

明 細 書

発明の名称： めっき造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物を用いて形成されるパターンを鋳型として用いる、めっき造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、ホットファブ리케이션が精密微細加工技術の主流となっている。ホットファブ리케이션とは、ホトレジスト組成物を被加工物表面に塗布してホトレジスト層を形成し、ホトリソグラフィー技術によってホトレジスト層をパターンニングし、パターンニングされたホトレジスト層（ホトレジストパターン）をマスクとして化学エッチング、電解エッチング、又は電気めっきを主体とするエレクトロフォーミング等を行って、半導体パッケージ等の各種精密部品を製造する技術の総称である。

[0003] また、近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、半導体パッケージの高密度実装技術が進み、パッケージの多ピン薄膜実装化、パッケージサイズの小形化、フリップチップ方式による２次元実装技術、３次元実装技術に基づいた実装密度の向上が図られている。このような高密度実装技術においては、接続端子として、例えば、パッケージ上に突出したバンプ等の突起電極（実装端子）や、ウェーハ上のペリフェラル端子から延びる再配線と実装端子とを接続するメタルポスト等が基板上に高精度に配置される。

[0004] 上記のようなホットファブ리케이션にはホトレジスト組成物が使用されるが、そのようなホトレジスト組成物としては、例えば、酸発生剤を含む化学増幅型ホトレジスト組成物が知られている（特許文献１、２等を参照）。化学増幅型ホトレジスト組成物は、放射線照射（露光）により酸発生剤から酸が発生し、加熱処理により酸の拡散が促進されて、組成物中のベース樹脂等に対し酸触媒反応を起こし、そのアルカリ溶解性が変化するというものである。

[0005] このようなホトレジスト組成物は、例えばめっき工程によるバンプ、メタルポスト、及びCu再配線のようなめっき造形物の形成等に用いられている。具体的には、ホトレジスト組成物を用いて、金属基板のような支持体上に所望の膜厚のホトレジスト層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像して、めっき造形物を形成する部分が選択的に除去（剥離）された鋳型として使用されるホトレジストパターンを形成する。そして、この除去された部分（非レジスト部）に銅等の導体をめっきによって埋め込んだ後、その周囲のホトレジストパターンを除去することにより、バンプ、メタルポスト、及びCu再配線を形成することができる。

[0006] 上記のめっき工程によるバンプやメタルポスト等の接続端子の形成や、Cu再配線の形成において、鋳型となるレジストパターンの非レジスト部について、その断面形状が矩形であることが望まれる。

そうすることにより、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線の底面と、支持体との接触面積を十分に確保できる。そうすると、支持体との密着性が良好である接続端子やCu再配線を形成しやすい。

[0007] しかし、特許文献1、2等を開示されるような化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を用いて、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線の形成用の鋳型となるレジストパターンを金属基板上に形成する場合、基板表面とレジストパターンの接触面においてレジスト部が非レジスト部側に張り出してしまうことによって、非レジスト部においてトップの幅よりもボトムの幅のほうが狭くなる「フットイング」が生じやすい。

[0008] このようなフットイングの課題を解決するために、特定の構造のメルカプト化合物を含有する化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線等のめっき造形物を製造するための鋳型の形成に用いる方法が提案されている（特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平9－176112号公報

特許文献2：特開平 1 1－5 2 5 6 2 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 5－1 8 4 3 8 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、特許文献3に記載されるように、メルカプト化合物のようなフッティングを抑制する成分を添加されたレジスト組成物を用いて、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線等のめっき造形物の形成用の鋳型を形成し、当該鋳型を用いて金属基板上に形成する場合、めっき造形物の金属基板への密着性が損なわれてしまう懸念がある。

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、感光性組成物を用いてめっき造形物形成用の鋳型として使用されるパターンを形成する際の当該パターンにおけるフッティングを抑制しつつ、前述の鋳型を用いて基板上の金属表面に対する密着性が良好であるめっき造形物を形成できる、めっき造形物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、めっき造形物形成用の鋳型として用いられるレジストパターンを、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含む感光性組成物を用いて形成し、めっき造形物を形成する前に、鋳型として用いられるレジストパターンの非レジスト部から露出する金属からなる表面に対してアッシングを施すことにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0013] 本発明は、表面に金属層を備える基板と、感光性組成物とを準備する工程と、

基板に、感光性組成物を塗布し、感光性組成物膜を形成する工程と、

感光性組成物膜を露光する工程と、

露光された感光性組成物膜を現像し、基板における金属層の少なくとも一部を露出させるようにパターンを形成する工程と、

パターンを鋳型として、めっき造形物を形成する工程と、
を含む、めっき造形物の製造方法であって、
感光性組成物が、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含み、
含硫黄化合物が、金属層を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含み
、
含窒素化合物が、金属層を構成する金属に対して配位する含窒素芳香族複
素環を構成する窒素原子を含み、
パターンを形成する工程と、めっき造形物を形成する工程との間に、露出
された金属層の表面に対してアッシング処理を行う工程をさらに含む、めっ
き造形物の製造方法を提供する。

[0014] また、本発明は、上記のめっき造形物の製造方法を実行するプロセスライ
ンに対し、前記感光性組成物を提供する、感光性組成物の提供方法を提供す
る。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、感光性組成物を用いてめっき造形物形成用の鋳型として
使用されるパターンを形成する際の当該パターンにおけるフットイングを抑
制しつつ、前述の鋳型を用いて基板上の金属表面に対する密着性が良好であ
るめっき造形物を形成できる、めっき造形物の製造方法を提供することがで
きる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例及び比較例において、レジストパターン中の非レジスト部におけ
るフットイング量を測定する際に観察したレジストパターンの断面を模式的
に示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 《めっき造形物の製造方法》

めっき造形物の製造方法は、
表面に金属層を備える基板と、感光性組成物とを準備する工程と、
基板に、感光性組成物を塗布し、感光性組成物膜を形成する工程と、

感光性組成物膜を露光する工程と、

露光された感光性組成物膜を現像し、基板における金属層の少なくとも一部を露出させるようにパターンを形成する工程と、

パターンを鋳型として、めっき造形物を形成する工程と、
を含む。

そして、上記の製造方法は、パターンを形成する工程と、めっき造形物を形成する工程との間に、露出された金属層の表面に対してアッシング処理を行う工程をさらに含む。

[0018] 以下、表面に金属層を備える基板と、感光性組成物とを準備する工程について、「準備工程」とも記す。基板に、感光性組成物を塗布し、感光性組成物膜を形成する工程について、「膜形成工程」とも記す。感光性組成物膜を露光する工程について、「露光工程」とも記す。露光された感光性組成物膜を現像し、基板における金属層の少なくとも一部を露出させるようにパターンを形成する工程を、「パターン形成工程」とも記す。露出された金属層の表面に対してアッシング処理を行う工程を、「アッシング工程」とも記す。パターンを鋳型として、めっき造形物を形成する工程を「めっき工程」とも記す。

[0019] 上記のめっき造形物の製造方法において、鋳型となるパターンの形成に用いられる感光性組成物は、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含み、所望する膜厚のパターンを形成可能な感光性組成物であれば特に限定されない。

前述の含硫黄化合物は、基板上における金属層を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含む。前述の含窒素化合物は、基板上における金属層を構成する金属に対して配位する含窒素芳香族複素環を構成する窒素原子を含む。

かかる含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含む感光性組成物を用いることにより、めっき用の鋳型として形成されるパターンにおけるフットイングを抑制でき、その結果、非パターン部の断面形状が良好な矩形である鋳

型用のパターンを形成できる。

[0020] 他方で、上記の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含む感光性組成物を用いて形成されるパターンを鋳型として用いてめっき造形物を製造する場合、基板における金属層の表面に対する密着性が良好なめっき造形物を形成しにくい場合がある。

しかし、パターン形成工程と、めっき工程との環に、露出された金属層の表面に対してアッシング処理を行うと、上記の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含む感光性組成物を用いて形成されたパターンが鋳型として使用されていても、基板における金属層の表面に対する密着性が良好なめっき造形物を形成できる。

[0021] 以下、めっき造形物の製造方法が含む、各工程について順に説明する。

[0022] <準備工程>

準備工程では、表面に金属層を備える基板と、感光性組成物とを準備する。

表面に金属層を備える基板としては、特に限定されず、従来公知の基板を用いることができる。例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成された基板等を例示することができる。該基板としては、金属層を有する基板が用いられる。金属層を構成する金属種としては、例えば、銅、金、アルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。

感光性組成物は、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含み、所望する膜厚のパターンを形成可能な感光性組成物であれば特に限定されない。

感光性組成物については、めっき造形物の製造方法について説明した後に、詳細に説明する。

[0023] <膜形成工程>

膜形成工程では、基板に、感光性組成物を塗布し、感光性組成物膜を形成する。

感光性組成物膜は、例えば以下のようにして、基板上に形成される。すな

わち、液状の感光性組成物を基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の膜厚の感光性組成物膜を形成する。感光性組成物膜の厚さは、鋳型となるレジストパターンを所望の膜厚で形成できる限り特に限定されない。感光性組成物膜の膜厚は特に限定されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0024] 基板上への感光性組成物の塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法等の方法を採用することができる。感光性組成物膜に対してはプレベークを行うのが好ましい。プレベーク条件は、感光性組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は 70°C 以上 200°C 以下で、好ましくは 80°C 以上 150°C 以下で、2分以上120分以下程度である。

[0025] <露光工程>

露光工程では、基板上形成された感光性組成物膜を露光する。露光された感光性組成物について、後述するパターン形成工程において、現像によるパターンニングが行われる。このため、感光性組成物膜に対しては、めっき造形物を形成する箇所が現像により除去されるように、位置選択的な露光が行われる。

具体的には、感光性組成物膜に対して、所定のパターンのマスクを介して、活性光線又は放射線、例えば波長が 300 nm 以上 500 nm 以下の紫外線又は可視光線が位置選択的に照射（露光）される。

[0026] 放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー等を用いることができる。また、放射線には、マイクロ波、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 γ 線、電子線、陽子線、中性子線、イオン線等が含まれる。放射線照射量は、感光性組成物の組成や感光性組成物膜の膜厚等によっても異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

[0027] 感光性組成物が光酸発生剤を含む場合、露光後に、公知の方法を用いて感

光性組成物膜を加熱することにより酸の拡散を促進させて、感光性組成物膜中の露光された部分において、感光性組成物膜のアルカリ溶解性を変化させることができる。

[0028] <パターン形成工程>

パターン形成工程では、露光された感光性組成物膜を現像し、基板における金属層の少なくとも一部を露出させるようにパターンを形成する。

露光された感光性組成物膜を、このように、従来知られる方法に従って現像し、不要な部分を溶解、除去することにより、めっき造形物を形成するための鋳型が形成される。この際、現像液としては、アルカリ性水溶液が使用されるのが好ましい。

[0029] 現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

[0030] 現像時間は、感光性組成物の組成や感光性組成物膜の膜厚等によっても異なるが、通常1分以上30分以下の間である。現像方法は、液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでもよい。

[0031] 現像後は、流水洗浄を30秒以上90秒以下の間行い、エアーガンや、オーブン等を用いて乾燥させる。このようにして、基板の金属層上に、めっき造形物形成用の鋳型となるレジストパターンを備える鋳型付き基板を製造できる。

[0032] <アッシング工程>

アッシング工程では、めっき造形物形成用の鋳型となるレジストパターンの非パターン部において露出された金属層の表面に対してアッシング処理を行う。

めっき造形物形成用の鋳型を形成する際のフッティングの抑制効果は、前述の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物が基板上の金属層の表面に配位することによりもたらされると考えられる。

ところが、前述の通り、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を感光性組成物を用いて形成されたパターンを鋳型として用いてめっき造形物を形成する場合、めっき造形物の金属層の表面に対する密着性が損なわれやすい問題がある。

[0033] これに対して、本出願の発明者らが検討したところ、上記のアッシング処理を行うことにより、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を感光性組成物を用いて形成されたパターンを鋳型として用いても、金属層の表面に良好に密着しためっき造形物を形成できることが見出された。

このことから、金属層の表面に配位する、感光性組成物に由来する含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物が、めっき造形物の基板への密着を阻害していると推察される。

[0034] アッシング処理は、めっき造形物形成用の鋳型となるレジストパターンに、所望する形状のめっき造形物を形成できない程度のダメージを与えない方法であれば特に限定されない。

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

[0035] 酸素プラズマの発生に用いられるガスには、本発明の目的を阻害しない範囲で、従来、酸素とともにプラズマ処理に用いられている種々のガスを混合することができる。かかるガスとしては、例えば、窒素ガス、水素ガス、及び CF_4 ガス等が挙げられる。

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

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

[0036] <メッキ工程>

上記の方法により基板上に形成された鋳型としてのレジストパターンの非レジスト部に、めっきにより金属等の導体を埋め込むことにより、例えば、バンプ及びメタルポスト等の接続端子や、Cu再配線のようなめっき造形物を形成することができる。なお、めっき処理方法は特に制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。めっき液としては、特にハンダめっき、銅めっき、金めっき、ニッケルめっき液が好適に用いられる。残っている鋳型は、最後に、常法に従って剥離液等を用いて除去される。

[0037] 上記の方法によれば、感光性組成物を用いてめっき造形物形成用の鋳型として使用されるパターンを形成する際の当該パターンにおけるフットイングを抑制しつつ、前述の鋳型を用いて基板上の金属表面に対する密着性が良好であるめっき造形物を形成できる。

[0038] <<感光性組成物>>

感光性組成物は、後述する所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含み、所望する膜厚のパターンを形成可能な感光性組成物であれば特に限定されない。

感光性組成物としては、従来公知の種々のネガ型の感光性組成物、及びポジ型の感光性組成物のいずれも用いることができる。

[0039] ポジ型の感光性組成物としては、キノンジアジド基含有化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する非化学増幅型のポジ型の感光性組成物；酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用

で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂と、光酸発生剤とを含有する化学増幅型のポジ型の感光性組成物等が挙げられる。

ネガ型の感光性組成物としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、光重合性モノマーと、光重合開始剤とを含有する重合型のネガ型感光性組成物；アルカリ可溶性樹脂と、架橋剤と、酸発生剤とを含有する化学増幅型のネガ型感光性組成物；酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することにより極性が増大する樹脂と、光酸発生剤とを少なくとも含む溶剤現像プロセス用の化学増幅型ネガ型感光性組成物等が挙げられる。

[0040] 感光性組成物としては、めっき成形後の鋳型として使用されたレジストパターンの剥離が容易である点から、ポジ型の感光性組成物を用いるのが好ましい。

また、ポジ型の感光性組成物としては、解像性に優れ、微細パターンの形成が容易であることから、化学増幅型ポジ型感光性組成物が好ましい。

[0041] 以下、感光性組成物の中でも好適である化学増幅ポジ型感光性組成物について、特に好ましい態様を詳細に説明する。

[0042] なお、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物については、化学増幅型ポジ型感光性組成物の成分として詳細に説明する。後述する含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物については、好ましい化学増幅ポジ型感光性組成物以外の種々の感光性組成物においても当然適用可能である。

感光性組成物における、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物の量は、感光性組成物の固形分量を100質量部とする場合に、0.01質量部以上5質量部以下が好ましく、0.02質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.05質量部以上2質量部以下が特に好ましい。

[0043] <化学増幅型ポジ型感光性組成物>

化学増幅型ポジ型感光性組成物としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（A）（以下酸発生剤（A）とも記す。）と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（B）（以下樹脂（B）

とも記す。)と、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物(C)と、を含有する組成物が好ましい。かかる好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物は、必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂(D)、酸拡散抑制剤(E)、及び有機溶剤(S)等の成分を含んでもよい。

[0044] 化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いて形成されるレジストパターンの膜厚は特に限定されない。化学増幅型ポジ型感光性組成物は厚膜のレジストパターンの形成に好ましく使用される。

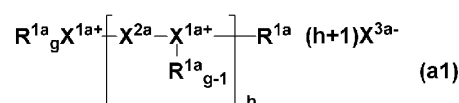
[0045] 以下、好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物について、必須又は任意の成分と、好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物の製造方法とについて説明する。

[0046] [酸発生剤(A)]

酸発生剤(A)は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であり、光により直接又は間接的に酸を発生する化合物であれば特に限定されない。酸発生剤(A)としては、以下に説明する、第一～第五の態様の酸発生剤が好ましい。以下、好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物において好適に使用される酸発生剤(A)の好適な態様について、第一から第五の態様として説明する。

[0047] 酸発生剤(A)における第一の態様としては、下記式(a1)で表される化合物が挙げられる。

[0048] [化1]

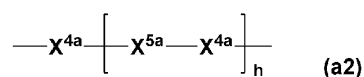


[0049] 上記式(a1)中、X^{1a}は、原子価gの硫黄原子又はヨウ素原子を表し、gは1又は2である。hは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。R^{1a}は、X^{1a}に結合している有機基であり、炭素原子数6以上30以下のアリール基、炭素原子数4以上30以下の複素環基、炭素原子数1以上30以下のアルキル基、炭素原子数2以上30以下のアルケニル基、又は炭素原子数2以上

30以下のアルキニル基を表し、 R^{1a} は、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオカルボニル、アシロキシ、アリールチオ、アルキルチオ、アリール、複素環、アリールオキシ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキレンオキシ、アミノ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 R^{1a} の個数は $g + h(g - 1) + 1$ であり、 R^{1a} はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。また、2個以上の R^{1a} が互いに直接、又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数1以上3以下のアルキレン基、若しくはフェニレン基を介して結合し、 X^{1a} を含む環構造を形成してもよい。 R^{2a} は炭素原子数1以下5以上のアルキル基又は炭素原子数6以下10以上のアリール基である。

[0050] X^{2a} は下記式(a2)で表される構造である。

[0051] [化2]

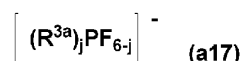


[0052] 上記式(a2)中、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキレン基、炭素原子数6以上20以下のアリーレン基、又は炭素原子数8以上20以下の複素環化合物の2価の基を表し、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキル、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ、炭素原子数6以上10以下のアリール、ヒドロキシ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 X^{5a} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数1以上3以下のアルキレン基、又はフェニレン基を表す。 h は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 $h + 1$ 個の X^{4a} 及び h 個の X^{5a} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{2a} は前述の定義と同じで

ある。

[0053] X^{3a-} はオニウムの対イオンであり、下記式 (a 1 7) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン又は下記式 (a 1 8) で表されるボレートアニオンが挙げられる。

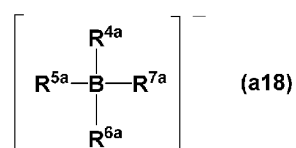
[0054] [化3]



[0055] 上記式 (a 1 7) 中、 R^{3a} は水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 j はその個数を示し、1以上5以下の整数である。

j 個の R^{3a} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0056] [化4]



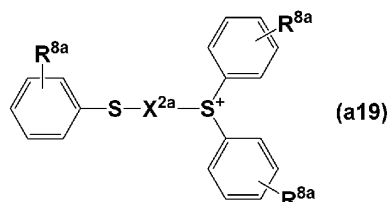
[0057] 上記式 (a 1 8) 中、 $R^{4a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立にフッ素原子又はフェニル基を表し、該フェニル基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子及びトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。

[0058] 上記式 (a 1) で表される化合物中のオニウムイオンとしては、トリフェニルスルホニウム、トリーpートリルスルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-{ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホニオ}フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス(4-フルオロフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒド

ロアントラセン-2-イルジ-*p*-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[(ジフェニル) スルホニオ] チオキサントン、4-[4-(4-*tert*-ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル(1-エトキシカルボニル) エチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、フェニル[4-(4-ビフェニルチオ) フェニル] 4-ビフェニルスルホニウム、フェニル[4-(4-ビフェニルチオ) フェニル] 3-ビフェニルスルホニウム、[4-(4-アセトフェニルチオ) フェニル] ジフェニルスルホニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム、ジフェニルヨードニウム、ジ-*p*-トリルヨードニウム、ビス(4-ドデシルフェニル) ヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル) ヨードニウム、(4-オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウム、ビス(4-デシルオキシ) フェニルヨードニウム、4-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ) フェニルフェニルヨードニウム、4-イソプロピルフェニル(*p*-トリル) ヨードニウム、又は4-イソブチルフェニル(*p*-トリル) ヨードニウム、等が挙げられる。

[0059] 上記式 (a 1) で表される化合物中のオニウムイオンのうち、好ましいオニウムイオンとしては下記式 (a 19) で表されるスルホニウムイオンが挙げられる。

[0060] [化5]



- [0061] 上記式 (a 1 9) 中、 R^{8a} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール、アリールカルボニル、からなる群より選ばれる基を表す。 X^{2a} は、上記式 (a 1) 中の X^{2a} と同じ意味を表す。
- [0062] 上記式 (a 1 9) で表されるスルホニウムイオンの具体例としては、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、4-（4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウム、4-（4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、フェニル〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕4-ビフェニルスルホニウム、フェニル〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕3-ビフェニルスルホニウム、〔4-（4-アセトフェニルチオ）フェニル〕ジフェニルスルホニウム、ジフェニル〔4-（p-ターフェニルチオ）フェニル〕ジフェニルスルホニウムが挙げられる。
- [0063] 上記式 (a 1 7) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンにおいて、 R^{3a} はフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、好ましい炭素原子数は1以上8以下、さらに好ましい炭素原子数は1以上4以下である。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル等の直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の分岐アルキル基；さらにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基等が挙げられ、アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された割合は、通常、80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは100%である。フッ素原子の置換率が80%未満である場合には、上記式 (a 1) で表されるオニウムフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の酸強度が低下する。
- [0064] 特に好ましい R^{3a} は、炭素原子数が1以上4以下、且つフッ素原子の置換率が100%の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 CF_3

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ が挙げられる。 R^{3a} の個数 j は、1以上5以下の整数であり、好ましくは2以上4以下、特に好ましくは2又は3である。

[0065] 好ましいフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンの具体例としては、 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、又は $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ が挙げられ、これらのうち、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、又は $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ が特に好ましい。

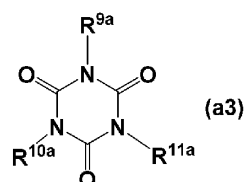
[0066] 上記式 (a 18) で表されるボレートアニオンの好ましい具体例としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)、テトラキス [(トリフルオロメチル) フェニル] ボレート ($[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$)、ジフルオロビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$)、トリフルオロ (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BF}_3]^-$)、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート ($[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4]^-$) 等が挙げられる。これらの中でも、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) が特に好ましい。

[0067] 酸発生剤（Ａ）における第二の態様としては、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－ピペロニル－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（２－フリル）エテニル〕－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（５－メチル－２－フリル）エテニル〕－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（５－エチル－２－フリル）エテニル〕－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（５－プロピル－２－フリル）エテ

ニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5-ジメトキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5-ジエトキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5-ジプロポキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3-メトキシ-5-エトキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3-メトキシ-5-プロポキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 4-メチレンジオキシフェニル) エテニル] - s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル) - 6 - (3, 4-メチレンジオキシフェニル) - s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6 - (3-ブロモ-4-メトキシ) フェニル - s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6 - (2-ブロモ-4-メトキシ) フェニル - s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6 - (2-ブロモ-4-メトキシ) スチリルフェニル - s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6 - (3-ブロモ-4-メトキシ) スチリルフェニル - s-トリアジン、2 - (4-メトキシフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-メトキシナフチル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (2-フリル) エテニル] - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (5-メチル-2-フリル) エテニル] - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (3, 5-ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (3, 4-ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (3, 4-メチレンジオキシフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、トリス(1, 3-ジプロモプロピル) - 1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジ

ブロモプロピル) - 1, 3, 5-トリアジン等のハロゲン含有トリアジン化合物、並びにトリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート等の下記式(a3)で表されるハロゲン含有トリアジン化合物が挙げられる。

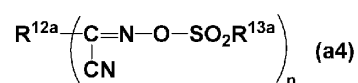
[0068] [化6]



[0069] 上記式(a3)中、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}は、それぞれ独立にハロゲン化アルキル基を表す。

[0070] また、酸発生剤(A)における第三の態様としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、並びにオキシムスルホネート基を含有する下記式(a4)で表される化合物が挙げられる。

[0071] [化7]



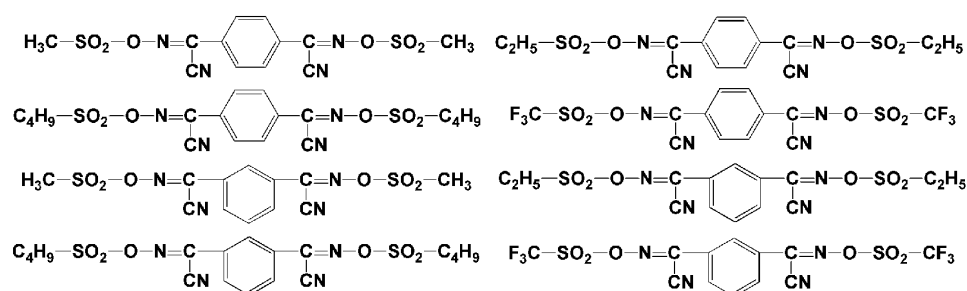
[0072] 上記式(a4)中、R^{12a}は、1価、2価、又は3価の有機基を表し、R^{13a}は、置換若しくは未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、又は芳香族基を表し、nは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

[0073] 上記式(a4)中、芳香族基とは、芳香族化合物に特有な物理的・化学的性質を示す化合物の基を示し、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリー

ル基や、フリル基、チエニル基等のヘテロアリール基が挙げられる。これらは環上に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等を1個以上有していてもよい。また、 R^{13a} は、炭素原子数1以上6以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。特に、 R^{12a} が芳香族基であり、 R^{13a} が炭素原子数1以上4以下のアルキル基である化合物が好ましい。

[0074] 上記式(a4)で表される酸発生剤としては、 $n=1$ のとき、 R^{12a} がフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基のいずれかであって、 R^{13a} がメチル基の化合物、具体的には α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-(*p*-メチルフェニル)アセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-(*p*-メトキシフェニル)アセトニトリル、[2-(プロピルスルホニルオキシイミノ)-2,3-ジヒドロキシチオフェン-3-イリデン](*o*-トリル)アセトニトリル等が挙げられる。 $n=2$ のとき、上記式(a4)で表される酸発生剤としては、具体的には下記式で表される酸発生剤が挙げられる。

[0075] [化8]

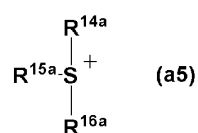


[0076] また、酸発生剤(A)における第四の態様としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩が挙げられる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、水酸基

、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。ナフタレン環に由来する構造は、1 価基（遊離原子価が 1 つ）であっても、2 価基（遊離原子価が 2 つ）以上であってもよいが、1 価基であることが望ましい（ただし、このとき、上記置換基と結合する部分を除いて遊離原子価を数えるものとする）。ナフタレン環の数は 1 以上 3 以下が好ましい。

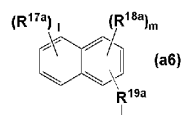
[0077] このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のカチオン部としては、下記式（a 5）で表される構造が好ましい。

[0078] [化9]



[0079] 上記式（a 5）中、 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} のうち少なくとも 1 つは下記式（a 6）で表される基を表し、残りは炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表す。あるいは、 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} のうちの 1 つが下記式（a 6）で表される基であり、残りの 2 つはそれぞれ独立に炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。

[0080] [化10]



[0081] 上記式（a 6）中、 R^{17a} 、 R^{18a} は、それぞれ独立に水酸基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 R^{19a} は、単結合又は

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。l 及び m は、それぞれ独立に 0 以上 2 以下の整数を表し、l + m は 3 以下である。ただし、R^{17a}が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。また、R^{18a}が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

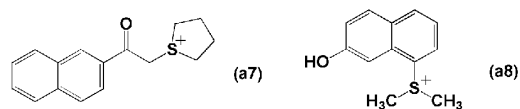
[0082] 上記 R^{14a}、R^{15a}、R^{16a}のうち上記式 (a6) で表される基の数は、化合物の安定性の点から好ましくは 1 つであり、残りは炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。この場合、上記 2 つのアルキレン基は、硫黄原子を含めて 3～9 員環を構成する。環を構成する原子（硫黄原子を含む）の数は、好ましくは 5 以上 6 以下である。

[0083] また、上記アルキレン基が有していてもよい置換基としては、酸素原子（この場合、アルキレン基を構成する炭素原子とともにカルボニル基を形成する）、水酸基等が挙げられる。

[0084] また、フェニル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられる。

[0085] これらのカチオン部として好適なカチオンとしては、下記式 (a7)、(a8) で表されるカチオン等を挙げることができ、特に下記式 (a8) で表される構造が好ましい。

[0086] [化11]



[0087] このようなカチオン部としては、ヨードニウム塩であってもスルホニウム塩であってもよいが、酸発生効率等の点からスルホニウム塩が望ましい。

[0088] 従って、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のアニオン部とし

て好適なアニオンとしては、スルホニウム塩を形成可能なアニオンが望ましい。

[0089] このような酸発生剤のアニオン部としては、水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンである。

[0090] フルオロアルキルスルホン酸イオンにおけるアルキル基は、炭素原子数 1 以上 20 以下の直鎖状でも分岐状でも環状でもよく、発生する酸の嵩高さとその拡散距離から、炭素原子数 1 以上 10 以下であることが好ましい。特に、分岐状や環状のアルキル基は拡散距離が短いため好ましい。また、安価に合成可能なことから、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等を好ましいアルキル基として挙げるができる。

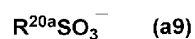
[0091] アリールスルホン酸イオンにおけるアリール基は、炭素原子数 6 以上 20 以下のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。特に、安価に合成可能なことから、炭素原子数 6 以上 10 以下のアリール基が好ましい。好ましいアリール基の具体例として、フェニル基、トルエンスルホニル基、エチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等を挙げるができる。

[0092] 上記フルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンにおいて、水素原子の一部又は全部がフッ素化されている場合のフッ素化率は、好ましくは 10% 以上 100% 以下、より好ましくは 50% 以上 100% 以下であり、特に水素原子を全てフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート等が挙げられる。

[0093] これらの中でも、好ましいアニオン部として、下記式 (a9) で表されるアニオン部が挙げられる。

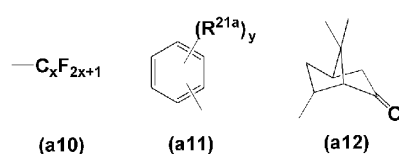
[0094]

[化12]



[0095] 上記式 (a 9) において、 R^{20a} は、下記式 (a 1 0)、(a 1 1)、及び (a 1 2) で表される基である。

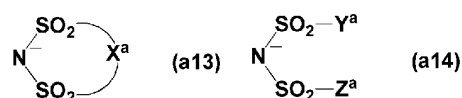
[0096] [化13]



[0097] 上記式 (a 1 0) 中、 x は1以上4以下の整数を表す。また、上記式 (a 1 1) 中、 R^{21a} は、水素原子、水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数1以上6以下の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表し、 y は1以上3以下の整数を表す。これらの中でも、安全性の観点からトリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネートが好ましい。

[0098] また、アニオン部としては、下記式 (a 1 3)、(a 1 4) で表される窒素を含有するアニオン部を用いることもできる。

[0099] [化14]



[0100] 上記式 (a 1 3)、(a 1 4) 中、 X^a は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表し、該アルキレン基の炭素原子数は2以上6以下であり、好ましくは3以上5以下、最も好ましくは炭素原子数3である。また、 Y^a 、 Z^a は、それぞれ独立に少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基

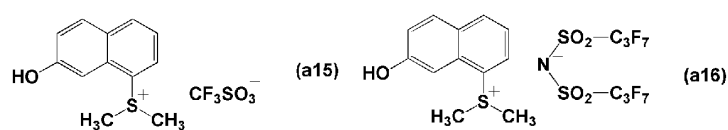
を表し、該アルキル基の炭素原子数は1以上10以下であり、好ましくは1以上7以下、より好ましくは1以上3以下である。

[0101] X^a のアルキレン基の炭素原子数、又は Y^a 、 Z^a のアルキル基の炭素原子数が小さいほど有機溶剤への溶解性も良好であるため好ましい。

[0102] また、 X^a のアルキレン基又は Y^a 、 Z^a のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。該アルキレン基又はアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70%以上100%以下、より好ましくは90%以上100%以下であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロアルキル基である。

[0103] このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩として好ましい化合物としては、下記式(a15)、(a16)で表される化合物が挙げられる。

[0104] [化15]



[0105] また、酸発生剤(A)における第五の態様としては、ビス(p-トルエンスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホンニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホンニル)ジアゾメタン等のビススルホンニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルスルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレート、ベンジルトシレート、ベンジルスルホナート、N-メチルスルホンニルオキシスクシンイミド、N-

トリクロロメチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド等のスルホン酸エステル類；N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-1, 8-ナフタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-4-ブチル-1, 8-ナフタルイミド等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル類；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のオニウム塩類；ベンゾイントシラート、 α -メチルベンゾイントシラート等のベンゾイントシレート類；その他のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルカルボナート等が挙げられる。

[0106] この酸発生剤（A）は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、酸発生剤（A）の含有量は、化学増幅型ポジ型感光性組成物の全固形分量に対し、0.1質量%以上10質量%以下とすることが好ましく、0.5質量%以上3質量%以下とすることがより好ましい。酸発生剤（A）の使用量を上記の範囲とすることにより、良好な感度を備え、均一な溶液であって、保存安定性に優れる化学増幅型ポジ型感光性組成物を調製しやすい。

[0107] 〔樹脂（B）〕

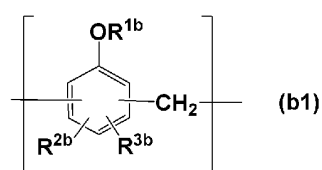
酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（B）としては、特に限定されず、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する任意の樹脂を用いることができる。その中でも、ノボラック樹脂（B1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（B2）、及びアクリル樹脂（B3）からなる群より

選ばれる少なくとも１種の樹脂を含有することが好ましい。

[0108] [ノボラック樹脂（Ｂ１）]

ノボラック樹脂（Ｂ１）としては、下記式（ｂ１）で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

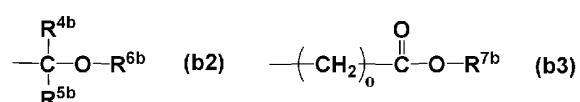
[0109] [化16]



[0110] 上記式（ｂ１）中、 R^{1b} は、酸解離性溶解抑制基を示し、 R^{2b} 、 R^{3b} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数１以上６以下のアルキル基を表す。

[0111] 上記 R^{1b} で表される酸解離性溶解抑制基としては、下記式（ｂ２）、（ｂ３）で表される基、炭素原子数１以上６以下の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、ビニルオキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、又はトリアルキルシリル基であることが好ましい。

[0112] [化17]



[0113] 上記式（ｂ２）、（ｂ３）中、 R^{4b} 、 R^{5b} は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１以上６以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 R^{6b} は、炭素原子数１以上１０以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、 R^{7b} は、炭素原子数１以上６以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、 o は０又は１を表す。

[0114] 上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、

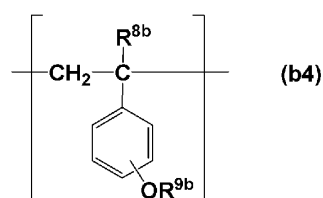
上記環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0115] ここで、上記式 (b2) で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、イソブトキシエチル基、*tert*-ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、上記式 (b3) で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルジメチルシリル基等の各アルキル基の炭素原子数が1以上6以下の基が挙げられる。

[0116] [ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2) としては、下記式 (b4) で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

[0117] [化18]



[0118] 上記式 (b4) 中、 R^{8b} は、水素原子又は炭素原子数1以上6以下のアルキル基を表し、 R^{9b} は、酸解離性溶解抑制基を表す。

[0119] 上記炭素原子数1以上6以下のアルキル基は、例えば炭素原子数1以上6以下の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペン

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

[0120] 上記 R^{9b} で表される酸解離性溶解抑制基としては、上記式 (b 2)、(b 3) に例示した酸解離性溶解抑制基と同様の酸解離性溶解抑制基を用いることができる。

[0121] さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B 2) は、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含むことができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。また、このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン、 α -エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

[0122] [アクリル樹脂 (B3)]

アクリル樹脂 (B3) としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大するアクリル樹脂であって、従来から、種々の感光性組成物に配合されているアクリル樹脂であれば、特に限定されない。

アクリル樹脂 (B3) は、例えば、 $-SO_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (b-3) を含有するのが好ましい。かかる場合、レジストパターンを形成する際に、好ましい断面形状を有するレジストパターンを形成しやすい。

[0123] ($-SO_2-$ 含有環式基)

ここで、「 $-SO_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子 (S) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、当該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

[0124] $-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン (sultone) 環を含有する環式基であることが好ましい。

[0125] $-SO_2-$ 含有環式基の炭素原子数は、3以上30以下が好ましく、4以上20以下がより好ましく、4以上15以下がさらに好ましく、4以上12以下が特に好ましい。当該炭素原子数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

[0126] $-SO_2-$ 含有環式基は、 $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基であってもよく、 $-SO_2-$ 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基である。

[0127] $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が $-SO_2-$ 、又は $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格

を構成する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{SO}_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-\text{SO}_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

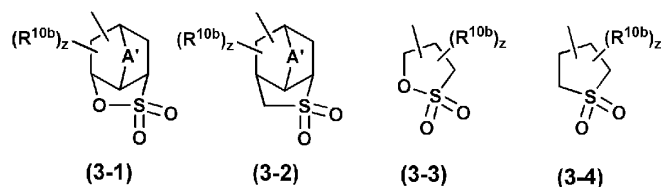
- [0128] 当該脂環式炭化水素環の炭素原子数は、3以上20以下が好ましく、3以上12以下がより好ましい。当該脂環式炭化水素環は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、炭素原子数3以上6以下のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。当該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素環としては、炭素原子数7以上12以下のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、当該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。
- [0129] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。
- [0130] 当該置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基が好ましい。当該アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t ert-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。これらの中では、メチル基、又はエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。
- [0131] 当該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基が好ましい。当該アルコキシ基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基が酸素原子($-\text{O}-$)に結合した基が挙げられる。
- [0132] 当該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素

原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

- [0133] 当該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が前述のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。
- [0134] 当該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部又は全部が前述のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。当該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。
- [0135] 前述の $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ における R'' は、いずれも、水素原子又は炭素原子数1以上15以下の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基である。
- [0136] R'' が直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基の場合、当該鎖状のアルキル基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1又は2が特に好ましい。
- [0137] R'' が環状のアルキル基の場合、当該環状のアルキル基の炭素原子数は3以上15以下が好ましく、4以上12以下がより好ましく、5以上10以下が特に好ましい。具体的には、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0138] 当該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数1以上6以下のヒドロキシアルキル基が好ましい。具体的には、前述の置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

[0139] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記式(3-1)～(3-4)で表される基が挙げられる。

[化19]



(式中、 A' は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり、 z は0以上2以下の整数であり、 R^{10b} はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、又はシアノ基であり、 R'' は水素原子、又はアルキル基である。)

[0140] 上記式(3-1)～(3-4)中、 A' は、酸素原子($-\text{O}-$)若しくは硫黄原子($-\text{S}-$)を含んでもよい炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。 A' における炭素原子数1以上5以下のアルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

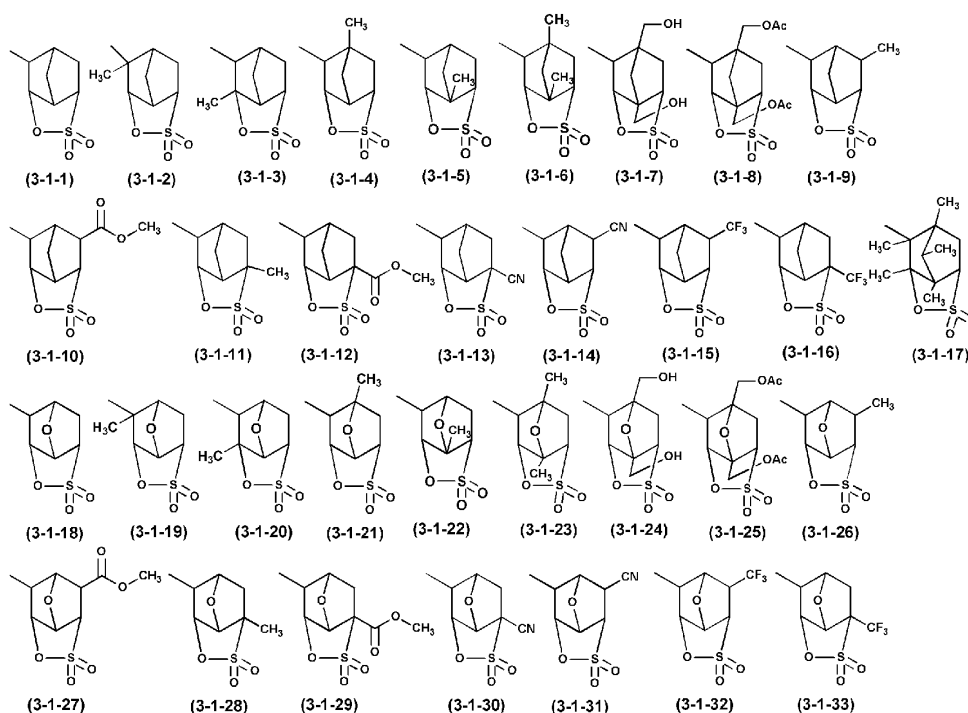
[0141] 当該アルキレン基が酸素原子又は硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前述のアルキレン基の末端又は炭素原子間に $-\text{O}-$ 、又は $-\text{S}-$ が介在する基が挙げられ、例えば $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 A' としては、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、又は $-\text{O}-$ が好ましく、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0142] z は0、1、及び2のいずれであってもよく、0が最も好ましい。 z が2である場合、複数の R^{10b} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

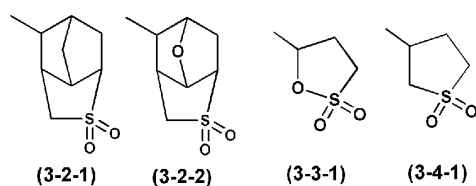
[0143] R^{10b} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、 $-SO_2-$ 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、及びヒドロキシアルキル基について、上記で説明したヒドロキシアルキル基と同様の基が挙げられる。

[0144] 以下に、前述の式(3-1)～(3-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

[0145] [化20]



[0146] [化21]



[0147] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基としては、上記の中では、前述の式(3-1)で表される基が好ましく、前述の化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)、及び(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種がより好ましく、前述の化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

[0148] (ラクトン含有環式基)

「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ を含む環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

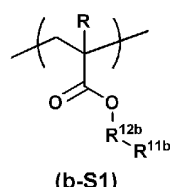
[0149] 構成単位(b-3)におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のラクトン環を含有する環式基が使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4～6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、例えば β -プロピオラクトンから水素原子を1つ除いた基、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 δ -バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。

[0150] 構成単位(b-3)の構造に関しては、構成単位(b-3)が $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を有する限り、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、及びラクトン含有環式基以外の他の部分の構造は特に限定されない。構成単位(b-3)としては、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって $-\text{SO}_2-$ 含有環式基を含む構成単位(b-3-S)、及び α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位(b-3-L)からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位が好ましい。

[0151] 〔構成単位 (b-3-S) 〕

構成単位 (b-3-S) の例として、より具体的には、下記式 (b-S1) で表される構成単位が挙げられる。

[0152] [化22]



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、又は炭素原子数1以上5以下のハロゲン化アルキル基であり、 R^{11b} は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 R^{12b} は単結合、又は2価の連結基である。)

[0153] 式 (b-S1) 中、Rは前記と同様である。

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

R^{12b} は、単結合、2価の連結基のいずれであってもよい。本発明の効果に優れることから、2価の連結基であることが好ましい。

[0154] R^{12b} における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適な例として挙げられる。

[0155] ・置換基を有していてもよい2価の炭化水素基

2価の連結基としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。当該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。通常は飽和炭化水素基が好ましい。当該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0156] 前記直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上8以下がより好ましく、1以上5以下がさらに好ましい。

- [0157] 直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましい。
具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。
- [0158] 分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基等のアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数 1 以上 5 以下の直鎖状のアルキル基が好ましい。
- [0159] 上記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、水素原子を置換する置換基（水素原子以外の基又は原子）を有していてもよく、有していなくてもよい。当該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素原子数 1 以上 5 以下のフッ素化アルキル基、オキソ基（ $=O$ ）等が挙げられる。
- [0160] 上記の構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、当該環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、当該環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基等が挙げられる。上記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前述と同様の基が挙げられる。
- [0161] 環状の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、3 以上 20 以下が好ましく、3 以上 12 以下がより好ましい。

- [0162] 環状の脂肪族炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。当該モノシクロアルカンの炭素原子数は、3以上6以下が好ましい。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。当該ポリシクロアルカンの炭素原子数は、7以上12以下が好ましい。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。
- [0163] 環状の脂肪族炭化水素基は、水素原子を置換する置換基（水素原子以外の基又は原子）を有していてもよいし、有していなくてもよい。当該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基（=O）等が挙げられる。
- [0164] 上記の置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1以上5以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基がより好ましい。
- [0165] 上記の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1以上5以下のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基が特に好ましい。
- [0166] 上記の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。
- [0167] 上記の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が上記のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。
- [0168] 環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部が-O-、又は-S-で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、-O-、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-

〇ーが好ましい。

- [0169] 2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する2価の炭化水素基であり、置換基を有していてもよい。芳香環は、 $4n + 2$ 個の π 電子を持つ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は、5以上30以下が好ましく、5以上20以下がより好ましく、6以上15以下がさらに好ましく、6以上12以下が特に好ましい。ただし、当該炭素原子数には、置換基の炭素原子数を含まないものとする。
- [0170] 芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、及びフェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。
- [0171] 2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基として具体的には、上記の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基、又はヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えば、ビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；上記の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基、又はヘテロアリール基）の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）；等が挙げられる。
- [0172] 上記のアリール基、又はヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、1以上4以下が好ましく、1以上2以下がより好ましく、1が特に好ましい。
- [0173] 上記の芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置

置換基で置換されていてもよい。例えば、当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。当該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基（＝O）等が挙げられる。

[0174] 上記の置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1以上5以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基がより好ましい。

[0175] 上記の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1以上5以下のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-s-o-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基がより好ましい。

[0176] 上記の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0177] 上記の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

[0178] ・ヘテロ原子を含む2価の連結基

ヘテロ原子を含む2価の連結基におけるヘテロ原子とは、炭素原子及び水素原子以外の原子であり、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0179] ヘテロ原子を含む2価の連結基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 、 $=N-$ 等の非炭化水素系連結基、これらの非炭化水素系連結基の少なくとも1種と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。当該2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい2価の炭化水素基と同様の基が挙げられ、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

- [0180] 上記のうち、 $-C(=O)-NH-$ 中の $-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 中のHは、それぞれ、アルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。当該置換基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上8以下がより好ましく、1以上5以下が特に好ましい。
- [0181] R^{12b} における2価の連結基としては、特に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、環状の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。
- [0182] R^{12b} における2価の連結基が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基である場合、該アルキレン基の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましく、1以上4以下が特に好ましく、1以上3以下が最も好ましい。具体的には、前述の2価の連結基としての「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」の説明中、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、及び分岐鎖状のアルキレン基と同様の基が挙げられる。
- [0183] R^{12b} における2価の連結基が環状の脂肪族炭化水素基である場合、当該環状の脂肪族炭化水素基としては、前述の2価の連結基としての「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」の説明中、「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」として挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様の基が挙げられる。
- [0184] 当該環状の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、又はテトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基が特に好ましい。
- [0185] R^{12b} における2価の連結基が、ヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、当該連結基として好ましい基として、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基〔式中、 Y^1 、及び Y^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよ

い2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、 m' は0以上3以下の整数である。]等が挙げられる。

[0186] R^{12b} における2価の連結基が $-NH-$ の場合、 $-NH-$ 中の水素原子はアルキル基、アシル等の置換基で置換されていてもよい。当該置換基（アルキル基、アシル基等）の炭素原子数は、1以上10以下が好ましく、1以上8以下がより好ましく、1以上5以下が特に好ましい。

[0187] 式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 中、 Y^1 、及び Y^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。当該2価の炭化水素基としては、前記2価の連結基としての説明で挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」と同様の基が挙げられる。

[0188] Y^1 としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1以上5以下の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基、及びエチレン基が特に好ましい。

[0189] Y^2 としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基、及びアルキルメチレン基がより好ましい。当該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素原子数1以上5以下の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上3以下の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0190] 式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ で表される基において、 m' は0以上3以下の整数であり、0以上2以下の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式 $-[Y^1-C(=O)-O]_{m'}-Y^2-$ で表される基としては、式 $-Y^1-C(=O)-O-Y^2-$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ で表される基が好ましい。当該式中、 a' は、1以上10以下の整数であり、1以上8以下の整数が好ましく、1以上5以下の整数がより好ましく、1、又は2がさらに好ましく、1が最も好ましい。 b' は、1以上10以下の整数であり、1以上8以下の整数が好ましく、1以上5以下の整数がより

好ましく、1又は2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

[0191] R^{12b} における2価の連結基について、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、少なくとも1種の非炭化水素基と2価の炭化水素基との組み合わせからなる有機基が好ましい。なかでも、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合、又はエステル結合を含む基が好ましく、前述の式 $-Y^1-O-Y^2-$ 、 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基がより好ましく、前述の式 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 、又は $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ で表される基が特に好ましい。

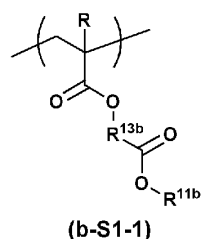
[0192] R^{12b} における2価の連結基としては、アルキレン基、又はエステル結合($-C(=O)-O-$)を含む基が好ましい。

[0193] 当該アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。当該直鎖状の脂肪族炭化水素基の好適な例としては、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、及びペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。当分岐鎖状のアルキレン基の好適な例としては、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基等のアルキルアルキレン基等が挙げられる。

[0194] エステル結合を含む2価の連結基としては、特に、式： $-R^{13b}-C(=O)-O-$ 〔式中、 R^{13b} は2価の連結基である。〕で表される基が好ましい。すなわち、構成単位($b-3-S$)は、下記式($b-S1-1$)で表される

構成単位であることが好ましい。

[0195] [化23]



(式中、R、及びR^{11b}はそれぞれ前記と同様であり、R^{13b}は2価の連結基である。)

[0196] R^{13b}としては、特に限定されず、例えば、前述のR^{12b}における2価の連結基と同様の基が挙げられる。

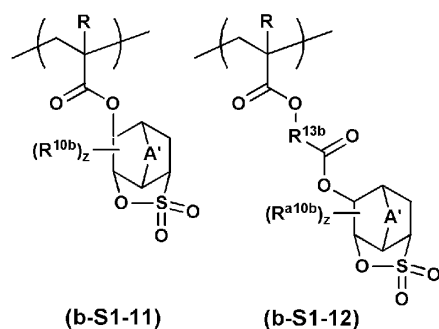
R^{13b}の2価の連結基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。

[0197] 直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、又はエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基、又はアルキルエチレン基が好ましく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

[0198] 酸素原子を含む2価の連結基としては、エーテル結合、又はエステル結合を含む2価の連結基が好ましく、前述した、 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{[Y}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_{m'}-\text{Y}^2-$ 、又は $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ がより好ましい。Y¹、及びY²は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、m'は0以上3以下の整数である。なかでも、 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ が好ましく、 $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_d-$ で表される基が特に好ましい。cは1以上5以下の整数であり、1又は2が好ましい。dは1以上5以下の整数であり、1又は2が好ましい。

[0199] 構成単位 (b-3-S) としては、特に、下記式 (b-S1-11)、又は (b-S1-12) で表される構成単位が好ましく、式 (b-S1-12) で表される構成単位がより好ましい。

[0200] [化24]



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

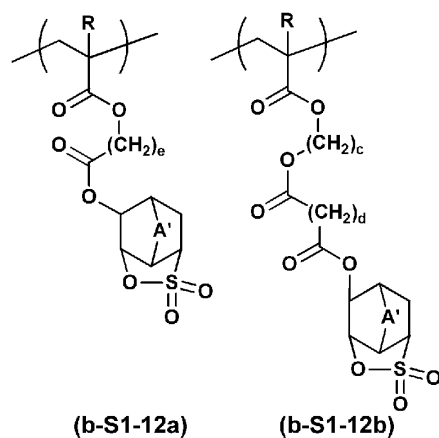
[0201] 式 (b-S1-11) 中、 A' はメチレン基、酸素原子 ($-O-$)、又は硫黄原子 ($-S-$) であることが好ましい。

[0202] R^{13b} としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。 R^{13b} における直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前述の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様の基が挙げられる。

[0203] 式 (b-S1-12) で表される構成単位としては、特に、下記式 (b-S1-12a)、又は (b-S1-12b) で表される構成単位が好ましい。

[0204]

[化25]

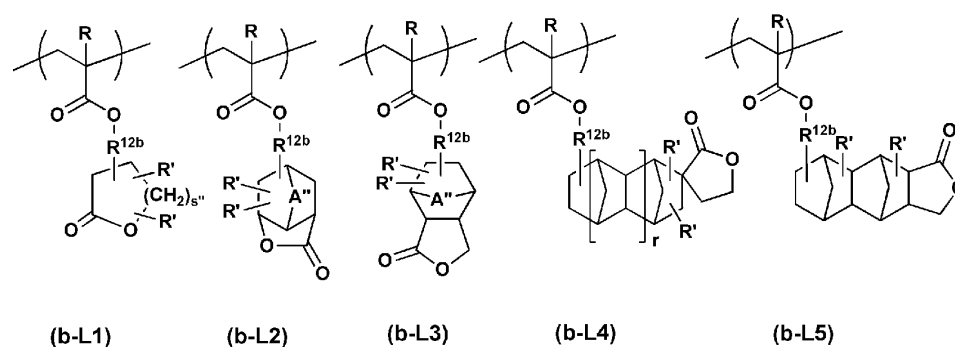


(式中、R、及びA' はそれぞれ前記と同じであり、c～eはそれぞれ独立に1以上3以下の整数である。)

[0205] [構成単位 (b-3-L)]

構成単位 (b-3-L) の例としては、例えば前述の式 (b-S1) 中のR^{11b}をラクトン含有環式基で置換した構成単位が挙げられる。より具体的には、下記式 (b-L1)～(b-L5) で表される構成単位が挙げられる。

[0206] [化26]



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、又は炭素原子数1以上5以下のハロゲン化アルキル基であり；R' はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-C

COOR”、 $\text{—OC(=O)R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、又はシアノ基であり、R”は水素原子、又はアルキル基であり； R^{12b} は単結合、又は2価の連結基であり、s”は0以上2以下の整数であり；A”は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり；rは0又は1である。）

[0207] 式(b-L1)～(b-L5)におけるRは、前述と同様である。

R’におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $\text{—COOR}''$ 、 $\text{—OC(=O)R}''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、 —SO_2 —含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $\text{—COOR}''$ 、 $\text{—OC(=O)R}''$ 、ヒドロキシアルキル基について前述した基と同様の基が挙げられる。

[0208] R’は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R”におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R”が直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素原子数1以上10以下であることが好ましく、炭素原子数1以上5以下であることがさらに好ましい。

R”が環状のアルキル基の場合は、炭素原子数3以上15以下であることが好ましく、炭素原子数4以上12以下であることがさらに好ましく、炭素原子数5以上10以下が最も好ましい。具体的には、フッ素原子又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

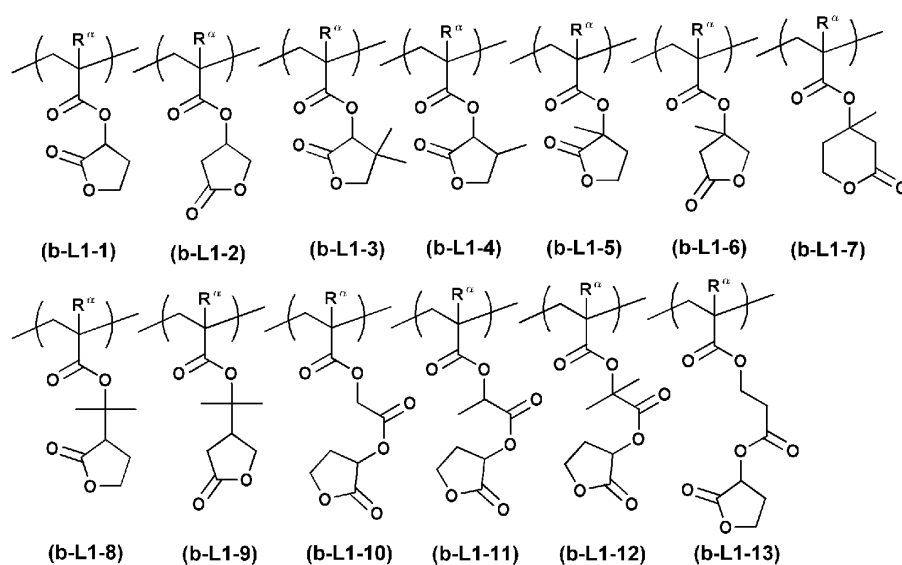
A'' としては、前述の式(3-1)中のA'と同様の基が挙げられる。A''は、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、酸素原子(—O—)又は硫黄原子(—S—)であることが好ましく、炭素原子数1以上5以下のアルキレン基、又は—O—がより好ましい。炭素原子数1以上5以下のアルキレン基としては、メチレン基、又はジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0209] R^{12b}は、前述の式(b-S1)中のR^{12b}と同様である。

式(b-L1)中、s''は1又は2であることが好ましい。

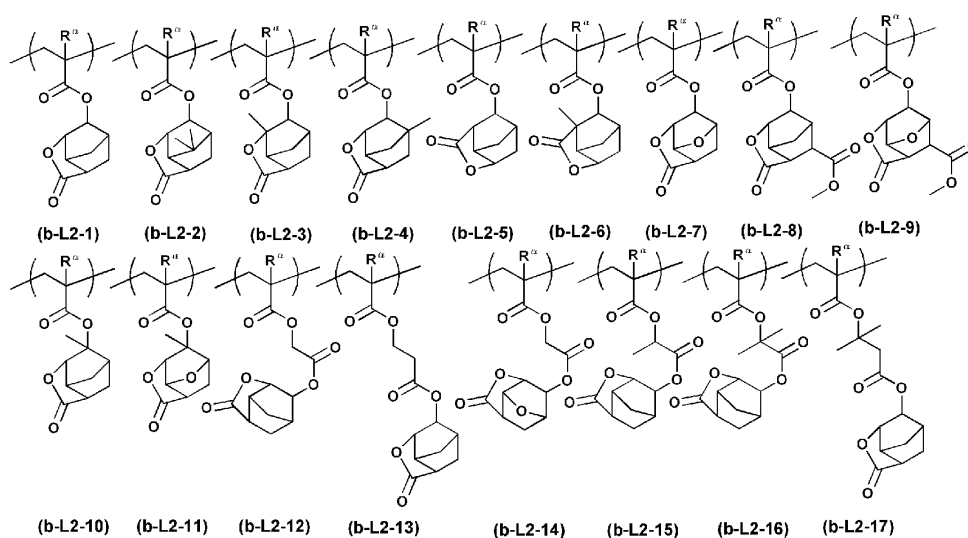
以下に、前述の式(b-L1)～(b-L3)で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、R^αは、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。

[0210] [化27]

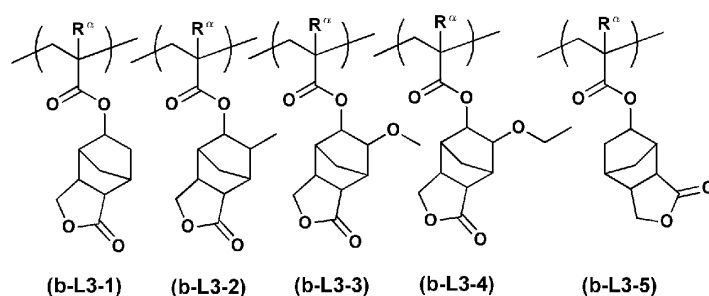


[0211]

[化28]



[0212] [化29]



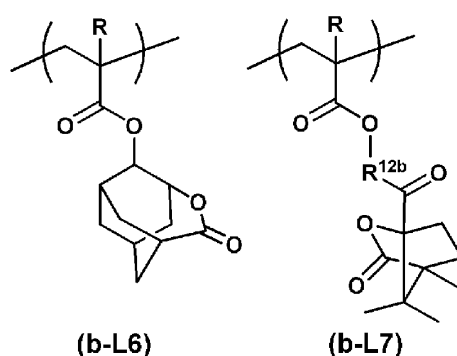
[0213] 構成単位 (b-3-L) としては、前述の式 (b-L1) ~ (b-L5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、式 (b-L1) ~ (b-L3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、前述の式 (b-L1)、又は (b-L3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

なかでも、前述の式 (b-L1-1)、(b-L1-2)、(b-L2-1)、(b-L2-7)、(b-L2-12)、(b-L2-14)、(b

－L 3－1）、及び（b－L 3－5）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。

[0214] また、構成単位（b－3－L）としては、下記式（b－L 6）～（b－L 7）で表される構成単位も好ましい。

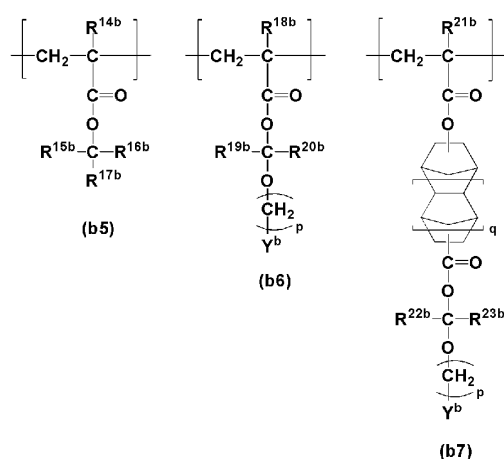
[化30]



式（b－L 6）及び（b－L 7）中、R 及び R^{12b} は前述と同様である。

[0215] また、アクリル樹脂（B 3）は、酸の作用によりアクリル樹脂（B 3）のアルカリに対する溶解性を高める構成単位として、酸解離性基を有する下記式（b 5）～（b 7）で表される構成単位を含む。

[0216] [化31]



[0217] 上記式 (b 5) ~ (b 7) 中、 R^{14b} 、及び $R^{18b} \sim R^{23b}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、フッ素原子、又は炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基を表し、 $R^{15b} \sim R^{17b}$ は、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素原子数 5 以上 20 以下の脂肪族環式基を表し、 R^{16b} 及び R^{17b} は互いに結合して、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数 5 以上 20 以下の炭化水素環を形成してもよく、 Y^b は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 p は 0 以上 4 以下の整数を表し、 q は 0 又は 1 を表す。

[0218] なお、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基とは、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換された基である。

脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから 1 個の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

[0219] 上記 R^{16b} 及び R^{17b} が互いに結合して炭化水素環を形成しない場合、上記 R^{15b} 、 R^{16b} 、及び R^{17b} としては、高コントラストで、解像度、焦点深度幅等が良好な点から、炭素原子数 2 以上 4 以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。上記 R^{19b} 、 R^{20b} 、 R^{22b} 、 R^{23b} としては、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

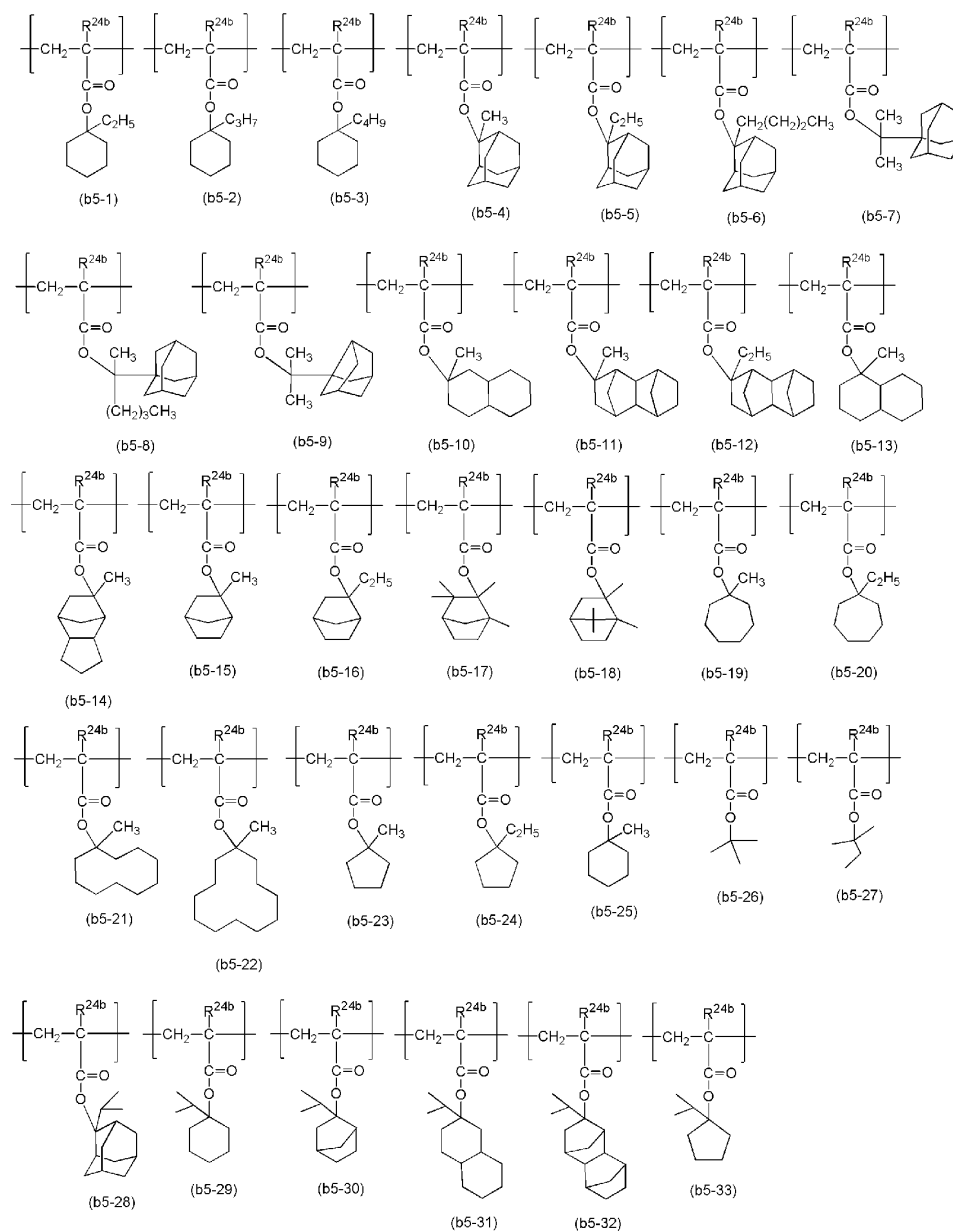
- [0220] 上記 R^{16b} 及び R^{17b} は、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数5以上20以下の脂肪族環式基を形成してもよい。このような脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。
- [0221] さらに、上記 R^{16b} 及び R^{17b} が形成する脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（=O）等の極性基や、炭素原子数1以上4以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（=O）が好ましい。
- [0222] 上記 Y^b は、脂肪族環式基又はアルキル基であり、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。
- [0223] さらに、上記 Y^b の脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（=O）等の極性基や、炭素原子数1以上4以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（=O）が好ましい。
- [0224] また、 Y^b がアルキル基である場合、炭素原子数1以上20以下、好ましく

は6以上15以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。
このようなアルキル基は、特にアルコシアルキル基であることが好ましく、
このようなアルコシアルキル基としては、1-メトキシエチル基、1-
エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチ
ル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-tert
-ブトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基
、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル
基等が挙げられる。

[0225] 上記式(b5)で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式(
b5-1)～(b5-33)で表される構成単位を挙げることができる。

[0226]

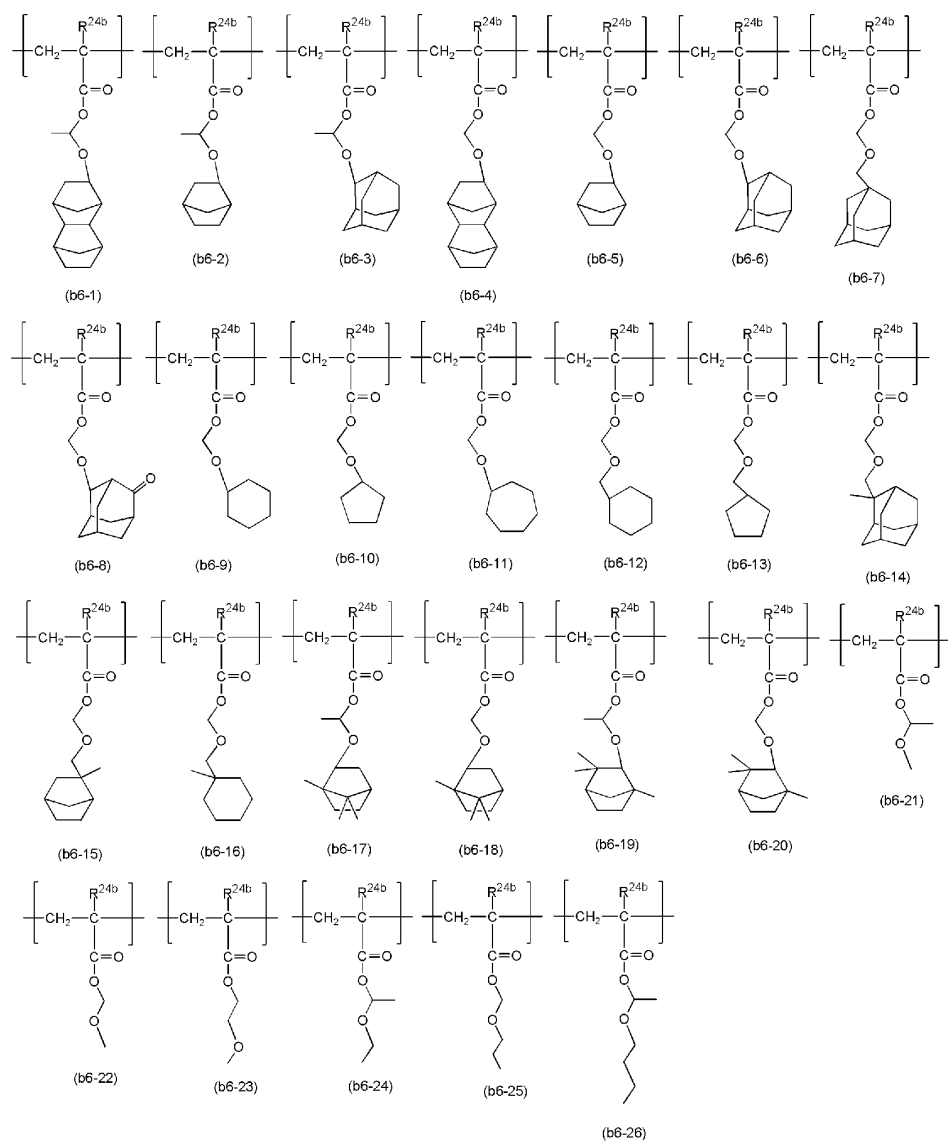
[化32]



[0227] 上記式 (b5-1) ~ (b5-33) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0228] 上記式 (b6) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (b6-1) ~ (b6-26) で表される構成単位を挙げることができる。

[0229] [化33]

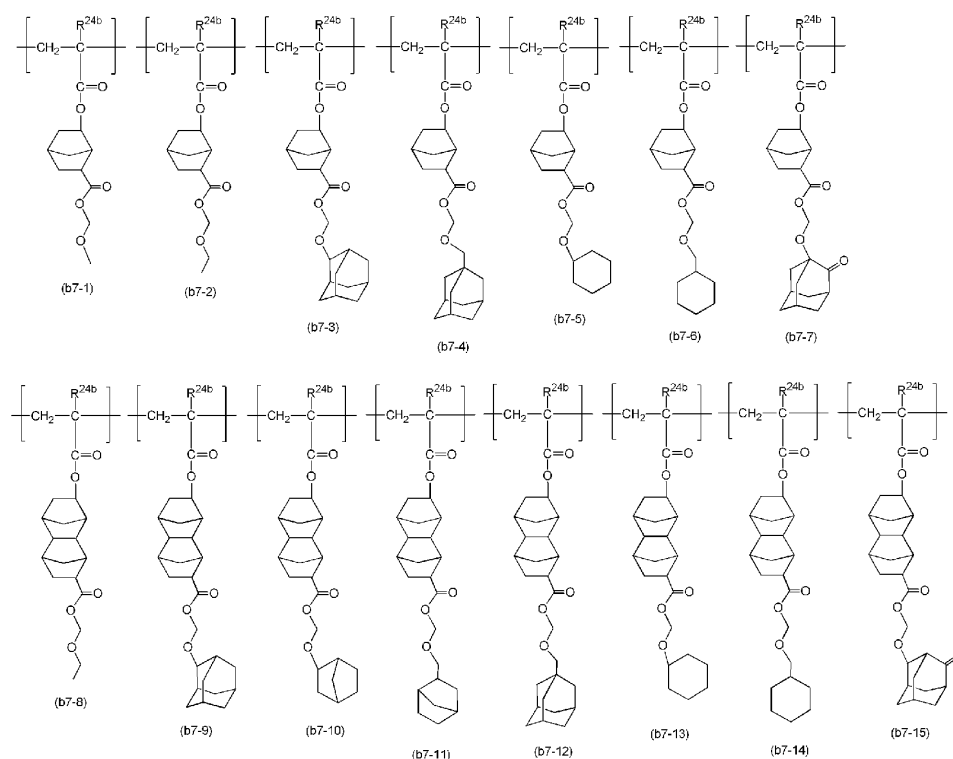


[0230] 上記式 (b6-1) ~ (b6-26) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0231] 上記式 (b7) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 (b7-1) ~ (b7-15) で表される構成単位を挙げることができる。

[0232]

[化34]



[0233] 上記式 (b7-1) ~ (b7-15) 中、 R^{24b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0234] 以上説明した式 (b5) ~ (b7) で表される構成単位の中では、合成がしやすく且つ比較的高感度化しやすい点から、式 (b6) で表される構成単位が好ましい。また、式 (b6) で表される構成単位の中では、 Y^b がアルキル基である構成単位が好ましく、 R^{19b} 及び R^{20b} の一方又は双方がアルキル基である構成単位が好ましい。

[0235] さらに、アクリル樹脂 (B3) は、上記式 (b5) ~ (b7) で表される構成単位とともに、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含む共重合体からなる樹脂であることが好ましい。

[0236] 上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、エーテル結合及びエステル結合を有する (メタ) アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、具体例としては、2-メトキシエチル (メタ) アクリレ

ート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0237] さらに、アクリル樹脂（B3）には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含めることができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。

[0238] このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、

α -メチルヒドロキシスチレン、 α -エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

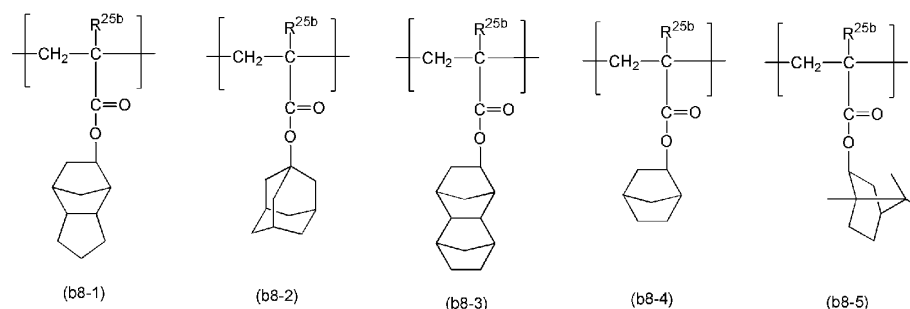
- [0239] 上記の通り、アクリル樹脂（B3）は、上記のモノカルボン酸類やジカルボン酸類のようなカルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を含んでいてもよい。しかし、断面形状が良好な矩形である非レジスト部を含むレジストパターンを形成しやすい点から、アクリル樹脂（B3）は、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を実質的に含まないのが好ましい。具体的には、アクリル樹脂（B3）中の、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位の比率は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

アクリル樹脂（B3）において、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を比較的多量に含むアクリル樹脂は、カルボキシ基を有する重合性化合物に由来する構成単位を少量しか含まないか、含まないアクリル樹脂と併用されるのが好ましい。

- [0240] また、重合性化合物としては、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、ビニル基含有芳香族化合物類等を挙げることができる。酸非解離性の脂肪族多環式基としては、特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基等が、工業上入手しやすい等の点で好ましい。これらの脂肪族多環式基は、炭素原子数1以上5以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

- [0241] 酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類に由来する構成単位としては、具体的には、下記式（b8-1）～（b8-5）の構造の構成単位を例示することができる。

[0242] [化35]



[0243] 上記式 (b8-1) ~ (b8-5) 中、 R^{25b} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0244] アクリル樹脂 (B3) が、 $-SO_2-$ 含有環式基、又はラクトン含有環式基を含む構成単位 (b-3) を含む場合、アクリル樹脂 (B3) 中の構成単位 (b-3) の含有量は、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、10 質量%以上50 質量%以下が特に好ましく、10 質量%以上30 質量%以下が最も好ましい。化学増幅型ポジ型感光性組成物が、上記の範囲内の量の構成単位 (b-3) を含む場合、良好な現像性と、良好なパターン形状とを両立しやすい。

[0245] また、アクリル樹脂 (B3) は、前述の式 (b5) ~ (b7) で表される構成単位を、5 質量%以上含むのが好ましく、10 質量%以上含むのがより好ましく、10 質量%以上50 質量%以下含むのが特に好ましい。

[0246] アクリル樹脂 (B3) は、上記のエーテル結合を有する重合性化合物に由来する構成単位を含むのが好ましい。アクリル樹脂 (B3) 中の、エーテル結合を有する重合性化合物に由来する構成単位の含有量は、0 質量%以上50 質量%以下が好ましく、5 質量%以上30 質量%以下がより好ましい。

[0247] アクリル樹脂 (B3) は、上記の酸非解離性の脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル類に由来する構成単位を含むのが好ましい。アクリル樹脂 (B3) 中の、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル類に由来する構成単位の含有量は、0 質量%以上50 質量%以下が好ましく、5 質量%以上30 質量%以下がより好ましい。

[0248] 化学増幅型ポジ型感光性組成物が所定の量のアクリル樹脂（B3）を含有する限りにおいて、以上説明したアクリル樹脂（B3）以外のアクリル樹脂も樹脂（B）として用いることができる。このような、アクリル樹脂（B3）以外のアクリル樹脂としては、前述の式（b5）～（b7）で表される構成単位を含む樹脂であれば特に限定されない。

[0249] 以上説明した樹脂（B）のポリスチレン換算質量平均分子量は、好ましくは10000以上60000以下であり、より好ましくは20000以上40000以下であり、さらに好ましくは30000以上30000以下である。このような質量平均分子量とすることにより、基板からの剥離性を低下させることなく感光性組成物膜の十分な強度を保持でき、さらにはめっき時のプロファイルの膨れや、クラックの発生を防ぐことができる。

[0250] また、樹脂（B）の分散度は1.05以上が好ましい。ここで、分散度は、質量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。このような分散度とすることにより、所望とするめっきに対する応力耐性や、めっき処理により得られる金属層が膨らみやすくなるという問題を回避できる。

[0251] 樹脂（B）の含有量は、化学増幅型ポジ型感光性組成物の全質量に対して5質量%以上60質量%以下とすることが好ましい。

また、樹脂（B）の含有量は、感光性組成物の全固形分質量に対して5質量%以上98質量%以下が好ましく、10質量%以上95質量%以下がより好ましい。

[0252] <含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）>

化学増幅型ポジ型感光性組成物は、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を含有する。このため、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を含有する化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いると、レジストパターンを形成する際にフッティング等の断面形状の不具合が発生しやすいCu等の金属基板を用いる場合でも、所望する形状及び寸法のレジストパターンを形成しやすい。

以下、含硫黄化合物と、含窒素化合物とについて説明する。

[0253] (含硫黄化合物)

含硫黄化合物は、金属層を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含む化合物である。なお、2以上の互変異性体を生じ得る化合物に関して、少なくとも1つの互変異性体が金属層を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含む場合、当該化合物は含硫黄化合物に該当する。

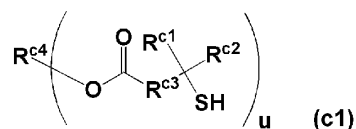
また、本明細書において、含硫黄化合物と、後述する含窒素化合物との双方に該当する化合物については、含硫黄化合物として記載する。

[0254] 金属層を構成する金属に対して配位し得る硫黄原子は、例えば、メルカプト基(−SH)、チオカルボキシ基(−CO−SH)、ジチオカルボキシ基(−CS−SH)、及びチオカルボニル基(−CS−)等として含硫黄化合物に含まれる。

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

[0255] メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例としては、下記式(c1)で表される化合物が挙げられる。

[化36]



(式中、 $\text{R}^{\text{c}1}$ 及び $\text{R}^{\text{c}2}$ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示し、 $\text{R}^{\text{c}3}$ は単結合又はアルキレン基を示し、 $\text{R}^{\text{c}4}$ は炭素以外の原子を含んでいてもよいu価の脂肪族基を示し、uは2以上4以下の整数を示す。)

[0256] $\text{R}^{\text{c}1}$ 及び $\text{R}^{\text{c}2}$ がアルキル基である場合、当該アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。 $\text{R}^{\text{c}1}$ 及び $\text{R}^{\text{c}2}$ がアルキル基である場合、当該アルキル基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。当該アルキル基の炭素原子数としては、1以上4以下が好ましく、1又は2であるのが特に好ましく、1であるのが最も好ましい。 $\text{R}^{\text{c}1}$ と $\text{R}^{\text{c}2}$ との組み合わせとしては、一方が水素原子であり

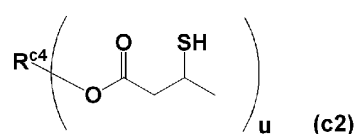
他方がアルキル基であるのが好ましく、一方が水素原子であり他方がメチル基であるのが特に好ましい。

[0257] R^{c3} がアルキレン基である場合、当該アルキレン基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。 R^{c3} がアルキレン基である場合、当該アルキレン基の炭素原子数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。当該アルキレン基の炭素原子数としては、1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、1又は2であるのが特に好ましく、1であるのが最も好ましい。

[0258] R^{c4} は炭素以外の原子を含んでいてもよい2価以上4価以下の脂肪族基である。 R^{c4} が含んでいてもよい炭素以外の原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられる。 R^{c4} である脂肪族基の構造は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよく、これらの構造を組み合わせた構造であってもよい。

[0259] 式(c1)で表される化合物の中では、下記式(c2)で表される化合物がより好ましい。

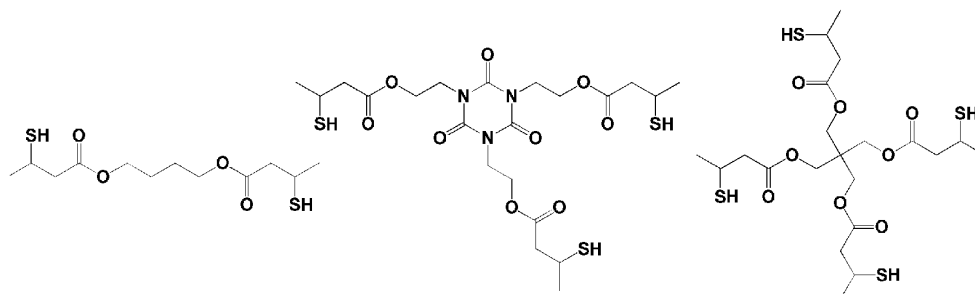
[化37]



(式(c2)中、 R^{c4} 及びuは、式(c1)と同意である。)

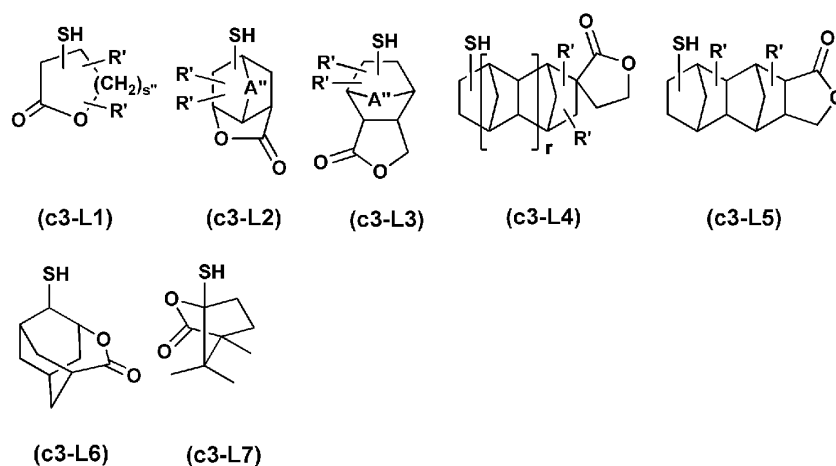
[0260] 上記式(c2)で表される化合物の中では、下記の化合物が好ましい。

[化38]



[0261] 下記式 (c3-L1) ~ (c3-L7) で表される化合物も、メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例として挙げられる。

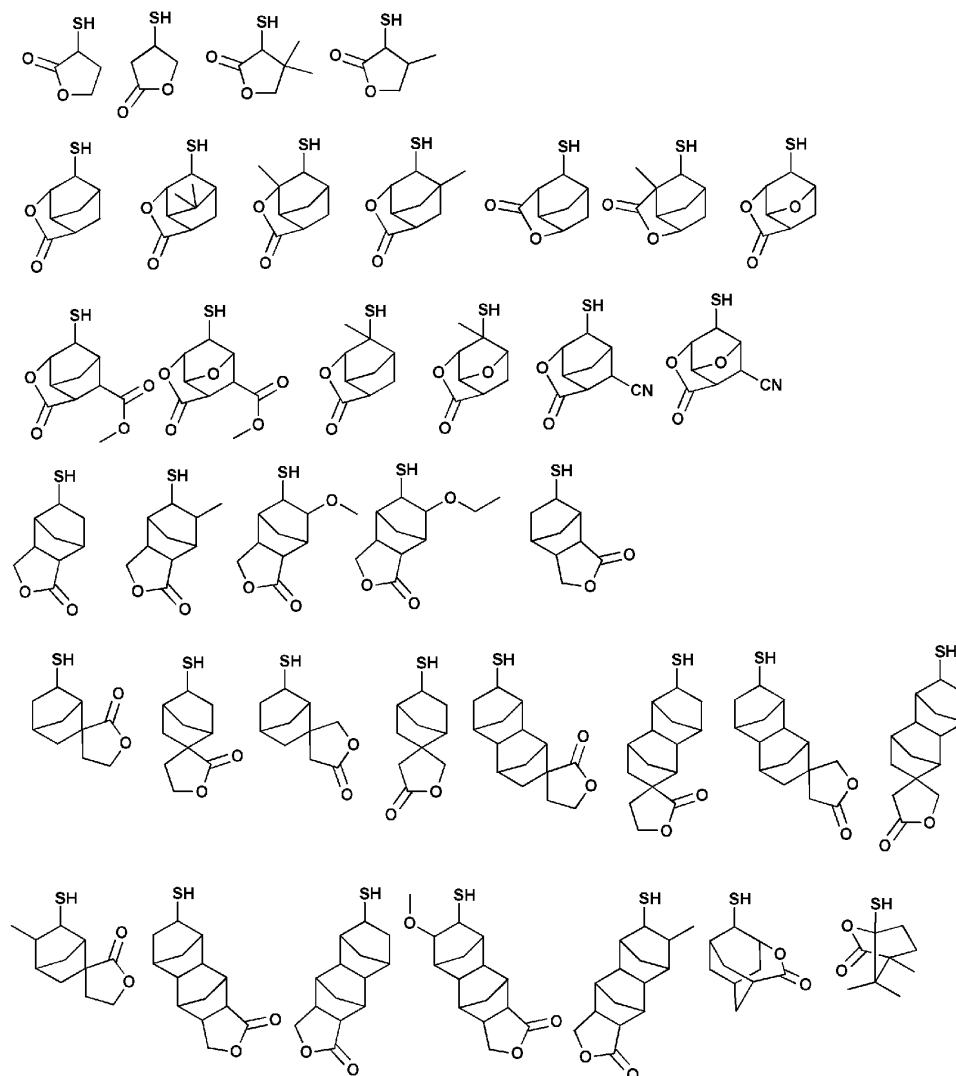
[化39]



(式 (c3-L1) ~ (c3-L7) 中、 R' 、 s'' 、 A'' 、及び r は、アクリル樹脂 (B3) について前述した、式 (b-L1) ~ (b-L7) と同様である。)

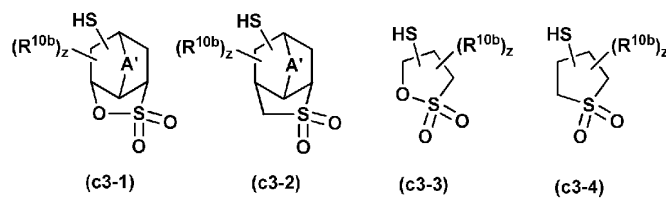
[0262] 上記式 (c3-L1) ~ (c3-L7) で表されるメルカプト化合物の好適な具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[化40]



[0263] 下記式 (c 3-1) ~ (c 3-4) で表される化合物も、メルカプト基を有する含硫黄化合物の好ましい例として挙げられる。

[化41]

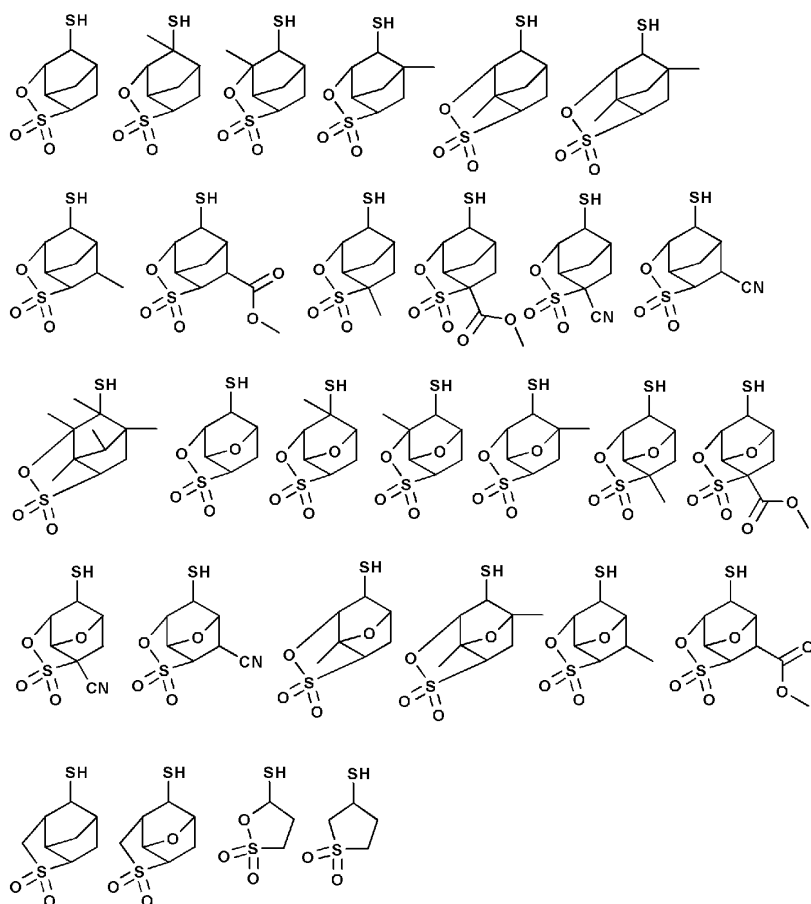


(式(c3-1)～(c3-4)中の略号の定義については、アクリル樹脂(B3)に関して前述した、式(3-1)～(3-4)について前述した通りである。)

[0264] 上記式(c3-1)～(c3-4)で表されるメルカプト化合物の好適な具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

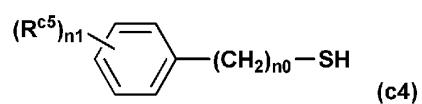
[0265]

[化42]



[0266] また、メルカプト基を有する化合物の好適な例として、下記式（c4）で表される化合物が挙げられる。

[化43]



（式（c4）において、 R^{c5} は、水酸基、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、炭素数1以上4以下のアルキルチオ基、炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基、炭素数1以上4

以下のメルカプトアルキル基、炭素数1以上4以下のハロゲン化アルキル基及びハロゲン原子からなる群より選択される基であり、 n_1 は0以上3以下の整数であり、 n_0 は0以上3以下の整数であり、 n_1 が2又は3である場合、 R^{o5} は同一であっても異なってもよい。)

[0267] R^{o5} が炭素原子数1以上4以下の水酸基を有していてもよいアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基、ヒドロキシメチル基、及びエチル基が好ましい。

[0268] R^{o5} が炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び*tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基、及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

[0269] R^{o5} が炭素原子数1以上4以下のアルキルチオ基である場合の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、及び*tert*-ブチルチオ基が挙げられる。これらのアルキルチオ基の中では、メチルチオ基、及びエチルチオ基が好ましく、メチルチオ基がより好ましい。

[0270] R^{o5} が炭素原子数1以上4以下のヒドロキシアルキル基である場合の具体例としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシ- n -プロピル基、及び4-ヒドロキシ- n -ブチル基等が挙げられる。これらのヒドロキシアルキル基の中では、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、及び1-ヒドロキシエチル基が好ましく、ヒドロキシメチル基がより好ましい。

[0271] R^{o5} が炭素原子数1以上4以下のメルカプトアルキル基である場合の具体例としては、メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、1-メルカプ

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

[0272] R^{*5} が炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基である場合、ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。 R^{*5} が炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基である場合の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-フルオロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-クロロ-2-フルオロエチル基、3-クロロ-n-プロピル基、3-ブロモ-n-プロピル基、3-フルオロ-n-プロピル基、及び4-クロロ-n-ブチル基等が挙げられる。これらのハロゲン化アルキル基の中では、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、及びトリフルオロメチル基が好ましく、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、及びトリフルオロメチル基がより好ましい。

[0273] R^{*5} がハロゲン原子である場合の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

[0274] 式(c4)において、 n_1 は0以上3以下の整数であり、1がより好ましい。 n_1 が2又は3である場合、複数の R^{*5} は同一であっても異なってもよい。

[0275] 式(c4)で表される化合物において、ベンゼン環上の R^{*5} の置換位置は特に限定されない。ベンゼン環上の R^{*5} の置換位置は-(CH₂)_{n0}-SHの結合位置に対してメタ位又はパラ位であるのが好ましい。

- [0276] 式(c4)で表される化合物としては、 R^{c5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を、少なくとも1つ有する化合物が好ましく、 R^{c5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を1つ有する化合物がより好ましい。式(c4)で表される化合物が、 R^{c5} として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基からなる群より選択される基を1つ有する場合、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はメルカプトアルキル基のベンゼン環上の置換位置は、 $-(CH_2)_{n0}-SH$ の結合位置に対してメタ位又はパラ位であるのが好ましく、パラ位であるのがより好ましい。
- [0277] 式(c4)において、 $n0$ は0以上3以下の整数である。化合物の調製や、入手が容易であることから n は0又は1であるのが好ましく、0であるのがより好ましい。
- [0278] 式(c4)で表される化合物の具体例としては、*p*-メルカプトフェノール、*p*-チオクレゾール、*m*-チオクレゾール、4-(メチルチオ)ベンゼンチオール、4-メトキシベンゼンチオール、3-メトキシベンゼンチオール、4-エトキシベンゼンチオール、4-イソプロピルオキシベンゼンチオール、4-*tert*-ブトキシベンゼンチオール、3,4-ジメトキシベンゼンチオール、3,4,5-トリメトキシベンゼンチオール、4-エチルベンゼンチオール、4-イソプロピルベンゼンチオール、4-*n*-ブチルベンゼンチオール、4-*tert*-ブチルベンゼンチオール、3-エチルベンゼンチオール、3-イソプロピルベンゼンチオール、3-*n*-ブチルベンゼンチオール、3-*tert*-ブチルベンゼンチオール、3,5-ジメチルベンゼンチオール、3,4-ジメチルベンゼンチオール、3-*tert*-ブチル-4-メチルベンゼンチオール、3-*tert*-4-メチルベンゼンチオール、3-*tert*-ブチル-5-メチルベンゼンチオール、4-*tert*-ブチル-3-メチルベンゼンチオール、4-メルカプトベンジルアルコール、3-メルカプトベンジルアルコール、4-(メルカプトメチル)フェノー

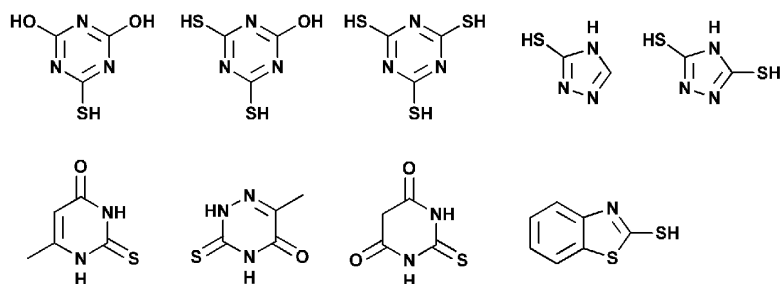
ル、3-(メルカプトメチル)フェノール、1,4-ジ(メルカプトメチル)フェノール、1,3-ジ(メルカプトメチル)フェノール、4-フルオロベンゼンチオール、3-フルオロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、3-クロロベンゼンチオール、4-ブロモベンゼンチオール、4-ヨードベンゼンチオール、3-ブロモベンゼンチオール、3,4-ジクロロベンゼンチオール、3,5-ジクロロベンゼンチオール、3,4-ジフルオロベンゼンチオール、3,5-ジフルオロベンゼンチオール、4-メルカプトカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メルカプトフェノール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシベンゼンチオ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

[0279] またメルカプト基を有する含硫黄化合物としては、メルカプト基で置換された含窒素芳香族複素環を含む化合物、及びメルカプト基で置換された含窒素芳香族複素環を含む化合物の互変異性体が挙げられる。

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

[0280] 含硫黄化合物として好適な含窒素複素環化合物、及び含窒素複素環化合物の互変異性体の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化44]



[0281] (含窒素化合物)

含窒素化合物は、基板上における金属層を構成する金属に対して配位する含窒素芳香族複素環を構成する窒素原子を含む化合物である。つまり、含窒素化合物は、その構造中に含まれる含窒素複素環によって、基板上における金属層を構成する金属に対して配位する。

なお、本明細書において、前述の通り、前述の含硫黄化合物と、含窒素化合物との双方に該当する化合物については、含硫黄化合物として記載する。

[0282] 含窒素化合物として好適に使用し得る含窒素芳香族複素環化合物としては、例えば、ピロール化合物、ピラゾール化合物、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、ピリダジン化合物、ピリンジン化合物、インドリジン化合物、インドール化合物、イソインドール化合物、インダゾール化合物、プリン化合物、キノリジン化合物、キノリン化合物、イソキノリン化合物、ナフチリジン化合物、フタラジン化合物、キノキサリン化合物、キナゾリン化合物、シンノリン化合物、ブテリジン化合物、チアゾール化合物、イソチアゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、フラザン化合物等が挙げられる。

[0283] ピラゾール化合物の例としては、1H-ピラゾール、4-ニトロ-3-ピラゾールカルボン酸、3,5-ピラゾールカルボン酸、3-アミノ-5-フェニルピラゾール、5-アミノ-3-フェニルピラゾール、3,4,5-ト

リブロモピラゾール、3-アミノピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3, 5-ジメチル-1-ヒドロキシメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、1-メチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、4-アミノ-ピラゾロ [3, 4-D] ピリミジン、アロプリノール、4-クロロ-1H-ピラゾロ [3, 4-D] ピリミジン、3, 4-ジヒドロキシ-6-メチルピラゾロ (3, 4-B) -ピリジン、及び6-メチル-1H-ピラゾロ [3, 4-B] ピリジン-3-アミン等が挙げられる。

[0284] イミダゾール化合物の例としては、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルピラゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、5, 6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-アミノベンゾイミダゾール、2-クロロベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシエチル) ベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2, 5-ジメチルベンズイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、1H-プリン等が挙げられる。

[0285] トリアゾール化合物の例としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボキシレート、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸メチル、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、3, 5-ジアミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-チオール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ベンジル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、3-ブロモ-5-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、4-(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) フェノール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジプロピル-4H-1, 2, 4-トリ

アゾール、4-アミノ-3, 5-ジメチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジペプチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール-3, 4-ジアミン、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-カルボキシベンゾトリアゾール、5-クロロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-(1', 2'-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-5-メチルベンゾトリアゾール、及び1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-4-メチルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0286] テトラゾール化合物の例としては、1H-テトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、及び5-フェニルテトラゾール等が挙げられる。

[0287] インダゾール化合物の例としては、1H-インダゾール、5-アミノ-1H-インダゾール、5-ニトロ-1H-インダゾール、5-ヒドロキシ-1H-インダゾール、6-アミノ-1H-インダゾール、6-ニトロ-1H-インダゾール、6-ヒドロキシ-1H-インダゾール、及び3-カルボキシ-5-メチル-1H-インダゾール等が挙げられる。

[0288] インドール化合物の例としては、1H-インドール、1-メチル-1H-インドール、2-メチル-1H-インドール、3-メチル-1H-インドール、4-メチル-1H-インドール、5-メチル-1H-インドール、6-メチル-1H-インドール、7-メチル-1H-インドール、4-アミノ-1H-インドール、5-アミノ-1H-インドール、6-アミノ-1H-インドール、7-アミノ-1H-インドール、4-ヒドロキシ-1H-インドール、5-ヒドロキシ-1H-インドール、6-ヒドロキシ-1H-インドール、

ール、7-ヒドロキシ-1H-インドール、4-メトキシ-1H-インドール、5-メトキシ-1H-インドール、6-メトキシ-1H-インドール、7-メトキシ-1H-インドール、4-クロロ-1H-インドール、5-クロロ-1H-インドール、6-クロロ-1H-インドール、7-クロロ-1H-インドール、4-カルボキシ-1H-インドール、5-カルボキシ-1H-インドール、6-カルボキシ-1H-インドール、7-カルボキシ-1H-インドール、4-ニトロ-1H-インドール、5-ニトロ-1H-インドール、6-ニトロ-1H-インドール、7-ニトロ-1H-インドール、4-ニトリル-1H-インドール、5-ニトリル-1H-インドール、6-ニトリル-1H-インドール、7-ニトリル-1H-インドール、2, 5-ジメチル-1H-インドール、1, 2-ジメチル-1H-インドール、1, 3-ジメチル-1H-インドール、2, 3-ジメチル-1H-インドール、5-アミノ-2, 3-ジメチル-1H-インドール、7-エチル-1H-インドール、5-(アミノメチル)インドール、2-メチル-5-アミノ-1H-インドール、3-ヒドロキシメチル-1H-インドール、6-イソプロピル-1H-インドール、及び5-クロロ-2-メチル-1H-インドール等が挙げられる。

[0289] 上記の含窒素化合物の例の中ではトリアゾール化合物が好ましい。トリアゾール化合物の中では、特に、1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-5-メチルベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-4-メチルベンゾトリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、及び1, 2, 4-トリアゾールが好ましい。

[0290] 上記の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物は、上記樹脂(B)及び後述するアルカリ可溶性樹脂(D)の合計質量100質量部に対して、0.01質量部以上5質量部以下が好ましく、0.02質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.05質量部以上2質量部以下が特に好ましい。

[0291] <アルカリ可溶性樹脂 (D)>

好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物は、クラック耐性を向上させるため、さらにアルカリ可溶性樹脂 (D) を含有することが好ましい。ここで、アルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度 20 質量%の樹脂溶液 (溶媒: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) により、膜厚 1 μm の樹脂膜を基板上に形成し、2.38 質量%の TMAH 水溶液に 1 分間浸漬した際、0.01 μm 以上溶解する樹脂をいう。アルカリ可溶性樹脂 (D) としては、ノボラック樹脂 (D1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂 (D2)、及びアクリル樹脂 (D3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であることが好ましい。

[0292] [ノボラック樹脂 (D1)]

ノボラック樹脂は、例えばフェノール性水酸基を有する芳香族化合物 (以下、単に「フェノール類」という。) とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる。

[0293] 上記フェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノール A、没食子酸、没食子酸エステル、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されないが、例えば酸触媒では、塩酸

、硝酸、硫酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸等が使用される。

[0294] なお、オークレゾールを使用すること、樹脂中の水酸基の水素原子を他の置換基に置換すること、あるいは嵩高いアルデヒド類を使用することにより、ノボラック樹脂の柔軟性を一層向上させることが可能である。

[0295] ノボラック樹脂（D 1）の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1000以上50000以下であることが好ましい。

[0296] [ポリヒドロキシスチレン樹脂（D 2）]

ポリヒドロキシスチレン樹脂（D 2）を構成するヒドロキシスチレン系化合物としては、p-ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン、 α -エチルヒドロキシスチレン等が挙げられる。

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂（D 2）は、スチレン樹脂との共重合体とすることが好ましい。このようなスチレン樹脂を構成するスチレン系化合物としては、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0297] ポリヒドロキシスチレン樹脂（D 2）の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、1000以上50000以下であることが好ましい。

[0298] [アクリル樹脂（D 3）]

アクリル樹脂（D 3）としては、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位、及びカルボキシ基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含むことが好ましい。

[0299] 上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有す

る（メタ）アクリル酸誘導体等を例示することができる。上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、２－メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0300] 上記カルボキシ基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有する化合物；等を例示することができる。上記カルボキシ基を有する重合性化合物は、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0301] アクリル樹脂（Ｄ３）の質量平均分子量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、５００００以上８０００００以下であることが好ましい。

[0302] アルカリ可溶性樹脂（Ｄ）の含有量は、上記樹脂（Ｂ）とアルカリ可溶性樹脂（Ｄ）との合計を１００質量部とした場合、０質量部以上８０質量部以下が好ましく、０質量部以上６０質量部以下がより好ましい。アルカリ可溶性樹脂（Ｄ）の含有量を上記の範囲とすることによりクラック耐性を向上させ、現像時の膜減りを防ぐことができる傾向がある。

[0303] ＜酸拡散制御剤（Ｅ）＞

好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物は、鋳型として使用されるレジストパターンの形状や、感光性組成物膜の引き置き安定性等の向上のため、さらに酸拡散制御剤（Ｅ）を含有することが好ましい。酸拡散制御剤（Ｅ）としては、含窒素抑制剤（Ｅ１）が好ましく、さらに必要に応じて、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体（Ｅ２）を含有させることができる。

[0304] [含窒素抑制剤 (E 1)]

含窒素抑制剤 (E 1) としては、前述の所定の要件を満たす含窒素化合物に該当しない、窒素原子を含有する化合物が挙げられる。なお、フッティングを抑制する成分としての前述の含窒素化合物について、使用量によっては酸拡散抑制剤 (E) としての作用を奏する場合がある。

含窒素抑制剤 (E 1) としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリベンジルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、及び1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0305] また、アデカスタブル A-52、アデカスタブル A-57、アデカスタブル A-63P、アデカスタブル A-68、アデカスタブル A-72、アデカスタブル A-77Y、アデカスタブル A-77G、アデカスタブル A-81、アデカスタブル A-82、及びアデカスタブル A-87 (いずれも、ADEKA社製) 等の市販のヒンダードアミン化合物を含窒素抑制剤 (E 1) として用いることもできる。

[0306] 含窒素抑制剤 (E 1) は、上記樹脂 (B) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 (

D) の合計質量 100 質量部に対して、通常 0 質量部以上 5 質量部以下の範囲で用いられ、0 質量部以上 3 質量部以下の範囲で用いられることが特に好ましい。

[0307] [有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E 2)]

有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E 2) のうち、有機カルボン酸としては、具体的には、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が好適であり、特にサリチル酸が好ましい。

[0308] リンのオキソ酸又はその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体；等が挙げられる。これらの中でも、特にホスホン酸が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0309] 有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E 2) は、上記樹脂 (B) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 (D) の合計質量 100 質量部に対して、通常 0 質量部以上 5 質量部以下の範囲で用いられ、0 質量部以上 3 質量部以下の範囲で用いられることが特に好ましい。

[0310] また、塩を形成させて安定させるために、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E 2) は、上記含窒素抑制剤 (E 1) と同等量を用いることが好ましい。

[0311] <有機溶剤 (S)>

好ましい化学増幅型ポジ型感光性組成物は、有機溶剤 (S) を含有する。有機溶剤 (S) の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、従来よりポジ型の感光性組成物に使用されている有機溶剤から適宜選択し

て使用することができる。

[0312] 有機溶剤（S）の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；蟻酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0313] 有機溶剤（S）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。化学増幅型ポジ型感光性組成物を、スピンコート法等により得られる化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いて形成される感光性組成物膜の膜厚が10 μm 以上となるような厚膜用途で用いる場合、化学増幅型ポジ型感光性組成物の固形分濃度が30質量部以上55質量％以下となる範囲で、有機溶剤（S）を用いるのが好ましい。

[0314] <その他の成分>

感光性組成物は、可塑性を向上させるため、さらにポリビニル樹脂を含有していてもよい。ポリビニル樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル安息香酸

、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルフェノール、及びこれらの共重合体等が挙げられる。ポリビニル樹脂は、ガラス転移点の低さの点から、好ましくはポリビニルメチルエーテルである。

[0315] また、化学増幅型ポジ型感光性組成物は、化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いて形成される鋳型と金属層の表面との接着性を向上させるため、さらに接着助剤を含有していてもよい。

[0316] また、化学増幅型ポジ型感光性組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させるため、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤やシリコーン系界面活性剤が好ましく用いられる。

フッ素系界面活性剤の具体例としては、BM-1000、BM-1100（いずれもBMケミー社製）、メガファックF142D、メガファックF172、メガファックF173、メガファックF183（いずれも大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC-135、フロラードFC-170C、フロラードFC-430、フロラードFC-431（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロンS-112、サーフロンS-113、サーフロンS-131、サーフロンS-141、サーフロンS-145（いずれも旭硝子社製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（いずれも東レシリコーン社製）等の市販のフッ素系界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。

シリコーン系界面活性剤としては、未変性シリコーン系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤、ポリエステル変性シリコーン系界面活性剤、アルキル変性シリコーン系界面活性剤、アラルキル変性シリコーン系界面活性剤、及び反応性シリコーン系界面活性剤等を好ましく用いることができる。

シリコーン系界面活性剤としては、市販のシリコーン系界面活性剤を用いることができる。市販のシリコーン系界面活性剤の具体例としては、ペイン

タッドM（東レ・ダウコーニング社製）、トピカK1000、トピカK2000、トピカK5000（いずれも高千穂産業社製）、XL-121（ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤、クラリアント社製）、BYK-310（ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、ビッケミー社製）等が挙げられる。

[0317] また、化学増幅型ポジ型感光性組成物は、現像液に対する溶解性の微調整を行うため、酸、酸無水物、又は高沸点溶媒をさらに含有していてもよい。

[0318] 酸及び酸無水物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、n-吉草酸、イソ吉草酸、安息香酸、桂皮酸等のモノカルボン酸類；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ桂皮酸、3-ヒドロキシ桂皮酸、4-ヒドロキシ桂皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリニン酸等のヒドロキシモノカルボン酸類；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸類；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリタート、グリセリントリス無水トリメリタート等の酸無水物；等を挙げることができる。

[0319] また、高沸点溶媒の具体例としては、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミ

ド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセタート等を挙げることができる。

[0320] また、化学増幅型ポジ型感光性組成物は、感度を向上させるため、増感剤をさらに含有していてもよい。

[0321] <化学増幅型ポジ型感光性組成物の調製方法>

化学増幅型ポジ型感光性組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合、攪拌して調製される。上記の各成分を、混合、攪拌する際に使用できる装置としては、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等が挙げられる。上記の各成分を均一に混合した後に、得られた混合物を、さらにメッシュ、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

[0322] <感光性組成物の提供方法>

本実施形態の感光性組成物の提供方法は、前述しためっき造形物の製造方法を実行するプロセスラインに対し、感光性組成物を提供する。

ここでの感光性組成物は、上述した材料の中から適宜選択して調製したものであればよく、プロセスラインの大きさ、稼働スピードに応じて感光性組成物の調製タイミングを図ればよい。

また、めっき造形物の製造方法を実行する事業主体と、本提供方法を実行する事業主体は必ずしも同一である必要はない。

実施例

[0323] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

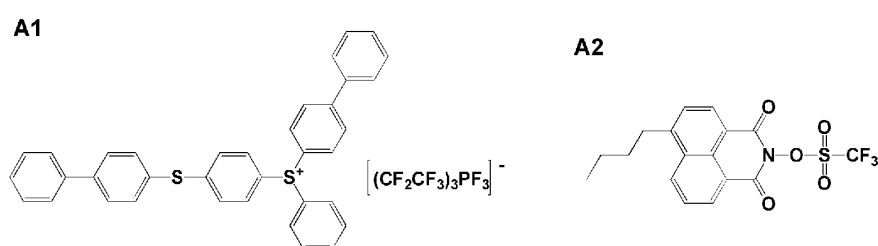
[0324] [実施例1～45、及び比較例1～48]

以下に説明する実施例1～45、及び比較例1～48では、感光性組成物として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(A)と、

酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（Ｂ）と、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（Ｃ）と、アルカリ可溶性樹脂（Ｄ）と、酸拡散抑制剤（Ｅ）と、有機溶剤（Ｓ）とを含む化学増幅型ポジ型感光性組成物を用いた。

[0325] 実施例１～４５、及び比較例１～４８では、酸発生剤（Ａ）として下記式の化合物Ａ１及びＡ２を用いた。

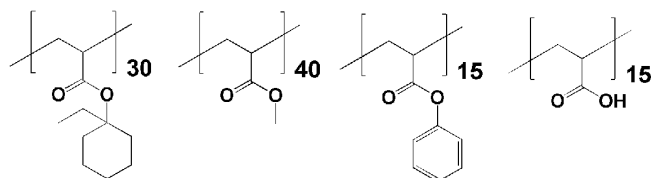
[化45]



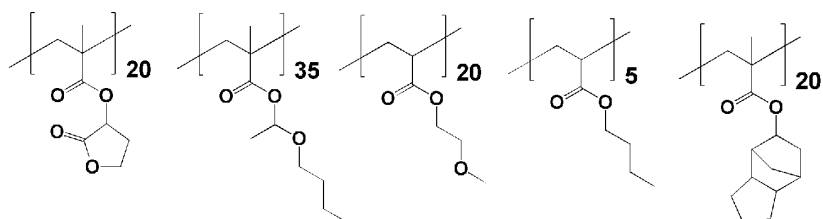
[0326] 実施例１～４５、及び比較例１～４８では、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（樹脂（Ｂ））として、以下の樹脂Ｂ１、Ｂ２、及びＢ３を用いた。下記構造式における各構成単位中の括弧の右下の数字は、各樹脂中の構成単位の含有量（質量％）を表す。樹脂Ｂ１の質量平均分子量 M_w は４０，０００であり、分散度（ M_w/M_n ）は２．６である。樹脂Ｂ２の質量平均分子量 M_w は４０，０００であり、分散度（ M_w/M_n ）は２．６である。樹脂Ｂ３の数平均分子量は１０３，０００である。

[化46]

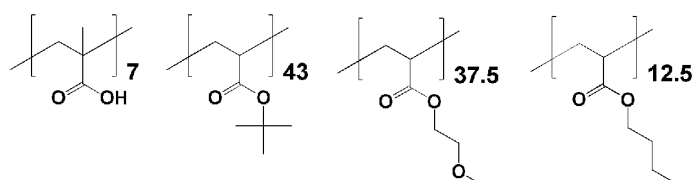
樹脂B 1



樹脂B 2

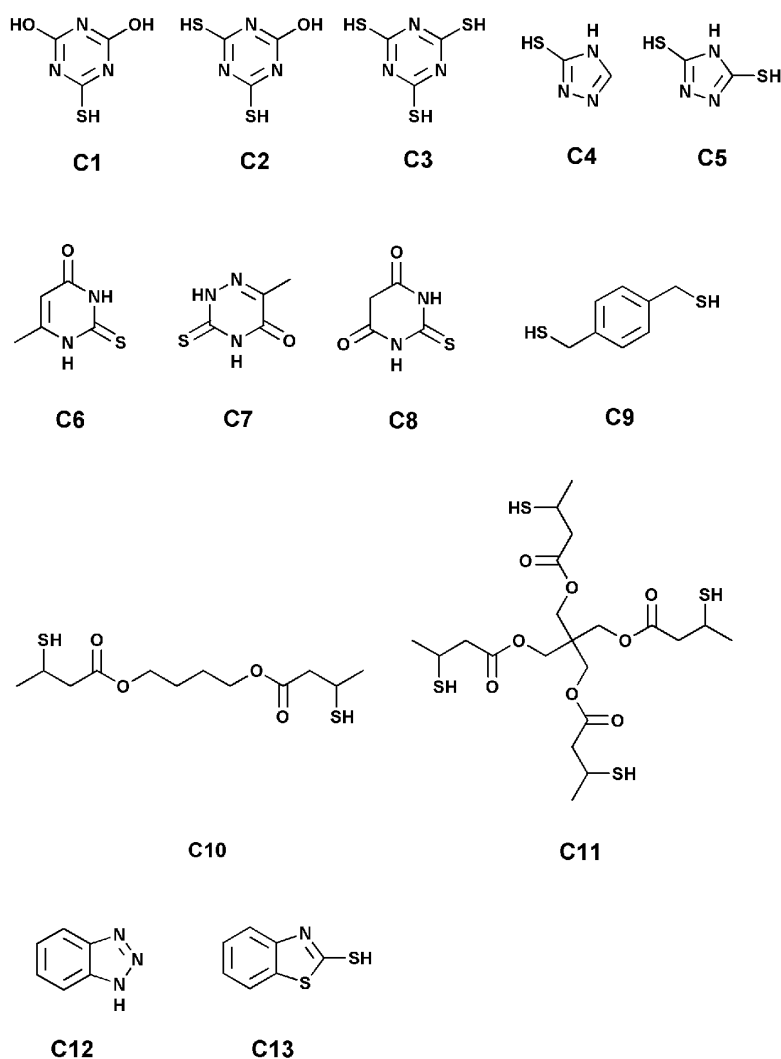


樹脂B 3



[0327] 実施例1～45、比較例1～15、比較例17～31、及び比較例33～47では、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）として、下記のC1～C12を用いた。比較例16、32、及び48では含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を用いなかった。

[化47]



[0328] アルカリ可溶性樹脂（D）としては、以下の樹脂D 1及びD 2を用いた。

D 1：ポリヒドロキシスチレン樹脂（p-ヒドロキシスチレン：スチレン＝85：15（質量比）の共重合体、質量平均分子量（Mw）2500、分散度（Mw/Mn）2.4）

D 2：ノボラック樹脂（m-クレゾール単独縮合体（質量平均分子量（Mw）8000））

[0329] 実施例1～45、及び比較例1～48では、酸拡散抑制剤（E）として、

E 1 トリペンチルアミンと、E 2 L A 6 3 - P (A D E K A 社製) とを用いた。

[0330] 表 1 ～ 4 に記載の種類及び量の樹脂 (B) 、メルカプト化合物 (C) 、及びアルカリ可溶性樹脂 (D) と、表 1 ～ 5 に記載の種類及び量の酸発生剤 (A) と、表 1 ～ 4 に記載の種類及び量の酸拡散抑制剤 (E) 0. 2 質量部と、界面活性剤 (B Y K 3 1 0 、ビッケミー社製) 0. 0 5 質量部とを、固形分濃度が 4 0 質量%となるように、3-メトキシブチルアセテート (M A) とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P M) との混合溶剤 (M A / P M = 6 / 4 (体積比)) に溶解させて、各実施例及び比較例の感光性組成物を得た。得られた感光性組成物を用いて、めっき造形物の以外として用いられるレジストパターンの形成と、めっき造形物の形成とを行い、以下の評価を行った。評価結果を、表 1 ～ 5 に記す。

[0331] [フットイング (形状) の評価 : 実施例 1 ～ 3 0 、及び比較例 1 ～ 3 2]

実施例、及び比較例の感光性組成物を、直径 8 インチの銅基板上に塗布し、膜厚 5 5 μm の感光性組成物膜を形成した。次いで、感光性組成物膜を 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間プリベークした。プリベーク後、3 0 μm $\times$ 3 0 μm の矩形の開口を形成できるスクエアパターンのマスクと露光装置 P r i s m a G H I (ウルトラテック社製) とを用いて、所定のサイズのパターンを形成可能な最低露光量の 1. 2 倍の露光量にて、g h i 線でパターン露光した。次いで、基板をホットプレート上に載置して 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間の露光後加熱 (P E B) を行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2. 3 8 重量%水溶液 (現像液、N M D - 3 、東京応化工業株式会社製) を露光された感光性組成物膜に滴下した後に 2 3 $^{\circ}\text{C}$ で 6 0 秒間静置する操作を、計 4 回繰り返して行った。その後、レジストパターン表面を流水洗浄した後に、窒素ブローしてレジストパターンを得た。このレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察して、実施例 1 ～ 3 0 、及び比較例 1 ～ 3 2 についてのフットイング量を測定した。

具体的には、フットイング量は以下のようにして測定した。フットイング

量を測定する際のレジスト部及び非レジスト部の断面の模式図を図1に示す。図1中で、基板11上にレジスト部12と非レジスト部13（ホール）とを備えるレジストパターンが形成されている。まず、レジスト部12と非レジスト部13との界面である側壁14上において、側壁14上でのフットィングが開始する箇所である変曲点15を定めた。変曲点15から基板11の表面に向けて垂線16を下ろし、垂線16と基板11の表面との交点をフットィング始点17とした。また、側壁14の曲線と基板11の表面との交点をフットィング終点18とした。このように定めた、フットィング始点17とフットィング終点18との間の幅 W_f をフットィング量とした。フットィング量は、レジストパターン中の任意の1つの非レジスト部の、任意の一方の側壁14について測定した値である。求められたフットィング量の値から、以下の基準に従って、フットィングの程度を評価した。

<フットィング評価基準>

○：0 μm 以上1.5 μm 以下

△：1.5 μm 超2.5 μm 以下

×：2.5 μm 超

[0332] [めっき造形物の密着性評価：実施例1～30]

フットィングの評価と同様の方法で、3つの基板に対してレジストパターンを形成した。レジストパターンの形成後、3つの基板のうちの1つについて、レジストパターンの非レジスト部において露出する銅からなる表面に対して、酸素ガス（ O_2 ）を用いたプラズマアッシングを行った。

また、3つの基板のうちの1つについて、レジストパターンの非レジスト部において露出する銅からなる表面に対して、混合ガス（ $\text{O}_2/\text{CF}_4=9/1$ （体積比））を用いたプラズマアッシングを行った。

さらに、3つの基板のうちの1つについて、レジストパターンの非レジスト部において露出する銅からなる表面に対して、混合ガス（ $\text{O}_2/\text{CF}_4=7/3$ （体積比））を用いたプラズマアッシングを行った。

なお、プラズマアッシングは、処理時間60秒、処理温度25℃、プラズ

マ発生装置出力300Wの条件で行った。

それぞれ異なるガスを用いてプラズマアッシングされた3つの基板それぞれに対して、硫酸銅めっき液使用、液温25℃、及びカーソード電流密度5 ASD (A/dm^2) の条件で、めっき高さが50 μm に達するまで、メッキを施し、基板中の銅からなる表面上に直方体状のめっき造形物を形成した。

めっき造形物の形成後、アセトンでリンスしてめっき造形物の形成用の鋳型として用いられたレジストパターンを剥離した。

レジストパターンを剥離した後の基板の表面を電子顕微鏡により観察し、めっき造形物についての位置ずれや倒れの有無を確認して、めっき造形物の密着性を評価した。位置ずれや倒れが確認されなかった場合を○と判定し、位置ずれや倒れが確認された場合を×と判定した。

[0333] [めっき造形物の密着性評価：比較例1～32]

プラズマアッシングを行わないことの他は、実施例1～30についての評価と同様に、めっき、及びレジストパターンの剥離を行い、めっき造形物の密着性を評価した。

[0334] [フッティング（形状）の評価：実施例31～45、及び比較例33～48]

実施例、及び比較例の感光性組成物を、直径8インチの銅基板上に塗布し、膜厚7 μm の感光性組成物膜を形成した。次いで、感光性組成物膜を130℃で5分間プリベークした。プリベーク後、プリベーク後、ライン幅2 μm スペース幅2 μm のラインアンドスペースパターンのマスクと露光装置Prisma GHI（ウルトラテック社製）とを用いて、所定のサイズのパターンを形成可能な最低露光量の1.2倍の露光量にて、ghi線でパターン露光した。次いで、基板をホットプレート上に載置して90℃で1.5分間の露光後加熱（PEB）を行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液（現像液、NMD-3、東京応化工業株式会社製）を露光された感光性組成物膜に滴下した後に23℃で30秒間静置する操作を、計2回繰り返して行った。その後、レジストパターン表面を

流水洗浄した後に、窒素ブローしてレジストパターンを得た。このレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察して、実施例 1 と同様にフッティング量を測定した。求められたフッティング量の値から、以下の基準に従って、フッティングの程度を評価した。

<フッティング評価基準>

○：0 μm 以上 0.5 μm 以下

△：0.5 μm 超 1.0 μm 以下

×：1.0 μm 超

[0335] [めっき造形物の密着性評価：実施例 3 1～4 5、及び比較例 3 3～4 8]

めっき高さを 5 μm に変更した以外は、実施例 1 又は比較例 1 についての評価と同様に、めっき、及びレジストパターンの剥離を行い、めっき造形物の密着性を評価した。

[0336]

[表1]

	樹脂 (B)	アルカリ 可溶性 樹脂 (D)	メルカプト 化合物 (C)	酸発剤 (A)	酸拡散 抑制剤 (E)	形状	めっき造形物 密着性		
							O_2	O_2/CF_4 = 9/1	O_2/CF_4 = 7/3
種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類				
実施例 1	B 1 / 4 0	D 1 / 2 0 D 2 / 4 0	C 1 / 0 . 0 5	A 1 / 4	E 1	○	○	○	○
実施例 2			C 2 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 3			C 3 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 4			C 4 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 5			C 5 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 6			C 6 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 7			C 7 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 8			C 8 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 9			C 9 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 10			C 10 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 11			C 11 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 12			C 12 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 13			C 13 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 14			C 2 / 0 . 1 5			○	○	○	○
実施例 15			C 10 / 0 . 1 5			○	○	○	○
実施例 16	B 2 / 1 0 0	—	C 1 / 0 . 0 5	A 1 / 4	E 1	○	○	○	○
実施例 17			C 2 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 18			C 3 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 19			C 4 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 20			C 5 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 21			C 6 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 22			C 7 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 23			C 8 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 24			C 9 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 25			C 10 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 26			C 11 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 27			C 12 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 28			C 13 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 29			C 2 / 0 . 1 5			○	○	○	○
実施例 30			C 10 / 0 . 1 5			○	○	○	○

[0337]

[表2]

	樹脂 (B)	アルカリ 可溶性 樹脂 (D)	メルカプト 化合物 (C)	酸発生剤 (A)	酸拡散 抑制剤 (E)	形状	めっき造形物 密着性 (アッシング無)
	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類/ 質量部	種類		
比較例 1	B 1 / 4 0	D 1 / 2 0 D 2 / 4 0	C 1 / 0 . 0 5	A 1 / 4	E 1	○	×
比較例 2			C 2 / 0 . 0 5			○	×
比較例 3			C 3 / 0 . 0 5			○	×
比較例 4			C 4 / 0 . 0 5			○	×
比較例 5			C 5 / 0 . 0 5			○	×
比較例 6			C 6 / 0 . 0 5			△	×
比較例 7			C 7 / 0 . 0 5			△	×
比較例 8			C 8 / 0 . 0 5			△	×
比較例 9			C 9 / 0 . 0 5			○	×
比較例 1 0			C 1 0 / 0 . 0 5			○	×
比較例 1 1			C 1 1 / 0 . 0 5			○	×
比較例 1 2			C 1 2 / 0 . 0 5			△	×
比較例 1 3			C 1 3 / 0 . 0 5			△	×
比較例 1 4			C 2 / 0 . 1 5			○	×
比較例 1 5			C 1 0 / 0 . 1 5			○	×
比較例 1 6			—			×	○
比較例 1 7	B 2 / 1 0 0	—	C 1 / 0 . 0 5	A 1 / 4	E 1	○	×
比較例 1 8			C 2 / 0 . 0 5			○	×
比較例 1 9			C 3 / 0 . 0 5			○	×
比較例 2 0			C 4 / 0 . 0 5			○	×
比較例 2 1			C 5 / 0 . 0 5			○	×
比較例 2 2			C 6 / 0 . 0 5			△	×
実施例 2 3			C 7 / 0 . 0 5			△	×
比較例 2 4			C 8 / 0 . 0 5			△	×
比較例 2 5			C 9 / 0 . 0 5			○	×
実施例 2 6			C 1 0 / 0 . 0 5			○	×
比較例 2 7			C 1 1 / 0 . 0 5			○	×
比較例 2 8			C 1 2 / 0 . 0 5			△	×
比較例 2 9			C 1 3 / 0 . 0 5			△	×
比較例 3 0			C 2 / 0 . 1 5			○	×
比較例 3 1			C 1 0 / 0 . 1 5			○	×
比較例 3 2			—			×	○

[0338]

[表3]

	樹脂 (B)	アルカリ 可溶性 樹脂 (D)	メルカプト 化合物 (C)	酸発生剤 (A)	酸拡散 抑制剤 (E)	形状	めっき造形物 密着性		
							0 ₂	0 ₂ /CF ₄ = 9/1	0 ₂ /CF ₄ = 7/3
実施例 3 1	B 3 / 3 5	D 1 / 1 0 D 2 / 5 5	C 1 / 0 . 0 5	A 2 / 1	E 2	○	○	○	○
実施例 3 2			C 2 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 3 3			C 3 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 3 4			C 4 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 3 5			C 5 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 3 6			C 6 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 3 7			C 7 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 3 8			C 8 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 3 9			C 9 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 4 0			C 1 0 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 4 1			C 1 1 / 0 . 0 5			○	○	○	○
実施例 4 2			C 1 2 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 4 3			C 1 3 / 0 . 0 5			△	○	○	○
実施例 4 4			C 2 / 0 . 1 5			○	○	○	○
実施例 4 5			C 1 0 / 0 . 1 5			○	○	○	○

[0339] [表4]

	樹脂 (B)	アルカリ 可溶性 樹脂 (D)	メルカプト 化合物 (C)	酸発生剤 (A)	酸拡散 抑制剤 (E)	形状	めっき造形物 密着性 (アッシング無)
比較例 3 3	B 3 / 3 5	D 1 / 1 0 D 2 / 5 5	C 1 / 0 . 0 5	A 2 / 1	E 2	○	×
比較例 3 4			C 2 / 0 . 0 5			○	×
比較例 3 5			C 3 / 0 . 0 5			○	×
比較例 3 6			C 4 / 0 . 0 5			○	×
比較例 3 7			C 5 / 0 . 0 5			○	×
比較例 3 8			C 6 / 0 . 0 5			△	×
比較例 3 9			C 7 / 0 . 0 5			△	×
比較例 4 0			C 8 / 0 . 0 5			△	×
比較例 4 1			C 9 / 0 . 0 5			○	×
比較例 4 2			C 1 0 / 0 . 0 5			○	×
比較例 4 3			C 1 1 / 0 . 0 5			○	×
比較例 4 4			C 1 2 / 0 . 0 5			△	×
比較例 4 5			C 1 3 / 0 . 0 5			△	×
比較例 4 6			C 2 / 0 . 1 5			○	×
比較例 4 7			C 1 0 / 0 . 1 5			○	×
比較例 4 8						×	○

- [0340] 実施例 1 ～ 4 5 によれば、めっき造形物形成用の鋳型として用いられるレジストパターンを、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を含む感光性組成物を用いて形成し、めっき造形物を形成する前に、鋳型として用いられるレジストパターンの非レジスト部から露出する金属からなる表面に対してアッシングを施すことにより、鋳型として用いられるレジストパターンにおけるフットィングを抑制しつつ、基板上の金属からなる表面に良好に密着するめっき造形物を形成できることが分かる。
- [0341] 他方、比較例 1 ～ 1 5、比較例 1 7 ～ 3 1、及び比較例 3 3 ～ 4 7 によれば、めっき造形物形成用の鋳型として用いられるレジストパターンを、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を含む感光性組成物を用いて形成した場合に、めっき造形物を形成する前に、鋳型として用いられるレジストパターンの非レジスト部から露出する金属からなる表面に対してアッシングを施さない場合、形成されるめっき造形物の基板上の金属からなる表面に対する密着性が損なわれることが分かる。
- [0342] また、比較例 1 6、比較例 3 2、及び比較例 4 8 から、めっき造形物形成用の鋳型として用いられるレジストパターンを、所定の構造の含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物（C）を含まない感光性組成物を用いて形成する場合、形成されるレジストパターンにフットィングが生じやすいことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に金属層を備える基板と、感光性組成物とを準備する工程と、
前記基板に、前記感光性組成物を塗布し、感光性組成物膜を形成する工程と、
前記感光性組成物膜を露光する工程と、
露光された前記感光性組成物膜を現像し、前記基板における前記金属層の少なくとも一部を露出させるようにパターンを形成する工程と、
、
前記パターンを鋳型として、めっき造形物を形成する工程と、
を含む、めっき造形物の製造方法であって、
前記感光性組成物が、含硫黄化合物、及び／又は含窒素化合物を含み、
前記含硫黄化合物が、前記金属層を構成する金属に対して配位する硫黄原子を含み、
前記含窒素化合物が、前記金属層を構成する金属に対して配位する含窒素芳香族複素環を構成する窒素原子を含み、
パターンを形成する前記工程と、めっき造形物を形成する工程との間に、露出された前記金属層の表面に対してアッシング処理を行う工程をさらに含む、めっき造形物の製造方法。
- [請求項2] 前記感光性組成物が、前記含硫黄化合物としてメルカプト基を含有する化合物を含む、請求項1に記載のめっき造形物の製造方法。
- [請求項3] 前記感光性組成物が、ポジ型の感光性組成物である、請求項1又は2に記載のめっき造形物の製造方法。
- [請求項4] 前記感光性組成物が、化学増幅型ポジ型感光性組成物である、請求項3に記載のめっき造形物の製造方法。
- [請求項5] アッシング処理を行う前記工程が、酸素プラズマにより行われる、請求項1～4のいずれか1項に記載のめっき造形物の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のめっき造形物の製造方法を実

行するプロセスラインに対し、前記感光性組成物を提供する、感光性組成物の提供方法。

[請求項7] 前記感光性組成物が、前記含硫黄化合物としてメルカプト基を含有する化合物を含む、請求項6に記載の感光性組成物の提供方法。