



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I795370 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：106133648

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. :

*C08F220/10 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F220/26 (2006.01)**C08F212/14 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**C11D7/50 (2006.01)**C11D7/26 (2006.01)**C11D7/04 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2016/09/30 日本

2016-194760

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

日本

(72)發明人：上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201205208A1

JP 2009-25708A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：42 項 圖式數：0 共 182 頁

(54)名稱

圖案形成方法、電子元件的製造方法、套組

(57)摘要

本發明的圖案形成方法具有：抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；及顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有由特定結構表示之酸分解性樹脂，作為上述顯影液，使用藥液，該藥液含有有機溶劑、醇雜質及至少含有金屬原子之金屬雜質，且上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm。



公告本

106-12-21

I795370

【發明摘要】

【中文發明名稱】

圖案形成方法、電子元件的製造方法、套組

【英文發明名稱】

METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR
MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, KIT

【中文】

本發明的圖案形成方法具有：抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；及顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有由特定結構表示之酸分解性樹脂，作為上述顯影液，使用藥液，該藥液含有有機溶劑、醇雜質及至少含有金屬原子之金屬雜質，且上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

圖案形成方法、電子元件的製造方法、套組

【英文發明名稱】

METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR
MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, KIT

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種圖案形成方法、電子元件的製造方法及套組。

【先前技術】

【0002】 先前，於 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated circuit, 大型積體電路) 等的半導體元件的製造製程中，藉由使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物(光阻劑組成物)的微影術進行微細加工。近年來，伴隨著積體電路的高積體化，逐步要求形成次微米(sub micron)區域及四分之一微米(quarter micron)區域的超微細圖案。伴隨於此，發現曝光波長亦有如下傾向：自 g 射線變為 i 射線進而變為 KrF 準分子雷射光的短波長化傾向。進而，目前亦正進行除了準分子雷射光以外，使用電子束、X 射線或者 EUV 光 (Extreme Ultra Violet, 極紫外線) 的微影術的開發。

於此種微影術中，於藉由光阻劑組成物形成膜後，藉由顯影液對所獲得之膜進行顯影，或者藉由沖洗液對顯影後的膜進行清洗。又，為了提高對基板的光阻劑組成物的潤濕性，還進行於將光阻劑組成物塗佈於基板之前，使預濕液與基板接觸之步驟。

【0003】 又，近來，作為光阻劑組成物，廣泛使用含有具有藉由酸的作用分解而生成鹼可溶性基團之基團之樹脂（酸分解性樹脂）之抗蝕劑組成物（例如，參閱專利文獻 1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2016-057614 號公報

【0005】 又，近來，隨著對圖案進行更微細化之要求，亦要求更進一步提高曝光後的抗蝕劑膜的顯影性及所形成之圖案的缺陷性能。

本發明者使用上述專利文獻 1 中記載之含有酸分解性樹脂之抗蝕劑組成物而形成圖案並進行了研究之結果，明確了顯影性及缺陷抑制性能未必滿足近來要求之水準，還有改善的空間。

【發明內容】

【0006】 本發明的課題為提供一種顯影性及缺陷抑制性能優異之圖案形成方法。

又，本發明的課題為提供一種包括上述圖案形成方法之電子元件的製造方法。

【0007】 本發明者等為了實現上述問題進行了深入研究之結果，發現能夠如下步驟來解決上述問題，從而完成了本發明：對含有具有特定結構之酸分解性樹脂之抗蝕劑膜進行曝光之後，作為顯影液，使用將有機溶劑作為主要成分而含有且微量含有醇雜質和金屬雜質之藥液。

亦即，發現了藉由下述結構能夠實現上述目的。

【0008】 [1] 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影，並且

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有後述樹脂，

作為上述顯影液，使用了藥液，該藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm。

〔2〕一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影，並且

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，該樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為上述顯影液，使用了藥液，該藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質

量 ppm。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之圖案形成方法，其中

上述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種特定金屬原子，

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之一種時，上述特定金屬原子的含量相對於藥液總質量是 0.001~100 質量 ppt，

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之兩種以上時，各上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt，

藥液中所含有之上述金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量是 0.1~500 質量 ppt。

〔4〕如〔1〕~〔3〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述有機雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 1~5000 質量 ppm。

〔5〕如〔1〕~〔4〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述有機雜質包含選自包括鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、己二酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯、乙烯橡膠及乙烯丙烯橡膠的組群中之一種以上。

〔6〕如〔1〕~〔5〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述藥液中，藉由光散射式液中粒子計數器而計數之 0.1 μ m 以上的尺寸的被計數體的數量為 100 個/mL 以下。

〔7〕如〔1〕~〔6〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述藥液中，水的含量相對於藥液的總質量是 0.01~1.0 質量%。

〔8〕如〔1〕～〔7〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述有機溶劑為選自包括丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、二異戊醚、乙酸丁酯、1-己醇、2-庚酮、乙酸異戊酯及 4-甲基-2-戊醇的組群中之任一種。

〔9〕如〔1〕～〔8〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述圖案形成方法於上述抗蝕劑膜形成製程之前還具有使預濕液與基板接觸之預濕製程，

作為上述預濕液，使用上述藥液。

〔10〕如〔1〕～〔9〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述圖案形成方法於上述顯影製程之後還具有使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，

作為上述沖洗液，使用上述藥液。

〔11〕如〔1〕～〔10〕中任一項所述之圖案形成方法，其中上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有光酸產生劑及有機溶劑。

〔12〕如〔11〕所述之圖案形成方法，其中上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，上述有機溶劑的至少一種為丙二醇單甲醚乙酸酯。

〔13〕一種電子元件的製造方法，其包括如〔1〕～〔12〕中任一項所述之圖案形成方法。

〔14〕一種套組，其具備：顯影液；及含有後述樹脂之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，並且

上述顯影液為藥液，該藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且
上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質
量 ppm。

〔15〕一種套組，其具備：

顯影液；以及
感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，該樹脂具有含有
酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，並且
上述顯影液為藥液，該藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且
上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質
量 ppm。

〔16〕如〔14〕或〔15〕所述之套組，其還具備沖洗液，

上述沖洗液為藥液，該藥液含有：
有機溶劑；
至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且
上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質

量 ppm。

〔17〕如〔14〕~〔16〕中任一項所述之套組，其中

上述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組

群中之至少一種特定金屬原子，

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之一種時，上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001～100 質量 ppt，

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之兩種以上時，各上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001～100 質量 ppt，

藥液中所含有之上述金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量是 0.1～500 質量 ppt。

〔18〕如〔14〕～〔17〕中任一項所述之套組，其中

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

上述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm。

[發明效果]

【0009】 依本發明，能夠提供一種顯影性及缺陷抑制性能優異之圖案形成方法。

又，依本發明，能夠提供一種包括上述圖案形成方法之電子元件的製造方法。

又，依本發明，能夠提供一種能夠形成顯影性及缺陷抑制性能優異之圖

案之套組。

【圖式簡單說明】

【0010】

無。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載之構成要件的說明有時是基於本發明的代表性實施態樣而進行，但本發明並不限定於該種實施態樣。

另外，本說明書中，用「 \sim 」表示之數值範圍是指將「 \sim 」前後所記載之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

並且，本發明中提及「準備」時，除了將特定材料進行合成或調配等來具備之含義以外，還包括通過購入等來備辦既定的材料之含義。

又，本發明中，「ppm」表示「parts-per-million (10^{-6})」，「ppb」表示「parts-per-billion (10^{-9})」，「ppt」表示「parts-per-trillion (10^{-12})」。

並且，本發明中，1Å（埃）相當於 0.1nm。

並且，本發明中的基團（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記在不損害本發明的效果之範圍內包含不具有取代基者，並且還包含具有取代基者。例如，「烴基」不僅包含不具有取代基之烴基（未經取代之烴基），而且還包含具有取代基之烴基（經取代之烴基）者。該內容針對各化合物，含義亦相同。

又，本發明中的「放射線」是指例如遠紫外線、極紫外線(EUV 光)、X 射線或電子束等。又，本發明中，光是指光化射線或放射線。本發明中的「曝光」只要無特別說明，則是指不僅包含使用遠紫外線、X 射線或 EUV 光等之曝光，而且亦包含使用電子束或離子束等粒子束之描畫。

【0012】 [圖案形成方法]

本發明的圖案形成方法具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影。

在此，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有後述樹脂。

又，作為上述顯影液使用下述結構的藥液。

(藥液)

一種藥液，其含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；及

含有金屬原子之金屬雜質，且

上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm。

【0013】 藉由本發明者的研究，若將顯影液製成上述結構的藥液，

則可確認到顯影性和缺陷抑制性能優異。尤其，若醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量小於 0.01 質量 ppb，則發現了將上述藥液應用於顯影液時顯影時間變長。推測這是由於無法獲得基於極性高的醇雜質之顯影促進作用而導致的。另一方面，若醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量超過 1000 質量 ppm，則發現了將上述藥液應用於顯影液時，顯影有時無意地過度進展。推測這是由於因極性高的醇雜質而過度促進顯影而導致的。又，醇雜質的含量多時，有缺陷抑制性能亦降低之傾向。

【0014】 上述藥液尤其為下述結構時，（亦即，藉由控制藥液中的金屬雜質的含量），顯影性和缺陷抑制性能更優異。

（藥液）

一種藥液，其含有：

有機溶劑，

至少含有醇雜質之有機雜質；及

含有金屬原子之金屬雜質，且

上述醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb
～1000 質量 ppm，

上述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種特定金屬原子、

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之一種時，上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001～100 質量 ppt，

上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之兩種以上時，各上述金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt，

藥液中所含有之上述金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量是 0.1~500 質量 ppt。

【0015】 本發明者發現了下述情況：若藥液中的金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量為 0.1 質量 ppt 以上，則缺陷數量難以增加。

認為藥液中，金屬雜質以游離的金屬離子的狀態及藉由締合而固體化之狀態等存在。將藥液應用於顯影液時，游離的金屬離子容易附著於基板表面，因此推測金屬雜質越是處於固體化之狀態，越容易從基板去除。

若藥液中的金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量為 0.1 質量 ppt 以上，則有在藥液中金屬離子難以單獨游離（亦即締合率的降低受到抑制）、難以殘留於基板表面之傾向。另一方面，若藥液中的金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量為 500 質量 ppt 以下，則有難以產生因藥液中的金屬原子的總計含量的增加帶來之缺陷數量的惡化之傾向。

【0016】 又，本發明者發現了，含有金屬原子之金屬雜質中，含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種金屬原子（特定金屬原子）之金屬雜質容易吸附於各種材料（例如，基材、絕緣膜等）。

因此，藥液中，選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量分別獨立地是 0.001~100 質量 ppt (較佳為 0.1~100 質量 ppt) 為較佳。亦即，上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之一種時，一種上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt (較佳為 0.1~100 質量 ppt) 為較佳。另一方面，上述特定金屬原子為選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之兩種以上時，各上述特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt (較佳為 0.1~100 質量 ppt) 為較佳。

若 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的含量相對於藥液的總質量分別獨立地為 0.001 質量 ppt 以上，則藥液中金屬離子難以單獨游離 (亦即締合率的降低受到抑制)，難以殘留於基板表面之傾向。另一方面，若 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的含量相對於藥液的總質量分別獨立地為 100 質量 ppt 以下，則能夠進一步抑制缺陷數量的惡化。

【0017】 推測本發明的圖案形成方法是藉由使用上述藥液對含有後述樹脂 (酸分解性樹脂) 之抗蝕劑膜的曝光膜實施顯影而獲得本發明的效果者。

以下，首先對本發明的圖案形成方法進行了說明之後，對感光化射線性或感放射線性樹脂組成物及藥液分別進行說明。

【0018】 [圖案形成方法]

本發明的圖案形成方法具有：

(i) 抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

(ii) 曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；及

(iii) 顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影。

【0019】 本發明的圖案形成方法只要包括上述 (i) ~ (iii) 的製程，則並無特別限定。以下列舉 (1) ~ (7) 的態樣作為較佳態樣。

(1) 本發明的圖案形成方法在 (i) 抗蝕劑膜形成製程之後且在 (ii) 曝光製程之前具有 (iv) 預加熱製程 (亦稱為預烘焙製程 (PB; Prebake)。) 為較佳。

(2) 本發明的圖案形成方法在 (ii) 曝光製程之後且在 (iii) 顯影製程之前具有 (v) 曝光後加熱製程 (PEB; Post Exposure Bake) 為較佳。

(3) 本發明的圖案形成方法在 (iii) 顯影製程之後 (當實施沖洗製程時，在沖洗製程之後) 具有 (vi) 顯影後加熱製程 (亦稱為後烘焙製程 (POB; Post Bake)。) 為較佳。

【0020】 (4) 本發明的圖案形成方法在 (i) 抗蝕劑膜形成製程之前具有使預濕液與基板接觸之 (vii) 預濕製程為較佳。又，作為預濕液，使用後述藥液為較佳。

【0021】 (5) 本發明的圖案形成方法在 (iii) 顯影製程之後且在 (vi) 顯影後加熱製程之前具有使用沖洗液清洗基板之 (viii) 沖

洗製程亦較佳。又，作為沖洗液，使用後述藥液為較佳。

【0022】 (6) 本發明的圖案形成方法中，(ii) 曝光製程中的曝光方法是液浸曝光為較佳。

(7) 本發明的圖案形成方法亦可包括複數次包括(ii) 曝光製程。

【0023】 本發明中的抗蝕劑膜是由後述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成之膜，更具體而言，是藉由在基板上塗佈上述組成物而形成之膜為較佳。

在本發明的圖案形成方法中，上述(i) 抗蝕劑膜形成製程、(ii) 曝光製程、(iii) 顯影製程、(vii) 預濕製程及(viii) 沖洗製程能夠藉由通常已知的方法來進行。

【0024】 關於基板並無特別限定，能夠使用除了 IC 等半導體的製造製程或液晶或熱感應頭等電路基板的製造製程以外，在其他照相製版的微影製程等中通常使用之基板，作為其具體例，可列舉矽、SiO₂ 或 SiN 等無機基板或 SOG (Spin On Glass, 旋塗玻璃) 等塗佈系無機基板等。

又，視需要可在抗蝕劑膜與基板之間形成防反射膜。作為防反射膜，能夠適宜地使用公知的有機系或無機系防反射膜。

【0025】 本發明的圖案形成方法中，具有(vi) 顯影後加熱製程(POB) 尤為佳。這是由於圖案形成方法藉由具有(vi) 顯影後加熱製程(POB)，去除殘留於圖案之間及圖案內部之顯影液(後述藥液) 及沖洗液。此時，還產生後述藥液中的醇雜質及有機雜質等包括有

機物之雜質的揮發，因此能夠進一步提高所獲得之圖案的缺陷抑制性能。

又，圖案形成方法藉由具有 (iv) 預加熱製程 (PB) 及 (v) 曝光後加熱製程 (PEB)，可促進曝光部的反應，並改善感度和/或圖案輪廓。尤其，圖案形成方法藉由具有 (iv) 預加熱製程 (PB)，抗蝕劑溶劑被充分去除，所以具有不會殘留在膜中，而有效地進行曝光之效果。

【0026】 此外，在 PB 及 PEB 中，加熱溫度均是 70~130°C 為較佳，80~120°C 為更佳。

在 PB 及 PEB 中，加熱時間均是 30~300 秒鐘為較佳，30~180 秒鐘為更佳，30~90 秒鐘為進一步較佳。

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

【0027】 又，POB 的加熱溫度是 40~250°C 為較佳，70~220°C 為更佳。

加熱時間是 10 秒鐘~10 分為較佳，30 秒鐘~5 分為更佳。

【0028】 用於曝光裝置之光源波長並無限制，能夠舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線及電子束等，是 250 nm 以下為較佳，220nm 以下為更佳，1~200nm 為進一步較佳的波長的遠紫外光，具體而言是 KrF 準分子雷射 (248nm)、ArF 準分子雷射 (193nm)、F₂ 準分子雷射 (157nm)、X 射線、EUV (13 nm) 及電子束等，KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV 或電

子束為較佳，ArF 準分子雷射、EUV 或電子束為更佳，ArF 準分子雷射為進一步較佳。

【0029】 又，本發明的圖案形成方法中，能夠在 (ii) 曝光製程中適用液浸曝光方法。液浸曝光方法能夠與相移法或變形照明法等超解析技術進行組合。液浸曝光能夠按照例如日本特開 2013-242397 號公報的段落[0594]~[0601]中記載之方法。

【0030】 此外，若抗蝕劑膜的後退接觸角過小，則經由液浸介質進行曝光時無法適當使用，並且無法充分發揮降低水殘留（水印）缺陷的效果。為了實現較佳的後退接觸角，使疏水性樹脂包含於後述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中為較佳。或者亦可以在抗蝕劑膜的上層設置藉由疏水性樹脂形成之液浸液難溶性膜（以下，亦稱為「頂塗膜」）。作為頂塗膜所需之功能，可舉出對抗蝕劑膜上層部的塗佈適性或液浸液難溶性等。用於形成頂塗膜的組成物不與基於後述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之組成物膜混合，而進一步均勻地塗佈於基於後述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜上層為較佳。

關於用於形成頂塗膜的組成物的製備及頂塗膜的形成方法無特別限定，能夠依據以往公知的方法例如日本特開 2014-059543 號公報的段落[0072]~[0082]的記載而實施。又，本發明的圖案形成方法中，日本特開 2013-61648 號公報中記載之將含有鹼性化合物之頂塗膜形成於抗蝕劑膜上亦為較佳。

又，即使藉由除了液浸曝光方法以外的方法而進行曝光時，亦

可以在抗蝕劑膜上形成頂塗膜。

【0031】 (iii)顯影製程中，使用規定的藥劑。關於藥劑進行後述。

作為顯影方法並無特別限定，但是例如能夠適用，將基板浸漬於裝滿顯影液之槽中恆定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液隆起於基板表面而靜止一定時間，由此進行顯影之方法（旋覆浸沒法）、將顯影液噴霧於基板表面之方法（噴射法）及一邊在以恆定速度旋轉之基板上以恆定速度掃描顯影液吐出噴嘴一邊吐出顯影液之方法（動態分配法）等。再者，關於所吐出之顯影液的吐出壓的適宜範圍及調整顯影液的吐出壓之方法等並無特別限定，但是例如能夠使用日本特開 2013-242397 號公報的段落[0631]～[0636]中記載之範圍及方法。

【0032】 在 (iii) 顯影製程之後實施之 (viii) 沖洗製程是使用沖洗液對使用含有有機溶劑作為主要成分之顯影液（後述藥液）來實施顯影之基板進行清洗處理之製程。沖洗液並無特別限定，能夠使用公知的沖洗液，其中，使用後述藥液為較佳。因後述藥液是高純度化者，所獲得之圖案之缺陷抑制性能更加優異。

清洗處理的方法並無特別限定，但是例如能夠適用持續將沖洗液吐出於以恆定速度旋轉之基板上之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於裝滿沖洗液之槽中恆定時間之方法（浸漬法）及將顯影液噴霧於基板表面之方法（噴射法）等。其中，藉由旋轉塗佈方法進行清洗處理，並在清洗後使基板以 2000～4000rpm 的轉速旋轉，從而從基板上去除沖洗液為較佳。

【0033】 (vii) 預濕製程是為了提高相對於基板表面之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的潤濕性，而在(i)抗蝕劑膜形成製程之前使預濕液與基板接觸之製程。

作為預濕液並無特別限定，能夠使用公知者，其中，使用後述藥液為較佳。後述藥液是高純度化者，因此能夠形成缺陷被抑制之抗蝕劑膜，進而經由(iii)顯影製程獲得之圖案的缺陷抑制性能更加優異。

預濕的方法並無特別限定，但是例如能夠適用將預濕液持續吐出於以恆定速度旋轉之基板上之方法(旋轉塗佈法)、將基板浸漬於裝滿預濕液之槽中恆定時間之方法(浸漬法)及將預濕液噴霧於基板表面之方法(噴射法)等。

【0034】 本發明中，將規定的藥液用作顯影液，但是如上述般，從更加顯著地獲得本申請所期望的效果之觀點而言，將規定的藥液作為預濕液而併用為較佳，將規定的藥液作為預濕液及沖洗液而併用為更佳。

【0035】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物>

《酸分解性樹脂》

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有由後述式(I)表示之樹脂或者含有具有後述酚性羥基之重複單元並具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團之樹脂作為酸分解性樹脂。

以下，對各樹脂進行說明。

【0036】 ·由式(I)表示之樹脂

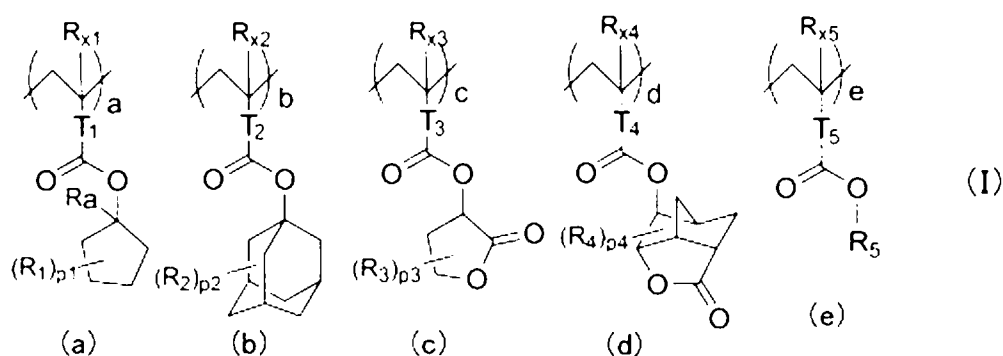
上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含重複單元之樹脂（以下，將該樹脂亦稱為「由式（I）表示之樹脂」），該重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的組群中之重複單元。

由下述式（I）表示之樹脂是藉由酸的作用相對於將有機溶劑作為主要成分之顯影液（後述藥液）之溶解性下降之樹脂，具有藉由酸的作用分解而產生鹼可溶性基團之基團（例如，羧基等）。後述藥液相對於如由下述式（I）表示之樹脂之滲透性尤其優異，因此除了顯影性優異以外，還能夠顯著地抑制因顯影殘留而引起之缺陷。

以下，對由式（I）表示之樹脂進行說明。

（由式（I）表示之樹脂）

【0037】 [化學式 1]



【0038】 上述式（I）由重複單元（a）（由式（a）表示之重複單元）、重複單元（b）（由式（b）表示之重複單元）、重複單元（c）（由式（c）表示之重複單元）、重複單元（d）（由式（d）表示之重複單

元) 及重複單元 (e) (由式 (e) 表示之重複單元) 構成。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或亦可以具有取代基之烷基。

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基。

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基。

R_5 表示 1 價的有機基團。

$a \sim e$ 表示莫耳%, 各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數。其中, $a+b+c+d+e=100$, $a+b \neq 0$ 。

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

【0039】 作為藉由 $R_{x1} \sim R_{x5}$ 表示之亦可以具有取代基之烷基, 例如可舉出甲基及由 $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ 表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子 (氟原子等)、羥基或 1 價的有機基團。

$R_{x1} \sim R_{x5}$ 是各自獨立地氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基為較佳。

【0040】 式 (I) 中, 作為藉由 $T_1 \sim T_5$ 表示之 2 價的連結基, 可舉出伸烷基、 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基及 $-\text{O}-\text{Rt}$ -基等。式中, Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

$T_1 \sim T_5$ 是各自獨立地表示單鍵或 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基為較佳。 Rt 是碳數 1 \sim 5 的伸烷基為較佳, $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基或 $-(\text{CH}_2)_3$ -基

為更佳。

【0041】 式 (I) 中， R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基。例如可舉出甲基、乙基及三級丁基等。其中，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基為較佳。

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

式 (I) 中， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數。再者， $p_1 \sim p_4$ 的上限值相當於在各重複單元中能夠取代之氫原子的數。

式 (I) 中， R_5 表示 1 價的有機基團。作為 R_5 並無特別限定，但是例如可舉出具有磺內酯結構之 1 價的有機基團及四氫呋喃、二噁烷、1,4-硫雜蒽、二氧戊環及 2,4,6-三氧雜雙環[3.3.0]辛烷等具有環狀醚之 1 價的有機基團或酸分解性基團（例如，與-COO 基鍵結之位置的碳被烷基取代並季銨化而得之季金剛烷基等）。

【0042】 又，式 (I) 中，上述重複單元 (b) 是由日本特開 2016-138219 號公報的段落 0014~0018 中記載之單體形成者亦為較佳。

【0043】 式 (I) 中， $a \sim e$ 表示莫耳%，各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數。其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ 。

【0044】 式 (I) 中， $a+b$ （相對於所有重複單元之具有酸分解性基團之重複單元的含量）是 20~90 莫耳%為較佳，25~85 莫耳%為更佳，30~80 莫耳%為進一步較佳。

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

【0045】 由式 (I) 表示之樹脂的重量平均分子量 (M_w) 通常是 1,000~200,000，2,000~20,000 為較佳，3,000~15,000 為更佳。再者，上述重量平均分子量是作為展開溶劑使用四氫呋喃 (THF)，並藉由凝膠滲透層析 (GPC: Gel Permeation Chromatography) 法求出之聚苯乙烯換算值。

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

【0046】 具有含酚性羥基之重複單元並具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團之樹脂

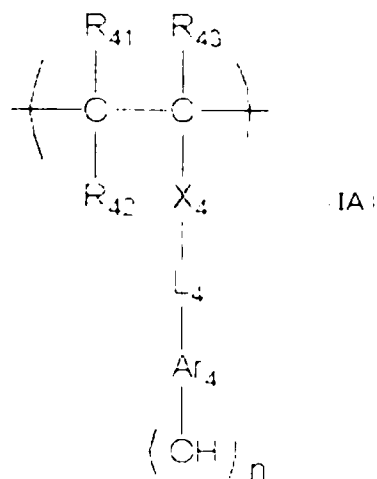
以下，對具有含酚性羥基之重複單元並具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團之樹脂（以下，亦稱為「樹脂 P」）進行說明。樹脂 P 是藉由酸的作用相對於將有機溶劑作為主要成分之顯影液（後述藥液）之溶解性下降之樹脂，並具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團（例如，羧基等鹼可溶性基團）。後述藥液相對於樹脂 P 之滲透性尤其優異，因此除了顯影性優異以外，亦能夠顯著地抑制因顯影殘留而引起之缺陷。

【0047】 （具有酚性羥基之重複單元）

樹脂 P 含有具有酚性羥基之重複單元。

作為具有酚性羥基之重複單元，例如可舉出由下述式 (IA) 表示之重複單元。

【0048】 [化學式 2]



【0049】 式中，

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

【0050】 X_4 表示單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}_{64}-$ ， R_{64} 表示氫原子或烷基。

【0051】 L_4 表示單鍵或伸烷基。

【0052】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基，與 R_{42} 鍵結而形成環時，表示 $(n+2)$ 價的芳香環基。

【0053】 n 表示 1~5 的整數。

【0054】 作為式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷基，亦可以具有取代基，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基為較佳，碳數 8 以下的烷基為更佳，碳數 3 以下的烷基為進一步較佳。

【0055】 作為式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的環烷基，可以是單環型，亦可以是多環型。作為環烷基，亦可以具有取代基，環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 個的單環型環烷基為較佳。

【0056】 作為式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，氟原子為較佳。

【0057】 作為包含於式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷氧羰基之烷基，與上述 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中的烷基相同者為較佳。

【0058】 作為上述各基團中的取代基，例如可舉出烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧羰基、氰基及硝基等，取代基的碳數是 8 以下為較佳。

【0059】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香環基。 n 是 1 時的 2 價的芳香環基亦可以具有取代基，例如可舉出伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蔥基等碳數 6~18 的伸芳基、以及噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三嗪、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑及噻唑等包含雜環之芳香環基。

【0060】 作為 n 是 2 以上的整數時的 $(n+1)$ 價的芳香環基的具體例，可舉出從 2 價的芳香環基的上述具體例去除 $(n-1)$ 個任意氫原子而成之基團。

【0061】 $(n+1)$ 價的芳香環基還可以具有取代基。

【0062】 作為上述烷基、環烷基、烷氧羰基、伸烷基及 $(n+1)$ 價的芳香環基能夠具有之取代基，例如可舉出式 (IA) 中的 R_{41} 、 R

42 及 R₄₃ 中列舉之烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基。

【0063】 作為藉由 X₄ 表示之 -CONR₆₄- (R₆₄ 表示氫原子、烷基) 中的 R₆₄ 的烷基，亦可以具有取代基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，碳數 8 以下的烷基為更佳。

【0064】 作為 X₄，單鍵、-COO-或-CONH-為較佳，單鍵或-COO-為更佳。

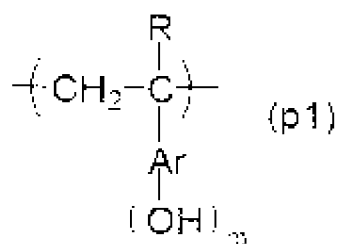
【0065】 作為 L₄ 中的伸烷基，亦可以具有取代基，亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 個的伸烷基為較佳。

【0066】 作為 Ar₄，亦可以具有取代基的碳數 6~18 的芳香環基為較佳，苯環基、萘環基或伸聯苯環基為更佳。

【0067】 由式 (IA) 表示之重複單元具備羥基苯乙烯結構為較佳。亦即，Ar₄ 是苯環基為較佳。

【0068】 作為具有酚性羥基之重複單元，由下述式 (p1) 表示之重複單元為較佳。

【0069】 [化學式 3]



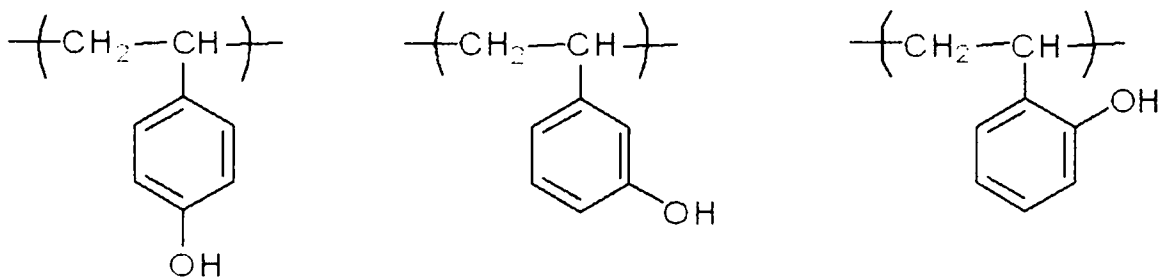
【0070】 式 (p1) 中的 R 表示氫原子、鹵素原子或具有 1~4 個碳原子之直鏈狀或支鏈狀的烷基。複數個 R 各自可相同，亦可不同。作為式 (p1) 中的 R，氫原子為較佳。

【0071】 式 (p1) 中的 Ar 表示芳香族環，例如，苯環、萘環、蔥環、蒽環及菲環等碳數 6~18 的可以具有取代基之芳香族烴環、以及例如噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等含有雜環之芳香環雜環。其中，苯環為更佳。

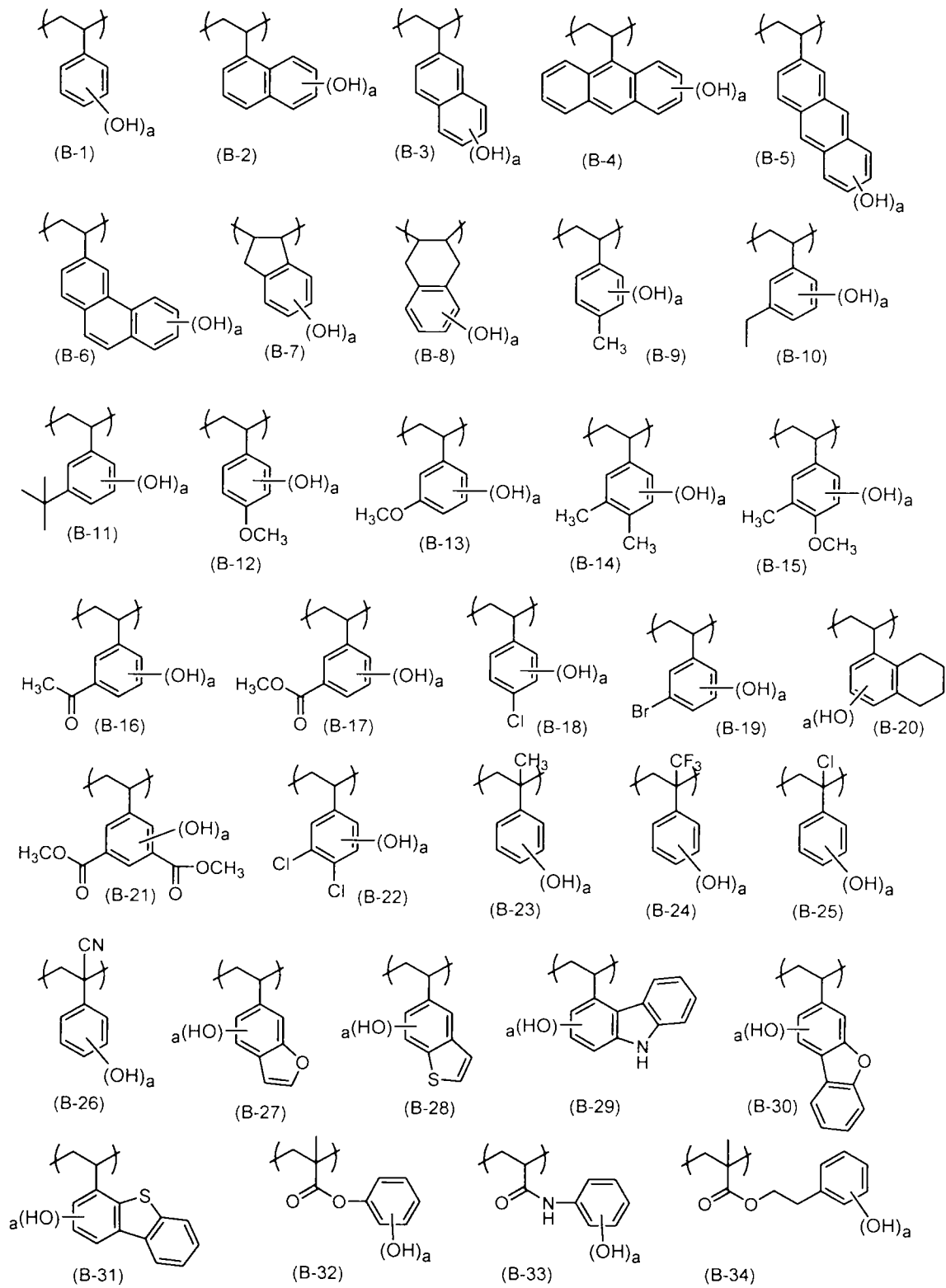
【0072】 式 (p1) 中的 m 表示 1~5 的整數，1 為較佳。

【0073】 以下，示出具有酚性羥基之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。式中，a 表示 1 或 2。

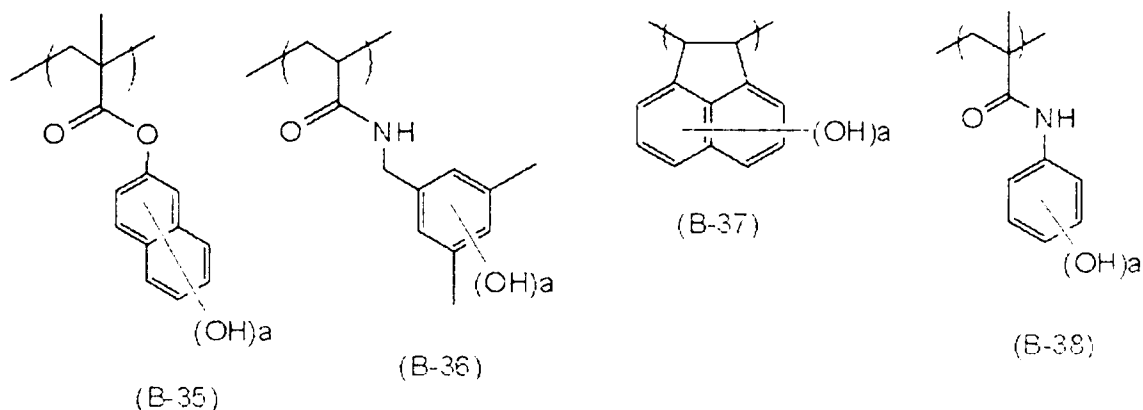
【0074】 [化學式 4]



【0075】 [化學式 5]



【0076】 [化學式 6]



【0077】 具有酚性羥基之重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元是 1~50 莫耳%為較佳，更佳為 1~45 莫耳%、進一步較佳為 1~40 莫耳%。

【0078】 如上所述，樹脂 P 具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團。亦即，相當於藉由酸的作用，而對將有機溶劑作為主要成分之顯影液的溶解性下降之樹脂。樹脂 P 具有含有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團（以下，亦稱為「酸分解性基團」）之重複單元為較佳，具有由後述式 (AI) 表示之重複單元為更佳。

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

【0079】 在酸分解性基團中極性基被藉由酸脫離之基團（酸脫離性基團）所保護。作為酸脫離性基團，例如，可列舉 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

【0080】 式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可相互鍵結而形成環。

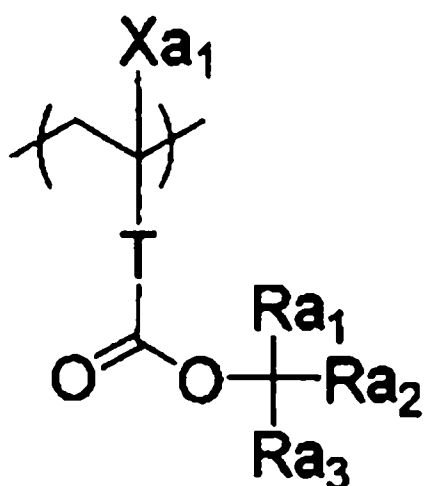
【0081】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、

芳烷基或烯基。

【0082】 以下，對由式 (AI) 表示之重複單元進行說明。

(式 (AI): 具有酸分解性基團之重複單元)

【0083】 [化學式 7]



(A I)

【0084】 式 (AI) 中，

Xa_1 表示氫原子或亦可以具有取代基之烷基。

T 表示單鍵或 2 價的連結基。

$Ra_1 \sim Ra_3$ 分別獨立地表示烷基 (直鏈狀或支鏈狀) 或環烷基 (單環或多環)。

$Ra_1 \sim Ra_3$ 的 2 個鍵結可形成環烷基 (單環或多環)。

【0085】 作為由 Xa_1 表示之、亦可具有取代基之烷基，例如可列舉甲基及由 $-CH_2-R_{11}$ 表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子 (氟原子等)、羥基或 1 價的有機基團。

Xa_1 是氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基為較佳。

【0086】 作為 T 的 2 價的連結基，可列舉伸烷基、-COO-Rt-基及-O-Rt-基等。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 是單鍵或-COO-Rt-基為較佳。Rt 是碳數 1~5 的伸烷基為較佳，-CH₂-基、-(CH₂)₂-基或-(CH₂)₃-基為更佳。

【0087】 作為 Ra₁~Ra₃ 的烷基，是碳數 1~4 的烷基為較佳。

【0088】 作為 Ra₁~Ra₃ 的環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。

作為 Ra₁~Ra₃ 的 2 個鍵結而形成之環烷基，環戊基或環己基等單環的環烷基或降莖基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基為較佳。碳數 5~6 的單環的環烷基為更佳。

【0089】 Ra₁~Ra₃ 的 2 個鍵結而形成之上述環烷基中，例如，構成環之 1 個亞甲基可被氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子之基團所取代。

【0090】 由式(AI)表示之重複單元中，例如，Ra₁ 為甲基或乙基，Ra₂ 與 Ra₃ 鍵結而形成上述環烷基之態樣為較佳。

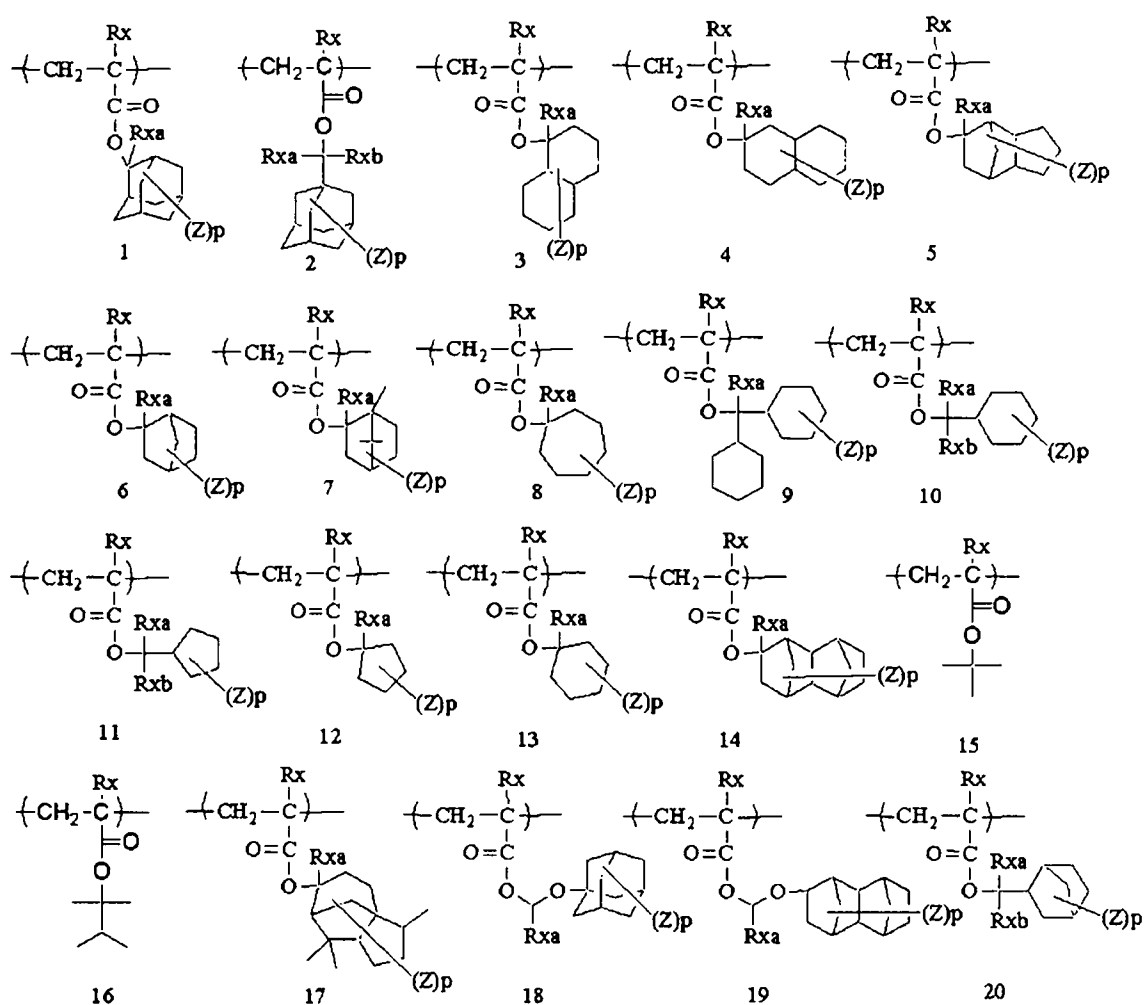
【0091】 上述各基團可具有取代基，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基及烷氧羰基（碳數 2~6）等，碳數 8 以下為較佳。

【0092】 作為由式(AI)表示之重複單元的總計的含量，相對於樹脂 P 中的所有重複單元是，20~90 莫耳%為較佳，25~85 莫耳%為更佳，30~80 莫耳%為進一步較佳。

【0093】 以下示出由式 (AI) 表示之重複單元的具體例，但並不限定於此。

【0094】 具體例中， R_x 及 Xa_1 各自獨立地表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 R_{xa} 及 R_{xb} 分別表示碳數 1~4 的烷基。 Z 表示包含極性基之取代基，當存在複數個時，是各自獨立的。 p 表示 0 或正整數。作為由 Z 表示之含有極性基之取代基，例如，可列舉羥基、氰基、胺基、烷基醯胺基、磺醯胺基及具有該等基團之直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

【0095】 [化學式 8]



【0096】 (具有內酯結構之重複單元)

又，樹脂 P 含有具有內酯結構之重複單元為較佳。

【0097】 具有內酯結構之重複單元在側鏈具有內酯結構為較佳，例如源自（甲基）丙烯酸衍生物單體之重複單元為更佳。

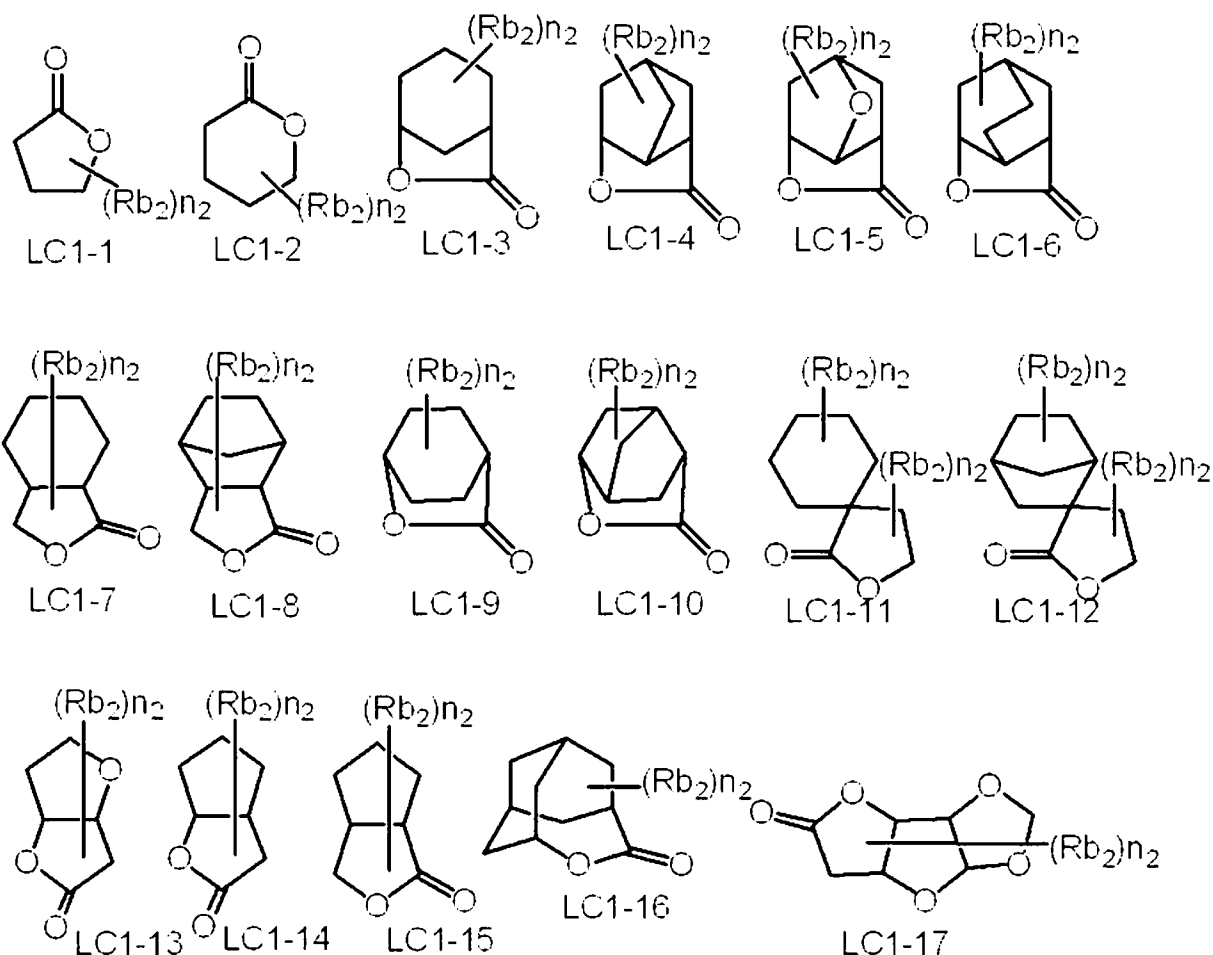
具有內酯結構之重複單元可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上，但單獨使用 1 種為較佳。

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

【0098】 作為內酯結構，5~7 員環的內酯結構為較佳，對 5~7 員環的內酯結構以形成雙環結構或螺環結構之形式縮環有其他環結構之結構為更佳。

作為內酯結構，包含具有由下述式（LC1-1）~（LC1-17）中的任一個表示之內酯結構之重複單元為較佳。作為內酯結構，由式（LC1-1）、式（LC1-4）、式（LC1-5）或式（LC1-8）表示之內酯結構為較佳，由式（LC1-4）表示之內酯結構為更佳。

【0099】 [化學式 9]



【0100】 內酯結構局部可具有取代基 (Rb_2) 。作為較佳的取代基 (Rb_2) ，可列舉碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基團等。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個之取代基 (Rb_2) 可相同亦可不同，又，存在複數個之取代基 (Rb_2) 彼此鍵結而可形成環。

【0101】 (含有具有極性基之有機基團之重複單元)

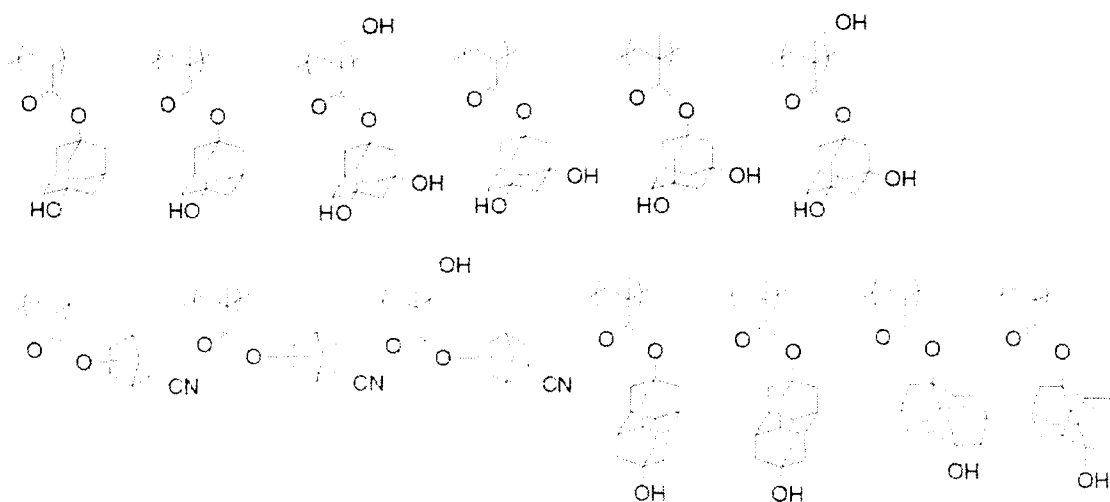
樹脂 P 可還包含含有具有極性基之有機基團之重複單元，尤其是具有被極性基所取代之脂環烴結構之重複單元。

藉此，基板密合性、顯影液親和性得到提高。作為被極性基所取代之脂環烴結構的脂環烴結構，金剛烷基、鑽石烷基 (diamantyl) 或降莖烷基為較

佳。作為極性基，羥基或氰基為較佳。

【0102】 以下列舉具有極性基之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0103】 [化學式 10]



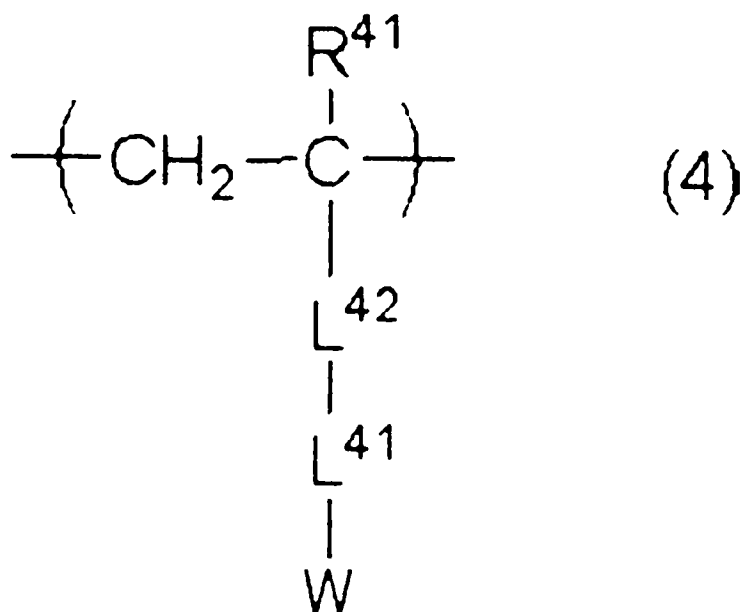
【0104】 當樹脂 P 包含含有具有極性基之有機基團之重複單元時，其含量相對於樹脂 P 中所有重複單元，是 1~50 莫耳%為較佳，1~30 莫耳%為更佳，5~25 莫耳%為進一步較佳，5~20 莫耳%為特佳。

【0105】 (具有藉由光化射線或放射線的照射產生酸之基團(光酸產生基)之重複單元)

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

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

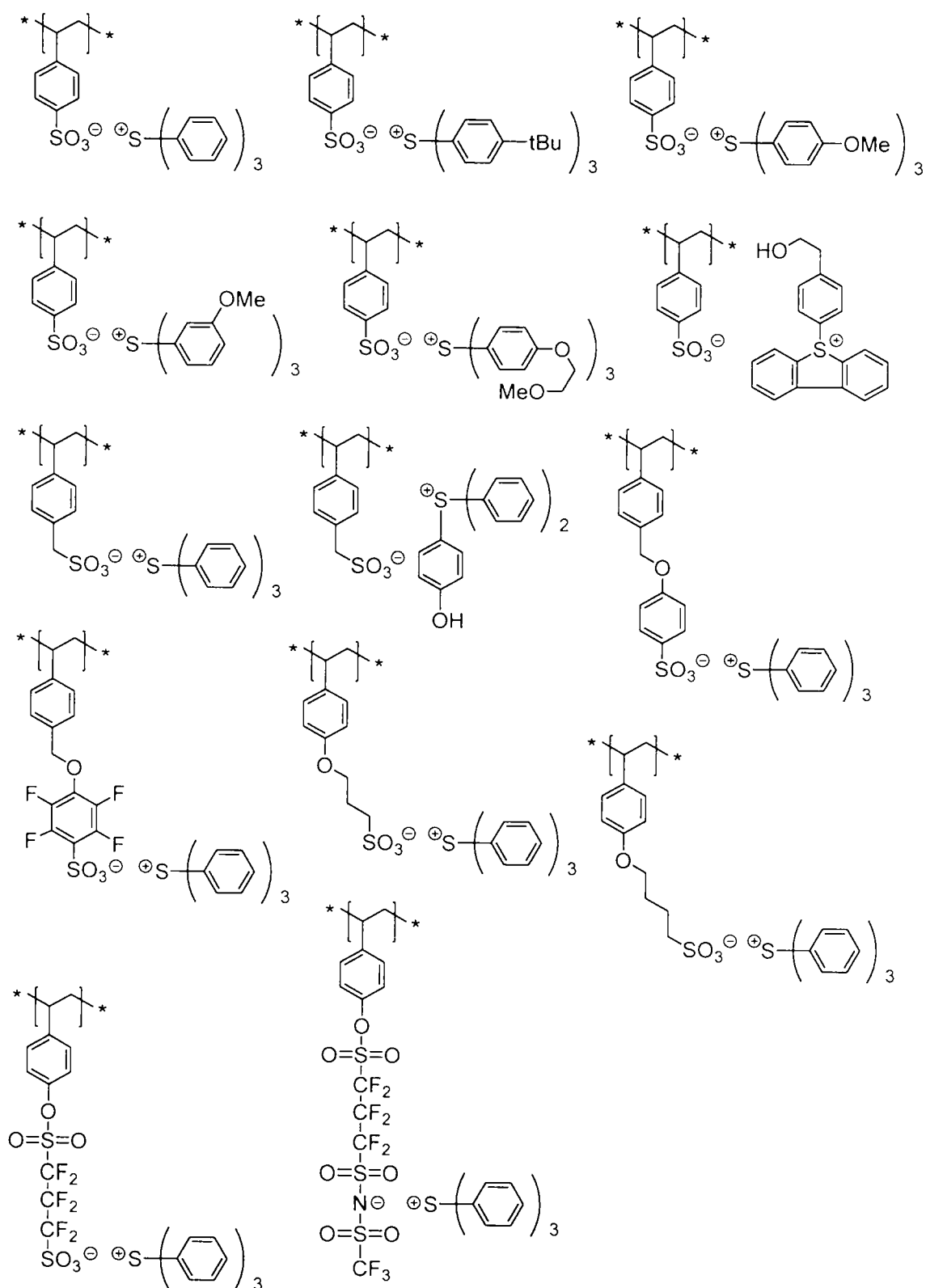
【0106】 [化學式 11]



【0107】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或 2 價的連結基。 L^{42} 表示 2 價的連結基。 W 表示藉由光化射線或放射線的照射而分解並在側鏈上產生酸之結構部位。

【0108】 以下示出由式(4)表示之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0109】 [化學式 12]



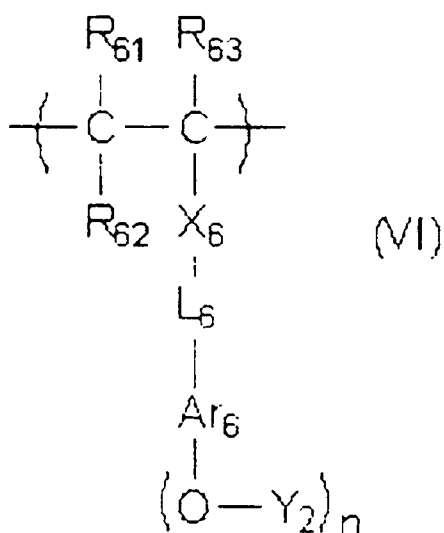
【0110】 此外，作為由式(4)表示之重複單元，例如可列舉日本特開 20 14-041327 號公報的段落[0094]~[0105]中記載之重複單元。

【0111】 當樹脂 P 含有具有光酸產生基之重複單元時，具有光酸產生基之

重複單元的含量相對於樹脂 P 中的所有重複單元，是 1~40 莫耳%為較佳，更佳為 5~35 莫耳%，進一步較佳為 5~30 莫耳%。

【0112】 樹脂 P 亦可含有由下述式 (VI) 表示之重複單元。

【0113】 [化學式 13]



【0114】 式 (VI) 中、

R_{61} 、 R_{62} 及 R_{63} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧羰基。其中， R_{62} 與 Ar_6 鍵結而可形成環，此時的 R_{62} 表示單鍵或伸烷基。

X_6 表示單鍵、-COO-或-CONR₆₄-。 R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_6 表示單鍵或伸烷基。

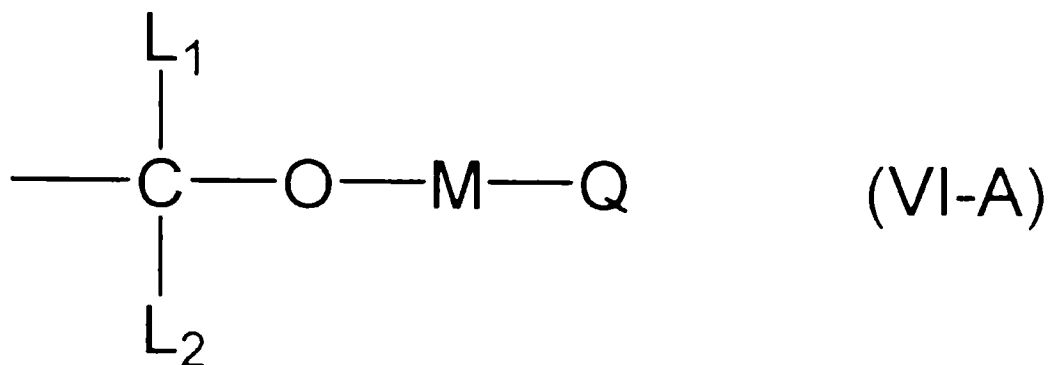
Ar_6 表示 (n+1) 價的芳香環基，當與 R_{62} 鍵結而形成環時，表示 (n+2) 價的芳香環基。

當 $n \geq 2$ 時， Y_2 各自獨立地表示氫原子或藉由酸的作用而脫離之基團。其中，至少一個 Y_2 表示藉由酸的作用而脫離之基團。

n 表示 1~4 的整數。

【0115】 作為藉由酸的作用而脫離之基團 Y_2 ，是由下述式 (VI-A) 表示之結構為較佳。

【0116】 [化學式 14]



【0117】 L_1 及 L_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或將伸烷基與芳基組合而成之基團。

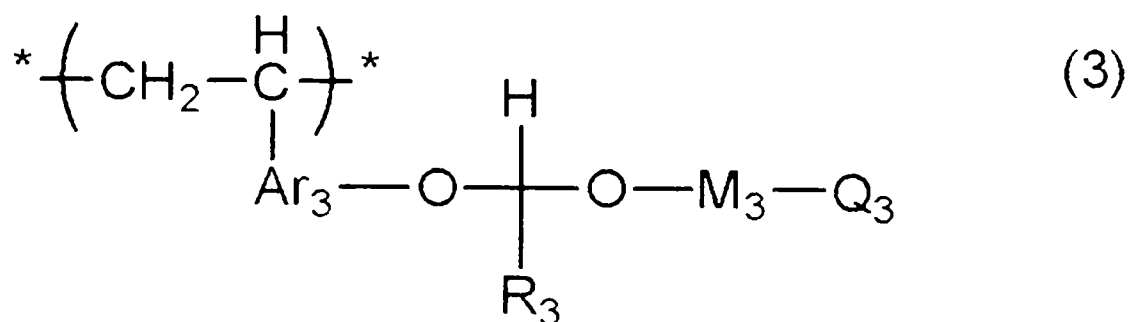
【0118】 M 表示單鍵或 2 價的連結基。

【0119】 Q 表示烷基、可含有雜原子之環烷基、可含有雜原子之芳基、胺基、銨基、巰基、氰基或醛基。

【0120】 Q 、 M 、 L_1 中的至少 2 個鍵結而可形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。

【0121】 由上述式 (VI) 表示之重複單元是由下述式 (3) 表示之重複單元為較佳。

【0122】 [化學式 15]



【0123】 式 (3) 中，

Ar₃ 表示芳香環基。

R₃ 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、醯基或雜環基。

M₃ 表示單鍵或 2 價的連結基。

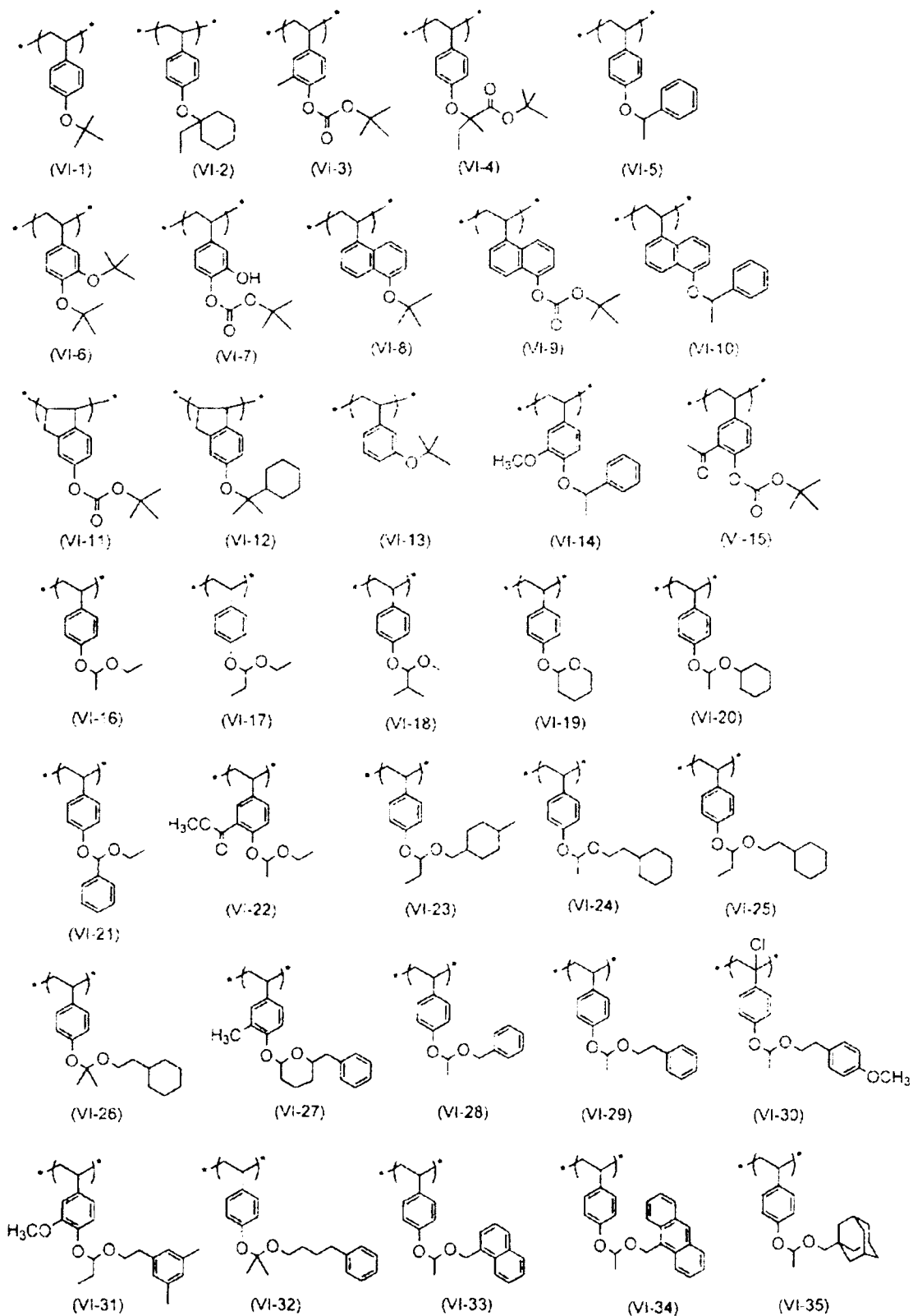
Q₃ 表示烷基、環烷基、芳基或雜環基。

Q₃、M₃ 及 R₃ 中的至少 2 個鍵結而可形成環。

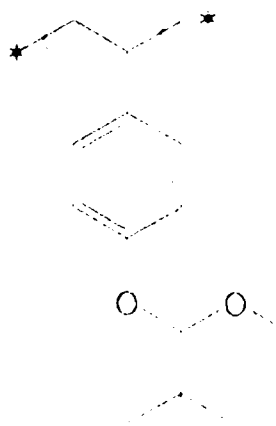
【0124】 Ar₃ 所表示之芳香環基與上述式 (VI) 中的 n 為 1 時的上述式 (V I) 中的 Ar₆ 相同，更佳為伸苯基、伸萘基，進一步較佳為伸苯基。

【0125】 以下示出由式 (VI) 表示之重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0126】 [化學式 16]



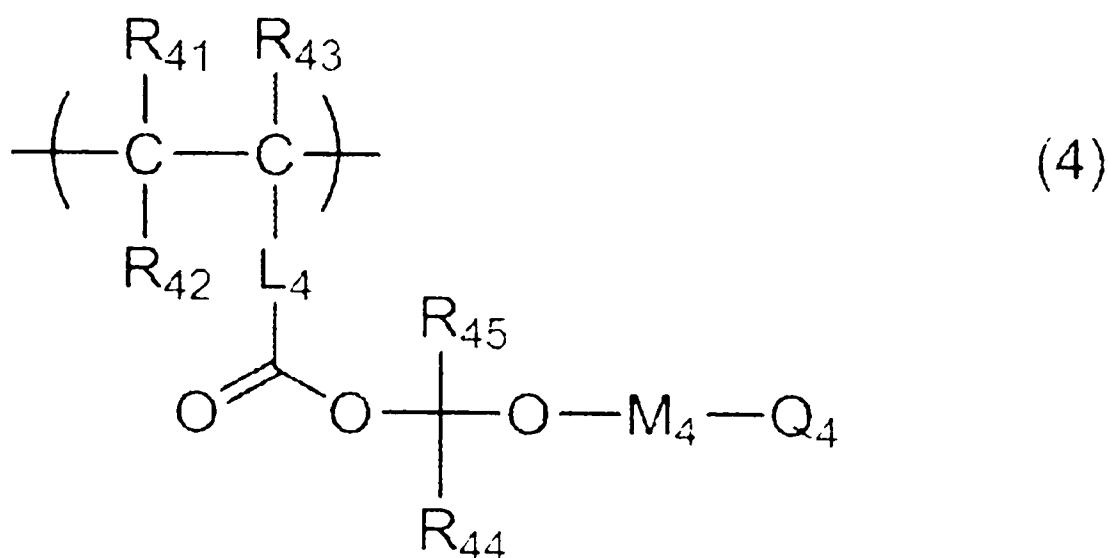
【0127】 [化學式 17]



(VI-36)

【0128】 樹脂 P 可含有由下述式 (4) 表示之重複單元。

【0129】 [化學式 18]



【0130】 式 (4) 中、

R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧羰基。 R_{42} 與 L_4 鍵結而可形成環，此時的 R_{42} 表示伸烷基。

L_4 表示單鍵或 2 價的連結基，當與 R_{42} 鍵結而形成環時表示 3 價的連結基。

R_{44} 及 R_{45} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、醯基

或雜環基。

M_4 表示單鍵或 2 價的連結基。

Q_4 表示烷基、環烷基、芳基或雜環基。

Q_4 、 M_4 及 R_{44} 中的至少 2 個鍵結而可形成環。

【0131】 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 與前述式 (IA) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 含義相同，又較佳範圍亦相同。

L_4 與前述式 (AI) 中的 T 含義相同，又較佳範圍亦相同。

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

M_4 與前述式 (3) 中的 M_3 含義相同，又較佳範圍亦相同。

Q_4 與前述式 (3) 中的 Q_3 含義相同，又較佳範圍亦相同。

【0132】 作為 Q_4 、 M_4 及 R_{44} 中的至少 2 個鍵結形成之環，可舉出 Q_3 、 M_3 及 R_3 中的至少 2 個鍵結形成之環，又較佳範圍亦相同。

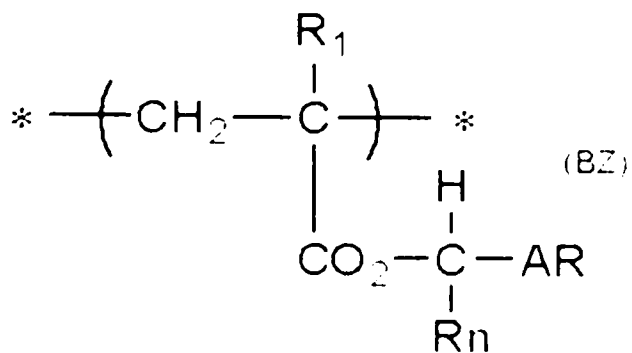
【0133】 以下示出由式 (4) 表示之重複單元的具體例，但是本發明並不限定於此。

【0134】

[化學式 19]

【0135】 又，樹脂 P 亦可以含有由下述式 (BZ) 表示之重複單元。

【0136】 [化學式 20]



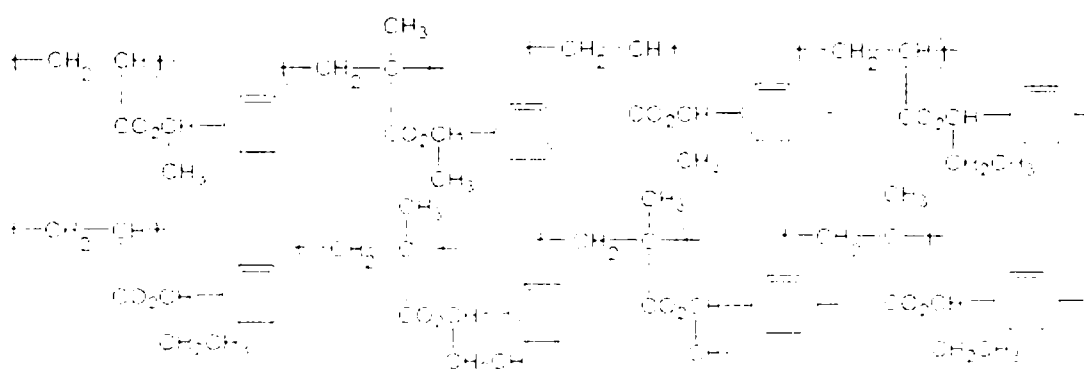
【0137】 式 (BZ) 中，AR 表示芳基。R_n 表示烷基、環烷基或芳基。R_n 與

AR 亦可以彼此鍵結而形成非芳香族環。

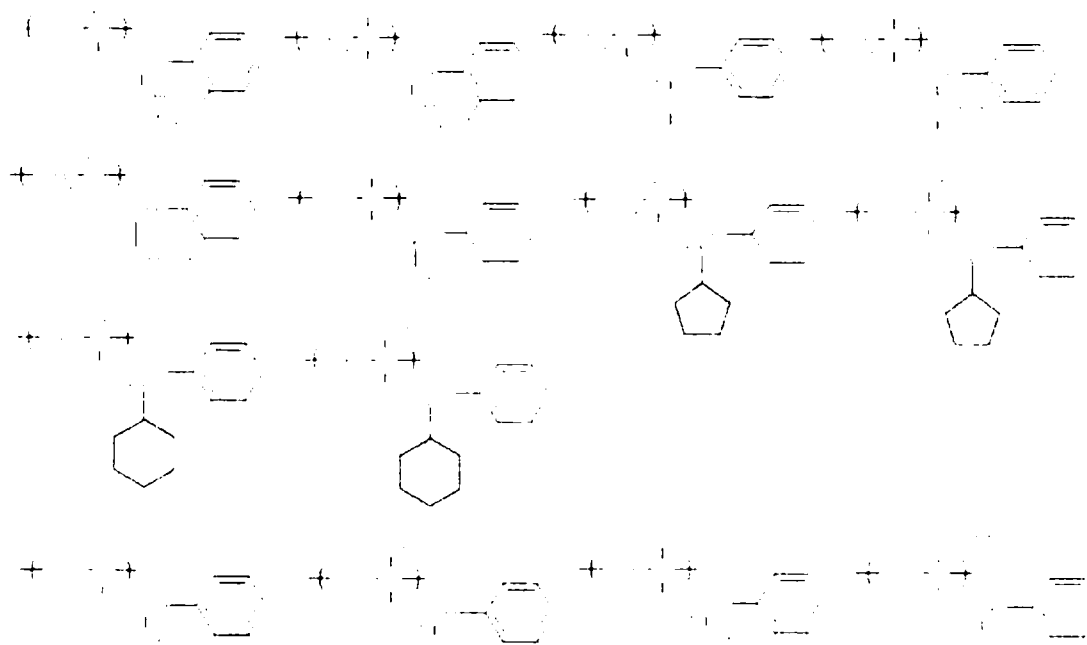
R_1 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

【0138】 以下示出藉由式 (BZ) 表示之重複單元的具體例，但是並不限定於此。

【0139】 [化學式 21]



【0140】 [化學式 22]



【0141】 相對於上述樹脂 P 中的所有重複單元，樹脂 P 中具有之酸分解性基團之重複單元的含量（含有複數種之時，為其總計）是 5~80 莫耳%為較佳，5~75 莫耳%為更佳，10~65 莫耳%為進一步較佳。

【0142】 樹脂 P 亦可以含有由下述式 (V) 或由下述式 (VI) 表示之重複單元。

【0143】 [化學式 23]

【0144】 式中，

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

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

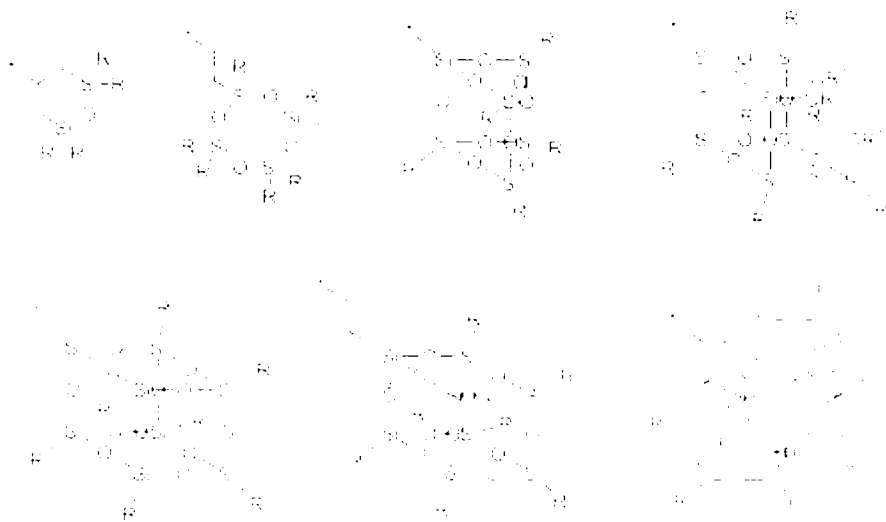
X^4 是亞甲基、氧原子或硫原子。

【0145】 以下示出由式 (V) 或式 (VI) 表示之重複單元的具體例，但是不限定於此。

【0146】 [化學式 24]

【0147】 樹脂 P 還可以含有在側鏈具有矽原子之重複單元。作為在側鏈具有矽原子之重複單元，例如可舉出具有矽原子之(甲基)丙烯酸系重複單元、具有矽原子之乙烯基系重複單元等。在側鏈具有矽原子之重複單元，典型的是含有在側鏈具有矽原子之基團之重複單元，作為具有矽原子之基團，例如可舉出三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三苯基矽烷基、三環己基矽烷基、三(三甲矽烷氧基)矽烷基、三(三甲矽烷基)矽烷基、甲基雙(三甲矽烷基)矽烷基、甲基雙(三甲矽氧基)矽烷基、二甲基(三甲矽烷基)矽烷基、二甲基(三甲矽氧基)矽烷基及如下述般的環狀或直鏈狀聚矽氧烷或籠型或梯型或無規型倍半矽氧烷結構等。式中，R 及 R¹ 各自獨立地表示 1 價的取代基。*表示鍵結鍵。

【0148】 [化學式 25]



【0149】 作為具有上述基團之重複單元，例如源自具有上述基團之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物之重複單元或源自具有上述基團和乙烯基之化合物之重複單元為較佳。

【0150】 具有矽原子之重複單元是具有倍半矽氧烷結構之重複單元為較佳，藉此在超微細（例如，線寬度 50nm 以下）並且剖面形狀為高縱橫比（例如，膜厚/線寬度 3 以上）的圖案的形成中，能夠發揮非常優異之崩塌性能。

【0151】 作為倍半矽氧烷結構，例如可舉出籠型倍半矽氧烷結構、梯型倍半矽氧烷結構（梯型倍半矽氧烷結構）及無規型倍半矽氧烷結構。其中，籠型倍半矽氧烷結構為較佳。

【0152】 在此，籠型倍半矽氧烷結構是指具有籠狀骨架之倍半矽氧烷結構。籠型倍半矽氧烷結構可以是完全籠型倍半矽氧烷結構，亦可以是不完全籠型倍半矽氧烷結構，但是完全籠型倍半矽氧烷結構為較佳。

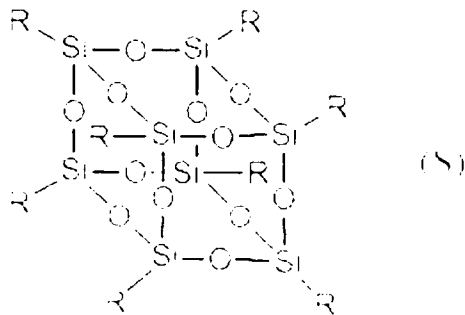
【0153】 又，梯型倍半矽氧烷結構是指具有梯狀骨架之倍半矽氧烷結構。

【0154】 又，無規型倍半矽氧烷結構是指骨架為無規的倍半矽氧烷結構。

【0155】 上述籠型倍半矽氧烷結構是由下述式（S）表示之矽氧烷結構為

較佳。

【0156】 [化學式 26]



【0157】 上述式 (S) 中，R 表示 1 價的有機基團。存在複數個之 R 可以相同，亦可以不同。

【0158】 上述有機基並無特別限定，作為具體例，可舉出羥基、硝基、羧基、烷氧基、胺基、巰基、嵌段化巰基（例如，醯基中被嵌段（保護）之巰基）、醯基、醯亞胺基、膦基、氧膦基、矽烷基、乙烯基、可以具有雜原子之烴基、含有（甲基）丙烯酸基的基團及含環氧基的基團等。

【0159】 作為可以具有上述雜原子之烴基的雜原子，例如可舉出氧原子、氮原子、硫原子及磷原子等。

【0160】 作為可以具有上述雜原子之烴基的烴基，例如可舉出脂肪族烴基、芳香族烴基或將它們組合而成之基團等。

【0161】 上述脂肪族烴基可以是直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一個。作為上述脂肪族烴基的具體例，可舉出直鏈狀或支鏈狀的烷基（尤其，碳數 1～30）、直鏈狀或支鏈狀的烯基（尤其，碳數 2～30）、直鏈狀或支鏈狀的炔基（尤其，碳數 2～30）等。

【0162】 作為上述芳香族烴基，例如可舉出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等碳數 6～18 的芳香族烴基等。

【0163】 樹脂 P 具有在上述側鏈具有矽原子之重複單元之情況下，相對於樹脂 P 中的所有重複單元，其含量是 1~30 莫耳%為較佳，5~25 莫耳%更佳為、5~20 莫耳%為進一步較佳。

【0164】 作為基於 GPC(凝膠滲透層析, Gel permeation chromatography) 法之聚苯乙烯換算值，樹脂 P 的重量平均分子量是 1,000~200,000 為較佳，3,000~20,000 為更佳，5,000~15,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 1,000~200,000，能夠防止耐熱性及耐乾蝕刻性的劣化，並且能夠防止顯影性劣化或者黏度變高而製膜性劣化。

【0165】 分散度(分子量分佈)通常是 1~5，1~3 為較佳，1.2~3.0 為更佳，1.2~2.0 為進一步較佳。

【0166】 感光化射線性或感放射線性組成物中，樹脂 P 的含量在總固體成分中是 50~99.9 質量%為較佳，60~99.0 質量%為更佳。

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

【0167】 《其他成分》

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物除了由上述式 (I) 表示之樹脂或樹脂 P 以外還可具有其他成分，其中，含有光酸產生劑及有機溶劑為較佳。

以下，對上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還可含有之成分進行說明。

【0168】 (光酸產生劑)

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有藉由光化射線或放射

線的照射產生酸之光酸產生劑為較佳。

作為光酸產生劑能夠使用公知者，例如，能夠使用日本特開 2016-57614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中記載者。

又，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，光酸產生劑的含量以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，通常為 0.1～20 質量%，0.5～20 質量%為較佳，5～20 質量%為更佳。

【0169】（淬滅劑）

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在未曝光區域抑制由式(I)表示之樹脂或樹脂 P 的分解，因此作為相對於從曝光區域擴散之酸的淬滅劑可含有鹼性化合物。

作為淬滅劑能夠使用公知者，例如，能夠使用日本特開 2016-57614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中記載者。

又，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，淬滅劑的含量以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，通常為 0.1～15 質量%，0.5～8 質量%為較佳，0.5～6 質量%為更佳。

【0170】（疏水性樹脂）

從抗蝕劑膜表面相對於水之靜態/動態接觸見方的控制、液浸液追隨性的提高或脫氣的抑制等的觀點考慮，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可含有疏水性樹脂。再者，在此所說的疏水性樹脂以偏在於界面的方式設計為較佳，但與界面活性劑不同，無需恆定在分子內具有親水基，可以

對均勻混合極性/非極性物質不起作用。

作為疏水性樹脂能夠使用公知者，例如能夠使用日本特開 2016-57614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中記載者。

又，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，疏水性樹脂的含量以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，通常為 0.01~10 質量%，0.05~8 質量%為較佳。

再者，疏水性樹脂的重量平均分子量通常為 1,000~100,000，1,000~50,000 為較佳。再者，重量平均分子量是基於上述測定方法。

【0171】（有機溶劑）

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有有機溶劑為較佳。

作為能夠在製備組成物時使用之有機溶劑，例如可列舉伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4~10）、可以具有環之單酮化合物（較佳為碳數 4~10）、伸烷基碳酸酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

又，作為有機溶劑，例如可以使用日本特開 2016-57614 號公報、日本特開 2014-219664 號公報、日本特開 2016-138219 號公報及日本特開 2015-135379 號公報中記載者。

用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之有機溶劑，若使用用於下述之本發明的藥液之有機溶劑，則由於本發明的效果更優異，故較佳。

有機溶劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

作為有機溶劑，從樹脂的溶解性優異且塗佈後的乾燥性優異之觀點考

慮，其至少 1 種是丙二醇單甲醚乙酸酯為較佳。

【0172】（其他添加劑）

又，視需要上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還可含有界面活性劑、酸增殖劑、染料、可塑劑、光敏劑、光吸收劑、上述以外的鹼可溶性樹脂或溶解抑制劑等。

【0173】〔藥液〕

以下，對藥液的各成分及藥液的製備方法進行說明。

<有機溶劑>

上述藥液含有有機溶劑。

作為有機溶劑並無特別限定，能夠使用公知的有機溶劑。

又，作為藥液中的有機溶劑的含量並無特別限定，有機溶劑在藥液中作為主要成分而含有，通常，相對於藥液的總質量是 98 質量%以上為較佳，99 質量%以上為更佳，99.5 質量%以上為進一步較佳，99.8 質量%以上為特佳。作為上限值並無特別限定，通常是 99.99 質量%以下為較佳。有機溶劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。當併用 2 種以上的有機溶劑時，總計含量在上述範圍內為較佳。

【0174】再者，上述藥液中的有機溶劑的含量能夠使用 GCMS（氣相層析質譜儀；gas chromatography mass spectrometry）來測定。再者，測定條件等如後述實施例所記載。

【0175】作為有機溶劑的沸點並無特別限定，在可獲得進一步提高本發明的效果之藥液之方面而言，有機溶劑的沸點小於 210°C 為較佳。

再者，本說明書中，所謂沸點是指 1 氣壓下的沸點。

【0176】 作為有機溶劑並無特別限定，例如可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、正丙醇、2-甲基-1-丙醇、正丁醇、2-丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、正己醇、環己醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、2,2-二甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-3-戊醇、2,4-二甲基-3-戊醇、4,4-二甲基-2-戊醇、3-乙基-3-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-甲基-2-己醇、2-甲基-3-己醇、5-甲基-1-己醇、5-甲基-2-己醇、2-乙基-1-己醇、甲基環己醇、三甲基環己醇、4-甲基-3-庚醇、6-甲基-2-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、2-丙基-1-戊醇、2,6-二甲基-4-庚醇、2-壬醇、3,7-二甲基-3-辛醇、乙二醇、丙二醇、二乙醚、二丙醚、二異丙醚、丁基甲基醚、丁基乙基醚、丁基丙基醚、二丁基醚、二異丁基醚、三級丁基甲基醚、三級丁基乙基醚、三級丁基丙基醚、二-三級丁基醚、二戊基醚、二異戊醚、環戊基甲基醚、環己基甲基醚、溴甲基甲基醚、 α,α -二氯甲基甲基醚、氯甲基乙基醚、2-氯乙基甲基醚、2-溴乙基甲基醚、2,2-二氯乙基甲基醚、2-氯乙基乙基醚、2-溴乙基乙基醚、(±)-1,2-二氯乙基乙基醚、2,2,2-三氟乙基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、烯丙基乙基醚、烯丙基丙基醚、烯丙基丁基醚、二烯丙基醚、2-甲氧基丙烯、乙基-1-丙烯基醚、順式-1-溴-2-乙氧基乙烯、2-氯乙基乙烯基醚、烯丙基-1,1,2,2-四氟乙基醚、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、甲基環己烷、十氫萘、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、異丙苯、二級丁苯、異丙基甲苯、雙戊烯、丙酮酸甲酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、環戊酮、環己酮、乙酸丁酯、

乙酸異戊酯、乙酸戊酯、乙酸正戊酯、氯仿、二氯甲烷、1,4-二噁烷、己醇、 γ -丁內酯、2-庚酮、乙酸異戊酯、異丙醇及四氫呋喃等。

【0177】 其中，在本發明的效果更優異之方面而言，作為有機溶劑，選自包含丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、二異戊醚、乙酸丁酯、1-己醇、2-庚酮、乙酸異戊酯及 4-甲基-2-戊醇的組群中之至少 1 種為較佳。

再者，將上述藥液應用於顯影液時，從顯影性更優異之觀點考慮，乙酸丁酯為較佳。又，將上述藥液應用於預濕液時，從顯影性及缺陷抑制性能更優異之觀點考慮，環戊酮、環己酮或丙二醇單甲醚乙酸酯為較佳。又，將上述藥液應用於沖洗液時，從顯影性更優異之觀點考慮，4-甲基-2-戊醇為較佳。

【0178】 上述藥液含有 2 種以上的有機溶劑時，作為其組合並無特別限定。上述溶劑含有 2 種以上的有機溶劑時，從進一步提高本發明的效果的觀點考慮，各有機溶劑的沸點、溶解度參數和/或相對介電常數等不同為較佳。

例如，含有相對介電常數不同的 2 種以上的有機溶劑之藥液具有更優異的缺陷抑制性能。作為該原因雖然不恆定明確，但據推測，是因為可進一步抑制由靜電引起之缺陷的產生。例如可列舉以任意質量混合乙酸丁酯和乙酸異戊酯之例。

【0179】 上述藥液含有 2 種以上的有機溶劑時，作為有機溶劑，含有 2 種以上的醚類為較佳。含有 2 種以上的醚類（相當於有機溶劑）之藥液具有更優異的缺陷抑制性能。

作為醚類並無特別限定，能夠使用公知的醚類。作為 2 種以上的醚類，例如是選自包括丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚及二乙二醇單丁醚的組群中之 2 種以上的醚類為較佳。

其中，有機溶劑含有丙二醇單甲醚乙酸酯及丙二醇單甲醚為較佳。

再者，上述藥液含有 2 種有機溶劑時，作為上述藥液中的各有機溶劑的含有質量比並無特別限定，通常是 1/99～99/1 為較佳，10/90～90/10 為更佳，20/80～60/40 為進一步較佳。

【0180】 又，上述藥液含有 3 種有機溶劑時，作為 3 種的有機溶劑的組合並無特別限定，以下有機溶劑的組合等為較佳。

·PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯，propyleneglycol monomethyl ether acetate）/PGME（丙二醇單甲醚，propylene glycol monomethyl ether）/γ-丁內酯

·PGMEA/PGME/環己酮

·PGMEA/PGME/2-庚酮

·PGMEA/環己酮/γ-丁內酯

·PGMEA/γ-丁內酯/2-庚酮

【0181】 <至少含有醇雜質之有機雜質>

上述藥液含有至少含有醇雜質之有機雜質。

作為醇雜質並無特別限定，能夠使用每一個分子含有 1 個以上醇性羥基之公知的醇雜質。

再者，在本說明書中，醇雜質是含有 1 個以上醇性羥基之有機雜質。亦即，相當於有機雜質之化合物中，含有 1 個以上醇性羥基之化合物為醇雜

質。有機雜質的定義在後面進行詳細敘述。

【0182】 醇雜質可添加於藥液中，亦可以是在藥液的製造製程中不可避免地混合於藥液中者。作為在藥液的製造製程中不可避免地被混合之情況，例如可列舉：醇雜質包含於用於製造藥液之原料（例如，有機溶劑）中之情況及在藥液的製造製程中進行混合（例如，污染）等，並不限定於上述。

【0183】 上述藥液中的醇雜質的總計含量相對於藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，0.1 質量 ppb～700 質量 ppm 為較佳，1 質量 ppb～500 質量 ppm 為更佳，5 質量 ppb～200 質量 ppm 為進一步較佳。

醇雜質可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。併用 2 種以上醇雜質時，總計含量在上述範圍內為較佳。

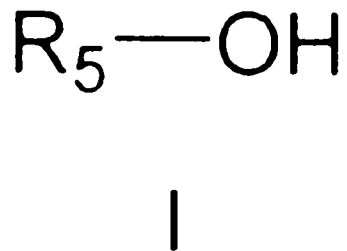
【0184】 作為醇雜質並無特別限定，可列舉直鏈狀、支鏈狀及環狀的醇，作為 1 價的醇雜質，例如可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇及 4-辛醇等。又，作為 2 價以上的醇雜質，可列舉伸烷基二醇及甘油等。

【0185】 又，作為醇雜質，例如，亦可列舉伴隨有機溶劑的合成所生成之醇系的副產物和/或未反應的醇系原料（以下，亦稱為「醇系副產物等」。）等。例如，有機溶劑例如為醇化合物時，作為副產物等通常為醇化合物（例如，有機溶劑為 PGMEA 時，作為醇雜質，易檢測到來自原料的丙二醇。）等。其中，碳數為 6 以上的醇系副產物等由於沸點高，因此容易殘留於半導體處理基板上，從而容易成為缺陷的原因。

作為上述碳數為 6 以上的醇系副產物等，例如可列舉由下述式 I 表示

之化合物等。

【0186】 [化學式 27]



【0187】 式 I 中，R₅ 表示碳數 6 以上的烷基或環烷基。

【0188】 由 R₅ 表示之烷基為碳數 6 以上的烷基，碳數 6~12 的烷基為較佳，碳數 6~10 的烷基為更佳。

【0189】 該烷基可在鏈中具有醚鍵，亦可具有羥基等取代基。

【0190】 由 R₅ 表示之環烷基為碳數 6 以上的環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~10 的環烷基為更佳。

【0191】 亦即，當藥液含有醇雜質時，含有碳數小於 6 的醇系副產物或者另外添加碳數小於 6 的醇系化合物為較佳。藉由將醇雜質的碳數設為小於 6，顯影性更優異且缺陷抑制性能亦更優異。

作為碳數小於 6 的醇系化合物，可列舉上述式 I 中，R₅ 表示碳數小於 6 的烷基或環烷基者。又，烷基可在鏈中具有醚鍵，亦可具有羥基等取代基。

【0192】 (有機雜質)

在本說明書，有機雜質是與藥液中所含之作為主要成分之有機溶劑不同之化合物，表示相對於上述藥液的總質量以 5000 質量 ppm 以下含有之有機物。亦即，本說明書中，相對於上述藥液的總質量以 5000 質量 ppm 以下含有之有機物相當於有機雜質，而不相當於有機溶劑。水不包含於有機雜質

中。

再者，包括複數種化合物之有機雜質包含於藥液中時，若各化合物相當於以上述 5000 質量 ppm 以下的含量含有之有機物，則分別相當於有機雜質。

上述藥液中的有機雜質的總計含量相對於藥液的總質量，典型而言，通常為 20000 質量 ppm 以下，1~5000 質量 ppm 為較佳，1~3500 質量 ppm 為更佳，1~1000 質量 ppm 為進一步較佳，1~850 質量 ppm 為更進一步較佳，1~700 質量 ppm 為特佳。

上述藥液中的有機雜質的總計含量相對於藥液的總質量為 1~5000 質量 ppm 時，顯影性及缺陷抑制性能均更優異。

上述有機雜質的總計含量表示包含醇雜質之有機雜質的總計含量。

有機雜質可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。當併用 2 種以上有機雜質時，總計含量在上述範圍內為較佳。

再者，上述藥液中的有機雜質的含量能夠使用 GCMS（氣相層析質譜儀；gas chromatography mass spectrometry）來測定。再者，測定條件等如實施例中所記載。

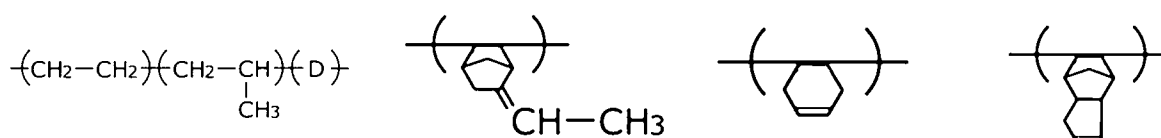
【0193】 作為除醇雜質以外的有機雜質，例如可列舉：二丁基羥基甲苯（BHT）、硫代二丙酸二硬脂醇酯（DSTP）、4,4'-伸丁基雙-（6-三級丁基-3-甲基苯酚）、2,2'-亞甲基雙-（4-乙基-6-三級丁基苯酚）及日本特開 2015-200775 號公報中記載之抗氧化劑等抗氧化劑；未反應的原料；製造有機溶劑時產生之結構異構體及副產物；來自構成有機溶劑的製造裝置之部件等的溶出物（例如，從 O 形環等橡膠部件溶出而得之可塑劑）；等。

【0194】 除此以外，作為除醇雜質以外的有機雜質，可列舉：鄰苯二甲酸二辛酯（DOP）、鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、鄰苯二甲酸二（2-丙基庚基）酯（DPHP）、鄰苯二甲酸二丁酯（DBP）、鄰苯二甲酸苄基丁基酯（BBzP）、鄰苯二甲酸二異癸酯（DIDP）、鄰苯二甲酸二異辛酯（D IOP）、鄰苯二甲酸二乙酯（DEP）、鄰苯二甲酸二異丁酯（DIBP）、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、偏苯三酸三甲酯（TMTM）、偏苯三酸三（2-乙基己基）（TEHTM）、偏苯三酸三（正辛基正癸基）（ATM）、偏苯三酸三（庚基、壬基）（LTM）、偏苯三酸三（辛基）（OTM）、己二酸雙（2-乙基己基）酯（DEHA，別稱：己二酸二辛酯）、己二酸二甲酯（DMAD）、己二酸單甲酯（MMAD）、己二酸二異壬基酯（DINA）、癸二酸二丁酯（D BS）、馬來酸二丁酯（DBM）、馬來酸二異丁酯（DIBM）、壬二酸酯、苯甲酸酯、對苯二甲酸酯（例如，對苯二甲酸二辛酯（DEHT））、1,2-環己烷二羧酸二異壬基酯（DINCH）、環氧化植物油、烷基磺酸苯酯（ASE）、磺醯胺（例如，N-乙基-甲苯磺醯胺（ETSA）、N-（2-羥丙基）苯磺醯胺（HP BS A）、N-（正丁基）苯磺醯胺（BBSA-NBBS））、有機磷酸酯（例如，磷酸三甲苯酯（TCP）、磷酸三丁酯（TBP））、二己酸三乙二醇酯（3G6）、二庚酸四乙二醇酯（4G7）、乙醯單酸甘油乙酯、檸檬酸三乙酯（TEC）、乙醯檸檬酸三乙酯（ATEC）、檸檬酸三丁酯（TBC）、乙醯檸檬酸三丁酯（ATBC）、檸檬酸三辛酯（TOC）、乙醯檸檬酸三辛酯（ATOC）、檸檬酸三己酯（THC）、乙醯檸檬酸三己酯（ATHC）、檸檬酸丁醯基三己酯（BTHC）、檸檬酸三甲酯（TMC）、環氧化大豆油、硝酸甘油（NG）、丁三醇三硝酸酯（BTTN）、二硝基甲苯（DNT）、三羥甲基乙烷三硝酸酯（TMETN）、二乙二醇二硝酸

酯 (DEGDN)、三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN)、雙 (2,2-二硝基丙基) 縮甲醛 (BDNPF)、雙 (2,2-二硝基丙基) 縮乙醛 (BDNPA)、2,2,2-三硝基乙基-2-硝基乙基醚 (TNEN)、聚丁烯以及乙烯橡膠及以下例示酯高分子可塑劑。

推斷為，該等有機雜質是從在純化製程中接觸之過濾器、配管、罐、O形環及容器等混入者。尤其，除烷基烯烴以外的化合物的混入會造成橋接缺陷，故並不特佳。

【0195】 [化學式 28]

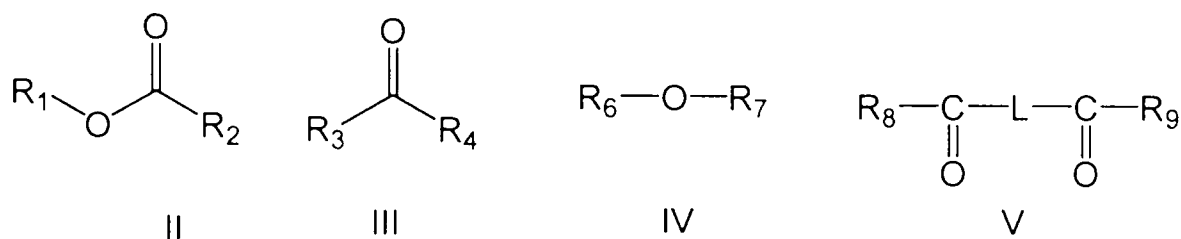


【0196】 該等有機雜質可添加於藥液中，亦可在藥液的製造製程中不可避免地混合到藥液中。作為在藥液的製造製程中不可避免地被混合之情況，例如可列舉，有機雜質包含於用於製造藥液之原料（例如，有機溶劑）酯情況及在藥液的製造製程中混合（例如，污染）等，但並不限定於上述。

【0197】 又，作為除醇雜質以外的有機雜質，例如亦可列舉伴隨有機溶劑的合成所生成之副產物和/或未反應的原料（以下，亦稱為「副產物等」。）等。例如，有機溶劑為例如酮化合物、酯化合物、醚化合物及醛化合物時，作為副產物等，可列舉酮化合物、酯化合物、醚化合物及醛化合物等。

作為上述副產物等，例如可列舉由下述式 II~V 表示之化合物等。

【0198】 [化學式 29]



【0199】 式 II 中， R_1 及 R_2 各自獨立地表示烷基或環烷基，或者相互鍵結而形成環。

【0200】 作為由 R_1 及 R_2 表示之烷基或環烷基，碳數 1~12 的烷基或碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基或碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0201】 R_1 及 R_2 相互鍵合而形成之環為內酯環，4~9 員環的內酯環為較佳，4~6 員環的內酯環為更佳。

【0202】 再者， R_1 及 R_2 滿足由式 II 表示之化合物的碳數為 6 以上之關係。

【0203】 式 III 中， R_3 及 R_4 各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、或環烯基，或者相互鍵結而形成環。其中， R_3 及 R_4 雙方都不是氫原子。

【0204】 作為由 R_3 及 R_4 表示之烷基，碳數 1~12 的烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳。

【0205】 作為由 R_3 及 R_4 表示之烯基，碳數 2~12 的烯基為較佳，碳數 2~8 的烯基為更佳。

【0206】 作為由 R_3 及 R_4 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0207】 作為由 R_3 及 R_4 表示之環烯基，碳數 3~12 的環烯基為較佳，碳數 6~8 的環烯基為更佳。

【0208】 R_3 及 R_4 相互鍵結而形成之環為環狀酮結構，亦可以為飽和環狀

酮，亦可以為不飽和環狀酮。該環狀酮是 6~10 員環為較佳，6~8 員環為更佳。

【0209】 再者， R_3 及 R_4 滿足由式 III 表示之化合物的碳數為 6 以上之關係。

【0210】 式 IV 中， R_6 及 R_7 各自獨立地表示烷基或環烷基或者相互鍵結而形成環。

【0211】 作為由 R_6 及 R_7 表示之烷基，碳數 1~12 的烷基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳。

【0212】 作為由 R_6 及 R_7 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~8 的環烷基為更佳。

【0213】 R_6 及 R_7 相互鍵結而形成之環為環狀醚結構。該環狀醚結構是 4~8 員環為較佳，5~7 員環為更佳。

【0214】 再者， R_6 及 R_7 滿足由式 IV 表示之化合物的碳數為 6 以上之關係。

【0215】 式 V 中， R_8 及 R_9 各自獨立地表示烷基或環烷基，或者相互鍵結而形成環。L 表示單鍵或伸烷基。

【0216】 作為由 R_8 及 R_9 表示之烷基，例如，碳數 6~12 的烷基為較佳，碳數 6~10 的烷基為更佳。

【0217】 作為由 R_8 及 R_9 表示之環烷基，碳數 6~12 的環烷基為較佳，碳數 6~10 的環烷基為更佳。

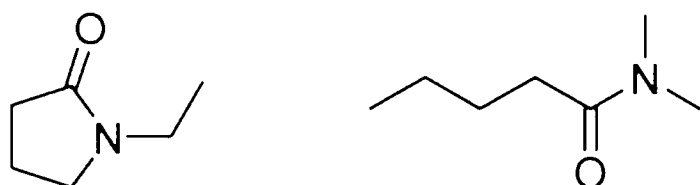
【0218】 R_8 及 R_9 相互鍵結而形成之環為環狀二酮結構。該環狀二酮結構是 6~12 員環為較佳，6~10 員環為更佳。

【0219】 作為由 L 表示之伸烷基，碳數 1~12 的伸烷基為較佳，碳數 1~10 的伸烷基為更佳。

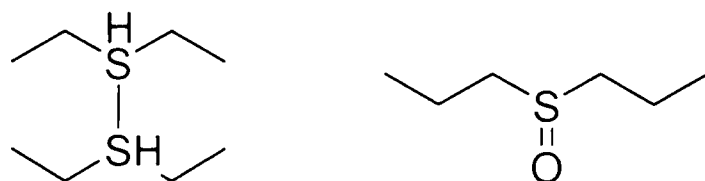
再者， R_8 、 R_9 及 L 滿足由式 V 表示之化合物的碳數為 6 以上之關係。

雖然並無特別限定，但有機溶劑為醯胺化合物、醯亞胺化合物及亞磺化合物時，在一形態中，可列舉碳數為 6 以上的醯胺化合物、醯亞胺化合物及亞磺化合物，例如可列舉下述化合物。

【0220】 [化學式 30]



【0221】 [化學式 31]



【0222】 作為除上述醇雜質以外的有機雜質，在缺陷抑制性優異之方面而言，其中，選自包括鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、己二酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯、乙烯橡膠及乙烯丙烯橡膠的組群中之 1 種以上為較佳。

【0223】 <金屬雜質>

上述藥液包含含有金屬原子之金屬雜質。

再者，在本說明書中，「含有金屬原子之金屬雜質」是指作為金屬離子及固體（金屬單體及粒子狀的含金屬化合物等）而包含於藥液中之金屬雜質。

例如，金屬原子為 Fe 原子時，相當於含有 Fe 離子及 Fe 原子之固體。

又，在本說明書中，藥液中的含有金屬雜質之金屬原子的含量是指藉由 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry，感應耦合電漿質譜法) 測定出之金屬原子的含量。再者，使用了 ICP-MS 之金屬原子的含量的測定方法如後述實施例所記載。

另一方面，相對於上述方法，在 SP-ICP-MS 中，測定金屬粒子含量。因此，若從試樣中的金屬原子的含量減去金屬粒子的含量，則能夠計算出試樣中的金屬離子的含量。

作為 SP-ICP-MS 的測定裝置，例如可列舉 Agilent Technologies, Inc. 製，Agilent8800 三重四極桿 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry：感應耦合電漿質譜法，半導體分析用，選項#200)。除此以外，除 PerkinElmer, Inc. 製 NexION350S 以外，亦可列舉 Agilent Technologies, Inc. 製的 Agilent8900。

【0224】 上述藥液中的金屬雜質中所含之金屬原子的總計含量相對於藥液的總質量是 0.1～500 質量 ppt 為較佳，0.1～300 質量 ppt 為更佳，0.1～150 質量 ppt 為進一步較佳，0.1～100 質量 ppt 為特佳，0.1～50 質量 ppt 為最佳。

【0225】 金屬雜質中所含之金屬原子的種類並無特別限定，例如，可列舉 Fe 原子、Ni 原子、Cr 原子及 Pb 原子等。

又，上述金屬原子中，選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種特定金屬原子的含量如下述。

藥液含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至

少一種特定金屬原子時，其 1 種特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt 為較佳，0.1~100 質量 ppt 為更佳，0.1~40 質量 ppt 為進一步較佳，0.1~10 質量 ppt 為特佳。

藥液含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少 2 種以上特定金屬原子時，各特定金屬原子的含量相對於藥液的總質量是 0.001~100 質量 ppt 為較佳，0.1~100 質量 ppt 為更佳，0.1~40 質量 ppt 為進一步較佳，0.1~10 質量 ppt 為特佳。亦即，例如，Fe 原子及 Cr 原子這 2 種特定金屬原子包含於藥液時，Fe 原子的含量及 Cr 原子的含量這兩者在 0.001~100 質量 ppt 的範圍內。

【0226】 含有上述金屬原子之金屬雜質可添加於藥液中，亦可以是在藥液的製造製程中不可避免地混合到藥液中者。作為在藥液的製造製程中不可避免地混合之情況，例如，可列舉含有上述金屬原子之金屬雜質包含於用於製造藥液之原料（例如，有機溶劑）之情況及在藥液的製造製程中混合（例如，污染）等，但並不限定於上述。

【0227】 <任意成分>

關於上述藥液，除了已說明之成分以外，在起到本發明的效果之範圍內可以含有其他成分。作為其他成分，例如可列舉水。

【0228】 （水）

上述藥液亦可以含有水。作為水並無特別限定，例如能夠使用蒸餾水、離子交換水及純水等。

水是可添加於藥液中且可在藥液的製造製程中不可避免地混合到藥液中者。作為在藥液的製造製程中不可避免地混合之情況，例如可列舉，水包

含於用於製造藥液之原料（例如，有機溶劑）之情況及在藥液的製造製程中混合（例如，污染）等，但並不限定於上述。

【0229】 作為上述藥液中的水的含量並無特別限定，通常，相對於藥液總質量是 0.005～3 質量%，0.01～1.0 質量%為較佳，0.1～0.4 質量%為更佳。

若藥液中的水的含量為 0.01 質量%以上，則金屬離子的溶解性更優異，若藥液中的水的含量為 1.0 質量%以下，則能夠抑制水印等的產生，故優異。再者，若藥液中的水的含量為 0.1 質量%以上，則金屬離子的溶解性進一步優異。又，若藥液中的水的含量為 0.4 質量%以下，則能夠抑制水印棟的產生，故優異。

【0230】 在本說明書中，水的含量是指使用將卡爾費休水分測定法作為測定原理之裝置測定出的水分含量。再者，基於上述裝置的測定方法如實施例中所記載。

【0231】 <藥液的物理性質>

關於上述藥液，在具有更優異之本發明的效果之方面而言，藉由光散射式液中粒子計數器而計數之 0.1 μm 以上的尺寸的被計數體的數量是 100 個/mL 以下為較佳。

在本說明書中，亦將藉由光散射式液中粒子計數器而計數之 0.1 μm 以上的尺寸的被計數體稱為「粗粒子」。

再者，作為粗粒子，例如，用於製造藥液之原料（例如，有機溶劑）中所含有之塵土、塵埃及有機固形物及無機固形物等粒子、以及在藥液的製備中作為污染物而混入之塵土、塵埃及固形物（包括有機物、無機物和/或金屬）等，但並不限定於此。

又，作為粗粒子，亦包含含有金屬原子之膠體化而得之雜質。作為金屬原子並無特別限定，選自包括 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、Zn 及 Pb（較佳為 Fe、Cr、Ni 及 Pb）的組群中之至少一種金屬原子的含量特別低時（例如，有機溶劑中的上述金屬原子的含量分別為 1000 質量 ppt 以下時），含有該等金屬原子之雜質容易膠體化。

【0232】 <藥液的製造方法>

作為上述容器的製造方法並無特別限定，能夠使用公知的製造方法。其中，在能夠更簡便地獲得上述藥液之方面而言，依次包含以下製程之藥液的製造方法為較佳。以下，對各製程進行詳細說明。

(1) 準備有機溶劑之有機溶劑準備製程

(2) 將有機溶劑純化而獲得藥液之純化製程

【0233】 《(1) 有機溶劑準備製程》

有機溶劑準備製程是準備有機溶劑之製程。作為準備有機溶劑之方法沒有特別限定，例如，可列舉藉由有機溶劑的購買等準備及使原料反應以獲得有機溶劑等的方法。再者，作為有機溶劑，準備已說明之金屬雜質和/或醇雜質的含量較少者（例如，有機溶劑的含量為 99 質量%以上者）為較佳。作為該種有機溶劑的市售品，例如可列舉稱作「高純度等級產品」者。

【0234】 作為使原料反應而獲得有機溶劑之方法並無特別限定，能夠使用公知的方法。例如，可列舉在觸媒的存在下，使一個或複數個原料反應以獲得有機溶劑之方法。

更具體而言，例如可列舉：在硫酸的存在下使乙酸與正丁醇反應以獲得乙酸丁酯之方法；在 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的存在下使乙烯、氧及水反應以獲得 1-己

醇之方法；在 Ipc2BH (Diisopinocampheylborane：二異松莖基硼烷) 的存在下使順式-4-甲基-2-戊烯反應以獲得 4-甲基-2-戊醇之方法；在硫酸的存在下使環氧丙烷、甲醇及乙酸反應以獲得 PGMEA 之方法；在氧化銅-氧化鋅-氧化鋁的存在下使丙酮及氫反應以獲得 IPA (isopropyl alcohol：異丙醇) 之方法；以及使乳酸及乙醇反應以獲得乳酸乙酯之方法；等。

【0235】 《(2) 將有機溶劑純化以獲得藥液之純化製程》

純化製程是將在 (1) 製程中獲得之有機溶劑純化，獲得具有所期望的特性之藥液之製程。

作為有機溶劑的純化方法並無特別限定，能夠使用公知的方法。作為有機溶劑的純化方法，例如，含有選自包括以下揭示之製程之組群中之至少一種製程為較佳。以下，對各製程進行詳細說明。

再者，純化製程可含有 1 次以下各製程，亦可含有複數次。又，以下的各製程的順序並無特別限定。

·蒸餾製程

·成分調整製程

【0236】 (蒸餾製程)

上述 (2) 純化製程包含蒸餾製程為較佳。蒸餾製程是指將有機溶劑蒸餾以獲得蒸餾完的有機溶劑 (以下，亦稱為「純化物」。) 之製程。作為蒸餾的方法並無特別限定，能夠使用公知的方法。

其中，從能夠更容易地獲得純化物、且在蒸餾製程中意想不到的雜質更難以混入純化物中之方面而言，使用以下純化裝置蒸餾有機溶劑為更佳。

【0237】 ·純化裝置

作為能夠在上述蒸餾製程中使用之純化裝置之一形態，例如可列舉如下純化裝置：包含用於蒸餾有機溶劑以獲得純化物之蒸餾塔，且蒸餾塔的接液部（例如，內壁及管路等）由選自包括非金屬材料及經電解拋光而得之金屬材料的組群中之至少一種所形成。

【0238】 作為上述非金屬材料並無特別限制，能夠使用公知的材料。

作為非金屬材料，例如可列舉選自包括聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂、四氟乙烯樹脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚合樹脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚合樹脂、乙烯-四氟乙烯共聚合樹脂、乙烯-三氟氯乙烯共聚合樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、三氟氯乙烯共聚合樹脂及聚氟乙烯樹脂的組群中之至少一種，但並不限定於此。

【0239】 作為上述金屬材料並無特別限定，能夠使用公知的材料。

作為金屬材料，例如可列舉鉻和鎳的含量的總計相對於金屬材料總質量超過 25 質量%之金屬材料，其中，30 質量%以上為更佳。作為金屬材料中的鉻和鎳的含量的總計的上限值沒有特別限制，通常是 90 質量%以下為較佳。

作為金屬材料，例如可列舉不銹鋼及鎳-鉻合金等。

【0240】 作為不銹鋼並無特別限制，能夠使用公知的不銹鋼。其中，含有 8 質量%以上的鎳之合金為較佳，含有 8 質量%以上的鎳之沃斯田鐵系不銹鋼為更佳。作為沃斯田鐵系不銹鋼，例如可列舉 SUS (Steel Use Stainless) 304 (Ni 含量 8 質量%，Cr 含量 18 質量%)、SUS304L (Ni 含量 9 質量%，Cr 含量 18 質量%)、SUS316 (Ni 含量 10 質量%，Cr 含量 16 質量%) 及 SUS316L (Ni 含量 12 質量%，Cr 含量 16 質量%) 等。

【0241】 作為鎳-鉻合金沒有特別限定，能夠使用公知的鎳-鉻合金。其中，鎳含量為 40～75 質量%、鉻含量為 1～30 質量%的鎳-鉻合金為較佳。

作為鎳-鉻合金，例如可列舉，HASTELOY（商品名以下相同。）、蒙乃爾（商品名以下相同）及 INCONEL（商品名以下相同）等。更具體而言，可列舉：赫史特合金 C-276（Ni 含量 63 質量%，Cr 含量 16 質量%）、赫史特合金-C（Ni 含量 60 質量%，Cr 含量 17 質量%）、赫史特合金 C-22（Ni 含量 61 質量%，Cr 含量 22 質量%）等。

又，視需要鎳-鉻合金除了上述合金以外還可含有硼、矽、鎢、鉬、銅及鈷等。

【0242】 作為對金屬材料進行電解拋光之方法沒有特別限制，能夠使用公知的方法。例如，能夠使用日本特開 2015-227501 號公報的 0011～0014 段及日本特開 2008-264929 號公報的 0036～0042 段等中記載之方法。

【0243】 金屬材料被推測為藉由電解拋光，表面的鈍化層中的鉻的含量變得多於母相的鉻的含量者。因此，從由接液部被電解拋光之金屬材料形成之蒸餾塔，有機溶劑中含有金屬原子之金屬雜質難以流出，因此推測為能夠獲得降低雜質含量之蒸餾完的有機溶劑者。

再者，金屬材料亦可以被拋光。拋光的方法沒有特別限制，能夠使用公知的方法。完成拋光時使用之拋光粉的尺寸沒有特別限制，但在金屬材料的表面的凹凸容易變得更小的方面考慮，#400 以下為較佳。另外，拋光於電解拋光前進行為較佳。

【0244】 ·純化裝置（其他形態）

作為能夠在上述蒸餾製程中使用之純化裝置的其他形態，例如可列舉

如下之純化裝置，其具備：用於使原料反應以獲得作為有機溶劑之反應物之反應部；已說明之蒸餾塔；連接反應部及蒸餾塔並從反應部向蒸餾塔移送反應物之移送管路。

【0245】 上述反應部具有使所供給之原材料（視需要在觸媒的存在下）反應以獲得作為有機溶劑之反應物之功能。作為反應部並無特別限定，能夠使用公知的反應部。

作為反應部，例如，能夠列舉如下形態，具備：供給原料並進行反應之反應槽；設置於反應槽內部之攪拌部；與反應槽接合之蓋部；用於向反應槽中注入原料之注入部；用於從反應槽取出反應物的反應物取出部。在上述反應部中連續或非連續地注入原料，並使已注入之原材料（在觸媒的存在下）反應而能夠獲得作為有機溶劑之反應物。

又，反應部視需要可包含包括反應物隔離部、溫度調節部以及液位計、壓力計及溫度計等之感測器部等。

【0246】 上述反應部的接液部（例如反應槽的接液部的內壁等）由選自包括非金屬材料及經電解拋光之金屬材料的組群中之至少一種形成為較佳。作為上述各材料的形態，如已進行之說明。

藉由含有上述反應部之純化裝置，能夠獲得雜質含量進一步減少的純化物。

【0247】 又，上述形態之純化裝置中，反應部與蒸餾塔藉由移送管路而連接。反應部與蒸餾塔藉由移送管路而連接，因此將反應物移送到蒸餾塔是在封閉系統中進行的，防止包含金屬雜質的雜質從環境中混入到反應物中。藉此，能夠獲得雜質含量進一步降低之純化物。

作為移送管路並無特別限定，能夠使用公知的移送管路。作為移送管路，例如可列舉具備管道、泵及閥等之形態。

【0248】 移送管路的接液部由選自包括非金屬材料及經電解拋光而得之金屬材料的組群中之至少一種形成為較佳。作為上述各材料的形態如已進行之說明。

藉由具備上述移送管路之純化裝置，能夠更容易獲得雜質含量進一步減少之純化物。

【0249】 （成分調整製程）

上述（2）純化製程含有成分調整製程為較佳。

成分調整製程是調整反應物、純化物及有機溶劑（以下，稱為「被純化物」。）中所含有之金屬雜質、有機雜質（尤其是醇雜質）及水等的含量之製程。

作為調整被純化物中所含有之金屬雜質、有機雜質及水等的含量之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。

作為調整被純化物中所含有之金屬雜質、醇雜質、除了醇雜質以外的有機雜質及水等的含量之方法，例如可列舉：在被純化物中添加金屬雜質、醇雜質、除醇雜質以外的有機雜質及水等之方法；以及去除被純化物中的金屬雜質、醇雜質、除醇雜質以外的有機雜質及水等之方法等。

【0250】 作為去除被純化物中的金屬雜質、有機雜質及水等之方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。

作為去除被純化物中的金屬雜質、有機雜質及水等之方法，例如使被純化物通過過濾器之方法（以下，將實施上述之製程稱為「過濾製程」。）為

較佳。作為使被純化物通過過濾器之方法並無特別限制，可列舉在移送被純化物之移送管路的中途，配置具備過濾器及過濾器殼體之過濾器單元，並藉由加壓或無加壓而使被純化物通過上述過濾器單元之方法。

作為上述過濾器並無特別限制，能夠使用公知的過濾器。

【0251】 · 過濾製程

成分調整製程含有過濾製程為較佳。

作為過濾製程中所使用之過濾器並無特別限定，能夠使用公知的過濾器。

作為過濾製程中所使用之過濾器的材質，例如，可列舉：PTFE（聚四氟乙烯）等氟樹脂、尼龍等聚醯胺系樹脂、聚乙烯及聚丙烯（PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度、超高分子量）等。它們中，聚醯胺系樹脂、PTFE 及聚丙烯（包含高密度聚丙烯）為較佳，藉由使用由該等原材料形成之過濾器，能夠更有效地去除容易成為顆粒缺陷的原因之極性高的異物，除此以外能夠更有效地減少金屬成分（金屬雜質）的量。

【0252】 過濾器的臨界表面張力，作為下限值是 70mN/m 以上為較佳。作為上限值是 95mN/m 以下為較佳。其中，過濾器的臨界表面張力是 75mN/m 以上 85mN/m 以下為更佳。

再者，臨界表面張力的值為製造廠商的標稱值。藉由使用臨界表面張力為上述範圍的過濾器，能夠更有效地去除容易成為顆粒缺陷的原因的極性高的異物，除此之外還能夠更有效地減少金屬成分（金屬雜質）的量。

【0253】 過濾器的孔徑是 0.001~1.0 μ m 左右為較佳，0.01~0.5 μ m 左右為更佳，0.01~0.1 μ m 左右為進一步較佳。藉由將過濾器的孔徑設為上述範圍，

能夠抑制過濾堵塞之同時可靠地去除被純化物中包含之微細的異物。

【0254】 使用過濾器時，可以組合不同的過濾器。此時，利用第 1 過濾器的篩選可只進行 1 次，亦可進行 2 次以上。組合不同的過濾器而進行 2 次以上篩選時，各過濾器可以是彼此相同種類者，亦可以是種類互不相同者，種類互不相同者為較佳。典型而言，第 1 過濾器與第 2 過濾器在孔徑及構成材料中至少一方存在不同為較佳。

與第 1 次過濾的孔徑相比，第 2 次以後的孔徑相同或較小的一方為較佳。又，亦可組合在上述範圍內不同之孔徑的第 1 過濾器。此處的孔徑能夠參閱過濾器廠商的標稱值。作為市售的過濾器，例如能夠從 Nihon Pall Ltd.、Advantec Toyo Kaisha, Ltd.、Nihon Entegris K.K. (原 Nippon micro squirrel Co., Ltd.) 或 KITZ MICROFILTER CORPORATION 等所提供之各種過濾器中選擇。並且，亦能夠使用聚醯胺製的「P-尼龍過濾器 (孔徑 0.02 μm ，臨界面張力 77mN/m)」；(Nihon Pall Ltd.製)、高密度聚乙烯製的「PE·清洗過濾器 (孔徑 0.02 μm)」；(Nihon Pall Ltd.製) 及高密度聚乙烯製的「PE·清洗過濾器 (孔徑 0.01 μm)」；(Nihon Pall Ltd.製)。

【0255】 雖然並無特別限定，例如，關於本發明的藥液，除了獲得所期望的效果之觀點以外，從在保管經純化的藥液時抑制金屬雜質 (尤其是作為固體而存在於藥液中者) 的增加之觀點考慮，被純化物與在過濾中使用之過濾器的材質的關係為，滿足將從過濾中使用之過濾器的材質導出之漢森溶解度參數 (HSP) 空間中之相互作用半徑設為 (R0) 且將從被純化物中所含之有機溶劑中導出之漢森空間的球的半徑設為 (Ra) 時的 Ra 與 R0 的關係式 $(Ra/R0) \leq 1$ 之組合，且是用滿足該等關係式之過濾器材質過濾之被純化物

為較佳。 $(Ra/R0) \leq 0.98$ 為較佳， $(Ra/R0) \leq 0.95$ 為更佳。作為下限，0.5 以上為較佳，0.6 以上為更佳，0.7 為進一步較佳。機理並不明確，但若在該範圍內，則可抑制在長期保管時藥液中的金屬雜質的含量的增加。

作為該等過濾器及被純化物組合並無特別限定，可列舉美國 US2016/0089622 號公報者。

【0256】 第 2 過濾器能夠使用由與上述第 1 過濾器相同的材料形成之過濾器。能夠使用與上述第 1 過濾器相同孔徑者。使用第 2 過濾器的孔徑小於第 1 過濾器者時，第 2 過濾器的孔徑與第 1 過濾器的孔徑之比（第 2 過濾器的孔徑/第 1 過濾器的孔徑）是 0.01~0.99 為較佳，0.1~0.9 為更佳，0.2~0.9 為進一步較佳。藉由將第 2 過濾器的孔徑設為上述範圍，更可靠地去除混入到藥液中之微細的異物。

【0257】 由於過濾壓力影響過濾精度，因此過濾時的壓力脈動盡可能較少為較佳。

當使用 2 個以上的過濾器時，作為通過各過濾器之前後的差壓（以下，亦稱為「過濾差壓」。）並無特別限定，250kPa 以下為較佳，200kPa 以下為較佳。作為下限並無特別限定，50kPa 以上為較佳。若過濾差壓為 250kPa 以下，則由於能夠防止過剩的壓力施加到過濾器，因此能夠期待溶出物的減少。

【0258】 在上述藥液的製造方法中，過濾速度並無特別限定，在可獲得進一步提高本發明的效果之藥液之方面而言，1.0L/分鐘/m² 以上為較佳，0.75 L/分鐘/m² 以上為更佳，0.6L/分鐘/m² 以上為進一步較佳。

在過濾器設定有保障過濾器性能（過濾器不受損）之耐壓差，該值較大

時，能夠藉由提高過濾壓力來提高過濾速度。亦即，上述過濾速度上限通常依賴於過濾器的耐壓差，通常為 10.0L/分鐘/m² 以下為較佳。

【0259】 在上述藥液的製造方法中，在可獲得進一步提高本發明的效果之藥液之方面而言，過濾壓力是 0.001~1.0MPa 為較佳，0.003~0.5MPa 為更佳，0.005~0.3MPa 為進一步較佳。尤其，使用孔徑小的過濾器時，能夠藉由提高過濾的壓力來有效地降低溶解於被純化物中之粒子狀的異物或雜質的量。使用孔徑小於 20nm 的過濾器時，過濾的壓力是 0.005MPa 以上且 0.3MPa 以下尤特佳。

【0260】 又，若過濾器的孔徑減小，則過濾速度降低。但是，藉由並列連接複數個同種過濾器，過濾面積擴大，導致過濾壓力降低，因此能夠補償過濾速度降低。

【0261】 可在使用過濾器之前清洗過濾器。作為清洗過濾器之方法並無特別限定，可列舉在清洗液中浸漬過濾器且使清洗液通過過濾器並組合它們之方法。

藉由清洗過濾器，容易控制從過濾器萃取之成分的量，結果可獲得具有更優異之本發明的效果之藥液。

【0262】 作為清洗液並無特別限定，能夠使用公知的清洗液。作為清洗液並無特別限定，可列舉水及有機溶劑等。作為有機溶劑，可列舉藥液能夠含有之有機溶劑，例如可以為，伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4~10）、可以具有環之單酮化合物（較佳為碳數 4~10）、伸烷基碳酸酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等。

【0263】 更具體而言，作為清洗液，例如可列舉：丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、二甲基亞碲、正甲基吡咯烷酮、二乙二醇、乙二醇、二丙二醇、丙二醇、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、環丁碲、環己烷、環己酮、環庚酮、環戊酮、2-庚酮及 γ -丁內酯以及它們的混合物等。

【0264】 過濾製程包含以下各製程為更佳。再者，過濾製程可以包含 1 次下述各製程，亦可包含複數次。又，以下各製程的順序並無特別限定。

1. 粒子去除製程
2. 金屬離子去除製程
3. 有機雜質去除製程
4. 離子交換製程

以下，分別對上述製程進行說明。

【0265】 ··粒子去除製程

粒子去除製程是使用粒子去除過濾器去除被純化物中的粗粒子和/或金屬雜質（其中，作為固體存在於藥液中者）之製程。作為粒子去除過濾器並無特別限定，能夠使用公知的粒子去除過濾器。

作為粒子去除過濾器，例如可列舉除粒徑為 20nm 以下之過濾器。藉由使用上述過濾器過濾有機溶劑，能夠從有機溶劑中去除粗粒子（作為粗粒子的形態如已進行之說明。）。

作為除粒徑，是 1~15nm 為較佳，1~12nm 為更佳。若除粒徑為 15nm 以下，則能夠去除更微細的粗粒子，若除粒徑為 1nm 以上，則過濾效率得到提高。

在此，所謂除粒徑是指過濾器能夠去除之粒子的最小尺寸。例如，過濾

器的除粒徑為 20nm 時，能夠去除直徑 20nm 以上的粒子。

作為過濾器的材料，例如可列舉 6-尼龍、6、6-尼龍、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺及氟樹脂等。

聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺亦可以是具有選自包括羧基、鹽型羧基及 -NH-鍵的組群中之至少一個者。關於耐溶劑性，氟樹脂、聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺優異。

【0266】 可以使用複數個上述過濾器來構成過濾器單元。亦即，上述過濾器單元還可以具備除粒徑為 50nm 以上的過濾器（例如，孔徑為 50nm 以上的微粒去除用精密過濾膜）。被純化物中除了膠體化之雜質、尤其含有鐵或鋁等金屬原子之膠體化之雜質以外還存在微粒時，使用除粒徑為 20nm 以下之過濾器（例如，孔徑為 20nm 以下的精密過濾膜）進行過濾之前，使用除粒徑為 50nm 以上的過濾器（例如，孔徑為 50nm 以上的微粒去除用精密過濾膜）來實施被純化物的過濾，藉此除粒徑為 20nm 以下之過濾器（例如，孔徑為 20nm 以下的精密過濾膜）的過濾效率得到提高且粗粒子的去除性能進一步得到提高。

【0267】 ··金屬離子去除製程

過濾製程還包含金屬離子去除製程為較佳。

作為金屬離子去除製程，使被純化物通過金屬離子吸附過濾器之製程為較佳。作為使被純化物通過金屬離子吸附過濾器之方法並無特別限定，可列舉：在移送被純化物之移送管路的中途，配置具備金屬離子吸附過濾器及過濾器殼體之金屬離子吸附過濾器單元，並藉由加壓或未加壓使被純化物通過上述金屬印吸附過濾器單元之方法。

【0268】 作為金屬離子吸附過濾器等並無特別限定，可列舉公知的金屬離子吸附過濾器等。

其中，作為金屬離子吸附過濾器等是能夠進行離子交換之過濾器等為較佳。在此，從容易成為半導體元件的缺陷的原因的方面考慮，成為吸附對象之金屬離子，選自包括 Fe、Cr、Ni 及 Pb 的組群中之至少 1 種金屬離子為較佳，Fe、Cr、Ni 及 Pb 全部的金屬離子為更佳。

金屬離子吸附過濾器等從提高金屬離子的吸附性能這一觀點考慮，表面具有酸基為較佳。作為酸基可列舉磺基及羧基等。

作為構成金屬離子吸附過濾器等之基材(材質)可列舉：纖維素、矽藻土、尼龍、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及氟樹脂等。

【0269】 又，金屬離子吸附過濾器等亦可由含有聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺之材質構成。作為上述金屬離子吸附過濾器等，例如可列舉日本特開 2016-155121 號公報(JP2016-155121)中記載之聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺多孔膜。

上述聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺多孔膜可以是含有選自包括羧基、鹽型羧基及-NH-鍵的組群中之至少一個者。若金屬離子吸附過濾器等包含氟樹脂、聚醯亞胺和/或聚醯胺醯亞胺，則具有更優異之耐溶劑性。

【0270】 有機雜質去除製程

過濾製程包含有機雜質去除方式為較佳。

作為有機雜質去除手段，是使被純化物通過有機雜質吸附過濾器等之製程為較佳。作為使被純化物通過有機雜質吸附過濾器等之方法並無特別限定，可列舉在移送被純化物之移送管路的中途配置具備有機雜質吸附過濾器等及過濾器等殼體之過濾器等單元，並藉由加壓或未加壓使有機溶劑通過上述過濾

器單元之方法。

【0271】 作為有機雜質吸附過濾器等並無特別限定，可列舉公知的有機雜質吸附過濾器等。

其中，作為有機雜質吸附過濾器等，從提高有機雜質的吸附性能之方面考慮，在表面具有能夠與有機雜質相互作用之有機物骨架（換言之，藉由能夠與有機雜質相互作用之有機物骨架來修飾表面）為較佳。作為能夠與有機雜質相互作用之有機物骨架，例如可列舉如與有機雜質反應而能夠將有機雜質捕獲到有機雜質吸附過濾器等這樣的化學結構。更具體而言，例如，作為有機雜質包含二丁基羥基甲苯（BHT），作為有機物骨架而可列舉苯基。又，想要進一步減少醇雜質的量時，使用容易與醇雜質相互作用之有機雜質吸附過濾器等。

作為構成有機雜質吸附過濾器等之基材（材質），可列舉承載了活性碳之纖維素、矽藻土、尼龍、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及氟樹脂等。

又，有機雜質吸附過濾器等中還能夠使用將日本特開 2002-273123 號公報及日本特開 2013-150979 號公報中記載之活性碳的固結於不織布而成之過濾器等。

【0272】 作為有機雜質吸附過濾器等，除了上述所示之化學吸附（使用了表面具有能夠與有機雜質相互作用之有機物骨架之有機雜質去除過濾器等進行之吸附）以外，還能夠應用物理吸附方法。

例如，作為有機雜質包含 BHT 時，BHT 的結構比 10\AA （ $=1\text{nm}$ ）大。因此，藉由使用孔徑為 1nm 的有機雜質吸附過濾器等，BHT 無法通過過濾器的孔。亦即，BHT 藉由過濾器等以物理方式被捕獲，因此從被純化物去除。如

此，有機雜質的去除，不僅能夠應用化學相互作用還能夠應用物理去除方法。但是，此時，3nm 以上的孔徑的過濾器用作「粒子去除過濾器」，小於 3nm 的孔徑的過濾器用作「有機雜質吸附過濾器」。

本說明書中，1Å（埃）相當於 0.1nm。

【0273】 ··離子交換處理製程

上述過濾製程還可以含有離子交換製程。

作為離子交換製程，使被純化物通過離子交換單元之製程為較佳。作為使被純化物通過離子交換單元之方法並無特別限定，可列舉在移送被純化物之移送管路的中途配置離子交換單元，並藉此加壓或未加壓使有機溶劑通過上述離子交換單元。

【0274】 作為離子交換單元並無特別限定，能夠使用公知的離子交換單元。作為離子交換單元，例如可列舉在塔狀的容器內填充離子交換樹脂者及離子吸附膜等。

【0275】 作為離子交換製程的一形態，可列舉使用以單床設置有陽離子交換樹脂或陰離子交換樹脂作為離子樹脂者、以複床設置有陽離子交換樹脂和陰離子交換樹脂者及以混床設置有陽離子交換樹脂與陰離子交換樹脂者之製程。

作為離子交換樹脂，為了減少來自離子交換樹脂的水分溶出，使用盡可能不含有水分的乾燥樹脂為較佳。作為該種乾燥樹脂，能夠使用市售品，可舉出 Organo Corporation 製的 15JS-HG·DRY（商品名，乾燥陽離子交換樹脂，水分 2%以下）及 MSPS2-1·DRY（商品名，混床樹脂，水分 10%以下）等。

上述離子交換製程在已說明之蒸餾製程之前或後述水分調整製程之前實施為較佳。

【0276】 作為離子交換製程的其他形態，可列舉使用離子吸附膜之製程。

藉由使用離子吸附膜，能夠進行高流速下的處理。再者，作為離子吸附膜並無特別限定，例如可列舉 NEOSEPTA（商品名，ASTOM Corporation 製）等。

上述離子交換製程在已說明之蒸餾製程之後實施為較佳。藉由經上述離子交換製程，在純化裝置內積聚之雜質流出時能夠將其去除，或能夠去除來自被用作移送管路之不鏽鋼（SUS）等的配管的溶出物。

【0277】 ·水分調整製程

水分調整製程是調整被純化物中所含有之水的含量之製程。作為水的含量的調整方法並無特別限定，可列舉在被純化物中添加水的方法及去除被純化物中的水之方法。

作為去除水之方法並無特別限定，能夠使用公知的脫水方法。

作為去除水之方法，可列舉脫水膜、不溶於有機溶劑之水吸附劑、使用乾燥之惰性氣體之曝氣置換裝置及加熱或真空加熱裝置等。

使用脫水膜時，進行基於滲透氣化（PV）或蒸氣透過（VP）之膜脫水。脫水膜是例如作為透水性膜模組而構成者。作為脫水膜，能夠使用由聚醯亞胺系、纖維素系及聚乙烯醇系等高分子系或沸石等無機系的素材構成之膜。

水吸附劑添加於被純化物中而使用。作為水吸附劑，可舉出沸石、5 氧化 2 磷、矽膠、氯化鈣、硫酸鈉、硫酸鎂、無水氯化鋅、發煙硫酸及鹼石灰等。

再者，脫水處理中使用沸石（尤其 UNION SHOWA K.K.製的 molecular sieve（商品名）等）時，亦能夠去除烯烴類。

【0278】 再者，已說明之成分調整製程在密閉狀態且被純化物中混入水之可能性低的惰性氣體環境下進行為較佳。

又，為了盡可能抑制水分的混入，各處理在露點溫度為 -70°C 以下的惰性氣體環境下進行為較佳。這是因為在 -70°C 以下的惰性氣體環境下，氣相中的水分濃度為 2 質量 ppm 以下，因此水分混入有機溶劑中之可能性變低。

【0279】 再者，藥液的製造方法除上述各製程以外亦可包含例如國際公開第 WO2012/043496 號記載之使用了碳化矽之金屬成分的吸附純化處理製程。

【0280】 《其他製程》

上述藥液的製造方法除有機溶劑準備製程及純化製程以外，在發揮本發明的效果之範圍內亦可包含其他製程。作為其他製程並無特別限定，例如可列舉除電製程。

【0281】 （除電製程）

除電製程是藉由對被純化物進行除電來降低被純化物的帶電電位之製程。

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

使被純化物與導電性材料接觸之時間為 0.001~60 秒鐘為較佳，0.001~1 秒鐘為更佳，0.01~0.1 秒鐘為進一步較佳。作為導電性材料，可舉出不鏽鋼、金、鉑、金剛石及玻璃碳等。

作為使被純化物與導電性材料接觸之方法，例如可舉出將由導電性材

料構成之接地之篩網配置於管路內部，並在此通入被純化物之方法等。

【0282】 在選自包括有機溶劑準備製程及純化製程的組群中之至少一種製程之前包含上述除電製程為較佳。

【0283】 本發明的藥液的製造方法中，在與製造、保管及輸送中的任一個有關的裝置及製程（包括連接製程、填充製程、汽車油箱及儲罐）中藥液所接觸之部分在製造本發明的藥液之前清洗為較佳。使用於清洗之液體並無特別限定，當為本發明的藥液其本身或將本發明的藥液稀釋而得者時，可顯著地獲得本發明的效果。或者能夠使用實際上不包含含有金屬原子之粒子、金屬離子成分及有機雜質，或該成分充分被減少的有機溶劑。清洗可進行複數次，又亦可使用 2 種以上有機溶劑，亦可將它們混合而使用。可以是循環清洗。

能夠藉由測定用於清洗之液體中所包含之金屬原子的含量或金屬離子成分來判斷是否充分清洗製造相關的裝置。

【0284】 《無塵室》

包括上述藥液的製造、容器的開封和/或清洗、藥液的填充等操作、處理分析及測定全部在無塵室進行為較佳。無塵室滿足 14644-1 無塵室基準為較佳。滿足 ISO（國際標準化組織）等級 1、ISO 等級 2、ISO 等級 3 及 ISO 等級 4 中的任一種為較佳，滿足 ISO 等級 1 或 ISO 等級 2 為更佳，滿足 ISO 等級 1 為進一步較佳。

【0285】 [電子元件的製造方法]

又，本發明還有關於包含上述本發明的圖案形成方法之電子元件的製造方法。藉由本發明的電子元件的製造方法製造之電子元件是適當地搭載

於電氣電子設備（例如家電、OA（辦公室自動化，Office Automation）相關設備、媒體相關設備、光學用設備及通信設備等）者。

【0286】 [套組]

又，本發明還有關於具備上述藥液及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之套組。

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物是含有由上述式（I）表示之樹脂之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、或是含有上述具有含酚性羥基之重複單元，並含有具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團之樹脂（樹脂 P）之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

藉由上述套組，能夠形成顯影性及缺陷抑制性能優異的圖案。

【0287】 以下，表示本發明的套組的具體態樣。

（態樣 1）一種套組，其具備顯影液及上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述顯影液相當於上述藥液。

（態樣 2）一種套組，其具備顯影液、沖洗液、上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述顯影液及上述沖洗液相當於上述藥液。

（態樣 3）上述（態樣 1）及上述（態樣 2）所示之態樣的套組中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；及

含有金屬原子之金屬雜質，

上述醇雜質的合計含量相對於組成物的總質量為 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm。

(態樣 4) 上述 (態樣 1) 及上述 (態樣 2) 所示之態樣的套組中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；及

含有金屬原子之金屬雜質，

上述醇雜質的合計含量相對於組成物的總質量為 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

上述金屬雜質含有選自包含 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少一種特定金屬原子，

上述特定金屬原子為選自包含 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之 1 種時，上述特定金屬原子的含量相對於組成物的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

上述特定金屬原子為選自包含 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子中的組群中之 2 種以上時，各上述特定金屬原子的含量相對於組成物的總質量為 0.001~100 質量 ppt，

組成物中所包含之上述金屬原子的合計含量相對於組成物的總質量為 0.1~500 質量 ppt。

【0288】 在可獲得優異的顯影性和優異的缺陷抑制性且容易製造的方面而言，上述套組中，上述 (態樣 1) 及上述 (態樣 2) 為較佳，上述 (態樣 1) 為更佳。

[實施例]

【0289】 以下基於實施例進一步對本發明進行詳細說明。以下的實施例中

所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等，只要不脫離本發明的宗旨，就能夠適當地進行變更。從而，本發明的範圍不應藉由以下所示之實施例而作限定性解釋。

【0290】 [顯影性、缺陷抑制性能及橋接缺陷抑制性能的評價 1]

[有機溶劑的準備]

為了製造實施例及比較例的藥液，準備了以下有機溶劑。各有機溶劑使用了純度 99 質量%以上的高純度級別。再者，括號內表示了各有機溶劑的簡稱。

- 乙酸丁酯 (nBA)
- 丙二醇單甲醚 (PGME)
- 丙二醇單乙醚 (PGEE)
- 丙二醇單丙醚 (PGPE)
- 乳酸乙酯 (EL)
- 環戊酮 (CyPe)
- 環己酮 (CyHe)
- 丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)
- 乙酸丁酯 (nBA)
- 4-甲基-2-戊醇 (MIBC)
- 1-己醇
- 2-庚酮
- 乙酸異戊酯
- 異丙醇 (IPA)

【0291】〔顯影液用藥液的製備〕

<顯影液用藥液 A1 的製作>

作為有機溶劑，準備乙酸丁酯（nBA），並藉由以下方法製造了顯影液用藥液 A1。

製造時，使用了接液部藉由四氟乙烯樹脂（聚四氟乙烯；PTFE）形成之不鏽鋼罐且複數個過濾器單元藉由循環管路連接之裝置。又，上述循環管路的中途配置了泵。再者，循環管路及泵的接液部由四氟乙烯樹脂形成。所使用之過濾器從罐側依次如下。

【0292】 ·第一金屬離子吸附過濾器（Entegris,Inc.製的 15nm IEX PTFE（在 PTFE 製的基材的表面具有磺酸基之孔徑 15nm 的過濾器））

·粒子去除過濾器（Entegris,Inc.製的 12nm PTFE（是 PTFE 製的除粒徑 12nm 的過濾器。））

·第二金屬離子吸附過濾器（Entegris,Inc.製的 15nm IEX PTFE（在 PTFE 製的基材得表面具有磺酸基之孔徑 15nm 的過濾器））

·有機雜質吸附過濾器（特殊過濾器 A（將日本特開 2013-150979 號公報中所記載的活性碳固著於不織布之過濾器））

【0293】 另外，在上述有機雜質吸附過濾器的下游側設置有含有分子篩 3A（UNION SHOWA K.K.製，脫水劑）之水分調整機構。

【0294】 將乙酸丁酯（nBA）填充於罐之後，使含有上述過濾器及水分調整機構之管路循環複數次，從而獲得了顯影液用藥液 A1。

【0295】 <顯影液用藥液 A2~A140 的製作>

適當調整通過所使用之原料和/或過濾器之次數等，並藉由與上述顯影

液用藥液 A1 相同的方法，以在下述表 1、3、5、7、9 及 11 中所示之組成獲得了顯影液用藥液 A2～A140。

【0296】 <藥液中所含有之各成分的含量等的測定方法>

藉由各實施例及比較例製作之藥液中所含有之各成分的含量等的測定中，使用了以下方法。再者，以下測定在滿足所有 ISO（國際標準化機構）等級 2 以下之水平的無塵室進行。為了提高測定精度，各成分的測定中，通常的測定中為檢測界限以下時，以體積換算濃縮成 100 分之 1 而進行測定，並換算成濃縮前的有機溶劑的含量而算出了含量。將結果示於表 1、3、5、7、9 及 11。

【0297】 （有機溶劑、醇雜質、有機雜質的含量）

藉由各實施例及比較例製作之藥液中所含有之有機溶劑、醇雜質及有機雜質的含量，使用氣相層析質譜儀（產品名為「GCMS-2020」，Shimadzu Corporation 製）來進行了測定。將結果示於表 1、3、5、7、9 及 11。再者，在此所說之有機雜質的含量是指包含醇雜質在內之有機雜質的總計含量。

【0298】 《測定條件》

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

試樣導入法：分離 75kPa 壓力

恆定氣化室溫度：230°C

柱烘箱溫度：80°C（2min）-500°C（13min）

升溫速度 15°C/min

載氣：氮氣隔熱吹掃

流量：5mL/min

分離比：25：1

接口溫度：250°C

離子源溫度：200°C

測定模式：掃描（Scan） $m/z=85\sim 500$

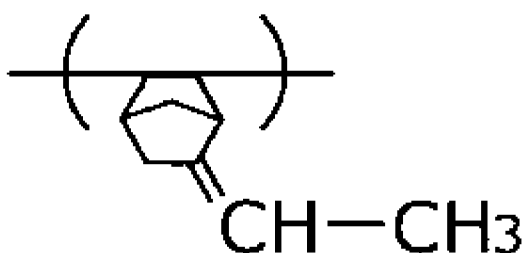
試樣導入量：1 μ L

【0299】 《除醇雜質以外的有機雜質》

在表中以簡稱表示之除醇雜質以外的有機雜質相當於下述化合物。

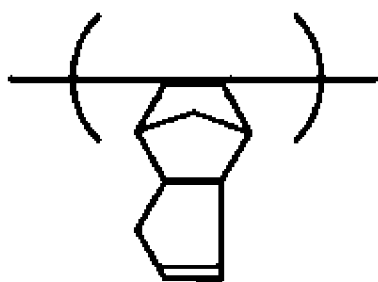
ENB：5-伸乙基-2-降冰片烯的加成聚合物（下述結構式）

【0300】 [化學式 32]



【0301】 DCP：環戊二烯的加成聚合物（下述結構式）

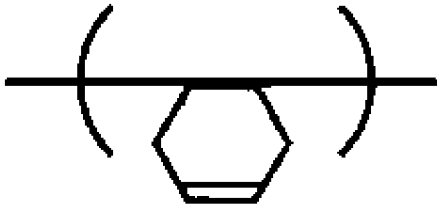
【0302】 [化學式 33]



【0303】 DOP：鄰苯二甲酸二辛酯

HD：1,4-己二烯的加成聚合物（下述結構式）

【0304】 [化學式 34]



【0305】 DIDP：鄰苯二甲酸二異癸酯

DINA：己二酸二異壬基酯

DPHP：鄰苯二甲酸二（2-丙基庚基）酯

DINP：鄰苯二甲酸二異壬酯

DBP：鄰苯二甲酸二丁酯

BBzP：鄰苯二甲酸苄基丁基酯

DIDP：鄰苯二甲酸二異癸酯

DIOP：鄰苯二甲酸二異辛酯

DEP：鄰苯二甲酸二乙酯

DIBP：鄰苯二甲酸二異丁酯

TMTM：偏苯三酸三甲酯

ATM：偏苯三酸三（正辛基正癸基）

LTM：偏苯三酸三（庚基、壬基）

OTM：偏苯三酸三（辛基）

DEHA：己二酸二辛酯

DMAD：己二酸二甲酯

MMAD：己二酸單甲酯

DBS：癸二酸單甲酯

DBM：馬來酸二丁酯

DIBM：馬來酸二異丁酯

Azelates：壬二酸酯

Benzoates：苯甲酸酯

DEHT：對苯二甲酸二辛酯

DINCH：1,2-環己烷二羧酸二異壬基酯

Epoxidized vegetable oils：環氧化植物油

ASE：烷基磺酸苯酯

ETSA：N-乙基-甲苯磺醯胺

HP BSA：N-（2-羥丙基）苯磺醯胺

BBSA-NBBS：N-（正丁基）苯磺醯胺

TCP：磷酸三甲苯酯

TBP：磷酸三丁酯

3G6：二己酸三乙二醇酯

4G7：二庚酸四乙二醇酯

TEC：檸檬酸三乙酯

ATEC：乙醯檸檬酸三乙酯

TBC：檸檬酸三丁酯

ATBC：乙醯檸檬酸三丁酯

TOC：檸檬酸三辛酯

ATOC：乙醯檸檬酸三辛酯

THC：檸檬酸三己酯

ATHC：乙醯檸檬酸三己酯

BTHC：檸檬酸丁醯基三己酯

TMC：檸檬酸三甲酯

ESBO：環氧化大豆油

NG：硝酸甘油

BTTN：丁三醇三硝酸酯

DNT：二硝基甲苯

TMETN：三羥甲基乙烷三硝酸酯

DEGDN：二乙二醇二硝酸酯

TEGDN：三乙二醇二硝酸酯

BDNPF：雙（2,2-二硝基丙基）縮甲醛

BDNPA：雙（2,2-二硝基丙基）縮乙醛

TNEN：2,2,2-三硝基乙基-2-硝基乙基醚

【0306】 （水的含量的測定）

測定了藉由各實施例及比較例製作之藥液中所含有之水的含量。測定時，使用了 Karl Fischer 水分計（產品名為「MKC-710M」，KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.製，Karl Fischer 電量滴定式）。將結果示於表 1、3、5、7、9 及 11。

【0307】 （金屬原子的含量的測定）

在各實施例及比較例中製造之藥液中的金屬雜質中所含之金屬原子的含量使用 Agilent 8800 三重四極桿 ICP-MS（半導體分析，選項#200）來測定。將結果示於表 1、3、5、7、9 及 11。

【0308】 （測定條件）

樣品導入系統使用了與石英火炬同軸型 PFA（聚四氟乙烯）霧化器（自吸用）及鉑接口錐。冷等離子體條件的測定參數如以下。

・RF（射頻，Radio Frequency）輸出（W）：600

・載氣流量（L/min）：0.7

・補充氣體流量（L/min）：1

・採樣深度（mm）：18

【0309】 （粗粒子數）

對藉由各實施例及比較例製作之藥液中所含有之粗粒子數進行了測定。

再者，關於上述藥液，製備後在室溫下放置 1 天之後，使用基於動態光散射法之光散射式液中粒子計數器（RION Co., Ltd.製，型號：KS-18F，光源：半導體雷射激發固體雷射（波長 532nm，額定輸出 500mW）、流量：10mL/分鐘），進行 5 次 1mL 中所包含之 0.1 μ m 以上的尺寸的被計數體的計數，將其平均值設為測量值。

再者，在藉由 PSL（聚苯乙烯乳膠，Polystyrene Latex）標準粒子液進行校正之後使用了上述光散射式液中粒子計數器。將結果示於表 1、3、5、7、9 及 11。

【0310】〔預濕用藥液的製備〕

<預濕用藥液 B1~B136 的製作>

適當調整通過所使用之原料和/或過濾器之次數等，並藉由與上述顯影液用藥液 A1 相同的方法，以下述表 2、4、6、8、10 及 12 所示之組成獲得了預濕用藥液 B1~B136。

【0311】〔沖洗用藥液的製備〕

〈沖洗用藥液 C1~C44 的製作〉

適當調整通過所使用之原料和/或過濾器之次數等，並藉由與上述顯影液用藥液 A1 相同的方法，以在下述表 2、4、6、8、10 及 12 中所示之組成獲得了沖洗用藥液 C1~C44。

【0312】〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備〕

〈感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1~4 的製備〉

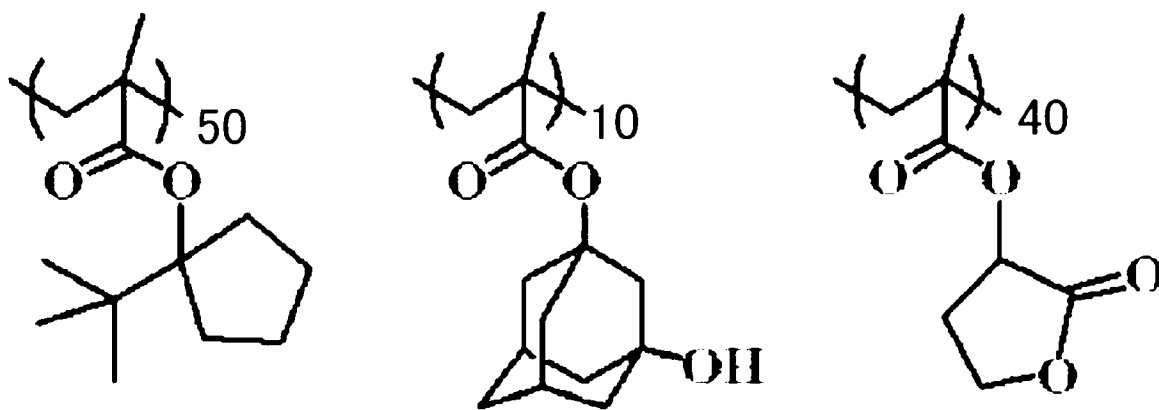
作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，使用了下述組成物。再者，關於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，混合各成分之後，藉由具有 0.03 μm 的孔徑之聚乙烯過濾器進行過濾而製備。

以下，分別示出感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1~4。

【0313】（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1）

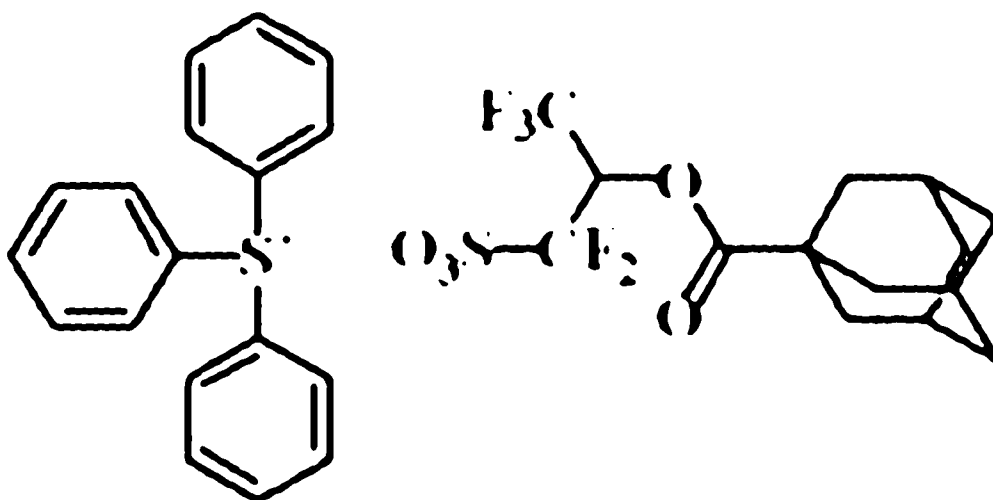
酸分解性樹脂（由下述式表示之樹脂（重量平均分子量（Mw）：7500）：各重複單元中記載之數值表示莫耳%。）：100 質量份

【0314】 [化學式 35]



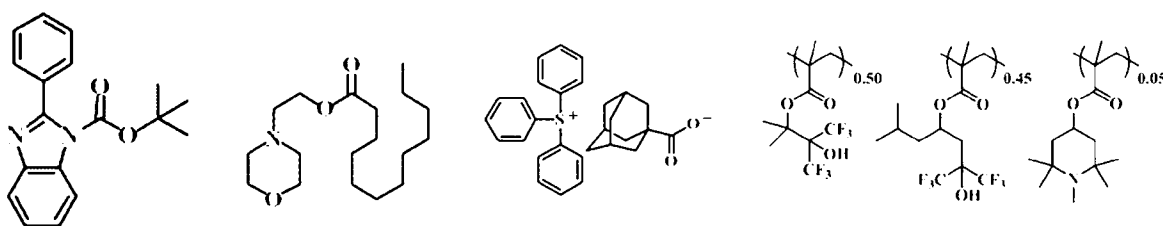
【0315】 下述所示之光酸產生劑：8 質量份

【0316】 [化學式 36]



【0317】 下述所示之淬滅劑：5 質量份（質量比從左開始依次設為 0.1:0.3:0.3:0.2。）。再者，下述淬滅劑中，聚合物類型淬滅劑的重量平均分子量（Mw）是 5000。又，各重複單元中記載之數值是指莫耳比。

【0318】 [化學式 37]

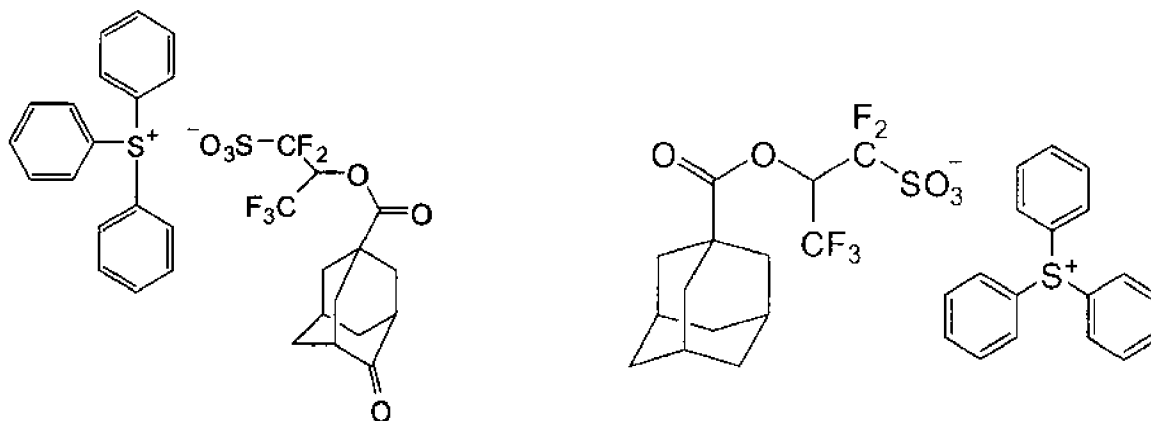


【0319】 下述所示之疏水性樹脂：4 質量份（質量比從左開始依次設為 0.5:0.5。）。再者，下述疏水性樹脂中，左側的疏水性樹脂的重量平均分子量（Mw）是 7000，右側的疏水性樹脂的重量平均分子量（Mw）是 8000。再者，各疏水性樹脂中，各重複單元所記載之數值是指莫耳比。

【0320】 [化學式 38]

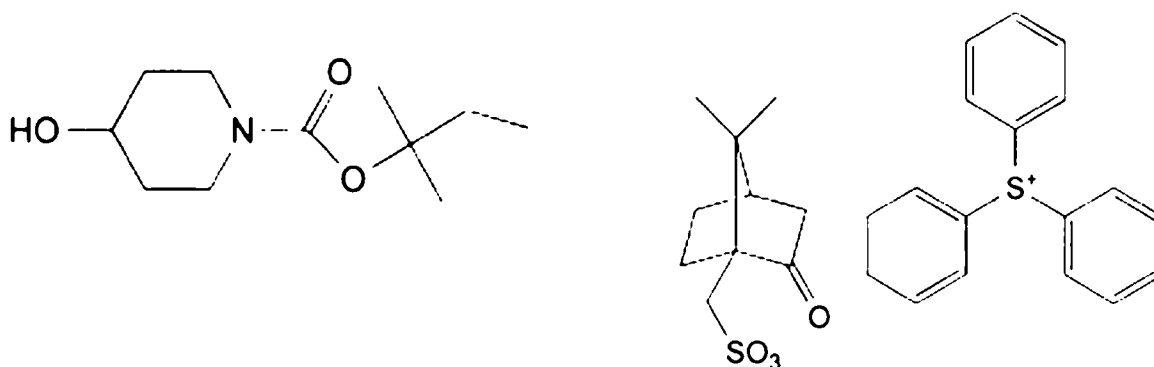
【0324】 下述所示之光酸產生劑：12 質量份（質量比從左開始依次設為 0.5:0.5。）

【0325】 [化學式 40]



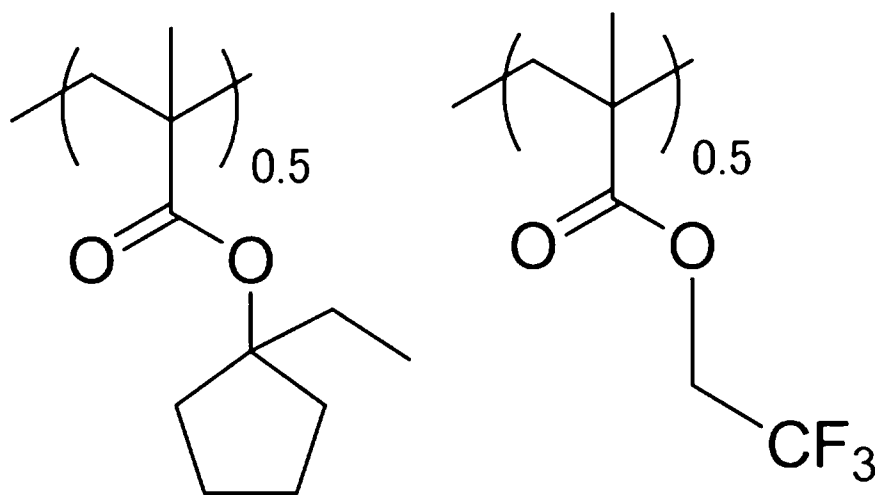
【0326】 下述所示之淬滅劑：5 質量份（質量比從左開始依次設為 0.3:0.7。）

【0327】 [化學式 41]

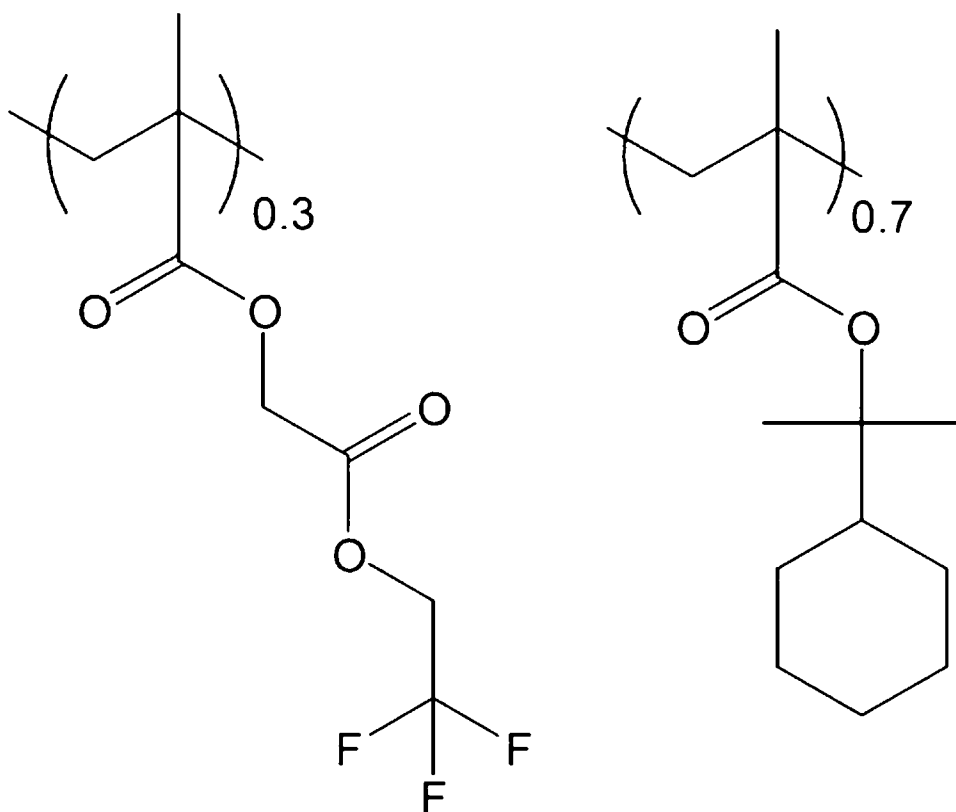


【0328】 下述所示之疏水性樹脂：5 質量份（質量比從上開始依次設為 0.8:0.2。）再者，下述疏水性樹脂中，上段的疏水性樹脂的重量平均分子量（Mw）是 8000，下段的疏水性樹脂的重量平均分子量（Mw）是 6000。再者，各疏水性樹脂中，各重複單元所記載之數值是指莫耳比。

【0329】 [化學式 42]



【0330】 [化學式 43]



【0331】 溶劑：

PGMEA (丙二醇單甲醚乙酸酯)：3 質量份

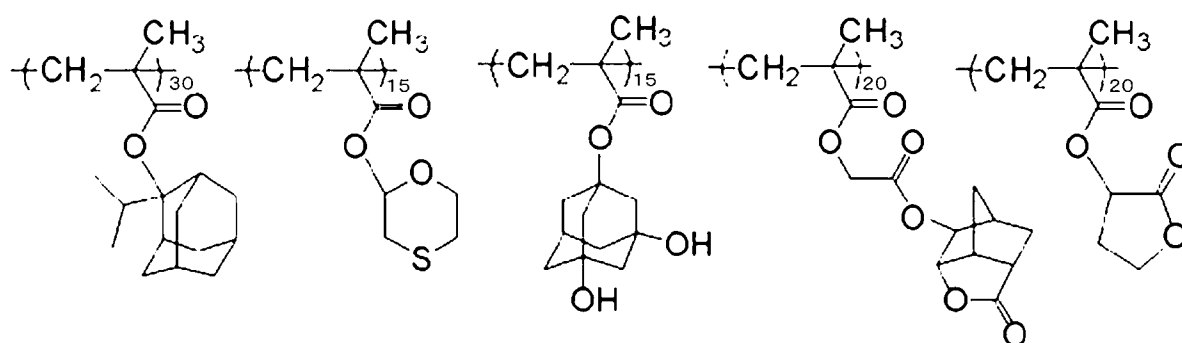
環己酮：600 質量份

γ -BL (γ -丁內酯)：100 質量份

【0332】 (感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 3)

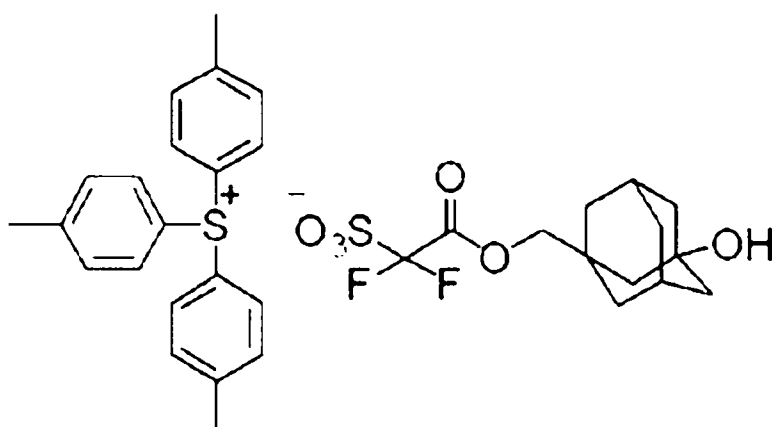
酸分解性樹脂(由下述式表示之樹脂(重量平均分子量(Mw): 8000):
各重複單元中記載之數值表示莫耳%。): 100 質量份

【0333】 [化學式 44]



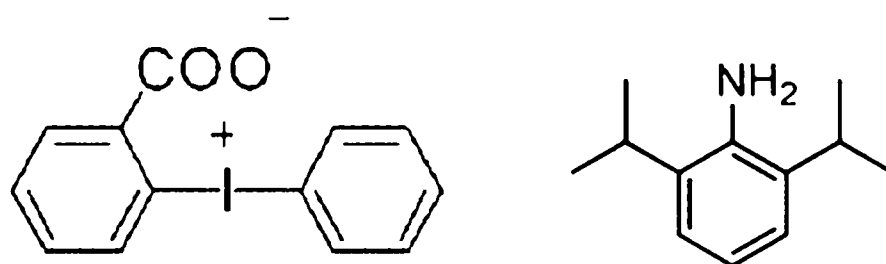
【0334】 下述所示之光酸產生劑: 15 質量份

【0335】 [化學式 45]



【0336】 下述所示之淬滅劑: 7 質量份(質量比從左開始依次設為 1:1。)

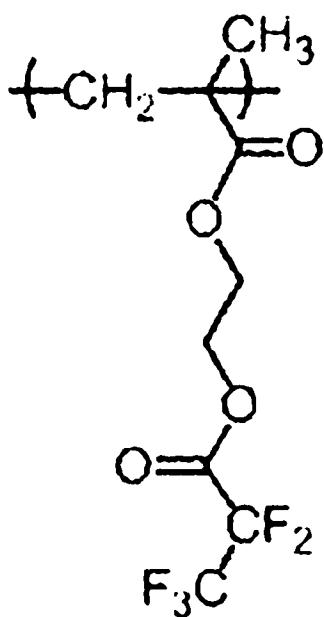
【0337】 [化學式 46]



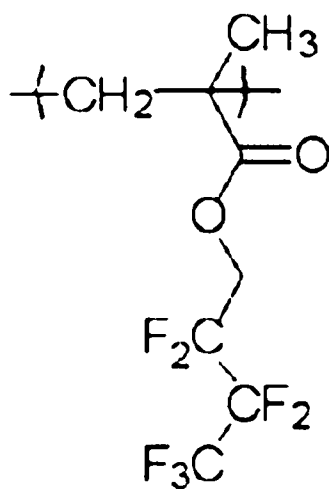
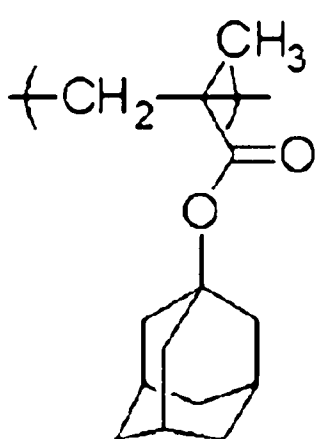
【0338】 下述所示之疏水性樹脂: 20 質量份(質量比從上開始依次設為 3:

7。) 再者，下述疏水性樹脂中，上段的疏水性樹脂的重量平均分子量 (Mw) 是 10000，下段的疏水性樹脂的重量平均分子量 (Mw) 是 7000。再者，下段所示之疏水性樹脂中，各重複單元的莫耳比從左開始依次為 0.67、0.33。

【0339】 [化學式 47]



【0340】 [化學式 48]



【0341】 溶劑：

PGMEA (丙二醇單甲醚乙酸酯)：50 質量份

PGME (丙二醇單甲醚): 100 質量份

2-庚酮: 100 質量份

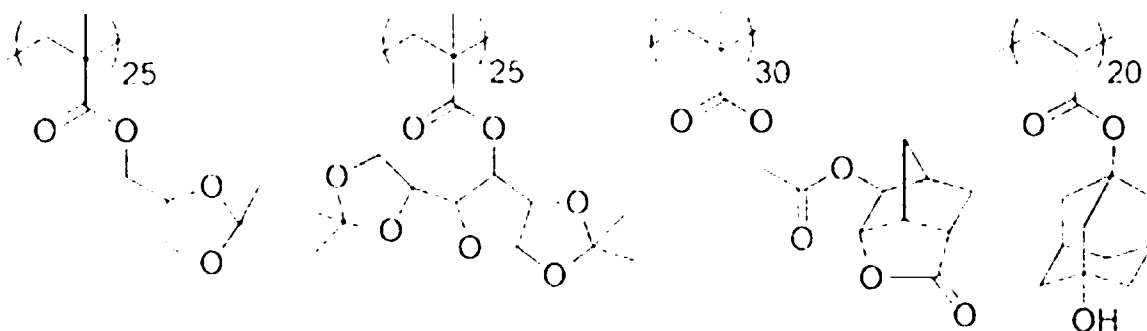
γ -BL (γ -丁內酯): 500 質量份

【0342】 (感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 4)

酸分解性樹脂(由下述式表示之樹脂(重量平均分子量(Mw): 6500):

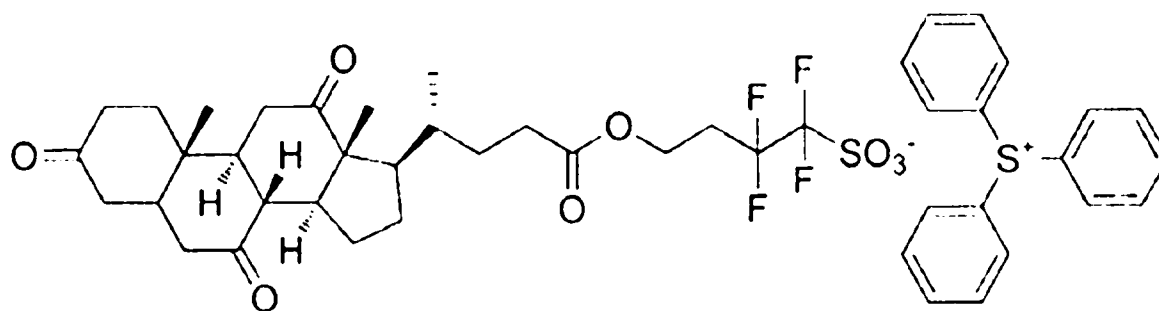
各重複單元中記載之數值表示莫耳%。): 80 質量份

【0343】 [化學式 49]



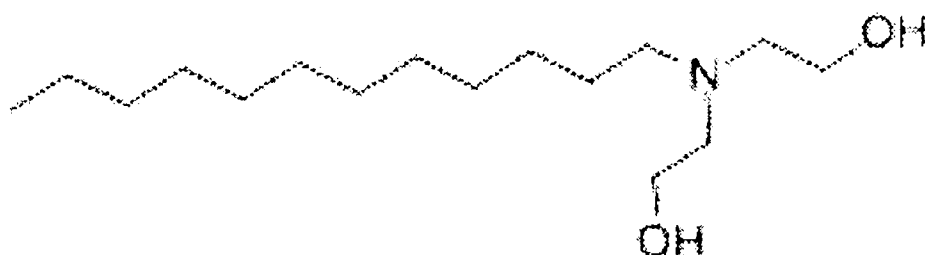
【0344】 下述所示之光酸產生劑: 15 質量份

【0345】 [化學式 50]



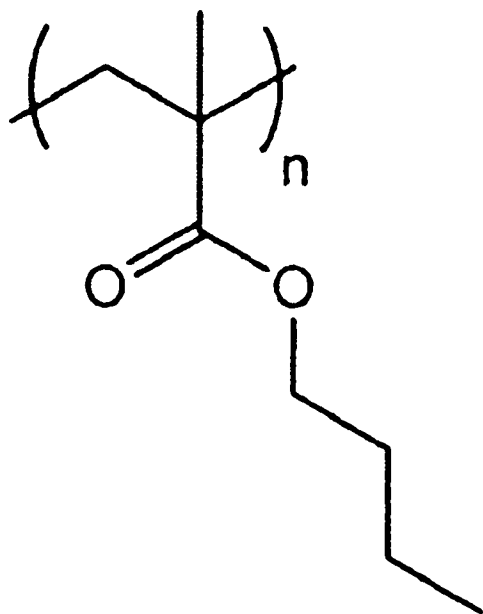
【0346】 下述所示之淬滅劑: 5 質量份

【0347】 [化學式 51]



【0348】 下述所示之疏水性樹脂（重量平均分子量（Mw）5000）：60 質量份

【0349】 [化學式 52]



【0350】 溶劑：

PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）：70 質量份

HBM（甲基-2-羥基丁酸酯）：100 質量份

環己酮：700 質量份

【0351】 再者，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1~4 所含有之各種樹脂的重量平均分子量（Mw）是作為展開溶劑而使用四氫呋喃（THF）並藉由 GPC 法求出之聚苯乙烯換算值。

再者，具體的裝置為如下。

裝置：Tosoh Corporation 製 HLC-8120。

柱：Tosoh Corporation 製 TSK gel Multipore HXL-M

【0352】（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1A）

又，在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1 中，將有機溶劑變更為下述表 13 所示之藥液 X1（PGMEA：3 質量份，環己酮：600 質量份， γ -BL：100 質量份），除此以外，藉由相同的方法製備了感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1A。

【0353】（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 2A）

又，在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 2 中，將有機溶劑變更為下述表 13 所示之藥液 X2（PGMEA：3 質量份，環己酮：600 質量份， γ -BL：100 質量份），除此以外，藉由相同的方法製備了感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 2A。

【0354】（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 3A）

又，在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 3 中，將有機溶劑變更為下述表 13 所示之藥液 X3（PGMEA：50 質量份，PGME：100 質量份，2-庚酮：100 質量份， γ -BL：500 質量份），除此以外，藉由相同的方法製備了感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 3A。

【0355】（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 4A）

又，在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 4 中，將有機溶劑變更為下述表 13 所示之藥液 X4（PGMEA：70 質量份，HBM：100 質量份，環己酮：700 質量份），除此以外，藉由相同的方法製備了感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 4A。

【0356】〔評價〕

<基於 NTI 圖案顯影之抗蝕劑評價>

《抗蝕劑圖案的形成》

藉由以下所示之操作形成了抗蝕劑圖案。

【0357】（基板的準備製程）

在矽晶圓上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（Nissan Chemical Industries, Ltd.製），並在 205°C 下進行 60 秒鐘烘烤，從而形成了膜厚 78nm 的防反射膜。

【0358】（預濕製程）

為了改良塗佈性，向形成有防反射膜之矽晶圓的防反射膜側的表面滴加預濕液（使用了下述表 2、4、6、8、10 及 12 所記載的預濕用藥液 B1～B136 中的任一個。其中，表中表示為「-」時，未實施預濕製程。），並實施了旋轉塗佈。

【0359】（抗蝕劑膜形成製程）

接著，在上述預濕製程後的防反射膜上，塗佈已製備之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（使用了下述表 1、3、5、7、9 及 11 所記載的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 1～4、1A～4A 中的任一個），並在 100°C 下經過 60 秒鐘進行預烘焙（PB），從而形成了膜厚 150nm 的抗蝕劑膜。

【0360】（曝光、顯影製程）

使用 ArF 準分子雷射掃描儀（NA0.75），以 25[mJ/cm²]對所獲得之晶圓進行了圖案曝光。之後，在 120°C 下進行了 60 秒鐘加熱（PEB）。接著，藉由顯影液（使用下述表 1、3、5、7、9 及 11 所記載的顯影液用藥液 A1～A140 中的任一個）旋覆浸沒 30 秒鐘而進行了顯影。接著，藉由沖洗液（使用了下述表 1、3、5、7、9 及 11 所記載的沖洗用藥液 C1～C44 中的任一

個。其中，表中表示為「-」時，未實施沖洗製程。）旋覆浸沒 30 秒鐘而進行了清洗。接著，以 4000rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒鐘，藉此形成了負型抗蝕劑圖案。之後，對所獲得之負型抗蝕劑圖案以 200°C 進行了後烘焙（POB）300 秒鐘。經過上述製程，獲得了線/間隙為 1:1 的 L/S 圖案。

【0361】 關於上述中獲得之實施例 1~128 及比較例 1~12 的各圖案，實施了顯影性及缺陷抑制性能的評價。評價方法分別如下。

【0362】 《缺陷抑制性能》

使用圖案缺陷裝置（Hitachi High-Technologies Corporation 製 MULTI PURPOSE SEM（Scanning Electron Microscope，掃描電子顯微鏡）「Inspigo」RS6000 系列），對形成有上述抗蝕劑圖案之晶圓的圖案上的缺陷數進行了測定。結果依據以下基準進行了評價。將結果分別示於表 1、3、5、7、9 及 11。

-評價基準-

AA：缺陷數為 30 個以下。

A：缺陷數大於 30 個且 50 個以下。

B：缺陷數大於 50 個且 100 個以下。

C：缺陷數大於 100 個且 150 個以下。

D：缺陷數大於 150 個且 200 個以下。

E：缺陷數大於 200 個。

【0363】 《橋接缺陷抑制性能》

使用圖案缺陷裝置（Hitachi High-Technologies Corporation 製 MULTI PURPOSE SEM（Scanning Electron Microscope，掃描電子顯微鏡）「Inspigo」RS6000 系列），對形成有上述抗蝕劑圖案之晶圓的圖案上的橋接缺陷數進行了測定。結果依據以下基準進行了評價。將結果分別示於表 2、4、6、8、10 及 12。

ago」RS6000 系列)，對形成有上述抗蝕劑圖案之晶圓的圖案上的缺陷數進行了測定。以缺陷坐標為基礎利用 SEM 對各缺陷的形態進行了確認。結果依據以下基準進行了評價。將結果分別示於表 1、3、5、7、9 及 11。

-評價基準-

AA：缺陷數為 5 個以下。

A：橋接缺陷數大於 5 個且 10 個以下。

B：橋接缺陷數大於 10 個且 20 個以下。

C：橋接缺陷數大於 20 個且 50 個以下。

D：橋接缺陷數大於 50 個且 100 個以下。

E：橋接缺陷數大於 100 個。

【0364】 《顯影性》

圖案形成後，使用長度測量掃描型電子顯微鏡（Hitachi, Ltd.製 S9380I I），對線圖案上表面及間隙部分進行了觀察。以能夠作為線圖案沒有中斷，實用上較佳之形狀而形成之線圖案的寬度對顯影性進行了評價。所形成之圖案尺寸的值越小，則表示性能越良好。再者，以下評價中，例如 L/S 小於 80nm 是指能夠形成線及間隙的各寬度小於 80nm 的圖案。將結果分別示於表 1、3、5、7、9 及 11。

AA：L/S=小於 80nm

A：L/S=80nm 以上且小於 120nm

B：L/S=120nm 以上且小於 150nm

C：L/S=150nm 以上且小於 200nm

D：L/S=200nm 以上且小於 250nm

E : L/S=250nm 以上

【0365】 表中、「抗蝕劑組成物」是指感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，有機溶劑的含量相當於從藥液的總質量減去有機雜質、水分及金屬雜質的總計量之量，實施例中均為 98 質量%以上。

又，表 1 所記載之預濕液的藥液編號相當於表 2 所記載之預濕液的藥液編號。亦即，例如，表 2 所記載之預濕液 B1 是詳細地表示表 1 所記載之預濕液 B1 的組成。又，關於表 1 所記載之沖洗液亦相同。又，關於表 3 至表 12 亦相同。

再者，表中的「金屬原子的含量（質量 ppt）」欄的「其他」表示除 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子以外的其他金屬原子的量，具體而言，表示 Na、K、Ca、Cu、Mg、Mn、Li、Al 及 Sn 等金屬原子。

又，表中的「有機雜質」欄中的「含量」表示有機雜質的總計含量。又，「有機雜質」欄中亦一併記載藥液所含有之「除醇雜質以外的有機雜質的種類」。

又，表中的「醇雜質」欄表示醇雜質的總計含量。

又，表中、「<A」之標記是酯小於 A。例如，「<0.1」的情況是酯小於 0.1。

【0366】 [表 1]

試驗例	抗蝕劑組成物的種類	種澱液		顯影液用藥液組成						沖洗液		評價									
		種澱液的藥液編號及溶劑種類(表 2 中示出成分的詳細內容)	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質		水分(質量%)	金屬原子的含量(質量 ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	沖洗液的藥液編號及溶劑種類(表 2 中示出成分的詳細內容)	顯影性	缺陷抑制性能	橋接缺陷抑制性能					
					含量(質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)		醇雜質(質量 ppm)	Fe	Cr	Ni						Pb	其他	總計		
實施例 1	1	B 1	PGME	A 1	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 2	1	B 2	PGEE	A 2	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 3	1	B 3	PGPE	A 3	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 4	1	B 4	EL	A 4	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 5	1	B 5	CyPe	A 5	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A	
實施例 6	1	B 6	CyHe	A 6	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 7	1	B 7	PGMEA	A 7	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 8	1	-	-	A 8	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A	
實施例 9	1	B 8	CyHe	A 9	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	Cl	MIBC	AA	AA	AA
實施例 10	1	B 9	CyHe	A 10	nBA	150	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	A	A	
實施例 11	1	B 10	CyHe	A 11	nBA	150	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	-	B	B	B	
實施例 12	1	B 11	CyHe	A 12	nBA	150	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	-	C	C	C	
實施例 13	1	B 12	CyHe	A 13	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	-	A	A	A	
實施例 14	1	B 13	CyHe	A 14	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	-	A	B	B	
實施例 15	1	B 14	CyHe	A 15	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	-	A	B	B	
實施例 16	1	B 15	CyHe	A 16	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	B	B	
實施例 17	1	B 16	CyHe	A 17	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	C	C	C	
實施例 18	1	B 17	CyHe	A 18	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	-	A	B	B	
實施例 19	1	B 18	CyHe	A 19	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	-	A	C	C	
實施例 20	1	B 19	CyHe	A 20	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C2	IPA	A	A	A
實施例 21	1	B 20	CyHe	A 21	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C3	PGMEA	A	A	A
實施例 22	1	B 21	CyHe	A 22	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	-	C	B	B	B
實施例 23	1	B 22	CyHe	A 23	1-己醇	350	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	-	B	B	B	B
實施例 24	1	B 23	CyHe	A 24	2-庚酮	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	-	B	B	B	B
實施例 25	1	B 24	CyHe	A 25	乙酸異戊酯	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	-	B	B	B	B
實施例 26	1	B 25	CyHe	A 26	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	C	C	C
實施例 27	1A	B 26	CyHe	A 27	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	AA	AA	AA

【0368】 [表 3]

試驗組成的物種類	種液		有機雜質				金屬原子的含量 (質量 ppm)				沖洗液		評價								
	預混液的藥液編號及溶劑種類 (表 4 中示出成分的詳細內容)	藥液編號	有機溶劑 (剩餘部分)	含量 (質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質 (種類)	醇雜質 (質量 ppm)	水分 (質量 %)	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	粗粒子數 (被計數體數) (個/mL)	沖洗液的藥液編號及溶劑種類 (表 4 中示出成分的詳細內容)	顯影性	缺陷抑制性	橋接缺陷抑制性			
																			Fe	Cr	Ni
實施例 28	2	B 27	POME	A28	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 29	2	B 28	PGEE	A29	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 30	2	B 29	PGPE	A30	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 31	2	B 30	EL	A31	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 32	2	B 31	CyPe	A32	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 33	2	B 32	CyHe	A33	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 34	2	B 33	PGMEA	A34	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 35	2	-	-	A35	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A	
實施例 36	2	B 34	CyHe	A36	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 37	2	B 35	CyHe	A37	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	A	A	
實施例 38	2	B 36	CyHe	A38	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	-	B	B	B	
實施例 37	2	B 37	CyHe	A39	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	-	C	C	C	
實施例 40	2	B 38	CyHe	A40	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	-	A	A	A	
實施例 41	2	B 39	CyHe	A41	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	-	A	B	B	
實施例 42	2	B 40	CyHe	A42	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	-	A	B	B	
實施例 43	2	B 41	CyHe	A43	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	B	B	
實施例 44	2	B 42	CyHe	A44	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	C	C	C	
實施例 45	2	B 43	CyHe	A45	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	6	18	6	28	76	10	-	A	B	B	
實施例 46	2	B 44	CyHe	A46	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	-	A	C	C	
實施例 47	2	B 45	CyHe	A47	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C5	IPA	A	A	
實施例 48	2	B 46	CyHe	A48	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C6	PGMEA	A	A	
實施例 49	2	B 47	CyHe	A49	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	-	C	B	B	
實施例 50	2	B 48	CyHe	A50	1-己醇	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	-	B	B	B	
實施例 51	2	B 49	CyHe	A51	2-庚酮	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	-	B	B	B	
實施例 52	2	B 50	CyHe	A52	乙醯基戊醇	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	-	B	B	B	
實施例 53	2	B 51	CyHe	A53	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	C	C	
實施例 54	2A	B 52	CyHe	A54	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	AA	AA	

【0369】 [表 4]

試驗例 編號	藥液 編號	有機溶劑 (剩餘部 分)	預濕液用藥液組成						沖洗液用藥液組成						粗粒 子數 (被 計數 體 積) (個/ /m L)											
			有機雜質			金屬原子的含量 (ppm)			有機雜質			金屬原子的含量 (質量 ppt)														
			含量 (質量 ppm)	除醇雜質以 外的有機雜 質 (種類)	醇雜 質 (質 量 pp m)	水分 (質 量%)	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	藥液編 號	有機溶 劑種類 (剩餘 部分)		含量 p (質量 p pm)	除醇雜質以 外的有機雜 質 (種類)	醇雜質 (質量 pp m)	水分 (質 量%)	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	
實驗例 28	B 27	PGME	200	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	21	29	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 29	B 26	PGEE	250	DOP	140	0.10%	3	1	3	2	18	27	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 30	B 29	PGPE	310	DOP	160	0.10%	5	1	2	1	26	35	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 31	B 30	EL	280	DOP	150	0.10%	4	2	3	1	25	35	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 32	B 31	CyPe	500	DOP	400	0.10%	2	1	4	2	24	33	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 33	B 32	CyHe	210	DOP	150	0.10%	4	2	3	3	31	43	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 34	B 33	PGMEA	200	DOP	100	0.10%	3	3	2	1	22	31	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 36	B 34	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C4	MIBC	650	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
實驗例 37	B 35	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 38	B 36	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 39	B 37	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 40	B 38	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 41	B 39	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 42	B 40	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 43	B 41	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 44	B 42	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 45	B 43	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 46	B 44	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 47	B 45	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C5	IPA	650	DOP	500	0.10%	4	5	6	1	31	47	11
實驗例 48	B 46	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C6	PGMEA	300	DOP	210	0.10%	8	3	4	1	33	49	19
實驗例 49	B 47	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 50	B 48	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 51	B 49	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 52	B 50	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 53	B 51	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
實驗例 54	B 52	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

【0370】 [表 5]

試驗例	抗蝕劑組成物的種類	種澀液		種澀液用藥液組成										沖洗液			評價			
		種澀液的藥液編號及溶劑種類(表6中示出成分的詳細內容)	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質		水分(質量%)	金屬原子的含量(質量 ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	沖洗液的藥液編號及溶劑種類(表6中示出成分的詳細內容)	顯影性	缺陷抑制性能	橋接缺陷抑制性能				
					含量(質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)		醇雜質(質量 ppm)	Fe	Cr	Ni						Pb	其他	總計	
實施例 55	3	B 53	PGME	A 55	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A
實施例 56	3	B 54	PGEE	A 56	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A
實施例 57	3	B 55	PGPE	A 57	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A
實施例 58	3	B 56	EL	A 58	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A
實施例 59	3	B 57	CyPe	A 59	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A
實施例 60	3	B 58	CyHe	A 60	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA
實施例 61	3	B 59	PGMEA	A 61	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA
實施例 62	3	-	-	A 62	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A
實施例 63	3	B 60	CyHe	A 63	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C7	MIBC	AA	AA
實施例 64	3	B 61	CyHe	A 64	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	A	A
實施例 65	3	B 62	CyHe	A 65	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	-	B	B	B
實施例 66	3	B 63	CyHe	A 66	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	-	C	C	C
實施例 67	3	B 64	CyHe	A 67	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	-	A	A	A
實施例 68	3	B 65	CyHe	A 68	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	-	A	B	B
實施例 69	3	B 66	CyHe	A 69	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	-	A	B	B
實施例 70	3	B 67	CyHe	A 70	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	B	B
實施例 71	3	B 68	CyHe	A 71	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	C	C	C
實施例 72	3	B 69	CyHe	A 72	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	-	A	B	B
實施例 73	3	B 70	CyHe	A 73	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	-	A	C	C
實施例 74	3	B 71	CyHe	A 74	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C8	IPA	A	A
實施例 75	3	B 72	CyHe	A 75	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	C9	PGMEA	A	A
實施例 76	3	B 73	CyHe	A 76	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	-	C	B	B
實施例 77	3	B 74	CyHe	A 77	1-己醇	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	-	B	B	B
實施例 78	3	B 75	CyHe	A 78	2-庚醇	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	-	B	B	B
實施例 79	3	B 76	CyHe	A 79	乙酸異戊酯	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	-	B	B	B
實施例 80	3	B 77	CyHe	A 80	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	C	C
實施例 81	3A	B 78	CyHe	A 81	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	AA	AA

【0371】 [表6]

藥液編號	有機溶劑 (剩餘部分)	預濕液用藥液組成				沖洗液用藥液組成																						
		有機雜質			水分 (質量%)	粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	藥液編號	有機溶劑種類(剩餘部分)	含量(質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量 ppm)	水分(質量%)	金屬原子的含量(質量 ppt)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)											
		含量(質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量 ppm)									Fe	Cr	Ni	Pb		其他	其他	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計			
實施例 55	B 53	PGME	200	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	21	29	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 56	B 54	PGEE	250	DOP	140	0.10%	3	1	3	2	18	27	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 57	B 55	PGPE	310	DOP	160	0.10%	5	1	2	1	26	35	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 58	B 56	EL	280	DOP	150	0.10%	4	2	3	1	25	35	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 59	B 57	CyPe	500	DOP	400	0.10%	2	1	4	2	24	33	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 60	B 58	CyHe	210	DOP	150	0.10%	4	2	3	3	31	43	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 61	B 59	PGMEA	200	DOP	100	0.10%	3	3	2	1	22	31	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 63	B 60	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C7	MIBC	650	DOP	450	0.30%	4	3	2	1	29	39	15	-	-
實施例 64	B 61	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 65	B 62	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 66	B 63	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 67	B 64	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 68	B 65	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 69	B 66	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 70	B 67	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 71	B 68	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 72	B 69	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 73	B 70	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 74	B 71	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C8	IPA	650	DOP	500	0.10%	4	5	6	1	31	47	11	-	-
實施例 75	B 72	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C9	PGMEA	300	DOP	210	0.10%	8	3	4	1	33	49	19	-	-
實施例 76	B 73	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 77	B 74	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 78	B 75	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 79	B 76	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 80	B 77	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 81	B 78	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0372】 [表 7]

試驗例	抗蝕劑組成物的種類	種澆液	種澆液的藥液編號及溶劑種類(表 8 中示出成分的詳細內容)	顯影液用藥液組成						金屬原子的含量(質量 ppm)				沖洗液		評價					
				藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質		水分(質量%)	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	沖洗液的藥液編號及溶劑種類(表 8 中示出成分的詳細內容)	顯影性	缺陷抑制性能			
						含量(質量 ppm)	除雜質以外的有機雜質(種類)												醇雜質(質量 ppm)		
實施例 82	4	B 79	PGME	A 82	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 83	4	B 80	PGEE	A 83	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 84	4	B 81	PGPE	A 84	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 85	4	B 82	EL	A 85	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	A	A	
實施例 86	4	B 83	CyPe	A 86	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A	
實施例 87	4	B 84	CyHe	A 87	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 88	4	B 85	PGMEA	A 88	nRA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	AA	AA	AA	
實施例 89	4	-	-	A 89	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	-	A	A	A	
實施例 90	4	B 86	CyHe	A 90	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	ClO	MIBC	AA	AA	AA
實施例 91	4	B 87	CyHe	A 91	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	A	A	
實施例 92	4	B 88	CyHe	A 92	nBA	800	DOP	600	0.10%	11	5	6	4	31	57	28	-	B	B	B	
實施例 93	4	B 89	CyHe	A 93	nBA	900	DOP	750	0.10%	15	13	9	6	44	87	21	-	C	C	C	
實施例 94	4	B 90	CyHe	A 94	nBA	150	DOP	100	0.10%	10	9	6	5	18	48	14	-	A	A	A	
實施例 95	4	B 91	CyHe	A 95	nBA	150	DOP	100	0.10%	18	12	17	15	29	91	26	-	A	B	B	
實施例 96	4	B 92	CyHe	A 96	nBA	150	DOP	100	0.10%	23	21	25	18	45	132	32	-	A	B	B	
實施例 97	4	B 93	CyHe	A 97	nBA	150	DOP	100	0.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	B	B	
實施例 98	4	B 94	CyHe	A 98	nBA	150	DOP	100	1.50%	2	1	3	1	16	23	6	-	C	C	C	
實施例 99	4	B 95	CyHe	A 99	nBA	150	DOP	100	0.10%	15	9	18	6	28	76	10	-	A	B	B	
實施例 100	4	B 96	CyHe	A 100	nBA	150	DOP	100	0.10%	41	35	47	24	72	219	21	-	A	C	C	
實施例 101	4	B 97	CyHe	A 101	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	ClI	IPA	A	A	A
實施例 102	4	B 98	CyHe	A 102	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6	Cl2	PGMEA	A	A	A
實施例 103	4	B 99	CyHe	A 103	MIBC	200	DOP	60	0.10%	3	1	3	1	13	21	6	-	C	B	B	B
實施例 104	4	B 100	CyHe	A 104	1-己醇	300	DOP	210	0.10%	4	2	2	2	14	24	7	-	B	B	B	B
實施例 105	4	B 101	CyHe	A 105	2-庚醇	350	DOP	170	0.10%	2	3	2	1	15	23	6	-	B	B	B	B
實施例 106	4	B 102	CyHe	A 106	乙酸異戊酯	400	DOP	150	0.10%	2	2	3	1	16	24	5	-	B	B	B	B
實施例 107	4	B 103	CyHe	A 107	nBA	150	DOP	100	<0.01%	2	1	3	1	16	23	6	-	B	C	C	C
實施例 108	4A	B 104	CyHe	A 108	nBA	500	DOP	300	0.10%	6	4	3	2	21	36	16	-	A	AA	AA	AA

【0373】 [表 8]

實施例	預濕液用藥液組成								沖洗液用藥液組成															
	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質		水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質		水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)				
			含量(質量ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)		醇雜質(質量ppm)	Fe	Cr	Ni				Pb	其他		總計	含量(質量ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb
B 79	PGME	200	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	21	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 80	PGEE	250	DOP	140	0.10%	3	1	3	2	18	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 81	PGPE	310	DOP	160	0.10%	5	1	2	1	26	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 82	EL	280	DOP	150	0.10%	4	2	3	1	25	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 83	CyFe	500	DOP	400	0.10%	2	1	4	2	24	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 84	CyHe	210	DOP	150	0.10%	4	2	3	3	31	43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 85	PGMEA	200	DOP	100	0.10%	3	3	2	1	22	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B 86	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 10	MIBC	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15
B 87	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 88	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 89	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 90	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 91	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 92	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 93	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 94	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 95	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 96	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B 97	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 11	IPA	DOP	500	0.10%	4	5	6	1	31	47	11
B 98	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 12	PGMEA	DOP	210	0.10%	8	3	4	1	33	49	19
B 99	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B 100	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B 101	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B 102	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B 103	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B 104	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0374】 [表 9]

試驗例	抗蝕劑組成物的種類	預黑液	藥液編號	有機溶劑 (剩餘部分)	有機雜質			水分 (質量%)	金屬原子的含量 (質量 ppm)					粗粒子數 (被計數數) (個/mL)	沖洗液		評價			
					含量 (質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質 (種類)	醇雜質 (質量 ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb	其他		總計	沖洗液的藥液編號及溶劑種類 (表 10 中示出成分的詳細內容)	顯影性	蝕抑制性能	銜接缺陷抑制性能	
實驗例 109	1	B 105	CyHe	A109	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 13	MIBC	B	C	C
實驗例 110	2	B 106	CyHe	A110	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 14	MIBC	B	D	D
實驗例 111	3	B 107	CyHe	A111	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 15	MIBC	B	D	D
實驗例 112	4	B 108	CyHe	A112	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 16	MIBC	B	D	D
實驗例 113	1	B 109	CyHe	A113	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1	C 17	MIBC	B	D	D
實驗例 114	2	B 110	CyHe	A114	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1	C 18	MIBC	B	D	D
實驗例 115	3	B 111	CyHe	A115	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1	C 19	MIBC	B	D	D
實驗例 116	4	B 112	CyHe	A116	nBA	150	DOP	100	0.10%	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1	C 20	MIBC	B	D	D
實驗例 117	1	B 113	CyHe	A117	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	C 21	MIBC	D	D	D
實驗例 118	2	B 114	CyHe	A118	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	C 22	MIBC	D	D	D
實驗例 119	3	B 115	CyHe	A119	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	C 23	MIBC	D	D	D
實驗例 120	4	B 116	CyHe	A120	nBA	150	DOP	100	0.10%	113	1	3	1	13	131	C 24	MIBC	D	D	D
實驗例 121	1	B 117	CyHe	A121	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	C 25	MIBC	B	D	D
實驗例 122	2	B 118	CyHe	A122	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	C 26	MIBC	B	D	D
實驗例 123	3	B 119	CyHe	A123	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	C 27	MIBC	B	D	D
實驗例 124	4	B 120	CyHe	A124	nBA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	509	516	C 28	MIBC	B	D	D
實驗例 125	1A	B 121	CyHe	A125	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 29	MIBC	B	B	B
實驗例 126	2A	B 122	CyHe	A126	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 30	MIBC	B	B	B
實驗例 127	3A	B 123	CyHe	A127	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 31	MIBC	B	B	B
實驗例 128	4A	B 124	CyHe	A128	nBA	150	DOP	100	0.10%	153	112	145	106	1256	1772	C 32	MIBC	B	B	B

【0375】 [表 10]

藥液編號	預濕液用藥液組成										沖洗液用藥液組成															
	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質			水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質			水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)				
			含量(質量ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb				其他	其他	其他		其他	其他	其他	其他		其他			
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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
實施例 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

【0376】 [表 11]

比較例	抗蝕劑組成物的種類	種澱液		種澱液用藥液組成										沖洗液			評價			
		預混液的藥液編號及澱粉種類 (表 12 中示出成分的詳細內容)	藥液編號	有機溶劑 (剩餘部分)	有機雜質		水分 (質量%)	金屬原子的含量 (質量 ppm)					粗粒子數 (被計數體數) (個/nL)	沖洗液的藥液編號及澱粉種類 (表 1 2 中示出成分的詳細內容)			顯影性	缺陷抑制性能	橋接缺陷抑制性能	
					含量 (質量 ppm)	除醇雜質以外的有機雜質 (種類)		醇雜質	Fe	Cr	Ni	Pb								其他
比較例 1	1	B 125	CyHe	Al29	nBA	15000	DOP	8000 質量 ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 33	MIBC	E	E	E
比較例 2	2	B 126	CyHe	Al30	nBA	15000	DOP	8000 質量 ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 34	MIBC	E	E	E
比較例 3	3	B 127	CyHe	Al31	nBA	15000	DOP	8000 質量 ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 35	MIBC	E	E	E
比較例 4	4	B 128	CyHe	Al32	nBA	15000	DOP	8000 質量 ppm	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 36	MIBC	E	E	E
比較例 5	1	B 129	CyHe	Al33	nBA	<0.01	DOP	<0.01 質量 ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 37	MIBC	E	E	E
比較例 6	2	B 130	CyHe	Al34	nBA	<0.01	DOP	<0.01 質量 ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 38	MIBC	E	E	E
比較例 7	3	B 131	CyHe	Al35	nBA	<0.01	DOP	<0.01 質量 ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 39	MIBC	E	E	E
比較例 8	4	B 132	CyHe	Al36	nBA	<0.01	DOP	<0.01 質量 ppb	0.10%	2	1	3	1	13	20	C 40	MIBC	E	E	E
比較例 9	1	B 133	CyHe	Al37	nBA	1650	DOP	1500 質量 ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	C 41	MIBC	E	E	E
比較例 10	2	B 134	CyHe	Al38	nBA	1650	DOP	1500 質量 ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	C 42	MIBC	E	E	E
比較例 11	3	B 135	CyHe	Al39	nBA	1650	DOP	1500 質量 ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	C 43	MIBC	E	E	E
比較例 12	4	B 136	CyHe	Al40	nBA	1650	DOP	1500 質量 ppm	0.10%	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.1ppq	0.2ppq	0.6ppq	C 44	MIBC	E	E	E

【0377】 [表 12]

比較例	預濕液用藥液組成										沖洗液用藥液組成														
	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質			水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)	藥液編號	有機溶劑(剩餘部分)	有機雜質			水分(質量%)	金屬原子的含量(質量ppm)				粗粒子數(被計數體數)(個/mL)			
			含量(質量ppm)	除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb				其他	總計	含量(質量ppm)		除醇雜質以外的有機雜質(種類)	醇雜質(質量ppm)	Fe	Cr		Ni	Pb	其他
比較例 1	B 125	CyHe	300	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	25	32	11	C 33	MIBC	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	DOP	450	0.20%	4	3	2	1	29	39	15

【0378】 [表 13]

抗蝕劑 組成物 的種類	藥液組成 (表 13)												
	藥液 編號	有機溶劑 (剩餘 部分)	有機雜質			水分 (質量 %)	金屬原子的含量 (質量 ppt)						粗粒子 數 (被 計數體 數) (個/m L)
			含量 (質量 pp m)	除醇雜質以外的有 機雜質 (種類)	醇雜質 (質 量 ppm)		Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	
1A	X1	PGMEA	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6
		環己酮	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
		環己酮	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-庚酮	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
		環己酮	150	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	6

【0379】 從表 1、3、5、7、9 及表 11 示出，依據實施例的圖案形成方法，顯影性優異並且缺陷抑制性能亦優異。還示出橋接缺陷抑制性能亦優異。

又，從實施例 1~8 的對比示出，圖案形成方法為在抗蝕劑膜形成製程之前具有將環戊酮、環己酮或丙二醇單甲醚乙酸酯設為預濕液之預濕製程之情況（具有將環己酮或丙二醇單甲醚乙酸酯設為預濕液之預濕製程之情況為較佳）下，顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6 及實施例 22~25 的對比示出，圖案形成方法中，作為顯影液使用了乙酸丁酯之情況下，顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 9、20 及 21 的對比示出，圖案形成方法中，作為沖洗液使用了 MIBC 之情況下，顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6 及實施例 10~12 的對比示出，顯影液用藥液中，相對於藥液的總質量，有機雜質的總計含量為 1~5000 質量 ppm 時（較佳為 1~850 質量 ppm，更佳為 1~700 質量 ppm 時），顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6 及實施例 10~12 的對比示出，顯影液用藥液中，相對於藥液的總質量，醇雜質的總計含量為 0.1 質量 ppb~700 質量 ppm 時（較佳為 1 質量 ppb~500 質量 ppm，進一步較佳為 5 質量 ppb~200 質量 ppm 時），顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6、16、17 及 26 的對比示出，顯影液用藥液中，相對於藥液的總質量，水的含量為 0.01~1.0 質量%時（較佳為 0.1~0.4 質量%時），顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6、13 至 15、18 及實施例 19 的對比示出，顯影液用藥

液中，相對於藥液的總質量，金屬原子的總計含量為 0.1~150 質量 ppt 時（較佳為 0.1~50 質量 ppt，更佳為 0.1~30 質量 ppt 時），顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

又，從實施例 6、13 至 15、18 及實施例 19 的對比示出，金屬原子中，容易對缺陷抑制性能帶來影響之選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子之組群中之任意 1 種以上的特定金屬原子的含量，相對於藥液的總質量，分別獨立地為 0.1~10 質量 ppt 的數值範圍之情況下，顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

【0380】 另外，如實施例 28 至 108 所示，將構成抗蝕劑膜之樹脂代替為由式 (I) 表示之其他酸分解性樹脂之情況下確認到相同的傾向。

【0381】 比較例 1 至 8 中，藥液中的醇雜質的含量為規定的範圍外，缺陷抑制性能不滿足所期望的要求。

比較例 9 至 12 中，藥液中中所包含之金屬原子的總計含量為規定的範圍外，缺陷抑制性能不滿足所期望的要求。

【0382】 又，從實施例 10 和實施例 27 的對比示出，將藥液作為使感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的各種成分溶解之溶劑而適用之情況下，顯影性及缺陷抑制性能均更加優異。

【0383】 又，實施例 1 中，將抗蝕劑膜形成用組成物中所使用之有機溶劑 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）3 質量份、環己酮 600 質量份及 γ -BL（ γ -丁內酯）100 質量份變更為實施例 7 用作的預濕液之 PGMEA（3 質量份）和實施例 6 用作的預濕液之環己酮（700 質量份），除此以外，以相同的方式製作抗蝕劑膜形成用組成物 1-X，形成圖案狀的抗蝕劑膜而進行評價的結

果，顯影性成為 A，缺陷抑制性能成為 AA。

抗蝕劑膜形成用組成物中，有機溶劑佔大部分，因此認為在實例 6 及 7 中所使用之藥液之情況下，抗蝕劑膜形成用組成物中的雜質成分（有機雜質、水分、金屬粒子、粗粒子）亦非常少。

再者，抗蝕劑膜形成用組成物 1-X 中，抗蝕劑膜形成用組成物中所包含之 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的總量為 100 質量 ppt 以下，粗粒子數為 10 個/mL 以下。

【0384】 [顯影性、缺陷抑制性能及橋接缺陷抑制性能的評價 2]

使用下述所示之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，實施了顯影性、缺陷抑制性能及橋接缺陷抑制性能的評價。

【0385】 [顯影液用藥液的製備]

藉由與[顯影性、缺陷抑制性能及橋接缺陷抑制性能的評價 1]相同的方法，製備了表 17 至 19 所示之顯影液用藥液 A201~A285。

【0386】 [預濕用藥液的製備]

表 17 至 19 所示之預濕用藥液 B33 是指與在實例 36 中使用之預濕用藥液 B33 相同者。

【0387】 [沖洗用藥液的製備]

表 17 至 19 所示之沖洗用藥液 C4 是指與實例 36 中使用之沖洗用藥液 C4 相同者。

【0388】 <藥液中所含有之各成分的含量等的測定方法>

藉由各實例及比較例製作之藥液中所含有之各成分的含量等的測定，使用了與[顯影性、缺陷抑制性能及橋接缺陷抑制性能的評價 1]相同的方法。

再者，以下的測定在滿足所有 ISO（國際標準化機構）等級 2 以下之水平的無塵室中進行。為了提高測定精度，各成分的測定中，通常測定中為檢測界限以下之情況下，以體積換算濃縮成 100 分之 1 而進行測定，並換算成濃縮前的有機溶劑的含量而算出含量。

【0389】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備]

<樹脂 (A) 等>

(合成例 1) 樹脂 (A-1) 的合成

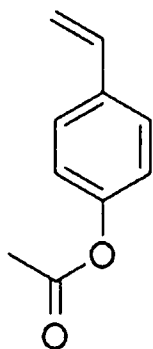
向 2L 燒瓶加入環己酮 600g，以 100mL/min 的流量進行了一小時氮氣置換。之後，加入聚合引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製) 4.60g (0.02mol)，升溫至內溫成為 80°C 為止。接著，將以下的單體和聚合引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製) 4.60g (0.02mol) 溶解於環己酮 200g，從而製備了單體溶液。將單體溶液經 6 小時滴加到上述加熱到 80°C 之燒瓶中。滴加結束後，進一步在 80°C 下反應 2 小時。

4-乙醯氧基苯乙烯 48.66g (0.3mol)

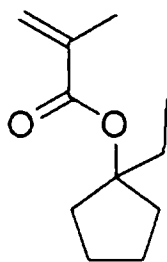
1-甲基丙烯酸乙基環戊酯 109.4g (0.6mol)

單體 1 22.2g (0.1mol)

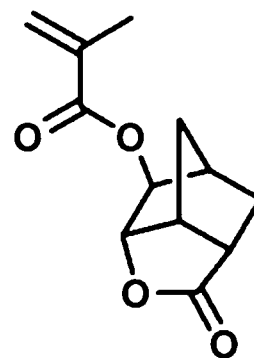
【0390】 [化學式 53]



4-乙醯氧基苯乙烯



1-甲基丙烯酸乙基環戊酯



單體1

【0391】 將反應溶液冷卻至室溫，滴加到己烷 3L 中而使聚合物沉澱。過濾之固體溶解到丙酮 500mL，再次滴加到己烷 3L 中並對經過濾之固體進行減壓乾燥，從而獲得了 4-乙醯氧基苯乙烯/1-甲基丙烯酸乙基環戊酯/單體 1 共聚物 (A-1a) 160g。

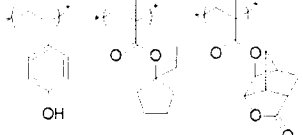



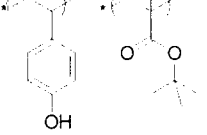
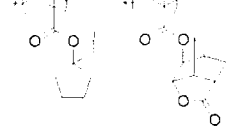
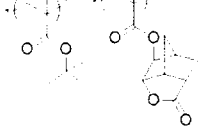
【0392】 向反應容器中加入上述中獲得之聚合物 (A-1a) 10g、甲醇 40mL、1-甲氧基-2-丙醇 200mL 及濃鹽酸 1.5mL，加熱到 80°C 並攪拌了 5 小時。將反應溶液放冷到室溫，並滴加到蒸餾水 3L 中。經過濾之固體溶解於丙酮 200mL，再次滴加到蒸餾水 3L 中並對經過濾之固體進行減壓乾燥，從而獲得了樹脂 (A-1) (8.5g)。基於凝膠滲透層析法 (GPC) (溶劑：THF (tetrahydrofuran, 四氫呋喃)) 之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (M_w) 為 11200，分子量分散度 (M_w/M_n) 為 1.45。

【0393】 變更所使用之單體，除此以外，以與上述合成例 1 相同的方法，合成了具有表 14 所示之結構之樹脂 (A-2) 至 (A-19)。

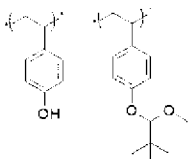
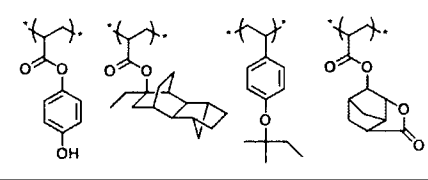
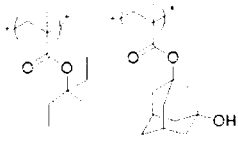
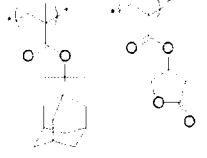
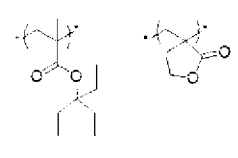
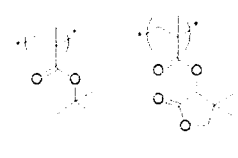
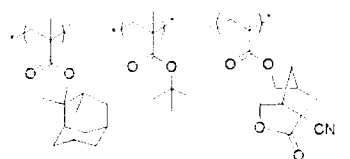

表 14 中，樹脂的組成比 (莫耳比) 是藉由 $^1\text{H-NMR}$ (核磁共振) 測定來算出的。樹脂的重量平均分子量 (M_w : 聚苯乙烯換算)、分散度 (M_w/M_n) 是藉由 GPC (溶劑：THF) 測定來算出的。再者，關於實施例中所示之

其他樹脂亦藉由相同的方法，對重量平均分子量、分散度進行了測定。

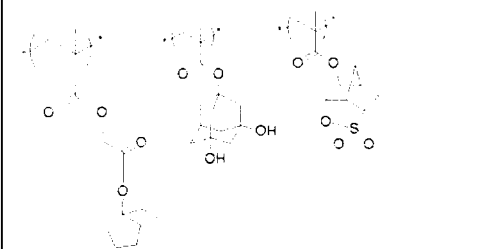
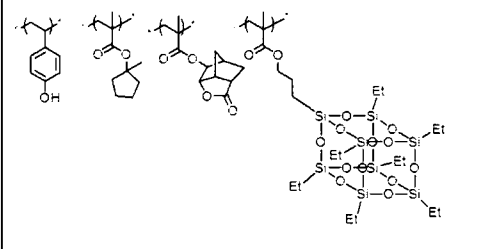
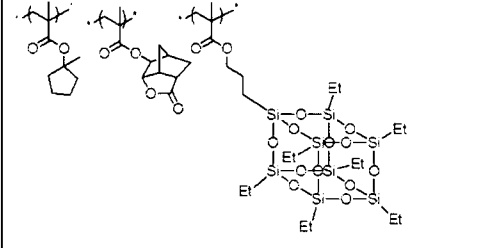
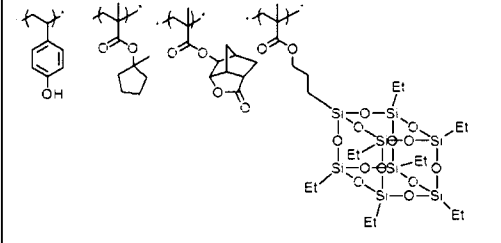
【0394】 [表 14]

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

【0395】 [表 14 (續)]

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

【0396】 [表 14 (續)]

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

【0397】 <疏水性樹脂 (A') >

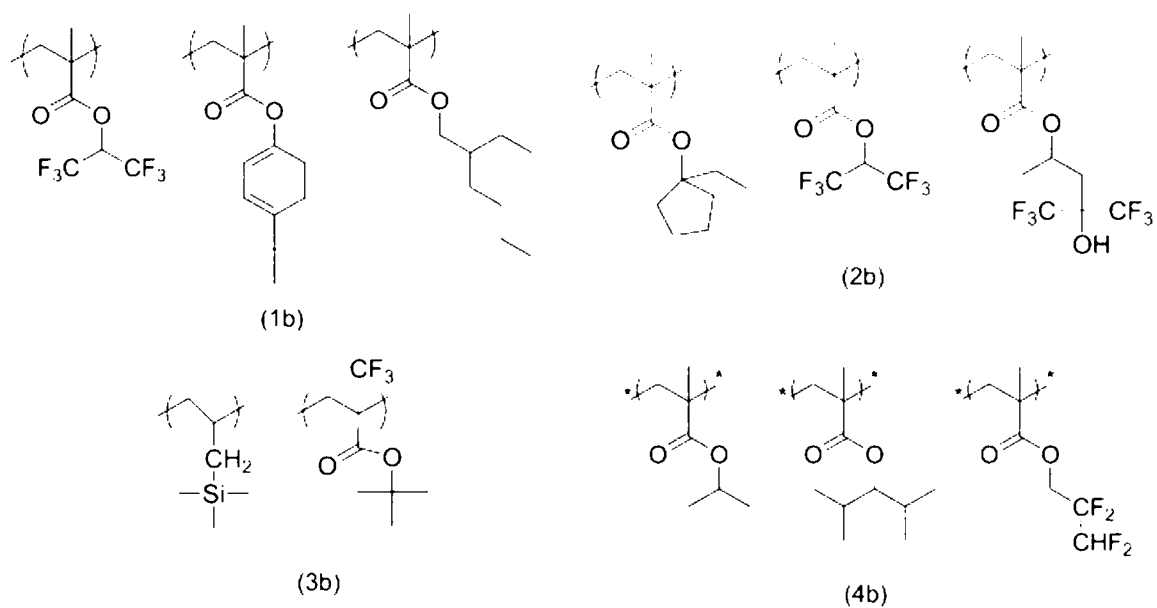
作為疏水性樹脂，使用了以下的樹脂。

[表 15]

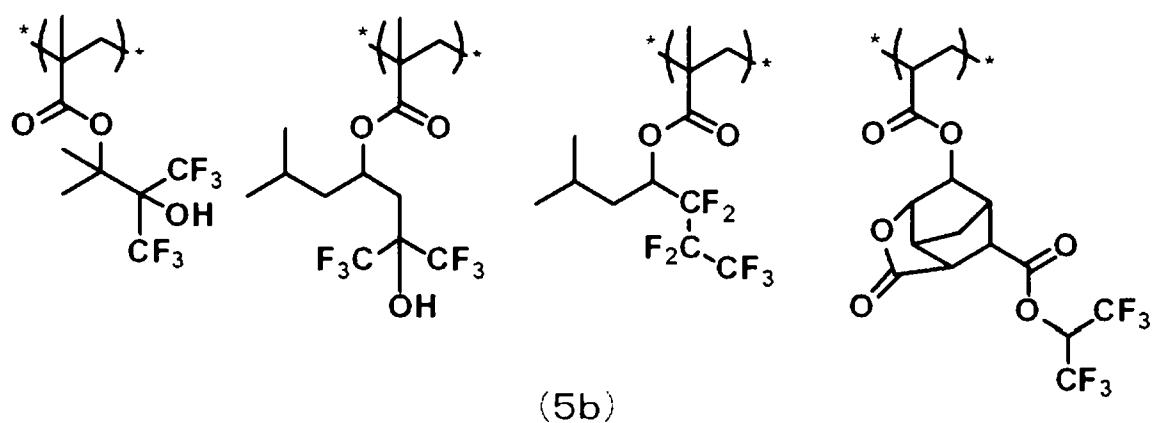
	組成比 (莫耳比)				Mw	Mw/Mn
樹脂 (1b)	50	45	5	-	7000	1.30
樹脂 (2b)	40	40	20	-	18600	1.57
樹脂 (3b)	50	50	-	-	25400	1.63
樹脂 (4b)	30	65	5	-	28000	1.70
樹脂 (5b)	10	10	30	50	12500	1.65

【0398】 以下，在下述示出表中記載之樹脂 (1b) ~ (5b) 的具體結構式。

【0399】 [化學式 54]



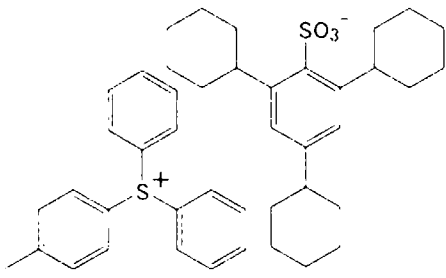
【0400】 [化學式 55]



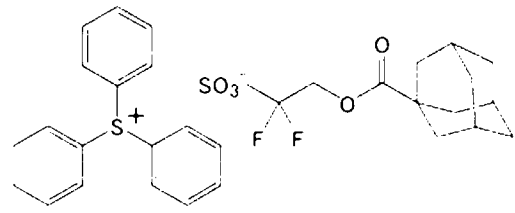
【0401】 <光酸產生劑 (B)>

作為光酸產生劑，使用了以下的光酸產生劑。

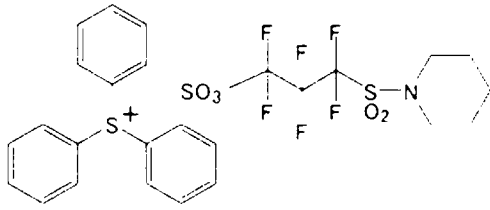
【0402】 [化學式 56]



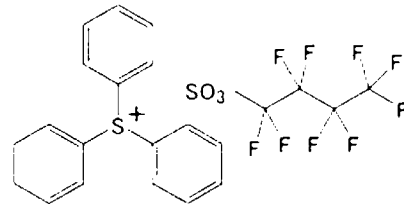
(B-1)



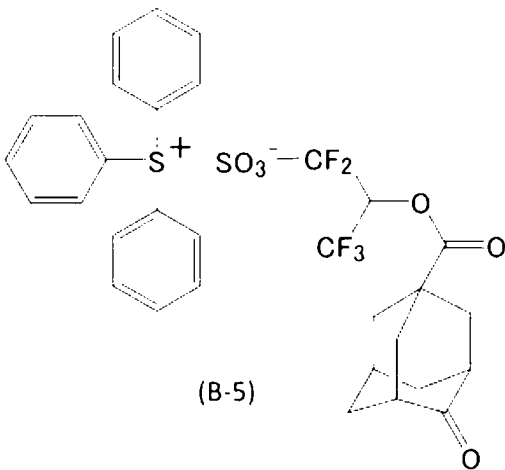
(B-2)



(B-3)

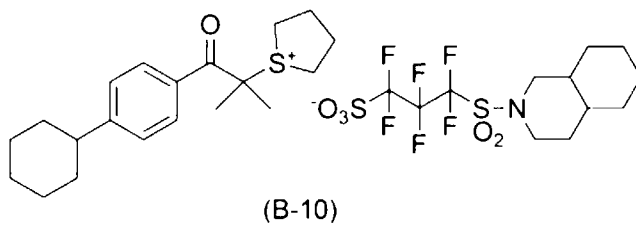
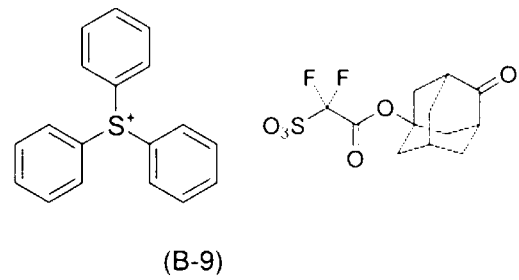
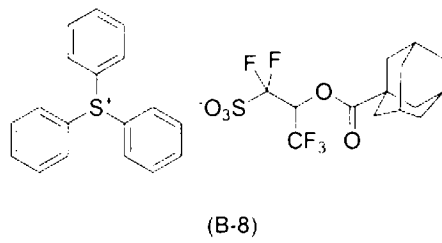
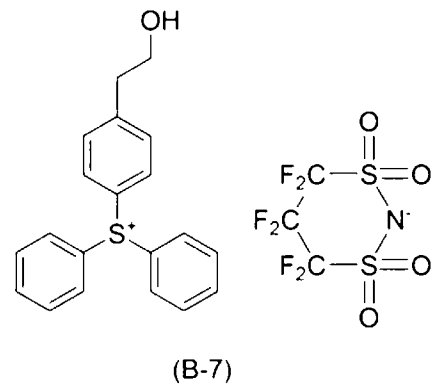
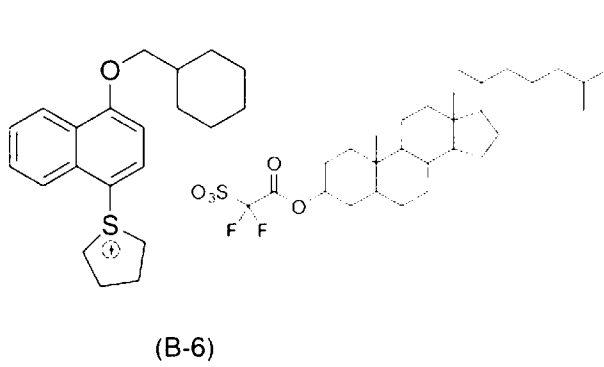


(B-4)



(B-5)

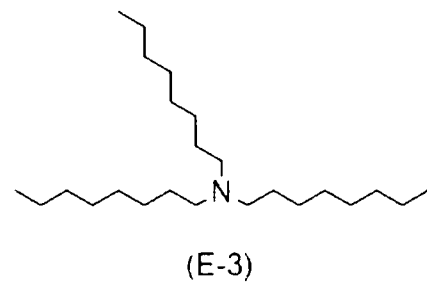
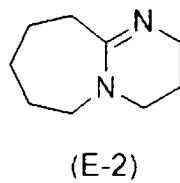
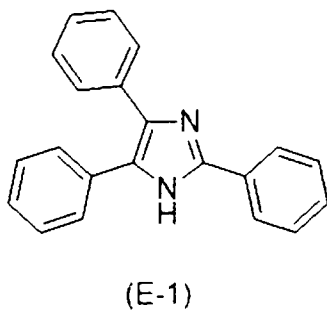
【0403】 [化學式 57]



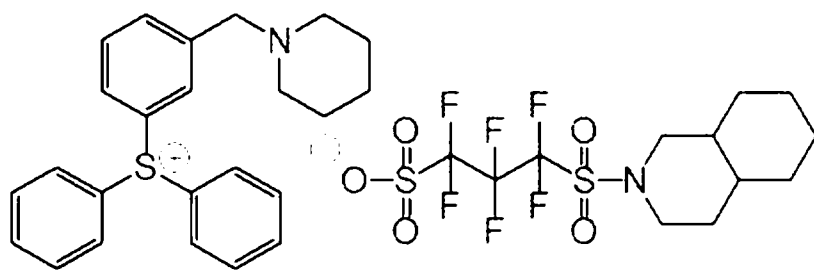
【0404】 <鹼性化合物 (E) >

作為鹼性化合物，使用了以下的鹼性化合物。

【0405】 [化學式 58]

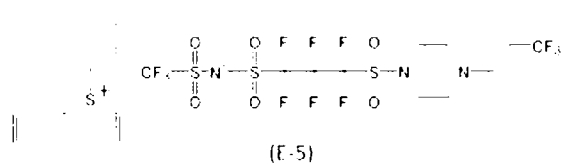


【0406】 [化學式 59]

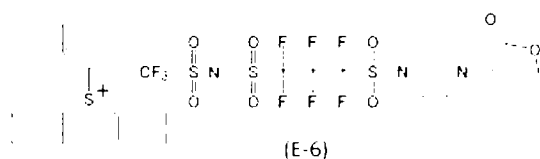


(E-4)

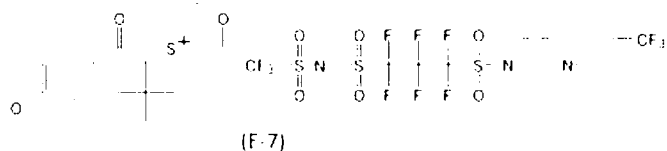
【0407】 [化學式 60]



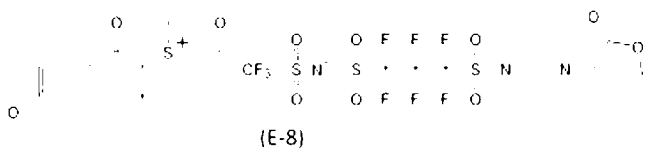
(E-5)



(E-6)

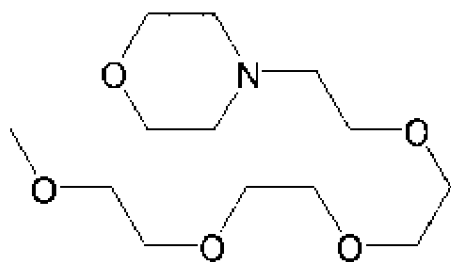


(F-7)



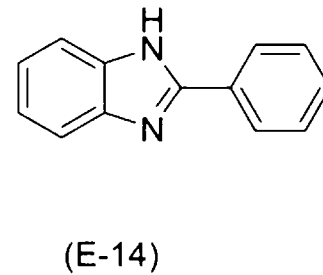
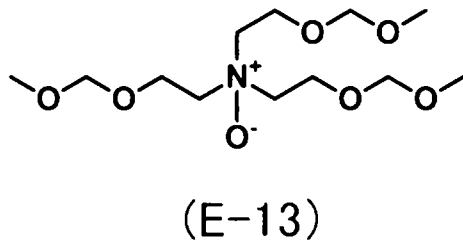
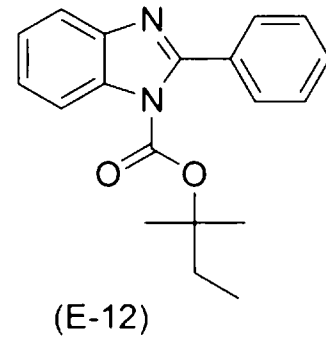
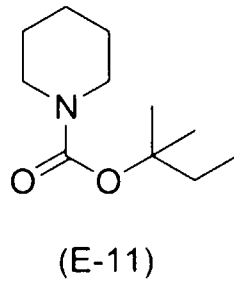
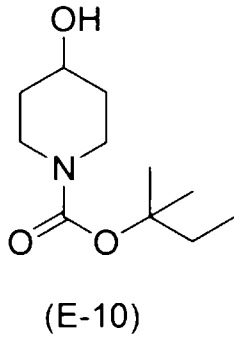
(E-8)

【0408】 [化學式 61]



(E-9)

【0409】 [化學式 62]



【0410】 <溶劑 (C) >

作為抗蝕劑溶劑，使用了以下的溶劑。

C-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

C-2：丙二醇單甲醚

C-3：乳酸乙酯

C-4：環己酮

【0411】 <抗蝕劑組成物>

使下述表 16 中所示之各成分溶解於相同表中所示之溶劑。使用具有 0.03 μm 的孔徑之聚乙烯過濾器對其進行過濾，從而獲得了抗蝕劑組成物。

【0412】 [表 16]

	樹脂 (A)	光酸產生劑 (B)	鹼性化合物 (E)	溶劑 (C)			疏水性樹脂 (A')
抗蝕劑組成物 1	A-1	B-1	E-3	C-1	C-3	--	--
	0.77g	0.2g	0.03g	67.5g	75g	--	--
抗蝕劑組成物 2	A-2	B-2	E-1	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 3	A-3	B-2	E-1	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 4	A-4	B-2	E-1	C-1	C-3	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	60g	15g	--	--
抗蝕劑組成物 5	A-5	B-3	E-3	C-1	C-3	--	--
	0.78g	0.19g	0.03g	67.5g	75g	--	--
抗蝕劑組成物 6	A-6	B-2	E-1	C-1	C-3	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	67.5g	75g	--	--
抗蝕劑組成物 7	A-6/A-7	B-4	E-4	C-1	C-4	--	--
	0.395g/0.395g	0.2g	0.01g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 8	A-8	B-1	E-1	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 9	A-1/A-2	B-2	E-1/E-5	C-1	C-2	--	--
	0.395g/0.395g	0.18g	0.015g/0.015g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 10	A-2	B-2	E-6	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 11	A-2	B-2	E-7	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 12	A-2	B-2	E-8	C-1	C-2	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	--
抗蝕劑組成物 13	A-9	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	5b
	0.76g	0.18g	0.03g	45g	15g	15g	0.03g
抗蝕劑組成物 14	A-7	B-5	E-9	C-1	C-2	C-4	4b
	0.787g	0.18g	0.03g	45g	15g	15g	0.003g
抗蝕劑組成物 15	A-6	B-4	E-10	C-1	C-2	C-4	3b
	0.785g	0.18g	0.03g	45g	15g	15g	0.005g
抗蝕劑組成物 16	A-10	B-3	E-11	C-1	C-2	C-4	2b
	0.78g	0.18g	0.03g	45g	15g	15g	0.01g
抗蝕劑組成物 17	A-11	B-6/B-2	E-12	C-1	C-2	C-4	1b
	0.72g	0.15g/0.09g	0.03g	45g	15g	15g	0.01g
抗蝕劑組成物 18	A-12	B-7	E-13	C-1	C-2	--	5b
	0.76g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	0.03g
抗蝕劑組成物 19	A-13	B-8	E-14	C-1	C-2	--	4b
	0.787g	0.18g	0.03g	30g	45g	--	0.003g
抗蝕劑組成物 20	A-14	B-9	E-2	C-1	C-4	--	3b
	0.785g	0.18g	0.03g	45g	30g	--	0.005g
抗蝕劑組成物 21	A-15	B-10/B-2	E-13	C-1	C-4	--	2b
	0.78g	0.009g/0.009g	0.03g	30g	45g	--	0.01g
抗蝕劑組成物 22	A-16	B-6	E-14	C-1	C-2	--	1b
	0.71g	0.25g	0.03g	50g	10g	--	0.01g
抗蝕劑組成物 23	A-17	B-2	E-1	C-1	C-3	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	60g	15g	--	--
抗蝕劑組成物 24	A-18	B-2	E-1	C-1	C-3	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	60g	15g	--	--
抗蝕劑組成物 25	A-19	B-2	E-1	C-1	C-3	--	--
	0.79g	0.18g	0.03g	60g	15g	--	--

【0413】 [評價]

<基於 NTI 圖案顯影之抗蝕劑評價>

藉由以下所示之操作形成了抗蝕劑圖案。

【0414】 (預濕製程)

向矽晶圓的表面滴加預濕液(下述表 17 至 19 中所記載),實施了旋轉塗佈。

【0415】（抗蝕劑組成物的塗佈及塗佈後烘烤（PB）製程）

在 12 英吋矽晶圓上塗佈如上述般獲得之各抗蝕劑組成物（下述表 17 至 19 中所記載），在 90~180°C 的條件下進行 60 秒鐘烘烤，形成了膜厚 40 nm 的抗蝕劑膜。

【0416】（曝光（EUV 曝光）製程）

對上述中製作之晶圓藉由 NA（數值孔徑、Numerical Aperture）0.25、偶極子照明（Dipole 60x、外西格瑪 0.81、內西格瑪 0.43）進行了 EUV 曝光。具體而言，相對於負型抗蝕劑，以 1mJ/cm² 的曝光量經由半色調遮罩進行了圖案曝光。

【0417】（曝光後烘烤（PEB）製程）

照射後，從 EUV 曝光裝置取出之後，立即在 85~130°C 的條件下進行了 60 秒鐘烘烤。

【0418】（顯影製程）

之後，使用噴淋型顯影裝置（ACTES 公司製 ADE3000S），一邊以 50 轉速（rpm）旋轉晶圓，一邊以 200mL/分鐘的流量噴射吐出顯影液（23°C）30 秒鐘，藉此進行了顯影。再者，作為顯影液，使用了（下述表 17 至 19 所記載的顯影液）。

【0419】（沖洗製程）

之後，一邊以 50 轉速（rpm）旋轉晶圓，一邊以 200mL/分鐘的流量噴射吐出沖洗液（23°C）15 秒鐘，藉此進行了沖洗處理。

最後，以 2500 轉速（rpm）高速旋轉 60 秒鐘，使晶圓乾燥。再者，作為沖洗液，使用了（下述表 17 至 19 所記載的沖洗液）。

【0420】 表中，EUV-1～25 分別相當於上述抗蝕劑組成物 1～25。

【0421】 [表 17]

實施例	抗蝕劑組 成分的種類	預濕液的藥液編 號及溶劑種類	預濕液	藥液編 號	有機溶劑 (剩餘部 分)	顯影液用藥液組成				金屬原子的含量 (質量 ppt)					沖洗液		評價				
						有機雜質 除醇雜質以外的有機雜質 (種類)	醇雜質 (質量 ppm)	水分 (質量 (%)	Fe	Cr	Ni	Pb	其他	總計	粗粒子數 (被計數 體數) (個/m L)	沖洗液的藥液編號及溶 劑種類	顯影 性能	缺陷抑 制性能	銜接缺 陷抑制 性能		
																				含量 (質量 pp m)	有機雜質
實施例 129	EU-V-1	B 33	CyHe	A201	nBA	220	DOP	100	0.10%	2	1	1	1	16	21	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 130	EU-V-2	B 33	CyHe	A202	nBA	200	DOP	100	0.10%	1	2	3	1	14	21	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 131	EU-V-3	B 33	CyHe	A203	nBA	250	DOP	120	0.10%	3	1	2	1	15	22	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 132	EU-V-4	B 33	CyHe	A204	nBA	250	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 133	EU-V-5	B 33	CyHe	A205	nBA	310	DOP	130	0.10%	3	1	2	2	14	22	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 134	EU-V-6	B 33	CyHe	A206	nBA	360	DOP	150	0.10%	2	1	4	1	16	24	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 135	EU-V-7	B 33	CyHe	A207	nBA	250	DOP	120	0.10%	4	1	2	1	16	24	4	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 136	EU-V-8	B 33	CyHe	A208	nBA	240	DOP	100	0.10%	2	1	3	1	14	21	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 137	EU-V-9	B 33	CyHe	A209	nBA	230	DOP	130	0.10%	3	2	1	2	16	24	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 138	EU-V-10	B 33	CyHe	A210	nBA	280	DOP	150	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 139	EU-V-11	B 33	CyHe	A211	nBA	330	DOP	180	0.10%	2	1	2	1	17	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 140	EU-V-12	B 33	CyHe	A212	nBA	380	DOP	200	0.10%	3	1	3	1	16	24	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 141	EU-V-13	B 33	CyHe	A213	nBA	340	DOP	130	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 142	EU-V-14	B 33	CyHe	A214	nBA	270	DOP	140	0.10%	1	1	4	1	16	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 143	EU-V-15	B 33	CyHe	A215	nBA	240	DOP	100	0.10%	2	1	2	2	16	23	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 144	EU-V-16	B 33	CyHe	A216	nBA	250	DOP	130	0.10%	3	1	3	1	15	23	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 145	EU-V-17	B 33	CyHe	A217	nBA	250	DOP	150	0.10%	4	1	2	1	17	25	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 146	EU-V-18	B 33	CyHe	A218	nBA	330	DOP	180	0.10%	2	1	2	1	16	22	10	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 147	EU-V-19	B 33	CyHe	A219	nBA	320	DOP	200	0.10%	1	2	3	1	16	23	8	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 148	EU-V-20	B 33	CyHe	A220	nBA	220	DOP	120	0.10%	3	1	1	1	16	22	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 149	EU-V-21	B 33	CyHe	A221	nBA	230	DOP	100	0.10%	1	1	1	1	16	20	10	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 150	EU-V-22	B 33	CyHe	A222	nBA	280	DOP	130	0.10%	1	1	2	1	14	19	9	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 151	EU-V-23	B 33	CyHe	A223	nBA	330	DOP	150	0.10%	1	1	3	2	16	23	7	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 152	EU-V-24	B 33	CyHe	A224	nBA	390	DOP	180	0.10%	2	1	4	1	15	23	6	C 4	MIBC	AA	AA	AA
實施例 153	EU-V-25	B 33	CyHe	A225	nBA	330	DOP	200	0.10%	3	2	2	1	16	24	5	C 4	MIBC	AA	AA	AA

【0422】 [表 18]

實例編號	拉動劑 組成物 的種類	預漂液		懸影液用藥液組成				沖洗液				評價									
		預漂液的藥液編 號及溶劑種類	藥液編 號	有機溶劑 (剩餘部 分)	有機雜質		水分 (質量) (%)	金屬原子的含量 (質量 ppm)			粗粒子 數 (被 計數體 數) (個/ mL)	沖洗液的藥液編號及 溶劑種類	顯 影 性	缺 陷 抑 制 性	橋 接 缺 陷 抑 制 性						
					含量 (質量 pp m)	除醇雜質以外的有機雜質 (種類)		醇雜質 (質量 ppm)	Fe	Cr						Ni	Pb	其他	統計		
實例 154	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A226	300	ENB	180	0.10%	1	1	3	1	15	21	6	C 4	MIBC	AA	A	B
實例 155	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A227	300	DCP	200	0.10%	3	1	2	1	14	21	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 156	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A228	260	DOP	130	0.10%	2	2	3	2	16	25	5	4	MIBC	AA	AA	AA
實例 157	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A229	290	HO	140	0.10%	3	1	2	1	14	21	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 158	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A230	280	DIDP	100	0.10%	2	1	1	1	16	21	9	4	MIBC	AA	A	B
實例 159	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A231	340	DMA	130	0.10%	1	1	3	1	15	21	10	4	MIBC	AA	A	B
實例 160	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A232	280	DHPH	150	0.10%	3	1	2	1	16	23	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 161	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A233	320	DINP	180	0.10%	2	2	1	2	17	24	9	4	MIBC	AA	AA	AA
實例 162	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A234	250	DBP	150	0.10%	3	1	3	1	16	24	7	4	MIBC	AA	AA	AA
實例 163	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A235	310	BBP	180	0.10%	2	1	2	1	16	22	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 164	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A236	350	DOP	200	0.10%	4	1	3	1	14	23	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 165	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A237	310	DIDP	130	0.10%	2	1	2	1	17	23	5	4	MIBC	AA	A	B
實例 166	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A238	350	DIOP	140	0.10%	3	2	1	1	15	22	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 167	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A239	300	DEP	150	0.10%	2	1	3	1	16	23	7	4	MIBC	AA	A	B
實例 168	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A240	360	DIBP	180	0.10%	1	1	1	1	16	20	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 169	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A241	410	TMTH	200	0.10%	3	1	3	1	14	22	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 170	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A242	280	ATM	140	0.10%	3	1	3	1	15	23	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 171	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A243	220	LTM	100	0.10%	2	1	2	1	16	22	9	4	MIBC	AA	A	B
實例 172	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A244	230	OTM	130	0.10%	4	1	1	1	1	8	7	4	MIBC	AA	A	B
實例 173	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A245	300	DEHA	150	0.10%	2	1	3	2	16	24	6	4	MIBC	AA	AA	AA
實例 174	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A246	300	DMAD	180	0.10%	3	2	2	1	17	25	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 175	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A247	300	MMAD	200	0.10%	2	1	3	1	14	21	5	4	MIBC	AA	A	B
實例 176	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A248	280	DBS	150	0.10%	2	1	2	1	16	22	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 177	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A249	330	DBM	180	0.10%	3	1	4	1	16	25	9	4	MIBC	AA	A	B
實例 178	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A250	380	DIBM	200	0.10%	1	1	2	2	15	21	10	4	MIBC	AA	A	B
實例 179	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A251	210	Azelectes	100	0.10%	1	2	3	1	16	23	8	4	MIBC	AA	A	B
實例 180	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A252	270	Benzotates	120	0.10%	1	1	2	1	16	21	9	4	MIBC	AA	A	B
實例 181	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A253	200	DEHT	100	0.10%	1	1	2	1	16	21	10	4	MIBC	AA	A	B
實例 182	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A254	240	DINCH	90	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	4	MIBC	AA	A	B
實例 183	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A255	200	乙基丙烯酸 乙基丙烯酸酯	100	0.10%	1	1	2	1	16	21	10	4	MIBC	AA	AA	AA
實例 184	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	A256	300	乙基丙烯酸酯	150	0.10%	1	1	2	1	16	21	6	4	MIBC	AA	AA	AA

【0423】 [表 19]

實施例	預漂液		懸影液用藥液組成						沖洗液			評價							
	抗黏劑 組成物 的種類	預漂液的藥液編 號及溶劑種類	藥液編 號	有機溶劑 (剩餘部 分)	有機雜質		水分 (質量 %)	金屬原子的含量(質量ppm)			粗粒子 數(被 計數體 積)(個/ mL)	沖洗液的藥液編號及 溶劑種類	顯 影 性	橋接缺 陷抑制 性能					
					含量(質量pp m)	除醇雜質以外的有機雜質 (種類)		醇雜質(質量 ppm)	Fe	Ni					Pb	其他	統計		
實施例 185	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	380	Epoxidized vegetable oils	200	0.10%	2	1	3	1	16	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 186	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	340	ASE	130	0.10%	4	1	2	1	14	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 187	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	270	ITSA	140	0.10%	2	1	4	2	16	25	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 188	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	260	HPBSA	120	0.10%	3	2	2	1	17	25	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 189	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	220	BBSA-NBBS	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 190	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	250	TCP	150	0.10%	1	1	2	1	17	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 191	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	270	TBP	120	0.10%	3	1	1	1	16	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 192	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	300	3G6	180	0.10%	2	1	3	2	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 193	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	380	4G7	200	0.10%	3	1	2	1	16	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 194	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	340	TEC	130	0.10%	2	2	3	1	14	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 195	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	270	ATEC	140	0.10%	4	1	2	1	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 196	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	260	TBC	120	0.10%	2	1	4	1	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 197	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	320	ATBC	200	0.10%	2	1	2	1	14	20	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 198	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	230	TOC	130	0.10%	4	1	3	2	16	26	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 199	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	290	ATOC	140	0.10%	2	1	2	1	16	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 200	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	240	THC	120	0.10%	3	2	1	1	17	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 201	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	280	ATHC	100	0.10%	2	1	3	1	16	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 202	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	360	BTHC	150	0.10%	2	1	2	1	15	21	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 203	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	250	TMC	120	0.10%	4	1	2	2	16	25	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 204	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	340	ESBO	200	0.10%	2	1	4	1	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 205	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	250	NG	130	0.10%	3	2	2	1	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 206	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	240	BTIN	140	0.10%	2	1	3	2	15	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 207	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	270	DNT	120	0.10%	1	1	2	1	16	21	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 208	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	220	TMETN	100	0.10%	3	1	1	1	16	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 209	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	250	DEGDN	150	0.10%	2	2	3	1	14	22	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 210	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	250	TEGDN	120	0.10%	3	1	2	1	16	23	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 211	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	330	BDNPF	180	0.10%	2	1	3	1	17	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 212	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	380	BDNPA	200	0.10%	4	1	2	2	15	24	C 4	MIBC	AA	A	B
實施例 213	EUV-1	B 33	CyHe	nBA	240	TNEN	130	0.10%	2	1	4	1	16	24	C 4	MIBC	AA	A	B

【0424】 從上述表 17 至 19 中示出，依據實施例的圖案形成方法，顯影性優異並且缺陷抑制性能亦優異。還示出橋接缺陷抑制性能亦優異。

【符號說明】

【0425】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式(a)表示之重複單元、由式(b)表示之重複單元、由式(c)表示之重複單元、由式(d)表示之重複單元及由式(e)表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

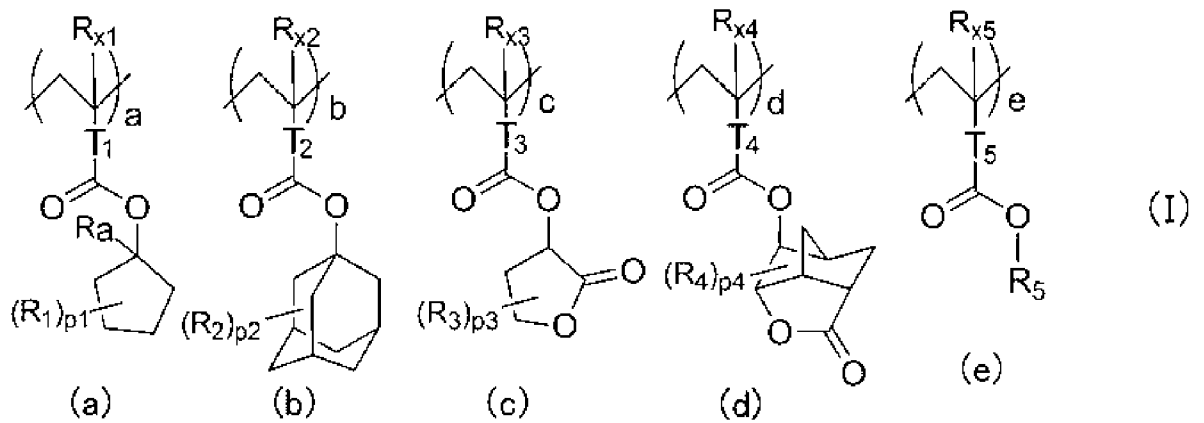
至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~100 0 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Cr 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt，

110-10-07



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，其中，前述由式 (e) 表示之重複單元與前述由式 (a) ~ 式 (d) 表示之重複單元中的任一個都不同。

【第2項】一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~100 0 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Cr 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中
前述藥液中所含有之前述金屬原子的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~500 質量 ppt。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中
前述有機雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 1~5000 質量 ppm。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中
前述有機雜質包含選自包括鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、己二酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯、乙烯橡膠及乙烯丙烯橡膠的組群中之一種以上。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中
前述藥液中，藉由光散射式液中粒子計數器而計數之 0.1 μ m 以上的尺寸的被計數體的數量為 100 個/mL 以下。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01~1.0 質量%。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中

前述有機溶劑為選自包括丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、二異戊醚、乙酸丁酯、1-己醇、2-庚酮、乙酸異戊酯及 4-甲基-2-戊醇的組群中之任一種。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中

前述圖案形成方法於前述抗蝕劑膜形成製程之前還具有使預濕液與基板接觸之預濕製程，

作為前述預濕液，使用前述藥液。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中

前述圖案形成方法於前述顯影製程之後還具有使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，

作為前述沖洗液，使用前述藥液。

【第11項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之圖案形成方法，其中

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有光酸產生劑及有機溶劑。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述之圖案形成方法，其中

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，前述有機溶劑的至少一種為丙二醇單甲醚乙酸酯。

【第13項】 一種電子元件的製造方法，其包括如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述之圖案形成方法。

【第14項】一種套組，其具備：

顯影液；以及

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式(a)表示之重複單元、由式(b)表示之重複單元、由式(c)表示之重複單元、由式(d)表示之重複單元及由式(e)表示之重複單元的組群中，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

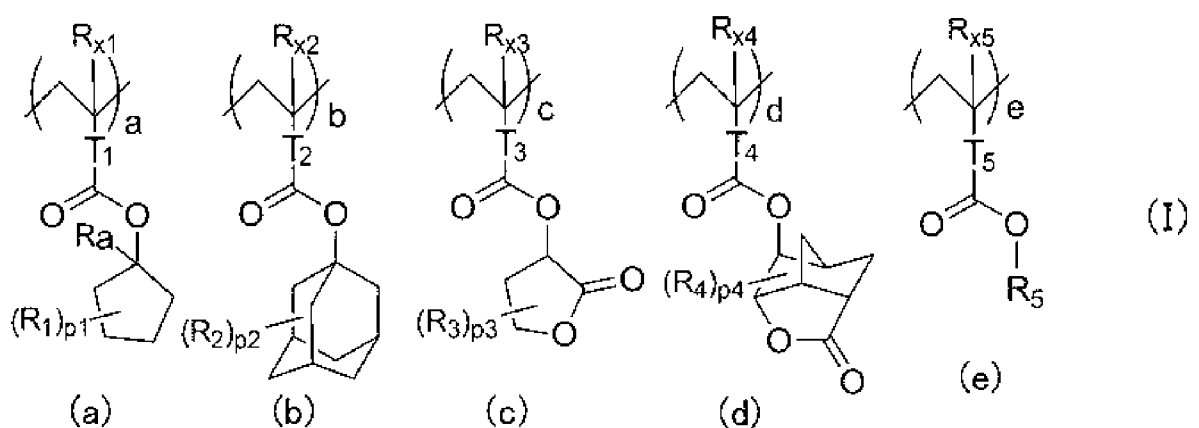
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~100 0 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Cr 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，其中，前述由式 (e) 表示之重複單元與前述由式 (a) ~ 式 (d) 表示之重複單元中的任一個都不同。

【第15項】一種套組，其具備：

顯影液；以及

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 100 0 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Cr 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1 ~ 10 質量 ppt。

【第16項】如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述之套組，其還具備沖洗液，

前述沖洗液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm。

【第17項】如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述之套組，其中

前述藥液中所含有之前述金屬原子的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~500 質量 ppt。

【第18項】如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述之套組，其中

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm。

【第19項】一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及
顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並
且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：

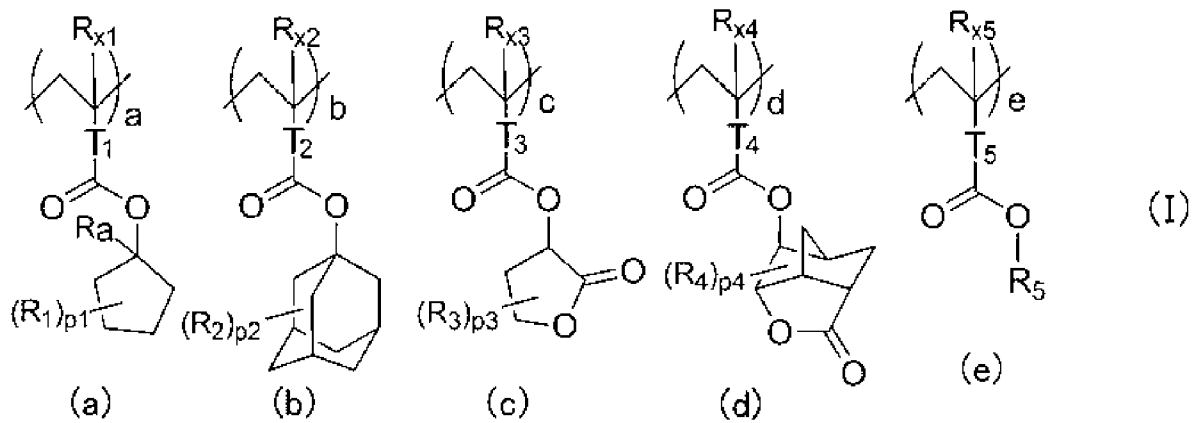
選自包括環戊酮、環己酮及丙二醇單甲醚乙酸酯的組群中之任一種的
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm，

110-10-07



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第20項】 一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：

選自包括環戊酮、環己酮及丙二醇單甲醚乙酸酯的組群中之任一種的有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm。

【第21項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的組群中；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

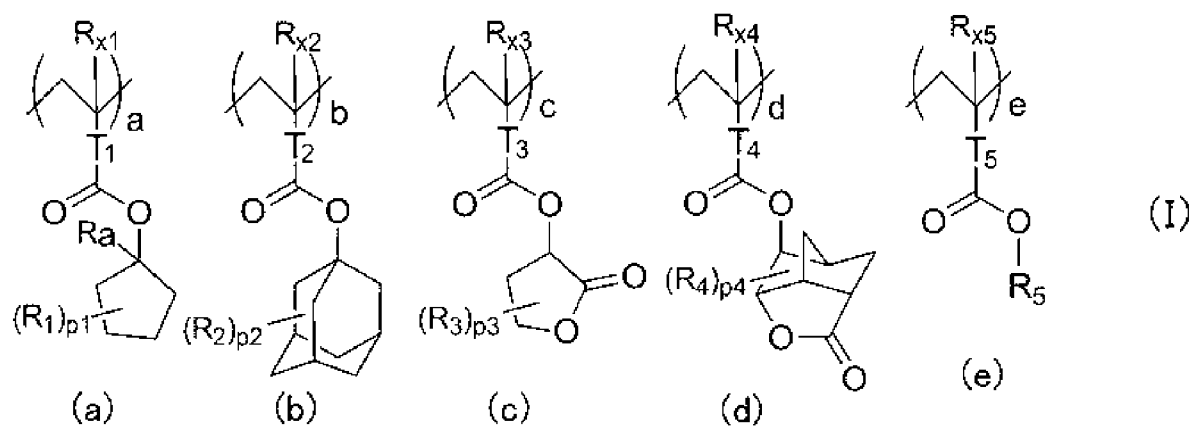
前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

選自包括環戊酮、環己酮及丙二醇單甲醚乙酸酯的組群中之任一種的有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第22項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

選自包括環戊酮、環己酮及丙二醇單甲醚乙酸酯的組群中之任一種的有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且
前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm。

【第23項】 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm，

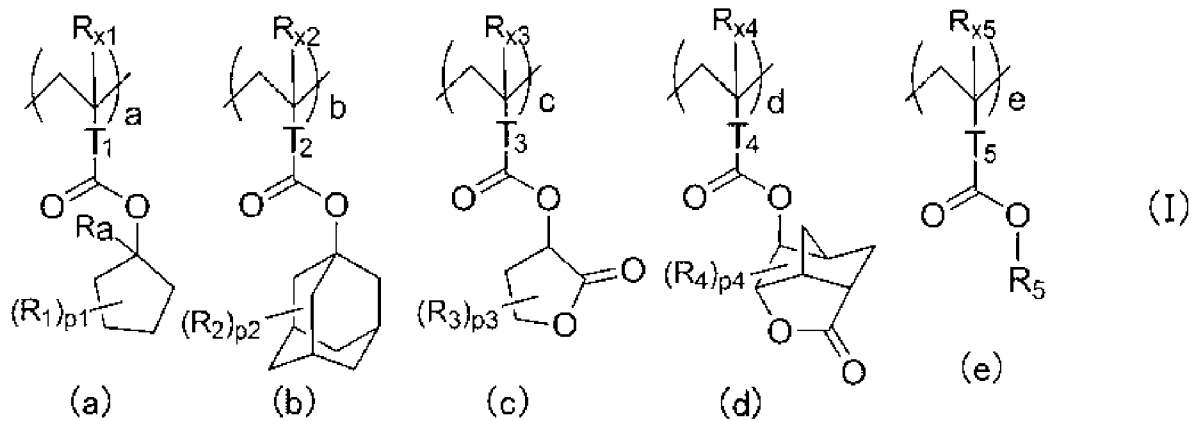
前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.0160 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第24項】一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.0160 質量 ppb～1000 質量 ppm。

【第25項】 一種套組，其具備：

顯影液；以及

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式 (a) 表示之重複單元、由式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d) 表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元的組群中，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

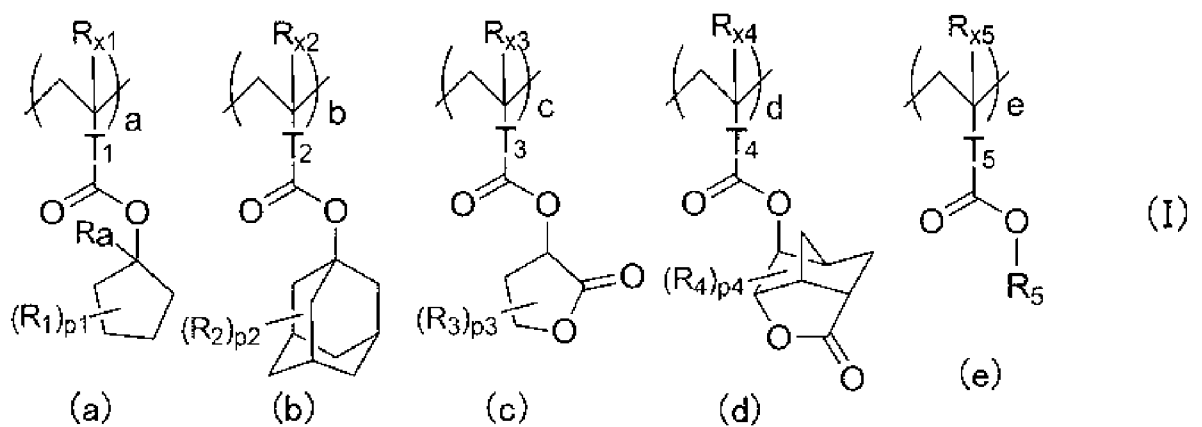
前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.0160 質量 ppb~1000 質量 ppm，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

a~e 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第26項】 一種套組，其具備：

顯影液；以及

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物還含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於組成物的總質量是 0.0160 質量 ppb~1000 質量 ppm。

【第27項】 一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

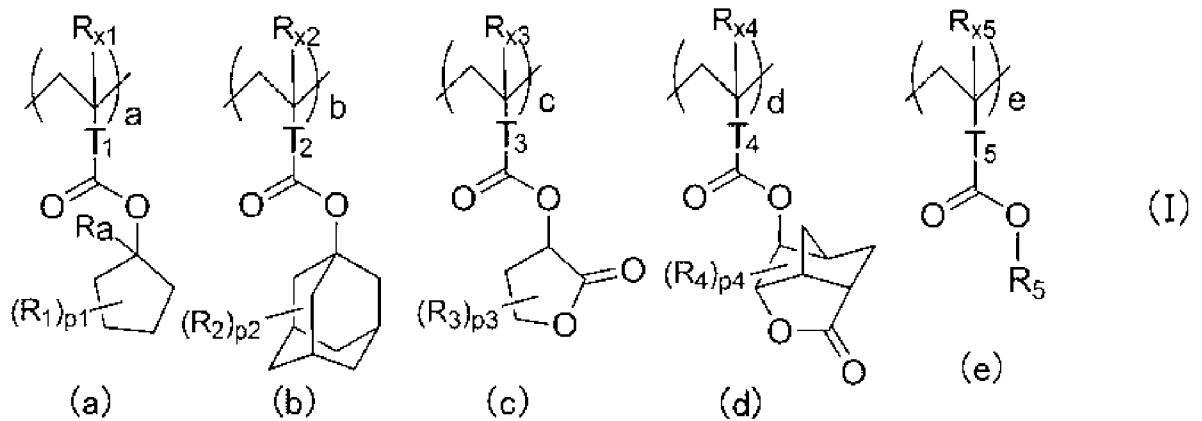
至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01~1.0 質量%，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第28項】一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及
顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並
且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述
樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而
產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb～1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01～1.0
質量%。

【第29項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的組群中；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；

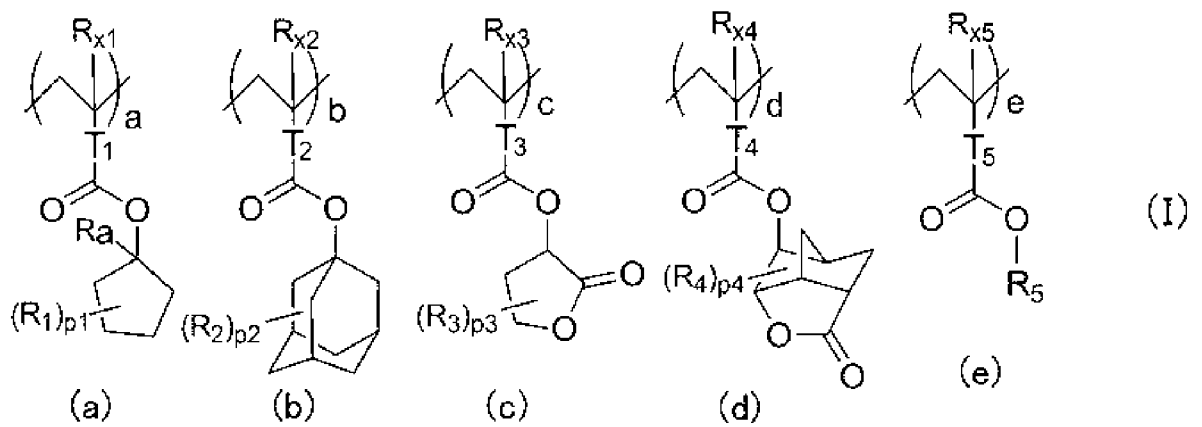
含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01～1.0 質量%，

110-10-07



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第30項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01~1.0 質量%。

【第31項】 一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式 (a) 表示之重複單元、由

式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d) 表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：

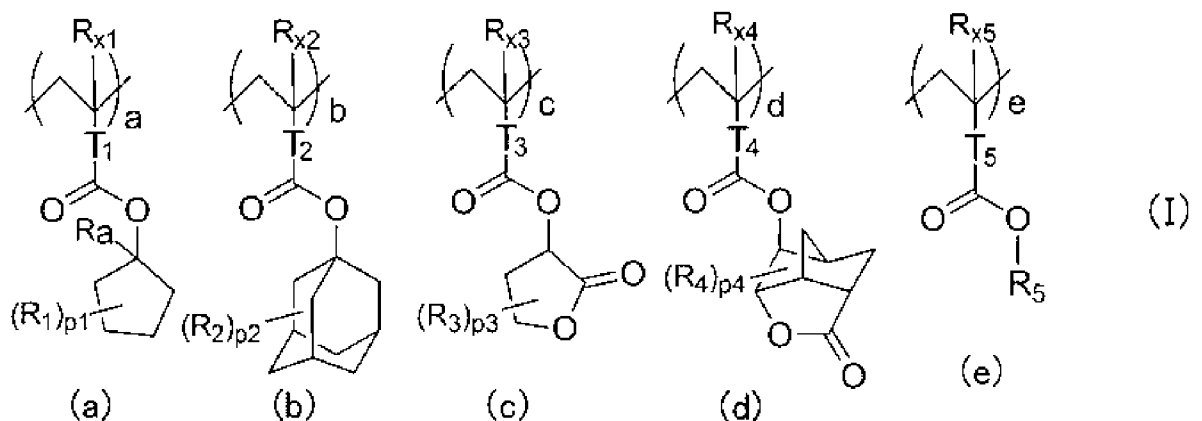
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1 ~ 10 質量 ppt，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第32項】 一種圖案形成方法，其具有：

使預濕液與基板接觸之預濕製程；

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在前述預濕製程後之前述基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且
前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb~1000 質量 ppm，

作為前述預濕液，使用了藥液，前述藥液含有：
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且
前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量
ppb~1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb
原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的
含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt。

【第33項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單
元的樹脂，前述重複單元選自包括由式 (a) 表示之重複單元、由
式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d)
表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元的組群中；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

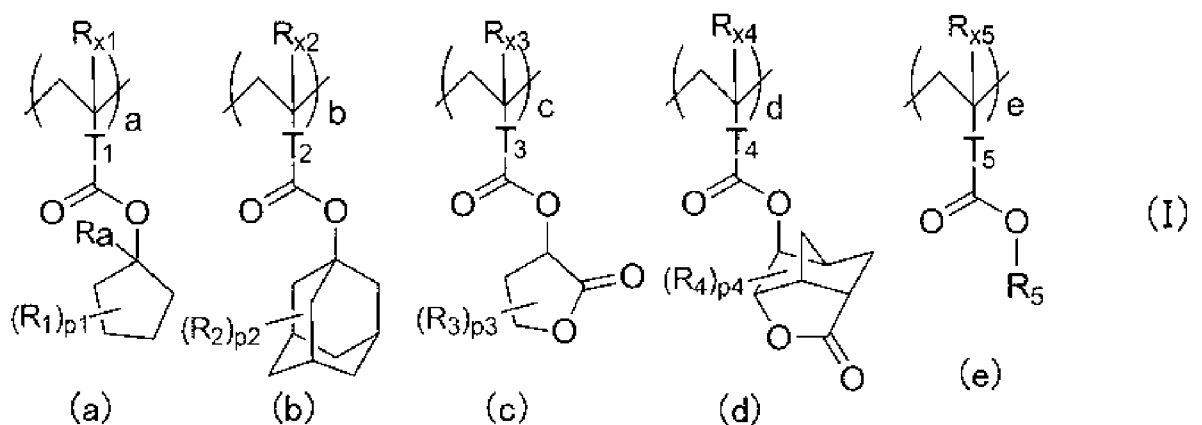
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)～式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第34項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團；以及

預濕液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述預濕液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1～10 質量 ppt。

【第35項】 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影；以及

於前述顯影製程之後，使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

作為前述沖洗液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

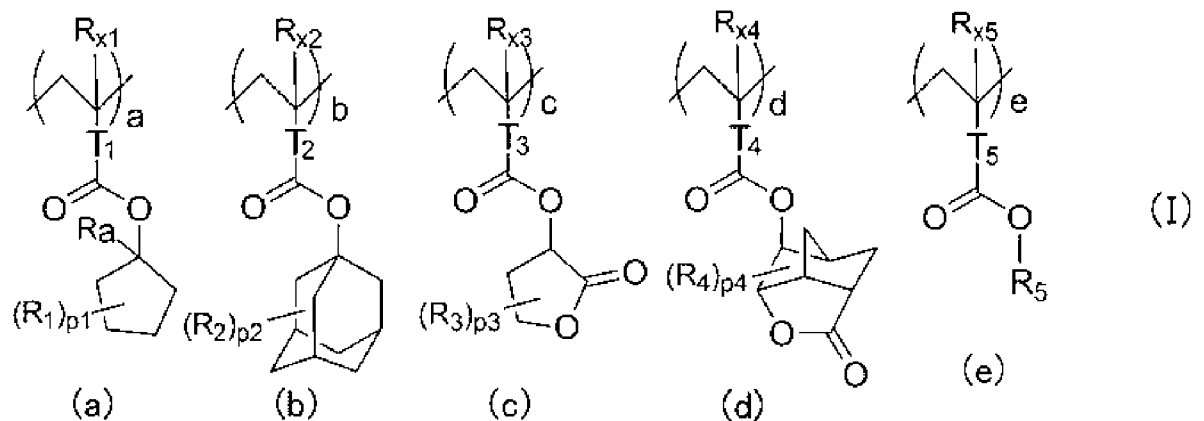
至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 ~ 1.0 質量%，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)～式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第36項】 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影；以及

於前述顯影製程之後，使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

作為前述沖洗液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01～1.0 質量%。

【第37項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由式（b）表示之重複單元、由式（c）表示之重複單元、由式（d）表示之重複單元及由式（e）表示之重複單元的組群中；以及

沖洗液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述沖洗液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

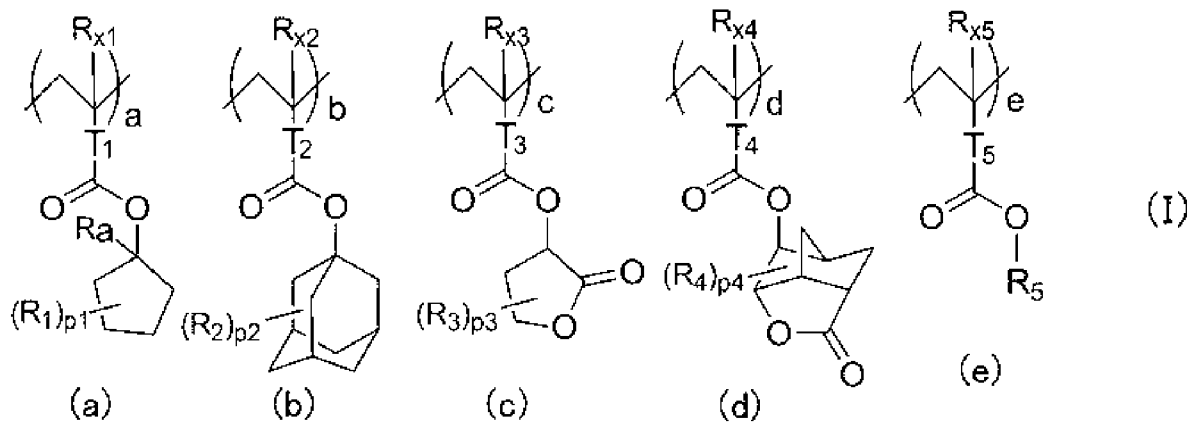
至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 ~ 1.0 質量%，



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第38項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團；以及

沖洗液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述沖洗液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；

含有金屬原子之金屬雜質；以及

水，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述藥液中，水的含量相對於前述藥液的總質量是 0.01～1.0 質量%。

【第39項】 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影；以及

於前述顯影製程之後，使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包括重複單元之樹脂，前述重複單元選自包括由式 (a) 表示之重複單元、由式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d) 表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元的群組中，

作為前述顯影液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

作為前述沖洗液，使用了藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

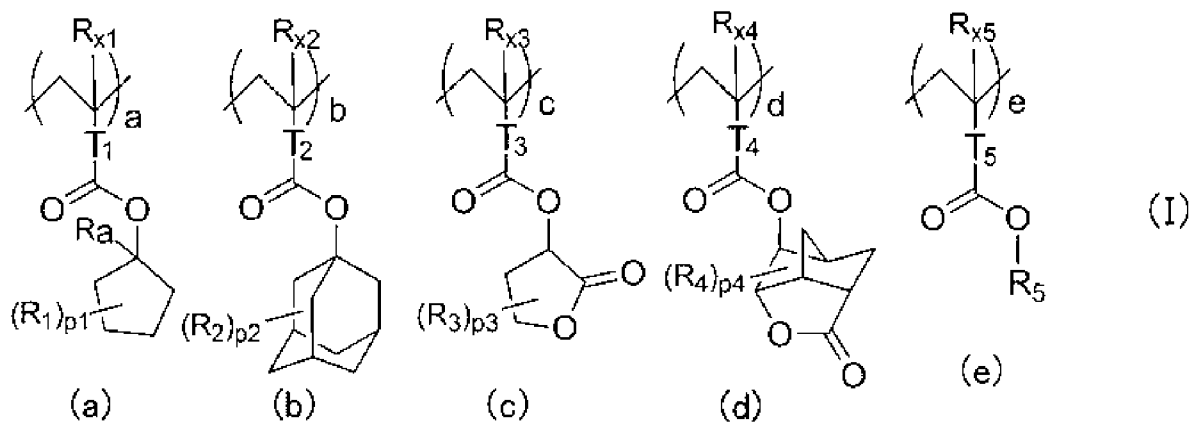
至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1 ~ 10 質量 ppt，

110-10-07



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，
 $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示 1 價的取代基， $p_1 \sim p_4$ 各自獨立地表示 0 或正整數，

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)～式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第40項】 一種圖案形成方法，其具有：

抗蝕劑膜形成製程，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在基板上形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對前述抗蝕劑膜進行曝光；

顯影製程，使用顯影液對經曝光之前述抗蝕劑膜進行顯影；以及

於前述顯影製程之後，使用沖洗液清洗基板之沖洗製程，並且

前述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團，

作為前述顯影液，使用藥液，前述藥液含有：
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

作為前述沖洗液，使用了藥液，前述藥液含有：
有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及
含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb～1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1～10 質量 ppt。

【第41項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包括重複單元的樹脂，前述重複單元選自包括由式（a）表示之重複單元、由

式 (b) 表示之重複單元、由式 (c) 表示之重複單元、由式 (d) 表示之重複單元及由式 (e) 表示之重複單元的組群中；以及

沖洗液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述沖洗液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

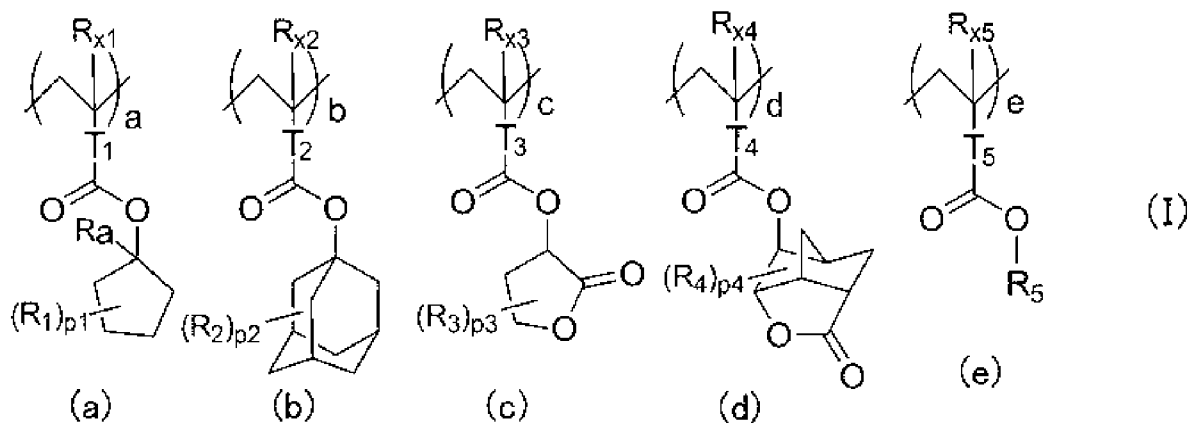
至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb ~ 1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1 ~ 10 質量 ppt，

110-10-07



$R_{x1} \sim R_{x5}$ 各自獨立地表示氫原子或可以具有取代基之烷基，

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

R_a 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，

$T_1 \sim T_5$ 各自獨立地表示單鍵或 2 價的連結基，

R_5 表示 1 價的有機基，

$a \sim e$ 表示莫耳%，且各自獨立地表示包含於 $0 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c < 100$ 、 $0 \leq d < 100$ 、 $0 \leq e < 100$ 的範圍之數，其中， $a+b+c+d+e=100$ ， $a+b \neq 0$ ，

其中，前述由式(e)表示之重複單元與前述由式(a)~式(d)表示之重複單元中的任一個都不同。

【第42項】 一種套組，其具備：

顯影液；

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂，前述樹脂具有含有酚性羥基之重複單元，且具有藉由酸的作用分解而產生極性基之基團；以及

沖洗液，並且

前述顯影液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述沖洗液為藥液，前述藥液含有：

有機溶劑；

至少含有醇雜質之有機雜質；以及

含有金屬原子之金屬雜質，並且

前述醇雜質的總計含量相對於前述藥液的總質量是 0.01 質量 ppb~1000 質量 ppm，

前述金屬雜質含有選自包括 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子及 Pb 原子的組群中之至少兩種特定金屬原子，各前述特定金屬原子的含量相對於前述藥液的總質量是 0.1~10 質量 ppt。