(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/185279 A1

(51) 国際特許分類:
*C07D 233/60* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
*C07D 295/20* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
*C07D 405/12* (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062063

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-101242 2013 年 5 月 13 日(13.05.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 赤井泰之(AKAI, Yasuyuki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 藤田浩平(FUJITA, Kouhei); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

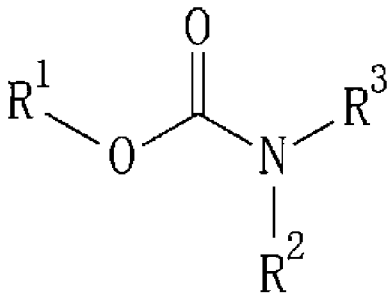
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CARBAMIC ACID ESTER COMPOUND AND SOLVENT COMPOSITION FOR RESIST PRODUCTION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称 : カルバミン酸エステル化合物とこれを含むレジスト製造用溶剤組成物



(1)

(57) **Abstract**: This carbamic acid ester compound is represented by formula (1). (In the formula, $R^1$ is a group having OH removed from alcohol $R^1OH$ having a boiling point of 250°C or lower at one atm. $R^2$ and $R^3$ are each independently a hydrogen atom or organic group. However, at least one of $R^2$ and $R^3$ is an organic group. $R^2$ and $R^3$ may bond to each other mediated or not by a hetero atom, and form a ring together with the nitrogen atom shown in the formula.) This carbamic acid ester compound has high compatibility and solubility in the solvents, polymerization initiators, adhesion-imparting agents, and the like used as materials for resist production.

(57) 要約: 本発明のカルバミン酸エステル化合物は、下記式（１）（式中、Ｒ[1]は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコールＲ[1]ＯＨからＯＨを除した基である。Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[2]、Ｒ[3]の少なくとも一方は有機基である。Ｒ[2]及びＲ[3]は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい）で表される。本発明のカルバミン酸エステル化合物は、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等に対して、相溶性、溶解性が高い。

WO 2014/185279 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# カルバミン酸エステル化合物とこれを含むレジスト製造用溶剤組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、カルバミン酸エステル化合物、該カルバミン酸エステル化合物の製造方法、該カルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用溶剤組成物（感光性又は感熱性レジスト製造用溶剤組成物）、該カルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用樹脂組成物（感光性又は感熱性レジスト樹脂組成物）に関する。また、本発明は前記カルバミン酸エステル化合物からなる酸捕捉剤に関する。本願は、２０１３年５月１３日に日本に出願した特願２０１３-１０１２４２の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002] 一般に、液晶表示ディスプレイなどの表示体は光源、導光板、アレイ基板、偏光板、液晶層、カラーフィルタ基板、タッチセンサー基板、表面保護層などのレイヤーからなる。各レイヤーを製造するにあたって、感光性及び感熱性レジスト材料は、導光板、絶縁膜、カラーレジスト、ブラックマトリックス、フォトスペーサ、オーバーコート、耐傷性ハードコート、各レイヤーを貼り合わせる接着剤などに使用されている。

[0003] 液晶表示ディスプレイのレジスト材料は電極材料の近辺で使われるため、電気的信頼性を長期にわたって保つため、電極材料を侵すような材料は敬遠される傾向にある。具体的には酸を発生するような材料が残存することが問題となる。経時的に酸を発生する材料として代表的なものに光酸発生剤（ＰＡＧ）や熱酸発生剤（ＴＡＧ）などがあり、これらは使用が敬遠され始めている。

[0004] カラーフィルターは、２枚の基板の間に設けられた赤（Ｒ）や緑（Ｇ）や青（Ｂ）や黄（Ｙ）などの画素領域から構成されたものからなる。また、カラーフィルターの各画素領域の間が隙間無く埋められていると、その境界で

コントラスト低下などが起こるので、通常、各色の画素領域を黒色の隔壁によって区分けするブラックマトリクスが形成されている。

[0005] 一般に、ブラックマトリクスやカラーフィルターの形成には、感光性や感熱性のレジスト材料が用いられている。ブラックマトリクスには金属の遮光材料を使用するものと、非金属の遮光材料を使用するものがある。近年環境的な配慮により、非金属のブラックマトリクスとして樹脂ブラックマトリクスが増えている。樹脂ブラックマトリクスペーストは、遮光材料、バインダー樹脂、多官能性モノマー、光重合開始剤、溶媒などからなっている。カラーフィルターは、染料、顔料、バインダー樹脂、多官能モノマー、光重合開始剤、熱重合開始剤、溶媒などからなっている（特許文献１参照）。

[0006] ブラックマトリクスは次の（１）～（６）の工程を経て製造される。

（１）ブラックマトリクスペーストを調合する。（２）これを基板に塗布後、薄層化する。（３）１００℃程度で溶剤を蒸発させ、乾燥する。（４）１００ｍＪ／ｃｍ$^2$程度の強度のＵＶを照射し、光硬化する。（５）炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、不要な樹脂分を洗浄する。（６）２００℃程度で加熱し、熱硬化する。

[0007] カラーフィルタは次の（１）～（６）の工程を繰り返すことで製造される。

（１）カラーレジストペーストを調合する。（２）これを基板に塗布後、薄層化する。（３）１００℃程度で溶剤を蒸発させ、乾燥する。（４）１００ｍＪ／ｃｍ$^2$程度の強度のＵＶを照射し、光硬化する。（５）不要な樹脂分を洗浄する。（６）２００℃程度で加熱し、熱硬化する。

[0008] ブラックマトリクスやカラーフィルタの光硬化では、ペースト組成物中に含まれる遮光剤や色材により、光が遮られ開始剤の分解効率が下がり、それに伴う重合不良により基材との密着性が悪くなる。そこで、密着性付与剤として、光熱応答性塩基発生剤（特許文献２参照）が使用されている。

[0009] レジスト材料用溶剤としては、塗布性や顔料分散性から、従来、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブタノールアセ

テート、１，６－ヘキサンジオールジアセテート、１，３－ブチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、シクロヘキサノールアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが用いられている（特許文献３、特許文献４参照）。

[0010] ここで問題となるのが溶剤などの材料に予め含まれたり、系中の水分により加水分解されて生じる遊離酸である。上記のような密着性付与剤やエポキシ樹脂は一般的に酸に対して安定性が低く、経時的に分解や反応をする。密着性安定剤やエポキシ量が変動するとレジスト材料で硬化不良や現像不良が起きて、結果として歩留まりの低下が起きる。アミンやアルカリなどの塩基を少量加えるなどして遊離酸を中和する方法が考えられるが、これらは塩基強度が高いためレジスト材料で硬化不良や現像不良の原因となる。低沸のアミンにおいては水分、酸分、溶剤よりも揮発性が高いために上記ブラックマトリクス、カラーフィルタ製造工程の（３）にある乾燥工程後の酸抑制が難しくなり、高沸のアミンにおいては同工程（３）により、濃縮により高濃度化することでレジスト自身と反応を起こしてしまう。またアルカリ成分添加においては溶剤や密着剤や開始剤との相溶性が悪いために均一な塗膜を形成することが困難となる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0011] 特許文献1：特許第４４４８３８１号公報

特許文献2：国際公開第２０１２／１７６６９３号パンフレット

特許文献3：特開２００９－２７１５０２号公報

特許文献4：特開２０１０－２４９８６９号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0012] 従って、本発明の目的は、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等に対して、相溶性、溶解性が高い新規なカルバミン酸エステル化合物と、その工業的に効率のよい製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）として使用できる新規なカルバミン酸エステル化合物と、その工業的に効率のよい製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記のような特性を有するカルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用溶剤組成物（フォトレジスト製造用溶剤組成物等）を提供することにある。

本発明の別の目的は、密着性付与剤や樹脂（エポキシ樹脂等）の分解を低減できるレジスト製造用溶剤組成物（フォトレジスト製造用溶剤組成物等）を提供することにある。

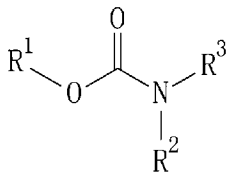
本発明の別の目的は、塗布性、顔料分散性、染料溶解性、樹脂（エポキシ樹脂、アクリル樹脂等）溶解性、安定性等に優れたレジスト製造用樹脂組成物（フォトレジスト製造用樹脂組成物等）を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造のカルバミン酸エステル化合物が、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等に対して、相溶性、溶解性が高いこと、また、該カルバミン酸エステル化合物が酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）として機能することを見出した。本発明は、これらの知見に基づき、さらに検討を重ねて完成させたものである。

[0014] すなわち、本発明は、下記式（１）

[化1]



(1)

（式中、$R^1$は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコール$R^1OH$からＯＨを除した基である。$R^2$及び$R^3$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^2$、$R^3$の少なくとも一方は有機基である。$R^2$及び$R^3$は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい）

で表されるカルバミン酸エステル化合物を提供する。

[0015] 前記式（１）において、$R^2$及び$R^3$は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に５～１４員の含窒素複素環（縮合複素環を含む）を形成していてもよい。

[0016] 前記含窒素複素環は、イミダゾール環、モルホリン環又はピペリジン環であってもよい。

[0017] また、前記式（１）において、$R^1$は、炭素数３～１２のアルコキシアルキル基、又は炭素数４～１２の環式骨格含有基であってもよい。

[0018] 本発明は、また、下記式（２）

[化2]

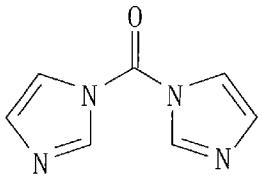


(2)

（式中、$R^1$は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコール$R^1OH$からＯＨを除した基である）

で表されるアルコールと、下記式（３）

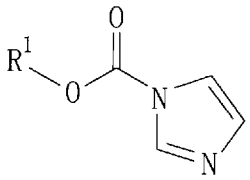
[化3]



(3)

で表される１，１′－カルボニルジイミダゾールとを反応させて、下記式（１ａ）

[化4]



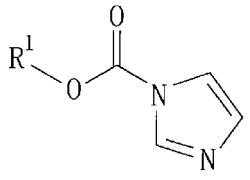
(1a)

（$R^1$は前記に同じ）

で表されるカルバミン酸エステル化合物を得るカルバミン酸エステル化合物の製造方法を提供する。

[0019] 本発明は、さらに、下記式（１ａ）

[化5]

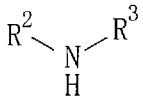


(1a)

（式中、$R^1$は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコール$R^1OH$からＯＨを除した基である）

で表される化合物と、下記式（４）

[化6]

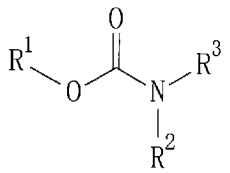


(4)

（式中、$R^2$及び$R^3$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^2$、$R^3$の少なくとも一方は有機基である。$R^2$及び$R^3$は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい）

で表される化合物とを反応させて、下記式（１）

[化7]



(1)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$は前記に同じ）

で表されるカルバミン酸エステル化合物を得るカルバミン酸エステル化合物の製造方法を提供する。

[0020] 本発明は、また、前記のカルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用溶剤組成物を提供する。

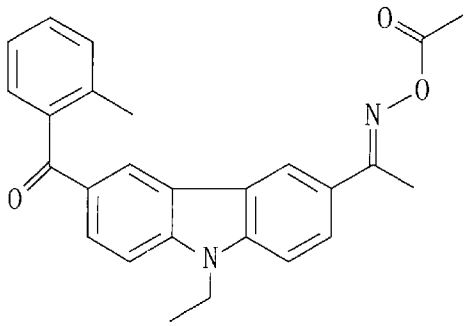
[0021] 前記レジスト製造用溶剤組成物は、さらに、前記カルバミン酸エステル化合物と相溶する溶剤を含んでいてもよい。

[0022] 前記レジスト製造用溶剤組成物は、さらに、光ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。

[0023] 前記光ラジカル重合開始剤はカルバゾール骨格を含むオキシムエステル化合物であってもよい。

[0024] また、前記光ラジカル重合開始剤は、下記式（５）

[化8]



(5)

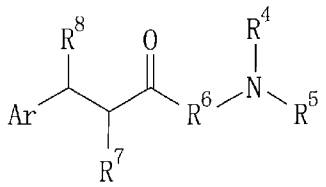
で表される化合物であってもよい。

[0025] 前記レジスト製造用溶剤組成物は、さらに、密着性付与剤を含んでいてもよい。

[0026] 前記密着性付与剤は光塩基発生剤であってもよい。

[0027] また、前記密着性付与剤は、下記式（６）

[化9]



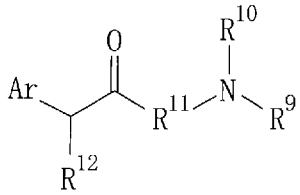
(6)

（式中、$R^4$及び$R^5$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^4$、$R^5$の少なくとも一方は有機基である。$R^4$及び$R^5$は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。$R^6$は単結合又は２価の有機基を示す。$R^7$及び$R^8$は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基

、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物、下記式（７）

[化10]

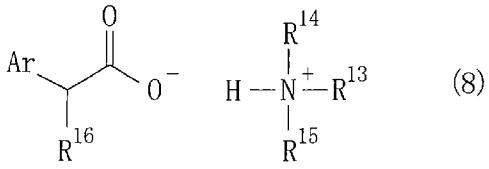


(7)

（式中、$R^9$及び$R^{10}$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^9$、$R^{10}$の少なくとも一方は有機基である。$R^9$及び$R^{10}$は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。$R^{11}$は単結合又は２価の有機基を示す。$R^{12}$は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物、下記式（８）

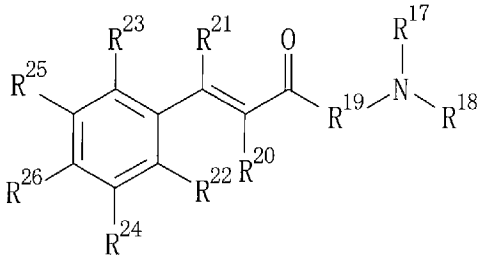
[化11]



(8)

（式中、Ｒ[13]、Ｒ[14]及びＲ[15]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]の少なくとも１つは有機基である。Ｒ[13]、Ｒ[14]及びＲ[15]は、それらの２以上が結合して環を形成していてもよい。Ｒ[16]は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）
で表される化合物、及び下記式（９）

[化12]



(9)

（式中、Ｒ[17]及びＲ[18]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[17]、Ｒ[18]の少なくとも一方は有機基である。Ｒ[17]及びＲ[18]は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。Ｒ[19]は単結合又は２価の

有機基を示す。$R^{20}$及び$R^{21}$は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。$R^{22}$、$R^{23}$、$R^{24}$、$R^{25}$及び$R^{26}$は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示し、それらの２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物であってもよい。

[0028] 本発明は、さらに、前記のカルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用樹脂組成物を提供する。

[0029] 本発明は、さらにまた、前記のカルバミン酸エステル化合物からなる酸捕捉剤を提供する。

## 発明の効果

[0030] 本発明によれば、新規なカルバミン酸エステル化合物が提供される。前記カルバミン酸エステル化合物は、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等に対して、相溶性、溶解性が高い。また、前記カルバミン酸エステル化合物は、酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）としての機能を有する。特に、前記カルバミン酸エステル化合物は、レジスト製造において通常使用される溶剤と同等若しくはそれよりも高い沸点を有している（揮発性が低い）ことが多く、ブラックマトリクスやカラーフィルタなどを製造する際、溶剤乾燥工程後の遊離酸の捕捉が可能である。しかも、潜在性塩基化合物であるため、レジスト自身と反応することは少ない。

本発明の製造方法によれば、前記カルバミン酸エステル化合物を工業的に効率よく製造できる。

本発明のレジスト製造用溶剤組成物によれば、前記カルバミン酸エステルを含むため、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等の相溶性、溶解性が高い。また、前記カルバミン酸エステルは酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）として機能するため、例えばレジスト保管条件、使用条件において遊離酸を効果的に捕捉し、密着性付与剤や樹脂（エポキシ樹脂等）の分解を低減でき、電子材料用途等のペースト組成物の特性低下を顕著に抑制できる。

本発明のレジスト製造用樹脂組成物によれば、塗布性、顔料分散性、染料溶解性、密着性付与剤溶解性、樹脂（エポキシ樹脂、アクリル樹脂等）溶解性、安定性等に優れる。また、前記カルバミン酸エステル化合物がレジスト製造用材料に対して相溶性、溶解性が高いので、均一なレジスト塗膜を形成することができる。

## 発明を実施するための形態

[0031] ［カルバミン酸エステル化合物］

本発明のカルバミン酸エステル化合物は、前記式（１）で表される。式中、$R^1$は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコール$R^1OH$からＯＨを除した基である。$R^2$及び$R^3$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^2$、$R^3$の少なくとも一方は有機基である。$R^2$及び$R^3$は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい。

[0032] $R^1$としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく２以上結合した基などが挙げられる。

[0033] 前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基等の炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基；ビニル、アリル、１－ブテニル基等の炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基；エチニル、プロピニル基等の炭

素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキニル基などが挙げられる。

[0034] 前記脂環式炭化水素基としては、例えば、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、シクロオクチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル基等の３～１２員の単環の脂環式炭化水素基；トリシクロデシル基等の４～１５員の多環の脂環式炭化水素基（橋架け環式基）などが挙げられる。なお、前記脂環式炭化水素基の脂環は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等のアルキル基（例えば、炭素数１～６のアルキル基等）；ビニル、アリル、イソプロペニル基等のアルケニル基（例えば、炭素数２～６のアルケニル基等）；イソプロピリデン基等のアルキリデン基（例えば、炭素数１～６のアルキリデン基等）；フェニル基等のアリール基（例えば、炭素数６～１４のアリール基等）などの置換基を有していてもよい。

[0035] 前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の炭素数６～１４の芳香族炭化水素基などが挙げられる。なお、前記芳香族炭化水素基の芳香環は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等のアルキル基（例えば、炭素数１～６のアルキル基等）；ビニル、アリル、イソプロペニル基等のアルケニル基（例えば、炭素数２～６のアルケニル基等）；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基（例えば、３～１５員の脂環式炭化水素基等）などの置換基を有していてもよい。

[0036] 前記複素環式基を構成する複素環としては、例えば、ピロール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、チオフェン環、チアゾール環、チアジン環等の３～１２員（好ましくは、３～８員）の芳香族性又は非芳香族性複素環（窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも１種のヘテロ原子を１～４個含む環）やこれらの環が複数個縮合した環；これらの環の１又は２以上と芳香族性又は非芳香族性炭素環（例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環等）が縮合又は接合した環（例えば

、ベンゾイミダゾール、フェノチアジン環等）などが挙げられる。

[0037] 前記脂肪族炭化水素基等がヘテロ原子を介して又は介することなく２以上結合した基としては、アルコキシアルキル基や、少なくとも環式骨格を含む環式骨格含有基などが挙げられる。前記アルコキシアルキル基としては、例えば、２－メトキシエチル、２－メトキシ－１－メチルエチル、３－メトキシブチル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシアルキル基（例えば、$C_{1-6}$アルコキシ－$C_{1-6}$アルキル基等）が挙げられる。また、前記環式骨格含有基としては、芳香族性若しくは非芳香族性の複素環式基又は芳香族性若しくは非芳香族性の炭素環式基を含有する基が挙げられる。このような環式骨格含有基には、例えば、芳香族性複素環式基と脂肪族炭化水素基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基、非芳香族性複素環式基と脂肪族炭化水素基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基、芳香族性炭素環式基と脂肪族炭化水素基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基、非芳香族性炭素環式基と脂肪族炭化水素基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基などが含まれる。前記環式骨格含有基のなかでも、芳香族性若しくは非芳香族性の複素環式基又は芳香族性若しくは非芳香族性の炭素環式基と、アルキル基（例えば、炭素数１～１０のアルキル基等）とがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく結合した基が好ましい。

[0038] 前記芳香族性複素環式基とアルキル基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基として、例えば、２－ピリジルメチル基、２－キノリルメチル基、フルフリル基、２－テニル基などが挙げられる。非芳香族性複素環式基とアルキル基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基としては、例えば、テトラヒドロフルフリル基、４－ピペリジニルメチル基などが例示される。芳香族性炭素環式基とアルキル基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基としては、例えば、ベンジル基、２－フェニルエチル基等のアラルキル基などが挙げられる。非芳香族性炭素環式基とアルキル基とがヘテロ原子を介して又は介することなく結合した基としては

、例えば、１，２，３，６－テトラヒドロベンジル基、シクロヘキシルメチル基、ターピネオールの構造式からＯＨを除した基、ジヒドロターピネオールの構造式からＯＨを除した基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、イソブチルシクロヘキシル基、ｓ－ブチルシクロヘキシル基、ｔ－ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基などが例示される。

[0039] Ｒ[1]の炭素数としては、例えば１～２０、好ましくは２～１５、さらに好ましくは３～１２、特に好ましくは４～１０である。

[0040] 好ましいＲ[1]として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ-ブチル、ｔ-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基等の炭素数１～１２（特に、炭素数４～１０）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、１－ブテニル基等の炭素数２～１２（特に、炭素数４～１０）の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基；２－メトキシエチル、２－メトキシ－１－メチルエチル、３－メトキシブチル基等の炭素数（アルコキシ部とアルキル部の炭素数の合計）３～１２（特に、炭素数４～１０）の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシアルキル基；ベンジル基、１，２，３，６－テトラヒドロベンジル基、ターピネオールの構造式からＯＨを除した基、ジヒドロターピネオールの構造式からＯＨを除した基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、イソブチルシクロヘキシル基、ｓ－ブチルシクロヘキシル基、ｔ－ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基等の炭素数４～１２（特に、炭素数５～１０）の環式骨格含有基（前記脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基のほか、前記芳香族性若しくは非芳香族性の複素環式基又は芳香族性若しくは非芳香族性の炭素環式基と、アルキル基とが結合した基等を含む）などが挙げられる。

[0041] これらのなかでも、$R^1$として、特に、炭素数３～１２（特に、炭素数４～１０）の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシアルキル基；炭素数４～１２（特に、炭素数５～１０）の環式骨格含有基が好ましい。

[0042] $R^2$、$R^3$における有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく２以上結合した基などが挙げられる。

[0043] 上記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子を介して又は介することなく２以上結合した基としては、前記$R^1$における脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子を介して又は介することなく２以上結合した基と同様の基が挙げられる。

[0044] 前記$R^2$及び$R^3$がヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に形成する環において、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。前記$R^2$及び$R^3$がヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に形成する環としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環等の芳香族性複素環；ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環等の３～２０員（好ましくは３～１２員、さらに好ましくは３～８員）の非芳香族性複素環やこれらの環が複数個縮合した環、及びこれらの環の１又は２以上と芳香族性又は非芳香族性炭素環（例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環等）が縮合又は接合した環（例えば、ベンゾイミダゾール、フェノチアジン環等）等が挙げられる。前記環は、置換基として、メチル、エチル、プロピル基等の炭素数１～４のアルキル基や、フェニル、ナフチル基等の炭素数６～２０（好ましくは６～１４）のアリール基等を有していてもよい。

[0045] $R^2$、$R^3$としては、上記の中でも、それぞれ、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基；フェニ

ル基、ナフチル基等のアリール基であるのが好ましい。また、$R^2$、$R^3$が、ヘテロ原子（特に、窒素原子又は酸素原子）を介して又は介することなく互いに結合して、式（１）中に示される窒素原子と共に５～１４員の含窒素複素環（縮合複素環を含む）を形成するのも好ましい。特に、$R^2$、$R^3$が、ヘテロ原子（窒素原子又は酸素原子）を介して又は介することなく互いに結合して、式（１）中に示される窒素原子と共に、イミダゾール環、モルホリン環又はピペリジン環を形成するのが好ましい。

[0046] 式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物の代表的な例として、例えば、１－テトラヒドロベンジルオキシカルボニルイミダゾール、１－テトラヒドロベンジルオキシカルボニルピペリジン、４－テトラヒドロベンジルオキシカルボニルモルホリン、１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール、１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）ピペリジン、４－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）モルホリン、１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル)イミダゾール、１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）ピペリジン、４－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）モルホリン、１－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）イミダゾール、１－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）ピペリジン、４－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）モルホリン、１－ベンジルオキシカルボニルイミダゾール、１－ベンジルオキシカルボニルピペリジン、４－ベンジルオキシカルボニルモルホリン、ターピネオールと１Ｈ－イミダゾール－1－カルボン酸とのエステル［後述の式（１０）参照］などが挙げられる。

[0047] 本発明のカルバミン酸エステル化合物は、例えば、溶剤（特に、レジスト製造用溶剤組成物やレジスト製造用樹脂組成物を調製する際に用いる溶剤等）、溶解助剤（特に、レジスト製造用材料の溶解を助ける溶解助剤等）、酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）等として使用できる。

[0048] ［カルバミン酸エステル化合物の製造］

前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物のうち、$R^2$、$R^3$が窒

素原子を介して式中に示される窒素原子とともに互いに結合してイミダゾール環を形成している化合物［前記式（１ａ）で表される化合物］は、前記式（２）で表されるアルコールと前記式（３）で表される１，１′－カルボニルジイミダゾールとを反応させることにより製造できる。

[0049] 前記式（２）で表されるアルコールとしては、１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコールであれば特に限定されない。該アルコールの１気圧での沸点は、好ましくは７０～２５０℃、さらに好ましくは９０～２３０℃である。なお、上記沸点は循環型気液平衡測定装置により測定される値である。

[0050] 式（２）で表されるアルコールと前記式（３）で表される１，１′－カルボニルジイミダゾールとの反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されず、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；スルホラン；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素；酢酸エチル等のエステルなどが挙げられる。溶媒は単独で又は２種以上を混合して使用できる。式（３）で表される１，１′－カルボニルジイミダゾールの使用量は、式（２）で表されるアルコール１モルに対して、例えば０．８～２モル、好ましくは０．９～１．５モル、さらに好ましくは１～１．２モルである。反応温度は、例えば－５０℃～１００℃、好ましくは－１０℃～７０℃、さらに好ましくは－５℃～５０℃である。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、吸着処理、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0051] 前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物（特に、前記式（１ａ）で表される化合物以外の化合物）は、前記式（１ａ）で表される化合物と、前記式（４）で表される化合物とを反応させることにより製造できる。なお、式（１ａ）で表される化合物としては必ずしも分離精製した高純度品

を用いる必要はなく、前記製造方法で得られた反応混合液又はその濃縮物を本反応に供することもできる。

[0052] 式（４）中の$R^2$、$R^3$は前記式（１）中の$R^2$、$R^3$と同様である。

[0053] 式（１ａ）で表される化合物と式（４）で表される化合物との反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されず、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；スルホラン；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素；酢酸エチル等のエステルなどが挙げられる。溶媒は単独で又は２種以上を混合して使用できる。式（４）で表される化合物の使用量は、式（１ａ）で表される化合物１モルに対して、例えば０．８～２モル、好ましくは０．９～１．５モル、さらに好ましくは１～１．２モルである。反応温度は、例えば－５０℃～１００℃、好ましくは－１０℃～７０℃、さらに好ましくは－５℃～５０℃である。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、吸着処理、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0054] ［レジスト製造用溶剤組成物］

本発明のレジスト製造用溶剤組成物は、前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物を含む。式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物は、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。レジスト製造用溶剤組成物中の前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物の濃度は、例えば０．０５重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは１重量％以上、さらに好ましくは２重量％以上である。レジスト製造用溶剤組成物中の前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物の濃度の上限は１００重量％であるが、他の溶剤（「溶剤Ｂ」と称する場合がある）や重合開始剤、密着性付与剤等の添加剤を含む場合は、前記上限は、例えば９９重量％程度（或いは９８重量％程度）であってもよ

い。

[0055] 前記溶剤Ｂとしては、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物と相溶する溶剤が好ましい。溶剤Ｂとして、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコール－ｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ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－ｎ－プロピルエーテル、ジエチレングリコール－ｎ－ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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、プロピレングリコール－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコール－ｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール－ｎ－プロピルエーテル、ジプロピレングリコール－ｎ－ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、３－ヘプタノン等のケトン類；２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メ

トキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシ－３－メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、蟻酸ｎ－ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロペンチル、酢酸シクロオクチル、メチルシクロヘキシルアセテート、エチルシクロヘキシルアセテート、プロピルシクロヘキシルアセテート、イソプロピルシクロヘキシルアセテート、ブチルシクロヘキシルアセテート、イソブチルシクロヘキシルアセテート、ｓ－ブチルシクロヘキシルアセテート、ｔ－ブチルシクロヘキシルアセテート、ペンチルシクロヘキシルアセテート、テトラヒドロフルフリルアルコールアセテート、ターピニルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪酸エチル、酪酸ｎ－プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ｎ－ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸ｎ－プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラメチル尿素、テトラエチル尿素等の尿素類；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン系溶剤；１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）ピリミジノン等のピリミジノン系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤（有機溶剤）は、単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0056] 上記溶剤（有機溶剤）の中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートプロピレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、３－メトキシブチルアセテートは、樹脂可溶性、光重合性モノマー、光重合開始剤、及び上記式（１）で表され

る化合物に対して優れた溶解性を示すとともに、着色剤の分散性を良好にすることができるという観点で好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテートを用いることが特に好ましい。

[0057] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物中の溶剤Ｂの含有量は、例えば、０～９９．９重量％であり、１～９９重量％（好ましくは５～９８重量％）の範囲であってもよい。

[0058] なお、溶剤Ｂを用いる場合には、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、該溶剤Ｂに完全相溶する化合物（どのような割合で混合しても均一溶液となる化合物）であるのが好ましい。また、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、該溶剤Ｂの沸点より高い沸点を有する化合物であることが好ましい。

[0059] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤などが挙げられる。また、重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤であってもよく、カチオン重合開始剤であってもよい。これらのなかでも、光ラジカル重合開始剤が好ましい。重合開始剤は１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0060] 光重合開始剤（光ラジカル重合開始剤）としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、オキシムエステル化合物（オキシムエステル系光重合開始剤）、オキシフェニル酢酸エステル化合物（オキシフェニル酢酸エステル系光重合開始剤）などが挙げられる。

[0061] これらのなかでも、カルバゾール骨格を含むオキシムエステル化合物等のオキシムエステル化合物（オキシムエステル系光重合開始剤）が好ましく、特に、前記式（５）で表される化合物が好ましい。

[0062] なお、光重合開始剤を用いる場合には、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、該光重合開始剤を１０重量％以上溶解する化合物（光重合開始剤を溶解させた時、光重合開始剤濃度が１０重量％以上となる

溶液が得られる化合物）が好ましい。

[0063] 光重合開始剤としてオキシムエステル系光重合開始剤を用いる場合、溶剤Ｂとしては、３－メトキシブタノールアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好ましい。また、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、上記溶剤Ｂよりも沸点が高く、上記溶剤Ｂ及び／又は光重合開始剤との相溶性が高い化合物が好ましく、特に、１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール、１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール等の、式（１）中の$R^1$がアルコキシアルキル基である化合物が好ましい。

[0064] なお、光重合開始剤としてオキシムエステル系光重合開始剤を用いる場合、溶剤Ｂとして、テトラメチル尿素、テトラエチル尿素等の尿素類；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン系溶剤；１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）ピリミジノン等のピリミジノン系溶剤を用いると、オキシムエステル系光重合開始剤を高濃度に溶解することが可能となる。

[0065] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物中の重合開始剤（光重合開始剤等）の含有量は、例えば、０～５０重量％であり、５～５０重量％（好ましくは１０～３０重量％）の範囲であってもよい。

[0066] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物は、密着性付与剤を含んでいてもよい。密着性付与剤とは、一般に、基材と該基材表面に設けられる塗膜との密着性を向上させるため、該塗膜形成に用いる組成物中に配合される添加剤である。

[0067] 密着性付与剤としては特に限定されず、公知乃至慣用のものを使用できる。密着性付与剤としては、光塩基発生剤としての機能を有する化合物が好ましい。密着性付与剤は１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0068] 密着性付与剤としては、前記式（６）で表される化合物、式（７）で表される化合物、式（８）で表される化合物、及び式（９）で表される化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物を使用するのが好ましい。

これらの化合物は、光塩基発生剤としての機能を有する。

[0069] 式（６）中のＲ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[7]、Ｒ[8]における有機基、Ａｒの芳香環上の置換基としての有機基、式（７）中のＲ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[12]における有機基、Ａｒの芳香環上の置換基としての有機基、式（８）中のＲ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]における有機基、Ａｒの芳香環上の置換基としての有機基、式（９）中のＲ[17]、Ｒ[18]、Ｒ[20]、Ｒ[21]、Ｒ[22]、Ｒ[23]、Ｒ[24]、Ｒ[25]、Ｒ[26]における有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく２以上結合した基などが挙げられる。

[0070] 上記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子を介して又は介することなく２以上結合した基としては、前記Ｒ[1]における脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、これらがヘテロ原子を介して又は介することなく２以上結合した基と同様の基が挙げられる。

[0071] 式（６）中のＲ[6]における２価の有機基、式（７）中のＲ[11]における２価の有機基、式（９）中のＲ[19]における２価の有機基としては、例えば、２価の脂肪族炭化水素基、２価の脂環式炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、２価の複素環式基、これらがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく２以上結合した２価の基などが挙げられる。これらの２価の有機基としては、前記Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[7]、Ｒ[8]等における有機基から水素原子を１つ除した基を用いることができる。このような２価の有機基の好ましい例として、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等の炭素数１～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基；ビニレン基等の炭素数２～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基；シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基；フェニレン、ナフチレン基等のアリーレン基；これらがヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を介して又は介することなく

２以上結合した基などが挙げられる。

[0072] 式（６）、式（７）、式（８）、式（９）において、２以上の基（置換基等）が互いに結合して形成する環（ヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環等の芳香族性複素環；ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環等の３～２０員（好ましくは３～１２員、さらに好ましくは３～８員）の非芳香族性複素環やこれらの環が複数個縮合した環、及びこれらの環の１又は２以上と芳香族性又は非芳香族性炭素環（例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環等）が縮合又は接合した環（例えば、ベンゾイミダゾール、フェノチアジン環等）等が挙げられる。前記環は、置換基として、メチル、エチル、プロピル基等の炭素数１～４のアルキル基や、フェニル、ナフチル基等の炭素数６～２０（好ましくは６～１４）のアリール基等を有していてもよい。

[0073] なお、密着性付与剤を用いる場合には、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、該密着性付与剤を７重量％以上溶解する化合物（密着性付与剤を溶解させた時、密着性付与剤濃度が７重量％以上となる溶液が得られる化合物）が好ましい。

[0074] 密着性付与剤として、前記式（６）で表される化合物、式（７）で表される化合物、式（８）で表される化合物、及び式（９）で表される化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物を使用する場合、特に式（９）で表される化合物を使用する場合には、溶剤Ｂとして、３-メトキシブタノールアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好ましい。また、式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物としては、上記溶剤Ｂよりも沸点が高く、上記溶剤Ｂ及び／又は密着性付与剤との相溶性が高い化合物が好ましく、特に、１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール、１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール等の、式（１）中の$R^1$がアルコキシアルキル基である化合物が好ましい。

[0075] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物中の密着性付与剤の含有量は、例えば、０～５０重量％であり、５～５０重量％（好ましくは７～３０重量％）の範囲であってもよい。

[0076] 本発明のレジスト製造用溶剤組成物は、各成分を慣用の混合手段を用いて混合することにより調製できる。

[0077] ［レジスト製造用樹脂組成物］

本発明のレジスト製造用樹脂組成物は、前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物を含む。また、本発明のレジスト製造用樹脂組成物は、他の成分として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の樹脂成分を含む。

[0078] さらに、本発明のレジスト製造用樹脂組成物は、他の成分として、上記の溶剤Ｂ、重合開始剤、密着性付与剤などの添加剤を含有していてもよい。

[0079] 本発明のレジスト製造用樹脂組成物中の前記式（１）で表されるカルバミン酸エステル化合物の濃度は、例えば０．０５～９０重量％、好ましくは０．１～８０重量、より好ましくは１～７０重量、さらに好ましくは１．５～６０重量、特に好ましくは２～５０重量％である。レジスト製造用樹脂組成物中の樹脂成分の含有量は、例えば１～７０重量％、好ましくは２～６０重量、より好ましくは５～５０重量、さらに好ましくは１０～４０重量である。

[0080] 本発明のレジスト製造用樹脂組成物は、各成分を慣用の混合手段を用いて混合することにより調製できる。

## 実施例

[0081] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

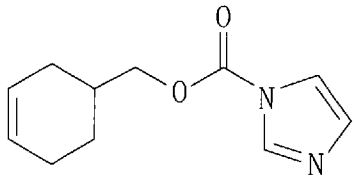
[0082] 実施例１（１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールの合成）

１，１′－カルボニルジイミダゾール７３．７ｇ（０．４５ｍｏｌ）とテトラヒドロフラン１００ｇを１Ｌの３つ口フラスコに入れ混合し、１０℃以下に冷却した。そこへ１，２，３，６－テトラヒドロベンジルアルコール［

沸点１８８℃（１気圧）］５０．０ｇ（０．４５ｍｏｌ）を液温１５℃以下で滴下した。滴下後、室温下で１時間反応した。反応液が完溶後、酢酸エチル５００ｇを添加し、１０℃以下に冷却後、水２５０ｇを液温１０℃以下で滴下し混合した。３０分撹拌した後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層に冷却した１重量％食塩水を２５０ｇ加え撹拌後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層を１重量％食塩水で洗浄する操作を４回繰り返し、最後に１０℃以下に冷却した水２５０ｇで酢酸エチル層を洗浄した。酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを５１ｇ添加し、２０分間脱水した。硫酸ナトリウムをろ過した酢酸エチル溶液を３０℃以下で減圧濃縮することにより、下記式で表される１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールを８９．４ｇ得た（収率９７％、純度９９．５％）。１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２２２℃であった。

[0083] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.37～1.45(m, 1H), 1.84～1.98(m, 2H), 2.1～2.2(m, 4H), 4.3(d, 2H), 5.7(m, 2H), 7.1(s, 1H), 7.4(s, 1H), 8.1(s, 1H)

[0084] [化13]



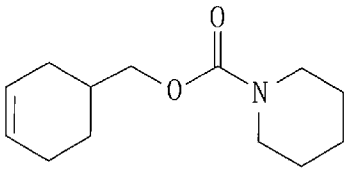
[0085] 実施例２（１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）ピペリジンの合成）

実施例１で合成した１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾール全量とテトラヒドロフラン１００ｇを１Ｌの３つ口フラスコに入れ混合し、１０℃以下に冷却した。そこへピペリジン３８．８ｇ（０．４６ｍｏｌ）を液温５～２０℃で滴下した。滴下後、室温下で１

時間反応した。酢酸エチル５００ｇと水２５０ｇを添加し、３０分撹拌した後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層に冷却した１重量％食塩水を２５０ｇ加え撹拌後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層を１重量％食塩水で洗浄する操作を４回繰り返し、最後に１０℃以下に冷却した水２５０ｇで酢酸エチル層を洗浄した。酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを５１ｇ添加し、２０分間脱水した。硫酸ナトリウムをろ過した酢酸エチル溶液を３０℃以下で減圧濃縮することにより、下記式で表される１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）ピペリジンを９９．１ｇ得た（収率９７％、純度９７．９％）。１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）ピペリジンの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２３７℃であった。

[0086] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.24～1.36(m, 1H), 1.5～1.6(m, 6H), 1.76～1.81(m, 2H), 1.9～2.0(m, 1H), 2.0～2.1(m, 3H), 3.4(dd, 4H), 4.0(d, 2H), 5.7(m, 2H)

[0087] [化14]



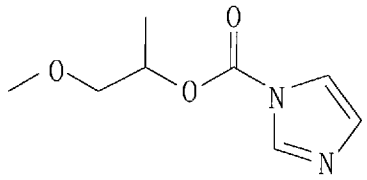
[0088] 実施例３（１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾールの合成）

１，２，３，６－テトラヒドロベンジルアルコールの代わりに１－メトキシ－２－プロパノール［沸点１２１℃（１気圧）］を５０．０ｇ（０．５５ｍｏｌ）、１，１′－カルボニルジイミダゾールを９４．５ｇ（０．５９ｍｏｌ）用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、下記式で表される１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）を４８．３ｇ得た（収率４５％、純度９５．０％）。ＭＭＰＧＩＭの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、１９７℃であっ

た。

[0089] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.4 (d, 3H), 3.4(s, 3H), 3.5(m, 2H), 5.3(m, 1H), 7.0(s, 1H), 7.4(s, 1H), 8.1(s, 1H)

[0090] [化15]

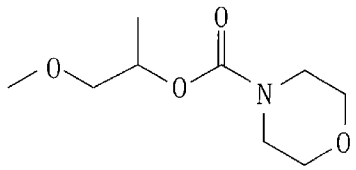


[0091] 実施例４（４－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）モルホリンの合成）

１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールの代わりに１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾールを７０ｍｇ（０．３８ｍｍｏｌ）、ピペリジンの代わりにモルホリンを３５ｍｇ（０．４０ｍｍｏｌ）用いた以外は実施例２と同様の操作を行い、下記式で表される４－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）モルホリンを７６ｍｇ得た（収率９８％）。

[0092] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.25 (d, 3H), 3.41(s, 3H), 3.43(m, 1H), 3.47(m, 5H), 3.7(s, 4H), 5.0(m, 1H)

[0093] [化16]



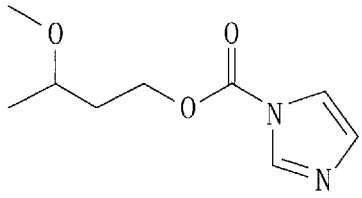
[0094] 実施例５（１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾールの合成）

１，２，３，６－テトラヒドロベンジルアルコールの代わりに３－メトキシ－１－ブタノール［沸点１６１℃（１気圧）］を５０．０ｇ（０．４８ｍｏｌ）、１，１′－カルボニルジイミダゾールを７９．４ｇ（０．４９ｍｏｌ）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、下記式で表される１－（

３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＢＩＭ）を６１．２ｇ得た（収率６２％、純度９６．８％）。ＭＢＩＭの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２１０℃であった。

[0095] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.2 (d, 3H), 1.9 (m, 2H), 3.3(s, 3H), 3.5(m, 1H), 4.5(t, 2H), 7.0(s, 1H), 7.4(s, 1H), 8.1(s, 1H)

[0096] [化17]

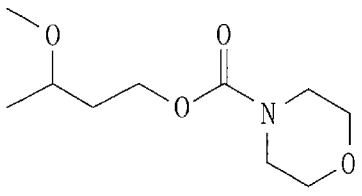


[0097] 実施例６（４－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）モルホリンの合成）

１－（１，２，３，６－テトラヒドロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールの代わりに１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾールを７０ｍｇ（０．３５ｍｍｏｌ）、ピペリジンの代わりにモルホリンを３１ｍｇ（０．３６ｍｍｏｌ）用いた以外は実施例２と同様の操作を行い、下記式で表される４－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）モルホリンを７５ｍｇ得た（収率９８％）。

[0098] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.19 (d, 3H), 1.7～1.9(m, 2H), 2.9(t, 1H), 3.3(s, 3H), 3.41(m, 1H), 3.47(m, 4H), 3.7(m, 5H), 4.2(m, 2H)

[0099] [化18]



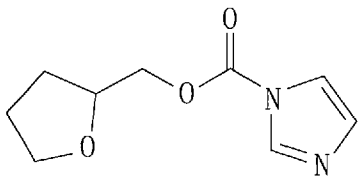
[0100] 実施例７（１－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）イミダゾールの合成）

１，２，３，６－テトラヒドロベンジルアルコールの代わりにテトラヒド

ロフルフリルアルコール［沸点１７８℃（１気圧）］を５０．０ｇ（０．４９ｍｏｌ）、１，１′－カルボニルジイミダゾールを８１．０ｇ（０．５０ｍｏｌ）用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、下記式で表される１－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）イミダゾールを２９．７ｇ得た（収率３０％、純度９８．５％）。１－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）イミダゾールの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２３６℃であった。

[0101] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.66～1.73 (m, 1H), 1.9～2.0 (m, 2H), 2.06～2.13(m, 1H), 3.8(m, 1H), 3.9(m, 1H), 4.26(m, 1H), 4.37(m, 1H), 4.46(m, 1H), 7.1(s, 1H), 7.4(s, 1H), 8.2(s, 1H)

[0102] [化19]



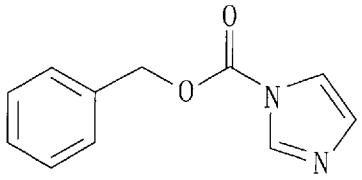
[0103] 実施例８（１－ベンジルオキシカルボニルイミダゾールの合成）

１，２，３，６－テトラヒドロベンジルアルコールの代わりにベンジルアルコール［沸点２０５℃（１気圧）］を５０．０ｇ（０．４６ｍｏｌ）、１，１′－カルボニルジイミダゾールを７６．５ｇ（０．４７ｍｏｌ）用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、下記式で表される１－ベンジルオキシカルボニルイミダゾールを９０．６ｇ得た（収率９７％、純度１００％）。１－ベンジルオキシカルボニルイミダゾールの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２０８℃であった。

[0104] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 5.4 (s, 2H), 7.1 (s, 1H), 7.38～7.45(m, 5H), 8.2(s, 1H)

[0105]

[化20]

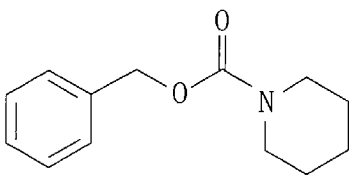


[0106] 実施例９（１－ベンジルオキシカルボニルピペリジンの合成）

１，１′－カルボニルジイミダゾール７．７ｇ（０．０４７ｍｏｌ）とテトラヒドロフラン１０ｇを１００ｍｌの３つ口フラスコに入れ混合し、１０℃以下に冷却した。ベンジルアルコール５．０ｇ（０．０４６ｍｏｌ）を液温１０～２０℃で滴下した。滴下後、室温下で３０分反応した。反応液が完溶後、１０℃以下に冷却し、ピペリジン４．０ｇ（０．０４７ｍｏｌ）を液温１０～２０℃で滴下し室温下で３０分反応した。酢酸エチル５０ｇと水２５ｇを添加し撹拌した後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層に１重量％食塩水を２５ｇ加え撹拌後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層を１重量％食塩水で洗浄する操作を４回繰り返し、水２５ｇで酢酸エチル層を洗浄した。酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを６ｇ添加し、２０分間脱水した。硫酸ナトリウムをろ過した酢酸エチル溶液を３０℃以下で減圧濃縮することにより、下記式で表される１－ベンジルオキシカルボニルピペリジンを９．９ｇ得た（収率９６％、純度９９．７％）。１－ベンジルオキシカルボニルピペリジンの１気圧における沸点をＴＧ／ＤＴＡにて測定したところ、２４４℃であった。

[0107] $^1$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):$\delta$ 1.43～1.61(m, 6H), 3.4(t, 4H), 5.1(s, 2H), 7.2～7.4(m, 5H)

[0108] [化21]



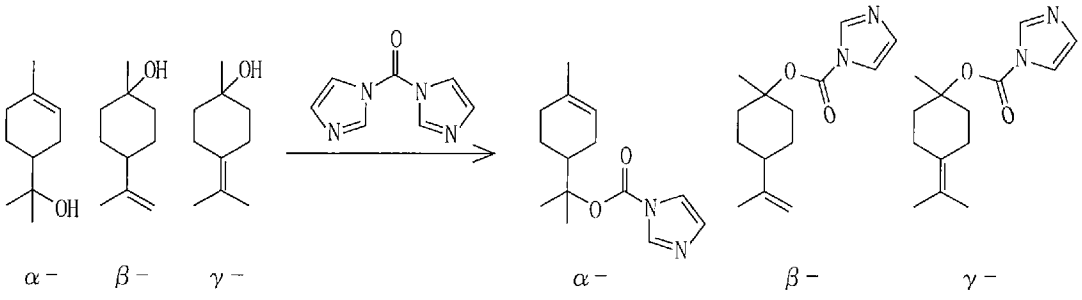
[0109] 実施例１０（α－，β－，γ－ターピネオールのイミダゾリド体の合成）

１，１’－カルボニルジイミダゾール３８．８ｇ（０．２３９ｍｏｌ）とテトラヒドロフラン９３ｇを１Ｌの３つ口フラスコに入れ混合し、１０℃以下に冷却した。ターピネオールＣ［α－ターピネオールとβ－ターピネオールとγ－ターピネオールの混合物、日本テルペン化学（株）製］３６．７ｇ（０．２３８ｍｏｌ）を液温１０～２０℃で滴下した。滴下後、室温下で２時間反応した。反応が進行しにくかったため、１，１’－カルボニルジイミダゾール１９．０ｇ（０．１１７ｍｏｌ）を添加し、内温を６０℃に上げて１３時間反応した。反応後、酢酸エチル３５０ｇと１０℃以下に冷却した水１８０ｇを添加し撹拌した後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層に１０℃以下に冷却した１重量％食塩水を１８４ｇ加え１０℃以下で撹拌後、酢酸エチル層と水層を分液した。酢酸エチル層を１重量％食塩水で洗浄する操作を４回繰り返し、水１８５ｇで酢酸エチル層を洗浄する操作を２回行った。酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを１８．９ｇ添加し、２０分間脱水した。硫酸ナトリウムをろ過した酢酸エチル溶液を３０℃以下で減圧濃縮することにより、下記式（１０）で表されるα－，β－，γ－ターピネオールのイミダゾリド体（α－，β－，γ－ターピネオールと１Ｈ－イミダゾール－1－カルボン酸とのエステル）（α体が主成分）を５６．３ｇ得た（収率８８％、純度９２．３％）。$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータを下記に示す。

[0110] $^{1}$H-NMR(500MHz, $CDCl_3$):δ 1.6(m, 6H), 1.7(m, 5H), 1.8～2.2(m, 4H), 2.3～2.5(m, 1H), 5.4(s, 1H), 7.0(s, 1H), 7.36～7.40(m, 1H), 8.05～8.15(m, 1H)

[0111]

[化22]




(10)

[0112] ＜評価試験＞

試験例１（溶剤相溶性評価）

実施例３で得られた１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）、実施例５で得られた１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＢＩＭ）と、レジスト製造用溶剤として従来用いられている３－メトキシブタノールアセテート（ＭＢＡ）（１気圧における沸点１７１℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＭＭＰＧＡＣ）（１気圧における沸点１４６℃）とを、それぞれ混合して相溶性を試験したところ、いずれの場合も、どのような比率で混合しても分液せず均一な溶液が得られた。すなわち、相溶性は極めて良好であった。

[0113] 試験例２（重合開始剤溶解性評価）

溶剤として、実施例３で得られた１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）、実施例５で得られた１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＢＩＭ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＭＭＰＧＡＣ）を用いた。前記各溶剤に、２５℃条件下で重合開始剤（ＯＸＥ０２）（カルバゾール骨格を含むオキシムエステル系光重合開始剤；商品名「Irgacure　Oxe 02」、ＢＡＳＦ社製）を少量ずつ添加して（濃度幅０．２重量％程度）濃度調

整した溶剤組成物を撹拌した。追添加後１０分で溶け残りが出たら、その直前の重合開始剤の添加時濃度を溶解度として評価した。結果を表１に示す。表１から分かるように、ＭＭＰＧＩＭ、ＭＢＩＭは、レジスト製造用溶剤として従来用いられているＭＭＰＧＡＣに比べて重合開始剤溶解性が良好であった。

[0114] [表1]

表１

| 溶剤 | 重合開始剤（ＯＸＥ０２）の溶解度（２５℃） | ＭＭＰＧＡＣとの比較 |
|---|---|---|
| ＭＭＰＧＩＭ | ＞１０重量％ | 良 |
| ＭＢＩＭ | ＞１０重量％ | 良 |
| ＭＭＰＧＡＣ | ７重量％ | － |

[0115] 試験例３（密着性付与剤溶解性評価）

溶剤として、実施例３で得られた１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）、実施例５で得られた１－（３－メトキシブチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＢＩＭ）、前記ＭＭＰＧＩＭとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＭＭＰＧＡＣ）との混合溶媒（前者５重量％、後者９５重量％）、前記ＭＢＩＭと３－メトキシブタノールアセテート（ＭＢＡ；ダイセル社製）との混合溶媒（前者５重量％、後者９５重量％）、３－メトキシブタノールアセテート（ＭＢＡ；ダイセル社製）を用いた。前記各溶剤に、２５℃条件下で密着性付与剤（ＭＣＩＭＡ）［１－（３－（４－メトキシフェニル）アクリロイル）イミダゾール、国際公開第２０１２／１７６６９３号パンフレットに記載の方法に準じて合成］を少量ずつ添加して（濃度幅０．２重量％程度）濃度調整した溶剤組成物を撹拌した。追添加後１０分で溶け残りが出たら、その直前の密着性付与剤の添加時濃度を溶解度として評価した。結果を表２に示す。表２から分かるように、ＭＭＰＧＩＭ、ＭＢＩＭを含む溶剤は、レジスト製造用溶剤として従来用いられているＭＢＡ単体に比べて密着性付与剤溶解性が良好であった。

[0116] [表2]

表２

| 溶剤 | 密着付与剤の溶解度（２５℃） | ＭＢＡとの比較 |
|---|---|---|
| ＭＭＰＧＩＭ | ９．７重量％ | 良 |
| ＭＢＩＭ | ９．８重量％ | 良 |
| ＭＭＰＧＩＭ（５重量％）／ＭＭＰＧＡＣ（９５重量％） | ８．３重量％ | 良 |
| ＭＢＩＭ（５重量％）／ＭＢＡ（９５重量％） | ７．５重量％ | 良 |
| ＭＢＡ | ６．６重量％ | － |

[0117] 試験例４（酸捕捉性確認評価）

５０ｍｌのナスフラスコに、実施例３で得られた１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）７ｇ、及びこれと等モルの酢酸（２．２ｇ）を加え、室温で１０分攪拌した後に３０℃以下で減圧濃縮を行ったところ、アセチルイミダゾール３．５ｇ（収率９５％、純度９９％）が得られた。

減圧濃縮によりアセチルイミダゾールのみが残ったことより、１－（２－メトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）イミダゾール（ＭＭＰＧＩＭ）は酸にて分解されプロピレングリコールモノメチルエーテルと二酸化炭素となり減圧下で揮発したと推察された。

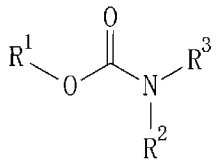
## 産業上の利用可能性

[0118] 本発明のカルバミン酸エステル化合物は、レジスト製造用材料として用いられる溶剤や重合開始剤、密着性付与剤等に対して、相溶性、溶解性に優れるとともに、酸捕捉剤（潜在性塩基化合物）としての機能を有する。そのため、重合開始剤や密着性付与剤等を含有するレジスト製造用溶剤組成物に前記カルバミン酸エステル化合物を添加することで、前記レジスト製造用溶剤組成物の品質、特性を長期間維持することができる。

# 請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）

[化1]



(1)

（式中、Ｒ[1]は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコールＲ[1]ＯＨからＯＨを除した基である。Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[2]、Ｒ[3]の少なくとも一方は有機基である。Ｒ[2]及びＲ[3]は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい）で表されるカルバミン酸エステル化合物。

[請求項2] 式（１）において、Ｒ[2]及びＲ[3]は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に５～１４員の含窒素複素環（縮合複素環を含む）を形成している請求項１記載のカルバミン酸エステル化合物。

[請求項3] 前記含窒素複素環が、イミダゾール環、モルホリン環又はピペリジン環である請求項２記載の記載のカルバミン酸エステル化合物。

[請求項4] 式（１）において、Ｒ[1]は、炭素数３～１２のアルコキシアルキル基、又は炭素数４～１２の環式骨格含有基である請求項１～３の何れか１項に記載のカルバミン酸エステル化合物。

[請求項5] 下記式（２）

[化2]

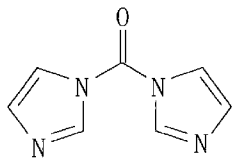


(2)

（式中、Ｒ[1]は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコールＲ[1]ＯＨからＯＨを除した基である）

で表されるアルコールと、下記式（３）

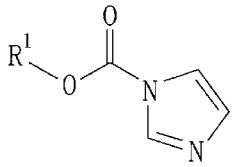
[化3]



(3)

で表される１，１′－カルボニルジイミダゾールとを反応させて、下記式（１ａ）

[化4]



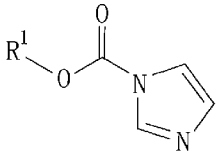
(1a)

（$R^1$は前記に同じ）

で表されるカルバミン酸エステル化合物を得るカルバミン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項6] 下記式（１ａ）

[化5]

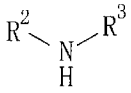


(1a)

（式中、$R^1$は１気圧での沸点が２５０℃以下であるアルコール$R^1OH$から$OH$を除した基である）

で表される化合物と、下記式（４）

[化6]



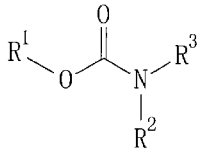
(4)

（式中、$R^2$及び$R^3$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す

。但し、$R^2$、$R^3$の少なくとも一方は有機基である。$R^2$及び$R^3$は、ヘテロ原子を介して又は介することなく互いに結合して、式中に示される窒素原子と共に環を形成していてもよい）

で表される化合物とを反応させて、下記式（１）

[化7]



(1)

（式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$は前記に同じ）

で表されるカルバミン酸エステル化合物を得るカルバミン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項7] 請求項１～４の何れか１項に記載のカルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用溶剤組成物。

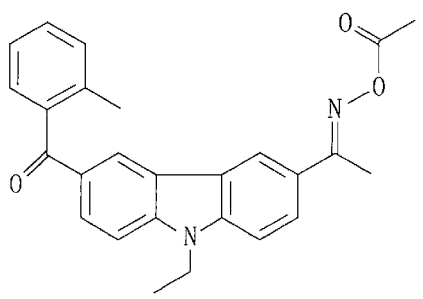
[請求項8] さらに、前記カルバミン酸エステル化合物と相溶する溶剤を含む請求項７記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項9] さらに、光ラジカル重合開始剤を含む請求項７又は８記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項10] 前記光ラジカル重合開始剤がカルバゾール骨格を含むオキシムエステル化合物である請求項９記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項11] 前記光ラジカル重合開始剤が、下記式（５）

[化8]



(5)

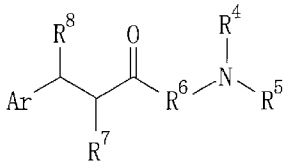
で表される化合物である請求項９又は１０記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項12] さらに、密着性付与剤を含む請求項７～１１の何れか１項に記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項13] 前記密着性付与剤が光塩基発生剤である請求項１２記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項14] 前記密着性付与剤が、下記式（６）

[化9]

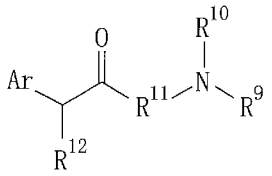


(6)

（式中、$R^4$及び$R^5$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、$R^4$、$R^5$の少なくとも一方は有機基である。$R^4$及び$R^5$は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。$R^6$は単結合又は２価の有機基を示す。$R^7$及び$R^8$は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物、下記式（７）

[化10]

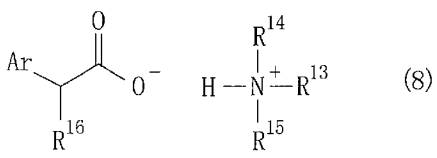


(7)

（式中、Ｒ[9]及びＲ[10]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[9]、Ｒ[10]の少なくとも一方は有機基である。Ｒ[9]及びＲ[10]は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。Ｒ[11]は単結合又は２価の有機基を示す。Ｒ[12]は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物、下記式（８）

[化11]



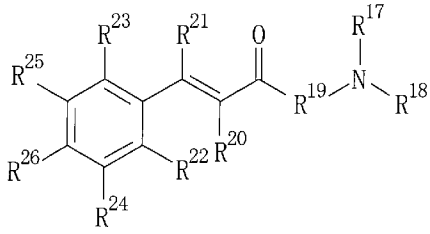
(8)

（式中、Ｒ[13]、Ｒ[14]及びＲ[15]は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]の少なくとも１つは有機基である。Ｒ[1

3、Ｒ14及びＲ15は、それらの２以上が結合して環を形成していてもよい。Ｒ16は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。Ａｒは芳香環（縮合環を含む）を示す。該芳香環を構成する原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基から選択された置換基を有していてもよく、それらの置換基の２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物、及び下記式（９）

[化12]



(9)

（式中、Ｒ17及びＲ18は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示す。但し、Ｒ17、Ｒ18の少なくとも一方は有機基である。Ｒ17及びＲ18は互いに結合して、隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよい。Ｒ19は単結合又は２価の有機基を示す。Ｒ20及びＲ21は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示す。

$R^{22}$、$R^{23}$、$R^{24}$、$R^{25}$及び$R^{26}$は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフォニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基を示し、それらの２以上が互いに結合して環を形成していてもよく、該環はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい）

で表される化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物である請求項１２又は１３記載のレジスト製造用溶剤組成物。

[請求項15] 請求項１～４の何れか１項に記載のカルバミン酸エステル化合物を含むレジスト製造用樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１～４の何れか１項に記載のカルバミン酸エステル化合物からなる酸捕捉剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07D233/60*(2006.01)i, *C07D295/20*(2006.01)i, *C07D405/12*(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/031*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D233/60, C07D295/20, C07D405/12, C08L101/00, G03F7/004, G03F7/031

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | MAJUMDAR,S. et al., AAPS PharmSciTech, 2012, Vol.13, No.3, p.853-862, Scheme 1 | 1-6<br>7-14 |
| X<br>Y | GAO,Y. et al., Journal of Combinatorial Chemistry, 2010, Vol.12, p.69-74, Scheme 1 | 1-6<br>7-14 |
| X<br>Y | JP 2012-234038 A (Fujifilm Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0014], [0019], [0259] (Family: none) | 1-4,15-16<br>7-14 |
| X<br>Y | WO 2010/029965 A1 (JSR Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0011], [0198] & US 2011/0223537 A1 & EP 2325695 A1 & CN 102150082 A & KR 10-2011-0052704 A & TW 201017332 A | 1-4,15-16<br>7-14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 29 May, 2014 (29.05.14) | 10 June, 2014 (10.06.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/062063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2012/157352 A1 (JSR Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), paragraph [0138] (Family: none) | 7-14 |
| Y | JP 2006-243727 A (International Business Machines Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), paragraph [0054] & US 2006/0194144 A1 & CN 1828412 A | 7-14 |
| Y | JP 2012-9866 A (Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0092] & KR 10-2012-0000496 A & CN 102311344 A & SG 177114 A & TW 201213300 A | 7-14 |
| Y | WO 2012/176693 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims; paragraph [0061] & TW 201305732 A | 9-14 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６２０６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D233/60(2006.01)i, C07D295/20(2006.01)i, C07D405/12(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(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.　C07D233/60, C07D295/20, C07D405/12, C08L101/00, G03F7/004, G03F7/031

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<br>Y | MAJUMDAR,S. et al., AAPS PharmSciTech, 2012, Vol.13, No.3, p.853-862, Scheme 1 | 1-6<br>7-14 |
| X<br>Y | GAO,Y. et al., Journal of Combinatorial Chemistry, 2010, Vol.12, p.69-74, Scheme 1 | 1-6<br>7-14 |
| X<br>Y | JP 2012-234038 A（富士フイルム株式会社）2012.11.29,【００１４】、【００１９】、【０２５９】<br>（ファミリーなし） | 1-4,15-16<br>7-14 |

☑　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日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<br>２９．０５．２０１４ | 国際調査報告の発送日<br>１０．０６．２０１４ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｐ　４８６６<br>春日　淳一<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９２ |

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<br>Y | WO 2010/029965 A1（ＪＳＲ株式会社）2010.03.18,　［００１１］、［０１９８］<br>& US 2011/0223537 A1 & EP 2325695 A1 & CN 102150082 A & KR 10-2011-0052704 A & TW 201017332 A | 1-4,15-16<br>7-14 |
| Y | WO 2012/157352 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.11.22,　［０１３８］<br>（ファミリーなし） | 7-14 |
| Y | JP 2006-243727 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション）2006.09.14,　【００５４】<br>& US 2006/0194144 A1 & CN 1828412 A | 7-14 |
| Y | JP 2012-9866 A（コリア　クンホ　ペトロケミカル　カンパニー　リミテッド）2012.01.12,　【００９２】<br>& KR 10-2012-0000496 A & CN 102311344 A & SG 177114 A & TW 201213300 A | 7-14 |
| Y | WO 2012/176693 A1（東京応化工業株式会社）2012.12.27, 請求の範囲、［００６１］<br>& TW 201305732 A | 9-14 |