



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114641727 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(21) 申请号 202080076631.5

(22) 申请日 2020.10.16

(30) 优先权数据

2019-205087 2019.11.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/039019 2020.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/095437 JA 2021.05.20

(71) 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本国神奈川县

(72) 发明人 小岛大辅 海老泽和明

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 杨楷 毛立群

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

权利要求书5页 说明书53页

(54) 发明名称

感光性组合物的制造方法及制备用预混液、
感光性组合物、干膜及抗蚀剂膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够减少源自含硫化合物的异物的化学放大型感光性组合物的制造方法。为含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上的溶剂(S1)、不同于溶剂(S1)的溶剂(S2)的化学放大型感光性组合物的制造方法,具有:将含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序;以及将含硫化合物(C)溶液、产酸剂(A)、溶剂(S2)混合的工序。

1. 一种化学放大型感光性组合物的制造方法, 该化学放大型感光性组合物含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10 (MPa^{0.5}) 以上的溶剂(S1)、不同于所述溶剂(S1)的溶剂(S2), 其特征在于, 具有:

将所述含硫化合物(C)溶解于所述溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序; 以及
将所述含硫化合物(C)溶液、所述产酸剂(A)、所述溶剂(S2)混合的工序。

2. 如权利要求1所述的化学放大型感光性组合物的制造方法, 其特征在于,

含硫化合物(C)包含从以下述式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物及其互变异构体、和以下述式(c2)表示的化合物中选择的至少1种,

[化1]



式(c1-1)以及(c1-2)中,

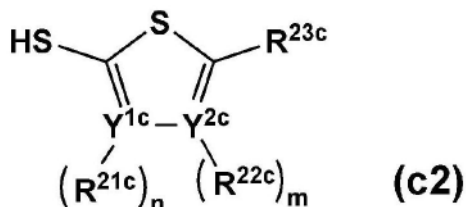
环A是环构成原子数为4以上8以下的单环或环构成原子数为5以上20以下的多环,

X^{1c} 为 $-\text{CR}^{11c}\text{R}^{12c}-$ 、 $-\text{NR}^{13c}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{Te}-$ 、 $=\text{CR}^{14c}-$ 或 $=\text{N}-$,

X^{2c} 为 $-\text{CR}^{11c}=$ 或 $-\text{N}=$,

R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烷基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烯基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的炔基、可具有取代基的碳原子数为4以上20以下的芳香族基团或羧基,

[化2]



式(c2)中,

Y^{1c} 以及 Y^{2c} 分别独立地为氮原子或碳原子,

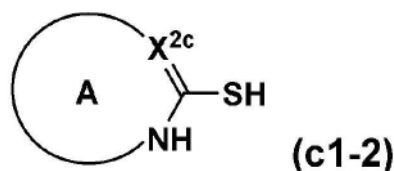
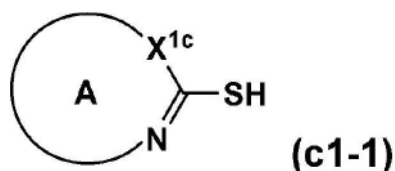
R^{21c} 以及 R^{22c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基,

R^{23c} 为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基、 $-\text{SR}^{24c}$ 或 $-\text{NR}^{25c}\text{R}^{26c}$,

R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为3以上10以下的脂环式烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基或碳原子数为1以上12以下的酰基, R^{25c} 以及 R^{26c} 中的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基以及酰基的氢原子可以被羟基取代,

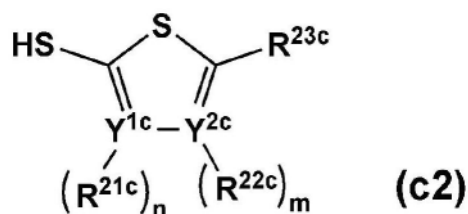
n 以及 m 分别独立地为0或1, 在 Y^{1c} 为氮原子的情况下, n 为0, 在 Y^{1c} 为碳原子的情况下, n 为1, 在 Y^{2c} 为氮原子的情况下, m 为0, 在 Y^{2c} 为碳原子的情况下, m 为1。

3. 如权利要求2所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述(c1-1)中, X^{1c} 为 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$,所述式(c2)中, Y^{1c} 以及 Y^{2c} 为氮原子。
4. 如权利要求1~3的任一项所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述溶剂(S1)为 γ -丁内酯、二甲亚砜或N-甲基-2-吡咯烷酮。
5. 如权利要求1~4的任一项所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述化学放大型感光性组合物为正型。
6. 如权利要求5所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述化学放大型感光性组合物含有对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B)。
7. 如权利要求5或6所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述化学放大型感光性组合物还含有碱可溶性树脂(D)。
8. 如权利要求7所述的化学放大型感光性组合物的制造方法,其特征在于,
所述碱可溶性树脂(D)包含从酚醛清漆树脂(D1)、聚羟基苯乙烯树脂(D2)以及丙烯酸树脂(D3)构成的组中选择的至少1种树脂。
9. 一种化学放大型感光性组合物制备用预混液,其特征在于,
含有在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为 $10\text{ (MPa}^{0.5})$ 以上的溶剂(S1),所述含硫化合物(C)溶解于所述溶剂(S1)中。
10. 如权利要求9所述的化学放大型感光性组合物制备用预混液,其特征在于,
含硫化合物(C)包含从以下述式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物及其互变异构体、和以下述式(c2)表示的化合物中选择的至少1种,[化3]



- 式(c1-1)以及(c1-2)中,
环A是环构成原子数为4以上8以下的单环或环构成原子数为5以上20以下的多环,
 X^{1c} 为 $-CR^{11c}R^{12c}-$ 、 $-NR^{13c}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $=CR^{14c}-$ 或 $=N-$,
 X^{2c} 为 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$,
 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烷基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烯基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的炔基、可具有取代基的碳原子数为4以上20以下的芳香族基团或羧基,

[化4]



式(c2)中,

Y^{1c} 以及 Y^{2c} 分别独立地为氮原子或碳原子,

R^{21c} 以及 R^{22c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基,

R^{23c} 为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基、 $-SR^{24c}$ 或 $-NR^{25c}R^{26c}$,

R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为3以上10以下的脂环式烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基或碳原子数为1以上12以下的酰基, R^{25c} 以及 R^{26c} 中的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基以及酰基的氢原子可以被羟基取代, n 以及 m 分别独立地为0或1,在 Y^{1c} 为氮原子的情况下, n 为0,在 Y^{1c} 为碳原子的情况下, n 为1,在 Y^{2c} 为氮原子的情况下, m 为0,在 Y^{2c} 为碳原子的情况下, m 为1。

11.如权利要求10所述的化学放大型感光性组合物制备用预混液,其特征在于,所述(c1-1)中, X^{1c} 为 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$,所述式(c2)中, Y^{1c} 以及 Y^{2c} 为氮原子。

12.如权利要求9~11的任一项所述的化学放大型感光性组合物制备用预混液,其特征在于,

所述溶剂(S1)为 γ -丁内酯、二甲亚砜或N-甲基-2-吡咯烷酮。

13.一种化学放大型感光性组合物,其特征在于,

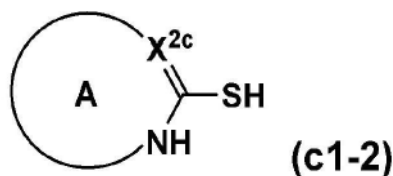
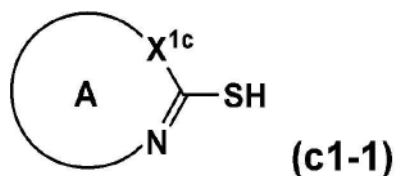
含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上的溶剂(S1)、不同于所述溶剂(S1)的溶剂(S2),

所述溶剂(S1)的含量相对于所述溶剂(S1)的质量与所述溶剂(S2)的质量的合计为超过0质量%且小于5质量%。

14.如权利要求13所述的化学放大型感光性组合物,其特征在于,

含硫化合物(C)包含从以下述式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物及其互变异构体、和以下述式(c2)表示的化合物中选择的至少1种,

[化5]



式(c1-1)以及(c1-2)中,

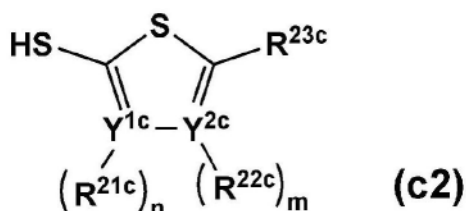
环A是环构成原子数为4以上8以下的单环或环构成原子数为5以上20以下的多环,

X^{1c} 为 $-CR^{11c}R^{12c}-$ 、 $-NR^{13c}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $=CR^{14c}-$ 或 $=N-$,

X^{2c} 为 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$,

R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烷基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烯基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的炔基、可具有取代基的碳原子数为4以上20以下的芳香族基团或羧基,

[化6]



式 (c2) 中,

$\text{Y}^{1\text{c}}$ 以及 $\text{Y}^{2\text{c}}$ 分别独立地为氮原子或碳原子,

$\text{R}^{21\text{c}}$ 以及 $\text{R}^{22\text{c}}$ 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基,

$\text{R}^{23\text{c}}$ 为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基、 $-\text{SR}^{24\text{c}}$ 或 $-\text{NR}^{25\text{c}}\text{R}^{26\text{c}}$,

$\text{R}^{24\text{c}}$ 、 $\text{R}^{25\text{c}}$ 以及 $\text{R}^{26\text{c}}$ 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为3以上10以下的脂环式烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基或碳原子数为1以上12以下的酰基, $\text{R}^{25\text{c}}$ 以及 $\text{R}^{26\text{c}}$ 中的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基以及酰基的氢原子可以被羟基取代,

n 以及 m 分别独立地为0或1, 在 $\text{Y}^{1\text{c}}$ 为氮原子的情况下, n 为0, 在 $\text{Y}^{1\text{c}}$ 为碳原子的情况下, n 为1, 在 $\text{Y}^{2\text{c}}$ 为氮原子的情况下, m 为0, 在 $\text{Y}^{2\text{c}}$ 为碳原子的情况下, m 为1。

15. 如权利要求14所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

所述 (c1-1) 中, $\text{X}^{1\text{c}}$ 为 $-\text{NR}^{13\text{c}}-$ 或 $=\text{N}-$, 所述式 (c2) 中, $\text{Y}^{1\text{c}}$ 以及 $\text{Y}^{2\text{c}}$ 为氮原子。

16. 如权利要求13~15的任一项所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

所述溶剂 (S1) 为 γ -丁内酯、二甲亚砜或N-甲基-2-吡咯烷酮。

17. 如权利要求13~16的任一项所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

所述化学放大型感光性组合物为正型。

18. 如权利要求17所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

含有对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂 (B)。

19. 如权利要求17或18所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

还含有碱可溶性树脂 (D)。

20. 如权利要求19所述的化学放大型感光性组合物, 其特征在于,

所述碱可溶性树脂 (D) 包含从酚醛清漆树脂 (D1)、聚羟基苯乙烯树脂 (D2) 以及丙烯酸树脂 (D3) 构成的组中选择的至少1种树脂。

21. 一种感光性干膜的制造方法, 其特征在于, 包括:

在基材薄膜上涂布权利要求13~20的任一项所述的化学放大型感光性组合物从而形成感光性层。

22. 一种图案化的抗蚀剂膜的制造方法, 其特征在于, 包括:

层叠工序, 在基板上层叠由权利要求13~20的任一项所述的化学放大型感光性组合物构成的感光性层;

曝光工序, 对所述感光性层位置选择性地照射活性光线或放射线来进行曝光;

显影工序, 对曝光后的所述感光性层进行显影。

23. 如权利要求22所述的图案化的抗蚀剂膜的制造方法, 其特征在于,

所述基板为具有金属表面的基板。

感光性组合物的制造方法及制备用预混液、感光性组合物、干膜及抗蚀剂膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学放大型感光性组合物的制造方法、能够用于该化学放大型感光性组合物的制造方法的化学放大型感光性组合物制备用预混液、可以通过上述的化学放大型感光性组合物的制造方法制造的化学放大型感光性组合物、具备由上述的化学放大型感光性组合物构成的感光性层的感光性干膜的制造方法、使用上述的化学放大型感光性组合物的图案化的抗蚀剂膜的制造方法。

背景技术

[0002] 目前,光电加工(photofabrication)已经成为精密微细加工技术的主流。光电加工是指,将光致抗蚀剂组合物涂布在被加工物表面从而形成光致抗蚀剂层,利用光刻技术使光致抗蚀剂层图案化,并将图案化后的光致抗蚀剂层(光致抗蚀剂图案)作为掩模进行化学蚀刻、电解蚀刻,或者进行以电镀为主体的电铸等,来制造半导体封装等各种精密部件的技术的总称。

[0003] 此外,近年来,随着电子设备的小型化,半导体封装的高密度安装技术不断推进,正在谋求基于封装的多引脚薄膜安装化、封装尺寸的小型化、倒装芯片方式的2维安装技术、3维安装技术的安装密度的提高。在这样的高密度安装技术中,例如封装上突出的凸块等突起电极(安装端子)、或将从晶圆上的外围端子延伸的再布线与安装端子相连接的金属柱等作为连接端子而被高精度地配置在基板上。

[0004] 在如上所述的光电加工中使用了光致抗蚀剂组合物,作为那样的光致抗蚀剂组合物,公知有包含产酸剂的化学放大型感光性组合物(参照专利文献1、2等)。化学放大型感光性组合物是指,通过照射放射线(曝光)而从产酸剂产生酸,通过加热处理促进酸的扩散,从而相对于组合物中的基体树脂等引起酸催化反应,使其碱溶解性发生变化。

[0005] 这样的化学放大型感光性组合物除了被用于图案化的绝缘膜、蚀刻用掩模的形成以外,还被用于例如通过镀覆工序形成如凸块、金属柱以及Cu再布线那样的镀覆造型物等。具体而言,使用化学放大型感光性组合物,在如金属基板那样的支承体上形成所期望的膜厚的光致抗蚀剂层,经由规定的掩模图案进行曝光并显影,形成作为选择性地去除(剥离)了形成镀覆造型物的部分的铸模而使用的光致抗蚀剂图案。然后,通过镀覆将铜等导体埋入该被去除的部分(非抗蚀剂部)后,去除其周围的光致抗蚀剂图案,由此能够形成凸块、金属柱以及Cu再布线。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9-176112号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平11-52562号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2015-87759号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2016-502142号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2019-514072号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的技术问题

[0014] 一般而言,在形成抗蚀剂图案的情况下,大多期望其截面形状为矩形。尤其在上述的采用镀覆工序的凸块或金属柱等连接端子的形成、或Cu再布线的形成中,对于成为铸模的抗蚀剂图案的非抗蚀剂部,迫切期望其截面形状为矩形。

[0015] 在镀覆造型物的形成工艺中,通过使成为铸模的抗蚀剂图案的非抗蚀剂部的截面形状为矩形,从而能够充分确保凸块及金属柱等连接端子、Cu再布线的底面与支承体的接触面积。这样一来,容易形成与支承体的密合性良好的连接端子或Cu再布线。

[0016] 公开有为了使抗蚀剂图案的形状变得良好而掺混含硫化合物的技术(专利文献3~5)。

[0017] 但是,在如专利文献3~5等所公开的那样、使用包含含硫化合物的化学放大型抗蚀剂组合物来形成抗蚀剂图案的情况下,常常有化学放大型抗蚀剂组合物中包含异物、或者得到的抗蚀剂图案中产生异物的情况。该异物为源自化学放大型抗蚀剂组合物中所包含的含硫化合物的异物。

[0018] 若抗蚀剂图案中存在异物,则在将该抗蚀剂图案用作用于形成镀覆造型物的铸模或蚀刻掩模的情况下,难以形成所期望的形状的镀覆造型物或蚀刻形成物。

[0019] 此外,对化学放大型抗蚀剂组合物进行过滤来使用的情况也较多,在通过该过滤去除源自含硫化合物的异物的情况下,有可能因化学放大型抗蚀剂组合物中的含硫化合物的含量减少而导致对于改善抗蚀剂图案的形状而所期望的效果受损。

[0020] 因此,期望一种能够减少源自含硫化合物的异物的量的化学放大型抗蚀剂组合物的制造方法、通过该方法制造的化学放大型抗蚀剂组合物等。

[0021] 本发明是鉴于上述技术问题而完成的,其目的在于提供一种能够减少源自含硫化合物的异物的量的化学放大型感光性组合物的制造方法、能够用于该化学放大型感光性组合物的制造方法的化学放大型感光性组合物制备用预混液、可以通过上述的化学放大型感光性组合物的制造方法制造的化学放大型感光性组合物、具备由上述的化学放大型感光性组合物构成的感光性层的感光性干膜的制造方法、使用上述的化学放大型感光性组合物的图案化的抗蚀剂膜的制造方法。

[0022] 用于解决上述技术问题的方案

[0023] 本发明人等为了达成上述目的而不断锐意研究,结果发现在制造包含通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)与在室温下为固体的含硫化合物(C)的化学放大型感光性组合物时,通过将含硫化合物(C)预先溶解于汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上的溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液后,将该含硫化合物(C)溶液、产酸剂(A)、不同于溶剂(S1)的溶剂(S2)混合,能够解决上述技术问题,从而完成了本发明。具体而言,本发明提供以下方案。

[0024] 本发明的第1方案为化学放大型感光性组合物的制造方法,所述化学放大型感光性组合物含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上的溶剂(S1)、不同于溶剂(S1)

的溶剂(S2),所述化学放大型感光性组合物的制造方法具有:

[0025] 将含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序;以及

[0026] 将含硫化合物(C)溶液、产酸剂(A)、溶剂(S2)混合的工序。

[0027] 本发明的第2方案为化学放大型感光性组合物制备用预混液,含有在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上的溶剂(S1),含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)中。

[0028] 本发明的第3方案为化学放大型感光性组合物,含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上的溶剂(S1)、不同于溶剂(S1)的溶剂(S2),

[0029] 溶剂(S1)的含量相对于溶剂(S1)的质量与溶剂(S2)的质量的合计为超过0质量%且小于5质量%。

[0030] 本发明的第4方案为感光性干膜的制造方法,包括在基材薄膜上涂布第3方案的化学放大型感光性组合物来形成感光性层。

[0031] 本发明的第5方案为图案化的抗蚀剂膜的制造方法,包括:

[0032] 层叠工序,在基板上层叠由第3方案的化学放大型感光性组合物构成的感光性层;

[0033] 曝光工序,对感光性层位置选择性地照射活性光线或放射线来进行曝光;

[0034] 显影工序,对曝光后的感光性层进行显影。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明,能够提供一种能够减少源自含硫化合物的异物的量的化学放大型感光性组合物的制造方法、能够用于该化学放大型感光性组合物的制造方法的化学放大型感光性组合物制备用预混液、可以通过该化学放大型感光性组合物的制造方法制造的化学放大型感光性组合物、具备由该化学放大型感光性组合物构成的感光性层的感光性干膜的制造方法、使用上述的化学放大型感光性组合物的图案化的抗蚀剂膜的制造方法。

具体实施方式

[0037] 《化学放大型感光性组合物的制造方法、化学放大型感光性组合物、以及化学放大型感光性组合物制备用预混液》

[0038] 利用后述的化学放大型感光性组合物的制造方法,可制造含有通过活性光线或放射线的照射而产生酸的产酸剂(A)(以下也记为产酸剂(A))、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上的溶剂(S1)、不同于溶剂(S1)的溶剂(S2)的化学放大型感光性组合物。后述的感光性组合物的制造方法具有:将含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序;以及将含硫化合物(C)溶液、产酸剂(A)、溶剂(S2)混合的工序。

[0039] 首先,对通过化学放大型感光性组合物的制造方法制造的化学放大型感光性组合物进行说明。

[0040] 作为化学放大型感光性组合物,除了含有产酸剂(A)、在室温下为固体的含硫化合物(C)、汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上的溶剂(S1)、不同于溶剂(S1)的溶剂(S2)以外,与包含产酸剂(A)的以往公知的化学放大型感光性组合物相同。

[0041] 作为化学放大型感光性组合物,可以是利用通过曝光产生的酸的作用从而使对显

影液的溶解性增大的正型的感光性组合物,也可以是利用通过曝光产生的酸的作用从而使对显影液的溶解性减小的负型的感光性组合物。

[0042] 作为正型的化学放大型感光性组合物,可例举在含有产酸剂(A)、含硫化合物(C)、溶剂(S1)以及溶剂(S2)的同时还含有对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B)的感光性组合物,所述树脂(B)具有被叔丁基、叔丁氧基羰基、四氢吡喃基、缩醛基以及三甲基甲硅烷基等所代表的通过酸的作用脱保护的基团保护的碱可溶性基团。

[0043] 作为负型的化学放大型感光性组合物,可例举在包含产酸剂(A)、含硫化合物(C)、溶剂(S1)以及溶剂(S2)的同时还包含羟甲基三聚氰胺等缩合剂与酚醛清漆树脂等可以通过缩合剂交联的树脂的感光性组合物。若对上述感光性组合物进行曝光,则感光性组合物因通过曝光产生的酸所引起的交联反应而固化。

[0044] 此外,作为负型的化学放大型感光性组合物,还优选在包含产酸剂(A)、含硫化合物(C)、溶剂(S1)以及溶剂(S2)的同时还包含环氧化合物的感光性组合物。若对上述感光性组合物进行曝光,则通过曝光产生的酸所引起的环氧化合物的阳离子聚合推进,其结果为,感光性组合物得以固化。

[0045] 在这些化学放大型感光性组合物中,从所期望的程度的高灵敏度化特别容易的方面出发,或从通过对于对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B)调整结构单元的种类或结构单元的比率从而容易对图案化的抗蚀剂膜赋予所期望的特性的方面等出发,优选为包含产酸剂(A)、对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B)以及酸扩散抑制剂(F)的化学放大型正型感光性组合物。

[0046] 以下,作为感光性组合物的代表例,对于含有产酸剂(A)、对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B)(以下也记为树脂(B))、含硫化合物(C)、溶剂(S1)与溶剂(S2)的化学放大型正型感光性组合物(以下也记为感光性组合物),对必要或任意的成分与制造方法进行说明。

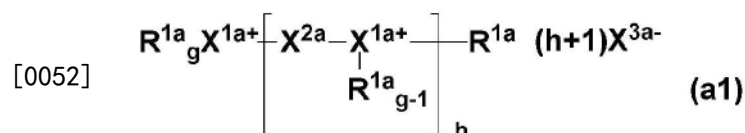
[0047] 另外,以下说明的产酸剂(A)、含硫化合物(C)、溶剂(S1)、溶剂(S2)也可应用于后述的正型的感光性组合物以外的感光性组合物。

[0048] <产酸剂(A)>

[0049] 产酸剂(A)是通过活性光线或放射线的照射而产生酸的化合物,只要是通过光直接或间接地产生酸的化合物,就没有特别地限定。作为产酸剂(A),优选为以下所说明的第一~第五方案的产酸剂。以下,对于正型感光性组合物中优选地使用的产酸剂(A)中的优选方案,作为第一~第五方案进行说明。

[0050] 作为产酸剂(A)中的第一方案,可例举以下述式(a1)表示的化合物。

[0051] [化1]

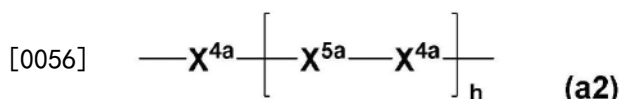


[0053] 上述式(a1)中, X^{1a} 表示原子价g的硫原子或碘原子,g为1或2。h表示括号内的结构的重复单元数。 R^{1a} 为与 X^{1a} 键合的有机基团,表示碳原子数为6以上30以下的芳基、碳原子数为4以上30以下的杂环基、碳原子数为1以上30以下的烷基、碳原子数为2以上30以下的烯基或碳原子数为2以上30以下的炔基, R^{1a} 可以被从烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷

氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、酰氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、杂环、芳氧基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、亚烷基氧基、氨基、氰基、硝基的各基团以及卤素构成的组中选择的至少1种取代。 R^{1a} 的个数为 $g+h(g-1)+1$, R^{1a} 可以分别彼此相同也可以不同。此外, 2个以上的 R^{1a} 可以相互直接键合或者经由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、碳原子数为1以上3以下的亚烷基或亚苯基键合而形成包含 X^{1a} 的环结构。 R^{2a} 为碳原子数为1以上5以下的烷基或碳原子数为6以上10以下的芳基。

[0054] X^{2a} 为以下述式 (a2) 表示的结构。

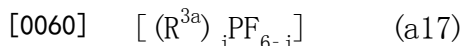
[0055] [化2]



[0057] 上述式 (a2) 中, X^{4a} 表示碳原子数为1以上8以下的亚烷基、碳原子数为6以上20以下的亚芳基、或碳原子数为8以上20以下的杂环化合物的2价基团, X^{4a} 可以被从碳原子数为1以上8以下的烷基、碳原子数为1以上8以下的烷氧基、碳原子数为6以上10以下的芳基、羟基、氰基、硝基的各基团以及卤素构成的组中选择的至少1种取代。 X^{5a} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、碳原子数为1以上3以下的亚烷基或亚苯基。 h 表示括号内的结构的重复单元数。 $h+1$ 个 X^{4a} 以及 h 个 X^{5a} 可以分别相同也可以不同。 R^{2a} 与前述的定义相同。

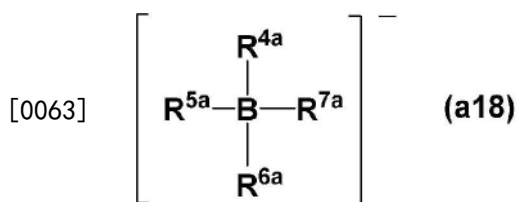
[0058] $X^{3a}-$ 为鎇的抗衡离子, 可例举以下述式 (a17) 表示的氟代烷基氟磷酸根阴离子或以下述式 (a18) 表示的硼酸根阴离子。

[0059] [化3]



[0061] 上述式 (a17) 中, R^{3a} 表示80%以上的氢原子被氟原子取代而得的烷基。 j 表示其个数, 为1以上5以下的整数。 j 个 R^{3a} 可以分别相同也可以不同。

[0062] [化4]



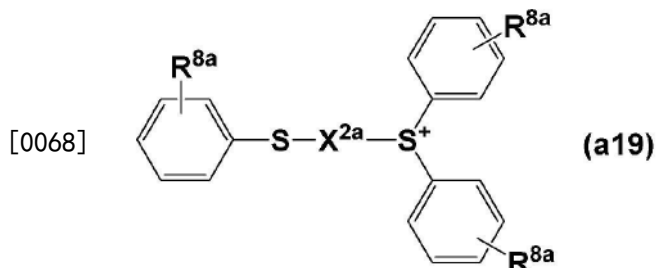
[0064] 上述式 (a18) 中, $R^{4a} \sim R^{7a}$ 分别独立地表示氟原子或苯基, 该苯基的氢原子的一部分或全部可以被从氟原子以及三氟甲基构成的组中选择的至少1种取代。

[0065] 作为以上述式 (a1) 表示的化合物中的鎇离子, 可例举三苯基鎇、三对甲苯基鎇、4-(苯硫基) 苯基二苯基鎇、双[4-(二苯基鎇基) 苯基] 硫醚、双(4-{双[4-(2-羟基乙氧基) 苯基] 鎇基} 苯基) 硫醚、双{4-[双(4-氟苯基) 鎇基] 苯基} 硫醚、4-(4-苯甲酰基-2-氯苯硫基) 苯基双(4-氟苯基) 鎇、7-异丙基-9-氧代-10-硫代-9,10-二氢蒽-2-基二对甲苯基鎇、7-异丙基-9-氧代-10-硫代-9,10-二氢蒽-2-基二苯基鎇、2-[(二苯基) 鎇基] 噻吨酮、4-[4-(4-叔丁基苯甲酰基) 苯硫基] 苯基二对甲苯基鎇、4-(4-苯甲酰基苯硫基) 苯基二苯基鎇、二苯基苯甲酰甲基鎇、4-羟苯基甲基苄基鎇、2-萘甲基(1-乙氧基羰基) 乙基鎇、4-羟苯基甲基苯甲酰甲基鎇、苯基[4-(4-联苯硫基) 苯基] 4-联苯基鎇、苯基[4-(4-联苯硫基) 苯基] 3-联苯

基铊、[4-(4-乙酰苯硫基)苯基]二苯基铊、十八烷基甲基苯甲酰甲基铊、二苯基碘鎓、二对甲苯基碘鎓、双(4-十二烷基苯基)碘鎓、双(4-甲氧基苯基)碘鎓、(4-辛氧基苯基)苯基碘鎓、双(4-癸氧基)苯基碘鎓、4-(2-羟基十四烷氧基)苯基苯基碘鎓、4-异丙基苯基(对甲苯基)碘鎓或4-异丁基苯基(对甲苯基)碘鎓等。

[0066] 以上述式(a1)表示的化合物中的鎓离子中,作为优选的鎓离子,可例举以下述式(a19)表示的铊离子。

[0067] [化5]



[0069] 上述式(a19)中, R^{8a} 分别独立地表示从氢原子、烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷基氧基羰基、卤素原子、可具有取代基的芳基、芳基羰基构成的组中选择的基团。 X^{2a} 表示与上述式(a1)中的 X^{2a} 相同的意思。

[0070] 作为以上述式(a19)表示的铊离子的具体例,可例举4-(苯硫基)苯基二苯基铊、4-(4-苯甲酰基-2-氯苯硫基)苯基双(4-氟苯基)铊、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铊、苯基[4-(4-联苯硫基)苯基]4-联苯基铊、苯基[4-(4-联苯硫基)苯基]3-联苯基铊、[4-(4-乙酰苯硫基)苯基]二苯基铊、二苯基[4-(对三联苯硫基)苯基]二苯基铊。

[0071] 在以上述式(a17)表示的氟代烷基氟磷酸根阴离子中, R^{3a} 表示被氟原子取代而得的烷基,优选的碳原子数为1以上8以下,进一步优选的碳原子数为1以上4以下。作为烷基的具体例,可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基等直链烷基;异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基等支链烷基;还有环丙基、环丁基、环戊基、环己基等环烷基等,烷基的氢原子被氟原子取代的比例通常为80%以上,优选为90%以上,进一步优选为100%。在氟原子的取代率不足80%的情况下,以上述式(a1)表示的鎓氟代烷基氟磷酸盐的酸强度降低。

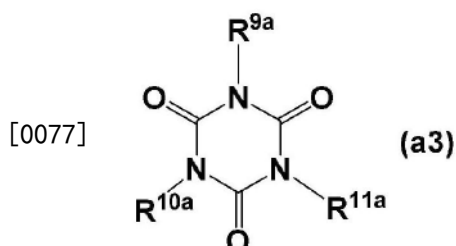
[0072] 特别优选的 R^{3a} 是碳原子数为1以上4以下且氟原子的取代率为100%的直链状或支链状的全氟烷基,作为具体例,可例举 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$ 。 R^{3a} 的个数j为1以上5以下的整数,优选为2以上4以下,特别优选为2或3。

[0073] 作为优选的氟代烷基氟磷酸根阴离子的具体例,可例举 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 或 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$,其中,特别优选为 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 或 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 。

[0074] 作为以上述式(a18)表示的硼酸根阴离子的优选的具体例,可例举四(五氟苯基)硼酸根 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、四(三氟甲基)苯基)硼酸根 $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$ 、二氟双(五氟苯基)硼酸根 $[(C_6F_5)_2BF_2]^-$ 、三氟(五氟苯基)硼酸根 $[(C_6F_5)BF_3]^-$ 、四(二氟苯基)硼酸根 $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$ 等。其中,特别优选为四(五氟苯基)硼酸根 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 。

[0075] 作为产酸剂(A)中的第二方案,可例举2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(2-呋喃基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(5-甲基-2-呋喃基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(5-乙基-2-呋喃基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(5-丙基-2-呋喃基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二乙氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二丙氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3-甲氧基-5-乙氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3-甲氧基-5-丙氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3,4-亚甲基二氧基苯基)乙烯基]均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-亚甲基二氧基苯基)均三嗪、2,4-双-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯基均三嗪、2,4-双-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯基均三嗪、2,4-双-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯乙炔基苯基均三嗪、2,4-双-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯乙炔基苯基均三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(2-呋喃基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(5-甲基-2-呋喃基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-亚甲基二氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、三(1,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪、三(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪等含卤素的三嗪化合物和三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯等以下述式(a3)表示的含卤素的三嗪化合物。

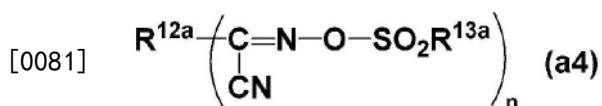
[0076] [化6]



[0078] 上述式(a3)中, R^{9a} 、 R^{10a} 、 R^{11a} 分别独立地表示卤代烷基。

[0079] 此外,作为产酸剂(A)中的第三方案,可例举 α -(对甲苯磺酰氧基亚氨基)-苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚氨基)-2,4-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚氨基)-2,6-二氯苯基乙腈、 α -(2-氯苯磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(乙基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈和含有肟磺酸酯基的以下述式(a4)表示的化合物。

[0080] [化7]



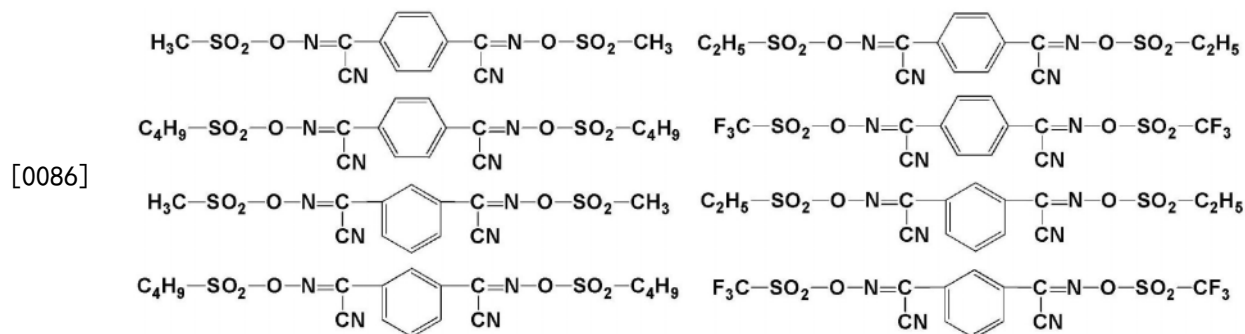
[0082] 上述式(a4)中, R^{12a} 表示1价、2价或3价的有机基团, R^{13a} 表示取代或未取代的饱和烃基、不饱和烃基或者芳香族基团, n 表示括号内的结构的重复单元数。

[0083] 上述式(a4)中,作为芳香族基团,例如可例举苯基、萘基等芳基或呋喃基、噻吩基等杂芳基。它们可以在环上具有1个以上的适当的取代基,例如卤素原子、烷基、烷氧基、硝基等。另外, R^{13a} 特别优选碳原子数为1以上6以下的烷基,可例举甲基、乙基、丙基、丁基。特

别优选 R^{12a} 为芳香族基团、 R^{13a} 为碳原子数为1以上4以下的烷基的化合物。

[0084] 作为以上述式(a4)表示的产酸剂,在 $n=1$ 时,可例举 R^{12a} 为苯基、甲基苯基、甲氧基苯基中的任一个,且 R^{13a} 为甲基的化合物,具体而言,可例举 α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-苯基乙腈、 α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-(对甲基苯基)乙腈、 α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-(对甲氧基苯基)乙腈、(2-(丙基磺酰氧基亚氨基)-2,3-二羟基噻吩-3-亚基)(邻甲苯基)乙腈等。在 $n=2$ 时,作为以上述式(a4)表示的产酸剂,具体可例举以下述式表示的产酸剂。

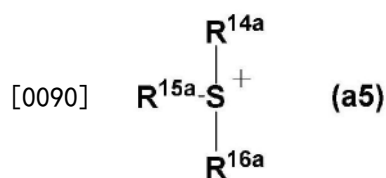
[0085] [化8]



[0087] 此外,作为产酸剂(A)中的第四方案,可例举在阳离子部具有萘环的鎓盐。该“具有萘环”是指具有源自萘的结构,是指具有至少2个环的结构,并且它们的芳香族性得以维持。该萘环可以具有碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、羟基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷氧基等取代基。虽然源自萘环的结构可以是1价基团(游离原子价为1),也可以是2价基团(游离原子价为2)以上,但期望是1价基团(其中,此时去除与上述取代基键合的部分来对游离原子价进行计数)。萘环的数量优选为1以上3以下。

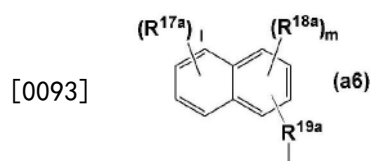
[0088] 作为这样的在阳离子部具有萘环的鎓盐的阳离子部,优选为以下述式(a5)表示的结构。

[0089] [化9]



[0091] 上述式(a5)中, R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 中的至少1个表示以下述式(a6)表示的基团,其余表示碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的苯基、羟基、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷氧基。或者, R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 中的1个为以下述式(a6)表示的基团,其余2个分别独立地为碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的亚烷基,它们的末端可以键合而成为环状。

[0092] [化10]



[0094] 上述式(a6)中, R^{17a} 、 R^{18a} 分别独立地表示羟基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷氧基、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基, R^{19a} 表示单键、或

者可具有取代基的碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的亚烷基。1以及m分别独立地表示0以上2以下的整数,1+m为3以下。其中,在存在多个 R^{17a} 的情况下,它们可以彼此相同也可以不同。此外,在存在多个 R^{18a} 的情况下,它们可以彼此相同也可以不同。

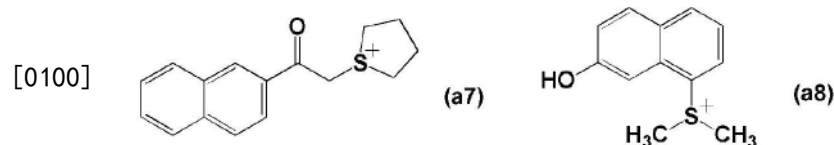
[0095] 从化合物的稳定性的观点来看,上述 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 中以上述式(a6)表示的基团的数量优选为1个,其余为碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的亚烷基,它们的末端可以键合而成为环状。在这种情况下,上述2个亚烷基包含硫原子而构成三~九元环。构成环的原子(包含硫原子)的数量优选为5以上6以下。

[0096] 此外,作为上述亚烷基可具有的取代基,可例举氧原子(在该情况下,与构成亚烷基的碳原子一起形成羰基)、羟基等。

[0097] 此外,作为苯基可具有的取代基,可例举羟基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基等。

[0098] 作为这些阳离子部而优选的结构,能够例举以下述式(a7)、(a8)表示的结构等,特别优选以下述式(a8)表示的结构。

[0099] [化11]



[0101] 作为这样的阳离子部,可以是碘鎓盐也可以是铈盐,从产酸效率等观点来看,期望是铈盐。

[0102] 因此,作为在阳离子部具有萘环的鎓盐的阴离子部而优选的阴离子,期望是可形成铈盐的阴离子。

[0103] 作为这样的产酸剂的阴离子部,为氢原子的一部分或全部被氟化的氟烷基磺酸离子或芳基磺酸离子。

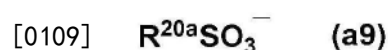
[0104] 氟烷基磺酸离子中的烷基可以为碳原子数为1以上20以下的直链状、支链状或环状的烷基,从产生的酸的体积大小与其扩散距离出发,优选碳原子数为1以上10以下。特别是,由于支链状或环状的烷基的扩散距离较短,因而优选。此外,从可廉价地进行合成的方面来看,能够例举甲基、乙基、丙基、丁基、辛基等作为优选的基团。

[0105] 芳基磺酸离子中的芳基为碳原子数为6以上20以下的芳基,可例举可以被烷基、卤素原子取代或未被取代的苯基、萘基。特别地,从可廉价地进行合成的方面来看,优选碳原子数为6以上10以下的芳基。作为优选的芳基的具体例,能够例举苯基、甲苯磺酰基、乙基苯基、萘基、甲基萘基等。

[0106] 在上述氟烷基磺酸离子或芳基磺酸离子中,氢原子的一部分或全部被氟化的情况下的氟化率优选为10%以上100%以下,更优选为50%以上100%以下,特别是将氢原子全部用氟原子取代而得的物质因酸的强度变强而优选。作为这样的物质,具体而言,可例举三氟甲烷磺酸根、全氟丁烷磺酸根、全氟辛烷磺酸根、全氟苯磺酸根等。

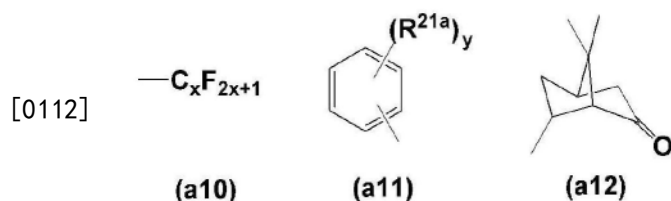
[0107] 其中,作为优选的阴离子部,可例举以下述式(a9)表示的阴离子部。

[0108] [化12]



[0110] 在上述式(a9)中, R^{20a} 为以下述式(a10)、(a11)以及(a12)表示的基团。

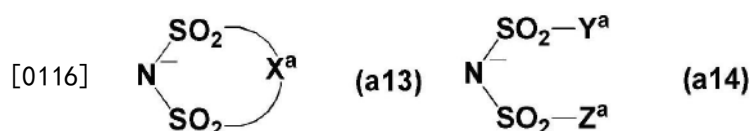
[0111] [化13]



[0113] 上述式(a10)中, x 表示1以上4以下的整数。此外, 上述式(a11)中, R^{21a} 表示氢原子、羟基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷氧基, y 表示1以上3以下的整数。其中, 从安全性的观点来看, 优选为三氟甲烷磺酸根、全氟丁烷磺酸根。

[0114] 此外, 作为阴离子部, 也能够使用以下述式(a13)、(a14)表示的含有氮的阴离子部。

[0115] [化14]



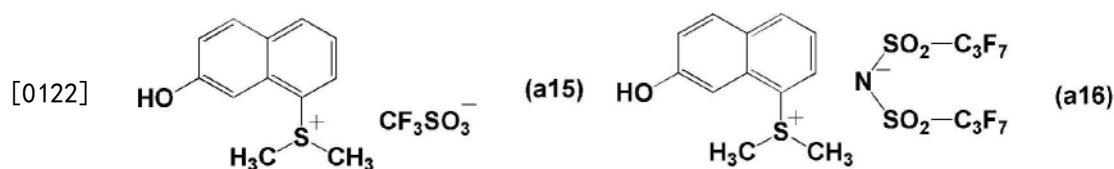
[0117] 上述式(a13)、(a14)中, X^a 表示至少1个氢原子被氟原子取代而得的直链状或支链状的亚烷基, 该亚烷基的碳原子数为2以上6以下, 优选为3以上5以下, 最优选碳原子数为3。此外, Y^a 、 Z^a 分别独立地表示至少1个氢原子被氟原子取代而得的直链状或支链状的烷基, 该烷基的碳原子数为1以上10以下, 优选为1以上7以下, 更优选为1以上3以下。

[0118] X^a 的亚烷基的碳原子数或 Y^a 、 Z^a 的烷基的碳原子数越小, 对有机溶剂的溶解性也越良好, 因而优选。

[0119] 此外, 在 X^a 的亚烷基或 Y^a 、 Z^a 的烷基中, 被氟原子取代的氢原子的数量越多, 酸的强度越强, 因而优选。该亚烷基或烷基中的氟原子的比例即氟化率优选为70%以上100%以下, 更优选为90%以上100%以下, 最优选为全部的氢原子被氟原子取代而得的全氟亚烷基或全氟烷基。

[0120] 作为这样的在阳离子部具有萘环的鎓盐而优选的化合物, 可例举以下述式(a15)、(a16)表示的化合物。

[0121] [化15]



[0123] 此外, 作为产酸剂(A)中的第五方案, 可例举双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)重氮甲烷等双磺酰基重氮甲烷类; 对甲苯磺酸2-硝基苄基、对甲苯磺酸2,6-二硝基苄基、甲苯磺酸硝基苄酯、甲苯磺酸二硝基苄酯、磺酸硝基苄酯、碳酸硝基苄酯、碳酸二硝基苄酯等硝基苄基衍生物; 邻苯三酚三甲磺酸酯、邻苯三酚三甲苯磺酸酯、甲苯磺酰苄酯、磺酸苄酯、N-甲基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-三氯甲基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-苯基磺酰氧基马来酰亚胺、

N-甲基磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺等磺酸酯类;N-(三氟甲基磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-1,8-萘二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-4-丁基-1,8-萘二甲酰亚胺等三氟甲磺酸酯类;二苯基碘鎓六氟磷酸盐、(4-甲氧基苯基)苯基碘鎓三氟甲磺酸盐、双(对叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐、三苯基铈六氟磷酸盐、(4-甲氧基苯基)二苯基铈三氟甲磺酸盐、(对叔丁基苯基)二苯基铈三氟甲磺酸盐等鎓盐类;苯偶姻甲苯磺酸酯、 α -甲基苯偶姻甲苯磺酸酯等苯偶姻甲苯磺酸酯类;其他二苯基碘鎓盐、三苯基铈盐、苯基重氮鎓盐、碳酸苄酯等。

[0124] 可以单独地使用该产酸剂(A),也可以组合2种以上进行使用。此外,产酸剂(A)的含量相对于正型的感光性组合物的总固体成分量优选设为0.1质量%以上10质量%以下,更优选设为0.2质量%以上6质量%以下,特别优选设为0.5质量%以上3质量%以下。通过使产酸剂(A)的使用量在上述范围内,容易制备具备良好的灵敏度、为均匀的溶液、且保存稳定性优异的正型的感光性组合物。

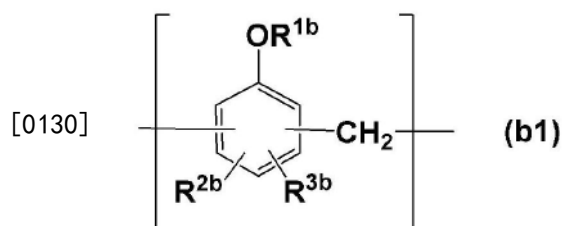
[0125] <树脂(B)>

[0126] 作为对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(B),并没有特别地限定,能够使用任意的对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂。其中,优选含有从酚醛清漆树脂(B1)、聚羟基苯乙烯树脂(B2)以及丙烯酸树脂(B3)构成的组中选择的至少1种树脂。

[0127] [酚醛清漆树脂(B1)]

[0128] 作为酚醛清漆树脂(B1),能够使用包含以下述式(b1)表示的结构单元的树脂。

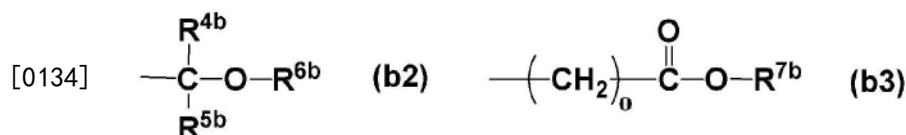
[0129] [化16]



[0131] 上述式(b1)中, R^{1b} 表示酸解离性溶解抑制基团, R^{2b} 、 R^{3b} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1以上6以下的烷基。

[0132] 作为以上述 R^{1b} 表示的酸解离性溶解抑制基团,优选以下述式(b2)、(b3)表示的基团、碳原子数为1以上6以下的直链状、支链状或环状的烷基、乙烯基氧基乙基、四氢吡喃基、四氢呋喃基或者三烷基甲硅烷基。

[0133] [化17]



[0135] 上述式(b2)、(b3)中, R^{4b} 、 R^{5b} 分别独立地表示氢原子、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基, R^{6b} 表示碳原子数为1以上10以下的直链状、支链状或环状的烷基, R^{7b} 表示碳原子数为1以上6以下的直链状、支链状或环状的烷基,o表示0或1。

[0136] 作为上述直链状或支链状的烷基,可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等。此外,作为上述环状的烷基,可例举环戊基、环己基等。

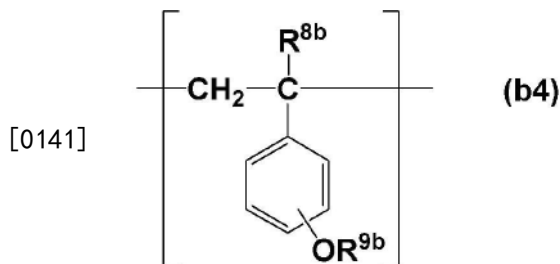
[0137] 在此,作为以上述式(b2)表示的酸解离性溶解抑制基团,具体可例举甲氧基乙基、

乙氧基乙基、正丙氧基乙基、异丙氧基乙基、正丁氧基乙基、异丁氧基乙基、叔丁氧基乙基、环己氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、1-甲氧基-1-甲基-乙基、1-乙氧基-1-甲基乙基等。此外,作为以上述式 (b3) 表示的酸解离性溶解抑制基团,具体来说,可例举叔丁氧基羰基、叔丁氧基羰基甲基等。此外,作为上述三烷基甲硅烷基,可例举三甲基甲硅烷基、三叔丁基二甲基甲硅烷基等各烷基的碳原子数为1以上6以下的基团。

[0138] [聚羟基苯乙烯树脂 (B2)]

[0139] 作为聚羟基苯乙烯树脂 (B2), 能够使用包含以下述式 (b4) 表示的结构单元的树脂。

[0140] [化18]



[0142] 上述式 (b4) 中, R^{8b} 表示氢原子或碳原子数为1以上6以下的烷基, R^{9b} 表示酸解离性溶解抑制基团。

[0143] 上述碳原子数为1以上6以下的烷基例如为碳原子数为1以上6以下的直链状、支链状或环状的烷基。作为直链状或支链状的烷基, 可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等, 作为环状的烷基, 可例举环戊基、环己基等。

[0144] 作为上述以 R^{9b} 表示的酸解离性溶解抑制基团, 能够使用与上述式 (b2)、(b3) 中例示的酸解离性溶解抑制基团同样的酸解离性溶解抑制基团。

[0145] 进而, 出于适度地控制物理、化学特性的目的, 聚羟基苯乙烯树脂 (B2) 能够包含其他的聚合性化合物作为结构单元。作为这样的聚合性化合物, 可例举公知的自由基聚合性化合物、阴离子聚合性化合物。此外, 作为这样的聚合性化合物, 例如能够例举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等一元羧酸类; 马来酸、富马酸、衣康酸等二元羧酸类; 2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等具有羧基以及酯键的甲基丙烯酸衍生物类; (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯等 (甲基) 丙烯酸烷基酯类; (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丙酯等 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯类; (甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苄酯等 (甲基) 丙烯酸芳基酯类; 马来酸二乙酯、富马酸二丁酯等二元羧酸二酯类; 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、羟基苯乙烯、 α -甲基羟基苯乙烯、 α -乙基羟基苯乙烯等含乙烯基的芳香族化合物类; 乙酸乙烯酯等含乙烯基的脂肪族化合物类; 丁二烯、异戊二烯等共轭二烯烃类; 丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基的聚合性化合物类; 氯乙烯、偏氯乙烯等含氯的聚合性化合物; 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺键的聚合性化合物类等。

[0146] [丙烯酸树脂 (B3)]

[0147] 作为丙烯酸树脂 (B3), 只要是对碱的溶解性因酸的作用而增大的丙烯酸树脂、且是一直以来掺混在各种感光性组合物中的丙烯酸树脂, 就没有特别地限定。

[0148] 丙烯酸树脂 (B3) 优选为含有从包含例如含-SO₂-环式基或含内酯环式基的丙烯酸酯衍生的结构单元 (b-3)。该情况下,在形成抗蚀剂图案时,容易形成具有优选的截面形状的抗蚀剂图案。

[0149] (含-SO₂-环式基)

[0150] 在此,“含-SO₂-环式基”表示在其环骨架中含有包含-SO₂-的环的环式基,具体而言,为-SO₂-中的硫原子(S)形成环式基的环骨架的一部分的环式基。在该环骨架中将包含-SO₂-的环计作第一个环,在仅有该环的情况下称为单环式基,在还具有其他环结构的情况下,无论其结构如何均称为多环式基。含-SO₂-环式基可以是单环式基也可以是多环式基。

[0151] 含-SO₂-环式基特别优选为在其环骨架中包含-O-SO₂-的环式基,即含有-O-SO₂-中的-O-S-形成环骨架的一部分的磺酸内酯(sultone)环的环式基。

[0152] 含-SO₂-环式基的碳原子数优选为3以上30以下,更优选为4以上20以下,进一步优选为4以上15以下,特别优选为4以上12以下。该碳原子数是构成环骨架的碳原子的数量,不包含取代基中的碳原子数。

[0153] 含-SO₂-环式基可以为含-SO₂-的脂肪族环式基,也可以为含-SO₂-的芳香族环式基。优选为含-SO₂-的脂肪族环式基。

[0154] 作为含-SO₂-的脂肪族环式基,可例举从构成其环骨架的碳原子的一部分被-SO₂-或-O-SO₂-取代后的脂肪族烃环中去除至少1个氢原子而得的基团。更具体而言,可例举从构成其环骨架的-CH₂-被-SO₂-取代后的脂肪族烃环中去除至少1个氢原子而得的基团、从构成其环的-CH₂-CH₂-被-O-SO₂-取代后的脂肪族烃环中去除至少1个氢原子而得的基团等。

[0155] 该脂环式烃环的碳原子数优选为3以上20以下,更优选为3以上12以下。该脂环式烃环可以是多环式的,也可以是单环式的。作为单环式的脂环式烃基,优选为从碳原子数为3以上6以下的单环烷烃中去除2个氢原子而得的基团。作为该单环烷烃,能够例示环戊烷、环己烷等。作为多环式的脂环式烃环,优选为从碳原子数为7以上12以下的多环烷烃中去除2个氢原子而得的基团,作为该多环烷烃,具体而言,可例举金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等。

[0156] 含-SO₂-环式基可以具有取代基。作为该取代基,可例举例如烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基、羟基、氧原子(=O)、-COOR”、-OC(=O)R”、羟基烷基、氰基等。

[0157] 作为该取代基的烷基,优选碳原子数为1以上6以下的烷基。该烷基优选为直链状或支链状。具体而言,可例举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基等。这些之中,优选为甲基或乙基,特别优选为甲基。

[0158] 作为该取代基的烷氧基,优选碳原子数为1以上6以下的烷氧基。该烷氧基优选为直链状或支链状。具体而言,可例举作为上述取代基的烷基所例举的烷基与氧原子(-O-)键合而得的基团。

[0159] 作为该取代基的卤素原子,可例举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。

[0160] 作为该取代基的卤代烷基,可例举上述烷基的氢原子的一部分或全部被上述卤素原子取代而得的基团。

[0161] 作为该取代基的卤代烷基,可例举作为上述取代基的烷基所例举的烷基的氢原子的一部分或全部被上述卤素原子取代而得的基团。作为该卤代烷基,优选为氟代烷基,特别

优选为全氟烷基。

[0162] 上述的 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 中的 R'' 均为氢原子或者碳原子数为1以上15以下的直链状、支链状或环状的烷基。

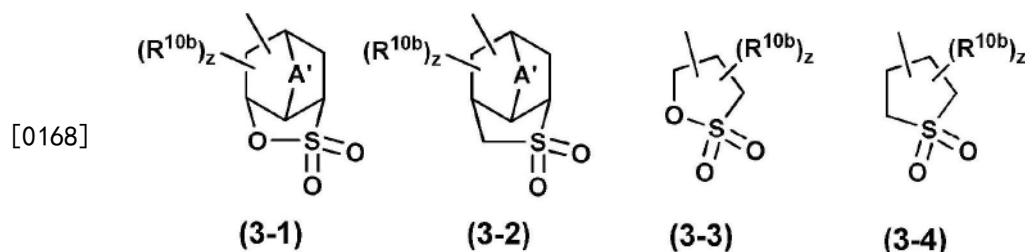
[0163] 在 R'' 为直链状或支链状的烷基的情况下,该链状的烷基的碳原子数优选为1以上10以下,更优选为1以上5以下,特别优选为1或2。

[0164] 在 R'' 为环状的烷基的情况下,该环状的烷基的碳原子数优选为3以上15以下,更优选为4以上12以下,特别优选为5以上10以下。具体而言,能够例示从可被氟原子或氟代烷基取代或者未被取代的单环烷烃中、或者双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。更具体而言,可例举从环戊烷、环己烷等单环烷烃中或者金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。

[0165] 作为该取代基的羟基烷基,优选碳原子数为1以上6以下的羟基烷基。具体而言,可例举作为上述取代基的烷基所列举的烷基的至少1个氢原子被羟基取代而得的基团。

[0166] 作为含 $-\text{SO}_2$ -环式基,更具体而言,可例举以下述式(3-1)~(3-4)表示的基团。

[0167] [化19]



[0169] (式中, A' 为可以含有氧原子或硫原子的碳原子数为1以上5以下的亚烷基、氧原子或者硫原子, z 为0以上2以下的整数, R^{10b} 为烷基、烷氧基、卤代烷基、羟基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羟基烷基或者氰基, R'' 为氢原子或者烷基。)

[0170] 在上述式(3-1)~(3-4)中, A' 为可以含有氧原子($-\text{O}-$)或硫原子($-\text{S}-$)的碳原子数为1以上5以下的亚烷基、氧原子或者硫原子。作为 A' 中的碳原子数为1以上5以下的亚烷基,优选为直链状或支链状的亚烷基,可例举亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基等。

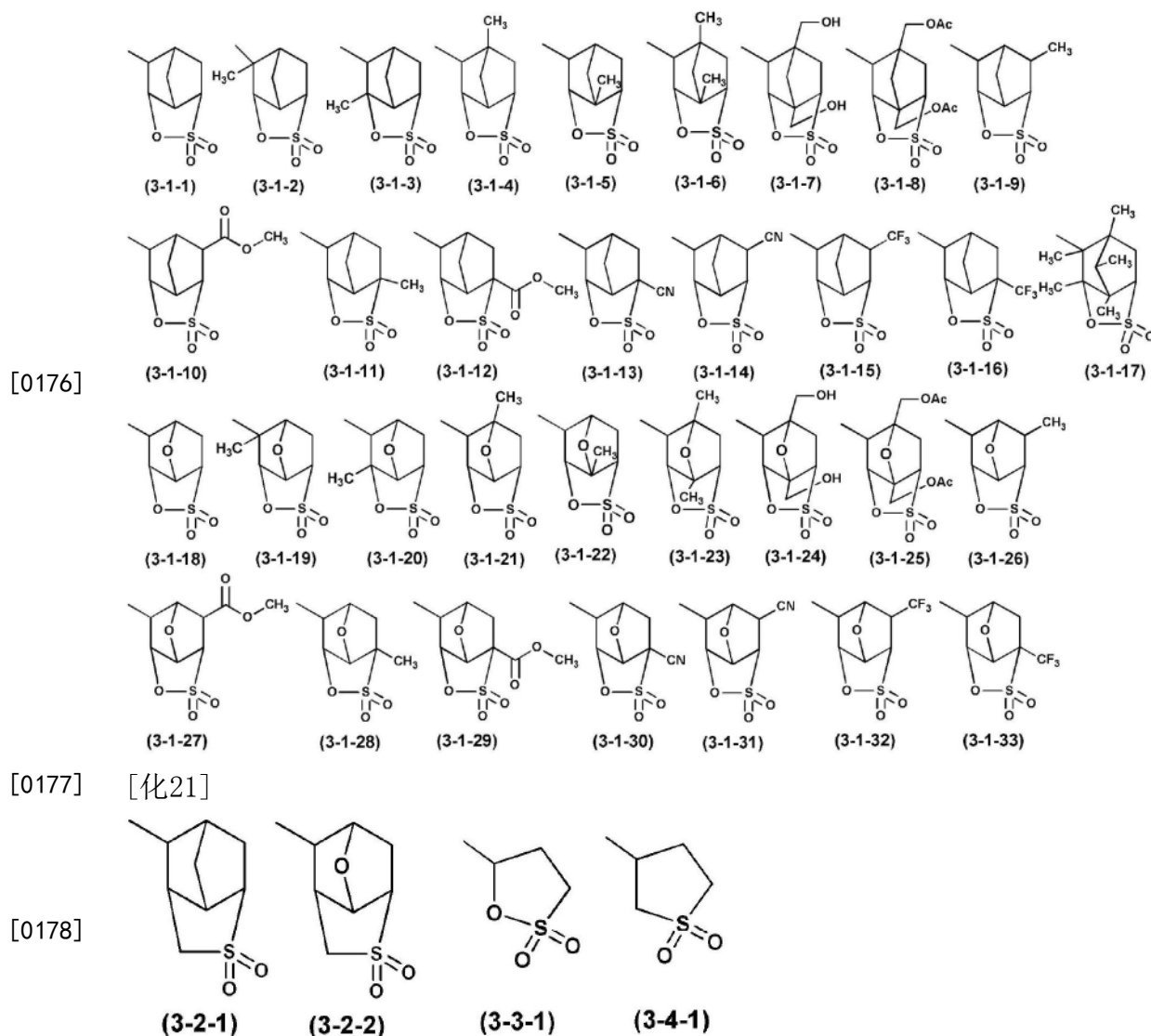
[0171] 在该亚烷基包含氧原子或硫原子的情况下,作为其具体例,可例举在所述亚烷基的末端或碳原子间介有 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 的基团,例如可例举 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等。作为 A' ,优选碳原子数为1以上5以下的亚烷基或 $-\text{O}-$,更优选碳原子数为1以上5以下的亚烷基,最优选亚甲基。

[0172] z 可以为0、1以及2中的任一个,最优选为0。在 z 为2的情况下,多个 R^{10b} 可以分别相同也可以不同。

[0173] 作为 R^{10b} 中的烷基、烷氧基、卤代烷基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羟基烷基,可分别例举与在上述中说明的作为含 $-\text{SO}_2$ -环式基可具有的取代基而列举的烷基、烷氧基、卤代烷基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 以及羟基烷基同样的基团。

[0174] 以下,例示以上述式(3-1)~(3-4)表示的具体的环式基。另外,式中的“Ac”表示乙酰基。

[0175] [化20]



[0179] 作为含-SO₂-环式基,优选为在上述中的以所述式(3-1)表示的基团,更优选为从以所述化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)以及(3-4-1)中的任一个表示的基团构成的组中选择的至少一种,最优选为以所述化学式(3-1-1)表示的基团。

[0180] (含内酯环式基)

[0181] “含内酯环式基”表示在其环骨架中含有包含-O-C(=O)-的环(内酯环)的环式基。将内酯环记作第一个环,在仅有内酯环的情况下称为单环式基,在还具有其他环结构的情况下,无论其结构如何均称为多环式基。含内酯环式基可以为单环式基,也可以为多环式基。

[0182] 作为结构单元(b-3)中的含内酯环式基,没有特别限定,可使用任意的含内酯环式基。具体而言,作为含内酯单环式基,可例举从四~六元环内酯中去除1个氢原子而得的基团,例如从β-丙内酯中去除1个氢原子而得的基团、从γ-丁内酯中去除1个氢原子而得的基团、从δ-戊内酯中去除1个氢原子而得的基团等。此外,作为含内酯多环式基,可例举从具有内酯环的双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃中去除1个氢原子而得的基团。

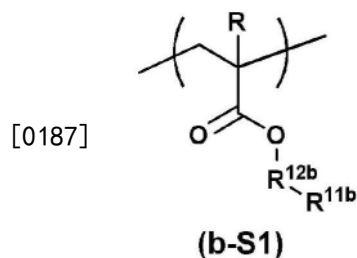
[0183] 作为结构单元(b-3),只要是具有含-SO₂-环式基或含内酯环式基的结构单元,则其他部分的结构并无特别地限定,优选从作为从与α位的碳原子键合的氢原子可以被取代

基取代的丙烯酸酯衍生的结构单元的、包含含-SO₂-环式基的结构单元(b-3-S)以及作为从与α位的碳原子键合的氢原子可以被取代基取代的丙烯酸酯衍生的结构单元的、包含含内酯环式基的结构单元(b-3-L)构成的组中选择的至少1种结构单元。

[0184] (结构单元(b-3-S))

[0185] 作为结构单元(b-3-S)的例子,更具体而言,可例举以下述式(b-S1)表示的结构单元。

[0186] [化22]



[0188] (式中,R为氢原子、碳原子数为1以上5以下的烷基或碳原子数为1以上5以下的卤代烷基,R^{11b}为含-SO₂-环式基,R^{12b}为单键或2价的连接基团。)

[0189] 式(b-S1)中,R与上述相同。

[0190] R^{11b}与上述例举的含-SO₂-环式基相同。

[0191] R^{12b}可以为单键、2价的连接基团中的任一种。

[0192] 作为R^{12b}中的2价的连接基团,并无特别地限定,作为优选的例子,可例举可具有取代基的2价烃基、含杂原子的2价的连接基团等。

[0193] • 可具有取代基的2价烃基

[0194] 作为2价的连接基团的烃基,可以是脂肪族烃基,也可以是芳香族烃基。脂肪族烃基表示不具有芳香族性的烃基。该脂肪族烃基可以是饱和的,也可以是不饱和的。通常优选为饱和烃基。作为该脂肪族烃基,更具体而言,可例举直链状或支链状的脂肪族烃基、在结构中含环的脂肪族烃基等。

[0195] 所述直链状或支链状的脂肪族烃基的碳原子数优选为1以上10以下,更优选为1以上8以下,进一步优选为1以上5以下。

[0196] 作为直链状的脂肪族烃基,优选为直链状的亚烷基。具体而言,可例举亚甲基[-CH₂-]、亚乙基[-(CH₂)₂-]、亚丙基[-(CH₂)₃-]、亚丁基[-(CH₂)₄-]、亚戊基[-(CH₂)₅-]等。

[0197] 作为支链状的脂肪族烃基,优选为支链状的亚烷基。具体而言,可例举-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等烷基亚甲基;-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂CH₂-等烷基亚乙基;-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等烷基亚丙基;-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-等烷基亚丁基等烷基亚烷基等。作为烷基亚烷基中的烷基,优选碳原子数为1以上5以下的直链状的烷基。

[0198] 上述的直链状或支链状的脂肪族烃基可以具有取代氢原子的取代基(氢原子以外的基团或原子),也可以不具有取代基。作为该取代基,可例举氟原子、被氟原子取代而得的碳原子数为1以上5以下的氟代烷基、氧代基(=O)等。

[0199] 作为上述的在结构中含环的脂肪族烃基,可例举在环结构中含杂原子的可包含取

代基的环状的脂肪族烃基(从脂肪族烃环中去除2个氢原子而得的基团)、该环状的脂肪族烃基与直链状或支链状的脂肪族烃基的末端键合而得的基团、该环状的脂肪族烃基介于直链状或支链状的脂肪族烃基之间的基团等。作为上述的直链状或支链状的脂肪族烃基,可例举与上述相同的基团。

[0200] 环状的脂肪族烃基的碳原子数优选为3以上20以下,更优选为3以上12以下。

[0201] 环状的脂肪族烃基可以是多环式的,也可以是单环式的。作为单环式的脂肪族烃基,优选从单环烷烃中去除2个氢原子而得的基团。该单环烷烃的碳原子数优选为3以上6以下。具体而言,可例举环戊烷、环己烷等。作为多环式的脂肪族烃基,优选从多环烷烃中去除2个氢原子而得的基团。该多环烷烃的碳原子数优选为7以上12以下。具体而言,可例举金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等。

[0202] 环状的脂肪族烃基可以具有取代氢原子的取代基(氢原子以外的基团或原子),也可以不具有取代基。作为该取代基,可例举烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基、羟基、氧代基(=O)等。

[0203] 作为上述取代基的烷基,优选碳原子数为1以上5以下的烷基,更优选甲基、乙基、丙基、正丁基以及叔丁基。

[0204] 作为上述取代基的烷氧基,优选碳原子数为1以上5以下的烷氧基,更优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基以及叔丁氧基,特别优选甲氧基以及乙氧基。

[0205] 作为上述取代基的卤素原子,可例举氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子等,优选为氟原子。

[0206] 作为上述取代基的卤代烷基,可例举上述烷基的氢原子的一部分或全部被上述卤素原子取代而得的基团。

[0207] 环状的脂肪族烃基中,构成其环结构的碳原子的一部分可以被-O-或-S-取代。作为该含杂原子的取代基,优选-O-、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-。

[0208] 作为2价烃基的芳香族烃基,为具有至少1个芳香环的2价烃基,可以具有取代基。芳香环只要是具有4n+2个 π 电子的环状共轭体系则没有特别地限定,可以是单环式,也可以是多环式。芳香环的碳原子数优选为5以上30以下,更优选为5以上20以下,进一步优选为6以上15以下,特别优选为6以上12以下。其中,该碳原子数不包含取代基的碳原子数。

[0209] 作为芳香环,具体来说,可例举苯、萘、蒽以及菲等芳香族烃环;构成所述芳香族烃环的碳原子的一部分被杂原子取代而得的芳香族杂环等。作为芳香族杂环中的杂原子,可例举氧原子、硫原子、氮原子等。作为芳香族杂环,具体来说,可例举吡啶环、噻吩环等。

[0210] 作为2价烃基的芳香族烃基,具体而言,可例举从上述芳香族烃环或芳香族杂环中去除2个氢原子而得的基团(亚芳基或亚杂芳基);从包含2个以上芳香环的芳香族化合物(例如联苯、茚等)中去除2个氢原子而得的基团;从上述芳香族烃环或芳香族杂环中去除1个氢原子而得的基团(芳基或杂芳基)的1个氢原子被亚烷基取代而得的基团(例如从苄基、苄乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、1-萘基乙基、2-萘基乙基等芳基烷基中的芳基中进一步去除1个氢原子而得的基团)等。

[0211] 与上述芳基或杂芳基键合的亚烷基的碳原子数优选为1以上4以下,更优选为1以上2以下,特别优选为1。

[0212] 在上述的芳香族烃基中,该芳香族烃基所具有的氢原子可以被取代基取代。例如,

该芳香族烃基中与芳香环键合的氢原子可以被取代基取代。作为该取代基,例如可例举烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基、羟基、氧代基(=O)等。

[0213] 作为上述取代基的烷基,优选碳原子数为1以上5以下的烷基,更优选甲基、乙基、正丙基、正丁基以及叔丁基。

[0214] 作为上述取代基的烷氧基,优选碳原子数为1以上5以下的烷氧基,且优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基以及叔丁氧基,更优选甲氧基以及乙氧基。

[0215] 作为上述取代基的卤素原子,可例举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。

[0216] 作为上述取代基的卤代烷基,可例举上述烷基的氢原子的一部分或全部被所述卤素原子取代而得的基团。

[0217] • 含杂原子的2价的连接基团

[0218] 含杂原子的2价的连接基团中的杂原子是指碳原子以及氢原子以外的原子,例如可例举氧原子、氮原子、硫原子以及卤素原子等。

[0219] 作为含杂原子的2价的连接基团,具体而言,可例举-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-等非烃类连接基团、这些非烃类连接基团中的至少1种与2价烃基的组合等。作为该2价烃基,可例举与上述可具有取代基的2价烃基相同的基团,优选为直链状或支链状的脂肪族烃基。

[0220] 上述中,-C(=O)-NH-中的-NH-、-NH-、-NH-C(=NH)-中的H可以分别被烷基、酰基等取代基取代。该取代基的碳原子数优选为1以上10以下,更优选为1以上8以下,特别优选为1以上5以下。

[0221] 作为R^{12b}中的2价的连接基团,特别优选为直链状或支链状的亚烷基、环状的脂肪族烃基或含杂原子的2价的连接基团。

[0222] 在R^{12b}中的2价的连接基团为直链状或支链状亚烷基的情况下,该亚烷基的碳原子数优选为1以上10以下,更优选为1以上6以下,特别优选为1以上4以下,最优选为1以上3以下。具体而言,可例举与在作为所述2价的连接基团的“可具有取代基的2价烃基”的说明中、作为直链状或支链状的脂肪族烃基而例举的直链状的亚烷基、支链状的亚烷基相同的基团。

[0223] 在R^{12b}中的2价的连接基团为环状的脂肪族烃基的情况下,作为该环状的脂肪族烃基,可例举与在作为所述2价的连接基团的“可具有取代基的2价烃基”的说明中、作为“在结构中含环的脂肪族烃基”而例举的环状的脂肪族烃基相同的基团。

[0224] 作为该环状的脂肪族烃基,特别优选为从环戊烷、环己烷、降冰片烷、异冰片烷、金刚烷、三环癸烷或四环十二烷中去除两个以上的氢原子而得的基团。

[0225] 在R^{12b}中的2价的连接基团为含杂原子的2价的连接基团的情况下,就作为该连接基团而优选的例子而言,可例举-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH- (H可以被烷基、酰基等取代基取代)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-、以通式-Y¹-O-Y²-、-[Y¹-C(=O)-O]_m-、-Y²-或-Y¹-O-C(=O)-Y²-表示的基团[式中,Y¹以及Y²分别独立地为可具有取代基的2价烃基,0为氧原子,m'为0以上3以下的整数]等。

[0226] 在R^{12b}中的2价的连接基团为-NH-的情况下,-NH-中的氢原子可以被烷基、酰基等取代基取代。该取代基(烷基、酰基等)的碳原子数优选为1以上10以下,更优选为1以上8以

下,特别优选为1以上5以下。

[0227] 式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-$ 、 $-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 中, Y^1 以及 Y^2 分别独立地为可具有取代基的2价烃基。作为该2价烃基,可例举与作为所述2价的连接基团的说明中所例举的“可具有取代基的2价烃基”相同的基团。

[0228] 作为 Y^1 , 优选直链状的脂肪族烃基,更优选直链状的亚烷基,更优选碳原子数为1以上5以下的直链状的亚烷基,特别优选亚甲基以及亚乙基。

[0229] 作为 Y^2 , 优选直链状或支链状的脂肪族烃基,更优选亚甲基、亚乙基以及烷基亚甲基。该烷基亚甲基中的烷基优选碳原子数为1以上5以下的直链状的烷基,更优选碳原子数为1以上3以下的直链状的烷基,特别优选甲基。

[0230] 在以式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 表示的基团中, m' 为0以上3以下的整数,优选为0以上2以下的整数,更优选为0或1,特别优选为1。即,作为以式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 表示的基团,特别优选以式 $-Y^1-C(=O)-O-Y^2-$ 表示的基团。其中,优选以式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 表示的基团。该式中, a' 为1以上10以下的整数,优选为1以上8以下的整数,更优选为1以上5以下的整数,进一步优选为1或2,最优选为1。 b' 为1以上10以下的整数,优选为1以上8以下的整数,更优选为1以上5以下的整数,进一步优选为1或2,最优选为1。

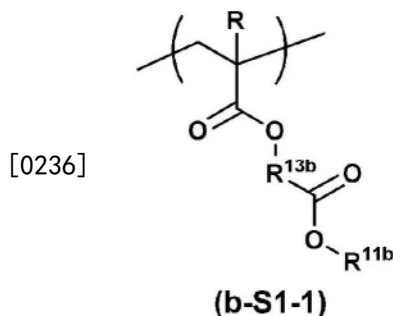
[0231] 对于 R^{12b} 中的2价的连接基团,作为含杂原子的2价的连接基团,优选由至少1种非烃基与2价烃基的组合构成的有机基团。其中,优选具有氧原子作为杂原子的直链状的基团例如包含醚键或酯键的基团,更优选以所述的式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 表示的基团,特别优选以所述的式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 表示的基团。

[0232] 作为 R^{12b} 中的2价的连接基团,优选亚烷基或包含酯键 $(-C(=O)-O-)$ 的2价的连接基团。

[0233] 该亚烷基优选为直链状或支链状的亚烷基。作为该直链状的脂肪族烃基的优选例,可例举亚甲基 $[-CH_2-]$ 、亚乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、亚丙基 $[-(CH_2)_3-]$ 、亚丁基 $[-(CH_2)_4-]$ 以及亚戊基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。作为该支链状的亚烷基的优选例,可例举 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等烷基亚甲基; $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等烷基亚乙基; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等烷基亚丙基; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等烷基亚丁基等烷基亚烷基等。

[0234] 作为包含酯键的2价的连接基团,特别优选以式: $-R^{13b}-C(=O)-O-$ [式中, R^{13b} 为2价的连接基团]表示的基团。即,结构单元 (b-3-S) 优选为以下述式 (b-S1-1) 表示的结构单元。

[0235] [化23]



[0237] (式中, R以及 R^{11b} 分别与上述相同, R^{13b} 为2价的连接基团。)

[0238] 作为 R^{13b} , 并无特别地限定, 例如可例举与所述的 R^{12b} 中的2价的连接基团相同的基团。

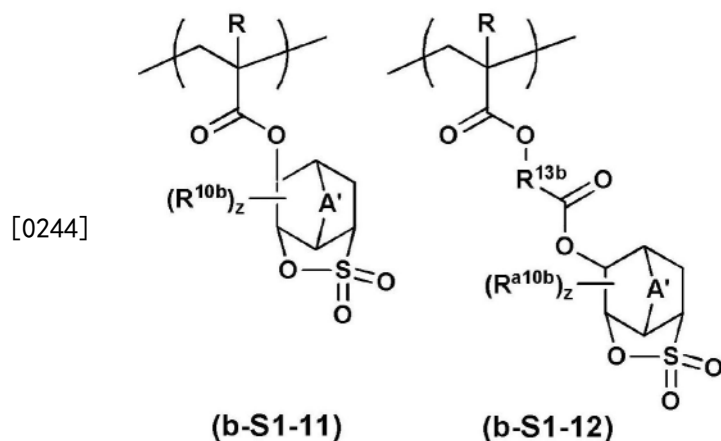
[0239] 作为 R^{13b} 的2价的连接基团, 优选为直链状或支链状的亚烷基、在结构中含环的脂肪族烃基、或者含杂原子的2价的连接基团, 更优选为直链状或支链状的亚烷基或者包含氧原子作为杂原子的2价的连接基团。

[0240] 作为直链状的亚烷基, 优选为亚甲基或亚乙基, 特别优选为亚甲基。作为支链状的亚烷基, 优选为烷基亚甲基或烷基亚乙基, 特别优选为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 。

[0241] 作为包含氧原子的2价的连接基团, 优选包含醚键或酯键的2价的连接基团, 更优选所述的 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{Y}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Y}^2-$ 或 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ 。 Y^1 以及 Y^2 分别独立地为可具有取代基的2价烃基, m' 为0以上3以下的整数。其中, 优选 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$, 特别优选以 $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_d-$ 表示的基团。 c 为1以上5以下的整数, 优选为1或2。 d 为1以上5以下的整数, 优选为1或2。

[0242] 作为结构单元(b-3-S), 特别地, 优选为以下述式(b-S1-11)或(b-S1-12)表示的结构单元, 更优选为以式(b-S1-12)表示的结构单元。

[0243] [化24]



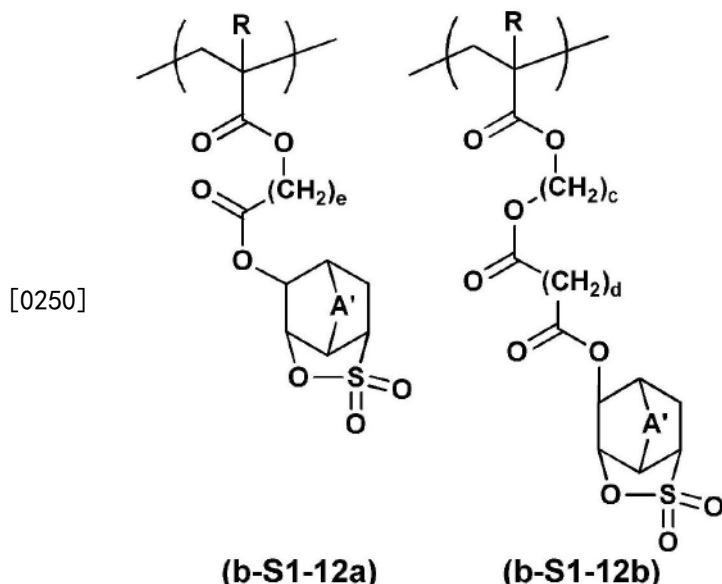
[0245] (式中, R、 A' 、 R^{10b} 、 z 以及 R^{13b} 分别与上述相同。)

[0246] 式(b-S1-11)中, A' 优选为亚甲基、氧原子($-\text{O}-$)或硫原子($-\text{S}-$)。

[0247] 作为 R^{13b} , 优选为直链状或支链状的亚烷基或者包含氧原子的2价的连接基团。作为 R^{13b} 中的直链状或支链状的亚烷基、包含氧原子的2价的连接基团, 可分别例举与所述的直链状或支链状的亚烷基、包含氧原子的2价的连接基团相同的基团。

[0248] 作为以式(b-S1-12)表示的结构单元, 特别地, 优选为以下述式(b-S1-12a)或(b-S1-12b)表示的结构单元。

[0249] [化25]

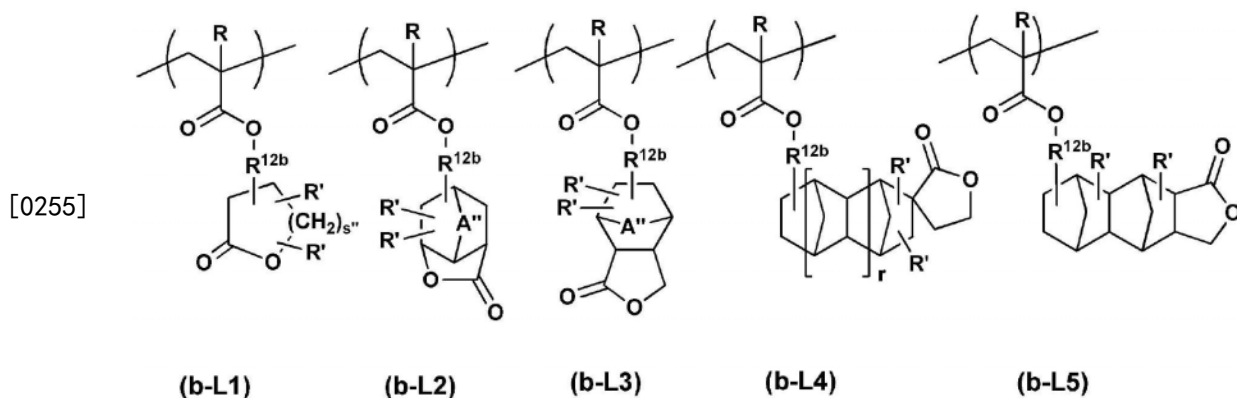


[0251] (式中,R以及A' 分别与上述相同,c~e分别独立地为1以上3以下的整数。)

[0252] (结构单元(b-3-L))

[0253] 作为结构单元(b-3-L)的例子,例如可例举将所述的式(b-S1)中的R^{11b}以含内酯环式基进行取代而得的结构单元,更具体而言,可例举以下述式(b-L1)~(b-L5)表示的结构单元。

[0254] [化26]



[0256] (式中,R为氢原子、碳原子数为1以上5以下的烷基或碳原子数为1以上5以下的卤代烷基;R' 分别独立地为氢原子、烷基、烷氧基、卤代烷基、羟基、-COOR''、-OC(=O)R''、羟基烷基或氰基,R''为氢原子或烷基;R^{12b}为单键或2价的连接基团,s''为0以上2以下的整数;A''为可以包含氧原子或硫原子的碳原子数为1以上5以下的亚烷基、氧原子或者硫原子;r为0或1。)

[0257] 式(b-L1)~(b-L5)中的R与上述相同。

[0258] 作为R' 中的烷基、烷氧基、卤代烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羟基烷基,可分别例举与作为含-SO₂-环式基可具有的取代基所例举的有关烷基、烷氧基、卤代烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羟基烷基的前述基团相同的基团。

[0259] 若考虑工业上容易获得等,则R' 优选为氢原子。

[0260] R''中的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一种。

[0261] 在R''为直链状或支链状的烷基的情况下,优选碳原子数为1以上10以下,进一步优

选碳原子数为1以上5以下。

[0262] 在R^{12b}为环状的烷基的情况下,优选碳原子数为3以上15以下,进一步优选碳原子数为4以上12以下,最优选碳原子数为5以上10以下。具体而言,能够例示从可以被氟原子或氟代烷基取代或未被取代的单环烷烃中、或者双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。具体而言,可例举从环戊烷、环己烷等单环烷烃中或者金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。

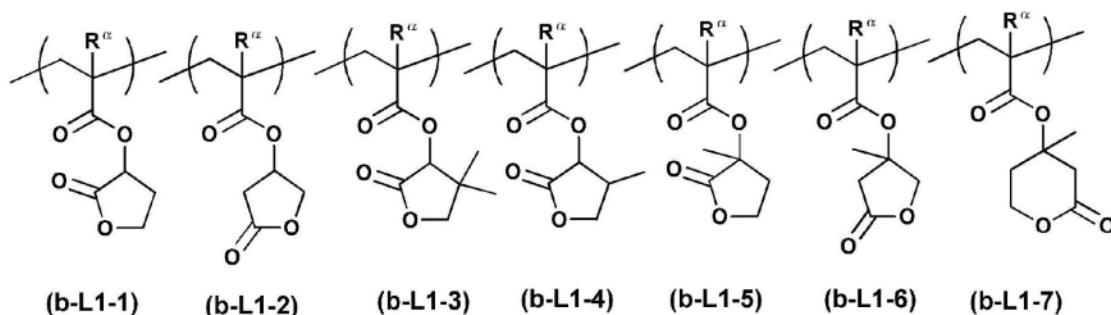
[0263] 作为A¹²,可例举与所述的式(3-1)中的A¹相同的基团。A¹²优选碳原子数为1以上5以下的亚烷基、氧原子(-O-)或硫原子(-S-),更优选碳原子数为1以上5以下的亚烷基或-O-。作为碳原子数为1以上5以下的亚烷基,更优选亚甲基或二甲基亚甲基,最优选亚甲基。

[0264] R^{12b}与所述式(b-S1)中的R^{12b}相同。

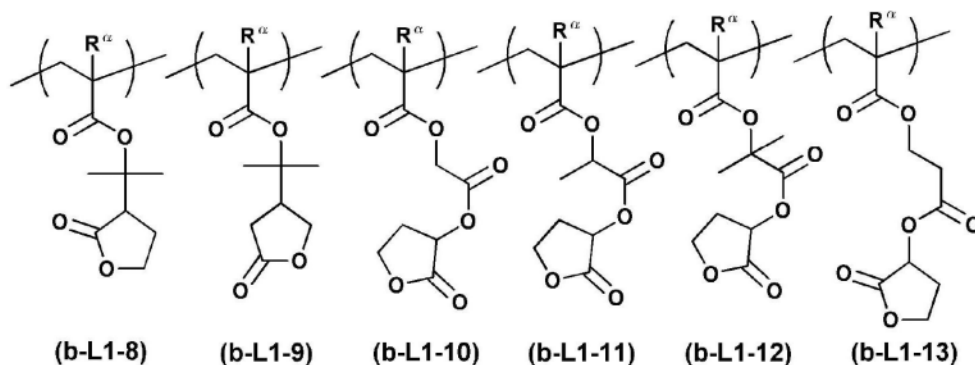
[0265] 式(b-L1)中,s¹优选为1或2。

[0266] 以下,对以所述式(b-L1)~(b-L3)表示的结构单元的具体例进行例示。以下的各式中,R^q表示氢原子、甲基或三氟甲基。

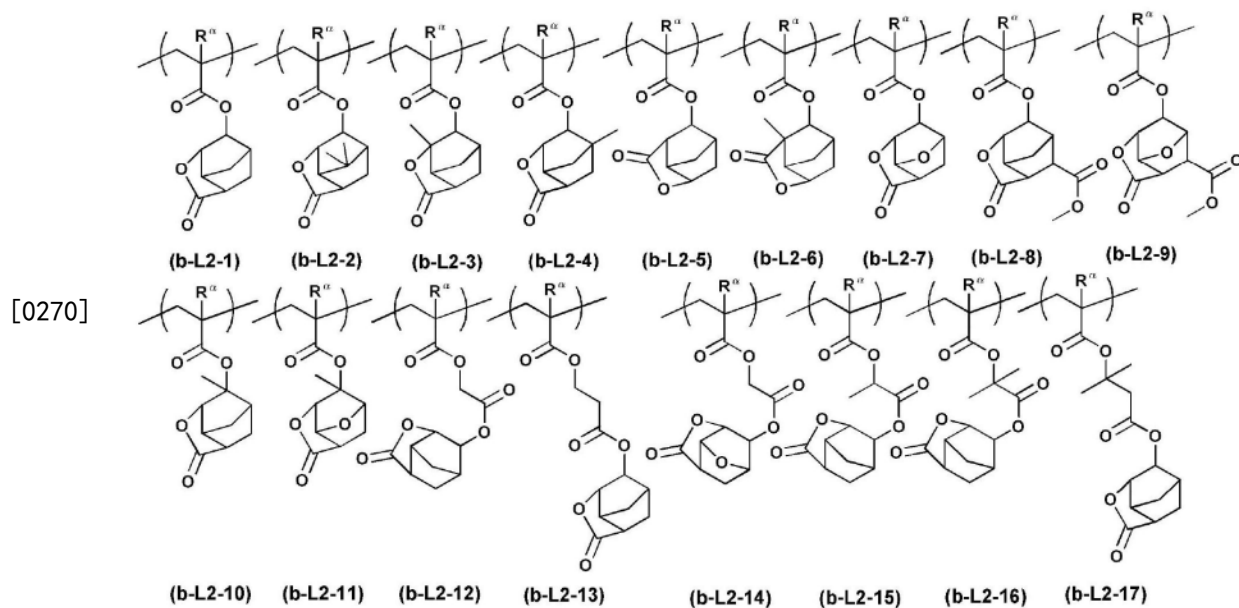
[0267] [化27]



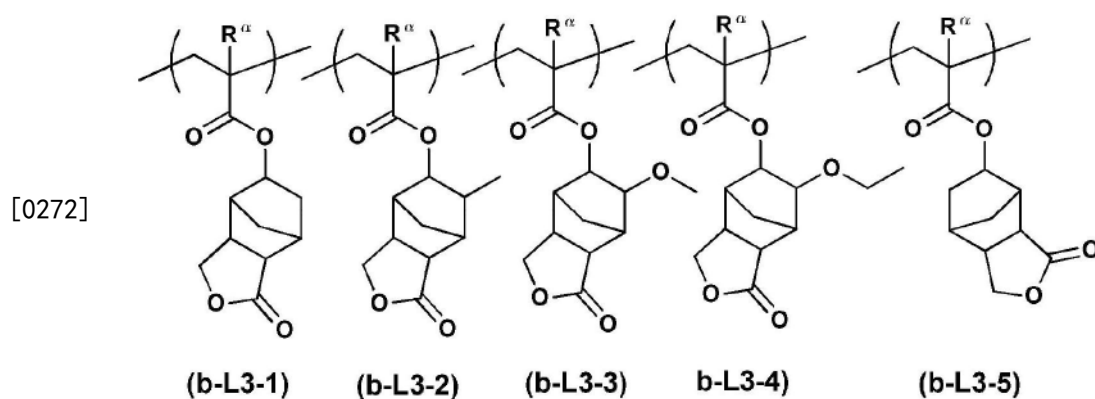
[0268]



[0269] [化28]



[0271] [化29]

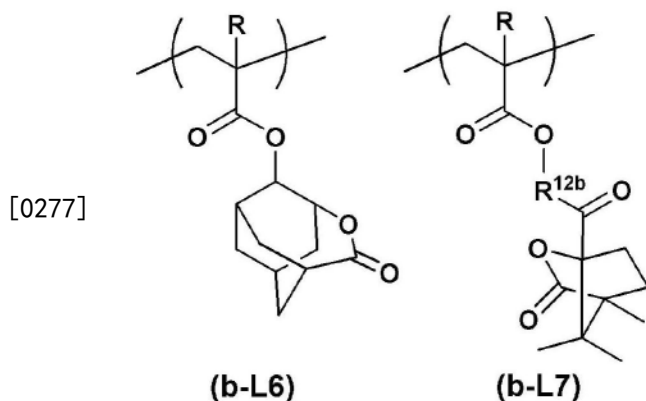


[0273] 作为结构单元 (b-3-L), 优选从以所述的式 (b-L1) ~ (b-L5) 表示的结构单元构成的组中选择的至少1种, 更优选从以式 (b-L1) ~ (b-L3) 表示的结构单元构成的组中选择的至少1种, 特别优选从以所述的式 (b-L1) 或 (b-L3) 表示的结构单元构成的组中选择的至少1种。

[0274] 其中, 优选从以所述的式 (b-L1-1)、(b-L1-2)、(b-L2-1)、(b-L2-7)、(b-L2-12)、(b-L2-14)、(b-L3-1) 以及 (b-L3-5) 表示的结构单元构成的组中选择的至少1种。

[0275] 此外, 作为结构单元 (b-3-L), 还优选以下述式 (b-L6) ~ (b-L7) 表示的结构单元。

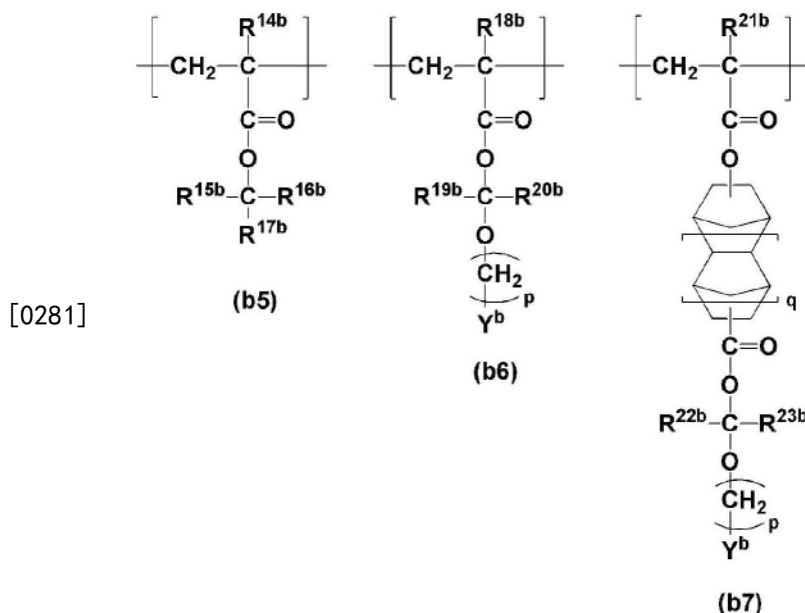
[0276] [化30]



[0278] 式 (b-L6) 以及 (b-L7) 中, R 以及 R^{12b} 与上述相同。

[0279] 此外, 丙烯酸树脂 (B3) 中, 作为因酸的作用使丙烯酸树脂 (B3) 对碱的溶解性提高的结构单元, 包含具有酸解离性基团的以下述式 (b5) ~ (b7) 表示的结构单元。

[0280] [化31]



[0282] 上述式 (b5) ~ (b7) 中, R^{14b} 以及 $R^{18b} \sim R^{23b}$ 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、氟原子、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的氟代烷基, $R^{15b} \sim R^{17b}$ 分别独立地表示碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的氟代烷基、或者碳原子数为5以上20以下的脂肪族环式基, 分别独立地表示碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的烷基、或者碳原子数为1以上6以下的直链状或支链状的氟代烷基, R^{16b} 以及 R^{17b} 可以相互键合而与两者所键合的碳原子一起形成碳原子数为5以上20以下的烃环, Y^b 表示可具有取代基的脂肪族环式基或烷基, p 表示0以上4以下的整数, q 表示0或1。

[0283] 另外, 作为上述直链状或支链状的烷基, 可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等。此外, 氟代烷基是指, 上述烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代而得的基团。

[0284] 作为脂肪族环式基的具体例, 可例举从单环烷烃中或者双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团。具体而言, 可例举从环戊烷、环己烷、

环庚烷、环辛烷等单环烷烃中或者金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷烃中去除1个氢原子而得的基团。特别地,优选从环己烷、金刚烷中去除1个氢原子而得的基团(可以进一步具有取代基)。

[0285] 在上述 R^{16b} 以及 R^{17b} 未相互键合形成烃环的情况下,从高对比度、分辨率、焦深宽度等良好的观点来看,作为上述 R^{15b} 、 R^{16b} 以及 R^{17b} ,优选碳原子数为1以上4以下的直链状或支链状的烷基,更优选碳原子数为2以上4以下的直链状或支链状的烷基。作为上述 R^{19b} 、 R^{20b} 、 R^{22b} 、 R^{23b} ,优选氢原子或甲基。

[0286] 上述 R^{16b} 以及 R^{17b} 也可以与两者所键合的碳原子一起形成碳原子数为5以上20以下的脂肪族环式基。作为这样的脂肪族环式基的具体例,可例举从单环烷烃中或者双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,可例举从环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等单环烷烃中或者金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团。特别地,优选从环己烷、金刚烷中去除1个以上的氢原子而得的基团(可以进一步具有取代基)。

[0287] 进而,在上述 R^{16b} 以及 R^{17b} 形成的脂肪族环式基在其环骨架上具有取代基的情况下,作为该取代基的例子,可例举羟基、羧基、氰基、氧原子(=O)等极性基团或者碳原子数为1以上4以下的直链状或支链状的烷基。作为极性基团,特别优选为氧原子(=O)。

[0288] 上述 Y^b 为脂肪族环式基或烷基,可例举从单环烷烃中或者双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。具体而言,可例举从环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等单环烷烃中或者金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷烃中去除1个以上的氢原子而得的基团等。特别优选从金刚烷中去除1个以上的氢原子而得的基团(可以进一步具有取代基)。

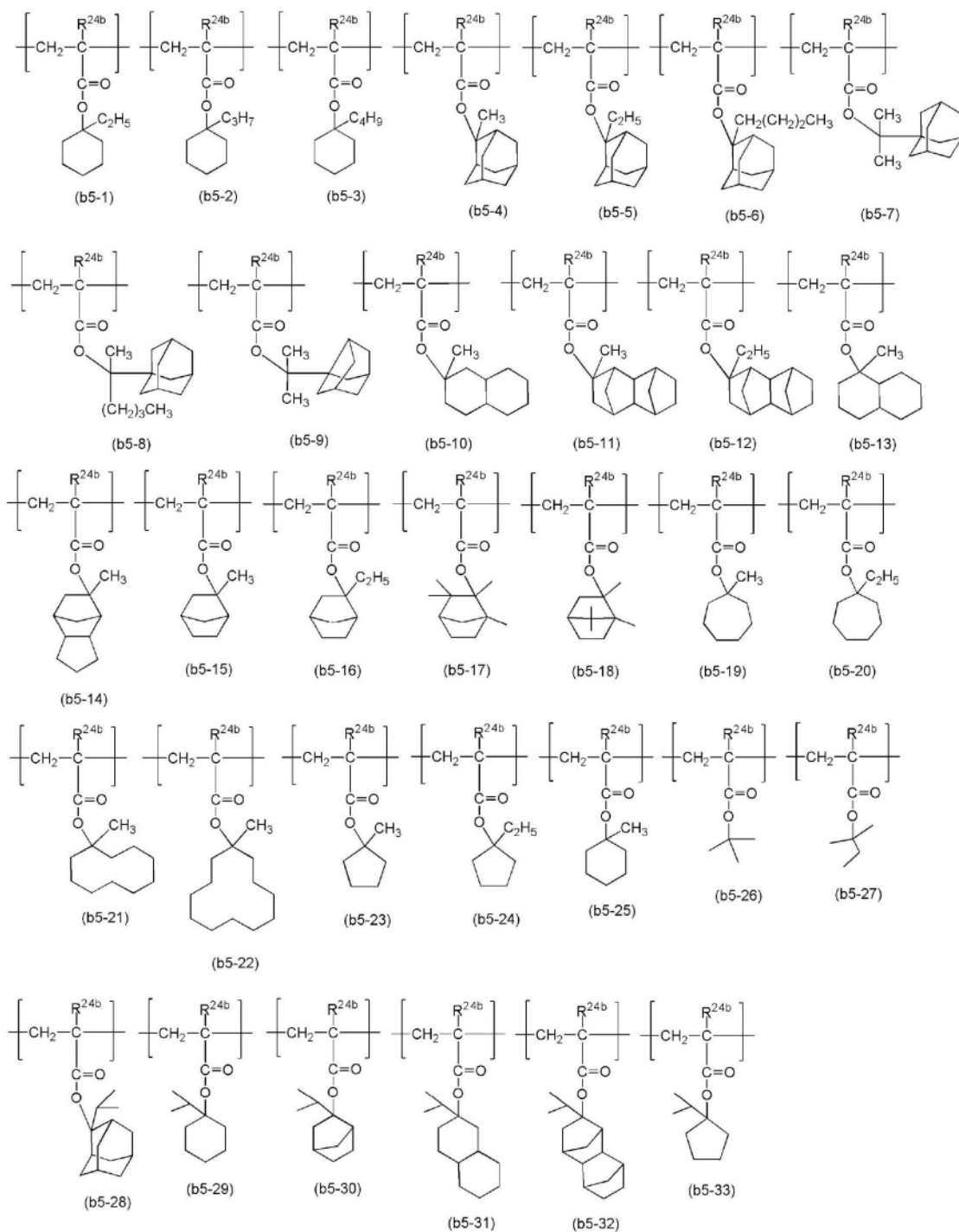
[0289] 进而,在上述 Y^b 的脂肪族环式基在其环骨架上具有取代基的情况下,作为该取代基的例子,可例举羟基、羧基、氰基、氧原子(=O)等极性基团或者碳原子数为1以上4以下的直链状或支链状的烷基。作为极性基团,特别优选为氧原子(=O)。

[0290] 此外,在 Y^b 为烷基的情况下,优选碳原子数为1以上20以下、优选为6以上15以下的直链状或支链状的烷基。这样的烷基特别优选为烷氧基烷基,作为这样的烷氧基烷基,可例举1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-正丙氧基乙基、1-异丙氧基乙基、1-正丁氧基乙基、1-异丁氧基乙基、1-叔丁氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-乙氧基丙基、1-甲氧基-1-甲基-乙基、1-乙氧基-1-甲基乙基等。

[0291] 作为以上述式(b5)表示的结构单元的优选的具体例,能够例举以下述式(b5-1)~(b5-33)表示的结构单元。

[0292] [化32]

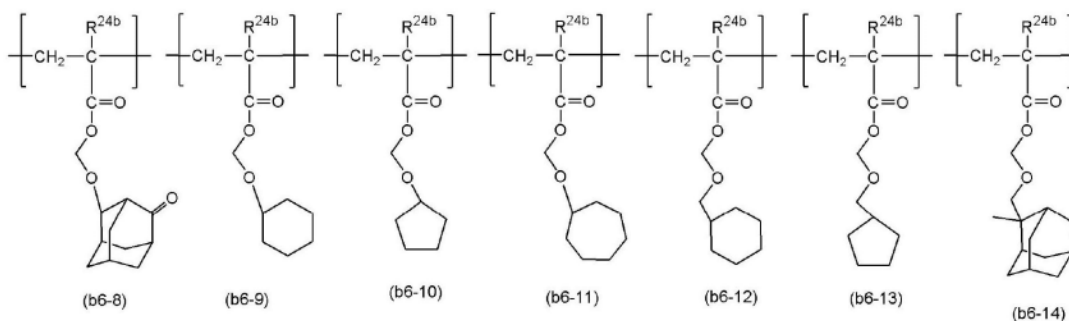
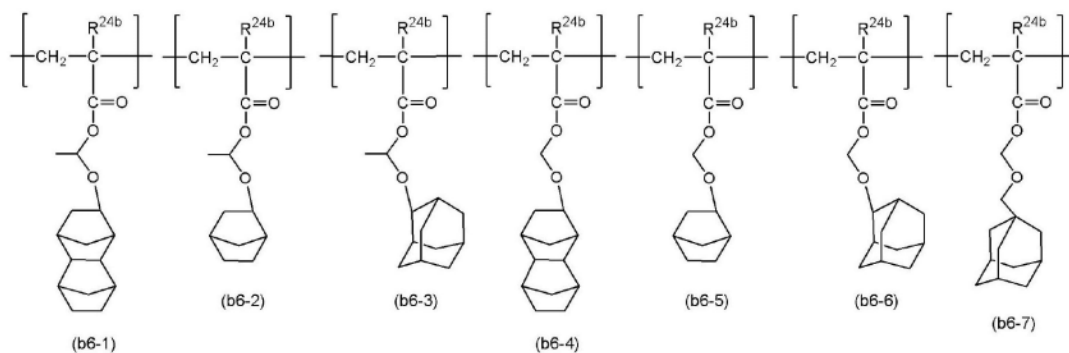
[0293]



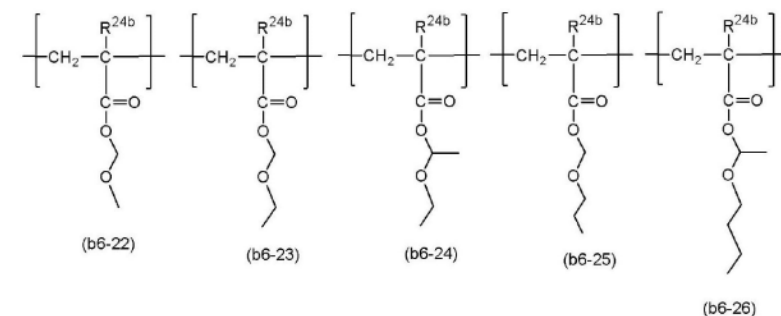
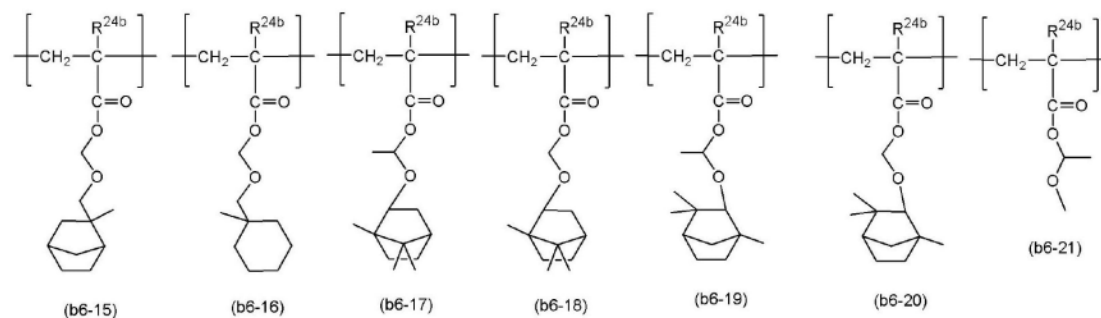
[0294] 上述式 (b5-1) ~ (b5-33) 中, R^{24b} 表示氢原子或甲基。

[0295] 作为以上述式 (b6) 表示的结构单元的优选的具体例, 能够列举以下述式 (b6-1) ~ (b6-26) 表示的结构单元。

[0296] [化33]

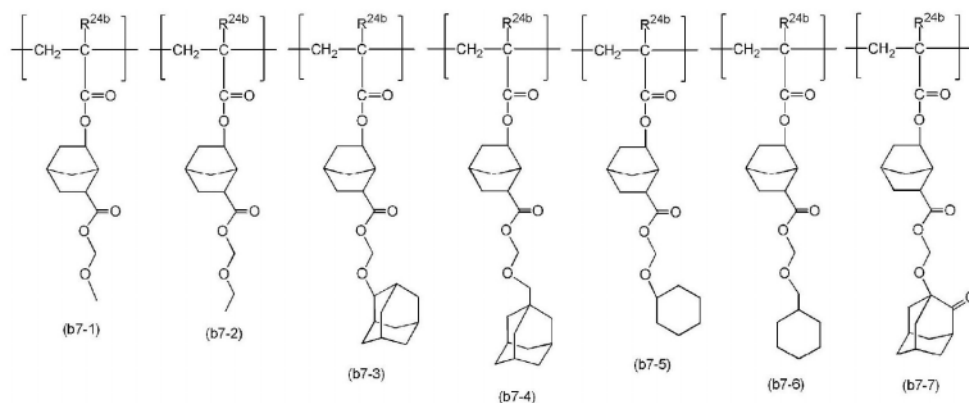


[0297]

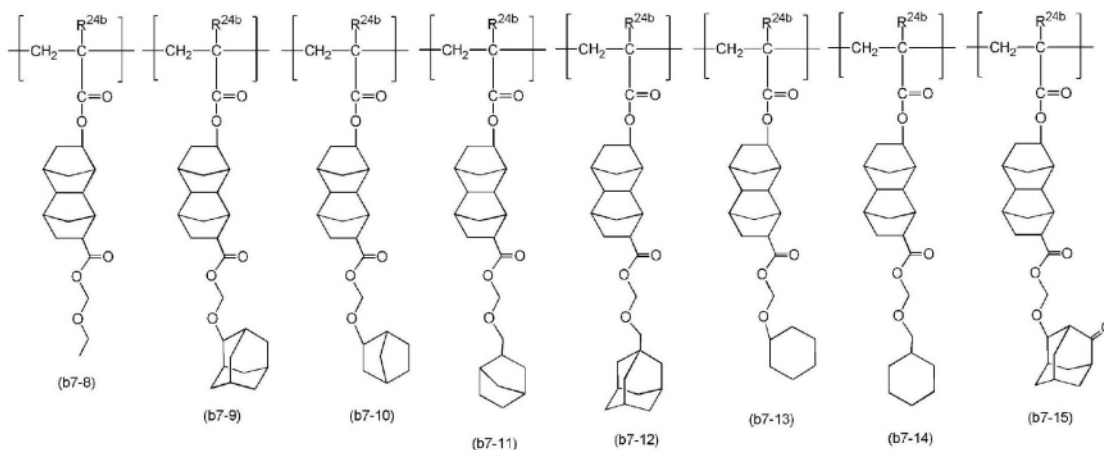
[0298] 上述式 (b6-1) ~ (b6-26) 中, R^{24b} 表示氢原子或甲基。

[0299] 作为以上述式 (b7) 表示的结构单元的优选的具体例, 能够例举以下述式 (b7-1) ~ (b7-15) 表示的结构单元。

[0300] [化34]



[0301]



[0302] 上述式 (b7-1) ~ (b7-15) 中, R^{24b} 表示氢原子或甲基。

[0303] 在以上说明的以式 (b5) ~ (b7) 表示的结构单元中, 从容易合成且比较容易高灵敏度化的观点来看, 优选为以式 (b6) 表示的结构单元。此外, 在以式 (b6) 表示的结构单元中, 优选 Y^b 为烷基的结构单元, 且优选 R^{19b} 以及 R^{20b} 中的一方或双方为烷基的结构单元。

[0304] 进而, 丙烯酸树脂 (B3) 优选为由包含以上述式 (b5) ~ (b7) 表示的结构单元并且包含从具有醚键的聚合性化合物衍生的结构单元的共聚物构成的树脂。

[0305] 作为上述的具有醚键的聚合性化合物, 能够例示具有醚键以及酯键的(甲基)丙烯酸衍生物等自由基聚合性化合物, 作为具体例, 可例举(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等。此外, 上述具有醚键的聚合性化合物优选为(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯。这些聚合性化合物可以单独使用, 也可以将2种以上组合使用。

[0306] 进而, 出于适度地控制物理、化学特性的目的, 在丙烯酸树脂 (B3) 中, 能够包含其他的聚合性化合物作为结构单元。作为这样的聚合性化合物, 可例举公知的自由基聚合性化合物、阴离子聚合性化合物。

[0307] 作为这样的聚合性化合物, 例如能够例举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等一元羧酸类; 马来酸、富马酸、衣康酸等二元羧酸类; 2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等具有羧基以及酯键的甲基丙烯酸衍生物类; (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、

(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类；(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类；(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳基酯类；马来酸二乙酯、富马酸二丁酯等二元羧酸二酯类；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、羟基苯乙烯、 α -甲基羟基苯乙烯、 α -乙基羟基苯乙烯等含乙烯基的芳香族化合物类；乙酸乙烯酯等含乙烯基的脂肪族化合物类；丁二烯、异戊二烯等共轭二烯烃类；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基的聚合性化合物类；氯乙烯、偏氯乙烯等含氯的聚合性化合物；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺键的聚合性化合物类等。

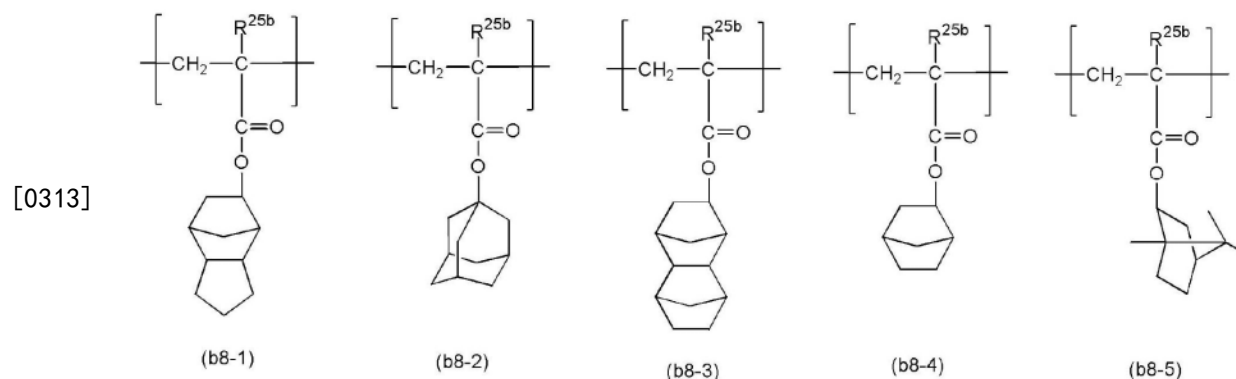
[0308] 如上所述，丙烯酸树脂(B3)也可以包含源自上述一元羧酸类或二元羧酸类这样的具有羧基的聚合性化合物的结构单元。然而，从容易形成包括截面形状更为良好的矩形的非抗蚀剂部的抗蚀剂图案的观点来看，丙烯酸树脂(B3)优选为实质上不包含源自具有羧基的聚合性化合物的结构单元。具体而言，丙烯酸树脂(B3)中的源自具有羧基的聚合性化合物的结构单元的比率优选为20质量%以下，更优选为15质量%以下，特别优选为10质量%以下。

[0309] 在丙烯酸树脂(B3)中，优选为，包含较多量的源自具有羧基的聚合性化合物的结构单元的丙烯酸树脂与仅包含少量或者不包含源自具有羧基的聚合性化合物的结构单元的丙烯酸树脂并用。

[0310] 此外，作为聚合性化合物，能够例举具有酸非解离性的脂肪族多环式基的(甲基)丙烯酸酯类、含乙烯基的芳香族化合物类等。从工业上容易获得等观点来看，作为酸非解离性的脂肪族多环式基，特别优选为三环癸基、金刚烷基、四环十二烷基、异冰片基、降冰片基等。这些脂肪族多环式基可以具有碳原子数为1以上5以下的直链状或支链状的烷基作为取代基。

[0311] 作为具有酸非解离性的脂肪族多环式基的(甲基)丙烯酸酯类，具体而言，能够例示下述式(b8-1)～(b8-5)的结构的化合物。

[0312] [化35]



[0314] 上述式(b8-1)～(b8-5)中， R^{25b} 表示氢原子或甲基。

[0315] 在丙烯酸树脂(B3)包含含有含-SO₂-环式基或含内酯环式基的结构单元(b-3)的情况下，丙烯酸树脂(B3)中的结构单元(b-3)的含量优选为5质量%以上，更优选为10质量%以上，特别优选为10质量%以上50质量%以下，最优选为10质量%以上30质量%以下。在正型的感光性组合物包含上述范围内的量的结构单元(b-3)的情况下，容易兼顾良好的显影性与良好的图案形状。

[0316] 此外,丙烯酸树脂(B3)优选包含5质量%以上、更优选包含10质量%以上、特别优选包含10质量%以上50质量%以下的以上述式(b5)~(b7)表示的结构单元。

[0317] 丙烯酸树脂(B3)优选包含源自上述的具有醚键的聚合性化合物的结构单元。丙烯酸树脂(B3)中,源自具有醚键的聚合性化合物的结构单元的含量优选为0质量%以上50质量%以下,更优选为5质量%以上40质量%以下,进一步优选为5质量%以上30质量%以下。

[0318] 丙烯酸树脂(B3)优选包含源自上述的具有酸非解离性的脂肪族多环式基的(甲基)丙烯酸酯类的结构单元。丙烯酸树脂(B3)中,源自具有酸非解离性的脂肪族多环式基的(甲基)丙烯酸酯类的结构单元的含量优选为0质量%以上60质量%以下,更优选为5质量%以上50质量%以下,进一步优选为5质量%以上30质量%以下。

[0319] 只要正型的感光性组合物含有规定量的丙烯酸树脂(B3),则也能够使用以上说明的丙烯酸树脂(B3)以外的丙烯酸树脂作为树脂(B)。作为这样的丙烯酸树脂(B3)以外的丙烯酸树脂,只要是包含以上述的式(b5)~(b7)表示的结构单元的树脂,则没有特别地限定。

[0320] 以上说明的树脂(B)的聚苯乙烯换算质均分子量优选为10000以上600000以下,更优选为20000以上400000以下,进一步优选为30000以上300000以下。通过设为这样的质均分子量,能够在使感光性层从基板的剥离性不降低的前提下保持由正型的感光性组合物构成的感光性层的充分的强度,进而能够防止镀覆时的外形(profile)的膨胀或裂纹的发生。

[0321] 此外,树脂(B)的分子量分布系数优选为1.05以上。在此,分子量分布系数是指将质均分子量除以数均分子量而得的值。通过设为这样的分子量分布系数,能够得到所期望的相对于镀覆的应力抗性或能够避免由于镀覆处理得到的金属层变得容易膨胀的问题。

[0322] 树脂(B)的含量相对于正型的感光性组合物的总质量优选设为5质量%以上60质量%以下。

[0323] 此外,树脂(B)的含量相对于正型的感光性组合物的总固体成分质量优选为5质量%以上98质量%以下,更优选为10质量%以上95质量%以下。

[0324] <含硫化合物(C)>

[0325] 正型的感光性组合物中所含的含硫化合物(C)在室温(25℃)下为固体。

[0326] 含硫化合物(C)例如为包含可以与金属配位的硫原子的化合物。

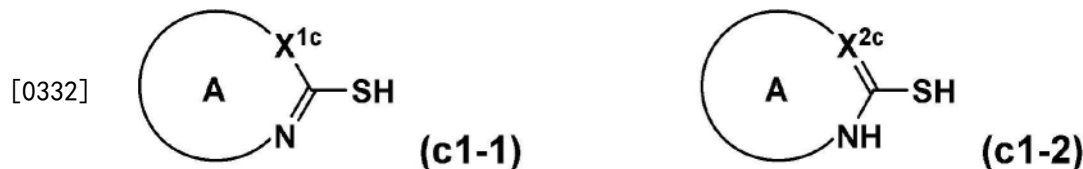
[0327] 在由Cu等金属构成的表面上形成作为镀覆用的铸模来使用的抗蚀剂图案的情况下,容易产生底脚等截面形状的不良情况。但是,在正型的感光性组合物包含含硫化合物(C)的情况下,即使在基板中的由金属构成的表面上形成抗蚀剂图案的情况下,也容易抑制底脚等截面形状的不良情况的发生。另外,“底脚”是指由于抗蚀剂部在基板表面与抗蚀剂图案的接触面附近向非抗蚀剂部侧突出,从而在非抗蚀剂部中底部的宽度相比于顶部的宽度更窄的现象。

[0328] 但是,若使用含有在室温下为固体的含硫化合物(C)的感光性组合物,则常常有感光性组合物中包含异物、或者得到的抗蚀剂图案中产生异物的情况。该异物为源自化学放大型抗蚀剂组合物中所包含的含硫化合物的异物。若在抗蚀剂图案中存在异物,则在将该抗蚀剂图案用作用于形成镀覆造型物的铸模或蚀刻掩模的情况下,难以形成所期望的形状的镀覆造型物或蚀刻形成物。此外,在通过过滤去除源自含硫化合物的异物的情况下,有可能因化学放大型抗蚀剂组合物中的含硫化合物的含量减少而导致对于改善抗蚀剂图案的形状而所期望的效果受损。

[0329] 详细内容将后述,在本发明的制造方法中,由于预先将含硫化合物(C)溶解于特定的溶剂(S1)来制成含硫化合物(C)溶液,并将该含硫化合物(C)溶液与产酸剂(A)和溶剂(S2)混合,因此尽管含有在室温下为固体的含硫化合物(C),也能够制造源自含硫化合物(C)的异物得以减少的感光性组合物。

[0330] 作为含硫化合物(C),可例举以下述式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物及其互变异构体。

[0331] [化36]



[0333] (式(c1-1)以及(c1-2)中,

[0334] 环A是环构成原子数为4以上8以下的单环或环构成原子数为5以上20以下的多环,

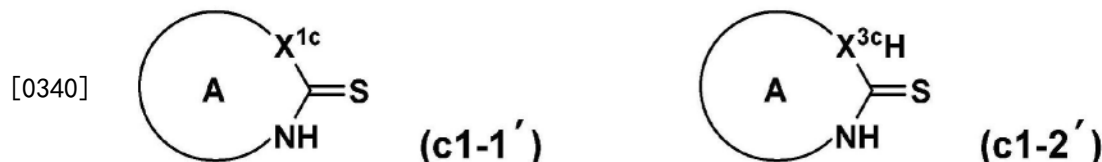
[0335] X^{1c} 为 $-CR^{11c}R^{12c}-$ 、 $-NR^{13c}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $=CR^{14c}-$ 或 $=N-$,

[0336] X^{2c} 为 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$,

[0337] R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烷基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烯基、可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的炔基、可具有取代基的碳原子数为4以上20以下的芳香族基团或羧基。)

[0338] 以上述式(c1-1)表示的化合物的互变异构体例如为以下述式(c1-1')表示的化合物。以上述式(c1-2)表示的化合物的互变异构体例如为以下述式(c1-2')表示的化合物。

[0339] [化37]



[0341] (式(c1-1')以及式(c1-2')中,环A、 X^{1c} 、 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 分别与式(c1-1)以及(c1-2)相同, X^{3cH} 为 $-CR^{11c}H-$ 或 $-NH-$ 。)

[0342] 环A可以为芳香族杂环,也可以为脂肪族杂环。

[0343] 在环A为单环的情况下,环构成原子数优选为5以上7以下,更优选为5或6。

[0344] 作为单环的环A的具体例,可例举吡咯环、咪唑啉环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环。

[0345] 在环A为多环的情况下,构成多环的单环的数量优选为1以上3以下,更优选为1或2。

[0346] 作为多环的环A的具体例,可例举吡啶环、苯并咪唑啉环、嘌呤环、喹啉环、异喹啉环、喹唑啉环、蔡啶环、蝶啶环等。

[0347] 环A可以具有取代基。作为环A可具有的取代基,可例举羟基、氨基、酰胺基、酰亚胺基、羧基、烷氧基、羧酸酯基、卤素原子、饱和或不饱和的烃基、可具有羟基等取代基的芳香族基团等。

[0348] 作为 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 的可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烷基,可例

举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基等。

[0349] 作为 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 的可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的烯基,可例举3-丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等。

[0350] 作为 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 的可具有取代基的碳原子数为1以上8以下的炔基,可例举戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基等。

[0351] 作为 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 的可具有取代基的碳原子数为4以上20以下的芳香族基团,可例举苯基、萘基等芳基或呋喃基、噻吩基等杂芳基。

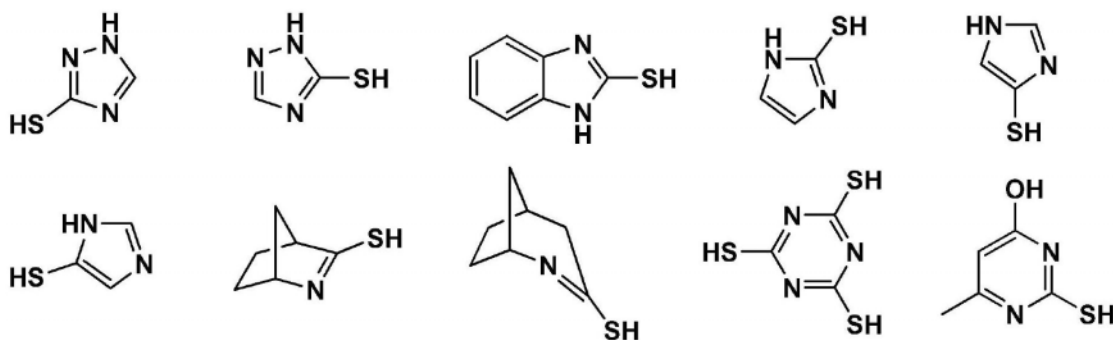
[0352] 作为 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 以及 R^{14c} 的碳原子数为1以上8以下的烷基、碳原子数为1以上8以下的烯基、碳原子数为1以上8以下的炔基、碳原子数为4以上20以下的芳香族基团可具有的取代基,可例举卤素原子、氰基、氧代烷氧基、羟基、氨基、硝基、芳基、被卤素原子取代而得的烷基。

[0353] 式(c1-1)中, X^{1c} 优选为 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$ 。

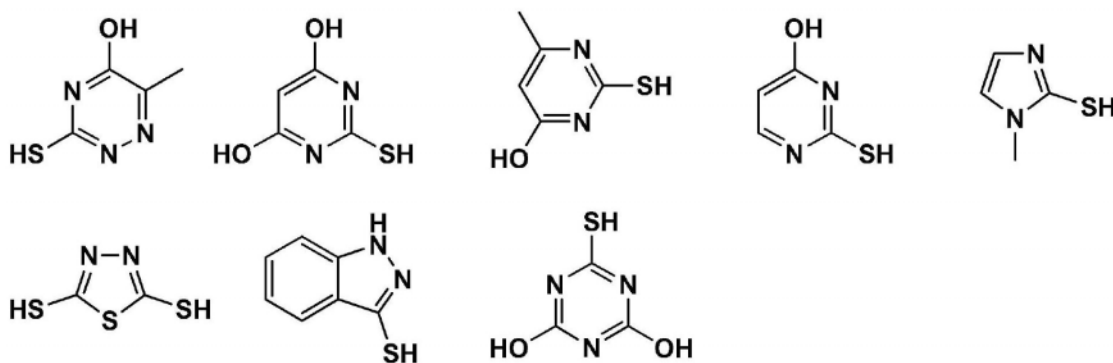
[0354] 作为以式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物,可例举分别可被取代的巯基吡啶、巯基嘧啶、巯基哒嗪、巯基吡嗪、巯基三嗪、巯基咪唑、巯基吡唑、巯基三唑、巯基噻二唑、巯基苯并咪唑等。

[0355] 作为以式(c1-1)或(c1-2)表示的化合物的具体例,可例举2-巯基吡啶、2-巯基烟酸、2-巯基嘧啶、4-巯基嘧啶、3-巯基哒嗪、2-巯基吡嗪、2-巯基-1,3,5-三嗪、3-巯基-1,2,4-三嗪、2-巯基咪唑、2-巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基苯并咪唑等和以下述式表示的化合物。

[0356] [化38]



[0357]

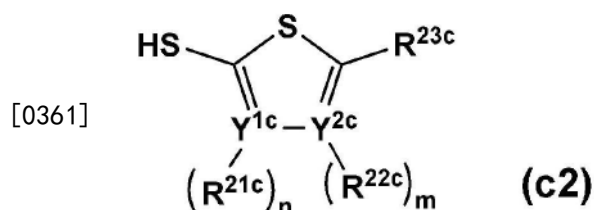


[0358] 作为以式(c1-1')或(c1-2')表示的化合物,可例举2-硫脲嘧啶、5-甲基-2-硫脲嘧啶、5,6-二甲基-2-硫脲嘧啶、6-乙基-5-甲基-2-硫脲嘧啶、6-甲基-5-正丙基-2-硫脲嘧啶、5-乙基-2-硫脲嘧啶、5-正丙基-2-硫脲嘧啶、5-正丁基-2-硫脲嘧啶、5-正己基-2-硫脲嘧啶、5-正丁基-6-乙基-2-硫脲嘧啶、5-羟基-2-硫脲嘧啶、5,6-二羟基-2-硫脲嘧啶、5-羟基-6-正丙基-2-硫脲嘧啶、5-甲氧基-2-硫脲嘧啶、5-正丁氧基-2-硫脲嘧啶、5-甲氧基-6-正丙

基-2-硫脲嘧啶、5-溴-2-硫脲嘧啶、5-氯-2-硫脲嘧啶、5-氟-2-硫脲嘧啶、5-氨基-2-硫脲嘧啶、5-氨基-6-甲基-2-硫脲嘧啶、5-氨基-6-苯基-2-硫脲嘧啶、5,6-二氨基-2-硫脲嘧啶、5-烯丙基-2-硫脲嘧啶、5-烯丙基-3-乙基-2-硫脲嘧啶、5-烯丙基-6-苯基-2-硫脲嘧啶、5-苄基-2-硫脲嘧啶、5-苄基-6-甲基-2-硫脲嘧啶、5-乙酰胺-2-硫脲嘧啶、6-甲基-5-硝基-2-硫脲嘧啶、6-氨基-2-硫脲嘧啶、6-氨基-5-甲基-2-硫脲嘧啶、6-氨基-5-正丙基-2-硫脲嘧啶、6-溴-2-硫脲嘧啶、6-氯-2-硫脲嘧啶、6-氟-2-硫脲嘧啶、6-溴-5-甲基-2-硫脲嘧啶、6-羟基-2-硫脲嘧啶、6-乙酰胺-2-硫脲嘧啶、6-正辛基-2-硫脲嘧啶、6-十二烷基-2-硫脲嘧啶、6-四十二烷基-2-硫脲嘧啶、6-十六烷基-2-硫脲嘧啶、6-(2-羟基乙基)-2-硫脲嘧啶、6-(3-异丙基辛基)-5-甲基-2-硫脲嘧啶、6-(间硝基苯基)-2-硫脲嘧啶、6-(间硝基苯基)-5-正丙基-2-硫脲嘧啶、6- α -萘基-2-硫脲嘧啶、6- α -萘基-5-叔丁基-2-硫脲嘧啶、6-(对氯苯基)-2-硫脲嘧啶、6-(对氯苯基)-2-乙基-2-硫脲嘧啶、5-乙基-6-二十烷基-2-硫脲嘧啶、6-乙酰胺-5-乙基-2-硫脲嘧啶、6-二十烷基-5-烯丙基-2-硫脲嘧啶、5-氨基-6-苯基-2-硫脲嘧啶、5-氨基-6-(对氯苯基)-2-硫脲嘧啶、5-甲氧基-6-苯基-2-硫脲嘧啶、5-乙基-6-(3,3-二甲基辛基)-2-硫脲嘧啶、6-(2-溴乙基)-2-硫脲嘧啶等硫脲嘧啶衍生物。

[0359] 作为含硫化合物(C),还可例举以下述式(c2)表示的化合物。

[0360] [化39]



[0362] (式(c2)中,

[0363] Y^{1c} 以及 Y^{2c} 分别独立地为氮原子或碳原子,

[0364] R^{21c} 以及 R^{22c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基,

[0365] R^{23c} 为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基、碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基、 $-SR^{24c}$ 或 $-NR^{25c}R^{26c}$,

[0366] R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 分别独立地为氢原子、碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为3以上10以下的脂环式烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基或碳原子数为1以上12以下的酰基, R^{25c} 以及 R^{26c} 中的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基以及酰基的氢原子可以被羟基取代,

[0367] n 以及 m 分别独立地为0或1,在 Y^{1c} 为氮原子的情况下, n 为0,在 Y^{1c} 为碳原子的情况下, n 为1,在 Y^{2c} 为氮原子的情况下, m 为0,在 Y^{2c} 为碳原子的情况下, m 为1。)

[0368] 作为 R^{21c} 以及 R^{22c} 的碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基,可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基。

[0369] 作为 R^{21c} 以及 R^{22c} 的碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基,可例举苯基、萘基、蒽基、对甲基苯基、对叔丁基苯基、对金刚烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、异丙苯基、均三甲苯基、联苯基、菲基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等芳基。

[0370] 作为 R^{21c} 以及 R^{22c} 的碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基,可例举环戊基、环己

基、环庚基、环辛基等环烷基的单环式的脂环式烃基；以及十氢萘基、金刚烷基、降冰片基等多环式的脂环式烃基。

[0371] 作为 R^{23c} 的碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基以及碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基，可例举与作为上述 R^{21c} 以及 R^{22c} 的碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基、碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基以及碳原子数为3以上18以下的脂环式烃基相同的基团。

[0372] 作为 R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 的碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基以及碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基，可例举与作为上述 R^{21c} 以及 R^{22c} 的碳原子数为1以上10以下的脂肪族烃基以及碳原子数为6以上14以下的芳香族烃基相同的基团。

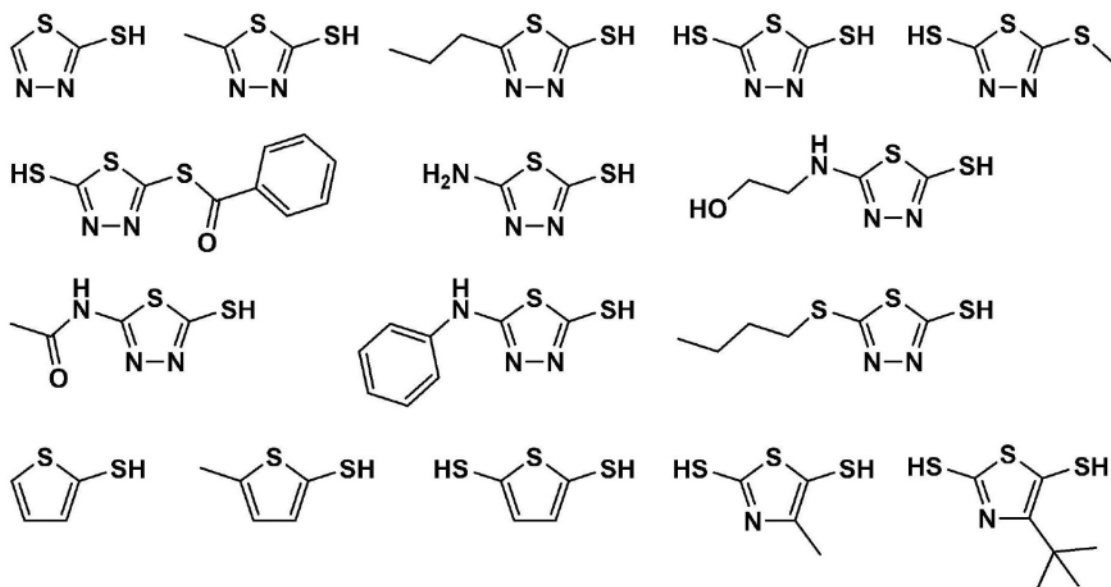
[0373] 作为 R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 的碳原子数为3以上10以下的脂环式烃基，可例举环戊基、环己基、环庚基、环辛基等环烷基的单环式的脂环式烃基；以及十氢萘基、金刚烷基、降冰片基等多环式的脂环式烃基。

[0374] 作为 R^{24c} 、 R^{25c} 以及 R^{26c} 的碳原子数为1以上12以下的酰基，可例举乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己基羰基、庚基羰基、辛基羰基、癸基羰基、十二烷基羰基、苯甲酰基。

[0375] 式(c2)中， Y^{1c} 以及 Y^{2c} 优选为氮原子。

[0376] 作为以式(c2)表示的化合物的具体例，可例举以下述式表示的化合物。

[0377] [化40]



[0379] 相对于树脂(B)以及后述的碱可溶性树脂(D)的合计质量100质量份，优选以0.01质量份以上5质量份以下的范围来使用含硫化合物(C)，更优选以0.01质量份以上3质量份以下的范围来使用，进一步优选以0.03质量份以上2质量份以下的范围来使用。

[0380] 另外，也可以包含在室温下为液体的含硫化合物，但相对于在室温下为固体的含硫化合物(C)以及在室温下为液体的含硫化合物的合计，在室温下为固体的含硫化合物(C)的含量优选为50质量%以上，更优选为80质量%以上，进一步优选为100质量%。

[0381] <碱可溶性树脂(D)>

[0382] 为了提高裂纹抗性，正型的感光性组合物优选为还含有碱可溶性树脂(D)。在此，碱可溶性树脂是指：利用树脂浓度20质量%的树脂溶液(溶剂：丙二醇单甲醚乙酸酯)在基

板上形成膜厚1 μ m的树脂膜,在2.38质量%的TMAH水溶液中浸渍1分钟时溶解0.01 μ m以上的树脂。作为碱可溶性树脂(D),优选为从酚醛清漆树脂(D1)、聚羟基苯乙烯树脂(D2)以及丙烯酸树脂(D3)构成的组中选择的至少1种树脂。

[0383] [酚醛清漆树脂(D1)]

[0384] 酚醛清漆树脂例如通过使具有酚性羟基的芳香族化合物(以下,简称为“酚类”)与醛类在酸催化剂下加成缩合而得到。

[0385] 作为上述酚类,例如可例举苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、邻丁基苯酚、间丁基苯酚、对丁基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、对苯基苯酚、间苯二酚、对苯二酚、对苯二酚单甲醚、连苯三酚、间苯三酚、羟基联苯、双酚A、没食子酸、没食子酸酯、 α -萘酚、 β -萘酚等。

[0386] 作为上述醛类,例如可例举甲醛、糠醛、苯甲醛、硝基苯甲醛、乙醛等。

[0387] 加成缩合反应时的催化剂没有特别地限定,例如可使用酸催化剂中的盐酸、硝酸、硫酸、甲酸、草酸、乙酸等。

[0388] 另外,通过使用邻甲酚、将树脂中羟基的氢原子取代为其他的取代基、或者使用体积大的醛类,可进一步提高酚醛清漆树脂的柔软性。

[0389] 酚醛清漆树脂(D1)的质均分子量在不妨碍本发明的目的的范围内并无特别地限定,优选为1000以上50000以下。

[0390] [聚羟基苯乙烯树脂(D2)]

[0391] 作为构成聚羟基苯乙烯树脂(D2)的羟基苯乙烯类化合物,可例举对羟基苯乙烯、 α -甲基羟基苯乙烯、 α -乙基羟基苯乙烯等。

[0392] 进而,聚羟基苯乙烯树脂(D2)优选设为与苯乙烯树脂的共聚物。作为构成这样的苯乙烯树脂的苯乙烯类化合物,可例举苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等。

[0393] 聚羟基苯乙烯树脂(D2)的质均分子量在不妨碍本发明的目的的范围内并无特别地限定,优选为1000以上50000以下。

[0394] [丙烯酸树脂(D3)]

[0395] 作为丙烯酸树脂(D3),优选包含由具有醚键的聚合性化合物衍生的结构单元以及由具有羧基的聚合性化合物衍生的结构单元。

[0396] 作为上述具有醚键的聚合性化合物,能够例示2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、3-甲氧基丁基(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯等具有醚键以及酯键的(甲基)丙烯酸衍生物等。上述具有醚键的聚合性化合物优选为2-甲氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯。这些聚合性化合物可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0397] 作为上述具有羧基的聚合性化合物,能够例示丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等一元羧酸类;马来酸、富马酸、衣康酸等二元羧酸类;2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等具有羧基以及酯键的化合物等。上述具有羧基的聚合性化合物优选为丙烯酸、甲

基丙烯酸。这些聚合性化合物可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0398] 丙烯酸树脂(D3)的质均分子量在不妨碍本发明的目的的范围内并无特别地限定,优选为50000以上800000以下。

[0399] 在将上述树脂(B)与碱可溶性树脂(D)的合计设为100质量份的情况下,碱可溶性树脂(D)的含量优选为0质量份以上80质量份以下,更优选为0质量份以上60质量份以下。通过将碱可溶性树脂(D)的含量设为上述的范围,从而呈能够提高裂纹抗性、防止显影时的膜减少的倾向。

[0400] <酸扩散抑制剂(F)>

[0401] 为了提高抗蚀剂图案的形状或感光性树脂膜的静置稳定性等,正型的感光性组合物优选还含有酸扩散抑制剂(F)。作为酸扩散抑制剂(F),优选含氮化合物(F1),能够根据需要进一步含有有机羧酸、或者磷的含氧酸或其衍生物(F2)。

[0402] [含氮化合物(F1)]

[0403] 作为含氮化合物(F1),能够例举三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、三正戊胺、三苄胺、二乙醇胺、三乙醇胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯胺、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、8-羟基喹啉、吡啶、嘌呤、吡咯烷、哌啶、2,4,6-三(2-吡啶基)均三嗪、吗啉、4-甲基吗啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、吡啶等。这些可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0404] 此外,也能够将ADK STAB LA-52、ADK STAB LA-57、ADK STAB LA-63P、ADK STAB LA-68、ADK STAB LA-72、ADK STAB LA-77Y、ADK STAB LA-77G、ADK STAB LA-81、ADK STAB LA-82以及ADK STAB LA-87(均为ADEKA公司制)或4-羟基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶衍生物等市售的受阻胺化合物或者2,6-二苯基吡啶以及2,6-二叔丁基吡啶等2,6-位被烃基等取代基取代而得的吡啶作为含氮化合物(F1)使用。

[0405] 含氮化合物(F1)相对于上述树脂(B)以及上述碱可溶性树脂(D)的合计质量100质量份,通常以0质量份以上5质量份以下的范围来使用,特别优选以0质量份以上3质量份以下的范围来使用。

[0406] [有机羧酸、或者磷的含氧酸或其衍生物(F2)]

[0407] 在有机羧酸、或者磷的含氧酸或其衍生物(F2)中,作为有机羧酸,具体而言,优选为丙二酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、苯甲酸、水杨酸等,特别优选为水杨酸。

[0408] 作为磷的含氧酸或其衍生物,可例举磷酸、磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸以及它们的酯这样的衍生物;膦酸、膦酸二甲酯、膦酸二正丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯酯、膦酸二苄酯等膦酸以及它们的酯这样的衍生物;次膦酸、苯基次膦酸等次膦酸以及它们的酯这样的衍生物等。在这些之中,特别优选为膦酸。这些可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0409] 有机羧酸、或者磷的含氧酸或其衍生物(F2)相对于上述树脂(B)以及上述碱可溶性树脂(D)的合计质量100质量份,通常以0质量份以上5质量份以下的范围来使用,特别优

选以0质量份以上3质量份以下的范围来使用。

[0410] 此外,为了形成盐而使其稳定化,有机羧酸、或者磷的含氧酸或其衍生物(F2)优选使用与上述含氮化合物(F1)同等的量。

[0411] <有机溶剂(S)>

[0412] 感光性组合物含有有机溶剂(S)。而且,在本发明中,感光性组合物含有汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上的溶剂(S1)与不同于溶剂(S1)的溶剂(S2)作为有机溶剂(S)。

[0413] 在本发明的制造方法中,通过预先将含硫化合物(C)溶解于汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10(MPa^{0.5})以上而得的溶剂(S1)来制备作为溶液的含硫化合物(C)溶液(预混液),并将该含硫化合物(C)溶液与产酸剂(A)和溶剂(S2)混合,从而能够制造源自含硫化合物(C)的异物得以减少的感光性组合物。

[0414] 汉森溶解度参数的极性项(由偶极间相互作用产生的能量的项) δ_p 能够通过由查尔斯·汉森(Charles Hansen)等人开发的软件(软件名:Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP))求出。

[0415] 汉森溶解度参数的极性项 δ_p 优选为12(MPa^{0.5})以上,更优选为16(MPa^{0.5})以上。

[0416] 溶剂(S1)的沸点优选为180℃以上,更优选为200℃以上。另外,沸点为在大气压下的沸点。

[0417] 作为溶剂(S1),可例举 γ -丁内酯(δ_p :16.6MPa^{0.5},沸点:204~205℃)、二甲亚砜(δ_p :16.4MPa^{0.5},沸点:189℃)、N-甲基-2-吡咯烷酮(δ_p :12.3MPa^{0.5},沸点:202℃)。

[0418] 溶剂(S2)的种类在不妨碍本发明的目的的范围内没有特别地限定,能够从以往用于正型的感光性组合物的有机溶剂中适当地选择并使用。能够使用以往用于正型的感光性组合物的有机溶剂来制成所期望的感光性组合物。

[0419] 作为有机溶剂(S2)的具体例,能够例举丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异戊酮、2-庚酮等酮类;乙二醇单乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇单乙酸酯的单甲醚、单乙醚、单丙醚、单丁醚、单苯醚等多元醇类以及其衍生物;二氧六环等环式醚类;甲酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。这些可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0420] 此外,作为有机溶剂(S2)的具体例,还能够例举N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、苄基乙基醚、二己基醚、丙酮基丙酮、异佛尔酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、苯基溶纤剂乙酸酯等。

[0421] 在感光性组合物中,溶剂(S1)的含量相对于溶剂(S1)的质量与溶剂(S2)的质量的合计优选为超过0质量%且小于20质量%,更优选为超过0质量%且小于10质量%,进一步优选为超过0质量%且小于5质量%。另外,溶剂(S1)的含量相对于溶剂(S1)的质量与溶剂(S2)的质量的合计为超过0质量%且小于5质量%的感光性组合物为本发明的化学放大型感光性组合物,为新型的感光性组合物。

[0422] 在感光性组合物中,有机溶剂(S)的含量即溶剂(S1)的质量与溶剂(S2)的质量的合计在不妨碍本发明的目的的范围内,没有特别地限定。在将感光性组合物用于使利用旋涂法等得到的感光性层的膜厚成为2 μ m以上那样的厚膜用途的情况下,以使感光性组合物的固体成分浓度优选成为30质量%以上、更优选成为30质量%以上55质量%以下的范围来使用有机溶剂(S)。

[0423] <其他成分>

[0424] 为了提高可塑性,感光性组合物也可以还含有聚乙烯树脂。作为聚乙烯树脂的具体例,可例举聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚羟基苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基苯甲酸、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基苯酚以及它们的共聚物等。从玻璃化转变点较低的观点来看,聚乙烯树脂优选为聚乙烯基甲基醚。

[0425] 感光性组合物也可以含有路易斯酸性化合物。通过使感光性组合物包含路易斯酸性化合物,从而容易得到高灵敏度的感光性组合物,并且更容易使用正型的感光性组合物形成截面形状为矩形的抗蚀剂图案。

[0426] 此外,在使用感光性组合物来形成图案的情况下,在形成图案时的各工序的所需时间或各工序间的所需时间较长的情况下,有时产生难以形成所期望的形状或尺寸的图案、或者显影性恶化的不良影响。但是,通过在感光性组合物中掺混路易斯酸性化合物,从而能够缓和这样的对图案形状或显影性的不良影响,并且能够拓宽工艺裕度(process margin)。

[0427] 在此,路易斯酸性化合物是指“具有能够接受至少1个电子对的空的轨道、且发挥作为电子对受体的作用的化合物”。

[0428] 作为路易斯酸性化合物,只要是符合上述的定义且被本领域技术人员认知为路易斯酸性化合物的化合物,则并无特别地限定。作为路易斯酸性化合物,优选使用不属于布朗斯台德酸(质子酸)的化合物。

[0429] 作为路易斯酸性化合物的具体例,可例举氟化硼、氟化硼的醚络合物(例如BF₃-Et₂O、BF₃-Me₂O、BF₃-THF等。Et为乙基,Me为甲基,THF为四氢呋喃)、有机硼化合物(例如硼酸三正辛酯、硼酸三正丁酯、硼酸三苯酯以及三苯基硼等)、氯化钛、氯化铝、溴化铝、氯化镓、溴化镓、氯化铟、三氟乙酸铈、氯化锡、氯化锌、溴化锌、碘化锌、三氟甲磺酸锌、乙酸锌、硝酸锌、四氟硼酸锌、氯化锰、溴化锰、氯化镍、溴化镍、氰化镍、乙酰丙酮镍、氯化镉、溴化镉、氯化亚锡、溴化亚锡、硫酸亚锡以及酒石酸亚锡等。

[0430] 此外,作为路易斯酸性化合物的其他的具体例,可例举稀土类金属元素的氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐、羧酸盐或三氟甲磺酸盐;氯化钴、氯化亚铁以及氯化铈等。

[0431] 在此,作为稀土类金属元素,例如为镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镱、铟、铊、铋以及镱等。

[0432] 从容易获得、因其添加带来的效果良好的方面来看,路易斯酸性化合物优选含有包含元素周期表第13族元素的路易斯酸性化合物。

[0433] 在此,作为元素周期表第13族元素,可例举硼、铝、镓、铟以及铊。

[0434] 在上述的元素周期表第13族元素中,从获得路易斯酸性化合物的容易性、添加效果特别优异的方面来看,优选硼。即,路易斯酸性化合物优选含有包含硼的路易斯酸性化合物。

[0435] 作为包含硼的路易斯酸性化合物,例如可例举氟化硼、氟化硼的醚络合物、氯化硼以及溴化硼等卤化硼类和各种有机硼化合物。作为包含硼的路易斯酸性化合物,从路易斯酸性化合物中的卤素原子的含有比率较少、也容易将感光性组合物应用于要求低卤素含量的用途的方面来看,优选有机硼化合物。

[0436] 作为有机硼化合物的优选例,可例举以下述式(f1)表示的硼化合物。

[0437] $B(R^{f1})_{t1}(OR^{f2})_{(3-t1)} \dots (f1)$

[0438] (式(f1)中, R^{f1} 以及 R^{f2} 分别独立地为碳原子数为1以上20以下的烃基,所述烃基可以具有1个以上的取代基, $t1$ 为0以上3以下的整数,在存在多个 R^{f1} 的情况下,多个 R^{f1} 中的2个可以相互键合而形成环,在存在多个 OR^{f2} 的情况下,多个 OR^{f2} 中的2个可以相互键合而形成环。)

[0439] 感光性组合物优选包含1种以上的以上述式(f1)表示的硼化合物作为路易斯酸性化合物。

[0440] 式(f1)中,在 R^{f1} 以及 R^{f2} 为烃基的情况下,该烃基的碳原子数为1以上20以下。作为碳原子数为1以上20以下的烃基,可以为脂肪族烃基,也可以为芳香族烃基,还可以为由脂肪族基团与芳香族基团的组合构成的烃基。

[0441] 作为碳原子数为1以上20以下的烃基,优选饱和脂肪族烃基或芳香族烃基。作为 R^{f1} 以及 R^{f2} 的烃基的碳原子数优选为1以上10以下。在烃基为脂肪族烃基的情况下,其碳原子数更优选为1以上6以下,特别优选为1以上4以下。

[0442] 作为 R^{f1} 以及 R^{f2} 的烃基可以为饱和烃基,也可以为不饱和烃基,优选为饱和烃基。

[0443] 在作为 R^{f1} 以及 R^{f2} 的烃基为脂肪族烃基的情况下,该脂肪族烃基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状,还可以为这些结构的组合。

[0444] 作为芳香族烃基的优选的具体例,可例举苯基、萘-1-基、萘-2-基、4-苯基苯基、3-苯基苯基以及2-苯基苯基。其中,优选苯基。

[0445] 作为饱和脂肪族烃基,优选烷基。作为烷基的优选的具体例,可例举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基以及正癸基。

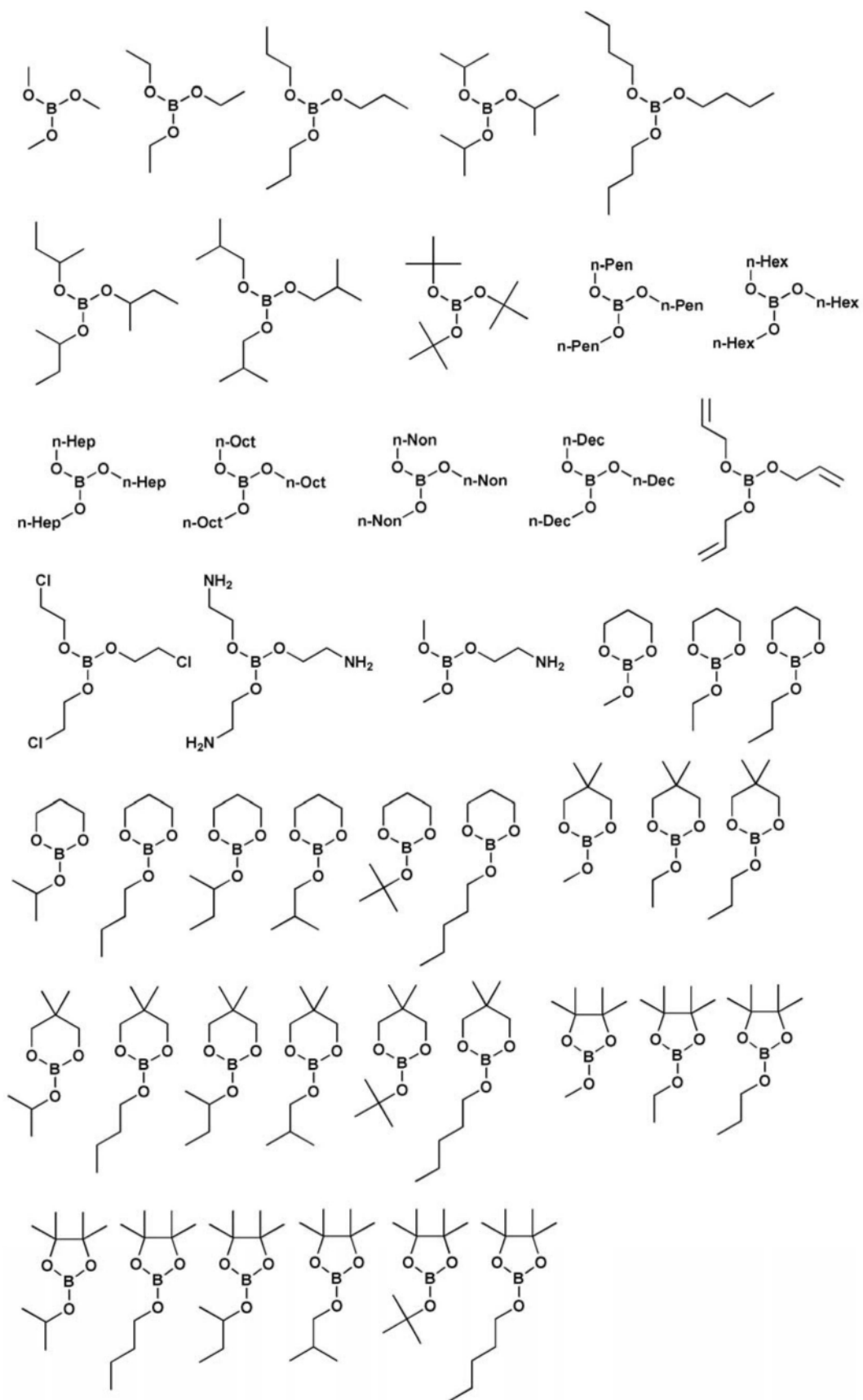
[0446] 作为 R^{f1} 以及 R^{f2} 的烃基可以具有1个以上的取代基。作为取代基的例子,可例举卤素原子、羟基、烷基、芳烷基、烷氧基、环烷基氧基、芳氧基、芳烷基氧基、烷硫基、环烷硫基、芳硫基、芳烷基硫基、酰基、酰氧基、酰基硫基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基、N-单取代氨基、N,N-二取代氨基、氨基甲酰基($-CO-NH_2$)、N-单取代氨基甲酰基、N,N-二取代氨基甲酰基、硝基以及氰基等。

[0447] 取代基的碳原子数只要在不妨碍本发明的目的的范围内,则并无特别地限定,优选为1以上10以下,更优选为1以上6以下。

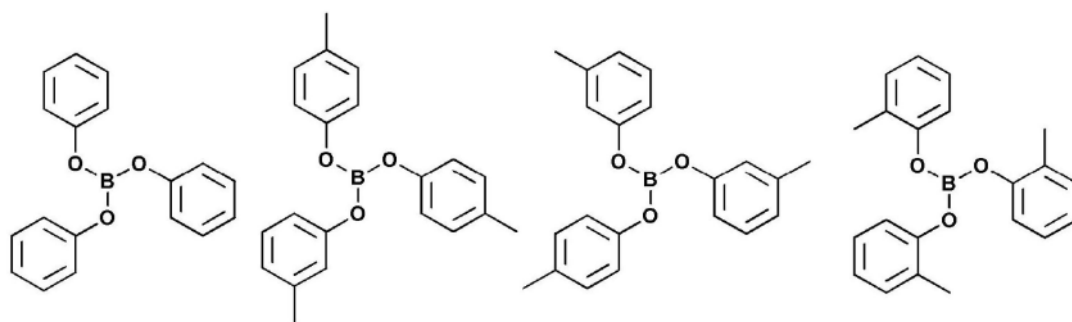
[0448] 作为以上述式(f1)表示的有机硼化合物的优选的具体例,可例举下述的化合物。另外,下述式中,Pen表示戊基,Hex表示己基,Hep表示庚基,Oct表示辛基,Non表示壬基,Dec表示癸基。

[0449] [化41]

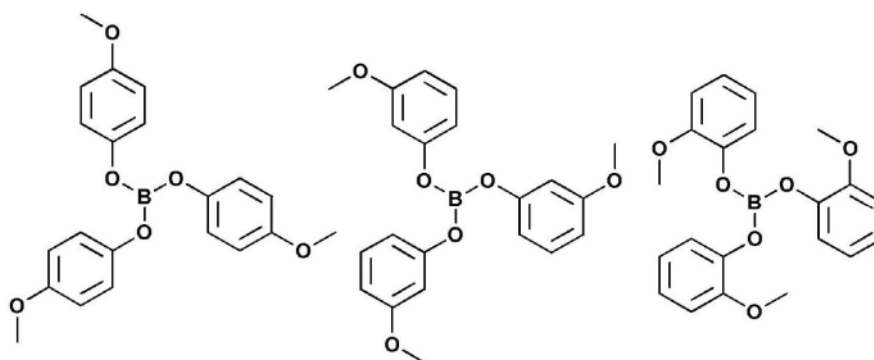
[0450]



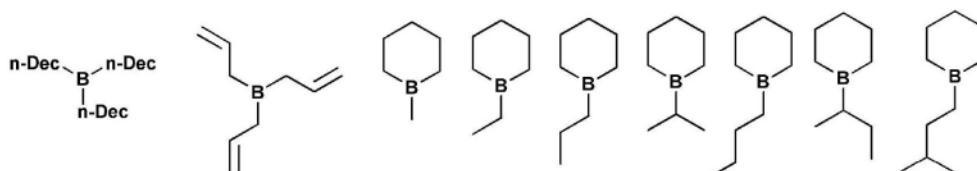
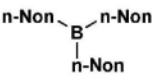
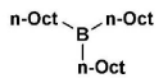
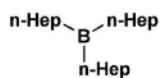
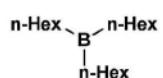
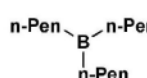
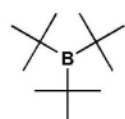
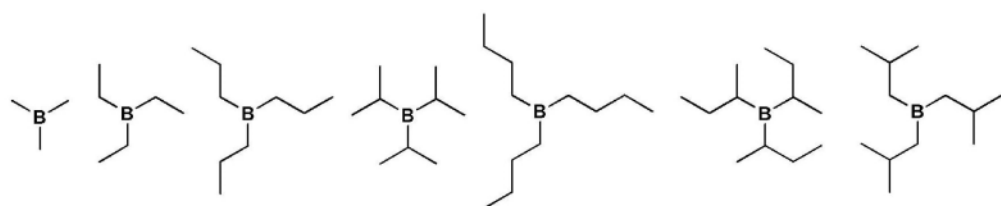
[0451] [化42]



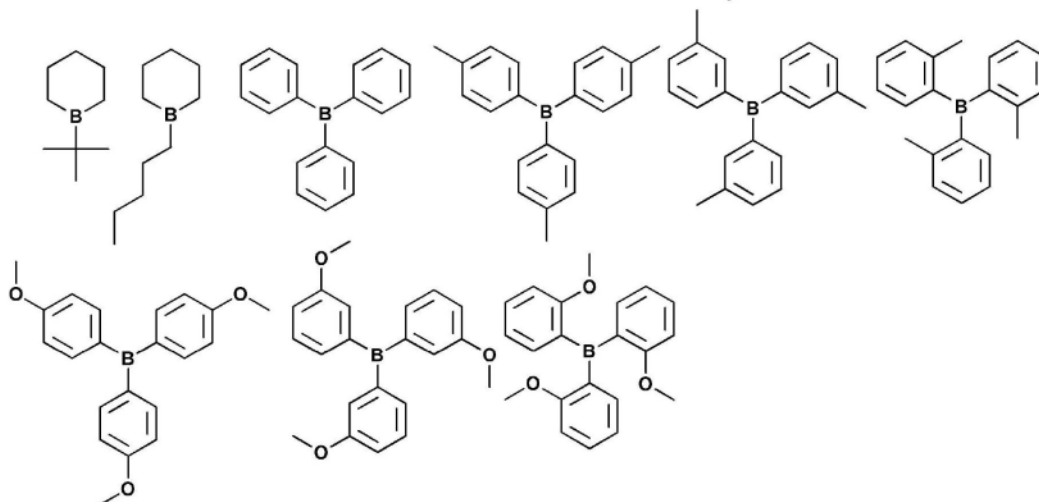
[0452]



[0453] [化43]



[0454]

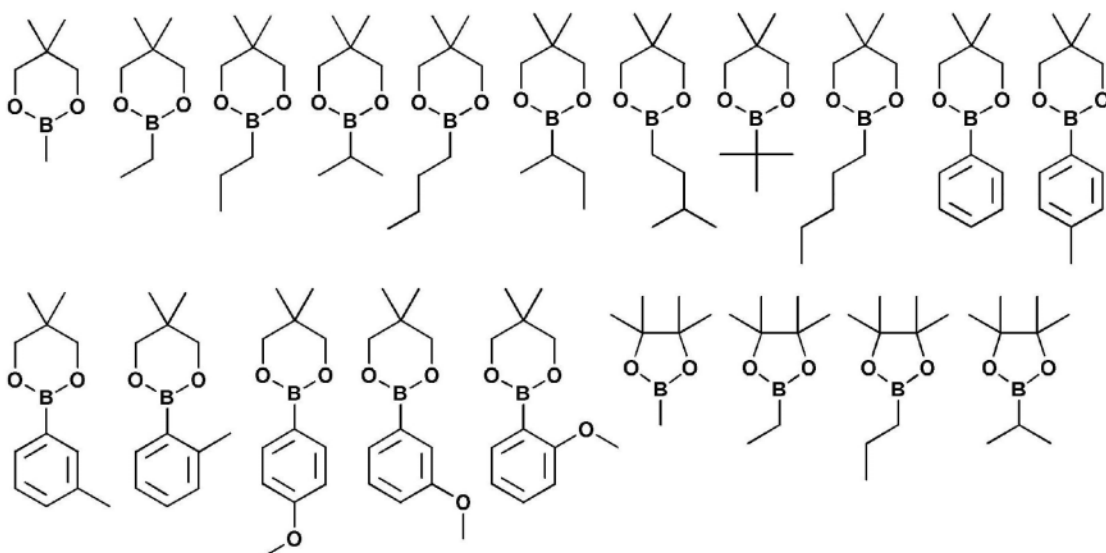


The image displays a collection of chemical structures for various boronate esters and boronic acid derivatives. The structures are arranged in three rows. The first row shows several pinacol boronate esters with different substituents: methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, n-hexyl, 4-phenylphenyl, and 4-methylphenyl. The second row features silyl boronate esters with various aryl and alkyl groups, including 2-methylphenyl, 3-methylphenyl, 4-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, and 4-methoxyphenyl. The third row shows a series of pinacol boronate esters with different substituents: methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, n-hexyl, 4-phenylphenyl, and 4-methylphenyl.

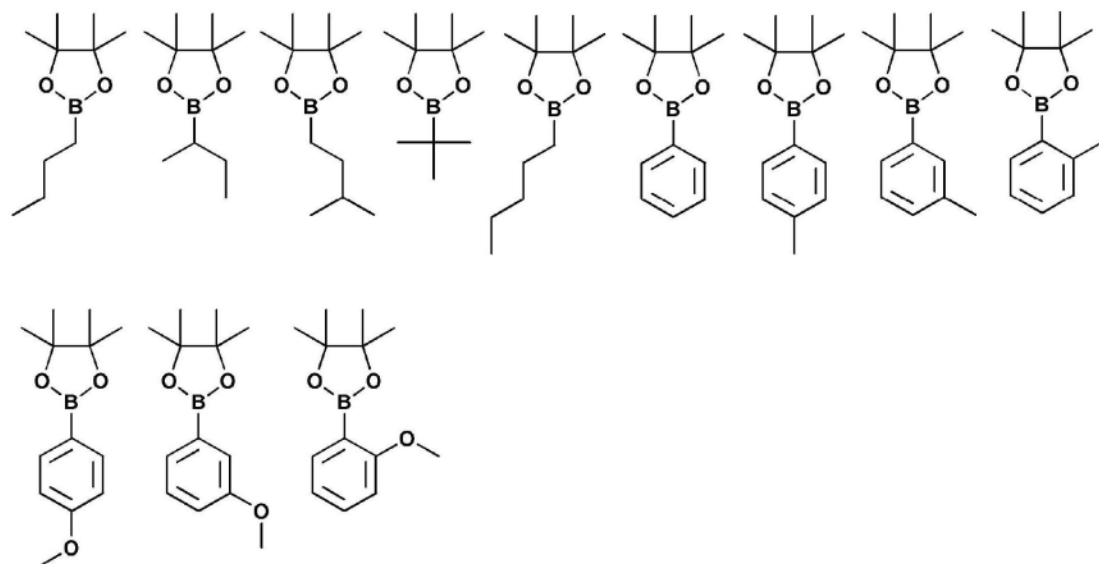
The image displays 18 chemical structures of boronate ester ligands, organized into three rows. Each structure features a central boron atom (B) coordinated by two ethoxy groups (OCH₂CH₃) and a third group (R) via an ester linkage (B-O-R).

- Row 1: Aromatic Boronate Esters (6 structures)**
 - Structure 1: *p*-Tolyl boronate ester (R = 4-methylphenyl).
 - Structure 2: *m*-Tolyl boronate ester (R = 3-methylphenyl).
 - Structure 3: *o*-Tolyl boronate ester (R = 2-methylphenyl).
 - Structure 4: *p*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 4-methoxyphenyl).
 - Structure 5: *m*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 3-methoxyphenyl).
 - Structure 6: *o*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 2-methoxyphenyl).
- Row 2: Aliphatic Boronate Esters (6 structures)**
 - Structure 7: *n*-Propyl boronate ester (R = propyl).
 - Structure 8: Isopropyl boronate ester (R = isopropyl).
 - Structure 9: *n*-Butyl boronate ester (R = butyl).
 - Structure 10: Isobutyl boronate ester (R = isobutyl).
 - Structure 11: *n*-Pentyl boronate ester (R = pentyl).
 - Structure 12: *tert*-Butyl boronate ester (R = *tert*-butyl).
- Row 3: Aryl Boronate Esters (6 structures)**
 - Structure 13: *p*-Tolyl boronate ester (R = 4-methylphenyl).
 - Structure 14: *m*-Tolyl boronate ester (R = 3-methylphenyl).
 - Structure 15: *o*-Tolyl boronate ester (R = 2-methylphenyl).
 - Structure 16: *p*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 4-methoxyphenyl).
 - Structure 17: *m*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 3-methoxyphenyl).
 - Structure 18: *o*-Methoxyphenyl boronate ester (R = 2-methoxyphenyl).

48



[0458]



[0459] 相对于上述树脂 (B) 以及上述碱可溶性树脂 (D) 的合计质量100质量份, 优选以0.01质量份以上5质量份以下的范围来使用路易斯酸性化合物, 更优选以0.01质量份以上3质量份以下的范围来使用, 进一步优选以0.05质量份以上2质量份以下的范围来使用。

[0460] 此外, 在将感光性组合物用于形成作为镀覆造型物形成用的铸模的图案的情况下, 为了提高使用感光性组合物形成的铸模与金属基板的粘接性, 感光性组合物也可以还含有粘接助剂。

[0461] 此外, 为了提高涂布性、消泡性、流平性等, 感光性组合物也可以还含有表面活性剂。作为表面活性剂, 例如优选使用氟类表面活性剂或有机硅类表面活性剂。

[0462] 作为氟类表面活性剂的具体例, 可例举BM-1000、BM-1100 (均为BM化学公司制)、MEGAFAC F142D、MEGAFAC F172、MEGAFAC F173、MEGAFAC F183 (均为大日本油墨化学工业公司制)、Fluorad FC-135、Fluorad FC-170C、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431 (均为住友3M公司制)、Surflon S-112、Surflon S-113、Surflon S-131、Surflon S-141、Surflon S-145 (均为旭硝子公司制)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428 (均为东丽有机硅公司制) 等市售的氟类表面活性剂, 但不限于于这些。

[0463] 作为有机硅类表面活性剂,能够优选地使用未改性有机硅类表面活性剂、聚醚改性有机硅类表面活性剂、聚酯改性有机硅类表面活性剂、烷基改性有机硅类表面活性剂、芳烷基改性有机硅类表面活性剂以及反应性有机硅类表面活性剂等。

[0464] 作为有机硅类表面活性剂,能够使用市售的有机硅类表面活性剂。作为市售的有机硅类表面活性剂的具体例,可例举PAINTADD M(东丽・道康宁公司制)、特皮卡(日文为トピカ)K1000、特皮卡K2000、特皮卡K5000(均为高千穗产业公司制)、XL-121(聚醚改性有机硅类表面活性剂,科莱恩公司制)、BYK-310(聚酯改性有机硅类表面活性剂,毕克化学公司制)等。

[0465] 此外,为了对相对于显影液的溶解性进行微调,感光性组合物可以还含有酸或酸酐。

[0466] 作为酸以及酸酐的具体例,能够例举乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸、苯甲酸、肉桂酸等一元羧酸类;乳酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、水杨酸、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、2-羟基肉桂酸、3-羟基肉桂酸、4-羟基肉桂酸、5-羟基间苯二甲酸、丁香酸等羟基一元羧酸类;草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、衣康酸、六氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2-环己烷二羧酸、1,2,4-环己烷三羧酸、丁烷四羧酸、偏苯三羧酸、均苯四羧酸、环戊烷四羧酸、丁烷四羧酸、1,2,5,8-萘四羧酸等多元羧酸类;衣康酸酐、琥珀酸酐、柠康酸酐、十二烯基琥珀酸酐、三羧酸酐、马来酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、邻苯二甲酸酐、均苯四羧酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐、甘油三偏苯三酸酐等酸酐等。

[0467] 此外,为了提高灵敏度,感光性组合物可以还含有公知的敏化剂。

[0468] <制造方法>

[0469] 在本发明的感光性组合物的制造方法中,制造上述感光性组合物。而且,感光性组合物的制造方法的特征在于,具有:将含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序;以及将含硫化合物(C)溶液、产酸剂(A)、溶剂(S2)混合的工序。

[0470] 在将含硫化合物(C)溶解于溶剂(S1)来制备含硫化合物(C)溶液的工序中,只要能够溶解含硫化合物(C)即可。作为溶解含硫化合物(C)的溶剂,可以仅使用溶剂(S1),此外,也可以同时使用溶剂(S1)与溶剂(S2)。溶解含硫化合物(C)的溶剂、即含硫化合物(C)溶液所包含的溶剂中,溶液(S1)的含量相对于溶剂(S1)以及溶剂(S2)的合计优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为85质量%以上,特别优选为100质量%。

[0471] 另外,在该工序中得到的含硫化合物(C)溶液为本发明的化学放大型感光性组合物制备用预混液。

[0472] 接着,将得到的含硫化合物(C)溶液(化学放大型感光性组合物制备用预混液)与产酸剂(A)、溶剂(S2)混合。此外,也混合树脂(B)和碱可溶性树脂(D)等根据需要含有的成分。

[0473] 将这些混合的顺序并无特别地限定,例如,可以同时混合含硫化合物(C)溶液与产酸剂(A)与溶剂(S2),此外,也可以在将含硫化合物(C)溶液与溶剂(S2)混合之后再混合产酸剂(A)。

[0474] 像这样,在本发明中,由于预先将含硫化合物(C)溶解于特定的溶剂(S1)来制成含

硫化合物(C)溶液,并将该含硫化合物(C)溶液与产酸剂(A)和溶剂(S2)混合,因此得到的感光性组合物不会产生含硫化合物(C)的溶解残留物。此外,由于将含硫化合物(C)溶解于特定的溶剂(S1),因此即使在其后与其他成分混合,含硫化合物(C)也难以析出。因此,尽管含有在室温下为固体的含硫化合物(C),也成为源自含硫化合物的异物得以减少的感光性组合物。

[0475] 通过使用异物得以减少的感光性组合物,能够形成异物得以减少的抗蚀剂图案。

[0476] 而且,若将异物得以减少的抗蚀剂图案作用于形成镀覆造型物的铸模或蚀刻掩模,则能够形成所期望的形状的镀覆造型物或蚀刻形成物。

[0477] 此外,即使对感光性组合物进行过滤,由于含硫化合物(C)已经溶解而无法通过过滤去除,不用担心感光性组合物中的含硫化合物(C)的含量减少。

[0478] 此外,由于使用特定的溶剂(S1),因此能够在短时间内溶解含硫化合物(C),也能够缩短制造时间。

[0479] 另一方面,如专利文献3~5那样,若不预先将含硫化合物制成溶液而保持粉体的状态进行混合,则含硫化合物会溶解残留。因此,在得到的感光性组合物中产生大量源自含硫化合物的异物,导致使用感光性组合物形成的抗蚀剂图案中产生大量异物。

[0480] 混合各成分的方法没有特别地限定,通过通常的方法进行混合、搅拌等即可。作为能够在将上述各成分混合、搅拌时使用的装置,可例举溶解器、均化器、三辊研磨机等。在将上述各成分均匀地混合后,可以进一步使用筛网、膜滤器等对得到的混合物进行过滤。

[0481] 在过滤前的状态下存在源自含硫化合物(C)的异物的情况下,有可能通过过滤去除源自含硫化合物(C)的异物而使感光性组合物中的含硫化合物(C)的含量减少。但是,在本发明中,由于将含硫化合物(C)溶解在特定溶剂(S1)中,因此难以通过过滤去除含硫化合物(C)。因此,即使在对感光性组合物进行过滤的情况下,也难以减少含硫化合物(C)的含量,从而可得到所期望的含硫化合物(C)的效果。

[0482] 《感光性干膜的制造方法》

[0483] 感光性干膜具有基材薄膜与形成于该基材薄膜的表面的感光性层,感光性层由前述的感光性组合物构成。

[0484] 作为基材薄膜,优选具有透光性。具体而言,可例举聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等,在使透光性以及断裂强度的平衡优异的观点来看,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。

[0485] 在基材薄膜上涂布所述感光性组合物从而形成感光性层,由此制造感光性干膜。

[0486] 在基材薄膜上形成感光性层时,使用涂敷器、棒涂布器、线棒涂布器、辊涂布器、幕帘涂布器等在基材薄膜上涂布感光性组合物并使其干燥,使得干燥后的膜厚优选成为0.5 μ m以上300 μ m以下,更优选成为1 μ m以上300 μ m以下,特别优选成为3 μ m以上100 μ m以下。

[0487] 感光性干膜也可以在感光性层上还具有保护薄膜。作为该保护薄膜,可例举聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等。

[0488] 《图案化的抗蚀剂膜以及带铸模基板的制造方法》

[0489] 使用上述说明的感光性组合物而在基板上形成图案化的抗蚀剂膜的方法并无特别地限定。该图案化的抗蚀剂膜优选作为绝缘膜、蚀刻掩模以及用于形成镀覆造型物的铸模等来使用。

[0490] 可例举包括以下工序的图案化的抗蚀剂膜的制造方法作为优选的方法：

[0491] 层叠工序，在基板上层叠由感光性组合物构成的感光性层；

[0492] 曝光工序，对感光性层位置选择性地照射活性光线或放射线来进行曝光；

[0493] 显影工序，对曝光后的感光性层进行显影。

[0494] 具备用于形成镀覆造型物的铸模的带铸模基板的制造方法除了具有在具有金属表面的基板的金属表面上层叠感光性层的工序、在显影工序中利用显影制作用于形成镀覆造型物的铸模以外，与图案化的抗蚀剂膜的制造方法相同。

[0495] 作为层叠感光性层的基板，没有特别地限定，能够使用以往公知的基板，例如能够例示电子部件用的基板或在其上形成了规定的布线图案的基板等。作为基板，也能够使用硅基板或玻璃基板等。

[0496] 在制造具备用于形成镀覆造型物的铸模的带铸模基板的情况下，作为基板，使用具有金属表面的基板。作为构成金属表面的金属种类，优选为铜、金、铝，更优选为铜。

[0497] 在具有金属表面的基板上形成抗蚀剂图案的情况下，容易产生底脚等截面形状的不良情况，但由于上述感光性组合物包含含硫化合物(C)，因此能够形成底脚等截面形状的不良情况的发生得以抑制，具有所期望的截面形状的抗蚀剂图案。此外，由于上述感光性组合物中源自含硫化合物(C)的异物的量得以减少，因此能够形成所期望的形状的抗蚀剂图案。此外，上述感光性组合物中，由于难以通过过滤去除含硫化合物(C)，因此可得到所期望的含硫化合物(C)的效果。

[0498] 例如以如下的方式在基板上层叠感光性层。即，在基板上涂布液状的感光性组合物，通过加热去除溶剂，由此形成所期望的膜厚的感光性层。只要能够以所期望的膜厚形成抗蚀剂图案，则感光性层的厚度没有特别地限定。感光性层的膜厚没有特别地限定，优选为0.5 μm 以上，更优选为0.5 μm 以上300 μm 以下，更进一步优选为0.5 μm 以上150 μm 以下，特别优选为0.5 μm 以上200 μm 以下。

[0499] 膜厚的上限值例如可以为100 μm 以下。膜厚的下限值例如可以为1 μm 以上，也可以为3 μm 以上。

[0500] 作为向基板上涂布感光性组合物的涂布方法，能够采用旋涂法、狭缝涂布法、辊涂法、筛网印刷法、涂敷器法等方法。优选对感光性层进行预烘烤。预烘烤的条件根据感光性组合物中的各成分的种类、掺混比例、涂布膜厚等的不同而不同，但通常是以70 $^{\circ}\text{C}$ 以上200 $^{\circ}\text{C}$ 以下、优选以80 $^{\circ}\text{C}$ 以上150 $^{\circ}\text{C}$ 以下，进行2分钟以上120分钟以下左右。

[0501] 对如上述那样形成的感光性层，经由规定的图案的掩模，选择性地照射(曝光)活性光线或放射线、例如波长为300nm以上500nm以下的紫外线或可见光线。

[0502] 作为放射线的线源，能够使用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氩气激光等。此外，放射线中包括微波、红外线、可见光线、紫外线、X射线、 γ 射线、电子射线、质子射线、中子射线、离子射线等。放射线照射量根据感光性组合物的组成、感光性层的膜厚等的不同而不同，例如在使用超高压汞灯的情况下，为100mJ/cm²以上10000mJ/cm²以下。此外，为了产生酸，放射线中包含使产酸剂(A)活化的光线。

[0503] 曝光后，使用公知的方法加热感光性层从而促进酸的扩散，在感光性树脂膜中的被曝光的部分中，使感光性层对碱性显影液等显影液的溶解性发生变化。

[0504] 接着，将被曝光后的感光性层按照以往已知的方法进行显影，溶解并去除不需要

的部分,由此形成规定的抗蚀剂图案或者用于形成镀覆造型物的铸模。此时,作为显影液,可使用碱性水溶液。

[0505] 作为显影液,例如能够使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、甲基硅酸钠、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烷等碱类的水溶液。此外,也能够将在上述碱类的水溶液中添加有适当量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂或表面活性剂的水溶液作为显影液使用。

[0506] 此外,根据感光性组合物的组成的不同,也可应用由有机溶剂进行的显影。

[0507] 显影时间根据感光性组合物的组成、感光性层的膜厚等的不同而不同,通常为1分钟以上30分钟以下之间。显影方法可以是盛液法、浸渍法、水坑法、喷雾显影法等中的任一种。

[0508] 在显影后,进行30秒以上90秒以下之间的流动水清洗,使用空气枪、烤箱等进行干燥。像这样地,在具有金属表面的基板的金属表面上,形成图案化为所期望的形状的抗蚀剂图案。此外,像这样地,能够制造在基板的金属表面上具备抗蚀剂图案的基板。

[0509] 《镀覆造型物的制造方法》

[0510] 在利用上述的方法形成的带铸模基板的铸模中的非抗蚀剂部(被显影液去除的部分)中,利用镀覆埋入金属等导体,由此能够形成例如凸块以及金属柱等连接端子、或Cu再布线那样的镀覆造型物。另外,镀覆处理方法没有特别地限制,能够采用以往公知的各种方法。作为镀覆液,特别优选使用焊接镀覆液、铜镀覆液、金镀覆液、镍镀覆液。剩余的铸模在最后根据常规方法使用剥离液等去除。

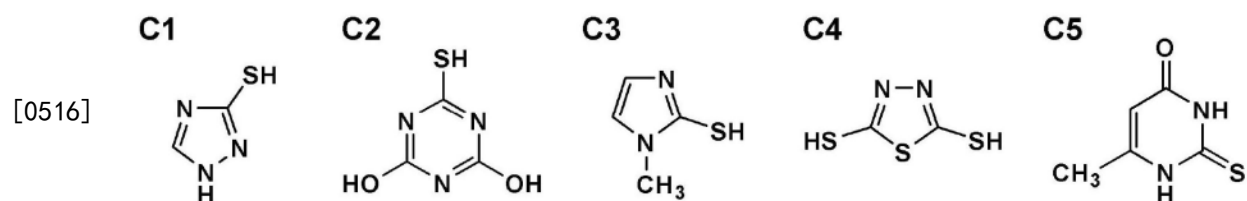
[0511] 实施例

[0512] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但是本发明并不限于这些实施例。

[0513] (实施例1~29以及比较例1~29)

[0514] 在实施例1~29以及比较例1~29中,使用下述式的化合物C1~C5作为含硫化合物(C)。

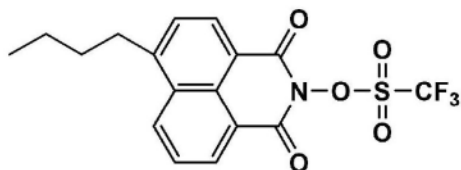
[0515] [化46]



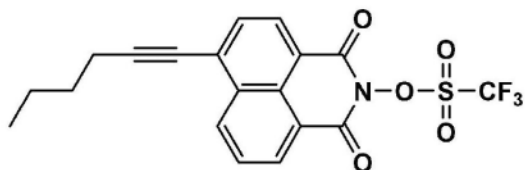
[0517] 在实施例1~29以及比较例1~29中,使用下述式的PAG-A1~PAG-A4作为产酸剂(A)。

[0518] [化47]

PAG-A1

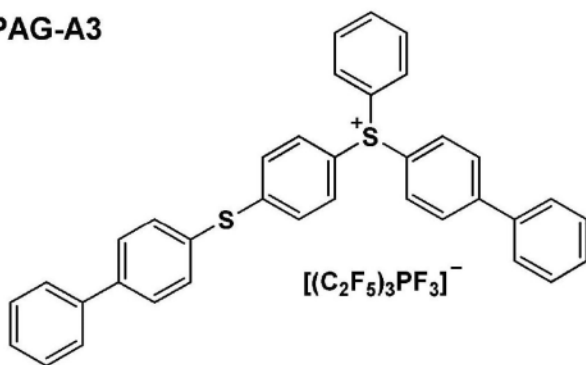


PAG A-2

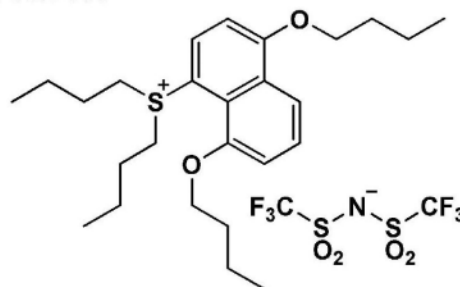


PAG-A3

[0519]



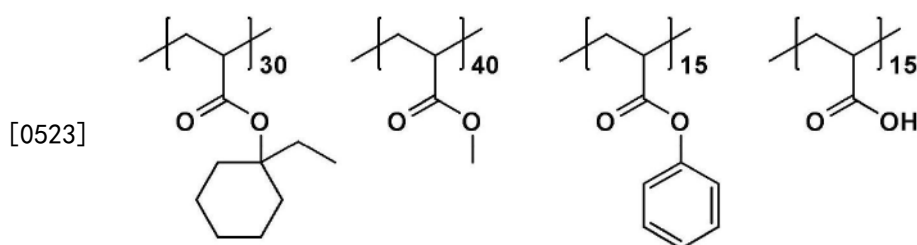
PAG-A4



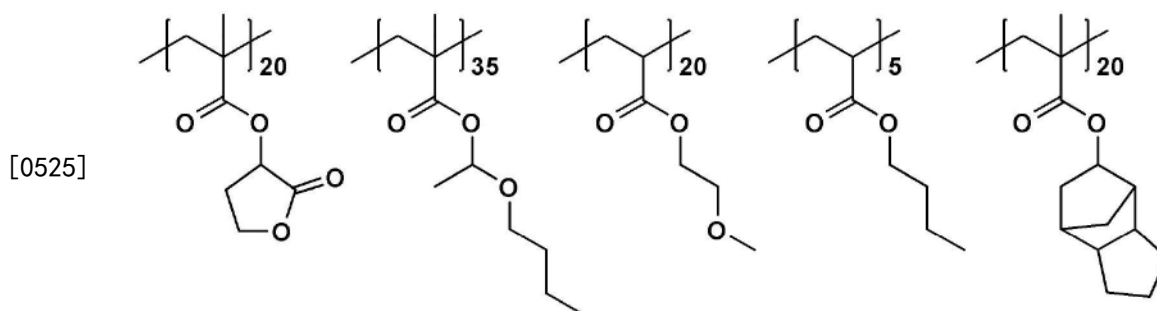
[0520] 在实施例1~29以及比较例1~29中,使用以下的Resin-A1~Resin-A5作为对碱的溶解性因酸的作用而增大的树脂(树脂(B))。下述结构式中的各结构单元中的括号的右下的数字表示各树脂中的结构单元的含量(质量%)。树脂Resin-A1的质均分子量Mw为40,000,分子量分布系数(Mw/Mn)为2.6。树脂Resin-A2的质均分子量Mw为40,000,分子量分布系数(Mw/Mn)为2.6。树脂Resin-A3的数均分子量Mn为98,000。树脂Resin-A4的数均分子量Mn为98,000。树脂Resin-A5的数均分子量Mn为98,000。

[0521] [化48]

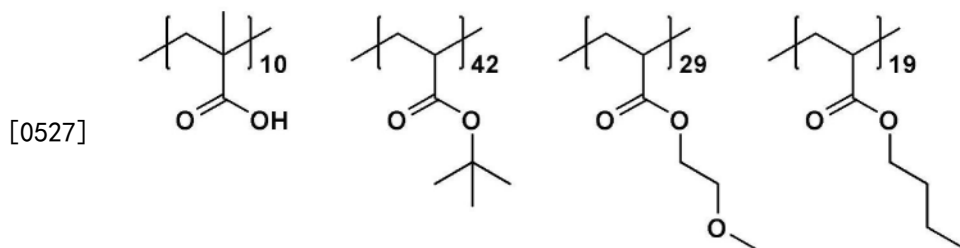
[0522] Resin-A1



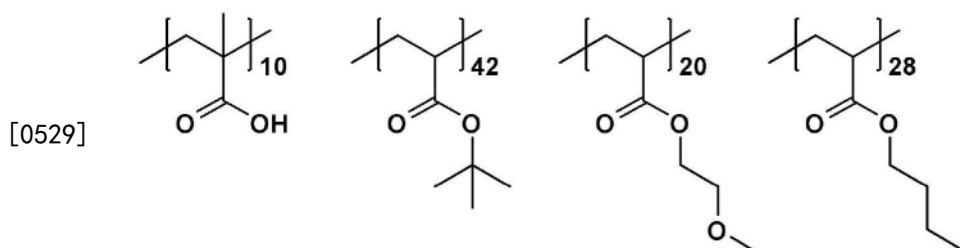
[0524] Resin-A2



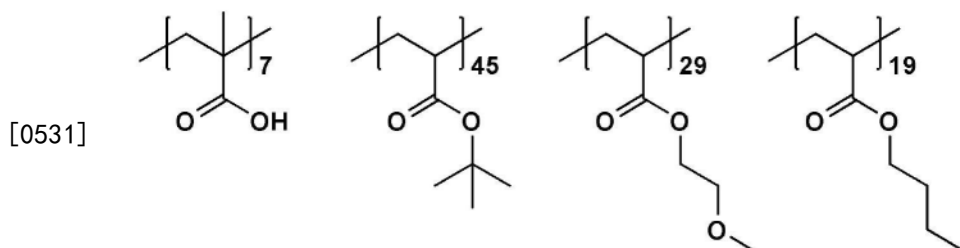
[0526] Resin-A3



[0528] Resin-A4



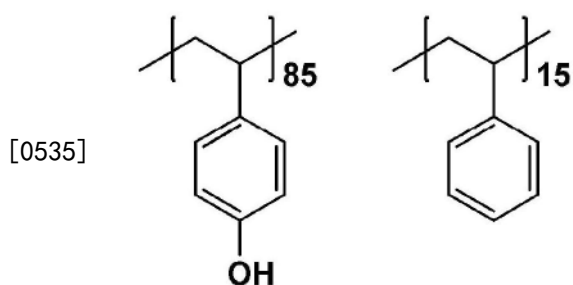
[0530] Resin-A5



[0532] 在实施例1~29以及比较例1~29中,使用以下的Resin-B1(聚羟基苯乙烯树脂)以及Resin-C(酚醛清漆树脂(间甲酚单独缩合物))作为碱可溶性树脂(D)。下述结构式中的各结构单元中的括号的右下的数字表示各树脂中的结构单元的含量(质量%)。树脂Resin-B1的质均分子量(Mw)为2500,分子量分布系数(Mw/Mn)为2.4。Resin-C的质均分子量(Mw)为8000。

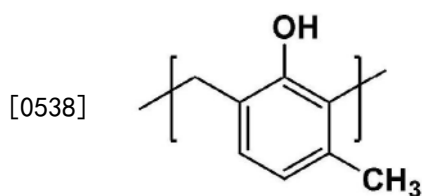
[0533] [化49]

[0534] Resin B1



[0536] [化50]

[0537] Resin-C



[0539] 使用以下的Amine-1~Amine-3作为酸扩散抑制剂(F)。

[0540] Amine-1:ADK STAB LA-63P(ADEKA公司制)

[0541] Amine-2:二苯基吡啶

[0542] Amine-3:三苯基吡啶

[0543] (实施例1~27)

[0544] 分别得到以含硫化合物(C)成为1质量%的方式溶解有表1以及表2所记载的含硫化合物(C)的 γ 丁内酯(GBL)溶液(预混液)。通过目视确认到含硫化合物(C)完全溶解。

[0545] 此外,分别将表1以及表2所记载的种类以及量的产酸剂(A)、树脂(B)、碱可溶性树脂(D)以及酸扩散抑制剂(F)与0.05质量份的表面活性剂(BYK310,毕克化学公司制)以固体成分浓度成为53质量%的方式溶解于3-甲氧基丁基乙酸酯(MA, δ_p :4.1MPa^{0.5},沸点:172℃)后,用孔径1 μ m的膜滤器进行过滤。

[0546] 对过滤后的溶解液添加 γ 丁内酯溶液(预混液),使得含硫化合物(C)成为表1以及表2所记载的值,搅拌30分钟,并静置4小时,从而得到实施例1~27的正型的化学放大型感光性组合物。

[0547] (实施例28)

[0548] 除了使用二甲亚砜(DMSO)代替 γ 丁内酯以外,进行与实施例1相同的操作而得到实施例28的正型的化学放大型感光性组合物。

[0549] (实施例29)

[0550] 除了使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)代替 γ 丁内酯以外,进行与实施例1相同的操作而得到实施例29的正型的化学放大型感光性组合物。

[0551] (比较例1~27)

[0552] 分别将表3以及表4所记载的种类以及量的产酸剂(A)、树脂(B)、碱可溶性树脂(D)以及酸扩散抑制剂(F)与0.05质量份的表面活性剂(BYK310,毕克化学公司制)以固体成分浓度成为53质量%的方式溶解于3-甲氧基丁基乙酸酯(MA)后,用孔径1 μ m的膜滤器进行过滤。

[0553] 以含硫化合物(C)成为表3以及表4所记载的的方式对过滤后的溶解液添加含硫化合物(C),搅拌30分钟,并静置4小时,从而得到比较例1~27的正型的化学放大型感光性组合物。

[0554] (比较例28)

[0555] 除了使用甲基乙基酮(MEK, δ_p :9.0MPa^{0.5},沸点:80℃)代替 γ 丁内酯以外,进行与实施例1相同的操作而得到比较例28的正型的化学放大型感光性组合物。

[0556] 以含硫化合物(C)成为1质量%的方式溶解有含硫化合物(C)的甲基乙基酮溶液(预混液)为含硫化合物(C)不溶解的悬浊液,此外,得到的正型的化学放大型感光性组合物也为悬浊液。

[0557] (比较例29)

[0558] 除了使用3-甲氧基丁基乙酸酯(MA)代替 γ 丁内酯以外,进行与实施例1相同的操作而得到比较例29的正型的化学放大型感光性组合物。

[0559] 以含硫化合物(C)成为1质量%的方式溶解有含硫化合物(C)的3-甲氧基丁基乙酸酯溶液(预混液)为含硫化合物(C)不溶解的悬浊液,此外,得到的正型的化学放大型感光性

组合物也为悬浊液。

[0560] 使用得到的正型的化学放大型感光性组合物,按照以下的方法进行评价。在表1~表4记载评价结果。

[0561] [异物的评价]

[0562] 准备在直径8英寸的硅基板的表面设置有溅射而得的铜层的基板,将实施例以及比较例的正型的化学放大型感光性组合物涂布在该基板的铜层上,形成膜厚为55 μ m的感光性层(化学放大型感光性组合物的涂膜)。接着,将感光性层以130℃预烘烤5分钟。预烘烤后,使用线宽2.0 μ m、间距宽2.0 μ m的布线间距图案(line and space pattern)的掩模与佳能PLA501F Hardcontact (佳能株式会社制),以可形成规定尺寸的图案的最低曝光量的1.2倍的曝光量,使用波长365nm的紫外线进行图案曝光。接着,将基板载置在加热板上以90℃进行1.5分钟的曝光后加热(PEB)。然后,重复进行共计3次以下操作:将四甲基氢氧化铵(TMAH)的2.38重量%水溶液(显影液,NMD-3,东京应化工业株式会社制)滴加到曝光后的感光性层之后,在23℃下静置30秒钟。之后,将抗蚀剂图案表面进行流动水清洗(漂洗)后,吹送氮气,得到抗蚀剂图案。

[0563] 对得到的抗蚀剂图案(布线间距图案),用光学显微镜(倍率:10倍)随机观察50处以确认异物(含硫化合物(C)的溶解残留物)的有无。在观察到的异物为3个以下的情况下评价为◎,在观察到的异物为4个以上9个以下的情况下评价为○,在观察到的异物为10个以上19个以下的情况下评价为×,在观察到的异物为20个以上的情况下评价为××。另外,观察到的异物的尺寸为10 μ m以上1mm以下。此外,由于在添加含硫化合物(C)之前进行了过滤,因此可认为观察到的异物仅为源自含硫化合物(C)的异物。

[0564] [表1]

[0565]

	产酸剂 (A)	树脂 (B) 以及 碱可溶性 树脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸扩散 抑制剂 (F)	溶剂 (S1)	评价
	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类	异物
实施例1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	GBL	◎
实施例2			C2/0.1			◎
实施例3			C3/0.1			◎
实施例4			C4/0.1			◎
实施例5			C5/0.1			◎
实施例6			C1/0.03			◎
实施例7			C2/0.03			◎
实施例8			C1/0.3			◎
实施例9			C2/0.3			◎
实施例10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5		◎
实施例11			C2/0.1			◎
实施例12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1		◎
实施例13			C2/0.1			◎
实施例14	PAG-A4/1.5		C1/0.1			◎
实施例15			C2/0.1			◎

[0566] [表2]

	产酸剂 (A)	树脂 (B) 以及 碱可溶性 树脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸扩散 抑制剂 (F)	溶剂 (S1)	评价
	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类	异物
实施例16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	GBL	◎
实施例17		Resin-B1/20	C2/0.1			◎
实施例18		Resin-C/40	C1/0.1			◎
实施例19		Resin-A2/40	C2/0.1			◎
实施例20		Resin-B1/20	C1/0.1			◎
实施例21		Resin-C/40	C2/0.1			◎
实施例22		Resin-A3/40	C1/0.1			◎
实施例23		Resin-B1/20	C2/0.1			◎
实施例24		Resin-C/40	C1/0.1			◎
实施例25		Resin-A5/40	C2/0.1			◎
实施例26		Resin-B1/20	C1/0.1			◎
实施例27		Resin-C/40	C2/0.1			◎
实施例28	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1	DMSO	◎
实施例29	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-3/0.1 Amine-1/0.15	NMP	◎

[0568] [表3]

	产酸剂 (A)	树脂 (B) 以及 碱可溶性 树脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸扩散 抑制剂 (F)	评价
	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	异物
比较例1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	××
比较例2			C2/0.1		××
比较例3			C3/0.1		××
比较例4			C4/0.1		××
比较例5			C5/0.1		××
比较例6			C1/0.03		××
比较例7			C2/0.03		××
比较例8			C1/0.3		××
比较例9			C2/0.3		××
比较例10	PAG-A2/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	××
比较例11			C2/0.1		××
比较例12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1	××
比较例13			C2/0.1		××
比较例14	PAG-A4/1.5		C1/0.1		××
比较例15			C2/0.1		××

[0570] [表4]

[0571]

	产酸剂 (A)	树脂 (B) 以及 碱可溶性 树脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸扩散 抑制剂 (F)	评价
	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	种类/质量份	异物
比较例16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	××
比较例17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比较例18		Resin-A2/40 Resin-B1/20	C1/0.1		××
比较例19		Resin-C/40	C2/0.1		××
比较例20		Resin-A3/40	C1/0.1		××
比较例21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比较例22		Resin-A4/40	C1/0.1		××
比较例23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比较例24		Resin-A5/40	C1/0.1		××
比较例25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比较例26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1	××
比较例27			C2/0.1	Amine-3/0.1	××
比较例28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	×
比较例29		Resin-B1/20 Resin-C/40			×

[0572] 根据实施例1~29可知,将室温下为固体的含硫化合物(C)预先溶解于汉森溶解度参数的极性项 δ_p 为10 (MPa^{0.5}) 以上的溶剂(S1)之后再与其他成分混合而得的化学放大型感光性组合物在所形成的抗蚀剂图案中异物较少。此外,从所形成的抗蚀剂图案中异物较少可知,实施例1~29的化学放大型感光性组合物的异物较少。

[0573] 另一方面,根据比较例1~29可知,将室温下为固体的含硫化合物(C)保持粉体(固体)的状态添加而得的比较例1~27的化学放大型感光性组合物、或者将室温下为固体的含硫化合物(C)预先溶解于汉森溶解度参数的极性项 δ_p 小于10 (MPa^{0.5}) 的溶剂之后再与其他成分混合而得的比较例28以及29的化学放大型感光性组合物所形成的抗蚀剂膜的异物较多。