(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 3 月 24 日(24.03.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/043317 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C08F 212/12 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076715

(22) 国際出願日: 2015 年 9 月 18 日(18.09.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-190849 2014 年 9 月 19 日(19.09.2014) JP
特願 2014-201382 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西田 登喜雄(NISHITA, Tokio); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 志垣 修平(SHIGAKI, Shuhei); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 藤谷 徳昌(FUJITANI, Noriaki); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 遠藤 貴文(ENDO, Takafumi); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸 (SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: APPLICATION SOLUTION FOR RESIST PATTERN COATING

(54) 発明の名称 : レジストパターン被覆用塗布液

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a novel application solution for resist pattern coating. [Solution] An application solution for resist pattern coating including: as component A, a polymer containing at least one hydroxy group or carboxy group; as component B, a sulfonic acid represented by A-SO_3H (where A represents a linear or branched alkyl group or alkyl fluoride group having 1-16 carbon atoms, an aromatic group having at least one of these alkyl groups or alkyl fluoride groups as a substituent, or an optionally substituted alicyclic group having 4-16 carbon atoms); and, as component C, an organic solvent capable of dissolving the above polymer, the organic solvent comprising an ether or ketone compound represented by R^1-O-R^2 and/or $R^1-C(=O)-R^2$ (where R^1 represents a linear, branched, or cyclic alkyl group or alkyl fluoride group having 3-16 carbon atoms, and R^2 represents a linear, branched, or cyclic alkyl group or alkyl fluoride group having 1-16 carbon atoms). Also, a method for forming a resist pattern or reverse pattern using this application solution.

(57) 要約: 【課題】新規なレジストパターン被覆用塗布液を提供する。 【解決手段】Ａ成分：少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有するポリマー、 Ｂ成分：$A-SO_3H$（式中、Ａは炭素原子数１乃至１６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有する芳香族基、又は置換基を有してもよい炭素原子数４乃至１６の脂環式基を表す。）で表されるスルホン酸、並びに Ｃ成分：R^1-O-R^2及び／又は$R^1-C(=O)-R^2$（式中、R^1は炭素原子数３乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表し、R^2は炭素原子数１乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表す。）で表されるエーテル又はケトン化合物からなる、前記ポリマーを溶解可能な有機溶媒、 を含むレジストパターン被覆用塗布液、 並びに該塗布液を用いるレジストパターンあるいは反転パターンの形成方法。

WO 2016/043317 A1

明　細　書

発明の名称 ： レジストパターン被覆用塗布液

技術分野

[0001]　本発明は、レジストパターンの幅又は径を縮小させることが可能な、レジストパターン被覆用塗布液に関するものである。さらに、該塗布液を用いた、レジストパターンの形成方法、及び反転パターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002]　半導体装置の製造において、レジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工は、シリコンウェハー等の半導体基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にデバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もｉ線（波長３６５ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）からＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）へと短波長化されている。

[0003]　そして現在、さらなる微細加工技術である、ＥＵＶ（極端紫外線の略称、波長１３．５ｎｍ）露光を採用したリソグラフィーが検討されている。しかしながら、高出力のＥＵＶ光源の開発遅れ等の理由により、ＥＵＶ露光を採用したリソグラフィーは未だ実用化（量産化）に至っていない。

[0004]　一方、レジストパターン縮小化のための材料をレジストパターン上に塗布し、当該レジストパターンを微細化（縮小化）させる方法、及びそのために使用される前記塗布材料が知られている（例えば、特許文献１乃至特許文献４）。この方法を採用することによって、既に実用化されているＡｒＦエキシマレーザーによる露光を採用したリソグラフィーによって作製したレジストパターンを、更に微細化することが可能になる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００１－２８１８８６号公報

特許文献2：特開２０１０－４９２４７号公報

特許文献3：特開２０１１－２５７４９９号公報

特許文献4：特開２０１３－１４５２９０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載されている水溶性樹脂を含有する水溶液（レジストパターン縮小化材料）は、有機溶媒と比較して表面張力の高い水を溶媒として使用することから、レジストパターンに対する塗布性に難がある。そのため、界面活性剤を添加するか、又は水溶性のアルコール類を水と混合して使用する必要がある。特許文献２に記載されているレジストパターン微細化組成物は、ポリマーを含まない溶液であることから、微細化対象のレジストパターンの形状に依存して、微細化される割合にバラツキが起こり易い。特許文献３に記載されているパターン微細化処理剤は、酸発生剤成分を含有するものであり、該パターン微細化処理剤の塗布後に行うベーク処理を１３０℃以上の高い温度で行うか、又は該パターン微細化処理剤の塗布後に露光する工程を追加することが求められる。特許文献４に記載されている微細パターンの形成方法は、ネガ型現像プロセスにより形成されたレジストパターンを狭小化する、すなわち該レジストパターン上に被覆膜を形成した後、加熱することによりレジストパターン間の間隔であるスペース幅を小さくすることを目的とする。したがって、同文献に開示される前記微細パターンの形成方法は、レジストパターンの幅又は径を縮小させることを目的としていない。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、レジストパターンの幅を縮小させることが可能な、レジストパターン被覆用塗布液、該塗布液を用いたレジストパターンの形成方法、及び該塗布液を用いた反転パタ

ーンの形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の態様は、

Ａ成分：少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有するポリマー、

Ｂ成分：Ａ－SO_3H（式中、Ａは炭素原子数１乃至１６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有する芳香族基、又は置換基を有してもよい炭素原子数４乃至１６の脂環式基を表す。）で表されるスルホン酸、並びに

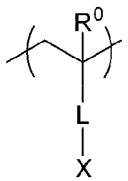
Ｃ成分：R^1－Ｏ－R^2及び／又はR^1－Ｃ（＝Ｏ）－R^2（式中、R^1は炭素原子数３乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表し、R^2は炭素原子数１乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表す。）で表される化合物からなる、前記ポリマーを溶解可能な有機溶媒、

を含むレジストパターン被覆用塗布液である。

前記Ａ成分であるポリマーは、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基をさらに含有することができる。

[0009] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる前記Ａ成分であるポリマーは、下記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーとすることができる。

[化1]



(A)

（式中、R^0は水素原子又はメチル基を表し、

Ｌは少なくとも１つの置換基を有してもよい二価の芳香族基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基を表し、該－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基の炭素原子はポリマーの主鎖と結合するものであり、

Ｘは水素原子、又は炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、該アルキル基は少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。）

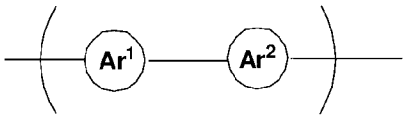
但し上記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーは、少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有するものであり、さらに、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を含有することができる。

[0010] 前記Ａ成分であるポリマーは、好ましくは前記式（Ａ）で表される構造単位を少なくとも２種有するコポリマー、例えば、Ｌが少なくとも１つの置換基を有してもよい二価の芳香族基を表す構造単位と、Ｌが－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基を表す構造単位及び／又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基を表す構造単位とを有するコポリマーとすることができる。

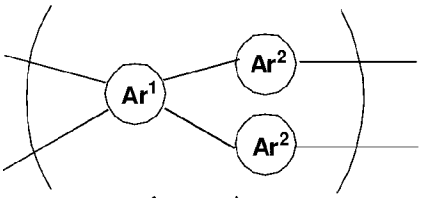
また、前記式（Ａ）において、前記Ｌにおける二価の芳香族基はフェニレン基又はナフチレン基とすることができる。

[0011] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる前記Ａ成分であるポリマーはまた、下記式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマーとすることができる。

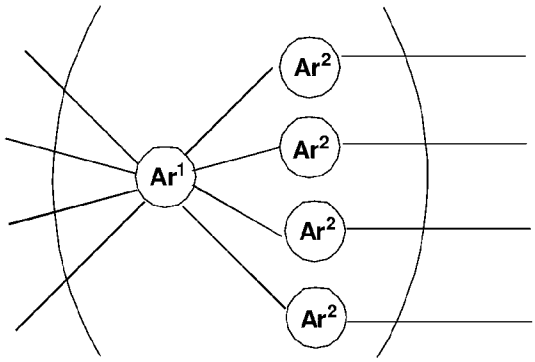
[化2]



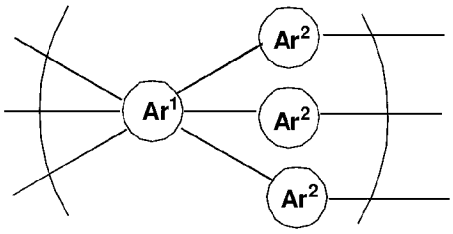
（１－１）



（１－２）



（１－４）



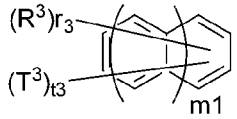
（１－３）

（式中、Ａｒ^{1}は炭素原子数６乃至１８の芳香族環を少なくとも１つ含む二価、四価、六価又は八価の有機基を表し、Ａｒ^{2}はメチレン基又は第３級炭素原子を介してＡｒ^{1}と結合している炭素原子数６乃至１８の芳香族環を含む二価の有機基を表し、前記芳香族環のうち少なくとも１つは置換基としてヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有する。）

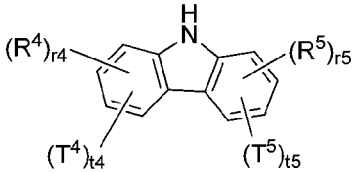
上記式（１－１）～（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマーは、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基をさらに含有することができる。

[0012] 前記Ａｒ^{1}で表される二価、四価、六価又は八価の有機基は、例えば、下記式（２－１）乃至式（２－５）のいずれかで表される化合物の芳香族環上の任意の２個所、４個所、６個所又は８個所からの結合端を有する基であり、該結合端と前記Ａｒ^{2}で表される二価の有機基が結合するものであり、該Ａｒ^{2}はメチレン基、下記式（３－１）で表される二価の有機基又は下記式（３－２）で表される二価の有機基を表すものとすることができる。

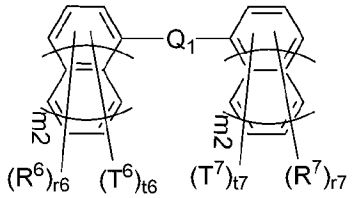
[化3]



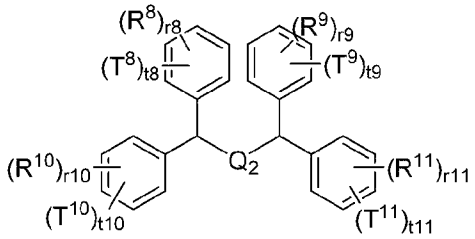
(2-1)



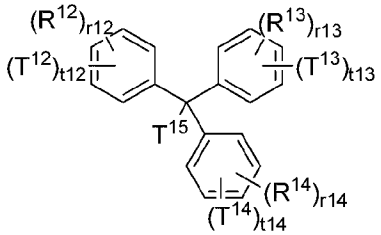
(2-2)



(2-3)

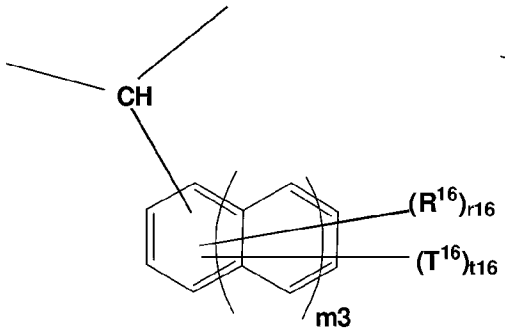


(2-4)

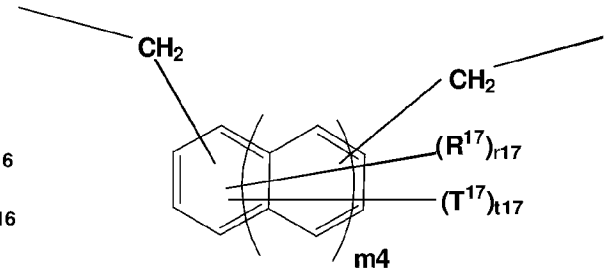


(2-5)

[化4]



（３－１）



（３－２）

〔式中、Ｒ^{3}乃至Ｒ^{14}、Ｒ^{16}及びＲ^{17}は各々独立して炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数１乃至９の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アセトキシ基、メチルチオ基、又はアミノ基を表し、該アルキル基は少なくとも１つの水素原子がヒドロキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、該ア

ミノ基は少なくとも１つの水素原子が炭素原子数１乃至３の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基で置換されていてもよく、T^{3}乃至T^{14}、T^{16}及びT^{17}は各々独立してヒドロキシ基又はカルボキシ基を表し、T^{15}は水素原子又はメチル基を表し、Q_1及びQ_2は各々独立して単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、イミノ基、炭素原子数６乃至４０のアリーレン基、又は炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基を表し、該アルキレン基は少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ｍ１乃至ｍ４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｒ４、ｒ５及びｒ８乃至ｒ１４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｔ４、ｔ５及びｔ８乃至ｔ１４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｒ３、ｒ６、ｒ７及びｒ１７は各々独立して０乃至８の整数を表し、ｔ３、ｔ６、ｔ７及びｔ１７は各々独立して０乃至８の整数を表し、ｒ１６は０乃至９の整数を表し、ｔ１６は０乃至９の整数を表し、ｒ３とｔ３の合計、ｒ４とｔ４の合計、ｒ５とｔ５の合計、ｒ６とｔ６の合計、ｒ７とｔ７の合計、ｒ８とｔ８の合計、ｒ９とｔ９の合計、ｒ１０とｔ１０の合計、ｒ１１とｔ１１の合計、ｒ１２とｔ１２の合計、ｒ１３とｔ１３の合計、ｒ１４とｔ１４の合計、ｒ１６とｔ１６の合計、及びｒ１７とｔ１７の合計は各々独立して１乃至１０の整数である。〕

[0013] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる前記Ａ成分であるポリマーの重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で１０００以上である。

前記Ａ成分であるポリマーが、前記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーであるとき、その重量平均分子量は例えば１０００乃至２０００である。

また、Ａ成分であるポリマーが、前記式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマーであるとき、その重量平均分子量は例えば１０００乃至２００００、又は１０００乃至４０００である。

[0014] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる前記Ｂ成分であるスルホン酸は、その式中、Ａにおける芳香族基は例えばフェニル基又はナフチル

基であり、好ましくはフェニル基である。

また前記スルホン酸を表す式中、Ａで表される基は、好ましくは、炭素原子数４乃至１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、又は該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有するフェニル基を表し、そして該スルホン酸の含有割合は前記Ａ成分であるポリマーに対して０．５質量％乃至６０質量％であることが好ましい。

[0015] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液は、１質量ｐｐｍ乃至１質量％、好ましくは１質量ｐｐｍ乃至０．５質量％の水を含有してもよい。本発明のレジストパターン被覆用塗布液が１質量％を超えて水を含有する場合、該塗布液に含まれる有機溶媒は水に溶けにくいため、均一な溶液を調製することが困難となる。一方、本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる水の濃度の下限値は、水分濃度を測定するために一般的に使用される装置、例えばカールフィッシャー水分計の測定限界値である。本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる水は、意図的に添加されてもよく、不純物として意図せず含まれるものでもよい。

[0016] 本発明の第２の態様は、下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンを被覆するように本発明のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、及び前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンを、リンス液でリンス処理する工程を含む、レジストパターンの形成方法である。本発明において、リンス処理する工程とは、前記基板上に残留する現像液をリンス液に置換することによって、前記現像液を除去する工程を意味する。

[0017] 本発明の第３の態様は、下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンを被覆するように本発明のレジストパ

ターン被覆用塗布液を塗布する工程、前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンのパターン間を充填するように、ポリシロキサンと水及び／又はアルコール類を含有する溶媒とを含む第２の塗布液を塗布する工程、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記現像液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、前記塗膜をエッチバックして前記現像液で現像後のレジストパターンの上面を露出させる工程、及び上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程、を含む、反転パターンの形成方法である。

[0018] 本発明の反転パターンの形成方法において、前記現像液で現像する工程の後、リンス液でリンス処理する工程を設けてもよい。すなわち、下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンを被覆するように本発明のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンを、リンス液でリンス処理する工程、前記リンス液でリンス処理後のレジストパターンのパターン間を充填するように、ポリシロキサンと水及び／又はアルコール類を含有する溶媒とを含む第２の塗布液を塗布する工程、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記リンス液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、前記塗膜をエッチバックして前記リンス液でリンス処理後のレジストパターンの上面を露出させる工程、及び上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程、を含む、反転パターンの形成方法である。

[0019] 前記反転パターンの形成方法において、前記リンス液でリンス処理する工程を含む場合、該リンス液が前記基板上に残留した状態で（該リンス液を除去せずに）前記第２の塗布液を塗布する工程を実施する。一方、リンス処理

する工程を含まない場合、前記現像液が前記基板上に残留した状態で（前記現像液を除去せずに）前記第２の塗布液を塗布する工程を実施する。

発明の効果

[0020] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液は、界面活性剤を必要とせず、基板上に形成されたライン状及び／又はピラー状のレジストパターンに均一に塗布することができる。本発明のレジストパターン被覆用塗布液を用いることで、ラインパターンの幅とスペースパターンの幅の比率が異なるラインアンドスペースパターンにおいても、ラインパターンの幅を均一に縮小させることができる。また本発明のレジストパターン被覆用塗布液は、含有するポリマーを選択することで、レジストパターンの幅又は径の縮小率を変えることができる。また、今後ＥＵＶ露光が実用化される際には、ＥＵＶ露光を用いて作製したレジストパターンをさらに微細化することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、実施例６において、シリコンウェハー上の縮小レジストパターンを第２の塗布液により埋め込んだ際の断面形状を示す断面ＳＥＭ像である。

[図2]図２は、実施例７において、縮小レジストパターンを第２の塗布液により埋め込んだ後、ドライエッチングにより反転パターンを形成した際のパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

発明を実施するための形態

[0022] ＜Ａ成分：ポリマー＞

本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれるポリマーは、少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有するポリマーである。前記ポリマーがヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有することで、レジストパターンの表面に形成される被覆膜の現像液に対する溶解性が発現する。また前記ポリマーは、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基をさらに含有することができる。前記アルキル基のうち、例えばｔｅｒｔ－ブチル

基及びトリフルオロメチル基は、後述するＣ成分の有機溶媒に対する前記ポリマーの溶解性の観点から好ましい。

[0023] ［式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマー（ポリマー１）］

上記Ａ成分のポリマーとしては、前記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマー（以下、ポリマー１と称する）を好適に用いることができる（但し前記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーは、少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基とを含有するものであり、さらに少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を含有することができる）。

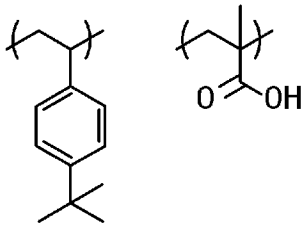
ポリマー１は、式（Ａ）で表される構造単位１種を単独で含むポリマーであってもよく、また該構造単位を２種以上含むポリマー（すなわちコポリマー）であってもよい。

[0024] 前記式（Ａ）において、Ｘが炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、該アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基及びデシル基が挙げられ、該アルキル基の少なくとも１つの水素原子が置換されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。前記Ｘが炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキコキシ基を表す場合、該アルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基及びデシルオキシ基が挙げられる。

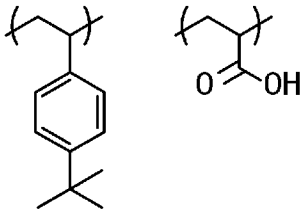
[0025] 前記ポリマー１がコポリマーである場合、前記式（Ａ）で表される少なくとも２種の構造単位は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれの構造を形成してもよい。そのような共重合体として、例えば、下記式（ａ－１）乃至式（ａ－１２２）に示す２種以上の構造単位を有する共重合体（コポリマー）が挙げられる。

[0026]

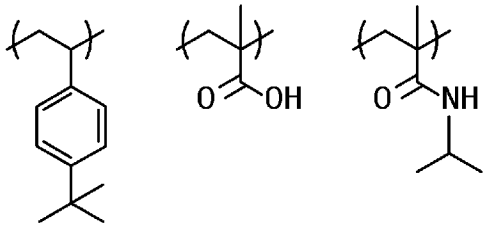
[化5]



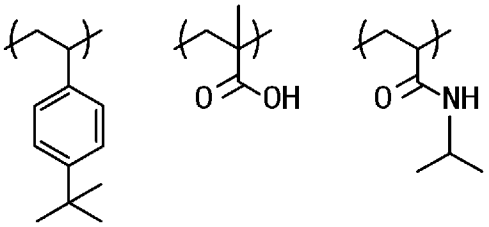
(a-1)



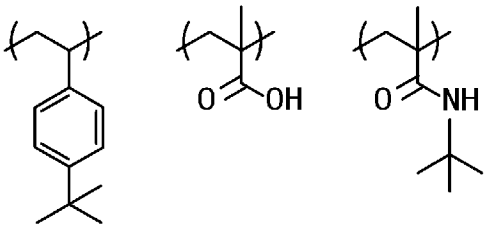
(a-2)



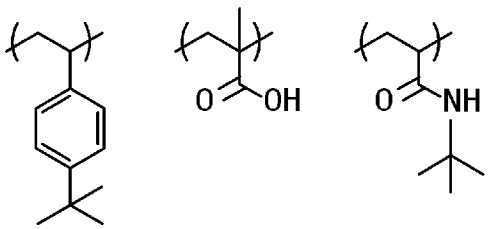
(a-3)



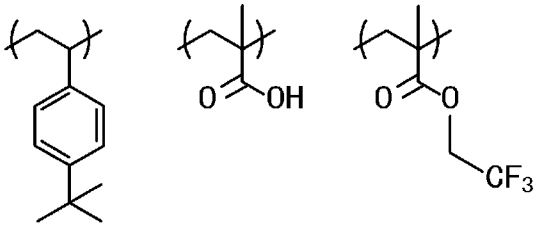
(a-4)



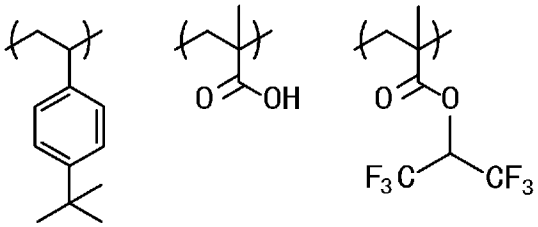
(a-5)



(a-6)



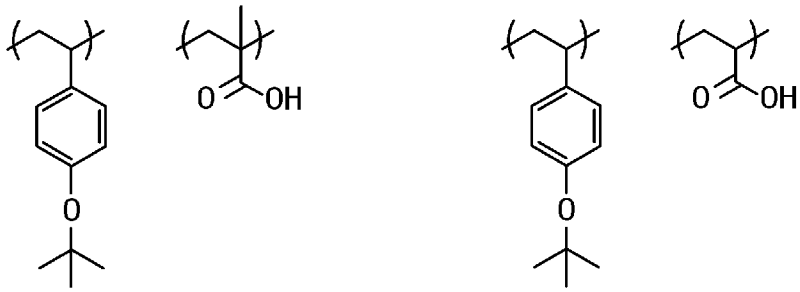
(a-7)



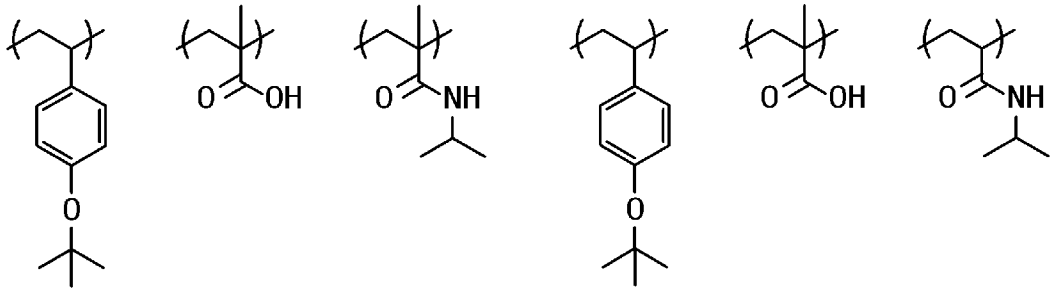
(a-8)

[0027]

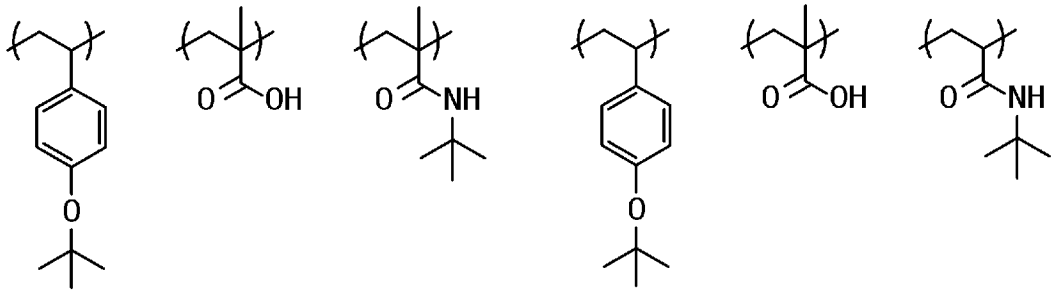
[化6]



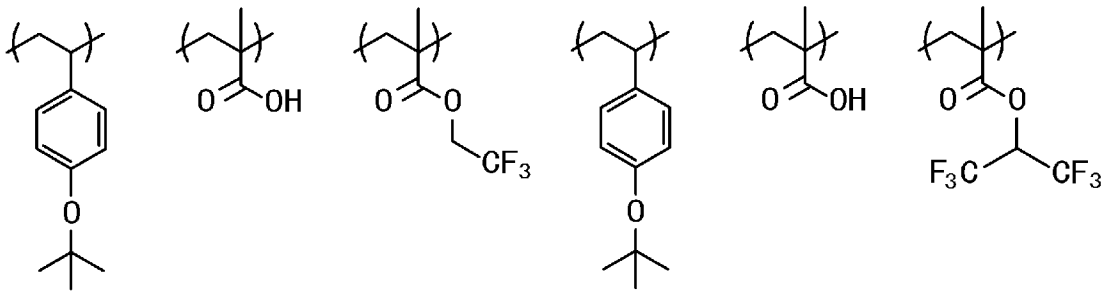
(a-9) (a-10)



(a-11) (a-12)



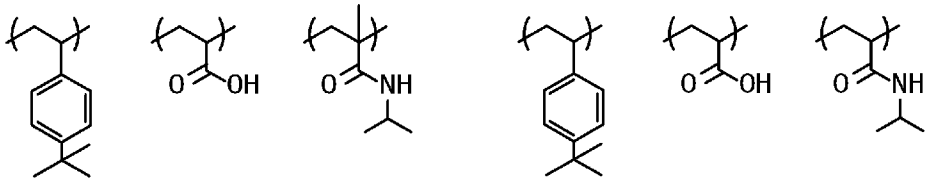
(a-13) (a-14)



(a-15) (a-16)

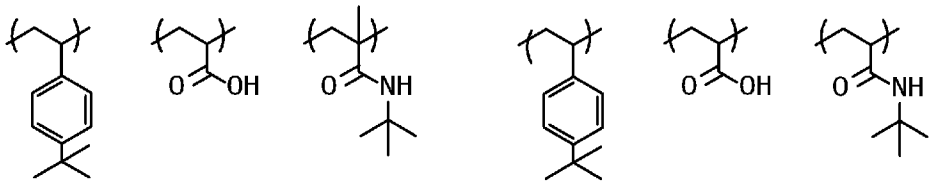
[0028]

[化7]



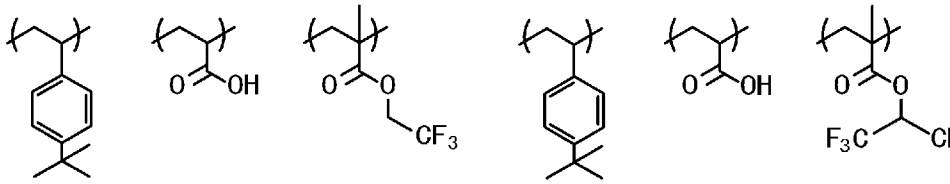
(a-17)

(a-18)



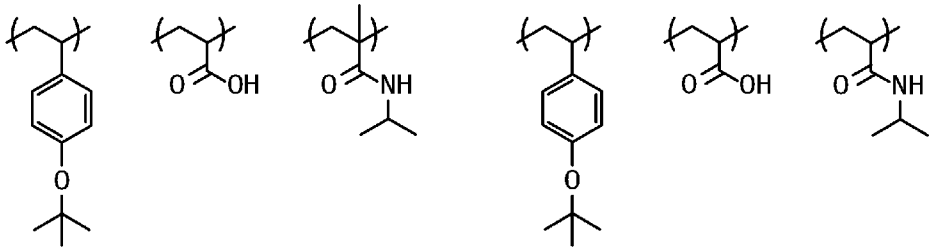
(a-19)

(a-20)



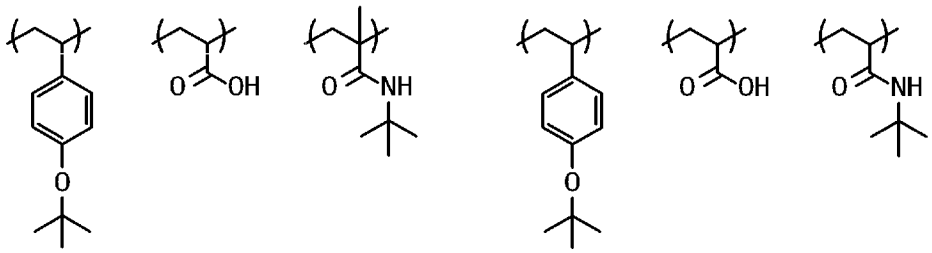
(a-21)

(a-22)



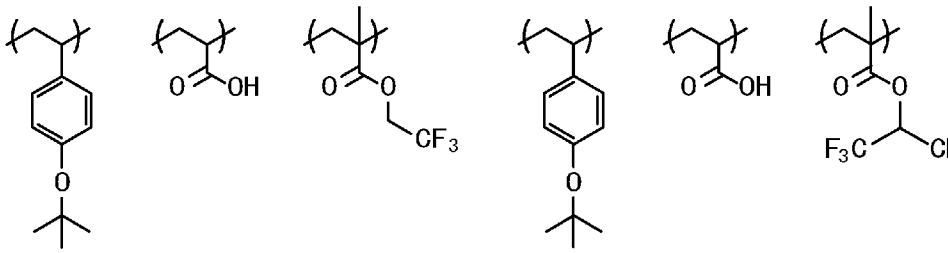
(a-23)

(a-24)



(a-25)

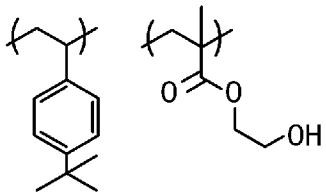
(a-26)

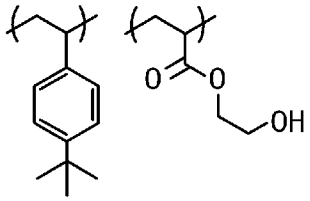


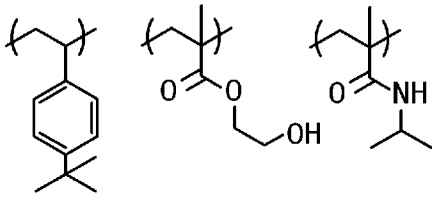
(a-27)

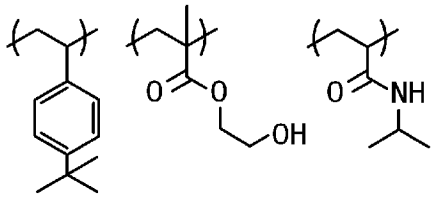
(a-28)

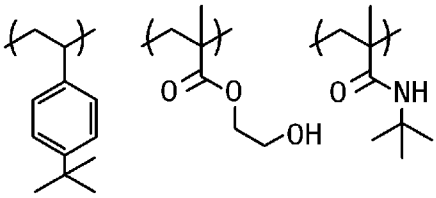
[0029] [化8]

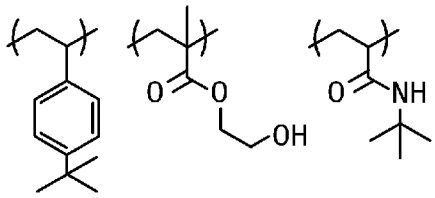

(a-29)

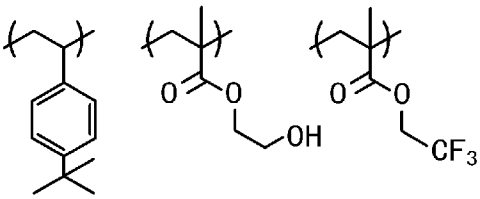

(a-30)

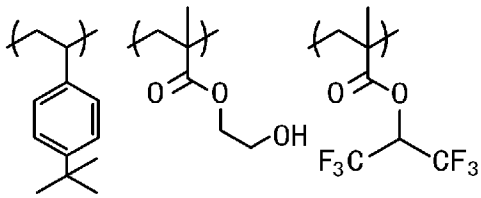

(a-31)

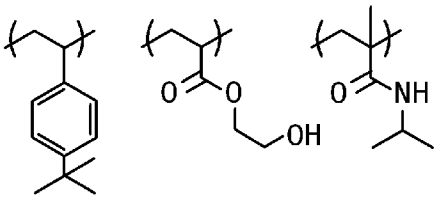

(a-32)

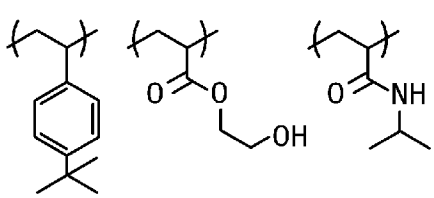

(a-33)

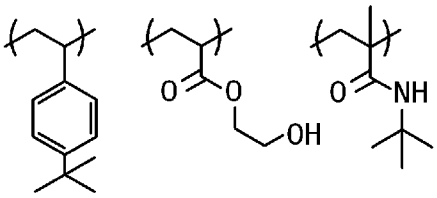

(a-34)

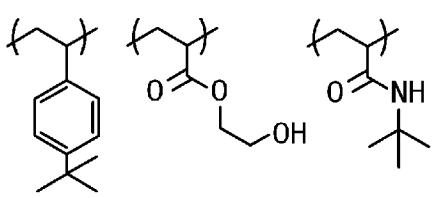

(a-35)

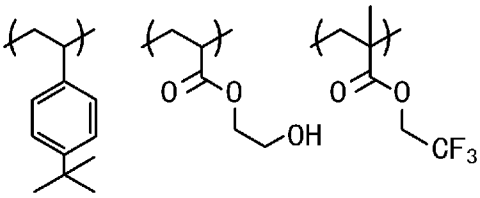

(a-36)

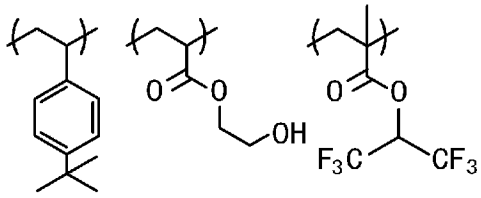

(a-37)


(a-38)

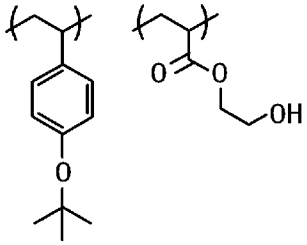

(a-39)

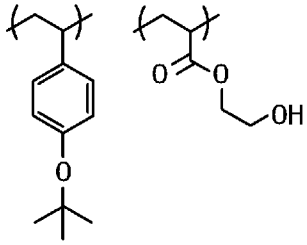

(a-40)

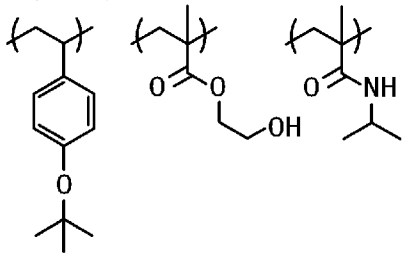

(a-41)

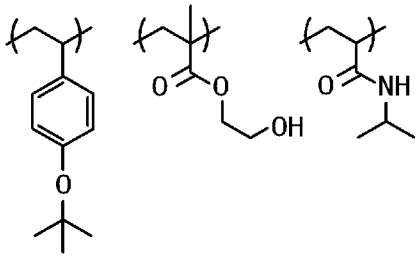

(a-42)

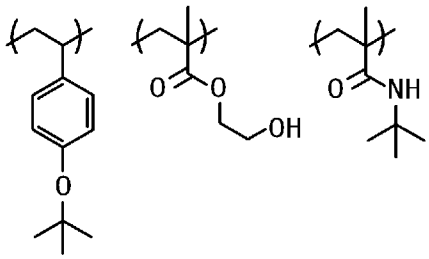
[0030] [化9]

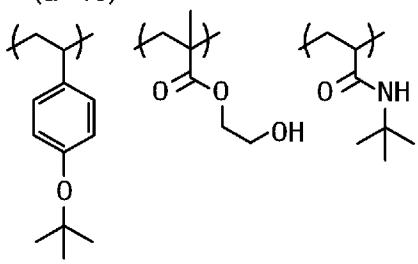

(a-43)

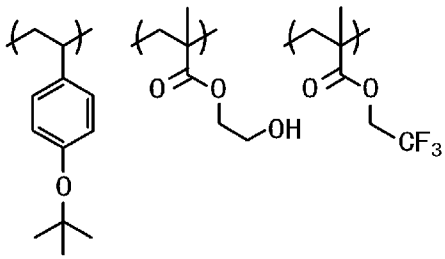

(a-44)

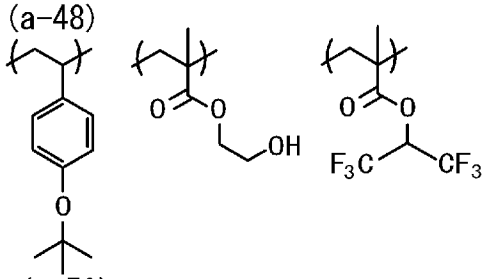

(a-45)

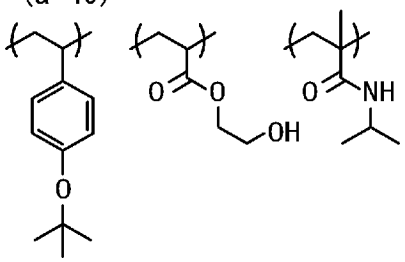

(a-46)

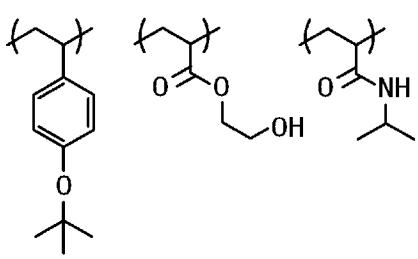

(a-47)

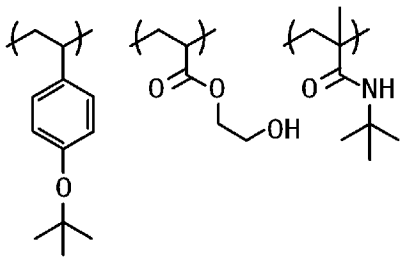

(a-48)

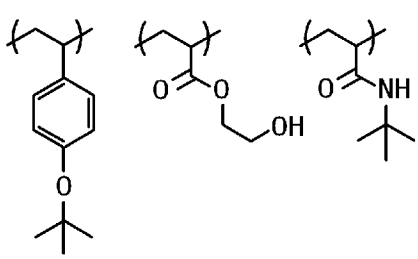

(a-49)


(a-50)

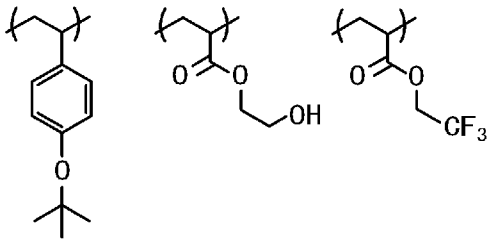

(a-51)


(a-52)

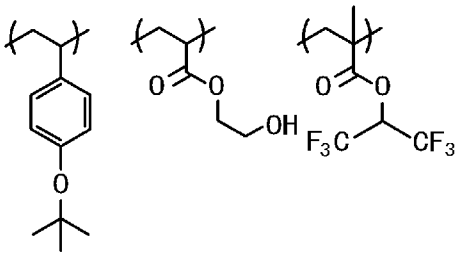

(a-53)


(a-54)

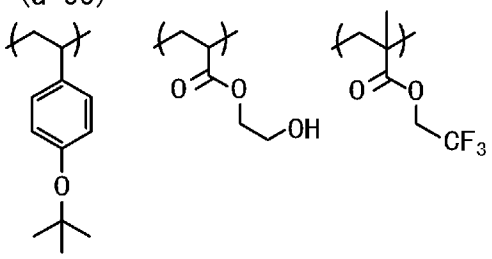
[0031] [化10]



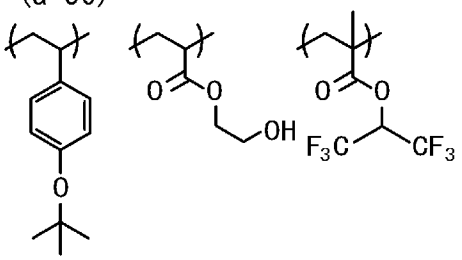
(a-55)



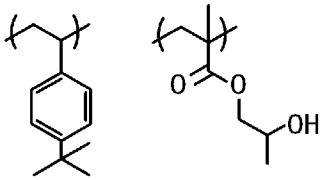
(a-56)



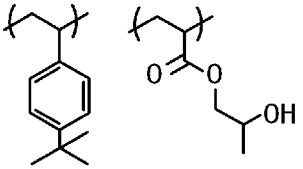
(a-57)



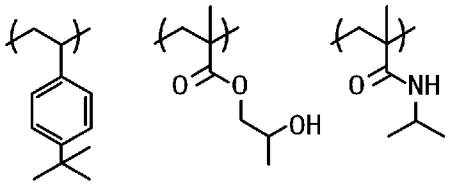
(a-58)



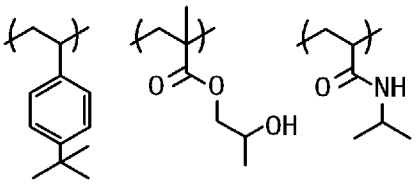
(a-59)



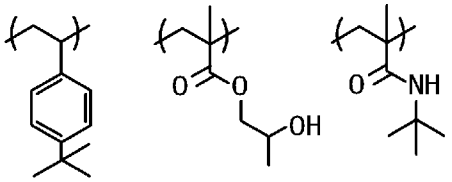
(a-60)



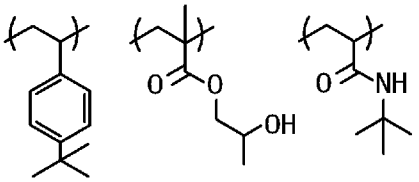
(a-61)



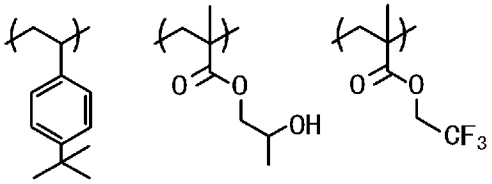
(a-62)



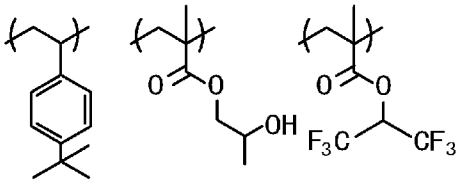
(a-63)



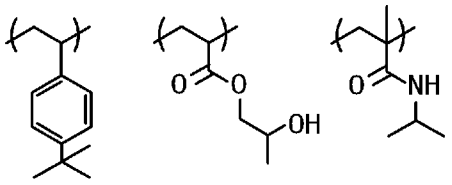
(a-64)



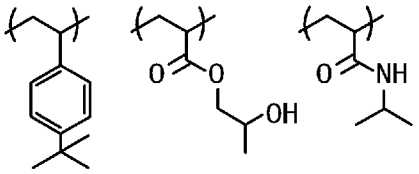
(a-65)



(a-66)

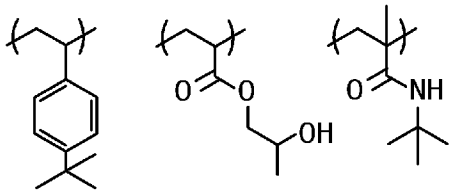


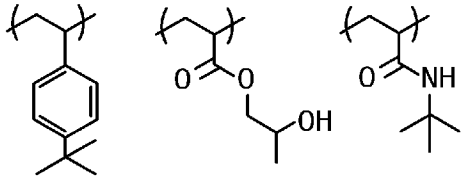
(a-67)

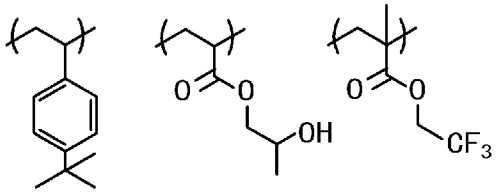


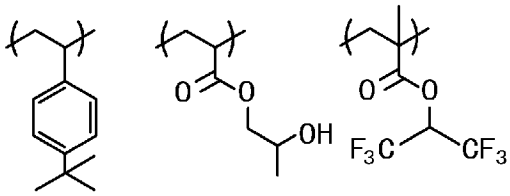
(a-68)

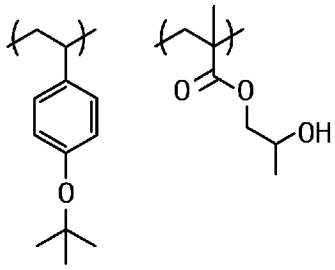
[0032] [化11]

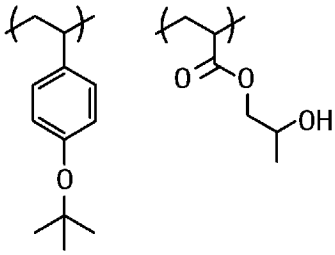

(a-69)

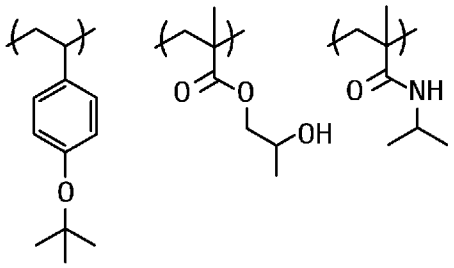

(a-70)

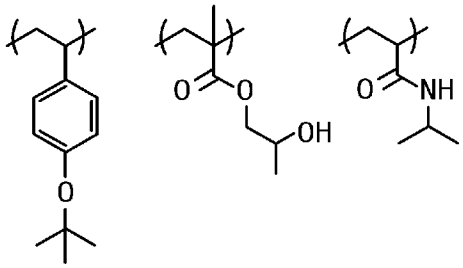

(a-71)

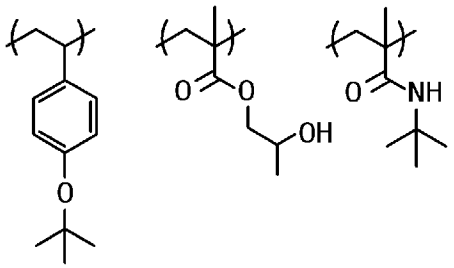

(a-72)

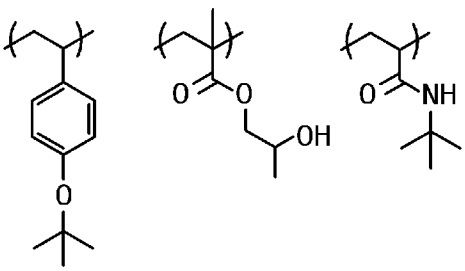

(a-73)

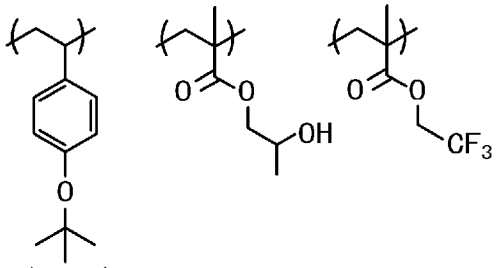

(a-74)

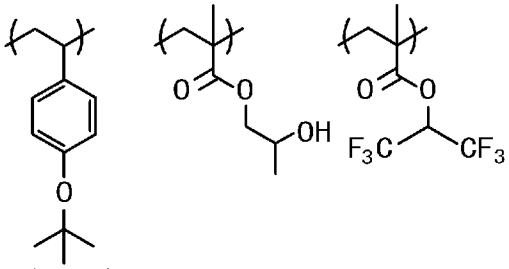

(a-75)


(a-76)

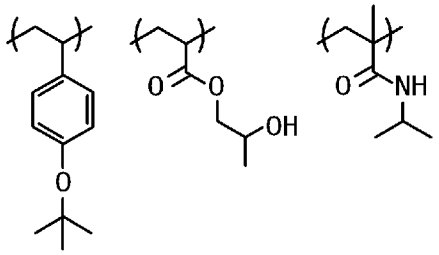

(a-77)

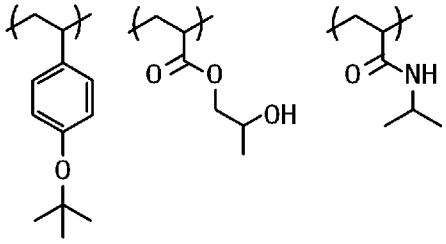

(a-78)

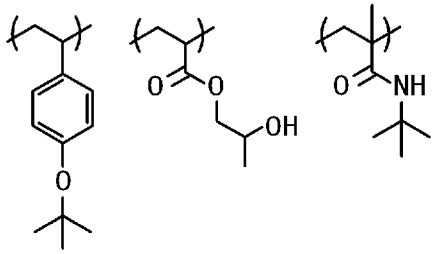

(a-79)

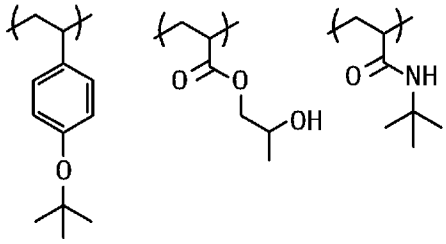

(a-80)

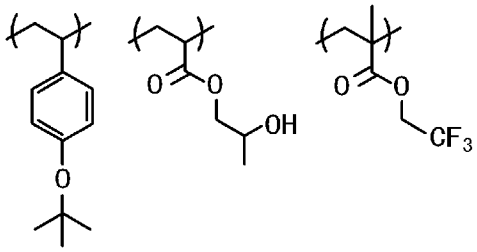
[0033] [化12]

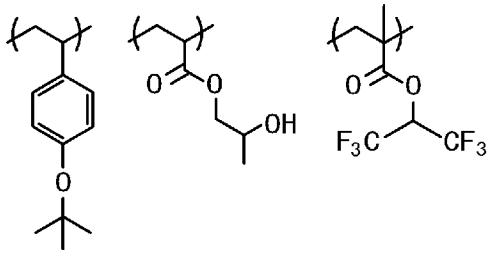

(a-81)

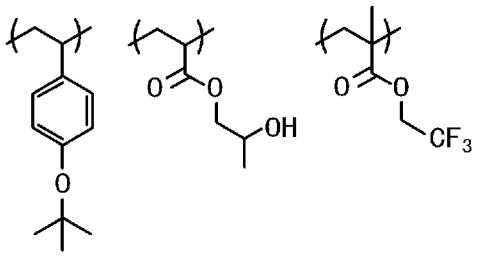

(a-82)

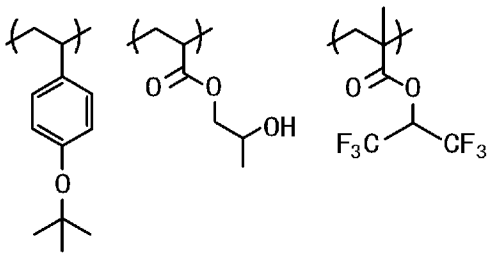

(a-83)

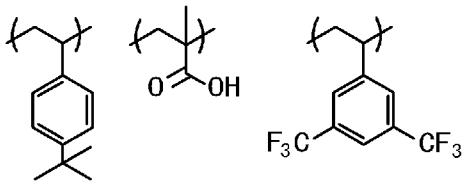

(a-84)

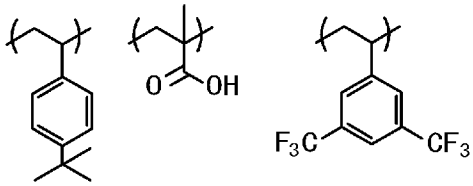

(a-85)

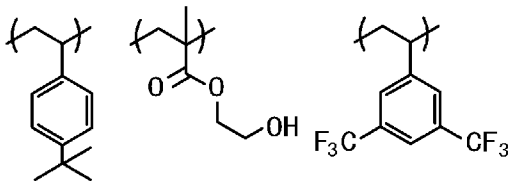

(a-86)

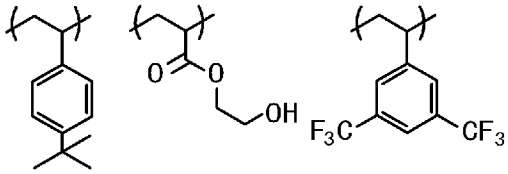

(a-87)


(a-88)

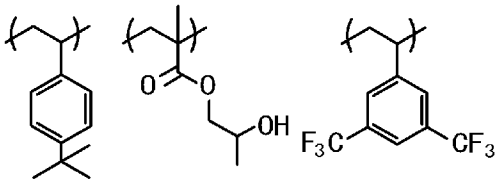

(a-89)


(a-90)

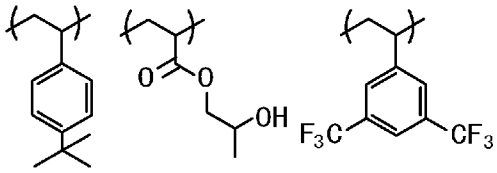

(a-91)


(a-92)

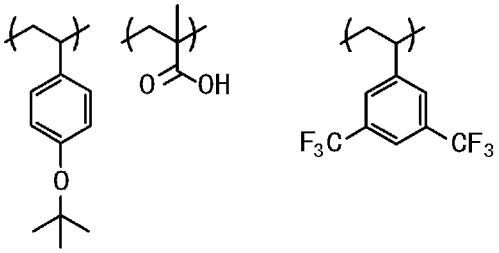
[0034] [化13]



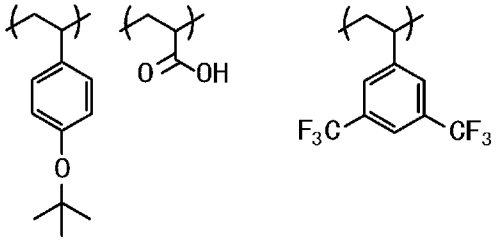
(a-93)



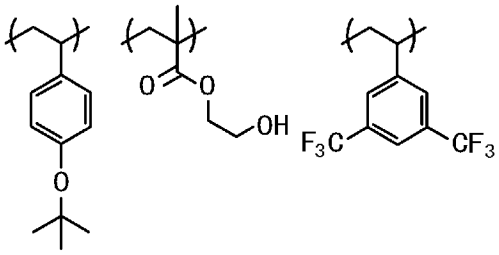
(a-94)



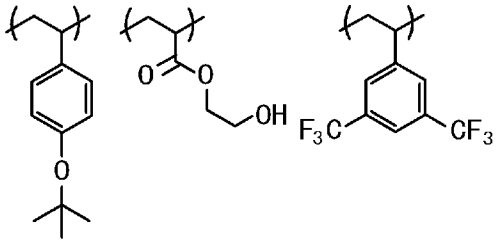
(a-95)



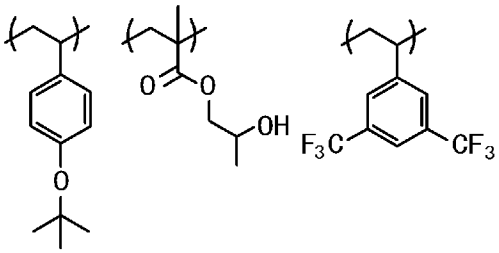
(a-96)



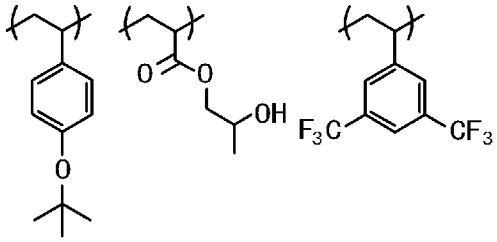
(a-97)



(a-98)



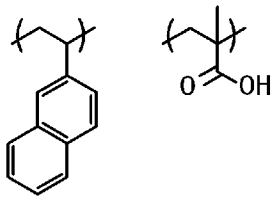
(a-99)



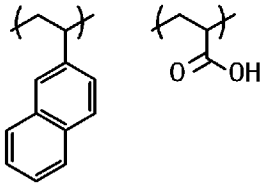
(a-100)

[0035]

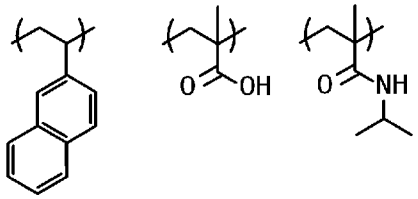
[化14]



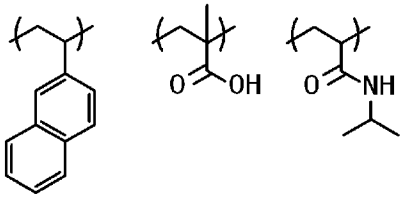
(a-101)



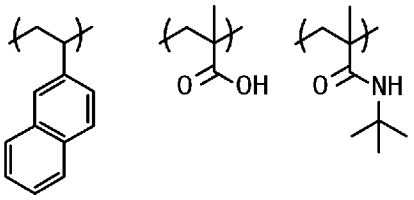
(a-102)



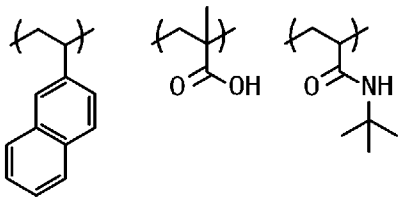
(a-103)



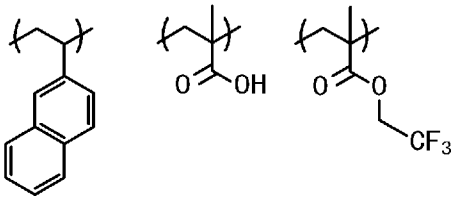
(a-104)



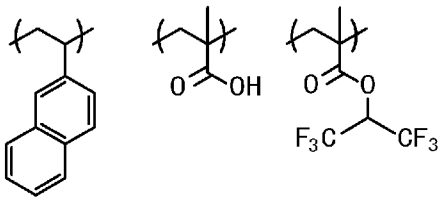
(a-105)



(a-106)



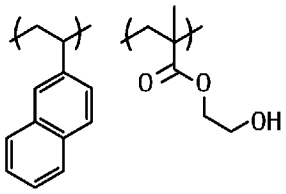
(a-107)

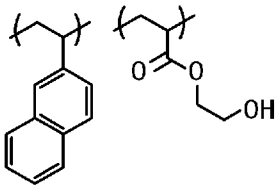


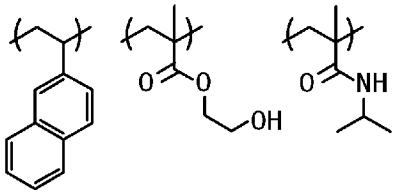
(a-108)

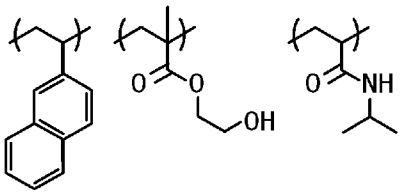
[0036]

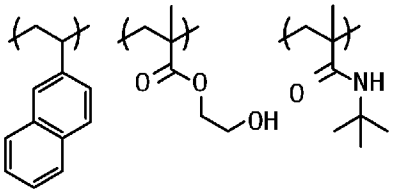
[化15]

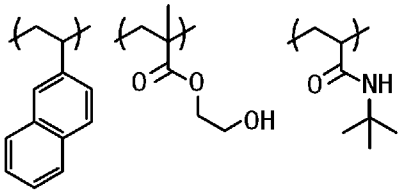

(a-109)

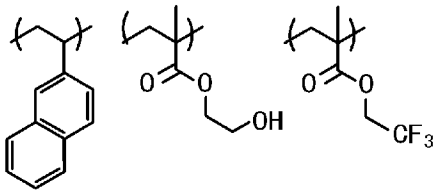

(a-110)

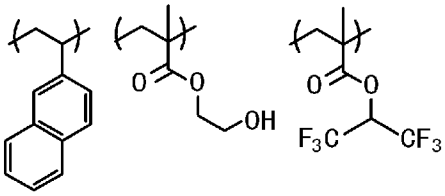

(a-111)

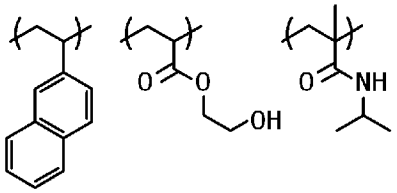

(a-112)

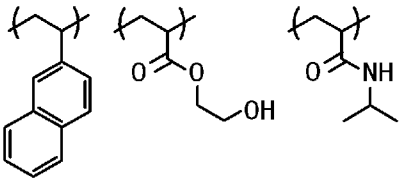

(a-113)

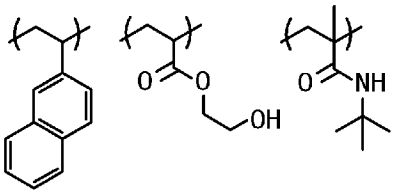

(a-114)

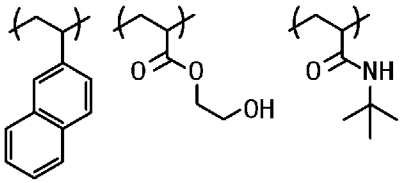

(a-115)

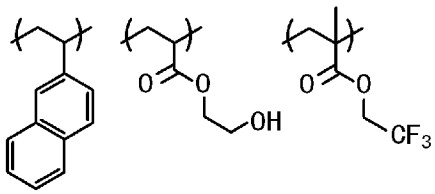

(a-116)

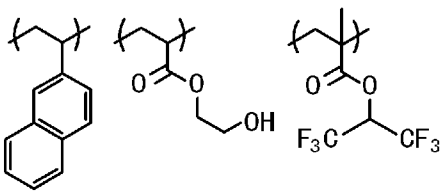

(a-117)


(a-118)


(a-119)


(a-118)


(a-121)


(a-122)

[0037] 前記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマー１としては、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン由来の構造単位、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン由来の構造単位、及び２－ビニルナフタレン由来の構造単位からなる群から選択される少なくとも１種の構造単位と、（メタ）アクリル酸由来の構造単位、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル由来の構造単位、及び（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル由来の構造単位からなる群から選択される少なくとも１種の構造単位とを含むポリマーであることが好ましい。

[0038] ［式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマー（ポリマー２）］

上記Ａ成分のポリマーとしては、前記式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマー（以下、ポリマー２と称する）を好適に用いることができる。前記式（１－１）～（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマーは、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基をさらに含有するポリマーとすることができる。

ポリマー２は、前記式（１－１）乃至式（１－４）で表される構造単位のいずれか１つのみを（１種単独で）含むポリマーであってもよく、また、式（１－１）乃至式（１－４）で表される構造単位のいずれか１つ又は２つ以上を複数種含むポリマーであってもよい。

ポリマー２に含まれる前記式（１－１）乃至式（１－４）で表される構造単位のうち、式（１－１）で表される構造単位が特に好ましいまた。前記ポリマー２が有する構造単位の種類は、好ましくは２種乃至５種であり、さらに好ましくは２種乃至４種であり、最も好ましくは２種又は３種である。

[0039] 上記式（１－１）乃至式（１－４）中、Ar^1で表される二価、四価、六価又は八価の有機基又はAr^2で表される二価の有機基に含まれる炭素原子数６乃至１８の芳香族環は、例えば、芳香族炭化水素環又は複素芳香族環である。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、トリフェニレン、ピレン及びクリセンが

挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン及びピレンである。複素芳香族環としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、プリン、キノリン、イソキノリン、キヌクリジン、クロメン、チアントレン、フェノチアジン、フェノキサジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン及びカルバゾールが挙げられ、好ましくはカルバゾールである。

[0040] 前記式（２－１）乃至式（２－５）、式（３－１）及び式（３－２）中、R^{3}乃至R^{14}、R^{16}及びR^{17}は各々独立して炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数１乃至９の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アセトキシ基、メチルチオ基、又はアミノ基を表す。ここで、炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル

基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シクロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロ［２．１．０］ペンチル基、ビシクロ［３．２．１］オクチル基及びトリシクロ［３．２．１．０^{2,7}］オクチル基が挙げられる。

[0041] 上記炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基の少なくとも１つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。上記少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されたアルキル基として、好ましくは、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基及びｔ－ブチル基であり、最も好ましいのはトリフルオロメチル基である。

[0042] 上記炭素原子数１乃至９の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、

ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペントキシ基、１－メチル－ｎ－ブトキシ基、２－メチル－ｎ－ブトキシ基、３－メチル－ｎ－ブトキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－ｎ－プロポキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、１－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、２－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、３－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、４－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、３，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１－エチル－ｎ－ブトキシ基、２－エチル－ｎ－ブトキシ基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２，２，－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロポキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基及びｎ－ノニルオキシ基が挙げられる。

[0043] 前記式（２－１）乃至式（２－５）、式（３－１）及び式（３－２）中、ｒ３乃至ｒ１４、ｒ１６及びｒ１７、並びにｔ３乃至ｔ１４、ｔ１６及びｔ１７は置換基の数を表し、ｍ１乃至ｍ４が０を表す場合ベンゼン環を表し、１を表す場合ナフタレン環を表し、３を表す場合アントラセン環を表し、ｍ１乃至ｍ４として０又は１が好ましい。上記置換基の数は、Ar^1で表される二価の有機基又はAr^2で表される二価の有機基が含む芳香族環の種類に応じて、最大数が変化する。上記置換基の数は、ｒ３、ｒ６、ｒ７、ｒ１６、ｒ１７、ｔ３、ｔ６、ｔ７、ｔ１６及びｔ１７は好ましくは１乃至４の整数である。ｒ３とｔ３の合計、ｒ４とｔ４の合計、ｒ５とｔ５の合計、ｒ６とｔ６の合計、ｒ７とｔ７の合計、ｒ８とｔ８の合計、ｒ９とｔ９の合計、ｒ１０とｔ１０の合計、ｒ１１とｔ１１の合計、ｒ１２とｔ１２の合計、ｒ１３とｔ１３の合計、ｒ１４とｔ１４の合計、ｒ１６とｔ１６の合計、及びｒ１７とｔ１７の合計は、好ましくは１乃至５の整数である。

[0044] 前記式（２－３）及び式（２－４）中、Q_1及びQ_2は各々独立して単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、イミノ基、炭素原子数６乃至４０のアリーレン基、又は炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基を表し、上記Q_1及びQ_2として好ましくは単結合である。

[0045] 上記炭素原子数６乃至４０のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ｏ－メチルフェニレン基、ｍ－メチルフェニレン基、ｐ－メチルフェニレン基、ｏ－クロルフェニレン基、ｍ－クロルフェニレン基、ｐ－クロルフェニレン基、ｏ－フルオロフェニレン基、ｐ－フルオロフェニレン基、ｏ－メトキシフェニレン基、ｐ－メトキシフェニレン基、ｐ－ニトロフェニレン基、ｐ－シアノフェニレン基、α－ナフチレン基、β－ナフチレン基、ｏ－ビフェニリレン基、ｍ－ビフェニリレン基、ｐ－ビフェニリレン基、１－アントリレン基、２－アントリレン基、９－アントリレン基、１－フェナントリレン基、２－フェナントリレン基、３－フェナントリレン基、４－フェナントリレン基及び９－フェナントリレン基が挙げられる。

[0046] 上記炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、シクロブチレン基、１－メチル－シクロプロピレン基、２－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ペンチレン基、１－メチル－ｎ－ブチレン基、２－メチル－ｎ－ブチレン基、３－メチル－ｎ－ブチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピレン基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピレン基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピレン、１－エチル－ｎ－プロピレン基、シクロペンチレン基、１－メチル－シクロブチレン基、２－メチル－シクロブチレン基、３－メチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロプロピレン基、２，３－ジメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－シクロプロピレン基、２－エチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘキシレン基、１－メチル－ｎ－ペンチレン基、２－メチル－ｎ－ペンチレン基、３－

メチル－ｎ－ペンチレン基、４－メチル－ｎ－ペンチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１－エチル－ｎ－ブチレン基、２－エチル－ｎ－ブチレン基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピレン基、シクロヘキシレン基、１－メチル－シクロペンチレン基、２－メチル－シクロペンチレン基、３－メチル－シクロペンチレン基、１－エチル－シクロブチレン基、２－エチル－シクロブチレン基、３－エチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロブチレン基、１，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，２－ジメチル－シクロブチレン基、２，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，４－ジメチル－シクロブチレン基、３，３－ジメチル－シクロブチレン基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、１－イソプロピル－シクロプロピレン基、２－イソプロピル－シクロプロピレン基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピレン基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基、ｎ－デカニレン基、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0047] 上記炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基の少なくとも１つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

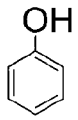
[0048] 前記式（３－１）において芳香族環と結合している３級炭素原子、及び前記式（３－２）において芳香族環と結合している２個のメチレン基は、各々上記Ａｒ^{1}で表される二価、四価、六価又は八価の有機基との結合に関わる部分である。

[0049] 前記ポリマー２は、前記Ａｒ^{1}で表される二価、四価、六価又は八価の有機基を構成するためのモノマーと前記Ａｒ^{2}で表される二価の有機基を構成するためのモノマーとの反応により好適に得られる。

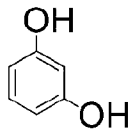
[0050] 前記Ａｒ^{1}で表される二価、四価、六価又は八価の有機基を構成するためのモノマーの具体例としては、以下に示す（式３－１－１）乃至（式３－１－２６）、（式４－１－１）乃至（式４－１－１０）、（式４－１３）乃至（式４－３９）及び（式５－１）乃至（式５－１９）で表される化合物が挙げられる。

[0051]

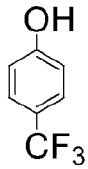
[化16]



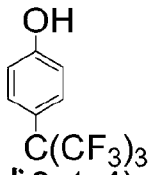
(式3-1-1)



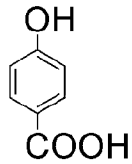
(式3-1-2)



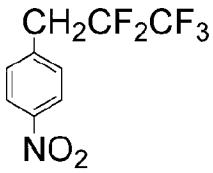
(式3-1-3)



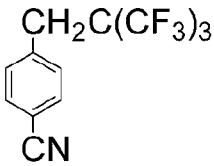
(式3-1-4)



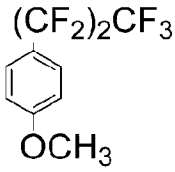
(式3-1-5)



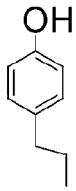
(式3-1-6)



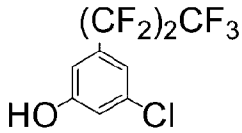
(式3-1-7)



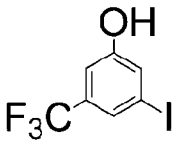
(式3-1-8)



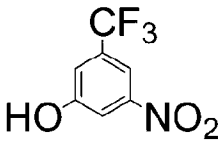
(式3-1-9)



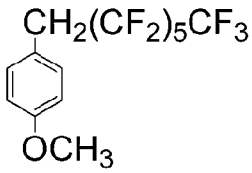
(式3-1-10)



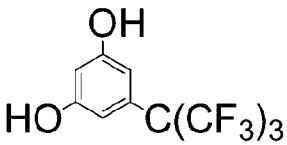
(式3-1-11)



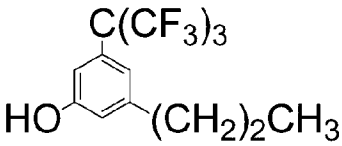
(式3-1-12)



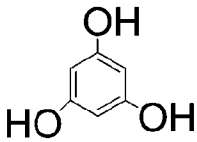
(式3-1-13)



(式3-1-14)



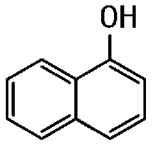
(式3-1-15)



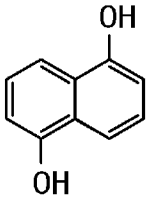
(式3-1-16)

[0052]

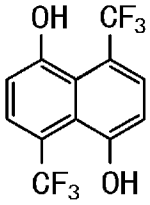
[化17]



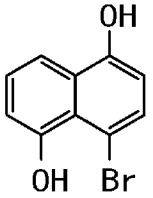
(式3-1-17)



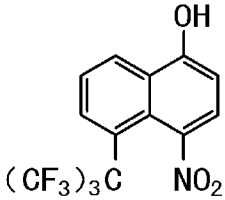
(式3-1-18)



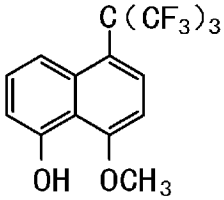
(式3-1-19)



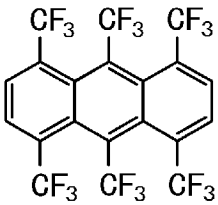
(式3-1-20)



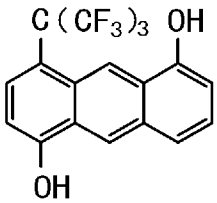
(式3-1-21)



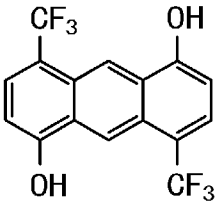
(式3-1-22)



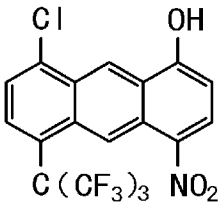
(式3-1-23)



(式3-1-24)



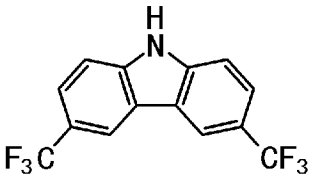
(式3-1-25)



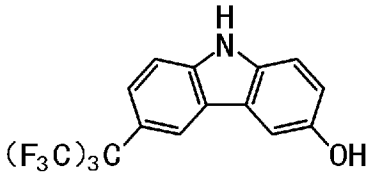
(式3-1-26)

[0053]

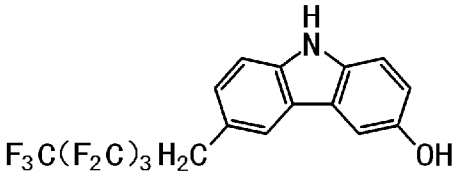
[化18]



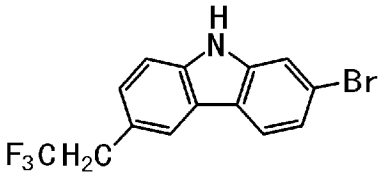
(式4-1-1)



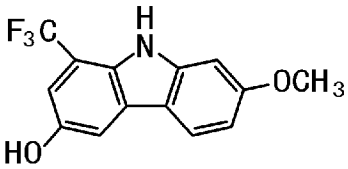
(式4-1-2)



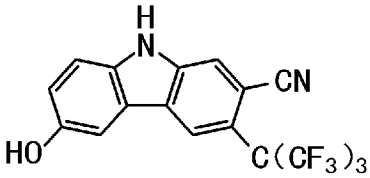
(式4-1-3)



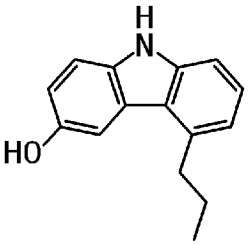
(式4-1-4)



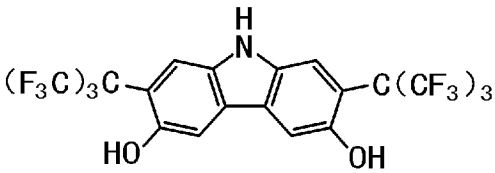
(式4-1-5)



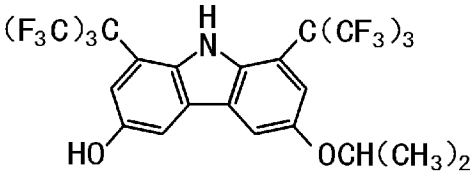
(式4-1-6)



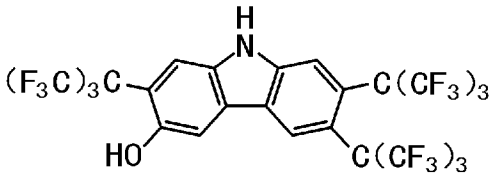
(式4-1-7)



(式4-1-8)



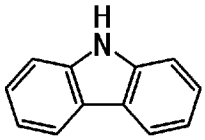
(式4-1-9)



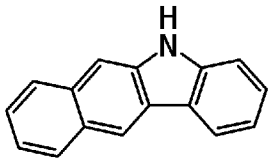
(式4-1-10)

[0054]

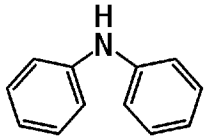
[化19]



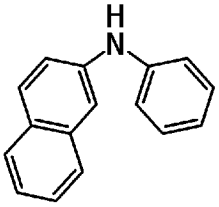
(式4-13)



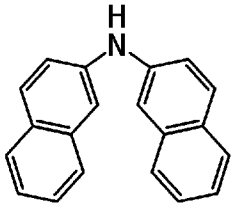
(式4-14)



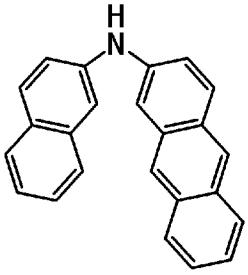
(式4-15)



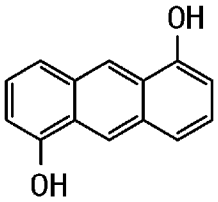
(式4-16)



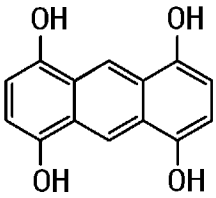
(式4-17)



(式4-18)



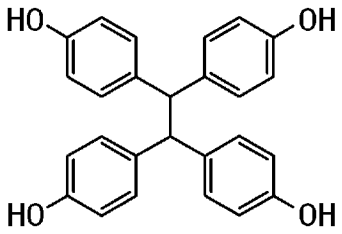
(式4-19)



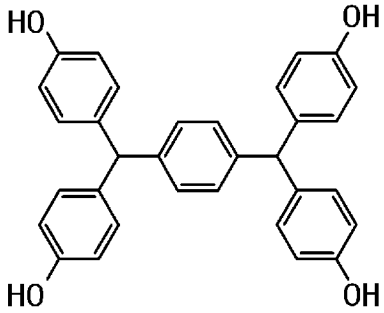
(式4-20)

[0055]

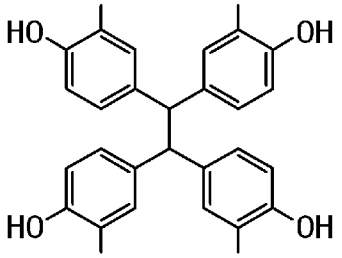
[化20]



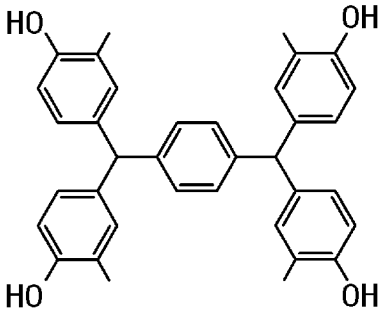
(式4-21)



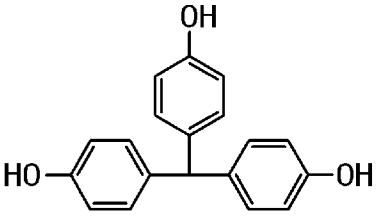
(式4-22)



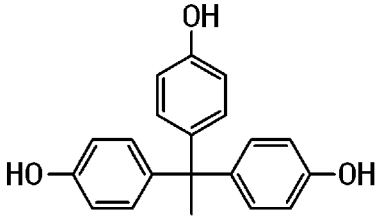
(式4-23)



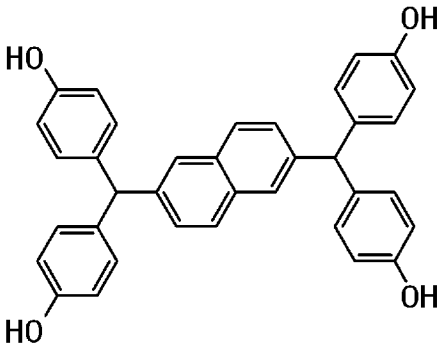
(式4-24)



(式4-25)

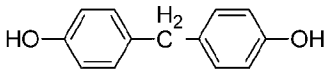


(式4-26)

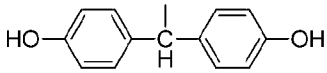


(式4-27)

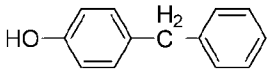
[0056] [化21]



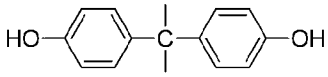
(式4-28)



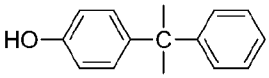
(式4-29)



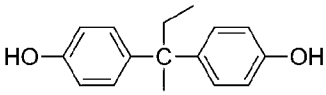
(式4-30)



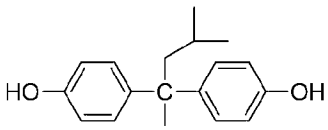
(式4-31)



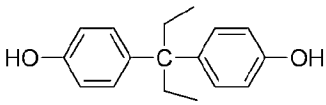
(式4-32)



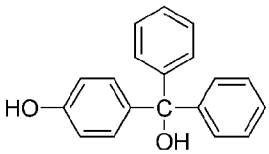
(式4-33)



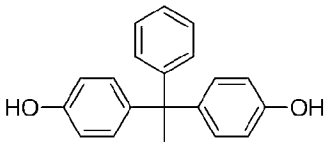
(式4-34)



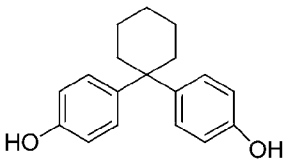
(式4-35)



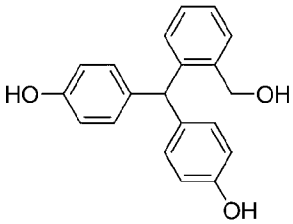
(式4-36)



(式4-37)



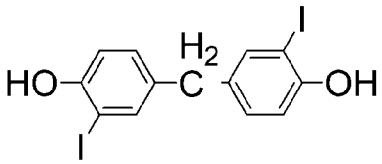
(式4-38)



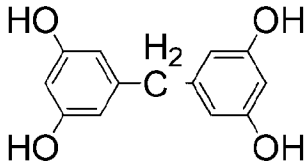
(式4-39)

[0057]

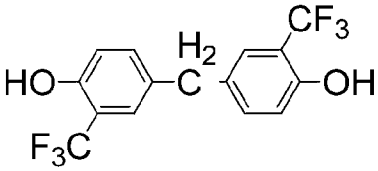
[化22]



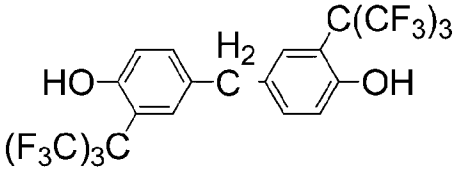
(式5-1)



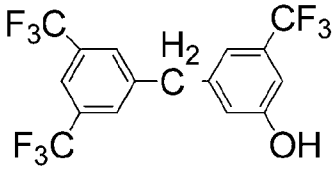
(式5-2)



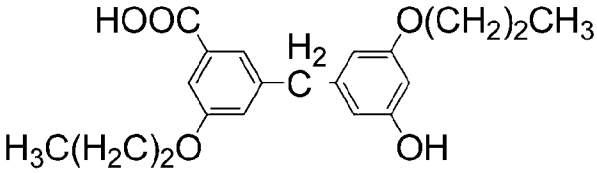
(式5-3)



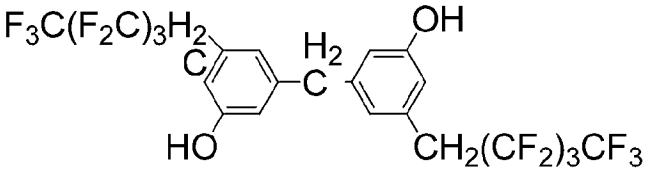
(式5-4)



(式5-5)



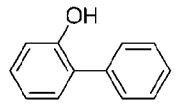
(式5-6)



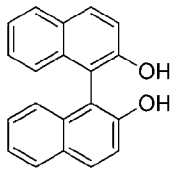
(式5-7)

[0058]

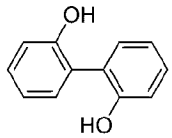
[化23]



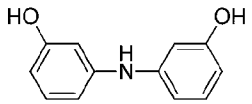
(式5-8)



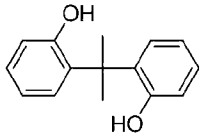
(式5-9)



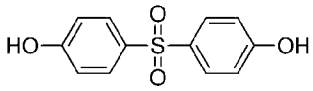
(式5-10)



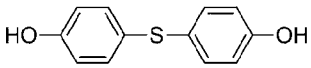
(式5-11)



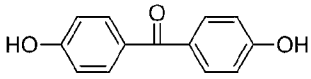
(式5-12)



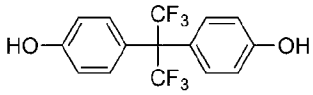
(式5-13)



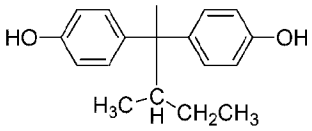
(式5-14)



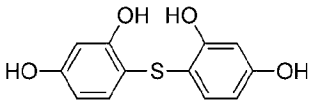
(式5-15)



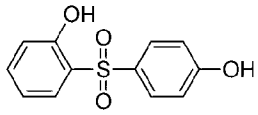
(式5-16)



(式5-17)



(式5-18)

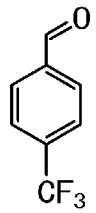


(式5-19)

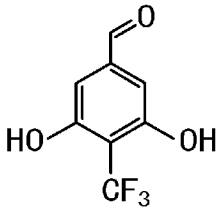
[0059] 前記Ａｒ^{2}で表される二価の有機基を構成するためのモノマーの具体例としては、以下に示す、アルデヒド基を有する（式６－１）乃至（式６－３７）で表される化合物、メチロール基を有する（式７－１）乃至（式７－１５）で表される化合物が挙げられる。

[0060]

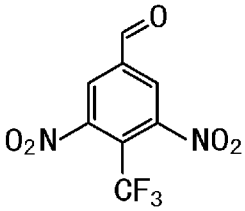
[化24]



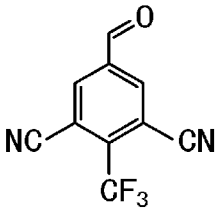
(式6-1)



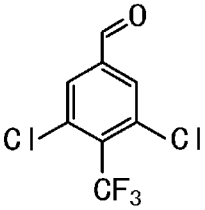
(式6-2)



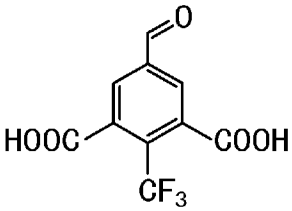
(式6-3)



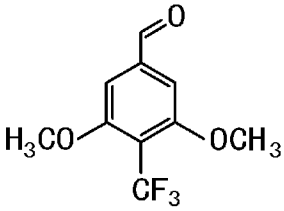
(式6-4)



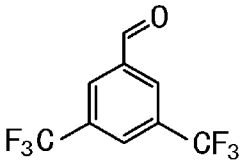
(式6-5)



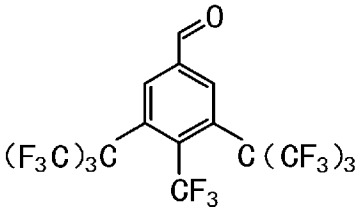
(式6-6)



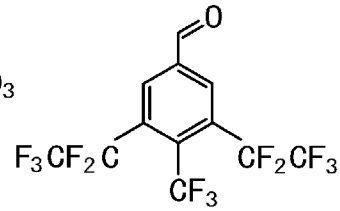
(式6-7)



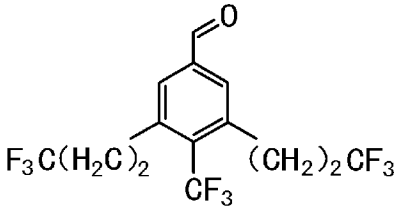
(式6-8)



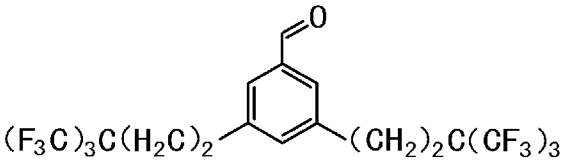
(式6-9)



(式6-10)



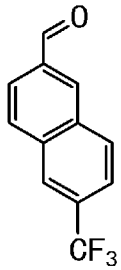
(式6-11)



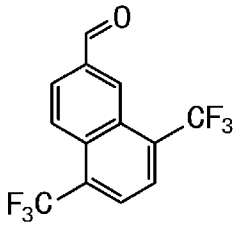
(式6-12)

[0061]

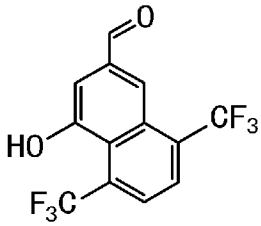
[化25]



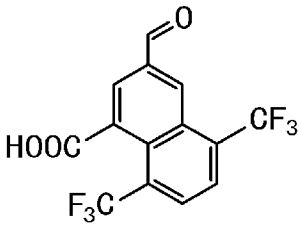
(式6-13)



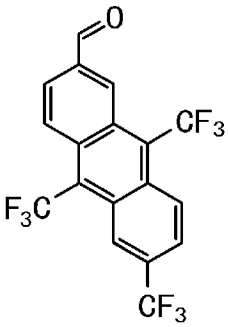
(式6-14)



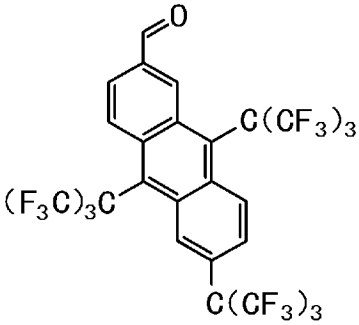
(式6-15)



(式6-16)

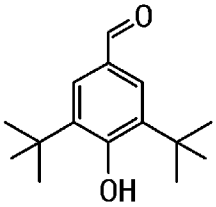


(式6-17)

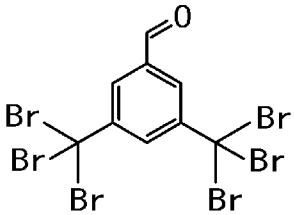


(式6-18)

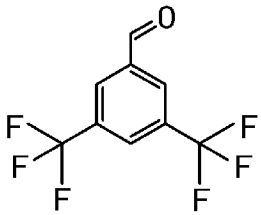
[0062] [化26]



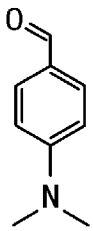
(式6-19)



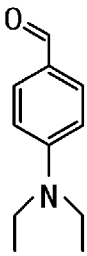
(式6-20)



(式6-21)



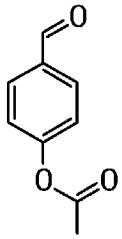
(式6-22)



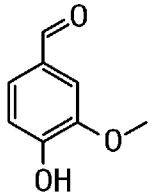
(式6-23)

[0063]

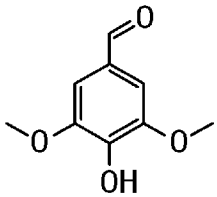
[化27]



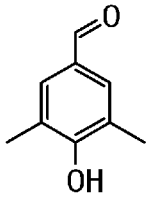
(式6-24)



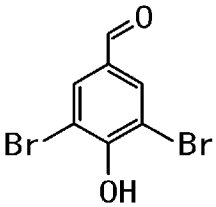
(式6-25)



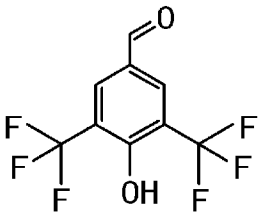
(式6-26)



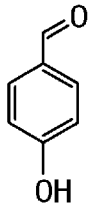
(式6-27)



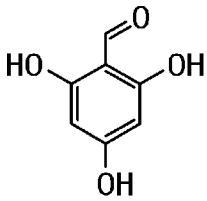
(式6-28)



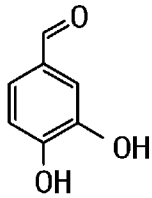
(式6-29)



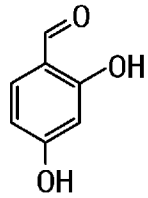
(式6-30)



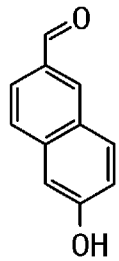
(式6-31)



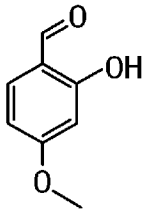
(式6-32)



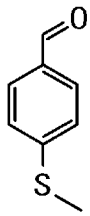
(式6-33)



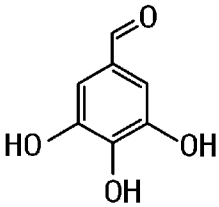
(式6-34)



(式6-35)



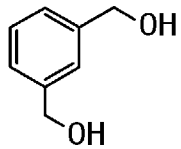
(式6-36)



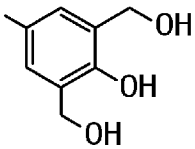
(式6-37)

[0064]

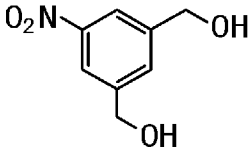
[化28]



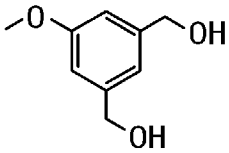
(式7-1)



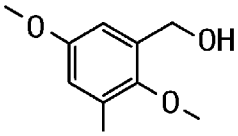
(式7-2)



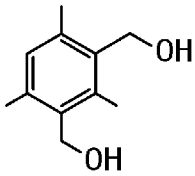
(式7-3)



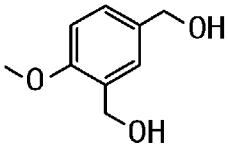
(式7-4)



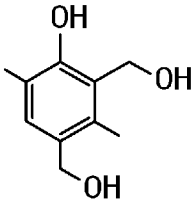
(式7-5)



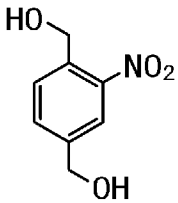
(式7-6)



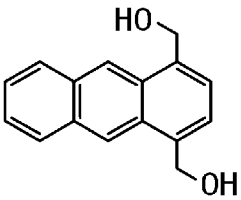
(式7-7)



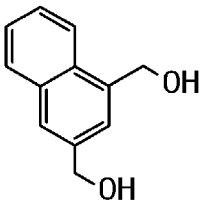
(式7-8)



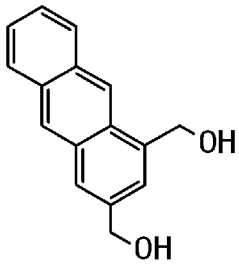
(式7-9)



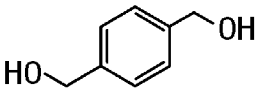
(式7-10)



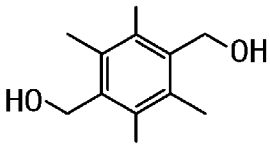
(式7-11)



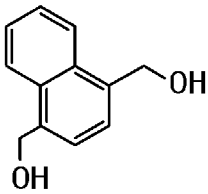
(式7-12)



(式7-13)



(式7-14)



(式7-15)

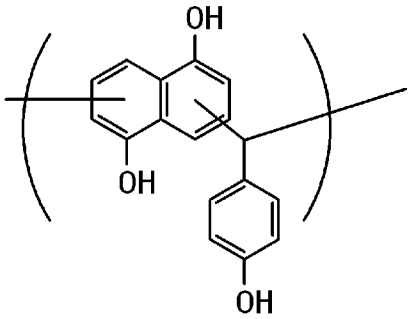
[0065] 中でも、前記Ａｒ^{1}で表される二価の有機基を構成するためのモノマーがフ

ェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーであり、前記Ａｒ^{2}で表される二価の有機基を構成するためのモノマーがアルデヒド基を有するモノマーであることが好ましい。

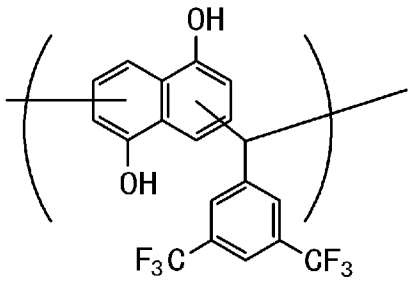
[0066] 前記ポリマー２に含まれる前記式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位の具体例としては、例えば、以下に示す（式１０－１）乃至（式１０－３６）で表される構造単位が挙げられるが、これらに限定されない。

[0067]

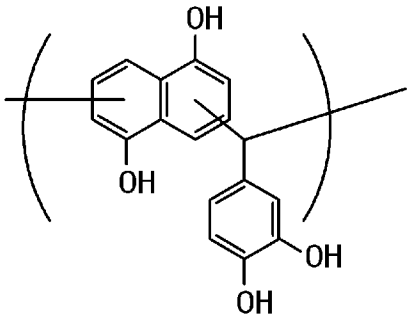
[化29]



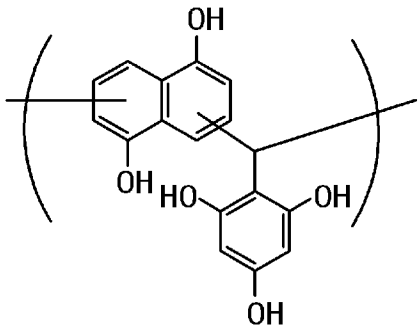
(式10-1)



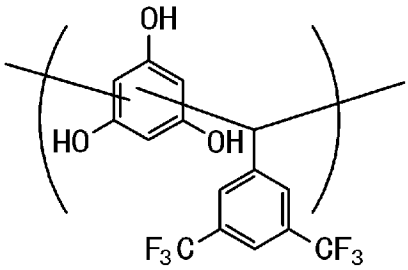
(式10-2)



(式10-3)



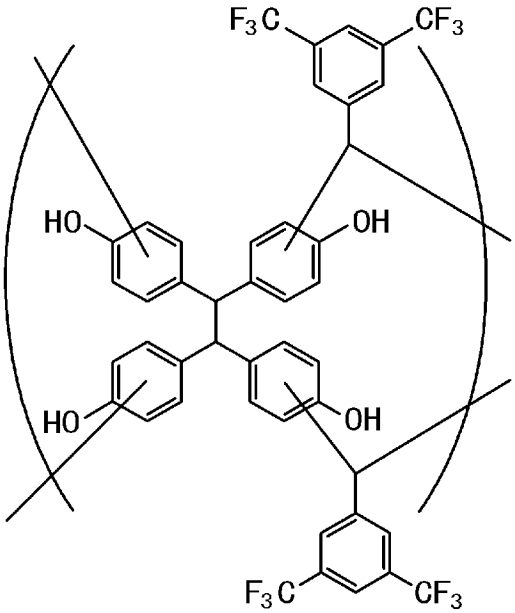
(式10-4)



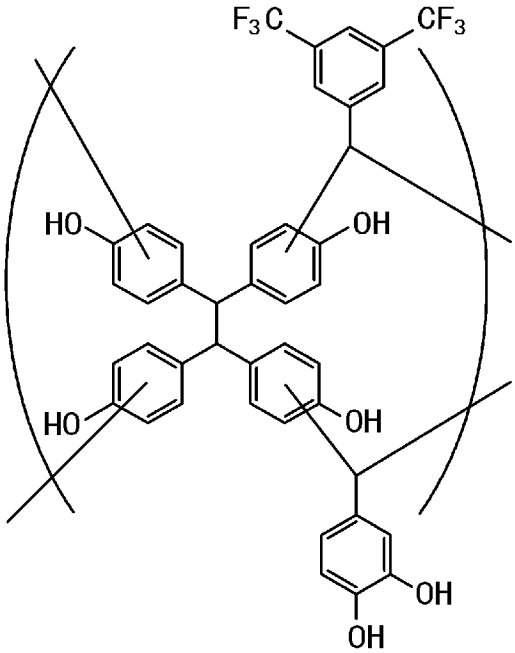
(式10-5)

[0068]

[化30]



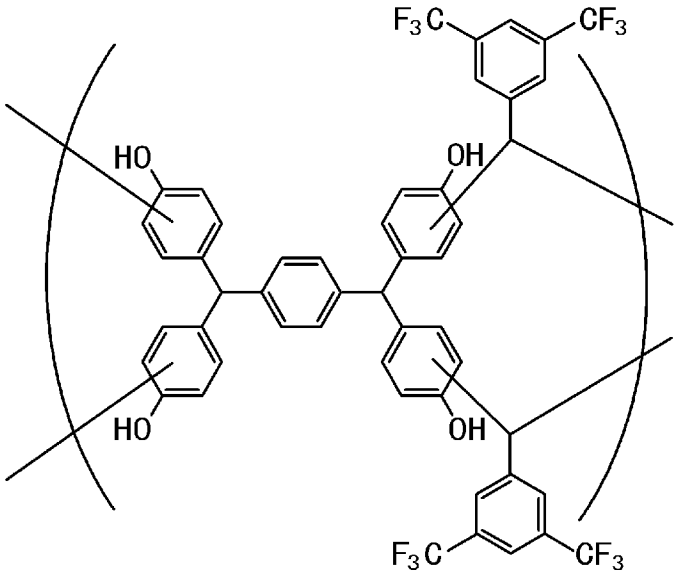
(式10-6)



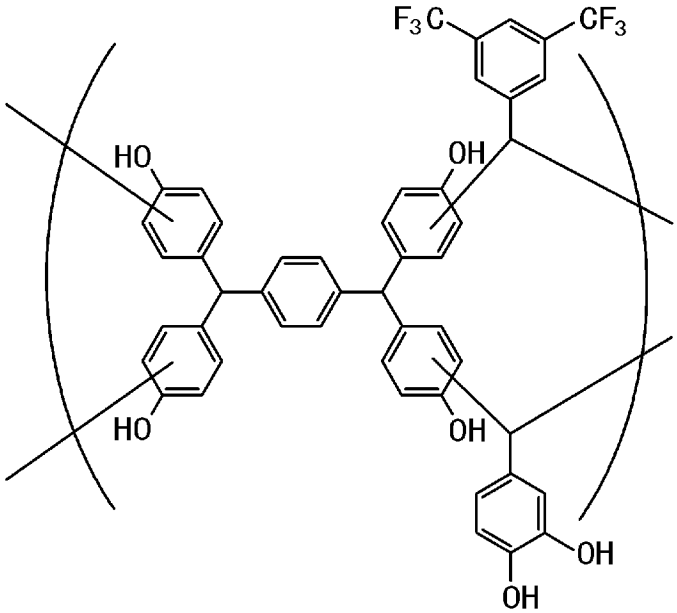
(式10-7)

[0069]

[化31]



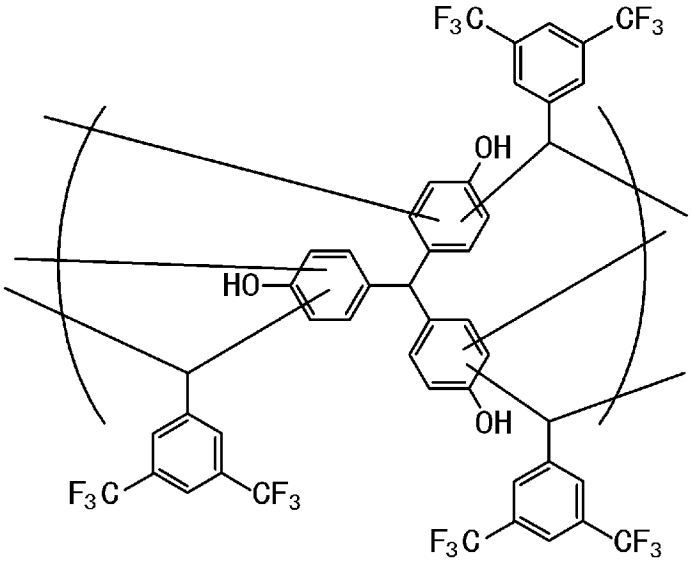
(式10-8)



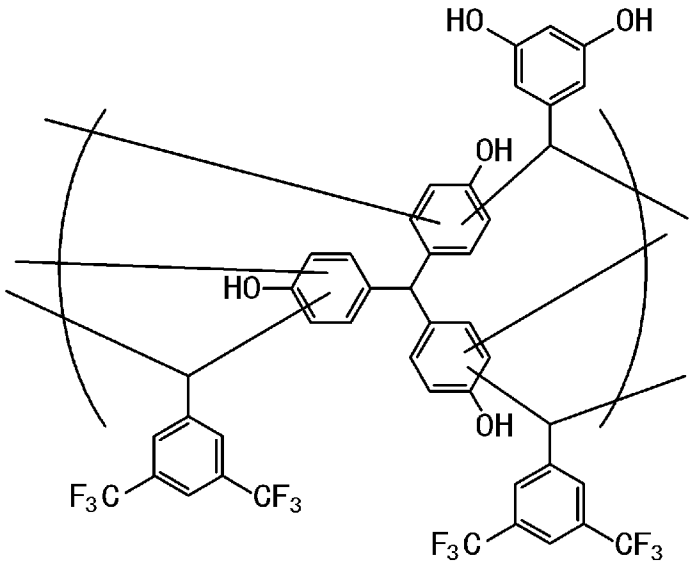
(式10-9)

[0070]

[化32]



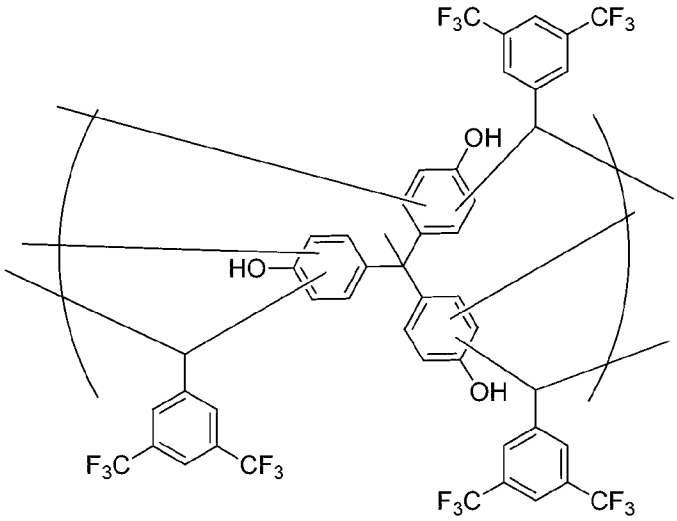
(式10-10)



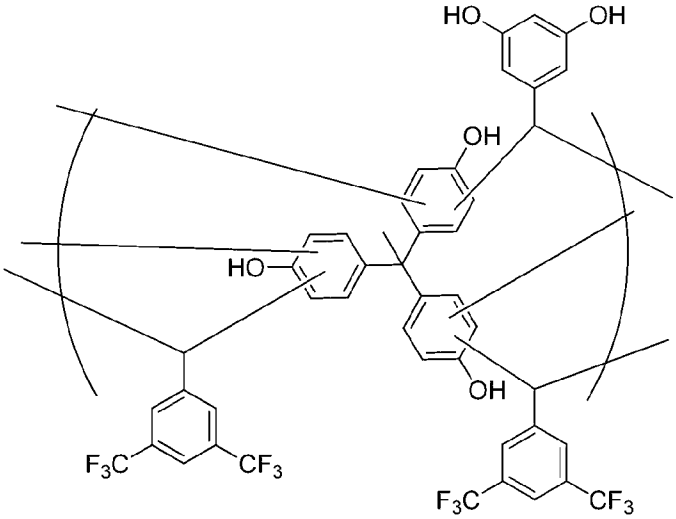
(式10-11)

[0071]

[化33]



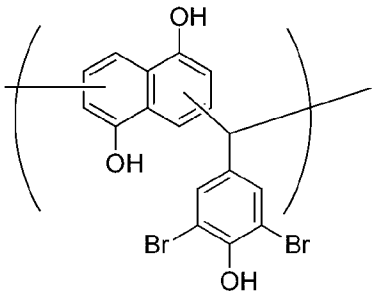
(式10-12)



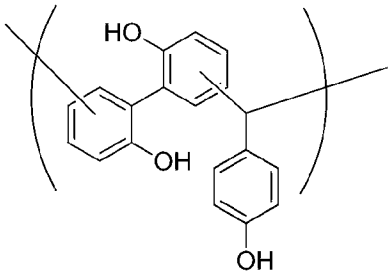
(式10-13)

[0072]

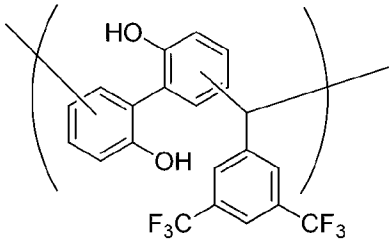
[化34]



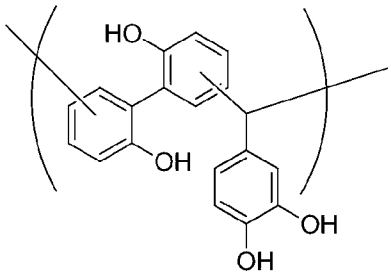
(式10-14)



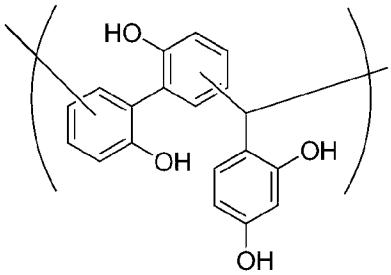
(式10-15)



(式10-16)



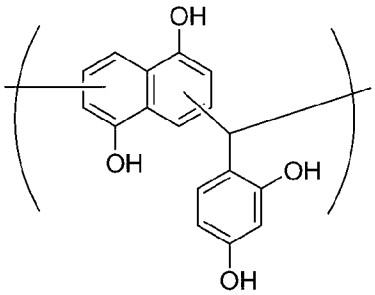
(式10-17)



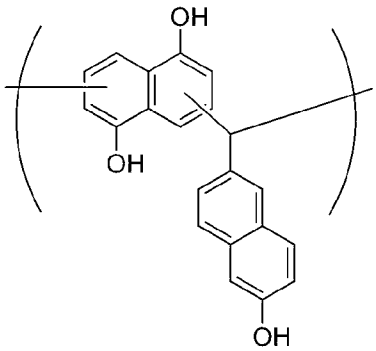
(式10-18)

[0073]

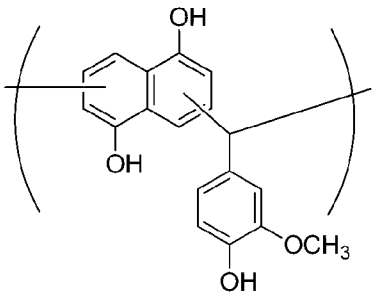
[化35]



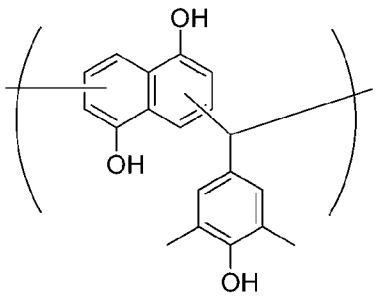
(式10-19)



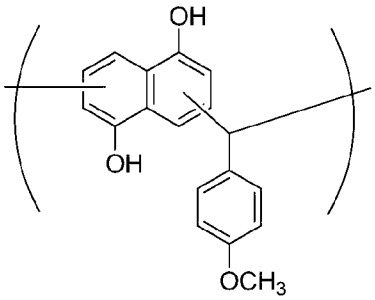
(式10-20)



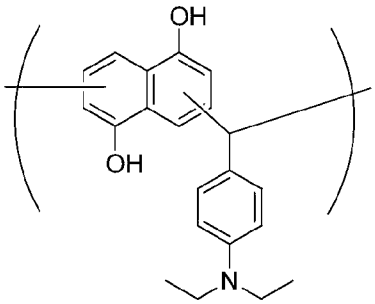
(式10-21)



(式10-22)



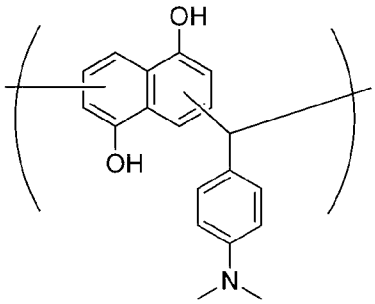
(式10-23)



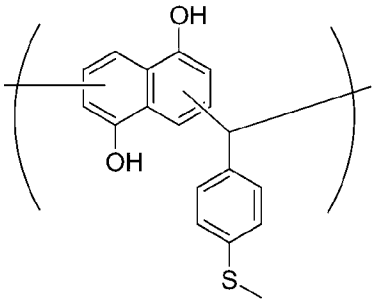
(式10-24)

[0074]

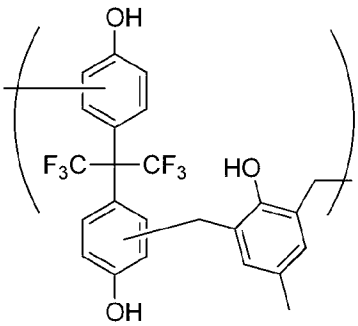
[化36]



(式10-25)



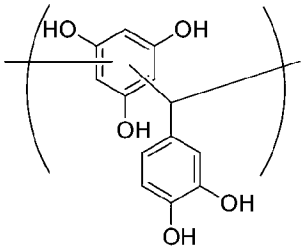
(式10-26)



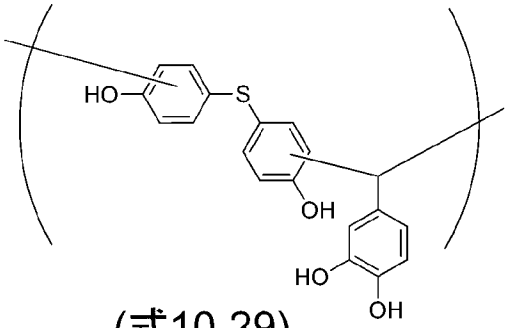
(式10-27)

[0075]

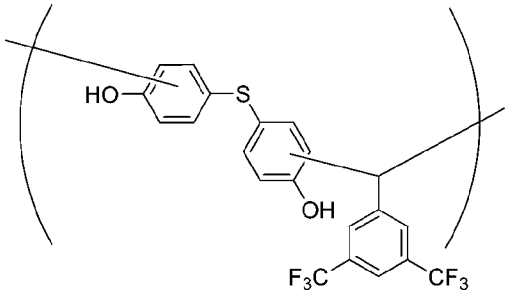
[化37]



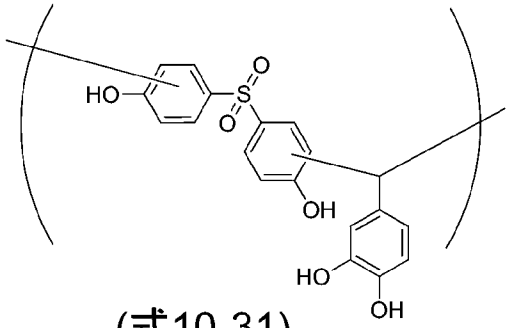
(式10-28)



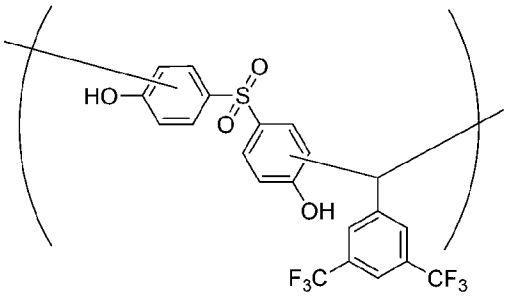
(式10-29)



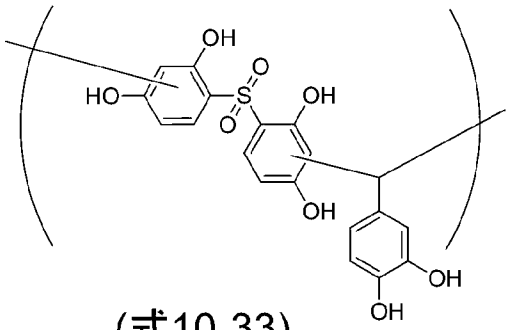
(式10-30)



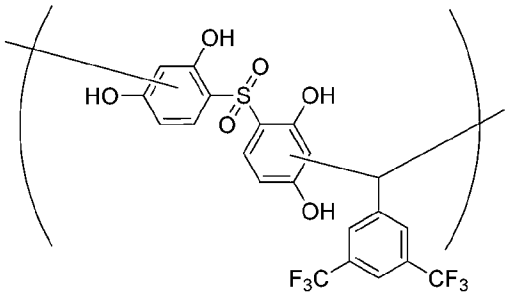
(式10-31)



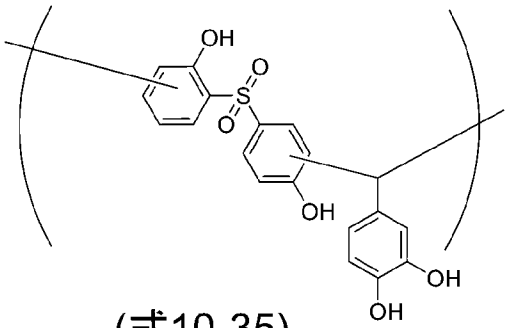
(式10-32)



(式10-33)



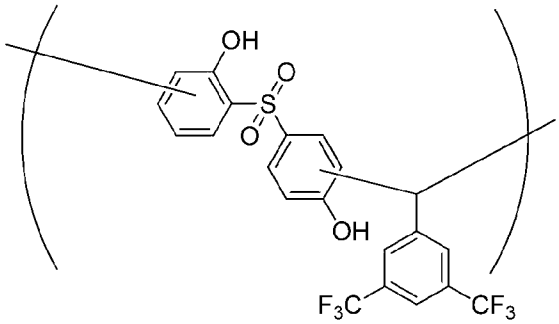
(式10-34)



(式10-35)

[0076]

[化38]



(式10-36)

[0077] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる上記ポリマー２の合成方法としては、上記Ａｒ^{1}を構成するモノマー群である「モノマーＡ群」と、上記Ａｒ^{2}を構成するモノマー群である「モノマーＢ群」とを酸触媒下にて縮合重合するのが一般的である。モノマーＡ群又はモノマーＢ群は各々１種又は２種以上であるが、好ましくは各々３種以内、より好ましくは各々２種以内である。また、ポリマー２合成時における、モノマーＡ群の、モノマーＢ群に対する仕込みモル比（モノマーＡ群／モノマーＢ群）は、例えば２０／１００乃至８０／２０、より好ましくは２０／８０乃至７０／３０にすることができる。

[0078] また、該モノマーＡ群又はモノマーＢ群中に少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基又はアルキレン基を含むモノマーが含まれることが好ましい。

モノマーＡ群又はモノマーＢ群が２種以上のモノマーからなる場合、該モノマーＡ群又はモノマーＢ群中に含まれる、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基又はアルキレン基を含むモノマーの仕込みモル比は、例えば１／１０乃至１であり、より好ましくは１／５乃至１である。

さらに、モノマーＡ群又はモノマーＢ群が２種以上のモノマーからなる場合、モノマーＡ群全体又はモノマーＢ群全体に対して、２種以上から成るモノマーの各モノマーの仕込みモル比は、１／２０以上であり、より好ましく

は１／１０以上にすることができる。

[0079] 上記モノマーＡ群とモノマーＢ群との反応は、窒素雰囲気下で行われるのが望ましい。反応温度は５０℃乃至２００℃、好ましくは８０℃乃至１８０℃の任意の温度を選択することができ、１時間乃至４８時間の反応時間で高分子量の重合体を得ることができる。低分子量で保存安定性の高い重合体を得るには、８０℃乃至１５０℃の反応温度で１時間乃至２４時間の反応時間がより好ましい。

[0080] ＜Ｂ成分：スルホン酸＞

本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれるスルホン酸は、Ａ－SO_3H（式中、Ａは炭素原子数１乃至１６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有する芳香族基、又はメチル基、エチル基のような置換基を有してもよい炭素原子数４乃至１６の脂環式基を表す。）で表される化合物である。そのようなスルホン酸として、例えば、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸（別名：ラウリルベンゼンスルホン酸）、（１，３，５，７－テトラメチルオクチル）ベンゼンスルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸、（１Ｒ）－（－）－１０－カンファースルホン酸、（１Ｓ）－（＋）－１０－カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、ノナフルオロ－１－ブタンスルホン酸が挙げられる。

これらのスルホン酸のうち、本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる成分として、前記スルホン酸を表す式中、Ａで表される基が、炭素原子数４乃至１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、又は該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有するフェニル基を表すスルホン酸が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸及びノナフルオロ－１－ブタンスルホン酸が好ましく用いられる。

上記スルホン酸の含有割合は、前記（Ａ）成分のポリマーに対して、例えば０．５質量％乃至８０質量％、好ましくは０．５質量％乃至６０質量％、又は２０質量％乃至６０質量％である。

[0081] ＜Ｃ成分：有機溶媒＞

本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる有機溶媒は、R^1－Ｏ－R^2及び／又はR^1－Ｃ（＝Ｏ）－R^2（式中、R^1は炭素原子数３乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表し、R^2は炭素原子数１乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表す。）で表される化合物からなり、前記Ａ成分のポリマー（ポリマー１、ポリマー２）を溶解可能であることが必要である。そのような有機溶媒として、例えば、イソプロピルエーテル（別名：ジイソプロピルエーテル）、プロピルエーテル（別名：ジプロピルエーテル）、イソアミルエーテル（別名：ジイソアミルエーテル）、アミルエーテル（別名：ジアミルエーテル）、ジブチルエーテル（別名：ブチルエーテル）、ジイソブチルエーテル（別名：イソブチルエーテル）、ｓｅｃ－ブチルエーテル（別名：ジ－ｓｅｃ－ブチルエーテル）、ヘキシルエーテル（別名：ジヘキシルエーテル）、ビス（２－エチルヘキシル）エーテル、デシルエーテル（別名：ジデシルエーテル）、ウンデシルエーテル（別名：ジウンデシルエーテル）、ドデシルエーテル（別名：ジドデシルエーテル）、テトラデシルエーテル（別名：ジテトラデシルエーテル）、ヘキサデシルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルプロピルエーテル、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチル－２－プロピルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシル－２－プロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロペンチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、シクロヘキシルブチルエー

テル、シクロヘキシル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、２－オクタノン及び４－ヘプタノンが挙げられる。これらの有機溶媒のうち、本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれる成分として、イソアミルエーテル及び２－オクタノンが好ましく用いられる。

[0082] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液から、上記有機溶媒及び任意で含有する水を除いた固形分の含有割合は、該塗布液に対して、例えば０．５質量％乃至３０質量％、好ましくは２質量％乃至１５質量％である。

[0083] ［レジストパターンの形成方法］

本発明は、上記レジストパターン被覆液を用いたレジストパターンの形成方法もその対象とする。

本発明のレジストパターンの形成方法は、下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンを被覆するように本発明のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、及び前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンを、リンス液でリンス処理する工程を含み、この方法により、基板上に当初形成されたレジストパターンよりも微細化（縮小化）したレジストパターンを形成できる。

ここで、前記基板として、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコン基板等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、無アルカリガラス基板、低アルカリガラス基板、結晶化ガラス基板、ＩＴＯ膜が形成されたガラス基板）を挙げることができる。そして、前記基板には、下層膜として、反射防止能を有する有機膜及び／又は無機膜が形成されている。

[0084] 前記レジストパターンの形状として、例えば、ライン状及びピラー状（柱状）が挙げられ、孤立ラインパターン、ラインアンドスペースパターン、孤立ドットパターン、密集ドットパターンいずれを形成してもよい。ライン状

のレジストパターンの形状は直線に限定されず折れ曲がった形状でもよく、前記ピラー状のレジストパターンの形状は、柱状であれば角柱及び円柱いずれでもよい。このような形状のレジストパターンは、公知のポジ型レジスト溶液（例えば、住友化学（株）製ＰＡＲ７１０、同ＰＡＲ８５５、及びＪＳＲ（株）製ＡＲ２７７２ＪＮ）を用い、公知のリソグラフィープロセスにより形成することができる。使用する露光装置の光源として、例えば、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー及びＥＵＶを採用することができる。

[0085] 本発明のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程において、該塗布液は、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により、前記レジストパターンを形成後の基板上に塗布される。

[0086] 前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程において、基板を加熱する工程は、本発明のレジストパターン被覆用塗布液に含まれるスルホン酸を、前記レジストパターンの表面へ拡散させるために行われる。したがって、上記加熱温度は、スルホン酸が拡散するのに必要な温度であればよく、但し、レジストパターンの形状を著しく変形（例えばメルトフロー）させない温度でなければならない。よって、上記加熱温度は、１３０℃よりも低い温度、例えば１００℃を超えない温度がより好ましい。なお上記加熱温度における加熱によっては、本発明のレジストパターン被覆用塗布液は硬化しない。

[0087] 前記加熱・被覆膜の形成工程の後、前記被覆膜を現像する工程で用いる前記現像液として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第４級アンモニ

ウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液が挙げられる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。

また前記現像工程の後、リンス処理する工程で用いる前記リンス液として、例えば、純水、及び界面活性剤の水溶液が挙げられる。

[0088] ［反転パターンの形成方法］

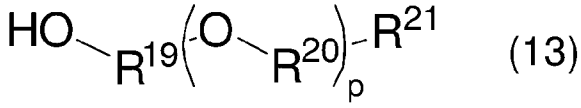
本発明は、上記レジストパターン被覆液を用いた反転パターンの形成方法もその対象とする。

本発明の反転パターンの形成方法は、レジストパターンを形成する工程、レジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、該塗布液が塗布された基板を加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、該加熱後に前記被覆膜を現像液で現像する工程まで、あるいはさらに、リンス液でリンス処理する工程までは、前記［レジストパターンの形成方法］における各工程に従い実施し、その後、レジストパターンのパターン間を充填するように、ポリシロキサンと水及び／又はアルコール類を含有する溶媒とを含む第２の塗布液を塗布する工程、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記現像液あるいは前記リンス液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、前記塗膜をエッチバックして前記現像液で現像後又はリンス液でリンス処理後のレジストパターンの上面を露出させる工程、及び上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程を含み、反転パターンが形成される。

ここで、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサンは、特に限定されないが、例えば、下記式（１１）で表される化合物及び下記式（１２）で表される化合物の共加水分解縮合物に下記式（１３）で表される化合物を混合し、得られた生成物が挙げられる。

[化39]

$$R^{18}Si(OY)_3 \quad (11) \qquad Si(OZ)_4 \quad (12)$$



(13)

（式中、Ｒ[18]は炭素原子数１乃至１２の有機基を表し、Ｙ及びＺはそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、Ｒ[19]及びＲ[20]はそれぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数１乃至３のアルキレン基を表し、Ｒ[21]は炭素原子数１乃至４のアルコキシ基、アリルオキシ基又はヒドロキシ基を表し、ｐは０、１又は２を表す。）

[0089] また、前記第２の塗布液に含まれるアルコール類は、例えば、前記式（１３）で表される化合物であり、該式（１３）で表される化合物として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール又は１，３－プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジイソプロピレングリコール及びトリエチレングリコールが挙げられる。

[0090] 前述の塗膜を形成する工程において、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記現像液（あるいはリンス液）を除去し又は減少させるとは、例えば、前記第２の塗布液が塗布された前記下層膜が形成され

た基板を、スピンドライする、又はスピンドライ後加熱することにより実施される。ここで、スピンドライとは、基板を回転させながら乾燥させることである。また、前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分とは、水及び／又はアルコール類を含有する溶媒、及び必要に応じて添加される添加剤である。

[0091] 前記レジストパターンの上面を露出される工程において行う前記塗膜に対するエッチバックは、例えば、CF_4などのフッ素系ガスを用いるドライエッチング、有機酸もしくは有機塩基の水溶液を用いるウェットエッチング、有機溶剤を用いるウェットエッチング、又はＣＭＰ法により行われ、処理条件は適宜調整可能である。

[0092] 前記上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程は、例えば、O_2とN_2の混合ガスもしくはO_2ガスを用いたドライエッチング、又はアッシングにより行われる。アッシングにより行われる場合、前記レジストパターンのみが選択的に除去される条件で実施する必要がある。

実施例

[0093] 本明細書の下記合成例１乃至合成例４で得られるポリマー、合成例５で得られる共加水分解縮合物、並びに合成例６乃至合成例８で得られるポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、以下ＧＰＣと略称する。）による測定結果である。測定には東ソー株式会社製ＧＰＣ装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

測定装置：ＨＬＣ－８０２０ＧＰＣ〔商品名〕（東ソー（株）製）

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ〔登録商標〕Ｇ２０００ＨＸＬ；２本、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００ＨＸＬ；１本、及びＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＸＬ；１本（以上、東ソー（株）製）

カラム温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

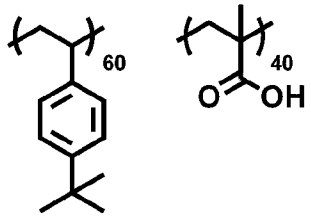
流量：１．０ｍＬ／分

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0094] ＜合成例１＞

ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１１．０ｇ（東京化成工業（株）製）、メタクリル酸４．０ｇ（東京化成工業（株）製）及びアゾビスイソブチロニトリル１．７１ｇ（東京化成工業（株）製）を乳酸エチル４３．０ｇに溶解させた。その溶液を加熱還流した乳酸エチル１００．４ｇにゆっくり滴下し、滴下後、１６０℃にて加熱還流して２４時間反応させ、ポリマーを含有する溶液を得た。この反応溶液を水／メタノール混合溶媒２，０００ｇに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で一晩減圧乾燥し、白色のポリマーを得た。このポリマーに対しＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１，９６５であった。得られたポリマーは下記式で表される構造単位を有するコポリマー（共重合体）であると推定される。

[化40]

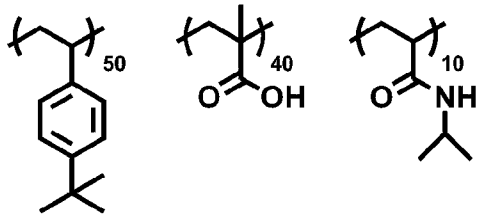


[0095] ＜合成例２＞

ｔｅｒｔ－ブチルスチレン９．５ｇ（東京化成工業（株）製）、メタクリル酸４．１ｇ（東京化成工業（株）製）、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド１．３ｇ（東京化成工業（株）製）及びアゾビスイソブチロニトリル０．９８ｇ（東京化成工業（株）製）を乳酸エチル４３．１ｇに溶解させた。その溶液を加熱還流した乳酸エチル１００．７ｇにゆっくり滴下し、滴下後、１６０℃にて加熱還流して２４時間反応させ、ポリマーを含有する溶液を得た。この反応溶液を水／メタノール混合溶媒２，０００ｇに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で一晩減圧乾燥し、白色のポリマーを得た。このポリマーに対しＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１，８０９であった。得られたポリマーは下記式で表される構

造単位を有するコポリマー（共重合体）であると推定される。

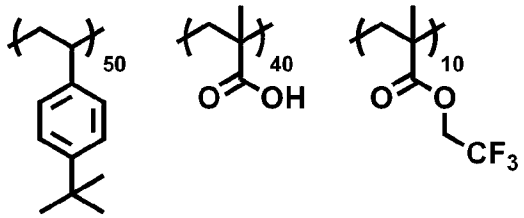
[化41]



[0096] ＜合成例３＞

ｔｅｒｔ－ブチルスチレン９．１ｇ（東京化成工業（株）製）、メタクリル酸３．９ｇ（東京化成工業（株）製）、メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート１．９ｇ（東京化成工業（株）製）及びアゾビスイソブチロニトリル１．７１ｇ（東京化成工業（株）製）を乳酸エチル４３．０ｇに溶解させた。その溶液を加熱還流した乳酸エチル１００．４ｇにゆっくり滴下し、滴下後、１６０℃にて加熱還流して２４時間反応させ、ポリマーを含有する溶液を得た。この反応溶液を水／メタノール混合溶媒２，０００ｇに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で一晩減圧乾燥し、白色のポリマーを得た。このポリマーに対しＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１，５５０であった。得られたポリマーは下記式で表される構造単位を有するコポリマー（共重合体）であると推定される。

[化42]

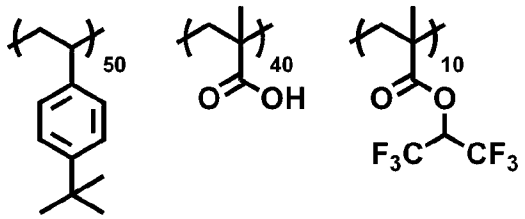


[0097] ＜合成例４＞

ｔｅｒｔ－ブチルスチレン８．７ｇ（東京化成工業（株）製）、メタクリル酸３．７ｇ（東京化成工業（株）製）及びメタクリル酸１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル２．６ｇ（東京化成工業（株）製）及

びアゾビスイソブチロニトリル０．９８ｇ（東京化成工業（株）製）を乳酸エチル４３．１ｇに溶解させた。その溶液を加熱還流した乳酸エチル１００．１１ｇにゆっくり滴下し、滴下後、１６０℃にて加熱還流して２４時間反応させ、ポリマーを含有する溶液を得た。この反応溶液を水／メタノール混合溶媒２，０００ｇに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で一晩減圧乾燥し、白色のポリマーを得た。このポリマーに対しＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１，８４７であった。得られたポリマーは下記式で表される構造単位を有するコポリマー（共重合体）であると推定される。

[化43]

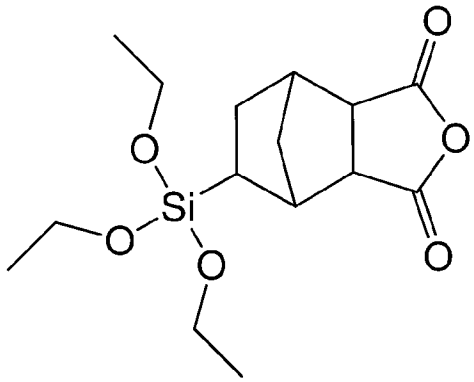


[0098] ＜合成例５＞

テトラエトキシシラン５．８ｇ（３０ｍｏｌ％）、メチルトリエトキシシラン６．７ｇ（４０ｍｏｌ％）、下記式で表される化合物である５－（トリエトキシシリル）ノルボルナン－２，３－ジカルボン酸無水物９．２ｇ（３０ｍｏｌ％）、アセトン４３ｇ及び超純水４３ｇを２００ｍｌのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／Ｌの塩酸１．７ｇをその混合溶液に滴下した。滴下後、４０℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル２４．０ｇを加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリシロキサン）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は１４０℃における固形残物換算で１５質量％となるように調整した。ＧＰＣによる重量平均分子量は標準ポリスチレン換

算で１，０００であった。

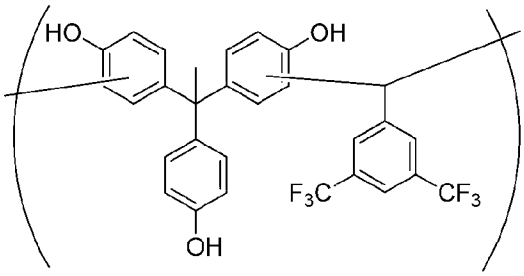
[化44]



[0099] ＜合成例６＞

トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業（株）製）４５．００ｇ、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）５３．３５ｇ及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）２．１２ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５０．７０ｇを加え、窒素雰囲気下、６時間還流撹拌した。反応終了後、反応液を水中に滴下して再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ポリマー６６．０６ｇを得た。このポリマーの、ＧＰＣにより標準ポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は２１００であった。得られたポリマーは、下記式で表される構造単位を有するノボラック樹脂と推定される。

[化45]

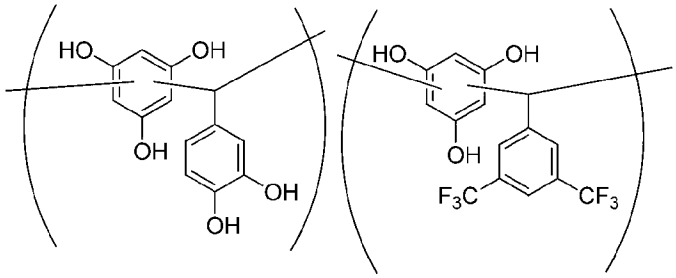


[0100] ＜合成例７＞

フロログルシノール（東京化成工業（株）製）５０．００ｇ、３，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）１６．４３ｇ、３，

５－ビス（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）６７．２０ｇ及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）３．８１ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル２０６．１５ｇを加え、窒素雰囲気下、４時間還流撹拌した。反応終了後、反応液を水中に滴下して再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ポリマー１０２．８３ｇを得た。このポリマーの、ＧＰＣより標準ポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は２４００であった。得られたポリマーは、下記式で表される２種の構造単位を有するノボラック樹脂と推定される。

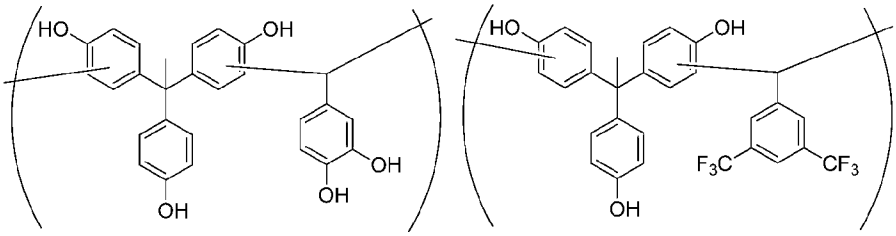
[化46]



[0101] ＜合成例８＞

トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業（株）製）４０．００ｇ、３，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）３．６１ｇ、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）５６．９０ｇ及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）２．５１ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５４．５３ｇを加え、窒素雰囲気下、６時間還流撹拌した。反応終了後、反応液を水中に滴下して再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ポリマー６３．０１ｇを得た。このポリマーの、ＧＰＣより標準ポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は２６００であった。得られたポリマーは、下記式で表される２種の構造単位を有するノボラック樹脂と推定される。

[化47]



[0102] ＜実施例１＞

上記合成例１で得られたポリマー１．３３ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．６７ｇ及びイソアミルエーテル１８．０ｇを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0103] ＜実施例２＞

上記合成例２で得られたポリマー１．３３ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．６７ｇ及びイソアミルエーテル１８．０ｇを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0104] ＜実施例３＞

上記合成例３で得られたポリマー１．３３ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．６７ｇ及びイソアミルエーテル１８．０ｇを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0105] ＜実施例４＞

上記合成例４で得られたポリマー１．００ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．５０ｇ及びイソアミルエーテル１３．５０ｇ及びを加え溶解した。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0106] ＜比較例１＞

上記合成例４で得られたポリマー１．５ｇにイソアミルエーテル１３．５ｇを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィ

ルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0107] ＜実施例８＞

上記合成例６で得られたポリマー１．０ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．５０ｇ及びイソアミルエーテル１３．５ｇ及びを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0108] ＜実施例９＞

上記合成例７で得られたポリマー１．０ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）製）０．５０ｇ及びイソアミルエーテル１３．５ｇ及びを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0109] ＜実施例１０＞

上記合成例８で得られたポリマー１．０ｇにドデシルベンゼンスルホン酸（純正化学（株）（製））０．５０ｇ及びイソアミルエーテル１３．５ｇ及びを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0110] ＜比較例２＞

上記合成例８で得られたポリマー１．５ｇにイソアミルエーテル１３．５ｇを加え溶解させた。その後孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジストパターン被覆用塗布液を調製した。

[0111] 〔ポジ型レジストプロセスへの適用試験〕

本発明の実施例１乃至実施例４、実施例８乃至実施例１０、及び比較例１及び比較例２で調製したレジストパターン被覆用塗布液を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で、７５℃で１分間加熱した塗膜の膜厚測定を行なった（膜厚Ａ：塗膜の膜厚）。前記塗膜上に市販のアルカリ性現像液（東京応化工業（株）製、製品名：ＮＭＤ－３）を液盛りして６０秒放置し、３０００ｒｐｍで回転させながら３０秒間純水でリンスを行った。リンス後、１００℃で６０秒間ベークし、膜厚測定を行なった

（膜厚Ｂ）。その結果を表１（表１－１及び表１－２）に示す。膜厚Ｂが０ｎｍの場合、現像液によって塗膜は除去されたと言える。これは、本発明のレジストパターン被覆用塗布液が、ポジ型レジストプロセスに適用可能であることを示す。

[表1]

表１－１

	膜厚A(nm)	膜厚B(nm)
実施例1	120．3	0
実施例2	119．8	0
実施例3	123．5	0
実施例4	126．4	0
比較例1	123．8	0

表１－２

	膜厚A(nm)	膜厚B(nm)
実施例8	120．8	0
実施例9	121．2	0
実施例10	120．9	0
比較例2	119．8	0

[0112] 〔フォトレジストパターンの形成〕

ＡＲＣ２９Ａ（日産化学工業（株）製）をスピナーによりシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーをホットプレート上に配置し、２０５℃で１分間加熱し、膜厚８０ｎｍのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜の上に、市販のフォトレジスト溶液（住友化学（株）製、商品名：ＰＡＲ８５５）をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で１０５℃にて６０秒間加熱してフォトレジスト膜（膜厚０．１０μｍ）を形成した。

[0113] 次いで、スキャナー（（株）ニコン製、ＮＳＲ－Ｓ３０７Ｅ（波長１９３ｎｍ、ＮＡ：０．８５、σ：０．６５／０．９３））を用い、フォトマスクを通して露光を行った。フォトマスクは形成すべきレジストパターンに応じて選ばれる。露光後、ホットプレート上、１０５℃で６０秒間露光後加熱（ＰＥＢ）を行い、冷却後、工業規格の６０秒シングルパドル式工程にて、現像液として０．２６規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を

用いて現像した。以上の工程を経て、目的とするレジストパターンを形成した。形成されたラインアンドスペースパターンについて、ラインパターンの幅を測定した。

[0114] 〔レジストパターン縮小プロセス〕

シリコンウェハー上に形成されたレジストパターン（１：１のラインアンドスペースパターン）上に、本発明の実施例１乃至実施例４、実施例８乃至実施例１０、及び比較例１及び比較例２で調製したレジストパターン被覆用塗布液を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、７５℃でベーク後、現像液として０．２６規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像した。現像後のラインアンドスペースパターンについて、ラインパターンの幅を測定した。その結果を表２（表２－１及び表２－２）に示す。

[表2]

表２－１

	ラインパターンの幅／nm		差／nm
	現像前	現像後	
実施例1	65	51	14
実施例2	65	56	9
実施例3	65	51	14
実施例4	64	51	13
比較例1	65	64	1

表２－２

	ラインパターンの幅／nm		差／nm
	現像前	現像後	
実施例8	65	57	13
実施例9	65	57	13
実施例10	66	49	17
比較例2	65	63	2

[0115] 次に、シリコンウェハー上に形成した４種のレジストパターン（孤立ラインパターン、１：３、１：２及び１：１．２５のラインアンドスペースパターン）上に、本発明の実施例４又は実施例１０で調製したレジストパターン被覆用塗布液を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、７５℃でベーク後、現

像液として０．２６規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像した。現像後の孤立ラインパターン及びラインアンドスペースパターンについて、ラインパターンの幅を測定した。その結果を表３に示す。

[表3]

表３－１（実施例４のレジストパターン被覆用塗布液）

レジストパターン	孤立 ラインパターン	1:3 ライン＆スペース	1:2 ライン＆スペース	1:1.25 ライン＆スペース
現像前／nm	79	82	79	84
現像後／nm	54	56	52	57
差／nm	25	26	27	27

表３－２（実施例１０のレジストパターン被覆用塗布液）

レジストパターン	孤立 ラインパターン	1:3 ライン＆スペース	1:2 ライン＆スペース	1:1.25 ライン＆スペース
現像前／nm	77	75	78	78
現像後／nm	64	63	64	64
差／nm	13	12	14	14

[0116] ＜実施例５＞

〔レジストパターン縮小プロセス〕

シリコンウェハー上に形成されたレジストパターン（１：１のラインアンドスペースパターン）上に、本発明の実施例１で調製したレジストパターン被覆用塗布液を、スピナーを用いて塗布し、８５℃でベーク後、現像液として０．２６規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像し、ラインパターンの幅が縮小したレジストパターン（以下、本明細書では縮小レジストパターンと称する。）を得た。得られた縮小レジストパターンの形状を断面ＳＥＭにより観察した。

[0117] ＜実施例６＞

〔縮小レジストパターンの埋め込みプロセス〕

シリコンウェハー上に形成されたレジストパターン（１：１のラインアンドスペースパターン）上に、本発明の実施例１で調製したレジストパターン被覆用塗布液を、スピナーを用いて塗布し、８５℃でベーク後、現像液とし

て０．２６規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像し、縮小レジストパターンを得た。続いて、このシリコンウェハー上に、前記合成例５で得られたポリシロキサン溶液に超純水及びプロピレングリコールモノメチルエーテルをそれぞれ７対３（質量比）の割合で加えて調製した第２の塗布液を塗布し、０．２６規定のテトラメチルアンモニウム水溶液をこの第２の塗布液に置き換えた。その後、上記シリコンウェハーを１５００ｒｐｍで６０秒間スピンして塗布液中の溶剤を乾燥させた後、１００℃で６０秒間加熱して塗膜を形成し、上記縮小レジストパターンの埋め込みを行った。埋め込み後の様子を断面ＳＥＭにより観察した。その結果を図１に示す。

[0118] ＜実施例７＞

〔反転パターンの形成プロセス〕

前記第２の塗布液を用いて形成した塗膜を、CF_4（流量５０ｓｃｃｍ）とＡｒ（流量２００ｓｃｃｍ）の混合ガスを用いたドライエッチングによりエッチバックし、レジストパターンの上部を露出させた。その後、O_2（流量１０ｓｃｃｍ）とN_2（流量２０ｓｃｃｍ）の混合ガスを用いたドライエッチングにより上記レジストパターンを除去し、反転パターンを得た。反転パターンの形状を断面ＳＥＭにより観察した。その結果を図２に示す。

[0119] 下記表４に、パターンの埋め込み性及びパターン形状の評価結果をまとめた。表４において、「良好」とは、パターン埋め込み性に関してはボイド（空洞）が発生することなくレジストパターンを埋め込めたことを表し、パターン形状に関してはパターン倒れ、及びスカム（ｓｃｕｍ）が生じることなくパターンが形成されたことを表す。

[表4]

表４

	第2の塗布液を用いた塗膜形成の有無	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例5	なし	－	良好
実施例6	あり	良好	－
実施例7	あり	－	良好

請求の範囲

[請求項1] Ａ成分：少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基を含有するポリマー、

Ｂ成分：Ａ－ＳＯ$_3$Ｈ（式中、Ａは炭素原子数１乃至１６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有する芳香族基、又は置換基を有してもよい炭素原子数４乃至１６の脂環式基を表す。）で表されるスルホン酸、並びに

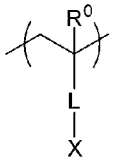
Ｃ成分：Ｒ^1－Ｏ－Ｒ^{2}及び／又はＲ^1－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^2（式中、Ｒ^{1}は炭素原子数３乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表し、Ｒ^{2}は炭素原子数１乃至１６の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表す。）で表される化合物からなる、前記ポリマーを溶解可能な有機溶媒、

を含むレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項2] 前記Ａ成分であるポリマーは、少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基をさらに含有する、請求項１に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項3] 前記Ａ成分であるポリマーが、下記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーであり、但し下記式（Ａ）で表される構造単位を有するポリマーは、少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基、あるいは少なくとも１つのヒドロキシ基又はカルボキシ基と少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を含有する、請求項１又は請求項２に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[化1]



(A)

（式中、Ｒ⁰は水素原子又はメチル基を表し、

Ｌは少なくとも１つの置換基を有してもよい二価の芳香族基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基を表し、該－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基の炭素原子はポリマーの主鎖と結合するものであり、

Ｘは水素原子、又は炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、該アルキル基は少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。）

[請求項4] 前記Ａ成分であるポリマーが、前記式（Ａ）で表される構造単位を少なくとも２種有するコポリマーであって、

該コポリマーは、

Ｌが少なくとも１つの置換基を有してもよい二価の芳香族基を表す構造単位と、

Ｌが－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－基を表す構造単位及び／又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－基を表す構造単位とを有する、

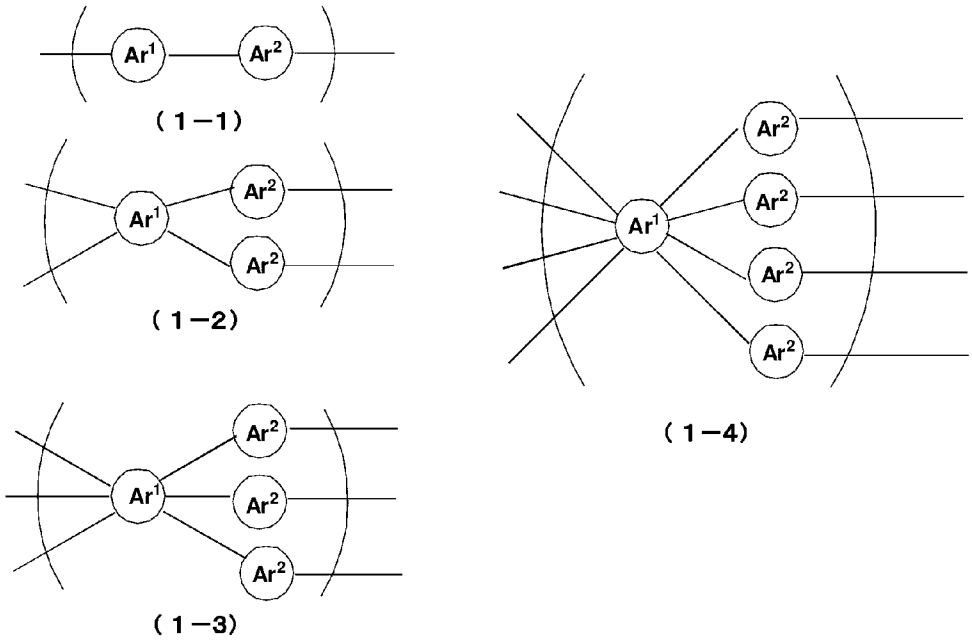
請求項３に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項5] 前記Ｌにおける二価の芳香族基はフェニレン基又はナフチレン基である、請求項３又は請求項４に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項6] 前記Ａ成分であるポリマーが、下記式（１－１）乃至式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマー、あるいは下記式（１－１）～式（１－４）のいずれかで表される構造単位を有するポリマーであって少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されてい

てもよい炭素原子数１乃至１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を含有するポリマーである、請求項１又は請求項２に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[化2]

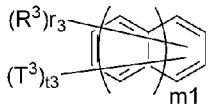


（式中、Ａｒ[1]は炭素原子数６乃至１８の芳香族環を少なくとも１つ含む二価、四価、六価又は八価の有機基を表し、Ａｒ[2]はメチレン基又は第３級炭素原子を介してＡｒ[1]と結合している炭素原子数６乃至１８の芳香族環を含む二価の有機基を表し、前記芳香族環のうち少なくとも１つは置換基としてヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有する。）

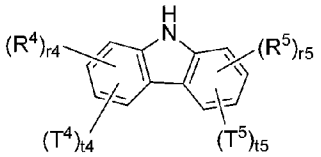
[請求項7] 前記Ａｒ[1]で表される二価、四価、六価又は八価の有機基は下記式（２−１）乃至式（２−５）のいずれかで表される化合物の芳香族環上の任意の２個所、４個所、６個所又は８個所からの結合端を有する基であり、

該Ａｒ[2]はメチレン基、下記式（３−１）で表される二価の有機基又は下記式（３−２）で表される二価の有機基を表す、請求項６に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

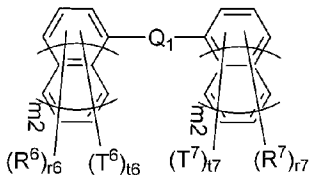
[化3]



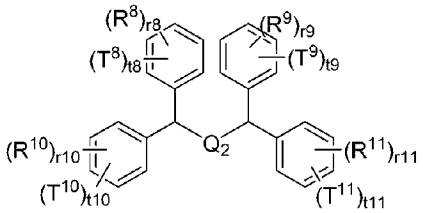
(2-1)



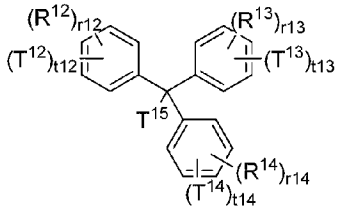
(2-2)



(2-3)

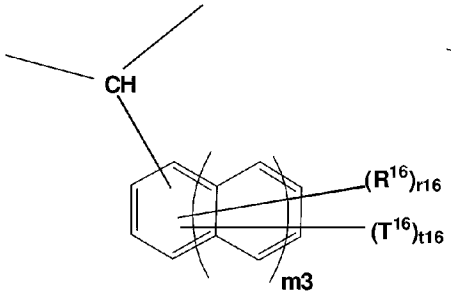


(2-4)

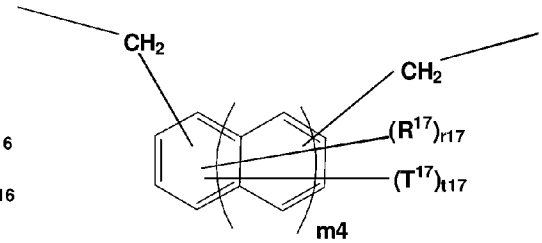


(2-5)

[化4]



（３－１）



（３－２）

〔式中、Ｒ^{3}乃至Ｒ^{14}、Ｒ^{16}及びＲ^{17}は各々独立して炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数１乃至９の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アセトキシ基、メチルチオ基、又はアミノ基を表し、該アルキル基は少なくとも１つの水素原子がヒドロキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、該アミノ基は少なくとも１つの水素原子が炭素原子数１乃至３の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基で置換され

ていてもよく、T^{3}乃至T^{14}、T^{16}及びT^{17}は各々独立してヒドロキシ基又はカルボキシ基を表し、T^{15}は水素原子又はメチル基を表し、Q_1及びQ_2は各々独立して単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、イミノ基、炭素原子数６乃至４０のアリーレン基、又は炭素原子数１乃至１０の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基を表し、該アルキレン基は少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ｍ１乃至ｍ４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｒ４、ｒ５及びｒ８乃至ｒ１４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｔ４、ｔ５及びｔ８乃至ｔ１４は各々独立して０乃至２の整数を表し、ｒ３、ｒ６、ｒ７及びｒ１７は各々独立して０乃至８の整数を表し、ｔ３、ｔ６、ｔ７及びｔ１７は各々独立して０乃至８の整数を表し、ｒ１６は０乃至９の整数を表し、ｔ１６は０乃至９の整数を表し、ｒ３とｔ３の合計、ｒ４とｔ４の合計、ｒ５とｔ５の合計、ｒ６とｔ６の合計、ｒ７とｔ７の合計、ｒ８とｔ８の合計、ｒ９とｔ９の合計、ｒ１０とｔ１０の合計、ｒ１１とｔ１１の合計、ｒ１２とｔ１２の合計、ｒ１３とｔ１３の合計、ｒ１４とｔ１４の合計、ｒ１６とｔ１６の合計、及びｒ１７とｔ１７の合計は各々独立して１乃至１０の整数である。〕

[請求項8] 前記Ａ成分であるポリマーが、１０００乃至２００００の重量平均分子量を有する、請求項６又は請求項７に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項9] 前記Ａ成分であるポリマーが、１０００乃至２０００の重量平均分子量を有する、請求項３乃至請求項５のいずれか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項10] 前記スルホン酸を表す式中、Ａにおける芳香族基はフェニル基又はナフチル基である、請求項１乃至請求項９のいずれか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項11] 前記スルホン酸を表す式中、Ａで表される基は、炭素原子数４乃至１

２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基もしくはフッ化アルキル基、又は該アルキル基もしくはフッ化アルキル基を置換基として少なくとも１つ有するフェニル基を表し、

該スルホン酸の含有割合は前記Ａ成分であるポリマーに対して０．５質量％乃至６０質量％である、

請求項１０に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項12] １質量ｐｐｍ乃至１質量％の水を含む、請求項１乃至請求項１１のうち何れか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液。

[請求項13] 下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを被覆するように請求項１乃至請求項１２のいずれか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、

前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、

前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、及び

前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンを、リンス液でリンス処理する工程

を含む、レジストパターンの形成方法。

[請求項14] 下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを被覆するように請求項１乃至請求項１２のいずれか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、

前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、

前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、

前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンのパターン間を充填するように、ポリシロキサンと水及び／又はアルコール類を含有する

溶媒とを含む第２の塗布液を塗布する工程、

前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記現像液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、

前記塗膜をエッチバックして前記現像液で現像後のレジストパターンの上面を露出させる工程、及び

上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程、を含む、反転パターンの形成方法。

［請求項15］ 下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを被覆するように請求項１乃至請求項１２のいずれか一項に記載のレジストパターン被覆用塗布液を塗布する工程、

前記レジストパターン被覆用塗布液が塗布された基板を５０℃乃至１３０℃で加熱して前記レジストパターンの表面に被覆膜を形成する工程、

前記加熱された基板を冷却後、前記被覆膜を現像液で現像する工程、

前記被覆膜を現像液で現像後のレジストパターンを、リンス液でリンス処理する工程、

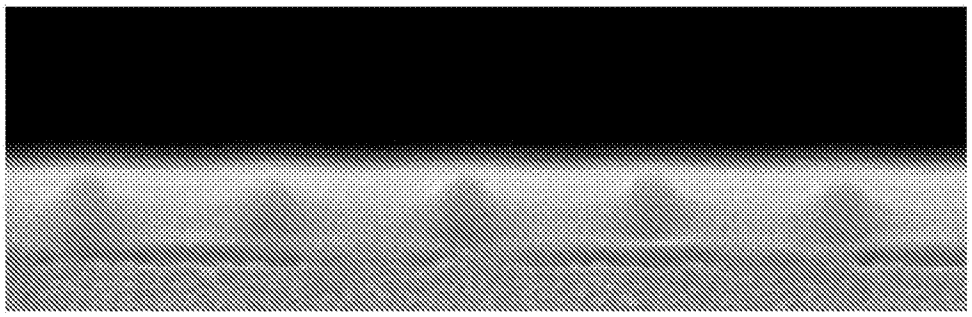
前記リンス液でリンス処理後のレジストパターンのパターン間を充填するように、ポリシロキサンと水及び／又はアルコール類を含有する溶媒とを含む第２の塗布液を塗布する工程、

前記第２の塗布液に含まれるポリシロキサン以外の成分及び前記リンス液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、

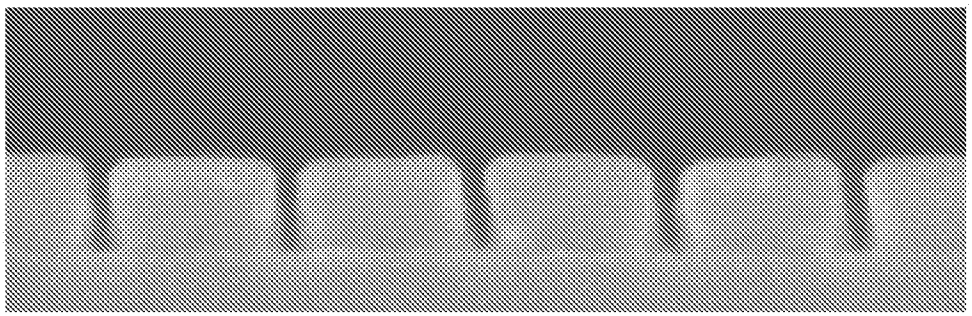
前記塗膜をエッチバックして前記リンス液でリンス処理後のレジストパターンの上面を露出させる工程、及び

上面が露出した前記レジストパターンを除去する工程、を含む、反転パターンの形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D201/00(2006.01)i, *C08F212/12*(2006.01)i, *C09D5/00*(2006.01)i, *C09D7/00*(2006.01)i, *C09D183/04*(2006.01)i, *G03F7/40*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D201/00, C08F212/12, C09D5/00, C09D7/00, C09D183/04, G03F7/40, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-333717 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 November 2002 (22.11.2002), claims 1 to 13; synthesis examples 1 to 3; examples 1, 2 (Family: none)	1-15
A	JP 2004-126161 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims 1 to 11; examples 1 to 9 (Family: none)	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search 04 December 2015 (04.12.15)	Date of mailing of the international search report 15 December 2015 (15.12.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076715

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-145290 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 25 July 2013 (25.07.2013), claims 1 to 5; examples 1 to 14 & US 2013/0183626 A1 claims 1 to 5; examples 1 to 14 & KR 10-2013-0083849 A & TW 201348895 A	1-15
A	JP 2008-285540 A (JSR Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 6; examples 1 to 4 (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７６７１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00(2006.01)i, C08F212/12(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/00(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00, C08F212/12, C09D5/00, C09D7/00, C09D183/04, G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2002-333717 A（日産化学工業株式会社）2002.11.22, 請求項１－１３、合成例１－３、実施例１、２（ファミリーなし）	１－１５
Ａ	JP 2004-126161 A（日産化学工業株式会社）2004.04.22, 請求項１－１１、実施例１－９（ファミリーなし）	１－１５

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 ０４．１２．２０１５	国際調査報告の発送日 １５．１２．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４５１１ 増永　淳司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2013-145290 A（東京応化工業株式会社）2013.07.25, 請求項１－５、実施例１－１４ & US 2013/0183626 A1 （請求項１－５、実施例１－１４） & KR 10-2013-0083849 A & TW 201348895 A	１－１５
Ａ	JP 2008-285540 A（ＪＳＲ株式会社）2008.11.27, 請求項１－６、実施例１－４（ファミリーなし）	１－１５