

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065017 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031212

(22) 国際出願日: 2018年8月23日(23.08.2018)

(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 2017-191620 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

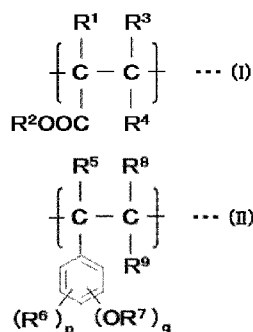
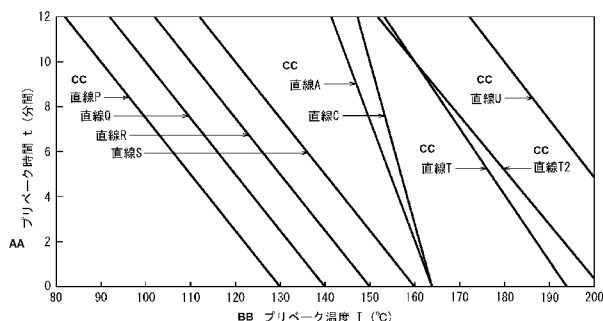
(72) 発明者: 星野 学 (HOSHINO Manabu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION, RESIST FILM FORMATION METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物、レジスト膜形成方法、および積層体の製造方法



AA Prebake time t (min)
BB Prebake temperature T (°C)
CC Line

(57) Abstract: Provided are a positive resist composition, etc., said positive resist composition being capable of improving the adhesiveness of a resist film, which is formed via a prebake step performed at a broader range of heating temperatures over a broader range of heating times (heating temperatures in a range at the lower temperature side), to a workpiece and reducing the molecular weight change in a polymer in the resist film before and after the prebake step. The positive resist composition according to the present invention comprises a polymer and a solvent, wherein the polymer comprises

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

monomer unit (A) represented by general formula (I) and monomer unit (B) represented by general formula (II), and the solvent is at least one member selected from the group consisting of isoamyl acetate, n-butyl formate, isobutyl formate, n-amyl formate and isoamyl formate.

(57) 要約：より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができるポジ型レジスト組成物等を提供する。本発明のポジ型レジスト組成物は、重合体と溶剤とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記重合体は、下記一般式（I）で表される単量体単位（A）と、下記一般式（II）で表される単量体単位（B）とを有し、前記溶剤は、酢酸イソアミル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、およびギ酸イソアミルからなる群より選択される少なくとも1種である。

明 細 書

発明の名称：

ポジ型レジスト組成物、レジスト膜形成方法、および積層体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ポジ型レジスト組成物、レジスト膜形成方法および積層体の製造方法に関し、特に、ポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法、および該レジスト膜形成方法を用いた積層体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造等の分野において、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光（以下、電離放射線と短波長の光とを合わせて「電離放射線等」と称することがある。）の照射により主鎖が切断されて現像液に対する溶解性が増大する重合体が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

[0003] そして、例えば特許文献1には、高感度な主鎖切断型のポジ型レジストとして、 α -メチルスチレン単位と α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平8-3636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、レジスト組成物を用いたレジスト膜の形成プロセスでは、レジスト組成物を被加工物に塗布した後、塗布したレジスト組成物を加熱するプリベークを経てレジスト膜を形成した際に、レジスト膜と被加工物との密着性が十分に得られなかったり、レジスト膜における重合体の分子量が低下した

りすることがある。ここで、レジスト膜と被加工物との密着性が十分に得られないと、レジスト膜が剥離することがあり、また、重合体の分子量が低下すると、パターンを所望の形状に形成できないことがある。そのため、レジスト膜の形成では、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を十分に得ることが求められ、さらに、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を抑制することが求められている。

[0006] しかし、特許文献1に記載の α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストを用いたレジスト膜形成方法では、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性が十分に得られなかったり、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を十分に抑制することができないという問題があった。

[0007] 上記問題を解決するために、溶媒として、酢酸 n -ヘキシル、などを用いて、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減すること、などが検討されているが、これらの溶媒を用いた場合は、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができるものの、密着性向上および分子量変化低減が可能なプリベーク工程における加熱温度および加熱時間の範囲が狭かった。

[0008] そこで、本発明は、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができるポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができるレジスト膜形成

方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と遮光層との密着性が高く、レジスト膜における重合体の分子量の低減が抑制された積層体の製造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

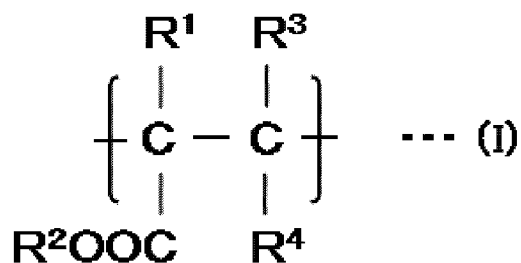
[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の単量体単位を有する所定の重合体と、所定の溶剤とを含む主鎖切断型のポジ型レジスト組成物は、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のポジ型レジスト組成物は、重合体と溶剤とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記重合体は、

下記一般式（I）：

[化1]

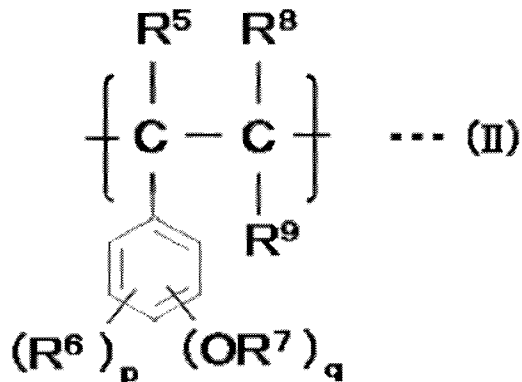


（式（I）中、R¹は、塩素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、R²は、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、R³およびR⁴は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。）

で表される単量体単位（A）と、

下記一般式（ⅠⅠ）：

[化2]



（式（ⅠⅠ）中、 R^5 、 R^6 、 R^8 および R^9 は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、 R^7 は、水素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 p および q は、0以上5以下の整数であり、 $p + q = 5$ である。）

で表される単量体単位（B）とを有し、

前記単量体単位（A）および前記単量体単位（B）の少なくとも一方がフッ素原子を一つ以上有し、

前記溶剤は、酢酸イソアミル、ギ酸 n -ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 n -アミル、およびギ酸イソアミルからなる群より選択される少なくとも1種である、ことを特徴とする。

所定の単量体単位を有する所定の重合体と、所定の溶剤とを含む主鎖切断型のポジ型レジスト組成物は、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

なお、本発明において、式（ⅠⅠ）中の p が2以上の場合には、複数ある R^6 は互いに同一でも異なってもよく、また、式（ⅠⅠ）中の q が2以上

の場合には、複数ある R^7 は互いに同一でも異なってもよい。

[0011] また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 R^1 が塩素原子であることが好ましい。単量体単位 (A) の R^1 が塩素原子であれば、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させることができる。従って、良好なポジ型レジスト膜が得られる。また、単量体単位 (A) の R^1 が塩素原子の重合体は調製し易い。

[0012] 更に、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 R^2 がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、前記 R^3 および R^4 が、水素原子または非置換のアルキル基であることが好ましい。単量体単位 (A) の R^2 がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^3 および R^4 が水素原子または非置換のアルキル基であれば、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させることができる。従って、良好なポジ型レジスト膜が得られる。なお、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよい。

[0013] 更にまた、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 p が 1 以上 5 以下の整数であり、 R^5 および $R^7 \sim R^9$ が水素原子または非置換のアルキル基であり、前記単量体単位 (A) がフッ素原子を一つ以上有することが好ましい。単量体単位 (B) の p が 1 以上 5 以下の整数であり、 R^5 および $R^7 \sim R^9$ が水素原子または非置換のアルキル基であり、単量体単位 (A) がフッ素原子を一つ以上有していれば、重合体が調製し易く、また、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させることができ、良好なポジ型レジスト膜が得られる。

[0014] 更にまた、本発明のポジ型レジスト組成物は、単量体単位 (B) におけるフッ素の数が 0 または 1 であることが好ましい。単量体単位 (B) におけるフッ素の数が 0 または 1 であれば、良好なポジ型レジスト膜が得られる。

[0015] 更にまた、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 R^2 がペンタフルオロアルキル基であることが好ましい。単量体単位 (A) の R^2 がペンタフルオロアルキル基であれば、感度を十分に向上させつつ、明瞭性が向上したパターン形成が可能である。

[0016] 更にまた、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 R^2 が 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であることが好ましい。単量体単位 (A) の R^2 が 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であれば、感度を十分に向上させつつ、明瞭性がより一層向上したパターン形成が可能である。

[0017] 更にまた、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記単量体単位 (B) が、 α -メチルスチレンに由来する構造単位または 4-フルオロ- α -メチルスチレンに由来する構造単位であることが好ましい。単量体単位 (B) が α -メチルスチレンに由来する構造単位であれば、重合体の調製の容易性を向上させることができると共に、良好なポジ型レジスト膜を得ることができる。単量体単位 (B) が 4-フルオロ- α -メチルスチレンに由来する構造単位であれば、倒れの発生を抑制したパターン形成が可能である。

[0018] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のレジスト膜形成方法は、上述したポジ型レジスト組成物の何れかを用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成方法であって、

前記ポジ型レジスト組成物を被加工物上に塗布する塗布工程と、

前記塗布されたポジ型レジスト組成物を加熱するプリベーク工程と、

を含み、

前記プリベーク工程における加熱を、下記式 (1) を満たす温度 T ($^{\circ}\text{C}$) および時間 t (分間) で行う、ことを特徴とする。

$$(-1/4) \times T + 32.5 \leq t \leq (-1/4) \times T + 55 \cdots (1)$$

所定の単量体単位を有する所定の重合体を主鎖切断型のポジ型レジストとして用いて、所定条件でプリベーク工程を行うと、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を十分に抑制することができる。

[0019] ここで、本発明のレジスト膜形成方法は、前記時間が 1 分間以上 30 分間以下であることが好ましい。プリベーク工程における加熱において、前記時間が 1 分間以上 30 分間以下であれば、プリベーク工程を経て形成されたレ

ジスト膜と被加工物との密着性をより確実に向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化をより確実に低減することができる。

[0020] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の積層体の製造方法は、基板と、該基板上に形成された遮光層と、該遮光層上に形成されたレジスト膜とを備える積層体の製造方法であって、前記レジスト膜が上述したレジスト膜形成方法の何れかにより形成されることを特徴とする。上述したレジスト膜形成方法の何れかによりレジスト膜を形成すれば、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と遮光層との密着性が高く、レジスト膜における重合体の分子量の低減が抑制された積層体を得ることができる。

発明の効果

[0021] 本発明のポジ型レジスト組成物によれば、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

また、本発明のレジスト膜形成方法によれば、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

また、本発明の積層体の製造方法によれば、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と遮光層との密着性を向上させることができると共に、レジスト膜における重合体の分子量の低減を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

[図2A]上図は、重合体（F 5）と酢酸イソアミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 5）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

[図2B]上図は、重合体（F 5）とギ酸 n -ブチルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 5）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

[図2C]上図は、重合体（F 5）とギ酸イソブチルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 5）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

[図2D]上図は、重合体（F 5）とギ酸 n -アミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 5）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

[図2E]上図は、重合体（F 5）とギ酸イソアミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （℃）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 5）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を

用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。

[図3A]上図は、重合体 (F 6) と酢酸イソアミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体 (F 6) と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。

[図3B]上図は、重合体 (F 6) とギ酸 n -ブチルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体 (F 6) と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。

[図3C]上図は、重合体 (F 6) とギ酸イソブチルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体 (F 6) と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。

[図3D]上図は、重合体 (F 6) とギ酸 n -アミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体 (F 6) と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$) と時間 t (分間) との関係を示すグラフである。

[図3E]上図は、重合体 (F 6) とギ酸イソアミルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T ($^{\circ}\text{C}$)

）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。下図は、比較対象としての、重合体（F 6）と酢酸 n -ヘキシルを含有するポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法におけるプリベーク工程での温度 T （ $^{\circ}\text{C}$ ）と時間 t （分間）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のレジスト組成物は、本発明のレジスト膜形成方法に用いることができる。本発明のレジスト膜形成方法は、例えば、ビルドアップ基板などのプリント基板の製造プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に用いられるレジスト膜を形成することができる。そして、本発明の積層体の製造方法は、例えば、ビルドアップ基板などのプリント基板の製造プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に用いられる積層体を製造することができる。

なお、本発明のレジスト組成物における重合体は、電子線や E U V（E x t r e m e u l t r a v i o l e t）レーザーなどの電離放射線や紫外線などの短波長の光の照射により重合体の主鎖が切断されて低分子量化する、主鎖切断型のポジ型レジストとして良好に使用することができる。

[0024]（ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、重合体と、溶剤とを含み、任意に、レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤を更に含有する。そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、後述の重合体をポジ型レジストとして含有しているので、レジストパターンの形成に使用した際にレジストパターンの倒れの発生を十分に抑制することができる。また、後述の条件でプリベークすれば、密着性を向上させることができ、重合体の分子量低下を抑制することができる。

前記ポジレジスト組成物の固形分濃度としては、1 質量%以上が好ましく、2 質量%以上がより好ましく、3 質量%以上が特に好ましく、20 質量%以下が好ましく、15 質量%以下がより好ましく、5 質量%以下が特に好ま

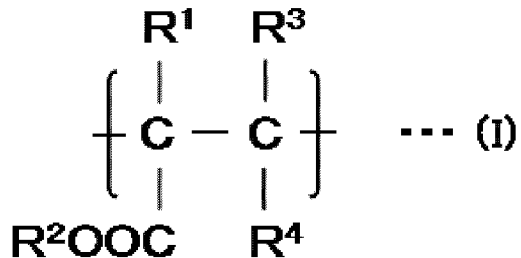
しい。

[0025] <重合体>

重合体は、

下記の一般式（I）：

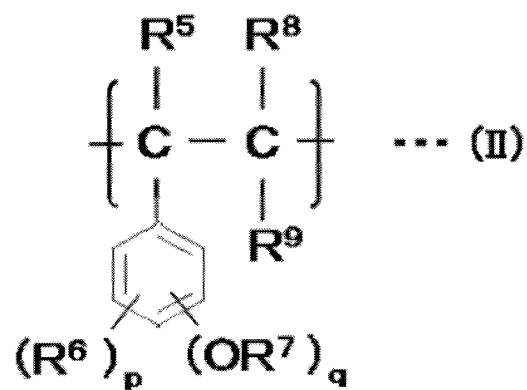
[化3]



（式（I）中、 R^1 は、塩素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^2 は、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^3 および R^4 は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^3 および R^4 は互いに同一でも異なってもよい。）で表される単量体単位（A）と、

下記の一般式（II）：

[化4]



（式（II）中、 R^5 、 R^6 、 R^8 および R^9 は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、 R^7 は、水素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 p および q は、0以上5以下の整数であり、 $p + q = 5$ である。）で表される単量体単位（B）とを有する。

また、前記重合体は、単量体単位（A）および単量体単位（B）の少なくとも一方がフッ素原子を一つ以上有する。即ち、前記重合体は、単量体単位（A）がフッ素原子を一つ以上有し、単量体単位（B）がフッ素原子を有していなくてもよいし、単量体単位（B）がフッ素原子を一つ以上有し、単量体単位（A）がフッ素原子を有していなくてもよいし、単量体単位（A）および単量体単位（B）のそれぞれがフッ素原子を一つ以上有していてもよい。

なお、前記重合体は、単量体単位（A）および単量体単位（B）以外の任意の単量体単位を含んでいてもよいが、重合体を構成する全単量体単位中で単量体単位（A）および単量体単位（B）が占める割合は、合計で90mol%以上であることが好ましく、実質的に100mol%であることがより好ましく、100mol%（即ち、重合体は単量体単位（A）および単量体単位（B）のみを含む）であることがさらに好ましい。

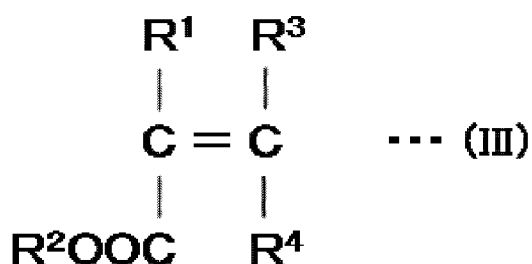
[0026] そして、前記重合体は、所定の単量体単位（A）および単量体単位（B）を含んでいるので、電離放射線等（例えば、電子線、KrFレーザー、ArFレーザー、EUV（Extreme Ultraviolet）レーザーなど）が照射されると、重合体の主鎖が切断されて低分子量化する。また、前記重合体は、単量体単位（A）および単量体単位（B）の少なくとも一方がフッ素原子を一つ以上有しているので、レジストとして使用した際に、プリベーク時に耐熱性が高く、分解することが抑止されて、被加工物との密着性を向上させることができ、また、レジストパターンの倒れの発生を十分に抑制することができる。

なお、単量体単位（A）および単量体単位（B）の少なくとも一方にフッ素原子を含有させることでレジストパターンの倒れの発生を抑制することができる理由は、明らかではないが、重合体の撥液性が向上するため、レジストパターンの形成過程において現像液やリンス液を除去する際にパターン間で引っ張り合いが起こるのを抑制することができるからであると推察される。

[0027] <<単量体単位 (A)>>

ここで、単量体単位 (A) は、下記の一般式 (I I I) :

[化5]



(式 (I I I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、式 (I) と同様である。) で表される単量体 (a) に由来する構造単位である。

[0028] そして、重合体を構成する全単量体単位中の単量体単位 (A) の割合は、特に限定されることなく、例えば 30 mol % 以上 70 mol % 以下とすることができ、40 mol % 以上 60 mol % 以下とすることが好ましい。

[0029] ここで、式 (I) および式 (I I I) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ を構成し得る、フッ素原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、アルキル基中の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

また、式 (I) および式 (I I I) 中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基が挙げられる。中でも、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0030] そして、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式 (I) および式 (I I I) 中の R^1 は、塩素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換された炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることが好ましく、塩素原子、フッ素原子またはパーフルオロメチル基であることがより好ましく、塩素原子またはフッ素原子であることが更に好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。なお、式 (I I I) 中の R^1 が塩素原子である単量体 (a) は、重合性に優れており、式 (I) 中の R^1 が塩素原子である単量体単位 (A) を有する重合体は、調製が容易であるという点において

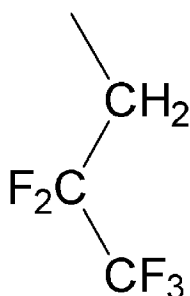
も優れている。

[0031] また、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式(1)および式(111)中の R^2 は、フッ素原子で置換されたアルキル基であることが好ましく、フッ素原子で置換された炭素数1以上10以下のアルキル基であることがより好ましい。

フッ素原子で置換された炭素数1以上10以下のアルキル基としては、例えば、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基（フッ素原子の数が5、炭素数が3、下記構造式X）等のペンタフルオロアルキル基、2-（パーフルオロブチル）エチル基、2-（パーフルオロヘキシル）エチル基、1H,1H,3H-テトラフルオロプロピル基、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル基、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル基、1H-1-（トリフルオロメチル）トリフルオロエチル基、1H,1H,3H-ヘキサフルオロブチル基、1,2,2,2-テトラフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチル基、などが挙げられる。

これらの中でも、ペンタフルオロアルキル基が好ましく、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基（フッ素原子の数が5、炭素数が3、下記構造式X）が特に好ましい。

[化6]



・・・構造式X

[0032] 更に、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式(1)および式(111)中の R^3 および R^4 は、それぞれ、水素原子または非置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子または非

置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0033] そして、上述した式 (1) で表される単量体単位 (A) を形成し得る、上述した式 (1) で表される単量体 (a) としては、特に限定されることなく、例えば、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、 α -クロロアクリル酸 2-(パーフルオロブチル)エチル、 α -クロロアクリル酸 2-(パーフルオロヘキシル)エチル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル、 α -クロロアクリル酸 1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、 α -クロロアクリル酸 1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチルなどの α -クロロアクリル酸フルオロアルキルエステル； α -フルオロアクリル酸メチル、 α -フルオロアクリル酸エチルなどの α -フルオロアクリル酸アルキルエステル； α -トリフルオロメチルアクリル酸メチル、 α -トリフルオロメチルアクリル酸エチルなどの α -フルオロアルキルアクリル酸アルキルエステル； α -フルオロアクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、 α -フルオロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、 α -フルオロアクリル酸 2-(パーフルオロブチル)エチル、 α -フルオロアクリル酸 2-(パーフルオロヘキシル)エチル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル、 α -フルオロアクリル酸 1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、 α -フルオロアクリル酸 1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチルなどの α -フルオロアクリル酸フルオロアルキルエステル；が挙

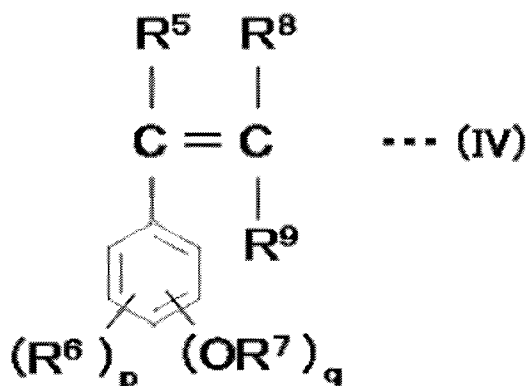
げられる。

[0034] なお、電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を更に向上させる観点からは、単量体単位（A）は、 α -クロロアクリル酸フルオロアルキルエステルに由来する構造単位であることが好ましく、 α -クロロアクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルであることが特に好ましい。即ち、式（I）および式（III）中の $R^1 \sim R^4$ は、 R^1 が塩素原子であり、 R^2 がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^3 および R^4 が水素原子であることが特に好ましい。

[0035] <<単量体単位（B）>>

また、単量体単位（B）は、下記の一般式（IV）：

[化7]



（式（IV）中、 $R^5 \sim R^9$ 、並びに、 p および q は、式（I）と同様である。）で表される単量体（b）に由来する構造単位である。

そして、重合体を構成する全単量体単位中の単量体単位（B）の割合は、特に限定されることなく、例えば30mol%以上70mol%以下とすることができ、40mol%以上60mol%以下とすることが好ましい。

[0036] ここで、式（I）および式（IV）中の $R^5 \sim R^9$ を構成し得る、フッ素原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、アルキル基中の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

また、式（I）および式（IV）中の $R^5 \sim R^9$ を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数1以上5以下

のアルキル基が挙げられる。中でも、 $R^5 \sim R^9$ を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0037] そして、重合体の調製の容易性および電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中の R^5 は、水素原子または非置換のアルキル基であることが好ましく、非置換の炭素数1以上5以下のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

[0038] 式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中に複数存在する R^7 は、全て、水素原子または非置換のアルキル基であってもよく、水素原子または非置換の炭素数1以上5以下のアルキル基であってもよく、水素原子であってもよい。これにより、重合体の調製の容易性および電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させることができる。

式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中の p が5であり、 q が0であり、5つある R^6 の全てが水素原子または非置換のアルキル基であってもよく、5つある R^6 の全てが水素原子または非置換の炭素数1以上5以下のアルキル基であってもよく、5つある R^6 の全てが水素原子であってもよい。これにより、重合体の調製の容易性および電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させることができる。

[0039] 一方、重合体をレジストパターンの形成に使用した際にレジストパターンの倒れの発生を更に抑制する観点からは、式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中に複数存在する R^6 および／または R^7 は、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基を含むことが好ましく、フッ素原子またはフッ素原子で置換された炭素数1以上5以下のアルキル基を含むことがより好ましく、 R^6 および／または R^7 におけるフッ素原子の数が1であることが特に好ましい。

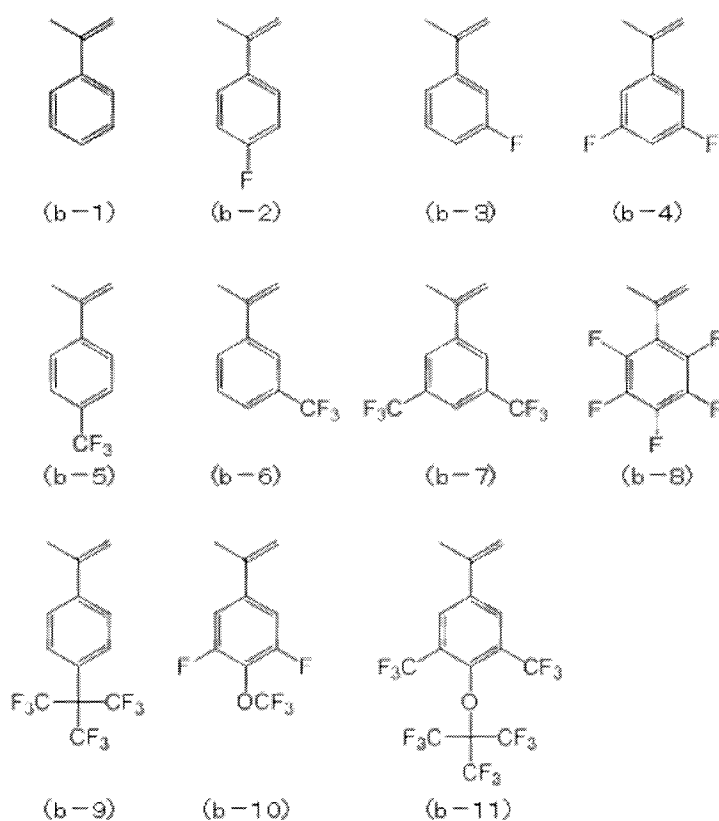
[0040] 更に、重合体の調製の容易性および電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中の R^8 および R^9 は、それぞれ、水素原子または非置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子または非置換の炭素数1以上5以下のアルキル基であるこ

とがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0041] そして、上述した式(ⅠⅠ)で表される単量体単位(B)を形成し得る、上述した式(ⅠⅤ)で表される単量体(b)としては、特に限定されることなく、例えば、以下の(b-1)～(b-11)等の α -メチルスチレンおよびその誘導体が挙げられる。

また、単量体単位(B)におけるフッ素原子の数は、0または1であることが好ましい。

[化8]



[0042] なお、重合体の調製の容易性および電離放射線等を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させる観点からは、単量体単位(B)は、フッ素原子を含有しない(即ち、単量体単位(A)のみがフッ素原子を含有する)ことが好ましく、 α -メチルスチレンに由来する構造単位であることがより好ましい。即ち、式(ⅠⅠ)および式(ⅠⅤ)中の $R^5 \sim R^9$ 、並びに、pおよびqは、 $p=5$ 、 $q=0$ であり、 R^5 がメチル基であり、5つある R^6 が全て水素原子であり、 R^8 および R^9 が水素原子であることが特に好ましい。

[0043] 一方、重合体をレジストパターンの形成に使用した際にレジストパターンの倒れの発生を更に抑制する観点からは、単量体単位（B）は、フッ素原子を含有することが好ましく、フッ素原子を1個含有することがより好ましく、フルオロ- α -メチルスチレンに由来する構造単位であることが特に好ましく、4-フルオロ- α -メチルスチレンに由来する構造単位であること、即ち、式（ⅠⅠ）および式（ⅠⅤ）中の $R^5 \sim R^9$ 、並びに、 p および q は、 $p = 5$ 、 $q = 0$ であり、 R^5 がメチル基であり、5つある R^6 のうちパラ位のみがフッ素であり、残りの4つ全てが水素原子であり、 R^8 および R^9 が水素原子であることが、最も好ましい。

[0044] <<重合体の性状>>

以下、本発明のレジスト膜形成方法に用いられる重合体の性状、即ち、プリベーク工程における加熱前の「重量平均分子量（ M_w ）」、「数平均分子量（ M_n ）」および「分子量分布（ M_w/M_n ）」について説明する。

なお、本発明において、「重量平均分子量（ M_w ）」および「数平均分子量（ M_n ）」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。そして、本発明において、「分子量分布（ M_w/M_n ）」とは、数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比を指す。

[0045] [重量平均分子量]

そして、上述した単量体単位（A）および単量体単位（B）を有する重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、20000以上150000以下とすることができる。さらに、重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、100000未満であることが好ましく、60000未満であることがより好ましく、30000以上であることが好ましい。重合体の重量平均分子量（ M_w ）が上記上限値以下（未満）であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、比較的低い照射量で現像液に対する溶解性を増大させることができるので、ポジ型レジストとして使用した際の感度を適度に向上させることができる。また、重合体の重量平均分子量（ M_w ）が上記下限値以上であれば、過剰に低い照射量でレジスト膜の現像液に対する溶解性を高まることを抑制する

ことができ、 γ 値が過度に低下することを抑制することができる。

[0046] [数平均分子量]

また、上述した重合体の数平均分子量 (M_n) は、例えば 10000 以上 100000 以下とすることができる。さらに、重合体の数平均分子量 (M_n) は、80000 未満であることが好ましく、50000 未満であることがより好ましい。重合体の数平均分子量 (M_n) が上記上限値以下 (未満) であれば、かかる重合体を含有するポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストをポジ型レジストとして使用した際の感度を更に高めることができる。

[0047] [分子量分布]

そして、上述した重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、例えば 2.50 以下とすることができる。さらに、重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.20 以上であることが好ましく、1.30 以上であることがより好ましく、1.35 以上であることが特に好ましく、2.40 以下であることが好ましく、1.75 以下であることがより好ましく、1.60 以下であることがさらに好ましく、1.55 以下であることがさらにより好ましい。重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記下限値以上であれば、重合体の製造容易性を高めることができる。重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記上限値以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の γ 値を高めることができ、得られるレジストパターンの明瞭性を高めることができる。

[0048] <<重合体の調製方法>>

そして、上述した単量体単位 (A) および単量体単位 (B) を有する重合体は、例えば、単量体 (a) と単量体 (b) とを含む単量体組成物を重合させた後、任意に得られた重合物を精製することにより調製することができる。

なお、重合体の組成、分子量分布、重量平均分子量および数平均分子量は、重合条件および精製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、重合体の組成は、重合に使用する単量体組成物中の各単

量体の含有割合を変更することにより調整することができる。また、重量平均分子量および数平均分子量は、重合温度を高くすれば、小さくすることができる。更に、重量平均分子量および数平均分子量は、重合時間を短くすれば、小さくすることができる。

[0049] [単量体組成物の重合]

ここで、本発明の重合体の調製に用いる単量体組成物としては、単量体（a）および単量体（b）を含む単量体成分と、任意の溶媒と、重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノンなどを用いることが好ましく、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

[0050] また、単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収することができる。

[0051] <<重合物の精製>>

なお、得られた重合物を精製する場合に用いる精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法などの既知の精製方法が挙げられる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0052] そして、再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテトラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の良溶媒とメタノール等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。このように、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中に重合物の溶液を滴下して重合物の精製を行えば、良溶媒および貧溶媒の種類や混合比率を変更することにより、得られる重合体の分

子量分布、重量平均分子量および数平均分子量を容易に調整することができる。具体的には、例えば、混合溶媒中の良溶媒の割合を高めるほど、混合溶媒中で析出する重合体の分子量を大きくすることができる。

[0053] なお、再沈殿法により重合物を精製する場合、前記重合体としては、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合物を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合物（即ち、混合溶媒中に溶解している重合物）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合物は、濃縮乾固などの既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0054] <溶剤>

溶剤としては、酢酸イソアミル（沸点：142℃、表面張力：24.6 mN/m）、ギ酸n-ブチル（沸点：107℃、表面張力：25 mN/m）、ギ酸イソブチル（沸点：98.4℃、表面張力：23.7 mN/m）、ギ酸n-アミル（沸点：132℃、表面張力：26 mN/m）、およびギ酸イソアミル（沸点：124℃、表面張力：24.6 mN/m）からなる群より選択される少なくとも1種を用いることができる。

上記溶剤を使用することにより、上述した単量体単位（A）および単量体単位（B）を有する重合体をポジ型レジストとして用いる場合であっても、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

中でも、形成されるレジスト膜の膜厚精度を向上させる観点からは、溶剤としては、アミル系溶剤（酢酸イソアミル、ギ酸n-アミル、およびギ酸イソアミル）の単体または混合物が好ましく、悪臭が無い点で、イソアミル系溶剤（酢酸イソアミル、ギ酸イソアミル）の単体または混合物がより好ましく、入手容易な点で、酢酸イソアミルが特に好ましい。

上述したように、溶剤は、混合物でもよいが、溶剤の回収および再利用の容易性の観点から、単一の物質からなる単一溶剤であることが好ましい。

[0055] <<溶剤の沸点>>

上述の溶剤の沸点は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、形成されるレジスト膜の膜厚精度を向上させる観点から、110℃以上160℃以下であることが好ましく、120℃以上150℃以下であることがより好ましい。

なお、前記沸点は、1気圧における沸点であり、溶剤ハンドブック（株式会社講談社発行）等に記載された一般的な文献値に基づくものである。

[0056] <<溶剤の表面張力>>

上述の溶剤の表面張力は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、レジスト組成物の基板に対する濡れ性を向上させて、形成されるレジスト膜の膜厚精度を向上させる観点から、32mN/m以下であることが好ましく、適度な粘度のポジ型レジスト溶液を得てポジ型レジスト溶液の塗工性を向上させる観点から、29mN/m以下であることがより好ましい。

なお、前記表面張力は、ペンダントドロップ法に基づき、温度23℃で、Drop Master 700（協和界面科学株式会社製）を使用して測定した値である。

[0057] （レジスト膜形成方法）

本発明のレジスト膜形成方法は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成方法であって、前記ポジ型レジスト組成物を被加工物上に塗布する塗布工程と、前記塗布されたポジ型レジスト組成物を下記式（1）を満たす（図1のグラフにおける直線Pと直線Uとの間の領域内にある）温度T（℃）および時間t（分間）で加熱するプリベーク工程と、を含む。

$$(-1/4) \times T + 32.5 \leq t \leq (-1/4) \times T + 55 \cdots (1)$$

但し、 $t > 0$

[0058] <塗布工程>

塗布工程では、レジストパターンを利用して加工される基板などの被加工

物の上に、上述したポジ型レジスト組成物を塗布する。塗布方法は特に限定されることなく、既知の塗布方法にて行うことができる。

なお、ポジ型レジスト組成物が塗布される被加工物としては、基板であってもよく、また、基板上に遮光層が形成された「マスクブランクス」であってもよい。

[0059] <プリベーク工程>

プリベーク工程では、塗布したポジ型レジスト組成物を加熱（プリベーク）してレジスト膜を形成する。

ここで、加熱（プリベーク）は、下記式（１）を満たす温度 T （℃）および時間 t （分間）で行う。ここで、温度 T （℃）および時間 t （分間）が下記式（１）を満たすとは、「図１のグラフにおいて、温度 T （℃）および時間 t （分間）が直線 P と直線 U との間に存在すること」を意味する。これにより、レジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

$$(-1/4) \times T + 32.5 \leq t \leq (-1/4) \times T + 55 \dots (1)$$

[0060] さらに、温度 T （℃）および時間 t （分間）は、下記式（２）を満たすことが好ましく、下記式（３）を満たすことがより好ましく、下記式（４）を満たすことが特に好ましく、下記式（５）を満たすことが好ましく、下記式（５－２）を満たすことがより好ましく、下記式（６）を満たすことがさらに好ましく、下記式（７）を満たすことが特に好ましい。

$$(-1/4) \times T + 35 \leq t \dots (2)$$

$$(-1/4) \times T + 37.5 \leq t \dots (3)$$

$$(-1/4) \times T + 40 \leq t \dots (4)$$

$$t \leq (-7/30) \times T + 142/3 \dots (5)$$

$$t \leq (-3/10) \times T + 58 \dots (5-2)$$

$$t < (-7/10) \times T + 115 \dots (6)$$

$$t < (-8/15) \times T + 262/3 \dots (7)$$

[0061] 上記式（１）および（６）を満たす（図１のグラフにおいて、温度 T （℃）および時間 t （分間）が直線 P と直線 C との間に存在する）温度 T （℃）および時間 t （分間）でプリベーク（加熱）を行うと、より低温側で加熱することにより、レジスト膜と被加工物との密着性を維持しつつ、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を確実に低減することができる。

[0062] 上記式（１）および上記式（７）を満たす（図１のグラフにおいて、温度 T （℃）および時間 t （分間）が直線 P と直線 A との間に存在する）温度 T （℃）および時間 t （分間）でプリベーク（加熱）を行うと、さらにより低温側で加熱することにより、レジスト膜と被加工物との密着性を維持しつつ、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化をより確実に低減することができる。

[0063] なお、図１～３Ｅにおける直線 A 、 C 、 $P \sim U$ は、それぞれ、下記式を示す。

$$\text{直線 } A : t = (-8/15) T + 262/3$$

$$\text{直線 } C : t = (-7/10) T + 115$$

$$\text{直線 } P : t = (-1/4) T + 32.5$$

$$\text{直線 } Q : t = (-1/4) T + 35$$

$$\text{直線 } R : t = (-1/4) T + 37.5$$

$$\text{直線 } S : t = (-1/4) T + 40$$

$$\text{直線 } T : t = (-3/10) T + 58$$

$$\text{直線 } T2 : t = (-7/30) T + 142/3$$

$$\text{直線 } U : t = (-1/4) T + 55$$

[0064] さらに、温度 T （℃）は、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性の観点から、 110°C 以上であることが好ましく、 115°C 以上であることがより好ましく、 120°C 以上であることがさらにより好ましく、また、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化の低減の観点から、 180°C 以下であることが好ましく、 170°C 以

下であることがより好ましい。時間 t （分間）は、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性の観点から、1分間以上であることが好ましく、3分間以上であることがより好ましく、5分間以上であることがさらにより好ましく、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化の低減の観点から、30分間以下であることが好ましく、10分間以下であることがより好ましい。

[0065] 以下、プリベーク工程における加熱後の重合体の性状、即ち、重合体の「重量平均分子量（ M_w ）」、「数平均分子量（ M_n ）」および「分子量分布（ M_w/M_n ）」について説明する。

[0066] [重量平均分子量]

そして、本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法により形成されたレジスト膜（即ち、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜）における重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、45900以上59000以下とすることができる。さらに、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、52000以下であることが好ましく、46500以上であることが好ましい。プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量（ M_w ）が上記上限値以下（未満）であれば、レジスト膜の感度を向上させることができる。また、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量（ M_w ）が上記下限値以上であれば、現像液への溶解を防止することができる。

[0067] [数平均分子量]

また、本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法により形成されたレジスト膜（即ち、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜）における重合体の数平均分子量（ M_n ）は、例えば、34400以上43500以下とすることができる。さらに、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の数平均分子量（ M_n ）は、41600以下であることが好ましく、36500以上であることがより好ましい。プリベーク工程

を経て形成したレジスト膜における重合体の数平均分子量 (M_n) が上記上限値以下 (未満) であれば、レジスト膜の感度を向上させることができる。また、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の数平均分子量 (M_n) が上記下限値以上であれば、現像液への溶解を防止することができる。

[0068] [分子量分布]

そして、本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜形成方法により形成されたレジスト膜 (即ち、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜) における重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、例えば、1.50 以下とすることができる。さらに、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.28 以上であることが好ましく、1.30 以上であることがより好ましく、1.45 以下であることが好ましく、1.40 以下であることがより好ましい。プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記下限値以上であれば、プリベーク時間を短くすることができる。重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記上限値以下であれば、パターニング時に明瞭なパターンを得ることができる。

[0069] プリベーク工程における加熱による重合体の重量平均分子量の維持率 (プリベーク工程における加熱後の重合体の重量平均分子量/プリベーク工程における加熱前の重合体の重量平均分子量) は、95.7% 以上であることが好ましく、96.0% 以上であることがより好ましく、97.0% 以上であることが特に好ましく、99.0% 以上とすることが最も好ましい。

[0070] <レジストパターン形成方法>

レジストパターン形成方法は、(1) 上述したレジスト膜形成方法を用いてレジスト膜を形成する工程と、(2) レジスト膜を露光する工程と、(3) 露光されたレジスト膜を現像する工程と、を含むことが好ましい。

[0071] <<露光工程>>

上記工程 (2) では、レジスト膜に対して電離放射線や光を照射して所望

のパターンを描画する。なお、電離放射線や光の照射には、電子線描画装置やレーザー描画装置などの既知の描画装置を用いることができる。

[0072] <<現像工程>>

上記工程（３）では、パターンを描写したレジスト膜を現像液と接触させてレジスト膜を現像し、被加工物上にレジストパターンを形成する。ここで、レジスト膜と現像液とを接触させる方法は、特に限定されることなく、現像液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜への現像液の塗布等の既知の手法を用いることができる。そして、任意に、現像したレジスト膜をリンス液でリンスする。

特に、現像液およびリンス液としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2$ 、 CF_3 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、および C_8F_{18} を含むフルオロカーボン等のフッ素系溶剤；メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール（イソプロピルアルコール）等のアルコール；酢酸アミル、酢酸ヘキシルなどのアルキル基を有する酢酸エステル；フッ素系溶剤とアルコールとの混合物；フッ素系溶剤とアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；アルコールとアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；フッ素系溶剤とアルコールとアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；などを用いることができる。現像液およびリンス液の組合せは、上述した重合体よりなるレジストの溶解性を考慮し、例えば、レジスト溶解性のより高い溶剤を現像液とし、レジスト溶解性のより低い溶剤をリンス液とすることができる。また、現像液の選定にあたり、上記工程（２）を実施する前のレジスト膜を溶解しない現像液を選択することが好ましい。さらに、リンス液の選定にあたり、現像液と混ざり易いリンス液を選択し、現像液との置換が容易となるようにすることが好ましい。

[0073] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、基板と、該基板上に形成された遮光層と、該遮光層上に形成されたレジスト膜とを備える積層体を製造する積層体の製

造方法であって、前記レジスト膜を本発明のレジスト膜形成方法により形成する。

[0074] <基板>

基板としては、通常、透明基板を用いる。基板の材質としては、例えば、石英、ガラスなどの透明材料が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、透明性および耐候性の観点から、石英が好ましい。

基板は、200nm以上300nm以下の波長の光を90%～95%透過する程度の透明性を有することが好ましい。

基板の厚みは、0.5mm以上であることが好ましく、1.0mm以上であることがより好ましく、20mm以下であることが好ましく、15mm以下であることがより好ましい。

[0075] <遮光層>

遮光層としては、任意の遮光層を用いることができる。中でも、遮光層としては、金属層を備える単層構造または多層構造の遮光層を用いることが好ましい。なお、遮光層を構成し得る金属層以外の層の材質としては、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。

金属層の材質としては、例えば、クロム、シリコン、酸化鉄、モリブデンシリサイドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、遮光性の観点から、クロムが好ましい。

遮光層の厚みは、5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。

[0076] <レジスト膜>

レジスト膜は、本発明のレジスト膜形成方法により形成される。これにより、レジスト膜と遮光層との密着性を向上させることができると共に、レジスト膜における重合体の分子量の低減を抑制することができる。

レジスト膜の厚みは、20 nm以上であることが好ましく、30 nm以上であることがより好ましく、200 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましい。

実施例

[0077] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、図2A～3Eにおいて、「丸印」は、後述する(i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率」および(i i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性」のいずれも良好であることを示し、「ばつ印」は、(i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率」および(i i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性」のいずれかが良好でないことを示し、「丸印」および「ばつ印」への矢印に付された「数値」は実験例番号を示す。

そして、実験例1-1～12-25において、(i)「重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布」、(i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率」および(i i i)「プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性」を、それぞれ下記の方法で測定および評価した。

[0078] <重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布>

測定対象の重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を測定し、分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

具体的には、ゲル浸透クロマトグラフ(東ソー製、HLC-8220)を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、測定対象の重合体の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

[0079] <プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率>

ポジ型レジスト組成物の調製に用いた重合体の重量平均分子量を100%としたときのプリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の割合(%)を算出し、以下の基準に従って、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率を評価した。

A：ポジ型レジスト組成物の調製に用いた重合体の重量平均分子量を100%としたときのプリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の割合が95.7%以上（維持率大で良好）

B：ポジ型レジスト組成物の調製に用いた重合体の重量平均分子量を100%としたときのプリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の割合が95.7%未満（維持率小）

[0080] <プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性>

形成したレジストパターンの剥がれの有無を観察して、以下の基準に従って、レジスト膜と被加工物との密着性を評価した。

A：レジストパターンの剥がれ無し（密着性良好）

B：レジストパターンの剥がれ有り（密着性低）

実施例 1

[0081]（実験例1-1）

<重合体（F5）の調製>

単量体（a）としての α -クロロアクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル（ACAPFP）3.0gおよび単量体（b）としての α -メチルスチレン（AMS）3.4764gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.0055gと、溶媒としてのシクロペンタノン1.6205gを含む単量体組成物をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、78℃の恒温槽内で6時間攪拌した。その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテトラ

ヒドロフラン（THF）10gを加えた。そして、THFを加えた溶液を、メタノール300g中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物（重合体）を得た。次いで、得られた重合体（c r u d e）を100gのTHFに溶解させ、得られた溶液をTHF100gとメタノール（MeOH）900gとの混合溶媒に滴下し、白色の凝固物（ α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル単位を含有する重合体）を析出させた。その後、析出した重合体を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の重合体を得た。なお、得られた重合体は、 α -クロロアクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル単位を50mol%、 α -メチルスチレン単位を50mol%含んでいた。

そして、得られた重合体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布を測定した。測定した重量平均分子量および分子量分布を下記に示す。

[0082] <ポジ型レジスト組成物の調製>

得られた重合体を溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させ、重合体の濃度が4質量%であるレジスト溶液（ポジ型レジスト組成物）を調製した。

[0083] <レジストパターンの形成>

スピンコーター（ミカサ製、MS-A150）を使用し、ポジ型レジスト組成物を、直径4インチのマスクブランクス（石英基板（厚み：1.0mm）上にクロム層（厚み：10nm）が形成されたもの）上に塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度120℃のホットプレートで10分間加熱して（プリベーク工程）、マスクブランクス上に厚さ50nmのレジスト膜を形成した。そして、得られたレジスト膜における重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定し、分子量分布（Mw/Mn）を算出した。また、電子線描画装置（エリオニクス社製、ELS-S50）を用いてレジスト膜を最適露光量（E_{o.p.}）で露光して、パターンを描画した。その後、レジスト用

現像液として、フッ素系溶剤（三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、バートレルXF（登録商標）、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ）を用いて温度 23°C で1分間の現像処理を行った後、リンス液としてのフッ素系溶剤（三井・デュポンフロロケミカル社製、バートレル（ $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ）で10秒間リンスして、レジストパターンを形成した。そして、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜とマスクブランクスとの密着性を評価した。なお、最適露光量（ E_{op} ）は、適宜設定した。また、レジストパターンのライン（未露光領域）とスペース（露光領域）は、それぞれ 20 nm とした。

[0084] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図2Aに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51581、分子量分布：1.400

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0085] （実験例1-2～1-21）

実験例1-1において、 120°C で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、 130°C で7.5分間（実験例1-2）、 130°C で10分間（実験例1-3）、 140°C で5分間（実験例1-4）、 140°C で7.5分間（実験例1-5）、 140°C で10分間（実験例1-6）、 150°C で3分間（実験例1-7）、 150°C で5分間（実験例1-8）、

150℃で7.5分間（実験例1-9）、150℃で10分間（実験例1-10）、160℃で1分間（実験例1-11）、160℃で3分間（実験例1-12）、160℃で5分間（実験例1-13）、160℃で7.5分間（実験例1-14）、160℃で10分間（実験例1-15）、170℃で1分間（実験例1-16）、170℃で3分間（実験例1-17）、170℃で5分間（実験例1-18）、180℃で1分間（実験例1-19）、180℃で3分間（実験例1-20）、190℃で1分間（実験例1-21）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例1-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Aに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例1-2～1-21）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：50877、分子量分布：1.406（実験例1-2）

重量平均分子量：50722、分子量分布：1.402（実験例1-3）

重量平均分子量：50810、分子量分布：1.404（実験例1-4）

重量平均分子量：50462、分子量分布：1.407（実験例1-5）

重量平均分子量：50411、分子量分布：1.410（実験例1-6）

重量平均分子量：50914、分子量分布：1.401（実験例1-7）

重量平均分子量：50974、分子量分布：1.412（実験例1-8）

重量平均分子量：50682、分子量分布：1.436（実験例1-9）

重量平均分子量：50509、分子量分布：1.432（実験例1-10

）

重量平均分子量：51106、分子量分布：1.403（実験例1-11

）

重量平均分子量：50679、分子量分布：1.413（実験例1-12）

重量平均分子量：50532、分子量分布：1.414（実験例1-13）

重量平均分子量：50279、分子量分布：1.417（実験例1-14）

重量平均分子量：50307、分子量分布：1.416（実験例1-15）

重量平均分子量：51106、分子量分布：1.403（実験例1-16）

重量平均分子量：49767、分子量分布：1.418（実験例1-17）

重量平均分子量：50448、分子量分布：1.415（実験例1-18）

重量平均分子量：51106、分子量分布：1.403（実験例1-19）

重量平均分子量：50246、分子量分布：1.417（実験例1-20）

重量平均分子量：51106、分子量分布：1.403（実験例1-21）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-2）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-3）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-4）

維持率：97.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-5）

維持率：97.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-6）

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-7）

維持率：98.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-8）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-9）

維持率：98.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-10）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-11）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-12）

維持率：98.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-13）

維持率：97.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-14）

維持率：97.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-15）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-16）

維持率：96.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-17）

維持率：97.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-18）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-19）

維持率：97.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-20）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-21）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例1-2～1-21）

[0086]（実験例1-22～1-26）

実験例1-1において、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、110℃で10分間（実験例1-22）、120℃で7.5分間（実験例1-23）、130℃で5分間（実験例1-24）、140℃で3分間（実験例1-25）、150℃で1分間（実験例1-26）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例1-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Aに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例1-22～1-26）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51068、分子量分布：1.400（実験例1-22）

重量平均分子量：51584、分子量分布：1.400（実験例1-23）

重量平均分子量：50668、分子量分布：1.404（実験例1-24）

重量平均分子量：50120、分子量分布：1.400（実験例1-25）

重量平均分子量：51106、分子量分布：1.403（実験例1-26）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-22）

維持率：100.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-23）

維持率：98.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-24）

維持率：97.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-25）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1-26）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：B（密着性低）（実験例1-22～1-26）

[0087]（実験例1-27～1-30）

実験例1-1において、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、170℃で7.5分間（実験例1-27）、170℃で10分間（実験例1-28）、180℃で5分間（実験例1-29）、190℃で3分間（実験例1-30）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例1-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Aに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例1-27）

～ 1 - 3 0)

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量 : 4 8 9 9 3、分子量分布 : 1 . 4 3 7 (実験例 1 - 2 7)

重量平均分子量 : 4 8 6 3 2、分子量分布 : 1 . 4 5 2 (実験例 1 - 2 8)

重量平均分子量 : 4 8 8 2 1、分子量分布 : 1 . 4 1 3 (実験例 1 - 2 9)

重量平均分子量 : 4 8 4 0 0、分子量分布 : 1 . 4 3 7 (実験例 1 - 3 0)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率 : 9 5 . 1 %、維持率評価結果 : B (維持率小) (実験例 1 - 2 7)

維持率 : 9 4 . 4 %、維持率評価結果 : B (維持率小) (実験例 1 - 2 8)

維持率 : 9 4 . 8 %、維持率評価結果 : B (維持率小) (実験例 1 - 2 9)

維持率 : 9 3 . 9 %、維持率評価結果 : B (維持率小) (実験例 1 - 3 0)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果 : A (密着性良好) (実験例 1 - 2 7 ~ 1 - 3 0)

実施例 2

[0088] (実験例 2 - 1)

< 重合体 (F 6) の調製 >

単量体 (a) としての α -クロロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル (A C A P F P) 3 . 0 g および単量体 (b) としての 4

ーフルオロ- α -メチルスチレン (4 F A M S) 3. 2 3 4 8 3 g と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 0. 0 0 5 2 1 g とを含む単量体組成物をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、7 8 °C の恒温槽内で6時間攪拌した。その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテトラヒドロフラン (T H F) 1 0 g を加えた。そして、T H F を加えた溶液を、メタノール 3 0 0 g 中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物 (重合体) を得た。次いで、得られた重合体 (c r u d e) を 1 0 0 g の T H F に溶解させ、得られた溶液を T H F 5 0 g とメタノール (M e O H) 9 5 0 g との混合溶媒に滴下し、白色の凝固物 (4-フルオロ- α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル単位を含有する重合体) を析出させた。その後、析出した重合体を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の重合体を得た。なお、得られた重合体は、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル単位を 5 0 m o l %、4-フルオロ- α -メチルスチレン単位を 5 0 m o l % 含んでいた。

そして、得られた重合体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布を測定した。測定した重量平均分子量および分子量分布を下記に示す。

[0089] <ポジ型レジスト組成物の調製>

得られた重合体を溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させ、重合体の濃度が4質量%であるレジスト溶液 (ポジ型レジスト組成物) を調製した。

[0090] <レジストパターンの形成>

スピンコーター (ミカサ製、M S - A 1 5 0) を使用し、ポジ型レジスト組成物を、直径4インチのマスクブランクス (石英基板 (厚み: 1. 0 m m) 上にクロム層 (厚み: 1 0 n m) が形成されたもの) 上に塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度 1 2 0 °C のホットプレートで 1 0 分間加熱して (プリベーク工程)、マスクブランクス上に厚さ 5 0 n m のレ

ジスト膜を形成した。そして、得られたレジスト膜における重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を測定し、分子量分布 (M_w/M_n) を算出した。また、電子線描画装置 (エリオニクス社製、ELS-S50) を用いてレジスト膜を最適露光量 (E_{op}) で露光して、パターンを描画した。その後、レジスト用現像液として、フッ素系溶剤 (三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、バートレル XF (登録商標)、 $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$) を用いて温度 $23^\circ C$ で 1 分間の現像処理を行った後、リンス液としてのフッ素系溶剤 (三井・デュポンフロロケミカル社製、バートレル ($CF_3CFHCFHCF_2CF_3$)) で 10 秒間リンスして、レジストパターンを形成した。そして、プリベーク工程を経て形成したレジスト膜とマスクブランクスの密着性を評価した。なお、最適露光量 (E_{op}) は、適宜設定した。また、レジストパターンのライン (未露光領域) とスペース (露光領域) は、それぞれ 20 nm とした。

[0091] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図 3 A に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量 : 47311、分子量分布 : 1.284

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量 : 48511、分子量分布 : 1.283

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率 : 102.5%、維持率評価結果 : A (維持率大で良好)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果 : A (密着性良好)

[0092] (実験例 2-2 ~ 2-29)

実験例 2-1 において、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、130℃で7.5分間（実験例 2-2）、130℃で10分間（実験例 2-3）、140℃で5分間（実験例 2-4）、140℃で7.5分間（実験例 2-5）、140℃で10分間（実験例 2-6）、150℃で3分間（実験例 2-7）、150℃で5分間（実験例 2-8）、150℃で7.5分間（実験例 2-9）、150℃で10分間（実験例 2-10）、160℃で1分間（実験例 2-11）、160℃で3分間（実験例 2-12）、160℃で5分間（実験例 2-13）、160℃で7.5分間（実験例 2-14）、160℃で10分間（実験例 2-15）、170℃で1分間（実験例 2-16）、170℃で3分間（実験例 2-17）、170℃で5分間（実験例 2-18）、170℃で7.5分間（実験例 2-19）、170℃で10分間（実験例 2-20）、180℃で1分間（実験例 2-21）、180℃で3分間（実験例 2-22）、180℃で5分間（実験例 2-23）、180℃で7.5分間（実験例 2-24）、180℃で10分間（実験例 2-25）、190℃で1分間（実験例 2-26）、190℃で3分間（実験例 2-27）、190℃で5分間（実験例 2-28）、190℃で7.5分間（実験例 2-29）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 2-1 と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 3A に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例 2-2～2-29）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48583、分子量分布：1.285（実験例 2-2）

重量平均分子量：48511、分子量分布：1.282（実験例 2-3）

重量平均分子量：48111、分子量分布：1.283（実験例 2-4）

- 重量平均分子量：4 7 6 1 0、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 2－5）
- 重量平均分子量：4 7 3 5 1、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 2－6）
- 重量平均分子量：4 7 9 7 4、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 2－7）
- 重量平均分子量：4 8 3 8 1、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 2－8）
- 重量平均分子量：4 7 6 9 2、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 2－9）
- 重量平均分子量：4 7 8 2 9、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 2－1 0
）
- 重量平均分子量：4 6 9 2 9、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 2－1 1
）
- 重量平均分子量：4 7 7 3 9、分子量分布：1. 2 8 2（実験例 2－1 2
）
- 重量平均分子量：4 7 9 6 8、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 2－1 3
）
- 重量平均分子量：4 7 2 6 2、分子量分布：1. 2 9 2（実験例 2－1 4
）
- 重量平均分子量：4 7 0 6 8、分子量分布：1. 3 0 0（実験例 2－1 5
）
- 重量平均分子量：4 6 9 2 9、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 2－1 6
）
- 重量平均分子量：4 6 9 0 0、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 2－1 7
）
- 重量平均分子量：4 7 7 5 4、分子量分布：1. 2 9 3（実験例 2－1 8
）
- 重量平均分子量：4 6 7 4 6、分子量分布：1. 3 0 2（実験例 2－1 9
）
- 重量平均分子量：4 7 5 0 2、分子量分布：1. 3 1 3（実験例 2－2 0
）
- 重量平均分子量：4 6 9 2 9、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 2－2 1

)

重量平均分子量：47730、分子量分布：1.291（実験例2-22）

)

重量平均分子量：47275、分子量分布：1.301（実験例2-23）

)

重量平均分子量：45765、分子量分布：1.318（実験例2-24）

)

重量平均分子量：45769、分子量分布：1.317（実験例2-25）

)

重量平均分子量：46929、分子量分布：1.284（実験例2-26）

)

重量平均分子量：47656、分子量分布：1.299（実験例2-27）

)

重量平均分子量：46846、分子量分布：1.306（実験例2-28）

)

重量平均分子量：45478、分子量分布：1.318（実験例2-29）

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例2-2）

維持率：102.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例2-3）

維持率：101.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例2-4）

維持率：100.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例2-5）

維持率：100.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-6)

維持率：101.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-7)

維持率：102.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-8)

維持率：100.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-9)

維持率：101.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-10)

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-11)

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-12)

維持率：101.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-13)

維持率：99.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-14)

維持率：99.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-15)

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-16)

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-17)

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

2-18)

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

-19)

維持率：98.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 0)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 1)

維持率： 1 0 0 . 9 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

2－22）

維持率： 9 9 . 9 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 3)

維持率： 9 6 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 4)

維持率： 9 6 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 5)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 6)

維持率： 1 0 0 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

2－27）

維持率： 9 9 . 0 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 8)

維持率： 9 6 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 2

－ 2 9)

（ i v ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果： A（密着性良好）（実験例 2－2～2－29）

[0093]（実験例 2－30～2－34）

実験例 2－1 において、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、110℃で10分間（実験例 2－30）、120℃で7.5分間（実験例 2－31）、130℃で5分間（実験例 2－32）、140℃で3分間（実験例 2－33）、150℃で1分間（実験例 2－34）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 2－1 と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパ

ターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 3 A に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：4 7 3 1 1、分子量分布：1. 2 8 4 (実験例 2 - 3 0 ~ 2 - 3 4)

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：4 8 5 1 1、分子量分布：1. 2 8 3 (実験例 2 - 3 0)

重量平均分子量：4 8 5 6 4、分子量分布：1. 2 8 6 (実験例 2 - 3 1)

重量平均分子量：4 7 8 6 9、分子量分布：1. 2 7 6 (実験例 2 - 3 2)

重量平均分子量：4 7 2 7 1、分子量分布：1. 2 8 5 (実験例 2 - 3 3)

重量平均分子量：4 6 9 2 9、分子量分布：1. 2 8 4 (実験例 2 - 3 4)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 2. 5 %、維持率評価結果：A (維持率大で良好) (実験例 2 - 3 0)

維持率：1 0 2. 6 %、維持率評価結果：A (維持率大で良好) (実験例 2 - 3 1)

維持率：1 0 1. 2 %、維持率評価結果：A (維持率大で良好) (実験例 2 - 3 2)

維持率：9 9. 9 %、維持率評価結果：A (維持率大で良好) (実験例 2 - 3 3)

維持率：9 9. 2 %、維持率評価結果：A (維持率大で良好) (実験例 2

－ 3 4)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果： B (密着性低) (実験例 2－30～2－34)

[0094] (実験例 2－35)

実験例 2－1 において、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 2－1 と同様に、「重合体 (F 6) の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 3 A に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 4 7 3 1 1、分子量分布： 1. 2 8 4

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 4 5 0 8 7、分子量分布： 1. 3 2 3

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率： 9 5. 3 %、維持率評価結果： B (維持率小)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果： A (密着性良好)

実施例 3

[0095] (実験例 3－1)

実験例 1－1 において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸 n－ブチルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 1－1 と同様に、「重合体 (F 5) の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 B に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51701、分子量分布：1.400

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）

[0096]（実験例3-2～3-31）

実験例3-1において、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、110℃で7.5分間（実験例3-2）、110℃で10分間（実験例3-3）、120℃で5分間（実験例3-4）、120℃で7.5分間（実験例3-5）、120℃で10分間（実験例3-6）、130℃で3分間（実験例3-7）、130℃で5分間（実験例3-8）、130℃で7.5分間（実験例3-9）、130℃で10分間（実験例3-10）、140℃で1分間（実験例3-11）、140℃で3分間（実験例3-12）、140℃で5分間（実験例3-13）、140℃で7.5分間（実験例3-14）、140℃で10分間（実験例3-15）、150℃で1分間（実験例3-16）、150℃で3分間（実験例3-17）、150℃で5分間（実験例3-18）、150℃で7.5分間（実験例3-19）、150℃で10分間（実験例3-20）、160℃で1分間（実験例3-21）、160℃で3分間（実験例3-22）、160℃で5分間（実験例3-23）、160℃で7.5分間（実験例3-24）、160℃で10分間（実験例3-25）、170℃で1分間（実験例3-26）、170℃で3分間（実験例3-27）、170℃で5分間（実験例3-28）、180℃で1分間（実験例3-29）、180℃で3分間（実験例3-30）、190℃で1分間（実験例3-31）加熱するプリベーク工程を行ったこと以

外は、実験例 3-1 と同様に、「重合体 (F 5) の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 B に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403 (実験例 3-2 ~ 3-31)

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51693、分子量分布：1.400 (実験例 3-2)

重量平均分子量：51701、分子量分布：1.400 (実験例 3-3)

重量平均分子量：51352、分子量分布：1.400 (実験例 3-4)

重量平均分子量：51693、分子量分布：1.400 (実験例 3-5)

重量平均分子量：51701、分子量分布：1.400 (実験例 3-6)

重量平均分子量：50919、分子量分布：1.404 (実験例 3-7)

重量平均分子量：50621、分子量分布：1.406 (実験例 3-8)

重量平均分子量：50985、分子量分布：1.406 (実験例 3-9)

重量平均分子量：50839、分子量分布：1.403 (実験例 3-10)

重量平均分子量：51125、分子量分布：1.400 (実験例 3-11)

重量平均分子量：50125、分子量分布：1.404 (実験例 3-12)

重量平均分子量：50763、分子量分布：1.407 (実験例 3-13)

重量平均分子量：50569、分子量分布：1.407 (実験例 3-14)

重量平均分子量：50528、分子量分布：1.405 (実験例 3-15)

- 重量平均分子量：5 1 1 2 5、分子量分布：1. 4 0 1（実験例 3－1 6）
）
重量平均分子量：5 0 9 1 9、分子量分布：1. 4 1 2（実験例 3－1 7）
）
重量平均分子量：5 0 9 2 6、分子量分布：1. 4 3 6（実験例 3－1 8）
）
重量平均分子量：5 0 7 9 0、分子量分布：1. 4 3 6（実験例 3－1 9）
）
重量平均分子量：5 0 6 2 6、分子量分布：1. 4 1 6（実験例 3－2 0）
）
重量平均分子量：5 1 1 2 5、分子量分布：1. 4 1 3（実験例 3－2 1）
）
重量平均分子量：5 0 6 8 4、分子量分布：1. 4 1 4（実験例 3－2 2）
）
重量平均分子量：5 0 4 8 5、分子量分布：1. 4 1 7（実験例 3－2 3）
）
重量平均分子量：5 0 3 8 6、分子量分布：1. 4 1 7（実験例 3－2 4）
）
重量平均分子量：5 0 4 2 4、分子量分布：1. 4 2 2（実験例 3－2 5）
）
重量平均分子量：5 1 1 2 5、分子量分布：1. 4 1 8（実験例 3－2 6）
）
重量平均分子量：4 9 7 7 2、分子量分布：1. 4 1 5（実験例 3－2 7）
）
重量平均分子量：5 0 4 0 0、分子量分布：1. 4 3 7（実験例 3－2 8）
）
重量平均分子量：5 1 1 2 5、分子量分布：1. 4 1 7（実験例 3－2 9）
）

重量平均分子量：50251、分子量分布：1.448（実験例3-30）

重量平均分子量：51125、分子量分布：1.437（実験例3-31）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-2）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-3）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-4）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-5）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-6）

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-7）

維持率：98.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-8）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-9）

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-10）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-11）

維持率：97.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-12）

維持率：98.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-13）

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-14）

維持率：98.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-15）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-16）

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-17）

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-18）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-19）

維持率：98.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-20）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-21）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-22）

維持率：98.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-23）

維持率：97.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-24）

維持率：97.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-25）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-26）

維持率：96.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-27）

維持率：97.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-28）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-29）

維持率：97.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-30）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例3-31）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例3-2～3-31）

[0097]（実験例3-32～3-36）

実験例3-1において、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、90℃で10分間（実験例3-32）、100℃で7.5分間（実験例3-33）、110℃で5分間（実験例3-34）、120℃で3分間（実験例3-35）、130℃で1分間（実験例3-36）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例3-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Bに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例3-32～3-36）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51701、分子量分布：1.400（実験例3-32）

重量平均分子量：5 1 6 9 3、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 3－3 3）

重量平均分子量：5 1 3 5 2、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 3－3 4）

重量平均分子量：5 1 1 8 5、分子量分布：1. 4 0 2（実験例 3－3 5）

重量平均分子量：5 1 1 2 5、分子量分布：1. 4 0 4（実験例 3－3 6）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 0. 3 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 3－3 2）

維持率：1 0 0. 3 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 3－3 3）

維持率：9 9. 7 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 3－3 4）

維持率：9 9. 3 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 3－3 5）

維持率：9 9. 2 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 3－3 6）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：B（密着性低）（実験例 3－3 2～3－3 6）

[0098]（実験例 3－3 7～3－4 0）

実験例 3－1 において、1 0 0℃で 1 0 分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、1 7 0℃で 7. 5 分間（実験例 3－3 7）、1 7 0℃で 1 0 分間（実験例 3－3 8）、1 8 0℃で 5 分間（実験例 3－3 9）、1 9 0℃で 3 分間（実験例 3－4 0）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 3－1 と同様に、「重合体（F 5）の調製」、「ポジ型レジ

スト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 B に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：5 1 5 2 2、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 3 - 3 7 ~ 3 - 4 0)

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：4 9 0 9 7、分子量分布：1. 4 3 7 (実験例 3 - 3 7)

重量平均分子量：4 8 7 4 5、分子量分布：1. 4 5 1 (実験例 3 - 3 8)

重量平均分子量：4 7 8 3 6、分子量分布：1. 4 5 6 (実験例 3 - 3 9)

重量平均分子量：4 8 4 0 5、分子量分布：1. 4 6 2 (実験例 3 - 4 0)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：9 5. 3 %、維持率評価結果：B (維持率小) (実験例 3 - 3 7)

維持率：9 4. 6 %、維持率評価結果：B (維持率小) (実験例 3 - 3 8)

維持率：9 2. 8 %、維持率評価結果：B (維持率小) (実験例 3 - 3 9)

維持率：9 3. 9 %、維持率評価結果：B (維持率小) (実験例 3 - 4 0)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A (密着性良好) (実験例 3 - 3 7 ~ 3 - 4 0)

実施例 4

[0099] (実験例4-1)

実験例2-1において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸n-ブチルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例2-1と同様に、「重合体(F6)の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Bに示す。

[0100] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図3Bに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48624、分子量分布：1.283

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0101] (実験例4-2～4-39)

実験例4-1において、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、110℃で7.5分間（実験例4-2）、110℃で10分間（実験例4-3）、120℃で5分間（実験例4-4）、120℃で7.5分間（実験例4-5）、120℃で10分間（実験例4-6）、130℃で3分間（実験例4-7）、130℃で5分間（実験例4-8）、130℃で7.5分間（実験例4-9）、130℃で10分間（実験例4-10）、140℃で1分間（実験例4-11）、140℃で3分間（実験例

4-12)、140℃で5分間(実験例4-13)、140℃で7.5分間(実験例4-14)、140℃で10分間(実験例4-15)、150℃で1分間(実験例4-16)、150℃で3分間(実験例4-17)、150℃で5分間(実験例4-18)、150℃で7.5分間(実験例4-19)、150℃で10分間(実験例4-20)、160℃で1分間(実験例4-21)、160℃で3分間(実験例4-22)、160℃で5分間(実験例4-23)、160℃で7.5分間(実験例4-24)、160℃で10分間(実験例4-25)、170℃で1分間(実験例4-26)、170℃で3分間(実験例4-27)、170℃で5分間(実験例4-28)、170℃で7.5分間(実験例4-29)、170℃で10分間(実験例4-30)、180℃で1分間(実験例4-31)、180℃で3分間(実験例4-32)、180℃で5分間(実験例4-33)、180℃で7.5分間(実験例4-34)、180℃で10分間(実験例4-35)、190℃で1分間(実験例4-36)、190℃で3分間(実験例4-37)、190℃で5分間(実験例4-38)、190℃で7.5分間(実験例4-39)加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例4-1と同様に、「重合体(F6)の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Bに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284 (実験例4-2～4-39)

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48667、分子量分布：1.286 (実験例4-2)

重量平均分子量：48624、分子量分布：1.283 (実験例4-3)

重量平均分子量：48622、分子量分布：1.288 (実験例4-4)

重量平均分子量：48667、分子量分布：1.286 (実験例4-5)

- 重量平均分子量：4 8 6 2 4、分子量分布：1. 2 8 3（実験例 4－6）
- 重量平均分子量：4 7 2 7 6、分子量分布：1. 2 8 9（実験例 4－7）
- 重量平均分子量：4 7 8 2 4、分子量分布：1. 2 7 6（実験例 4－8）
- 重量平均分子量：4 8 6 8 6、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 4－9）
- 重量平均分子量：4 8 6 2 4、分子量分布：1. 2 8 2（実験例 4－10）
- 重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－11）
- 重量平均分子量：4 7 2 7 6、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 4－12）
- 重量平均分子量：4 8 0 6 6、分子量分布：1. 2 8 3（実験例 4－13）
- 重量平均分子量：4 7 7 1 1、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 4－14）
- 重量平均分子量：4 7 4 6 1、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－15）
- 重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－16）
- 重量平均分子量：4 7 9 7 9、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 4－17）
- 重量平均分子量：4 8 3 3 5、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 4－18）
- 重量平均分子量：4 7 7 9 3、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 4－19）
- 重量平均分子量：4 7 9 4 0、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 4－20）
- 重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－21）

- 重量平均分子量：4 7 7 4 4、分子量分布：1. 2 8 2（実験例 4－2 2）
- 重量平均分子量：4 7 9 2 3、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 4－2 3）
- 重量平均分子量：4 7 3 6 2、分子量分布：1. 2 9 2（実験例 4－2 4）
- 重量平均分子量：4 7 1 7 7、分子量分布：1. 3 0 0（実験例 4－2 5）
- 重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－2 6）
- 重量平均分子量：4 6 9 0 5、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－2 7）
- 重量平均分子量：4 7 7 0 9、分子量分布：1. 2 9 3（実験例 4－2 8）
- 重量平均分子量：4 6 8 4 5、分子量分布：1. 3 0 2（実験例 4－2 9）
- 重量平均分子量：4 6 6 1 0、分子量分布：1. 3 1 3（実験例 4－3 0）
- 重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－3 1）
- 重量平均分子量：4 7 7 3 4、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 4－3 2）
- 重量平均分子量：4 7 2 3 1、分子量分布：1. 3 0 1（実験例 4－3 3）
- 重量平均分子量：4 5 8 6 2、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 4－3 4）
- 重量平均分子量：4 5 8 7 5、分子量分布：1. 3 1 7（実験例 4－3 5）

重量平均分子量：4 6 9 4 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 4－3 6）

重量平均分子量：4 7 6 6 1、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 4－3 7）

重量平均分子量：4 6 8 0 2、分子量分布：1. 3 0 6（実験例 4－3 8）

重量平均分子量：4 5 5 7 4、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 4－3 9）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 2. 9 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－2）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－3）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－4）

維持率：1 0 2. 9 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－5）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－6）

維持率：9 9. 9 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－7）

維持率：1 0 1. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－8）

維持率：1 0 2. 9 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－9）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 4－1 0）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-11）

維持率：99.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-12）

維持率：101.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-13）

維持率：100.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-14）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-15）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-16）

維持率：101.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-17）

維持率：102.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-18）

維持率：101.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-19）

維持率：101.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-20）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-21）

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-22）

維持率：101.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-23）

維持率：100.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-24）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-25）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-26）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-27）

維持率：100.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-28）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-29）

維持率：98.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-30）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-31）

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-32）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-33）

維持率：96.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-34）

維持率：97.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-35）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-36）

維持率：100.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-37）

維持率：98.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-38）

維持率：96.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-39）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例4-2～4-39）

[0102]（実験例4-40～実験例4-44）

実験例4-1において、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、90℃で10分間（実験例4-40）、100℃で7.5分間（実験例4-41）、110℃で5分間（実験例4-42）、120℃で3分間（実験例4-43）、130℃で1分間（実験例4-44）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例4-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Bに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48624、分子量分布：1.283（実験例4-40）

重量平均分子量：48667、分子量分布：1.286（実験例4-41）

重量平均分子量：48622、分子量分布：1.288（実験例4-42）

重量平均分子量：47044、分子量分布：1.285（実験例4-43）

重量平均分子量：46947、分子量分布：1.284（実験例4-44）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量

平均分子量の維持率

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-40）

維持率：102.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-41）

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-42）

維持率：99.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-43）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例4-44）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：B（密着性低）（実験例4-40～4-44）

[0103]（実験例4-45）

実験例4-1において、100℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例4-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Bに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：45191、分子量分布：1.323

（iii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：95.5%、維持率評価結果：B（維持率小）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

実施例 5

[0104]（実験例 5－1）

実験例 1－1 において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸イソブチルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 1－1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2C に示す。

[0105] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図 2C に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51685、分子量分布：1.400

（iii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0106]（実験例 5－2～実験例 5－36）

実験例 5－1 において、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で7.5分間（実験例 5－2）、100℃で10分間（実験例 5－3）、110℃で5分間（実験例 5－4）、110℃で7.5分間（実験例 5－5）、110℃で10分間（実験例 5－6）、120℃で3分間（実験例 5－7）、120℃で5分間（実験例 5－8）、1

20℃で7.5分間（実験例5-9）、120℃で10分間（実験例5-10）、130℃で1分間（実験例5-11）、130℃で3分間（実験例5-12）、130℃で5分間（実験例5-13）、130℃で7.5分間（実験例5-14）、130℃で10分間（実験例5-15）、140℃で1分間（実験例5-16）、140℃で3分間（実験例5-17）、140℃で5分間（実験例5-18）、140℃で7.5分間（実験例5-19）、140℃で10分間（実験例5-20）、150℃で1分間（実験例5-21）、150℃で3分間（実験例5-22）、150℃で5分間（実験例5-23）、150℃で7.5分間（実験例3-24）、150℃で10分間（実験例5-25）、160℃で1分間（実験例5-26）、160℃で3分間（実験例5-27）、160℃で5分間（実験例5-28）、160℃で7.5分間（実験例5-29）、160℃で10分間（実験例5-30）、170℃で1分間（実験例5-31）、170℃で3分間（実験例5-32）、170℃で5分間（実験例5-33）、180℃で1分間（実験例5-34）、180℃で3分間（実験例5-35）、190℃で1分間（実験例5-36）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例5-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Cに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例5-2～実験例5-36）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51745、分子量分布：1.400（実験例5-2）

重量平均分子量：51745、分子量分布：1.400（実験例5-3）

重量平均分子量：51284、分子量分布：1.402（実験例5-4）

重量平均分子量：51745、分子量分布：1.400（実験例5-5）

- 重量平均分子量：5 1 6 8 5、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 5－6）
- 重量平均分子量：5 1 0 8 2、分子量分布：1. 4 0 9（実験例 5－7）
- 重量平均分子量：5 1 2 8 4、分子量分布：1. 4 0 2（実験例 5－8）
- 重量平均分子量：5 1 7 4 5、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 5－9）
- 重量平均分子量：5 1 6 8 5、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 5－10）
- 重量平均分子量：5 1 0 0 7、分子量分布：1. 4 0 3（実験例 5－11）
- 重量平均分子量：5 0 8 1 7、分子量分布：1. 4 0 4（実験例 5－12）
- 重量平均分子量：5 0 5 5 4、分子量分布：1. 4 0 4（実験例 5－13）
- 重量平均分子量：5 1 0 3 6、分子量分布：1. 4 0 6（実験例 5－14）
- 重量平均分子量：5 0 8 2 4、分子量分布：1. 4 0 2（実験例 5－15）
- 重量平均分子量：5 1 0 0 7、分子量分布：1. 4 0 3（実験例 5－16）
- 重量平均分子量：5 0 0 2 4、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 5－17）
- 重量平均分子量：5 0 6 9 6、分子量分布：1. 4 0 4（実験例 5－18）
- 重量平均分子量：5 0 6 2 0、分子量分布：1. 4 0 7（実験例 5－19）
- 重量平均分子量：5 0 5 1 3、分子量分布：1. 4 1 0（実験例 5－20）
- 重量平均分子量：5 1 0 0 7、分子量分布：1. 4 0 3（実験例 5－21）

- 重量平均分子量：50817、分子量分布：1.401（実験例5-22）
重量平均分子量：50859、分子量分布：1.412（実験例5-23）
重量平均分子量：50841、分子量分布：1.436（実験例5-24）
重量平均分子量：50611、分子量分布：1.432（実験例5-25）
重量平均分子量：51007、分子量分布：1.403（実験例5-26）
重量平均分子量：50582、分子量分布：1.413（実験例5-27）
重量平均分子量：50418、分子量分布：1.414（実験例5-28）
重量平均分子量：50437、分子量分布：1.417（実験例5-29）
重量平均分子量：50408、分子量分布：1.416（実験例5-30）
重量平均分子量：51007、分子量分布：1.403（実験例5-31）
重量平均分子量：49672、分子量分布：1.418（実験例5-32）
重量平均分子量：50334、分子量分布：1.415（実験例5-33）
重量平均分子量：51007、分子量分布：1.403（実験例5-34）
重量平均分子量：50150、分子量分布：1.417（実験例5-35）

重量平均分子量：51007、分子量分布：1.403（実験例5-36）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-2）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-3）

維持率：99.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-4）

維持率：100.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-5）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-6）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-7）

維持率：99.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-8）

維持率：100.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-9）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-10）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-11）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-12）

維持率：98.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-13）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-14）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-15）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-16）

維持率：97.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-17）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-18）

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-19）

維持率：98.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-20）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-21）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-22）

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-23）

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-24）

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-25）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-26）

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-27）

維持率：97.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-28）

維持率：97.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-29）

維持率：97.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-30）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-31）

維持率：96.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-32）

維持率：97.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-33）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-34）

維持率：97.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-35）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例5-36）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例5-2～実験例5-36）

[0107]（実験例5-37～5-40）

実験例5-1において、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、90℃で7.5分間（実験例5-37）、100℃で5分間（実験例5-38）、110℃で3分間（実験例5-39）、120℃で1分間（実験例5-40）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例5-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Cに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：5 1 5 2 2、分子量分布：1. 4 0 3（実験例 5－3 7
～5－4 0）

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：5 1 7 4 5、分子量分布：1. 4 0 0（実験例 5－3 7
）

重量平均分子量：5 1 2 8 4、分子量分布：1. 4 0 2（実験例 5－3 8
）

重量平均分子量：5 1 0 8 2、分子量分布：1. 4 0 9（実験例 5－3 9
）

重量平均分子量：5 1 0 0 7、分子量分布：1. 4 0 3（実験例 5－4 0
）

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 0. 4 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
5－3 7）

維持率：9 9. 5 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 5
－3 8）

維持率：9 9. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 5
－3 9）

維持率：9 9. 0 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 5
－4 0）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：B（密着性低）（実験例 5－3 7～5－4 0）

[0108]（実験例 5－4 1～5－4 4）

実験例 5－1 において、9 0℃で 1 0 分間加熱するプリベーク工程を行う
代わりに、それぞれ、1 7 0℃で 7. 5 分間（実験例 5－4 1）、1 7 0℃

で10分間（実験例5-42）、180℃で5分間（実験例5-43）、190℃で3分間（実験例5-44）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例5-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Cに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例5-41～実験例5-44）

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：49012、分子量分布：1.441（実験例5-41）

重量平均分子量：48023、分子量分布：1.454（実験例5-42）

重量平均分子量：48121、分子量分布：1.435（実験例5-43）

重量平均分子量：48307、分子量分布：1.437（実験例5-44）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：95.1%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例5-41）

維持率：93.2%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例5-42）

維持率：93.4%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例5-43）

維持率：93.8%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例5-44）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例5-41～実験例5-44）

実施例 6

[0109]（実験例6-1）

実験例2-1において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸イソブチルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例2-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Cに示す。

[0110] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図3Cに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48980、分子量分布：1.283

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：103.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0111]（実験例6-2～6-44）

実験例6-1において、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で7.5分間（実験例6-2）、100℃で10分間（実験例6-3）、110℃で5分間（実験例6-4）、110℃で7.5分間（実験例6-5）、110℃で10分間（実験例6-6）、1

20℃で3分間（実験例6-7）、120℃で5分間（実験例6-8）、120℃で7.5分間（実験例6-9）、120℃で10分間（実験例6-10）、130℃で1分間（実験例6-11）、130℃で3分間（実験例6-12）、130℃で5分間（実験例6-13）、130℃で7.5分間（実験例6-14）、130℃で10分間（実験例6-15）、140℃で1分間（実験例6-16）、140℃で3分間（実験例6-17）、140℃で5分間（実験例6-18）、140℃で7.5分間（実験例6-19）、140℃で10分間（実験例6-20）、150℃で1分間（実験例6-21）、150℃で3分間（実験例6-22）、150℃で5分間（実験例6-23）、150℃で7.5分間（実験例6-24）、150℃で10分間（実験例6-25）、160℃で1分間（実験例6-26）、160℃で3分間（実験例6-27）、160℃で5分間（実験例6-28）、160℃で7.5分間（実験例6-29）、160℃で10分間（実験例6-30）、170℃で1分間（実験例6-31）、170℃で3分間（実験例6-32）、170℃で5分間（実験例6-33）、170℃で7.5分間（実験例6-34）、170℃で10分間（実験例6-35）、180℃で1分間（実験例6-36）、180℃で3分間（実験例6-37）、180℃で5分間（実験例6-38）、180℃で7.5分間（実験例6-39）、180℃で10分間（実験例6-40）、190℃で1分間（実験例6-41）、190℃で3分間（実験例6-42）、190℃で5分間（実験例6-43）、190℃で7.5分間（実験例6-44）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例6-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Cに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例6-2～6-44）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平

均分子量および分子量分布

重量平均分子量：49001、分子量分布：1.283（実験例6-2）

重量平均分子量：48980、分子量分布：1.283（実験例6-3）

重量平均分子量：49055、分子量分布：1.286（実験例6-4）

重量平均分子量：49001、分子量分布：1.283（実験例6-5）

重量平均分子量：48980、分子量分布：1.283（実験例6-6）

重量平均分子量：48999、分子量分布：1.288（実験例6-7）

重量平均分子量：49055、分子量分布：1.286（実験例6-8）

重量平均分子量：49001、分子量分布：1.283（実験例6-9）

重量平均分子量：48980、分子量分布：1.283（実験例6-10

）

重量平均分子量：47547、分子量分布：1.289（実験例6-11

）

重量平均分子量：48195、分子量分布：1.276（実験例6-12

）

重量平均分子量：49074、分子量分布：1.285（実験例6-13

）

重量平均分子量：49001、分子量分布：1.282（実験例6-14

）

重量平均分子量：48552、分子量分布：1.284（実験例6-15

）

重量平均分子量：47547、分子量分布：1.285（実験例6-16

）

重量平均分子量：48438、分子量分布：1.283（実験例6-17

）

重量平均分子量：48091、分子量分布：1.285（実験例6-18

）

重量平均分子量：47829、分子量分布：1.284（実験例6-19

)

重量平均分子量：4 7 6 6 4、分子量分布：1. 2 8 5 (実験例 6-2 0)

)

重量平均分子量：4 8 2 5 4、分子量分布：1. 2 8 8 (実験例 6-2 1)

)

重量平均分子量：4 8 7 1 0、分子量分布：1. 2 8 5 (実験例 6-2 2)

)

重量平均分子量：4 8 1 7 4、分子量分布：1. 2 8 8 (実験例 6-2 3)

)

重量平均分子量：4 8 3 1 2、分子量分布：1. 2 9 1 (実験例 6-2 4)

)

重量平均分子量：4 8 3 1 7、分子量分布：1. 2 8 9 (実験例 6-2 5)

)

重量平均分子量：4 8 0 1 8、分子量分布：1. 2 8 2 (実験例 6-2 6)

)

重量平均分子量：4 8 2 9 4、分子量分布：1. 2 8 8 (実験例 6-2 7)

)

重量平均分子量：4 7 7 3 9、分子量分布：1. 2 9 2 (実験例 6-2 8)

)

重量平均分子量：4 7 5 4 3、分子量分布：1. 3 0 0 (実験例 6-2 9)

)

重量平均分子量：4 7 1 2 7、分子量分布：1. 2 9 9 (実験例 6-3 0)

)

重量平均分子量：4 7 1 7 4、分子量分布：1. 2 8 4 (実験例 6-3 1)

)

重量平均分子量：4 8 0 7 9、分子量分布：1. 2 9 3 (実験例 6-3 2)

)

重量平均分子量：4 7 2 1 8、分子量分布：1. 3 0 2 (実験例 6-3 3)

)

重量平均分子量：4 6 9 7 2、分子量分布：1. 3 1 3（実験例 6－3 4

)

重量平均分子量：4 6 5 4 6、分子量分布：1. 3 1 0（実験例 6－3 5

)

重量平均分子量：4 8 0 0 8、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 6－3 6

)

重量平均分子量：4 7 5 9 7、分子量分布：1. 3 0 1（実験例 6－3 7

)

重量平均分子量：4 6 2 2 7、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 6－3 8

)

重量平均分子量：4 6 2 3 1、分子量分布：1. 3 1 7（実験例 6－3 9

)

重量平均分子量：4 6 2 6 6、分子量分布：1. 3 2 2（実験例 6－4 0

)

重量平均分子量：4 7 9 3 4、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 6－4 1

)

重量平均分子量：4 7 1 6 5、分子量分布：1. 3 0 6（実験例 6－4 2

)

重量平均分子量：4 5 9 3 7、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 6－4 3

)

重量平均分子量：4 5 7 4 3、分子量分布：1. 3 2 9（実験例 6－4 4

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 3. 6 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 6－2）

維持率：1 0 3. 5 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-3)

維持率：103.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-4)

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-5)

維持率：103.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-6)

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-7)

維持率：103.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-8)

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-9)

維持率：103.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-10)

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-11)

維持率：101.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-12)

維持率：103.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-13)

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-14)

維持率：102.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-15)

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-16)

維持率：102.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-17)

維持率：101.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-18)

維持率：101.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-19)

維持率：100.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-20)

維持率：102.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-21)

維持率：103.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-22)

維持率：101.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-23)

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-24)

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-25)

維持率：101.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-26)

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-27)

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-28)

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

6-29)

維持率：99.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6

-30)

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6

－ 3 1)

維持率： 1 0 1 . 6 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

6－ 3 2)

維持率： 9 9 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 3 3)

維持率： 9 9 . 3 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 3 4)

維持率： 9 8 . 4 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 3 5)

維持率： 1 0 1 . 5 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

6－ 3 6)

維持率： 1 0 0 . 6 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

6－ 3 7)

維持率： 9 7 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 3 8)

維持率： 9 7 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 3 9)

維持率： 9 7 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 4 0)

維持率： 1 0 1 . 3 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例

6－ 4 1)

維持率： 9 9 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 4 2)

維持率： 9 7 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 4 3)

維持率： 9 6 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 6

－ 4 4)

（ i v ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例6-2～6-44）

[0112]（実験例6-45～6-48）

実験例6-1において、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、90℃で7.5分間（実験例6-45）、100℃で5分間（実験例6-46）、110℃で3分間（実験例6-47）、120℃で1分間（実験例6-48）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例6-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Cに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例6-45～6-48）

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：49001、分子量分布：1.283（実験例6-45）

重量平均分子量：49055、分子量分布：1.286（実験例6-46）

重量平均分子量：48999、分子量分布：1.288（実験例6-47）

重量平均分子量：47314、分子量分布：1.285（実験例6-48）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6-45）

維持率：103.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6-46）

維持率：103.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6-47）

維持率：100.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例6-48）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：B（密着性低）（実験例6-45～6-48）

[0113]（実験例6-49）

実験例6-1において、90℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例6-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Cに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：44504、分子量分布：1.347

（iii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：94.1%、維持率評価結果：B（維持率小）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）

実施例 7

[0114]（実験例7-1）

実験例1-1において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸n-アミルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例1-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の

調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Dに示す。

[0115] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図2Dに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51690、分子量分布：1.400

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0116] (実験例7-2～7-26)

実験例7-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、120℃で7.5分間（実験例7-2）、120℃で10分間（実験例7-3）、130℃で5分間（実験例7-4）、130℃で7.5分間（実験例7-5）、130℃で10分間（実験例7-6）、140℃で3分間（実験例7-7）、140℃で5分間（実験例7-8）、140℃で7.5分間（実験例7-9）、140℃で10分間（実験例7-10）、150℃で1分間（実験例7-11）、150℃で3分間（実験例7-12）、150℃で5分間（実験例7-13）、150℃で7.5分間（実験例7-14）、150℃で10分間（実験例7-15）、160℃で1分間（実験例7-16）、160℃で3分間（実験例7-17）、160℃で5分間（実験例7-18）、160℃で7.5分間（実験例7-19）、160℃で10分間（実験例7-20）、170℃で1分間（実験例7-

21)、170℃で3分間(実験例7-22)、170℃で5分間(実験例7-23)、180℃で1分間(実験例7-24)、180℃で3分間(実験例7-25)、190℃で1分間(実験例7-26)加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例7-1と同様に、「重合体(F5)の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Dに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403 (実験例7-2～7-26)

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51808、分子量分布：1.400 (実験例7-2)

重量平均分子量：51690、分子量分布：1.400 (実験例7-3)

重量平均分子量：50620、分子量分布：1.404 (実験例7-4)

重量平均分子量：51098、分子量分布：1.406 (実験例7-5)

重量平均分子量：50829、分子量分布：1.402 (実験例7-6)

重量平均分子量：50014、分子量分布：1.400 (実験例7-7)

重量平均分子量：50762、分子量分布：1.404 (実験例7-8)

重量平均分子量：50681、分子量分布：1.407 (実験例7-9)

重量平均分子量：50518、分子量分布：1.410 (実験例7-10)

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403 (実験例7-11)

重量平均分子量：50806、分子量分布：1.401 (実験例7-12)

重量平均分子量：50926、分子量分布：1.412 (実験例7-13)

重量平均分子量：50902、分子量分布：1.436 (実験例7-14)

)

重量平均分子量：50616、分子量分布：1.432（実験例7-15

)

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403（実験例7-16

)

重量平均分子量：50572、分子量分布：1.413（実験例7-17

)

重量平均分子量：50484、分子量分布：1.414（実験例7-18

)

重量平均分子量：50498、分子量分布：1.417（実験例7-19

)

重量平均分子量：50414、分子量分布：1.416（実験例7-20

)

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403（実験例7-21

)

重量平均分子量：49662、分子量分布：1.418（実験例7-22

)

重量平均分子量：50400、分子量分布：1.415（実験例7-23

)

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403（実験例7-24

)

重量平均分子量：50140、分子量分布：1.417（実験例7-25

)

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403（実験例7-26

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

7-2)

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

7-3)

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-4)

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-5)

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-6)

維持率：97.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-7)

維持率：98.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-8)

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-9)

維持率：98.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-10)

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-11)

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-12)

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-13)

維持率：98.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-14)

維持率：98.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

-15)

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 1 6)

維持率： 9 8 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 1 7)

維持率： 9 8 . 0 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 1 8)

維持率： 9 8 . 0 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 1 9)

維持率： 9 7 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 0)

維持率： 9 9 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 1)

維持率： 9 6 . 4 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 2)

維持率： 9 7 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 3)

維持率： 9 9 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 4)

維持率： 9 7 . 3 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 5)

維持率： 9 9 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 2 6)

（ i v ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果： A（密着性良好）（実験例 7－2～7－26）

[0117]（実験例 7－27～7－31）

実験例 7－1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で10分間（実験例 7－27）、110℃で7.5分間（実験例 7－28）、120℃で5分間（実験例 7－29）、130℃で3分間（実験例 7－30）、140℃で1分間（実験例 7－31

）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 7-1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2D に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例 7-27～7-31）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51690、分子量分布：1.400（実験例 7-27）

重量平均分子量：51808、分子量分布：1.400（実験例 7-28）

重量平均分子量：51352、分子量分布：1.402（実験例 7-29）

重量平均分子量：50806、分子量分布：1.404（実験例 7-30）

重量平均分子量：51429、分子量分布：1.403（実験例 7-31）

（iii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7-27）

維持率：100.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7-28）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7-29）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 3 0)

維持率： 9 9 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 7

－ 3 1)

（ i v ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果： B（密着性低）（実験例 7－27～7－31）

[0118]（実験例 7－32～7－35）

実験例 7－1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、170℃で7.5分間（実験例 7－32）、170℃で10分間（実験例 7－33）、180℃で5分間（実験例 7－34）、190℃で3分間（実験例 7－35）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 7－1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 D に示す。

（ i ） 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 5 1 5 2 2、分子量分布： 1 . 4 0 3（実験例 7－32～7－35）

（ i i ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 4 9 2 0 6、分子量分布： 1 . 4 3 7（実験例 7－32）

重量平均分子量： 4 8 7 3 5、分子量分布： 1 . 4 5 2（実験例 7－33）

重量平均分子量： 4 7 8 3 6、分子量分布： 1 . 4 4 8（実験例 7－34）

重量平均分子量： 4 8 2 9 7、分子量分布： 1 . 4 3 7（実験例 7－35）

（ i i i ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：95.5%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例7-32）

維持率：94.6%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例7-33）

維持率：92.8%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例7-34）

維持率：93.7%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例7-35）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例7-32～7-35）

実施例 8

[0119]（実験例8-1）

実験例2-1において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸n-アミルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例2-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Dに示す。

[0120]＜測定評価結果＞

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図3Dに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48614、分子量分布：1.283

（iii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0121]（実験例8-2～8-34）

実験例8-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、120℃で7.5分間（実験例8-2）、120℃で10分間（実験例8-3）、130℃で5分間（実験例8-4）、130℃で7.5分間（実験例8-5）、130℃で10分間（実験例8-6）、140℃で3分間（実験例8-7）、140℃で5分間（実験例8-8）、140℃で7.5分間（実験例8-9）、140℃で10分間（実験例8-10）、150℃で1分間（実験例8-11）、150℃で3分間（実験例8-12）、150℃で5分間（実験例8-13）、150℃で7.5分間（実験例8-14）、150℃で10分間（実験例8-15）、160℃で1分間（実験例8-16）、160℃で3分間（実験例8-17）、160℃で5分間（実験例8-18）、160℃で7.5分間（実験例8-19）、160℃で10分間（実験例8-20）、170℃で1分間（実験例8-21）、170℃で3分間（実験例8-22）、170℃で5分間（実験例8-23）、170℃で7.5分間（実験例8-24）、170℃で10分間（実験例8-25）、180℃で1分間（実験例8-26）、180℃で3分間（実験例8-27）、180℃で5分間（実験例8-28）、180℃で7.5分間（実験例8-29）、180℃で10分間（実験例8-30）、190℃で1分間（実験例8-31）、190℃で3分間（実験例8-32）、190℃で5分間（実験例8-33）、190℃で7.5分間（実験例8-34）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例8-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Dに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：4 7 3 1 1、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 8－2～
8－3 4）

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：4 8 7 7 5、分子量分布：1. 2 8 6（実験例 8－2）

重量平均分子量：4 8 6 1 4、分子量分布：1. 2 8 3（実験例 8－3）

重量平均分子量：4 7 8 2 4、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－4）

重量平均分子量：4 8 7 9 4、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－5）

重量平均分子量：4 8 6 1 4、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 8－6）

重量平均分子量：4 7 1 7 1、分子量分布：1. 2 8 3（実験例 8－7）

重量平均分子量：4 8 0 6 5、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－8）

重量平均分子量：4 7 8 1 7、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－9）

重量平均分子量：4 7 4 5 1、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－1 0
）

重量平均分子量：4 7 2 2 6、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 8－1 1
）

重量平均分子量：4 7 8 7 3、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 8－1 2
）

重量平均分子量：4 8 3 3 5、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 8－1 3
）

重量平均分子量：4 7 8 9 9、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 8－1 4
）

重量平均分子量：4 7 9 3 0、分子量分布：1. 2 8 9（実験例 8－1 5
）

重量平均分子量：4 7 2 2 6、分子量分布：1. 2 8 2（実験例 8－1 6
）

重量平均分子量：4 7 6 3 9、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 8－1 7
）

- 重量平均分子量：4 7 9 2 2、分子量分布：1. 2 9 2（実験例 8－1 8）
)
- 重量平均分子量：4 7 4 6 7、分子量分布：1. 2 9 2（実験例 8－1 9）
)
- 重量平均分子量：4 7 1 6 7、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 8－2 0）
)
- 重量平均分子量：4 7 2 2 6、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 8－2 1）
)
- 重量平均分子量：4 6 8 0 1、分子量分布：1. 2 9 3（実験例 8－2 2）
)
- 重量平均分子量：4 7 7 0 9、分子量分布：1. 3 0 2（実験例 8－2 3）
)
- 重量平均分子量：4 6 9 4 9、分子量分布：1. 3 0 2（実験例 8－2 4）
)
- 重量平均分子量：4 6 6 0 1、分子量分布：1. 3 1 0（実験例 8－2 5）
)
- 重量平均分子量：4 7 2 2 6、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 8－2 6）
)
- 重量平均分子量：4 7 6 2 9、分子量分布：1. 3 0 1（実験例 8－2 7）
)
- 重量平均分子量：4 7 2 3 1、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 8－2 8）
)
- 重量平均分子量：4 5 9 6 4、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 8－2 9）
)
- 重量平均分子量：4 5 8 6 6、分子量分布：1. 3 1 4（実験例 8－3 0）
)
- 重量平均分子量：4 7 2 2 6、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 8－3 1）
)

重量平均分子量：4 7 5 5 5、分子量分布：1. 3 0 6（実験例 8－3 2）

重量平均分子量：4 6 8 0 2、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 8－3 3）

重量平均分子量：4 5 6 7 5、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 8－3 4）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：1 0 3. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－2）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－3）

維持率：1 0 1. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－4）

維持率：1 0 3. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－5）

維持率：1 0 2. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－6）

維持率：9 9. 7 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－7）

維持率：1 0 1. 6 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－8）

維持率：1 0 1. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－9）

維持率：1 0 0. 3 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－1 0）

維持率：9 9. 8 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 8－1 1）

維持率：101.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-12）

維持率：102.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-13）

維持率：101.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-14）

維持率：101.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-15）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-16）

維持率：100.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-17）

維持率：101.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-18）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-19）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-20）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-21）

維持率：98.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-22）

維持率：100.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-23）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-24）

維持率：98.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-25）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-26）

維持率：100.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-27）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-28）

維持率：97.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-29）

維持率：96.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-30）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-31）

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-32）

維持率：98.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-33）

維持率：96.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8-34）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例8-2～8-34）

[0122]（実験例8-35～8-39）

実験例8-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で10分間（実験例8-35）、110℃で7.5分間（実験例8-36）、120℃で5分間（実験例8-37）、130℃で3分間（実験例8-38）、140℃で1分間（実験例8-39）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例8-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図

3Dに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例8-35
～8-39）

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48614、分子量分布：1.283（実験例8-35
）

重量平均分子量：48775、分子量分布：1.286（実験例8-36
）

重量平均分子量：48622、分子量分布：1.286（実験例8-37
）

重量平均分子量：47171、分子量分布：1.276（実験例8-38
）

重量平均分子量：47226、分子量分布：1.285（実験例8-39
）

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
8-35）

維持率：103.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
8-36）

維持率：102.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
8-37）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8
-38）

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例8
-39）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：B（密着性低）（実験例 8-35～8-39）

[0123]（実験例 8-40）

実験例 8-1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 8-1 と同様に、「重合体（F 6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 3 D に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：45182、分子量分布：1.323

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：95.5%、維持率評価結果：B（維持率小）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）

実施例 9

[0124]（実験例 9-1）

実験例 1-1 において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸イソアミルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 1-1 と同様に、「重合体（F 5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 E に示す。

[0125] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評

価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図 2 E に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量 : 5 1 5 2 2、分子量分布 : 1 . 4 0 3

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量 : 5 1 3 4 7、分子量分布 : 1 . 4 0 0

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率 : 9 9 . 7 %、維持率評価結果 : A (維持率大で良好)

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果 : A (密着性良好)

[0126] (実験例 9-2~9-29)

実験例 9-1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、120℃で7.5分間(実験例 9-2)、120℃で10分間(実験例 9-3)、130℃で5分間(実験例 9-4)、130℃で7.5分間(実験例 9-5)、130℃で10分間(実験例 9-6)、140℃で3分間(実験例 9-7)、140℃で5分間(実験例 9-8)、140℃で7.5分間(実験例 9-9)、140℃で10分間(実験例 9-10)、150℃で1分間(実験例 9-11)、150℃で3分間(実験例 9-12)、150℃で5分間(実験例 9-13)、150℃で7.5分間(実験例 9-14)、150℃で10分間(実験例 9-15)、160℃で1分間(実験例 9-16)、160℃で3分間(実験例 9-17)、160℃で5分間(実験例 9-18)、160℃で7.5分間(実験例 9-19)、160℃で10分間(実験例 9-20)、170℃で1分間(実験例 9-21)、170℃で3分間(実験例 9-22)、170℃で5分間(実験例 9-23)、170℃で7.5分間(実験例 9-24)、180℃で1分間(実験例 9-25)、180℃で3分間(実験例 9-26)、180℃で5分間(実験例 9-27)、190℃で1分間(実験例 9-28)、190℃

で3分間（実験例9-29）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例9-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2Eに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例9-2～9-29）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51002、分子量分布：1.402（実験例9-2）

重量平均分子量：51347、分子量分布：1.400（実験例9-3）

重量平均分子量：50471、分子量分布：1.404（実験例9-4）

重量平均分子量：50276、分子量分布：1.404（実験例9-5）

重量平均分子量：50643、分子量分布：1.406（実験例9-6）

重量平均分子量：51033、分子量分布：1.403（実験例9-7）

重量平均分子量：49684、分子量分布：1.400（実験例9-8）

重量平均分子量：50417、分子量分布：1.404（実験例9-9）

重量平均分子量：50230、分子量分布：1.407（実験例9-10）

重量平均分子量：51115、分子量分布：1.403（実験例9-11）

重量平均分子量：51033、分子量分布：1.403（実験例9-12）

重量平均分子量：50471、分子量分布：1.401（実験例9-13）

重量平均分子量：50580、分子量分布：1.412（実験例9-14）

重量平均分子量：50449、分子量分布：1.436（実験例9-15）

-)
重量平均分子量：5 1 1 1 5、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-1 6)
-)
重量平均分子量：5 1 0 3 3、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-1 7)
-)
重量平均分子量：5 0 2 3 9、分子量分布：1. 4 1 3 (実験例 9-1 8)
-)
重量平均分子量：5 0 1 4 1、分子量分布：1. 4 1 4 (実験例 9-1 9)
-)
重量平均分子量：5 0 0 4 8、分子量分布：1. 4 1 7 (実験例 9-2 0)
-)
重量平均分子量：5 1 1 1 5、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 1)
-)
重量平均分子量：5 1 0 3 3、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 2)
-)
重量平均分子量：4 9 3 3 4、分子量分布：1. 4 1 8 (実験例 9-2 3)
-)
重量平均分子量：5 0 0 5 7、分子量分布：1. 4 1 5 (実験例 9-2 4)
-)
重量平均分子量：5 1 1 1 5、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 5)
-)
重量平均分子量：5 1 0 3 3、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 6)
-)
重量平均分子量：4 9 8 0 9、分子量分布：1. 4 1 7 (実験例 9-2 7)
-)
重量平均分子量：5 1 1 1 5、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 8)
-)
重量平均分子量：5 1 0 3 3、分子量分布：1. 4 0 3 (実験例 9-2 9)

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率： 99.0%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-2）

維持率： 99.7%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-3）

維持率： 98.0%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-4）

維持率： 97.6%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-5）

維持率： 98.3%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-6）

維持率： 99.1%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-7）

維持率： 96.4%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-8）

維持率： 97.9%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-9）

維持率： 97.5%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-10）

維持率： 99.2%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-11）

維持率： 99.1%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-12）

維持率： 98.0%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-13）

維持率： 98.2%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 4)

維持率： 9 7 . 9 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 5)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 6)

維持率： 9 9 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 7)

維持率： 9 7 . 5 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 8)

維持率： 9 7 . 3 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 1 9)

維持率： 9 7 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 0)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 1)

維持率： 9 9 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 2)

維持率： 9 5 . 8 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 3)

維持率： 9 7 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 4)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 5)

維持率： 9 9 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 6)

維持率： 9 6 . 7 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 7)

維持率： 9 9 . 2 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 8)

維持率： 9 9 . 1 %、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9

－ 2 9)

（ i v ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果： A（密着性良好）（実験例 9－2～9－29）

[0127]（実験例 9－30～9－34）

実験例 9－1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で10分間（実験例 9－30）、110℃で7.5分間（実験例 9－31）、120℃で5分間（実験例 9－32）、130℃で3分間（実験例 9－33）、140℃で1分間（実験例 9－34）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 9－1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 E に示す。

（ i ） 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 5 1 5 2 2、分子量分布： 1 . 4 0 3（実験例 9－30～9－34）

（ i i ） プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 5 1 3 4 7、分子量分布： 1 . 4 0 0（実験例 9－30）

重量平均分子量： 5 1 0 0 2、分子量分布： 1 . 4 0 2（実験例 9－31）

重量平均分子量： 5 0 7 3 4、分子量分布： 1 . 4 0 9（実験例 9－32）

重量平均分子量： 5 1 0 3 3、分子量分布： 1 . 4 0 3（実験例 9－33）

重量平均分子量： 5 1 1 1 5、分子量分布： 1 . 4 0 3（実験例 9－34）

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率： 99.7%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-30）

維持率： 99.0%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-31）

維持率： 98.5%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-32）

維持率： 99.1%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-33）

維持率： 99.2%、維持率評価結果： A（維持率大で良好）（実験例 9-34）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果： B（密着性低）（実験例 9-30～9-34）

[0128]（実験例 9-35～9-37）

実験例 9-1 において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、170℃で10分間（実験例 9-35）、180℃で7.5分間（実験例 9-36）、190℃で5分間（実験例 9-37）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 9-1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2 E に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 51522、分子量分布： 1.403

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量： 48768、分子量分布： 1.437（実験例 9-35

)

重量平均分子量：47511、分子量分布：1.448（実験例9-36）

)

重量平均分子量：47979、分子量分布：1.437（実験例9-37）

)

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：94.7%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例9-35）

)

維持率：92.2%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例9-36）

)

維持率：93.1%、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例9-37）

)

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例9-35～9-37）

実施例 10

[0129]（実験例10-1）

実験例2-1において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、ギ酸イソアミルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例2-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Eに示す。

[0130] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図3Eに示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48341、分子量分布：1.283

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0131]（実験例10-2～10-34）

実験例10-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、120℃で7.5分間（実験例10-2）、120℃で10分間（実験例10-3）、130℃で5分間（実験例10-4）、130℃で7.5分間（実験例10-5）、130℃で10分間（実験例10-6）、140℃で3分間（実験例10-7）、140℃で5分間（実験例10-8）、140℃で7.5分間（実験例10-9）、140℃で10分間（実験例10-10）、150℃で1分間（実験例10-11）、150℃で3分間（実験例10-12）、150℃で5分間（実験例10-13）、150℃で7.5分間（実験例10-14）、150℃で10分間（実験例10-15）、160℃で1分間（実験例10-16）、160℃で3分間（実験例10-17）、160℃で5分間（実験例10-18）、160℃で7.5分間（実験例10-19）、160℃で10分間（実験例10-20）、170℃で1分間（実験例10-21）、170℃で3分間（実験例10-22）、170℃で5分間（実験例10-23）、170℃で7.5分間（実験例10-24）、170℃で10分間（実験例10-25）、180℃で1分間（実験例10-26）、180℃で3分間（実験例10-27）、180℃で5分間（実験例10-28）、180℃で7.5分間（実験例10-29）、180℃で10分間（実験例10-30）、190℃で1分間（実験例10-31）、190℃で3分間（実験例10-32）

）、１９０℃で５分間（実験例１０－３３）、１９０℃で７．５分間（実験例１０－３４）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例１０－１と同様に、「重合体（Ｆ６）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図３Ｅに示す。

（ｉ）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：４７３１１、分子量分布：１．２８４（実験例１０－２～１０－３４）

（ｉｉ）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：４８２９１、分子量分布：１．２８８（実験例１０－２）

重量平均分子量：４８３４１、分子量分布：１．２８３（実験例１０－３）

重量平均分子量：４６８６０、分子量分布：１．２８５（実験例１０－４）

重量平均分子量：４７４９９、分子量分布：１．２７６（実験例１０－５）

重量平均分子量：４８３６０、分子量分布：１．２８４（実験例１０－６）

重量平均分子量：４６８６２、分子量分布：１．２８３（実験例１０－７）

重量平均分子量：４６８６０、分子量分布：１．２８５（実験例１０－８）

重量平均分子量：４７７３８、分子量分布：１．２８３（実験例１０－９）

重量平均分子量：４７３９１、分子量分布：１．２８５（実験例１０－１０）

重量平均分子量：4 6 9 3 7、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 1 0－1
1）

重量平均分子量：4 6 8 6 2、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 1 0－1
2）

重量平均分子量：4 7 5 5 7、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 1 0－1
3）

重量平均分子量：4 8 0 0 6、分子量分布：1. 2 8 5（実験例 1 0－1
4）

重量平均分子量：4 7 4 7 3、分子量分布：1. 2 8 9（実験例 1 0－1
5）

重量平均分子量：4 6 9 3 7、分子量分布：1. 2 8 2（実験例 1 0－1
6）

重量平均分子量：4 6 8 6 2、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 1 0－1
7）

重量平均分子量：4 7 3 2 4、分子量分布：1. 2 9 2（実験例 1 0－1
8）

重量平均分子量：4 7 5 9 6、分子量分布：1. 2 8 8（実験例 1 0－1
9）

重量平均分子量：4 7 0 4 4、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 1 0－2
0）

重量平均分子量：4 6 9 3 7、分子量分布：1. 2 8 4（実験例 1 0－2
1）

重量平均分子量：4 6 8 6 2、分子量分布：1. 2 9 3（実験例 1 0－2
2）

重量平均分子量：4 6 4 9 2、分子量分布：1. 3 0 2（実験例 1 0－2
3）

重量平均分子量：4 7 3 8 4、分子量分布：1. 2 9 3（実験例 1 0－2
4）

重量平均分子量：4 6 5 3 1、分子量分布：1. 3 1 0（実験例 1 0－2
5）

重量平均分子量：4 6 9 3 7、分子量分布：1. 2 9 1（実験例 1 0－2
6）

重量平均分子量：4 6 8 6 2、分子量分布：1. 3 0 1（実験例 1 0－2
7）

重量平均分子量：4 7 3 1 4、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 1 0－2
8）

重量平均分子量：4 6 9 0 9、分子量分布：1. 3 0 1（実験例 1 0－2
9）

重量平均分子量：4 5 5 5 4、分子量分布：1. 3 1 4（実験例 1 0－3
0）

重量平均分子量：4 6 9 3 7、分子量分布：1. 2 9 9（実験例 1 0－3
1）

重量平均分子量：4 6 8 6 2、分子量分布：1. 3 0 6（実験例 1 0－3
2）

重量平均分子量：4 7 2 4 1、分子量分布：1. 3 1 8（実験例 1 0－3
3）

重量平均分子量：4 6 9 4 3、分子量分布：1. 3 1 9（実験例 1 0－3
4）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量
平均分子量の維持率

維持率：1 0 2. 1 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
1 0－2）

維持率：1 0 2. 2 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例
1 0－3）

維持率：9 9. 0 %、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1
0－4）

維持率：100.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-5）

維持率：102.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-6）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-7）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-8）

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-9）

維持率：100.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-10）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-11）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-12）

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-13）

維持率：101.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-14）

維持率：100.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-15）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-16）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-17）

維持率：100.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-18）

維持率：100.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-19）

維持率：99.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-20）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-21）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-22）

維持率：98.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-23）

維持率：100.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-24）

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-25）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-26）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-27）

維持率：100.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-28）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-29）

維持率：96.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-30）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-31）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-32）

維持率：99.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-33）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-34）

（iv）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例10-2～10-34）

[0132]（実験例10-35～10-39）

実験例10-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、100℃で10分間（実験例10-35）、110℃で7.5分間（実験例10-36）、120℃で5分間（実験例10-37）、130℃で3分間（実験例10-38）、140℃で1分間（実験例10-39）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例10-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Eに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例10-35～10-39）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48341、分子量分布：1.283（実験例10-35）

重量平均分子量：48291、分子量分布：1.288（実験例10-36）

重量平均分子量：46630、分子量分布：1.286（実験例10-37）

重量平均分子量：46862、分子量分布：1.276（実験例10-38）

重量平均分子量：46937、分子量分布：1.285（実験例10-39）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-35）

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-36）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-37）

維持率：99.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-38）

維持率：99.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例10-39）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：B（密着性低）（実験例10-35～10-39）

[0133]（実験例10-40）

実験例10-1において、110℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例10-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3Eに示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：45269、分子量分布：1.323

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量

平均分子量の維持率

維持率：95.7%、維持率評価結果：B（維持率小）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

実施例 11

[0134]（実験例 11-1）

実験例 1-1 において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、酢酸 n-ヘキシルを用い、また、120℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 1-1 と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 2A～図 2E の下図に示す。

[0135] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図 2A～図 2E の下図に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：50473、分子量分布：1.416

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：98.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0136]（実験例 11-2～11-9）

実験例 11-1 において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を

行う代わりに、それぞれ、160℃で3分間（実験例11-2）、160℃で5分間（実験例11-3）、160℃で7.5分間（実験例11-4）、160℃で10分間（実験例11-5）、170℃で1分間（実験例11-6）、170℃で3分間（実験例11-7）、170℃で5分間（実験例11-8）、180℃で1分間（実験例11-9）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例11-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2A～Eの下図に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例11-2～11-9）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：50876、分子量分布：1.414（実験例11-2）

重量平均分子量：50787、分子量分布：1.417（実験例11-3）

重量平均分子量：50815、分子量分布：1.416（実験例11-4）

重量平均分子量：50146、分子量分布：1.422（実験例11-5）

重量平均分子量：50057、分子量分布：1.418（実験例11-6）

重量平均分子量：50791、分子量分布：1.415（実験例11-7）

重量平均分子量：49488、分子量分布：1.437（実験例11-8）

重量平均分子量：50539、分子量分布：1.417（実験例11-9）

)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：98.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-2）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-3）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-4）

維持率：97.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-5）

維持率：97.2%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-6）

維持率：98.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-7）

維持率：96.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-8）

維持率：98.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-9）

(i v) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性
密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例11-2～11-9）

[0137]（実験例11-10～11-14）

実験例11-1において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、140℃で10分間（実験例11-10）、150℃で3分間（実験例11-11）、150℃で5分間（実験例11-12）、150℃で7.5分間（実験例11-13）、160℃で1分間（実験例11-14）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例11-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」

、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2 A～Eの下図に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例11-10～11-14）

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：50032、分子量分布：1.405（実験例11-10）

重量平均分子量：51321、分子量分布：1.412（実験例11-11）

重量平均分子量：51194、分子量分布：1.436（実験例11-12）

重量平均分子量：51019、分子量分布：1.432（実験例11-13）

重量平均分子量：50975、分子量分布：1.413（実験例11-14）

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：97.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-10）

維持率：99.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-11）

維持率：99.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-12）

維持率：99.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例11-13）

維持率：98.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1

1-14)

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：B（密着性低）（実験例11-10～11-14）

[0138]（実験例11-15～11-21）

実験例11-1において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、170℃で7.5分間（実験例11-15）、170℃で10分間（実験例11-16）、180℃で3分間（実験例11-17）、180℃で5分間（実験例11-18）、180℃で7.5分間（実験例11-19）、180℃で10分間（実験例11-20）、190℃で1分間（実験例11-21）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例11-1と同様に、「重合体（F5）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図2A～Eの下図に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：51522、分子量分布：1.403（実験例11-15～11-21）

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：49123、分子量分布：1.452（実験例11-15）

重量平均分子量：47611、分子量分布：1.451（実験例11-16）

重量平均分子量：48207、分子量分布：1.448（実験例11-17）

重量平均分子量：47986、分子量分布：1.456（実験例11-18）

重量平均分子量：47234、分子量分布：1.451（実験例11-19）

重量平均分子量：4 6 9 8 7、分子量分布：1. 4 6 3（実験例 1 1－2 0）

重量平均分子量：4 8 6 8 2、分子量分布：1. 4 3 7（実験例 1 1－2 1）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：9 5. 3 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－1 5）

維持率：9 2. 4 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－1 6）

維持率：9 3. 6 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－1 7）

維持率：9 3. 1 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－1 8）

維持率：9 1. 7 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－1 9）

維持率：9 1. 2 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－2 0）

維持率：9 4. 5 %、維持率評価結果：B（維持率小）（実験例 1 1－2 1）

（i v）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例 1 1－1 5～1 1－2 1）

実施例 12

[0139]（実験例 1 2－1）

実験例 2－1 において、酢酸イソアミルを用いる代わりに、酢酸 n－ヘキシルを用い、また、1 2 0℃で 1 0 分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、1 5 0℃で 1 0 分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 2－1 と同様に、「重合体（F 6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物

の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3A～図3Eの下図に示す。

[0140] <測定評価結果>

測定した重量平均分子量および分子量分布、重量平均分子量の維持率の評価結果、並びに、密着性の評価結果を下記および図3A～図3Eの下図に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48317、分子量分布：1.289

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0141] （実験例12-2～実験例12-19）

実験例12-1において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、160℃で3分間（実験例12-2）、160℃で5分間（実験例12-3）、160℃で7.5分間（実験例12-4）、160℃で10分間（実験例12-5）、170℃で1分間（実験例12-6）、170℃で3分間（実験例12-7）、170℃で5分間（実験例12-8）、170℃で7.5分間（実験例12-9）、170℃で10分間（実験例12-10）、180℃で1分間（実験例12-11）、180℃で3分間（実験例12-12）、180℃で5分間（実験例12-13）、180℃で7.5分間（実験例12-14）、180℃で10分間（実験例12-15）、190℃で1分間（実験例12-16）、190℃で3分間（実験例12-17）、190℃で5分間（実験例12-18）、190℃で

7. 5 分間（実験例 12-19）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例 12-1 と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図 3A～図 3E の下図に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284（実験例 12-2～実験例 12-19）

（ii）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：48294、分子量分布：1.288（実験例 12-2）

重量平均分子量：47739、分子量分布：1.292（実験例 12-3）

重量平均分子量：47543、分子量分布：1.300（実験例 12-4）

重量平均分子量：47127、分子量分布：1.299（実験例 12-5）

重量平均分子量：47174、分子量分布：1.284（実験例 12-6）

重量平均分子量：48079、分子量分布：1.293（実験例 12-7）

重量平均分子量：47218、分子量分布：1.302（実験例 12-8）

重量平均分子量：46972、分子量分布：1.313（実験例 12-9）

重量平均分子量：46546、分子量分布：1.310（実験例 12-10）

重量平均分子量：48008、分子量分布：1.291（実験例 12-11）

1)

重量平均分子量：47597、分子量分布：1.301（実験例12-1

2)

重量平均分子量：46227、分子量分布：1.318（実験例12-1

3)

重量平均分子量：46231、分子量分布：1.317（実験例12-1

4)

重量平均分子量：46266、分子量分布：1.314（実験例12-1

5)

重量平均分子量：47934、分子量分布：1.299（実験例12-1

6)

重量平均分子量：47165、分子量分布：1.306（実験例12-1

7)

重量平均分子量：45937、分子量分布：1.318（実験例12-1

8)

重量平均分子量：45542、分子量分布：1.323（実験例12-1

9)

(i i i) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例12-2）

維持率：100.9%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例12-3）

維持率：100.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例12-4）

維持率：99.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例12-5）

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例1

2-6)

維持率：101.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-7)

維持率：99.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-8)

維持率：99.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-9)

維持率：98.4%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-10)

維持率：101.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-11)

維持率：100.6%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-12)

維持率：97.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-13)

維持率：97.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-14)

維持率：97.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-15)

維持率：101.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-16)

維持率：99.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-17)

維持率：97.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-18)

維持率：96.3%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例 1

2-19)

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）（実験例12-2～実験例12-19）

[0142]（実験例12-20～実験例12-24）

実験例12-1において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、それぞれ、140℃で10分間（実験例12-20）、150℃で3分間（実験例12-21）、150℃で5分間（実験例12-22）、150℃で7.5分間（実験例12-23）、160℃で1分間（実験例12-24）加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例12-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3A～図3Eの下図に示す。

（i）調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

（i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47664、分子量分布：1.285（実験例12-20）

重量平均分子量：48710、分子量分布：1.285（実験例12-21）

重量平均分子量：48174、分子量分布：1.288（実験例12-22）

重量平均分子量：48312、分子量分布：1.291（実験例12-23）

重量平均分子量：48018、分子量分布：1.282（実験例12-24）

（i i i）プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：100.7%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-20)

維持率：103.0%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-21)

維持率：101.8%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-22)

維持率：102.1%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-23)

維持率：101.5%、維持率評価結果：A（維持率大で良好）（実験例

12-24)

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：B（密着性低）（実験例12-20～12-24）

[0143]（実験例12-25）

実験例12-1において、150℃で10分間加熱するプリベーク工程を行う代わりに、190℃で10分間加熱するプリベーク工程を行ったこと以外は、実験例12-1と同様に、「重合体（F6）の調製」、「ポジ型レジスト組成物の調製」、「レジストパターンの形成」を行い、同様の測定乃至評価を行った。結果を下記および図3A～図3Eの下図に示す。

(i) 調製した重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：47311、分子量分布：1.284

(ii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量および分子量分布

重量平均分子量：45219、分子量分布：1.323

(iii) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜における重合体の重量平均分子量の維持率

維持率：95.6%、維持率評価結果：B（維持率小）

(iv) プリベーク工程を経て形成したレジスト膜と被加工物との密着性

密着性評価結果：A（密着性良好）

[0144] 図2A～Eより、所定の単量体単位を有する所定の重合体（F5）と、酢

酸イソアミル、ギ酸 *n*-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 *n*-アミル、およびギ酸イソアミルからなる群より選択される少なくとも 1 種である溶剤とを含むポジ型レジスト組成物（図 2 A～E の上図：実施例 1、3、5、7、9）は、所定の単量体単位を有する所定の重合体（F 5）と、酢酸 *n*-ヘキシルとを含むポジ型レジスト組成物（図 2 A～E の下図：比較例 1）よりも、より幅広い範囲のプリベーク温度 *T* およびプリベーク時間 *t*（より低温側の範囲のプリベーク温度 *T*）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができることが分かる。

[0145] 図 3 A～E より、所定の単量体単位を有する所定の重合体（F 6）と、酢酸イソアミル、ギ酸 *n*-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 *n*-アミル、およびギ酸イソアミルからなる群より選択される少なくとも 1 種である溶剤とを含むポジ型レジスト組成物（図 3 A～E の上図：実施例 2、4、6、8、10）は、所定の単量体単位を有する所定の重合体（F 6）と、酢酸 *n*-ヘキシルとを含むポジ型レジスト組成物（図 3 A～E の下図：比較例 2）よりも、より幅広い範囲のプリベーク温度 *T* およびプリベーク時間 *t*（より低温側の範囲のプリベーク温度 *T*）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明のポジ型レジスト組成物によれば、より幅広い範囲のプリベーク工程における加熱温度および加熱時間（より低温側の範囲の加熱温度）で、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

また、本発明のレジスト膜形成方法によれば、プリベーク工程を経て形成

されたレジスト膜と被加工物との密着性を向上させることができると共に、プリベーク工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化を低減することができる。

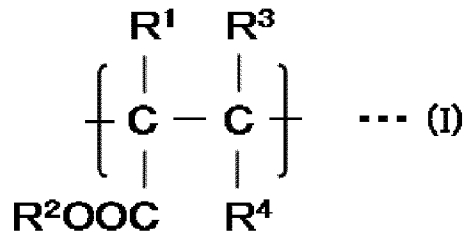
また、本発明の積層体の製造方法によれば、プリベーク工程を経て形成されたレジスト膜と遮光層との密着性を向上させることができると共に、レジスト膜における重合体の分子量の低減を抑制することができる。

請求の範囲

[請求項1] 重合体と溶剤とを含むポジ型レジスト組成物であって、
前記重合体は、

下記一般式（Ⅰ）：

[化1]

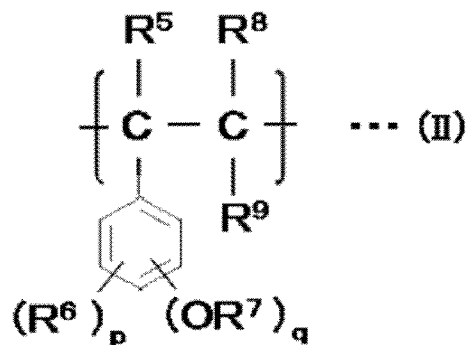


（式（Ⅰ）中、 R^1 は、塩素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^2 は、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 R^3 および R^4 は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。）

で表される単量体単位（A）と、

下記一般式（ⅠⅠ）：

[化2]



（式（ⅠⅠ）中、 R^5 、 R^6 、 R^8 および R^9 は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、 R^7 は、水素原子、非置換のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であり、 p および q は、0以上5以下の整数であり、 $p + q = 5$ である。）

で表される単量体単位（B）とを有し、

前記単量体単位（A）および前記単量体単位（B）の少なくとも一方がフッ素原子を一つ以上有し、

前記溶剤は、酢酸イソアミル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、およびギ酸イソアミルからなる群より選択される少なくとも1種である、ポジ型レジスト組成物。

[請求項2] 前記R¹が塩素原子である、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項3] 前記R²がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、
前記R³およびR⁴が、水素原子または非置換のアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい、請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項4] 前記pが1以上5以下の整数であり、R⁵およびR⁷～R⁹が水素原子または非置換のアルキル基であり、
前記単量体単位（A）がフッ素原子を一つ以上有する、請求項1～3の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項5] 前記単量体単位（B）におけるフッ素原子の数が0または1である、請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項6] 前記R²がペンタフルオロアルキル基である、請求項1～5の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項7] 前記R²が2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基である、請求項6の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項8] 前記単量体単位（B）が、 α -メチルスチレンに由来する構造単位または4-フルオロ- α -メチルスチレンに由来する構造単位である、請求項1～7の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項9] 請求項1～8の何れかに記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成方法であって、

前記ポジ型レジスト組成物を被加工物上に塗布する塗布工程と、

前記塗布されたポジ型レジスト組成物を加熱するプリベーク工程と、
 、
 を含み、

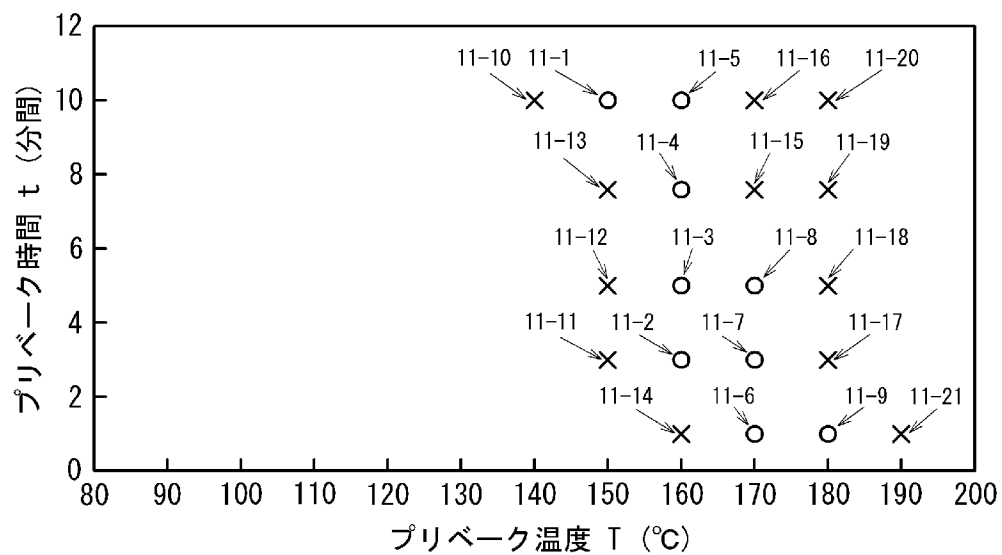
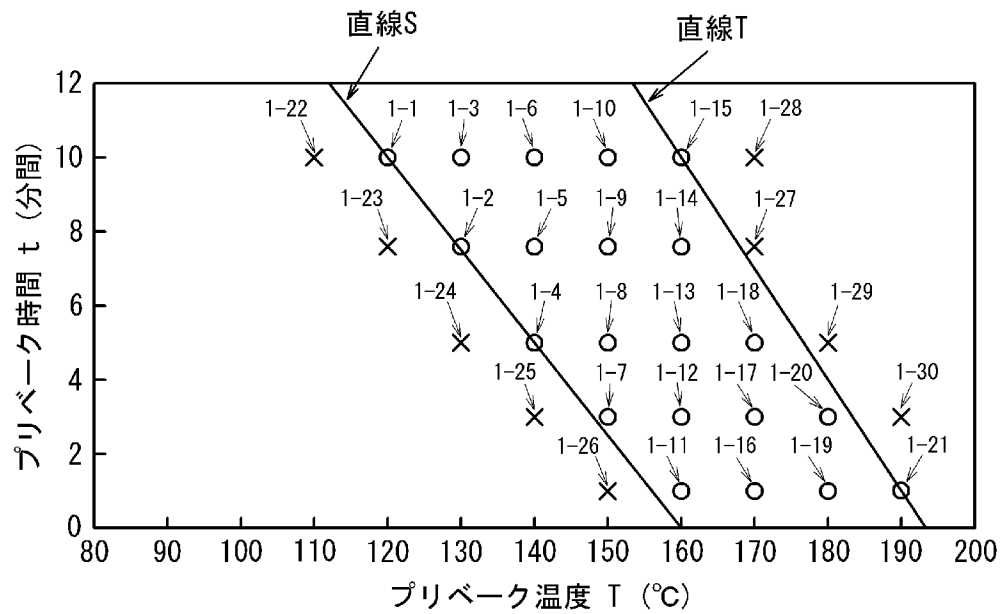
前記プリベーク工程における加熱を、下記式（１）を満たす温度 T （℃）および時間 t （分間）で行う、レジスト膜形成方法。

$$(-1/4) \times T + 32.5 \leq t \leq (-1/4) \times T + 55 \dots (1)$$

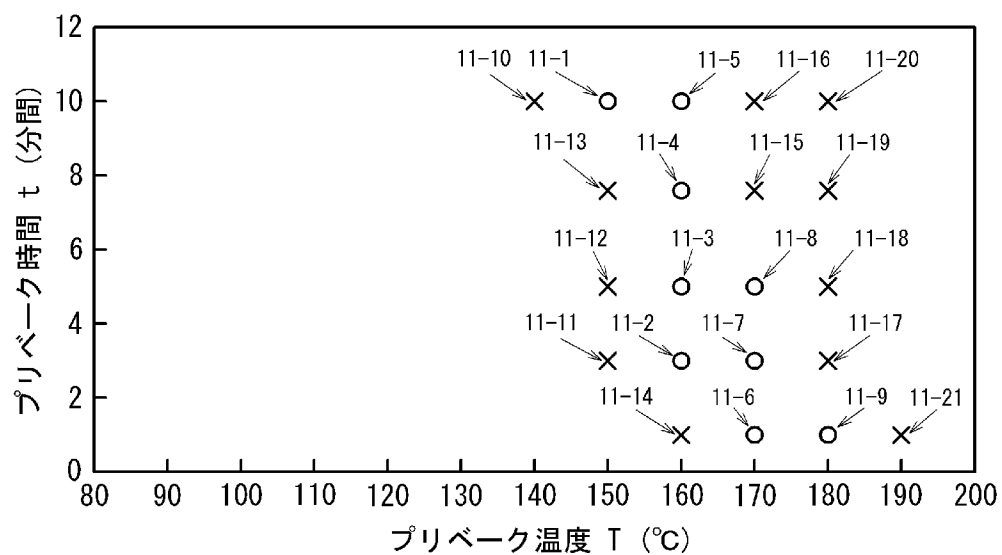
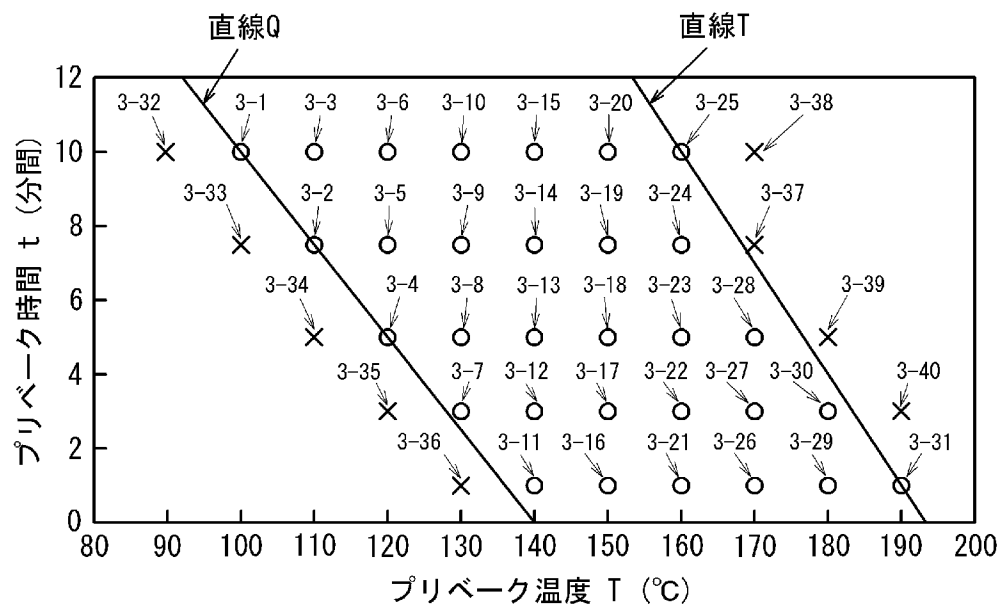
[請求項10] 前記時間が1分間以上30分間以下である、請求項9に記載のレジスト膜形成方法。

[請求項11] 基板と、該基板上に形成された遮光層と、該遮光層上に形成されたレジスト膜とを備える積層体を製造する積層体の製造方法であって、前記レジスト膜を請求項9または10に記載のレジスト膜形成方法により形成する、積層体の製造方法。

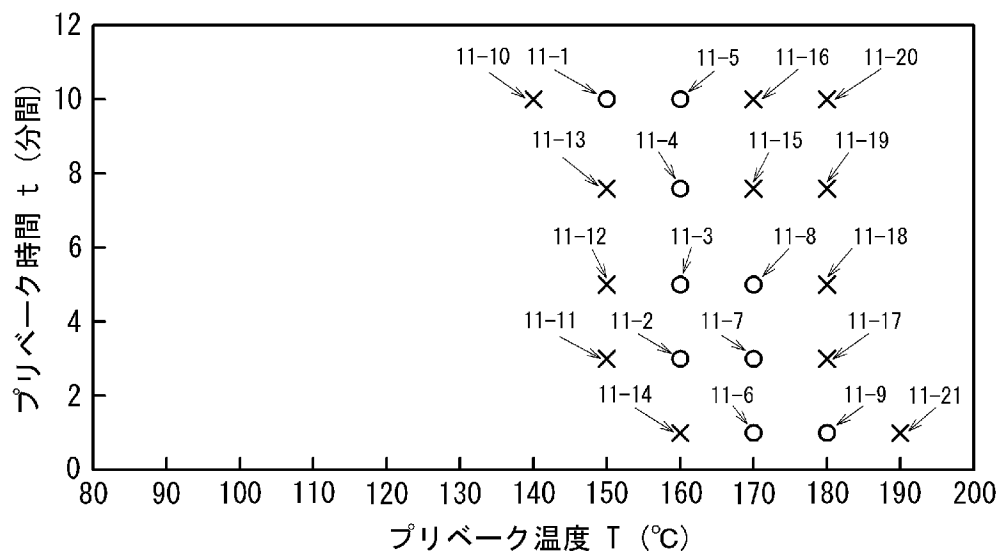
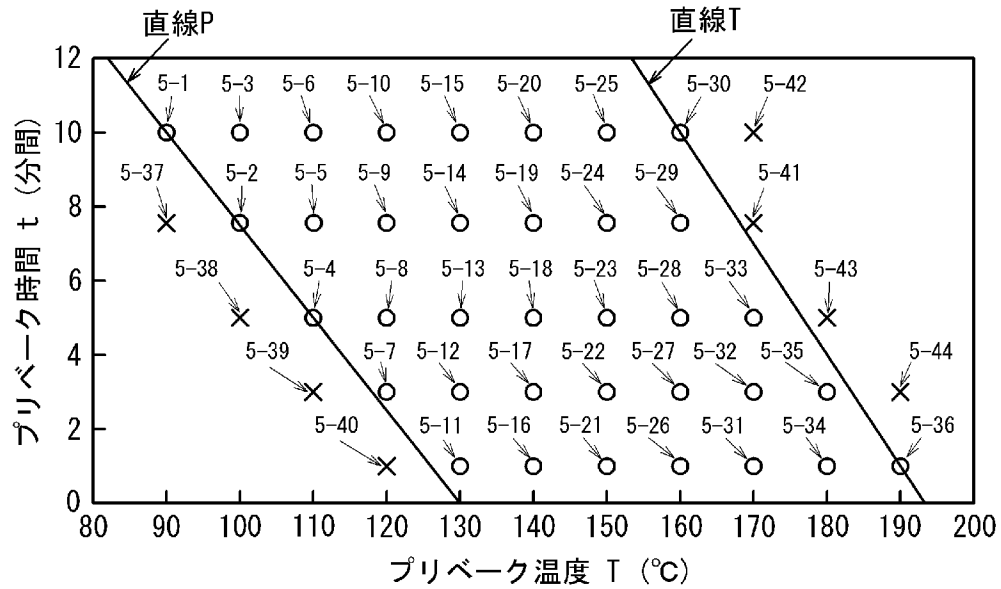
[図2A]



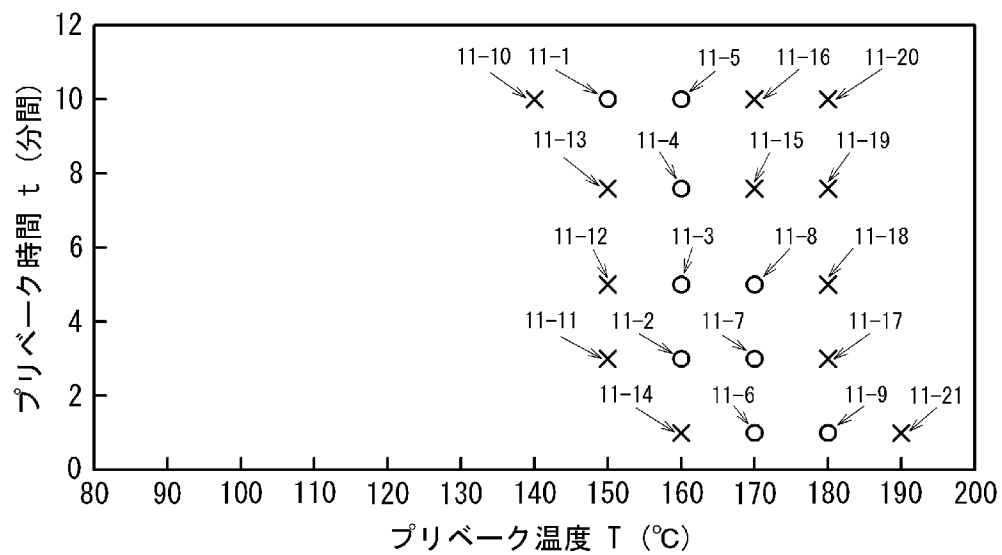
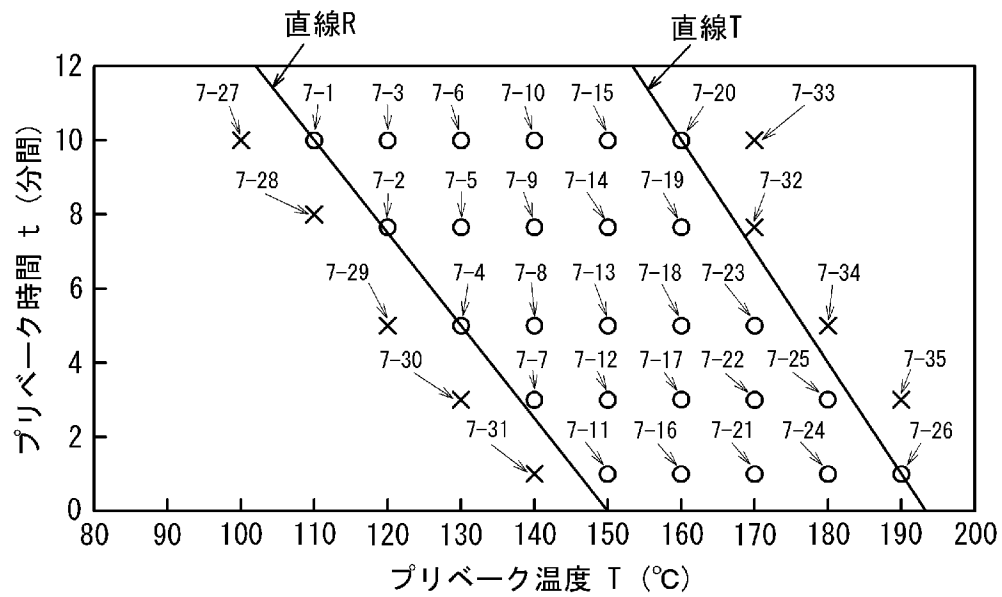
[図2B]



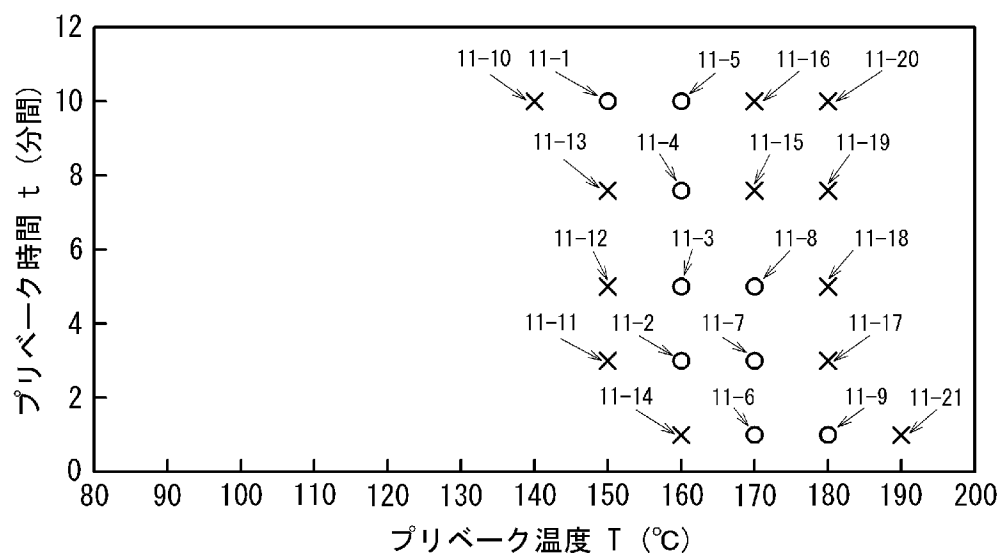
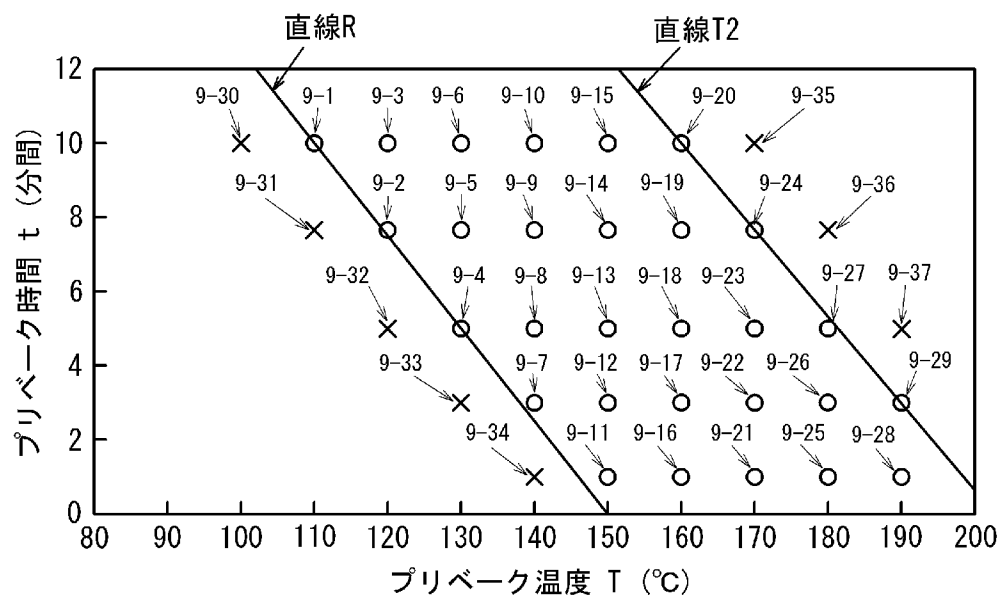
[図2C]



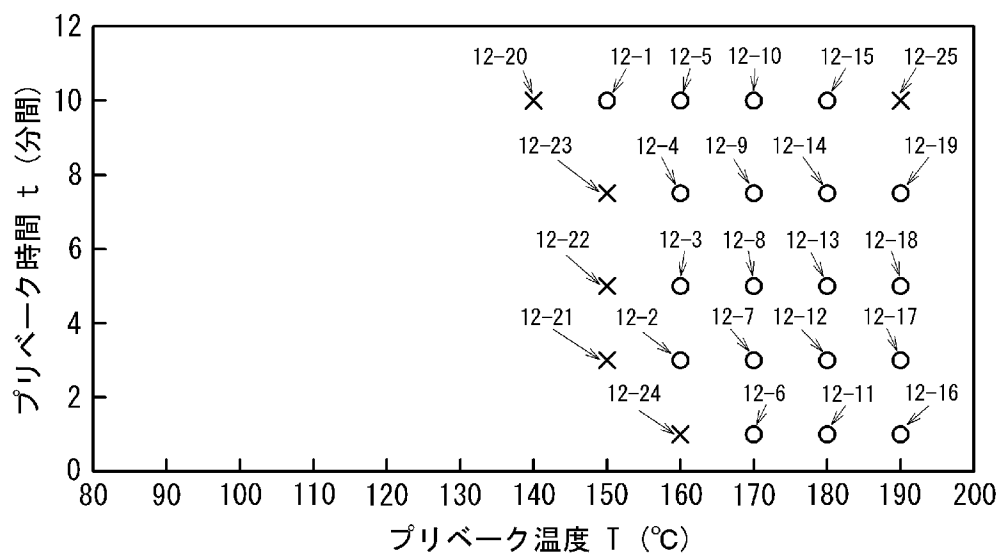
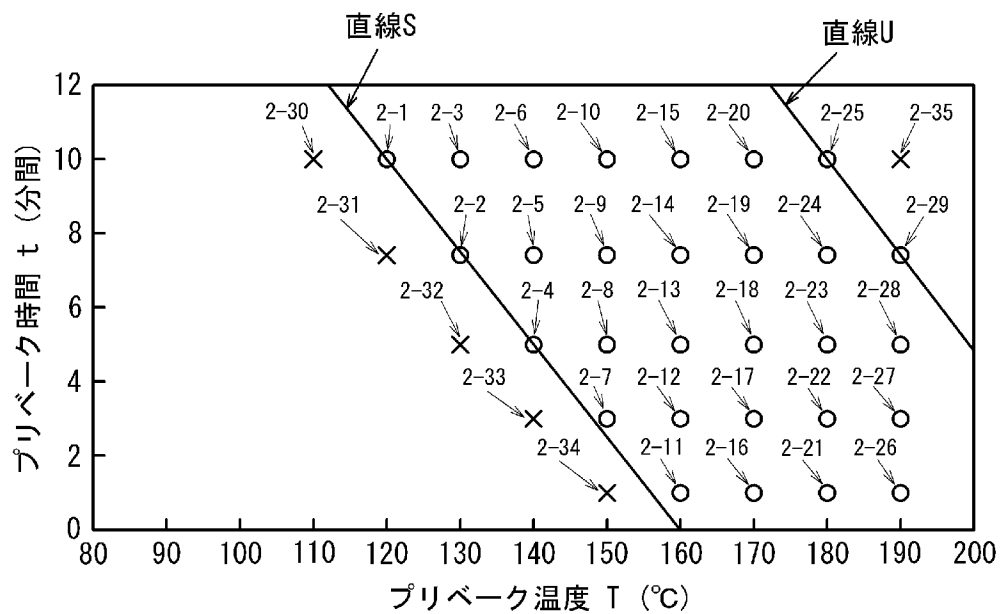
[図2D]



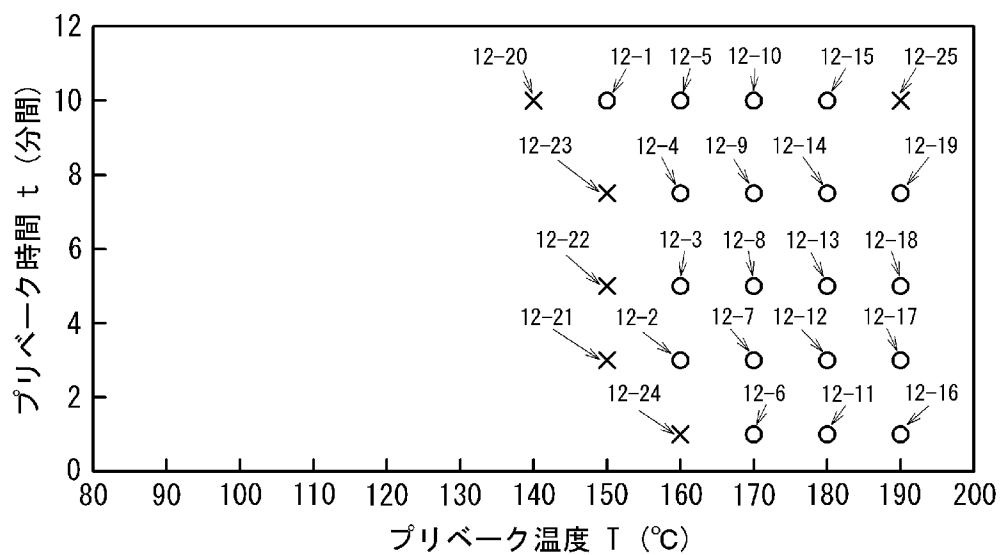
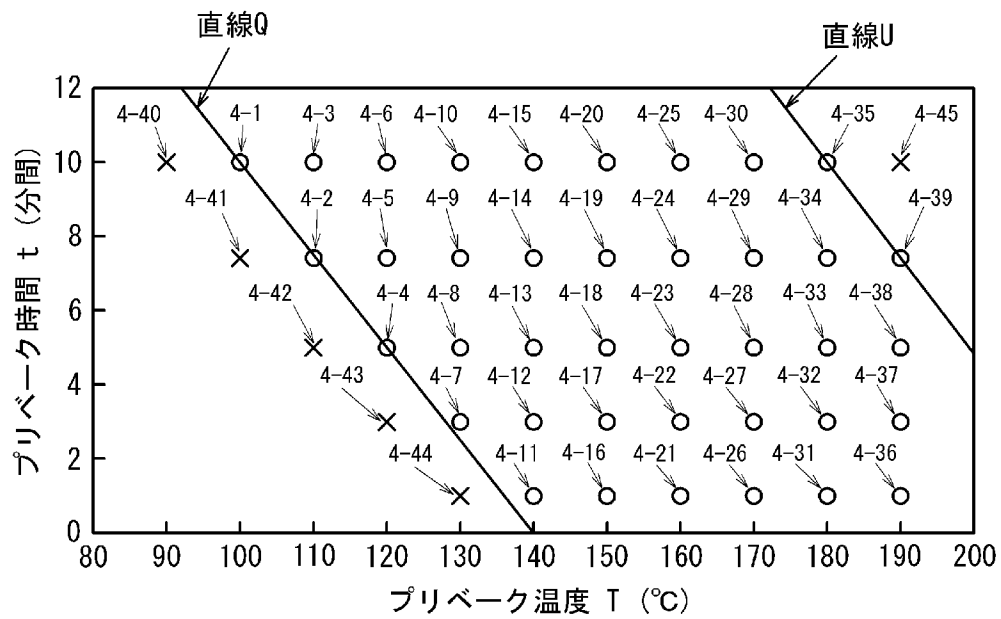
[図2E]



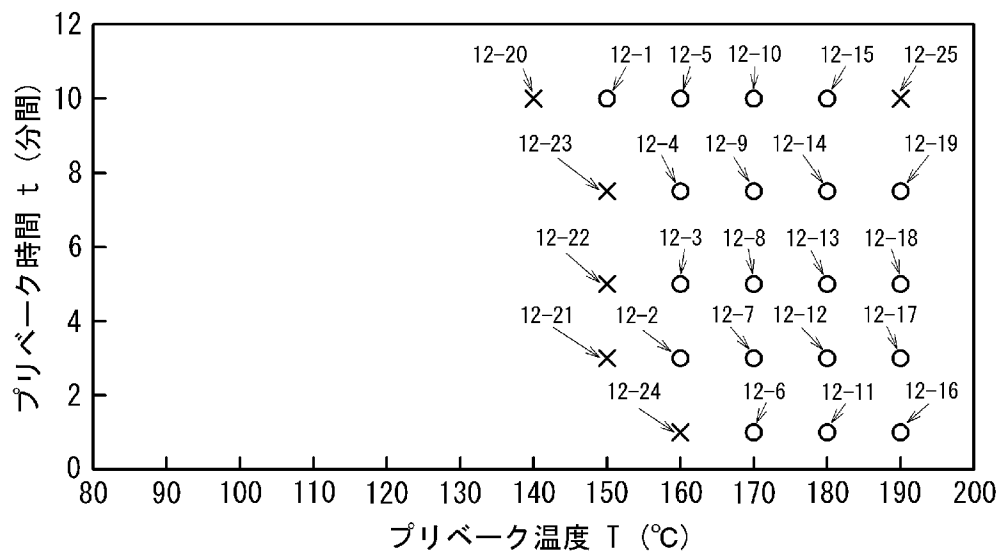
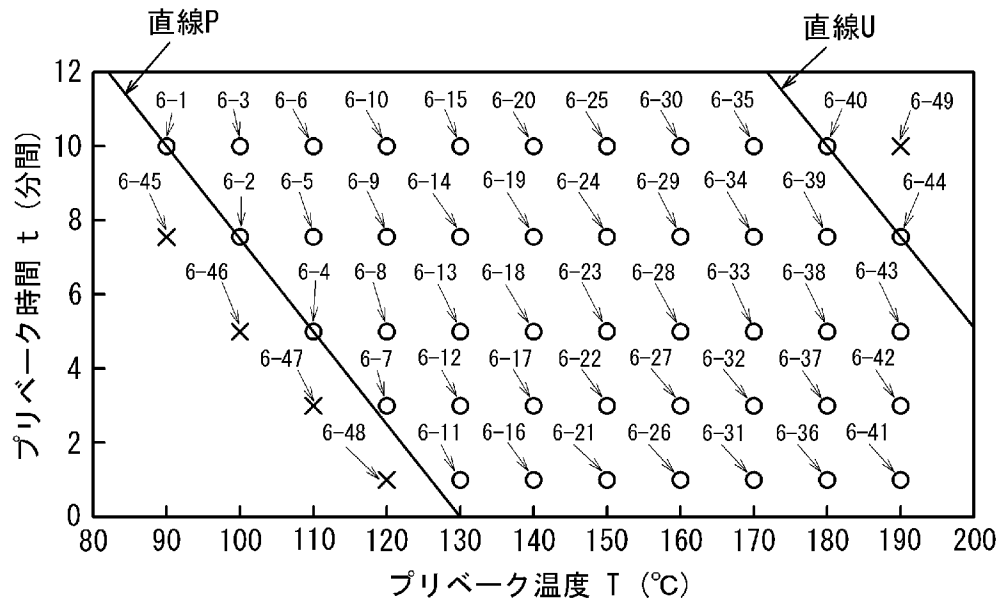
[図3A]



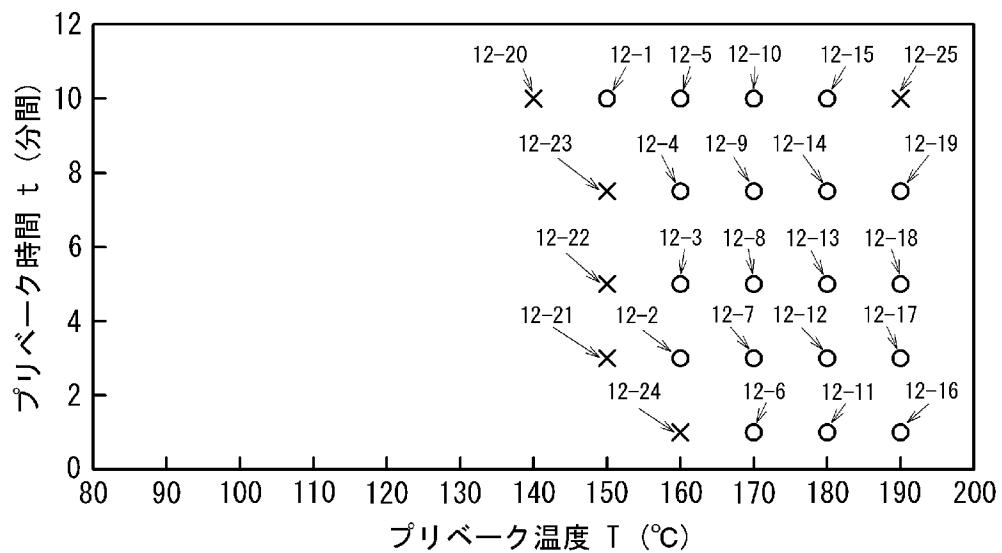
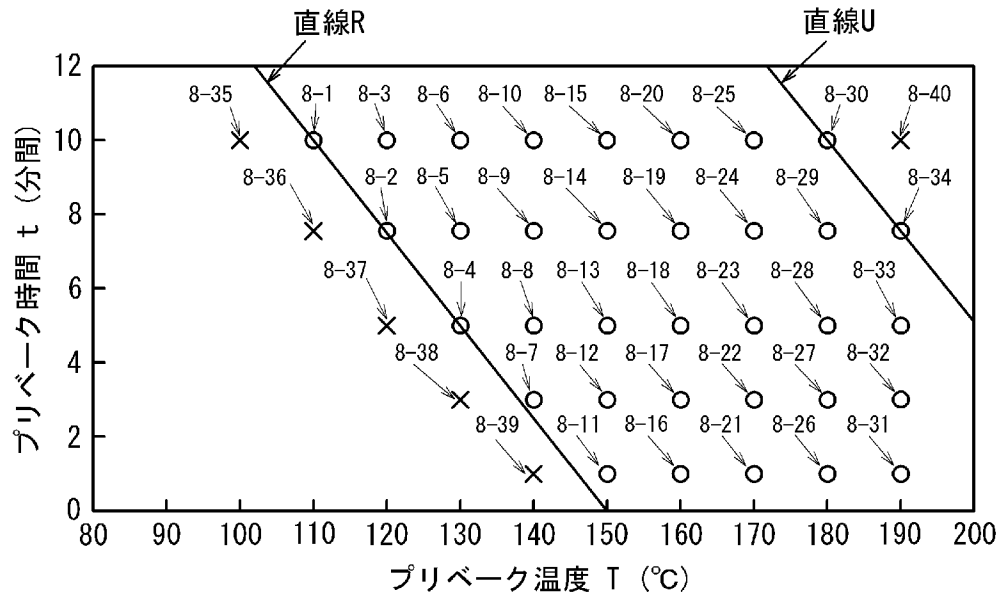
[図3B]



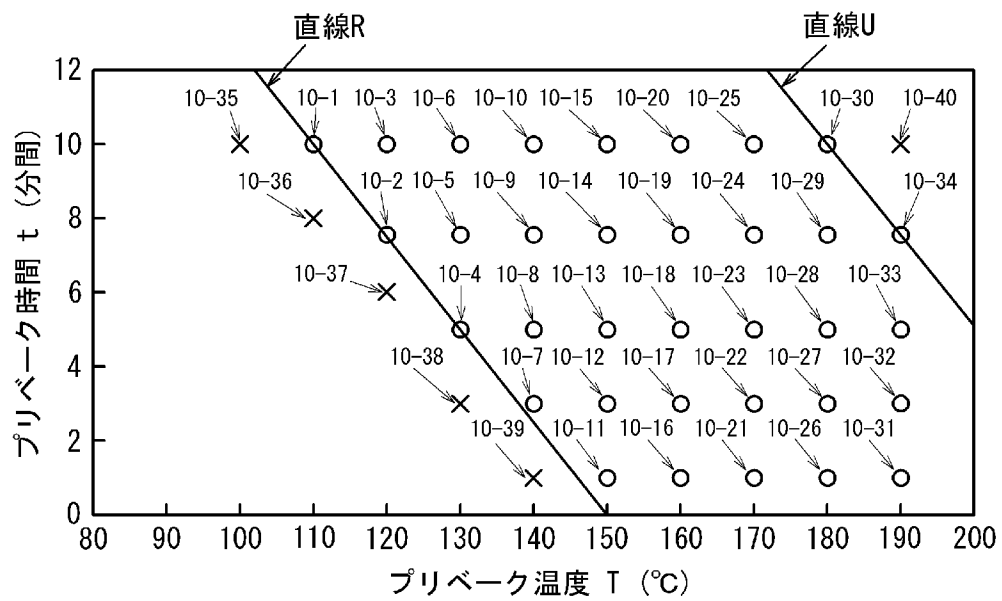
[図3C]



[図3D]



[図3E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F7/039 (2006.01) i, C08F212/04 (2006.01) i, C08F220/22 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, G03F7/38 (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)

Int. Cl. G03F7/039, C08F212/04, C08F220/22, G03F7/004, G03F7/20, G03F7/38

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/130873 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 03 August 2017 & TW 201740206 A	1-11
A	JP 61-170735 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 August 1986 (Family: none)	1-11
A	JP 59-049536 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.) 22 March 1984 (Family: none)	1-11
A	JP 2-115852 A (FUJITSU LTD.) 27 April 1990 (Family: none)	1-11
A	JP 64-046748 A (FUJITSU LTD.) 21 February 1989 (Family: none)	1-11



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
16.10.2018

Date of mailing of the international search report
30.10.2018

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/JP2018/031212

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 7-098502 A (TOSOH CORP.) 11 April 1995 (Family: none)	1-11
A	JP 5-249684 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 28 September 1993 (Family: none)	1-11
A	US 6451512 B1 (ADVANCED MICRO DEVICES INC.) 17 September 2002 & WO 2001/084599 A2 & AU 5373501 A & TW 498407 B	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F212/04(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/20(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/039, C08F212/04, C08F220/22, G03F7/004, G03F7/20, G03F7/38

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2017/130873 A1 (日本ゼオン株式会社) 2017.08.03, & TW 201740206 A	1-11
A	JP 61-170735 A (東レ株式会社) 1986.08.01, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 59-049536 A (東京芝浦電気株式会社)	1-11

☑ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

16.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

外川 敬之

2H

3718

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	1984. 03. 22, (ファミリーなし) JP 2-115852 A (富士通株式会社) 1990. 04. 27, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 64-046748 A (富士通株式会社) 1989. 02. 21, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-098502 A (東ソー株式会社) 1995. 04. 11, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-249684 A (凸版印刷株式会社) 1993. 09. 28, (ファミリーなし)	1-11
A	US 6451512 B1 (ADVANCED MICRO DEVICES INC.) 2002. 09. 17, & WO 2001/084599 A2 & AU 5373501 A & TW 498407 B	1-11