

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/001804

発行日 平成29年2月23日(2017.2.23)

(43) 国際公開日 平成27年1月8日(2015.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C09K 3/00 K	2H125
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 503A	2H197
<b>G03F 7/038 (2006.01)</b>	G03F 7/038 601	4C034
<b>G03F 7/20 (2006.01)</b>	G03F 7/20 521	
<b>C07D 221/14 (2006.01)</b>	C07D 221/14 CSP	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)		

出願番号 特願2015-525057 (P2015-525057)	(71) 出願人 000106139 サンアプロ株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/003545	
(22) 国際出願日 平成26年7月3日(2014.7.3)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-141424 (P2013-141424)	(74) 代理人 100118061 弁理士 林 博史
(32) 優先日 平成25年7月5日(2013.7.5)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 池田 卓也 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2013-216988 (P2013-216988)	(72) 発明者 木村 秀基 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内
(32) 優先日 平成25年10月18日(2013.10.18)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 柴垣 智幸 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内

最終頁に続く

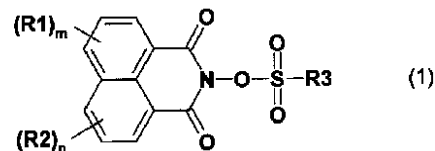
(54) 【発明の名称】 光酸発生剤及びフォトリソグラフィ用樹脂組成物

## (57) 【要約】

i 線に高い光感度を有し、耐熱安定性に優れ、疎水性材料への溶解性に優れた非イオン系光酸発生剤を提供する。本発明は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする非イオン系光酸発生剤(A)である。

[式(1)中、R1、R2は互いに独立に、炭素数1~18のアルキル基もしくは炭素数1~18のフルオロアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルキニル基、炭素数6~18のアリール基、シリル基等を表し、m、nはそれぞれR1、R2の個数を表し、その数は0~3の整数であり、R1とR2の合計個数(m+n)は1~6の整数である。m個のR1およびn個のR2はそれぞれ同一であっても異なっても良い。R3は炭素数1~18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)を表す。]

【化1】

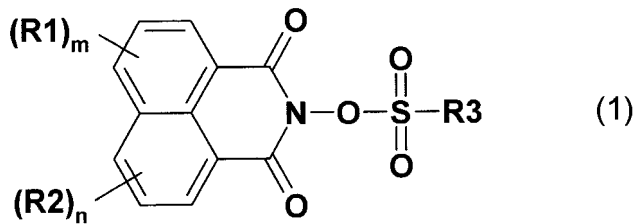


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されることを特徴とする非イオン系光酸発生剤(A)。

## 【化 1】



10

[式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立に、炭素数1~18のアルキル基もしくは炭素数1~18のフルオロアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルキニル基、炭素数6~18のアリール基、シリル基、R<sup>11</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>12</sup>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、R<sup>13</sup>SO-で表わされるスルフィニル基、R<sup>14</sup>SO<sub>2</sub>-で表わされるスルホニル基、R<sup>15</sup>CO-で表わされるアルキルカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、R<sup>16</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基、R<sup>17</sup>OCO-で表わされるオキシカルボニル基、R<sup>18</sup>OCOO-で表わされるカーボネート基、R<sup>19</sup>NHCOO-で表わされるウレタン基、またはハロゲン原子を表し、m、nはそれぞれR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の個数を表し、その数は0~3の整数であり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の合計個数(m+n)は1~6の整数である。m個のR<sup>1</sup>およびn個のR<sup>2</sup>はそれぞれ同一であっても異なっても良い。R<sup>3</sup>は炭素数1~18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)を表す。]

20

## 【請求項 2】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の個数がm=1、n=0もしくはm=1、n=1である請求項1に記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

## 【請求項 3】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の少なくともいずれかが一つが、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、シリル基、R<sup>11</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>12</sup>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、またはR<sup>16</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基である請求項1または2に記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

30

## 【請求項 4】

一般式(1)において、R<sup>3</sup>が炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数1~18の分枝鎖アルキル基、炭素数3~18のシクロアルキル基、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、またはC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>である請求項1~3のいずれかに記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

## 【請求項 5】

請求項1~4のいずれかに記載の非イオン系光酸発生剤(A)を含むフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光酸発生剤及びフォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、紫外線(i線)を作用させて強酸を発生させるのに適する非イオン系の光酸発生剤、及びそれを含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

従来より、半導体の製造に代表される微細加工の分野では、露光光として波長365nmのi線を用いたフォトリソグラフィ工程が広く用いられている。

フォトリソグラフィ工程に用いられるレジスト材料としては、例えば、カルボン酸のtert-ブチルエステル基、又はフェノールのtert-ブチルカーボネート基を有する重合体と光酸発生剤とを含有する樹脂組成物が用いられている。光酸発生剤として、トリアリールスルホニウム塩（特許文献1）、ナフタレン骨格を有するフェナシルスルホニウム塩（特許文献2）等のイオン系光酸発生剤、及びオキシムスルホネート構造を有する酸発生剤（特許文献3）、スルホニルジアゾメタン構造を有する酸発生剤（特許文献4）等の非イオン系酸発生剤が知られている。このレジスト材料に紫外線を照射することで、光酸発生剤が分解して強酸を発生する。さらに露光後加熱（PEB）を行うことで、この強酸により重合体中のtert-ブチルエステル基、又はtert-ブチルカーボネート基が解離し、カルボン酸、又はフェノール性水酸基が形成され、紫外線照射部がアルカリ現像液に易溶性となる。この現象を利用してパターン形成が行われている。

10

## 【0003】

しかしフォトリソグラフィ工程がより微細加工になるに従い、アルカリ現像液により光未露光部のパターンが膨潤する膨れの影響が大きくなり、レジスト材料の膨潤を抑制する必要がある。

これらを解決するためにレジスト材料中の重合体に脂環式骨格、又はフッ素含有骨格等を含有させ疎水性にすることで、レジスト材料の膨潤を抑制する方法が提案されている。

20

## 【0004】

しかしながら、イオン系光酸発生剤は脂環式骨格、及びフッ素含有骨格等を含有する疎水性材料に対する相溶性が不足しているため、レジスト材料中で相分離するため十分なレジスト性能を発揮できず、パターン形成できない問題がある。一方、非イオン系光酸発生剤では疎水性材料に対する相溶性は良好であるが、i線に対する感度が不足する問題、及び耐熱安定性が不足するため露光後加熱（PEB）で分解するためアローアンスが狭い問題がある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開昭50-151997号公報

【特許文献2】特開平9-118663号公報

【特許文献3】特開平06-67433号公報

【特許文献4】特開平10-213899号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

そこでi線に高い光感度を有し、耐熱安定性に優れ、疎水性材料への溶解性に優れる非イオン系光酸発生剤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】

## 【0007】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

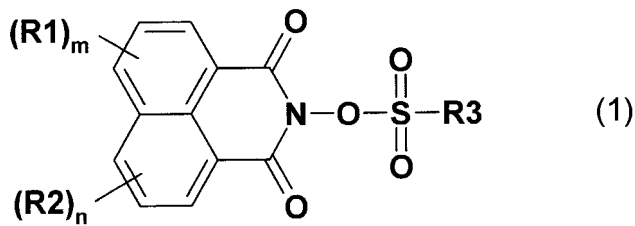
すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする非イオン系光酸発生剤(A)；及び該非イオン系光酸発生剤(A)を含むフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)である。

## 【0008】

30

40

## 【化 1】



## 【 0 0 0 9 】

[式(1)中、R1、R2は互いに独立に、炭素数1～18のアルキル基もしくは炭素数1～18のフルオロアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～18のアリール基、シリル基、R<sup>1 1</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>1 2</sup>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、R<sup>1 3</sup>SO-で表わされるスルフィニル基、R<sup>1 4</sup>SO<sub>2</sub>-で表わされるスルホニル基、R<sup>1 5</sup>CO-で表わされるアルキルカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、R<sup>1 6</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基、R<sup>1 7</sup>OCO-で表わされるオキシカルボニル基、R<sup>1 8</sup>OCOO-で表わされるカーボネート基、R<sup>1 9</sup>NHCOO-で表わされるウレタン基、またはハロゲン原子を表し、m、nはそれぞれR1、R2の個数を表し、その数は0～3の整数であり、R1とR2の合計個数(m+n)は1～6の整数である。m個のR1およびn個のR2はそれぞれ同一であっても異なっても良い。R3は炭素数1～18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)を表す。]

## 【 発 明 の 効 果 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は、非イオン系であるため、イオン系酸発生剤に比べ疎水性材料との相溶性に優れる。

ナフタリイミド骨格上の置換基であるR1またはR2が、ナフタレン環上の電子状態に作用することでi線に対するモル吸光度が高い。

これによりi線を照射することで非イオン系光酸発生剤(A)は容易に分解し、強酸であるスルホン酸を発生することができる。

さらに非イオン系光酸発生剤(A)は、ナフタリイミド骨格を有するために、耐熱安定性に優れる。

## 【 0 0 1 1 】

このため本発明の非イオン系光酸発生剤(A)を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)は、i線に対して高感度であり、また露光後加熱(PEB)でのアローアンスが広い作業性に優れる。

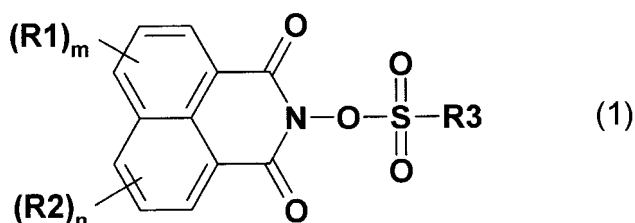
## 【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の非イオン系酸発生剤(A)は下記一般式(1)で表される。

## 【 0 0 1 3 】

## 【 化 2 】



10

20

30

40

50

## 【0014】

[式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は互いに独立に、炭素数1～18のアルキル基もしくは炭素数1～18のフルオロアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～18のアリール基、シリル基、R<sup>1</sup><sub>1</sub>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>1</sup><sub>2</sub>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、R<sup>1</sup><sub>3</sub>SO-で表わされるスルフィニル基、R<sup>1</sup><sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-で表わされるスルホニル基、R<sup>1</sup><sub>5</sub>CO-で表わされるアルキルカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、R<sup>1</sup><sub>6</sub>COO-で表わされるカルボニルオキシ基、R<sup>1</sup><sub>7</sub>OCO-で表わされるオキシカルボニル基、R<sup>1</sup><sub>8</sub>OCOO-で表わされるカーボネート基、R<sup>1</sup><sub>9</sub>NHCOO-で表わされるウレタン基、またはハロゲン原子を表し、m、nはそれぞれR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の個数を表し、その数は0～3の整数であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の合計個数(m+n)は1～6の整数である。m個のR<sub>1</sub>およびn個のR<sub>2</sub>はそれぞれ同一であっても異なっても良い。R<sub>3</sub>は炭素数1～18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)を表す。]

10

## 【0015】

本発明の非イオン系酸発生剤(A)は紫外線照射、特に365nmの露光光であるi線により光分解し、強酸であるスルホン酸を発生することを特徴とする。

365nmの露光光であるi線に対して吸収波長を持たせ、かつレジスト樹脂への溶解性を向上させるための必須官能基であるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は互いに独立に、炭素数1～18のアルキル基もしくは炭素数1～18のフルオロアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～18のアリール基、シリル基、R<sup>1</sup><sub>1</sub>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>1</sup><sub>2</sub>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、R<sup>1</sup><sub>3</sub>SO-で表わされるスルフィニル基、R<sup>1</sup><sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-で表わされるスルホニル基、R<sup>1</sup><sub>5</sub>CO-で表わされるアルキルカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、R<sup>1</sup><sub>6</sub>COO-で表わされるカルボニルオキシ基、R<sup>1</sup><sub>7</sub>OCO-で表わされるオキシカルボニル基、R<sup>1</sup><sub>8</sub>OCOO-で表わされるカーボネート基、R<sup>1</sup><sub>9</sub>NHCOO-で表わされるウレタン基、またはハロゲン原子を表し、m、nはそれぞれR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の個数を表し、その数は0～3の整数であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の合計個数(m+n)は1～6の整数である。m個のR<sub>1</sub>およびn個のR<sub>2</sub>はそれぞれ同一であっても異なっても良い。R<sub>3</sub>は置換基を有しても良い炭素数1～18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)を表す官能基である。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じでもよく、異なってもよい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の合計個数(m+n)は1～6の整数である。

20

30

## 【0016】

前記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の炭素数1～18のアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、炭素数1～18の分枝鎖アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数3～18のシクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4-デシルシクロヘキシル等)が挙げられる。

40

炭素数1～18の直鎖または分岐のフルオロアルキル基(トリフルオロメチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル、ヘプタフルオロプロピル、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、ノナフルオロ-tert-ブチル、1H,1H-ノナフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、1H,1H-トリデカフルオロヘキシル、パーフルオロヘキシル、1H,1H-ペンタデカフルオロオクチル、パーフルオロオクチル、基等)等が挙げられる。

前記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の炭素数2～18のアルケニル基としては、ビニル、アリル、1-プロペ

50

ニル、イソプロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - メチル - 1 - プロペニル、1 - メチル - 2 - プロペニル、2 - メチル - 1 - プロペニル、2 - メチル - 2 - プロペニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、3 - ペンテニル、4 - ペンテニル、1 - メチル - 1 - ブテニル、2 - メチル - 2 - ブテニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、1, 2 - ジメチル - 1 - プロペニル、1 - デセニル、2 - デセニル、8 - デセニル、1 - ドデセニル、2 - ドデセニル、10 - ドデセニルなどの直鎖または分岐状のものが挙げられる。

前記 R 1、R 2 の炭素数 2 ~ 18 のアルキニル基としては、炭素数 2 ~ 18 のアルキニル基としては、エチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、1 - メチル - 2 - プロピニル、1 - ペンチニル、2 - ペンチニル、3 - ペンチニル、4 - ペンチニル、1 - メチル - 2 - ブチニル、1, 2 - ジメチル - 2 - プロピニル、1 - デシニル、2 - デシニル、8 - デシニル、1 - ドデシニル、2 - ドデシニル、10 - ドデシニルなどの直鎖または分岐状のものが挙げられる。

前記 R 1、R 2 の炭素数 6 ~ 18 のアリール基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピフェニル及びペンタフルオロフェニル等が挙げられる。

#### 【0017】

前記 R 1、R 2 のシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i - プロピルジメチルシリル基、メチルジ - i - プロピルシリル基、トリ - i - プロピルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、メチルジ - tert - ブチルシリル基、トリ - tert - ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

#### 【0018】

前記 R 1、R 2 の R<sup>1</sup> O - で表わされるアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 18 の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ及びオクタデシルオキシ等) 等、R 1 が炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐のフルオロアルキル基 (トリフルオロメチル、2, 2 - ジフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、ノナフルオロ - tert - ブチル、1H, 1H - ノナフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、1H, 1H - トリデカフルオロヘキシル、パーフルオロヘキシル、1H, 1H - ペンタデカフルオロオクチル、パーフルオロオクチル、基等) 等のアルコキシ基が挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ、ナフトキシ、アントロキシ、ペンタフルオロフェニルオキシ、3 - トリフルオロメチルフェニルオキシ、3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニルオキシ、等が挙げられる。

#### 【0019】

前記 R 1、R 2 の R<sup>1</sup> S - で表わされるアルキルチオ基としては、炭素数 1 ~ 18 の直鎖又は分枝鎖アルキルチオ基 (メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec - ブチルチオ、tert - ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert - ペンチルチオ、オクチルチオ、デシルチオ、ドデシルチオ及びイソオクタデシルチオ等) 等が挙げられる。アリールチオ基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリールチオ基 (フェニルチオ、2 - メチルフェニルチオ、3 - メチルフェニルチオ、4 - メチルフェニルチオ、2 - クロロフェニルチオ、3 - クロロフェニルチオ、4 - クロロフェニルチオ、2 - プロモフェニルチオ、3 - プロモフェニルチオ、4 - プロモフェニルチオ、2 - フルオロフェニルチオ、3 - フルオロフェニルチオ、4 - フルオロフェニルチオ、2 - ヒドロキシフェニルチオ、4 - ヒドロキシフェニルチオ、2 - メトキシフェニルチオ、4 - メトキシフェニルチオ、1 - ナフチルチオ、

2 - ナフチルチオ、4 - [ 4 - (フェニルチオ)ベンゾイル]フェニルチオ、4 - [ 4 - (フェニルチオ)フェノキシ]フェニルチオ、4 - [ 4 - (フェニルチオ)フェニル]フェニルチオ、4 - (フェニルチオ)フェニルチオ、4 - ベンゾイルフェニルチオ、4 - ベンゾイル - 2 - クロロフェニルチオ、4 - ベンゾイル - 3 - クロロフェニルチオ、4 - ベンゾイル - 3 - メチルチオフェニルチオ、4 - ベンゾイル - 2 - メチルチオフェニルチオ、4 - (4 - メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4 - (2 - メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4 - (p - メチルベンゾイル)フェニルチオ、4 - (p - エチルベンゾイル)フェニルチオ、4 - (p - イソプロピルベンゾイル)フェニルチオ及び4 - (p - t e r t - ブチルベンゾイル)フェニルチオ等)等が挙げられる。

【0020】

前記R1、R2のR<sup>13</sup>SO - で表わされるスルフィニル基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖スルフィニル基(メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、sec - ブチルスルフィニル、tert - ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニル、イソペンチルスルフィニル、ネオペンチルスルフィニル、tert - ペンチルスルフィニル、オクチルスルフィニル及びイソオクタデシルスルフィニル等)、炭素数6～10のアリールスルフィニル基(フェニルスルフィニル、トリルスルフィニル及びナフチルスルフィニル等)等が挙げられる。

【0021】

前記R1、R2のR<sup>14</sup>SO<sub>2</sub> - で表わされるスルホニル基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖アルキルスルホニル基(メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec - ブチルスルホニル、tert - ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、tert - ペンチルスルホニル、オクチルスルホニル及びオクタデシルスルホニル等)、炭素数6～10のアリールスルホニル基{フェニルスルホニル、トリルスルホニル(トシル基)及びナフチルスルホニル等}等が挙げられる。

【0022】

前記R1、R2のR<sup>15</sup>CO - で表わされるアルキルカルボニル基としては、炭素数(カルボニル炭素を含む)2～18の直鎖又は分枝鎖アルキルカルボニル基(アセチル、プロピオニル、ブタノイル、2 - メチルプロピオニル、ヘプタノイル、2 - メチルブタノイル、3 - メチルブタノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル及びオクタデカノイル等)等が挙げられる。アリールカルボニル基としては、炭素数(カルボニル炭素を含む)7～11のアリールカルボニル基(ベンゾイル及びナフトイル等)等が挙げられる。

【0023】

前記R1、R2のR<sup>16</sup>COO - で表わされるカルボニルオキシ基としては、炭素数2～19の直鎖又は分枝鎖アシロキシ基(アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、sec - ブチルカルボニルオキシ、tert - ブチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシ、2 - エチルヘキシルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、テトラデシルカルボニルオキシ及びオクタデシルカルボニルオキシ等)等、炭素数6～18のアリールカルボニルオキシ基(ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、ペンタフルオロベンゾイルオキシ等)等、R<sup>16</sup>が炭素数1～8の直鎖または分岐のフルオロアルキル基(トリフルオロメチル、2, 2 - ジフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、ノナフルオロ - tert - ブチル、1H, 1H - ノナフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、1H, 1H - トリデカフルオロヘキシル、パーフルオロヘキシル、1H, 1H - ペンタデカフルオロオクチル、パーフルオロオクチル、基

10

20

30

40

50

等)等のカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0024】

前記R1、R2のR<sup>17</sup>OCO-で表わされるオキシカルボニル基としては、炭素数(カルボニル炭素を含む)2~19の直鎖又は分枝鎖アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、オクチロキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル及びオクタデシロキシカルボニル等)、炭素数(カルボニル炭素を含む)7~11のアリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル及びナフトキシカルボニル等)等が挙げられる。

【0025】

前記R1、R2のR<sup>18</sup>OCOO-で表わされるカーボネート基のR<sup>18</sup>としては、炭素数1~18の直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、炭素数1~18の分枝鎖アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数3~18のシクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4-デシルシクロヘキシル等)、炭素数1~8の直鎖または分岐のフルオロアルキル基(トリフルオロメチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル、ヘプタフルオロプロピル、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、ノナフルオロ-tert-ブチル、1H,1H-ノナフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、1H,1H-トリデカフルオロヘキシル、パーフルオロヘキシル、1H,1H-ペンタデカフルオロオクチル、パーフルオロオクチル、基等)等が挙げられる。

【0026】

前記R1、R2のR<sup>19</sup>NHCOO-で表わされるウレタン基のR<sup>19</sup>としては、炭素数1~18の直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、炭素数1~18の分枝鎖アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数3~18のシクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4-デシルシクロヘキシル等)、炭素数1~8の直鎖または分岐のフルオロアルキル基(トリフルオロメチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル、ヘプタフルオロプロピル、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、ノナフルオロ-tert-ブチル、1H,1H-ノナフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、1H,1H-トリデカフルオロヘキシル、パーフルオロヘキシル、1H,1H-ペンタデカフルオロオクチル、パーフルオロオクチル、基等)等が挙げられる。

【0027】

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が挙げられ、溶剤への溶解性の観点から、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、より好ましくはフッ素原子、塩素原子である。

【0028】

R1、R2の少なくともいずれか一つが、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、シリル基、R<sup>11</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>12</sup>S-で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、またはR<sup>16</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基が好ましい。

10

20

30

40

50



上記の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 18 のフルオロアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 18 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、シリル基、 $R^{11}O-$  で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、 $R^{12}S-$  で表わされるアルキルチオ基もしくはアリールチオ基、 $R^{13}SO-$  で表わされるスルフィニル基、 $R^{14}SO_2-$  で表わされるスルホニル基、 $R^{15}CO-$  で表わされるアルキルカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、 $R^{16}COO-$  で表わされるカルボニルオキシ基、 $R^{17}OCO$  で表わされるオキシカルボニル基、 $R^{18}OCOO-$  で表わされるカーボネート基、 $R^{19}NHCOO-$  で表わされるウレタン基は、置換基 (T) を有していても良い。置換基 (T) としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びハロゲン原子が挙げられる。置換基 (T) は 1 種でもよいし、2 種以上でもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0029】

アルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 の直鎖アルキル基 (メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル及び *n*-オクタデシル等)、炭素数 1 ~ 18 の分枝鎖アルキル基 (イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基 (シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び 4-デシルシクロヘキシル等)、炭素数 1 ~ 3 の直鎖または分岐のフルオロアルキル基 (トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロブチル等) 等が挙げられる。

#### 【0030】

アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 18 の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ及びオクタデシルオキシ等) 等が挙げられる。

#### 【0031】

アルキルカルボニル基としては、炭素数 (カルボニル炭素を含む) 2 ~ 18 の直鎖又は分枝鎖アルキルカルボニル基 (アセチル、プロピオニル、ブタノイル、2-メチルプロピオニル、ヘプタノイル、2-メチルブタノイル、3-メチルブタノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル及びオクタデカノイル等) 等が挙げられる。

#### 【0032】

アリールカルボニル基としては、炭素数 (カルボニル炭素を含む) 7 ~ 11 のアリールカルボニル基 (ベンゾイル及びナフトイル等) 等が挙げられる。

#### 【0033】

アルコキシカルボニル基としては、炭素数 (カルボニル炭素を含む) 2 ~ 19 の直鎖又は分枝鎖アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、オクチロキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル及びオクタデシロキシカルボニル等) 等が挙げられる。

#### 【0034】

アリールオキシカルボニル基としては、炭素数 (カルボニル炭素を含む) 7 ~ 11 のアリールオキシカルボニル基 (フェノキシカルボニル及びナフトキシカルボニル等) 等が挙げられる。

#### 【0035】

アリールチオカルボニル基としては、炭素数 (カルボニル炭素を含む) 7 ~ 11 のアリ

ールチオカルボニル基（フェニルチオカルボニル及びナフトキシチオカルボニル等）等が挙げられる。

【0036】

アシロキシ基としては、炭素数2～19の直鎖又は分枝鎖アシロキシ基（アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、sec-ブチルカルボニルオキシ、tert-ブチルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、テトラデシルカルボニルオキシ及びオクタデシルカルボニルオキシ等）等が挙げられる。

【0037】

アリールチオ基としては、炭素数6～20のアリールチオ基（フェニルチオ、2-メチルフェニルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メチルフェニルチオ、2-クロロフェニルチオ、3-クロロフェニルチオ、4-クロロフェニルチオ、2-ブロモフェニルチオ、3-ブロモフェニルチオ、4-ブロモフェニルチオ、2-フルオロフェニルチオ、3-フルオロフェニルチオ、4-フルオロフェニルチオ、2-ヒドロキシフェニルチオ、4-ヒドロキシフェニルチオ、2-メトキシフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ、1-ナフチルチオ、2-ナフチルチオ、4-[4-(フェニルチオ)ベンゾイル]フェニルチオ、4-[4-(フェニルチオ)フェノキシ]フェニルチオ、4-[4-(フェニルチオ)フェニル]フェニルチオ、4-(フェニルチオ)フェニルチオ、4-ベンゾイルフェニルチオ、4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ、4-ベンゾイル-3-クロロフェニルチオ、4-ベンゾイル-3-メチルチオフェニルチオ、4-ベンゾイル-2-メチルチオフェニルチオ、4-(4-メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4-(2-メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-メチルベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-エチルベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-イソプロピルベンゾイル)フェニルチオ及び4-(p-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ等）等が挙げられる。

10

20

【0038】

アルキルチオ基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert-ペンチルチオ、オクチルチオ、デシルチオ、ドデシルチオ及びイソオクタデシルチオ等）等が挙げられる。

30

【0039】

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基（フェニル、トリル、ジメチルフェニル及びナフチル等）等が挙げられる。

【0040】

複素環式炭化水素基としては、炭素数4～20の複素環式炭化水素基（チエニル、フラニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサントニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチニル、クロマニル、イソクロマニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル及びジベンゾフラニル等）等が挙げられる。

40

【0041】

アリールオキシ基としては、炭素数6～10のアリールオキシ基（フェノキシ及びナフチルオキシ等）等が挙げられる。

【0042】

アルキルスルフィニル基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖スルフィニル基（メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、sec-ブチルスルフィニル、tert-ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニル、イソペンチルスルフィニル、ネオペンチルスルフィニル、tert-ペンチルスルフィニル、オクチルスルフィニル及び

50

イソオクタデシルスルフィニル等)等が挙げられる。

【0043】

アリールスルフィニル基としては、炭素数6～10のアリールスルフィニル基(フェニルスルフィニル、トリルスルフィニル及びナフチルスルフィニル等)等が挙げられる。

【0044】

アルキルスルホニル基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖アルキルスルホニル基(メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec-ブチルスルホニル、tert-ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、tert-ペンチルスルホニル、オクチルスルホニル及びオクタデシルスルホニル等)等が挙げられる。

10

【0045】

アリールスルホニル基としては、炭素数6～10のアリールスルホニル基{フェニルスルホニル、トリルスルホニル(トシル基)及びナフチルスルホニル等}等が挙げられる。

【0046】

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る。

【0047】

これらの置換基(T)うち、合成の容易さ、吸収波長領域、及び耐熱安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、フッ素原子及び塩素原子が好ましく、メチル基、tert-ブチル基、トリフルオロメチル基、フッ素及び塩素原子が特に好ましい。

20

【0048】

R1およびR2の合計個数(m+n)は1～2が好ましく、m=1、n=0もしくは、m=1、n=1が更に好ましい。

m=1、n=0のとき、R1がナフタレン環に結合する位置は3位もしくは4位が好ましい。3位に結合したR1としては、R<sup>1</sup><sup>1</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、R<sup>1</sup><sup>6</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基が好ましく、R<sup>1</sup><sup>6</sup>COO-で表わされるカルボニルオキシ基が特に好ましい。4位に結合したR1としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8の直鎖または分岐のフルオロアルキル基、シリル基、またはR<sup>1</sup><sup>1</sup>O-で表わされるアルコキシ基もしくはアリールオキシ基が好ましく、特に好ましくは、炭素数1～8の直鎖または分岐のフルオロアルキル基、シリル基、またはR<sup>1</sup><sup>1</sup>O-で表わされ、R<sup>1</sup><sup>1</sup>の水素の一部もしくは全てがフッ素で置換されたアルコキシ基もしくは水素の一部もしくは全てがフッ素で置換されたアリールオキシ基である。m=1、n=1のとき、置換基がナフタレン環に結合する位置は3位及び6位が好ましく、更に好ましくは、R1とR2が同じであり、更に好ましくは、R1及びR2が炭素数1～18のアルキル基であり、特に好ましくは、ナフタレン環に結合している炭素が4級炭素であるアルキル基(tert-ブチル基、ネオペンチル基、アダマンチル基等)である。

30

40

【0049】

R3は、炭素数1～18の炭化水素基(水素の一部又は全部がフッ素で置換されていてよい)である。炭素数1～18の炭化水素基は置換基を有しても良い。

置換基としては、置換基(T)として例示したものが使用できる。炭素数1～18の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基及び複素環式炭化水素基が挙げられる。

【0050】

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、炭素数1～18の分枝鎖アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオ

50

ペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数3~18のシクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4-デシルシクロヘキシル、10-カンファール等)等が挙げられる。

【0051】

アリール基としては、炭素数6~10のアリール基(フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ナフチル及びペンタフルオロフェニル等)等が挙げられる。

【0052】

複素環式炭化水素基としては、炭素数4~20の複素環式炭化水素基(チエニル、フランニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサントニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチニル、クロマニル、イソクロマニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル及びジベンゾフラニル等)等が挙げられる。

10

【0053】

炭素数1~18の炭化水素基の水素の一部又は全部がフッ素で置換された基としては、電子吸引性の大きい $C_xF_y$ が挙げられる。

電子吸引性の大きい $C_xF_y$ は、炭素原子数1~8( $x=1\sim8$ )、及びフッ素原子数3~17( $y=3\sim17$ )からなる官能基である。

炭素原子数が1以上であれば強酸の合成が容易であり、8以下であれば耐熱安定性に優れる。フッ素原子数が3以上であれば強酸として作用することができ、17以下であれば強酸の合成が容易である。

20

非イオン系酸発生剤(A)中の $C_xF_y$ は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

$C_xF_y$ としては、水素原子がフッ素原子で置換された直鎖アルキル基(RF1)、分岐鎖アルキル基(RF2)、シクロアルキル基(RF3)、及びアリール基(RF4)が挙げられる。

【0055】

水素原子がフッ素原子で置換された直鎖アルキル基(RF1)としては、例えば、トリフルオロメチル基( $x=1, y=3$ )、ペンタフルオロエチル基( $x=2, y=5$ )、ノナフルオロブチル基( $x=4, y=9$ )、パーフルオロヘキシル基( $x=6, y=13$ )、及びパーフルオロオクチル基( $x=8, y=17$ )等が挙げられる。

30

【0056】

水素原子がフッ素原子で置換された分岐鎖アルキル基(RF2)としては、例えば、パーフルオロイソプロピル基( $x=3, y=7$ )、パーフルオロ-tert-ブチル基( $x=4, y=9$ )、及びパーフルオロ-2-エチルヘキシル基( $x=8, y=17$ )等が挙げられる。

【0057】

水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基(RF3)としては、例えば、パーフルオロシクロブチル基( $x=4, y=7$ )、パーフルオロシクロペンチル基( $x=5, y=9$ )、パーフルオロシクロヘキシル基( $x=6, y=11$ )、及びパーフルオロ(1-シクロヘキシル)メチル基( $x=7, y=13$ )等が挙げられる。

40

【0058】

水素原子がフッ素原子で置換されたアリール基(RF4)としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基( $x=6, y=5$ )、及び3-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル基( $x=7, y=7$ )等が挙げられる。

【0059】

R3のうち、好ましくは、炭素数1~18の直鎖アルキル基、炭素数1~18の分岐鎖アルキル基、炭素数3~18のシクロアルキル基及び $C_xF_y$ であり、さらに好ましくは

50

、電子吸引性の大きい  $C \times F y$  である。

電子吸引性の大きい  $C \times F y$  のうち、入手のしやすさ、及びスルホン酸エステル部分の分解性の観点から、好ましくは、直鎖アルキル基 ( $R F 1$ )、分岐鎖アルキル基 ( $R F 2$ )、及びアリール基 ( $R F 4$ )、さらに好ましくは直鎖アルキル基 ( $R F 1$ )、及びアリール基 ( $R F 4$ )、特に好ましくはトリフルオロメチル基 ( $x = 1, y = 3$ )、ペンタフルオロエチル基 ( $x = 2, y = 5$ )、ヘプタフルオロプロピル基 ( $x = 3, y = 7$ )、ノナフルオロブチル基 ( $x = 4, y = 9$ )、及びペンタフルオロフェニル基 ( $x = 6, y = 5$ ) である。

【0060】

本発明の非イオン系酸発生剤 (A) の合成方法は目的物を合成できれば特に限定はされないが、例えば、前駆体となる N - ヒドロキシイミド化合物 (P 1) と ( $R 3 - SO_2$ )<sub>2</sub>O で示されるスルホン酸無水物との反応、又は N - ヒドロキシイミド化合物 (P 1) の塩と  $R 3 - SO_2 Cl$  で示されるスルホン酸クロライドとの反応によって合成できる。

10

【0061】

本発明の非イオン系酸発生剤 (A) は、レジスト材料への溶解を容易にするため、あらかじめ反応を阻害しない溶剤に溶かしておいてもよい。

【0062】

溶剤としては、カーボネート (プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等) ; エステル (酢酸エチル、乳酸エチル、 $\gamma$  - プロピオラクトン、 $\epsilon$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\delta$  - バレロラクトン及び  $\epsilon$  - カプロラクトン等) ; エーテル (エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等) ; 及びエーテルエステル (エチレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステル、プロピレングリコールモノエチルエーテル酢酸エステル及びジエチレングリコールモノブチルエーテル酢酸エステル等) 等が挙げられる。

20

【0063】

溶剤を使用する場合、溶剤の使用割合は、本発明の光酸発生剤 100 重量部に対して、15 ~ 1000 重量部が好ましく、さらに好ましくは 30 ~ 500 重量部である。

30

【0064】

本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (Q) は、非イオン系光酸発生剤 (A) を必須成分として含むため、紫外線照射及び露光後加熱 (PEB) を行うことで、露光部と未露光部の現像液に対する溶解性に差がつく。非イオン系光酸発生剤 (A) は 1 種単独、又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (Q) としては、ネガ型化学増幅樹脂 (QN) と非イオン系光酸発生剤 (A) との混合物 ; 及びポジ型化学増幅樹脂 (QP) と非イオン系光酸発生剤 (A) との混合物が挙げられる。

【0065】

ネガ型化学増幅樹脂 (QN) としては、フェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) と架橋剤 (QN2) から構成される。

40

【0066】

フェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) としてはフェノール性水酸基を含有している樹脂であれば特に制限はなく、例えば、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び (メタ) アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール - キシリレングリコール縮合樹脂、クレゾール - キシリレングリコール縮合樹脂、フェノール性水酸基を含有するポリイミド、フェノール性水酸基を含有するポリアミック酸、フェノール - ジシクロペンタジエン縮合樹脂等が用いられる。これらのなかでも、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重

50

合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール-キシリレングリコール縮合樹脂が好ましい。尚、これらのフェノール性水酸基含有樹脂(QN1)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0067】

上記ノボラック樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で縮合させることにより得ることができる。

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、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、-ナフトール、-ナフトール等が挙げられる。

また、上記アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0068】

具体的なノボラック樹脂としては、例えば、フェノール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール-ナフトール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0069】

また、上記フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)には、成分の一部としてフェノール性低分子化合物が含有されていてもよい。

上記フェノール性低分子化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4,6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エタン、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-{1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン}ビスフェノール等が挙げられる。これらのフェノール性低分子化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0070】

このフェノール性低分子化合物のフェノール性水酸基含有樹脂(QN1)中における含有割合は、フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)を100重量%とした場合、40重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

【0071】

フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)の重量平均分子量は、得られる絶縁膜の解像性、熱衝撃性、耐熱性、残膜率等の観点から、2000以上であることが好ましく、より好ましくは2000~20000程度である。

また、ネガ型化学増幅樹脂(QN)中におけるフェノール性水酸基含有樹脂(QN1)の含有割合は、溶剤を除いた組成物の全体を100重量%とした場合に、30~90重量%であることが好ましく、より好ましくは40~80重量%である。このフェノール性水酸基含有樹脂(QN1)の含有割合が30~90重量%である場合には、感光性絶縁樹脂組成物を用いて形成された膜がアルカリ水溶液による十分な現像性を有しているため好ましい。

【0072】

架橋剤(QN2)としては、非イオン系光酸発生剤(A)から発生した強酸によりフェノ

10

20

30

40

50

ール性水酸基含有樹脂(QN1)を架橋し得る化合物であれば特に限定されない。

【0073】

架橋剤(QN2)としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物及びカルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げるることができる。

10

【0074】

これら架橋剤(QN2)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物及びアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物及びメトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

20

【0075】

架橋剤(QN2)の含有量は、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤及び現像性の観点から、フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。

30

【0076】

ポジ型化学増幅樹脂(QP)としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、又はスルホニル基等の1種以上の酸性官能基を含有するアルカリ可溶性樹脂(QP1)中の酸性官能基の水素原子の一部あるいは全部を、酸解離性基で置換した保護基導入樹脂(QP2)が挙げられる。

なお、酸解離性基は非イオン系光酸発生剤(A)から発生した強酸の存在下で解離することができる基である。

保護基導入樹脂(QP2)は、それ自体としてはアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性である。

40

【0077】

アルカリ可溶性樹脂(QP1)としては、例えば、フェノール性水酸基含有樹脂(QP11)、カルボキシル基含有樹脂(QP12)、及びスルホン酸基含有樹脂(QP13)等が挙げられる。

フェノール性水酸基含有樹脂(QP11)としては、上記フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)と同じものが使用できる。

【0078】

カルボキシル基含有樹脂(QP12)としては、カルボキシル基を有するポリマーであれば特に制限はなく、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー(Ba)と、必要により疎水基含有ビニルモノマー(Bb)とをビニル重合することで得られる。

【0079】

50

カルボキシル基含有ビニルモノマー（B a）としては、例えば、不飽和モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、クロトン酸および桂皮酸など〕、不飽和多価（2～4価）カルボン酸〔（無水）マレイン酸、イタコン酸、フマル酸およびシトラコン酸など〕、不飽和多価カルボン酸アルキル（炭素数1～10のアルキル基）エステル〔マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステルおよびシトラコン酸モノアルキルエステルなど〕、並びにこれらの塩〔アルカリ金属塩（ナトリウム塩およびカリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩およびマグネシウム塩等）、アミン塩およびアンモニウム塩等〕が挙げられる。

これらのうち好ましいのは重合性、及び入手のしやすさの観点から不飽和モノカルボン酸、さらに好ましいのは（メタ）アクリル酸である。

#### 【0080】

疎水基含有ビニルモノマー（B b）としては、（メタ）アクリル酸エステル（B b 1）、及び芳香族炭化水素モノマー（B b 2）等が挙げられる。

#### 【0081】

（メタ）アクリル酸エステル（B b 1）としては、例えば、アルキル基の炭素数1～20のアルキル（メタ）アクリレート〔例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレートおよび2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなど〕および脂環基含有（メタ）アクリレート〔ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シジクロペンテニル（メタ）アクリレートおよびイソボルニル（メタ）アクリレートなど〕などが挙げられる。

#### 【0082】

芳香族炭化水素モノマー（B b 2）としては、例えば、スチレン骨格を有する炭化水素モノマー〔例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレンおよびベンジルスチレン〕およびビニルナフタレンなどが挙げられる。

#### 【0083】

カルボキシル基含有樹脂（QP 12）における、（B a）/（B b）の仕込みモノマーモル比は、通常10～100/0～90、現像性の観点から、好ましくは10～80/20～90、さらに好ましくは25～85/15～75である。

#### 【0084】

スルホン酸基含有樹脂（QP 13）としては、スルホン酸基を有するポリマーであれば特に制限はなく、例えば、スルホン酸基含有ビニルモノマー（B c）と、必要により疎水基含有ビニルモノマー（B b）とをビニル重合することで得られる。

疎水基含有ビニルモノマー（B b）としては、上記と同じものが使用できる。

#### 【0085】

スルホン酸基含有ビニルモノマー（B c）としては、例えば、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩が挙げられる。塩としてはアルカリ金属（ナトリウムおよびカリウム等）塩、アルカリ土類金属（カルシウムおよびマグネシウム等）塩、第1～3級アミン塩、アンモニウム塩および第4級アンモニウム塩などが挙げられる。

#### 【0086】

スルホン酸基含有樹脂（QP 13）における、（B c）/（B b）の仕込みモノマーモル比は、通常10～100/0～90、現像性の観点から、好ましくは10～80/20～90、さらに好ましくは25～85/15～75である。

#### 【0087】

アルカリ可溶性樹脂（QP 1）のHLB値は、アルカリ可溶性樹脂（QP 1）の樹脂骨格によって好ましい範囲が異なるが、好ましくは4～19、さらに好ましくは5～18、特

10

20

30

40

50



に好ましくは6～17である。

H L B値が4以上であれば現像を行う際に、現像性がさらに良好であり、19以下であれば硬化物の耐水性がさらに良好である。

【0088】

なお、本発明におけるH L Bは、小田法によるH L B値であり、親水性 - 疎水性バランス値のことであり、有機化合物の有機性の値と無機性の値との比率から計算することができる。

H L B  $10 \times$  無機性 / 有機性

また、無機性の値及び有機性の値は、文献「界面活性剤の合成とその応用」(槇書店発行、小田、寺村著)の501頁;または、「新・界面活性剤入門」(藤本武彦著、三洋化成工業株式会社発行)の198頁に詳しく記載されている。

10

【0089】

保護基導入樹脂(Q P 2)中の酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1 - 置換エチル基、1 - 分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基及び環式酸解離性基等を挙げることができる。これらは1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて使用しても良い。

【0090】

1 - 置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、*i* - メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n* - プロポキシカルボニルメチル基、*i* - プロポキシカルボニルメチル基、*n* - ブトキシカルボニルメチル基、*tert* - ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

20

【0091】

1 - 置換エチル基としては、例えば、1 - メトキシエチル基、1 - メチルチオエチル基、1, 1 - ジメトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - エチルチオエチル基、1, 1 - ジエトキシエチル基、1 - エトキシプロピル基、1 - プロポキシエチル基、1 - シクロヘキシルオキシエチル基、1 - フェノキシエチル基、1 - フェニルチオエチル基、1, 1 - ジフェノキシエチル基、1 - ベンジルオキシエチル基、1 - ベンジルチオエチル基、1 - シクロプロピルエチル基、1 - フェニルエチル基、1, 1 - ジフェニルエチル基、1 - メトキシカルボニルエチル基、1 - エトキシカルボニルエチル基、1 - *n* - プロポキシカルボニルエチル基、1 - イソプロポキシカルボニルエチル基、1 - *n* - ブトキシカルボニルエチル基、1 - *tert* - ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

30

【0092】

1 - 分岐アルキル基としては、例えば、*i* - プロピル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、1, 1 - ジメチルプロピル基、1 - メチルブチル基、1, 1 - ジメチルブチル基等を挙げることができる。

40

【0093】

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i* - プロピルジメチルシリル基、メチルジ - *i* - プロピルシリル基、トリ - *i* - プロピルシリル基、*tert* - ブチルジメチルシリル基、メチルジ - *tert* - ブチルシリル基、トリ - *tert* - ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

【0094】

ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチ

50

ルジ - i - プロピルゲルミル基、トリ - i - プロピルゲルミル基、tert - ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ - tert - ブチルゲルミル基、トリ - tert - ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。

【0095】

アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i - プロポキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0096】

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ピパロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p - トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

10

【0097】

環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4 - メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3 - プロモテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3 - テトラヒドロチオフエン - 1, 1 - ジオキシド基等を挙げることができる。

20

【0098】

これらの酸解離性基のうち、tert - ブチル基、ベンジル基、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、トリメチルシリル基、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、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基及びテトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

30

【0099】

保護基導入樹脂 (QP2) における酸解離性基の導入率 { 保護基導入樹脂 (QP2) 中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合 } は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10 ~ 100%、さらに好ましくは15 ~ 100%である。

【0100】

保護基導入樹脂 (QP2) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「Mw」という。) は、好ましくは1,000 ~ 150,000、さらに好ましくは3,000 ~ 100,000である。

40

【0101】

また、保護基導入樹脂 (QP2) のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「Mn」という。) との比 (Mw/Mn) は、通常、1 ~ 10、好ましくは1 ~ 5である。

【0102】

フォトリソグラフィー用樹脂組成物 (Q) の固形分の重量に基づく非イオン系光酸発生剤 (A) の含有量は、0.001 ~ 20重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01 ~ 15重量%、特に好ましくは0.05 ~ 7重量%である。

0.001重量%以上であれば紫外線に対する感度がさらに良好に発揮でき、20重量%以下であればアルカリ現像液に対し不溶部分の物性がさらに良好に発揮できる。

50

## 【0103】

本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)を用いたレジストは、例えば、所定の有機溶剤に溶解(無機微粒子を含んだ場合は溶解と分散)した樹脂溶液を、スピコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、スクリーン印刷等公知の方法を用いて基板に塗布後、加熱又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させることで形成することができる。

## 【0104】

フォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)を溶解させる有機溶剤としては、樹脂組成物を溶解させることができ、樹脂溶液をスピコート等に適用できる物性(粘度等)に調整できるものであれば特に限定されない。例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、エタノール、シクロヘキサノン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン及びキシレン等の公知の溶媒が使用できる。

これらの溶媒のうち、乾燥温度等の観点から、沸点が200以下のもの(トルエン、エタノール、シクロヘキサノン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン及びキシレン)が好ましく、単独又は2種類以上組み合わせで使用することもできる。

有機溶剤を使用する場合、溶剤の配合量は、特に限定されないが、フォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)の固形分の重量に基づいて、通常30~1,000重量%が好ましく、さらに好ましくは40~900重量%、特に好ましくは50~800重量%である。

## 【0105】

塗布後の樹脂溶液の乾燥条件は、使用する溶剤により異なるが好ましくは50~200で2~30分の範囲で実施され、乾燥後のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)の残留溶剂量(重量%)等で適宜決定する。

## 【0106】

基板にレジストを形成した後、配線パターン形状の光照射を行う。その後、露光後加熱(PEB)を行った後に、アルカリ現像を行い、配線パターンを形成する。

## 【0107】

光照射する方法としては、配線パターンを有するフォトマスクを介して活性光線により、レジストの露光を行う方法が挙げられる。光照射に用いる活性光線としては、本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)中の非イオン系光酸発生剤(A)を分解させることができれば特に制限はない。

活性光線としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハロゲンランプ、電子線照射装置、X線照射装置、レーザー(アルゴンレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、LED、ヘリウムカドミウムレーザー等)等がある。これらのうち、好ましくは高圧水銀灯及び超高圧水銀灯である。

## 【0108】

露光後加熱(PEB)の温度としては、通常40~200であって、好ましくは50~190、さらに好ましくは60~180である。40未満では脱保護反応、又は架橋反応が十分にできないため、紫外線照射部と紫外線未照射部の溶解性に差が不足しパターンが形成できず、200より高いと生産性が低下する問題がある。

加熱時間としては、通常0.5~120分であって、好ましくは1~90分、さらに好ましくは2~90分である。0.5分未満では時間と温度の制御が困難で、120分より大きいと生産性が低下する問題がある。

## 【0109】

アルカリ現像する方法としては、アルカリ現像液を用いて配線パターン形状に溶解除去する方法が挙げられる。アルカリ現像液としては、フォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)の紫外線照射部と紫外線未照射部の溶解性に差ができる条件であれば特に制限はない。アルカリ現像液としては水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸水素ナト

10

20

30

40

50

リウム及びテトラメチルアンモニウム塩水溶液等がある。

これらアルカリ現像液は水溶性の有機溶剤を加えても良い。水溶性の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン等がある。

#### 【0110】

現像方法としては、アルカリ現像液を用いたディップ方式、シャワー方式、及びスプレー方式があるが、スプレー方式の方が好ましい。

現像液の温度は、好ましくは25～40℃で使用される。現像時間は、レジストの厚さに応じて適宜決定される。

#### 【実施例】

10

#### 【0111】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

#### 【0112】

##### 製造例1

N-(n-プロピル)-4-クロロ-1,8-ナフタル酸イミド[中間体(1)]の合成  
4-クロロ-1,8-ナフタル酸無水物(23.3g、100mmol)をDMF(100mL)に溶解し、これにn-プロピルアミン(5.6g、110mmol)、ピリジン(0.1g、1mmol)を加え、90℃で3時間反応させた後、ビーカーに入れた水(500mL)を攪拌しながら反応液を少しずつ加えた後、析出した黄色固体をろ別し、水洗して表題の化合物[中間体(1)]20.5gを得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm): 8.5(m、2H)、8.4(d、1H)、7.9(m、2H)、4.0(t、2H)、1.6(m、2H)、0.9(t、3H)}

20

#### 【0113】

##### 製造例2

4-イソプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(2)]の合成

製造例1で得られた中間体(1)(1.2g、4.3mmol)をイソプロピルアルコール(100mL)中に溶解し、水素化ナトリウム(10g、43mmol)を少しずつ加え、80℃で15時間反応させた。これに、水(100mL)と水酸化カリウム(30g)を加え、さらに60℃で10時間反応させた。この反応液を室温(25℃)に冷却し、ビーカーに入った水(500mL)を攪拌しながら反応液を少しずつ加え、さらに液が酸性になるまで塩酸を加え、析出してきた濃赤紫色固体をろ別した。この濃赤紫色固体をイソブタノール中で再結晶させ、表題の化合物[中間体(2)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 8.6-8.4(m、3H)、7.8(t、1H)、7.3(d、1H)、5.1(m、1H)、1.4(d、6H)}

30

#### 【0114】

##### 製造例3

4-nプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(3)]の合成

イソプロピルアルコール(100mL)をn-プロピルアルコール(100mL)に変更したこと以外、製造例2と同様にして、表題の化合物[中間体(3)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 8.6-8.4(m、3H)、7.8(t、1H)、7.3(d、1H)、3.7(t、2H)、1.6(m、2H)、0.9(t、3H)}

40

#### 【0115】

##### 製造例4

4-(2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(4)]の合成

イソプロピルアルコール(100mL)を2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロ

50

パノール (100 mL) に変更したこと以外、製造例 2 と同様にして、表題の化合物 [ 中間体 (4) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、3H)、7.8 (t、1H)、7.3 (d、1H)、5.9 (tt、1H)、3.8 (t、2H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) -122 (d、2F)、-133 (d、2F) }

【0116】

#### 製造例 5

4 - フェニルアセチル - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 (5) ] の合成

4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (4.1 g、15 mmol)、フェニルアセチレン (1.5 g、15 mmol)、トリエチルアミン (3.0 g、30 mmol) を DMF (60 mL) に溶解させ、さらにビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド (0.1 g、0.2 mmol) ヨウ化銅 (0.03 g) を加え、窒素雰囲気下で、150 で 1 時間撹拌した。室温冷却後に反応液を 1 N 塩酸中に投入し、析出物をろ別、水洗し、表題の化合物 [ 中間体 (5) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、5H)、7.9 - 7.7 (m、3H)、7.3 (d、1H)、7.1 (t、1H) }

【0117】

#### 製造例 6

4 - ペンタフルオロフェノキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 (6) ] の合成

4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (4.1 g、15 mmol)、ペンタフルオロフェノール (2.9 g、16 mmol) を N - メチルピロリドン (50 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウム (0.5 g、1.6 mmol)、ヨウ化銅 (0.03 g) を加え、窒素雰囲気下で、150 で 5 時間撹拌した。室温冷却後に反応液を 1 N 塩酸中に投入し、析出物をろ別、水洗し、表題の化合物 [ 中間体 (6) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、3H)、7.8 (d、1H)、7.1 (t、1H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) 146 (d、2F)、-149 (t、1F)、-155 (t、2F) }

【0118】

#### 製造例 7

4 - (3 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 (7) ] の合成

4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (4.1 g、15 mmol)、3 - トリフルオロメチルフェノール (2.6 g、16 mmol) を N - メチルピロリドン (50 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウム (0.5 g、1.6 mmol)、ヨウ化銅 (0.03 g) を加え、窒素雰囲気下で、150 で 5 時間撹拌した。室温冷却後に反応液を 1 N 塩酸中に投入し、析出物をろ別、水洗し、表題の化合物 [ 中間体 (7) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) 8.7 - 8.5 (m、3H)、7.9 - 7.6 (m、4H)、7.1 - 7.0 (m、2H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、DMSO-d6、(ppm) -55 (s、3F) }

【0119】

#### 製造例 8

4 - フェニルチオ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 (8) ] の合成

炭酸カリウム (2.1 g、15 mmol)、チオフェノール (1.8 g、16 mmol) をジメチルアセトアミド (50 mL) に溶解させ、70 で 1 時間反応させた後、4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (4.1 g、15 mmol) を加え、さらに 150 で 15 時間撹拌した。室温冷却後に反応液を水 (75 mL) に投入し、クロロホルム (75 mL) で析出した後、クロロホルム層を分液操作にて 1 N 塩酸水 (50 mL) で 2 回

10

20

30

40

50

、水 ( 5 0 m L ) で 3 回 洗 浄 し、ロ ー タ リ ー エ バ ポ レ ー タ ー に 移 し て 溶 媒 を 留 去 す る こ と で、白 色 固 体 を 得 た。こ の 白 色 固 体 を メ タ ノ ー ル で 洗 浄 し、表 題 の 化 合 物 [ 中 間 体 ( 8 ) ] を 得 た。生 成 物 は  $^1\text{H-NMR}$  に て 同 定 し た。{  $^1\text{H-NMR}$  : 3 0 0 M H z、D M S O - d 6、( p p m ) 8 . 7 - 8 . 5 ( m、3 H )、7 . 9 - 7 . 6 ( m、4 H )、7 . 4 - 7 . 0 ( m、5 H ) }

【 0 1 2 0 】

製 造 例 9

3 - メ ト キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 [ 中 間 体 ( 9 ) ] の 合 成

3 - ヒ ド ロ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 ( 3 . 2 g、1 5 m m o l ) を ア セ ト ン ( 5 0 m L ) に 溶 解 し、炭 酸 カ リ ウ ム ( 6 . 3 g、4 5 m m o l ) を 加 え、室 温 ( 2 5 ) に て 攪 拌 し な が ら ジ メ チ ル 硫 酸 ( 2 . 1 g、1 6 m m o l ) を 3 0 分 か け て 滴 下 し、6 5 で 3 時 間 反 応 さ せ た。ビ ー カ ー に 入 れ た 1 N 塩 酸 ( 1 5 0 m L ) を 攪 拌 し な が ら 反 応 液 を 投 入 し、析 出 し て き た 白 色 固 体 を ろ 別、洗 浄 し、表 題 の 化 合 物 [ 中 間 体 ( 9 ) ] を 得 た。生 成 物 は  $^1\text{H-NMR}$  に て 同 定 し た。{  $^1\text{H-NMR}$  : 3 0 0 M H z、D M S O - d 6、( p p m ) 8 . 4 - 8 . 3 ( d d、2 H )、8 . 0 ( d d、2 H )、7 . 8 ( t、1 H )、4 . 0 ( s、3 H ) }

10

【 0 1 2 1 】

製 造 例 1 0

3 - ( 2 - エ チ ル ヘ キ サ ノ イ ル オ キ シ ) - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 [ 中 間 体 ( 1 0 ) ] の 合 成

3 - ヒ ド ロ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 ( 3 . 2 g、1 5 m m o l )、2 - エ チ ル ヘ キ サ ン 酸 ク ロ リ ド ( 2 . 9 g、1 8 m m o l ) を ア セ ト ニ ト リ ル ( 2 0 m L ) に 溶 解 し、氷 浴 で 冷 却 し な が ら、ピ リ ジ ン ( 1 . 8 g、2 2 . 5 m m o l ) を 3 0 分 か け て 滴 下 し、室 温 ( 2 5 ) で 3 時 間 反 応 さ せ た。ビ ー カ ー に 入 れ た 水 ( 1 5 0 m L ) を 攪 拌 し な が ら 反 応 液 を 投 入 し、析 出 し て き た 白 色 固 体 を ろ 別、洗 浄 し、表 題 の 化 合 物 [ 中 間 体 ( 1 0 ) ] を 得 た。生 成 物 は  $^1\text{H-NMR}$  に て 同 定 し た。{  $^1\text{H-NMR}$  : 3 0 0 M H z、D M S O - d 6、( p p m ) 8 . 6 ( d、1 H )、8 . 3 ( m、2 H )、8 . 1 ( s、1 H )、7 . 8 ( t、1 H )、2 . 6 ( m、1 H )、1 . 9 - 1 . 6 ( m、4 H )、1 . 5 - 1 . 4 ( m、4 H )、1 . 1 ( t、3 H )、0 . 9 ( t、3 H ) }

20

【 0 1 2 2 】

製 造 例 1 1

3 - ブ チ ロ イ ル オ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 [ 中 間 体 ( 1 1 ) ] の 合 成

3 - ヒ ド ロ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 ( 3 . 2 g、1 5 m m o l )、ブ タ ン 酸 ク ロ リ ド ( 1 . 9 g、1 8 m m o l ) を ア セ ト ニ ト リ ル ( 2 0 m L ) に 溶 解 し、氷 浴 で 冷 却 し な が ら、ピ リ ジ ン ( 1 . 8 g、2 2 . 5 m m o l ) を 3 0 分 か け て 滴 下 し、室 温 ( 2 5 ) で 3 時 間 反 応 さ せ た。ビ ー カ ー に 入 れ た 水 ( 1 5 0 m L ) を 攪 拌 し な が ら 反 応 液 を 投 入 し、析 出 し て き た 白 色 固 体 を ろ 別、洗 浄 し、表 題 の 化 合 物 [ 中 間 体 ( 1 1 ) ] を 得 た。生 成 物 は  $^1\text{H-NMR}$  に て 同 定 し た。{  $^1\text{H-NMR}$  : 3 0 0 M H z、D M S O - d 6、( p p m ) 8 . 6 ( d、1 H )、8 . 3 ( m、2 H )、8 . 1 ( s、1 H )、7 . 8 ( t、1 H )、2 . 6 ( m、2 H )、1 . 9 - 1 . 6 ( m、4 H )、0 . 9 ( t、3 H ) }

30

40

【 0 1 2 3 】

製 造 例 1 2

3 - ベ ン ゾ イ ル オ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 [ 中 間 体 ( 1 2 ) ] の 合 成

3 - ヒ ド ロ キ シ - 1 , 8 - ナ フ タ ル 酸 無 水 物 ( 3 . 2 g、1 5 m m o l )、塩 化 ベ ン ゾ イ ル ( 2 . 2 g、1 8 m m o l ) を ア セ ト ニ ト リ ル ( 2 0 m L ) に 溶 解 し、氷 浴 で 冷 却 し な が ら、ピ リ ジ ン ( 1 . 8 g、2 2 . 5 m m o l ) を 3 0 分 か け て 滴 下 し、室 温 ( 2 5 ) で 3 時 間 反 応 さ せ た。ビ ー カ ー に 入 れ た 水 ( 1 5 0 m L ) を 攪 拌 し な が ら 反 応 液 を 投 入 し、析 出 し て き た 白 色 固 体 を ろ 別、洗 浄 し、表 題 の 化 合 物 [ 中 間 体 ( 1 2 ) ] を 得 た。生 成 物 は  $^1\text{H-NMR}$  に て 同 定 し た。{  $^1\text{H-NMR}$  : 3 0 0 M H z、D M S O - d 6、( p p m ) 8 . 6 ( d、1 H )、8 . 3 ( m、2 H )、8 . 1 ( s、1 H )、8 . 0 - 8

50

. 9 (m, 2H)、7.8 (t, 1H)、7.6 - 7.3 (m, 3H)}

【0124】

製造例13

3-ペンタフルオロベンゾイルオキシ-1,8-ナフタル酸無水物 [中間体(13)]の合成

3-ヒドロキシ-1,8-ナフタル酸無水物(3.2g、15mmol)、ペンタフルオロベンゾイルクロリド(4.1g、18mmol)をアセトニトリル(20mL)に溶解し、氷浴で冷却しながら、ピリジン(1.8g、22.5mmol)を30分かけて滴下し、室温(25℃)で3時間反応させた。ビーカーに入れた水(150mL)を攪拌しながら反応液を投入し、析出してきた白色固体をろ別、洗浄し、表題の化合物 [中間体(13)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 8.6 (d, 1H)、8.3 (m, 2H)、8.1 (s, 1H)、7.8 (t, 1H)、<sup>19</sup>F-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) -122 (m, 2F)、-131 (m, 1F)、-148 (m, 2F)}

【0125】

製造例14

3,6-ジtert-ブチル-1,8-ナフタル酸無水物 [中間体(14)]の合成

アセナフテン(2.3g、15mmol)をジクロロメタン(50mL)に溶解し、2-クロロ-2-メチルプロパン(3.5g、33mmol)、塩化アルミニウム(0.04g、0.3mmol)を加え、室温(25℃)にて1時間攪拌した後、40℃にて12時間反応させた。この反応液を、ビーカーに入れたメタノール(500mL)中に投入し、固体をろ別、洗浄し、白色固体(3,6-ジtert-ブチルアセナフテン)2.3gを得た。この白色固体(1.0g、3.8mmol)をピリジン(10mL)に溶解し、水(10mL)に溶解させた過マンガン酸カリウム(2.4g、15mmol)、水(10mL)に溶解させた水酸化ナトリウム(0.4g、9mmol)を加え、80℃にて2時間反応させた。ろ過により反応液から固体を除去し、このろ液に酸性になるまで塩酸を加え、析出してきた白色固体をろ別、洗浄して表題の化合物 [中間体(14)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 7.7 (d, 2H)、7.4 (d, 2H)、1.0 (s, 9H)}

【0126】

製造例15

3,6-ジネオペンチル-1,8-ナフタル酸無水物 [中間体(15)]の合成

2-クロロ-2-メチルプロパン(3.5g、33mmol)を2-クロロ-2-メチルブタン(3.5g、33mmol)に変更したこと以外、製造例2と同様にして、表題の化合物 [中間体(15)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 7.7 (d, 2H)、7.4 (d, 2H)、1.2 (q, 2H)、1.0 (s, 6H)、0.9 (t, 3H)}

【0127】

製造例16

3,6-ジアダマンチル-1,8-ナフタル酸無水物 [中間体(16)]の合成

2-クロロ-2-メチルプロパン(3.5g、33mmol)を1-クロロアダマンタン(5.6g、33mmol)に変更したこと以外、製造例2と同様にして、表題の化合物 [中間体(16)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>、(ppm) 7.7 (d, 2H)、7.4 (d, 2H)、1.2 - 0.8 (m, 15H)}

【0128】

製造例17

4-(ノナフルオロ-n-ブチル)-1,8-ナフタル酸無水物 [中間体(17)]の合成

4-ブロモ-1,8-ナフタル酸無水物(4.1g、15mmol)、ノナフルオロ-

10

20

30

40

50

n - ブチルヨージド ( 5 . 6 g、16 mmol ) をジメチルスルホキシド ( 50 mL ) に溶解させ、銅粉 ( 5 . 7 g ) を加え、窒素雰囲気下で、140 で2時間攪拌した。室温冷却後に反応液を水 ( 75 mL ) に投入し、クロロホルム ( 75 mL ) で析出した後、クロロホルム層を分液操作にて1N塩酸水 ( 50 mL ) で2回、水 ( 50 mL ) で3回洗浄し、ロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することで、白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄し、表題の化合物 [ 中間体 ( 17 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO - d6、( ppm ) 8 . 7 - 8 . 5 ( m、3 H )、7 . 8 ( d、1 H )、7 . 7 ( t、1 H )、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、DMSO - d6、( ppm ) - 76 ( s、3 F )、- 100 ( m、2 F )、- 116 ( m、2 F )、- 121 ( m、2 F ) }

10

【 0129 】

製造例 18

4 - ( ヘプタデカフルオロ - n - オクチル ) - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 18 ) ] の合成

ノナフルオロ - n - ブチルヨージド ( 5 . 6 g、16 mmol ) をヘプタデカフルオロ - n - オクチルヨージド ( 8 . 7 g、16 mmol ) に変更したこと以外、製造例 2 と同様に、表題の化合物 [ 中間体 ( 18 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、DMSO - d6、( ppm ) 8 . 7 - 8 . 5 ( m、3 H )、7 . 8 ( d、1 H )、7 . 7 ( t、1 H )、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、DMSO - d6、( ppm ) - 80 ( m、3 F )、- 100 ( m、2 F )、- 116 ( m、2 F )、- 118 ~ - 120 ( m、8 F )、- 124 ( m、2 F ) }

20

【 0130 】

製造例 19

4 - トリメチルシリル - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 19 ) ] の合成

セプタムをつけた枝付きシュレンク管に、5 - プロモアセナフテン ( 3 . 5 g、15 mmol )、THF ( 50 mL ) を入れ、密閉した状態で容器をアセトン/ドライアイスバスで冷却した状態で攪拌しながら、1 . 6 mol / L の n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 ( 10 mL ) をシリンジにてゆっくりと加え、さらにトリメチルシリルクロライド ( 2 . 4 g、22 . 5 mmol ) を15分かけて滴下し、1時間室温 ( 25 ) にて反応させた。この反応液を、氷水 ( 75 g ) 中に投入し、クロロホルム ( 50 mL ) で抽出した後、クロロホルム層を分液操作にて分離し、さらに水 ( 50 mL ) で2回、水/メタノール = 1 / 1 混合液 ( 50 mL ) で2回洗浄し、エバポレーターにて溶媒を除去して、白色固体 ( 4 - トリメチルシリルアセナフテン ) 4 . 0 g を得た。この白色固体 ( 0 . 9 g、3 . 8 mmol ) をピリジン ( 10 mL ) に溶解し、水 ( 10 mL ) に溶解させた過マンガン酸カリウム ( 2 . 4 g、15 mmol )、水 ( 10 mL ) に溶解させた水酸化ナトリウム ( 0 . 4 g、9 mmol ) を加え、80 にて2時間反応させた。ろ過により反応液から固体を除去し、このろ液に酸性になるまで塩酸を加え、析出してきた白色固体をろ別、洗浄して表題の化合物 [ 中間体 ( 19 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMRにて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) 8 . 5 - 8 . 4 ( m、3 H )、7 . 9 ( d、1 H )、7 . 7 ( t、1 H )、0 . 4 ( s、9 H ) }

30

40

【 0131 】

実施例 1

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 ) ] の合成

製造例 2 で得られた 4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g、15 mmol ) をピリジン ( 50 mL ) に溶解し、ヒドロキシイミド塩酸塩 ( 1 . 5 g、21 mmol ) を加え、115 にて5時間反応させた後、塩酸 ( 100 g ) と水 ( 100 mL ) の混合液中に反応液を投入し、析出物を回収した。得られた析出物をジクロロメタン ( 30 mL ) に分散し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g、26 mmol ) を加え、氷浴にて冷却しながらピリジン ( 2 . 4 g、30 mmol )

50



を15分かけて滴下し、室温(25℃)にて1時間反応させ、さらに40℃で5時間反応させた。この反応液を1N塩酸水(50mL)中に投入し、分液操作にてジクロロメタン層を分離し、ジクロロメタン層を1N塩酸水(50mL)で2回、水(50mL)で2回洗浄し、エバポレーターにて溶媒を除去し、得られた固体をイソブタノールで再結晶することで、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-1)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6-8.4(m, 3H)、7.8(t, 1H)、7.3(d, 1H)、5.1(m, 1H)、1.4(d, 6H)、<sup>19</sup>F-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) -75(s, 3F)}

【0132】

#### 実施例2

4-nプロポキシ-1,8-ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-2)]の合成

4-イソプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(2)](4.1g、15mmol)を製造例3で得られた4-nプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(3)](3.8g、15mmol)に変更したこと以外、実施例1と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-2)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6-8.4(m, 3H)、7.8(t, 1H)、7.3(d, 1H)、3.7(t, 2H)、1.6(m, 2H)、0.9(t, 3H)、<sup>19</sup>F-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) -75(s, 3F)}

【0133】

#### 実施例3

4-(2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)-1,8-ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-3)]の合成

4-イソプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(2)](4.1g、15mmol)を製造例4で得られた4-(2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(4)](5.1g、15mmol)に変更したこと以外、実施例1と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-3)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6-8.4(m, 3H)、7.8(t, 1H)、7.3(d, 1H)、5.9(tt, 1H)、3.8(t, 2H)、<sup>19</sup>F-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) -66(s, 3F)、-122(d, 2F)、-133(d, 2F)}

【0134】

#### 実施例4

4-フェニルアセチル-1,8-ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-4)]の合成

4-イソプロポキシ-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(2)](4.1g、15mmol)を製造例5で得られた4-フェニルアセチル-1,8-ナフタル酸無水物[中間体(5)](4.7g、15mmol)に変更したこと以外、実施例1と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-4)]を得た。生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRにて同定した。{<sup>1</sup>H-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6-8.4(m, 5H)、7.9-7.7(m, 3H)、7.3(d, 1H)、7.1(t, 1H)、<sup>19</sup>F-NMR: 300MHz、重クロロホルム、(ppm) -75(s, 3F)}

【0135】

#### 実施例5

4-ペンタフルオロフェノキシ-1,8-ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-5)]の合成

10

20

30

40

50

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 6 で得られた 4 - ペンタフルオロフェノキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 6 ) ] ( 5 . 9 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 5 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m 、 3 H ) 、 7 . 9 ( t 、 1 H ) 、 6 . 9 ( d 、 1 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 1 4 6 ( d 、 2 F ) 、 - 1 4 9 ( t 、 1 F ) 、 - 1 5 5 ( t 、 2 F ) }

【 0 1 3 6 】

#### 実施例 6

4 - ( 3 - トリフルオロメチルフェノキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 6 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 7 で得られた 4 - ( 3 - トリフルオロメチルフェノキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 7 ) ] ( 5 . 5 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 6 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 7 - 8 . 5 ( m 、 3 H ) 、 7 . 9 - 7 . 6 ( m 、 4 H ) 、 7 . 1 - 7 . 0 ( m 、 2 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 5 5 ( s 、 3 F ) 、 - 6 6 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 3 7 】

#### 実施例 7

4 - フェニルチオ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 7 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 8 で得られた 4 - フェニルチオ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 8 ) ] ( 4 . 8 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 7 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 7 - 8 . 5 ( m 、 3 H ) 、 7 . 9 - 7 . 6 ( m 、 4 H ) 、 7 . 4 - 7 . 0 ( m 、 5 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 3 8 】

#### 実施例 8

3 - メトキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 8 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 9 で得られた 3 - メトキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 9 ) ] ( 3 . 6 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 8 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 4 - 8 . 3 ( d d 、 2 H ) 、 8 . 0 ( d d 、 2 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、 4 . 0 ( s 、 3 H )  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 3 9 】

#### 実施例 9

3 - ( 2 - エチルヘキサノイルオキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 9 ) ] の合成

10

20

30

40

50

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 1 0 で得られた 3 - ( 2 - エチルヘキサノイルオキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 1 0 ) ] ( 5 . 3 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 9 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 ( d 、 1 H ) 、 8 . 3 ( m 、 2 H ) 、 8 . 1 ( s 、 1 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、 2 . 6 ( m 、 1 H ) 、 1 . 9 - 1 . 6 ( m 、 4 H ) 、 1 . 5 - 1 . 4 ( m 、 4 H ) 、 1 . 1 ( t 、 3 H ) 、 0 . 9 ( t 、 3 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 4 0 】

実施例 1 0

3 - ブチロイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 0 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 1 1 で得られた 3 - ブチロイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 1 1 ) ] ( 4 . 5 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 0 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 ( d 、 1 H ) 、 8 . 3 ( m 、 2 H ) 、 8 . 1 ( s 、 1 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、 2 . 6 ( m 、 2 H ) 、 1 . 9 - 1 . 6 ( m 、 4 H ) 、 0 . 9 ( t 、 3 H )  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 4 1 】

実施例 1 1

3 - ベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 1 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 1 2 で得られた 3 - ベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 1 2 ) ] ( 5 . 0 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 1 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 ( d 、 1 H ) 、 8 . 3 ( m 、 2 H ) 、 8 . 1 ( s 、 1 H ) 、 8 . 0 - 8 . 9 ( m 、 2 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、 7 . 6 - 7 . 3 ( m 、 3 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) }

【 0 1 4 2 】

実施例 1 2

3 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 2 ) ] の合成

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 6 . 3 g 、 1 5 m m o l ) を製造例 1 3 で得られた 3 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 1 3 ) ] ( 3 . 6 g 、 1 5 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 2 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 ( d 、 1 H ) 、 8 . 3 ( m 、 2 H ) 、 8 . 1 ( s 、 1 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 7 5 ( s 、 3 F ) 、 - 1 2 2 ( m 、 2 F ) 、 - 1 3 1 m 、 1 F ) 、 - 1 4 8 ( m 、 2 F ) }

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

## 実施例 13

3, 6 - ジtert ブチル - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 13)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 14 で得られた 3, 6 - ジtert ブチル - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (14)] (4.9 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 13)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、1.0 (s、9H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}

【0144】

## 実施例 14

3, 6 - ジネオペンチル - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 14)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 15 で得られた 3, 6 - ジネオペンチル - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (15)] (5.3 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 14)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、1.2 (q、2H)、1.0 (s、6H)、0.9 (t、3H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}

【0145】

## 実施例 15

3, 6 - ジアダマンチル - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 15)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 16 で得られた 3, 6 - ジアダマンチル - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (16)] (7.2 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 15)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、1.2 0.8 (m、15H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}

【0146】

## 実施例 16

4 - (ノナフルオロブチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 16)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 8 で得られた 4 - (ノナフルオロブチル) - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (17)] (6.5 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 16)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.8 (m、2H)、8.7 (d、1H)、8.2 (d、1H)、7.9 (t、1H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 66 (s、3F)、- 76 (s、3F)、- 100 (m、2F)、- 116 (m、2F)、- 121 (m、2F)}

【0147】

## 実施例 17

4 - (ヘプタデカフルオロ - n - オクチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメ

10

20

30

40

50

タンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 17)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 18 で得られた 4 - (ヘプタデカフルオロ - n - オクチル) - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (18)] (8.7 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 17)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.8 (m、2H)、8.7 (d、1H)、8.2 (d、1H)、7.9 (t、1H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 66 (s、3F)、- 76 (s、3F)、- 100 (m、2F)、- 116 (m、2F)、- 121 (m、2F)}  
【0148】

10

実施例 18

4 - トリメチルシリル - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 18)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を製造例 19 で得られた 4 - トリメチルシリル - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (19)] (4.5 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 18)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m、3H)、7.9 (d、1H)、7.7 (t、1H)、0.4 (s、9H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}  
【0149】

20

実施例 19

4 - クロロ - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 19)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を 4 - クロロ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (3.7 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 19)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m、3H)、7.9 (d、1H)、7.7 (t、1H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}  
【0150】

30

実施例 20

4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 20)] の合成

4 - イソプロポキシ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 [中間体 (2)] (4.1 g、15 mmol) を 4 - ブロモ - 1, 8 - ナフタル酸無水物 (4.4 g、15 mmol) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 20)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m、3H)、7.9 (d、1H)、7.7 (t、1H)、 $^{19}\text{F}$  - NMR : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 75 (s、3F)}  
【0151】

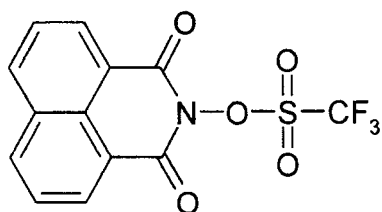
40

比較例 1

1, 8 - ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 1)] の合成

【0152】

## 【化3】



## 【0153】

10

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸無水物 [ 中間体 ( 2 ) ] ( 4 . 1 g 、 1 5 m m o l ) を、ナフタル酸無水物 ( 3 . 2 g 、 1 5 m m o l ) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして非イオン系光酸発生剤 ( A ' - 1 ) ( 0 . 4 g 、 1 . 0 m m o l ) を得た。

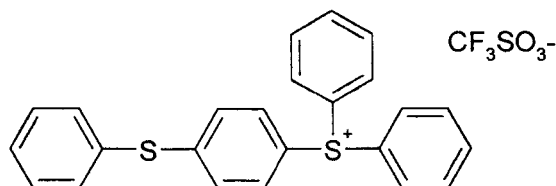
## 【0154】

比較例 2

< イオン系光酸発生剤 ( A ' - 2 ) の合成 >

## 【0155】

## 【化4】



20

## 【0156】

ジフェニルスルホキシド ( 1 2 . 1 g ) 、ジフェニルスルフィド ( 9 . 3 g ) 及びメタンスルホン酸 ( 4 3 . 0 g ) を攪拌しながら、これに無水酢酸 ( 7 . 9 g ) を滴下し、40 ~ 50 で5時間反応させた後、25 まで冷却し、この反応溶液をトリフルオメタンスルホン酸カリウム水溶液 ( 1 2 1 g ) 中に投入し、50 で8時間攪拌して、黄色のやや粘調な油状物が析出した。この油状物を酢酸エチルにて抽出し、有機層を水で数回洗浄した後、有機層から溶剤を留去し、得られた残渣にトルエンを加えて溶解した後、ヘキサンを加え、10 で1時間よく攪拌した後静置した。1時間後、溶液は2層に分離したため、上層を分液によって除いた。残った下層にヘキサンを加え、25 でよく混合すると淡黄色の結晶が析出した。これをろ別し、減圧乾燥して、イオン系光酸発生剤 ( A ' - 2 ) を得た。

30

## 【0157】

実施例 2 1

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 1 ) ] の合成

40

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g 、 2 6 m m o l ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g 、 2 6 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 1 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{19}\text{F}$  - NMRにて同定した。{  $^1\text{H}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m 、 3 H ) 、 7 . 8 ( t 、 1 H ) 、 7 . 3 ( d 、 1 H ) 、 5 . 1 ( m 、 1 H ) 、 1 . 4 ( d 、 6 H ) 、  $^{19}\text{F}$  - NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、( p p m ) - 1 2 5 ( m 、 2 F ) 、 - 1 3 3 ( m 、 1 F ) 、 - 1 5 1 ( m 、 2 F ) }

## 【0158】

50

## 実施例 2 2

4 - nプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 2 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 2 6 m m o l ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 2 6 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 2 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 2 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m , 3 H ) 、 7 . 8 ( t , 1 H ) 、 7 . 3 ( d , 1 H ) 、 3 . 7 ( t , 2 H ) 、 1 . 6 ( m , 2 H ) 、 0 . 9 ( t , 3 H ) 、  $^{19}\text{F}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 1 2 5 ( m , 2 F ) 、 - 1 3 3 ( m , 1 F ) 、 - 1 5 1 ( m , 2 F ) }

【 0 1 5 9 】

## 実施例 2 3

4 - ( 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 - プロポキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 3 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 2 6 m m o l ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 2 6 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 3 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m , 3 H ) 、 7 . 8 ( t , 1 H ) 、 7 . 3 ( d , 1 H ) 、 5 . 9 ( t t , 1 H ) 、 3 . 8 ( t , 2 H ) 、  $^{19}\text{F}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 1 2 2 ( d , 2 F ) 、 - 1 2 5 ( m , 2 F ) 、 - 1 3 3 ( d , 2 F ) 、 - 1 3 3 ( m , 1 F ) 、 - 1 5 1 ( m , 2 F ) }

【 0 1 6 0 】

## 実施例 2 4

4 - フェニルアセチル - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 4 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 2 6 m m o l ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 2 6 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 4 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 4 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m , 5 H ) 、 7 . 9 - 7 . 7 ( m , 3 H ) 、 7 . 3 ( d , 1 H ) 、 7 . 1 ( t , 1 H ) 、  $^{19}\text{F}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 1 2 5 ( m , 2 F ) 、 - 1 3 3 ( m , 1 F ) 、 - 1 5 1 ( m , 2 F ) }

【 0 1 6 1 】

## 実施例 2 5

4 - ペンタフルオロフェノキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 5 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 2 6 m m o l ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 2 6 m m o l ) に変更したこと以外、実施例 5 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 5 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m , 3 H ) 、 7 . 8 ( d , 1 H ) 、 7 . 1 ( t , 1 H ) 、  $^{19}\text{F}$ -NMR : 3 0 0 M H z 、重クロロホルム、 ( p p m ) - 1 2 5 ( m , 2 F ) 、 - 1 3 3 ( m , 1 F ) 、 - 1 4 6 ( d , 2 F ) 、 - 1 4 9 ( t , 1 F ) 、 - 1 5 1 ( m , 2 F ) 、 1 5 5 ( t , 2 F ) }

【 0 1 6 2 】

## 実施例 2 6

4 - ( 3 - トリフルオロメチルフェノキシ ) - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 2 6 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 6 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-26)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.7 - 8.5 (m, 3H)、7.9 - 7.6 (m, 4H)、7.1 - 7.0 (m, 2H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) -55 (s, 1F)、-75 (s, 3F)、-125 (m, 2F)、-133 (m, 1F)、-151 (m, 2F)}

【0163】

実施例 27

4-フェニルチオ-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-27)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 7 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-27)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.7 - 8.5 (m, 3H)、7.9 - 7.6 (m, 4H)、7.4 - 7.0 (m, 5H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) -125 (m, 2F)、-133 (m, 1F)、-151 (m, 2F)}

【0164】

実施例 28

3-メトキシ-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-28)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 8 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-28)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.4 - 8.3 (dd, 2H)、8.0 (dd, 2H)、7.8 (t, 1H)、4.0 (s, 3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm)、-125 (m, 2F)、-133 (m, 1F)、-151 (m, 2F)}

【0165】

実施例 29

3-(2-エチルヘキサノイルオキシ)-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-29)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 9 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-29)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 (d, 1H)、8.3 (m, 2H)、8.1 (s, 1H)、7.8 (t, 1H)、2.6 (m, 1H)、1.9 - 1.6 (m, 4H)、1.5 - 1.4 (m, 4H)、1.1 (t, 3H)、0.9 (t, 3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm)、-125 (m, 2F)、-133 (m, 1F)、-151 (m, 2F)}

【0166】

実施例 30

3-ブチロイルオキシ-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-30)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 10 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-30)] を得た。生成物は  $^1$

10

20

30

40

50



$^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)8.6(d、1H)、8.3(m、2H)、8.1(s、1H)、7.8(t、1H)、2.6(m、2H)、1.9-1.6(m、4H)、0.9(t、3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)、-125(m、2F)、-133(m、1F)、-151(m、2F)}

【0167】

#### 実施例31

3-ベンゾイルオキシ-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤(A-31)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4g、26mmol)をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド(6.9g、26mmol)に変更したこと以外、実施例11と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-31)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)8.6(d、1H)、8.3(m、2H)、8.1(s、1H)、8.0-8.9(m、2H)、7.8(t、1H)、7.6-7.3(m、3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)、-125(m、2F)、-133(m、1F)、-151(m、2F)}

【0168】

#### 実施例32

3-ペンタフルオロベンゾイルオキシ-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤(A-32)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4g、26mmol)をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド(6.9g、26mmol)に変更したこと以外、実施例12と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-32)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)8.6(d、1H)、8.3(m、2H)、8.1(s、1H)、7.8(t、1H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)-122(m、2F)、-123(m、2F)、-131(m、1F)、-133(m、1F)、-148(m、2F)、-151(m、2F)}

【0169】

#### 実施例33

3,6-ジtertブチル-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤(A-33)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4g、26mmol)をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド(6.9g、26mmol)に変更したこと以外、実施例13と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-33)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)7.7(d、2H)、7.4(d、2H)、1.0(s、9H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)、-125(m、2F)、-133(m、1F)、-151(m、2F)}

【0170】

#### 実施例34

3,6-ジネオペンチル-1,8-ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤(A-34)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4g、26mmol)をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド(6.9g、26mmol)に変更したこと以外、実施例14と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-34)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにて同定した{ $^1\text{H}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム、(ppm)7.7(d、2H)、7.4(d、2H)、1.2(q、2H)、1.0(s、6H)、0.9(t、3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR：300MHz、重クロロホルム

10

20

30

40

50

、 (ppm) - 125 (m, 2F)、 - 133 (m, 1F)、 - 151 (m, 2F)}  
【0171】

#### 実施例 35

3, 6 - ジアダマンチル - 1, 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 35)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g, 26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g, 26 mmol) に変更したこと以外、実施例 15 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 35)] を得た。生成物は <sup>1</sup>H - NMR、<sup>19</sup>F - NMR にて同定した。{<sup>1</sup>H - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) 7.7 (d, 2H)、7.4 (d, 2H)、1.2 0.8 (m, 15H)、<sup>19</sup>F - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) - 125 (m, 2F)、 - 133 (m, 1F)、 - 151 (m, 2F)}

【0172】

#### 実施例 36

4 - (ノナフルオロブチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 36)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g, 26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g, 26 mmol) に変更したこと以外、実施例 16 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 36)] を得た。生成物は <sup>1</sup>H - NMR、<sup>19</sup>F - NMR にて同定した。{<sup>1</sup>H - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) 8.8 (m, 2H)、8.7 (d, 1H)、8.2 (d, 1H)、7.9 (t, 1H)、<sup>19</sup>F - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) - 76 (s, 3F)、 - 100 (m, 2F)、 - 116 (m, 2F)、 - 121 (m, 2F)、 - 125 (m, 2F)、 - 133 (m, 1F)、 - 151 (m, 2F)}

【0173】

#### 実施例 37

4 - (ヘプタデカフルオロ - n - オクチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 37)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g, 26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g, 26 mmol) に変更したこと以外、実施例 17 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 37)] を得た。生成物は <sup>1</sup>H - NMR、<sup>19</sup>F - NMR にて同定した。{<sup>1</sup>H - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) 8.8 (m, 2H)、8.7 (d, 1H)、8.2 (d, 1H)、7.9 (t, 1H)、<sup>19</sup>F - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) - 80 (m, 3F)、 - 100 (m, 2F)、 - 116 (m, 2F)、 - 118 ~ - 120 (m, 8F)、 - 124 (m, 2F)、 - 125 (m, 2F)、 - 133 (m, 1F)、 - 151 (m, 2F)}

【0174】

#### 実施例 38

4 - トリメチルシリル - 1, 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 38)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g, 26 mmol) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド (6.9 g, 26 mmol) に変更したこと以外、実施例 18 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 38)] を得た。生成物は <sup>1</sup>H - NMR、<sup>19</sup>F - NMR にて同定した。{<sup>1</sup>H - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) 8.5 - 8.4 (m, 3H)、7.9 (d, 1H)、7.7 (t, 1H)、0.4 (s, 9H)、<sup>19</sup>F - NMR: 300 MHz、重クロロホルム、 (ppm) - 125 (m, 2F)、 - 133 (m, 1F)、 - 151 (m, 2F)}

【0175】

#### 実施例 39

10

20

30

40

50

4 - クロロ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 39 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 26 mmol ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 26 mmol ) に変更したこと以外、実施例 19 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 39 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) 8 . 5 - 8 . 4 ( m , 3 H )、7 . 9 ( d , 1 H )、7 . 7 ( t , 1 H )、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) - 125 ( m , 2 F )、- 133 ( m , 1 F )、- 151 ( m , 2 F ) }

【 0176 】

10

実施例 40

4 - ブロモ - 1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 40 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 26 mmol ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 26 mmol ) に変更したこと以外、実施例 20 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 40 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) 8 . 5 - 8 . 4 ( m , 3 H )、7 . 9 ( d , 1 H )、7 . 7 ( t , 1 H )、 $^{19}\text{F}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) - 125 ( m , 2 F )、- 133 ( m , 1 F )、- 151 ( m , 2 F ) }

20

【 0177 】

比較例 3

1 , 8 - ナフタル酸イミドペンタフルオロベンゼンスルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A ' - 3 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 26 mmol ) をペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド ( 6 . 9 g , 26 mmol ) に変更したこと以外、比較例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A ' - 3 ) ] を得た。

【 0178 】

比較例 4

< イオン系光酸発生剤 ( A ' - 4 ) の合成 >

30

トリフルオロメタンスルホン酸カリウム水溶液を、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸カリウム水溶液に変更したこと以外、比較例 2 と同様にして、イオン系光酸発生剤 ( A ' - 4 ) を得た。

【 0179 】

実施例 41

4 - イソプロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 41 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 26 mmol ) を ( + ) - 10 - カンファースルホニルクロリド ( 6 . 5 g , 26 mmol ) に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、表題の化合物 [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 41 ) ] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{  $^1\text{H}$ -NMR : 300 MHz、重クロロホルム、( ppm ) 8 . 6 - 8 . 4 ( m , 3 H )、7 . 8 ( t , 1 H )、7 . 3 ( d , 1 H )、5 . 1 ( m , 1 H )、3 . 0 ( d , 1 H )、2 . 5 ( m , 2 H )、2 . 3 ( m , 1 H )、1 . 9 - 1 . 7 ( m , 3 H )、1 . 4 ( d , 6 H )、1 . 4 - 1 . 2 ( m , 2 H )、1 . 0 ( s , 3 H )、0 . 8 ( s , 3 H ) }

40

【 0180 】

実施例 42

4 - n プロポキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [ 非イオン系光酸発生剤 ( A - 42 ) ] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( 7 . 4 g , 26 mmol ) を ( + ) - 10 - カ

50

ンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 2 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-42)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、3H)、7.8 (t、1H)、7.3 (d、1H)、3.7 (t、2H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.6 (m、2H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.9 (t、3H)、0.8 (s、3H)}

## 【0181】

## 実施例 43

4 - (2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロボキシ) - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-43)] の合成  
トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-43)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、3H)、7.8 (t、1H)、7.3 (d、1H)、5.9 (tt、1H)、3.8 (t、2H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)、 $^{19}\text{F-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) -122 (d、2F)、-133 (d、2F)}

## 【0182】

## 実施例 44

4 - フェニルアセチル - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-44)] の合成  
トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 4 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-44)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、5H)、7.9 - 7.7 (m、3H)、7.3 (d、1H)、7.1 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)}

## 【0183】

## 実施例 45

4 - ペンタフルオロフェノキシ - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-45)] の合成  
トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 5 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-45)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 - 8.4 (m、3H)、7.8 (d、1H)、7.1 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)、 $^{19}\text{F-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 146 (d、2F)、-149 (t、1F)、-155 (t、2F)}

## 【0184】

## 実施例 46

4 - (3 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-46)] の合成  
トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カ

10

20

30

40

50

ンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 6 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-46)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.7-8.5 (m, 3H)、7.9-7.6 (m, 4H)、7.1-7.0 (m, 2H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9-1.7 (m, 3H)、1.4-1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) -5.5 (s, 1F)、-6.6 (s, 3F)、-12.5 (m, 2F)、-13.3 (m, 1F)、-15.1 (m, 2F)}

【0185】

10

#### 実施例 47

4-フェニルチオ-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-47)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+)-10-カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 7 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-47)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.7-8.5 (m, 3H)、7.9-7.6 (m, 4H)、7.4-7.0 (m, 5H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9-1.7 (m, 3H)、1.4-1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)}

20

【0186】

#### 実施例 48

3-メトキシ-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-48)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+)-10-カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 8 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-48)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.4-8.3 (dd, 2H)、8.0 (dd, 2H)、7.8 (t, 1H)、4.0 (s, 3H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9-1.7 (m, 3H)、1.4-1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)}

30

【0187】

#### 実施例 49

3-(2-エチルヘキサノイルオキシ)-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-49)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+)-10-カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 9 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-49)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 (d, 1H)、8.3 (m, 2H)、8.1 (s, 1H)、7.8 (t, 1H)、3.0 (d, 1H)、2.6 (m, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9-1.6 (m, 7H)、1.5-1.2 (m, 6H)、1.1 (t, 3H)、1.0 (s, 3H)、0.9 (t, 3H)、0.8 (s, 3H)}

40

【0188】

#### 実施例 50

3-ブチロイルオキシ-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-50)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+)-10-カ

50

ンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 10 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-50)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 (d、1H)、8.3 (m、2H)、8.1 (s、1H)、7.8 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.6 (m、2H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.6 (m、7H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.9 (t、3H)、0.8 (s、3H)}

【0189】

実施例 5 1

3 - ベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-51)] の合成 10

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を ( + ) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 11 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-51)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 (d、1H)、8.3 (m、2H)、8.1 (s、1H)、8.0 - 8.9 (m、2H)、7.8 (t、1H)、7.6 - 7.3 (m、3H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)}

【0190】

実施例 5 2

3 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-52)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を ( + ) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 12 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-52)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.6 (d、1H)、8.3 (m、2H)、8.1 (s、1H)、7.8 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)、 $^{19}\text{F-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm)、- 125 (m、2F)、- 133 (m、1F)、- 151 (m、2F)}

【0191】

実施例 5 3

3 , 6 - ジ tert ブチル - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-53)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を ( + ) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 13 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-53)] を得た。生成物は  $^1\text{H-NMR}$  にて同定した。{ $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、9H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)}

【0192】

実施例 5 4

3 , 6 - ジネオペンチル - 1 , 8 - ナフタル酸イミド - ( + ) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A-54)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を ( + ) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 14 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A-54)] を得た。生成物は 50

$^1\text{H}$ -NMRにて同定した{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、1.2 (q、2H)、1.0 (s、6H)、0.9 (t、3H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)}

## 【0193】

## 実施例 5 5

3, 6 - ジアダマンチル - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 55)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 15 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 55)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 7.7 (d、2H)、7.4 (d、2H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.2 - 0.8 (m、21H)}

10

## 【0194】

## 実施例 5 6

4 - (ノナフルオロブチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 56)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 16 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 56)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.8 (m、2H)、8.7 (d、1H)、8.2 (d、1H)、7.9 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 76 (s、3F)、- 100 (m、2F)、- 116 (m、2F)、- 121 (m、2F)}

20

## 【0195】

## 実施例 5 7

4 - (ヘプタデカフルオロ - n - オクチル) - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 57)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 17 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 57)] を得た。生成物は  $^1\text{H}$ -NMR にて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.8 (m、2H)、8.7 (d、1H)、8.2 (d、1H)、7.9 (t、1H)、3.0 (d、1H)、2.5 (m、2H)、2.3 (m、1H)、1.9 - 1.7 (m、3H)、1.4 - 1.2 (m、2H)、1.0 (s、3H)、0.8 (s、3H)、 $^{19}\text{F}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) - 80 (m、3F)、- 100 (m、2F)、- 116 (m、2F)、- 118 ~ - 120 (m、8F)、- 124 (m、2F)}

30

40

## 【0196】

## 実施例 5 8

4 - トリメチルシリル - 1, 8 - ナフタル酸イミド - (+) - 10 - カンファースルホネート [非イオン系光酸発生剤 (A - 58)] の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (7.4 g、26 mmol) を (+) - 10 - カンファースルホニルクロリド (6.5 g、26 mmol) に変更したこと以外、実施例 18 と同様にして、表題の化合物 [非イオン系光酸発生剤 (A - 58)] を得た。生成物は

50

$^1\text{H}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m, 3H)、7.9 (d, 1H)、7.7 (t, 1H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9 - 1.7 (m, 3H)、1.4 - 1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)、0.4 (s, 9H)、}

【0197】

#### 実施例59

4-クロロ-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-59)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4 g、26 mmol)を(+)-10-カンファースルホニルクロリド(6.5 g、26 mmol)に変更したこと以外、実施例19と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-59)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m, 3H)、7.9 (d, 1H)、7.7 (t, 1H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9 - 1.7 (m, 3H)、1.4 - 1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)}

【0198】

#### 実施例60

4-ブromo-1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート[非イオン系光酸発生剤(A-60)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4 g、26 mmol)を(+)-10-カンファースルホニルクロリド(6.5 g、26 mmol)に変更したこと以外、実施例20と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A-60)]を得た。生成物は $^1\text{H}$ -NMRにて同定した。{ $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz、重クロロホルム、(ppm) 8.5 - 8.4 (m, 3H)、7.9 (d, 1H)、7.7 (t, 1H)、3.0 (d, 1H)、2.5 (m, 2H)、2.3 (m, 1H)、1.9 - 1.7 (m, 3H)、1.4 - 1.2 (m, 2H)、1.0 (s, 3H)、0.8 (s, 3H)}

【0199】

#### 比較例5

1,8-ナフタル酸イミド-(+)-10-カンファースルホネート[非イオン系光酸発生剤(A'-5)]の合成

トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.4 g、26 mmol)を(+)-10-カンファースルホニルクロリド(6.5 g、26 mmol)に変更したこと以外、比較例1と同様にして、表題の化合物[非イオン系光酸発生剤(A'-5)]を得た。

【0200】

#### 比較例6

<イオン系光酸発生剤(A'-6)の合成>

トリフルオロメタンスルホン酸カリウム水溶液を、(+)-10-カンファースルホン酸カリウム水溶液に変更したこと以外、比較例2と同様にして、イオン系光酸発生剤(A'-6)を得た。

【0201】

10

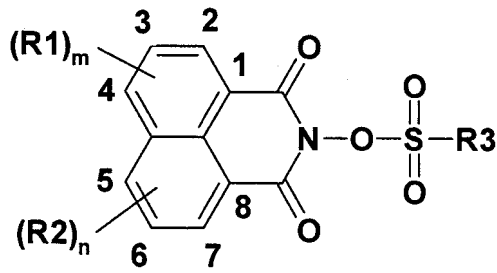
20

30

40



【化5】



【0202】

【表1】

		R1	R2	R3
実施例1	A-1	4-イソプロポキシ	H	-CF3
実施例2	A-2	4-nプロポキシ	H	
実施例3	A-3	4-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)	H	
実施例4	A-4	4-フェニルアセチル	H	
実施例5	A-5	4-ペンタフルオロフェノキシ	H	
実施例6	A-6	4-(3-トリフルオロメチルフェノキシ)	H	
実施例7	A-7	4-フェニルチオ	H	
実施例8	A-8	3-メトキシ	H	
実施例9	A-9	3-(2-エチルヘキサノイルオキシ)	H	
実施例10	A-10	3-ブチロイルオキシ	H	
実施例11	A-11	3-ベンゾイルオキシ	H	
実施例12	A-12	3-ペンタフルオロベンゾイルオキシ	H	
実施例13	A-13	3-tertブチル	H	
実施例14	A-14	3-ネオペンチル	3-tertブチル	
実施例15	A-15	3-アダマンチル	3-ネオペンチル	
実施例16	A-16	4-ノナフルオロ-n-ブチル	3-アダマンチル	
実施例17	A-17	4-(ヘプタデカフルオロ-n-オクチル)	H	
実施例18	A-18	4-トリメチルシリル	H	
実施例19	A-19	4-クロロ	H	
実施例20	A-20	4-プロモ	H	
比較例1	A'-1	H	H	

【0203】

【表2】

	酸発生剤	R1	R2	R3
実施例21	A-21	4-イソプロポキシ	H	
実施例22	A-22	4-nプロポキシ	H	
実施例23	A-23	4-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)	H	
実施例24	A-24	4-フェニルアセチル	H	
実施例25	A-25	4-ペンタフルオロフェノキシ	H	
実施例26	A-26	4-(3-トリフルオロメチルフェノキシ)	H	
実施例27	A-27	4-フェニルチオ	H	
実施例28	A-28	3-メトキシ	H	
実施例29	A-29	3-(2-エチルヘキサノイルオキシ)	H	
実施例30	A-30	3-ブチロイルオキシ	H	
実施例31	A-31	3-ベンゾイルオキシ	H	
実施例32	A-32	3-ペンタフルオロベンゾイルオキシ	H	
実施例33	A-33	3-tertブチル	H	
実施例34	A-34	3-ネオペンチル	3-tertブチル	
実施例35	A-35	3-アダマンチル	3-ネオペンチル	
実施例36	A-36	4-ノナフルオロ-n-ブチル	3-アダマンチル	
実施例37	A-37	4-(ヘプタデカフルオロ-n-オクチル)	H	
実施例38	A-38	4-トリメチルシリル	H	
実施例39	A-39	4-クロロ	H	
実施例40	A-40	4-プロモ	H	
比較例3	A'-3	H	H	

10

20

30

40

50

【 0 2 0 4 】

【 表 3 】

		R1	R2	R3
実施例41	A-41	4-イソプロポキシ	H	
実施例42	A-42	4-nプロポキシ	H	
実施例43	A-43	4-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロポキシ)	H	
実施例44	A-44	4-フェニルアセチル	H	
実施例45	A-45	4-ペンタフルオロフェノキシ	H	
実施例46	A-46	4-(3-トリフルオロメチルフェノキシ)	H	
実施例47	A-47	4-フェニルチオ	H	
実施例48	A-48	3-メトキシ	H	
実施例49	A-49	3-(2-エチルヘキサノイルオキシ)	H	
実施例50	A-50	3-ブチロイルオキシ	H	
実施例51	A-51	3-ベンゾイルオキシ	H	
実施例52	A-52	3-ペンタフルオロベンゾイルオキシ	H	
実施例53	A-53	3-tertブチル	H	
実施例54	A-54	3-ネオペンチル	3-tertブチル	
実施例55	A-55	3-アダマンチル	3-ネオペンチル	
実施例56	A-56	4-ノナフルオロ-n-ブチル	3-アダマンチル	
実施例57	A-57	4-(ヘプタデカフルオロ-n-オクチル)	H	
実施例58	A-58	4-トリメチルシリル	H	
実施例59	A-59	4-クロロ	H	
実施例60	A-60	4-ブロモ	H	
比較例5	A'-5	H	H	

10

20

【 0 2 0 5 】

&lt; 性能評価 &gt;

光酸発生剤の性能評価として、得られた非イオン系光酸発生剤 ( A - 1 ) ~ ( A - 6 0 ) 、及び非イオン系光酸発生剤 ( A ' - 1 ) 、 ( A ' - 3 ) 、 ( A ' - 5 ) 及びイオン系光酸発生剤 ( A ' - 2 ) 、 ( A ' - 4 ) 、 ( A ' - 6 ) のモル吸光係数、レジスト硬化性、熱分解温度、及び溶剤溶解性について以下の方法で評価した。

【 0 2 0 6 】

&lt; モル吸光係数 &gt;

合成した光酸発生剤をアセトニトリルにより 0 . 2 5 m m o l / L に希釈し、紫外可視分光光度計 ( 島津製作所社製、UV - 2 5 5 0 ) を用いて、200 nm から 5 0 0 nm の範囲で 1 c m のセル長の吸光度を測定した。下記式から、i 線 ( 3 6 5 n m ) のモル吸光係数 (  $\epsilon_{365}$  ) を算出した。

$$\epsilon_{365} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = A_{365} / (0.00025 \text{ mol} / \text{L} \times 1 \text{ cm})$$

[ 式中、 $A_{365}$  は 3 6 5 n m の吸光度を表す。 ]

【 0 2 0 7 】

&lt; レジスト硬化性 &gt;

フェノール樹脂 ( D I C 社製、「フェノライト T D 4 3 1 」 ) 7 5 部、メラミン硬化剤 ( 三井サイアナミッド ( 株 ) 社製、「サイメル 3 0 0 」 ) 2 5 部、合成した光酸発生剤 1 部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( 以下、P G M E A と略記する。 ) 2 0 0 部の樹脂溶液を、10 c m 各のガラス基板上にスピンコーターを用いて 1 0 0 0 r p m で 1 0 秒の条件で塗布した。次いで 2 5 ° C で 5 分間真空乾燥した後、8 0 ° C のホットプレート上で 3 分間乾燥させることで、膜厚約 3 μ m のレジストを形成した。このレジストに紫外線照射装置 ( 株式会社オーク製作所社製、H M W - 6 6 1 F - 0 1 ) を用いて、L - 3 4 ( 株式会社ケンコー光学製、3 4 0 n m 未満の光をカットするフィルター ) フィルターによって波長を限定した紫外光を所定量全面に露光した。なお積算露光量は 3 6 5 n m の波長を測定した。

次いで、1 2 0 ° C の順風乾燥機で 1 0 分間露光後加熱 ( P E B ) を行った後、0 . 5 % 水酸化カリウム溶液を用いて 3 0 秒間浸漬することで現像し、直ちに水洗、乾燥を行った。

このレジストの膜厚を形状測定顕微鏡 ( 超深度形状測定顕微鏡 V K - 8 5 5 0 、株式会社

30

40

50

キーエンス製)を用いて測定した。

ここで現像前後のレジストの膜厚変化が10%以内となる最低露光量から、レジスト硬化性を以下の基準により評価した。

： 最低露光量が250 mJ/cm<sup>2</sup>以下

： 最低露光量が250 mJ/cm<sup>2</sup>より大きく、500 mJ/cm<sup>2</sup>以下

×： 最低露光量が500 mJ/cm<sup>2</sup>より大きい

【0208】

<熱分解温度>

合成した光酸発生剤を示差熱・熱重量同時測定装置(SII社製、TG/DTA6200)を用いて、窒素雰囲気下、30度から500度まで10度/分の昇温条件で重量変化を測定し、2%重量が減少した点を熱分解温度とした。

【0209】

<溶剤溶解性>

合成した光酸発生剤を0.1g試験管にとり、25度調下で有機溶剤(酢酸ブチル、トルエン、及びPGMEA)0.2gずつ加え、光酸発生剤が完全に溶解するまで加えた。なお20g加えても完全に溶解しない場合には、溶解しないものと評価した。

【0210】

実施例1~60で作成した本発明の非イオン系光酸発生剤(A-1)~(A-60)及び比較例1~6で作成した比較のための光酸発生剤(A'-1)~(A'-6)の、モル吸光係数、熱分解温度、及び溶剤溶解性を前述した方法で測定した。その結果を表4~6に示す。

【0211】

【表4】

		モル吸光係数 (L・mol <sup>-1</sup> ・cm <sup>-1</sup> )	レジスト硬化性	最低露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	熱分解温度 (°C)	溶剤溶解性(wt%)		
						酢酸ブチル	トルエン	PGMEA
実施例1	A-1	16300	○	75	234	8.5	9	6.5
実施例2	A-2	14000	○	80	238	4.5	7.5	4
実施例3	A-3	12000	○	60	230	6	12	7.5
実施例4	A-4	3000	○	75	240	4.5	7	4
実施例5	A-5	12000	○	50	245	17	16	14
実施例6	A-6	16000	○	55	239	14	13	11
実施例7	A-7	20000	○	75	240	7	7	5
実施例8	A-8	7500	○	75	243	8	7.5	6
実施例9	A-9	1500	○	40	231	>30	>30	>30
実施例10	A-10	1600	○	55	234	>30	>30	>30
実施例11	A-11	1400	○	60	241	25	23	20
実施例12	A-12	1300	○	50	242	>30	>30	>30
実施例13	A-13	6500	○	45	245	8	7.5	8
実施例14	A-14	6200	○	50	248	18	10	14
実施例15	A-15	6000	○	55	250	7.5	8.5	7
実施例16	A-16	40	△	280	239	25	28	22
実施例17	A-17	80	△	260	242	>30	>30	>30
実施例18	A-18	5500	○	60	240	7.5	9	8
実施例19	A-19	6000	○	85	220	5	10	6
実施例20	A-20	8500	○	90	230	4.5	8	4
比較例1	A'-1	330	△	310	225	2	4	2.4
比較例2	A'-2	80	×	880	340	<0.5	<0.5	>30

【0212】

【表5】

		モル吸光係数 ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	レジスト硬化性	最低露光量 ( $mJ/cm^2$ )	熱分解温度 ( $^{\circ}C$ )	溶剤溶解性 (wt%)		
						酢酸ブチル	トルエン	PGMEA
実施例21	A-21	16300	○	140	236	4	3.5	4.5
実施例22	A-22	14000	○	140	240	3.5	6	3
実施例23	A-23	12000	○	120	232	7.5	10	7
実施例24	A-24	3000	○	135	242	3.5	5.5	3.2
実施例25	A-25	12000	○	90	247	14	13	11
実施例26	A-26	16000	○	100	241	11	10	9
実施例27	A-27	20000	○	140	242	5.5	5.5	4
実施例28	A-28	7500	○	140	240	6.5	6	5
実施例29	A-29	1500	○	80	230	25	23	18
実施例30	A-30	1600	○	100	235	18	20	14
実施例31	A-31	1400	○	120	243	20	18	16
実施例32	A-32	1300	○	90	244	24	22	19
実施例33	A-33	6500	○	85	245	6.5	6	6
実施例34	A-34	6200	○	90	250	14	8	11
実施例35	A-35	6000	○	100	251	6	9	5.5
実施例36	A-36	40	△	350	239	14	11	13
実施例37	A-37	80	△	310	244	25	28	23
実施例38	A-38	5500	○	110	241	5.5	6	5.5
実施例39	A-39	6000	○	160	225	3	5	3.5
実施例40	A-40	8500	○	180	243	3	4.5	3.2
比較例3	A'-3	330	△	360	228	1.6	3.2	1.9
比較例4	A'-4	80	×	950	330	<0.5	<0.5	>30

10

20

【0213】

【表 6】

		モル吸光係数 ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	レジスト硬化性	最低露光量 ( $mJ/cm^2$ )	熱分解温度 ( $^{\circ}C$ )	溶剤溶解性 (wt%)		
						酢酸ブチル	トルエン	PGMEA
実施例41	A-41	16300	○	210	239	1.7	2	1.8
実施例42	A-42	14000	○	220	245	1.5	2	1.2
実施例43	A-43	12000	○	180	231	3	3.5	3
実施例44	A-44	3000	○	210	233	1.4	1.8	1.8
実施例45	A-45	12000	○	140	245	4	4	3.5
実施例46	A-46	16000	○	160	243	3.5	3.3	2.8
実施例47	A-47	20000	○	210	244	1.8	1.7	1.3
実施例48	A-48	7500	○	210	242	2	1.9	1.5
実施例49	A-49	1500	○	120	232	11	9	8
実施例50	A-50	1600	○	150	237	9	7	7.2
実施例51	A-51	1400	○	180	245	6	6	5
実施例52	A-52	1300	○	140	245	12	10	7.5
実施例53	A-53	6500	○	130	247	2	1.9	1.7
実施例54	A-54	6200	○	140	252	4.5	2.5	3.5
実施例55	A-55	6000	○	160	253	2	2.1	1.7
実施例56	A-56	40	△	440	241	5	5.5	5
実施例57	A-57	80	△	410	246	9.5	10	9
実施例58	A-58	5500	○	170	243	2.5	3	2.5
実施例59	A-59	6000	○	240	228	1.5	2.5	1.5
実施例60	A-60	8500	○	250	240	1.1	2	1.5
比較例5	A'-5	330	△	480	230	<0.5	<0.6	<0.5
比較例6	A'-6	80	×	990	330	<0.5	<0.5	10

10

20

## 【0214】

表4～6から明らかなように、本発明の実施例1～15、18～35、38～55、58～60の非イオン系光酸発生剤(A)は、比較例の光酸発生剤に比べi線(365nm)のモル吸光係数が大きく、レジスト硬化性が良好であることがわかる。また、いずれの実施例においても溶剤に対する溶解性に優れ、R1もしくはR2がカルボニルオキシ基、シリル基、またはフッ素原子を含有した官能基である実施例3、5、6、8～12、16～18、23、25、26、28～32、36～38、43、45、46、48～52、56～58は特に優れている。R1とR2が同じで、ナフタレン環に結合している炭素が4級炭素のアルキル基である実施例13～15、33～35、53～55は、硬化性と溶解性のバランスに優れていることがわかる。また、いずれの実施例においても熱分解温度は220以上であり、十分な安定性を有していることがわかる。

一方、従来から知られている非イオン系光酸発生剤を使用した比較例1、3、5や、イオン系の酸発生剤を使用した比較例2、4、6では、i線に対する感度が低く、レジスト硬化性も十分とはいえない。また、比較例1、3、5は溶剤への溶解性が不足していることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0215】

本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は、ポジ型レジスト、レジストフィルム、液状レジスト、ネガ型レジスト、MEMS用レジスト、感光性材料、ナノインプリント材料、マイクロ光造形用材料等に用いられる光酸発生剤として好適である。また、本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)は、上記の用途に好適である。

30

40

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2014/003545
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C09K3/00(2006.01)i, C07D221/14(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K3/00, C07D221/14, C08K5/42, C08L101/00, G03F7/004, G03F7/038, H01L21/027 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/087011 A1 (ADEKA Corp.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0002], [0052] to [0053], [0064] to [0070] (compounds S-1, S-4, S-10, S-13, S-19, S-21, S-25, S-28, S-39, S-40, S-50, S-51); paragraphs [0113], [0116], [0125] & US 2012/0289697 A1 & EP 2524914 A1 & CN 102712599 A & TW 201139380 A & KR 10-2012-0114353 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 September, 2014 (17.09.14)		Date of mailing of the international search report 14 October, 2014 (14.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-217748 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 August 2004 (05.08.2004), claim 1; paragraph [0033]; paragraph [0035] (Photoacid generators A-1-9 to A-1-16); paragraph [0184], table 3; paragraph [0195], table 7 (sample no.9 to 12); paragraph [0200], table 8 (sample no.9 to 12) (Family: none)	1-4 5
X A	JP 2004-243676 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004), claim 1; paragraph [0128], table 5; paragraph [0129] (Initiator 1) (Family: none)	1-4 5
P,X	WO 2014/084269 A1 (ADEKA Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims 1 to 4, 6; paragraphs [0001] to [0002], [0036] to [0037] (compound no.1, 2, 4, 5); paragraph [0039] (compound no.20 to 34); paragraph [0040] (compound no.37) (Family: none)	1-5
P,X	KR 10-2014-1400390 B1 (LG DISPLAY Co., Ltd.), 30 May 2014 (30.05.2014), claims 1 to 2 (chemical formulae 1, 2); paragraphs [0001], [0028] to [0033] (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 0 3 5 4 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C07D221/14(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K3/00, C07D221/14, C08K5/42, C08L101/00, G03F7/004, G03F7/038, H01L21/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2011/087011 A1 (株式会社 ADEKA) 2011.07.21, 請求項 1~3、[0001]~[0002]、[0052]~[0053]、 [0064]~[0070] (化合物 S-1、S-4、S-10、 S-13、S-19、S-21、S-25、S-28、S-39、 S-40、S-50、S-51)、[0113]、[0116]、 [0125] & US 2012/0289697 A1 & EP 2524914 A1 & CN 102712599 A & TW 201139380 A & KR 10-2012-0114353 A	1-5	
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行者若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 17.09.2014		国際調査報告の発送日 14.10.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 富永 久子	4V 9635
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	



国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2014/003545
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-217748 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.08.05, 請求項1、【0033】、【0035】(光酸発生剤A-1-9~光酸発生剤A-1-16)、【0184】【表3】、 【0195】【表7】(試料No. 9~12)、 【0200】【表8】(試料No. 9~12) (ファミリーなし)	1-4 5
X A	JP 2004-243676 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.09.02, 請求項1、【0128】【表5】、【0129】(開始剤1) (ファミリーなし)	1-4 5
P X	WO 2014/084269 A1 (株式会社ADEKA) 2014.06.05, 請求項1~4、6、[0001]~[0002]、[0036]~ [0037] (化合物No. 1、No. 2、No. 4、No. 5)、 [0039] (化合物No. 20~No. 34)、 [0040] (化合物No. 37) (ファミリーなし)	1-5
P X	KR 10-2014-140039 B1 (LG DISPLAY Co., Ltd.) 2014.05.30, 請求項1~2 (chemical formula 1、chemical formula 2)、 【0001】、【0028】~【0033】 (ファミリーなし)	1-5

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 岡 昌明

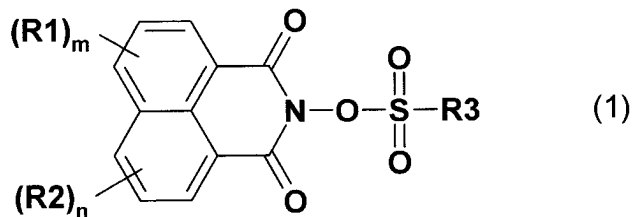
京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 サンアプロ株式会社内

F ターム(参考) 2H125 AE03P AF18P AF35P AF53P AM79P AN39P CA11 CB05 CC01 CC17

2H197 CA03 CA05 CE01 HA03 JA30

4C034 CG02 CG10 CG13 CG15 CG16

## 【要約の続き】



(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。