



(21)申請案號：109137053

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. :

C08L101/00 (2006.01)	C08L33/04 (2006.01)
C08L25/18 (2006.01)	C08L61/10 (2006.01)
C08K5/37 (2006.01)	C08K5/405 (2006.01)
C08K5/46 (2006.01)	G03F7/004 (2006.01)
G03F7/039 (2006.01)	G03F7/20 (2006.01)
H01L21/027 (2006.01)	H01L21/60 (2006.01)
H01L23/498 (2006.01)	

(30)優先權：2019/11/12 日本 2019-205087

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小島大輔 OJIMA, DAISUKE (JP) ；海老澤和明 EBISAWA, KAZUAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201116932A	JP 2019-159040A
---------------	-----------------

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 117 頁

(54)名稱

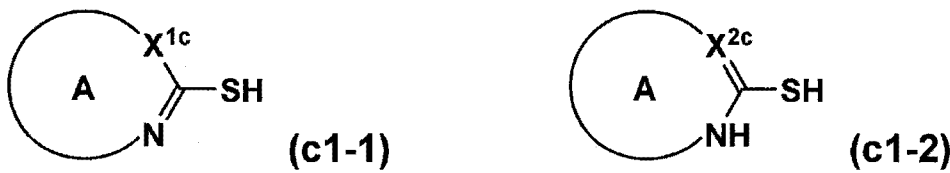
化學增幅型感光性組成物之製造方法、化學增幅型感光性組成物調製用預混液、化學增幅型感光性組成物、感光性乾薄膜之製造方法及圖型化的抗蝕膜之製造方法

(57)摘要

本發明為提供一種可減低源自含硫化合物之異物的化學增幅型感光性組成物之製造方法。本發明為化學增幅型感光性組成物之製造方法，其係含有藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter)的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其特徵為具有：將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，及混合含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)之步驟。

特徵化學式：

式 (c1-1)(c1-2)





I865638

【發明摘要】

【中文發明名稱】

化學增幅型感光性組成物之製造方法、化學增幅型感光性組成物調製用預混液、化學增幅型感光性組成物、感光性乾薄膜之製造方法及圖型化的抗蝕膜之製造方法

【中文】

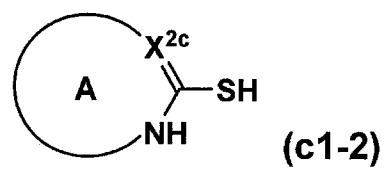
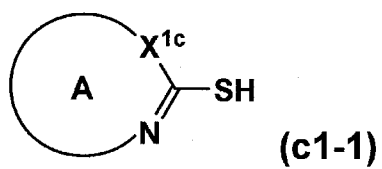
本發明為提供一種可減低源自含硫化合物之異物的化學增幅型感光性組成物之製造方法。

本發明為化學增幅型感光性組成物之製造方法，其係含有藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter)的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其特徵為具有：將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，及混合含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)之步驟。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 式 (c1-1)(c1-2)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

化學增幅型感光性組成物之製造方法、化學增幅型感光性組成物調製用預混液、化學增幅型感光性組成物、感光性乾薄膜之製造方法及圖型化的抗蝕膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於化學增幅型感光性組成物之製造方法、與可使用在該化學增幅型感光性組成物之製造方法的化學增幅型感光性組成物調製用預混液、與可用前述之化學增幅型感光性組成物之製造方法製造之化學增幅型感光性組成物、與具備包含前述之化學增幅型感光性組成物而成之感光性層的感光性乾薄膜之製造方法、與使用前述之化學增幅型感光性組成物的圖型化的抗蝕膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】現在，感光蝕刻加工(Photofabrication)正成為精密微細加工技術的主流。所謂感光蝕刻加工，係將光阻組成物塗佈在被加工物表面，形成光阻層，並藉由光微影技術，圖型化光阻層，將圖型化的光阻層(光阻圖型)作為遮罩，進行化學蝕刻、電解蝕刻或將電鍍作為主體之電鑄等，製造半導體封裝等之各種精密零件之技術的總稱。

【0003】又，近年來伴隨電子設備的小型化，半導體封裝之高密度實裝技術進展，企圖藉由封裝之多針薄膜實裝化、封裝尺寸之小型化、倒裝晶片方式之2次元實裝技術、根據3次元實裝技術之實裝密度的提昇。在這般的高密度實裝技術，作為連接終端，例如，突出在封裝上之凸塊等之突起電極(實裝終端)，或連接從晶圓上之外圍終端延伸之再配線與實裝終端之金屬柱等高精度配置在基板上。

【0004】於如上述之感光蝕刻加工中雖使用光阻組成物，但作為這般的光阻組成物，已知有包含酸產生劑之化學增幅型感光性組成物(參照專利文獻1、2等)。化學增幅型感光性組成物係藉由放射線照射(曝光)，而從酸產生劑產生酸，藉由加熱處理促進酸之擴散，對於組成物中之基底樹脂等引起酸觸媒反應，導致其鹼溶解性變化者。

【0005】這般的化學增幅型感光性組成物除了使用在圖型化的絕緣膜或蝕刻用遮罩的形成之外，例如係使用在如藉由鍍敷步驟之凸塊、金屬柱及Cu再配線之鍍敷造形物的形成等。具體而言，使用化學增幅型感光性組成物，於如金屬基板之支持體上形成所期望膜厚的光阻層，透過指定之遮罩圖型進行曝光並顯影，形成作為使形成鍍敷造形物之部分被選擇性去除(剝離)之鑄模使用的光阻圖型。而且，可藉由於此被去除之部分(非抗蝕部)，將銅等之導體藉由鍍敷嵌入後，去除其周圍之光阻圖型，形成凸塊、金屬柱及Cu再配線。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 日本特開平9-176112號公報

[專利文獻2] 日本特開平11-52562號公報

[專利文獻3] 日本特開2015-87759號公報

[專利文獻4] 日本特開2016-502142號公報

[專利文獻5] 日本特開2019-514072號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】 一般而言，形成抗蝕圖型的情況下，多數期望其剖面形狀為矩形。特別是在藉由上述之鍍敷步驟之凸塊或金屬柱等之連接終端的形成，或Cu再配線的形成，針對成為鑄模之抗蝕圖型之非抗蝕部，強烈期望其剖面形狀為矩形。

在鍍敷造形物的形成製程，藉由成為鑄模之抗蝕圖型之非抗蝕部的剖面形狀為矩形，可充分確保凸塊及金屬柱等之連接終端，或Cu再配線的底面、與支持體的接觸面積。如此進行時，易形成與支持體之密著性良好之連接終端或Cu再配線。

【0008】 為了使抗蝕圖型之形狀變良好，揭示有摻合含硫化合物之技術(專利文獻3～5)。

惟，使用如專利文獻3～5等所揭示之包含含硫化合物的化學增幅型抗蝕組成物，形成抗蝕圖型時，常常有於化學增幅型抗蝕組成物包含異物，或是於所得之抗蝕圖型產生異物的情況。此異物係包含在化學增幅型抗蝕組成物中之源自含硫化合物之異物。

於抗蝕圖型存在異物時，將此抗蝕圖型作為用以形成鍍敷造形物之鑄模或蝕刻遮罩使用時，形成所期望形狀之鍍敷造形物或蝕刻形成物變困難。

又，過濾化學增幅型抗蝕組成物來使用的情況亦多，藉由此過濾去除源自含硫化合物之異物時，起因於化學增幅型抗蝕組成物中之含硫化合物的含量的減低，針對抗蝕圖型之形狀改善，有損害所期望效果的懸念。

因此，期望可減低源自含硫化合物之異物的量之化學增幅型抗蝕組成物之製造方法，或藉由該方法製造之化學增幅型抗蝕組成物等。

【0009】本發明係鑑於上述課題而完成者，以提供一種可減低源自含硫化合物之異物的量之化學增幅型感光性組成物之製造方法、與可使用在該化學增幅型感光性組成物之製造方法的化學增幅型感光性組成物調製用預混液、與可用前述之化學增幅型感光性組成物之製造方法製造之化學增幅型感光性組成物、與具備包含前述之化學增幅型感光性組成物而成之感光性層的感光性乾薄膜之製造方法、與使用前述之化學增幅型感光性組成物的圖型化的抗蝕膜之製造方法作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0010】本發明者們為了達成上述目的重複努力研究的結果，發現藉由通過製造包含藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)與於室溫為固體之含硫化合物(C)的化學增幅型感光性組成物，將含硫化合物(C)預先溶解在漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液後，並混合此含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)，可解決上述課題，而終至完成本發明。具體而言，本發明係提供如以下者。

【0011】本發明之第1態樣，為一種化學增幅型感光性組成物之製造方法，其係含有：藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)的化學增幅型感光性組成物之製造方法，其特徵為具有：

將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，及

混合含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)之步驟。

【0012】本發明之第2態樣，為一種化學增幅型感光性組成物調製用預混液，其係含有於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上

之溶劑(S1)，含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)。

【0013】本發明之第3態樣，為一種化學增幅型感光性組成物，其係含有藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)，

溶劑(S1)的含量相對於溶劑(S1)的質量與溶劑(S2)的質量的合計，為超過0質量%且未滿5質量%。

【0014】本發明之第4態樣，為一種感光性乾薄膜之製造方法，其係包含於基材薄膜上，塗佈有關第3態樣之化學增幅型感光性組成物，而形成感光性層。

【0015】本發明之第5態樣，為一種圖型化的抗蝕膜之製造方法，其係包含：

於基板上層合包含有關第3態樣之化學增幅型感光性組成物而成之感光性層之層合步驟、與

於感光性層位置選擇性照射活性光線或放射線以進行曝光之曝光步驟、與

顯影曝光後之感光性層之顯影步驟。

[發明效果]

【0016】根據本發明，可提供一種可減低源自含硫化合物之異物的量之化學增幅型感光性組成物之製造方法、與可使用在該化學增幅型感光性組成物之製造方法的化學增幅型感光性組成物調製用預混液、與可用該化學增幅型

感光性組成物之製造方法製造之化學增幅型感光性組成物、與具備包含該化學增幅型感光性組成物而成之感光性層的感光性乾薄膜之製造方法、與使用前述之化學增幅型感光性組成物的圖型化的抗蝕膜之製造方法。

【實施方式】

《化學增幅型感光性組成物之製造方法、化學增幅型感光性組成物及化學增幅型感光性組成物調製用預混液》

【0017】藉由後述之化學增幅型感光性組成物之製造方法，製造含有藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)(以下亦記為酸產生劑(A))、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)的化學增幅型感光性組成物。後述之感光性組成物之製造方法，係具有將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶之步驟，及混合含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)之步驟。

首先，針對藉由化學增幅型感光性組成物之製造方法製造之化學增幅型感光性組成物進行說明。

【0018】作為化學增幅型感光性組成物，除了含有酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)之外，係與包含酸產生劑(A)之以往所知悉之化學增幅型感光性組成物相同。

作為化學增幅型感光性組成物，可為藉由因曝光而產生之酸的作用，增大對於顯影液之溶解性的正型之感光性組成物，亦可為藉由因曝光而產生酸的作用，減少對於顯影液之溶解性的負型之感光性組成物。

【0019】作為正型之化學增幅型感光性組成物，可列舉含有酸產生劑(A)、含硫化合物(C)、溶劑(S1)及溶劑(S2)，並且含有具有以藉由tert-丁基、tert-丁氧基羰基、四氫吡喃基、縮醛基及三甲基矽烷基等所代表之酸的作用而脫保護之基保護之鹼可溶性基的藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)的感光性組成物。

作為負型之化學增幅型感光性組成物，可列舉包含酸產生劑(A)、含硫化合物(C)、溶劑(S1)及溶劑(S2)，並且包含羥甲基三聚氰胺等之縮合劑、與可藉由酚醛清漆樹脂等之縮合劑交聯之樹脂的感光性組成物。曝光該感光性組成物時，藉由由因曝光而產生之酸的交聯反應，硬化感光性組成物。

又，作為負型之化學增幅型感光性組成物，包含酸產生劑(A)、含硫化合物(C)、溶劑(S1)及溶劑(S2)，並且包含環氧化合物之感光性組成物亦佳。曝光該感光性組成物時，進行藉由因曝光而產生之酸的環氧化合物之陽離子聚合，其結果硬化感光性組成物。

【0020】於此等之化學增幅型感光性組成物當中，由於藉由調整針對所期望程度之高感度化特別容易，或藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)之構成單位

的種類或構成單位的比率，而容易對圖型化的抗蝕膜賦予所期望之特性等，故較佳為包含酸產生劑(A)、藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)及酸擴散抑制劑(F)的化學增幅正型感光性組成物。

【0021】以下，作為感光性組成物之代表例，針對含有酸產生劑(A)、與藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)(以下亦記為樹脂(B))、與含硫化合物(C)、與溶劑(S1)、與溶劑(S2)的化學增幅型正型感光性組成物(以下亦記為感光性組成物)，並針對必須或任意之成分、與製造方法進行說明。

尚，以下說明之酸產生劑(A)、含硫化合物(C)、溶劑(S1)、溶劑(S2)，亦可適用在後述之正型之感光性組成物以外之感光性組成物。

【0022】

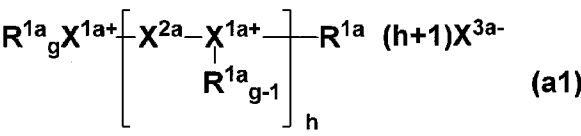
<酸產生劑(A)>

酸產生劑(A)係藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之化合物，若為藉由光直接或間接性產生酸之化合物，則並未特別限定。作為酸產生劑(A)，較佳為於以下進行說明之第一～第五態樣的酸產生劑。以下，針對適合在正型感光性組成物使用之酸產生劑(A)當中之合適者，作為從第一至第五態樣進行說明。

【0023】作為在酸產生劑(A)之第一態樣，可列舉下述式(a1)表示之化合物。

【0024】

【化 1】

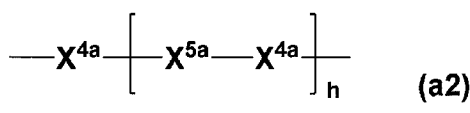


【 0025 】 上述式 (a1) 中， X^{1a} 表示原子價 g 之硫原子或碘原子， g 為 1 或 2。 h 表示括弧內之構造的重複單位數。 R^{1a} 係與 X^{1a} 鍵結之有機基，表示碳原子數 6 以上 30 以下之芳基、碳原子數 4 以上 30 以下之雜環基、碳原子數 1 以上 30 以下之烷基、碳原子數 2 以上 30 以下之烯基或碳原子數 2 以上 30 以下之炔基， R^{1a} 可被選自由烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、醯氧基、芳硫基、烷硫基、芳基、雜環、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、伸烷氧基、胺基、氰基、硝基之各基及鹵素所成之群組中之至少 1 種取代。 R^{1a} 之個數為 $g+h(g-1)+1$ ， R^{1a} 可分別彼此相同，亦可彼此相異。又，2 個以上之 R^{1a} 可彼此直接或透過 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、碳原子數 1 以上 3 以下之伸烷基，或是伸苯基鍵結，而形成包含 X^{1a} 之環構造。 R^{2a} 為碳原子數 1 以上 5 以下之烷基或碳原子數 6 以上 10 以下之芳基。

【 0026 】 X^{2a} 為下述式 (a2) 表示之構造。

【 0027 】

【化 2】

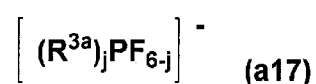


【0028】上述式(a2)中， X^{4a} 表示碳原子數1以上8以下之伸烷基、碳原子數6以上20以下之伸芳基或碳原子數8以上20以下之雜環化合物的2價基， X^{4a} 可被選自由碳原子數1以上8以下之烷基、碳原子數1以上8以下之烷氧基、碳原子數6以上10以下之芳基、羥基、氰基、硝基的各基，及鹵素所成之群組中之至少1種取代。 X^{5a} 表示-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR^{2a}-、-CO-、-COO-、-CONH-、碳原子數1以上3以下之伸烷基或伸苯基。 h 表示括弧內之構造的重複單位數。 $h+1$ 個之 X^{4a} 及 h 個之 X^{5a} 可分別相同亦可為相異。 R^{2a} 係與前述的定義相同。

【0029】 X^{3a-} 為鎢之對離子，可列舉下述式(a17)表示之氟化烷基氟磷酸陰離子或下述式(a18)表示之硼酸鹽陰離子。

【0030】

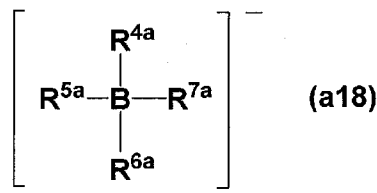
【化3】



【0031】上述式(a17)中， R^{3a} 表示氫原子的80%以上被氟原子取代之烷基。 j 表示其個數，為1以上5以下之整數。 j 個之 R^{3a} 可分別相同亦可為相異。

【0032】

【化 4】



【 0033 】 上述式 (a18) 中， $R^{4a} \sim R^{7a}$ 分別獨立表示氟原子或苯基，該苯基之氫原子的一部分或全部可被選自由氟原子及三氟甲基所成之群組中之至少 1 種取代。

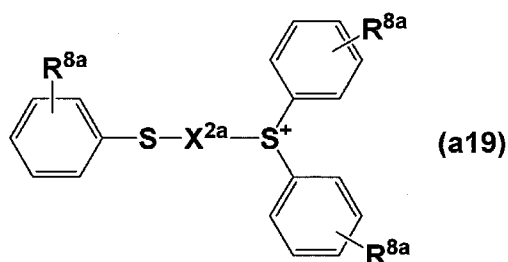
【 0034 】 作為上述式 (a1) 表示之化合物中之鎬離子，可列舉三苯基鎬、三-*p*-甲苯基鎬、4-(苯硫基)苯基二苯基鎬、雙[4-(二苯基鎬基(sulfonio))苯基]硫化物、雙[4-{雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]鎬基}苯基]硫化物、雙{4-[雙(4-氟苯基)鎬基]苯基}硫化物、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯硫基)苯基雙(4-氟苯基)鎬、7-異丙基-9-氧代基-10-硫雜-9,10-二氫蔥-2-基二-*p*-甲苯基鎬、7-異丙基-9-氧代基-10-硫雜-9,10-二氫蔥-2-基二苯基鎬、2-[(二苯基)鎬基]噻噸酮、4-[4-(4-*tert*-丁基苯甲醯基)苯硫基]苯基二-*p*-甲苯基鎬、4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基二苯基鎬、二苯基苯甲醯甲基(phenacyl)鎬、4-羥基苯基甲基苄基鎬、2-萘基甲基(1-乙氧基羰基)乙基鎬、4-羥基苯基甲基苯甲醯甲基鎬、苯基[4-(4-聯苯硫基)苯基]4-聯苯鎬、苯基[4-(4-聯苯硫基)苯基]3-聯苯鎬、[4-(4-乙醯苯硫基)苯基]二苯基鎬、十八烷基甲基苯甲醯甲基鎬、二苯基碘鎬、二-*p*-甲苯基碘鎬、雙(4-十二烷基苯基)碘鎬、雙(4-甲氧基苯基)碘鎬、(4-辛氧基苯基)苯基碘鎬、雙(4-癸氧基)苯基碘鎬、4-(2-羥基四癸氧基)苯

基苯基碘鎘、4-異丙基苯基(p-甲苯基)碘鎘或4-異丁基苯基(p-甲苯基)碘鎘、等。

【0035】上述式(a1)表示之化合物中之鎘離子當中，作為較佳之鎘離子，可列舉下述式(a19)表示之鎘離子。

【0036】

【化5】



【0037】上述式(a19)中， R^{8a} 分別獨立表示選自由氫原子、烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、鹵素原子、可具有取代基之芳基、芳基羰基所成之群組中之基。 X^{2a} 表示與上述式(a1)中之 X^{2a} 相同意義。

【0038】作為上述式(a19)表示之鎘離子之具體例，可列舉4-(苯硫基)苯基二苯基鎘、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯硫基)苯基雙(4-氟苯基)鎘、4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基二苯基鎘、苯基[4-(4-聯苯硫基)苯基]4-聯苯鎘、苯基[4-(4-聯苯硫基)苯基]3-聯苯鎘、[4-(4-乙醯基苯硫基)苯基]二苯基鎘、二苯基[4-(p-三苯硫基)苯基]二苯基鎘。

【0039】在上述式(a17)表示之氟化烷基氟磷酸陰離子， R^{3a} 表示被氟原子取代之烷基，較佳為碳原子數為1以上8以下，再更佳為碳原子數為1以上4以下。作為烷基之

具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基等之分枝烷基；進而，環丙基、環丁基、環戊基、環己基等之環烷基等，烷基之氫原子被氟原子取代之比例，通常為80%以上，較佳為90%以上，再更佳為100%。氟原子的取代率未滿80%的情況下，上述式(a1)表示之鎘氟化烷基氟磷酸鹽的酸強度降低。

【0040】特佳之 R^{3a} 係碳原子數為1以上4以下，且氟原子之取代率為100%之直鏈狀或分枝狀之全氟烷基，作為具體例，可列舉 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} 之個數 j 為1以上5以下之整數，較佳為2以上4以下，特佳為2或3。

【0041】作為較佳之氟化烷基氟磷酸陰離子的具體例，可列舉 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[((CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[((CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 或 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ ，此等當中，特佳為 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[((CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[((CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 或 $[((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 。

【0042】作為上述式(a18)表示之硼酸鹽陰離子之較佳的具體例，可列舉肆(五氟苯基)硼酸鹽 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、肆

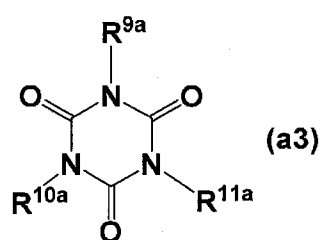
[(三氟甲基)苯基]硼酸鹽($[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$)、二氟雙(五氟苯基)硼酸鹽($[(C_6F_5)_2BF_2]^-$)、三氟(五氟苯基)硼酸鹽($[(C_6F_5)BF_3]^-$)、肆(二氟苯基)硼酸鹽($[B(C_6H_3F_2)_4]^-$)等。此等當中，特佳為肆(五氟苯基)硼酸鹽($[B(C_6F_5)_4]^-$)。

【0043】作為在酸產生劑(A)之第二態樣，可列舉2,4-雙(三氯甲基)-6-胡椒基(Piperonyl)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(2-呋喃基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(5-甲基-2-呋喃基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(5-乙基-2-呋喃基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(5-丙基-2-呋喃基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二乙氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3,5-二丙氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3-甲氧基-5-乙氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3-甲氧基-5-丙氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3-甲氧基-5-丙氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3,4-亞甲基二氧基苯基)乙烯基]-s-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-(3,4-亞甲基二氧基苯基)-s-三嗪、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯基-s-三嗪、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯基-s-三嗪、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯乙烯基苯基-s-三嗪、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯乙烯基苯基-s-三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(2-呋喃基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-

(5-甲基-2-呋喃基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-亞甲基二氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、參(1,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪、參(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪等之含有鹵素之三嗪化合物、以及參(2,3-二溴丙基)異氰酸酯等之含有下述式(a3)表示之鹵素的三嗪化合物。

【0044】

【化6】

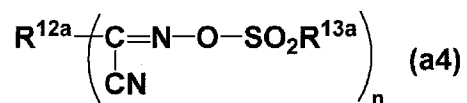


【0045】上述式(a3)中，R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}分別獨立表示鹵素化烷基。

【0046】又，作為在酸產生劑(A)之第三態樣，可列舉 α -(p-甲苯磺醯基肼基(oximino))-苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肼基)-2,4-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肼基)-2,6-二氯苯基乙腈、 α -(2-氯苯磺醯基肼基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(乙基磺醯基肼基)-1-環戊烯基乙腈、以及含有肼磺酸酯基之下述式(a4)表示之化合物。

【0047】

【化 7】



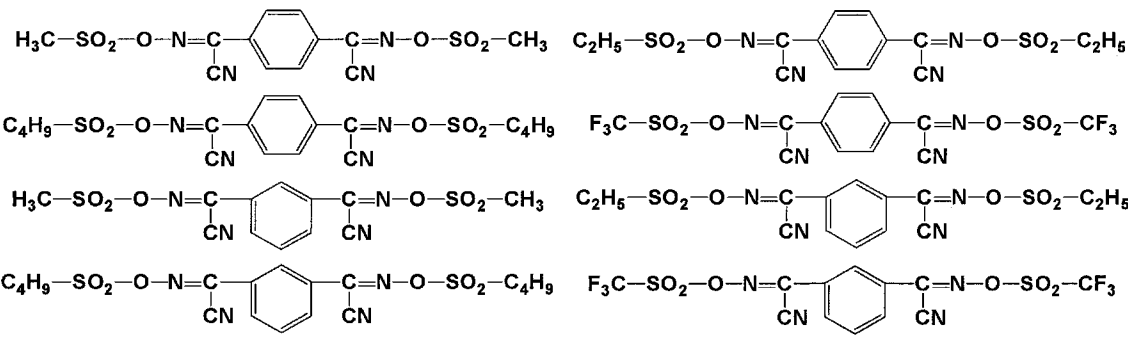
【0048】上述式(a4)中， R^{12a} 表示1價、2價或3價有機基， R^{13a} 表示取代或是未取代之飽和烴基、不飽和烴基或芳香族基， n 表示括弧內之構造的重複單位數。

【0049】上述式(a4)中，作為芳香族基，例如可列舉苯基、萘基等之芳基或呋喃基、噻吩基等之雜芳基。此等可於環上具有1個以上適當的取代基、例如鹵素原子、烷基、烷氧基、硝基等。又， R^{13a} 特佳為碳原子數1以上6以下之烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基。尤其是以 R^{12a} 為芳香族基， R^{13a} 為碳原子數1以上4以下之烷基的化合物較佳。

【0050】作為上述式(a4)表示之酸產生劑， $n=1$ 時， R^{12a} 為苯基、甲基苯基、甲氧基苯基之任一種， R^{13a} 為甲基之化合物，具體而言，可列舉 α -(甲基磺醯基肟基)-1-苯基乙腈、 α -(甲基磺醯基肟基)-1-(*p*-甲基苯基)乙腈、 α -(甲基磺醯基肟基)-1-(*p*-甲氧基苯基)乙腈、[2-(丙基磺醯基肟基)-2,3-二羥基噻吩-3-亞基](*o*-甲苯基)乙腈等。 $n=2$ 時，作為上述式(a4)表示之酸產生劑，具體而言，可列舉下述式表示之酸產生劑。

【0051】

【化 8】

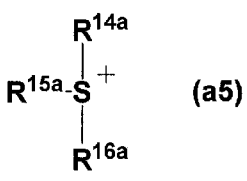


【0052】又，作為在酸產生劑(A)之第四態樣，可列舉於陽離子部具有萘環之鎘鹽。此所謂「具有萘環」，係意指具有源自萘之構造，意指維持至少2個環之構造、與該等之芳香族性。此萘環可具有碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之烷基、羥基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之烷氧基等之取代基。源自萘環之構造可為1價基(游離原子價為1個)，亦可為2價基(游離原子價為2個)以上，但期望為1價基(惟，此時，成為去除與上述取代基鍵結的部分，數算游離原子價者)。萘環之數較佳為1以上3以下。

【0053】作為於這般的陽離子部具有萘環之鎘鹽的陽離子部，較佳為下述式(a5)表示之構造。

【0054】

【化 9】

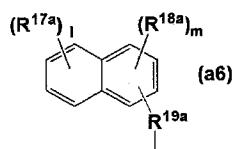


【0055】上述式(a5)中，R^{14a}、R^{15a}、R^{16a}當中至少1個係表示下述式(a6)表示之基，殘餘係表示碳原子數1以上

6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷基、可具有取代基之苯基、羥基，或碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷氧基。或是 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 當中之1個為下述式(a6)表示之基，殘餘之2個分別獨立表示碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之伸烷基，可鍵結此等之末端而成為環狀。

【0056】

【化10】



【0057】上述式(a6)中， R^{17a} 、 R^{18a} 分別獨立表示羥基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷氧基，或碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷基， R^{19a} 表示單鍵或可具有取代基之碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之伸烷基。 l 及 m 分別獨立表示0以上2以下之整數， $l+m$ 為3以下。惟， R^{17a} 為複數存在時，該等可彼此相同，亦可彼此相異。又， R^{18a} 為複數存在時，該等可彼此相同，亦可彼此相異。

【0058】上述 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 當中，上述式(a6)表示之基之數從化合物的安定性的點來看，較佳為1個，殘餘為碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之伸烷基，鍵結此等之末端可成為環狀。此情況下，上述2個伸烷基包含硫原子構成3~9員環。構成環之原子(包含硫原子)之數，

較佳為5以上6以下。

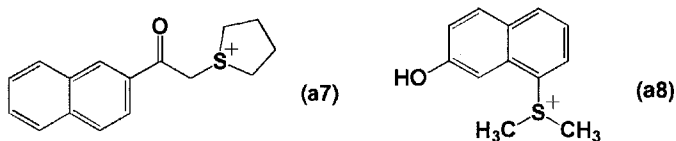
【0059】又，作為上述伸烷基可具有之取代基，可列舉氧原子(此情況下，與構成伸烷基之碳原子一同形成羰基)、經基等。

【0060】又，作為苯基可具有之取代基，可列舉經基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之烷氧基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀或分枝狀之烷基等。

【0061】作為適合作為此等之陽離子部者，可列舉下述式(a7)、(a8)表示者等，特佳為下述式(a8)表示之構造。

【0062】

【化11】



【0063】作為這般的陽離子部，可為碘鎵鹽，亦可為銻鹽，但從酸發生效率等之點來看，期望為銻鹽。

【0064】據此，作為適合作為於陽離子部具有萘環之鎵鹽的陰離子部者，期望為可形成銻鹽之陰離子。

【0065】作為這般的酸產生劑之陰離子部，係氫原子的一部分或全部被氟化之氟烷基磺酸離子或芳基磺酸離子。

【0066】在氟烷基磺酸離子之烷基可為碳原子數1以上20以下之直鏈狀，亦可為分枝狀，亦可為環狀，從所產生之酸之蓬鬆度與其擴散距離，較佳為碳原子數1以上10

以下。尤其是由於分枝狀或環狀者擴散距離短故較佳。又，由於可便宜合成，故可將甲基、乙基、丙基、丁基、辛基等作為較佳者列舉。

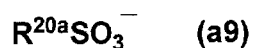
【0067】在芳基磺酸離子之芳基，其係碳原子數6以上20以下之芳基，可列舉烷基、可被鹵素原子取代亦可不被取代之苯基、萘基。尤其是由於可便宜合成，故較佳為碳原子數6以上10以下之芳基。作為較佳者之具體例，可列舉苯基、甲苯磺醯基、乙基苯基、萘基、甲基萘基等。

【0068】在上述氟烷基磺酸離子或芳基磺酸離子，氫原子的一部分或全部被氟化時之氟化率，較佳為10%以上100%以下，更佳為50%以上100%以下，尤其是將氫原子全部被氟原子取代者，由於酸之強度增強故較佳。作為這般者，具體而言，可列舉三氟甲烷磺酸酯、全氟丁烷磺酸酯、全氟辛烷磺酸酯、全氟苯磺酸酯等。

【0069】此等當中，作為較佳之陰離子部，可列舉下述式(a9)表示者。

【0070】

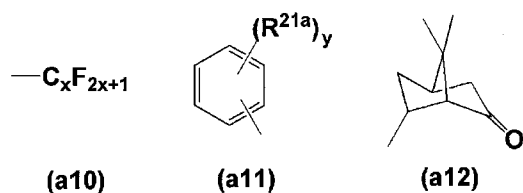
【化12】



【0071】在上述式(a9)， R^{20a} 為下述式(a10)、(a11)及(a12)表示之基。

【0072】

【化 1 3】

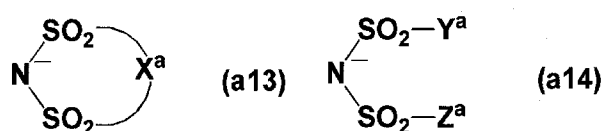


【0073】上述式(a10)中， x 表示1以上4以下之整數。又，上述式(a11)中， R^{21a} 表示氫原子、羥基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷基，或碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷氧基， y 表示1以上3以下之整數。此等當中，從安全性的觀點來看，較佳為三氟甲烷磺酸酯、全氟丁烷磺酸酯。

【0074】又，作為陰離子部，亦可使用含有下述式(a13)、(a14)表示之氮者。

【0075】

【化 1 4】



【0076】上述式(a13)、(a14)中， X^a 表示至少1個氫原子被氟原子取代之直鏈狀或分枝狀之伸烷基，該伸烷基之碳原子數為2以上6以下，較佳為3以上5以下，最佳為碳原子數3。又， Y^a 、 Z^a 分別獨立表示至少1個氫原子被氟原子取代之直鏈狀或分枝狀之烷基，該烷基之碳原子數為1以上10以下，較佳為1以上7以下，更佳為1以上3以下。

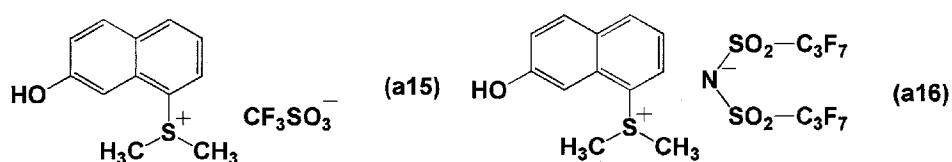
【0077】由於 X^a 之伸烷基的碳原子數或 Y^a 、 Z^a 之烷基的碳原子數越小，對有機溶劑的溶解性亦越良好故較佳。

【0078】又，在 X^a 之伸烷基或 Y^a 、 Z^a 之烷基，由於被氟原子取代之氫原子之數越多，酸之強度越增強故較佳。該伸烷基或烷基中之氟原子的比例，亦即氟化率，較佳為 70% 以上 100% 以下，更佳為 90% 以上 100% 以下，最佳為全部氫原子被氟原子取代之全氟伸烷基或全氟烷基。

【0079】作為於這般的陽離子部具有萘環之鎾鹽，作為較佳者，可列舉下述式 (a15)、(a16) 表示之化合物。

【0080】

【化 15】



【0081】又，作為在酸產生劑 (A) 之第五態樣，可列舉雙 (p-甲苯磺醯基) 重氮甲烷、雙 (1,1-二甲基乙基磺醯基) 重氮甲烷、雙 (環己基磺醯基) 重氮甲烷、雙 (2,4-二甲基苯基磺醯基) 重氮甲烷等之雙磺醯基重氮甲烷類；p-甲苯磺酸 2-硝基苄基、p-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基、硝基苄基甲苯磺酸酯、二硝基苄基甲苯磺酸鹽、硝基苄基磺酸酯、硝基苄基碳酸鹽、二硝基苄基碳酸鹽等之硝基苄基衍生物；苯三酚三甲磺酸酯、苯三酚三甲磺酸鹽、苄基甲苯磺酸鹽、苄基磺酸酯、N-甲基磺醯氧基琥珀醯亞胺、N-三氯甲基磺醯氧基琥珀醯亞胺、N-苯基磺醯氧基馬來醯亞胺、N-甲基磺醯氧基苯二甲醯亞胺等之磺酸酯類；N-(三氟甲基磺醯氧基) 苯二甲醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)-1,8-萘

二甲醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)-4-丁基-1,8-萘二甲醯亞胺等之三氟甲烷磺酸酯類；二苯基碘鎘六氟磷酸鹽、(4-甲氧基苯基)苯基碘鎘三氟甲烷磺酸酯、雙(p-tert-丁基苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸酯、三苯基銻六氟磷酸鹽、(4-甲氧基苯基)二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、(p-tert-丁基苯基)二苯基銻三氟甲烷磺酸酯等之鎘鹽類；安息香甲苯磺酸鹽、 α -甲基安息香甲苯磺酸鹽等之安息香甲苯磺酸酯類；其他之二苯基碘鎘鹽、三苯基銻鹽、苯基重氮鎘鹽、苄基碳酸鹽等。

【0082】此酸產生劑(A)可單獨使用，亦可組合2種以上使用。又，酸產生劑(A)的含量相對於正型之感光性組成物的全固體成分量，較佳為成為0.1質量%以上10質量%以下，更佳為成為0.2質量%以上6質量%以下，特佳為成為0.5質量%以上3質量%以下。藉由將酸產生劑(A)的使用量定為上述之範圍，易調製具備良好之感度，均一之溶液，且保存安定性優異之正型之感光性組成物。

【0083】

<樹脂(B)>

作為藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)，並未特別限定，可使用藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的任意樹脂。其中，較佳為含有選自由酚醛清漆樹脂(B1)、聚羥基苯乙烯樹脂(B2)，及丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)所成之群組中之至少1種的樹脂。

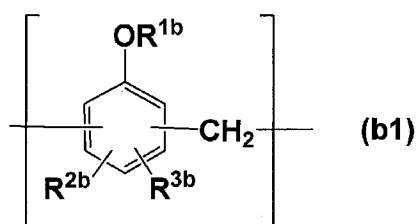
【0084】

[酚醛清漆樹脂(B1)]

作為酚醛清漆樹脂(B1)，可使用包含下述式(b1)表示之構成單位的樹脂。

【0085】

【化16】

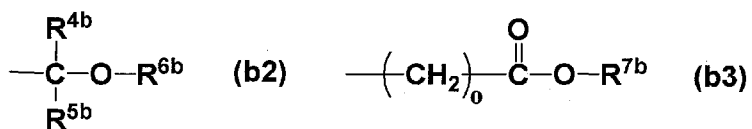


【0086】上述式(b1)中， R^{1b} 表示酸解離性溶解抑制基， R^{2b} 、 R^{3b} 分別獨立表示氫原子或碳原子數1以上6以下之烷基。

【0087】作為上述 R^{1b} 表示之酸解離性溶解抑制基，較佳為下述式(b2)、(b3)表示之基、碳原子數1以上6以下之直鏈狀、分枝狀，或是環狀之烷基、乙烯氧基乙基、四氫吡喃基、四氫呋喃基或三烷基矽烷基。

【0088】

【化17】



【0089】上述式(b2)、(b3)中， R^{4b} 、 R^{5b} 分別獨立表示氫原子或碳原子數1以上6以下之直鏈狀或是分枝狀之烷基， R^{6b} 表示碳原子數1以上10以下之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基， R^{7b} 表示碳原子數1以上6以下之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基， o 表示0或1。

【0090】作為上述直鏈狀或分枝狀之烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。又，作為上述環狀之烷基，可列舉環戊基、環己基等。

【0091】於此，作為上述式(b2)表示之酸解離性溶解抑制基，具體而言，可列舉甲氧基乙基、乙氧基乙基、*n*-丙氧基乙基、異丙氧基乙基、*n*-丁氧基乙基、異丁氧基乙基、*tert*-丁氧基乙基、環己氧基乙基、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。又，作為上述式(b3)表示之酸解離性溶解抑制基，具體而言，可列舉*tert*-丁氧基羰基、*tert*-丁氧基羰基甲基等。又，作為上述三烷基矽烷基，可列舉三甲基矽烷基、三-*tert*-丁基二甲基矽烷基等之各烷基的碳原子數為1以上6以下之基。

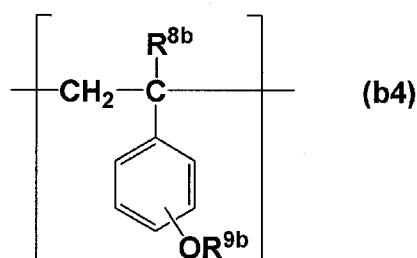
【0092】

[聚羧基苯乙烯樹脂(B2)]

作為聚羧基苯乙烯樹脂(B2)，可使用包含下述式(b4)表示之構成單位的樹脂。

【0093】

【化18】



【0094】上述式(b4)中， R^{8b} 表示氫原子或碳原子數1以上6以下之烷基， R^{9b} 表示酸解離性溶解抑制基。

【0095】上述碳原子數1以上6以下之烷基，例如為碳原子數1以上6以下之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基。作為直鏈狀或分枝狀之烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基等，作為環狀之烷基，可列舉環戊基、環己基等。

【0096】作為上述 R^{9b} 表示之酸解離性溶解抑制基，可使用與上述式(b2)、(b3)所例示者相同之酸解離性溶解抑制基。

【0097】進而，聚羥基苯乙烯樹脂(B2)以適度控制物理的、化學的特性為目的，可包含將其他聚合性化合物作為構成單位。作為這般的聚合性化合物，可列舉公知之自由基聚合性化合物，或陰離子聚合性化合物。又，作為這般的聚合性化合物，例如，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等之單羧酸類；馬來酸、富馬酸、衣康酸等之二羧酸類；2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基馬來酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸等之具有羧基及酯鍵之甲基丙烯酸衍生物類；甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯類；2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷基酯類；苯基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸芳基酯類；馬

來酸二乙酯、富馬酸二丁酯等之二羧酸二酯類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、羥基苯乙烯、 α -甲基羥基苯乙烯、 α -乙基羥基苯乙烯等之含有乙烯基的芳香族化合物類；乙酸乙烯酯等之含有乙烯基的脂肪族化合物類；丁二烯、異戊二烯等之共軛二烯烴類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之含有腈基的聚合性化合物類；氯化乙烯、偏二氯乙烯等之含有氯的聚合性化合物；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之含有醯胺鍵的聚合性化合物類；等。

【0098】

[丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)]

作為丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)，若為藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的丙烯酸(Acryl)樹脂，並自以往，即摻合在各種的感光性組成物者，則並未特別限定。

丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)，較佳為例如含有衍生自包含含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基，或含有內酯之環式基的丙烯酸酯之構成單位(b-3)。該情況下，形成抗蝕圖型時，較佳為易形成具有剖面形狀之抗蝕圖型。

【0099】

(含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基)

於此，所謂「含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基」，係表示於其環骨架中含有包含 $-\text{SO}_2-$ 之環的環式基，具體而言，係在 $-\text{SO}_2-$ 之硫原子(S)形成環式基之環骨架的一部分之環式基。於其環骨架中，將包含 $-\text{SO}_2-$ 之環作為第一個環數

算，僅有該環的情況稱為單環式基，進而具有其他環構造的情況，無論其構造都稱為多環式基。含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基可為單環式基，亦可為多環式基。

【0100】含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基，尤其是以於其環骨架中包含 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 之環式基，亦即含有 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 中之 $-\text{O}-\text{S}-$ 形成環骨架的一部分之磺內酯(sultone)環的環式基較佳。

【0101】含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基的碳原子數較佳為3以上30以下，更佳為4以上20以下，再更佳為4以上15以下，特佳為4以上12以下。該碳原子數為構成環骨架之碳原子之數，成為未包含在取代基之碳原子數者。

【0102】含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基可為含有 $-\text{SO}_2-$ 之脂肪族環式基，亦可為含有 $-\text{SO}_2-$ 之芳香族環式基。較佳為含有 $-\text{SO}_2-$ 之脂肪族環式基。

【0103】作為含有 $-\text{SO}_2-$ 之脂肪族環式基，可列舉從構成其環骨架之碳原子的一部分被 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 取代之脂肪族烴環，至少去除1個氫原子之基。更具體而言，可列舉從構成其環骨架之 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{SO}_2-$ 取代之脂肪族烴環，至少去除1個氫原子之基、從構成其環之 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 取代之脂肪族烴環，至少去除1個氫原子之基等。

【0104】該脂環式烴環的碳原子數較佳為3以上20以下，更佳為3以上12以下。該脂環式烴環可為多環式，亦可為單環式。作為單環式之脂環式烴基，較佳為從碳原子數3以上6以下之單環烷烴，去除2個氫原子之基。作為該單環烷烴，可例示環戊烷、環己烷等。作為多環式之脂環

式烴環，較佳為從碳原子數7以上12以下之聚環烷烴，去除2個氫原子之基，作為該聚環烷烴，具體而言，可列舉金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0105】含有-SO₂-之環式基可具有取代基。作為該取代基，例如可列舉烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵素化烷基、羥基、氧原子(=O)、-COOR”、-OC(=O)R”、羥基烷基、氰基等。

【0106】作為該取代基之烷基，較佳為碳原子數1以上6以下之烷基。該烷基較佳為直鏈狀或分枝鏈狀。具體而言，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、n-己基等。此等當中，較佳為甲基或乙基，特佳為甲基。

【0107】作為該取代基之烷氧基，較佳為碳原子數1以上6以下之烷氧基。該烷氧基較佳為直鏈狀或分枝鏈狀。具體而言，可列舉作為前述之取代基之烷基所列舉之烷基與氧原子(-O-)鍵結之基。

【0108】作為該取代基之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

【0109】作為該取代基之鹵素化烷基，可列舉前述之烷基之氫原子的一部分或全部被前述之鹵素原子取代之基。

【0110】作為該取代基之鹵素化烷基，可列舉作為前述之取代基之烷基所列舉之烷基之氫原子的一部分或全部

被前述之鹵素原子取代之基。作為該鹵素化烷基，較佳為氟化烷基，特佳為全氟烷基。

【0111】在所述之 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 之 R'' 皆為氫原子或碳原子數1以上15以下之直鏈狀、分枝鏈狀或是環狀之烷基。

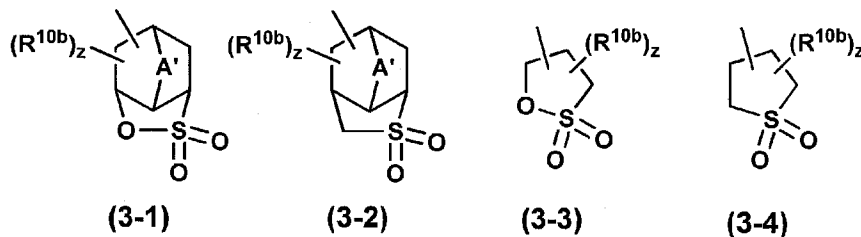
【0112】 R'' 為直鏈狀或是分枝鏈狀之烷基時，該鏈狀之烷基的碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上5以下，特佳為1或2。

【0113】 R'' 為環狀之烷基時，該環狀之烷基的碳原子數較佳為3以上15以下，更佳為4以上12以下，特佳為5以上10以下。具體而言，可例示從可被氟原子或氟化烷基取代亦可不被取代之單環烷烴或二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基等。更具體而言，可列舉從環戊烷、環己烷等之單環烷烴，或從金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等之聚環烷烴，去除1個以上之氫原子之基等。

【0114】作為該取代基之羥基烷基，較佳為碳原子數1以上6以下之羥基烷基。具體而言，可列舉作為前述之取代基之烷基所列舉之烷基之氫原子的至少一個被羥基取代之基。

【0115】作為含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基，更具體而言，可列舉下述式(3-1)～(3-4)表示之基。

【化 19】



(式中，A'為可包含氧原子或是硫原子之碳原子數1以上5以下之伸烷基、氧原子或硫原子，z為0以上2以下之整數， R^{10b} 為烷基、烷氧基、鹵素化烷基、羥基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羥基烷基或氰基， R'' 為氫原子或烷基)。

【0116】上述式(3-1)~(3-4)中，A'為可包含氧原子(-O-)或是硫原子(-S-)之碳原子數1以上5以下之伸烷基、氧原子或硫原子。作為在A'之碳原子數1以上5以下之伸烷基，較佳為直鏈狀或分枝鏈狀之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基等。

【0117】該伸烷基包含氧原子或硫原子時，作為其具體例，可列舉於前述之伸烷基的末端或碳原子間介在-O-或-S-之基，例如可列舉 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等。作為A'，較佳為碳原子數1以上5以下之伸烷基或-O-，更佳為碳原子數1以上5以下之伸烷基，最佳為亞甲基。

【0118】z可為0、1及2之任一種，最佳為0。z為2時，複數個 R^{10b} 可分別相同亦可彼此相異。

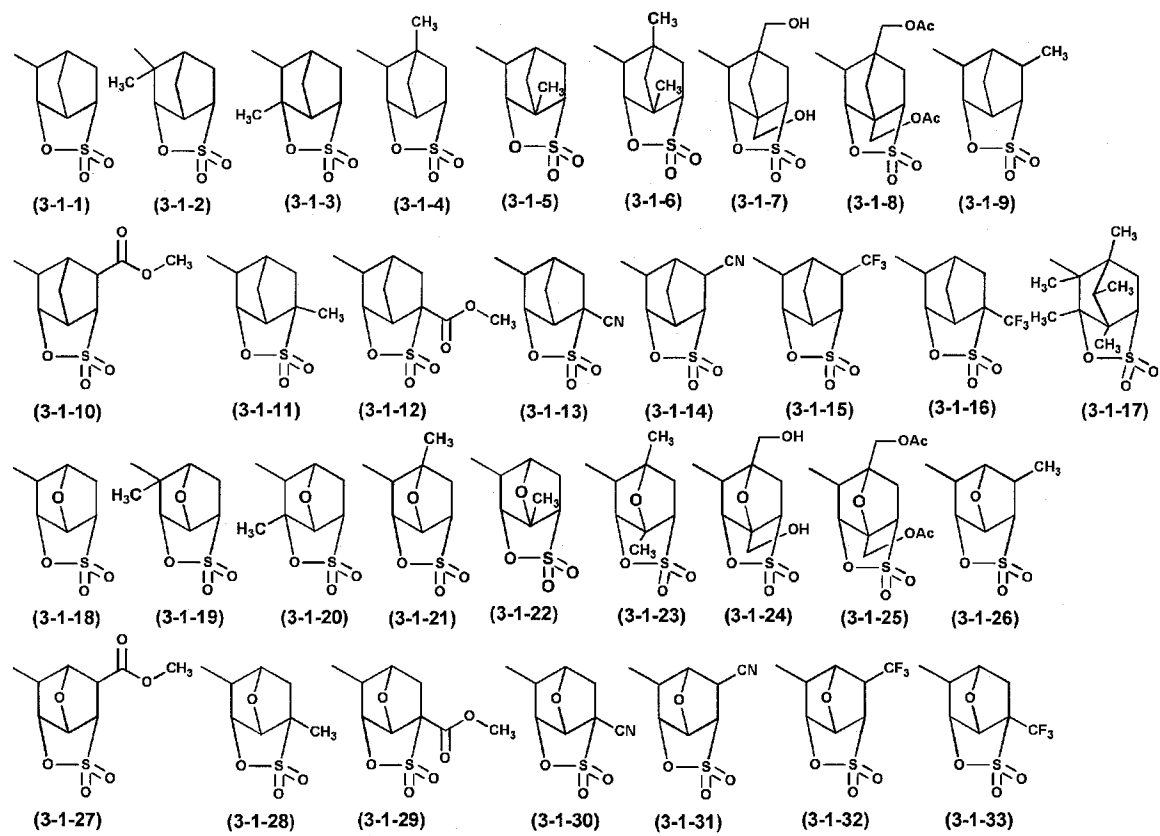
【0119】作為在 R^{10b} 之烷基、烷氧基、鹵素化烷基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羥基烷基，針對分別作為含有

-SO₂-之環式基可具有之取代基所列舉之烷基、烷氧基、鹵素化烷基、-COOR”、-OC(=O)R”及羥基烷基，可列舉與於上述說明者相同者。

【0120】於以下例示前述之式(3-1)~(3-4)表示之具體的環式基。尚，式中之「Ac」表示乙醯基。

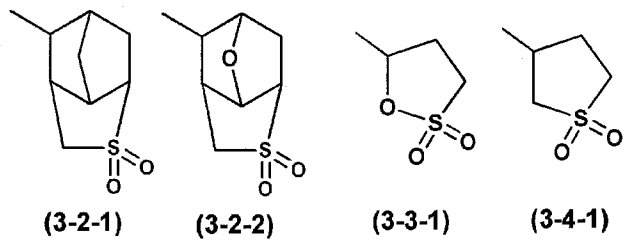
【0121】

【化20】



【0122】

【化21】



【0123】作為含有-SO₂-之環式基，上述當中，較佳為前述之式(3-1)表示之基，更佳為選自由前述之化學式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)及(3-4-1)之任一種表示之基所成之群組中之至少一種，最佳為前述之化學式(3-1-1)表示之基。

【0124】

(含有內酯之環式基)

所謂「含有內酯之環式基」，係表示含有於其環骨架中包含-O-C(=O)-之環(內酯環)的環式基。將內酯環作為第一個環數算，僅有內酯環的情況稱為單環式基，進而具有其他環構造的情況，無論其構造都稱為多環式基。含有內酯之環式基可為單環式基，亦可為多環式基。

【0125】作為在構成單位(b-3)之內酯環式基，並未特別限定可使用任意者。具體而言，作為含有內酯之單環式基，可列舉從4～6員環內酯，去除1個氫原子之基，例如從β-丙內酯去除1個氫原子之基、從γ-丁內酯去除1個氫原子之基、從δ-戊內酯去除1個氫原子之基等。又，作為含有內酯之多環式基，可列舉從具有內酯環之二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴，去除1個氫原子之基。

【0126】作為構成單位(b-3)，若為具有含有-SO₂-之環式基或含有內酯之環式基者，其他部分的構造雖並未特別限定，但較佳為選自由：衍生自與α位的碳原子鍵結之氫原子可被取代基取代之丙烯酸酯的構成單位，且包含含有-SO₂-之環式基的構成單位(b-3-S)，及衍生自與α位的碳

原子鍵結之氫原子可被取代基取代之丙烯酸酯的構成單位，且包含含有內酯之環式基的構成單位(b-3-L)所成之群組中之至少1種的構成單位。

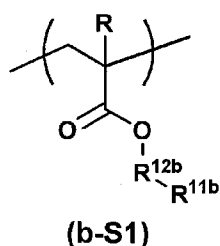
【0127】

[構成單位(b-3-S)]

作為構成單位(b-3-S)之例，更具體而言，可列舉下述式(b-S1)表示之構成單位。

【0128】

【化22】



(式中，R為氫原子、碳原子數1以上5以下之烷基或碳原子數1以上5以下之鹵素化烷基， R^{11b} 為含有 $-SO_2-$ 之環式基， R^{12b} 為單鍵或2價連結基)。

【0129】式(b-S1)中，R係與前述相同。

R^{11b} 係與前述所列舉之含有 $-SO_2-$ 之環式基相同。

R^{12b} 可為單鍵、2價連結基之任一種。

【0130】作為在 R^{12b} 之2價連結基，雖並未特別限定，但可列舉可具有取代基之2價烴基、包含雜原子之2價連結基等作為適合者。

【0131】

·可具有取代基之2價烴基

作為2價連結基之烴基可為脂肪族烴基，亦可為芳香

族烴基。脂肪族烴基係意指不具有芳香族性之烴基。該脂肪族烴基可為飽和，亦可為不飽和。通常較佳為飽和烴基。作為該脂肪族烴基，更具體而言，可列舉直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基、於構造中包含環之脂肪族烴基等。

【0132】前述直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基的碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上8以下，再更佳為1以上5以下。

【0133】作為直鏈狀之脂肪族烴基，較佳為直鏈狀之伸烷基。具體而言，可列舉亞甲基 $[-CH_2-]$ 、伸乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、三亞甲基 $[-(CH_2)_3-]$ 、四亞甲基 $[-(CH_2)_4-]$ 、五亞甲基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。

【0134】作為分枝鏈狀之脂肪族烴基，較佳為分枝鏈狀之伸烷基。具體而言，可列舉 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等之烷基亞甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等之烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等之烷基三亞甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等之烷基四亞甲基等之烷基伸烷基等。作為在烷基伸烷基之烷基，較佳為碳原子數1以上5以下之直鏈狀之烷基。

【0135】上述之直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基，可具有取代氫原子之取代基(氫原子以外之基或原子)，亦可不具有。作為該取代基，可列舉氟原子、被氟原子取代之

碳原子數1以上5以下之氟化烷基、氧代基(=O)等。

【0136】作為於上述之構造中包含環之脂肪族烴基，可列舉可包含於環構造中包含雜原子之取代基的環狀之脂肪族烴基(從脂肪族烴環去除2個氫原子之基)、該環狀之脂肪族烴基與直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基的末端鍵結之基、該環狀之脂肪族烴基介在直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基的途中之基等。作為上述之直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基，可列舉與前述相同者。

【0137】環狀之脂肪族烴基的碳原子數較佳為3以上20以下，更佳為3以上12以下。

【0138】環狀之脂肪族烴基可為多環式，亦可為單環式。作為單環式之脂肪族烴基，較佳為從單環烷烴，去除2個氫原子之基。該單環烷烴之碳原子數較佳為3以上6以下。具體而言，可列舉環戊烷、環己烷等。作為多環式之脂肪族烴基，較佳為從聚環烷烴去除2個氫原子之基。該聚環烷烴之碳原子數較佳為7以上12以下。具體而言，可列舉金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0139】環狀之脂肪族烴基可具有取代氫原子之取代基(氫原子以外之基或原子)，亦可不具有。作為該取代基，可列舉烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵素化烷基、烴基、氧代基(=O)等。

【0140】作為上述之取代基之烷基，較佳為碳原子數1以上5以下之烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、n-丁基及

tert-丁基。

【0141】作為上述之取代基之烷氧基，較佳為碳原子數1以上5以下之烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基及tert-丁氧基，特佳為甲氧基及乙氧基。

【0142】作為上述之取代基之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，較佳為氟原子。

【0143】作為上述之取代基之鹵素化烷基，可列舉前述之烷基的氫原子的一部分或全部被上述之鹵素原子取代之基。

【0144】環狀之脂肪族烴基係構成其環構造之碳原子的一部分可被-O-或-S-取代。作為包含該雜原子之取代基，較佳為-O-、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-。

【0145】作為2價烴基之芳香族烴基為至少具有1個芳香環之2價烴基，可具有取代基。芳香環若為具有 $4n+2$ 個 π 電子之環狀共軛系，則並未特別限定，可為單環式，亦可為多環式。芳香環的碳原子數較佳為5以上30以下，更佳為5以上20以下，再更佳為6以上15以下，特佳為6以上12以下。惟，於該碳原子數成為未包含取代基的碳原子數者。

【0146】作為芳香環，具體而言，可列舉苯、萘、蒽及菲等之芳香族烴環；構成前述芳香族烴環之碳原子的一部分被雜原子取代之芳香族雜環；等。作為在芳香族雜環之雜原子，可列舉氧原子、硫原子、氮原子等。作為芳香

族雜環，具體而言，可列舉吡啶環、噻吩環等。

【0147】作為2價烴基之芳香族烴基，具體而言，可列舉從上述之芳香族烴環或芳香族雜環，去除2個氫原子之基(伸芳基或雜伸芳基)；從包含2以上之芳香環的芳香族化合物(例如聯苯、萸等)，去除2個氫原子之基；從上述之芳香族烴環或芳香族雜環，去除1個氫原子之基(芳基或雜芳基)的氫原子之1個被伸烷基取代之基(例如從在苳基、苯乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、1-萘基乙基、2-萘基乙基等之芳基烷基之芳基，進一步去除1個氫原子之基)；等。

【0148】與上述之芳基或雜芳基鍵結之伸烷基的碳原子數較佳為1以上4以下，更佳為1以上2以下，特佳為1。

【0149】上述之芳香族烴基係該芳香族烴基所具有之氫原子可被取代基取代。例如，與該芳香族烴基中之芳香環鍵結之氫原子可被取代基取代。作為該取代基，例如可列舉烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵素化烷基、羥基、氧代基(=O)等。

【0150】作為上述之取代基之烷基，較佳為碳原子數1以上5以下之烷基，更佳為甲基、乙基、n-丙基、n-丁基及tert-丁基。

【0151】作為上述之取代基之烷氧基，較佳為碳原子數1以上5以下之烷氧基，較佳為甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基及tert-丁氧基，更佳為甲氧基及乙氧基。

【0152】作為上述之取代基之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

【0153】作為上述之取代基之鹵素化烷基，可列舉前述之烷基的氫原子的一部分或全部被前述鹵素原子取代之基。

【0154】

·包含雜原子之2價連結基

所謂在包含雜原子之2價連結基之雜原子，為碳原子及氫原子以外之原子，例如可列舉氧原子、氮原子、硫原子及鹵素原子等。

【0155】作為包含雜原子之2價連結基，具體而言，可列舉-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-等之非烴系連結基、此等之非烴系連結基的至少1種與2價烴基的組合等。作為該2價烴基，可列舉與上述之可具有取代基之2價烴基相同者，較佳為直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基。

【0156】上述當中，-C(=O)-NH-中之-NH-、-NH-、-NH-C(=NH)-中之H可分別被烷基、醯基等之取代基取代。該取代基的碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上8以下，特佳為1以上5以下。

【0157】作為在R^{12b}之2價連結基，特佳為直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基、環狀之脂肪族烴基，或包含雜原子之2價連結基。

【0158】在 R^{12b} 之 2 價連結基為直鏈狀或分枝鏈狀伸烷基時，該伸烷基的碳原子數較佳為 1 以上 10 以下，更佳為 1 以上 6 以下，特佳為 1 以上 4 以下，最佳為 1 以上 3 以下。具體而言，可列舉與作為前述之 2 價連結基之「可具有取代基之 2 價烴基」的說明中，作為直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基所列舉之直鏈狀的伸烷基、分枝鏈狀的伸烷基相同者。

【0159】在 R^{12b} 之 2 價連結基為環狀之脂肪族烴基時，作為該環狀之脂肪族烴基，可列舉與作為前述之 2 價連結基之「可具有取代基之 2 價烴基」的說明中，作為「於構造中包含環之脂肪族烴基」所列舉之環狀脂肪族烴基相同者。

【0160】作為該環狀之脂肪族烴基，特佳為從環戊烷、環己烷、降冰片烷、異冰片烷、金剛烷、三環癸烷或四環十二烷，去除二個以上氫原子之基。

【0161】在 R^{12b} 之 2 價連結基為包含雜原子之 2 價連結基時，作為該連結基較佳者，可列舉 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (H 可被烷基、醯基等之取代基取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 表示之基 [式中， Y^1 及 Y^2 分別獨立為可具有取代基之 2 價烴基，O 為氧原子， m' 為 0 以上 3 以下之整數] 等。

【0162】在 R^{12b} 之 2 價連結基為 $-NH-$ 時， $-NH-$ 中之氫原子可被烷基、醯基等之取代基取代。該取代基 (烷基、

鹼基等)之碳原子數較佳為1以上10以下，更佳為1以上8以下，特佳為1以上5以下。

【0163】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 及 Y^2 分別獨立為可具有取代基之2價烴基。作為該2價烴基，可列舉與作為前述2價連結基之說明所列舉之「可具有取代基之2價烴基」相同者。

【0164】作為 Y^1 ，較佳為直鏈狀之脂肪族烴基，更佳為直鏈狀之伸烷基，再更佳為碳原子數1以上5以下之直鏈狀之伸烷基，特佳為亞甲基及伸乙基。

【0165】作為 Y^2 ，較佳為直鏈狀或分枝鏈狀之脂肪族烴基，更佳為亞甲基、伸乙基及烷基亞甲基。在該烷基亞甲之烷基較佳為碳原子數1以上5以下之直鏈狀之烷基，更佳為碳原子數1以上3以下之直鏈狀之烷基，特佳為甲基。

【0166】在式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 表示之基， m' 為0以上3以下之整數，較佳為0以上2以下之整數，更佳為0或1，特佳為1。亦即，作為式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 表示之基，特佳為式 $-Y^1-C(=O)-O-Y^2-$ 表示之基。其中，較佳為式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 表示之基。該式中， a' 為1以上10以下之整數，較佳為1以上8以下之整數，更佳為1以上5以下之整數，再更佳為1或2，最佳為1。 b' 為1以上10以下之整數，較佳為1以上8以下之整數，更佳為1以上5以下之整數，再更佳為1或2，最佳為1。

【0167】針對在 R^{12b} 之2價連結基，作為包含雜原子之2價連結基，較佳為包含至少1種之非烴基與2價烴基的

組合而成之有機基。其中，作為雜原子，較佳為具有氧原子之直鏈狀之基，例如包含醚鍵或酯鍵之基，更佳為前述之式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 表示之基，特佳為前述之式 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 表示之基。

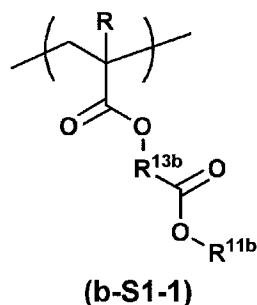
【0168】作為在 R^{12b} 之 2 價連結基，較佳為包含伸烷基或酯鍵 ($-C(=O)-O-$) 者。

【0169】該伸烷基較佳為直鏈狀或分枝鏈狀之伸烷基。作為該直鏈狀之脂肪族烴基的合適之例，可列舉亞甲基 $[-CH_2-]$ 、伸乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、三亞甲基 $[-(CH_2)_3-]$ 、四亞甲基 $[-(CH_2)_4-]$ 及五亞甲基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。作為分枝鏈狀之伸烷基的合適之例，可列舉 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等之烷基亞甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等之烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等之烷基三亞甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等之烷基四亞甲基等之烷基伸烷基等。

【0170】作為包含酯鍵之 2 價連結基，特佳為式：
 $-R^{13b}-C(=O)-O-$ [式中， R^{13b} 為 2 價連結基] 表示之基。亦即，較佳為構成單位 (b-3-S) 為下述式 (b-S1-1) 表示之構成單位。

【0171】

【化 2 3】



(式中，R及R^{11b}分別與前述相同，R^{13b}為2價連結基)。

【0172】作為 R^{13b} 並未特別限定，例如可列舉與在前述之 R^{12b} 之2價連結基相同者。

作為 R^{13b} 之 2 價連結基，較佳為直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基、於構造中包含環之脂肪族烴基，或包含雜原子之 2 價連結基，作為直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基或雜原子，較佳為包含氧原子之 2 價連結基。

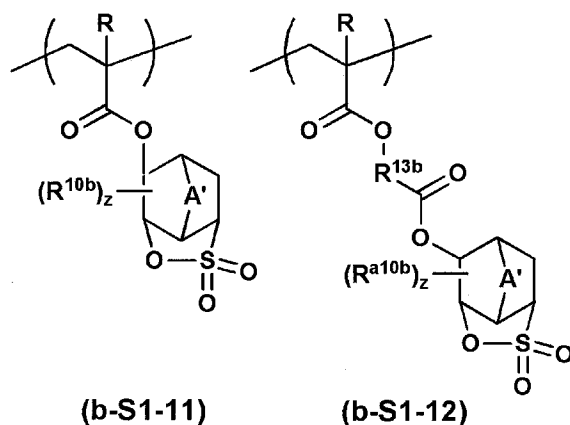
【0173】作為直鏈狀之伸烷基，較佳為亞甲基或伸乙基，特佳為亞甲基。作為分枝鏈狀之伸烷基，較佳為烷基亞甲基或烷基伸乙基，特佳為 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 。

【0174】作為包含氧原子之2價連結基，較佳為包含醚鍵或酯鍵之2價連結基，更佳為前述之 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 或 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 。Y¹及Y²分別獨立為可具有取代基之2價烴基，m'為0以上3以下之整數。其中，較佳為 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ ，特佳為 $-(CH_2)_c-O-C(=O)-(CH_2)_d-$ 表示之基。c為1以上5以下之整數，較佳為1或2。d為1以上5以下之整數，更佳為1或2。

【0175】作為構成單位(b-3-S)，尤其是以下述式(b-S1-11)或(b-S1-12)表示之構成單位較佳，更佳為式(b-S1-12)表示之構成單位。

【0176】

【化24】



(式中，R、 A' 、 R^{10b} 、 z 及 R^{13b} 分別與前述相同)。

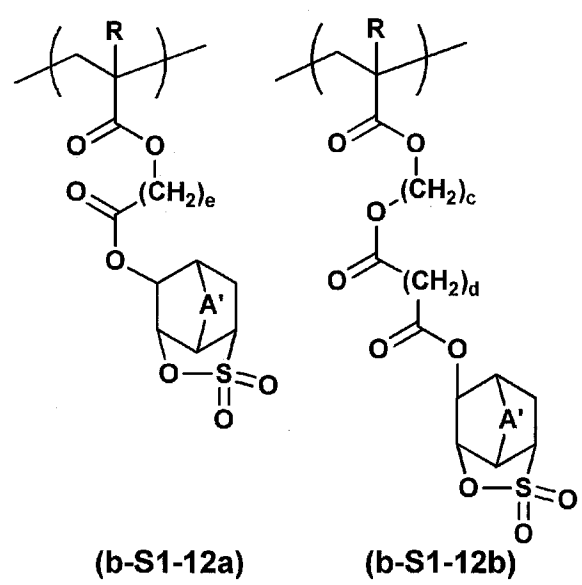
【0177】式(b-S1-11)中， A' 較佳為亞甲基、氧原子(-O-)或硫原子(-S-)。

【0178】作為 R^{13b} ，較佳為直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基，或包含氧原子之2價連結基。作為在 R^{13b} 之直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基、包含氧原子之2價連結基，可列舉分別與前述之直鏈狀或是分枝鏈狀之伸烷基、包含氧原子之2價連結基相同者。

【0179】作為式(b-S1-12)表示之構成單位，尤其是以下述式(b-S1-12a)或(b-S1-12b)表示之構成單位較佳。

【0180】

【化 2 5】



(式中，R及A'分別與前述相同，c～e分別獨立表示1以上3以下之整數)。

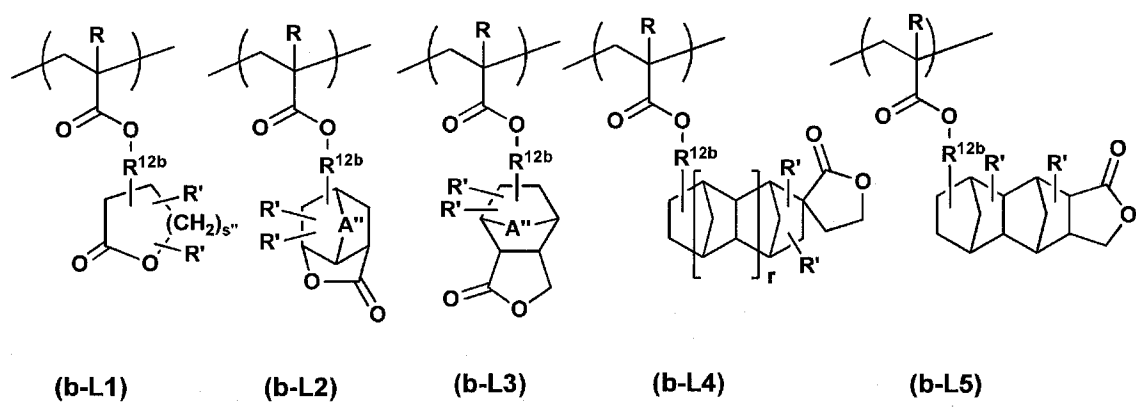
【 0181】

[構成單位 (b-3-L)]

作為構成單位 (b-3-L)之例，例如可列舉將前述之式 (b-S1)中之R^{11b}以含有內酯之環式基取代者，更具體而言，可列舉下述式 (b-L1)～(b-L5)表示之構成單位。

【 0182】

【化 2 6】



(式中，R為氫原子、碳原子數1以上5以下之烷基或碳原子

數 1 以上 5 以下之鹵素化烷基；R' 分別獨立為氫原子、烷基、烷氧基、鹵素化烷基、羥基、-COOR''、-OC(=O)R''、羥基烷基或氰基，R'' 為氫原子或烷基；R^{12b} 為單鍵或 2 價連結基，s'' 為 0 以上 2 以下之整數；A'' 為可包含氧原子或是硫原子之碳原子數 1 以上 5 以下之伸烷基、氧原子或硫原子；r 為 0 或 1)。

【0183】在式 (b-L1) ~ (b-L5) 之 R 係與前述相同。

作為在 R' 之烷基、烷氧基、鹵素化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羥基烷基，針對分別作為含有 -SO₂- 之環式基可具有之取代基所列舉之烷基、烷氧基、鹵素化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羥基烷基，可列舉與前述者相同者。

【0184】R' 考量工業上取得容易等時，較佳為氫原子。

在 R'' 之烷基可為直鏈狀、分枝鏈狀、環狀之任一種。

R'' 為直鏈狀或分枝鏈狀之烷基時，較佳為碳原子數 1 以上 10 以下，更佳為碳原子數 1 以上 5 以下。

R'' 為環狀之烷基時，較佳為碳原子數 3 以上 15 以下，更佳為碳原子數 4 以上 12 以下，最佳為碳原子數 5 以上 10 以下。具體而言，可例示從可被氟原子或氟化烷基取代亦可不被取代之單環烷烴、二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等之聚環烷烴，去除 1 個以上氫原子之基等。具體而言，可列舉從環戊烷、環己烷等之單環烷烴或金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等之聚環烷烴，去

除1個以上氫原子之基等。

作為A”，可列舉與前述之式(3-1)中之A’相同者。A”較佳為碳原子數1以上5以下之伸烷基、氧原子(-O-)或硫原子(-S-)，更佳為碳原子數1以上5以下之伸烷基或-O-。作為碳原子數1以上5以下之伸烷基，更佳為亞甲基或二甲基亞甲基，最佳為亞甲基。

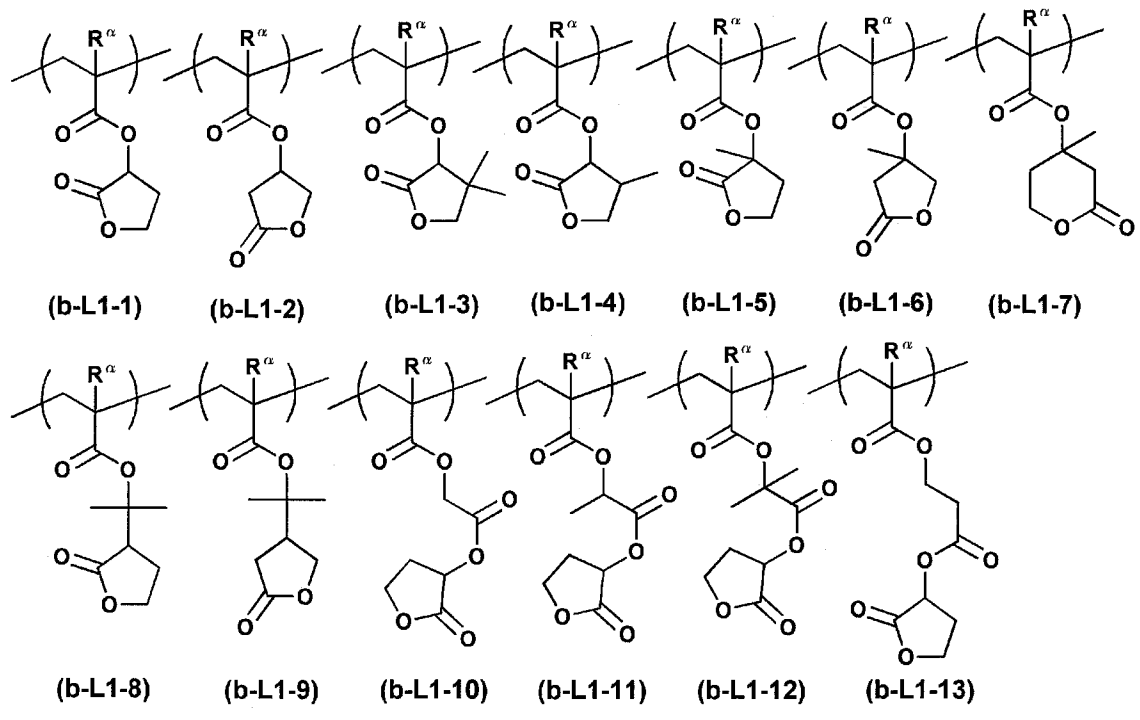
【0185】 R^{12b}係與前述之式(b-S1)中之R^{12b}相同。

式(b-L1)中，s”較佳為1或2。

於以下例示前述之式(b-L1)～(b-L3)表示之構成單位之具體例。以下之各式中，R^α表示氫原子、甲基或三氟甲基。

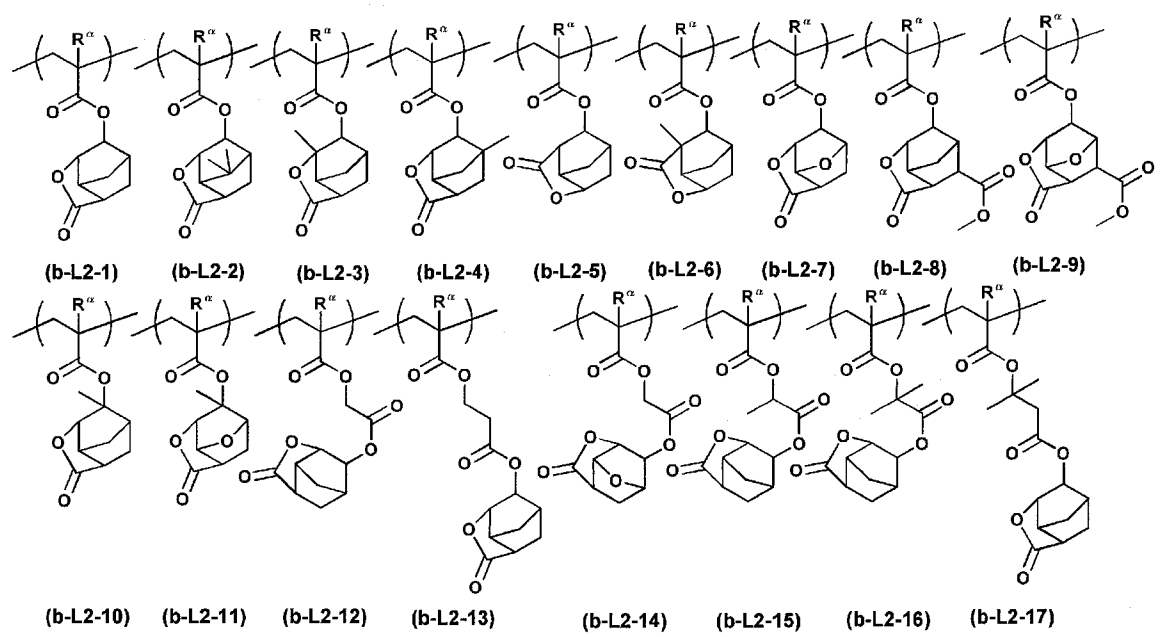
【0186】

【化27】



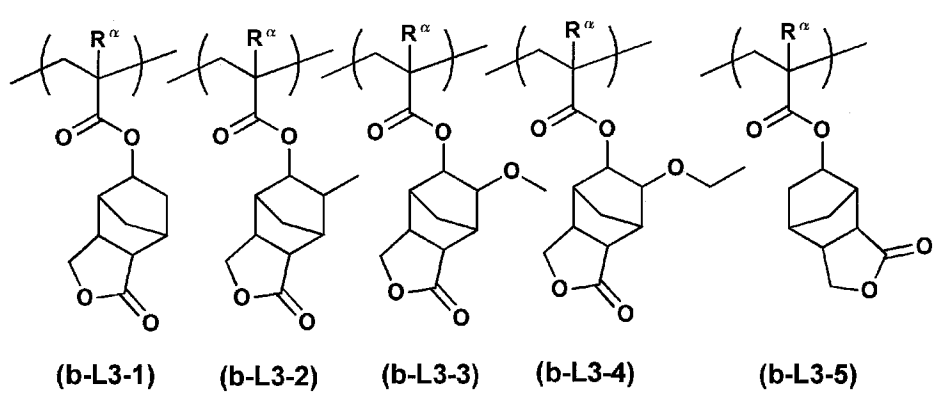
【0187】

【化 2 8】



【 0188】

【化 2 9】



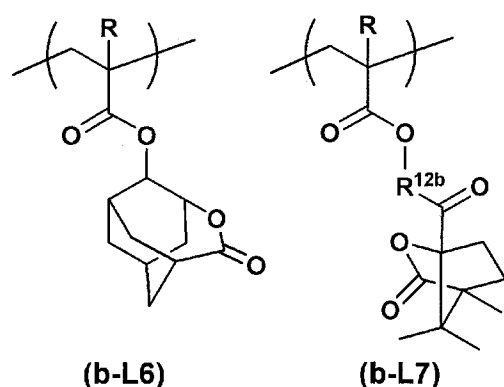
【 0189】 作為構成單位 (b-3-L)，較佳為選自由前述之式 (b-L1)～(b-L5)表示之構成單位所成之群組中之至少 1 種，更佳為選自由式 (b-L1)～(b-L3)表示之構成單位所成之群組中之至少 1 種，特佳為選自由前述之式 (b-L1)或 (b-L3)表示之構成單位所成之群組中之至少 1 種。

其中，較佳為選自由前述之式 (b-L1-1)、(b-L1-2)、

(b-L2-1)、(b-L2-7)、(b-L2-12)、(b-L2-14)、(b-L3-1)及(b-L3-5)表示之構成單位所成之群組中之至少1種。

【0190】又，作為構成單位(b-3-L)，下述式(b-L6)～(b-L7)表示之構成單位亦佳。

【化30】

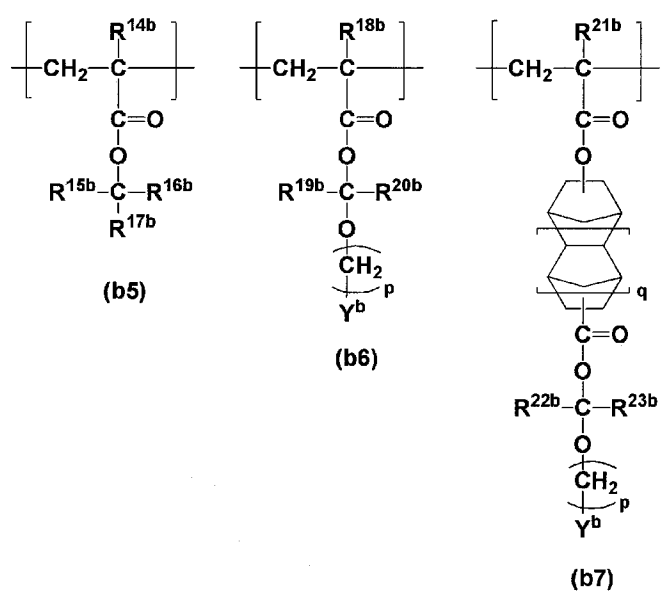


式(b-L6)及(b-L7)中，R及R^{12b}係與前述相同。

【0191】又，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)作為藉由酸之作用，提高對於丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)之鹼的溶解性的構成單位，係包含具有酸解離性基之下述式(b5)～(b7)表示之構成單位。

【0192】

【化 3 1】



【 0193 】 上 述 式 (b5) ~ (b7) 中 ， R^{14b} 及 $\text{R}^{18b} \sim \text{R}^{23b}$ 分 別 獨 立 表 示 氫 原 子 、 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 烷 基 、 氟 原 子 ， 或 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 氟 化 烷 基 ， $\text{R}^{15b} \sim \text{R}^{17b}$ 分 別 獨 立 表 示 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 烷 基 、 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 氟 化 烷 基 ， 或 碳 原 子 數 5 以 上 20 以 下 之 脂 肪 族 環 式 基 ， 分 別 獨 立 表 示 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 烷 基 ， 或 碳 原 子 數 1 以 上 6 以 下 之 直 鏈 狀 或 是 分 枝 狀 之 氟 化 烷 基 ， R^{16b} 及 R^{17b} 可 彼 此 鍵 結 ， 與 鍵 結 兩 者 之 碳 原 子 一 起 形 成 碳 原 子 數 5 以 上 20 以 下 之 烴 環 ， Y^b 表 示 可 具 有 取 代 基 之 脂 肪 族 環 式 基 或 烷 基 ， p 表 示 0 以 上 4 以 下 之 整 數 ， q 表 示 0 或 1 。

【 0194 】 尚 ， 作 為 上 述 直 鏈 狀 或 分 枝 狀 之 烷 基 ， 可 列 舉 甲 基 、 乙 基 、 丙 基 、 異 丙 基 、 n -丁 基 、 異 丁 基 、 $tert$ -丁 基 、 戊 基 、 異 戊 基 、 新 戊 基 等 。 又 ， 所 謂 氟 化 烷 基 ， 係 上

述烷基之氫原子的一部分或全部藉由氟原子取代者。

作為脂肪族環式基之具體例，可列舉從單環烷烴、二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基。具體而言，可列舉從環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之單環烷烴或金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等之聚環烷烴，去除1個氫原子之基。特佳為從環己烷、金剛烷，去除1個氫原子之基(可進一步具有取代基)。

【0195】上述 R^{16b} 及 R^{17b} 互相鍵結未形成烴環時，作為上述 R^{15b} 、 R^{16b} 及 R^{17b} ，從高對比度，且解析度、焦點深度幅度等良好的點來看，較佳為碳原子數1以上4以下之直鏈狀或分枝狀之烷基，更佳為碳原子數2以上4以下之直鏈狀或分枝狀之烷基。作為上述 R^{19b} 、 R^{20b} 、 R^{22b} 、 R^{23b} ，較佳為氫原子或甲基。

【0196】上述 R^{16b} 及 R^{17b} 可與鍵結兩者之碳原子一起形成碳原子數5以上20以下之脂肪族環式基。作為這般的脂肪族環式基之具體例，可列舉從單環烷烴、二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基。具體而言，可列舉從環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之單環烷烴或金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基。特佳為從環己烷、金剛烷，去除1個以上氫原子之基(可進一步具有取代基)。

【0197】進而，形成上述 R^{16b} 及 R^{17b} 之脂肪族環式基

於其環骨架上具有取代基時，作為該取代基之例，可列舉羥基、羧基、氰基、氧原子(=O)等之極性基，或碳原子數1以上4以下之直鏈狀或分枝狀之烷基。作為極性基，特佳為氧原子(=O)。

【0198】上述Y^b為脂肪族環式基或烷基，可列舉從單環烷烴、二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基等。具體而言，可列舉從環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之單環烷烴，或金剛烷、降冰片烷、異冰片烷、三環癸烷、四環十二烷等之聚環烷烴，去除1個以上氫原子之基等。特佳為從金剛烷，去除1個以上氫原子之基(可進一步具有取代基)。

【0199】進而，上述Y^b之脂肪族環式基為於其環骨架上具有取代基時，作為該取代基之例，可列舉羥基、羧基、氰基、氧原子(=O)等之極性基，或碳原子數1以上4以下之直鏈狀或分枝狀之烷基。作為極性基，特佳為氧原子(=O)。

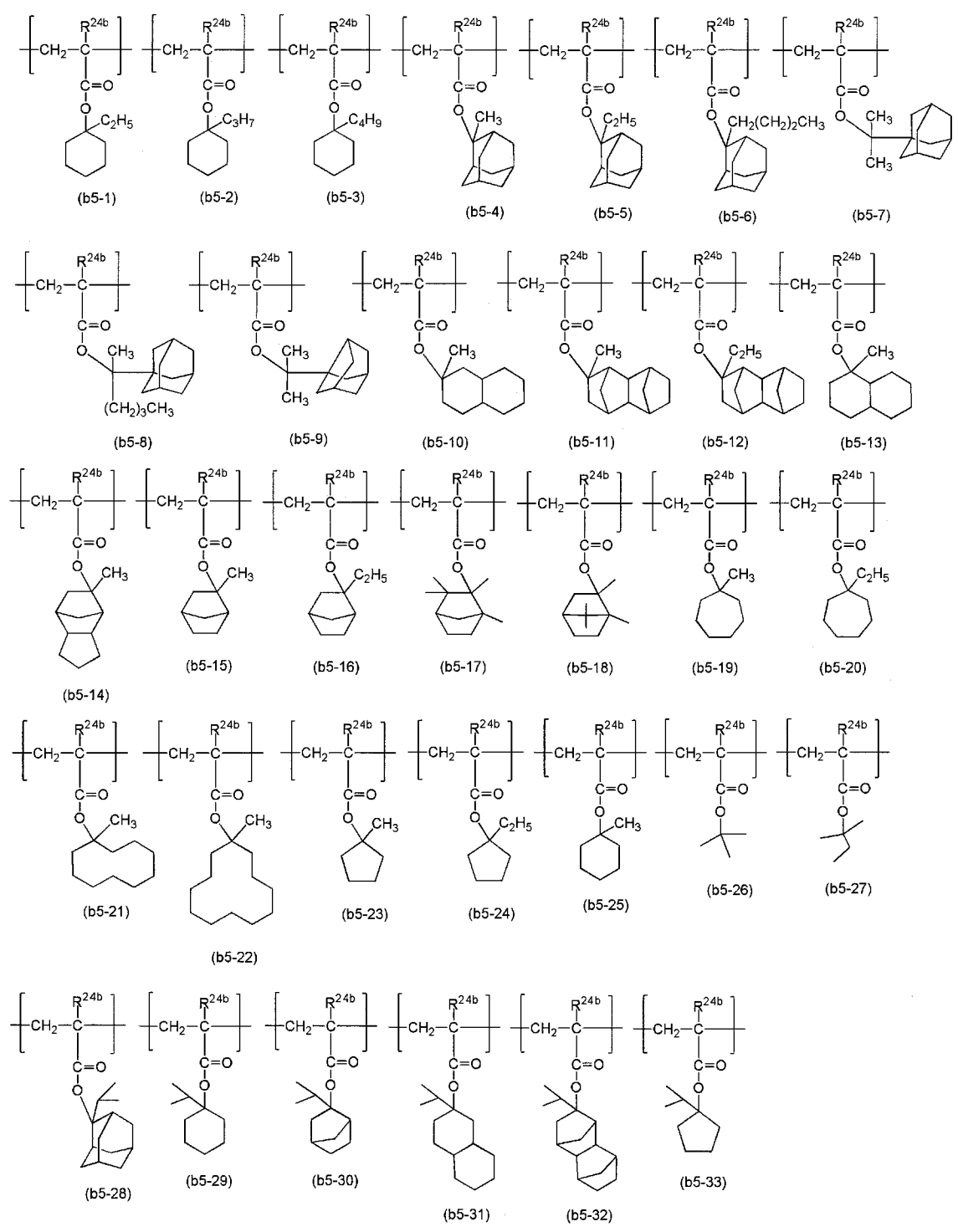
【0200】又，Y^b為烷基時，以碳原子數1以上20以下，較佳為6以上15以下之直鏈狀或分枝狀之烷基較佳。這般的烷基特佳為烷氧基烷基，作為這般的烷氧基烷基，可列舉1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-n-丙氧基乙基、1-異丙氧基乙基、1-n-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-tert-丁氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-乙氧基丙基、1-甲氧基-1-甲基-乙基、1-乙氧基-1-甲基乙基等。

【0201】作為上述式(b5)表示之構成單位的較佳之具

體例，可列舉下述式(b5-1)~(b5-33)表示者。

【 0202 】

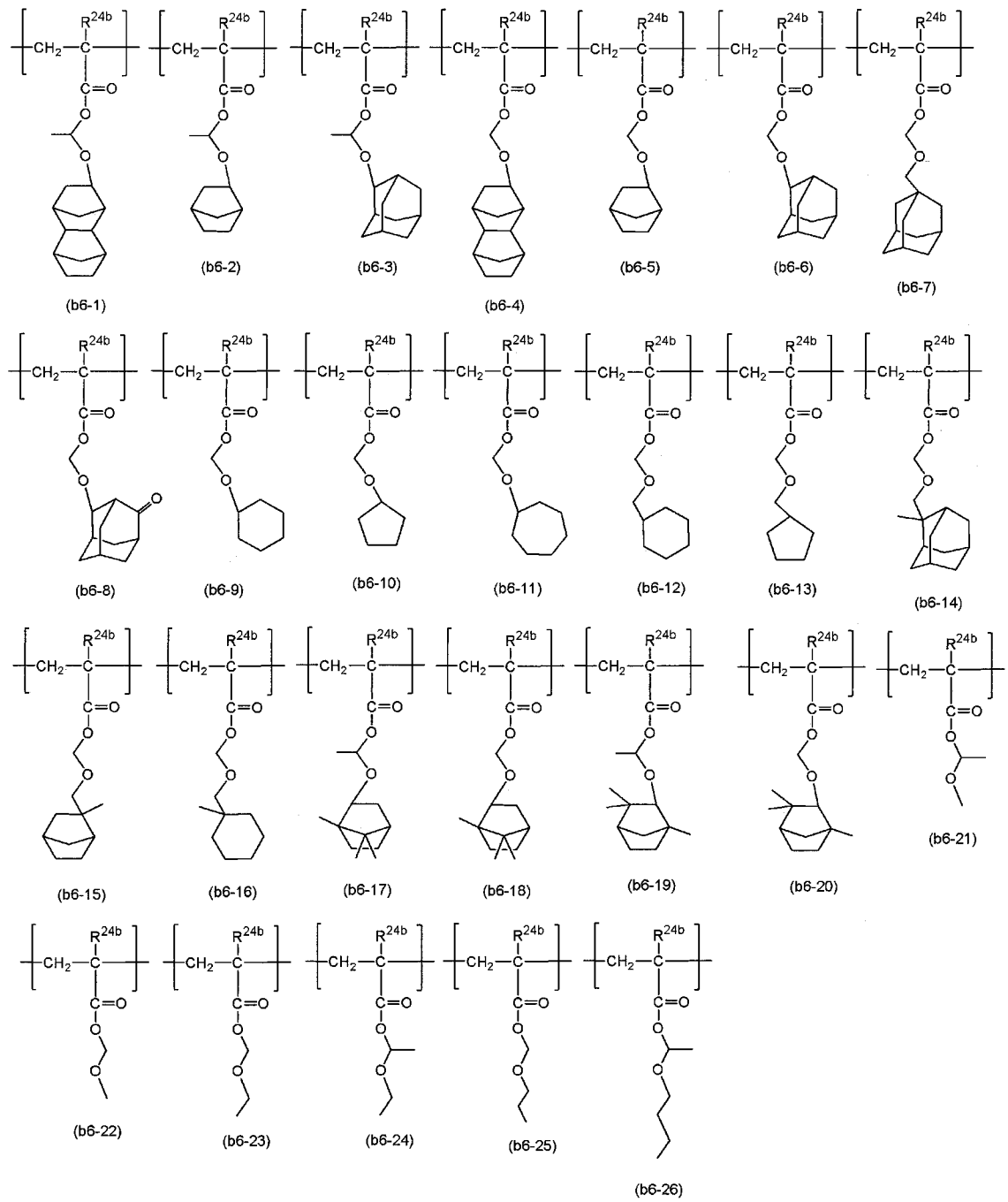
【化 3 2】



【 0204 】 作為上述式 (b6) 表示之構成單位的較佳之具體例，可列舉下述式 (b6-1) ~ (b6-26) 表示者。

【 0205 】

【化 3 3】



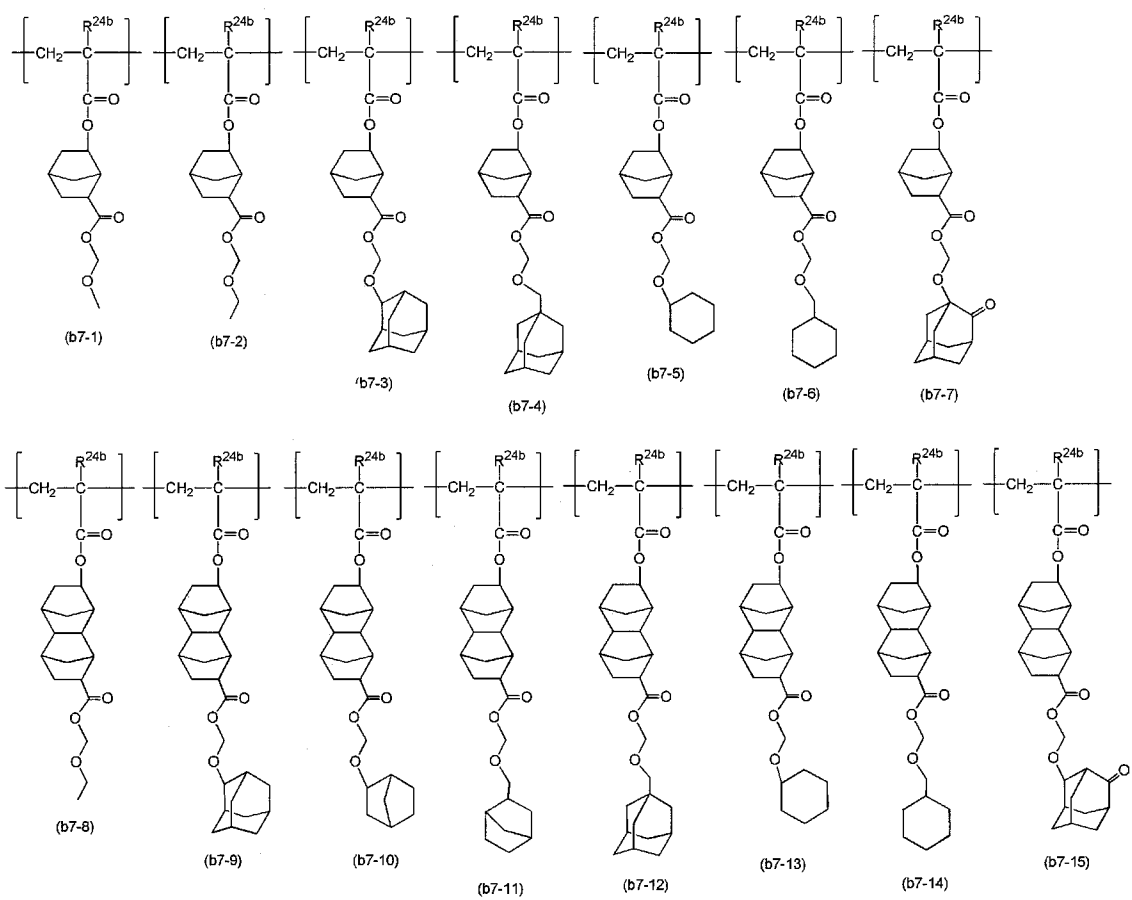
【 0206 】 上述式 (b6-1) ~ (b6-26) 中， R^{24b} 表示氫原子

或甲基。

【0207】作為上述式(b7)表示之構成單位的較佳之具體例，可列舉下述式(b7-1)～(b7-15)表示者。

【0208】

【化34】



【0209】上述式(b7-1)～(b7-15)中， R^{24b} 表示氫原子或甲基。

【0210】於以上說明之式(b5)～(b7)表示之構成單位當中，從容易合成且容易進行比較高感度化的點來看，較佳為式(b6)表示之構成單位。又，於式(b6)表示之構成單位當中，較佳為 Y^b 為烷基之構成單位，更佳為 R^{19b} 及 R^{20b} 之一者或雙方為烷基之構成單位。

【0211】進而，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)較佳為包含共聚物而成之樹脂，該共聚物係包含上述式(b5)～(b7)表示之構成單位，並且包含衍生自具有醚鍵之聚合性化合物的構成單位。

【0212】作為具有上述醚鍵之聚合性化合物，可例示具有醚鍵及酯鍵之(甲基)丙烯酸衍生物等之自由基聚合性化合物，作為具體例，可列舉2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(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、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯等。又，具有上述醚鍵之聚合性化合物，較佳為2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯。此等之聚合性化合物，可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0213】進而，於丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)中以適度控制物理的、化學的特性為目的，可包含將其他聚合性化合物作為構成單位。作為這般的聚合性化合物，可列舉公知之自由基聚合性化合物，或陰離子聚合性化合物。

【0214】作為這般的聚合性化合物，例如可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等之單羧酸類；馬來酸、富馬酸、衣康酸等之二羧酸類；2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基馬來酸、2-甲基丙烯醯氧基乙

基鄰苯二甲酸、2-甲基丙烯酸鹽氧基乙基六氫鄰苯二甲酸等之具有羧基及酯鍵之甲基丙烯酸衍生物類；甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯類；2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷基酯類；苯基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸芳基酯類；馬來酸二乙酯、富馬酸二丁酯等之二羧酸二酯類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、羥基苯乙烯、 α -甲基羥基苯乙烯、 α -乙基羥基苯乙烯等之含有乙烯基的芳香族化合物類；乙酸乙烯酯等之含有乙烯基的脂肪族化合物類；丁二烯、異戊二烯等之共軛二烯烴類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之含有腈基的聚合性化合物類；氯化乙烯、偏二氯乙烯等之含有氯的聚合性化合物；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之含有醯胺鍵的聚合性化合物類；等。

【0215】如上述，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)可包含源自如上述之單羧酸類或二羧酸類之具有羧基的聚合性化合物的構成單位。惟，從容易形成包含剖面形狀更良好之矩形的非抗蝕部之抗蝕圖型的點來看，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)較佳為實質上不包含源自具有羧基之聚合性化合物的構成單位。具體而言，源自丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)中之具有羧基之聚合性化合物的構成單位的比率，較佳為20質量%以下，更佳為15質量%以下，特佳為10質量%以下。

在丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)，比較多量包含源自具有羧

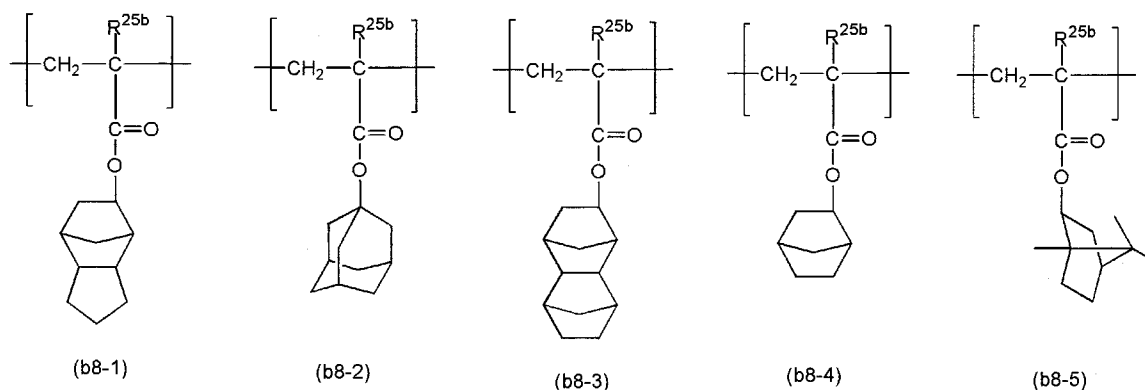
基之聚合性化合物的構成單位之丙烯酸(Acryl)樹脂，較佳為與僅少量包含或不包含源自具有羧基之聚合性化合物的構成單位之丙烯酸(Acryl)樹脂併用。

【0216】又，作為聚合性化合物，可列舉具有酸非解離性之脂肪族多環式基的(甲基)丙烯酸酯類、含有乙烷基之芳香族化合物類等。作為酸非解離性之脂肪族多環式基，尤其是三環癸烷基、金剛烷基、四環十二烷基、異冰片基、降莖基等，以工業上容易取得等之點來看較佳。此等之脂肪族多環式基可具有將碳原子數1以上5以下之直鏈狀或分枝鏈狀之烷基作為取代基。

【0217】作為具有酸非解離性之脂肪族多環式基的(甲基)丙烯酸酯類，具體而言，可例示下述式(b8-1)～(b8-5)之構造者。

【0218】

【化35】



【0219】上述式(b8-1)～(b8-5)中， R^{25b} 係表示氫原子或甲基。

【0220】丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)包含構成單位(b-3)

時，該構成單位(b-3)包含含有 $-\text{SO}_2-$ 之環式基或含有內酯之環式基，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)中之構成單位(b-3)的含量，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，特佳為10質量%以上50質量%以下，最佳為10質量%以上30質量%以下。正型之感光性組成物包含上述之範圍內的量之構成單位(b-3)時，容易兼備良好之顯影性、與良好之圖型形狀。

【0221】又，丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)較佳為包含5質量%以上之前述之式(b5)～(b7)表示之構成單位，更佳為包含10質量%以上，特佳為包含10質量%以上50質量%以下。

【0222】丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)較佳為包含源自具有上述之醚鍵之聚合性化合物的構成單位。丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)中之源自具有醚鍵之聚合性化合物的構成單位的含量，較佳為0質量%以上50質量%以下，更佳為5質量%以上40質量%以下，再更佳為5質量%以上30質量%以下。

【0223】丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)較佳為包含源自具有上述之酸非解離性之脂肪族多環式基的(甲基)丙烯酸酯類的構成單位。丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)中之源自具有酸非解離性之脂肪族多環式基的(甲基)丙烯酸酯類的構成單位的含量，較佳為0質量%以上60質量%以下，更佳為5質量%以上50質量%以下，再更佳為5質量%以上30質量%以下。

【0224】正型之感光性組成物在只要含有指定的量之丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)，以上說明之丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)以外之丙烯酸(Acryl)樹脂亦可作為樹脂(B)使用。作

為這般的丙烯酸(Acryl)樹脂(B3)以外之丙烯酸(Acryl)樹脂，若為包含前述之式(b5)～(b7)表示之構成單位的樹脂，則並未特別限定。

【0225】以上說明之樹脂(B)之聚苯乙烯換算質量平均分子量，較佳為10000以上600000以下，更佳為20000以上400000以下，再更佳為30000以上300000以下。藉由成為這般的質量平均分子量，不會降低來自基板之剝離性，可保持包含正型之感光性組成物而成之感光性層的充分強度，進而可防止鍍敷時之輪廓的膨脹或破裂的發生。

【0226】又，樹脂(B)的分散度較佳為1.05以上。於此，所謂分散度，係將質量平均分子量除以數平均分子量之值。藉由成為這般的分散度，可迴避對於成為所期望之鍍敷的應力耐性，或藉由鍍敷處理所得之金屬層變容易膨脹的問題。

【0227】樹脂(B)的含量相對於正型之感光性組成物的全質量，較佳為成為5質量%以上60質量%以下。

又，樹脂(B)的含量相對於正型之感光性組成物的全固體成分質量，較佳為5質量%以上98質量%以下，更佳為10質量%以上95質量%以下。

【0228】

<含硫化合物(C)>

正型之感光性組成物所包含之含硫化合物(C)係於室溫(25℃)為固體。

含硫化合物(C)例如係包含可對金屬進行配位之硫原

子的化合物。

於包含Cu等之金屬而成之表面上，形成作為鍍敷用之鑄模使用之抗蝕圖型時，易產生腳印(Footing)等之剖面形狀之問題。惟，正型之感光性組成物包含含硫化合物(C)時，即使於包含在基板之金屬而成之表面上形成抗蝕圖型的情況下，易抑制腳印(Footing)等之剖面形狀之問題的發生。尚，所謂「腳印(Footing)」，係藉由在基板表面與抗蝕圖型之接觸面附近，抗蝕部往非抗蝕部側突出，在非抗蝕部，有較頂部之寬，底盤(Bottom)的寬變更狹小的現象。

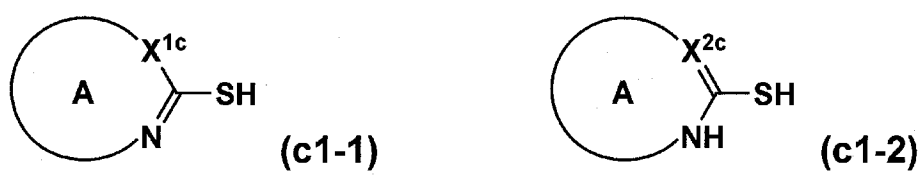
【0229】惟，使用含有於室溫為固體之含硫化合物(C)的感光性組成物時，常常有於感光性組成物包含異物，或於所得之抗蝕圖型產生異物的情況。此異物係包含在化學增幅型抗蝕組成物中之源自含硫化合物之異物。於抗蝕圖型存在異物時，將此抗蝕圖型作為用以形成鍍敷造形物之鑄模或蝕刻遮罩使用時，難以形成所期望形狀之鍍敷造形物或蝕刻形成物。又，藉由過濾去除源自含硫化合物之異物時，起因於化學增幅型抗蝕組成物中之含硫化合物的含量的減低，針對抗蝕圖型之形狀改善，有損害所期望效果的懸念。

在本發明之製造方法，細節後述，由於預先將含硫化合物(C)溶解在特定之溶劑(S1)，而成為含硫化合物(C)溶液，並將此含硫化合物(C)溶液與酸產生劑(A)或溶劑(S2)混合，故無論是否含有於室溫為固體之含硫化合物(C)，

皆可製造減低源自含硫化合物(C)之異物的感光性組成物。

【0230】作為含硫化合物(C)，可列舉下述式(c1-1)或(c1-2)表示之化合物及其互變異構物(Tautomer)。

【化36】



(式(c1-1)及(c1-2)中，

環A係環構成原子數為4以上8以下之單環，或環構成原子數為5以上20以下之多環，

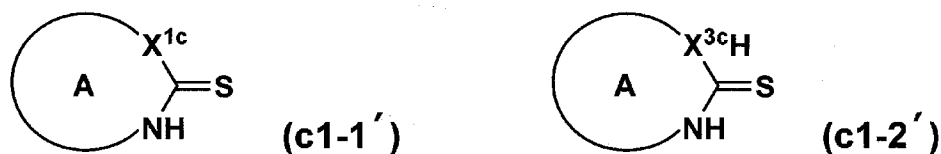
X^{1c} 為 $-CR^{11c}R^{12c}-$ 、 $-NR^{13c}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $=CR^{14c}-$ 或 $=N-$ ，

X^{2c} 為 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$ ，

R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 分別獨立為氫原子、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之烷基、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之烯基、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之炔基、可具有取代基之碳原子數4以上20以下之芳香族基或羧基)。

【0231】上述式(c1-1)表示之化合物的互變異構物，例如為下述式(c1-1')表示之化合物。上述式(c1-2)表示之化合物的互變異構物，例如為下述式(c1-2')表示之化合物。

【化 3 7】



(式(c1-1')及(c1-2'))中，環A、 X^{1c} 、 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 分別與式(c1-1)及(c1-2)相同， $X^{3c}H$ 為 $-CR^{11c}H-$ 或 $-NH-$ 。

【0232】環A可為芳香族雜環，亦可為脂肪族雜環。

環A為單環時，環構成原子數較佳為5以上7以下，更佳為5或6。

作為單環之環A之具體例，可列舉吡咯環、咪唑啉環、咪唑環、三唑環、吡啶環、嘧啶環、噻吩環、吡嗪環、三嗪環、噻二唑環。

環A為多環時，構成多環之單環之數較佳為1以上3以下，更佳為1或2。

作為多環之環A之具體例，可列舉吲哚環、苯并咪唑環、嘌呤環、喹啉環、異喹啉環、喹啉環、蔡啶環、蝶啶環等。

環A可具有取代基。作為環A可具有之取代基，可列舉羥基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、羧基、烷氧基、羧酸酯基、鹵素原子、飽和或不飽和之烴基、烴基等之可具有取代基之芳香族基等。

【0233】作為 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 之可具有取代基之碳原子數1以上8以下之烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-

戊基、異戊基、新戊基等。

作為 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 之可具有取代基之碳原子數 1 以上 8 以下之烯基，可列舉 3-丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等。

作為 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 之可具有取代基之碳原子數 1 以上 8 以下之炔基，可列舉戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基等。

作為 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 之可具有取代基之碳原子數 4 以上 20 以下之芳香族基，可列舉苯基、萘基等之芳基或呋喃基、噻吩基等之雜芳基。

作為 R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 之碳原子數 1 以上 8 以下之烷基、碳原子數 1 以上 8 以下之烯基、碳原子數 1 以上 8 以下之炔基，或碳原子數 4 以上 20 以下之芳香族基可具有之取代基，可列舉鹵素原子、氰基、氧代基烷氧基、羥基、胺基、硝基、芳基、被鹵素原子取代之烷基。

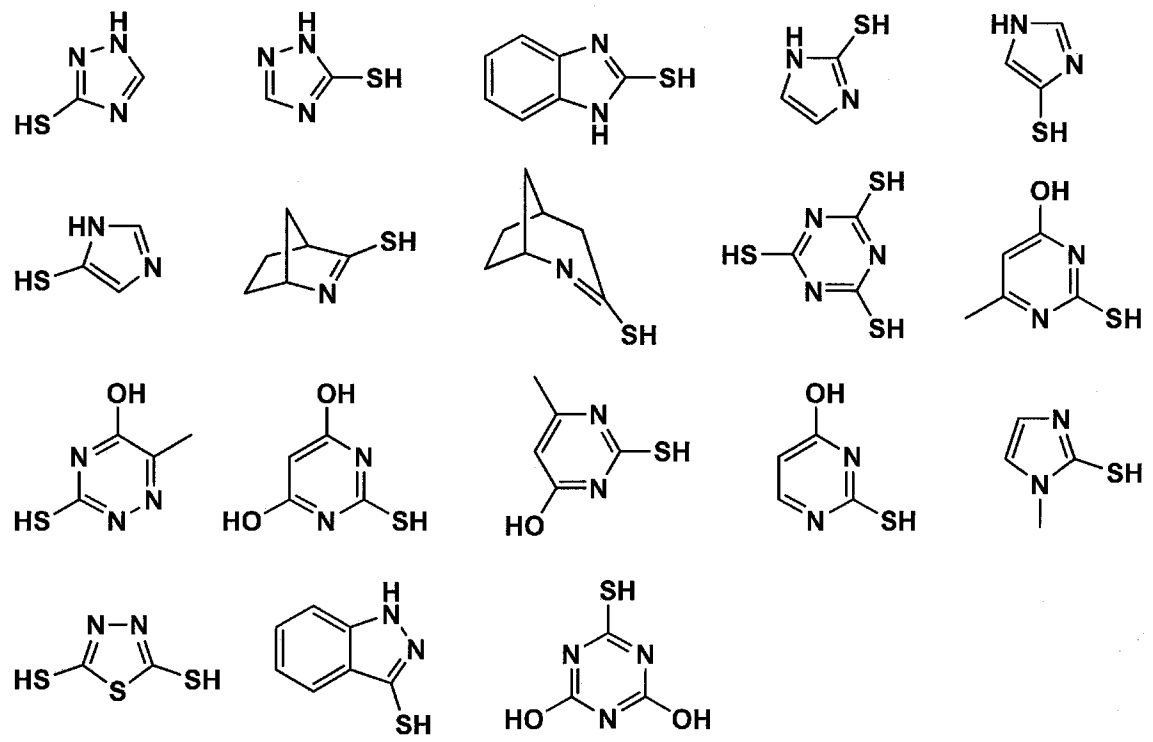
【0234】式(c1-1)中， X^{1c} 較佳為 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$ 。

【0235】作為式(c1-1)或(c1-2)表示之化合物，可列舉分別可被取代之巯基吡啶、巯基嘧啶、巯基噻嗪、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。

【0236】作為式(c1-1)或(c1-2)表示之化合物之具體例，可列舉 2-巯基吡啶、2-巯基菸酸、2-巯基嘧啶、4-巯基嘧啶、3-巯基噻嗪、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，或下述式表示之化合物。

【化 3 8】

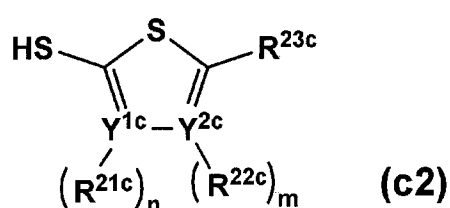


【 0237 】 作為式(c1-1')或(c1-2')表示之化合物，可列舉 2-硫脲嘧啶(Thiouracil)、5-甲基-2-硫脲嘧啶、5,6-二甲基-2-硫脲嘧啶、6-乙基-5-甲基-2-硫脲嘧啶、6-甲基-5-n-丙基-2-硫脲嘧啶、5-乙基-2-硫脲嘧啶、5-n-丙基-2-硫脲嘧啶、5-n-丁基-2-硫脲嘧啶、5-n-己基-2-硫脲嘧啶、5-n-丁基-6-乙基-2-硫脲嘧啶、5-羥基-2-硫脲嘧啶、5,6-二羥基-2-硫脲嘧啶、5-羥基-6-n-丙基-2-硫脲嘧啶、5-甲氧基-2-硫脲嘧啶、5-n-丁氧基-2-硫脲嘧啶、5-甲氧基-6-n-丙基-2-硫脲嘧啶、5-溴-2-硫脲嘧啶、5-氯-2-硫脲嘧啶、5-氟-2-硫脲嘧啶、5-胺基-2-硫脲嘧啶、5-胺基-6-甲基-2-硫脲嘧啶、5-胺基-6-苯基-2-硫脲嘧啶、5,6-二胺基-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

噻、5-烯丙基-6-苯基-2-硫脲噻、5-苄基-2-硫脲噻、5-苄基-6-甲基-2-硫脲噻、5-乙醯胺-2-硫脲噻、6-甲基-5-硝基-2-硫脲噻、6-胺基-2-硫脲噻、6-胺基-5-甲基-2-硫脲噻、6-胺基-5-n-丙基-2-硫脲噻、6-溴-2-硫脲噻、6-氯-2-硫脲噻、6-氟-2-硫脲噻、6-溴-5-甲基-2-硫脲噻、6-羥基-2-硫脲噻、6-乙醯胺-2-硫脲噻、6-n-辛基-2-硫脲噻、6-十二烷基-2-硫脲噻、6-四十二烷基-2-硫脲噻、6-十六烷基-2-硫脲噻、6-(2-羥基乙基)-2-硫脲噻、6-(3-異丙基辛基)-5-甲基-2-硫脲噻、6-(m-硝基苯基)-2-硫脲噻、6-(m-硝基苯基)-5-n-丙基-2-硫脲噻、6- α -萘基-2-硫脲噻、6- α -萘基-5-t-丁基-2-硫脲噻、6-(p-氯苯基)-2-硫脲噻、6-(p-氯苯基)-2-乙基-2-硫脲噻、5-乙基-6-二十烷基-2-硫脲噻、6-乙醯胺-5-乙基-2-硫脲噻、6-二十烷基-5-烯丙基-2-硫脲噻、5-胺基-6-苯基-2-硫脲噻、5-胺基-6-(p-氯苯基)-2-硫脲噻、5-甲氧基-6-苯基-2-硫脲噻、5-乙基-6-(3,3-二甲基辛基)-2-硫脲噻、6-(2-溴乙基)-2-硫脲噻等之硫脲噻衍生物。

【0238】作為含硫化合物(C)，亦可列舉下述式(c2)表示之化合物。

【化39】



(式(c2)中，

Y^{1c} 及 Y^{2c} 分別獨立為氮原子或碳原子，

R^{21c} 及 R^{22c} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基、碳原子數3以上18以下之脂環式烴基，

R^{23c} 為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基、碳原子數3以上18以下之脂環式烴基、 $-SR^{24c}$ 或 $-NR^{25c}R^{26c}$ ，

R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數3以上10以下之脂環式烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基或碳原子數1以上12以下之醯基，在 R^{25c} 及 R^{26c} 之脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基及醯基的氫原子可被烴基取代，

n 及 m 分別獨立為0或1， Y^{1c} 為氮原子時， n 為0， Y^{1c} 為碳原子時， n 為1， Y^{2c} 為氮原子時， m 為0， Y^{2c} 為碳原子時， m 為1)。

【0239】作為 R^{21c} 及 R^{22c} 之碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之烷基。

作為 R^{21c} 及 R^{22c} 之碳原子數6以上14以下之芳香族烴基，可列舉苯基、萘基、蒽基、*p*-甲基苯基、*p*-*tert*-丁基苯基、*p*-金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等之芳基。

作為 R^{21c} 及 R^{22c} 之碳原子數 3 以上 18 以下之脂環式烴基，可列舉環戊基、環己基、環庚基、環辛基等之環烷基之單環式之脂環式烴基；及十氫萘基、金剛烷基、降莖基等之多環式之脂環式烴基。

【0240】作為 R^{23c} 之碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基、碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基及碳原子數 3 以上 18 以下之脂環式烴基，可列舉與作為前述之 R^{21c} 及 R^{22c} 之碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基、碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基及碳原子數 3 以上 18 以下之脂環式烴基相同者。

【0241】作為 R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 之碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基，及碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基，可列舉與作為前述之 R^{21c} 及 R^{22c} 的碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基及碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基相同者。

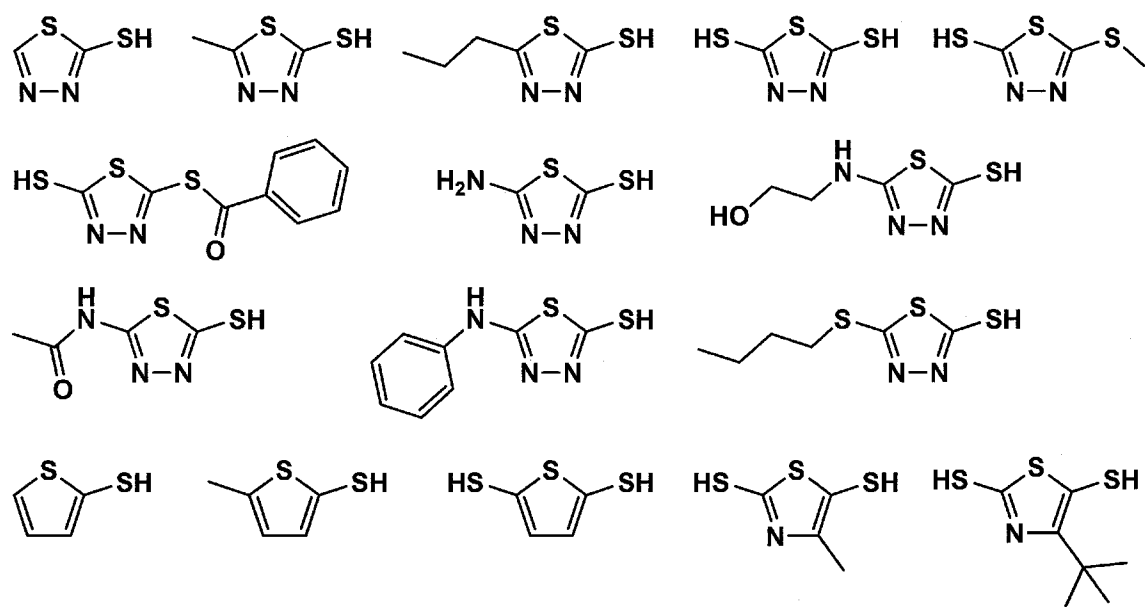
作為 R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 之碳原子數 3 以上 10 以下之脂環式烴基，可列舉環戊基、環己基、環庚基、環辛基等之環烷基之單環式之脂環式烴基；及十氫萘基、金剛烷基、降莖基等之多環式之脂環式烴基。

作為 R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 之碳原子數 1 以上 12 以下之醯基，可列舉乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、己基羧基、庚基羧基、辛基羧基、癸基羧基、十二烷基羧基、苯甲醯基。

【0242】式(c2)中， Y^{1c} 及 Y^{2c} 較佳為氮原子。

【0243】作為式(c2)表示之化合物之具體例，可列舉下述式表示之化合物。

【化40】



【0244】含硫化合物(C)相對於樹脂(B)及後述之鹼可溶性樹脂(D)的合計質量100質量份，較佳為於0.01質量份以上5質量份以下之範圍使用，更佳為於0.01質量份以上3質量份以下之範圍使用，再更佳為於0.03質量份以上2質量份以下之範圍使用。

【0245】尚，雖可包含於室溫為液體之含硫化合物，但於室溫為固體之含硫化合物(C)的含量，相對於於室溫為固體之含硫化合物(C)及於室溫為液體之含硫化合物的合計，較佳為50質量%以上，更佳為80質量%以上，再更佳為100質量%。

【0246】

<鹼可溶性樹脂(D)>

正型之感光性組成物為了提昇耐破裂性，較佳為進一步含有鹼可溶性樹脂(D)。於此，所謂鹼可溶性樹脂，係指藉由樹脂濃度20質量%之樹脂溶液(溶媒：丙二醇單甲基醚乙酸酯)，將膜厚1 μ m之樹脂膜形成在基板上，並浸漬於2.38質量%之TMAH水溶液1分鐘時，溶解0.01 μ m以上者。作為鹼可溶性樹脂(D)，較佳為選自由酚醛清漆樹脂(D1)、聚羥基苯乙烯樹脂(D2)及丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)所成之群組中之至少1種的樹脂。

【0247】

[酚醛清漆樹脂(D1)]

酚醛清漆樹脂係藉由例如將具有苯酚性羥基之芳香族化合物(以下，單稱為「苯酚類」)與醛類於酸觸媒下進行加成縮合而獲得。

【0248】作為上述苯酚類，例如可列舉苯酚、o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、o-乙基苯酚、m-乙基苯酚、p-乙基苯酚、o-丁基苯酚、m-丁基苯酚、p-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、p-苯基苯酚、間苯二酚、對苯二酚、對苯二酚單甲基醚、苯三酚、間苯三酚、羥基二苯基、雙酚A、沒食子酸、沒食子酸酯、 α -萘酚、 β -萘酚等。

作為上述醛類，例如可列舉甲醛、糠醛、苯甲醛、硝基苯甲醛、乙醯醛等。

加成縮合反應時之觸媒雖並非被特別限定者，但例如

於酸觸媒，係使用鹽酸、硝酸、硫酸、蟻酸、草酸、乙酸等。

【0249】尚，藉由使用 *o*-甲酚、將樹脂中之羥基的氫原子取代成其他取代基，或是使用蓬鬆之醛類，可進一層提昇酚醛清漆樹脂的柔軟性。

【0250】酚醛清漆樹脂(D1)的質量平均分子量，於不阻礙本發明之目的的範圍，雖並未特別限定，但較佳為1000以上50000以下。

【0251】

[聚羥基苯乙烯樹脂(D2)]

作為構成聚羥基苯乙烯樹脂(D2)之羥基苯乙烯系化合物，可列舉 *p*-羥基苯乙烯、 α -甲基羥基苯乙烯、 α -乙基羥基苯乙烯等。

進而，聚羥基苯乙烯樹脂(D2)較佳為成為與苯乙烯樹脂之共聚物。作為構成這般的苯乙烯樹脂之苯乙烯系化合物，可列舉苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙基甲基苯、 α -甲基苯乙烯等。

【0252】聚羥基苯乙烯樹脂(D2)的質量平均分子量，於不阻礙本發明之目的的範圍，雖並未特別限定，但較佳為1000以上50000以下。

【0253】

[丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)]

作為丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)，較佳為包含衍生自具有醚鍵之聚合性化合物的構成單位，及衍生自具有羧基之聚

合性化合物的構成單位。

【0254】作為具有上述醚鍵之聚合性化合物，可例示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、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯等之具有醚鍵及酯鍵之(甲基)丙烯酸衍生物等。具有上述醚鍵之聚合性化合物，較佳為2-甲氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯。此等之聚合性化合物，可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0255】作為上述具有羧基之聚合性化合物，可例示丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等之單羧酸類；馬來酸、富馬酸、衣康酸等之二羧酸類；2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基馬來酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸等之具有羧基及酯鍵之化合物；等。具有上述羧基之聚合性化合物，較佳為丙烯酸、甲基丙烯酸。此等之聚合性化合物可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0256】丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)的質量平均分子量，於不阻礙本發明之目的的範圍，雖並未特別限定，但較佳為50000以上800000以下。

【0257】鹼可溶性樹脂(D)的含量，將上述樹脂(B)與鹼可溶性樹脂(D)的合計定為100質量份時，較佳為0質量份以上80質量份以下，更佳為0質量份以上60質量份以

下。藉由將鹼可溶性樹脂(D)的含量定為上述之範圍，有可提昇耐破裂性，可防止顯影時之膜減少的傾向。

【0258】

<酸擴散抑制劑(F)>

正型之感光性組成物為了提昇抗蝕圖型之形狀或感光性樹脂膜的保持安定性等，較佳為進一步含有酸擴散抑制劑(F)。作為酸擴散抑制劑(F)，較佳為含氮化合物(F1)，進而如有必要可含有有機羧酸或磷之含氧酸或是其衍生物(F2)。

【0259】

[含氮化合物(F1)]

作為含氮化合物(F1)，可列舉三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二-n-丙基胺、三-n-丙基胺、三-n-戊基胺、三苄基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基胺、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、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-氧喹啉、吡啶、嘌呤、吡咯啉、哌啶、2,4,6-三(2-吡啶基)-S-三嗪、嗎啉、4-甲基嗎啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮雜二環[2.2.2]

辛烷、吡啶等。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0260】又，亦可將 ADEKASTAB LA-52、ADEKASTAB LA-57、ADEKASTAB LA-63P、ADEKASTAB LA-68、ADEKASTAB LA-72、ADEKASTAB LA-77Y、ADEKASTAB LA-77G、ADEKASTAB LA-81、ADEKASTAB LA-82及 ADEKASTAB LA-87(皆為 ADEKA 公司製)，或 4-羥基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶衍生物等之市售的受阻胺化合物，或 2,6-二苯基吡啶及 2,6-二-*tert*-丁基吡啶等之 2,6-位被羥基等之取代基取代之吡啶，作為含氮化合物(F1)使用。

【0261】含氮化合物(F1)相對於上述樹脂(B)及上述鹼可溶性樹脂(D)的合計質量 100 質量份，通常於 0 質量份以上 5 質量份以下之範圍使用，特佳為於 0 質量份以上 3 質量份以下之範圍使用。

【0262】

[有機羧酸或磷之含氧酸或是其衍生物(F2)]

有機羧酸或磷之含氧酸或是其衍生物(F2)當中，作為有機羧酸，具體而言，適合為丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等，特佳為水楊酸。

【0263】作為磷之含氧酸或其衍生物，可列舉磷酸、磷酸二-*n*-丁基酯、磷酸二苯基酯等之磷酸及如該等之酯的衍生物；磷酸、磷酸二甲基酯、磷酸-二-*n*-丁基酯、苯基磷酸、磷酸二苯基酯、磷酸二苄基酯等之磷酸及如該等

之酯的衍生物；次磷酸、苯基次磷酸等之次磷酸及如該等之酯的衍生物；等。此等當中，特佳為膦酸。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0264】有機羧酸或磷之含氧酸或是其衍生物(F2)相對於上述樹脂(B)及上述鹼可溶性樹脂(D)的合計質量100質量份，通常於0質量份以上5質量份以下之範圍使用，特佳為於0質量份以上3質量份以下之範圍使用。

【0265】又，為了形成並使鹽安定，有機羧酸或磷之含氧酸或是其衍生物(F2)較佳為使用與上述含氮化合物(F1)同等量。

【0266】

<有機溶劑(S)>

感光性組成物含有有機溶劑(S)。而且在本發明，感光性組成物作為有機溶劑(S)，係含有漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和溶劑(S1)不同之溶劑(S2)。

在本發明之製造方法，藉由調製預先於漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)，溶解含硫化合物(C)的溶液即含硫化合物(C)溶液(預混液)，並將此含硫化合物(C)溶液與酸產生劑(A)或溶劑(S2)混合，可製造減低源自含硫化合物(C)之異物的感光性組成物。

【0267】漢森溶解度參數的極性項(藉由雙極子相互作用之能量之項) δ_p ，可用藉由查爾斯·漢森等開發之軟體(軟體名：Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP))

求出。

漢森溶解度參數的極性項 δ_p 較佳為 $12(\text{MPa}^{0.5})$ 以上，更佳為 16 以上 $(\text{MPa}^{0.5})$ 。

【0268】溶劑(S1)的沸點較佳為 180°C 以上，更佳為 200°C 以上。尚，沸點為大氣壓下之沸點。

【0269】作為溶劑(S1)，可列舉 γ -丁內酯(δ_p ： $16.6 \text{ MPa}^{0.5}$ 、沸點： $204 \sim 205^\circ\text{C}$)、二甲基亞砜(δ_p ： $16.4 \text{ MPa}^{0.5}$ 、沸點： 189°C)、N-甲基-2-吡咯烷酮(δ_p ： $12.3 \text{ MPa}^{0.5}$ 、沸點： 202°C)。

【0270】溶劑(S2)的種類於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定，可從自以往即使用在正型之感光性組成物的有機溶劑適當選擇使用。使用自以往使用在正型之感光性組成物的有機溶劑，可成為所期望之感光性組成物。

【0271】作為有機溶劑(S2)之具體例，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等之酮類；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇單乙酸酯之單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚、單苯基醚等之多元醇類及其衍生物；二噁烷等之環式醚類；蟻酸乙酯、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、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、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-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙

酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁烷酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等之酯類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；等。此等可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

【0272】又，作為有機溶劑(S2)之具體例，亦可列舉N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯苯胺(Formanilide)、N-甲基乙醯胺、苄基乙基醚、二己基醚、丙酮基丙酮、異佛爾酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苄基醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、馬來酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、苯基溶纖劑乙酸酯等。

【0273】在感光性組成物，溶劑(S1)的含量相對於溶劑(S1)的質量與溶劑(S2)的質量的合計，較佳為超過0質量%且未滿20質量%，更佳為超過0質量%且未滿10質量%，再更佳為超過0質量%且未滿5質量%。尚，溶劑(S1)的含量相對於溶劑(S1)的質量與溶劑(S2)的質量的合計，為超過0質量%且未滿5質量%之感光性組成物，為本發明之化學增幅型感光性組成物，為新穎之感光性組成物。

【0274】在感光性組成物，有機溶劑(S)的含量，亦即溶劑(S1)的質量與溶劑(S2)的質量的合計，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。將感光性組成物於藉由旋塗法等所得之感光性層的膜厚以成為2 μ m以上般的厚膜用途使用時，有機溶劑(S)係於感光性組成物的固體成分濃度較佳為成為30質量%以上，更佳為成為30質量%以上55質量%以下的範圍使用。

【 0275 】**<其他成分>**

感光性組成物為了提昇可塑性，可進一步含有聚乙烯樹脂。作為聚乙烯樹脂之具體例，可列舉聚氯化乙烯、聚苯乙烯、聚羥基苯乙烯、聚乙酸乙烯、聚乙基苯甲酸、聚乙基甲基醚、聚乙基乙基醚、聚乙基醇、聚乙基吡咯烷酮、聚乙基苯酚及此等之共聚物等。聚乙基樹脂從玻璃轉移點低的點來看，較佳為聚乙基甲基醚。

【 0276 】 感光性組成物可含有路易斯酸性化合物。感光性組成物藉由包含路易斯酸性化合物，容易得到高感度之感光性組成物，使用正型之感光性組成物，更容易形成剖面形狀為矩形之抗蝕圖型。

又，使用感光性組成物形成圖型時，圖型形成時之各步驟所需要時間或各步驟間之所需要時間長的情況下，有難以形成所期望形狀或尺寸的圖型，或顯影性惡化之產生不良影響的情況。惟，藉由於感光性組成物摻合路易斯酸性化合物，可緩和對這般的圖型形狀或顯影性之不良影響，可擴大操作界限(Process margin)。

【 0277 】 於此，所謂路易斯酸性化合物，係意指「具有可接收至少1個電子對之空軌道，發揮作為電子對受體之作用的化合物」。

作為路易斯酸性化合物，若為相當於上述之定義，在本發明領域具有通常知識者，認定為路易斯酸性化合物之化合物，則並未特別限定。作為路易斯酸性化合物，較佳

為使用不符合布氏酸(質子酸)之化合物。

作為路易斯酸性化合物之具體例，可列舉氟化硼、氟化硼之醚錯合物(例如 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 等。Et為乙基，Me為甲基，THF為四氫呋喃)、有機硼化合物(例如硼酸三n-辛酯、硼酸三n-丁酯、硼酸三苯酯及三苯基硼等)、氯化鈦、氯化鋁、溴化鋁、氯化鎂、溴化鎂、氯化銦、三氟乙酸銻、氯化錫、氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅、三氟甲烷磺酸鋅、乙酸鋅、硝酸鋅、四氟硼酸鋅、氯化錳、溴化錳、氯化鎳、溴化鎳、氰化鎳、乙醯丙酮鎳、氯化鎘、溴化鎘、氯化亞錫、溴化亞錫、硫酸亞錫及酒石酸亞錫等。

又，作為路易斯酸性化合物之其他具體例，可列舉稀土類金屬元素之氯化物、溴化物、硫酸鹽、硝酸鹽、羧酸鹽或三氟甲烷磺酸酯、與氯化鈷、氯化亞鐵及氯化釷等。

於此，作為稀土類金屬元素，例如有鐳、鈾、鐳、釷、釷、鎳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳及鎳等。

【0278】由於取得容易，且藉由其添加之效果良好，故路易斯酸性化合物較佳為含有包含元素週期表第13族元素之路易斯酸性化合物。

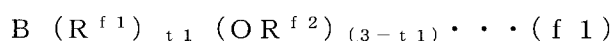
於此，作為元素週期表第13族元素，可列舉硼、鋁、鎂、銦及銻。

於上述之元素週期表第13族元素當中，由於路易斯酸性化合物之取得的容易性，且添加效果特別優異，故較佳為硼。亦即，路易斯酸性化合物較佳為含有包含硼之路易

斯酸性化合物。

【0279】作為包含硼之路易斯酸性化合物，例如可列舉氟化硼、氟化硼之醚錯合物、氯化硼，及溴化硼等之鹵素化硼類，或各種的有機硼化合物。作為包含硼之路易斯酸性化合物，由於路易斯酸性化合物中之鹵素原子的含有比率少，且易將感光性組成物適用在要求低鹵素含量的用途，故較佳為有機硼化合物。

【0280】作為有機硼化合物之較佳之例，可列舉下述式(f1)表示之硼化合物。



(式(f1)中， R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立為碳原子數1以上20以下之烴基，前述烴基可具有1以上之取代基， $t1$ 為0以上3以下之整數， R^{f1} 為複數存在時，複數個 R^{f1} 當中之2個可互相鍵結形成環， OR^{f2} 為複數存在時，複數個 OR^{f2} 當中之2個可互相鍵結形成環)。

感光性組成物較佳為包含上述式(f1)表示之硼化合物的1種以上作為路易斯酸性化合物。

【0281】在式(f1)， R^{f1} 及 R^{f2} 為烴基時，該烴基的碳原子數為1以上20以下。作為碳原子數1以上20以下之烴基，可為脂肪族烴基，亦可為芳香族烴基，亦可為包含脂肪族基與芳香族基的組合而成之烴基。

作為碳原子數1以上20以下之烴基，較佳為飽和脂肪族烴基或芳香族烴基。作為 R^{f1} 及 R^{f2} 之烴基的碳原子數，較佳為1以上10以下。烴基為脂肪族烴基時，其碳原子數

更佳為1以上6以下，特佳為1以上4以下。

作為 R^{f1} 及 R^{f2} 之烴基可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基，較佳為飽和烴基。

作為 R^{f1} 及 R^{f2} 之烴基為脂肪族烴基時，該脂肪族烴基可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀，亦可為環狀，亦可為此等之構造的組合。

【0282】作為芳香族烴基之合適的具體例，可列舉苯基、萘-1-基、萘-2-基、4-苯基苯基、3-苯基苯基及2-苯基苯基。此等當中，較佳為苯基。

【0283】作為飽和脂肪族烴基，較佳為烷基。作為烷基之合適的具體例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、2-乙基己基、*n*-壬基及*n*-癸基。

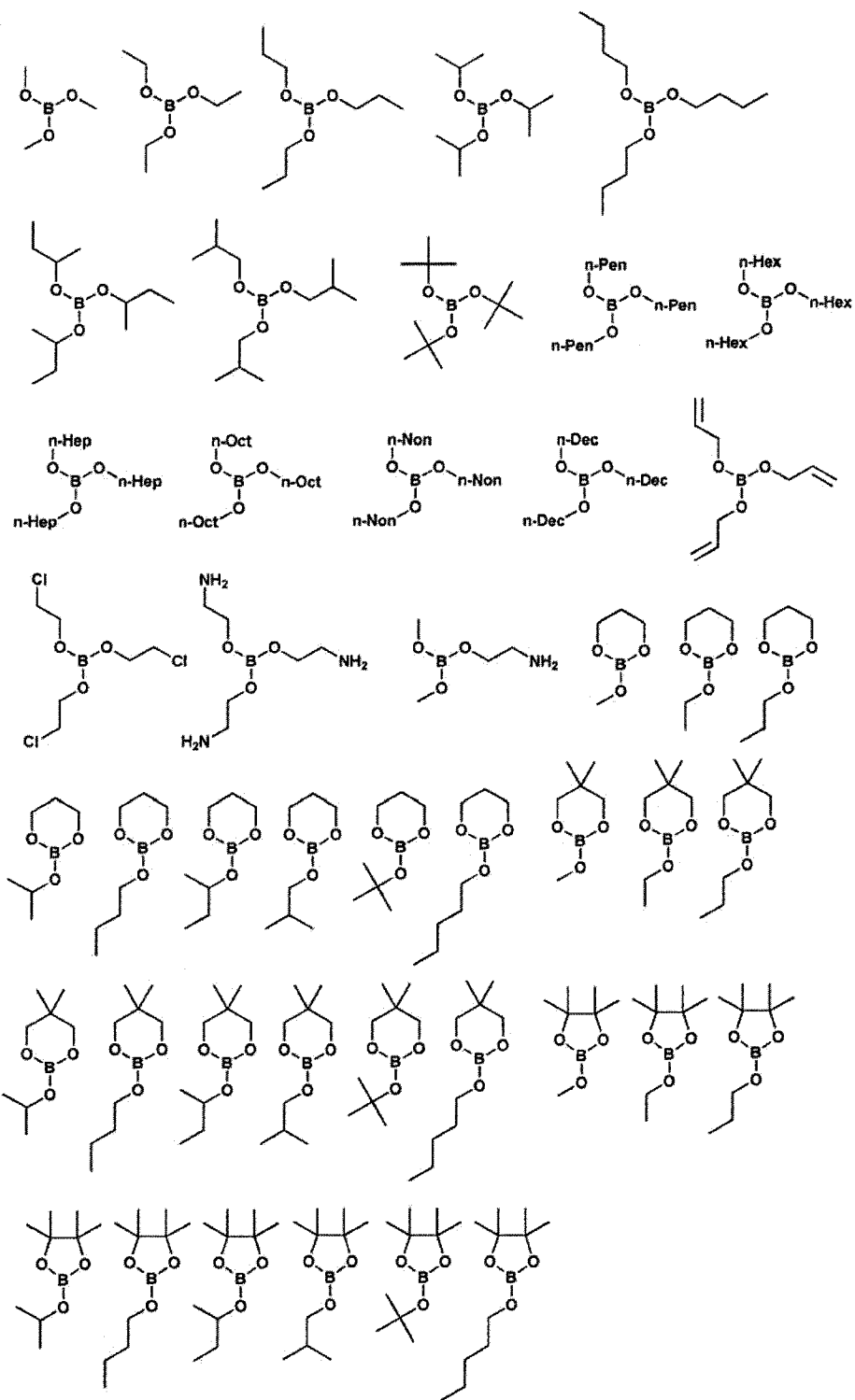
【0284】作為 R^{f1} 及 R^{f2} 之烴基可具有1以上之取代基。作為取代基之例，可列舉鹵素原子、烴基、芳烴基、烷氧基、環烷基氧基、芳氧基、芳烷基氧基、烷硫基、環烷硫基、芳硫基、芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯硫基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、芳氧基羰基、胺基、*N*-單取代胺基、*N,N*-二取代胺基、胺甲醯基(-CO-NH₂)、*N*-單取代胺甲醯基(carbamoyl)、*N,N*-二取代胺甲醯基、硝基及氰基等。

取代基的碳原子數於不阻礙本發明之目的的範圍，雖並未特別限定，但較佳為1以上10以下，更佳為1以上6以下。

【0285】作為上述式(f1)表示之有機硼化合物的合適之具體例，可列舉下述之化合物。尚，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。

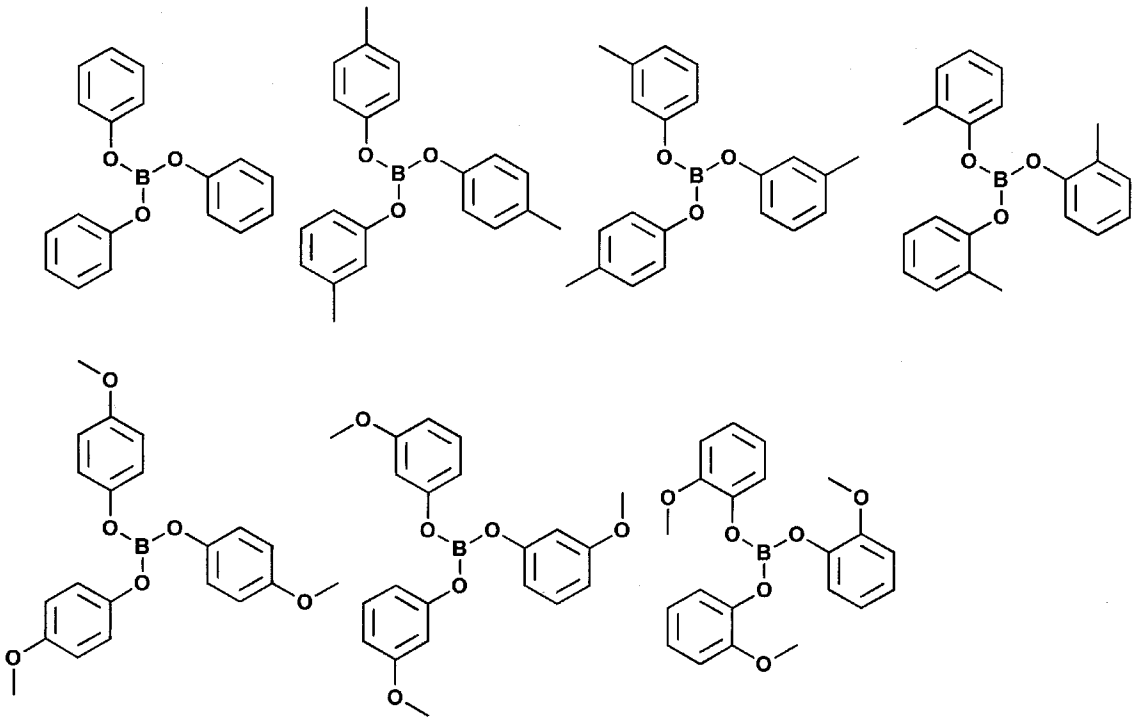
【0286】

【化 4 1】



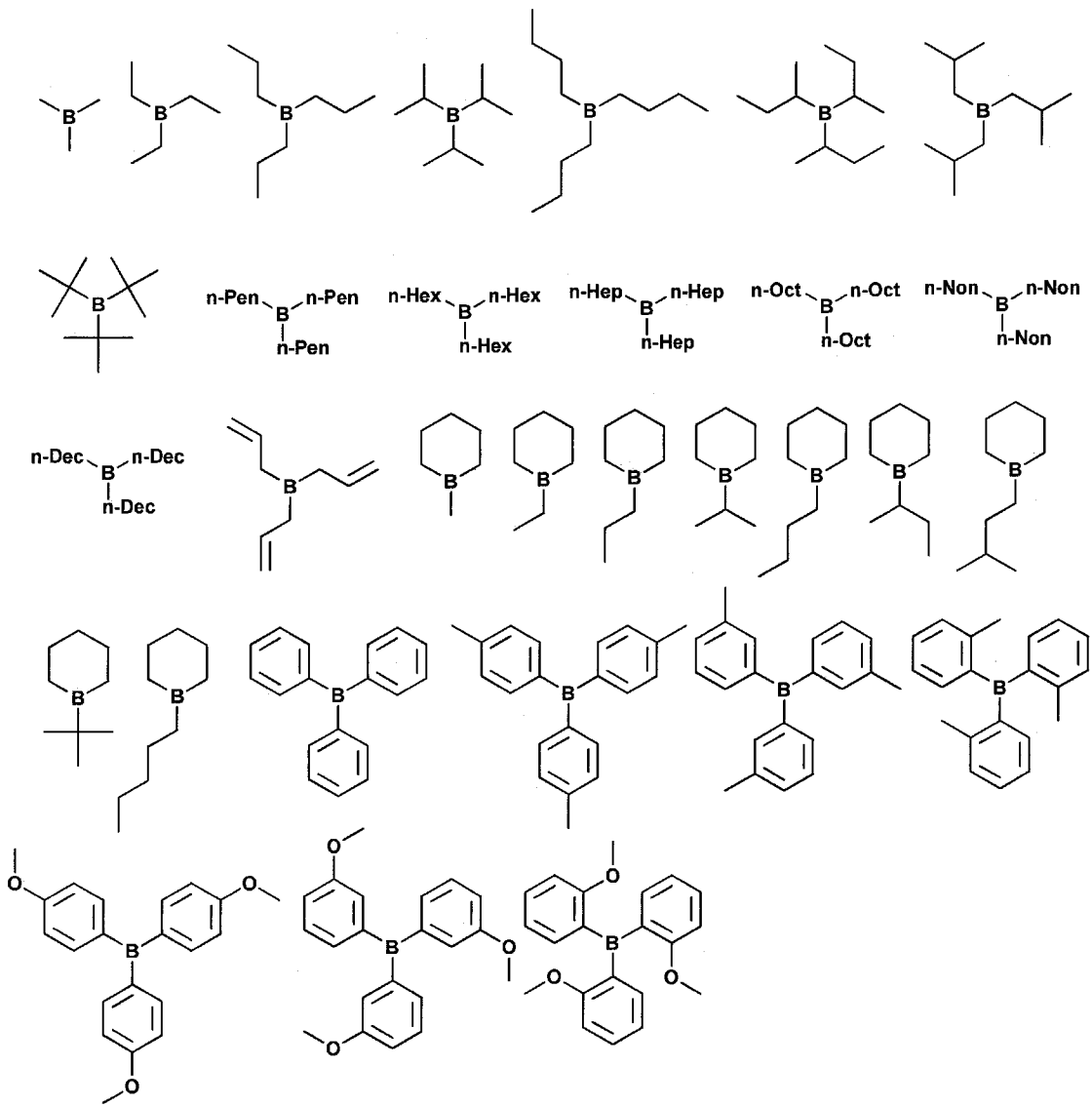
【 0287 】

【化 4 2】



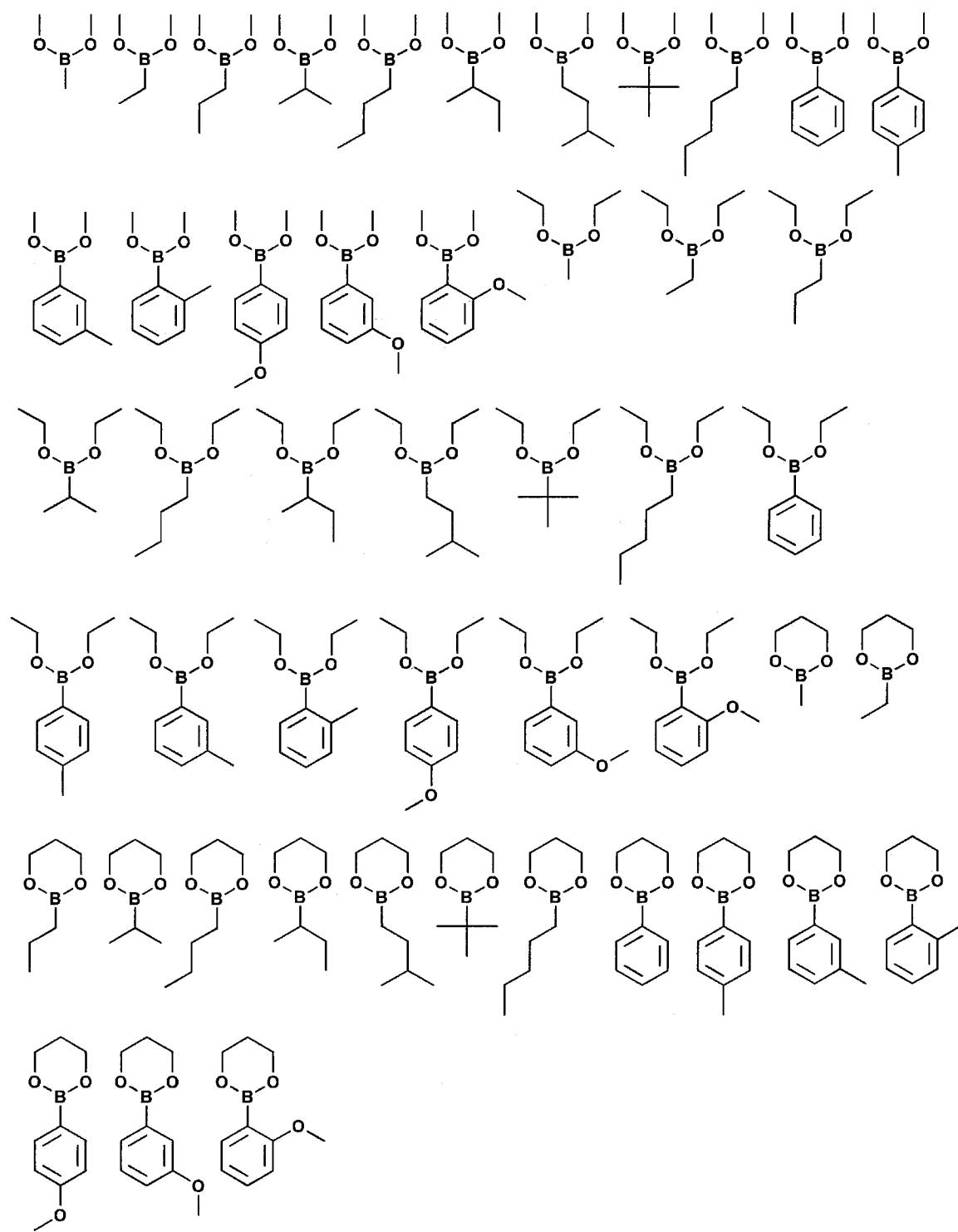
【 0288】

【化 4 3】



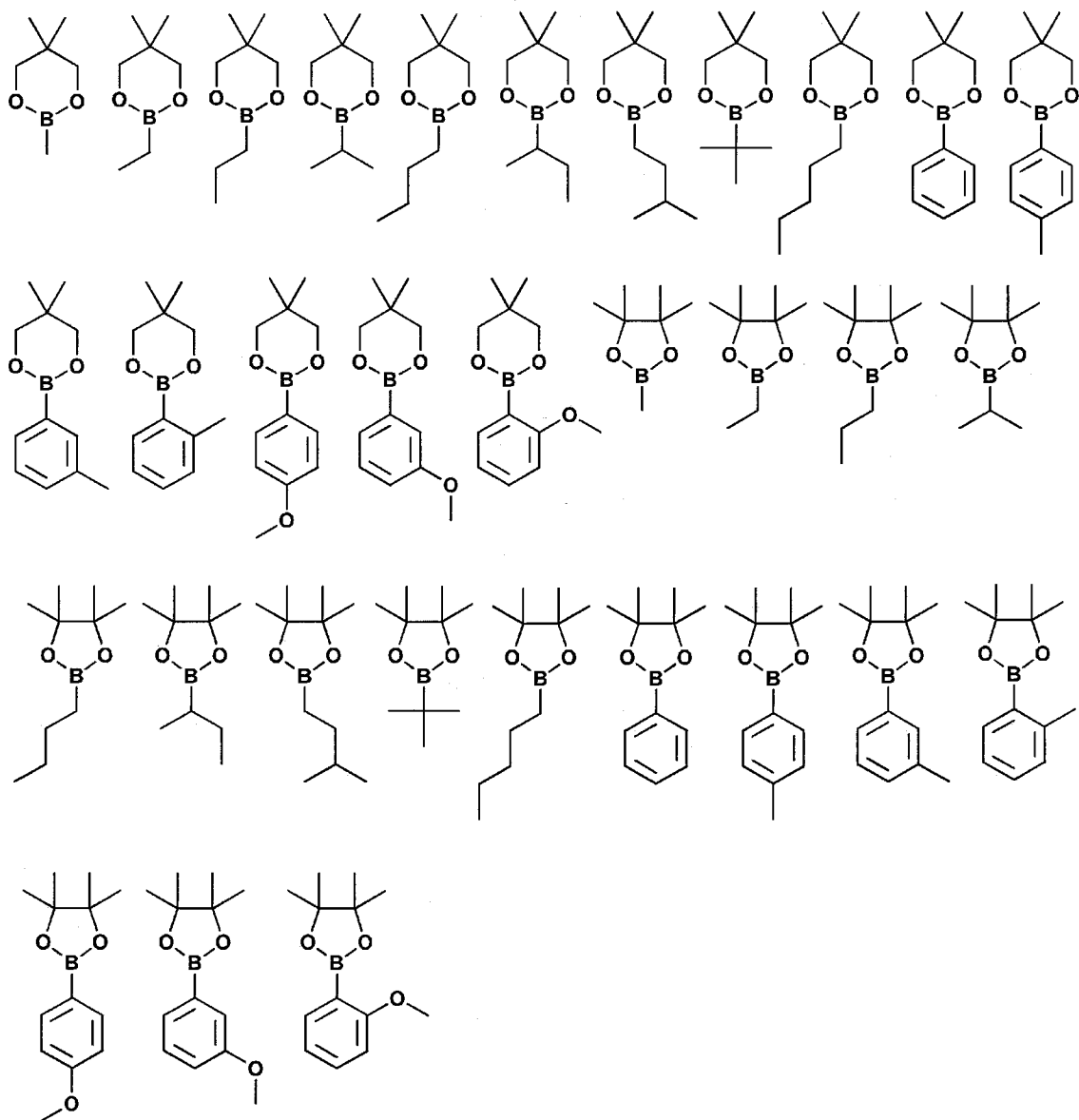
【 0289】

【化 4 4】



【 0290】

【化 4 5】



【0291】 路易斯酸性化合物相對於上述樹脂(B)及上述鹼可溶性樹脂(D)的合計質量100質量份，較佳為於0.01質量份以上5質量份以下之範圍使用，更佳為於0.01質量份以上3質量份以下之範圍使用，再更佳為於0.05質量份以上2質量份以下之範圍使用。

【0292】又，將感光性組成物使用在成為鍍敷造形物形成用之鑄模的圖型之形成時，為了提昇使用感光性組成

物所形成之鑄模與金屬基板的接著性，感光性組成物可進一步含有接著輔助劑。

【0293】又，感光性組成物為了提昇塗佈性、消泡性、整平性等，可進一步含有界面活性劑。作為界面活性劑，較佳為使用例如氟系界面活性劑或聚矽氧系界面活性劑。

作為氟系界面活性劑之具體例，雖可列舉BM-1000、BM-1100(皆為BMChemie公司製)、MEGAFACF142D、MEGAFACF172、MEGAFACF173、MEGAFACF183(皆為大日本油墨化學工業公司製)、FLUORAD FC-135、FLUORAD FC-170C、FLUORAD FC-430、FLUORAD FC-431(皆為住友3M公司製)、Surflon S-112、Surflon S-113、Surflon S-131、Surflon S-141、Surflon S-145(皆為旭硝子公司製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428(皆為東麗聚矽氧公司製)等之市售之氟系界面活性劑，但並非被限定於此等。

作為聚矽氧系界面活性劑，可優選使用未改性聚矽氧系界面活性劑、聚醚改性聚矽氧系界面活性劑、聚酯改性聚矽氧系界面活性劑、烷基改性聚矽氧系界面活性劑、芳烷基改性聚矽氧系界面活性劑及反應性聚矽氧系界面活性劑等。

作為聚矽氧系界面活性劑，可使用市售之聚矽氧系界面活性劑。作為市售之聚矽氧系界面活性劑之具體例，可列舉Paintad M(東麗·陶氏康寧公司製)、Topeka K1000、

Topeka K2000、Topeka K5000(皆為高千穗產業公司製)、XL-121(聚醚改性聚矽氧系界面活性劑、Clariant公司製)、BYK-310(聚酯改性聚矽氧系界面活性劑、BYK-Chemie公司製)等。

【0294】又，感光性組成物為了進行對於顯影液之溶解性的微調整，可進一步含有酸或酸酐。

【0295】作為酸及酸酐之具體例，可列舉乙酸、丙酸、n-丁酸、異丁酸、n-吉草酸、異吉草酸、苯甲酸、桂皮酸等之單羧酸類；乳酸、2-羥基丁酸、3-羥基丁酸、水楊酸、m-羥基苯甲酸、p-羥基苯甲酸、2-羥基桂皮酸、3-羥基桂皮酸、4-羥基桂皮酸、5-羥基間苯二甲酸、環丁酸等之羥基單羧酸類；草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、馬來酸、衣康酸、六氫鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,2,4-環己烷三羧酸、丁烷四羧酸、偏苯三酸、均苯四酸、環戊烷四羧酸、丁烷四羧酸、1,2,5,8-萘四羧酸等之多元羧酸類；衣康酸酐、琥珀酸酐、檸康酸酐、十二烯基琥珀酸酐、丙三羧酸酐、馬來酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、腐植酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸酐、環戊烷四羧酸二酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇雙偏苯三酸酐、甘油參偏苯三酸酐等之酸酐；等。

【0296】又，感光性組成物為了提昇感度，可進一步含有周知之增感劑。

【 0297】**<製造方法>**

於本發明之感光性組成物之製造方法，製造上述感光性組成物。而且，感光性組成物之製造方法，其特徵為具有將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，及混合含硫化合物(C)溶液、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)之步驟。

【 0298】 於將含硫化合物(C)溶解在溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，可溶解含硫化合物(C)即可。作為溶解含硫化合物(C)之溶劑，可僅使用溶劑(S1)，又，亦可與溶劑(S1)一起使用溶劑(S2)。溶解含硫化合物(C)之溶劑，亦即包含含硫化合物(C)溶液之溶劑中之溶劑(S1)的含量，相對於溶劑(S1)及溶劑(S2)的合計，較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，再更佳為85質量%以上，特佳為100質量%。

尚，於此步驟所得之含硫化合物(C)溶液為本發明之化學增幅型感光性組成物調製用預混液。

【 0299】 接著，混合所得之含硫化合物(C)溶液(化學增幅型感光性組成物調製用預混液)、與酸產生劑(A)、與溶劑(S2)。又，亦混合樹脂(B)或鹼可溶性樹脂(D)等之如有必要而含有之成分。

混合此等之順序並未特別限定，例如可同時混合含硫化合物(C)溶液與酸產生劑(A)與溶劑(S2)，又，亦可混合含硫化合物(C)溶液與溶劑(S2)後，再混合酸產生劑(A)。

【0300】如此，在本發明，由於將含硫化合物(C)預先溶解在特定之溶劑(S1)，作為含硫化合物(C)溶液，將此含硫化合物(C)溶液與酸產生劑(A)與溶劑(S2)混合，所得之感光性組成物不會產生含硫化合物(C)之溶解殘餘。又，由於將含硫化合物(C)溶解在特定之溶劑(S1)，然後即使與其他成分混合，亦難析出含硫化合物(C)。因此，無論是否含有於室溫為固體之含硫化合物(C)，都成為減低源自含硫化合物之異物的感光性組成物。

藉由使用減低異物之感光性組成物，可形成減低異物之抗蝕圖型。

而且，將減低異物之抗蝕圖型作為用以形成鍍敷造形物之鑄模或蝕刻遮罩使用時，可形成所期望形狀之鍍敷造形物或蝕刻形成物。

又，即使過濾感光性組成物，由於溶解含硫化合物(C)，無法藉由過濾去除，沒有減低感光性組成物中之含硫化合物(C)的含量的懸念。

【0301】又，由於使用特定之溶劑(S1)，可短時間溶解含硫化合物(C)，故亦可縮短製造時間。

【0302】另一方面，如專利文獻3～5，不用預先將含硫化合物製成溶液直接粉體混合時，含硫化合物不溶解。因此，源自所得之感光性組成物的含硫化合物的異物大量產生，導致於使用感光性組成物所形成之抗蝕圖型大量產生異物。

【0303】混合各成分之方法並未特別限定，用通常之

方法混合、攪拌等即可。作為可將上述之各成分使用在混合、攪拌時之裝置，可列舉溶解器、均質機、3輥研磨機等。均一混合上述之各成分後，可將所得之混合物進一步使用網孔、膜過濾器等過濾。

於過濾前之狀態有源自含硫化合物(C)的異物時，藉由過濾去除源自含硫化合物(C)的異物，有減低感光性組成物中之含硫化合物(C)的含量的懸念。惟，在本發明，由於將含硫化合物(C)溶解在特定溶劑(S1)，故含硫化合物(C)難以藉由過濾去除。據此，即使是過濾感光性組成物的情況下，亦難以減低含硫化合物(C)的含量，而得到所期望含硫化合物(C)的效果。

【0304】

＜＜感光性乾薄膜之製造方法＞＞

感光性乾薄膜係具有基材薄膜、與形成在該基材薄膜的表面之感光性層，且感光性層係包含前述之感光性組成物而成者。

【0305】作為基材薄膜，較佳為具有光透過性者。具體而言，雖可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等，但以光透過性及破斷強度的平衡優異的點來看，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜。

【0306】藉由於基材薄膜上塗佈前述之感光性組成物，形成感光性層，來製造感光性乾薄膜。

於基材薄膜上形成感光性層時，係使用塗抹器、棒塗

機、線棒塗佈機、輥塗機、幕塗機等，以於基材薄膜上乾燥後之膜厚較佳為成為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，更佳為成為 $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，特佳為成為 $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的方式，塗佈感光性組成物並使其乾燥。

【0307】感光性乾薄膜可於感光性層之上進一步具有保護薄膜。作為此保護薄膜，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等。

【0308】

《圖型化的抗蝕膜及附鑄模之基板之製造方法》

使用上述說明之感光性組成物，於基板上形成圖型化的抗蝕膜之方法，並未特別限定。該圖型化的抗蝕膜適合作為用以形成絕緣膜、蝕刻遮罩及鍍敷造形物之鑄模等使用。

作為合適之方法，可列舉包含：

於基板上層合包含感光性組成物而成之感光性層之層合步驟、與

於感光性層，位置選擇性照射活性光線或放射線並曝光之曝光步驟、與

顯影曝光後之感光性層之顯影步驟的圖型化的抗蝕膜之製造方法。

具備用以形成鍍敷造形物之鑄模的附鑄模之基板之製造方法，除了具有於具有金屬表面之基板的金屬表面上，層合感光性層之步驟、與在顯影步驟，藉由顯影製作用以形成鍍敷造形物之鑄模之外，係與圖型化的抗蝕膜之製造

方法相同。

【0309】作為層合感光性層之基板，並未特別限定，可使用以往公知者，例如可例示電子零件用之基板，或於此形成指定之配線圖型者等。作為基板，亦可使用矽基板或玻璃基板等。

製造具備用以形成鍍敷造形物之鑄模的附鑄模之基板時，作為基板，係使用具有金屬表面之基板。作為構成金屬表面之金屬種，較佳為銅、金、鋁，更佳為銅。

於具有金屬表面之基板上，形成抗蝕圖型時，雖容易產生腳印(Footing)等之剖面形狀之問題，但上述感光性組成物由於包含含硫化合物(C)，可抑制腳印等之剖面形狀之問題的發生，並可形成具有所期望之剖面形狀的抗蝕圖型。又，上述感光性組成物由於減低源自含硫化合物(C)之異物的量，故可形成所期望形狀之抗蝕圖型。又，上述感光性組成物由於難以藉由過濾去除含硫化合物(C)，而得到所期望之含硫化合物(C)的效果。

【0310】感光性層例如係如以下般進行，層合在基板上。亦即，藉由將液狀之感光性組成物塗佈在基板上，並由加熱去除溶媒，而形成所期望膜厚之感光性層。感光性層的厚度只要可將抗蝕圖型以所期望的膜厚形成，則並未特別限定。感光性層的膜厚雖並未特別限定，但較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下。

膜厚的上限值，例如可為 $100\mu\text{m}$ 以下。膜厚的下限

值，例如可為 $1\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $3\mu\text{m}$ 以上。

【0311】作為對基板上之感光性組成物的塗佈方法，可採用旋塗法、狹縫塗佈法、輥塗法、絲網印刷法、塗抹器法等之方法。較佳為對於感光性層進行預烤。預烤條件雖因感光性組成物中之各成分的種類、摻合比例、塗佈膜厚等而異，但通常為 70°C 以上 200°C 以下，較佳為 80°C 以上 150°C 以下，為2分鐘以上120分鐘以下左右。

【0312】對於如上述般進行所形成之感光性層，透過指定圖型之遮罩，選擇性照射(曝光)活性光線或放射線，例如波長為 300nm 以上 500nm 以下之紫外線或可見光線。

【0313】作為放射線之線源，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氬氣雷射等。又，放射線中係包含微波、紅外線、可見光線、紫外線、X光、 γ 線、電子束、陽子束、中性子束、離子束等。放射線照射量雖因感光性組成物的組成或感光性層的膜厚等而異，但例如使用超高壓水銀燈時，為 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。又，於放射線為了產生酸，故包含使酸產生劑(A)活性化之光線。

【0314】曝光後，藉由使用公知之方法，加熱感光性層，促進酸之擴散，在感光性樹脂膜中之曝光的部分，使對於感光性層之鹼顯影液等之顯影液的溶解性變化。

【0315】接著，藉由將曝光的感光性層依據以往所知悉之方法進行顯影，溶解、去除不要的部分，而形成用以形成指定之抗蝕圖型或鍍敷造形物的鑄模。此時，作為顯

影液，係使用鹼性水溶液。

【0316】作為顯影液，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、*n*-丙基胺、二乙基胺、二-*n*-丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜二環[5,4,0]-7-十一碳烯、1,5-二氮雜二環[4,3,0]-5-壬烷等之鹼類的水溶液。又，亦可將於上述鹼類之水溶液適當量添加甲醇、乙醇等之水溶性有機溶媒或界面活性劑的水溶液作為顯影液使用。

又，亦可藉由感光性組成物的組成，適用藉由有機溶劑之顯影。

【0317】顯影時間雖因感光性組成物的組成或感光性層的膜厚等而異，但通常為1分鐘以上30分鐘以下之間。顯影方法可為液體填充法、浸漬法、槳法、噴霧顯影法等之任一種。

【0318】顯影後，將流水洗淨於30秒以上90秒以下之間進行，並使用氣槍或烤箱等進行乾燥。如此進行，於具有金屬表面之基板的金屬表面上，形成圖型化成所期望形狀的抗蝕圖型。又，如此進行，可於基板的金屬表面上，製造具備抗蝕圖型之基板。

【0319】

＜＜鍍敷造形物之製造方法＞＞

藉由於以上述之方法形成之附鑄模之基板的鑄模中之

非抗蝕部(以顯影液去除的部分)，由鍍敷嵌入金屬等之導體，可形成例如凸塊及金屬柱等之連接終端，或如Cu再配線之鍍敷造形物。尚，鍍敷處理方法並未特限制，可採用自以往公知之各種方法。作為鍍敷液，特別適合使用鍍錫(Solder plating)、鍍銅、鍍金、鍍鎳液。殘餘之鑄模最後依據常法，使用剝離液等去除。

[實施例]

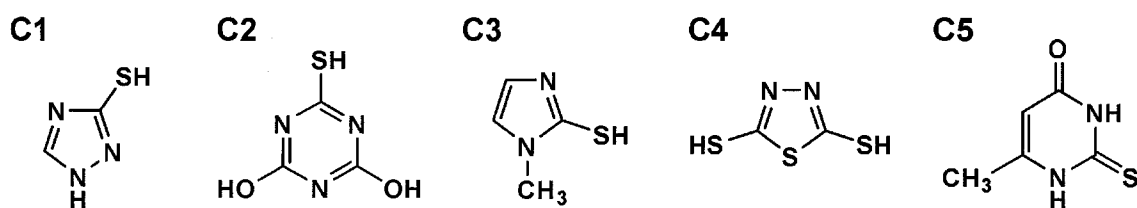
【0320】以下，雖將本發明藉由實施例進一步詳細說明，但本發明並非被限定於此等之實施例。

【0321】

[實施例1～29及比較例1～29]

於實施例1～29及比較例1～29，使用下述式之化合物C1～C5作為含硫化合物(C)。

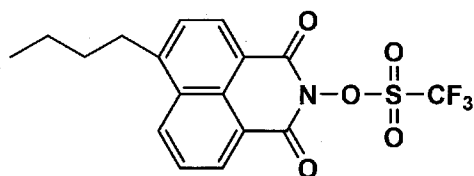
【化46】



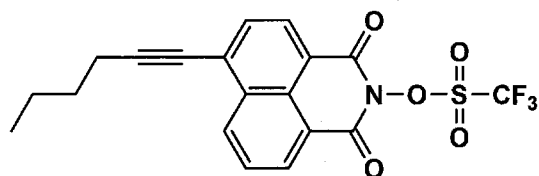
【0322】於實施例1～29及比較例1～29，使用下述式之PAG-A1～PAG-A4作為酸產生劑(A)。

【化 4 7】

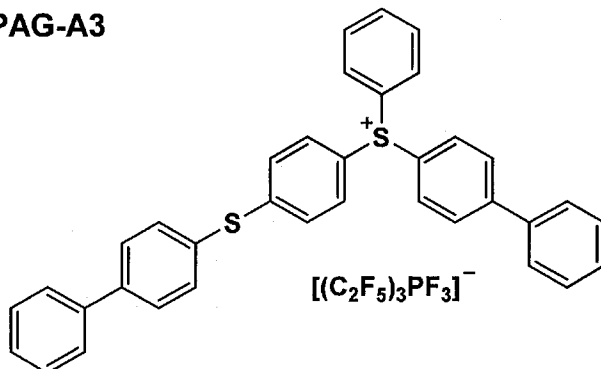
PAG-A1



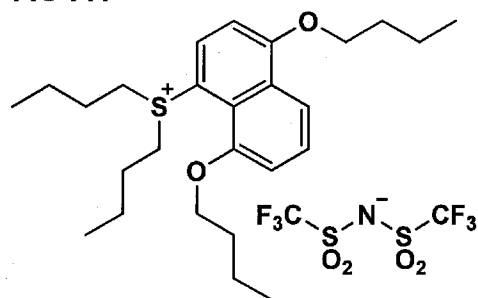
PAG A-2



PAG-A3



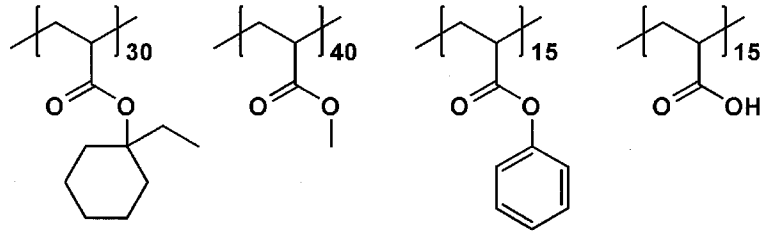
PAG-A4



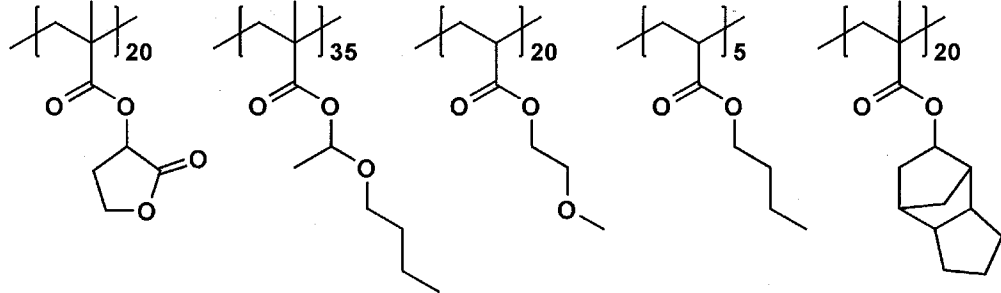
【0323】於實施例 1～29 及比較例 1～29，作為藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(樹脂(B))，係使用以下之 Resin-A1～Resin-A5。在下述構造式之各構成單位中之括弧的右下之數字表示各樹脂中之構成單位的含量(質量%)。樹脂 Resin-A1 之質量平均分子量 Mw 為 40,000，分散度 (Mw/Mn) 為 2.6。樹脂 Resin-A2 之質量平均分子量 Mw 為 40,000，分散度 (Mw/Mn) 為 2.6。樹脂 Resin-A3 之數平均分子量 Mn 為 98,000。樹脂 Resin-A4 之數平均分子量 Mn 為 98,000。樹脂 Resin-A5 之數平均分子量 Mn 為 98,000。

【化 4 8】

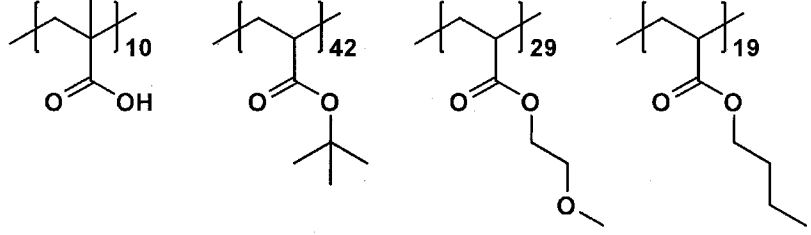
Resin-A1



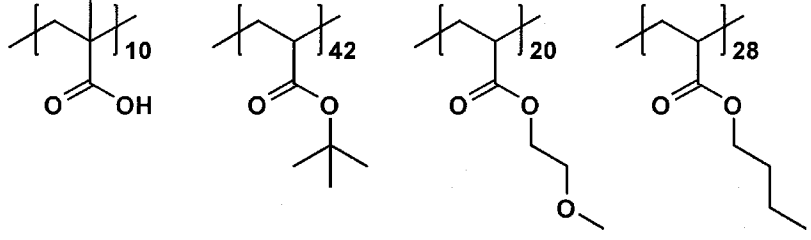
Resin-A2



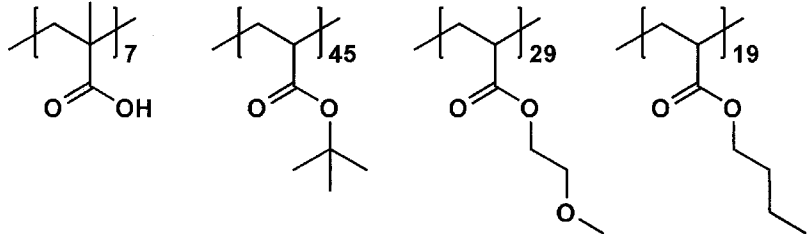
Resin-A3



Resin-A4



Resin-A5

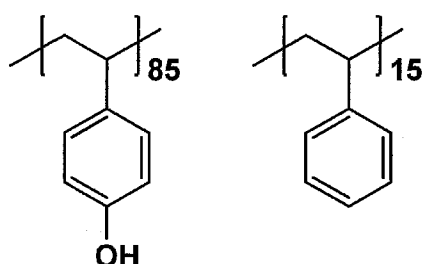


【0324】於實施例 1～29 及比較例 1～29，作為鹼可溶性樹脂(D)，係使用以下之 Resin-B1(聚羥基苯乙烯樹脂)及 Resin-C(酚醛清漆樹脂(m-甲酚單獨縮合物))。在下述構造

式之各構成單位中之括弧的右下之數字表示各樹脂中之構成單位的含量(質量%)。樹脂 Resin-B1 之質量平均分子量(M_w)為 2500，分散度(M_w/M_n)為 2.4。Resin-C 之質量平均分子量(M_w)為 8000。

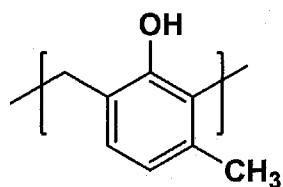
【化 49】

Resin B1



【化 50】

Resin-C



【0325】使用以下之 Amine-1～Amine-3 作為酸擴散抑制劑(F)。

Amine-1：ADEKASTAB LA-63P(ADEKA公司製)

Amine-2：二苯基吡啶

Amine-3：三苯基吡啶

【0326】

(實施例 1～27)

分別得到將表 1 及表 2 所記載之含硫化合物(C)以成為 1 質量%的方式溶解之 γ 丁內酯(GBL)溶液(預混液)。以目視

確認含硫化合物(C)完全溶解。

又，分別將表1及表2所記載之種類及量之酸產生劑(A)、樹脂(B)、鹼可溶性樹脂(D)及酸擴散抑制劑(F)、與界面活性劑(BYK310、BYK-Chemie公司製)0.05質量份，以固體成分濃度成為53質量%的方式，溶解在3-甲氧基丁基乙酸酯(MA、 δ_p ：4.1MPa^{0.5}、沸點：172℃)後，並以孔徑1 μ m之膜過濾器過濾。

對於過濾後之溶解液，藉由將 γ 丁內酯溶液(預混液)以含硫化合物(C)成為表1及表2所記載之值的方式添加，並攪拌30分鐘後，靜置4小時，而得到實施例1～27之正型之化學增幅型感光性組成物。

【0327】

(實施例28)

除了取代 γ 丁內酯，改使用二甲基亞砷(DMSO)之外，其他與實施例1進行同樣的操作，而得到實施例28之正型之化學增幅型感光性組成物。

【0328】

(實施例29)

除了取代 γ 丁內酯，改使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)之外，其他與實施例1進行同樣的操作，而得到實施例29之正型之化學增幅型感光性組成物。

【0329】

(比較例1～27)

分別將表3及表4所記載之種類及量之酸產生劑(A)、

樹脂(B)、鹼可溶性樹脂(D)及酸擴散抑制劑(F)、與界面活性劑(BYK310、BYK-Chemie公司製)0.05質量份，以固體成分濃度成為53質量%的方式，溶解在3-甲氧基丁基乙酸酯(MA)後，並以孔徑 $1\mu\text{m}$ 之膜過濾器過濾。

對於過濾後之溶解液，藉由將含硫化合物(C)以含硫化合物(C)成為表3及4所記載之值的方式添加，並攪拌30分鐘後，靜置4小時，而得到比較例1~27之正型之化學增幅型感光性組成物。

【0330】

(比較例28)

除了取代 γ 丁內酯，改使用甲基乙基酮(MEK、 δp ： $9.0\text{MPa}^{0.5}$ 、沸點： 80°C)之外，其他與實施例1進行同樣的操作，而得到比較例28之正型之化學增幅型感光性組成物。

以含硫化合物(C)成為1質量%的方式溶解之甲基乙基酮溶液(預混液)，係未溶解含硫化合物(C)之懸濁液，又，所得之正型之化學增幅型感光性組成物亦為懸濁液。

【0331】

(比較例29)

除了取代 γ 丁內酯，改使用3-甲氧基丁基乙酸酯(MA)之外，其他與實施例1進行同樣的操作，而得到比較例29之正型之化學增幅型感光性組成物。

以含硫化合物(C)成為1質量%的方式溶解之3-甲氧基丁基乙酸酯溶液(預混液)，係未溶解含硫化合物(C)之懸濁

液，又，所得之正型之化學增幅型感光性組成物亦為懸濁液。

【0332】使用所得之正型之化學增幅型感光性組成物，依據以下之方法評估。將評估結果記於表1～4。

【0333】

[異物之評估]

準備於直徑8英吋之矽基板的表面設置藉由濺鍍之銅層的基板，並將實施例及比較例之正型之化學增幅型感光性組成物塗佈在此基板之銅層上，形成膜厚 $55\mu\text{m}$ 之感光性層(化學增幅型感光性組成物的塗膜)。接著，將感光性層於 130°C 預烤5分鐘。預烤後，使用線寬 $2.0\mu\text{m}$ 空間寬 $2.0\mu\text{m}$ 之線和空間圖型之遮罩與Canon PLA501F

Hardcontact(佳能股份有限公司製)，將指定尺寸之圖型以可形成之最低曝光量之1.2倍的曝光量，並以波長 365nm 之紫外線進行圖型曝光。接著，將基板載置在熱板上，於 90°C 進行1.5分鐘之曝光後加熱(PEB)。然後，將四甲基氫氧化銨(TMAH)之2.38重量%水溶液(顯影液、NMD-3、東京應化工業股份有限公司製)滴下在曝光的感光性層後，於 23°C 靜置30秒之操作合計重複進行3次。然後，於流水洗淨(清洗)抗蝕圖型表面後，進行吹氮氣，而得到抗蝕圖型。

針對所得之抗蝕圖型(線和空間圖型)，隨機將50點以光學顯微鏡(倍率：10倍)觀察，確認異物(含硫化合物(C)之溶解殘餘)的有無。觀察到之異物為3個以下的情況評估

為◎，觀察到之異物為4個以上9個以下的情況評估為○，觀察到之異物為10個以上19個以下的情況評估為x，觀察到之異物為20個以上的情况評估為xx。尚，觀察到之異物為10μm以上1mm以下之尺寸。又，由於在含硫化合物(C)之添加前過濾，故認為觀察到之異物，僅有源自含硫化合物(C)者。

【 0334】

[表1]

	酸產生劑 (A)	樹脂(B)及 鹼可溶性樹脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸擴散抑制劑 (F)	溶劑 (S 1)	評估
	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類	異物
實施例 1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	GBL	◎
實施例 2			C2/0.1			◎
實施例 3			C3/0.1			◎
實施例 4			C4/0.1			◎
實施例 5			C5/0.1			◎
實施例 6			C1/0.03			◎
實施例 7			C2/0.03			◎
實施例 8			C1/0.3			◎
實施例 9			C2/0.3			◎
實施例 10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5		◎
實施例 11			C2/0.1			◎
實施例 12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1		◎
實施例 13			C2/0.1			◎
實施例 14	PAG-A4/1.5		C1/0.1			◎
實施例 15			C2/0.1			◎

【 0335】

[表2]

	酸產生劑 (A)	樹脂(B)及鹼可溶性樹脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸擴散抑制劑 (F)	溶劑 (S 1)	評估
	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類	異物
實施例 16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	GBL	◎
實施例 17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
實施例 18		Resin-A2/40	C1/0.1			◎
實施例 19		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
實施例 20		Resin-A3/40	C1/0.1			◎
實施例 21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
實施例 22		Resin-A4/40	C1/0.1			◎
實施例 23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
實施例 24		Resin-A5/40	C1/0.1			◎
實施例 25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			◎
實施例 26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1		◎
實施例 27			C2/0.1	Amine-3/0.1		◎
實施例 28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	DMSO	◎
實施例 29		Resin-B1/20 Resin-C/40			NMP	◎

【 0336 】

[表3]

	酸產生劑 (A)	樹脂(B)及 鹼可溶性樹脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸擴散抑制劑 (F)	評估	
	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	異物	
比較例 1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	××	
比較例 2			C2/0.1		××	
比較例 3			C3/0.1		××	
比較例 4			C4/0.1		××	
比較例 5			C5/0.1		××	
比較例 6			C1/0.03		××	
比較例 7			C2/0.03		××	
比較例 8			C1/0.3		××	
比較例 9			C2/0.3		××	
比較例 10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5	××	
比較例 11			C2/0.1		××	
比較例 12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1	××	
比較例 13			C2/0.1		××	
比較例 14	PAG-A4/1.5		C1/0.1		××	
比較例 15			C2/0.1		××	

【 0337】

[表4]

	酸產生劑 (A)	樹脂(B)及 鹼可溶性樹脂 (D)	含硫化合物 (C)	酸擴散抑制劑 (F)	評估
	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	種類／質量份	異物
比較例 16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	××
比較例 17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例 18		Resin-A2/40	C1/0.1		××
比較例 19		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例 20		Resin-A3/40	C1/0.1		××
比較例 21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例 22		Resin-A4/40	C1/0.1		××
比較例 23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例 24		Resin-A5/40	C1/0.1		××
比較例 25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		××
比較例 26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1	××
比較例 27			C2/0.1	Amine-3/0.1	××
比較例 28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	×
比較例 29		Resin-B1/20 Resin-C/40			×

【0338】根據實施例1～29，瞭解到將於室溫為固體之含硫化合物(C)，預先溶解在漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為10(MPa^{0.5})以上之溶劑(S1)後，與其他成分混合之化學增幅型感光性組成物，在所形成之抗蝕圖型異物少。又，由於在所形成之抗蝕圖型異物少。故實施例1～29之化學增幅型感光性組成物係異物少。

【0339】另一方面，根據比較例1～29，瞭解到將於室溫為固體之含硫化合物(C)，直接添加粉體(固體)之比較例1～27之化學增幅型感光性組成物，或預先溶解在漢森

溶解度參數的極性項 δ_p 未滿 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 之溶劑後，與其他成分混合之比較例 28 及 29 之化學增幅型感光性組成物，係所形成之抗蝕膜的異物多。

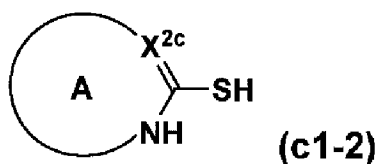
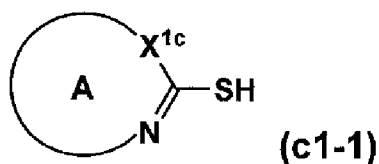
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種化學增幅型感光性組成物之製造方法，其係含有：藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter)之極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和前述溶劑(S1)不同之溶劑(S2)的化學增幅型感光性組成物之製造方法，其特徵為具有：

將前述含硫化合物(C)溶解在前述溶劑(S1)，調製含硫化合物(C)溶液之步驟，及

混合前述含硫化合物(C)溶液、與前述酸產生劑(A)、與前述溶劑(S2)之步驟。

【請求項 2】如請求項 1 之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，含硫化合物(C)係包含選自下述式(c1-1)或(c1-2)表示之化合物，及其互變異構物(Tautomer)以及下述式(c2)表示之化合物中之至少 1 種，



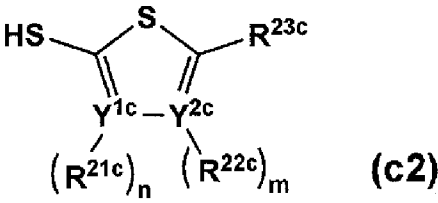
(式(c1-1)及(c1-2)中，

環 A 係環構成原子數為 4 以上 8 以下之單環，或環構成原子數為 5 以上 20 以下之多環，

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

X^{2c} 為 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$,

R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 分別獨立為氫原子、可具有取代基之碳原子數 1 以上 8 以下之烷基、可具有取代基之碳原子數 1 以上 8 以下之烯基、可具有取代基之碳原子數 1 以上 8 以下之炔基、可具有取代基之碳原子數 4 以上 20 以下之芳香族基或羧基)



(式 (c2) 中 ,

Y^{1c} 及 Y^{2c} 分別獨立為氮原子或碳原子 ,

R^{21c} 及 R^{22c} 分別獨立為氫原子、碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基、碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基、碳原子數 3 以上 18 以下之脂環式烴基 ,

R^{23c} 為氫原子、碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基、碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基、碳原子數 3 以上 18 以下之脂環式烴基、 $-SR^{24c}$ 或 $-NR^{25c}R^{26c}$,

R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 分別獨立為氫原子、碳原子數 1 以上 10 以下之脂肪族烴基、碳原子數 3 以上 10 以下之脂環式烴基、碳原子數 6 以上 14 以下之芳香族烴基或碳原子數 1 以上 12 以下之醯基 , 在 R^{25c} 及 R^{26c} 之脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基及醯基的氫原子可被烴基取代 ,

n 及 m 分別獨立為 0 或 1 , Y^{1c} 為氮原子時 , n 為 0 , Y^{1c} 為碳原子時 , n 為 1 , Y^{2c} 為氮原子時 , m 為 0 , Y^{2c} 為碳原子

時， m 為1)。

【請求項3】如請求項2之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述(c1-1)中， X^{1c} 為 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$ ，前述式(c2)中， Y^{1c} 及 Y^{2c} 為氮原子。

【請求項4】如請求項1之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述溶劑(S1)為 γ -丁內酯、二甲基亞砷或N-甲基-2-吡咯烷酮。

【請求項5】如請求項1～4中任一項之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述化學增幅型感光性組成物為正型。

【請求項6】如請求項5之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述化學增幅型感光性組成物含有藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)。

【請求項7】如請求項5之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述化學增幅型感光性組成物係進一步含有鹼可溶性樹脂(D)。

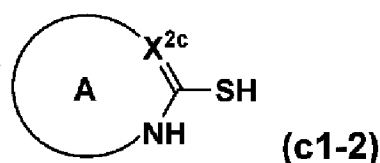
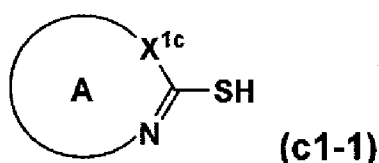
【請求項8】如請求項7之化學增幅型感光性組成物之製造方法，其中，前述鹼可溶性樹脂(D)係包含選自由酚醛清漆樹脂(D1)、聚羥基苯乙烯樹脂(D2)及丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)所成之群組中之至少1種的樹脂。

【請求項9】一種化學增幅型感光性組成物，其係含有藉由活性光線或放射線的照射，而產生酸之酸產生劑(A)、與於室溫為固體之含硫化合物(C)、與漢森溶解度參數的極性項 δ_p 為 $10(\text{MPa}^{0.5})$ 以上之溶劑(S1)、與和前述溶

劑(S1)不同之溶劑(S2)，

前述溶劑(S1)的含量相對於前述溶劑(S1)的質量與前述溶劑(S2)的質量的合計，為超過0質量%且未滿5質量%。

【請求項10】如請求項9之化學增幅型感光性組成物，其中，含硫化合物(C)係包含選自下述式(c1-1)或(c1-2)表示之化合物，及其互變異構物以及下述式(c2)表示之化合物中之至少1種，



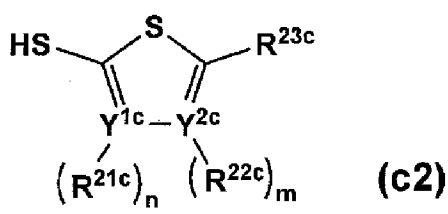
(式(c1-1)及(c1-2)中，

環A係環構成原子數為4以上8以下之單環，或環構成原子數為5以上20以下之多環，

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

X^{2c} 為 $-CR^{11c}=$ 或 $-N=$ ，

R^{11c} 、 R^{12c} 、 R^{13c} 及 R^{14c} 分別獨立為氫原子、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之烷基、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之烯基、可具有取代基之碳原子數1以上8以下之炔基、可具有取代基之碳原子數4以上20以下之芳香族基或羧基)



(式(c2)中，

Y^{1c} 及 Y^{2c} 分別獨立為氮原子或碳原子，

R^{21c} 及 R^{22c} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基、碳原子數3以上18以下之脂環式烴基，

R^{23c} 為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基、碳原子數3以上18以下之脂環式烴基、 $-SR^{24c}$ 或 $-NR^{25c}R^{26c}$ ，

R^{24c} 、 R^{25c} 及 R^{26c} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上10以下之脂肪族烴基、碳原子數3以上10以下之脂環式烴基、碳原子數6以上14以下之芳香族烴基或碳原子數1以上12以下之醯基，在 R^{25c} 及 R^{26c} 之脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基及醯基的氫原子可被烴基取代，

n 及 m 分別獨立為0或1， Y^{1c} 為氮原子時， n 為0， Y^{1c} 為碳原子時， n 為1， Y^{2c} 為氮原子時， m 為0， Y^{2c} 為碳原子時， m 為1)。

【請求項11】如請求項10之化學增幅型感光性組成物，其中，前述(c1-1)中， X^{1c} 為 $-NR^{13c}-$ 或 $=N-$ ，前述式(c2)中， Y^{1c} 及 Y^{2c} 為氮原子。

【請求項12】如請求項9之化學增幅型感光性組成物，其中，前述溶劑(S1)為 γ -丁內酯、二甲基亞砷或N-甲

基-2-吡咯烷酮。

【請求項 13】如請求項 9～12 中任一項之化學增幅型感光性組成物，其係正型。

【請求項 14】如請求項 13 之化學增幅型感光性組成物，其係含有藉由酸之作用，而增大對於鹼之溶解性的樹脂(B)。

【請求項 15】如請求項 13 之化學增幅型感光性組成物，其係進一步含有鹼可溶性樹脂(D)。

【請求項 16】如請求項 15 之化學增幅型感光性組成物，其中，前述鹼可溶性樹脂(D)係包含選自由酚醛清漆樹脂(D1)、聚羥基苯乙烯樹脂(D2)及丙烯酸(Acryl)樹脂(D3)所成之群組中之至少 1 種的樹脂。

【請求項 17】一種感光性乾薄膜之製造方法，其係包含於基材薄膜上，塗佈如請求項 9～16 中任一項之化學增幅型感光性組成物，而形成感光性層。

【請求項 18】一種圖型化的抗蝕膜之製造方法，其係包含於基板上，層合包含如請求項 9～16 中任一項之化學增幅型感光性組成物而成之感光性層之層合步驟、與

於前述感光性層，位置選擇性照射活性光線或放射線以進行曝光之曝光步驟、與

顯影曝光後之前述感光性層之顯影步驟。

【請求項 19】如請求項 18 之圖型化的抗蝕膜之製造方法，其中，前述基板係具有金屬表面之基板。