

(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2008-189599

(P2008-189599A)

(43) 公開日 平成20年8月21日(2008.8.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 CSP	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4C036
C07C 309/06 (2006.01)	C07C 309/06	4H006
C07C 311/48 (2006.01)	C07C 311/48	
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-25958 (P2007-25958)
 (22) 出願日 平成19年2月5日(2007.2.5)

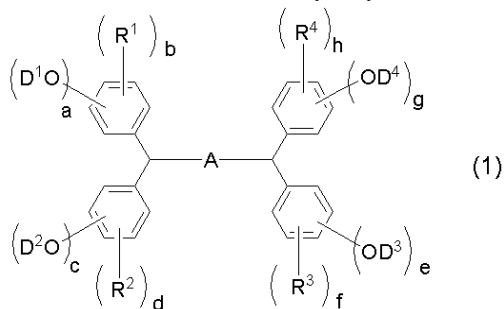
(71) 出願人 000222691
 東洋合成工業株式会社
 千葉県市川市上妙典1603番地
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (72) 発明者 早川 正道
 千葉県印旛郡印旛村若萩四丁目2番1 東
 洋合成工業株式会社感光材研究所内
 Fターム(参考) 2H025 AB16 AB17 AC04 AC05 AC06
 AD01 AD03 BE07
 4C036 AD04 AD18
 4H006 AA01 AA03 AB76

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 酸発生剤とフォトレジストの主成分である酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題点を伴うことなく、光酸発生剤としての機能を有するスルホニウム塩を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表されることを特徴とするスルホニウム塩。



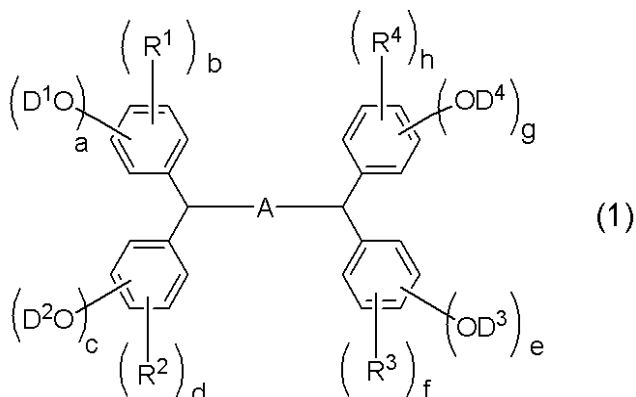
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表されることを特徴とするスルホニウム塩。

【化 1】

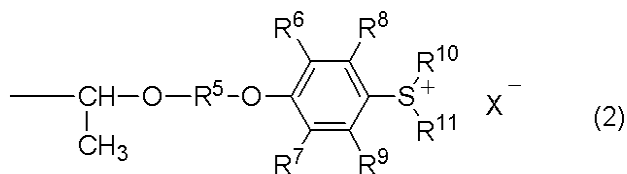


10

(式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は、直鎖、分岐、脂環式もしくは芳香族の炭素数1~12の有機基又はアルコキシ基を表す。 $D^1 \sim D^4$ は互いに独立で、少なくとも1個は下記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、下記式(3)で表される基又は下記式(4)で表される基である。 $a \sim h$ は、それぞれ $a + b = 5$ 、 $c + d = 5$ 、 $e + f = 5$ 、 $g + h = 5$ 、 $a + c + e + g = 1$ を満たす0以上の整数である。 A は、単結合、又は、直鎖、分岐、脂環式もしくは芳香族の炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

20

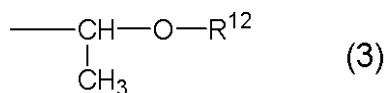
【化 2】



(式(2)において、 R^5 は直鎖もしくは分岐の炭素数2~9の2価の有機基であり、 $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖もしくは分岐の炭素数1~3の有機基であり、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に有機基であり、 R^{10} と R^{11} とは一緒になって2価の有機基を形成していてもよい。 X^- は陰イオンを表す。)

30

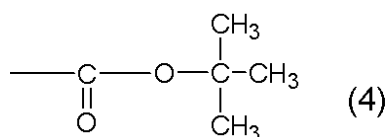
【化 3】



(式(3)において、 R^{12} は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1~20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6~30の芳香族基を表す。)

40

【化 4】



【請求項 2】

前記 X^- で表される陰イオンが、下記式(5)で表される陰イオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

【化5】



(式(5)において、k、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数を表わす。mが0の場合、kは1～8の整数、nは2k+1であり、式(5)はパーフルオロアルキルスルホネートイオンである。nが0の場合、kは1～15の整数、mは1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。m及びnがそれぞれ独立に1以上の整数の場合、kは1～10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。)

10

【請求項3】

前記X⁻で表される陰イオンが、下記式(6)で表されるビス(パーフルオロアルキルスルホン)イミドイオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

【化6】



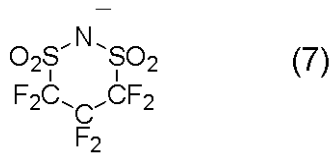
(式中、pは1～8の整数を表す。)

【請求項4】

20

前記X⁻で表される陰イオンが、下記式(7)で表される陰イオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

【化7】



【請求項5】

前記X⁻で表される陰イオンが、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はPF₆⁻であることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディープUV、電子線、X線又はEUV(極端紫外線)等の活性放射線の照射により容易に分解して酸を発生する光酸発生剤、特に化学増幅型フォトリソ材料用光酸発生剤として有用なスルホニウム塩に関する。

【背景技術】

【0002】

40

半導体デバイス、例えば、DRAM等に代表される高集積回路素子では、一層の高密度化、高集積化、あるいは高速化の要望が高い。それに伴い、各種電子デバイス製造分野では、ハーフミクロンオーダーの微細加工技術の確立、例えば、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術開発に対する要求がますます厳しくなっている。フォトリソグラフィ技術において、パターンの微細化を図る手段の一つとして、フォトリソのパターン形成の際に使用する活性放射線(露光光)の波長を短くする方法がある。ここで、縮小投影露光装置の解像度(R)はレイリーの式 $R = k \cdot \lambda / NA$ (λ は露光光の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセスファクター。)で表されるため、レジストのパターン形成の際に使用する活性放射線(露光光)の波長を短波長化することにより解像度を向上させることができる。

【0003】

50

短波長に適したフォトレジストとして、化学増幅型のものが提案されている（特許文献1参照）。化学増幅型フォトレジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から露光光の照射によりプロトン酸が発生し、このプロトン酸が露光後の加熱処理によりレジスト樹脂等のポリマーと酸触媒反応を起こすことであり、現在開発されているフォトレジストの大半は、化学増幅型である。

【0004】

このような化学増幅型フォトレジスト用の光酸発生剤として、種々のスルホニウム塩が知られている。しかしながら、従来のスルホニウム塩系の光酸発生剤はフォトレジストの主成分である酸解離基（酸で解離・分解する基）を有するポリマーとの相溶性が悪い等の問題点がある。当然のことながら、その問題点に起因して、その光酸発生剤を含んでいるフォトレジストに活性放射線でパターン露光した場合、得られるパターン形状が所望の形状にならない等悪影響を及ぼすという問題が生じる。

10

【0005】

【特許文献1】米国特許第4491628号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような事情に鑑み、酸発生剤とフォトレジストの主成分である酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題点を伴うことがなく、光酸発生剤としての機能を有するスルホニウム塩を提供することを課題とする。

20

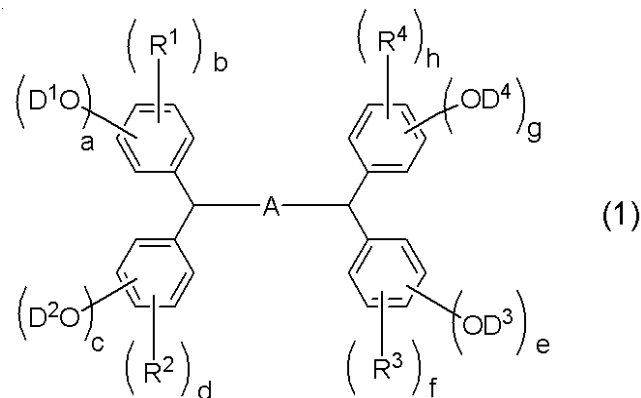
【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための本発明の第1の態様は、下記式(1)で表されることを特徴とするスルホニウム塩にある。

【0008】

【化1】



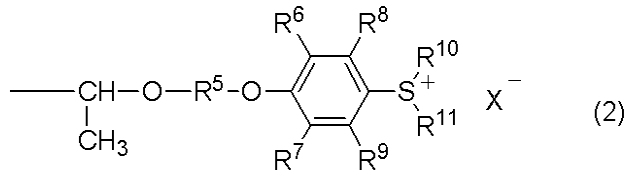
30

(式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は、直鎖、分岐、脂環式もしくは芳香族の炭素数1~12の有機基又はアルコキシ基を表す。 $D^1 \sim D^4$ は互いに独立で、少なくとも1個は下記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、下記式(3)で表される基又は下記式(4)で表される基である。 $a \sim h$ は、それぞれ $a + b = 5$ 、 $c + d = 5$ 、 $e + f = 5$ 、 $g + h = 5$ 、 $a + c + e + g = 1$ を満たす0以上の整数である。 A は、単結合、又は、直鎖、分岐、脂環式もしくは芳香族の炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

40

【0009】

【化 2】

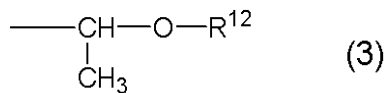


(式(2)において、 R^5 は直鎖もしくは分岐の炭素数2～9の2価の有機基であり、 $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖もしくは分岐の炭素数1～3の有機基であり、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に有機基であり、 R^{10} と R^{11} とは一緒になって2価の有機基を形成していてもよい。 X^- は陰イオンを表す。)

10

【0010】

【化 3】

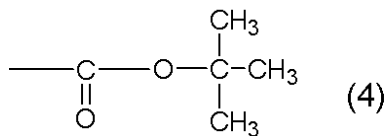


(式(3)において、 R^{12} は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1～20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6～30の芳香族基を表す。)

【0011】

20

【化 4】



【0012】

本発明の第2の態様は、前記 X^- で表される陰イオンが、下記式(5)で表される陰イオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

【0013】

【化 5】

30



(式(5)において、 k 、 m 及び n はそれぞれ独立に0以上の整数を表わす。 m が0の場合、 k は1～8の整数、 n は $2k+1$ であり、式(5)はパーフルオロアルキルスルホネートイオンである。 n が0の場合、 k は1～15の整数、 m は1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。 m 及び n がそれぞれ独立に1以上の整数の場合、 k は1～10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。)

40

【0014】

本発明の第3の態様は、前記 X^- で表される陰イオンが、下記式(6)で表されるビス(パーフルオロアルキルスルホン)イミドイオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

【0015】

【化 6】



(式中、 p は1～8の整数を表す。)

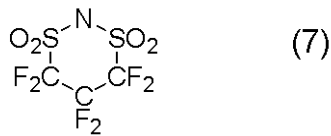
50

【0016】

本発明の第4の態様は、前記X⁻で表される陰イオンが、下記式(7)で表される陰イオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

【0017】

【化7】



10

【0018】

本発明の第5の態様は、前記X⁻で表される陰イオンが、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻又はPF₆⁻であることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、光酸発生剤としての機能を有する構造と酸解離基とを有するスルホニウム塩を提供することができる。このスルホニウム塩は、溶媒に溶解させることにより酸発生剤を含有させずに単独で化学増幅型の感光性組成物とすることができるため、酸発生剤と酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題点を伴うことがなく、良好な形状のパターンを得ることができるという効果を奏する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のスルホニウム塩は、上記式(1)で表される化合物である。式(1)において、R¹~R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、又は、直鎖、分岐、脂環式、芳香族の炭素数1~12の有機基又はアルコキシ基を表す。特に好ましい有機基として、メチル基、イソプロピル基、t-ブチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。また、D¹~D⁴は互いに独立で、少なくとも1個は上記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、上記式(3)で表される基又は上記式(4)で表される基である。また、a、b、c、d、e、f、g及びhは、それぞれa+b≧5、c+d≧5、e+f≧5、g+h≧5、a+c+e+g≧1を満たす0以上の整数である。式(2)で表される基は、活性放射線の露光により酸を発生する光酸発生剤としての機能を有する構造と、この酸発生剤から発生した酸で解離・分解する基(酸解離基)とを有するため、式(1)で表されるスルホニウム塩は、有機溶媒に溶解させることにより化学増幅型の感光性組成物とすることができる。式(1)で表されるスルホニウム塩は、式(3)で表される基や式(4)で表される基が導入されていなくてもよいが、式(3)で表される基や式(4)で表される基を導入することにより、溶解度を調整することができる。式(3)で表される基や式(4)で表される基を導入する割合は、式(1)で表されるスルホニウム塩に対してそれぞれ1~3当量程度が好ましい。

30

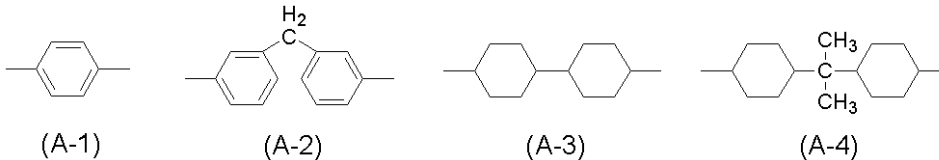
40

【0021】

式(1)中のAは、単結合、又は、直鎖、分岐、脂環式もしくは芳香族の炭素数1~20の2価の有機基を表す。有機基としては、メチレン、エチレン、プロピレン及びイソプロピレン等の直鎖の有機基や、下記式(A-1)~式(A-4)で表される脂環式又は芳香族の2価の有機基等が挙げられる。芳香族は、置換基を有していてもよく、置換基としては直鎖又は脂環式の炭素数1~12のアルキル基や水酸基が挙げられる。また、Aが上記式(2)で表される基、式(3)で表される基又は式(4)で表される基を有してもよい。

【0022】

【化 8】



【0023】

上記式(2)で表される基において、 R^5 は直鎖もしくは分岐の炭素数2～9の2価の有機基で、 $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖もしくは分岐の炭素数1～3の有機基である。また、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に有機基である。この有機基の例として、直鎖、分岐もしくは脂環式の構造のアルキル基が挙げられる。また有機基の例として、炭素環式アリール基や複素環式アリール基が挙げられる。好ましい有機基は炭素環式アリール基であり、特に好ましい有機基はフェニル基、メチルフェニル基及びt-ブチルフェニル基である。上記の炭素環式アリール基や複素環式アリール基は、炭素数1～30の置換基を有するものであってもよい。炭素数1～30の置換基としては、炭素数1～30の有機基又はアルコキシ基が好ましい。置換基である炭素数1～30の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基及びヘキサデカニル基等のアルキル基や、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基及びアダマンチル基等の脂環式アルキル基や、フェニル基及びナフチル基等のアリール基が挙げられる。また、置換基である炭素数1～30のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデカンオキシ基及び1-アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

10

20

【0024】

また、 R^{10} 及び R^{11} は、互いに結合して環を形成してもよく、この場合には、上記炭素骨格を含む2価の有機基： $-R^{10}-R^{11}-$ となる。このような2価の有機基としては、 R^{10} 及び R^{11} が飽和炭素骨格を有してつながった炭素数3～9の脂環式アルキル基が挙げられる。その脂環式アルキル基のうち好ましいものの例として、テトラメチレン基及びペンタメチレン基等のポリメチレン基等が挙げられる。一般に、2価の有機基 $-R^{10}-R^{11}-$ がSとともに形成する環は、好ましくは4員環～8員環、より好ましくは5員環～6員環を構成するとよい。

30

【0025】

また、式(3)の R^{12} は、直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1～20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6～30の芳香族基を表す。それらのアルキル基及び芳香族基のうち好ましいものは、脂環式アルキル基及び炭素環式アリール基であり、特に好ましいものとして、シクロヘキシル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基及びジフェニルメチル基が挙げられる。上記の炭素環式アリール基は、炭素数1～24の置換基を有するものであってもよい。炭素数1～24の置換基としては、炭素数1～24の有機基又はアルコキシ基が好ましい。置換基である炭素数1～24の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基及びヘキサデカニル基等のアルキル基や、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基及びアダマンチル基等の脂環式アルキル基や、フェニル基及びナフチル基等のアリール基が挙げられる。また、置換基である炭素数1～24のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペン

40

50

チルオキシ基、*t*-アミロキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ドデカンオキシ基及び1-アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

【0026】

式(2)において、 X^- で表される陰イオンは特に限定されず、従来から光酸発生剤に用いられている陰イオンとすることができる。陰イオンの例として、上記式(5)で表される陰イオン、上記式(6)で表される陰イオン及び上記式(7)で表される陰イオン(シクロ1,3-パーフルオロプロパンジスルホンイミドイオン)が挙げられる。また、その他の X^- で表される陰イオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 及び I^- 等のハロゲン化物イオン、 BF_4^- (テトラフルオロボレートイオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセネートイオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモネートイオン)及び PF_6^- (ヘキサフルオロホスフェートイオン)等のフッ素化物イオン等の無機陰イオンが挙げられる。

10

【0027】

式(5)において、*k*、*m*及び*n*はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、*m*が0の場合には、*k*は1~8の整数、*n*は $2k+1$ であり、式(5)はパーフルオロアルキルスルホネートイオンである。好適なパーフルオロアルキルスルホネートイオンの例として、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホネートイオン)、 $C_4F_9SO_3^-$ (ノナフルオロブタンスルホネートイオン)及び $C_8F_{17}SO_3^-$ (ヘプタデカフルオロオクタンスルホネートイオン)等が挙げられる。

【0028】

また、式(5)において、*n*が0の場合には、*k*は1~15の整数、*m*は1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。アルキルスルホネートイオンの場合には、*m*は $2k+1$ で示される。好適なアルキルスルホネートイオンの例として、 $CH_3SO_3^-$ (メタンスルホネートイオン)、 $C_2H_5SO_3^-$ (エタンスルホネートイオン)、 $C_9H_{19}SO_3^-$ (1-ノナンスルホネートイオン)等や、橋架け環式アルキルスルホネートイオン、例えば、10-カンファースルホネートイオン等が挙げられる。また、好適なアルキルベンゼンスルホネートイオンの例として、4-メチルベンゼンスルホネートイオンや2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。

20

【0029】

さらに、式(5)において、*m*及び*n*がそれぞれ独立に1以上の整数の場合には、*k*は1~10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。好適なフッ素置換ベンゼンスルホネートイオンの好適な例として、2-フルオロベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、2,4-ジフルオロベンゼンスルホネートイオン及びペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。また、好適なフッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオンの例として、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートイオン、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートイオン、2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートイオン及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。さらに、好適なフッ素置換アルキルスルホネートの例として、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネートイオンが挙げられる。

30

40

【0030】

式(6)で表される陰イオンは、ビス(パーフルオロアルキルスルホン)イミドイオンであり、式中、*p*は1~8の整数である。好適なビス(パーフルオロアルキルスルホン)イミドイオンの例として、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドイオン及びビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミドイオン等が挙げられる。

【0031】

以上説明した本発明のスルホニウム塩は、活性放射線(例えば、ディーブUV、電子線、X線、EUV)の照射により効率よく酸を発生する光酸発生剤としての機能を有する構造と、この酸発生剤から発生した酸で解離・分解する基とを有するため、式(1)で表さ

50

れるスルホニウム塩は、有機溶媒に溶解させることにより容易に化学増幅型の感光性組成物とすることができる。したがって、酸発生剤とフォトレジストの主成分である酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題を生じずに、良好な形状のパターンを得ることができるという効果を奏する。

【0032】

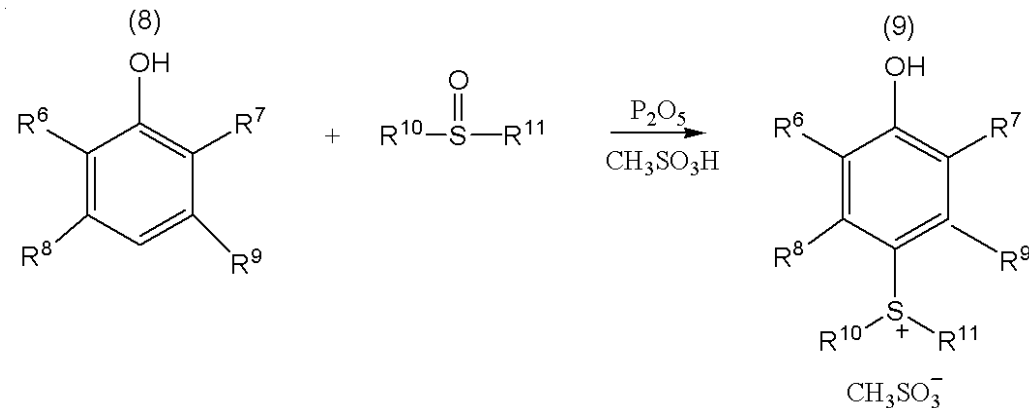
本発明のスルホニウム塩の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記式(B)で表されるフェノール化合物と下記式(12)で表される化合物とを反応させることにより製造することができる。以下に製造方法の一例を示す。

【0033】

まず、下記反応式に示すように、メタンスルホン酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)中で、五酸化ニリン(P_2O_5)を触媒として、式(8)で表される化合物にジアルキルスルホキッドを反応させ、式(9)で表される化合物(メタンスルホン酸塩)を得る。なお、ジアルキルスルホキッドは、ジアルキルスルフィドを過酸化水素で酸化することにより容易に得ることができる。また、触媒である五酸化ニリンは、式(8)で表される化合物1モルに対して、0.1~3.0モル、好ましくは0.5~1.5モル用いる。メタンスルホン酸は、式(8)で表される化合物1モルに対して、1~10モル、好ましくは4~6モル用いる。反応温度は、通常0~50、好ましくは10~30であり、反応時間は、通常1~15時間、好ましくは3~8時間である。反応終了後、水を添加することにより反応を停止させる。

【0034】

【化9】



【0035】

次に、下記反応式に示すように、式(9)で表される化合物の CH_3SO_3^- を X^- で塩交換する。なお、下記反応式中、 M^+ は一価の金属イオンを表す。具体的には、式(9)で表される化合物の水溶液に、 X^- 、例えば、上記式(5)、式(6)又は式(7)を含む各種酸 H^+X^- あるいは塩 M^+X^- を、式(8)で表される化合物1モルに対して1~2モル、好ましくは1.05~1.2モルを加える。反応溶媒としては、塩素系溶媒、例えばジクロロメタン、クロロホルム等を用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10~50、好ましくは20~30である。反応終了後、水層を分離し、更に有機層を水で洗浄する。洗浄終了後、適当な再結晶溶媒で結晶化させることにより、式(9)で表される化合物を得ることができる。なお、式(8)で表される化合物を生成した後反応溶液にヨウ化カリウムを加え、式(9)で表される化合物をヨウ素イオンに塩交換することにより固体として取り出し、精製後、精製物について X^- で塩交換してもよく、また精製物について、スルホン酸エステルを用いて塩交換してもよい。

【0036】

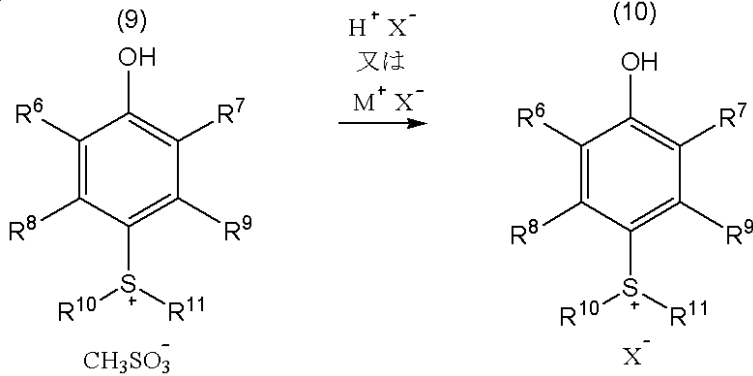
10

20

30

40

【化10】



10

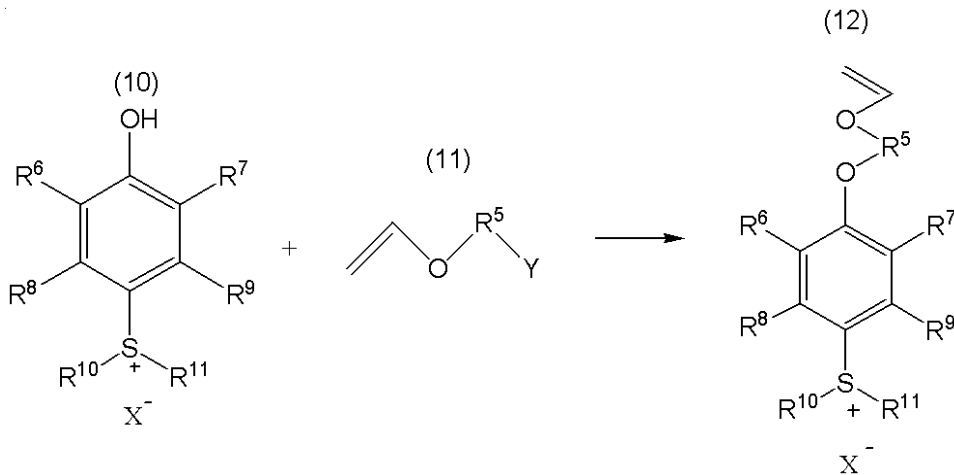
【0037】

その後、下記反応式に示すように、式(10)で表される化合物と式(11)で表される化合物とを用いて脱ハロゲン化水素反応を行わせることにより、式(12)で表される化合物を得ることができる。なお、下記反応式中YはCl及びBr等のハロゲン原子を表す。具体的には、例えば、極性溶媒中で炭酸カリウム(K₂O₃)等の塩基性触媒の存在下で式(10)で表される化合物と式(11)で表される化合物とを反応させる。反応温度は通常60~90とする。反応終了後、溶媒を留去することにより、式(12)で表される化合物を得ることができる。なお、式(8)~式(11)の化合物は、市販されているものを用いることもできる。

20

【0038】

【化11】



30

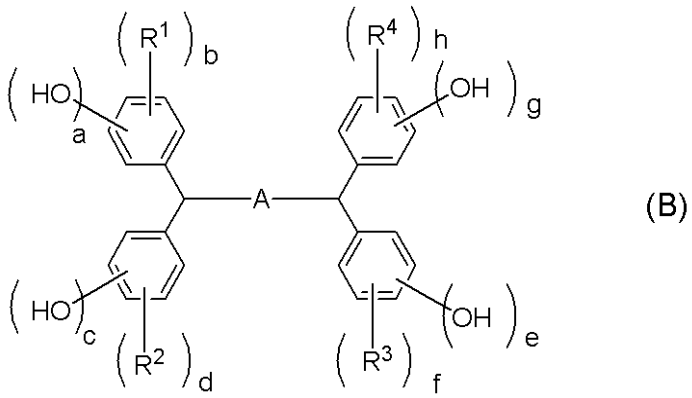
【0039】

この式(12)で表される化合物と、下記式(B)で表されるフェノール化合物とを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させると、式(B)で表されるフェノール化合物の-OHと式(12)で表される化合物の二重結合部位とが反応して、上記式(1)で表されるスルホニウム塩を製造することができる。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸及びトリフルオロ酢酸等を用いることができる。有機溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、1,3ジオキソラン及び1,3ジオキサソラン等のエーテル類や、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類を用いることができる。また、下記式(B)で表されるフェノール化合物の具体例としては、下記式(b-1)~(b-32)に表されるフェノール化合物が挙げられる。

40

【0040】

【化 1 2】

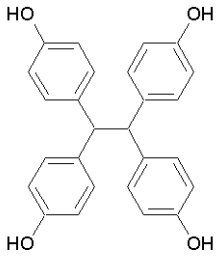


10

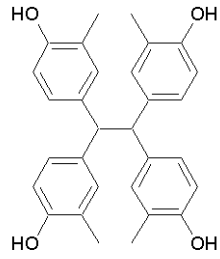
(式中の記号は、式(1)におけるものと同様である。)

【0041】

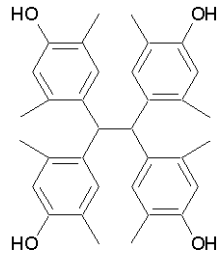
【化 1 3】



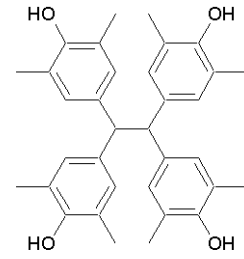
(b-1)



(b-2)

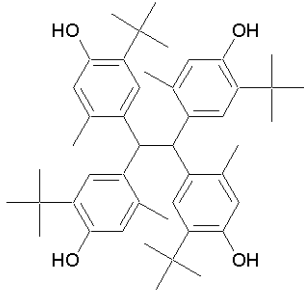


(b-3)

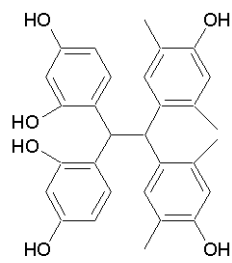


(b-4)

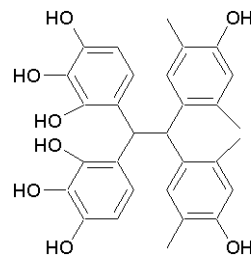
10



(b-5)

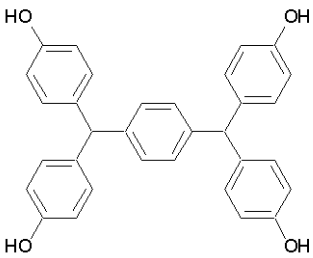


(b-6)

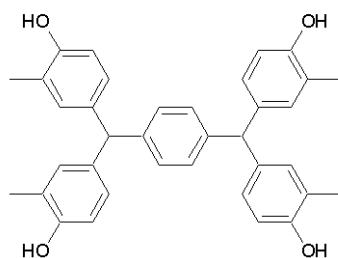


(b-7)

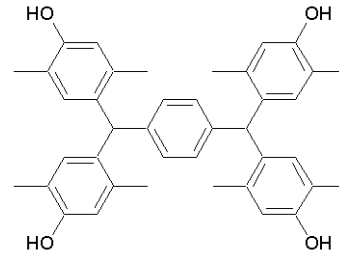
20



(b-8)

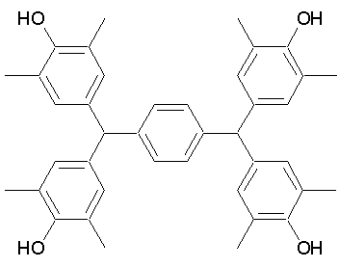


(b-9)

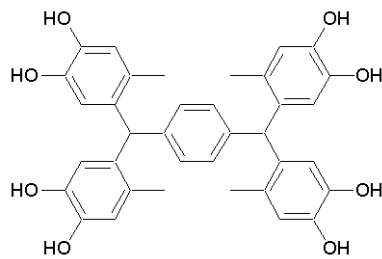


(b-10)

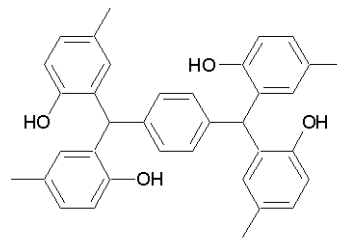
30



(b-11)



(b-12)

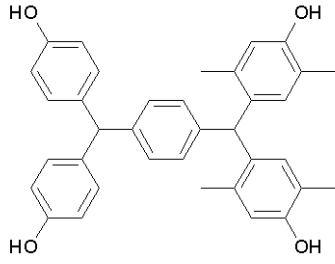


(b-13)

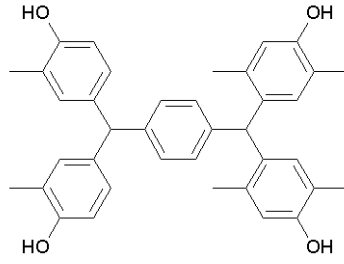
40

【 0 0 4 2 】

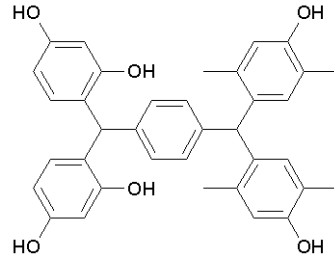
【化 1 4】



(b-14)

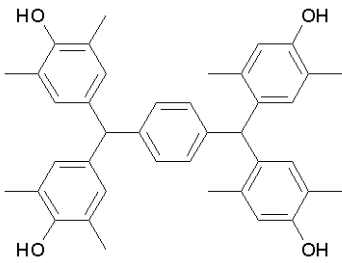


(b-15)

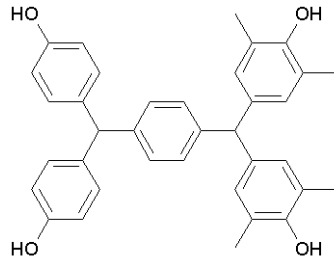


(b-16)

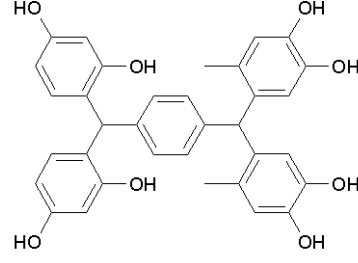
10



(b-17)

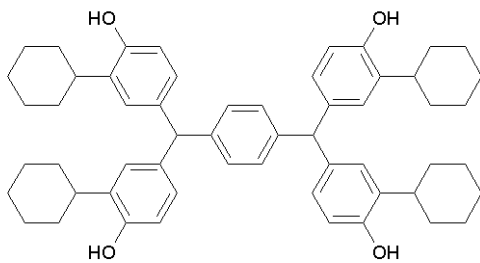


(b-18)

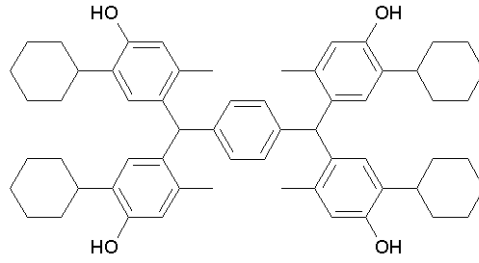


(b-19)

20

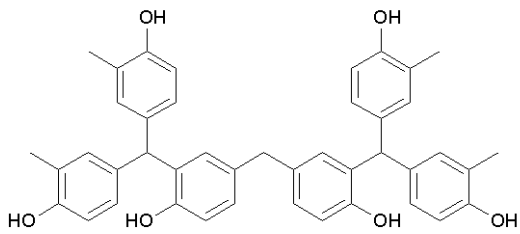


(b-20)

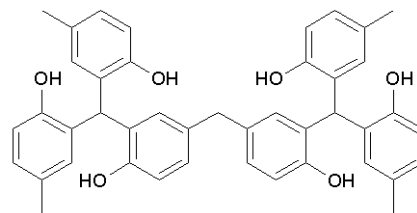


(b-21)

30



(b-22)

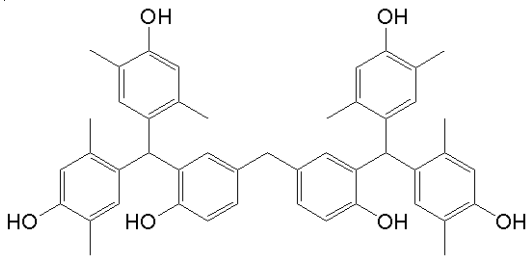


(b-23)

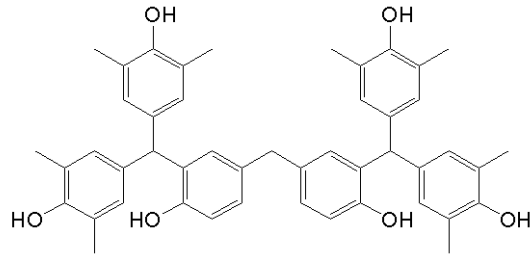
40

【 0 0 4 3】

【化 1 5】

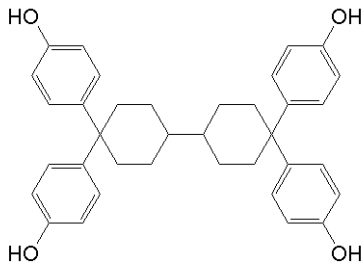


(b-24)

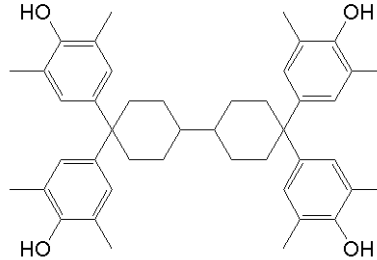


(b-25)

10

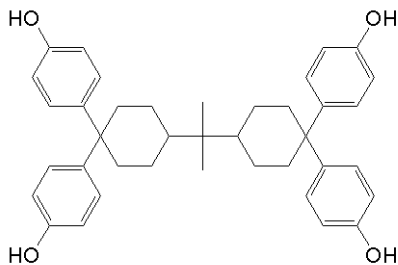


(b-26)

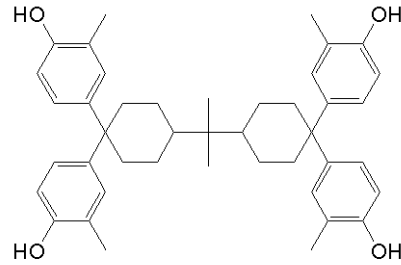


(b-27)

20

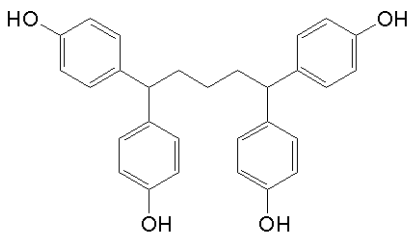


(b-28)

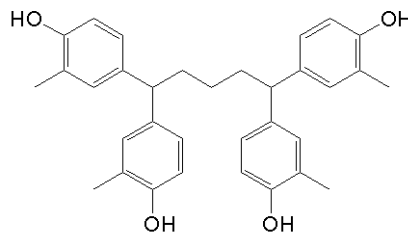


(b-29)

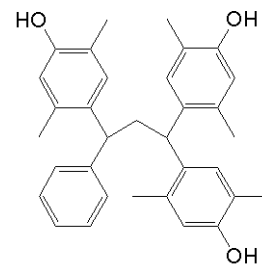
30



(b-30)



(b-31)



(b-32)

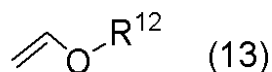
【 0 0 4 4】

また、式(3)で表される基は、上記式(B)で表されるフェノール化合物に下記式(13)で表されるビニルエーテルを、1,3-ジオキソラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒中において酸性触媒の存在下で付加反応させることにより導入することができる。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸及びトリフルオロ酢酸等を用いることができる。

40

【 0 0 4 5】

【化 1 6】



(R¹²は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1~20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6~30の芳香族基を表す。)

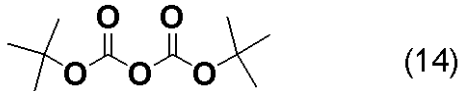
50

【0046】

また、式(4)で表される基は、下記式(14)で表されるジ-t-ブチルジカーボネートと上記式(B)で表されるフェノール化合物とを、1,3-ジオキサラン等の有機溶媒中において塩基性触媒存在下で反応させることにより導入することができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン及び4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。なお、上記式(12)で表される化合物と、必要に応じて上記式(13)で表される化合物や下記式(14)で表される化合物と、上記式(B)で表されるフェノール化合物とを反応させる順番は特に限定されず、また、同時に反応させてもよい。

【0047】

【化17】



【実施例】

【0048】

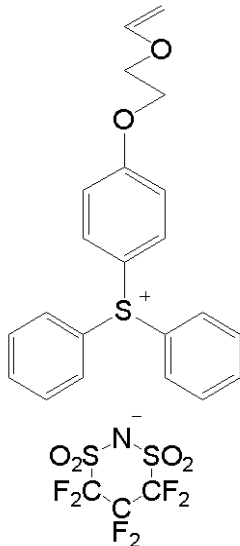
以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

(合成例1)

下記式で表される化合物(4-ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウムシクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩)の合成

【0049】

【化18】



【0050】

五酸化二リン4.66g及びジフェニルスルホキシド13.3gをメタンスルホン酸63.1gに溶解した後、フェノール9.26gを投入し室温で15時間攪拌した。30以下の温度を保ちながら水を199g滴下し、t-ブチルメチルエーテル66.4gで3回水層を洗浄した後、ジクロロメタン120g及びシクロ1,3-パーフルオロプロパンジスルホンイミドカリウム塩23.9gを投入し2時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0.1重量%アンモニア水溶液66.4gを加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層のpHが7になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、褐色油状の4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムシクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩32.1gを得た。

【0051】

4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムシクロ(1,3-パーフルオロプロ

10

20

30

40

50

パンジスルホン)イミド塩 3.2.1 g、炭酸カリウム 11.2 g 及び N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン 0.67 g をジメチルスルホキシド 164 g に溶解した。その後クロロエチルビニルエーテルを 8.65 g 添加し 80 °C まで昇温した。15 時間攪拌し、反応液を 30 °C 以下に冷却した。濾過により固形分を取り除いた後、水を 80 g 加え、ヘキサン 40 g を用いて水層を 3 回洗浄した。ジクロロメタン 120 g 及び水 260 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、油状の物質 29.1 g を得た。この物質は、¹H NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウムシクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩であることが確認された

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 4.05 - 4.08 (m, 3H), 4.24 (d, J = 7.4, 2.4 Hz, 1H), 4.31 - 4.33 (m, 2H), 6.49 (dd, J = 14.4, 7.4 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.64 - 7.74 (m, 12H)

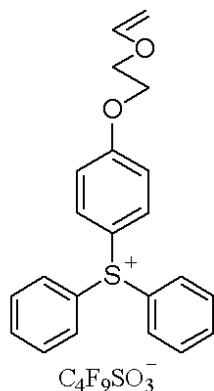
【0052】

(合成例 2)

下記式で表される化合物(4 - ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホン酸塩)の合成

【0053】

【化 19】



【0054】

五酸化ニリン 1.55 g 及びジフェニルスルホキシド 4.28 g をメタンスルホン酸 20.3 g に溶解した後、フェノール 3.00 g を加えて室温で 15 時間攪拌した。30 °C 以下の温度を保ちながら水を 65 g 滴下し、t - ブチルメチルエーテル 22 g で 3 回水層を洗浄した後、メチルイソブチルケトン 22 g 及びパーフルオロブタンスルホン酸カリウム 7.87 g を加えて 2 時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0.1 重量% アンモニア水溶液 22 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層の pH が 7 になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホン酸塩 10.0 g を得た。

【0055】

次に、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホン酸塩 10.0 g、炭酸カリウム 3.45 g 及び N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン 0.2 g をジメチルスルホキシド 50 g に溶解した。その後クロロエチルビニルエーテルを 2.66 g 添加し 80 °C まで昇温した。15 時間攪拌し、反応液を 30 °C 以下に冷却した。濾過により固形分を取り除いた後、濾液に水を 25 g 加えた。ヘキサン 30 g を用いて水層を 3 回洗浄し、ジクロロメタン 40 g、水 50 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を

繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、油状の物質 9.0 g を得た。この物質は、 ^1H NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフフルオロブタンスルホン酸塩であることを確認した。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 4.05 - 4.08 (m, 3H), 4.24 (d, $J = 7.4, 2.4$ Hz, 1H), 4.31 - 4.33 (m, 2H), 6.49 (dd, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.64 - 7.74 (m, 12H)

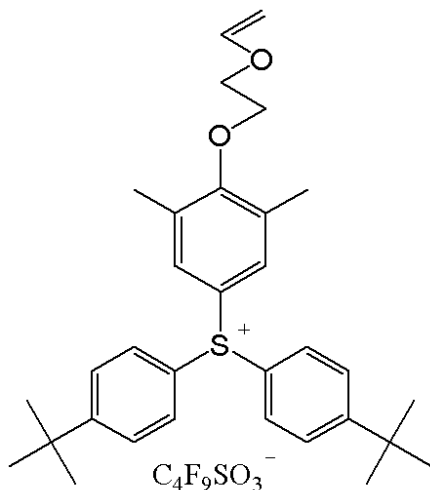
【0056】

(合成例3)

下記式で表される化合物(4 - ビニロキシエトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム パーフフルオロブタンスルホン酸塩)の合成:

【0057】

【化20】



【0058】

五酸化ニリン 4.65 g 及びビス(4 - t - ブチルフェニル)スルホキシド 20.0 g をメタンスルホン酸 61.0 g に溶解した後、2, 6 - キシレノール 11.6 g を加えて室温で15時間攪拌した。30 以下の温度を保ちながら水 200 g を滴下し、t - ブチルメチルエーテル 65 g で3回水層を洗浄した後、メチルイソブチルケトン 65 g 及びパーフルオロブタンスルホン酸カリウム 23.6 g を加えて2時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0.1重量%アンモニア水溶液 65 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層の pH が7になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム パーフフルオロブタンスルホン酸塩 35.4 g を得た。

【0059】

この4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム パーフフルオロブタンスルホン酸塩 28.6 g、炭酸カリウム 8.10 g 及び N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン 0.46 g をジメチルスルホキシド 142 g に溶解した。その後クロロエチルビニルエーテルを 6.08 g 添加し80 まで昇温した。19時間攪拌し、反応液を30 以下に冷却した。濾過により固形分を取り除いた後、水を 20.9 g 加え、ヘキサン 85.1 g を用いて水層を3回洗浄した。ジクロロメタン 226 g 及び水 141 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が7になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、褐色油状の物質 27.4 g を得た。この物質は、 ^1H NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ビニロキシエトキシ - 3

10

20

30

40

50

, 5 - ジメチルフェニルジ (4 - t - ブチルフェニル) スルホニウム パーフルオロブタン
 スルホン酸塩であることが確認された。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.35 (s, 18 H), 2.36 (s, 6
 H), 4.02 - 4.08 (m, 3 H), 4.12 - 4.14 (m, 2 H), 4.25 (d, $J = 14.3, 6.1$ Hz, 1 H), 6.50 (dd, $J = 14.3, 6.6$ Hz,
 1 H), 7.35 (s, 2 H), 7.59 - 7.75 (m, 8 H)

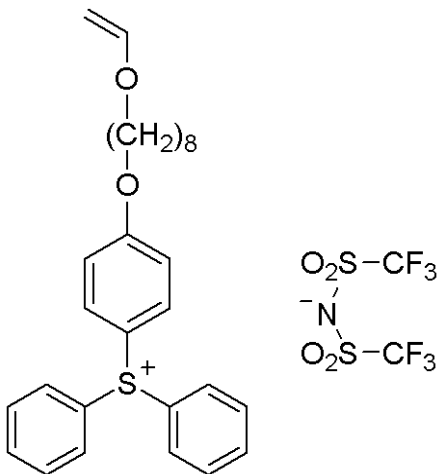
【 0060 】

(合成例 4)

下記式で表される化合物 (4 - ビニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウムピ
 ス (パーフルオロメタンスルホン) イミド塩) の合成

【 0061 】

【 化 2 1 】



10

20

30

40

50

【 0062 】

五酸化ニリン 1.55 g、ジフェニルスルホキシド 4.28 g をメタンスルホン酸 2.0
 .3 g に溶解した後、フェノール 3.00 g を加えて室温で 15 時間攪拌した。30
 以下の温度を保ちながら水を 65 g 滴下し、t - ブチルメチルエーテル 22 g で 3 回水層を
 洗浄した後、メチルイソブチルケトン 22 g 及びビス (パーフルオロメタンスルホン) イ
 ミドカリウム塩 7.43 g を加えて 2 時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除
 いた後、0.1 重量 % アンモニア水溶液 22 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄
 し、これを分離した水層の pH が 7 になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで
 溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム ピス (パ
 ーフルオロメタンスルホン) イミド塩 11.0 g を得た。

【 0063 】

次に、8 - クロロ - 1 - オクタノール 1.23 g、炭酸ナトリウム 0.47 g 及びジ -
 μ - クロロビス [- シクロオクタジエンイリジウム (I)] 0.47 g、酢酸ビニル 1
 .31 g をトルエン 6.15 g に加え 100 で 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒
 を留去し、溶媒としてヘキサンとジクロロメタンとの混合溶媒 (ヘキサンとジクロロメタ
 ンとの体積比は 2 : 1) を用いたカラムクロマトグラフィーで精製することにより、無色
 透明液体の 8 - クロロオクチルビニルエーテル 1.16 g を得た。

【 0064 】

得られた 4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム ピス (パーフルオロメタン
 スルホン) イミド塩 2.60 g、炭酸カリウム 0.78 g 及び N, N, N', N' - テト
 ラメチルエチレンジアミン 0.05 g をジメチルスルホキシド 13.3 g に溶解した。そ
 の後 8 - クロロオクチルビニルエーテル 1.05 g を添加し 80 まで昇温した。15 時
 間攪拌し、反応液を 30 以下に冷却した。濾過により固形分を取り除いた後、水を 13
 .3 g 加え、ヘキサン 7.96 g を用いて水層を 3 回洗浄した。ジクロロメタン 10.6
 g 及び水 10 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の p

H が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、褐色油状の物質 2.53 g を得た。この物質は、 ^1H NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ビニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩であることが確認された。

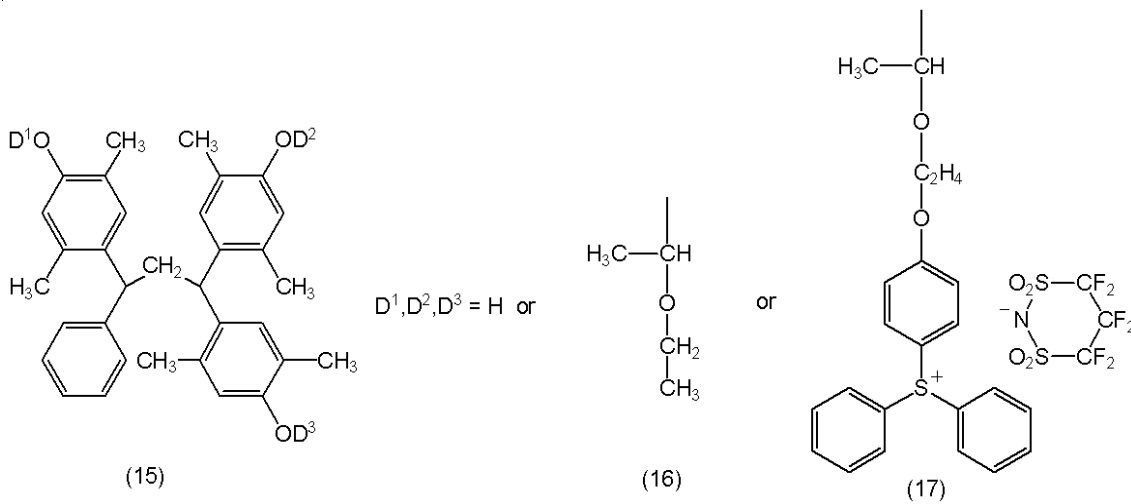
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.36 - 1.47 (m, 8 H), 1.64 - 1.67 (m, 2 H), 1.78 - 1.83 (m, 2 H), 3.67 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 3.96 (dd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, 1 H), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 4.16 (dd, $J = 14.4, 2.0$ Hz, 1 H), 6.46 (dd, $J = 14.4, 6.8$ Hz, 1 H), 7.16 - 7.19 (m, 2 H), 7.65 - 7.76 (m, 12 H)

【0065】

(実施例1) 下記式(15)で表されるスルホニウム塩の合成

【0066】

【化22】



【0067】

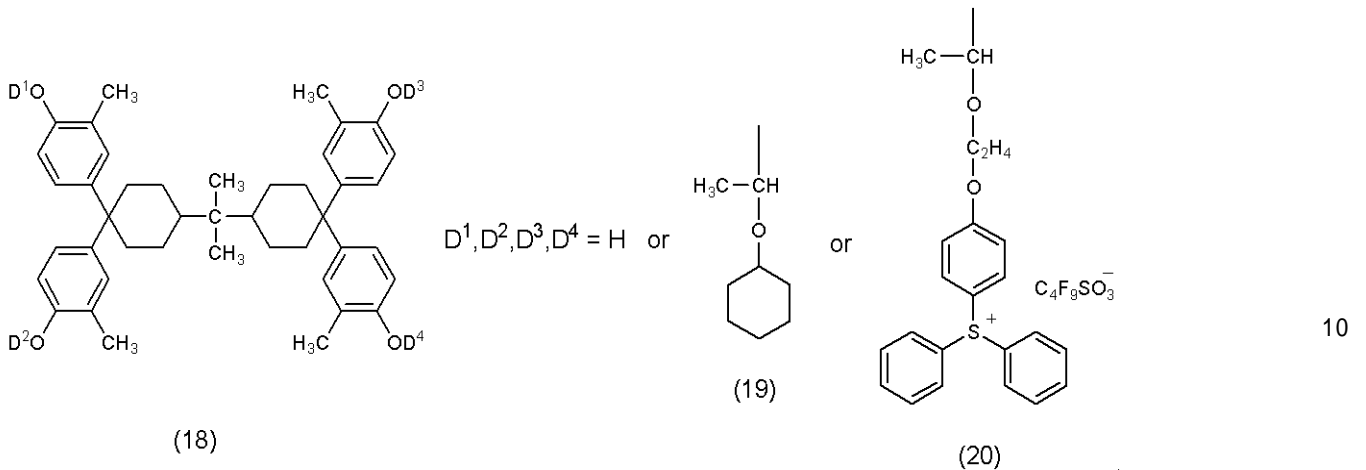
窒素雰囲気下、上記式(b-32)で表される1,3,3-トリス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-1-フェニルプロパン5.01 g と合成例1で得られた4-ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウム シクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩9.00 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50 g に溶解し、共沸脱水をした。次いで、エチルビニルエーテル0.90 g とトリフルオロ酢酸16 μL を添加して、30 で18時間撹拌した。反応後、アンモニア水で中和し、酢酸エチル25 g と純水25 g を加えて分液水洗を行った。同様の水洗操作を3回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、12.0 g の粘性のある化合物を得た。 ^1H -NMRの結果から、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^3$ がH、上記式(16)又は上記式(17)で表される基の何れかである上記式(15)で表されるスルホニウム塩が得られ、トリス[1,3,3-(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-1-プロピル]ベンゼンに対して、上記式(17)で表される酸発生剤基が1.3当量、上記式(16)で表される基が1.2当量であることが確認された。

【0068】

(実施例2) 下記式(18)で表されるスルホニウム塩の合成

【0069】

【化 2 3】



【 0 0 7 0】

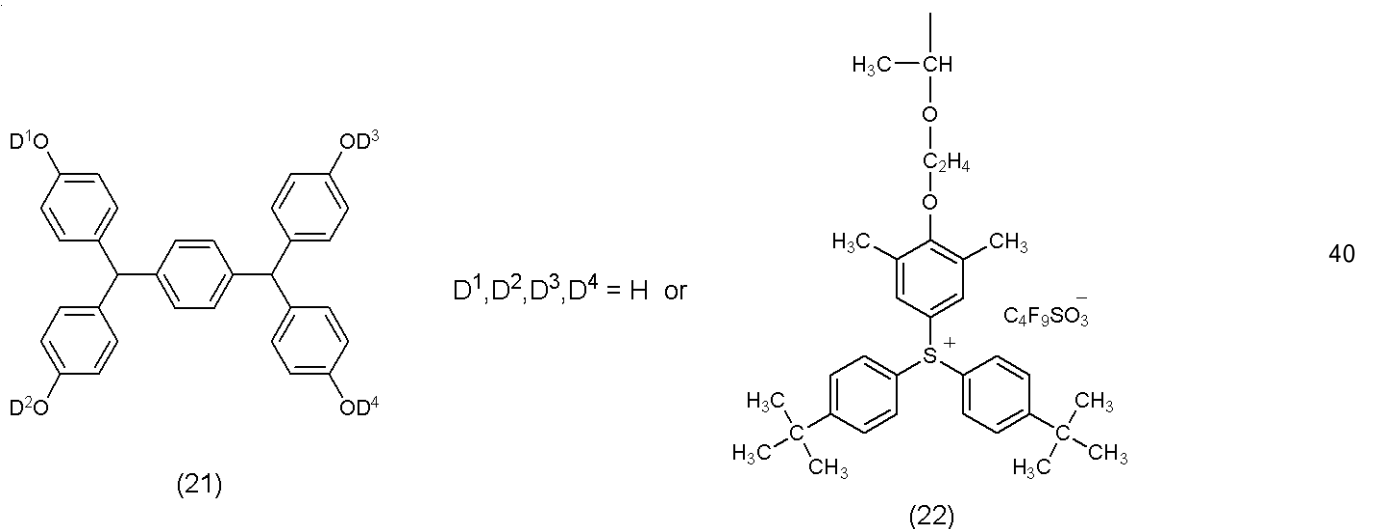
窒素雰囲気下、上記式 (b - 29) で表される 2, 2 - ビス [4, 4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキシル] プロパン 10.0 g と合成例 2 で得た 4 - ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホン酸塩 17.4 g とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 g に溶解し、共沸脱水で系中の水分を低減した。反応系中に 50 g の 1, 3 - ジオキソランを加え、シクロヘキシルビニルエーテル 2.52 g とトリフルオロ酢酸 24 μ L とを添加して、30 で 14 時間攪拌した。反応後、アンモニア水で中和し、酢酸エチル 50 g と純水 50 g とを加えて分液水洗を行った。同様の水洗操作を 3 回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、23.5 g の粘性のある化合物を得た。¹H - NMR の結果から、D¹ ~ D⁴ が H、上記式 (19) で表される基及び上記式 (20) で表される基の何れかである上記式 (18) で表されるスルホニウム塩が得られ、2, 2 - ビス [4, 4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキシル] プロパンに対して、上記式 (20) で表される酸発生剤基が 1.7 当量、上記式 (19) で表される基が 1.2 当量であることが確認された。

【 0 0 7 1】

(実施例 3) 下記式 (21) で表されるスルホニウム塩の合成

【 0 0 7 2】

【化 2 4】



【 0 0 7 3】

窒素雰囲気下、上記式 (b - 8) で表される , , ' , ' - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) - p - キシレン 2.37 g と合成例 3 で得られた 4 - ビニロキシエトキシ

- 3, 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホン酸塩 7.89 g とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 g に溶解し、共沸脱水をした。次いで、トリフルオロ酢酸 20 μ L を添加して、30 で 20 時間攪拌した。反応後、アンモニア水で中和し、ジクロロメタン 25 g と純水 25 g とを加えて分液水洗を行った。同様の水洗操作を 3 回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、8.00 g の粘性のある化合物を得た。¹H - NMR の結果から、D¹ ~ D⁴ が H 又は上記式(22)で表される基である上記式(21)で表されるスルホニウム塩が得られ、, , ' , ' - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル) - p - キシレンに対して、上記式(22)で表される酸発生剤基が 1.9 当量であることが確認された。

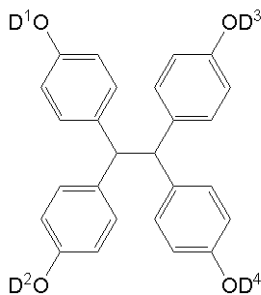
10

【0074】

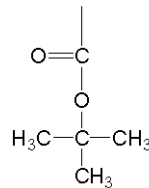
(実施例4)下記式(23)で表されるスルホニウム塩の合成

【0075】

【化25】

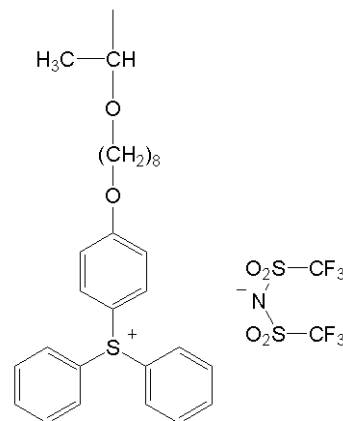


(23)

D¹, D², D³, D⁴ = H or

(24)

or



(25)

20

【0076】

窒素雰囲気下、上記式(b-1)で表される1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 1.99 g と合成例4で得た4-ビニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩 6.42 g とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 g に溶解し、共沸脱水で系中の水分を低減した。次いで、トリフルオロ酢酸 20 μ L を添加して、30 で 14 時間攪拌した。反応後、4-ジメチルアミノピリジン 0.18 g を添加し、ジ-t-ブチルジカーボネート 2.18 g を加えて 30 で 12 時間攪拌した。この反応液に、ジクロロメタン 10 g と純水 10 g とを加えて分液水洗を行った。同様の水洗操作を 3 回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、7.42 g の粘性のある化合物を得た。¹H - NMR の結果から、D¹ ~ D⁴ が H、上記式(24)で表される基及び上記式(25)で表される基の何れかである上記式(23)で表されるスルホニウム塩が得られ、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンに対して、上記式(25)で表される酸発生剤基が 1.6 当量、上記式(24)で表される基が 1.8 当量であることが確認された。

30

40

【0077】

(フォトレジストの調製と特性評価)

上記の実施例1~4で得たスルホニウム塩 100 重量部とトリエタノールアミン 3 重量部とをプロピレングリコールモノメチルアセテート 400 重量部に溶解し、フィルター(PTFEフィルター)でろ過した。この溶液を、スピナーを用いて、シリコンウエハ(直径:4インチ)に塗布し、120 で 90 秒間プレベークし、膜厚 300 nm のレジスト膜を得た。この膜に、キセノンランプ(波長:248 nm)により露光し、次いで 100 で 60 秒間ポストベークを行った。その後、23 で現像液(2.38 重量%のテトラ

50

メチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液)を用いて、ブレイクスルータイム(一定のエネルギーを照射した後、現像により残膜が皆無になる秒数)を測定した。

この結果、実施例1~4で得たスルホニウム塩のブレイクスルータイムが、100mJではすべて1秒以下であった。このことから、実施例1~4で得られた感光性化合物は、キセノンランプによる露光で、本発明のスルホニウム塩から由来した構造部分から酸が発生し、この酸によりそのスルホニウム塩における式(2)で表される基、式(3)で表される基及び式(4)で表される基が分解し、現像液に対して難溶解性から可溶性になったことが判った。

【0078】

(レジスト溶媒に対する溶解性)

実施例1~4のスルホニウム塩は、フェノール化合物を母体とし、任意に式(3)、式(4)の基を導入できるため、従来のスルホニウム塩よりもレジスト溶媒への溶解性が高いという特徴が挙げられる。実施例1~4のスルホニウム塩は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに20重量%以上溶解することが確認された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 0 7 D 285/16

(2006.01)

F I

C 0 7 D 285/16

テーマコード(参考)