(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
2024年3月14日(14.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/053579 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/032086

(22) 国際出願日： 2023年9月1日(01.09.2023)

(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 2022-143275 2022年9月8日(08.09.2022) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (**TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 安井 大貴 (**YASUI Taiki**); 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 磯部 信吾 (**ISOBE Shingo**); 〒2110012 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林 真之，外 (**SHOBAYASHI Masayuki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 感光性樹脂組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides: a photosensitive resin composition which is capable of forming a resin film that has excellent photolithographic characteristics and excellent chemical resistance; a cured product of this photosensitive resin composition; a microlens which is formed of this cured product; a method for producing a cured product with use of this photosensitive resin composition; and a method for producing an optical element with use of this photosensitive resin composition. This photosensitive resin composition contains (A) a polyhydroxystyrene resin, (B) a photoacid generator and (C) a methylol-type crosslinking agent; and this photosensitive resin composition uses a polyhydroxystyrene resin (A) wherein some of phenolic hydroxyl groups are protected with acetal protecting groups, and a methylol-type crosslinking agent (C) which is a compound that has two or more groups selected from among a methylol group, an alkoxymethyl group and an acyloxymethyl group in each molecule.

(57) 要約：フォトリソグラフィー特性に優れ、耐薬品性に優れる樹脂膜を形成できる感光性樹脂組成物と、当該感光性樹脂組成物の硬化物と、当該硬化物からなるマイクロレンズと、前述の感光性樹脂組成物を用いる硬化物の製造方法と、前述の感光性樹脂組成物を用いる光学素子の製造方法とを提供すること。 ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含む感光性樹脂組成物において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されているポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物であるメチロール型架橋剤（Ｃ）とを用いる。

WO 2024/053579 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、当該感光性樹脂組成物の硬化物、当該硬化物からなるマイクロレンズ、前述の感光性樹脂組成物を用いる硬化物の製造方法、及び前述の感光性樹脂組成物を用いる光学素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、カメラ、ビデオカメラ等には、固体撮像素子が用いられている。この固体撮像素子には、ＣＣＤ（ｃｈａｒｇｅ－ｃｏｕｐｌｅｄ　ｄｅｖｉｃｅ）イメージセンサや、ＣＭＯＳ（ｃｏｍｐｌｅｍｅｎｔａｒｙ　ｍｅｔａｌ－ｏｘｉｄｅ　ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）イメージセンサが用いられている。イメージセンサには集光率の向上を目的とした微細な集光レンズ（以下、マイクロレンズと呼ぶ）が設けられている。

[0003] かかるマイクロレンズを形成する方法として、サーマルフロー法と呼ばれる方法が工業的に広く採用されている。

サーマルフロー法においては、まず、ＣＣＤ素子等の上部にフォトレジスト膜が形成される。フォトレジスト膜は、感光性樹脂組成物等により構成される膜である。その後、フォトレジスト膜を、露光、現像することで、素子上に樹脂からなるドットパターンを形成する。ドットパターンは、マイクロレンズが形成されるべき箇所に位置する、複数のドットからなる。ドットパターンを構成する各ドットは、略円筒形状、又は略円錐台形状を有する。ドットパターンを、ドットを構成する樹脂材料のガラス転移点以上の温度で加熱することでドットを構成する樹脂材料が流動し、表面張力により、各ドットの形状が半球状のレンズ形状に変化する。このようにして、マイクロレンズのパターンが形成される（例えば、特許文献１を参照）。

[0004] また、ＣＣＤ又はＣＭＯＳイメージセンサ用マイクロレンズの作製方法の１つとして、エッチバック法が知られている（特許文献２、及び特許文献３

を参照）。この方法では、まず、カラーフィルター上にマイクロレンズ用樹脂層を形成する。次いで、上記のサーマルフロー法と同様の方法により、感光性樹脂組成物を用いて、マイクロレンズ用樹脂層上にレンズパターンを形成する。このようにして形成されたレンズパターンをエッチングマスクとして下層のマイクロレンズ用樹脂層をエッチバックし、レンズパターン形状をマイクロレンズ用樹脂層に転写することによってマイクロレンズが作製される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－３３５１８号公報

特許文献2：特開平１－１０６６６号公報

特許文献3：特開平６－１１２４５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] また、光学素子の用途によっては、光学素子中に、サイズの異なるマイクロレンズが形成される場合もある。

この場合、上記のサーマルフロー法やエッチバック法において、マイクロレンズのパターンや、マイクロレンズ形状を有するマスクパターンを形成するためには、多くの作業工程が必要である。そうすると、ドット、マイクロレンズのパターン、マイクロレンズ形状を有するマスクパターン等が、光学素子の製造工程において、有機溶媒等の薬液に頻繁にさらされる。

また、光学素子中に、サイズの異なるマイクロレンズを形成するためには、所望するサイズや形状のマイクロレンズやマスクパターンを所定の位置に形成する必要がある。このためには、感光性樹脂組成物に、良好なフォトリソグラフィー特性が求められる。

以上の通り、マイクロレンズの形成に用いられる感光性樹脂組成物には、優れたフォトリソグラフィー特性と、耐薬品性に優れる樹脂膜を形成できる

こととが求められる。

[0007] 本発明は、このような従来の実情に鑑みてなされたものであり、フォトリソグラフィー特性に優れ、耐薬品性に優れる樹脂膜を形成できる感光性樹脂組成物と、当該感光性樹脂組成物の硬化物と、当該硬化物からなるマイクロレンズと、前述の感光性樹脂組成物を用いる硬化物の製造方法と、前述の感光性樹脂組成物を用いる光学素子の製造方法とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含む感光性樹脂組成物において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されているポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物であるメチロール型架橋剤（Ｃ）とを用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。具体的には本発明は以下のものを提供する。

[0009] 本発明の第１の態様は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含み、

ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されており、

メチロール型架橋剤（Ｃ）が、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物である、感光性樹脂組成物である。

[0010] 本発明の第２の態様は、第１の態様にかかる感光性樹脂組成物の硬化物である。

[0011] 本発明の第３の態様は、第２の態様にかかる硬化物からなるマイクロレンズである。

[0012] 本発明の第４の態様は、第１の態様にかかる感光性樹脂組成物を加熱することを含む、硬化物の製造方法である。

[0013] 本発明の第５の態様は、

基材上に、サイズの異なるｎ種のマイクロレンズを含む複数のマイクロレンズを備える、光学素子の製造方法であって、

ｎは、２以上の整数であり、

製造方法が、基材上に樹脂膜を形成することと、

樹脂膜上に、複数のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成することと、

マスクとともに、樹脂膜をエッチングすることにより、マスクの形状が転写された、複数のマイクロレンズを形成することと、を含み、

マスクが、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）樹脂膜上に、第ｍ番目の感光性組成物を塗布して、第ｍ番目の塗布膜を形成することと、

（ｉｉ）第ｍ番目の塗布膜を、露光、及び現像して、基材上の第ｍ番目のマイクロレンズが形成される位置に対応する位置に第ｍ番目のドットを形成することと、

（ｉｉｉ）第ｍ番目のドットを加熱することで、第ｍ番目のドットを第ｍ番目のマイクロレンズの形状に応じた形状に変形させることと、

の操作を、ｎ回繰り返し行うことにより形成され、

ｍは、１以上ｎ以下の整数であり、

マスクの形成において使用される、第１番目～第ｎ番目の感光性組成物は、同一であっても異なっていてもよく、

第１番目～第ｎ番目の感光性組成物のうちの少なくとも１つが、第１の態様にかかる感光性樹脂組成物である、製造方法である。

[0014] 本発明の第６の態様は、

基材上に、複数のマイクロレンズを備える光学素子の製造方法であって、

第１の態様にかかる感光性樹脂組成物を、基材上に塗布して、塗布膜を形成することと、

基材上の複数のマイクロレンズが形成される位置に複数のドットが形成さ

れるように、塗布膜に対して位置選択的に露光することと、

露光された塗布膜を現像して、複数のマイクロレンズが形成される位置に複数のドットを形成することと、

複数のドットを加熱することにより、複数のドットを熱により変形させて前記複数のマイクロレンズを形成することと、を含む、製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、フォトリソグラフィー特性に優れ、耐薬品性に優れる樹脂膜を形成できる感光性樹脂組成物と、当該感光性樹脂組成物の硬化物と、当該硬化物からなるマイクロレンズと、前述の感光性樹脂組成物を用いる硬化物の製造方法と、前述の感光性樹脂組成物を用いる光学素子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

[0016] ≪感光性樹脂組成物≫

感光性樹脂組成物は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含む。

ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されている。

メチロール型架橋剤（Ｃ）は、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物である。

上記の構成を備える感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー特性に優れる。また、上記の構成を備える感光性樹脂組成物を用いる場合、耐薬品性に優れる樹脂膜が形成される。

[0017] ＜ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）＞

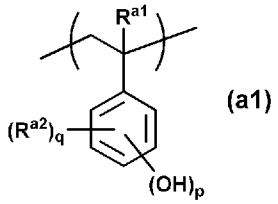
感光性樹脂組成物は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）を含む。ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されている。

かかるポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）は、露光により光酸発生剤（Ｂ

）が発生させる酸の作用により良好に脱保護され、アルカリ現像液に対して可溶化する。このため、上記のポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）を含む感光性樹脂組成物を用いて、アルカリ現像を含むフォトリソグラフィー法によりパターン化された樹脂膜を形成すると、所望する形状にパターニングされた樹脂膜を得やすい。

[0018] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）の好適な例としては、下記式（ａ１）で表される構成単位、及び下記式（ａ２）で表される構成単位を有する樹脂が挙げられる。以下、式（ａ１）で表される構成単位を、「構成単位（ａ１）」とも記す。式（ａ２）で表される構成単位を、「構成単位（ａ２）」とも記す。

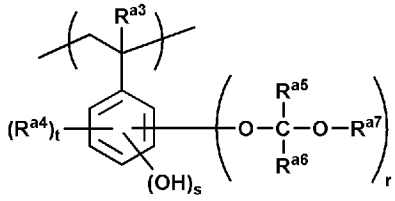
[0019] [化1]



(a1)

（式（ａ１）中、Ｒ^{a1}は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基である。Ｒ^{a2}は水素原子、又はアルキル基である。ｐは、１以上５以下の整数をある。ｑは、０以上４以下の整数である。）

[0020] [化2]



(a2)

（式（ａ２）中、Ｒ^{a3}は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基である。Ｒ^{a4}、Ｒ^{a5}、及びＲ^{a6}は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基である。Ｒ^{a7}は、アルキル基、又はシクロアルキル基である。ｒは、１以上５以下の整数である。ｓ、及びｔは、それぞれ独立に、

０以上４以下の整数である。）

[0021] 式（ａ１）、及び式（ａ２）中、R^{a1}、及びR^{a3}は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基である。

R^{a1}、及びR^{a3}としてのアルキル基の炭素原子数は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。R^{a1}、及びR^{a3}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上５以下が好ましい。R^{a1}、及びR^{a3}としてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。R^{a1}、及びR^{a3}としてのアルキル基の具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、及びネオペンチル基等が挙げられる。工業的にはメチル基が好ましい。

[0022] R^{a1}、及びR^{a3}としてのハロゲン原子、又はハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子の具体例としては、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る。これらの中では、フッ素原子が好ましい。ハロゲン化アルキル基としては、上述した炭素原子数１以上５以下のアルキル基における一部又は全部の水素原子がハロゲン原子で置換された基が好ましい。ハロゲン化アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。ハロゲン化アルキル基の好適な具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、及びノナフルオロブチル基等のフッ素化アルキル基が挙げられる。

[0023] R^{a1}、及びR^{a3}としては、水素原子、及びメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0024] R^{a2}、及びR^{a4}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上５以下が好ましい。R^{a2}、及びR^{a4}としてのアルキル基の好適な例は、R^{a1}、及びR^{a3}としてのアルキル基の好適な例と同様である。

[0025] ｑ、ｓ、及びｔは、それぞれ独立に０以上４以下の整数である。ｑ、ｓ、及びｔは、それぞれ独立に０又は１であることが好ましく、特に工業上０であることが好ましい。

[0026] 式（ａ１）において、ｑが１である場合、R^{a2}の置換位置は、式（ａ１）中のベンゼン環上の、R^{a1}と結合する炭素原子に結合する炭素原子の位置に対して、ｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいずれでもよい。

ｑが２以上４以下の整数である場合、複数のR^{a2}は、それぞれ式（ａ１）中のベンゼン環上の任意の位置に結合し得る。

[0027] 式（ａ２）において、ｔが１である場合、R^{a4}の置換位置は、式（ａ２）中のベンゼン環上の、R^{a3}と結合する炭素原子に結合する炭素原子の位置に対して、ｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいずれでもよい。

ｔが２以上４以下の整数である場合、複数のR^{a4}は、それぞれ式（ａ２）中のベンゼン環上の任意の位置に結合し得る。

[0028] 式（ａ１）において、ｐは、１以上５以下の整数であり、１以上３以下の整数が好ましく、１がより好ましい。

式（ａ２）において、ｓは、０以上４以下の整数であり、０以上３以下の整数が好ましく、０又は１がより好ましい。

ｐが１であるか、ｓが１である場合、式（ａ１）、及び式（ａ２）における水酸基の置換位置は、式（ａ１）、又は式（ａ２）中のベンゼン環上の、R^{a1}、又はR^{a3}と結合する炭素原子に結合する炭素原子の位置に対して、ｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいずれでもよく、式（ａ１）、又は式（ａ２）で表される構成単位を与える単量体が容易に入手可能で低価格であることからｐ－位が好ましい。

式（ａ１）において、ｐが２以上５以下の整数であるか、式（ａ２）において、ｓが２以上４以下の整数である場合、水酸基は、式（ａ１）、及び式（ａ２）中のベンゼン環上の任意の位置に結合し得る。

[0029] 式（ａ２）において、ｒは１以上５以下の整数であり、１以上３以下の整数が好ましく、１がより好ましい。

ｒが１である場合、式（ａ２）における－Ｃ（R^{a5}）（R^{a6}）ＯR^{a7}で表される基の置換位置は、式（ａ２）中のベンゼン環上の、R^{a3}と結合する炭素原子に結合する炭素原子の位置に対して、ｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいず

れでもよい。

式（ａ２）において、ｒが２以上５以下の整数である場合、－Ｃ（R^{a5}）（R^{a6}）ＯＲ^{a7}で表される基は、式（ａ２）中のベンゼン環上の任意の位置に結合し得る。

[0030] 式（ａ２）中の－Ｃ（R^{a5}）（R^{a6}）ＯＲ^{a7}で表されるアセタール型保護基において、R^{a5}、及びR^{a6}は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基である。R^{a7}は、アルキル基又はシクロアルキル基である。R^{a5}、R^{a6}、及びR^{a7}の少なくとも２種は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0031] R^{a5}、又はR^{a6}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上６以下が好ましい。R^{a5}、又はR^{a6}としてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

R^{a7}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上１０以下が好ましい。R^{a7}としてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

R^{a7}としてのシクロアルキル基の炭素原子数は、例えば、３以上１０以下が好ましい。

[0032] R^{a5}、R^{a6}、又はR^{a7}としてのアルキル基の具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、及びネオペンチル基等が挙げられる。

R^{a7}としてのシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。

[0033] 式（ａ２）中の－Ｃ（R^{a5}）（R^{a6}）ＯＲ^{a7}で表されるアセタール型保護基の具体例としては、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－シクロヘキシロキシエチル基、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、及び１－エトキシ－１－

メチルエチル基等が挙げられる。

[0034] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）は、１種又は２種以上の構成単位（ａ１）を含んでいてもよい。ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）は、１種又は２種以上の構成単位（ａ２）を含んでいてもよい。

ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）における構成単位（ａ１）の比率と、構成単位（ａ２）の比率との合計は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）を構成する全構成単位のモル数に対し、５０モル％以上１００モル％以下が好ましく、７０モル％以上１００モル％以下がより好ましく、８０モル％以上１００モル％以下がさらに好ましく、９０モル％以上１００モル％以下が特に好ましく、１００モル％が最も好ましい。

[0035] 構成単位（ａ１）のモル数と、構成単位（ａ２）のモル数との合計に対する、構成単位（ａ２）のモル数の割合は、１０モル％以上６０モル％以下が好ましく、２０モル％以上４０モル％以下がより好ましい。この比率は、ヒドロキシスチレンに由来する水酸基の保護率である。保護率が上記範囲内であると、パターニング特性が特に良好である感光性樹脂組成物を得やすい。

[0036] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）を構成する全構成単位のモル数に対する、構成単位（ａ２）のモル数の割合は、１０モル％以上６０モル％以下が好ましく、２０モル％以上４０モル％以下がより好ましい。

[0037] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）は、構成単位（ａ１）、及び構成単位（ａ２）以外のその他の構成単位（ａ３）を含んでいてもよい。

その他の構成単位（ａ３）を与える他の単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、及びマレイミド類等が挙げられる。これらの化合物は、単独又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0038] （メタ）アクリル酸エステルの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－オクチル（メタ）アクリレート等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル（メタ）アクリレート；クロロエチル（メタ）アク

リレート、２，２－ジメチルヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルにおいて、脂環式骨格を構成する脂環式基は、単環であっても多環であってもよい。単環の脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、多環の脂環式基としては、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等が挙げられる。

[0039] （メタ）アクリルアミド類の例としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アリール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－アリール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0040] アリル化合物の例としては、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等のアリルエステル類；アリルオキシエタノール；等が挙げられる。

[0041] ビニルエーテル類の例としては、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等の脂

肪族ビニルエーテル；ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル－２，４－ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテル等のビニルアリールエーテル；等が挙げられる。

[0042] ビニルエステル類の例としては、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル－β－フェニルブチレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニル等が挙げられる。

[0043] スチレン類の例としては、スチレン；メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン等のアルキルスチレン；メトキシスチレン、４－メトキシ－３－メチルスチレン、ジメトキシスチレン等のアルコキシスチレン；クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、２－ブロモ－４－トリフルオロメチルスチレン、４－フルオロ－３－トリフルオロメチルスチレン等のハロスチレン；等が挙げられる。

[0044] マレイミド類としては、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｎ－ペンチルマレイミド、Ｎ－ｎ－ヘキシルマレイミド等の炭素原子数１以上１０以下のアルキル基でＮ置換されたマレイミド；Ｎ

－シクロペンチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－シクロヘプチルマレイミド等の炭素原子数３以上２０以下の脂環式基でＮ置換されたマレイミド：Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－α－ナフチルマレイミド、Ｎ－β－ナフチルマレイミド等の炭素原子数６以上２０以下のアリール基でＮ置換されたＮ－アリールマレイミド；Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－フェネチルマレイミド等の炭素原子数７以上２０以下のアラルキル基でＮ置換されたＮ－アラルキルマレイミドが挙げられる。

[0045] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、５０００以上３００００以下であることが好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0046] ＜光酸発生剤（Ｂ）＞

感光性樹脂組成物は光酸発生剤（Ｂ）を含む。露光により光酸発生剤（Ｂ）が発生させる酸の作用により、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）が脱保護され、アルカリ現像液に対して可溶化する。このため、感光性樹脂組成物をフォトリソグラフィー法によるパターニングに好適に適用できる。

[0047] 光酸発生剤（Ｂ）としては、特に限定されず、これまで感光性樹脂組成物に配合されている光酸発生剤を特に限定なく用いることができる。

光酸発生剤（Ｂ）としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩型酸発生剤；オキシムスルホネート型酸発生剤；ジアゾメタン型酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート型酸発生剤；イミノスルホネート型酸発生剤；ジスルホン型酸発生剤等が挙げられる。

これらのなかでは、フォトリソグラフィー特性に優れる感光性樹脂組成物を得やすいことから、ジアゾメタン型酸発生剤が好ましい。ジアゾメタン型酸発生剤は、オニウム塩型酸発生剤とともに使用されるのが好ましい。以下、ジアゾメタン型酸発生剤を、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）とも記す。オニウム塩型酸発生剤を、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）とも記す。

以下、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）、及びオニウム塩型酸発生剤（Ｂ

２）について説明する。

[0048]〔ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）〕

以下、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）について説明する。

ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）としては、例えば、ビス（アルキルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロアルキルスルホニル）ジアゾメタン、及びビス（アリールスルホニル）ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン化合物が挙げられる。

[0049] ビススルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン、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）ジアゾメタン等が挙げられる。

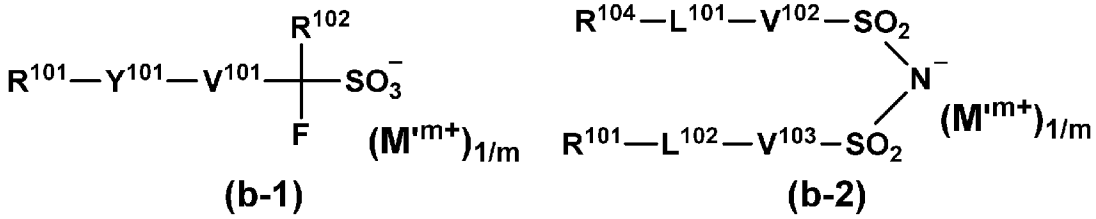
[0050] ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタンを、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ２）として用いることもできる。ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタンとしては、例えば、１，３－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、１，４－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタン、１，６－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、１，１０－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカン、１，２－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）エタン、１，３－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、１，６－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、及び１，１０－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカン等が挙げられる。

[0051]〔オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）〕

オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）の好適な例としては、下式（ｂ－１）で表される化合物、又は式（ｂ－２）で表される化合物が挙げられる。以下、式（ｂ－１）で表される化合物を「（ｂ－１）成分」ともいう。式（ｂ－２）

で表される化合物を「（ｂ－２）成分」ともいう。

[0052] [化3]



（式（ｂ－１）、及び式（ｂ－２）中、Ｒ^{101}及びＲ^{104}～Ｒ^{105}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。Ｒ^{104}とＲ^{105}とは互いに結合して環を形成してもよい。Ｒ^{102}は、炭素原子数１以上５以下のフッ素化アルキル基、又はフッ素原子である。Ｙ^{101}は、酸素原子を含む２価の連結基、又は単結合である。Ｖ^{101}～Ｖ^{103}は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、又はフッ素化アルキレン基である。Ｌ^{101}～Ｌ^{102}は、それぞれ独立に、単結合、又は酸素原子である。ｍは、１以上の整数である。Ｍ’$^{m+}$は、ｍ価のオニウムカチオンである。）

[0053] （アニオン部）

以下、（ｂ－１）成分を構成するアニオン部について説明する。

式（ｂ－１）中、Ｒ^{101}は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基である。

[0054] Ｒ^{101}が、置換基を有してもよい環式基である場合、当該環式基としては、環状炭化水素基が好ましい。当該環状炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂環式炭化水素基であってもよい。脂環式炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

[0055] Ｒ^{101}としての芳香族炭化水素基の炭素原子数は、６以上３０以下が好ましく、６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１０以下が特に好ましい。ただし、芳香族炭化水素基が置換基を有する

場合、上記の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まない。

[0056] R^{101}としての芳香族炭化水素基に含まれる芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン環、フルオレン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びビフェニル環が挙げられる。

[0057] R^{101}としての環式基は、上記の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を含んでいてもよい。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。

[0058] R^{101}としての芳香族炭化水素基の具体例としては、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等が挙げられる。

[0059] R^{101}としての脂環式炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂環式炭化水素環から水素原子を１個除いた基）、脂環式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、脂環式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。

脂環式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。

[0060] 脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１以上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。モノシクロアルカンの具体例としては、シクロペンタン、及びシクロヘキサン等が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、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３０以下が好ましい。当該ポリシクロアルカンの具体例としては、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、及びテトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンが挙げられる。

[0061] R^{101}としての脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカン、又はポリシクロアルカンから水素原子を１つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を１つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、及びノルボルニル基が特に好ましく、アダマンチル基が最も好ましい。

[0062] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直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６以下がより好ましく、１以上４以下がさらに好ましく、１以上３以下が最も好ましい。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。直鎖状のアルキレン基の好適な具体例としては、メチレン基、エタン－１，２－ジイル基（エチレン基）、プロパン－１，３－ジイル基（トリメチレン基）、ブタン－１，４－ジイル基（テトラメチレン基）、及びペンタン－１，５－ジイル基（ペンタメチレン基）等が挙げられる。

[0063] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、２以上１０以下が好ましく、３以上６以下がより好ましく、３又は４がさらに好ましく、３が最も好ましい。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く、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。

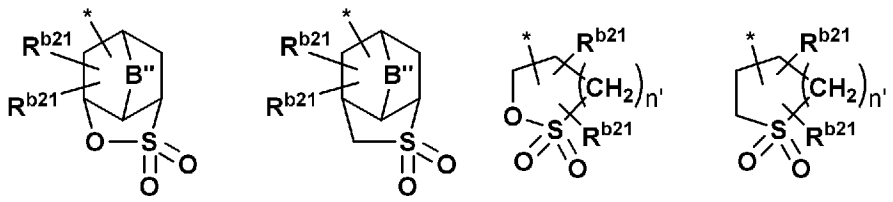
[0064] Ｒ^{101}としての環式基は、ラクトン含有環式基、後述する式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される－ＳＯ$_2$－含有環式基、その他の複素環式基が挙げられる。

[0065] 「－ＳＯ$_2$－含有環式基」とは、その環骨格中に－ＳＯ$_2$－結合を含む環を含有する環式基である。－ＳＯ$_2$－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。－ＳＯ$_2$－含有環式基が－ＳＯ$_2$－含有環のみからなる場合、当該－ＳＯ$_2$－含有環式基は、単環式基である。－ＳＯ$_2$－含有環式基が、２以上の－ＳＯ$_2$－環からなるか、－ＳＯ$_2$－環とともに、－ＳＯ$_2$－環構造の他の構造の環を有する場合は、当該－ＳＯ$_2$－含有環式基は、多環式基である。

－ＳＯ$_2$－含有環式基としては、特に、その環骨格中に－Ｏ－ＳＯ$_2$－結合を含む環式基が好ましい。かかる環式基は、スルトン（ｓｕｌｔｏｎｅ）環を含有する。

－ＳＯ$_2$－含有環式基として、より具体的には、下記式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される基が挙げられる。

[0066] [化4]



(b-r2-1) (b-r2-2) (b-r2-3) (b-r2-4)

（式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）中、Ｒ^{b21}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、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、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は－ＳＯ$_2$－含有環式基であり；Ｂ”は、酸素原

子を含んでいてもよい炭素原子数１以上５以下のアルキレン基、硫黄原子を含んでいてもよい炭素原子数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；ｎ’は０、１、又は２である。）

[0067] 式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）中、R^{b21}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、又は分岐鎖状であってよい。当該アルキル基の具体例としては、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、イソペンチル基、ネオペンチル基、及びｎ－ヘキシル基等が挙げられる。これらのなかでは、メチル基、及びエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0068] R^{b21}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、又は分岐鎖状であってよい。当該アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｓｅｃ－ブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、及びｎ－ヘキシルオキシ基等が挙げられる。これらのなかでは、メトキシ基、及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

[0069] R^{b21}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、及びヨウ素原子が挙げられる。これらのなかでは、フッ素原子が好ましい。

[0070] R^{b21}としてのハロゲン化アルキル基としては、R^{b21}として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。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。

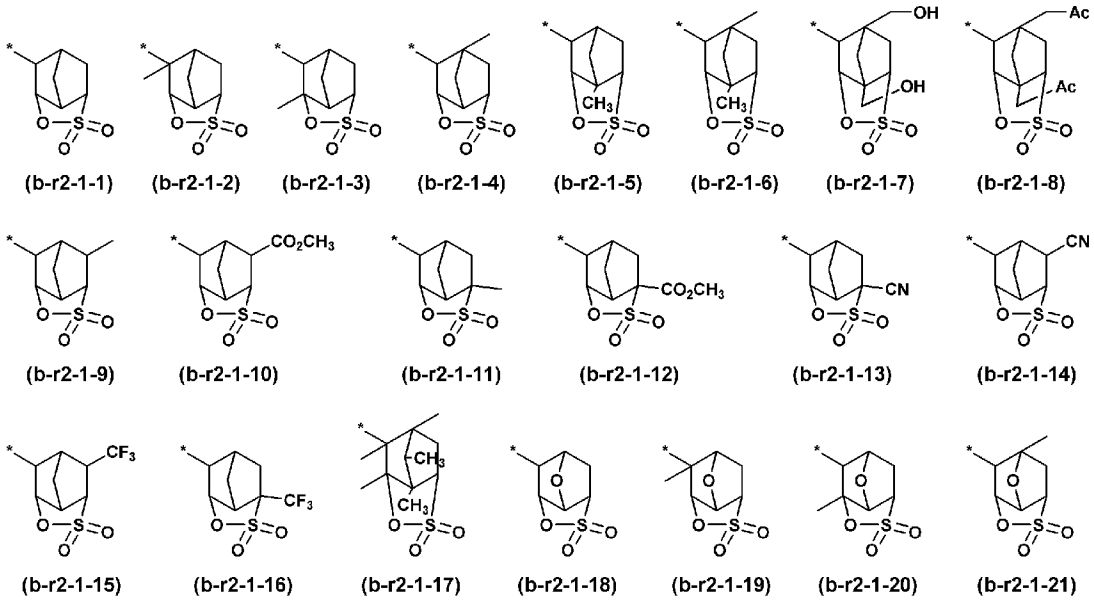
[0071] R^{b21}としての－ＣＯＯＲ”、及び－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”において、Ｒ”は、いずれも水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は－SO_2－含有環式基である。Ｒ”としての脂

環式炭化水素基は、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。

[0072] 式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）中、Ｂ”としての炭素原子数１以上５以下のアルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。当該アルキレン基の具体例としては、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。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、当該アルキレン基の末端又は炭素原子間に－Ｏ－、又は－Ｓ－が介在する基が挙げられる。より具体的には、例えばＯ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｓ－ＣＨ$_2$－等が挙げられる。Ｂ”としては、炭素原子数１以上５以下のアルキレン基、又は－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。

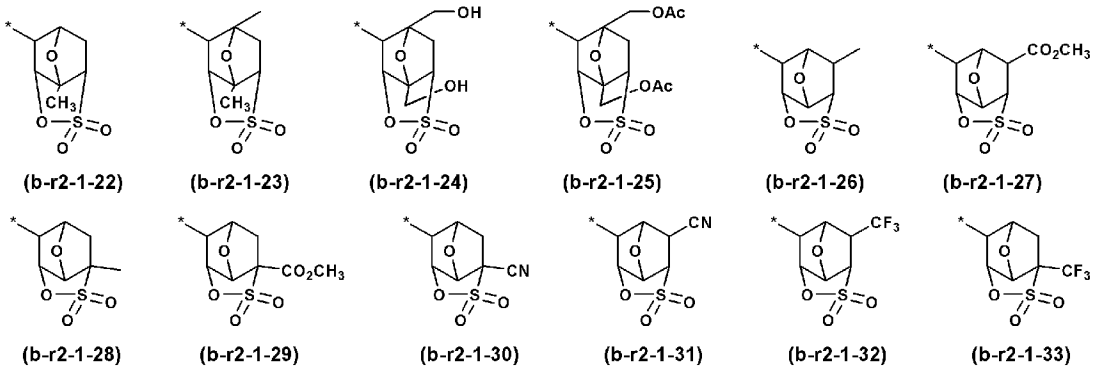
以下、式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される基の具体例を挙げる。式中の「Ａｃ」は、アセチル基を示す。

[0073] [化5]

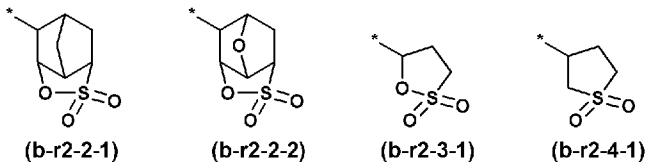


[0074]

[化6]



[0075] [化7]



[0076] 式（ｂ－１）中、Ｒ^{101}としての環式基が有していてもよい置換基としては、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、カルボニル基、及びニトロ基等が挙げられる。

[0077] 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。

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、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素原子数１以上５以下のハロゲン化アルキル基が好ましく、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化プロピル基、ハロゲン化ｎ－ブチル基、ハロゲン化ｔｅｒ

ｔ－ブチル基がより好ましい。ハロゲン化アルキル基は、アルキル基における一部の水素原子がハロゲン原子に置換された基であってもよく、アルキル基における全部の水素原子がハロゲン原子に置換されたきであってもよい。

置換基としてのカルボニル基は、環式基に含まれる環を構成するメチレン基（－CH_2－）を置換する基である。

[0078] R^{101}としての鎖状のアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

直鎖状のアルキル基の炭素原子数は、１以上２０以下が好ましく、１以上１５以下がより好ましく、１以上１０以下が最も好ましい。

直鎖状の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、ｎ－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、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、ｎ－ヘプタデシル基、ｎ－オクタデシル基、ｎ－ノナデシル気、及びｎ－イコシル基等が挙げられる。

[0079] 分岐鎖状のアルキル基の炭素原子数は、３以上２０以下が好ましく、３以上１５以下がより好ましく、３以上１０以下が最も好ましい。分岐鎖状のアルキル基の好適な具体例としては、１－メチルエチル基（イソプロピル基）、１－メチルプロピル基（ｓｅｃ－ブチル基）、２－メチルプロピル基（イソブチル基）、１－メチルブチル基（ｓｅｃ－ペンチル基）、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基（イソブチル基）、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、及び４－メチルペンチル基等が挙げられる。

[0080] R^{101}としての鎖状のアルケニル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。鎖状のアルケニル基の炭素原子数は、２以上１０以下が好ましく、２以上５以下がより好ましく、２以上４以下がさらに好ましく、３が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基の好適な具体例としては、例えば、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基（アリル基）、及びブテニル基等

が挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基の好適な具体例としては、例えば、１－メチルビニル基、１－メチルプロペニル基、及び２－メチルプロペニル基等が挙げられる。

上記のアルケニル基のなかでは、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、及びプロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0081] R^{101}としての鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基が有してもよい置換基としては、例えば、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、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、及び上記のR^{101}としての環式基等が挙げられる。

[0082] R^{101}としては、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基がより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、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、ラクトン含有環式基、及び式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される－SO_2－含有環式基等が好ましい。

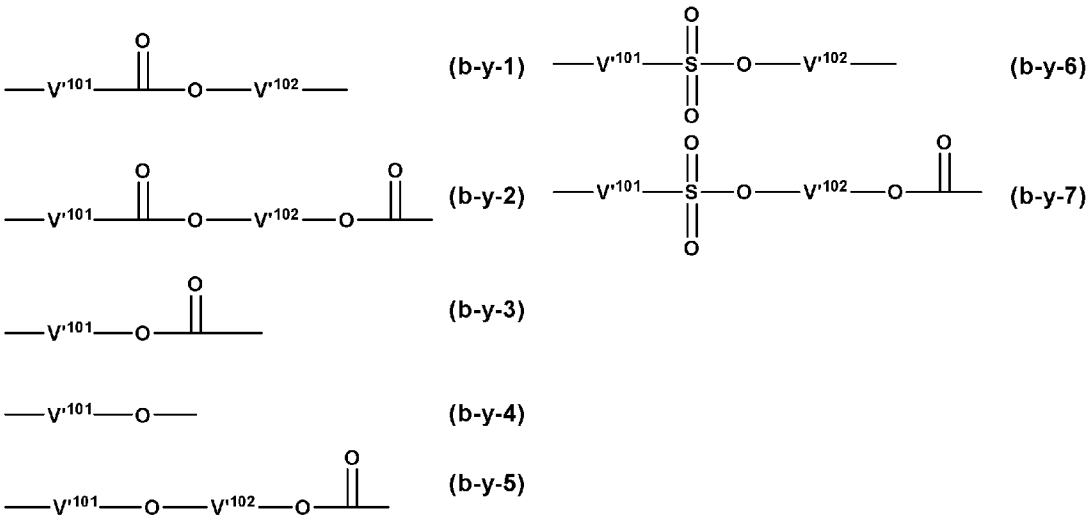
[0083] 式（ｂ－１）中、Y^{101}は、単結合、又は酸素原子を含む２価の連結基である。

Y^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、当該Y^{101}は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、例えば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む２価の連結基としては、例えば、酸素原子（－Ｏ－）、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、カルボニル基、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－等の酸素原子含有連結基；当該酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。この組み合わせに、さらにスルホニル基（－SO_2－）が連結されていてもよい。かかる酸素原子を含む２価の連結基としては、例えば下記式（ｂ－ｙ－１）～（ｂ－ｙ－７）で表される連結基が挙げられる。

[0084]

[化8]



（式（ｂ－ｙ－１）～（ｂ－ｙ－５）中、Ｖ’^{101}は、単結合、又は炭素原子数１以上５以下のアルキレン基であり、Ｖ’^{102}は、炭素原子数１以上３０以下の２価の飽和炭化水素基である。）

[0085] Ｖ’^{102}としての２価の飽和炭化水素基は、鎖状飽和炭化水素基であっても、環状飽和炭化水素基であっても、鎖状飽和炭化水素基と環状飽和炭化水素基との組み合わせであってもよい。Ｖ’^{102}としての２価の飽和炭化水素基は、アルキレン基であるのが好ましい。当該アルキレン基の炭素原子数は、１以上３０以下が好ましく、１以上１０以下がより好ましく、１以上５以下がさらに好ましい。

[0086] Ｖ’^{101}及びＶ’^{102}としてのアルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。

Ｖ’^{101}及びＶ’^{102}としてのアルキレン基の具体例としては、メチレン基；－ＣＨ（CH_3）－、－ＣＨ（CH_2CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CH_3）（CH_2CH_3）－、－Ｃ（CH_3）（$CH_2CH_2CH_3$）－、及び－Ｃ（CH_2CH_3）$_2$－等のアルキルメチレン基；エチレン基（－CH_2CH_2－）；－ＣＨ（CH_3）CH_2－、－ＣＨ（CH_3）ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2CH_2$－、及び－ＣＨ（CH_2CH_3）CH_2－等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（－$CH_2CH_2CH_2$－）；－ＣＨ（CH_3）CH_2CH_2－

、及び－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、及び－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）等が挙げられる。

[0087] また、Ｖ’^{101}、又はＶ’^{102}としてのアルキレン基において、一部のメチレン基が、炭素原子数５以上１０以下の２価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は単環式基でも多環式基でもよい。

単環式基である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。モノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基としては、シクロペンチレン基、及びシクロヘキシレン基等が挙げられる。これらのなかでは、シクロヘキシレン基がより好ましい。

多環式基である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。ポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基としては、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、トリシクロデカンジイル基、及びテトラシクロドデカンジイル基等が挙げられる。これらのなかでは、アダマンタン－１，５－ジイル基、及びアダマンタン－２，６－ジイル基がより好ましい。

[0088] 当該脂肪族環式基は、置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－Ｏ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯ－ＯＲ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－Ｏ－ＣＯ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＯＨ、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＮ、及び－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯＯＨ等が挙げられる。

Ｒ^{Ｐ1}は、炭素原子数１以上１０以下のアルキル基、炭素原子数３以上２０以下の環状飽和炭化水素基、又は炭素原子数６以上３０以下の芳香族炭化水素基である。Ｒ^{Ｐ2}は、単結合、炭素原子数１以上１０以下の２価の鎖状飽和炭化水素基、炭素原子数３以上２０以下の２価の脂肪族環状飽和炭化水素基、又は炭素原子数６以上３０以下の２価の芳香族炭化水素基である。

R^{P1}及びR^{P2}は、上記の鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が有する水素原子の一部、又は全部が、フッ素原子で置換された基であってもよい。

上記の環状炭化水素基は、上記置換基を１種単独で１つ以上有してもよいし、上記置換基のうち複数種を各１つ以上有してもよい。

[0089] 炭素原子数１以上１０以下の１価のアルキル基としては、例えば、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、デシル基等が挙げられる。

炭素原子数３以上２０以下の１価の環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロデシル基、及びシクロドデシル基等のシクロアルキル基；ビシクロ［２．２．２］オクタニル基、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカニル基、トリシクロ［３．３．１．$1^{3,7}$］デカニル基、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数６以上３０以下の１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニリル基、フルオレニル基、ナフチル基、アントリル基、及びフェナントリル基が挙げられる。

[0090] Y^{101}としては、エステル結合を含む２価の連結基、又はエーテル結合を含む２価の連結基が好ましく、上記式（ｂ－ｙ－１）～（ｂ－ｙ－５）でそれぞれ表される連結基がより好ましい。

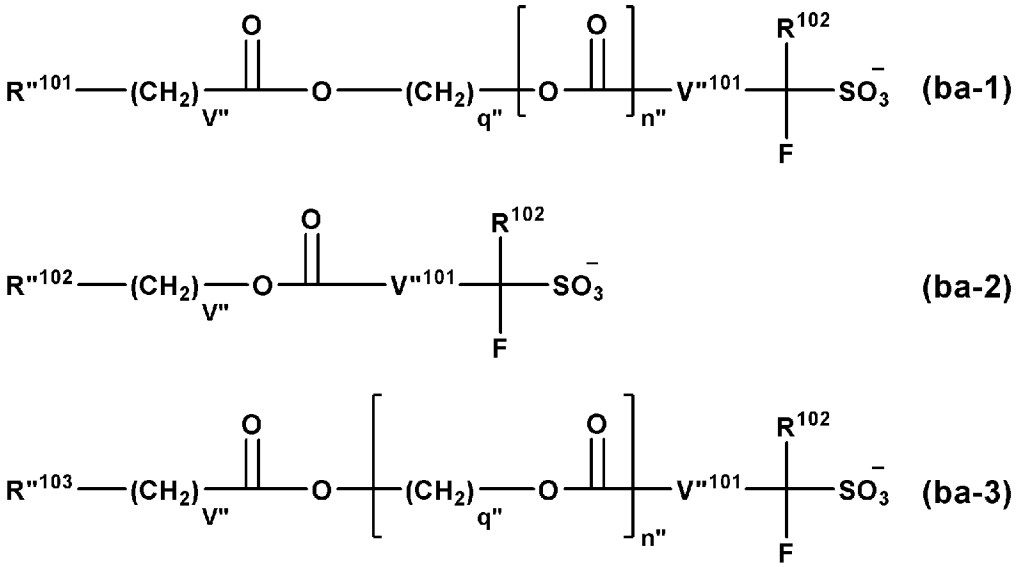
[0091] 式（ｂ－１）中、V^{101}は、単結合、アルキレン基、又はフッ素化アルキレン基である。V^{101}としてのアルキレン基、及びフッ素化アルキレン基の炭素原子数は、１以上４以下が好ましい。V^{101}としてのフッ素化アルキレン基としては、V^{101}としてのアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、V^{101}としては、単結合、及び炭素原子数１以上４以下のフッ素化アルキレン基が好ましい。

[0092] 式（ｂ－１）中、R^{102}は、フッ素原子、又は炭素原子数１以上５以下のフ

ッ素化アルキル基である。Ｒ^{102}としては、フッ素原子、及び炭素原子数１以上５以下のパーフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0093] Ｙ^{101}が単結合である場合、式（ｂ－１）で表されるアニオン部の具体例としては、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、及びパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられる。Ｙ^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、式（ｂ－１）で表されるアニオン部の具体例としては、下記式（ｂａ－１）～（ｂａ－３）で表されるアニオンが挙げられる。

[0094] [化9]



（式（ｂａ－１）～（ｂａ－３）中、Ｒ”^{101}は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、１価の複素環式基、又は置換基を有してもよいアルキル基である。Ｒ”^{102}は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、ラクトン含有環式基、又は式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される－ＳＯ$_2$－含有環式基である。Ｒ”^{103}は、置換基を有してもよい芳香族環式基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよいアルケニル基である。Ｖ”^{101}は、単結合、炭素原子数１以上４以下のアルキレン基、又は炭素原子数１以上４以下のフッ素化アルキレン基である。Ｒ^{102}は、フッ素原子、又は炭素原子

数１以上５以下のフッ素化アルキル基である。ｖ”は、それぞれ独立に０以上３以下の整数であり、ｑ”は、それぞれ独立に０以上２０以下の整数であり、ｎ”は０又は１である。）

[0095] Ｒ”^{101}、Ｒ”^{102}、及びＲ”^{103}としての置換基を有してもよい脂肪族環式基は、式（ｂ－１）中のＲ^{101}としての脂環式炭化水素基として例示された基であるのが好ましい。置換基としては、式（ｂ－１）中のＲ^{101}としての脂環式炭化水素基を置換してもよい置換基と同様の基が挙げられる。

[0096] Ｒ”^{103}としての置換基を有してもよい芳香族環式基は、式（ｂ－１）中のＲ^{101}について、環状の炭化水素基としての芳香族炭化水素基として例示した基であるのが好ましい。置換基としては、式（ｂ－１）中のＲ^{101}としての芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様の基が挙げられる。

[0097] Ｒ”^{101}としての置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、式（ｂ－１）中のＲ^{101}としての鎖状のアルキル基として例示した基であるのが好ましい。

Ｒ”^{103}としての置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、式（ｂ－１）中のＲ^{101}としての鎖状のアルケニル基として例示した基であるのが好ましい。

[0098] 以下、（ｂ－２）成分を構成するアニオン部について説明する。

式（ｂ－２）中、Ｒ^{104}、及びＲ^{105}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。これらの基の例としては、それぞれ、式（ｂ－１）中のＲ^{101}と同様の基が挙げられる。Ｒ^{104}とＲ^{105}とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

Ｒ^{104}、及びＲ^{105}としては、置換基を有してもよいアルキル基が好ましく、アルキル基、又はフッ素化アルキル基がより好ましい。アルキル基、及びフッ素化アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

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７以下がより好ましく、１以上３以下がさらに好ましい。Ｒ^{104}、及びＲ^{105}としてのアルキル基の炭素原子数は、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）が溶剤に溶解し

やすいこと等から、小さいほど好ましい。また、R^{104}、及びR^{105}としてのフッ素化アルキル基について、酸の強度が強い点と、波長２５０ｎｍ以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が高い点とから、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど好ましい。フッ素化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７０～１００％、さらに好ましくは９０～１００％である。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ル基である。

式（ｂ－２）中、V^{102}、V^{103}は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、又はフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式（ｂ－１）中のV^{101}と同様の結合、又は基が挙げられる。

式（ｂ－２）中、L^{101}、L^{102}は、それぞれ独立に単結合、又は酸素原子である。

[0099] （カチオン部）

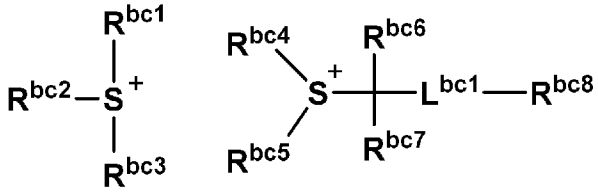
式（ｂ－１）、式（ｂ－２）、式（ｂ－３）中、M'^{m+}は、ｍ価のオニウムカチオンを表す。オニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオンが好ましい。

ｍは、１以上の整数である。

[0100] M'^{m+}で表される有機カチオンとしては、特に制限されず、従来知られるオニウム塩型酸発生剤を構成するカチオン部として知られている有機カチオンを適宜用いることができる。かかるカチオン部としては、スルホニウムカチオンが好ましい。

具体例としては、例えば、下記式（ｂｃ－１）、又は（ｂｃ－２）で表されるスルホニウムカチオンが挙げられる。

[化10]



(bc-1) (bc-2)

（式（ｂｃ－１）、及び（ｂｃ－２）中、R^{bc1}～R^{bc8}は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。R^{bc1}～R^{bc5}は、互いに結合して式中の硫黄原子とともに環を形成してもよい。R^{bc6}～R^{bc7}は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１以上５以下のアルキル基を表す。R^{bc8}は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよいSO_2－含有環式基である。L^{bc1}は、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を表す。）

[0101] 式（ｂｃ－１）及び（ｂｃ－２）中、R^{bc1}～R^{bc5}としてのアリール基としては、炭素原子数６以上２０以下の無置換のアリール基が挙げられる。無置換のアリール基としては、フェニル基、及びナフチル基が好ましい。

R^{bc1}～R^{bc5}としてのアルキル基の炭素原子数は１以上３０以下が好ましい。

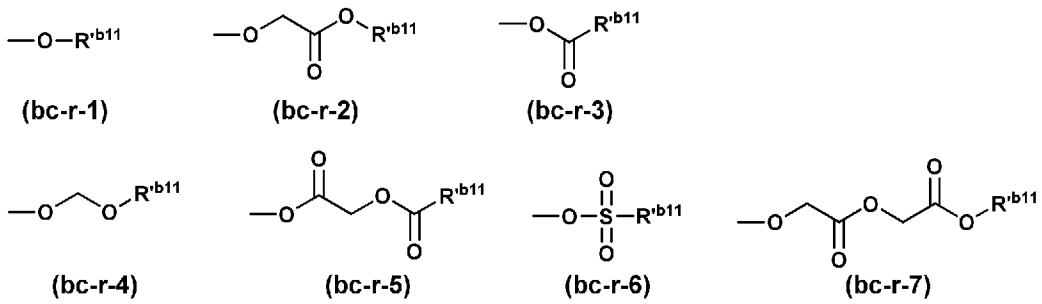
R^{bc1}～R^{bc5}としてのシクロアルキル基の炭素原子数は３以上３０以下が好ましい。

R^{bc1}～R^{bc5}としてのアルケニル基の炭素原子数は、２以上１０以下が好ましい。

R^{bc1}～R^{bc5}、及びR^{bc8}が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、下記式（ｂｃ－ｒ－１）～（ｂｃ－ｒ－７）でそれぞれ表される基等が挙げられる。

[0102]

[化11]



（式（ｂｃ－ｒ－１）～（ｂｃ－ｒ－７）中、Ｒ’^{b11}は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基である。）

[0103] Ｒ’^{b11}としての環式基としては、環状炭化水素基が好ましい。当該環状炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂環式炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素環と、脂肪族炭化水素環とを含む基であってもよい。脂環式炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。脂環式炭化水素基は、好ましくは飽和脂環式炭化水素基である。

[0104] Ｒ’^{b11}としての芳香族炭化水素基の炭素原子数は３以上３０以下が好ましく、５以上３０以下がより好ましく、５以上２０以下がさらに好ましく、６以上１５以下が特に好ましく、６以上１０以下が最も好ましい。ただし、当該炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まない。

[0105] Ｒ’^{b11}としての芳香族炭化水素基に含まれる芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン環、フルオレン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びビフェニル環が挙げられる。

[0106] Ｒ’^{b11}としての環式基は、上記の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を含んでいてもよい。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。

[0107] Ｒ’^{b11}としての芳香族炭化水素基の具体例としては、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等が挙げられる。

[0108] R’^{b11}としての脂環式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。

脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基は、シクロアルキル基である。シクロアルキル基の炭素原子数は、３以上６以下が好ましい。シクロアルキル基の好適な具体例としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、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３０以下が好ましい。ポリシクロアルカンの好適な具体例としては、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、及びテトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンが挙げられる。

[0109] なかでも、R’^{b11}としての脂環式炭化水素基としては、アダマンチル基、及びノルボルニル基が好ましく、アダマンチル基がより好ましい。

[0110] R’^{b11}としての環状の炭化水素基は、ヘテロ原子を含む複素環であってもよい。具体的にはラクトン含有環式基、式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される－ＳＯ$_2$－含有環式基、その他の複素環式基が挙げられる。

[0111] 式（ｂｃ－ｒ－１）～（ｂｃ－ｒ－７）中のR’^{b11}としての環式基における置換基としては、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、カルボニル基、及びニトロ基等が挙げられる。

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。

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、及びエトキシ基がさらに好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換基としてのハロゲン化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、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等の水素原子の一部、又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基（－CH_2－）を置換する基である。

[0112] R'^{b11}としてのアルキル基は、直鎖状、及び分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基の炭素原子数は、１以上２０以下が好ましく１以上１５以下がより好ましく、１以上１０以下がさらに好ましい。

分岐鎖状のアルキルの炭素原子数は、３以上２０以下が好ましく、３以上１５以下がより好ましく、３以上１０以下がさらに好ましい。

分岐鎖状のアルキルの具体例としては、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、２－メチルブチル基、イソペンチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、及び４－メチルペンチル基等が挙げられる。

[0113] R'^{b11}としてのアルケニル基は、直鎖状、及び分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルケニル基の炭素原子数は、２以上１０以下が好ましく、２以上５以下がより好ましく、２以上４以下がさらに好ましく、３が特に好ましい。

直鎖状のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基（アリル基）、及びブテニル基等が挙げられる。

分岐鎖状のアルケニル基の具体例としては、１－メチルビニル基、１－メチルプロペニル基、及び２－メチルプロペニル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、及びプロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0114] R’^{b11}としてのアルキル基、及びアルケニル基が有してもよい置換基としては、例えば、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、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、及び上記R’^{b11}としての環式基等が挙げられる。

[0115] なかでも、R’^{b11}としては、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基がより好ましい。より具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、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、ラクトン含有環式基、式（ｂ－ｒ２－１）～（ｂ－ｒ２－４）で表される－ＳＯ$_2$－含有環式基等が好ましい。

[0116] 式（ｂｃ－１）又は（ｂｃ－２）中のＲ^{bc1}～Ｒ^{bc3}のうちの２つが、互いに結合して式中の硫黄原子とともに環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_3$－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－又は－Ｎ（ＲＮ）－（当該ＲＮは炭素原子数１以上５以下のアルキル基である。）等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中の硫黄原子をその環骨格に含む１つの環が、硫黄原子を含めて、３～１０員環であることが好ましく、５～７員環であることが特に好ましい。環の具体例としては、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、９Ｈ－チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、テトラヒドロチオフェニウム環、及びテトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0117] Ｒ^{bc6}～Ｒ^{bc7}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数１以上５以下のアルキル基を表す。Ｒ^{bc6}～Ｒ^{bc7}は、好ましくは、水素原子、又は炭素原子数１以上３以下のアルキル基である。Ｒ^{bc6}、及びＲ^{bc7}の双方がアルキル基である場合、Ｒ^{bc6}、及びＲ^{bc7}が相互に結合して環を形成してもよい。

[0118] Ｒ^{bc8}は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよいＳＯ$_2$

－含有環式基である。

R^{bc8}がアリール基である場合、当該アリール基としては、炭素原子数６以上２０以下の無置換のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフタレン－１－イル基、及びナフタレン－２－イル基がより好ましい。

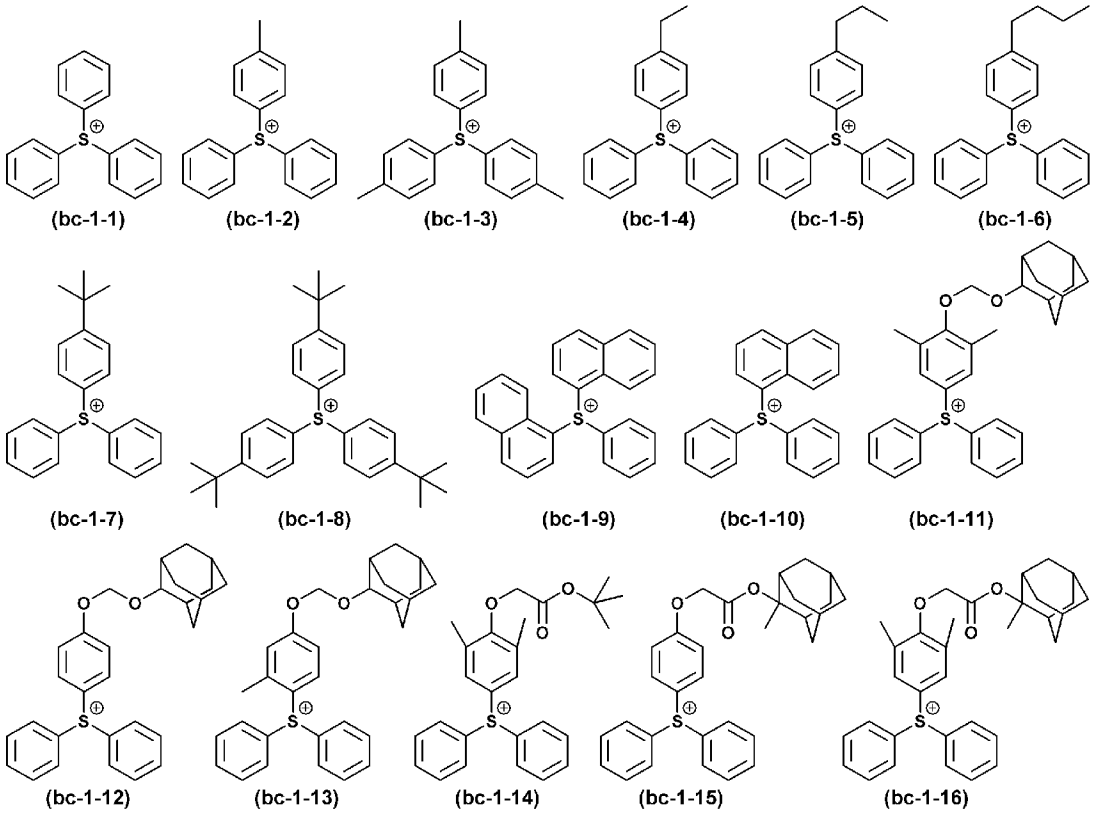
R^{bc8}がアルキル基である場合、当該アルキル基は、鎖状又は環状のアルキル基であってよい。当該アルキル基の炭素原子数は、１以上３０以下が好ましい。

R^{bc8}がアルケニル基である場合、当該アルケニル基の炭素原子数は、２以上１０以下が好ましい。

R^{bc8}としての置換基を有してもよいSO_2－含有環式基は、好ましくは「－SO_2－含有多環式基」である。

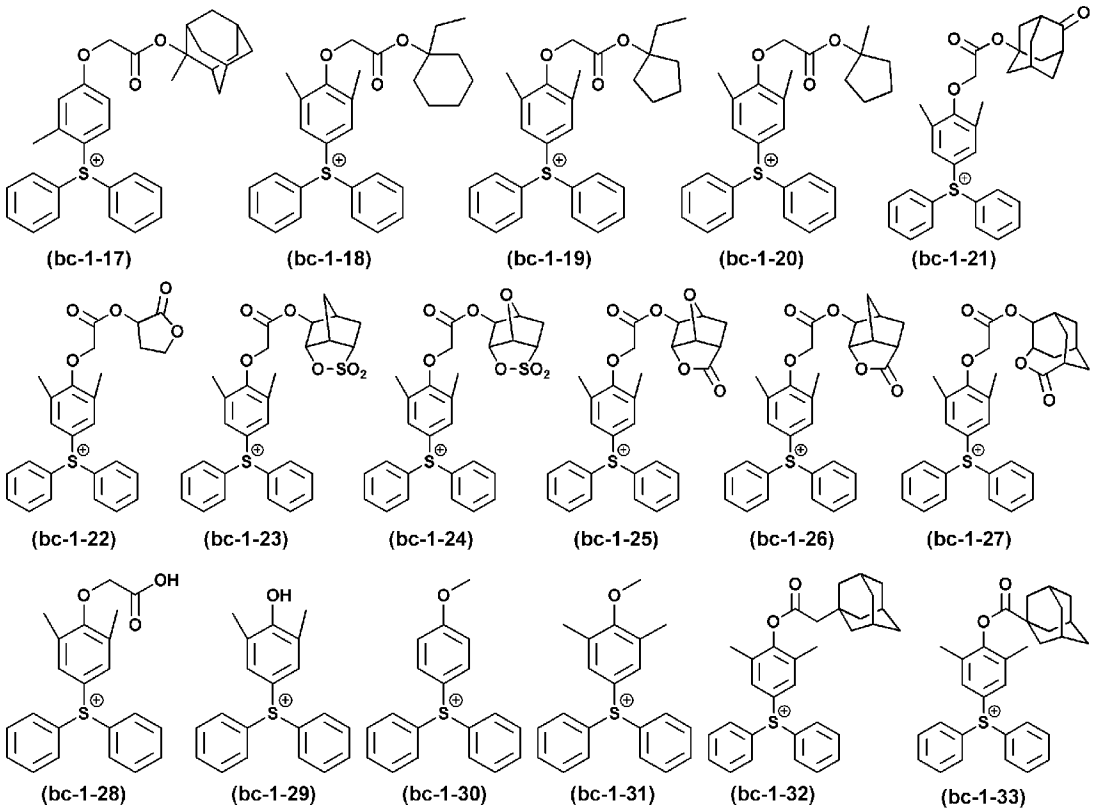
[0119] 式（ｂｃ－１）で表される好適なカチオンを以下に示す。

[0120] [化12]



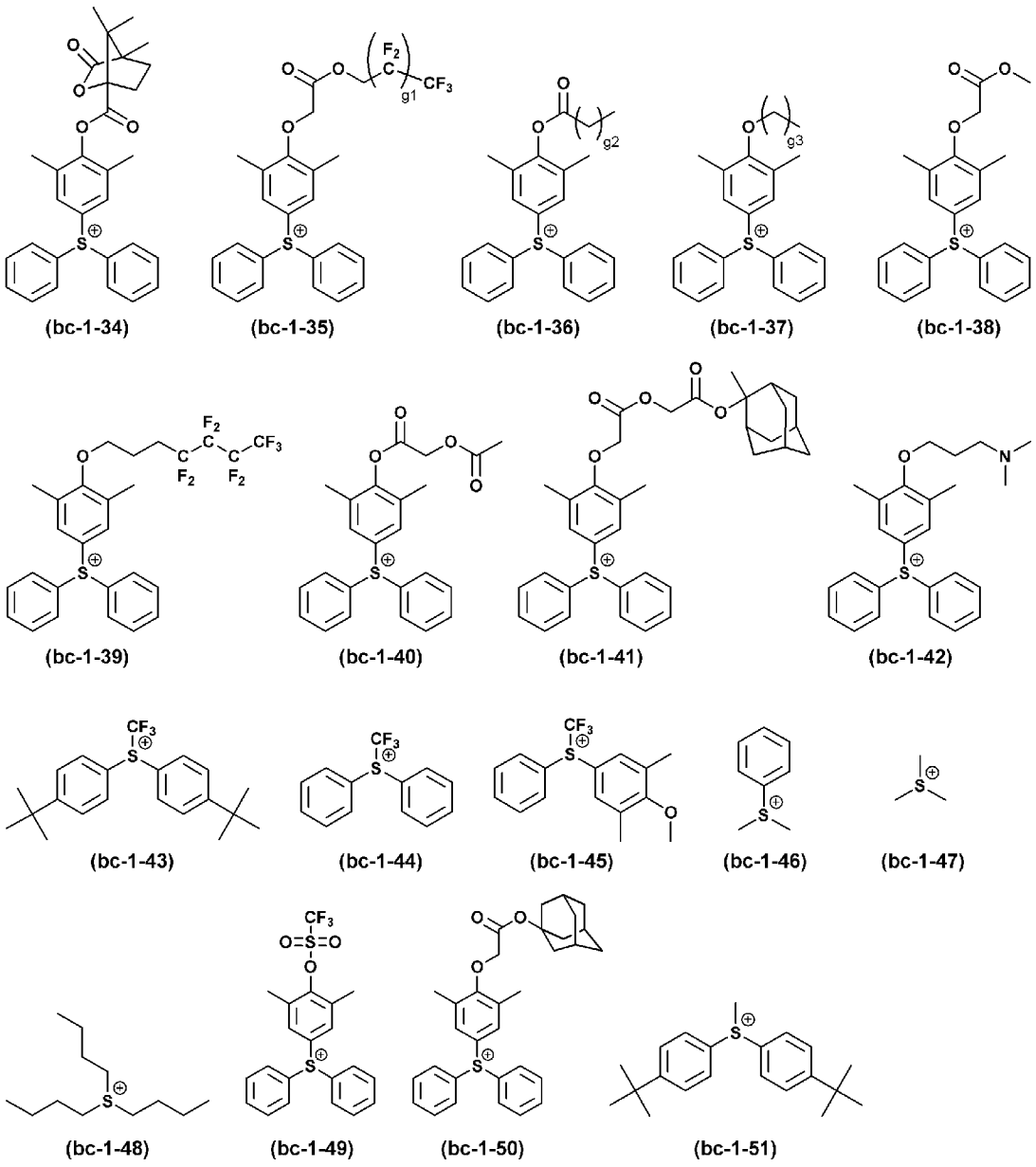
[0121]

[化13]


(bc-1-17)
(bc-1-18)
(bc-1-19)
(bc-1-20)
(bc-1-21)
(bc-1-22)
(bc-1-23)
(bc-1-24)
(bc-1-25)
(bc-1-26)
(bc-1-27)
(bc-1-28)
(bc-1-29)
(bc-1-30)
(bc-1-31)
(bc-1-32)
(bc-1-33)

[0122]

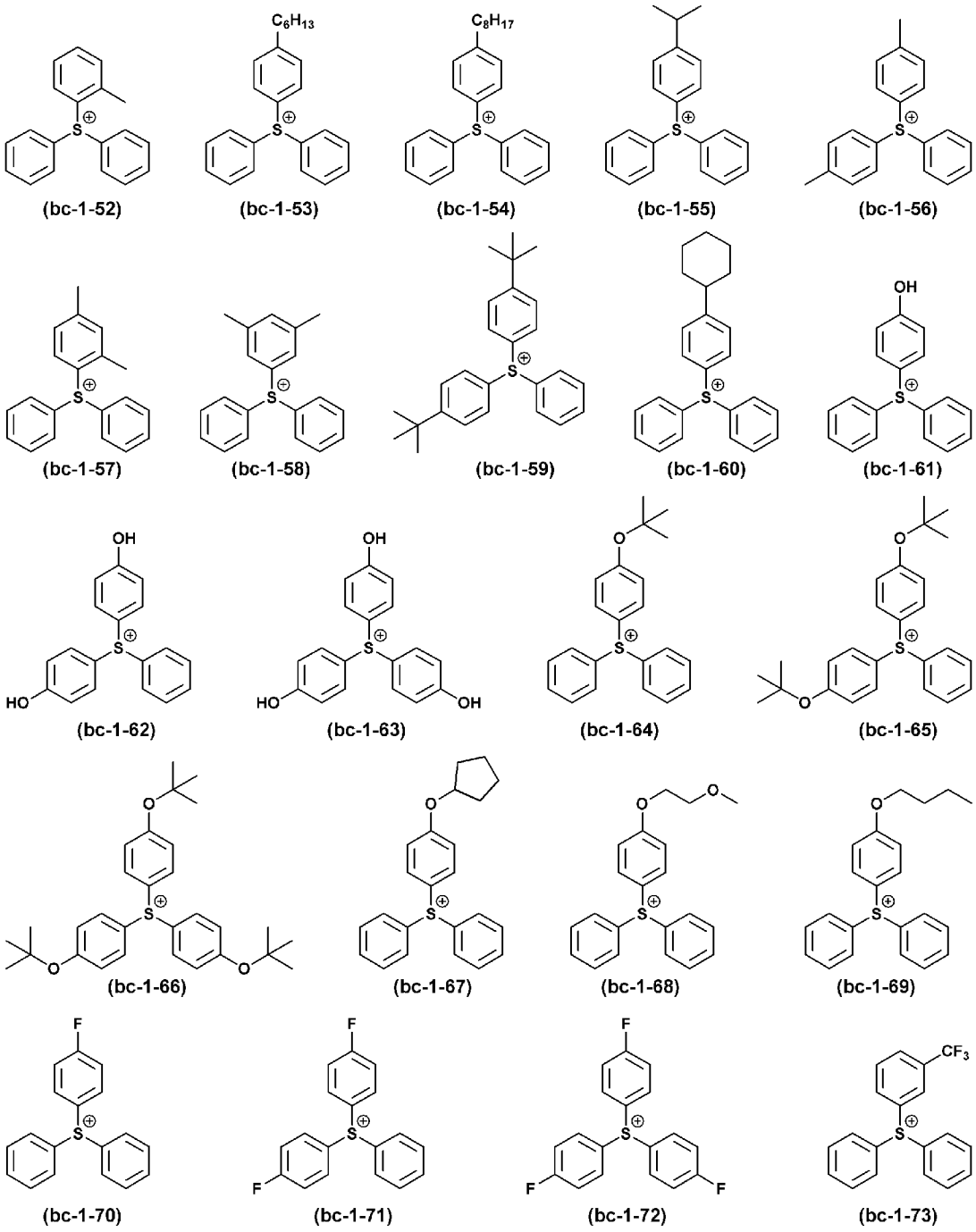
[化14]



（式（ｂｃ－１－３５）～（ｂｃ－１－３７）中、ｇ１、ｇ２、及びｇ３は括弧内の基の繰返し数を示し、ｇ１は１以上５の整数であり、ｇ２は０以上２０以下の整数であり、ｇ３は０以上２０以下の整数である。）

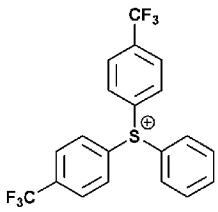
[0123]

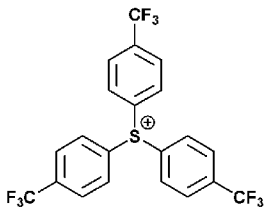
[化15]


(bc-1-52)
(bc-1-53)
(bc-1-54)
(bc-1-55)
(bc-1-56)
(bc-1-57)
(bc-1-58)
(bc-1-59)
(bc-1-60)
(bc-1-61)
(bc-1-62)
(bc-1-63)
(bc-1-64)
(bc-1-65)
(bc-1-66)
(bc-1-67)
(bc-1-68)
(bc-1-69)
(bc-1-70)
(bc-1-71)
(bc-1-72)
(bc-1-73)

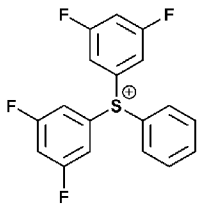
[0124]

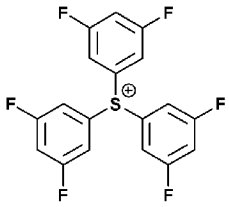
[化16]

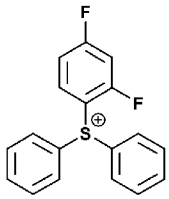

(bc-1-74)

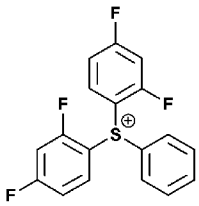

(bc-1-75)

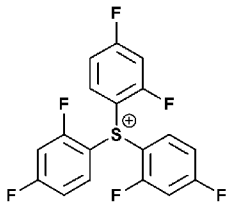

(bc-1-76)

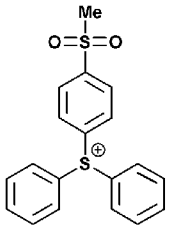

(bc-1-77)

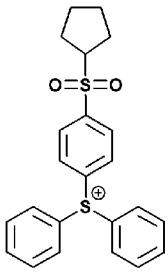

(bc-1-78)

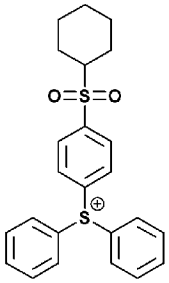

(bc-1-79)

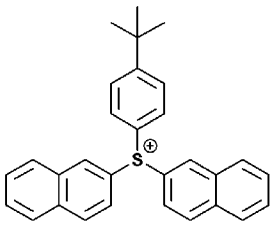

(bc-1-80)

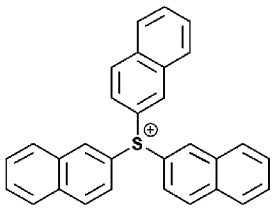

(bc-1-81)


(bc-1-82)

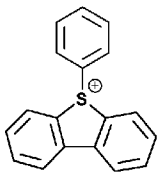

(bc-1-83)

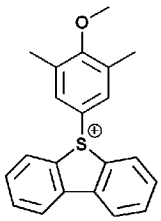

(bc-1-84)

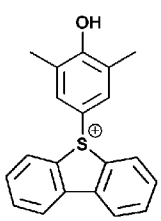

(bc-1-85)

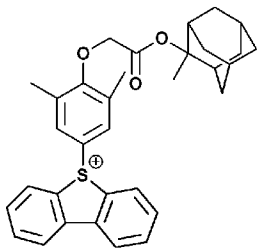

(bc-1-86)

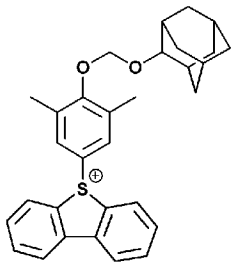
[0125] [化17]

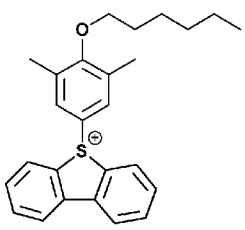

(bc-1-87)

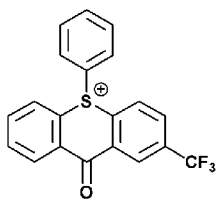

(bc-1-88)

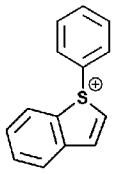

(bc-1-89)

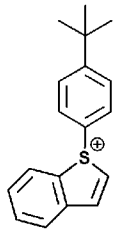

(bc-1-90)

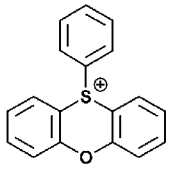

(bc-1-91)


(bc-1-92)


(bc-1-93)

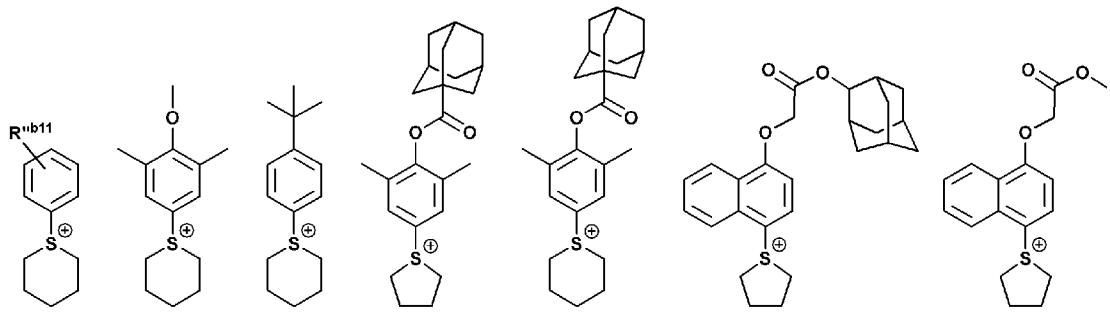

(bc-1-94)


(bc-1-95)


(bc-1-96)

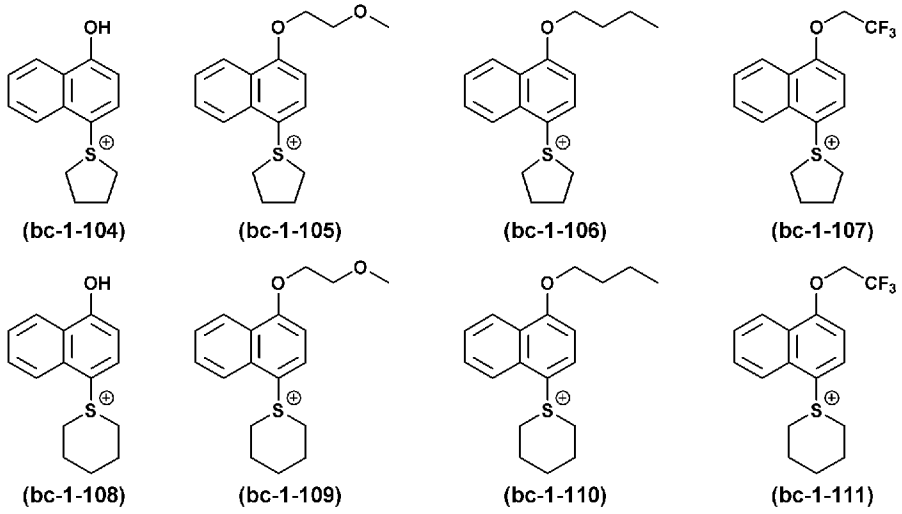
[0126]

[化18]



（式中、R”^{b11}は、水素原子、又は置換基であり、当該置換基は、R^{bc1}～R^{bc5}、及びR^{bc8}が有してもよい置換基と同様である。）

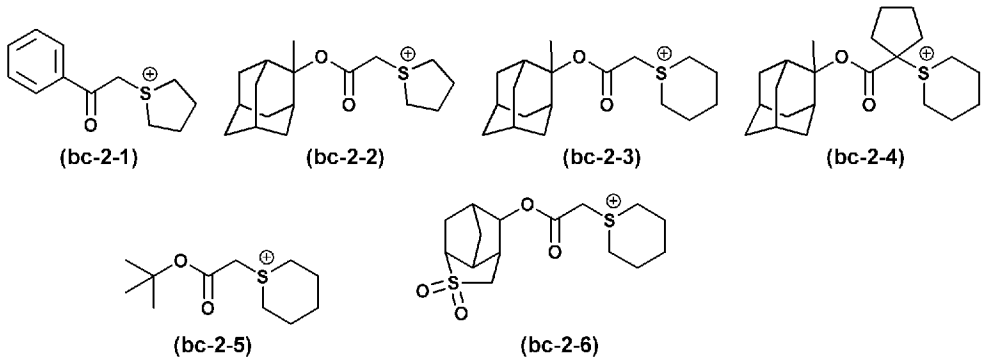
[0127] [化19]



[0128] 式（ｂｃ－２）で表されるカチオンの好適な具体例としては、下記式（ｂｃ－２－１）～（ｂｃ－２－６）で表されるカチオンが挙げられる。

[0129]

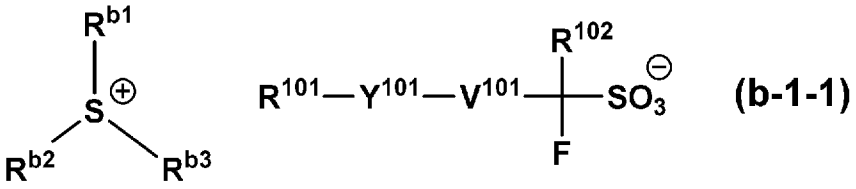
[化20]



[0130] オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）のカチオン部としては、式（ｂｃ－１）、及び（ｂｃ－２）で表されるカチオンが好ましい。中でも、式（ｂｃ－１－１）～（ｂｃ－１－６）、（ｂｃ－１－５２）～（ｂｃ－１－６０）で表されるカチオンが好ましい。

[0131] 上記のオニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）のなかでは、下記式（ｂ－１－１）で表される化合物が好ましい。

[0132] [化21]



（式（ｂ－１－１）中、R^{b1}～R^{b3}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基を表す。R^{b1}～R^{b3}のいずれか２つが互いに結合して式中の硫黄原子とともに環を形成してもよい。R^{101}は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基である。R^{102}は、炭素原子数１以上５以下のフッ素化アルキル基、又はフッ素原子である。Y^{101}は、酸素原子を含む２価の連結基、又は単結合である。V^{101}は、単結合、又は酸素原子である。）

[0133] 式（ｂ－１－１）中、R^{101}、Y^{101}，V^{101}、及びR^{102}は、式（ｂ－１）中のR^{101}、Y^{101}，V^{101}、及びR^{102}と同様である。

R^{b1}～R^{b3}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基である。R^{b1}～R^{b3}のいずれか２つは、相互に結合して式中の硫黄原子とともに環を形成してもよい。R^{b1}～R^{b3}におけるアリール基は、上記式（ｂｃ－１）のR^{bc1}～R^{bc3}におけるアリール基と同様である。アリール基が有してもよい置換基は、上記式（ｂｃ－１）のR^{bc1}～R^{bc3}におけるアリール基が有してもよい置換基と同様である。

R^{b1}～R^{b3}のいずれか２つが互いに結合して式中の硫黄原子とともに形成する環としては、上記式（ｂｃ－１）のR^{bc1}～R^{bc3}が、相互に結合して式中の硫黄原子とともに形成する環と同様の環が挙げられる。

[0134] 感光性樹脂組成物において、光酸発生剤（Ｂ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

感光性樹脂組成物における光酸発生剤（Ｂ）の含有量は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０．５質量部以上３０質量部以下、好ましくは１質量部以上１５質量部以下であり、より好ましくは２質量部以上１０質量以下である。

光酸発生剤（Ｂ）の含有量が、上記の範囲内であると、フォトリソグラフィー特性が特に良好な感光性樹脂組成物を得やすい。

[0135] 光酸発生剤（Ｂ）が、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）と、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）とを含む場合、光酸発生剤（Ｂ）の質量に対する、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ１）の質量と、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ２）の質量との合計の比率は、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上がさらに好ましく、９０質量％以上が特に好ましく、１００質量％が最も好ましい。

[0136] ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）の質量と、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）の質量との合計に対する、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）の質量の比率は、５０質量％以上１００質量％以下が好ましく、６０質量％以上９０質量％以下がより好ましい。

[0137] ＜メチロール型架橋剤（Ｃ）＞

感光性樹脂組成物は、メチロール型架橋剤（Ｃ）を含む。メチロール型架橋剤（Ｃ）は、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物である。

アルコキシメチル基中のアルコキシ基、アシロキシメチル基中のアシル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。メチロール型架橋剤（Ｃ）は、メチロール基、及びアルコキシメチル基から選択される基を２つ以上有する化合物であるのが好ましい。

感光性樹脂組成物がメチロール型架橋剤（Ｃ）を含む場合、感光性樹脂組成物を加熱することにより、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）がメチロール型架橋剤（Ｃ）により架橋される。その結果、耐薬品に優れる硬化物が形成される。

また、感光性樹脂組成物からなる塗布膜を露光、及び現像によりパターニングした後に、パターニングされた塗布膜を加熱することで、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）がメチロール型架橋剤により架橋される。その結果、耐薬品性に優れる、パターン化された樹脂膜（硬化膜）が形成される。

[0138] 感光性樹脂組成物を加熱して得られる硬化物の耐薬品性の点で、メチロール型架橋剤（Ｃ）における、１分子中のメチロール基、及びアルコキシメチル基から選択される基の数は、２以上１０以下が好ましく、２以上８以下がより好ましく、２以上４以下がさらに好ましい。

[0139] アルコキシメチル基中のアルコキシ基の炭素原子数は、１以上６以下が好ましく、１以上４以下がより好ましく、１以上３以下がさらに好ましく、１又は２が特に好ましく、１が最も好ましい。つまり、アルコキシメチル基としてはメトキシメチル基が最も好ましい。

アルコキシメチル基中のあるアルコキシ基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。

[0140] アシロキシメチル基中のアシロキシ基は、Ｒ－ＣＯ－Ｏ－で表される基であれば特に限定されない。Ｒは、有機基である。Ｒは、Ｃ－Ｃ結合によって、カルボニル基と結合する。Ｒとしての有機基としては、アルキル基、及び

アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。Ｒとしての有機基の炭素源原子数は、１以上２０以下が好ましく、１以上１２以下がより好ましく、１以上６以下がさらに好ましい。

[0141] メチロール型架橋剤（Ｃ）の好適な例としては、メチロールメラミン化合物、メチロールグアナミン化合物、メチロールウレア化合物、レゾール樹脂、及び芳香環上にメチロール基又はアルコキシメチル基を有する芳香族化合物等が挙げられる。

これらの中では、メチロールメラミン化合物、メチロールグアナミン化合物、メチロールウレア化合物、及び芳香環上にメチロール基又はアルコキシメチル基を有する芳香族化合物が好ましい。

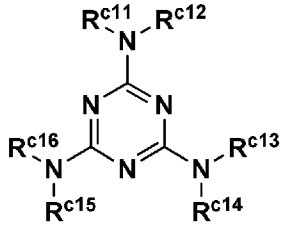
[0142] 芳香環上にメチロール基又はアルコキシメチル基を有する芳香族化合物としては、特開２０１３－０６４８２９号公報の段落［０１３６］～［０１３９］に記載される化合物、及び特開平１０－０１２０９４０号公報の段落［００２９］～［００３６］に記載されたる化合物が挙げられる。

[0143] メチロール型架橋剤（Ｃ）としては、窒素原子に結合するメチロール基、又は窒素原子に結合するアルコキシメチル基を有する化合物が特に好ましい。

窒素原子に結合するメチロール基、又は窒素原子に結合するアルコキシメチル基を有するメチロール型架橋剤（Ｃ）としては、メチロールメラミン化合物、メチロールグアナミン化合物、及びメチロールウレア化合物が好ましく、メチロールメラミン化合物、及びメチロールウレア化合物がより好ましく、メチロールメラミン化合物がさらに好ましい。

[0144] メチロールメラミン化合物としては、下記式（Ｃ１）で表される化合物が好ましい。

[化22]



(C1)

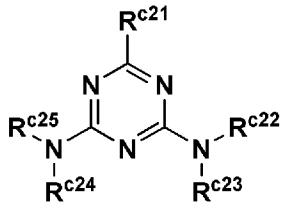
[0145] 式（Ｃ１）中、Ｒｃ１１～Ｒｃ１６は、それぞれ独立に、水素原子、又は－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒｃで表される基である。Ｒｃは、水素原子、又は炭素原子数１以上６以下のアルキル基である。ただし、Ｒｃ１１～Ｒｃ１６の少なくとも２つは、－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒｃで表される基である。

[0146] Ｒｃとしてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。Ｒｃとしてのアルキル基の炭素原子数は、１以上６以下であり、１以上４以下が好ましく、１以上３以下がより好ましく、１、又は２がさらに好ましく、１が特に好ましい。

[0147] 式（Ｃ１）中、Ｒｃ１１～Ｒｃ１６のうちの－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒｃで表される基の数は、４以上６が好ましく、５、又は６がより好ましく、６がさらに好ましい。

[0148] メチロールグアナミン化合物としては、下記式（Ｃ２）で表される化合物が好ましい。

[化23]



(C2)

[0149] 式（Ｃ２）において、Ｒｃ２１は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。Ｒｃ２２～Ｒｃ２５は、それぞれ独立に、水素原子、又

は－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ^{c}で表される基である。Ｒ^{c22}～Ｒ^{c25}の少なくとも２つは、－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ^{c}で表される基である。

[0150] Ｒ^{c21}としてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。Ｒ^{c21}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上６以下が好ましく、１以上４以下がより好ましく、１以上３以下がさらに好ましく、１、又は２がさらにより好ましく、１が特に好ましい。

Ｒ^{c21}としてのシクロアルキル基の炭素原子数は、３以上１０以下が好ましく、３以上８以下がより好ましく、４以上７以下がさらに好ましく、５、又は６が特に好ましい。

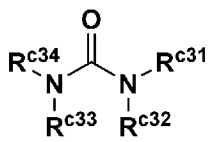
Ｒ^{c21}としてのアリール基の炭素原子数は、６以上１４以下が好ましく、６以上１０以下がより好ましい。アリール基としては、フェニル基が好ましい。

Ｒ^{c21}としては、水素原子、メチル基、及びフェニル基が好ましく、水素原子、及びフェニル基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。

[0151] 式（Ｃ２）中、Ｒ^{c22}～Ｒ^{c25}のうちの－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ^{c}で表される基の数は、２以上４以下が好ましく、３、又は４がより好ましく、４がさらに好ましい。

[0152] メチロールウレア化合物としては、下記式（Ｃ３）で表される化合物が好ましい。

[化24]



(C3)

[0153] 式（Ｃ３）において、Ｒ^{c31}、及びＲ^{c33}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基である。Ｒ^{c32}、及びＲ^{c34}は、－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ^{c}で表される基である。Ｒ^{c31}、及びＲ^{c33}は、互いに結合して環を

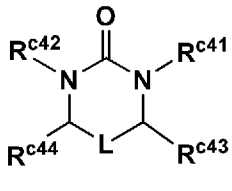
形成してもよい。R^{c31}、及びR^{c33}が結合して形成される環には、他の環が縮合していてもよい。式（Ｃ３）で表され、R^{c31}、及びR^{c33}が結合して形成される環を含む化合物同士が縮合してもよい。

[0154] R^{c31}、又R^{c33}としてのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。R^{c31}、又R^{c33}としてのアルキル基の炭素原子数は、１以上８以下が好ましく、１以上６以下がより好ましく、１以上４以下がさらに好ましい。

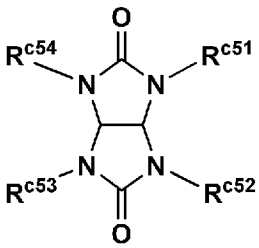
R^{c31}、又R^{c33}としてのシクロアルキル基の炭素原子数は、３以上１０以下が好ましく、３以上８以下がより好ましく、４以上７以下がさらに好ましく、５、又は６が特に好ましい。

[0155] 式（Ｃ３）において、R^{c31}、及びR^{c33}は、ともに水素原子であるか、互いに結合して環を形成するのが好ましい。R^{c31}、及びR^{c33}が環を形成する場合、式（Ｃ３）で表される化合物は、好ましくは、下記式（Ｃ４）、又は下記式（Ｃ５）で表される化合物である。下記式（Ｃ５）で表される化合物は、メチロールグリコールウリル化合物とも称される。

[化25]



(C4)



(C5)

[0156] 式（Ｃ４）中、R^{c41}、及びR^{c42}は、$-CH_2-O-R^c$で表される基である。R^{c43}、及びR^{c44}は、水素原子、又は１価の有機基である。Ｌは、単結合、又は２価の連結基である。

[0157] 式（Ｃ４）において、R^{c41}、及びR^{c42}は、いずれもメトキシメチル基であるのが好ましい。

[0158] 式（Ｃ４）において、R^{c43}、及びR^{c44}は、１価の有機基であるのが好ま

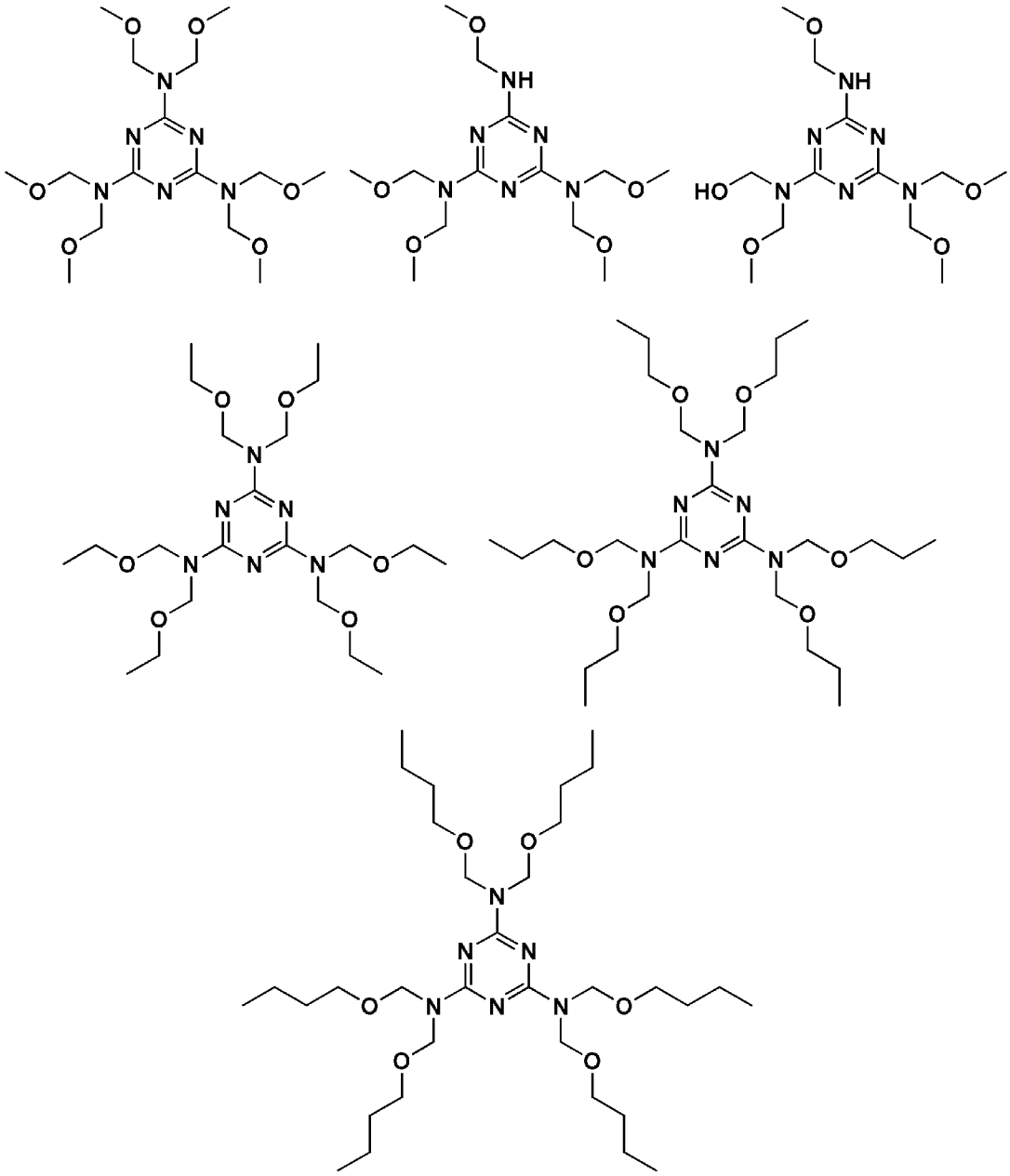
しい。１価の有機基としては、特に限定されない。１価の有機基としては、アルキル基、及びアルコキシ基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。アルキル基、及びアルコキシ基の炭素原子数は、１以上６以下が好ましく、１以上４以下がより好ましく、１以上３以下がさらに好ましく、１、又は２が特に好ましく、１が最も好ましい。

[0159] 式（Ｃ４）において、Ｌは、単結合であるのが好ましい。Ｌとしての２価の連結基としては、アルキレン基が好ましい。当該アルキレン基は、酸素原子、カルボニル基、又はカルボン酸エステル結合で中断されていてもよい。

[0160] 式（Ｃ５）中、R^{c51}～R^{c54}は、水素原子、又は－CH_2－Ｏ－R^cで表される基である。R^{c51}～R^{c54}のうちの少なくとも２つは、－CH_2－Ｏ－R^cで表される基である。R^{c51}～R^{c54}としての－CH_2－Ｏ－R^cで表される基の数は、３、又は４が好ましく、４がより好ましい。

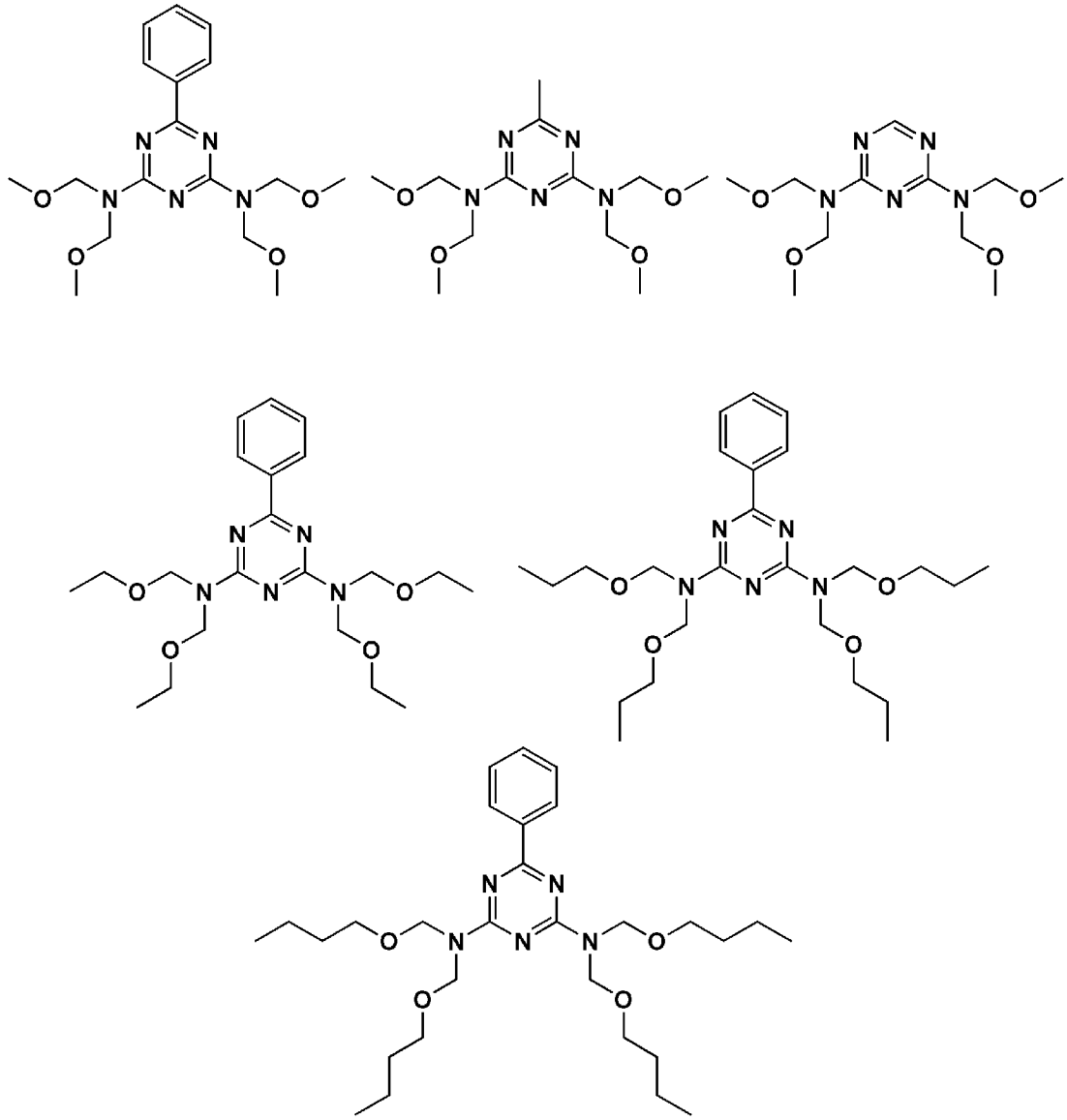
[0161] 以上説明したメチロール型架橋剤（Ｃ）の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化26]



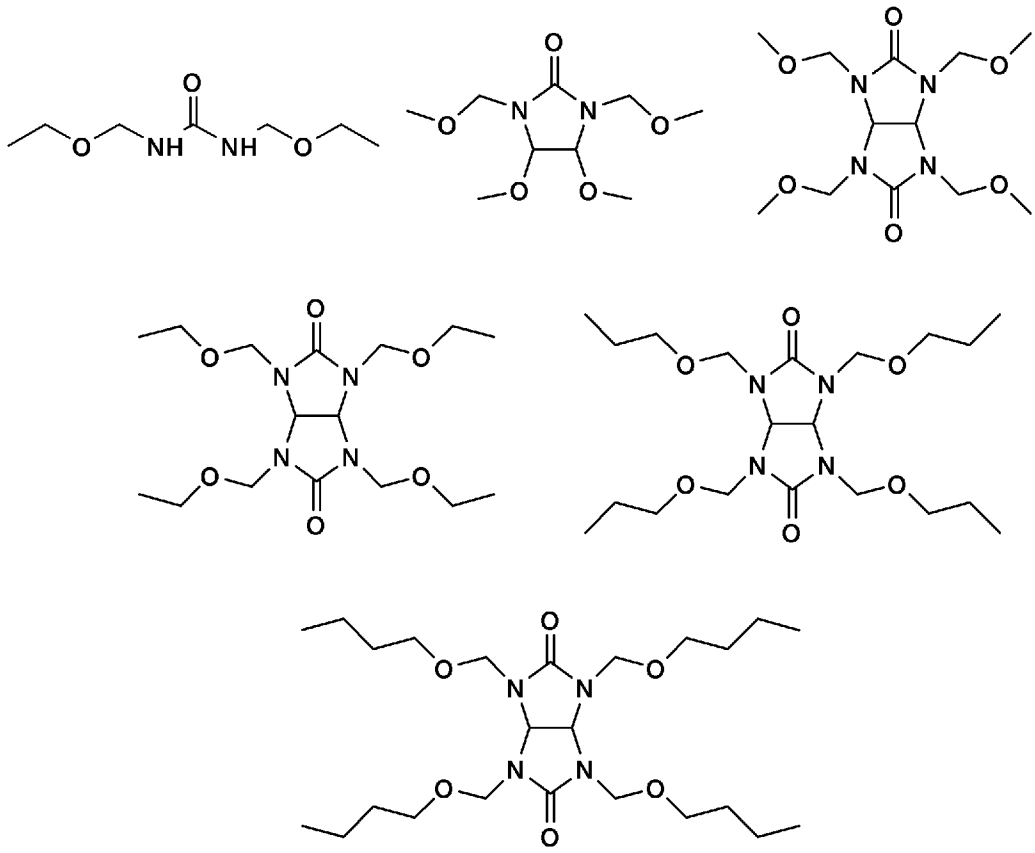
[0162]

[化27]



[0163]

[化28]



[0164] メチロール型架橋剤（Ｃ）としては、市販品を用いることもできる。市販品の具体例としては、例えば、ニカラックＭＸ－２７０、ニカラックＭＷ－１００ＬＭ、ニカラックＭＸ－２８０、及びニカラックＭＸ－２９０（いずれも三和ケミカル社製）が挙げられる。

[0165] メチロール型架橋剤（Ｃ）は、１種を単独で使用されてもよく、２種以上を組み合わせて使用されてもよい。

[0166] 感光性樹脂組成物における、メチロール型架橋剤（Ｃ）の含有量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。感光性樹脂組成物における、メチロール型架橋剤（Ｃ）の含有量は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１．０質量部以上５．０質量部以下が好ましく、１．０質量部以上３．０質量以下がより好ましく、１．０質量部以上２．０質量部以下が特に好ましい。

なお、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、５．０質量部を超える量のメチロール型架橋剤（Ｃ）を用いることもできる。この場合、光酸発生剤（Ｂ）の質量が、メチロール型架橋剤（Ｃ）の質量の０．８倍以上２倍以下であるのが好ましく、１倍以上１．５倍以下であるのがより好ましい。

[0167] ＜クエンチャー（Ｄ）＞

感光性樹脂組成物は、クエンチャー（Ｄ）を含んでいてもよい。クエンチャー（Ｄ）としては、通常、低分子化合物（非重合体）が用いられている。クエンチャー（Ｄ）としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられる。クエンチャー（Ｄ）としては、脂肪族アミンが好ましく、第二級脂肪族アミン、及び第三級脂肪族アミンが特に好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、１つ以上の脂肪族基を有するアミンである。脂肪族アミンが有する脂肪族基の炭素原子数は、１以上２０以下が好ましい。

[0168] 脂肪族アミンとしては、例えば、アンモニア（NH_3）の水素原子の少なくとも１つが、炭素原子数２０以下のアルキル基で置換されたアルキルアミン、アンモニア（NH_3）の水素原子の少なくとも１つがヒドロキシアルキル基で置換されたアルカノールアミン、及び環式アミンが挙げられる。

[0169] アルキルアミン及びアルカノールアミンの具体例としては、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、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、トリ－ｎ－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ－ｎ－オクタノールアミン、トリ－ｎ－オクタノールアミン、ス

テアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。これらのなかでは、トリアルキルアミン、及びアルカノールアミンが好ましい。

[0170] 環式アミンとしては、例えば、含窒素複素環化合物が挙げられる。含窒素複素環化合物としては、単環式脂肪族アミンであっても、多環式脂肪族アミンであってもよい。

[0171] 脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、及びピペラジン等が挙げられる。脂肪族多環式アミンの炭素原子数は、６以上１０以下が好ましい。脂肪族多環式アミンとして、具体的には、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［５．４．０］－７－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、及び１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

[0172] その他の脂肪族アミンとしては、具体的には、トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシメトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシプロポキシ）エチル｝アミン、トリス［２－｛２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エチルアミン等が挙げられる。

[0173] 芳香族アミンとしては、具体的には、アニリン、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾール又はこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、２，６－ジイソプロピルアニリン、２，２’－ジピリジル、４，４’－ジピリジル等が挙げられる。

[0174] クエンチャー（Ｄ）は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。感光性樹脂組成物に含まれるクエンチャー（Ｄ）の量は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０．０１質量部以上５．０質量部以下が好ましい。

[0175] ＜有機溶剤（Ｓ）＞

感光性樹脂組成物は、有機溶剤（Ｓ）を含有してもよい。感光性樹脂組成物が有機溶剤（Ｓ）を含有することで、感光性樹脂組成物の塗布性や、感光性樹脂組成物を用いて形成されるポジ型感光性樹脂組成物層の膜厚の調整が容易である。有機溶剤（Ｓ）は、単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0176] 有機溶剤（Ｓ）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、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、及びジプロピレングリコールモノアセテート、並びにこれらのモノメチルエーテル（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、又は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。

[0177] 感光性樹脂組成物中、有機溶剤（Ｓ）の含有量は、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、５０質量部以上３０００質量部以下であることが好ましく、１００質量部以上２０００質量部以下であることがより好ましい。含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の塗布性が向上しやすく、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂組成物を用い

て形成される塗布膜の膜厚の調整が容易である。

[0178] ＜その他の成分＞

感光性樹脂組成物は、所望する効果が損なわれない範囲で、上記の各成分とともに、種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤は、従来より、感光性樹脂組成物に配合されている種々の添加剤から適宜選択され得る。その他の成分の具体例としては、ポリビニル樹脂、界面活性剤、並びに酸又は酸無水物等が挙げられる。

[0179] 感光性樹脂組成物は、形成される被膜の可塑性を向上させるため、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。

[0180] 感光性樹脂組成物は、支持体との接着性を向上させるため、密着助剤を含有していてもよい。

[0181] 感光性樹脂組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させるため、界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の具体例としては、ＢＭ－１０００、ＢＭ－１１００（いずれもＢＭケミー社製）、メガファックＦ１４２Ｄ、メガファックＦ１７２、メガファックＦ１７３、メガファックＦ１８３（いずれもＤＩＣ社製）、フロラードＦＣ－１３５、フロラードＦＣ－１７０Ｃ、フロラードＦＣ－４３０、フロラードＦＣ－４３１（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロンＳ－１１２、サーフロンＳ－１１３、サーフロンＳ－１３１、サーフロンＳ－１４１、サーフロンＳ－１４５（いずれも旭硝子社製）、ＳＨ－２８ＰＡ、ＳＨ－１９０、ＳＨ－１９３、ＳＺ－６０３２、ＳＦ－８４２８（いずれも東レシリコーン社製）、ポリフォックスＰＦ－１３６Ａ、ポリフォックスＰＦ－１５６Ａ、ポリフォックスＰＦ－１５１Ｎ、ポリフォックスＰＦ－６３６、ポリフォックスＰＦ－６５６、ポリフォックスＰＦ－６５２０（いずれもＯＭＮＯＶＡ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ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。

[0182] 感光性樹脂組成物は、現像液に対する溶解性を微調整するために、酸又は酸無水物を含有していてもよい。

[0183] 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。

[0184] ＜感光性樹脂組成物の製造方法＞

感光性樹脂組成物は、上記各成分を通常の方法で混合及び撹拌することで調製することができる。必要に応じ、ディゾルバー、ホモジナイザー、３本ロールミル等の分散機を用いて分散及び混合を行ってもよい。また、混合した後で、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。

[0185]≪硬化物≫

前述の感光性樹脂組成物を加熱することで、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）がメチロール型架橋剤（Ｃ）架橋され硬化物が形成される。かかる硬化物は、耐薬品性に優れる。

[0186]≪光学素子の製造方法≫

前述の通り、感光性樹脂組成物は、加熱されることで耐薬品性に優れる硬化物を与える。このため、前述の感光性樹脂組成物は、基材上に、サイズの異なるｎ種のマイクロレンズを含む複数のマイクロレンズを備える、光学素子の製造方法において、好適に使用される。かかる製造方法において、感光性樹脂組成物の硬化物が、有機溶媒等の薬液に頻繁に接触する。

[0187] 以下、基材上に、サイズの異なるｎ種のマイクロレンズを含む複数のマイクロレンズを備える、光学素子の製造方法について説明する。

[0188] 上記の製造方法において、ｎは、２以上の整数である。ｎは、２以上４以下の整数が好ましく、２、又は３がより好ましく、２が特に好ましい。つまり、サイズの異なる２種のマイクロレンズを備える光学素子が好ましく製造される。

[0189] 上記の製造方法は、基材上に樹脂膜を形成することと、

樹脂膜上に、複数のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成することと、

マスクとともに、樹脂膜をエッチングすることにより、マスクの形状が転写された、複数のマイクロレンズを形成することを含む。

[0190] 樹脂膜は、レンズ材料層として記載上に形成される。基材としては、フォトダイオード（有機フォトダイオード、無機フォトダイオード等）等を含む画像素子、カラーフィルター層等が設けられたシリコンウェーハ、場合により反射防止膜がさらに形成されたシリコンウェーハ等の基板等が挙げられる。

[0191] 次いで、樹脂膜上に、複数のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成する。

マスクは、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）の操作を、ｎ回繰り返し行うことにより形成される。

（ｉ）樹脂膜上に、第ｍ番目の感光性組成物を塗布して、第ｍ番目の塗布膜を形成すること。

（ｉｉ）第ｍ番目の塗布膜を、露光、及び現像して、基材上の第ｍ番目のマイクロレンズが形成される位置に対応する位置に第ｍ番目のドットを形成すること。

（ｉｉｉ）第ｍ番目のドットを加熱することで、第ｍ番目のドットを前記第ｍ番目のマイクロレンズの形状に応じた形状に変形させること。

上記のｍは、１以上ｎ以下の整数である。

マスクの形成において使用される、第１番目～第ｎ番目の感光性組成物は、同一であっても異なっていてもよい。

第１番目～第ｎ番目の前記感光性組成物のうちの少なくとも１つが前述の感光性樹脂組成物である。

[0192] 以下、第１番目のマイクロレンズの形成するための、マイクロレンズ形状のマスクを樹脂膜上に形成する方法について説明する。

まず、樹脂膜上に、第１番目の感光性組成物を塗布して、第１番目の塗布膜を形成する。

第１番目の感光性組成物としては、前述のエッチバック法においてマイクロレンズ形状のマスクを形成するための使用されている感光性組成物を特に限定なく用いることができる。第１番目の感光性組成物としては、前述の感光性樹脂組成物が好ましい。

[0193] 第１の感光性組成物を塗布する方法は、特に限定されない。例えば、ロールコーター、リバースコーター、バーコーター、スリットコーター等の接触転写型塗布装置や、スピンナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコーター等の非接触型塗布装置を用いて、第１の感光性組成物を、所望の膜厚となるよう塗布して第１番目の塗布膜を形成できる。

[0194] 感光性組成物からなる第１番目の塗布膜に対して、適宜、加熱処理（プレ

ベーク（ポストアプライベーク（ＰＡＢ））処理）を施して第１番目の塗布膜中の溶剤を除去してもよい。

上記加熱処理の条件は、感光性組成物の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なる。加熱温度は、例えば、６０℃以上１５０℃以下が好ましく、７０℃以上１４０℃以下がより好ましい。加熱時間は、例えば、０．５分以上６０分以下が好ましく、１分以上５０分以下がより好ましい。

第１番目の塗布膜の膜厚は、好ましくは１００ｎｍ以上４．０μｍ以下、より好ましくは４００ｎｍ以上２．０μｍ以下の範囲である。

[0195] 次いで、第１番目の塗布膜を、露光、及び現像して、基材上の第１番目のマイクロレンズが形成される位置に対応する位置に第１番目のドットを形成する。

[0196] 露光は、所定の位置に第１番目のドットが形成されるように位置選択的に行われる。位置選択的な露光は、例えば、所望のマスクパターンを介して行うことができる。露光に用いる光線の波長は、特に限定されない。露光は、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、Ｆ２エキシマレーザー、ＥＵＶ（極紫外線）、ＶＵＶ（真空紫外線）、ＥＢ（電子線）、Ｘ線、軟Ｘ線等の放射線を用いて行うことができる。

[0197] 露光後は、必要に応じて、露光された第１の塗布膜に対してＰＥＢ（ポストエクスポージャーベーク）処理（露光後加熱処理）を施す。ＰＥＢ処理の条件は、第１の塗布膜中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なる。例えば、加熱温度は、６０℃以上１５０℃以下が好ましく、７０℃以上１４０℃以下がより好ましい。加熱時間は、例えば、０．５分以上６０分以下が好ましく、１分以上５０分以下がより好ましい。

[0198] 次いで、露光された第１の塗布膜を現像する。これにより、不要な部分を溶解及び除去する。

[0199] 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当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。現像液としては、濃度０．１質量％以上１０質量％以下のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が好ましい。

[0200] 現像時間は、第１の感光性組成物の組成や第１の塗布膜の膜厚等によっても異なるが、通常、１分以上３０分以下である。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。

[0201] 現像された第１の塗布膜は、必要に応じて、流水等により洗浄された後、乾燥される。このようにして、第１番目のドットからなるドットパターンが形成される。

[0202] 次いで、第１番目のドットを加熱することで、第１番目のドットを第１番目のマイクロレンズの形状に応じた形状に変形させる。このようにして、樹脂膜上に、第１番目のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成することができる。

加熱の条件は、第１の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。例えば、加熱温度は、１３０℃以上１７０℃以下が好ましく、１４０℃以上１６０℃以下がより好ましい。加熱時間は、例えば、１分以上３０分間以下が好ましく、３分以上１０分以下がより好ましい。

[0203] 以上のようにして、樹脂膜上に第１番目のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクが形成される。

[0204] 次いで、第１番目のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクをその表面に備える樹脂膜上に、第２番目の感光性組成物を用いて、第２番目のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成する。第２番目のマイクロレ

ンズの形状に応じた形状のマスクを形成する方法は、第１番目のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成する方法と同様である。

第２番目の感光性組成物としては、前述の感光性樹脂組成物が好ましい。

[0205] このような操作を、ｎ回繰り返して行うことにより、ｎ種類のマイクロレンズの形状に応じた、ｎ種類のマスクが、樹脂膜上に形成される。

ｎ種類のマスクを備える樹脂膜に対して、マスクとともに、樹脂膜がエッチングされるようにエッチングを行うことで、ｎ種類のマスクの形状が転写された、複数のマイクロレンズが基材上に形成される。

[0206] また、マイクロレンズの種類が１種類である場合、以下の方法によっても、基材上に、複数のマイクロレンズを備える光学素子を製造できる。

この方法は具体的には、

前述の感光性樹脂組成物を、基材上に塗布して、塗布膜を形成することと、

基材上の複数のマイクロレンズが形成される位置に複数のドットが形成されるように、塗布膜に対して位置選択的に露光することと、

露光された塗布膜を現像して、複数のマイクロレンズが形成される位置に複数のドットを形成することと、

複数のドットを加熱することにより、複数のドットを熱により変形させて前記複数のマイクロレンズを形成することと、を含む。

[0207] この方法は、基材上に形成された樹脂膜上ではなく、基材上に直接前述の感光性樹脂組成物を塗布することを除いて、前述した、基材上に、サイズの異なるｎ種のマイクロレンズを含む複数のマイクロレンズを備える、光学素子の製造方法におけるマスクの製造方法と同様に実施される。

実施例

[0208] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されない。

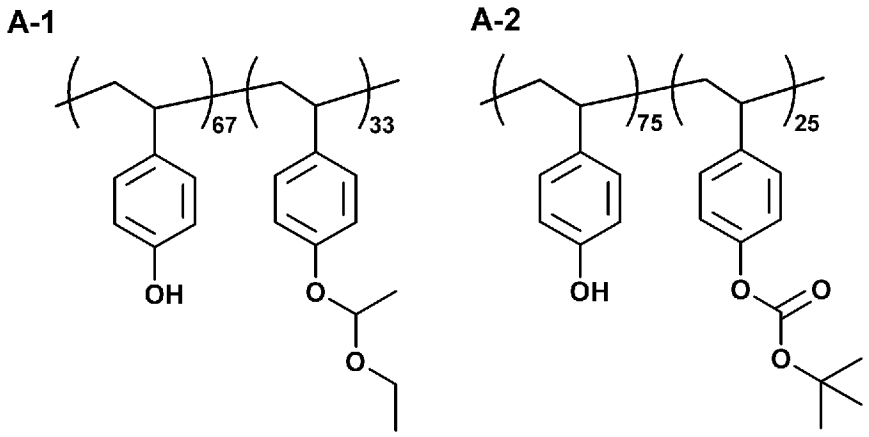
[0209] 〔実施例１～実施例８、比較例１、及び比較例２〕

実施例、及び比較例において、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）として

、下記の単位からなるＡ－１、及びＡ－２を用いた。

下記式のそれぞれにおいて、各繰り返し単位に付された数字は、樹脂（Ａ）に含まれる全単位に対する各単位の比率（モル％）である。樹脂Ａ－１の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、２０，０００である。樹脂Ａ－２の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１０，０００である。

[0210] [化29]



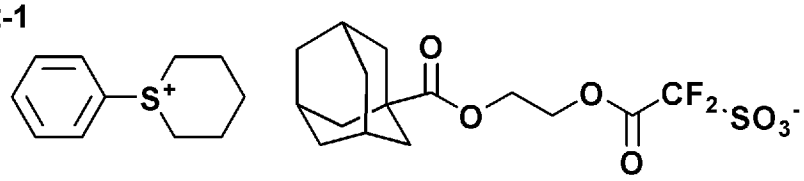
[0211] 実施例、及び比較例において、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）として、下記Ｂ１を用いた。

Ｂ１：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンを用いた。

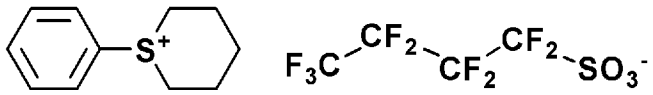
実施例、及び比較例において、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）として、下記Ｂ２－１～Ｂ２－３を用いた。

[化30]

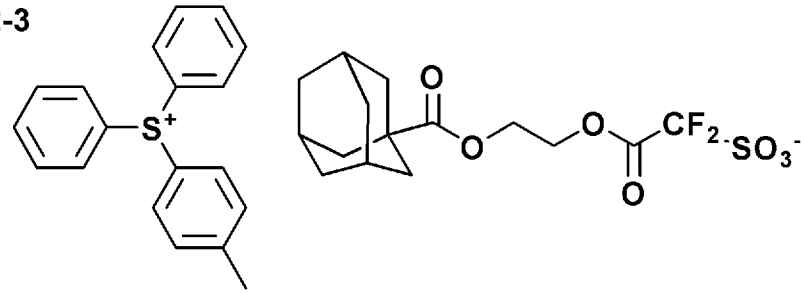
B2-1



B2-2

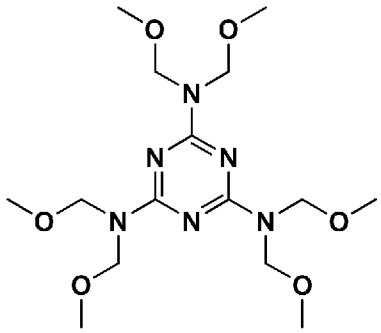


B2-3



[0212] 実施例、及び比較例において、メチロール型架橋剤（Ｃ）として、下記化合物を用いた。

[化31]



[0213] 表１に記載の種類の樹脂（Ａ）１００質量部と、表１に記載の種類、及び量の光酸発生材（Ｂ）と、表１に記載の量のメチロール型架橋剤（Ｃ）とを、１２００質量の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溶解させて、各実施例、及び各比較例の感光性組成物を得た。

なお、比較例１ではメチロール型架橋剤（Ｃ）を用いなかった。

[0214] 得られた感光性組成物を用いて、以下の方法に従って、硬化膜の耐薬品性と、感光性組成物の感度と、感光性組成物のパターニング特性とを評価した。これらの評価結果を表１に記す。

[0215] ＜耐薬品性＞

シリコン基板上に、各実施例、各比較例の感光性組成物をスピンコーターを用いて塗布した。シリコン基板上に塗布された感光性組成物を、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚約３００ｎｍの塗布膜を得た。得られた塗布膜を、２００℃で５分間ベークして硬化膜を得た。得られた硬化膜上に、露光によりアルカリ現像液に対して可溶化するポジ型感光性組成物を塗布した。塗布された、ポジ型感光性組成物を１００℃で６０秒間ベークして、膜厚約７００ｎｍの塗布膜を得た。

次いで、シリコン基板上に積層された硬化膜と、ポジ型感光性組成物の塗布膜とを、ＫｒＦ露光装置ＮＳＲ－Ｓ２０３Ｂ（ニコン社製；ＮＡ（開口数）＝０．６８，σ＝０．４０）により、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）で、露光量３５ｍＪ／ｃｍ^{2}で全面露光し、ポジ型感光性組成物の塗布膜をアルカリ現像液に対して可溶化させた。

露光されたポジ型感光性組成物の塗布膜を、濃度２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に室温で６０秒間接触させて除去した。

ポジ型感光性組成物の除去前の硬化膜の膜厚Ｔ１と、ポジ型感光性組成物の除去後の硬化膜の膜厚Ｔ２とから、下記式に基づいて残膜率を算出した。

残膜率（％）＝Ｔ２／Ｔ１×１００

算出された残膜率に基づいて、以下の基準に従い、耐薬品性を評価した。

Ａ：残膜率が９８％以上であった。

Ｂ：残膜率が８０％以上９８％未満であった。

Ｃ：残膜率が８０％未満であった。

[0216] ＜パターニング特性評価、及び感度評価＞

膜厚０．１６μｍの下層反射防止膜と、膜厚１μｍの熱硬化性アクリル樹

脂の硬化膜とを、その表面に備えるシリコン基板において、アクリル樹脂の硬化膜上に、各実施例、各比較例の感光性組成物をスピンコーターを用いて塗布した。シリコン基板上に塗布された感光性組成物を、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚約３００ｎｍの塗布膜を得た。

形成された塗布膜に対して、ドット径０．３２μｍ、ドット間隔０．３２μｍのドットパターン形成用のマスクを介して、ＫｒＦ露光装置ＮＳＲ－Ｓ２０３Ｂ（ニコン社製；ＮＡ（開口数）＝０．６８，σ＝０．４０）により、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）で、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}から１００ｍＪ／ｃｍ^{2}まで、露光量を１０ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ変えながら露光を行った。

露光後の塗布膜を、濃度２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に室温で６０秒間接触させて現像を行った。

以上のパターニング操作により、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}から１００ｍＪ／ｃｍ^{2}までの露光量で、ドットパターンが得られた場合をパターニング特性Ａと判定し、所望する形状のドットパターンが得られなかった場合をパターニング特性Ｂと判定した。

現像後の、パターン形状を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により確認し、マスク寸法通りのドットパターンが形成された露光量である最適露光量（ＥＯＰ）を求めた。

求められた最適露光量（ＥＯＰ）に基づいて、以下の基準に従い、感度を評価した。なお、比較例２の感光性組成物については、パターニングできなかったため、感度を評価しなかった。

Ａ：最適露光量（ＥＯＰ）が、５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であった。

Ｂ：最適露光量（ＥＯＰ）が、５０ｍＪ／ｃｍ^{2}超６０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であった。

Ｃ：最適露光量（ＥＯＰ）が、６０ｍＪ／ｃｍ^{2}超であった。

[0217]

[表1]

	ポリヒドロキシスチレン樹脂（A）	光酸発生剤（B）	メチロール型架橋剤（C）	耐薬品性	パターニング特性	感度
	種類／質量部	種類／質量部	質量部			
実施例１	Ａ－１／１００	Ｂ１／６ Ｂ２－１／２	１．５	Ａ	Ａ	Ａ
実施例２	Ａ－１／９０ Ａ－２／１０	Ｂ１／６ Ｂ２－１／２	１．５	Ａ	Ａ	Ｂ
実施例３	Ａ－１／８０ Ａ－２／２０	Ｂ１／６ Ｂ２－１／２	１．５	Ａ	Ａ	Ｃ
実施例４	Ａ－１	Ｂ１／６ Ｂ２－２／２	１．５	Ａ	Ａ	Ａ
実施例５	Ａ－１	Ｂ１／６ Ｂ２－３／２	１．５	Ａ	Ａ	Ａ
実施例６	Ａ－１	Ｂ１／６ Ｂ２－１／２	０．５	Ｂ	Ａ	Ｂ
実施例７	Ａ－１	Ｂ１／６	１．５	Ａ	Ａ	Ｃ
実施例８	Ａ－１	Ｂ１／６ Ｂ２－１／１	１．５	Ａ	Ａ	Ｂ
比較例１	Ａ－１	Ｂ１／６	－	Ｃ	Ａ	Ａ
比較例２	Ａ－２	Ｂ１／６ Ｂ２－１／２	１．５	Ａ	Ｂ	－

[0218] 実施例１～８から、ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含む感光性樹脂組成物において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されているポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物であるメチロール型架橋剤（Ｃ）とを用いることにより、フォトリソグラフィー特性に優れ、耐薬品性に優れる樹脂膜を形成できる感光性樹脂組成物が得られることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）と、光酸発生剤（Ｂ）と、メチロール型架橋剤（Ｃ）とを含み、

前記ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）において、フェノール性水酸基の一部がアセタール型保護基により保護されており、

前記メチロール型架橋剤（Ｃ）が、分子中に、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選択される基を２以上有する化合物である、感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記光酸発生剤（Ｂ）が、ジアゾメタン型酸発生剤（Ｂ１）を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記光酸発生材（Ｂ）が、さらに、オニウム塩型酸発生剤（Ｂ２）を含む、請求項２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリヒドロキシスチレン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１．０質量部以上５．０質量部以下の前記メチロール型架橋剤（Ｃ）を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

[請求項6] 請求項５に記載の硬化物からなるマイクロレンズ。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を加熱することを含む、硬化物の製造方法。

[請求項8] 基材上に、サイズの異なるｎ種のマイクロレンズを含む複数のマイクロレンズを備える、光学素子の製造方法であって、

前記ｎは、２以上の整数であり、

前記製造方法が、前記基材上に樹脂膜を形成することと、

前記樹脂膜上に、前記複数のマイクロレンズの形状に応じた形状のマスクを形成することと、

前記マスクとともに、前記樹脂膜をエッチングすることにより、前記マスクの形状が転写された、前記複数のマイクロレンズを形成することと、を含み、

前記マスクが、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）前記樹脂膜上に、第ｍ番目の感光性組成物を塗布して、第ｍ番目の塗布膜を形成することと、

（ｉｉ）前記第ｍ番目の塗布膜を、露光、及び現像して、前記基材上の第ｍ番目のマイクロレンズが形成される位置に対応する位置に第ｍ番目のドットを形成することと、

（ｉｉｉ）前記第ｍ番目のドットを加熱することで、前記第ｍ番目のドットを前記第ｍ番目のマイクロレンズの形状に応じた形状に変形させることと、

の操作を、ｎ回繰り返し行うことにより形成され、

前記ｍは、１以上ｎ以下の整数であり、

前記マスクの形成において使用される、第１番目～第ｎ番目の前記感光性組成物は、同一であっても異なっていてもよく、

第１番目～第ｎ番目の前記感光性組成物のうちの少なくとも１つが、請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物である、製造方法。

[請求項9] 前記ｎが２である、請求項８に記載の光学素子の製造方法。

[請求項10] 前記マスクの形成において、前記樹脂膜上に最初に塗布される前記感光性組成物が、前記感光性樹脂組成物である、請求項８に記載の光学素子の製造方法。

[請求項11] 基材上に、複数のマイクロレンズを備える光学素子の製造方法であって、

請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を、基材上に塗布して、塗布膜を形成することと、

前記基材上の前記複数のマイクロレンズが形成される位置に複数のドットが形成されるように、前記塗布膜に対して位置選択的に露光することと、

露光された前記塗布膜を現像して、前記複数のマイクロレンズが形

成される位置に前記複数のドットを形成することと、

前記複数のドットを加熱することにより、前記複数のドットを熱により変形させて前記複数のマイクロレンズを形成することと、を含む、製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/032086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; ***G02B 1/04***(2006.01)i; ***G03F 7/039***(2006.01)i; ***G03F 7/40***(2006.01)i
FI: G03F7/004 501; G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/40 521; G03F7/40 511; G02B1/04

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)

G03F7/004-7/18

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	JP 5-249682 A (WAKO PURE CHEM IND LTD) 28 September 1993 (1993-09-28) paragraphs [0001]-[0135]	1-11
Y	JP 2002-49156 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 15 February 2002 (2002-02-15) paragraphs [0001]-[0164]	1-11
Y	JP 2019-74731 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0188]-[0196]	1-11
Y	JP 2020-100793 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 02 July 2020 (2020-07-02) paragraphs [0013]-[0079]	8-11

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 October 2023	**07 November 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2023/032086

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-249682 A	28 September 1993	EP 520642 A1 p. 2, line 1 to p. 37, line 12	
JP 2002-49156 A	15 February 2002	KR 10-2002-0011885 A p. 2, line 1 to p. 34, line 2	
JP 2019-74731 A	16 May 2019	US 2019/0113843 A1 paragraphs [0151]-[0155]	
JP 2020-100793 A	02 July 2020	KR 10-2020-0079414 A paragraphs [0023]-[0159]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/032086

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/004(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i
FI: G03F7/004 501; G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/40 521; G03F7/40 511; G02B1/04

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））

G03F7/004-7/18

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
Y	JP 5-249682 A (和光純薬工業株式会社) 28.09.1993 (1993-09-28) [0001]-[0135]	1-11
Y	JP 2002-49156 A (富士写真フイルム株式会社) 15.02.2002 (2002-02-15) [0001]-[0164]	1-11
Y	JP 2019-74731 A (信越化学工業株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) [0188]-[0196]	1-11
Y	JP 2020-100793 A (東京応化工業株式会社) 02.07.2020 (2020-07-02) [0013]-[0079]	8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
23.10.2023	07.11.2023

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）
中山　千尋 2C 7859
電話番号 03-3581-1101 内線 3221

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/JP2023/032086

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5-249682 A	28.09.1993	EP 520642 A1 第2頁第1行-第37頁第12行	
JP 2002-49156 A	15.02.2002	KR 10-2002-0011885 A 第2頁第1行-第34頁第2行	
JP 2019-74731 A	16.05.2019	US 2019/0113843 A1 [0151]-[0155]	
JP 2020-100793 A	02.07.2020	KR 10-2020-0079414 A [0023]-[0159]	