

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/200013 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08F 20/26 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065430
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 11 日(11.06.2014)
- (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 2013-122288 2013 年 6 月 11 日(11.06.2013) JP
特願 2014-010945 2014 年 1 月 24 日(24.01.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤本 進二(FUJIMOTO Shinji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 崎田 享平(SAKITA Kyouhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山下 史絵(YAMASHITA Shie); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 安藤 豪(ANDO Takeshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川

尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

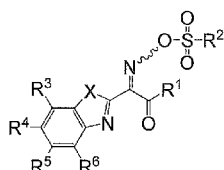
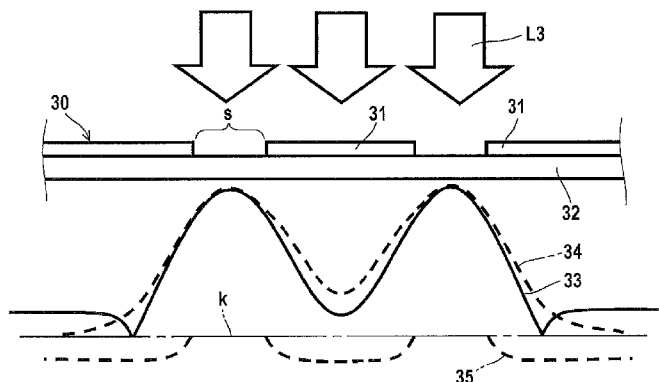
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC EL DISPLAY DEVICE OR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND CURED FILM

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、パターンの製造方法、有機 EL 表示装置または液晶表示装置の製造方法、および硬化膜

[図3]



(57) Abstract: Provided are: a photosensitive resin composition which has excellent sensitivity, line width stability, resolution, rectangularity and adhesion to a substrate; a method for producing a pattern; a method for manufacturing an organic EL display device or a liquid crystal display device; and a cured film. A photosensitive resin composition which contains (A) a polymer having a group that is protected by an acid-decomposable group, (B) a compound represented by general formula (3), and (C) a solvent.

(57) 要約: 感度、線幅安定性、解像性、矩形性および基板密着性に優れた感光性樹脂組成物、パターンの製造方法、有機 EL 表示装置または液晶表示装置の製造方法、および硬化膜の提供。(A) 酸分解性基で保護された基を有する重合体、(B) 下記一般式(3)で表される化合物、ならびに、(C) 溶剤を含有する、感光性樹脂組成物。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、パターンの製造方法、有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置の製造方法、および硬化膜

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターンの製造方法に関する。さらに、かかるパターン製造方法を含む、有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置の製造方法に関する。さらに、感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜に関する。

背景技術

[0002] フラットパネルディスプレイ装置である有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置などに用いられるＴＦＴ（Thin Film Transistor）基板には、 SiO_x 、 SiN_x などの絶縁性の無機透明膜、ITO、IZOなどの酸化物透明導電膜、Al、Mo、Ti、Cu、Wやそれらの積層膜からなる金属膜、Si、酸化物半導体などの半導体膜がパターン化されて設けられている。これら機能性無機膜のパターン形成には、それぞれの機能性無機膜上で感光性樹脂組成物（エッチングレジスト）を塗布および乾燥（溶剤除去）、パターン露光、現像し、形成されたレジストパターンをマスクとしてエッチングし、加工を施す方法が広く知られている。

[0003] また、近年は有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を高精細な表示特性とするため、機能性無機膜加工の高解像性が求められている。機能性無機膜を高精細で微細加工するためには、エッチングの際にマスクとして機能する感光性樹脂組成物の高解像性が求められている。このため、高精細で微細なパターン形状が得られる感光性樹脂組成物が検討されている（例えば、特許文献１、特許文献２等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－325473号公報

特許文献2：特開平10－326015号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年では、高精細なディスプレイ用パネル基板を、高い生産性を持って生産するために、大面積のガラス基板を用いた生産が一般的となっており、これに用いられる感光性樹脂組成物には、感度について、従来よりさらに向上した特性が求められている。また、エッチングによりパターンを形成する機能性無機膜の種類も多種多様にわたっており、さまざまな機能性無機膜に対して密着性の優れたエッチングレジストが求められている。本願発明は、かかる要求を解決することを目的としたものであり、感度について、さらに向上した感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

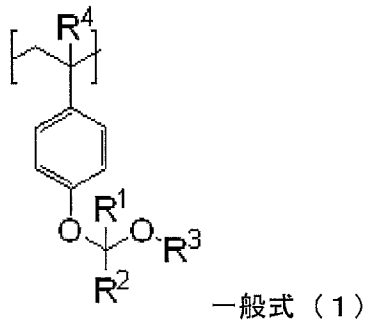
課題を解決するための手段

[0006] かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、感光性樹脂組成物に、所定の構造の光酸発生剤を配合することにより、感度が高いパターンが得られる感光性樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>～<14>により、上記課題は解決された。

<1> (A) (A1) 下記一般式(1)で表される構成単位(a1)を有する重合体、および／または、(A2) 下記一般式(2)で表される構成単位(a2)を含む重合体を含む重合体成分、
(B) 下記一般式(3)で表される化合物、ならびに、
(C) 溶剤、
を含有する、感光性樹脂組成物；

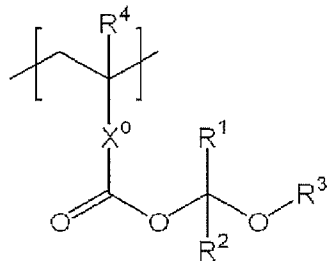
[化1]



一般式 (1) 中、R¹およびR²は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、R¹およびR²の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよく、R⁴は水素原子またはメチル基を表す；

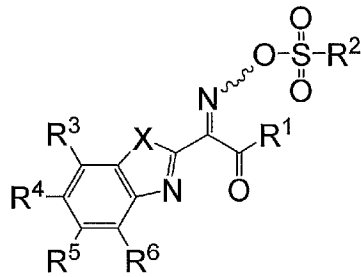
[化2]

一般式 (2)



一般式 (2) 中、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、R¹およびR²の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよく、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、X⁰は単結合またはアリーレン基を表す；

[化3]



一般式 (3)

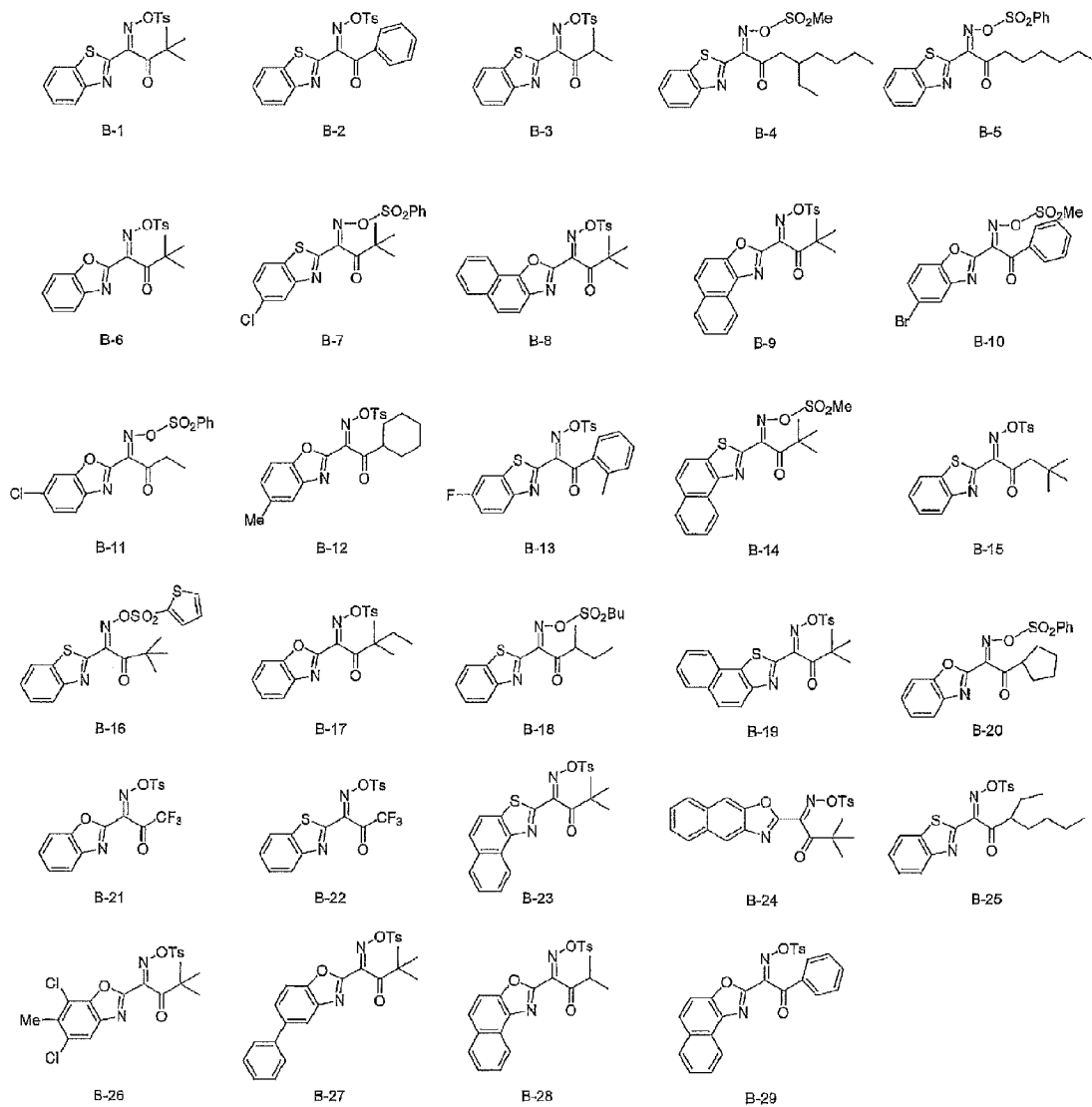
一般式 (3) 中、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す； $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子を表す；但し、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 または R^5 と R^6 が互いに結合して脂環または芳香環を形成してもよい； X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。

<2>一般式 (3) 中の R^1 が、炭素数が3～10のアルキル基または炭素数が6～12のアリール基である、<1>に記載の感光性樹脂組成物。

<3>一般式 (3) 中の R^1 が、分岐構造を有するアルキル基、環状のアルキル基、またはフェニル基である、<1>または<2>に記載の感光性樹脂組成物。

<4>一般式 (3) で表される化合物が、下記化合物から選択される、<1>～<3>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；

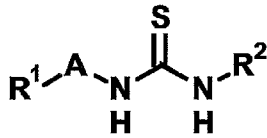
[化4]



<5> (A) 重合体成分が、(A1) 一般式(1)で表される構成単位(a1)を有する重合体、および、(A2) 一般式(2)で表される構成単位(a2)を有する重合体、の両方を含む、<1>~<4>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<6> (D) 一般式(4)で表される化合物をさらに含有する、<1>~<5>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；

[化5]



一般式（４）

一般式（４）中、 R^1 は窒素原子を少なくとも１つ以上含む基を表し、 A は２価の連結基を表し、 R^2 は有機基を表す。

< 7 >（Ｅ）脂環式エポキシ化合物をさらに含有する、< 1 >～< 6 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 8 >（Ｃ）溶剤が、（Ｃ１）分子内にアセテート構造を２つ以上含有する溶剤と、（Ｃ１）分子内にアセテート構造を２つ以上含有する溶剤と異なる他の溶剤（Ｃ２）とを含む、< 1 >～< 7 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 9 >ディスプレイパネル基板形成に用いられるエッチングレジスト用感光性樹脂組成物である、< 1 >～< 8 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 10 >エッチングレジスト用感光性樹脂組成物である、< 1 >～< 9 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 11 >< 1 >～< 10 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

< 12 >（１）基板の少なくとも一方の面に、< 1 >～< 10 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を塗布する工程、

（２）乾燥により有機溶剤を揮発させ、感光性樹脂組成物層を形成する工程、

（３）感光性樹脂組成物層を露光する工程、

（４）露光された感光性樹脂組成物層を現像する工程、を含むパターンの製造方法。

< 13 >< 12 >に記載の方法でパターンを形成する工程、得られたパターンをエッチング用レジストとして用いてエッチングを行う工程、およびエッ

チングを行ったパターンをプラズマ処理または薬品処理により除去する工程、を含む、パターンの製造方法。

< 1 4 > < 1 2 > に記載のパターンの製造方法または < 1 3 > に記載のパターンの製造方法を含む、有機 E L 表示装置または液晶表示装置の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、感度が高い感光性樹脂組成物を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]有機 E L 表示装置の一例の構成概念図を示す。ボトムエミッション型の有機 E L 表示装置における基板の模式的断面図を示している。

[図2]液晶表示装置の一例の構成概念図を示す。液晶表示装置におけるアクティブマトリックス基板の模式的断面図を示している。

[図3]ハーフトーン位相差マスクを利用した露光形態の一例を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機 E L 表示装置とは、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のことをいう。本発明における多分散度とは、 M_w/M_n の値をいう。

[0011] なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

さらに、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

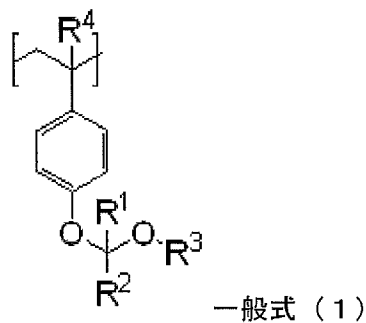
本発明における固形分とは、25℃における固形分をいう。

[0012] 本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC測定に

よるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0 mm ID × 15.0 cmを、溶離液として10 mmol/L リチウムブロミドNMP（N-メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

- [0013] 本発明の組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある。）は、（A）（A1）下記一般式（1）で表される構成単位（a1）を有する重合体、および／または、（A2）下記一般式（2）で表される構成単位（a2）を含む重合体を含む重合体成分、（B）下記一般式（3）で表される化合物、ならびに、（C）溶剤、を含有する、ことを特徴とする。

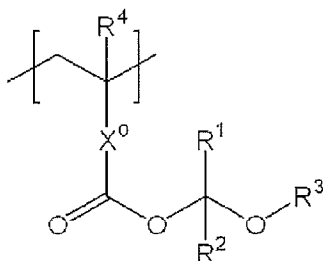
[化6]



（一般式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表す。）

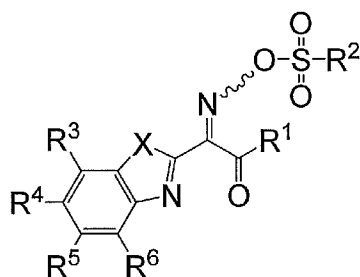
[化7]

一般式 (2)



(一般式(2)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 X^0 は単結合またはアリーレン基を表す。)

[化8]



一般式 (3)

(一般式(3)中、R¹は、アルキル基またはアリール基を表し、R²は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子を表す。但し、R³とR⁴、R⁴とR⁵またはR⁵とR⁶が互いに結合して脂環または芳香環を形成してもよい。Xは、-O-または-S-を表す。)

本発明の組成物は、化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。特に、エッチングレジスト用感光性樹脂組成物（例えばディスプレイパネル基板形成に用いられるエッチングレジスト用感光性樹脂組成物）として好ましく用いられる。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

[0014] <重合体成分 (A)>

本発明の組成物は、重合体成分 (A) として、(A 1) 一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体成分、および／または、(A 2) 下記一般式 (2) で表される構成単位 (a 2) を有する重合体成分を含む。(A 1) 重合体成分は、一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) 以外の重合体を含んでいてもよい。また、(A 2) 重合体成分は、一般式 (2) で表される構成単位 (a 2) 以外の重合体を含んでいてもよい。本発明の組成物は、(A 1) 重合体および (A 2) 重合体の少なくとも一方を含み、それぞれ、1 種類のみ含んでいても良いし、2 種類以上含んでいても良い。

[0015] 本発明の組成物における重合体成分はアルカリ不溶性であることが好ましく、かつ、一般式 (1) で表される構成単位および／または一般式 (2) で表される構成単位の酸分解性基が分解したときにアルカリ可溶性となる樹脂であることが好ましい。ここで、本発明において「アルカリ可溶性」とは、化合物 (樹脂) の溶液を基板上に塗布し、90℃で2分間加熱することによって形成される化合物 (樹脂) の塗膜 (厚さ3μm) の、23℃における0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が、0.01μm/秒以上であることをいい、「アルカリ不溶性」とは、化合物 (樹脂) の溶液を基板上に塗布し、90℃で2分間加熱することによって形成される化合物 (樹脂) の塗膜 (厚さ3μm) の、23℃における0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が、0.01μm/秒未満であることをいう。

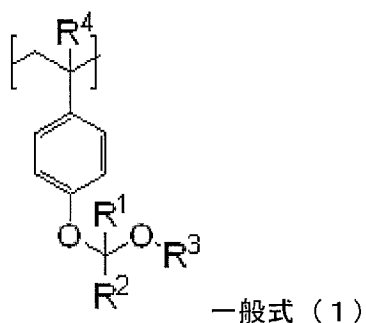
以下、これらの重合体成分について説明する。

[0016] <<重合体成分 (A 1)>>

本発明における (A 1) 重合体成分は、一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体を含む重合体成分である。(A 1) 成分が構成単位 (a 1) を有することにより解像力および矩形性に優れる感光性樹脂組成物とすることができる。一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) は、フェノール性水酸基が酸分解性基で保護されている保護フェノール性水酸基を有す

る構成単位である。保護フェノール性水酸基は、酸により保護基が分解することによって、フェノール性水酸基が生成可能である。

[化9]



(一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表す。)

[0017] R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基である。

アルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。また、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が例示される。

アリール基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ～ 14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が例示される。

[0018] アルキル基およびアリール基が有していてもよい置換基としては、炭素数

1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のチオアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）などが挙げられる。これら置換基は、さらに置換基を有していてもよい。

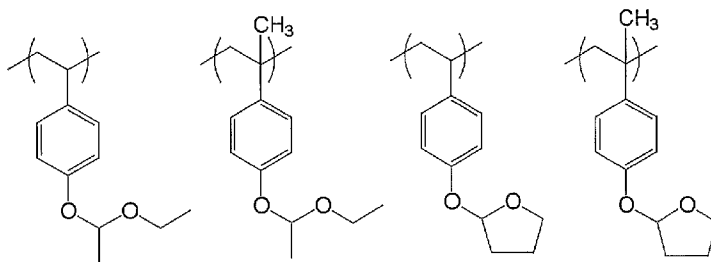
[0019] これらの中でも、 R^1 および R^2 は、水素原子、アルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基であることがより好ましく、 R^1 および R^2 の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが特に好ましい。

[0020] R^3 はアルキル基またはアリール基を表す。 R^3 が表すアルキル基、およびアリール基は R^1 および R^2 におけるアルキル基、およびアリール基と同義である。 R^3 は、メチル基、エチル基、プロピル基であることが好ましく、エチル基、プロピル基がより好ましい。

[0021] R^3 は、 R^1 または R^2 と連結して環状エーテルを形成してもよい。 R^1 または R^2 と連結して形成される環状エーテルとしては、3～6員環の環状エーテルが好ましく、5～6員環の環状エーテルがより好ましい。

[0022] 以下、一般式（1）で表される構成単位（a1）の具体例としては下記構造が挙げられるが、本発明は下記構造に限定されるものではない。

[化10]

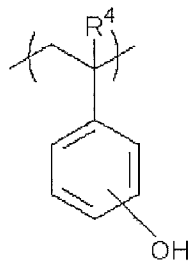


[0023] (A1) 重合体を構成する構成単位中、一般式（1）で表される構成単位は、(A1) 重合体成分の構成単位の5～40モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましく、20～35モル%がより好ましい。

[0024] (A1) 重合体成分は、構成単位（a1）の他に、下記一般式（5）で表される構成単位（a4）を有する重合体を含むことが高感度の観点から好ましい。

一般式（５）

[化11]



（一般式（５）中、R⁴は水素原子またはメチル基である。）

[0025] R⁴は水素原子が好ましい。

OH基は、p－、m－、o－のいずれでもよいが、p位に結合していることが好ましい。

[0026] 一般式（５）で表される構成単位は、（A１）重合体成分の構成単位の50～80モル％が好ましく、更に好ましくは60～70モル％である。50モル％以上とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮され、80モル％以下とすることにより、高感度になりすぎるのを抑制し、露光プロセスマージンをより適切なマージンとすることができる。

[0027] （A１）重合体は、上記一般式（１）で表される構成単位および一般式（５）で表される構成単位以外に、他の構成単位を含んでいても良い。このような構成単位としては、後述するその他の構成単位（a３）が例示される。重合体（A１）が、その他の構成単位（a３）の割合は、60モル％以下が好ましく、50モル％以下がより好ましく、40モル％以下がさらに好ましい。下限値としては、0モル％でもよいが、例えば、1モル％以上とすることができ、さらには、5モル％以上とすることができる。上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の諸特性が良好となる。

[0028] （A１）重合体の保護率は、好ましくは、1～60％であり、より好ましくは5～50％であり、さらに好ましくは10～40％である。このような範囲とすることにより、画像ディスクリと感度、解像性、矩形性が良好になる。保護率とは、（A１）重合体中の酸性構成単位と酸を保護した構成単位

の合計を100モル%として、酸を保護した構成単位のリモル比率を言う。

[0029] 上記(A1)重合体の重量平均分子量(Mw)は、2000~15000の範囲であることが好ましく、より好ましくは5000~12000であり、さらに好ましくは、7500~12000である。2000以上とすることにより、形成された画素がポストベークによる加熱後も矩形性を維持できるという効果が得られ、15000以下とすることにより感度、線幅安定性が向上するという効果が得られる。

[0030] 上記(A1)重合体の多分散度(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、1.0~3.0が好ましく、1.0~2.0がより好ましく、1.0~1.5がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、画素の矩形性が良好となる。

[0031] <<重合体成分(A2)>>

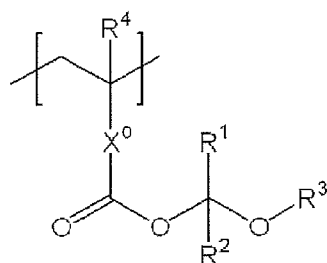
本発明における(A2)重合体成分は、一般式(2)で表される構成単位(a2)を有する重合体を含む重合体成分である。(A2)成分が構成単位(a2)を有することにより感度に優れる感光性樹脂組成物とすることができ。一般式(2)で表される構成単位(a2)は、カルボキシル基が酸分解性基で保護されている保護カルボキシル基を有する構成単位である。保護カルボキシル基は、酸により保護基が分解することによって、カルボキシル基が生成可能である。

[0032] 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位としては、特開2012-155288号公報の段落0021~0055に記載の酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位、特開2012-133091号公報の段落0020~0052に記載の酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位が例示されており、その内容は本明細書に取り込まれる。中でも、(A2)重合体成分は、下記一般式(2)で表される構造の酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位(a2)を有する重合体成分が好ましい。本発明における酸基とは、pKaが7より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成しうるモ

ノマーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶けやすくなる傾向にある。(A2)成分が構成単位(a2)を有することにより極めて高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

一般式(2)

[化12]



(一般式(2)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 X^0 は単結合またはアリーレン基を表す。)

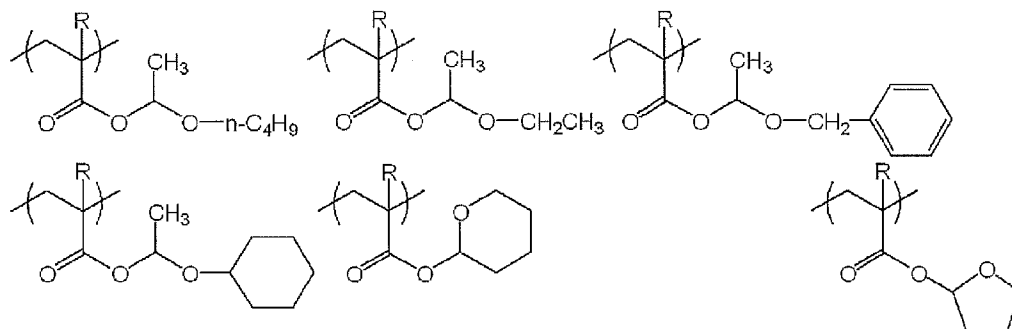
[0033] R^1 および R^2 がアルキル基の場合、炭素数は1～10のアルキル基が好ましい。 R^1 および R^2 がアリール基の場合、フェニル基が好ましい。 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子または炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

R^3 は、アルキル基またはアリール基を表し、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、1～6のアルキル基がより好ましい。

X^0 は単結合またはアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0034] 一般式(2)で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、 R は水素原子またはメチル基を表す。

[化13]



[0035] 一般式(2)で表される構成単位は、(A2)重合体成分の構成単位の10～80モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましく、30～70モル%がより好ましい。

[0036] (A2) 重合体成分を構成する構成単位中、一般式(2)で表される構成単位以外の他の構成単位の含有率は、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましい。下限値としては、0モル%でもよいが、例えば、1モル%以上とすることができ、さらには、5モル%以上とすることができる。上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の諸特性が良好となる。

[0037] (A2) 重合体成分の保護率は、好ましくは、20～100%であり、より好ましくは40～90%であり、さらに好ましくは60～90%である。このような範囲とすることにより、感度が向上し、また露光部と未露光部の溶解性の差（ディスクリミネーション）が良好になる。保護率とは、(A2) 重合体中の酸性構成単位と酸を保護した構成単位の合計を100モル%として、酸を保護した構成単位のモル比率を言う。

[0038] 上記（Ａ２）重合体成分の重量平均分子量（ M_w ）は、２０００～５０００の範囲であることが好ましく、より好ましくは５０００～２００００であり、さらに好ましくは、７５００～１５０００である。２０００以上とすることにより、形成された画素がポストベークによる加熱後も矩形性を維持できるという効果が得られ、５００００以下とすることにより感度、ＰＥＤ特性が向上するという効果が得られる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパ

ーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

[0039] 上記（A 2）重合体成分の多分散度（重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n））は、1.0～4.0が好ましく、1.2～3.0がより好ましく、1.5～2.0がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、感度、矩形性に優れた特性を得ることができる。

[0040] ー（A 1）成分と（A 2）成分の配合比ー

本発明の組成物は、重合体成分として、（A 1）と（A 2）の両方を含むことが好ましい。これらの質量比は、2：8～8：2が好ましく、3：7～7：3がより好ましく、4：6～6：4がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0041] <<重合体成分>>

本発明において、（A）成分は、上記構成単位（a 1）、および（a 2）に加えて、これら以外の他の構成単位（a 3）を有していてもよい。これらの構成単位は、上記重合体成分（A 1）および（A 2）のいずれか一方が含まんでいても良く、両方が含まれていてもよい。また、上記重合体成分（A 1）または（A 2）とは別に、実質的に（a 1）、および／または（a 2）を含まずに他の構成単位（a 3）のみを有する重合体成分（A 3）を有していてもよい。上記重合体成分（A 1）または（A 2）とは別に、実質的に（a 1）、および／または（a 2）を含まずに他の構成単位（a 3）のみを有する重合体成分（A 3）を含む場合、重合体成分の配合量は、全重合体成分中、60質量％以下であることが好ましく、40質量％以下であることがより好ましく、20質量％以下であることがさらに好ましい。

[0042] 構成単位（a 3）となるモノマーとしては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボ

ン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。その他の構成単位（a 3）となるモノマーは、単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0043] 構成単位（a 3）は、具体的には、スチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸（3-メタクリロイルオキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-シクロヘキシルマレイミド、アクリロニトリル、エチレングリコールモノアセトアセテートモノ（メタ）アクリレートなどによる構成単位を挙げることができる。この他、特開2004-264623号公報の段落番号0021～0024に記載の化合物を挙げることができる。

[0044] その他の構成単位（a 3）として、酸基を含む繰り返し単位を含むことが好ましい。酸基を含むことにより、アルカリ性の現像液に溶解やすくなり、本発明の効果がより効果的に発揮される。本発明における酸基とは、 pK_a が7より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常酸基を形成するモノマーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶解やすくなる傾向にある。

本発明で用いられる酸基としては、カルボン酸基由来のもの、スルホンアミド基に由来のもの、ホスホン酸基に由来のもの、スルホン酸基に由来のもの、フェノール性水酸基に由来するもの、スルホンアミド基、スルホニルイミド基等が例示され、カルボン酸基由来のもの及び／又はフェノール性水酸

基に由来のものが好ましい。

本発明で用いられる酸基を含む構成単位は、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位、(メタ)アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位であることがより好ましい。例えば、特開2012-88459号公報の段落番号0021～0023及び段落番号0029～0044記載の化合物を用いることができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。なかでも、p-ヒドロキシスチレン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸に由来する構成単位が好ましい。

[0045] 酸基を含む構成単位は、全重合体成分の構成単位の1～80モル%が好ましく、1～50モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。

[0046] 本発明では、前述の通り上記重合体成分(A1)または(A2)とは別に、実質的に(a1)、および／または(a2)を含まずに他の構成単位(a3)のみを有する重合体成分(A3)を含んでいても良い。

[0047] このような重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有する樹脂が好ましい。例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、さらに側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

[0048] 例えば、ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸共A-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート／ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸共重合体、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共A-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／

ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共A-2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共A-2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

その他にも、特開平7-207211号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-140144号公報、特開平11-174224号公報、特開2000-56118号公報、特開2003-233179号公報、特開2009-52020号公報等に記載の公知の高分子化合物を使用することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

これらの重合体は、1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。

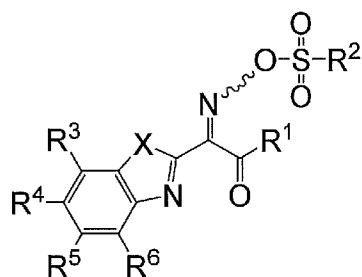
[0049] これらの重合体として、市販されている、SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P、SMA 3840F（以上、サートマー社製）、ARUFON UC-3000、ARUFON UC-3510、ARUFON UC-3900、ARUFON UC-3910、ARUFON UC-3920、ARUFON UC-3080（以上、東亜合成（株）製）、Joncryl 690、Joncryl 678、Joncryl 67、Joncryl 586（以上、BASF製）等を用いることもできる。

[0050] 本発明の組成物は、重合体成分を、全固形分に対し、組成物中60質量%以上の割合で含むことが好ましく、80質量%以上の割合で含むことがより好ましい。

[0051] <（B）一般式（3）で表される化合物>

本発明の組成物は、（B）一般式（3）で表される化合物を含有し、（B）一般式（3）で表される化合物は、光酸発生剤として機能する。

[化14]



一般式 (3)

(一般式 (3) 中、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子を表す。但し、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 または R^5 と R^6 が互いに結合して脂環または芳香環を形成してもよい。 X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。)

[0052] R^1 は、アルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、分岐構造を有するアルキル基または環状構造のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、好ましくは3～10である。特にアルキル基が分岐構造を有する場合、炭素数3～6のアルキル基が好ましく、環状構造を有する場合、炭素数5～7のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -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、1,1-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、オクチル基などが挙げられ、好ましくは、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基である。アリール基の炭素数は、好ましくは6～12であり、より好ましくは6～8であり、さらに好ましくは6～7である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基である。

R^1 が表すアルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基など）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシ

ル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。また、これらの基によってさらに置換されていてもよい。好ましくは、ハロゲン原子、メチル基である。

[0053] 本発明の組成物は、透明性の観点から、 R^1 はアルキル基が好ましく、保存安定性と感度とを両立させる観点から、 R^1 は、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、炭素数5～7の環状構造のアルキル基、または、フェニル基が好ましく、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、または炭素数5～7の環状構造のアルキル基がより好ましい。このようなかさ高い基（特に、かさ高いアルキル基）を R^1 として採用することにより、透明性をより向上させることが可能になる。

かさ高い置換基の中でも、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0054] R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-トルイル基（*p*-メチルフェニル基）などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、*p*-トルイル基である。ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール基、インドール基、カルバゾール基、フラン基、チオフェン基などが挙げられる。

R^2 が表すアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基は、置換基を

有していてもよい。置換基としては、 R^1 が表すアルキル基およびアリール基が有していてもよい置換基と同義である。

R^2 は、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がより好ましい。フェニル基の置換基としてはメチル基が好ましい。

[0055] $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。 $R^3 \sim R^6$ が表すアルキル基としては、 R^2 が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 $R^3 \sim R^6$ が表すアリール基としては、 R^1 が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$R^3 \sim R^6$ のうち、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して環を形成してもよく、環としては、脂環または芳香環を形成していることが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

$R^3 \sim R^6$ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子）、または、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成していることが好ましく、水素原子、メチル基、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子または R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成していることがより好ましい。

$R^3 \sim R^6$ の好ましい態様は以下の通りである。

（態様1）少なくとも1つが水素原子であり、少なくとも2つが水素原子であることが好ましい。

（態様2）アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子の数は、合計で3つ以下である。好ましくは1つ以下である。

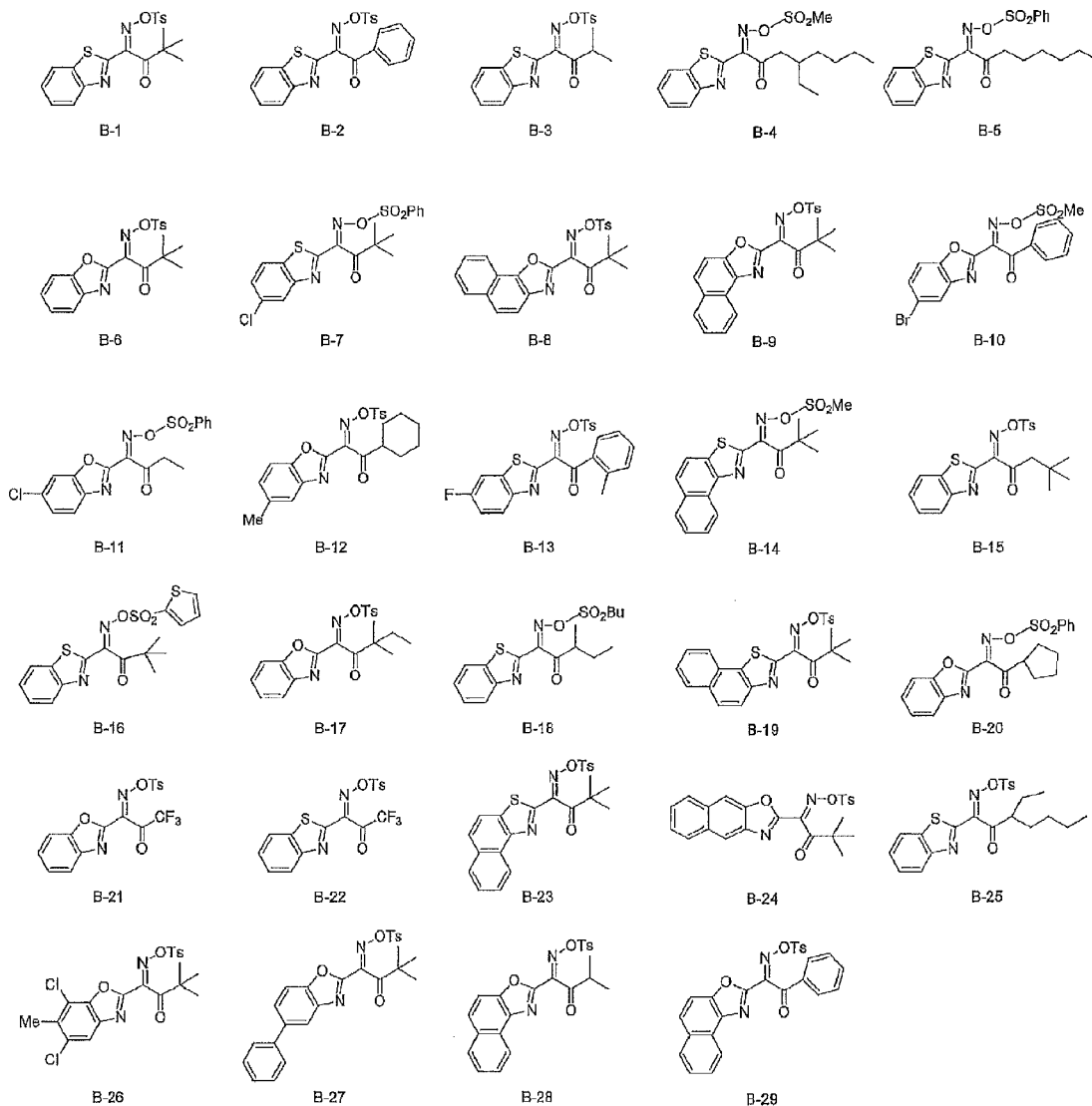
（態様3） R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成している。

（態様4）上記態様1と2を満たす態様、および／または、上記態様1と3を満たす態様。

[0056] X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。

[0057] 上記一般式（３）の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されない。なお、例示化合物中、Tsはトシル基（*p*-トルエンスルホニル基）を表し、Meはメチル基を表し、Buは*n*-ブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0058] [化15]



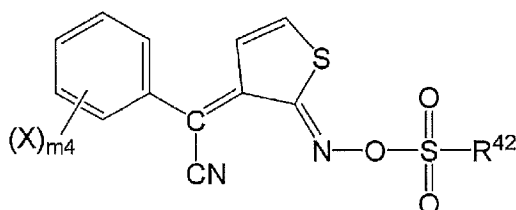
[0059] 本発明の組成物において、（B）一般式（３）で表される化合物は、感光性樹脂組成物中の全樹脂成分（好ましくは全固形分、より好ましくは重合体の合計）１００質量部に対して、０．１～１０質量部使用することが好ましく、０．５～５質量部使用することがより好ましい。２種以上を併用することもできる。

[0060] 本発明では、他の光酸発生剤を含んでいてもよい。他の光酸発生剤としては、オキシムスルホネート化合物が好ましい。以下、本発明で好ましく用いられる、オキシムスルホネート化合物について説明する。

[0061] 本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第一の実施形態は、一般式（B 1－2）で表されるオキシムスルホネート化合物である。

一般式（B 1－2）

[化16]



（式（B 1－2）中、 R^{42} は、置換されていても良いアルキル基またはアリール基を表し、 X は、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、 m_4 は、0～3の整数を表し、 m_4 が2または3であるとき、複数の X は同一でも異なってもよい。）

[0062] R^{42} の好ましい範囲としては、上記 R^{21} の好ましい範囲と同一である。

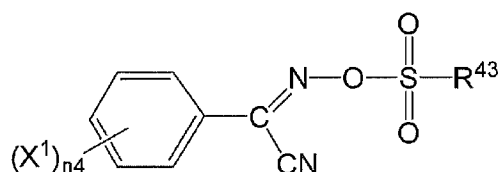
X としてのアルキル基は、炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。また、 X としてのアルコキシ基は、炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルコキシ基が好ましい。また、 X としてのハロゲン原子は、塩素原子またはフッ素原子が好ましい。

m_4 は、0または1が好ましい。上記一般式（B 2）中、 m_4 が1であり、 X がメチル基であり、 X の置換位置がオルト位であり、 R^{42} が炭素数1～10の直鎖状アルキル基、7，7－ジメチル－2－オキソノルボルニルメチル基、またはp－トルイル基である化合物が特に好ましい。

[0063] 本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第二の実施形態は、一般式（B 1－3）で表されるオキシムスルホネート化合物である。

一般式（B 1－3）

[化17]



（式（B 1－3）中、 R^{43} は式（B 1－2）における R^{42} と同義であり、 X^1 は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 n_4 は0～5の整数を表す。）

[0064] 上記一般式（B 1－3）における R^{43} としては、メチル基、エチル基、 n －プロピル基、 n －ブチル基、 n －オクチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ－ n －プロピル基、パーフルオロ－ n －ブチル基、 p －トリル基、4－クロロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基が好ましく、 n －オクチル基が特に好ましい。

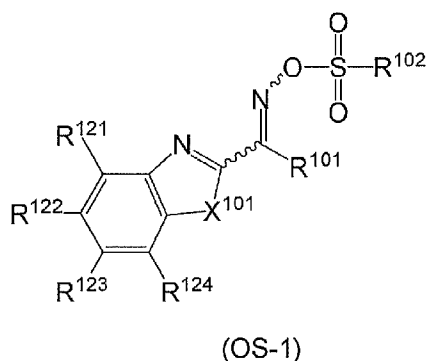
X^1 としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

n_4 としては、0～2が好ましく、0～1が特に好ましい。

上記一般式（B 1－3）で表される化合物の具体例および好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開2012－163937号公報の段落番号0080～0082の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0065] 本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第三の実施形態は、一般式（OS－1）で表される化合物である。

[化18]



[0066] 上記一般式（OS-1）中、 R^{101} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。 R^{102} は、アルキル基、または、アリール基を表す。

X^{101} は—O—、—S—、—NH—、—NR¹⁰⁵—、—CH²—、—CR¹⁰⁶H—、または、—CR¹⁰⁵R¹⁰⁷—を表し、 $R^{105} \sim R^{107}$ はアルキル基、または、アリール基を表す。

$R^{121} \sim R^{124}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基、または、アリール基を表す。 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち2つは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{121} \sim R^{124}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、および、アルキル基が好ましく、また、 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち少なくとも2つが互いに結合してアリール基を形成する態様もまた、好ましく挙げられる。中でも、 $R^{121} \sim R^{124}$ がいずれも水素原子である態様が感度の観点から好ましい。

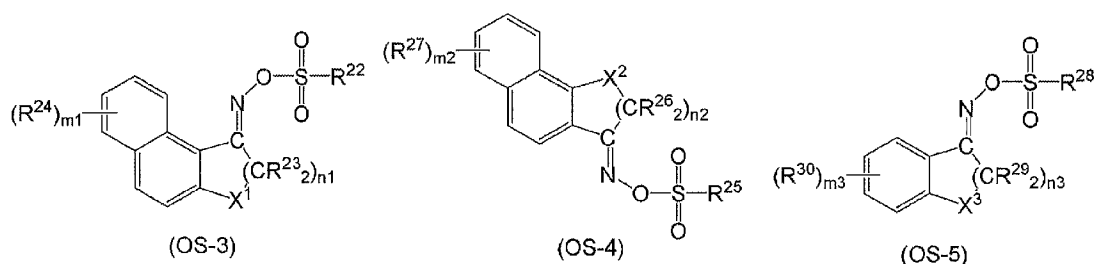
既述の官能基は、いずれも、さらに置換基を有していてもよい。

上記一般式（OS-1）で表される化合物は、例えば、特開2012-163937号公報の段落番号0087～0089に記載されている一般式（OS-2）で表される化合物であることが好ましく、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0067] 本発明に好適に用いる上記一般式（OS-1）で表される化合物の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0128～0132に記載の化合物（例示化合物b-1～b-34）が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

本発明では、本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第四の実施形態は、下記一般式（OS-3）、下記一般式（OS-4）または下記一般式（OS-5）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[化19]



（一般式（OS-3）～一般式（OS-5）中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 R^{23} 、 R^{26} および R^{29} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基またはアルコキシスルホニル基を表し、 X^1 ～ X^3 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 n^1 ～ n^3 はそれぞれ独立に1または2を表し、 m^1 ～ m^3 はそれぞれ独立に0～6の整数を表す。）

上記一般式（OS-3）～（OS-5）については、例えば、特開2012-163937号公報の段落番号0098～0115の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0068] また、本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第五の実施形態は、例えば、特開2012-163937号公報の段落番号0117に記載されている、一般式（OS-6）～（OS-7）で表される化合物であることが好ましい。

S-11) のいずれかで表される化合物であり、この内容は本願明細書に組み込まれる。

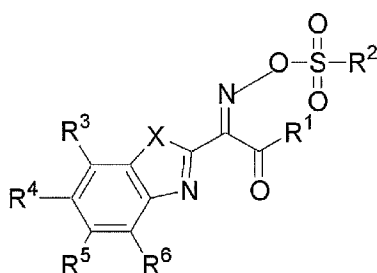
上記一般式 (OS-6) ~ (OS-11) における好ましい範囲は、特開 2011-221494 号公報の段落番号 0110 ~ 0112 に記載される (OS-6) ~ (OS-11) の好ましい範囲と同様であり、この内容は本願明細書に組み込まれる。

上記一般式 (OS-3) ~ 上記一般式 (OS-5) で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開 2011-221494 号公報の段落番号 0114 ~ 0120 に記載の化合物が挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。本発明は、これらに限定されるものではない。

[0069] 本発明で用いることができる、他の光酸発生剤としてのオキシムスルホネート化合物の第六の実施形態は、一般式 (B1-4) で表されるオキシムスルホネート化合物である。

一般式 (B1-4)

[化20]



(一般式 (B1-4) 中、R¹は、アルキル基またはアリール基を表し、R²は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R³~R⁶は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但し、R³とR⁴、R⁴とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して脂環または芳香環を形成してもよい。Xは、-O-またはS-を表す。)

[0070] R¹は、アルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、分岐構造を有するアルキル基または環状構造のアルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、好ましくは3~10である。特にアルキル基が分

岐構造を有する場合、炭素数3～6のアルキル基が好ましく、環状構造を有する場合、炭素数5～7のアルキル基が好ましい。

アルキル基としては、例えば、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-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、1,1-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、好ましくは、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基である。

アリール基の炭素数は、好ましくは6～12であり、より好ましくは6～8であり、さらに好ましくは6～7である。上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基である。

R¹が表すアルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基など）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。また、これらの基によってさらに置換されていてもよい。好ましくは、ハロゲン原子、メチル基である。

[0071] 本発明の感光性樹脂組成物は、透明性の観点から、R¹はアルキル基が好ましく、保存安定性と感度とを両立させる観点から、R¹は、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、炭素数5～7の環状構造のアルキル基、または、フェニル基が好ましく、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、または炭素数5～7の環状構造のアルキル基がより好ましい。このようなかさ高い基（特に、かさ高いアルキル基）をR¹として採用することにより、透明性をより向上させることが可能になる。

かさ高い置換基の中でも、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0072] R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましい。上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-トルイル基（*p*-メチルフェニル基）などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、*p*-トルイル基である。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール基、インドール基、カルバゾール基、フラン基、チオフェン基などが挙げられる。

R^2 が表すアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 R^1 が表すアルキル基およびアリール基が有していてもよい置換基と同義である。

R^2 は、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がより好ましい。フェニル基の置換基としてはメチル基が好ましい。

[0073] $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。 $R^3 \sim R^6$ が表すアルキル基としては、 R^2 が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 $R^3 \sim R^6$ が表すアリール基としては、 R^1 が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$R^3 \sim R^6$ のうち、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して環を形成してもよく、環としては、脂環または芳香環を形成していることが好ましく、

ベンゼン環がより好ましい。

$R^3 \sim R^6$ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子）、または、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成していることが好ましく、水素原子、メチル基、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子または R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成していることがより好ましい。

$R^3 \sim R^6$ の好ましい態様は以下の通りである。

（態様１）少なくとも２つは水素原子である。

（態様２）アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子の数は、１つ以下である。

（態様３） R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合してベンゼン環を構成している。

（態様４）上記態様１と２を満たす態様、および／または、上記態様１と３を満たす態様。

Xは、 $-O-$ または $S-$ を表す。

[0074] 本発明の組成物が、一般式（３）で表される化合物に加え、他の酸発生剤を含む場合、その配合量は、感光性樹脂組成物中の全樹脂成分（好ましくは全固形分、より好ましくは重合体の合計）１００質量部に対して、０．１～１０質量部使用することが好ましく、０．５～５質量部使用することがより好ましい。２種以上を併用することもできる。

[0075] <（Ｃ）溶剤>

本発明の組成物は、（Ｃ）溶剤として、（Ｃ１）分子内にアセテート構造を２つ以上含有する溶剤を含有する。このような溶媒を配合することにより、適度な塗膜の可塑剤になり、また、クエンチャーと、後述する脂環エポキシ化合物による酸の適度な捕捉を促進することにより、感度、線幅安定性、解像性および矩形性を向上させることが可能になる。本発明の組成物は、本発明の必須成分と、さらに後述の任意の成分を（Ｃ）溶剤に溶解した溶液として調製されることが好ましい。

[0076] (C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤としては、分子内にアセテート構造を2つ以上含有していれば特に限定されないが、分子内のアセテート構造の数は2～4つが好ましく、2つがさらに好ましい。

また、(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤は、沸点が130℃以上300℃未満の溶剤が好ましく、180℃以上270℃未満の溶剤が好ましく、200℃以上270℃未満のものがより好ましい。なお、沸点は、特に断りがない限り1気圧における沸点である。また、溶剤を2種類以上含む溶媒混合の場合、沸点は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものとする。

[0077] (C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤としては、例えば、1, 2-エチレンジオールジアセタート、1, 2-プロパンジオールジアセタート、1, 3-プロパンジオールジアセタート、1, 2-ブタンジオールジアセテート、1, 3-ブタンジオールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセタート、トリアセチン、などが例示される。(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0078] 本発明の組成物における(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物100質量部当たり、1～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがさらに好ましい。

[0079] また、(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤に、さらに必要に応じて、(C 2) 他の溶剤を添加し、混合溶剤とすることが好ましい。混合溶剤の場合は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものが130℃以上300℃未満となるように、(C 2) 他の溶剤を選択することが好ましい。(C 2) 他の溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0080] (C 2) 他の溶剤としては、沸点130℃以上160℃未満の溶剤、沸点160℃以上の溶剤であることが好ましく、具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)、プロピレングリコー

ルモノエチルエーテルアセテート(沸点158℃)などの分子内にアセテート構造を1つ含有する溶剤；プロピレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル(沸点155℃)、プロピレングリコールメチル-*n*-プロピルエーテル(沸点131℃)が例示できる。

沸点160℃以上の溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸エチル(沸点170℃)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル(沸点176℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート(沸点160℃)、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点213℃)、3-メトキシブチルエーテルアセテート(沸点171℃)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(沸点189℃)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(沸点162℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点220℃)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点175℃)、が例示できる。

[0081] 上記他の溶剤以外にも、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。また、本発明の組成物に使用される(C2)溶剤の具体例としては特開2011-221494号公報の段落番号0174~0178に記載の溶剤も挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0082] また、さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イ

ソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。これら溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明に用いることができる溶剤は、1種単独、または、2種を併用することが好ましく、2種を併用することがより好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類またはジアルキルエーテル類、ジアセテート類とジエチレングリコールジアルキルエーテル類、あるいは、エステル類とブチレングリコールアルキルエーテルアセテート類とを併用することがさらに好ましい。

[0083] 本発明の組成物における(C2)溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物100質量部当たり、70～95質量部であることが好ましく、80～95質量部であることがさらに好ましい。

[0084] 本発明における(C)溶剤の量は、感光性樹脂組成物の70質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限値は、99質量%以下であることが好ましい。

本発明における、(C1)溶剤と(C2)溶剤の配合比(質量比)は、0.1～10:99.9～90が好ましく、0.5～5:99.5～95がより好ましい。本発明で用いる感光性樹脂組成物の粘度は、2.0～8 mPa・sの範囲にあることが好ましく、2.5～6 mPa・sの範囲にあることがさらに好ましい。また、本発明における粘度は、25℃における粘度とする。

[0085] <塩基性化合物>

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

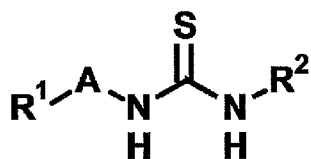
られる。これらの具体例としては、特開 2011-221494 号公報の段落番号 0204～0207 に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

これらの塩基性化合物は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

[0086] 本発明の組成物は、(D) 下記一般式 (4) で表される化合物を含むことが好ましい。

一般式 (4)

[化21]



(一般式 (4) 中、R¹は窒素原子を少なくとも 1 つ以上含む基を表し、A は 2 価の連結基を表し、R²は有機基を表す。)

[0087] R¹は窒素原子を少なくとも 1 つ以上含む基を表し、窒素原子を 1～3 つ含む基であることが好ましく、-NR³R⁴で表される基であることがより好ましい。

R¹は、1～10 つの炭素原子と、酸素原子、少なくとも 1 つ以上の窒素原子を含むヘテロ原子 1～3 つから構成される基であることが好ましい。この場合のヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子が挙げられ、酸素原子が好ましい。R¹は環状基であることが好ましく、5 員環または 6 員環の環状基であることがより好ましい。

R³および R⁴は、それぞれ、有機基を表す。有機基としては、アルキル基、アルケニル基、または、これらと、-O-、-S-および-N-の少なくとも 1 つの組み合わせからなる基が好ましい。R³および R⁴は、それぞれ、炭素数 1～3 の基であることが好ましい。R³および R⁴は、互いに結合して、環を形成していてもよく、環を形成していることが好ましい。

[0088] R¹の好ましい態様としては、以下の態様が挙げられる。

(1) R^1 が $-NR^3R^4$ で表される基であり、 R^3 と R^4 が互いに結合して環を形成している態様、または、 R^3 と R^4 が、それぞれ、脂肪族炭化水素基である態様。

(2) R^1 が $-NR^3R^4$ で表される基であり、 R^3 と R^4 が互いに結合して5員環または6員環を形成している態様、または、 R^3 と R^4 が、それぞれ、炭素数1～4の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である態様。

(3) R^1 が $-NR^3R^4$ で表される基であり、 R^3 と R^4 が互いに結合して2つ以上のヘテロ原子（少なくとも1つは窒素原子であり、残りは酸素原子または窒素原子が好ましい）を含む、5員環または6員環を形成している態様、または、 R^3 と R^4 が、それぞれ、炭素数1～4の直鎖の脂肪族炭化水素基である態様。

[0089] R^1 の具体例としては、例えば、モルホリノ基、ヒドラジノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、ピペリジル基、ピロリジニル基、ピラゾニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ピラジニル基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。中でも、モルホリノ基が好ましい。

[0090] R^2 は有機基を表す。有機基としては、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-O-$ および $-C(=O)-$ の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましい。 R^2 の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

R^2 は、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基、または、これらと $-O-$ および $-C(=O)-$ の少なくとも1つの組み合わせからなる基がさらに好ましい。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子が例示される。

R^2 がアルキル基である場合、炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基、または、環状アルキル基が好ましい。 R^2 が環状アルキル基である場合、5員環または6員環の環状アルキル基が好ましい。

R^2 がアリール基である場合、フェニル基およびナフチル基が例示され、フェニル基がより好ましい。

[0091] R^2 の好ましい態様としては、以下の態様が挙げられる。

(1) 炭素数1～4（好ましくは2または3）の直鎖のアルキレン基である態様。

[0092] Aは2価の連結基を示し、炭素数1～20の炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の炭化水素基がより好ましく、炭素数2～6の炭化水素基がさらに好ましい。炭化水素基としては、アルキレン基およびアリーレン基が例示され、アルキレン基が好ましい。

アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が例示される。アリーレン基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、ナフチレン基等が例示される。本発明では特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基またはプロピレン基がより好ましい。

[0093] Aの好ましい態様としては、以下の態様が挙げられる。

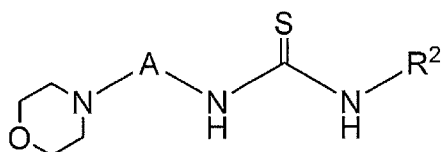
(1) 炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基、5員環または6員環の環状アルキル基、または、フェニル基である態様。

[0094] 一般式(4)で表される化合物は、上記 R^1 の好ましい態様、 R^2 の好ましい態様、Aの好ましい態様の組み合わせとなる態様が特に好ましい態様として例示される。

[0095] 一般式(4)で表される化合物は、一般式(4-2)で表されることが好ましい。

[0096] 一般式(4-2)

[化22]



(一般式(4-2)中、 R^2 は有機基を表し、Aは2価の連結基を表す。)

R^2 は、一般式(4)における R^2 と同義であり、好ましい範囲も同義である

。

Aは、一般式（４）におけるAと同義であり、好ましい範囲も同義である

。

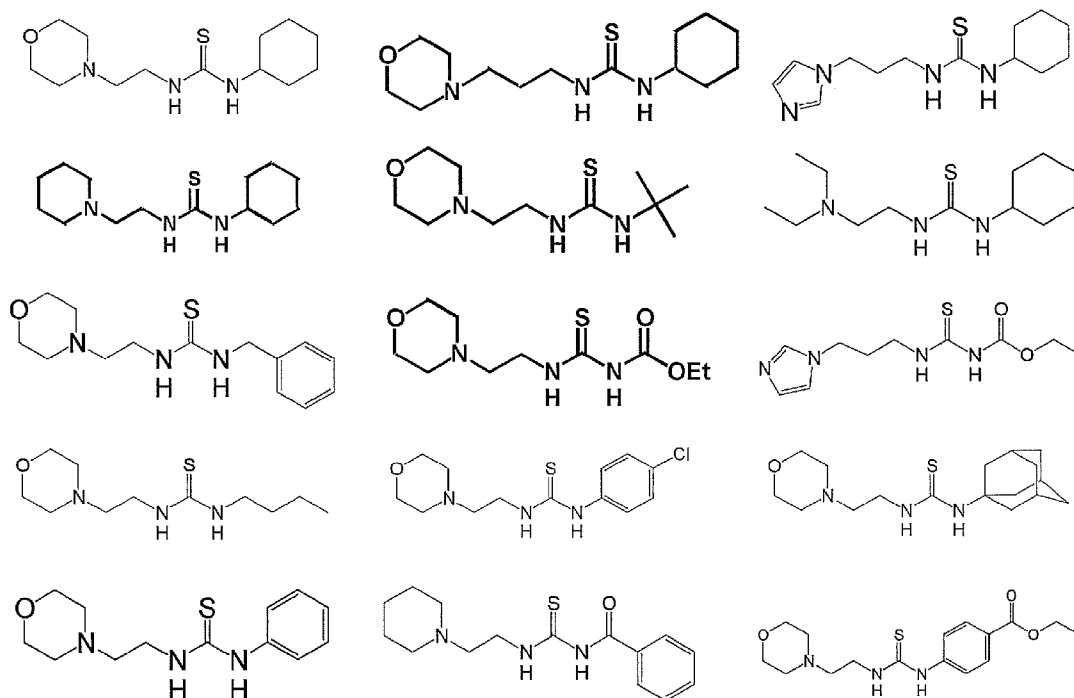
特に、一般式（４－２）において、以下の態様が好ましい。

（１）Aは炭素数１～４の直鎖のアルキレン基であり、R²は、直鎖、分岐、または環状のアルキル基である態様。

（２）Aは炭素数２または３のアルキレン基であり、R²は、炭素数２～６の直鎖、分岐、または環状のアルキル基である態様。

[0097] 一般式（４）の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定しない。なお、例示化合物中、Etはエチル基を表す。

[化23]



[0098] 本発明の組成物は、全固形分１００質量部に対し、（Ｄ）成分を０．００１～５質量部の割合で含むことが好ましく、０．００３～２質量部の割合で含むことがより好ましく、０．００５～１質量部の割合で含むことがさらに好ましい。（Ｄ）成分は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。

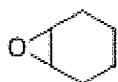
2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0099] < (E) 脂環式エポキシ化合物 >

本発明の組成物は、架橋剤として脂環式エポキシ化合物を含有することが好ましい。脂環式エポキシ化合物は、酸発生剤による酸を素早くトラップするため、かかる化合物を配合することにより、感度、線幅安定性、解像性および矩形性に優れた感光性樹脂組成物となると考えられる。

本発明で用いる脂環式エポキシ化合物が有する脂環式エポキシ基としては、特に限定されず、例えば環状脂肪族炭化水素に直接付加した脂環式エポキシ基などが例示され、環状脂肪族炭化水素としては、3～10員環が好ましく、5～6員環がより好ましい。中でも、好ましくは下記で表される脂環式エポキシ基である。

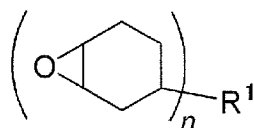
[化24]



[0100] 脂環式エポキシ化合物は、下記一般式(6)で表されることが好ましい。

[化25]

一般式(6)



(一般式(6)中、 n は1～4の整数を表す。 R^1 は炭素数1～15の有機基を表す。)

[0101] R^1 は炭素数1～15の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していても良い。また、 R^1 は n 価の連結基である。

[0102] R^1 の有機基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。有機

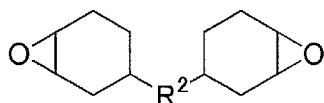
基は、炭化水素基または、炭化水素基と、シリル基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-NR-$ （ R は、水素原子または炭素数1～7のアルキル基を表す。）の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-O-$ および／または $-CO-$ の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～4が好ましい。1つの有機基に2以上の炭化水素基が含まれていてもよい。

[0103] 脂環式エポキシ化合物におけるエポキシ基が開環すると、酸発生剤によって酸が発生したときに、開環したエポキシ基がポリマーが有する官能基等と結合し、脂環式エポキシ化合物の自由度が失われることがある。このため、エポキシ基の数は少ない方が好ましい。 n は1～4の整数を表し、1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

[0104] 脂環式エポキシ化合物の好ましい態様としては、下記一般式（6-2）で表される化合物が例示される。

[化26]

一般式（6-2）



（一般式（6-2）中、 R^2 は炭素数1～15の有機基を表す。）

R^2 は炭素数1～15の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していても良い。また、 R^2 は2価の連結基である。

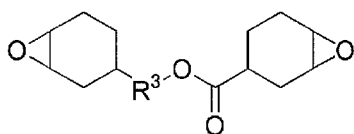
[0105] R^2 の有機基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。有機基は、炭化水素基または、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-NR-$ （ R は、水素原子または炭素数1～7のアルキル基を表す。）の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭

化水素基と、 $-O-$ および／または $-CO-$ の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～4が好ましい。1つの有機基に2以上の炭化水素基が含まれていてもよい。炭化水素基はアルキレン基が好ましい。

[0106] 脂環式エポキシ化合物の好ましい態様としては、下記一般式(6-3)で表される化合物も例示される。

[化27]

一般式(6-3)



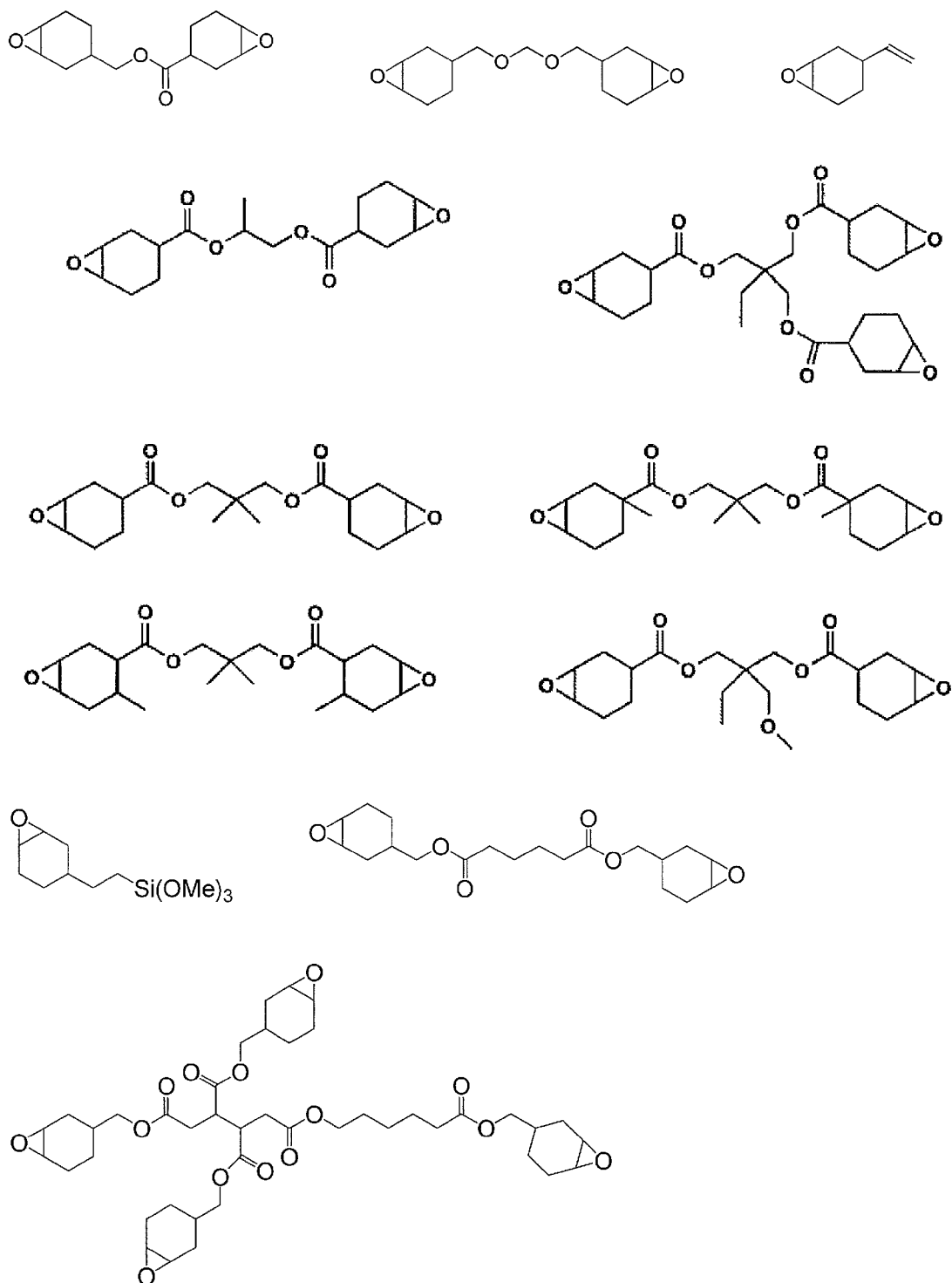
(一般式(6-3)中、 R^3 は炭素数1～15の有機基を表す。)

R^3 は炭素数1～15の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していても良い。また、 R^3 は2価の連結基である。

[0107] R^3 の有機基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。有機基は、炭化水素基または、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-NR-$ (R は、水素原子または炭素数1～7のアルキル基を表す。)の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-O-$ および／または $-CO-$ の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～4が好ましい。1つの有機基に2以上の炭化水素基が含まれていてもよい。炭化水素基はアルキレン基が好ましい。

[0108] 上記式(6)～(6-3)の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されるものではない。

[化28]



[0109] 本発明で用いる脂環式エポキシ化合物は、その製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年、Ed. by Alfred Hasfner, The chemis

try of heterocyclic compounds—Small Ring Heterocycles part3 oxiranes, John&Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平1-100378号、特許第2906245号、特許第2926262号の各公報等の文献を参考にして合成できる。

[0110] 本発明で用いる脂環式エポキシ化合物の分子量は、1000未満であることが好ましく、500未満であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。下限値については、特に定めるものではないが、通常、100以上である。

[0111] 本発明の組成物中における脂環式エポキシ化合物の添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.05～5質量部であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましく、0.1～1.5質量部であることがさらに好ましい。脂環式エポキシ化合物は複数を併用することもでき、その場合は脂環式エポキシ化合物を全て合算して含有量を計算する。

[0112] <その他の成分>

本発明の組成物には、上記成分に加えて、必要に応じて、(F)アルコキシシラン化合物、(G)架橋剤、(H)増感剤、(J)界面活性剤、(K)酸化防止剤、を好ましく加えることができる。さらに本発明の組成物には、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、紫外線吸収剤、増粘剤、および、有機または無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。その他の成分として特開2011-221494号公報の[0180][0228]記載の化合物を挙げることができる。

[0113] (F)アルコキシシラン化合物

本発明の組成物は、(F)アルコキシシラン化合物(「(F)成分」とも

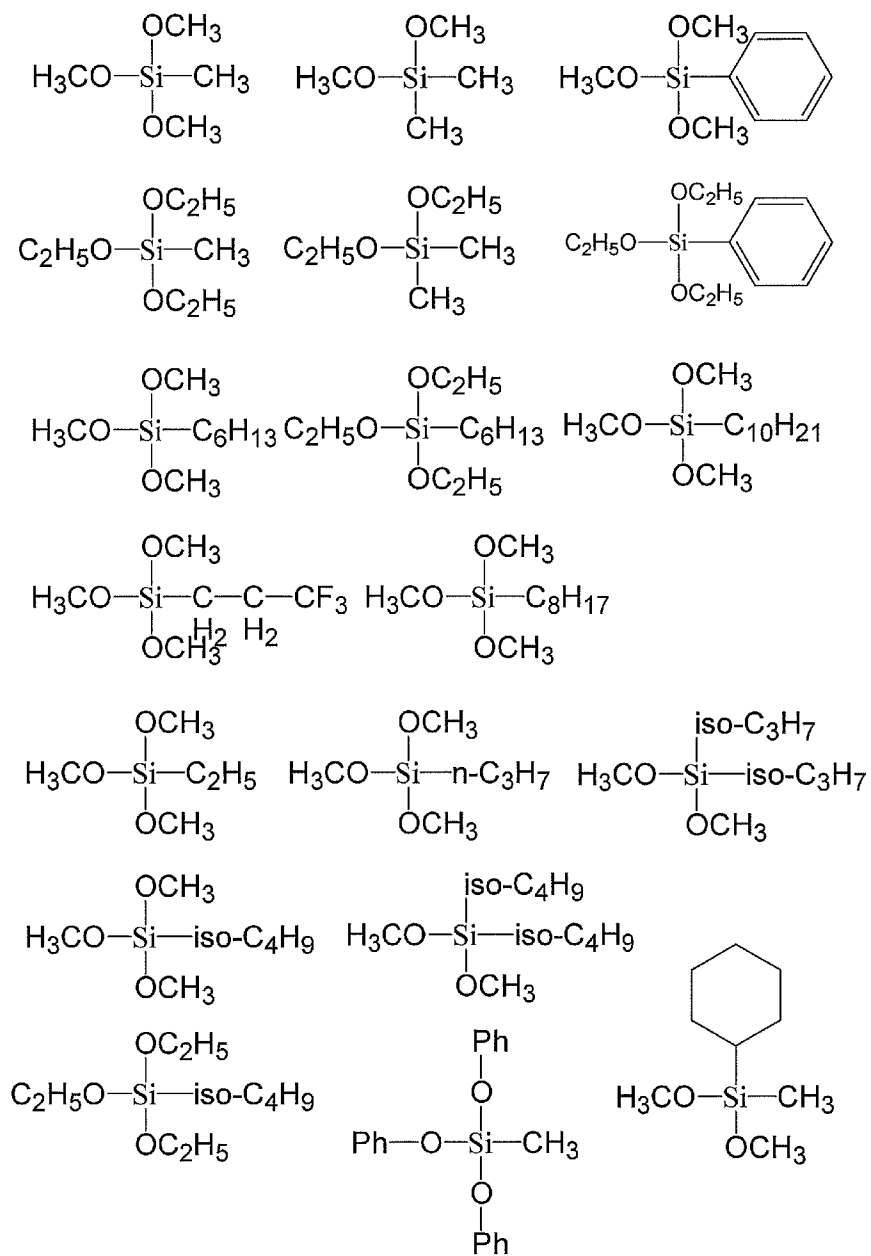
いう)を含有することが好ましい。アルコキシシラン化合物を用いると、本発明の組成物により形成された膜と基板との密着性をより向上できたり、本発明の組成物により形成された膜の性質を調整することができる。アルコキシシラン化合物としては、ジアルコキシシラン化合物またはトリアルコキシシラン化合物が好ましく、トリアルコキシシラン化合物がより好ましい。アルコキシシラン化合物が有するアルコキシ基の炭素数は1～5が好ましい。

本発明の組成物に用いることができる(F)アルコキシシラン化合物は、基材となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、モリブデン、チタン、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物であることが好ましい。具体的には、公知のシランカップリング剤等も有効である。

シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランがさらに好ましく、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランがよりさらに好ましい。

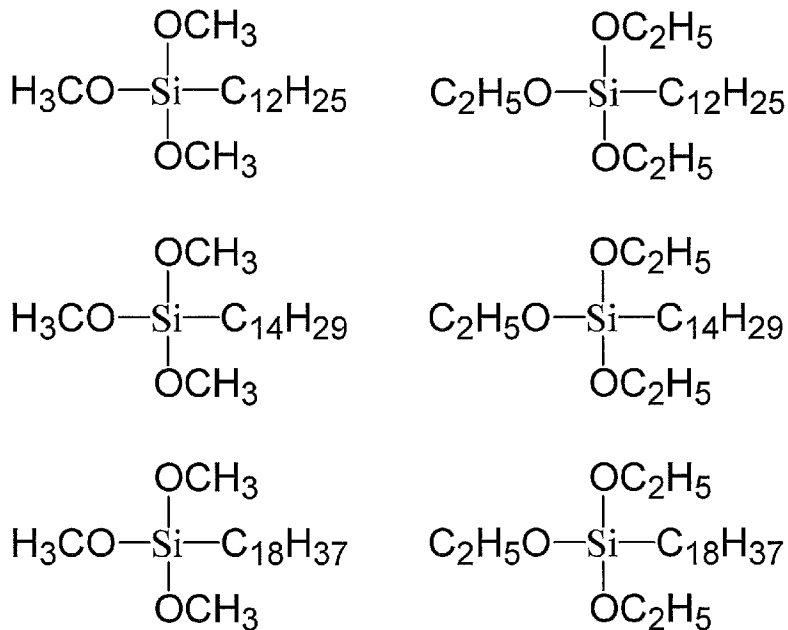
[0114] また、下記の化合物も好ましく採用できる。

[化29]



[0115]

[化30]



[0116] 上記において、Phはフェニル基である。

[0117] 本発明の組成物における（F）アルコキシシラン化合物は、上記に限定することなく、公知のものを使用することができる。アルコキシシラン化合物は1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明の組成物における（F）アルコキシシラン化合物の含有量は、感光性組成物中の全固形分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0118] （G）架橋剤

本発明の組成物は、必要に応じ、上述した化合物以外の架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を添加することにより、本発明の組成物により得られる硬化膜をより強固な膜とすることができる。

架橋剤としては、特開2013-210607号公報の段落番号0157～0168の援用記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0119] （H）増感剤

本発明の組成物は、(B)一般式(3)で表わされる化合物との組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、増感剤を含有することが好ましい。増感剤は、活性光線または放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ350nmから450nmの波長域のいずれかに吸収波長を有する化合物を挙げることができる。

[0120] 多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、3,7-ジメトキシアントラセン、9,10-ジプロピルオキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサントン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、ローダシアニン類、オキソノール類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アクリドン類（例えば、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、10-ブチルアクリドン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、スチリル類、ベーススチリル類（例えば、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]ベンゾオキサゾール）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン、2,3,6,7-テトラヒドロ-9-メチル-1H,5H,11H[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-ノン）。

これら増感剤の中でも、多核芳香族類、アクリドン類、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類が好ましく、多核芳香族類がより好ましい。多核

芳香族類の中でもアントラセン誘導体が最も好ましい。

[0121] 本発明の組成物中における増感剤の添加量は、感光性樹脂組成物の光酸発生剤100質量部に対し、0～1000質量部であることが好ましく、10～500質量部であることがより好ましく、50～200質量部であることがさらに好ましい。

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0122] (J) 界面活性剤

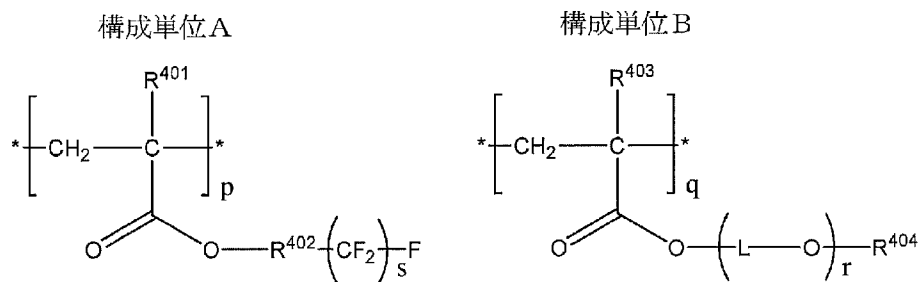
本発明の組成物は、(J) 界面活性剤を含有してもよい。(J) 界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（JEMCO社製）、メガファック（DIC（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子（株）製）、PolyFox（OMNOVA社製）、SH-8400（東レ・ダウコーニングシリコーン）等の各シリーズを挙げることができる。

また、界面活性剤として、下記一般式（J-1）で表される構成単位Aおよび構成単位Bを含み、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[0123] 一般式（J-1）

[化31]

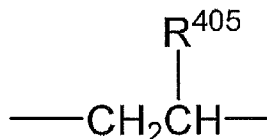


(式(J-1)中、 R^{401} および R^{403} はそれぞれ、水素原子またはメチル基を表し、 R^{402} は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^{404} は水素原子または炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、Lは炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、pおよびqは重合比を表す質量百分率であり、pは10質量%以上80質量%以下の数値を表し、qは20質量%以上90質量%以下の数値を表し、rは1以上18以下の整数を表し、sは1以上10以下の整数を表す。)

[0124] 上記Lは、下記一般式(J-2)で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。一般式(J-2)における R^{405} は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2または3のアルキル基がより好ましい。pとqとの和($p+q$)は、 $p+q=100$ 、すなわち、100質量%であることが好ましい。

[0125] 一般式(J-2)

[化32]



[0126] 上記共重合体の重量平均分子量(Mw)は、1,500以上5,000以下がより好ましい。

[0127] これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の組成物における（Ｊ）界面活性剤の添加量は、配合する場合、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、１０質量部以下であることが好ましく、０．００１～１０質量部であることがより好ましく、０．０１～３質量部であることがさらに好ましい。

[0128] （Ｋ）酸化防止剤

本発明の組成物は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、または、分解による膜厚減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。

このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、アミド類、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤、ヒドラジド系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合してもよい。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブＡＯ－１５、アデカスタブＡＯ－１８、アデカスタブＡＯ－２０、アデカスタブＡＯ－２３、アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－３７、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－５１、アデカスタブＬＡ－５２、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－７０、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＬＡ－８１、アデカスタブＡＯ－３３０、アデカスタブＡＯ－４１２Ｓ、アデカスタブＡＯ－５０３、アデカスタブＡ－６１１、アデカスタブＡ－６１２、アデカスタブＡ－６１３、アデカスタブＰＥＰ－４Ｃ、アデカスタブＰＥＰ－８、アデカスタブＰＥＰ－８Ｗ、アデカスタブＰＥＰ－２４Ｇ、アデカスタブＰＥＰ－３６、アデカスタブＰＥＰ－３６Ｚ、アデカスタブＨＰ－１０、アデカスタブ２１１２、アデカ

スタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP、アデカスタブCDA-1、アデカスタブCDA-6、アデカスタブZS-27、アデカスタブZS-90、アデカスタブZS-91（以上、（株）ADEKA製）、イルガノックス245FF、イルガノックス1010FF、イルガノックス1010、イルガノックスMD1024、イルガノックス1035FF、イルガノックス1035、イルガノックス1098、イルガノックス1330、イルガノックス1520L、イルガノックス3114、イルガノックス1726、イルガフォス168、イルガモッド295、チヌビン144（BASF（株）製）、Santonox R（モンサント社）などが挙げられる。このほか、特開2011-227106号公報の段落0108～0116に記載の化合物も挙げることができる。中でも、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-80、イルガノックス1726、イルガノックス1035、イルガノックス1098が挙げられる。

を好適に使用することができる。

[0129] 酸化防止剤の含有量は、配合する場合、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがより好ましく、0.5～4質量%であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、且つ、パターン形成時の感度も良好となる。

また、酸化防止剤以外の添加剤として、“高分子添加剤の新展開（（株）日刊工業新聞社）”に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の組成物に添加してもよい。

[0130] (L) 紫外線吸収剤

本発明の組成物には、紫外線吸収剤を用いることができる。紫外線吸収剤を用いることで、表面が平滑でない基板上でのパターンニングの際のレジストパターンの直線性がより良好となる。

本発明で用いることのできる紫外線吸収剤としては、光酸発生剤の感光波

長に吸光度を有するものであれば周知のものを用いることができる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、スチルベン系、クマリン系、アントラセン系、アゾ染料、パラロゾール酸、クルクミン等を用いることができる。これらの中でも、ベンゾフェノン系、アゾ染料、クルクミン等が素材の溶解性、現像性の観点から好ましい。

紫外線吸収剤の具体例としては、例えば特開 2010-059267 号公報の段落 0080 の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

感光性樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分 100 質量部に対し、0.01～20 質量部が好ましく、0.1～5 質量部がより好ましく、0.5～2 質量部がさらに好ましい。

紫外線吸収剤は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を混合してもよい。紫外線吸収剤を 2 種類以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0131] 〔酸増殖剤〕

本発明の組成物は、感度向上を目的に、酸増殖剤を用いることができる。

本発明に用いることができる酸増殖剤は、酸触媒反応によってさらに酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、1 回の反応で 1 つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、 pK_a として 3 以下であるのが好ましく、特に 2 以下であるのが好ましい。

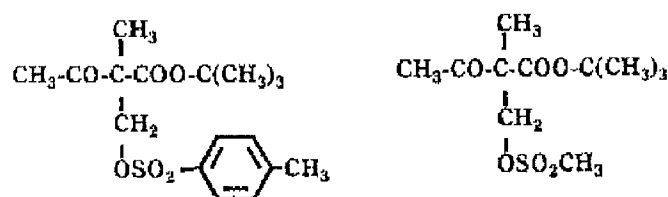
酸増殖剤の具体例としては、特開平 10-1508 号公報の段落番号 0203～0223、特開平 10-282642 号公報の段落番号 0016～0055、および、特表平 9-512498 号公報第 39 頁 12 行目～第 47

頁 2 行目に記載の化合物を挙げることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などのpKaが3以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。

具体的には

[化,33]



等を挙げることができる。

酸増殖剤の感光性組成物への含有量は、配合する場合、光酸発生剤１００質量部に対して、１０～１，０００質量部とするのが、露光部と未露光部との溶解コントラストの観点から好ましく、２０～５００質量部とするのがさらに好ましい。酸増殖剤は、１種類のみ含んでいても良いし、２種類以上含んでいても良い。２種類以上含む場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0132] [現像促進剤]

本発明の組成物は、現像促進剤を含有することができる。

現像促進剤としては、特開２０１２－０４２８３７号公報の段落番号０１
 ７１～０１７２の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる

[0133] 現像促進剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

本発明の組成物における現像促進剤は、配合する場合、感度と残膜率の観点から、感光性組成物の全固形分100質量部に対し、0～30質量部が好

ましく、0.1～20質量部がより好ましく、0.5～10質量部であることが最も好ましい。現像促進剤を2種類以上含む場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、その他の添加剤としては特開2012-8223号公報の段落番号0120～0121に記載の熱ラジカル発生剤、WO2011/136074A1に記載の窒素含有化合物および熱酸発生剤も用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0134] <感光性樹脂組成物の調製方法>

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、攪拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、孔径0.2 μm のフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

[0135] [パターンの製造方法]

次に、本発明のパターンの製造方法を説明する。

本発明のパターンの製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- (1) 基板の少なくとも一方の面に、本発明の用感光性樹脂組成物を塗布する工程
- (2) 乾燥により有機溶剤を揮発させ、感光性樹脂組成物層を形成する工程
- (3) 上記感光性樹脂組成物層を露光する工程
- (4) 露光された上記感光性樹脂組成物層を現像する工程

[0136] さらに、本発明では、上記パターンの製造方法で得られたパターンを用いてエッチングにより、パターンを形成するパターンの製造方法も開示する。すなわち、上記パターンの製造方法でパターンを形成する工程、(5)得られたパターンをエッチング用レジストとして用いてエッチングを行う工程、および(6)上記エッチングを行ったパターンをプラズマ処理または薬品処理により除去する工程、を含む、パターンの製造方法を開示する。

[0137] (1)の塗布工程では、本発明の組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿

潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布する前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、さらに基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する傾向にある。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気の中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

上記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられ、例えばクロム膜、モリブデン膜、モリブデン合金膜、タンタル膜、タンタル合金膜、タングステン膜、タングステン合金膜、酸化錫をドーピングした酸化インジウム（ITO、IZO）膜や酸化錫膜、Ni、Cu、Fe、Al、などのメタル基板；石英（SiO_x）、ガラス、窒化珪素膜、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコン膜、IGZOなどの酸化物半導体膜、SOG、液晶素子製造用のガラス角基板などのシリコン基板；紙、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、有機EL表示装置に用いられるその他のポリマー基板などのポリマー基板；セラミック材料、Ti基板、Al基板などを用いることができる。その中でも本発明では、ITO基板、モリブデン基板、シリコン基板、SiO_x基板、SiN_x基板、Cu基板、または、Al基板であることが好ましく、ITO基板、モリブデン基板、SiO_x基板、SiN_x基板またはシリコン基板であることがより好ましい。

基板の形状は、板状でもよいし、ロール状でもよい。また、エッチングする無機膜の厚みには限定がなく、表意面の数nmのみの膜でもよいし、基材全体の材質でもよい。また、基材表面が上記材質（基板）の複合表面になっている場合でもよい。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピニング等の方法を用いることができる。さらに、特開2009-145395号公

報に記載されているような、所謂プリウエット法を適用することも可能である。

塗布したときのウエット膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、通常は0.5～10 μ mの範囲で使用される。

[0138] (2)の乾燥工程では、塗布された上記の膜から、減圧（バキューム）および／または加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる乾燥工程の加熱条件は、好ましくは70～130℃で30～300秒間程度である。温度と時間が上記範囲である場合、パターンの密着性がより良好で、且つ残渣もより低減できる傾向にある。

[0139] (3)の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、LED光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、g線（436nm）、i線（365nm）、h線（405nm）などの波長300nm以上450nm以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レーザー露光、など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、上記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「PEB」ともいう。）を行うことができる。PEBにより、酸分解性基からのカルボキシル基またはフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。

P E Bを行う場合の温度は、30℃以上130℃以下であることが好ましく、40℃以上110℃以下がより好ましく、50℃以上100℃以下が特に好ましい。

ただし、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、カルボキシル基またはフェノール性水酸基を生じるため、必ずしもP E Bを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0140] マスクを使用して露光する場合は、通常のマスキのほか、ハーフトーンマスクを用いることもできる。

<ハーフトーン位相差マスク>

ハーフトーン（H T）位相差マスクは、露光時のパターン周辺部への回折光を、逆位相の光によってキャンセルさせるマスクを言う。ハーフトーン（H T）位相差マスク30は、透明基材32上に、露光パターンの外周に特定の透過率の位相シフト部（位相変更膜31）を設けたものが用いられる。これを利用した露光形態を模式的に図3に示した。図3中、sは透過部を、kは露光部（基板）を、33は光強度分布を、34は光振幅分布（正位相）を、35は光振幅分布（逆位相）をそれぞれ示している。同図からも分かる通り、この露光形態によれば、波形の反転した光が互いに隣接して照射されるため、パターンのエッジ部分の光量差が大きくなり、露光解像度を向上させることができる。このような露光方式を採用した加工方法は知られており、例えば、特開2010-8868号公報、特開2007-241136号公報に記載された手順や条件を参考にすることができる。なお、本発明に適用されるハーフトーン位相差マスクの形態は特に限定されず、例えば、位相シフト層が透過率調整層と位相調整層とに別れた積層型のマスクであってもよい。

また、上述のとおり、ハーフトーン位相差マスクとは、透過部と位相シフト部を有するマスクのことを指すが、本発明においては、透過部、位相シフト部を有するマスクのほか、透過部、位相シフト部、遮光部を有するマスク

を用いてもよい。

[0141] (4) の現像工程では、遊離したカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する共重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像する。アルカリ性現像液に溶解しやすい酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成する。

現像工程で使用する現像液には、塩基性化合物の水溶液が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類；コリン等の（ヒドロキシアルキル）トリアルキルアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどのケイ酸塩類；エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等の脂環式アミン類を使用することができる。

これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン（2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド）が好ましい。

また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤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。

- [0142] 現像液のpHは、9.0～15.0が好ましく、10.0～14.0がより好ましい。現像液の濃度は0.1～20質量%が好ましく、0.1～5.0質量%がより好ましい。

現像時間は、好ましくは30～180秒間であり、また、現像の手法は液盛り法、ディップ法、シャワー法等の何れでもよい。現像後は、流水洗浄を30～300秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。現像の後に、リンス工程を行うこともできる。リンス工程では、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している現像液除去、現像残渣除去を行う。リンス方法は公知の方法を用いることができる。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げる事ができる。

- [0143] (5)の工程で、レジストパターンをマスクとして上記基板をエッチングする方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

- [0144] 本発明のパターンの製造方法は、(6)上記レジストパターンを除去する工程を含んでいてもよい。上記レジストパターンを除去する方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。レジストパターンの除去は、プラズマ処理または薬品処理により行われることが好ましい。

- [0145] [硬化膜]

本発明では、(4)現像する工程後、現像により得られた未露光領域に対応するパターンについて、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば、100～250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～60分間、オーブンならば30～90分間、加熱処理をすることにより、硬度等に優れた硬化膜を形成することができる。

また、加熱処理を行う際は、窒素雰囲気下で行うことにより、硬化膜の透明性を向上させることもできる。

なお、加熱処理に先立ち、硬化膜がパターン状に形成した基板に活性光線により再露光した後、加熱することもできる。

- [0146] 再露光する工程における露光は、上記露光する工程と同様の手段により行

例えばよいが、上記再露光する工程では、基板の本発明の組成物により膜が形成された側に対し、全面露光を行うことが好ましい。再露光する工程の好ましい露光量としては、 $100 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

[0147] [パターン]

本発明のパターンは、本発明の組成物を硬化して得られたレジストパターンをマスクとして用いて、上記基板をエッチングして得られたパターンである。本発明のパターンはITO、モリブデン、シリコン、 SiO_x 、 SiN_x 、Cu、または、Alであることが好ましく、ITO、モリブデン、 SiO_x 、 SiN_x またはシリコンであることがより好ましい。

本発明の組成物は感度、解像性および露光マージンに優れ、各種基板表面の材質に対する密着性に優れるため、矩形性に優れたレジストパターンが得られる。本発明のパターンは、上記レジストパターンを用いる本発明のパターンの製造方法で得られるため、微細加工することができ、有機EL表示装置や液晶表示装置を高精細な表示特性とすることができる。

[0148] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成された機能性無機膜のパターンを具備することを特徴とする。すなわち、本発明のパターンの製造方法によって製造されたパターンを有することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成された機能性無機膜のパターンを有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備するTFT (Thin-Film Transistor) の具体例としては、アモルファスシリコン-TFT、低温ポリシリコン-TFT、酸化物半導体TFT等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのTFTに組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはTN (Tw

isted Nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、IPS (In-Plane-Switching) 方式、FFS (Frings Field Switching) 方式、OCB (Optical Compensated Bend) 方式などが挙げられる。

パネル構成においては、COA (Color Filter on Array) 方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開2005-284291号公報の有機絶縁膜(115)や、特開2005-346054号公報の有機絶縁膜(212)として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向方などが挙げられる。また、特開2003-149647号公報や特開2011-257734号公報に記載のPSA (Polymer Sustained Alignment) 技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物および本発明の硬化膜は、上記用途に限定されず種々の用途に使用することができる。例えば、平坦化膜や層間絶縁膜以外にも、カラーフィルターの保護膜や、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサーや固体撮像素子においてカラーフィルター上に設けられるマイクロレンズ等に好適に用いることができる。

図2は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置10の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置10は、背面にバックライトユニット12を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた2枚のガラス基板14、15の間に配置されたすべての画素に対応するTFT16の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜17中に形成されたコンタクトホール18を通して、画素電極を形成するITO透明電極19が配線されている。ITO透明電極19の上には、液晶20の層とブラックマトリックスを配置したRGBカラーフ

ィルター２２が設けられている。

バックライトの光源としては、特に限定されず公知の光源を用いることができる。例えば白色ＬＥＤ、青色・赤色・緑色などの多色ＬＥＤ、蛍光灯（冷陰極管）、有機ＥＬなどを挙げる事ができる。

また、液晶表示装置は、３Ｄ（立体視）型のものとしたり、タッチパネル型のものとしたりすることも可能である。さらにフレキシブル型にすることも可能である。

[0149] [有機ＥＬ表示装置]

本発明の有機ＥＬ表示装置は、感光性樹脂組成物を用いて形成された機能性無機膜のパターンを具備することを特徴とする。すなわち、本発明のパターンの製造方法によって製造されたパターンを有することを特徴とする。

本発明の有機ＥＬ表示装置としては、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された機能性無機膜のパターンを有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備するＴＦＴ（Thin-Film Transistor）の具体例としては、アモルファスシリコン－ＴＦＴ、低温ポリシリコン－ＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

図１は、有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図である。ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示している。

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜３が形成されている。絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０ μm ）が絶縁膜３上に形成されている。配線２は、ＴＦＴ１間または、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

さらに、配線 2 の形成による凹凸を平坦化するために、配線 2 による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜 3 上に平坦化層 4 が形成されている。

平坦化膜 4 上には、ボトムエミッション型の有機 EL 素子が形成されている。すなわち、平坦化膜 4 上に、ITO からなる第一電極 5 が、コンタクトホール 7 を介して配線 2 に接続させて形成されている。また、第一電極 5 は、有機 EL 素子の陽極に相当する。

第一電極 5 の周縁を覆う形状の絶縁膜 8 が形成されており、この絶縁膜 8 を設けることによって、第一電極 5 とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

さらに、図 1 には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面に Al から成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機 EL 素子にこれを駆動するための TFT 1 が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機 EL 表示装置が得られる。

[0150] 本発明の組成物は、画素の矩形性が良好であるため、本発明の組成物を用いて形成されたレジストパターンを MEMS デバイスの隔壁などとして使用される。このような MEMS 用デバイスとしては、例えば SAW フィルター、BAW フィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バイオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表 2007-522531 号公報、特開 2008-250200 号公報、特開 2009-263544 号公報等に例示されている。

実施例

[0151] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0152] 以下の合成例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

MAEVE：メタクリル酸 1-エトキシエチル

MATHF：メタクリル酸テトラヒドロ-2H-フラン-2-イル

PHS：パラヒドロキシスチレン

BzMA：（ベンジルメタクリレート）（和光純薬社製）

MMA：メチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸（和光純薬工業社製）

HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート（和光純薬社製）

EDM：（ジエチレングリコールエチルメチルエーテル）（東邦化学工業社製）

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

V-65：2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業製）

V-601：ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（和光純薬工業製）

[0153] <（A）重合体成分>

<<合成例 1：A-1 の合成>>

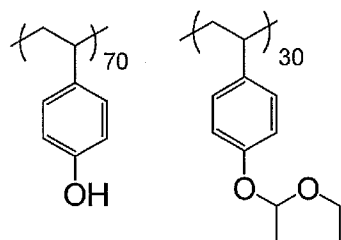
アルカリ可溶性樹脂（VP-8000 日本曹達（株）社製）20 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）320 g をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル24 g およびp-トルエンスルホン酸0.35 gを加え、室温にて1時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを0.28 g加えて反応を止めた。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性樹脂であるA-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11,000であった。また、多分散度は、1.13であった。

A-1の構造は、p-ヒドロキシスチレンの1-エトキシエチル保護体／

p-ヒドロキシスチレン共重合体（30モル％／70モル％）である。

[化34]

A-1



[0154] <<合成例2：A-2の合成>>

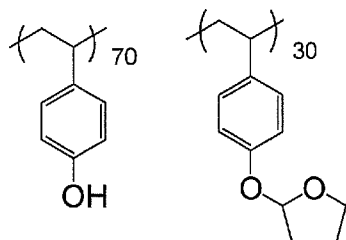
アルカリ可溶性樹脂（VP-8000 日本曹達（株）社製）15.6g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）100gをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、2,3-ジヒドロフラン2.7gおよびp-トルエンスルホン酸0.015gを加え、室温にて2時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを0.090g加えて反応を止めた。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水を留去し、保護率25モル％の可溶性樹脂であるA-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12,000であった。また、多分散度は、1.13であった。

A-2の構造は、p-ヒドロキシスチレンの2-テトラヒドロフラニル保護体／p-ヒドロキシスチレン共重合体（30モル％／70モル％）である。

。

[化35]

A-2



[0155] << A-3 の合成 >>

共重合体である A-3 を以下のごとく合成した。

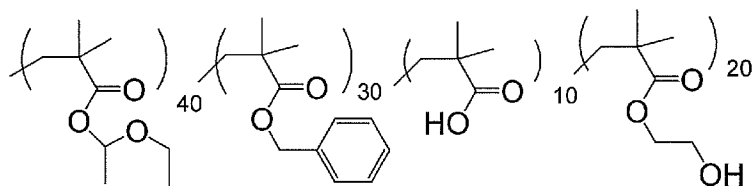
エチルビニルエーテル 144.2 部 (2 モル当量) にフェノチアジン 0.5 部を添加し、反応系中を 10℃以下に冷却しながらメタクリル酸 86.1 部 (1 モル当量) を滴下後、室温 (25℃) で 4 時間攪拌した。p-トルエンスルホン酸ピリジニウム 5.0 部を添加後、室温で 2 時間攪拌し、一夜室温放置した。反応液に炭酸水素ナトリウム 5 部および硫酸ナトリウム 5 部を添加し、室温で 1 時間攪拌し、不溶物を濾過後 40℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点 (b.p.) 43~45℃/7 mmHg 留分のメタクリル酸 1-エトキシエチル (MA EVE) 134.0 部を無色油状物として得た。

得られたメタクリル酸 1-エトキシエチル (63.28 部 (0.4 モル当量))、BzMA (52.83 部 (0.3 モル当量))、MAA (8.61 部 (0.1 モル当量))、HEMA (26.03 部 (0.2 モル当量)) および EDM (110.8 部) の混合溶液を窒素気流下、70℃に加熱した。この混合溶液を攪拌しながら、ラジカル重合開始剤 V-65 (商品名、和光純薬工業 (株) 製、4 部) および EDM (100.0 部) の混合溶液を 2.5 時間かけて滴下した。滴下が終了してから、70℃で 4 時間反応させることにより、重合体の EDM 溶液 (固形分濃度: 40%) を得た。

得られた A-3 のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量は、15,000 であった。

[化36]

A-3 :



[0156] (MATHF の合成)

メタクリル酸 (86 g、1 mol) を 15℃に冷却しておき、カンファ-

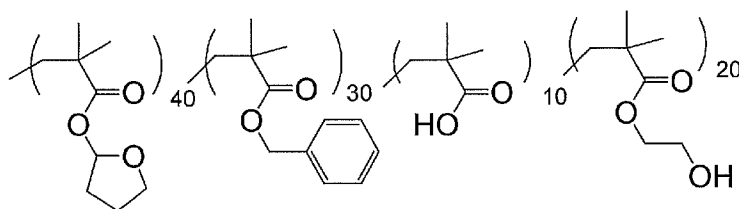
スルホン酸（４．６ｇ、０．０２ｍｏｌ）添加した。その溶液に、２－ジヒドロフラン（７１ｇ、１ｍｏｌ、１．０当量）を滴下した。１時間攪拌した後に、飽和炭酸水素ナトリウム（５００ｍＬ）を加え、酢酸エチル（５００ｍＬ）で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、不溶物を濾過後４０℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（ｂｐ．）５４～５６℃／３．５ｍｍＨｇ留分のメタクリル酸テトラヒドロ－２Ｈ－フラン－２－イル（ＭＡＴＨＦ）１２５ｇを無色油状物として得た（収率８０％）。

[0157] <<Ａ－４の合成>>

Ａ－３の合成と同様にして、Ａ－４も合成した。

Ａ－４

[化37]



[0158] <<他の重合体の合成>>

使用した各モノマーおよびその使用量を、下記表に記載のものに変更した以外は、重合体Ａ－３の合成と同様にして、他の共重合体を合成した。

[0159] [表1]

重合体	(a2)モノマー		その他のモノマー1		その他のモノマー2		その他のモノマー3	
	種類	モル当量	種類	モル当量	種類	モル当量	種類	モル当量
A-3	MAEVE	40	BzMA	30	HEMA	20	MAA	10
A-4	MATHF	40	BzMA	30	HEMA	20	MAA	10
A-5	MATHF	66	MMA	21	MAA	13		
A-6	MATHF	80			MAA	20		
A-7	MATHF	66	BzMA	21	MAA	13		

[0160] <（Ｂ）一般式（３）で表される化合物>

<<Ｂ－１の合成>>

ｏ－アミノチオフェノール（和光純薬製）５．０ｇとピバロイルアセトニトリル（東京化成製）５．０ｇを混合し、１２０℃で２時間攪拌した。放冷後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体Ｂ－１

Aを5.7 g得た。

THF (3 mL) と B-1 A (5.6 g) を混合し、氷冷下 2 M 塩酸/THF 溶液 24 mL、次いで亜硝酸イソペンチル (和光純薬製) (3.4 g) を滴下し、室温まで昇温後 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗 B-1 B を得た。

中間体粗 B-1 B をアセトン (20 mL) と混合し、氷冷下でトリエチルアミン (和光純薬製) (4.9 g)、p-トルエンスルホニルクロリド (東京化成製) (5.9 g) を添加後、室温まで昇温して 1 時間攪拌した。得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗 B-1 を得た。粗 B-1 をメタノールでリサラリー後、ろ過、乾燥して B-1 (6.0 g) を得た。

[0161] なお、B-1 の¹H-NMR スペクトル (300 MHz、CDCl₃) は、 $\delta = 8.1-8.0$ (m, 1H), 7.9 (d, 2H), 7.9-7.8 (m, 1H), 7.6-7.5 (m, 2H), 7.4 (d, 2H), 2.4 (s, 3H), 1.4 (s, 9H) であった。

[0162] <<B-2 の合成>>

B-1 の合成におけるピバロイルアセトニトリルをベンゾイルアセトニトリル (東京化成製) に変更した以外は B-1 と同様にして、B-2 を合成した。

[0163] なお、B-2 の¹H-NMR スペクトル (300 MHz、CDCl₃) は、 $\delta = 8.0$ (m, 1H), 7.9-7.8 (m, 5H), 7.7-7.6 (m, 1H), 7.5-7.4 (m, 4H), 7.4 (d, 2H), 2.4 (s, 3H) であった。

[0164] <<B-3~B-5、B-13~B-15 の合成>>

B-1 の合成にならって、常法に従い合成した。

[0165] <<B-6 の合成>>

2-アミノフェノール (東京化成製) 3.0 g と 4,4-ジメチル-3-

オキソ吉草酸メチル（和光純薬製）8.7 gを混合し、p-トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬製）0.5 gを添加して窒素雰囲気下120℃で2時間加熱した。放冷後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体B-6Aを4.4 g得た。

B-6A（2.0 g）とp-キシレン（10 mL）を混合し、p-トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬製）0.3 gを添加して140℃で6時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-6Bを得た。

THF（1.5 mL）と粗B-6B全量を混合し、氷冷下2 M塩酸/THF溶液8.5 mL、次いで亜硝酸イソペンチル（和光純薬製）（1.2 g）を滴下し、室温まで昇温後2時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗B-6Cを得た。

中間体粗B-6C（1.0 g）をアセトン（10 mL）と混合し、氷冷下でトリエチルアミン（和光純薬製）（0.74 g）、p-トルエンスルホンクロリド（東京化成製）（1.0 g）を添加後、室温まで昇温して1時間攪拌した。得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-6を得た。粗B-6をメタノールでリサラリー後、ろ過、乾燥してB-6（1.0 g）を得た。

[0166] なお、B-6の¹H-NMRスペクトル（300 MHz、CDCl₃）は、 δ = 8.0–7.9（m, 2H）, 7.8–7.7（m, 1H）, 7.7–7.6（m, 1H）, 7.5–7.4（m, 1H）, 7.4–7.3（m, 3H）, 2.4（s, 3H）, 1.3（s, 9H）であった。

[0167] <<B-7の合成>>

B-1の合成におけるo-アミノチオフェノールを2-アミノ-4-クロロベンゼンチオール（東京化成製）に変更した以外はB-1と同様にして、B-7を合成した。

[0168] <<B-8の合成>>

B-6の合成における2-アミノフェノールを2-アミノ-1-ナフトール塩酸塩（東京化成製）に変更した以外はB-6と同様にして、B-8を合成した。

[0169] <<B-9の合成>>

1-アミノ-2-ナフトール塩酸塩（東京化成製）4.0 gをN-メチルピロリドン（和光純薬精）16 gに懸濁させ、炭酸水素ナトリウム（和光純薬製）3.4 gを添加後、4,4-ジメチル-3-オキシ吉草酸メチル（和光純薬製）4.9 gを滴下し、窒素雰囲気下120℃で2時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して粗B-9Aを得た。粗B-9Aをシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体B-9Aを1.7 g得た。

B-9A（1.7 g）とp-キシレン（6 mL）を混合し、p-トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬製）0.23 gを添加して140℃で2時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-9Bを得た。

THF（2 mL）と粗B-9B全量を混合し、氷冷下2 M塩酸/THF溶液6.0 mL、次いで亜硝酸イソペンチル（和光純薬製）（0.84 g）を滴下し、室温まで昇温後2時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗B-9Cを得た。

中間体粗B-9C全量をアセトン（10 mL）と混合し、氷冷下でトリエチルアミン（和光純薬製）（1.2 g）、p-トルエンスルホンクロリド（東京化成製）（1.4 g）を添加後、室温まで昇温して1時間攪拌した。

得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-9を得た。粗B-9を冷メタノールでリスラリー後、ろ過、乾燥してB-9（1.2 g）を得た。

[0170] なお、B-9の¹H-NMRスペクトル（300 MHz、CDCl₃）は、 δ = 8.5–8.4（m, 1 H）, 8.0–7.9（m, 4 H）, 7.7–7

． 6 (m, 2 H) , 7. 6 – 7. 5 (m, 1 H) , 7. 4 (d, 2 H) , 2. 4 (s, 3 H) , 1. 4 (s, 9 H) であった。

[0171] <<B-10~B-12の合成>>

B-6の合成にならない、常法に従い合成した。

[0172] <<B-16の合成>>

B-1の合成におけるp-トルエンスルホニルクロリドを2-チオフェン
スルホニルクロリド（東京化成製）に変更した以外はB-1と同様にして、
B-16を合成した。

[0173] <<B-17、B-20、B-21の合成>>

B-6の合成にならない、常法に従い合成した。

[0174] <<B-18、B-22、B-25の合成>>

B-1の合成にならない、常法に従い合成した。

[0175] <<B-23の合成>>

1-(1-ナフチル)-2-チオ尿素（和光純薬製）5.0 gを酢酸100 mLに懸濁させ、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド（東京化成製）9.6 gを分割添加し、室温で8時間攪拌した。反応混合液を、氷浴中、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（1.6 L）に滴下し、酢酸エチル（300 mL）で分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-23A（4.9 g）を得た。

得られた粗B-23A（4.9 g）をエチレングリコール（50 mL）に添加し、水酸化ナトリウム（12.2 g）の50%水溶液を添加後、窒素雰囲気下48時間加熱還流させた。放冷後、反応混合液を酢酸（40 mL）と水（120 mL）の混合液に氷冷しながら添加し、ジエチルエーテル（150 mL）で分液した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-23Bを得た。

得られた粗B-23B全量をピバロイルアセトニトリル（東京化成製）と混合し、140℃で6時間攪拌した。放冷後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体B-23Cを2.1 g得た。

THF (3 mL) と B-23C (2.0 g) を混合し、氷冷下 2 M 塩酸/THF 溶液 7.1 mL、次いで亜硝酸イソペンチル (和光純薬製) (1.0 g) を滴下し、室温まで昇温後 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗 B-23D を得た。

中間体粗 B-23D をアセトン (10 mL) と混合し、氷冷下でトリエチルアミン (和光純薬製) (1.1 g)、p-トルエンスルホニルクロリド (東京化成製) (1.35 g) を添加後、室温まで昇温して 1 時間攪拌した。

得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗 B-23 を得た。粗 B-23 を冷メタノールでリサラリー後、ろ過、乾燥して B-23 (1.7 g) を得た。

[0176] なお、B-23 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (300 MHz、CDCl₃) は、 $\delta = 8.7-8.6$ (m, 1H), 8.0-7.9 (m, 3H), 7.9-7.8 (m, 2H), 7.7-7.65 (m, 1H), 7.65-7.6 (m, 1H), 7.4 (d, 2H), 2.4 (s, 3H), 1.4 (s, 9H) であった。

[0177] <<B-19 の合成>>

B-23 の合成にならい、常法に従い合成した。

[0178] <<B-24 の合成>>

B-6 の合成における 2-アミノフェノールを 3-アミノ-2-ナフトール (東京化成製) に変更した以外は B-6 と同様にして、B-24 を合成した。

<<B-26 の合成>>

B-6 の合成における 2-アミノフェノールを 6-アミノ-2,4-ジクロロ-3-メチルフェノール (和光純薬製) に変更した以外は B-6 と同様にして、B-26 を合成した。

[0179] <<B-27 の合成>>

B-6 の合成における 2-アミノフェノールを 2-アミノ-4-フェニル

フェノール（東京化成製）に変更した以外はB-6と同様にして、B-27を合成した。

[0180] <<B-28の合成>>

B-9の合成における4,4-ジメチル-3-オキソ吉草酸メチルを4-メチル-3-オキソ吉草酸メチル（東京化成製）に変更した以外はB-9と同様にして、B-28を合成した。

[0181] <<B-29の合成>>

B-6の合成における4,4-ジメチル-3-オキソ吉草酸メチルをベンゾイル酢酸エチル（東京化成製）に変更した以外はB-9と同様にして、B-29を合成した。

[0182] <一般式（3）で表される化合物以外の光酸発生剤>

<<B'-30の合成>>

特表2002-528451号公報の段落番号0108の記載に従って合成した。

[0183] <<B'-31の合成>>

2-ナフトール（10g）、クロロベンゼン（30mL）の懸濁溶液に塩化アルミニウム（10.6g）、2-クロロプロピオニルクロリド（10.1g）を添加し、混合液を40℃に加熱して2時間反応させた。氷冷下、反応液に4NHCl水溶液（60mL）を滴下し、酢酸エチル（50mL）を添加して分液した。有機層に炭酸カリウム（19.2g）を加え、40℃で1時間反応させた後、2NHCl水溶液（60mL）を添加して分液し、有機層を濃縮後、結晶をジイソプロピルエーテル（10mL）でリスラリーし、ろ過、乾燥してケトン化合物（6.5g）を得た。

得られたケトン化合物（3.0g）、メタノール（30mL）の懸濁溶液に酢酸（7.3g）、50質量%ヒドロキシルアミン水溶液（8.0g）を添加し、加熱還流した。放冷後、水（50mL）を加え、析出した結晶をろ過、冷メタノール洗浄後、乾燥してオキシム化合物（2.4g）を得た。

得られたオキシム化合物（1.8g）をアセトン（20mL）に溶解させ

、氷冷下トリエチルアミン（１．５ｇ）、p-トルエンスルホニルクロリド（２．４ｇ）を添加し、室温に昇温して１時間反応させた。反応液に水（５０ｍＬ）を添加し、析出した結晶をろ過後、メタノール（２０ｍＬ）でリンスラリーし、ろ過、乾燥してB' - 31の化合物（上述の構造）（２．３ｇ）を得た。

なお、B' - 31の¹H-NMRスペクトル（３００MHz、CDCl₃）は、 δ = 8.3（d, 1H）, 8.0（d, 2H）, 7.9（d, 1H）, 7.8（d, 1H）, 7.6（dd, 1H）, 7.4（dd, 1H）, 7.3（d, 2H）, 7.1（d, 1H）, 5.6（q, 1H）, 2.4（s, 3H）, 1.7（d, 3H）であった。

[0184] <（C）溶剤>

PGMEA：メトキシプロピルアセテート（昭和電工社製）

PGDA：１，２-プロパンジオールジアセテート（沸点１９０℃、製造元：株式会社ダイセル社製 品番：PGDA）

１，３-BGDA：１，３-ブタンジオールジアセテート（沸点２３２℃、製造元：株式会社ダイセル社製 品番：１，３-BGDA）

１，６-HDDA：１，６-ヘキサジオールジアセテート（沸点２６０℃、製造元：株式会社ダイセル社製 品番：１，６-HDDA）

DRA-150：トリアセチン（沸点２６０℃、製造元：株式会社ダイセル社製 品番：DRA-150）

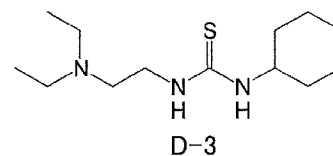
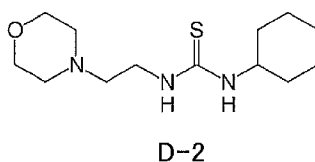
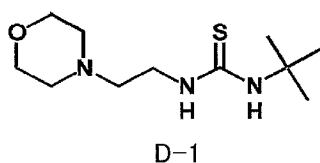
[0185] <（D）塩基性化合物>

D-1：下記に示す構造

D-2：下記に示す構造

D-3：下記に示す構造

[化38]



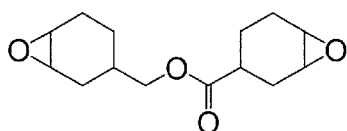
D-4 : DBN (1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネン (東京化成工業 (株) 製))

D-5 : TPI (2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール (東京化成工業 (株) 製)))

[0186] < (E) 脂環式エポキシ化合物 >

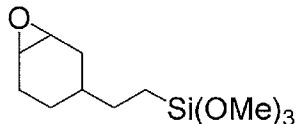
E-1 : 下記化合物 (製造元 : ダイセル化学工業株式会社製、品番 : セロキサイド 2021P)

[化39]



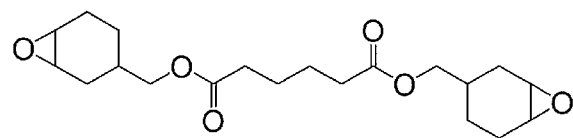
E-2 : 下記化合物 (製造元 : 信越化学工業株式会社製、品番 : KBM-303)

[化40]



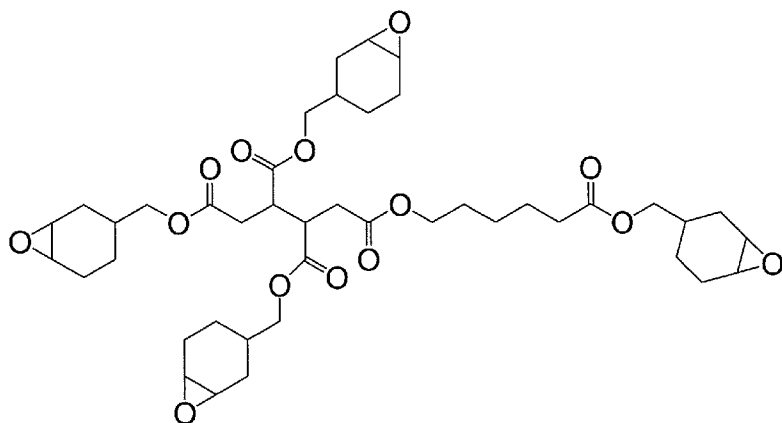
E-3 : 下記化合物 (製造元 : ダイセル化学工業株式会社製、品番 : セロキサイド 2081)

[化41]



E-4 : 下記化合物 (製造元 : ダイセル化学工業株式会社製、品番 : エポリード GT-401)

[化42]



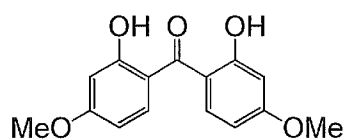
[0187] <増感剤>

H-1 : 9, 10-ジブトキシアントラセン

[0188] <紫外線吸収剤>

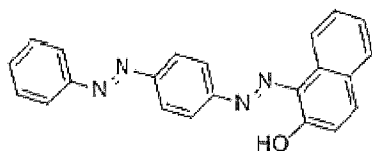
L-1 : 下記化合物（製造元：和光純薬工業株式会社製、品番）

[化43]



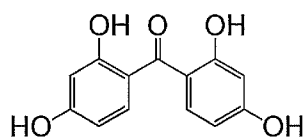
L-2 : 下記化合物（製造元：和光純薬工業株式会社製）

[化44]



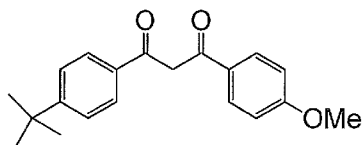
L-3 : 下記化合物（製造元：和光純薬工業株式会社製）

[化45]



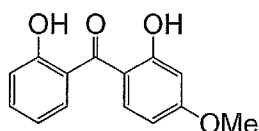
L-4 : 下記化合物（製造元：和光純薬工業株式会社製）

[化46]



L-5：下記化合物（製造元：和光純薬工業株式会社製）

[化47]



[0189] ＜感光性樹脂組成物の調整（１）＞

下記表に示す組成となるように、各成分を溶解混合し、口径0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、実施例1～49、53～55、57、59、62、63、67の感光性樹脂組成物を得た。尚、配合比は下記表のとおりとした。

- ・（Ａ）重合体：表に示す割合（質量比）で、（Ａ１）と（Ａ２）をブレンドした。
- ・（Ｂ）一般式（３）で表される化合物：重合体（Ａ）100質量部に対し、1.5質量部
- ・（Ｃ２）溶剤：組成物の不揮発分が20重量%となるように調製した。
- ・（Ｃ１）溶剤：（Ｃ１）溶剤を添加する場合は、全溶剤100質量部に対し、3.0質量部
- ・（Ｄ）一般式（４）で表される化合物：重合体（Ａ）100質量部に対し、0.2質量部
- ・（Ｅ）脂環式エポキシ化合物：重合体（Ａ）100質量部に対し、0.5質量部
- ・（Ｈ）増感剤：増感剤を添加する場合は、重合体（Ａ）100質量部に対し、1.5質量部

[0190] ＜感光性樹脂組成物の調整（２）＞

下記表に示す組成となるように、各成分を溶解混合し、口径0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、実施例50～52、56、58、60、61、64～66、68および比較例1～10の感光性樹脂組成物を得た。尚、配合比は下記表のとおりとした。

- ・ (A) 重合体：表に示す割合（質量比）で、(A1)と(A2)をブレンドした。
- ・ (B) 一般式(3)で表される化合物：重合体(A)100質量部に対し、0.5質量部
- ・ (B') 一般式(3)以外の酸発生剤：重合体(A)100質量部に対し、1.0質量部
- ・ (C2) 溶剤：組成物の不揮発分が20重量%となるように調製した。
- ・ (C1) 溶剤：(C1)溶剤を添加する場合は、全溶剤100質量部に対し、3.0質量部
- ・ (D) 一般式(4)で表される化合物：重合体(A)100質量部に対し、0.2質量部
- ・ (E) 脂環式エポキシ化合物：重合体(A)100質量部に対し、0.5質量部

[0191] <感光性樹脂組成物の調整(3)>

下記表に示す組成となるように、各成分を溶解混合し、口径0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、実施例69～73および比較例11の感光性樹脂組成物を得た。尚、配合比は下記表のとおりとした。

- ・ (A) 重合体：表に示す割合（質量比）で、(A1)と(A2)をブレンドした。
- ・ (B) 一般式(3)で表される化合物：重合体(A)100質量部に対し、0.5質量部
- ・ (B') 一般式(3)以外の酸発生剤：重合体(A)100質量部に対し、1.0質量部

- ・ (C 2) 溶剤：組成物の不揮発分が 20 重量%となるように調製した。
- ・ (C 1) 溶剤：(C 1) 溶剤を添加する場合は、全溶剤 100 質量部に対して、3.0 質量部
- ・ (D) 一般式 (4) で表される化合物：重合体 (A) 100 質量部に対し、0.2 質量部
- ・ (E) 脂環式エポキシ化合物：重合体 (A) 100 質量部に対し、0.5 質量部
- ・ (L) 紫外線吸収剤：重合体 (A) 100 質量部に対し、1.0 質量部

[0192] 以上により得られた各実施例、各比較例の感光性樹脂組成物について、以下に示す各評価を行った。

[0193] <感度の評価>

洗浄、HMDS 処理したガラス基板（コーニング 1737、0.7 mm 厚（コーニング社製））上に、各感光性樹脂組成物をスリット塗布した後、95℃/140 秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚 1.3 μm の感光性樹脂組成物層を形成した。

次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キャノン（株）製 MPA 5500CF（超高压水銀ランプ）を用いて、所定のマスクを介して露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ現像液（2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で 23℃/60 秒間現像した後、超純水で 20 秒リンスした。

10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど 10 μm となる露光量を最適露光量として感度を評価した。3 以上が実用レベルである。

- 1 : 50 mJ / cm² 以上の露光量を必要
- 2 : 20 mJ / cm² 以上 50 mJ 未満の露光量が必要
- 3 : 15 mJ / cm² 以上 20 mJ 未満の露光量が必要
- 4 : 10 mJ / cm² 以上 15 mJ 未満の露光量
- 5 : 10 mJ / cm² 未満の露光量

[0194] <線幅安定性の評価>

洗浄、HMDS処理した550mm×650mmガラス基板に1.3μmの膜厚でスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（95℃×140秒）した後、キャノン（株）製 MPA 5500CF（超高圧水銀ランプ）を用いて、所定のマスクを介して10μmのラインアンドスペースパターンがちょうど10μmとなる露光量にて露光後、アルカリ現像液（2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で23℃／60秒間現像し、かかるラインアンドスペースパターン付き基板を10枚準備し、基板1枚ごとに10点、光学式計測器ZYGO New View7200（ZYGO corp. 製）にて、10μmのライン幅を測定し、計100点の実測線幅の標準偏差（σ）を計算した。評価基準は下記の通りであり、3以上が実用レベルである。

- 1：標準偏差σが0.4μm以上
- 2：標準偏差σが0.2μm以上、0.4μm未満
- 3：標準偏差σが0.15μm以上、0.25μm未満
- 4：標準偏差σが0.1μm以上、0.15μm未満
- 5：標準偏差σが0.1μm未満

[0195] <解像度の評価>

洗浄、HMDS処理したガラス基板（コーニング1737、0.7mm厚（コーニング社製））上に、各感光性樹脂組成物をスリット塗布した後、95℃／140秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚1.3μmの感光性樹脂組成物層を形成した。

次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キャノン（株）製 MPA 5500CF（超高圧水銀ランプ）を用いて、所定のマスクを介して10μmのラインアンドスペースパターンがちょうど10μmとなる露光量で露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ現像液（2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で23℃／60秒間現像した後、超純水で20秒リンスした。3以上が実用レベルである。

- 1：解像度が5μm以上

- 2 : 3. 0 μm が解像するが 2. 5 μm は解像しない
- 3 : 2. 5 μm が解像するが 2. 0 μm は解像しない
- 4 : 2. 0 μm が解像するが 1. 5 μm は解像しない
- 5 : 1. 5 μm が解像する。

[0196] <矩形性の評価>

洗浄、HMDS処理したガラス基板（コーニング1737、0.7mm厚（コーニング社製））に1.3 μm の膜厚でスピンドットし、ホットプレート上でプリベーク（95℃×140秒）した後、キャノン（株）製MPA5500CF（超高压水銀ランプ）を用いて、所定のマスクを介して10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど10 μm となる露光量にて露光後、アルカリ現像液（2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で23℃／60秒間現像して形成した基板を、ホットプレートを用いて140℃の温度で3分間Post Bakeし、3 μm のL&Sの画素のテーパー角度を測定しこれを矩形性とした。3以上が実用レベルである。

- 1 : テーパー角度が30° 未満
- 2 : テーパー角度が30° 以上45° 未満
- 3 : テーパー角度が45° 以上60° 未満
- 4 : テーパー角度が60° 以上75° 未満
- 5 : テーパー角度が75° 以上

[0197] <基板密着性の評価>

洗浄したMoコートしたガラス基板に1.3 μm の膜厚で塗布し、マスクを介して10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど10 μm となる露光量にて露光、現像して形成した基板のブライトフィールドでのラインアンドスペースパターンを観察し、画素の基板密着性とした。3以上が実用レベルである。

- 1 : 画素が全く密着しない。
- 2 : 10 μm 以上の線幅のL&Sパターンが密着している。

3 : 5 μm 以上の線幅のL & Sパターンが密着している。

4 : 3 μm 以上の線幅のL & Sパターンが密着している。

5 : 2 μm の線幅のL & Sパターンが密着している。

[0198] <直線性の評価>

洗浄したMo / Al / Moをこの順でコートしたガラス基板に1.3 μm の膜厚で塗布し、マスクを介して10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど10 μm となる露光量にて露光、現像して形成した基板のブライトフィールドでのラインアンドスペースパターンをSEM (Scanning Electron Microscopy) 観察し、画素の直線性とした。3以上が実用レベルである。

1 : 線幅を10回測定した際の最大値と最小値の差が1.0 μm 以上

2 : 線幅を10回測定した際の最大値と最小値の差が0.5 μm 以上～1.0 μm 未満

3 : 線幅を10回測定した際の最大値と最小値の差が0.3 μm 以上～0.5 μm 未満

4 : 線幅を10回測定した際の最大値と最小値の差が0.1 μm 以上～0.3 μm 未満

5 : 線幅を10回測定した際の最大値と最小値の差が0.1 μm 未満

[0199]

[表2]

	(A)成分 重合体				(B)成分 一般式 (3) の化合物	(B')成分 一般式 (3) 以外の酸 発生剤	(C)成分 溶剤		(D)成分 塩基性化 合物	(E)成分 脂環エポ キシ 化合物	(H) 増感剤
	種類(A1)	質量比	種類(A2)	質量比			種類(C1)	種類(C2)			
実施例1	A-1	100	なし	0	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-1	E-1	H-1
実施例2	A-2	100	なし	0	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-1	E-2	H-1
実施例3	なし	0	A-3	100	B-3	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-1	H-1
実施例4	A-1	40	A-3	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	H-1
実施例5	A-1	40	A-4	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	H-1
実施例6	A-1	40	A-5	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	H-1
実施例7	A-1	40	A-6	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-2	H-1
実施例8	A-1	40	A-7	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-2	H-1
実施例9	A-2	40	A-3	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-3	E-1	H-1
実施例10	A-2	40	A-5	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-3	E-1	H-1
実施例11	A-2	40	A-7	60	B-3	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-3	E-2	H-1
実施例12	A-1	40	A-3	60	B-1	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例13	A-1	40	A-3	60	B-2	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例14	A-1	40	A-3	60	B-4	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例15	A-1	40	A-3	60	B-5	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例16	A-1	40	A-3	60	B-6	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例17	A-1	40	A-3	60	B-7	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例18	A-1	40	A-3	60	B-8	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例19	A-1	40	A-3	60	B-9	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例20	A-1	40	A-3	60	B-10	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例21	A-1	40	A-3	60	B-11	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例22	A-1	40	A-3	60	B-12	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例23	A-1	40	A-3	60	B-13	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例24	A-1	40	A-3	60	B-14	-	PGDA	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例25	A-1	40	A-3	60	B-15	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例26	A-1	40	A-3	60	B-16	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例27	A-1	40	A-3	60	B-17	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例28	A-1	40	A-3	60	B-18	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例29	A-1	40	A-3	60	B-19	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例30	A-1	40	A-3	60	B-20	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例31	A-1	40	A-3	60	B-21	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例32	A-1	40	A-3	60	B-22	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例33	A-1	40	A-3	60	B-23	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-4	H-1
実施例34	A-1	40	A-3	60	B-24	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例35	A-1	40	A-3	60	B-25	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例36	A-1	40	A-3	60	B-26	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例37	A-1	40	A-3	60	B-27	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例38	A-1	40	A-3	60	B-28	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例39	A-1	40	A-3	60	B-29	-	PGDA	PGMEA	D-3	E-3	H-1

[表3]

	(A)成分 重合体				(B)成分 一般式 (3) の化合物	(B')成分 一般式 (3) 以外の酸 発生剤	(C)成分 溶剤		(D)成分 塩基性化 合物	(E)成分 脂環エポ キシ 化合物	(H) 増感剤
	種類(A1)	質量比	種類(A2)	質量比	種類	種類	種類(C1)	種類(C2)	種類	種類	種類
実施例40	A-1	40	A-3	60	B-8	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例41	A-1	40	A-3	60	B-14	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例42	A-1	40	A-3	60	B-19	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例43	A-1	40	A-3	60	B-28	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例44	A-1	40	A-3	60	B-29	-	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例45	A-1	40	A-3	60	B-8	-	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例46	A-1	40	A-3	60	B-14	-	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例47	A-1	40	A-3	60	B-19	-	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例48	A-1	40	A-3	60	B-28	-	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例49	A-1	40	A-3	60	B-29	-	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例50	A-1	40	A-7	60	B-3	B'-31	1,6-HDDA	PGMEA	D-2	E-2	H-1
実施例51	A-1	40	A-3	60	B-8	B'-31	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例52	A-1	40	A-5	60	B-9	B'-31	1,3-BGDA	PGMEA	D-2	E-1	なし
実施例53	A-1	40	A-3	60	B-19	-	なし	PGMEA	D-1	なし	なし
実施例54	A-1	40	A-3	60	B-29	-	なし	PGMEA	D-3	なし	なし
実施例55	A-1	40	A-3	60	B-5	-	1,6-HDDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例56	A-1	40	A-3	60	B-9	B'-31	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
実施例57	A-1	40	A-3	60	B-8	-	なし	PGMEA	D-1	なし	なし
実施例58	A-1	40	A-3	60	B-14	B'-31	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例59	A-1	40	A-3	60	B-26	-	DRA-150	PGMEA	D-3	E-3	H-1
実施例60	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし
実施例61	A-2	40	A-3	60	B-3	B'-31	1,3-BGDA	PGMEA	D-3	なし	なし
実施例62	A-1	40	A-3	60	B-14	-	なし	PGMEA	D-3	なし	なし
実施例63	A-1	40	A-3	60	B-28	-	なし	PGMEA	D-3	なし	なし
実施例64	A-2	40	A-7	60	B-3	B'-31	なし	PGMEA	D-3	E-2	なし
実施例65	A-1	40	A-3	60	B-19	B'-31	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例66	A-1	40	A-3	60	B-28	B'-31	なし	PGMEA	D-2	なし	なし
実施例67	A-1	40	A-3	60	B-4	-	DRA-150	PGMEA	D-2	E-3	H-1
実施例68	A-1	40	A-3	60	B-10	B'-31	PGDA	PGMEA	D-2	E-4	H-1
比較例1	A-1	100	なし	0	-	B'-30	なし	PGMEA	D-3	なし	H-1
比較例2	A-2	100	なし	0	-	B'-30	なし	PGMEA	D-4	なし	H-1
比較例3	A-1	40	A-3	60	-	B'-31	なし	PGMEA	D-4	なし	なし
比較例4	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	PGDA	PGMEA	D-4	E-3	H-1
比較例5	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	なし	PGMEA	D-4	なし	H-1
比較例6	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	なし	PGMEA	D-4	なし	なし
比較例7	A-1	40	A-3	60	-	B'-31	なし	PGMEA	D-5	なし	なし
比較例8	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	なし	PGMEA	D-5	なし	なし
比較例9	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	1,3-BGDA	PGMEA	D-5	E-1	H-1
比較例10	A-2	100	なし	0	-	B'-30	なし	PGMEA	D-5	なし	H-1

[表4]

	(A)成分 重合体				(B)成分 一般式 (3) の化合物	(B')成分 一般式 (3) 以外の酸 発生剤	(C)成分 溶剤		(D)成分 塩基性化 合物	(E)成分 脂環エポ キシ 化合物	(H) 増感剤	(L) 紫外線吸 収剤
	種類(A1)	質量比	種類(A2)	質量比	種類	種類	種類(C1)	種類(C2)	種類	種類	種類	種類
実施例69	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし	L-1
実施例70	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし	L-2
実施例71	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし	L-3
実施例72	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし	L-4
実施例73	A-1	40	A-3	60	B-29	B'-31	なし	PGMEA	D-1	なし	なし	L-5
比較例11	A-1	40	A-3	60	-	B'-30	PGDA	PGMEA	D-4	E-3	H-1	L-1

[0200]

[表5]

	評価項目				
	感度	線幅安定性	解像度	矩形性	基板密着性
実施例1	4	4	5	5	4
実施例2	4	4	5	5	4
実施例3	5	5	3	3	5
実施例4	5	5	5	4	5
実施例5	5	5	4	4	5
実施例6	5	5	5	4	5
実施例7	5	5	5	4	5
実施例8	5	5	5	4	5
実施例9	4	5	5	5	5
実施例10	4	5	5	5	5
実施例11	4	5	5	5	5
実施例12	5	4	5	4	5
実施例13	5	4	5	4	5
実施例14	5	4	5	4	5
実施例15	5	4	5	4	5
実施例16	5	4	5	4	5
実施例17	5	4	5	4	5
実施例18	5	5	5	4	5
実施例19	5	5	5	4	5
実施例20	5	4	5	4	5
実施例21	5	4	5	4	5
実施例22	5	4	5	4	5
実施例23	5	4	5	4	5
実施例24	5	5	5	4	5
実施例25	5	4	5	4	5
実施例26	5	4	5	4	5
実施例27	5	4	5	4	5
実施例28	5	4	5	4	5
実施例29	5	5	5	4	5
実施例30	5	4	5	4	5
実施例31	5	4	5	4	5
実施例32	5	4	5	4	5
実施例33	5	5	5	4	5
実施例34	5	4	5	4	5
実施例35	5	4	5	4	5
実施例36	5	4	5	4	5
実施例37	5	4	5	4	5
実施例38	5	5	5	4	5
実施例39	5	5	5	4	5

[0201]

[表6]

	評価項目				
	感度	線幅安定性	解像度	矩形性	基板密着性
実施例40	4	5	5	4	5
実施例41	4	5	5	4	5
実施例42	4	5	5	4	5
実施例43	4	5	5	4	5
実施例44	4	5	5	4	5
実施例45	5	4	5	4	5
実施例46	5	4	5	4	5
実施例47	5	4	5	4	5
実施例48	5	4	5	4	5
実施例49	5	4	5	4	5
実施例50	5	5	5	4	5
実施例51	5	4	5	5	5
実施例52	5	5	5	4	5
実施例53	5	4	5	4	5
実施例54	5	4	5	4	5
実施例55	5	4	5	4	5
実施例56	5	5	5	4	5
実施例57	5	4	5	4	5
実施例58	5	4	5	5	5
実施例59	5	4	5	4	5
実施例60	5	4	5	5	5
実施例61	5	4	5	5	5
実施例62	5	4	5	4	5
実施例63	5	4	5	4	5
実施例64	5	4	5	5	5
実施例65	5	4	5	5	5
実施例66	5	4	5	5	5
実施例67	5	4	5	4	5
実施例68	5	4	5	4	5
比較例1	2	1	4	4	4
比較例2	2	1	3	4	2
比較例3	2	1	4	3	2
比較例4	3	2	4	3	2
比較例5	3	1	4	3	2
比較例6	1	—	—	—	—
比較例7	2	1	4	3	2
比較例8	1	—	—	—	—
比較例9	3	2	4	3	2
比較例10	2	1	3	4	2

[表7]

	評価項目					
	感度	線幅安定性	解像度	矩形性	基板密着性	直線性
実施例69	4	4	5	5	5	4
実施例70	5	4	5	5	5	3
実施例71	4	4	5	5	5	4
実施例72	3	4	5	5	5	5
実施例73	5	4	5	5	5	3
比較例11	1	2	4	3	2	4

[0202] 上記表に示されるように、各実施例の感光性樹脂組成物は、各比較例の感光性樹脂組成物との対比において、感度および基板密着性のいずれかの評価についても優れた結果が得られたことがわかった。さらに、線幅安定性や解像度、矩形性の評価についても優れた感光性樹脂組成物が得られた。また、特に、重合体成分として、(A1)と(A2)を併用することにより、総合的に顕著に優れた感光性樹脂組成物が得られることが分かった。

[0203] (実施例74)

<有機EL表示装置>

ITOパターンを具備する有機EL表示装置を以下の方法で作製した(図1参照)。

ガラス基板6上にボトムゲート型のTFT1を形成し、このTFT1を覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜3を形成した。次に、この絶縁膜3に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFT1に接続される配線2(高さ $1.0\mu\text{m}$)を絶縁膜3上に形成した。この配線2は、TFT1間または、後の工程で形成される有機EL素子とTFT1とを接続するためのものである。

[0204] さらに、配線2の形成による凹凸を平坦化するために、配線2による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜3上へ平坦化膜4を形成した。絶縁膜3上への平坦化膜4の形成は、特開2009-98616号公報の実施例1に記載の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク(9

0℃×2分)した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてi線(365nm)を45mJ/cm²(照度20mW/cm²)照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、230℃で60分間の加熱処理を行った。

感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線2の平均段差は500nm、作製した平坦化膜4の膜厚は2,000nmであった。

[0205] 次に、得られた平坦化膜4上に、ボトムエミッション型の有機EL素子を形成した。まず、平坦化膜4上に、ITOからなる第一電極5を、コンタクトホール7を介して配線2に接続させて形成した。その後、実施例8の感光性樹脂組成物をITO基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク(90℃×2分)した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてi線(365nm)を20mJ/cm²(照度20mW/cm²)照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成した。その後、エッチング工程前に140℃で3分間のポストベーク加熱処理を行った。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント(3%シュウ酸水溶液)に40℃/1min浸漬させることで、ウエットエッチングによりITOのパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液(MS2001、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)に70℃/7min浸漬させて上記レジストパターンを剥離した。こうして得られた第一電極5は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0206] 次に、第一電極5の周縁を覆う形状の絶縁膜8を形成した。絶縁膜8には、特開2009-98616号公報の実施例1に記載の感光性樹脂組成物を用い、上記と同様の方法で絶縁膜8を形成した。この絶縁膜8を設けることによって、第一電極5とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

[0207] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面に

A1から成る第二電極を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止した。

[0208] 以上のようにして、各有機EL素子にこれを駆動するためのTFT1が接続してなるアクティブマトリックス型のITOパターンを具備する有機EL表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い有機EL表示装置であることが分かった。

[0209] (実施例75)

<液晶表示装置>

ITOパターンを具備する液晶表示装置を以下の方法で作製した。

特許第3321003号公報の図1に記載のアクティブマトリクス型液晶表示装置において、画素電極4を実施例1の感光性樹脂組成物をマスクとして用い形成し、実施例75の液晶表示装置を得た。

すなわち、上記実施例74における有機EL表示装置の第一電極5の形成方法と同様の方法で、画素電極4を形成した。

[0210] 得られたITOパターンを具備する液晶表示装置に対して、駆動電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い液晶表示装置であることが分かった。

符号の説明

[0211] 1 : TFT (薄膜トランジスター)

2 : 配線

3 : 絶縁膜

4 : 平坦化膜

5 : 第一電極

6 : ガラス基板

7 : コンタクトホール

8 : 絶縁膜

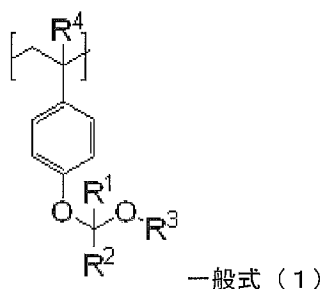
10 : 液晶表示装置

- 1 2 : バックライトユニット
- 1 4, 1 5 : ガラス基板
- 1 6 : T F T
- 1 7 : 硬化膜
- 1 8 : コンタクトホール
- 1 9 : I T O 透明電極
- 2 0 : 液晶
- 2 2 : カラーフィルター
- 3 0 ハーフトーンマスク
- 3 2 透明基材
- 3 1 位相シフト部（位相変更膜）
- 3 3、3 4、3 5 露光強度曲線
- s : 透過部
- k : 露光部（基板）
- 3 3 : 光強度分布
- 3 4 : 光振幅分布（正位相）
- 3 5 : 光振幅分布（逆位相）

請求の範囲

- [請求項1] (A) (A 1) 下記一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体、および／または、(A 2) 下記一般式 (2) で表される構成単位 (a 2) を含む重合体を含む重合体成分、
- (B) 下記一般式 (3) で表される化合物、ならびに、
- (C) 溶剤、
- を含有する、感光性樹脂組成物；

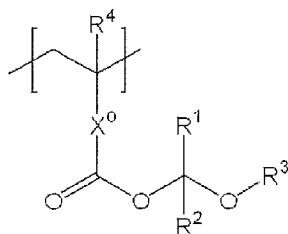
[化1]



一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表す；

[化2]

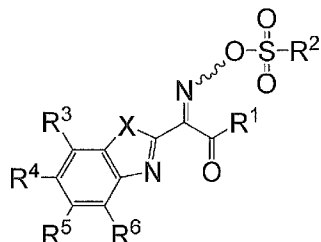
一般式 (2)



一般式 (2) 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を

表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 X^0 は単結合またはアリーレン基を表す；

[化3]



一般式 (3)

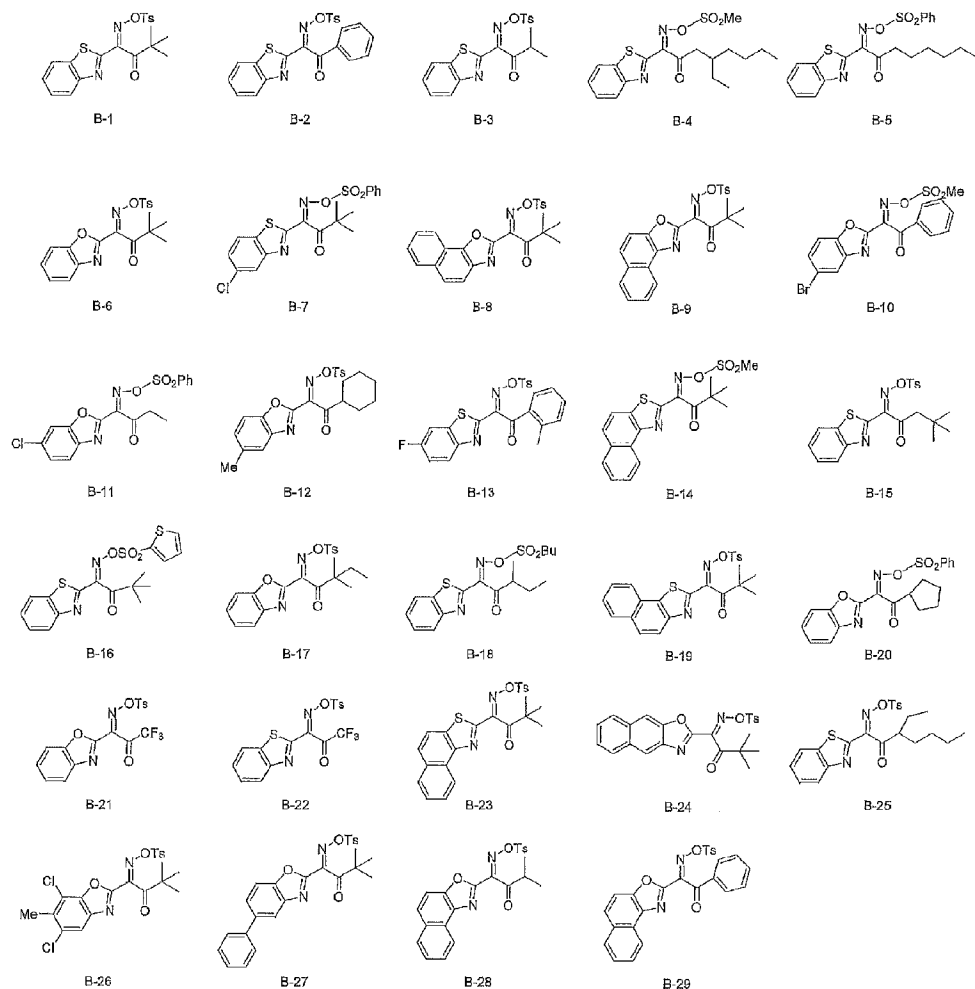
一般式 (3) 中、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す； $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子を表す；但し、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 または R^5 と R^6 が互いに結合して脂環または芳香環を形成してもよい； X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。

[請求項2] 前記一般式 (3) 中の R^1 が、炭素数が3～10のアルキル基または炭素数が6～12のアリール基である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記一般式 (3) 中の R^1 が、分岐構造を有するアルキル基、環状のアルキル基、またはフェニル基である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式 (3) で表される化合物が、下記化合物から選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

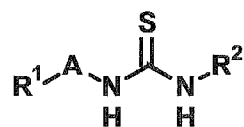
[化4]



[請求項5] (A) 重合体成分が、(A 1) 前記一般式(1)で表される構成単位(a 1)を有する重合体、および、(A 2) 前記一般式(2)で表される構成単位(a 2)を有する重合体、の両方を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

〔請求項6〕 (D) 一般式(4)で表される化合物をさらに含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物；

[化5]



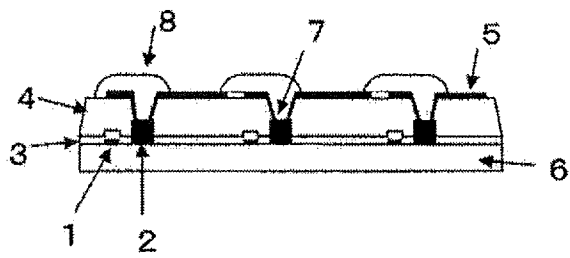
一般式 (4)

一般式（４）中、R¹は窒素原子を少なくとも１つ以上含む基を表し

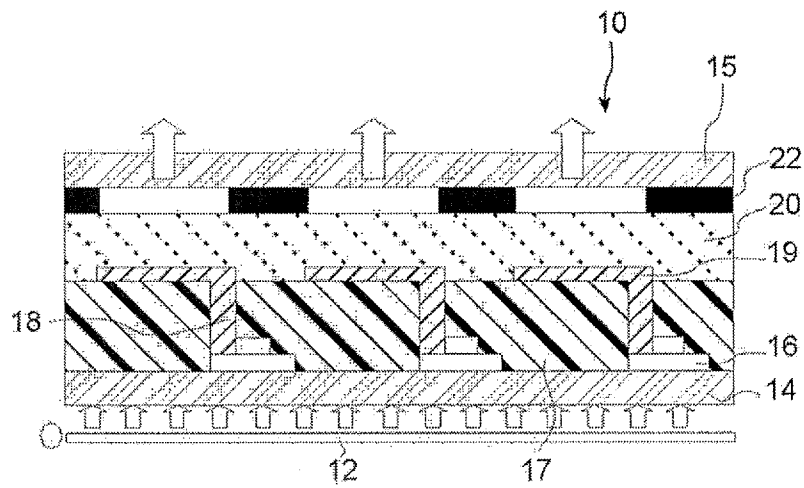
、Aは2価の連結基を表し、 R^2 は有機基を表す。

- [請求項7] (E) 脂環式エポキシ化合物をさらに含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記(C) 溶剤が、(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤と、(C 1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤と異なる他の溶剤(C 2) とを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] ディスプレイパネル基板形成に用いられるエッチングレジスト用感光性樹脂組成物である、請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項10] エッチングレジスト用感光性樹脂組成物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。
- [請求項12] (1) 基板の少なくとも一方の面に、請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を塗布する工程、
(2) 乾燥により有機溶剤を揮発させ、感光性樹脂組成物層を形成する工程、
(3) 前記感光性樹脂組成物層を露光する工程、
(4) 露光された前記感光性樹脂組成物層を現像する工程、を含むパターンの製造方法。
- [請求項13] 請求項12に記載の方法でパターンを形成する工程、得られたパターンをエッチング用レジストとして用いてエッチングを行う工程、および前記エッチングを行ったパターンをプラズマ処理または薬品処理により除去する工程、を含む、パターンの製造方法。
- [請求項14] 請求項12に記載のパターンの製造方法または請求項13に記載のパターンの製造方法を含む、有機EL表示装置または液晶表示装置の製造方法。

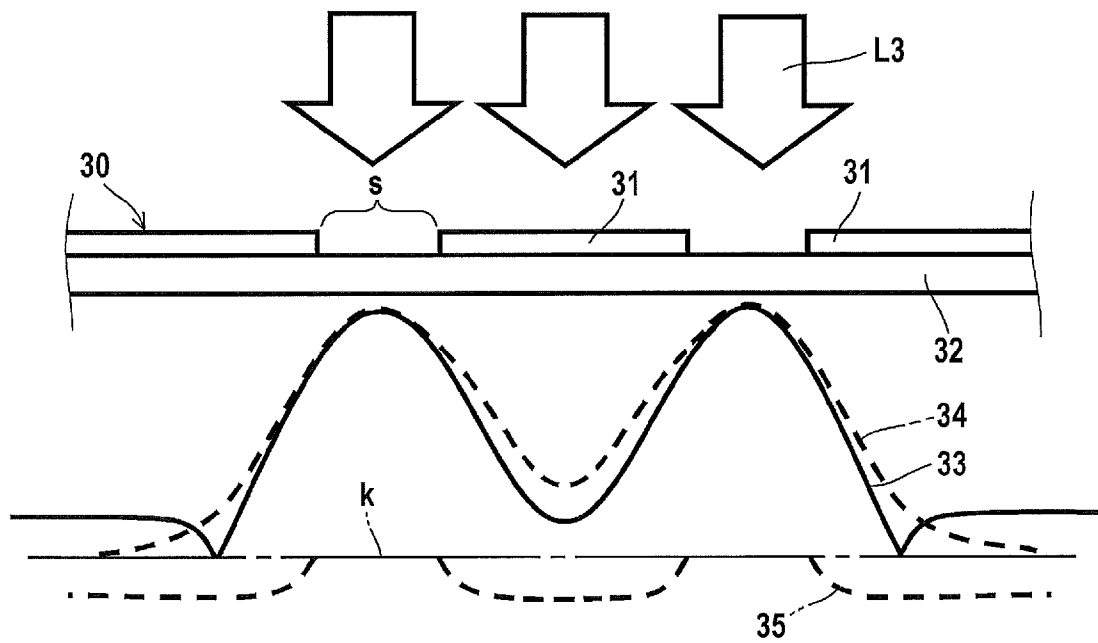
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, C08F12/22, C08F20/26, G03F7/039, H01L51/50, H05B33/10

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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.
P, X	WO 2014/020984 A1 (Fujifilm Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), examples (Family: none)	1-14
A	JP 2012-133211 A (Fujifilm Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 57-049669 A (Akzo N.V.), 23 March 1982 (23.03.1982), & EP 44115 A1 & DE 3166592 D & AT 9811 E & AU 7279681 A & ES 503896 A & BR 8104469 A & ZA 8104767 A & AT 9811 T & AU 547354 B	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July, 2014 (22.07.14)

Date of mailing of the international search report

29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065430

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 2011-227106 A (JSR Corp.), 10 November 2011 (10.11.2011), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. G03F7/004, C08F12/22, C08F20/26, G03F7/039, H01L51/50, H05B33/10			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	
P, X	W0 2014/020984 A1（富士フイルム株式会社）2014.02.06, 実施例 （ファミリーなし）	1 - 1 4	
A	JP 2012-133211 A（富士フイルム株式会社）2012.07.12, （ファミリーなし）	1 - 1 4	
A	JP 57-049669 A（アクゾ・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ） 1982.03.23,	1 - 1 4	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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 2 2 . 0 7 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 9 . 0 7 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 外川 敬之 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 3 7 1 8

C (続き) . 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	& EP 44115 A1 & DE 3166592 D & AT 9811 E & AU 7279681 A & ES 503896 A & BR 8104469 A & ZA 8104767 A & AT 9811 T & AU 547354 B JP 2011-227106 A (J S R株式会社) 2011. 11. 10, (ファミリーなし)	1 - 1 4