

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/030163 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025556

(22) 国際出願日: 2021年7月7日(07.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-132562 2020年8月4日(04.08.2020) 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: 小島 大輔 (OJIMA Daisuke); 〒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). 山

本 悠太 (YAMAMOTO Yuta); 〒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). 川
上 晃也 (KAWAUE Akiya); 〒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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE DRY FILM, METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE WITH PLATING MOLD, AND METHOD FOR PRODUCING PLATED SHAPED ARTICLE

(54) 発明の名称: 化学増幅型感光性組成物、感光性ドライフィルム、めっき用鋳型付き基板の製造方法、及びめっき造形物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a chemically amplified positive photosensitive composition which is capable of forming a patterned resist film that has high resistance to a plating liquid, while having a non-resist part that has a rectangular cross-sectional shape even in cases where a patterned resist film having a thick film thickness is formed; a photosensitive dry film which is provided with a photosensitive layer that is formed of this chemically amplified positive photosensitive composition; a method for producing a substrate with a plating mold; and a method for producing a plated shaped article. According to the present invention, a chemically amplified positive photosensitive composition containing (A) an acid generator that generates an acid when irradiated with an active ray or radiation and (B) a resin, the solubility of which in an alkali is increased, is configured to contain, as the resin (B), an acrylic resin (B1a) which contains a predetermined amount of a constituent unit (bL1) derived from a crosslinkable monomer that satisfies specific conditions; and the calculated value of the glass transition temperature of a virtual non-crosslinked acrylic resin that is obtained by eliminating the constituent unit (bL1) from the acrylic resin (B1a) is from 90°C to 120°C.

(57) 要約: 膜厚の厚いパターン化されたレジスト膜を形成する場合であっても、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる化学増幅型ポジ型感光性組成物と、当該化学増幅型ポジ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と、めっき用鋳型付き基板の製造方法と、めっき造形物の製造方法とを提供すること。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)、及びアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)を含むポジ型化学増幅型感光性組成物に、前述の樹脂(B)として、所定の要件を満たす架橋性の単量体由来する構成単位(bL1)を所定量含むアクリル樹脂(B1a)を含有させ、アクリル樹脂(B1a)から構成単位(bL1)を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値を90°C以上120°C以下とする。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

化学増幅型感光性組成物、感光性ドライフィルム、めっき用鋳型付き基板の製造方法、及びめっき造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用され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めっき用鋳型付き基板の製造方法と、前述の方法により製造された用鋳型付き基板を用いるめっき造形物の製造方法とに関する。

背景技術

[0002] 現在、ホットファブ리케이션が精密微細加工技術の主流となっている。ホットファブ리케이션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、ホトリソグラフィー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。

[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] 上記のようなホットファブ리케이션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。

[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パターン化されたレジスト膜を形成する。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、その周囲のレジスト膜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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 9－1 7 6 1 1 2 号公報

特許文献2：特開平 1 1－5 2 5 6 2 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。

また、膜厚の厚いレジスト膜を鋳型として用いる場合、めっき時の温度が

高めに設定されたり、長時間にわたってめっきが行われたりする場合があるため、レジスト膜に高度なめっき液に対する耐性が求められる。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、膜厚の厚いパターン化されたレジスト膜を形成する場合であっても、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる化学増幅型ポジ型感光性組成物と、当該化学増幅型ポジ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と、前述の化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いるめっき用鋳型付き基板の製造方法と、前述の方法により製造されためっき用鋳型付き基板を用いるめっき造形物の製造方法とを提供することを目的とする。

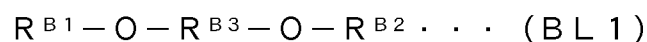
課題を解決するための手段

[0009] 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）、及びアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（B）を含むポジ型化学増幅型感光性組成物に、前述の樹脂（B）として、所定の要件を満たす架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）を所定量含むアクリル樹脂（B 1 a）を含有させ、アクリル樹脂（B 1 a）から構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値を90℃以上120℃以下とすることにより上記の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。

[0010] 本発明の第1の態様は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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）、及び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）を含有し、

樹脂（B）が、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2価の連結基であり、式（

B L 1) 中の2つのO-R^{B3}結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。

)

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位 (b L 1) を含む、アクリル樹脂 (B 1 a) を含み、

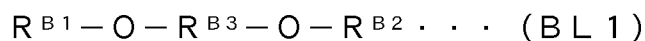
アクリル樹脂 (B 1 a) の全構成単位に対する、構成単位 (b L 1) のモル比が1モル%以上10モル%以下であり、

アクリル樹脂 (B 1 a) から構成単位 (b L 1) を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が90℃以上120℃以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物である。

[0011] 本発明の第2の態様は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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)、及び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) を含有し、

樹脂 (B) が、下記式 (B L 1) :



(式 (B L 1) 中、R^{B1}、及びR^{B2}は、それぞれ独立に、(メタ)アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、R^{B3}は、2価の連結基であり、式 (B L 1) 中の2つのO-R^{B3}結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。

)

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位 (b L 1) と、アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) に由来する構成単位 (b L 2) と、脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む (メタ) アクリレート (B L 3) に由来する構成単位 (b L 3) とを含むアクリル樹脂 (B 1 b) を含み、

アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数が1以上10以下のアルキル基が (メタ) アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ (メタ) アクリロイルオ

キシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（BL3）において、脂環式炭化水素基又は芳香族基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、脂環式炭化水素基又は芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される1以上の置換基で置換されていてもよく、（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

アクリル樹脂（B1b）の全構成単位に対する、構成単位（bL1）のモル比が1モル%以上10モル%以下であり、

アクリル樹脂（B1b）の全構成単位に対する、構成単位（bL2）のモル比が0.1モル%以上10モル%以下であり、

アクリル樹脂（B1b）の全構成単位に対する、構成単位（bL3）のモル比が25モル%以上50モル%以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物である。

[0012] 本発明の第3の態様は、基材フィルムと、基材フィルムの表面に形成された感光性層とを有し、感光性層が第1の態様又は第2の態様にかかる化学増幅型ポジ型感光性組成物からなる感光性ドライフィルムである。

[0013] 本発明の第4の態様は、

基板上に、第1の態様又は第2の態様にかかる化学増幅型ポジ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する露光工程と、

露光後の感光性層を現像して、パターン化されたレジスト膜をめっき用の鋳型として形成する鋳型形成工程と、を含む、めっき用鋳型付き基板の製造方法である。

[0014] 本発明の第5の態様は、第4の態様にかかる方法により製造された前記めっき用鋳型付き基板にめっきを施して、めっき造形物を形成することを含む、めっき造形物の製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、膜厚の厚いパターン化されたレジスト膜を形成する場合であっても、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる化学増幅型ポジ型感光性組成物と、当該化学増幅型ポジ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と、前述の化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いるめっき用鋳型付き基板の製造方法と、前述の方法により製造されためっき用鋳型付き基板を用いるめっき造形物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] 《化学増幅型ポジ型感光性組成物》

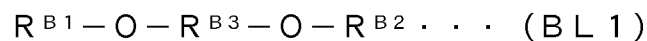
化学増幅型ポジ型感光性組成物は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される。

[0017] 以下、第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物として、

基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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）、及び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）を含有し、

樹脂（B）が、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）を含む、アクリル樹脂（B 1 a）を含み、

アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、構成単位（b L 1）のモル比が1モル%以上10モル%以下であり、

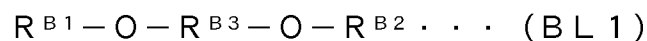
アクリル樹脂（B 1 a）から構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が90℃以上120℃以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物について説明する。

[0018] 以下、第2の化学増幅型ポジ型感光性組成物として、

基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鑄型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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）、及び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）を含有し、

樹脂（B）が、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）と、アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）に由来する構成単位（b L 2）と、脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）に由来する構成単位（b L 3）とを含むアクリル樹脂（B 1 b）を含み、

アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数が1以上10以下のアルキル基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）において、脂環式炭化水素基又は芳香族基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、脂環式炭化水素基又は芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される1以上の置換基で置換さ

れていてもよく、（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 1）のモル比が1 モル%以上10 モル%以下であり、

アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 2）のモル比が0.1 モル%以上10 モル%以下であり、

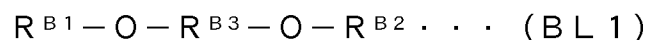
アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 3）のモル比が25 モル%以上50 モル%以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物について説明する。

[0019] <第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物>

第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物である。

[0020] 第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物は、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）、及び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。

樹脂（B）は、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）を含む、アクリル樹脂（B 1 a）を含む。

アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、構成単位（b L 1）のモル比が1 モル%以上10 モル%以下である。

アクリル樹脂（B 1 a）から構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アク

リル樹脂のガラス転移温度の計算値が90℃以上120℃以下である。

[0021] 上記の要件を満たす第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いることにより、ホトリソグラフィー法により膜厚の厚いパターン化されたレジスト膜を形成する場合であっても、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる。

[0022] 以下、第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物について、必須又は任意の成分と、製造方法とについて説明する。以下、第1の化学増幅型ポジ型感光性組成物を「第1の感光性組成物」とも記す。

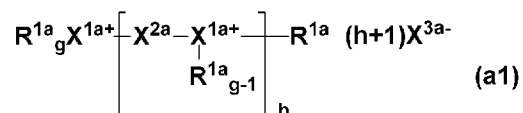
なお、以下説明する酸発生剤(A)と、種々の任意成分とは、後述する第2の化学増幅型ポジ型感光性組成物にも適用可能である。

[0023] [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、第1の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。

[0024] 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。

[0025] [化1]

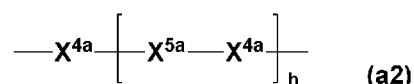


[0026] 上記式(a1)中、 X^{1a} は、原子価gの硫黄原子又はヨウ素原子を表し、gは1又は2である。hは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 R^{1a} は、 X^{1a} に結合している有機基であり、炭素原子数6以上30以下のアリール基、炭素原子数4以上30以下の複素環基、炭素原子数1以上30以下のアルキル基、炭素原子数2以上30以下のアルケニル基、又は炭素原子数2以上

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以上5以下のアルキル基又は炭素原子数6以上10以下のアリール基である。

[0027] X^{2a} は下記式(a2)で表される構造である。

[0028] [化2]

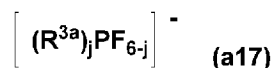


[0029] 上記式(a2)中、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキレン基、炭素原子数6以上20以下のアリーレン基、又は炭素原子数8以上20以下の複素環化合物の2価の基を表し、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキル、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ、炭素原子数6以上10以下のアリール、ヒドロキシ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 X^{5a} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、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。

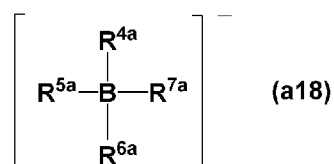
[0030] X^{3a-} はオニウムの対イオンであり、下記式 (a 1 7) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン又は下記式 (a 1 8) で表されるボレートアニオンが挙げられる。

[0031] [化3]



[0032] 上記式 (a 1 7) 中、 R^{3a} は水素原子の80%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もよい。

[0033] [化4]



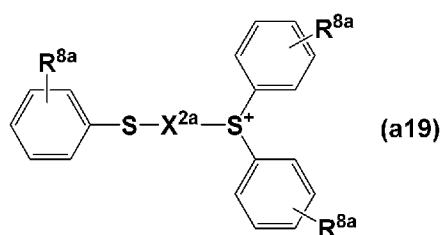
[0034] 上記式 (a 1 8) 中、 $R^{4a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立にフッ素原子又はフェニル基を表し、該フェニル基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子及びトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。

[0035] 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。

[0036] 上記式(a1)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(a19)で表されるスルホニウムイオンが挙げられる。

[0037] [化5]



[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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_3

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ 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。

[0042] 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、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、又は $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ が特に好ましい。

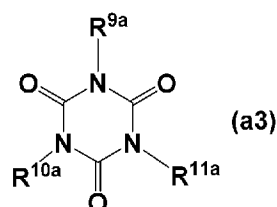
[0043] 上記式 (a 18) で表されるボレートアニオンの好ましい具体例としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[B(C_6F_5)_4]^-$)、テトラキス [(トリフルオロメチル) フェニル] ボレート ($[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$)、ジフルオロビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[C_6F_5)_2BF_2]^-$)、トリフルオロ (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[(C_6F_5)BF_3]^-$)、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート ($[B(C_6H_3F_2)_4]^-$) 等が挙げられる。これらの中でも、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。

[0044] 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 - ジプロポキシフェニル) 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 - プロポキシフェニル) 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 - ブロモ - 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 - ブロモ - 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 - ブロモ - 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 - ブロモ - 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

ブロモプロピル) - 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 - ジブロモプロピル) イソシアヌレート等の下記式 (a3) 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。

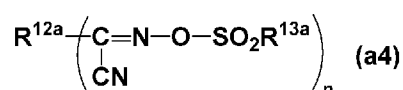
[0045] [化6]



[0046] 上記式 (a3) 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。

[0047] また、酸発生剤 (A) における第三の態様としては、 α - (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、 α - (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、 α - (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、 α - (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、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、並びにオキシムスルホネート基を含有する下記式 (a4) で表される化合物が挙げられる。

[0048] [化7]



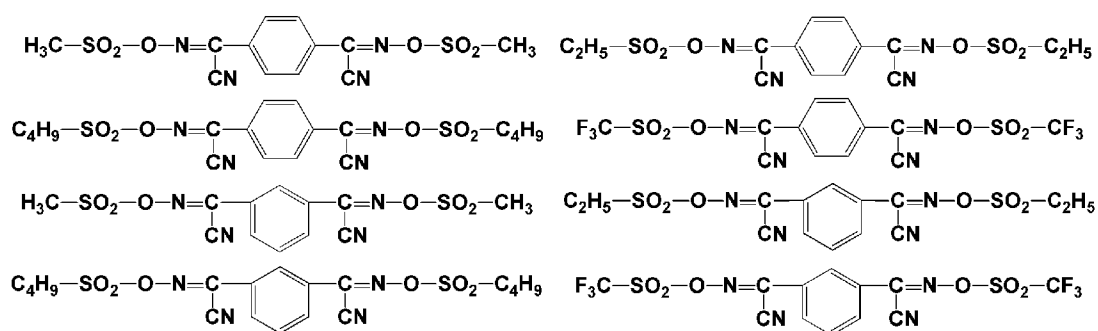
[0049] 上記式 (a4) 中、R^{12a}は、1価、2価、又は3価の有機基を表し、R^{13a}は、置換若しくは未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、又は芳香族基を表し、nは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

[0050] 上記式 (a4) 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。

[0051] 上記式(a4)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 α -(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、 α -(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、 α -(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(a4)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。

[0052] [化8]

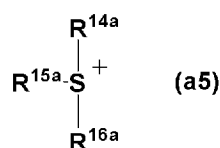


[0053] また、酸発生剤(A)における第四の態様としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩が挙げられる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、水酸基

、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。

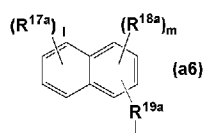
[0054] このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のカチオン部としては、下記式（a 5）で表される構造が好ましい。

[0055] [化9]



[0056] 上記式（a 5）中、 $\text{R}^{14\text{a}}$ 、 $\text{R}^{15\text{a}}$ 、 $\text{R}^{16\text{a}}$ のうち少なくとも 1 つは下記式（a 6）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、 $\text{R}^{14\text{a}}$ 、 $\text{R}^{15\text{a}}$ 、 $\text{R}^{16\text{a}}$ のうちの 1 つが下記式（a 6）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。

[0057] [化10]



[0058] 上記式（a 6）中、 $\text{R}^{17\text{a}}$ 、 $\text{R}^{18\text{a}}$ 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。

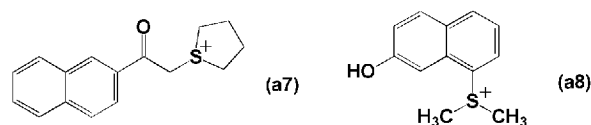
[0059] 上記 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} のうち上記式(a6)で表される基の数は、化合物の安定性の点から好ましくは1つであり、残りは炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。この場合、上記2つのアルキレン基は、硫黄原子を含めて3～9員環を構成する。環を構成する原子（硫黄原子を含む）の数は、好ましくは5以上6以下である。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

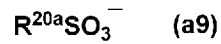
[0063] [化11]



[0064] 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。

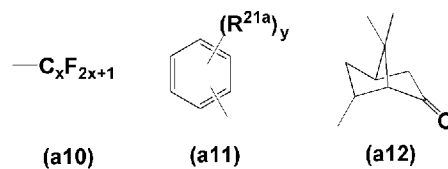
- [0065] 従って、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のアニオン部として好適なものとしては、スルホニウム塩を形成可能なアニオンが望ましい。
- [0066] このような酸発生剤のアニオン部としては、水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンである。
- [0067] フルオロアルキルスルホン酸イオンにおけるアルキル基は、炭素原子数 1 以上 20 以下の直鎖状でも分岐状でも環状でもよく、発生する酸の嵩高さとその拡散距離から、炭素原子数 1 以上 10 以下であることが好ましい。特に、分岐状や環状のものは拡散距離が短いため好ましい。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ができる。
- [0068] 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 10 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ができる。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071]

[化12]



[0072] 上記式 (a 9) において、 R^{20a} は、下記式 (a 1 0)、(a 1 1)、及び (a 1 2) で表される基である。

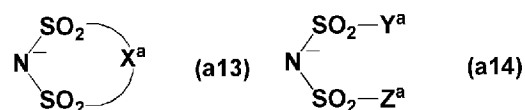
[0073] [化13]



[0074] 上記式 (a 1 0) 中、 x は 1 以上 4 以下の整数を表す。また、上記式 (a 1 1) 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。

[0075] また、アニオン部としては、下記式 (a 1 3)、(a 1 4) で表される窒素を含有するものを用いることもできる。

[0076] [化14]



[0077] 上記式 (a 1 3)、(a 1 4) 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

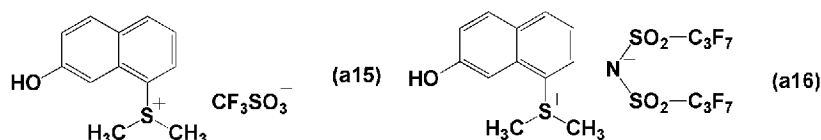
も1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数は1以上10以下であり、好ましくは1以上7以下、より好ましくは1以上3以下である。

[0078] 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。

[0079] 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いほど、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。

[0080] 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。

[0081] [化15]

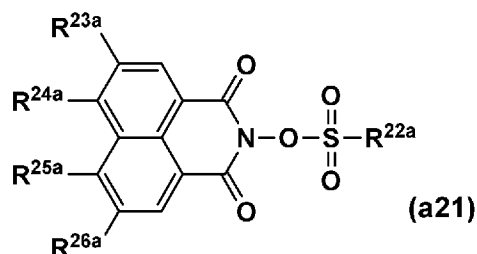


[0082] また、酸発生剤(A)における第五の態様としては、ビス(p-トルエンスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホンニル)ジアゾメタン等のビススルホンニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルスルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレート、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；ベンゾイントシラート、 α -メチルベンゾイントシラ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。

[0083] 酸発生剤（A）としては、下記式（a21）で表されるナフタル酸誘導体も好ましい。

[化16]

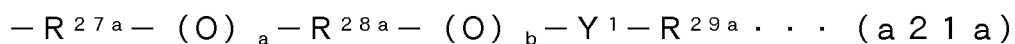


（式（a21）中、 R^{22a} は、1価の有機基であり、 R^{23a} 、 R^{24a} 、 R^{25a} 、及び R^{26a} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基であり、 R^{23a} と R^{24a} と、 R^{24a} と R^{25a} と、又は R^{25a} と R^{26a} とは、それぞれ互いに結合

して環を形成してもよい。)

[0084] R^{22a} としての有機基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。当該有機基は、炭化水素基であってもよく、O、N、S、P、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。また、当該有機基の構造は、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。

[0085] R^{22a} として好適な有機基としては、ハロゲン原子、及び／又はアルキルチオ基で置換されてもよい炭素原子数1以上18以下の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素原子数6以上20以下のアリール基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のアラルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のアルキルアリール基、カンファー—10—イル基、及び下式(a21a)：



(式(a21a)中、 Y^1 は、単結合又は炭素原子数1以上4以下のアルカンジイル基である。 R^{27a} 及び R^{28a} は、それぞれ、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素原子数2以上6以下のアルカンジイル基、又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素原子数6以上20以下のアリーレン基である。 R^{29a} は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素原子数1以上18以下のアルキル基、炭素原子数3以上12以下の脂環式炭化水素基、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素原子数6以上20以下のアリール基、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素原子数7以上20以下のアラルキル基である。 a 及び b は、それぞれ0又は1であり、 a 及び b の少なくとも一方は1である。)

で表される基が挙げられる。

[0086] R^{22a} としての有機基が置換基としてハロゲン原子を有する場合、当該ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられる。

[0087] R^{22a} としての有機基が、アルキルチオ基で置換された炭素原子数1以上18以下のアルキル基である場合、アルキルチオ基の炭素原子数は1以上18

以下であるのがこのましい。

炭素原子数 1 以上 18 以下のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、*tert*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、イソヘプチルチオ基、*tert*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、イソオクチルチオ基、*tert*-オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、*n*-ノニルチオ基、*n*-デシルチオ基、*n*-ウンデシルチオ基、*n*-ドデシルチオ基、*n*-トリデシルチオ基、*n*-テトラデシルチオ基、*n*-ペンタデシルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基、*n*-ヘプタデシルチオ基、及び *n*-オクタデシルチオ基が挙げられる。

[0088] $R^{2,2a}$ としての有機基が、ハロゲン原子、及び／又はアルキルチオ基で置換されてもよい炭素原子数 1 以上 18 以下の脂肪族炭化水素基である場合、当該脂肪族炭化水素基は、不飽和二重結合を含んでいてもよい。

また、当該脂肪族炭化水素基の構造は特に限定されず、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。

[0089] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルケニル基である場合の好適な例としては、アリル基、2-メチル-2-プロペニル基が挙げられる。

[0090] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルキル基である場合の好適な例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキサ-2-イル基、*n*-ヘキサ-3-イル基、*n*-ヘプチル基、*n*-ヘプタ-2-イル基、*n*-ヘプタ-3-イル基、イソヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*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、及びn-オクタデシル基が挙げられる。

[0091] $R^{2,2a}$ としての有機基が脂環式炭化水素基である場合、当該脂環式炭化水素基の主骨格を構成する脂環式炭化水素の例としては、シクロプロパン、シクロブタン、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、シクロデカン、ビスクロ[2. 1. 1]ヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、及びアダマンタンが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、これらの脂環式炭化水素から水素原子を1つ除いた基が好ましい。

[0092] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子で置換された脂肪族炭化水素基である場合の好適な例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、3-ブromoプロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、トリデカフルオロ-n-ヘキシル基、ヘプタデカフルオロ-n-オクチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロ-n-プロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル基、2-ノルボルニル-1, 1-ジフルオロエチル基、2-ノルボルニルテトラフルオロエチル基、及び3-アダマンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル基が挙げられる。

[0093] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルキルチオ基で置換された脂肪族炭化水素基である場合の好適な例としては、2-メチルチオエチル基、4-メチルチオ-n-ブチル基、及び2-n-ブチルチオエチル基が挙げられる。

[0094] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子及びアルキルチオ基で置換された脂肪族炭化水素基である場合の好適な例としては、3-メチルチオ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-プロピル基が挙げられる。

[0095] $R^{2,2a}$ としての有機基がアリール基である場合の好適な例としては、フェニ

ル基、ナフチル基、ビフェニリル基が挙げられる。

[0096] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子で置換されたアリール基である場合の好適な例としては、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基が挙げられる。

[0097] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルキルチオ基で置換されたアリール基である場合の好適な例としては、4-メチルチオフェニル基、4-n-ブチルチオフェニル基、4-n-オクチルチオフェニル基、4-n-ドデシルチオフェニル基が挙げられる。

[0098] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子及びアルキルチオ基で置換されたアリール基である場合の好適な例としては、1, 2, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルチオフェニル基、1, 2, 5, 6-テトラフルオロ-4-n-ブチルチオフェニル基、1, 2, 5, 6-テトラフルオロ-4-n-ドデシルチオフェニル基が挙げられる。

[0099] $R^{2,2a}$ としての有機基がアラルキル基である場合の好適な例としては、ベンジル基、フェネチル基、2-フェニルプロパン-2-イル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基が挙げられる。

[0100] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子で置換されたアラルキル基である場合の好適な例としては、ペンタフルオロフェニルメチル基、フェニルジフルオロメチル基、2-フェニルテトラフルオロエチル基、2-(ペンタフルオロフェニル)エチル基が挙げられる。

[0101] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルキルチオ基で置換されたアラルキル基である場合の好適な例としては、p-メチルチオベンジル基が挙げられる。

[0102] $R^{2,2a}$ としての有機基がハロゲン原子及びアルキルチオ基で置換されたアラルキル基である場合の好適な例としては、2-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルチオフェニル)エチル基が挙げられる。

[0103] $R^{2,2a}$ としての有機基がアルキルアリール基である場合の好適な例としては、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチ

ルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2-エチル-n-ヘキシル)フェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ペンチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ペンチルフェニル基、2,5-ジ-tert-オクチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2,4,5-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基が挙げられる。

[0104] 式(a 2 1 a)で表される基は、エーテル基含有基である。

式(a 2 1 a)において、Y¹で表される炭素原子数1以上4以下のアルカンジイル基としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基が挙げられる。

式(a 2 1 a)において、R^{2 7 a}又はR^{2 8 a}で表される炭素原子数2以上6以下のアルカンジイル基としては、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ペンタン-1,3-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、ペンタン-2,3-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘキサン-1,2-ジイル基、ヘキサン-1,3-ジイル基、ヘキサン-1,4-ジイル基、ヘキサン-2,5-ジイル基、ヘキサン-2,4-ジイル基、ヘキサン-3,4-ジイル基が挙げられる。

[0105] 式 (a 2 1 a) において、 R^{27a} 又は R^{28a} が、ハロゲン原子で置換された炭素原子数 2 以上 6 以下のアルカンジイル基である場合、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルカンジイル基の例としては、テトラフルオロエタン-1, 2-ジイル基、1, 1-ジフルオロエタン-1, 2-ジイル基、1-フルオロエタン-1, 2-ジイル基、1, 2-ジフルオロエタン-1, 2-ジイル基、ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロペンタン-1, 5-ジイル基が挙げられる。

[0106] 式 (a 2 1 a) において R^{27a} 又は R^{28a} がアリーレン基である場合の例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、2, 2, -ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-1, 8-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基が挙げられる。

[0107] 式 (a 2 1 a) において、 R^{27a} 又は R^{28a} が、ハロゲン原子で置換されたアリーレン基である場合、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアリーレン基の例としては、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基が挙げられる。

[0108] 式 (a 2 1 a) において、 R^{29a} で表される分岐を有してもよい炭素原子数 1 以上 18 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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル

基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキサン-2-イル基、*n*-ヘキサン-3-イル基、*n*-ヘプチル基、*n*-ヘプタン-2-イル基、*n*-ヘプタン-3-イル基、イソヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*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*-オクタデシル基が挙げられる。

[0109] 式(a 2 1 a)において、 R^{29a} が、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1以上18以下のアルキル基である場合、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基の例としては、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-*n*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、トリデカフルオロ-*n*-ヘキシル基、ヘプタデカフルオロ-*n*-オクチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロテトラデシル基が挙げられる。

[0110] 式(a 2 1 a)において、 R^{29a} が、炭素原子数3以上12以下の脂環式炭化水素基である場合、当該脂環式炭化水素基の主骨格を構成する脂環式炭化水素の例としては、シクロプロパン、シクロブタン、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、シクロデカン、ビスクロ[2. 1. 1]ヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、及びアダマンタンが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、これらの脂環式炭化水素から水素原子を1つ除いた基が好ましい。

[0111] 式(a 2 1 a)において、 R^{29a} はアリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アラルキル基である場合、これらの基の好適な例は

、 R^{22a} がこれらの基である場合と同様である。

[0112] 式(a 2 1 a)で表される基の中でも好適な基は、 R^{27a} で表される基のうち硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素原子で置換されている基である。かかる好適な基の炭素原子数は2以上18以下が好ましい。

[0113] R^{22a} としては、炭素原子数1以上8以下のパーフルオロアルキル基が好ましい。また、高精細なパターン化されたレジスト膜を形成しやすいことから、カンファー-10-イル基も R^{22a} として好ましい。

[0114] 式(a 2 1)において、 $R^{23a} \sim R^{26a}$ は、水素原子又は1価の有機基である。また、 R^{23a} と R^{24a} と、 R^{24a} と R^{25a} と、又は R^{25a} と R^{26a} とは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。例えば、 R^{25a} と R^{26a} とが結合してナフタレン環とともに5員環を形成することにより、アセナフテン骨格を形成してもよい。

[0115] 1価の有機基としては、脂環式炭化水素基、複素環基（ヘテロシクリル基）、又はハロゲン原子で置換されてもよく、分岐を有してもよい炭素原子数4以上18以下のアルキル基、アルコキシ基；ヘテロシクリルオキシ基；脂環式炭化水素基、複素環基（ヘテロシクリル基）、又はハロゲン原子で置換されてもよく、分岐を有してもよい炭素原子数4以上18以下のアルキルチオ基；ヘテロシクリルチオ基；が好ましい。

また、当該アルコキシ基の酸素原子に隣接しない任意の位置のメチレン基が-CO-で置換された基も好ましい。

当該アルコキシ基が-O-CO-結合、又は-O-CO-NH-結合で中断された基も好ましい。なお、-O-CO-結合及び-O-CO-NH-結合の左端が、アルコキシ基中のナフタル酸母核に近い側である。

さらに、脂環式炭化水素基、複素環基、又はハロゲン原子で置換されてもよく、分岐を有してもよい炭素原子数4以上18以下のアルキルチオ基も、 $R^{23a} \sim R^{26a}$ として好ましい。

当該アルキルチオ基の硫黄原子に隣接しない任意の位置のメチレン基が-CO-で置換された基も好ましい。

当該アルキルチオ基が $-O-CO-$ 結合、又は $-O-CO-NH-$ 結合で中断された基も好ましい。なお、 $-O-CO-$ 結合及び $-O-CO-NH-$ 結合の左端が、アルキルチオ基中のナフタル酸母核に近い側である。

[0116] $R^{23a} \sim R^{26a}$ としては、 R^{23a} が有機基であり、 $R^{24a} \sim R^{26a}$ が水素原子であるか、 R^{24a} が有機基であり、 R^{23a} 、 R^{25a} 、及び R^{26a} が水素原子であるのが好ましい。また、 $R^{23a} \sim R^{26a}$ が全て水素原子であってもよい。

[0117] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、無置換のアルキル基である場合の例としては、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、イソヘプチル基、 $tert$ -ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 $tert$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 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 -オクタデシル基が挙げられる。

[0118] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、無置換のアルコキシ基である場合の例としては、 n -ブチルオキシ基、 sec -ブチルオキシ基、 $tert$ -ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、 $tert$ -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、 $tert$ -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、 $tert$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基、 n -ウンデシルオキシ基、 n -ドデシルオキシ基、 n -トリデシルオキシ基、 n -テトラデシルオキシ基、 n -ペンタデシルオキシ基、 n -ヘキサデシルオキシ基、 n -ヘプタデシルオキシ基、 n -オクタデシルオキシ基が挙げられる。

[0119] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、無置換のアルキルチオ基である場合の例としては、 n -ブチルチオ基、 sec -ブチルチオ基、 $tert$ -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 n -ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、 $tert$ -ペンチルチオ基、 n -ヘキシルチオ基、 n -ヘプチルチオ基、イソヘプチルチオ基、

t e r t -ヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基、イソオクチルチオ基、t e r t -オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、n-ノニルチオ基、n-デシルチオ基、n-ウンデシルチオ基、n-ドデシルチオ基、n-トリデシルチオ基、n-テトラデシルチオ基、n-ペンタデシルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基、n-ヘプタデシルチオ基、n-オクタデシルチオ基が挙げられる。

[0120] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が脂環式炭化水素基で置換されたアルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基である場合に、脂環式炭化水素基の主骨格を構成する脂環式炭化水素の例としては、シクロプロパン、シクロブタン、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、シクロデカン、ビスシクロ[2. 1. 1]ヘキサン、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスシクロ[3. 2. 1]オクタン、ビスシクロ[2. 2. 2]オクタン、及びアダマントンが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、これらの脂環式炭化水素から水素原子を1つ除いた基が好ましい。

[0121] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が複素環基で置換されたアルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基である場合、又は $R^{23a} \sim R^{26a}$ がヘテロシクリルオキシ基である場合、複素環基又はヘテロシクリルオキシ基の主骨格を構成する複素環の例としては、ピロール、チオフェン、フラン、ピラン、チオピラン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、イソオキサゾリジン、イソチアゾリジン、ペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、クロマン、チオクロマン、イソクロマン、イソチオクロマン、インドリン、イソインドリン、プリンジン、インドリジン、インドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、ナフチリジン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、カルバゾール、カルボリン、フェナジン、アンチリジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアジン、トリアゾール、テトラゾール、ベ

ンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾフロキサン、ナフトイミダゾール、ベンゾトリアゾール、テトラアザインデンが挙げられる。また、これらの複素環のうち共役結合を有する環に水素添加した、飽和複素環も好ましい。

アルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基を置換する複素環基、又はヘテロシクリルオキシ基に含まれる複素環基としては、上記の複素環から水素原子を1つ除いた基が好ましい。

[0122] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、脂環式炭化水素基を含むアルコキシ基である場合の例としては、シクロペンチルオキシ基、メチルシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、フルオロシクロヘキシルオキシ基、クロロシクロヘキシルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、メチルシクロヘキシルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキシ基、シクロヘキシルエチルオキシ基、ジメチルシクロヘキシルオキシ基、メチルシクロヘキシルメチルオキシ基、ノルボルニルメチルオキシ基、トリメチルシクロヘキシルオキシ基、1-シクロヘキシルブチルオキシ基、アダマンチルオキシ基、メンチルオキシ基、n-ブチルシクロヘキシルオキシ基、tert-ブチルシクロヘキシルオキシ基、ボルニルオキシ基、イソボルニルオキシ基、デカヒドロナフチルオキシ基、ジシクロペンタジエノキシ基、1-シクロヘキシルペンチルオキシ基、メチルアダマンチルオキシ基、アダマンチルメチルオキシ基、4-ペンチルシクロヘキシルオキシ基、シクロヘキシルシクロヘキシルオキシ基、アダマンチルエチルオキシ基、ジメチルアダマンチルオキシ基が挙げられる。

[0123] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、ヘテロシクリルオキシ基である場合の例としては、テトラヒドロフラニルオキシ基、フルフリルオキシ基、テトラヒドロフルフリルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、ブチロラクトニルオキシ基、インドリルオキシ基が挙げられる。

[0124] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、脂環式炭化水素基を含むアルキルチオ基である場合の例としては、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘキシル

メチルチオ基、ノルボルニルチオ基、イソノルボルニルチオ基が挙げられる。
。

[0125] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、ヘテロシクリルチオ基である場合の例としては、フルフリルチオ基、テトラヒドロフラニルチオ基が挙げられる。

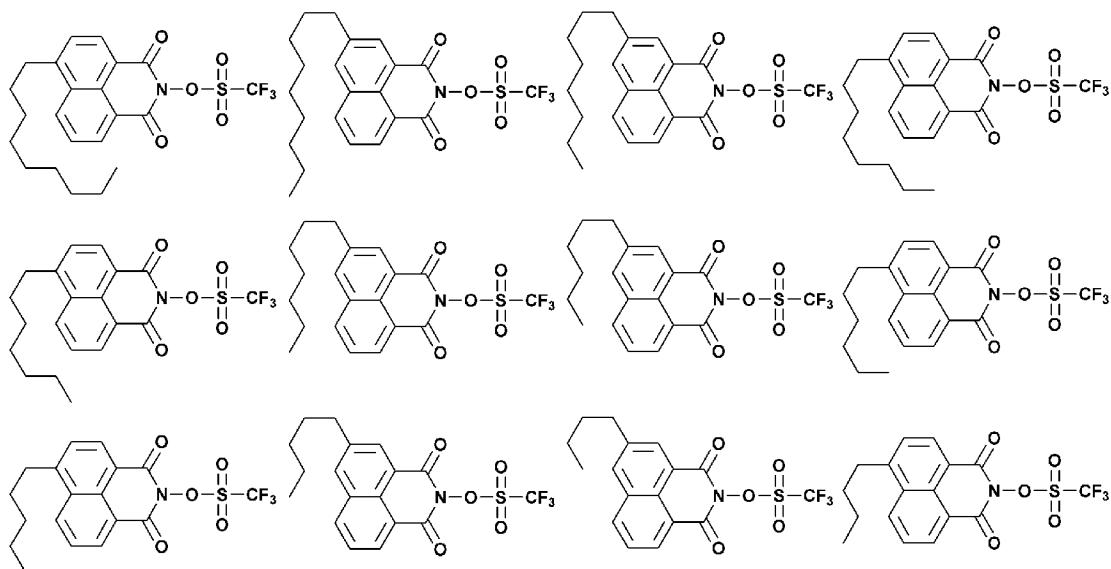
[0126] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、アルコキシ基の酸素原子に隣接しない任意の位置のメチレン基が $-CO-$ で置換された基である場合の例としては、2-ケトブチル-1-オキシ基、2-ケトペンチル-1-オキシ基、2-ケトヘキシル-1-オキシ基、2-ケトヘプチル-1-オキシ基、2-ケトオクチル-1-オキシ基、3-ケトブチル-1-オキシ基、4-ケトペンチル-1-オキシ基、5-ケトヘキシル-1-オキシ基、6-ケトヘプチル-1-オキシ基、7-ケトオクチル-1-オキシ基、3-メチル-2-ケトペンタン-4-オキシ基、2-ケトペンタン-4-オキシ基、2-メチル-2-ケトペンタン-4-オキシ基、3-ケトヘプタン-5-オキシ基、2-アダマンタノン-5-オキシ基が挙げられる。

[0127] $R^{23a} \sim R^{26a}$ が、アルキルチオ基の硫黄原子に隣接しない任意の位置のメチレン基が $-CO-$ で置換された基である場合の例としては、2-ケトブチル-1-チオ基、2-ケトペンチル-1-チオ基、2-ケトヘキシル-1-チオ基、2-ケトヘプチル-1-チオ基、2-ケトオクチル-1-チオ基、3-ケトブチル-1-チオ基、4-ケトペンチル-1-チオ基、5-ケトヘキシル-1-チオ基、6-ケトヘプチル-1-チオ基、7-ケトオクチル-1-チオ基、3-メチル-2-ケトペンタン-4-チオ基、2-ケトペンタン-4-チオ基、2-メチル-2-ケトペンタン-4-チオ基、3-ケトヘプタン-5-チオ基が挙げられる。

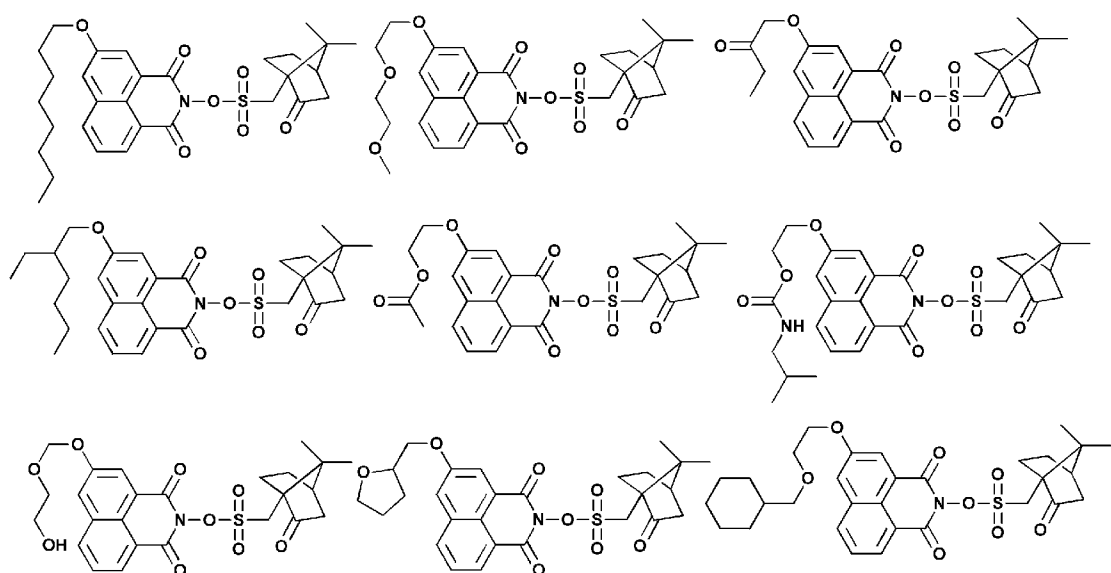
[0128] 式(a21)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0129]

[化17]

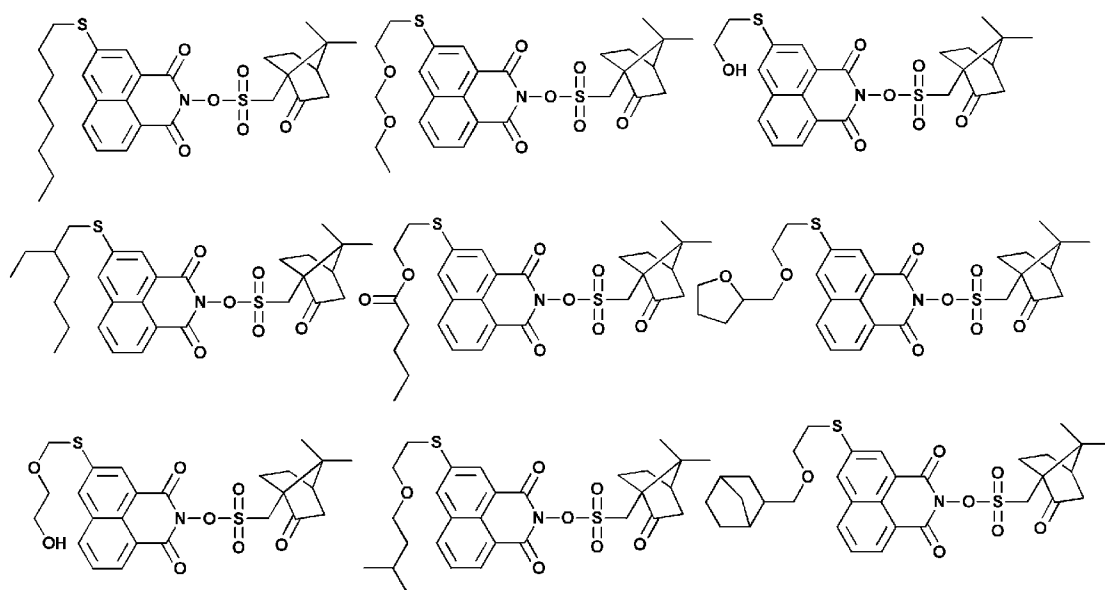


[0130] [化18]

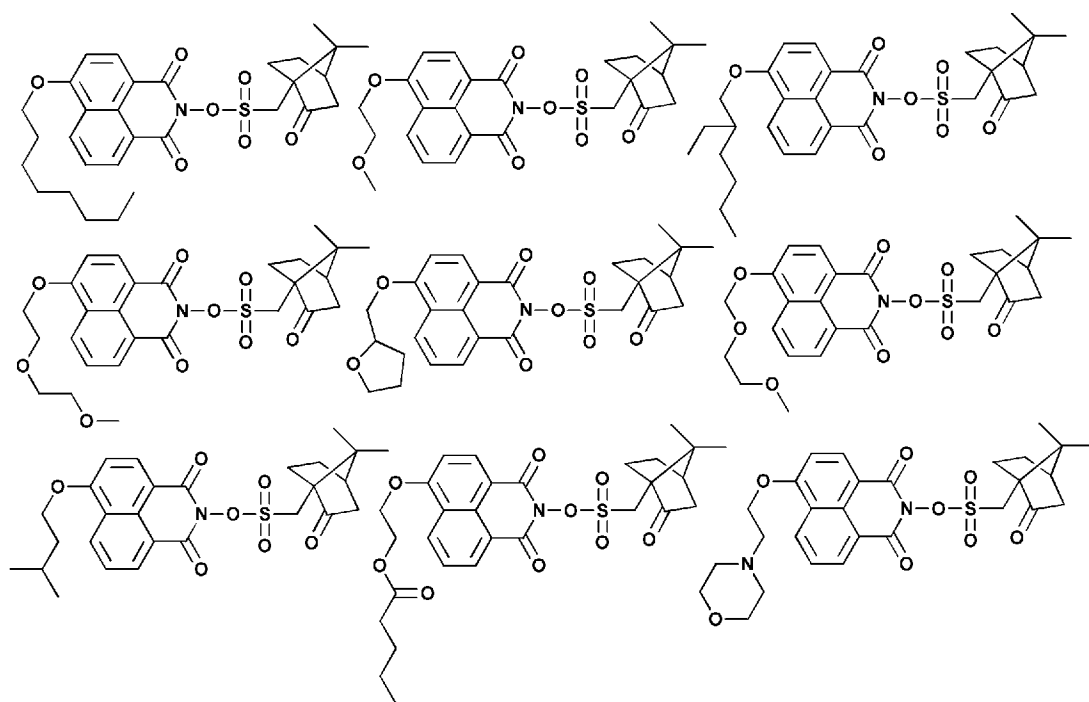


[0131]

[化19]

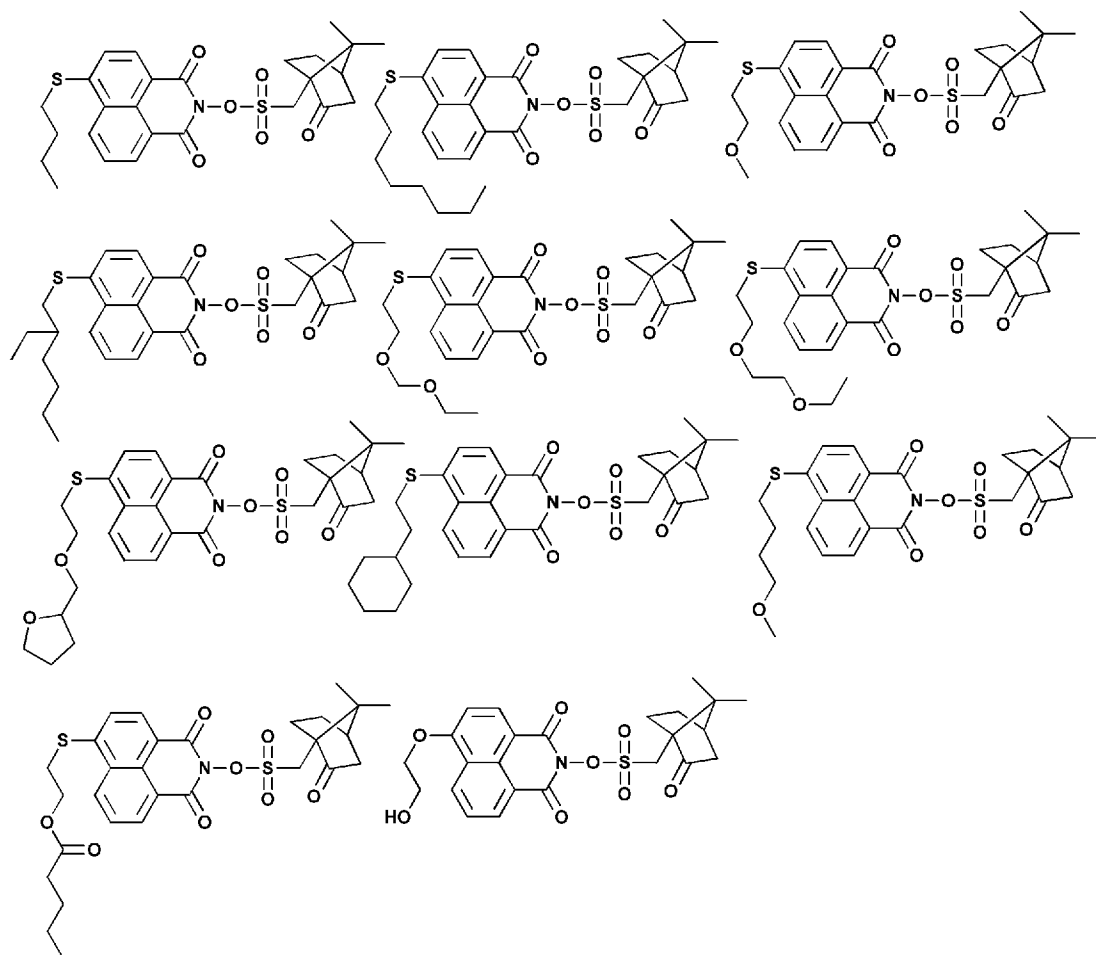


[0132] [化20]



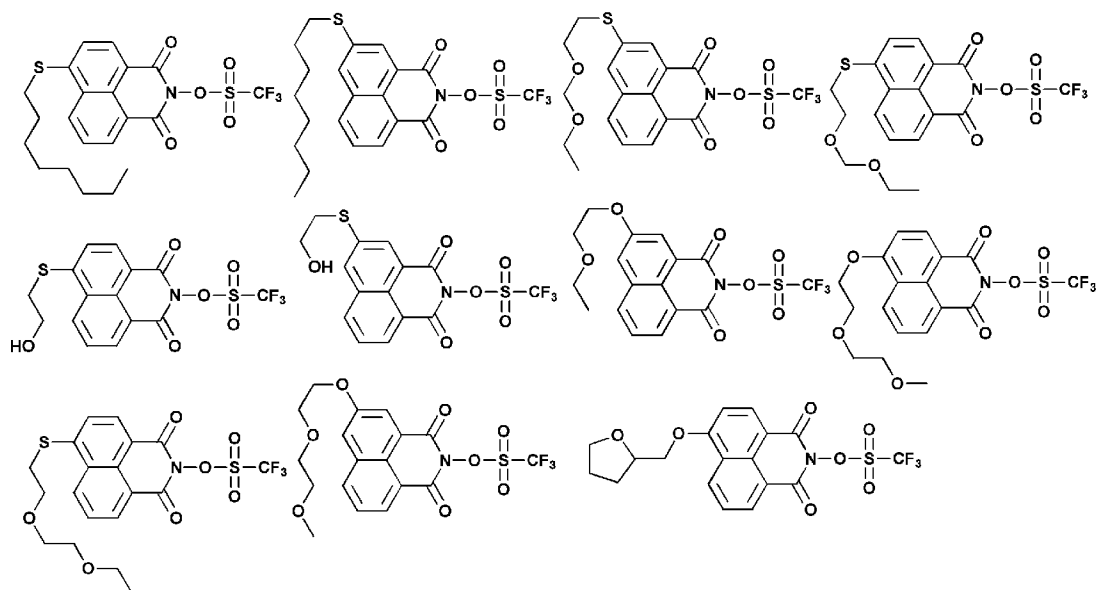
[0133]

[化21]

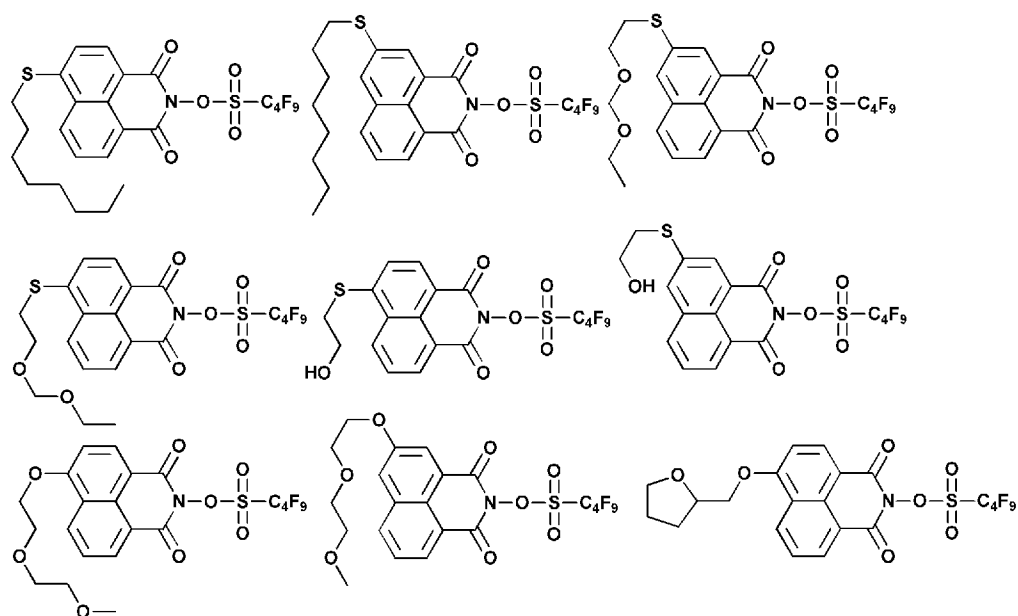


[0134]

[化22]

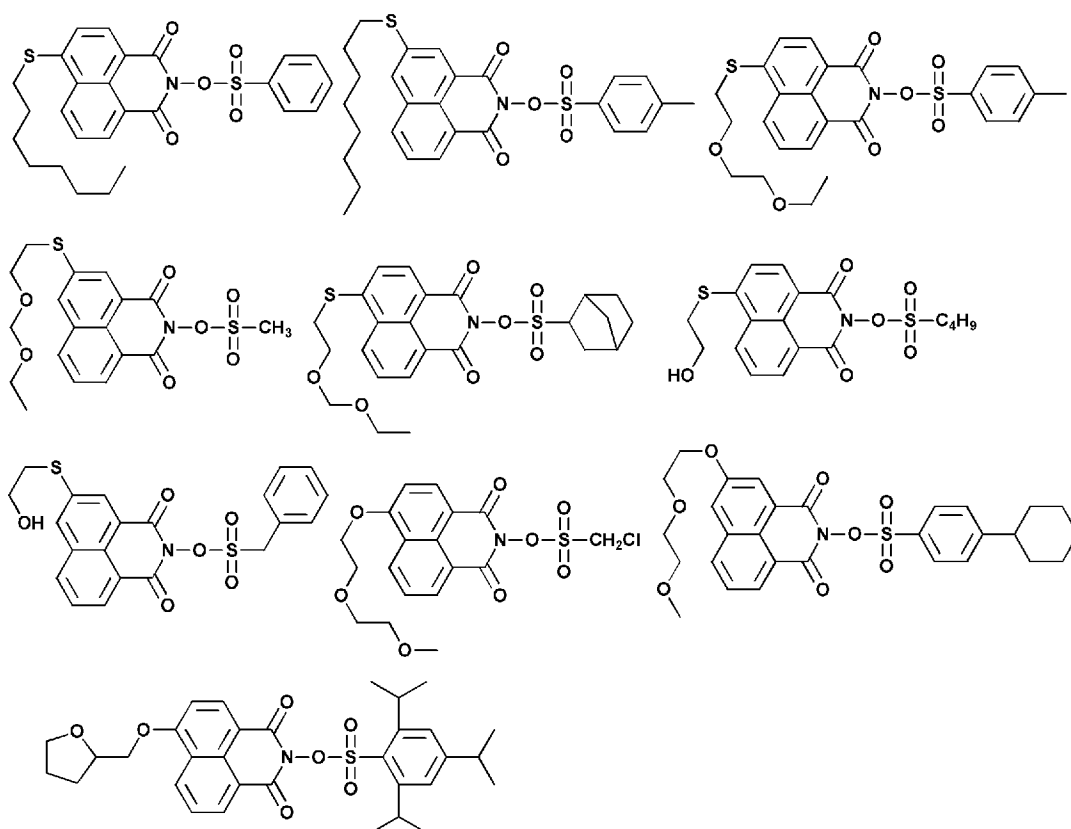


[0135] [化23]



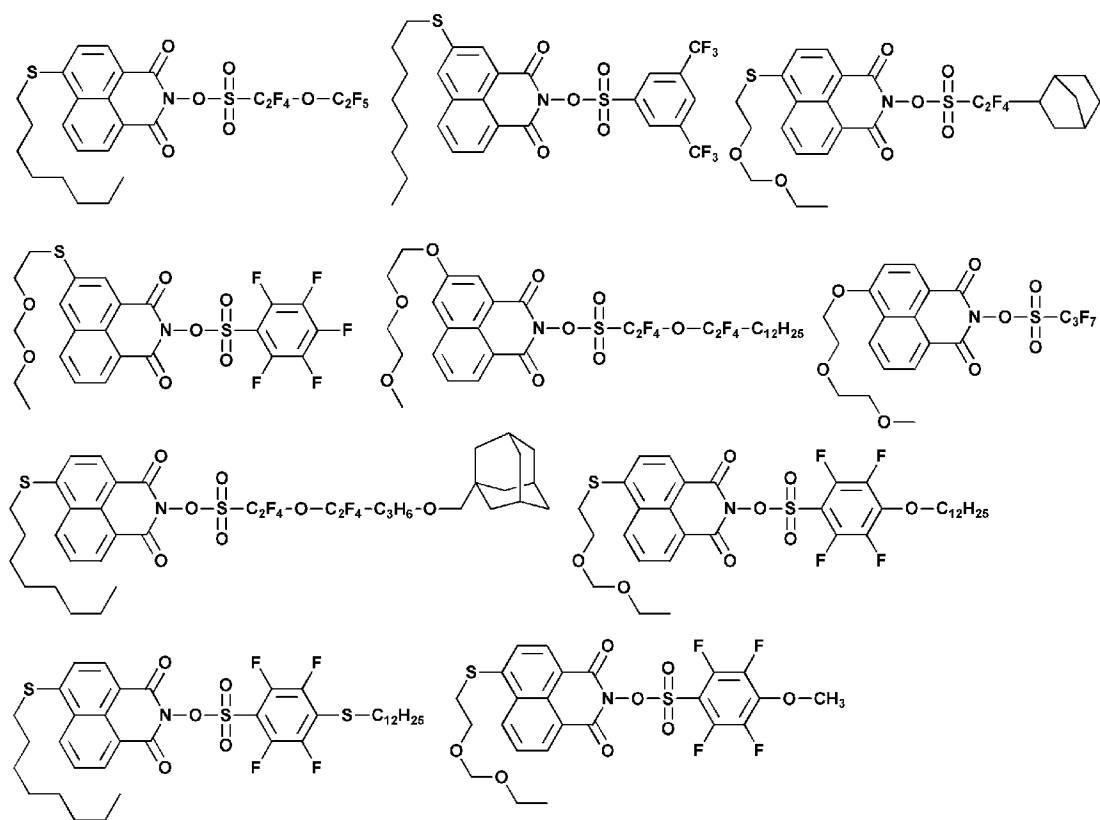
[0136]

[化24]



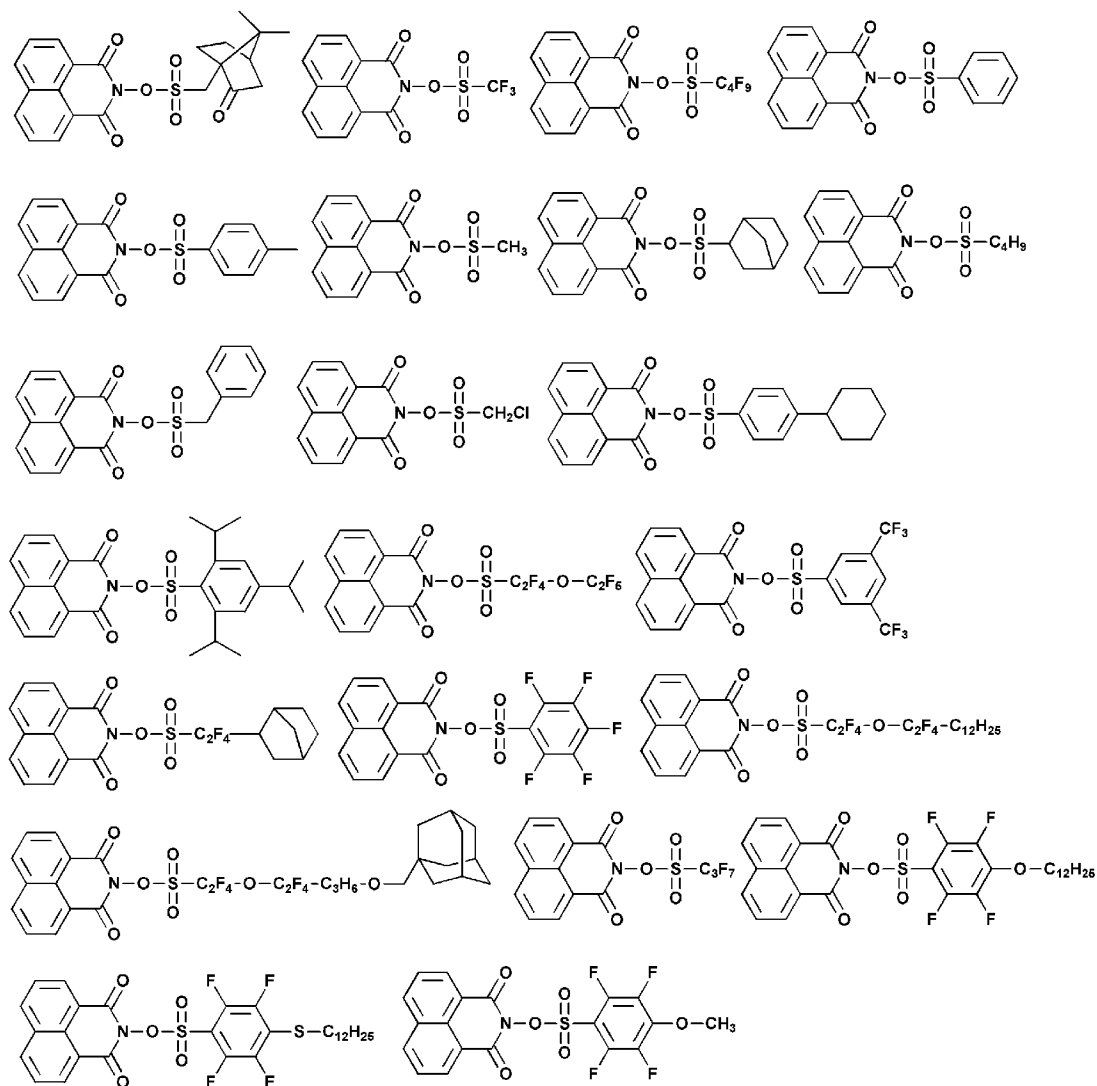
[0137]

[化25]



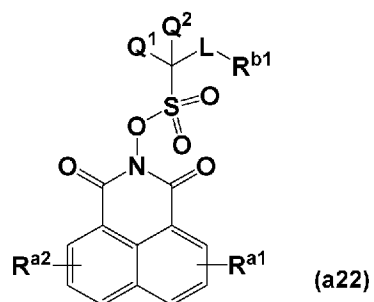
[0138]

[化26]



[0139] 酸発生剤（A）としては、下記式（a 2 2）で表されるナフタル酸誘導体も好ましい。

[0140] [化27]



式 (a 2 2) において、 R^{b1} が、炭素原子数 1 以上 3 0 以下の炭化水素基である。

R^{b1} としての炭化水素基が 1 以上のメチレン基を含む場合、メチレン基の少なくとも一部が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR^{b4}R^{b5}-$ 、及び $-NR^{b6}-$ からなる群より選択される基で置換されていてもよい。

R^{b1} としての炭化水素基が炭化水素環を含む場合、炭化水素環を構成する炭素原子の少なくとも 1 つが、N、O、P、S、及びSeからなる群より選択されるヘテロ原子又は当該ヘテロ原子を含む原子団で置換されていてもよい。

R^{b4} 及び R^{b5} は、それぞれ独立に水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^{b4} 及び R^{b5} の少なくとも一方はハロゲン原子である。

R^{b6} は、水素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基である。

R^{a1} 、及び R^{a2} 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 2 0 以下の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい環構成原子数 5 以上 2 0 以下の芳香族基、又は $-R^{a3}-R^{a4}$ で表される基である。

R^{a1} 、及び R^{a2} は同時に水素原子ではない。

R^{a1} 、又は R^{a2} としての脂肪族炭化水素基が 1 以上のメチレン基を含む場合、メチレン基の少なくとも一部が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-NR^{a5}-$ からなる群より選択される基で置換されていてもよい。

R^{a5} は、水素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基である。

R^{a3} は、メチレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-NR^{a6}-$ である。

R^{a6} は、水素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基である。

R^{a4} は、置換基を有してもよい環構成原子数 5 以上 2 0 以下の芳香族基、炭素原子数 1 以上 6 以下のペルフルオロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数 7 以上 2 0 以下のアラルキル基、又は置換基を有してもよい環構

成原子数 5 以上 20 以下の芳香族複素環基を含むヘテロアリールアルキル基である。

Q^1 、及び Q^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下のペルフルオロアルキル基である。

L は、エステル結合である。

[0141] 式 (a 2 2) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} としての炭素原子数 1 以上 20 以下の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。

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。

R^{a1} 及び R^{a2} としての炭素原子数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン原子、酸素原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。置換基の数は任意である。 R^{a1} 及び R^{a2} としての置換基を有する炭素原子数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基として、例えば、炭素原子数 1 以上 6 以下のペルフルオロアルキル基が挙げられる。その具体例としては、 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。

[0142] 式 (a 2 2) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} としての置換基を有してもよい環構成原子数 5 以上 20 以下の芳香族基は、芳香族炭化水素基でも、芳香族複素環基でもよい。

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。

環構成原子数 5 以上 20 以下の芳香族基が有していてもよい置換基は、 R^a

¹及びR^{a2}としての炭素原子数1以上20以下の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基と同様である。

[0143] 式(a22)中、R^{a4}としての、置換基を有してもよい環構成原子数5以上20以下の芳香族基は、R^{a1}及びR^{a2}について説明した置換基を有してもよい環構成原子数5以上20以下の芳香族基と同様である。

式(a22)中、R^{a4}としての炭素原子数1以上6以下のペルフルオロアルキル基は、R^{a1}及びR^{a2}として説明した炭素原子数1以上6以下のペルフルオロアルキル基と同様である。

式(a22)中、R^{a4}としての置換基を有してもよい炭素原子数7以上20以下のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、2- α -ナフチルエチル基、及び2- β -ナフチルエチル基等が挙げられる。

式(a22)中、ヘテロアリールアルキル基とは、アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が、N、OやS等のヘテロ原子で置換された基である。R^{a4}としての置換基を有してもよい環構成原子数5以上20以下の芳香族複素環基を含むヘテロアリールアルキル基の具体例としては、ピリジン-2-イルメチル基、ピリジン-3-イルメチル基、ピリジン-4-イルメチル基等が挙げられる。

[0144] 式(a22)中、R^{a5}としての炭素原子数1以上6以下の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもこれらの組み合わせでもよい。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。

脂肪族炭化水素基としては、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、*n*-ヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基が挙げられる。

[0145] 式(a22)中、R^{a6}としての炭素原子数1以上6以下の炭化水素基は、R^{a5}について説明した炭素原子数1以上6以下の炭化水素基と同様である。

[0146] 式 (a 2 2) 中、 R^{b1} としての炭素原子数 1 以上 3 0 以下の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもこれらの組み合わせでもよい。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。

脂肪族炭化水素基としては、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、*n*-ヘキシル基等の鎖状の脂肪族炭化水素基や、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、アダマンチル基、ノルボルニル基等の環状の脂肪族炭化水素基（炭化水素環）が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が組み合わされた基としては、ベンジル基、フェネチル基、フリルメチル基が挙げられる。

R^{b1} としての炭化水素基が炭化水素環を含む場合に、炭化水素環を構成する炭素原子の少なくとも 1 つを置換するヘテロ原子を含む原子団としては、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-P(=O)-(OR^{b7})_3$ が挙げられる。 R^{b7} は、炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、 R^{a5} について説明した炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基と同様である。

[0147] 式 (a 2 2) 中、 R^{b4} 及び R^{b5} としてのハロゲン原子の具体例としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0148] 式 (a 2 2) 中、 R^{b6} としての炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基は、式 (a 2 2) における R^{a5} として説明した炭素原子数 1 以上 6 以下の炭化水素基と同様である。

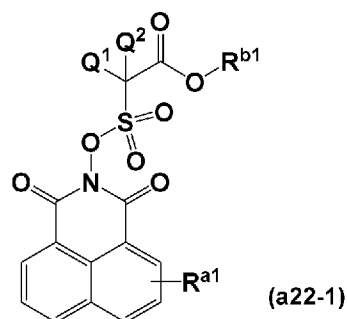
[0149] 式 (a 2 2) 中、 Q^1 及び Q^2 としての炭素原子数 1 以上 6 以下のペルフルオロアルキル基としては、式 (a 2 2) における R^{a1} 及び R^{a2} として説明した炭素原子数 1 以上 6 以下のペルフルオロアルキル基と同様である。

[0150] 式 (a 2 2) で表される化合物において、 L としてのエステル結合の向き

は特に限定されず、 $-\text{CO}-\text{O}-$ でも $-\text{O}-\text{CO}-$ のいずれでもよい。

[0151] 式 (a 2 2) で表される化合物は、下記式 (a 2 2-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化28]



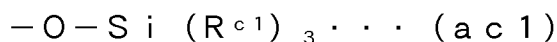
式 (a 2 2-1) 中の、 $\text{R}^{\text{b}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 Q^1 、及び Q^2 は、式 (a 2 2) 中のこれらと同様である。)

[0152] 式 (a 2 2-1) 中の $\text{R}^{\text{a}1}$ が置換基を有してもよい炭素原子数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基であり、 $\text{R}^{\text{a}1}$ としての脂肪族炭化水素基が 1 以上のメチレン基を含む場合、メチレン基の少なくとも一部が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及び $-\text{NR}^{\text{a}5}-$ からなる群より選択される基で置換されていてもよい、式 (a 2 2-1) で表される化合物が好ましい。

[0153] 式 (a 2 2) で表される化合物は、以下の N-オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法で製造することができる。

式 (a 2 2) で表される化合物を製造できる N-オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法は、N-ヒドロキシ化合物 (a') と、スルホン酸フルオライド化合物 (b') とを、塩基性化合物 (d') の存在下に反応させることを含む、N-オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法であって、N-ヒドロキシ化合物 (a') と、スルホン酸フルオライド化合物 (b') とを反応させるにあたり、系中にシリル化剤 (c') が存在することを特徴とし、スルホン酸フルオライド化合物 (b') が、下記式 (b 1-1) で表さ

れ、シリル化剤（ c' ）が、 N -ヒドロキシ化合物（ a' ）が有する窒素原子上のヒドロキシ基を、下記式（ $ac1$ ）で表されるシリルオキシ基に変換し得る、 N -オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法である。



（式（ $ac1$ ）中、 R^{c1} は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上10以下の炭化水素基である。）

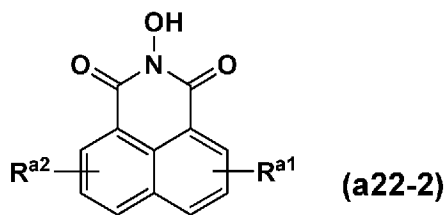


（式（ $b1-1$ ）中、 R^{b1} 、 L 、 Q^1 、及び Q^2 は、それぞれ上記式（ $a22$ ）におけるこれらと同様である。）

[0154] また、式（ $a22$ ）で表される化合物を製造できる N -オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法は、 N -ヒドロキシ化合物（ a' ）を、シリル化剤（ c' ）によりシリル化するシリル化工程と、シリル化工程で生成した、 N -ヒドロキシ化合物（ a' ）のシリル化物を、塩基性化合物（ d' ）の存在下に、スルホン酸フルオライド化合物（ b' ）と縮合させる、縮合工程と、を含み、スルホン酸フルオライド化合物（ b' ）が、上記式（ $b1-1$ ）で表され、シリル化剤が、 N -ヒドロキシ化合物（ a' ）が有する窒素原子上のヒドロキシ基を、上記式（ $ac1$ ）で表されるシリルオキシ基に変換し得る、 N -オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法である。

[0155] N -ヒドロキシ化合物（ a' ）は、下記式（ $a22-2$ ）で表される化合物である。

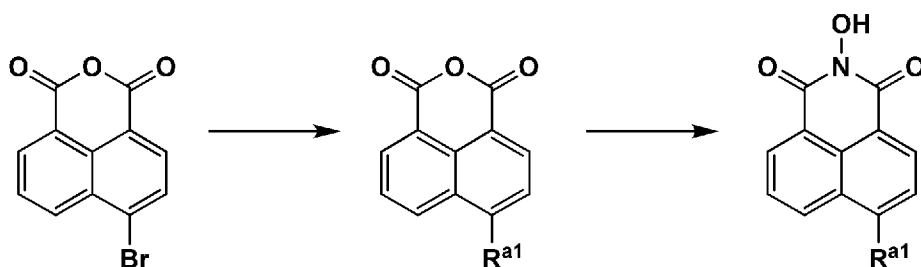
[化29]



式（ $a22-2$ ）中の、 R^{a1} 及び R^{a2} は、上記式（ $a22$ ）中のこれらと同様である。

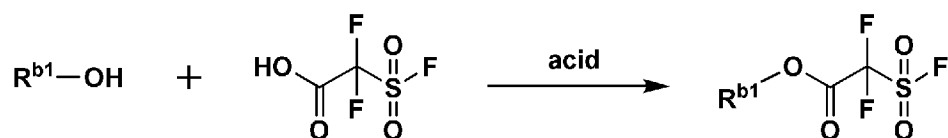
[0156] N-ヒドロキシ化合物 (a') は、例えば、国際公開第2014/084269号パンフレットや、特表2017-535595号公報に開示されるような、常法により合成することができる。例えば、式(a22-1)で表され R^{a2} が水素原子である化合物は、市販の臭化物を出発物質とする下記式に示される反応により、ナフタル酸無水物上のブロモ基を R^{a1} に変換した後、酸無水物基にヒドロキシルアミン塩酸塩等のヒドロキシルアミン化合物を作用させてN-ヒドロキシイミド化することにより合成することができる。また、N-ヒドロキシ化合物 (a') として、市販品を用いてもよい。

[化30]



[0157] スルホン酸フルオライド化合物 (b') は、常法により合成することができる。例えば、(b1-1)において、 Q^1 及び Q^2 がフッ素原子である化合物は、下記式に表される反応により合成することができる。また、スルホン酸フルオライド化合物 (b') として、市販品を用いてもよい。

[化31]

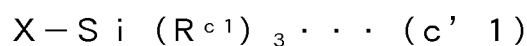


[0158] 式(ac1)中、 R^{c1} としての炭素原子数1以上10以下の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもこれらの組み合わせでもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、環状であっても、これらの構造の組み合わせであってもよい。

脂肪族炭化水素基としては、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、*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*−デシル基等のアルキル基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0159] シリル化剤 (*c'*) としては、下記式 (*c' 1*) で表される化合物が挙げられる。



(式 (*c' 1*) 中、 $R^{c'1}$ は、式 (*ac 1*) における R^{c1} と同じであり、*X* はハロゲン原子である。)

[0160] 式 (*c 1*) 中、*X* としてのハロゲン原子の具体例としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0161] シリル化剤 (*c'*) の具体例としては、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルフルオリド、トリメチルシリルブロミド、*t*−ブチルジメチルシリルクロリド、エチルジメチルシリルクロリド、イソプロピルジメチルシリルクロリドが挙げられる。

[0162] 塩基性化合物 (*d'*) は、有機塩基でも、無機塩基でもよい。

有機塩基としては、例えば、含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*−プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*−ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ−*n*−プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ−*n*−ブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*−エチルジイソプロピルアミン、トリ−*n*−プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミン等のアミン類、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、及び1, 5−ジアザビシクロ [4, 3, 0] −5−ノナン等の環状塩基性化合物、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化

テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム（TPAH）、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化メチルトリブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリエチルアンモニウム、及び水酸化トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム等の第４級アンモニウム塩等が挙げられる。

無機塩基としては、例えば、金属水酸化物、金属炭酸水素塩、及び金属重炭酸塩が挙げられる。無機塩基の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、及び水酸化バリウム等の金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、及び炭酸バリウム等の金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ルビジウム、及び炭酸水素セシウム等の金属重炭酸塩等が挙げられる。

[0163] N－オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法では、このようなN－ヒドロキシ化合物（a'）と、スルホン酸フルオライド化合物（b'）とを、シリル化剤（c'）及び塩基性化合物（d'）の存在下に反応させる。

このように、N－ヒドロキシ化合物（a'）と、スルホン酸フルオライド化合物（b'）とを塩基性化合物（d'）の存在下に反応させるにあたり、シリル化剤（c'）を存在させることにより、効率良くN－オルガノスルホニルオキシ化合物を製造することができる。例えば、原料のN－ヒドロキシ化合物（a'）及びスルホン酸フルオライド化合物（b'）に対して、N－オルガノスルホニルオキシ化合物を65%以上で得ることができる。

[0164] N－オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法により、N－ヒドロキシ化合物（a'）の窒素原子に結合したヒドロキシ基の水素原子が除去された基と、スルホン酸フルオライド化合物（b'）に由来する $R^{b1}-SO_2-$ とが、結合した構造を有するN－オルガノスルホニルオキシ化合物が得られる。

[0165] N-オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法では、N-ヒドロキシ化合物 (a') と、スルホン酸フルオライド化合物 (b') とを塩基性化合物 (d') の存在下で反応させるにあたり、系中にシリル化剤 (c') が存在すればよく、N-ヒドロキシ化合物 (a') 、スルホン酸フルオライド化合物 (b') 、シリル化剤 (c') 及び塩基性化合物 (d') を同時に混合してもよいし、N-ヒドロキシ化合物 (a') とシリル化剤 (c') を一部反応させた後又はN-ヒドロキシ化合物 (a') とシリル化剤 (c') の反応を完了させた後に、スルホン酸フルオライド (b') 及び塩基性化合物 (d') を添加してもよい。

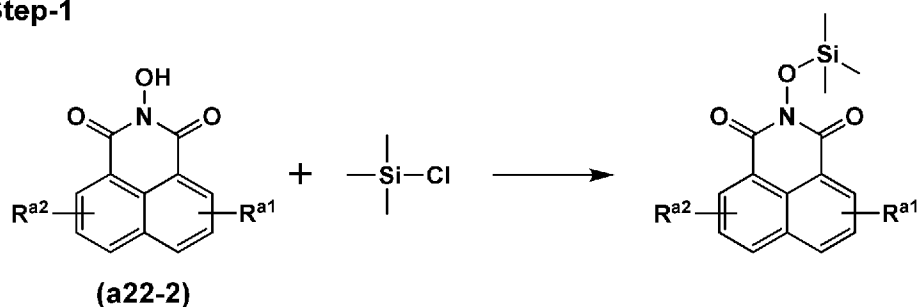
[0166] このようなN-ヒドロキシ化合物 (a') と、スルホン酸フルオライド化合物 (b') とを、シリル化剤 (c') 及び塩基性化合物 (d') の存在下に反応させると、N-ヒドロキシ化合物 (a') がシリル化剤 (c') によりシリル化されて、窒素原子上のヒドロキシ基が上記式 (a c 1) で表されるシリルオキシ基に変換される (Step 1 : シリル化工程)。

そして、シリル化工程で生成した、N-ヒドロキシ化合物 (a') のシリル化物が、塩基性化合物 (d') が作用したスルホン酸フルオライド化合物 (b') と縮合する (Step 2 : 縮合工程)。これにより、N-オルガノスルホニルオキシ化合物が得られる。

[0167] N-オルガノスルホニルオキシ化合物の製造方法の一例として、N-ヒドロキシ化合物 (a') として上記式 (a 2 2 - 2) で表される化合物を、スルホン酸フルオライド化合物 (b') として上記式 (b 1 - 1) においてQ¹ 及びQ²がフッ素原子である化合物を、シリル化剤 (c') としてトリメチルシリルクロリドを、塩基性化合物 (d') としてトリエチルアミンを用いた場合の反応式を以下に示す。なお、以下に示されるのは分析的に確認された反応機構ではなく、原材料と、その反応中の挙動とから推定される反応機構である。

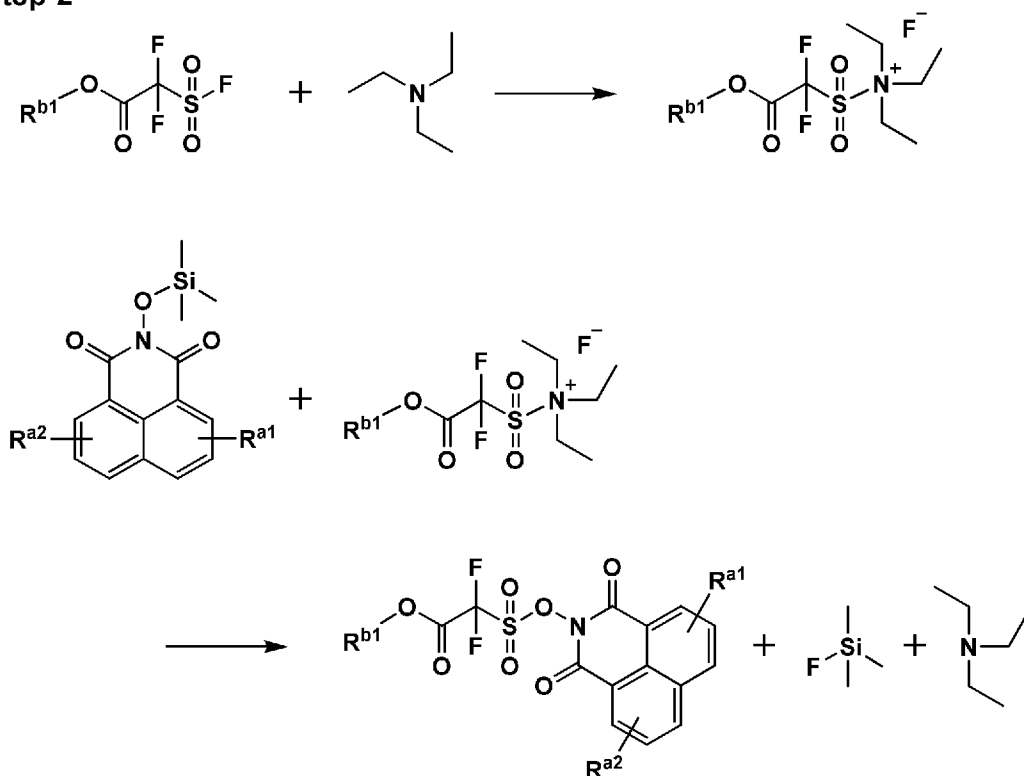
[化32]

Step-1



[化33]

Step-2



[0168] 反応に採用できる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、マロン酸ジエチル等のエステル類、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジエチルエーテル、エチルシクロペ

ンチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカヒドロナフタレン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。用いる有機溶剤は、1種類の溶剤を使用してもよいし、2種以上を任意に組み合わせて使用してもよい。

採用できる反応温度としては、例えば -10°C ～ 200°C の範囲であり、好ましくは 0°C ～ 150°C の範囲であり、より好ましくは 5°C ～ 120°C の範囲である。

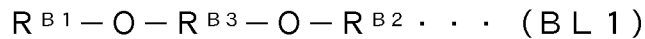
採用できる反応時間としては、例えば5分以上20時間以下であり、10分以上15時間以下であり、30分以上12時間以下である。

[0169] N-ヒドロキシ化合物 (a') に対して、スルホン酸フルオライド化合物 (b')、シリル化剤 (c') 及び塩基性化合物 (d') をそれぞれ過剰に用いることが好ましい。例えば、N-ヒドロキシ化合物 (a') 1.0モルに対して、スルホン酸フルオライド化合物 (b') を1.1モル以上2.5モル以下、シリル化剤 (c') を1.1モル以上2.5モル以下、塩基性化合物 (d') を1.1モル以上2.5モル以下で用いることが好ましい。

[0170] 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、第1の感光性組成物の全固形分量に対し、0.1質量%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第1の感光性組成物を調製しやすい。

[0171] [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) は、下記式 (BL1) :



(式 (BL1) 中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、(メタ) アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2 価の連結基であり、式 (BL1) 中の 2 つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。

)

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位 (bL1) を含む、アクリル樹脂 (B1a) を含む。

アクリル樹脂 (B1a) の全構成単位に対する、構成単位 (bL1) のモル比が 1 モル%以上 10 モル%以下である。

また、アクリル樹脂 (B1a) から構成単位 (bL1) を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が 90℃以上 120℃以下である。

[0172] 仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度は、Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993) に記載される Bicerano の方法 (the method of Bicerano) により算出することができる。

[0173] 仮想非架橋アクリル樹脂の上記の方法により計算されるガラス転移温度は、アクリル樹脂 (B1a) を構成する構成単位の比率を調整することにより調整できる。特に、ガラス転移温度を高める構成単位の比率を調整することにより、仮想非架橋アクリル樹脂の上記の方法により計算されるガラス転移温度を 90℃以上 120℃以下の範囲内に容易に調整できる。ガラス転移温度を高める構成単位としては、脂環式炭化水素基、又は芳香族基を含む (メタ) アクリレート (BL3) に由来する構成単位である、後述する構成単位 (bL3) が挙げられる。

[0174] アクリル樹脂 (B1a) の全構成単位に対する、架橋性の単量体に由来する構成単位 (bL1) の比率が上記の所定の範囲内であることにより、第 1

の感光性組成物に良好な現像性及び解像性が付与される。また、アクリル樹脂（B 1 a）が上記の所定の範囲内の比率で構成単位（b L 1）を含み、且つ仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が上記の範囲内であることにより、柔軟性及び硬さのバランスと耐熱性とに優れるパターン化されたレジスト膜を形成できる。

[0175] 従って、上記の第 1 の感光性組成物を用いると、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる。

[0176] 樹脂（B）は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記のアクリル樹脂（B 1 a）とともに、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であって、アクリル樹脂（B 1 a）以外の他の樹脂を含んでいてもよい。

樹脂（B）としての他の樹脂としては、アクリル樹脂（B 1 a）以外のアクリル樹脂であるアクリル樹脂（B 1 A）、ノボラック樹脂（B 2）、及びポリヒドロキシスチレン樹脂（B 3）が好ましい。樹脂（B）は、上記の他の樹脂を 2 種以上組み合わせて含んでいてもよい。

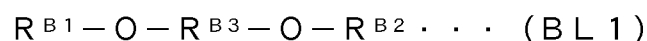
以下樹脂（B）として使用できる上記の種々の樹脂について説明する。

[0177] [アクリル樹脂（B 1 a）]

第 1 の感光性組成物は、樹脂（B）としてアクリル樹脂（B 1 a）を含む。なお、本出願の明細書及び特許請求の範囲において、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリレート）に由来する構成単位、アミド基を構成する窒素原子上に置換基を有していてもよい（メタ）アクリルアミドに由来する構成単位、及び（メタ）アクリル酸に由来する構成単位からなる群より選択される 1 種以上の単位を含む樹脂を「アクリル樹脂」として定義する。

[0178] （構成単位（b L 1））

前述の通り、アクリル樹脂（B 1 a）は、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 $-R^{B3}-$ は、2 価の連結基であり、

式 (B L 1) 中の2つのO-R^{B3}結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。)

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位 (b L 1) を含む。

[0179] 式 (B L 1) において、上述の通り、R^{B1}、及びR^{B2}は、それぞれ独立に、(メタ)アクリロイル基、又はビニルフェニル基である。ビニルフェニル基としては、o-ビニルフェニル基、m-ビニルフェニル基、及びp-ビニルフェニル基のいずれでもよい。ビニルフェニル基としては、p-ビニルフェニル基が好ましい。

[0180] 式 (B L 1) において、R^{B3}は、2価の連結基である。ただし、式 (B L 1) 中の2つのO-R^{B3}結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。

[0181] 上記の条件を満たすR^{B3}としては、以下の式 (B L 1-A) で表される基、式 (B L 1-B) で表される基、式 (B L 1-C) で表される基、及び式 (B L 1-D) で表される基が好ましい。

[0182] $-C R^{B4} R^{B5} - R^{B8} - C R^{B6} R^{B7} - \dots (B L 1 - A)$

(式 (B L 1-A) 中、R^{B4}、R^{B5}、R^{B6}、及びR^{B7}は、それぞれ独立に炭素原子数1以上4以下のアルキル基であり、R^{B8}は、単結合又は2価の有機基であり、R^{B4}、又はR^{B5}はR^{B8}とともに環を形成してもよく、R^{B6}、又はR^{B7}はR^{B8}とともに環を形成してもよく、R^{B4}及びR^{B5}が結合する炭素原子と、R^{B6}及びR^{B7}が結合する炭素原子とがともにsp³混成軌道をとる第三級炭素原子である。)

[0183] R^{B4}、R^{B5}、R^{B6}、及びR^{B7}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、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基が挙げられる。これらの中では、メチル基、及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

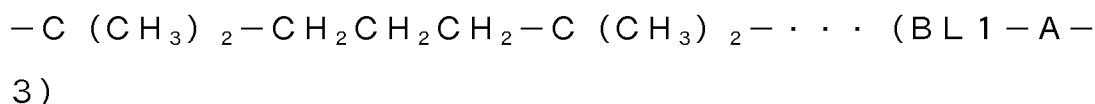
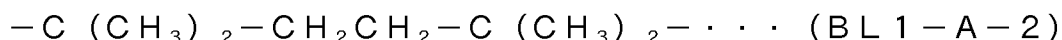
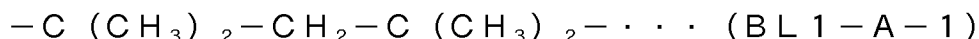
R^{B4}、R^{B5}、R^{B6}、及びR^{B7}がいずれもメチル基であるのが特に好ましい。

[0184] R^{B8}としての2価の有機基は、R^{B4}及びR^{B5}が結合する炭素原子と、R^{B6}

及び R^{B7} が結合する炭素原子とがともに sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子である限りにおいて、O、N、S、P、B、Si、及びハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R^{B8} としては、炭素原子数1以上10以下の炭化水素基が好ましい。炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基（エチレン基）、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、及びデカン-1, 10-ジイル基が挙げられる。 R^{B8} としてのアルキレン基の中では、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、及びブタン-1, 4-ジイル基が好ましく、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基（エチレン基）、及びプロパン-1, 3-ジイル基がより好ましい。

[0185] つまり、式(B L 1-A)で表される基としては、下記式(B L 1-A-1)～下記式(B L 1-A-3)で表される基が好ましい。



[0186] $-CR^{B4}R^{B5}-R^{B9}-\cdots(B L 1-B)$

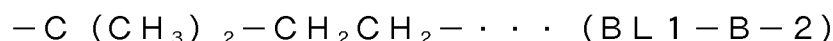
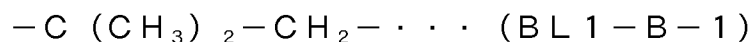
(式(B L 1-B)中、 R^{B4} 及び R^{B5} は、それぞれ独立に炭素原子数1以上4以下のアルキル基であり、 R^{B9} は2価の有機基であり、 R^{B4} 、又は R^{B5} は R^{B9} とともに環を形成してもよく、 R^{B4} 及び R^{B5} が結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子である。)

[0187] 式(B L 1-B)中の R^{B4} 及び R^{B5} は、式(B L 1-A)中の R^{B4} 及び R^{B5} と同様である。 R^{B9} としての2価の有機基は、 R^{B4} 及び R^{B5} が結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子である限りにおいて、O、N、

S、P、B、Si、及びハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

R^{B9} としては、炭素原子数1以上10以下の炭化水素基が好ましい。かかる炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。アルキレン基の具体例は、式(BL1-A)中の R^{B8} としてのアルキレン基について説明した具体例と同様である。

[0188] 式(BL1-B)で表される基としては、下記式(BL1-B-1)～下記式(BL1-B-3)で表される基が好ましい。



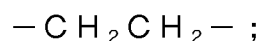
[0189] $-CR^{B12}R^{B13}-O-R^{B10}-O-CR^{B14}R^{B15}-\cdots(BL1-C)$

(式(BL1-C)中、 R^{B12} 、 R^{B13} 、 R^{B14} 、及び R^{B15} は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基であり、 R^{B10} は2価の有機基であり、 R^{B10} が有する2つの結合手は、それぞれ R^{B10} としての有機基を構成する炭素原子上に結合している。)

[0190] 式(BL1-C)中の R^{B12} 、 R^{B13} 、 R^{B14} 、及び R^{B15} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基は、式(BL1-A)中の R^{B4} 及び R^{B5} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基と同様である。 $-CR^{B12}R^{B13}-$ で表される基、及び $-CR^{B14}R^{B15}-$ で表される基としては、それぞれ、 $-CH_2-$ 、及び $-C(CH_3)H-$ が好ましい。

[0191] 式(BL1-C)中の R^{B10} としての2価の有機基は、 R^{B10} が有する2つの結合手が、それぞれ R^{B10} としての有機基を構成する炭素原子上に結合している限りにおいて、O、N、S、P、B、Si、及びハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0192] 式(BL1-C)中の R^{B10} の好ましい具体例としては、以下のエーテル結合で中断されてもよく、水酸基で置換されていてもよいアルキレン基が挙げられる。

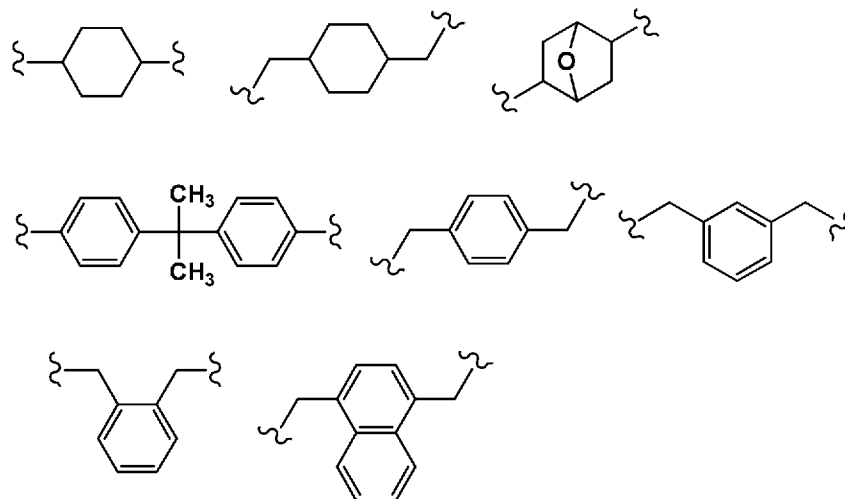


$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{n\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$;
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$;
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$;
 $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_{n\text{C}}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$;
 $-(\text{CH}_2)_3-$;
 $-(\text{CH}_2)_4-$;
 $-(\text{CH}_2)_5-$;
 $-(\text{CH}_2)_6-$;
 $-(\text{CH}_2)_8-$;
 $-(\text{CH}_2)_{10}-$;
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2-$; 及び
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2-$

[0193] また、 $\text{R}^{\text{B}10}$ の他の好ましい具体例として、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*o*-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-1, 8-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基、ビフェニル-2, 2'-ジイル基、ビフェニル-3, 4'-ジイル基、ビフェニル-2, 3'-ジイル基、及びビフェニル-2, 4'-ジイル基等のアリーレン基が挙げられる。

[0194] さらに、環式基を含む下記構造の2価の基も $\text{R}^{\text{B}10}$ として好ましい。

[化34]

[0195] $-C R^{B12} R^{B13} - O - R^{B11} - \dots (BL1-D)$

(式(BL1-D)中、 R^{B12} 、及び R^{B13} は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基であり、 R^{B10} は2価の有機基であり、 R^{B10} が有する2つの結合手は、それぞれ R^{B10} としての有機基を構成する炭素原子上に結合している。)

[0196] 式(BL1-D)中の R^{B12} 、及び R^{B13} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基は、式(BL1-A)中の R^{B4} 及び R^{B5} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基と同様である。 $-C R^{B12} R^{B13} -$ で表される基としては、それぞれ、 $-CH_2-$ 、及び $-C(CH_3)H-$ が好ましい。

式(BL1-D)中の R^{B11} としての2価の有機基は、式(BL1-C)中の R^{B10} としての2価の有機基と同様である。

[0197] 以上説明した式(BL1-A)で表される基、式(BL1-B)で表される基、式(BL1-C)で表される基、及び式(BL1-D)で表される基の中では、パターン化されたレジスト膜の良好な形状と、レジスト膜のめっき液耐性とのバランスを取りやすいことから、式(BL1-A)で表される基が好ましい。

[0198] 前述の通り、アクリル樹脂(B1a)の全構成単位に対する、構成単位(bL1)のモル比が1モル%以上10モル%以下である。アクリル樹脂(B

1 a) の全構成単位に対する、構成単位 (b L 1) のモル比は、1 モル%以上 7 モル%以下が好ましく、1 モル%以上 5 モル%以下がより好ましい。

[0199] (構成単位 (b L 2)、及び構成単位 (b L 3))

アクリル樹脂 (B 1 a) は、さらに、アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) に由来する構成単位 (b L 2) と、脂環式炭化水素基、又は芳香族基を含む (メタ) アクリレート (B L 3) に由来する構成単位 (b L 3) とを含むのが好ましい。

アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数が 1 以上 10 以下のアルキル基が (メタ) アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ (メタ) アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当しない。

脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む (メタ) アクリレート (B L 3) において、脂環式炭化水素基又は芳香族基が (メタ) アクリロイルオキシ基に結合しており、脂環式炭化水素基又は芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよく、(メタ) アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当しない。

[0200] アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) の好適な例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-ペンチル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-ヘプチル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-ノニル (メタ) アクリレート、及び *n*-デシル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート；ヒドロキシメチル (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、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレー

ト、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、7-ヒドロキシヘプチル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、9-ヒドロキシノニル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、5-メトキシペンチル（メタ）アクリレート、6-メトキシヘキシル（メタ）アクリレート、7-メトキシヘプチル（メタ）アクリレート、8-メトキシオクチル（メタ）アクリレート、9-メトキシノニル（メタ）アクリレート、10-メトキシデシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、4-エトキシブチル（メタ）アクリレート、5-エトキシペンチル（メタ）アクリレート、6-エトキシヘキシル（メタ）アクリレート、7-エトキシヘプチル（メタ）アクリレート、8-エトキシオクチル（メタ）アクリレート、9-エトキシノニル（メタ）アクリレート、及び10-エトキシデシル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0201] これらの中では、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチル（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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、及び4-エトキシブチル（メタ）アクリレートが好ましく、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリ

レート、*n*-ブチル（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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、及び4-エトキシブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0202] アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、構成単位（b L 2）のモル比は0.1モル%以上10モル%以下が好ましく、0.5モル%以上8モル%以下がより好ましく、1モル%以上5モル%以下がさらに好ましい。

アクリル樹脂（B 1 a）が、かかる範囲内の量の構成単位（b L 2）を含むことにより、基板への密着性に優れるパターン化されたレジスト膜を形成しやすい。

[0203] 脂環式炭化水素基、又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）において（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する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、及びシクロオクチル基等のシクロアルキル基や、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、及びノルボルニル基等が、工業上入手しやすい等の点等で好ましい。

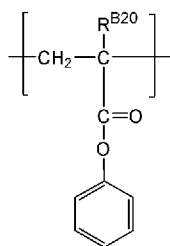
脂環式炭化水素基、又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）において（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する芳香族基としては、フェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、*o*-フェニルフェニル基、*m*-フェニルフェニル基、及び*p*-フェニルフェニル基等が挙げられる。

[0204] 脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）において、脂環式炭化水素基又は芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。置換基としてのアルキル基、及びアルコキシ基の炭素原子数は特

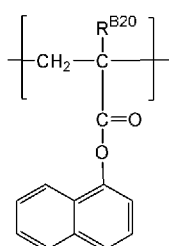
に限定されない。置換基としてのアルキル基及びアルコキシ基の炭素原子数は1以上4以下が好ましい。脂環式炭化水素基又は芳香族基が有する置換基の数は特に限定されない。置換基の数は、例えば、0以上5以下が好ましく0以上3以下がより好ましく、0以上2以下がさらに好ましい。

[0205] 脂環式炭化水素基、又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（BL3）に由来する構成単位（bL3）の好適な具体例としては、下記式（bL3-1）～（bL3-9）の構造の構成単位を例示できる。

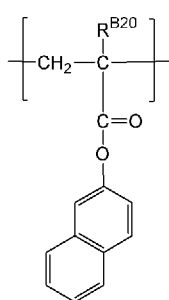
[0206] [化35]



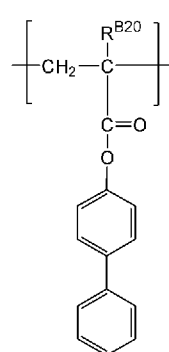
(bL3-1)



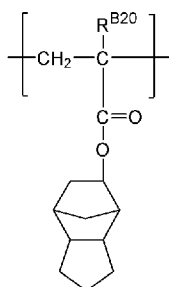
(bL3-2)



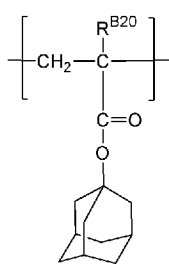
(bL3-3)



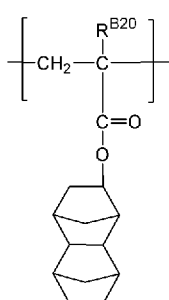
(bL3-4)



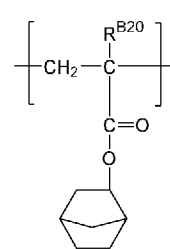
(bL3-5)



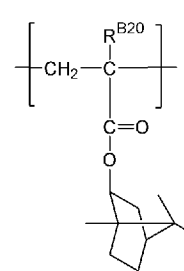
(bL3-6)



(bL3-7)



(bL3-8)



(bL3-9)

[0207] 上記式（bL3-1）～（bL3-9）中、 R^{B20} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0208] アクリル樹脂（B1a）の全構成単位に対する、構成単位（bL3）のモル比は25モル%以上50モル%以下が好ましく、27モル%以上45モル%以下がより好ましく、30モル%以上40モル%以下がさらに好ましい。

アクリル樹脂（B 1 a）が、かかる範囲内の量の構成単位（b L 3）を含むことにより、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成しやすい。

[0209]（構成単位（b L 4））

アクリル樹脂（B 1 a）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 L 4）を含有するのが好ましい。かかる場合、パターン化されたレジスト膜を形成する際に、好ましい断面形状を有するパターン化されたレジスト膜を形成しやすい。

[0210]・ $-SO_2-$ 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。

[0211] $-SO_2-$ 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。

[0212] $-SO_2-$ 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。

[0213] $-SO_2-$ 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。

[0214] $-SO_2-$ 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 $-\text{CH}_2-$ が $-\text{SO}_2-$ 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 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。

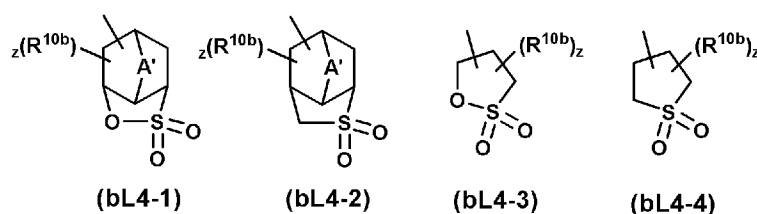
- [0215] 当該脂環式炭化水素環の炭素原子数は、3以上20以下が好ましく、3以上12以下がより好ましい。当該脂環式炭化水素環は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、炭素原子数3以上6以下のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。当該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素環としては、炭素原子数7以上12以下のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、当該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。
- [0216] $-\text{SO}_2-$ 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)、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。
- [0217] 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。
- [0218] 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($-\text{O}-$)に結合した基が挙げられる。

- [0219] 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。
- [0220] 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。
- [0221] 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。
- [0222] 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。
- [0223] 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。
- [0224] 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。
- [0225] 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。

[0226] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記式 (bL4-1) ~ (bL4-4) で表される基が挙げられる。

[化36]



(式中、 A' は酸素原子若しくは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、 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。)

[0227] 上記式 (bL4-1) ~ (bL4-4) 中、 A' は、酸素原子 ($-\text{O}-$) 若しくは硫黄原子 ($-\text{S}-$) 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。

[0228] 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。

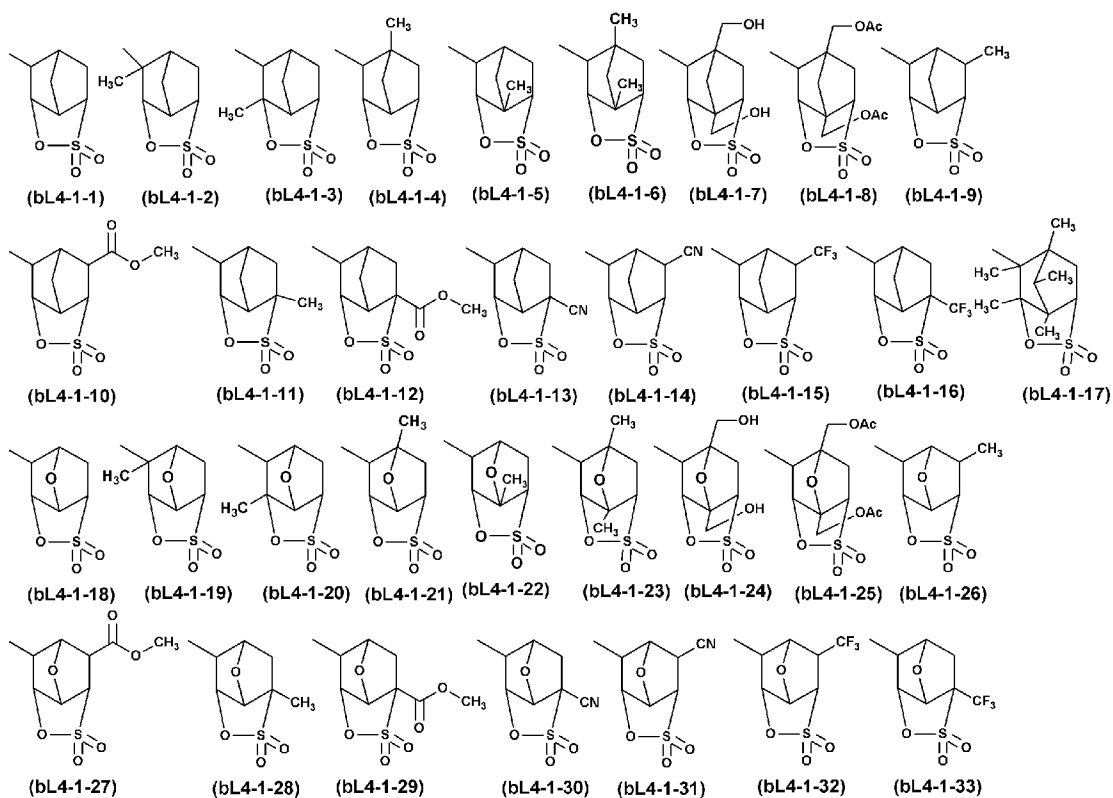
[0229] z は 0、1、及び 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。 z が 2 である場合、複数の R^{10b} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

い。

[0230] 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。

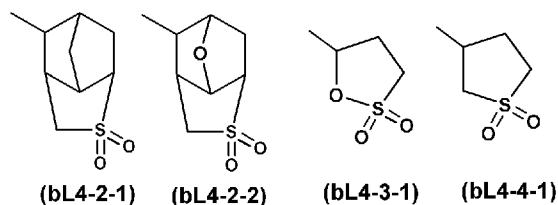
[0231] 以下に、前述の式 (bL4-1) ~ (bL4-4) で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

[0232] [化37]



[0233]

[化38]



[0234] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基としては、上記の中では、前述の式 (bL4-1) で表される基が好ましく、前述の化学式 (bL4-1-1)、(bL4-1-18)、(bL4-3-1)、及び (bL4-4-1) 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 (bL4-1-1) で表される基が最も好ましい。

[0235] ・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 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 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。

[0236] 構成単位 (bL4) におけるラクトン含有環式基としては、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β-プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、γ-ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、δ-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ビスクロアルカン、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。

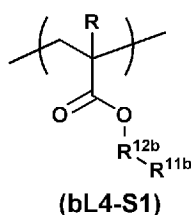
[0237] 構成単位 (bL4) としては、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エス

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 L 4 - S）、及び 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ラクトン含有環式基を含む構成単位（b L 4 - 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。

[0238] ・構成単位（b L 4 - S）

構成単位（b L 4 - S）の例として、より具体的には、下記式（b L 4 - S 1）で表される構成単位が挙げられる。

[0239] [化39]



（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 $-SO_2-$ 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。）

[0240] 式（b L 4 - S 1）中、Rは前記と同様である。

R^{11b} は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

R^{12b} は、単結合、2価の連結基のいずれであってもよい。

[0241] 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。

[0242] ・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。

[0243] 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。

[0244] 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 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

[0245] 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； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 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。

[0246] 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。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 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。

[0250] 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、オキシ基（=O）等が挙げられる。

[0251] 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。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] 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 π 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。

[0257] 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。

[0258] 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。

[0259] 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。

[0260] 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、オキシ基(=O)等が挙げられる。

[0261] 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。

[0262] 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、isopropoxy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。

[0263] 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、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0264] 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。

[0265] ・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。

[0266] 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。

[0267] 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。

[0268] 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。

[0269] 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。

[0270] 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。

[0271] 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。

[0272] 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。

[0273] 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、アシル基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。

[0274] 式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 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。

[0275] Y^1 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。

[0276] Y^2 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。

[0277] 式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 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 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$

$^2-$ で表される基としては、式 $-Y^1-C(=O)-O-Y^2-$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 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。

[0278] 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 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基がより好ましく、前述の式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基が特に好ましい。

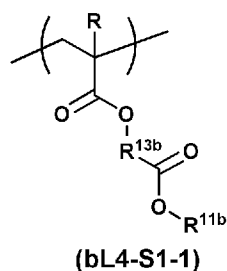
[0279] R^{12b} における2価の連結基としては、アルキレン基、又はエステル結合($-C(=O)-O-$)を含むものが好ましい。

[0280] 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 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、及びペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。当該分岐鎖状のアルキレン基の好適な例としては、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 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； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 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。

[0281] 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（bL4-S）は、下記式（bL4-S1-1）で表される構成単位であることが好ましい。

[0282] [化40]



（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。）

[0283] 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。

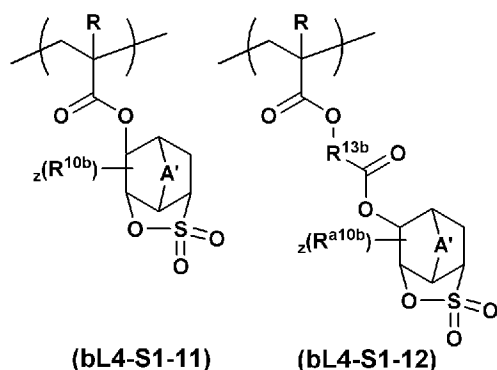
[0284] 直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、又はエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基、又はアルキルエチレン基が好ましく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

[0285] 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、 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{[Y}^1-\text{C}$

(=O) - O] _{m'} - Y² -, 又は - Y¹ - O - C (=O) - Y² - がより好ましい。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り、m' は0以上3以下の整数である。なかでも、- Y¹ - O - C (=O) - Y² - が好ましく、- (CH₂)_c - O - C (=O) - (CH₂)_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。

[0286] 構成単位 (b L 4 - S) としては、特に、下記式 (b L 4 - S 1 - 1 1)、又は (b L 4 - S 1 - 1 2) で表される構成単位が好ましく、式 (b L 4 - S 1 - 1 2) で表される構成単位がより好ましい。

[0287] [化41]



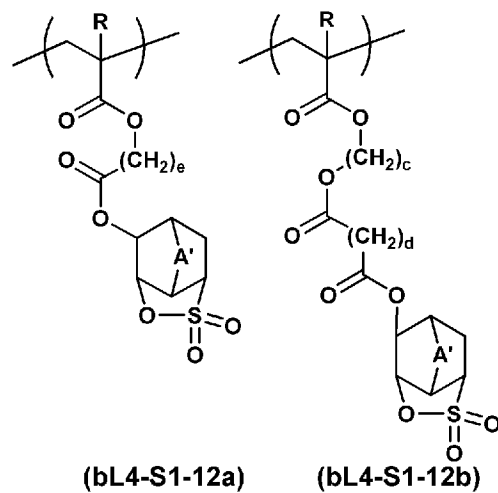
(式中、R、A'、R^{10b}、z、及びR^{13b}はそれぞれ前記と同じである。)

[0288] 式 (b L 4 - S 1 - 1 1) 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。

[0289] 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。

[0290] 式 (b L 4 - S 1 - 1 2) で表される構成単位としては、特に、下記式 (b L 4 - S 1 - 1 2 a)、又は (b L 4 - S 1 - 1 2 b) で表される構成単位が好ましい。

[0291] [化42]

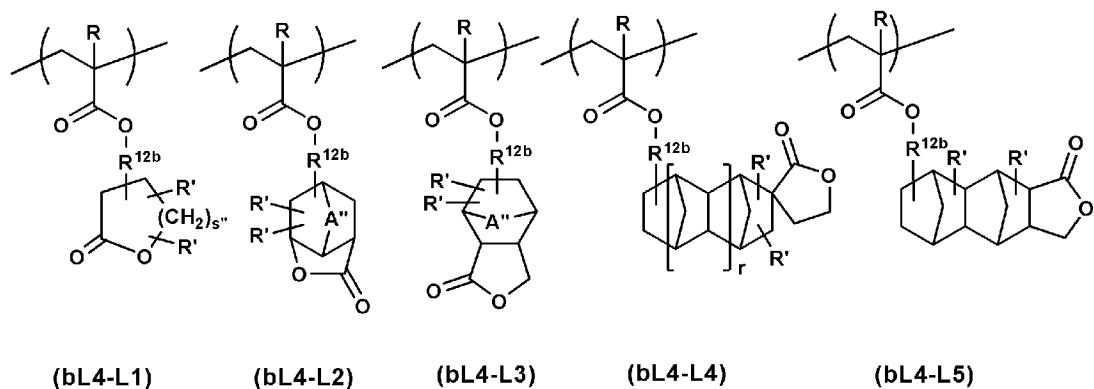


(式中、R、及びA' はそれぞれ前記と同じであり、c～eはそれぞれ独立に1以上3以下の整数である。)

[0292] ・構成単位 (bL4-L)

構成単位 (bL4-L) の例としては、例えば前述の式 (bL4-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 (bL4-L1)～(bL4-L5) で表される構成単位が挙げられる。

[0293] [化43]



(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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、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り； R^{12b} は単結合、又は2価の連結基であり、 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； r は0又は1である。）

[0294] 式 (b L 4 - L 1) ~ (b L 4 - L 5) 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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、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。

[0295] 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。

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。

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。

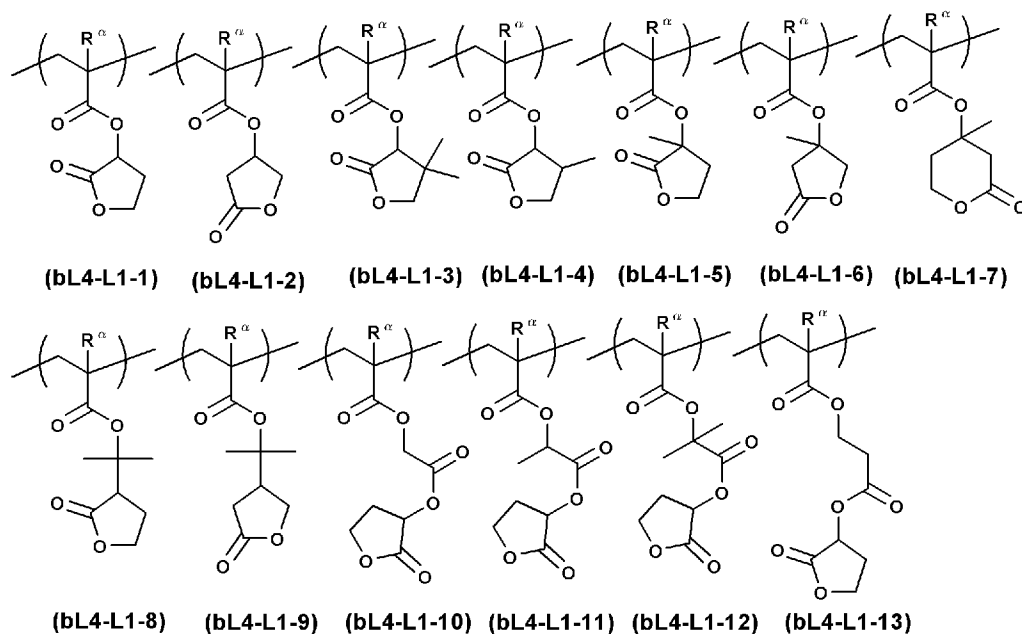
A'' は、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子(—O—)又は硫黄原子(—S—)であることが好ましく、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、又は—O—がより好ましい。炭素原子数1以上5以下のアルキレン基としては、メチレン基、又はジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0296] R^{12b}は、前述の式(bL4-S1)中のR^{12b}と同様である。

式(bL4-L1)中、s''は1又は2であることが好ましい。

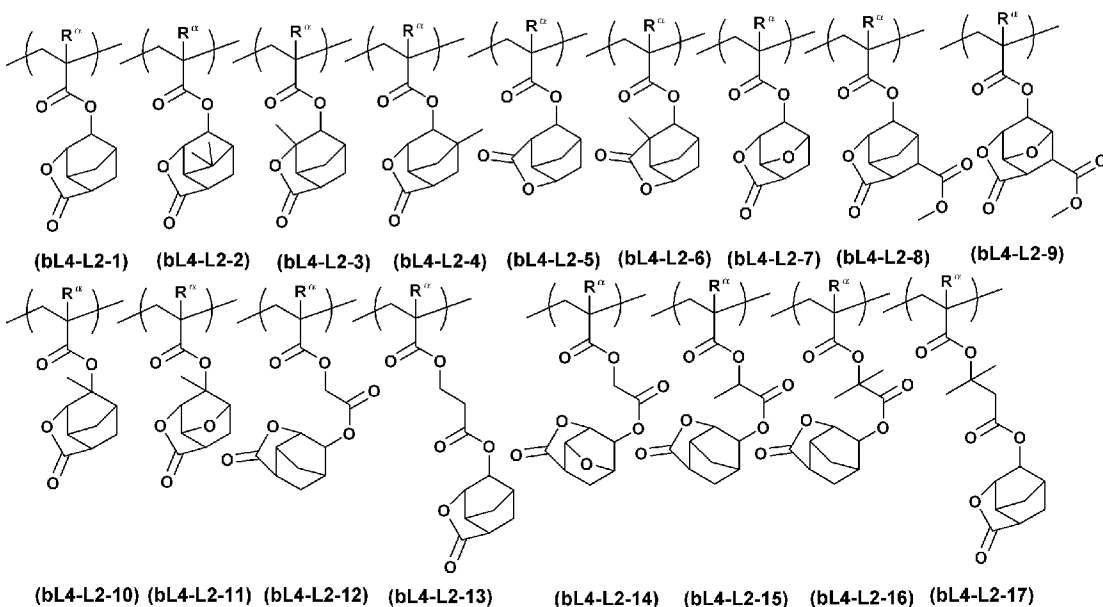
以下に、前述の式(bL4-L1)～(bL4-L3)で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、R^αは、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。

[0297] [化44]

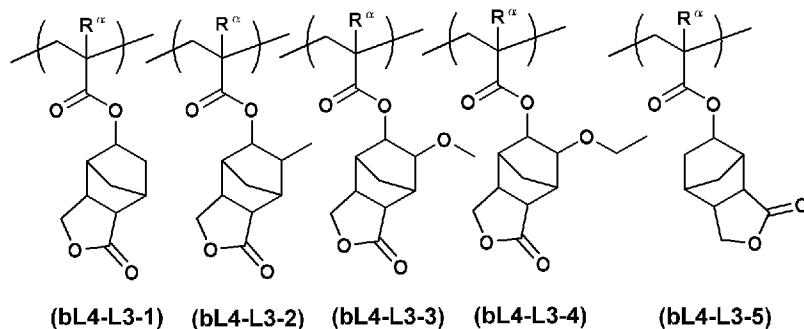


[0298]

[化45]



[0299] [化46]



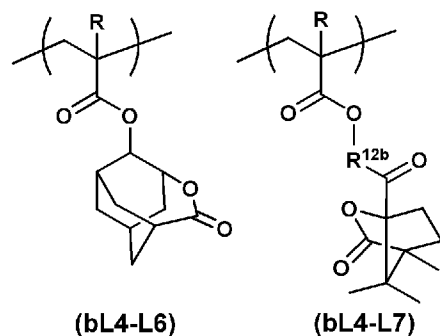
[0300] 構成単位 (bL4-L) としては、前述の式 (bL4-L1) ~ (bL4-L5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、式 (bL4-L1) ~ (bL4-L3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、前述の式 (bL4-L1)、又は (bL4-L3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

なかでも、前述の式 (bL4-L1-1)、(bL4-L1-2)、(bL4-L2-1)、(bL4-L2-7)、(bL4-L2-12)、(b

L4-L2-14)、(bL4-L3-1)、及び(bL4-L3-5)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。

[0301] また、構成単位(bL4-L)としては、下記式(bL4-L6)～(bL4-L7)で表される構成単位も好ましい。

[化47]



式(bL4-L6)及び(bL4-L7)中、R及びR^{12b}は前述と同様である。

[0302] アクリル樹脂(B1a)の全構成単位に対する、構成単位(bL4)のモル比は5モル%以上35モル%以下が好ましく、10モル%以上30モル%以下がより好ましく、15モル%以上25モル%以下がさらに好ましい。

[0303] (構成単位(bL5))

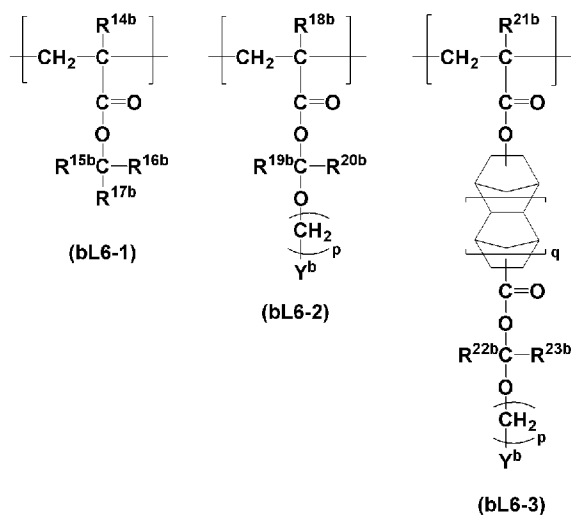
第1の感光性組成物の、現像性の調整の目的等で、アクリル樹脂(B1a)は、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位(bL5)を含むのが好ましい。

アクリル樹脂(B1a)の全構成単位に対する、構成単位(bL5)のモル比は5モル%以上30モル%以下が好ましく、7モル%以上25モル%以下がより好ましく、10モル%以上20モル%以下がさらに好ましい。

[0304] (構成単位(bL6))

アクリル樹脂(B1a)は、酸の作用によりアクリル樹脂(B1a)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(bL6-1)～(bL6-3)で表される構成単位を含むのが好ましい。

[0305] [化48]



[0306] 上記式 (bL6-1) ~ (bL6-3) 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。

[0307] 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、 t -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。

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。

[0308] 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。

[0309] 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20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。

[0310] さらに、上記 R^{16b} 及び R^{17b} 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。

[0311] 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。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。

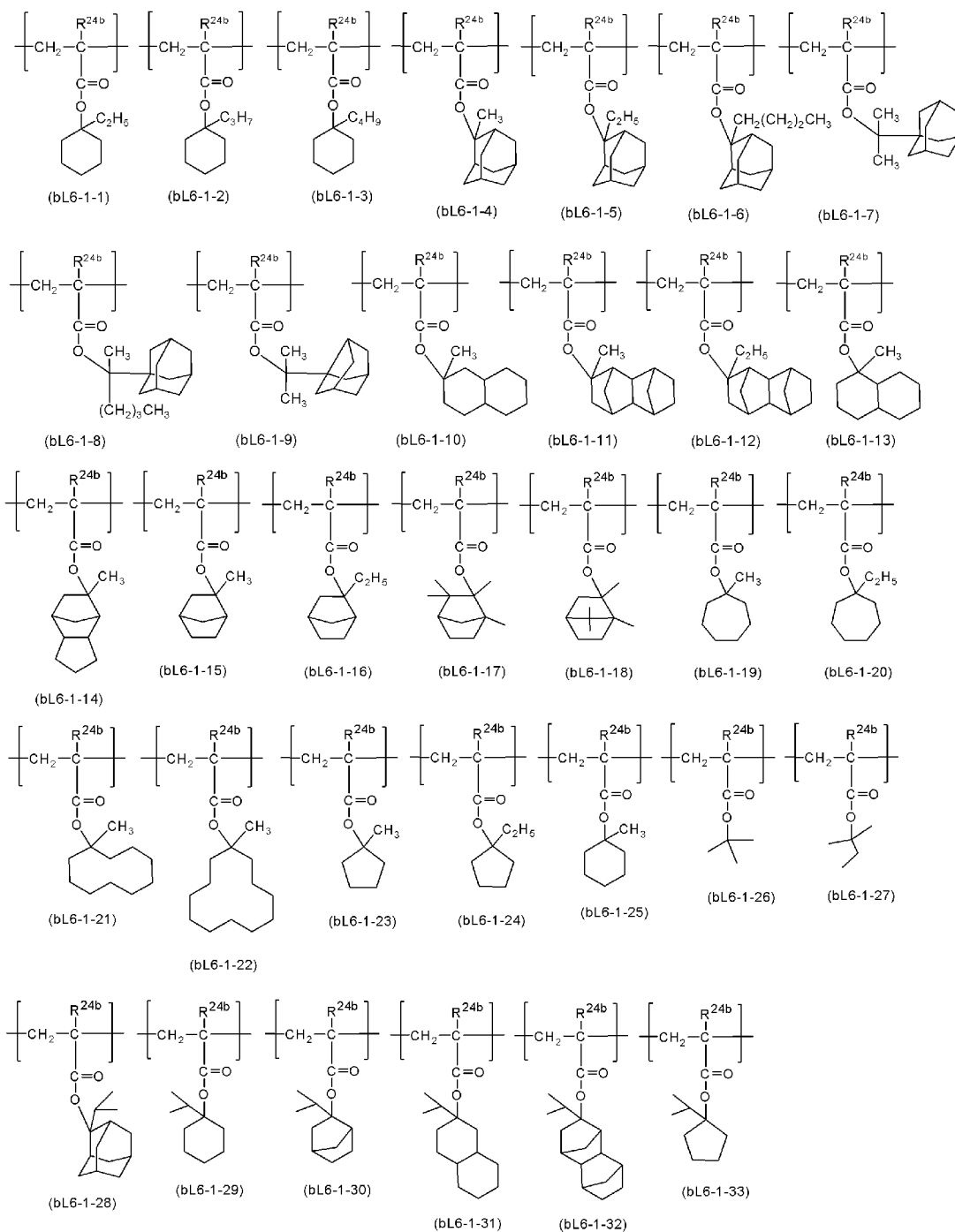
[0312] さらに、上記Y^bの脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子(=O)等の極性基や、炭素原子数1以上4以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子(=O)が好ましい。

[0313] 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。

[0314] 上記式(bL6-1)で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式(bL6-1-1)~(bL6-1-33)で表される構成単位を挙げることができる。

[0315]

[化49]

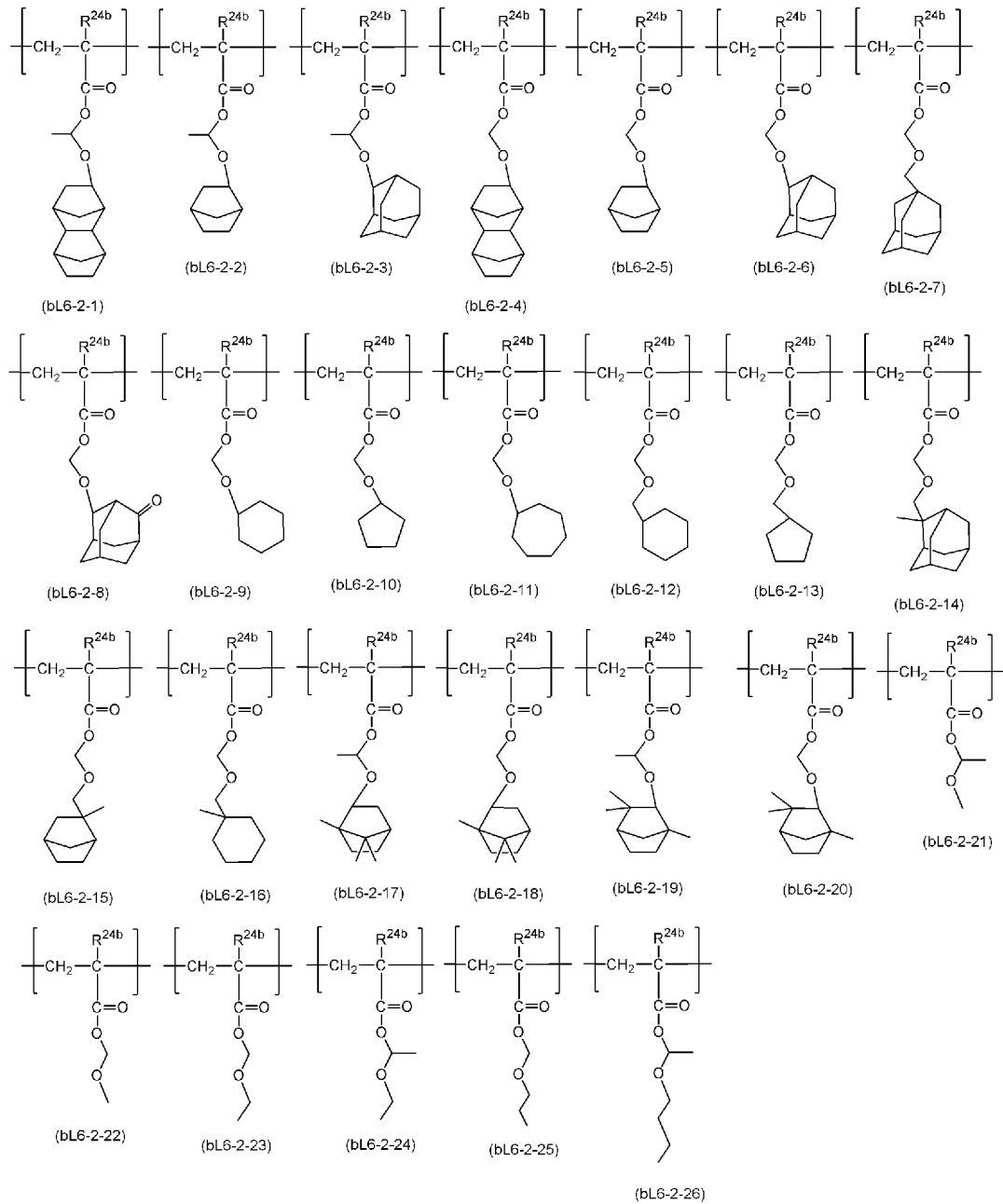


[0316] 上記式 (bL6-1-1) ~ (bL6-1-33) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0317] 上記式 (bL6-2) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (bL6-2-1) ~ (bL6-2-26) で表される構成単位を挙げ

ることができる。

[0318] [化50]

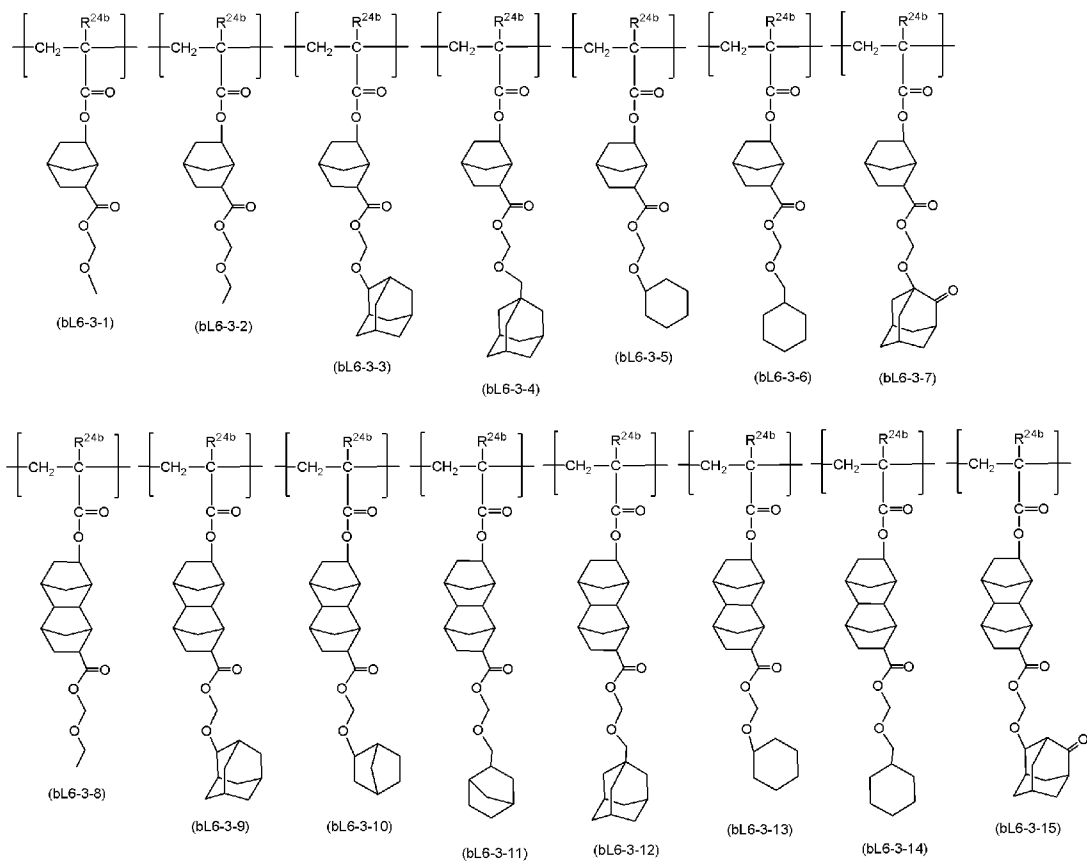


[0319] 上記式 (bL6-2-1) ~ (bL6-2-26) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0320] 上記式 (bL6-3) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (bL6-3-1) ~ (bL6-3-15) で表される構成単位を挙げ

ることができる。

[0321] [化51]



[0322] 上記式 (bL6-3-1) ~ (bL6-3-15) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0323] 以上説明した式 (bL6-1) ~ (bL6-3) 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 (bL6-2) で表される構成単位が好ましい。また、式 (bL6-2) 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^{19b} 及び R^{20b} 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。

[0324] (他の構成単位)

さらに、アクリル樹脂 (B1a) 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、構成単位 (bL1) ~ 構成単位 (bL6) を与える単量体以外の他の重合性化合物に由来する構成単位を含んでもよい。この

ような他の構成単位を与える重合性化合物は、公知のラジカル重合性化合物やアニオン重合性化合物から適宜選択される。

[0325] このような重合性化合物としては、例えば、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；ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アラルキルエステル類；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。

[0326] 樹脂（B）の質量に対する、以上説明したアクリル樹脂（B 1 a）の質量の比率は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。樹脂（B）の質量に対する、以上説明したアクリル樹脂（B 1 a）の質量の比率は、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、80質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0327] [アクリル樹脂（B 1 A）]

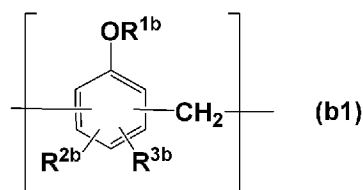
樹脂（B）は、アクリル樹脂（B 1 a）以外のアクリル樹脂であるアクリル樹脂（B 1 A）を含んでいてもよい。アクリル樹脂（B 1 A）としては、樹脂（B）に該当するアクリル樹脂であれば特に限定されない。アクリル樹脂（B 1 A）としては、アクリル樹脂（B 1 a）に該当しないアクリル樹脂であって、アクリル樹脂（B 1 a）について説明した前述の種々の構成単位

からなるアクリル樹脂であってよい。アクリル樹脂（B 1 A）はホモポリマーであってもよく、コポリマーであってもよい。

[0328] [ノボラック樹脂（B 2）]

ノボラック樹脂（B 2）としては、下記式（b 2）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。

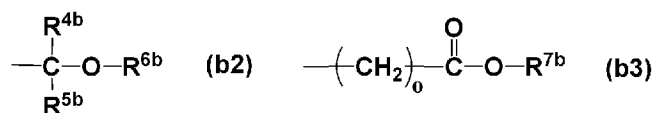
[0329] [化52]



[0330] 上記式（b 1）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。

[0331] 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（b 2）、（b 3）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。

[0332] [化53]



[0333] 上記式（b 2）、（b 3）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。

[0334] 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

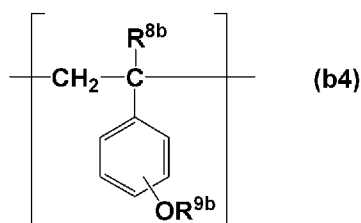
基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、上記環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0335] ここで、上記式 (b 2) 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 (b 3) 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。

[0336] [ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B 3)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B 3) としては、下記式 (b 4) 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。

[0337] [化54]



[0338] 上記式 (b 4) 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。

[0339] 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。

[0340] 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。

[0341] 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、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；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；等を挙げることができる。

[0342] 以上説明した樹脂(B)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは10000以上60000以下であり、より好ましくは20000以上40000以下であり、さらに好ましくは30000以上300000以下である。このような重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第1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。

[0343] 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、重量平均分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。

[0344] 樹脂（B）の含有量は、第1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、第1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。

[0345] [アルカリ可溶性樹脂（C）]

第1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（C）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 μ m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 μ m以上溶解する樹脂をいう。アルカリ可溶性樹脂（C）としては、ノボラック樹脂（C1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（C2）、及びアクリル樹脂（C3）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。

[0346] [ノボラック樹脂（C1）]

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。

[0347] 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、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル

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。

[0348] なお、 α -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。

[0349] ノボラック樹脂（C 1）の重量平均分子量は、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。

[0350] [ポリヒドロキシスチレン樹脂（C 2）]

ポリヒドロキシスチレン樹脂（C 2）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、 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が挙げられる。

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂（C 2）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、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0351] ポリヒドロキシスチレン樹脂（C 2）の重量平均分子量は、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。

[0352] [アクリル樹脂（C 3）]

アクリル樹脂（C 3）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。

[0353] 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。

[0354] 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。

[0355] アクリル樹脂 (C3) の重量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、50000以上800000以下であることが好ましい。

[0356] アルカリ可溶性樹脂 (C) の含有量は、上記樹脂 (B) とアルカリ可溶性樹脂 (C) 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 (C) 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。

[0357] [含硫黄化合物 (D)]

第1の感光性組成物が金属基板上でのパターン形成に用いられる場合、第

1 の感光性組成物が、含硫黄化合物（D）を含むのが好ましい。含硫黄化合物（D）は、金属に対して配位し得る硫黄原子を含む化合物である。なお、2 以上の互変異性体を生じ得る化合物に関して、少なくとも 1 つの互変異性体が金属基板の表面を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含む場合、当該化合物は含硫黄化合物に該当する。

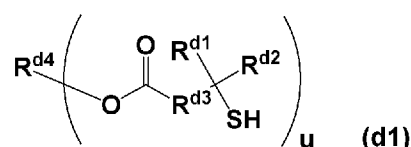
Cu 等の金属からなる表面上に、めっき用の鑄型として用いられるパターン化されたレジスト膜を形成する場合、フットイング（裾引き）等の断面形状の不具合が生じる場合がある。前述の通り、上記の第 1 の感光性組成物を用いる場合、断面形状の矩形性が良好であるパターン化されたレジスト膜の形成が容易である。一方で、より確実に断面形状の不具合を抑制する目的で、第 1 の感光性組成物が含硫黄化合物（D）を含むのが好ましい。第 1 の感光性組成物が含硫黄化合物（D）を含む場合、基板における金属からなる表面上にパターン化されたレジスト膜を形成する場合でも、フットイング等の断面形状の不具合の発生をより確実に抑制しやすい。

[0358] 金属に対して配位し得る硫黄原子は、例えば、メルカプト基（ $-SH$ ）、チオカルボキシ基（ $-CO-SH$ ）、ジチオカルボキシ基（ $-CS-SH$ ）、及びチオカルボニル基（ $-CS-$ ）等として含硫黄化合物に含まれる。

金属に対して配位しやすく、フットイングの抑制効果に優れることから、含硫黄化合物がメルカプト基を有するのが好ましい。

[0359] メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例としては、下記式（d 1）で表される化合物が挙げられる。

[化55]



（式（d 1）中、 R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示し、 R^{d3} は単結合又はアルキレン基を示し、 R^{d4} は炭素以外の原子を含

んでいてもよいu価の脂肪族基を示し、uは2以上4以下の整数を示す。)

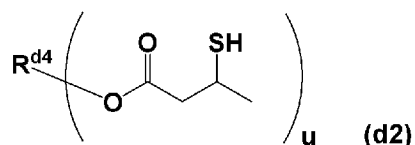
[0360] R^{d1} 及び R^{d2} がアルキル基である場合、当該アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。 R^{d1} 及び R^{d2} がアルキル基である場合、当該アルキル基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。当該アルキル基の炭素原子数としては、1以上4以下が好ましく、1又は2であるのが特に好ましく、1であるのが最も好ましい。 R^{d1} と R^{d2} との組み合わせとしては、一方が水素原子であり他方がアルキル基であるのが好ましく、一方が水素原子であり他方がメチル基であるのが特に好ましい。

[0361] R^{d3} がアルキレン基である場合、当該アルキレン基は、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。 R^{d3} がアルキレン基である場合、当該アルキレン基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。当該アルキレン基の炭素原子数としては、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であるのが特に好ましく、1であるのが最も好ましい。

[0362] R^{d4} は炭素以外の原子を含んでいてもよい2価以上4価以下の脂肪族基である。 R^{d4} が含んでいてもよい炭素以外の原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、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。 R^{d4} である脂肪族基の構造は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよく、これらの構造を組み合わせた構造であってもよい。

[0363] 式(d1)で表される化合物の中では、下記式(d2)で表される化合物がより好ましい。

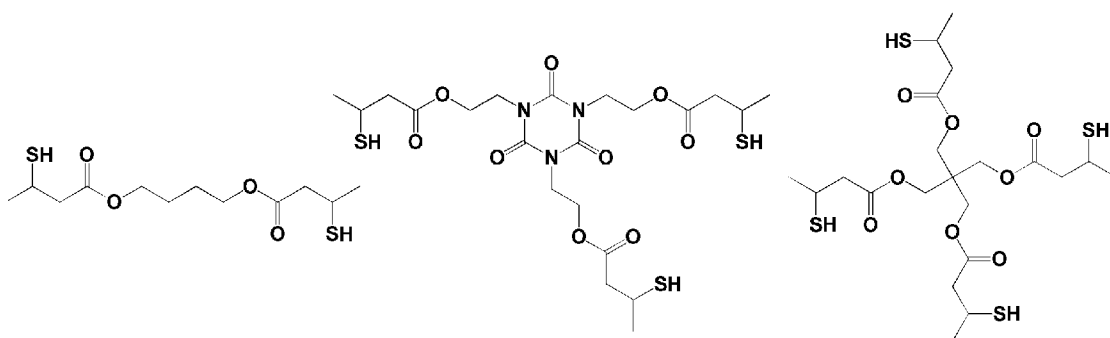
[化56]



(式 (d 2) 中、 R^{d4} 及び u は、式 (d 1) と同意である。)

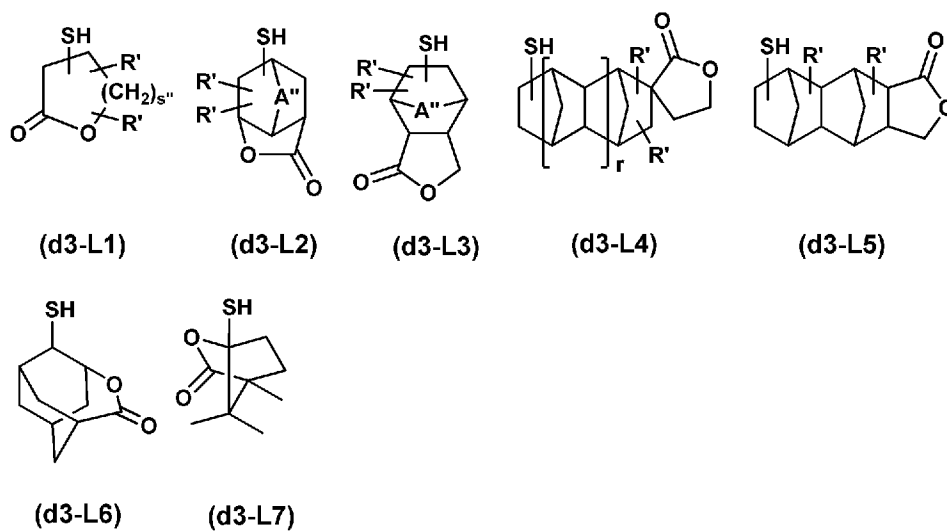
[0364] 上記式 (d 2) で表される化合物の中では、下記の化合物が好ましい。

[化57]



[0365] 下記式 (d 3-L 1) ~ (d 3-L 7) で表される化合物も、メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例として挙げられる。

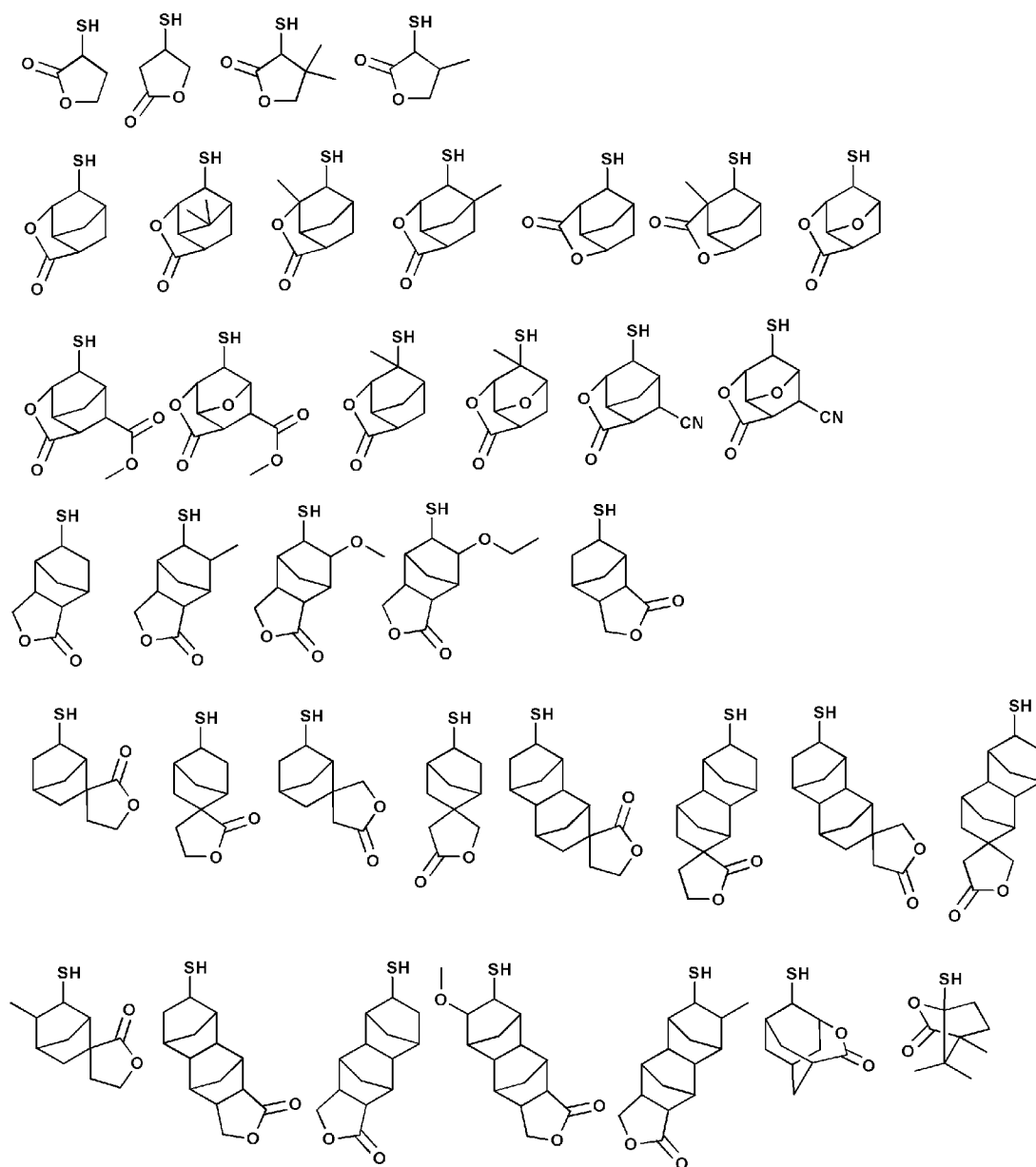
[化58]



(式 (d 3-L 1) ~ (d 3-L 7) 中、 R' 、 s'' 、 A'' 、及び r は、アクリル樹脂 (B 1 a) について前述した、式 (b L 4-L 1) ~ (b L 4-L 7) と同様である。)

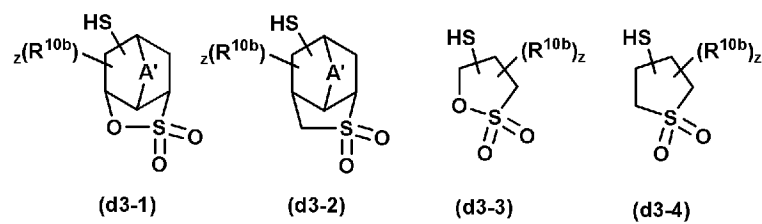
[0366] 上記式 (d 3-L 1) ~ (d 3-L 7) で表されるメルカプト化合物の好適な具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[化59]



[0367] 下記式（d 3－1）～（d 3－4）で表される化合物も、メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例として挙げられる。

[化60]

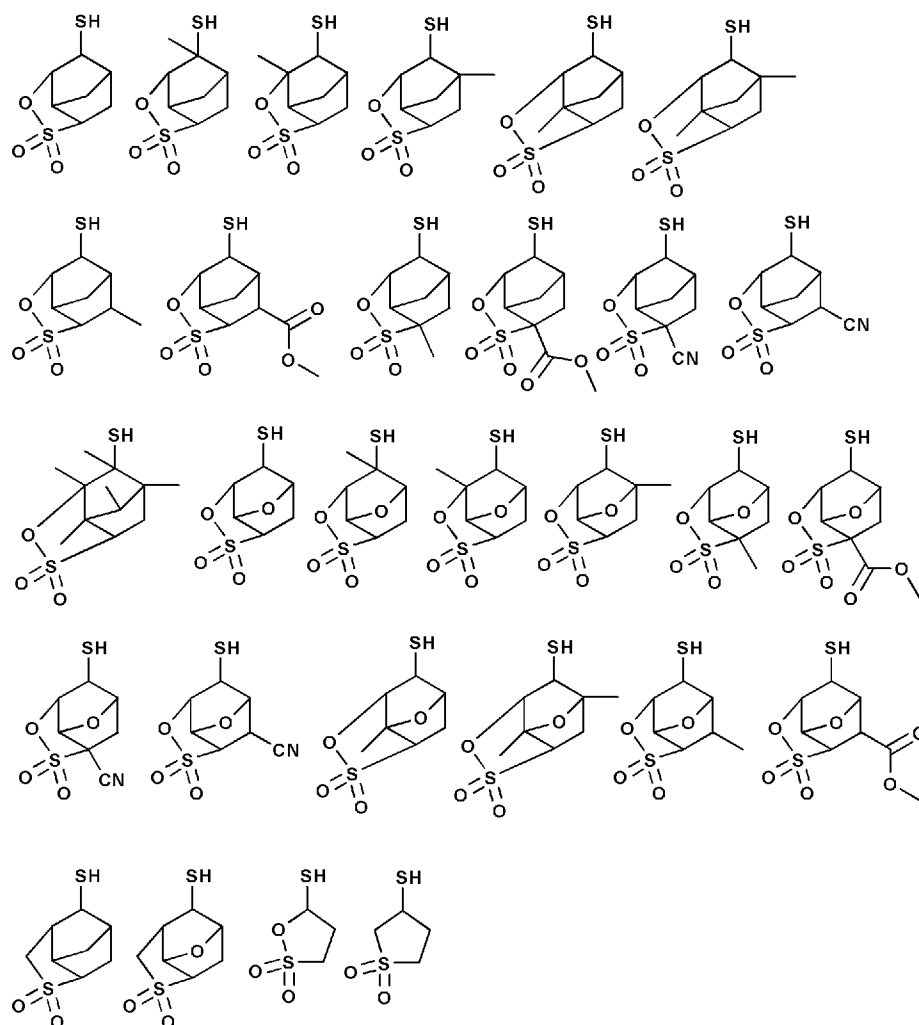


(式 (d 3 - 1) ~ (d 3 - 4) 中の略号の定義については、アクリル樹脂 (B 1 a) に関して前述した、式 (3 - 1) ~ (3 - 4) について前述した通りである。)

[0368] 上記式 (d 3 - 1) ~ (d 3 - 4) で表されるメルカプト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。

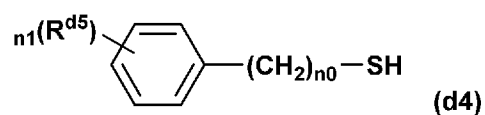
[0369]

[化61]



[0370] また、メルカプト基を有する化合物の好適な例として、下記式（d4）で表される化合物が挙げられる。

[化62]



（式（d4）において、 R^{d5} は、水酸基、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、炭素数1以上4以下のアル

キルチオ基、炭素数 1 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のメルカプトアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のハロゲン化アルキル基及びハロゲン原子からなる群より選択される基であり、 n_1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 n_0 は 0 以上 3 以下の整数であり、 n_1 が 2 又は 3 である場合、 R^{d5} は同一であっても異なってもよい。)

[0371] R^{d5} が炭素原子数 1 以上 4 以下の水酸基を有していてもよいアルキル基である場合の具体例としては、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、及び $tert$ -ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基、ヒドロキシメチル基、及びエチル基が好ましい。

[0372] R^{d5} が炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基である場合の具体例としては、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、及び $tert$ -ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基、及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

[0373] R^{d5} が炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキルチオ基である場合の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 sec -ブチルチオ基、及び $tert$ -ブチルチオ基が挙げられる。これらのアルキルチオ基の中では、メチルチオ基、及びエチルチオ基が好ましく、メチルチオ基がより好ましい。

[0374] R^{d5} が炭素原子数 1 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基である場合の具体例としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシ- n -プロピル基、及び 4-ヒドロキシ- n -ブチル基等が挙げられる。これらのヒドロキシアルキル基の中では、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、及び 1-ヒドロキシエチル基が好ましく、ヒドロキシメチル基がより好ましい。

[0375] R^{d5} が炭素原子数 1 以上 4 以下のメルカプトアルキル基である場合の具体

例としては、メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、1-メルカプトエチル基、3-メルカプト-n-プロピル基、及び4-メルカプト-n-ブチル基等が挙げられる。これらのメルカプトアルキル基の中では、メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、及び1-メルカプトエチル基が好ましく、メルカプトメチル基がより好ましい。

[0376] R^{d5} が炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基である場合、ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。 R^{d5} が炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基である場合の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-フルオロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-クロロ-2-フルオロエチル基、3-クロロ-n-プロピル基、3-ブロモ-n-プロピル基、3-フルオロ-n-プロピル基、及び4-クロロ-n-ブチル基等が挙げられる。これらのハロゲン化アルキル基の中では、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、及びトリフルオロメチル基が好ましく、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、及びトリフルオロメチル基がより好ましい。

[0377] R^{d5} がハロゲン原子である場合の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

[0378] 式(d4)において、 n_1 は0以上3以下の整数であり、1がより好ましい。 n_1 が2又は3である場合、複数の R^{d5} は同一であっても異なってもよい。

[0379] 式(d4)で表される化合物において、ベンゼン環上の R^{d5} の置換位置は特に限定されない。ベンゼン環上の R^{d5} の置換位置は $-(CH_2)_{n_0}-SH$ の

結合位置に対してメタ位又はパラ位であるのが好ましい。

[0380] 式 (d 4) で表される化合物としては、 R^{d5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を、少なくとも1つ有する化合物が好ましく、 R^{d5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を1つ有する化合物がより好ましい。式 (e 4) で表される化合物が、 R^{d5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を1つ有する場合、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はメルカプトアルキル基のベンゼン環上の置換位置は、 $-(CH_2)_{n0}-SH$ の結合位置に対してメタ位又はパラ位であるのが好ましく、パラ位であるのがより好ましい。

[0381] 式 (d 4) において、 $n0$ は0以上3以下の整数である。化合物の調製や、入手が容易であることから $n0$ は0又は1であるのが好ましく、0であるのがより好ましい。

[0382] 式 (d 4) で表される化合物の具体例としては、p-メルカプトフェノール、p-チオクレゾール、m-チオクレゾール、4-(メチルチオ)ベンゼンチオール、4-メトキシベンゼンチオール、3-メトキシベンゼンチオール、4-エトキシベンゼンチオール、4-イソプロピルオキシベンゼンチオール、4-tert-ブトキシベンゼンチオール、3,4-ジメトキシベンゼンチオール、3,4,5-トリメトキシベンゼンチオール、4-エチルベンゼンチオール、4-イソプロピルベンゼンチオール、4-n-ブチルベンゼンチオール、4-tert-ブチルベンゼンチオール、3-エチルベンゼンチオール、3-イソプロピルベンゼンチオール、3-n-ブチルベンゼンチオール、3-tert-ブチルベンゼンチオール、3,5-ジメチルベンゼンチオール、3,4-ジメチルベンゼンチオール、3-tert-ブチル-4-メチルベンゼンチオール、3-tert-4-メチルベンゼンチオール、3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンチオール、4-tert-ブチル-3-メチルベンゼンチオール、4-メルカプトベンジルアルコール

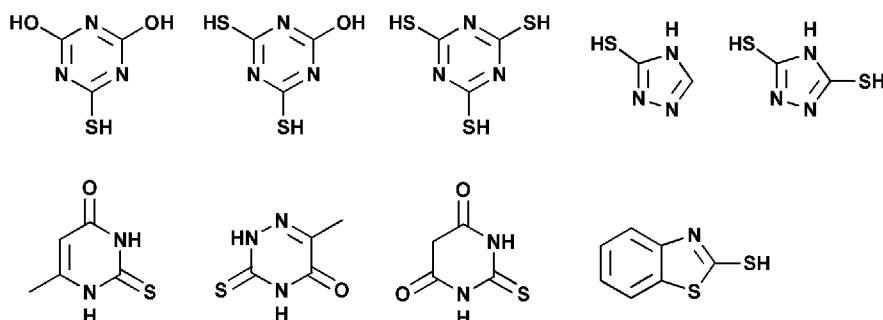
、3-メルカプトベンジルアルコール、4-(メルカプトメチル)フェノール、3-(メルカプトメチル)フェノール、1,4-ジ(メルカプトメチル)フェノール、1,3-ジ(メルカプトメチル)フェノール、4-フルオロベンゼンチオール、3-フルオロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、3-クロロベンゼンチオール、4-ブロモベンゼンチオール、4-ヨードベンゼンチオール、3-ブロモベンゼンチオール、3,4-ジクロロベンゼンチオール、3,5-ジクロロベンゼンチオール、3,4-ジフルオロベンゼンチオール、3,5-ジフルオロベンゼンチオール、4-メルカプトカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メルカプトフェノール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシベンゼンチオール、4-ブロモ-3-メチルベンゼンチオール、4-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール、3-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール、4-メチルチオベンゼンチオール、4-エチルチオベンゼンチオール、4-n-ブチルチオベンゼンチオール、及び4-tert-ブチルチオベンゼンチオール等が挙げられる。

[0383] またメルカプト基を有する含硫黄化合物としては、メルカプト基で置換された含窒素芳香族複素環を含む化合物、及びメルカプト基で置換された含窒素芳香族複素環を含む化合物の互変異性体が挙げられる。

含窒素芳香族複素環の好適な具体例としては、イミダゾール、ピラゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、及び1,8-ナフチリジンが挙げられる。

[0384] 含硫黄化合物として好適な含窒素複素環化合物、及び含窒素複素環化合物の互変異性体の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化63]



[0385] 第1の感光性組成物が含硫黄化合物（D）を含む場合、その使用量は、上記樹脂（B）及びアルカリ可溶性樹脂（C）の合計質量100質量部に対して、0.01質量部以上5質量部以下が好ましく、0.02質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.05質量部以上2質量部以下が特に好ましい。

[0386] 〔酸拡散抑制剤（E）〕

第1の感光性組成物は酸拡散抑制剤（E）を含んでもよい。酸拡散抑制剤（E）としては、含窒素化合物（E1）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（E2）を第1の感光性組成物に含有させることができる。

[0387] 〔含窒素化合物（E1）〕

含窒素化合物（E1）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。

- [0388] また、アデカスタブルA-52(テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-カルボキシレート)、アデカスタブルA-57(テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート)、アデカスタブルA-63P(1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸メチルエステルと、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール、及び β , β , β' , β' -テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-3, 9-ジエタノールとの反応生成物)、アデカスタブルA-68(1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラメチルエステルと、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール、及び β , β , β' , β' -テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-3, 9-ジエタノールとの反応生成物)、アデカスタブルA-72(ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートを主成分とするヒンダードアミン)、アデカスタブルA-77Y(ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)、アデカスタブルA-77G(ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)、アデカスタブルA-81(ビス(1-ウンデカノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボ

ネート)、アデカスタブL A-82 (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、及びアデカスタブL A-87 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート) (いずれも、ADEKA社製) 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、2, 4, 6-トリフェニルピリジン、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む窒素化合物 (F1) として用いることもできる。

[0389] 含窒素化合物 (E1) は、上記樹脂 (B) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 (C) 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。

[0390] [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 (E2)]

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 (E2) 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。

[0391] 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。

[0392] 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 (E2) は、上記樹脂 (B) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 (C) 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。

[0393] 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（E 2）は、上記含窒素化合物（E 1）と同等量を用いることが好ましい。

[0394] 〔多官能ビニルエーテルモノマー（F）〕

第1の感光性組成物は、多官能ビニルエーテルモノマー（F）を含有していてもよい。第1の感光性組成物が、上記の樹脂（B）やアルカリ可溶性樹脂（C）とともに、多官能ビニルエーテルモノマー（B）を含む場合、レジスト膜を形成する際に第1の感光性組成物からなる塗布膜が加熱されることで、樹脂（B）やアルカリ可溶性樹脂（C）が有するカルボキシ基やフェノール性水酸基と、多官能ビニルエーテルモノマー（F）とが反応して樹脂（B）やアルカリ可溶性樹脂（C）の分子鎖が架橋される。

樹脂（B）やアルカリ可溶性樹脂（C）の分子鎖が架橋されることにより、第1の感光性組成物を用いてレジスト膜を形成する際にクラックの発生を抑制でき、また、めっき条件下でめっき液に接触しても形状が変化しにくいパターン化されたレジスト膜を形成できる。

[0395] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）は、上記の通り第1の感光性組成物に配合され得る。また、多官能ビニルエーテルモノマー（F）は、第1の感光性組成物を調製する前に、樹脂（B）及び／又はアルカリ可溶性樹脂（C）と架橋反応した状態で使用されてもよい。

なお、アルカリ可溶性樹脂（C）が多官能ビニルエーテルモノマー（F）により架橋された場合、アルカリ可溶性樹脂（C）が有するカルボキシ基やフェノール性水酸基がアセタール型の架橋基による架橋される。かかるアセタール型の架橋基は、酸の作用によりカルボキシ基又はフェノール性水酸基から解離し、カルボキシ基又はフェノール性水酸基を生じさせる。つまり、多官能ビニルエーテルモノマー（F）により架橋されたアルカリ可溶性樹脂（C）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（B）に該当する。

なお、多官能ビニルエーテルモノマー（F）に由来する架橋基を有する樹脂（B）について、架橋基の質量は樹脂（B）の質量に含まれる。

[0396] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）は、1分子内に2以上のビニルオキシ基を含む有機化合物であれば特に限定されない。ビニルオキシ基が結合する母核である2価又は多価の有機基は、炭化水素基であってもよく、ヘテロ原子を含む有機基であってもよい。ヘテロ原子としては、O、S、N、P、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0397] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）においてビニルオキシ基が結合する母核としての2価以上の有機基は、化学的に安定であることや、第1の感光性組成物中での溶解性が良好であることから、炭化水素基であるのが好ましい。当該炭化水素基は、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、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせであってもよく、脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0398] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）においてビニルオキシ基が結合する母核としての2価以上の有機基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、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

当該炭化水素基の炭素原子数は、例えば、1以上40以下が好ましく、2以上20以下がより好ましく、2以上10以下がさらに好ましい。

[0399] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）が有するビニルオキシ基の数は特に限定されない。ビニルオキシ基の数は、1分子中に、2以上6以下が好ましく、2以上4以下がより好ましく、2又は3が特に好ましい。

[0400] 多官能ビニルエーテルモノマー（F）の具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、1，3-プロパンジオールジビニルエーテル、1，4-ブタンジオールジビニルエーテル、1，5-ペンタンジオールジ

ビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 8-オクタンジオールジビニルエーテル、1, 10-デカンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル等の鎖状脂肪族ジビニルエーテル；1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、及び2-ビニルオキシ-5-(ビニルオキシメチル)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン等の環状脂肪族ジビニルエーテル；1, 4-ジビニロキシベンゼン、1, 3-ジビニロキシベンゼン、1, 2-ジビニロキシベンゼン、1, 4-ジビニロキシナフタレン、1, 3-ジビニロキシナフタレン、1, 2-ジビニロキシナフタレン、1, 5-ジビニロキシナフタレン、1, 6-ジビニロキシナフタレン、1, 7-ジビニロキシナフタレン、1, 8-ジビニロキシナフタレン、2, 3-ジビニロキシナフタレン、2, 6-ジビニロキシナフタレン、2, 7-ジビニロキシナフタレン、4, 4'-ジビニロキシビフェニル、3, 3'-ジビニロキシビフェニル、2, 2'-ジビニロキシビフェニル、3, 4'-ジビニロキシビフェニル、2, 3'-ジビニロキシビフェニル、2, 4'-ジビニロキシビフェニル、ビスフェノールAジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、1, 3-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、1, 2-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、及びナフタレン-1, 4-ビスメタノールジビニルエーテル等の芳香族ジビニルエーテル；トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、及びジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の3価以上の多価ビニルエーテルが挙げられる。

[0401] 第1の感光性組成物における、多官能ビニルエーテルモノマー（F）の使用量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。レジスト膜形成時のクラックの発生を特に抑制しやすく、めっき条件下でめっき液に接触

しても形状が変化しにくいパターン化されたレジスト膜の形成が特に容易であることから、第1の感光性組成物における、多官能ビニルエーテルモノマー（F）の使用量は、樹脂（B）の質量とアルカリ可溶性樹脂（C）の質量との合計100質量部に対して、0.5質量部以上50質量部以下が好ましく、1質量部以上30質量部以下がより好ましい。

[0402] 〔有機溶剤（S）〕

第1の感光性組成物は、有機溶剤（S）を含有する。有機溶剤（S）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。

[0403] 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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、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。

[0404] 有機溶剤（S）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定さ

れない。第1の感光性組成物を、スピンコート法等により得られる感光性層の膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるような厚膜用途で用いる場合、第1の感光性組成物の固形分濃度が30質量%以上55質量%以下となる範囲で、有機溶剤(S)を用いるのが好ましい。

[0405] [その他の成分]

第1の感光性組成物は、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。

[0406] 第1の感光性組成物は、ルイス酸性化合物を含有するのも好ましい。第1の感光性組成物が、ルイス酸性化合物を含むことによって、高感度の第1の感光性組成物を得やすく、第1の感光性組成物を用いて断面形状が矩形であるパターン化されたレジスト膜をより形成しやすい。

また、第1の感光性組成物を用いてパターン化された硬化膜を形成する場合、硬化膜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、第1の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。

[0407] 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、シアン化ニッケル、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。

[0408] 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。

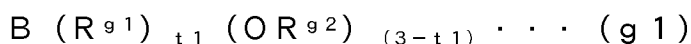
ここで、周期律表第13族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びタリウムが挙げられる。

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。

[0409] 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、第1の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。

[0410] 有機ホウ素化合物の好ましい例としては、下記式 (g 1) :



(式 (g 1) 中、 R^{91} 及び R^{92} 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、 R^{91} が複数存在する場合、複数の R^{91} のうちの 2 つが互いに結合して環を形成してもよく、 OR^{92} が複数存在する場合、複数の OR^{92} 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。第1の感光性組成物は、ルイス酸性化合物として上記式 (g 1) 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。

[0411] 式 (g 1) において R^{91} 及び R^{92} 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。 R^{91} 及び R^{92} 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^{91} 及び R^{92} 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^{g1}及びR^{g2}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。

[0412] 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。

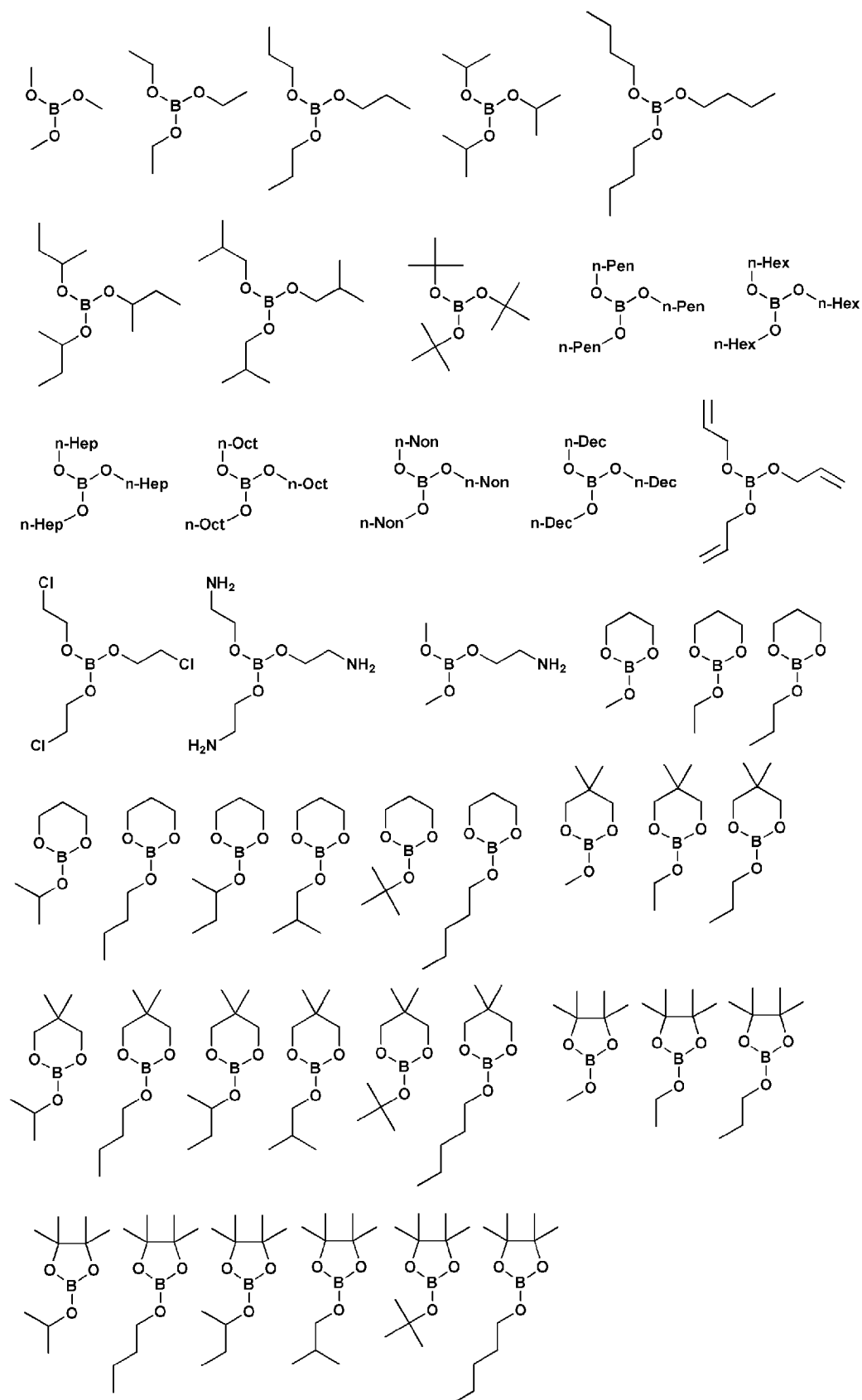
[0413] 飽和脂肪族炭化水素基としてはアルキル基が好ましい。アルキル基の好適な具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、及びn-デシル基が挙げられる。

[0414] R^{g1}及びR^{g2}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。

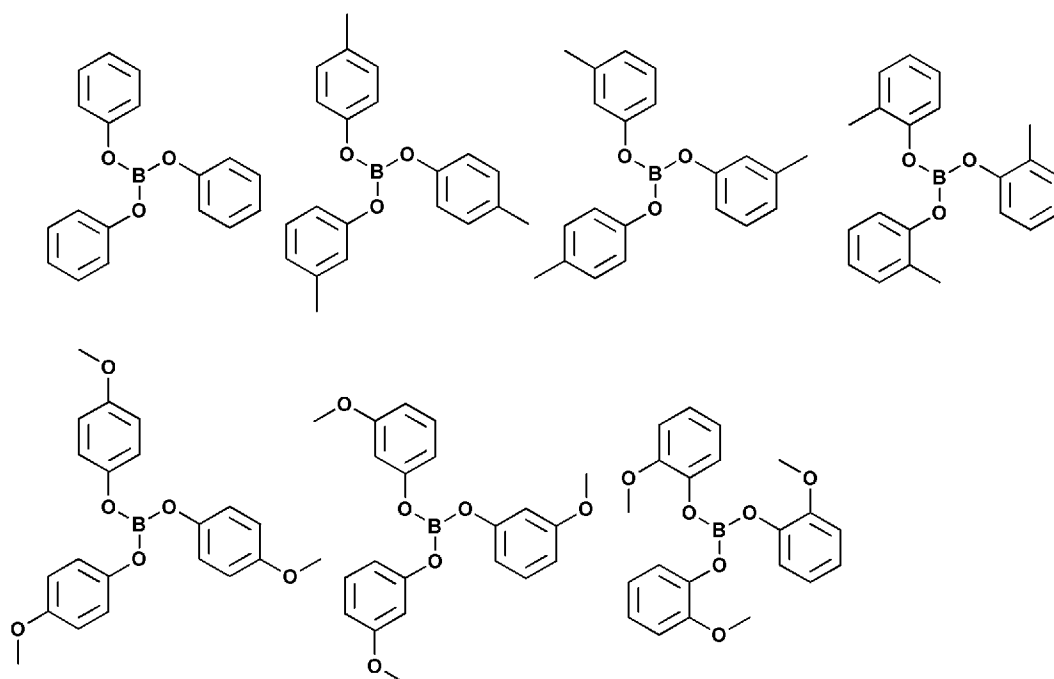
置換基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましい。

[0415] 上記式(g1)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、Penはペンチル基を示し、Hexはヘキシル基を示し、Heptはヘプチル基を示し、Octはオクチル基を示し、Nonはノニル基を示し、Decはデシル基を示す。

[0416] [化64]

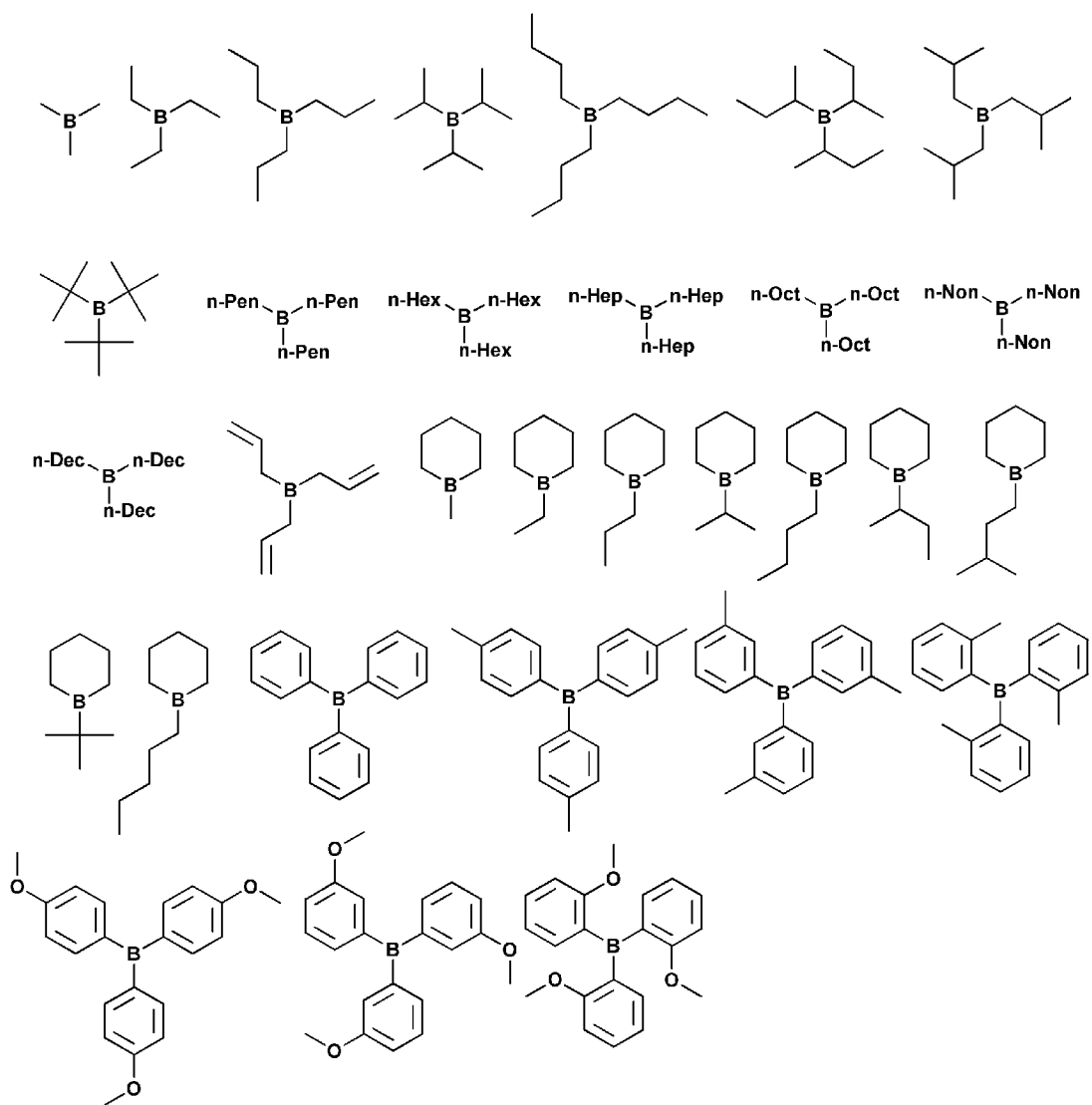


[0417] [化65]



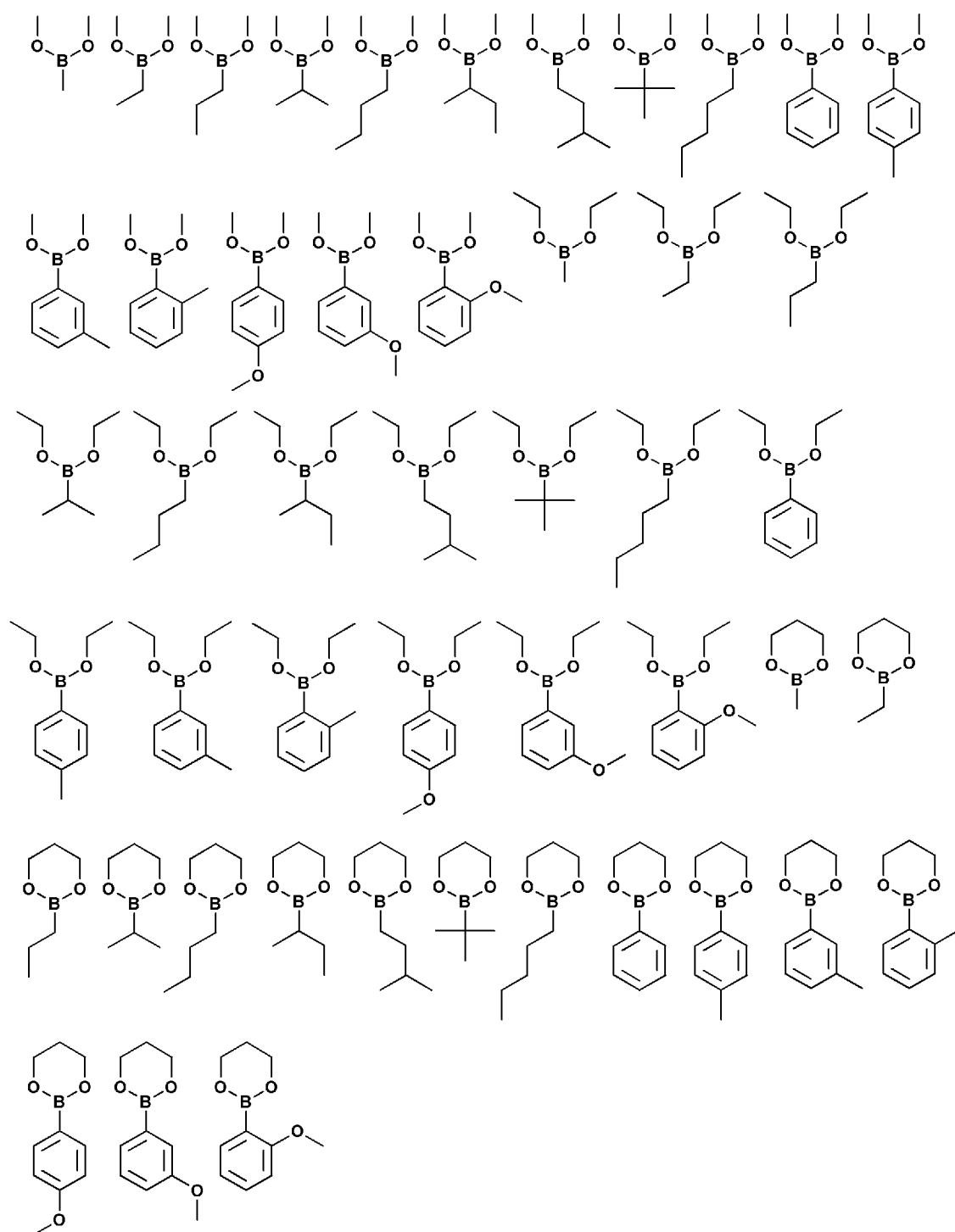
[0418]

[化66]



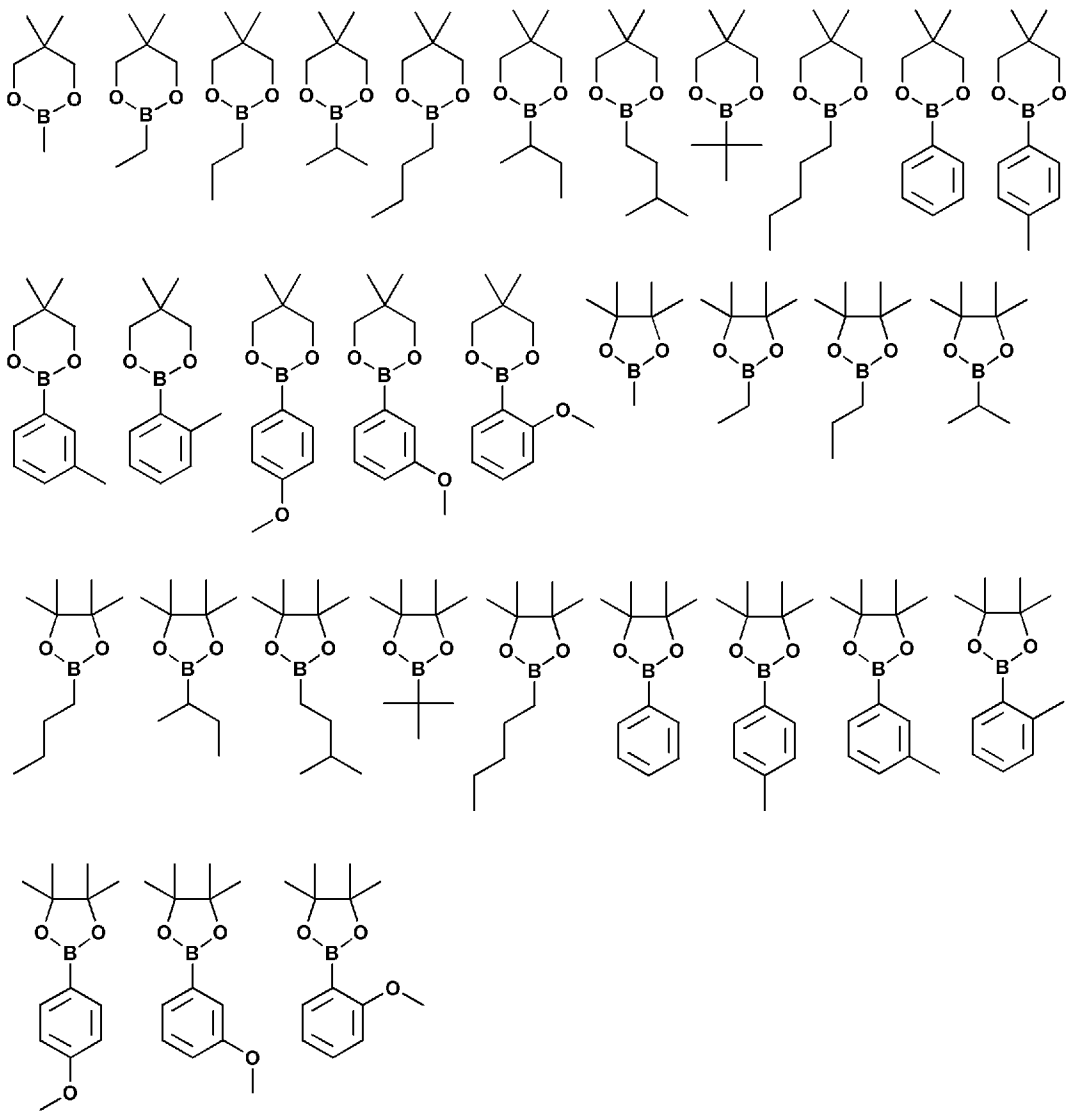
[0419]

[化67]



[0420]

[化68]



[0421] 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（C）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0.05質量部以上2質量部以下の範囲で用いられる。

[0422] また、第1の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、第1の感光性組成物を用いて形成される鋳型と基板との接着性を向上させるため、さらに接着助剤を含有していてもよい。

[0423] また、第1の感光性組成物は、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-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（いずれも大日本インキ化学工業社製）、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K1000、トピカK2000、トピカK5000（いずれも高千穂産業社製）、XL-121（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-310（ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、ビックケミー社製）等が挙げられる。

[0424] また、第1の感光性組成物は、現像液に対する溶解性の微調整を行うため、酸、酸無水物、又は高沸点溶媒をさらに含有していてもよい。

[0425] 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、シリニ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-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸、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。

[0426] また、高沸点溶媒の具体例としては、*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、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、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、 γ -ブチロラクトン、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を挙げることができる。

[0427] また、第1の感光性組成物は、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。

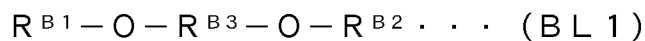
[0428] <第2の化学増幅型ポジ型感光性組成物>

第2の化学増幅型ポジ型感光性組成物は、基板上にホトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物である。

以下第2の化学増幅型ポジ型感光性組成物について、「第2の感光性組成物」とも記す。

[0429] 第2の感光性組成物は、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）、及び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。

[0430] 樹脂（B）は、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 R^{B3} は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）と、アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）に由来する構成単位（b L 2）と、脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）に由来する構成単位（b L 3）とを含むアクリル樹脂（B 1 b）を含む。

[0431] アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数が1以上10以下のアルキル基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当しない。

脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）において、脂環式炭化水素基又は芳香族基が（メタ）アクリロイルオキシ基に

結合しており、脂環式炭化水素基又は芳香族基は、それぞれ炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよく、（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当しない。

アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 1）のモル比が 1 モル%以上 10 モル%以下である。

アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 2）のモル比が 0.1 モル%以上 10 モル%以下である。

アクリル樹脂（B 1 b）の全構成単位に対する、構成単位（b L 3）のモル比が 25 モル%以上 50 モル%以下である。

[0432] 上記の要件を満たす第 2 の感光性組成物を用いることにより、ホトリソグラフィ法により膜厚の厚いパターン化されたレジスト膜を形成する場合であっても、非レジスト部の断面形状が矩形であり、めっき液に対する耐性が高いパターン化されたレジスト膜を形成できる。

[0433] 第 2 の感光性組成物は、アクリル樹脂（B 1 a）に変えてアクリル樹脂（B 1 b）を含む点と、アクリル樹脂（B 1 b）から構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が、必ずしも 90℃以上 120℃以下でなくともよい点と、を除いて第 1 の感光性組成物と同様である。

[0434] なお、アクリル樹脂（B 1 a）に包含されるアクリル樹脂の群と、アクリル樹脂（B 1 b）に包含されるアクリルの群とは、大部分が重複する。

また、アクリル樹脂（B 1 b）から構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値は、90℃以上 120℃以下であるのが好ましい。

[0435] アクリル樹脂（B 1 b）が必須に含む構成単位（b L 1）、構成単位（b L 2）、及び構成単位（b L 3）は、第 1 の感光性組成物が含む樹脂（B 1 a）について説明したこれらの構成単位と同様である。

また、アクリル樹脂（B 1 b）は、アクリル樹脂（B 1 a）と同様に前述の構成単位（b L 4）、構成単位（b L 5）、構成単位（b L 6）、及び他の構成単位を含んでいてもよい。

[0436] 《化学増幅型ポジ型感光性組成物の調製方法》

第 1 の感光性組成物、及び第 2 の感光性組成物は、当該組成物の構成成分を通常の方法で混合、攪拌して調製される。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。

[0437] 《感光性ドライフィルム》

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する。感光性ドライフィルムにおいて、感光性層が前述の第 1 の感光性組成物、又は第 2 の感光性組成物からなる。

[0438] 基材フィルムとしては、光透過性を有するフィルムが好ましい。具体的には、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。

[0439] 基材フィルム上に、前述の第 1 の感光性組成物、又は第 2 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PLICエーター、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 $100\ \mu\text{m}$ 以下となるように第 1 の感光性組成物、又は第 2 の感光性組成物を塗布し、乾燥させる。

[0440] 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。

[0441] 《パターン化されたレジスト膜》

上記説明した第1の感光性組成物、又は第2の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、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。

好適な方法としては、

基板上に、第1の感光性組成物、又は第2の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、基板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。

[0442] 感光性層を積層する基板としては、特に限定されず、従来公知の基板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好ましく用いられる。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。

[0443] 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、

液状の第1の感光性組成物、又は第2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、パターン化されたレジスト膜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、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0444] また、感光性層の厚さは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのも好ましい。膜厚の厚いレジスト膜を鋳型として用いる場合、めっき時の温度が高めに設定されたり、長時間にわたってめっきが行われたりする場合がある。このため、鋳型として使用されるパターン化されたレジスト膜に高度なめっき液への耐性が求められる。

しかし、前述の第1の感光性組成物、又は第2の感光性組成物を用いて形成されるパターン化されたレジスト膜は、高度なめっき液への耐性を備える。このため、前述の第1の感光性組成物、又は第2の感光性組成物を用いると、鋳型として使用されるレジスト膜の膜厚が厚くても良好にめっき造形物を製造できる。

[0445] 基板上への第1の感光性組成物、又は第2の感光性組成物の塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション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、第1の感光性組成物、又は第2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が、通常は 70°C 以上 200°C 以下で、好ましくは 80°C 以上 150°C 以下で、2分以上120分以下程度である。

[0446] 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。

[0447] 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、第1の感光性組成物、又は第2の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、例えば超高压水銀灯使用の場合、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 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。

[0448] 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。

[0449] 次に、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、所定の形状にパターン化されたレジスト膜、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。

[0450] 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-ジアザビスクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ[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。

[0451] 現像時間は、第1の感光性組成物、又は第2の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。

[0452] 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、オーブン等を用いて乾燥させる。このようにして、基板の表面上に、所望する形状にパターン化されたレジスト膜が形成される。また、このようにして、基板上に、鋳型となるパターン化されたレジスト膜を備える鋳型付き基板を製造できる。

[0453] 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。

[0454] めっき造形物を製造する際、めっき造形物形成用の鋳型となるパターン化されたレジスト膜の非パターン部において露出された基板表面に対してアッシング処理を行うのが好ましい。

この場合基板表面に対する密着性に優れるめっき造形物を形成しやすい。アッシングにより、基板表面に結合又は付着した第1の感光性組成物、又は第2の感光性組成物の成分が及ぼす、めっき造形物の密着性への悪影響を軽減できるためである。

[0455] アッシング処理は、めっき造形物形成用の鋳型となるパターン化されたレジスト膜に、所望する形状のめっき造形物を形成できない程度のダメージを与えない方法であれば特に限定されない。

好ましいアッシング処理方法としては酸素プラズマを用いる方法が挙げられる。基板表面を、酸素プラズマを用いてアッシングするためには、公知の酸素プラズマ発生装置を用いて酸素プラズマを発生させ、当該酸素プラズマを基板表面に対して照射すればよい。

[0456] 酸素プラズマの発生に用いられるガスには、本発明の目的を阻害しない範

囲で、従来、酸素とともにプラズマ処理に用いられている種々のガスを混合することができる。かかるガスとしては、例えば、窒素ガス、水素ガス、及びC F₄ガス等が挙げられる。

酸素プラズマを用いるアッシング条件は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、処理時間は、例えば10秒以上20分以下の範囲であり、好ましくは20秒以上18分以下の範囲であり、より好ましくは30秒以上15分以下の範囲である。

酸素プラズマによる処理時間を上記の範囲に設定することで、パターン化されたレジスト膜の形状の変化をもたらすことなく、めっき造形物の密着性改良の効果を奏しやすくなる。

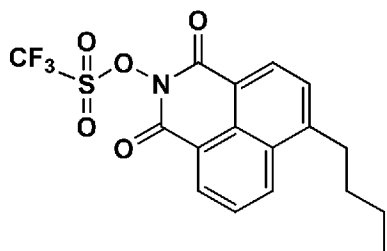
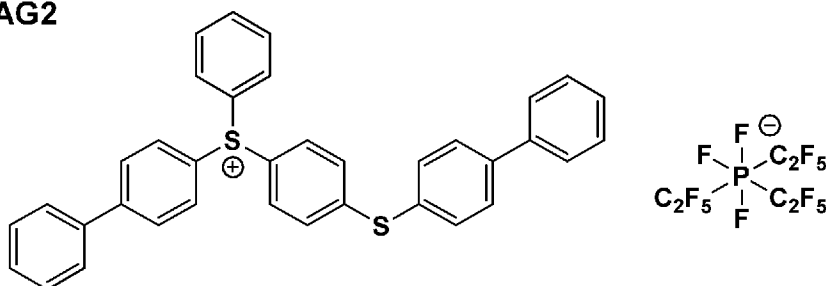
実施例

[0457] 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ない。

[0458] [実施例1～7、比較例1、及び比較例2]

実施例、及び比較例では、酸発生剤(A)として下記式のPAG1及びPAG2を用いた。

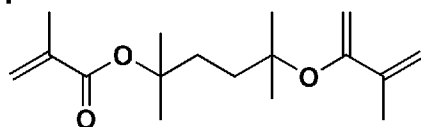
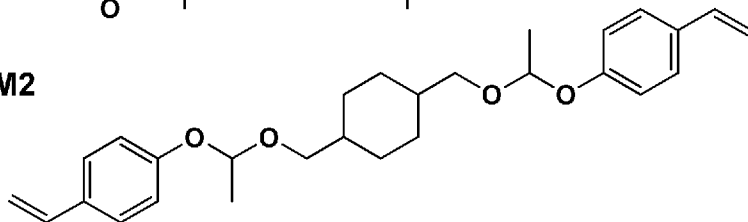
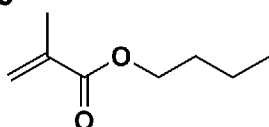
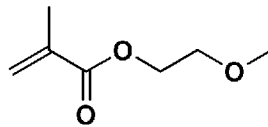
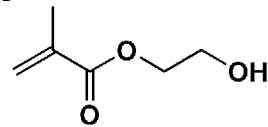
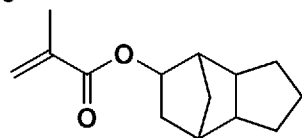
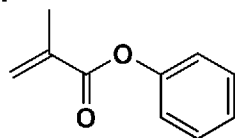
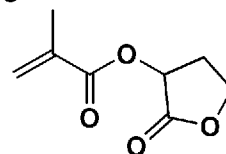
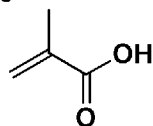
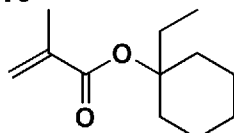
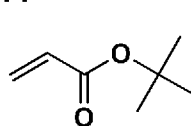
[化69]

PAG1**PAG2**

[0459] 実施例、及び比較例において、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、下表1に記載のモノマーM1～M11に由来する構成単位を下表1に記載のモル比率で含むアクリル樹脂であるResin-B1～Resin-B9を用いた。Resin-B1～Resin-B9の重量平均分子量（Mw）と、Resin-B1～Resin-B9についての、構成単位（bL1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度（Tg）の計算値とを表1に記す。

[0460] モノマーM1～M11の具体的な構造については以下の通りである。

[化70]

M1**M2****M3****M4****M5****M6****M7****M8****M9****M10****M11**

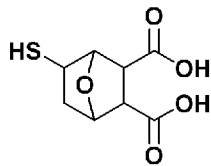
[0461] [表1]

	構成単位比率（モル％）											M w	T g (℃)
	bL1		bL2			bL3		bL4	bL5	bL6			
	モノマー												
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11		
Resin-B1	3	—	2	—	—	32	—	20	16	27	—	80000	111
Rcsin-B2	—	3	2	—	—	32	—	20	16	27	—	80000	111
Resin-B3	3	—	—	2	—	32	—	20	16	27	—	80000	112
Rcsin-B4	3	—	2	—	—	—	32	20	16	27	—	80000	110
Resin-B5	3	—	—	7	—	27	—	17	16	—	29	80000	91
Rcsin-B6	3	—	—	—	2	32	—	20	16	27	—	80000	112
Resin-B7	3	—	2	—	—	32	—	20	16	27	—	130000	111
Resin-B8	3	—	0.3	—	—	56	—	22.7	7	12	—	80000	121
Resin-B9	3	—	—	6	—	24	—	17	16	—	32	80000	87

[0462] 実施例及び比較例では、含硫黄化合物（D）として、下記の化合物を用い

た。

[化71]



[0463] 実施例、及び比較例において、酸拡散抑制剤（E）として、アデカスタブ L A - 6 3 P（1，2，3，4－ブタンテトラカルボン酸メチルエステルと、1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジノール、及び β ， β ， β' ， β' －テトラメチル－2，4，8，10－テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン－3，9－ジエタノールとの反応生成物）を用いた。

[0464] 表2に記載の種類の樹脂100質量部と、上記のPAG1を0.1質量部と、上記のPAG2を1質量部と、上記の含硫黄化合物（D）0.1質量と、上記の酸拡散抑制剤（E）0.05質量部と、界面活性剤（BYK310、ビックケミー社製）0.05質量部とを、固形分濃度が22質量%となるように、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。

[0465] 得られた感光性組成物を用いてめっき用の鋳型となるパターン化されたレジスト膜を形成し、レジスト膜の断面形状と、レジスト膜のめっき液耐性について以下の方法に従って評価した。評価結果を表2に記す。

[0466] [レジスト膜の断面形状評価]

Si基板の表面にスパッタリングによる厚さ200nmの銅膜が設けられた基板を準備し、実施例、及び比較例の感光性組成物を、この基板の銅層上に塗布し、ホットプレート上で、130℃で20秒間乾燥して膜厚240 μ mの感光性層（感光性組成物の塗膜）を形成した。

次いで、感光性層に対して、ライン幅100 μ mスペース幅100 μ mのラインアンドスペースパターンのマスクと投影露光装置Ultratechghi prisma（Ultratech社製、NA=0.12）とを

用いて、露光量 2000 J/cm^2 にて露光を行った。露光後に、基板をホットプレート上に載置して 100°C で 180 秒間の露光後加熱（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°C で 60 秒間静置（パドル現像）する操作を、計 12 回繰り返して行った。その後、現像によりパターン化されたレジスト膜の表面を 60 秒間流水洗浄（リンス）した後に、スピン乾燥してパターン化されたレジスト膜をめっき用の鋳型として得た。

得られたレジスト膜について、Si 基板の面方向に対して垂直であって、幅約 $100 \mu\text{m}$ のライン部と幅約 $100 \mu\text{m}$ のスペース部とを観察可能な断面を、走査型電子顕微鏡により観察して、ライン部の厚さ方向中央部の幅と、ライン部の上面の幅とを測定して、以下の基準により断面形状を評価した。なお、ライン部の上面は、ライン部の基板と接触する面と反対側の面である。

○：ライン部の上面の幅が、ライン部の厚さ方向中央部の幅に対して 95% 以上 105% 以下である。

×：ライン部の上面の幅が、ライン部の厚さ方向中央部の幅に対して 95% 未満又は 105% 超である。

[0467] [レジスト膜のめっき液耐性評価]

上記の断面形状評価と同様の方法により形成されたパターン化されたレジスト膜を、酸性めっき液に 45°C で 120 分間浸漬した。浸漬前のレジスト膜と、浸漬後のレジスト膜とについて、ライン部の厚さ方向中央部の幅を測定し、以下の基準によりレジスト膜のめっき液耐性を評価した。

○：浸漬後のレジスト膜におけるライン部の厚さ方向中央部の幅が、浸漬前のレジスト膜におけるライン部の厚さ方向中央部の幅に対して 97% 以上 103% 以下である。

×：浸漬後のレジスト膜におけるライン部の厚さ方向中央部の幅が、浸漬前のレジスト膜におけるライン部の厚さ方向中央部の幅に対して 97% 未満又

は103%超である。

[0468] [表2]

	アクリル樹脂	断面形状評価	めっき液耐性
実施例 1	Resin-B1	○	○
実施例 2	Resin-B2	○	○
実施例 3	Resin-B3	○	○
実施例 4	Resin-B4	○	○
実施例 5	Resin-B5	○	○
実施例 6	Resin-B6	○	○
実施例 7	Resin-B7	○	○
比較例 1	Resin-B8	×	×
比較例 2	Resin-B9	○	×

[0469] 表1からわかるように、前述の第1の感光性組成物についてのアクリル樹脂（B1a）についての要件と、前述の第2の感光性組成物についてのアクリル樹脂（B1b）についての要件とをいずれも満たす、Resin-B1～Resin-B7を樹脂（B）として用いた化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いると、良好な断面形状を有し、めっき液耐性に優れるパターン化されたレジスト膜を形成できることが分かる。

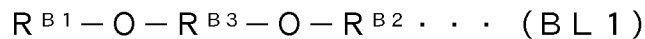
[0470] 他方、構成単位（bL1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が120℃を超え、構成単位（bL3）の含有量が50モル%超であるResin-B8を含む比較例1の化学増幅型ポジ型感光性組成物や、構成単位（bL1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が90℃未満であり、構成単位（bL3）の含有量が25モル%未満であるResin-B9を含む比較例2の化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いる場合、良好な断面形状と、優れためっき液耐性とを兼ね備えるパターン化されたレジスト膜の形成が困難であることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 基板上にフォトリソグラフィ法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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）、及び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）含有し、

前記樹脂（B）が、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 $-R^{B3}-$ は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される、架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）を含む、アクリル樹脂（B 1 a）を含み、

前記アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、前記構成単位（b L 1）のモル比が1モル%以上10モル%以下であり、

前記アクリル樹脂（B 1 a）から前記構成単位（b L 1）を除いた仮想非架橋アクリル樹脂のガラス転移温度の計算値が90℃以上120℃以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物。

[請求項2] 前記アクリル樹脂（B 1 a）が、さらに、アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）に由来する構成単位（b L 2）と、脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L 3）に由来する構成単位（b L 3）とを含み、

前記アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1以上10以下のアルキル基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ前記（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌

道をとる第三級炭素原子には該当せず、

前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基を含む前記（メタ）アクリレート（B L 3）において、前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基が（メタ）アクリロイルオキシ基に結合しており、前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される1以上の置換基で置換されていてもよく、前記（メタ）アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

前記アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、前記構成単位（b L 2）のモル比が0.1モル%以上10モル%以下であり、

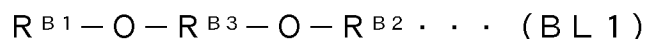
前記アクリル樹脂（B 1 a）の全構成単位に対する、前記構成単位（b L 3）のモル比が25モル%以上50モル%以下である、請求項1に記載の化学増幅型ポジ型感光性組成物。

[請求項3]

基板上にフォトリソグラフィー法によりめっき用の鋳型を形成するために使用される化学増幅型ポジ型感光性組成物であって、

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）、及び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）含有し、

前記樹脂（B）が、下記式（B L 1）：



（式（B L 1）中、 R^{B1} 、及び R^{B2} は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイル基、又はビニルフェニル基であり、 $-R^{B3}-$ は、2価の連結基であり、式（B L 1）中の2つの $O-R^{B3}$ 結合のうちの少なくとも一方が、酸の作用により開裂することにより、カルボキシ基又はフェノール性水酸基が生成する。）

で表される架橋性の単量体に由来する構成単位（b L 1）と、アルキル（メタ）アクリレート（B L 2）に由来する構成単位（b L 2）と、脂環式炭化水素基又は芳香族基を含む（メタ）アクリレート（B L

3) に由来する構成単位 (b L 3) とを含むアクリル樹脂 (B 1 b) を含み、

前記アルキル (メタ) アクリレート (B L 2) において、水酸基又はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基が (メタ) アクリロイルオキシ基に結合しており、且つ前記 (メタ) アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基を含む前記 (メタ) アクリレート (B L 3) において、前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基が (メタ) アクリロイルオキシ基に結合しており、前記脂環式炭化水素基又は前記芳香族基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及び水酸基からなる群より選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよく、前記 (メタ) アクリロイルオキシ基に結合する炭素原子が、 sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子には該当せず、

前記アクリル樹脂 (B 1 b) の全構成単位に対する、前記構成単位 (b L 1) のモル比が 1 モル%以上 10 モル%以下であり、

前記アクリル樹脂 (B 1 b) の全構成単位に対する、前記構成単位 (b L 2) のモル比が 0.1 モル%以上 10 モル%以下であり、

前記アクリル樹脂 (B 1 b) の全構成単位に対する、前記構成単位 (b L 3) のモル比が 25 モル%以上 50 モル%以下である、化学増幅型ポジ型感光性組成物。

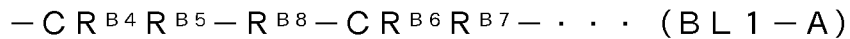
[請求項4] 前記アクリル樹脂 (B 1 a) 又は前記アクリル樹脂 (B 1 b) が、
—SO₂—含有環式基、又はラクトン含有環式基を含む構成単位 (b L 4) を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型ポジ型感光性組成物。

[請求項5] 前記アクリル樹脂 (B 1 a) 又は前記アクリル樹脂 (B 1 b) が、
(メタ) アクリル酸に由来する構成単位 (b L 5) を含み、
前記アクリル樹脂 (B 1 a) 又は前記アクリル樹脂 (B 1 b) の全

構成単位に対する、前記構成単位（b L 5）のモル比が5モル%以上30モル%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型感光性組成物。

[請求項6]

前記 R^{B3} が、下記式（B L 1 - A）



（式（B L 1 - A）中、 R^{B4} 、 R^{B5} 、 R^{B6} 、及び R^{B7} は、それぞれ独立に炭素原子数1以上4以下のアルキル基であり、 R^{B8} は、単結合又は2価の有機基であり、 R^{B4} 、又は R^{B5} は R^{B8} とともに環を形成してもよく、 R^{B6} 、又は R^{B7} は R^{B8} とともに環を形成してもよく、 R^{B4} 及び R^{B5} が結合する炭素原子と、 R^{B6} 及び R^{B7} が結合する炭素原子とがともに sp^3 混成軌道をとる第三級炭素原子である。）

で表される2価の基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型感光性組成物。

[請求項7]

基材フィルムと、前記基材フィルムの表面に形成された感光性層とを有し、前記感光性層が請求項1～6のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型感光性組成物からなる感光性ドライフィルム。

[請求項8]

基板上に、請求項1～6のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ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、

前記感光性層に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射する露光工程と、

露光後の前記感光性層を現像して、パターン化されたレジスト膜をめっき用の鋳型として形成する鋳型形成工程と、を含む、めっき用鋳型付き基板の製造方法。

[請求項9]

前記感光性層の厚さが $50\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下である、請求項8に記載のめっき用鋳型付き基板の製造方法。

[請求項10]

請求項8又は9に記載の方法により製造された前記めっき用鋳型付き基板にめっきを施して、めっき造形物を形成することを含む、めっき造形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/039 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, G03F7/40 (2006.01) i

FI: G03F7/039601, G03F7/004512, G03F7/40, G03F7/20521

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039, G03F7/20, G03F7/40

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-214587 A (SHINETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 August 2000 (2000-08-04), claims, paragraphs [0036], [0118], example 1	1, 5-7
X	WO 2005/116768 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 08 December 2005 (2005-12-08), claims, paragraphs [0190], [0191]	1, 4, 6-7
X	JP 2012-063728 A (FUJIFILM CORPORATION) 29 March 2012 (2012-03-29), claims, paragraphs [0020], [0293]-[0297], [0470]-[0473]	1, 4-7
A	WO 2006/134967 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 21 December 2012 (2012-12-21), resins 1-5	1-10
A	JP 2002-121228 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 23 April 2002 (2002-04-23), examples 2-4	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 September 2021

Date of mailing of the international search report

21 September 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025556

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-225605 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 31 August 2006 (2006-08-31), example 7	1-10
A	WO 2005/116098 A1 (NIPPON SODA CO., LTD.) 08 December 2005 (2005-12-08), example 1	1-10
A	WO 2020/138236 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02), claims, examples	1-10
A	JP 2020-016796 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30), claims, examples	1-10
A	WO 2008/093507 A1 (ONIMARU, Nami) 07 August 2008 (2008-08-07), claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025556

JP 2000-214587 A	04 August 2000	(Family: none)
WO 2005/116768 A1	08 December 2005	US 2007/0224538 A1 claims, paragraphs [0294], [0295]
JP 2012-063728 A	29 March 2012	(Family: none)
WO 2006/134967 A1	21 December 2006	(Family: none)
JP 2002-121228 A	23 April 2002	(Family: none)
JP 2006-225605 A	31 August 2006	(Family: none)
WO 2005/116098 A1	08 December 2005	US 2009/0209726 A1 example 1 US 2011/0098413 A1 EP 1752479 A1
WO 2020/138236 A1	02 July 2020	US 2020/0209748 A1 claims, examples
JP 2020-016796 A	30 January 2020	US 2020/0033729 A1 claims, examples
WO 2008/093507 A1	07 August 2008	TW 200844662 A claims, examples

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; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i FI: G03F7/039 601; G03F7/004 512; G03F7/40; G03F7/20 521		
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; G03F7/039; G03F7/20; G03F7/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-214587 A（信越化学工業株式会社）04.08.2000（2000-08-04） 特許請求の範囲、[0036]、[0118]、実施例1	1,5-7
X	WO 2005/116768 A1（東京応化工業株式会社）08.12.2005（2005-12-08） 特許請求の範囲、[0190] - [0191]	1,4,6-7
X	JP 2012-063728 A（富士フイルム株式会社）29.03.2012（2012-03-29） 特許請求の範囲、[0020]、[0293] - [0297]、[0470] - [0473]	1,4-7
A	WO 2006/134967 A1（東京応化工業株式会社）21.12.2006（2006-12-21） 樹脂1-5	1-10
A	JP 2002-121228 A（日本油脂株式会社）23.04.2002（2002-04-23） 実施例2-4	1-10
A	JP 2006-225605 A（日本曹達株式会社）31.08.2006（2006-08-31） 実施例7	1-10
A	WO 2005/116098 A1（日本曹達株式会社）08.12.2005（2005-12-08） 実施例1	1-10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.09.2021		国際調査報告の発送日 21.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2H 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/138236 A1 (東京応化工業株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2020-016796 A (東京応化工業株式会社) 30.01.2020 (2020 - 01 - 30) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2008/093507 A1 (鬼丸 奈美) 07.08.2008 (2008 - 08 - 07) 特許請求の範囲、実施例	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025556

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2000-214587	A	04.08.2000	(ファミリーなし)	
WO	2005/116768	A1	08.12.2005	US 2007/0224538 A1	
				claims, [0294] -	
				[0295]	
JP	2012-063728	A	29.03.2012	(ファミリーなし)	
WO	2006/134967	A1	21.12.2006	(ファミリーなし)	
JP	2002-121228	A	23.04.2002	(ファミリーなし)	
JP	2006-225605	A	31.08.2006	(ファミリーなし)	
WO	2005/116098	A1	08.12.2005	US 2009/0209726 A1	
				example 1	
				US 2011/0098413 A1	
				EP 1752479 A1	
WO	2020/138236	A1	02.07.2020	US 2020/0209748 A1	
				claims, examples	
JP	2020-016796	A	30.01.2020	US 2020/0033729 A1	
				claims, examples	
WO	2008/093507	A1	07.08.2008	TW 200844662 A	
				特許請求の範囲、実施例	