

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4426050号
(P4426050)

(45) 発行日 平成22年3月3日 (2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日 (2009.12.18)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

C 0 7 C 309/65 (2006.01)

C 0 7 C 309/65

C 0 7 C 309/66 (2006.01)

C 0 7 C 309/66

C 0 7 C 309/73 (2006.01)

C 0 7 C 309/73

C 0 7 C 309/74 (2006.01)

C 0 7 C 309/74

請求項の数 10 (全 94 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-92758 (P2000-92758)
 (22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)
 (65) 公開番号 特開2000-314956 (P2000-314956A)
 (43) 公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)
 審査請求日 平成19年3月26日 (2007.3.26)
 (31) 優先権主張番号 99810273.5
 (32) 優先日 平成11年3月31日 (1999.3.31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 99810287.5
 (32) 優先日 平成11年4月7日 (1999.4.7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 99810779.1
 (32) 優先日 平成11年8月30日 (1999.8.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国、4 0 5 7 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 朝倉 敏景
 大阪府箕面市箕面4-8-1-102
 (72) 発明者 山戸 齊
 兵庫県宝塚市中山五月台5-2-22-2
 01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシム誘導体及びその潜在酸としての使用

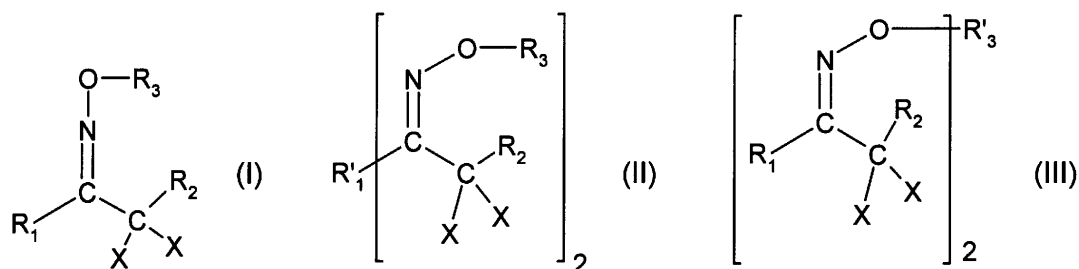
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 酸の作用により硬化する化合物又は酸の作用によりその可溶性が増加する化合物
; 及び

(b) 式 I、II 又は III :

【化1】



〔式中、

R_1 は、水素、非置換 $C_1 - C_{12}$ アルキル ; $C_1 - C_{12}$ アルキル (これは、 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルにより置換されている) であるか ; 又は R_1 は、 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_8$ ハロアルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_4 - C_8$ シクロアルケニル、 $C_6 - C_{12}$ ビシクロアルケニル、カンホリル ;

フェニル（これは、非置換であるか、又は基 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ - アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 若しくは SO_2R_7 の 1 個以上により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であるか；
或いは

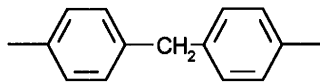
R_1 は、ナフチル、アントラシル又はフェナントリル（ここで、基ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 又は SO_2R_7 により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、ナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の更なる置換基又はナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であるか；
或いは

R_1 は、ヘテロアリール基（これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 若しくは SO_2R_7 により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、ヘテロアリール環の更なる置換基又はヘテロアリール環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であり、

ここで、すべての基 R_1 は、水素を除いて、酸の作用により開裂する $-O-C-$ 結合又は $-O-Si-$ 結合を有する基により更に置換されることができ；

R_1 は、フェニレン、ナフチレン、下記式：

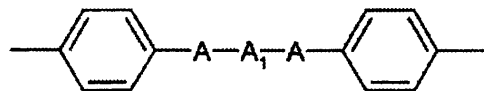
【化 2】



の基、ジフェニレン又はオキシジフェニレン（ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは

R_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は下記式：

【化 3】



の基であり；

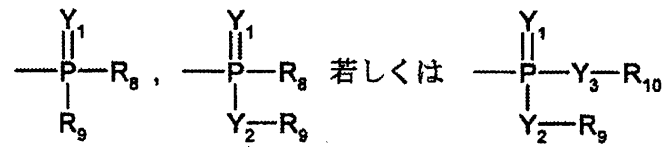
A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_4-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-NR_4(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-OSO_2-$ であり；

A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は $C_2 - C_{12}$ アルキレン（これは、 $-O-$ の 1 個以上により中断されている）であり；

R_2 は、ハロゲン又は $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルであり；

R_3 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニル（ここで、基 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリルスルホニルの基シクロアルキル、フェニル、ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 - C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 OR_4 、 $COOR_7$ 、 $C_1 - C_4$ アルキル - $(OC)O-$ 、 R_7OSO_2- 及び / 若しくは $-NR_5R_6$ の 1 個以上により置換されている）であるか；或いは

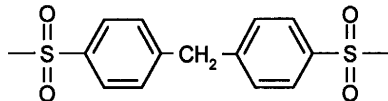
R_3 は、 $C_2 - C_6$ ハロアルカノイル、ハロベンゾイル又は下記式：
【化 4】



の基であり；

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、O又はSであり；

R_3 は、フェニレンジスルホニル、ナフチレンジスルホニル、下記式：
【化 5】



の基、ジフェニレンジスルホニル又はオキシジフェニレンジスルホニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは R_3 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキレンジスルホニルであり；

Xは、ハロゲンであり；

R_4 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{18}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル（これは、-O-の1個以上により中断され、そしてこれは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、フェニルスルホニル又は（4 - メチルフェニル）スルホニルであり；

R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素又は

$C_1 - C_{18}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はOH、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル（これは、-O-の1個以上により中断され、そしてこれは、非置換であるか、又はOH、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカル

10

20

30

40

50

ボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

10

R_5 及び R_6 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_5 及び R_6 は、フェニル、ベンゾイル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであるか;或いは

R_5 及び R_6 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、-O-又は-NR₄-により中断されてもよい5員、6員若しくは7員環を形成し;

20

R_7 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{18}$ アルキル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル(これは、-O-の1個以上で中断され、そしてこれは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

30

R_7 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_7 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

40

R_7 は、フェニルスルホニル又は(4-メチルフェニル)スルホニルであり;

R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ アルキル(これは、非置換であるか、又はハロゲンにより置換されている)であるか;或いは

R_8 、 R_9 及び R_{10} は、フェニル(これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル若しくはハロゲンにより置換されている)であるか;或いは

R_9 及び R_{10} は、一緒にあって、1,2-フェニレン又は $C_2 - C_6$ アルキレン(これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル若しくはハロゲンにより置換されている)であ

50

る]

の化合物の少なくとも 1 種を感光性酸ドナーとして含む、化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

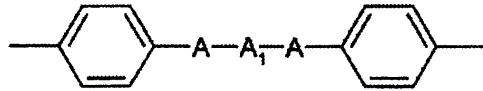
【請求項 2】

式 I、II 又は III の化合物において、

R_1 が、フェニル（これは、非置換であるか、又は基 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ - アルキル、ハロゲン、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 又は SO_2R_7 の 1 個以上により置換されているか、場合により置換基 OR_4 は、基 R_4 を介して 6 員環を形成する）であるか；或いは R_1 が、ナフチル又はチエニルであり；

R_1 が、下記式：

【化 6】



の基であり；

A が、-O- 又は -S- であり；

A_1 が、 $C_1 - C_{12}$ アルキレンであり；

R_2 が、ハロゲン又は $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルであり；

R_3 が、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル（ここで、基フェニルスルホニルの基フェニルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_{16}$ アルキル若しくは OR_4 により置換されている）であり；

R_3 が、フェニレンジルスルホニルであり；

X が、フルオロであり；

R_4 が、フェニル、 $C_1 - C_{18}$ アルキル（これは、非置換であるか、又は $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 が、 $C_2 - C_{18}$ アルキル（これは、-O- の 1 個以上により中断され、フェニルにより置換されている）であり；

R_5 及び R_6 が、 $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；

R_7 が、フェニル又は $C_1 - C_{18}$ アルキルである、請求項 1 記載の化学的に増幅されたフォトレジスト。

【請求項 3】

(a1) 酸 - 不安定基（これは、酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる）を有するポリマーの少なくとも 1 種；及び / 又は

(a2) 酸 - 不安定基（これは、酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる）を有するモノマー又はオリゴマー - 溶解阻害剤の少なくとも 1 種；及び / 又は

(a3) アルカリ - 可溶性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の少なくとも 1 種；及び

(b) 感光性酸ドナーとして、式 I、II 又は III の化合物の少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の化学的に増幅されたポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】

(a4) 結合剤として、アルカリ - 可溶性樹脂；

(a5) 酸により触媒されるとき、それ自体及び / 又は結合剤と共に架橋反応を起こす成分；及び

(b) 感光性酸ドナーとして、式 I、II 又は III の化合物の少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の化学的に増幅されたネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

成分 (a) 及び (b)、又は成分 (a1)、(a2)、(a3) 及び (b)、又は成分

10

20

30

40

50

(a4)、(a5)及び(b)に加えて、更なる添加剤(c)、更なる感光性酸ドナー化合物(b1)、他の光開始剤(d)及び/又は増感剤(e)を含む、請求項1記載の化学的に増幅されたフォトレジスト組成物。

【請求項6】

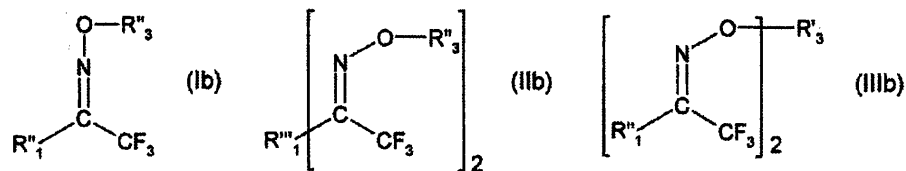
- (1) 請求項1～5のいずれか1項記載の組成物を基板に塗布し；
 (2) 塗布後、組成物を60～160の温度で焼付け；
 (3) 波長150nm～1500nmの光により像様に照射し；
 (4) 露光後、場合により組成物を60～160の温度で焼付け；そして
 (5) 溶媒又は水性アルカリ現像液により現像する；ことによるフォトレジストの調製方法。

10

【請求項7】

式Ib、IIb又はIIIb：

【化7】



〔式中、

R₁は、フェニル（これは、非置換であるか、又はC₁-C₁₂アルキル、フェニル-C₁-C₃-アルキル、C₁-C₄ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇及び/若しくはSO₂R₇の1個以上により置換されており、場合により置換基OR₄、SR₇及びNR₅R₆は、基R₄、R₅、R₆及び/若しくはR₇を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であるか；或いは

20

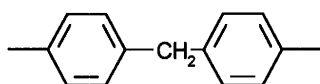
R₁は、ナフチル、アントラシル又はフェナントリル（これらは、それぞれ非置換であるか、又はC₁-C₆アルキル、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇及び/若しくはSO₂R₇により置換されており、場合により置換基OR₄、SR₇及びNR₅R₆は、基R₄、R₅、R₆及び/若しくはR₇を介して、フェニル環の更なる置換基又はナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であるか；或いは

30

R₁は、ヘテロアリール基（これは、非置換であるか、又はC₁-C₆アルキル、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇及び/若しくはSO₂R₇により置換されており、場合により置換基OR₄、SR₇及びNR₅R₆は、基R₄、R₅、R₆及び/若しくはR₇を介して、ヘテロアリール環の更なる置換基又はヘテロアリール環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であり；

R₁は、フェニレン、ナフチレン、下記式：

【化8】

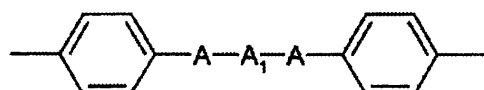


40

の基、ジフェニレン又はオキシジフェニレン（ここで、これらの基は、非置換であるか、又はC₁-C₁₂アルキルにより置換されている）であるか；或いは

R₁は、下記式：

【化9】



50

の基であり；

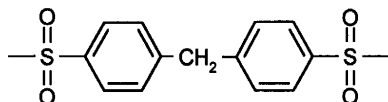
A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_4-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-NR_4(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-OSO_2-$ であり；

A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は $C_2 - C_{12}$ アルキレン（これは、 $-O-$ の 1 個以上により中断されている）であり；

R_3 は、 $C_1 - C_{16}$ アルキルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、ナフチルスルホニル、トリメチルフェニルスルホニル；又はフェニルスルホニル（これは、 $C_2 - C_{16}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル及び / 若しくはハロゲンの 1 個以上により置換されている）であり；

R_3 は、フェニレンジスルホニル、ナフチレンジスルホニル、下記式：

【化 10】



の基、ジフェニレンジスルホニル又はオキシジフェニレンジスルホニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは R_3 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキレンジスルホニルであり；

R_4 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の 1 個以上により中断され、そしてこれは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル（これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、フェニルスルホニル又は（4 - メチルフェニル）スルホニルであり；

R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素又は

$C_1 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又は OH、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び / 若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の 1 個以上により中断され、そしてこれは、非置換であるか、又は OH、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、

10

20

30

40

50

フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか、或いは R_5 及び R_6 は、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニルであるか;或いは

R_5 及び R_6 は、フェニル、ベンゾイル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであるか;或いは

R_5 及び R_6 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、5員、6員又は7員環(それは、場合により-O-若しくは-NR₄-により中断されている)を形成し;

R_7 は、水素、フェニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか、或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル(これは、-O-の1個以上により中断され、そしてこれは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_7 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか;或いは

R_7 は、フェニルスルホニル又は(4-メチルフェニル)スルホニルであり;ここで、 R_1 が4-メチルフェニル又は4-オクチルフェニルの場合、 R_3 はメタンスルホニルではない]

の化合物。

【請求項8】

(a) 酸の作用により硬化する化合物又は酸の作用によりその可溶性が増加する化合物;及び

(b) 請求項7記載の式I b、II b又はIII bの化合物の少なくとも1種を感光性酸ドナ

10

20

30

40

50

ーとして含むことを特徴とする組成物。

【請求項 9】

酸の作用により架橋できる化合物の架橋方法であり、請求項 7 記載の式 I b、II b 及び / 又は III b の化合物を上記の化合物に加え、波長 150 ~ 1500 nm を有する光により像様に、又は全面に照射することを特徴とする方法。

【請求項 10】

表面塗膜、印刷インク、印刷版面、歯科用組成物、カラーフィルター、レジスト又は像記録材料若しくはホログラム像を記録する像記録材料の調製のための、請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規のオキシム誘導体、該化合物を含む化学的に増幅されたフォトレジスト組成物及びその化合物の潜在酸としての使用に関する（それらは、化学線の電磁線及び電子ビームの照射により活性化できる）。

【0002】

【従来の技術】

米国特許第 4,540,598 号に、感光性オキシムスルホナート化合物、例えば 4 - クロロ - 2 - トリフルオロアセトフェノンオキシムベンゼンスルホナートを含む表面塗膜組成物及び慣用の酸 - 硬化樹脂が開示されている。米国特許第 4,736,055 号に、ポジ型フォトレジストの樹脂として使用できるポリマーの調製のための成分として、2,2,2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (4 - ヒドロキシフェニルスルホナート) が記載されている。米国特許第 5,627,011 号及び米国特許第 5,759,740 号に、波長 340 ~ 390 nm、特に水銀 i 線 (365 nm) の照射範囲において、化学的に増幅されたポジ型及びネガ型フォトレジストでの潜在酸触媒として、4 - (4 - トルエン - スルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド及び 4 - (4 - トルエン - スルホニルオキシイミノ) - 3 - チエニルメチルシアニドの使用が記載されている。英国特許第 2,306,958 号に、波長 180 ~ 600 nm、特に 390 nm を超える照射範囲において、ポジ型及びネガ型フォトレジストでの潜在酸ドナーとして、オキシム - スルホナートの使用が報告されている。米国特許第 5,714,625 号に、非芳香族 4 - (アルキルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル及び 4 - (アルキルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンチルアセトニトリルが開示されている。ヨーロッパ特許第 241,423 号に、オキシムスルホナート化合物が、非 - 化学的に増幅されたポジ型レジストで光潜在酸発生剤として約 25 % の濃度で適用されている。Chemical Abstracts, No.97: 144503, 78: 97752, Synthesis (1995), 553 に、フルオロケトキシムスルホナート化合物のいくつか、合成研究のための試験生成物として記載されている。

20

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術において、熱及び化学的に安定であり、そして光により活性化された後、UV 照射、X 線照射又は電子ビームを、種々の酸 - 触媒反応、例えば重縮合反応、酸 - 触媒解重合反応、酸 - 触媒求電子置換反応若しくは酸 - 触媒保護基分離のための触媒として使用できる反応性非 - イオン潜在酸ドナーの必要性が存在する。特に、化学的に増幅されたフォトレジストの分野において、高い安定性と良好な可溶性を有する潜在酸触媒の必要性が存在する。

40

【0004】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、特定のオキシム誘導体（下記に記載されている）が、前述の酸触媒反応のための触媒として特に適切であることが見出されている。本発明の特定の化合物の光吸収スペクトルは、電磁スペクトルを広範囲にわたって調和させることができ、濃色 UV 範

50

囲での適用に特に適している。更に、本発明のオキシム誘導体を含む化学的に増幅されたフォトレジスト組成物は、加工中の高い焼き付け温度においても熱に対して安定し、高度な写真速度 (photospeed) を提供する。

【 0 0 0 5 】

したがって本発明は、

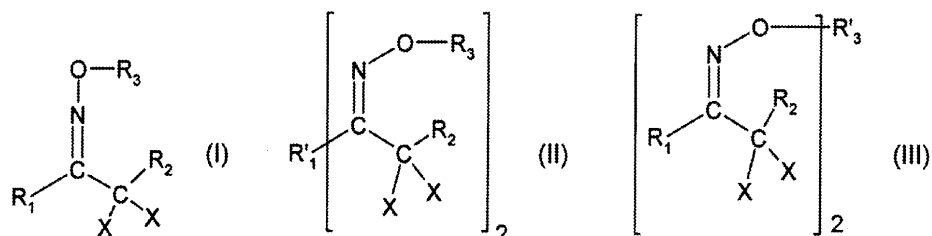
(a) 酸の作用により硬化する化合物又は酸の作用によりその可溶性が増加する化合物 ; 及び

(b) 式 I、II又はIII :

【 0 0 0 6 】

【 化 1 3 】

10



【 0 0 0 7 】

[式中、

20

R_1 は、水素、非置換 $C_1 - C_{12}$ アルキル ; $C_1 - C_{12}$ アルキル (これは、 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルにより置換されている) であるか ; 又は R_1 は $C_3 - C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_8$ ハロアルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_4 - C_8$ シクロアルケニル、 $C_6 - C_{12}$ ビシクロアルケニル、カンホリル ;

フェニル (これは、非置換であるか、又は基 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ - アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 若しくは SO_2R_7 の 1 個以上により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する) であるか ; 或いは

30

R_1 は、ナフチル、アントラシル又はフェナントリル (ここで、基ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 又は SO_2R_7 により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、ナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の更なる置換基又はナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する) であるか ; 或いは

R_1 は、ヘテロアリール基 (これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 若しくは SO_2R_7 により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び / 若しくは R_7 を介して、ヘテロアリール環の更なる置換基又はヘテロアリール環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する) であり

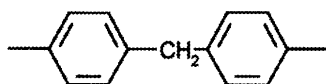
40

ここで、すべての基 R_1 は、水素を除いて、酸の作用により開裂する - O - C - 結合又は - O - Si - 結合を有する基により更に置換されることができ ;

R_1 は、フェニレン、ナフチレン、下記式 :

【 0 0 0 8 】

【 化 1 4 】



【 0 0 0 9 】

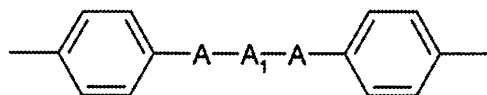
の基、ジフェニレン又はオキシジフェニレン（ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは

R_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は下記式：

【 0 0 1 0 】

【 化 1 5 】

10



【 0 0 1 1 】

の基であり；

A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_4-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-NR_4(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-OSO_2-$ であり；

A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は $C_2 - C_{12}$ アルキレン（これは、 $-O-$ の 1 個以上により中断されている）であり；

20

R_2 は、ハロゲン又は $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルであり；

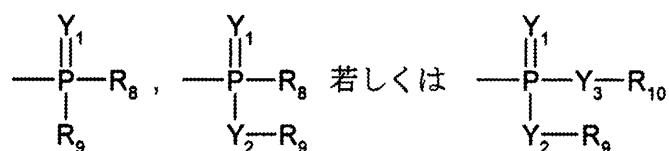
R_3 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニル（ここで、基 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリルスルホニルの基シクロアルキル、フェニル、ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 - C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 OR_4 、 $COOR_7$ 、 $C_1 - C_4$ アルキル - $(OC)O-$ 、 R_7OSO_2- 及び/若しくは $-NR_5R_6$ の 1 個以上により置換されている）であるか；或いは

30

R_3 は、 $C_2 - C_6$ ハロアルカノイル、ハロベンゾイル又は下記式：

【 0 0 1 2 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 1 3 】

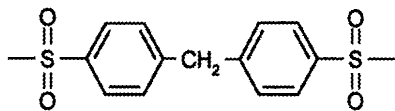
の基であり；

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、互いに独立して、 O 又は S であり；

R_3 は、フェニレンジスルホニル、ナフチレンジスルホニル、下記式：

【 0 0 1 4 】

【 化 1 7 】



【 0 0 1 5 】

の基、ジフェニレンジスルホニル又はオキシジフェニレンジスルホニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは R_3 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキレンジスルホニルであり；

X は、ハロゲンであり；

R_4 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{18}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上により中断され、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、フェニルスルホニル又は（4 - メチルフェニル）スルホニルであり；

R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素又は

$C_1 - C_{18}$ アルキル（これは、非置換であるか、又は OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチル - フェニル）スルホニル及び／若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上により中断され、非置換であるか、又は OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル（これは、非置換であるか又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4 - メチルフェニル）スルホニル及び／若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル（これは、非置換であるか、又はフェニル

10

20

30

40

50

、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、フェニル、ベンゾイル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであるか；或いは

R_5 及び R_6 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、-O-又は-NR₄-により中断されてもよい5員、6員若しくは7員環を形成し；

R_7 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{18}$ アルキル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか；或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル(これは、-O-の1個以上で中断され、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか；或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか；或いは

R_7 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル(これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、NR₅R₆、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4-メチルフェニル)スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている)であるか；或いは

R_7 は、フェニルスルホニル又は(4-メチルフェニル)スルホニルであり；

R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ アルキル(これは、非置換であるか、又はハロゲンにより置換されている)であるか；或いは

R_8 、 R_9 及び R_{10} は、フェニル(これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル若しくはハロゲンにより置換されている)であるか；或いは

R_9 及び R_{10} は、一緒にあって1,2-フェニレン又は $C_2 - C_6$ アルキレン(これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル若しくはハロゲンにより置換されている)である)の化合物の少なくとも1種を感光性酸ドナーとして含む、化学的に増幅されたフォトレジスト組成物に関する。

【0016】

式I、II及びIIIの化合物は、オキシイミノ基の隣の炭素原子の1個にハロゲン原子を少なくとも2個含むことを特徴とする。好ましくは化合物は、オキシイミノ基の隣の炭素原子の1個にハロゲン原子を少なくとも3個含む。

【0017】

$C_1 - C_{18}$ アルキルは、直鎖又は分岐鎖であり、例えば $C_1 - C_8$ -、 $C_1 - C_6$ -又は $C_1 - C_4$ -アルキルである。例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、isoブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル及びオクタデ

10

20

30

40

50

シルであり、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、イソプロピル又はブチルである。 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルキル及び $C_1 - C_4$ アルキルは、同様に直鎖又は分岐鎖であり、例えば炭素原子の適切な数までを有する上記と同義である。例えば $C_1 - C_8$ - 、特に $C_1 - C_6$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキルが興味深く、例えばメチル又はブチルである。 R_1 は、例えば $C_2 - C_{12}$ - 、 $C_4 - C_{12}$ - 、 $C_8 - C_{12}$ - 、 $C_4 - C_8$ - アルキルである。

【0018】

$C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ により1回又は数回中断されている）は、例えば1～5回、例えば1～3回又は1回又は2回、非-連続 $-O-$ により中断されている。したがって、得られた構造単位は、例えば： $-O(CH_2)_2OH$ 、 $-O(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ （ここで、 y は、1～5である）、 $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 又は $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ である。

【0019】

$C_3 - C_{30}$ シクロアルキルは、単環-又は多環式脂肪族環基であり、例えば単環、二環又は三環式脂肪族環基、例えば $C_3 - C_{20}$ - 、 $C_3 - C_{18}$ - 、 $C_3 - C_{12}$ - 、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである。単環式環基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシ又はシクロヘプチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルである。多環式環基の例としては、ペルヒドロアントラシル、ペルヒドロフェナントリル、ペルヒドロナフチル、ペルヒドロフルオレニル、ペルヒドロクリセニル、ペルヒドロピセニル、アダマンチル、ビシクロ〔1.1.1〕ペンチル、ビシクロ〔4.2.2〕デシル、ビシクロ〔2.2.2〕オクチル、ビシクロ〔3.3.2〕デシル、ビシクロ〔4.3.2〕ウンデシル、ビシクロ〔4.3.3〕ドデシル、ビシクロ〔3.3.3〕ウンデシル、ビシクロ〔4.3.1〕デシル、ビシクロ〔4.2.1〕ノニル、ビシクロ〔3.3.1〕ノニル、ビシクロ〔3.2.1〕オクチル等である。また、「スピロ」-シクロアルキル化合物は、本明細書では $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルの定義に含まれ、例えばスピロ〔5.2〕オクチル、スピロ〔5.4〕デシル、スピロ〔5.5〕ウンデシルである。多環式シクロアルキル基（これは、本発明の化合物における各定義の対象である）の更なる例は、ヨーロッパ特許第878,738号、第11頁～12頁（ここで、式（1）～（46）に結合を加わえて「イル」とする）に表示されている。当業者はこの事実を認識している。一般的に、脂環式環基は反復構造単位を形成してよい。

【0020】

$C_2 - C_{12}$ アルケニル基は、モノ-又はポリ不飽和、直鎖又は分岐鎖であり、例えば $C_2 - C_8$ - 、 $C_2 - C_6$ - 若しくは $C_2 - C_4$ アルケニルである。例としては、アリル、メタリル、ビニル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、3-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、5-ヘキセニル又は7-オクテニル、特にアリル又はビニルである。

【0021】

$C_4 - C_8$ シクロアルケニルは、1個以上の二重結合を有してもよく、例えば $C_4 - C_6$ - シクロアルケニル又は $C_6 - C_8$ - シクロアルケニルである。例としては、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル又はシクロオクテニル、特にシクロペンテニル及びシクロヘキセニルであり、好ましくはシクロヘキセニルである。

【0022】

$C_6 - C_{12}$ シクロアルケニルは、二環式アルケニル基（これは、1個以上の二重結合を有し、二重結合は、同じ環に位置するか、又は両方の環に位置するかいずれでもよい）を参照する。数個の二重結合が二環式基に存在する場合、二重結合は、共役であるか又は非-共役であり、好ましくは二重結合は共役である。例としては、ビシクロ〔4.2.4〕ドデカ-3,7-ジエン-5-イル、ビシクロ〔4.2.4〕ドデカ-3-エン-5-イル、ビシクロ〔4.2.4〕ドデカ-4-エン-6-イル、ビシクロ〔4.2.3〕-ノン-3-エン-5-イル、ビシクロ〔4.2.3〕-ノン-4-エン-6-イル、ビシクロ

10

20

30

40

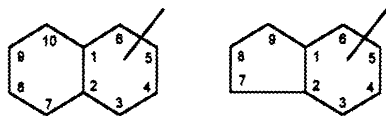
50

〔 4 . 2 . 3 〕 - ノン - 7 - エン - 8 - イル、ビシクロ〔 4 . 2 . 3 〕 - ノン - 8 - エン - 7 - イル

ここで、例としては下記の番号を参照すること：

【 0 0 2 3 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 2 4 】

$C_2 - C_{12}$ アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、例えば $C_2 - C_8 -$ 、 $C_2 - C_6 -$ 若しくは $C_2 - C_4 -$ アルキレンである。例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン及びドデシレンである。好ましくは、 $C_1 - C_8$ アルキレン、特に $C_1 - C_6$ アルキレン、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキレンであり、例えばメチレン又はブチレンである。したがって $C_2 - C_{12}$ アルキレンジスルホニルは、上記のアルキレン基である（両方の「イル」部分はスルホニル基を有する）。例としては、 $-SO_2 - (CH_2CH_2)_z - SO_2 -$ （ここで、 z は、1～6である）であり、例えば、 $-SO_2 - CH_2CH_2 - SO_2 -$ 又は $-SO_2 - CH(CH_3)CH_2 - SO_2 -$ である。

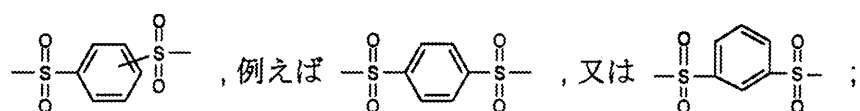
20

【 0 0 2 5 】

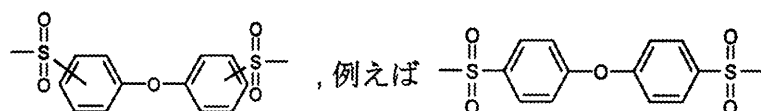
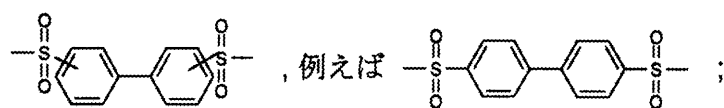
フェニレンジスルホニル、ジフェニレンジスルホニル及びオキシジフェニレンジスルホニルは、また、「イル」部分にスルホニル基を有する。したがって、得られる構造は

【 0 0 2 6 】

【 化 1 9 】



30



【 0 0 2 7 】

である。

40

【 0 0 2 8 】

置換フェニルは、1～5個、例えば1、2又は3個、特に1又は2個の置換基をフェニル環に担持する。置換は、好ましくはフェニル環の4-、3、4-、3、5-又は3、4、5-位置である。基 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニルの基 $C_1 - C_{18}$ アルキルは、直鎖又は分岐鎖であることを意味し、上記の意味を有する。基 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルスルホニルの基 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルは、上記の意味を有する。

【 0 0 2 9 】

基ナフチル、フェナントリル、ヘテロアリール及びアントラシルは、1個以上の基により置換されており、例えばモノ-～ペンタ-置換、例えばモノ-、ジ-又はトリ-置換、特にモノ-又はジ-置換である。

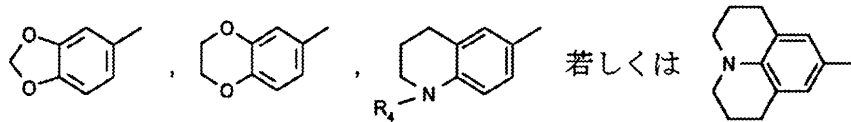
50

【 0 0 3 0 】

R_1 が OR_4 、 NR_5R_6 及び/又は SR_7 により置換され、そして置換基 OR_4 、 NR_5R_6 及び SR_7 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 又は R_7 を介して、フェニル環の他の置換基又はフェニル環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成するフェニル基の場合、例えば次の構造単位が得られる：

【 0 0 3 1 】

【 化 2 0 】



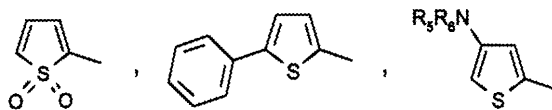
10

【 0 0 3 2 】

本出願において、用語「ヘテロアリール」は、非置換及び置換基を意味し、例えば3 - チエニル、2 - チエニル、

【 0 0 3 3 】

【 化 2 1 】



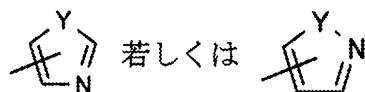
20

【 0 0 3 4 】

(ここで、 R_5 及び R_6 は、上記と同義のもの、チアントレニル、イソベンゾフラニル、キサンテニル、フェノキサンチニル、

【 0 0 3 5 】

【 化 2 2 】



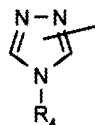
30

【 0 0 3 6 】

(ここで、 Y は、 S 、 O 又は NR_4 である)であり、そして R_4 は、上記と同義である)である。その例としては、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル又はイソキサゾリルである。また、例えばフリル、ピロリル、1, 2, 4 - トリアゾリル、

【 0 0 3 7 】

【 化 2 3 】



40

【 0 0 3 8 】

又は縮合芳香族を有する5員複素環基、例えばベンズイミダゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ベンゾキサゾリル及びベンゾチアゾリルが含まれる。

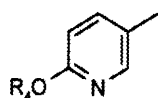
【 0 0 3 9 】

「ヘテロアリール」の他の例としては、ピリジル特に3 - ピリジル、

【 0 0 4 0 】

50

【化 2 4】



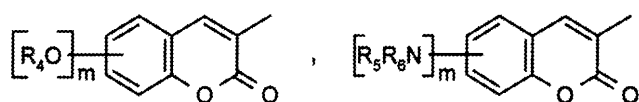
【 0 0 4 1】

(ここで、 R_4 は、上記と同義である)、ピリミジニル、ピラジニル、1, 3, 5 - トリアジニル、2, 4 - , 2, 2 - 若しくは2, 3 - ジアジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、イソキノリル、キノリル、フェノキサジニル又はフェナジニルである。本出願において、用語「ヘテロアリール」は、また、基チオキサンチル、キサンチル、

10

【 0 0 4 2】

【化 2 5】



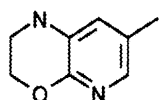
【 0 0 4 3】

(ここで、 m は、0 又は 1 であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、上記と同義である)

20

【 0 0 4 4】

【化 2 6】



【 0 0 4 5】

又はアントラキノニルを意味する。ヘテロアリールは、それぞれ上記に示された置換基を担持してよい。

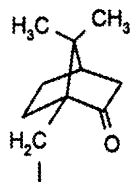
30

【 0 0 4 6】

カンホルル、10 - カンホルルは、カンホルル - 10 - イル、即ち

【 0 0 4 7】

【化 2 7】



40

【 0 0 4 8】

である。

【 0 0 4 9】

C_2 - C_6 アルカノイルは、例えばアセチル、プロピオニル、ブタノイル又はヘキサノイル、特にアセチルである。

【 0 0 5 0】

C_1 - C_4 アルコキシは、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ及びブトキシであり、また、2 個以上の炭素原子を有するアルコキシ基のアルキル基は、分岐であることが可能である。

50

【 0 0 5 1 】

C₁ - C₄アルキルチオは、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ及びブチルチオであり、また、2個以上の炭素原子を有するアルキルチオ基のアルキル基は、分岐であることが可能である。

【 0 0 5 2 】

C₂ - C₆アルコキシカルボニルは、(C₁ - C₅アルキル) - O - C(=O) - (ここで、C₁ - C₅アルキルは、炭素原子の適切な数までを有する上記と同義である)である。例としては、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、ブトキシカルボニル又はペンチルオキシカルボニルであり、また、2個以上の炭素原子を有するアルコキシ基のアルキル基は、分岐であることが可能である

10

【 0 0 5 3 】

C₁ - C₁₀ハロアルキル及びC₁ - C₄ハロアルキルは、ハロゲンによりモノ - 又はポリ - 置換されているC₁ - C₁₀ - 及びC₁ - C₄ - アルキル(C₁ - C₁₀ - 及びC₁ - C₄ - アルキルは、例えば上記と同義である)である。例えば、1 ~ 3個又は1若しくは2個のハロゲン置換基がアルキル基に存在する。例としては、クロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル又は2 - プロモプロピル、特にトリフルオロメチル又はトリクロロメチルである。好ましくはC₁ - C₁₀フルオロアルキルである。

【 0 0 5 4 】

C₂ - C₆ハロアルカノイルは、(C₁ - C₅ハロアルキル) - C(=O) - (ここで、C₁ - C₅ハロアルキルは、炭素原子の適切な数までを有する上記と同義である)である。例としては、クロロアセチル、トリクロロアセチル、トリフルオロアセチル、ペンタフルオロプロピオニル、ペルフルオロオクタノイル又は2 - プロモプロピオニル、特にトリフルオロアセチル又はトリクロロアセチルである。

20

【 0 0 5 5 】

ハロベンゾイルは、ハロゲン及び/又はC₁ - C₄ハロアルキル(C₁ - C₄ - ハロアルキルは、上記と同義である)によりモノ - 又はポリ - 置換されているベンゾイルである。例としては、ペンタフルオロベンゾイル、トリクロロベンゾイル、トリフルオロメチルベンゾイル、特にペンタフルオロベンゾイルである。

【 0 0 5 6 】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特に塩素又はフッ素、好ましくはフッ素である。

30

【 0 0 5 7 】

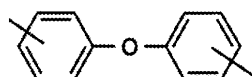
フェニル - C₁ - C₃アルキルは、例えばベンジル、2 - フェニルエチル、3 - フェニルプロピル、 - メチルベンジル又は , - ジメチルベンジル、特にベンジルである。

【 0 0 5 8 】

オキシジフェニレンは、

【 0 0 5 9 】

【 化 2 8 】



40

【 0 0 6 0 】

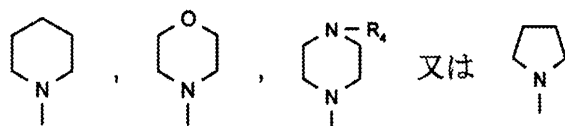
である。

【 0 0 6 1 】

R₅及びR₆は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、- O - 又は - NR₄ - により中断されてよい、5員、6員若しくは7員環形成し、例えば次の構造が得られる：

【 0 0 6 2 】

【 化 2 9 】



【 0 0 6 3 】

$C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルスルホニルの定義は、対応する基 $C_1 - C_{18}$ アルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキル、カンホリル及び $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルを参照し、上記に詳細に記載されているようにスルホニル基 ($-SO_2-$) に結合している。したがって、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリルスルホニルもまた、スルホニル基に結合している対応する基を参照する。 R_3 は、例えば $C_2 - C_{18}-$ 、 $C_4 - C_{12}-$ 、 $C_6 - C_{18}-$ 、 $C_4 - C_{10}-$ アルキルスルホニルである。

10

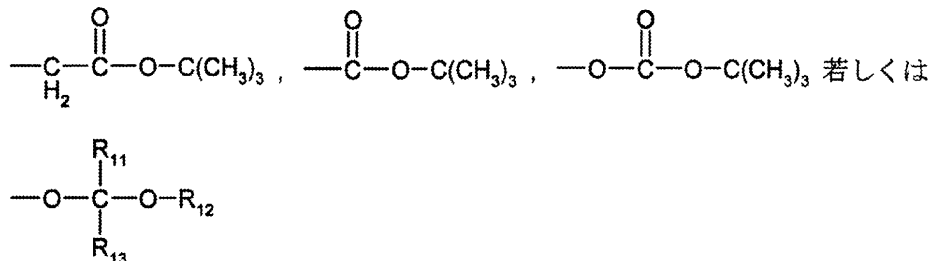
【 0 0 6 4 】

酸の作用により開裂する $-O-C-$ 結合又は $-O-Si-$ 結合を有する基及び基 R_1 の置換基である基は、酸の作用の後にアルカリ現像液で式 I、II 若しくは III 又は I b、II b 若しくは III b (式 I b、II b 及び III b は下記に示されている) の化合物の可溶性を増加させる酸により開裂し得る基である。この効果は、例えば米国特許第 4,883,740 号に記載されている。基 R_1 の置換基として適切な基の例としては、例えば既知のオルトエステル類、トリチル及びベンジル基、カルボン酸の tert - ブチルエステル類、フェノールの tert - ブチルカルボナート類又はフェノールのシリルエーテル類、例えば $-OSi(C_2H_5)_3$ 、

20

【 0 0 6 5 】

【 化 3 0 】



30

【 0 0 6 6 】

(ここで、 R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルであるか、又は R_{11} 及び R_{12} は一緒になって $C_2 - C_5$ アルキレンであり、 R_{13} は、非置換若しくはハロゲン - 置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、非置換若しくはハロゲン - 置換 $C_3 - C_8$ シクロアルキル又はフェニル - $C_1 - C_3$ - アルキルであるか、或いは R_{11} 及び R_{12} が一緒になって $C_2 - C_5$ アルキレンではない場合、 R_{13} 及び R_{12} は一緒になって $C_2 - C_5$ アルキレン (これは、 $-O-$ 原子又は $-S-$ 原子により中断されてよい) であってよい) である。

40

【 0 0 6 7 】

請求項における用語「及び / 又は (若しくは)」若しくは「(若しくは) 又は / 及び」は、定義された別のもの (置換基) のみだけでなく、数個の定義された別のもの (置換基) が一緒になって、即ち異なる別のもの (置換基) の混合物が存在してよいことが表現されていることを意味する。

【 0 0 6 8 】

用語「少なくとも」は、1 個又は 1 個以上、例えば 1 個又は 2 個又は 3 個、好ましくは 1 個又は 2 個を定義することを意味する。

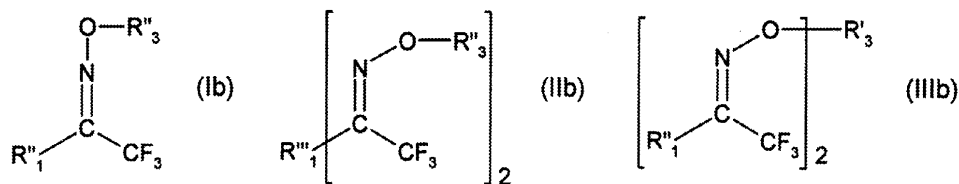
【 0 0 6 9 】

50

本発明は、また、式 I b、II b 又は III b :

【 0 0 7 0 】

【 化 3 1 】



10

【 0 0 7 1 】

〔 式中、

R₁ は、フェニル（これは、非置換であるか、又は C₁ - C₁₂ アルキル、フェニル - C₁ - C₃ - アルキル、C₁ - C₄ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇ 及び / 若しくは SO₂R₇ により置換されており、場合により置換基 OR₄、SR₇ 及び NR₅R₆ は、基 R₄、R₅、R₆ 及び / 若しくは R₇ を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であるか；或いは

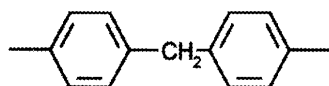
R₁ は、ナフチル、アントラシル又はフェナントリル（これらは、それぞれ非置換であるか、又は C₁ - C₆ アルキル、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇ 及び / 若しくは SO₂R₇ により置換されており、場合により置換基 OR₄、SR₇ 及び NR₅R₆ は、基 R₄、R₅、R₆ 及び / 若しくは R₇ を介して、フェニル環の更なる置換基又はナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であるか；或いは

R₁ は、ヘテロアリール基（これは、非置換であるか、又は C₁ - C₆ アルキル、フェニル、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₇ 及び / 若しくは SO₂R₇ により置換されており、場合により置換基 OR₄、SR₇ 及び NR₅R₆ は、基 R₄、R₅、R₆ 及び / 若しくは R₇ を介して、ヘテロアリール環の更なる置換基又はヘテロアリール環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）であり；

R₁ は、フェニレン、ナフチレン、下記式：

【 0 0 7 2 】

【 化 3 2 】



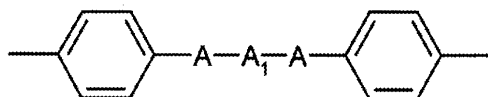
【 0 0 7 3 】

の基、ジフェニレン又はオキシジフェニレン（ここで、これらの基は非置換であるか、又は C₁ - C₁₂ アルキルにより置換されている）であるか；或いは

R₁ は、下記式：

【 0 0 7 4 】

【 化 3 3 】



【 0 0 7 5 】

の基であり；

A は、- O -、- S -、- NR₄ -、- O (CO) -、- S (CO) -、- NR₄ (CO) -、- SO -、- SO₂ - 又は - O SO₂ - であり；

50

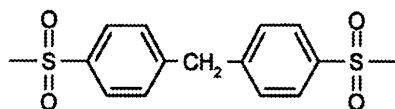
A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレン又は $C_2 - C_{12}$ アルキレン（これは、 $-O-$ の1個以上により中断されている）であり；

R_3 は、 $C_1 - C_{16}$ アルキルスルホニル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、ナフチルスルホニル、トリメチルフェニルスルホニル；又はフェニルスルホニル（これは、 $C_2 - C_{16}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル及び/若しくはハロゲンの1個以上により置換されている）であり；

R_3 は、フェニレンジスルホニル、ナフチレンジスルホニル、下記式：

【0076】

【化34】



10

【0077】

の基、ジフェニレンジスルホニル又はオキシジフェニレンジスルホニル（ここで、これらの基は非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；或いは R_3 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキレンジスルホニルであり；

R_4 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

20

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上により中断され、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

30

R_4 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、フェニルスルホニル又は（4-メチルフェニル）スルホニルであり；

40

R_5 及び R_6 は、互いに独立して水素又は

$C_1 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又は OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上により中断され、非置換であるか、又は OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4

50

- メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_1 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか; 或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル (これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか; 或いは

R_5 及び R_6 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル (これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、フェニルアミノ、フェニルアミノカルボニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか、或いは R_5 及び R_6 は、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニルであるか; 或いは

R_5 及び R_6 は、フェニル、ベンゾイル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニルであるか; 或いは

R_5 及び R_6 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、5員、6員又は7員環 (それは、場合により - O - 若しくは - NR_4 - により中断される) を形成し;

R_7 は、水素、フェニル、

$C_1 - C_{12}$ アルキル (これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか、或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル (これは、- O - の1個以上により中断され、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか; 或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルカノイル (これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか; 或いは

R_7 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル (これは、非置換であるか、又はフェニル、OH、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシ、フェノキシカルボニル、フェニルチオ、フェニルチオカルボニル、 NR_5R_6 、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル) スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか; 或いは

R_7 は、フェニルスルホニル又は(4 - メチルフェニル) スルホニルである;

(ここで、 R_1 が4 - メチルフェニル又は4 - オクチルフェニルの場合、 R_3 はメタンスルホニルではない)

の新規化合物に関する。

【0078】

オキシム誘導体 (式 I、I b、II、II b、III 及び III b) は、一般的に、文献に記載された方法により調製でき、例えば式 X 又は XI の適切な遊離オキシム (R_3 及び $R_3 = H$) を、式 XV、XVI 又は XVII の所望の (例えばスルホン) 酸ハロゲン化物 (例えば R_3Cl 若しくは $Cl - R_3 - Cl$) と反応させる。

【0079】

10

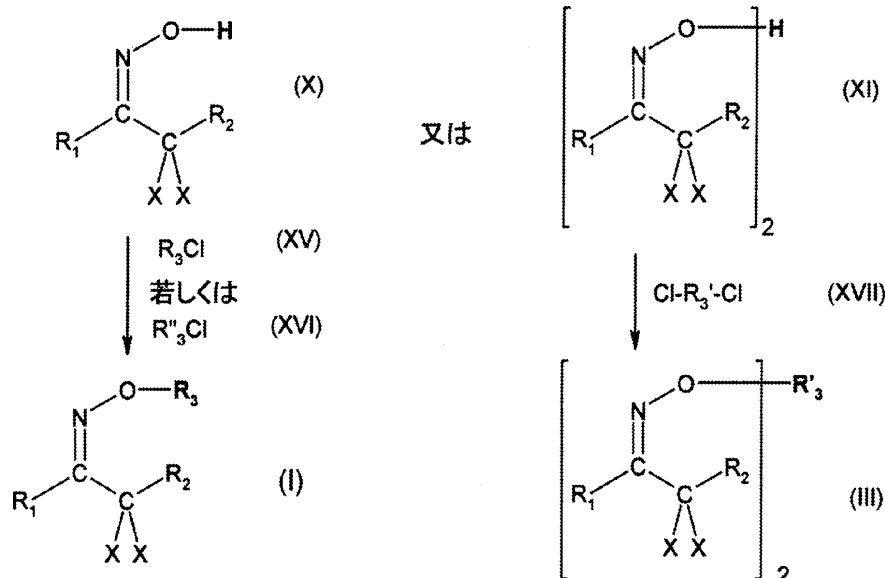
20

30

40

50

【化 3 5】



10

【0080】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_3' 及び X は、上記と同義である。これらの反応は、通常、不活性溶媒、例えばトルエン、テトラヒドロフラン (THF) 又はジメチルホルムアミド (DMF) 中に塩基、例えば第三級アミン (例、トリエチルアミン) の存在下で行われるか、又はオキシムの塩と所望の酸塩化物とを反応させて行う。これらの方法は、例えばヨーロッパ特許第 4 8 , 6 1 5 号に開示されている。オキシムのナトリウム塩は、例えば問題のオキシムを、ナトリウムアルコールとジメチルホルムアミド中で反応させて得ることができる。このような反応は、当業者にはよく知られており、一般的に、 $-15 \sim +50$ 、好ましくは $0 \sim 20$ の範囲の温度で行われる。

20

【0081】

出発物質として必要なオキシムは、標準的な化学教本 (例えば J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992) 又は専門的な研究論文、例えば S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Press) に記載された種々の方法により得ることができる。最も都合のよい方法の 1 つは、例えばケトン類とヒドロキシルアミン又はその塩とをエタノール若しくは水性エタノールのような極性溶媒で反応させることである。この場合、酢酸ナトリウムのような塩基を加えて、反応混合物の pH を調整する。反応速度が pH 依存であることはよく知られており、塩基は反応の始まりに又は間に連続して加える。ピリジンのような塩基性溶媒も、塩基及び / 又は溶媒若しくは補助溶媒として使用できる。反応温度は、一般的に混合物の還流温度であり、通常 $60 \sim 120$ である。他の都合のよいオキシムの合成は、「活性」メチレン基を亜硝酸又は亜硝酸アルキルによりニトロソ化することである。アルカリ性の条件は、Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 19 9 and 840 に記載されており、酸性の条件は、Organic Synthesis coll. vol V, pp 32 and 373, coll. vol. III, pp 191 and 513, coll. vol. II, pp. 202, 204 and 363 に記載されており、両方は本発明の化合物のための出発物質として使用されるオキシムの調製のために適切である。亜硝酸は、通常、亜硝酸ナトリウムから発生させる。亜硝酸アルキルは、例えば亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、亜硝酸イソプロピル、亜硝酸ブチル、亜硝酸イソアミルである。

30

40

【0082】

記載された合成は、式 I、II 及び III 又は式 I b、II b 及び III b の化合物の異性体の形成の結果として得ることができる。オキシイミノ基の二重結合は、syn (cis、Z) 及び anti (trans、E) の両方の形状、又は 2 個の幾何学異性体の混合物として存在することができ

50

る。本発明では、個別の幾何異性体及び２個の幾何異性体のどのような混合物も使用できる。したがって、本発明は、また、式Ⅰ、Ⅱ及びⅢの化合物又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の異性体の混合物に関する。

【００８３】

式Ⅰ、Ⅱ及びⅢ又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の個別の幾何異性体（Ｚ及びＥ形態）及び２個の幾何異性体のどのような混合物も使用できるが、式Ⅰ、Ⅱ及びⅢ又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の特定の配座（仮にＺ形態とする）が、他の配座（仮にＥ形態とする）と比べて熱に対してより安定であることが見出されている。したがって、本発明の化合物の好ましい使用は、式Ⅰ、Ⅱ及びⅢ又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の単独で熱に対してより安定した異性体（仮にＺ形態とする）の使用である。

10

【００８４】

出発物質として必要なオキシムの合成を、異性体の混合物の形成の結果として得ることができる。驚くべきことに、出発物質として必要なオキシムの異性体の混合物を酸で処理すると、単一異性体形態（仮にＺ形態とする）に変換することが見出されている。出発物質としてこれらの単一異性体形態（Ｚ形態）のオキシムを使用すると、式Ⅰ、Ⅱ及びⅢ又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の熱に対して更に安定な単一異性体を得られる。したがって、本発明は、また、式Ⅰ、Ⅱ及びⅢ又は式Ⅰb、Ⅱb及びⅢbの化合物の熱に対してより安定な異性体の合成方法に関し、１）オキシムの対応する異性体混合物を酸で処理して、単一異性体形態に変換する反応、及び２）単一異性体形態のオキシムと所望の酸ハロゲン化物との反応である。

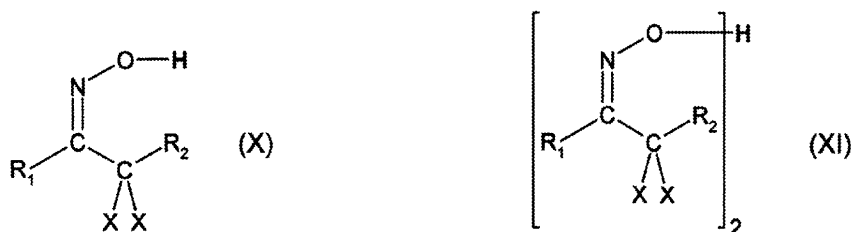
20

【００８５】

したがって本発明の主題は、（１）従来の方法で得た、式Ⅹ又はⅩⅠ：

【００８６】

【化３６】



30

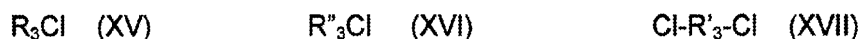
【００８７】

（式中、 R_1 、 R_2 及び X は、上記と同義である）の対応する遊離オキシム化合物の異性体混合物を酸により処理する；

（２）このように調製した単一異性オキシム化合物を、式ⅩⅤ、ⅩⅥ又はⅩⅦ：

【００８８】

【化３７】



40

【００８９】

（式中、

R_3 及び R'_3 は、上記と同義であり、 R_3 は、下記と同義である）の対応する酸ハロゲン化物と反応させる；

ことによる、式Ⅰ、Ⅱ又はⅢのオキシムエステル化合物或いは式Ⅰb、Ⅱb又はⅢbのオキシムエステル化合物の熱安定異性体の特定の調製方法である。

【００９０】

オキシムの異性体混合物の所望の単一異性体への変換反応は、通常、不活性溶媒、例えば

50

塩化メチレン、酢酸エチル、トルエン、テトラヒドロフラン又はジメチルホルムアミドの中で酸、例えば塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸又はトリフルオロメタンスルホン酸の存在下に行われる。そのような反応は、通常、 $-15 \sim +120$ 、好ましくは $0 \sim 80$ 、更に好ましくは $5 \sim 40$ の範囲の温度で行われる。化合物は、当業者に既知の方法で分離され、例えば蒸留、結晶化、クロマトグラフィーである。式X又はXIのオキシム化合物を出発物質として得る従来の方法の例は、上記で述べられている。

【0091】

興味深いのは、式I b、II b及びIII b〔式中、

R_1 は、水素、非置換 $C_2 - C_{12}$ アルキル； $C_1 - C_{12}$ アルキル（これは、 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルにより置換されている）であるか；或いは R_1 は、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_4 - C_8$ シクロアルケニル、 $C_6 - C_{12}$ ビシクロアルケニル又はカンホリルであるか、或いは R_1 は、フェニル（これは、基 $C_{10} - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、塩素、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 及び/若しくは $-S-$ フェニルの1個以上により置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び/若しくは R_7 を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であるか；或いは

R_1 は、2-ナフチル、アントラシル又はフェナントリル（ここで、基2-ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 及び/若しくは $-S-$ フェニルにより置換されており、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び/若しくは R_7 を介して、ナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の更なる置換基又はナフチル、アントラシル若しくはフェナントリル環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であるか；或いは

R_1 は、ヘテロアリール基（これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 及び/若しくは $-S-$ フェニルにより置換されているか、場合により置換基 OR_4 、 SR_7 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 、 R_6 及び/若しくは R_7 を介して、ヘテロアリール環の更なる置換基又はヘテロアリール環の炭素原子の1個と5員若しくは6員環を形成する）であり；

ここで、すべての基 R_1 は、水素を除いて、酸の作用により開裂する $-O-C-$ 結合又は $-O-Si-$ 結合を有する基により更に置換されることができ；

R_4 は、フェニル、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であるか；或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上により中断され、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、（4-メチルフェニル）スルホニル及び/若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている）であり；

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、非置換であるか、又は OH 及び/若しくは $C_1 - C_4$ アルコキシにより置換されている）であるか；或いは

R_7 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル（これは、 $-O-$ の1個以上で中断され、非置換であるか、又は OH 及び/若しくは $C_1 - C_4$ アルコキシにより置換されている）であり；そして他の基はすべて上記と同義である〕の化合物である。

【0092】

興味深いのは、式I b、II b及びIII b〔式中、

R_3 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニル（ここで、基 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリ

ルスルホニルの基シクロアルキル、ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 - C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 OR_4 、 $COOR_7$ 、 $C_1 - C_4$ アルキル - $(OC)O -$ 、 $R_7OSO_2 -$ 及び / 若しくは $-NR_5R_6$ の 1 個以上により置換されている) であるか ;
或いは

R_3 は、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_2 - C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 OR_4 、 $COOR_7$ 、 $R_7OSO_2 -$ 及び / 若しくは $-NR_5R_6$ の 1 個以上により置換されているフェニルであるか ; 或いは

R_3 は、 $C_2 - C_6$ ハロアルカノイル又はハロベンゾイルであり ;

R_4 は、フェニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキル (これは、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル)スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であるか ; 或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{12}$ アルキル (これは、 $-O -$ の 1 個以上により中断され、非置換であるか、又はフェニル、 OH 、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、(4 - メチルフェニル)スルホニル及び / 若しくは $C_2 - C_6$ アルカノイルにより置換されている) であり ; そして

他の基はすべて上記と同義である) の化合物である。

【0093】

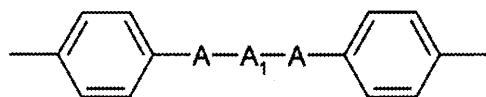
特に興味深いのは、式 I、I b、II、II b、III 又は III b (式中、

R_1 は、フェニル (これは、非置換であるか、又は基 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェニル - $C_1 - C_3$ - アルキル、ハロゲン、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_7 及び / 若しくは SO_2R_7 の 1 個以上により置換されているか、場合により置換基 OR_4 は、基 R_4 を介して 6 員環を形成するか ; 或いは R_1 は、ナフチル又はチエニルであり ;

R_1 は、下記式 :

【0094】

【化38】



【0095】

の基であり ;

A は、 $-O -$ 又は $-S -$ であり ;

A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレンであり ;

R_2 は、ハロゲン又は $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルであり ;

R_3 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル (ここで、基フェニルスルホニルの基フェニルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_{16}$ アルキル若しくは OR_4 により置換されている) であり ;

R_3 は、フェニレンジルスルホニルであり ;

X は、フルオロであり ;

R_4 は、フェニル、 $C_1 - C_{18}$ アルキル (これは、非置換であるか、又は $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニルにより置換されている) であるか ; 或いは

R_4 は、 $C_2 - C_{18}$ アルキル (これは、 $-O -$ の 1 個以上により中断され、フェニルにより置換されている) であり ;

R_5 及び R_6 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルであり ;

R_7 は、フェニル又は $C_1 - C_{18}$ アルキルである) の化合物である。

【0096】

好ましいのは、式 I、I b、II、II b、III又はIII b〔式中、
 R_1 は、フェニル（これは、非置換であるか、又は基 $C_1 - C_{12}$ アルキル、ハロゲン、 OR_4 若しくは SR_7 の 1 個以上により置換されている）であり；
 R_2 は、フルオロ又は $C_1 - C_6$ フルオロアルキルであり；
 R_3 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルホニル、カンホル - 10 - イルスルホニル、ナフチルスルホニル、フェニルスルホニル（ここで、この基の基フェニルは、非置換であるか、又は $C_1 - C_{16}$ アルキル若しくは OR_4 の 1 個以上により置換されている）であり；
 X は、フッ素であり；
 R_4 は、 $C_1 - C_4$ アルキルであり；
 R_7 は、 $C_1 - C_4$ アルキルであり；
 i) R_1 が、フェニル、4 - メチルフェニル、（メチルチオ）フェニルであり、 R_2 及び X の両方が、フッ素の場合、そのとき R_3 は、4 - メチルフェニルスルホニルではなく；
 ii) R_1 が、4 - メチルフェニル又は 4 - オクチルフェニルであり、 R_2 及び X の両方が、フッ素の場合、そのとき R_3 は、4 - メチルスルホニルではなく；
 iii) R_1 が、フェニル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - クロロフェニル、トリフルオロメチル又はシクロヘキシルであり、 R_2 及び X の両方が、フッ素の場合、そのとき R_3 は、フェニルスルホニルではなく；
 vi) R_1 が、フェニルであり、 R_2 が、ペンタフルオロエチルであり、 X が、フッ素の場合、そのとき R_3 は、フェニルスルホニルではない〕の化合物である。

【0097】

特に好ましいのは、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニル - エタノンオキシム - O - (2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (メチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニル - ブタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - 10 - カンホルルスルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニル) スルホナート；2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチル) スルホナ

ート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノン オキシム - O - (2 -
 ナフチル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (フェニル) - エタノンオキ
 シム - O - (2，4，6 - トリメチルフェニル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオ
 ロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホ
 ナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム -
 O - メチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エ
 タノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ -
 1 - (2，4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (1 - ナフチル)スルホナ
 ート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (2，4 - ジメチルフェニル) - エタノンオキシ
 ム - O - (2 - ナフチル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (2，4，6
 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート；
 2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (2，4，6 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシ
 ム - O - (1 - ナフチル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (2，4，6
 - トリメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチル)スルホナート；2，
 2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチル
 スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エタノン
 オキシム - O - メチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (3，4 - ジメト
 キシフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオ
 ロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - メチルフェニル)ス
 ルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキ
 シム - O - (4 - メトキシフェニル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4
 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - ドデシルフェニル)スルホナ
 ート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - エタノンオキシム - O
 - オクチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル)
 - エタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニル)スルホナート；2，2，2 - トリフ
 ルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (4 - ドデシルフェ
 ニル)スルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チオメチルフェニル) - エ
 タノンオキシム - O - オクチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - チ
 オメチルフェニル) - エタノンオキシム - O - (2 - ナフチル)スルホナート；2，2，
 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) - エタノンオキシム - O - メチルスルホ
 ナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) - エタノンオキシム -
 O - フェニルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - (4 - クロロフェニル) -
 エタノンオキシム - O - フェニルスルホナート；2，2，3，3，4，4，4 - ヘプタフ
 ルオロ - 1 - (フェニル) - ブタノンオキシム - O - (10 - カンホリル)スルホナート
 ；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホナ
 ート；2，2，2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - メチルスルホ
 ナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム -
 O - メチルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (フェニル - 1，4 -
 ジオキサ - ブト - 1 - イル)フェニル] - エタノンオキシム - O - メチルスルホナ
 ート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスルホ
 ナート；2，2，2 - トリフルオロ - 2 - ナフチル - エタノンオキシム - O - プロピルスルホ
 ナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルフェニル] - エタノンオキシム
 - O - プロピルスルホナート；2，2，2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニル
 フェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート；1，3 - ビス[1 - (4 -
 フェノキシフェニル) - 2，2，2 - トリフルオロエタノンオキシム - O - スルホニル]
 フェニル；

【0098】

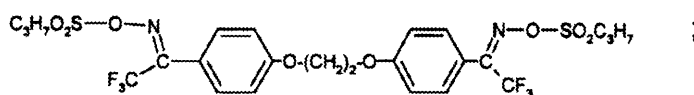
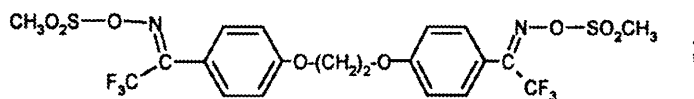
【化39】

10

20

30

40



【 0 0 9 9 】

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルスルホニルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メチルカルボニルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [6 H, 7 H - 5, 8 - ジオキソナフト - 2 - イル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - メトキシカルボニルメトキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - (メトキシカルボニル) - (4 - アミノ - 1 - オキサ - ペンタ - 1 - イル) - フェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [3, 5 - ジメチル - 4 - エトキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [4 - ベンジルオキシフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [2 - チオフェニル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナート ; 及び 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - [1 - ジオキサ - チオフェン - 2 - イル] - エタノンオキシム - O - プロピルスルホナートである。

【 0 1 0 0 】

明らかに、メチルスルホニル、メトキシ、エトキシ又はメチルカルボニル基は、また、他のより長い鎖のアルキルスルホニル、アルコキシ又はアルキルカルボニル基により交換され得る。また、オキシム - O - アルキルスルホナート基のメチル又はプロピル基は、他のアルキル基により容易に交換され得る。

【 0 1 0 1 】

式 I、II 又は III の化合物は、フォトレジストの感光性酸ドナーとして使用できる。レジスト系は、現像工程の後、式 I、II 又は III の化合物を含む系を像様に照射して調製できる。

【 0 1 0 2 】

化学的に増幅されたフォトレジストは、照射感受性成分が、レジストの少なくとも一つの酸 - 感受性成分の化学反応を引き続いて触媒する酸の触媒量を提供する、レジスト組成物であると理解されている。その結果として、可溶性の差が、レジストの照射領域と非照射領域の間に誘導される。このプロセスの触媒的性質のために、1 個の酸分子が、二次反応により閉じ込められるか破壊されない限り、反応性ポリマーマトリックスを通して拡散しながら、1 つの反応部位から次の反応部位へと複数の部位での反応を引き起こす。したがって、レジストの照射領域と非照射領域の間の可溶性に大きな差を誘導するために、低い酸濃度で十分である。そのため低い濃度の潜在酸化合物のみが必要である。その結果、光学像形成における曝露波長で高いコントラスト及び高い透明度のレジストを配合でき、それから、次に高度の感光性をもつ急勾配で垂直の画像輪郭を調製する。しかし、この触媒プロセスの結果として、潜在酸触媒は、レジストの保管又はプロセスの間に酸を発生させないために（これはほとんどの場合、後曝露焼き付け工程により触媒反応を開始するか完了させることが必要であり、これは可溶性の差を引き起こす）、化学的及び熱に対して非常に安定である（照射を受けない限り）必要がある。また、マイクロエレクトロニクス製造プロセスでのこれらのレジストの適用を妨害するどのような粒子の発生も回避するために、液体レジスト配合物及び固形レジスト膜で潜在触媒が、良好な可溶性を有することも

10

20

30

40

50

必要である。

【0103】

それに対して、化学的増幅機構に基づかないポジ型レジスト材料は、高濃度の潜在酸を含有しなければならず、それは、曝露下での潜在酸から発生する酸濃度のみが、アルカリ現像液中で曝露領域の可溶性を増加することに寄与するからである。低い酸濃度はこのようなレジストの溶解速度の変化に僅かな影響しか与えず、反応は典型的には後曝露焼き付けなしに続行されるため、潜在酸の化学的及び熱安定性に関する要件は、化学的に増幅されたポジ型レジストのものより厳しくない。また、これらのレジストは、曝露領域においてアルカリ現像液の中で十分な可溶性を達成するに足る酸を発生させるために、更に多量の曝露を必要とし、相対的に低い光学的透明度（高濃度の潜在酸の必要性のため）とし、したがって解像度及び傾斜像を低くする。したがって、非 - 化学的増幅技術に基づくレジスト組成物は、化学的に増幅されたレジストと比較すると感光性、解像度及び像品質において劣っている。

10

【0104】

上記から、潜在触媒の化学的及び熱安定性は、化学的に増幅されたレジストにとって必須であり、異なる酸拡散要件、酸度要件並びに熱及び化学的安定性要件のために、非 - 化学的に増幅されたレジストで作用できる潜在酸は、必ずしも化学的に増幅されたレジストに適用できないことが明らかである。

【0105】

式 I、II 及び III

20

〔式中、 R_1 は、フェニル（これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_4 、 SR_7 、 $-S-$ フェニル、ハロゲン及び / 若しくは NR_5R_6 により置換されており、場合により置換基 OR_4 及び NR_5R_6 は、基 R_4 、 R_5 及び / 若しくは R_6 を介して、フェニル環の更なる置換基又はフェニル環の炭素原子の 1 個と 5 員若しくは 6 員環を形成する）である〕の化合物である、フォトレジスト組成物が好ましい。

【0106】

他の興味深いフォトレジスト組成物は、式 I、II 及び III

〔式中、 R_3 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルスルホニル、フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、 $C_1 - C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル又はフェナントリルスルホニル（ここで、基フェニル - $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニル及びフェナントリルスルホニルの基フェニル、ナフチル、アントラシル及びフェナントリルは、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_1 - C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 OR_4 、 $COOR_7$ 、 $C_1 - C_4$ アルキル - $OCO-$ 、 R_7OSO_2- 及び / 若しくは $-NR_5R_6$ の 1 個以上により置換されている）である〕の化合物のものである。

30

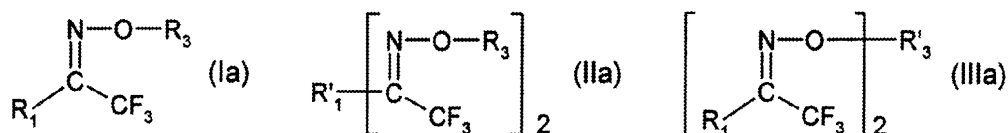
【0107】

本発明の化学的に増幅された好ましいフォトレジスト組成物は、式 I、II 及び III（式中、 X 及び R_2 は共にフッ素である）の化合物を含むものである。そのような化合物には、式 Ia、IIa 及び IIIa：

40

【0108】

【化 40】



【0109】

50

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、上記と同義である)の化合物が参照されている。

【0110】

特に好ましいものは、式Ia〔式中、

R_1 は、非置フェニルであるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ若しくはハロゲンにより1回以上置換されているフェニルであり；

R_3 は、 $C_1 - C_{16}$ アルキルスルホニル、 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、ナフチルスルホニル又はフェニルスルホニルである；(ここで、これらの基は、非置換であるか、又は $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 NO_2 若しくはハロゲンにより置換されている)〕の化合物の少なくとも1個を含む化学的に増幅されたフォトレジストである。

10

【0111】

本発明の他の好ましい組成物において、基 R_1 は、水素を除いて、酸の作用により開裂する-O-C-結合又は-O-Si-結合を有する基により置換されている。

【0112】

レジストの照射の間又は照射後で、レジスト材料の酸-触媒反応の結果として起こる照射部分と非-照射部分との間のレジスト可溶性の差は、更なる構成成分がレジスト存在することに依存して、2種類であり得る。本発明の組成物が、照射後に現像液中の組成物の可溶性を増加させる成分を含む場合、レジストはポジ型である。したがって、本発明は、化学的に増幅されたポジ型フォトレジストに関する。

20

【0113】

他方、配合物の成分が、照射後の組成物の可溶性を減少する場合、レジストはネガ型である。したがって、本発明は、また、化学的に増幅されたネガ型フォトレジストに関する。

【0114】

モノマー又はポリマー化合物(非曝露領域において、レジスト配合物に付加的に存在するアルカリ可溶性結合樹脂の溶解速度を減少し、非曝露領域において実質的にアルカリ-不溶性であり、そのためアルカリ性溶液での現像の後レジスト膜は非曝露領域に残存するが、その反応生成物がアルカリ現像液で可溶になるように、酸の存在下で開裂するか又は再配置され得る)は、以下溶解阻害剤という。

【0115】

本発明は、特別な実施態様として、

(a1)酸-不安定基(酸の存在下に分解し、曝露領域において水性アルカリ現像溶液でのレジスト膜の可溶性を増加させる)を有するポリマーの少なくとも1種及び

(b)式I、II又はIIIの化合物の少なくとも1種を含む、化学的に増幅されたポジ型アルカリ-現像性フォトレジスト組成物を含む。

30

【0116】

本発明の更なる実施態様としては、

(a2)酸-不安定基(酸の存在下に分解し、水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる)を有するモノマー又はオリゴマー溶解阻害剤の少なくとも1種及びアルカリ-可溶性ポリマーの少なくとも1種並びに

(b)式I、II又はIIIの化合物の少なくとも1種を含む、化学的に増幅されたポジ型アルカリ-現像性フォトレジスト組成物である。

40

【0117】

本発明の他の特別な実施態様は、

(a1)酸不安定基(酸の存在下に分解し、曝露領域において水性アルカリ現像溶液での可溶性を増加させる)を有するポリマーの少なくとも1種；

(a2)酸不安定基(酸の存在下に分解し、曝露領域においてアルカリ可溶性を増加させる)を有するモノマー又はオリゴマー溶解阻害剤；

(a3)非曝露領域におけるレジスト膜がアルカリ現像液で実質的に不溶であることを保つ濃度のアルカリ-可溶性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物；及び

50

(b) 式 I、II 又は III の化合物の少なくとも 1 種を含む、
化学的に増幅されたポジ型アルカリ - 現像性フォトレジスト組成物である。

【0118】

したがって、本発明は、

(a1) 酸 - 不安定基 (酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液での可溶性を増加させる) を有するポリマーの少なくとも 1 種 ; 及び / 又は

(a2) 酸 - 不安定基 (酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる) を有するモノマー又はオリゴマー - 溶解阻害剤の少なくとも 1 種 ; 及び / 又は

(a3) アルカリ - 可溶性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の少なくとも 1 種 ;
及び

(b) 式 I、II 又は III の化合物の少なくとも 1 種を感光性酸ドナーとして含む、化学的に増幅されたフォトレジスト組成物に関する。

【0119】

組成物は、成分 (b) に加えて他の感光性酸ドナー及び / 又は (c) 他の添加剤を含んでもよい。

【0120】

このような化学的に増幅されたポジ型レジスト系は、例えば E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394 ; 又は C. G. Willson, Introduction to Microlithography, 2nd. Ed. ; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p.139 に記載されている。

【0121】

酸 - 不安定基 (酸の存在下に分解して芳香族ヒドロキシ基、カルボキシル基、ケト基及びアルデヒド基を生成し、水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる) の適切な例としては、アルコキシアルキルエーテル基、テトラヒドロフラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、tert - アルキルエステル基、トリチルエーテル基、シリルエーテル基、アルキルカルボナート基、例えば tert - ブチルオキシカルボニルオキシ - 、トリチルエステル基、シリルエステル基、アルコキシメチルエステル基、クミルエステル基、アセタール基、ケタール基、テトラヒドロピラニルエステル基、テトラフラニルエステル基、第三級アルキルエーテル基、第三級アルキルエステル基等である。

【0122】

アルカリ現像溶液におけるこのポリマーを含むレジスト膜の可溶性を高める酸の作用により分解され得る官能基を有するポリマー (本発明のポジ型レジストに組み込まれ得る) は、酸 - 不安定基をその主鎖及び / 又は側鎖、好ましくは側鎖に有してもよい。

【0123】

本発明の使用に適した酸 - 不安定基を有するポリマーは、ポリマー類似反応 (アルカリ可溶基が、部分的に又は完全に、対応する酸不安定基に変換されるか、或いは既に結合している酸不安定基を有するモノマーの (共) - 重合により直接変換される) により得ることができ、例えばヨーロッパ特許第 254,853 号、ヨーロッパ特許第 878,738 号、ヨーロッパ特許第 877,293 号、特開平 2 - 25850 号、特開平 3 - 223860 号及び特開平 4 - 251259 号に記載されている。

【0124】

本発明において、ポリマー主鎖に酸不安定基側鎖を有するポリマーは好ましくは、例えばシリルエーテル、アセタール、ケタール及びアルコキシアルキルエステル基 (「低 - 活性エネルギーブロッキング基」と呼ばれる) (これらは、比較的低い後曝露焼き付け温度 (典型的には、室温 ~ 110 の温度) で完全に開裂する) を有するポリマー、及び、例えば、第二級若しくは第三級炭素原子をエステル結合の酸素原子の隣に含む、tert - ブチルエステル基若しくは tert - ブチルオキシカルボニル (TBOC) 基又は他のエステル基 (「高 - 活性エネルギーブロッキング基」と呼ばれる) (これらは、酸の存在下で反ブロッキング反応を完了させるためにより高い焼き付け温度 (典型的には、110 を超える) を必要とする) を有するポリマーである。ハイブリッドシステム (低活性エネルギープロ

10

20

30

40

50

ッキング基と同様に高活性エネルギーブロッキング基が両方共に１個のポリマー内に存在する）も適用できる。別のものとして、それぞれ化学的に異なるブロッキング基を利用するポリマーのポリマーブレンドは、本発明の感光性ポジ型レジスト組成物に使用できる。

【 0 1 2 5 】

酸不安定基を有する好ましいポリマーは、下記の別個のモノマーの種類を含むポリマー及びコポリマーである：

- １）酸 - 不安定基（酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる）を含有するモノマー及び
- ２）酸 - 不安定基がなく、アルカリ可溶性に寄与する基がないモノマー及び／又は
- ３）ポリマーの水性アルカリ可溶性に寄与するモノマー。

10

【 0 1 2 6 】

種類 １）のモノマーの例としては：

非 - 環式又は環式第二級及び第三級 - アルキル（メタ）アクリラート類、例えばブチルアクリラート、例としては *t* - ブチルアクリラート、ブチルメタアクリラート、例としては *t* - ブチルメタアクリラート、３ - オキソシクロヘキシル（メタ）アクリラート、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリラート、２ - メチル - アダマンチル（メタ）アクリラート、シクロヘキシル（メタ）アクリラート、ノルボルニル（メタ）アクリラート、（２ - テトラヒドロピラニル）オキシノルボルニルアルコールアクリラート類、（２ - テトラヒドロピラニル）オキシメチルトリシクロデカンメタノールメタアクリラート類、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリラート、（２ - テトラヒドロピラニル）オキシノルボルニルアルコールアクリラート類、（２ - テトラヒドロピラニル）オキシメチルトリシクロデカンメタノールメタアクリラート類、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリラート *o* - / *m* - / *p* - （３ - オキソシクロヘキシルオキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - （１ - メチル - １ - フェニルエトキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - テトラヒドロピラニルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - アダマンチルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - シクロヘキシルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - ノルボルニルオキシスチレン、非 - 環式又は環式アルコキシカルボニルスチレン類、例えば *o* - / *m* - / *p* - ブトキシカルボニルスチレン、例としては *p* - *t* - ブトキシカルボニルスチレン、*o* - / *m* - / *p* - （３ - オキソシクロヘキシルオキシカルボニル）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - （１ - メチル - １ - フェニルエトキシカルボニル）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルスチレン、*o* - / *m* - / *p* - アダマンチルオキシカルボニルスチレン、*o* - / *m* - / *p* - シクロヘキシルオキシカルボニルスチレン、*o* - / *m* - / *p* - ノルボルニルオキシカルボニルスチレン、非 - 環式又は環式アルコキシカルボニルオキシスチレン類、例えば *o* - / *m* - / *p* - ブトキシカルボニルオキシスチレン、例としては *p* - *t* - ブトキシカルボニルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - （３ - オキソシクロヘキシルオキシカルボニルオキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - （１ - メチル - １ - フェニルエトキシカルボニルオキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - アダマンチルオキシカルボニルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - シクロヘキシルオキシカルボニルオキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - ノルボルニルオキシカルボニルオキシスチレン、非 - 環式又は環式アルコキシカルボニルアルコールオキシスチレン類、例えば *o* - / *m* - / *p* - ブトキシカルボニルメトキシスチレン、*p* - *t* - ブトキシカルボニルメトキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - （３ - オキソシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - （１ - メチル - １ - フェニルエトキシカルボニルメトキシ）スチレン、*o* - / *m* - / *p* - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメトキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - アダマンチルオキシカルボニルメトキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシスチレン、*o* - / *m* - / *p* - ノルボルニルオキシカルボニルメトキシスチレン、トリメチルシロキシルスチレン、ジメチル（ブチル）シロキシルスチレン、不飽和アルキルアセタート類、例えばイソプロペニルアセタート並びにそれらの誘導体である。

20

30

40

【 0 1 2 7 】

50

低活性エネルギー酸不安定基を担持する種類 1) のモノマーとしては、例えば p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) - スチレン、p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルプロポキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルプロポキシ) メチルスチレン、p - 又は m - (1 - メトキシエトキシ) - スチレン、p - 又は m - (1 - メトキシエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - エトキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - エトキシ - 1 - メチルプロポキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - エトキシ - 1 - メチルプロポキシ) メチルスチレン、p - 又は m - (1 - エトキシエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - エトキシエトキシ) - メチルスチレン、p - (1 - エトキシフェニル - エトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - プロポキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - プロポキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - n - プロポキシエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - プロポキシエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシ - 1 - メチルプロポキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - イソプロポキシプロポキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - ブトキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - ブトキシエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - イソブトキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - tert - ブトキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - ペントキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - イソアミルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - n - ヘキシルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - シクロヘキシルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - トリメチルシリルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - トリメチルシリルオキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - ベンジルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - ベンジルオキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレン、p - 又は m - (1 - トリメチルシリルオキシ - 1 - メチルエトキシ) スチレン、p - 又は m - (1 - トリメチルシリルオキシ - 1 - メチルエトキシ) - メチルスチレンが含まれる。アルコキシアシルエステル酸不安定基を有するポリマーの他の例は、米国特許第 5, 225, 316 号及びヨーロッパ特許第 829, 766 号に与えられている。アセタールブロッキング基を有するポリマーの例は、米国特許第 5, 670, 299 号、ヨーロッパ特許第 780, 732 号、米国特許第 5, 627, 006 号、米国特許第 5, 558, 976 号、米国特許第 5, 558, 971 号、米国特許第 5, 468, 589 号、ヨーロッパ特許第 704, 762 号、ヨーロッパ特許第 762, 206 号、ヨーロッパ特許第 342, 498 号、ヨーロッパ特許第 553, 737 号に与えられており、ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp.35-55 (1995) 及び J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No.4 (1997), pp.571-578 に記載されている。本発明に使用されるポリマーはこれらには限定されない。

【 0 1 2 8 】

酸 - 不安定基としてアセタール基を有するポリマーに関しては、酸不安定架橋を組み込むことが可能であり、例えば H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), p.78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth, and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, (1996), 573-586 に記載されている。この架橋系は、レジストパターンの熱抵抗の観点から好ましい。

【0129】

高活性エネルギー酸不安定基を有するモノマーは、例えば *p*-*tert*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、*tert*-ブチル-アクリラート、*tert*-ブチル-メタクリラート、2-メチル-2-アダマンチル-メタクリラート、イソボルニル-メタクリラートである。

【0130】

種類2)のコモノマーの例としては：

芳香族ビニルモノマー、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、アセトキシスチレン、*p*-メチルナフチレン、アセナフチレン、ビニル脂環式化合物、例えばビニルノロボルナン、ビニルアダマンタン、ビニルシクロヘキサン、アルキル(メタ)アクリラート類、例えばメチルメタクリラート、アクリロニトリル、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサノール、同様に無水マレイン酸である。

10

【0131】

種類3)のコモノマーの例としては：

ビニル芳香族化合物、例えばヒドロキシスチレン、アクリル酸化合物、例えばメタクリル酸、エチルカルボニルオキシスチレン及びそれらの誘導体である。これらのポリマーは、例えば米国特許第5,827,634号、米国特許第5,625,020号、米国特許第5,492,793号、米国特許第5,372,912号、ヨーロッパ特許第660,187号、米国特許第5,679,495号、ヨーロッパ特許第813,113号及びヨーロッパ特許第831,369号に記載されている。更なる例としては、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブタン酸、アクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸及びアセチレンカルボン酸である。本発明に使用されるポリマーは、これらに限定されない。

20

【0132】

ポリマー中の酸不安定モノマーの含有量は、広範囲にわたって変ってよく、他のコモノマーの量及び脱保護ポリマーのアルカリ可溶性に依存してよい。典型的に、ポリマー中の酸不安定基を有するモノマーの含有量は、5~60モル%である。含有量が少なすぎると、現像速度が低くなり過ぎ、曝露領域にレジストが残留する結果となる。酸不安定モノマーの含有量が多すぎると、現像後にレジストパターンが不完全にしか画定されず(腐食される)、もはや狭い造形は解像されないが及び/又はレジストが現像の間に基板との接着を弱める。好ましくは、酸不安定基を有するコポリマーは、3,000~約200,000、より好ましくは約5,000~約50,000の分子量(M_w)を有し、約3以下、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。非-フェノールポリマー、例としてはアルキルアクリラートのコポリマー、例えば*t*-ブチルアクリラート又は*t*-ブチル-メタクリラート及びビニル脂環式化合物、例えばビニルノロボルナン又はビニルシクロヘキサノールは、また、遊離基重合又は他の既知の方法により調製してよく、適切には、8,000~約50,000の M_w 及び約3以下の分子量分布を有する。他のコモノマーは適切には、ポリマーのガラス移転点等を制御するために適切な量を加えてよい。

30

【0133】

本発明において、酸不安定基を有するポリマーの2種以上の混合物を使用してよい。例としては、容易に開裂する酸不安定基を有するポリマー、例えばアセタール基又はテトラヒドロピラニルオキシ基と、それほど容易には開裂しない酸-開裂性基を有するポリマー、例えば第三級アルキルエステル基の混合物を使用してよい。また、異なる大きさの酸開裂性基は、異なる酸開裂性基を有するポリマーの2個以上をブレンドすることにより組み合わせることができ、例えば*tert*-ブチルエステル基と2-メチル-アダマンチル基又は1-エトキシ-エトキシ基とテトラヒドロピラニルオキシ基である。非-架橋樹脂と架橋樹脂の混合物も使用してよい。本発明におけるこれらのポリマーの量は、全固形成分の総量に対して、好ましくは30~99重量%、より好ましくは50~98重量%である。アルカリ-可溶性樹脂又は酸-不安定基を有さないモノマー若しくはオリゴマー化合物を、アルカリ可溶性を制御するために組成物に更に組み込んでよい。異なる酸-不安定基を有するポリマーのポリマーブレンドの例としては、ヨーロッパ特許第780,732号、ヨー

40

50

ロッパ特許第 6 7 9 , 9 5 1 号及び米国特許第 5 , 8 1 7 , 4 4 4 号で与えられている。

【 0 1 3 4 】

好ましくは、モノマー及びオリゴマー溶解阻害剤 (a 2) が、本発明に使用される。本発明に使用の酸 - 不安定基を有するモノマー又はオリゴマー溶解阻害剤は、分子構造に酸 - 不安定基を 1 個以上有し、酸の存在下に分解して水性アルカリ現像溶液における可溶性を増加させる化合物である。例としては、アルコキシメチルエーテル基、テトラヒドロフラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、アルコキシエチルエーテル基、トリチルエーテル基、シリルエーテル基、アルキルカルボナート基、トリチルエステル基、シリルエステル基、アルコキシメチルエステル基、ビニルカルバマート基、第三級アルキルカルバマート基、トリチルアミノ基、クミルエステル基、アセタール基、ケタール基、テトラヒドロピラニルエステル基、テトラフラニルエステル基、第三級アルキルエーテル基、第三級アルキルエステル基等である。本発明に使用の酸 - 分解性溶解阻害化合物の分子量は、3 , 0 0 0 以下、好ましくは 1 0 0 ~ 3 , 0 0 0 、より好ましくは 2 0 0 ~ 2 , 5 0 0 である。

【 0 1 3 5 】

酸 - 不安定基を有するモノマー及びオリゴマー溶解阻害剤の例としては、ヨーロッパ特許第 0 , 8 3 1 , 3 6 9 号の式 (I) ~ (XVI) に記載されている。酸 - 不安定基を有する他の適切な溶解阻害剤は、米国特許第 5 , 3 5 6 , 7 5 2 号、米国特許第 5 , 0 3 7 , 7 2 1 号、米国特許第 5 , 0 1 5 , 5 5 4 号、特開平 1 - 2 8 9 9 4 6 号、特開平 1 - 2 8 9 9 4 7 号、特開平 2 - 2 5 6 0 号、特開平 3 - 1 2 8 9 5 9 号、特開平 3 - 1 5 8 8 5 5 号、特開平 3 - 1 7 9 3 5 3 号、特開平 3 - 1 9 1 3 5 1 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 1 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 2 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 3 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 4 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 5 号、特開平 3 - 2 5 9 1 4 9 号、特開平 3 - 2 7 9 9 5 8 号、特開平 3 - 2 7 9 9 5 9 号、特開平 4 - 1 6 5 0 号、特開平 4 - 1 6 5 1 号、特開平 1 1 2 6 0 号、特開平 4 - 1 2 3 5 6 号、特開平 4 - 1 2 3 5 6 7 号、特開平 1 - 2 8 9 9 4 6 号、特開平 3 - 1 2 8 9 5 9 号、特開平 3 - 1 5 8 8 5 5 号、特開平 3 - 1 7 9 3 5 3 号、特開平 3 - 1 9 1 3 5 1 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 1 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 2 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 3 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 4 号、特開平 3 - 2 0 0 2 5 5 号、特開平 3 - 2 5 9 1 4 9 号、特開平 3 - 2 7 9 9 5 8 号、特開平 3 - 2 7 9 9 5 9 号、特開平 4 - 1 6 5 0 号、特開平 4 - 1 6 5 1 号、特開平 1 1 2 6 0 号、特開平 4 - 1 2 3 5 6 号、特開平 4 - 1 2 3 5 7 号並びに特許出願番号第 3 - 3 3 2 2 9 、 3 - 2 3 0 7 9 0 、 3 - 3 2 0 4 3 8 、 4 - 2 5 4 1 5 7 、 4 - 5 2 7 3 2 、 4 - 1 0 3 2 1 5 、 4 - 1 0 4 5 4 2 、 4 - 1 0 7 8 8 5 、 4 - 1 0 7 8 8 9 、 4 - 1 5 2 1 9 5 、 4 - 2 5 4 1 5 7 、 4 - 1 0 3 2 1 5 、 4 - 1 0 4 5 4 2 、 4 - 1 0 7 8 8 5 、 4 - 1 0 7 8 8 9 及び 4 - 1 5 2 1 9 5 号に示されている。

【 0 1 3 6 】

組成物は、また、ポリマー溶解阻害剤、例えば米国特許第 5 , 3 5 4 , 6 4 3 号に記載されたポリアセタール類又は米国特許第 5 , 4 9 8 , 5 0 6 号に記載されたポリ - N , O - アセタール類と、アルカリ可溶性ポリマーとの組合せ、若しくは曝露後に現像液においてレジスト膜の可溶性を増加させる酸不安定基を含有するポリマーとの組合せのいずれか、又は両方の種類のポリマーとの組合せを含有することができる。

【 0 1 3 7 】

酸 - 不安定基を有する溶解阻害剤が、本発明において、式 I 、 II 又は III のオキシム誘導体、アルカリ - 可溶性ポリマー及び / 又は酸 - 不安定基を有するポリマーと組み合わせて使用される場合、溶解阻害剤の量は、感光性組成物の全固形成分の総量に対して 3 ~ 5 5 重量 % 、好ましくは 5 ~ 4 5 重量 % 、最も好ましくは 1 0 ~ 3 5 重量 % である。

【 0 1 3 8 】

水性アルカリ性溶液で溶解し得るポリマー (a 3) は、好ましくは本発明において使用される。これらのポリマーの例としては、ノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、ポリ (o - ヒドロキシスチレン) 、ポリ (m - ヒドロキシスチレン)

ン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)類、ハロゲン-又はアルキル-置換ポリ(ヒドロキシスチレン)類、ヒドロキシスチレン/N-置換マレイミドコポリマー、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレンコポリマー、部分的にo-アルキル化されているポリ(ヒドロキシスチレン)類、〔例えば、o-メチル化、o-(1-メトキシ)エチル化、o-(1-エトキシ)エチル化、o-2-テトラヒドロピラニル化及び置換度5~30モル%のヒドロキシル基を有するo-(t-ブトキシカルボニル)メチル化ポリ(ヒドロキシスチレン)類〕、o-アシル化ポリ(ヒドロキシスチレン)類〔例えば、o-アセチル化及び置換度5~30モル%のヒドロキシル基を有するo-(t-ブトキシ)カルボニル化ポリ(ヒドロキシスチレン)類〕、スチレン/無水マレイン酸コポリマー、スチレン/ヒドロキシスチレンコポリマー、-メチルスチレン/ヒドロキシスチレンコポリマー、カルボキシ化メタクリル酸樹脂、並びにそれらの誘導体が含まれる。更に適切には、ポリ(メタ)アクリル酸〔例えば、ポリ(アクリル酸)〕、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリラートコポリマー〔例えば、アクリル酸/メチルアクリラートコポリマー、メタクリル酸/メチルメタクリラートコポリマー又はメタクリル酸/メチルメタクリラート/t-ブチルメタクリラートコポリマー〕、(メタ)アクリル酸/アルケンコポリマー〔例えば、アクリル酸/エチレンコポリマー〕、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリルアミドコポリマー〔例えば、アクリル酸/アクリルアミドコポリマー〕、(メタ)アクリル酸/塩化ビニルコポリマー〔例えば、アクリル酸/塩化ビニルコポリマー〕、(メタ)アクリル酸/酢酸ビニルコポリマー〔例えば、アクリル酸/酢酸ビニルコポリマー〕、マレイン酸/ビニルエーテルコポリマー〔例えば、マレイン酸/メチルビニルエーテルコポリマー〕、マレイン酸モノエステル/メチルビニルエステルコポリマー〔例えば、マレイン酸モノメチルエステル/メチルビニルエステルコポリマー〕、マレイン酸/(メタ)アクリル酸コポリマー〔例えば、マレイン酸/アクリル酸コポリマー又はマレイン酸/メタクリル酸コポリマー〕、マレイン酸/(メタ)アクリラートコポリマー〔例えば、マレイン酸/メチルアクリラートコポリマー〕、マレイン酸/塩化ビニルコポリマー、マレイン酸/酢酸ビニルコポリマー及びマレイン酸/アルケンコポリマー〔例えば、マレイン酸/エチレンコポリマー及びマレイン酸/1-クロロプロペンコポリマー〕が含まれる。アルカリ-可溶性ポリマーの本発明における使用は、これらの例に限定されると解釈されるべきではない。特に好ましいアルカリ-可溶性ポリマー(a3)は、ノボラック樹脂、ポリ(o-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、対応するヒドロキシスチレンモノマーと、例えばp-ビニルシクロヘキサノール、アルキル-置換ポリ(ヒドロキシスチレン)類、部分的にo-又はm-アルキル化及びo-又はm-アシル化ポリ(ヒドロキシスチレン)類とのコポリマー、スチレン/ヒドロキシスチレンコポリマー及び-メチルスチレン/ヒドロキシスチレンコポリマーである。ノボラック樹脂は、与えられたモノマーの1つ以上を主成分として、アルデヒドの1つ以上と酸触媒の存在下に付加縮合して得られる。

【0139】

アルカリ可溶性樹脂の調製に有用なモノマーの例としては、ヒドロキシル化芳香族化合物、例えばフェノール、クレゾール類、例えば、m-クレゾール、p-クレゾール及びo-クレゾール、キシレノール類、例えば2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール及び2,3-キシレノール、アルコキシフェノール類、例えばp-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール及びp-ブトキシフェノール、ジアルキルフェノール類、例えば2-メチル-4-イソプロピルフェノール、並びに他のヒドロキシル化芳香族基、例としてはm-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レスルシノール及びナフトールが含まれる。これらの化合物は、単独で又は2種以上の混合物として使用してよい。ノボラック樹脂の主要なモノマーは、上記の例に限定されると解釈されるべきではない。フェノール化合物とポリ縮合してノボ

10

20

30

40

50

ラック樹脂を得るアルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、p - ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、
- フェニルプロピオンアルデヒド、
- フェニルプロピオンアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、o - クロロベンズアルデヒド、m - クロロベンズアルデヒド、p - クロロベンズアルデヒド、o - ニトロベンズアルデヒド、m - ニトロベンズアルデヒド、o - メチルベンズアルデヒド、m - メチルベンズアルデヒド、p - メチルベンズアルデヒド、p - エチルベンズアルデヒド、p - n - ブチルベンズアルデヒド、フルフラル、クロロアセトアルデヒド及びこれらからのアセタール誘導体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタールが含まれる。これらのうちで好ましいものは、ホルムアルデヒドである。これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用してよい。酸触媒の例としては、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸及びシュウ酸が含まれる。

10

【0140】

このようにして得られたノボラック樹脂の平均分子量は、適切には1,000~30,000である。平均分子量が1,000未満の場合、現像中の非曝露部分での膜の減少が大きくなりやすい。平均分子量が50,000を超える場合、現像速度が遅くなり過ぎる。ノボラック樹脂の分子量の特に好ましい範囲は、2,000~20,000である。ノボラック樹脂を除いて、アルカリ - 可溶性ポリマーとして上記に示したポリ(ヒドロキシスチレン)類及びその誘導体とコポリマーは、それぞれ2,000以上、好ましくは4,000~200,000、より好ましくは5,000~50,000の平均分子量である。改良された熱抵抗を有するポリマー膜を得る観点から、平均分子量は望ましくは少なくとも5,000以上である。本発明の文脈において平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーにより測定し、ポリスチレン標準により検量したものであることを意味する。

20

【0141】

本発明において、アルカリ - 可溶性ポリマーは、2種以上の混合物として使用してよい。アルカリ - 可溶性ポリマーと酸の作用により分解してアルカリ現像溶液の可溶性を高める基を有するポリマーとの混合物を使用する場合、アルカリ - 可溶性ポリマーの添加量は、感光性組成物(溶媒を除く)の総量に対して好ましくは80重量%以下、より好ましくは60重量%以下、最も好ましくは40重量%以下である。80重量%を超える量は望ましくなく、それは、レジストパターンが厚さの著しい減少を被り、その結果として劣等な像及び低解像度を得るからである。アルカリ - 可溶性ポリマーを、溶解阻害剤と一緒に使用して、酸の作用により分解してアルカリ現像溶液の可溶性を高める基を有するポリマーとは一緒に使用しない場合、アルカリ - 可溶性ポリマーの量は、好ましくは40~90重量%、より好ましくは50~85重量%、最も好ましくは60~80重量%である。量が40重量%未満の場合、望ましくない効果、例えば感受性の低下が起こる。他方、90重量%を超える場合、レジストパターンは著しい膜厚の減少を被り、その結果として劣等な解像度及び再生像を得る。

30

【0142】

本発明のポジ型レジストにおける式I、II又はIIIのオキシム誘導体(成分(b))の含有量は、好ましくはフォトリソグレイでの全固形成分の総量に対して0.01~20重量%である。

40

【0143】

本発明のオキシム誘導体の化学的に増幅された系(ポリマーから保護基を除去する原則に従って操作する)における使用は、一般的にポジ型レジストを生成する。ポジ型レジストは、特にその高い解像度のために、多くの適用においてネガ型レジストより好ましい。しかし、また、ポジ型レジストの高い解像度の利点をネガ型レジストの性質と組み合わせるために、ポジ型レジスト機構を使用してネガ型像を生成することが興味深い。これは、所謂像反転工程を導入することにより達成でき、例えばヨーロッパ特許第361,906号に記載されている。このため、像様照射レジスト材料を、現像工程の前に、例えばガス状の塩基により処理して、生成された酸を像様に中和する。次に、全領域に2回目の照射を

50

し、熱後処理を行い、次にネガ型像を慣用の方法で現像する。

【0144】

ネガ型レジストを生成する酸 - 感受性成分は、特に、酸（式Ⅰ、Ⅱ又はⅢの化合物の照射中に形成される酸）により触媒作用を及ぼされたとき、それ自体に架橋反応が起き得るか、及び／又は組成物の更なる成分の１種以上と共に架橋反応が生じ得る化合物であることを特徴とする。この種類の化合物は、例えば既知の酸 - 硬化性樹脂、例えばアクリル、ポリエステル、アルキド、メラミン、ウレア、エポキシ及びフェノール樹脂又はその混合物である。アミノ樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂が非常に適している。この種類の酸 - 硬化性樹脂は、一般的に既知であり、例えば "Ullmann's Encyclopaedie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry], 4th Edition, Vol. 15 (1978), p.613-628に記載されている。架橋剤成分は、ネガ型レジスト組成物の全固形含量に対して一般的に２～４０重量％、好ましくは５～３０重量％の濃度で存在すべきである。

10

【0145】

したがって、本発明は、

(a4) 結合剤としてアルカリ - 可溶性樹脂、

(a5) 酸により触媒作用を及ぼされたとき、それ自体及び／又は結合剤と共に架橋反応が生じる化合物、及び

(b) 式Ⅰ、Ⅱ又はⅢのオキシム化合物の少なくとも１種を感光性酸ドナーとして含む、化学的に増幅されたネガ型アルカリ - 現像性フォトレジストを特別の実施態様として含む。組成物は、成分(b)に加えて、更なる感光性酸ドナー及び／又は(c)他の添加剤を含んでよい。

20

【0146】

酸 - 硬化性樹脂(a5)として特に好ましいものは、アミノ樹脂、例えば非 - エーテル化若しくはエーテル化されたメラミン、ウレア、グアニジン又はビウレット樹脂、特にメチル化メラミン樹脂若しくはブチル化メラミン樹脂、対応するグリコルリル類及びウロン類である。本明細書の文脈における「樹脂」は、慣用技術の混合物（一般的にオリゴマーも含む）と純粋及び高純度の化合物の両方であると理解されるべきである。N - ヘキサ（メトキシメチル）メラミン及びテトラメトキシメチルグルコリル並びにN, N - ジメトキシメチルウロンが、最も好ましい酸 - 硬化性樹脂である。

30

【0147】

一般的にネガ型レジストにおける式Ⅰ、Ⅱ又はⅢの化合物の濃度は、組成物の全固形含量に対して０．１～３０重量％、好ましくは２０重量％以下である。１～１５重量％が特に好ましい。

【0148】

適切な場合、ネガ型組成物は、膜 - 形成ポリマー結合剤(a4)を含んでよい。この結合剤は、好ましくはアルカリ - 可溶性フェノール樹脂である。この目的に好適なものは、例えばノボラック樹脂（アルデヒドから、例えばアセトアルデヒド又はフルフラルアルデヒドから誘導されるが、特にホルムアルデヒドから誘導される）及びフェノール、例えば非置換フェノール、モノ - 若しくはジ - クロロ置換フェノール、例えばp - クロロフェノール、C₁ - C₉アルキルによりモノ - 若しくはジ - 置換されているフェノール、例えばo - 、m - 若しくはp - クレゾール、種々のキシレノール類、p - tert - ブチルフェノール、p - ノニルフェノール、p - フェニルフェノール、レソシノール、ビス（４ - ヒドロキシフェニル）メタン又は２, ２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）プロパンである。適切なものは、また、エチレン性不飽和フェノール類に基づくホモ - 及びコ - ポリマー、例えばビニル - 及び１ - プロペニル - 置換フェノール類のホモポリマー、例としてはp - ビニルフェノール若しくはp - （１ - プロペニル）フェノール、或いはこれらのフェノール類とエチレン性不飽和材料の１種以上とのコポリマー、例えばスチレン類である。結合剤の量は、一般的に３０～９５重量％、又は好ましくは４０～８０重量％である。

40

【0149】

50

特に好ましいネガ型レジスト組成物は、式 I、II 又は III (成分 (b)) のオキシム誘導体の 0.5 ~ 15 重量%、フェノール樹脂を結合剤 (成分 (a4)) (例えば、上記のものうちの 1 種) として 40 ~ 99 重量% 及びメラミン樹脂 (成分 (a5)) を架橋剤として 0.5 ~ 30 重量% 含む (% は組成物の固形含量に対して)。ノボラック又は特にポリビニルフェノールを結合剤とすると、特に良好な性質を有するネガ型レジストを得る。

【0150】

オキシム誘導体は、また、酸発生剤 (光化学的に活性化できる) として、例えばネガ型レジスト系におけるポリ (グリシジル) メタクリレート類の酸 - 触媒架橋のために使用できる。このような架橋反応は、例えば Chae et al. in Pollimo 1993, 17(3), 292 に記載されている。

10

【0151】

ポジ型及びネガ型レジスト組成物は、式 I、II 及び III の感光性酸ドナーに加えて、更なる感光性酸ドナー化合物 (b1)、更なる添加剤 (c)、他の光開始剤 (d) 及び / 又は増感剤 (e) を含んでよい。したがって、本発明の目的は、また、成分 (a) 及び (b) 若しくは成分 (a1)、(a2)、(a3) 及び (b) 又は成分 (a4)、(a5) 及び (b) に加えて、更なる添加剤 (c)、更なる感光性酸ドナー化合物 (b1)、他の光開始剤 (d) 及び / 又は増感剤 (e) を含む、上記に記載された化学的に増幅されたレジスト組成物成分である。

【0152】

ポジ型及びネガ型レジストにおける本発明のオキシム誘導体は、また、他の既知の光潜在酸 (b1) と一緒に使用することができ、例えばオニウム塩、6 - ニトロベンジル - スルホナート類、ビス - スルホニルジアゾメタン化合物、シアノ基含有オキシムスルホナート化合物等である。化学的に増幅されたレジストのための既知の潜在酸の例は、米国特許第 5,731,364 号、米国特許第 5,800,964 号、ヨーロッパ特許第 704,762 号、米国特許第 5,468,589 号、米国特許第 5,558,971 号、米国特許第 5,558,976 号、特にヨーロッパ特許第 794,457 号及びヨーロッパ特許第 795,786 号に記載されている。光潜在酸の混合物を本発明のレジスト組成物において使用する場合、混合物における式 I、II 又は III のオキシム誘導体の他の光潜在酸 (b1) との重量比は、好ましくは 1 : 99 ~ 99 : 1 である。

20

【0153】

式 I、II 及び III の化合物と混合して使用するのに適切な光潜在酸の例は下記である：

30

(1) オニウム塩化合物、例えば、

インドニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩である。好ましくは、ジフェニルインドニウムトリフラート、ジフェニルインドニウムピレンスルホナート、ジフェニルインドニウムドデシルベンゼンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフラート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、ジフェニルインドニウムヘキサフルオロアンチモナート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホナート、(ヒドロキシフェニル) ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホナート等である。特に好ましくは、トリフェニルスルホニウムトリフラート、ジフェニルインドニウムヘキサフルオロアンチモナートである。

40

【0154】

(2) ハロゲン - 含有化合物

ハロアルキル基 - 含有複素環式化合物、ハロアルキル基 - 含有炭化水素化合物等。好ましくは、(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体、例えばフェニルビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、メトキシフェニル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、ナフチル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン等であり；1,1 - ビス (4 - クロロフェニル) - 2,2,2 - トリクロロエタン；等である。

【0155】

(3) スルホン化合物、例えば

- ケトンスルホン類、- スルホニルスルホン類及びそれらの - ジアゾ誘導体等であ

50

る。好ましくは、フェナシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタンである。

【0156】

(4) スルホナート化合物、例えば

アルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホナート類、イミドスルホナート類等である。好ましいイミドスルホナート化合物は、例えばN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド等である。

【0157】

他の好適なスルホナート化合物は、例えばベンゾイントシラート、ピロガロールトリシラート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエチルオキシアントラセン-2-スルホナート、-(4-トルエン-スルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、-(4-トルエン-スルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、-(4-トルエン-スルホニルオキシイミノ)-2-チエニルメチルシアニド、-(メタンスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキサセトニトリル、-(ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、(4-メチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキサ-2, 5-ジエニリデン)-フェニル-アセトニトリル、(5-メチルスルホニルオキシイミノ)-5H-チオフェン

- 2 - イリデン) - フェニル - アセトニトリル、(5 - メチルスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) - アセトニトリル、(5 - メチルスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - クロロフェニル) - アセトニトリル等である。

【 0 1 5 8 】

本発明の放射線感受性樹脂において、特に好ましいスルホナート化合物には、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ - { 2 , 2 , 1 } - ヘプタ - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (カンファニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) - ビシクロ - { 2 , 2 , 1 } - ヘプタ - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (カンファニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド等が含まれる。

【 0 1 5 9 】

(5) キノンジアジド化合物、例えば

ポリヒドロキシ化合物の 1 , 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル化合物である。好ましくは、1 , 2 - キノンジアジドスルホニル基を有する化合物であり、例えば 1 , 2 - ベンゾキノンジアジド - 4 - スルホニル基、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニル基、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニル基、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 6 - スルホニル基等である。特に好ましくは、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニル基又は 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニル基を有する化合物である。特に適切には、(ポリ)ヒドロキシフェニルアリアルケトン類の 1 , 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類、例えば 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3 , 4 , 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2' , 3 , 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3 , 4 , 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2' , 4 , 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2' , 3 , 4 , 4' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2' , 3 , 2 , 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3 , 3' , 4 , 4' , 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3' , 4 , 4' , 5' , 6' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等であり；ビス - { (ポリ)ヒドロキシフェニル} アルカン類の 1 , 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類、例えばビス(4 - ヒドロキシフェニル) エタン、ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) エタン、2 , 2' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 , 2' - ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) プロパン、2 , 2' - ビス - (2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル) プロパン等であり；(ポリ)ヒドロキシフェニルアルカン類の 1 , 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類、例えば 4 , 4' - ジヒドロキシトリフェニルメタン、4 , 4' , 4'' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、4 , 4' , 5 , 5' - テトラメチル - 2 , 2' , 2'' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、2 , 2' , 5 , 5' - テトラメチル - 4 , 4' , 4'' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、1 , 1' , 1'' - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1 , 1' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1 , 1' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - (4 - { 1 - (ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} フェニル) エタン等であり；(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバン類の 1 , 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類、例えば 2 , 4 , 4' - トリメチル - 2 , 4' , 7 - トリヒドロキシ - 2 - フェニルフラバン、2 , 4 , 4' - トリメチル - 2 , 4' , 4'' , 5' , 6' , 7 - ペンタヒドロキシ - 2 - フェニルフラバン等である。

【 0 1 6 0 】

本発明のポジ型及びネガ型フォトレジスト組成物は、場合によりフォトレジストに慣用される添加剤(c)を当業者に知られている慣例の量で 1 個以上含んでよく、例えば染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、流れ改良剤、湿潤剤、接着促進剤、チキソトロップ剤、着色剤、充填剤、可溶性促進剤、酸 - 増幅剤、光増感剤及び有機塩基化合物である。本発明のレジスト組成物に使用できる有機塩基化合物の更なる例としては、フェノールより強い塩

10

20

30

40

50

基の化合物であり、特に窒素 - 含有塩基化合物である。これらの化合物は、イオン、例えばテトラアルキルアンモニウム塩であるか、又は非イオンであってよい。好ましい有機塩基化合物は、異なる化学環境を有する 2 個以上の窒素原子を各分子に有する窒素 - 含有塩基化合物である。特に好ましくは、置換又は非置換アミノ基の少なくとも 1 個及び窒素 - 含有環構造の少なくとも 1 個の両方を含有する化合物、並びにアルキルアミノ基の少なくとも 1 個を有する化合物である。そのような好ましい化合物の例としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン類、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン及びアミノアルキルモルホリン類が含まれる。適切には、非置換化合物又はそれらの置換誘導体の両方である。好ましい置換基としては、アミノ、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ、ヒドロキシ及びシアノが含まれる。特に好ましい有機塩基化合物の特別の例としては、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルホリン及び N - (2 - アミノエチル)モルホリンが含まれる。適切な有機塩基化合物の他の例は、ドイツ特許第 4, 408, 318 号、米国特許第 5, 609, 989 号、米国特許第 5, 556, 734 号、ヨーロッパ特許第 762, 207 号、ドイツ特許第 4, 306, 069 号、ヨーロッパ特許第 611, 998 号、ヨーロッパ特許第 813, 113 号、ヨーロッパ特許第 611, 998 号及び米国特許第 5, 498, 506 号に記載されている。しかし、本発明において適切な有機塩基化合物は、これらの例に限定されない。窒素 - 含有塩基化合物は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用してよい。窒素 - 含有塩基化合物の添加量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100 重量部当たり通常 0.001 ~ 10 重量部、好ましくは 0.01 ~ 5 重量部である。その量が 0.001 重量部より少ない場合、本発明の効果を得ることができない。他方、10 重量部を超える場合、非暴露部分での感受性の減少及び現像性の損傷が起こりやすい。組成物は、化学線下で分解する塩基有機化合物（「自殺塩基」）を更に含有でき、例えばヨーロッパ特許第 710, 885 号、米国特許第 5, 663, 035 号、米国特許第 5, 595, 855 号、米国特許第 5, 525, 453 号及びヨーロッパ特許第 611, 998 号に記載されている。

【0161】

本発明の化合物として適切な染料（c）の例としては、油 - 可溶性染料及び塩基染料であり、例えば Oil Yellow #101、Oil Yellow #103、Oil Pink #312、Oil Green BG、Oil Blue BOS、Oil Blue #603、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black T-505（すべて Orient Chemical Industries 社（日本）製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミン B（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）及びメチレンブルー（CI52015）である。

【0162】

スペクトル増感剤（e）を、遠紫外線より長い波長の領域における吸収を示すため、光潜在酸を増感させるために更に加えてよく、それにより、本発明の感光性組成物は、例えば i - 線又は g - 線放射線に感受性をもつことができる。適切なスペクトル増感剤の例とし

10

20

30

40

50

ては、ベンゼンフェノン類、p, p - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p - テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、アントロン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビンT、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - フルオレン、アセトフェノン、フェナントレン、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2 - エチルアントラキノ、2 - tert - ブチルアントラキノ、1, 2 - ベンズアントラキノ、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアントラキノ、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノ、3 - アシルクマリン誘導体、3, 3 - カルボニル - ビス (5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン)、3 - (アロイルメチレン) チアゾリン類、エオシン、ローダミン、エリトロシン及びコロネンが含まれる。しかし、適切なスペクトル増感剤はこれらの例に限定されない。

【0163】

これらのスペクトル増感剤は、また、光源により照射される遠紫外線を吸収する光吸収剤として使用できる。この場合、光吸収剤は、基板からの光の反射を減少し、レジスト膜内の多重反射の影響を減らすので、定常波の効果を減少させる。

【0164】

更なる適切な添加剤(c)は、「酸 - 増幅剤」、即ち酸形成を促進する又は酸濃度を高める化合物である。そのような化合物は、また、本発明の式I、II又はIIIのオキシム誘導体と組み合わせて、すべての塗布適用のみならず、ポジ型又はネガ型レジストにおいて又は画像系において使用してよい。そのような酸増幅剤は、例えばArimitsu, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al. Chem. Letters 1995, pp 551に記載されている。

【0165】

通常、本発明の感光組成物を基板へ適用するため、組成物を適切な溶媒に溶解する。これらの溶媒の好ましい例としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 - ブチロールアセトン、メチルエチルケトン、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、2 - メトキシエチルアセタート、2 - エトキシエチルアセタート、2 - エトキシエタノール、ジエチルグリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、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メチルエーテルアセタート、トルエン、エチルアセタート、メチルラクタート、エチルラクタート、メチルメトキシプロピオナート、エチルエトキシプロピオナート、メチルピルパート、エチルピルパート、プロピルピルパート、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン及びテトラヒドロフランが含まれる。これらの溶媒は、単独で又は混合物として使用してよい。溶媒の好ましい例としては、エステル類、例えば2 - メトキシエチルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、メチルメトキシプロピオナート、エチルエトキシプロピオナート及びエチルラクタートである。そのような溶媒の使用は有利であり、それは、本発明の式I、II又はIIIにより表されるオキシム誘導体が溶媒と良好な相溶性を有し、溶媒中でより良好な可溶性を有するからである。

【0166】

界面活性剤を溶媒に加えることができる。適切な界面活性剤の例としては、非イオン界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、例としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル及びポリオキシエチレンオレイルエーテルであり；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、例としてはポリオキシエチレン、オクチルフェノールエーテル及びポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルであり；ポリオキシエチレン/ポリオキ

10

20

30

40

50

シプロピレンブロックコポリマー、ソルビタンノ脂肪酸エステル類、例としてはソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミタート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレアート、ソルビタントリオレアートであり；フルオロ化学界面活性剤、例えばF-top EF301、EF303及びEF352（New Akita Chemical社（日本）製）、Megafac F171及びF17.3（Dainippon Ink & Chemicals社（日本）製）、Fluorad FC430及びFC431（Sumitomo 3M社（日本）製）、Asahi Guard AG710及びSurflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105及びSC106（Asahi Grass社（日本）製）であり；オルガノシロキサンポリマーKP341（Shin-Etsu Chemical社（日本）製）であり；アクリル又はメタクリル（コ）ポリマーPoly-flow Now.75及びNO.95（Kyoisha Chemical社（日本）製）である。界面活性剤の添加量は、本発明の組成物の固形成分100重量部当たり、通常2重量部以下、望ましくは0.5重量部以下である。界面活性剤は単独で又は2種以上を組み合わせる加えてよい。

10

【0167】

溶液は、既知の塗布方法により基板に均一に適用し、例えばスピンコート、浸漬、ナイフコート、カーテン注ぎ技術、ブラシによる適用、スプレー及びローラーコートである。また、感光層を柔軟な支持体に一時的に適用し、次に基板に塗膜移動（積層）により最終的に塗布することも可能である。適用量（塗膜厚）及び基板（塗布基板）の性質は、適用する分野の要求に依存する。塗膜厚の範囲は、原則として約0.01 μm ~ 100 μm を超える値を含むことができる。

【0168】

塗布操作の後、溶媒は一般的に加熱により除去し、その結果としてフォトレジストの層を基板上に得る。乾燥温度は、勿論、レジストの成分が反応するか分解する温度より低くなければならない。一般的に、乾燥温度は、60 ~ 160 の範囲である。

20

【0169】

レジスト塗膜は、次に像様に照射される。表現「像様照射」は、化学線を使用して予め決められたパターンに照射すること、即ち、予め決められたパターンを含有するマスク、例えば透明、色マスク又は網目を通して照射すること及び例えばコンピュータ制御によりレジストの表面に直接に書き込むレーザー光線又は電子ビームを使用して照射することで像を生成することの両方を含む。パターンを生成する他の方法は、例えばホログラフ適用において使用されるように、2個の光線又は像を干渉させることである。また、例えばJournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107 pp.275-281でのA. Bertsch; J.Y. Jezequel; J.C. Andreにより及びOffset Printing 1997, 6, pp.34-37でのK. P. Nicolayにより記載されているように、デジタル像を生み出すために画素毎にアドレス指定できる液晶から作られるマスクを使用することも可能である。

30

【0170】

照射及び必要であれば熱処理の後、組成物の照射部位（ポジ型レジストの場合）又は非照射部位（ネガ型レジストの場合）を、現像液を使用するそれ自体既知の方法で除去する。触媒反応、したがって現像液中のレジスト塗膜の照射部分と非照射部分との間に可溶性の十分な差の進展を促進させるために、塗膜を好ましくは現像の後に加熱する。加熱を照射の初め又は照射の間に行うこともできる。60 ~ 160 の温度を好ましくは使用する。時間の長さは加熱方法に依存し、必要であれば、最適な時間は、数回の慣例の実験で当業者により容易に決定できる。一般的には数秒 ~ 数分である。例えば、ホットプレートを使用する場合、10 ~ 300秒が非常に適切であり、熱対流炉を使用する場合、1 ~ 30分である。本発明の潜在酸ドナーがこれらの加工条件下でレジストの非照射部位において安定であることが重要である。

40

【0171】

塗膜は次に現像され、照射の後、現像液中においてより可溶性塗膜の部分が除去される。必要であれば、加工物を少し攪拌するか、現像液浴中の塗膜を穏やかにブラッシングするか又はスプレー現像して加工工程を促進できる。レジスト技術で慣用の水性 - アルカリ現像液を、例えば現像のために使用してよい。そのような現像液は、例えば水酸化ナトリウ

50

ム若しくはカリウム、対応するカーボナート類、炭酸水素塩、シリケート類又はメタルシリケート類であるが、好ましくは無金属塩基、例えばアンモニア又はアミン類、例としてはエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン類、例えばジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、第四級水酸化アンモニウム類、例えばテトラメチル水酸化アンモニウム又はテトラエチル水酸化アンモニウムである。現像溶液は、一般的に0.5N以内であるが、通常は使用する前に適切な方法で希釈される。例えば、約0.1~0.3の規定度を有する溶液が好適である。現像液の選択は、光硬化性表面塗膜の性質、特に使用する結合剤又は得られた光分解生成物の性質に依存する。水性現像溶液は、必要であれば、湿潤剤及び/又は有機溶媒の相対的に少量を含んでもよい。現像液体に加えることができる典型的な溶媒は、例えばシクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン、イソプロパノール、また、これらの溶媒の2個以上の混合物である。典型的な水性/有機現像系は、Butylcellosolve（登録商標）/水に基づいている。

10

【0172】

本発明の主題は、また、

- (1) 上記に記載されたように組成物を基板に適用し；
 - (2) 組成物を60~160の温度でバークし；
 - (3) 150nm~1500nmの波長の光により像様に照射し；
 - (4) 場合により、組成物を60~160の温度でポストエキスポージャーバークし；そして
 - (5) 溶媒又は水性アルカリ現像液により現像する、
- ことによりフォトレジストを調製する方法である。

20

【0173】

像様照射が、190~450nm、特に190~260nmの波長範囲の単色又は多色放射線により行われる方法が好ましい。

【0174】

本発明のフォトレジストは、優れたリソグラフィ性質、特に高い感受性及び像放射のための高いレジスト透過性を有する。

【0175】

本発明の組成物を使用する可能な領域は、次のとおりである：電子工学のためのフォトレジストとしての使用、例えばエッチングレジスト、電気めっきレジスト若しくははんだレジスト、集積回路若しくは薄膜トランジスタ-レジスト(TFT)の製造；印刷版面の製造、例えばオフセット印刷版面若しくはスクリーンプリントステンシル、成形品のエッチング又は立体リトグラフ若しくはホログラフ技術における使用。塗布基板及び加工条件はそれに応じて変る。

30

【0176】

本発明の組成物は、また、すべての種類(木材、繊維、紙、セラミック、ガラス、プラスチック例えばポリエステル類、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン類又は酢酸セルロースを含む)の基板のための塗布組成物として、特に膜の形状で著しく適切であるが、特に、像様照射により像が適用される塗布金属、例えばNi、Fe、Zn、Mg、Co、特にCu及びAl、またSi、酸化ケイ素類若しくは窒化ケイ素類のための塗布組成物として著しく適切である。

40

【0177】

本発明は、また、酸の作用下で架橋され得る組成物における光潜在酸ドナーとして及び/又は酸の作用下で可溶性を増加させる、組成物における溶解増強剤としての式Ib、IIb、IIIbの化合物の使用に関する。本発明の主題は、更に、酸の作用下に架橋し得る化合物の架橋方法であり、式Ib、IIb及び/又はIIIbの化合物を上記の化合物に加え、150~1500nmの波長を有する光により像様に又は全領域にわたって照射することを含む。本発明は、また、表面塗膜、印刷インク、印刷版面、歯科組成物、カラーフィルター、レジスト又は像記録材料若しくはホログラフ像の記録のための像記録材料の調製にお

50

る感光性酸ドナーとしての式I b、II b又はIII bの化合物の使用、同様に表面塗膜、印刷インク、印刷版面、歯科組成物、カラーフィルター、レジスト又は像記録材料若しくはホログラム像の記録のための像記録材料の調製方法に関する。本発明の主題は、また、カラーフィルター又は化学的に増幅されたレジスト材料の調製における感光性酸ドナーとしての式I、II又はIIIの化合物の使用に関する。

【0178】

上記で既に記述したように、光架橋性組成物において、オキシム誘導体は潜在硬化触媒として作用する（光を照射されたとき、架橋反応を触媒する酸を放出する）。加えて、放射により放出された酸は、例えばポリマー構造からの適切な酸 - 感受性保護基の除去を触媒するか、又はポリマー主鎖において酸 - 感受性基を含有するポリマーの開裂を触媒することができる。他の適用としては、例えば、pHの変化における又は酸 - 感受性保護基により保護されている例えば顔料の可溶性における変化に基づく色 - 変化システムである。

10

【0179】

本発明のオキシム誘導体は、また、例えば特開平4 - 328552号又は米国特許第5,237,059号に記載されたように、化合物を、pHが変化したとき色が変化する着色料と共に使用する場合、所謂「プリントアウト」像の生成に使用できる。そのような色 - 変化システムは、また、ヨーロッパ特許第199,672号に従って熱又は放射線に感受性のある製品の監視に使用できる。色変化に加えて、可溶性顔料分子の酸 - 触媒脱保護（例えばヨーロッパ特許第648,770号、ヨーロッパ特許第648,817号及びヨーロッパ特許第742,255号に記載されたように）の間に顔料結晶を沈殿させることが可能であり、これは、潜在顔料先駆体の色が沈殿した顔料結晶の色と異なる場合、例えばヨーロッパ特許第654,711号に記載されたようにカラーフィルターの生成に又は像のプリントアウト及び表示器の適用に使用できる。

20

【0180】

pH感受性染料又は潜在顔料をオキシム誘導体と組み合わせて使用する組成物は、また、電磁線、例えばガンマ線、電子ビーム、UV - 若しくは可視光線の表示器又は簡単な使い捨て線量計として使用できる。特に、UV - 又はIR - 光のように人間の眼に不可視な光りのための線量計が興味深い。

【0181】

最後に、水性アルカリ現像液中における可溶性に乏しいオキシム誘導体は、遊離酸へ光 - 誘導変換することにより現像液中で可溶性にすることができ、その結果として、膜 - 形成樹脂と組み合わせて可溶性増強剤として使用できる。

30

【0182】

酸触媒により、したがって本発明の式I、II又はIIIの光潜在酸により、特に式I b又はII bの化合物により架橋し得る樹脂は、例えば多価アルコール類若しくはヒドロキシ基 - 含有アクリル及びポリエステル樹脂又は部分的に加水分解されているポリビニルアセタール類若しくはポリビニルアルコール類と多官能価アセタール誘導体との混合物である。ある一定の条件下において、例えばアセタール官能化樹脂の酸 - 触媒自己縮合も可能である。

【0183】

一般的に適切な酸 - 硬化性樹脂は、酸触媒により硬化が促進されるすべての樹脂であり、例えばアミノプラスト又はフェノールレゾール樹脂である。これらの樹脂は、例えばメラミン、ウレア、エポキシ、フェノール、アクリル、ポリエステル及びアルキド樹脂であるが、特にアクリル、ポリエステル又はアルキド樹脂とメラミン樹脂との混合物である。また、改質表面 - 塗布樹脂、例えばアクリル - 改質ポリエステル及びアルキド樹脂も含まれる。アクリル、ポリエステル及びアルキド樹脂の表現を含む樹脂の個別の種類は、例えばWagner, Sarx, Lackkunstharze (Munich, 1971), pp.86-123及びpp.229-238又はUllmann, Encyclopaedie der techn. Chemie, 4th Ed., Vol. 15 (1978), pp.613-628又はUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, p.360 ff., Vol. A19, p.371 ff.に記載されている。

40

50

【0184】

塗膜適用において、表面塗膜は好ましくはアミノ基を含む。その例としては、エーテル化又は非-エーテル化メラミン、ウレア、グアニジン又はピウレット樹脂である。酸触媒は、特に、エーテル化アミノ樹脂、例えばメチル化若しくはブチル化樹脂（N-メトキシメチル-又はN-ブトキシメチル-メラミン）又はメチル化/ブチル化グリコルリル類を含む表面塗膜の硬化において重要である。他の樹脂組成物の例としては、多官能価アルコール類又はヒドロキシ基-含有アクリル及びポリエステル樹脂又は部分的に加水分解されているポリビニルアセタール類若しくはポリビニルアルコール類と多価ジヒドロプロパニル誘導体との混合物であり、例えば3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸の誘導体である。ポリシロキサン類も酸触媒を使用して架橋し得る。これらのシロキサン基-含有樹脂は、例えば酸-触媒加水分解により自己-縮合を行うこと又は樹脂の2番目の成分、例えば多価アルコール、ヒドロキシ基-含有アクリル若しくはポリエステル樹脂、部分的に加水分解しているポリビニルアセタール若しくはポリビニルアルコールと共に架橋されることのいずれかが可能である。ポリシロキサン類のこの種類の重縮合は、例えばJ. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p.593, Pergamon Press, Oxford, 1989に記載されている。表面塗膜の調製に適しているカチオン性の重合し得る材料は、カチオン性機構により重合し得るエチレン性不飽和化合物であり、例えばビニルエーテル類、例としてはメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテルであり；環式ビニルエーテル類、例としては3,4-ジヒドロ-2-ホルミル-2H-ピラン（二量体アクロレイン）又は2-ヒドロキシメチル-3,4-ジヒドロ-2H-ピランの3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸エステルであり；ビニルエステル類、例としては酢酸ビニル及びステアリン酸ビニル、モノ-及びジ-オレフィン類、例としては-メチルスチレン、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカルバゾールである。

10

20

【0185】

ある目的のために、重合し得る不飽和基を含有するモノマー又はオリゴマー構成成分を有する樹脂混合物を使用する。そのような表面塗膜は、式I、II又はIIIの化合物を使用して硬化することもできる。その工程において、ラジカル重合開始剤又は光開始剤を付加的に使用できる。前者は熱処理の間に不飽和基の重合を開始し、後者はUV照射の間に開始する。

30

【0186】

本発明は、また、

(a) 酸の作用により硬化される化合物又は酸の作用により可溶性を増加させる化合物；及び

(b) 感光性酸ドナーとして、上記に記載された式I b、II b又はIII bの化合物の少なくとも1種を含む化合物に関する。

【0187】

式I、II若しくはIII又はI b、II b若しくはIII bの化合物は、それぞれ一般的に0.1~30重量%、例えば0.5~10重量%、特に1~5重量%の量で組成物に加える。

【0188】

本発明によると、式I、I b、II、II b、III又はIII bの化合物は、更なる感光性酸ドナー化合物(b1)、更なる光開始剤(d)、増感剤(e)及び/又は添加剤(c)と共に使用できる。適切な感光性酸ドナーの化合物(b1)、増感剤(e)及び添加剤(c)は上記に記載されている。

40

【0189】

追加の光開始剤(d)の例としては、ラジカル光開始剤、例えばベンゾフェノン類、アセトフェノン誘導体の種類のものであり、例としては-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、ジアルコキシアセトフェノン、-ヒドロキシ-若しくは-アミノ-アセトフェノン、4-アロイル-1,3-ジオキソラン類、ベンゾインアルキルエーテル類及びベンジルケタール類、モノアシルホスフィンオキシド類、ビスアシルホスフィンオキシド

50

類又はチタノセン類である。特に適切な追加の光開始剤の例としては、1 - (4 - ドデシル - ベンゾイル) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - (4 - イソプロピルベンゾイル) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - ベンゾイル - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゾイル] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - [4 - (アクリロイルオキシエトキシ) - ベンゾイル] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、ジフェニルケトン、フェニル - 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルケトン、(4 - モルホリノベンジル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - ブタン - 1 - オン、(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノ - エタン、ベンジルジメチルケタール、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル)チタニウム、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシ - ベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチル - ペンチル) - ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4 - ジベンチルオキシフェニル - ホスフィンオキシド又はビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニル - ホスフィンオキシドである。更なる適切な追加の光開始剤は、米国特許第4, 950, 581号、第20欄、第35行~第21欄、第35行目に見出される。他の例としては、トリハロメチルトリアジン誘導体又はヘキサアリアルビスイミダゾリル化合物である。追加の光開始剤の更なる例としては、ボラート化合物であり、その例は、米国特許第4, 772, 530号、ヨーロッパ特許第775, 706号、英国特許第2, 307, 474号、英国特許第2, 307, 473号及び英国特許第2, 304, 472号に記載されている。ボラート化合物は好ましくは、電子受容体化合物、例えば染料カチオン又はチオキサントン誘導体と組み合わせて使用される。

10

20

【0190】

追加の光開始剤の更なる例としては、過酸化化合物、例えばベンゾイルペルオキシド(他の適切な過酸化物は、米国特許第4, 950, 581号、第19欄、1.17 - 25に記載されている)又はカチオン光開始剤、例えば芳香族スルホニウム若しくはインドニウム塩(それらは、米国特許第4, 950, 581号、第18欄、I.60~第19欄、I.10において見出される)又はシクロペンタジエニル - アレン - 鉄(II)錯体塩、例えば(6 - イソプロピルベンゼン)(5 - シクロペンタジエニル) - 鉄(II)ヘキサフルオロホスファートである。

30

【0191】

表面塗膜は、表面 - 塗布樹脂を有機溶媒又は水に含む溶液又は分散液であってよいが、溶媒無しであってよい。低溶媒含量を有する表面塗膜、所謂「高固形物表面塗膜」及び粉末塗布組成物が特に興味深い。表面塗膜は、例えば自動車産業における、多層塗膜の仕上げラッカーとして使用されるクリアラッカーであってよい。それらは、また、顔料及び/又は充填剤(無機又は有機化合物であってよい)及び金属効果仕上げのための金属粉末を含んでよい。

【0192】

表面塗膜は、また、表面 - 塗布技術において慣用の特殊な添加剤の比較的少量を含んでよく、例えば流れ向上剤、チキソトロップ剤、均一化剤、消泡剤、湿潤剤、接着促進剤、光安定剤、酸化防止剤又は増感剤である。

40

【0193】

UV吸収剤、例えばヒドロキシフェニル - ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル - ベンゾフェノン、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のものを、本発明の化合物に光安定剤として加えてよい。個別の化合物又はこれらの化合物の混合物は、追加の立体的ヒンダードアミン類(HALS)と共に又は無しで使用できる。

【0194】

そのようなUV吸収剤及び光安定剤の例は下記である。

1. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール類、例えば2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - te

50

rt - ブチル - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (5 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - (ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - sec - ブチル - 5 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - (ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - アミル - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ビス - (a, a - ジメチルベンジル) - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール; 2 - (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチル - ヘキシルオキシ) - カルボニルエチル] - 2 - (ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2 - (ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール及び2 - (3 - tert - ブチル - 2 - (ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル - ベンゾトリアゾールの混合物; 2, 2 - メチレン - ビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェノール]; ポリエチレングリコール 300 による2 - [3 - tert - ブチル - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2 - (ヒドロキシ - フェニル) - ベンゾトリアゾールのエステル交換生成物; [R - CH₂CH₂ - COO(CH₂)₃]₂ - (ここで、R は、3 - tert - ブチル - 4 - (ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェニルである)である。

【0195】

2. 2 - (ヒドロキシベンゼンフェノン類、例えば4 - (ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4, 2, 4 - トリヒドロキシ又は2 - (ヒドロキシ - 4, 4 - ジメトキシ誘導体である。

【0196】

3. 非置換又は置換されている安息香酸のエステル類、例えば4 - tert - ブチル - フェニルサリチラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、ジベンゾイルレソシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レソシノール、ベンゾイルレソシノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - (ヒドロキシ安息香酸2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - (ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - (ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - (ヒドロキシ安息香酸 2 - メチル - 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニルエステルである。

【0197】

4. アクリル酸エステル類、例えばa - シアノ - b, b - ジフェニルアクリル酸エチルエステル又はイソオクチルエステル、a - カルボメトキシ - ケイ皮酸メチルエステル、a - シアノ - b - メチル - p - メトキシ - ケイ皮酸メチルエステル又はブチルエステル、a - カルボメトキシ - p - メトキシ - ケイ皮酸メチルエステル、N - (b - カルボメトキシ - b - シアノピニル) - 2 - メチル - インドリンである。

【0198】

5. 立体的ヒンダードアミン類、例えばビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジル)セバカート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジル)スクシナート、

10

20

30

40

50

ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)セバカート、n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - マロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)エステル、1 - ヒドロキシエチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - tert - オクチルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - s - トリアジンとの縮合物、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラアート、1, 1 - (1, 2 - エタンジイル) - ビス(3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジル)マロナート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ〔4.5〕デカン - 2, 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの縮合物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ〔4.5〕デカン - 2, 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - ピロリジン - 2, 5 - ジオンである。

【0199】

6. シュウ酸ジアミド類、例えば4, 4 - ジオクチルオキシ - オキサニリド、2, 2 - ジエトキシ - オキサニリド、2, 2 - ジ - オクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチル - オキサニリド、2, 2 - ジドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチル - オキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチル - オキサニリド、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキササルアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリド及び2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブチル - オキサニリドとの混合物、o - 及びp - メトキシ - 並びにo - 及びp - エトキシ - ジ - 置換オキサニリドの混合物である。

【0200】

7. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン類、例えば2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシ - フェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシ - プロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチル - フェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [4 - ドデシル - ノトリデシル - オキシ - (2 - ヒドロキシプロピル)オキ

シ - 2 - ヒドロキシ - フェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンである。

【 0 2 0 1 】

8 . ホスファイト類及びホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、ファニルジアルキルホスファイト類、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリル - ペンタエリトリトールジホスファイト、トリス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、トリスステアリル - ソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 , 4 - ビフェニレンジホスファイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 H - ジベンゾ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホチン、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホチン、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイトである。

【 0 2 0 2 】

そのような光安定剤は、また、例えば隣接する表面 - 塗膜層に加えることができる (そこから焼付ラッカーの層に徐々に拡散して保護する) 。隣接する表面 - 塗膜層は、焼付ラッカーの下プライマーであるか、又は焼付ラッカーの上の仕上ラッカーであってよい。

【 0 2 0 3 】

また、樹脂に例えば光増感剤 (スペクトル感受性をシフトするか増大させるので照射時間を減少でき及び / 又は他の光源を使用できる) を加えることも可能である。光増感剤の例としては、芳香族ケトン類若しくは芳香族アルデヒド類 (例えば、米国特許第 4 , 017 , 652 号に記載されている) 、3 - アシル - クマリン類 (例えば、米国特許第 4 , 366 , 228 号、ヨーロッパ特許第 738 , 928 号、ヨーロッパ特許第 22 , 188 号に記載されている) 、ケト - クマリン類 (例えば、米国特許第 5 , 534 , 633 号、ヨーロッパ特許第 538 , 997 号、特開平 8 - 272095 号に記載されている) 、ステアリル - クマリン類 (例えば、ヨーロッパ特許第 624 , 580 号に記載されている) 、3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン類、チオキサントン類、縮合芳香族化合物、例えばペリレン、芳香族アミン類 (例えば、米国特許第 4 , 069 , 954 号又は国際公開第 96 / 41237 号に記載されている) 又はカチオン及び塩基着色剤 (例えば、米国特許第 4 , 026 , 705 号に記載されている) 、例えばエオシン、ローダニン及びエリトロシン着色剤であり、同様に染料及び顔料であり、例えば特開平 8 - 320551 号、ヨーロッパ特許第 747 , 771 号、特開平 7 - 036179 号、ヨーロッパ特許第 619 , 520 号、特開平 6 - 161109 号、特開平 6 - 043641 号、特開平 6 - 035198 号、国際公開第 93 / 15440 号、ヨーロッパ特許第 568 , 993 号、特開平 5 - 005005 号、特開平 5 - 027432 号、特開平 5 - 301910 号、特開平 4 - 014083 号、特開平 4 - 294148 号、ヨーロッパ特許第 359 , 431 号、ヨーロッパ特許第 103 , 294 号、米国特許第 4 , 282 , 309 号、ヨーロッパ特許第 39 , 025 号、ヨーロッパ特許第 5 , 274 号、ヨーロッパ特許第 727 , 713 号、ヨーロッパ特許第 726 , 497 号又はドイツ特許第 2 , 027 , 467 号に記載されている。

【 0 2 0 4 】

他の慣用の添加剤は、意図する用途に依存して、蛍光増白剤、充填剤、顔料、着色料、湿潤剤又は流れ向上剤及び接着促進剤である。

【0205】

厚さがあり着色された塗膜の硬化のために、米国特許第5,013,768号に記載されているように、マイクロガラスビーズ又は粉末ガラス繊維の添加が適切である。

【0206】

オキシム誘導体は、また、例えばハイブリッド系において使用できる。これらの系は、2種の異なる反応機構により完全に硬化される配合物に基づいている。この例としては、酸-触媒架橋反応又は重合反応を行うことができる化合物を含むが、2番目の機構により架橋される更なる化合物も含む系である。2番目の機構の例としては、ラジカル完全硬化、酸化架橋又は湿潤-開始架橋である。2番目の硬化機構は、純粋に熱により、必要であれば適切な触媒と共に、又は2番目の光開始剤を使用する光により開始してよい。適切な追加の光開始剤は、上記に記載されている。

10

【0207】

組成物がラジカル架橋性化合物を含む場合、硬化工程、特に着色（例えば二酸化チタンにより）された組成物の硬化工程は、熱条件下でラジカル生成する成分の添加により補助することもでき、例えばアゾ化合物、例としては2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペントアザジエン又はペルオキシ化合物、例としてはヒドロペルオキシド若しくはペルオキシカルボナート、例えばヨーロッパ特許第245,639号に記載されたtert-ブチルヒドロペルオキシドである。レドックス開始剤、例えばコバルト塩の添加は、大気からの酸素による酸化架橋により硬化を補助し得る。

20

【0208】

表面塗膜は業界で慣用の方法のうちの1つにより適用でき、例えばスプレー、ペイント又は浸漬である。適切な表面塗膜が使用される場合、例えば陽極電気泳動塗装による電気適用も可能である。乾燥した後、表面塗布膜を照射する。必要であれば、表面塗布膜を次に熱処理により完全に硬化させる。

【0209】

式I、II又はIIIの化合物は、また、複合材料から作られる成形品を硬化するために使用できる。複合材料は、自己支持マトリックス材料、例えば光硬化配合物により含浸されたガラス繊維生地よりなる。

【0210】

オキシム誘導体を酸発生剤（光により活性化できる）として、表面処理並びにガラス、アルミニウム及びスチール表面の洗浄に適している組成物に使用できることは、ヨーロッパ特許第592,139号により既知である。オルガノシラン系におけるそのような化合物の使用は、遊離酸を使用して得られたものより著しく良好な保存安定性を有する化合物を得ることになる。式I、II又はIIIの化合物は、この適用にも適切である。

30

【0211】

本発明のオキシム誘導体は、また、写真平版を使用して要求される性質を有する状態へ酸誘導転移されるポリマーの造形に使用できる。例えば、オキシム誘導体は、共役放射性ポリマーをパターン化するために使用でき、例えばM.L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392に記載されている。そのようなパターン化された放射ポリマーは、ディスプレイ及びデータ記憶媒体の製造に使用される超小規模パターン化された光放射ダイオード(LED)の製造に使用できる。同様に、ポリイミドの先駆体（例えば、現像液中で可溶性を変える酸不安定保護基を有するポリイミド先駆体）を照射してパターン化されたポリイミド層を形成し、それは、マイクロチップ及び印刷回路板における保護塗膜、絶縁層及び緩衝層として役立つことができる。

40

【0212】

本発明の配合物は、また、印刷回路板の順次構築系に使用される正角被覆、光像形成性絶縁層及び誘電体として、集積回路の製造における応力緩衝層として使用してよい。

【0213】

共役ポリマー、例えばポリアニリン類をプロトンドープにより半導電性から導電性状態へ

50

変換できることは既知である。本発明のオキシム誘導体は、また、絶縁材料（非暴露領域）に埋め込む導電構造（暴露領域）を形成するために、そのような共役ポリマーを含む組成物を像様に照射することによって使用できる。これらの材料は、電気及び電子装置の製造のための接続部品及び配線として使用できる。

【0214】

式I、II又はIIIの化合物を含む組成物のための適切な放射源は、電子ビーム放射及び高エネルギー電磁線、例えばX線と同様に、約150～1500、例えば180～1000、好ましくは190～700ナノメートルの波長の放射線を放射する放射源である。点光源及び平板形状投光器（ランプカーペット）の両方が適切である。例としては、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧及び低圧水銀灯（場合により金属ハロゲン化物によりドーピングされている（金属ハロゲン化物灯））、マイクロ波・励起金属蒸気灯、エキシマ灯、超化学線蛍光灯、蛍光灯、アルゴンフィラメント灯、電子フラッシュ灯、写真用投光照明灯、シンクロトロン又はレーザープラズマにより発生される電子ビーム及びX線である。放射源と照射される本発明の基板との距離は変えることができ、意図される用途及び放射源の種類及び/又は強さにより例えば2cm～150cmである。適切な放射源は、特に水銀蒸気灯、特に中圧及び高圧水銀灯（それらの放射の他の波長の放射線は、望ましくはフィルターされ得る）である。それは、特に比較的波長の短い放射線の場合である。しかし、適切な波長範囲を放射できる低エネルギー灯（例えば蛍光灯）の使用も可能である。その例としては、Philips TL03灯である。使用し得る放射源の他の種類としては、狭帯域放射源又は広帯域（白色灯）放射源のいずれかで全スペクトルにわたって異なる波長を放射する、発光ダイオード（LED）である。レーザー放射源、例えばエキシマレーザー、例としては248nmで照射するKr-Fレーザー、193nmで照射するAr-Fレーザー又は157nmで照射するF₂レーザーもまた適切である。可視範囲及び赤外線範囲におけるレーザーもまた使用できる。特に適切なものは、365、405及び436ナノメートルの波長の水銀i、h及びg線である。適切なレーザー光線源は、例えば、454、458、466、472、478、488及び514ナノメートルの波長で放射するアルゴン-イオンレーザーである。1064nm並びにその第二及び第三高調波（それぞれ532nm及び355nm）で発光するNd-YAGレーザーも使用できる。例えば、442nmで放射するヘリウム/カドミウムレーザー又はUV範囲で放射するレーザーも適切である。このような種類の照射では、光重合塗膜に接触してポジ型又はネガ型レジストを生成するフォトリソグラフィの使用は、必須ではなく、制御されたレーザー光線が塗膜の上に直接に書くことができる。このため、本発明の高い感受性の材料が有利であり、相対的に低い強度で高速の書込みが可能である。照射において、表面塗膜の照射部分における組成物中のオキシム誘導体は、分解して酸を形成する。

【0215】

慣用の高強度放射によるUV硬化に対して、本発明の化合物では、活性は比較的低い強度の放射の作用下で達成される。そのような放射は、例えば日光（日光）及び日光に相当する放射源を含む。日光は、UV硬化に慣用的に使用される人工放射源の光とスペクトル成分及び強度において異なる。本発明の化合物の吸収特性は、硬化の天然放射源として日光を利用することが好適である。本発明の化合物を活性化するために使用し得る日光相当人工光源は、低強度の投光器、例えばある特定の蛍光灯、例としてはPhilips TL05特殊蛍光灯又はPhilips TL09特殊蛍光灯であることが理解される。高濃度の日光を有する灯及び日光それ自体は、特に、接着しない方法で表面塗布層を十分に硬化できる。この場合、高価な硬化装置は不必要であり、組成物を特に外面の仕上げに使用できる。日光又は日光相当人工光源による硬化は、省エネルギー方法であり、外部適用における揮発性有機成分の放出を防ぐ。平面構成部品に適しているコンベアーベルト方法に対して、日光硬化は、静止又は設置物品及び構造の外面仕上げにも使用できる。硬化されている表面塗膜は、日光又は日光相当光源に直接に暴露できる。しかし、硬化は、透明層（例えば窓ガラス又はプラスチックシート）の裏側にも行うこともできる。

【0216】

下記の実施例は本発明を更に詳細に説明する。部及び%は、特記のない限り、記載の残りの部分及び請求項において、重量部及び重量%である。炭素原子3個以上を有するアルキル基は、特定の異性体の記述がなく参照される場合、それぞれの場合においてn-異性体が意味されている。

【0217】

実施例1： 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-メチルスルホナート

1.1： 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム

2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノン 25 g (0.144 mol) を80のエタノール40mlに溶解する。溶液に、水20mlに溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 10.5 g (0.151 mol) 及び酢酸ナトリウム 20.1 g (0.245 mol) を滴加する。反応混合物を終夜還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水中に注ぎ、白色沈澱を水洗し、減圧下で乾燥して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム 24.4 g を得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

【0218】

1.2： 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-メチルスルホナート

2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム 2.0 g (10.6 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) 40mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化メチルスルホン 1.3 g (11.7 mmol) を加えた後、トリエチルアミン 1.6 g (15.9 mmol) を滴加する。反応混合物を0で5時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノール及び水を用いた再沈澱によって精製して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-(メタンスルホナート) 2.3 g (8.6 mmol; 81%) を、融点 (mp.) が51~64の白色固体として得る。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 3.36 (s, 3H), 7.47-7.63 (m, 5H) によって確認する。

【0219】

実施例2： 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)

2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム (実施例1.1に記載のとおり製造) 2.0 g (10.6 mmol) をTHF 40mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化10-カンホリルスルホン 2.9 g (11.6 mmol) を加えた後、トリエチルアミン 1.6 g (15.9 mmol) を滴加する。反応混合物を0で2.5時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (1:9) を溶離液として用いたシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート) 2.2 g (5.5 mmol; 52%) を淡黄色の液体として得る。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.14(Z)/1.18(E) (s, 3H), 1.40-1.50 (m, 1H), 1.66-1.75 (m, 1H), 1.92-2.19 (m, 3H), 2.34-2.55 (m, 2H), 3.28(E)/3.33(Z) (d, 1H), 3.87(Z)/3.97(E) (d, 1H), 7.48-7.65 (m, 5H) によって確認する。¹H-NMR から、生成物は、Z及びE異性体の9:1混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的にE-及びZ-配座に割り振る。

【0220】

実施例3： 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニルスルホナート)

2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエタノンオキシム (実施例1.1に記載のとおり製造) 2.0 g (10.6 mmol) をTHF 40mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶

液に、4 - メトキシフェニルスルホニルクロリド 2 . 4 g (1 1 . 7 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1 . 6 g (1 5 . 9 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再晶出によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (4 - メトキシフェニルスルホナート) 2 . 3 g (6 . 5 ミリモル ; 6 1 %) を m p . : 6 9 ~ 7 3 の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 3.92 (s , 3H) , 7.0 5 (d , 2H) , 7.38-7.58 (m , 5H) , 7.95 (d , 2H) によって確認する。

【 0 2 2 1 】

実施例 4 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム (実施例 1 . 1 に記載のとおり製造) 2 . 0 g (1 0 . 6 ミリモル) を T H F 4 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - ナフチルスルホニル 2 . 6 g (1 1 . 6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1 . 6 g (1 5 . 9 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 4 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、アセトン及び水を用いた再沈澱によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート) 3 . 7 g (9 . 8 ミリモル ; 9 2 %) を m p . : 9 6 ~ 1 0 4 の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 7.23-7.38 (m , 2H) , 7.43-7.85 (m , 6H) , 7.95-8.05 (m , 1H) , 8.18-8.27 (m , 1H) , 8.37-8.83 (m , 2H) によって確認する。

【 0 2 2 2 】

実施例 5 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム (実施例 1 . 1 に記載のとおり製造) 2 . 0 g (1 0 . 6 ミリモル) を T H F 4 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 2 - ナフチルスルホニル 2 . 6 g (1 1 . 6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1 . 6 g (1 5 . 9 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 4 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート) 2 . 8 g (7 . 4 ミリモル ; 7 0 %) を m p . : 1 1 7 ~ 1 2 0 の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 7.37-7.58 (m , 5H) , 7.64-7.78 (m , 2H) , 7.92-8.09 (m , 4H) , 8.63 (s , 1H) によって確認する。

【 0 2 2 3 】

実施例 6 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルスルホナート)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム (実施例 1 . 1 に記載のとおり製造) 2 . 0 g (1 0 . 6 ミリモル) を T H F 4 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルスルホニルクロリド 2 . 5 g (1 1 . 6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1 . 6 g (1 5 . 9 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 4 . 5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノール及び水を用いた再結晶によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエタノンオキシム - O - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルスルホナート) 3 . 2 g (8 . 6 ミリモル ; 8 1 %) を m p . : 9 0 ~ 1 0 3 の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 2.34(E)/2.36(Z) (s , 3H) , 2.60(Z)/2.68(E) (s , 6H) , 7.00 (m , 2H) , 7.40 (s , 2H) , 7.47-7.58 (m , 3H) によって確認する。¹H - N M R から、生成物は、Z 及び E 異性体の 4 : 1 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び

Z - 配座に割り振る。

【0224】

実施例 7 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)

7. 1 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノン

トルエン 50.5 g (0.543 モル) 及び 4 - ジメチルアミノピリジン 66.3 g (0.543 モル) を CH_2Cl_2 700 ml 中で混合し、アニス浴中で冷却する。溶液に、無水トリフルオロ酢酸 114.0 g (0.543 モル) を滴加した後、 AlCl_3 167 g (1.25 モル) を部分に分けて加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に注ぎ、 CH_2Cl_2 で抽出する。有機相を水洗し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、90 / 15 mmHg で蒸留して、生成物 49.5 g を無色の液体として得る。

10

【0225】

7. 2 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノン 49.5 g (0.263 モル) を 80 のエタノール 250 ml に溶解する。溶液に、水 125 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 19.2 g (0.276 モル) 及び酢酸ナトリウム 36.7 g (0.447 モル) を滴加する。反応混合物を 3.5 時間還流する。混合物を氷水中に注いで、白色固体を得る。濾過によって、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム 39.2 g を mp : 54 ~ 68 の白色固体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

20

【0226】

7. 3 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム 3.0 g (14.8 ミリモル) を THF 30 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化 10 - カンホリルスルホニル 4.1 g (16.2 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 2.3 g (22.2 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 90 分間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (1 : 9) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート) 3.2 g (7.7 ミリモル ; 52 %) を無色の液体として得る。構造を、 ^1H - NMR スペクトル (CDCl_3)、[ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.14(Z)/1.18(E) (s, 3H), 1.42-1.50 (m, 1H), 1.64-1.74 (m, 1H), 1.93-2.18 (m, 3H), 2.35-2.56 (m, 5H), 3.28(E)/3.33(Z) (d, 1H), 3.87(Z)/3.94(E) (d, 1H), 7.27-7.32 (m, 2H), 7.43(Z)/7.53(E) (d, 2H) によって確認する。 ^1H - NMR から、生成物は、Z 及び E 異性体の 4 : 1 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。

30

【0227】

実施例 8 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (メチルスルホナート)

40

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム (実施例 7. 2 に記載のとおり製造) 3.0 g (14.8 ミリモル) を THF 30 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化メチルスルホニル 1.9 g (16.2 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 2.3 g (22.2 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 4 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (15 : 85) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (メチルスルホナート) 2.6 g (9.2 ミリモル ; 62 %) を mp : 56 ~ 67 の白色固体として得る。構造を、 ^1H - NMR スペクトル (CDCl_3)、[ppm]: 2.42 (s, 3H), 3.27

50

(s, 3H), 7.26-7.53 (m, 4H)によって確認する。

【0228】

実施例9： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)

9.1： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンジエチルエーテル100ml中の2 - プロモトルエン25.0g (0.146モル)及びマグネシウム4.3g (0.175モル)から、グリニャール試薬を調製する。グリニャール試薬を、-78のジエチルエーテル120ml中のトリフルオロ酢酸エチル22.8g (0.161モル)の溶液に滴加する。反応混合物を室温まで暖ませ、更に1時間攪拌する。次いで、NH₄Cl水溶液300ml及び1規定HCl100mlを混合物に加える。水相を除去し、有機相をNH₄Cl水溶液及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサンを溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノン6.3gを無色の液体として得る。

10

【0229】

9.2： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノン3.7g (0.020モル)を80のエタノール20mlに溶解する。溶液に、水10mlに溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム1.4g (0.020モル)及び酢酸ナトリウム2.7g (0.033モル)を滴加する。反応混合物を5時間還流し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム2.7gを白色固体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

20

【0230】

9.3： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム1.2g (5.9ミリモル)をTHF30mlに溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化10 - カンホリルスルホニル1.6g (6.5ミリモル)を加えた後、トリエチルアミン0.90g (8.9ミリモル)を滴加する。反応混合物を0で3時間攪拌した後、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン(1:9)を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2 - メチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)1.2g (2.9ミリモル; 49%)を無色の液体として得る。構造を、¹H - NMRスペクトル(CDCl₃)、[ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.12(Z)/1.18(E) (s, 3H), 1.38-1.50 (m, 1H), 1.55-1.75 (m, 1H), 1.90-2.18 (m, 3H), 2.28-2.53 (m, 5H), 3.25-3.38 (m, 1H), 3.84(Z)/3.90(E) (d, 1H), 7.15-7.46 (m, 4H)によって確認する。¹H - NMRから、生成物は、Z及びE異性体の7:3混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的にE - 及びZ - 配座に割り振る。

30

40

【0231】

実施例10： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)

10.1： 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンm - キシレン30.4g (0.286モル)、及び4 - ジメチルアミノピリジン34.9g (0.286モル)をCH₂Cl₂400ml中で混合し、氷浴によって冷却する。溶液にAlCl₃87.6g (0.657モル)を加えた後、無水トリフルオロ酢酸60g (0.286モル)を滴加する。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に注ぎ、CH₂Cl₂で抽出する。有機相を水、NaHCO₃水溶液及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、100 / 15mmHgで蒸留して、未精製生成物12.6gを無色の液

50

体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

【 0 2 3 2 】

1 0 . 2 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 6 - ジメチルフェニル) エタノン 12.6 g (0.062 モル) を 80 のエタノール 30 ml に溶解する。溶液に、水 15 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.6 g (0.066 モル) 及び酢酸ナトリウム 8.7 g (0.106 モル) を滴加する。反応混合物を終夜還流して、白色沈澱を得る。混合物を氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水、NH₄水溶液及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム 11.9 g を無色の液体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

10

【 0 2 3 3 】

1 0 . 3 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム 2.0 g (9.2 ミリモル) を THF 20 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化 10 - カンホリルスルホン 2.5 g (10.1 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.40 g (13.8 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 50 分間攪拌した後、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (3 : 7) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート) 2.2 g (5.0 ミリモル ; 54 %) を無色の液体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、 [ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.12(Z)/1.18(E) (s, 3H), 1.38-1.50 (m, 1H), 1.54-1.80 (m, 1H), 1.90-2.58 (m, 11H), 3.25-3.38 (m, 1H), 3.83(Z)/3.88(E) (d, 1H), 7.03-7.28 (m, 3H) によって確認する。¹H - NMR から、生成物は、Z 及び E 異性体の 3 : 2 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。

20

【 0 2 3 4 】

実施例 1 1 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム (実施例 1 0 . 2 に記載のとおり製造) 2.0 g (9.2 ミリモル) を THF 30 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化 1 - ナフチルスルホン 2.3 g (10.1 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.4 g (13.8 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 60 分間攪拌した後、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (3 : 7) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - ナフチルスルホナート) 3.0 g (7.3 ミリモル ; 80 %) を mp : 85 ~ 124 の白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、 [ppm]: 1.71(E)/2.03(Z) (s, 3H), 2.28(E)/2.39(Z) (s, 3H), 6.77-7.13 (m, 3H), 7.54-7.78 (m, 3H), 7.95-8.03 (m, 1H), 8.15-8.23 (m, 1H), 8.35-8.70 (m, 2H) によって確認する。¹H - NMR から、生成物は、Z 及び E 異性体の 7 : 3 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。

30

40

【 0 2 3 5 】

実施例 1 2 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム (実施

50

例 10.2 に記載のとおり製造) 2.0 g (9.2 ミリモル) を THF 30 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化 2 - ナフチルスルホニル 2.3 g (10.1 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.4 g (13.8 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 60 分間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (3 : 7) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (2 - ナフチルスルホナート) 2.1 g (5.3 ミリモル; 57 %) を無色の液体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 2.05(E)/2.10(Z) (s, 3H), 2.31(E)/2.35(Z) (s, 3H), 6.92-7.13 (m, 3H), 7.61-7.77 (m, 2H), 7.88-8.08 (m, 4H), 8.61 (s, 1H) によって確認する。¹H - NMR から、生成物は、Z 及び E 異性体の 7 : 3 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。

10

【0236】

実施例 13 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)

13.1 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノン

メシチレン 50.0 g (0.416 モル)、及び 4 - ジメチルアミノピリジン 50.8 g (0.416 モル) を CH₂Cl₂ 600 ml 中で混合し、氷浴中で冷却する。溶液に無水トリフルオロ酢酸 87.4 g (0.416 モル) を滴加した後、AlCl₃ 128 g (0.957 モル) を部分に分けて加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に注ぎ、CH₂Cl₂ で抽出する。有機相を水洗し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、100 / 1 mmHg で蒸留して、未精製生成物 44.6 g を無色の液体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

20

【0237】

13.2 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノン 6.3 g (0.029 モル) を 80 のエタノール 30 ml に溶解する。溶液に、水 15 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 2.0 g (0.029 モル) 及び酢酸ナトリウム 4.1 g (0.050 モル) を滴加する。反応混合物を終夜還流し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン 20 ml からの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム 1.9 g を mp. : 119 ~ 125 の白色結晶の形態で得る。

30

【0238】

13.3 : 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム 1.8 g (7.8 ミリモル) を THF 20 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化 10 - カンホルルスルホニル 2.2 g (8.6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.2 g (11.7 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 50 分間攪拌した後、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (1 : 4) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) エタノンオキシム - O - (10 - カンホルルスルホナート) 3.4 g (7.6 ミリモル; 97 %) を無色の液体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.40-1.49 (m, 1H), 1.65-1.75 (m, 1H), 1.93-2.47 (m, 14H), 3.35 (d, 1H), 3.84 (d, 1H),

40

50

7.12 (s, 2H)によって確認する。

【0239】

実施例14: 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)

2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム(実施例13.2に記載のとおり製造) 2.0 g (8.7ミリモル)をTHF 40 mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化1-ナフチルスルホニル 2.2 g (9.5ミリモル)を加えた後、トリエチルアミン 1.3 g (13.0ミリモル)を滴加する。反応混合物を0 で150分間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノール 5 mlからの再結晶によって精製して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート) 1.5 g (3.6ミリモル; 41%)をmp.: 137~145 の白色固体として得る。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC l₃)、[ppm]: 1.88-2.39 (m, 9H), 6.47-7.12 (m, 2H), 7.56-7.72 (m, 3H), 8.00 (t, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.37-8.54 (m, 2H)によって確認する。

10

【0240】

実施例15: 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)

2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム(実施例13.2に記載のとおり製造) 2.0 g (8.7ミリモル)をTHF 50 mlに溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化2-ナフチルスルホニル 2.2 g (9.5ミリモル)を加えた後、トリエチルアミン 1.4 g (14.3ミリモル)を滴加する。反応混合物を0 で210分間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン及び酢酸エチル溶液(9:1)からの再結晶によって精製して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート) 1.5 g (3.6ミリモル; 41%)をmp.: 106~113 の白色固体として得る。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC l₃)、[ppm]: 2.21 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 7.01 (s, 2H), 7.63-7.76 (m, 2H), 7.96 (t, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.62 (s, 1H)によって確認する。

20

30

【0241】

実施例16: 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム-O-メチルスルホナート

16.1: 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンアニソール 20.9 g (0.268モル)及び4-ジメチルアミノピリジン 32.8 g (0.268モル)をCH₂Cl₂ 300 ml中で混合し、氷浴によって冷却する。溶液に、無水トリフルオロ酢酸 56.3 g (0.268モル)を滴加した後、AlCl₃ 82.2 g (0.616モル)を部分に分けて加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に注ぎ、CH₂Cl₂で抽出する。有機相を水洗し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン(5:95)によるシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、生成物 37.8 gを帯褐色液体として得る。

40

【0242】

16.2: 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム

2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノン 37.2 g (0.182モル)を80 のエタノール 150 mlに溶解する。溶液に、水 75 mlに溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 13.3 g (0.191モル)及び酢酸ナトリウム 25.4 g (0.309モル)を滴加する。反応混合物を4時間還流する。混合物を氷水中に注ぎ、沈澱を濾過して、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム 30.0 gを淡黄色固体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次

50

の工程で用いる。

【0243】

16.3: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム 6.5 g (30.0ミリモル) を THF 25 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化メタンスルホニル 3.8 g (33.0ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 4.6 g (45.0ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、エタノール 15 ml からの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート 5.9 g (20.0ミリモル; 67%) を mp.: 47 ~ 51 の白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 3.27 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.55 (d, 2H) によって確認する。

10

【0244】

実施例 17: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート

17.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンチオアニソール 50.0 g (0.403モル) 及び 4 - ジメチルアミノピリジン 49.2 g (0.403モル) を CH₂Cl₂ 500 ml 中で混合し、氷浴中で冷却する。溶液に、無水トリフルオロ酢酸 84.6 g (0.403モル) を滴加した後、AlCl₃ 123.0 g (0.926モル) を部分に分けて加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に注ぎ、CH₂Cl₂ で抽出する。有機相を水洗し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノン 50.0 g を黄色の固体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

20

【0245】

17.2: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノン 49.3 g (0.224モル) を 80 のエタノール 250 ml に溶解する。溶液に、水 125 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 16.3 g (0.235モル) 及び酢酸ナトリウム 31.2 g (0.381モル) を滴加する。反応混合物を 6.5 時間還流し、氷水中に注ぐ。沈澱の濾過によって、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム 51.1 g を黄色の固体として得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

30

【0246】

17.3: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム 5.9 g (25.0ミリモル) を THF 30 ml に溶解し、氷浴によって冷却する。溶液に、塩化メチルスルホニル 3.2 g (28.0ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 3.8 g (38.0ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、エタノール 30 ml からの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メチルチオフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート 3.9 g (12.4ミリモル; 50%) を mp.: 87 ~ 90 の淡黄色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 2.52 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 7.31 (d, 2H), 7.47 (d, 2H) によって確認する。

40

【0247】

実施例 18: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノ

50

ンオキシム - O - メチルスルホナート

18.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノン
1, 2 - ジメトキシベンゼン 13.8 g (0.10 モル) 及び 4 - ジメチルアミノピリジ
ン 12.2 g (0.10 モル) を CH_2Cl_2 75 ml 中で混合し、氷浴中で冷却する。溶液
に、無水トリフルオロ酢酸 21.0 g (0.10 モル) を滴加した後、 AlCl_3 32.
0 g (0.24 モル) を部分に分けて加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、氷水中に
注ぎ、 CH_2Cl_2 で抽出する。有機相を水洗し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣
を、酢酸エチル及びヘキサン (1:9) によるシリカゲルでのフラッシュクロマトグラフ
イーによって精製して、生成物 2.9 g を白色固体として得る。

【0248】

10

18.2: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノン
オキシム

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノン 2.9 g (9.
7 ミリモル) を 80 のエタノール 12 ml に溶解する。溶液に、水 6 ml に溶解した塩化
ヒドロキシルアンモニウム 0.83 g (12.0 ミリモル) 及び酢酸ナトリウム 1.2 g
(15.0 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 7.5 時間還流し、氷水中に注ぎ、エー
テルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮して、2,
2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノンオキシム 2.3 g
を得る。この未精製生成物を、それ以上精製せずに次の工程で用いる。

【0249】

20

18.3: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノン
オキシム - O - メチルスルホナート

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノンオキシム 2.
3 g (9.0 ミリモル) を THF 20 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化メ
チルスルホニル 1.2 g (10.0 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.5 g (1
5.0 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エ
チルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣
を、エタノール 15 ml からの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 -
(3, 4 - ジメトキシフェニル) エタノンオキシム - O - メチルスルホナート 2.2 g (6.
7 ミリモル; 74%) を mp.: 105 ~ 107 の白色固体として得る。構造を、
 ^1H - NMR スペクトル (CDCl_3)、[ppm]: 3.27 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.95 (s,
3H), 6.96 (d, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.20 (d, 1H) によって確認する。

30

【0250】

実施例 19: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノンオ
キシム - O - (10 - カンホルルスルホナート)

19.1: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノンオキ
シム

2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノン 10 g (0.03
7 モル) を 80 のエタノール 30 ml に溶解する。溶液に、水 15 ml に溶解した塩化ヒド
ロキシルアンモニウム 2.6 g (0.038 モル) 及び酢酸ナトリウム 5.1 g (0.0
62 モル) を滴加する。反応混合物を 6 時間還流する。混合物を氷水中に注ぎ、酢酸エチ
ルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を
、ヘキサン 5 ml からの再結晶によって精製して、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフ
ルオロ - 1 - フェニルブタノンオキシム 4.7 g を mp.: 57 ~ 60 の白色固体とし
て得る。

40

【0251】

19.2: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノンオキ
シム - O - (10 - カンホルルスルホナート)

2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノンオキシム 2.0 g
(10.6 ミリモル) を THF 40 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 10 -

50

カンホリルスルホニル 2.9 g (11.6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1.6 g (16.0 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 4.5 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル及びヘキサン (1:9) を溶離液として用いる、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - フェニルブタノンオキシム - O - (10 - カンホリルスルホナート) 2.3 g (4.6 ミリモル; 43%) を淡黄色液体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.92 (s, 3H), 1/12(Z)/1.18(E) (s, 3H), 1.40-1.50 (m, 1H), 1.66-1.73 (m, 1H), 1.92-2.18 (m, 2H), 2.31-2.54 (m, 2H), 3.28(Z)/3.33(E) (d, 1H), 3.83(Z)/3.93(E) (d, 1H), 7.37-7.63 (m, 5H) によって確認する。¹H - NMR から、生成物は、Z 及び E 異性体の 3:2 混合物であることが明らかである。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。

10

【0252】

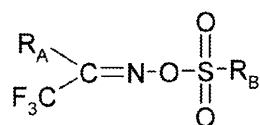
実施例 20 ~ 36 :

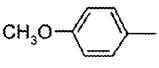
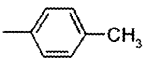
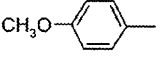
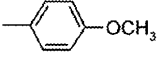
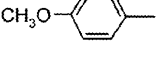
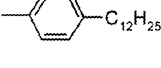
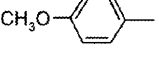
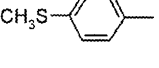
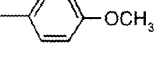
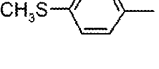
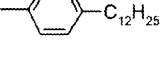
実施例 20 ~ 36 の化合物は、実施例 1.2 に記載の方法に従い、対応する抽出物を用いて得られる。構造及び物理的データを表 1 に列挙する。

【0253】

【表 1】

表 1



実施例	構造	R _B	精製	状態：融点(℃) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
20			エタノールからの再結晶	白色固体, 112-115 / 2.48 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.97 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.90 (d, 2H)
21			メタノールからの再結晶	白色固体, 94-97 / 3.85 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.97 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.95 (d, 2H)
22			クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート＝95：5)	淡黄色液体 / 0.73-1.79 (m, 23H), 2.48-2.85 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 6.97 (d, 2H), 7.30-7.39 (m, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.88-7.95 (m, 2H)
23		-C ₈ H ₁₇	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート＝9：1)	淡黄色液体 / 0.87 (t, 3H), 1.21-1.52 (m, 10H), 1.82-1.92 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.37 (s, 3H), 6.99 (d, 2H), 7.54 (d, 2H)
24			ヘキサン／エチルアセタートからの再結晶	白色固体, 85-86 / 2.51 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 7.04 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.95 (d, 2H)
25			クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート＝95：5)	黄色液体 / 0.75-1.78 (m, 23H), 2.52 (E) (s, 3H), 2.54-2.85 (m, 2H), 7.02-7.43 (m, 6H), 7.88-7.95 (m, 2H)

【 0 2 5 4 】

【 表 2 】

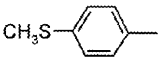
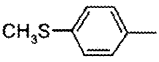
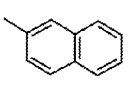

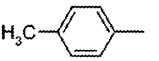
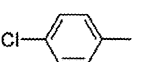
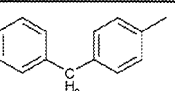
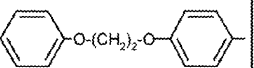
10

20

30

40

表1つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態：融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
26		$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=95：5)	白色固体, 40-41 / 0.82 (t, 3H), 1.13-1.31 (m, 8H), 1.33-1.43 (m, 2H), 1.74-1.84 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 3.33 (t, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.38 (d, 2H)
27			トルエンからの再結晶	白色固体, 122-128 / 2.52 (s, 3H), 7.28 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.65-7.77 (m, 2H), 7.92-8.07 (m, 4H), 8.62 (s, 1H)
28		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=4：1)	白色固体, 58-60 / 2.19(E)/2.38(Z) (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 7.17-7.47 (m, 4H), Z:E = 1:1
29		$-\text{C}_6\text{H}_5$	エタノールからの再結晶	白色固体, 63-75 / 2.40 (s, 3H), 7.20-7.35 (m, 4H), 7.53-7.76 (m, 3H), 8.03 (d, 2H)
30		$-\text{C}_6\text{H}_5$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=9：1)	白色固体, 68-76 / 7.33-7.78 (m, 7H), 7.97-8.08 (m, 2H)
31	α -及び β -ナフチルの混合物	$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=5：1)	黄褐色固体, 55-57 / 3.25/3.27/3.30 (s, 3H), 7.47-8.05 (m, 7H); α -, β -, E-, Z-異性体の混合物
32		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=5：1)	黄色油状物 / 3.24 (s, 3H), 4.04 (s, 2H), 7.19 (m, 9H)
33		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー CH_2Cl_2	白色固体, 92-96 / 3.24 (s, 3H), 4.31-4.40 (m, 4H), 6.92-7.07 (m, 5H), 7.28-7.33 (m, 2H), 7.51-7.61 (m, 2H)
34	α -及び β -ナフチルの混合物	$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート=5：1)	黄色油状物 / 1.11 (t, 3H), 1.99 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 7.44-8.02 (m, 7H); α -, β -, E-, Z-異性体の混合物

【 0 2 5 5 】

【表 3】

10

20

30

40

表1 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態：融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
35		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン：エチルアセタート＝5：1)	黄色油状物 / 1.08 (t, 3H), 1.90 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 7.19-7.43 (m, 9H)
36		$-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ で 精製	白色固体, 130

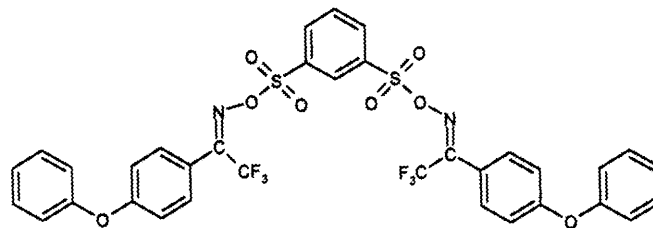
10

【0256】

実施例37：

【0257】

【化41】



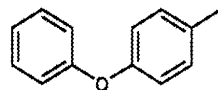
20

【0258】

式(III)の化合物； R_1 は

【0259】

【化42】



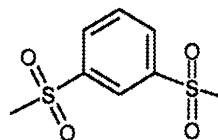
30

【0260】

であり、 R_2 はFであり、 R_3 は

【0261】

【化43】



40

【0262】

である。

実施例37の化合物は、実施例1・2に記載の方法に従い、対応する2モルのオキシムと、対応する1モルの二塩化物とを反応させることによって製造する。この化合物は、111～112の融点の白色固体である。 $^1\text{H-NMR}$ データ[ppm]：7.00-7.13 (m, 8H), 7.20-7.28 (m, 2H), 7.38-7.48 (m, 8H), 7.87 (t, 1H), 8.36 (d, 2H), 8.63 (s, 1H)。

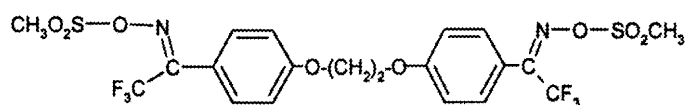
【0263】

実施例38：

【0264】

50

【化 4 4】



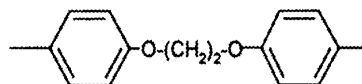
【 0 2 6 5】

式 (II) の化合物 ; R_1 は

【 0 2 6 6】

【化 4 5】

10



【 0 2 6 7】

であり、 R_2 はFであり、 R_3 は $-SO_2CH_3$ である。

実施例 38 の化合物は、実施例 1 . 2 に記載の方法に従い、対応する 1 モルのビスオキシムと、対応する 2 モルの塩化物とを反応させることによって製造する。この化合物は、ヘキサン：酢酸エチル（5：1）によるクロマトグラフィーによって単離され、淡黄色液体である。 1H -NMR データ [ppm] : 3.25/3.27 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 7.02-7.08 (m, 4H), 7.53-7.62 (m, 4H)。

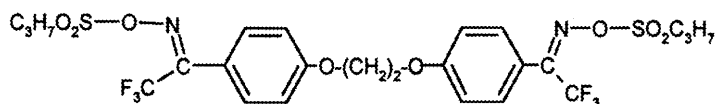
20

【 0 2 6 8】

実施例 39 :

【 0 2 6 9】

【化 4 6】



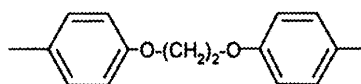
30

【 0 2 7 0】

式 (II) の化合物 ; R_1 は

【 0 2 7 1】

【化 4 7】



【 0 2 7 2】

であり、 R_2 はFであり、 R_3 は $-SO_2CH_3$ である。

40

実施例 39 の化合物は、実施例 38 に記載の方法に従って製造する。この化合物は、ヘキサン：酢酸エチル（5：1）によるクロマトグラフィーによって単離され、橙色液体である。 1H -NMR データ [ppm] : 1.12 (t, 6H), 3.34-3.43 (m, 4H), 4.43 (s, 4H), 7.00-7.07 (m, 4H), 7.51-7.61 (m, 4H)。

【 0 2 7 3】

実施例 40 ~ 74 :

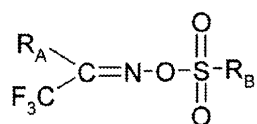
実施例 40 ~ 74 の化合物は、実施例 1 . 2 に記載の方法に従い、対応する抽出物を用いて得られる。構造及び物理的データを表 2 に列挙する。

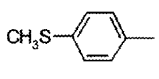
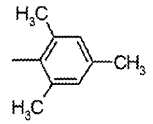
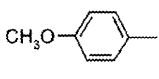
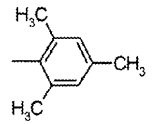
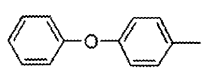
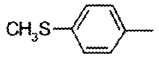
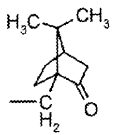
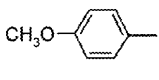
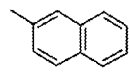
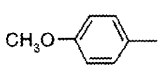
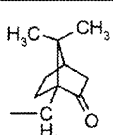
【 0 2 7 4】

【表 4】

50

表 2

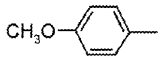
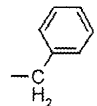
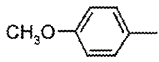
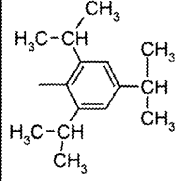
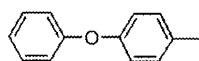
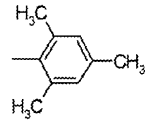
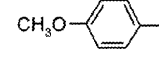

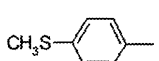
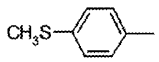

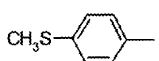
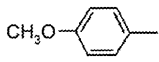


実施例	構造 R _A	R _B	精製	状態: 融点(°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
40			メタノール/エチル アセタートからの再 結晶	白色固体, 126-127 / 2.34 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.60 (s, 6H), 7.04 (s, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.38 (d, 2H)
41			メタノールからの再 結晶	白色固体, 101-102 / 2.34 (s, 3H), 2.60 (s, 6H), 3.87 (s, 3H), 6.96-7.03 (m, 4H), 7.46 (d, 2H)
42		-CH ₃	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=4:1)	白色固体, 71-73 / 3.26 (s, 3H), 7.06 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.24 (t, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.53 (d, 2H)
43			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=8:1 5)	淡黄色液体 / 0.93 (t, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.40-1.48 (m, 1H), 1.67-1.75 (m, 1H), 1.93-2.18 (m, 3H), 2.33-2.46 (m, 2H), 2.52 (s, 3H), 3.34 (d, 1H), 3.85 (d, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.47 (d, 2H)
44			メタノールからの再 結晶	白色固体, 85-87 / 3.87 (s, 3H), 6.98 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.63-7.76 (m, 2H), 7.93-8.00 (m, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.63 (s, 1H)
45			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=3:1)	無色液体 / 0.93 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.40-1.49 (m, 1H), 1.68-1.77 (m, 1H), 1.93-2.18 (m, 3H), 2.35-2.46 (m, 2H), 3.35 (d, 1H), 3.85 (d, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.54 (d, 2H)

【 0 2 7 5 】

【 表 5 】

表 2 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態: 融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
46			ヘキサン/エチルアセタートからの再結晶	白色固体, 81-82 / 3.84 (s, 3H), 4.68 (s, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.42 (s, 5H)
47			ヘキサンからの再結晶	白色固体, 87-88 / 1.21 (d, 12H), 1.28 (d, 6H), 2.93 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 4.06 (m, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.49 (d, 2H)
48			ヘキサンからの再結晶	白色固体, 78-80 / 2.35 (s, 3H), 2.60 (s, 6H), 6.98-7.07 (m, 4H), 7.10 (d, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.39-7.47 (m, 4H)
49			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	淡黄色液体 / 1.47 (d, 6H), 3.81 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.53 (d, 2H)
50		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	白色固体, 69-70 / 1.12 (t, 3H), 1.94 (m, 2H), 2.53 (s, 3H), 3.39 (t, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.45 (d, 2H)
51			ヘキサン/エチルアセタートからの再結晶	白色固体, 51-52 / 1.47 (d, 6H), 2.52 (s, 3H), 3.80 (m, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.46 (d, 2H)
52		$-\text{C}_4\text{H}_9$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	無色液体 / 0.96 (t, 3H), 1.49 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 2.53 (s, 3H), 3.40 (t, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.46 (d, 2H)
53		$-\text{C}_4\text{H}_9$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	黄褐色液体 / 0.97 (t, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 3.42 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.54 (d, 2H)

【 0 2 7 6 】

【 表 6 】

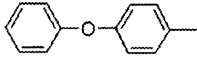
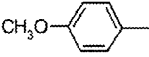
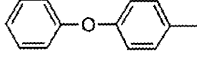
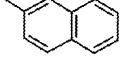
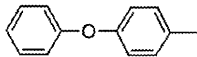
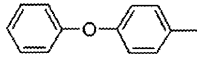
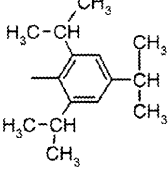
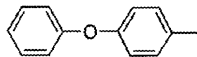
10

20

30

40

表 2 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態: 融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
54			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	白色固体, 90-91 / 3.93 (s, 3H), 6.98-7.12 (m, 6H), 7.22 (t, 1H), 7.38-7.46 (m, 4H), 7.95 (d, 2H)
55			2-プロパノールからの再結晶	白色固体, 147-148 / 7.03 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.21 (t, 1H), 7.38-7.45 (m, 4H), 7.63-7.77 (m, 2H), 7.92-8.04 (m, 4H), 8.63 (s, 1H)
56		$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=9:1)	褐色液体 / 0.84-0.93 (m, 3H), 1.20-1.40 (m, 8H), 1.40-1.54 (m, 2H), 1.88(Z)/2.05(E) (m, 2H), 3.42(Z)/3.65(E) (t, 2H), 7.00-7.12 (m, 4H), 7.22 (t, 1H), 7.40 (t, 2H), 7.50 (d, 2H). E:Z = 1:3 シグナルを試験的にE-及びZ-異性体い割り振る。
57			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=6:1)	白色固体, 70-72 / 1.17-1.30 (m, 18H), 2.93 (m, 1H), 4.05 (m, 2H), 6.98-7.12 (m, 4H), 7.15-7.27 (m, 3H), 7.37-7.48 (m, 4H)
58			クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=5:1)	白色固体, 67-68 / 1.48 (d, 6H), 3.82 (m, 1H), 6.98-7.12 (m, 4H), 7.22 (t, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.50 (d, 2H)
59		$-\text{C}_4\text{H}_9$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=8:1)	無色液体 / 0.98 (t, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 3.41 (t, 2H), 7.00-7.14 (m, 4H), 7.22 (t, 1H), 7.42 (t, 2H), 7.51 (d, 2H)

10

20

30

40

【 0 2 7 7 】

【 表 7 】

表 2 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態: 融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
60		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン:メチレン クロリド=1:1)	白色固体, 101-103 / 3.25 (s, 3H), 7.23 (d, 2H), 7.37-7.58 (m, 7H)
61		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=5:1)	白色固体, 54-55 / 0.90 (t, 3H), 1.22- 1.40 (m, 8H), 1.40- 1.52 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 3.27 (s, 3H), 4.00 (t, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.54 (d, 2H)
62		$-\text{CH}_3$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=6:1)	黄色液体 / 3.25 (s, 3H), 4.05 (s, 2H), 7.18-7.35 (m, 7H), 7.45 (d, 2H)
63		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=9:1)	無色液体 / 0.89 (t, 3H), 1.11 (t, 3H), 1.24-1.40 (m, 8H), 1.41-1.52 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 4.00 (t, 3H), 6.98 (d, 2H), 7.53 (d, 2H)
64		$-\text{CH}_3$	2-プロパノールか らの再結晶	白色固体, 52-53 / 0.99 (t, 3H), 1.51 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.53 (d, 2H)
65		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=5:1)	淡黄色液体 / 0.98 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.49 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.92 (m, 2H), 3.38 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.52 (d, 2H)
66		$-\text{C}_3\text{H}_7$	エタノールからの再 結晶	白色固体, 98 / 1.11 (t, 3H), 1.92 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 4.32 (m, 4H), 6.97 (d, 1H), 7.05 (m, 2H)
67		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルア セタート=5:1)	黄色液体 / 1.12 (t, 3H), 1.98 (m, 2H), 3.45 (t, 2H), 7.22-7.27 (m, 1H), 7.77-7.85 (m, 2H)

【 0 2 7 8 】

【 表 8 】

表 2 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態: 融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
68		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン: エチルアセター = 20 : 1)	黄色液体 / 0.88 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.18-1.43 (m, 22H), 1.44-1.53 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 3.28-3.42 (m, 3H), 4.01 (t, 2H), 6.84- 6.90 (m, 1H), 7.38- 7.42 (m, 2H)
69		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン: エチルアセター = 3 : 1)	無色液体 / 1.17 (t, 3H), 1.92 (m, 2H), 2.80 (s, 3H), 3.42 (t, 2H), 7.65 (d, 2H), 7.78 (d, 2H)
70		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン: エチルアセター = 3 : 1)	無色液体 / 1.10 (t, 3H), 1.27 (t, 3H), 1.92 (m, 2H), 2.82 (t, 2H), 3.39 (t, 2H), 4.20 (q, 2H), 4.30 (m, 4H), 7.02 (d, 2H), 7.51 (d, 2H)
71		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン: エチルアセター = 13 : 1)	白色固体, 38-40 / 0.88 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.22-1.42 (m, 24H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.78-1.86 (m, 2H), 1.88-1.98 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 3.38 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 6.88 (d, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.40 (d, 1H)
72		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (メチレンクロリド)	淡黄色液体 / 0.89 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.20-1.41 (m, 16H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 3.40 (t, 2H), 4.01 (t, 2H), 6.87 (d, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.40 (d, 1H)

【 0 2 7 9 】

【 表 9 】

10

20

30

表 2 つづき

実施例	構造 R_A	R_B	精製	状態: 融点(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
73		$-\text{C}_3\text{H}_7$	エタノールからの再結晶	白色固体, 73-74 / 1.08-1.18 (m, 6H), 1.94 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 3.32 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 6.94 (d, 2H), 7.57 (d, 2H)
74		$-\text{C}_3\text{H}_7$	クロマトグラフィー (ヘキサン:エチルアセタート=3:1)	黄色固体, 105 / 1.08 (t, 3H), 1.90 (m, 2H), 3.04 (s, 6H), 3.38 (t, 2H), 6.69 (d, 2H), 7.58 (d, 2H)

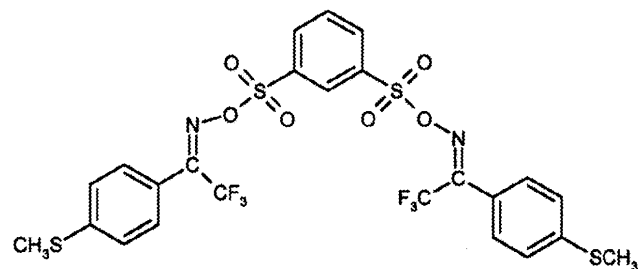
10

【 0 2 8 0 】

実施例 7 5 :

【 0 2 8 1 】

【 化 4 8 】



20

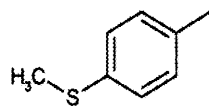
【 0 2 8 2 】

式 (III) の化合物 ; R_1 は

【 0 2 8 3 】

【 化 4 9 】

30



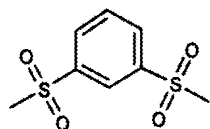
【 0 2 8 4 】

であり、 R_2 はFであり、 R_3 は

【 0 2 8 5 】

【 化 5 0 】

40



【 0 2 8 6 】

である。

実施例 7 5 の化合物は、実施例 1 . 2 に記載の方法に従い、対応する 2 モルのオキシムと、対応する 1 モルの二塩化物とを反応させることによって製造する。この化合物は、トルエンからの再結晶によって精製され、135 ~ 137 の融点の白色固体である。 ^1H -

50

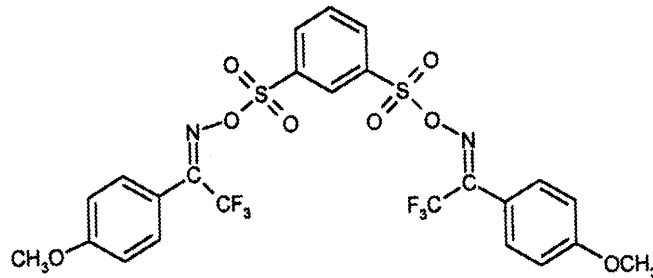
NMRデータ [ppm] : 2.53 (s, 6H), 7.32 (d, 4H), 7.39 (d, 4H), 7.88 (t, 1H), 8.36 (d, 2H), 8.63 (s, 1H)。

【 0 2 8 7 】

実施例 7 6 :

【 0 2 8 8 】

【 化 5 1 】



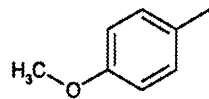
10

【 0 2 8 9 】

式 (III) の化合物 ; R_1 は

【 0 2 9 0 】

【 化 5 2 】



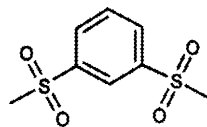
20

【 0 2 9 1 】

であり、 R_2 は F であり、 R_3 は

【 0 2 9 2 】

【 化 5 3 】



30

【 0 2 9 3 】

である。

実施例 7 6 の化合物は、実施例 1 . 2 に記載の方法に従い、対応する 2 モルのオキシムと、対応する 1 モルの二塩化物とを反応させることによって製造する。この化合物は、エタノールからの再結晶によって精製され、127 ~ 128 の融点の白色固体である。 ^1H -NMRデータ、 [ppm] : 3.88 (s, 6H), 6.98 (d, 4H), 7.47 (d, 4H), 7.87 (t, 1H), 8.35 (d, 2H), 8.62 (s, 1H)。

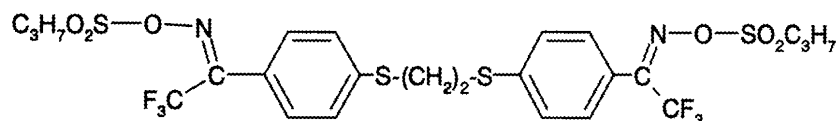
40

【 0 2 9 4 】

実施例 7 7 :

【 0 2 9 5 】

【 化 5 4 】



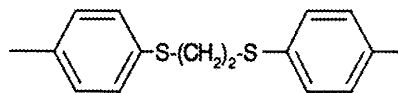
【 0 2 9 6 】

50

式(II)の化合物； R_1 は

【0297】

【化55】



【0298】

であり、 R_2 はFであり、 R_3 は $-SO_2C_3H_7$ である。

10

【0299】

実施例77の化合物は、実施例1.2に記載の方法に従い、対応する1モルのビスオキシムと、対応する2モルの塩化物とを反応させることによって製造する。この化合物は、メタノールからの再結晶によって単離され、84~86の融点の白色固体である。 1H -NMRデータ；[ppm]: 1.11 (t, 6H), 1.93 (m, 4H), 3.24 (s, 4H), 3.40 (t, 4H), 7.37 (d, 4H), 7.44 (d, 4H)。

【0300】

実施例78: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)(E-, Z-異性体の混合物)

78.1: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム(E-, Z-異性体の混合物)

20

2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノン10g(49.0ミリモル)をエタノール100mlに溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム4.1g(58.8ミリモル)及びピリジン11.9ml(147ミリモル)を加える。反応混合物を4時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水50ml中に注ぎ、酢酸エチル100ml及び50mlで抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、塩化メチレンによるクロマトグラフィーによって精製して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム5.3gを62~80の融点の白色固体として得る。構造を、 1H -NMRスペクトル($CDCl_3$)、[ppm]: 3.84 (s, 3H), 6.93(E)/6.99(Z) (d, 2H), 7.45(E)/7.55(Z) (d, 2H), 8.78 (br s, 1H)によって確認する。シグナルを、試験的にE-及びZ-配座に割り振る。スペクトルは、化合物がE-及びZ-異性体の混合物であることを示している。混合物の比は、E:Z=1:1であると推算される。

30

【0301】

78.2: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)(E-, Z-異性体の混合物)

2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム(異性体の混合物)3.7g(17.0ミリモル)をTHF20mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化1-プロパンスルホン2.7g(18.7ミリモル)を加えた後、トリエチルアミン3.6ml(25.5ミリモル)を滴加する。反応混合物を0で1時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、塩化メチレンによるクロマトグラフィーによって精製して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)5.4g(16.5ミリモル; 97%)を淡黄色液体として得る。構造を、 1H -NMRスペクトル($CDCl_3$)、[ppm]: 1.11 (t, 3H), 1.88-2.02 (m, 2H), 3.34-3.43 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 6.95-7.03 (m, 2H), 7.52-7.58 (m, 2H)によって確認する。スペクトルは、化合物がE-及びZ-異性体の混合物であることを示している。

40

【0302】

実施例79: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エタノンオキシム

50

シム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

79.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノン 118.5 g (0.58 モル) をエタノール 470 ml に溶解し、80 に加熱する。溶液に、水 240 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 42.4 g (0.61 モル) 及び酢酸ナトリウム 80.9 g (0.99 モル) を加える。反応混合物を 5 時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水 500 ml 中に注ぎ、白色固体を沈澱させる。固体を、濾過によって単離し、水洗し、トルエンからの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム 73.1 g を白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (C D C l₃)、 [ppm]: 3.84 (s, 3H), 6.99 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 9.11 (br s, 1H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。

10

【 0303 】

79.2: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体) 12.0 g (54.8 ミリモル) を T H F 100 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 9.4 g (65.7 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 8.3 g (82.1 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、塩化メチレンによるクロマトグラフィーによって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) 15.8 g (48.6 ミリモル ; 89 %) を淡黄色液体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (C D C l₃)、 [ppm]: 1.11 (t, 3H), 1.94 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.54 (d, 2H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。

20

【 0304 】

実施例 80: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (E - 、 Z - 異性体の混合物)

30

80.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム (E - 、 Z - 異性体の混合物)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノン 122 g (0.46 モル) をエタノール 370 ml に溶解し、80 に加熱する。溶液に、水 190 ml に溶解した塩化ヒドロキシルアンモニウム 33.3 g (0.48 モル) 及び酢酸ナトリウム 63.7 g (0.78 モル) を加える。反応混合物を 5.5 時間還流し、水中に注ぐ。淡黄色固体を沈澱させる。固体を、濾過によって単離し、水洗し、ヘキサンに加え、60 で 20 分間加熱する。冷却した後、固体を単離し、ヘキサンで洗浄して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム 109 g を白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (C D C l₃)、 [ppm]: 7.00-7.10 (m, 4H), 7.18 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.55 (d, 2H), 9.35 (br s, 1H) によって確認する。

40

【 0305 】

80.2: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (E - 、 Z - 異性体の混合物)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム (異性体の混合物) 10 g (35.6 ミリモル) を T H F 70 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 7.2 g (50.2 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 6.3 g (62.7 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾

50

燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン/酢酸エチル(5:1)によるクロマトグラフィーによって精製して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート) 8.0 g (20.7ミリモル; 58%)を、48~53の融点の白色固体として得る。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC1₃)、[ppm]: 1.07-1.18 (m, 3H), 1.92(Z)/2.10(E) (m, 2H), 3.40(Z)/3.67(E) (t, 2H), 7.00-7.12 (m, 4H), 7.15-7.28 (m, 1H), 7.34-7.45 (m, 2H), 7.51 (d, 2H)によって確認する。シグナルを、試験的にE-及びZ-配座に割り振る。スペクトルは、化合物がE-及びZ-異性体の混合物であることを示している。混合物の比は、E:Z=1:5であると推算される。

【0306】

10

実施例81: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)(単一の異性体)

81.1: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム(単一の異性体)

実施例80.1に記載の方法に従って製造した、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノン(E-及びZ-異性体の混合物) 35 g (124ミリモル)を塩化メチレン300mlに溶解する。溶液に、濃HCl 1.1mlを加え、室温で4.5時間攪拌する。反応混合物を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム(単一の異性体) 33.4 gを白色固体として得る。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC1₃)、[ppm]: 7.00-7.12 (m, 4H), 7.19 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.95 (s, 1H)によって確認する。

20

【0307】

81.2: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)(単一の異性体)

2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム(単一の異性体) 10.0 g (35.6ミリモル)をTHF 80mlに溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化1-プロパンスルホニル 5.6 g (39.1ミリモル)を加えた後、トリエチルアミン 5.4 g (53.3ミリモル)を滴加する。反応混合物を0で1時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサンからの再結晶によって精製して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート) 12.6 g (32.5ミリモル; 91%)を、63~64の融点の白色固体として得る。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC1₃)、[ppm]: 1.11 (t, 3H), 1.92 (m, 2H), 3.40 (t, 2H), 7.05 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.42 (t, 2H), 7.51 (d, 2H)によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的にZ-配座として割り振る。

30

【0308】

実施例82: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-ドデシルオキシフェニル)エタノンオキシム-O-(1-プロピルスルホナート)(E-、Z-異性体の混合物)

40

82.1: 2,2,2-トリフルオロ-1-(4-ドデシルオキシフェニル)エタノンオキシム(E-、Z-異性体の混合物)

2,2,2-トリフルオロ-1-(4-ドデシルオキシフェニル)エタノン 32 g (89.3ミリモル)をエタノール200mlに溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム 7.4 g (107ミリモル)及びピリジン 21.2 g (268ミリモル)を加える。反応混合物を1.5時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン/トルエンからの再結晶によって精製して、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-ドデシルオキシフェニル)エタノンオキシム 8.4 gを、70~72の融点の白色固体として得る。構造を、¹H-N

50

M R スペクトル (CDCl_3)、 [ppm]: 0.89 (t, 3H), 1.20-1.40 (m, 16H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 3.86-4.03 (m, 2H), 6.93(E)/6.97(Z) (d, 2H), 7.44(E)/7.53(Z) (d, 2H), 8.59(Z)/8.61(E) (br s, 1H) によって確認する。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。混合物の比は、E : Z = 1 : 4 であると推算される。

【 0 3 0 9 】

8 2 . 2 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (E - 、 Z - 異性体の混合物)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (E - 、 Z - 異性体の混合物) 8 . 0 g (2 1 . 4 ミリモル) を T H F 5 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 3 . 4 g (2 3 . 6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 3 . 3 g (3 2 . 1 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O ₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) 9 . 1 g (1 9 . 0 ミリモル ; 8 9 %) を、4 0 ~ 4 1

の融点の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (CDCl_3)、 [ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.20-1.40 (m, 16H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.75-1.85 (m, 2H), 1.87-1.98 (m, 2H), 3.32-3.42 (m, 2H), 4.00 (t, 2H), 6.93-7.00 (m, 2H), 7.48-7.57 (m, 2H) によって確認する。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。

【 0 3 1 0 】

実施例 8 3 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

8 3 . 1 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノン 1 5 g (4 1 . 8 ミリモル) をエタノール 1 0 0 ml に溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム 3 . 5 g (5 0 . 2 ミリモル) 及びピリジン 1 0 . 1 ml (1 2 5 . 4 ミリモル) を加える。反応混合物を 2 時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水 1 0 0 ml 中に注ぎ、酢酸エチル 1 0 0 ml、次いで 5 0 ml で抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、M g S O ₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、塩化メチレン 1 0 0 ml に溶解する。溶液に濃 H C l 4 . 2 g を加える。反応混合物を室温で終夜攪拌し、水中に注ぐ。水相を除去した後、有機相を水および塩水で洗浄し、M g S O ₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサンからの再結晶によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム 9 . 7 g を、7 5 ~ 7 6 の融点の白色固体として得る。構造を、¹H - N M R スペクトル (CDCl_3)、 [ppm]: 0.89 (t, 3H), 1.21-1.40 (m, 16H), 1.40-1.52 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 3.99 (t, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 8.43 (s, 1H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。H C l に代えて硫酸を用いたときは、単一の異性体の 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシムも得られる。

【 0 3 1 1 】

8 3 . 2 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体) 7 . 0 g (1 8 . 7 ミリモル) を T H F 5 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 2 . 9 g (2 0 . 6 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 3 . 9 ml (2 8 . 1 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O ₄ 上で乾

燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ドデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) 7.6 g (15.9 ミリモル; 85%) を、42 ~ 44 の融点の白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.20-1.40 (m, 16H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 3.48 (t, 2H), 4.00 (t, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.53 (d, 2H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。

【0312】

実施例 84: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (E -、Z - 異性体の混合物) 10

84.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (E -、Z - 異性体の混合物)

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノン 27 g (65.1 ミリモル) をエタノール 100 ml に溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g (65.1 ミリモル) 及びピリジン 12.9 g (163 ミリモル) を加える。反応混合物を 4 時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン/トルエンからの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム 13.5 g を、76 ~ 80 の融点のベージュ色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.20-1.40 (m, 24H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.75-1.84 (m, 2H), 3.96-4.02 (m, 2H), 6.89(E)/6.95(Z) (d, 2H), 7.43(E)/7.52(Z) (d, 2H), 8.28(Z)/8.43(E) (br s, 1H) によって確認する。シグナルを、試験的に E - 及び Z - 配座に割り振る。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。混合物の比は、E : Z = 7 : 3 であると推算される。 20

【0313】

84.2: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (E -、Z - 異性体の混合物) 30

2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (E -、Z - 異性体の混合物) 8.0 g (18.6 ミリモル) を THF 50 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 2.9 g (20.5 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 2.8 g (27.9 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) 8.9 g (16.6 ミリモル; 89%) を、56 ~ 57 の融点の白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、[ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.18-1.40 (m, 24H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.76-1.85 (m, 2H), 1.88-2.02 (m, 2H), 3.32-3.44 (m, 2H), 4.02 (t, 2H), 6.93-7.00 (m, 2H), 7.48-7.56 (m, 2H) によって確認する。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。 40

【0314】

実施例 85: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

85.1: 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体)

実施例 84.1 に記載の方法に従って製造した、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノン (E - 及び Z - 異性体の混合物) 5.3 g (12 50

． 3 ミリモル) を塩化メチレン 1 0 0 ml に溶解する。溶液に、濃 H C l 1 ． 0 ml を加え、室温で終夜撹拌する。反応混合物を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体) 5 . 3 g を、8 4 ~ 8 5 の融点の白色固体として得る。構造を、¹ H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 0.88 (t , 3H) , 1.20-1.40 (m , 24H) , 1.40-1.50 (m , 2H) , 1.80 (m , 2H) , 4.00 (t , 2H) , 6.95 (d , 2H) , 7.52 (d , 2H) , 8.06 (s , 1H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。

【 0 3 1 5 】

8 5 . 2 : 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) (単一の異性体)

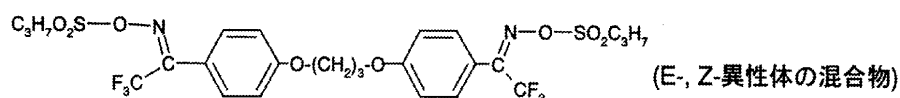
2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム (単一の異性体) 5 . 2 g (1 2 . 2 ミリモル) を T H F 5 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 1 . 9 g (1 3 . 3 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 1 . 8 4 g (1 8 . 2 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 1 時間撹拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - ヘキサデシルオキシフェニル) エタノンオキシム - O - (1 - プロピルスルホナート) 5 . 8 g (1 0 . 8 ミリモル ; 8 9 %) を、5 9 ~ 6 0 の融点の白色固体として得る。構造を、¹ H - N M R スペクトル (C D C l₃) 、 [ppm] : 0.88 (t , 3H) , 1.12 (t , 3H) , 1.23-1.41 (m , 24H) , 1.41-1.50 (m , 2H) , 1.80 (m , 2H) , 1.93 (m , 2H) , 3.40 (t , 2H) , 4.02 (t , 2H) , 6.97 (d , 2H) , 7.53 (d , 2H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z - 配座として割り振る。

【 0 3 1 6 】

実施例 8 6 :

【 0 3 1 7 】

【 化 5 6 】

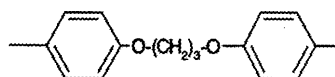


【 0 3 1 8 】

式 (II) の化合物 ; R₁ は

【 0 3 1 9 】

【 化 5 7 】



【 0 3 2 0 】

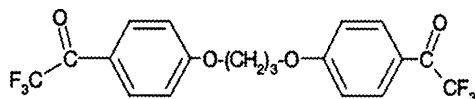
であり、R₂ は F であり、R₃ は - S O₂ C₃ H₇ である。

【 0 3 2 1 】

8 6 . 1 :

【 0 3 2 2 】

【 化 5 8 】



【 0 3 2 3 】

実施例 8 6 . 1 の化合物は、実施例 7 . 1 に記載の方法に従い、1 モルの 1 , 3 - ジフェノキシプロパンと、2 モルの 4 - ジメチルアミノピリジン、2 モルの無水トリフルオロ酢酸、及び 5 モルの AlCl_3 とを反応させることによって製造する。未精製生成物を、トルエンからの再結晶によって精製する。

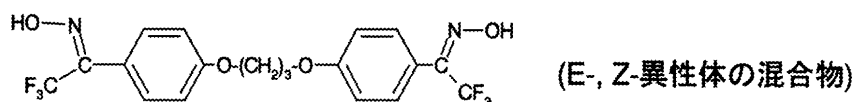
10

【 0 3 2 4 】

8 6 . 2 :

【 0 3 2 5 】

【 化 5 9 】



【 0 3 2 6 】

実施例 8 6 . 1 の化合物 1 8 . 0 g (4 2 . 8 ミリモル) をエタノール 1 0 0 ml に溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム 6 . 0 g (8 5 . 7 ミリモル) 及びピリジン 1 6 . 9 g (2 1 4 ミリモル) を加える。反応混合物を 4 時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、トルエンからの再結晶によって精製して、実施例 8 6 . 2 の化合物 1 6 . 1 g を白色固体として得る。構造を、 ^1H - NMR スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$)、 [ppm]: 2.22-2.34 (m, 2H), 4.22-4.32 (m, 4H), 7.06-7.17 (m, 4H), 7.47/7.52 (d, 4H) によって確認する。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。

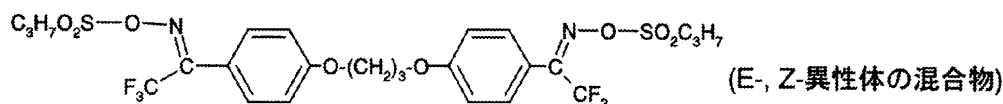
20

【 0 3 2 7 】

8 6 . 3 :

【 0 3 2 8 】

【 化 6 0 】



30

【 0 3 2 9 】

実施例 8 6 . 2 の化合物 (E - 、 Z - 異性体の混合物) 8 . 0 g (1 7 . 8 ミリモル) を THF 8 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 5 . 6 g (3 9 . 1 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 5 . 4 g (5 3 . 3 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 2 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濃縮する。残渣を、ヘキサン / 酢酸エチル (2 : 1) によるクロマトグラフィーによって精製して、実施例 8 6 . 3 の化合物 1 0 . 5 g (1 6 . 1 ミリモル ; 9 1 %) を、8 0 ~ 8 4 の融点の淡黄色固体として得る。構造を、 ^1H - NMR スペクトル (CDCl_3)、 [ppm]: 1.12 (t, 6H), 1.97 (m, 4H), 2.36 (m, 2H), 3.35-3.45 (m, 4H), 4.25 (t, 4H), 6.98-7.06 (m, 4H), 7.54/7.58 (d, 4H) によって確認する。スペクトルは、化合物が E - 及び Z - 異性体の混合物であることを示している。

40

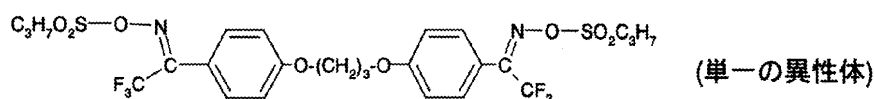
50

【 0 3 3 0 】

実施例 8 7 :

【 0 3 3 1 】

【 化 6 1 】



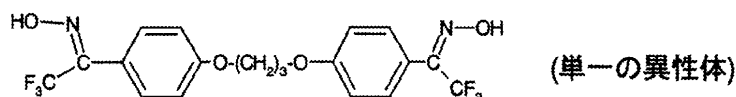
【 0 3 3 2 】

10

8 7 . 1 :

【 0 3 3 3 】

【 化 6 2 】



【 0 3 3 4 】

実施例 8 6 . 1 の 2 1 . 0 g (5 0 . 0 ミリモル) をエタノール 1 5 0 ml に溶解する。溶液に、塩化ヒドロキシルアンモニウム 8 . 4 g (1 2 0 ミリモル) 及びピリジン 2 3 . 8 g (3 0 0 ミリモル) を加える。反応混合物を 1 . 5 時間還流し、溶媒をロータリーエバポレーターによって留去する。残渣を水中に注ぎ、酢酸で抽出する。有機相を硫酸水素カリウム水溶液、水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、酢酸エチル 1 5 0 ml に溶解する。溶液に、濃 HCl 0 . 4 3 ml を加え、室温で 2 時間攪拌する。反応混合物を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣をトルエンからの再結晶によって精製して、実施例 8 7 . 1 の化合物 2 1 . 4 g を白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (DMSO - d₆)、 [ppm]: 2.43 (m, 2H), 4.42 (t, 4H), 7.30 (d, 4H), 7.70 (d, 4H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z , Z - 配座として割り振る。

20

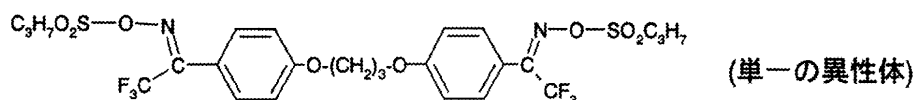
30

【 0 3 3 5 】

8 7 . 2 :

【 0 3 3 6 】

【 化 6 3 】



【 0 3 3 7 】

40

実施例 8 7 . 1 の化合物 (単一の異性体) 8 . 0 g (1 7 . 8 ミリモル) を THF 8 0 ml に溶解し、氷浴中で冷却する。溶液に、塩化 1 - プロパンスルホニル 5 . 6 g (3 9 . 1 ミリモル) を加えた後、トリエチルアミン 5 . 4 g (5 3 . 3 ミリモル) を滴加する。反応混合物を 0 で 2 時間攪拌し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を水及び塩水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濃縮する。残渣を、メタノールからの再結晶によって精製して、実施例 8 7 . 2 の化合物 9 . 1 g (1 3 . 7 ミリモル ; 7 7 %) を、6 0 ~ 6 2 の融点の白色固体として得る。構造を、¹H - NMR スペクトル (CDCl₃)、 [ppm]: 1.12 (t, 6H), 1.97 (m, 4H), 2.36 (m, 2H), 3.39 (t, 4H), 4.25 (t, 4H), 7.02 (d, 4H), 7.53 (d, 4H) によって確認する。スペクトルは、化合物が単一の異性体であることを示し、これを試験的に Z , Z - 配座として割り振る。

50

【 0 3 3 8 】

実施例 8 8 :

下記の成分を混合することによって、化学的に増幅したポジ型レジスト配合物を製造する :

樹脂結合剤 (9 , 8 5 0 の分子量を有する、 2 2 モル % のスチレン、 6 9 モル % の p - ヒドロキシスチレン、及び 9 モル % のアクリル酸 t - ブチルの共重合体 ;

丸善 MARUKA LYNCUR PHS/STY/TBA (登録商標)、日本国丸善石油社が供給) :

1 0 0 . 0 部

平滑剤 (FC-430、3 M が供給) :

10

0 . 4 部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) (日本国東京化成が供給) :

4 0 0 . 0 部

試験しようとする光酸発生剤 :

4 . 0 部

20

【 0 3 3 9 】

レジスト配合物を、ヘキサメチルジメチルシラン処理したシリコンウェーハに 6 , 5 0 0 rpm で 6 0 秒間回転被覆し、ホットプレート上で 1 4 0 ° で 9 0 秒間ソフト焼付けして、8 0 0 nm の薄膜厚を得る。次いで、レジスト薄膜を、ウシオの高圧水銀灯 UXM-501MD、及びマスク心合わせ装置 Canon PLA-521 を用いて、狭域干渉フィルター及び多密度水晶マスク越しに 2 5 4 nm の深 UV 露光波長に露光させ、次いで、ホットプレート上で 1 4 0 ° で 9 0 秒間後露光焼付けし、次いで現像する。露光強度を、ウシオからの Unimeter UIT-150 で測定する。消去するための線量 (E_0) (2 . 3 8 % 水性水酸化アンモニウムテトラメチルの現像剤中の 9 0 秒間の浸漬現像でレジスト薄膜を完全に除去するのに丁度十分な線量) を、R. Dammel, Diazonaphthoquinon-based Resists, SPIE Tutorial Text Series , Vol. TT11, Optical Engineering Press, p.10-11 (1993) に記載されたとおり、測定されたコントラスト曲線 (特性曲線) から決定する。必要とされる線量が少なければそれだけ、レジスト配合物は高感度である。結果を表 3 に集約し、この組成物がポジ型フォトリソの製造に適することを立証することができる。

30

【 0 3 4 0 】

【表 1 0】

表 3

実施例	消去線量 (E_0) (mJ/cm ²)
2	0.18
3	0.18
5	0.10
6	0.23
13	1.14
16	0.19
17	0.24
20	0.16
21	0.16
26	0.25
27	0.15
29	0.07

10

20

【0341】

実施例 89：

下記の成分を混合することによって、化学的に増幅したネガ型レジスト配合物を製造する：

樹脂結合剤（11，900の分子量を有するポリp-ヒドロキシスチレン；VP-8000（登録商標）、日本国日曹が供給）

100.0部

30

架橋結合剤としてのメラミン尿素樹脂（N，N'-ジメトキシメチル尿素、MX-290（登録商標）、三和化学株式会社が供給）

10.0部

平滑剤（FC-430（登録商標）、3Mが供給）：

0.5部

試験しようとする光酸発生剤（PAG）：

7.7部

40

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）（日本国東京化成が供給）：

500.0部

【0342】

レジスト配合物を、ヘキサメチルジメチルシラン処理したシリコンウェーハに6,000 rpmで60秒間、800 nmの厚さに旋回被覆する。真空ホットプレート上で110℃で60秒間ソフト焼付けした後、タックのないレジスト薄膜を得る。次いで、レジスト薄膜を、ウシオの高圧水銀灯UXM-501MD、及びマスク心合わせ装置Canon PLA-521を用いて、狭

50

域フィルター及び多密度水晶マスク越しに254nmの露光波長に露光させて、実施例88と同様にするが、露光後、かつ2.38%水性水酸化アンモニウムテトラメチル中の60秒間の浸漬現像前に、レジスト薄膜を110で60秒間焼付けて得られる、ゲル線量(D_0)を決定し、架橋結合したレジストの薄膜を現像後の基板上に残すのに丁度充分である線量としてゲル線量を決定する。ポジ型及びネガ型レジストの双方についてのコントラスト曲線(特性曲線)を、消去線量(ポジ型レジストについて)及びゲル線量に関して考察する(ネガ型レジストについては:E. Reichmanis & L.F. Thompson, ACS Symp., Ser. 412, Polymers in Microlithography, p.4-5, American Chemical Society, Washington, DC 1989に記載)。得られたネガ型レジストの感度を、表4に列挙する。

【0343】

10

【表11】

表 4

実施例	ゲル線量 (D_0) (mJ/cm ²)
1	0.96
2	3.74
3	0.57
6	0.43
7	1.50
13	3.81
15	0.52
16	0.10
17	0.32
22	2.58
23	1.65
24	0.42
25	2.53
26	0.79
27	0.57

20

30

【0344】

実施例90

下記の成分を混合することによって、化学的に増幅したポジ型レジスト配合物を製造する
:

40

実施例 88 に記載したのと同じ樹脂結合剤

100.00部

平滑剤 (FC-430、3Mが供給) :

0.48部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) (日本国東京化成が供給) :

475.00部

10

試験しようとする光酸発生剤 :

4.0部

【0345】

レジスト配合物を、ヘキサメチルジメチルシラン処理したシリコンウェーハに3,000 rpmで45秒間回転被覆し、ホットプレート上で140℃で90秒間ソフト焼付けして、800nmの薄膜厚を得る。次いで、レジスト薄膜を、ウシオの高圧水銀灯UXM-501MD、及びマスク心合わせ装置Canon PLA-521を用いて、狭域干渉フィルター及び多密度水晶マスク越しに254nmの波長の深UV放射線に露光させる。次いで、サンプルを、ホットプレート上で140℃で90秒間事後露光焼付けし、現像する。露光強度を、ウシオからのUnimeter UIT-150で測定する。消去線量 (E_0) (1.79%水性水酸化アンモニウムテトラメチル現像剤中の60秒間の浸漬現像でレジスト薄膜を完全に除去するのに丁度十分な線量) を、測定されたコントラスト曲線から決定する。必要とされる線量が少なければそれだけ、レジスト配合物は高感度である。結果を表5に集約し、この組成物がポジ型フォトリソの製造に適することを立証することができる。

20

【0346】

【表12】

表 5

実施例	消去線量 (E_0) [mJ/cm ²]
4 0	1.7 9
4 1	1.6 3
4 2	1.3 2
4 3	1.5 0
4 4	0.9 1
4 5	4.6 1
4 6	0.7 2
4 7	4.1 6
4 8	1.6 3
4 9	0.9 9
5 0	1.2 2
5 1	1.2 2
5 2	0.9 9
5 3	0.5 6
5 4	0.6 9
5 5	0.6 9
5 6	1.1 7
5 7	5.0 1
5 8	2.0 2
5 9	1.4 7
6 1	3.0 7
6 2	1.5 1
6 3	2.7 7
6 4	2.6 6
6 5	1.5 7
6 6	2.9 0
6 7	1.1 1
6 9	1.3 3
7 0	2.2 0
7 2	4.2 5
7 5	0.8 9

10

20

30

40

【 0 3 4 7 】

【表 1 3】

表 5 つづき

実施例	消去線量 (E_0) [mJ/cm ²]
7 6	1. 3 0
7 9	1. 2 1
8 0	1. 5 4
8 1	1. 5 5
8 3	5. 0 0
8 5	7. 2 7
8 7	1. 7 3

10

【 0 3 4 8 】

実施例 9 1 :

同量（重量について）のポリ 4 - ヒドロキシスチレン（5 , 1 0 0 の分子量を有し、日本国東京の丸善石油社から丸善MARUKA LYNCUR PHMCの商品名で商業的に入手できる）の存在下での、光潜酸発生剤化合物の分解点（ T_d ）をDSC（示差走査熱量測定）分析によって決定する。この値が高ければそれだけ、試験した光潜酸化合物は熱安定的である。結果を下表 6 に要約する。

20

【 0 3 4 9 】

【表 1 4】

表 6

実施例	T d (°C)
1	> 2 0 0
2	> 2 0 0
3	1 8 0
5	1 8 3
6	> 2 0 0
8	> 2 0 0
1 3	1 9 7
1 5	1 7 3
1 6	1 8 6
1 7	1 9 2
1 8	1 7 5
2 0	1 9 6
2 1	1 7 6
2 2	1 8 0
2 3	2 1 9
2 5	1 9 7
2 7	1 8 8
4 0	1 7 4
4 1	1 7 0
4 2	> 2 0 0
4 3	1 8 5
4 4	1 8 6
4 5	1 7 4
4 6	1 9 8
4 7	> 2 0 0
4 8	> 2 0 0
4 9	1 7 2
5 0	1 9 3
5 1	> 2 0 0
5 2	> 2 0 0
5 3	1 8 6
5 4	1 9 0
5 5	1 8 4

10

20

30

40

【 0 3 5 0 】

【表 1 5】

表 6 つづき

実施例	T d (°C)
5 6	> 2 0 0
5 7	> 2 0 0
5 8	> 2 0 0
5 9	1 9 1
6 1	> 2 0 0
6 2	1 9 3
6 3	> 2 0 0
6 4	> 2 0 0
6 5	> 2 0 0
6 6	1 8 6
6 7	1 8 7
6 9	1 7 3
7 0	1 7 5
7 2	> 2 0 0
7 5	1 7 5
7 6	1 7 5
7 9	1 9 0
8 0	1 8 8
8 1	> 2 0 0
8 3	> 2 0 0
8 5	1 9 7
8 7	1 8 8

10

20

30

【 0 3 5 1 】

実施例 9 2 :

同量（重量について）のポリ 4 - ヒドロキシスチレンの存在下での光潜酸発生剤化合物の分解点（T d）を、実施例 9 1 に記載したのと同様にして測定する。結果を下表 7 に要約する。

【 0 3 5 2 】

【表 1 6】

40

表 7

実施例	T d (°C)
7 8 (異性体の混合物)	1 1 6, 1 8 5 ¹⁾
7 9 (7 8 の単一の混合物)	1 9 0
8 0 (異性体の混合物)	1 8 5, > 2 0 0 ¹⁾
8 1 (8 0 の単一の混合物)	> 2 0 0
8 2 (異性体の混合物)	1 5 1, > 2 0 0 ¹⁾
8 3 (8 2 の単一の混合物)	> 2 0 0
8 4 (異性体の混合物)	1 5 0, 1 9 7 ¹⁾
8 5 (8 4 の単一の混合物)	1 9 7
8 6 (異性体の混合物)	1 4 0, 1 8 8 ¹⁾
8 7 (8 6 の単一の混合物)	1 8 8

- 1) 二つのピークがD S Cの測定で出現。
これらの値は、分解の出発点から推算した。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 309/75	(2006.01)	C 0 7 C 309/75	
C 0 7 C 323/47	(2006.01)	C 0 7 C 323/47	
C 0 7 C 323/64	(2006.01)	C 0 7 C 323/64	
C 0 8 J 3/24	(2006.01)	C 0 8 J 3/24	C E R Z
C 0 8 K 5/33	(2006.01)	C 0 8 J 3/24	C E Z Z
C 0 8 L 101/02	(2006.01)	C 0 8 K 5/33	
C 0 8 L 101/12	(2006.01)	C 0 8 L 101/02	
G 0 3 F 7/038	(2006.01)	C 0 8 L 101/12	
G 0 3 F 7/039	(2006.01)	G 0 3 F 7/038	6 0 1
G 0 3 F 7/38	(2006.01)	G 0 3 F 7/039	6 0 1
		G 0 3 F 7/38	5 1 1

- (72)発明者 大和 真樹
兵庫県神戸市灘区高德町 1 - 1 - 4
- (72)発明者 ジャン - リュク ビルボーム
スイス国 4 1 0 2 ビニンゲン ブルーダーホルツシュトラッセ 1 7
- (72)発明者 クルト ディートリカー
スイス国 4 1 2 3 アルシュヴィル パーゼルマットヴェーク 1 3 2
- (72)発明者 田辺 潤一
兵庫県宝塚市泉町 2 8 - 3 2

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 0 0 7 0 4 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 6 5 0 7 2 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 5 1 6 5 2 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 1 0 2 6 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 8 7 7 4 (J P , A)
Zeifman, Yu. V. , Derivatives of hexafluoroacetone oxime , Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya , ロシア , 1 9 7 2 年 , 12 , 2737-2741

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004
C07C 309/65
C07C 309/66
C07C 309/73
C07C 309/74
C07C 309/75
C07C 323/47
C07C 323/64
C08J 3/24
C08K 5/33
C08L 101/02
C08L 101/12
G03F 7/038
G03F 7/039
G03F 7/38

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)