

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 17 年 12 月 22 日 (2005.12.22)

【公表番号】特表 2005-504013 (P2005-504013A)

【公表日】平成 17 年 2 月 10 日 (2005.2.10)

【年通号数】公開・登録公報 2005-006

【出願番号】特願 2003-501993 (P2003-501993)

【国際特許分類第 7 版】

C 0 7 D 333/36

A 6 1 K 6/00

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/038

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

【F I】

C 0 7 D 333/36

A 6 1 K 6/00 A

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/038 6 0 1

G 0 3 F 7/039 6 0 1

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 4 月 25 日 (2005.4.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

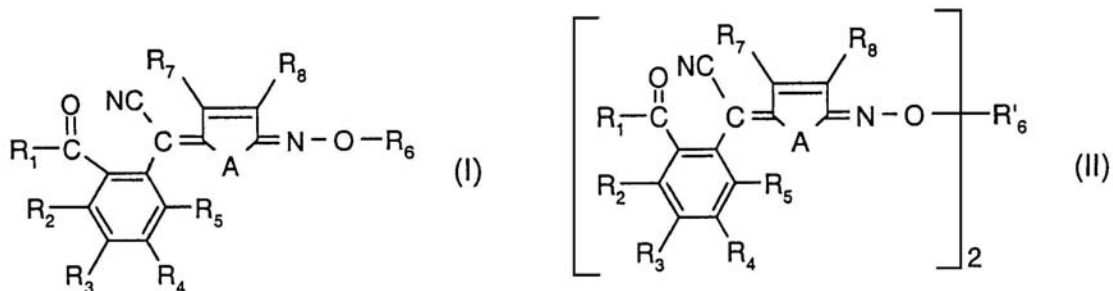
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I 又は II:

【化 1】



〔式中、

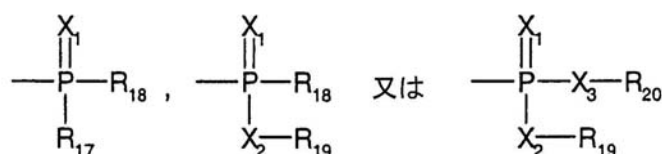
R₁は、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、水素、OR₉、NR₁₀R₁₁、SR₁₂であるか、あるいは非置換であるか、又はOH、C₁～C₁₈アルキル、ハロゲン及び/若しくはC₁～C₁₂アルコキシによって置換されたフェニルであり；

R₂、R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₄ハロ

アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{13} 、 $NR_{14}R_{15}$ 、 SR_{16} 、 CN 、 NO_2 、 $C_2 \sim C_6$ アルカノイル、ベンゾイル、 $-(CO)OR_9$ 、 $-(CO)NR_{10}R_{11}$ 又は $-(CO)SR_{12}$ であり；

R_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであり、ここで、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリルスルホニル基のシクロアルキル、フェニル、ナフチル、アントラシル及びフェナントリル基は、非置換であるか、又は1つ以上の、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 OR_{13} 、 $(CO)OR_9$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル- $(CO)O-$ 、 R_9OSO_2- 及び/若しくは $NR_{14}R_{15}$ で置換されており；あるいは R_6 は、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルカノイル、ハロベンゾイルであり；あるいは R_6 は、下記式：

【化2】

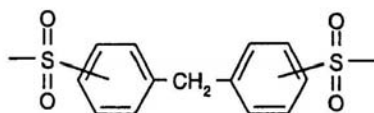


で示される基であり、

X_1 、 X_2 及び X_3 は、互いに独立してO又はSであり；

R_6 は、フェニレンジスルホニル、ナフチレンジスルホニル、

【化3】



ジフェニレンジスルホニル、又はオキシジフェニレンジスルホニルであり、ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されており；あるいは R_6 は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンジスルホニルであり；

R_7 及び R_8 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_2 \sim C_6$ アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、 $-S-$ フェニル、 OR_{13} 、 SR_{16} 、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、 $S(O)_n-C_1 \sim C_6$ アルキル、 $S(O)_n-C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル置換された $S(O)_n-C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $SO_2O-C_1 \sim C_6$ アルキル、 $SO_2O-C_6 \sim C_{10}$ アリール又は $NHCONH_2$ であり；

n は、0、1又は2であり；

R_9 は、水素、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_9 は、1つ以上の $-O-$ によって中断され、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_9 は、非置換であるか、又はOH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、ハロゲン及び

／若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されたフェニルであり；

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、互いに独立して、水素であるか、あるいは非置換であるか、又はOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチル-フェニル)スルホニル及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、1つ以上の-O-によって中断され、非置換であるか、又はOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_{10} 及び R_{11} は、非置換であるか、又はOH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、ハロゲン及び／若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されたフェニルであり；あるいは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイルであり；あるいは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニルであり；あるいは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、非置換であるか、又は1つ以上の、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、CN、NO₂、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ及び／若しくはフェノキシによって置換されたフェニルスルホニルであり；あるいは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、ベンゾイル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであり；あるいは R_{10} 及び R_{11} 、又は R_{14} 及び R_{15} は、これらに結合する窒素原子と一緒にあって、-O-若しくは-NR₁₃-によって場合により中断されている5-、6-又は7-員環を形成し；

R_{12} は、水素、フェニル、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₁₄R₁₅、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ -アルカノイルで置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_{12} は、1つ以上の-O-によって中断され、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₁₄R₁₅、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイルであり；

R_{13} は、 R_9 に関して与えられた意味の1つを有するか、あるいは非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₁₄R₁₅、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、及び／若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイルであり；あるいは R_{13} は、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₁₄R₁₅、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(

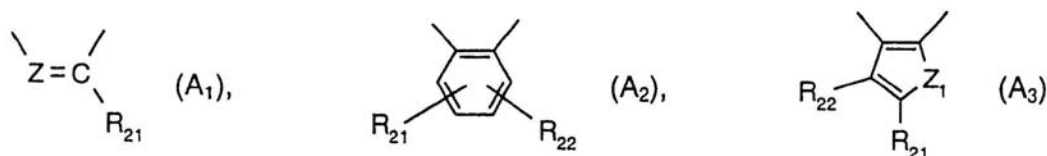
4 - メチルフェニル) スルホニル、及び/若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニルであり；あるいは R_{13} は、非置換であるか、又は1つ以上の、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ及び/又はフェノキシによって置換されたフェニルスルホニルであり；あるいは R_{13} は、ベンゾイル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル - $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであり；

R_{16} は、 R_{12} に関して与えられた意味の1つを有するか、あるいは非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル、及び/若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイルであり；あるいは R_{16} は、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル、及び/若しくは $C_2 \sim C_6$ アルカノイルによって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニルであり；あるいは R_{16} は、非置換であるか、又は1つ以上の、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ及び/若しくはフェノキシによって置換されたフェニルスルホニルであり；あるいは R_{16} は、ベンゾイル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル - $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであり；

R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_{20} は、互いに独立して、非置換であるか、又はハロゲンによって置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；あるいは R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_{20} は、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくはハロゲンによって置換されたフェニルであり；あるいは R_{19} 及び R_{20} は、共に1, 2 - フェニレンあるいは非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくはハロゲンによって置換された $C_2 \sim C_6$ アルキレンであり；

A は、S、O、 NR_{13} 、又は下式 A_1 、 A_2 又は A_3 ：

【化4】



で示される基であり、

R_{21} 及び R_{22} は、互いに独立して、 R_7 に関して与えられた意味の1つを有するか、あるいは R_{21} 及び R_{22} は共に、 $-CO-NR_{13}CO-$ であるか、あるいは R_{21} 及び R_{22} はともに、 $-C(R_{23})=C(R_{24})-C(R_{25})=C(R_{26})-$ であり；

R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 及び R_{26} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{13} 、 SR_{16} 、 $NR_{14}R_{15}$ 、 $-S-$ フェニル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $S(O)_n C_1 \sim C_6$ アルキル、 $S(O)_n - C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル置換された $S(O)_n - C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $SO_2O - C_1 \sim C_6$ アルキル、 $SO_2O - C_6 \sim C_{10}$ アリール又は $NHCO NH_2$ であり；

Z は、 CR_{22} 又は N であり；そして

Z_1 は、 $-CH_2-$ 、S、O 又は NR_{13} である]

で示される化合物。

【請求項 2】

R_1 が、 OR_9 又は $NR_{10}R_{11}$ であり；

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロゲン、 OR_{13} 又は $-(CO)OR_9$ であり；

R_6 が、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、又はナフチルスルホニルであり、ここで、フェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルスルホニル、フェニルスルホニル及びナフチルスルホニル基のフェニル及びナフチル基は、非置換であるか、又は 1 つ以上の、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル及び / 若しくは OR_{13} によって置換されており；

R_6 が、フェニレンジスルホニルであり；

R_7 及び R_8 が、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ又は OR_{13} であり；

R_9 が、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_9 が、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、ハロゲン及び / 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されたフェニルであり；

R_{10} 及び R_{11} が、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_{10} 及び R_{11} が、それらに結合する窒素原子と一緒にあって、 $-O-$ 若しくは $-NR_{13}-$ によって場合により中断されている 5 -、6 - 又は 7 - 員環を形成し；

R_{13} が、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又はフェニルであり；

A が、S 又は式 A 1 の基であり、

R_{21} 及び R_{22} が、互いに独立して、 R_7 に関して与えられた意味の 1 つを有し；そして Z が、 CR_{22} である、

請求項 1 に記載の式 I 又は II の化合物。

【請求項 3】

(a) 酸の作用によって硬化する化合物又は酸の作用によってその溶解性が増大する化合物；及び

(b) 感光性酸供与体として、請求項 1 に記載の式 I 又は II の少なくとも 1 つの化合物を含む化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

ポジ型レジストである、請求項 3 に記載の化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

ネガ型レジストである、請求項 3 に記載の化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

成分 (a) 及び (b) に加えて、更なる添加剤 (c)、更なる感光性の酸供与化合物 (b1)、他の光開始剤 (d)、及び / 又は増感剤 (e) を含む、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

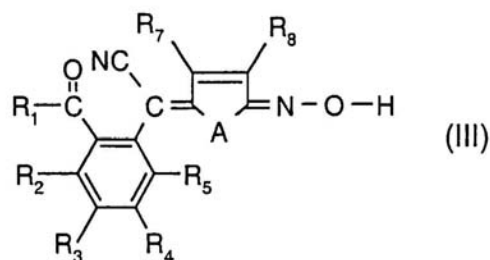
【請求項 7】

- (1) 請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の組成物を基板に塗布すること；
 - (2) 組成物を 60 ~ 160 の温度で塗布後バークすること；
 - (3) 波長 150 ~ 1500 nm の光で画像どおりに照射すること；
 - (4) 場合により組成物を 60 ~ 160 の温度で露光後バークすること；及び
 - (5) 溶媒又は水性アルカリ現像溶液で現像すること
- を含む、フォトレジストの調製方法。

【請求項 8】

式 III：

【化 5】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 及びAは、請求項1に定義されたとおりである)

で示される化合物。

【請求項9】

(a) 酸の作用によって硬化する化合物又は酸の作用によってその溶解性が増大する化合物；及び

(b) 感光性酸供与体として、請求項1に記載の式I又はIIの少なくとも1つの化合物を含む組成物。

【請求項10】

酸の作用によって架橋できる化合物の架橋方法であって、請求項1に記載の式I及び/又はIIの化合物を前記酸の作用によって架橋できる化合物に添加することと、波長150～1500nmを有する光で画像どおりに又は全領域にわたって照射することとを含む、方法。

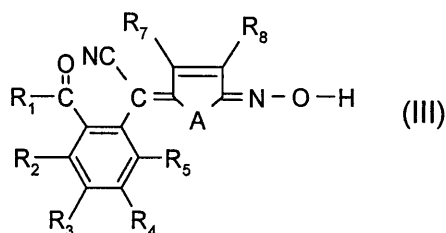
【請求項11】

表面コーティング剤、印刷インキ、印刷版、歯科用組成物、カラーフィルタ、レジスト、画像記録材料、又はホログラフ画像記録用画像記録材料の調製のための請求項10に記載の方法。

【請求項12】

式III

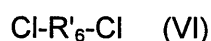
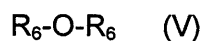
【化 2 1】



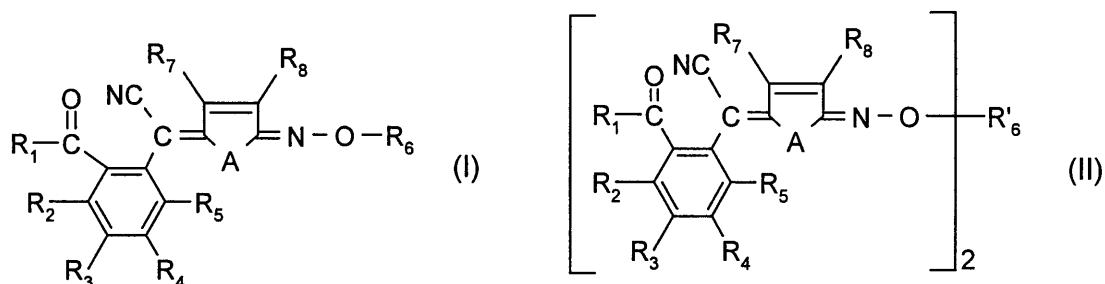
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 及びAは、請求項1に定義されたとおりである)

で示される化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で式IV、V又はVI

【化 2 2】



(式中、 R_6 及び R_6 は、請求項 1 に定義されたとおりである)
 で示される酸ハロゲン化物又は酸無水物と反応させることにより、
 式 I、又は II
 【化 2 3】

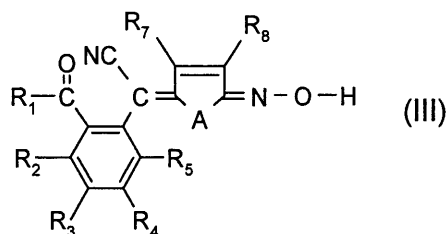


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び A は、請求項 1 に定義されたとおりである)
 で示される化合物の調製方法。

【請求項 1 3】

2 - ニトロチオフエンを塩基の存在下で R_1 - 2 - シアノメチルベンゾエート (R_1 は、請求項 1 に定義されたとおりである) と反応させることによる、式 III

【化 2 4】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 及び A は、請求項 1 に定義されたとおりである)

で示される化合物の調製方法。

【請求項 1 4】

2 - ニトロチオフエンを塩基の存在下で R_1 - 2 - シアノメチルベンゾエートと反応させて対応する遊離オキシムを与え、次いで前記遊離オキシムを不活性溶媒中、塩基の存在下でハロゲン化物 R_6C1 又は無水物 R_6-O-R_6 (式中、 R_1 及び R_6 は、請求項 1 に定義されたとおりである) と反応させることにより得られる生成物。