し、各々独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 < c < 100$ 、 $0 < d < 100$ 、 $0 < e < 100$ の範囲に含まれる数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、前記式 (e) で表される繰り返し単位は、前記式 (a) ~ 式 (d) で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

【請求項 2】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂を含有し、

前記現像液として、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

10

20

30

40

50

前記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである薬液を用いた、パターン形成方法。

【請求項3】

前記金属不純物が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子を含有し、

前記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、前記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して0.001～100質量pptであり、

前記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの前記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、0.001～100質量pptであり、

薬液中に含まれる前記金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1～500質量pptである、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】

前記有機不純物の合計含有量は、薬液の全質量に対して1～5000質量ppmである、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項5】

前記有機不純物が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、及びからなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項6】

前記薬液中、光散乱式液中粒子計数器によって計数される0.1μm以上のサイズの被計数体の数が100個/mL以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項7】

前記薬液中、水の含有量が、薬液の全質量に対して0.01～1.0質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項8】

前記有機溶剤が、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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、1-ヘキサノール、2-ヘプタノン、酢酸イソアミル、及び4-メチル-2-ペンタノールからなる群より選ばれるいずれか1種である、請求項1～7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項9】

前記パターン形成方法が、前記レジスト膜形成工程の前に、プリウエット液を基板に接触させるプリウエット工程を更に有し、

前記プリウエット液として、前記薬液を用いる、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

前記パターン形成方法が、前記現像工程の後に、リンス液を用いて基板を洗浄するリンス工程を更に有し、

前記リンス液として、前記薬液を用いる、請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項11】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、光酸発生剤及び有機溶剤を含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項12】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、前記有機溶剤の少なくとも1種がプロ

10

20

30

40

50

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、請求項 1 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 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。

【請求項 1 4】

現像液と、

式 (a) で表される繰り返し単位、式 (b) で表される繰り返し単位、式 (c) で表される繰り返し単位、式 (d) で表される繰り返し単位、及び、式 (e) で表される繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位からなる樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とを、を備えたキットであり、

前記現像液は、

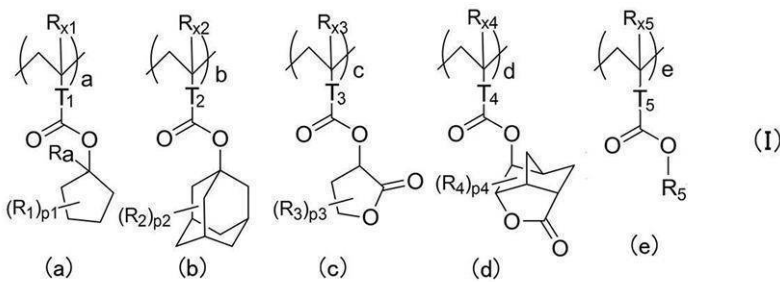
有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

前記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0 . 0 1 質量 p p b ~ 1 0 0 0 質量 p p m である、キット。

【化 2】



$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、1 価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、各々独立に 0 又は正の整数を表す。

R_a は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

$T_1 \sim T_5$ は、各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

R_5 は 1 価の有機基を表す。

$a \sim e$ は、モル%を表し、各々独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 < c < 100$ 、 $0 < d < 100$ 、 $0 < e < 100$ の範囲に含まれる数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \neq 0$ である。

ただし、前記式 (e) で表される繰り返し単位は、前記式 (a) ~ 式 (d) で表される繰り返し単位のいずれとも異なる。

【請求項 1 5】

現像液と、

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物と、を備えたキットであり、

前記現像液は、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

前記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0 . 0 1 質量 p p b ~ 1 0 0 0 質量 p p m である、キット。

【請求項 1 6】

更に、リンス液を備え、
 前記リンス液は、
 有機溶剤と、
 アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、
 金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、
 前記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである、請求項14又は請求項15に記載のキット。

【請求項17】

前記金属不純物が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子を含有し、

前記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、前記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して0.001～100質量pptであり、

前記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの前記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、0.001～100質量pptであり、

薬液中に含まれる前記金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1～500質量pptである、請求項14～16のいずれか1項に記載のキット。

【請求項18】

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に、
 有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、
 金属原子を含有する金属不純物と、を含有し、

前記アルコール不純物の合計含有量が、組成物の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである、請求項14～17のいずれか1項に記載のキット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及びキットに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、IC(Integrated Circuit、集積回路)及びLSI(Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路)等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(フォトレジスト組成物)を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、X線、又はEUV光(Extreme Ultra Violet、極紫外線)を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

このようなリソグラフィーにおいては、フォトレジスト組成物により膜を形成した後、得られた膜を現像液により現像したり、現像後の膜をリンス液で洗浄することが行われている。また、基板に対するフォトレジスト組成物の濡れ性を向上させるため、フォトレジスト組成物を基板に塗布する前に、基板上にプリウェット液を接触させることも行われている。

【0003】

また、昨今、フォトレジスト組成物として、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる基を有する樹脂(酸分解性樹脂)を含有するレジスト組成物が多く用いられている(例えば、特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 6 - 0 5 7 6 1 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

また、昨今では、パターンをより微細化する要求に付随して、露光後のレジスト膜の現像性、及び形成されるパターンの欠陥性能についてもより一層の向上が求められている。

本発明者は、上記特許文献 1 に記載された酸分解性樹脂を含有するレジスト組成物を用いてパターンを形成して検討を行ったところ、現像性及び欠陥抑制性能が昨今要求されるレベルを必ずしも満足しておらず、更に改善する余地があることを明らかとした。

10

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターン形成方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記パターン形成方法を含む電子デバイス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】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する酸分解性樹脂を含有するレジスト膜を露光した後、現像液として、有機溶剤を主成分として含有し、且つ、アルコール不純物と金属不純物とを微量で含有する薬液を用いることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

20

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

【 0 0 0 8 】

〔 1 〕 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜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、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後述する樹脂を含有し、

上記現像液として、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0 . 0 1 質量 p p b ~ 1 0 0 0 質量 p p m である薬液を用いた、パターン形成方法。

30

〔 2 〕 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜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、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有するパターン形成方法であって、

40

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂を含有し、

上記現像液として、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0 . 0 1 質量 p p b ~ 1 0 0 0 質量 p p m である薬液を用いた、パターン形成方法。

〔 3 〕 上記金属不純物が、F e 原子、C r 原子、N i 原子、及び、P b 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種の特定金属原子を含有し、

50

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、上記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して0.001~100質量ppmであり、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの上記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、0.001~100質量ppmであり、

薬液中に含まれる上記金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1~500質量ppmである、〔1〕又は〔2〕に記載のパターン形成方法。

〔4〕 上記有機不純物の合計含有量は、薬液の全質量に対して1~5000質量ppmである、〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔5〕 上記有機不純物が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンゴム、及びエチレンプロピレンゴムからなる群より選ばれる1種以上を含む、〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔6〕 上記薬液中、光散乱式液中粒子計数器によって計数される0.1µm以上のサイズの被計数体の数が100個/mL以下である、〔1〕~〔5〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔7〕 上記薬液中、水の含有量が、薬液の全質量に対して0.01~1.0質量%である、〔1〕~〔6〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔8〕 上記有機溶剤が、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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、1-ヘキサノール、2-ヘプタノン、酢酸イソアミル、及び4-メチル-2-ペンタノールからなる群より選ばれるいずれか1種である、〔1〕~〔7〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔9〕 上記パターン形成方法が、上記レジスト膜形成工程の前に、プリウエット液を基板に接触させるプリウエット工程を更に有し、

上記プリウエット液として、上記薬液を用いる、〔1〕~〔8〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔10〕 上記パターン形成方法が、上記現像工程の後に、リンス液を用いて基板を洗浄するリンス工程を更に有し、

上記リンス液として、上記薬液を用いる、〔1〕~〔9〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔11〕 上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、光酸発生剤及び有機溶剤を含有する、〔1〕~〔10〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔12〕 上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、上記有機溶剤の少なくとも1種がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、〔11〕に記載のパターン形成方法。

〔13〕 〔1〕~〔12〕のいずれか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。

〔14〕 現像液と、後述する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とを、を備えたキットであり、

上記現像液は、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb~1000質量ppmである、キット。

〔15〕 現像液と、

10

20

30

40

50

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物と、を備えたキットであり、

上記現像液は、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである、キット。

〔16〕更に、リンス液を備え、

上記リンス液は、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである、〔14〕又は〔15〕に記載のキット。

〔17〕上記金属不純物が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子を含有し、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、上記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して0.001～100質量pptであり、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの上記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、0.001～100質量pptであり、

薬液中に含まれる上記金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1～500質量pptである、〔14〕～〔16〕のいずれかに記載のキット。

〔18〕上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有し、

上記アルコール不純物の合計含有量が、組成物の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである、〔14〕～〔17〕のいずれかに記載のキット。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターン形成方法を提供することができる。

また、本発明によれば、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターンを形成できるキットを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

また、本発明において「準備」というときには、特定の材料を合成又は調合等して備えることのほか、購入等により所定の物を調達することを含む意味である。

また、本発明において、「ppm」は「parts-per-million(10⁻⁶)」を意味し、

10

20

30

40

50

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

また、本発明において、1 (オングストローム) は、0.1 nm に相当する。

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

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

【0011】

[パターン形成方法]

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樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜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、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有する。

ここで、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後述する樹脂を含有する。

また、上記現像液として、下記構成の薬液を用いる。

(薬液)

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm である薬液。

【0012】

本発明者の検討によれば、現像液を上記構成の薬液とすれば、現像性と欠陥抑制性能が優れることを確認している。特に、アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0.01 質量 ppb 未満であると、上記薬液を現像液に適用した場合、現像時間が長くなることを知見している。これは、極性の高いアルコール不純物による現像促進作用が得られないためだと推測される。一方、アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 1000 質量 ppm を超えると、上記薬液を現像液に適用した場合、現像が意図せず進みすぎることがあることを知見している。これは、極性の高いアルコール不純物によって、現像が促進されすぎたためだと推測される。また、アルコール不純物の含有量が多い場合には、欠陥抑制性能も低下する傾向がある。

【0013】

上記薬液が特に下記構成である場合 (つまり、薬液中の金属不純物の含有量を制御することにより)、現像性と欠陥抑制性能がより一層優れる。

(薬液)

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有する薬液であって、

上記アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm であり、

上記金属不純物が、Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子、及び、Pb 原子からなる群から選択される少なくとも 1 種の特定金属原子を含有し、

上記特定金属原子が、Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子、及び、Pb 原子からなる群から

選択される1種である場合、上記特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して0.001～100質量ppmであり、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの上記金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、0.001～100質量ppmであり、

薬液中に含まれる上記金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1～500質量ppmである薬液。

【0014】

本発明者は、薬液中の金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1質量ppm以上であれば、欠陥数が増加しにくいことを知見している。

薬液中、金属不純物は、遊離の金属イオンの状態及び会合により固体化した状態等で存在すると考えられる。薬液を現像液に適用した場合、遊離の金属イオンは基板表面に付着しやすいため、金属不純物は固体化した状態であるほど基板から除去しやすいと推測される。

薬液中の金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して0.1質量ppm以上であれば、薬液中において金属イオンが単独で遊離しにくく（つまり会合率の低下が抑制され）、基板表面に残りにくい傾向がある。一方、薬液中の金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して500質量ppm以下であれば、薬液中の金属原子の合計含有量の増加による欠陥数の悪化が生じにくい傾向がある。

【0015】

また、本発明者は、金属原子を含有する金属不純物のうち、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の金属原子（特定金属原子）を含有する金属不純物は、各種材料（例えば、基材、絶縁膜等）に吸着しやすいことを知見している。

このため、薬液中、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子の含有量は、薬液の全質量に対して、それぞれが独立に0.001～100質量ppm（好ましくは0.1～100質量ppm）であることが好ましい。つまり、上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、1種の上記特定金属原子の含有量は、薬液の全質量に対して0.001～100質量ppm（好ましくは0.1～100質量ppm）であることが好ましい。一方、上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの上記特定金属原子の含有量は、薬液の全質量に対して0.001～100質量ppm（好ましくは0.1～100質量ppm）であることが好ましい。

Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子の含有量が、薬液の全質量に対してそれぞれが独立に0.001質量ppm以上であれば、薬液中において金属イオンが単独で遊離しにくく（つまり会合率の低下が抑制され）、基板表面に残りにくい傾向がある。一方、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子の含有量が、薬液の全質量に対してそれぞれが独立に100質量ppm以下であれば、欠陥数の悪化をより抑制できる。

【0016】

本発明のパターン形成方法は、後述する樹脂（酸分解性樹脂）を含有するレジスト膜の露光膜に対して、上記薬液を用いて現像を実施したことにより、本発明の効果が得られたものと推測される。

以下では、まず、本発明のパターン形成方法について説明した後、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及び薬液についてそれぞれ説明する。

【0017】

〔パターン形成方法〕

本発明のパターン形成方法は、

(i) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

10

20

30

40

50

(i i) 上記レジスト膜を露光する露光工程と、

(i i i) 露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を有する。

【 0 0 1 8 】

本発明のパターン形成方法は、上記 (i) ~ (i i i) の工程を含んでいれば特に限定されない。以下に好適な態様として (1) ~ (7) の態様を列挙する。

(1) 本発明のパターン形成方法は、(i) レジスト膜形成工程後、(i i) 露光工程の前に、(i v) 前加熱工程 (プリベーク工程 (P B ; P r e b a k e) ともいう。) を有していることが好ましい。

(2) 本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程の後、(i i i) 現像工程の前に、(v) 露光後加熱工程 (P E B ; P o s t E x p o s u r e B a k e) を有していることが好ましい。

(3) 本発明のパターン形成方法は、(i i i) 現像工程の後 (リンス工程を実施する場合には、リンス工程の後) に、(v i) 現像後加熱工程 (ポストベーク工程 (P O B ; P o s t B a k e) ともいう。) を有していることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

(4) 本発明のパターン形成方法は、(i) レジスト膜形成工程前に、プリウエット液を基板に接触させる (v i i) プリウエット工程を有していることが好ましい。また、プリウエット液としては、後述する薬液を用いることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

(5) 本発明のパターン形成方法は、(i i i) 現像工程の後、(v i) 現像後加熱工程の前に、リンス液を用いて基板を洗浄する (v i i i) リンス工程を有することも好ましい。また、リンス液としては、後述する薬液を用いることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

(6) 本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程における露光方法が、液浸露光であることが好ましい。

(7) 本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程を、複数回含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明におけるレジスト膜は、後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成される膜であり、より具体的には、基板上に上記組成物を塗布することにより形成される膜であることが好ましい。

本発明のパターン形成方法において、上述した (i) レジスト膜形成工程、(i i) 露光工程、及び (i i i) 現像工程、(v i i) プリウエット工程、及び (v i i i) リンス工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

【 0 0 2 3 】

基板は、特に限定されるものではなく、I C 等の半導体の製造工程、又は、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程等で一般的に用いられる基板を用いることができ、その具体例としては、シリコン、 $S i O_2$ 、若しくは $S i N$ 等の無機基板、又は S O G (S p i n O n G l a s s) 等の塗布系無機基板等が挙げられる。

また、必要に応じて、レジスト膜と基板との間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系又は無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明のパターン形成方法では、特に、(v i) 現像後加熱工程 (P O B) を有していることが好ましい。パターン形成方法が (v i) 現像後加熱工程 (P O B) を有することにより、パターン間及びパターン内部に残留した現像液 (後述する薬液) 及びリンス液が除去されるためである。この時、後述する薬液中のアルコール不純物及び有機不純物等の有機物からなる不純物の揮発も生じるため、得られるパターンの欠陥抑制性能をより向上させることができる。

また、パターン形成方法が (i v) 前加熱工程 (P B) 及び (v) 露光後加熱工程 (P

10

20

30

40

50

E B) を有することにより、露光部の反応が促進され、感度及びノ又はパターンプロファイルが改善する。特に、パターン形成方法が (i v) 前加熱工程 (P B) を有することにより、レジスト溶媒が十分に除去される為に膜中に残らず、効果的に露光が進む効果がある。

【 0 0 2 5 】

なお、加熱温度は、P B 及び P E B のいずれにおいても、70 ~ 130 が好ましく、80 ~ 120 がより好ましい。

加熱時間は、P B 及び P E B のいずれにおいても、30 ~ 300 秒が好ましく、30 ~ 180 秒がより好ましく、30 ~ 90 秒が更に好ましい。

加熱は、通常の露光機及び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。

10

【 0 0 2 6 】

また、P O B の加熱温度は、40 ~ 250 が好ましく、70 ~ 220 がより好ましい。

加熱時間は、10 秒 ~ 10 分が好ましく、30 秒 ~ 5 分がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 線、及び電子線等を挙げることができ、好ましくは 250 nm 以下、より好ましくは 220 nm 以下、更に好ましくは 1 ~ 200 nm の波長の遠紫外光、具体的には、K r F エキシマレーザー (248 nm)、A r F エキシマレーザー (193 nm)、F₂ エキシマレーザー (157 nm)、X 線、E U V (13 nm)、及び電子線等であり、K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザー、E U V 又は電子線が好ましく、A r F エキシマレーザー、E U V 又は電子線がより好ましく、A r F エキシマレーザーが更に好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

また、本発明のパターン形成方法において、(i i) 露光工程には、液浸露光方法を適用できる。液浸露光方法は、位相シフト法又は変形照明法等の超解像技術と組み合わせることが可能である。液浸露光は、例えば、特開 2013 - 242397 号公報の段落 [0594] ~ [0601] に記載された方法に従って行うことができる。

【 0 0 2 9 】

なお、レジスト膜の後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り (ウォーターマーク) 欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現するためには、疎水性樹脂を後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、疎水性樹脂により形成される液浸液難溶性膜 (以下、「トップコート」ともいう) を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適正又は液浸液難溶性等が挙げられる。トップコートを形成するための組成物は、後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物による組成物膜と混合せず、更に後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によるレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

30

40

トップコートを形成するための組成物の調製、及びトップコートの形成方法については特に限定されず、従来公知の方法、例えば、特開 2014 - 059543 号公報の段落 [0072] ~ [0082] の記載に基づいて実施できる。また、本発明のパターン形成方法においては、特開 2013 - 61648 号公報に記載された塩基性化合物を含有するトップコートをレジスト膜上に形成することも好ましい。

また、液浸露光方法以外によって露光を行う場合であっても、レジスト膜上にトップコートを形成してもよい。

【 0 0 3 0 】

(i i i) 現像工程においては、所定の薬剤を用いる。薬剤については後述する。

現像方法としては、特に限定されないが、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一

50

定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等を適用できる。なお、吐出される現像液の吐出圧の好適範囲、及び、現像液の吐出圧を調整する方法等については、特に限定されないが、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0631]～[0636]に記載された範囲及び方法を用いることができる。

【0031】

(iii) 現像工程の後に実施される(viii) リンス工程は、有機溶剤を主成分として含有する現像液（後述する薬液）を用いて現像を実施した基板を、リンス液を用いて洗淨処理する工程である。リンス液は特に限定されず、公知のものを用いることができるが、なかでも、後述する薬液を用いることが好ましい。後述する薬液は高純度化されたものであるため、得られるパターンは欠陥抑制性能により優れるものとなる。

洗淨処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、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）、及び、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等を適用できる。なかでも、回転塗布方法で洗淨処理を行い、洗淨後に基板を2000～4000rpm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。

【0032】

(vi) プリウエット工程は、基板表面に対する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の濡れ性を向上させるため、(i) レジスト膜形成工程の前に、プリウエット液を基板に接触させる工程である。

プリウエット液としては特に限定されず、公知のものを用いることができるが、なかでも、後述する薬液を用いることが好ましい。後述する薬液は高純度化されたものであるため、欠陥が抑制されたレジスト膜を形成することができ、ひいては、(iii) 現像工程を経て得られるパターンは欠陥抑制性能により優れる。

プリウエットの方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にプリウエット液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、プリウエット液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面にプリウエット液を噴霧する方法（スプレー法）等を適用することができる。

【0033】

本発明では、所定の薬液を現像液として用いるが、上述したように、本願所望の効果をより顕著に得る観点から、所定の薬液をプリウエット液として併せて用いることが好ましく、所定の薬液をプリウエット液及びリンス液として併せて用いることがより好ましい。

【0034】

< 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 >

酸分解性樹脂

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸分解性樹脂として、後述する式(I)で表される樹脂を含有するか、又は、後述するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂、を含有する。

以下、各樹脂について説明する。

【0035】

・ 式(I)で表される樹脂

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、式(a)で表される繰り返し単位、式(b)で表される繰り返し単位、式(c)で表される繰り返し単位、式(d)で表される繰り返し単位、及び、式(e)で表される繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位からなる樹脂（以後、この樹脂を「式(I)で表される樹脂」とも称する）を含有する。

下記式(I)で表される樹脂は、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液（後述する薬液）に対する溶解性が減少する樹脂であり、酸の作用により分解してアルカリ可溶

10

20

30

40

50

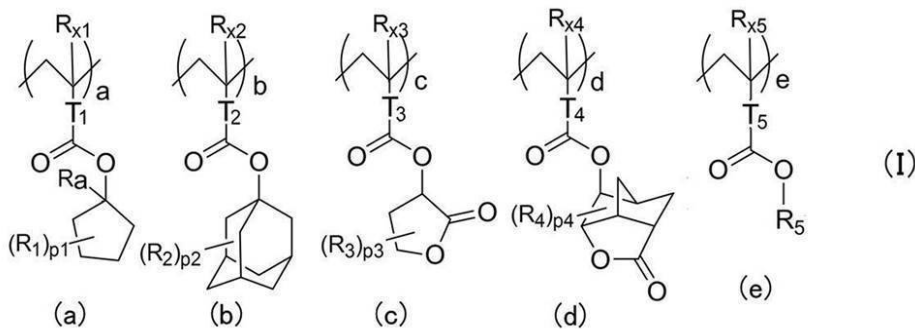
性基を生じる基（例えば、カルボキシ基等）を有する。後述する薬液は、特に下記式（I）で表されるような樹脂に対する浸透性に優れているため、現像性に優れるほか、現像残りに起因した欠陥を顕著に抑制することができる。

以下、式（I）で表される樹脂について説明する。

（式（I）で表される樹脂）

【0036】

【化1】



10

【0037】

上記式（I）は、繰り返し単位（a）（式（a）で表される繰り返し単位）、繰り返し単位（b）（式（b）で表される繰り返し単位）、繰り返し単位（c）（式（c）で表される繰り返し単位）、繰り返し単位（d）（式（d）で表される繰り返し単位）及び繰り返し単位（e）（式（e）で表される繰り返し単位）から構成される。

20

$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、1価の置換基を表し、 $p_1 \sim p_4$ は、各々独立に、0又は正の整数を表す。

R_a は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

$T_1 \sim T_5$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

R_5 は1価の有機基を表す。

$a \sim e$ は、モル%を表し、各々独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲に含まれる数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \geq 0$ である。

30

ただし、式（I）中、上記繰り返し単位（e）は、上記繰り返し単位（a）～（d）のいずれとも異なる構造を有する。

【0038】

$R_{x1} \sim R_{x5}$ 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、及び $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は1価の有機基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基が好ましい。

【0039】

式（I）中、 $T_1 \sim T_5$ により表される2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

$T_1 \sim T_5$ は、各々独立に、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t 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、又は、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

40

【0040】

式（I）中、 R_a は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。例えば、メチル基、エチル基、及び *t*-ブチル基等が挙げられる。なかでも、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

50

式 (I) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、1 価の置換基を表す。 $R_1 \sim R_4$ としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、シアノ基、及び、水酸基又はシアノ基等を有する直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基が挙げられる。

式 (I) 中、 $p_1 \sim p_4$ は、各々独立に、0 又は正の整数を表す。なお、 $p_1 \sim p_4$ の上限値は、各繰り返し単位において置換し得る水素原子の数に相当する。

式 (I) 中、 R_5 は、1 価の有機基を表す。 R_5 としては、特に限定されないが、例えば、スルトン構造を有する 1 価の有機基、及び、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 4 - チオキサン、ジオキサラン、及び 2, 4, 6 - トリオキサビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン等の環状エーテルを有する 1 価の有機基、又は酸分解性基 (例えば、- C O O 基と結合する位置の炭素がアルキル基で置換されて 4 級化されたアダマンチル基等) が挙げられる。

10

【 0 0 4 1 】

また、式 (I) 中、上記繰り返し単位 (b) は、特開 2 0 1 6 - 1 3 8 2 1 9 号公報の段落 0 0 1 4 ~ 0 0 1 8 に記載される単量体から形成されたものであることも好ましい。

【 0 0 4 2 】

式 (I) 中、 $a \sim e$ は、モル % を表し、各々独立に、 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ の範囲に含まれる数を表す。ただし、 $a + b + c + d + e = 100$ であり、 $a + b \geq 0$ である。

【 0 0 4 3 】

式 (I) 中、 $a + b$ (全繰り返し単位に対する、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量の含有量) は、2 0 ~ 9 0 モル % が好ましく、2 5 ~ 8 5 モル % がより好ましく、3 0 ~ 8 0 モル % が更に好ましい。

20

また、式 (I) 中、 $c + d$ (全繰り返し単位に対する、ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量) は、3 ~ 8 0 モル % が好ましく、3 ~ 6 0 モル % がより好ましい。

【 0 0 4 4 】

式 (I) で表される樹脂の重量平均分子量 (M w) は、通常 1, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 であり、2, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 が好ましく、3, 0 0 0 ~ 1 5, 0 0 0 がより好ましい。なお、上記重量平均分子量は、展開溶媒としてテトラヒドロフラン (T H F) を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C : G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) 法により求められるポリスチレン換算値である。

30

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、上記式 (I) で表される樹脂の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常 3 0 ~ 9 9 質量 % であり、5 0 ~ 9 5 質量 % が好ましい。

【 0 0 4 5 】

・フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂

以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂 (以下、「樹脂 P」ともいう) について説明する。樹脂 P は、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液 (後述する薬液) に対する溶解性が減少する樹脂であり、酸の作用により分解して極性基を生じる基 (例えば、カルボキシ基等のアルカリ可溶性基) を有する。後述する薬液は、特に樹脂 P に対する浸透性に優れているため、現像性に優れるほか、現像残りに起因した欠陥を顕著に抑制することができる。

40

【 0 0 4 6 】

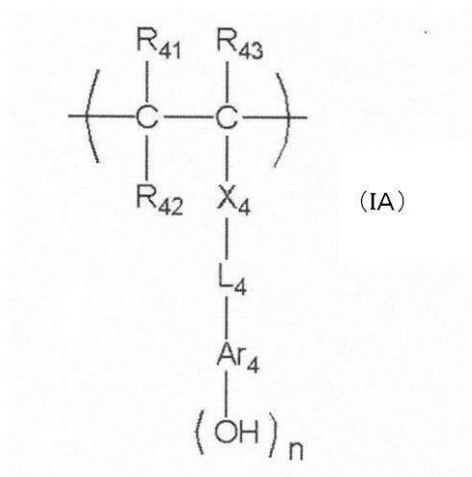
(フェノール性水酸基を有する繰り返し単位)

樹脂 P は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含有する。

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、下記式 (I A) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

【化 2】



10

【0048】

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。

20

【0049】

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。

【0050】

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

【0051】

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。

【0052】

n は、1～5の整数を表す。

【0053】

式 (IA) における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のアルキル基としては、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、オクチル基及びドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

30

【0054】

式 (IA) における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。シクロアルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基及び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好ましい。

40

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

上記各基における置換基としては、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、

50

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、及び、ニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

【0058】

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基及びアントラセニレン基などの炭素数6~18のアリーレン基、並びに、チオフエン、フラン、ピロール、ベンゾチオフエン、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、チアジアゾール及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基が挙げられる。

10

【0059】

n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

【0060】

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

【0061】

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、式(IA)における R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} で挙げたアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基が挙げられる。

20

【0062】

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、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、オクチル基及びドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基がより好ましい。

【0063】

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

30

【0064】

L_4 におけるアルキレン基としては、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、ヘキシレン基及びオクチレン基等の炭素数1~8個のアルキレン基が好ましい。

【0065】

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

【0066】

式(IA)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。

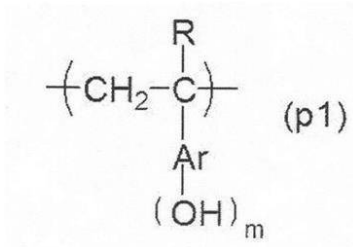
40

【0067】

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記式(p1)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0068】

【化3】



【0069】

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状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。式(p1)中のRとしては水素原子が好ましい。

10

【0070】

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、フルオレン環及びフェナントレン環などの炭素数6~18の置換基を有してもよい芳香族炭化水素環、並びに、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、チアジアゾール環及びチアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環が挙げられる。中でも、ベンゼン環がより好ましい。

【0071】

式(p1)におけるmは、1~5の整数を表し、1が好ましい。

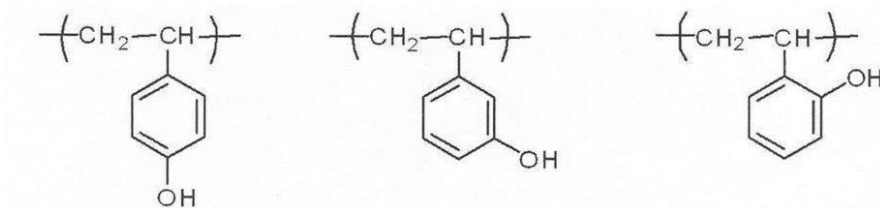
20

【0072】

以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位的具体例を示すが、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。

【0073】

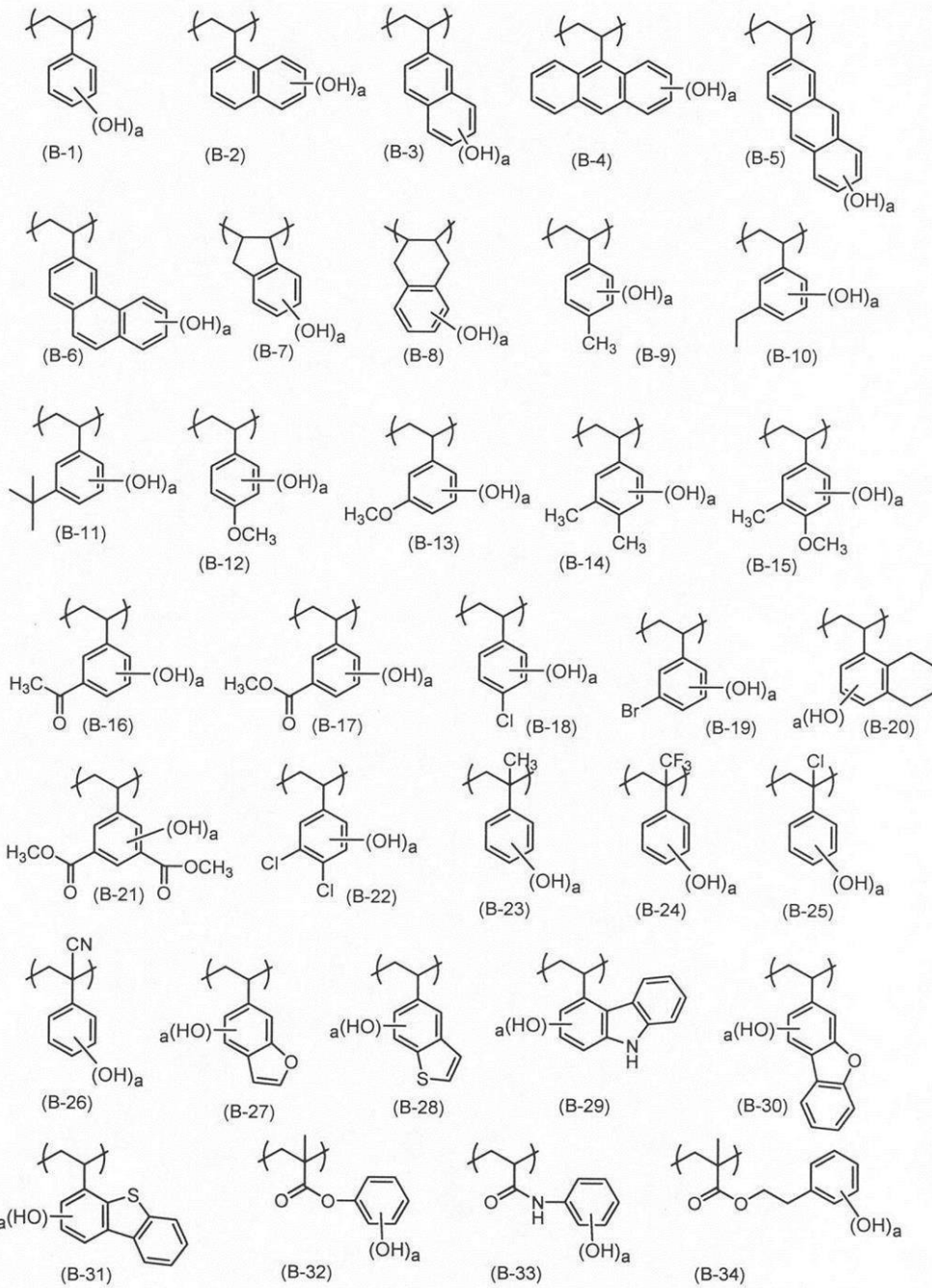
【化4】



30

【0074】

【化5】



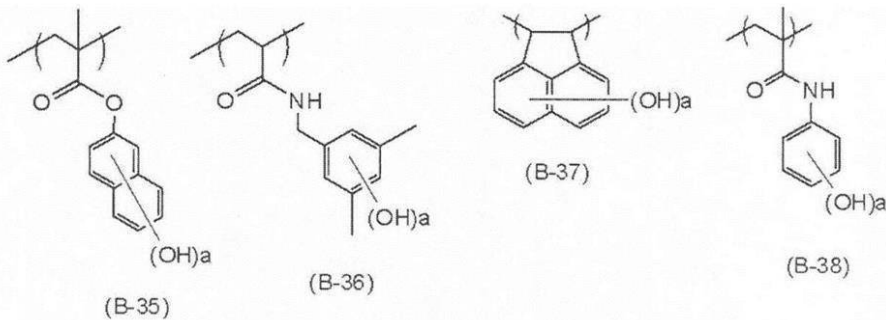
10

20

30

【0075】

【化6】



40

【0076】

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P中の全繰り返し単位に対し、1~50モル%が好ましく、より好ましくは1~45モル%、更に好ましくは1~4

50

0 モル%である。

【0077】

樹脂 P は、上述のとおり、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する。つまり、酸の作用により有機溶媒を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂に該当する。樹脂 P は、酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する繰り返し単位を有することが好ましく、後述する式（A I）で表される繰り返し単位を有することがより好ましい。

極性基としては、アルカリ可溶性基が挙げられる。アルカリ可溶性基としては、例えば、カルボキシ基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、フェノール性水酸基、及びスルホン酸基が挙げられる。

10

【0078】

酸分解性基において極性基は酸で脱離する基（酸脱離性基）によって保護されている。酸脱離性基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

【0079】

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、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。

【0080】

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、アリアル基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

20

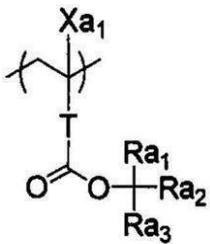
【0081】

以下、式（A I）で表される繰り返し単位について説明する。

（式（A I）：酸分解性基を有する繰り返し単位）

【0082】

【化7】



30

（A I）

【0083】

式（A I）に於いて、

Xa_1 は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ra_1 \sim Ra_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環又は多環）を表す。

40

$Ra_1 \sim Ra_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環又は多環）を形成してもよい。

【0084】

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、及び $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は1価の有機基を表す。

Xa_1 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基が好ましい。

【0085】

T の2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-Rt-$ 基、及び、 $-O-Rt-$

50

基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

T は、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t 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、又は、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

【0086】

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ のアルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましい。

【0087】

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

10

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 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、若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

【0088】

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ の2つが結合して形成される上記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。

20

【0089】

式(AI)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{a_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{a_2} と R_{a_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。

【0090】

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)、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基(炭素数2～6)等が挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

【0091】

式(AI)で表される繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対し、20～90モル%であることが好ましく、25～85モル%であることがより好ましく、30～80モル%であることが更に好ましい。

30

【0092】

以下に、式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、これに限定されるものではない。

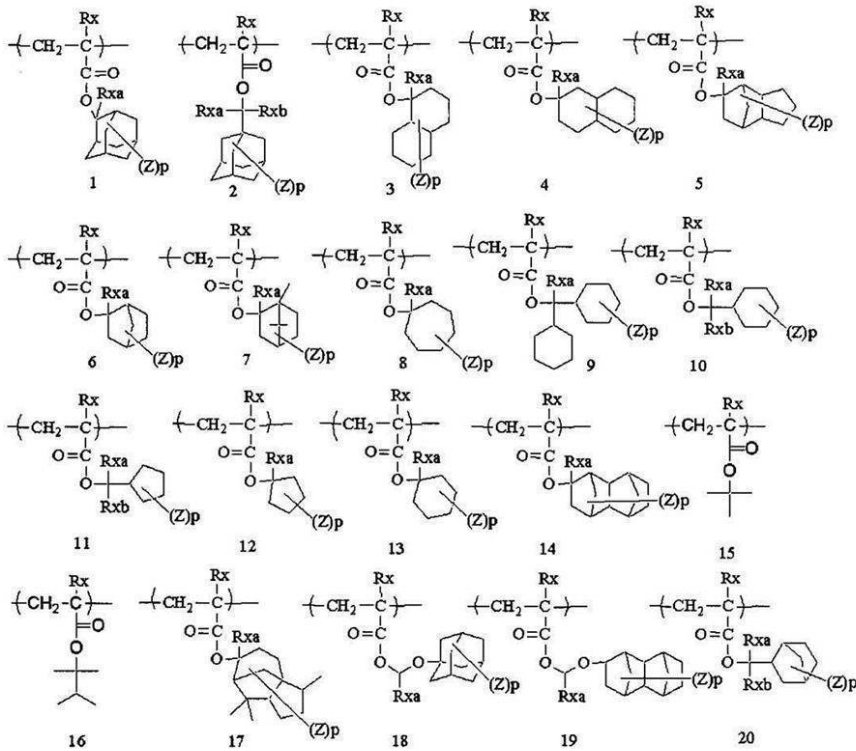
【0093】

具体例中、 R_x 及び X_{a_1} は、各々独立して、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 及び R_{x_b} 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、スルホンアミド基、及びこれらの基を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基が挙げられる。

40

【0094】

【化 8】



10

20

【0095】

(ラクトン構造を有する繰り返し単位)

また、樹脂 P は、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0096】

ラクトン構造を有する繰り返し単位は、ラクトン構造を側鎖に有していることが好ましく、例えば(メタ)アクリル酸誘導体モノマーに由来する繰り返し単位であることがより好ましい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して

30

いてもよいが、1種単独で用いることが好ましい。
上記樹脂 P の全繰り返し単位に対する、ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、例えば、3～80モル%が挙げられ、3～60モル%が好ましい。

【0097】

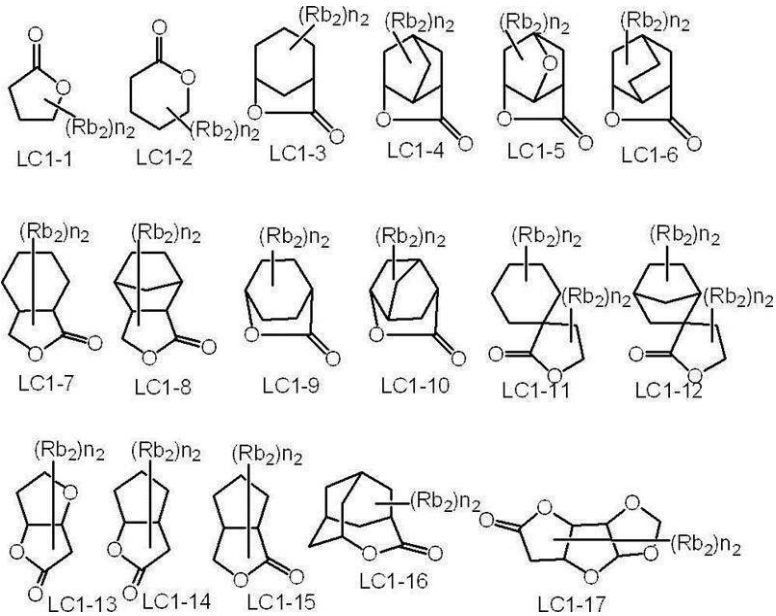
ラクトン構造としては、5～7員環のラクトン構造が好ましく、5～7員環のラクトン構造にビシクロ構造又はスピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環している構造がより好ましい。

ラクトン構造としては、下記式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することが好ましい。ラクトン構造としては式(LC1-1)、式(LC1-4)、式(LC1-5)、又は式(LC1-8)で表されるラクトン構造が好ましく、式(LC1-4)で表されるラクトン構造がより好ましい。

40

【0098】

【化9】



10

【0099】

ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していてもよい。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 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。 n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上のとき、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

20

【0100】

(極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位)

樹脂 P 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含有していてもよい。

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、ジアママンチル基又はノルボルナン基が好ましい。極性基としては、水酸基又はシアノ基が好ましい。

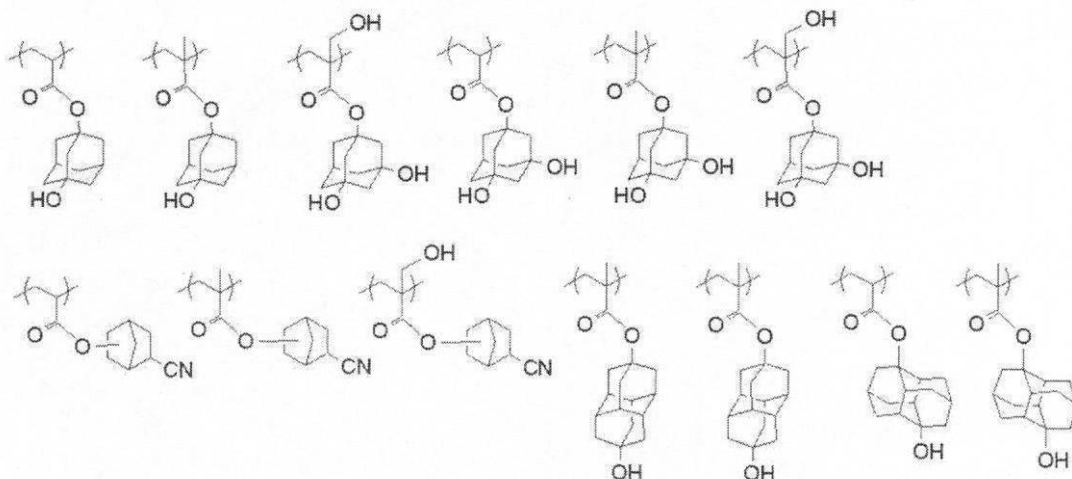
30

【0101】

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

【0102】

【化10】



40

50

【0103】

樹脂 P が、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂 P 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%が特に好ましい。

【0104】

(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)

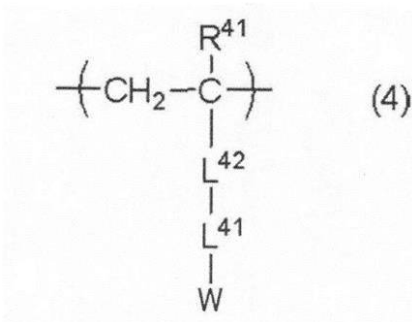
樹脂 P は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基(光酸発生基)を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

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としては、例えば、下記式(4)で表される繰り返し単位が挙げられる。

10

【0105】

【化11】



20

【0106】

R⁴¹ は、水素原子又はメチル基を表す。L⁴¹ は、単結合又は2価の連結基を表す。L⁴² は、2価の連結基を表す。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。

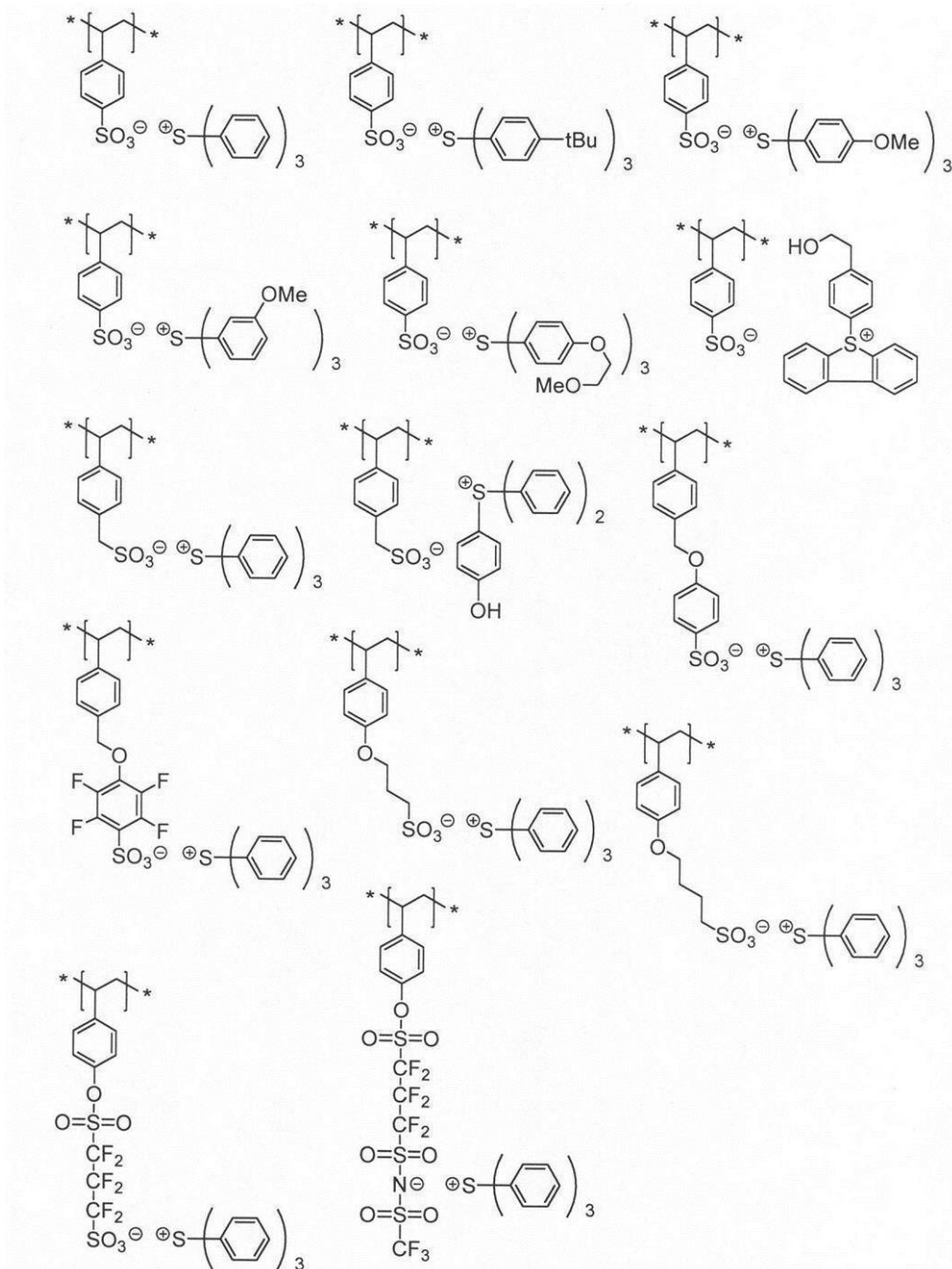
【0107】

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

【0108】

30

【化 1 2】



10

20

30

【0109】

そのほか、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。

40

【0110】

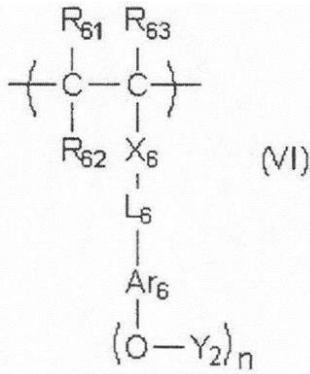
樹脂Pが光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂P中の全繰り返し単位に対し、1~40モル%が好ましく、より好ましくは5~35モル%、更に好ましくは5~30モル%である。

【0111】

樹脂Pは、下記式(VI)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

【0112】

【化 1 3】



10

【0 1 1 3】

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。

20

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。

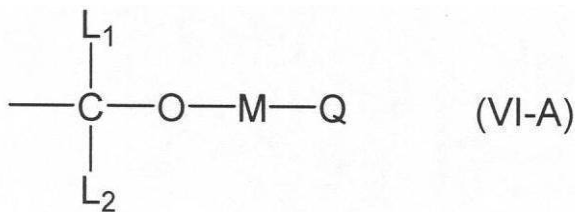
n は、1~4の整数を表す。

【0 1 1 4】

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、下記式 (VI-A) で表される構造が好ましい。

【0 1 1 5】

【化 1 4】



30

【0 1 1 6】

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、アリアル基、又はアルキレン基とアリアル基とを組み合わせた基を表す。

【0 1 1 7】

M は、単結合又は2価の連結基を表す。

40

【0 1 1 8】

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリアル基、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。

【0 1 1 9】

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。

【0 1 2 0】

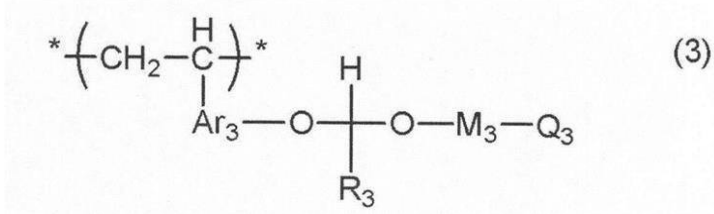
上記式 (VI) で表される繰り返し単位は、下記式 (3) で表される繰り返し単位であ

50

ることが好ましい。

【0121】

【化15】



【0122】

10

式(3)において、

Ar₃は、芳香環基を表す。

R₃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。

M₃は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q₃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。

Q₃、M₃及びR₃の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【0123】

Ar₃が表す芳香環基は、上記式(VI)におけるnが1である場合の、上記式(VI)におけるAr₆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。

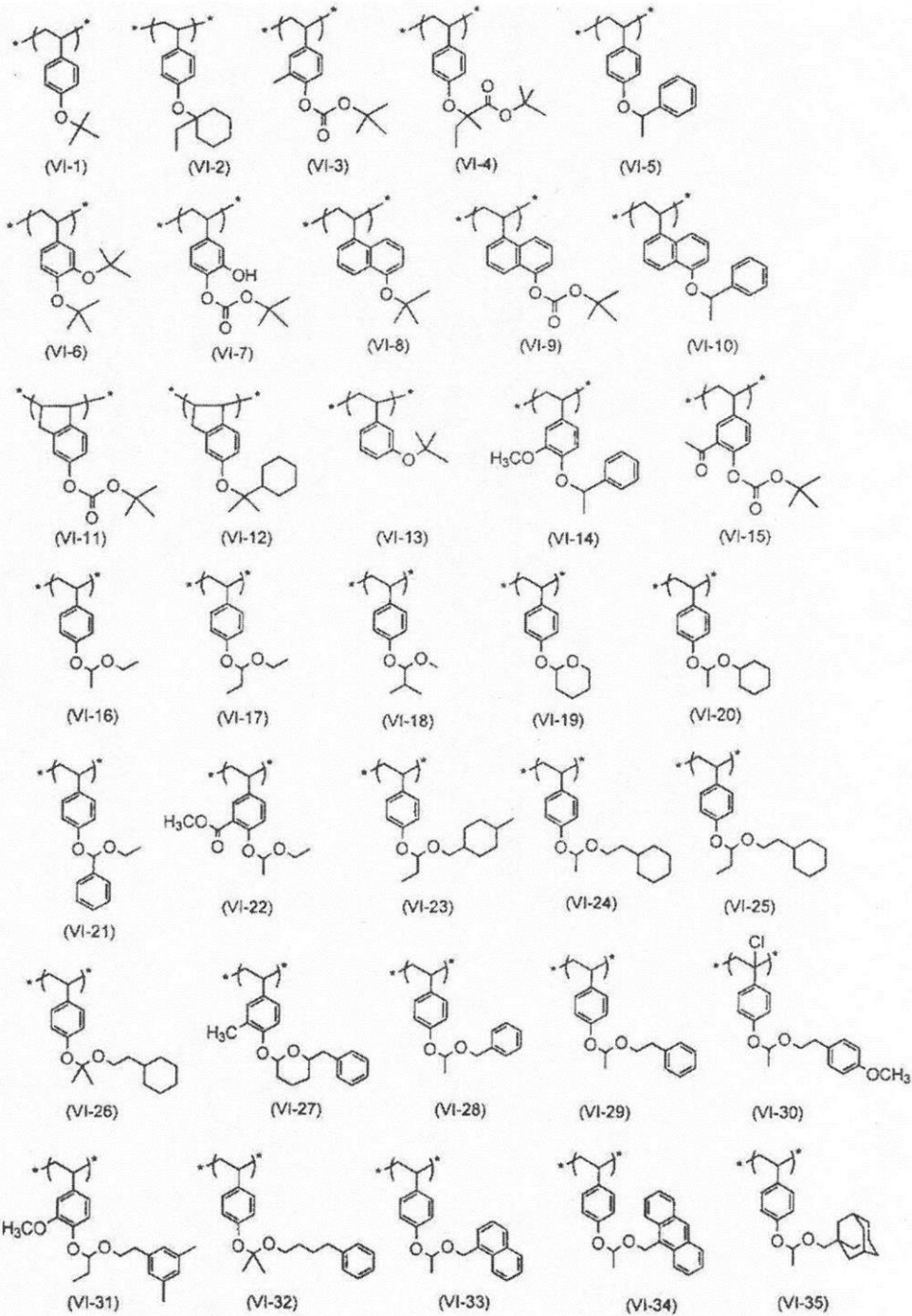
20

【0124】

以下に式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0125】

【化 1 6】



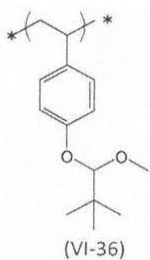
10

20

30

【 0 1 2 6】

【化 1 7】



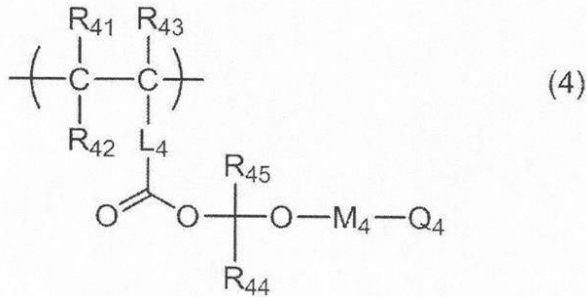
40

【 0 1 2 7】

樹脂 P は、下記式 (4) で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

【 0 1 2 8】

【化 1 8】



【 0 1 2 9】

10

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。

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。

20

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。

【 0 1 3 0】

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、前述の式(I A)中の R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

L_4 は、前述の式(A I)中の T と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R_{44} 及び R_{45} は、前述の式(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。

【 0 1 3 1】

30

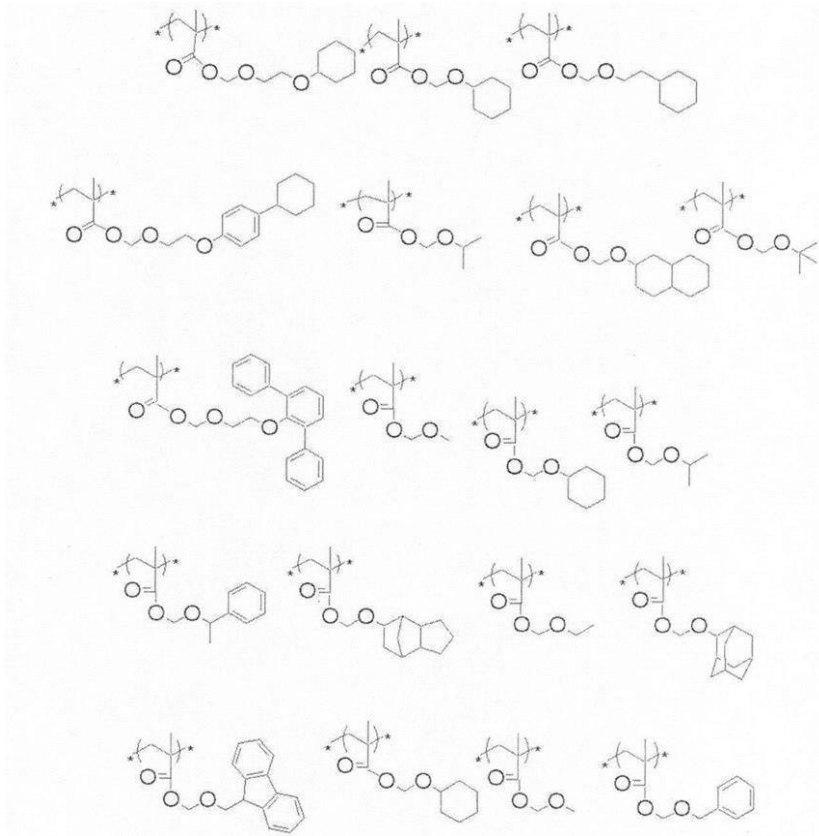
Q_4 、 M_4 及び R_{44} の少なくとも二つが結合して形成される環としては、 Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

【 0 1 3 2】

以下に式(4)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 1 3 3】

【化 1 9】



10

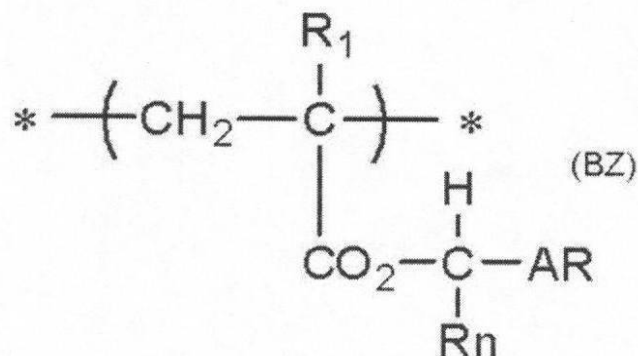
20

【 0 1 3 4】

また、樹脂 P は、下記式 (B Z) で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

【 0 1 3 5】

【化 2 0】



30

【 0 1 3 6】

式 (B Z) 中、A R は、アリール基を表す。R n は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R n と A R とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

40

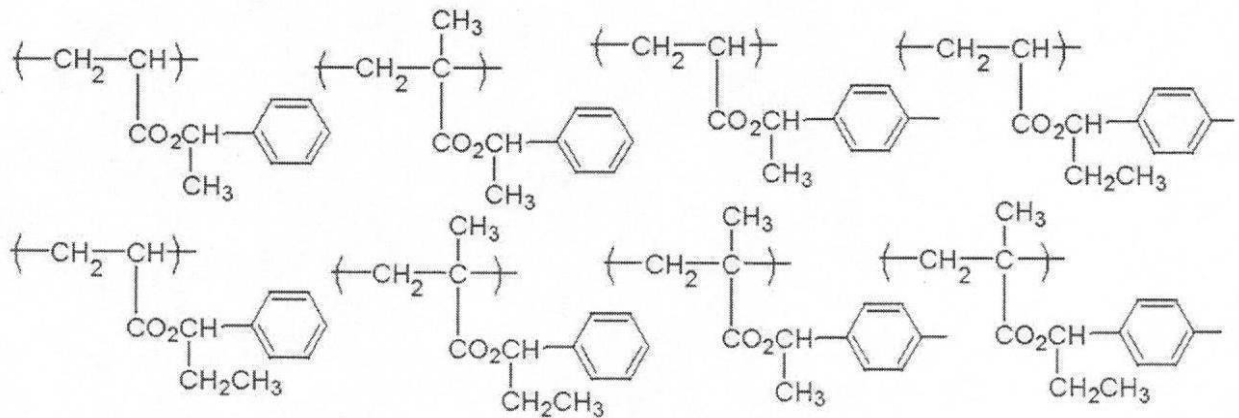
R 1 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

【 0 1 3 7】

以下に、式 (B Z) により表される繰り返し単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 3 8】

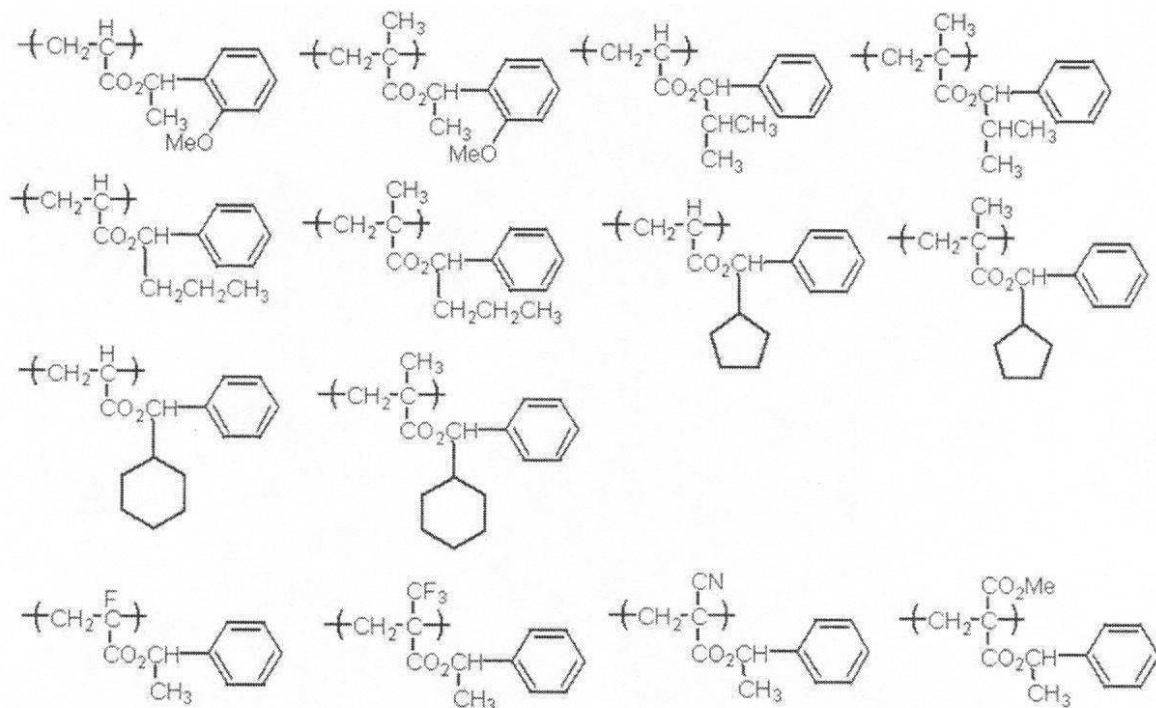
【化 2 1】



10

【 0 1 3 9 】

【化 2 2】



20

30

【 0 1 4 0 】

樹脂 P における酸分解性基を有する繰返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、上記樹脂 P 中の全繰返し単位に対して 5 ~ 80 モル % が好ましく、5 ~ 75 モル % がより好ましく、10 ~ 65 モル % が更に好ましい。

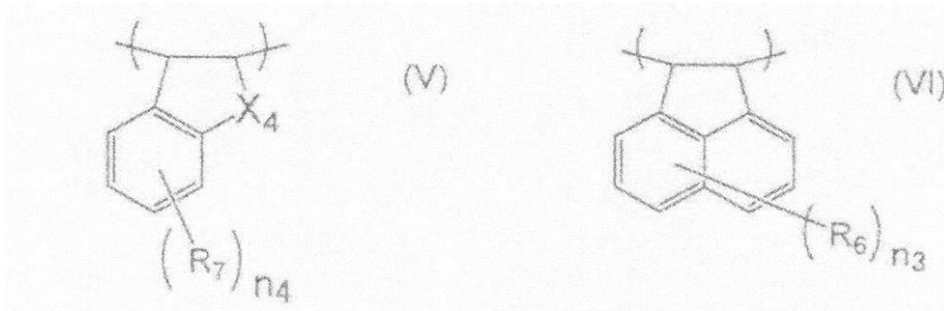
【 0 1 4 1 】

樹脂 P は、下記式 (V) 又は下記式 (VI) で表される繰返し単位を含有していてもよい。

40

【 0 1 4 2 】

【化 2 3】



【 0 1 4 3 】

10

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。

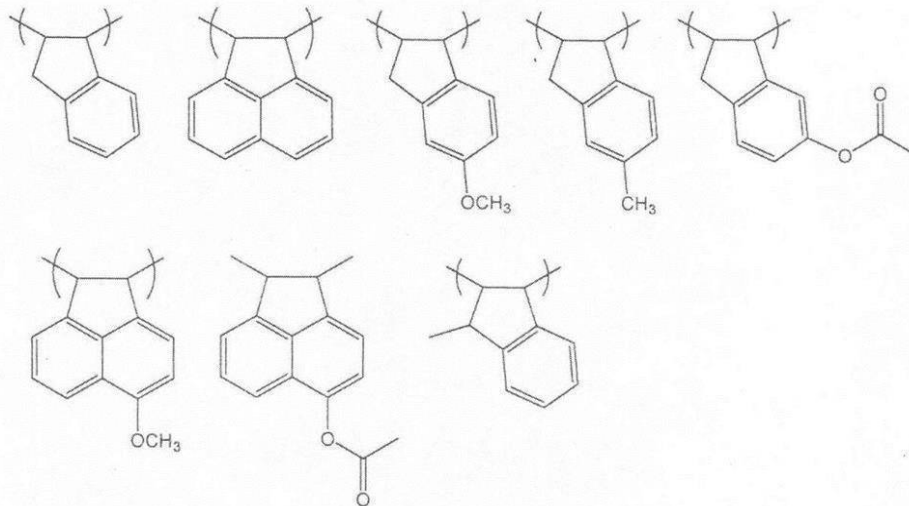
【 0 1 4 4 】

式 (V) 又は式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

20

【 0 1 4 5 】

【化 2 4】



30

【 0 1 4 6 】

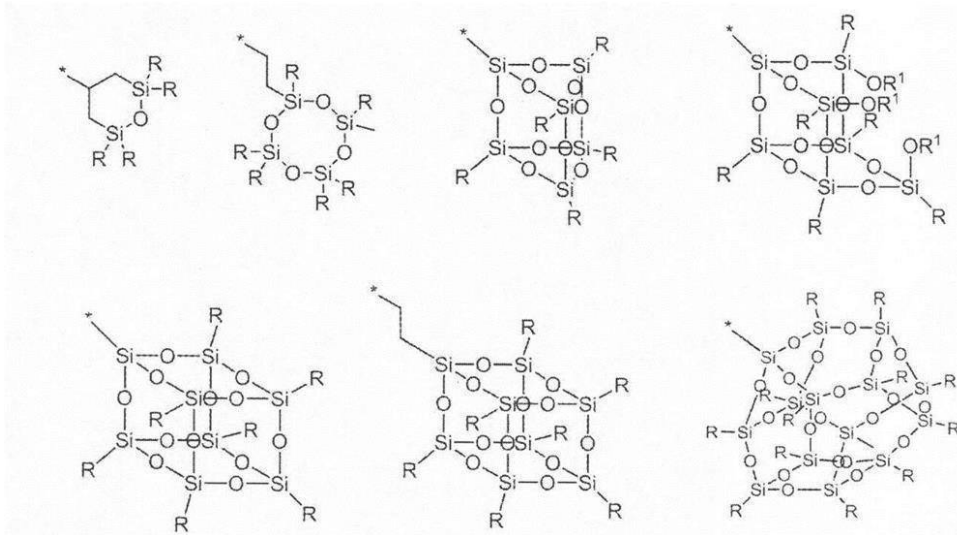
樹脂 P は、更に、側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を含有していてもよい。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位としては、例えば、珪素原子を有する (メタ) アクリレート系繰り返し単位、珪素原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を有する基を有する繰り返し単位であり、珪素原子を有する基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、トリストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシロキシシリル基、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、及び、下記のような環状もしくは直鎖状ポリシロキサン、又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、 R^1 は各々独立に、1 価の置換基を表す。* は、結合手を表す。

40

【 0 1 4 7 】

50

【化 2 5】



10

【 0 1 4 8】

上記の基を有する繰り返し単位としては、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、または、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が好ましい。

【 0 1 4 9】

20

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 50 nm 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。

【 0 1 5 0】

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）、及び、ランダム型シルセスキオキサン構造が挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

【 0 1 5 1】

30

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。

【 0 1 5 2】

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。

【 0 1 5 3】

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。

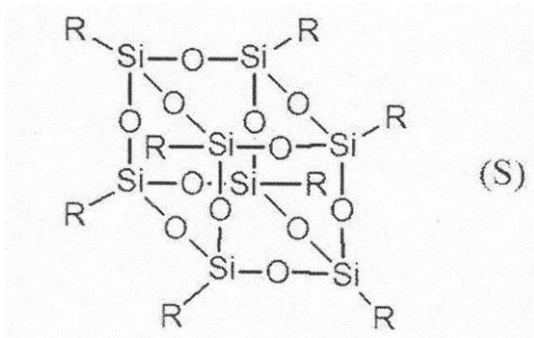
【 0 1 5 4】

40

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。

【 0 1 5 5】

【化 2 6】



10

【0156】

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。

【0157】

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)アクリル基含有基及びエポキシ基含有基などが挙げられる。

20

【0158】

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、硫黄原子及びリン原子などが挙げられる。

【0159】

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、又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

【0160】

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

30

【0161】

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、キシリル基及び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。

【0162】

樹脂P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P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%がより好ましくは、5~20モル%が更に好ましい。

【0163】

樹脂Pの重量平均分子量は、GPC(Gel permeation chromatography)法によりポリスチレン換算値として、1,000~200,000が好ましく、3,000~20,000がより好ましく、5,000~15,000が更に好ましい。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、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。

40

【0164】

分散度(分子量分布)は、通常1~5であり、1~3が好ましく、1.2~3.0がより好ましく、1.2~2.0が更に好ましい。

【0165】

感活性光線性又は感放射線性組成物において、樹脂Pの含有量は、全固形分中、50~99.9質量%が好ましく、60~99.0質量%がより好ましい。

50

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

【0166】

その他の成分

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上述した式 (I) で表される樹脂又は樹脂 P 以外に、更に他の成分を含有してもよく、なかでも、光酸発生剤及び有機溶剤を含有することが好ましい。

以下、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に含有していてもよい成分について説明する。

【0167】

(光酸発生剤)

上記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の照射により酸を発生する、光酸発生剤を含有することが好ましい。

光酸発生剤としては、公知のものを使用することができ、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ることができる。

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、光酸発生剤の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常 0.1 ~ 20 質量%であり、0.5 ~ 20 質量%が好ましく、5 ~ 20 質量%がより好ましい。

【0168】

(クエンチャー)

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、未露光領域において式 (I) で表される樹脂又は樹脂 P の分解を抑制するため、露光領域から拡散した酸に対するクエンチャーとして塩基性化合物を含有してもよい。

クエンチャーとしては、公知のものを使用することができ、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ることができる。

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、クエンチャーの含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常 0.1 ~ 15 質量%であり、0.5 ~ 8 質量%が好ましく、0.5 ~ 6 質量%がより好ましい。

【0169】

(疎水性樹脂)

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、水に対するレジスト膜表面の静的/動的な接触角の制御、液浸液追随性の向上、又はアウトガスの抑制等の観点から疎水性樹脂を含有してもよい。なお、ここでいう疎水性樹脂は、界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。

疎水性樹脂としては、公知のものを使用することができ、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ることができる。

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、疎水性樹脂の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常 0.01 ~ 10 質量%であり、0.05 ~ 8 質量%が好ましい。

なお、疎水性樹脂の重量平均分子量は、通常 1,000 ~ 100,000 であり、1,000 ~ 50,000 が好ましい。なお、重量平均分子量は上述した測定方法に基づく。

【0170】

(有機溶剤)

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。

組成物を調製する際に用いることができる有機溶剤としては、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

10

20

30

40

50

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の有機溶剤が挙げられる。

また、有機溶剤としては、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。

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いる有機溶剤は、以下に述べる本発明の薬液に用いる有機溶剤を用いると、本発明の効果がより優れるため、好ましい。

有機溶剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

有機溶剤としては、樹脂の溶解性に優れ、且つ、塗布後の乾燥性に優れる観点から、その少なくとも1種がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることが好ましい。

【0171】

（その他の添加剤）

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて更に、界面活性剤、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、上記以外のアルカリ可溶性樹脂、又は、溶解阻止剤等を含有してもよい。

【0172】

〔薬液〕

以下、薬液の各成分、及び薬液の調製方法について説明する。

<有機溶剤>

上記薬液は、有機溶剤を含有する。

有機溶剤としては特に制限されず、公知の有機溶剤を用いることができる。

また、薬液中における有機溶剤の含有量としては特に制限されないが、有機溶剤は薬液中で主成分として含まれ、一般に、薬液の全質量に対して、98質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましく、99.5質量%以上が更に好ましく、99.8質量%以上が特に好ましい。上限値としては特に制限されないが、一般に99.99質量%以下が好ましい。有機溶剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

【0173】

なお、上記薬液中における有機溶剤の含有量は、GCMS（ガスクロマトグラフ質量分析装置；gas chromatography mass spectrometry）を用いて測定できる。なお、測定条件等は、後述する実施例に記載するとおりである。

【0174】

有機溶剤の沸点としては特に制限されないが、本発明の効果をより高める薬液が得られる点で、有機溶剤の沸点は210未満が好ましい。

なお、本明細書において沸点とは1気圧下における沸点を意図する。

【0175】

有機溶剤としては特に制限されないが、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、n-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、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-1-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-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、4,4-ジメチル-2-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘブ

10

20

30

40

50

タノール、3 - ヘプタノール、2 - メチル - 2 - ヘキサノール、2 - メチル - 3 - ヘキサノール、5 - メチル - 1 - ヘキサノール、5 - メチル - 2 - ヘキサノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、4 - メチル - 3 - ヘプタノール、6 - メチル - 2 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、2 - プロピル - 1 - ペンタノール、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール、2 - ノナノール、3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、tert - ブチルメチルエーテル、tert - ブチルエチルエーテル、tert - ブチルプロピルエーテル、ジ - tert - ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ジクロロメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル、2 - クロロエチルメチルエーテル、2 - プロモエチルメチルエーテル、2, 2 - ジクロロエチルメチルエーテル、2 - クロロエチルエチルエーテル、2 - プロモエチルエチルエーテル、(±) - 1, 2 - ジクロロエチルエチルエーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、ジアリルエーテル、2 - メトキシプロペン、エチル - 1 - プロピルエーテル、cis - 1 - プロモ - 2 - エトキシエチレン、2 - クロロエチルビニルエーテル、アリル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、メチルシクロヘキサン、デカリン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、クメン、第2 - ブチルベンゼン、サイメン、ジペンテン、ビルビン酸メチル、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、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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、酢酸 n - アミル、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 4 - ジオキサン、ヘキシルアルコール、 γ - ブチロラクトン、2 - ヘプタノン、イソアミルアセテート、イソプロピルアルコール、及び、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

10

20

30

【0176】

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、有機溶剤としては、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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ - ブチロラクトン、ジイソアミルエーテル、酢酸ブチル、1 - ヘキサノール、2 - ヘプタノン、酢酸イソアミル、及び4 - メチル - 2 - ペンタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

なお、上記薬液を現像液に適用する際には、現像性により優れる観点から、酢酸ブチルが好ましい。また、上記薬液をプリウェット液に適用する際には、現像性及び欠陥抑制性能をより優れる観点から、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、又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が好ましい。また、上記薬液をリンス液に適用する際には、現像性により優れる観点から、4 - メチル - 2 - ペンタノールが好ましい。

40

【0177】

上記薬液が2種以上の有機溶剤を含有する場合、その組合せとしては特に制限されない。上記溶剤が2種以上の有機溶剤を含有する場合、本発明の効果を更に向上させる観点から、それぞれの有機溶剤の沸点、溶解度パラメータ、及び/又は、比誘電率等が異なることが好ましい。

例えば、比誘電率の異なる2種以上の有機溶剤を含有する薬液は、より優れた欠陥抑制性能を有する。この理由としては必ずしも明らかではないが、静電気による欠陥の発生がより抑制されるためだと推測される。例えば、酢酸ブチルと、酢酸イソアミルとを任意の

50

質量で混ぜる例が挙げられる。

【0178】

上記薬液が2種以上の有機溶剤を含有する場合、有機溶剤としては、2種以上のエーテル類を含有することが好ましい。2種以上のエーテル類（有機溶剤に該当する）を含有する薬液は、より優れた欠陥抑制性能を有する。

エーテル類としては特に制限されず、公知のエーテル類を用いることができる。2種以上のエーテル類としては例えば、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及び、ジエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群より選ばれる2種以上のエーテル類が好ましい。

なかでも、有機溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルを含有することが好ましい。

なお、上記薬液が2種の有機溶剤を含有する場合、上記薬液中における、それぞれの有機溶剤の含有質量比としては特に制限されないが、一般に1/99～99/1が好ましく、10/90～90/10がより好ましく、20/80～60/40が更に好ましい。

【0179】

また、上記薬液が3種の有機溶剤を含有する場合、3種の有機溶剤の組合せとしては特に制限されないが、以下の有機溶剤の組み合わせ等が好ましい。

- ・ P G M E A (propyleneglycol monomethyl ether acetate) / P G M E (propylene glycol monomethyl ether) / - ブチロラクトン
- ・ P G M E A / P G M E / シクロヘキサノン
- ・ P G M E A / P G M E / 2 - ヘプタノン
- ・ P G M E A / シクロヘキサノン / - ブチロラクトン
- ・ P G M E A / - ブチロラクトン / 2 - ヘプタノン

【0180】

< アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物 >

上記薬液は、アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物を含有する。

アルコール不純物としては特に制限されず、アルコール性水酸基を1分子につき1個以上含有する公知のアルコール不純物を用いることができる。

なお、本明細書において、アルコール不純物とは、アルコール性水酸基を1個以上含有する有機不純物である。つまり、有機不純物に該当する化合物のうち、アルコール性水酸基を1個以上含有する化合物がアルコール不純物である。有機不純物の定義は、後段で詳述する。

【0181】

アルコール不純物は、薬液中に添加されてもよいし、薬液の製造工程において不可避免的に薬液中に混合されるものであってもよい。薬液の製造工程において不可避免的に混合される場合としては、例えば、アルコール不純物が、薬液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有されている場合、及び、薬液の製造工程で混合する（例えば、コンタミネーション）等が挙げられるが、上記に制限されない。

【0182】

上記薬液中におけるアルコール不純物の合計含有量は、薬液の全質量に対して、0.01質量ppb～1000質量ppmであり、0.1質量ppb～700質量ppmが好ましく、1質量ppb～500質量ppmがより好ましく、5質量ppb～200質量ppmが更に好ましい。

アルコール不純物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上のアルコール不純物を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

【0183】

アルコール不純物としては、特に制限されず、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のアルコールが挙げられ、1価のアルコール不純物としては、例えば、メタノール、エタノール、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、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、及び、4-オクタノール等が挙げられる。また、2価以上のアルコール不純物としては、アルキレングリコール、及び、グリセリン等が挙げられる。

【0184】

また、アルコール不純物としては、例えば、有機溶剤の合成に伴い生成するアルコール系の副生成物、及び/又は、未反応のアルコール系の原料（以下、「アルコール系副生成物等」ともいう。）等も挙げられる。例えば、有機溶剤が、例えば、アルコール化合物の場合、副生成物等としてはアルコール化合物である場合が多い（例えば、有機溶剤がPGMEAの場合、アルコール不純物として、原料由来のプロピレングリコールが検知されやすい。）。なかでも、炭素数が6以上のアルコール系副生成物等は沸点が高いため、半導体処理基板に残存し易く、欠陥の原因になりやすい。

10

上記炭素数が6以上のアルコール系副生成物等としては、例えば、下記の式Iで表される化合物等が挙げられる。

【0185】

【化27】



20

I

【0186】

式I中、R₅は、炭素数6以上のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0187】

R₅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。

【0188】

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。

30

【0189】

R₅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。

【0190】

つまり、薬液が、アルコール不純物を含有する場合、炭素数が6未満のアルコール系副生成物を含有するか、或いは、別途、炭素数が6未満のアルコール系化合物を添加することが好ましい。アルコール不純物の炭素数を6未満とすることで、現像性により優れつつ、欠陥抑制性能にもより優れる。

40

炭素数が6未満のアルコール系化合物としては、上述した式I中、R₅が、炭素数6未満のアルキル基又はシクロアルキル基を表すものが挙げられる。また、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。

【0191】

（有機不純物）

本明細書において、有機不純物とは、薬液に含まれる主成分である有機溶剤とは異なる化合物であって、上記薬液の全質量に対して、5000質量ppm以下で含有される有機物を意図する。つまり、本明細書においては、上記薬液の全質量に対して5000質量ppm以下で含有される有機物は、有機不純物に該当し、有機溶剤には該当しないものとする。水は、有機不純物には含まれない。

50

なお、複数種の化合物からなる有機不純物が薬液に含まれる場合、各化合物が上述した 5000 質量 ppm 以下の含有量で含有される有機物に該当していれば、それぞれが有機不純物に該当する。

上記薬液中における有機不純物の合計含有量は、薬液の全質量に対して、典型的には 20000 質量 ppm 以下の場合が多く、1～5000 質量 ppm が好ましく、1～3500 質量 ppm がより好ましく、1～1000 質量 ppm が更に好ましく、1～850 質量 ppm が更により好ましく、1～700 質量 ppm が特に好ましい。

上記薬液中における有機不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 1～5000 質量 ppm である場合、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れる。

上記有機不純物の合計含有量は、アルコール不純物を含めた有機不純物の合計含有量を意図する。

有機不純物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機不純物を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なお、上記薬液中における有機不純物の含有量は、GCMS (ガスクロマトグラフ質量分析装置; gas chromatography mass spectrometry) を用いて測定することができる。なお、測定条件等は実施例に記載したとおりである。

【0192】

アルコール不純物以外の有機不純物としては、例えば、ジブチルヒドロキシルエン (BHT)、ジステアリルチオジプロピオネート (DSTP)、4,4'-ブチリデンビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、及び、特開2015-200775号公報に記載されている酸化防止剤等の酸化防止剤; 未反応の原料; 有機溶剤の製造時に生じる構造異性体及び副生成物; 有機溶剤の製造装置を構成する部材等からの溶出物 (例えば、リングなどのゴム部材から溶出した可塑剤); 等が挙げられる。

【0193】

上記以外にも、アルコール不純物以外の有機不純物としては、フタル酸ジオクチル (DOP)、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHP)、フタル酸ビス(2-プロピルヘブチル) (DPHP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ベンジルブチル (BBzP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP)、フタル酸ジイソオクチル (DIOp)、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジイソノニル、トリメリット酸トリメチル (TMTM)、トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHTM)、トリメリット酸トリス(n-オクチル-n-デシル) (ATM)、トリメリット酸トリス(ヘブチル, ノニル) (LTM)、トリメリット酸トリス(オクチル) (OTM)、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHA、別名: アジピン酸ジオクチル)、アジピン酸ジメチル (DMAD)、アジピン酸モノメチル (MMAD)、アジピン酸ジイソノニル (DINA)、セバシン酸ジブチル (DBS)、マレイン酸ジブチル (DBM)、マレイン酸ジイソブチル (DIBM)、アゼライン酸エステル、安息香酸エステル、テレフタレート (例: ジオクチルテレフタレート (DEHT))、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル (DINCH)、エポキシ化植物油、アルキルスルホン酸フェニルエステル (ASE)、スルホンアミド (例: N-エチル-トルエンスルホンアミド (ETSA)、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド (HPBSA)、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミド (BBSA-NBBS))、有機リン酸エステル (例: リン酸トリクレジル (TCP)、リン酸トリブチル (TBP))、ジヘキサ酸トリエチレングリコール (3G6)、ジヘブタン酸テトラエチレングリコール (4G7)、アセチル化モノグリセリド、クエン酸トリエチル (TEC)、アセチルクエン酸トリエチル (ATEC)、クエン酸トリブチル (TBC)、アセチルクエン酸トリブチル (ATBC)、クエン酸トリオクチル (TOC)、アセチルクエン酸トリオクチル (ATOC)、クエン酸トリヘキシル (THC)、アセチルクエン酸トリヘキシル (ATHC)、ブチリルクエン酸トリヘキシル (BTHC)、クエン酸トリメチル (TMC)、エポキシ化大豆油、ニトログリセリン (NG)、ブ

10

20

30

40

50

タントリオールトリナイトレート (B T T N)、ジニトロトルエン (D N T)、三硝酸トリメチロールエタン (T M E T N)、二硝酸ジエチレングリコール (D E G D N)、二硝酸トリエチレングリコール (T E G D N)、ビス (2 , 2 - ジニトロプロピル) ホルマール (B D N P F)、ビス (2 , 2 - ジニトロプロピル) アセタール (B D N P A)、2 , 2 , 2 - トリニトロエチル - 2 - ニトロエチルエーテル (T N E N)、ポリブテン、並びに、エチレングム、及び以下に例示される高分子可塑剤が挙げられる。

これらの有機不純物は、精製工程で触れるフィルタ、配管、タンク、O - r i n g、及び、容器等から混入するものと推定される。特に、アルキルオレフィン以外の化合物の混入は、ブリッジ欠陥を招く為に特に好ましくない。

【 0 1 9 4 】

10

【 化 2 8 】



【 0 1 9 5 】

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

20

【 0 1 9 6 】

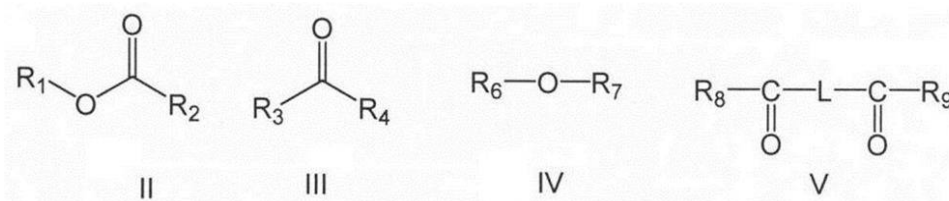
また、アルコール不純物以外の有機不純物としては、例えば、有機溶剤の合成に伴い生成する副生成物、及び / 又は、未反応の原料 (以下、「副生成物等」ともいう。) 等も挙げられる。例えば、有機溶剤が、例えば、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物、及び、アルデヒド化合物の場合、副生成物等としては、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物、及び、アルデヒド化合物等が挙げられる。

上記副生成物等としては、例えば、下記の式 I I ~ V で表される化合物等が挙げられる。

30

【 0 1 9 7 】

【 化 2 9 】



【 0 1 9 8 】

式 I I 中、R₁ 及び R₂ は、各々独立に、アルキル基、若しくは、シクロアルキル基を表すか、又は、互いに結合し、環を形成している。

40

【 0 1 9 9 】

R₁ 及び R₂ により表されるアルキル基、又は、シクロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、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、又は、炭素数 6 ~ 8 のシクロアルキル基がより好ましい。

【 0 2 0 0 】

R₁ 及び R₂ が互いに結合して形成する環は、ラクトン環であり、4 ~ 9 員環のラクトン環が好ましく、4 ~ 6 員環のラクトン環がより好ましい。

【 0 2 0 1 】

なお、R₁ 及び R₂ は、式 I 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

50

。

【0202】

式III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、若しくは、シクロアルケニル基を表すか、又は、互いに結合して環を形成している。但し、 R_3 及び R_4 の双方が水素原子であることはない。

【0203】

R_3 及び R_4 により表されるアルキル基としては、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。

【0204】

R_3 及び R_4 により表されるアルケニル基としては、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。

10

【0205】

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。

【0206】

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、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。

【0207】

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員環が好ましく、6～8員環がより好ましい。

20

【0208】

なお、 R_3 及び R_4 は、式III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。

【0209】

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

【0210】

R_6 及び R_7 により表されるアルキル基としては、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。

30

【0211】

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。

【0212】

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。

【0213】

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。

【0214】

式V中、 R_8 及び R_9 は、各々独立に、アルキル基、若しくは、シクロアルキル基を表すか、又は、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。

40

【0215】

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。

【0216】

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。

【0217】

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

50

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。

【0218】

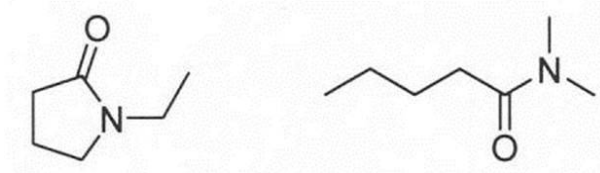
Lにより表されるアルキレン基としては、炭素数1～12のアルキレン基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましい。

なお、R₈、R₉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。

特に制限されないが、有機溶剤が、アミド化合物、イミド化合物及びスルホキシド化合物である場合は、一形態において、炭素数が6以上のアミド化合物、イミド化合物及びスルホキシド化合物が挙げられ、例えば、下記化合物が挙げられる。

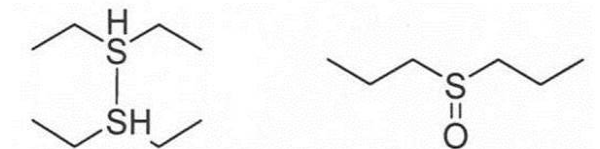
【0219】

【化30】



【0220】

【化31】



【0221】

上記アルコール不純物以外の有機不純物としては、欠陥抑制性に優れる点で、なかでも、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、エチレンゴム、及びエチレンプロピレンゴムからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

【0222】

<金属不純物>

上記薬液は、金属原子を含有する金属不純物を含有する。

なお、本明細書において、「金属原子を含有する金属不純物」とは、金属イオン、及び、固体（金属単体、及び、粒子状の金属含有化合物等）として薬液中に含有される金属不純物を意図する。例えば、金属原子がFe原子である場合、Feイオン、及びFe原子を含有する固体が該当する。

また、本明細書において、薬液中における、金属不純物が含有する金属原子の含有量は、ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) で測定される金属原子の含有量を意図する。なお、ICP-MSを用いた金属原子の含有量の測定方法は、後述する実施例に記載するとおりである。

一方、上記方法に対してSP-ICP-MSでは、金属粒子含有量が測定される。従って、試料中の金属原子の含有量から、金属粒子の含有量を引くと、試料中の金属イオンの含有量を算出できる。

SP-ICP-MSの測定装置としては、例えば、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8800 トリプル四重極ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry、半導体分析用、オプション#200)が挙げられる。上記の他に、PerkinElmer社製 NexION 350Sのほか、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8900も挙げられる。

【0223】

10

20

30

40

50

上記薬液中における、金属不純物に含まれる金属原子の合計含有量は、薬液の全質量に対して、0.1～500質量ppmが好ましく、0.1～300質量ppmがより好ましく、0.1～150質量ppmが更に好ましく、0.1～100質量ppmが特に好ましく、0.1～50質量ppmが最も好ましい。

【0224】

金属不純物に含まれる金属原子の種類は特に制限されず、例えば、Fe原子、Ni原子、Cr原子、及び、Pb原子等が挙げられる。

また、上記金属原子のうち、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子の含有量は、下記の通りである。

薬液が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種の特定金属原子を含有する場合には、その1種の特定金属原子の含有量は、薬液の全質量に対して0.001～100質量ppmが好ましく、0.1～100質量ppmがより好ましく、0.1～40質量ppmが更に好ましく、0.1～10質量ppmが特に好ましい。

薬液が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上の特定金属原子を含有する場合には、それぞれの特定金属原子の含有量は、薬液の全質量に対して、0.001～100質量ppmが好ましく、0.1～100質量ppmがより好ましく、0.1～40質量ppmが更に好ましく、0.1～10質量ppmが特に好ましい。つまり、例えば、Fe原子及びCr原子の2種の特定金属原子が薬液に含まれる場合、Fe原子の含有量及びCr原子の含有量の両者が0.001～100質量ppmの範囲内である。

【0225】

上記金属原子を含有する金属不純物は、薬液中に添加されてもよいし、薬液の製造工程において不可避免的に薬液中に混合されるものであってもよい。薬液の製造工程において不可避免的に混合される場合としては例えば、上記金属原子を含有する金属不純物が、薬液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有されている場合、及び、薬液の製造工程で混合する（例えば、コンタミネーション）等が挙げられるが、上記に制限されない。

【0226】

<任意成分>

上記薬液は、既に説明した成分以外にも本発明の効果を奏する範囲内において、他の成分を含有してもよい。他の成分としては例えば、水が挙げられる。

【0227】

(水)

上記薬液は、水を含有してもよい。水としては特に制限されず、例えば、蒸留水、イオン交換水、及び、純水等を用いることができる。

水は、薬液中に添加されてもよいし、薬液の製造工程において不可避免的に薬液中に混合されるものであってもよい。薬液の製造工程において不可避免的に混合される場合としては例えば、水が、薬液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有されている場合、及び、薬液の製造工程で混合する（例えば、コンタミネーション）等が挙げられるが、上記に制限されない。

【0228】

上記薬液中における水の含有量としては特に制限されないが、一般に、薬液の全質量に対して、0.005～3質量%であり、0.01～1.0質量%が好ましく、0.1～0.4質量%がより好ましい。

薬液中における水の含有量が0.01質量%以上であると、金属イオンの溶解性により優れ、薬液中における水の含有量が1.0質量%以下であると、ウォーターマーク棟の発生を抑止でき優れる。なお、薬液中における水の含有量が0.1質量%以上であると、金属イオンの溶解性にさらにより優れる。また、薬液中における水の含有量が0.4質量%以下であると、ウォーターマーク棟の発生を抑止でき優れる。

【0229】

本明細書において、水の含有量は、カールフィッシャー水分測定法を測定原理とする装置を用いて、測定される水分含有量を意図する。なお、上記装置による測定方法は実施例に記載したとおりである。

【0230】

< 薬液の物性 >

上記薬液は、より優れた本発明の効果を有する点で、光散乱式液中粒子計数器によって計数される、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のサイズの被計数体の数が、 $100\ \text{個/mL}$ 以下であることが好ましい。

本明細書において、光散乱式液中粒子計数器によって計数される、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のサイズの被計数体を「粗大粒子」ともいう。

なお、粗大粒子としては、例えば、薬液の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有される塵、埃、及び、有機固形物及び無機固形物等の粒子、並びに、薬液の調製中に汚染物として持ち込まれる塵、埃、及び、固形物（有機物、無機物、及び/又は、金属からなる）等が挙げられるがこれに制限されない。

また、粗大粒子としては、金属原子を含有するコロイド化した不純物も含まれる。金属原子としては、特に限定されないが、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn、及び、Pb（好ましくは、Fe、Cr、Ni及びPb）からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子の含有量が特に低い場合（例えば、有機溶剤中の上記金属原子の含有量が各々 $1000\ \text{質量ppm}$ 以下の場合）、これらの金属原子を含有する不純物がコロイド化しやすい。

【0231】

< 薬液の製造方法 >

上記容器の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を用いることができる。なかでも上記薬液をより簡便に得ることができる点で、以下の工程をこの順に含有する薬液の製造方法が好ましい。以下では、各工程について詳述する。

(1) 有機溶剤を準備する、有機溶剤準備工程

(2) 有機溶剤を精製して薬液を得る、精製工程

【0232】

(1) 有機溶剤準備工程

有機溶剤準備工程は、有機溶剤を準備する工程である。有機溶剤を準備する方法としては特に制限されず、例えば、有機溶剤を購入等により調達する、及び、原料を反応させて有機溶剤を得る等の方法が挙げられる。なお、有機溶剤としては、すでに説明した金属不純物、及び/又は、アルコール不純物の含有量が少ないもの（例えば、有機溶剤の含有量が $99\ \text{質量}\%$ 以上のもの）を準備することが好ましい。そのような有機溶剤の市販品としては、例えば、「高純度グレード品」と呼ばれるものが挙げられる。

【0233】

原料を反応させて有機溶剤を得る方法として特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、触媒の存在下において、一又は複数の原料を反応させて、有機溶剤を得る方法が挙げられる。

より具体的には、例えば、酢酸とn-ブタノールとを硫酸の存在下で反応させ、酢酸ブチルを得る方法；エチレン、酸素、及び、水を $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の存在下で反応させ、1-ヘキサノールを得る方法；シス-4-メチル-2-ペンテンを $\text{Ipc}_2\text{BH}(\text{Diisopinocampheylborane})$ の存在下で反応させ、4-メチル-2-ペンタノールを得る方法；プロピレンオキシド、メタノール、及び、酢酸を硫酸の存在下で反応させ、PGMEAを得る方法；アセトン、及び、水素を酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの存在下で反応させて、IPA(isopropyl alcohol)を得る方法；乳酸、及び、エタノールを反応させて、乳酸エチルを得る方法；等が挙げられる。

【0234】

(2) 有機溶剤を精製して薬液を得る、精製工程

精製工程は(1)の工程で得られた有機溶剤を精製し、所望の特性を有する薬液を得る

工程である。

有機溶剤の精製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。有機溶剤の精製方法としては、例えば、以下に掲げる工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工程を含有することが好ましい。以下では、各工程について詳述する。

なお、精製工程は、以下の各工程を1回含有してもよい、複数回含有してもよい。また、以下の各工程の順序は特に制限されない。

- ・ 蒸留工程
- ・ 成分調整工程

【0235】

(蒸留工程)

上記(2)精製工程は、蒸留工程を含有することが好ましい。蒸留工程は、有機溶剤を蒸留して、蒸留済み有機溶剤(以下、「精製物」ともいう。)を得る工程を意図する。蒸留の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。

なかでも、より簡易に精製物を得ることができ、かつ、蒸留工程において、意図しない不純物が精製物に、より混入しにくい点で、以下の精製装置を用いて有機溶剤を蒸留することがより好ましい。

【0236】

・ 精製装置

上記蒸留工程で用いることができる精製装置の一形態としては、例えば、有機溶剤を蒸留して精製物を得るための蒸留塔を含有する精製装置であって、蒸留塔の接液部(例えば、内壁、及び、管路等)が、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群より選ばれる少なくとも1種から形成される精製装置が挙げられる。

【0237】

上記非金属材料としては、特に制限されず、公知の材料を用いることができる。

非金属材料としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン-ポリプロピレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂、三フッ化塩化エチレン-エチレン共重合樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂、及び、フッ化ビニル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられるが、これに制限されない。

【0238】

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、及びニッケル-クロム合金等が挙げられる。

【0239】

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。

【0240】

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-クロム合金が好ましい。

ニッケル-クロム合金としては、例えば、ハステロイ(商品名、以下同じ。)、モネル

10

20

30

40

50

(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-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。

【0241】

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

10

【0242】

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、金属材料はパフ研磨されていてもよい。パ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。パ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、パフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

20

【0243】

・精製装置(他の形態)

上記蒸留工程で用いることができる精製装置の他の形態としては、例えば、原料を反応させて有機溶剤である反応物を得るための反応部と、すでに説明した蒸留塔と、反応部及び蒸留塔を連結し、反応部から蒸留塔へ反応物を移送するための移送管路と、を備える精製装置が挙げられる。

【0244】

上記反応部は、供給された原材料を(必要に応じて触媒の存在下で)反応させて有機溶剤である反応物を得る機能を有する。反応部としては特に制限されず、公知の反応部を用

30

いることができる。反応部としては、例えば、原料が供給され、反応が進行する反応槽と、反応槽内部に設けられた攪拌部と、反応槽に接合された蓋部と、反応槽に原料を注入するための注入部と、反応槽から反応物を取り出すための反応物取出し部と、を備える形態が挙げられる。上記反応部に、原料を連続又は非連続に注入し、注入した原材料を(触媒の存在下で)反応させて有機溶剤である反応物を得ることができる。

また、反応部は所望により反応物単離部、温度調整部、並びにレベルゲージ、圧力計及び温度計等からなるセンサ部等を含有してもよい。

【0245】

上記反応部の接液部(例えば反応槽の接液部の内壁等)は、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群より選ばれる少なくとも1種から形成されることが好ましい。上記各材料の形態としてはすでに説明したとおりである。

40

上記反応部を含有する精製装置によれば、不純物含有量がより低減された精製物を得ることができる。

【0246】

また、上記形態に係る精製装置においては、反応部と蒸留塔とは移送管路により連結されている。反応部と蒸留塔とは移送管路により連結されているため、反応部から蒸留塔への反応物の移送が閉鎖系内にて行われ、金属不純物を含め、不純物が環境中から反応物に混入することが防止される。これにより、不純物含有量がより低減された精製物を得ることができる。

50

移送管路としては特に制限されず、公知の移送管路を用いることができる。移送管路としては、例えば、パイプ、ポンプ、及び弁等を備える形態が挙げられる。

【0247】

移送管路の接液部は、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群より選ばれる少なくとも1種から形成されることが好ましい。上記各材料の形態としてはすでに説明したとおりである。

上記移送管路を備える精製装置によれば、不純物の含有量がより低減された精製物をより簡便に得ることができる。

【0248】

(成分調整工程)

上記(2)精製工程は、成分調整工程を含有することが好ましい。

成分調整工程とは、反応物、精製物、及び、有機溶剤(以下、「被精製物」という。)中に含有される金属不純物、有機不純物(特に、アルコール不純物)、及び、水等の含有量を調整する工程である。

被精製物中に含有される金属不純物、有機不純物、及び、水等の含有量を調整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。

被精製物中に含有される金属不純物、アルコール不純物、アルコール不純物以外の有機不純物、及び、水等の含有量を調整する方法としては、例えば、被精製物中に金属不純物、アルコール不純物、アルコール不純物以外の有機不純物、及び、水等を添加する方法、並びに、被精製物中の金属不純物、アルコール不純物、アルコール不純物以外の有機不純物、及び、水等を除去する方法等が挙げられる。

【0249】

被精製物中の金属不純物、有機不純物、及び、水等を除去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。

被精製物中の金属不純物、有機不純物、及び、水等を除去する方法としては、例えば、被精製物をフィルタに通過させる方法(上記を実施する工程を以下、「フィルタリング工程」という。)が好ましい。被精製物をフィルタに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する移送管路の途中に、フィルタと、フィルタハウジングとを備えるフィルタユニットを配置し、上記フィルタユニットに、加圧又は無加圧で被精製物を通過させる方法が挙げられる。

上記フィルタとしては特に制限されず、公知のフィルタを用いることができる。

【0250】

・フィルタリング工程

成分調整工程は、フィルタリング工程を含有することが好ましい。

フィルタリング工程で用いられるフィルタとしては特に制限されず、公知のフィルタを用いることができる。

フィルタリング工程で用いられるフィルタの材質としては、例えば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、及び、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン樹脂(高密度、超高分子量を含む)等が挙げられる。これらのなかでも、ポリアミド系樹脂、PTFE、及び、ポリプロピレン(高密度ポリプロピレンを含む)が好ましく、これらの素材により形成されたフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分(金属不純物)の量をより効率的に減らすことができる。

【0251】

フィルタの臨界表面張力として、下限値としては70mN/m以上が好ましい。上限値としては、95mN/m以下が好ましい。なかでも、フィルタの臨界表面張力は、75mN/m以上85mN/m以下がより好ましい。

なお、臨界表面張力の値は、製造メーカーの公称値である。臨界表面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分(金属不純物)の量をより効率的に減らすことができる。

【0252】

フィルタの孔径は、 $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度が更に好ましい。フィルタの孔径を上記範囲とすることで、ろ過詰まりを抑えつつ、被精製物に含まれる微細な異物を確実に除去することが可能となる。

【0253】

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。

10

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 $0.02 \mu\text{m}$ 、臨界面張力 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 $0.02 \mu\text{m}$ ）」；（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 $0.01 \mu\text{m}$ ）」；（日本ポール株式会社製）も使用することができる。

20

【0254】

特に限定されないが、例えば、本発明の薬液について、所望の効果を得る観点のほか、精製した薬液の保管に際して、金属不純物（特に、固体として薬液中に存在するもの）の増加を抑制する観点からは、被精製物と、フィルタリングに使用するフィルタの材質との関係は、フィルタリングに使用するフィルタの材質から導き出せるハンセン溶解度パラメータ（HSP）空間における相互作用半径（ R_0 ）と、被精製物に含有される有機溶剤から導き出せるハンセン空間の球の半径（ R_a ）とした場合の R_a と R_0 の関係式（ R_a/R_0 ） > 1 を満たす組み合わせであって、これらの関係式を満たすフィルタ材質でフィルタリングされた被精製物であることが好ましい。（ R_a/R_0 ） > 0.98 が好ましく、（ R_a/R_0 ） > 0.95 がより好ましい。下限としては、 0.5 以上が好ましく、 0.6 以上がより好ましく、 0.7 が更に好ましい。メカニズムは定かではないが、この範囲内であると、長期保管時における薬液中における金属不純物の含有量の増加が抑制される。

30

これらのフィルタ及び、被精製物の組み合わせとしては、特に限定されないが、米国US 2016/0089622号公報のものが挙げられる。

【0255】

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料で形成されたフィルタを使用できる。上述した第1のフィルタと同様の孔径のものが使用できる。第2のフィルタの孔径が第1のフィルタより小さいものを用いる場合には、第2のフィルタの孔径と第1のフィルタの孔径との比（第2のフィルタの孔径/第1のフィルタの孔径）が $0.01 \sim 0.99$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.9$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.9$ が更に好ましい。第2フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、薬液に混入している微細な異物がより確実に除去される。

40

【0256】

ろ過圧力はろ過精度に影響を与えることから、ろ過時における圧力の脈動は可能な限り少ない方が好ましい。

2つ以上のフィルタを用いる場合、それぞれのフィルタに通過させる前後の差圧（以下、「濾過差圧」ともいう。）としては特に制限されないが、 250kPa 以下が好ましく

50

、200 kPa以下が好ましい。下限としては特に制限されないが、50 kPa以上が好ましい。濾過差圧が250 kPa以下であると、フィルタに過剰な圧が掛かるのを防止できるため溶出物の低減が期待できる。

【0257】

上記薬液の製造方法において、ろ過速度は特に限定されないが、本発明の効果をより高める薬液が得られる点で、1.0 L/分/m²以上が好ましく、0.75 L/分/m²以上がより好ましく、0.6 L/分/m²以上が更に好ましい。

フィルタにはフィルタ性能(フィルタが壊れない)を保障する耐差圧が設定されており、この値が大きい場合にはろ過圧力を高めることでろ過速度を高めることができる。つまり、上記ろ過速度上限は、通常、フィルタの耐差圧に依存するが、通常、10.0 L/分/m²以下が好ましい。

10

【0258】

上記薬液の製造方法において、ろ過圧力は本発明の効果をより高める薬液が得られる点で、0.001~1.0 MPaが好ましく、0.003~0.5 MPaがより好ましく、0.005~0.3 MPaが更に好ましい。特に、孔径が小さいフィルタを使用する場合には、ろ過の圧力を上げることで被精製物中に溶解している粒子状の異物又は不純物の量を効率的に低下させることができる。孔径が20 nmより小さいフィルタを使用する場合には、ろ過の圧力は、0.005~0.3 MPaであることが特に好ましい。

【0259】

また、ろ過フィルタのポアサイズが小さくなるとろ過速度が低下する。しかし、同種のろ過フィルタを、複数個で、並列に接続することでろ過面積が拡大してろ過圧力が下がるので、これにより、ろ過速度低下を補償することが可能になる。

20

【0260】

フィルタを使用する前に、フィルタを洗浄してもよい。フィルタを洗浄する方法としては特に制限されないが、洗浄液にフィルタを浸漬する、洗浄液をフィルタに通液する、及び、それらを組み合わせる方法が挙げられる。

フィルタを洗浄することによって、フィルタから抽出される成分の量をコントロールすることが容易となり、結果として、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる。

【0261】

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。洗浄液としては特に制限されず、水、及び、有機溶剤等が挙げられる。有機溶剤としては、薬液が含有し得る有機溶剤、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、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であってもよい。

30

【0262】

より具体的には、洗浄液としては、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メチルエーテルアセテート、ジメチルスルホキシド、n-メチルピロリドン、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、スルフォラン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、及び、
-ブチロラクトン、並びに、これらの混合物等が挙げられる。

40

【0263】

フィルタリング工程は、以下の各工程を含有することがより好ましい。なお、フィルタリング工程は、以下の各工程を1回含有してもよいし、複数回含有してもよい。また、以下の各工程の順序は特に制限されない。

1. 粒子除去工程
2. 金属イオン除去工程
3. 有機不純物除去工程

50

4. イオン交換工程

以下では、上記工程について、それぞれ説明する。

【0264】

・粒子除去工程

粒子除去工程は、粒子除去フィルタを用いて、被精製物中の、粗大粒子、及び/又は、金属不純物（そのうち、固体として薬液中に存在するもの）を除去する工程である。粒子除去フィルタとしては特に制限されず、公知の粒子除去フィルタを用いることができる。

粒子除去フィルタとしては、例えば、除粒子径が20nm以下であるフィルタが挙げられる。上記のフィルタを用いて有機溶剤をろ過することにより、有機溶剤から粗大粒子（粗大粒子の形態としては既に説明したとおりである。）を除去できる。

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、より微細な粗大粒子を除去でき、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。

フィルタの材質としては、例えば、6-ナイロン、6、6-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、及び、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ばれる少なくとも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。

【0265】

上記フィルタを複数用いて、フィルタユニットを構成してもよい。すなわち、上記フィルタユニットは、更に、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濾過膜）を備えてもよい。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以下の精密濾過膜）を用いて濾過する前に、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濾過膜）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、粗大粒子の除去性能がより向上する。

【0266】

・金属イオン除去工程

フィルタリング工程は、更に、金属イオン除去工程を含有することが好ましい。

金属イオン除去工程としては、被精製物を金属イオン吸着フィルタに通過させる工程が好ましい。被精製物を金属イオン吸着フィルタに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する移送管路の途中に、金属イオン吸着フィルタと、フィルタハウジングとを備える金属イオン吸着フィルタユニットを配置し、上記金属イオン吸着フィルタユニットに、加圧又は無加圧で被精製物を通過させる方法が挙げられる。

【0267】

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。

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、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からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のイオンが好ましく、Fe、Cr、Ni、及び、Pbの全ての金属のイオンがより好ましい。

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

10

20

30

40

50

れる。

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。

【0268】

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。

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ばれる少なくとも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。

【0269】

・有機不純物除去工程

フィルタリング工程は、有機不純物除去手段を含有することが好ましい。

有機不純物除去手段としては、被精製物を有機不純物吸着フィルタに通過させる工程が好ましい。被精製物を有機不純物吸着フィルタに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する移送管路の途中に、有機不純物吸着フィルタと、フィルタハウジングとを備えるフィルタユニットを配置し、上記フィルタユニットに、加圧又は無加圧で有機溶剤を通過させる方法が挙げられる。

【0270】

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、例えば、有機不純物としてジブチルヒドロキシルエン（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。また、アルコール不純物の量をより低減させたい場合には、アルコール不純物と相互作用しやすい有機不純物吸着フィルタを用いる。

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。

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。

【0271】

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除去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。

例えば、有機不純物としてBHTを含む場合、BHTの構造は10（=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。

本明細書において、1（オングストローム）は、0.1nmに相当する。

【0272】

10

20

30

40

50

・イオン交換処理工程

上記フィルタリング工程は、イオン交換工程を更に含有してもよい。

イオン交換工程としては、被精製物をイオン交換ユニットに通過させる工程が好ましい。被精製物をイオン交換ユニットに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する移送管路の途中に、イオン交換ユニットを配置し、上記イオン交換ユニットに、加圧又は無加圧で有機溶剤を通過させる方法が挙げられる。

【0273】

イオン交換ユニットとしては特に制限されず、公知のイオン交換ユニットを用いることができる。イオン交換ユニットとしては、例えば、塔状の容器内にイオン交換樹脂を充填したもの、及び、イオン吸着膜等が挙げられる。

10

【0274】

イオン交換工程の一形態としては、イオン交換樹脂としてカチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂を単床で設けたもの、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床で設けたもの、及び、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを混床で設けたものを用いる工程が挙げられる。

イオン交換樹脂としては、イオン交換樹脂からの水分溶出を低減させるために、極力水分を含まない乾燥樹脂を使用することが好ましい。このような乾燥樹脂としては、市販品を用いることができ、オルガノ社製の15JS-HG・DRY（商品名、乾燥カチオン交換樹脂、水分2%以下）、及びMSPS2-1・DRY（商品名、混床樹脂、水分10%以下）等が挙げられる。

20

上記イオン交換工程は、既に説明した蒸留工程の前、又は、後述する水分調整工程の前に実施されることが好ましい。

【0275】

イオン交換工程の他の形態としては、イオン吸着膜を用いる工程が挙げられる。

イオン吸着膜を用いることで、高流速での処理が可能である。なお、イオン吸着膜としては特に制限されないが、例えば、ネオセプタ（商品名、アストム社製）等が挙げられる。

上記イオン交換工程は、既に説明した蒸留工程の後に実施されることが好ましい。上記イオン交換工程を経ることで、精製装置内で蓄積した不純物が流出した場合にこれを除去でき、移送管路として利用されるステンレス鋼（SUS）等の配管からの溶出物を除去できる。

30

【0276】

・水分調整工程

水分調整工程は、被精製物中に含有される水の含有量を調整する工程である。水の含有量の調整方法としては特に制限されないが、被精製物に水を添加する方法、及び、被精製物中の水を除去する方法が挙げられる。

水を除去する方法としては特に制限されず、公知の脱水方法を用いることができる。

水を除去する方法としては、脱水膜、有機溶剤に不溶である水吸着剤、乾燥した不活性ガスを用いたばっ気置換装置、及び、加熱又は真空加熱装置等が挙げられる。

脱水膜を用いる場合には、浸透気化（PV）又は蒸気透過（VP）による膜脱水を行う。脱水膜は、例えば、透水性膜モジュールとして構成されるものである。脱水膜としては、ポリイミド系、セルロース系及びポリビニルアルコール系等の高分子系又はゼオライト等の無機系の素材からなる膜を用いることができる。

40

水吸着剤は、被精製物に添加して用いられる。水吸着剤としては、ゼオライト、5酸化2リン、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、無水塩化亜鉛、発煙硫酸及びソーダ石灰等が挙げられる。

なお、脱水処理においてゼオライト（特に、ユニオン昭和社製のモレキュラーシーブ（商品名）等）を使用した場合には、オレフィン類も除去可能である。

【0277】

なお、既に説明した成分調整工程は、密閉状態でかつ、被精製物に水の混入する可能性

50

が低い不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

また、各処理は、水分の混入を極力抑えるために、露点温度が - 70 以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。 - 70 以下の不活性ガス雰囲気下では、気相中の水分濃度が 2 質量 ppm 以下であるため、有機溶剤中に水分が混入する可能性が低くなるためである。

【0278】

なお、薬液の製造方法は、上記の各工程以外にも、例えば、国際公開第 WO 2012 / 043496 号に記載されている、炭化ケイ素を用いた金属成分の吸着精製処理工程を含有してもよい。

【0279】

その他の工程

上記薬液の製造方法は、有機溶剤準備工程、及び、精製工程以外にも、本発明の効果を奏する範囲内において、その他の工程を含有してもよい。その他の工程としては特に制限されないが、例えば、除電工程が挙げられる。

【0280】

(除電工程)

除電工程は、被精製物を除電することで、被精製物の帯電電位を低減させる工程である。

除電方法としては特に制限されず、公知の除電方法を用いることができる。除電方法としては、例えば、被精製物を導電性材料に接触させる方法が挙げられる。

被精製物を導電性材料に接触させる接触時間は、0.001 ~ 60 秒が好ましく、0.001 ~ 1 秒がより好ましく、0.01 ~ 0.1 秒が更に好ましい。導電性材料としては、ステンレス鋼、金、白金、ダイヤモンド、及びグラッシカーボン等が挙げられる。

被精製物を導電性材料に接触させる方法としては、例えば、導電性材料からなる接地されたメッシュを管路内部に配置し、ここに被精製物を通す方法等が挙げられる。

【0281】

上記除電工程は、有機溶剤準備工程、及び、精製工程からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の工程の前に含有されることが好ましい。

【0282】

本発明の薬液の製造方法においては、製造、保管、及び輸送のいずれかに関わる装置及び工程（接続工程、充填工程、車載タンク、及びストレージタンクを含む）において薬液が接触する部分は、本発明の薬液の製造の前に洗浄されることが好ましい。洗浄に使用される液体は、特に制限されないが、本発明の薬液そのもの、又は、本発明の薬液を希釈したものである場合、本発明の効果が顕著に得られる。又は、金属原子を含有する粒子、金属イオン成分、及び有機不純物を実質的に含まないか、これらの成分が十分に低減された有機溶剤を用いることができる。洗浄は複数回行ってよく、また有機溶剤を 2 種以上使用してもよいし、それらを混ぜて使用してもよい。循環洗浄であってもよい。

製造に関わる装置が十分に洗浄されたかは、洗浄に用いた液体に含まれる金属原子の含有量、又は金属イオン成分を測定することにより判断することができる。

【0283】

クリーンルーム

上記薬液の製造、容器の開封及び / 又は洗浄、薬液の充填等を含めた取り扱い、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（国際標準化機構）クラス 1、ISO クラス 2、ISO クラス 3、及び、ISO クラス 4 のいずれかを満たすことが好ましく、ISO クラス 1 又は ISO クラス 2 を満たすことがより好ましく、ISO クラス 1 を満たすことが更に好ましい。

【0284】

[電子デバイスの製造方法]

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

10

20

30

40

50

にも関する。本発明の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、O A（Office Automation）関連機器、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。

【0285】

[キット]

また、本発明は、上記薬液と、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とを備えたキットにも関する。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とは、上述した式（I）で表される樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、又は、上述したフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂（樹脂P）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

上記キットによれば、現像性及び欠陥抑制性能に優れたパターンを形成できる。

【0286】

以下に、本発明のキットの具体的な態様を示す。

（態様1）現像液と、上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とを、を備えたキットであり、上記現像液が上述した薬液に該当する。

（態様2）現像液と、リンス液と、上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とを、を備えたキットであり、上記現像液及び上記リンス液が上述した薬液に該当する。

（態様3）上記（態様1）及び上記（態様2）に示す態様のキットにおいて、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有し、

上記アルコール不純物の合計含有量が、組成物の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmである。

（態様4）上記（態様1）及び上記（態様2）に示す態様のキットにおいて、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、

有機溶剤と、

アルコール不純物を少なくとも含有する有機不純物と、

金属原子を含有する金属不純物と、を含有し、

上記アルコール不純物の合計含有量が、組成物の全質量に対して0.01質量ppb～1000質量ppmであり、

上記金属不純物が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される少なくとも1種の特定金属原子を含有し、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される1種である場合、上記特定金属原子の含有量が、組成物の全質量に対して0.001～100質量pptであり、

上記特定金属原子が、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子からなる群から選択される2種以上である場合、それぞれの上記特定金属原子の含有量が、組成物の全質量に対して、0.001～100質量pptであり、

組成物中に含まれる上記金属原子の合計含有量が、組成物の全質量に対して0.1～500質量pptである。

【0287】

優れた現像性と優れた欠陥抑制性が得られつつ、製造し易い点で、上記キットの中でも、上記（態様1）及び上記（態様2）が好ましく、上記（態様1）がより好ましい。

【実施例】

【0288】

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

10

20

30

40

50

べきものではない。

【0289】

[現像性、欠陥抑制性能、及びブリッジ欠陥抑制性能の評価 1]

[有機溶剤の準備]

実施例、及び、比較例の薬液の製造のために、以下の有機溶剤を準備した。各有機溶剤は、純度99質量%以上の高純度グレードを用いた。なお、カッコ内は各有機溶剤の略号を表している。

- ・酢酸ブチル (n B A)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)
- ・プロピレングリコールモノエチルエーテル (P G E E)
- ・プロピレングリコールモノプロピルエーテル (P G P E)
- ・乳酸エチル (E L)
- ・シクロペンタノン (C y P e)
- ・シクロヘキサノン (C y H e)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)
- ・酢酸ブチル (n B A)
- ・4 - メチル - 2 - ペンタノール (M I B C)
- ・1 - ヘキサノール
- ・2 - ヘプタノン
- ・酢酸イソアミル
- ・イソプロピルアルコール (I P A)

10

20

【0290】

[現像液用の薬液の調製]

< 現像液用の薬液 A 1 の作製 >

有機溶剤として酢酸ブチル (n B A) を準備し、以下の方法により現像液用の薬液 A 1 を製造した。

製造には、接液部が四フッ化エチレン樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン ; P T F E) で形成されたステンレスタンクと、複数のフィルタユニットが循環管路で接続された装置を用いた。また、上記循環管路の途中にポンプを配置した。なお、循環管路、及び、ポンプの接液部は四フッ化エチレン樹脂から形成されている。使用したフィルタは、タンク側から順に以下のとおりである。

30

【0291】

- ・第一金属イオン吸着フィルタ (E n t e g r i s 社製の 15 nm I E X P T F E (P T F E 製の基材の表面にスルホ基を有する孔径 15 nm のフィルタ))
- ・粒子除去フィルタ (E n t e g r i s 社製の 12 nm P T F E (P T F E 製の除粒子径 12 nm のフィルタである。))
- ・第二金属イオン吸着フィルタ (E n t e g r i s 社製の 15 nm I E X P T F E (P T F E 製の基材の表面にスルホ基を有する孔径 15 nm のフィルタ))
- ・有機不純物吸着フィルタ (特殊フィルタ A (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))

40

【0292】

更に、上記有機不純物吸着フィルタの下流側には、モレキュラーシーブ 3 A (ユニオン昭和社製、脱水剤) を含有する水分調整手段を設けた。

【0293】

酢酸ブチル (n B A) をタンクに充填した後、上記フィルタ、及び、水分調整手段を含有する管路を複数回循環させて、現像液用の薬液 A 1 を得た。

【0294】

< 現像液用の薬液 A 2 ~ A 140 の作製 >

使用する原料及び / 又はフィルタを通す回数などを適宜調整して、上記現像液用の薬液 A 1 と同様の方法により、下記表 1、3、5、7、9、及び 11 に示す組成で現像液用の

50

薬液 A 2 ~ A 1 4 0 を得た。

【 0 2 9 5 】

< 薬液中に含有される各成分の含有量等の測定方法 >

各実施例、及び、比較例で作製した薬液中に含有される各成分の含有量等の測定には、以下の方法を用いた。なお、以下の測定は、全て I S O (国際標準化機構) 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。測定精度向上のため、各成分の測定において、通常の測定で検出限界以下である場合は体積換算で 1 0 0 分の 1 に濃縮して測定を行い、濃縮前の有機溶剤の含有量に換算して含有量の算出を行なった。結果を表 1、3、5、7、9、及び 1 1 に示す。

【 0 2 9 6 】

(有機溶剤、アルコール不純物、有機不純物の含有量)

各実施例、及び、比較例で作製した薬液中に含有される有機溶剤、アルコール不純物、及び有機不純物の含有量は、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (製品名「 G C M S - 2 0 2 0 」、島津製作所社製) を用いて測定した。結果を表 1、3、5、7、9、及び 1 1 に示す。なお、ここでいう有機不純物の含有量は、アルコール不純物を含めた有機不純物の合計含有量を意図する。

【 0 2 9 7 】

測定条件 キャピラリーカラム : I n e r t C a p 5 M S / N P 0 . 2 5 m m I . D . x 3 0 m d f = 0 . 2 5 μ m 試料導入法 : スプリット 7 5 k P a 圧力一定
 気化室温度 : 2 3 0 カラムオープン温度 : 8 0 (2 m i n) - 5 0 0 (1 3 m i n) 昇温速度 1 5 / m i n キャリヤーガス : ヘリウムセプタムパージ流量 : 5 m L / m i n スプリット比 : 2 5 : 1 インターフェイス温度 : 2 5 0 イオン源温度 : 2 0 0 測定モード : S c a n m / z = 8 5 ~ 5 0 0 試料導用量 : 1 μ L

【 0 2 9 8 】

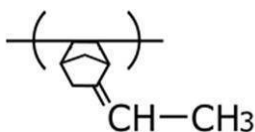
アルコール不純物以外の有機不純物

表中にて略称で示されるアルコール不純物以外の有機不純物は、下記化合物に該当する。

E N B : 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンの付加重合体 (下記構造式)

【 0 2 9 9 】

【 化 3 2 】

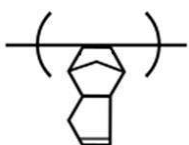


【 0 3 0 0 】

D C P : シクロペンタジエンの付加重合体 (下記構造式)

【 0 3 0 1 】

【 化 3 3 】



【 0 3 0 2 】

D O P : フタル酸ジオクチル

H D : 1, 4 - ヘキサジエンの付加重合体 (下記構造式)

【 0 3 0 3 】

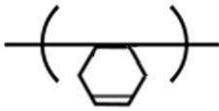
10

20

30

40

【化 3 4】



【 0 3 0 4 】

D I D P : フタル酸ジイソデシル	
D I N A : アジピン酸ジイソノニル	
D P H P : フタル酸ビス(2-プロピルヘブチル)	
D I N P : フタル酸ジイソノニル	10
D B P : フタル酸ジブチル	
B B z P : フタル酸ベンジルブチル	
D I D P : フタル酸ジイソデシル	
D I O P : フタル酸ジイソオクチル	
D E P : フタル酸ジエチル	
D I B P : フタル酸ジイソブチル	
T M T M : トリメリット酸トリメチル	
A T M : トリメリット酸トリス(n-オクチル-n-デシル)	
L T M : トリメリット酸トリス(ヘブチル, ノニル)	
O T M : トリメリット酸トリス(オクチル)	20
D E H A : アジピン酸ジオクチル	
D M A D : アジピン酸ジメチル	
M M A D : アジピン酸モノメチル	
D B S : セバシン酸ジブチル	
D B M : マレイン酸ジブチル	
D I B M : マレイン酸ジブチル	
A z e l a t e s : アゼライン酸エステル	
B e n z o a t e s : 安息香酸エステル	
D E H T : ジオクチルテレフタレート	
D I N C H : 1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル	30
E p o x i d i z e d v e g e t a b l e o i l s : エポキシ化植物油	
A S E : アルキルスルホン酸フェニルエステル	
E T S A : N-エチル-トルエンスルホンアミド	
H P B S A : N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド	
B B S A - N B B S : N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミド	
T C P : リン酸トリクレジル	
T B P : リン酸トリブチル	
3 G 6 : ジヘキサ酸トリエチレングリコール	
4 G 7 : ジヘブタン酸テトラエチレングリコール	
T E C : クエン酸トリエチル	40
A T E C : アセチルクエン酸トリエチル	
T B C : クエン酸トリブチル	
A T B C : アセチルクエン酸トリブチル	
T O C : クエン酸トリオクチル	
A T O C : アセチルクエン酸トリオクチル	
T H C : クエン酸トリヘキシル	
A T H C : アセチルクエン酸トリヘキシル	
B T H C : ブチルルクエン酸トリヘキシル	
T M C : クエン酸トリメチル	
E S B O : エポキシ化大豆油	50

NG：ニトログリセリン
 BTTN：ブタントリオールトリナイトレート
 DNT：ジニトロトルエン
 TMETN：三硝酸トリメチロールエタン
 DEGDN：二硝酸ジエチレングリコール
 TEGDN：二硝酸トリエチレングリコール
 BDNPF：ビス(2,2-ジニトロプロピル)ホルマール
 BDNPA：ビス(2,2-ジニトロプロピル)アセタール
 TNEN：2,2,2-トリニトロエチル-2-ニトロエチルエーテル

【0305】

10

(水の含有量の測定)

各実施例、及び、比較例で作製した薬液中に含有される水の含有量を測定した。測定には、カールフィッシャー水分計(製品名「MKC-710M」、京都電子工業社製、カールフィッシャー電量滴定式)を用いた。結果を表1、3、5、7、9、及び11に示す。

【0306】

(金属原子の含有量の測定)

各実施例及び比較例で作製した薬液中の金属不純物に含まれる金属原子の含有量は、Agilent 8800 トリプル四重極ICP-MS(半導体分析用、オプション#200)を用いて測定した。結果を表1、3、5、7、9、及び11に示す。

【0307】

20

(測定条件)

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

- ・RF(Radio Frequency)出力(W)：600
- ・キャリアガス流量(L/min)：0.7
- ・メークアップガス流量(L/min)：1
- ・サンプリング深さ(mm)：18

【0308】

(粗大粒子数)

30

各実施例、及び、比較例で作製した薬液中に含有される粗大粒子数を測定した。

なお、上述の薬液については、調製後1日室温で静置した後に、動的光散乱法に基づく、光散乱式液中粒子計数器(リオン株式会社製、型番：KS-18F、光源：半導体レーザー励起固体レーザー(波長532nm、定格出力500mW)、流量：10mL/分)を用いて、1mL中に含まれる0.1µm以上のサイズの被計数体の計数を5回行い、その平均値を計測値とした。

なお、上記光散乱式液中粒子計数器は、PSL(Polystyrene Latex)標準粒子液で校正を行った後に用いた。結果を表1、3、5、7、9、及び11に示す。

【0309】

40

{プリウエット用の薬液の調製}

<プリウエット用の薬液B1~B136の作製>

使用する原料及び/又はフィルタを通す回数などを適宜調整して、上記現像液用の薬液A1と同様の方法により、下記表2、4、6、8、10、及び12に示す組成でプリウエット用の薬液B1~B136を得た。

【0310】

{リンス用の薬液の調製}

<リンス用の薬液C1~C44の作製>

使用する原料及び/又はフィルタを通す回数などを適宜調整して、上記現像液用の薬液A1と同様の方法により、下記表2、4、6、8、10、及び12に示す組成でリンス用

50

の薬液 C 1 ~ C 4 4 を得た。

【 0 3 1 1 】

〔 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製 〕

< 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 1 ~ 4 の調製 >

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物としては下記のものを用いた。なお、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物については、各成分を混合した後、 $0.03\ \mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して調製した。

以下、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 1 ~ 4 についてそれぞれ示す。

【 0 3 1 2 】

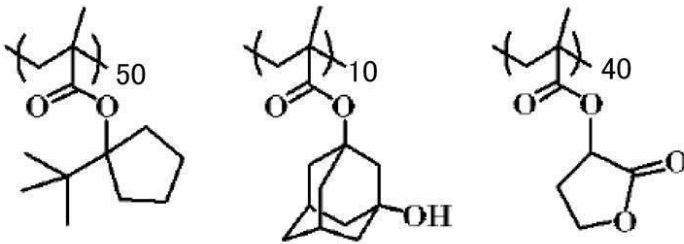
(感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 1)

10

酸分解性樹脂 (下記式で表される樹脂 (重量平均分子量 (Mw) : 7 5 0 0) : 各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。) : 1 0 0 質量部

【 0 3 1 3 】

【 化 3 5 】



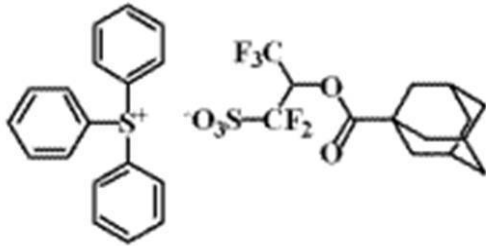
20

【 0 3 1 4 】

下記に示す光酸発生剤 : 8 質量部

【 0 3 1 5 】

【 化 3 6 】



30

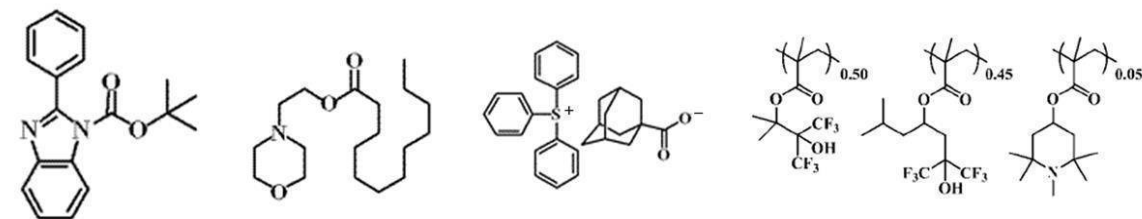
【 0 3 1 6 】

下記に示すクエンチャー : 5 質量部 (質量比は、左から順に、 $0.1 : 0.3 : 0.3 : 0.2$ とした。)。なお、下記のクエンチャーのうち、ポリマータイプのもは、重量平均分子量 (Mw) が 5 0 0 0 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。

【 0 3 1 7 】

【 化 3 7 】

40



【 0 3 1 8 】

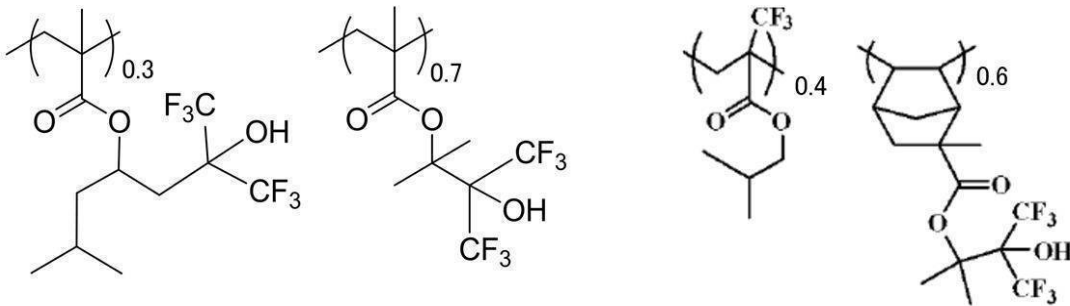
下記に示す疎水性樹脂 : 4 質量部 (質量比は、左から順に、 $0.5 : 0.5$ とした。)

50

なお、下記の疎水性樹脂のうち、左側の疎水性樹脂は、重量平均分子量（Mw）は7000であり、右側の疎水性樹脂の重量平均分子量（Mw）は8000である。なお、各疎水性樹脂において、各繰り返し単位に記載される数値はモル比を意味する。

【0319】

【化38】



10

【0320】

溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：3質量部

シクロヘキサノン：600質量部

-BL（ ϵ -ブチロラクトン）：100質量部

20

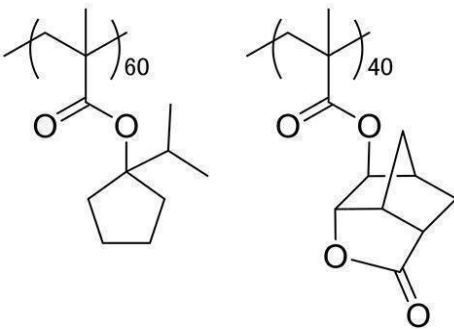
【0321】

（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物2）

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Mw）：8000）：各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：100質量部

【0322】

【化39】



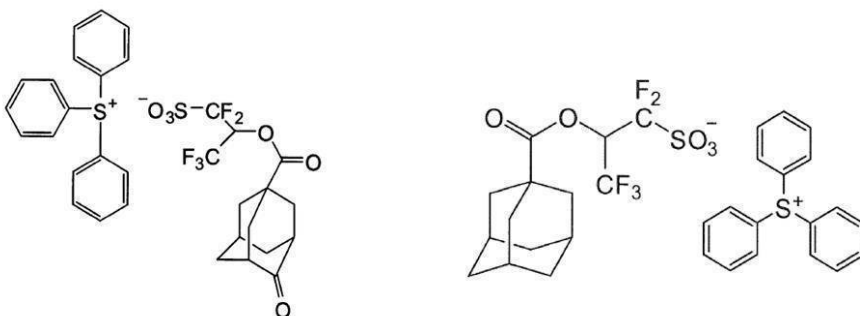
30

【0323】

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

【0324】

【化40】



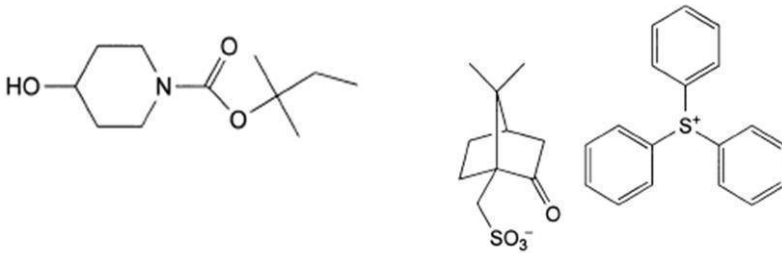
50

【0325】

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

【0326】

【化41】



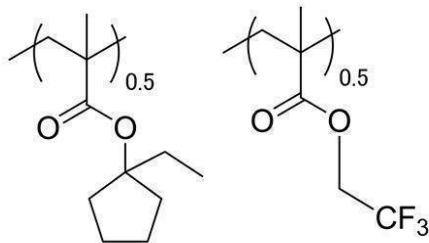
10

【0327】

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

【0328】

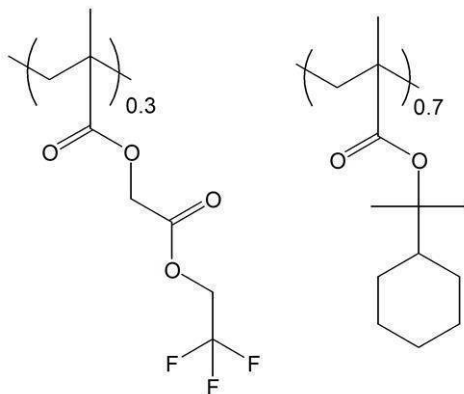
【化42】



20

【0329】

【化43】



30

40

【0330】

溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：3質量部

シクロヘキサノン：600質量部

-BL（-ブチロラクトン）：100質量部

【0331】

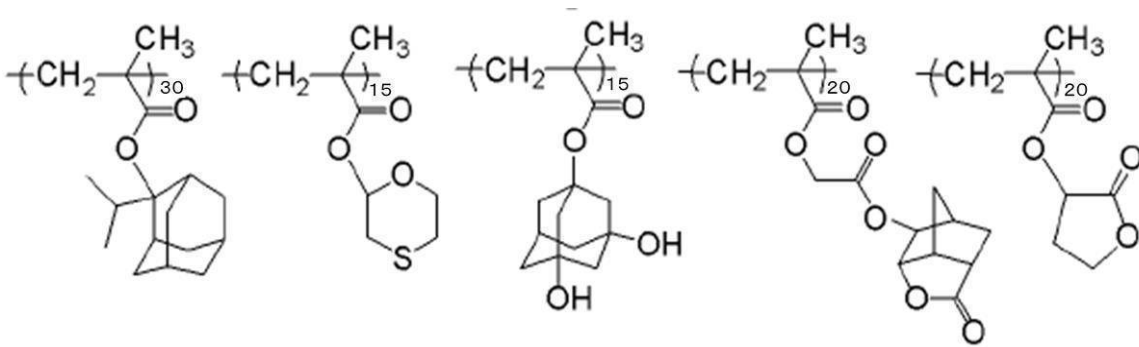
（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物3）

酸分解性樹脂（下記式で表される樹脂（重量平均分子量（Mw）：8000）：各繰り返し単位に記載される数値はモル%を意味する。）：100質量部

50

【 0 3 3 2 】

【 化 4 4 】



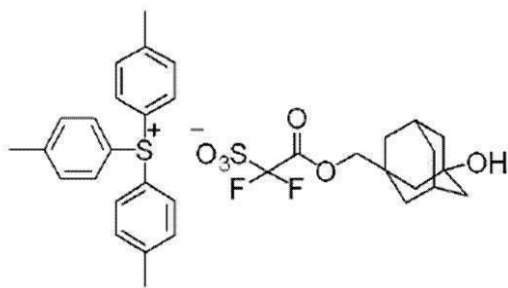
10

【 0 3 3 3 】

下記に示す光酸発生剤：15質量部

【 0 3 3 4 】

【 化 4 5 】



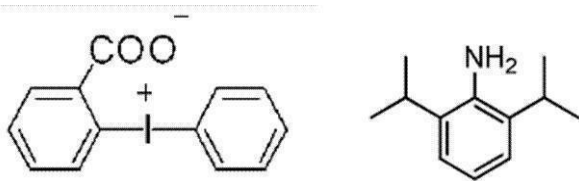
20

【 0 3 3 5 】

下記に示すクエンチャー：7質量部（質量比は、左から順に、1：1とした。）

【 0 3 3 6 】

【 化 4 6 】



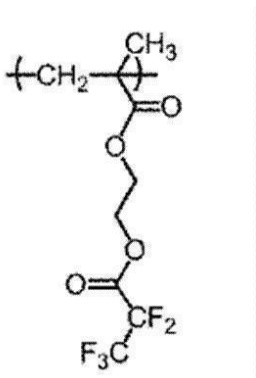
30

【 0 3 3 7 】

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

【 0 3 3 8 】

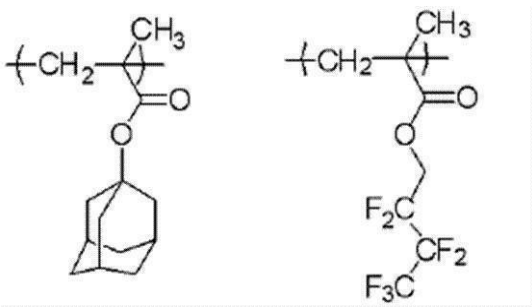
【 化 4 7 】



50

【 0 3 3 9 】

【 化 4 8 】



10

【 0 3 4 0 】

溶剤：

P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)：50質量部

P G M E (プロピレングリコールモノメチルエーテル)：100質量部

2 - ヘプタノン：100質量部

- B L (- ブチロラクトン)：500質量部

【 0 3 4 1 】

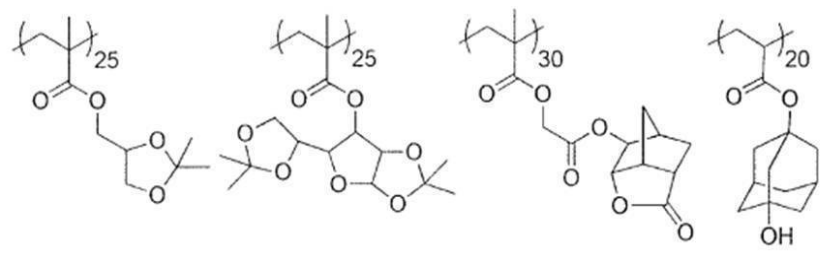
(感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物4)

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

20

【 0 3 4 2 】

【 化 4 9 】



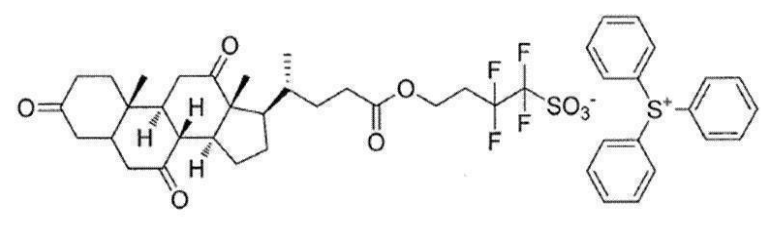
【 0 3 4 3 】

下記に示す光酸発生剤：15質量部

30

【 0 3 4 4 】

【 化 5 0 】



40

【 0 3 4 5 】

下記に示すクエンチャー：5質量部

【 0 3 4 6 】

【 化 5 1 】



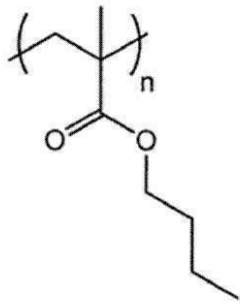
【 0 3 4 7 】

50

下記に示す疎水性樹脂（重量平均分子量（ M_w ）5000）：60質量部

【0348】

【化52】



10

【0349】

溶剤：

PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：70質量部

HBM（メチル-2-ヒドロキシブチラート）：100質量部

シクロヘキサノン：700質量部

【0350】

なお、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物1～4が含有する各種樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、展開溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を用いて、GPC法により求められるポリスチレン換算値である。

20

なお、具体的な装置は以下の通りである。

装置：東ソー社製 HLC-8120。

カラム：東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M

【0351】

（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物1A）

また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物1において、有機溶剤を下記表13に示す薬液X1（PGMEA：3質量部、シクロヘキサノン：600質量部、-BL：100質量部）に変えた以外は同様の方法により感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物1Aを調製した。

30

【0352】

（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物2A）

また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物2において、有機溶剤を下記表13に示す薬液X2（PGMEA：3質量部、シクロヘキサノン：600質量部、-BL：100質量部）に変えた以外は同様の方法により感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物2Aを調製した。

【0353】

（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物3A）

また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物3において、有機溶剤を下記表13に示す薬液X3（PGMEA：50質量部、PGME：100質量部、2-ヘプタノン：100質量部、-BL：500質量部）に変えた以外は同様の方法により感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物3Aを調製した。

40

【0354】

（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物4A）

また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物4において、有機溶剤を下記表13に示す薬液X4（PGMEA：70質量部、HBM：100質量部、シクロヘキサノン：700質量部）に変えた以外は同様の方法により感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物4Aを調製した。

【0355】

〔評価〕

50

< N T I パターン現像によるレジスト評価 >

レジストパターンの形成

以下に示す操作によりレジストパターンを形成した。

【 0 3 5 6 】

(基板の準備工程)

シリコンウェハ上に有機反射防止膜形成用組成物 A R C 2 9 S R (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。

【 0 3 5 7 】

(プリウエット工程)

塗布性の改良のため、反射防止膜を形成したシリコンウェハの反射防止膜側の表面にプリウエット液(下記表2、4、6、8、10、及び12に記載のプリウエット用の薬液B1~B136のいずれかを使用した。ただし、表中「-」と示される場合には、プリウエット工程を実施しなかった。)を滴下し、スピン塗布を実施した。

10

【 0 3 5 8 】

(レジスト膜形成工程)

次いで、上記プリウエット工程後の反射防止膜上に、調製した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(下記表1、3、5、7、9、及び11に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物1~4、1A~4Aのいずれかを使用)を塗布し、100 で、60秒間に亘ってプリベーク(PB)を行い、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

【 0 3 5 9 】

(露光、現像工程)

得られたウェハをArFエキシマレーザーキャナー(NA0.75)を用い、25[mJ/cm²]でパターン露光を行った。その後、120 で60秒間加熱(PEB)した。次いで、現像液(下記表1、3、5、7、9、及び11に記載の現像液用の薬液A1~A140のいずれかを使用)で30秒間パドルして現像した。続いて、リンス液(下記表1、3、5、7、9、及び11に記載のリンス用の薬液C1~C44のいずれかを使用した。ただし、表中「-」と示される場合には、リンス工程を実施しなかった。)で30秒間パドルして洗浄した。次いで、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させることにより、ネガ型レジストパターンを形成した。その後、得られたネガ型レジストパターンを、200 で300秒間ポストベーク(POB)した。上記の工程を経て、ライン/スペースが1:1のL/Sパターンを得た。

20

30

【 0 3 6 0 】

上記で得られた実施例1~128及び比較例1~12の各パターンについて、現像性及び欠陥抑制性能の評価を実施した。評価方法は、それぞれ下記のとおりである。

【 0 3 6 1 】

欠陥抑制性能

パターン欠陥装置(日立ハイテクノロジー社製 マルチパーパスSEM(Scanning Electron Microscope) “Inspago” RS6000シリーズ)を用いて、上記のレジストパターンが形成されたウェハ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。結果を表1、3、5、7、9、及び11にそれぞれ示す。

40

- 評価基準 -

A A : 欠陥数が30個以下だった。

A : 欠陥数が30個を超え、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、150個以下だった。

D : 欠陥数が150個を超え、200個以下だった。

E : 欠陥数が200個を超えた。

【 0 3 6 2 】

ブリッジ欠陥抑制性能

50

パターン欠陥装置（日立ハイテクノロジー社製 マルチパーパスSEM（Scanning Electron Microscope）“Inspago” RS6000シリーズ）を用いて、上記のレジストパターンが形成されたウェハのパターン上の欠陥数を測定した。欠陥の座標を元に各欠陥の形態をSEMで確認した。結果は以下の基準により評価した。結果を表1、3、5、7、9、及び11にそれぞれ示す。

- 評価基準 -

- AA : 欠陥数が5個以下だった。
- A : ブリッジ欠陥数が5個を超え、10個以下だった。
- B : ブリッジ欠陥数が10個を超え、20個以下だった。
- C : ブリッジ欠陥数が20個を超え、50個以下だった。
- D : ブリッジ欠陥数が50個を超え、100個以下だった。
- E : ブリッジ欠陥数が100個を超えた。

10

【0363】

現像性

パターン形成後、ラインパターン上面及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。ラインパターンが途切れることなく、実用上好ましい形状として形成できたラインパターンの幅で現像性を評価した。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。なお、以下の評価において、例えば、L/Sが80nm未満とは、ライン及びスペースの各幅が80nm未満のパターンを形成できたことを意味する。結果を表1、3、5、7、9、及び11にそれぞれ示す。

20

- AA : L/S = 80nm未満
- A : L/S = 80nm以上120nm未満
- B : L/S = 120nm以上150nm未満
- C : L/S = 150nm以上200nm未満
- D : L/S = 200nm以上250nm未満
- E : L/S = 250nm以上

【0364】

表中、「レジスト組成物」は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を意味する。

また、有機溶剤の含有量は、薬液の全質量から、有機不純物、水分、及び金属不純物の合計量を差し引いた量に相当し、実施例のいずれにおいても98質量%以上であった。

30

また、表1に記載されるプリウエット液の薬液番号は、表2に記載されるプリウエット液の薬液番号に相当する。つまり、例えば、表2に記載されるプリウエット液B1は、表1に記載されるプリウエット液B1の組成を詳細に示したものである。また、表1に記載されるリンス液についても同様である。また、表3～表12についても同様である。

なお、表中の「金属原子の含有量（質量ppt）」欄の「その他」は、Fe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子以外の他の金属原子の量を表し、具体的にはNa、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al、及び、Sn等の金属原子を表す。

また、表中の「有機不純物」欄における「含有量」とは、有機不純物の合計含有量を表す。また、「有機不純物」欄に、薬液が含有する「アルコール不純物以外の有機不純物の種類」も併せて記載する。

40

また、表中の「アルコール不純物」欄は、アルコール不純物の合計含有量を表す。

また、表中、「<A」という表記は、A未満であることを意図する。例えば、「<0.1」の場合は、0.1未満であることを意図する。

【0365】

【表 1】

表1	レジスト組成物の種類	現像液用の薬液組成										リンズ液		評価					
		プリカエット液		有機溶剤(残量部)番号	含有量(質量ppm)	有機不純物		水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppt)					粗大粒子数(統計数)(個/mL)	リンズ液の薬液番号及び溶媒種類(表2に成分の詳細を示す)	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能	
		プリカエット液番号及び溶媒種類(表2に成分の詳細を示す)	有機溶剤(残量部)番号			7-ヒコール不純物以外の有機不純物(種類)	7-ヒコール不純物(質量ppm)		Fe	Cr	Nii	Pb	その他						Total
実施例1	B1	PGME	A1	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例2	B2	PGEE	A2	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例3	B3	PGPE	A3	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例4	B4	EL	A4	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例5	B5	CyPe	A5	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例6	B6	CyHe	A6	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例7	B7	PGMEA	A7	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例8	—	—	A8	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例9	B8	CyHe	A9	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C1	MIBC	AA	AA
実施例10	B9	CyHe	A10	nBA	150	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	A	A	A
実施例11	B10	CyHe	A11	nBA	150	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	—	B	B	B
実施例12	B11	CyHe	A12	nBA	150	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	—	C	C	C
実施例13	B12	CyHe	A13	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	—	A	A	A
実施例14	B13	CyHe	A14	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	—	A	B	B
実施例15	B14	CyHe	A15	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	—	A	B	B
実施例16	B15	CyHe	A16	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	B	B
実施例17	B16	CyHe	A17	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	C	C	C
実施例18	B17	CyHe	A18	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	—	A	B	B
実施例19	B18	CyHe	A19	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	—	A	C	C
実施例20	B19	CyHe	A20	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C2	IPA	A	A
実施例21	B20	CyHe	A21	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C3	PGMEA	A	A
実施例22	B21	CyHe	A22	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	—	C	B	B
実施例23	B22	CyHe	A23	1-ヘキサン	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	—	B	B	B
実施例24	B23	CyHe	A24	2-ヘキサン	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	—	B	B	B
実施例25	B24	CyHe	A25	酢酸エチル	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	—	B	B	B
実施例26	B25	CyHe	A26	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	C	C
実施例27	1A	B26	CyHe	A27	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	A	AA	AA

【 0 3 6 6 】

10

20

30

40

【表 3】

表3	レジスト組成物の種類	ブリアエット液		現像液用の薬液組成										リンス液		評価				
		ブリアエット液の薬液番号 (表4に成分の詳細を示す)	薬液番号	有機溶剤(残量部)	含有量(質量ppm)	有機不純物		アルコール不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)	水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)					細大粒子数(統計数)(個/mL)	リンス液の薬液番号及び溶媒種(表4に成分の詳細を示す)	現像性	次層抑制性能	プリッジ欠陥抑制性能
						含有量(質量ppm)	アルコール不純物(種類)				Fe	Cr	Ni	Pb	その他					
実施例28	2	B 27	PGME	A 28	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例29	2	B 28	PGEE	A 29	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例30	2	B 29	PGPE	A 30	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例31	2	B 30	EL	A 31	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例32	2	B 31	CyPe	A 32	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例33	2	B 32	CyHe	A 33	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例34	2	B 33	PGMEA	A 34	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例35	2	—	—	A 35	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例36	2	B 34	CyHe	A 36	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 4	AA	AA	AA
実施例37	2	B 35	CyHe	A 37	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	A	A	A
実施例38	2	B 36	CyHe	A 38	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	—	B	B	B
実施例39	2	B 37	CyHe	A 39	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	—	C	C	C
実施例40	2	B 38	CyHe	A 40	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	—	A	A	A
実施例41	2	B 39	CyHe	A 41	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	—	A	B	B
実施例42	2	B 40	CyHe	A 42	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	—	A	B	B
実施例43	2	B 41	CyHe	A 43	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	B	B
実施例44	2	B 42	CyHe	A 44	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	C	C	C
実施例45	2	B 43	CyHe	A 45	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	—	A	B	B
実施例46	2	B 44	CyHe	A 46	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	—	A	C	C
実施例47	2	B 45	CyHe	A 47	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 5	IPA	A	A
実施例48	2	B 46	CyHe	A 48	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 6	PGMEA	A	A
実施例49	2	B 47	CyHe	A 49	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	—	C	B	B
実施例50	2	B 48	CyHe	A 50	1-ヘキサン	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	—	B	B	B
実施例51	2	B 49	CyHe	A 51	2-ヘキサン	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	—	B	B	B
実施例52	2	B 50	CyHe	A 52	酢酸γブチル	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	—	B	B	B
実施例53	2	B 51	CyHe	A 53	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	C	C
実施例54	2A	B 52	CyHe	A 54	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	A	AA	AA

【 0 3 6 8 】

10

20

30

40

【表 5】

表5	レジスト組成物の種類	ブリウエット液		現像液用の薬液組成										リンス液		評価					
		薬液番号	有機溶剤(残留部)	含有量(質量ppm)	有機不純物		水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppt)					粗大粒子数(統計数)(個/mL)	リンス液の薬液番号及び溶媒種(表6に成分の詳細を示す)	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能				
					アルコール不純物(種類)	アルコール不純物含有量(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb	その他						Total			
実施例55	3	B 53	PGME	A 55	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A	
実施例56	3	B 54	PGEE	A 56	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A	
実施例57	3	B 55	PGPE	A 57	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A	
実施例58	3	B 56	EL	A 58	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A	
実施例59	3	B 57	CyFe	A 59	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A	
実施例60	3	B 58	CyHe	A 60	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA	
実施例61	3	B 59	PGMEA	A 61	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA	
実施例62	3	—	—	A 62	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A	
実施例63	3	B 60	CyHe	A 63	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA	
実施例64	3	B 61	CyHe	A 64	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	C 7	AA	AA	AA	
実施例65	3	B 62	CyHe	A 65	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	—	B	B	B	
実施例66	3	B 63	CyHe	A 66	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	—	C	C	C	
実施例67	3	B 64	CyHe	A 67	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	—	A	A	A	
実施例68	3	B 65	CyHe	A 68	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	—	A	B	B	
実施例69	3	B 66	CyHe	A 69	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	—	A	B	B	
実施例70	3	B 67	CyHe	A 70	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	B	B	
実施例71	3	B 68	CyHe	A 71	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	C	C	C	
実施例72	3	B 69	CyHe	A 72	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	—	A	A	B	
実施例73	3	B 70	CyHe	A 73	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	—	A	C	C	
実施例74	3	B 71	CyHe	A 74	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 8	A	A	A	
実施例75	3	B 72	CyHe	A 75	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 9	IPA	A	A	
実施例76	3	B 73	CyHe	A 76	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	—	—	C	B	B
実施例77	3	B 74	CyHe	A 77	1-ヘキサン	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	—	—	B	B	B
実施例78	3	B 75	CyHe	A 78	2-ヘキサン	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	—	—	B	B	B
実施例79	3	B 76	CyHe	A 79	酢酸イソブチル	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	—	—	B	B	B
実施例80	3	B 77	CyHe	A 80	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	—	—	B	C	C
実施例81	3A	B 78	CyHe	A 81	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	—	A	AA	AA

【 0 3 7 0 】

10

20

30

40

【表7】

表7	レジスト組成物の種類	ブリウエット液 ブリウエット液の薬液番号及び溶媒種類(表8に成分の詳細を示す)	現像液用の薬液組成										リンス液		評価					
			有機溶剤(残量部)	含有量(質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)	水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)					粗大粒子数(統計数)(個/mL)	リンス液の薬液番号及び溶媒種類(表8に成分の詳細を示す)	現像性	次第抑制性能	プリンジ欠陥抑制性能			
		薬液番号					Fe	Cr	Ni	Pb	その他	Total								
実施例82	4	B 79	PGME	A 82	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例83	4	B 80	PGEE	A 83	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例84	4	B 81	PGPE	A 84	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例85	4	B 82	EL	A 85	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	A	A
実施例86	4	B 83	CyFe	A 86	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例87	4	B 84	CyHe	A 87	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例88	4	B 85	PGMEA	A 88	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例89	4	—	—	A 89	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	A	A	A
実施例90	4	B 86	CyHe	A 90	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	—	AA	AA	AA
実施例91	4	B 87	CyHe	A 91	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	—	A	A	A
実施例92	4	B 88	CyHe	A 92	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	—	B	B	B
実施例93	4	B 89	CyHe	A 93	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	—	C	C	C
実施例94	4	B 90	CyHe	A 94	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	—	A	A	A
実施例95	4	B 91	CyHe	A 95	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	—	A	B	B
実施例96	4	B 92	CyHe	A 96	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	—	A	B	B
実施例97	4	B 93	CyHe	A 97	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	B	B
実施例98	4	B 94	CyHe	A 98	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	—	C	C	C
実施例99	4	B 95	CyHe	A 99	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	—	A	B	B
実施例100	4	B 96	CyHe	A 100	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	—	A	C	C
実施例101	4	B 97	CyHe	A 101	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 11	IPA	A	A
実施例102	4	B 98	CyHe	A 102	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C 12	PGMEA	A	A
実施例103	4	B 99	CyHe	A 103	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	—	C	B	B
実施例104	4	B 100	CyHe	A 104	1-エタノール	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	—	B	B	B
実施例105	4	B 101	CyHe	A 105	2-ヘキサノール	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	—	B	B	B
実施例106	4	B 102	CyHe	A 106	酢酸イソプロピル	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	—	B	B	B
実施例107	4	B 103	CyHe	A 107	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	—	B	C	C
実施例108	4A	B 104	CyHe	A 108	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	38	16	—	A	AA	AA

【 0 3 7 2 】

10

20

30

40

【表 8】

表8	ブリアウエット液用の薬液組成					いん液用の薬液組成					粗大粒子数 (統計数) (個/mL)																
	薬液番号	有機溶媒 (質量部)	有機不純物		水分 (質量%)	薬液番号	有機溶媒 (質量部)	有機不純物		水分 (質量%)	金属原子の含有量 (質量ppm)			粗大粒子数 (統計数) (個/mL)													
			含有量 (質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物 (種類)				含有量 (質量ppm)	アルコール不純物		アルコール以外の有機不純物 (種類)	Fe	Cr		Ni	Pb	その他	Total									
実施例82	B 79	PGME	200	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	21	29	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
実施例83	B 80	PGEE	250	DOP	140	0.10%	3	1	3	2	18	27	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例84	B 81	PGPE	310	DOP	160	0.10%	5	1	2	1	26	35	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例85	B 82	EL	280	DOP	150	0.10%	4	2	3	1	25	35	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例86	B 83	CyPe	500	DOP	400	0.10%	2	1	4	2	24	33	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例87	B 84	CyHe	210	DOP	150	0.10%	4	2	3	3	31	43	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例88	B 85	PGMEA	200	DOP	100	0.10%	3	3	2	1	22	31	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例90	B 86	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 10	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	—
実施例91	B 87	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例92	B 88	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例93	B 89	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例94	B 90	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例95	B 91	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例96	B 92	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例97	B 93	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例98	B 94	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例99	B 95	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例100	B 96	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例101	B 97	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 11	IPA	650	DOP	500	0.10%	4	5	6	1	31	47	11	—
実施例102	B 98	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 12	PGMEA	300	DOP	210	0.10%	8	3	4	1	33	49	19	—
実施例103	B 99	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例104	B 100	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例105	B 101	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例106	B 102	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例107	B 103	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例108	B 104	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 3 7 3 】

10

20

30

40

【表 9】

表9	レジスト組成物の種類の	ブリウエット液 ブリウエット液の薬液番号 及び溶解媒種 (表10に成分の詳細を 示す)	有機溶剤の薬液組成						現像液用の薬液組成						リンス液			評価			
			薬液 番号	有機溶剤 (残量部)	含有量 (質量ppm)	アルコール不純物 有様不純物 (種類)	アルコール不純物 有様不純物 (質量ppm)	水分 (質量%)	Fe	Cr	Ni	Pb	その他	Total	相対粒子数 (統計数) (個/mL)	リンス液の薬液番号 及び溶解媒種 (表10に成分の詳細 を示す)	現像性	欠陥抑制 性能	ブリッジ 欠陥抑制 性能		
実施例109	1	B 105	CyHe	A 109	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 13	MIBC	B	C	C
実施例110	2	B 106	CyHe	A 110	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 14	MIBC	B	D	D
実施例111	3	B 107	CyHe	A 111	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 15	MIBC	B	D	D
実施例112	4	B 108	CyHe	A 112	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 16	MIBC	B	D	D
実施例113	1	B 109	CyHe	A 113	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1	6	C 17	MIBC	B	D	D
実施例114	2	B 110	CyHe	A 114	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1	6	C 18	MIBC	B	D	D
実施例115	3	B 111	CyHe	A 115	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1	6	C 19	MIBC	B	D	D
実施例116	4	B 112	CyHe	A 116	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1ppq	<0.1	6	C 20	MIBC	B	D	D
実施例117	1	B 113	CyHe	A 117	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	32	C 21	MIBC	D	D	D
実施例118	2	B 114	CyHe	A 118	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	32	C 22	MIBC	D	D	D
実施例119	3	B 115	CyHe	A 119	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	32	C 23	MIBC	D	D	D
実施例120	4	B 116	CyHe	A 120	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	32	C 24	MIBC	D	D	D
実施例121	1	B 117	CyHe	A 121	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	45	C 25	MIBC	B	D	D
実施例122	2	B 118	CyHe	A 122	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	45	C 26	MIBC	B	D	D
実施例123	3	B 119	CyHe	A 123	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	45	C 27	MIBC	B	D	D
実施例124	4	B 120	CyHe	A 124	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	45	C 28	MIBC	B	D	D
実施例125	1A	B 121	CyHe	A 125	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 29	MIBC	B	B	B
実施例126	2A	B 122	CyHe	A 126	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 30	MIBC	B	B	B
実施例127	3A	B 123	CyHe	A 127	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 31	MIBC	B	B	B
実施例128	4A	B 124	CyHe	A 128	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	136	C 32	MIBC	B	B	B

【 0 3 7 4 】

10

20

30

40

【表 10】

表10	ブリアレット液用の薬液組成										リス液用の薬液組成															
	薬液番号	有機溶媒(質量部)	有機不純物			水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)				粗大粒子数(統計数)(個/mL)	薬液番号	有機溶媒(質量部)	有機不純物			水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)				粗大粒子数(統計数)(個/mL)				
			含有量(質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb				その他	Total	含有量(質量ppm)		アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)	Fe	Cr		Ni	Pb	その他	Total
実施例109	B 105	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 13	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例110	B 106	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 14	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例111	B 107	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 15	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例112	B 108	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 16	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例113	B 109	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 17	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例114	B 110	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 18	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例115	B 111	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 19	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例116	B 112	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 20	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例117	B 113	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 21	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例118	B 114	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 22	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例119	B 115	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 23	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例120	B 116	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 24	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例121	B 117	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 25	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例122	B 118	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 26	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例123	B 119	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 27	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例124	B 120	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 28	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例125	B 121	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 29	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例126	B 122	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 30	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例127	B 123	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 31	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
実施例128	B 124	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 32	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15

【 0 3 7 5 】

10

20

30

40

【表 1 1】

表11	レジスト組成物の種類	ブリウエット液		現像液用の薬液組成										リンス液		評価					
		ブリウエット液の薬液番号及び溶媒種(表12に成分の詳細を示す)	薬液番号	有機溶剤(質量部)	含有量(質量ppm)	有機不純物(種類)	アルコール不純物	水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)					箱大粒子数(密封数)(個/mL)	リンス液の薬液番号及び溶媒種(表12に成分の詳細を示す)	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能			
比較例1	1	B 125	CyHe	A 129	nBA	15000	DOP	8000質量ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	65	C 33	MIBC	E	E	E
比較例2	2	B 126	CyHe	A 130	nBA	15000	DOP	8000質量ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	65	C 34	MIBC	E	E	E
比較例3	3	B 127	CyHe	A 131	nBA	15000	DOP	8000質量ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	65	C 35	MIBC	E	E	E
比較例4	4	B 128	CyHe	A 132	nBA	15000	DOP	8000質量ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	65	C 36	MIBC	E	E	E
比較例5	1	B 129	CyHe	A 133	nBA	<0.01	DOP	<0.01質量ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	8	C 37	MIBC	E	E	E
比較例6	2	B 130	CyHe	A 134	nBA	<0.01	DOP	<0.01質量ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	8	C 38	MIBC	E	E	E
比較例7	3	B 131	CyHe	A 135	nBA	<0.01	DOP	<0.01質量ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	8	C 39	MIBC	E	E	E
比較例8	4	B 132	CyHe	A 136	nBA	<0.01	DOP	<0.01質量ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	8	C 40	MIBC	E	E	E
比較例9	1	B 133	CyHe	A 137	nBA	1650	DOP	1500質量ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	65	C 41	MIBC	E	E	E
比較例10	2	B 134	CyHe	A 138	nBA	1650	DOP	1500質量ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	63	C 42	MIBC	E	E	E
比較例11	3	B 135	CyHe	A 139	nBA	1650	DOP	1500質量ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	64	C 43	MIBC	E	E	E
比較例12	4	B 136	CyHe	A 140	nBA	1650	DOP	1500質量ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	62	C 44	MIBC	E	E	E

【 0 3 7 6 】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 12	プリウエット液用の薬液組成										リンス液用の薬液組成																												
	薬液番号	有機溶媒(残留部)	有機不純物			金属原子の含有量(質量ppt)				粗大粒子数(概計数)(個/mL)	薬液番号	有機溶媒(残留部)	有機不純物			金属原子の含有量(質量ppt)				粗大粒子数(概計数)(個/mL)																			
			含有量(質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)	水分(質量%)	Fe	Cr	Ni				Pb	その他	Total	含有量(質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)	水分(質量%)		Fe	Cr	Ni	Pb	その他	Total													
比較例1	B 125	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 33	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 33	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例2	B 126	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 34	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 34	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例3	B 127	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 35	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 35	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例4	B 128	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 36	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 36	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例5	B 129	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 37	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 37	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例6	B 130	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 38	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 38	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例7	B 131	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 39	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 39	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例8	B 132	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 40	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 40	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例9	B 133	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 41	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 41	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例10	B 134	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 42	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 42	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例11	B 135	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 43	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 43	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
比較例12	B 136	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 44	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15	C 44	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15

【 0 3 7 7】

10

20

30

40

【表 1 3】

レジスト組成物の種類	薬液組成(表13)												粗大粒子数 (被計数体数) (個/mL)
	薬液番号	有機溶剤 (残量部)	有機不純物			水分 (質量%)	金属原子の含有量(質量ppt)					Total	
			含有量 (質量ppm)	アルコール不純物以外 の有機不純物 (種類)	アルコール 不純物 (質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb	その他		
1A	X1	PGMEA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		シクロヘキサノン	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		γ-BL	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
2A	X2	PGMEA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		シクロヘキサノン	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		γ-BL	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
3A	X3	PGMEA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		PGME	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		2-ヘプタノン	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		γ-BL	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
4A	X4	PGMEA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		HBM	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		シクロヘキサノン	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6

10

【0378】

表 1、3、5、7、9、及び表 11 から、実施例のパターン形成方法によれば、現像性に優れ、また、欠陥抑制性能にも優れることが示された。更にブリッジ欠陥抑制性能にも優れることが示された。

また、実施例 1～8 の対比から、パターン形成方法が、レジスト膜形成工程の前に、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、又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プリウェット液とするプリウェット工程を有する場合(好ましくはシクロヘキサノン又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プリウェット液とするプリウェット工程を有する場合)、現像性、及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

20

また、実施例 6 及び実施例 22～25 の対比から、パターン形成方法において、現像液として、酢酸ブチルを用いた場合に、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

また、実施例 9、20、及び 21 の対比から、パターン形成方法において、リンス液として、MIBC を用いた場合に、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

30

また、実施例 6 及び実施例 10～12 の対比から、現像液用の薬液中、有機不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して 1～5000 質量 ppm の場合(好ましくは 1～850 質量 ppm、より好ましくは 1～700 質量 ppm の場合)、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

また、実施例 6 及び実施例 10～12 の対比から、現像液用の薬液中、アルコール不純物の合計含有量が、薬液の全質量に対して、0.1 質量 ppb～700 質量 ppm の場合(好ましくは 1 質量 ppb～500 質量 ppm、更に好ましくは 5 質量 ppb～200 質量 ppm の場合)、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

また、実施例 6、16、17、及び 26 の対比から、現像液用の薬液中、水の含有量が、薬液の全質量に対して 0.01～1.0 質量% の場合(好ましくは 0.1～0.4 質量% の場合)、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

40

また、実施例 6、13～15、18、及び実施例 19 の対比から、現像液用の薬液中、金属原子の合計含有量が、薬液の全質量に対して、0.1～150 質量 ppt (好ましくは、好ましくは 0.1～50 質量 ppt、より好ましくは 0.1～30 質量 ppt の場合)、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

また、実施例 6、13～15、18、及び実施例 19 の対比から、金属原子の中でも、欠陥抑制性能に対して影響を及ぼしやすい Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及び Pb 原子からなる群より選ばれるいずれか 1 種以上の特定金属原子の含有量が、薬液の全質量に対して、それぞれが独立に 0.1～10 質量 ppt の数値範囲となる場合には、現像性及び欠

50

陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

【0379】

更に、実施例28～108に示されるとおり、レジスト膜を構成する樹脂を式(I)で表される他の酸分解性樹脂に代えた場合にも同様の傾向が確認された。

【0380】

比較例1～8では、薬液中におけるアルコール不純物の含有量が所定の範囲外であり、欠陥抑制性能が所望の要求を満たさなかった。

比較例9～12では、薬液中に含まれる金属原子の合計含有量が所定の範囲外であり、欠陥抑制性能が所望の要求を満たさなかった。

【0381】

また、実施例10と実施例27の対比から、薬液を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分を溶解させる溶剤として適用した場合、現像性及び欠陥抑制性能のいずれにもより優れることが示された。

【0382】

また、実施例1において、レジスト膜形成用組成物中に使用される有機溶剤PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)3質量部と、シクロヘキサノン600質量部と、及び、 ϵ -BL(ϵ -ブチロラクトン)100質量部とを、実施例7のプリウエット液として用いられるPGMEA(3質量部)と、実施例6のプリウエット液として用いられるシクロヘキサノン(700質量部)に変えた以外は同様にしてレジスト膜形成用組成物1-Xを作製し、パターン状のレジスト膜を形成し評価を行ったところ、現像性がAになり、欠陥抑制性能がAAとなった。

レジスト膜形成用組成物は、大半を有機溶剤が占めるため、実施例6及び7で用いた薬液を用いた場合、レジスト膜形成用組成物中の不純物成分(有機不純物、水分、金属粒子、粗大粒子)も非常に少ないものと考えられる。

なお、レジスト膜形成用組成物1-Xは、レジスト膜形成用組成物に含まれるFe原子、Cr原子、Ni原子、及び、Pb原子の総量が100質量ppm以下であり、粗大粒子数が10個/mL以下であった。

【0383】

[現像性、欠陥抑制性能、及びブリッジ欠陥抑制性能の評価2]

下記に示す感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用い、現像性、欠陥抑制性能、及びブリッジ欠陥抑制性能の評価を実施した。

【0384】

[現像液用の薬液の調製]

[現像性、欠陥抑制性能、及びブリッジ欠陥抑制性能の評価1]と同様の方法により、表17～19に示す現像液用の薬液A201～A285を調製した。

【0385】

[プリウエット用の薬液の調製]

表17～19に示すプリウエット用の薬液B33は、実施例36で使用されるプリウエット用の薬液B33と同じものを指す。

【0386】

[リンス用の薬液の調製]

表17～19に示すリンス用の薬液C4は、実施例36で使用されるリンス用の薬液C4と同じものを指す。

【0387】

<薬液中に含有される各成分の含有量等の測定方法>

各実施例、及び、比較例で作製した薬液中に含有される各成分の含有量等の測定は、[現像性、欠陥抑制性能、及びブリッジ欠陥抑制性能の評価1]と同様の方法を用いた。なお、以下の測定は、全てISO(国際標準化機構)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。測定精度向上のため、各成分の測定において、通常の測定で検出限界以下である場合は体積換算で100分の1に濃縮して測定を行い、濃縮前の有機溶剤の含

10

20

30

40

50

有量に換算して含有量の算出を行なった。

【0388】

〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製〕

<樹脂(A)等>

(合成例1)樹脂(A-1)の合成

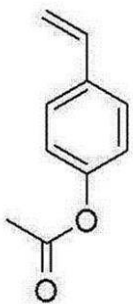
2 Lフラスコにシクロヘキサノン600 gを入れ、100 mL/minの流量で一時間窒素置換した。その後、重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)4.60 g(0.02 mol)を加え、内温が80 になるまで昇温した。次に、以下のモノマーと重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)4.60 g(0.02 mol)とを、シクロヘキサノン200 gに溶解し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を上記80 に加熱したフラスコ中に6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80 で2時間反応させた。

10

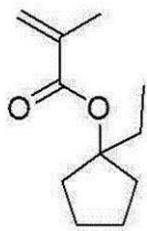
4-アセトキシスチレン	48.66 g (0.3 mol)
1-エチルシクロペンチルメタクリレート	109.4 g (0.6 mol)
モノマー1	22.2 g (0.1 mol)

【0389】

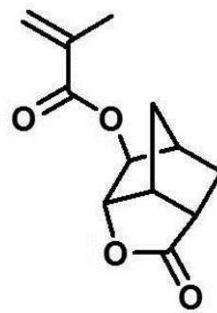
【化53】



4-アセトキシスチレン



1-エチルシクロペンチル
メタクリレート



モノマー1

20

【0390】

反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン3 L中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体をアセトン500 mLに溶解し、再度ヘキサン3 L中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して、4-アセトキシスチレン/1-エチルシクロペンチルメタクリレート/モノマー1共重合体(A-1a)160 gを得た。

30

【0391】

反応容器中に上記で得られた重合体(A-1a)10 g、メタノール40 mL、1-メトキシ-2-プロパノール200 mL、及び、濃塩酸1.5 mLを加え、80 に加熱して5時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷し、蒸留水3 L中に滴下した。ろ過した固体をアセトン200 mLに溶解し、再度蒸留水3 L中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して樹脂(A-1)(8.5 g)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(溶媒:THF(tetrahydrofuran))による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は11200、分子量分散度(Mw/Mn)は1.45であった。

40

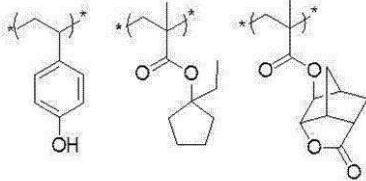
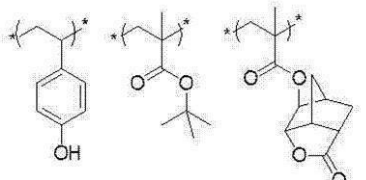
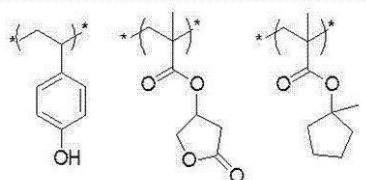
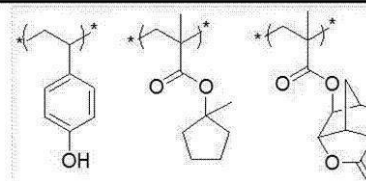
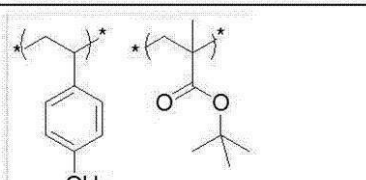
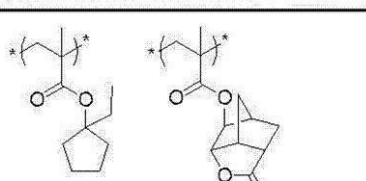
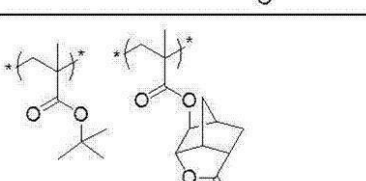
【0392】

用いるモノマーを変更した以外は、上記合成例1と同様の方法で、表14に示す構造を有する樹脂(A-2)~(A-19)を合成した。

表14において、樹脂の組成比(モル比)は、¹H-NMR(核磁気共鳴)測定により算出した。樹脂の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)、分散度(Mw/Mn)はGPC(溶媒:THF)測定により算出した。なお、実施例中に示す他の樹脂についても同様の方法により、重量平均分子量、分散度を測定した。

【0393】

【表 1 4】

表14	構造	組成比 (モル比)左から	Mw	Mw/Mn
樹脂 A-1		30/60/10	11,200	1.45
樹脂 A-2		30/60/10	12,300	1.51
樹脂 A-3		40/20/40	9,200	1.68
樹脂 A-4		30/60/10	12,300	1.51
樹脂 A-5		20/80	12,500	1.52
樹脂 A-6		50/50	13,000	1.56
樹脂 A-7		70/30	12,500	1.43

10

20

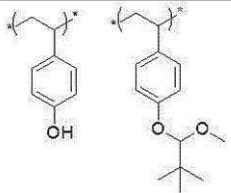
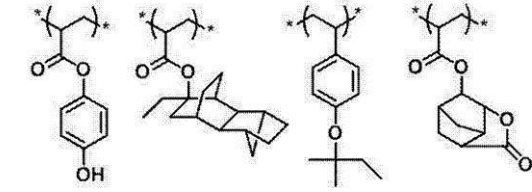
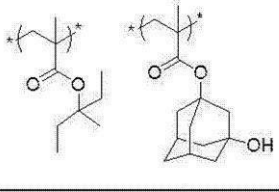
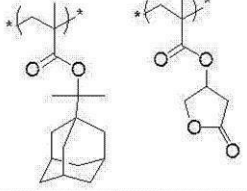
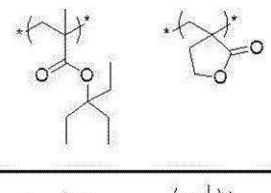
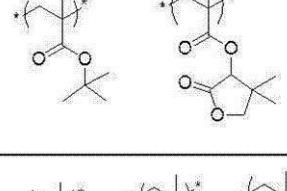
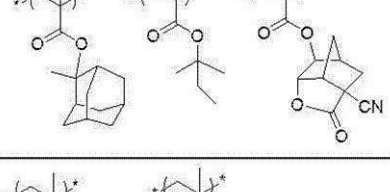
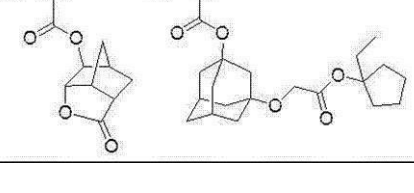
30

40

【 0 3 9 4 】

【表 15】

表14つづき

樹脂 A-8		20/80	18,000	1.12
樹脂 A-9		5/15/30/50	11,000	1.56
樹脂 A-10		50/50	11,000	1.45
樹脂 A-11		35/65	12,300	1.51
樹脂 A-12		60/40	12,500	1.68
樹脂 A-13		70/30	13,000	1.51
樹脂 A-14		20/40/40	11,000	1.45
樹脂 A-15		30/70	12,300	1.51

10

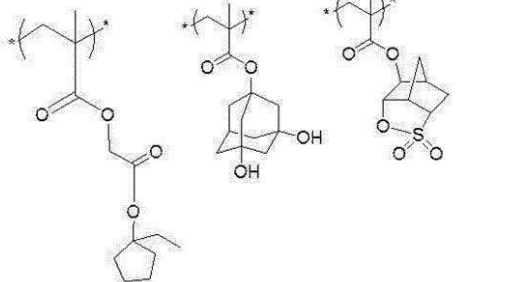
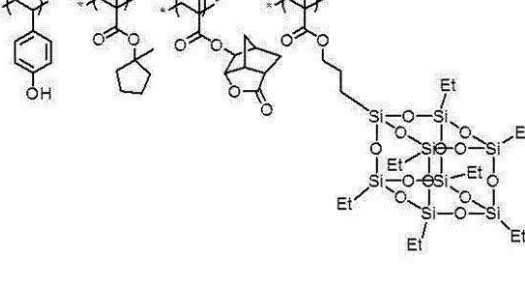
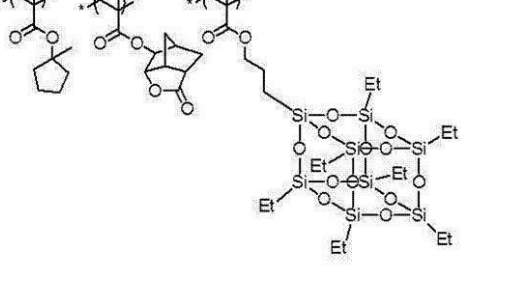
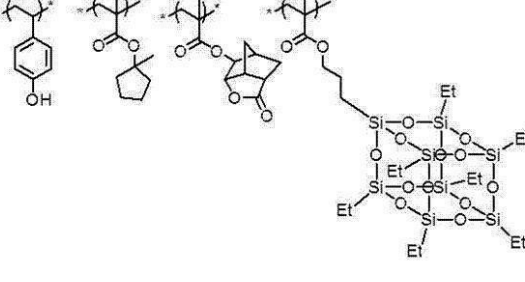
20

30

40

【表 16】

表14つづき

樹脂 A-16		50/20/30	14,500	1.68
樹脂 A-17		30/50/10/10	12,100	1.53
樹脂 A-18		50/35/15	11,100	1.61
樹脂 A-19		30/45/15/10	11,500	1.49

10

20

30

【0396】

<疎水性樹脂(A')>

疎水性樹脂としては、以下のものを用いた。

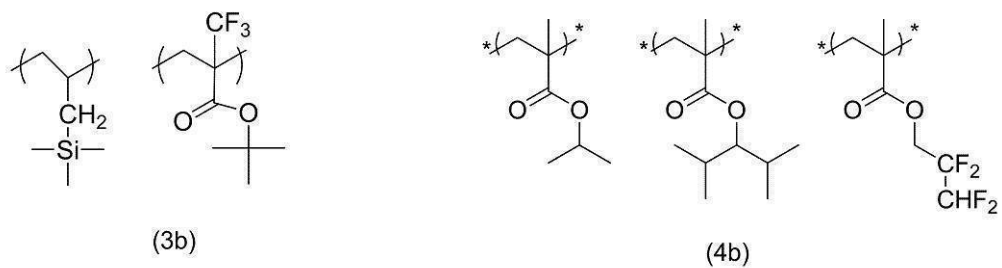
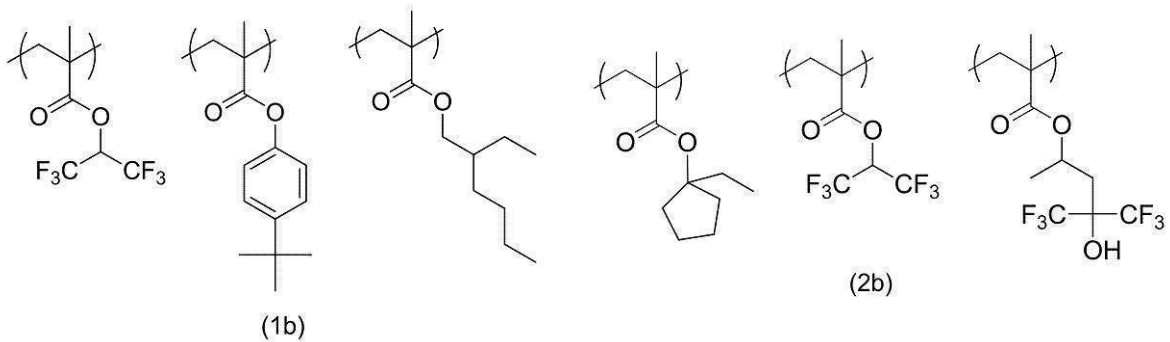
【表 17】

表15	組成比(モル比)				Mw	Mw/Mn
樹脂(1b)	50	45	5	—	7000	1.30
樹脂(2b)	40	40	20	—	18600	1.57
樹脂(3b)	50	50	—	—	25400	1.63
樹脂(4b)	30	65	5	—	28000	1.70
樹脂(5b)	10	10	30	50	12500	1.65

以下、表中に記載される樹脂(1b)～(5b)の具体的な構造式を下記に示す。

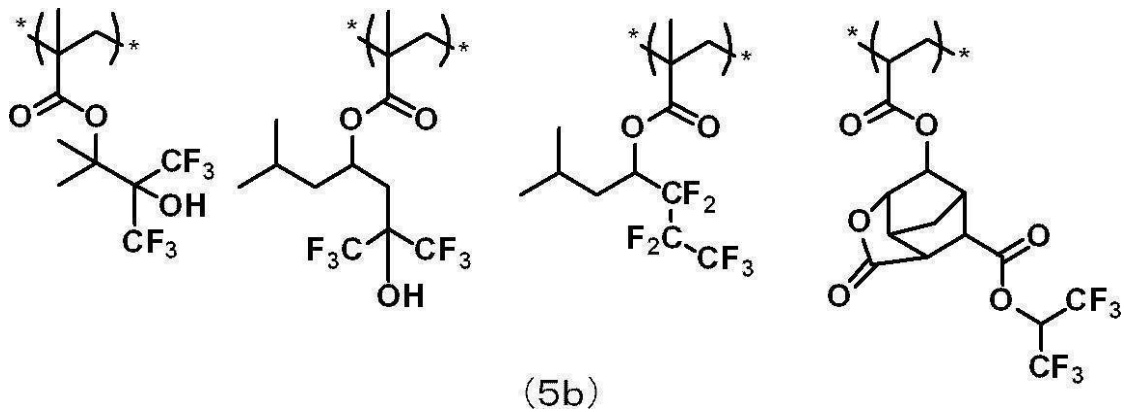
【0397】

【化54】



【0398】

【化55】



【0399】

< 光酸発生剤 (B) >

光酸発生剤としては、以下のものを用いた。

【0400】

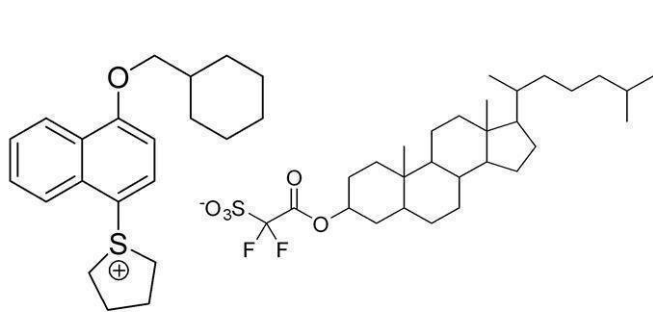
10

20

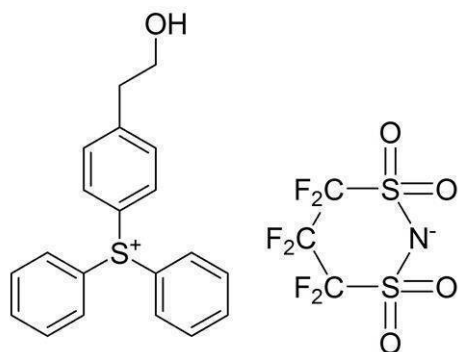
30

40

【化 5 7】

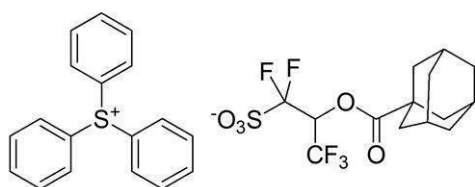


(B-6)

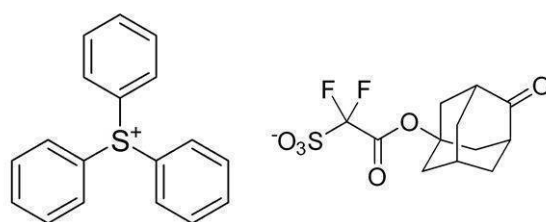


(B-7)

10

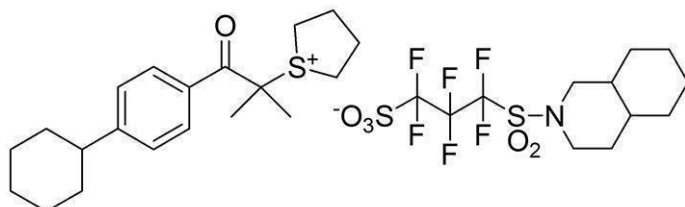


(B-8)



(B-9)

20



(B-10)

30

【 0 4 0 2 】

< 塩基性化合物 (E) >

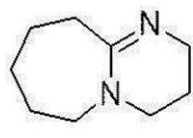
塩基性化合物としては、以下のものを用いた。

【 0 4 0 3 】

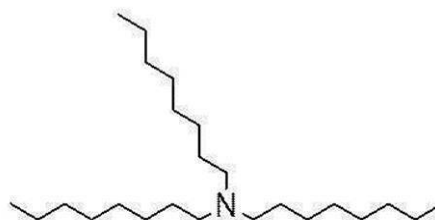
【化 5 8】



(E-1)



(E-2)

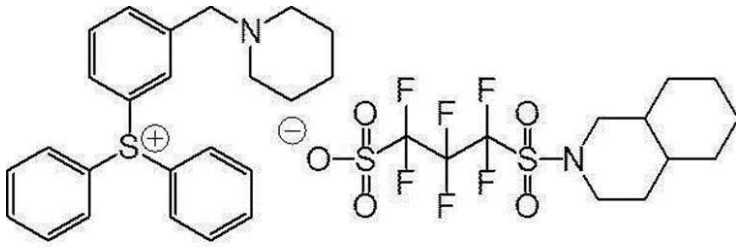


(E-3)

40

【 0 4 0 4 】

【化 5 9】

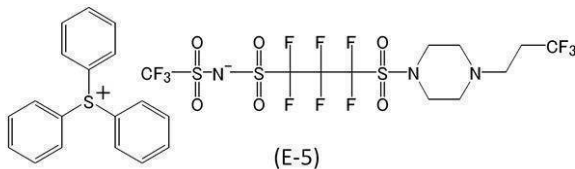


(E-4)

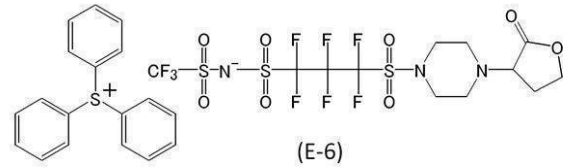
10

【 0 4 0 5】

【化 6 0】

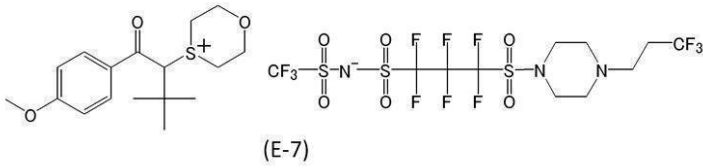


(E-5)

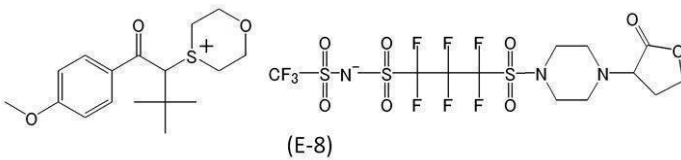


(E-6)

20



(E-7)

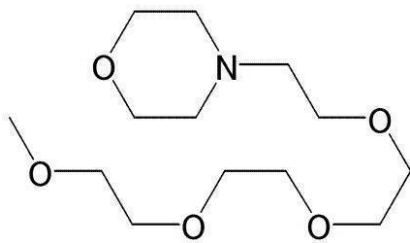


(E-8)

30

【 0 4 0 6】

【化 6 1】

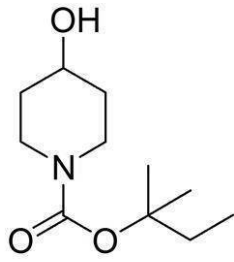


(E-9)

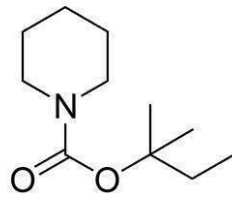
40

【 0 4 0 7】

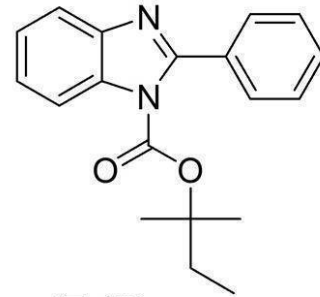
【化 6 2】



(E-10)

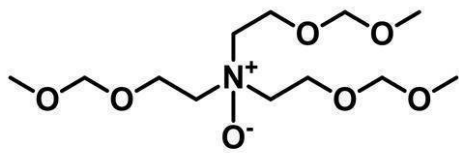


(E-11)

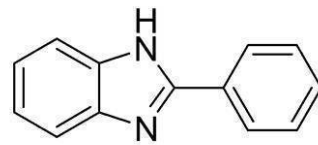


(E-12)

10



(E-13)



(E-14)

20

【0408】

< 溶剤 (C) >

レジスト溶剤としては、以下のものを用いた。

C - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

C - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

C - 3 : 乳酸エチル

C - 4 : シクロヘキサノン

【0409】

< レジスト組成物 >

下記表 1 6 に示す各成分を、同表に示す溶剤に溶解させた。これを 0 . 0 3 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターを用いてろ過して、レジスト組成物を得た。

30

【0410】

【表 18】

表16	樹脂(A)	酸発生剤 (B)	塩基性 化合物(E)	溶剤(C)			疎水性樹脂(A')
レジスト 組成物1	A-1	B-1	E-3	C-1	C-3	---	---
	0.77 g	0.2 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	---	---
レジスト 組成物2	A-2	B-2	E-1	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物3	A-3	B-2	E-1	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物4	A-4	B-2	E-1	C-1	C-3	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	---	---
レジスト 組成物5	A-5	B-3	E-3	C-1	C-3	---	---
	0.78 g	0.19 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	---	---
レジスト 組成物6	A-6	B-2	E-1	C-1	C-3	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	67.5 g	7.5 g	---	---
レジスト 組成物7	A-6/A-7	B-4	E-4	C-1	C-4	---	---
	0.395g/0.395g	0.2 g	0.01 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物8	A-8	B-1	E-1	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物9	A-1/A-2	B-2	E-1/E-5	C-1	C-2	---	---
	0.395g/0.395g	0.18 g	0.015g/0.015g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物10	A-2	B-2	E-6	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物11	A-2	B-2	E-7	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物12	A-2	B-2	E-8	C-1	C-2	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	---
レジスト 組成物13	A-9	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	5b
	0.76 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.03 g
レジスト 組成物14	A-7	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	4b
	0.787 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.003 g
レジスト 組成物15	A-6	B-4	E-10	C-1	C-2	C-4	3b
	0.785 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.005 g
レジスト 組成物16	A-10	B-3	E-11	C-1	C-2	C-4	2b
	0.78 g	0.18 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.01 g
レジスト 組成物17	A-11	B-6 / B-2	E-12	C-1	C-2	C-4	1b
	0.72 g	0.15 g / 0.09 g	0.03 g	45 g	15 g	15 g	0.01 g
レジスト 組成物18	A-12	B-7	E-13	C-1	C-2	---	5b
	0.76 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	0.03 g
レジスト 組成物19	A-13	B-8	E-14	C-1	C-2	---	4b
	0.787 g	0.18 g	0.03 g	30 g	45 g	---	0.003 g
レジスト 組成物20	A-14	B-9	E-2	C-1	C-4	---	3b
	0.785 g	0.18 g	0.03 g	45 g	30 g	---	0.005 g
レジスト 組成物21	A-15	B-10 / B-2	E-13	C-1	C-4	---	2b
	0.78 g	0.09 g / 0.09g	0.03 g	30 g	45 g	---	0.01 g
レジスト 組成物22	A-16	B-6	E-14	C-1	C-2	---	1b
	0.71 g	0.25 g	0.03 g	50 g	10 g	---	0.01 g
レジスト 組成物23	A-17	B-2	E-1	C-1	C-3	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	---	---
レジスト 組成物24	A-18	B-2	E-1	C-1	C-3	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	---	---
レジスト 組成物25	A-19	B-2	E-1	C-1	C-3	---	---
	0.79 g	0.18 g	0.03 g	60 g	15 g	---	---

10

20

30

40

50

〔評価〕

< N T I パターン現像によるレジスト評価 >

以下に示す操作によりレジストパターンを形成した。

【0412】

(プリウエット工程)

シリコンウエハの表面にプリウエット液(下記表17~19に記載のもの)を滴下し、スピン塗布を実施した。

【0413】

(レジスト組成物の塗布及び塗布後ベーク(PB)工程)

12インチシリコンウエハ上に、上記のようにして得られた各レジスト組成物(下記表17~19に記載のもの)を塗布し、90~180 の条件で60秒間ベークし、膜厚40nmのレジスト膜を形成した。

10

【0414】

(露光(EUV露光)工程)

上記で作製したウエハに、NA(レンズ開口数、Numerical Aperture)0.25、ダイポール照明(Dipole 60x、アウターシグマ0.81、インナーシグマ0.43)でEUV露光を行った。具体的には、ネガ型のレジストに対しては1mJ/cm²の露光量にてハーフトーンマスクを介してパターン露光した。

【0415】

(露光後ベーク(PEB)工程)

20

照射後、EUV露光装置から取り出したら、ただちに、85~130 の条件で60秒間ベークした。

【0416】

(現像工程)

その後、シャワー型現像装置(ACTES(株)製ADE3000S)を用いて、50回転(rpm)でウエハを回転しながら、現像液(23)を、200mL/分の流量で30秒間スプレー吐出することで、現像を行った。なお、現像液としては、(下記表17~19に記載のもの)を用いた。

【0417】

(リンス工程)

30

その後、50回転(rpm)でウエハを回転しながら、リンス液(23)を、200mL/分の流量で15秒間スプレー吐出することで、リンス処理を行った。

最後に、2500回転(rpm)で60秒間高速回転してウエハを乾燥させた。なお、リンス液としては、(下記表17~19に記載のもの)を用いた。

【0418】

表中、EUV-1~25は、それぞれ上述したレジスト組成物1~25に該当する。

【0419】

【表 19】

表17	レジスト組成物の種類	ブリアウエット液		現像液用の薬液組成										リンズ液			評価				
		ブリアウエット液の薬液番号及び溶媒種	薬液番号	有機溶剤(質量部)	有機不純物			金属原子の含有量(質量ppm)					粗大粒子数(液計数体数)(個/mL)	リンズ液の薬液番号及び溶媒種	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能				
					含有量(質量ppm)	7アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	7アルコール不純物(質量ppm)	水分(質量%)	Fe	Cr	Ni	Pb						その他	Total		
実施例129	EUV-1	B 33	CyHe	A 201	nBA	220	DOP	100	0.10%	2	1	1	1	16	21	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例130	EUV-2	B 33	CyHe	A 202	nBA	200	DOP	100	0.10%	1	2	3	1	14	21	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例131	EUV-3	B 33	CyHe	A 203	nBA	250	DOP	120	0.10%	3	1	2	1	15	22	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例132	EUV-4	B 33	CyHe	A 204	nBA	250	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例133	EUV-5	B 33	CyHe	A 205	nBA	310	DOP	130	0.10%	3	1	2	2	14	22	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例134	EUV-6	B 33	CyHe	A 206	nBA	360	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	16	24	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例135	EUV-7	B 33	CyHe	A 207	nBA	250	DOP	120	0.10%	4	1	2	1	16	24	4	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例136	EUV-8	B 33	CyHe	A 208	nBA	240	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	14	21	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例137	EUV-9	B 33	CyHe	A 209	nBA	230	DOP	130	0.10%	3	2	1	2	16	24	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例138	EUV-10	B 33	CyHe	A 210	nBA	280	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例139	EUV-11	B 33	CyHe	A 211	nBA	330	DOP	180	0.10%	2	1	2	1	17	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例140	EUV-12	B 33	CyHe	A 212	nBA	380	DOP	200	0.10%	3	1	3	1	16	24	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例141	EUV-13	B 33	CyHe	A 213	nBA	340	DOP	130	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例142	EUV-14	B 33	CyHe	A 214	nBA	270	DOP	140	0.10%	1	1	4	1	16	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例143	EUV-15	B 33	CyHe	A 215	nBA	240	DOP	100	0.10%	2	1	2	2	16	23	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例144	EUV-16	B 33	CyHe	A 216	nBA	250	DOP	130	0.10%	3	1	3	1	15	23	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例145	EUV-17	B 33	CyHe	A 217	nBA	250	DOP	150	0.10%	4	1	2	1	17	25	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例146	EUV-18	B 33	CyHe	A 218	nBA	330	DOP	180	0.10%	2	1	2	1	16	22	10	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例147	EUV-19	B 33	CyHe	A 219	nBA	320	DOP	200	0.10%	1	2	3	1	16	23	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例148	EUV-20	B 33	CyHe	A 220	nBA	220	DOP	120	0.10%	3	1	1	1	16	22	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例149	EUV-21	B 33	CyHe	A 221	nBA	230	DOP	100	0.10%	1	1	1	1	16	20	10	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例150	EUV-22	B 33	CyHe	A 222	nBA	280	DOP	130	0.10%	1	1	2	1	14	19	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例151	EUV-23	B 33	CyHe	A 223	nBA	330	DOP	150	0.10%	1	1	3	2	16	23	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例152	EUV-24	B 33	CyHe	A 224	nBA	390	DOP	180	0.10%	2	1	4	1	15	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
実施例153	EUV-25	B 33	CyHe	A 225	nBA	330	DOP	200	0.10%	3	2	2	1	16	24	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA

【 0 4 2 0 】

10

20

30

40

【表 20】

表18	レジスト組成物の種類	ブリウエット液		現像液用の薬液組成										リンズ液		評価					
		ブリウエット液の薬液番号及び溶媒種	薬液番号	有機溶剤(残量部)	有機不純物		水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppt)						リンズ液の薬液番号及び溶媒種	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能				
					含有量(質量ppm)	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)		アルコール不純物(質量ppm)	Fe	Cr	Ni	Pb	その他					Total			
実施例154	EUV-1	B 33	CyHe	A 226	nBA	300	ENB	180	0.10%	1	1	3	1	15	21	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例155	EUV-1	B 33	CyHe	A 227	nBA	300	DOP	200	0.10%	3	1	2	1	14	21	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例156	EUV-1	B 33	CyHe	A 228	nBA	260	DOP	130	0.10%	2	2	3	2	16	25	5	C4	MIBC	AA	AA	AA
実施例157	EUV-1	B 33	CyHe	A 229	nBA	290	HD	140	0.10%	3	1	2	1	14	21	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例158	EUV-1	B 33	CyHe	A 230	nBA	280	DIDP	100	0.10%	2	1	1	1	16	21	9	C4	MIBC	AA	A	B
実施例159	EUV-1	B 33	CyHe	A 231	nBA	340	DINA	130	0.10%	1	1	3	1	15	21	10	C4	MIBC	AA	A	B
実施例160	EUV-1	B 33	CyHe	A 232	nBA	280	DPHP	150	0.10%	3	1	2	1	16	23	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例161	EUV-1	B 33	CyHe	A 233	nBA	320	DINP	180	0.10%	2	2	1	2	17	24	9	C4	MIBC	AA	AA	AA
実施例162	EUV-1	B 33	CyHe	A 234	nBA	250	DBP	150	0.10%	3	1	3	1	16	24	7	C4	MIBC	AA	AA	AA
実施例163	EUV-1	B 33	CyHe	A 235	nBA	310	BBzP	180	0.10%	2	1	2	1	16	22	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例164	EUV-1	B 33	CyHe	A 236	nBA	350	DOP	200	0.10%	4	1	3	1	14	23	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例165	EUV-1	B 33	CyHe	A 237	nBA	310	DIDP	130	0.10%	2	1	2	1	17	23	5	C4	MIBC	AA	A	B
実施例166	EUV-1	B 33	CyHe	A 238	nBA	350	DIOP	140	0.10%	3	2	1	1	15	22	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例167	EUV-1	B 33	CyHe	A 239	nBA	300	DEP	150	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	C4	MIBC	AA	A	B
実施例168	EUV-1	B 33	CyHe	A 240	nBA	360	DIBP	180	0.10%	1	1	1	1	16	20	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例169	EUV-1	B 33	CyHe	A 241	nBA	410	TMTM	200	0.10%	3	1	3	1	14	22	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例170	EUV-1	B 33	CyHe	A 242	nBA	280	ATM	140	0.10%	3	1	3	1	15	23	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例171	EUV-1	B 33	CyHe	A 243	nBA	220	LTM	100	0.10%	2	1	2	1	16	22	9	C4	MIBC	AA	A	B
実施例172	EUV-1	B 33	CyHe	A 244	nBA	230	OTM	130	0.10%	4	1	1	1	1	8	7	C4	MIBC	AA	A	B
実施例173	EUV-1	B 33	CyHe	A 245	nBA	300	DEHA	150	0.10%	2	1	3	2	16	24	6	C4	MIBC	AA	AA	AA
実施例174	EUV-1	B 33	CyHe	A 246	nBA	300	DMAD	180	0.10%	3	2	2	1	17	25	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例175	EUV-1	B 33	CyHe	A 247	nBA	300	MMAD	200	0.10%	2	1	3	1	14	21	5	C4	MIBC	AA	A	B
実施例176	EUV-1	B 33	CyHe	A 248	nBA	280	DBS	150	0.10%	2	1	2	1	16	22	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例177	EUV-1	B 33	CyHe	A 249	nBA	330	DBM	180	0.10%	3	1	4	1	16	25	9	C4	MIBC	AA	A	B
実施例178	EUV-1	B 33	CyHe	A 250	nBA	380	DIBM	200	0.10%	1	1	2	2	15	21	10	C4	MIBC	AA	A	B
実施例179	EUV-1	B 33	CyHe	A 251	nBA	210	Azelates	100	0.10%	1	2	3	1	16	23	8	C4	MIBC	AA	A	B
実施例180	EUV-1	B 33	CyHe	A 252	nBA	270	Benzoates	120	0.10%	1	1	2	1	16	21	9	C4	MIBC	AA	A	B
実施例181	EUV-1	B 33	CyHe	A 253	nBA	200	DEHT	100	0.10%	1	1	2	1	16	21	10	C4	MIBC	AA	A	B
実施例182	EUV-1	B 33	CyHe	A 254	nBA	240	DINCH	90	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	C4	MIBC	AA	A	B
実施例183	EUV-1	B 33	CyHe	A 255	nBA	200	エチレンプロピレンゴム	100	0.10%	1	1	2	1	16	21	10	C4	MIBC	AA	AA	AA
実施例184	EUV-1	B 33	CyHe	A 256	nBA	300	エチレンプロピレンゴム	150	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	C4	MIBC	AA	AA	AA

【 0 4 2 1 】

10

20

30

40

【表 2 1】

表19	レジスト組成物の種類	ブリウエット液		現像液用の薬液組成										リンス液		評価					
		ブリウエット液の薬液番号及び溶媒種		含有量(質量ppm)	有機溶剤(残量部)		有機不純物(種類)		水分(質量%)	金属原子の含有量(質量ppm)					粗大粒子数(撥針数)(個/mL)	リンス液の薬液番号及び溶媒種	現像性	欠陥抑制性能	ブリッジ欠陥抑制性能		
		B 33	CyHe		nBA	nBA	アルコール不純物以外の有機不純物(種類)	アルコール不純物(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb	その他						Total	
実施例185	EUV-1	B 33	CyHe	A 257	nBA	380	Epoxidized vegetable oils	200	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例186	EUV-1	B 33	CyHe	A 258	nBA	340	ASE	130	0.10%	4	1	2	1	14	22	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例187	EUV-1	B 33	CyHe	A 259	nBA	270	ETSA	140	0.10%	2	1	4	2	16	25	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例188	EUV-1	B 33	CyHe	A 260	nBA	260	HP BSA	120	0.10%	3	2	2	1	17	25	5	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例189	EUV-1	B 33	CyHe	A 261	nBA	220	BBSA-NBBS	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	8	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例190	EUV-1	B 33	CyHe	A 262	nBA	250	TCP	150	0.10%	1	1	2	1	17	22	9	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例191	EUV-1	B 33	CyHe	A 263	nBA	270	TBP	120	0.10%	3	1	1	1	16	22	10	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例192	EUV-1	B 33	CyHe	A 264	nBA	300	3G6	180	0.10%	2	1	3	2	16	24	7	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例193	EUV-1	B 33	CyHe	A 265	nBA	360	4G7	200	0.10%	3	1	2	1	16	23	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例194	EUV-1	B 33	CyHe	A 266	nBA	340	TEC	130	0.10%	2	2	3	1	14	22	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例195	EUV-1	B 33	CyHe	A 267	nBA	270	ATEC	140	0.10%	4	1	2	1	16	24	5	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例196	EUV-1	B 33	CyHe	A 268	nBA	260	TBC	120	0.10%	2	1	4	1	16	24	8	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例197	EUV-1	B 33	CyHe	A 269	nBA	320	ATBC	200	0.10%	2	1	2	1	14	20	9	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例198	EUV-1	B 33	CyHe	A 270	nBA	230	TOC	130	0.10%	4	1	3	2	16	26	10	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例199	EUV-1	B 33	CyHe	A 271	nBA	290	ATOC	140	0.10%	2	1	2	1	16	22	8	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例200	EUV-1	B 33	CyHe	A 272	nBA	240	THC	120	0.10%	3	2	1	1	17	24	9	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例201	EUV-1	B 33	CyHe	A 273	nBA	280	ATHC	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例202	EUV-1	B 33	CyHe	A 274	nBA	360	BTHC	150	0.10%	2	1	2	1	15	21	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例203	EUV-1	B 33	CyHe	A 275	nBA	250	TMC	120	0.10%	4	1	2	2	16	25	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例204	EUV-1	B 33	CyHe	A 276	nBA	340	ESBO	200	0.10%	2	1	4	1	16	24	5	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例205	EUV-1	B 33	CyHe	A 277	nBA	250	NG	130	0.10%	3	2	2	1	16	24	8	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例206	EUV-1	B 33	CyHe	A 278	nBA	240	BTIN	140	0.10%	2	1	3	2	15	23	9	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例207	EUV-1	B 33	CyHe	A 279	nBA	270	DNT	120	0.10%	1	1	2	1	16	21	10	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例208	EUV-1	B 33	CyHe	A 280	nBA	220	TMETN	100	0.10%	3	1	1	1	16	22	8	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例209	EUV-1	B 33	CyHe	A 281	nBA	250	DEGDN	150	0.10%	2	2	3	1	14	22	7	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例210	EUV-1	B 33	CyHe	A 282	nBA	250	TEGDN	120	0.10%	3	1	2	1	16	23	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例211	EUV-1	B 33	CyHe	A 283	nBA	330	BDNPF	180	0.10%	2	1	3	1	17	24	6	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例212	EUV-1	B 33	CyHe	A 284	nBA	360	BDNPA	200	0.10%	4	1	2	2	15	24	5	C 4	MIBC	AA	A	B
実施例213	EUV-1	B 33	CyHe	A 285	nBA	240	TMEN	130	0.10%	2	1	4	1	16	24	8	C 4	MIBC	AA	A	B

10

20

30

40

【0 4 2 2】

下記表 17 ~ 19 から、実施例のパターン形成方法によれば、現像性に優れ、また、欠陥抑制性能にも優れることが示された。更にブリッジ欠陥抑制性能にも優れることが示さ

50

れた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	G 0 3 F 7/20	5 0 1
C 0 8 F 220/28 (2006.01)	H 0 1 L 21/30	5 6 4 D
	H 0 1 L 21/30	5 6 9 E
	C 0 8 F 220/28	

Fターム(参考) 2H196 AA25 BA06 CA01 EA07 GA04 GA05 GA06 GA18
 2H197 AA09 AA12 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 GA01 HA02 HA03
 HA05 HA10 JA12 JA14 JA22 JA24
 2H225 AF11P AF16P AF23P AF24P AF25P AF32P AF33P AF35P AF44P AF52P
 AF53P AF63P AF64P AF67P AF68P AF70P AF71P AF75P AF94P AF99P
 AH02 AH03 AH11 AH12 AH14 AH15 AH16 AH17 AH19 AH23
 AH33 AH34 AH36 AH38 AH39 AH40 AH49 AH50 AJ04 AJ12
 AJ13 AJ16 AJ18 AJ48 AJ51 AJ53 AJ54 AJ55 AJ58 AJ59
 AJ60 AJ82 AL03 AL27 AM12P AM22P AM23P AM27P AM30P AM43P
 AM91P AM94P AM95P AM99P AN11P AN38P AN39P AN42P AN45P AN54P
 AN56P AN61P AN63P AN64P AN65P AN82P AN86P AN88P BA01P BA02P
 BA26P BA29P BA30P CA12 CB09 CB14 CC01 CC15 CD05
 4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA03Q BA11Q BA15Q BC03P BC09P BC09R
 BC53Q BC84S CA03 CA04 CA05 CA06 DA01 FA19 JA38
 5F146 BA05 CA04 GA03 GA21 JA09 JA27 LA12