

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195995 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 251/00 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
C08F 261/04 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011329

(22) 国際出願日: 2020年3月16日(16.03.2020)

(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 2019-054620 2019年3月22日(22.03.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村 敦 (NAKAMURA Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

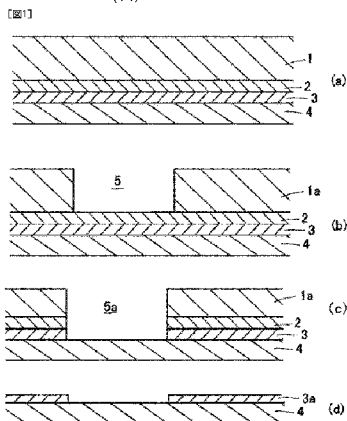
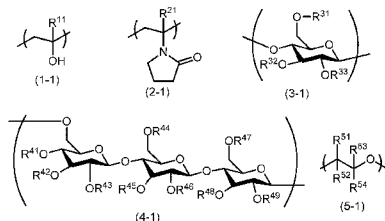
(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKs & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: MULTILAYER BODY, COMPOSITION, AND KIT FOR FORMING MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 積層体、組成物、及び、積層体形成用キット



(57) Abstract: A multilayer body which sequentially comprises a base material, an organic layer, a protective layer and a photosensitive layer in this order, and which is configured such that: the protective layer contains a resin; the resin has a branch part and a molecular chain that is bonded to the branch part; the molecular chain has at least one repeating unit that is selected from among repeating units represented by one of formulae (1-1) to (5-1); the photosensitive layer is subjected to a development process that uses a developer liquid; and the protective layer is subjected to a removal process that uses a remover liquid. A composition that is used for the formation of a protective layer or a photosensitive layer, which is contained in the above-described multilayer body; and a kit for forming a multilayer body, which is used for the formation of the above-described multilayer body. In the formulae, R¹¹ represents a hydrogen atom or a methyl group; R²¹ represents a hydrogen atom or a methyl group; each of R³¹-R³³ independently represents a substituent or a hydrogen atom; each of R⁴¹-R⁴⁹ independently represents a substituent or a hydrogen atom; and each of R⁵¹-R⁵⁴ independently represents a hydrogen atom or a substituent.

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)）

(57) 要約：基材、有機層、保護層及び感光層をこの順に含み、上記保護層が樹脂を含み、上記樹脂が分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、上記分子鎖が式（1-1）～式（5-1）のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有し、上記感光層は現像液を用いた現像に供せられ、上記保護層は剥離液を用いた除去に供せられる、積層体、上記積層体に含まれる保護層又は感光層の形成に用いられる組成物、及び、上記積層体の形成に用いられる積層体形成用キット；式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{41} \sim R^{49}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{51} \sim R^{54}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

明 細 書

発明の名称： 積層体、組成物、及び、積層体形成用キット

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、組成物、及び、積層体形成用キットに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機半導体を用いた半導体デバイスなど、パターニングされた有機層を利用したデバイスが広く用いられている。

例えば有機半導体を用いたデバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体を用いたデバイスと比べて簡便なプロセスにより製造される、分子構造を変化させることで容易に材料特性を変化させられる、等の特性を有している。また、材料のバリエーションが豊富であり、無機半導体では成し得なかったような機能や素子を実現することが可能になると考えられている。有機半導体は、例えば、有機太陽電池、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、有機光ディテクター、有機電界効果トランジスタ、有機電界発光素子、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子等の電子機器に適用される可能性がある。

このような有機半導体等の有機層のパターニングを、有機層と、感光層（例えば、レジスト層）等の層と、を含む積層体を用いて行うことが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、パターン形成における現像に用いられる有機溶剤を含む現像液から、基板ないし基板上に形成された膜を保護する保護膜の形成に用いられ、ヒドロキシ基を有する主鎖構造が相違する2種以上の樹脂と水とを含有する樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-098889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このように、有機半導体等の有機層のパターニングにおいては、例えば、感光層を露光、及び、現像して感光層のパターンを形成し、上記感光層のパターンをマスクパターンとして用いて、保護層及び有機層をエッチングによりパターニングする方法、上記感光層のパターンをマスクパターンとして用いて、保護層を水等により現像し、上記保護層のパターンをマスクパターンとして用いて有機層をエッチングによりパターニングする方法等が行われている。

このような方法において、エッチング後に保護層を水等の剥離液を用いて除去することが行われており、上記除去における保護層の除去性に優れることが求められている。

[0006] 本発明は、エッチング後の保護層の除去性に優れる積層体、上記積層体に含まれる保護層又は感光層の形成に用いられる組成物、及び、上記積層体の形成に用いられる積層体形成用キット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

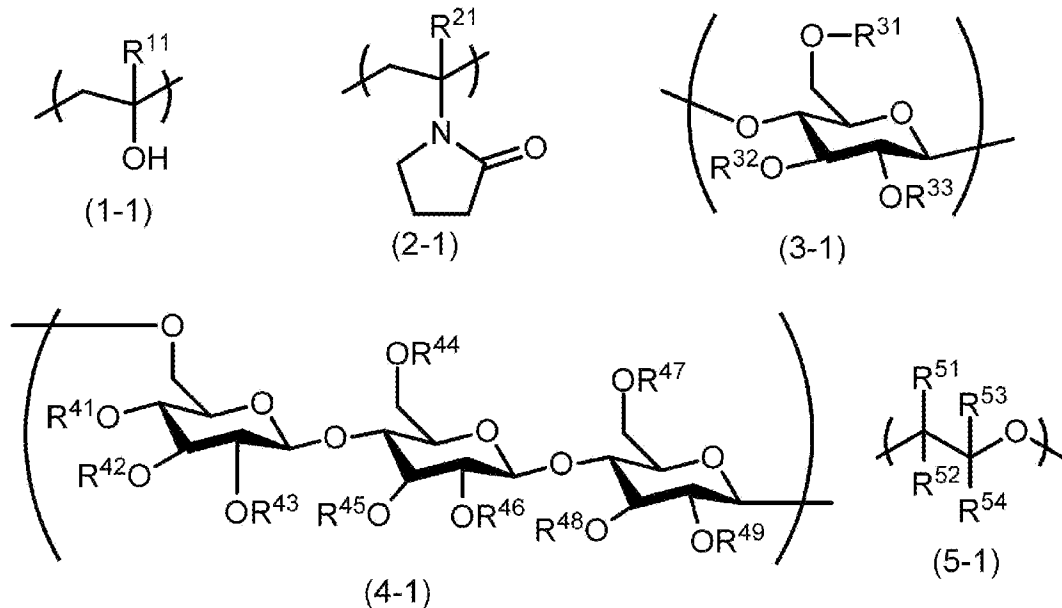
[0007] 本発明の代表的な実施態様を以下に示す。

<1> 基材、有機層、保護層及び感光層をこの順に含み、
上記保護層が樹脂を含み、
上記樹脂が分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、
上記樹脂が水溶性樹脂であり、
上記感光層は現像液を用いた現像に供せられ、
上記保護層は剥離液を用いた除去に供せられる、
積層体。

<2> 上記分子鎖が式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有する、<1>に記載の積層体。

積層体；

[化1]



式(1-1)～式(5-1)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{41} \sim R^{49}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{51} \sim R^{54}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

<3> 上記樹脂が水溶性樹脂である、<1>又は<2>に記載の積層体。

<4> 上記分子鎖における繰返し単位の構成比率と、上記樹脂中の他の分子鎖における繰返し単位の構成比率とが、10モル%以上異なる、<1>～<3>のいずれか1つに記載の積層体。

<5> 上記分子鎖が式(1-1)で表される繰返し単位、又は、式(2-1)で表わされる繰返し単位を有する、<1>～<4>のいずれか1つに記載の積層体。

<6> 上記樹脂が、ポリビニルアルコール-*graft*-ポリビニルピロリドン、又は、ポリエチレングリコール-*graft*-ポリビニルアルコールである、<1>～<5>のいずれか1つに記載の積層体。

<7> 上記保護層が、上記樹脂とは異なる他の樹脂を更に含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の積層体。

<8> 上記現像がネガ型現像である、<1>～<7>のいずれか1つに記載

載の積層体。

< 9 > 上記現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量が、90～100質量%である、< 1 >～< 8 >のいずれか1つに記載の積層体。

< 10 > 樹脂を含み、

上記樹脂が分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、

上記樹脂が水溶性樹脂であり、

< 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の積層体に含まれる上記保護層の形成に用いられる組成物。

< 11 > < 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の積層体に含まれる上記感光層の形成に用いられる組成物。

< 12 > 下記A及びBを含む、積層体形成用キット；

A：樹脂を含み、上記樹脂が分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、上記樹脂が水溶性樹脂であり、< 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の積層体に含まれる上記保護層の形成に用いられる組成物；

B：< 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の積層体に含まれる上記感光層の形成に用いられる組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、エッチング後の保護層の除去性に優れる積層体、上記積層体に含まれる保護層又は感光層の形成に用いられる組成物、及び、上記積層体の形成に用いられる積層体形成用キットが提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の好ましい実施形態に係る積層体の加工過程を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記して

いない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等の活性光線又は放射線が挙げられる。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの双方、又は、いずれかを表す。

本明細書において、構造式中のMeはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Buはブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

本明細書において、特段の記載がない限り、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により測定したポリエチレンオキサイド（PEO）換算値である。

本明細書において、特段の記載がない限り、（メタ）アクリル樹脂等の非水溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、GPC法により測定したポリスチレン換算値である。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、「上」「下」と記載したときには、その構造の上側又

は下側であればよい。すなわち、他の構造を介在していてもよく、接している必要はない。なお、特に断らない限り、有機層からみた感光層側の方向を「上」、有機層からみた基材側の方向を「下」と称する。

本明細書において、特段の記載がない限り、組成物は、組成物に含まれる各成分として、その成分に該当する2種以上の化合物を含んでもよい。また、特段の記載がない限り、組成物における各成分の含有量とは、その成分に該当する全ての化合物の合計含有量を意味する。

本明細書において、特段の記載がない限り、構造式中の波線部又は*（アスタリスク）は他の構造との結合部位を表す。

本発明における気圧は、特に述べない限り、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ （1気圧）とする。本発明における温度は、特に述べない限り、 23°C とする。

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0011]（積層体）

本発明の積層体は、基材、有機層、保護層及び感光層をこの順に含み、上記保護層が樹脂を含み、上記樹脂が分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、上記樹脂が水溶性樹脂であり、上記感光層は現像液を用いた現像に供せられ、上記保護層は剥離液を用いた除去に供せられる。

以下、分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有し、水溶性樹脂である樹脂を、「特定樹脂」ともいう。

[0012] 本発明の積層体においては、エッチング後の保護層の除去性に優れる。上記効果が得られる理由としては、下記のように推測される。

[0013] 従来、例えば、直鎖型のポリビニルアルコール（PVA）等の水溶性樹脂を保護層に用い、感光層のパターンをマスクパターンとしたエッチングにより保護層及び有機層を除去し、その後、剥離液を用いて保護層を除去することにより、有機層をパターンニングする方法、又は、上記感光層のパターンをマスクパターンとして用いて、保護層を水等により現像し、上記保護層のパターンをマスクパターンとして用いて有機層をエッチングにより除去し、そ

の後、剥離液を用いて保護層を除去することによりパターニングする方法が行われている。

本発明者は、上記エッチング後の保護層において、剥離液による除去性が低下する場合があることを見出した。

これは、例えばエッチングガス等に触れた部位の保護層に含まれるPVA等が高分子化するため、水等の剥離液による除去性（例えば、水等の剥離液への溶解性）が低下する、等の理由によるものであると推測される。

そこで本発明者らは鋭意検討した結果、保護層が特定樹脂を含むことにより、エッチング後の保護層の除去性に優れることを見出した。

上記理由は定かではないが、特定樹脂は、分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有する、という特定の構造を有する樹脂であり、かつ、水溶性樹脂である。このような特定樹脂が仮に高分子化したとしても、水等の剥離液による除去性が低下しにくいためであると推測される。

[0014] ここで、特許文献1においては、保護層に上記特定樹脂を含むことについては記載も示唆もない。

[0015] 本発明の積層体は、積層体に含まれる有機層のパターニングに用いることができる。

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る積層体の加工過程を模式的に示す概略断面図である。本発明の一実施形態においては、図1(a)に示した例のように、基材4の上に有機層3（例えば、有機半導体層）が配設されている。更に、有機層3を保護する保護層2が接する形でその表面に配設されている。有機層3と保護層2の間には他の層が設けられていてもよいが、本発明の効果がより得られやすい観点からは、有機層3と保護層2とが直接接している態様が、好ましい態様の一例として挙げられる。また、この保護層の上に感光層1が配置されている。感光層1と保護層2とは直接接していてもよいし、感光層1と保護層2との間に他の層が設けられていてもよい。

図1(b)には、感光層1の一部を露光現像した状態の一例が示されている。例えば、所定のマスク等を用いる等の方法により感光層1を部分的に露

光し、露光後に有機溶剤等の現像液を用いて現像することにより、除去部5における感光層1が除去され、露光現像後の感光層1aが形成される。このとき、保護層2は現像液により除去されにくいため残存し、有機層3は残存した上記保護層2によって現像液によるダメージから保護される。

図1(c)には、保護層2と有機層3の一部を除去した状態の一例が示されている。例えば、ドライエッチング処理等により、現像後の感光層(レジスト)1aのない除去部5における保護層2と有機層3とを除去することにより、保護層2及び有機層3に除去部5aが形成される。このようにして、除去部5aにおいて有機層3を取り除くことができる。すなわち、有機層3のパターニングを行うことができる。

図1(d)には、上記パターニング後に、感光層1a及び保護層2を除去した状態の一例が示されている。例えば、上記図1(c)に示した状態の積層体における感光層1a及び保護層2を水を含む剥離液で洗浄する等により、加工後の有機層3a上の感光層1a及び保護層2が除去される。

以上のとおり、本発明の好ましい実施形態によれば、有機層3に所望のパターンを形成し、かつレジストとなる感光層1と保護膜となる保護層2を除去することができる。これらの工程の詳細は後述する。

[0016] <基材>

本発明の積層体は基材を含む。

基材としては、例えば、シリコン、石英、セラミック、ガラス、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムなどの種々の材料により形成された基材が挙げられ、用途に応じていかなる基材を選択してもよい。例えば、フレキシブルな素子に用いる場合にはフレキシブルな材料により形成された基材を用いることができる。また、基材は複数の材料により形成された複合基材や、複数の材料が積層された積層基材であってもよい。

また、基材の形状も特に限定されず、用途に応じて選択すればよく、例えば、板状の基材(以下「基板」ともいう。)が挙げられる。基板の厚さ等に

についても、特に限定されない。

[0017] <有機層>

本発明における積層体は、有機層を含む。

有機層としては、有機半導体層、樹脂層等が挙げられる。

本発明に係る積層体において、有機層は基材よりも上に含まれていればよく、基材と有機層とが接していてもよいし、有機層と基材との間に別の層が更に含まれていてもよい。

[0018] [有機半導体層]

有機半導体層は、半導体の特性を示す有機材料（「有機半導体化合物」ともいう。）を含む層である。

[0019] ー有機半導体化合物ー

有機半導体化合物には、無機材料からなる半導体の場合と同様に、正孔をキャリアとして伝導する p 型有機半導体化合物と、電子をキャリアとして伝導する n 型有機半導体化合物がある。

有機半導体層中のキャリアの流れやすさはキャリア移動度 μ で表される。用途にもよるが、一般に移動度は高い方がよく、 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが更に好ましい。移動度 μ は電界効果トランジスタ（FET）素子を作製したときの特性や飛行時間計測（TOF）法により求めることができる。

[0020] 有機半導体層に使用し得る p 型有機半導体化合物としては、ホール（正孔）輸送性を示す材料であれば有機半導体材料のうちいかなる材料を用いてもよいが、好ましくは p 型 π 共役高分子化合物（例えば、置換又は無置換のポリチオフェン（例えば、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT、シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製）など）、ポリセレノフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリアニリンなど）、縮合多環化合物（例えば、置換又は無置換のアントラセン、テトラセン、ペンタセン、アントラジチオフェン、ヘ

キサベンゾコロネンなど)、トリアリールアミン化合物(例えば、*m*-MT DATA (4, 4', 4''-Tris [(3-methylphenyl) phenylamino] triphenylamine)、2-T NATA (4, 4', 4''-Tris [2-naphthyl (phenyl) amino] triphenylamine)、NPD (N, N'-Di [(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl]-1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine)、TPD (N, N'-Diphenyl-N, N'-di (*m*-tolyl) benzidine、mCP (1, 3-bis (9-carbazolyl) benzene)、CBP (4, 4'-bis (9-carbazolyl)-2, 2'-biphenyl) など)、ヘテロ5員環化合物(例えば、置換又は無置換のオリゴチオフェン、TTF (Tetrathiafulvalene) など)、フタロシアニン化合物(置換又は無置換の各種中心金属のフタロシアニン、ナフタロシアニン、アントラシアニン、テトラピラジノポルフィラジン)、ポルフィリン化合物(置換又は無置換の各種中心金属のポルフィリン)、カーボンナノチューブ、半導体ポリマーを修飾したカーボンナノチューブ、グラフェンのいずれかであり、より好ましくはp型 π 共役高分子化合物、縮合多環化合物、トリアリールアミン化合物、ヘテロ5員環化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物のいずれかであり、更に好ましくは、p型 π 共役高分子化合物である。

[0021] 有機半導体層に使用し得るn型半導体化合物としては、電子輸送性を有するものであれば有機半導体材料のうち、いかなるものでもよいが、好ましくはフラーレン化合物、電子欠乏性フタロシアニン化合物、ナフタレンテトラカルボニル化合物、ペリレンテトラカルボニル化合物、TCNQ化合物(テトラシアノキノジメタン化合物)、ヘキサアザトリフェニレン化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジジン系化合物、カルバゾール系化合物、フェナントロリン系化合物、ペリレン系化合物、キノリノール配位子アルミニウム系化合物、ピリジンフェニル配位子イリジウム系化合物、n型 π 共役高分子

化合物であり、より好ましくはフラーレン化合物、電子欠乏性フタロシアニン化合物、ナフタレンテトラカルボニル化合物、ペリレンテトラカルボニル化合物、 n 型 π 共役高分子化合物であり、特に好ましくはフラーレン化合物、ヘキサアザトリフェニレン化合物、 n 型 π 共役高分子化合物である。本発明において、フラーレン化合物とは、置換又は無置換のフラーレンを指し、フラーレンとしては C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{96} 、 C_{116} 、 C_{180} 、 C_{240} 、 C_{540} フラーレンなどのいずれでもよいが、好ましくは置換又は無置換の C_{60} 、 C_{70} 、 C_{86} フラーレンであり、特に好ましくはPCBM（[6, 6]－フェニル－ C_{61} －酪酸メチルエステル、シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製など）及びその類縁体（ C_{60} 部分を C_{70} 、 C_{86} 等に置換したもの、置換基のベンゼン環を他の芳香環又はヘテロ環に置換したもの、メチルエステルを n －ブチルエステル、 i －ブチルエステル等に置換したもの）である。

電子欠乏性フタロシアニン化合物とは、電子求引基が4つ以上結合した各種中心金属のフタロシアニン（ $F_{16}MPc$ 、 $FPc-S8$ など、ここで、 M は中心金属を、 Pc はフタロシアニンを、 $S8$ は（ n -octylsulfonyl基）を表す）、ナフタロシアニン、アントラシアニン、置換又は無置換のテトラピラジノポルフィラジンなどである。ナフタレンテトラカルボニル化合物としてはいかなるものでもよいが、好ましくはナフタレンテトラカルボン酸無水物（NTCDA）、ナフタレンビスイミド化合物（NTCDI）、ペリノン顔料（Pigment Orange 43、Pigment Red 194など）である。

ペリレンテトラカルボニル化合物としてはいかなるものでもよいが、好ましくはペリレンテトラカルボン酸無水物（PTCDA）、ペリレンビスイミド化合物（PTCDI）、ベンゾイミダゾール縮環体（PV）である。

TCNQ化合物とは、置換又は無置換のTCNQ及び、TCNQのベンゼン環部分を別の芳香環やヘテロ環に置き換えたものであり、例えば、TCNQ、TCNAQ（テトラシアノキノジメタン）、TCN3T（2, 2'－（

(2E, 2' ' E) - 3' , 4' - Alkyl substituted - 5H, 5' ' H - [2, 2' : 5' , 2' ' - terthiophene] - 5, 5' ' - diylidene) dimalononitrile derivatives) などである。更にグラフェンも挙げられる。

ヘキサアザトリフェニレン化合物とは、1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン骨格を有する化合物であり、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン (HAT-CN) が好ましく挙げられる。

ポリチオフェン系化合物とは、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) 等のポリチオフェン構造を有する化合物であり、PEDOT:PSS (ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) 及びポリスチレンスルホン酸 (PSS) からなる複合物) 等が挙げられる。

ベンジジン系化合物とは、分子内にベンジジン構造を有する化合物であり、N, N' -ビス (3-メチルフェニル) -N, N' -ジフェニルベンジジン (TPD)、N, N' -ジー [(1-ナフチル) -N, N' -ジフェニル] -1, 1' -ビフェニル) -4, 4' -ジアミン (NPD) 等が挙げられる。

カルバゾール系化合物とは、分子内にカルバゾール環構造を有する化合物であり、4, 4' -ビス (N-カルバゾリル) -1, 1' -ビフェニル (CBP) 等が挙げられる。

フェナントロリン系化合物とは、分子内にフェナントロリン環構造を有する化合物であり、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (BCP) 等が挙げられる。

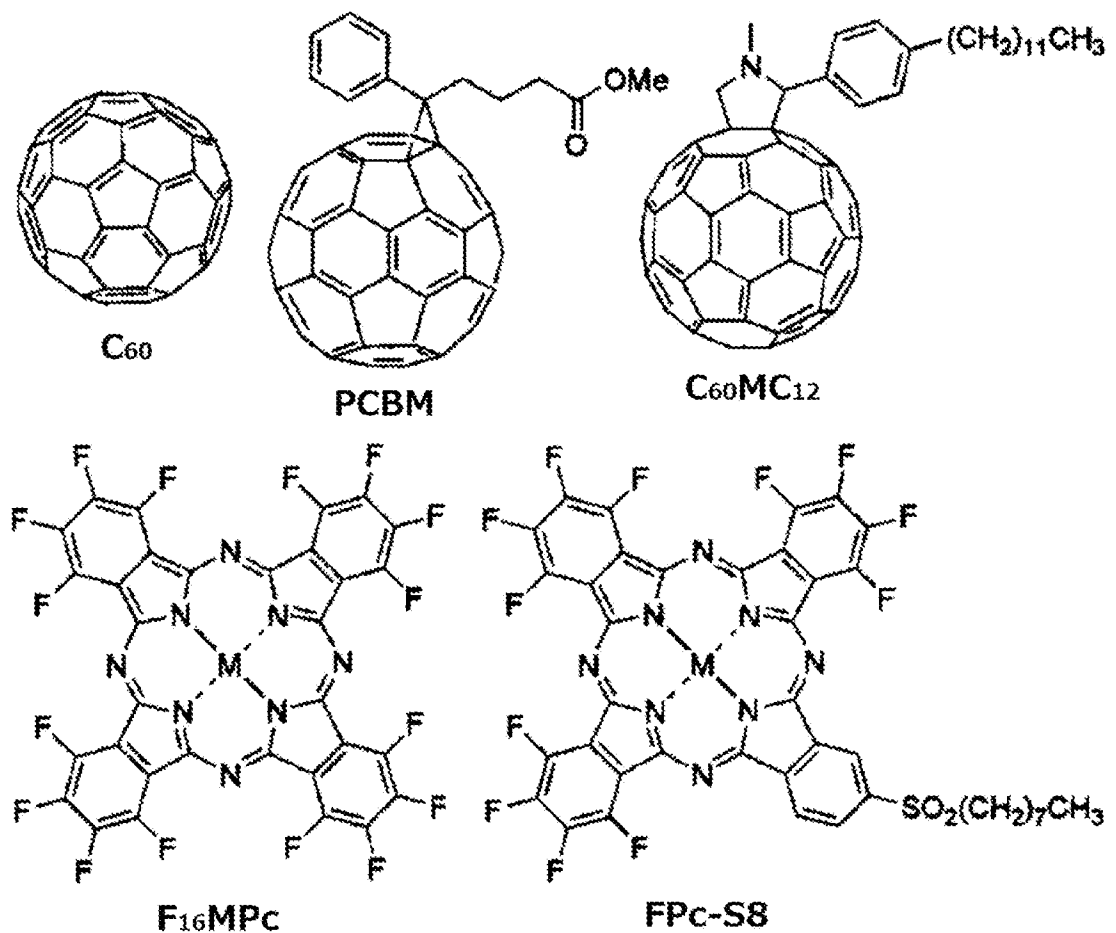
ピリジンフェニル配位子イリジウム系化合物とは、フェニルピリジン構造を配位子とするイリジウム錯体構造を有する化合物であり、ビス (3, 5-ジフルオロ-2- (2-ピリジルフェニル) - (2-カルボキシピリジル) イリジウム (III) (Firpic)、トリス (2-フェニルピリジナト) イリジウム (III) (Ir(ppy)₃) 等が挙げられる。

キノリノール配位子アルミニウム系化合物とは、キノリノール構造を配位子とするアルミニウム錯体構造を有する化合物であり、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等が挙げられる。

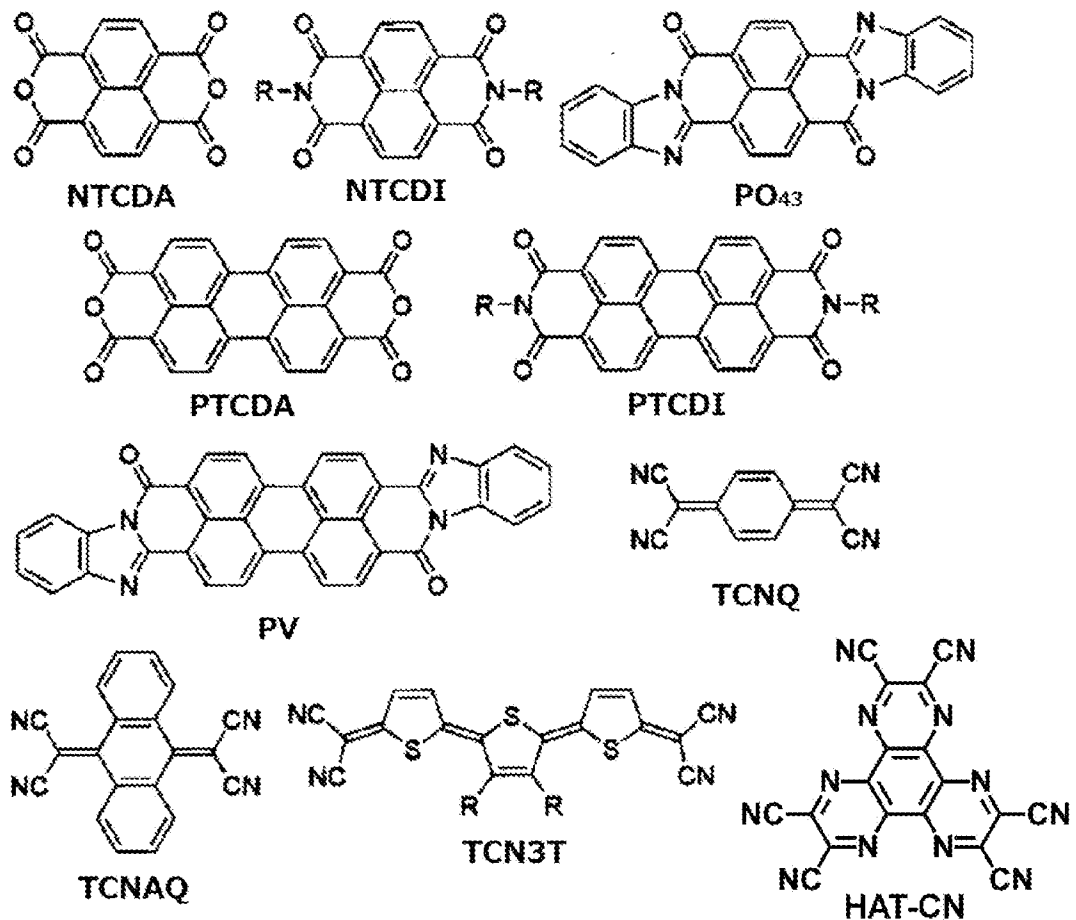
n型有機半導体化合物の特に好ましい例を以下に構造式で示す。

[0022] なお、式中のRとしては、いかなるものでも構わないが、水素原子、置換又は無置換で分岐又は直鎖のアルキル基（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは1～12、更に好ましくは1～8のもの）、置換又は無置換のアリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、更に好ましくは6～14のもの）のいずれかであることが好ましい。構造式中のMeはメチル基であり、Mは金属元素である。

[0023] [化2]



[化3]



有機半導体層に含まれる有機半導体化合物は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

有機半導体層の全質量に対する有機半導体化合物の含有量は、1～100質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましい。

[0024] バインダー樹脂ー

有機半導体層は、バインダー樹脂を更に含んでもよい。

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン等の絶縁性ポリマー、及びこれらの共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の光伝導性ポリマ

一、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレン等の導電性ポリマーなどを挙げることができる。

有機半導体層は、バインダー樹脂を、1種のみ含有してもよく、2種以上を含有してもよい。有機半導体層の機械的強度を考慮すると、ガラス転移温度の高いバインダー樹脂が好ましく、電荷移動度を考慮すると、極性基を有しない構造の光伝導性ポリマー又は導電性ポリマーよりなるバインダー樹脂が好ましい。

有機半導体層がバインダー樹脂を含む場合、バインダー樹脂の含有量は、有機半導体層の全質量に対し、0.1～30質量%であることが好ましい。

[0025] ー膜厚ー

有機半導体層の膜厚は、特に制限されず、最終的に製造されるデバイスの種類などにより異なるが、好ましくは5 nm～50 μ m、より好ましくは10 nm～5 μ m、更に好ましくは20 nm～500 nmである。

[0026] ー有機半導体層形成用組成物ー

有機半導体層は、例えば、溶剤と、有機半導体化合物と、を含有する有機半導体層形成用組成物を用いて形成される。

形成方法の一例としては、有機半導体層形成用組成物を、基材上に層状に適用し、乾燥して製膜する方法が挙げられる。適用方法としては、例えば、後述する保護層における保護層形成用組成物の適用方法についての記載を参照できる。

[0027] 有機半導体層形成用組成物に含まれる溶剤としては、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤；メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、

シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶剤；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル系溶剤；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、1－メチル－2－ピロリドン、1－メチル－2－イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキサイド等の極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

有機半導体層形成用組成物の全質量に対する有機半導体化合物の含有量は、0.1～80質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましい。上記有機半導体の含有量は、形成したい有機半導体層の厚さ等に応じて、適宜設定すればよい。

[0028] また、有機半導体層形成用組成物は、上述のバインダー樹脂を更に含んでもよい。

バインダー樹脂は、有機半導体層形成用組成物に含まれる溶剤に溶解していてもよいし、分散していてもよい。

また、有機半導体層形成用組成物がバインダー樹脂を含む場合、バインダー樹脂の含有量は、有機半導体層形成用組成物の全固形分に対し、0.1～30質量%であることが好ましい。

[0029] 有機半導体層形成用組成物は、上記有機半導体化合物以外の他の半導体材料を含んでもよいし、他の添加剤を更に含んでもよい。上記他の半導体材料、又は、上記他の添加剤を含有する有機半導体層形成用組成物を用いることにより、他の半導体材料、又は、他の添加剤を含むブレンド膜を形成することが可能である。

例えば、光電変換層を作製する場合等に、他の半導体材料を更に含む有機半導体層形成用組成物を用いること等ができる。

また、製膜の際、基材を加熱又は冷却してもよく、基材の温度を変化させることで有機半導体層の膜質や膜中での分子のパッキングを制御することが可能である。基材の温度としては特に制限はないが、好ましくは－200℃

～400℃、より好ましくは－100℃～300℃、更に好ましくは0℃～200℃である。

形成された有機半導体層は、後処理により特性を調整することができる。例えば、形成された有機半導体層に対し、加熱処理、蒸気化した溶剤への暴露処理等を行うことにより、膜のモルホロジーや膜中での分子のパッキングを変化させ、所望の特性を得ることなども考えられる。また、形成された有機半導体層を、酸化性又は還元性のガス又は溶剤等の物質に曝す、あるいはこれらを混合することで酸化あるいは還元反応を起こすことにより、膜中のキャリア密度を調整することができる。

[0030] 〔樹脂層〕

樹脂層は、上記有機半導体層以外の有機層であって、樹脂を含む層である。

樹脂層に含まれる樹脂としては、特に限定されないが、（メタ）アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、などが挙げられる。

これらの中でも、本発明の効果が得られやすい観点からは、（メタ）アクリル樹脂が好ましく挙げられる。

また、樹脂層に含まれる樹脂は、非水溶性の樹脂であることが好ましく、25℃における100gの水に対する溶解量が0.1g以下である樹脂がより好ましく、上記溶解量が0.01g以下である樹脂が更に好ましい。

[0031] 樹脂層は、樹脂以外に、着色剤、分散剤、屈折率調整剤、等の公知の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤の種類及び含有量は、公知の技術を参考に用途に応じて適宜設計すればよい。

樹脂層の用途としては、カラーフィルター等の着色層、屈折率調整層等の

高屈折率層又は低屈折率層、配線の絶縁層等が挙げられる。

[0032] ー膜厚ー

樹脂層の膜厚は、特に制限されず、最終的に製造されるデバイスの種類又は有機層自体の種類などにより異なるが、好ましくは $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

[0033] ー樹脂層形成用組成物ー

樹脂層は、例えば、樹脂と溶剤とを含む樹脂層形成用組成物を用いて形成される。形成方法の一例としては、樹脂層形成用組成物を、基材上に層状に適用し、乾燥して製膜する方法が挙げられる。適用方法としては、例えば、後述する保護層における保護層形成用組成物の適用方法についての記載を参酌できる。

また樹脂層は、樹脂の原料を含む樹脂層形成用組成物を用いて形成されてもよい。例えば、樹脂の原料として、樹脂の前駆体である樹脂を含む樹脂層形成用組成物、又は、樹脂におけるモノマー単位を構成する重合性化合物（重合性基を有する化合物）、及び、必要に応じて重合開始剤等を含む樹脂層形成用組成物を、基材上に層状に適用し、乾燥及び硬化の少なくとも一方を行い製膜する方法が挙げられる。適用方法としては、例えば、後述する保護層における保護層形成用組成物の適用方法についての記載を参酌できる。硬化方法としては、樹脂の前駆体の種類、重合開始剤の種類等に応じて、加熱、露光等の公知の方法を用いればよい。

[0034] <保護層>

本発明における保護層は、特定樹脂を含む。

保護層は、現像液に対する溶解量が $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ において 10 nm/s 以下の層であることが好ましく、 1 nm/s g/L 以下の層であることがより好ましい。上記溶解量の下限は特に限定されず、 0 nm/s 以上であればよい。

[0035] [特定樹脂]

特定樹脂は、分岐部と上記分岐部に結合した分子鎖を有する。

上記分子鎖は、繰返し単位を有する分子鎖であることが好ましく、後述する式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有することが好ましい。

特定樹脂は、分岐部を有していれば、櫛型高分子（グラフトポリマー）であっても、星型高分子（スターポリマー）であっても、ペンダント分子鎖を有する高分子等の高分子であってもよく、分子鎖が分岐部に結合していれば特に限定されないが、櫛型高分子又は星形高分子が好ましく、櫛型高分子がより好ましい。

特定樹脂が櫛型高分子である場合、上記分子鎖を側鎖（グラフト鎖）として有する櫛型高分子であることが好ましい。

[0036] また、特定樹脂は、水溶性樹脂である。

水溶性樹脂とは、23℃における水100gに対して1g以上溶解する樹脂をいい、5g以上溶解する樹脂が好ましく、10g以上溶解する樹脂がより好ましく、30g以上であることが更に好ましい。上限はないが、100gであることが实际的である。

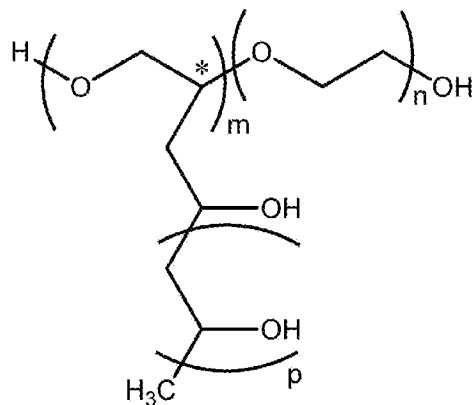
[0037] また、本発明においては、水溶性樹脂として、アルコール溶解性の樹脂も用いることができる。アルコール溶解性の樹脂としては、ポリビニルアセタールを挙げることができる。溶剤として利用できるアルコールとして、通常用いられるものを選定すればよいが、例えば、イソプロピルアルコールが挙げられる。アルコール溶解性樹脂とは、23℃におけるアルコール（例えば）100gに対する溶解度が1g以上である樹脂をいい、10g以上である樹脂が好ましく、20g以上であることがより好ましい。上限はないが、30g以下であることが实际的である。なお、特に断らない限り、本発明においては、アルコール溶解性樹脂を水溶性樹脂に含めて定義することとする。

[0038] 一分岐部－

特定樹脂は、分岐部を少なくとも1つ有していればよいが、1分子当たり分岐部を1～1,000個有していることが好ましく、10～100個有していることがより好ましい。

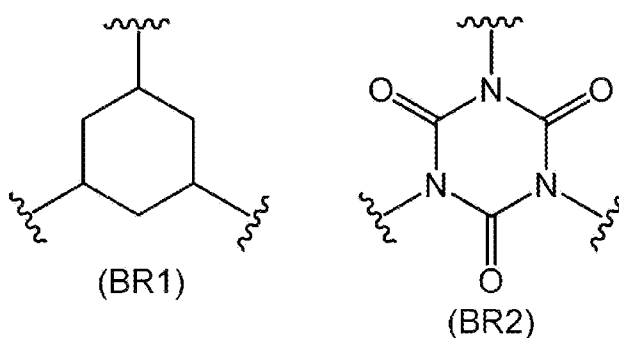
分岐部は、3官能性以上の分岐部であることが好ましく、3～5官能性の分岐部であることがより好ましく、3官能性の分岐部であることがより好ましい。本開示において、f官能性の分岐部とは、線状分子鎖がf本結合している分岐部をいい、例えば下記構造の樹脂における*により示した分岐部は、3官能性の分岐部である。また、下記構造の樹脂中、m、n及びpはそれぞれ独立に2以上の整数を表し、m個の構成単位及びn個の構成単位はランダムに配列している。

[化4]



[0039] 分岐部は、上記*で示されたように1つの炭素原子により構成されていてもよいし、例えば下記式（BR1）又は下記式（BR2）のように、複数の元素により構成されていてもよい。下記式（BR1）又は下記式（BR2）中、波線部は他の構造との結合部位を表し、下記式（BR1）により表される分岐部及び下記式（BR2）により表される分岐部は、いずれも3官能性の分岐部である。

[化5]



その他、分岐部の構造としては、特に限定されず、分子鎖の構造により決定されればよい。

[0040] ー分子鎖ー

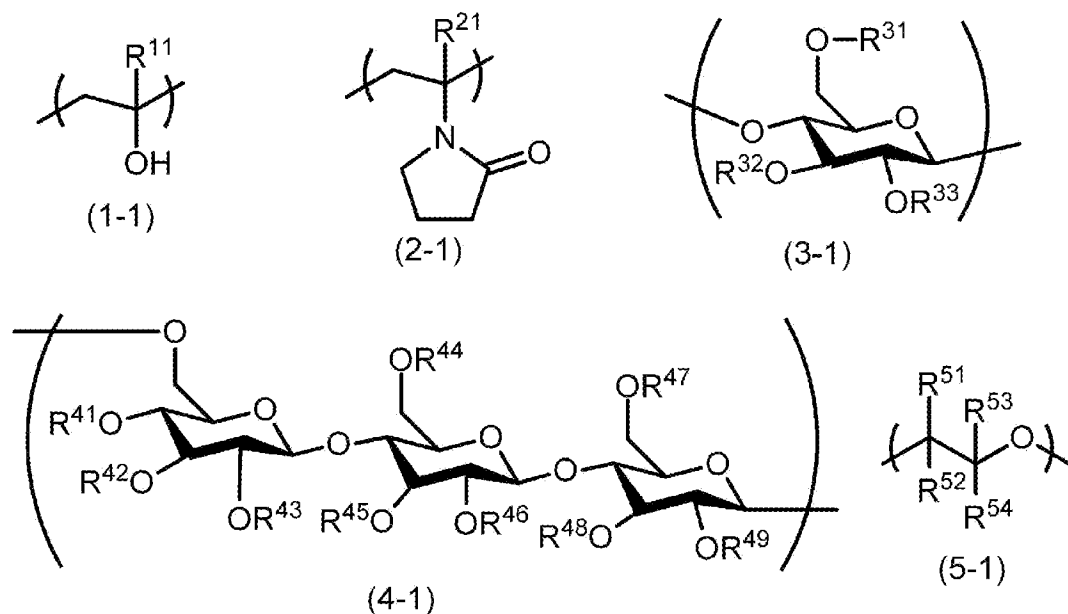
上記分岐部に結合した分子鎖は、繰返し単位を有する分子鎖であっても、繰返し単位を有しない分子鎖であってもよいが、繰返し単位を有する分子鎖であることが好ましい。

繰返し単位を有しない分子鎖としては、例えば、キサンタンガムにおける側鎖等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

上記分岐部に結合した分子鎖は、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有することが好ましい。

これらの中でも、分子鎖は、式(1-1)で表される繰返し単位、又は、式(2-1)で表わされる繰返し単位を有することが好ましい。

[化6]



式(1-1)～式(5-1)中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表し、R²¹は水素原子又はメチル基を表し、R³¹～R³³はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、R⁴¹～R⁴⁹はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、R⁵¹～R⁵⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0041] 分子鎖は更に分岐部を有していてもよいが、分岐部を有しないことが好ましい。分子鎖が更に分岐部を有する場合、上記分子部に結合する分子鎖は、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有することが好ましい。

分子鎖の重量平均分子量(分岐点から、分子鎖の末端までの分子量)は1,000～50,000であることが好ましく、1,000～30,000であることがより好ましい。

[0042] <<式(1-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖>>

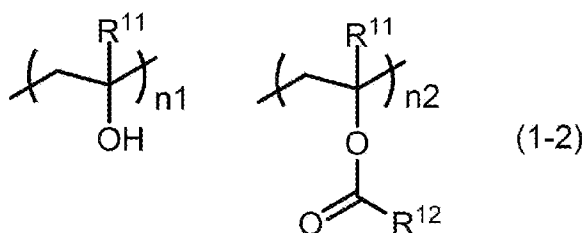
式(1-1)中、 R^{11} は水素原子が好ましい。

式(1-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(1-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式(1-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(1-1)で表される繰返し単位を、分子鎖の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、40質量%～100質量%含むことがより好ましい。

式(1-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖としては、下記式(1-2)で表される2つの繰返し単位を含む分子鎖が挙げられる。

[化7]



式(1-2)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{12} は置換基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は質量基準での分子中の構成比率を表す。

式(1-2)中、 R^{11} は式(1-1)における R^{11} と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(1-2)中、 R^{12} としては $-L^P-T^P$ で表される基が挙げられる。 L^P は単結合又は後述する連結基 L である。 T^P は置換基であり、後述する置換基

Tの例が挙げられる。なかでも、 $R^{1,2}$ としては、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、又はアリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい）等の炭化水素基が好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基は本発明の効果を奏する範囲で更に置換基Tで規定される基を有していてもよい。

式(1-2)中、 n_1 及び n_2 は質量基準での分子中の構成比率を表し、それぞれ独立に、10質量%以上100質量%未満である。ただし $n_1 + n_2$ が100質量%を超えることはない。 $n_1 + n_2$ が100質量%未満の場合、その他の繰返し単位を更に含むことを意味する。

[0043] <<式(2-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖>>

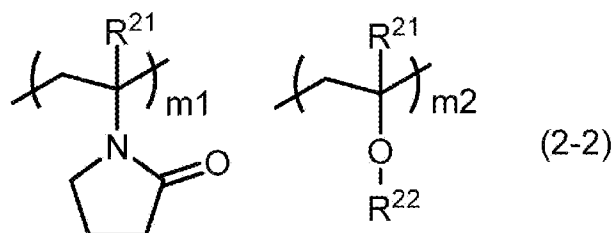
式(2-1)中、 R^{21} は水素原子が好ましい。

式(2-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(2-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

[0044] 式(2-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(2-1)で表される繰返し単位を、分子鎖の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、40質量%～100質量%含むことがより好ましい。

式(2-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖としては、下記式(2-2)で表される2つの繰返し単位を含む分子鎖が挙げられる。

[化8]



式(2-2)中、 R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は置換基を表し、 m_1 及び m_2 は質量基準での分子中の構成比率を表す。

式(2-2)中、 R^{21} は式(2-1)における R^{21} と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(2-2)中、 R^{22} としては $-L^P-T^P$ で表される基が挙げられる。 L^P は単結合又は後述する連結基 L である。 T^P は置換基であり、後述する置換基 T の例が挙げられる。なかでも、 R^{22} としては、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、2~6がより好ましく、2~3が更に好ましい)、アルキニル基(炭素数2~12が好ましく、2~6がより好ましく、2~3が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が更に好ましい)、又は、アリールアルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~19がより好ましく、7~11が更に好ましい)等の炭化水素基が好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基は本発明の効果を奏する範囲で更に置換基 T で規定される基を有していてもよい。

[0045] 式(2-2)中、 m_1 及び m_2 は質量基準での分子中の構成比率を表し、 m_1 は10質量%以上100質量%以下であり、 m_2 は0質量%以上100質量%未満である。すなわち、 m_2 は0質量%であってもよい。ただし、 m_1+m_2 が100質量%を超えることはない。 m_1+m_2 が100質量%未満の場合、その他の繰返し単位を更に含むことを意味する。

[0046] <<式(3-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖>>

式(3-1)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基、アシル基、 $-(CH_2CH_2O)_{m_a}H$ 、 $-CH_2COONa$ 又は水素原子を表すことが好ましく、炭化水素基、ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基、アシル基又は水素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。 m_a は又は2である。

上記置換基を有してもよい炭化水素基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。

ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基としては、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1～10の炭化水素基が好ましく、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1～4の炭化水素基がより好ましく、 $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ が更に好ましい。

アシル基としては、アルキル基の炭素数が1～4であるアルキルカルボニル基が好ましく、アセチル基が更に好ましい。

式(3-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、式(3-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式(3-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、式(3-1)で表される繰返し単位を、分子鎖の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、40質量%～100質量%含むことがより好ましい。

また、式(3-1)に記載されたヒドロキシ基は適宜置換基T又はそれと連結基Lを組み合わせた基で置換されていてもよい。置換基Tは複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基Lを介して又は介さずに式中の環と結合して環を形成していてもよい。

[0047] <<式(4-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖>>

式(4-1)中、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{49}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基、アシル基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{ma}}\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COONa}$ 又は水素原子を表すことが好ましく、炭化水素基、ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基、アシル基又は水素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。 ma は1又は2である。

上記置換基を有してもよい炭化水素基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。

上記ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基としては、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1～10の炭化水素基が好ましく、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1～4の炭化水素基がより好ましく、 $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}_2(\text{OH})$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ が更に好ましい。

式(4-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(4-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式(4-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(4-1)で表される繰返し単位を、分子鎖の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、40質量%～100質量%含むことがより好ましい。

また、式(4-1)に記載されたヒドロキシ基は適宜置換基T又はそれと連結基Lを組み合わせた基で置換されていてもよい。置換基Tは複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基Lを介して又は介さずに式中の環と結合して環を形成していてもよい。

[0048] <<式(5-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖>>

$\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、特定樹脂の水溶性を向上する観点からは、水素原子が好ましい。

置換基としては、置換基Tが挙げられ、アルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

式(5-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(5-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式(5-1)で表される繰返し単位を含む分子鎖は、式(5-1)で表される繰返し単位を、分子鎖の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、40質量%～100質量%含むことがより好ましい。

[0049] 置換基Tとしては、アルキル基(炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が更に好ましい)、アリールアルキル基(炭素数7～21が好ましく、7～15がより好ましく、7～11が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が更に好ましい)、アルキニル基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい)、ヒドロキシ基、アミノ基(炭素数0～24が好ましく、0～12がより好ましく、0～6が更に好ましい)、チオール基、カルボキシ基、アリール基(炭素数6～22が好ましく、6～1

8がより好ましく、6～10が更に好ましい)、アルコキシ基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい)、アリーロキシ基(炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい)、アシル基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい)、アシルオキシ基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい)、アリーロイル基(炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい)、アリーロイルオキシ基(炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい)、カルバモイル基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい)、スルファモイル基(炭素数0～12が好ましく、0～6がより好ましく、0～3が更に好ましい)、スルホ基、アルキルスルホニル基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい)、アリールスルホニル基(炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい)、ヘテロ環基(炭素数1～12が好ましく、1～8がより好ましく、2～5が更に好ましい、5員環又は6員環を含むことが好ましい)、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、オキシ基($=O$)、イミノ基($=NR^N$)、アルキリデン基($=C(R^N)_2$)などが挙げられる。 R^N は水素原子又はアルキル基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい)であり、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基が好ましい。各置換基に含まれるアルキル部位、アルケニル部位、及びアルキニル部位は鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。上記置換基Tが置換基を取りうる基である場合には更に置換基Tを有してもよい。例えば、アルキル基はハロゲン化アルキル基となってもよいし、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、アミノアルキル基やカルボキシアルキル基になっていてもよい。置換基がカルボキシ基やアミノ基などの塩を形成しうる基の場合、その基が塩を形成していてもよい。

[0050] 連結基Lとしては、アルキレン基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が更に好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アルキニレン基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、（オリゴ）アルキレンオキシ基（1つの繰返し単位中のアルキレン基の炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい；繰返し数は1～50が好ましく、1～40がより好ましく、1～30が更に好ましい）、アリーレン基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、 $-NR^N-$ 、及びそれらの組み合わせにかかる連結基が挙げられる。アルキレン基は置換基Tを有していてもよい。例えば、アルキレン基がヒドロキシ基を有していてもよい。連結基Lに含まれる原子数は水素原子を除いて1～50が好ましく、1～40がより好ましく、1～30が更に好ましい。連結原子数は連結に関与する原子団のうち最短の道程に位置する原子数を意味する。例えば、 $-CH_2-(C=O)-O-$ だと、連結に関与する原子は6個であり、水素原子を除いても4個である。一方連結に関与する最短の原子は $-C-C-O-$ であり、3つとなる。この連結原子数として、1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が更に好ましい。なお、上記アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、（オリゴ）アルキレンオキシ基は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。連結基が $-NR^N-$ などの塩を形成しうる基の場合、その基が塩を形成していてもよい。

[0051] ー上記分子鎖が結合する分子鎖ー

上記分子鎖は、分岐部において、分岐部を有する分子鎖と結合する。

例えば、特定樹脂が櫛型高分子である場合、分岐部を有する分子鎖が主鎖、上記分子鎖が側鎖（グラフト鎖）である。

分岐部を有する分子鎖の構造は、特に限定されないが、式（1-1）～式（5-1）のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰

り返し単位を有する分子鎖であることが好ましい。これらの繰り返し単位の好ましい態様は、上述の分子鎖における式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位の好ましい態様と同様である。

特定樹脂は、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰り返し単位、及び、分岐部を有する主鎖と、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰り返し単位を有し、分岐部に結合する側鎖と、を有する櫛型高分子であることが好ましい。

また、上記櫛型高分子は、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰り返し単位、及び、分岐部を有する主鎖と、式(1-1)～式(5-1)のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰り返し単位であって、上記主鎖に含まれる繰返し単位とは異なる繰返し単位を有し、分岐部に結合する側鎖と、を有する櫛型高分子であることが好ましい。

[0052] また、特定樹脂が櫛型高分子である場合、特定樹脂は、下記態様A～態様Eのいずれかの樹脂であることが好ましい。

態様A：主鎖が式(1-1)で表される繰返し単位を含み、側鎖が式(2-1)で表される繰返し単位を含む。

態様B：主鎖が式(2-1)で表される繰返し単位を含み、側鎖が式(1-1)で表される繰返し単位を含む。

態様C：主鎖が式(1-1)で表される繰返し単位を含み、側鎖が式(3-1)で表される繰返し単位を含む。

態様D：主鎖が式(1-1)で表される繰返し単位を含み、側鎖が式(4-1)で表される繰返し単位を含む。

態様E：主鎖が式(5-1)で表される繰返し単位を含み、側鎖が式(1-1)で表される繰返し単位を含む。

[0053] また、特定樹脂は、ポリビニルアルコール-*graft*-ポリビニルピロリドン、又は、ポリエチレングリコール-*graft*-ポリビニルアルコー

ルであることが好ましい。

本明細書において、 $A-graft-B$ とは、主鎖がAであり、側鎖（グラフト鎖）がBである櫛型高分子を表す。例えば、ポリビニルアルコール- $graft$ -ポリビニルピロリドンとは、主鎖がポリビニルアルコール鎖であり、側鎖がポリビニルピロリドン鎖であることを意味している。

また、本明細書において、ポリビニルアルコール鎖とは上述の式（1-1）で表される繰返し単位を有する分子鎖をいい、上述の式（1-1）で表される繰返し単位のみを有する分子鎖であってもよいし、他の繰返し単位を更に有する分子鎖であってもよい。他の繰返し単位を更に有する分子鎖としては、例えば、上述の式（1-2）で表される2つの繰返し単位を有する分子鎖が挙げられる。

また、本明細書において、ポリビニルピロリドン鎖とは上述の式（2-1）で表される繰返し単位を有する分子鎖をいい、上述の式（2-1）で表される繰返し単位のみを有する分子鎖であってもよいし、他の繰返し単位を更に有する分子鎖であってもよい。他の繰返し単位を更に有する分子鎖としては、例えば、上述の式（2-2）で表される2つの繰返し単位を有する分子鎖が挙げられる。

[0054] また、特定樹脂は、ポリビニルアルコール- $graft$ -ポリビニルアルコールであることも好ましい。

上記ポリビニルアルコール- $graft$ -ポリビニルアルコールにおける幹成分（主鎖）の重合度は、最終的に得られるグラフトポリマーの用途によって適宜設定すればよいが、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることが更に好ましい。また、水溶液の粘度等の点からは10,000以下であることが好ましい。ここで、重合度はJIS K 6726（1994）に基づき測定された粘度平均重合度である。ケン化度は70～100モル%であることが好ましい。ケン化度が70モル%以上であれば、水溶性が向上する。

[0055] 一構成比率の差一

上記分子鎖における繰返し単位の構成比率と、上記樹脂中の他の分子鎖における繰返し単位の構成比率とが、10モル%以上異なる（「構成比率の差が10モル%である」、ともいう。）ことが好ましく、40モル%～100モル%異なることがより好ましい。

上記構成比率の差は、2つの分子鎖における同一の構成比率の割合を100%から引いた値として定義され、例えば下記のように計算される。

樹脂に含まれる、ある分子鎖に含まれる繰返し単位の構成比率が、繰返し単位AがA1モル%、繰返し単位BがB1モル%、繰返し単位CがC1モル%であり、 $A1\text{モル}\% + B1\text{モル}\% + C1\text{モル}\% = 100\text{モル}$ であるとする。

樹脂に含まれる、別の分子鎖に含まれる繰返し単位の構成比率が、繰返し単位AがA2モル%、繰返し単位BがB2モル%、繰返し単位DがD2モル%であり、 $A2\text{モル}\% + B2\text{モル}\% + D2\text{モル}\% = 100\text{モル}$ であるとする。

ある分子鎖に含まれる繰返し単位Aと、別の分子鎖に含まれる繰返し単位Aとは同一の繰返し単位であり、ある分子鎖に含まれる繰返し単位Bと、別の分子鎖に含まれる繰返し単位Bとは同一の繰返し単位である。また、上記繰返し単位Cと繰返し単位Dとは異なる繰返し単位である。

この場合、ある分子鎖における繰返し単位の構成比率と、別の分子鎖における繰返し単位の構成比率とは、Xモル%異なる、と定義する。Xモル%とは、下記式（X）により表される値である。

$$\text{式（X）： } X\text{モル}\% = 100 - (|A1 - A2| + |B1 - B2|)$$

上記式において、 $|A1 - A2|$ はA1 - A2の絶対値を、 $|B1 - B2|$ はB1 - B2の絶対値を、それぞれ表す。

特定樹脂が楕型高分子である場合、「上記分子鎖における繰返し単位の構成比率と、上記樹脂中の他の分子鎖における繰返し単位の構成比率」は、「ある側鎖における繰返し単位の構成比率と、別の側鎖における繰返し単位の構成比率」であってもよいが、「ある側鎖における繰返し単位の構成比率と

、主鎖における繰返し単位の構成比率」であることが好ましい。

[0056] ー分子量ー

特定樹脂の重量平均分子量は10,000～1,000,000であることが好ましく、30,000～100,000であることがより好ましい。

また、特定樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0057] ー具体例ー

特定樹脂の具体例としては、後述の実施例において使用されているP-1～P-4が挙げられるが、これに限定されるものではない。

その他、特定樹脂としては市販品を用いてもよく、市販品としては、ピツコールV-7154（第一工業製薬（株）製、ポリビニルピロリドン-*graft*-ポリビニルアルコール）、キサントガム（三晶（株）製、分岐型の多糖類であり、主鎖に式（3-1）で表される構造を含み、側鎖にマンノース、グルクロン酸を含む）等が挙げられる。

[0058] ー合成方法ー

特定樹脂の合成方法としては、後述の実施例におけるP-1～P-4の合成方法が挙げられる。

また、例えば、P-2（ポリビニルアルコール-*graft*-プルラン）、又は、P-3（ポリビニルアルコール-*graft*-セルロース）の合成において、プルラン又はセルロースを、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、酢酸フタル酸セルロース、酢酸フタル酸ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸コハク酸ヒドロキシプロピルセルロース、ヘミセルロース、ガラクトマンナン、ペクチン、アルギネート、カラギーナン、キサント、ゲラン、デキストラン、カードラン、キチン及びその誘導体；合成ポリマー、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルのコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン/ポリ

オキシプロピレンプロックコポリマー、ポリビニルピロリドン及びその誘導体等に置き換えることで、様々なグラフト鎖を有するポリマーの合成が可能である。

[0059] ー含有量ー

保護層における特定樹脂の含有量は、必要に応じて適宜調節すればよいが、保護層の全質量に対し、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、7質量%以上であることが更に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

保護層は、特定樹脂を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0060] また、保護層は上記樹脂とは異なる他の樹脂を更に含んでもよい。

他の樹脂としては、水溶性樹脂が好ましい。

[0061] 水溶性樹脂は、親水性基を含む樹脂が好ましく、親水性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、イミド基などが例示される。

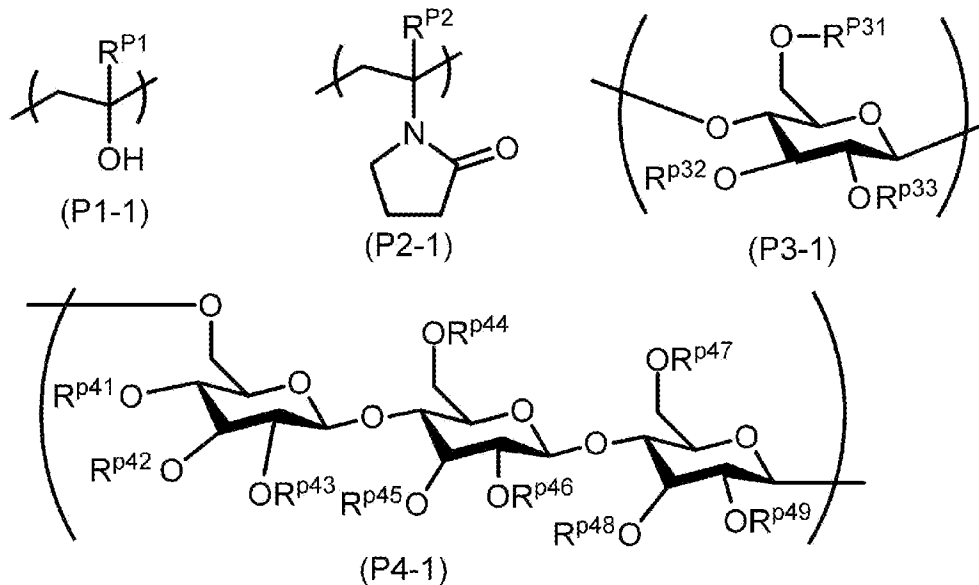
[0062] 水溶性樹脂としては、具体的には、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、水溶性多糖類（水溶性のセルロース（メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等）、プルラン又はプルラン誘導体、デンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、カルボキシメチルデンプン、キトサン、シクロデキストリン）、ポリエチレンオキシド、ポリエチルオキサゾリン等を挙げることができる。また、これらの中から、2種以上を選択して使用してもよく、共重合体として使用してもよい。

本発明における保護層は、これらの樹脂の中でも、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性多糖類、プルラン及びプルラン誘導体より

なる群から選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0063] 具体的には、本発明では、保護層に含まれる水溶性樹脂が、式（P 1－1）～式（P 4－1）のいずれかで表される繰返し単位を含む樹脂であることが好ましい。

[0064] [化9]



[0065] 式（P 1－1）～（P 4－1）中、 R^{P1} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{P2} は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{P31} \sim R^{P33}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{P41} \sim R^{P49}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表す。

[0066] [式（P 1－1）で表される繰返し単位を含む樹脂]

式（P 1－1）中、 R^{P1} は水素原子が好ましい。

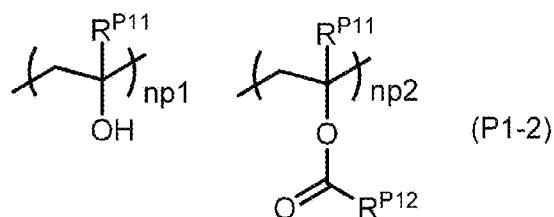
式（P 1－1）で表される繰返し単位を含む樹脂は、式（P 1－1）で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式（P 1－1）で表される繰返し単位を含む樹脂は、式（P 1－1）で表される繰返し単位を、樹脂の全繰返し単位に対して１０モル％～１００モル％含むことが好ましく、３０モル％～７０モル％含むことがより好ましい。

式（P 1－1）で表される繰返し単位を含む樹脂としては、下記式（P 1

－２）で表される２つの繰返し単位を含む樹脂が挙げられる。

[化10]



式（Ｐ１－２）中、 R^{P11} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{P12} は置換基を表し、 $np1$ 及び $np2$ は質量基準での分子中の構成比率を表す。

式（Ｐ１－２）中、 R^{P11} は式（Ｐ１－１）における R^{P1} と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（Ｐ１－２）中、 R^{P12} としては $-L^P-T^P$ で表される基が挙げられる。 L^P は単結合又は後述する連結基 L である。 T^P は置換基であり、後述する置換基 T の例が挙げられる。なかでも、 R^{P12} としては、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３が更に好ましい）、アルキニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３が更に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０が更に好ましい）、又はアリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１が更に好ましい）等の炭化水素基が好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基は本発明の効果を奏する範囲で更に置換基 T で規定される基を有していてもよい。

式（Ｐ１－２）中、 $np1$ 及び $np2$ は質量基準での分子中の構成比率を表し、それぞれ独立に、１０質量％以上１００質量％未満である。ただし $np1 + np2$ が１００質量％を超えることはない。 $np1 + np2$ が１００質量％未満の場合、その他の繰返し単位を含むコポリマーであることを意味する。

[0067] 〔式（P 2－1）で表される繰返し単位を含む樹脂〕

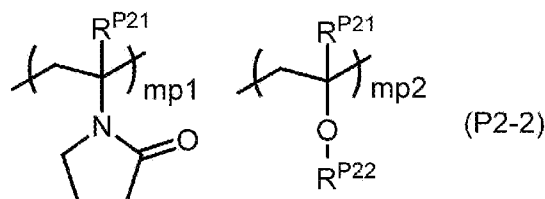
式（P 2－1）中、 R^{P2} は水素原子が好ましい。

式（P 2－1）で表される繰返し単位を含む樹脂は、式（P 2－1）で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式（P 2－1）で表される繰返し単位を含む樹脂は、式（P 2－1）で表される繰返し単位を、樹脂の全質量に対して10質量%～100質量%含むことが好ましく、30質量%～70質量%含むことがより好ましい。

式（P 2－1）で表される繰返し単位を含む樹脂としては、下記式（P 2－2）で表される2つの繰返し単位を含む樹脂が挙げられる。

[化11]



式（P 2－2）中、 R^{P21} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{P22} は置換基を表し、 $mp1$ 及び $mp2$ は質量基準での分子中の構成比率を表す。

式（P 2－2）中、 R^{P21} は式（P 2－1）における R^{P2} と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（P 2－2）中、 R^{P22} としては $-L^P-T^P$ で表される基が挙げられる。 L^P は単結合又は後述する連結基 L である。 T^P は置換基であり、後述する置換基 T の例が挙げられる。なかでも、 R^{P22} としては、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、又はアリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が

更に好ましい)等の炭化水素基が好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基は本発明の効果を奏する範囲で更に置換基Tで規定される基を有していてもよい。

式(P2-2)中、 m_{p1} 及び m_{p2} は質量基準での分子中の構成比率を表し、それぞれ独立に、10質量%以上100質量%未満である。ただし $m_{p1} + m_{p2}$ が100質量%を超えることはない。 $m_{p1} + m_{p2}$ が100質量%未満の場合、その他の繰返し単位を含むコポリマーであることを意味する。

[0068] [式(P3-1)で表される繰返し単位を含む樹脂]

式(P3-1)中、 $R_{p31} \sim R_{p33}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基、アシル基、 $-(CH_2CH_2O)_{ma}H$ 、 $-CH_2COONa$ 又は水素原子を表すことが好ましく、炭化水素基、ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基、アシル基又は水素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。 ma は又は2である。

上記置換基を有してもよい炭化水素基の炭素数は、1~10が好ましく、1~4がより好ましい。

ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基としては、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1~10の炭化水素基が好ましく、ヒドロキシ基を1つ有する炭素数1~4の炭化水素基がより好ましく、 $-CH_2(OH)$ 、 $-CH_2CH_2(OH)$ 又は $-CH_2CH(OH)CH_3$ が更に好ましい。

アシル基としては、アルキル基の炭素数が1~4であるアルキルカルボニル基が好ましく、アセチル基が更に好ましい。

式(P3-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、式(P3-1)で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式(P3-1)で表される繰返し単位を含む樹脂は、式(P3-1)で表される繰返し単位を、樹脂の全質量に対して10質量%~100質量%含むことが好ましく、30質量%~70質量%含むことがより好ましい。

また、式(P3-1)に記載されたヒドロキシ基は適宜置換基T又はそれ

と連結基 L を組み合わせた基で置換されていてもよい。置換基 T は複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基 L を介して又は介さずに式中の環と結合して環を形成していてもよい。

[0069] 〔式 (P 4 - 1) で表される繰返し単位を含む樹脂〕

式 (P 4 - 1) 中、 $R^{P41} \sim R^{P49}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基、アシル基、 $-(CH_2CH_2O)_{ma}H$ 、 $-CH_2COONa$ 又は水素原子を表すことが好ましく、炭化水素基、ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基、アシル基又は水素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。 ma は 1 又は 2 である。

上記置換基を有してもよい炭化水素基の炭素数は、1 ～ 10 が好ましく、1 ～ 4 がより好ましい。

上記ヒドロキシ基を置換基として有する炭化水素基としては、ヒドロキシ基を 1 つ有する炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基が好ましく、ヒドロキシ基を 1 つ有する炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基がより好ましく、 $-CH_2(OH)$ 、 $-CH_2CH_2(OH)$ 又は $-CH_2CH(OH)CH_3$ が更に好ましい。

式 (P 4 - 1) で表される繰返し単位を含む樹脂は、式 (P 4 - 1) で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

式 (P 4 - 1) で表される繰返し単位を含む樹脂は、式 (P 4 - 1) で表される繰返し単位を、樹脂の全質量に対して 10 質量% ～ 100 質量% 含むことが好ましく、30 質量% ～ 70 質量% 含むことがより好ましい。

また、式 (P 4 - 1) に記載されたヒドロキシ基は適宜置換基 T 又はそれと連結基 L を組み合わせた基で置換されていてもよい。置換基 T は複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基 L を介して又は介さずに式中の環と結合して環を形成していてもよい。

[0070] その他、水溶性樹脂としては、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、水溶性メチロールメラミン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、スチレン／マレイン酸半エステル、ポリ-N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

また、水溶性樹脂としては市販品を用いてもよく、市販品としては、第一工業製薬（株）製 ピッツコールシリーズ（K-30、K-50、K-90 など）、BASF社製LUVITECシリーズ（VA64P、VA6535P など）、日本酢ビ・ポバール（株）製PXP-05、JL-05E、JP-03、JP-04、AMPS（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体）、アルドリッチ社製Nanoclay等が挙げられる。

これらの中でも、ピッツコールK-90、又は、PXP-05を用いることが好ましい。

[0071] 水溶性樹脂については、国際公開第2016/175220号に記載の樹脂を引用し、本明細書に組み込まれる。

[0072] 水溶性樹脂の重量平均分子量は、ポリビニルピロリドンである場合は、50,000～400,000が好ましく、ポリビニルアルコールである場合は、15,000～100,000であることが好ましく、他の樹脂である場合は、10,000～300,000の範囲内であることが好ましい。

また、本発明で用いる水溶性樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.0～5.0が好ましく、2.0～4.0がより好ましい。

[0073] 保護層が他の樹脂を含む場合、保護層における他の樹脂の含有量は必要に応じて適宜調節すればよいが、保護層の全質量に対し、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。下限としては、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、4質量%以上であることが更に好ましい。

保護層が他の樹脂を含む場合、保護層における他の樹脂の含有量は、特定樹脂の全質量に対し、1～99質量%であることが好ましく、10～90質量%であることがより好ましい。

保護層は、他の樹脂を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいても

よい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0074] [アセチレン基を含む界面活性剤]

残渣の発生を抑制するという観点から、保護層は、アセチレン基を含む界面活性剤を含むことが好ましい。

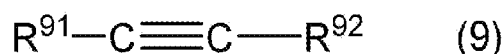
アセチレン基を含む界面活性剤における、分子内のアセチレン基の数は、特に制限されないが、1～10個が好ましく、1～5個がより好ましく、1～3個が更に好ましく、1～2個が一層好ましい。

[0075] アセチレン基を含む界面活性剤の分子量は比較的小さいことが好ましく、2,000以下であることが好ましく、1,500以下であることがより好ましく、1,000以下であることが更に好ましい。下限値は特にないが、200以上であることが好ましい。

[0076] 一式(9)で表される化合物—

アセチレン基を含む界面活性剤は下記式(9)で表される化合物であることが好ましい。

[化12]



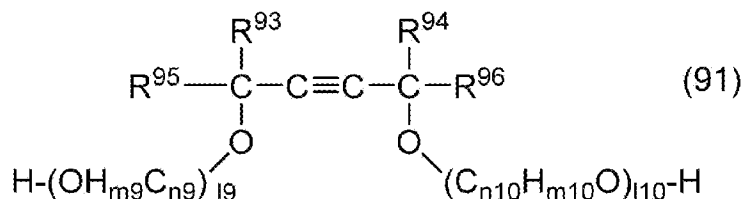
式中、 R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、炭素数3～15のアルキル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基、又は、炭素数4～15の芳香族複素環基である。芳香族複素環基の炭素数は、1～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が更に好ましい。芳香族複素環は5員環又は6員環が好ましい。芳香族複素環が含むヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子が好ましい。

R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよく、置換基としては上述の置換基Tが挙げられる。

[0077] 一式(91)で表される化合物—

式(9)で表される化合物としては、下記式(91)で表される化合物であることが好ましい。

[化13]



[0078] $\text{R}^{93} \sim \text{R}^{96}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～24の炭化水素基であり、 n_9 は1～6の整数であり、 m_9 は n_9 の2倍の整数であり、 n_{10} は1～6の整数であり、 m_{10} は n_{10} の2倍の整数であり、 l_9 及び l_{10} は、それぞれ独立に、0以上12以下の数である。

$\text{R}^{93} \sim \text{R}^{96}$ は炭化水素基であるが、なかでもアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい）であることが好ましい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は直鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。 $\text{R}^{93} \sim \text{R}^{96}$ は本発明の効果を奏する範囲で置換基Tを有していてもよい。また、 $\text{R}^{93} \sim \text{R}^{96}$ は互いに結合して、又は上述の連結基Lを介して環を形成していてもよい。置換基Tは、複数あるときは互いに結合して、あるいは下記連結基Lを介して又は介さずに式中の炭化水素基と結合して環を形成していてもよい。

R^{93} 及び R^{94} はアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）であることが好ましい。なかでもメチル基が好ましい。

R^{95} 及び R^{96} はアルキル基（炭素数1～12が好ましく、2～6がより好ましく、3～6が更に好ましい）であることが好ましい。なかでも、 $-(\text{C}_{n_{11}}\text{R}^{98}_{m_{11}})-\text{R}^{97}$ が好ましい。 R^{95} 、 R^{96} はとくにイソブチル基であるこ

とが好ましい。

n_{11} は 1～6 の整数であり、1～3 の整数が好ましい。 m_{11} は n_{11} の 2 倍の数である。

R^{97} 及び R^{98} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基（炭素数 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が更に好ましい）であることが好ましい。

n_9 は 1～6 の整数であり、1～3 の整数が好ましい。 m_9 は n_9 の 2 倍の整数である。

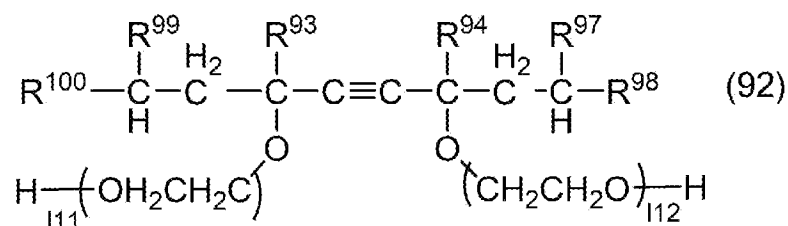
n_{10} は 1～6 の整数であり、1～3 の整数が好ましい。 m_{10} は n_{10} の 2 倍の整数である。

l_9 及び l_{10} は、それぞれ独立に、0～12 の数である。ただし、 $l_9 + l_{10}$ は 0～12 の数であることが好ましく、0～8 の数であることがより好ましく、0～6 の数が更に好ましく、0 を超え 6 未満の数が一層好ましく、0 を超え 3 以下の数がより一層好ましい。なお、 l_9 、 l_{10} については、式 (91) の化合物がその数において異なる化合物の混合物となる場合があり、そのときは l_9 及び l_{10} の数、あるいは $l_9 + l_{10}$ が、小数点以下が含まれた数であってもよい。

[0079] 一式 (92) で表される化合物—

式 (91) で表される化合物は、下記式 (92) で表される化合物であることが好ましい。

[化14]



R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1～24 の炭化水素基であり、 l_{11} 及び l_{12} は、それぞれ独立に、0 以上 12 以下の数である。

R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ はなかでもアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい）であることが好ましい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。 R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ は本発明の効果を奏する範囲で置換基Tを有していてもよい。また、 R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ は互いに結合して、又は連結基Lを介して環を形成していてもよい。置換基Tは、複数あるときは互いに結合して、あるいは連結基Lを介して又は介さずに式中の炭化水素基と結合して環を形成していてもよい。

R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）であることが好ましい。なかでもメチル基が好ましい。

$|111| + |112|$ は0～12の数であることが好ましく、0～8の数であることがより好ましく、0～6の数が更に好ましく、0を超え6未満の数が一層好ましく、0を超え5以下の数がより一層好ましく、0を超え4以下の数が更に一層好ましく、0を超え3以下の数であってもよく、0を超え1以下の数であってもよい。なお、 $|111|$ 、 $|112|$ は、式(92)の化合物がその数において異なる化合物の混合物となる場合があり、そのときは $|111|$ 及び $|112|$ の数、あるいは $|111| + |112|$ が、小数点以下が含まれた数であってもよい。

[0080] アセチレン基を含む界面活性剤としては、サーフィノール (Surfynol) 104シリーズ（商品名、日信化学工業株式会社）、アセチレノール (Acetyrenol) E00、同E40、同E13T、同60（いずれも商品名、川研ファインケミカル社製）が挙げられ、中でも、サーフィノール104シリーズ、ア

セチレノールE 0 0、同E 4 0、同E 1 3 Tが好ましく、アセチレノールE 4 0、同E 1 3 Tがより好ましい。なお、サーフィノール1 0 4シリーズとアセチレノールE 0 0とは同一構造の界面活性剤である。

[0081] 〔他の界面活性剤〕

保護層は、後述する保護層形成用組成物の塗布性を向上させる等の目的のため、上記アセチレン基を含む界面活性剤以外の、他の界面活性剤を含んでいてもよい。

他の界面活性剤としては、表面張力を低下させるものであれば、ノニオン系、アニオン系、両性フッ素系など、どのようなものでもかまわない。

他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等、フッ素あるいはケイ素を含むオリゴマー等のノニオン系界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等の、アニオン系界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の、両性界面活性剤が使用

可能である。

[0082] 保護層がアセチレン基を含む界面活性剤と、他の界面活性剤と、を含む場合、アセチレン基を含む界面活性剤と他の界面活性剤との総量で、界面活性剤の添加量は、保護層の全質量に対し、好ましくは0.05～20質量%、より好ましくは0.07～15質量%、更に好ましくは0.1～10質量%である。これらの界面活性剤は、1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となる。

また、本発明では他の界面活性剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、他の界面活性剤の含有量が、アセチレン基を含む界面活性剤の含有量の5質量%以下であることをいい、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0083] 保護層において、他の界面活性剤の含有量は、保護層の全質量に対し、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.07質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、上限値は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。他の界面活性剤は、1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

[0084] 他の界面活性剤の、23℃における、0.1質量%水溶液の表面張力は45mN/m以下であることが好ましく、40mN/m以下であることがより好ましく、35mN/m以下であることが更に好ましい。下限としては、5mN/m以上であることが好ましく、10mN/m以上であることがより好ましく、15mN/m以上であることが更に好ましい。界面活性剤の表面張力は選択される他の界面活性剤の種類により適宜選択されればよい。

[0085] 〔防腐剤、防カビ剤（防腐剤等）〕

保護層が防腐剤又は防カビ剤を含有することも好ましい態様である。

防腐剤、防カビ剤（以下、防腐剤等）としては、抗菌又は防カビ作用を含む添加剤であって、水溶性又は水分散性である有機化合物から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。防腐剤等抗菌又は防カビ作用を含む添加

剤としては有機系の抗菌剤又は防カビ剤、無機系の抗菌剤又は防カビ剤、天然系の抗菌剤又は防カビ剤等を挙げることができる。例えば抗菌又は防カビ剤は（株）東レリサーチセンター発刊の「抗菌・防カビ技術」に記載されているものを用いることができる。

本発明において、保護層に防腐剤等を配合することにより、長期室温保管後の溶液内部の菌増殖による、塗布欠陥増加を抑止するという効果がより効果的に発揮される。

[0086] 防腐剤等としては、フェノールエーテル系化合物、イミダゾール系化合物、スルホン系化合物、N・ハロアルキルチオ化合物、アニリド系化合物、ピロール系化合物、第四級アンモニウム塩、アルシン系化合物、ピリジン系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾイソチアゾリン系化合物、イソチアゾリン系化合物などが挙げられる。具体的には、例えば2（4チオシアノメチル）ベンズイミダゾール、1，2ベンゾチアゾロン、1，2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、N-フルオロジクロロメチルチオ-フタルイミド、2，3，5，6-テトラクロロイソフタロニトリル、N-トリクロロメチルチオ-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボキシイミド、8-キノリン酸銅、ビス（トリブチル錫）オキシド、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、10，10'-オキシビスフェノキシアルシン、2，3，5，6-テトラクロロ-4-（メチルスルフォン）ピリジン、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）亜鉛、N，N-ジメチル-N'-（フルオロジクロロメチルチオ）-N'-フェニルスルファミド、ポリ（ヘキサメチレンピグアニド）ハイドロクロライド、ジチオ-2-2'-ビス、2-メチル-4，5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オン、2-ブromo-2-ニトロ-1，3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1，3-トリス-（2-ヒドロキシエチル）-S-トリアジン、p-クロロ-m-キシレノール、1，2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、メチルフェノール等が挙げられる。

[0087] 天然系抗菌剤又は防カビ剤としては、カニやエビの甲殻等に含まれるキチ

ンを加水分解して得られる塩基性多糖類のキトサンがある。アミノ酸の両側に金属を複合させたアミノメタルから成る日鉱の「商品名ホロンキラーベースセラ」が好ましい。

[0088] 保護層における防腐剤等の含有量は、保護層の全質量に対し、0.005～5質量%であることが好ましく、0.01～3質量%であることがより好ましく、0.05～2質量%であることが更に好ましく、0.1～1質量%であることが一層好ましい。防腐剤等とは1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となる。

防腐剤等の抗菌効果の評価は、JIS Z 2801（抗菌加工製品－抗菌性試験方法・抗菌効果）に準拠して行うことができる。また、防カビ効果の評価は、JIS Z 2911（カビ抵抗性試験）に準拠して行うことができる。

[0089] 〔遮光剤〕

保護層は遮光剤を含むことが好ましい。遮光剤を配合することにより、有機層などへの光によるダメージ等の影響がより抑制される。

遮光剤としては、例えば公知の着色剤等を用いることができ、有機又は無機の顔料又は染料が挙げられ、無機顔料が好ましく挙げられ、中でもカーボンブラック、酸化チタン、窒化チタン等がより好ましく挙げられる。

遮光剤の含有量は、保護層の全質量に対し、好ましくは1～50質量%、より好ましくは3～40質量%、更に好ましくは5～25質量%である。遮光剤は、1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となる。

[0090] 〔厚さ〕

保護層の厚さは、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.5 μm 以上であることがより好ましく、1.0 μm 以上であることが更に好ましく、2.0 μm 以上が一層好ましい。保護層の厚さの上限値としては、10 μm 以下が好ましく、5.0 μm 以下がより好ましく、3.0 μm 以下が更に好ましい。

[0091] 〔剥離液〕

本発明における保護層は、剥離液を用いた除去に供せられる。

剥離液を用いた保護層の除去方法については後述する。

剥離液としては、水、水と水溶性溶剤との混合物、水溶性溶剤等が挙げられ、水又は水と水溶性溶剤との混合物であることが好ましい。

上記剥離液の全質量に対する水の含有量は、90～100質量%であることが好ましく、95～100質量%であることが好ましい。また、上記剥離液は水のみからなる剥離液であってもよい。

本明細書において、水、水と水溶性溶剤との混合物、及び、水溶性溶剤をあわせて、水系溶剤と呼ぶことがある。

水溶性溶剤としては、23℃における水への溶解度が1g以上の有機溶剤が好ましく、上記溶解度が10g以上の有機溶剤がより好ましく、上記溶解度が30g以上の有機溶剤が更に好ましい。

水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶剤；アセトン等のケトン系溶剤；ホルムアミド等のアミド系溶剤、等が挙げられる。

また、剥離液は、保護層の除去性を向上するため、界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては公知の化合物を用いることができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましく挙げられる。

[0092] 〔保護層形成用組成物〕

本発明の保護層形成用組成物は、特定樹脂を含み、本発明の積層体に含まれる保護層の形成に用いられる組成物である。

本発明の積層体において、保護層は、例えば、保護層形成用組成物を有機層の上に適用し、乾燥させることによって形成することができる。

保護層形成用組成物の適用方法としては、塗布が好ましい。適用方法の例としては、スリットコート法、キャスト法、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、ディッピング（浸漬）

コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法、インクジェット法、スピンコート法、ラングミュアープロジェクト (Langmuir-Blodgett) (LB) 法などを挙げることができる。キャスト法、スピンコート法、及びインクジェット法を用いることが更に好ましい。このようなプロセスにより、表面が平滑で大面積の保護層を低コストで生産することが可能となる

また、保護層形成用組成物は、あらかじめ仮支持体上に上記付与方法等によって付与して形成した塗膜を、適用対象（例えば、有機層）上に転写する方法により形成することもできる。

転写方法に関しては、特開2006-023696号公報の段落0023、0036～0051、特開2006-047592号公報の段落0096～0108等の記載を参酌することができる。

[0093] 保護層形成用組成物は、上述の保護層に含まれる成分（例えば、水溶性樹脂、アセチレン基を含む界面活性剤、他の界面活性剤、防腐剤、遮光剤等）、及び、溶剤を含むことが好ましい。

保護層形成用組成物に含まれる成分の含有量は、上述した各成分の保護層の全質量に対する含有量を、保護層形成用組成物の固形分量に対する含有量に読み替えたものとするのが好ましい。

[0094] 保護層形成用組成物に含まれる溶剤としては、上述の水系溶剤が挙げられ、水又は水と水溶性溶剤との混合物が好ましく、水がより好ましい。

水系溶剤が混合溶剤である場合は、23℃における水への溶解度が1g以上の有機溶剤と水との混合溶剤であることが好ましい。有機溶剤の23℃における水への溶解度は10g以上がより好ましく、30g以上が更に好ましい。

[0095] 保護層形成用組成物の固形分濃度は、保護層形成用組成物の適用時により均一に近い厚さで適用しやすい観点からは、0.5～30質量%であることが好ましく、1.0～20質量%であることがより好ましく、2.0～14質量%であることが更に好ましい。

[0096] <感光層>

本発明の積層体は感光層を含む。

本発明において、感光層は現像液を用いた現像に供せられる層である。

上記現像は、ネガ型現像であることが好ましい。

感光層としては、本技術分野で使用される公知の感光層（例えば、フォトレジスト層）を適宜利用することができる。

本発明の積層体において、感光層は、ネガ型感光層であっても、ポジ型感光層であってもよい。

[0097] 感光層は、その露光部が有機溶剤を含む現像液に対して難溶であることが好ましい。難溶とは、露光部が現像液に溶けにくいことをいう。

露光部における感光層の現像液に対する溶解速度は、未露光部における感光層の現像液に対する溶解速度よりも小さくなる（難溶となる）ことが好ましい。

具体的には、波長365nm（i線）、波長248nm（KrF線）及び波長193nm（ArF線）の少なくとも1つの波長の光を50mJ/cm²以上の照射量で露光することによって極性が変化し、sp値（溶解度パラメータ）が19.0（MPa）^{1/2}未満の溶剤に対して難溶となることが好ましく、18.5（MPa）^{1/2}以下の溶剤に対して難溶となることがより好ましく、18.0（MPa）^{1/2}以下の溶剤に対して難溶となることが更に好ましい。

本発明において、溶解度パラメーター（sp値）は、沖津法によって求められる値〔単位：（MPa）^{1/2}〕である。沖津法は、従来周知のsp値の算出方法の一つであり、例えば、日本接着学会誌Vol. 29、No. 6（1993年）249～259頁に詳述されている方法である。

更に、波長365nm（i線）、波長248nm（KrF線）及び波長193nm（ArF線）の少なくとも1つの波長の光を50～250mJ/cm²の照射量で露光することによって、上記のとおり極性が変化することがより好ましい。

[0098] 感光層は、i線の照射に対して感光能を有することが好ましい。

感光能とは、活性光線及び放射線の少なくとも一方の照射（i線の照射に対して感光能を有する場合は、i線の照射）により、有機溶剤（好ましくは、酢酸ブチル）に対する溶解速度が変化することをいう。

[0099] 感光層としては、酸の作用により現像液に対する溶解速度が変化する樹脂（以下、「感光層用特定樹脂」ともいう。）を含む感光層が挙げられる。

感光層用特定樹脂における溶解速度の変化は、溶解速度の低下であることが好ましい。

感光層用特定樹脂の、溶解速度が変化する前の、 sp 値が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤への溶解速度は、 40 nm/秒 以上であることがより好ましい。

感光層用特定樹脂の、溶解速度が変化した後の、 sp 値が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤への溶解速度は、 1 nm/秒 未満であることがより好ましい。

感光層用特定樹脂は、また、溶解速度が変化する前には、 sp 値（溶解度パラメータ）が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤に可溶であり、かつ、溶解速度が変化した後には、 sp 値が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤に難溶である樹脂であることが好ましい。

ここで、「 sp 値（溶解度パラメータ）が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤に可溶」とは、化合物（樹脂）の溶液を基材上に塗布し、 100°C で1分間加熱することによって形成される化合物（樹脂）の塗膜（厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ ）の、 23°C における現像液に対して浸漬した際の溶解速度が、 20 nm/秒 以上であることをいい、「 sp 値が 18.0 （MPa） $^{1/2}$ 以下の有機溶剤に難溶」とは、化合物（樹脂）の溶液を基材上に塗布し、 100°C で1分間加熱することによって形成される化合物（樹脂）の塗膜（厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ ）の、 23°C における現像液に対する溶解速度が、 10 nm/秒 未満であることをいう。

[0100] 感光層としては、例えば、感光層用特定樹脂及び光酸発生剤を含む感光層

、重合性化合物及び光重合開始剤等を含む感光層等が挙げられる。

また、感光層は、高い保存安定性と微細なパターン形成性を両立する観点からは、化学増幅型感光層であることが好ましい。

以下、感光層用特定樹脂及び光酸発生剤を含む感光層の例について説明する。

[0101] 〔感光層用特定樹脂〕

本発明における感光層は、感光層用特定樹脂を含むことが好ましい。

感光層用特定樹脂は、アクリル系重合体であることが好ましい。

「アクリル系重合体」は、付加重合型の樹脂であり、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する繰返し単位を含む重合体であり、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する繰返し単位以外の繰返し単位、例えば、スチレン類に由来する繰返し単位やビニル化合物に由来する繰返し単位等を含んでいてもよい。アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する繰返し単位を、重合体における全繰返し単位に対し、50モル%以上含むことが好ましく、80モル%以上含むことがより好ましく、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する繰返し単位のみからなる重合体であることが特に好ましい。

[0102] 感光層用特定樹脂としては、酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位を有する樹脂が好ましく挙げられる

上記酸基が酸分解性基により保護された構造としては、カルボキシ基が酸分解性基により保護された構造、フェノール性ヒドロキシ基が酸分解性基により保護された構造等が挙げられる。

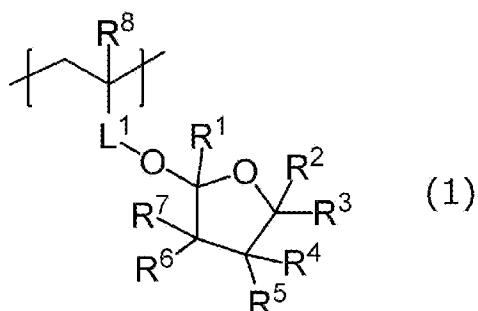
また、酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位としては、（メタ）アクリル酸に由来するモノマー単位におけるカルボキシ基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位、*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチルー*p*-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン類に由来するモノマー単位におけるフェノール性ヒドロキシ基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位等が挙げられる。

[0103] 酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位としては、アセタール構造を含む繰返し単位等が挙げられ、側鎖に環状エーテルエステル構造を含む繰返し単位が好ましい。環状エーテルエステル構造としては、環状エーテル構造における酸素原子とエステル結合における酸素原子とが同一の炭素原子に結合し、アセタール構造を形成していることが好ましい。

[0104] また、酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位としては、下記式（１）で表される繰返し単位が好ましい。

以下、「式（１）で表される繰返し単位」等を、「繰返し単位（１）」等ともいう。

[化15]



式（１）中、R⁸は水素原子又はアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）を表し、L¹はカルボニル基又はフェニレン基を表し、R¹～R⁷はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

式（１）中、R⁸は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

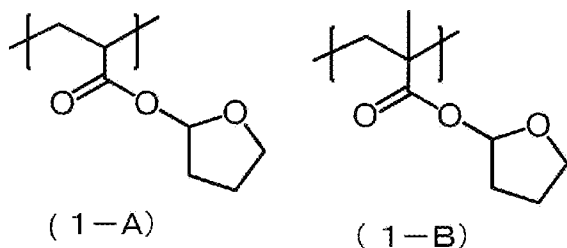
式（１）中、L¹は、カルボニル基又はフェニレン基を表し、カルボニル基であることが好ましい。

式（１）中、R¹～R⁷はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。R¹～R⁷におけるアルキル基は、R⁸と同義であり、好ましい態様も同様である。また、R¹～R⁷のうち、１つ以上が水素原子であることが好ましく、R¹～R⁷の全てが水素原子であることがより好ましい。

[0105] 繰返し単位（１）としては、下記式（１－Ａ）で表される繰返し単位、又

は、下記式（１－Ｂ）で表される繰返し単位が好ましい。

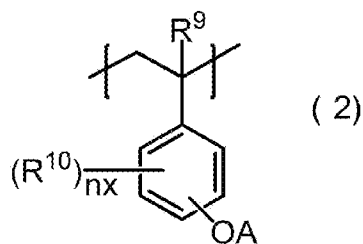
[化16]



[0106] 繰返し単位（１）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、（メタ）アクリル酸を酸触媒の存在下でジヒドロフラン化合物と反応させることにより合成することができる。あるいは、前駆体モノマーと重合した後に、カルボキシ基又はフェノール性ヒドロキシ基をジヒドロフラン化合物と反応させることによっても形成することができる。

[0107] また、酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位としては、下記式（２）で表される繰返し単位も好ましく挙げられる。

[化17]



式（２）中、Aは、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。酸の作用により脱離する基としては、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい）、アルコキシアルキル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３が更に好ましい）、アリールオキシアルキル基（総炭素数７～４０が好ましく、７～３０がより好ましく、７～２０が更に好ましい）、アルコシカルボニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３が更に好ましい）、アリールオシカルボニル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより

好ましく、7～11が更に好ましい)が好ましい。Aは更に置換基を有していてもよく、置換基として上記置換基Tの例が挙げられる。

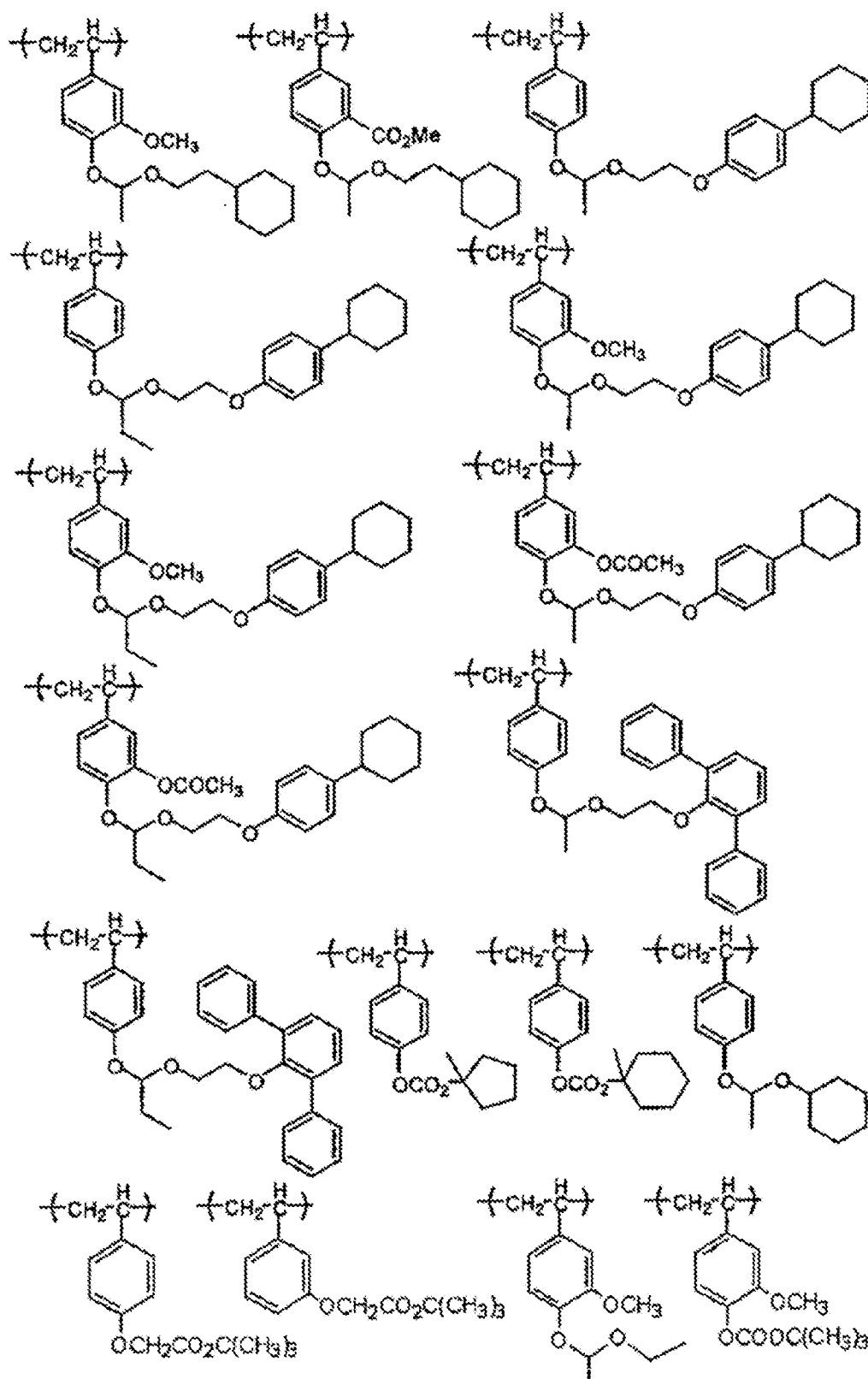
式(2)中、 R^{10} は置換基を表し、置換基Tの例が挙げられる。 R^9 は式(1)における R^8 と同義の基を表す。

式(2)中、 n_x は、0～3の整数を表す。

[0108] 酸の作用によって脱離する基としては、特開2008-197480号公報の段落番号0039～0049に記載の化合物のうち、酸によって脱離する基を含む繰返し単位も好ましく、また、特開2012-159830号公報(特許第5191567号)の段落番号0052～0056に記載の化合物も好ましく、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0109] 繰返し単位(2)の具体的な例を以下に示すが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

[化19]



[0110] 感光層用特定樹脂に含まれる、酸基が酸分解性基により保護された構造を

有する繰返し単位（好ましくは、繰返し単位（１）又は繰返し単位（２））の含有量は、５～８０モル％が好ましく、１０～７０モル％がより好ましく、１０～６０モル％が更に好ましい。アクリル系重合体は、繰返し単位（１）又は繰返し単位（２）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0111] 感光層用特定樹脂は、架橋性基を含む繰返し単位を含有してもよい。架橋性基の詳細については、特開２０１１－２０９６９２号公報の段落番号００３２～００４６の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

感光層用特定樹脂は、架橋性基を含む繰返し単位（繰返し単位（３））を含む態様も好ましいが、架橋性基を含む繰返し単位（３）を実質的に含まない構成とすることが好ましい。このような構成とすることにより、パターンニング後に、感光層をより効果的に除去することが可能になる。ここで、実質的に含まないとは、例えば、感光層用特定樹脂の全繰返し単位の３モル％以下をいい、好ましくは１モル％以下をいう。

[0112] 感光層用特定樹脂は、その他の繰返し単位（繰返し単位（４））を含有してもよい。繰返し単位（４）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、特開２００４－２６４６２３号公報の段落番号００２１～００２４に記載の化合物を挙げることができる。繰返し単位（４）の好ましい例としては、ヒドロキシ基含有不飽和カルボン酸エステル、脂環構造含有不飽和カルボン酸エステル、スチレン、及び、Ｎ置換マレイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来する繰返し単位が挙げられる。これらの中でも、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０^{２, 6}〕デカン－８－イル、（メタ）アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０^{２, 6}〕デカン－８－イルオキシエチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－メチルシクロヘキシルのよう脂環構造含有の（メタ）アクリル酸エステル類、又は、スチレンのような疎水性のモノマーが好ましい。

繰返し単位（４）は、１種又は２種以上を組み合わせで使用することができる。感光層用特定樹脂を構成する全モノマー単位中、繰返し単位（４）を含有させる場合における繰返し単位（４）を形成するモノマー単位の含有率は、１～６０モル％が好ましく、５～５０モル％がより好ましく、５～４０モル％が更に好ましい。２種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0113] 感光層用特定樹脂の合成法については様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも繰返し単位（１）、繰返し単位（２）等を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体混合物を、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。

感光層用特定樹脂としては、不飽和多価カルボン酸無水物類を共重合させた前駆共重合体中の酸無水物基に、２，３－ジヒドロフランを、酸触媒の不存在下、室温（２５℃）～１００℃程度の温度で付加させることにより得られる共重合体も好ましい。

以下の樹脂も感光層用特定樹脂の好ましい例として挙げられる。

BzMA／THFMA／t-BuMA（モル比：２０～６０：３５～６５：５～３０）

BzMA／THFAA／t-BuMA（モル比：２０～６０：３５～６５：５～３０）

BzMA／THPMA／t-BuMA（モル比：２０～６０：３５～６５：５～３０）

BzMA／PEES／t-BuMA（モル比：２０～６０：３５～６５：５～３０）

BzMAは、ベンジルメタクリレートであり、THFMAは、テトラヒドロフラン－２－イルメタクリレートであり、t-BuMAは、ｔ－ブチルメタクリレートであり、THFAAは、テトラヒドロフラン－２－イルアクリレートであり、THPMAは、テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－イル

メタクリレートであり、PEESは、p-エトキシエトキシスチレンである。

[0114] また、ポジ型現像に用いられる感光層用特定樹脂としては、特開2013-011678号公報に記載のものが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0115] 現像時のパターン形成性を良好とする観点から、感光層用特定樹脂の含有量は、感光層の全質量に対し、20～99質量%であることが好ましく、40～99質量%であることがより好ましく、70～99質量%であることが更に好ましい。感光層用特定樹脂は1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、感光層用特定樹脂の含有量は、感光層に含まれる樹脂成分の全質量に対し、10質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0116] 感光層用特定樹脂の重量平均分子量は、10,000以上であることが好ましく、20,000以上がより好ましく、35,000以上が更に好ましい。上限値としては、特に定めるものではないが、100,000以下であることが好ましく、70,000以下としてもよく、50,000以下としてもよい。

また、感光層用特定樹脂に含まれる重量平均分子量1,000以下の成分の量が、感光層用特定樹脂の全質量に対し、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

感光層用特定樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.0～4.0が好ましく、1.1～2.5がより好ましい。

[0117] [光酸発生剤]

感光層は、光酸発生剤を更に含むことが好ましい。

光酸発生剤は、波長365nmにおいて100mJ/cm²の露光量で感光層が露光されると80モル%以上分解する光酸発生剤であることが好ましい

。

光酸発生剤の分解度は、以下の方法によって求めることができる。下記感光層形成用組成物の詳細については後述する。

感光層形成用組成物を用い、シリコンウエハ基板上に感光層を製膜し、 100°C で1分間加熱し、加熱後に上記感光層を波長 365 nm の光を用いて 100 mJ/cm^2 の露光量で露光する。加熱後の感光層の厚さは 700 nm とする。その後、上記感光層が形成された上記シリコンウエハ基板を、メタノール／テトラヒドロフラン（THF）＝ $50/50$ （質量比）溶液に超音波を当てながら10分浸漬させる。上記浸漬後に、上記溶液に抽出された抽出物をHPLC（高速液体クロマトグラフィ）を用いて分析することで光酸発生剤の分解率を以下の式より算出する。

分解率（％）＝分解物量（モル）／露光前の感光層に含まれる光酸発生剤量（モル） $\times 100$

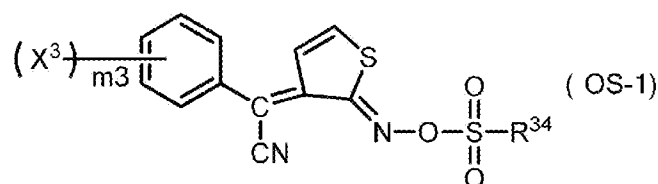
光酸発生剤としては、波長 365 nm において、 100 mJ/cm^2 の露光量で感光層を露光したときに、 85 モル％以上分解するものであることが好ましい。

[0118] オキシムスルホネート化合物ー

光酸発生剤は、オキシムスルホネート基を含む化合物（以下、単に「オキシムスルホネート化合物」ともいう）であることが好ましい。

オキシムスルホネート化合物は、オキシムスルホネート基を有していれば特に制限はないが、下記式（OS-1）、後述する式（OS-103）、式（OS-104）、又は、式（OS-105）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[化20]



式（OS-1）中、 X^3 は、アルキル基、アルコキシル基、又は、ハロゲン

原子を表す。X³が複数存在する場合は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。上記X³におけるアルキル基及びアルコキシル基は、置換基を有していてもよい。上記X³におけるアルキル基としては、炭素数1～4の、直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。上記X³におけるアルコキシル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状アルコキシル基が好ましい。上記X³におけるハロゲン原子としては、塩素原子又はフッ素原子が好ましい。

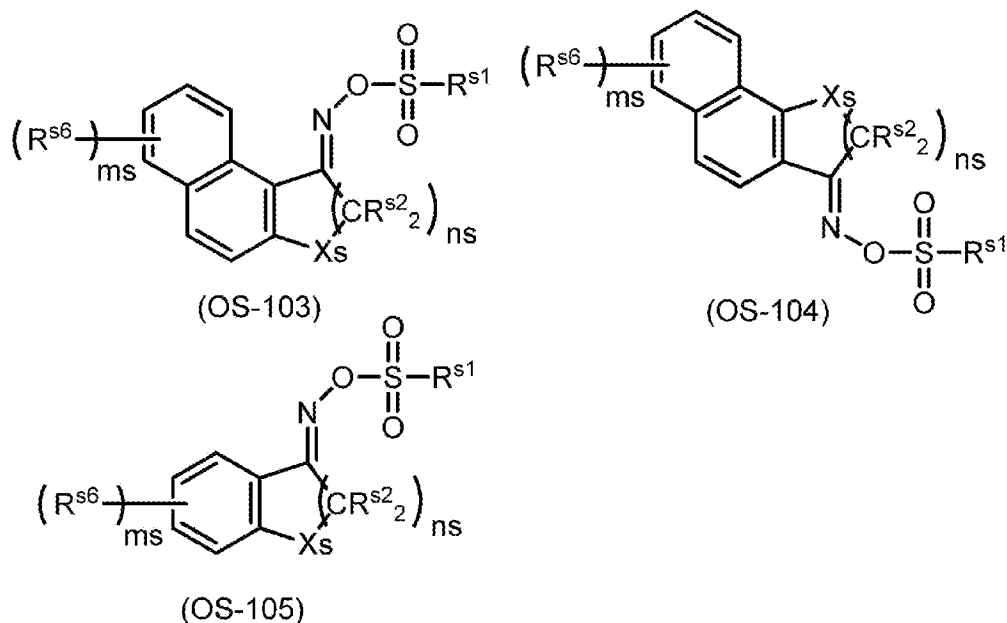
式(OS-1)中、m₃は、0～3の整数を表し、0又は1が好ましい。m₃が2又は3であるとき、複数のX³は同一でも異なってもよい。

式(OS-1)中、R³⁴は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルコキシル基、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基又はWで置換されていてもよいアントラニル基であることが好ましい。Wは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルコキシル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基を表す。

[0119] 式(OS-1)中、m₃が3であり、X³がメチル基であり、X³の置換位置がオルト位であり、R³⁴が炭素数1～10の直鎖状アルキル基、7,7-ジメチル-2-オキソノルボルニルメチル基、又は、p-トリル基である化合物が特に好ましい。

[0120] 式(OS-1)で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開2011-209692号公報の段落番号0064～0068、特開2015-194674号公報の段落番号0158～0167に記載された以下の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[化21]



式(OS-103)～式(OS-105)中、 R^{s1} はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、複数存在する場合のある R^{s2} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子を表し、複数存在する場合のある R^{s6} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基又はアルコキシスルホニル基を表し、 Xs はO又はSを表し、 ns は1又は2を表し、 ms は0～6の整数を表す。

式(OS-103)～式(OS-105)中、 R^{s1} で表されるアルキル基(炭素数1～30が好ましい)、アリール基(炭素数6～30が好ましい)又はヘテロアリール基(炭素数4～30が好ましい)は、置換基Tを有していてもよい。

[0121] 式(OS-103)～式(OS-105)中、 R^{s2} は、水素原子、アルキル基(炭素数1～12が好ましい)又はアリール基(炭素数6～30が好ましい)であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。化合物中に2以上存在する場合のある R^{s2} のうち、1つ又は2つがアルキル基、アリール基又はハロゲン原子であることが好ましく、1つがアルキル基、アリール基又はハロゲン原子であることがより好ましく、1つが

アルキル基であり、かつ残りが水素原子であることが特に好ましい。R^{s2}で表されるアルキル基又はアリール基は、置換基Tを有していてもよい。

式(OS-103)、式(OS-104)、又は、式(OS-105)中、X_sはO又はSを表し、Oであることが好ましい。上記式(OS-103)～(OS-105)において、X_sを環員として含む環は、5員環又は6員環である。

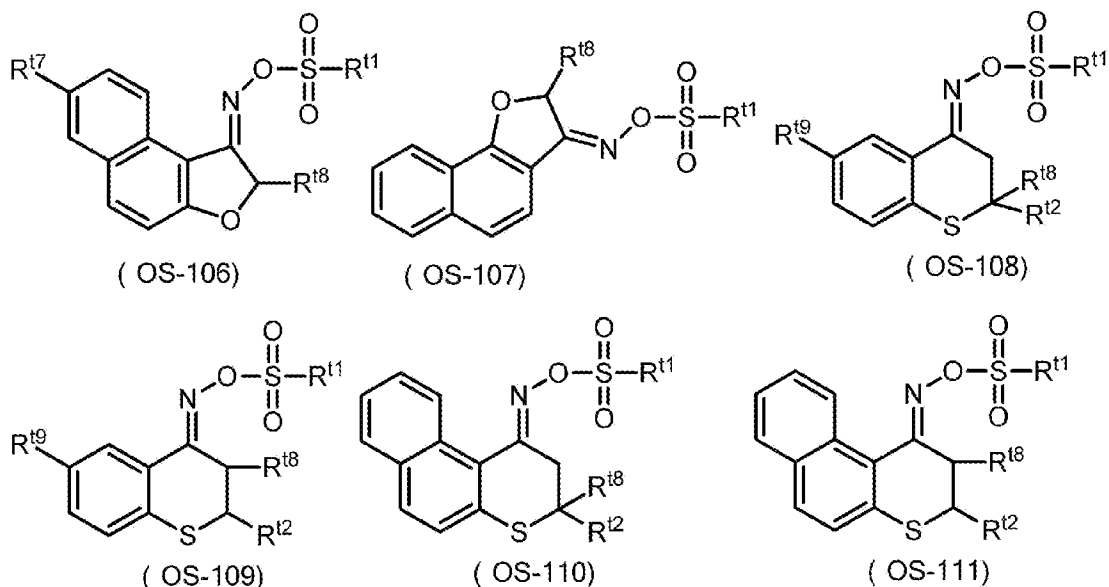
[0122] 式(OS-103)～式(OS-105)中、n_sは1又は2を表し、X_sがOである場合、n_sは1であることが好ましく、また、X_sがSである場合、n_sは2であることが好ましい。

式(OS-103)～式(OS-105)中、R^{s6}で表されるアルキル基(炭素数1～30が好ましい)及びアルキルオキシ基(炭素数1～30が好ましい)は、置換基を有していてもよい。

式(OS-103)～式(OS-105)中、m_sは0～6の整数を表し、0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

[0123] また、上記式(OS-103)で表される化合物は、下記式(OS-106)、式(OS-110)又は式(OS-111)で表される化合物であることが特に好ましく、上記式(OS-104)で表される化合物は、下記式(OS-107)で表される化合物であることが特に好ましく、上記式(OS-105)で表される化合物は、下記式(OS-108)又は式(OS-109)で表される化合物であることが特に好ましい。

[化22]



式 (OS - 106) ~ 式 (OS - 111) 中、R^{t1}はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、R^{t7}は、水素原子又は臭素原子を表し、R^{t8}は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、ハロゲン原子、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、メトキシメチル基、フェニル基又はクロロフェニル基を表し、R^{t9}は水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基を表し、R^{t2}は水素原子又はメチル基を表す。

式 (OS - 106) ~ 式 (OS - 111) 中、R^{t7}は、水素原子又は臭素原子を表し、水素原子であることが好ましい。

式 (OS - 106) ~ 式 (OS - 111) 中、R^{t8}は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、ハロゲン原子、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、メトキシメチル基、フェニル基又はクロロフェニル基を表し、炭素数1~8のアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基であることが好ましく、炭素数1~8のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~6のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

式 (OS - 106) ~ 式 (OS - 111) 中、R^{t9}は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基を表し、水素原子であることが好ましい。

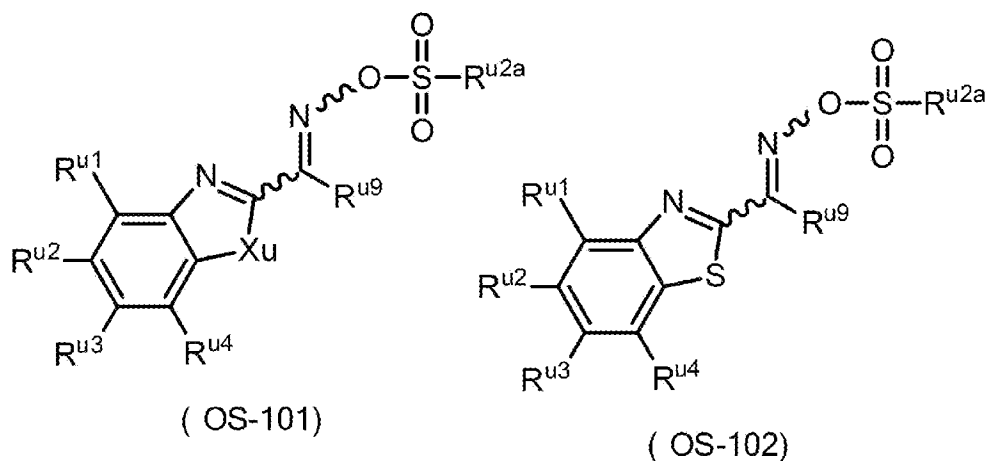
R^{12} は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

また、上記オキシムスルホネート化合物において、オキシムの立体構造（E，Z）については、いずれか一方であっても、混合物であってもよい。

上記式（OS-103）～式（OS-105）で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開2011-209692号公報の段落番号0088～0095、特開2015-194674号公報の段落番号0168～0194に記載の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0124] オキシムスルホネート基を少なくとも1つを含むオキシムスルホネート化合物の好適な他の態様としては、下記式（OS-101）、式（OS-102）で表される化合物が挙げられる。

[化23]



式（OS-101）又は式（OS-102）中、 R^{u9} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アルコシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 R^{u9} がシアノ基又はアリール基である態様がより好ましく、 R^{u9} がシアノ基、フェニル基又はナフチル基である態様が更に好ましい。

式（OS-101）又は式（OS-102）中、 R^{u2a} は、アルキル基又はアリール基を表す。

式 (OS-101) 又は式 (OS-102) 中、 X_u は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{u5}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{u6}H-$ 又は $CR^{u6}R^{u7}-$ を表し、 $R^{u5} \sim R^{u7}$ はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表す。

式 (OS-101) 又は式 (OS-102) 中、 $R^{u1} \sim R^{u4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基又はアリール基を表す。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ のうちの 2 つがそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。このとき、環が縮環してベンゼン環とともに縮合環を形成していてもよい。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ としては、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基が好ましく、また、 $R^{u1} \sim R^{u4}$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合してアリール基を形成する態様も好ましい。中でも、 $R^{u1} \sim R^{u4}$ がいずれも水素原子である態様が好ましい。上記した置換基は、いずれも、更に置換基を有していてもよい。

上記式 (OS-101) で表される化合物は、式 (OS-102) で表される化合物であることがより好ましい。

また、上記オキシムスルホネート化合物において、オキシムやベンゾチアゾール環の立体構造 (E, Z 等) についてはそれぞれ、いずれか一方であっても、混合物であってもよい。

式 (OS-101) で表される化合物の具体例としては、特開 2011-209692 号公報の段落番号 0102~0106、特開 2015-194674 号公報の段落番号 0195~0207 に記載の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

上記化合物の中でも、b-9、b-16、b-31、b-33 が好ましい。

市販品としては、WPA G-336 (富士フイルム和光純薬 (株) 製)、WPA G-443 (富士フイルム和光純薬 (株) 製)、MBZ-101 (みどり化学 (株) 製) 等を挙げることができる。

[0125] 活性光線に感応する光酸発生剤として 1, 2-キノンジアジド化合物を含

まないものが好ましい。その理由は、1, 2-キノンジアジド化合物は、逐次型光化学反応によりカルボキシ基を生成するが、その量子収率は1以下であり、オキシムスルホネート化合物に比べて感度が低いためである。

これに対して、オキシムスルホネート化合物は、活性光線に感応して生成する酸が保護された酸基の脱保護に対して触媒として作用するので、1個の光量子の作用で生成した酸が、多数の脱保護反応に寄与し、量子収率は1を超え、例えば、10の数乗のような大きい値となり、いわゆる化学増幅の結果として、高感度が得られると推測される。

また、オキシムスルホネート化合物は、広がりのある π 共役系を有しているため、長波長側にまで吸収を有しており、遠紫外線(DUV)、ArF線、KrF線、i線のみならず、g線においても非常に高い感度を示す。

感光層における酸分解性基としてテトラヒドロフラニル基を用いることにより、アセタール又はケタールに比べ同等又はそれ以上の酸分解性を得ることができる。これにより、より短時間のポストベークで確実に酸分解性基を消費することができる。更に、光酸発生剤であるオキシムスルホネート化合物を組み合わせることで、スルホン酸発生速度が上がるため、酸の生成が促進され、樹脂の酸分解性基の分解が促進される。また、オキシムスルホネート化合物が分解することで得られる酸は、分子の小さいスルホン酸であることから、硬化膜中での拡散性も高く、より高感度化することができる。

[0126] 光酸発生剤は、感光層の全質量に対して、0.1～20質量%使用することが好ましく、0.5～18質量%使用することがより好ましく、0.5～10質量%使用することが更に好ましく、0.5～3質量%使用することが一層好ましく、0.5～1.2質量%使用することがより一層好ましい。

光酸発生剤は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0127] [塩基性化合物]

感光層は、後述する感光層形成用組成物の液保存安定性の観点から、塩基

性化合物を含むことが好ましい。

塩基性化合物としては、公知の化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、及び、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチル-4-フェニルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2，4，5-トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア、ピペラジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1，8-ジアザビシクロ[5.3.0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアン

モニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラ n -ブチルアンモニウムアセテート、テトラ n -ブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

感光層が、塩基性化合物を含む場合、塩基性化合物の含有量は、感光層用特定樹脂100質量部に対して、0.001～1質量部であることが好ましく、0.002～0.5質量部であることがより好ましい。

塩基性化合物は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用することが好ましく、2種を併用することがより好ましく、複素環式アミンを2種併用することが更に好ましい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0128] 〔界面活性剤〕

感光層は、後述する感光層形成用組成物の塗布性を向上する観点から、界面活性剤を含むことが好ましい。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、フッ素系、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

界面活性剤として、フッ素系界面活性剤、又はシリコーン系界面活性剤を含むことがより好ましい。

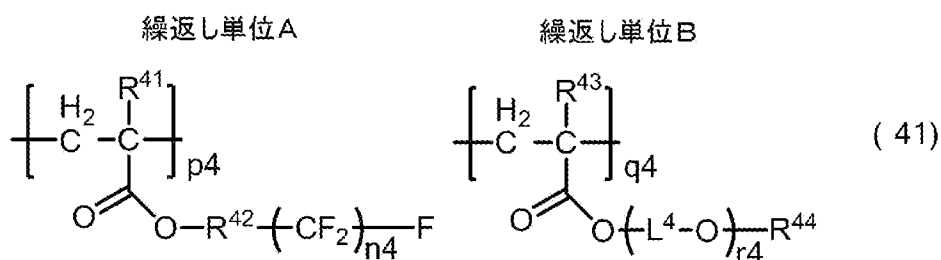
これらのフッ素系界面活性剤、又は、シリコーン系界面活性剤として、例えば、特開昭62-036663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-034540号、特開平07-230165号、特開平08-062834号、特開平09-054432号、特開平09-005988号、特開2001-330953号の各公報に記載の界面活性剤を挙げることができ、市販の界

面活性剤を用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えば、エフトップEF301、EF303（以上、新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（以上、住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（以上、DIC（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（以上、AGCセイミケミカル（株）製）、PF-6320等のPolyFoxシリーズ（OMNOVA社製）などのフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。また、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

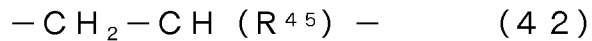
[0129] また、界面活性剤として、下記式（41）で表される繰返し単位A及び繰返し単位Bを含み、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[化24]



式（41）中、 R^{41} 及び R^{43} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{42} は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^{44} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、 L^4 は炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、 $p4$ 及び $q4$ は重合比を表す質量百分率であり、 $p4$ は10質量%以上80質量%以下の数値を表し、 $q4$ は20質量%以上90質量%以下の数値を表し、 $r4$ は1以上18以下の整数を表し、 $n4$ は1以上10以下の整数を表す。

式(41)中、 L^4 は、下記式(42)で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式(42)における R^{45} は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2又は3のアルキル基がより好ましい。



上記共重合体の重量平均分子量は、1,500以上5,000以下であることがより好ましい。

感光層が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の添加量は、感光層用特定樹脂100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、0.01～10質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることが更に好ましい。

界面活性剤は、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0130] [その他の成分]

感光層には、更に、必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、酸増殖剤、紫外線吸収剤、増粘剤、及び、有機又は無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を、それぞれ、1種又は2種以上加えることができる。これらの詳細は、特開2011-209692号公報の段落番号0143～0148の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0131] [厚さ]

本発明における感光層の厚さ(膜厚)は、解像力向上の観点から、0.1 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、0.75 μm 以上が更に好ましく、0.8 μm 以上が特に好ましい。感光層の厚さの上限値としては、10 μm 以下が好ましく、5.0 μm 以下がより好ましく、2.0 μm 以下が更に好ましい。

感光層と保護層との厚さの合計は、0.2 μm 以上であることが好ましく、1.0 μm 以上であることがより好ましく、2.0 μm 以上であることが

更に好ましい。上限値としては、 $20.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0132] 〔現像液〕

本発明における感光層は、現像液を用いた現像に供せられる。

現像液としては、有機溶剤を含む現像液が好ましい。

現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量は、 $90\sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $95\sim 100$ 質量%であることがより好ましい。また、現像液は有機溶剤のみからなる現像液であってもよい。

現像液を用いた感光層の現像方法については後述する。

[0133] ー有機溶剤ー

現像液に含まれる有機溶剤の sp 値は、 $19\text{MPa}^{1/2}$ 未満であることが好ましく、 $18\text{MPa}^{1/2}$ 以下であることがより好ましい。

現像液に含まれる有機溶剤としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤等の極性溶剤、及び炭化水素系溶剤が挙げられる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3

ーエトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチルー2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1，3-ジメチルー2-イミダゾリジノン等を使用することができる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

上記有機溶剤は、1種のみでも、2種以上用いてもよい。また、上記以外の有機溶剤と混合して使用してもよい。但し、現像液の全質量に対する水の含有量が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水を含有しないことがより好ましい。ここでの実質的に水を含有しないとは、例えば、現像液の全質量に対する水の含有量が3質量%以下であることをいい、より好ましくは測定限界以下であることをいう。

すなわち、有機現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

特に、有機現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びアミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含むことが好ましい。

また、有機現像液は、必要に応じて塩基性化合物を適当量含有していてもよい。塩基性化合物の例としては、上記の塩基性化合物の項で述べたものを挙げることができる。

有機現像液の蒸気圧は、23℃において、5kPa以下であることが好ましく、3kPa以下がより好ましく、2kPa以下が更に好ましい。有機現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の感光層上あるいは

現像カップ内での蒸発が抑制され、感光層の面内における温度均一性が向上し、結果として現像後の感光層の寸法均一性が改善する。

5 kPa以下の蒸気圧を有する溶剤の具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する溶剤の具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族

炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0134] ー界面活性剤ー

現像液は、界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、上記の保護層の項で述べた界面活性剤が好ましく用いられる。

現像液に界面活性剤を配合する場合、その配合量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、好ましくは0.005～2質量%であり、より好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0135] 〔感光層形成用組成物〕

本発明の感光層形成用組成物は、本発明の積層体に含まれる感光層の形成に用いられる組成物である。

本発明の積層体において、感光層は、例えば、感光層形成用組成物を保護層の上に適用し、乾燥させることによって形成することができる。適用方法としては、例えば、後述する保護層における保護層形成用組成物の適用方法についての記載を参酌できる。

[0136] 感光層形成用組成物は、上述の感光層に含まれる成分（例えば、感光層用特定樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤、及び、その他の成分等）と、溶剤と、を含むことが好ましい。これらの感光層に含まれる成分は、溶剤に溶解又は分散していることが好ましく、溶解していることがより好ましい。

感光層形成用組成物に含まれる成分の含有量は、上述した各成分の感光層の全質量に対する含有量を、感光層形成用組成物の固形分量に対する含有量に読み替えたものとすることが好ましい。

[0137] ー有機溶剤ー

感光層形成用組成物に使用される有機溶剤としては、公知の有機溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレン

グリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。

有機溶剤としては、例えば、

(1) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

(2) エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類；

(3) エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(4) プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

(5) プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

(6) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(7) ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；

(8) ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(9) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

(10) ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のジプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

(11) ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(12) 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、乳酸n-アミル、乳酸イソアミル等の乳酸エステル類；

(13) 酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

(14) ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸エチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

(15) メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

(16) N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

(17) γ -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。

また、これらの有機溶剤に更に必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の有機溶剤を添加することもできる。

上記した有機溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、又は、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類が好ましく、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

感光層形成用組成物が、有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量は、感光層用特定樹脂100質量部当たり、1～3,000質量部であることが好ま

しく、5～2,000質量部であることがより好ましく、10～1,500質量部であることが更に好ましい。

これら有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0138] (積層体形成用キット)

本発明の積層体形成用キットは、下記A及びBを含む。

A：特定樹脂を含み、本発明の積層体に含まれる上記保護層の形成に用いられる組成物；

B：本発明の積層体に含まれる上記感光層の形成に用いられる組成物。

また、本発明の積層体形成用キットは、上述の、有機半導体層形成用組成物又は樹脂層形成用組成物を更に含んでもよい。

[0139] (有機層のパターニング方法)

本発明において好適に採用できるパターニング方法として下記の形態を挙げることができる。

本実施形態の有機層のパターニング方法は、

- (1) 有機層の上に、保護層を製膜する工程、
 - (2) 保護層の有機層と反対側の上に、感光層を製膜する工程、
 - (3) 感光層を露光する工程、
 - (4) 有機溶剤を含む現像液を用いて感光層を現像しマスクパターンを作製する工程、
 - (5) 非マスク部の保護層及び有機層を除去する工程、
 - (6) 剥離液を用いて保護層を除去する工程、
- を含む。

[0140] <(1) 有機層の上に、保護層を製膜する工程>

本実施形態の有機層のパターニング方法は、有機層の上に保護層を製膜する工程を含む。通常は、基材の上に有機層を製膜した後に、本工程を行う。この場合、保護層は、有機層の基材側の面と反対側の面に製膜する。保護層

は、有機層と直接接するように製膜されることが好ましいが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の層が間に設けられてもよい。他の層としては、フッ素系の下塗り層等が挙げられる。また、保護層は1層のみ設けられてもよいし、2層以上設けられてもよい。保護層は、上述のとおり、好ましくは、保護層形成用組成物を用いて形成される。

形成方法の詳細は、上述の本発明の積層体における保護層形成用組成物の適用方法を参照できる。

[0141] <（２）保護層の有機層と反対側の上に、感光層を製膜する工程>

上記（１）の工程後、保護層の有機層側の面と反対側の上（好ましくは表面上）に、感光層を製膜する。

感光層は、上述のとおり、好ましくは、感光層形成用組成物を用いて形成される。

形成方法の詳細は、上述の本発明の積層体における感光層形成用組成物の適用方法を参照できる。

[0142] <（３）感光層を露光する工程>

（２）の工程で感光層を製膜後、上記感光層を露光する。具体的には、例えば、感光層の少なくとも一部に活性光線を照射（露光）する。

上記露光は所定のパターンとなるように行うことが好ましい。また、露光はフォトリソグラフィを介して行ってもよいし、所定のパターンを直接描画してもよい。

露光時の活性光線の波長としては、好ましくは180nm以上450nm以下の波長、より好ましくは365nm（i線）、248nm（KrF線）又は193nm（ArF線）の波長を有する活性光線を使用することができる。

[0143] 活性光線の光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、レーザ発生装置、発光ダイオード（LED）光源などを用いることができる。

光源として水銀灯を用いる場合には、g線（436nm）、i線（365

n m)、h 線 (4 0 5 n m) などの波長を有する活性光線を好ましく使用することができる。本発明においては、i 線を用いることがその効果が好適に発揮されるため好ましい。

光源としてレーザ発生装置を用いる場合には、固体 (Y A G) レーザでは 3 4 3 n m、3 5 5 n m の波長を有する活性光線が好適に用いられ、エキシマレーザでは、1 9 3 n m (A r F 線)、2 4 8 n m (K r F 線)、3 5 1 n m (X e 線) の波長を有する活性光線が好適に用いられ、更に半導体レーザでは 3 7 5 n m、4 0 5 n m の波長を有する活性光線が好適に用いられる。この中でも、安定性、コスト等の点から 3 5 5 n m、又は、4 0 5 n m の波長を有する活性光線がより好ましい。レーザは、1 回あるいは複数回に分けて、感光層に照射することができる。

[0144] 露光量は、4 0 ~ 1 2 0 m J が好ましく、6 0 ~ 1 0 0 m J がより好ましい。

レーザの 1 パルス当たりのエネルギー密度は、0. 1 m J / c m² 以上 1 0 , 0 0 0 m J / c m² 以下であることが好ましい。塗膜を十分に硬化させるには、0. 3 m J / c m² 以上がより好ましく、0. 5 m J / c m² 以上が更に好ましい。アブレーション現象による感光層等の分解を抑制する観点からは、露光量を 1 , 0 0 0 m J / c m² 以下とすることが好ましく、1 0 0 m J / c m² 以下がより好ましい。

また、パルス幅は、0. 1 ナノ秒 (以下、「n s」と称する) 以上 3 0 , 0 0 0 n s 以下であることが好ましい。アブレーション現象により色塗膜を分解させないようにするには、0. 5 n s 以上がより好ましく、1 n s 以上が一層好ましい。スキャン露光の際に合わせ精度を向上させるには、1 , 0 0 0 n s 以下がより好ましく、5 0 n s 以下が更に好ましい。

[0145] 光源としてレーザ発生装置を用いる場合、レーザの周波数は、1 H z 以上 5 0 , 0 0 0 H z 以下が好ましく、1 0 H z 以上 1 , 0 0 0 H z 以下がより好ましい。

更に、露光処理時間を短くするには、レーザの周波数は、1 0 H z 以上が

より好ましく、100Hz以上が更に好ましく、スキャン露光の際に合わせ精度を向上させるには、10,000Hz以下がより好ましく、1,000Hz以下が更に好ましい。

レーザは、水銀灯と比べると焦点を絞ることが容易であり、また、露光工程でのパターン形成においてフォトリソの使用を省略することができるという点でも好ましい。

[0146] 露光装置としては、特に制限はないが、市販されているものとしては、Callisto（（株）ブイ・テクノロジー製）、AEGIS（（株）ブイ・テクノロジー製）、DF2200G（大日本スクリーン製造（株）製）などを使用することが可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

また、必要に応じて、長波長カットフィルタ、短波長カットフィルタ、バンドパスフィルタのような分光フィルタを通して、照射光量を調整することもできる。

また、上記露光の後、必要に応じて露光後加熱工程（PEB）を行ってもよい。

[0147] <（４）有機溶剤を含む現像液を用いて感光層を現像しマスクパターンを作製する工程>

（３）の工程で感光層をフォトリソを介して露光後、現像液を用いて感光層を現像する。

現像はネガ型が好ましい。

現像液の詳細は、上述の感光層の説明において記載した通りである。

現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基材を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基材表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基材表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基材上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出し続ける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液を感光層に向け

て吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は、好ましくは $2 \text{ mL} / \text{秒} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{秒} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{秒} / \text{mm}^2$ 以下である。吐出圧の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{秒} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液が感光層に与える圧力が小さくなり、感光層上のレジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{秒} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の有機溶剤に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0148] <（５）非マスク部の保護層及び有機層を除去する工程>

感光層を現像してマスクパターンを作製した後、エッチング処理にて少なくとも非マスク部の上記保護層及び上記有機層を除去する。非マスク部とは、感光層を現像して形成されたマスクパターンによりマスクされていない領域（感光層が現像により取り除かれた領域）をいう。

上記エッチング処理は複数の段階に分けて行われてもよい。例えば、上記保護層及び上記有機層は、一度のエッチング処理により除去されてもよいし、保護層の少なくとも一部がエッチング処理により除去された後に、有機層（及び、必要に応じて保護層の残部）がエッチング処理により除去されてもよい。

また、上記エッチング処理はドライエッチング処理であってもウェットエッチング処理であってもよく、エッチングを複数回に分けてドライエッチング処理とウェットエッチング処理とを行う態様であってもよい。例えば、保護層の除去はドライエッチングによるものであってもウェットエッチングによるものであってもよい。

上記保護層及び上記有機層を除去する方法としては、例えば、上記保護層及び上記有機層を一度のドライエッチング処理により除去する方法A、上記保護層の少なくとも一部をウェットエッチング処理により除去し、その後に上記有機層（及び、必要に応じて上記保護層の残部）をドライエッチングにより除去する方法B等の方法が挙げられる。

上記方法Aにおけるドライエッチング処理、上記方法Bにおけるウェットエッチング処理及びドライエッチング処理等は、公知のエッチング処理方法に従い行うことが可能である。

以下、上記方法Aの一態様の詳細について説明する。上記方法Bの具体例としては、特開2014-098889号公報の記載等を参照することができる

[0149] 上記方法Aにおいて、具体的には、レジストパターンをエッチングマスク（マスクパターン）として、ドライエッチングを行うことにより、非マスク部の保護層及び有機層を除去することができる。ドライエッチングの代表的な例としては、特開昭59-126506号公報、特開昭59-046628号公報、特開昭58-009108号公報、特開昭58-002809号公報、特開昭57-148706号公報、特開昭61-041102号公報に記載の方法がある。

[0150] ドライエッチングとしては、形成される有機層のパターンの断面をより矩形に近く形成する観点や有機層へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス（ O_2 ）との混合ガスを用い、有機層が露出しない領域（深さ）までエッチングを行なう第1段階のエッチングと、この第1段

階のエッチングの後に、窒素ガス（ N_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガスを用い、好ましくは有機層が露出する領域（深さ）付近までエッチングを行う第2段階のエッチングと、有機層が露出した後に行うオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第1段階のエッチング、第2段階のエッチング、及びオーバーエッチングについて説明する。

[0151] ドライエッチングにおけるエッチング条件は、下記手法により、エッチング時間を算出しながら行うことが好ましい。

（A）第1段階のエッチングにおけるエッチングレート（nm/分）と、第2段階のエッチングにおけるエッチングレート（nm/分）とをそれぞれ算出する。

（B）第1段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第2段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。

（C）上記（B）で算出したエッチング時間に従って第1段階のエッチングを実施する。

（D）上記（B）で算出したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施してもよい。

（E）上記（C）、（D）の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

[0152] 上記第1段階のエッチングにおいて用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガス及び酸素ガス（ O_2 ）を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチングにおいては、積層体が有機層が露出しない領域までエッチングされる。そのため、この段階では有機層はダメージを受けていないか、ダメージは軽微であると考えられる。

[0153] また、上記第2段階のエッチング及び上記オーバーエッチングにおいては

、有機層のダメージ回避の観点から、窒素ガス及び酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行うことが好ましい。

[0154] 第1段階のエッチングにおけるエッチング量と、第2段階のエッチングにおけるエッチング量との比率は、第1段階のエッチングにおける有機層のパターンの断面における矩形性に優れるように決定することが重要である。

なお、全エッチング量（第1段階のエッチングにおけるエッチング量と第2段階のエッチングにおけるエッチング量との総和）中における、第2段階のエッチングにおけるエッチング量の比率は、0%より大きく50%以下であることが好ましく、10～20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0155] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。

オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトリジストのエッチング耐性と被エッチングパターン（有機層）の矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間全体の30%以下であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～15%であることが特に好ましい。

[0156] <（6）剥離液を用いて保護層を除去する工程>

エッチング後、剥離液（例えば、水）を用いて保護層を除去する。

剥離液の詳細は、上述の保護層の説明において記載した通りである。

保護層を剥離液で除去する方法としては、例えば、スプレー式又はシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに剥離液を噴射して、保護層を除去する方法を挙げることができる。剥離液としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に基材全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が基材全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。また別の態様として、機械的

に保護層を剥離した後に、有機層上に残存する保護層の残渣を溶解除去する態様が挙げられる。

噴射ノズルが可動式の場合、保護層を除去する工程中に基材中心部から基材端部までを2回以上移動して剥離液を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

保護層を除去した後、乾燥等の工程を行うことも好ましい。乾燥温度としては、80～120℃とすることが好ましい。

[0157] (用途)

本発明の積層体は、有機半導体を利用した電子デバイスの製造に用いることができる。ここで、電子デバイスとは、半導体を含有し、かつ2つ以上の電極を有し、その電極間に流れる電流や生じる電圧を、電気、光、磁気、化学物質などにより制御するデバイス、あるいは、印加した電圧や電流により、光や電場、磁場などを発生させるデバイスである。

例としては、有機光電変換素子、有機電界効果トランジスタ、有機電界発光素子、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子などが挙げられる。

有機光電変換素子は光センサ用途、エネルギー変換用途（太陽電池）のいずれにも用いることができる。

これらの中で、用途として好ましくは有機電界効果トランジスタ、有機光電変換素子、有機電界発光素子であり、より好ましくは有機電界効果トランジスタ、有機光電変換素子であり、特に好ましくは有機電界効果トランジスタである。

実施例

[0158] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。なお、特に断りのない限り、「%」及び「部」は質量基準である。

[0159] ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂の重量平均分子量（M_w）は、G P

C測定によるポリエーテルオキサイド換算値として算出した。装置としてHLC-8220（東ソー（株）製）を使用し、カラムとしてSuper Multi pore PW-N（東ソー（株）製）を使用した。

（メタ）アクリル樹脂等の非水溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）は、GPC測定によるポリスチレン換算値として算出した。装置としてHLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0mm ID×15.0cm）を用いた。

[0160] （樹脂の合成）

<合成例1：P-1の合成>

純水80gにポリビニルアルコール（（株）クラレ製、PVA-117）6gを溶解させ、次いでN-ビニル-2-ピロリドン（NVP、東京化成工業（株）製）4gを添加、混合し、窒素パージにより脱酸素を行った。続いて、反応系を70℃に温度調節した。これに1質量%硫酸銅1mg、28質量%アンモニア水0.1g及び30質量%過酸化水素水0.15g（反応系の全質量に対して450ppm（質量基準））を添加し、重合を開始させた。重合中は温度を70～80℃、アンモニアによりpH5.5～6.5に維持し、30質量%過酸化水素水0.15gを15分おきに10回添加することで重合率は90%以上となった。この間、過酸化水素濃度は600ppm以下であった。続いて残存NVP処理工程として30質量%過酸化水素水4gを添加し、アンモニア水によりpH5以上に保持しながら合計210分間反応させ、樹脂P-1の水溶液を得た。

樹脂P-1は、ポリビニルアルコール-*graft*-ポリビニルピロリドンである。

[0161] <合成例2：P-2の合成>

反応容器にプルラン（重量平均分子量10万）2g、酢酸ビニル5ml、硝酸セシウムアンモニウム塩水溶液（ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ）5ml、水80mlを入れ、重合温度35℃、反応時間90分で重合した。重合物を水

洗し、減圧下で乾燥した後にアセトンで抽出し、重合物を得た。その後重合物をメタノールに溶解させ、10質量%の水酸化ナトリウムメタノール溶液を30℃で添加し、その後、40分後に1質量%の酢酸水溶液を10ml添加し、反応を止め、メタノールを蒸留により除去し、樹脂P-2を得た。

樹脂P-2は、プルランーgraftーポリビニルアルコールである。

[0162] <合成例3：P-3の合成>

反応容器にセルロース（重量平均分子量10万）2g、酢酸ビニル5ml、硝酸セシウムアンモニウム塩水溶液（ $10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ）5ml、水80mlを入れ、重合温度35℃、反応時間90分で重合した。重合物を水洗し、減圧下で乾燥した後にアセトンで抽出し、重合物を得た。その後重合物をメタノールに溶解させ、10質量%の水酸化ナトリウムメタノール溶液を30℃で添加し、その後、40分後に1質量%の酢酸水溶液を10ml添加し、反応を止め、メタノールを蒸留により除去し樹脂P-3を得た。

樹脂P-3は、セルロースーgraftーポリビニルアルコールである。

[0163] <合成例4：P-4の合成>

容器内に2-メトキシエチルビニルエーテル0.30モル、酢酸エチル0.8モル、1-ブトキシエチルアセテート3.2ミリモル及びトルエン100gを入れ、系内温度が0℃に達したところで、エチルアルミニウムセスキクロライド（ $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、16ミリモル）の1質量%トルエン溶液を添加して重合を開始した。1.8時間後、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物（重合度500、けん化度10モル%）の濃度10質量%のトルエン溶液を、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物のヒドロキシ基のモル数が $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ の2倍量（32ミリモル）になるように添加して、重合反応を停止した。重合反応停止剤として用いたポリ酢酸ビニルの部分けん化物は、あらかじめ塩基等の不純物を取り除いた後、ベンゼンを用いて凍結乾燥して脱水精製したものを使用した。重合反応停止5分後にメタノールを添加し、更にジクロロメタンで溶液を希釈した後、水洗して開始剤残渣を除去した。その後溶液を濃縮し、減圧乾燥することにより生成したグラフトポリマーを回収し、

樹脂 P-4 とした。

樹脂 P-4 は、ポリビニルアルコール-*g r a f t*-ポリビニルアルコールである。

[0164] <樹脂 A-1 ($M_w = 45,000$) の合成>

窒素導入管及び冷却管を取り付けた三口フラスコに PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、32.62 g) を入れ、86℃に昇温した。ここに、BzMA (ベンジルメタクリレート、16.65 g)、THFMA (テトラヒドロフラン-2-イルメタクリレート、21.08 g)、*t*-BuMA (*t*-ブチルメタクリレート、5.76 g)、及び V-601 (0.4663 g、富士フィルム和光純薬(株)製) を PGMEA (32.62 g) に溶解したものを2時間かけて滴下した。その後、反応液を2時間攪拌し、反応を終了させた。反応液をヘプタン中に再沈することで生じた白色粉体をろ過により回収することで、樹脂 A-1 を得た。重量平均分子量 (M_w) は 45,000 であった。樹脂 A-1 は、上述の感光層用特定樹脂である。

[0165] (その他の成分)

表 1 に記載の保護層形成用組成物、又は、感光層形成用組成物の成分は下記の通りである。

[0166] <保護層形成用組成物>

・ P O-1 : 80 質量部のピッツコール V-7154 (第一工業製薬(株)製)、及び、20 質量部のピッツコール K-30 (第一工業製薬(株)製) を併用した。

ピッツコール V-7154 はポリビニルアルコール-*g r a f t*-ポリビニルピロリドンである。

ピッツコール K-30 はポリビニルピロリドンである。

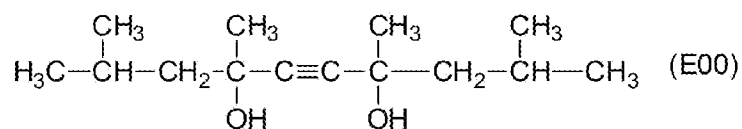
・ P O-2 : 上記樹脂 P-1 を単独で使用した。

・ P O-3 : ピッツコール V-7154 を単独で使用した。

・ P O-4 : 上記樹脂 P-2 を単独で使用した。

- ・ P O - 5 : 上記樹脂 P - 3 を単独で使用した。
- ・ P O - 6 : プルラン（東京化成工業（株）製）と、キサンタン（三晶（株）製）と、を混合して使用した。
キサンタン（キサンタンガム）は分岐型の多糖類である。
- ・ P O - 7 : 95 質量部のピッツコール V - 7 1 5 4、及び、5 質量部の P X P - 0 5（日本酢ビ・ポバール（株）製）を併用した。
- ・ P O - 8 : 上記樹脂 P - 4 を単独で使用した。
- ・ R O - 1 : 50 質量部の P V A（P X P - 0 5、酢ビ・ポバール製）、及び、50 質量部の P V P（ピッツコール K - 9 0、第一工業製薬（株）製）を併用した。
- ・ R O - 2 : 50 質量部の P V A（P X P - 0 5、酢ビ・ポバール製）、及び、50 質量部の P E G（ポリエチレングリコール 2 0 0 0 0、富士フィルム和光純薬（株）製）を併用した。
- ・ R O - 3 : P V A（K - 3 0、第一工業製薬（株）製）を単独で使用した。
- ・ R O - 4 : P V A（P X P - 0 5、酢ビ・ポバール製）を単独で使用した。
- ・ 界面活性剤 E O O : アセチレノール E O O、川研ファインケミカル（株）製、下記式（E O O）により表される化合物
- ・ 溶剤 水 : 純水

[化25]



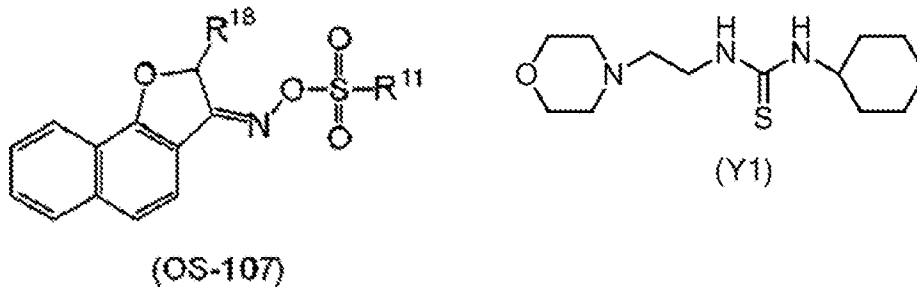
[0167] <感光層形成用組成物>

- ・ 樹脂 A - 1 : 上述の樹脂 A - 1。
- ・ 光酸発生剤 B - 1 : 下記式（O S - 1 0 7）において、R¹¹=トリル基、R¹⁸=メチル基である化合物を採用した。

・クエンチャー（塩基性化合物） Y：下記式（Y1）で表されるチオ尿素誘導体。

・界面活性剤 PF-6320：OMNOVA社製、PF-6320

・溶剤 PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
[化26]



[0168]（実施例及び比較例）

各実施例及び比較例において、保護層形成用組成物の調製、感光層形成用組成物の調製、有機半導体層の形成、保護層の形成、及び、感光層の形成を行い、積層体を製造した。

また、下記方法により保護層の評価、及び、パターン形成の評価を行った。

[0169] ＜保護層形成用組成物の調製＞

表1の「保護層」の「形成用組成物」の欄に示す成分を、表1に示す割合（質量％）で混合し、均一な溶液とした後、Entegris社製Savanna PPカートリッジフィルター（0.1 μm相当）を用いてろ過し、水溶性樹脂組成物（保護層形成用組成物）を調製した。

例えば、表1の「樹脂」の「種類」の欄のPO-1の記載は、上述のピツコールV-7154及び上述のピツコールK-30を上述の割合で用い、これら2つの合計量が「樹脂」の「質量％」の欄になるように使用したことを示している。

表1中、「－」の記載は該当する成分を含有していないことを示している。

[0170] ＜感光層形成用組成物の調製＞

表1の「感光層」の「形成用組成物」の欄に示す成分を、表1に示す割合（質量％）で混合し、均一な溶液とした後、Entegris社製Savanna PP（ポリプロピレン）カートリッジフィルター（ $0.1\mu\text{m}$ 相当）を用いてろ過して感光層形成用組成物を調製した。

[0171] ＜基材の作製＞

直径4インチ（1インチは 2.54cm ）の円盤状シリコンウエハの一方の面にITO（酸化インジウムスズ）を蒸着することにより基材を作製した。

具体的には、キャノントッキ製CM616蒸着機を用いて真空中で粉末の材料をヒーターで加熱、蒸発させ、 0.05nm/分 のレートで基板の表面に付着させることで薄膜を形成した。

[0172] ＜有機層の作製＞

表1において「有機層」の「種類」の欄に「HAT-CN」と記載した例においては、上記基材のITOが蒸着された側の面上に、HAT-CN（2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン）を蒸着することで有機層（有機半導体層）を作製した。有機層の厚さは表1の「有機層」の「膜厚（nm）」の欄に記載した。

具体的には、キャノントッキ製CM616蒸着機を用いて真空中で粉末の材料をヒーターで加熱、蒸発させ、 0.05nm/分 のレートで基板の表面に付着させることで薄膜を形成した。

[0173] ＜保護層の評価1＞

上記有機層の表面に、保護層形成用組成物をスピンコート（ $1,500\text{rpm}$ （revolutions per minutes）、30秒）し、表1の「保護層」の「ベーク温度（℃）」の欄に記載の温度で1分間乾燥して、表1に示す厚さ（膜厚（ μm ））の保護層を作製した。

上記保護層の表面を観察し、クラック（保護層のひび割れ）及びストリエーション（筋状の塗布欠陥）の有無を光学顕微鏡下で確認し、下記評価基準

に従い評価した。評価結果は表1の「保護層の評価1」の欄に記載した。評価結果がA又はB（好ましくはA）であれば、保護層の面状に優れるといえる。

〔評価基準〕

A：クラック及びストリエーションのいずれについても、発生が認められなかった。

B：クラック及びストリエーションのうち、いずれか一方の発生が認められた。

C：クラック及びストリエーションの両方の発生が認められた。

[0174] <保護層の評価2>

上記シリコンウエハとして、繰り返しパターンで縦60 μ m、横20 μ mの長方形パターン（厚さが、他の領域より1 μ m厚い）が基板全面に形成された直径4インチの円盤状シリコンウエハを用いた以外は、上記保護層の評価1と同様の方法により、基材、有機層及び保護層を作製した。

上記保護層の表面を観察し、クラック及びストリエーションの有無を目視で確認し、下記評価基準に従い評価した。評価結果は表1の「保護層の評価2」の欄に記載した。

評価結果がA又はB（好ましくはA）であれば、保護層の段差追従性に優れるといえる。

〔評価基準〕

A：クラック及びストリエーションのいずれについても、発生が認められなかった。

B：クラック及びストリエーションのうち、いずれか一方の発生が認められた。

C：クラック及びストリエーションの両方の発生が認められた。

[0175] <保護層の評価3>

上記保護層の評価1と同様の方法により、基材、有機層及び保護層を作製した。作製された保護層の表面に20秒間のプラズマ処理（800W、酸素

500 ml / s、窒素25 ml / s)を行い、その後残存した保護層の膜厚(膜厚1)を触針式プロファイリングシステム、デックタックを用いて測定した。

上記プラズマ処理後の保護層表面に、剥離液として水を20秒間付与した。その後、残存した保護層の膜厚(膜厚2)を、上記膜厚1と同様の方法により測定した。

上記膜厚2と膜厚1の差から溶解速度を測定し、下記評価基準に従って評価した。評価結果は表1の「保護層の評価3」の欄に記載した。

溶解速度が大きいほど、保護層の溶解速度の変化が起こりにくいといえる。また、上記プラズマ処理により溶解速度の変化が起こりにくい場合には、保護層が、例えばO₂ガス等のエッチングガスに触れた場合であっても、溶解速度の変化が起こりにくいと考えられる。

〔評価基準〕

A：溶解速度が0.1 μm / s以上であった。

B：溶解速度が0.05 μm / s以上0.1 μm / s未満であった。

C：溶解速度が0.01 μm / s以上0.05 μm / s未満であった。

D：溶解速度が0.01 μm / s未満であった。

[0176] <パターン形成の評価1>

〔基材、有機層及び保護層の作製〕

上記「保護層の評価1」と同様の方法により、機材、有機層及び保護層を作製した。

[0177] 〔感光層の形成〕

形成された保護層の表面に、感光層形成用組成物をスピンコートし、表1の「感光層」の「ベーク温度(℃)」の欄に記載の温度で1分間乾燥して、表1に示す厚さ(膜厚(μm))の感光層を形成し、積層体とした。

[0178] 〔保護層残渣の評価1〕

感光層に対し、i線投影露光装置NSR2005i9C((株)ニコン製)を用いて、NA:0.50、シグマ:0.60の光学条件にてi線露光を

行った。露光量は表1の「露光量 (mJ)」に記載の値とした。

露光は、線幅10 μm の1:1ラインアンドスペースパターンのバイナリーマスクを通して行った。

その後、表1の「PEB温度 (°C)」の欄に記載の温度で、60秒間加熱した後、酢酸ブチル (nBA) を用いて50秒間現像し、スピン乾燥して感光層のパターンを得た。

上記感光層のパターンをマスクパターンとして、以下の条件で基板のドライエッチングを行い、非マスクパターン部の保護層及び非マスクパターン部の有機層を除去した。

条件：ソースパワー500W、ガス：酸素流量100ml/min、時間3分

その後、得られた基板を水洗し、保護層からなるパターンを除去したのち、真空乾燥を5時間実施し、上記有機層に残存する水分の除去と、乾燥によりプロセスにおけるダメージを修復することで、有機層がパターニングされた基板を得た。

上記基板における、有機層のパターン上の保護層の残渣の有無を観察し、下記評価基準に従い評価した。評価結果は表1の「保護層残渣の評価1」の欄に記載した。

—評価基準—

A：保護層の残渣が確認されなかった。

B：保護層の残渣が確認された。

[0179] [保護層残渣の評価2]

露光に用いるマスクを、線幅100 μm の1:1ラインアンドスペースパターンのバイナリーマスクとした以外は、パターン形成の評価1と同様の方法により、感光層のパターンを得た。

更に水で20秒間現像し、スピン乾燥して線幅100 μm の1:1ラインアンドスペースパターンの感光層及び保護層のパターンを得た。

上記感光層及び保護層のパターンをマスクパターンとして、以下の条件で

基板のドライエッチングを行い、非マスクパターン部の有機層を除去した。

条件：ソースパワー500W、ガス：酸素流量100ml/min、時間3分

その後、得られた基板を水洗（water spin）し、保護層からなるパターンを除去したのち、真空乾燥を5時間実施し、上記有機層に残存する水分の除去と、乾燥によりプロセスにおけるダメージを修復することで、有機層がパターンニングされた基板を得た。

上記基板における、有機層のパターン上の保護層の残渣の有無を観察し、下記評価基準に従い評価した。評価結果は表1の「保護層残渣の評価2」の欄に記載した。

－評価基準－

A：保護層の残渣が確認されなかった。

B：保護層の残渣が確認された。

[0180]

[表1]

		実施例												比較例			
基 材	種 類	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4				
		ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO			
有 機 層	形成方法	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着			
	種類	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN	HAT-CN			
	膜厚 (nm)	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm			
	形成方法	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着	蒸着			
保 護 層	形成	種類	PO-1	PO-2	PO-3	PO-4	PO-5	PO-6	PO-7	PO-8	RO-1	RO-2	RO-3	RO-4			
		質量%	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9			
	用組	種類	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00	E00			
		質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
	成物	種類	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水			
		質量%	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90			
	膜厚 (μm)	質量%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
		ベーク温度 (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70			
	感 光 層	形成	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1		
			質量%	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58	24.58		
用組		種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1			
		質量%	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26			
成物		種類	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y			
		質量%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08			
界面		種類	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320	PF-6320			
		質量%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08			
溶剤		種類	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA			
		質量%	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75			
ブ ロ セ ス	膜厚 (μm)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8			
	ベーク温度 (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
	露光量 (mJ)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120			
	PEB温度 (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
評 価	現像液	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA	nBA			
		water	water	water	water	water	water	water	water	water	water	water	water	water			
	剥離方法	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin	Spin			
		保護層の評価1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	保護層の評価2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
	保護層の評価3	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	D	C			
保護層残渣の評価1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B				
保護層残渣の評価2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B				

[0181] 表1に示した結果から、各実施例に係る本発明の積層体を用いた場合には

、比較例に係る積層体を用いた場合と比較して、保護層の溶解速度の変化が小さいことがわかる。

比較例 1 ～比較例 4 に係る積層体は、保護層に含まれる樹脂が、分岐部を有しておらず、分岐部に結合した分子鎖も有していないため、保護層の溶解速度の変化が大きいことがわかる。

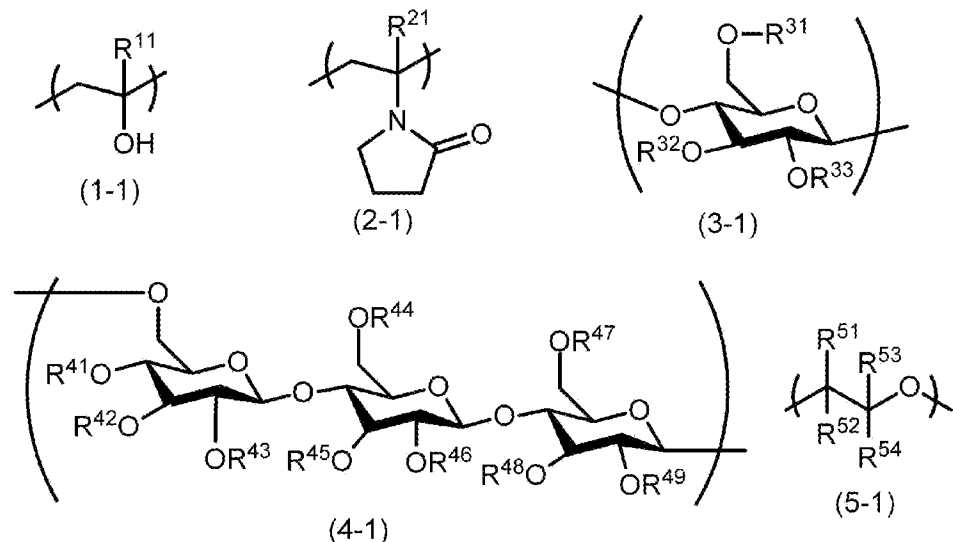
符号の説明

- [0182] 1 感光層
- 1 a 露光現像後の感光層
 - 2 保護層
 - 3 有機層
 - 3 a 加工後の有機層
 - 4 基材
 - 5 除去部
 - 5 a エッチング後の除去部

請求の範囲

- [請求項1] 基材、有機層、保護層及び感光層をこの順に含み、
前記保護層が樹脂を含み、
前記樹脂が分岐部と前記分岐部に結合した分子鎖を有し、
前記樹脂が水溶性樹脂であり、
前記感光層は現像液を用いた現像に供せられ、
前記保護層は剥離液を用いた除去に供せられる、
積層体。
- [請求項2] 前記分子鎖が式（1－1）～式（5－1）のいずれかで表わされる繰返し単位のうち、少なくとも1種の繰返し単位を有する、請求項1に記載の積層体；

[化1]



式（1－1）～式（5－1）中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{41} \sim R^{49}$ はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、 $R^{51} \sim R^{54}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

- [請求項3] 前記樹脂が水溶性樹脂である、請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記分子鎖における繰返し単位の構成比率と、前記樹脂中の他の分

子鎖における繰返し単位の構成比率とが、10モル%以上異なる、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項5] 前記分子鎖が式(1-1)で表される繰返し単位、又は、式(2-1)で表わされる繰返し単位を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項6] 前記樹脂が、ポリビニルアルコール-graft-ポリビニルピロリドン、又は、ポリエチレングリコール-graft-ポリビニルアルコールである、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項7] 前記保護層が、前記樹脂とは異なる他の樹脂を更に含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項8] 前記現像がネガ型現像である、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項9] 前記現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量が、90～100質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項10] 樹脂を含み、
前記樹脂が分岐部と前記分岐部に結合した分子鎖を有し、
前記樹脂が水溶性樹脂であり、
請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体に含まれる前記保護層の形成に用いられる組成物。

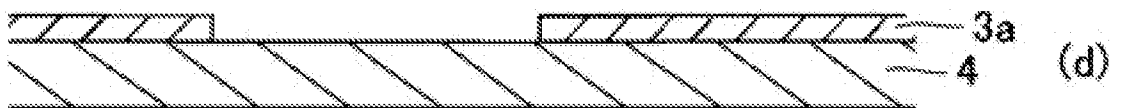
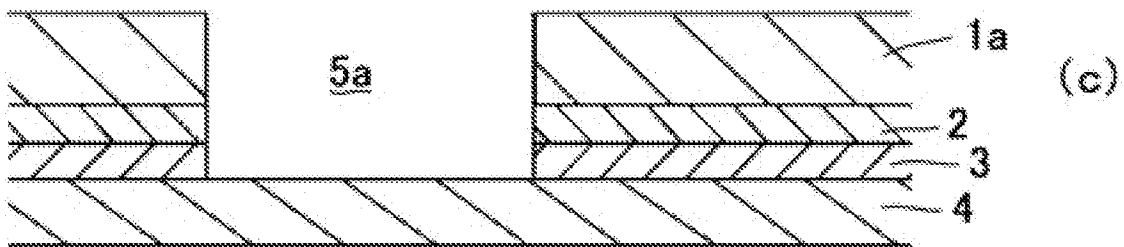
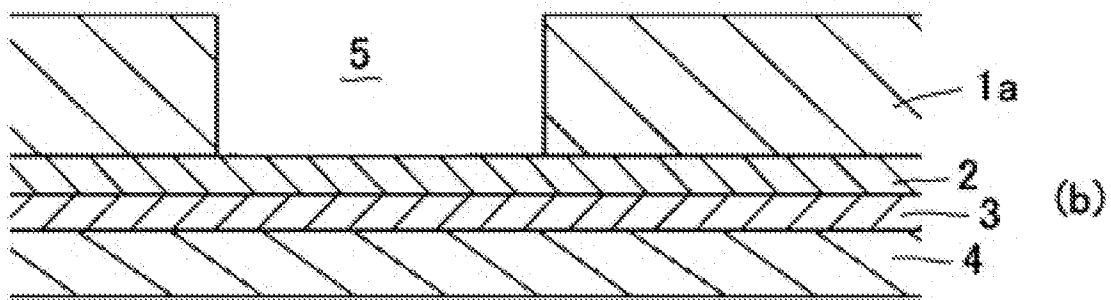
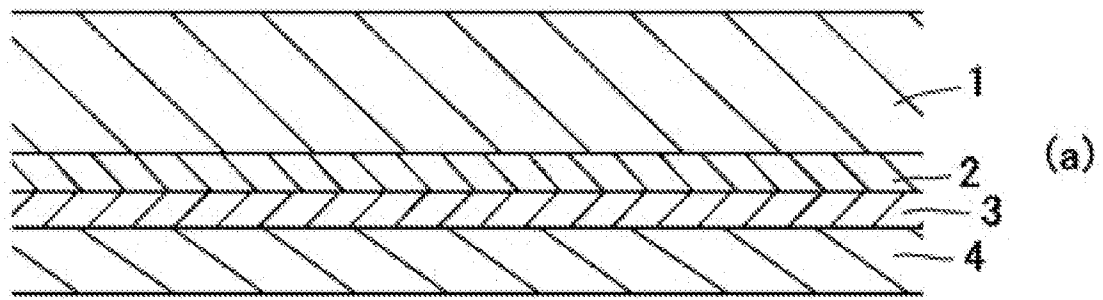
[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体に含まれる前記感光層の形成に用いられる組成物。

[請求項12] 下記A及びBを含む、積層体形成用キット；

A：樹脂を含み、前記樹脂が分岐部と前記分岐部に結合した分子鎖を有し、前記樹脂が水溶性樹脂であり、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体に含まれる前記保護層の形成に用いられる組成物；

B：請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体に含まれる前記感光層の形成に用いられる組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F251/00 (2006.01) i, C08F261/04 (2006.01) i, C08F283/06 (2006.01) i, G03F7/11 (2006.01) i, G03F7/26 (2006.01) i, B32B7/023 (2019.01) i
FI: G03F7/11503, G03F7/11502, G03F7/26511, C08F261/04, C08F251/00, C08F283/06, B32B7/023

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. C08F251/00, C08F261/04, C08F283/06, G03F7/11, G03F7/26, B32B7/023

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/175220 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03.11.2016 (2016-11-03), claims, examples 1-9, paragraph [0038]	1, 3, 7-12
A	claims	2, 4-6
X	JP 2015-194674 A (FUJIFILM CORPORATION) 05.11.2015 (2015-11-05), claims, examples 1-19, paragraph [0042]	1, 3, 7-12
A	claims	2, 4-6

☐ 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
31.03.2020

Date of mailing of the international search report
07.04.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011329

WO 2016/175220 A1	03.11.2016	US 2018/0040824 A1 claims, examples 1-9, paragraph [0071] KR 10-2017-0131622 A TW 201718246 A
JP 2015-194674 A	05.11.2015	US 2016/0170303 A1 claims, examples 1-19, paragraph [0098] WO 2015/025949 A1 EP 3037880 A1 TW 201509664 A CN 105474099 A KR 10-2016-0034991 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 251/00(2006.01)i; C08F 261/04(2006.01)i; C08F 283/06(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/26 511; C08F261/04; C08F251/00; C08F283/06; B32B7/023																	
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）） C08F251/00; C08F261/04; C08F283/06; G03F7/11; G03F7/26; B32B7/023 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/175220 A1（富士フイルム株式会社）03.11.2016（2016-11-03） 請求の範囲、実施例1-9、[0038]</td> <td>1,3,7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求の範囲</td> <td>2,4-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-194674 A（富士フイルム株式会社）05.11.2015（2015-11-05） 特許請求の範囲、実施例1-19、[0042]</td> <td>1,3,7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲</td> <td>2,4-6</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	WO 2016/175220 A1（富士フイルム株式会社）03.11.2016（2016-11-03） 請求の範囲、実施例1-9、[0038]	1,3,7-12	A	請求の範囲	2,4-6	X	JP 2015-194674 A（富士フイルム株式会社）05.11.2015（2015-11-05） 特許請求の範囲、実施例1-19、[0042]	1,3,7-12	A	特許請求の範囲	2,4-6
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															
X	WO 2016/175220 A1（富士フイルム株式会社）03.11.2016（2016-11-03） 請求の範囲、実施例1-9、[0038]	1,3,7-12															
A	請求の範囲	2,4-6															
X	JP 2015-194674 A（富士フイルム株式会社）05.11.2015（2015-11-05） 特許請求の範囲、実施例1-19、[0042]	1,3,7-12															
A	特許請求の範囲	2,4-6															
☐ 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。																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献				
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
“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	“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																
“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	“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																
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																	
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																	
国際調査を完了した日 31.03.2020		国際調査報告の発送日 07.04.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2H 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3231															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011329

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/175220	A1	03.11.2016	US	2018/0040824	A1	
				Claims, Examples1-9, [0071]			
				KR	10-2017-0131622	A	
				TW	201718246	A	
JP	2015-194674	A	05.11.2015	US	2016/0170303	A1	
				Claims, Examples1-19, [0098]			
				WO	2015/025949	A1	
				EP	3037880	A1	
				TW	201509664	A	
				CN	105474099	A	
				KR	10-2016-0034991	A	