

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6999627号

(P6999627)

(45)発行日 令和4年1月18日(2022.1.18)

(24)登録日 令和3年12月24日(2021.12.24)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 1 2

G 0 3 F 7/20 5 2 1

G 0 3 F 7/20 5 0 1

請求項の数 8 (全68頁)

(21)出願番号 特願2019-205087(P2019-205087)

(22)出願日 令和1年11月12日(2019.11.12)

(65)公開番号 特開2021-76784(P2021-76784A)

(43)公開日 令和3年5月20日(2021.5.20)

審査請求日 令和3年6月1日(2021.6.1)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(74)代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74)代理人 100120891

弁理士 林 一好

(72)発明者 小島 大輔

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72)発明者 海老澤 和明

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

審査官 塚田 剛士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅型感光性組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(A)と、室温で固体である含硫黄化合物(C)と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が10(MPa^{0.5})以上である溶剤(S1)と、前記溶剤(S1)とは異なる溶剤(S2)とを含有する化学増幅型感光性組成物の製造方法であって、

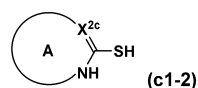
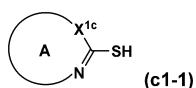
前記含硫黄化合物(C)を前記溶剤(S1)に溶解して含硫黄化合物(C)溶液を調製する工程、及び、

前記含硫黄化合物(C)溶液と、前記酸発生剤(A)と、前記溶剤(S2)とを混合する工程を有する、化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項2】

含硫黄化合物(C)が、下記式(c1-1)又は(c1-2)で表される化合物及びその互変異性体並びに下記式(c2)で表される化合物から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【化1】



(式(c1-1)及び(c1-2)中、

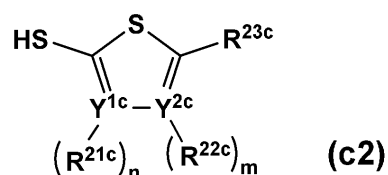
環 A は、環構成原子数が 4 以上 8 以下である単環であるか、又は環構成原子数が 5 以上 20 以下である多環であり、

X^{1c} は、-C R^{11c} R^{12c} -、-N R^{13c} -、-O -、-S -、-Se -、-Te -、=C R^{14c} -、又は=N - であり、

X^{2c} は、-C R^{11c} =、又は-N = であり、

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及び R^{14c} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 8 以下のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキニル基、置換基を有してもよい炭素原子数 4 以上 20 以下の芳香族基、又はカルボキシ基である。)

【化 2】



(式 (c 2) 中、

Y^{1c} 及び Y^{2c} は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子であり、

R^{21c} 及び R^{22c} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 18 以下の脂環式炭化水素基であり、

R^{23c} は、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 18 以下の脂環式炭化水素基、-S R^{24c} 又は -N R^{25c} R^{26c} であり、

R^{24c}、R^{25c} 及び R^{26c} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 10 以下の脂環式炭化水素基、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 1 以上 12 以下のアシル基であり、R^{25c} 及び R^{26c} における、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアシル基の水素原子は、ヒドロキシ基に置き換わっていてもよく、

n 及び m は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、Y^{1c} が窒素原子である場合、n は 0 であり、Y^{1c} が炭素原子である場合、n は 1 であり、Y^{2c} が窒素原子である場合、m は 0 であり、Y^{2c} が炭素原子である場合、m は 1 である。)

【請求項 3】

前記 (c 1 - 1) 中、X^{1c} は -N R^{13c} - 又は =N - であり、前記式 (c 2) 中、Y^{1c} 及び Y^{2c} は窒素原子である、請求項 2 に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記溶剤 (S 1) が、-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド又は N - メチル - 2 - ピロリドンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記化学増幅型感光性組成物がポジ型である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記化学増幅型感光性組成物が酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂 (B) を含有する、請求項 5 に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記化学増幅型感光性組成物がさらにアルカリ可溶性樹脂 (D) を含有する、請求項 5 又は 6 に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記アルカリ可溶性樹脂（D）が、ノボラック樹脂（D1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（D2）、及びアクリル樹脂（D3）からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む、請求項7に記載の化学増幅型感光性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、化学増幅型感光性組成物の製造方法と、当該化学増幅型感光性組成物の製造方法に用いることができる化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液と、前述の化学増幅型感光性組成物の製造方法で製造され得る化学増幅型感光性組成物と、前述の化学増幅型感光性組成物からなる感光性層を備える感光性ドライフィルムの製造方法と、前述の化学増幅型感光性組成物を用いるパターン化されたレジスト膜の製造方法に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

現在、ホトファブリケーションが精密微細加工技術の主流となっている。ホトファブリケーションとは、ホトレジスト組成物を被加工物表面に塗布してホトレジスト層を形成し、ホトリソグラフィ技術によってホトレジスト層をパターンニングし、パターンニングされたホトレジスト層（ホトレジストパターン）をマスクとして化学エッチング、電解エッチング、又は電気めっきを主体とするエレクトロフォーミング等を行って、半導体パッケージ等の各種精密部品を製造する技術の総称である。

20

【0003】

また、近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、半導体パッケージの高密度実装技術が進み、パッケージの多ピン薄膜実装化、パッケージサイズの小型化、フリップチップ方式による2次元実装技術、3次元実装技術に基づいた実装密度の向上が図られている。このような高密度実装技術においては、接続端子として、例えば、パッケージ上に突出したバンプ等の突起電極（実装端子）や、ウェーハ上のペリフェラル端子から延びる再配線と実装端子とを接続するメタルポスト等が基板上に高精度に配置される。

【0004】

上記のようなホトファブリケーションにはホトレジスト組成物が使用されるが、そのようなホトレジスト組成物としては、酸発生剤を含む化学増幅型感光性組成物が知られている（特許文献1、2等を参照）。化学増幅型感光性組成物は、放射線照射（露光）により酸発生剤から酸が発生し、加熱処理により酸の拡散が促進されて、組成物中のベース樹脂等に対し酸触媒反応を起こし、そのアルカリ溶解性が変化するというものである。

30

【0005】

このような化学増幅型感光性組成物は、パターン化された絶縁膜や、エッチング用マスクの形成の他、例えばめっき工程によるバンプ、メタルポスト、及びCu再配線のようなめっき造形物の形成等に用いられている。具体的には、化学増幅型感光性組成物を用いて、金属基板のような支持体上に所望の膜厚のホトレジスト層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像して、めっき造形物を形成する部分が選択的に除去（剥離）された鋳型として使用されるホトレジストパターンを形成する。そして、この除去された部分（非レジスト部）に銅等の導体をめっきによって埋め込んだ後、その周囲のホトレジストパターンを除去することにより、バンプ、メタルポスト、及びCu再配線を形成することができる。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【文献】特開平9-176112号公報

特開平11-52562号公報

特開2015-87759号公報

特開2016-502142号公報

50

特開 2019-514072 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般的に、レジストパターンを形成する場合には、その断面形状が矩形であることが望まれることが多い。特に、上記のめっき工程によるバンプやメタルポスト等の接続端子の形成や、Cu再配線の形成においては、鋳型となるレジストパターンの非レジスト部について、その断面形状が矩形であることが強く望まれる。

めっき造形物の形成プロセスにおいては、鋳型となるレジストパターンの非レジスト部の断面形状が矩形であることにより、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線の底面と、支持体との接触面積を十分に確保できる。そうすると、支持体との密着性が良好である接続端子やCu再配線を形成しやすい。

10

【0008】

レジストパターンの形状を良好にするために、含硫黄化合物を配合する技術が開示されている（特許文献3～5）。

しかし、特許文献3～5等が開示されるような、含硫黄化合物を含む化学増幅型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する場合、化学増幅型レジスト組成物に異物が含まれたり、得られるレジストパターンに異物が生じたりすることがしばしばある。この異物は、化学増幅型レジスト組成物中に含まれる、含硫黄化合物に由来する異物である。

レジストパターンに異物が存在すると、このレジストパターンを、めっき造形物を形成するための鋳型やエッチングマスクとして用いた場合、所望する形状の、めっき造形物やエッチング形成物を形成し難くなる。

20

また、化学増幅型レジスト組成物は濾過して使用されることも多く、この濾過により含硫黄化合物に由来する異物が除去された場合、化学増幅型レジスト組成物中の含硫黄化合物の含有量の低減に起因して、レジストパターンの形状改善について所望する効果が損なわれる懸念がある。

このため、含硫黄化合物に由来する異物の量を低減できる化学増幅型レジスト組成物の製造方法や、当該方法により製造される化学増幅型レジスト組成物等が望まれる。

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、含硫黄化合物に由来する異物の量を低減できる化学増幅型感光性組成物の製造方法と、当該化学増幅型感光性組成物の製造方法に用いることができる化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液と、前述の化学増幅型感光性組成物の製造方法で製造され得る化学増幅型感光性組成物と、前述の化学増幅型感光性組成物からなる感光性層を備える感光性ドライフィルムの製造方法と、前述の化学増幅型感光性組成物を用いるパターン化されたレジスト膜の製造方法とを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（A）と室温で固体である含硫黄化合物（C）を含む化学増幅型感光性組成物を製造するにあたり、含硫黄化合物（C）を予めハンセン溶解度パラメータの極性項 p が $10 \text{ (MPa}^{0.5})$ 以上である溶剤（S1）に溶解して含硫黄化合物（C）溶液を調製した後、この含硫黄化合物（C）溶液と、酸発生剤（A）と、溶剤（S1）とは異なる溶剤（S2）とを混合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

40

【0011】

本発明の第1の態様は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（A）と、室温で固体である含硫黄化合物（C）と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が $10 \text{ (MPa}^{0.5})$ 以上である溶剤（S1）と、溶剤（S1）とは異なる溶剤（S2）とを含有する化学増幅型感光性組成物の製造方法であって、

50

含硫黄化合物（Ｃ）を溶剤（Ｓ１）に溶解して含硫黄化合物（Ｃ）溶液を調製する工程、及び、

含硫黄化合物（Ｃ）溶液と、酸発生剤（Ａ）と、溶剤（Ｓ２）とを混合する工程を有する、化学増幅型感光性組成物の製造方法である。

【００１２】

本発明の第２の態様は、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 以上である溶剤（Ｓ１）とを含有し、含硫黄化合物（Ｃ）が溶剤（Ｓ１）に溶解している、化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液である。

【００１３】

本発明の第３の態様は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（Ａ）と、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 以上である溶剤（Ｓ１）と、溶剤（Ｓ１）とは異なる溶剤（Ｓ２）とを含有し、

溶剤（Ｓ１）の含有量が、溶剤（Ｓ１）の質量と溶剤（Ｓ２）の質量との合計に対して 0 質量％超 5 質量％未満である、化学増幅型感光性組成物である。

【００１４】

本発明の第４の態様は、基材フィルム上に、第３の態様にかかる化学増幅型感光性組成物を塗布して感光性層を形成することを含む、感光性ドライフィルムの製造方法である。

【００１５】

本発明の第５の態様は、

基板上に、第３の態様にかかる化学増幅型感光性組成物からなる感光性層を積層する積層工程と、

感光性層に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光する露光工程と、

露光後の感光性層を現像する現像工程と、を含む、パターン化されたレジスト膜の製造方法である。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、含硫黄化合物に由来する異物の量を低減できる化学増幅型感光性組成物の製造方法と、当該化学増幅型感光性組成物の製造方法に用いることができる化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液と、当該化学増幅型感光性組成物の製造方法で製造され得る化学増幅型感光性組成物と、当該化学増幅型感光性組成物からなる感光性層を備える感光性ドライフィルムの製造方法と、前述の化学増幅型感光性組成物を用いるパターン化されたレジスト膜の製造方法とを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

化学増幅型感光性組成物の製造方法、化学増幅型感光性組成物及び化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液

後述する化学増幅型感光性組成物の製造方法により、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（Ａ）（以下酸発生剤（Ａ）とも記す。）と、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 以上である溶剤（Ｓ１）と、溶剤（Ｓ１）とは異なる溶剤（Ｓ２）とを含有する化学増幅型感光性組成物が製造される。後述する感光性組成物の製造方法は、含硫黄化合物（Ｃ）を溶剤（Ｓ１）に溶解して含硫黄化合物（Ｃ）溶液を調製する工程、及び、含硫黄化合物（Ｃ）溶液と、酸発生剤（Ａ）と、溶剤（Ｓ２）とを混合する工程を有する。

まず、化学増幅型感光性組成物の製造方法により製造される化学増幅型感光性組成物について説明する。

【００１８】

化学増幅型感光性組成物としては、酸発生剤（Ａ）と、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）と、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 以上である溶剤

10

20

30

40

50

(S1)と、溶剤(S1)とは異なる溶剤(S2)とを含有することを除いて、酸発生剤(A)を含む従来知られる化学増幅型感光性組成物と同様である。

化学増幅型感光性組成物としては、露光により発生する酸の作用により、現像液に対する溶解性が増大するポジ型の感光性組成物であってもよく、露光により発生する酸の作用により、現像液に対する溶解性が減少するネガ型の感光性組成物であってもよい。

【0019】

ポジ型の化学増幅型感光性組成物としては、酸発生剤(A)、含硫黄化合物(C)、溶剤(S1)及び溶剤(S2)とともに、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、アセタール基、及びトリメチルシリル基等に代表される酸の作用により脱保護される基で保護されたアルカリ可溶性基を有する、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)を含有する感光性組成物が挙げられる。

10

ネガ型の化学増幅型感光性組成物としては、酸発生剤(A)、含硫黄化合物(C)、溶剤(S1)及び溶剤(S2)とともに、メチロールメラミン等の縮合剤と、ノボラック樹脂等の縮合剤により架橋され得る樹脂とを含む感光性組成物が挙げられる。かかる感光性組成物が露光されると、露光により発生する酸による架橋反応によって感光性組成物が硬化する。

また、ネガ型の化学増幅型感光性組成物としては、酸発生剤(A)、含硫黄化合物(C)、溶剤(S1)及び溶剤(S2)とともに、エポキシ化合物を含む感光性組成物も好ましい。かかる感光性組成物が露光されると、露光により発生する酸によるエポキシ化合物のカチオン重合が進行し、その結果、感光性組成物が硬化する。

20

【0020】

これらの化学増幅型感光性組成物の中では、所望する程度の高感度化が特に容易であることや、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)についての、構成単位の種類や構成単位の比率を調整することで、パターン化されたレジスト膜に所望する特性を付与しやすいこと等から、酸発生剤(A)、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)、及び酸拡散抑制剤(F)を含む、化学増幅ポジ型感光性組成物が好ましい。

【0021】

以下、感光性組成物の代表例として、酸発生剤(A)と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)(以下樹脂(B)とも記す。)と、含硫黄化合物(C)と、溶剤(S1)と、溶剤(S2)とを含有する化学増幅型ポジ型感光性組成物(以下、感光性組成物とも記す。)について、必須又は任意の成分と、製造方法とについて説明する。なお、以下説明する酸発生剤(A)、含硫黄化合物(C)、溶剤(S1)、溶剤(S2)は、後述するポジ型の感光性組成物以外の感光性組成物にも適用可能である。

30

【0022】

<酸発生剤(A)>

酸発生剤(A)は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であり、光により直接又は間接的に酸を発生する化合物であれば特に限定されない。酸発生剤(A)としては、以下に説明する、第一～第五の態様の酸発生剤が好ましい。以下、ポジ型感光性組成物において好適に使用される酸発生剤(A)のうち好適なものについて、第一から第五の態様として説明する。

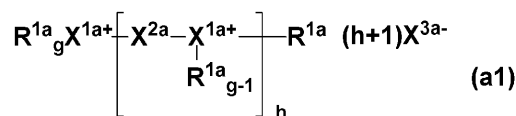
40

【0023】

酸発生剤(A)における第一の態様としては、下記式(a1)で表される化合物が挙げられる。

【0024】

【化 1】



【0025】

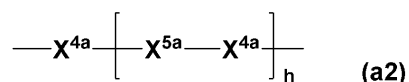
上記式 (a1) 中、 X^{1a} は、原子価 g の硫黄原子又はヨウ素原子を表し、 g は 1 又は 2 である。 h は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 R^{1a} は、 X^{1a} に結合している有機基であり、炭素原子数 6 以上 30 以下のアリール基、炭素原子数 4 以上 30 以下の複素環基、炭素原子数 1 以上 30 以下のアルキル基、炭素原子数 2 以上 30 以下のアルケニル基、又は炭素原子数 2 以上 30 以下のアルキニル基を表し、 R^{1a} は、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオカルボニル、アシロキシ、アリールチオ、アルキルチオ、アリール、複素環、アリールオキシ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキレンオキシ、アミノ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。 R^{1a} の個数は $g + h(g - 1) + 1$ であり、 R^{1a} はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。また、2 個以上の R^{1a} が互いに直接、又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数 1 以上 3 以下のアルキレン基、若しくはフェニレン基を介して結合し、 X^{1a} を含む環構造を形成してもよい。 R^{2a} は炭素原子数 1 以下 5 以上のアルキル基又は炭素原子数 6 以下 10 以上のアリール基である。

【0026】

X^{2a} は下記式 (a2) で表される構造である。

【0027】

【化 2】



【0028】

上記式 (a2) 中、 X^{4a} は炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキレン基、炭素原子数 6 以上 20 以下のアリーレン基、又は炭素原子数 8 以上 20 以下の複素環化合物の 2 価の基を表し、 X^{4a} は炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ、炭素原子数 6 以上 10 以下のアリール、ヒドロキシ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。 X^{5a} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数 1 以上 3 以下のアルキレン基、又はフェニレン基を表す。 h は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 $h + 1$ 個の X^{4a} 及び h 個の X^{5a} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{2a} は前述の定義と同じである。

【0029】

X^{3a-} はオニウムの対イオンであり、下記式 (a17) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン又は下記式 (a18) で表されるボレートアニオンが挙げられる。

【0030】

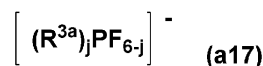
10

20

30

40

【化 3】

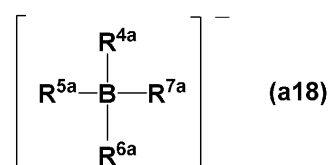


【 0 0 3 1】

上記式 (a 1 7) 中、 R^{3a} は水素原子の 8 0 % 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 j はその個数を示し、1 以上 5 以下の整数である。 j 個の R^{3a} はそれぞれ同一であっても異なっているいてもよい。

【 0 0 3 2】

【化 4】



【 0 0 3 3】

上記式 (a 1 8) 中、 $R^{4a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立にフッ素原子又はフェニル基を表し、該フェニル基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子及びトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されているいてもよい。

【 0 0 3 4】

上記式 (a 1) で表される化合物中のオニウムイオンとしては、トリフェニルスルホニウム、トリ - p - トリルスルホニウム、4 - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、ビス [4 - (ジフェニルスルホニオ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - { ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] スルホニオ } フェニル] スルフィド、ビス { 4 - [ビス (4 - フルオロフェニル) スルホニオ] フェニル } スルフィド、4 - (4 - ベンゾイル - 2 - クロロフェニルチオ) フェニルビス (4 - フルオロフェニル) スルホニウム、7 - イソプロピル - 9 - オキソ - 10 - チア - 9 , 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イルジ - p - トリルスルホニウム、7 - イソプロピル - 9 - オキソ - 10 - チア - 9 , 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イルジフェニルスルホニウム、2 - [(ジフェニル) スルホニオ] チオキサントン、4 - [4 - (4 - tert - ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジ - p - トリルスルホニウム、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、2 - ナフチルメチル (1 - エトキシカルボニル) エチルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 4 - ビフェニルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 3 - ビフェニルスルホニウム、[4 - (4 - アセトフェニルチオ) フェニル] ジフェニルスルホニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム、ジフェニルヨードニウム、ジ - p - トリルヨードニウム、ビス (4 - ドデシルフェニル) ヨードニウム、ビス (4 - メトキシフェニル) ヨードニウム、(4 - オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウム、ビス (4 - デシルオキシ) フェニルヨードニウム、4 - (2 - ヒドロキシテトラデシルオキシ) フェニルフェニルヨードニウム、4 - イソプロピルフェニル (p - トリル) ヨードニウム、又は 4 - イソブチルフェニル (p - トリル) ヨードニウム、等が挙げられる。

【 0 0 3 5】

上記式 (a 1) で表される化合物中のオニウムイオンのうち、好ましいオニウムイオンとしては下記式 (a 1 9) で表されるスルホニウムイオンが挙げられる。

【 0 0 3 6】

10

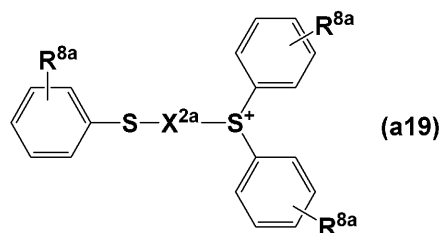
20

30

40

50

【化 5】



【 0 0 3 7】

上記式 (a 1 9) 中、 R^{8a} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール、アリールカルボニル、からなる群より選ばれる基を表す。 X^{2a} は、上記式 (a 1) 中の X^{2a} と同じ意味を表す。

【 0 0 3 8】

上記式 (a 1 9) で表されるスルホニウムイオンの具体例としては、4 - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、4 - (4 - ベンゾイル - 2 - クロロフェニルチオ) フェニルビス (4 - フルオロフェニル) スルホニウム、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 4 - ビフェニルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 3 - ビフェニルスルホニウム、[4 - (4 - アセトフェニルチオ) フェニル] ジフェニルスルホニウム、ジフェニル [4 - (p - ターフェニルチオ) フェニル] ジフェニルスルホニウムが挙げられる。

【 0 0 3 9】

上記式 (a 1 7) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンにおいて、 R^{3a} はフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、好ましい炭素原子数は 1 以上 8 以下、さらに好ましい炭素原子数は 1 以上 4 以下である。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル等の直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル等の分岐アルキル基；さらにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基等が挙げられ、アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された割合は、通常、80% 以上、好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 100% である。フッ素原子の置換率が 80% 未満である場合には、上記式 (a 1) で表されるオニウムフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の酸強度が低下する。

【 0 0 4 0】

特に好ましい R^{3a} は、炭素原子数が 1 以上 4 以下、且つフッ素原子の置換率が 100% の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$ が挙げられる。 R^{3a} の個数 j は、1 以上 5 以下の整数であり、好ましくは 2 以上 4 以下、特に好ましくは 2 又は 3 である。

【 0 0 4 1】

好ましいフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンの具体例としては、 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、又は $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ が挙げられ、これらのうち、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ が挙げられる。

〕 $3PF_3$ 〕⁻、〔((CF_3) $2CF$) $2PF_4$ 〕⁻、〔((CF_3) $2CFCF_2$) $3PF_3$ 〕⁻、又は〔((CF_3) $2CFCF_2$) $2PF_4$ 〕⁻が特に好ましい。

【0042】

上記式 (a 18) で表されるボレートアニオンの好ましい具体例としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ([$B(C_6F_5)_4$]⁻)、テトラキス [(トリフルオロメチル) フェニル] ボレート ([$B(C_6H_4CF_3)_4$]⁻)、ジフルオロビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ([(C_6F_5) $2BF_2$]⁻)、トリフルオロ (ペンタフルオロフェニル) ボレート ([(C_6F_5) BF_3]⁻)、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート ([$B(C_6H_3F_2)_4$]⁻) 等が挙げられる。これらの中でも、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ([$B(C_6F_5)_4$]⁻) が特に好ましい。

10

【0043】

酸発生剤 (A) における第二の態様としては、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - ピペロニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - メチル - 2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - エチル - 2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - プロピル - 2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジメトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジエトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジプロボキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - エトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - プロボキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 5 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、トリス (1, 3 - ジプロモプロピル) - 1, 3, 5 - トリアジン、トリス (2, 3 - ジプロモプロピル) - 1, 3, 5 - トリアジン等のハロゲン含有トリアジン化合物、並びにトリス (2, 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレート等の下記式 (a 3) で表されるハロゲン含有トリアジン化合物が挙げられる。

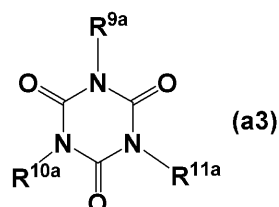
20

30

40

【0044】

【化 6】



【 0 0 4 5】

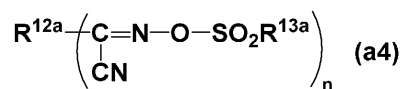
上記式 (a 3) 中、 R^{9a} 、 R^{10a} 、 R^{11a} は、それぞれ独立にハロゲン化アルキル基を表す。

【 0 0 4 6】

また、酸発生剤 (A) における第三の態様としては、
 - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、
 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、
 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、
 - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、
 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンチルアセトニトリル、並びにオキシムスルホネート基を含有する下記式 (a 4) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 4 7】

【化 7】



【 0 0 4 8】

上記式 (a 4) 中、 R^{12a} は、1 価、2 価、又は 3 価の有機基を表し、 R^{13a} は、置換若しくは未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、又は芳香族基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

【 0 0 4 9】

上記式 (a 4) 中、芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基や、フリル基、チエニル基等のヘテロアリール基が挙げられる。これらは環上に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等を 1 個以上有していてもよい。また、 R^{13a} は、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。特に、 R^{12a} が芳香族基であり、 R^{13a} が炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基である化合物が好ましい。

【 0 0 5 0】

上記式 (a 4) で表される酸発生剤としては、 $n = 1$ のとき、 R^{12a} がフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基のいずれかであって、 R^{13a} がメチル基の化合物、具体的には
 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - フェニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - (p - メチルフェニル) アセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - (p - メトキシフェニル) アセトニトリル、
 (2 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - 2 , 3 - ジヒドロキシチオフェン - 3 - イリデン) (o - トリル) アセトニトリル等が挙げられる。 $n = 2$ のとき、上記式 (a 4) で表される酸発生剤としては、具体的には下記式で表される酸発生剤が挙げられる。

【 0 0 5 1】

10

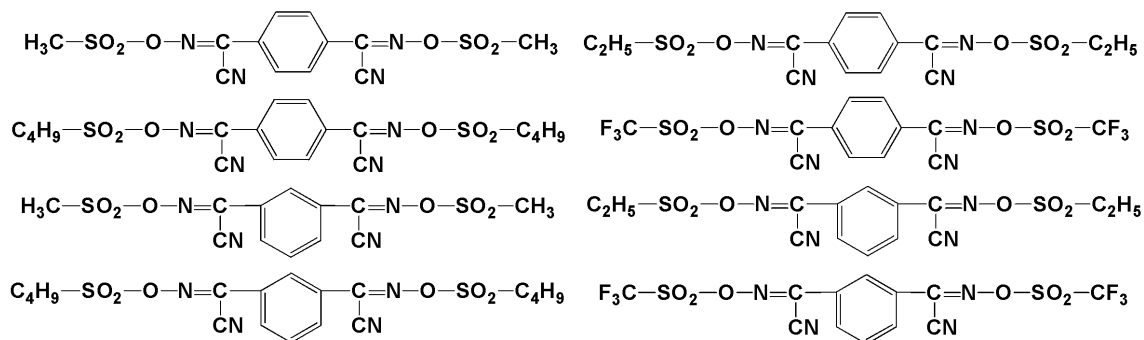
20

30

40

50

【化 8】



10

【 0 0 5 2】

また、酸発生剤（A）における第四の態様としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩が挙げられる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。ナフタレン環に由来する構造は、1価基（遊離原子価が1つ）であっても、2価基（遊離原子価が2つ）以上であってもよいが、1価基であることが望ましい（ただし、このとき、上記置換基と結合する部分を除いて遊離原子価を数えるものとする）。ナフタレン環の数は1以上3以下が好ましい。

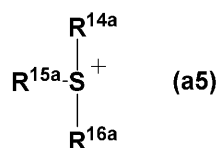
20

【 0 0 5 3】

このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のカチオン部としては、下記式（a5）で表される構造が好ましい。

【 0 0 5 4】

【化 9】



30

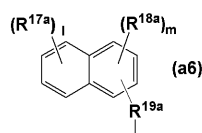
【 0 0 5 5】

上記式（a5）中、R^{14a}、R^{15a}、R^{16a}のうち少なくとも1つは下記式（a6）で表される基を表し、残りは炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、又は炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表す。あるいは、R^{14a}、R^{15a}、R^{16a}のうちの1つが下記式（a6）で表される基であり、残りの2つはそれぞれ独立に炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。

40

【 0 0 5 6】

【化 1 0】



【 0 0 5 7】

50

上記式 (a6) 中、R^{17a}、R^{18a}は、それぞれ独立に水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、R^{19a}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。l及びmは、それぞれ独立に0以上2以下の整数を表し、l+mは3以下である。ただし、R^{17a}が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。また、R^{18a}が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

【0058】

上記R^{14a}、R^{15a}、R^{16a}のうち上記式 (a6) で表される基の数は、化合物の安定性の点から好ましくは1つであり、残りは炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。この場合、上記2つのアルキレン基は、硫黄原子を含めて3～9員環を構成する。環を構成する原子（硫黄原子を含む）の数は、好ましくは5以上6以下である。

10

【0059】

また、上記アルキレン基が有していてもよい置換基としては、酸素原子（この場合、アルキレン基を構成する炭素原子とともにカルボニル基を形成する）、水酸基等が挙げられる。

【0060】

また、フェニル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられる。

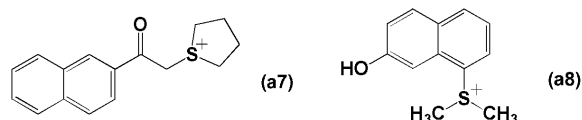
20

【0061】

これらのカチオン部として好適なものとしては、下記式 (a7)、(a8) で表されるもの等を挙げることができ、特に下記式 (a8) で表される構造が好ましい。

【0062】

【化11】



30

【0063】

このようなカチオン部としては、ヨードニウム塩であってもスルホニウム塩であってもよいが、酸発生効率等の点からスルホニウム塩が望ましい。

【0064】

従って、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のアニオン部として好適なものとしては、スルホニウム塩を形成可能なアニオンが望ましい。

【0065】

このような酸発生剤のアニオン部としては、水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンである。

40

【0066】

フルオロアルキルスルホン酸イオンにおけるアルキル基は、炭素原子数1以上20以下の直鎖状でも分岐状でも環状でもよく、発生する酸の高さとその拡散距離から、炭素原子数1以上10以下であることが好ましい。特に、分岐状や環状のものは拡散距離が短いため好ましい。また、安価に合成可能なことから、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等を好ましいものとして挙げることができる。

【0067】

アリールスルホン酸イオンにおけるアリール基は、炭素原子数6以上20以下のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。特に、安価に合成可能なことから、炭素原子数6以上1

50

0 以下のアリール基が好ましい。好ましいものの具体例として、フェニル基、トルエンスルホニル基、エチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等を挙げることができる。

【0068】

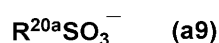
上記フルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンにおいて、水素原子の一部又は全部がフッ素化されている場合のフッ素化率は、好ましくは10%以上100%以下、より好ましくは50%以上100%以下であり、特に水素原子を全てフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0069】

これらの中でも、好ましいアニオン部として、下記式(a9)で表されるものが挙げられる。

【0070】

【化12】

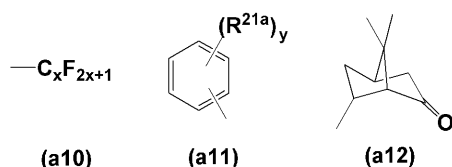


【0071】

上記式(a9)において、 R^{20a} は、下記式(a10)、(a11)、及び(a12)で表される基である。

【0072】

【化13】



【0073】

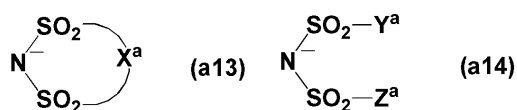
上記式(a10)中、 x は1以上4以下の整数を表す。また、上記式(a11)中、 R^{21a} は、水素原子、水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表し、 y は1以上3以下の整数を表す。これらの中でも、安全性の観点からトリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネートが好ましい。

【0074】

また、アニオン部としては、下記式(a13)、(a14)で表される窒素を含有するものを用いることもできる。

【0075】

【化14】



【0076】

上記式(a13)、(a14)中、 X^a は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表し、該アルキレン基の炭素原子数は2以上6以下であり、好ましくは3以上5以下、最も好ましくは炭素原子数3である。また、 Y

a、Z aは、それぞれ独立に少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数は1以上10以下であり、好ましくは1以上7以下、より好ましくは1以上3以下である。

【0077】

X aのアルキレン基の炭素原子数、又はY a、Z aのアルキル基の炭素原子数が小さいほど有機溶剤への溶解性も良好であるため好ましい。

【0078】

また、X aのアルキレン基又はY a、Z aのアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなるため好ましい。該アルキレン基又はアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70%以上100%以下、より好ましくは90%以上100%以下であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロアルキル基である。

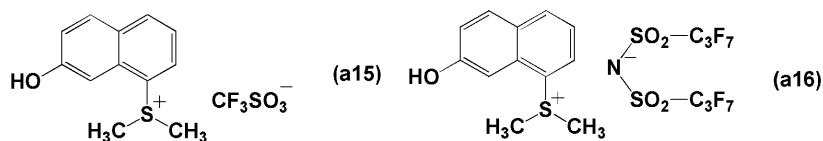
10

【0079】

このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩として好ましいものとしては、下記式(a15)、(a16)で表される化合物が挙げられる。

【0080】

【化15】



20

【0081】

また、酸発生剤(A)における第五の態様としては、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルスルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリシレート、ベンジルトシレート、ベンジルスルホナート、N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-トリクロロメチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド等のスルホン酸エステル類；N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-4-ブチル-1,8-ナフタルイミド等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル類；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のオニウム塩類；ベンゾイントシレート、N-メチルベンゾイントシレート等のベンゾイントシレート類；その他のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルカルボナート等が挙げられる。

30

40

【0082】

この酸発生剤(A)は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、酸発生剤(A)の含有量は、ポジ型の感光性組成物の全固形分量に対し、0.1質量

50

%以上10質量%以下とすることが好ましく、0.2質量%以上6質量%以下とすることがより好ましく、0.5質量%以上3質量%以下とすることが特に好ましい。酸発生剤(A)の使用量を上記の範囲とすることにより、良好な感度を備え、均一な溶液であって、保存安定性に優れるポジ型の感光性組成物を調製しやすい。

【0083】

<樹脂(B)>

酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)としては、特に限定されず、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する任意の樹脂を用いることができる。その中でも、ノボラック樹脂(B1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)、及びアクリル樹脂(B3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

10

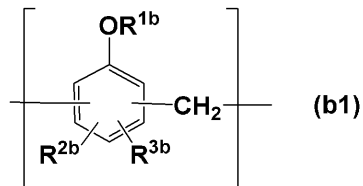
【0084】

[ノボラック樹脂(B1)]

ノボラック樹脂(B1)としては、下記式(b1)で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

【0085】

【化16】



20

【0086】

上記式(b1)中、R^{1b}は、酸解離性溶解抑制基を示し、R^{2b}、R^{3b}は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1以上6以下のアルキル基を表す。

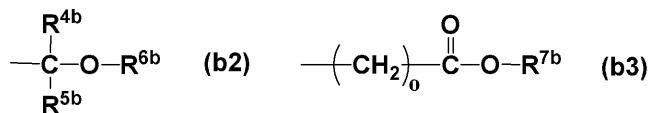
【0087】

上記R^{1b}で表される酸解離性溶解抑制基としては、下記式(b2)、(b3)で表される基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、ビニルオキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、又はトリアルキルシリル基であることが好ましい。

30

【0088】

【化17】



【0089】

上記式(b2)、(b3)中、R^{4b}、R^{5b}は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、R^{6b}は、炭素原子数1以上10以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、R^{7b}は、炭素原子数1以上6以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、oは0又は1を表す。

40

【0090】

上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、上記環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0091】

50

ここで、上記式 (b2) で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、イソブトキシエチル基、*tert*-ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、上記式 (b3) で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルジメチルシリル基等の各アルキル基の炭素原子数が1以上6以下の基が挙げられる。

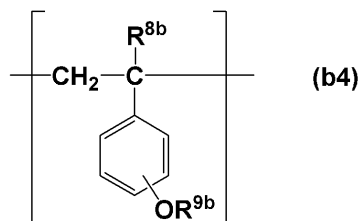
【0092】

[ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2) としては、下記式 (b4) で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

【0093】

【化18】



【0094】

上記式 (b4) 中、 R^{8b} は、水素原子又は炭素原子数1以上6以下のアルキル基を表し、 R^{9b} は、酸解離性溶解抑制基を表す。

【0095】

上記炭素原子数1以上6以下のアルキル基は、例えば炭素原子数1以上6以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0096】

上記 R^{9b} で表される酸解離性溶解抑制基としては、上記式 (b2)、(b3) に例示したものと同様の酸解離性溶解抑制基を用いることができる。

【0097】

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2) は、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含むことができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。また、このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレ

ン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン、 α -エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

【0098】

[アクリル樹脂 (B3)]

アクリル樹脂 (B3) としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大するアクリル樹脂であって、従来から、種々の感光性組成物に配合されているものであれば、特に限定されない。

10

アクリル樹脂 (B3) は、例えば、 $-SO_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (b-3) を含有するのが好ましい。かかる場合、レジストパターンを形成する際に、好ましい断面形状を有するレジストパターンを形成しやすい。

【0099】

($-SO_2-$ 含有環式基)

ここで、「 $-SO_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子 (S) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、当該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

20

【0100】

$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン (sultone) 環を含有する環式基であることが好ましい。

【0101】

$-SO_2-$ 含有環式基の炭素原子数は、3 以上 30 以下が好ましく、4 以上 20 以下がより好ましく、4 以上 15 以下がさらに好ましく、4 以上 12 以下が特に好ましい。当該炭素原子数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

30

【0102】

$-SO_2-$ 含有環式基は、 $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基であってもよく、 $-SO_2-$ 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基である。

【0103】

$-SO_2-$ 含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が $-SO_2-$ 、又は $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する $-CH_2-$ が $-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基、その環を構成する $-CH_2-CH_2-$ が $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基等が挙げられる。

40

【0104】

当該脂環式炭化水素環の炭素原子数は、3 以上 20 以下が好ましく、3 以上 12 以下がより好ましい。当該脂環式炭化水素環は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、炭素原子数 3 以上 6 以下のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。当該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素環としては、炭素原子数 7 以上 12 以下のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、当該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシク

50

ロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

【0105】

-SO₂-含有環式基は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、-COOR'、-OC(=O)R'、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

【0106】

当該置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基が好ましい。当該アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。これらの中では、メチル基、又はエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

10

【0107】

当該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基が好ましい。当該アルコキシ基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基が酸素原子(-O-)に結合した基が挙げられる。

【0108】

当該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

20

【0109】

当該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が前述のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0110】

当該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部又は全部が前述のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。当該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

【0111】

前述の-COOR'、-OC(=O)R'におけるR'は、いずれも、水素原子又は炭素原子数1以上15以下の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基である。

30

【0112】

R'が直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基の場合、当該鎖状のアルキル基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1又は2が特に好ましい。

【0113】

R'が環状のアルキル基の場合、当該環状のアルキル基の炭素原子数は3以上15以下が好ましく、4以上12以下がより好ましく、5以上10以下が特に好ましい。具体的には、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

40

【0114】

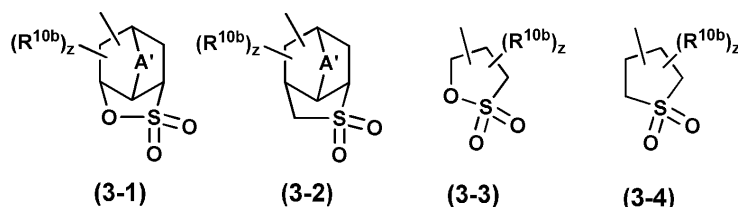
当該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数1以上6以下のヒドロキシアルキル基が好ましい。具体的には、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

【0115】

-SO₂-含有環式基として、より具体的には、下記式(3-1)~(3-4)で表される基が挙げられる。

50

【化 19】



(式中、 A' は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、 z は 0 以上 2 以下の整数であり、 R^{10b} はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、又はシアノ基であり、 R'' は水素原子、又はアルキル基である。)

【0116】

上記式 (3-1) ~ (3-4) 中、 A' は、酸素原子 ($-\text{O}-$) 若しくは硫黄原子 ($-\text{S}-$) を含んでもよい炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。 A' における炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

【0117】

当該アルキレン基が酸素原子又は硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前述のアルキレン基の末端又は炭素原子間に $-\text{O}-$ 、又は $-\text{S}-$ が介在する基が挙げられ、例えば $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 A' としては、炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキレン基、又は $-\text{O}-$ が好ましく、炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

【0118】

z は 0、1、及び 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。 z が 2 である場合、複数の R^{10b} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0119】

R^{10b} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、 $-\text{SO}_2$ - 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、及びヒドロキシアルキル基について、上記で説明したものと同様のものが挙げられる。

【0120】

以下に、前述の式 (3-1) ~ (3-4) で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「 A_c 」はアセチル基を示す。

【0121】

10

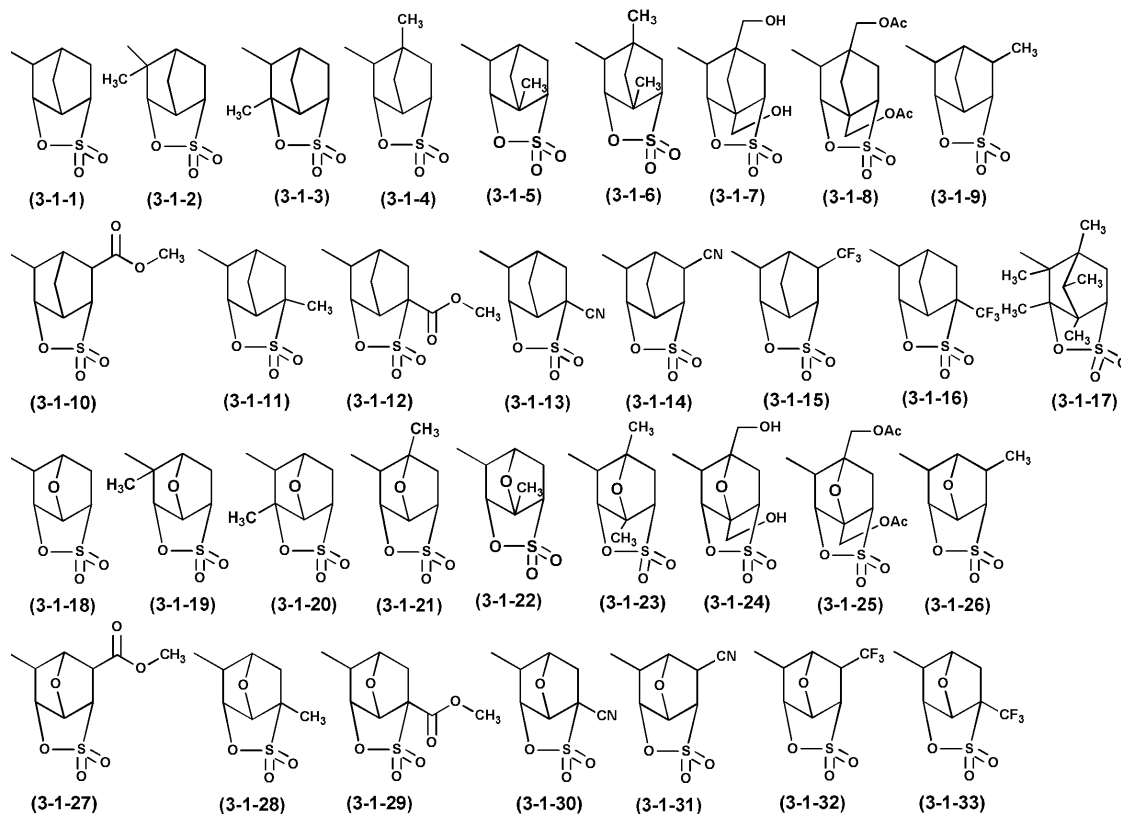
20

30

40

50

【化 2 0】

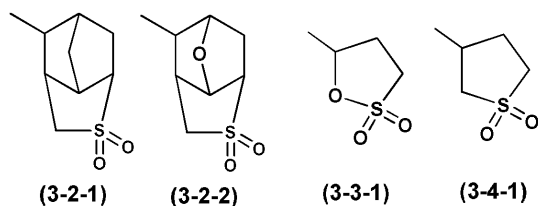


10

20

【 0 1 2 2】

【化 2 1】



30

【 0 1 2 3】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中では、前述の式(3-1)で表される基が好ましく、前述の化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)、及び(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種がより好ましく、前述の化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

40

【 0 1 2 4】

(ラクトン含有環式基)

「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に-O-C(=O)-を含む環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

【 0 1 2 5】

構成単位(b-3)におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4~6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、例えば -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた

50

基、 - プチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基、 - バレロラクトンから水素原子を 1 つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

構成単位 (b-3) としては、 $-SO_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位 (b-3-S)、及び β 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位 (b-3-L) からなる群より選択される少なくとも 1 種の構成単位が好ましい。

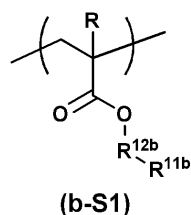
【 0 1 2 7 】

[構成単位 (b - 3 - S)]

構成単位 (b - 3 - S) の例として、より具体的には、下記式 (b - S 1) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

【化 2 2】



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、又は炭素原子数1以上5以下のハロゲン化アルキル基であり、R^{11b}は-SO₂-含有環式基であり、R^{12b}は単結合、又は2価の連結基である。)

【 0 1 2 9 】

式 (b - S 1) 中、 R は前記と同様である。

R^{11b}は、前記で挙げた -SO₂- 含有環式基と同様である。

R¹ 2 b は、単結合、2 価の連結基のいずれであってもよい。

【 0 1 3 0 】

R^{12b}における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

【 0 1 3 1 】

- ・置換基を有していてもよい2価の炭化水素基

2 価の連結基としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。当該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。通常は飽和炭化水素基が好ましい。当該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

前記直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、１以上１０以下が好ましく、１以上８以下がより好ましく、１以上５以下がさらに好ましい。

【 0 1 3 3 】

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基 [- CH₂ -]、エチレン基 [- (CH₂)₂ -]、トリメチレン基 [- (CH₂)₃ -]、テトラメチレン基 [- (CH₂)₄ -]、ペンタメチレン基 [- (CH₂)

5 -] 等が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基等のアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数 1 以上 5 以下の直鎖状のアルキル基が好ましい。

10

【 0 1 3 5 】

上記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、水素原子を置換する置換基（水素原子以外の基又は原子）を有していてもよく、有していなくてもよい。当該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素原子数 1 以上 5 以下のフッ素化アルキル基、オキソ基（ $=O$ ）等が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

上記の構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、当該環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、当該環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基等が挙げられる。上記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前述と同様のものが挙げられる。

20

【 0 1 3 7 】

環状の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、3 以上 20 以下が好ましく、3 以上 12 以下がより好ましい。

【 0 1 3 8 】

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。当該モノシクロアルカンの炭素原子数は、3 以上 6 以下が好ましい。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。当該ポリシクロアルカンの炭素原子数は、7 以上 12 以下が好ましい。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

30

【 0 1 3 9 】

環状の脂肪族炭化水素基は、水素原子を置換する置換基（水素原子以外の基又は原子）を有していてもよいし、有していなくてもよい。当該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基（ $=O$ ）等が挙げられる。

40

【 0 1 4 0 】

上記の置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、及び *tert*-ブチル基がより好ましい。

【 0 1 4 1 】

上記の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数 1 以上 5 以下のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、及び *tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基が特に好ましい。

【 0 1 4 2 】

50

上記の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0143】

上記の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が上記のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0144】

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部が - O -、又は - S - で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、- O -、- C(=O) - O -、- S -、- S(=O)₂ -、- S(=O)₂ - O - が好ましい。

【0145】

2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する2価の炭化水素基であり、置換基を有していてもよい。芳香環は、 $4n + 2$ 個の電子を持つ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は、5以上30以下が好ましく、5以上20以下がより好ましく、6以上15以下がさらに好ましく、6以上12以下が特に好ましい。ただし、当該炭素原子数には、置換基の炭素原子数を含まないものとする。

【0146】

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、及びフェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0147】

2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基として具体的には、上記の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基、又はヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えば、ビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；上記の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基、又はヘテロアリール基）の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）；等が挙げられる。

【0148】

上記のアリール基、又はヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、1以上4以下が好ましく、1以上2以下がより好ましく、1が特に好ましい。

【0149】

上記の芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば、当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基(=O)等が挙げられる。

【0150】

上記の置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1以上5以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、及びtert-ブチル基がより好ましい。

【0151】

上記の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1以上5以下のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、及びtert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基がより好ましい。

【0152】

上記の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

10

20

30

40

50

原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【 0 1 5 3 】

上記の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【 0 1 5 4 】

・ヘテロ原子を含む 2 価の連結基

ヘテロ原子を含む 2 価の連結基におけるヘテロ原子とは、炭素原子及び水素原子以外の原子であり、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

ヘテロ原子を含む 2 価の連結基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 、 $=N-$ 等の非炭化水素系連結基、これらの非炭化水素系連結基の少なくとも 1 種と 2 価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。当該 2 価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

10

【 0 1 5 6 】

上記のうち、 $-C(=O)-NH-$ 中の $-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 中の H は、それぞれ、アルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。当該置換基の炭素原子数は、1 以上 10 以下が好ましく、1 以上 8 以下がより好ましく、1 以上 5 以下が特に好ましい。

20

【 0 1 5 7 】

R^{12b}における 2 価の連結基としては、特に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、環状の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

【 0 1 5 8 】

R^{12b}における 2 価の連結基が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基である場合、該アルキレン基の炭素原子数は、1 以上 10 以下が好ましく、1 以上 6 以下がより好ましく、1 以上 4 以下が特に好ましく、1 以上 3 以下が最も好ましい。具体的には、前述の 2 価の連結基としての「置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基」の説明中、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

30

【 0 1 5 9 】

R^{12b}における 2 価の連結基が環状の脂肪族炭化水素基である場合、当該環状の脂肪族炭化水素基としては、前述の 2 価の連結基としての「置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基」の説明中、「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」として挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 6 0 】

当該環状の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、又はテトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基が特に好ましい。

40

【 0 1 6 1 】

R^{12b}における 2 価の連結基が、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、当該連結基として好ましいものとして、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(H \text{ はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。})$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基 [式中、 Y^1 、及び Y^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、O は酸素原子であり、 m' は 0 以上 3 以下の整数である。] 等が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

50

R^{12b}における2価の連結基が -NH- の場合、-NH- 中の水素原子はアルキル基、アシル等の置換基で置換されていてもよい。当該置換基（アルキル基、アシル基等）の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上8以下がより好ましく、1以上5以下が特に好ましい。

【0163】

式 - Y¹ - O - Y² - 、 - [Y¹ - C(=O) - O]_m ' - Y² - 、又は - Y¹ - O - C(=O) - Y² - 中、Y¹、及びY²は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。当該2価の炭化水素基としては、前記2価の連結基としての説明で挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

【0164】

Y¹としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1以上5以下の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基、及びエチレン基が特に好ましい。

【0165】

Y²としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基、及びアルキルメチレン基がより好ましい。当該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素原子数1以上5以下の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上3以下の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0166】

式 - [Y¹ - C(=O) - O]_m ' - Y² - で表される基において、m' は0以上3以下の整数であり、0以上2以下の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式 - [Y¹ - C(=O) - O]_m ' - Y² - で表される基としては、式 - Y¹ - C(=O) - O - Y² - で表される基が特に好ましい。なかでも、式 - (CH₂)_a ' - C(=O) - O - (CH₂)_b ' - で表される基が好ましい。当該式中、a' は、1以上10以下の整数であり、1以上8以下の整数が好ましく、1以上5以下の整数がより好ましく、1、又は2がさらに好ましく、1が最も好ましい。b' は、1以上10以下の整数であり、1以上8以下の整数が好ましく、1以上5以下の整数がより好ましく、1又は2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

【0167】

R^{12b}における2価の連結基について、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、少なくとも1種の非炭化水素基と2価の炭化水素基との組み合わせからなる有機基が好ましい。なかでも、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合、又はエステル結合を含む基が好ましく、前述の式 - Y¹ - O - Y² - 、 - [Y¹ - C(=O) - O]_m ' - Y² - 、又は - Y¹ - O - C(=O) - Y² - で表される基がより好ましく、前述の式 - [Y¹ - C(=O) - O]_m ' - Y² - 、又は - Y¹ - O - C(=O) - Y² - で表される基が特に好ましい。

【0168】

R^{12b}における2価の連結基としては、アルキレン基、又はエステル結合(-C(=O)-O-)を含むものが好ましい。

【0169】

当該アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。当該直鎖状の脂肪族炭化水素基の好適な例としては、メチレン基[-CH₂-]、エチレン基[-(CH₂)₂-]、トリメチレン基[-(CH₂)₃-]、テトラメチレン基[-(CH₂)₄-]、及びペンタメチレン基[-(CH₂)₅-]等が挙げられる。当分岐鎖状のアルキレン基の好適な例としては、-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等のアルキルメチレン基；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂CH₂-等のアルキルエチレン基；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等のアルキルトリメチレン基；-C

10

20

30

40

50

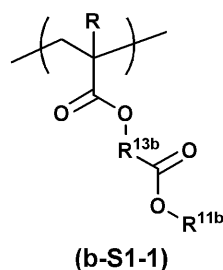
$\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基等のアルキルアルキレン基等が挙げられる。

【0170】

エステル結合を含む 2 価の連結基としては、特に、式： $-\text{R}^{13b}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ [式中、 R^{13b} は 2 価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 ($b-3-S$) は、下記式 ($b-S1-1$) で表される構成単位であることが好ましい。

【0171】

【化23】



10

(式中、 R 、及び R^{11b} はそれぞれ前記と同様であり、 R^{13b} は 2 価の連結基である。)

20

【0172】

R^{13b} としては、特に限定されず、例えば、前述の R^{12b} における 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

R^{13b} の 2 価の連結基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

【0173】

直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、又はエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基、又はアルキルエチレン基が好ましく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

30

【0174】

酸素原子を含む 2 価の連結基としては、エーテル結合、又はエステル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、前述した、 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{[Y}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_{m'}-\text{Y}^2-$ 、又は $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ がより好ましい。 Y^1 、及び Y^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 m' は 0 以上 3 以下の整数である。なかでも、 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ が好ましく、 $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_d-$ で表される基が特に好ましい。 c は 1 以上 5 以下の整数であり、1 又は 2 が好ましい。 d は 1 以上 5 以下の整数であり、1 又は 2 が好ましい。

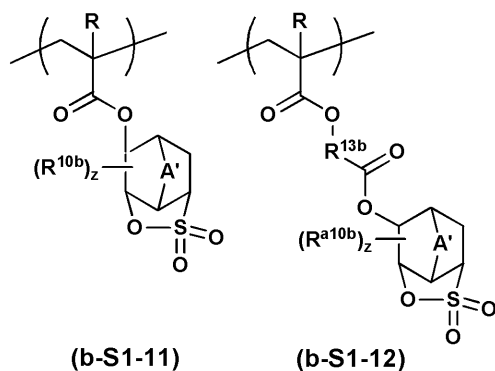
40

【0175】

構成単位 ($b-3-S$) としては、特に、下記式 ($b-S1-11$)、又は ($b-S1-12$) で表される構成単位が好ましく、式 ($b-S1-12$) で表される構成単位がより好ましい。

【0176】

【化 2 4】



10

(式中、R、A'、R^{10b}、z、及びR^{13b}はそれぞれ前記と同じである。)

【0177】

式(b-S1-11)中、A'はメチレン基、酸素原子(-O-)、又は硫黄原子(-S-)であることが好ましい。

【0178】

R^{13b}としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。R^{13b}における直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前述の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

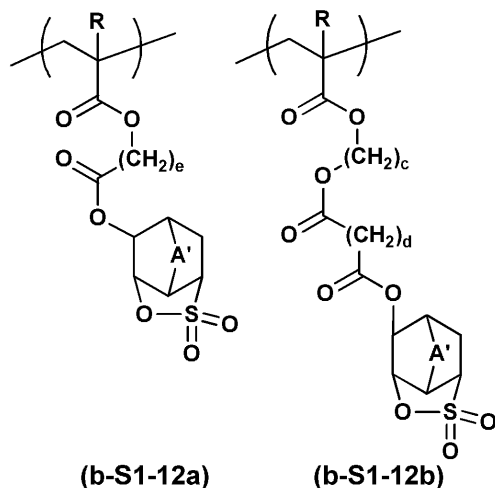
20

【0179】

式(b-S1-12)で表される構成単位としては、特に、下記式(b-S1-12a)、又は(b-S1-12b)で表される構成単位が好ましい。

【0180】

【化 2 5】



30

(式中、R、及びA'はそれぞれ前記と同じであり、c~eはそれぞれ独立に1以上3以下の整数である。)

【0181】

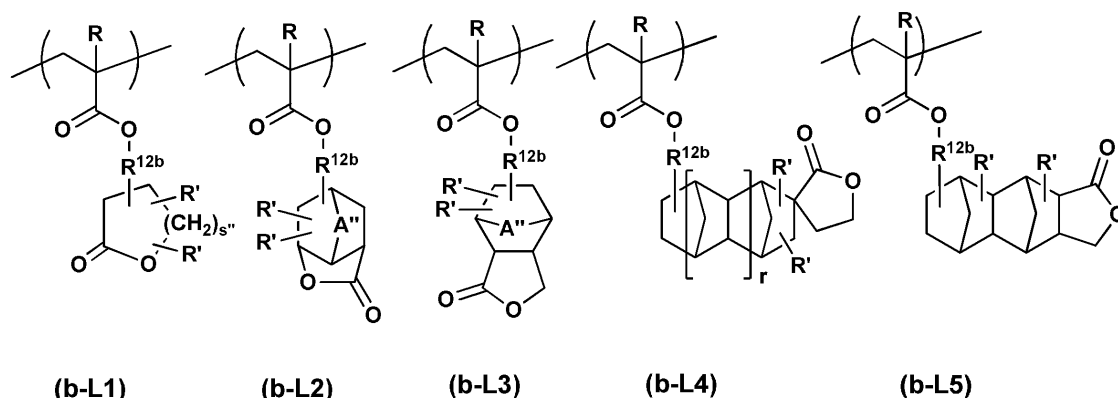
〔構成単位(b-3-L)〕

構成単位(b-3-L)の例としては、例えば前述の式(b-S1)中のR^{11b}をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記式(b-L1)~(b-L5)で表される構成単位が挙げられる。

【0182】

50

【化 2 6】



10

(式中、Rは水素原子、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、又は炭素原子数1以上5以下のハロゲン化アルキル基であり；R'はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基、又はシアノ基であり、R''は水素原子、又はアルキル基であり； R^{12b} は単結合、又は2個の連結基であり、s''は0以上2以下の整数であり；A''は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり；rは0又は1である。)

20

【0183】

式(b-L1)～(b-L5)におけるRは、前述と同様である。

R'におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、 $-SO_2$ -含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基について前述したものと同様のものが挙げられる。

【0184】

R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

30

R''におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R''が直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素原子数1以上10以下であることが好ましく、炭素原子数1以上5以下であることがさらに好ましい。

R''が環状のアルキル基の場合は、炭素原子数3以上15以下であることが好ましく、炭素原子数4以上12以下であることがさらに好ましく、炭素原子数5以上10以下が最も好ましい。具体的には、フッ素原子又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマントラン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

40

A''としては、前述の式(3-1)中のA'と同様のものが挙げられる。A''は、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子($-O-$)又は硫黄原子($-S-$)であることが好ましく、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、又は $-O-$ がより好ましい。炭素原子数1以上5以下のアルキレン基としては、メチレン基、又はジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

【0185】

R^{12b} は、前述の式(b-S1)中の R^{12b} と同様である。

式(b-L1)中、s''は1又は2であることが好ましい。

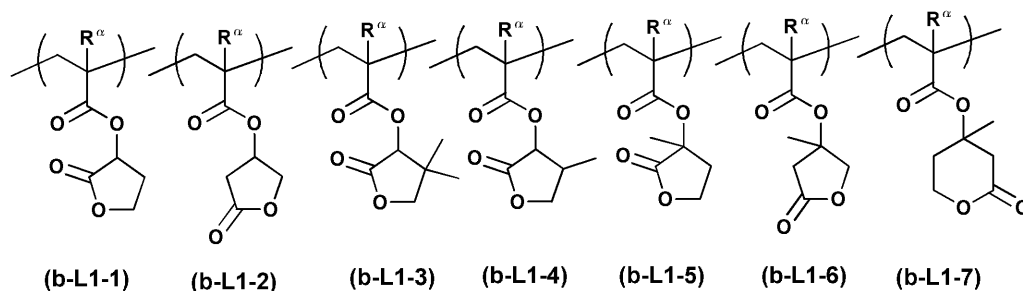
以下に、前述の式(b-L1)～(b-L3)で表される構成単位的具体例を例示する。

50

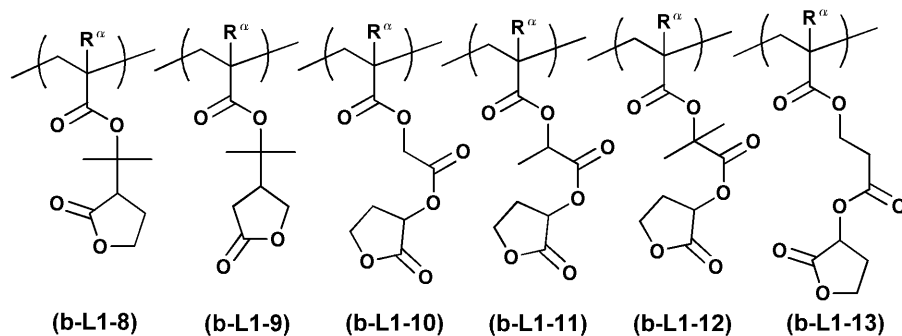
以下の各式中、R は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。

【 0 1 8 6 】

【 化 2 7 】



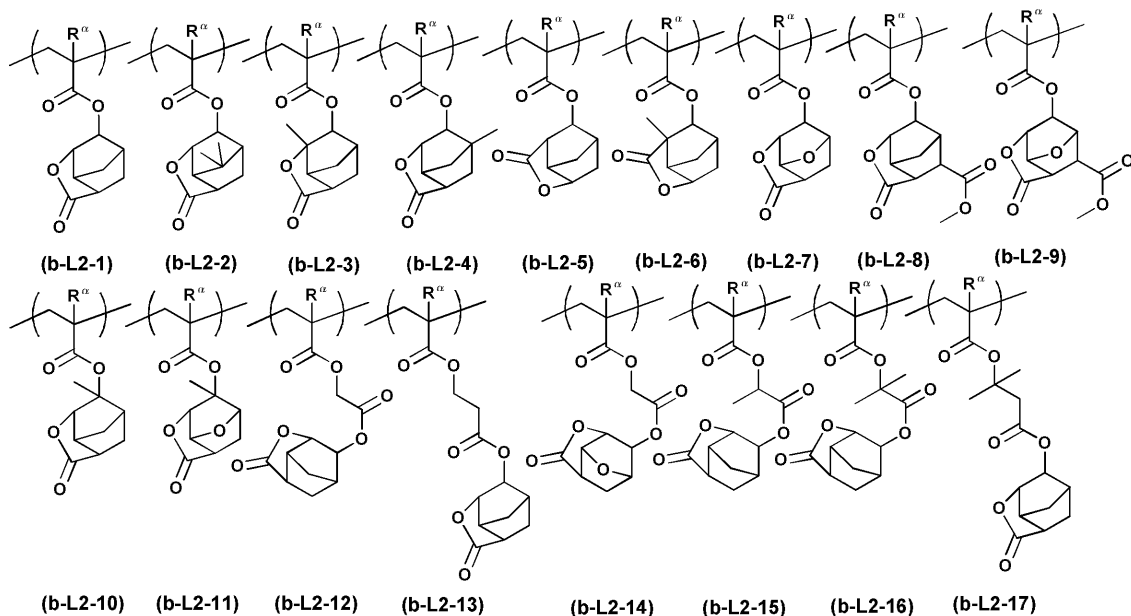
10



20

【 0 1 8 7 】

【 化 2 8 】



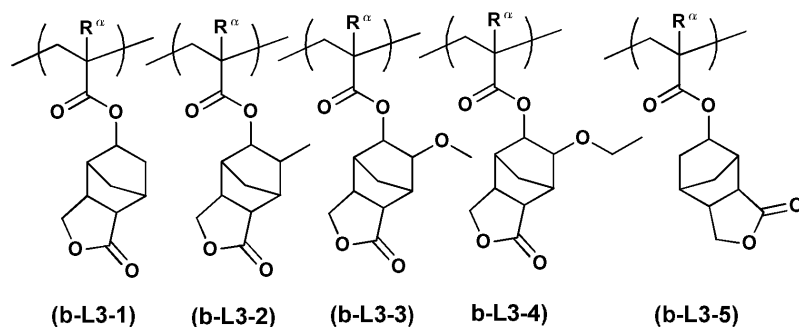
30

40

【 0 1 8 8 】

50

【化 2 9】



10

【 0 1 8 9】

構成単位 (b - 3 - L) としては、前述の式 (b - L 1) ~ (b - L 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、式 (b - L 1) ~ (b - L 3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましく、前述の式 (b - L 1)、又は (b - L 3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

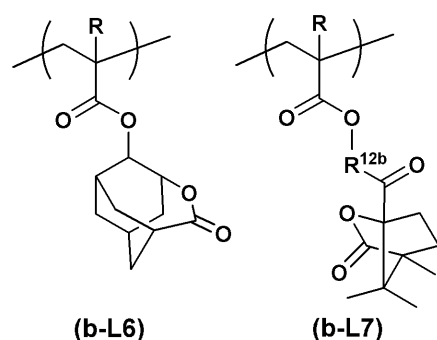
なかでも、前述の式 (b - L 1 - 1)、(b - L 1 - 2)、(b - L 2 - 1)、(b - L 2 - 7)、(b - L 2 - 12)、(b - L 2 - 14)、(b - L 3 - 1)、及び (b - L 3 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

20

【 0 1 9 0】

また、構成単位 (b - 3 - L) としては、下記式 (b - L 6) ~ (b - L 7) で表される構成単位も好ましい。

【化 3 0】



30

式 (b - L 6) 及び (b - L 7) 中、R 及び R^{12b} は前述と同様である。

【 0 1 9 1】

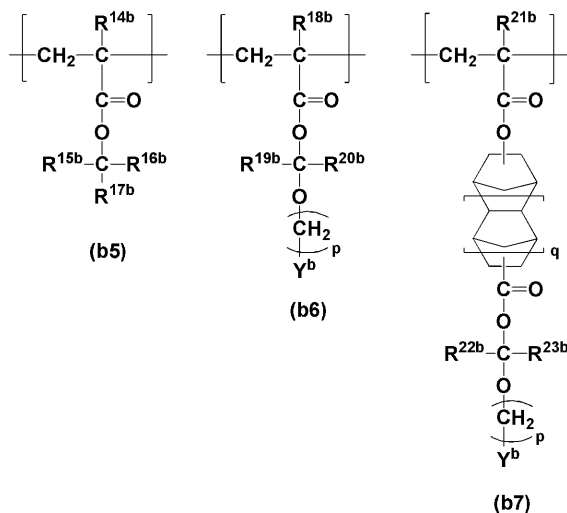
また、アクリル樹脂 (B 3) は、酸の作用によりアクリル樹脂 (B 3) のアルカリに対する溶解性を高める構成単位として、酸解離性基を有する下記式 (b 5) ~ (b 7) で表される構成単位を含む。

40

【 0 1 9 2】

50

【化 3 1】



10

【 0 1 9 3 】

上記式 (b5) ~ (b7) 中、 R^{14b} 、及び $\text{R}^{18b} \sim \text{R}^{23b}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、フッ素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基を表し、 $\text{R}^{15b} \sim \text{R}^{17b}$ は、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素原子数 5 以上 20 以下の脂肪族環式基を表し、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基を表し、 R^{16b} 及び R^{17b} は互いに結合して、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数 5 以上 20 以下の炭化水素環を形成してもよく、 Y^b は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 p は 0 以上 4 以下の整数を表し、 q は 0 又は 1 を表す。

20

【 0 1 9 4 】

なお、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基とは、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものである。

30

脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから 1 個の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

40

【 0 1 9 5 】

上記 R^{16b} 及び R^{17b} が互いに結合して炭化水素環を形成しない場合、上記 R^{15b} 、 R^{16b} 、及び R^{17b} としては、高コントラストで、解像度、焦点深度幅等が良好な点から、炭素原子数 1 以上 4 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数 2 以上 4 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。上記 R^{19b} 、 R^{20b} 、 R^{22b} 、 R^{23b} としては、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【 0 1 9 6 】

上記 R^{16b} 及び R^{17b} は、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数 5 以上 2

50

0 以下の脂肪族環式基を形成してもよい。このような脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

【0197】

さらに、上記 R 1 6 b 及び R 1 7 b が形成する脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（= O）等の極性基や、炭素原子数 1 以上 4 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（= O）が好ましい。

10

【0198】

上記 Y b は、脂肪族環式基又はアルキル基であり、モノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、アダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

20

【0199】

さらに、上記 Y b の脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（= O）等の極性基や、炭素原子数 1 以上 4 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（= O）が好ましい。

【0200】

また、Y b がアルキル基である場合、炭素原子数 1 以上 20 以下、好ましくは 6 以上 15 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基は、特にアルコキシアルキル基であることが好ましく、このようなアルコキシアルキル基としては、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - n - プロポキシエチル基、1 - イソプロポキシエチル基、1 - n - ブトキシエチル基、1 - イソブトキシエチル基、1 - tert - ブトキシエチル基、1 - メトキシプロピル基、1 - エトキシプロピル基、1 - メトキシ - 1 - メチル - エチル基、1 - エトキシ - 1 - メチルエチル基等が挙げられる。

30

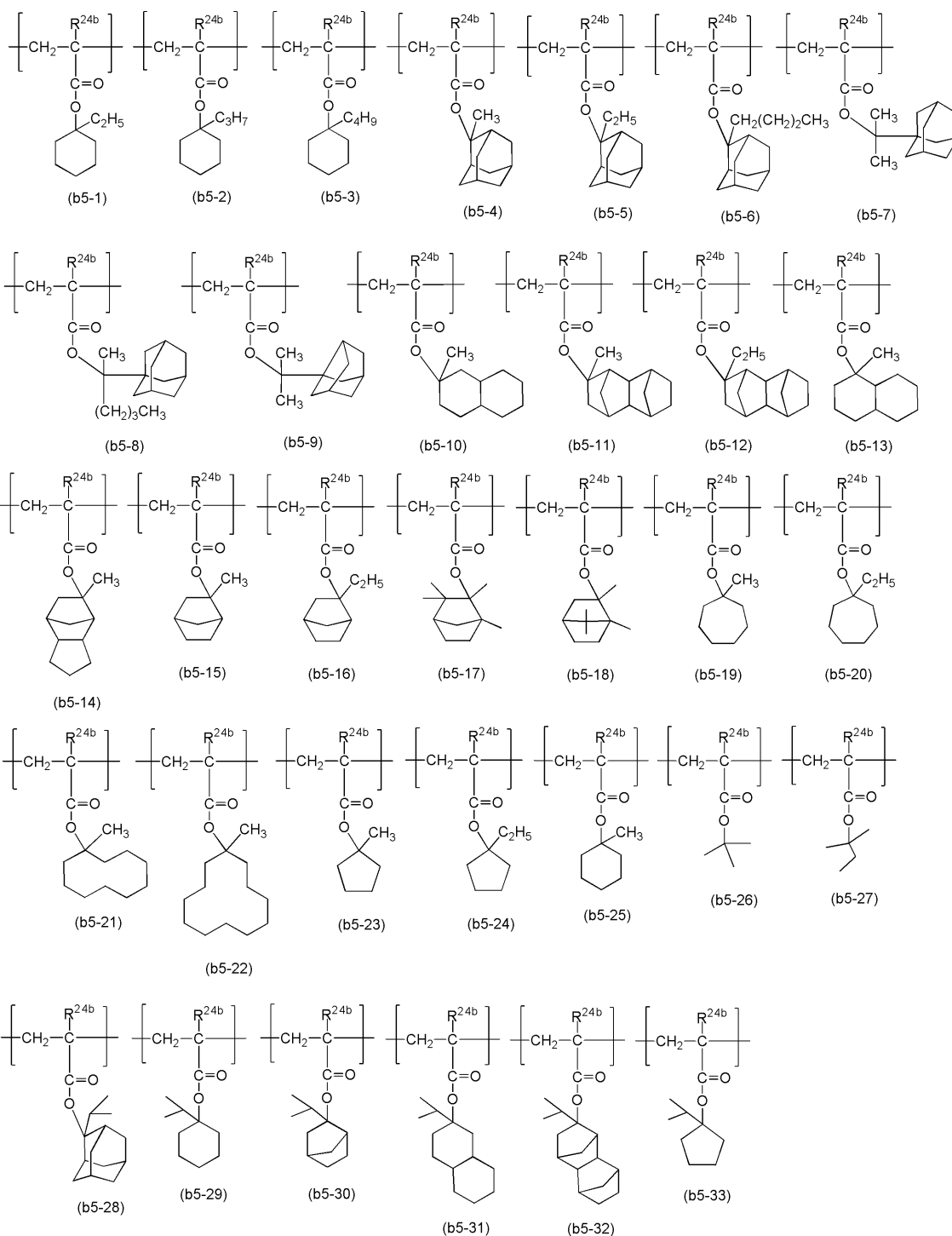
【0201】

上記式（b 5）で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式（b 5 - 1）～（b 5 - 33）で表されるものを挙げることができる。

【0202】

40

【化 3 2】



10

20

30

40

【 0 2 0 3 】

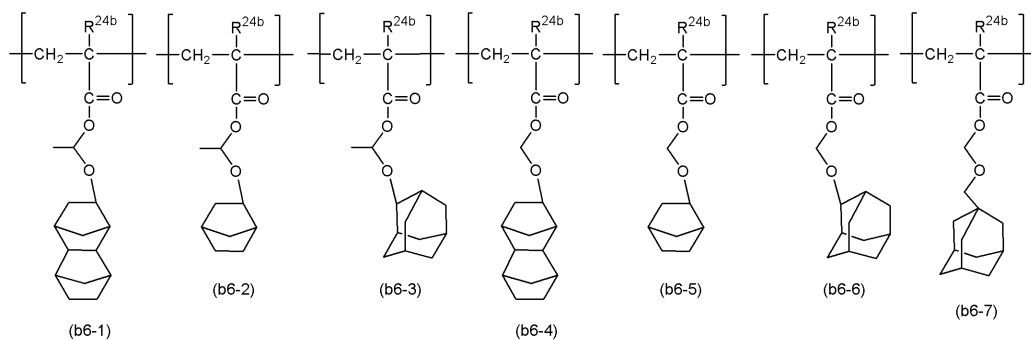
上記式 (b5 - 1) ~ (b5 - 33) 中、R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 2 0 4 】

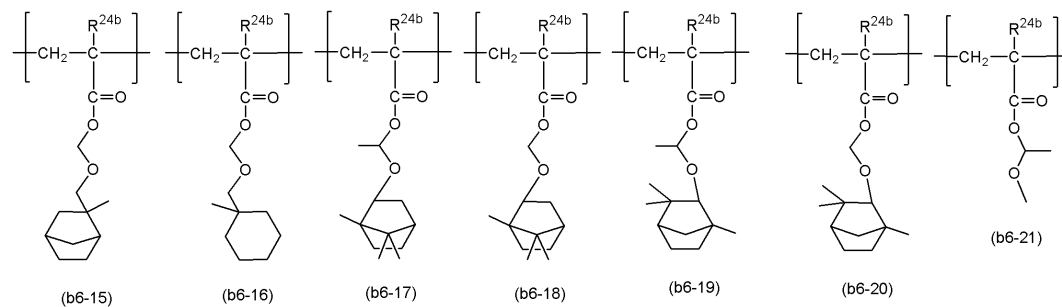
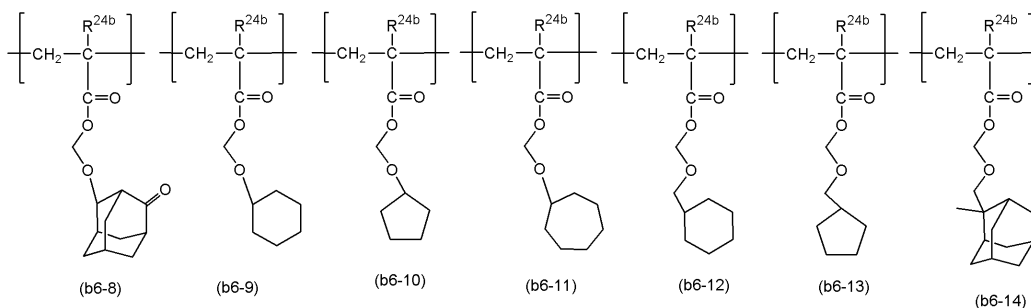
上記式 (b6) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (b6 - 1) ~ (b6 - 26) で表されるものを挙げることができる。

【 0 2 0 5 】

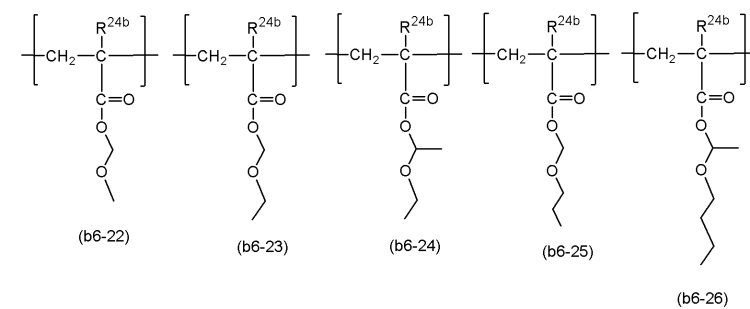
【化 3 3】



10



20



30

【 0 2 0 6 】

上記式 (b 6 - 1) ~ (b 6 - 2 6) 中、R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 2 0 7 】

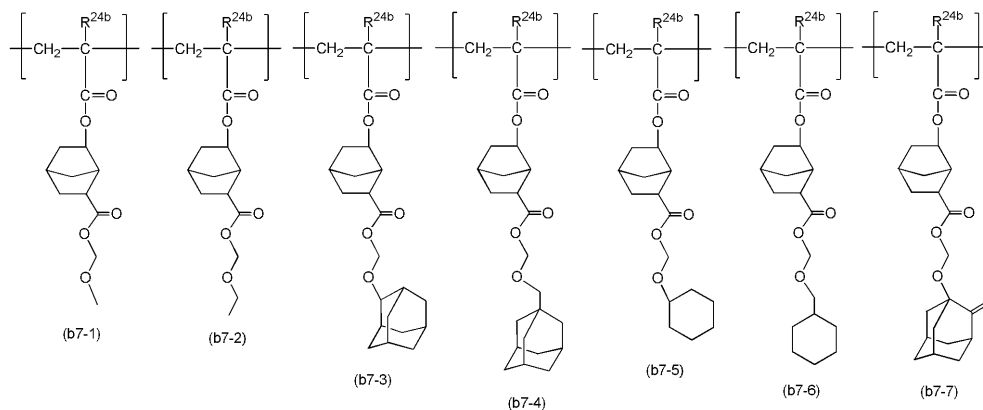
上記式 (b 7) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (b 7 - 1) ~ (b 7 - 1 5) で表されるものを挙げることができる。

40

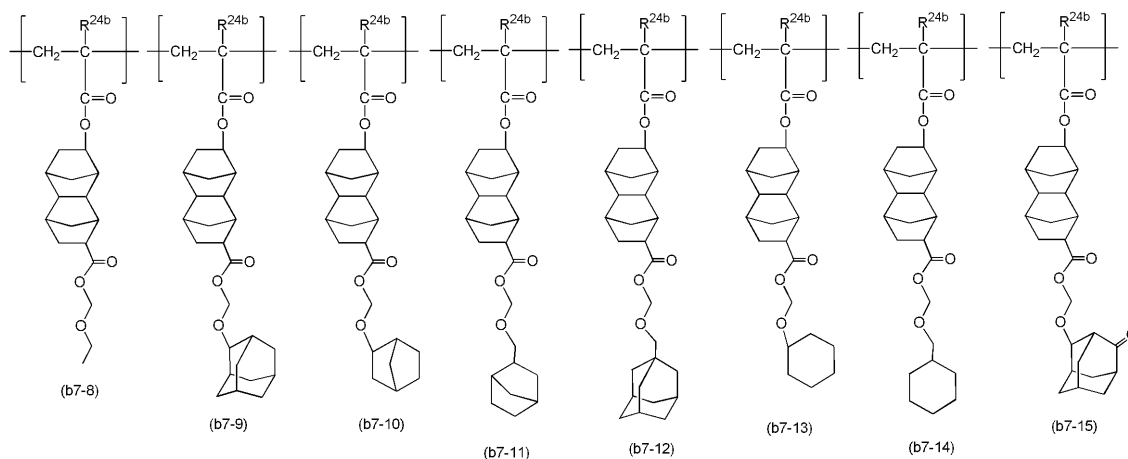
【 0 2 0 8 】

50

【化 3 4】



10



20

【 0 2 0 9 】

上記式 (b 7 - 1) ~ (b 7 - 1 5) 中、 R 2 4 b は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 2 1 0 】

以上説明した式 (b 5) ~ (b 7) で表される構成単位の中では、合成がしやすく且つ比較的高感度化しやすい点から、式 (b 6) で表される構成単位が好ましい。また、式 (b 6) で表される構成単位の中では、 Y b がアルキル基である構成単位が好ましく、 R 1 9 b 及び R 2 0 b の一方又は双方がアルキル基である構成単位が好ましい。

30

【 0 2 1 1 】

さらに、アクリル樹脂 (B 3) は、上記式 (b 5) ~ (b 7) で表される構成単位とともに、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含む共重合体からなる樹脂であることが好ましい。

【 0 2 1 2 】

上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、エーテル結合及びエステル結合を有する (メタ) アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、具体例としては、 2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、 3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等が挙げられる。また、上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、 2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 2 1 3 】

50

さらに、アクリル樹脂（Ｂ３）には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含めることができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。

【０２１４】

このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、－メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、－メチルヒドロキシスチレン、－エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

【０２１５】

上記の通り、アクリル樹脂（Ｂ３）は、上記のモノカルボン酸類やジカルボン酸類のようなカルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を含んでいてもよい。しかし、より断面形状が良好な矩形である非レジスト部を含むレジストパターンを形成しやすい点から、アクリル樹脂（Ｂ３）は、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を実質的に含まないのが好ましい。具体的には、アクリル樹脂（Ｂ３）中の、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位の比率は、２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が特に好ましい。

アクリル樹脂（Ｂ３）において、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を比較的多量に含むアクリル樹脂は、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を少量しか含まないか、含まないアクリル樹脂と併用されるのが好ましい。

【０２１６】

また、重合性化合物としては、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、ビニル基含有芳香族化合物類等を挙げることができる。酸非解離性の脂肪族多環式基としては、特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基等が、工業上入手しやすい等の点で好ましい。これらの脂肪族多環式基は、炭素原子数１以上５以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

【０２１７】

酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類としては、具体的には、下記式（ｂ８－１）～（ｂ８－５）の構造のものを例示することができる。

【０２１８】

10

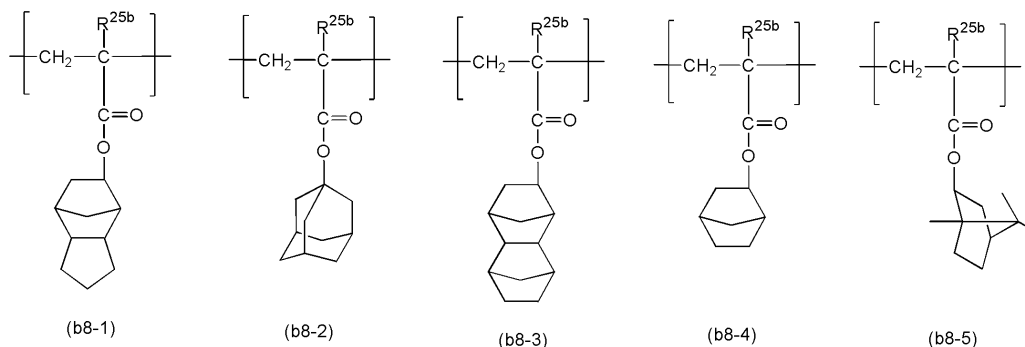
20

30

40

50

【化 3 5】



10

【 0 2 1 9 】

上記式 (b 8 - 1) ~ (b 8 - 5) 中、 R^{25b} は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 2 2 0 】

アクリル樹脂 (B 3) が、 $-SO_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を含む構成単位 (b - 3) を含む場合、アクリル樹脂 (B 3) 中の構成単位 (b - 3) の含有量は、5 質量% 以上が好ましく、10 質量% 以上がより好ましく、10 質量% 以上 50 質量% 以下が特に好ましく、10 質量% 以上 30 質量% 以下が最も好ましい。ポジ型の感光性組成物が、上記の範囲内の量の構成単位 (b - 3) を含む場合、良好な現像性と、良好なパターン形状とを両立しやすい。

20

【 0 2 2 1 】

また、アクリル樹脂 (B 3) は、前述の式 (b 5) ~ (b 7) で表される構成単位を、5 質量% 以上含むのが好ましく、10 質量% 以上含むのがより好ましく、10 質量% 以上 50 質量% 以下含むのが特に好ましい。

【 0 2 2 2 】

アクリル樹脂 (B 3) は、上記のエーテル結合を有する重合性化合物に由来する構成単位を含むのが好ましい。アクリル樹脂 (B 3) 中の、エーテル結合を有する重合性化合物に由来する構成単位の含有量は、0 質量% 以上 50 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以上 40 質量% 以下がより好ましく、5 質量% 以上 30 質量% 以下がさらに好ましい。

30

【 0 2 2 3 】

アクリル樹脂 (B 3) は、上記の酸非解離性の脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル類に由来する構成単位を含むのが好ましい。アクリル樹脂 (B 3) 中の、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル類に由来する構成単位の含有量は、0 質量% 以上 60 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以上 50 質量% 以下がより好ましく、5 質量% 以上 30 質量% 以下がさらに好ましい。

【 0 2 2 4 】

ポジ型の感光性組成物が所定の量のアクリル樹脂 (B 3) を含有する限りにおいて、以上説明したアクリル樹脂 (B 3) 以外のアクリル樹脂も樹脂 (B) として用いることができる。このような、アクリル樹脂 (B 3) 以外のアクリル樹脂としては、前述の式 (b 5) ~ (b 7) で表される構成単位を含む樹脂であれば特に限定されない。

40

【 0 2 2 5 】

以上説明した樹脂 (B) のポリスチレン換算質量平均分子量は、好ましくは 10000 以上 600000 以下であり、より好ましくは 20000 以上 400000 以下であり、さらに好ましくは 30000 以上 300000 以下である。このような質量平均分子量とすることにより、基板からの剥離性を低下させることなくポジ型の感光性組成物からなる感光性層の十分な強度を保持でき、さらにはめっき時のプロファイルの膨れや、クラックの発生を防ぐことができる。

【 0 2 2 6 】

また、樹脂 (B) の分散度は 1.05 以上が好ましい。ここで、分散度とは、質量平均分

50

子量を数平均分子量で除した値のことである。このような分散度とすることにより、所望とするめっきに対する応力耐性や、めっき処理により得られる金属層が膨らみやすくなるという問題を回避できる。

【 0 2 2 7 】

樹脂（Ｂ）の含有量は、ポジ型の感光性組成物の全質量に対して５質量％以上６０質量％以下とすることが好ましい。

また、樹脂（Ｂ）の含有量は、ポジ型の感光性組成物の全固形分質量に対して５質量％以上９８質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上９５質量％以下であることがより好ましい。

【 0 2 2 8 】

< 含硫黄化合物（Ｃ） >

ポジ型の感光性組成物に含まれる含硫黄化合物（Ｃ）は、室温（２５℃）で固体である。含硫黄化合物（Ｃ）は、例えば、金属に対して配位し得る硫黄原子を含む化合物である。Cu等の金属からなる表面上に、めっき用の鑄型として用いられるレジストパターンを形成する場合、フッティング等の断面形状の不具合が生じやすい。しかし、ポジ型の感光性組成物が含硫黄化合物（Ｃ）を含む場合、基板における金属からなる表面上にレジストパターンを形成する場合でも、フッティング等の断面形状の不具合の発生を抑制しやすい。なお、「フッティング」とは、基板表面とレジストパターンの接触面付近においてレジスト部が非レジスト部側に張り出してしまふことによって、非レジスト部においてトップの幅よりもボトムの幅のほうが狭くなる現象である。

【 0 2 2 9 】

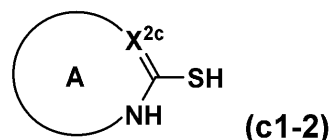
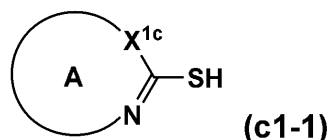
しかし、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）を含有する感光性組成物を用いると、感光性組成物に異物が含まれたり、得られるレジストパターンに異物が生じたりすることがしばしばある。この異物は、化学増幅型レジスト組成物中に含まれる、含硫黄化合物に由来する異物である。レジストパターンに異物が存在すると、このレジストパターンを、めっき造形物を形成するための鑄型やエッチングマスクとして用いた場合、所望する形状のめっき造形物やエッチング形成物を形成し難い。また、濾過により含硫黄化合物に由来する異物が除去された場合、化学増幅型レジスト組成物中の含硫黄化合物の含有量の低減に起因して、レジストパターンの形状改善について所望する効果が損なわれる懸念がある。

本発明の製造方法においては、詳しくは後述するが、含硫黄化合物（Ｃ）を予め特定の溶剤（Ｓ１）に溶解して含硫黄化合物（Ｃ）溶液とし、この含硫黄化合物（Ｃ）溶液を酸発生剤（Ａ）や溶剤（Ｓ２）と混合するため、室温で固体である含硫黄化合物（Ｃ）を含有しているにも関わらず、含硫黄化合物（Ｃ）に由来する異物が低減された感光性組成物を製造できる。

【 0 2 3 0 】

含硫黄化合物（Ｃ）としては、下記式（ｃ１－１）又は（ｃ１－２）で表される化合物及びその互変異性体が挙げられる。

【化３６】



（式（ｃ１－１）及び（ｃ１－２）中、

環Ａは、環構成原子数が４以上８以下である単環であるか、又は環構成原子数が５以上２０以下である多環であり、

X^{1c}は、-C(R^{11c})(R^{12c})-、-N(R^{13c})-、-O-、-S-、-Se-、-Te-、=C(R^{14c})-、又は=N-であり、

X^{2c}は、-C(R^{11c})=、又は-N=であり、

10

20

30

40

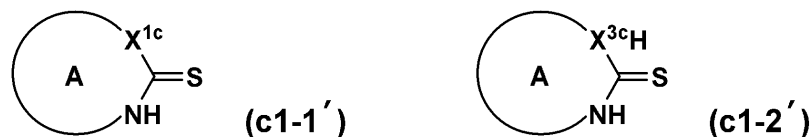
50

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1以上8以下のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数1以上8以下のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素原子数4以上20以下の芳香族基、又はカルボキシ基である。）

【0231】

上記式(c1-1)で表される化合物の互変異性体は、例えば下記式(c1-1')で表される化合物である。上記式(c1-2)で表される化合物の互変異性体は、例えば下記式(c1-2')で表される化合物である。

【化37】



(式(c1-1')及び(c1-2')中、環A、¹X^c、R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}は、それぞれ式(c1-1)及び(c1-2)と同じであり、X^{3cH}は、-CR^{11c}H-、又は-NH-である。)

【0232】

環Aは、芳香族複素環でも、脂肪族複素環でもよい。

環Aが単環である場合、環構成原子数は、5以上7以下であることが好ましく、5又は6であることがより好ましい。

単環である環Aの具体例としては、ピロール環、イミダゾリン環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、チアジアゾール環が挙げられる。

環Aが多環である場合、多環を構成する単環の数は、1以上3以下が好ましく、1又は2がより好ましい。

多環である環Aの具体例としては、インドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、ナフチリジン環、プテリジン環等が挙げられる。

環Aは、置換基を有していてもよい。環Aが有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、イミド基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、ハロゲン原子、飽和又は不飽和の炭化水素基、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい芳香族基等が挙げられる。

【0233】

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}としての、置換基を有してもよい炭素原子数1以上8以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}としての、置換基を有してもよい炭素原子数1以上8以下のアルケニル基としては、3-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられる。

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}としての、置換基を有してもよい炭素原子数1以上8以下のアルキニル基としては、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基等が挙げられる。

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}としての、置換基を有してもよい炭素原子数4以上20以下の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基や、フリル基、チエニル基等のヘテロアリール基が挙げられる。

R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、及びR^{14c}としての、炭素原子数1以上8以下のアル

キル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルケニル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキニル基や、炭素原子数 4 以上 20 以下の芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、オキソアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

【0234】

式 (c1-1) 中、X¹C は -NR¹₃C - 又は =N - であることが好ましい。

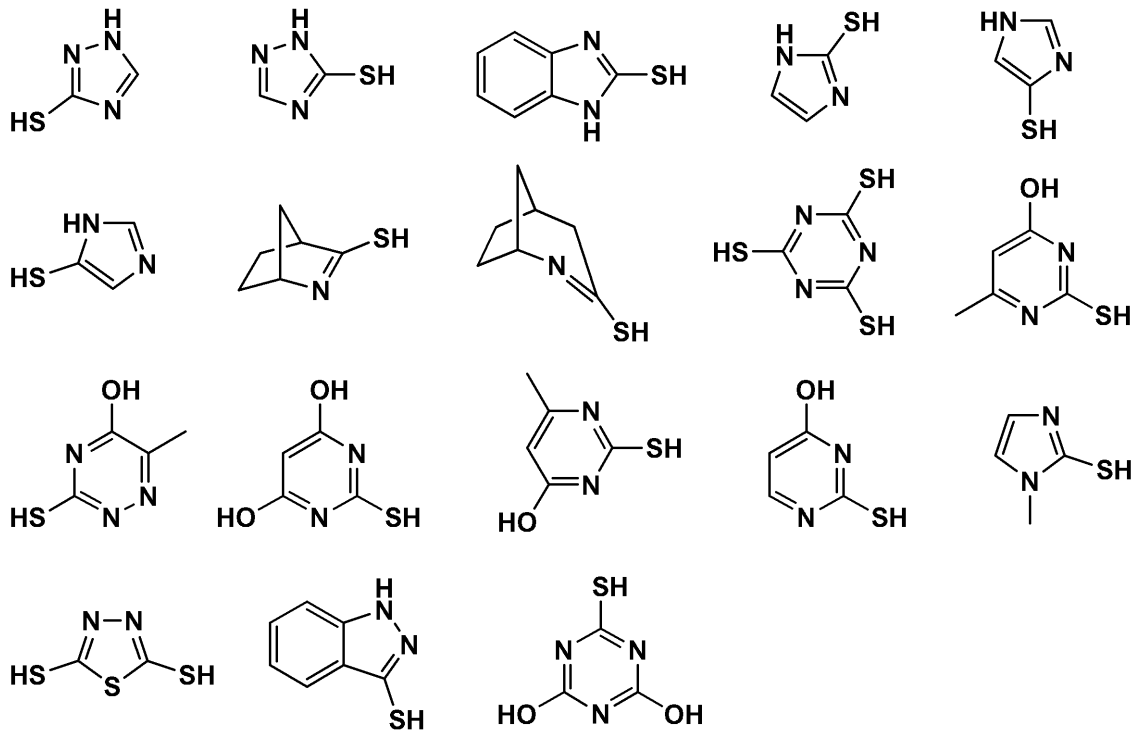
【0235】

式 (c1-1) 又は (c1-2) で表される化合物としては、それぞれ置換されていてもよい、メルカプトピリジン、メルカプトピリミジン、メルカプトピリダジン、メルカプトピラジン、メルカプトトリアジン、メルカプトイミダゾール、メルカプトインダゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール等が挙げられる。

【0236】

式 (c1-1) 又は (c1-2) で表される化合物の具体例としては、2 - メルカプトピリジン、2 - メルカプトニコチン酸、2 - メルカプトピリミジン、4 - メルカプトピリミジン、3 - メルカプトピリダジン、2 - メルカプトピラジン、2 - メルカプト - 1, 3, 5 - トリアジン、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアジン、2 - メルカプトイミダゾール、2 - メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール等や、下記式で表される化合物が挙げられる。

【化38】



【0237】

式 (c1-1') 又は (c1-2') で表される化合物としては、2 - チオウラシル、5 - メチル - 2 - チオウラシル、5, 6 - ジメチル - 2 - チオウラシル、6 - エチル - 5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - メチル - 5 - n - プロピル - 2 - チオウラシル、5 - エチル - 2 - チオウラシル、5 - n - プロピル - 2 - チオウラシル、5 - n - ブチル - 2 - チオウラシル、5 - n - ヘキシル - 2 - チオウラシル、5 - n - ブチル - 6 - エチル - 2 - チオウラシル、5 - ヒドロキシ - 2 - チオウラシル、5, 6 - ジヒドロキシ - 2 - チオウラシル、5 - ヒドロキシ - 6 - n - プロピル - 2 - チオウラシル、5 - メトキシ - 2 - チオウラシル、5 - n - ブトキシ - 2 - チオウラシル、5 - メトキシ - 6 - n - プロピル - 2

- チオウラシル、5 - ブロモ - 2 - チオウラシル、5 - クロロ - 2 - チオウラシル、5 - フルオロ - 2 - チオウラシル、5 - アミノ - 2 - チオウラシル、5 - アミノ - 6 - メチル - 2 - チオウラシル、5 - アミノ - 6 - フェニル - 2 - チオウラシル、5 , 6 - ジアミノ - 2 - チオウラシル、5 - アリル - 2 - チオウラシル、5 - アリル - 3 - エチル - 2 - チオウラシル、5 - アリル - 6 - フェニル - 2 - チオウラシル、5 - ベンジル - 2 - チオウラシル、5 - ベンジル - 6 - メチル - 2 - チオウラシル、5 - アセトアミド - 2 - チオウラシル、6 - メチル - 5 - ニトロ - 2 - チオウラシル、6 - アミノ - 2 - チオウラシル、6 - アミノ - 5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - アミノ - 5 - n - プロピル - 2 - チオウラシル、6 - ブロモ - 2 - チオウラシル、6 - クロロ - 2 - チオウラシル、6 - フルオロ - 2 - チオウラシル、6 - ブロモ - 5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - ヒドロキシ - 2 - チオウラシル、6 - アセトアミド - 2 - チオウラシル、6 - n - オクチル - 2 - チオウラシル、6 - ドデシル - 2 - チオウラシル、6 - テトラドデシル - 2 - チオウラシル、6 - ヘキサデシル - 2 - チオウラシル、6 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - チオウラシル、6 - (3 - イソプロピルオクチル) - 5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - (m - ニトロフェニル) - 2 - チオウラシル、6 - (m - ニトロフェニル) - 5 - n - プロピル - 2 - チオウラシル、6 - - ナフチル - 2 - チオウラシル、6 - - ナフチル - 5 - t - ブチル - 2 - チオウラシル、6 - (p - クロロフェニル) - 2 - チオウラシル、6 - (p - クロロフェニル) - 2 - エチル - 2 - チオウラシル、5 - エチル - 6 - エイコシル - 2 - チオウラシル、6 - アセトアミド - 5 - エチル - 2 - チオウラシル、6 - エイコシル - 5 - アリル - 2 - チオウラシル、5 - アミノ - 6 - フェニル - 2 - チオウラシル、5 - アミノ - 6 - (p - クロロフェニル) - 2 - チオウラシル、5 - メトキシ - 6 - フェニル - 2 - チオウラシル、5 - エチル - 6 - (3 , 3 - ジメチルオクチル) - 2 - チオウラシル、6 - (2 - ブロモエチル) - 2 - チオウラシル等のチオウラシル誘導体が挙げられる。

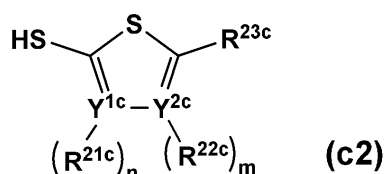
10

20

【 0 2 3 8 】

含硫黄化合物 (C) としては、下記式 (c 2) で表される化合物も挙げられる。

【 化 3 9 】



30

(式 (c 2) 中、

Y 1 c 及び Y 2 c は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子であり、

R 2 1 c 及び R 2 2 c は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 1 0 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 1 4 以下の芳香族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 1 8 以下の脂環式炭化水素基であり、

R 2 3 c は、水素原子、炭素原子数 1 以上 1 0 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 1 4 以下の芳香族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 1 8 以下の脂環式炭化水素基、 - S R 2 4 c 又は - N R 2 5 c R 2 6 c であり、

40

R 2 4 c 、 R 2 5 c 及び R 2 6 c は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 1 0 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3 以上 1 0 以下の脂環式炭化水素基、炭素原子数 6 以上 1 4 以下の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 1 以上 1 2 以下のアシル基であり、 R 2 5 c 及び R 2 6 c における、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアシル基の水素原子は、ヒドロキシ基に置き換わっていてもよく、

n 及び m は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、 Y 1 c が窒素原子である場合、 n は 0 であり、 Y 1 c が炭素原子である場合、 n は 1 であり、 Y 2 c が窒素原子である場合、 m は 0 であり、 Y 2 c が炭素原子である場合、 m は 1 である。)

【 0 2 3 9 】

50

R²¹c 及び R²²c としての、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。

R²¹c 及び R²²c としての、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル等のアリール基が挙げられる。

R²¹c 及び R²²c としての、炭素原子数 3 以上 18 以下の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基の単環式の脂環式炭化水素基；及び、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。

10

【0240】

R²³c としての、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基及び炭素原子数 3 以上 18 以下の脂環式炭化水素基としては、前述の R²¹c 及び R²²c としての、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基及び炭素原子数 3 以上 18 以下の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0241】

R²⁴c、R²⁵c 及び R²⁶c としての、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基としては、前述の R²¹c 及び R²²c としての、炭素原子数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 6 以上 14 以下の芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

20

R²⁴c、R²⁵c 及び R²⁶c としての、炭素原子数 3 以上 10 以下の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基の単環式の脂環式炭化水素基；及び、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。

R²⁴c、R²⁵c 及び R²⁶c としての、炭素原子数 1 以上 12 以下のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレイル基、ヘキシルカルボニル基、ヘプチルカルボニル基、オクチルカルボニル基、デシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、ベンゾイル基が挙げられる。

30

【0242】

式 (c2) 中、Y¹c 及び Y²c は窒素原子であることが好ましい。

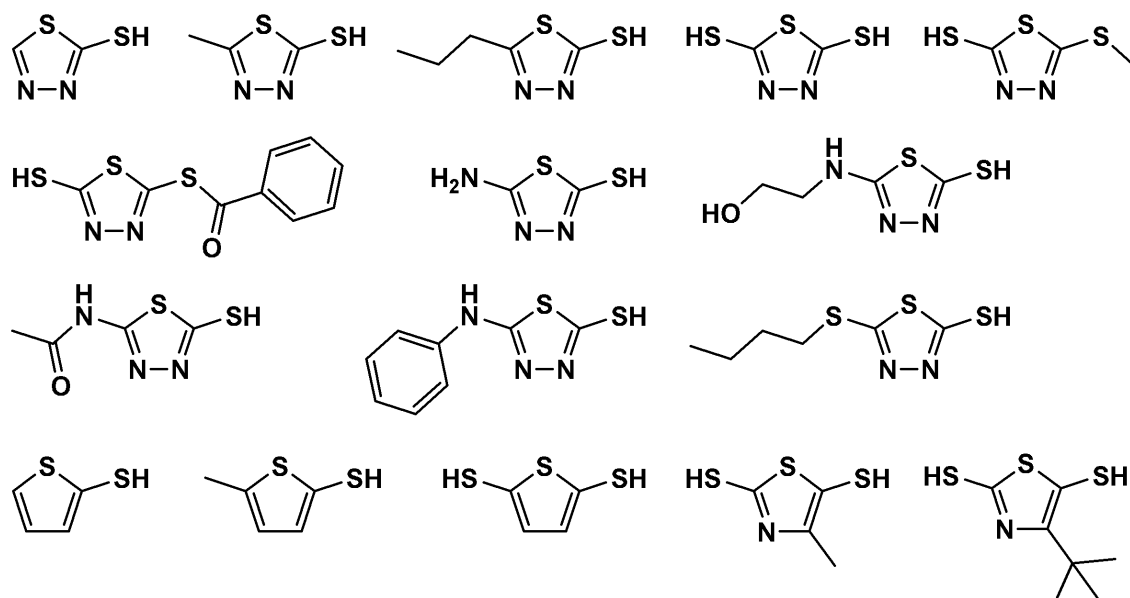
【0243】

式 (c2) で表される化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

40

50

【化 4 0】



10

【 0 2 4 4】

20

含硫黄化合物（C）は、樹脂（B）及び後述するアルカリ可溶性樹脂（D）の合計質量 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上 5 質量部以下の範囲で用いられ、より好ましくは 0.01 質量部以上 3 質量部以下の範囲で用いられ、さらに好ましくは 0.03 質量部以上 2 質量部以下の範囲で用いられる。

【 0 2 4 5】

なお、室温で液体である含硫黄化合物を含んでもよいが、室温で固体である含硫黄化合物（C）の含有量は、室温で固体である含硫黄化合物（C）及び室温で液体である含硫黄化合物の合計に対して、好ましくは 50 質量%以上であり、より好ましくは 80 質量%以上であり、さらに好ましくは 100 質量%である。

【 0 2 4 6】

30

< アルカリ可溶性樹脂（D） >

ポジ型の感光性組成物は、クラック耐性を向上させるため、さらにアルカリ可溶性樹脂（D）を含有することが好ましい。ここで、アルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度 20 質量%の樹脂溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）により、膜厚 1 μm の樹脂膜を基板上に形成し、2.38 質量%の TMAH 水溶液に 1 分間浸漬した際、0.01 μm 以上溶解するものをいう。アルカリ可溶性樹脂（D）としては、ノボラック樹脂（D1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（D2）、及びアクリル樹脂（D3）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であることが好ましい。

【 0 2 4 7】

[ノボラック樹脂（D1）]

40

ノボラック樹脂は、例えばフェノール性水酸基を有する芳香族化合物（以下、単に「フェノール類」という。）とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる。

【 0 2 4 8】

上記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフ

50

エニル、ビスフェノール A、没食子酸、没食子酸エステル、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではないが、例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸等が使用される。

【0249】

なお、 o -クレゾールを使用すること、樹脂中の水酸基の水素原子を他の置換基に置換すること、あるいは嵩高いアルデヒド類を使用することにより、ノボラック樹脂の柔軟性を一層向上させることが可能である。

【0250】

ノボラック樹脂(D1)の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1000以上50000以下であることが好ましい。

【0251】

[ポリヒドロキシスチレン樹脂(D2)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂(D2)を構成するヒドロキシスチレン系化合物としては、 p -ヒドロキシスチレン、 m -メチルヒドロキシスチレン、 n -エチルヒドロキシスチレン等が挙げられる。

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂(D2)は、スチレン樹脂との共重合体とすることが好ましい。このようなスチレン樹脂を構成するスチレン系化合物としては、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、 m -メチルスチレン等が挙げられる。

【0252】

ポリヒドロキシスチレン樹脂(D2)の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1000以上50000以下であることが好ましい。

【0253】

[アクリル樹脂(D3)]

アクリル樹脂(D3)としては、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位、及びカルボキシ基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含むことが好ましい。

【0254】

上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する(メタ)アクリル酸誘導体等を例示することができる。上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0255】

上記カルボキシ基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有する化合物；等を例示することができる。上記カルボキシ基を有する重合性化合物は、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0256】

アクリル樹脂（D3）の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定ないが、50000以上80000以下であることが好ましい。

【0257】

アルカリ可溶性樹脂（D）の含有量は、上記樹脂（B）とアルカリ可溶性樹脂（D）との合計を100質量部とした場合、0質量部以上80質量部以下が好ましく、0質量部以上60質量部以下がより好ましい。アルカリ可溶性樹脂（D）の含有量を上記の範囲とすることによりクラック耐性を向上させ、現像時の膜減りを防ぐことができる傾向がある。

【0258】

<酸拡散抑制剤（F）>

ポジ型の感光性組成物は、レジストパターンの形状や、感光性樹脂膜の引き置き安定性等の向上のため、さらに酸拡散抑制剤（F）を含有することが好ましい。酸拡散抑制剤（F）としては、含窒素化合物（F1）が好ましく、さらに必要に応じて、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（F2）を含有させることができる。

【0259】

[含窒素化合物（F1）]

含窒素化合物（F1）としては、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、トリ-n-ペンチルアミン、トリベンジルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、エチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、メチルウレア、1，1-ジメチルウレア、1，3-ジメチルウレア、1，1，3，3，-テトラメチルウレア、1，3-ジフェニルウレア、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、8-オキシキノリン、アクリジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、2，4，6-トリ（2-ピリジル）-S-トリアジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1，4-ジメチルピペラジン、1，4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、ピリジン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0260】

また、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-72、アデカスタブLA-77Y、アデカスタブLA-77G、アデカスタブLA-81、アデカスタブLA-82、及びアデカスタブLA-87（いずれも、ADEKA社製）や、4-ヒドロキシ-1，2，2，6，6-ペンタメチルピペリジン誘導体等の市販のヒンダードアミン化合物や、2，6-ジフェニルピリジン、及び2，6-ジ-tert-ブチルピリジン等の2，6-位を炭化水素基等の置換基で置換されたピリジンを含窒素化合物（F1）として用いることもできる。

【0261】

含窒素化合物（F1）は、上記樹脂（B）及び上記アルカリ可溶性樹脂（D）の合計質量100質量部に対して、通常0質量部以上5質量部以下の範囲で用いられ、0質量部以上3質量部以下の範囲で用いられることが特に好ましい。

【0262】

[有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（F2）]

有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（F2）のうち、有機カルボン酸としては、具体的には、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が好適であり、特にサリチル酸が好ましい。

【0263】

リンのオキソ酸又はその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン

10

20

30

40

50

酸ジフェニルエステル等のリン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸 - ジ - n - ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体；等が挙げられる。これらの中でも、特にホスホン酸が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0264】

有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（F2）は、上記樹脂（B）及び上記アルカリ可溶性樹脂（D）の合計質量100質量部に対して、通常0質量部以上5質量部以下の範囲で用いられ、0質量部以上3質量部以下の範囲で用いられることが特に好ましい。

10

【0265】

また、塩を形成させて安定させるために、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（F2）は、上記含窒素化合物（F1）と同等量を用いることが好ましい。

【0266】

<有機溶剤（S）>

感光性組成物は、有機溶剤（S）を含有する。そして、本発明においては、感光性組成物は、有機溶剤（S）として、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が10（MPa^{0.5}）以上である溶剤（S1）と、溶剤（S1）とは異なる溶剤（S2）とを含有する。本発明の製造方法においては、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が10（MPa^{0.5}）以上である溶剤（S1）に予め含硫黄化合物（C）を溶解した溶液である含硫黄化合物（C）溶液（ブレミックス液）を調製し、この含硫黄化合物（C）溶液を酸発生剤（A）や溶剤（S2）と混合することにより、含硫黄化合物（C）に由来する異物が低減された感光性組成物を製造することができる。

20

【0267】

ハンセン溶解度パラメータの極性項（双極子相互作用によるエネルギーの項） p は、チャールズハンセンらによって開発されたソフトフェア（ソフト名：Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP））で求めることができる。

ハンセン溶解度パラメータの極性項 p は、好ましくは12（MPa^{0.5}）以上、より好ましくは16以上（MPa^{0.5}）である。

30

【0268】

溶剤（S1）の沸点は、180 以上が好ましく、200 以上がより好ましい。なお、沸点は、大気圧下の沸点である。

【0269】

溶剤（S1）としては、 γ -ブチロラクトン（ p ：16.6 MPa^{0.5}、沸点：204～205）、ジメチルスルホキシド（ p ：16.4 MPa^{0.5}、沸点：189）、N-メチル-2-ピロリドン（ p ：12.3 MPa^{0.5}、沸点：202）が挙げられる。

【0270】

溶剤（S2）の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、従来よりポジ型の感光性組成物に使用されている有機溶剤から適宜選択して使用することができる。従来よりポジ型の感光性組成物に使用されている有機溶剤を使用して、所望の感光性組成物とすることができる。

40

【0271】

有機溶剤（S2）の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエ

50

ーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；蟻酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、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 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0272】

また、有機溶剤（S2）の具体例としては、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアニリド、N - メチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、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、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、フェニルセロソルブアセタート等も挙げることができる。

【0273】

感光性組成物において、溶剤（S1）の含有量は、溶剤（S1）の質量と溶剤（S2）の質量との合計に対して、0 質量％超 20 質量％未満であることが好ましく、0 質量％超 10 質量％未満であることがより好ましく、0 質量％超 5 質量％未満であることがさらに好ましい。なお、溶剤（S1）の含有量が、溶剤（S1）の質量と溶剤（S2）の質量との合計に対して、0 質量％超 5 質量％未満である感光性組成物が、本発明の化学増幅型感光性組成物であり、新規の感光性組成物である。

【0274】

感光性組成物において、有機溶剤（S）の含有量、すなわち溶剤（S1）の質量と溶剤（S2）の質量との合計は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。感光性組成物を、スピンコート法等により得られる感光性層の膜厚が 2 μ m 以上となるような厚膜用途で用いる場合、有機溶剤（S）は、感光性組成物の固形分濃度が、好ましくは 30 質量％以上、より好ましくは 30 質量％以上 55 質量％以下となる範囲で、用いる。

【0275】

<その他の成分>

感光性組成物は、可塑性を向上させるため、さらにポリビニル樹脂を含有していてもよい。ポリビニル樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル安息香酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルフェノール、及びこれらの共重合体等が挙げられる。ポリビニル樹脂は、ガラス転移点の低さの点から、好ましくはポリビニルメチルエーテルである。

【0276】

感光性組成物は、ルイス酸性化合物を含有していてもよい。感光性組成物が、ルイス酸性化合物を含むことによって、高感度の感光性組成物を得やすく、ポジ型の感光性組成物を用いて断面形状が矩形であるレジストパターンをより形成しやすい。

また、感光性組成物を用いてパターンを形成する場合、パターン形成時の各工程の所要時間や、各工程間の所要時間が長い場合に、所望する形状や寸法のパターンを形成しにくかったり、現像性が悪化したりする悪影響が生じる場合がある。しかし、感光性組成物にルイス酸性化合物を配合することによって、このようなパターン形状や現像性への悪影響を緩和することができ、プロセスマージンを広くすることができる。

【0277】

ここで、ルイス酸性化合物とは、「少なくとも 1 つの電子対を受け取ることができる空の軌道を持つ、電子対受容体としての作用を奏する化合物」を意味する。

ルイス酸性化合物としては、上記の定義に該当し、当業者においてルイス酸性化合物であ

10

20

30

40

50

ると認識される化合物であれば特に限定されない。ルイス酸性化合物としては、ブレンステッド酸（プロトン酸）に該当しない化合物が好ましく用いられる。

ルイス酸性化合物の具体例としては、フッ化ホウ素、フッ化ホウ素のエーテル錯体（例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 等。Etはエチル基であり、Meはメチル基であり、THFはテトラヒドロフランである。）、有機ホウ素化合物（例えば、ホウ酸トリ n -オクチル、ホウ酸トリ n -ブチル、ホウ酸トリフェニル、及びトリフェニルホウ素等）、塩化チタン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、塩化インジウム、トリフルオロ酢酸タリウム、塩化スズ、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛、塩化マンガン、臭化マンガン、塩化ニッケル、臭化ニッケル、シアニ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、塩化カドミウム、臭化カドミウム、塩化第一スズ、臭化第一スズ、硫酸第一スズ、及び酒石酸第一スズ等が挙げられる。

また、ルイス酸性化合物の他の具体例としては、希土類金属元素の、クロリド、ブロミド、スルフェート、ニトレート、カルボキシレート、又はトリフルオロメタンスルホネートと、塩化コバルト、塩化第一鉄、及び塩化イットリウム等とが挙げられる。

ここで、希土類金属元素としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウム等である。

【0278】

入手が容易であることや、その添加による効果が良好であることから、ルイス酸性化合物が、周期律表第13族元素を含むルイス酸性化合物を含有するのが好ましい。

ここで、周期律表第13族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びタリウムが挙げられる。

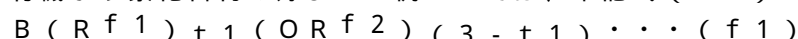
上記の周期律表第13族元素の中では、ルイス酸性化合物の入手の容易性や、添加効果が特に優れることから、ホウ素が好ましい。つまり、ルイス酸性化合物が、ホウ素を含むルイス酸性化合物を含有するのが好ましい。

【0279】

ホウ素を含むルイス酸性化合物としては、例えば、フッ化ホウ素、フッ化ホウ素のエーテル錯体、塩化ホウ素、及び臭化ホウ素等のハロゲン化ホウ素類や、種々の有機ホウ素化合物が挙げられる。ホウ素を含むルイス酸性化合物としては、ルイス酸性化合物中のハロゲン原子の含有比率が少なく、感光性組成物を低ハロゲン含有量が要求される用途にも適用しやすいことから、有機ホウ素化合物が好ましい。

【0280】

有機ホウ素化合物の好ましい例としては、下記式(f1)：



(式(f1)中、 $\text{R}^{\text{f}1}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1以上20以下の炭化水素基であり、前記炭化水素基は1以上の置換基を有していてもよく、 $t1$ は0以上3以下の整数であり、 $\text{R}^{\text{f}1}$ が複数存在する場合、複数の $\text{R}^{\text{f}1}$ のうちの2つが互いに結合して環を形成してもよく、 $\text{OR}^{\text{f}2}$ が複数存在する場合、複数の $\text{OR}^{\text{f}2}$ のうちの2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

で表されるホウ素化合物が挙げられる。感光性組成物は、ルイス酸性化合物として上記式(f1)で表されるホウ素化合物の1種以上を含むのが好ましい。

【0281】

式(f1)において $\text{R}^{\text{f}1}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ が炭化水素基である場合、当該炭化水素基の炭素原子数は1以上20以下である。炭素原子数1以上20以下の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であっても、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族基と芳香族基との組み合わせからなる炭化水素基であってもよい。

炭素原子数1以上20以下の炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が好ましい。 $\text{R}^{\text{f}1}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ としての炭化水素基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましい。炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、その炭素原子数は、1以上

6 以下がより好ましく、1 以上 4 以下が特に好ましい。

R^f 1 及び R^f 2 としての炭化水素基は、飽和炭化水素基であっても、不飽和炭化水素基であってもよく、飽和炭化水素基であるのが好ましい。

R^f 1 及び R^f 2 としての炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、当該脂肪族炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、環状であっても、これらの構造の組み合わせであってもよい。

【0282】

芳香族炭化水素基の好適な具体例としては、フェニル基、ナフタレン - 1 - イル基、ナフタレン - 2 - イル基、4 - フェニルフェニル基、3 - フェニルフェニル基、及び 2 - フェニルフェニル基が挙げられる。これらの中では、フェニル基が好ましい。

10

【0283】

飽和脂肪族炭化水素基としてはアルキル基が好ましい。アルキル基の好適な具体例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、及び n - デシル基が挙げられる。

【0284】

R^f 1 及び R^f 2 としての炭化水素基は、1 以上の置換基を有してもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、N - モノ置換アミノ基、N, N - ジ置換アミノ基、カルバモイル基 (- CO - NH₂), N - モノ置換カルバモイル基、N, N - ジ置換カルバモイル基、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。

20

置換基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1 以上 10 以下が好ましく、1 以上 6 以下がより好ましい。

【0285】

上記式 (f 1) で表される有機ホウ素化合物の好適な具体例としては、下記の化合物が挙げられる。なお、下記式中、P e n はペンチル基を示し、H e x はヘキシル基を示し、H e p はヘプチル基を示し、O c t はオクチル基を示し、N o n はノニル基を示し、D e c はデシル基を示す。

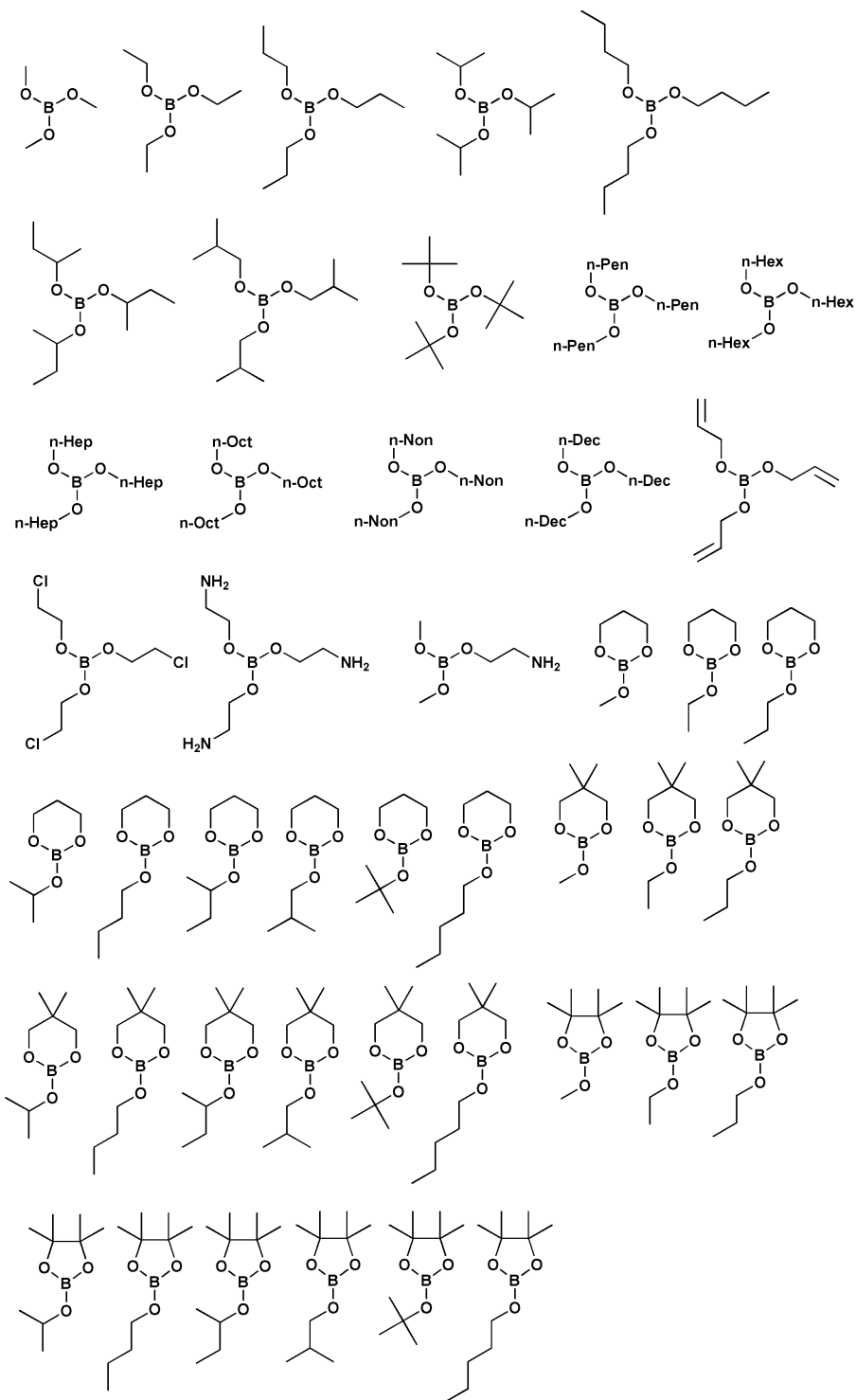
30

【0286】

40

50

【化 4 1】



【 0 2 8 7 】

10

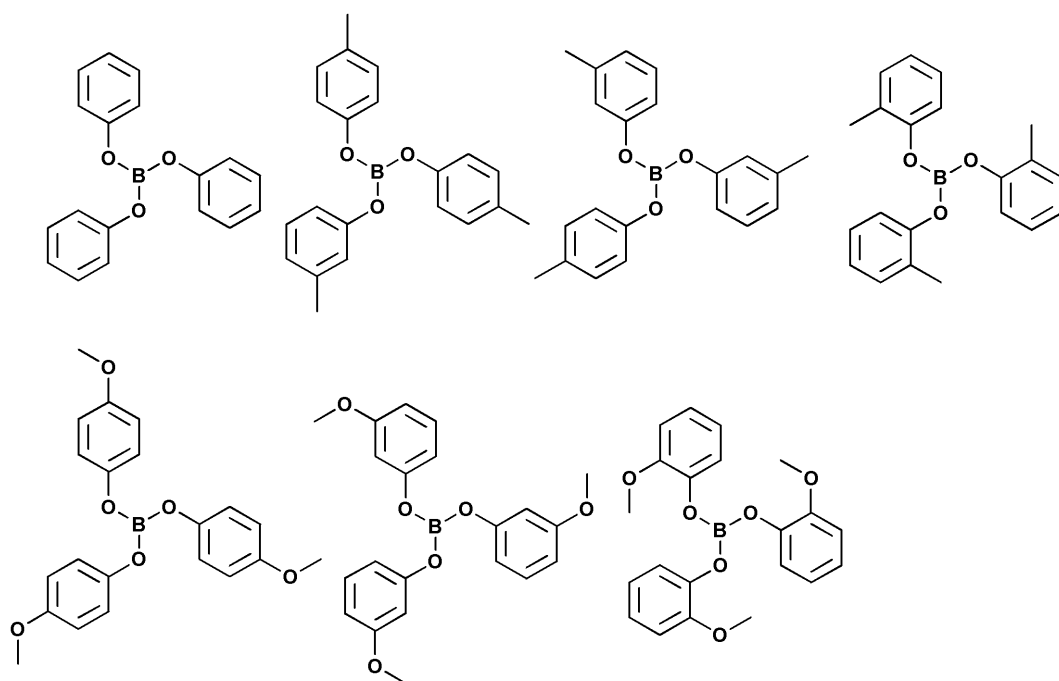
20

30

40

50

【化 4 2】



10

20

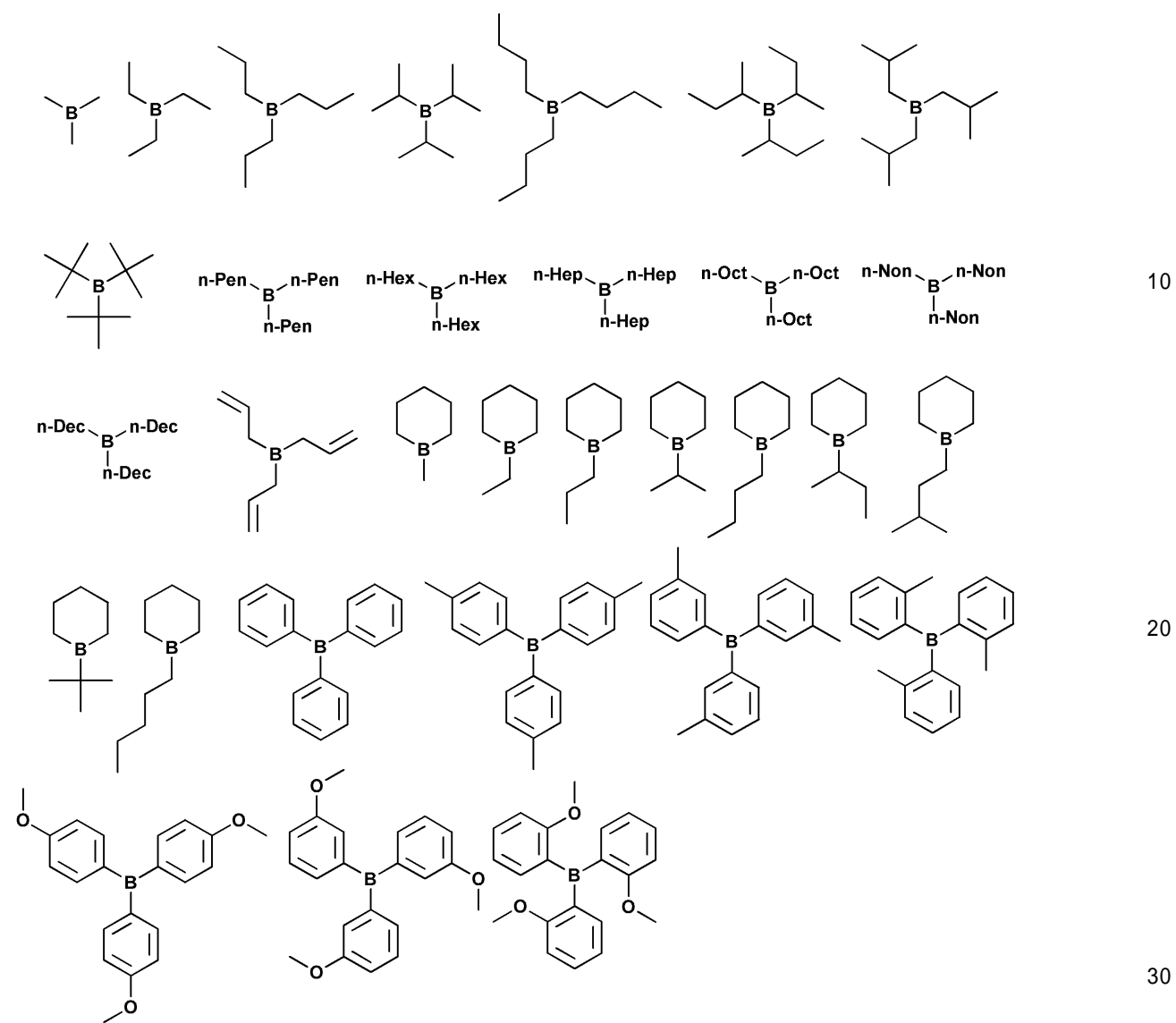
【 0 2 8 8 】

30

40

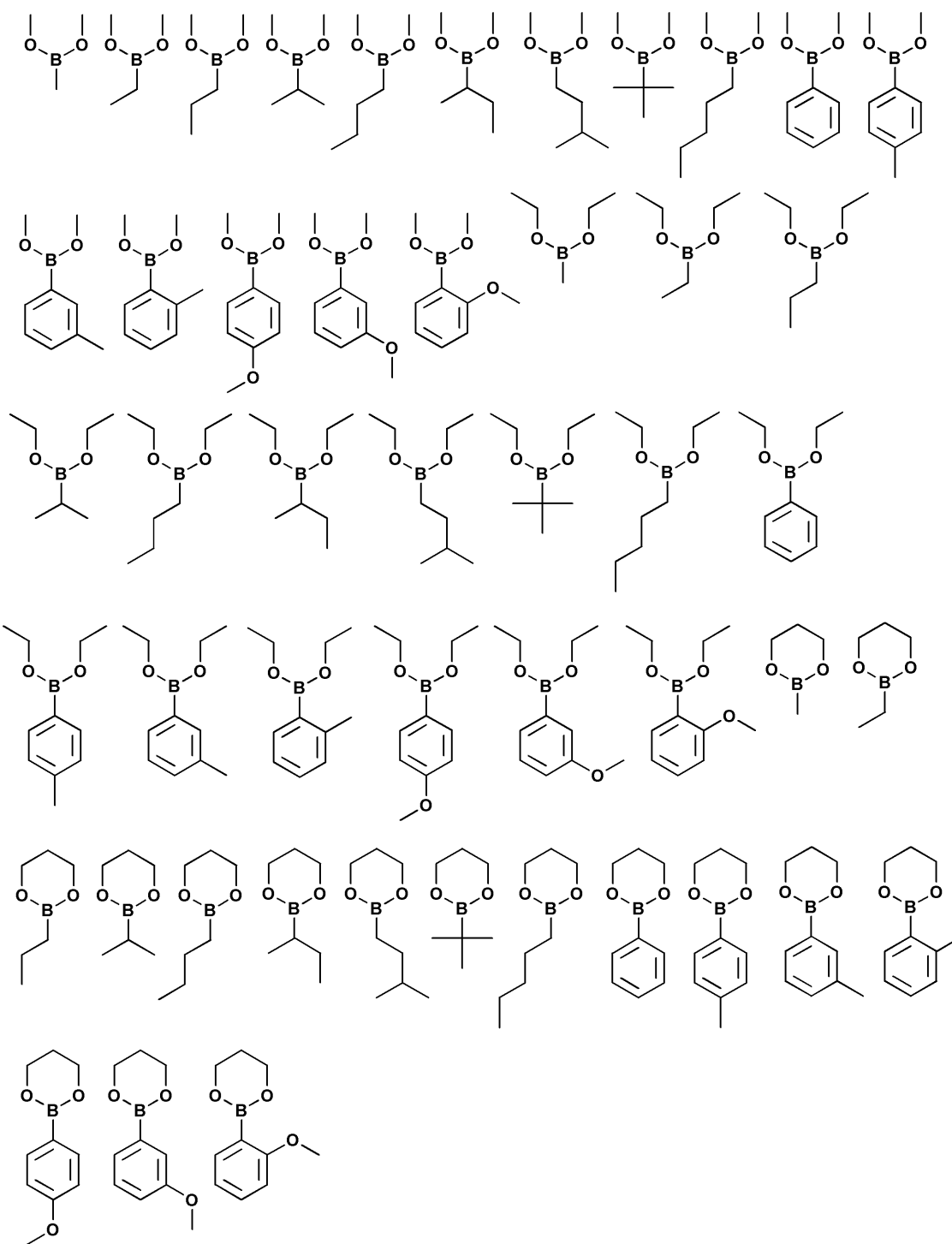
50

【化 4 3】



【 0 2 8 9 】

【化 4 4】



【 0 2 9 0 】

10

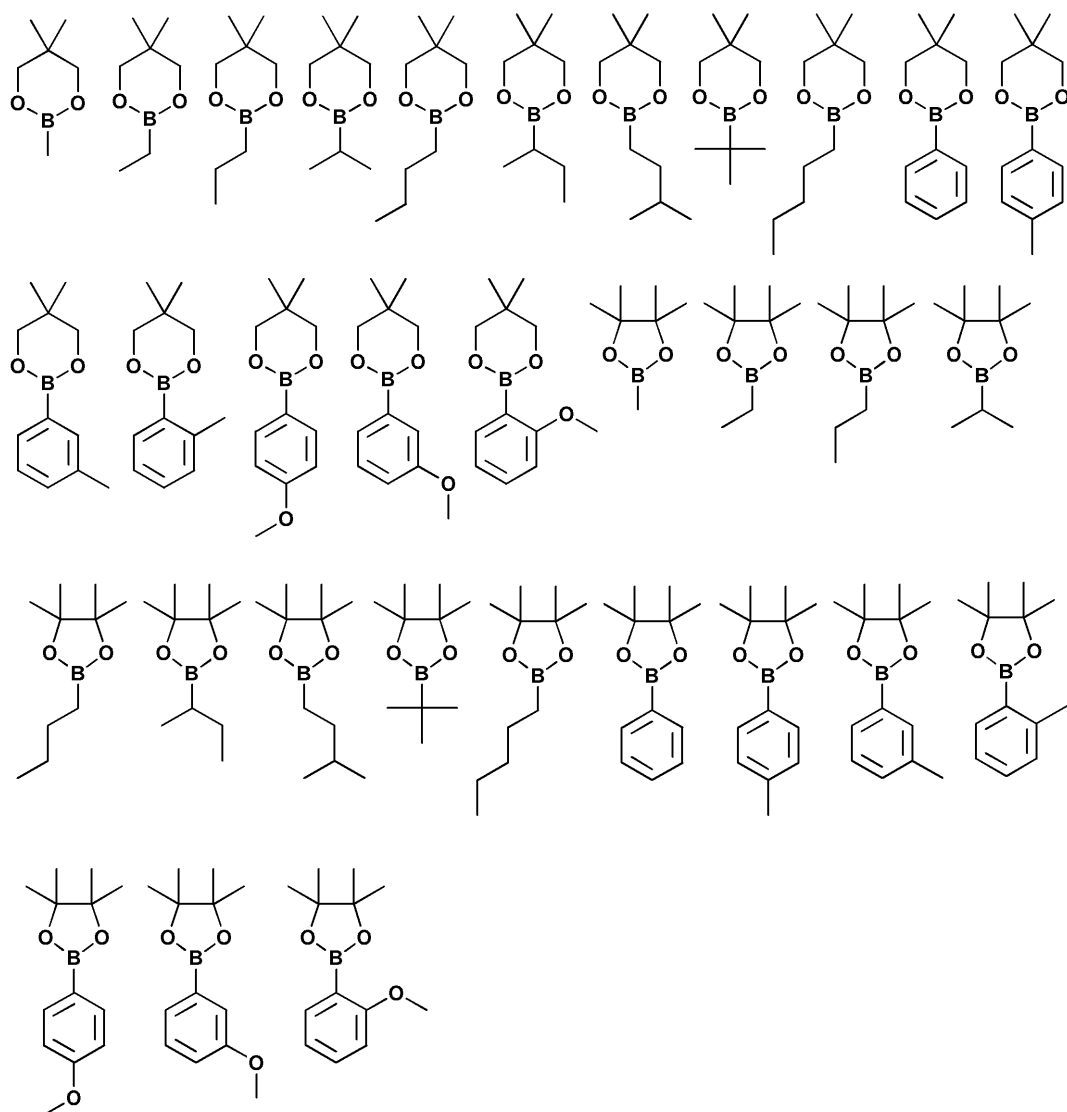
20

30

40

50

【化 4 5】



10

20

30

【 0 2 9 1】

ルイス酸性化合物は、上記樹脂（B）及び上記アルカリ可溶性樹脂（D）の合計質量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 質量部以上 5 質量部以下の範囲で用いられ、より好ましくは 0 . 0 1 質量部以上 3 質量部以下の範囲で用いられ、さらに好ましくは 0 . 0 5 質量部以上 2 質量部以下の範囲で用いられる。

【 0 2 9 2】

また、感光性組成物をめっき造形物形成用の鋳型となるパターンの形成に用いる場合、感光性組成物を用いて形成される鋳型と金属基板との接着性を向上させるため、感光性組成物はさらに接着助剤を含有していてもよい。

40

【 0 2 9 3】

また、感光性組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させるため、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤が好ましく用いられる。

フッ素系界面活性剤の具体例としては、BM - 1 0 0 0、BM - 1 1 0 0（いずれもBMケミー社製）、メガファックF 1 4 2 D、メガファックF 1 7 2、メガファックF 1 7 3、メガファックF 1 8 3（いずれも大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC - 1 3 5、フロラードFC - 1 7 0 C、フロラードFC - 4 3 0、フロラードFC - 4 3 1（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロンS - 1 1 2、サーフロンS - 1 1 3、サーフロ

50

ン S - 1 3 1、サーフロン S - 1 4 1、サーフロン S - 1 4 5（いずれも旭硝子社製）、SH - 2 8 P A、SH - 1 9 0、SH - 1 9 3、SZ - 6 0 3 2、SF - 8 4 2 8（いずれも東レシリコン社製）等の市販のフッ素系界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

シリコン系界面活性剤としては、未変性シリコン系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤、ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、アルキル変性シリコン系界面活性剤、アラルキル変性シリコン系界面活性剤、及び反応性シリコン系界面活性剤等を好ましく用いることができる。

シリコン系界面活性剤としては、市販のシリコン系界面活性剤を用いることができる。市販のシリコン系界面活性剤の具体例としては、ペイントッド M（東レ・ダウコーニング社製）、トピカ K 1 0 0 0、トピカ K 2 0 0 0、トピカ K 5 0 0 0（いずれも高千穂産業社製）、XL - 1 2 1（ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤、クラリアント社製）、BYK - 3 1 0（ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、ビッケミー社製）等が挙げられる。

【 0 2 9 4 】

また、感光性組成物は、現像液に対する溶解性の微調整を行うため、酸、又は酸無水物をさらに含有していてもよい。

【 0 2 9 5 】

酸及び酸無水物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n - 酪酸、イソ酪酸、n - 吉草酸、イソ吉草酸、安息香酸、桂皮酸等のモノカルボン酸類；乳酸、2 - ヒドロキシ酪酸、3 - ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m - ヒドロキシ安息香酸、p - ヒドロキシ安息香酸、2 - ヒドロキシ桂皮酸、3 - ヒドロキシ桂皮酸、4 - ヒドロキシ桂皮酸、5 - ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸等のヒドロキシモノカルボン酸類；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸類；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリタート、グリセリントリス無水トリメリタート等の酸無水物；等を挙げることができる。

【 0 2 9 6 】

また、感光性組成物は、感度を向上させるため、周知の増感剤をさらに含有していてもよい。

【 0 2 9 7 】

< 製造方法 >

本発明の感光性組成物の製造方法では、上記感光性組成物を製造する。そして、感光性組成物の製造方法は、含硫黄化合物（C）を溶剤（S 1）に溶解して含硫黄化合物（C）溶液を調製する工程、及び、含硫黄化合物（C）溶液と、酸発生剤（A）と、溶剤（S 2）とを混合する工程を有することを特徴とする。

【 0 2 9 8 】

含硫黄化合物（C）を溶剤（S 1）に溶解して含硫黄化合物（C）溶液を調製する工程では、含硫黄化合物（C）を溶解することができればよい。含硫黄化合物（C）を溶解する溶剤として、溶剤（S 1）のみを用いてもよく、また、溶剤（S 1）とともに溶剤（S 2）を用いてもよい。含硫黄化合物（C）を溶解する溶剤、すなわち、含硫黄化合物（C）溶液が含む溶剤中の、溶剤（S 1）の含有量は、溶剤（S 1）及び溶剤（S 2）の合計に対して、50 質量％以上であることが好ましく、70 質量％以上であることがより好まし

10

20

30

40

50

く、85質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

なお、この工程で得られる含硫黄化合物(C)溶液が、本発明の化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液である。

【0299】

次いで、得られた含硫黄化合物(C)溶液(化学増幅型感光性組成物調製用プレミックス液)と、酸発生剤(A)と、溶剤(S2)とを混合する。また、樹脂(B)やアルカリ可溶性樹脂(D)等の必要に応じて含有させる成分も混合する。

これらを混合する順序は特に限定されず、例えば、含硫黄化合物(C)溶液と酸発生剤(A)と溶剤(S2)とを同時に混合してもよく、また、含硫黄化合物(C)溶液と溶剤(S2)とを混合した後に、酸発生剤(A)を混合してもよい。

10

【0300】

このように、本発明においては、含硫黄化合物(C)を予め特定の溶剤(S1)に溶解して含硫黄化合物(C)溶液とし、この含硫黄化合物(C)溶液を酸発生剤(A)や溶剤(S2)と混合するため、得られる感光性組成物は、含硫黄化合物(C)の溶け残りが生じない。また、含硫黄化合物(C)を特定の溶剤(S1)に溶解しているため、その後に他の成分と混合しても、含硫黄化合物(C)は析出し難い。このため、室温で固体である含硫黄化合物(C)を含有するにも関わらず、含硫黄化合物に由来する異物が低減された感光性組成物となる。

異物が低減された感光性組成物を用いることにより、異物が低減されたレジストパターンを形成することができる。

20

そして、異物が低減されたレジストパターンを、めっき造形物を形成するための鋳型やエッチングマスクとして用いると、所望する形状のめっき造形物やエッチング形成物を形成することができる。

また、感光性組成物を濾過したとしても、含硫黄化合物(C)は溶解しているため濾過により除去されず、感光性組成物中の含硫黄化合物(C)の含有量が低減する懸念がない。

【0301】

また、特定の溶剤(S1)を用いているため、含硫黄化合物(C)を短時間で溶解することができ、製造時間を短縮することもできる。

【0302】

他方、特許文献3～5のように、含硫黄化合物を予め溶液にせず粉体のまま混合すると、含硫黄化合物が溶け残る。このため、得られる感光性組成物に含硫黄化合物に由来する異物が多く生じ、感光性組成物を用いて形成されるレジストパターンに異物が多く生じてしまう。

30

【0303】

各成分を混合する方法は特に限定されず、通常の方法で混合、攪拌等すればよい。上記の各成分を、混合、攪拌する際に使用できる装置としては、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等が挙げられる。上記の各成分を均一に混合した後に、得られた混合物を、さらにメッシュ、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

濾過前の状態で含硫黄化合物(C)に由来する異物がある場合、濾過することにより含硫黄化合物(C)に由来する異物が除去されて、感光性組成物中の含硫黄化合物(C)の含有量が低減する懸念がある。しかし、本発明においては、含硫黄化合物(C)を特定溶剤(S1)に溶解しているため、含硫黄化合物(C)は濾過により除去され難い。したがって、感光性組成物を濾過した場合であっても、含硫黄化合物(C)の含有量が低減し難く、所望の含硫黄化合物(C)の効果が得られる。

40

【0304】

感光性ドライフィルムの製造方法

感光性ドライフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの表面に形成された感光性層とを有し、感光性層が前述の感光性組成物からなるものである。

【0305】

基材フィルムとしては、光透過性を有するものが好ましい。具体的には、ポリエチレンテ

50

レフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等が挙げられるが、光透過性及び破断強度のバランスに優れる点でポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましい。

【0306】

基材フィルム上に、前述の感光性組成物を塗布して感光性層を形成することにより、感光性ドライフィルムが製造される。

基材フィルム上に感光性層を形成するに際しては、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター等を用いて、基材フィルム上に乾燥後の膜厚が好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下となるように感光性組成物を塗布し、乾燥させる。

10

【0307】

感光性ドライフィルムは、感光性層の上にさらに保護フィルムを有していてもよい。この保護フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等が挙げられる。

【0308】

パターン化されたレジスト膜、及び鋳型付き基板の製造方法

上記説明した感光性組成物を用いて、基板上に、パターン化されたレジスト膜を形成する方法は特に限定されない。かかるパターン化されたレジスト膜は、絶縁膜、エッチングマスク、及びめっき造形物を形成するための鋳型等として好適に用いられる。

20

好適な方法としては、

基板上に、感光性組成物からなる感光性層を積層する積層工程と、

感光性層に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光する露光工程と、

露光後の感光性層を現像する現像工程と、

を含む、パターン化されたレジスト膜の製造方法が挙げられる。

めっき造形物を形成するための鋳型を備える鋳型付基板の製造方法は、金属表面を有する基板の金属表面上に感光性層を積層する工程を有することと、現像工程において、現像によりめっき造形物を形成するための鋳型を作製することの他は、パターン化されたレジスト膜の製造方法と同様である。

【0309】

30

感光性層を積層する基板としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。基板としては、シリコン基板やガラス基板等を用いることもできる。

めっき造形物を形成するための鋳型を備える鋳型付基板を製造する場合、基板としては、金属表面を有する基板が用いられる。金属表面を構成する金属種としては、銅、金、アルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。

金属表面を有する基板上に、レジストパターンを形成する場合、フッティング等の断面形状の不具合が生じやすいが、上記感光性組成物は含硫黄化合物（C）を含むため、フッティング等の断面形状の不具合の発生が抑制されて、所望の断面形状を有するレジストパターンを形成することができる。また、上記感光性組成物は含硫黄化合物（C）に由来する異物の量が低減されるため、所望の形状のレジストパターンを形成することができる。また、上記感光性組成物は、濾過により含硫黄化合物（C）が除去され難いため、所望の含硫黄化合物（C）の効果が得られる。

40

【0310】

感光性層は、例えば以下のようにして、基板上に積層される。すなわち、液状の感光性組成物を基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の膜厚の感光性層を形成する。感光性層の厚さは、レジストパターンを所望の膜厚で形成できる限り特に限定されない。感光性層の膜厚は特に限定されないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

50

膜厚の上限値は、例えば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。膜厚の下限値は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

【0311】

基板上への感光性組成物の塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法等の方法を採用することができる。感光性層に対してはプレベークを行うのが好ましい。プレベーク条件は、感光性組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は 70 以上 200 以下で、好ましくは 80 以上 150 以下で、 2 分以上 120 分以下程度である。

【0312】

上記のようにして形成された感光性層に対して、所定のパターンのマスクを介して、活性光線又は放射線、例えば波長が 300 nm 以上 500 nm 以下の紫外線又は可視光線が選択的に照射（露光）される。

10

【0313】

放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー等を用いることができる。また、放射線には、マイクロ波、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 γ 線、電子線、陽子線、中性子線、イオン線等が含まれる。放射線照射量は、感光性組成物の組成や感光性層の膜厚等によっても異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、 100 mJ/cm^2 以上 10000 mJ/cm^2 以下である。また、放射線には、酸を発生させるために、酸発生剤（A）を活性化させる光線が含まれる。

20

【0314】

露光後は、公知の方法を用いて感光性層を加熱することにより酸の拡散を促進させて、感光性樹脂膜中の露光された部分において、感光性層のアルカリ現像液等の現像液に対する溶解性を変化させる。

【0315】

次いで、露光された感光性層を、従来知られる方法に従って現像し、不要な部分を溶解、除去することにより、所定のレジストパターン、又はめっき造形物を形成するための鋳型が形成される。この際、現像液としては、アルカリ性水溶液が使用される。

【0316】

現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、 n -プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、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、ピロール、ピペリジン、 $1,8$ -ジアザビシクロ[$5,4,0$]- 7 -ウンデセン、 $1,5$ -ジアザビシクロ[$4,3,0$]- 5 -ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

30

また、感光性組成物の組成によっては、有機溶剤による現像を適用することも可能である。

【0317】

現像時間は、感光性組成物の組成や感光性層の膜厚等によっても異なるが、通常 1 分以上 30 分以下の間である。現像方法は、液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでもよい。

40

【0318】

現像後は、流水洗浄を 30 秒以上 90 秒以下の間行い、エアーガンや、オープン等を用いて乾燥させる。このようにして、金属表面を有する基板の金属表面上に、所望する形状にパターン化されたレジストパターンが形成される。また、このようにして、基板の金属表面上に、レジストパターンを備える基板を製造できる。

【0319】

めっき造形物の製造方法

50

上記の方法により形成された鋳型付き基板の鋳型中の非レジスト部（現像液で除去された部分）に、めっきにより金属等の導体を埋め込むことにより、例えば、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線のようなめっき造形物を形成することができる。なお、めっき処理方法は特に制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。めっき液としては、特にハンダめっき、銅めっき、金めっき、ニッケルめっき液が好適に用いられる。残っている鋳型は、最後に、常法に従って剥離液等を用いて除去される。

【実施例】

【0320】

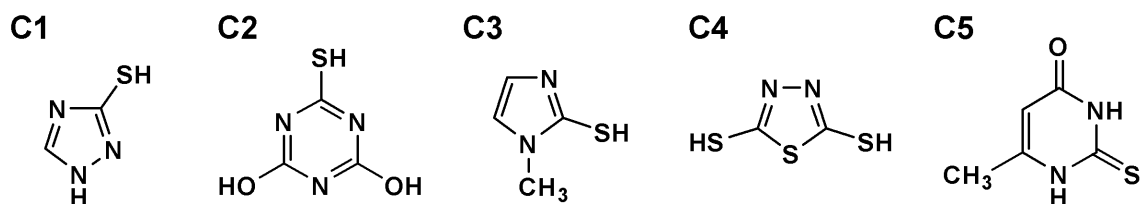
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0321】

〔実施例1～29及び比較例1～29〕

実施例1～29及び比較例1～29では、含硫黄化合物（C）として下記式の化合物C1～C5を用いた。

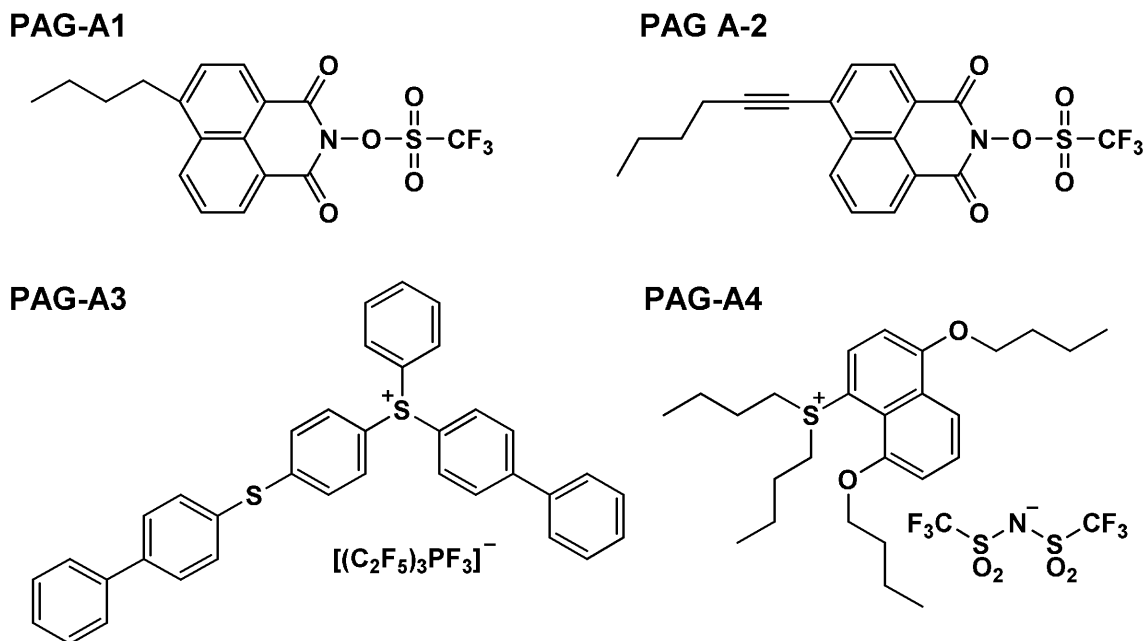
【化46】



【0322】

実施例1～29及び比較例1～29では、酸発生剤（A）として下記式のPAG-A1～PAG-A4を用いた。

【化47】



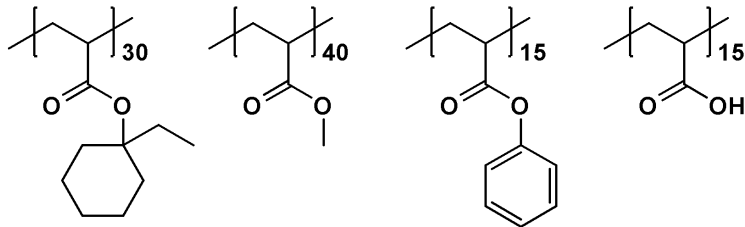
【0323】

実施例1～29及び比較例1～29では、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（樹脂（B））として、以下のResin-A1～Resin-A5を用いた。下記構造式における各構成単位中の括弧の右下の数字は、各樹脂中の構成単位の含有量（

質量%)を表す。樹脂 Resin-A1の質量平均分子量 M_w は40,000であり、分散度(M_w/M_n)は2.6である。樹脂 Resin-A2の質量平均分子量 M_w は40,000であり、分散度(M_w/M_n)は2.6である。樹脂 Resin-A3の数平均分子量 M_n は98,000である。樹脂 Resin-A4の数平均分子量 M_n は98,000である。樹脂 Resin-A5の数平均分子量 M_n は98,000である。

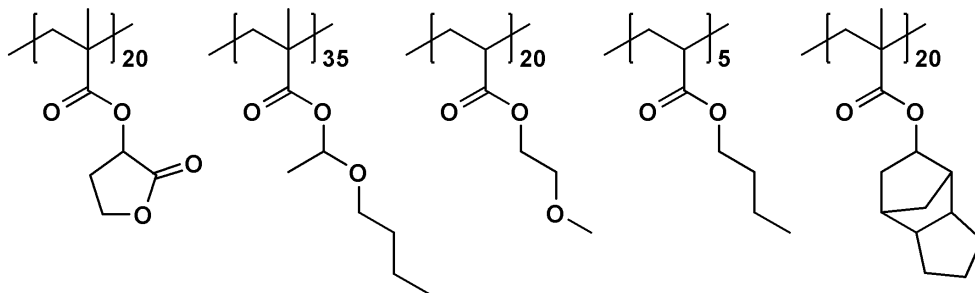
【化48】

Resin-A1



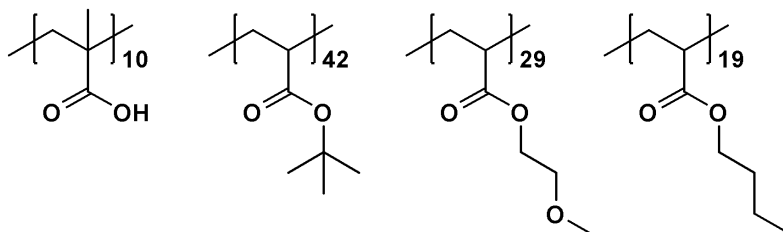
10

Resin-A2



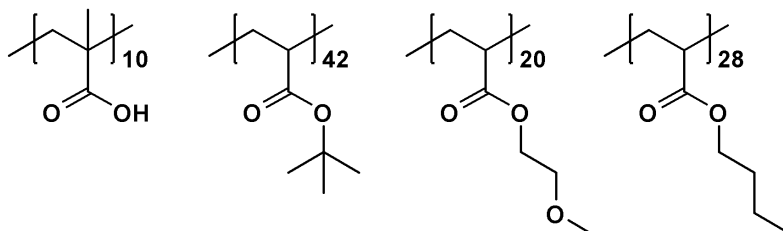
20

Resin-A3

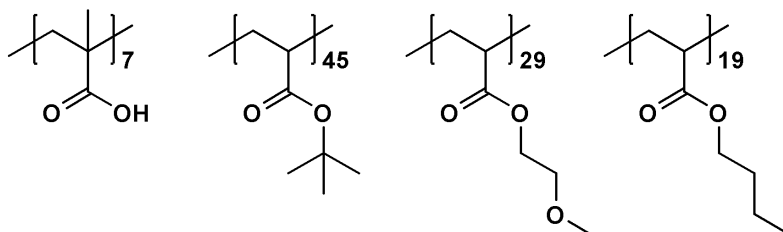


30

Resin-A4



Resin-A5



40

【0324】

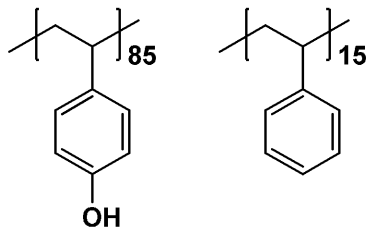
実施例1～29及び比較例1～29では、アルカリ可溶性樹脂(D)としては、以下の Resin-B1(ポリヒドロキシスチレン樹脂)及び Resin-C(ノボラック樹脂(m-クレゾール単独縮合体))を用いた。下記構造式における各構成単位中の括弧の右下

50

の数字は、各樹脂中の構成単位の含有量（質量％）を表す。樹脂 R e s i n - B 1 の質量平均分子量（M w）は 2 5 0 0、分散度（M w / M n）は 2 . 4 である。R e s i n - C の質量平均分子量（M w）は 8 0 0 0 である。

【化 4 9】

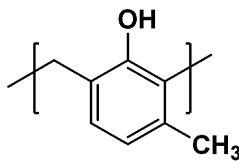
Resin B1



10

【化 5 0】

Resin-C



20

【 0 3 2 5】

酸拡散抑制剤（F）として、以下のAmine - 1 ~ Amine - 3を用いた。

Amine - 1：アデカスタブ L A - 6 3 P（A D E K A社製）

Amine - 2：ジフェニルピリジン

Amine - 3：トリフェニルピリジン

【 0 3 2 6】

（実施例 1 ~ 2 9）

それぞれ表 1 及び表 2 に記載の含硫黄化合物（C）を 1 質量％になるように溶解した ブチロラクトン（G B L）溶液（プレミックス液）を得た。目視にて、含硫黄化合物（C）が完全に溶解したことを確認した。

30

また、それぞれ表 1 及び表 2 に記載の種類及び量の、酸発生剤（A）、樹脂（B）、アルカリ可溶性樹脂（D）及び酸拡散抑制剤（F）と、界面活性剤（B Y K 3 1 0、ビッケミー社製）0 . 0 5 質量部とを、固形分濃度が 5 3 質量％となるように、3 - メトキシブチルアセテート（M A、 $p : 4 . 1 \text{ MPa}^{0.5}$ 、沸点：1 7 2 ）に溶解させた後、孔径 1 μm のメンブレンフィルタで濾過した。

濾過後の溶解液に対し、ブチロラクトン溶液（プレミックス液）を、含硫黄化合物（C）が表 1 及び表 2 に記載の値になるように添加し、3 0 分間攪拌し、4 時間静置することで、実施例 1 ~ 2 7 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を得た。

40

【 0 3 2 7】

（実施例 2 8）

ブチロラクトンの代わりにジメチルスルホキシド（D M S O）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作と行って、実施例 2 8 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を得た。

【 0 3 2 8】

（実施例 2 9）

ブチロラクトンの代わりに N - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作と行って、実施例 2 9 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を得た。

【 0 3 2 9】

（比較例 1 ~ 2 7）

50

それぞれ表 3 及び表 4 に記載の種類及び量の、酸発生剤 (A)、樹脂 (B)、アルカリ可溶性樹脂 (D) 及び酸拡散抑制剤 (F) と、界面活性剤 (BYK 310、ビックケミー社製) 0.05 質量部とを、固形分濃度が 53 質量%となるように、3-メトキシブチルアセテート (MA) に溶解させた後、孔径 1 μm のメンブレンフィルタで濾過した。

濾過後の溶解液に対し、含硫黄化合物 (C) を、含硫黄化合物 (C) が表 3 及び 4 に記載の値になるように添加し、30 分間攪拌し、4 時間静置することで、比較例 1 ~ 27 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を製造した。

【0330】

(比較例 28)

ブチロラクトンの代わりにメチルエチルケトン (MEK、 $p: 9.0 \text{ MPa}$ 0.5、沸点: 80) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作と行って、比較例 28 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を得た。

含硫黄化合物 (C) を 1 質量%になるように溶解したメチルエチルケトン溶液 (プレミックス液) は、含硫黄化合物 (C) が溶解せず懸濁液であり、また、得られたポジ型の化学増幅型感光性組成物も懸濁液であった。

【0331】

(比較例 29)

ブチロラクトンの代わりに 3-メトキシブチルアセテート (MA) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作と行って、比較例 29 のポジ型の化学増幅型感光性組成物を得た。含硫黄化合物 (C) を 1 質量%になるように溶解した 3-メトキシブチルアセテート溶液 (プレミックス液) は、含硫黄化合物 (C) が溶解せず懸濁液であり、また、得られたポジ型の化学増幅型感光性組成物も懸濁液であった。

【0332】

得られたポジ型の化学増幅型感光性組成物を用いて、以下の方法に従って評価した。評価結果を表 1 ~ 4 に記す。

【0333】

[異物の評価]

直径 8 インチのシリコン基板の表面にスパッタリングによる銅層が設けられた基板を準備し、実施例、及び比較例のポジ型の化学増幅型感光性組成物を、この基板の銅層上に塗布し、膜厚 55 μm の感光性層 (化学増幅型感光性組成物の塗膜) を形成した。次いで、感光性層を 130 で 5 分間プリベークした。プリベーク後、ライン幅 2.0 μm スペース幅 2.0 μm のラインアンドスペースパターンのマスクと Canon PLA501F Hard contact (キヤノン株式会社製) とを用いて、所定のサイズのパターンを形成可能な最低露光量の 1.2 倍の露光量にて、波長 365 nm の紫外線でパターン露光した。次いで、基板をホットプレート上に載置して 90 で 1.5 分間の露光後加熱 (PEB) を行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の 2.38 重量%水溶液 (現像液、NMD-3、東京応化工業株式会社製) を露光された感光性層に滴下した後に 23 で 30 秒間静置する操作を、計 3 回繰り返して行った。その後、レジストパターン表面を流水洗浄 (リンス) した後に、窒素ブローしてレジストパターンを得た。

得られたレジストパターン (ラインアンドスペースパターン) について、ランダムに 50 箇所を光学顕微鏡 (倍率: 10 倍) で観察し、異物 (含硫黄化合物 (C) の溶け残り) の有無を確認した。観察された異物が 3 個以下の場合に ○ 評価、観察された異物が 4 個以上 9 個以下の場合に ○ 評価、観察された異物が 10 個以上 19 個以下の場合に × 評価、観察された異物が 20 個以上の場合に × × 評価とした。なお、観察された異物は、10 μm 以上 1 mm 以下のサイズであった。また、含硫黄化合物 (C) の添加前に濾過しているため、観察される異物は、含硫黄化合物 (C) に由来するもののみであると考えられる。

【0334】

10

20

30

40

50

【表 1】

	酸発生剤 (A)	樹脂(B)及び アルカリ 可溶性樹脂(D)	含硫黄化合物 (C)	酸拡散抑制剤 (F)	溶剤 (S 1)	評価		
	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類	異物		
実施例1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	GBL	◎		
実施例2			C2/0.1			◎		
実施例3			C3/0.1			◎		
実施例4			C4/0.1			◎		
実施例5			C5/0.1			◎		
実施例6			C1/0.03			◎		
実施例7			C2/0.03			◎		
実施例8			C1/0.3			◎		
実施例9			C2/0.3			◎		
実施例10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5	GBL	◎		
実施例11			C2/0.1			◎		
実施例12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1		◎		
実施例13			C2/0.1			◎		
実施例14	PAG-A4/1.5		C1/0.1			◎		
実施例15			C2/0.1			◎		

10

20

30

【 0 3 3 5 】

40

50

【表 2】

	酸発生剤 (A)	樹脂(B)及び アルカリ 可溶性樹脂(D)	含硫黄化合物 (C)	酸拡散抑制剤 (F)	溶剤 (S 1)	評価
	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類	異物
実施例16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	GBL	◎
実施例17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
実施例18		Resin-A2/40	C1/0.1			◎
実施例19		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
実施例20		Resin-A3/40	C1/0.1			◎
実施例21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
実施例22		Resin-A4/40	C1/0.1			◎
実施例23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
実施例24		Resin-A5/40	C1/0.1			◎
実施例25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
実施例26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1		◎
実施例27			C2/0.1	Amine-3/0.1		◎
実施例28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	DMSO	◎
実施例29		Resin-B1/20 Resin-C/40			NMP	◎

【 0 3 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	酸発生剤 (A)	樹脂(B)及び アルカリ 可溶性樹脂(D)	含硫黄化合物 (C)	酸拡散抑制剤 (F)	評価
	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	異物
比較例1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	××
比較例2			C2/0.1		××
比較例3			C3/0.1		××
比較例4			C4/0.1		××
比較例5			C5/0.1		××
比較例6			C1/0.03		××
比較例7			C2/0.03		××
比較例8			C1/0.3		××
比較例9			C2/0.3		××
比較例10	PAG-A2/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	××
比較例11			C2/0.1		××
比較例12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1	××
比較例13			C2/0.1		××
比較例14	PAG-A4/1.5		C1/0.1		××
比較例15			C2/0.1		××

【0337】

10

20

30

40

50

【表 4】

	酸発生剤 (A)	樹脂(B)及び アルカリ 可溶性樹脂(D)	含硫黄化合物 (C)	酸拡散抑制剤 (F)	評価
	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	種類／質量部	異物
比較例16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	××
比較例17		Resin-B1/20	C2/0.1		××
比較例18		Resin-C/40			××
比較例19		Resin-A2/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1		××
比較例20		Resin-A3/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例21			C1/0.1		××
比較例22		Resin-A4/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例23			C1/0.1		××
比較例24		Resin-A5/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例25			C1/0.1		××
比較例26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1	××
比較例27			C2/0.1	Amine-3/0.1	××
比較例28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	×
比較例29					×

【0338】

実施例1～29によれば、室温で固体である含硫黄化合物(C)を、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が10 (MPa^{0.5}) 以上である溶剤(S1)に予め溶解した後に、他の成分と混合した化学増幅型感光性組成物は、形成されるレジストパターンに異物が少ないことが分かる。また、形成されるレジストパターンに異物が少ないことから、実施例1～29の化学増幅型感光性組成物は異物が少ないことが分かる。

【0339】

他方、比較例1～29によれば、室温で固体である含硫黄化合物(C)を、粉体(固体)のまま添加した比較例1～27の化学増幅型感光性組成物や、ハンセン溶解度パラメータの極性項 p が10 (MPa^{0.5}) 未満である溶剤に予め溶解した後に、他の成分と混合した比較例28及び29の化学増幅型感光性組成物は、形成されるレジスト膜の異物が多いことが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 5 2 1 4 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 5 9 2 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 0 2 8 2 9 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
G 0 3 F 7 / 2 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)