

(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
2021年9月16日(16.09.2021)



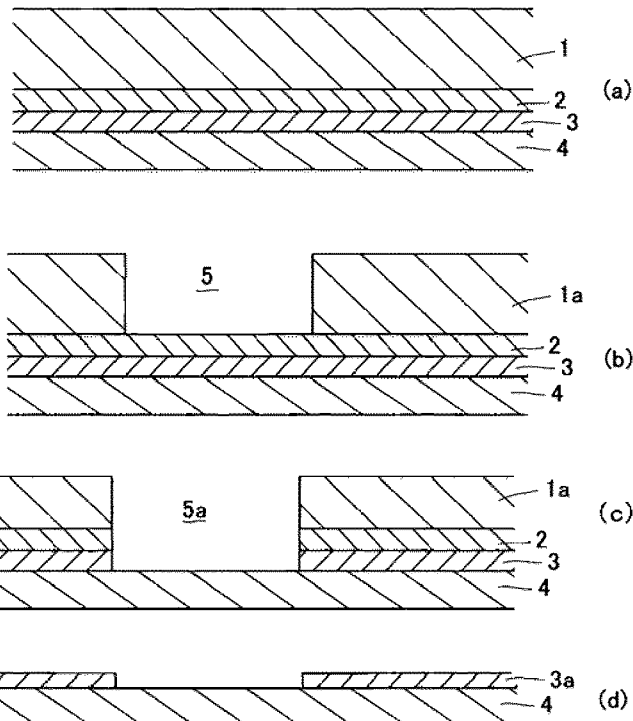
(10) 国際公開番号

WO 2021/182399 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/009000
- (22) 国際出願日: 2021年3月8日(08.03.2021)
- (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 2020-040526 2020年3月10日(10.03.2020) 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: 高 桑 英 希 (**TAKAKUWA Hideki**); 〒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).
嶋田 和人 (**SHIMADA Kazuto**); 〒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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** REMOVAL LIQUID, KIT, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 除去液、キット及び半導体デバイス



(57) **Abstract:** Provided are: a removal liquid that contains a surfactant and that is used to remove a protective layer which is contained in a pattern formed by etching a layered body containing, in the given order, a substrate, an organic layer, the protective layer, and a photosensitive layer; a kit that contains the removal liquid and a composition used for forming the protective layer; and a semiconductor device which includes the pattern from which the protective layer has been removed using said removal liquid.

[続葉有]



WO 2021/182399 A1

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, 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：界面活性剤を含み、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられる除去液、上記除去液と、上記保護層の形成に用いられる組成物とを含むキット、並びに、上記除去液により、上記パターンから保護層が除去されたパターンを含む半導体デバイス。

明 細 書

発明の名称： 除去液、キット及び半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、除去液、キット及び半導体デバイスに関する。

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。

例えば有機半導体デバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体を用いた電子デバイスと比べて簡単なプロセスにより製造できるというメリットがある。更に、有機半導体は、その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ることが可能である。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応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、有機半導体膜と、上記有機半導体膜上の保護膜と、上記保護膜上のレジスト膜を有し、上記レジスト膜が、発生酸の pK_a が-1以下の有機酸を発生する光酸発生剤（A）と、上記光酸発生剤から生じる酸に反応して有機溶剤を含む現像液に対する溶解速度が減少する樹脂（B）を含む感光性樹脂組成物からなる積層体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-087609号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられ、上記保護層の除去時における保護層の残渣の除去に有効な除去液、上記除去液と上記保護層の形成に用いられる組成物とを含むキット、並びに、上記除去液により上記パターンから保護層が除去されたパターンを含む半導体デバイス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

[0006] 本発明の代表的な実施態様を以下に示す。

<1> 界面活性剤を含み、

基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられる除去液。

<2> 上記界面活性剤の下記グリフィン法により算出されるHLB値が、16.0以下である、<1>に記載の除去液。

グリフィン法により算出されるHLB値＝20×（界面活性剤における親水部の式量）／（界面活性剤の分子量）

<3> 上記HLB値が、13.0以下である、<2>に記載の除去液。

<4> 上記界面活性剤が、ポリアルキレングリコール構造を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の除去液。

<5> 上記界面活性剤が、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を含む、<1>～<4>のいずれか1つに記載の除去液。

<6> 上記界面活性剤が、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数8以上のアルキル基を含む、<1>～<5>のいずれか1つに記載の除去液。

<7> 水を含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の除去液。

<8> 上記保護層が、アセチレン基を含む界面活性剤を含む、<1>～<

7>のいずれか1つに記載の除去液。

<9> 上記保護層が、水溶性樹脂を含む、<1>～<8>のいずれか1つに記載の除去液。

<10> <1>～<9>のいずれか1つに記載の除去液と、
上記保護層の形成に用いられる組成物と、を含む
キット。

<11> 上記保護層の形成に用いられる組成物が、水溶性樹脂、及び、界面活性剤を含む、<10>に記載のキット。

<12> 上記保護層の形成に用いられる組成物に含まれる上記界面活性剤が、アセチレン基を含む界面活性剤である、<10>又は<11>に記載のキット。

<13> <1>～<9>のいずれか1つに記載の除去液により上記パターンから保護層が除去されたパターンを含む
半導体デバイス。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられ、上記保護層の除去時における保護層の残渣の除去に有効な除去液、上記除去液と上記保護層の形成に用いられる組成物とを含むキット、並びに、上記除去液により上記パターンから保護層が除去されたパターンを含む半導体デバイスが提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]積層体の加工過程の一例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

[0009] 以下、本発明の代表的な実施形態について説明する。各構成要素は、便宜上、この代表的な実施形態に基づいて説明されるが、本発明は、そのような実施形態に限定されるものではない。

[0010] 本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」

の前後に記載される数値をそれぞれ下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない工程も含む意味である。

本明細書における基（原子団）の表記について、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に、置換基を有するものをも包含する意味である。例えば、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、及び、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。また、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、鎖状でも環状でもよく、鎖状の場合には、直鎖でも分岐でもよい意味である。これらのことは、「アルケニル基」、「アルキレン基」及び「アルケニレン基」等の他の基についても同義とする。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。描画に用いられるエネルギー線としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）及びX線などの活性光線、ならびに、電子線及びイオン線などの粒子線が挙げられる。

本明細書において、「光」には、特に断らない限り、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。放射線には、例えばマイクロ波、電子線、極端紫外線（EUV）、X線が含まれる。また248nmエキシマレーザー、193nmエキシマレーザー、172nmエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長を含む光（複合光）でもよい。

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」の両方、又は、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル

」は、「アクリル」及び「メタクリル」の両方、又は、いずれかを意味し、
「(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
両方、又は、いずれかを意味する。

本明細書において、組成物中の固形分は、溶剤を除く他の成分を意味し、
組成物中の固形分の含有量(濃度)は、特に述べる限り、その組成物の総
質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率によって表される。

本明細書において、特に述べる限り、温度は23℃、気圧は101325 Pa(1気圧)、相対湿度は50%RHである。

本明細書において、重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、
特に述べる限り、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC測定)に従い、ポリ
スチレン換算値として示される。この重量平均分子量(M_w)及び数平均
分子量(M_n)は、例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、
カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-
M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super
HZ3000及びTSKgel Super HZ2000(東ソー(株)
)製)を用いることによって求めることができる。また、特に述べる限り、
溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いて測定したものとする。
また、特に述べる限り、GPC測定における検出には、UV線(紫外線)
の波長254nm検出器を使用したものとする。

本明細書において、積層体を構成する各層の位置関係について、「上」又
は「下」と記載したときには、注目している複数の層のうち基準となる層の
上側又は下側に他の層があればよい。すなわち、基準となる層と上記他の層
の間に、更に第3の層や要素が介在していてもよく、基準となる層と上記他
の層は接している必要はない。また、特に断らない限り、基材に対し層が積
み重なっていく方向を「上」と称し、又は、感光層がある場合には、基材か
ら感光層へ向かう方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。な
お、このような上下方向の設定は、本明細書中における便宜のためであり、
実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異な

ることもありうる。

[0011] (除去液)

本発明の除去液は、界面活性剤（以下、「除去液用界面活性剤」ともいう。）を含み、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられる。

上記エッチングしてなるパターンは、上記有機層及び上記保護層をエッチングすることにより得られるパターンである。

上記エッチングしてなるパターンは、上記感光層からなるパターンをエッチングレジストとしてエッチングしてなるパターンであることが好ましい。

上記感光層からなるパターンは、例えば、露光、現像により形成される。

上記エッチングしてなるパターンは、基材、有機層及び保護層をこの順に含むパターンであり、上記感光層からなるパターンを上記保護層の上記有機層とは反対の側に更に含んでもよいが、上記感光層からなるパターンを含まなくともよい。すなわち、上記エッチングにより上記感光層からなるパターンが完全に除去されていてもよいし、上記感光層からなるパターンが残存していてもよい。

積層体の詳細、及び、エッチングしてなるパターンの形成方法については後述する。

[0012] 本発明の除去液によれば、上記保護層の除去時における保護層の残渣の除去に有効である。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、保護層の除去に用いられる除去液として、除去液用界面活性剤を含有する除去液である本発明の除去液を用いることにより、除去液による保護層の溶解性が向上し、保護層除去後の残渣が抑制されると推測される。

ここで、特許文献1には、保護層の除去に用いられる除去液として、界面活性剤を含む除去液を用いることについては、記載されていない。

[0013] <界面活性剤>

本発明において、除去液に含まれる界面活性剤とは、除去液に含まれる成

分であって、その成分を含まない除去液よりも除去液の表面張力を低下させるものをいう。

除去液用界面活性剤としては、イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれであってもよいが、有機層への影響の観点からは、ノニオン系界面活性剤であることが好ましい。

[0014] [HLB値]

除去液用界面活性剤の下記グリフィン法により算出されるHLB値は、16.0以下であることが好ましい。

グリフィン法により算出されるHLB値＝20×（界面活性剤における親水部の式量）／（界面活性剤の分子量）

上記HLB値は、残渣の抑制の観点からは、15.0以下であることが好ましく、14.0以下であることがより好ましく、13.0以下であることが更に好ましい。

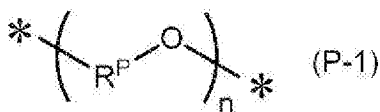
また、上記HLB値の下限は、8.0以上であることが好ましく、8.5以上であることがより好ましく、9.0以上であることが更に好ましい。

[0015] [除去液用界面活性剤の構造]

除去液用界面活性剤は、洗浄後の洗浄物の表面（例えば、有機層の表面、又は、有機層がエッチングされた部分の基材の表面など）に除去液用界面活性剤自体が残存しにくい観点から、ポリアルキレングリコール構造を含むことが好ましい。

ポリアルキレングリコール構造としては、特に限定されず、例えば下記式（P-1）で表される構造が挙げられる。

[化1]



式（P-1）中、 R^P はそれぞれ独立に、アルキレン基を表し、 n は2以上の整数を表し、2つの*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

R^P はアルキレン基を表し、炭素数2～20のアルキレン基が好ましく、炭

素数 2～6 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 2～4 のアルキレン基が更に好ましく、エチレン基又はプロピレン基が特に好ましく、エチレン基が最も好ましい。

すなわち、ポリアルキレングリコール構造としてはエチレングリコール構造又はプロピレングリコール構造が好ましく、エチレングリコール構造がより好ましい。

n 個の R^P はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、例えば式 (P-1) で表される構造が複数種の R^P を含む場合、式 (P-1) で表される構造における R^P の構造が異なる構造はランダムに結合していてもよいし、ブロックを形成していてもよい。

n は 2 以上の整数を表し、 $10 \sim 2,000$ の整数であることが好ましく、 $50 \sim 1,000$ の整数であることがより好ましい。

[0016] また、除去液用界面活性剤は、炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基（以下、「脂肪族基 R」ともいう。）を含むことが好ましい。

脂肪族基 R における炭素数は、 $8 \sim 50$ が好ましく、 $8 \sim 40$ がより好ましく、 $10 \sim 30$ が更に好ましい。

また、脂肪族基 R は、炭素数 8 以上の飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数 8 以上のアルキル基であることが更に好ましい。これらの基の好ましい炭素数は上記の通りである。

脂肪族基 R は、本発明の効果が得られる範囲内において、置換基を有してもよい。また、炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基が無置換である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0017] 除去液用界面活性剤は、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基を含むことが好ましい。

上記ポリエチレングリコール構造におけるエチレングリコール構造の繰返し数は、2 以上であればよいが、 $10 \sim 2,000$ であることが好ましく、 $50 \sim 1,000$ であることがより好ましい。

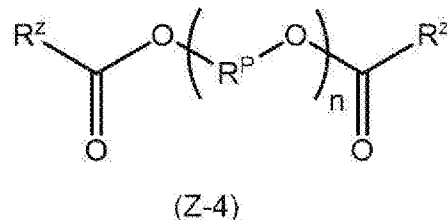
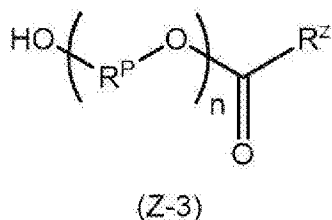
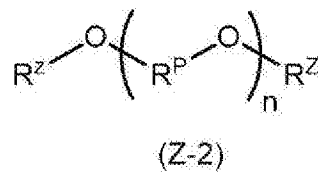
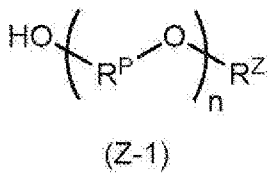
上記炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基の好ましい態様は、上述の脂肪族基

Rの好ましい態様と同様である。

これらの中でも、除去液用界面活性剤は、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数8以上のアルキル基を含むことが好ましい。

[0018] これらの中でも、除去液用界面活性剤は、下記式（Z-1）～式（Z-4）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[化2]



式（Z-1）～式（Z-4）中、 R^{P} はそれぞれ独立に、アルキレン基を表し、 n は2以上の整数を表し、 R^{Z} はそれぞれ独立に、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を表す。

式（Z-1）～式（Z-4）中、 R^{P} 及び n はそれぞれ、式（P-1）中の R^{P} 及び n と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（Z-1）～式（Z-4）中、 R^{Z} の好ましい態様は、上述の脂肪族基Rの好ましい態様と同様である。

[0019] 除去液用界面活性剤としては、フッ素原子、ケイ素原子、及び、リン酸エステル構造を含まないことが好ましい。

[0020] 除去液用界面活性剤の分子量（分子量分布を有する場合は、重量平均分子量）は、200～1,000であることが好ましく、250～500であることがより好ましい。

[0021] 除去液用界面活性剤としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、EMAL EX 710（日本エマルジョン（株）製）、パイオニンD-10

０７、パイオニンＤ－１１０５、パイオニンＤ－１１１０、パイオニンＤ－１４２０、パイオニンＤ－２１０４－Ｄ（以上、竹本油脂（株）製）、エマルゲン２２０（花王ケミカル（株）製）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0022] 除去液用界面活性剤の含有量は、除去液の全質量に対して、０．０５～２０質量％であることが好ましく、０．１～１０質量％であることがより好ましく、０．４～８質量％であることが更に好ましく、１．２～４質量％であることが更に好ましい。

除去液用界面活性剤は、１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

除去液用界面活性剤を２種以上併用することにより、例えば、除去液自体の保存安定性が向上する。

[0023] <溶剤>

除去液は、溶剤を更に含むことが好ましい。

溶剤としては、水、有機溶剤又はこれらの混合物が挙げられ、水を含むことが好ましい。

除去液が水を含む場合、除去液の全質量に対する水の含有量は、７０質量％以上であることが好ましく、８０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。上記含有量の上限は特に限定されないが、９９．９５質量％以下とすることができる。

また、除去液が水を含む場合、溶剤の全質量に対する水の含有量は、７０質量％以上であることが好ましく、８０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。上記含有量の上限は特に限定されないが、１００質量％以下とすることができる。

[0024] また、除去液は、水溶性溶剤を更に含んでもよい。

特に、上記除去液が水を含む態様において、除去液は水溶性溶剤を更に含んでもよい。

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。

[0025] 除去液は、溶剤及び除去液用界面活性剤以外の成分を実質的に含まない態様とすることもできる。上記態様において、溶剤及び除去液用界面活性剤の合計含有量は、除去液の全質量に対し、98質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%以上であることが更に好ましい。上記含有量の上限は特に限定されず、100質量%とすることもできる。

また除去液が水を含む態様において、水及び除去液用界面活性剤以外の成分を実質的に含まない態様とすることもできる。上記態様において、水及び除去液用界面活性剤の合計含有量は、除去液の全質量に対し、98質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%以上であることが更に好ましい。上記含有量の上限は特に限定されず、100質量%とすることもできる。

[0026] 本発明において、除去液は、粘度が1.0mPa・s以下であることが好ましく、0.8mPa・s以下であることがより好ましく、0.75mPa・s以下であることが更に好ましく、粘度が0.72mPa・s以下であることが特に好ましい。上記粘度の下限は、特に限定されず、例えば0.10mPa・s以上とすることができる。

上記粘度は、公知の方法で測定することができるが、例えば、東機産業（株）製のRE-80L型回転粘度計により測定される。回転数は適宜設定すればよいが、例えば100rpmとすることができる。

除去液の粘度は、例えば、除去液に含まれる化合物の構造、除去液の温度

、除去液に含まれる溶剤の混合比等により調整される。

除去液の粘度を上述の範囲とする等の目的で、除去液の温度を調節してもよい。例えば、除去液の温度を20℃以上とすることが好ましく、30℃以上とすることがより好ましく、40℃以上とすることが更に好ましく、50℃以上とすることが特に好ましい。上記温度の上限は、例えば100℃以下とすることができ、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

以下、本発明で用いられる積層体について詳細を説明する。

[0027] <積層体>

本発明において用いられる積層体は、基材、有機層、保護層及び感光層をこの順に含む。

上記感光層は現像液を用いた現像に供されることが好ましい。

また、上記保護層は本発明の除去液を用いた除去に供される。

[0028] 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の一例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。また、上記現像後に感光層 1 a に対して加熱又は露光を更に行ってもよい。

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）1 a 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 5 a が形成される。このようにして、除去部 5 a 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 (c) に示された状態が、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンの一例であり、本発明の除去液は、例えば、この図 1 (c) に示された状態において、保護層の除去に用いられる。

図 1 (c) には現像後の感光層 1 a が残存した状態が記載されているが、例えば、ドライエッチング処理等により、現像後の感光層 1 a は除去されていてもよい。

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

上記本発明の除去液での洗浄は複数回行われてもよい。また、上記本発明の除去液での洗浄後に、更に、純水等によりリンスを行ってもよい。上記リンスにより、例えば、洗浄後の積層体表面から除去液用界面活性剤が除去される。

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。

[0029] <基材>

本発明において用いられる積層体は基材を含む。

積層体に含まれてもよい基材としては、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（基板）が挙げられる。基板の厚さ等についても、特に限定されない。

[0030] <有機層>

本発明における積層体は、有機層を含む。

有機層は、有機材料を含む層である。具体的な有機材料は、有機層の用途や機能に応じて、適宜選択される。有機層の想定される機能としては、例えば、半導体特性、発光特性、光電変換特性、光吸収特性、電気絶縁性、強誘電性、透明性、絶縁性などが挙げられる。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。

[0031] 有機層の厚さは、特に制限されず、用いられる電子デバイスの種類などにより異なるが、好ましくは1 nm～50 μm、より好ましくは1 nm～5 μm、更に好ましくは1 nm～500 nmである。

以下では、特に、有機層が有機半導体層である例について詳しく説明する。有機半導体層は、半導体の特性を示す有機材料を含む層である。

[0032] 有機半導体層は、有機半導体を含む有機層であり、有機半導体は、半導体の特性を示す有機化合物である。有機半導体には、無機化合物からなる半導体の場合と同様に、ホール（正孔）をキャリアとして伝導するp型半導体と、電子をキャリアとして伝導するn型半導体がある。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、一般にキャリア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。キャリア移動度は、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）法の測定値に基づいて求めることができる。

[0033] 有機半導体層に使用し得る p 型有機半導体としては、ホール輸送性を有する材料であれば、いかなる材料を用いてもよい。p 型有機半導体は、好ましくは、p 型 π 共役高分子、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、カーボンナノチューブ、及びグラフェンのいずれかである。また、p 型有機半導体として、これらの化合物のうち複数種の化合物を組み合わせ使用してもよい。p 型有機半導体は、より好ましくは、p 型 π 共役高分子、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、及びポルフィリン化合物の少なくとも1種であり、更に好ましくは、p 型 π 共役高分子及び縮合多環化合物の少なくとも1種である。

[0034] p 型 π 共役高分子は、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、ポリアニリンなどである。縮合多環化合物は、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である。

[0035] トリアリールアミン化合物は、例えば、m-MTDATA（4, 4', 4''-Tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamine）、2-TNATA（4, 4', 4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine）、NPD（N, N'-Di(1-naphthyl

) -N, N' -d i p h e n y l - (1 , 1 ' -b i p h e n y l) - 4 , 4 ' -d i a m i n e) 、 T P D (N , N ' -D i p h e n y l - N , N ' -d i (m - t o l y l) b e n z i d i n e) 、 m C P (1 , 3 - b i s (9 - c a r b a z o l y l) b e n z e n e) 、 C B P (4 , 4 ' - b i s (9 - c a r b a z o l y l) - 2 , 2 ' - b i p h e n y l) などである。

[0036] ヘテロ5員環化合物は、例えば、置換又は無置換のオリゴチオフェン、TTF (T e t r a t h i a f u l v a l e n e) などである。

[0037] フタロシアニン化合物は、各種中心金属を有する置換又は無置換のフタロシアニン、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などである。ポルフィリン化合物は、各種中心金属を有する置換又は無置換のポルフィリンである。また、カーボンナノチューブは、半導体ポリマーが表面に修飾されたカーボンナノチューブでもよい。

[0038] 有機半導体層に使用し得る n 型有機半導体としては、電子輸送性を有する材料であれば、いかなる材料を用いてもよい。n 型有機半導体は、好ましくは、フラレーン化合物、電子欠乏性フタロシアニン化合物、縮環多環化合物 (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など)、TCNQ 化合物 (テトラシアノキノジメタン化合物)、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、ピリジンフェニル配位子イリジウム系化合物、キノリノール配位子アルミニウム系化合物、n 型 π 共役高分子、及びグラフェンのいずれかである。また、n 型有機半導体として、これらの化合物のうち複数種の化合物を組み合わせて使用してもよい。n 型有機半導体は、より好ましくは、フラレーン化合物、電子欠乏性フタロシアニン化合物、縮環多環化合物、及び n 型 π 共役高分子の少なくとも 1 種であり、特に好ましくは、フラレーン化合物、縮環多環化合物及び n 型 π 共役高分子の少なくとも 1 種である。

[0039] フラレーン化合物とは、置換又は無置換のフラレーンを意味し、フラレーンとしては C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C

C_{90} 、 C_{96} 、 C_{116} 、 C_{180} 、 C_{240} 、 C_{540} などで表されるフラーレンのいずれでもよい。フラーレン化合物は、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（例えば、 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。

[0040] 電子欠乏性フタロシアニン化合物とは、電子求引性基が4つ以上結合しかつ各種中心金属を有する置換又は無置換のフタロシアニン、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などである。電子欠乏性フタロシアニン化合物は、例えば、フッ素化フタロシアニン（ $F_{16}MPc$ ）、及び塩素化フタロシアニン（ $Cl_{16}MPc$ ）などである。ここで、Mは中心金属を、Pcはフタロシアニンを表す。

[0041] 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。

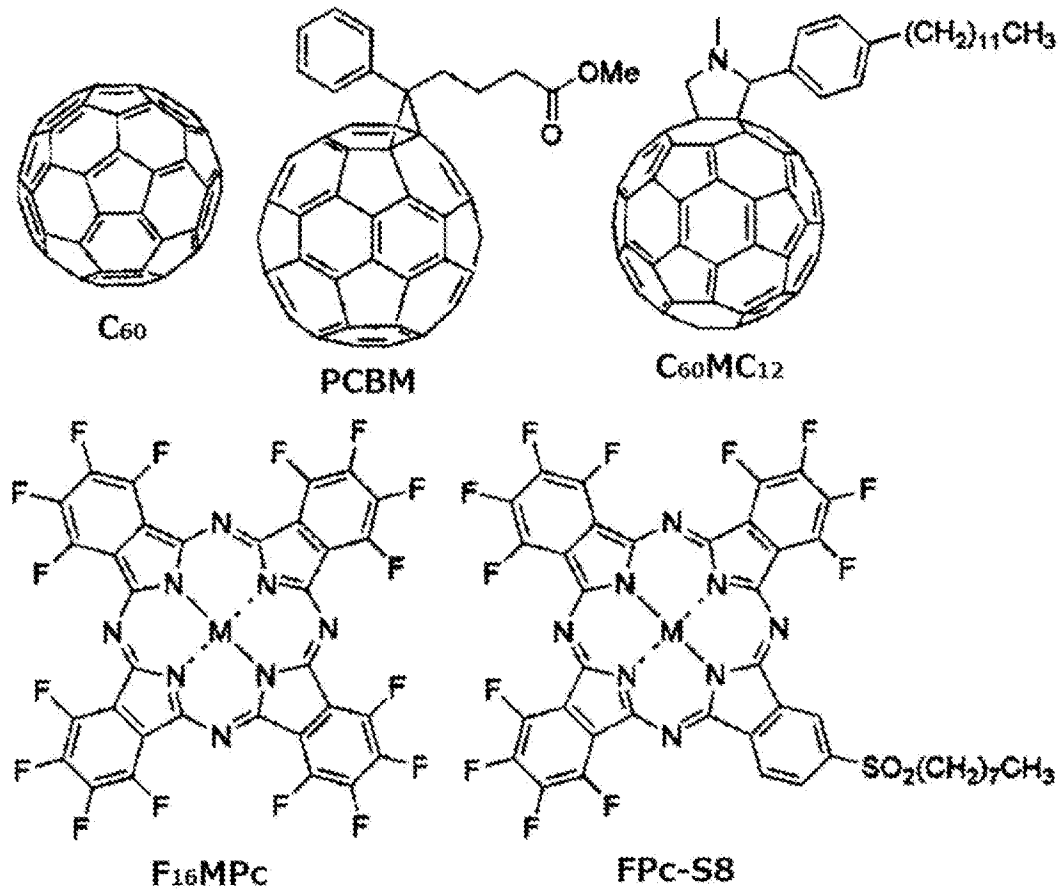
[0042] ペリレンテトラカルボニル化合物としてはいかなるものでもよいが、好ましくはペリレンテトラカルボン酸無水物（PTCDA）、ペリレンビスイミド化合物（PTCDI）、ベンゾイミダゾール縮環体（PV）である。

[0043] 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る。TCNQ化合物は、例えば、TCNQ、TCNAQ（テトラシアノアントラキノジメタン）、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。

- [0044] 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る。ポリチオフェン系化合物は、例えば、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）などである。
- [0045] 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る。ベンジジン系化合物は、例えば、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－〔（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）などである。
- [0046] 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る。カルバゾール系化合物は、例えば、4，4′－ビス（N－カルバゾリル）－1，1′－ビフェニル（CBP）などである。
- [0047] 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、例えば、2，9－ジメチル－4，7－ジフェニル－1，10－フェナントロリン（BCP）などである。
- [0048] 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る。ピリジンフェニル配位子イリジウム系化合物は、例えば、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）などである。
- [0049] 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、例えば、トリス（8－キノリノラト）アルミニウムなどである。
- [0050] n型有機半導体材料の特に好ましい例を以下に示す。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、

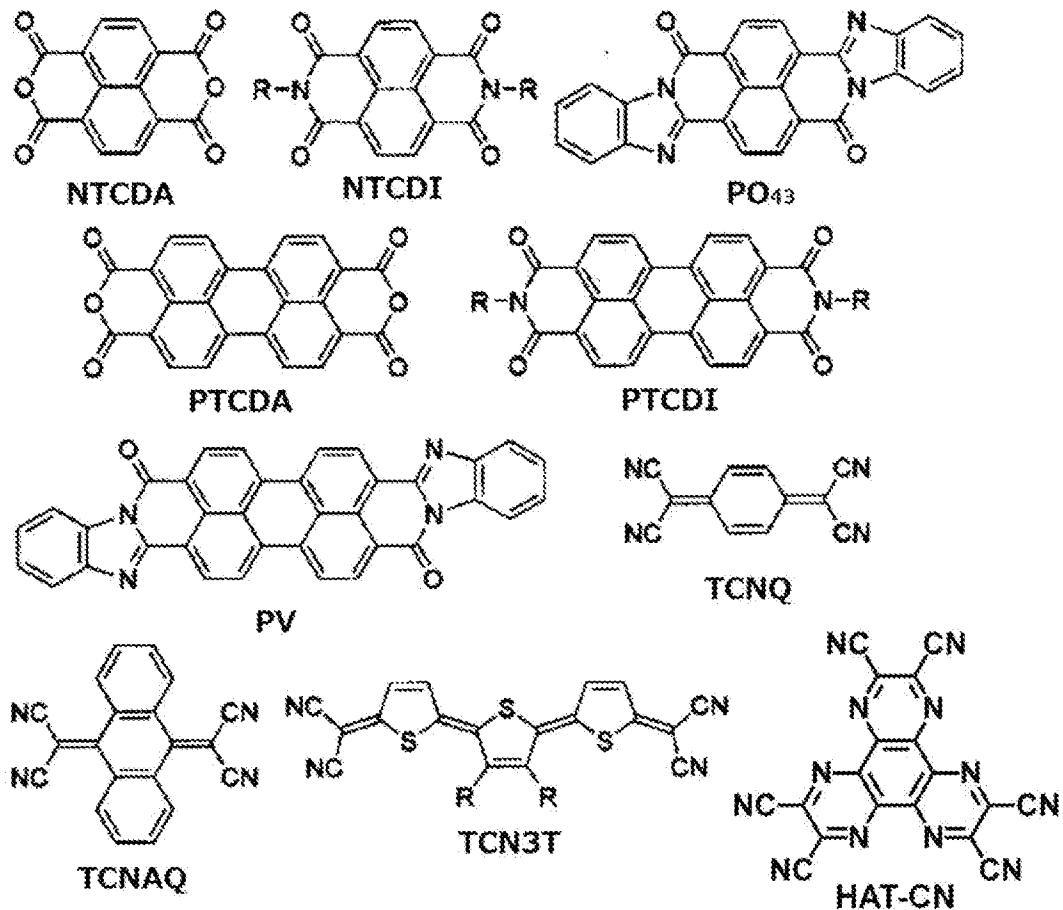
更に好ましくは1～8のもの)、置換又は無置換のアリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、更に好ましくは6～14のもの)のいずれかであることが好ましい。構造式中のMeはメチル基を表し、Mは金属原子を表す。

[0051] [化3]



[0052]

[化4]



[0053] 有機半導体層に含まれる有機半導体は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。また、有機半導体層は、p型の層とn型の層の積層又は混合層でもよい。

[0054] 有機層の形成方法は、気相法でも液相法でもよい。気相法の場合には、蒸着法（真空蒸着法、分子線エピタキシー法など）、スパッタリング法、及びイオンプレーティング法などの物理気相成長（PVD）法や、プラズマ重合法などの化学気相成長（CVD）法が使用でき、特に蒸着法が好ましい。

[0055] 一方、液相法の場合には、例えば、有機材料は溶剤中に配合され、有機層を形成する組成物（有機層形成用組成物）とされる。そして、この組成物を基材上に供給し乾燥して、有機層が形成される。供給方法としては、塗布が好ましい。供給方法の例としては、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、エアーク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、ラングミュアブロジェット（Langmuir-Blodgett）（LB）法、エッジキャスト法（詳細は、特許第6179930号公報）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有機層を低コストで生産することが可能となる。

[0056] また、有機層形成用組成物に使用する溶剤としては、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、例えば、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、1,2-ジクロロベンゼン等の炭化水素系溶剤；例えば、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；例えば、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；例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤；例えば、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；例えば、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；例えば、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。有機層形成用組成物における有機材料の割合は、好ましくは1～95質量%、より好ましくは5～90質量%であり、これにより任意の厚さの膜を形成できる。

[0057] また、有機層形成用組成物には、樹脂バインダーを配合してもよい。この場合、膜を形成する材料とバインダー樹脂とを前述の適当な溶剤に溶解させ、又は分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することがで

きる。樹脂バインダーとしては、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ー、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。樹脂バインダーは、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。薄膜の機械的強度を考慮するとガラス転移温度の高い樹脂バインダーが好ましく、電荷移動度を考慮すると極性基を含ま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樹脂バインダーが好ましい。

[0058] 樹脂バインダーを配合する場合、その配合量は、有機層中、好ましくは0.1～30質量%で用いられる。樹脂バインダーは、1種単独で使用されても、複数種の組み合わせで使用されてもよい。複数種の組み合わせの場合には、それらの合計量が上記範囲にあることが好ましい。

[0059] 有機層は、用途によっては単独及び種々の有機材料や添加剤を添加した混合溶液を用いた、複数の材料種からなるブレンド膜でもよい。例えば、光電変換層を作製する場合、複数種の半導体材料を使用した混合溶液を用いることなどができる。

[0060] また、成膜の際、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。

[0061] 形成された有機層は、後処理により特性を調整することができる。例えば、加熱処理や蒸気化した溶剤に暴露する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ることで特性を向上させることが可能である。また、酸化性又は還元性のガスや溶剤、物質などに曝す、あるいはこれ

らの手法を併用することで酸化あるいは還元反応を起こし、膜中でのキャリア密度などを調整することができる。

[0062] <保護層>

本発明における保護層は、本発明の除去液を用いた除去に供される。

除去方法としては、後述する積層体の製造方法と有機層のパターニング方法における除去液を用いて保護層を除去する工程として説明した方法が挙げられる。

[0063] また、本発明において用いられる保護層は、本発明の除去液に対する溶解速度が 100 nm/s 以上であることが好ましく、 120 nm/s 以上であることがより好ましく、 150 nm/s 以上であることが更に好ましい。上記溶解速度の上限は特に限定されず、例えば、 $1,000\text{ nm/s}$ 以下とすることができる。

[0064] 上記溶解速度は、例えば下記の方法により測定される。

積層体から感光層を除去し、感光層が除去された積層体を作製する。

上記感光層の除去は、例えば、露光及び加熱のいずれをも行わずに感光層を現像液により除去することにより行うことができる。

上記感光層が除去された積層体の膜厚（膜厚A）を測定する。

上記感光層が除去された積層体を除去液に5秒間浸漬した後取り出し、再度積層体の膜厚（膜厚B）を測定する。

上記膜厚Aと上記膜厚Bの差を浸漬時間（5秒間）で除することにより、保護層の除去液に対する溶解速度（ nm/s ）を算出する。

[0065] 保護層の厚さは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上が一層好ましい。保護層の厚さの上限値としては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0066] また、本発明における保護層は、現像液に対する溶解速度が 23°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 以下の層である

ことがより好ましい。上記溶解速度の下限は特に限定されず、 0 nm/s 超であればよい。

[0067] 〔高分子化合物〕

本発明における保護層は、高分子化合物を含むことが好ましい。

保護層は、水溶性高分子化合物を含むことが好ましく、水溶性樹脂を含むことがより好ましい。

[0068] ー水溶性樹脂ー

水溶性樹脂とは、 23°C における水 100 g に対して 1 g 以上溶解する樹脂をいう。水溶性樹脂は、 23°C における水 100 g に対して 5 g 以上溶解する樹脂であることが好ましく、 10 g 以上溶解する樹脂であることがより好ましく、 30 g 以上溶解する樹脂であることが更に好ましい。溶解量の上限は特にないが、 100 g 程度であることが实际的である。

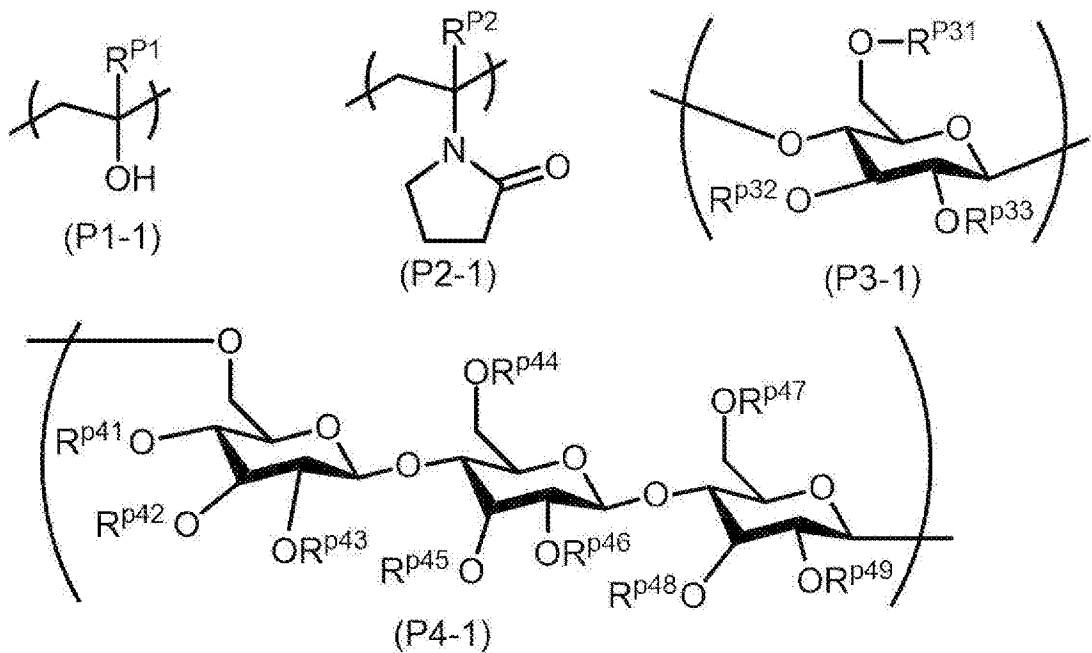
[0069] 水溶性樹脂は、親水性基を含む樹脂が好ましく、親水性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、イミド基などが例示される。

[0070] 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、カルボキシメチルセルロース、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、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等）、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、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。本発明において、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からなる群から選択された少なくとも1種を含むこ

とが好ましく、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及び水溶性多糖類からなる群から選択された少なくとも１種を含むことが好ましい。水溶性多糖類は、特にセルロースであることが好ましく、ヒドロキシエチルセルロースであることがより好ましい。

[0071] 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。

[0072] [化5]



[0073] 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}～R^{p33}はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表し、R^{p41}～R^{p49}はそれぞれ独立に、置換基又は水素原子を表す。

[0074] <<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。

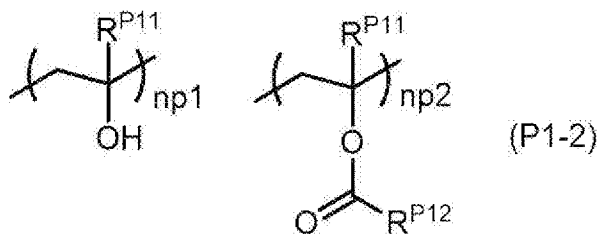
式（P 1－1）で表される繰返し単位を含む樹脂は、式（P 1－1）で表される繰返し単位とは異なる繰返し単位を更に含んでもよい。

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(P1-1)で表される繰返し単位を含む樹脂としては、下記式(P1-2)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6]



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 n

$p_1 + n p_2$ が 100 質量%を超えることはない。 $n p_1 + n p_2$ 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。

[0075] <<式 (P2-1) で表される繰返し単位を含む樹脂>>

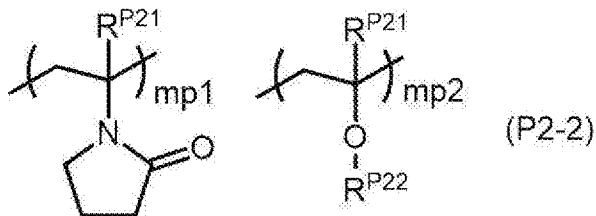
式 (P2-1) 中、 R^{P2} は水素原子が好ましい。

式 (P2-1) で表される繰返し単位を含む樹脂は、式 (P2-1) 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 (P2-1) で表される繰返し単位を含む樹脂は、式 (P2-1) 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 (P2-1) で表される繰返し単位を含む樹脂としては、下記式 (P2-2) 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7]



式 (P2-2) 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、 $m p_1$ 及び $m p_2$ は質量基準での分子中の構成比率を表す。

式 (P2-2) 中、 R^{P21} は式 (P2-1) 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 (P2-2) 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。

[0076] <<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 (P 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。

[0077] <<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。

[0078] 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)、アリーラルアルキル基(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、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい)、アルコキシル基(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)、ヘテロアリール基(炭素数1～12が好ましく、1～8がより好ましく、2～5が更に好ましく、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)、オキソ基($=O$)、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。

[0079] 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。本明細書において、「（オリゴ）アルキレンオキシ基」は、構成単位である「アルキレンオキシ」を1以上有する2価の連結基を意味する。構成単位中のアルキレン鎖の炭素数は、構成単位ごとに同一であっても異なってもよい。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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 水溶性樹脂の重量平均分子量は、水溶性樹脂の種類に応じて適宜選択される。本明細書において、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測定によるポリエーテルオキサイド換算値とする。特に、水溶性樹脂が式（p1-1）で表される繰返し単位を含む樹脂（例えば、ポリビニルアルコール（PVA））である場合には、重量平均分子量は、10,000～100,000であることが好ましい。この数値範囲の上限は、80,000以下であることが好ましく、60,000以下であることがより好ましい。また、この数値範囲の下限は、13,000以上であることが好ましく、15,000以上であることがより好ましい。水溶性樹脂が

式（p 2－2）で表される樹脂（例えば、ポリビニルピロリドン（PVP））である場合には、重量平均分子量は、20,000～2,000,000であることが好ましい。この数値範囲の上限は、1,800,000以下であることが好ましく、1,500,000以下であることがより好ましい。また、この数値範囲の下限は、30,000以上であることが好ましく、40,000以上であることがより好ましい。水溶性樹脂が式（P 3－1）又は式（p 4－1）で表される繰返し単位を含む樹脂（例えば、水溶性多糖類）である場合には、重量平均分子量は、50,000～2,000,000であることが好ましい。この数値範囲の上限は、1,500,000以下であることが好ましく、1,300,000以下であることがより好ましい。また、この数値範囲の下限は、70,000以上であることが好ましく、90,000以上であることがより好ましい。

[0083] 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、単に「分散度」ともいう。）は、1.0～5.0が好ましく、2.0～4.0がより好ましい。

[0084] 更に、本発明において、保護層は、水溶性樹脂として、高分子量樹脂（例えば、重量平均分子量が10,000以上の水溶性樹脂）と、この高分子量樹脂の重量平均分子量よりも小さい重量平均分子量を有する低分子量樹脂とを含み、かつ、低分子量樹脂の重量平均分子量が、高分子量樹脂の重量平均分子量の半分以下であることも好ましい。これにより、低分子量樹脂が除去液（特に水）に速やかに溶出し、低分子量樹脂が溶出した部分を起点にして高分子量樹脂も除去されやすくなるため、保護層除去後の保護層の残渣がより低減する効果が得られる。また、保護層を使用して保護層を形成する際に、保護層にクラックが発生することを抑制できる。

[0085] 本発明において、保護層が上記高分子量樹脂及び上記低分子量樹脂を含むか否かは、例えば、保護層又は水溶性樹脂全体の分子量分布を測定した際に、ピークトップ（極大値）が2つ以上確認できるか否かに基づいて判断できる。

[0086] 上記高分子量樹脂の重量平均分子量は、20,000以上であることが好ましく、45,000以上であることが好ましい。また、上記高分子量樹脂の重量平均分子量は、2,000,000以下であることが好ましく、1,500,000以下でもよい。上記高分子量樹脂に対する上記低分子量樹脂の分子量比（＝低分子量樹脂の重量平均分子量／高分子量樹脂の重量平均分子量）は、0.4以下であることが好ましい。この分子量比の上限は、0.3以下であることがより好ましく、0.2以下であることが更に好ましい。また、上記分子量比の下限は、特に制限されないが、0.001以上であることが好ましく、0.01以上であってもよい。

[0087] また、本発明で使用する水溶性樹脂全体の分子量分布において、2つ以上のピークトップが存在し、この2つ以上のピークトップのうち、1つのピークトップに対応する分子量が、他の1つのピークトップに対応する分子量の半分以下であることも好ましい。これにより、低分子量樹脂の重量平均分子量が高分子量樹脂の重量平均分子量の半分以下である場合と同様の効果が得られる。上記のような分子量分布を有する水溶性樹脂は、例えば、上記高分子量樹脂及び上記低分子量樹脂を混合することにより得られる。分子量分布中に複数のピークが確認される場合には、それらピークトップの中から2つ1組のピークトップを選択し、少なくとも1組のピークトップについて、一方のピークトップに対応する分子量が、他方のピークトップに対応する分子量の半分以下であればよい。

[0088] 上記ピークトップが対応する分子量（ピークトップ分子量）のうち大きい方は、20,000以上であることが好ましく、45,000以上であることが好ましい。また、上記ピークトップ分子量の大きい方は、2,000,000以下であることが好ましく、1,500,000以下でもよい。上記ピークトップ分子量の大きい方に対する小さい方の分子量比（＝ピークトップ分子量の小さい方／ピークトップ分子量の大きい方）は、0.4以下であることが好ましい。この分子量比の上限は、0.3以下であることがより好ましく、0.2以下であることが更に好ましい。また、上記分子量比の下限

は、特に制限されないが、0.001以上であることが好ましく、0.01以上であってもよい。

[0089] 高分子量樹脂の重量平均分子量と低分子量樹脂の重量平均分子量の差（水溶性樹脂全体の分子量分布をとった場合には、ピーク間の分子量距離）は、高分子量樹脂としてPVAを含む場合には、10,000～80,000であることが好ましく、20,000～60,000であることがより好ましい。高分子量樹脂としてPVPを含む場合には、上記差は、50,000～1,500,000であることが好ましく、100,000～1,200,000であることがより好ましい。高分子量樹脂として水溶性多糖類を含む場合には、上記差は、50,000～1,500,000であることが好ましく、100,000～1,200,000であることがより好ましい。

[0090] 特に、本発明において、水溶性樹脂は、高分子量樹脂として、重量平均分子量が20,000以上であるPVAを含むことが好ましい。この場合、重量平均分子量は、30,000以上であることがより好ましく、40,000以上であることが更に好ましい。また、本発明において、水溶性樹脂は、高分子量樹脂として、重量平均分子量が300,000以上であるPVPを含むことも好ましい。この場合、重量平均分子量は、400,000以上であることがより好ましく、500,000以上であることが更に好ましい。更に、本発明において、水溶性樹脂は、高分子量樹脂として、重量平均分子量が300,000以上である水溶性多糖類を含むことも好ましい。この場合、重量平均分子量は、400,000以上であることがより好ましく、500,000以上であることが更に好ましい。

[0091] 高分子量樹脂と低分子量樹脂の好ましい組み合わせは、例えば下記のとおりである。水溶性樹脂は、下記の組み合わせの1つの要件を満たすのみでもよいが、2つ以上の組み合わせの要件を同時に満たす態様でもよい。

・重量平均分子量Mwが30,000～100,000のPVA（高分子量樹脂）と、Mwが10,000～40,000のPVA（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000のPVP（高分子量樹脂）と、Mwが30,000～600,000のPVP（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000の水溶性多糖類（高分子量樹脂）と、Mwが50,000～600,000の水溶性多糖類（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000のPVP（高分子量樹脂）と、Mwが10,000～100,000のPVA（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000の水溶性多糖類（高分子量樹脂）と、Mwが10,000～100,000のPVA（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000のPVP（高分子量樹脂）と、Mwが50,000～600,000の水溶性多糖類（低分子量樹脂）の組み合わせ。

・ Mwが500,000～1,500,000の水溶性多糖類（高分子量樹脂）と、Mwが30,000～600,000のPVP（低分子量樹脂）の組み合わせ。

[0092] 高分子量樹脂の含有量は、全水溶性樹脂に対し50質量%以下であることが好ましい。この数値範囲の上限は、40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。また、この数値範囲の下限は、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましい。

[0093] 一方、水溶性樹脂は、低分子量樹脂を実質的に含まない態様でもよい。本発明において、「低分子量樹脂を実質的に含まない」とは、低分子量樹脂の含有量が、全水溶性樹脂に対し3質量%以下であることを意味する。この態様において、低分子量樹脂の含有量は、全水溶性樹脂に対し1質量%以下であることが好ましい。

[0094] —含有量—

保護層における高分子化合物の含有量は、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、20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、70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、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましい。

保護層は、高分子化合物を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。

[0095] [アセチレン基を含む界面活性剤]

残渣の除去に有効である観点から、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。

保護層がアセチレン基を含む界面活性剤を含むことにより、高分子化合物が有機層へと吸着することが抑制され、除去液による除去後における保護層の残渣除去に有効であると考えられる。

また、保護層がアセチレン基を含む界面活性剤を含み、かつ、除去液が、HLB値が16.0以下（更に好ましい範囲は上述の通りである）である除去液用界面活性剤を含むことにより、更に保護層の残渣の除去に有効となる。

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。

[0096] 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。

[0097] —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8]



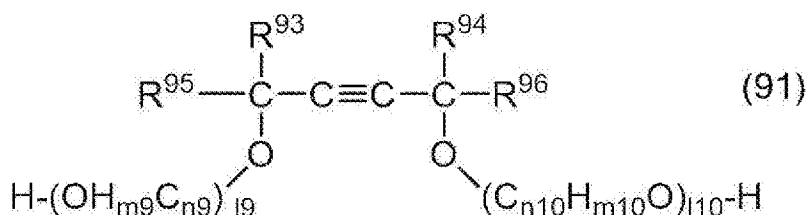
式中、 R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、炭素数3～15のアルキル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基、又は、炭素数4～15の芳香族複素環基である。芳香族複素環基の炭素数は、1～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が更に好ましい。芳香族複素環は5員環又は6員環が好ましい。芳香族複素環が含むヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子が好ましい。

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。

[0098] 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9]



[0099] R^{93} ～ 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。

R^{93} ～ 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)、アリアルアルキル基(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。 $R^{93} \sim R^{96}$ 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、 $R^{93} \sim R^{96}$ 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、 $-(C_{n11}R^{98m11})-R^{97}$ 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。

$n11$ は1～6の整数であり、1～3の整数が好ましい。 $m11$ は $n11$ 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。

$n9$ は1～6の整数であり、1～3の整数が好ましい。 $m9$ は $n9$ の2倍の整数である。

$n10$ は1～6の整数であり、1～3の整数が好ましい。 $m10$ は $n10$ の2倍の整数である。

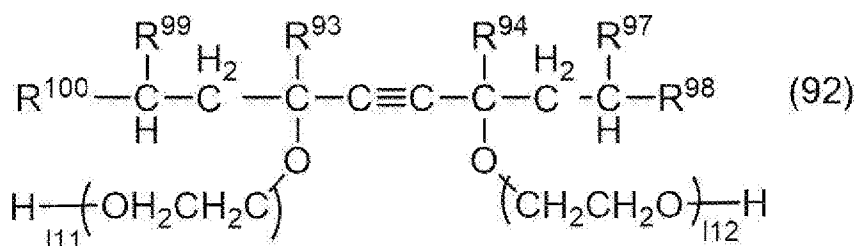
19及び110は、それぞれ独立に、0～12の数である。ただし、19+110は0～12の数であることが好ましく、0～8の数であることがより好ましく、0～6の数が更に好ましく、0を超え6未満の数が一層好ましく、0を超え3以下の数がより一層好ましい。なお、19、110について

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１９及び１１０の数、あるいは１９＋１１０が、小数点以下が含まれた数であってもよい。

[0100] ー式（９２）で表される化合物ー

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10]



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、１１１及び１１２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～

1 2 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。

1 1 1 + 1 1 2 は 0 ～ 1 2 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、1 1 1、1 1 2 は、式 (9 2) 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 1 1 1 及び 1 1 2 の数、あるいは 1 1 1 + 1 1 2 が、小数点以下が含まれた数であってもよい。

[0101] 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) 1 0 4 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) E 0 0、同 E 4 0、同 E 1 3 T、同 6 0 (いずれも商品名、川研ファインケケミカル社製) が挙げられ、中でも、サーフィノール 1 0 4 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。

[0102] [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。

[0103] 保護層がアセチレン基を含む界面活性剤、及び、他の界面活性剤の少なくとも一方を含む場合、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。

[0104] 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45 mN/m以下であることが好ましく、40 mN/m以下であることがより

好ましく、 35 mN/m 以下であることが更に好ましい。下限としては、 5 mN/m 以上であることが好ましく、 10 mN/m 以上であることがより好ましく、 15 mN/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。

[0105] 〔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。

[0106] 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－ジメチルー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－（ヘキサメチレンビグアニド）ハイドロクロライド、ジチオ－２－２'－ビス、２－メチルー４，５－トリメチレン－４－イソチアゾリン－３－オン、２－ブロモ－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。

[0107] 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「商品名ホロンカラーベースセラ」が好ましい。

[0108] 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。

[0109] 〔遮光剤〕

保護層は遮光剤を含んでもよい。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。

[0110] 〔保護層形成用組成物〕

保護層形成用組成物は、本発明において用いられる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。

保護層形成用組成物は、高分子化合物を含むことが好ましい。また、保護層形成用組成物は、上述のアセチレン基を含む界面活性剤、他の界面活性剤、防腐剤、防カビ剤遮光剤等を含んでもよい。

これらの中でも、保護層形成用組成物は、水溶性樹脂、及び、界面活性剤を含むことが好ましい。また、上記界面活性剤は、上述のアセチレン基を含む界面活性剤でもよいし、上述の他の界面活性剤であってもよいが、アセチレン基を含む界面活性剤であることが好ましい。

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。

また、保護層形成用組成物は、後述する溶剤を含むことが好ましい。

[0111] 本発明において用いられる積層体において、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。

[0112] 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。

また、保護層形成用組成物に含まれる高分子化合物が、上述のフッ素原子を含む樹脂、又は、上述のフッ素原子を含む高分子化合物である場合、溶剤としてフッ素系溶剤を用いることもできる。

フッ素系溶剤とは、フッ素原子を含む有機溶剤である。

本発明で用いるフッ素系溶剤におけるフッ素原子含有率は、10～80%であることが好ましく、15～75%であることがより好ましく、20～70%であることがさらに好ましい。ここでのフッ素原子含有率とは、（フッ素系溶剤を構成するフッ素原子の数／フッ素溶媒構成する全原子の数）×100（%）で示される。

本発明で用いるフッ素系溶剤の沸点は、101325Paで、40～250℃であることが好ましく、50～200℃であることがより好ましく、55～180℃であることがさらに好ましい。

[0113] フッ素系溶剤はアルコールであることが好ましく、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基とOH基からなるアルコールであることがより好ましい。アルコールを用いることにより、極性を有し、樹脂A1のよう

なフッ素原子を含まない樹脂も容易に溶解させることができる。上記少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基の炭素原子数は、1～18であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。上記少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるフッ素原子数は、1～30であることが好ましく、3～20であることがより好ましく、4～12であることがさらに好ましい。

上記フッ素系溶剤の具体例としては、2，2，3，3-テトラフロロ-1-プロパノール、2，2，3，3，4，4，5，5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、2，2，3，3，3-ペンタフロロ-1-プロパノール、1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1H，1H，7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、ノナフルオロブチルエチルエーテル、パーフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

[0114] 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。

[0115] <感光層>

本発明において用いられる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される層である。

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。

本発明において用いられる積層体において、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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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、40nm/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、 s_p 値が $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 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、 s_p 値（溶解度パラメータ）が $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 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、 s_p 値が $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 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、「 s_p 値（溶解度パラメータ）が $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 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 $1 \mu\text{m}$ ）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、「 s_p 値が $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 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 $1 \mu\text{m}$ ）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。

[0119] 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。

[0120] 〔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。

[0121] 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。

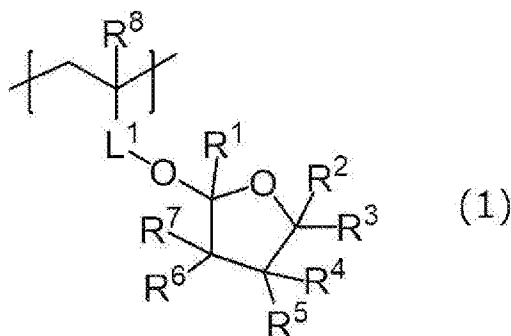
また、酸基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位としては、（メタ）アクリル酸に由来するモノマー単位におけるカルボキシ基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位、p-ヒドロキシスチレン、 α -メチルー p-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン類に由来するモノマー単位におけるフェノール性ヒドロキシ基が酸分解性基により保護された構造を有する繰返し単位等が挙げられる。

[0122] 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。

[0123] 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11]



式(1)中、 R^8 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、 L^1 はカルボニル基又はフェニレン基を表し、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

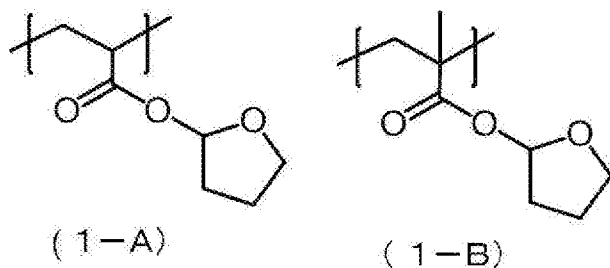
式(1)中、 R^8 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

式(1)中、 L^1 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、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R^1 \sim R^7$ におけるアルキル基は、 R^8 と同義であり、好ましい態様も同様である。また、 $R^1 \sim R^7$ のうち、1つ以上が水素原子であることが好ましく、 $R^1 \sim R^7$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

[0124] 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12]

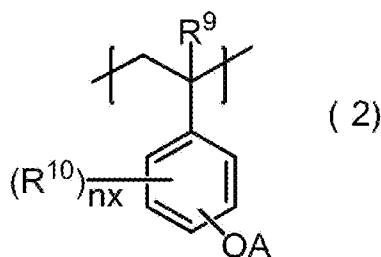


[0125] 繰返し単位(1)を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもで

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。

[0126] 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13]



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。

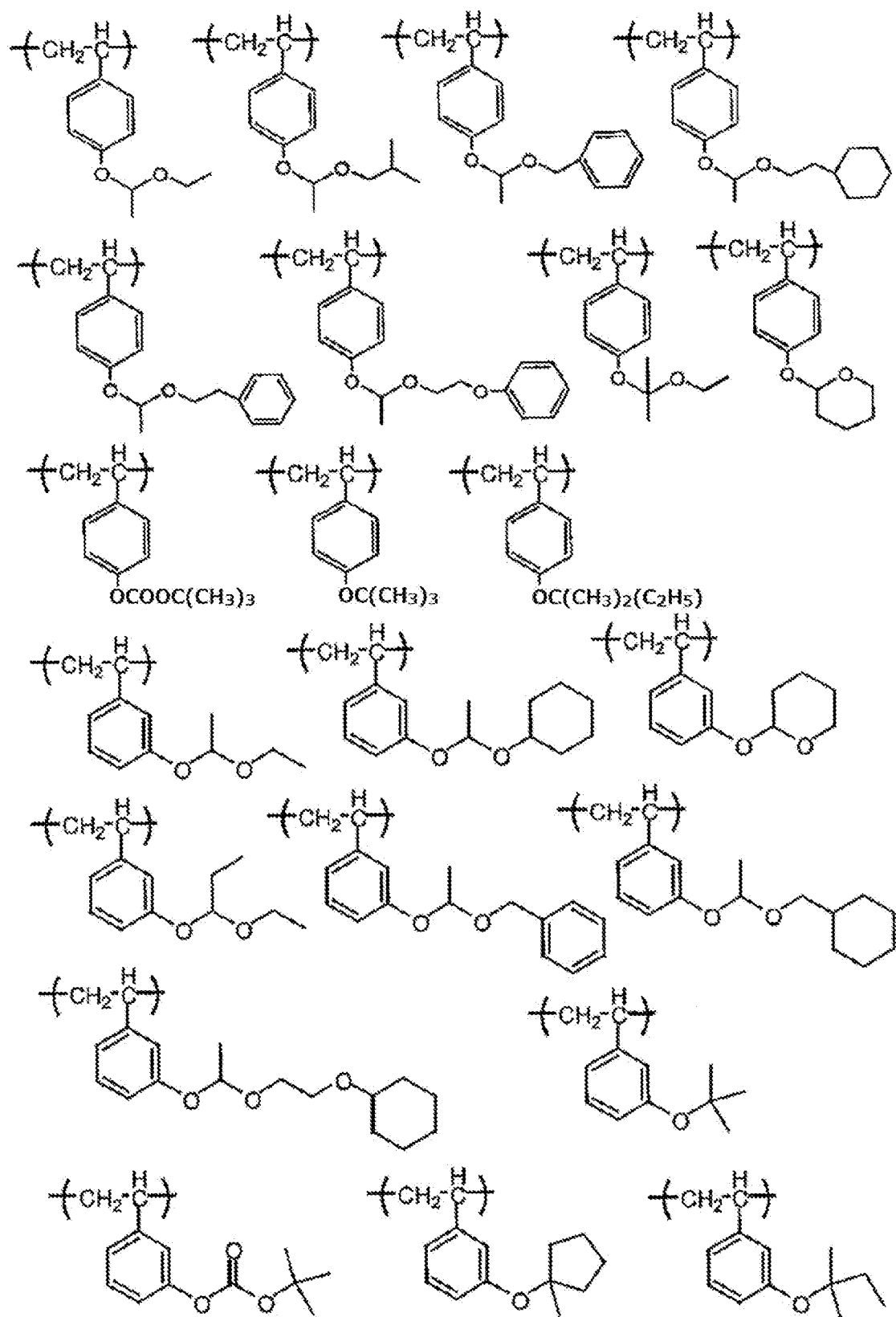
式（２）中、 n_x は、０～３の整数を表す。

[0127] 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

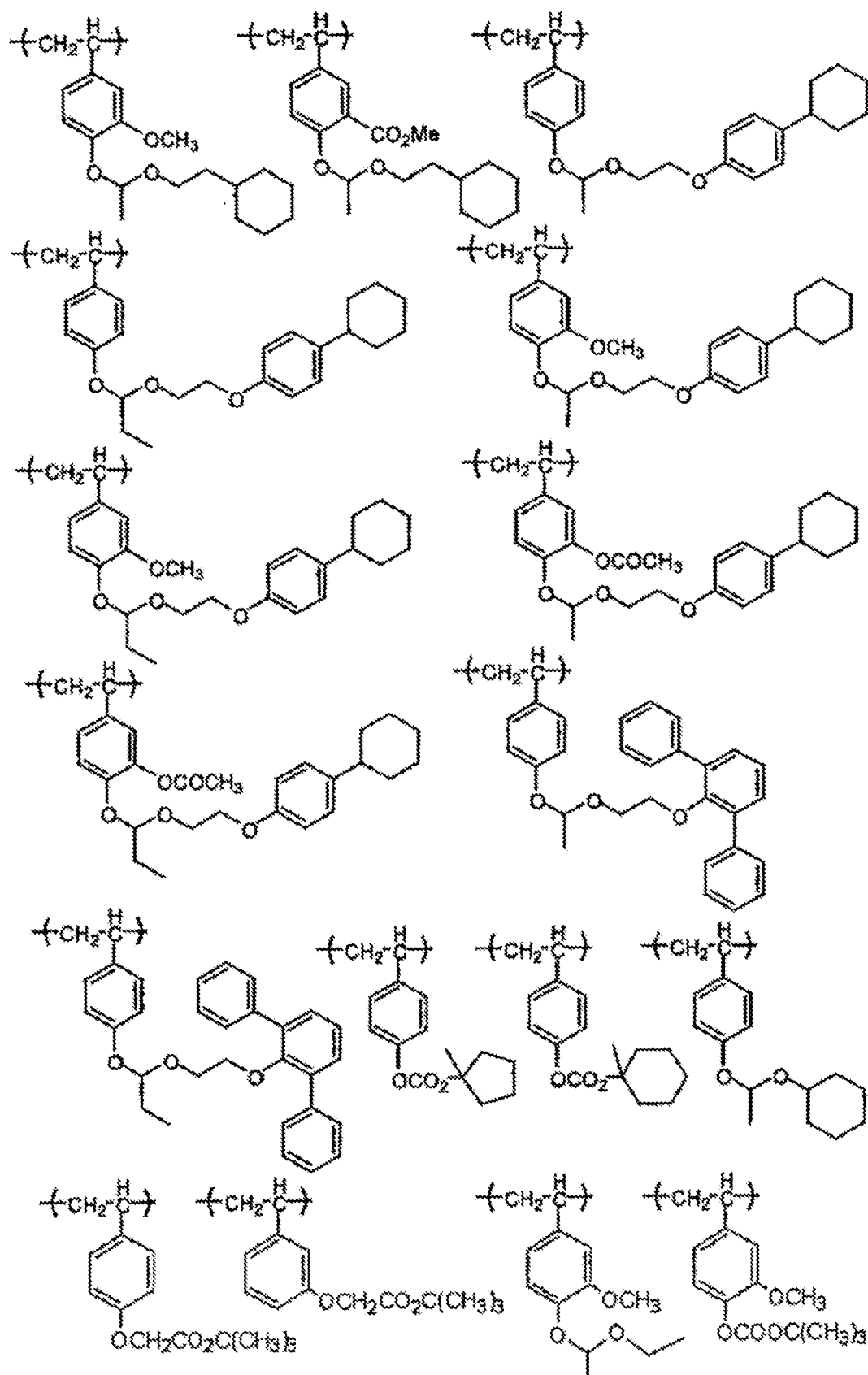
物も好ましく、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0128] 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14]



[化15]



[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] [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℃で1分間加熱し、加熱後に上記感光層を波長365nmの光を用いて100mJ/cm²の露光量で露光する。加熱後の感光層の厚さは700nm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）×100

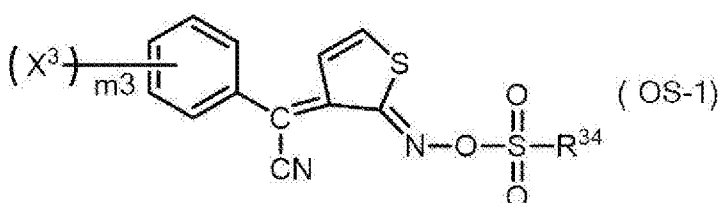
光酸発生剤としては、波長365nmにおいて、100mJ/cm²の露光量で感光層を露光したときに、85モル%以上分解するものであることが好ましい。

[0137] 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16]



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。 X^3 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 X^3 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 X^3 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 X^3 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 X^3 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。

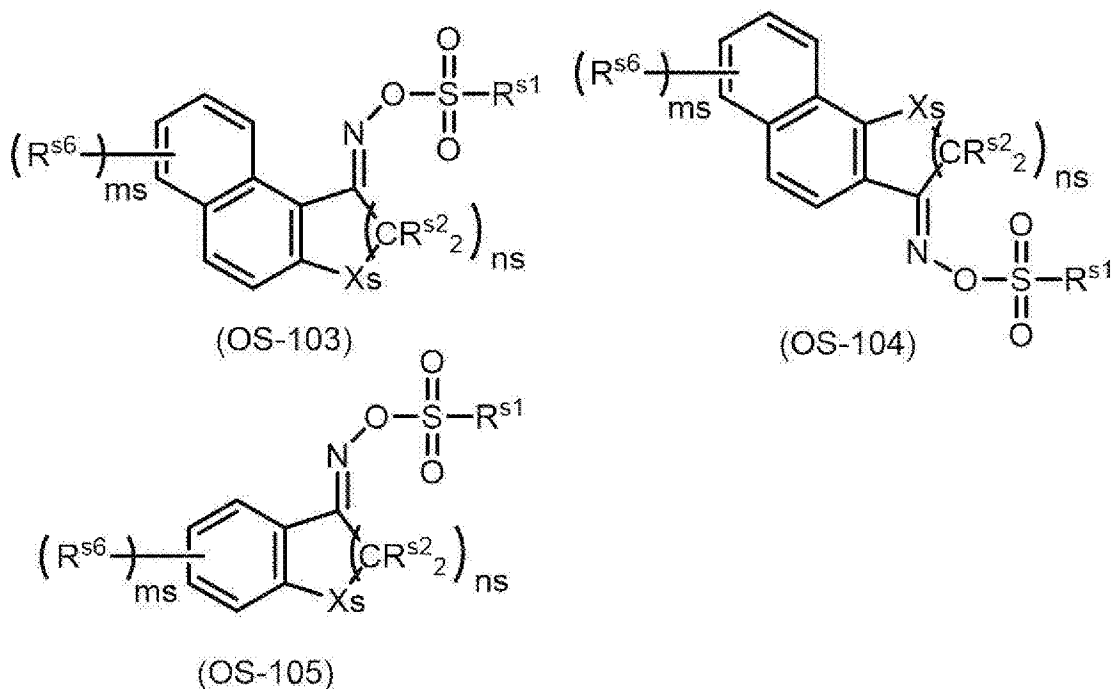
式 (OS-1) 中、 m^3 は、0~3 の整数を表し、0 又は 1 が好ましい。 m^3 が 2 又は 3 であるとき、複数の X^3 は同一でも異なってもよい。

式 (OS-1) 中、 R^{34} 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。

[0138] 式 (OS-1) 中、 m^3 が 3 であり、 X^3 がメチル基であり、 X^3 の置換位置がオルト位であり、 R^{34} 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。

[0139] 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17]



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、 X_s は O 又は S を表し、 n_s は 1 又は 2 を表し、 m_s 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。

[0140] 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。

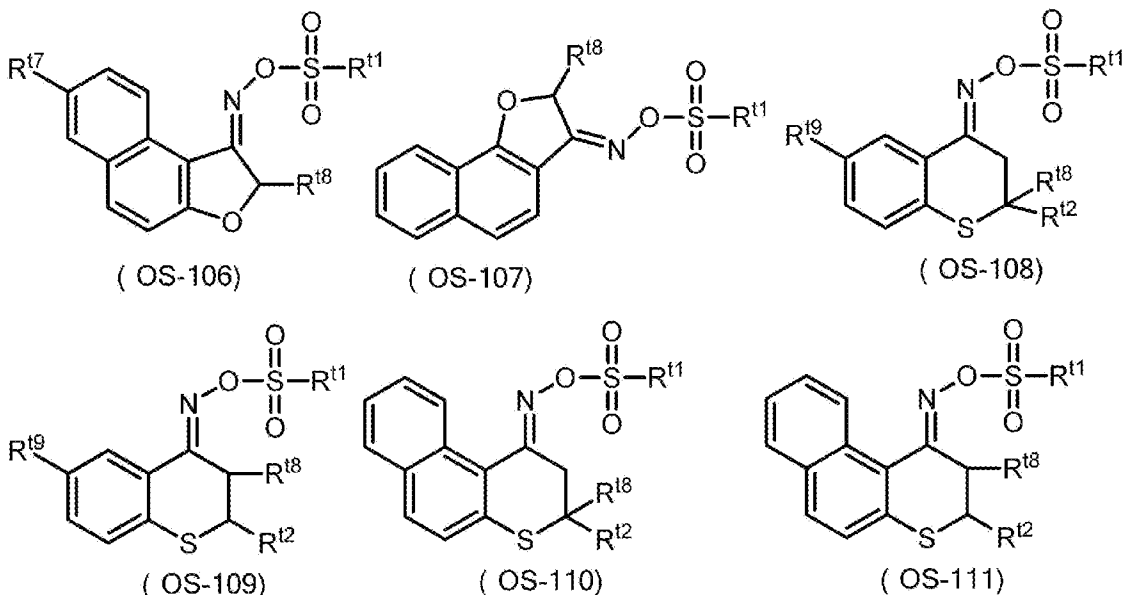
[0141] 式(OS-103)～式(OS-105)中、 n_s は1又は2を表し、 X_s がOである場合、 n_s は1であることが好ましく、また、 X_s がSである場合、 n_s は2であることが好ましい。

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。

[0142] 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18]



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、水素原子又は酸素原子を表し、 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、水素原子又は酸素原子を表し、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。

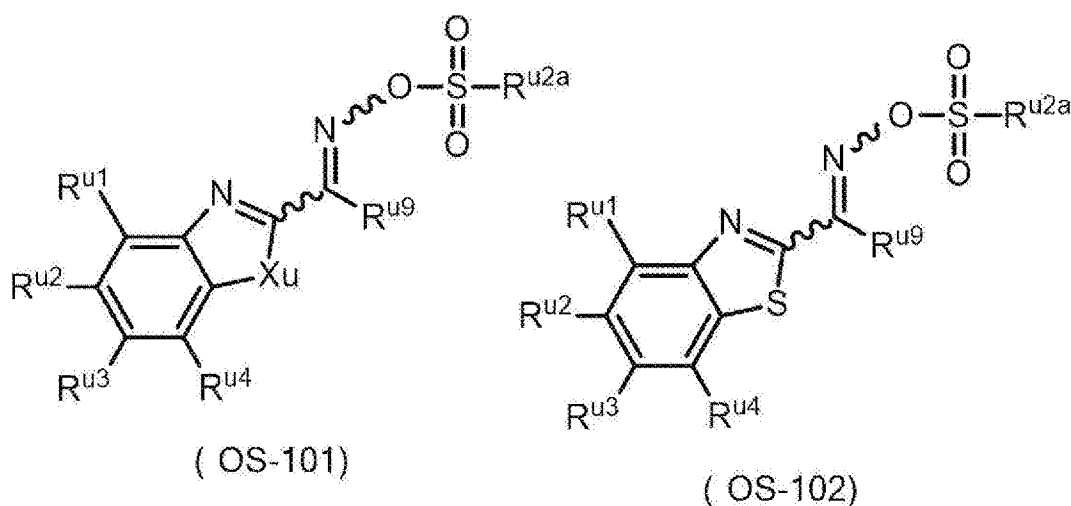
R^{12} は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

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。

[0143] 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19]



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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] [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。

[0147] 〔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。

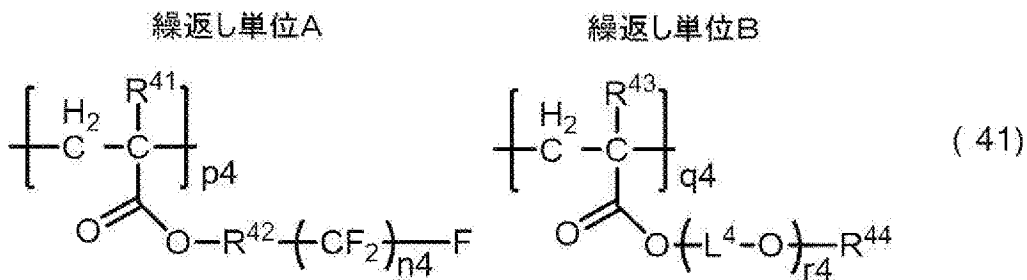
これらのフッ素系界面活性剤、又は、シリコーン系界面活性剤として、例えば、特開昭62-036663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-034540号、特開平07-230165号、特開平08-062834号、特開平09-054432号、特開平09-005988号、特開2001-330953号の各公報に記載の界面活性剤を挙げることができ、市販の界

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。

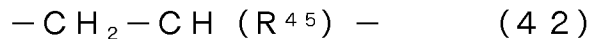
[0148] また、界面活性剤として、下記式（41）で表される繰返し単位A及び繰返し単位Bを含み、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[化20]



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。

[0149] [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。

[0150] [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。

[0151] 〔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される。

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。

[0152] 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。

[0153] 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。

[0154] 〔感光層形成用組成物〕

本発明の感光層形成用組成物は、本発明において用いられる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。

本発明において用いられる積層体において、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、上述した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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] <積層体の製造方法と有機層のパターニング方法>

下記の(1)～(6)の工程は、有機層のパターニングに関する一連の作業工程である。積層体の製造方法は、下記工程(1)を少なくとも含む。また、有機層のパターニング方法は、下記工程(5)を少なくとも含む。

(1) 基板上の有機層の上に保護層を形成する工程。

(2) 保護層の上に感光層を形成する工程。

(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) 除去液を用いて保護層を除去する工程。

[0158] [(1) 有機層の上に保護層を形成する工程]

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形成する工程を含む。通常は、基材の上に有機層を形成した後に、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形成する。保護層は、有機層と直接接するように形成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。

[0159] [(2) 保護層の上に感光層を形成する工程]

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、感光層を形成する。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。

[0160] 〔（３）感光層を露光する工程〕

（２）の工程で感光層を形成後、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。

[0161] 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（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）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、ｉ線を用いることがより好ましい。

[0162] 光源としてレーザ発生装置を用いる場合には、固体（ＹＡＧ）レーザでは３４３ｎｍ、３５５ｎｍ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、１９３ｎｍ（ＡｒＦ線）、２４８ｎｍ（ＫｒＦ線）、３５１ｎｍ（Ｘｅ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３７５ｎｍ、４０５ｎｍ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３５５ｎｍ、又は、４０５ｎｍ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。

[0163] 露光量は、 $40 \sim 120 \text{ mJ}$ が好ましく、 $60 \sim 100 \text{ mJ}$ 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 mJ/cm^2 以上 $10,000 \text{ mJ/cm}^2$ 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 mJ/cm^2 以上がより好ましく、 0.5 mJ/cm^2 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 $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 以下とすることが好ましく、 100 mJ/cm^2 以下がより好ましい。

[0164] また、パルス幅は、 0.1 ナノ秒（以下、「 ns 」と称する）以上 $30,000 \text{ ns}$ 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 ns 以上がより好ましく、 1 ns 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、 $1,000 \text{ ns}$ 以下がより好ましく、 50 ns 以下が更に好ましい。

[0165] 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 Hz 以上 $50,000 \text{ Hz}$ 以下が好ましく、 10 Hz 以上 $1,000 \text{ Hz}$ 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、 10 Hz 以上がより好ましく、 100 Hz 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、 $10,000 \text{ Hz}$ 以下がより好ましく、 $1,000 \text{ Hz}$ 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。

[0166] 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。

[0167] 〔（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製作する工程〕

（３）の工程で、フォトマスクを介して感光層を露光した後、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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 〔（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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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酌することができる。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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

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。

[0185] [(6) 除去液を用いて保護層を除去する工程]

エッチング後、本発明の除去液を用いて保護層を除去する。

[0186] 保護層を除去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除去液を噴射して、保護層を除去する方法を挙げることができる。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、機械的に保護層を除去した後に、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回以上移動して除去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。

[0187] (キット)

本発明のキットは、本発明の除去液と、保護層の形成に用いられる組成物と、を含むことが好ましい。

本発明のキットは、積層体を用いた有機層のパターニングに用いられるキットであることが好ましい。

本発明のキットに含まれる除去液、及び、保護層の形成に用いられる組成物（保護層形成用組成物）としては上述の本発明の除去液、及び、積層体の説明において示した保護層形成用組成物がそれぞれ挙げられる。

また、本発明のキットは、上述した感光層形成用組成物及び有機層形成用組成物の少なくとも一方を更に含んでもよい。

[0188] (半導体デバイス)

本発明の半導体デバイスは、本発明の除去液により上記パターンから保護層が除去されたパターンを含むことが好ましい。

本発明の半導体デバイスにおける、基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンの形成方法としては、上述の(3)～(5)に記載の工程を含む方法が挙げられる。また、上述の(1)～(5)に記載の工程を含む方法であってもよい。

また、本発明の除去液による上記パターンからの保護層の除去方法としては、上述の(6)に記載の工程を含む方法が挙げられる。

すなわち、本発明の半導体デバイスにおいて、本発明の除去液により保護層は除去され、保護層及び本発明の除去液は、半導体デバイスには残存していない場合がある。

ここで、半導体デバイスとは、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、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。

また、本発明の除去液は、上記半導体デバイスの製造に用いることが好ましい。

実施例

[0189] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。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。したがって、本発明の範囲は、以下に示す具体例に限定されるものではない。実施例において、特に述べない限り、「部」及び「%」は質量基準であり、各工程の環境温度（室温）は23℃である。

感光層形成用樹脂組成物中の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。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。

[0190] <保護層形成用組成物の調製>

下記表に示した配合比（質量部）となるように各原料を混合した。

混合後、攪拌機（ホットマグネットスターラー、C-MAG HS4、IKA社製）を使用して、下記の攪拌条件の下、保護層形成用組成物をそれぞれ攪拌した。攪拌が終了した後、ステンレス プレッシャー フィルターホルダー（sartorius社製）に、孔径5μmのPVDF（ポリフッ化ビニリデン）メンブレンフィルター（デュラポア（Durapore）、Merck社製）を設置し、これを用いて2MPaで加圧しながら各組成物を濾過した。

〔攪拌条件〕

- ・ 雰囲気：大気
- ・ 攪拌時間：240分
- ・ 攪拌温度：50℃
- ・ 攪拌部材の回転速度：500rpm（1分間当たりの回転数、revolutions per minutes）

[0191] <除去液の調製>

下記表に示した配合比（質量部）となるように各原料を混合した。

混合後、スターラーを用いて1,000rpmで攪拌した後、0.45μ

mナイロンフィルタを用いて濾過した。

[0192] [表1]

	保護層形成用組成物							膜厚 (μm)	除去液						温度 ($^{\circ}\text{C}$)	残渣 ($2\mu\text{m}$)	残渣 ($20\mu\text{m}$)
	高分子化合物		界面活性剤		溶剤		界面活性剤			溶剤							
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類		HLB 値	含有量	種類	含有量					
実施例	1	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	2	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-2	14.1	1	S-1	99	23	B	C	
	3	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-3	10.8	1	S-1	99	23	A	B	
	4	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-4	14.1	1	S-1	99	23	B	C	
	5	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-5	15.3	1	S-1	99	23	B	C	
	6	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-6	9.5	1	S-1	99	23	A	B	
	7	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-7	14.2	1	S-1	99	23	B	C	
	8	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	0.1	S-1	99.9	23	B	C	
	9	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	0.3	S-1	99.7	23	B	C	
	10	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	0.5	S-1	99.5	23	A	B	
	11	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	3	S-1	97	23	A	A	
	12	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	5	S-1	95	23	A	B	
	13	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1	12.5	10	S-1	90	23	B	C	
	14	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-1 E-3	12.5 10.8	2 1	S-1	97	23	A	A	
	15	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	3.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	16	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	0.5	E-1	12.5	1	S-1	99	23	B	B	
	17	PVP	9.9	E-1	0.1	S-1	90	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	18	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	A	
	19	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-2	14.1	1	S-1	99	23	A	B	
	20	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-3	10.8	1	S-1	99	23	A	A	
	21	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-4	14.1	1	S-1	99	23	A	B	
	22	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-5	15.3	1	S-1	99	23	A	B	
	23	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-6	9.5	1	S-1	99	23	A	A	
	24	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1	90	2.0	E-7	14.2	1	S-1	99	23	A	B	
	25	PVP	9.9	E-10	0.1	S-1 S-2	80 10	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	26	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	27	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-2	14.1	1	S-1	99	23	B	C	
	28	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-3	10.8	1	S-1	99	23	A	B	
	29	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-4	14.1	1	S-1	99	23	B	C	
	30	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-5	15.3	1	S-1	99	23	B	C	
	31	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-6	9.5	1	S-1	99	23	A	B	
	32	HEC	12.9	E-10	0.1	S-1	87	2.0	E-7	14.2	1	S-1	99	23	B	C	
	33	PVP HEC	4.9 6.5	E-10	0.1	S-1	88.5	2.0	E-1	12.5	1	S-1	99	23	A	B	
	34	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-8	—	1	S-1	99	23	C	C	
	35	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-9	—	1	S-1	99	23	C	C	
	36	PVA	14.9	E-10	0.1	S-1	85	2.0	E-2	14.1	1	S-1	99	50	A	B	
比較例	1	PVP	9.9	E-1	0.1	S-1	90	2.0	なし	—	0	S-1	100	23	C	D	

[0193] 表1中に記載した略語の詳細は、下記の通りである。

[0194] 〔高分子化合物〕

- ・PVA：クラレ社製PVA-205、 $M_w = 24,000$ 。
- ・PVP：第一工業製薬社製ピッツコールK-90、 $M_w = 1,200,000$ 。
- ・HEC：富士フイルム和光純薬社製2-ヒドロキシエチルセルロース、 $M_w = 720,000$ 。

[0195] 〔界面活性剤〕

- ・E-1：EMAL EX 710（日本エマルジョン（株）製）
- ・E-2：パイオニンD-1007（竹本油脂（株）製）
- ・E-3：パイオニンD-1105（竹本油脂（株）製）
- ・E-4：パイオニンD-1110（竹本油脂（株）製）
- ・E-5：パイオニンD-1420（竹本油脂（株）製）
- ・E-6：パイオニンD-2104-D（竹本油脂（株）製）
- ・E-7：エマルゲン220（花王ケミカル（株）製）
- ・E-8：ユニループMS-70K（日油製）
- ・E-9：ユニグリMK-230（日油製）
- ・E-10：アセチレノールE00（川研ファインケミカル（株）製）

[0196] 〔溶剤〕

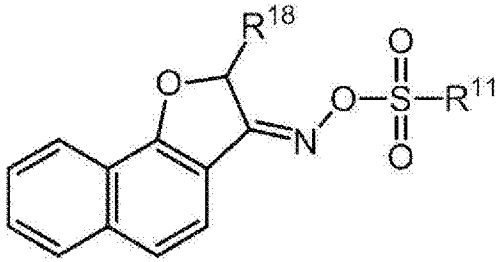
- ・S-1：純水
- ・S-2：エタノール

[0197] <感光層形成用組成物の調製>

各実施例及び比較例において、それぞれ、下記成分を混合し、感光層形成用組成物を調製した。

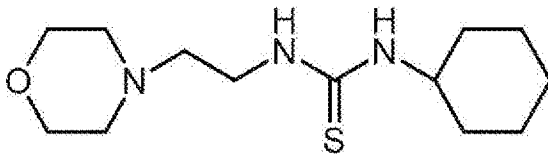
- ・樹脂A-1：30.09質量部
- ・光酸発生剤（化合物X（下記構造）、 R^{11} はトリル基、 R^{18} はメチル基を表す。ダイトーケミックス（株）製）：0.26質量部

[化21]



・塩基性化合物（化合物Y（下記構造）、DSP五協フード&ケミカル（株）製）：0.08質量部

[化22]



・界面活性剤（OMNOVA社製、PF-6320）：0.08質量部

・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）：69.5質量部

[0198] [樹脂A-1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（32.62g）を入れ、86℃に昇温した。ここに、BzMA（ベンジルメタクリレート、16.65g）、THFMA（メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、21.08g）、t-BuMA（t-ブチルメタクリレート、5.76g）、及びV-601（0.4663g、富士フィルム和光純薬（株）製）をPGMEA（32.62g）に溶解したものを2時間かけて滴下し、反応液とした。その後、上記反応液を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（Mw）は45,000であった。

[0199] <評価>

[残渣評価]

—有機半導体膜（有機層）の形成—

各実施例及び比較例において、それぞれ、5cm角のガラス基板上に、以

下の組成からなる有機半導体塗布液（有機半導体形成用組成物）をスピコートし、 130°C で10分乾燥させることで有機半導体膜を形成した。膜厚は 150 nm であった。

ここで、有機半導体膜の表面に対し、TOF-SIMS（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）装置（ION-TOF社製TOF-SIMS 5）を用いて、 $m/z = 910$ のシグナル強度 I_0 を測定した。

<<有機半導体塗布液の組成>>

- ・P3HT（シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製）：10質量%
- ・PCBM（シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製）：10質量%
- ・クロロホルム（富士フイルム和光純薬（株）製）：80質量%

[0200] ー保護層の形成ー

各実施例及び比較例において、それぞれ、上記有機半導体膜の表面に、上記保護層形成用組成物をスピコートし、 100°C で1分乾燥させることで、表1の「膜厚（ μm ）」の欄に記載の厚さの保護層を形成した。

[0201] ー感光性樹脂層（感光層）の形成ー

各実施例及び比較例において、それぞれ、製膜した保護層の表面に、上記感光層形成用組成物をスピコートし、 100°C で1分間乾燥し、厚さ $3\mu\text{m}$ の感光性樹脂層（感光層）を形成し、積層体とした。

[0202] ー露光ー

各実施例及び比較例において、それぞれ、作製された積層体における感光層に対し、i線露光機を用い、フォトマスクとして線幅 $2.0\mu\text{m}$ と $20.0\mu\text{m}$ の1:1ラインアンドスペースパターンが線幅 $0.5\mu\text{m}$ 刻みで形成されたバイナリーマスクを介して、i線により露光した。露光量は線幅 $2\mu\text{m}$ の1:1のラインアンドスペースパターンにおいて、 $2\mu\text{m}$ のライン線幅が得られる露光量とした。

[0203] ー現像ー

露光後の積層体を 70°C で120秒間加熱した後、酢酸ブチル（nBA）を現像液として用いて60秒間現像し、スピンド乾燥してレジストパターンを

得た。

更に水で20秒間現像し、スピン乾燥して感光層及び保護層のパターンを得た。

[0204] エッチング

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

上記で作成したエッチング後の基板に除去液を乗せ、60秒間のパドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して除去液を除去し、さらにもう一度除去液を乗せ、60秒間のパドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して除去液を除去した。続いて水を乗せ、60秒間パドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して水を除去し、保護層を除去した基板を得た。

上記操作のいずれにおいても、除去液の温度は表中の「除去液」の「温度(℃)」に記載の温度とした。

[0205] 真空乾燥後、上記基板における、有機層のパターン表面に対してTOF-SIMS測定を再度実施し、有機半導体材料由来のシグナルIを測定した。

下記式によりシグナル強度比を算出し、下記評価基準に従って評価した。

フォトマスクとして線幅2.0μmの1:1ラインアンドスペースパターンが形成されたバイナリーマスクを用いた部分における評価結果を表1の「残渣(2μm)」の欄に、線幅20.0μmの1:1ラインアンドスペースパターンが形成されたバイナリーマスクを用いた部分における評価結果を表1の「残渣(20μm)」の欄に、それぞれ記載した。

シグナル強度比が大きいほど、保護層を除去した場合の残渣の除去に有効であるといえる。

$$\text{シグナル強度比 (\%)} = [I / I_0] \times 100$$

—評価基準—

A：シグナル強度比(%)が75%以上であった。

B：シグナル強度比（％）が50％以上75％未満であった。

C：シグナル強度比（％）が25％以上50％未満であった。

D：シグナル強度比（％）が25％未満であった。

[0206]（実施例34）

実施例11において、「上記で作成したエッチング後の基板に除去液を乗せ、60秒間のパドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して除去液を除去し、さらにもう一度除去液を乗せ、60秒間のパドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して除去液を除去した。」という操作を「上記で作成したエッチング後の基板に除去液を乗せ、60秒間のパドル洗浄後に2,000rpmで30秒間回転して除去液を除去した」という操作に変更し、除去液を用いたパドル洗浄を2回から1回に変更した以外は、実施例11と同様の方法により残渣の評価を行った。

評価結果は、フォトマスクとして線幅2.0 μ mの1:1ラインアンドスペースパターンが形成されたバイナリーマスクを用いた部分における評価、及び、線幅20.0 μ mの1:1ラインアンドスペースパターンが形成されたバイナリーマスクを用いた部分における評価結果のいずれもCであった。

[0207] 表1に記載した結果から、本発明の除去液によれば、保護層を除去した場合の残渣の除去に有効であることがわかる。

比較例1において使用された除去液は、除去液用界面活性剤を含まない。このような除去液を用いた場合には、保護層を除去した場合の残渣の抑制に劣ることがわかる。

[0208] 国際公開第2018/061821号の実施例1と同様の方法により、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極及びドレイン電極が形成された基材を作製した。

上記基材上に、本発明の実施例1～実施例36における残渣評価において示した方法と同様の方法により、それぞれ、有機半導体層、保護層及び感光層を形成した。その後、上記残渣評価において示した方法と同様の方法により、感光層の現像、保護層及び有機半導体層のエッチングを行い、ソース電

極及びドレイン電極に接するように有機半導体層を形成し、有機電界効果トランジスタを製造した。

上記有機電界効果トランジスタは正常に動作した。

符号の説明

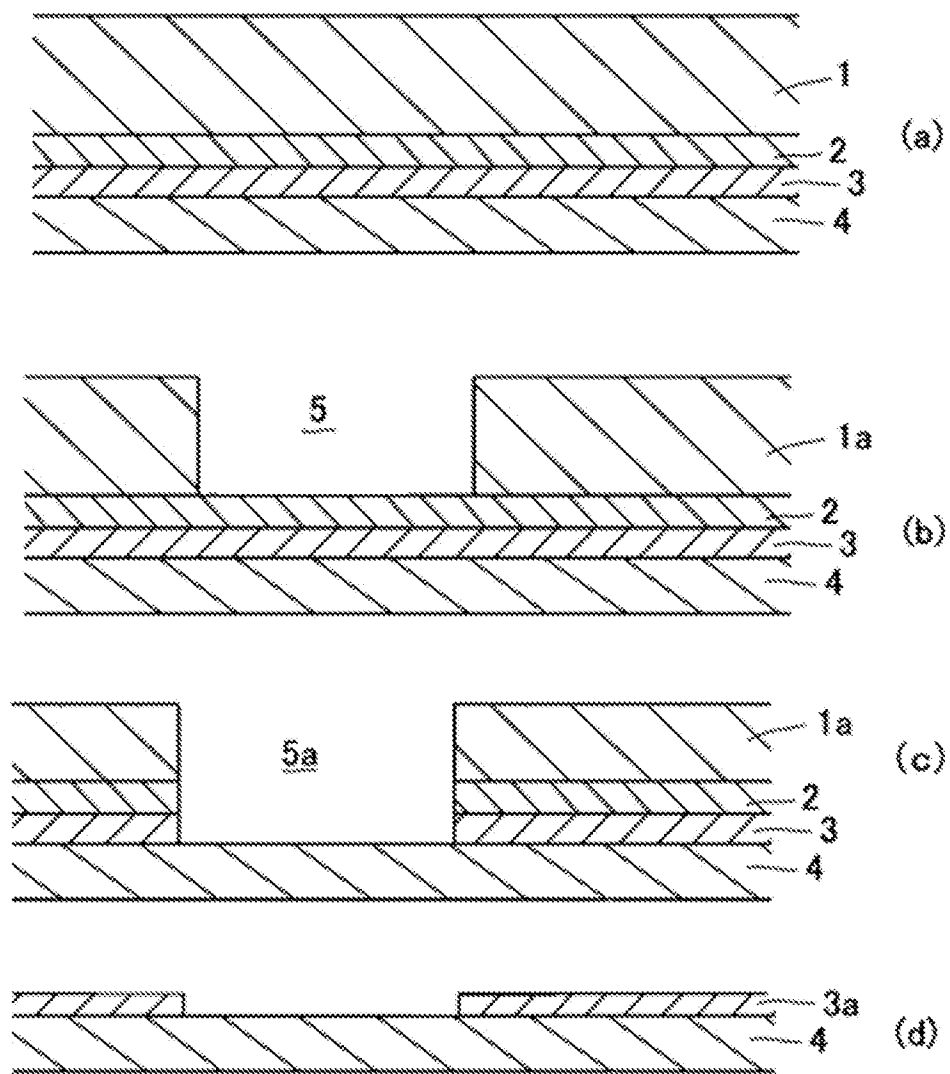
- [0209] 1 感光層
- 1 a 露光現像後の感光層
- 2 保護層
- 3 有機層
- 3 a 加工後の有機層
- 4 基材
- 5 現像後の感光層の除去部
- 5 a エッチング後の積層体の除去部

請求の範囲

- [請求項1] 界面活性剤を含み、
基材、有機層、保護層、及び感光層をこの順に含む積層体をエッチングしてなるパターンに含まれる保護層の除去に用いられる除去液。
- [請求項2] 前記界面活性剤の下記グリフィン法により算出されるHLB値が、16.0以下である、請求項1に記載の除去液。
$$\text{グリフィン法により算出されるHLB値} = 20 \times (\text{界面活性剤における親水部の式量}) / (\text{界面活性剤の分子量})$$
- [請求項3] 前記HLB値が、13.0以下である、請求項2に記載の除去液。
- [請求項4] 前記界面活性剤が、ポリアルキレングリコール構造を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項5] 前記界面活性剤が、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項6] 前記界面活性剤が、ポリエチレングリコール構造、及び、炭素数8以上のアルキル基を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項7] 水を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項8] 前記保護層が、アセチレン基を含む界面活性剤を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項9] 前記保護層が、水溶性樹脂を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の除去液。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の除去液と、
前記保護層の形成に用いられる組成物と、を含むキット。
- [請求項11] 前記保護層の形成に用いられる組成物が、水溶性樹脂、及び、界面活性剤を含む、請求項10に記載のキット。

- [請求項12] 前記保護層の形成に用いられる組成物に含まれる前記界面活性剤が、アセチレン基を含む界面活性剤である、請求項10又は11に記載のキット。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の除去液により前記パターンから保護層が除去されたパターンを含む半導体デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/009000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11 (2006.01)i; G03F 7/42 (2006.01)i; H01L 21/304 (2006.01)i
FI: G03F7/42; G03F7/11 503; H01L21/304 647B

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)

G03F7/11; G03F7/42; H01L21/304

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2007-119783 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 17 May 2007 (2007-05-17) claims, paragraphs [0008], [0011], [0014]-[0016], tables 1-2	1-7, 10, 13
Y	claims, paragraphs [0008], [0011], [0014]-[0016], tables 1-2	8-9, 11-12
Y	WO 2015/064605 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 May 2015 (2015-05-07) paragraphs [0033], [0037]	8-9, 11-12
A	JP 2017-063008 A (CANON INC.) 30 March 2017 (2017-03-30) entire text	1-13
A	WO 2016/017782 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 04 February 2016 (2016-02-04) entire text	1-13
A	JP 2011-222212 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 04 November 2011 (2011-11-04) entire text	1-13



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

"I" 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
06 May 2021 (06.05.2021)

Date of mailing of the international search report
25 May 2021 (25.05.2021)

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/JP2021/009000

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-119783 A	17 May 2007	US 2007/0099810 A1 paragraphs [0012], [0016], [0027]- [0028], claims, tables 1-2	
WO 2015/064605 A1	07 May 2015	TW 201518087 A entire text, all drawings (Family: none)	
JP 2017-063008 A	30 Mar. 2017	JP 2016-35562 A entire text	
WO 2016/017782 A1	04 Feb. 2016	KR 10-2017-0040207 A CN 106662694 A (Family: none)	
JP 2011-222212 A	04 Nov. 2011		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/42(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: G03F7/42; G03F7/11 503; H01L21/304 647B		
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）） G03F7/11; G03F7/42; H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-119783 A（三菱瓦斯化学株式会社）17.05.2007（2007-05-17） 特許請求の範囲、[0008]、[0011]、[0014] - [0016]、 表1-2	1-7, 10, 13
Y	特許請求の範囲、[0008]、[0011]、[0014] - [0016]、 表1-2	8-9, 11-12
Y	WO 2015/064605 A1（富士フイルム株式会社）07.05.2015（2015-05-07） [0033]、[0037]	8-9, 11-12
A	JP 2017-063008 A（キヤノン株式会社）30.03.2017（2017-03-30） 全文	1-13
A	WO 2016/017782 A1（三菱化学株式会社）04.02.2016（2016-02-04） 全文	1-13
A	JP 2011-222212 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 全文	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.05.2021		国際調査報告の発送日 25.05.2021
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） 倉本 勝利 2H 4463 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/JP2021/009000

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-119783	A	17.05.2007	US 2007/0099810 A1 [0012], [0016], [0027]- [0028], Claims, Tables 1- 2	
WO	2015/064605	A1	07.05.2015	TW 201518087 A 全文、全図	
JP	2017-063008	A	30.03.2017	(ファミリーなし)	
WO	2016/017782	A1	04.02.2016	JP 2016-35562 A 全文	
				KR 10-2017-0040207 A	
				CN 106662694 A	
JP	2011-222212	A	04.11.2011	(ファミリーなし)	