

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-140620

(P2012-140620A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4H006
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 K	
C07C 309/12 (2006.01)	C07C 309/12 CSP	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 33 頁) 最終頁に続く

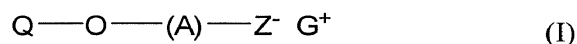
(21) 出願番号	特願2011-287304 (P2011-287304)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成23年12月28日 (2011.12.28)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
(31) 優先権主張番号	61/429, 009		アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
(32) 優先日	平成22年12月31日 (2010.12.31)		752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(71) 出願人	502141050
			ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー
			アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
			, ミッドランド, ダウ センター 2040
		(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性光酸発生剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】フォトレジストポリマーに重合可能な新規光酸発生剤化合物、およびこの重合性光酸発生剤を含むフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】式(I)を有する化合物：



式中、Qはハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されていないC₂₋₃₀オレフィン含有基であり、Aはフッ素置換C₁₋₃₀アルキレン基、フッ素置換C₃₋₃₀シクロアルキレン基、フッ素置換C₆₋₃₀アリーレン基、もしくはフッ素置換C₇₋₃₀アルキレン-アリーレン基であり、Zはスルホナート、スルホンアミドもしくはスルホンイミドを含むアニオン性基であり、並びにG⁺は特定のカチオンである。

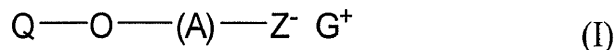
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) を有する化合物：

【化 1】



式中、Q はハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されていない C_{2-30} オレフィン含有基であり、A はフッ素置換 C_{1-30} アルキレン基、フッ素置換 C_{3-30} シクロアルキレン基、フッ素置換 C_{6-30} アリーレン基、もしくはフッ素置換 C_{7-30} アルキレン-アリーレン基であり、Z はスルホナート、スルホンアミドもしくはスルホンイミドを含むアニオン性基であり、並びに G^+ は式 (II) を有し：

10

【化 2】



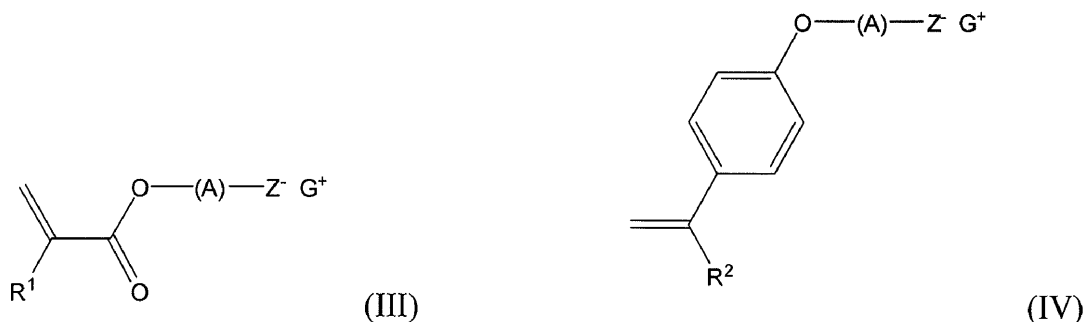
式中、X は S もしくは I であり、各 R^0 はハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されておらず、かつ独立して C_{1-30} アルキル基、多環式もしくは単環式 C_{3-30} シクロアルキル基、多環式もしくは単環式 C_{4-30} アリール基、または前述の少なくとも 1 種を含む組み合わせである；X が S の場合には、 R^0 基の 1 つは場合によっては、隣の 1 つの R^0 基に単結合によって結合されており、かつ a は 2 もしくは 3 である；X が I の場合には a は 2 であり、もしくは X が S の場合には a は 3 である。

20

【請求項 2】

式 (III) もしくは (IV) を有する請求項 1 に記載の化合物：

【化 3】



30

式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルであり、A はフッ素置換 C_{1-30} アルキレン基、フッ素置換 C_{3-30} シクロアルキレン基、フッ素置換 C_{6-30} アリーレン基、もしくはフッ素置換 C_{7-30} アルキレン-アリーレン基であり、G は式 (II) のカチオンである。

【請求項 3】

A が $-[(C(R^3)_2)_x - C(=O)O]_b - C((R^4)_2)_y (CF_2)_z -$ 基または、o-、m- もしくは p- 置換 - C_6F_4 - 基であり、

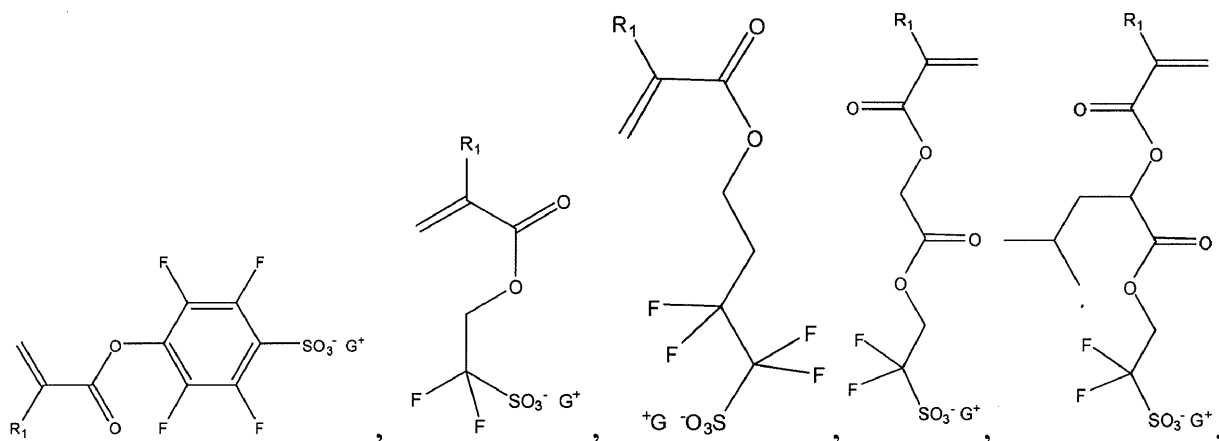
40

各 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して H、F、 C_{1-6} フルオロアルキル、もしくは C_{1-6} アルキルであり、b は 0 もしくは 1 であり、x は 1 ~ 10 の整数であり、y および z は独立して 0 ~ 10 の整数であり、合計 $y + z$ は少なくとも 1 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

式 (I) の化合物が：

【化 4】



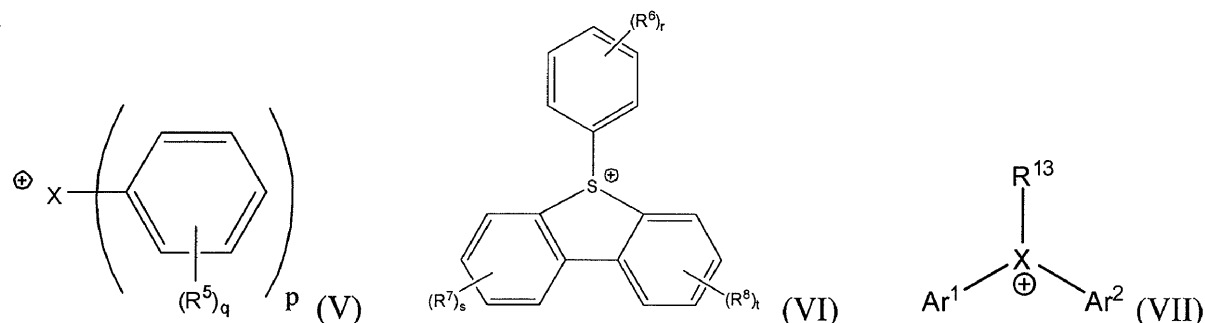
10

(式中、各 R^1 は独立して、H、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルであり、 G^+ は式 (II) のカチオンである) または上記の少なくとも 1 種を含む組み合わせである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

G^+ が式 (V)、(VI) もしくは (VII) を有する請求項 1 に記載の化合物：

【化 5】



20

式中、X は I もしくは S であり、各 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、ヒドロキシ、ニトリル、ハロゲン、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} フルオロアルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{1-10} フルオロアルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} フルオロアリール、 C_{6-20} アリールオキシ、または C_{6-20} フルオロアリールオキシであり、 Ar^1 および Ar^2 は独立して C_{10-30} 縮合もしくは単結合多環式アリール基であり； R^{13} は X が I の場合には孤立電子対であり、または X が S の場合には C_{6-20} アリール基である；p は 2 または 3 の整数であり、X が I の場合には p は 2 であり、X が S の場合には p は 3 であり、q および r はそれぞれ独立して 0 ~ 5 の整数であり、s および t はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数である。

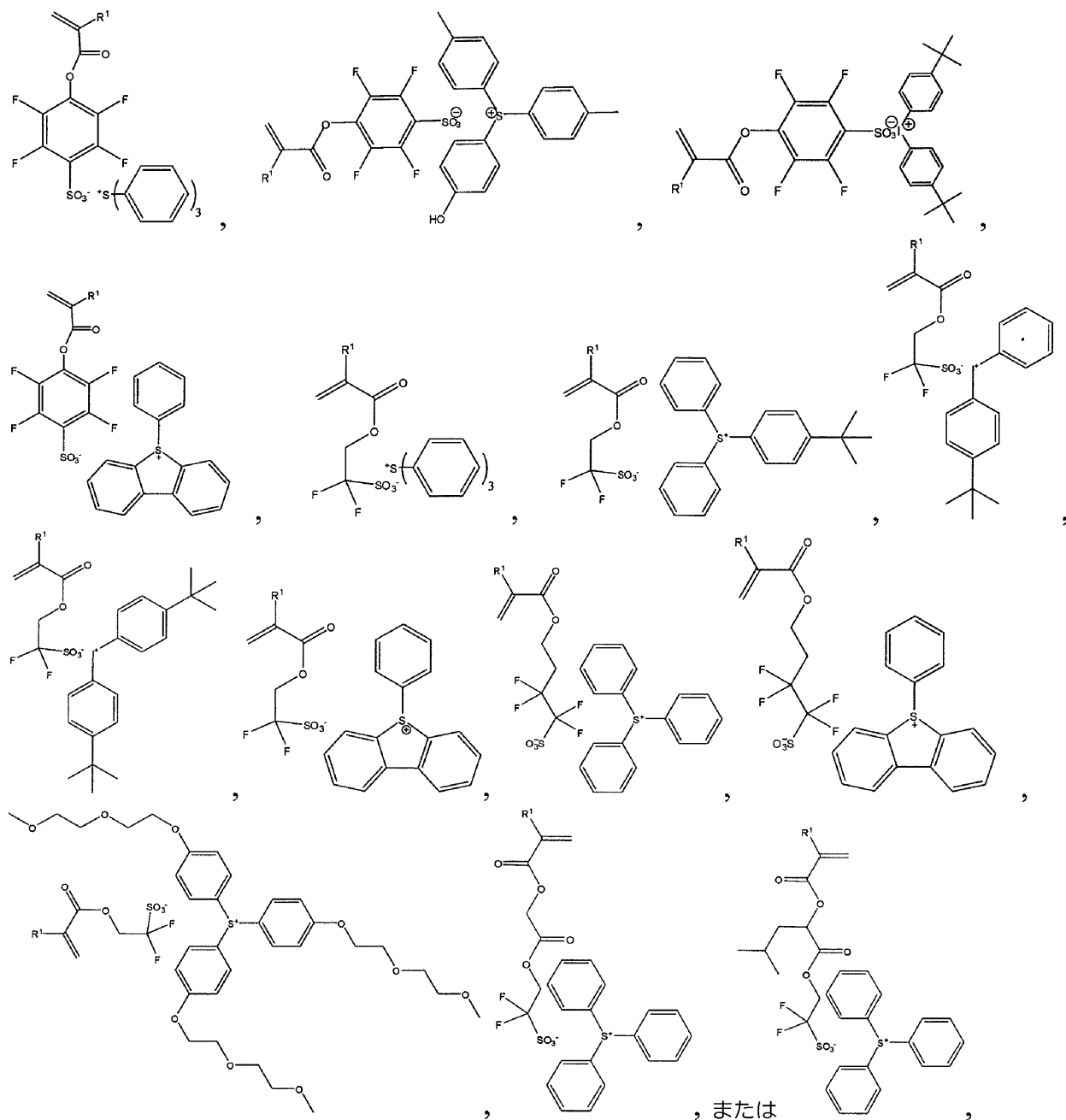
30

【請求項 6】

式 (I) の化合物が下記式を有する化合物から選択される請求項 1 に記載の化合物：

40

【化 6】



式中、 R^1 は H、F、 $C_1 - 6$ アルキルもしくは $C_1 - 6$ フルオロアルキルである。

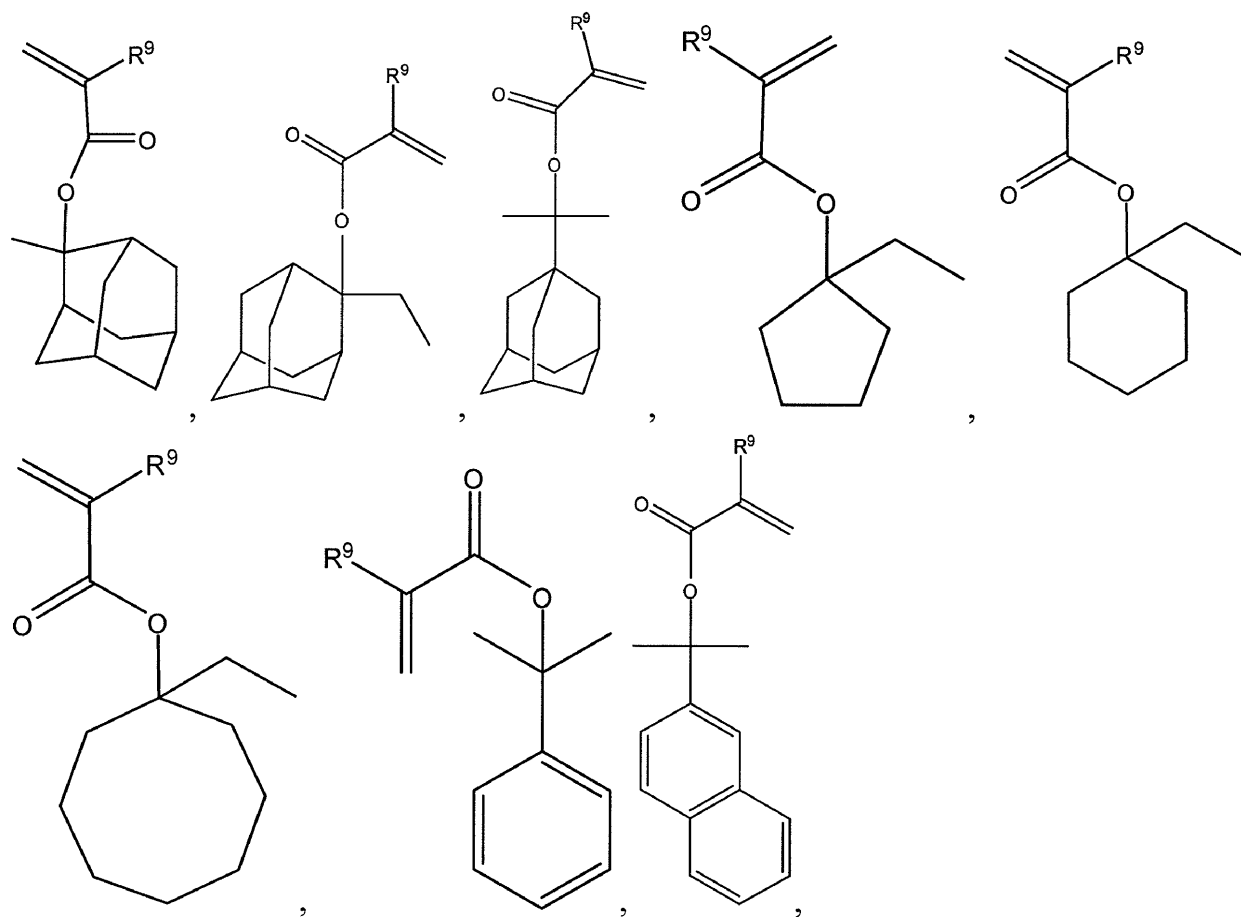
【請求項 7】

請求項 1 に記載の化合物から形成される第 1 重合単位、酸感受性官能基を含む第 2 重合単位、および場合によって、極性基含有第 3 重合単位を含むコポリマー。

【請求項 8】

第 2 重合単位が下記：

【化 7】



10

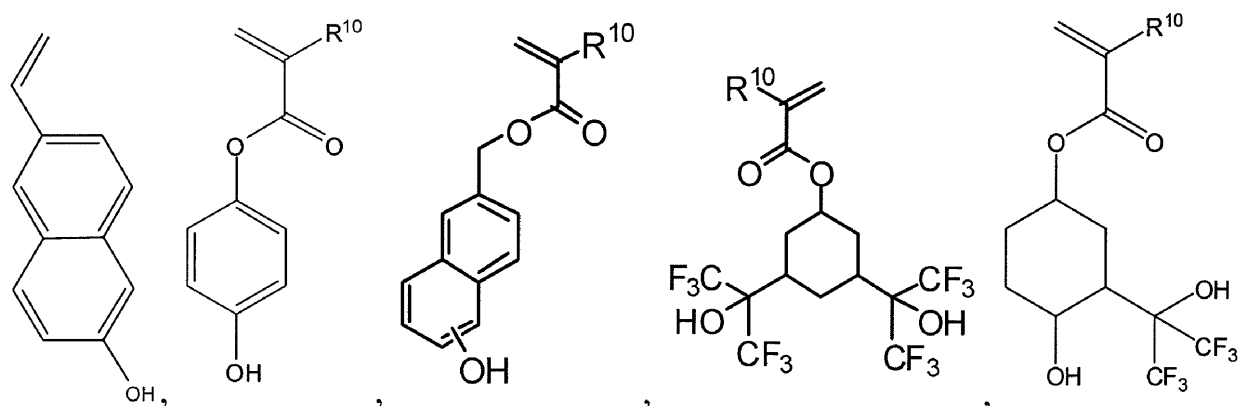
20

(式中、 R^9 は H、F、 $C_1 - 6$ アルキルもしくは $C_1 - 6$ フルオロアルキルである) の酸感受性モノマー、または、前記の少なくとも 1 種を含む組み合わせから形成され、並びに

第 3 重合単位が下記：

30

【化 8】



40

(式中、 R^{10} は H、F、 $C_1 - 6$ アルキルもしくは $C_1 - 6$ フルオロアルキルである) から選択される極性モノマー、または、前記の少なくとも 1 種を含む組み合わせから形成される請求項 6 に記載のコポリマー。

【請求項 9】

請求項 6 に記載のコポリマーを含むフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

(a) 基体表面上のパターン形成される 1 以上の層を有する基体、および

(b) パターン形成される前記 1 以上の層上の、請求項 9 に記載のフォトレジスト組成

50

物の層

を含む、コーティングされた基体。

【請求項 1 1】

(a) 請求項 9 に記載のフォトリソ組成物の層を基体上に適用し、

(b) フォトリソ組成物層を活性化放射線にパターン様に露光し、および

(c) 露光されたフォトリソ組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することを含む、電子デバイスを形成する方法。

【請求項 1 2】

放射線が極端紫外線もしくは e ビーム放射線である請求項 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本出願は 2010 年 12 月 31 日に提出された米国仮出願第 61/429,009 号のノンプロビジョナル出願であり、その仮出願の内容はその全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0002】

本明細書においては、フォトリソポリマーに重合可能な新規光酸発生剤化合物、およびこの重合性光酸発生剤を含むフォトリソ組成物が開示される。

【背景技術】

【0003】

20

紫外領域のスペクトル（すなわち、 $< 300\text{ nm}$ ）において放射線に露光されたときに分解して酸を生じさせる化合物（「光酸発生剤」とも称される）は、マイクロエレクトロニクス用途のための化学増幅型フォトリソにおいてポリマーの「化学的に増幅された」脱保護もしくは架橋のためのベースである。しかし、この材料の分解生成物のガス放出は、このようなフォトリソのための露光ツールの光学素子（optics）を覆い、腐蝕する場合があり、そこではこの光学部品は露光されるフォトリソから数ミリメートル離れているだけである場合がある。

【0004】

前世代のリソグラフィツール（ 248 nm および 193 nm での操作）については、例えば、光学部品を清浄化することおよび / または犠牲的バリアもしくはフィルタを含ませかつ屈折性光学素子を使用することによる、ガス放出の損害発生効果を制限するための対策が使用されてきたが、 45 nm 未満のますます小さくなるライン幅において増大した解像度に向かう産業界のトレンド、並びに改良された反射光学素子を使用し、有意により短い波長（ 13.5 nm での極端紫外線（EUV）領域におけるような）で操作する新たなツールの開発はこのような戦略に適合しない場合がある。よって、ガス放出の制御がフォトリソ中の組成物レベルで起こるべきであるという目的が存在する。さらに、EUV 波長での使用のための改良されたフォトリソにおいて、ライン幅ラフネスの制御が必要とされ、これはフォトリソの成分の拡散能力に相關する。

30

【0005】

欧州特許出願公開第 2026616 A 2 号は、ビニルエーテル由来の保護基を有するフェノール系ポリマーと共に使用される場合に、有用なガス放出特性を有する光酸発生剤を開示する。この光酸発生剤はスルホニウム中心に結合したアリール基（好ましくは少なくとも 1 つのヒドロキシ基を組み込んでいる）、およびビスアリール基（各アリールがスルホニウム中心に等しく結合している）を有するスルホニウムカチオンをベースにする。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】 欧州特許出願公開第 2026616 A 2 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

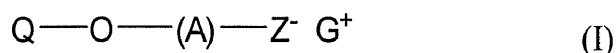
上記文献に開示された光酸発生剤は、例えば、トリフェニルスルホニウムカチオンベースの光酸発生剤と比べて改良されたガス放出を示すが、実施例（特に実施例 1 および 9）はこれら光酸発生剤を用いて得られたガス発生における改良が、ライン幅ラフネスを悪化させる場合もあることを示す。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

先行技術の上記および他の欠点は、式（I）を有する化合物によって克服されうる：

【化 1】



10

式中、Q はハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されていない C_{2-30} オレフィン含有基であり、A はフッ素置換 C_{1-30} アルキレン基、フッ素置換 C_{3-30} シクロアルキレン基、フッ素置換 C_{6-30} アリーレン基、もしくはフッ素置換 C_{7-30} アルキレン-アリーレン基であり、Z はスルホナート、スルホンアミドもしくはスルホンイミドを含むアニオン性基であり、並びに G^+ は式（II）を有し：

【化 2】



20

式中、X は S もしくは I であり、各 R^0 はハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されておらず、かつ独立して C_{1-30} アルキル基；多環式もしくは単環式 C_{3-30} シクロアルキル基；多環式もしくは単環式 C_{4-30} アリール基；または前述の少なくとも 1 種を含む組み合わせである；X が S の場合には、 R^0 基の 1 つは場合によっては、隣の 1 つの R^0 基に単結合によって結合されており、かつ a は 2 もしくは 3 である；X が I の場合には a は 2 であり、もしくは X が S の場合には a は 3 である。

【 0 0 0 9 】

コポリマーは上記化合物を含む。

フォトレジスト組成物は前記コポリマーを含む。

30

コーティングされた基体は、基体表面上のパターン形成される 1 以上の層を有する基体、およびパターン形成される前記 1 以上の層上の前記フォトレジスト組成物の層を含む。

また、電子デバイスを形成する方法は、前記フォトレジスト組成物の層を基体上に適用し；フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン様に（*patternwise*）露光し；および露光されたフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することを含む。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本明細書において開示されるのは、活性化放射線に露光される場合に、特に、改良されたリソグラフィのための放射線、例えば、e ビーム、x 線および 13 . 5 nm の波長を有する極端紫外線（EUV）放射線に露光されるフォトレジスト組成物に使用される場合に、低いガス放出特性を有する新規の重合性光酸発生剤（本明細書においては P A G）である。この光酸発生剤はこれら化学線に対して高い感度を有し、かつ付加重合したフォトレジストポリマーの骨格に、オレフィンエステル重合性基によって結合されるオニウムカチオンの塩である。これら P A G の分解生成物は、フォトレジスト組成物、露光および処理の類似の条件下で、例えば、ジフェニルヨードニウムもしくはトリフェニルスルホニウムカチオンを有する従来の P A G と比べて低減される。

40

【 0 0 1 1 】

本明細書において使用される場合、「オニウム」とは、ヨードニウムもしくはスルホニウムカチオンをいう。また、本明細書において使用される場合、「置換」とはハロゲン（

50

すなわち、F、C₁、Br、I)、ヒドロキシ、アミノ、チオール、カルボキシル、カルボキシラート、アミド、ニトリル、チオール、スルフィド、ジスルフィド、ニトロ、C₁-₁₀アルキル、C₁-₁₀アルコキシ、C₆-₁₀アリール、C₆-₁₀アリールオキシ、C₇-₁₀アルキルアリール、C₇-₁₀アルキルアリールオキシ、または前述の少なくとも1種を含む組み合わせのような置換基を含むことを意味する。本明細書において式に関して開示された基もしくは構造は、他に特定されない限りは、または得られた構造の所望の特性にその置換が有意に悪影響を及ぼさない限りは、そのように置換されることができると理解される。また、本明細書において使用される場合、「(メタ)アクリラート」とはアクリラートもしくはメタクリラートを意味し、他に特定されない限りはこれらのいずれかに限定されない。

10

【0012】

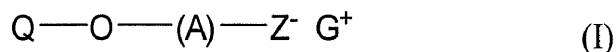
このPAGは、アニオンがフッ素化スルホン酸、スルホンアミドもしくはスルホンイミドの共役塩基であってさらに重合性基を含む、カチオン-アニオン構造を有する。カチオンはアリール置換オニウム(すなわち、二置換ヨードニウムもしくは三置換スルホニウム)カチオンであり、置換基であるアリール基は、例えばオニウムを含む複素環構造において、もしくは縮合芳香環システムの部分として、1以上の隣のアリール基に結合しているか、または別々で結合していない。

【0013】

ポリマー結合光酸発生剤は式(I)を有する:

【化3】

20



式(I)中、Qはハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されていないC₂-₃₀オレフィン含有基である。好ましくは、Qは重合性オレフィンを含み、またはヒドロキシ基と反応してアセタールもしくはケタール構造を形成できる基を含む。また、式(I)中、Aは連結基、例えば、フッ素置換C₁-₃₀アルキレン基、フッ素置換C₃-₃₀シクロアルキレン基、フッ素置換C₆-₃₀アリーレン基、もしくはフッ素置換C₇-₃₀アルキレン-アリーレン基である。Gは光分解性カチオンである。

【0014】

連結基Aはポリマー結合PAGに好適なプラットフォームおよび機能性をもたらすあらゆる連結基であり得る。好ましくは、Aはo-、m-もしくはp-置換-C₆F₄-基、o-、m-もしくはp-置換-C₆H₄-基、o-、m-もしくはp-置換-(O(CH₂)₂)_k-C₆F₄-基(ここで、kは1~10の整数である)、o-、m-もしくはp-置換-C₆H₄-基、または-[C(R³)₂]_x-C(=O)O]_b-C((R⁴)₂)_y(CF₂)_z-基(ここで、R³およびR⁴はそれぞれ独立してH、F、C₁-₆フルオロアルキル、もしくはC₁-₆アルキルであり、bは0もしくは1であり、xは1~10の整数であり、yおよびzは独立して0~10の整数であり、合計y+zは少なくとも1である)である。

30

【0015】

また、ポリマー結合PAGにおいて、Zはアニオン性基であり、例えば、スルホナート(-SO₃⁻)、スルホンアミドのアニオン(-SO₂(N⁻)R')、ここでR'はC₁-₁₀アルキルもしくはC₆-₂₀アリールである)、またはスルホンイミドのアニオンである。Zがスルホンイミドである場合には、このスルホンイミドは一般構造A-SO₂-(N⁻)-SO₂-Y(ここで、Aは上述の通りであり、Yは直鎖もしくは分岐C₁-₁₀フルオロアルキル基である)を有する非対称スルホンイミドであり得る。好ましくは、Y基はC₁-₄ペルフルオロアルキル基であり、かつトリフルオロメタンスルホン酸もしくはペルフルオロブタンスルホン酸のような対応する過フッ素化アルカンスルホン酸から得られる。

40

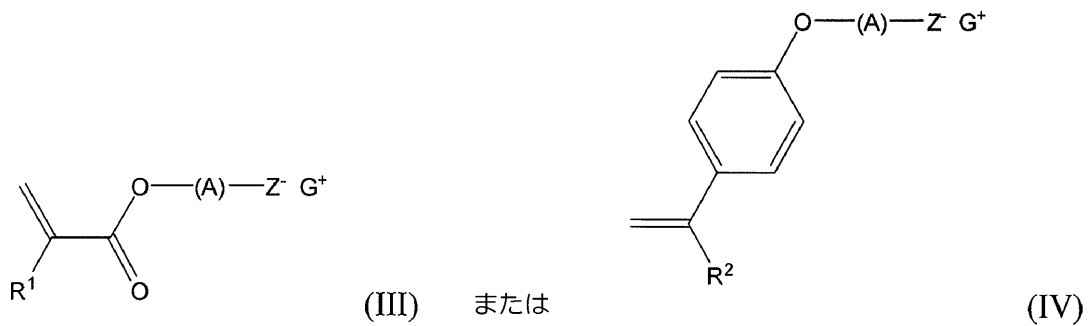
【0016】

Qはラジカル重合性基、例えば、ビニルカルボニルもしくはビニル芳香族基であり得る

50

。ポリマー結合 P A G は式 (I I I) もしくは (I V) のものでありうる :

【化 4】



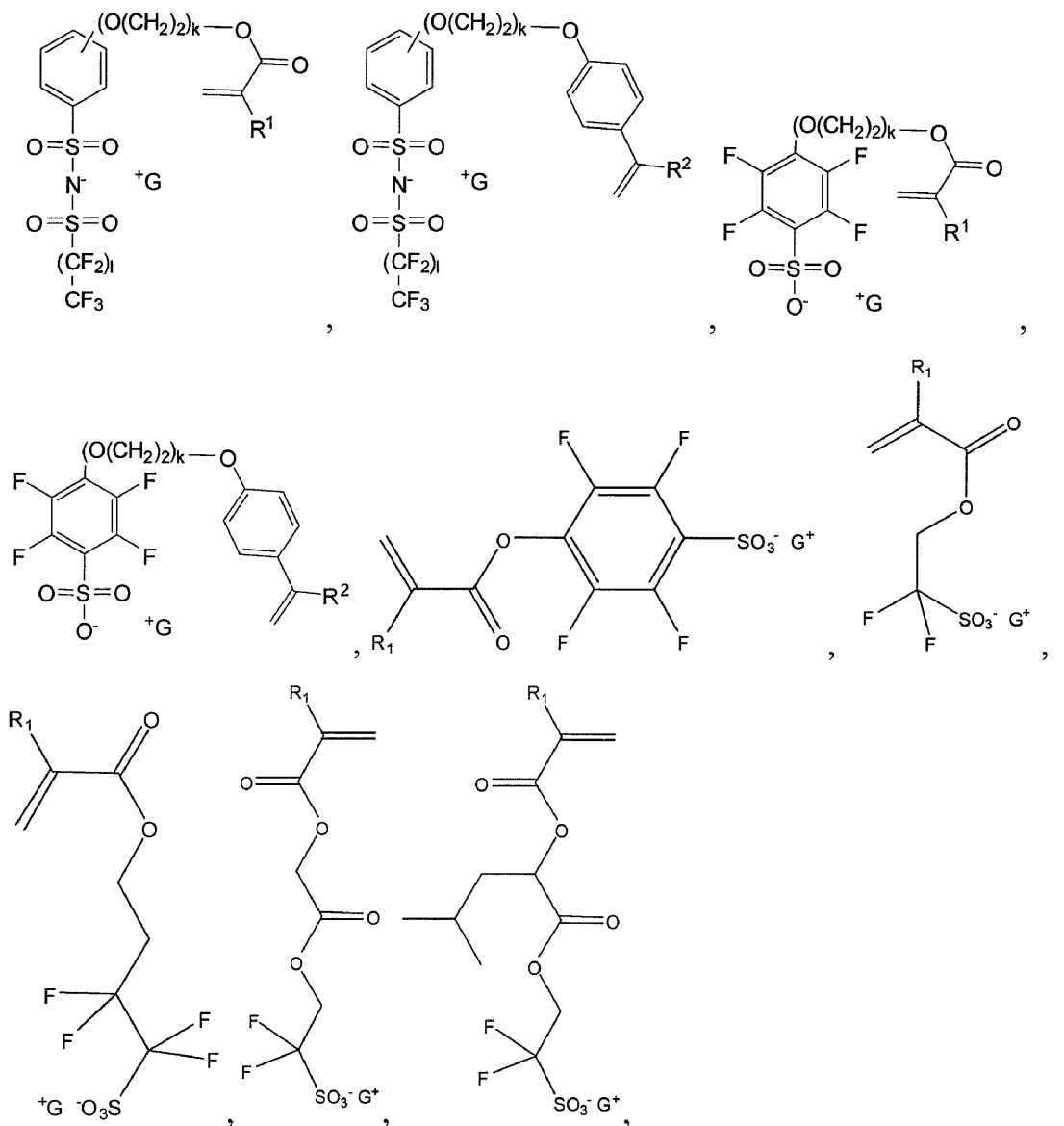
10

式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルである。また、式 (I I I) および (I V) においては、A はフッ素置換 C_{1-30} アルキレン基、フッ素置換 C_{3-30} シクロアルキレン基、フッ素置換 C_{6-30} アリーレン基、もしくはフッ素置換 C_{7-30} アルキレン-アリーレン基であり、G は式 (I I) のカチオンである。

【0017】

式 (I) の典型的なポリマー結合 P A G には :

【化 5】



20

30

40

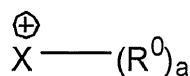
50

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、 H 、 F 、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルであり、 k は $0 \sim 4$ の整数であり、 l は $0 \sim 3$ の整数であり、 G は式 (II) のカチオンである) または上述の少なくとも 1 種を含む組み合わせが挙げられる。

【0018】

G^+ は式 (II) のアリール置換オニウムカチオンであり得る：

【化 6】



(II)

10

式 (II) 中、 X はオニウムヘテロ原子であり、好ましくは S もしくは I である。各 R^0 はハロゲン化されているかもしくはハロゲン化されておらず、かつ等しく (commonly) X に結合しており、かつ独立して C_{1-30} アルキル基、多環式もしくは単環式 C_{3-30} シクロアルキル基、多環式もしくは単環式 C_{6-30} アリール基、または前述の少なくとも 1 種を含む組み合わせである。

【0019】

場合によっては、 X が S である場合には、式 (II) における G の R^0 基の 1 つは隣の 1 つの R^0 基に単結合によって結合されている。例えば、例えば、スルホニウムヘテロ原子中心に等しく結合した 2 つの隣り合うフェニル基は、フェニル基とスルホニウムヘテロ原子との間の結合位置に対してオルトで (もしくはメタ、もしくはパラ、または 1 つのアリールがフェニルであり隣のアリールが異なっている、例えば、ナフチル、アントラシルなどである場合に独立して異なる結合位置で) 単結合によって互いにさらに結合されうる。この例におけるこの方法においては、オルト-二置換ビフェニル縮合 5 員環が得られることができ、この場合ビフェニルが等しくスルホニウムヘテロ原子に結合している。

20

【0020】

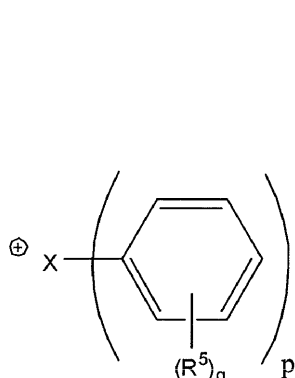
また、式 (II) においては、 a は 2 もしくは 3 であり、 X が I の場合には a は 2 であり、もしくは X が S の場合には a は 3 である。上述の場合、 R^0 基の数は独立した R^0 基を言及することができ、または 2 つの R^0 基が互いに結合しかつ X に結合されている場合の X に結合した R^0 基の $1/2$ を言及することができることがさらに認識される。

30

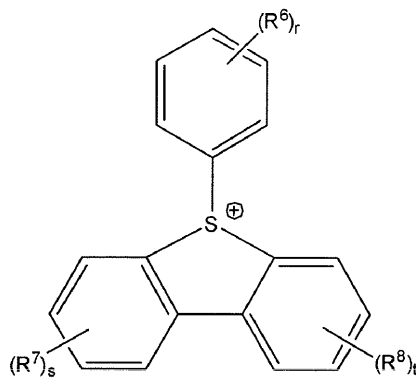
【0021】

好ましくは、 G は下記式 (V)、(VI) もしくは (VII) を有する：

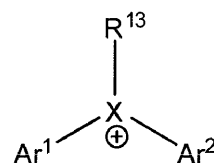
【化 7】



(V)



(VI)



(VII)

40

式中、 X は I もしくは S であり、各 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、ヒドロキシ、ニトリル、ハロゲン、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} フルオロアルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{1-10} フルオロアルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} フルオロアリール、 C_{6-20} アリールオキシ、または C_{6-20} フルオロアリールオキシであり、 Ar^1 および Ar^2 は独立して C_{10-30} 縮合もしくは単結合 (single

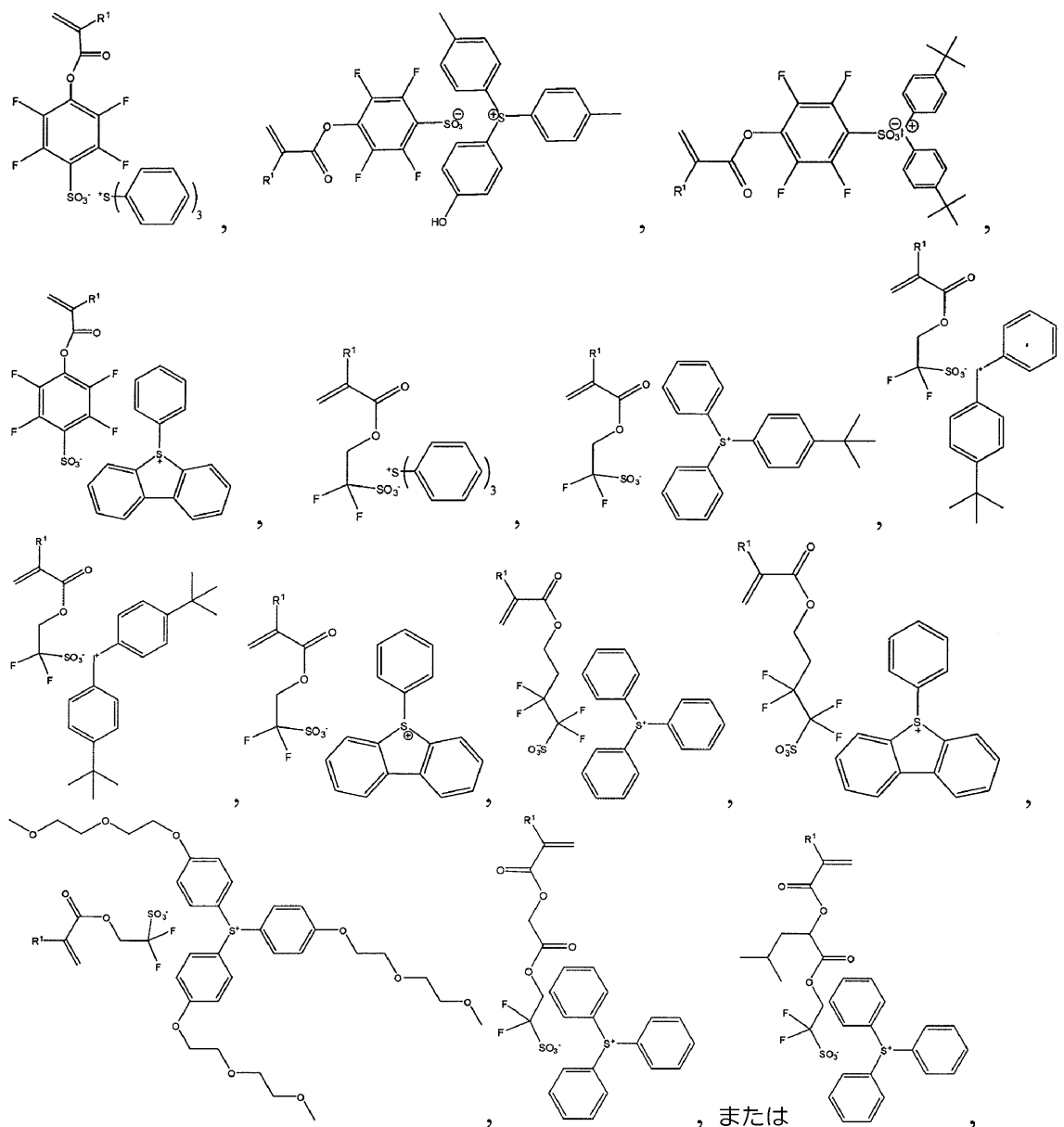
50

y bonded) 多環式アリール基であり; R^{1-3} はXがIの場合には孤立電子対であり、またはXがSの場合には C_{6-20} アリール基である; 並びに、pは2または3の整数であり、XがIの場合にはpは2であり、XがSの場合にはpは3であり、qおよびrはそれぞれ独立して0~5の整数であり、sおよびtはそれぞれ独立して0~4の整数である。

【0022】

一般式(I)の典型的なポリマー結合PAGには、以下のものが挙げられる:

【化8】



式中、 R^1 はH、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルである。

【0023】

本明細書において開示されるPAGは好ましくはEUVリソグラフィのためのフォトレジストにおいて有用であり、EUV放射線に露光される場合に、他の波長の放射線を超えて、特異的な吸収および分解特性を望ましく有することができる。例えば、EUV放射線源は、EUV領域の放射スペクトル(約12~14nm、使用される典型的な放射は13.4~13.5nmである)に加えて、光酸発生剤が感受性であり得るより長い波長、例えば、248nmおよび/または193nm(これらはDUVおよび193nmリソグラフィに使用されるKrFおよびArFエキシマレーザーについての放射バンドでもある)で放射することができる。本明細書に開示されたPAGの感度は、当該技術分野において

「帯域外 (O u t - o f - B a n d) 」 (O O B) 放射波長と称される他の輝線に対するよりも E U V に対して高く、すなわち、E U V 波長での P A G のフォトスピードは、トリフェニルスルホニウム (T P S) P A G もしくはジ - (t - ブチルフェニル) ヨードニウム P A G のようなより長い波長 (2 4 8 もしくは 1 9 3 n m) で典型的に使用される P A G のフォトスピードよりも低い (すなわち、 「 より速い 」) 。本明細書において開示された P A G は、2 4 8 もしくは 1 9 3 n m 露光条件に対する、E U V 露光条件でのこの P A G を使用して調製されたフォトレジストについてのクリアのための線量 (ドース - ツー - クリア : d o s e - t o - c l e a r) (E_0 、m J / c m² 単位で報告される) の比率 ($E_0 - E_{UV} / E_0 - 248$ もしくは $E_0 - E_{UV} / E_0 - 193$) 2 . 0 以下、具体的には 1 . 5 以下、具体的には 1 . 3 以下、より具体的には 1 . 1 以下、およびさらにより具体的には 1 . 0 以下として報告される、2 4 8 もしくは 1 9 3 n m 放射線に対する O O B 感度を好ましくは有することができる。

10

【 0 0 2 4 】

この P A G はヨードニウムもしくはスルホニウム P A G を製造するのに使用される好適な一般的方法によって製造されうる。本明細書に開示されるヨードニウム光酸発生剤は一般的にいくつかの様々な方法のいずれかによって製造されうる。例えば、ビス - アリールヨードニウム塩は、強酸性 / 脱水条件 (例えば、硫酸および無水酢酸) 下で、電子供与基、例えば、アルキル基、オレフィン基、ヒドロキシ基、エーテル基、他の芳香族基、例えば、電子供与基で置換されたフェニル基 (例えば、フェノキシ基) など、および他の類似の基で置換された C₆ - ₃₀ アリール基と、ヨウ素酸カリウム (K I O₃) のようなヨウ素酸塩との単純な縮合によって、ビス - アリール置換ヨードニウム塩前駆体を提供することにより製造されうる。より高い収率で、対称置換および非対称置換双方のヨードニウム塩前駆体を製造するのに有用な他の方法には、過ボウ酸ナトリウム (N a B O₃) および酢酸の存在下でのヨウ化アリールの酸化、そして電子供与基を有する第 2 のヨウ化アリールとの縮合、または K o s e r ' s 試薬 (アリールヒドロキシヨードニウムトシラート、すなわち、A r - I (O H) (O T s)) との縮合が挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

スルホニウム光酸発生剤は概して、例えば、スルフィニル基とアリールもしくはアルキル化合物との縮合を促進させるのに好適な脱水剤もしくはルイス酸 (例えば、硫酸もしくは E a t o n ' s 試薬) の存在下で、スルフィニルジアリール化合物 (すなわち、上述のような C₆ - ₃₀ アリール基、好ましくは電子供与基で置換された C₆ - ₃₀ アリール基から製造されたジアリールスルホキシド) を別の基、例えば、C₆ - ₃₀ アリール化合物もしくは C₁ - ₃₀ アルキル基、好ましくは電子供与基を有するものと化合させて、カチオンを生じさせることにより製造されうる。スルフィニルジアリール化合物の縮合は置換基との分子内縮合でもあり得ることが認識される。

30

【 0 0 2 6 】

これらの方法のいずれかによって製造されるヨードニウムもしくはスルホニウム塩はさらに、好適な酸もしくは酸の塩、イミド、もしくはアミドを使用するメタセシスアニオン交換にかけられて、所望のアニオン (例えば、式 (I) について記載されるような、一般式 Q - O - (A) - Z のアニオン) を伴う対応するヨードニウムもしくはスルホニウム塩を提供することができる。好ましくは、メタセシスに使用されるアニオンはスルホン酸もしくはその塩、またはスルホンアミドもしくはスルホンイミドの塩である。

40

【 0 0 2 7 】

本明細書において上述の P A G 化合物はフォトレジストを製造するのに有用である。ある実施形態においては、フォトレジストは P A G 化合物と、酸感受性官能基を含むポリマーとを含む。

【 0 0 2 8 】

本明細書において上述されるポリマー結合 P A G 化合物はコポリマーを製造するのに有用である。このコポリマーは好ましくはフォトレジストにおいて有用ないかなるコポリマーであってもよく、限定されないが、例えば、D U V (2 4 8 n m) および 1 9 8 n m 露

50

光のための化学増幅型ポジティブもしくはネガティブトーンフォトリソグرافیに使用されうるフォトリソグرافیを製造するのに有用なポリマーが考えられる。しかし、より好ましくは、コポリマーは改良されたマイクロリソグラフィのための化学線、例えば、本明細書において上述のようなx線、eビームもしくはEUVで像形成するためのフォトリソグرافیを製造するのに有用なものである。この文脈で使用される「コポリマー」は1種のコポリマー、1種より多いコポリマー、もしくは1種以上のコポリマーとフォトリソグرافیにおいて有用な別の1種以上のポリマーとの組み合わせを意味しうると理解される。

【0029】

好ましいコポリマーは、それぞれがコポリマーに異なる特性を付与する2種以上の重合単位の組み合わせを含むことができる。好ましくは、コポリマーは、ポリマー結合PAG化合物から形成される第1重合単位、酸感受性官能基を含む第2重合単位を含み、および場合によっては、塩基可溶性官能基である極性基含有第3重合単位を含む。

10

【0030】

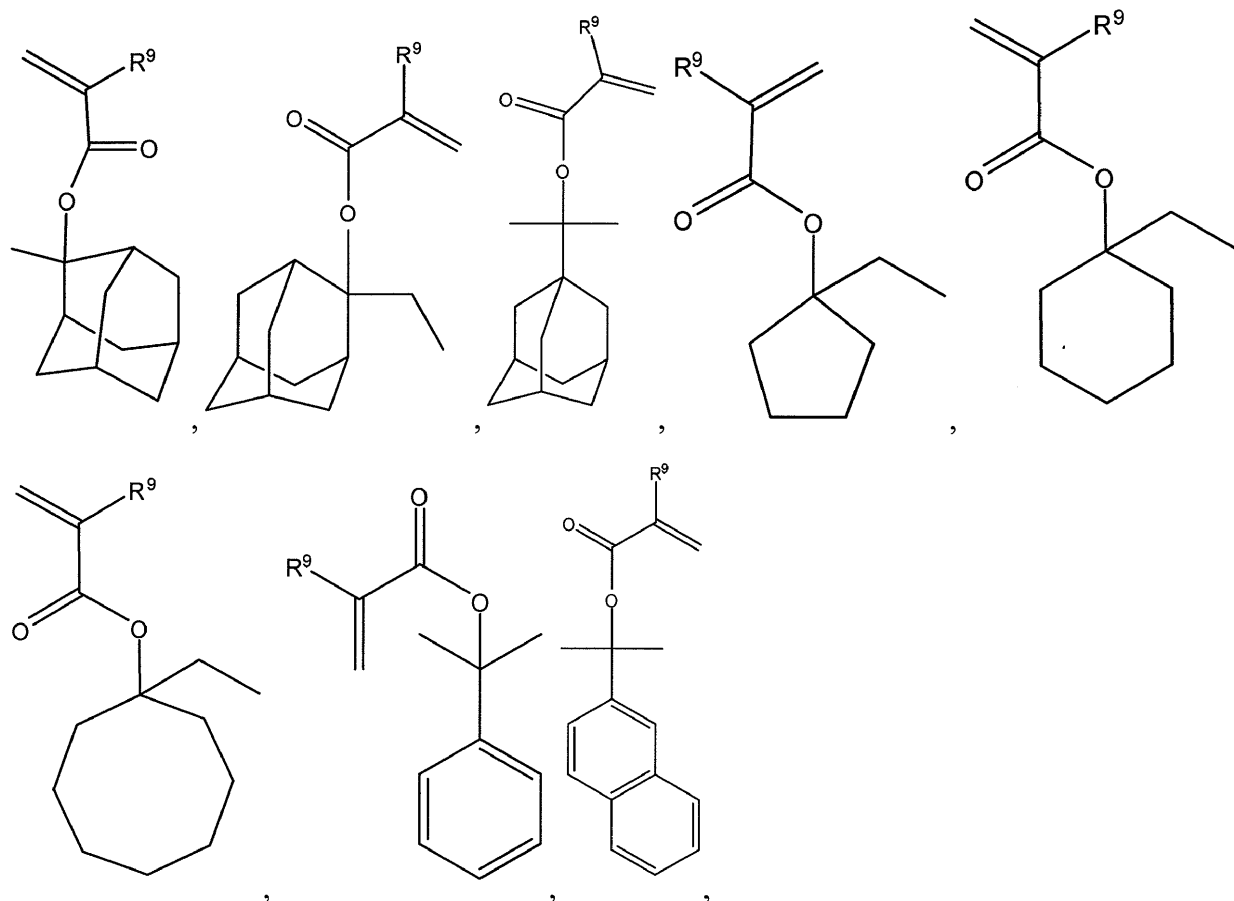
上述のポリマー結合PAG化合物を含む第1単位に加えて、第2重合単位は酸感受性官能基を有する C_{10-30} 酸感受性オレフィンエステルモノマーから形成されうる。酸感受性基はオレフィンエステルが結合される第三級アルキル中心を有する環式アルキル基、多環式アルキル基、もしくは芳香族基でありうる。

【0031】

第2重合単位は下記式：

20

【化9】



30

40

を有する化合物、または、前述の少なくとも1種を含む組み合わせから形成されることができ、式中、 R^9 はH、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルである。好ましい典型的なモノマーには、上記構造における R^9 がHもしくは $-CH_3$ 基であるもの（すなわち、（メタ）アクリラート基）が挙げられる。

【0032】

第3重合単位は塩基可溶性官能基を有する C_{10-30} 塩基可溶性オレフィンエステル

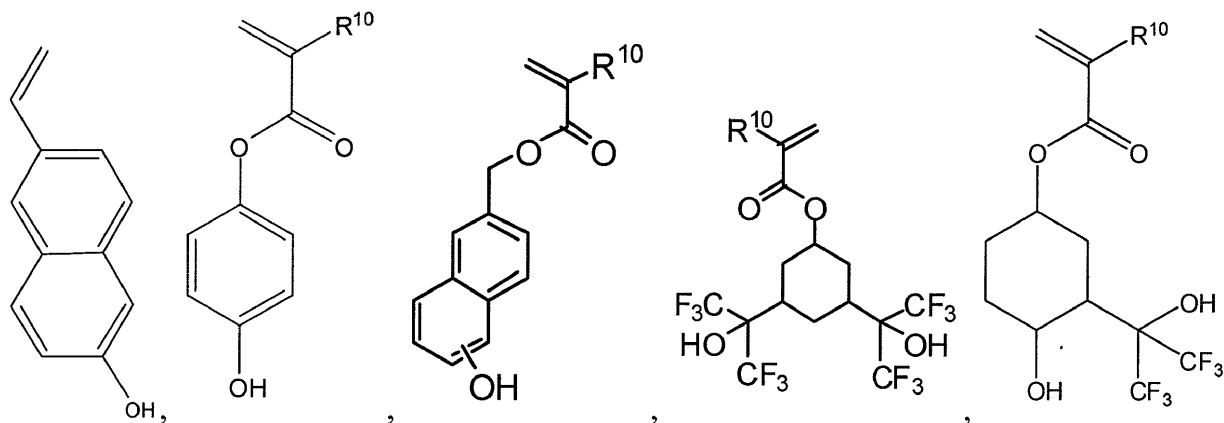
50

モノマーから形成されうる。塩基可溶性官能基は、ヘキサフルオロイソプロパノール基および場合によってはヒドロキシのような第2の極性基を有する環式アルキル基もしくは多環式アルキル基のオレフィンエステル、または塩基可溶性官能基としてヘキサフルオロイソプロパノール基もしくはフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族基のオレフィンエステルもしくはビニル芳香族であることができる。

【0033】

好ましくは、第3重合単位は下記式：

【化10】



10

20

の塩基可溶性モノマー、または前述の少なくとも1種を含む組み合わせから形成されることができ、式中、 R^{10} はH、F、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{1-6} フルオロアルキルである。好ましい典型的なモノマーには、上記構造における R^{10} がHもしくは $-CH_3$ 基であるもの（すなわち、（メタ）アクリラート基）が挙げられる。

【0034】

上で特定されたモノマーの第1および第2の重合単位を含む全てのコポリマーは、本明細書に開示された光酸発生剤を伴うことが意図されると認識される。ポリマー中に、例えば、 C_{8-20} ビニル芳香族基、例えば、スチレン、4-ヒドロキシスチレンなど； C_7-20 環式オレフィン、例えば、ノルボルネンおよび置換ノルボルネン； C_{4-20} オレフィン無水物、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸など；他の

30

【0035】

フォトレジスト組成物は上述のポリマー結合PAGを有するコポリマーを含む。フォトレジストはこのPAG化合物およびポリマーに加えて、添加剤、例えば、光分解性塩基、および界面活性剤などを含むこともできる。他の添加剤、例えば、溶解速度抑制剤、増感剤、追加のPAGなども含まれる。フォトレジスト成分は分配およびコーティングのために溶媒中に溶解される。

40

【0036】

フォトレジストは光分解性塩基を含むことができる。塩基材料、好ましくは光分解可能カチオンのカルボキシラート塩の包含は酸分解性基からの酸の中和のためのメカニズムを提供し、そして光発生酸の拡散を制限し、それによりフォトレジストにおける向上したコントラストを提供する。

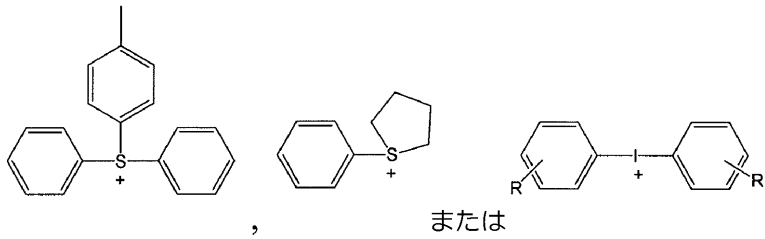
【0037】

光分解性塩基には、弱酸（ $pK_a > 2$ ）、例えば、 C_{1-20} カルボン酸などのアニオンと対になった、光分解性カチオンおよび好ましくはPAGを製造するのに有用なものが挙げられる。典型的なこのカルボン酸には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、コハク酸、シクロヘキシルカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、および他のこのようなカルボ

50

ン酸が挙げられる。光分解性塩基には、カチオンがトリフェニルスルホニウムもしくは下記のいずれかである、以下の構造のカチオン / アニオンペアが挙げられる：

【化 1 1】



式中、R は独立して、H、 C_{1-20} アルキル、 C_{6-20} アリールもしくは C_{6-20} アルキルアリールであり、アニオンは

【化 1 2】



であり、式中、R は独立して H、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリールもしくは C_{6-20} アルキルアリールである。他の光分解性塩基には、非イオン性光分解性発色団、例えば、2 - ニトロベンジル基およびベンゾイン基などをベースにしたものが挙げられる。典型的な光塩基発生剤はオルト - ニトロベンジルカルバマートである。

【0038】

代替的にもしくは追加的に、他の添加剤には、光分解性でない塩基であるクエンチャー (quench er)、例えば、ヒドロキシド、カルボキシラート、アミン、イミンおよびアミドをベースにしたものが挙げられうる。好ましくは、このクエンチャーには、 C_{1-30} 有機アミン、イミンもしくはアミドが挙げられ、または強塩基 (例えば、ヒドロキシドもしくはアルコキシド) または弱塩基 (例えば、カルボキシラート) の C_{1-30} 第四級アンモニウム塩であり得る。典型的なクエンチャーには、アミン、例えば、Troger's 塩基、ヒンダードアミン、例えば、ジアザビスクロウンデセン (DBU) もしくはジアザビスクロノネン (DBM)、またはイオン性クエンチャー、例えば、第四級アルキルアンモニウム塩、例えば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) もしくは乳酸テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

【0039】

界面活性剤には、フッ素化および非フッ素化界面活性剤が挙げられ、好ましくは非イオン性である。典型的なフッ素化非イオン性界面活性剤には、ペルフルオロ C_4 界面活性剤、例えば、FC - 4430 および FC - 4432 界面活性剤 (3M コーポレーションから入手可能)；並びに、フルオロジオール、例えば、POLYFOX PF - 636、PF - 6320、PF - 656 および PF - 6520 フルオロ界面活性剤 (Omnova から) が挙げられる。

【0040】

フォトレジストは、フォトレジストに使用される成分を溶解し、分配し、そしてコーティングするのに概して好適な溶媒をさらに含む。典型的な溶媒には、アニソール、アルコール、例えば、乳酸エチル、1 - メトキシ - 2 - プロパノールおよび 1 - エトキシ - 2 - プロパノール、エステル、例えば、酢酸 n - ブチル、酢酸 1 - メトキシ - 2 - プロピル、メトキシエトキシプロピオナート、エトキシエトキシプロピオナート、ケトン、例えば、シクロヘキサノンおよび 2 - ヘプタノン、並びに上記溶媒の少なくとも 1 種を含む組み合わせが挙げられる。

【0041】

本明細書に開示されるフォトレジスト組成物は、固形分の全重量を基準にして 50 ~ 9

10

20

30

40

50

9重量%、具体的には55～95重量%、より具体的には60～90重量%、およびさらにより具体的には65～90の量でコポリマーを含むことができる。フォトレジストにおける成分のこの文脈において使用される「コポリマー」は、本明細書に開示されるコポリマーのみ、またはこのコポリマーとフォトレジストにおいて有用な別のポリマーとの組み合わせを意味しうることが理解されるであろう。光分解性塩基は、固形分の全重量を基準にして0.01～5重量%、具体的には0.1～4重量%、さらにより具体的には0.2～3重量%の量でフォトレジスト中に存在しうる。界面活性剤は、固形分の全重量を基準にして0.01～5重量%、具体的には0.1～4重量%、およびさらにより具体的には0.2～3重量%の量で含まれることができる。クエンチャーは、固形分の全重量を基準にして、例えば、0.03～5重量%の比較的少量で含まれることができる。他の添加剤は、固形分の全重量を基準にして30重量%以下、具体的には20%以下、もしくはより具体的には10%以下の量で含まれうる。フォトレジスト組成物の全固形分量は固形分および溶媒の合計重量を基準にして0.5～50重量%、具体的には1～45重量%、より具体的には2～40重量%、およびさらにより具体的には5～35重量%でありうる。固形分は、溶媒を除く、コポリマー、光分解性塩基、クエンチャー、界面活性剤、添加されるPAG、および任意成分の添加剤を含むと理解される。

10

20

30

40

50

【0042】

本明細書において開示されたポリマー結合PAGを含むフォトレジストはフォトレジストを含む層を提供するために使用されることができ、この層は比較のフォトレジスト（ポリマー結合PAGを含まないが他のことは同じであるポリマーを含み、およびポリマー結合でない光酸発生剤、例えば、トリフェニルスルホニウムペルフルオロブタンスルホネートを含む）を含む層について得られる濃度よりも低い濃度で揮発性分解生成物を生じさせる。同じ条件下でEUV放射線に露光された場合には、残留ガス分析（RGA）もしくは膜収縮のような方法によって決定されると、ポリマー結合PAGフォトレジストについての揮発性分解生成物の量はこの比較のよりも少ない。

【0043】

コーティングされた基体はポリマー結合PAGを含むフォトレジストから形成されうる。このコーティングされた基体は（a）基体表面上のパターン形成される1以上の層を有する基体、および（b）パターン形成される1以上の層上の、ポリマー結合PAGを含むフォトレジスト組成物の層を含む。

【0044】

基体は任意の寸法および形状であることができ、好ましくはフォトリソグラフィに有用なもの、例えば、ケイ素、二酸化ケイ素、シリコンオンインシュレータ（silicon-on-insulator；SOI）、ストレインドシリコン（strained silicon）、ガリウムヒ素、コーティングされた基体、例えば、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタルでコーティングされた基体、超薄型ゲート（ultra thin gate）酸化物、例えば、酸化ハフニウム、金属もしくは金属コーティングされた基体、例えば、チタン、タンタル、銅、アルミニウム、タングステン、これらの合金およびこれらの組み合わせでコーティングされた基体である。好ましくは、本明細書においては、基体の表面はパターン形成される臨界寸法層、例えば、1以上のゲートレベル層もしくは半導体製造のための基体上の他の臨界寸法層を含む。このような基体には、例えば、直径が20cm、30cmもしくはより大きい寸法、またはウェハ製造に有用な他の寸法を有する円形ウェハとして形成されるケイ素、SOI、ストレインドシリコンおよび他のこのような基体材料が好ましくは挙げられうる。

【0045】

さらに、電子デバイスを形成する方法は（a）ポリマー結合PAGを含むフォトレジスト組成物の層を基体の表面上に適用し、（b）フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン様に露光し、および（c）露光されたフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することを含む。

【0046】

適用はスピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ドクターブレードコーティングなどをはじめとするあらゆる好適な方法によって達成される。フォトレジストの層の適用は好ましくは、回転するウェハ上にフォトレジストが分配されるコーティングトラックを使用して、溶媒中のフォトレジストをスピンコーティングすることにより達成される。分配中に、ウェハは4,000rpm以下、好ましくは約500~3,000rpm、およびより好ましくは1,000~2,500rpmの速度で回転させられる。コーティングされたウェハは回転させられて溶媒を除去し、そしてホットプレート上でベークされて、残留する溶媒を除去し、そして膜から自由体積を除いて膜を均一な高密度にする。

【0047】

次いで、ステッパのような露光ツールを用いてパターン様露光が行われ、露光ツールにおいてはパターンマスクを通して膜が照射され、それによりパターン様に露光される。この方法は好ましくは、極端紫外線(EUV)もしくはeビーム放射線をはじめとする高解像が可能な波長で活性化放射線を発生させる改良型の露光ツールを使用する。活性化放射線を使用する露光は露光領域でPAGを分解して、酸および分解副生成物を発生させ、次いでその酸はポリマーの化学変化をもたらす(酸感受性基をデブロック(deblocking)して塩基可溶性基を生じさせるか、あるいは露光領域において架橋反応を触媒する)ことが認識される。この露光ツールの解像度は30nm未満であり得る。

【0048】

次いで、露光された層を、その膜の露光部分を選択的に除去できる(この場合、フォトレジストはポジティブトーンである)、またはその膜の未露光部分を選択的に除去できる(この場合、フォトレジストは露光領域で架橋可能となり、すなわちネガティブトーンである)好適な現像剤で処理することにより、露光されたフォトレジスト層の現像が達成される。好ましくは、フォトレジストは、酸感受性(脱保護可能な)基を有するポリマーをベースにしたポジティブトーンであり、そして現像剤は好ましくは金属イオンを含まない、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液、例えば、水性の0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。パターンは現像によって形成される。

【0049】

1以上のこのパターン形成プロセスに使用される場合には、フォトレジストは電子および光電子デバイス、例えば、メモリデバイス、プロセッサチップ(CPU)、グラフィックチップおよび他のこのようなデバイスを製造するために使用されることができる。

【実施例】

【0050】

本発明は以下の実施例によってさらに例示される。本明細書において使用される全ての化合物および試薬は、手順が以下に示されているもの以外は市販されている。比較PAG 1はセントラルガラス(Central Glass)から商業的に得られた。

【0051】

構造的な特徴付けはOMNI-PROBEを用いるINOVA 500NMRスペクトロメータ(プロトンについて500MHzで操作する)、またはGEMINI 300NMRスペクトロメータ(フッ素について282MHzで操作する)(それぞれ、Varianから)における核磁気共鳴(NMR)スペクトル分析によって行われた。ポリマー組成はNOE抑制技術(すなわち、Cr(アセチルアセトナート)₃およびパルスディレイ>5秒)を使用する125MHzでの定量的¹³C NMRによって決定された。分子量(Mw)および多分散度(PD)は、1mg/mlのサンプル濃度、および0.02重量%のLiNO₃を含むテトラヒドロフランで、流速1ml/分で溶離させた、ポリスチレン標準物質を使用して校正された普遍的校正曲線を用いる、架橋スチレン-ジビニルベンゼンカラムを使用するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって決定された。

【0052】

トリフェニルスルホニウム2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ベンゼンスルホナート(比較PAG 2)の合成。

4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム (50 g、0.1865 mol) が 400 mL のトリフルオロ酢酸中に懸濁された。メタクリル酸 (40 g、0.4646 mol) が添加され、この混合物が油浴中で 70 に加熱された。75 mL のトリフルオロ酢酸無水物が全て一度に添加され、この混合物が 70 で 2 時間攪拌された。この反応混合物は冷却され、ヒドロキノンの結晶 (約 12.5 mg) が重合を禁止するために添加され、減圧下で溶媒が除去された。このようにして得られた粗生成物のペーストが約 125 mL のアセトン中に溶解され、ヘプタン中にゆっくりと注がれた。濾別によって沈殿物が集められ、一晚空気乾燥させられ、そしてさらに精製することなく次の工程に使用された。¹H NMR (500 MHz、アセトン-d₆、δ ppm) : 6.5 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)、2.1 (s, 3H)。¹⁹F NMR (300 MHz、アセトン-d₆、δ ppm) : -156 (s, 2F)、-140.5 (s, 2F)。

10

【0053】

2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - (メタクリロイルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム (52.0 g、0.1516 mol) および臭化トリフェニルスルホニウム (42.50 g、0.1238 mol) の混合物に 300 mL の蒸留脱イオン水および 300 mL の CH₂Cl₂ を添加した。この反応混合物を室温で週末にわたって攪拌した。攪拌が停止させられ、有機層が単離され、水酸化アンモニウム 1% 水溶液 (175 mL) で 2 回洗浄され、蒸留脱イオン水 (250 mL) で 5 回洗浄され、ろ過された。ヒドロキノンの結晶 (約 12.5 mg) が添加され、減圧下で溶媒が完全に蒸留されて、淡黄色オイルとして生成物を得た。この生成物はさらなる使用のためにアセトニトリル中で 50 重量% に溶解された。¹H NMR (500 MHz、アセトン-d₆、δ ppm) : 7.8 (m, 15H)、6.5 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)、2.1 (s, 3H)。¹⁹F NMR (300 MHz、アセトン-d₆、δ ppm) : -157 (s, 2F)、-140 (s, 2F)。

20

【0054】

(t - ブチルフェニル) (ジフェニル) スルホニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイル - オキシ) エタン - 1 - スルホナート (PAG1) の合成。

1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイル - オキシ) エタン - 1 - スルホン酸トリエチルアンモニウム (5.00 g、15.1 mmol) および臭化 (t - ブチルフェニル) (ジフェニル) スルホニウム (6.00 g、15.0 mmol) が、30 mL のジクロロメタンおよび 30 mL の脱イオン水と共に、100 mL 丸底フラスコに入れられた。この混合物は激しく一晚攪拌された。攪拌が停止させられ、この混合物は 2 つの透明な層に別れ、有機相は 30 mL の 0.1% 塩酸水溶液で 1 回洗浄され、そして 30 mL の脱イオン水で 4 回洗浄された。ヒドロキノン (1 mg) が添加され、ロータリーエバポレーションによってジクロロメタンが除かれ、無色の粘稠オイルとして生成物を得た (7.2 g、87% 収率)。このオイルはさらなる使用のためにアセトニトリル中で 40 重量% に溶解された。¹H NMR (500 MHz、アセトン-d₆) δ 7.9 (m, 14H)、6.1 (s, 1H)、5.7 (s, 1H)、4.7 (m, 2H)、1.9 (s, 3H)、1.3 (s, 9H)。¹⁹F NMR (300 MHz、アセトン-d₆) δ -115.7 (s, 2F)。

30

40

【0055】

(t - ブチルフェニル) (フェニル) ヨードニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイル - オキシ) エタン - 1 - スルホナート (PAG2) の合成。

1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイル - オキシ) エタン - 1 - スルホン酸トリエチルアンモニウム (5.00 g、15.1 mmol) および酢酸 (t - ブチルフェニル) (フェニル) ヨードニウム (5.98 g、15.1 mmol) が、30 mL のジクロロメタンおよび 30 mL の蒸留脱イオン水と共に、100 mL 丸底フラスコに入れられた。この混合物は激しく一晚攪拌され、次いで停止させられ、そしてこの混合物は 2 つの透明な層に別れ、有機相は 30 mL の 0.1% (w/w) 塩酸水溶液で 1 回洗浄され、そして 3

50

0 mL の脱イオン水で 4 回洗浄された。ヒドロキノン (1 mg) が添加され、ロータリーエバポレーションによってジクロロメタンが除かれ、無色の粘稠オイルとして生成物を得た (7.6 g、89% 収率)。このオイルはアセトニトリル中で 50 重量% に溶解された。 ^1H NMR (500 MHz、アセトン- d_6) δ 8.4 (d, 2H)、8.3 (d, 2H)、7.7 (t, 1H)、7.6 (m, 4H)、6.2 (s, 1H)、5.7 (s, 1H)、4.7 (m, 2H)、1.9 (s, 3H)、1.3 (s, 9H)。 ^{19}F NMR (300 MHz、アセトン- d_6) δ -115.4 (s, 2F)。

【0056】

ジ (t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1-(メタクリロイル-オキシ) ベンゼン-4-スルホナート (PAG3) の合成。

4-ヒドロキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム (50 g、0.1865 mol) が 400 mL のトリフルオロ酢酸中に懸濁された。メタクリル酸 (40 g、0.4646 mol) が添加され、この混合物が油浴中で 70 に加熱された。75 mL のトリフルオロ酢酸無水物が全て一度に添加され、この混合物が 70 で 2 時間攪拌された。この反応混合物は室温まで冷却された。ヒドロキノンの結晶 (約 12.5 mg) が添加され、減圧下で溶媒が完全に蒸留された。このようにして得られた粗生成物のペーストが約 125 mL のアセトン中に溶解され、ヘプタン中にゆっくりと注がれた。濾別によって沈殿生成物が集められ、一晚空気乾燥させられ、そしてさらに精製することなく使用された。 ^{19}F NMR (300 MHz、アセトン- d_6 、 δ ppm) : -164.40 (s, 2F)、-142.4 (s, 2F)。 ^1H NMR (500 MHz、アセトン- d_6 、 δ ppm) : 6.47 (s, 1H)、6.07 (s, 1H)、2.07 (s, 3H)。

【0057】

2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ) ベンゼンスルホン酸ナトリウム (10.0 g、0.0297 mol) および酢酸ジ-(tert-ブチルフェニル) ヨードニウム (11.43 g、0.0253 mol) の混合物に 60 mL の蒸留脱イオン水および 60 mL の CH_2Cl_2 を添加した。この反応混合物を室温で 16 時間攪拌した。有機層が脱イオン水で 5 回洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥させられ、ろ過された。ヒドロキノンの結晶 (約 12.5 mg) が添加され、減圧下で溶媒が除去された、白色粉体として生成物を得た。 ^1H NMR (500 MHz、アセトン- d_6 、 δ ppm) : 8.25 (d, 4H)、7.62 (d, 4H)、6.48 (s, 1H)、6.08 (s, 1H)、2.07 (s, 3H)、1.34 (m, 18H)。 ^{19}F NMR (300 MHz、アセトン- d_6 、 δ ppm) : -139.95 (s, 2F)、-156.32 (s, 2F)。

【0058】

フェニルジベンゾチオフェニウム 1, 1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ) エタン-1-スルホナート (PAG4) の合成。

1, 1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ) エタン-1-スルホン酸トリエチルアンモニウム (4.00 g、12.1 mmol) および臭化フェニルジベンゾチオフェニウム (4.50 g、31.2 mmol) が、30 mL のジクロロメタンおよび 30 mL の蒸留脱イオン水と共に、100 mL 丸底フラスコに入れられた。この混合物は激しく一晚攪拌された。攪拌が停止させられ、この混合物は 2 つの透明な層に別れ、有機相は 30 mL の 1% 塩酸水溶液で 2 回洗浄され、そして 30 mL の蒸留脱イオン水で 5 回洗浄された。ヒドロキノン (1 mg) が添加され、ロータリーエバポレーションによってジクロロメタンが除かれ、固体として生成物を得た (3.9 g、80% 収率)。 ^1H NMR (500 MHz、 CDCl_3) δ 8.2 (m, 4H)、7.8 (t, 2H)、7.7 (d, 2H)、7.6 (m, 3H)、7.5 (t, 2H)、6.2 (s, 1H)、5.6 (s, 1H)、4.9 (m, 2H)、1.9 (s, 3H)。 ^{19}F NMR (300 MHz、アセトン- d_6) δ -115.8 (s, 2F)。

【0059】

10

20

30

40

50

トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 4 - (メタクリロイルオキシ)ブタン - 1 - スルホナート (PAG5) の合成。

4 - ヒドロキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホン酸ナトリウムの合成。4 - ブロモ 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブタノール (19.92 g、88.54 mmol) が、60 mL のアセトニトリルおよび 88 mL の水中の NaHCO_3 (22.31 g、265.6 mmol) および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (46.25 g、265.6 mmol) のスラリーに添加された。この混合物が約 55 で 2 日間ワックス浴中で攪拌することなく加熱された。温度が約 80 に上げられ、この混合物が攪拌された。追加の亜ジチオン酸ナトリウム (17 g) および炭酸水素ナトリウム (15 g) が添加された。この反応混合物は周囲温度まで冷却され、全ての固体材料が溶解するように追加の水 (100 mL) およびアセトニトリル (100 mL) が添加された。層が分離した。水層が別にとっておかれ、追加の亜ジチオン酸ナトリウム (30 g) および炭酸ナトリウム (38 g) が約 100 mL の水と共にアセトニトリル層 (200 mL) に添加された。この反応混合物が約 85 で一晩加熱された。この溶液は冷却され、ろ過され、取っておかれた水層と一緒にされ、ロータリーエバポレータで揮発性物質が除かれた。固体が約 200 mL のエーテルで洗浄され、真空下で乾燥させられた。

【0060】

上述のように製造された固体は 25 mL の水に溶かされ、氷浴中で 0 に冷却され、50 mL の 50% H_2O_2 が水蒸気の発生下で添加された。この反応混合物は一晩攪拌された。追加の (20 mL) H_2O_2 が添加され、攪拌が続けられた。過酸化物がなくなるまで亜硫酸水素ナトリウムが添加された。このスラリーはろ過され、ロータリーエバポレータで揮発性物質が除去されて、白色固体を得た。

【0061】

4 - ヒドロキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホン酸の合成。

4 - ヒドロキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホン酸ナトリウムを含んでいた上述の固体がメタノール (100 mL) で抽出され、ろ過された。得られた淡黄色溶液は、7.5 cm のアンバーライト 120 H 酸イオン交換樹脂を充填した短いカラム (2.5 cm 直径) を通され、明褐色溶液を得た。追加のメタノールが使用されて、残りのスルホン酸をフラッシュした。減圧下で揮発性物質が除去されて、暗褐色オイルを得た。収率は 15.453 g、出発 4 - ブロモ 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブタノールを基準にして 77% であった。

【0062】

3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブタンスルトンの合成。

4 - ヒドロキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホン酸 (6.78 g、30.0 mmol) が、V - チューブを介してシュレンク管に繋がれた 50 mL の丸底フラスコに入れられた。このシステムは真空下に置かれ、シュレンク管は液体窒素中に沈められた。このスルホン酸を含むフラスコは加熱ワックス浴に沈められ、温度が徐々に約 160 まで上げられた。生成物であるスルトンおよび水は徐々に留出し、レシーバー容器内で凍結した。融解させた後で、2 層が形成していた。下のスルトン層はピペットで取り出され、無水硫酸マグネシウムで乾燥させられ、ろ過されて、無色液体として生成物を得た (3.85 g、62%)。 ^1H NMR (300 MHz、 CD_3CN) δ : 4.7 (t, 2H)、2.7 (m, 2H)。 ^{19}F NMR (300 MHz、 CD_3CN) δ : -113.3 (m, 2F)、-124.4 (s, 2F)。

【0063】

1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 4 - (メタクリロイルオキシ)ブタン - 1 - スルホン酸カリウムの合成。

メタクリル酸 (1.708 g、19.85 mmol) が 40 mL の THF 中の水素化カリウム (1.150 g、28.66 mmol) にゆっくりと添加された。一晩攪拌後、反応混合物がろ過され、減圧下で揮発性物質が除去された。3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブタンスルトン (3.260 g、15.66 mmol)、メタクリル酸 (2.0 mL)

10

20

30

40

50

およびわずかなヒドロキノンの結晶がメタクリル酸カリウムに添加され、この混合物が一晩75℃で加熱された。アセトン(10 mL)がこの混合物に添加された。固体が集められ、アセトンで洗浄され、減圧下で乾燥させられた。この固体は水で抽出され、ろ過され、減圧下で揮発性物質が除去されて、白色結晶固体を得た(4.10 g、78.8%)。¹H NMR(300 MHz、D₂O) δ: 6.09(s, 1H)、5.67(s, 1H)、4.44(t, 2H)、2.65(m, 2H)。¹⁹F NMR(300 MHz、D₂O) δ: -112.3(s, 2F)、-117.1(s, 2F)。

【0064】

トリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ブタン-1-スルホナートの合成。

1,1,2,2-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ブタン-1-スルホン酸カリウム(2.00 g、6.02 mmol)および臭化トリフェニルスルホニウム(2.25 g、6.57 mmol)が、15 mLのジクロロメタンおよび15 mLの蒸留脱イオン水と共に、100 mL丸底フラスコに入れられた。この混合物は36時間にわたって激しく攪拌された。攪拌は停止させられ、この混合物は2つの透明な層に分かれ、有機層が30 mLの1%水酸化アンモニウム水溶液で2回洗浄され、30 mLの蒸留脱イオン水で5回洗浄された。ヒドロキノン(1 mg)が添加され、ロータリーエバポレーションによってジクロロメタンが除去されて、無色粘稠オイルとして生成物を得た(2.65 g、4.76 mmol、80%収率)。このオイルはアセトニトリルに溶かされた(50重量%) (3.9 g)。¹H NMR(500 MHz、アセトン-d₆) δ 8.0(m, 1H)、6.1(s, 1H)、5.6(s, 1H)、4.4(t, 2H)、3.8(m, 2H)、1.9(s, 3H)。¹⁹F NMR(300 MHz、アセトン-d₆) δ -112.7(s, 2F)、-119.8(s, 2F)。

【0065】

フェニルジベンゾチオフエニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ブタン-1-スルホナート(PAG6)の合成。

上述のように合成された1,1,2,2-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ブタン-1-スルホン酸カリウム(1.91 g、5.75 mmol)および臭化フェニルジベンゾチオフエニウム(2.14 g、6.27 mmol)が、15 mLのジクロロメタンおよび15 mLの蒸留脱イオン水と共に、100 mL丸底フラスコに入れられた。この混合物は週末にわたって激しく攪拌された。攪拌は停止させられ、この混合物は2つの透明な層に分かれ、有機層が30 mLの1%水酸化アンモニウム水溶液で2回洗浄され、30 mLの蒸留脱イオン水で5回洗浄された。ヒドロキノン(1 mg)が添加され、ロータリーエバポレーションによってジクロロメタンが除去されて、白色固体として生成物を得た(2.41 g、4.35 mmol)。¹H NMR(500 MHz、アセトン-d₆) δ 8.0(m, 1H)、6.1(s, 1H)、5.6(s, 1H)、4.4(t, 2H)、3.8(m, 2H)、1.9(s, 3H)。¹⁹F NMR(300 MHz、アセトン-d₆) δ -112.7(s, 2F)、-119.8(s, 2F)。

【0066】

トリス(4-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)フェニル)スルホニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホナート(PAG7)の合成。

4,4'-スルフィニルジフェノールの合成。

エタノール(350 mL)中の過酸化水素(H₂O₂中30重量%、50 mL、0.382 mol)およびトリフルオロメタンスルホン酸無水物(32.4 mL、0.191 mol、0.5当量)の溶液が、エタノール(1.25 L)中の4,4'-チオジフェノール(125 g、0.573 mol、1.5当量)の溶液に4時間にわたって滴下添加された。完全に添加した後で、この反応混合物が室温で30分間攪拌され、真空濃縮され、酢酸エチル(1 L)で希釈され、そして水(600 mL)で洗浄された。水層は酢酸エチル(3×600 mL)で逆抽出され、合わせた有機層を乾燥させ(Na₂SO₄)、真空濃

10

20

30

40

50

縮した。クルードの固体がメチル *t e r t* - ブチルエーテル (1 L) で希釈され、一晚攪拌された。沈殿物はメチル *t e r t* - ブチルエーテル (3 × 5 0 0 m L) で洗浄され、空気乾燥されて、標記化合物 (1 0 0 . 5 0 g) を白色固体として定量的収率で提供した。

^1H NMR (5 0 0 M H z 、アセトン - d_6) δ 8 . 8 5 - 9 . 0 5 (*b r s* , 2 H) 、 7 . 5 0 (*d* , J 8 . 5 H z , 4 H) 、 6 . 9 5 (*d* , J 8 . 5 H z , 4 H) 。

【 0 0 6 7 】

(2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) ベンゼンの合成。

フェノール (1 5 . 0 g 、 0 . 1 5 9 m o l) 、炭酸カリウム (2 6 . 4 g 、 0 . 1 9 1 m o l 、 1 . 2 当量) およびテトラメチルエチレンジアミン (0 . 9 2 g 、 7 . 9 5 m m o l 、 0 . 0 5 当量) が D M S O (1 0 0 m L) に溶解され、室温で 3 0 分間攪拌された。次いで、1 - ブロモ - 2 - (2 - メトキシエトキシ) エタン (3 0 . 5 6 g 、 0 . 1 6 6 m o l 、 1 . 0 4 当量) が添加され、この溶液は 1 8 時間 9 0 に加熱され、室温に冷却された。この反応混合物は酢酸エチル (6 0 0 m L) で希釈され、1 M の水酸化カリウム (3 × 3 0 0 m L) で洗浄され、乾燥させられ (Na_2SO_4) 、そして真空中で濃縮されて、標記化合物 (1 6 . 5 0 g 、 5 2 %) を橙色オイルとして得た。 ^1H NMR (5 0 0 M H z 、 (CD_3) $_2\text{CO}$) δ : 7 . 2 7 (*d t* , J = 8 . 5 H z , 1 H z , 2 H) 、 6 . 9 4 (*d d* , J = 8 H z , 1 H z , 2 H) 、 6 . 9 2 (*d t* , J = 8 H z , 1 H z , 4 H) 、 4 . 1 2 (*t* , J = 5 H z , 2 H) 、 3 . 8 0 (*t* , J = 5 H z , 2 H) 、 3 . 6 4 (*t* , J = 5 H z , 2 H) 、 3 . 5 0 (*t* , J = 5 H z , 2 H z) 、 3 . 2 9 (*s* , 3 H) 。

【 0 0 6 8 】

4 , 4 ' - スルフィニルビス ((2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) ベンゼン) の合成。

4 , 4 ' - スルフィニルジフェノール (2 0 . 0 g 、 8 5 . 0 m m o l) 、炭酸カリウム (2 6 . 6 g 、 0 . 1 9 2 m o l 、 2 . 2 6 当量) およびテトラメチルエチレンジアミン (0 . 4 9 5 g 、 4 . 2 5 m m o l 、 0 . 0 5 当量) が D M S O (1 0 0 m L) 中に溶解され、室温で 3 0 分間攪拌された。次いで、1 - ブロモ - 2 - (2 - メトキシエトキシ) エタン (3 2 . 6 7 g 、 0 . 1 7 9 m m o l 、 2 . 1 当量) が添加され、この溶液が 9 0 で 1 8 時間加熱され、室温に冷却された。この反応混合物は酢酸エチル (6 0 0 m L) で希釈され、水 (5 × 5 0 0 m L) で洗浄され、乾燥させられ (Na_2SO_4) 、そして真空中で濃縮されて標記化合物 (3 3 . 4 0 g 、 9 0 %) を橙色オイルとして得た。 ^1H NMR (5 0 0 M H z 、 (CD_3) $_2\text{CO}$) δ : 7 . 5 9 (*d* , J = 8 . 5 H z , 4 H) 、 7 . 0 7 (*d* , J = 8 . 5 H z , 4 H) 、 4 . 1 7 (*t* , J = 4 . 5 H z , 4 H) 、 3 . 8 0 (*t* , J = 5 H z , 4 H) 、 3 . 6 3 (*t* , J = 4 . 5 H z , 4 H) 、 3 . 4 8 (*t* , J = 4 . 5 H z , 4 H z) 、 3 . 2 8 (*s* , 6 H) 。

【 0 0 6 9 】

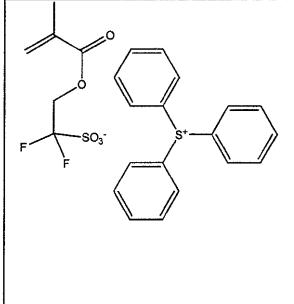
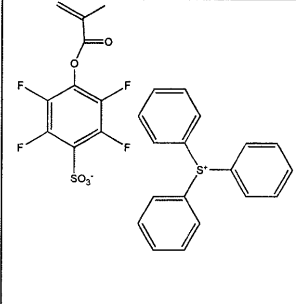
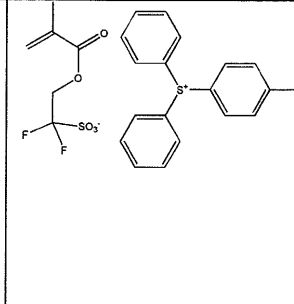
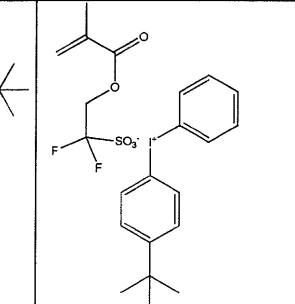
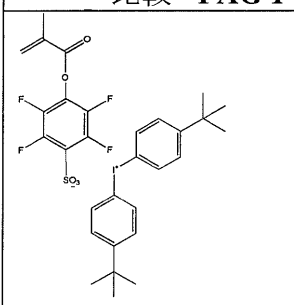
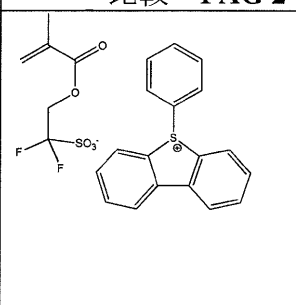
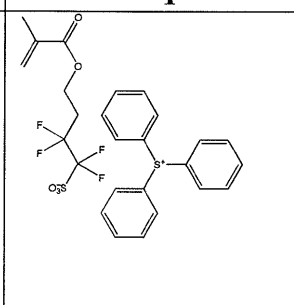
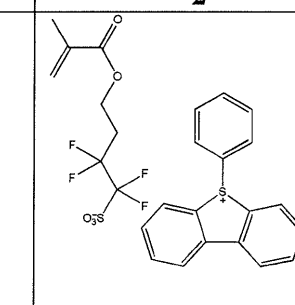
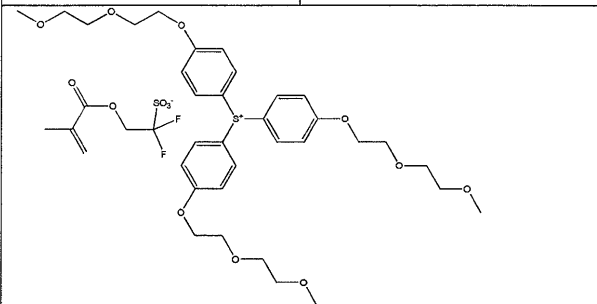
ジクロロメタン (8 0 m L) 中の 4 , 4 ' - スルフィニルビス ((2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) ベンゼン) (1 6 . 0 9 g 、 3 6 . 7 m m o l) および (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) ベンゼン (7 . 2 0 g 、 3 6 . 7 m m o l 、 1 当量) の溶液に、E a t o n ' s 試薬 (6 4 m L) が 2 時間にわたって滴下添加され、室温で一晩攪拌された。この反応混合物は、水 (5 0 0 m L) の添加によってゆっくりとクエンチされ、酢酸エチル (5 × 5 0 0 m L) で抽出された。トリエチルアンモニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホナート (1 4 . 5 9 g 、 4 4 . 0 4 m m o l 、 1 . 2 当量) がこの水層に添加され、ジクロロメタン (5 0 0 m L) および生じた二相混合物が室温で一晩攪拌された。この混合物は水 (2 0 0 m L) で希釈され、層分離し、水性層がジクロロメタン (3 × 3 0 0 m L) で抽出され、合わせた有機相が真空中で濃縮された。クルードオイルがジクロロメタン (8 0 0 m L) に溶かされ、水 (5 × 5 0 0 m L) で洗浄され、真空濃縮され、残留する水がアセトニトリルを用いて共沸で除かれ、標記化合物 (2 6 . 3 9 g 、 8 5 % 収率) を橙色オイルとして得た。 ^1H NMR (5 0 0 M H z 、アセトン - d_6) δ 7 . 8 1 (*d* , J = 9 H z , 4 H) 、 7 . 3 5 (*d* ,

J = 9 Hz, 4 H)、6.14 - 6.16 (m, 1 H)、5.67 - 5.69 (m, 1 H)、4.74 (dd, J = 15.5, 15 Hz, 2 H)、4.30 (t, J = 4.5 Hz, 4 H)、3.85 (t, J = 5 Hz, 4 H)、3.65 (t, J = 5 Hz, 4 H)、3.49 (t, J = 4.5 Hz, 4 H)、3.28 (s, 9 H)、1.94 (m, 3 H)。

【0070】

実施例に使用されたポリマー結合PAGは表1に示される通りである。

【表1】

				10
比較 PAG 1	比較 PAG 2	1	2	
				20
3	4	5	6	
				30
7				

【0071】

比較ポリマー例1A (CPEx. 1A)

比較PAG1 (CP1)を含むポリマーの合成。

2-フェニル-2-プロピルメタクリレート (30.16 g、0.1469 mol)、アルファ-(ガンマブチロラクトン)メタクリレート (36.54 g、0.2147 mol)、3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)シクロヘキシルメタクリレート (28.40 g、56.5 mmol) およびトリフェニルスルホニウム 1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタン-1-スルホナート (比較PAG1、16.69 g、33.9 mmol) が、184.14 g の乳酸エチル/シクロヘキサノン (70/30 v/v) に溶解された。2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (11.24 g、45.2 mmol) がモノ

10

20

30

40

50

マー溶液に溶かされた。75 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量の溶媒(9.6 g)が入れられ、5分後、この容器にモノマー溶液が4時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに3.5時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、2760 gの攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール(95:5 w/w)中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で45 で48時間乾燥させられて、97 g(%)のポリマーを白色粉体として得た。乾燥したポリマー(90 g)が溶解させられ、そして再び攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール(95:5 w/w)の混合物中で沈殿させられた。得られた再沈殿ポリマーは再び吸引ろ過および真空オーブン内で45 で48時間乾燥させられて、79 g(88%)のポリマーを白色粉体として得た。¹³C NMR(500 MHz, アセトン-d₆)組成30/46/14/9モル%、M_w = 5,648; M_w/M_n = 1.58。

【0072】

比較ポリマー例1B(CPEx.1B)

比較PAG1を含むポリマーの合成。

2-フェニル-2-プロピルメタクリラート(8.01 g、39.2 mmol)、アルファ-(ガンマブチロラクトン)メタクリラート(9.80 g、57.2 mmol)、3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)シクロヘキシルメタクリラート(7.54 g、15.1 mmol)およびトリフェニルスルホニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタン-1-スルホナート(比較PAG1、4.45 g、9.0 mmol)が、94.0 gのアセトニトリル/THF(2/1 v/v)に溶解された。2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(1.5 g、6.0 mmol)がモノマー溶液に溶かされた。67 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量の溶媒(4.6 g)が入れられ、5分後、この容器にモノマー溶液が2時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに2時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、959.5 gの攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール(90:10 w/w)中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で45 で48時間乾燥させられて、15.6 g(53%)のポリマーを白色粉体として得た。乾燥したポリマー(11.8 g)が溶解させられ、そして再び攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール(90:10 w/w)の混合物中で沈殿させられた。得られた再沈殿ポリマーは再び吸引ろ過および真空オーブン内で45 で48時間乾燥させられて、10.1 g(86%)のポリマーを白色粉体として得た。¹³C NMR(500 MHz, アセトン-d₆)組成31/47/13/9モル%、M_w = 7,258; M_w/M_n = 1.59。

【0073】

比較ポリマー例2(CPEx.2)

比較PAG2を含むポリマーの合成。

2-メチル-2-アダマンチルメタクリラート(27.54 g、0.1175 mol)、アルファ-(ガンマブチロラクトン)メタクリラート(22.50 g、0.1322 mol)、3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロパン-2-イル)シクロヘキシルメタクリラート(14.70 g、0.0294 mol)およびトリフェニルスルホニウム2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(メタクリロイルオキシ)ベンゼンスルホナート、アセトニトリル中50重量%(比較PAG2、16.95 g、0.0147 mol)が、211 mLのアセトニトリル/THF(2/1 v/v)に溶解された。2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(3.65 g、0.0147 mol)がモノマー溶液に溶かされた。67 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に約5~10 mLのモノマー溶液が入れられ、5分後、この容器に残りのモノマー溶液が2時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに2時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、2.5 Lのメチル-t-ブチルエーテル中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で45 で48時間乾燥させられて、39.6 g(54%)のポリマーを白色粉体として得た。¹

^{13}C NMR (500 MHz, アセトン- d_6) 組成 37 / 45 / 10 / 8 モル%, $M_w = 8,360$; $M_w / M_n = 1.75$ 。

【0074】

ポリマー実施例 1 (PE x . 1)

PAG 1 を含むポリマーの合成。

2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリラート (6.86 g、29.3 mmol)、アルファ - (ガンマブチロラクトン)メタクリラート (5.60 g、3.29 mmol)、3, 5 - ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル)シクロヘキシルメタクリラート (3.66 g、7.3 mmol) および *t* - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタン - 1 - スルホナート (PAG 1; アセトニトリル中 40 重量% 溶液、5.02 g、3.70 mmol) が、54 g のアセトニトリル/テトラヒドロフラン (2:1 v/v) に溶解された。2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (0.91 g、3.70 mmol) がモノマー溶液に溶かされた。80 °C に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 mL) のモノマー溶液が入れられ、5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が 2 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに 2 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、0.65 L の攪拌されたメチル *t* - ブチルエーテル中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で 45 °C で 48 時間乾燥させられて、10.3 g (55%) のポリマーを白色粉体として得た。 ^{13}C NMR (500 MHz, アセトン- d_6) 組成 37 / 48 / 9 / 6 モル%; $M_w = 8,365$; $M_w / M_n = 1.55$ 。

10

20

【0075】

ポリマー実施例 2 (PE x . 2)

PAG 2 を含むポリマーの合成。

2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリラート (6.86 g、29.3 mmol)、アルファ - (ガンマブチロラクトン)メタクリラート (5.60 g、3.29 mmol)、3, 5 - ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル)シクロヘキシルメタクリラート (3.66 g、7.3 mmol) および *t* - ブチルフェニルフェニルヨードニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタン - 1 - スルホナート (PAG 2; アセトニトリル中 50 重量% 溶液、4.15 g、3.70 mmol) が、52 g のアセトニトリル/テトラヒドロフラン (2:1 v/v) に溶解された。2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (0.91 g、3.70 mmol) がモノマー溶液に溶かされた。80 °C に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 mL) のモノマー溶液が入れられ、5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が 2 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに 2 時間加熱された。この反応液は冷却され、0.65 L の攪拌されたメチル *t* - ブチルエーテル中で沈殿させられた。得られたポリマーはろ過によって単離され、真空オーブン内で 45 °C で 48 時間乾燥させられて、7.6 g (42%) のポリマーを白色粉体として得た。 ^{13}C NMR (500 MHz, アセトン- d_6) 組成 37 / 47 / 10 / 9 モル%; $M_w = 10,210$; $M_w / M_n = 1.59$ 。

30

40

【0076】

ポリマー実施例 3 (PE x . 3)

PAG 3 を含むポリマーの合成。

エチルシクロヘキシルメタクリラート (6.0 g、0.0306 mol)、ガンマブチロラクトン (7.6 g、0.0447 mol)、3, 5 - ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル)シクロヘキシルメタクリラート (6.07 g、0.0118 mol) およびジ (*t* - ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 1 - (メタクリロイルオキシ)ベンゼン - 4 - スルホナート (PAG 3、4.98 g、0.0771 mol) が、68 g の THF / アセトニトリル (1/2 v/v) に溶解された。2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル

50

) (1 . 1 7 g、0 . 0 0 4 7 m o l) がモノマー溶液に溶かされた。8 0 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 g) の重合溶媒が入れられ、5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が2 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに2 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、1 L の攪拌されたメチル t - ブチルエーテルおよびメタノール (9 5 / 5 v / v) 中で沈殿させられた。生じた白色粉体ポリマーはろ過によって単離され、真空で4 5 で4 8 時間乾燥させられた (収率 1 5 . 5 g、7 0 %)。M w = 1 5 , 1 0 0 g / m o l ; M w / M n = 1 . 5 6。

【 0 0 7 7 】

ポリマー実施例 4 (P E x . 4)

P A G 4 を含むポリマーの合成。

2 - フェニル - 2 - プロピルメタクリレート (6 . 0 2 g、2 9 . 4 0 m m o l)、アルファ - (ガンマブチロラクトン) メタクリレート (7 . 3 4 g、4 2 . 9 0 m m o l)、3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (5 . 6 6 g、1 1 . 3 0 m m o l) およびフェニルジベンゾチオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタン - 1 - スルホナート (P A G 4、2 . 3 6 g、6 . 8 0 m m o l) が、3 6 . 8 g の乳酸エチル / シクロヘキサノン / テトラヒドロフラン (T H F) (6 0 : 2 0 : 2 0 w / w) に溶解された。2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (2 . 2 4 g、9 . 0 0 m m o l) がモノマー溶液に溶かされた。7 5 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 m L) のモノマー溶液が入れられ、5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が4 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに3 . 5 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、5 6 0 g の攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (9 5 : 5 w / w) 中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で4 5 で4 8 時間乾燥させられて、1 7 g (7 6 . 3 %) のポリマーを白色粉体として得た。乾燥したポリマー (1 4 g) が T H F 中に2 5 重量 % 固形分で溶解させられ、そして再び攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (9 5 : 5 w / w) の混合物中で沈殿させられた。得られた再沈殿ポリマーは再び吸引ろ過および真空オーブン内で4 5 で4 8 時間乾燥させられて、1 2 g (8 6 %) のポリマーを白色粉体として得た。 ^{13}C NMR (5 0 0 M H z , アセトン - d ₆) 組成 3 1 / 4 6 / 1 4 / 9 モル % ; M w = 4 , 3 8 1 ; M w / M n = 1 . 5 5。

【 0 0 7 8 】

ポリマー実施例 5 (P E x . 5)

P A G 5 を含むポリマーの合成。

2 - フェニル - 2 - プロピルメタクリレート (3 . 3 2 g、1 6 . 2 5 m m o l)、アルファ - (ガンマブチロラクトン) メタクリレート (4 . 4 0 g、2 3 . 7 5 m m o l)、3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (3 . 1 3 g、6 . 2 5 m m o l) およびトリフェニルスルホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 4 - (メタクリロイルオキシ) ブタン - 1 - スルホナート (P A G 5 ; アセトニトリル中 5 0 重量 % 溶液 ; 4 . 1 7 g、3 . 7 5 m m o l) が、1 6 . 8 g の乳酸エチル / シクロヘキサノン (7 0 : 3 0 v / v) に溶解された。2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (1 . 2 4 g、3 . 7 5 m m o l) がモノマー溶液に溶かされた。8 0 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 m L) のモノマー溶液が入れられ、5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が4 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに2 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、1 L の攪拌されたメチル t - ブチルエーテルおよび2 - プロパノール (9 0 : 1 0 v / v) 中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で4 5 で4 8 時間乾燥させられて、7 . 3 g (5 8 %) のポリマーを白色粉体として得た。 ^{13}C NMR (5 0 0 M H z , アセトン - d ₆) 組成 3 2 / 5 0 / 1 0 / 8 モル % ; M w = 6 , 4 3 0 ; M w / M n = 1 . 5 2。

【 0 0 7 9 】

ポリマー実施例 6 (P E x . 6)

P A G 6 を含むポリマーの合成。

2 - フェニル - 2 - プロピルメタクリレート (3 . 0 2 g 、 1 4 . 6 3 m m o l) 、 アルファ - (ガンマブチロラクトン) メタクリレート (3 . 6 9 g 、 2 1 . 3 8 m m o l) 、 3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (2 . 8 6 g 、 5 . 6 3 m m o l) およびフェニルジベンゾチオフェニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 4 - (メタクリロイルオキシ) プタン - 1 - スルホナート (P A G 6 、 1 . 8 8 g 、 3 . 3 8 m m o l) が、 1 6 . 8 g の乳酸エチル / シクロヘキサノン (7 0 : 3 0 v / v) に溶解された。 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (1 . 1 6 g 、 4 . 5 0 m m o l) がモノマー溶液に溶かされた。 7 5 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に少量 (~ 5 m L) のモノマー溶液が入れられ、 5 分後、この容器に残りのモノマー溶液が 4 時間にわたって供給された。この反応混合物はさらに 3 . 5 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、 7 0 m L の攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (9 5 : 5 w / w) 中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で 4 5 で 4 8 時間乾燥させられて、 6 . 1 g (5 3 %) のポリマーを白色粉体として得た。乾燥したポリマー (5 g) が T H F 中に 2 5 重量 % 固形分で溶解させられ、そして再び攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (9 5 : 5 w / w) の混合物中で沈殿させられた。生じたポリマーは吸引ろ過によって単離され、そして真空オーブン内で 4 5 で 4 8 時間乾燥させられて、 3 . 6 g (7 2 %) のポリマーを白色粉体として得た。 ^{13}C NMR (5 0 0 M H z , アセトン - d_6) 組成 2 8 / 2 0 / 1 2 . 5 / 9 . 5 モル % ; M w = 4 , 0 4 4 ; M w / M n = 1 . 7 4 。

10

20

【 0 0 8 0 】

ポリマー実施例 7 (P E x . 7)

P A G 7 を含むポリマーの合成。

2 - フェニル - 2 - プロピルメタクリレート (0 . 4 1 g 、 m m o l) 、 アルファ - (ガンマブチロラクトン) メタクリレート (0 . 3 4 g 、 m m o l) 、 3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (0 . 5 8 g 、 m m o l) およびトリス (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) フェニル) スルホニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホナート (P A G 8 、 0 . 6 5 g 、 m m o l) が、 1 4 . 2 g の乳酸エチル / シクロヘキサノン (7 0 : 3 0 v / v) に溶解され、 7 5 に設定された油浴中であらかじめ加熱された容器に入れられた。 2 - フェニル - 2 - プロピルメタクリレート (4 . 6 4 g 、 2 4 . 5 m m o l) 、 アルファ - (ガンマブチロラクトン) メタクリレート (5 . 8 0 g 、 3 5 . 8 m m o l) 、 3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (4 . 1 8 g 、 9 . 4 m m o l) 、 トリス (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) フェニル) スルホニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホナート (アセトニトリル中に 5 0 重量 % で溶解されたもの) (P A G 7 、 9 . 9 0 g 、 5 . 6 0 m m o l) および 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (1 . 8 6 g 、 7 . 5 0 m m o l) が、 1 4 . 8 g の乳酸エチル / シクロヘキサノン (7 0 : 3 0 v / v) に溶解された。この溶液が 4 時間にわたって前記反応容器に供給された。この反応混合物はさらに 3 . 5 時間加熱された。この反応液は室温まで冷却され、 3 7 0 g の攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (9 0 : 1 0 w / w) 中で沈殿させられた。得られたポリマーは吸引ろ過によって単離され、真空オーブン内で 4 5 で 4 8 時間乾燥させられて、 8 . 0 g (3 9 %) のポリマーを白色粉体として得た。乾燥したポリマー (7 . 0 g) が T H F 中に 4 0 重量 % 固形分で溶解させられ、そして再び攪拌されたイソプロピルエーテルおよびメタノール (8 0 : 2 0 w / w) の混合物中で沈殿させられた。生じたポリマーは吸引ろ過によって単離され、そして真空オーブン内で 4 5

30

40

50

で48時間乾燥させられて、5.8g(83%)のポリマーを白色粉体として得た。¹³
¹³C NMR(500MHz, アセトン-d₆)組成38/49/8/5モル%。

【0081】

フォトレジスト製造および処理

リソグラフィ性能データを得るために、それぞれ、比較ポリマー例1A、1B、2およびポリマー実施例1~7のポジティブトーンフォトレジスト組成物である、比較配合物例1A、1Bおよび2、並びに配合物実施例1~7が準備された。

【0082】

比較配合物例1A(CFEx.1A)

比較ポリマー1A(1.000g)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2-ヒドロキシ安息香酸から形成されるクエンチャーの乳酸エチル(EL)中1重量%溶液1.000g、EL中のOmnova(オムノバ)PF656界面活性剤の0.5重量%溶液0.200g、EL溶媒26.100gおよびシクロヘキサン溶媒(CH)11.700gを混合することにより、ポジティブトーンフォトレジスト組成物が製造され、このフォトレジスト組成物はろ過された(0.2μm)。

【0083】

表2に特定された量に置き換えて、同様の方法で、比較配合物例1Bおよび2(CFEx.1Bおよび2)並びに配合物実施例1~7(FEx.1~7)を含むポジティブトーンフォトレジスト組成物が製造された。CFEx.2、FEx.1、およびFEx.3のフォトレジスト配合物はシクロヘキサノンの代わりに溶媒としてPGMEAを使用した。

【0084】

【表2】

配合物例	ポリマー	EL中の ポリマー溶液 (10重量%)	EL中の クエンチャー 溶液 (1重量%)	オムノバ PF656 (EL中 0.5重量%)	オムノバ PF656 (EL中 1重量%)	EL	CH	PGMEA
CFEx 1A	1.000g		1.000g	0.200g		26.100g	11.700g	
CFEx 1B	0.880g		0.180g	0.170g		23.500g	10.230g	
CFEx 2	0.498		0.150g		0.050g	19.452g		4.851g
FEx 1	1.070g		0.200g	0.100g		27.102g		7.701g
FEx 2	1.000g		0.200g	0.100g		19.302g	19.401g	
FEx 3	2.760g		0.560g	0.280g		77.206g		19.163g
FEx 4	0.872g		0.175g	0.175g		23.200g	10.900g	
FEx 5	0.628g		0.139g	0.125g		16.800g	7.300g	
FEx 6	0.870g		0.200g	0.180g		23.700g	10.000g	
FEx 7		12.560g	0.254g		0.131g	16.841g	12.219g	

【0085】

上記フォトレジスト配合物CFEx.1A、1Bおよび2、並びにFEx.1~7は以下のようにリソグラフィ処理された。フォトレジストはTEL ACT-8(東京エレクトロン株式会社)コーティングトラックもしくは同様の装置を用いて、有機反射防止コーティング(248nm露光についてはAR(商標)9、ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズLLC、または193nm露光についてはAR(商標)19、ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズLLC、またはEUVについての有機下層)を有する200mmシリコンウェハ上にスピンコートされ、100~140で60~90秒間ベークされて、厚さ約60nmのレジスト膜を形成した。得られたフォトレジスト層はオープンフレームマスクを通してKrFエキシマレーザー放射線(248nm)、ArFエキシマレーザー放射線(193nm)、またはEUV放射線(eMET、13.5nm)で露光され、90~120で60秒間露光後ベークされ、そして0.26Nのテトラメ

チルアンモニウムヒドロキシド現像剤水溶液で現像されて、ポジティブトーンフォトリジストパターンを形成した。

【 0 0 8 6 】

表 3 は上記フォトリジスト配合物について得られた E_0 値を記載する。

【表 3】

配合物例	PAB °C/秒	PEB °C/秒	248 E_0 mJ/cm ²	193 E_0 mJ/cm ²	EUV E_0 mJ/cm ²
CFEx 1A	100/60	90/60	10.4		4.9
CFEx 1B	100/60	90/60	4.2	1	3.0
CFEx 2	140/90	120/60	2.7		4.2
FEx 1	130/90	120/60		1.9	
FEx 2	130/90	120/60		4.7	
FEx 3	140/90	90/60	17		3.85
FEx 4	130/60	90/60	22	7.0	3.5
FEx 5	100/60	90/60	2.7		
FEx 6	130/60	90/60	18	5.0	
FEx 7	130/90	90/60	2.4	1.1	2.1

10

20

【 0 0 8 7 】

表 4 はポリマー結合 P A G に含まれるカチオンの分子量および推定相対的サイズ (C a m b r i d g e S o f t I n c . , から入手可能なケムドロー (C h e m D r a w) バージョン 1 1 での、 S^+ の代わりに C H 、または I^+ の代わりに C H ₂ を用いた、体積測定フィーチャに基づく) を記載する。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

PAG 例	オニウムカチオン	オニウムカチオン MW (g/mol)	推定カチオンサイズ (cm ³ /mol)
CPAG 1,2; PAG 5	TPS	263.38	769.5
PAGs 4, 6	PDBT	261.36	748.5
PAG 1	TBPDPS	319.48	982.5
PAG 2	TBPPI	337.22	760.5
PAG 3	DTBPI	393.32	973.5
PAG 7	MEEPS	617.28	1771.5

30

40

【 0 0 8 9 】

フォトリジストサンプルのガス放出

配合物実施例 3、4 および 7 のフォトリジストサンプルが、EUV 露光ドース - ツー - クリア (d o s e - t o - c l e a r) (E_0) 値の 2 . 3 ~ 2 . 5 倍の倍率での、残留ガス分析 (R G A) によって分析された。ウェハ上の EUV 照射は ~ 1 0 m m ² のスポットサイズおよび ~ 4 m W / c m ² の出力密度 (p o w e r d e n s i t y) を使用する。この R G A 試験は超高真空 (~ 1 . 5 E - ⁸ m b a r) 下で行われる。R G A 方法のさらなる詳細はポレンティエル (P o l l e n t i e r) らによって P r o c . S P I E 、 2 0 0 9 、 7 2 7 1 ~ 7 2 4 6 ページおよび P r o c . S P I E 、 2 0 1 0 、 7 6 3 6 ページに記載されるのと同様である。

50

【 0 0 9 0 】

E_0 データおよび RGA 結果 (分子 / 平方センチメートル ; 分子 / cm^2 で報告される) を含むデータは表 5 に示される。

【 0 0 9 1 】

【 表 5 】

配合物例	ポリマー例	PAG	カチオン	E_0 (EUV)	RGA (分子 / cm^2)	相対的ガス放出
CFEx1A	CPEx1A	CP1	TPS	4.9	7.90E+14	1
4	4	4	PDBT	3.5	5.20E+14	0.66
7	7	7	MEEPS	2.1	1.50E+14	0.19
CFEx2	CPEx2	CP2	TPS	4.2	5.60E+14	1
3	3	3	DTBPI	3.85	4.00E+14	0.71

10

【 0 0 9 2 】

表 4 におけるデータに認められるように、ポリマー実施例 4 の PDBT PAG、およびポリマー実施例 7 の MEEPS PAG、およびポリマー実施例 3 の DTBPI PAG は、トリフェニルスルホニウムベースの比較 PAG 1 および 2 よりも低いガス放出水準を示す。

【 0 0 9 3 】

比較ポリマー 1B (比較 PAG 1) に対応する比較配合例 1B、並びにポリマー 4 (PAG 4) およびポリマー 6 (PAG 6) に対応する配合物実施例 4 および 6 についての帯域外放射線性能が決定され、その結果は表 6 に提供された。

20

【 0 0 9 4 】

【 表 6 】

配合物例	ポリマー	PAG	E_0 , DUV (248 nm) mJ/cm^2	E_0 , 193 (193 nm) mJ/cm^2	E_0 , EUV (13.4 nm) mJ/cm^2	$E_{0\text{-EUV}}/$ $E_{0\text{-DUV}}$	$E_{0\text{-EUV}}/$ $E_{0\text{-193}}$
CFEx. 1B	比較ポリマー 1B	CP1	4.2	1	3	0.7	3
FEx. 4	ポリマー実施例 4	4	17.4	7.0	4.0	0.2	0.6
FEx. 6	ポリマー実施例 6	6	18.0	5.0	3.6	0.2	0.7

30

【 0 0 9 5 】

上記表 6 に認められるように、ポリマー実施例 4 および 6 (それぞれ、PAG 4 および 6 を有する) のそれぞれは、これら配合物実施例についての 248 nm (DUV) および 193 nm (193) 波長の双方と比較した EUV 波長について、より低い (すなわち、向上した) 、全体で 0.7 未満の OOB 値を提供した。比較ポリマー 1B (比較 PAG 1B) に対応する比較配合例 1B は $E_{0\text{-EUV}} / E_{0\text{-193}}$ について 3 という有意に高い OOB 比率を示した。

40

【 0 0 9 6 】

本明細書に開示された全ての範囲は終点を含み、その終点は互いに独立して組み合わせ可能である。「場合によって」または「任意の」とはその後に記載された事象もしくは状況が起こってもよく、または起こらなくてもよく、そしてその記載はその事象が起こる例およびその事象が起こらない例を含む。本明細書において使用される場合、「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金もしくは反応生成物を包含する。全ての参考文献は参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 9 7 】

さらに、用語「第 1」、「第 2」などは、本明細書においては、順序、品質もしくは重

50

要性を示すものではなく、１つの要素を他のものから区別するために使用されることもさらに留意されたい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 309/49	(2006.01)	C 0 7 C 309/49	
C 0 7 C 25/18	(2006.01)	C 0 7 C 25/18	
C 0 7 C 381/12	(2006.01)	C 0 7 C 381/12	

(72)発明者 ジェームズ・ダブリュー・サッカレー
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 2 1 8 4 ，ブレントリー，シーダ・ストリート・ 1 0 8

(72)発明者 スザンヌ・エム・コーリー
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 2 0 4 8 ，マンスフィールド，ウィロー・ストリート・ 2 5 1

(72)発明者 ビップル・ジェイン
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 1 5 8 1 ，ウェストボロー，ウィンザー・リッジ・ドライブ・ 1 7 0 3

(72)発明者 オーウェンディ・オンゲイ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 1 7 5 2 ，マールボロー，ロイヤル・クレスト・ドライブ・ 3 6 ，アパートメント・ 9

(72)発明者 ジェームズ・エフ・キャメロン
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 2 4 4 6 ，ブルックライン，パートレット・クレセント・ 1 7 ，ナンバー・ 2

(72)発明者 ポール・ジェイ・ラボーム
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・ 0 1 7 0 1 ，フレーミングハム，デイビット・ロード・ 3

(72)発明者 アーマド・イー・マッドクル
アメリカ合衆国，ミシガン州・ 4 8 6 4 2 ，ミッドランド，イースト・モンロー・ロード・ 3 8 3 0

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF27P AF34P AH14 AH17 AH25 AJ64X AJ65X AM66P
AN39P AN42P AN57P BA01P BA26P BA32P CA12 CB09 CB12 CC03
CC15
4H006 AA01 AA03 AB46 AB92 EA22
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA03R BA11Q BA56S BB07S BB10R BC04P
BC04R BC09P BC43Q BC43S BC53Q CA03 DA01 DA04 FA03 FA19
JA38

【外国語明細書】

2012140620000001.pdf

2012140620000002.pdf

2012140620000003.pdf