

(21) 申請案號：107141547

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 21 日

(51) Int. Cl. :

C07D207/448 (2006.01)

C07C235/76 (2006.01)

C07D233/58 (2006.01)

C07D403/14 (2006.01)

C08G12/08 (2006.01)

C08G12/26 (2006.01)

C08L61/20 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

C07C231/22 (2006.01)

(30) 優先權：2018/02/28 日本

2018-034327

(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)；牧野嶋高史 MAKINOSHIMA, TAKASHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 259 頁

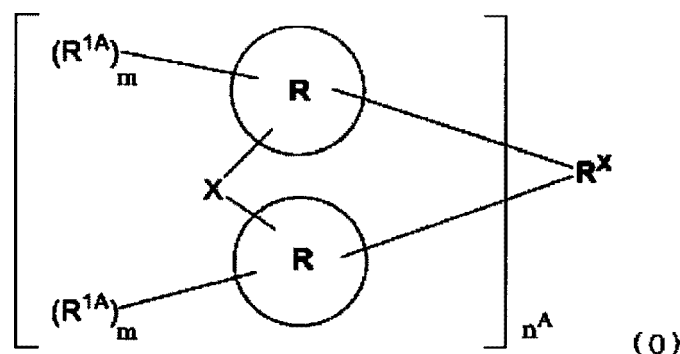
(54) 名稱

化合物、樹脂、組成物及使用其之微影用膜形成材料

(57) 摘要

一種以下述式(0)表示之化合物，

【化 1】



(上述式(0)中，

 R^X 表示碳數 1~70 之 $2n^A$ 價基或單鍵，

R^{1A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1~30 之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基、可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基、鹵素原子、硝基、可具有取代基之碳數 0~30 之胺基、羧基、硫醇基及羥基的任一者，且在 R^{1A} 為前述烷基、前述芳基、前述交聯基及前述烷氧基之任一者時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{1A} 的至少一

個為可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基及可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基的任一者，

X 表示氧原子或硫原子，或亦可不存在，

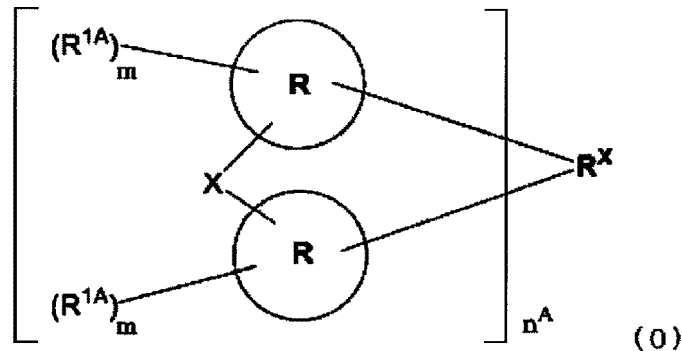
R 各自獨立地表示苯環、萘環及蒽環的任一者，

m 各自獨立地為 0~9 之整數，此處，m 的至少一個為 1~9 之整數，

n^A 為 1~4 之整數)。

A compound represented by the following formula (0):

【化 1】



(in formula (0),

R^X represents a group with a valency of $2n^A$ having 1 to 70 carbon atoms or is a single bond,

each R^{1A} independently represents any one of an alkyl group having 1 to 30 carbon atoms which may have a substituent; an aryl group having 6 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a crosslinking group having 2 to 30 carbon atoms which may have a substituent; an alkoxy group having 1 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a maleamic acid group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a maleimide group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a halogen atom; a nitro group; an amino group having 0 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a carboxyl group; a thiol group; and hydroxyl group; and when R^{1A} is any one of the aforesaid alkyl group, aryl group, crosslinking group, and alkoxy group, R^{1A} may comprise at least one bond selected from the group consisting of an ether bond, a ketone bond and an ester bond; wherein at least one of the R^{1A} 's is any one of the maleamic acid group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent and the maleimide group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent,

X represents an oxygen atom or a sulfur atom or is absent,

each R independently represents any one of benzene ring, naphthalene ring and anthracene ring,

each m independently represents an integer of 0 to 9 and at least one of the m's is an integer of 1 to 9, and

n^A is an integer of 1 to 4).

【發明說明書】

【中文發明名稱】

化合物、樹脂、組成物及使用其之微影用膜形成材料

【英文發明名稱】

COMPOUND, RESIN, COMPOSITION AND MATERIAL FOR FORMING FILM FOR LITHOGRAPHY

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種化合物、樹脂、組成物及使用其之微影用膜形成材料。

【先前技術】

【0002】(聚)馬來醯亞胺化合物或(聚)馬來醯胺酸通常已知作為高耐熱性熱硬化性樹脂，並廣泛用於成形材料、複合材料、電氣-電子零件等之領域。於近年之電氣-電子零件之領域中，微電子的發展顯著。特別是，在大型電腦中，藉由採用多層電路基板等，訊號之高速傳送成為不可少，但基板材料之介電率為大時，對訊號之傳送產生延遲並成為高速化之障礙。雖然(聚)馬來醯亞胺化合物或(聚)馬來醯胺酸係用於多層配線結構之層間絕緣膜，但就此等之原因而言，需要維持充分的耐熱性且具有低的介電率之(聚)馬來醯亞胺化合物或(聚)馬來醯胺酸(例如，參照專利文獻1~3)。

【0003】又，於半導體裝置之製造中，係以使用光阻材料之微影進行微細加工，近年來，伴隨LSI(大規模積體電路)之高積體化與高速度化，要求以圖型規則進一步之微細化。又，阻劑圖型形成時所使用之微影用的光源，係由KrF準分子雷射(248nm)短波長化至ArF準分子雷射(193nm)，亦預期極紫外光(EUV、13.5nm)之導入。

【0004】但是，阻劑圖型之微細化進行時，會產生解像度之問題或顯影後阻劑圖型倒塌之問題，因此期望阻劑之薄膜化。然而，單純進行阻劑之薄膜化時，難以得到基板加工所足夠的阻劑圖型之膜厚。因此，不僅阻劑圖型，且於阻劑與所加工之半導體基板之間製作阻劑下層膜，使該阻劑下層膜亦具備作為基板加工時之遮罩的功能之製程係成為必要。

【0005】目前，作為如此之製程用的阻劑下層膜，已知有各種者。例如，提出了包含具有特定重複單位之聚合物的阻劑下層膜材料(例如參照專利文獻4)，作為實現具有較阻劑小之乾蝕刻速度的選擇比之微影用阻劑下層膜者。進一步地，提出有包含使茛烯類之重複單位與具有取代或非取代的羥基之重複單位共聚合而成的聚合物之阻劑下層膜材料(例如參照專利文獻5)，作為實現具有較半導體基板小之乾蝕刻速度的選擇比之微影用阻劑下層膜者。

【0006】另一方面，於此種阻劑下層膜中，藉由於原料使用甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等的Chemical Vapour Deposition(CVD)所形成之非晶碳下層膜，係作為

具備高蝕刻耐性之材料而廣為人知。但是，就製程上之觀點而言，係要求能夠以旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程形成阻劑下層膜的阻劑下層膜材料。

【0007】又，本發明者等人，提出有含有特定結構之化合物及有機溶劑的微影用下層膜形成組成物(參照專利文獻6)，作為蝕刻耐性優良，並且耐熱性高，可溶於溶劑且可應用濕式製程之材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻1：日本特開平4-261411號公報

專利文獻2：日本特開平7-215933號公報

專利文獻3：日本特開2010-18791號公報

專利文獻4：日本特開2004-271838號公報

專利文獻5：日本特開2005-250434號公報

專利文獻6：國際公開第2013/024779號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】但是，就新穎材料開發之觀點而言，專利文獻1~3所記載之(聚)馬來醯亞胺化合物或(聚)馬來醯胺酸之結構體形成能力(膜形成能力)、耐熱性及溶解性並不充份，需要使此等之物性更加近一步提昇。

【0010】另一方面，作為微影用膜形成材料，需要更

高的耐熱性，同時以高次元滿足對有機溶劑之溶解性、蝕刻耐性，及阻劑圖型形成性。

【0011】因此，本發明係以提供結構體形成能力(膜形成能力)、耐熱性及溶解性優異之新穎的(聚)馬來醯亞胺化合物類或(聚)馬來醯胺酸類為目的。

[用以解決課題之手段]

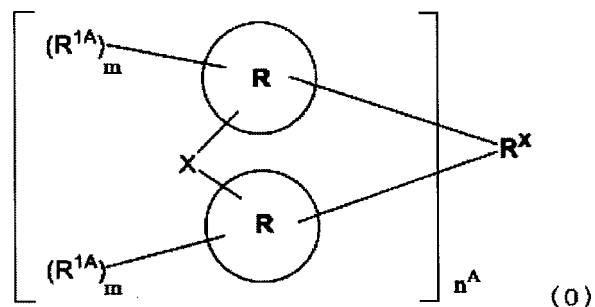
【0012】本發明者等人重複努力探討的結果，發現藉由具有特定之結構之新穎的(聚)馬來醯亞胺化合物類或(聚)馬來醯胺酸類，可解決上述課題，而完成本發明。

【0013】亦即，本發明係如以下所述。

[1]一種以下述式(0)表示之化合物，

【0014】

[化1]



【0015】(上述式(0)中，

R^X 表示碳數 1~70 之 $2n^A$ 價基或單鍵，

R^{1A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1~30 之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基、可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基、可

具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基、鹵素原子、硝基、可具有取代基之碳數 0~30 之胺基、羧基、硫醇基及羥基的任一者，且在 R^{1A} 為前述烷基、前述芳基、前述交聯基及前述烷氧基之任一者時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{1A} 的至少一個為可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基及可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基的任一者，

X 表示氧原子或硫原子，或亦可不存在，

R 各自獨立地表示苯環、萘環及蔥環的任一者，

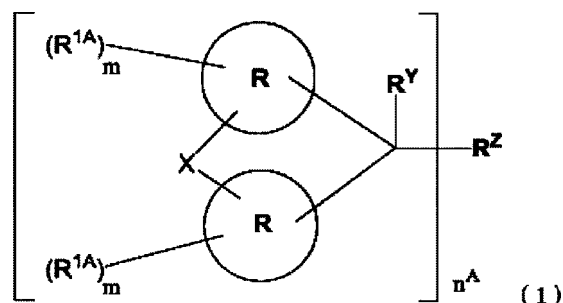
m 各自獨立地為 0~9 之整數，此處，m 的至少一個為 1~9 之整數，

n^A 為 1~4 之整數)。

[2] 如上述 [1] 之化合物，其中前述式 (0) 表示之化合物為下述式 (1) 表示之化合物，

【0016】

[化2]



【0017】(上述式(1)中，

R^Y 表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~30 之直鏈狀或

是分支狀或環狀之烷基，及可具有取代基之碳數6~30之芳基的任一者，

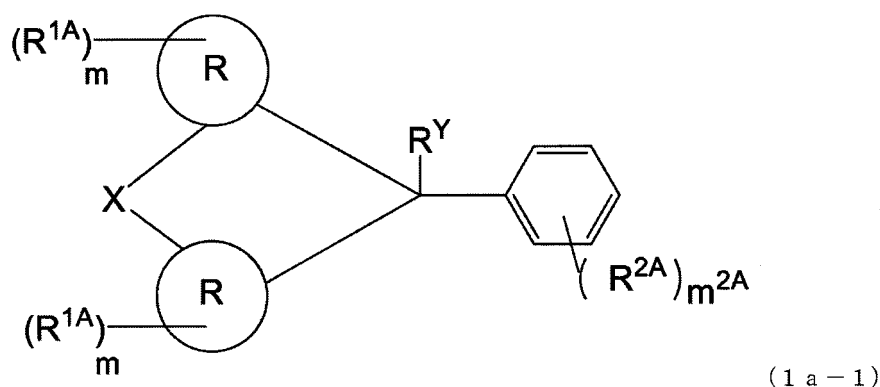
R^Z 表示碳數1~60之 n^A 價基或單鍵， R^Y 與 R^Z 之碳數的合計為69以下，

X 、 R 、 n^A 、 R^{1A} 及 m 係與前述相同意義)。

[3]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1a-1)表示之化合物，

【0018】

[化3]

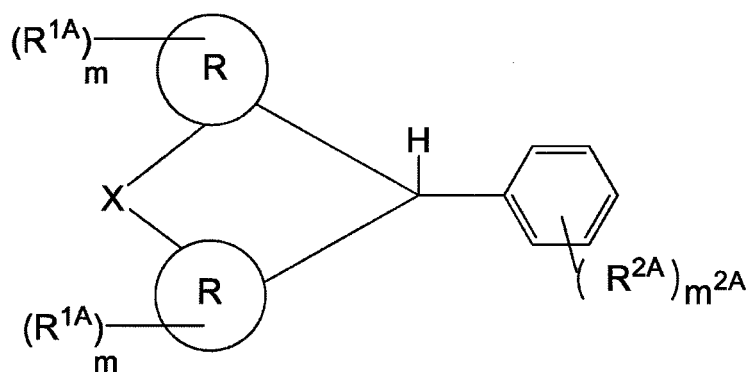


【0019】(上述式(1a-1)中， X 、 R 、 R^{1A} 、 m 及 R^Y 係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

[4]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1b-1)表示之化合物，

【0020】

[化4]



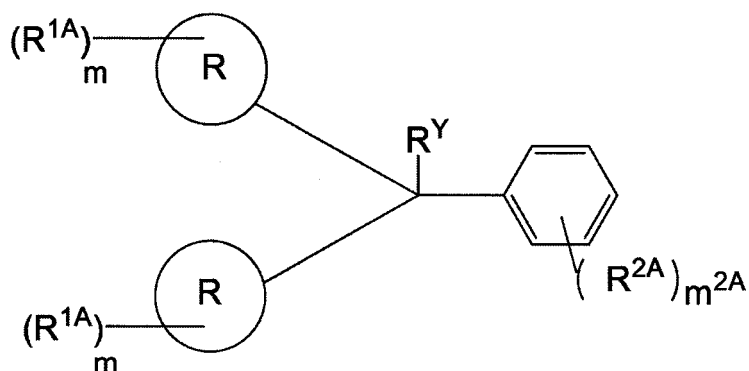
(1b-1)

【0021】(上述式(1b-1)中，X、R、 R^{1A} 及m係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

[5]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1a-2)表示之化合物，

【0022】

[化5]



(1a-2)

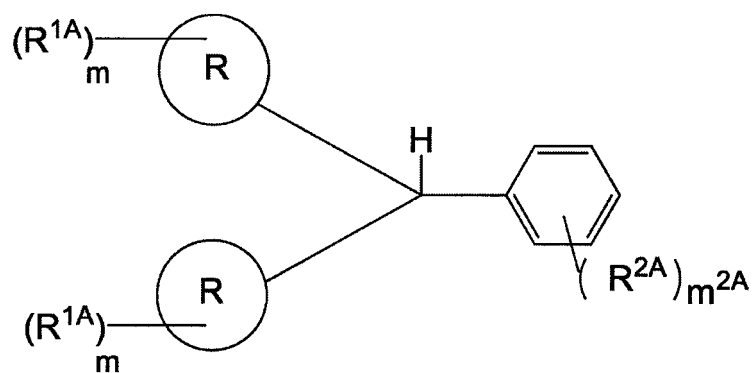
【0023】(上述式(1a-2)中，R、 R^{1A} 、m及 R^Y 係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30

之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示 1~5 之整數)。

[6]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1b-2)表示之化合物，

【0024】

[化6]



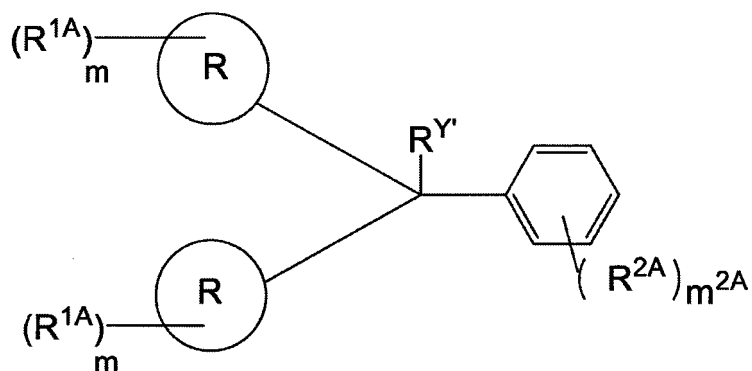
(1 b - 2)

【0025】(上述式(1b-2)中，R、 R^{1A} 及m係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數 1~30 之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示 1~5 之整數)。

[7]如上述[5]之化合物，其中前述式(1a-2)表示之化合物為下述式(1a-3)表示之化合物，

【0026】

[化7]



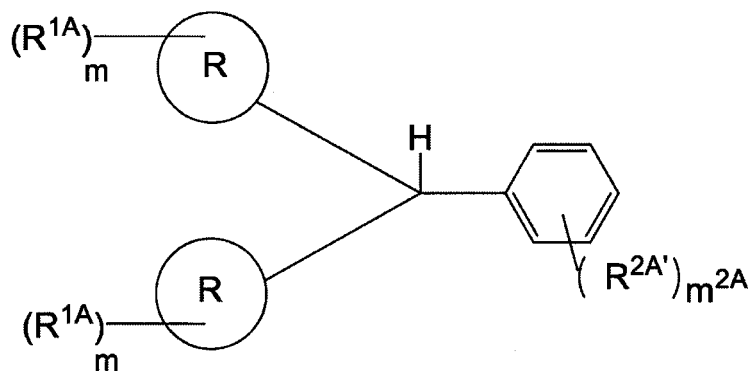
(1 a - 3)

【0027】(上述式(1a-3)中， R 、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 m 及 m^{2A} 係與前述相同意義， $R^{Y'}$ 表示從 R^Y 去除氫原子者)。

[8]如上述[6]之化合物，其中前述式(1b-2)表示之化合物為下述式(1b-3)表示之化合物，

【0028】

[化8]



(1 b - 3)

【0029】

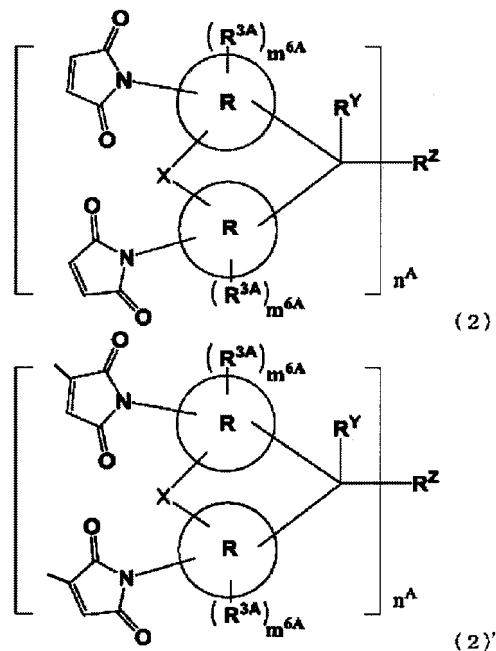
(上述式(1b-3)中， R 、 R^{1A} 、 m 及 m^{2A} 係與前述相同意義， $R^{2A'}$ 表示可具有取代基之碳數5以上之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基)。

[9]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物

為下述式(2)或式(2)'表示之化合物，

【0030】

[化9]



【0031】(上述式(2)及(2)'中，

R^{3A}各自獨立地表示可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基及鹵素原子的任一者，

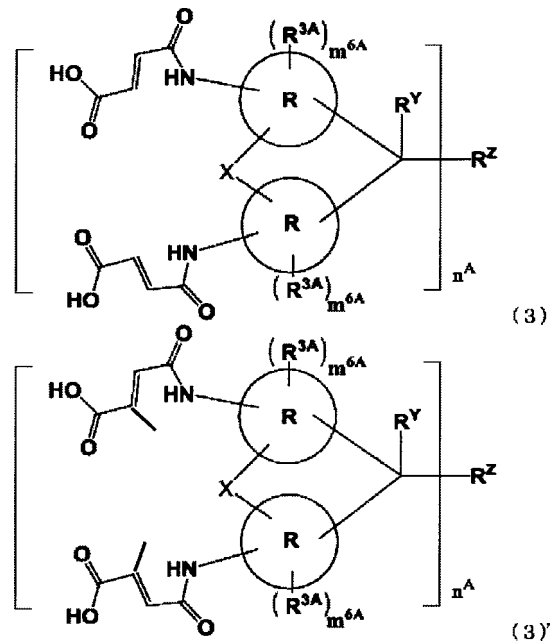
m^{6A}各自獨立地為0~5之整數，

R^Y、R^Z、X、R及n^A係與前述相同意義)。

[10]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(3)或式(3)'表示之化合物，

【0032】

[化10]



【0033】(上述式(3)及(3)′中，

R^{3A} 各自獨立地為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基及鹵素原子的任一者，

m^{6A} 各自獨立地為0~5之整數，

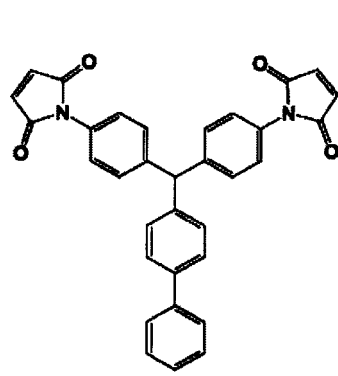
R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 及 n^A 係與前述相同意義)。

[11]如上記[1]~[10]中任一項之化合物，其中前述式(0)、(1)、(2)、(2)′、(3)或(3)′中， X 為氧原子。

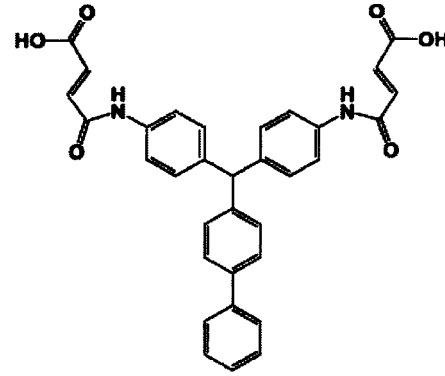
[12]如上述[2]之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(MIBiA-1)~(MIBiA-34)及(MABiA-1)~(MABiA-34)表示之化合物的任一者，

【0034】

[化11]



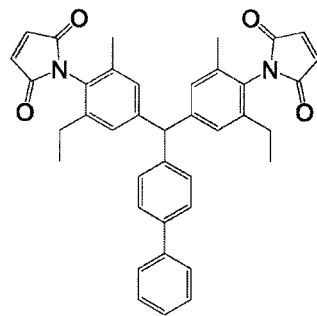
(MIB i A-1)



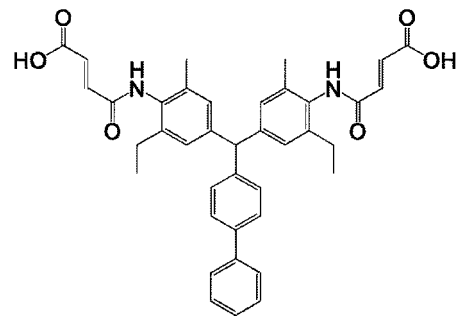
(MAB i A-1)

【 0035 】

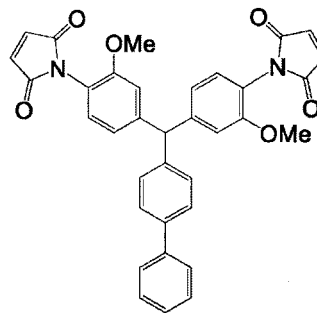
[化12]



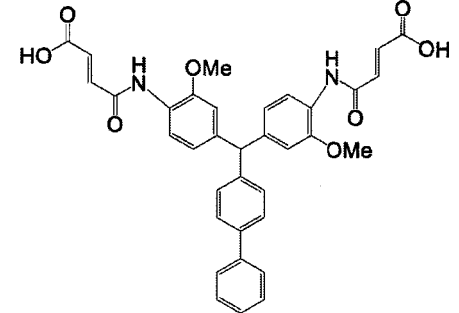
(MIB i A-2)



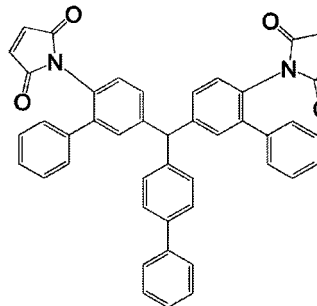
(MAB i A-2)



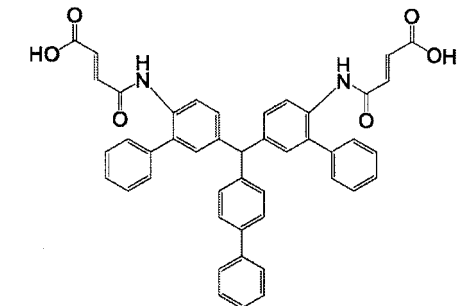
(MIB i A-3)



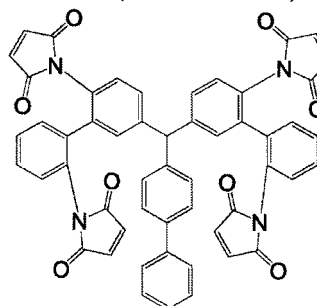
(MAB i A-3)



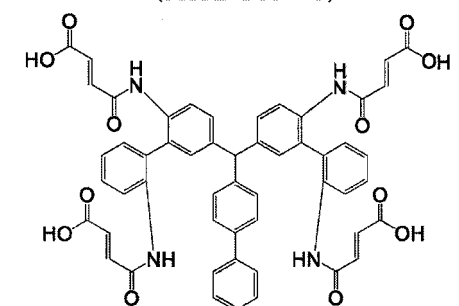
(MIB i A-4)



(MAB i A-4)



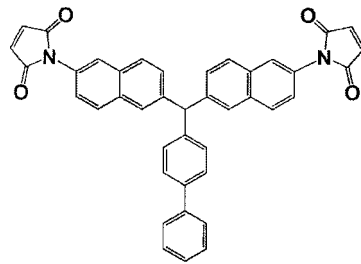
(MIB i A-5)



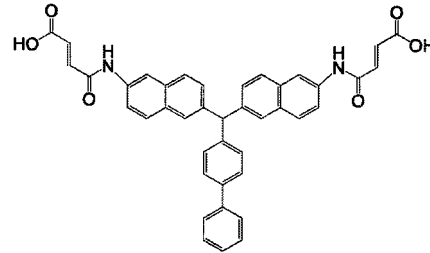
(MAB i A-5)

【 0036 】

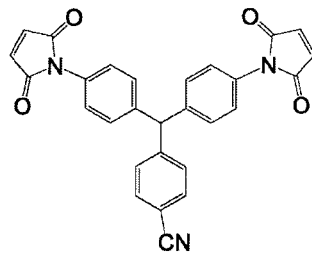
[化13]



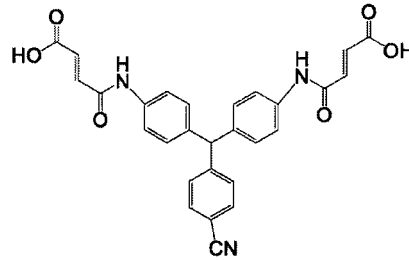
(MIB i A-6)



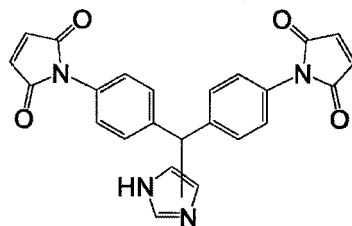
(MAB i A-6)



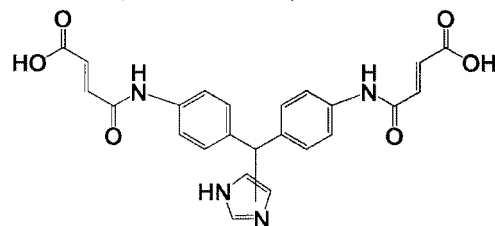
(MIB i A-7)



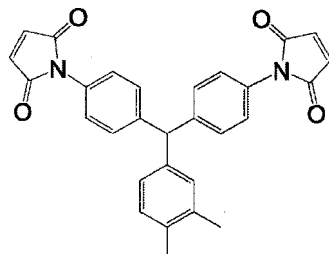
(MAB i A-7)



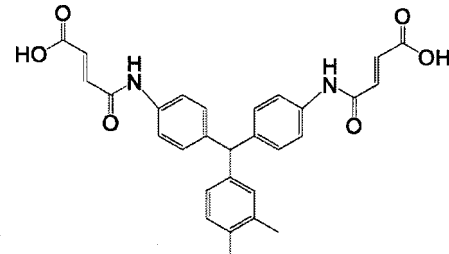
(MIB i A-8)



(MAB i A-8)



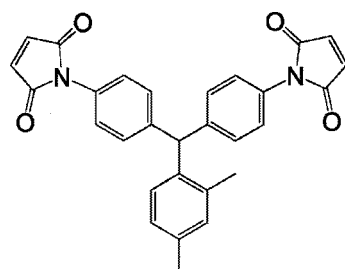
(MIB i A-9)



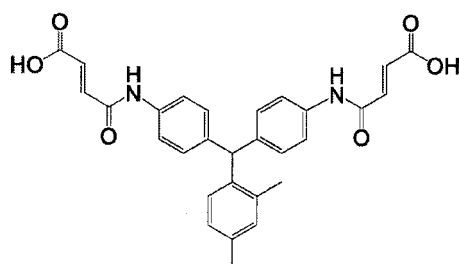
(MAB i A-9)

【 0037 】

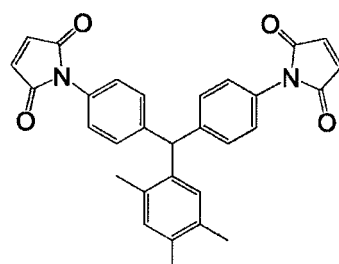
[化14]



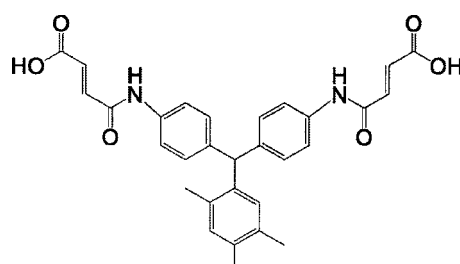
(MIBiA-10)



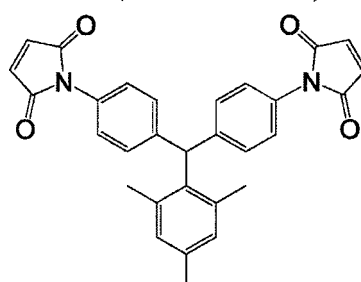
(MABiA-10)



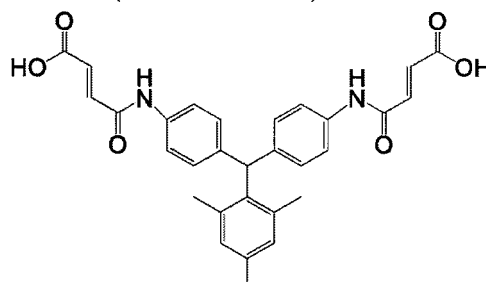
(MIBiA-11)



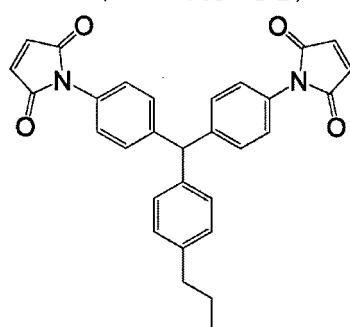
(MABiA-11)



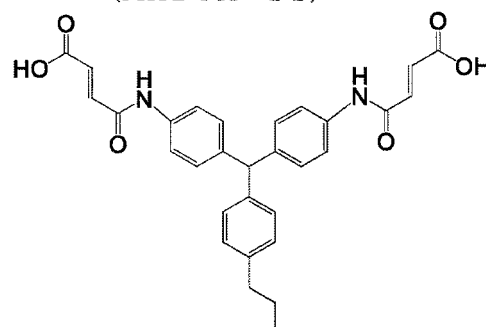
(MIBiA-12)



(MABiA-12)



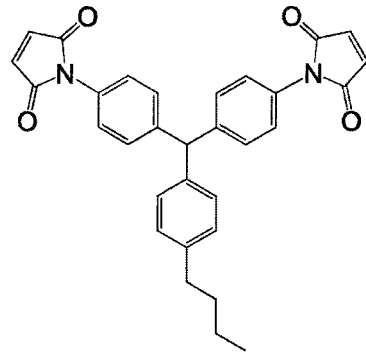
(MIBiA-13)



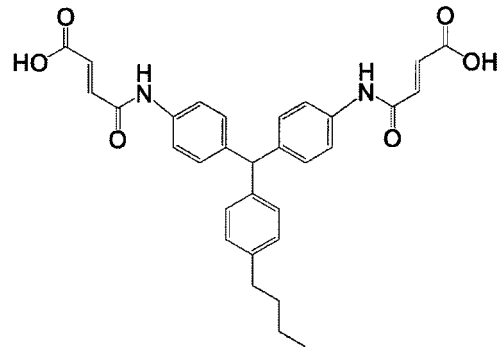
(MABiA-13)

【 0038 】

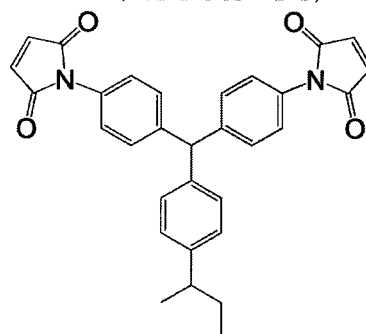
[化15]



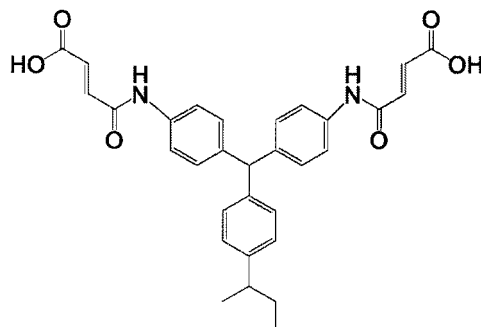
(MIBiA-14)



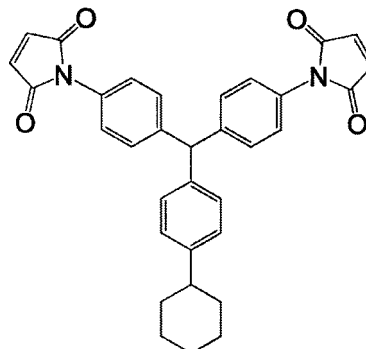
(MABiA-14)



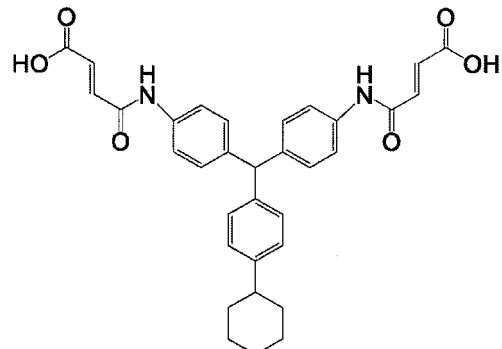
(MIBiA-15)



(MABiA-15)



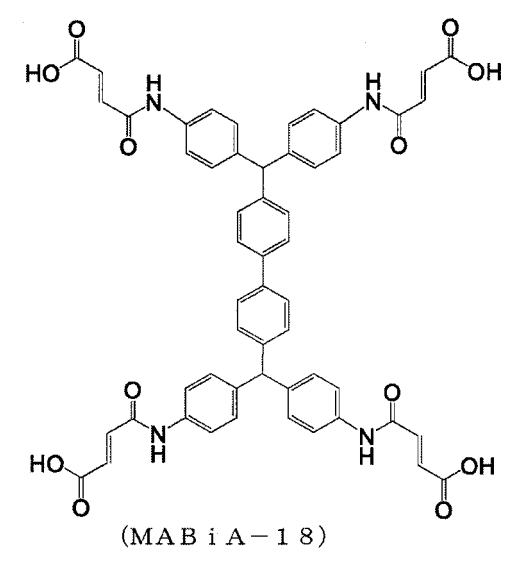
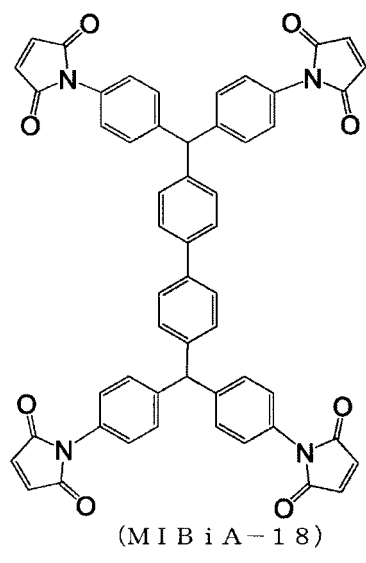
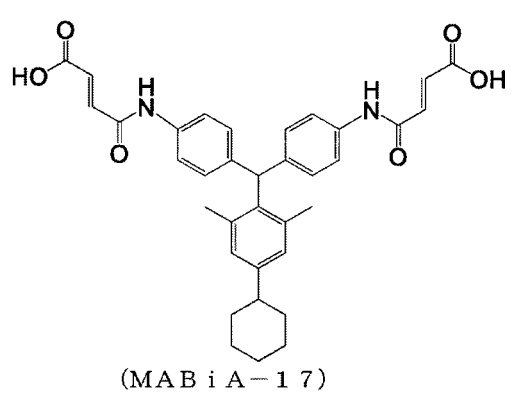
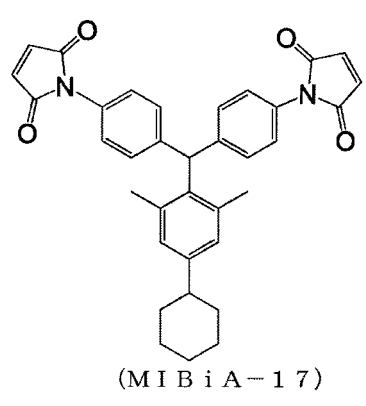
(MIBiA-16)



(MABiA-16)

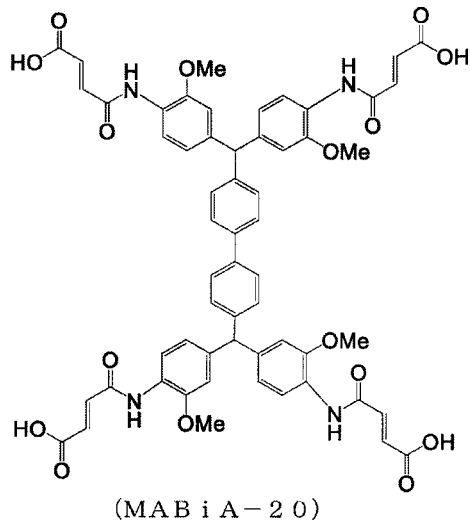
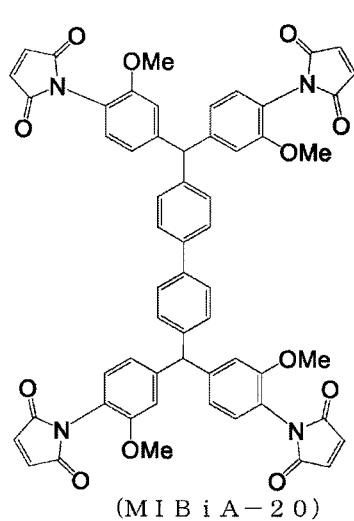
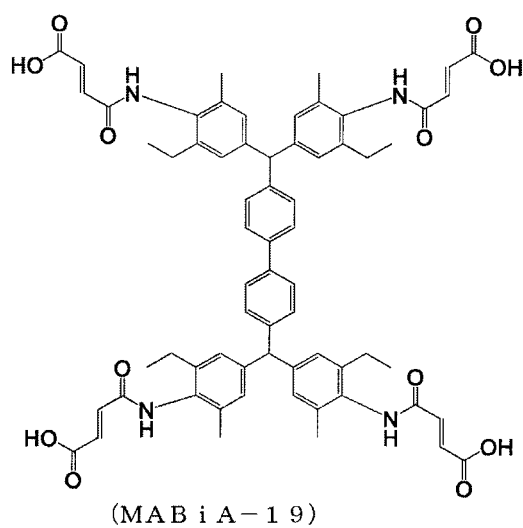
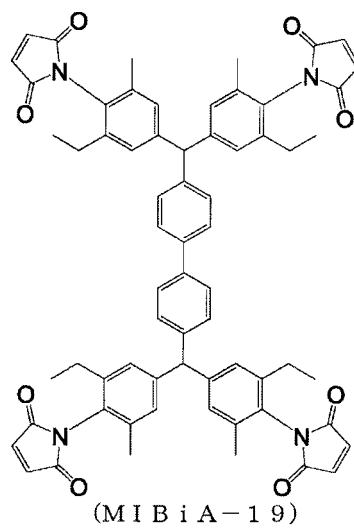
【 0039 】

[化16]



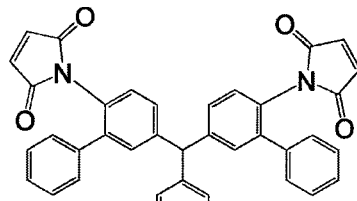
【 0040 】

[化17]

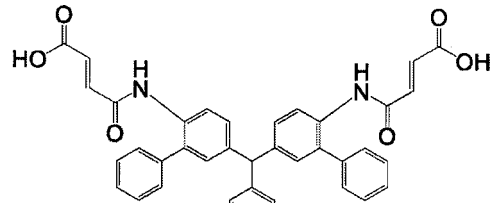


【 0041 】

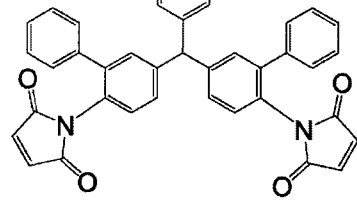
[化18]



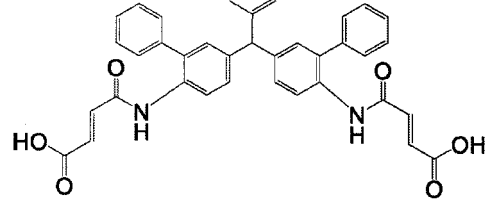
(MIBiA-21)



(MABiA-21)



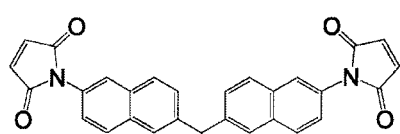
(MIBiA-22)



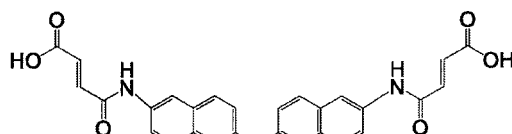
(MABiA-22)

【 0042 】

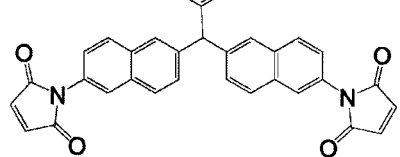
[化19]



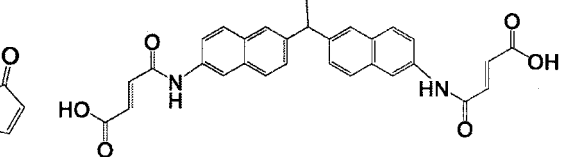
(MIBiA-23)



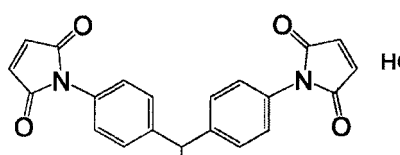
(MABiA-23)



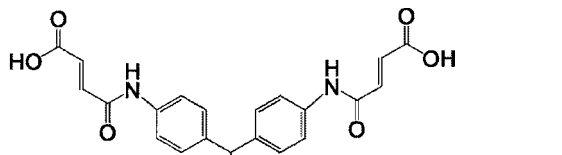
(MIBiA-24)



(MABiA-24)



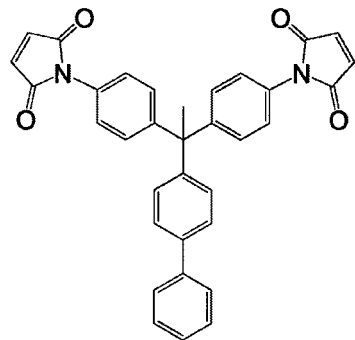
(MIBiA-25)



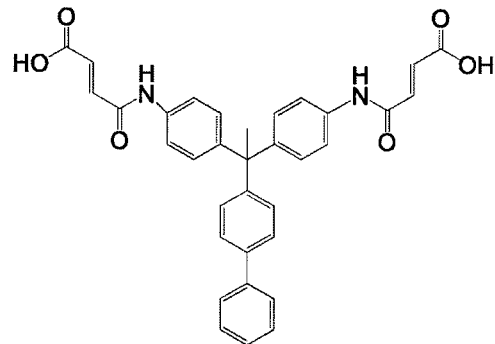
(MABiA-25)

【 0043 】

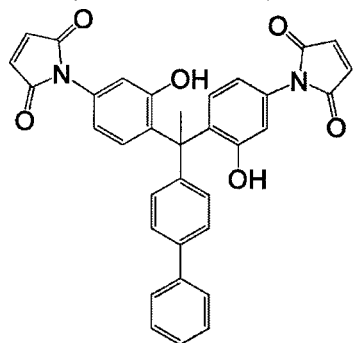
[化20]



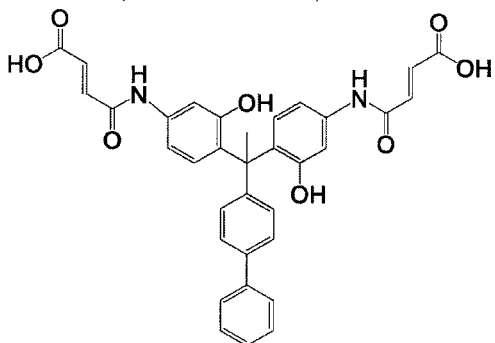
(MIBiA-26)



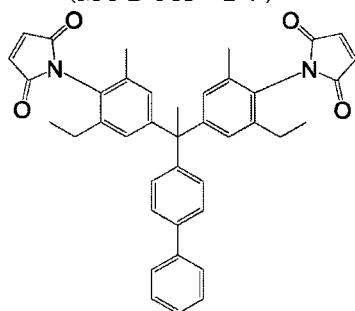
(MABiA-26)



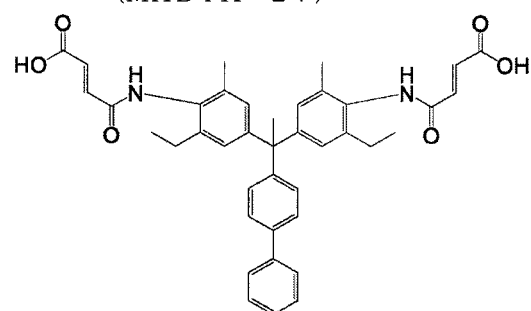
(MIBiA-27)



(MABiA-27)



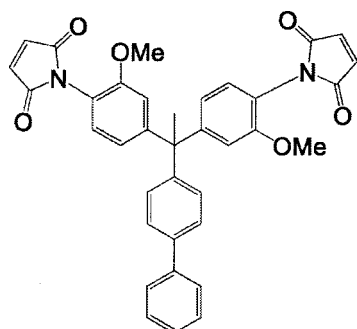
(MIBiA-28)



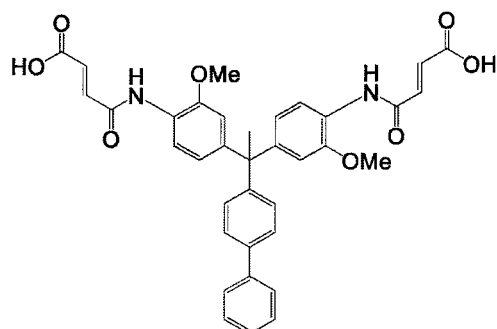
(MABiA-28)

【 0044 】

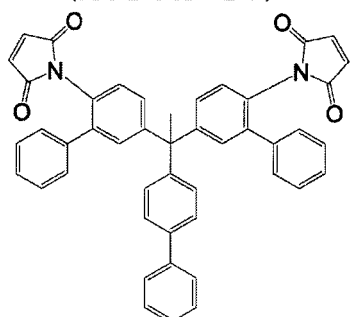
[化21]



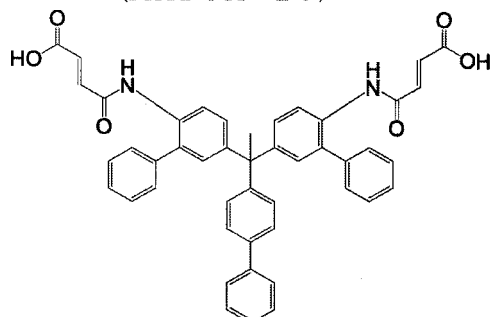
(MIBiA-29)



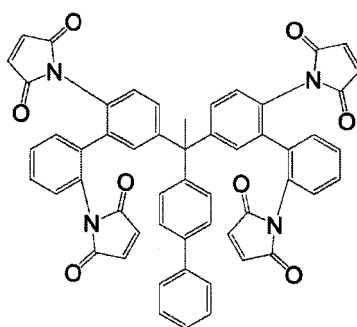
(MABiA-29)



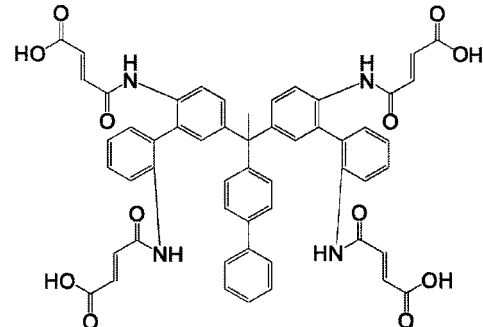
(MIBiA-30)



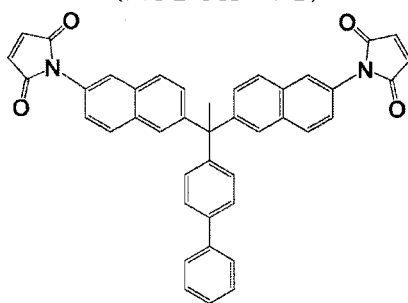
(MABiA-30)



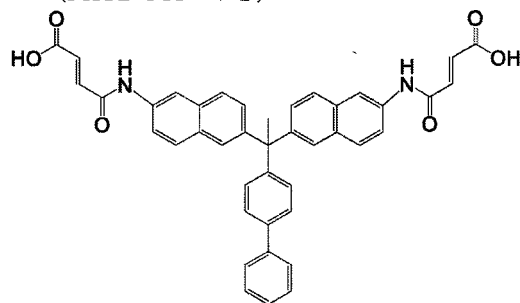
(MIBiA-31)



(MABiA-31)



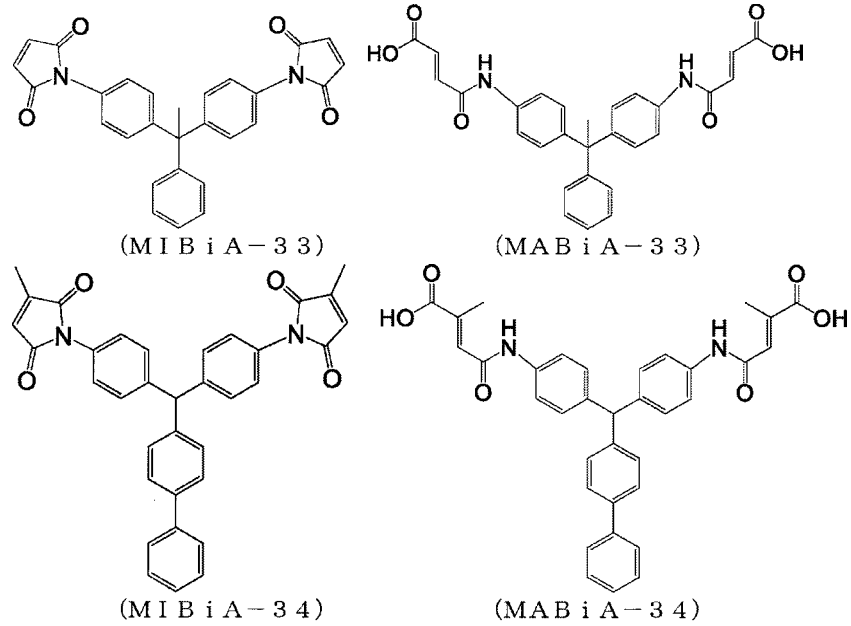
(MIBiA-32)



(MABiA-32)

【 0045 】

[化22]

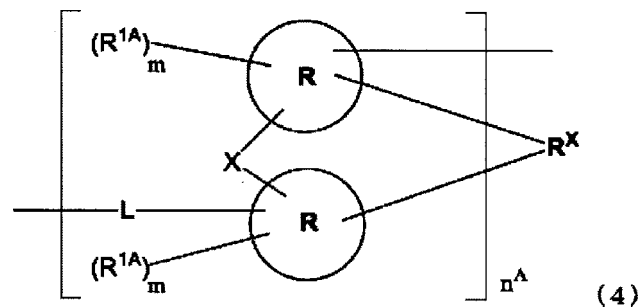


【0046】 [13]一種樹脂，其包含源自如上述[1]~[12]中任一項之化合物的單體單元。

[14]如上述[13]之樹脂，其中前述單體單元為下述式(4)表示之單元，

【0047】

[化23]



【0048】 (上述式(4)中，

L 表示碳數1~30之直鏈狀或是分支狀的連結基或單

鍵，

R^x 、 R^{1A} 、 X 、 R 、 m 及 n^A 係與前述相同意義)。

[15]一種組成物，其包含如上述[1]~[14]中任一項之化合物或樹脂。

[16]一種硬化物，其係如上述[15]之組成物經硬化而成。

[17]一種微影用膜形成材料，其包含如上述[1]~[14]中任一項之化合物或樹脂。

[18]如上述[17]之微影用膜形成材料，其進一步含有交聯劑。

[19]如上述[17]或[18]之微影用膜形成材料，其進一步含有交聯促進劑。

[20]如上述[17]~[19]中任一項之微影用膜形成材料，其進一步含有自由基聚合起始劑。

[21]一種微影用膜形成用組成物，其含有如上述[17]~[21]中任一項之微影用膜形成材料與溶劑。

[22]如上述[21]之微影用膜形成用組成物，其進一步含有酸產生劑。

[23]如上述[21]或[22]之微影用膜形成用組成物，其中微影用膜為微影用下層膜。

[24]一種微影用下層膜，其係使用如上述[23]之微影用膜形成用組成物而形成。

[25]一種阻劑圖型形成方法，其包含：

於基板上，使用如上述[23]之微影用膜形成用組成物

而形成下層膜之步驟；

於前述下層膜上，形成至少1層之光阻層之步驟；及
對前述光阻層之預定的區域照射放射線，並進行顯影之步驟。

[26]一種電路圖型形成方法，其包含：

於基板上，使用如上述[23]之微影用膜形成用組成物而形成下層膜之步驟；

於前述下層膜上，使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料而形成中間層膜之步驟；

於前述中間層膜上，形成至少1層之光阻層之步驟；

對前述光阻層之預定的區域照射放射線，進行顯影而形成阻劑圖型之步驟；

將前述阻劑圖型作為遮罩而對前述中間層膜進行蝕刻之步驟；

將所得到之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩而對前述下層膜進行蝕刻之步驟；及

將所得到之下層膜圖型作為蝕刻遮罩而對基板進行蝕刻，藉此於基板形成圖型之步驟。

[27]一種微影用膜形成材料之精製方法，其包含：

使如上述[17]~[20]中任一項之微影用膜形成材料溶解於溶劑中而得到有機相之步驟；及

使前述有機相與酸性水溶液接觸，將前述微影用膜形成材料中之雜質進行萃取之第一萃取步驟，並且

得到前述有機相之步驟中所使用之溶劑包含不與水任

意混合之溶劑。

[發明之效果]

【0049】依據本發明，可提供結構體形成能力(膜形成能力)、耐熱性及溶解性優異之新穎的(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類。進而，可提供有用的微影用膜形成組成物及膜形成材料。

【實施方式】

【0050】對於以下用以實施本發明之形態(以下簡稱為「本實施形態」)詳細地說明。尚，本實施形態中，於「(聚)醯亞胺化合物類」中包含「(聚)馬來醯亞胺化合物」及「(聚)檸康醯亞胺化合物」，於「(聚)醯胺酸類」中包含「(聚)馬來醯胺酸」及「(聚)檸康醯胺酸」。又，「(聚)馬來醯亞胺化合物」係指稱為單馬來醯亞胺化合物或聚馬來醯亞胺化合物。對於其他之化合物亦相同。

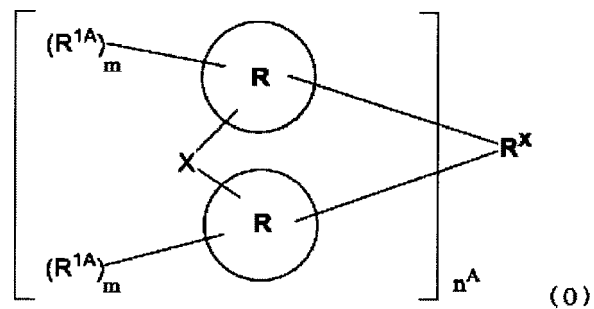
[以式(0)表示之化合物]

本實施形態之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類(以下，亦簡單稱為「本實施形態之化合物」)係以下述式(0)表示。例如，本實施形態之化合物係結構體形成能力(膜形成能力)、耐熱性及溶解性優異，且可有用地用於作為高耐熱性熱硬化性樹脂及其硬化物。特別是，由於高的芳香族密度及低的結晶性，本實施形態之化合物係具有優異

之結構體形成能力(例如，膜形成能力)、耐熱性及溶解性。

【0051】

[化24]



【0052】上述式(0)中， R^x 表示碳數1~70之 $2n^A$ 價基或單鍵， R^{1A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數1~30之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基、可具有取代基之碳數4~30之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數4~30之馬來醯亞胺基、鹵素原子、硝基、可具有取代基之碳數0~30之胺基、羧基、硫醇基及羥基的任一者，且在 R^{1A} 為前述烷基、前述芳基、前述交聯基及前述烷氧基之任一者時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{1A} 的至少一個為可具有取代基之碳數4~30之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數4~30之馬來醯亞胺基的任一者，

X表示氧原子或硫原子，或亦可不存在，

R各自獨立地表示苯環、萘環及蔥環的任一者，

m各自獨立地為0~9之整數，此處，m的至少一個為

1~9之整數，

n^A 為1~4之整數。

【0053】本說明書中，「烷基」係可為直鏈狀或是分支狀之烷基，亦可為環狀之烷基。又，「烷氧基」亦可為直鏈狀或是分支狀之烷氧基，亦可為環狀之烷氧基。

(1.R^X)

上述式(0)中，R^X係2n^A價基或單鍵，2n^A價基為較佳。2n^A價基之碳數係1~70，較佳為3~50，更佳為6~30。

(1-1.2n^A價基)

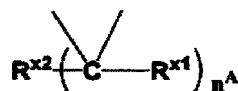
作為2n^A價基並不特別限定，但可列舉烴基。作為烴基，可列舉直鏈狀或分支狀烴基脂環式烴基、以及直鏈狀或分支狀烴基及脂環式烴基之組合。此處，提到「脂環式烴基」係具有脂肪族環內中之交聯結構，亦可為所謂的多環之橋脂環式烴基。又，前述烴基係可包含雙鍵、雜原子，及碳數6~60之芳香族基之任一者。

(1-1-1.式(0a)表示之基)

作為2n^A價基，例如可列舉下述式(0a)表示之基。

【0054】

[化25]



(0 a)

【0055】上述式(0a)中， R^{x1} 各自獨立地為氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基，及可具有取代基之碳數6~30之芳基(烴基)的任一者，當 R^{x1} 為前述烷基或前述芳基之時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{x2} 為氫原子及碳數1~60之 n^A 價基的任一者， R^{x1} 與 R^{x2} 之碳數之合計為69以下， n^A 為表示1~4之整數。

(1-1-1a. R^{x1})

作為 R^{x1} 為直鏈狀或是分支狀之烷基係可示例例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、叔戊基、正己基、正庚基、2,2,4-三甲基戊基、正辛基、異辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十二烷基、正二十三烷基、正二十五基、正二十七基、正二十九基等之碳數為1~30之直鏈狀或是分支狀之烷基，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以碳數為1~20之直鏈狀或是分支狀之烷基為較佳，以碳數為1~10之直鏈狀或是分支狀之烷基為更佳。作為環狀之烷基，例如可列舉單環式基(單環式環烷基)及多環式基(多環式環烷基)。作為單環式基，例如可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環二十烷基等之碳數3~30之單環式基。作為多環式

基，例如可列舉雙環戊基、雙環己基、降莖基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等之碳數7~30之複環式基。

【0056】前述烷基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)、硝基、可具有取代基之胺基、羧基、硫醇基、及羥基。取代基之數量並沒有特別限制，可為一個，亦可為複數。

【0057】作為前述芳基並不特別限定，但例如可列舉苯基、萘基(例如，1-萘基及2-萘基)、蔥基(例如，1-蔥基)、菲基(例如，1-菲基)等之碳數6~30之芳基，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以苯基、萘基等之碳數6~10之芳基為較佳，以苯基為更佳。

【0058】前述芳基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。

(1-1-1b.R^{X2})

作為碳數1~60之n^A價基，例如可列舉碳數1~60之直鏈狀或分支狀之可具有取代基之烷基(n^A=1)、碳數1~60之直鏈狀或分支狀之可具有取代基之伸烷基(n^A=2)、碳數1~60之直鏈狀或分支狀之可具有取代基之烷基三基(n^A=3)、碳數1~60之直鏈狀或分支狀之可具有取代基之烷基四基(n^A=4)、碳數6~60之n^A價之可具有取代基之芳香族烴環及碳數3~60之n^A價之可具有取代基之脂環式烴環。

【0059】作為碳數1~60之直鏈狀或分支狀之烷基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，可列舉較佳的烷基亦又於(1-1-1a.R^{X1})中，作為較佳的烷基所示例之烷基。烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基。

【0060】作為碳數1~60之直鏈狀或分支狀之伸烷基，可列舉從作為前述碳數1~60之直鏈狀或分支狀之烷基所示例之烷基去除一個之氫原子之基。伸烷基可具有取代基，作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基。

【0061】作為作碳數1~60之直鏈狀或分支狀烷基三基，可列舉從作為前述碳數1~60之直鏈狀或分支狀之烷基所示例之烷基去除二個之氫原子之基。烷基三基可具有取代基，作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基。

【0062】作為碳數1~60之直鏈狀或分支狀烷基四基，可列舉從前述碳數1~60之直鏈狀或分支狀之烷基所示例之烷基去除三個之氫原子之基。烷基四基可具有取代基，作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基。

【0063】作為芳香族烴環，可列舉單環式芳香族烴環、縮合環式芳香族烴環，及複數之芳香族環直接鍵結或介隔連結基鍵結之環(環式集合環)。

【0064】前述芳香族烴環可包含雜原子(例如，氧原子、氮原子，及硫原子)，亦可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵。

【0065】作為單環式芳香族烴環，例如可列舉苯環及包含雜原子之五員環或六員環之芳香族雜環。作為包含雜原子之五員環或六員環之芳香族雜環，例如可列舉噻吩環、吡啶環、呋喃環、噻唑環、噁唑環、吡唑環、吡嗪環、嘧啶環、吡咯環、咪唑環、噁嗪環、異噻唑環，及異噁唑環。即使於此等之單環式芳香族烴環之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以苯環為較佳。此等之單環式芳香族烴環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於單環式芳香族烴環取代之取代位置亦又不特別限定。

【0066】作為單環式芳香族烴環，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以苯環為較佳。當苯環為具有取代基之時，以於苯環之4位中具有取代基為較佳。

【0067】更詳細而言，作為具有取代基之單環式芳香族烴環，當n^A為1之時，可例舉例如(i)烴基苯基、(ii)單烷基苯基、(iii)二烷基苯基、(iv)三烷基苯基，及(v)環己基苯基。

【0068】作為(i)羥基苯基，例如可列舉

(i-a)單羥基苯基(例如，2-羥基苯基、3-羥基苯基，及4-羥基苯基)；

(i-b)二羥基苯基(例如，2,3-二羥基苯基、2,4-二羥基苯基、2,5-二羥基苯基、2,6-二羥基苯基、3,4-二羥基苯基、3,5-二羥基苯基)；

(i-c)三羥基苯基(例如，2,3,4-三羥基苯基、2,3,5-三羥基苯基、2,3,6-三羥基苯基、2,4,5-三羥基苯基、2,4,6-三羥基苯基)。

【0069】作為(ii)單烷基苯基，例如可列舉2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙苯基、3-乙苯基、4-乙苯基、2-丙基苯基、3-丙基苯基、4-丙基苯基、2-異丙基苯基、3-異丙基苯基、4-異丙基苯基、2-丁基苯基、3-丁基苯基，及4-丁基苯基。

【0070】作為(iii)二烷基苯基，例如可列舉(iii-a)2,3-二烷基苯基(例如，2,3-二甲基苯基、2,3-二乙苯基、2,3-二丙基苯基、2,3-二異丙基苯基、2-乙基-3-甲基苯基，及3-乙基-2-甲基苯基)；

(iii-b)2,4-二烷基苯基(例如，2,4-二甲基苯基、2,4-二乙苯基、2,4-二丙基苯基、2,4-二異丙基苯基、2-乙基-4-甲基苯基，及4-乙基-2-甲基苯基)；(iii-c)2,5-二烷基苯基(例如，2,5-二甲基苯基、2,5-二乙苯基、2,5-二丙基苯基、2,5-二異丙基苯基、2-乙基-5-甲基苯基，及5-乙基-2-甲基苯基)；

(iii-d)2,6-二烷基苯基(例如，2,6-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二丙基苯基、2,6-二異丙基苯基、2-乙基-6-甲基苯基，及6-乙基-2-甲基苯基)；

(iii-e)3,4-二烷基苯基(例如，3,4-二甲基苯基、3,4-二乙基苯基、3,4-二丙基苯基、3,4-二異丙基苯基、3-乙基-4-甲基苯基，及4-乙基-3-甲基苯基)；

(iii-f)3,5-二烷基苯基(例如，3,5-二甲基苯基、3,5-二乙基苯基、3,5-二丙基苯基、3,5-二異丙基苯基、3-乙基-5-甲基苯基，及5-乙基-3-甲基苯基)。

(iv)作為三烷基苯基，例如可列舉

(iv-a)三甲基苯基(例如，2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基，及3,4,5-三甲基苯基)；

(iv-b)乙基二甲基苯基(例如，前述三甲基苯基之一個之甲基被取代為一個之乙基之基)；

(iv-c)二乙基甲基苯基(例如，前述三甲基苯基之二個之甲基各自被取代為乙基之基)；

(iv-d)三乙基(例如，前述三甲基苯基之三個之甲基各自被取代為乙基之基)。

(v)作為環烷基苯基，可例舉例如2-環己基苯基、3-環己基苯基、4-環己基苯基等之環己基苯基。

【0071】 作為具有取代基之單環式芳香族烴環，例如可列舉當 n^A 為 2 之時，從藉由 (i) 經基苯基所示例之經基苯基之苯基去除一個之氫原子之經基伸苯基、從藉由 (ii) 單

烷基苯基所示例之單烷基苯基之苯基去除一個之氫原子之單烷基伸苯基、從藉由(iii)二烷基苯基所示例之二烷基苯基之苯基去除一個之氫原子之二烷基伸苯基、從藉由(iv)三烷基苯基所示例之三烷基苯基之苯基去除一個之氫原子之二(三烷基伸苯基)，及從藉由(v)環己基苯基所示例之環己基苯基去除一個之氫原子之環己基伸苯基。

【0072】作為具有取代基之單環式芳香族烴環，例如可列舉當 n^A 為3之時，從藉由(i)羥基苯基所示例之羥基苯基之苯基去除二個之氫原子之羥基苯基三基、從藉由(ii)單烷基苯基所示例之單烷基苯基之苯基去除二個之氫原子之單烷基苯基三基、從藉由(iii)二烷基苯基所示例之二烷基苯基之苯基去除二個之氫原子之二烷基苯基三基、從藉由(iv)三烷基苯基所示例之三烷基苯基之苯基去除二個之氫原子之二(三烷基苯基三基)，及從藉由(v)環己基苯基所示例之環己基苯基去除二個之氫原子之環己基苯基三基。

【0073】作為具有取代基之單環式芳香族烴環，例如可列舉當 n^A 為4之時，從藉由(i)羥基苯基所示例之羥基苯基之苯基去除三個之氫原子之羥基苯基四基、從藉由(ii)單烷基苯基所示例之單烷基苯基之苯基去除三個之氫原子之單烷基苯基四基、從藉由(iii)二烷基苯基所示例之二烷基苯基之苯基去除三個之氫原子之二烷基苯基四基、從藉由(iv)三烷基苯基所示例之三烷基苯基之苯基去除三個之氫原子之二(三烷基苯基四基)，及從藉由(v)環己基苯基所示例之環己基苯基去除三個之氫原子之環己基苯基四基。

【0074】作為縮合環式芳香族烴環，可例舉例如縮合雙環式芳香族烴環(例如，萘環及茛環)、縮合三環式芳香族烴環(例如，蔥環及菲環)、縮合四環式芳香族烴環(例如，稠四苯環及芘環)、具有乙烷合萘骨架之環(例如，乙烷合萘環及1-乙烷合萘酮環)、具有芴骨架之環(例如，芴環、2,3-苯并芴環等之苯并芴環、2,3:6,7-二苯并芴環等之二苯并芴環)。

【0075】此等之縮合環式芳香族烴環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a.R^{X1})中，烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於縮合環式芳香族烴環取代之取代位置亦又不特別限定。

【0076】作為複數之芳香族環為直接鍵結之環(聯芳烴環)，例如可列舉2個之苯環為直接鍵結之環(聯苯環)、2個之萘環為直接鍵結之環(聯萘環)，及苯環及萘環為直接鍵結之環(聯奈苯基環)。

【0077】前述聯芳烴環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於聯芳烴環取代之取代位置亦又不特別限定。

【0078】作為複數之芳香族烴環為介隔連結基鍵結之環(介隔連結基鍵結之環式集合環)，例如可列舉式R^{b1}-L^a-

R^{b2} 所表示之環(式中， R^{b1} 及 R^{b2} 表示苯環及萘環之任一種， L^a 表示連結基)。於上述式中，作為 L^a 例如可列舉包含氧原子之基(例如，醚基(-O-)、羰基(-CO-)，及氧羰基(-OCO-))；包含硫原子之基(例如，硫基(-S-))、伸烷基(例如，亞甲基、伸乙基等之直鏈狀或是分支狀之伸烷基，及亞環己基等之環伸烷基)，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以包含氧原子之基為較佳，以醚基為更佳。

【0079】介隔此等之連結基鍵結之環式集合環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於前述介隔連結基鍵結之環式集合環中進行取代之取代位置亦又不特別限定。

【0080】作為脂環式烴環例如可列舉單環式脂肪族烴環及多環式脂肪族烴環。

【0081】作為單環式脂肪族烴環例如可列舉環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環等之環烷烴環。單環式脂肪族烴環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於單環式脂肪族烴環取代之取代位置亦又不特別限定。

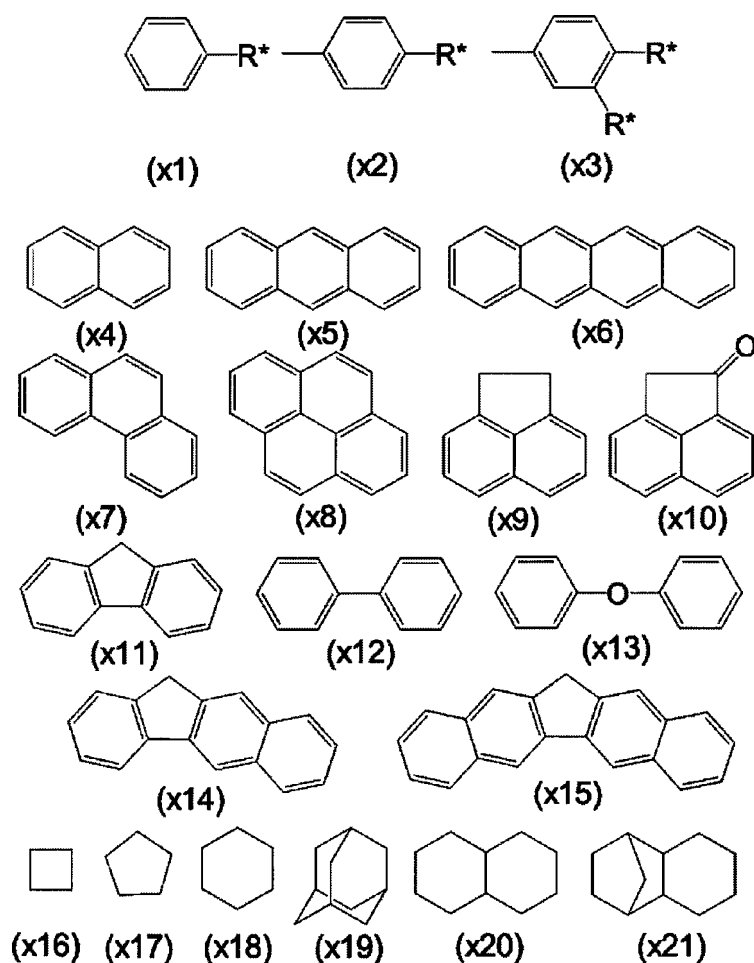
【0082】作為多環式脂肪族烴環，例如可列舉十氫萘

環、金剛烷環、雙環戊烷環、降莖烷環、三環癸烷，及於此等之環中具有至少一個之雙鍵之環(例如，二環戊二烯等)。多環式脂肪族烴環可具有取代基。作為取代基，可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基之取代基所示例之取代基及於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。取代基之數量並不特別限定，可為一個，亦可為複數。取代基於多環式脂肪族烴環取代之取代位置亦又不特別限制。

【0083】 作為代表性的R^{X2}，可列舉從以下表示之環(x1)~(x21)去除一個之氫原子者。下述式(x1)，(x2)，(x3)中，R*表示氫原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、環己基，及羥基之任一種。

【0084】

[化26]

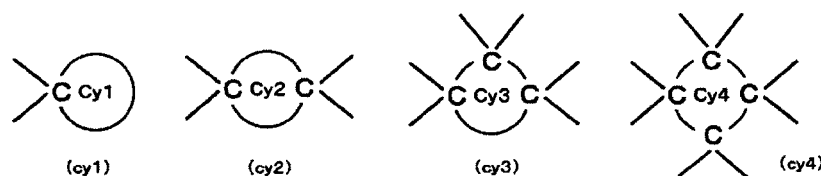


【0085】作為於式(0a)中，代表性的 R^{X1} ， R^{X2} ，及 n^A 之組合， R^{X1} 為氫原子、甲基，及苯基之任一種， R^{X2} 為基(x1)~(x21)之任一種， n^A 可示例為1之組合。

【0086】又，當 $n^A=1$ 之時， $2n^A$ 價基可以下述式(Cy1)所表示之基；當 $n^A=2$ 之時， $2n^A$ 價基可以下述式(Cy2)所表示之基；當 $n^A=3$ 之時， $2n^A$ 價基可以下述式(Cy3)所表示之基，亦表示碳數3~70之環烷烴四基；當 $n^A=3$ 之時、當 $n^A=4$ 之時， $2n^A$ 價基可以下述式(Cy4)所表示之基。

【0087】

[化27]



【 0088 】 上述式 (cy1) ， (cy2) ， (cy3) ， 及 (cy4) 中 ， cy1 係從作為 R^{x2} 所示例之環狀之烷基或芳基去除一個之氫原子之 2 價基 ， cy2 係從作為 R^{x2} 所示例之環狀之烷基或芳基去除三個氫原子之 4 價基 ， cy3 係從作為 R^{x2} 所示例之環狀之烷基或芳基去除一個之氫原子之 6 價基 ， cy4 係從作為 R^{x2} 所示例之環狀之烷基或芳基去除一個之氫原子之 8 價基 。

【 0089 】 更詳細而言 ， 作為式 (cy1)~(cy4) 所表示之基 ， 從 (x9) ， (x10) ， (x11) ， 及 (x14)~(x21) 去除 $2n^A$ ($n^A=1,2,3,4$) 個之氫原子 。

(2. R^{1A})

式 (0) 中 ， R^{1A} 各自獨立表示可具有取代基之碳數 1~30 之烷基 、 可具有取代基之碳數 6~30 之芳基 、 可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基 、 可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基 、 可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基 、 可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基 、 鹵素原子 (例如 ， 氟原子 、 氯原子 ， 及 溴原子) 、 硝基 、 可具有取代基之碳數 0~30 之胺基 、 羧基 、 硫醇基 ， 及 羥基任一種 。 當 R^{1A} 為前述烷基 、 前述芳基 、 前述交聯基 、 及 前述烷氧基之任一種

之時，包含選自由醚鍵、酮鍵，及酯鍵所成之群中之至少一種。但是， R^{1A} 之至少一個表示可具有取代基之碳數4~30之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數4~30之馬來醯亞胺基。

【0090】作為可具有取代基之碳數1~30之烷基，例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。此等之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等之碳數1~6之直鏈狀或是分支狀之烷基為較佳，以碳數1~3之直鏈狀或是分支狀之烷基為更佳，以甲基或乙基為進一步較佳。又，當此等之烷基為具有取代基之時，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，作為取代基，以鹵素原子(氟原子、氯原子，及溴原子)為較佳。作為經鹵素原子取代之烷基，以三氟甲基、三氯甲基、四氟乙基等之碳數1~6之鹵烷基為較佳。

【0091】作為可具有取代基之碳數6~30之芳基，例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。此等之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以苯基及萘基(1-萘基及2-萘基)為較佳，以苯基為更佳。又，當此等之芳基為具有取代基之時，作為取代基，以胺基為較佳，對胺基之芳基(特別是苯基)之取代位置，以2位或4位為較佳。

【0092】作為可具有取代基之碳數2~30之交聯基，例如可列舉藉由特定條件(例如，酸或鹼觸媒存在條件、加

熱條件、提供自由基反應之條件、可見光線或不可見光線(例如，紫外線照、紅外線等)照射條件等)，可與其他化合物生成新的鍵之基，例如，烯丙基、(甲基)丙烯醯基、乙烯基、環氧基、烷氧基甲基，及氰酸基。

【0093】作為可具有取代基之碳數1~30之烷氧基，例如可列舉於以 $-O-R^{a1}$ 所表示之基(式中， R^{a1} 表示於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基)。此等之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、叔丁氧基等之碳數1~6之直鏈狀或是分支狀之烷氧基為較佳，以碳數1~3之直鏈狀或是分支狀之烷氧基為更佳，以甲氧基或乙氧基為進一步較佳。

【0094】作為可具有取代基之碳數0~30之胺基，例如可列舉以 $(R^4)_2N-$ 所表示之基(式中， R^4 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基，及可具有取代基之碳數2~30之交聯基之任一種)，當 R^4 為前述烷基、前述芳基，及前述交聯基之任一種之時，可包含選自由醚鍵、酮鍵，及酯鍵所組成之群中至少一種之鍵。作為碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基，可示例於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基，可示例例如於(1-1-1a. R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。作為可具有取代基之碳數2~30之交聯基，可示例例如於(2. R^{1A})中，作為交聯基所示例之交聯

基。

【0095】由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，作為前述式 $(R^4)_2N$ -所表示之基為胺基；一方之 R^4 為氫原子，另一方之 R^4 為烷基(例如，甲基、乙基、正丙基、正丁基等之碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基)或烷基羰基(例如，甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基，及正丁基羰基等之碳數2~5之直鏈狀或分支狀之烷基羰基)之一取代胺基；以2個之 R^4 為烷基(例如，甲基、乙基、正丙基，及正丁基等之碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基)或烷基羰基(例如，甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基，及正丁基羰基等之碳數2~5之直鏈狀或分支狀之烷基羰基)之二取代胺基為較佳，以胺基；一方之 R^4 為氫原子，另一方之 R^4 為甲基或甲基羰基之一取代胺基；以2個之 R^4 為甲基或甲基羰基之二取代胺基為更佳。

【0096】 R^{1A} 之至少1個表示可具有取代基之碳數4~30之馬來醯胺酸基及可具有取代基之碳數4~30之馬來醯亞胺基之任一種之基。前述基之數量若為1個以上則不特別限定，但由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以1~3為較佳，以1或2為更佳。當前述基為複數之時，例如，相互之基係可於同一之芳香族環進行取代，亦可於相異之芳香族環進行取代。

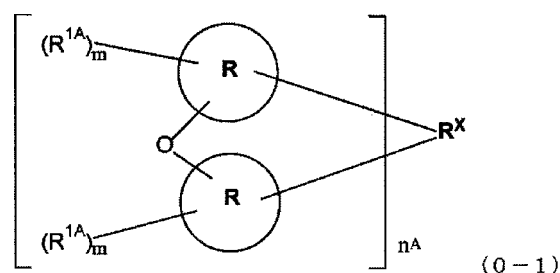
(3.X)

式(0)中，X表示氧原子或硫原子，X可不存在，但就

結構體形成能力更進一步優異之觀點而言，以氧原子或硫原子為較佳，以氧原子為更佳。一方面，就溶劑溶解性之觀點而言，X不存在更佳。尚，X為表示氧原子之以式(0)所表示之化合物係以下述式(0-1)所表示。

【0097】

[化28]



【0098】(上述式(0-1)中， R^X 、 R^{1A} 、 R 、 m ，及 n^A 係與前述同義)

(4.m)

m 各自獨立地為0~9之整數。但是， m 之至少1個為1~9之整數。由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看， m 以1~5之整數為較佳，以1~3之整數為更佳，以1或2之整數為進一步較佳。

(5. n^A)

由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看， n^A 為1~4之整數，較佳為1或2之整數，更佳為1。

(6.R)

R各自獨立地表示苯環、萘環，及蔥環之任一種。於上述式(0)中，當R為苯環之時，表示苯環中取代1或複數之 R^{1A} ，對於各 R^{1A} 之苯環之取代位置並不特別限定，對於X之苯環之鍵結位置亦又不特別限定。於上述式(0)中，當R為萘環之時，表示萘環中取代1或複數之 R^{1A} ，對於各 R^{1A} 之萘環之取代位置並不特別限定，X之萘環之鍵結位置亦又不特別限定。上述式(0)中，當R為蔥環之時，表示蔥環中取代1或複數之 R^{1A} ，對於各 R^{1A} 之蔥環取代位置並不特別限定，對於X之蔥環之鍵結位置亦又不特別限定。由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，R以苯環或萘環為較佳，更佳為苯環。

【0099】如前述，上述式(0)所表示之化合物具有高的芳香族密度及低的結晶性，且具有優異之結構體形成能力(例如，膜形成能力)、耐熱性及溶解性。

【0100】因此，本實施形態之化合物可有用地用於作為高耐熱性熱硬化性樹脂及其硬化物。高耐熱性熱硬化性樹脂及其硬化物可有用地用於作為電絕緣材料、阻焊劑用樹脂、半導體用密封樹脂、印刷配線板用接著劑、電氣設備、電子設備、產業設備等所搭載之電氣用積層板、電氣設備、電子設備、產業設備等所搭載之預浸體之矩陣樹脂、增層積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之密封用樹脂、塗料、各種塗佈劑、接著劑、半導體用之塗佈劑、半導體微影用之阻劑用樹脂、下層膜形成用樹

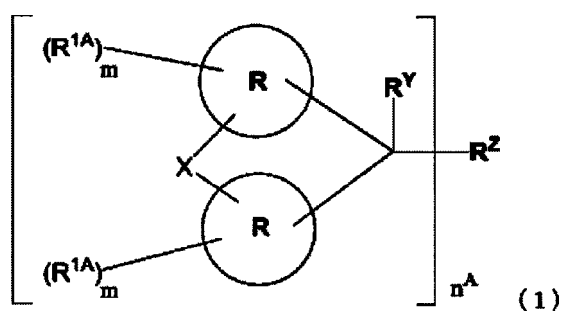
脂，及添加劑。機能性樹脂及機能性硬化物使用於此等之材料之時，以薄膜狀、薄片狀之形態使用。又，機能性樹脂及機能性硬化物係可有用地使用於塑膠透鏡(稜鏡透鏡、雙凸透鏡、微透鏡、菲涅耳透鏡、視角控制透鏡、對比提升透鏡等)、相位差薄膜、電磁波屏蔽用薄膜、稜鏡、光纖、可撓性印刷配線用阻焊劑、抗蝕劑、多層印刷配線板用層間絕緣膜、感光性光波導等之零件等中。

[式(1)所表示之化合物]

就對於有機溶劑之溶解性更進一步提升之觀點而言，式(0)所表示之化合物，以下述式(1)所表示之化合物為較佳。

【0101】

[化29]

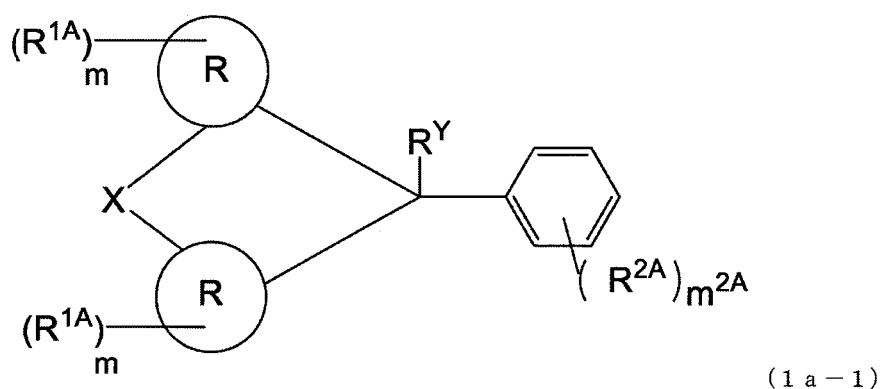


【0102】上述式(1)中， R^Y 為氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基，及可具有取代基之碳數6~30之芳基之任一種， R^Z 為碳數1~60之 n^A 價基或單鍵， R^Y 及 R^Z 之碳數之合計為69以下， X 、 R 、 n^A 、 R^{1A} ，及 m 係與前述同義。

【0103】就溶解性及耐熱性進一步提升之觀點而言，前述式(1)所表示之化合物，以下述式(1a-1)所表示之化合物為較佳，以下述式(1b-1)所表示之化合物為更佳。

【0104】

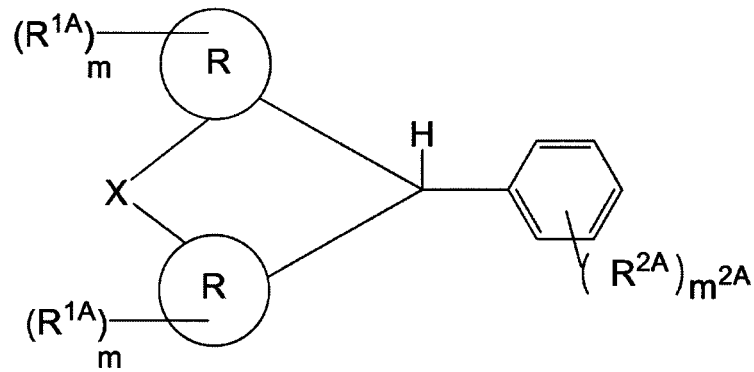
[化30]



【0105】上述式(1a-1)中，X、R、 R^{1A} 、m，及 R^Y 係與前述同義， R^{2A} 表示氫原子或可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。又， m^{2A} 表示1~5之整數。

【0106】

[化31]



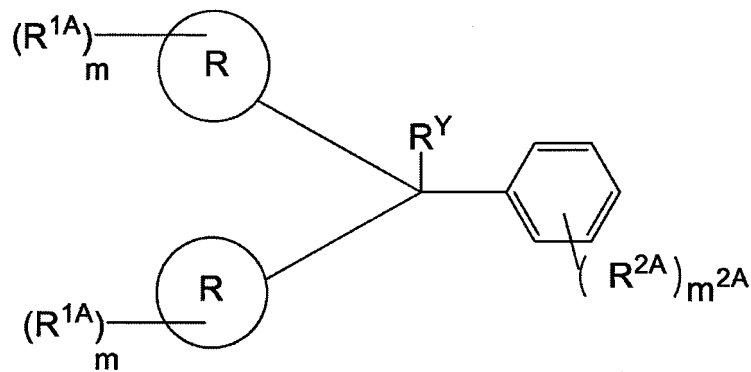
(1b-1)

【0107】上述式(1b-1)中，X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m，及 m^{2A} 係與前述同義。

【0108】就溶解性進一步提升之觀點而言，前述式(1)所表示之化合物，以下述式(1a-2)所表示之化合物為較佳，以下述式(1b-2)所表示之化合物為更佳。

【0109】

[化32]



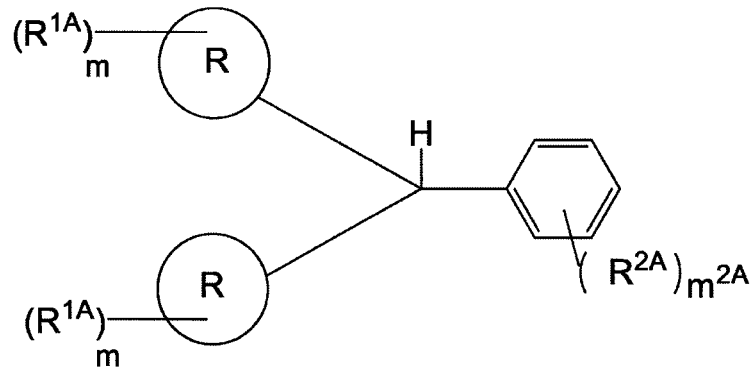
(1a-2)

【0110】上述式(1a-2)中，R、 R^{1A} 、m、及 R^Y 係與前述同義， R^{2A} 表示氫原子或可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基，及鹵素

原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。又， m^{2A} 表示1~5之整數。

【0111】

[化33]



(1b-2)

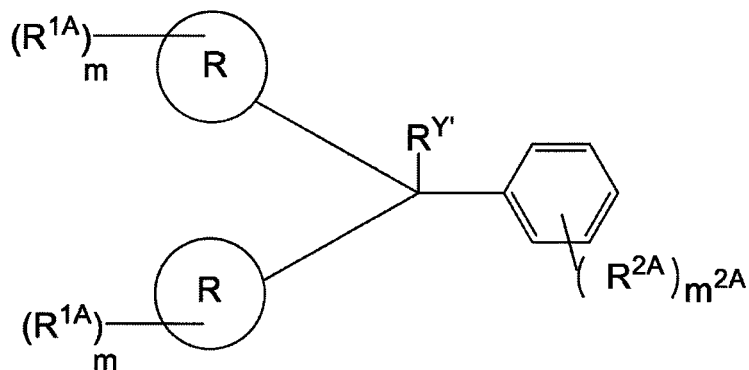
【0112】上述式(1b-2)中，X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 m ，及 m^{2A} 係與前述同義。

[式(1a-2)所表示之化合物]

就溶解性進一步提升之觀點而言，前述式(1a-2)所表示之化合物，以下述式(1a-3)所表示之化合物為較佳。

【0113】

[化34]



(1a-3)

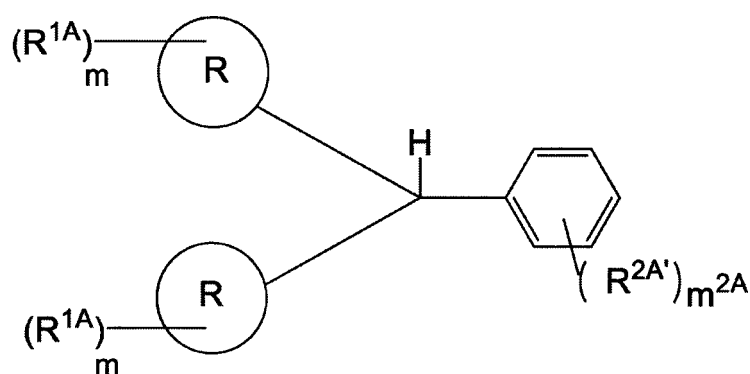
【0114】上述式(1a-3)中， R 、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 m ，及 m^{2A} 係與前述同義， R^Y 表示從 R^Y 去除氫原子者。

[式(1b-2)所表示之化合物]

就膜形成時之流動性進一步提升之觀點而言，前述式(1b-2)所表示之化合物，以下述式(1b-3)所表示之化合物為較佳。

【0115】

[化35]



(1b-3)

【0116】上述式(1b-3)中， R 、 R^{1A} 、 m ，及 m^{2A} 係與前述同義， $R^{2A'}$ 表示可具有取代基之碳數5以上之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基。

(1.R^Y)

R^Y 表示氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基，及可具有取代基之碳數6~30之芳基之任一種。作為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基，例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，

作為烷基所示例之烷基，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，作為較佳之烷基，於(1-1-1a.R^{X1})中，作為較佳之烷基所示例之烷基。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基，例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，作為較佳之芳基係可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為較佳之芳基所示例之芳基。此等之中，R^Y以氫原子或可具有取代基之碳數6~30之芳基為較佳，以氫原子或苯基為更佳。

(2.R^Z)

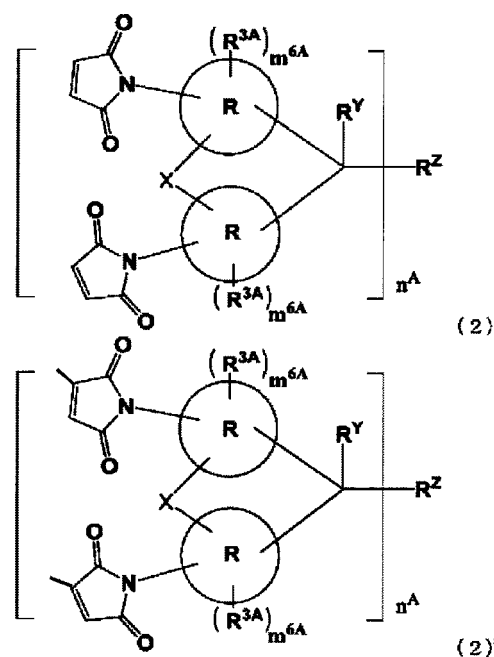
由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，R^Z以碳數1~60之n^A價基為較佳。作為碳數1~60之n^A價基係例如可列舉於(1-1-1b.R^{X2})中所示例之n^A價基，作為較佳之基係可列舉於(1-1-1b.R^{X2})中作為較佳之n^A價基所示例之n^A價基。

[式(2)或(2)'所表示之化合物((聚)醯亞胺化合物類)]

就膜形成能力更進一步提升之觀點而言，式(1)所表示之化合物以下述式(2)或(2)'所表示之化合物為較佳。

【0117】

[化36]



【0118】式(2)及(2)'中， R^{3A} 各自獨立地為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基，及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種， m^{6A} 各自獨立地為0~5之整數， R^Y 、 R^Z 、 X 、 R ，及 n^A 係與前述同義。

(1. R^{3A})

R^{3A} 表示各自獨立為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。作為可具有取代基之碳數1~30

之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基係例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基係例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。作為可具有取代基之碳數2~30之交聯基係例如可列舉於(2.R^{1A})中，作為交聯基所示例之交聯基。作為可具有取代基之碳數1~30之烷氧基例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷氧基所示例之烷氧基。

【0119】此等之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以R^{3A}為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或分支狀之烷基及可具有取代基之碳數6~30之芳基為較佳。作為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或分支狀烷基係於[式(0)所表示之化合物]之(2.R^{1A})中，以作為可具有較佳之取代基的烷基所示例之烷基為較佳。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基係於(2.R^{1A})中，以作為可具有較佳之取代基的芳基所示例之芳基為較佳。

(2.m^{6A})

m^{6A}各自獨立地為0~5之整數，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以0~3之整數為較佳，以0~2之整數為更佳。

(3.X)

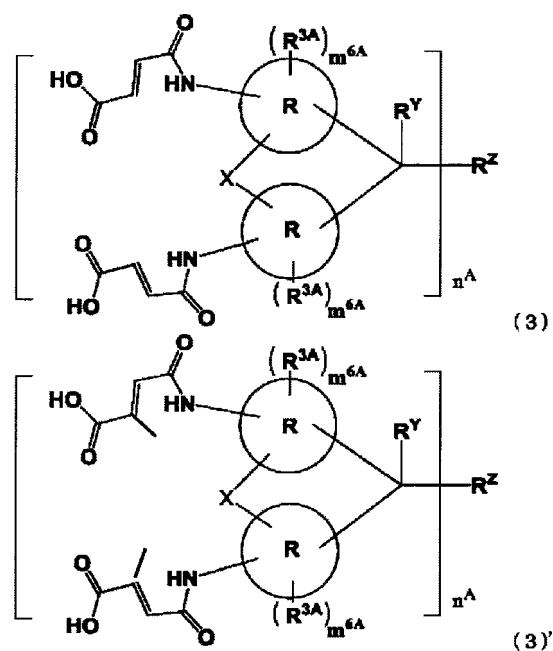
式(2)或(2)'所表示之化合物，X為氧原子或硫原子，X亦可為不存在。

[式(3)或(3)'所表示之化合物((聚)醯胺酸類)]

就膜形成能力更進一步提升之觀點而言，式(1)所表示之化合物，以下述(3)或(3)'所表示之化合物為較佳。

【0120】

[化37]



【0121】式(3)及(3)'中， R^{3A} 各自獨立地為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基，及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種， R^{4A} 各自獨立為氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基，及可具有取代基之碳數2~30之交聯基之任一種，當 R^{4A} 為前述烷基、前述芳基，及前述交聯基之任一種之時，可包含

選自由醚鍵、酮鍵、及酯鍵所成之群中之至少一種之鍵， m^{6A} 各自獨立為0~5之整數， R^Y 、 R^Z 、 X 、 R ，及 n^A 係與前述同義。

(1. R^{3A})

R^{3A} 表示自獨立地為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基，及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。作為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。作為可具有取代基之碳數2~30之交聯基係例如可列舉於(2. R^{1A})中，作為交聯基所示例之交聯基。作為可具有取代基之碳數1~30之烷氧基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷氧基所示例之烷氧基。

【0122】此等之中，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看， R^{3A} 以可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或分支狀之烷基及可具有取代基之碳數6~30之芳基為較佳。作為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或分支狀烷基係於[式(0)所表示之化合物]之(2. R^{1A})中，以作為可具有較佳之取代基之烷基所示例之烷基為較佳。作為可具有取代基之碳數6~30之芳基係於(2. R^{1A})中，以作為可具有較

佳之取代基之芳基所示例之芳基為較佳。

(2.m^{6A})

m^{6A}各自獨立為0~5之整數，由更有效且確實地達成本發明之作用效果之觀點來看，以0~3之整數為較佳，0~2之整數為更佳。

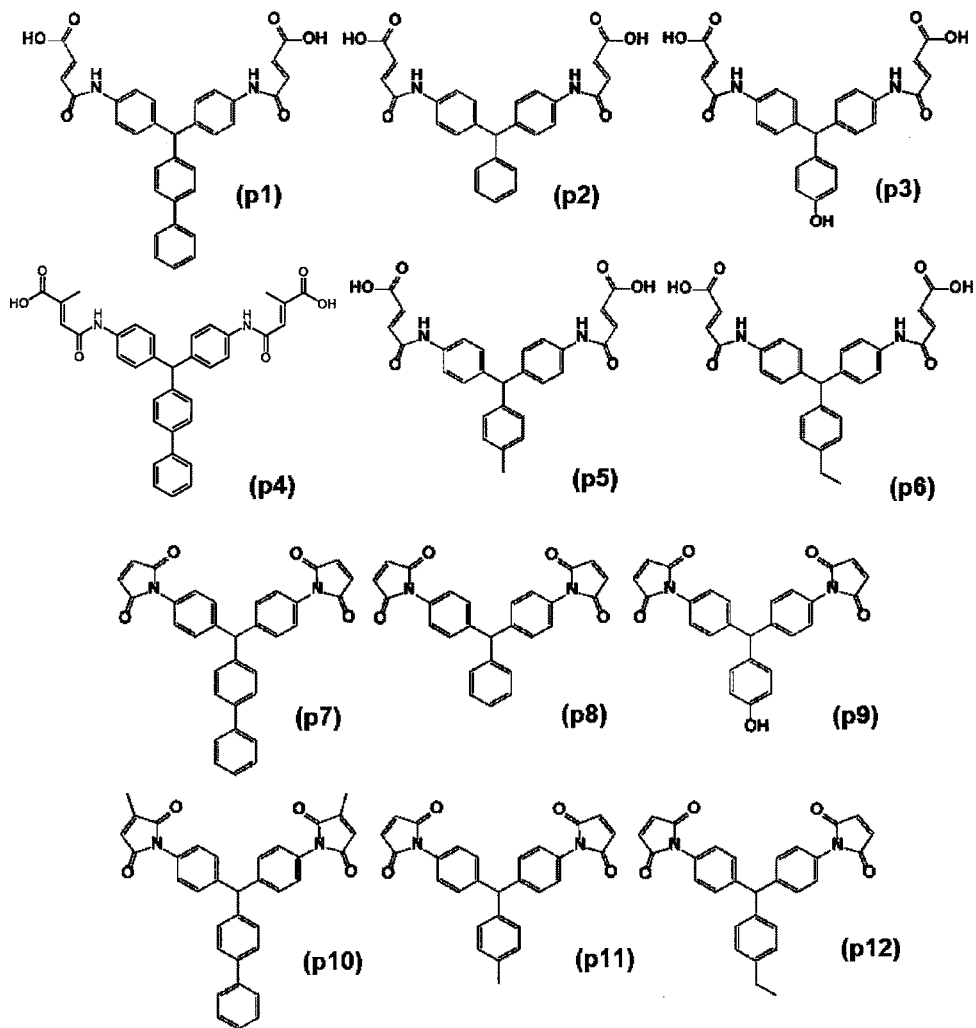
(3.X)

式(3)或(3)'所表示之化合物，X為氧原子或硫原子，X亦可為不存在。

【0123】 作為本實施形態之代表性的(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類係可列舉式(p1)~(p72)所表示之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類。

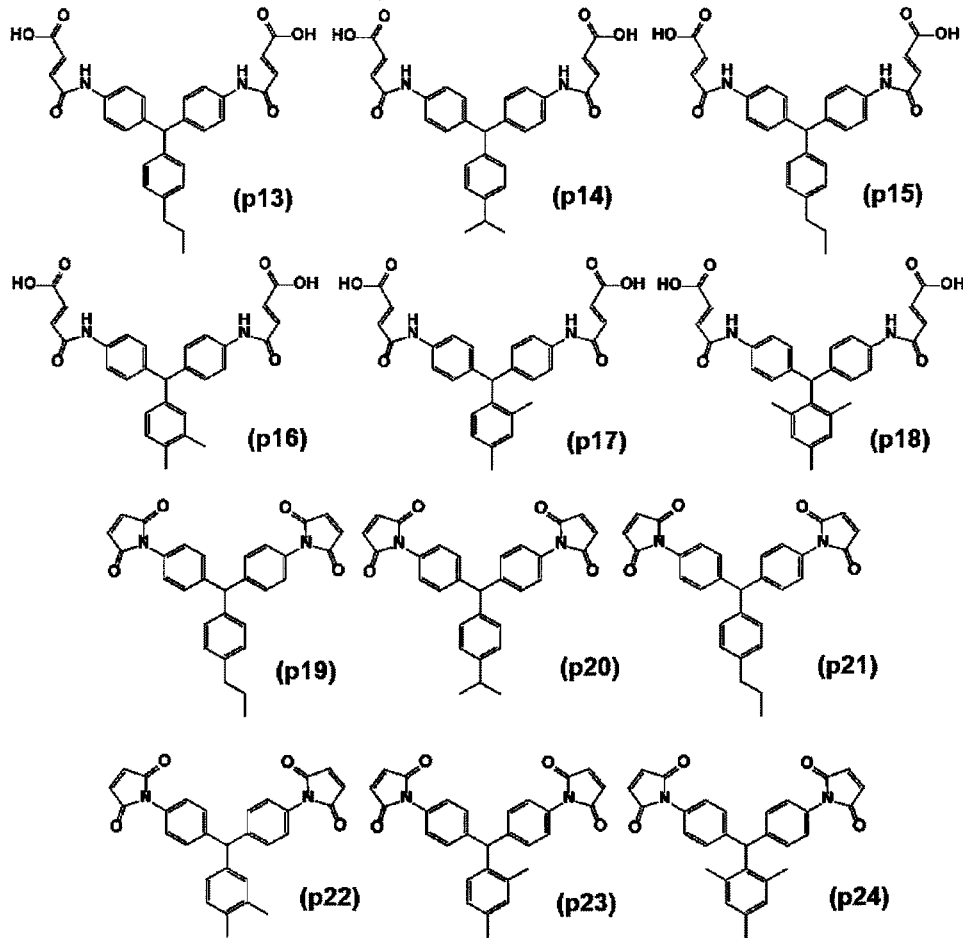
【0124】

[化38]



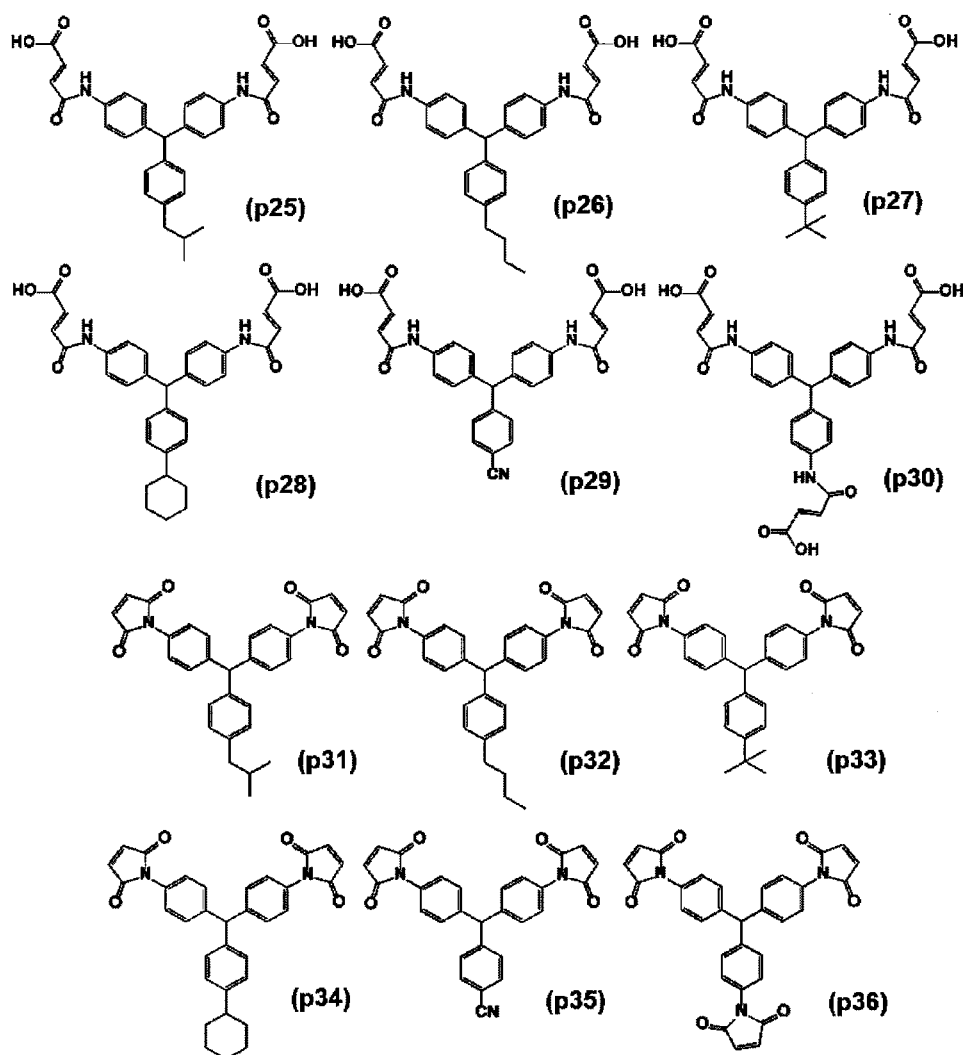
【 0125 】

[化39]



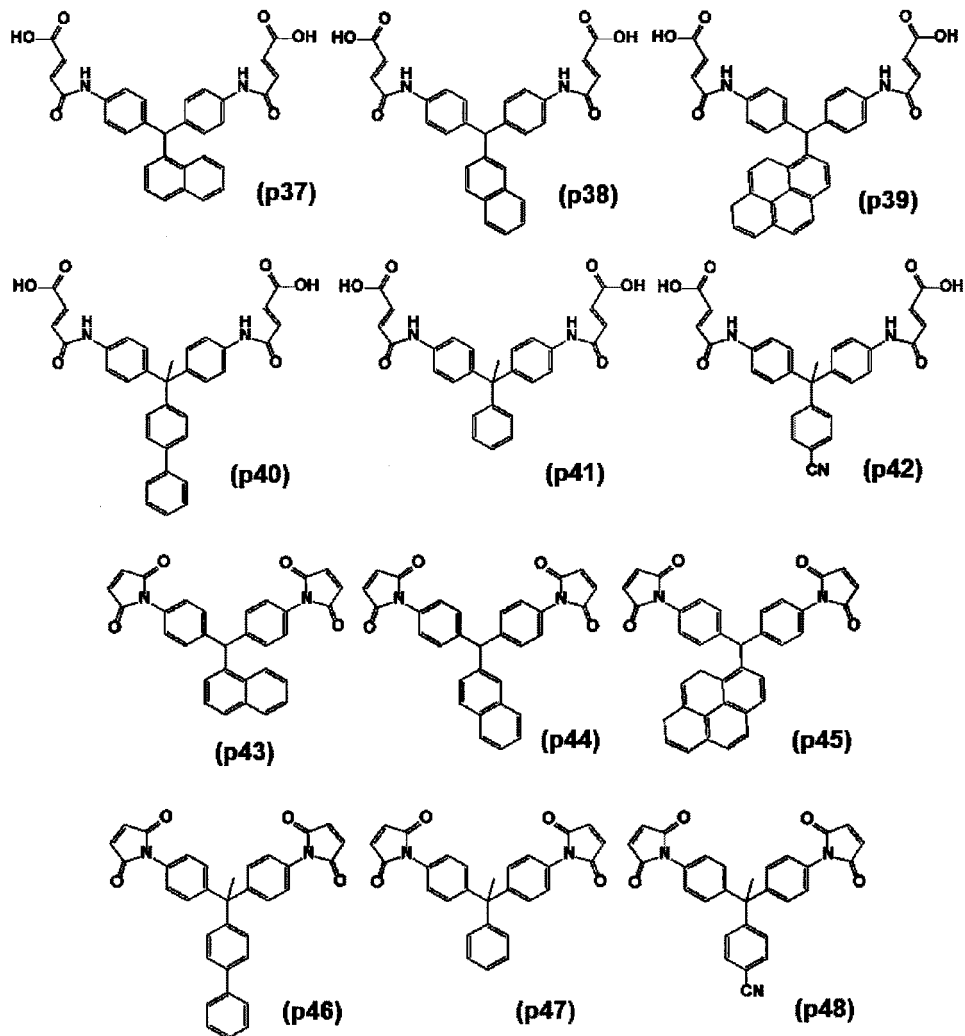
【 0126 】

[化40]



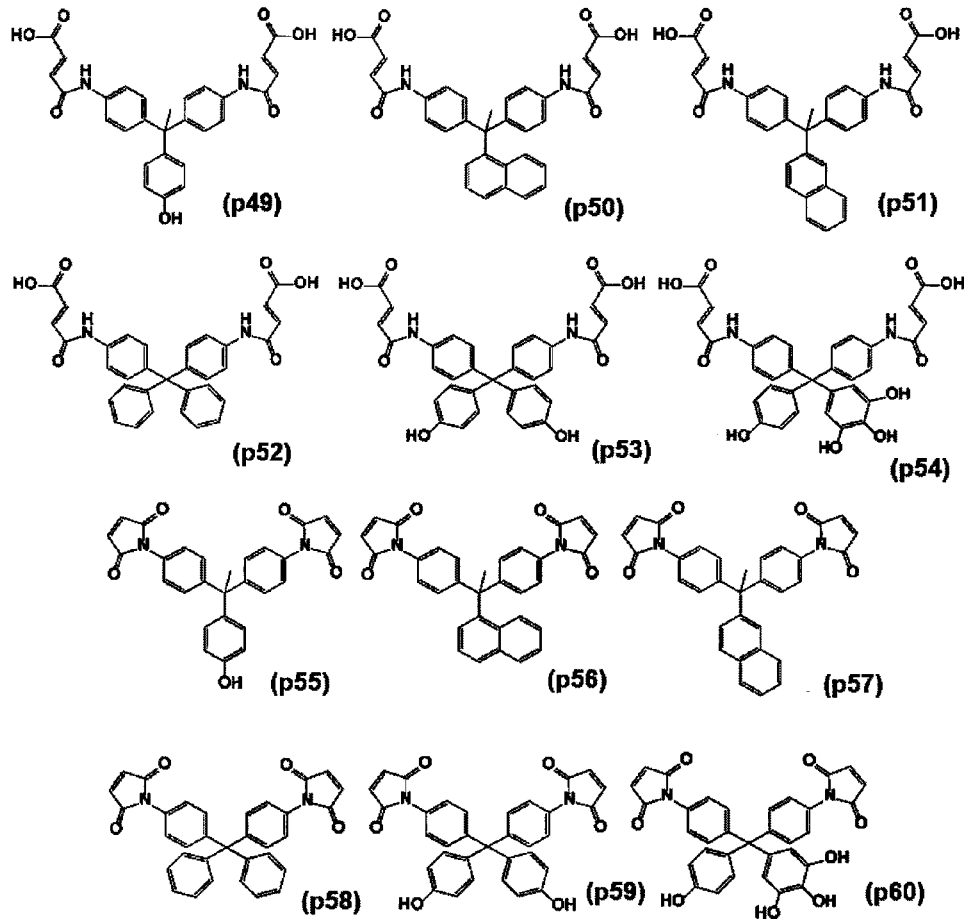
【 0127 】

[化41]



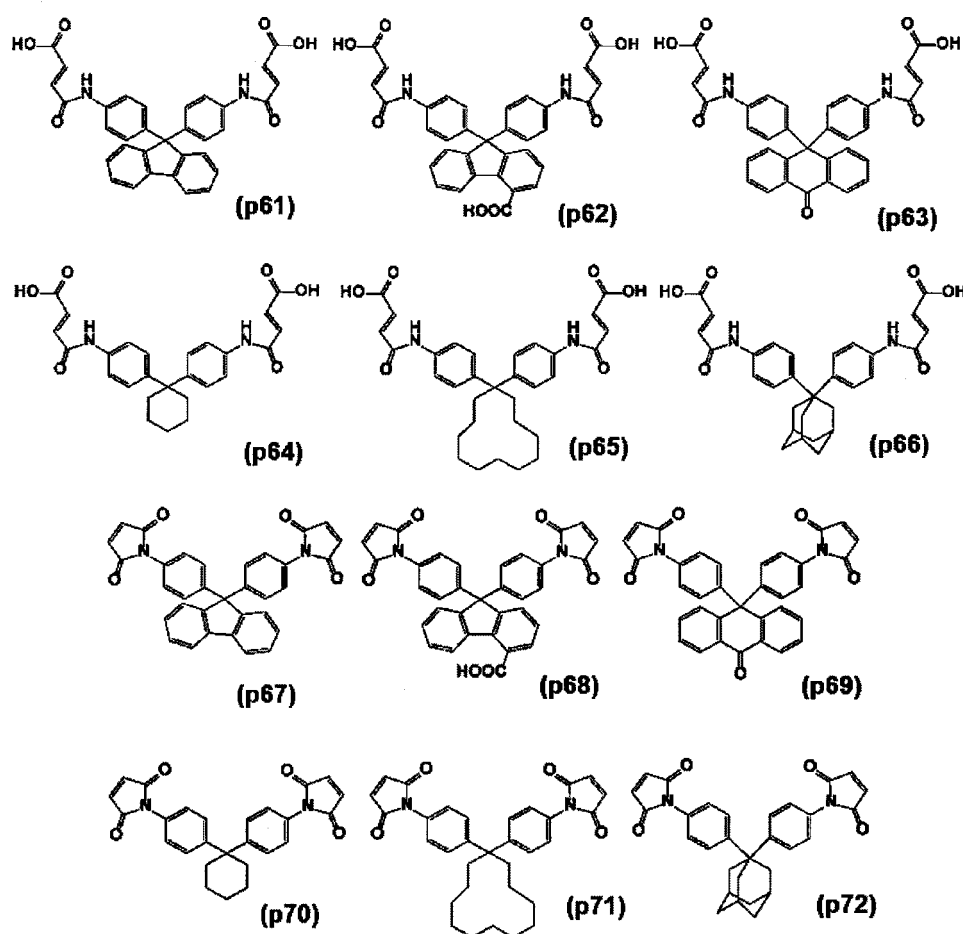
【 0128 】

[化42]



【 0129 】

[化43]

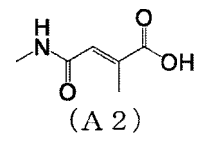
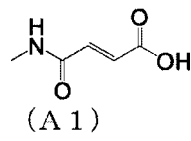


【0130】作為本實施形態之另外代表性的(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類係可列舉式(p73)~(p504)所表示之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類。

【0131】此處，式(p73)~式(p504)中， R^A 各自獨立表示氫原子、式(A1)、式(A2)、式(A3)、式(A4)之任一種， R^A 之至少一種為式(A1)、式(A2)、式(A3)、式(A4)之任一種。

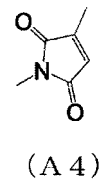
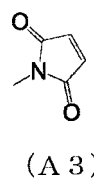
【0132】

[化44]



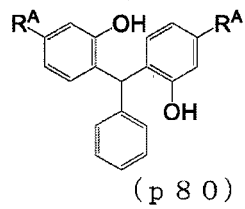
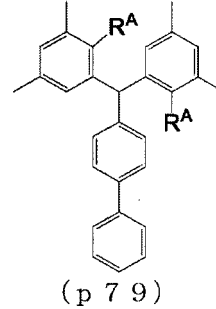
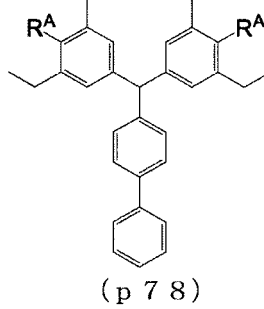
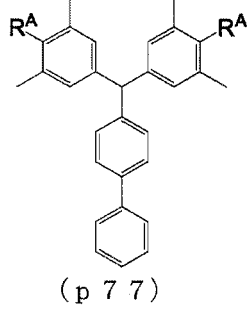
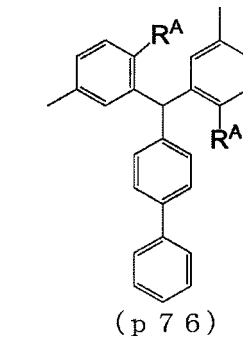
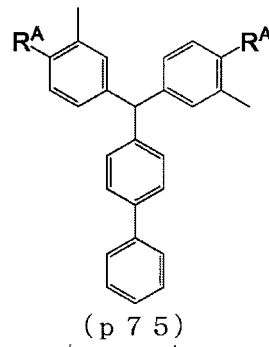
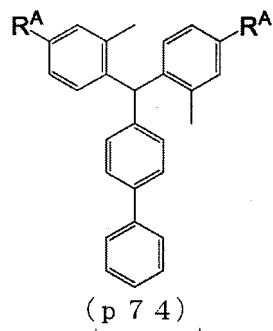
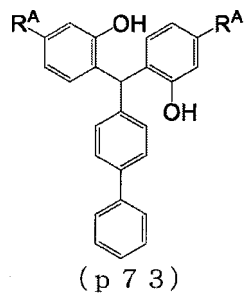
【 0133 】

[化45]



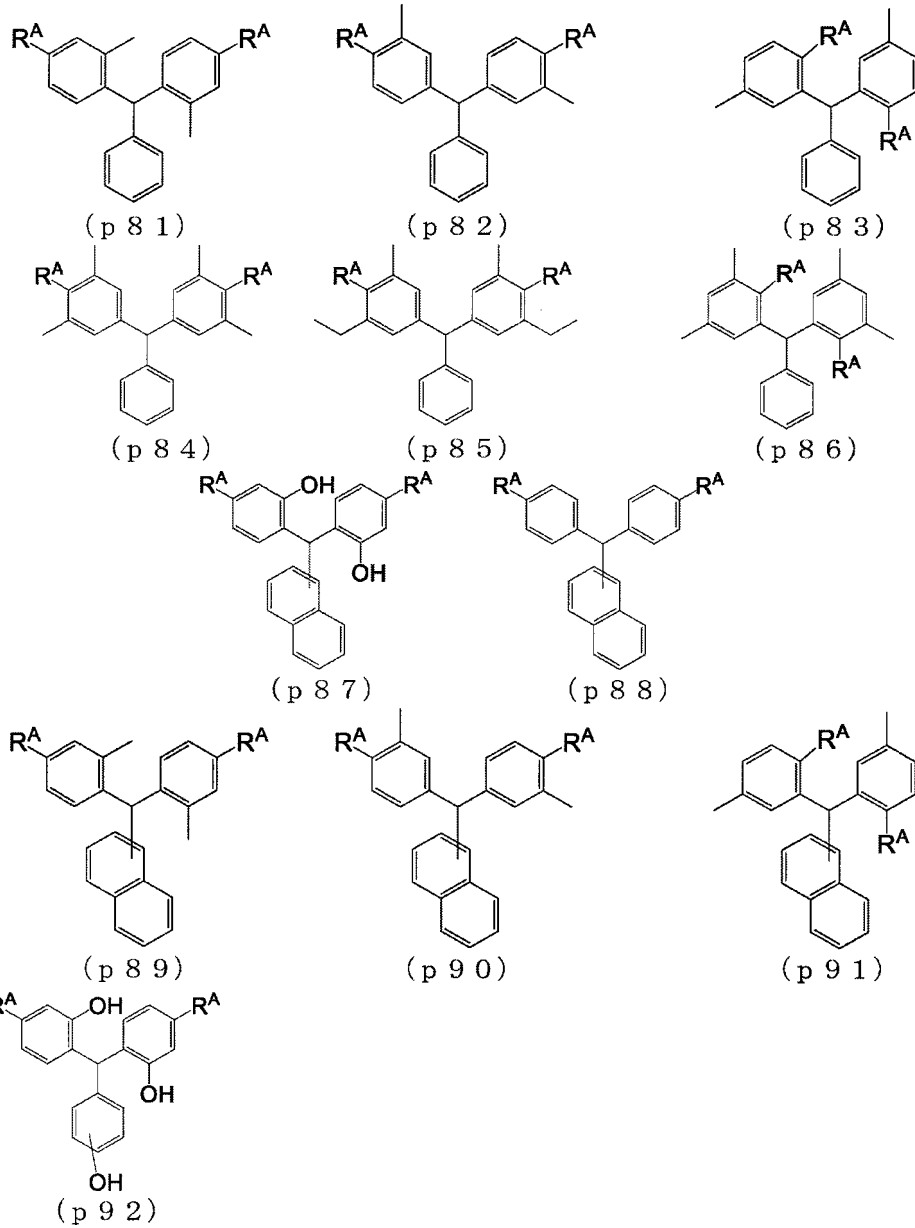
【 0134 】

[化46]



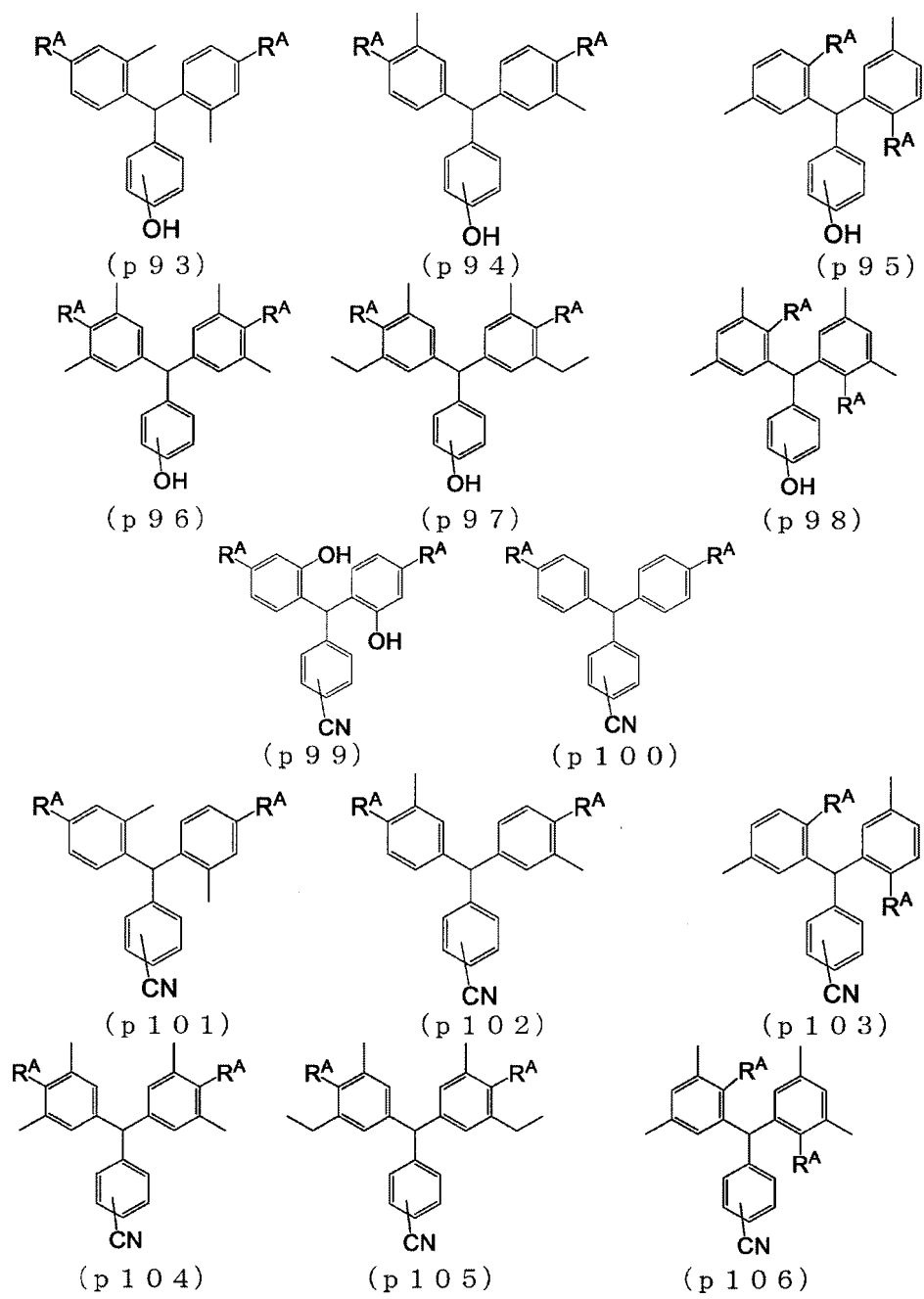
【 0135 】

[化47]



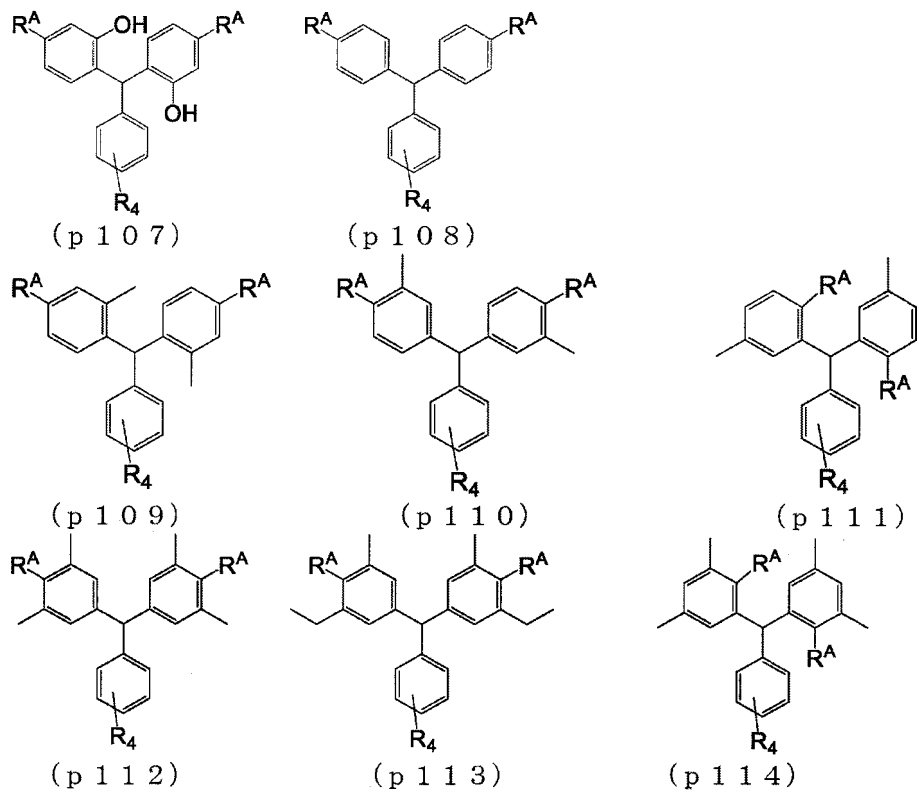
【 0136】

[化48]



【 0137 】

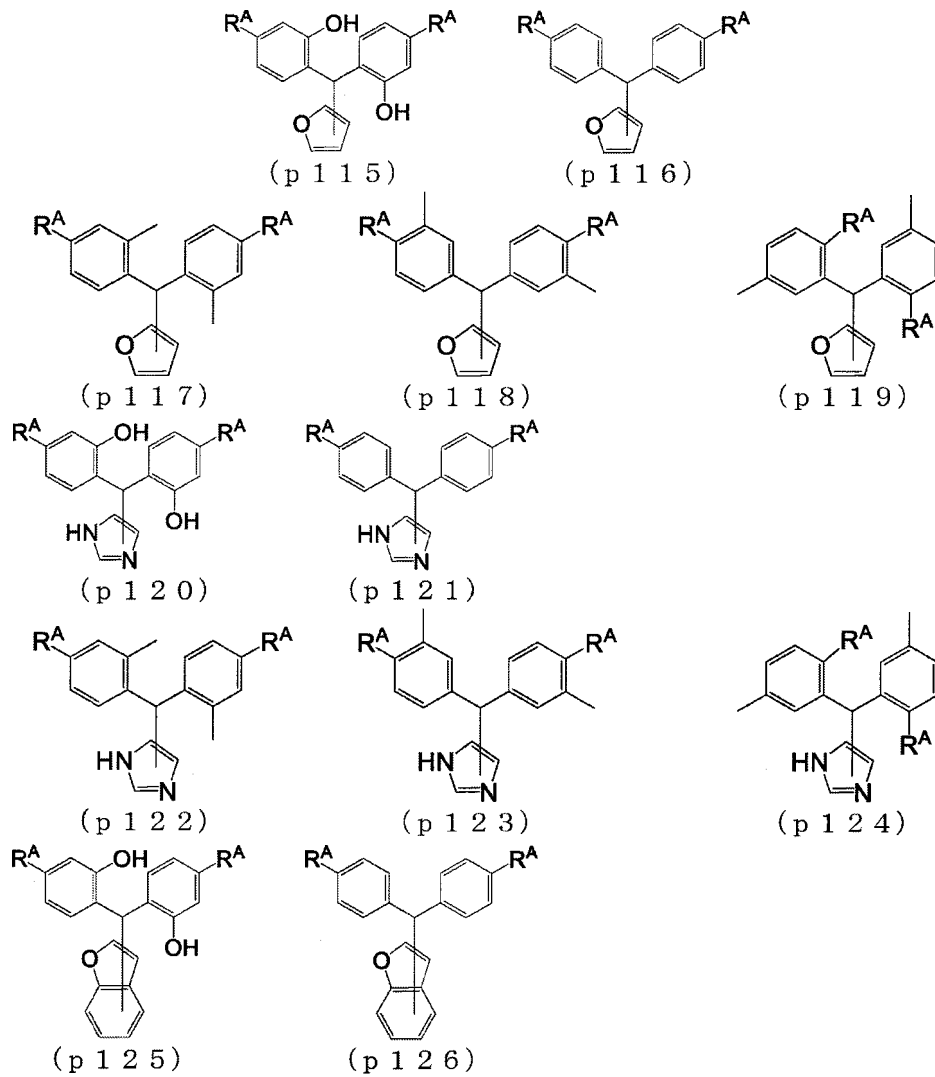
[化49]



【0138】上述式中，作為 R_4 係例如可列舉、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蔥基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_4 之數量可為 1 以上。

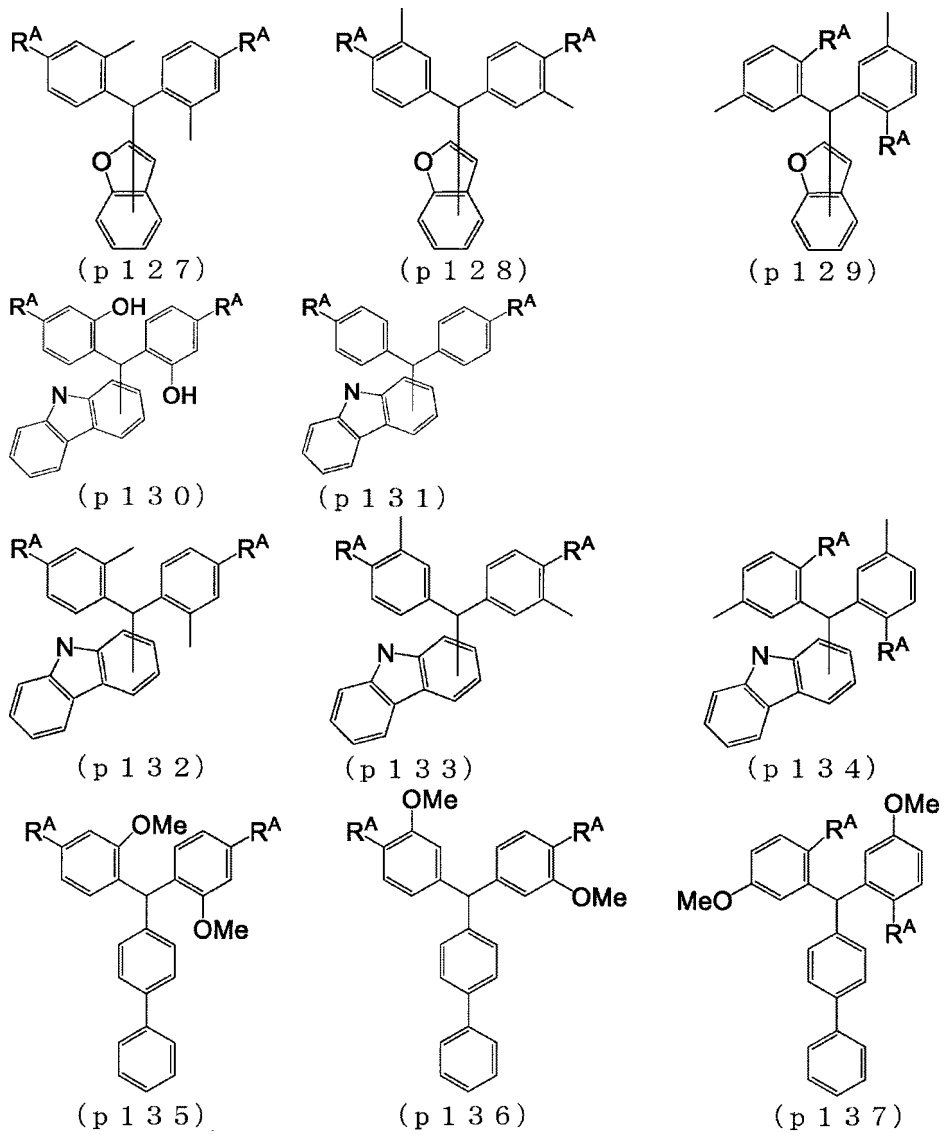
【0139】

[化50]



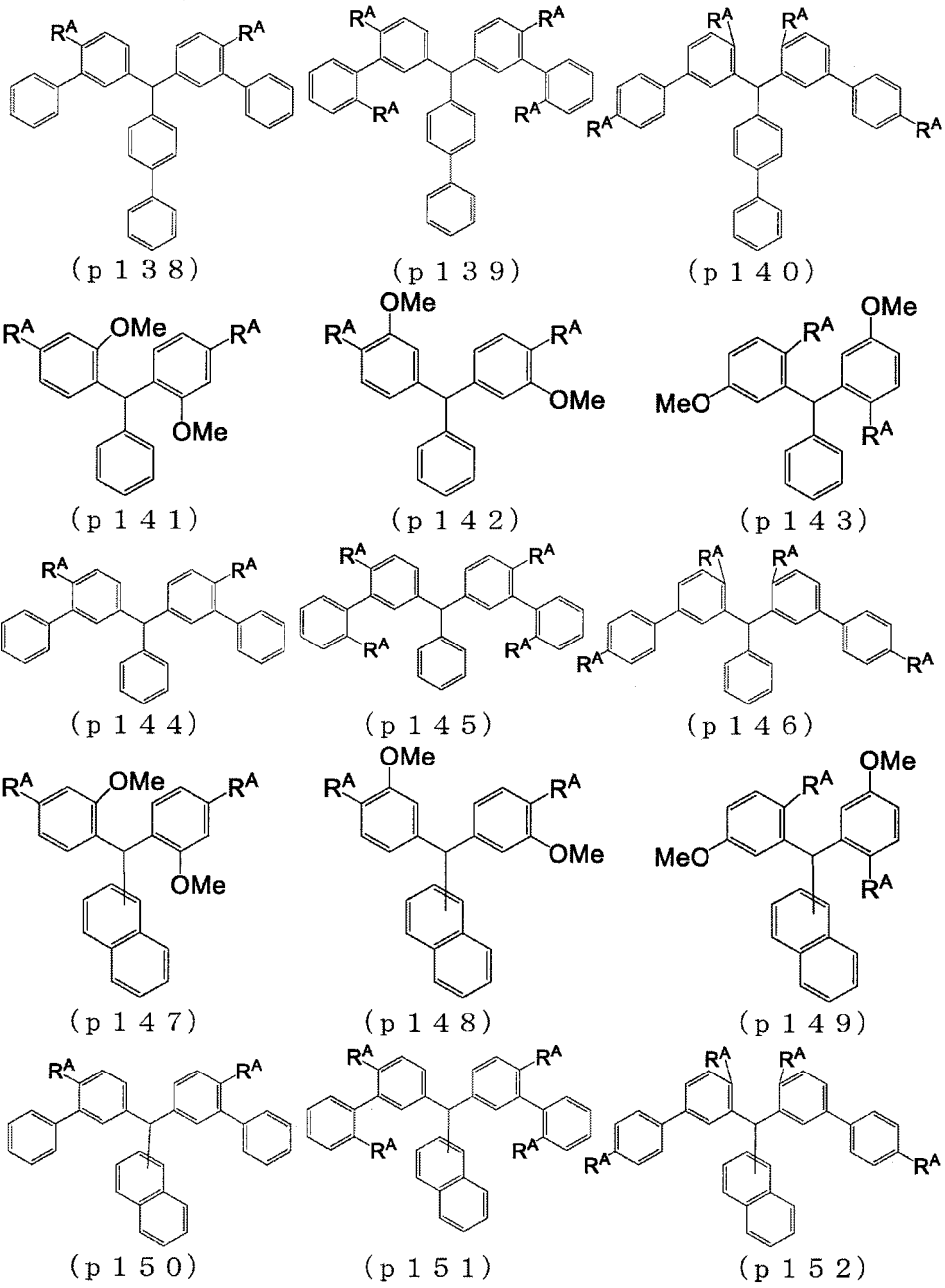
【 0140 】

[化51]



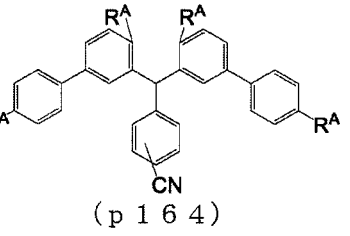
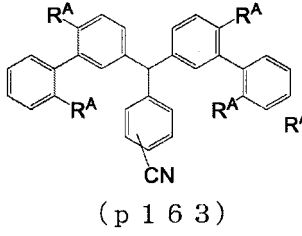
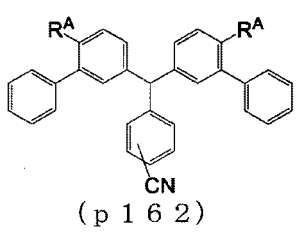
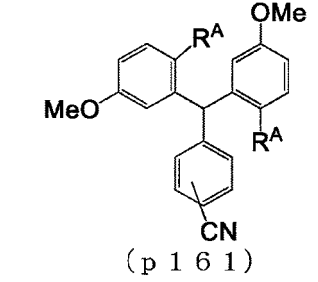
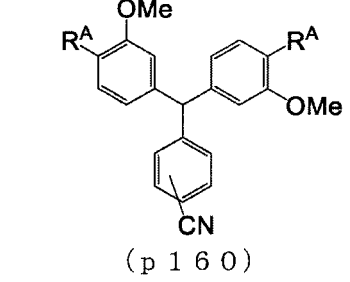
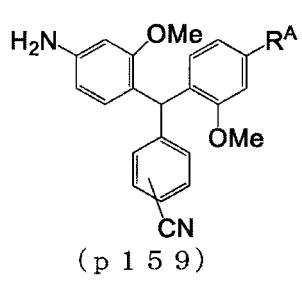
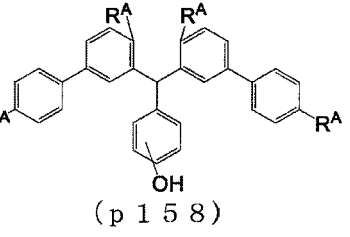
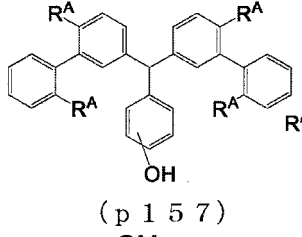
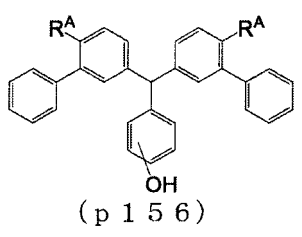
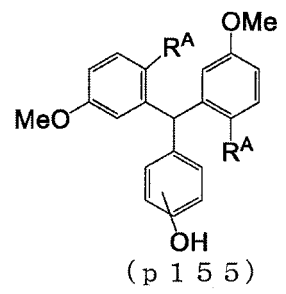
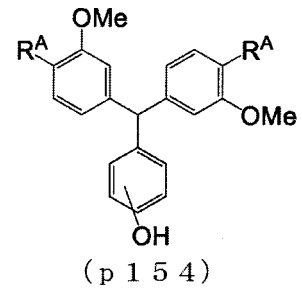
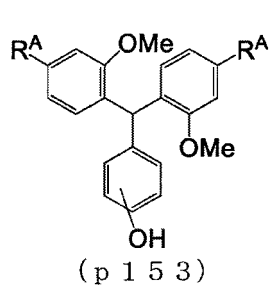
【 0141 】

[化52]



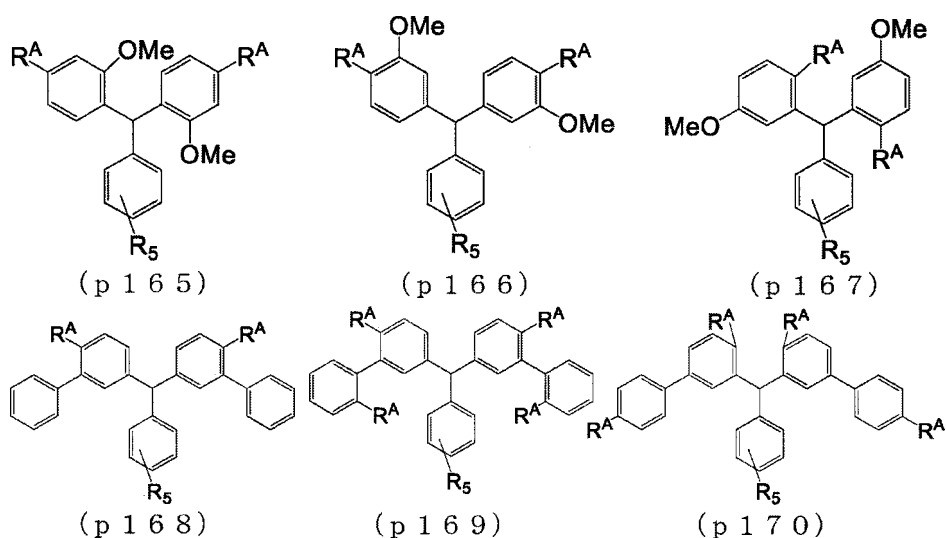
【 0142 】

[化53]



【 0143 】

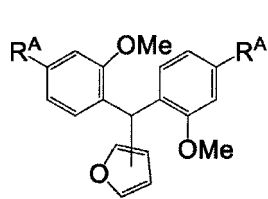
[化54]



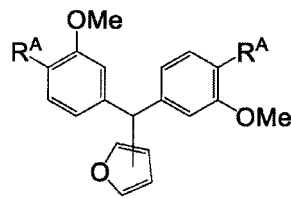
【0144】作為 R_5 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_5 之數量可為1以上。

【0145】

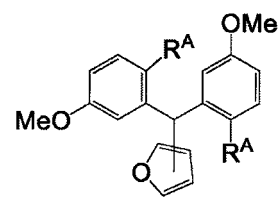
[化55]



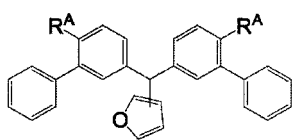
(p 171)



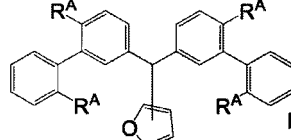
(p 172)



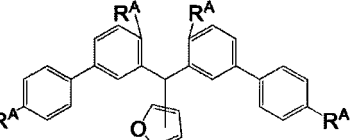
(p 173)



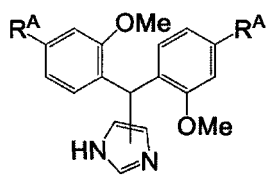
(p 174)



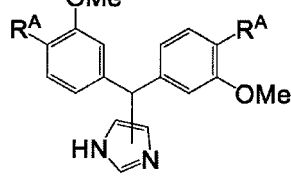
(p 175)



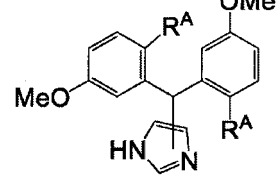
(p 176)



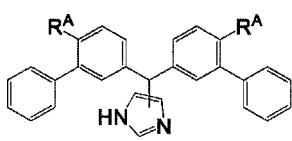
(p 177)



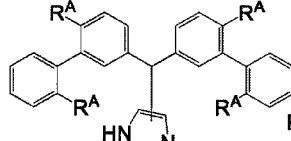
(p 178)



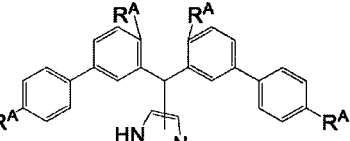
(p 179)



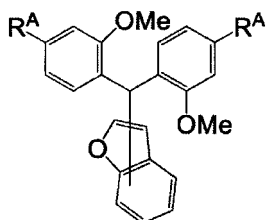
(p 180)



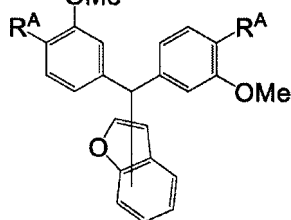
(p 181)



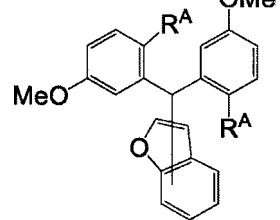
(p 182)



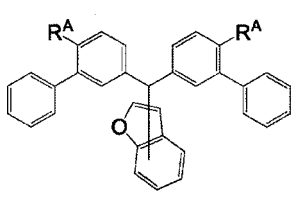
(p 183)



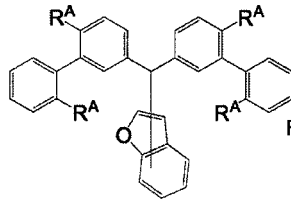
(p 184)



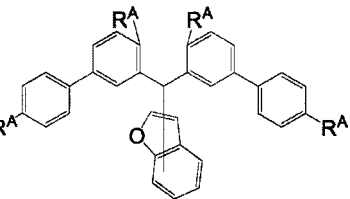
(p 185)



(p 186)



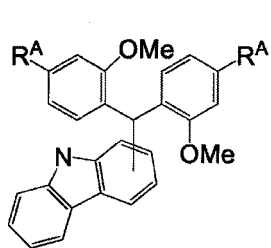
(p 187)



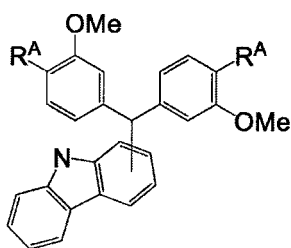
(p 188)

【 0146】

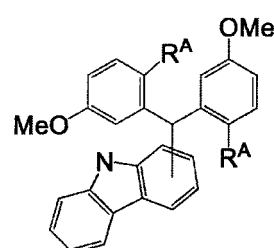
[化56]



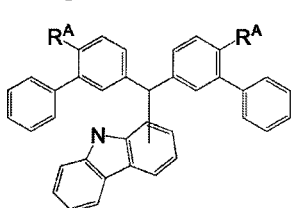
(p 189)



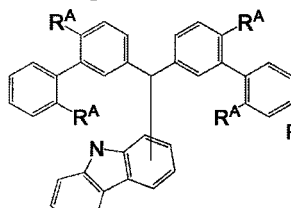
(p 190)



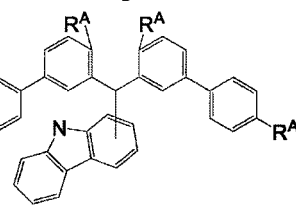
(p 191)



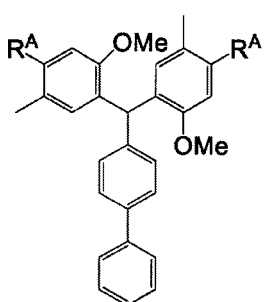
(p 192)



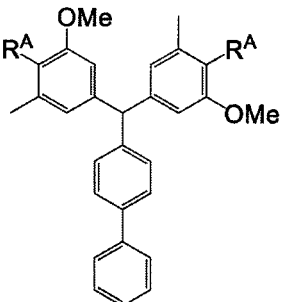
(p 193)



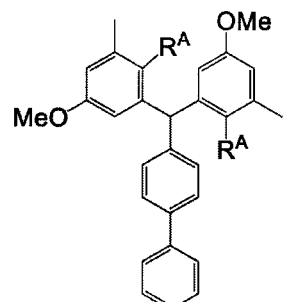
(p 194)



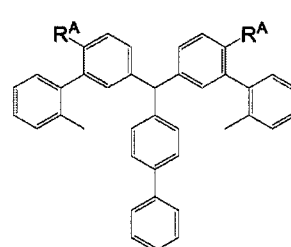
(p 195)



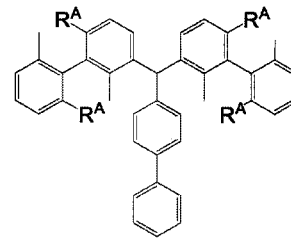
(p 196)



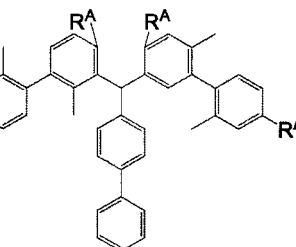
(p 197)



(p 198)



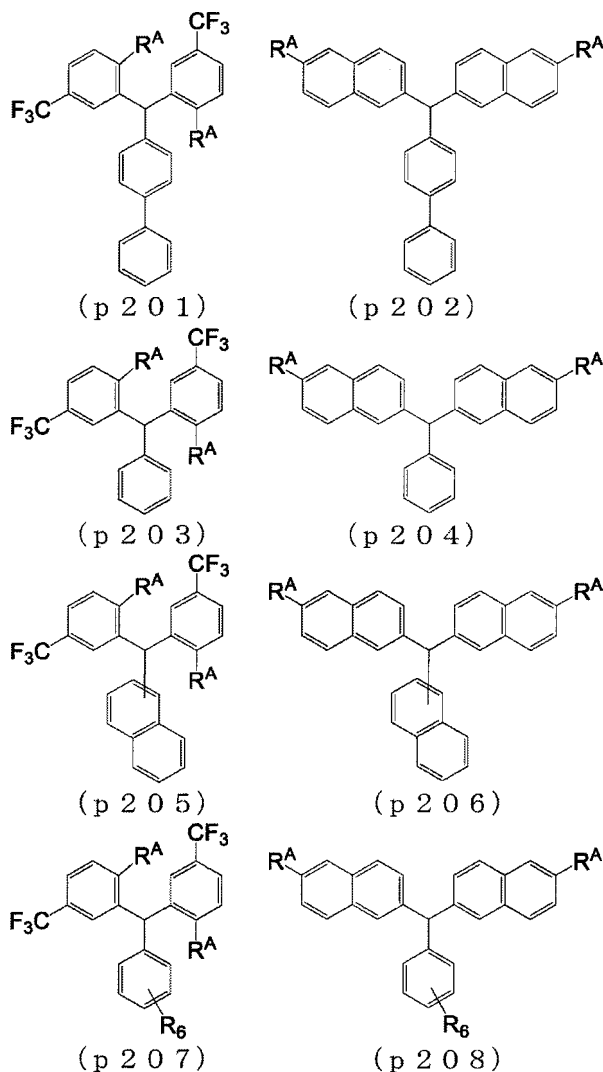
(p 199)



(p 200)

【 0147 】

[化57]

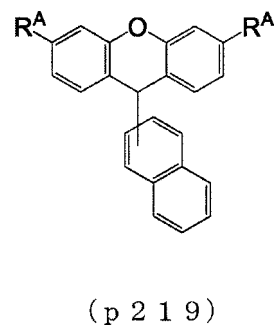
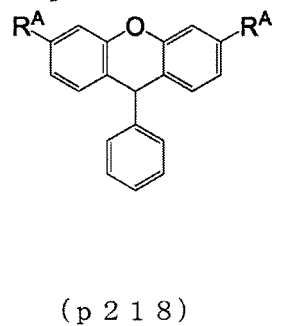
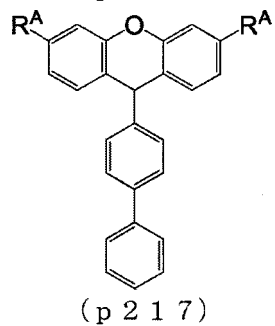
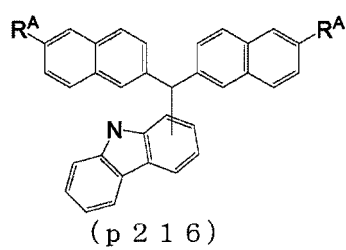
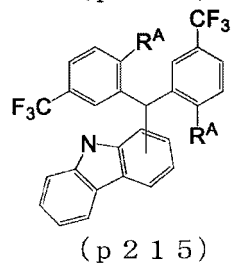
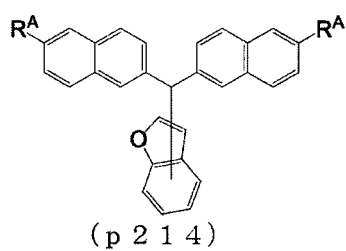
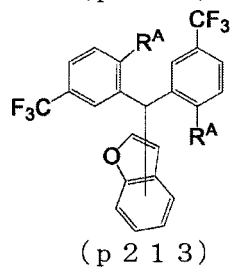
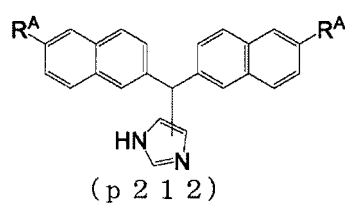
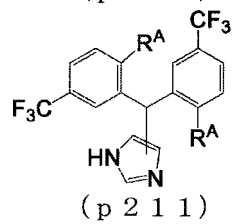
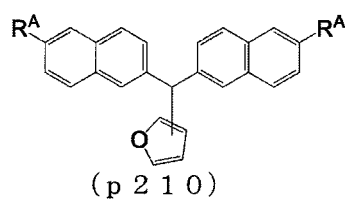
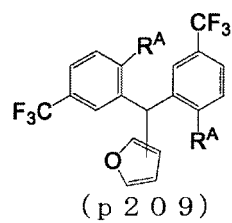


【0148】作為 R_6 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁

基。R₆之數量可為1以上。

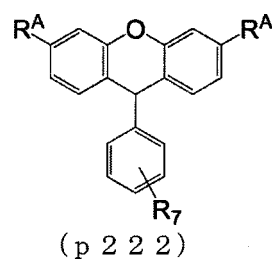
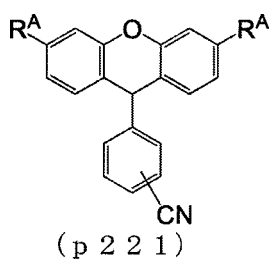
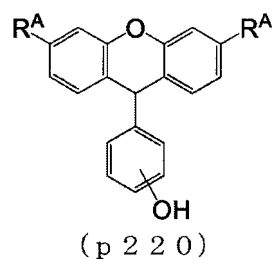
【0149】

[化58]



【0150】

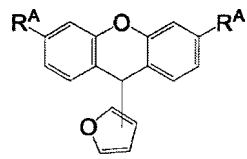
[化59]



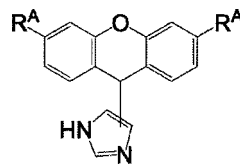
【0151】作為 R_7 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_7 之數量可為 1 以上。

【0152】

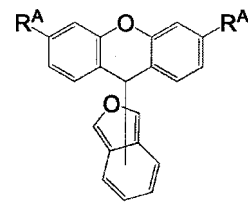
[化60]



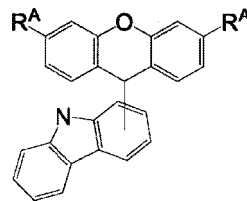
(p 2 2 3)



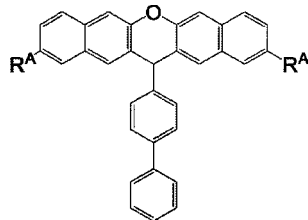
(p 2 2 4)



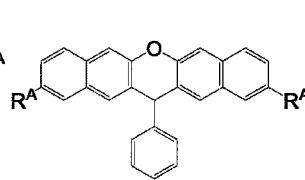
(p 2 2 5)



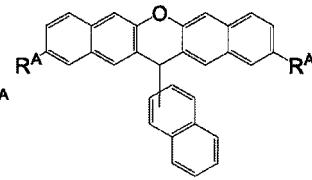
(p 2 2 6)



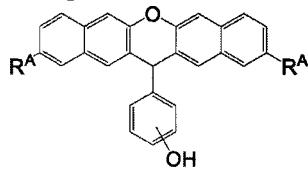
(p 2 2 7)



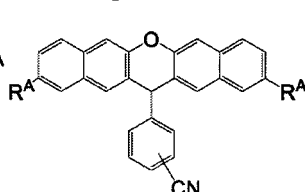
(p 2 2 8)



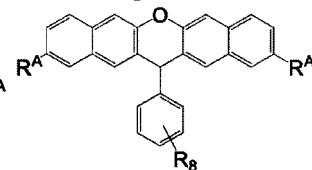
(p 2 2 9)



(p 2 3 0)



(p 2 3 1)

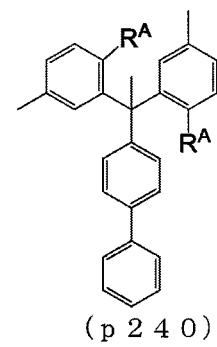
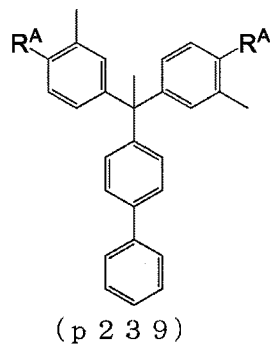
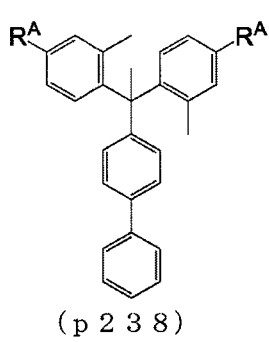
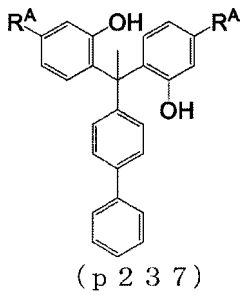
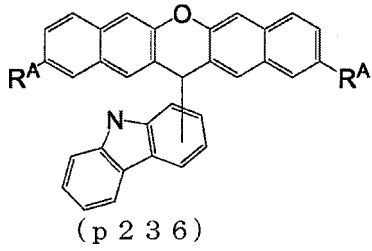
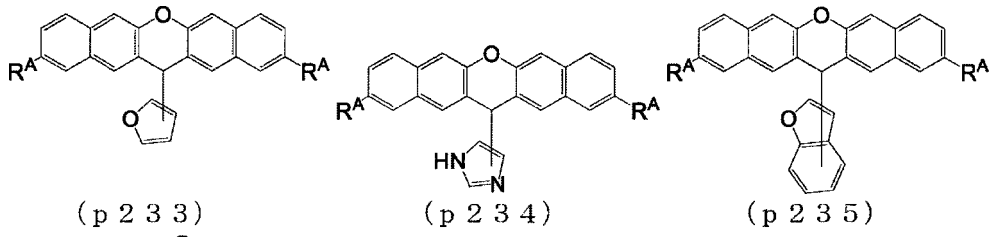


(p 2 3 2)

【0153】作為 R_8 係可例舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_8 之數量可為1以上。

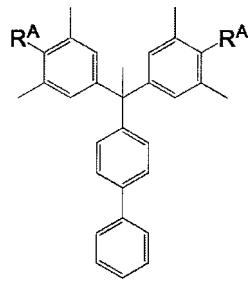
【0154】

[化61]

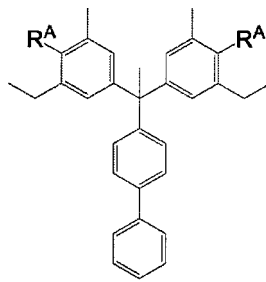


【 0155 】

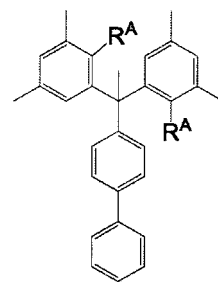
[化62]



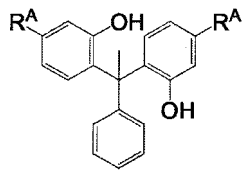
(p 2 4 1)



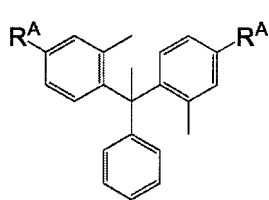
(p 2 4 2)



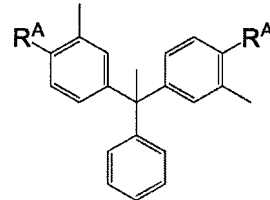
(p 2 4 3)



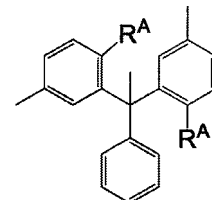
(p 2 4 4)



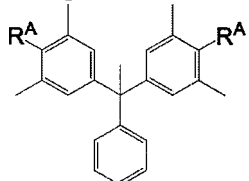
(p 2 4 5)



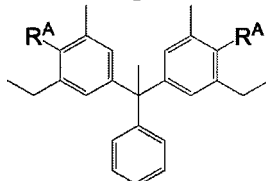
(p 2 4 6)



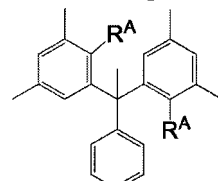
(p 2 4 7)



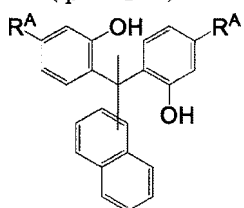
(p 2 4 8)



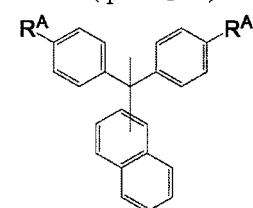
(p 2 4 9)



(p 2 5 0)



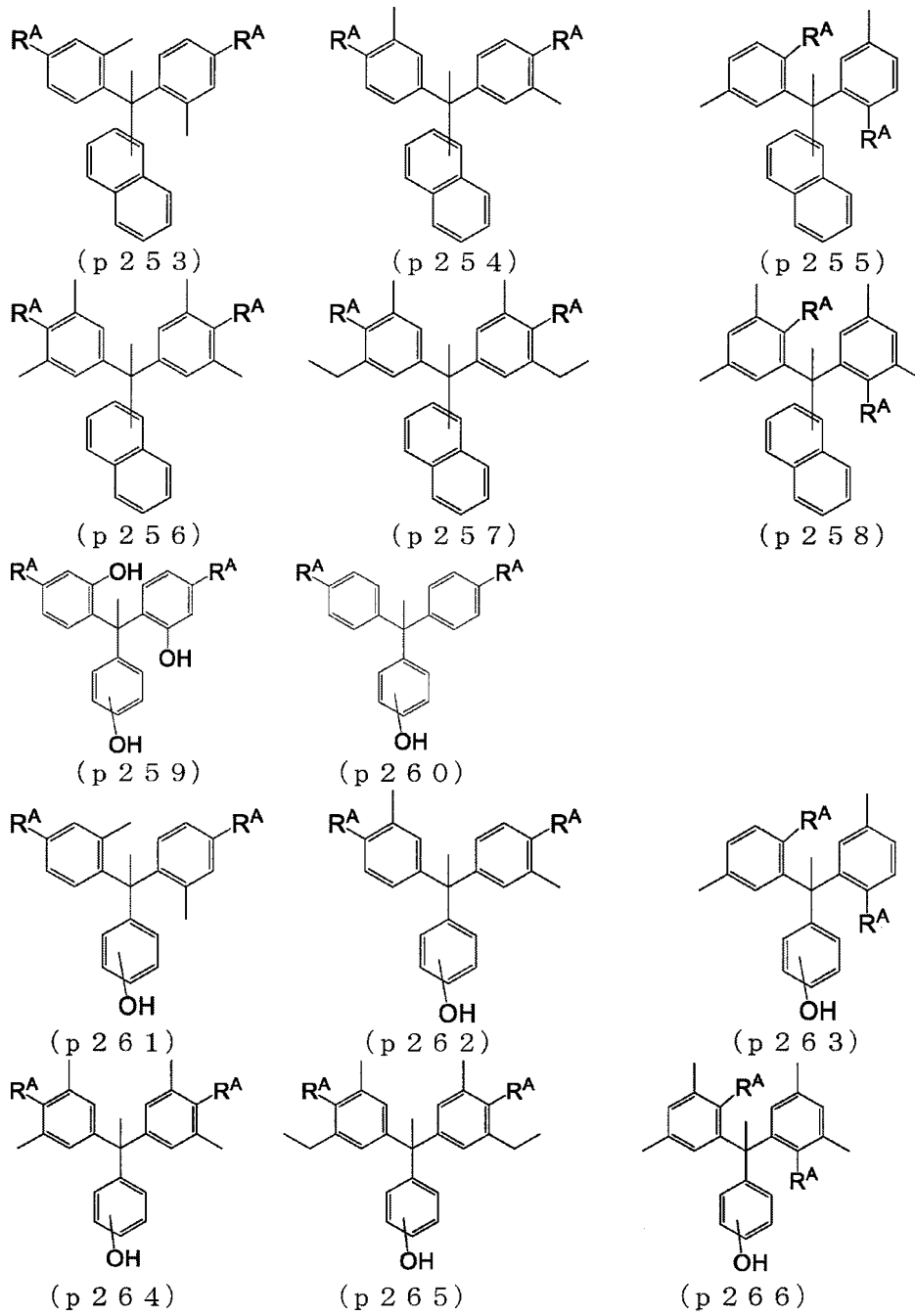
(p 2 5 1)



(p 2 5 2)

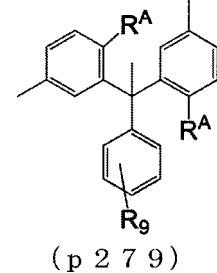
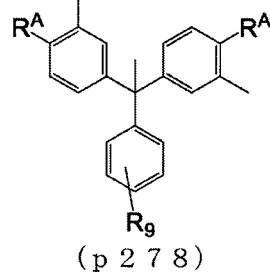
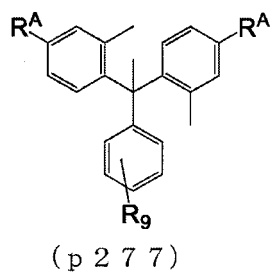
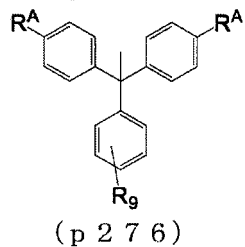
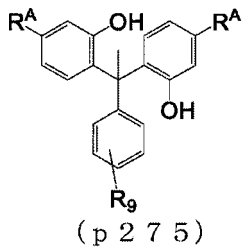
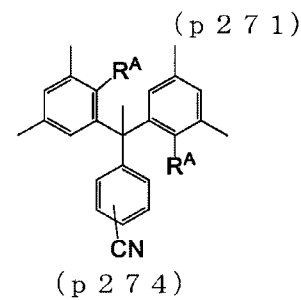
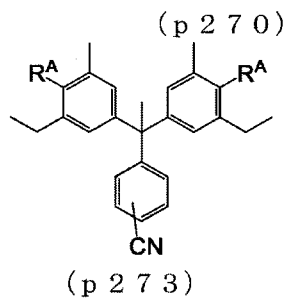
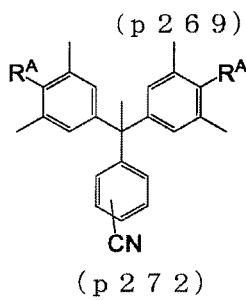
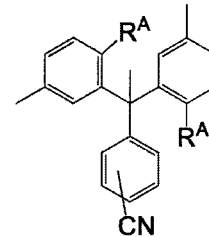
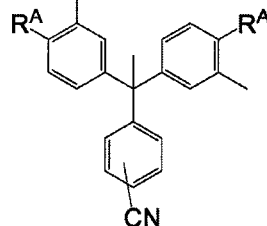
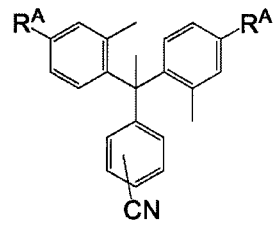
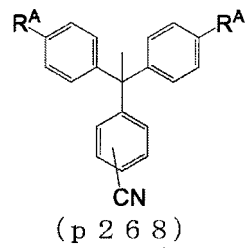
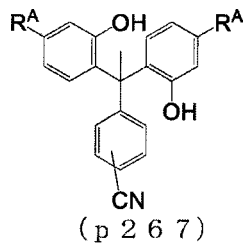
【 0156 】

[化63]



【 0157 】

[化64]

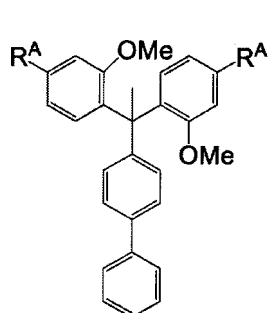


【0158】作為 R_9 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一

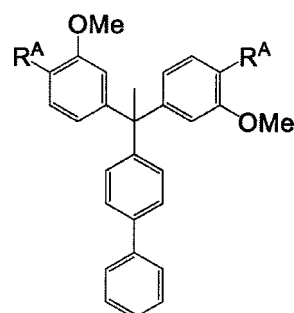
烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。R₉之數量可為1以上。

【 0159】

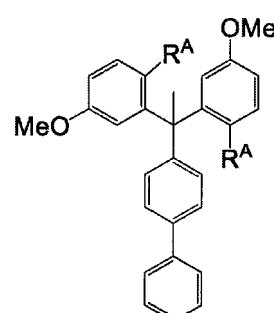
[化65]



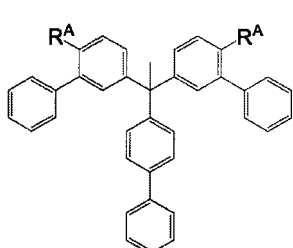
(p 280)



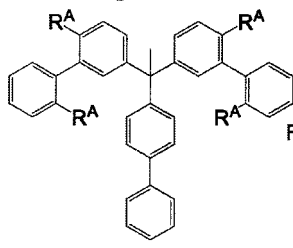
(p 281)



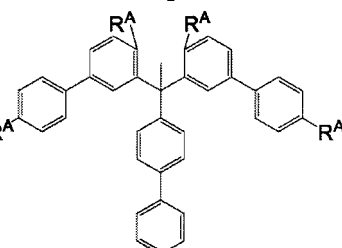
(p 282)



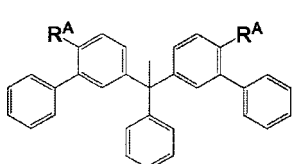
(p 283)



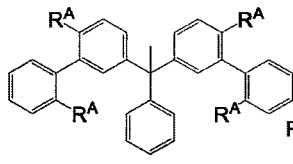
(p 284)



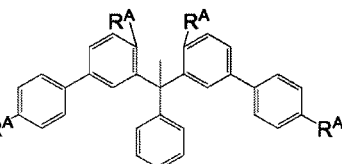
(p 285)



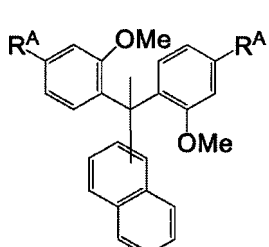
(p 286)



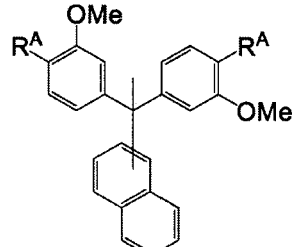
(p 287)



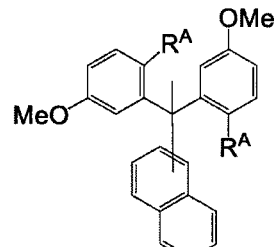
(p 288)



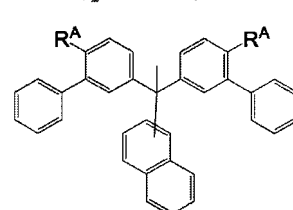
(p 289)



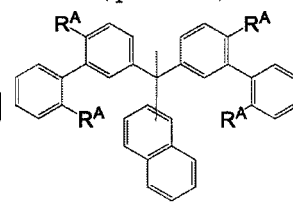
(p 290)



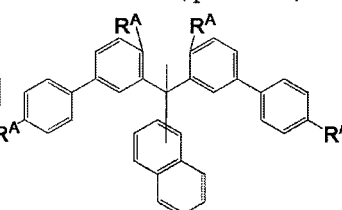
(p 291)



(p 292)



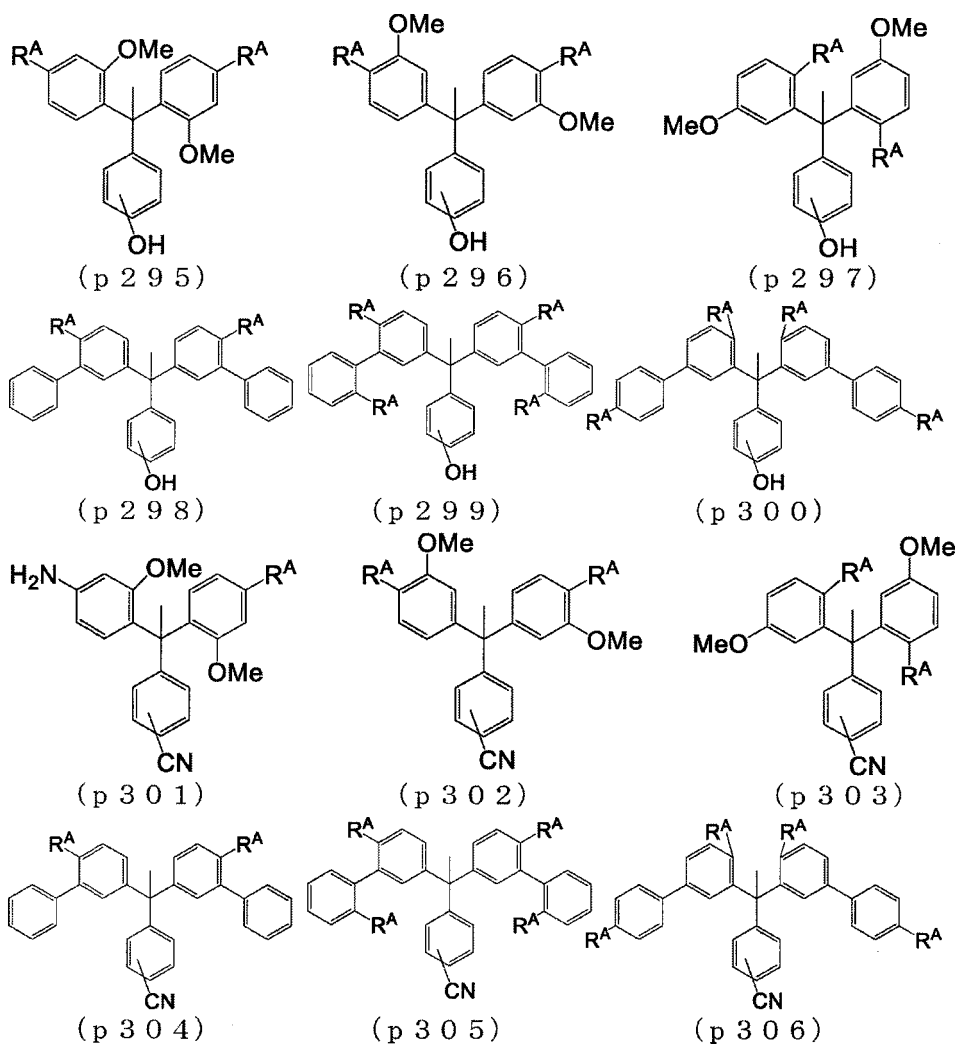
(p 293)



(p 294)

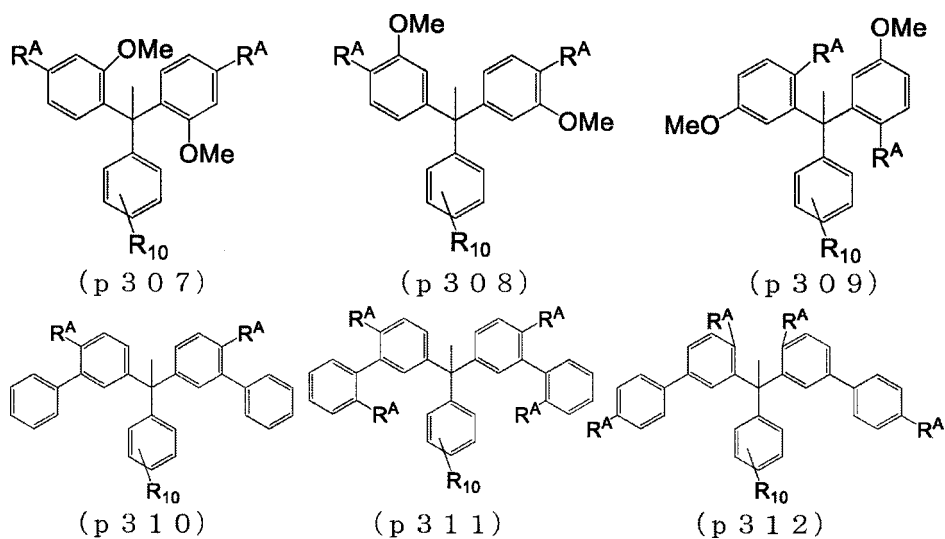
【 0160 】

[化66]



【0161】

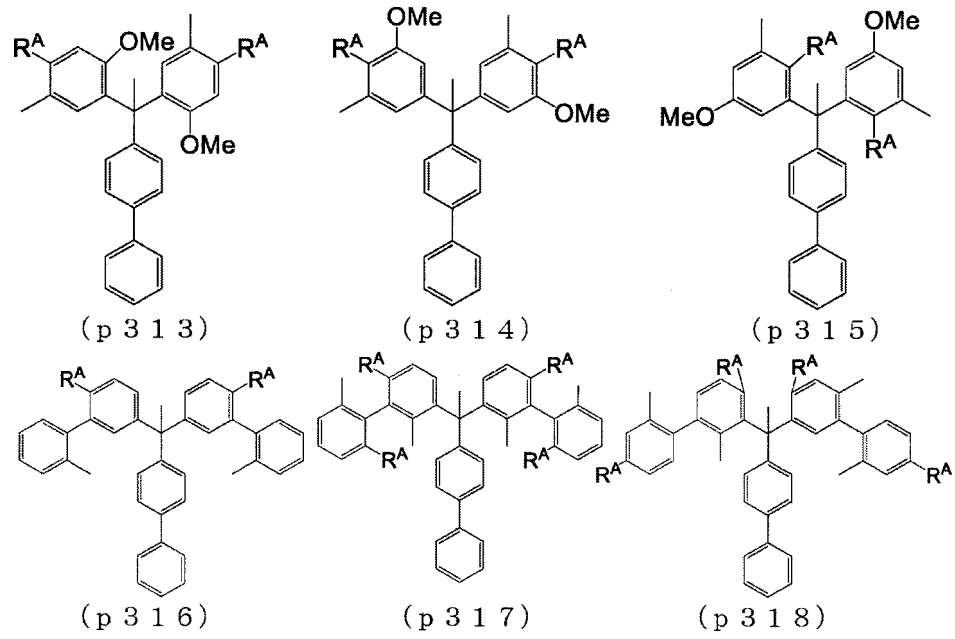
[化67]



【0162】作為 R^{10} 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{10} 之數量可為 1 以上。

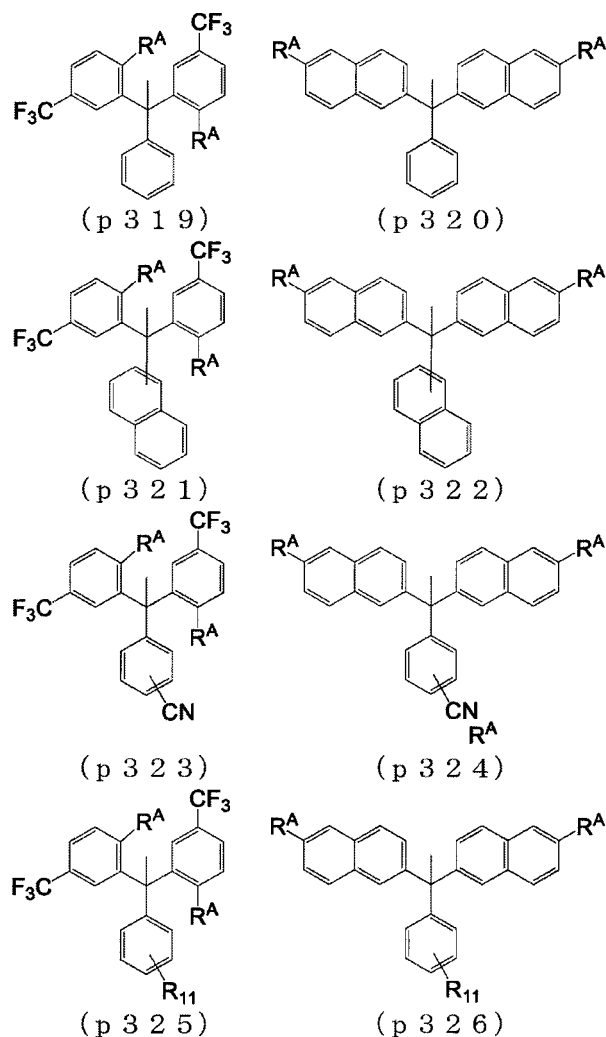
【0163】

[化68]



【 0164 】

[化69]

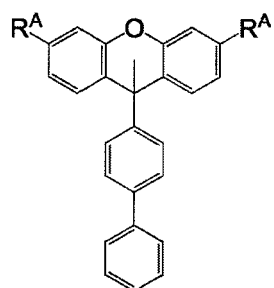


【0165】 R^{11} 係可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁

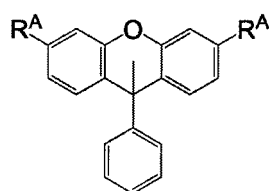
基。R₁₁之數量可為1以上。

【0166】

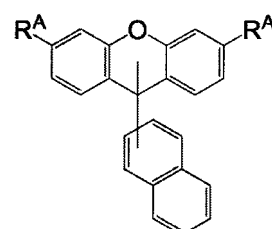
[化70]



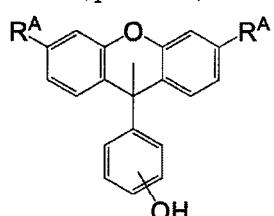
(p 3 2 7)



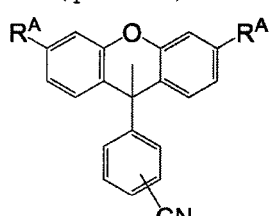
(p 3 2 8)



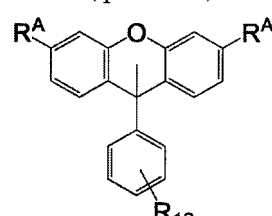
(p 3 2 9)



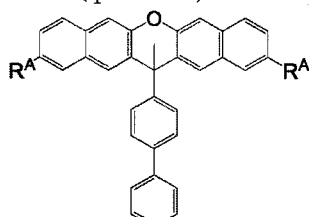
(p 3 3 0)



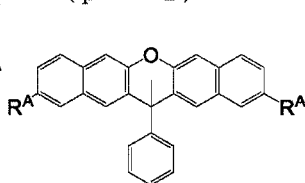
(p 3 3 1)



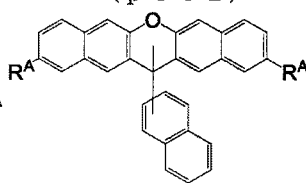
(p 3 3 2)



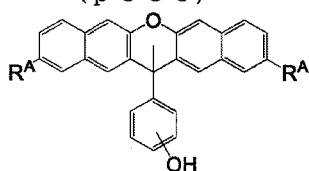
(p 3 3 3)



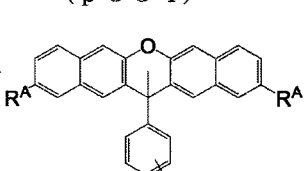
(p 3 3 4)



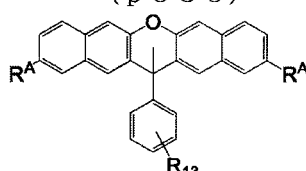
(p 3 3 5)



(p 3 3 6)



(p 3 3 7)



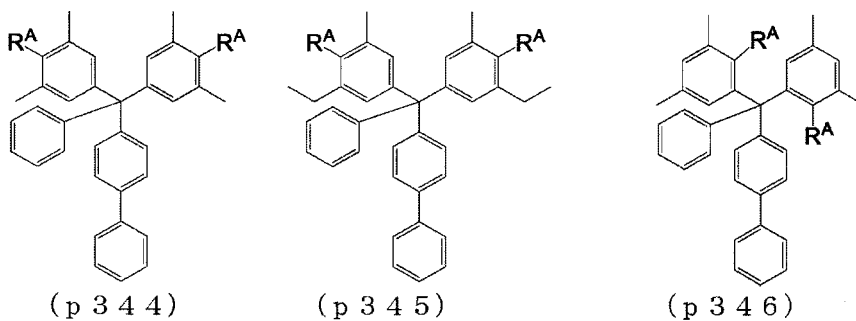
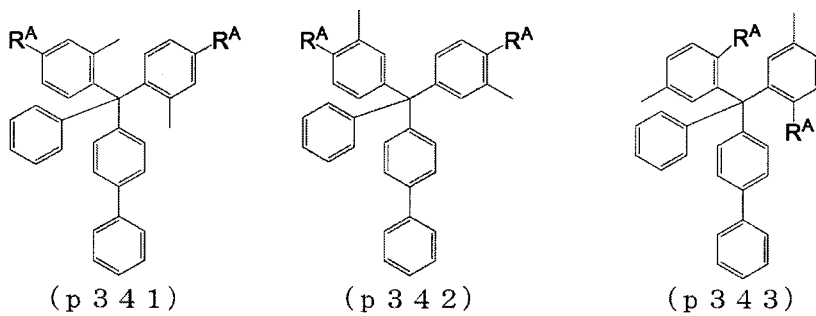
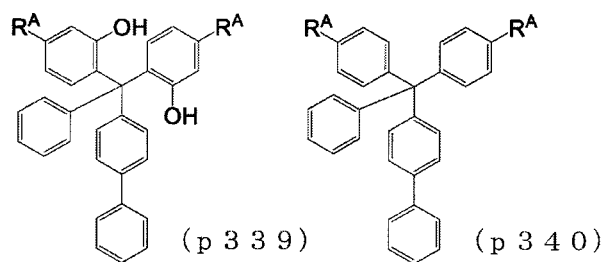
(p 3 3 8)

【0167】 R₁₂或 R₁₃係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基

(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。R₁₂或R₁₃之數量可為1以上。

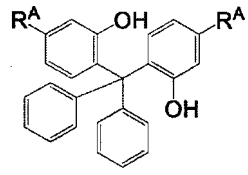
【0168】

[化71]

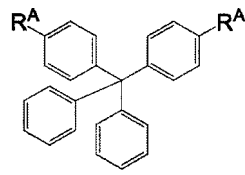


【0169】

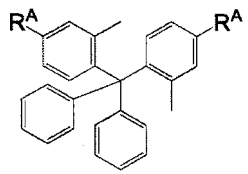
[化72]



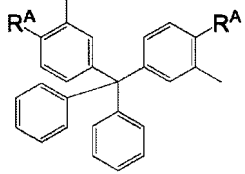
(p 3 4 7)



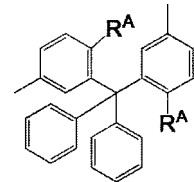
(p 3 4 8)



(p 3 4 9)



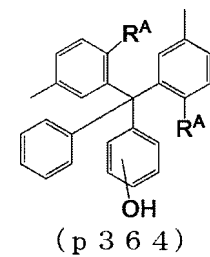
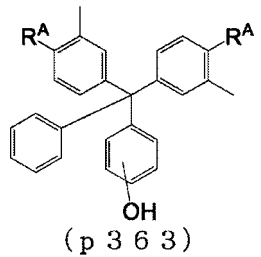
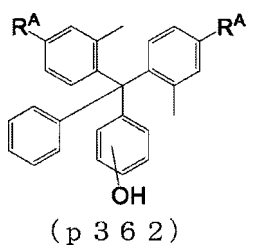
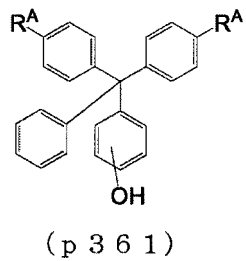
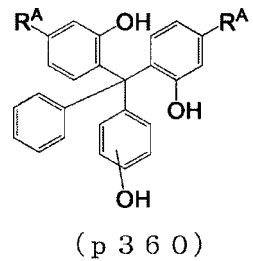
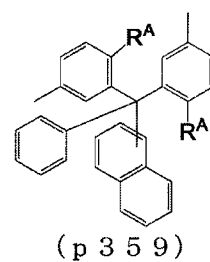
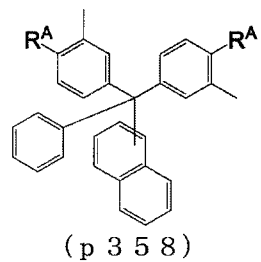
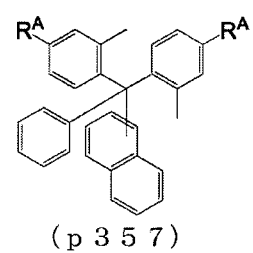
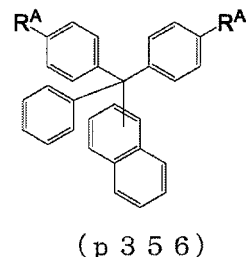
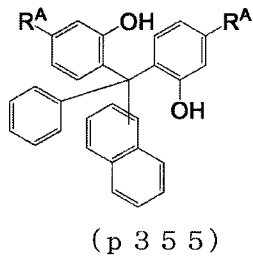
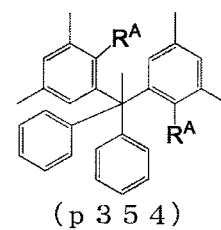
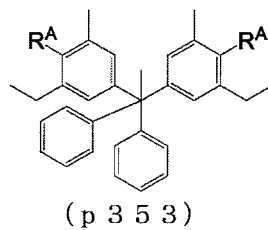
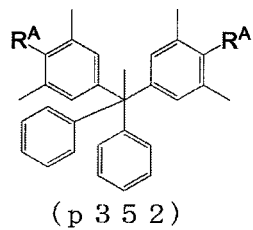
(p 3 5 0)



(p 3 5 1)

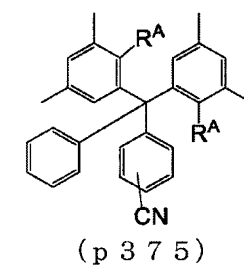
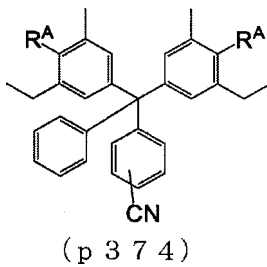
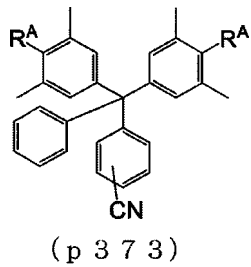
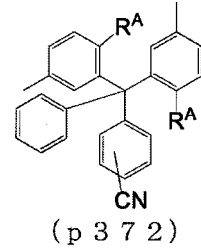
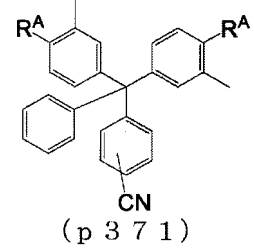
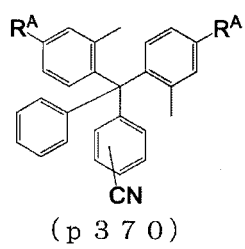
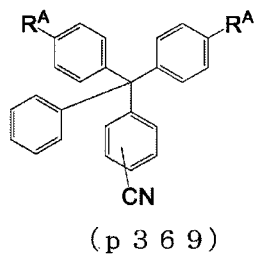
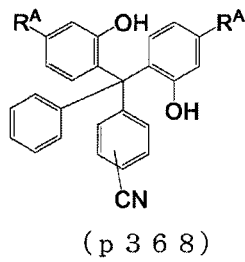
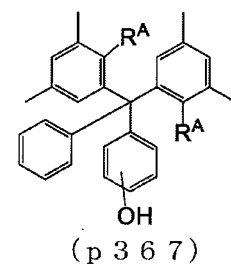
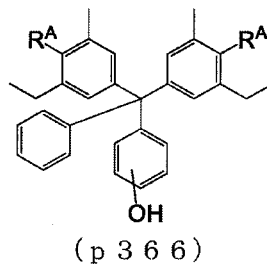
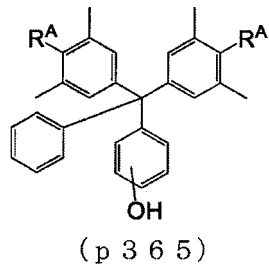
【 0170 】

[化73]



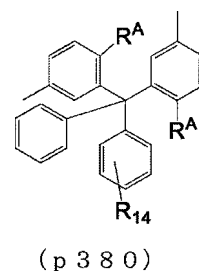
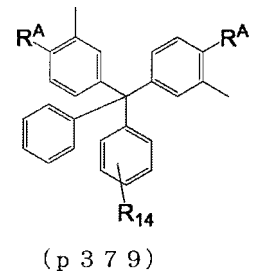
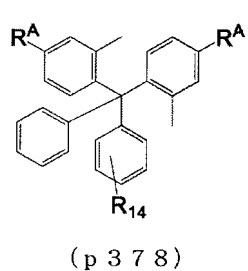
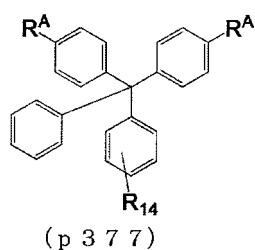
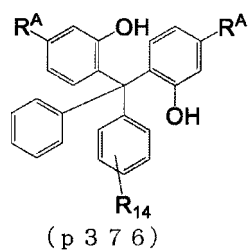
【 0171 】

[化74]



【 0172 】

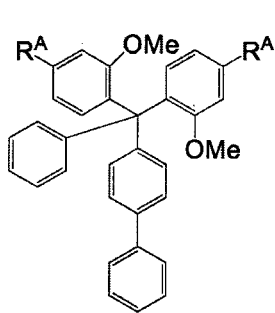
[化75]



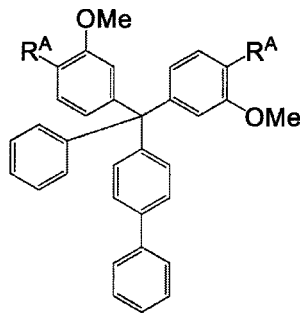
【0173】 R^{14} 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{14} 之數量可為1以上。

【0174】

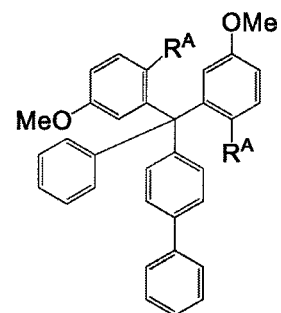
[化76]



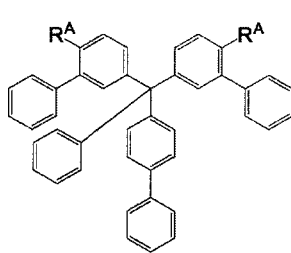
(p 3 8 1)



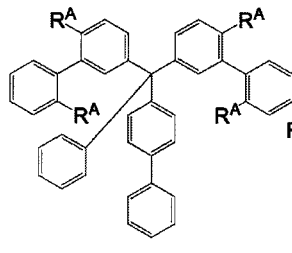
(p 3 8 2)



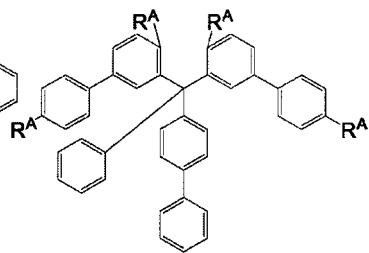
(p 3 8 3)



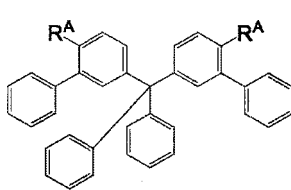
(p 3 8 4)



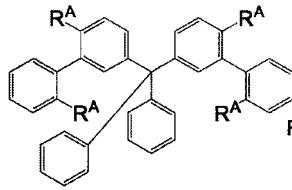
(p 3 8 5)



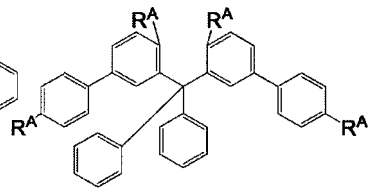
(p 3 8 6)



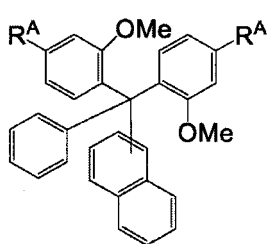
(p 3 8 7)



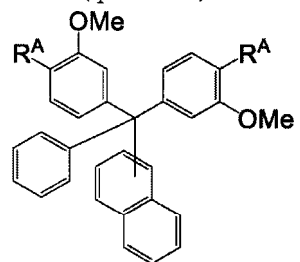
(p 3 8 8)



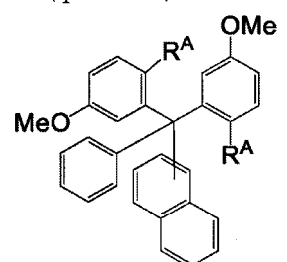
(p 3 8 9)



(p 3 9 0)



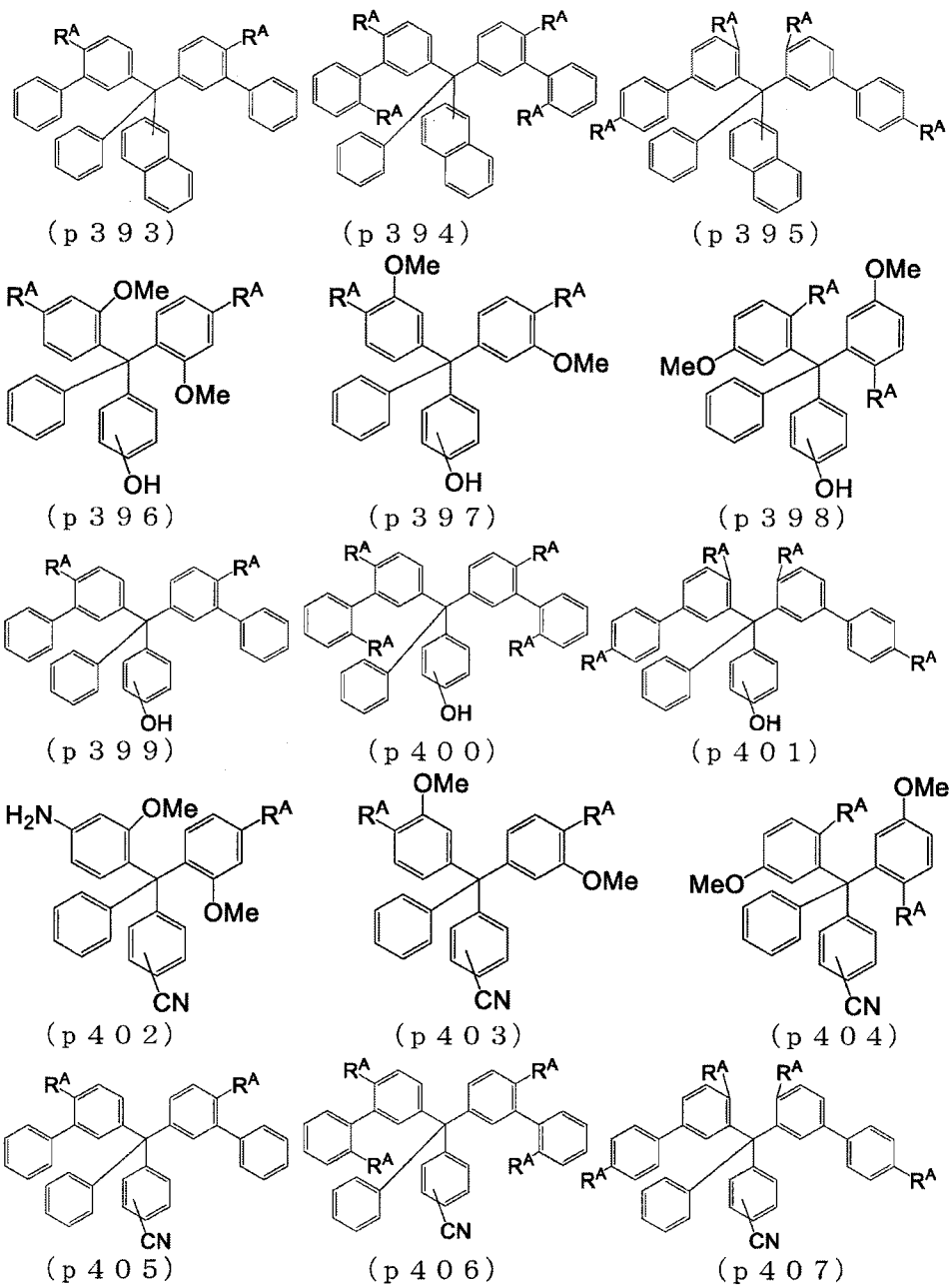
(p 3 9 1)



(p 3 9 2)

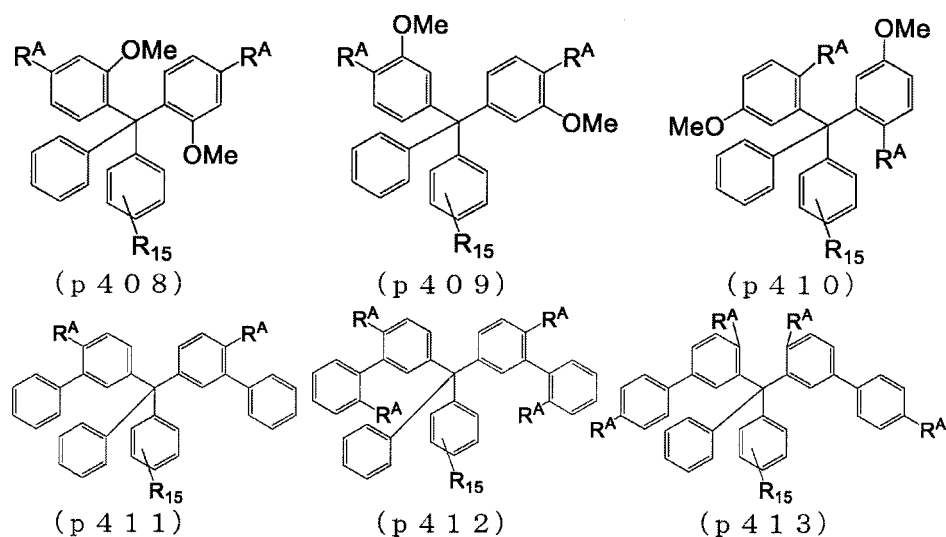
【 0175 】

[化77]



【 0176 】

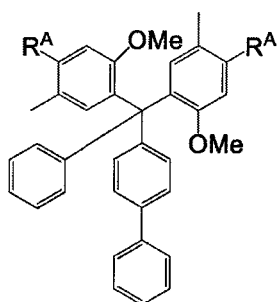
[化78]



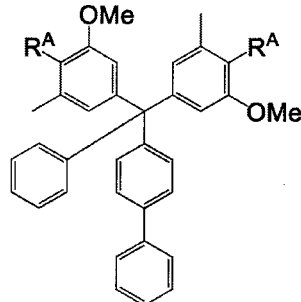
【0177】作為 R_{15} 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{15} 之數量可為 1 以上。

【0178】

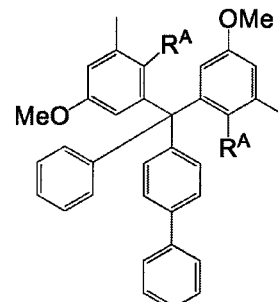
[化79]



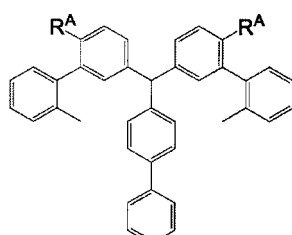
(p 4 1 4)



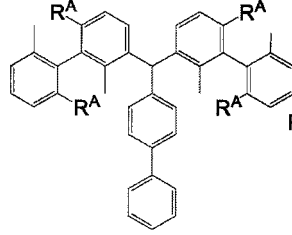
(p 4 1 5)



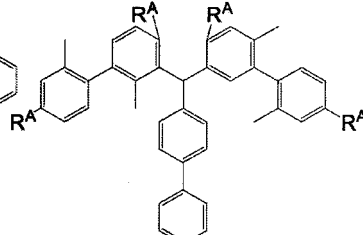
(p 4 1 6)



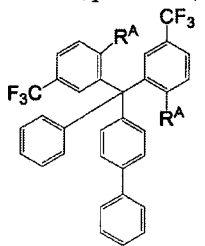
(p 4 1 7)



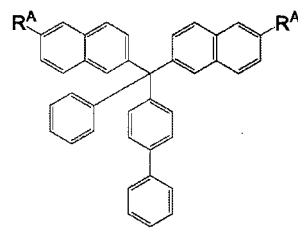
(p 4 1 8)



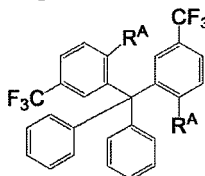
(p 4 1 9)



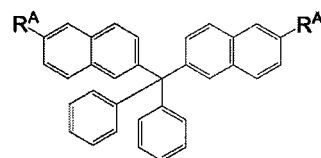
(p 4 2 0)



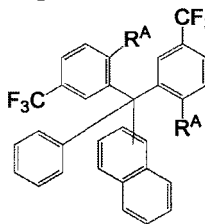
(p 4 2 1)



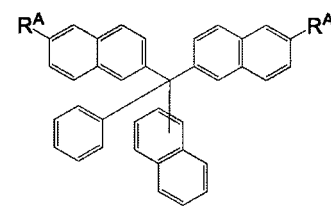
(p 4 2 2)



(p 4 2 3)



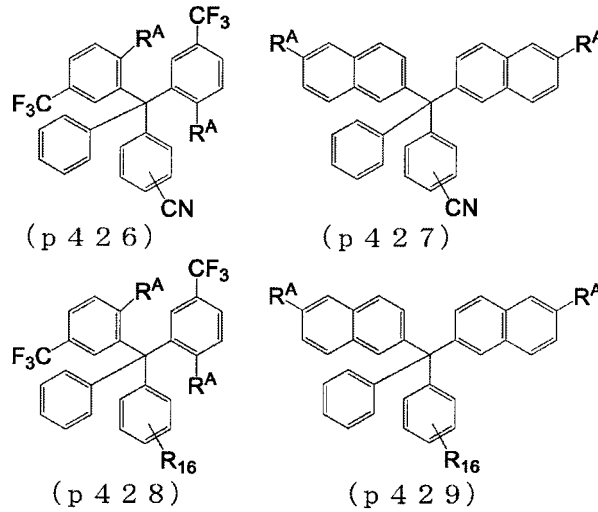
(p 4 2 4)



(p 4 2 5)

【 0179 】

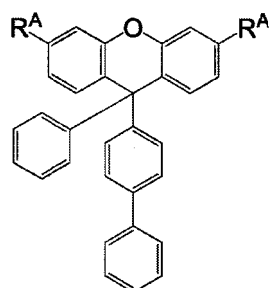
[化80]



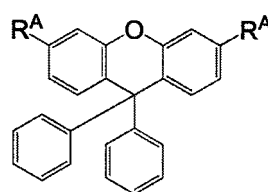
【0180】作為 R_{16} 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯(heptacene)、三十烯基(triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{16} 之數量可為1以上。

【0181】

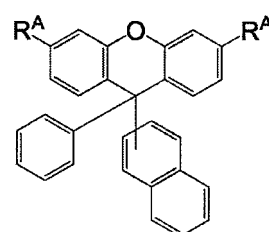
[化81]



(p 4 3 0)



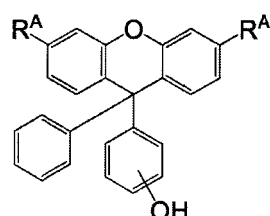
(p 4 3 1)



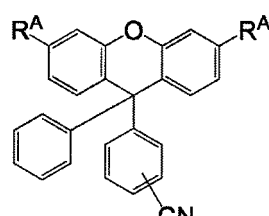
(p 4 3 2)

【0182】

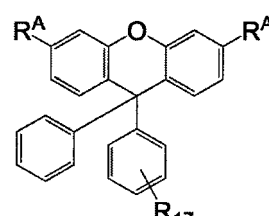
[化82]



(p 4 3 3)



(p 4 3 4)

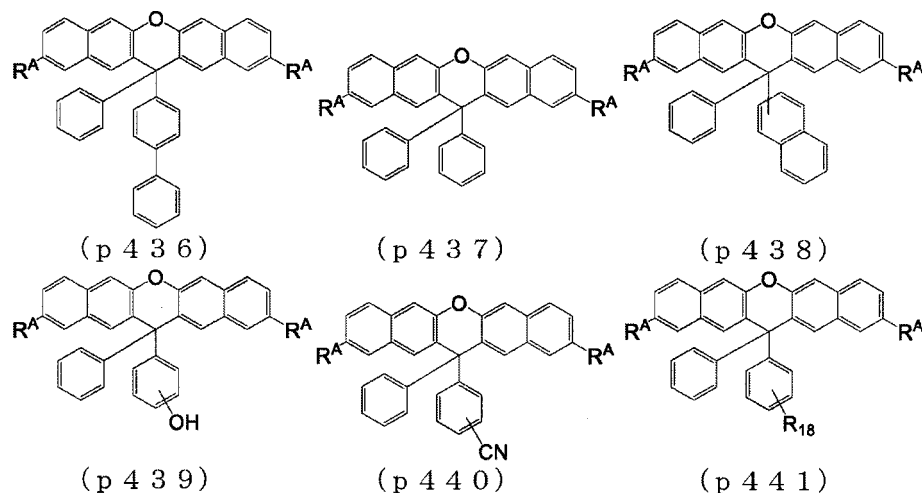


(p 4 3 5)

【0183】作為 R_{17} 係例如可列舉、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蒽基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{17} 之數量可為 1 以上。

【0184】

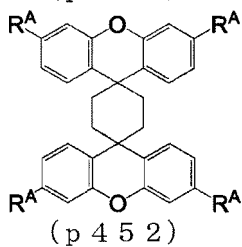
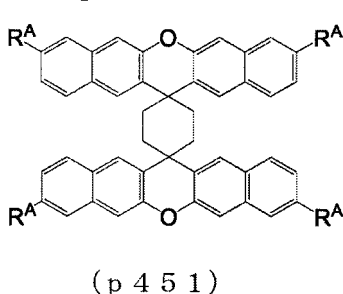
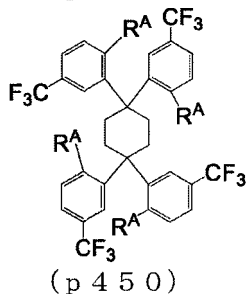
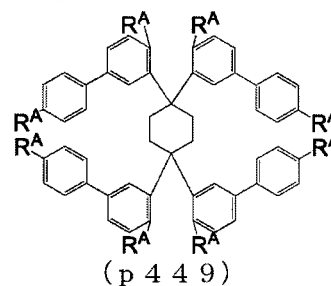
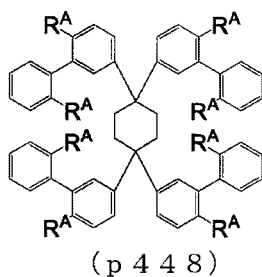
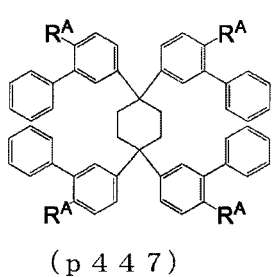
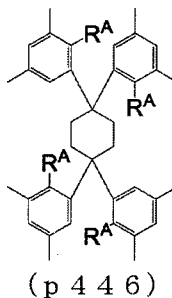
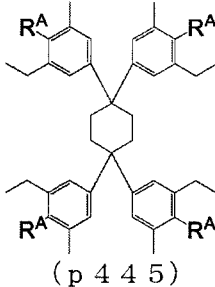
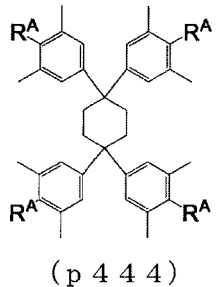
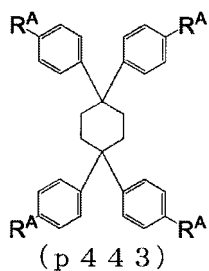
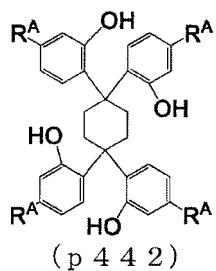
[化83]



【0185】 作為 R^{18} 係例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基 (triacontyl)、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基、萘基、蔥基、並七苯 (heptacene)、三十烯基 (triacontenyl)、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基等，各示例係包含異構物。例如，於丁基中，包含正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基。 R_{18} 之數量可為 1 以上。

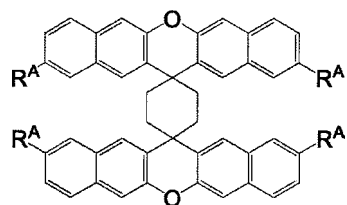
【0186】

[化84]

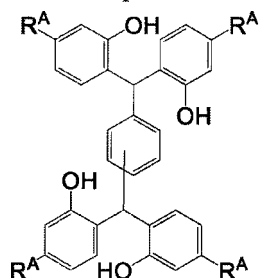


【 0187 】

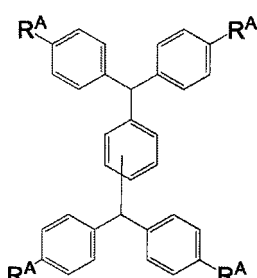
[化85]



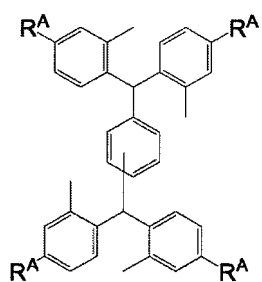
(p 4 5 3)



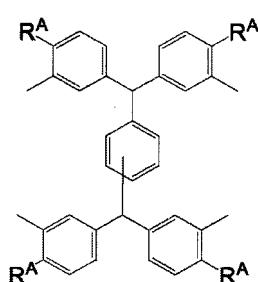
(p 4 5 4)



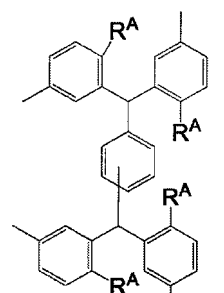
(p 4 5 5)



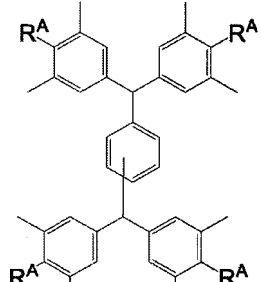
(p 4 5 6)



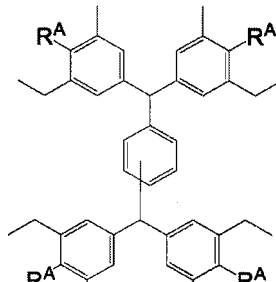
(p 4 5 7)



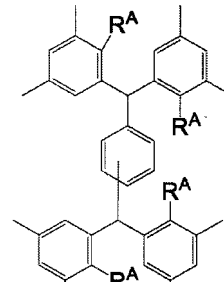
(p 4 5 8)



(p 4 5 9)



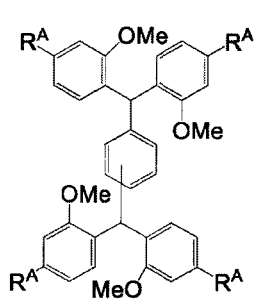
(p 4 6 0)



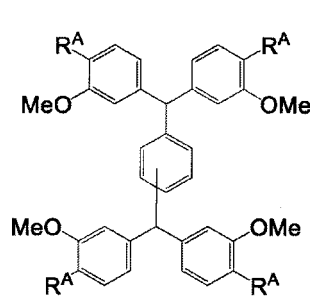
(p 4 6 1)

【 0188 】

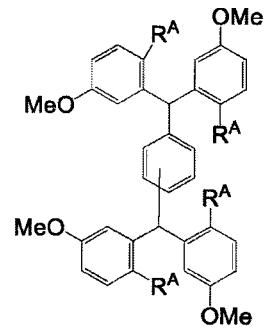
[化86]



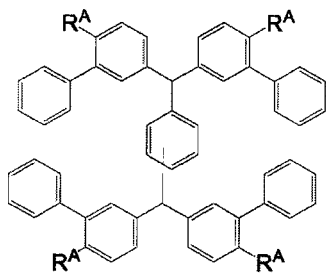
(p 4 6 2)



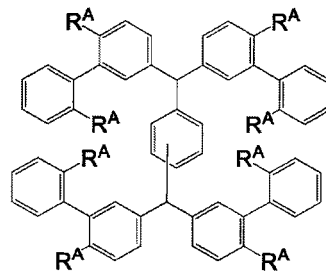
(p 4 6 3)



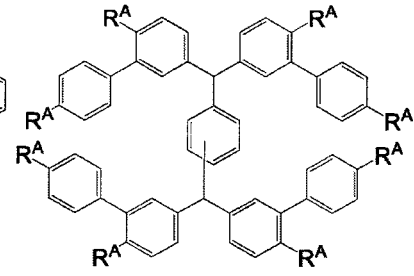
(p 4 6 4)



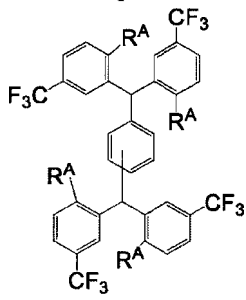
(p 4 6 5)



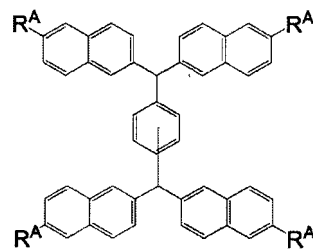
(p 4 6 6)



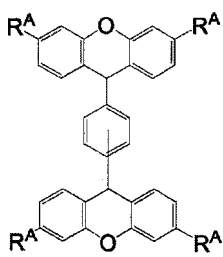
(p 4 6 7)



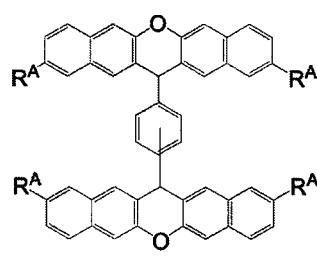
(p 4 6 8)



(p 4 6 9)



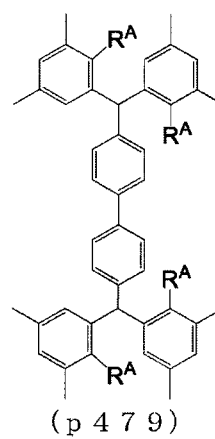
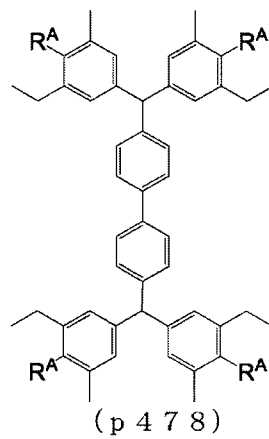
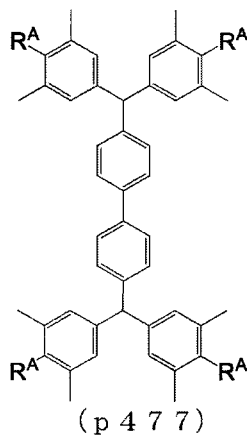
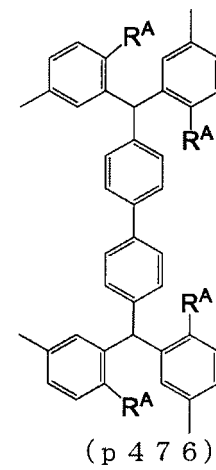
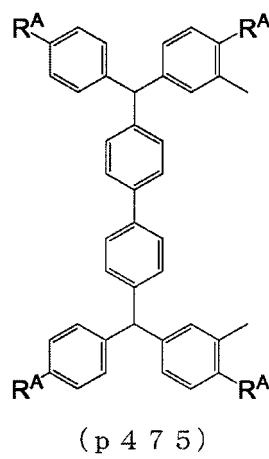
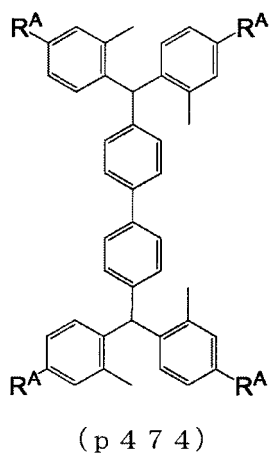
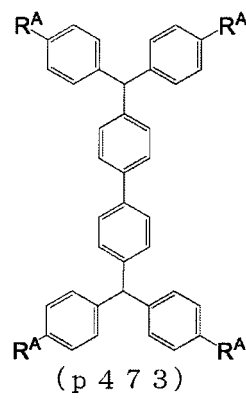
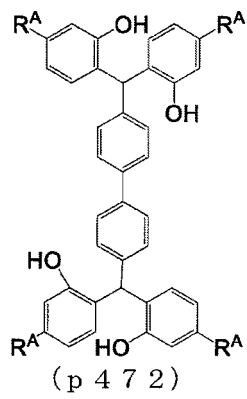
(p 4 7 0)



(p 4 7 1)

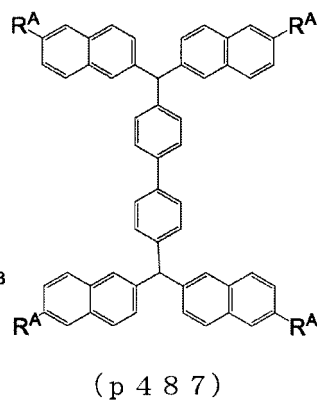
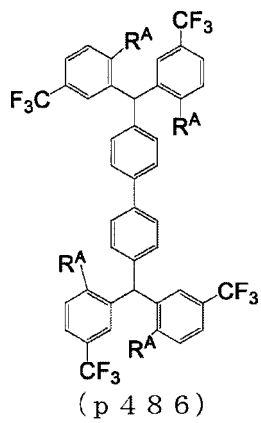
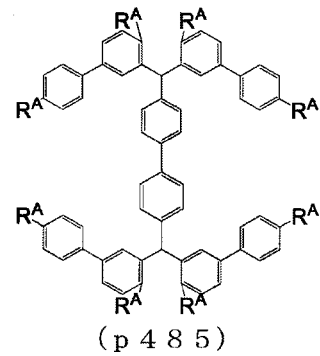
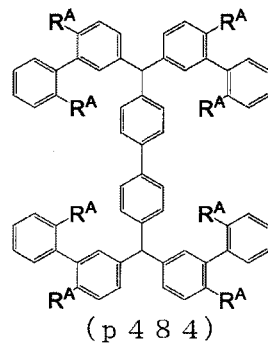
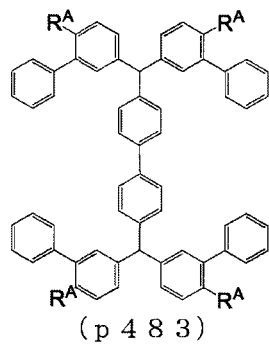
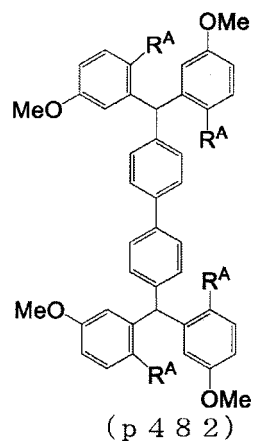
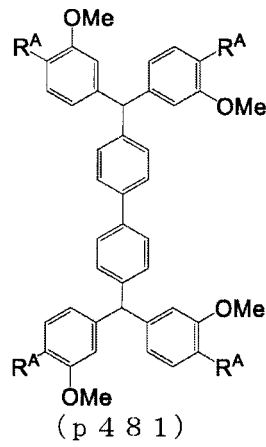
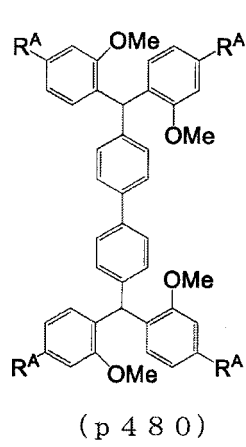
【 0189 】

[化87]



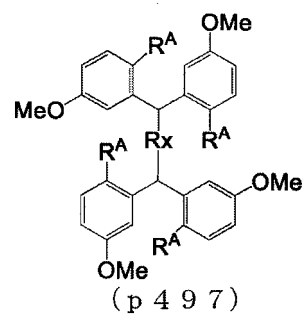
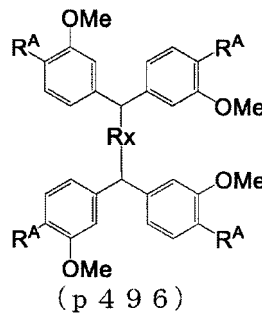
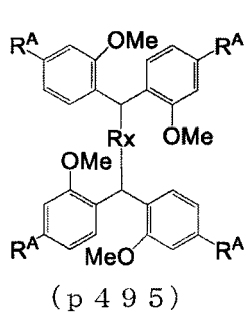
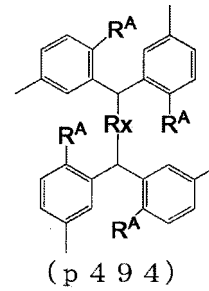
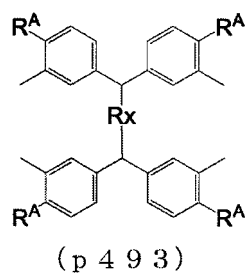
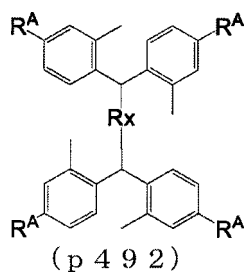
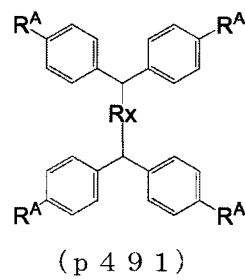
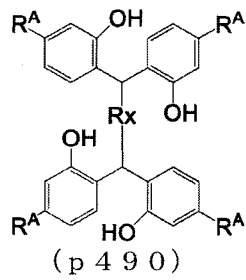
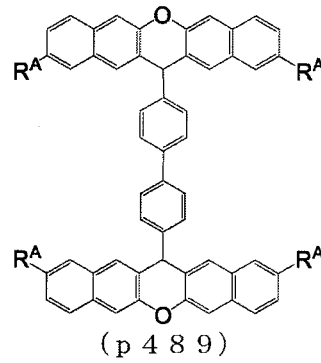
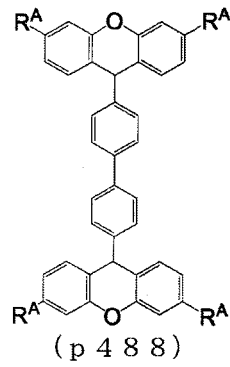
【 0190 】

[化88]



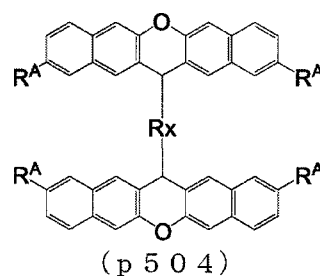
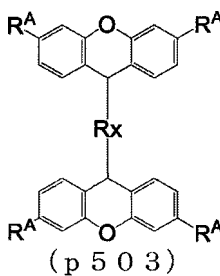
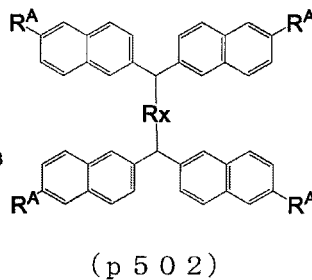
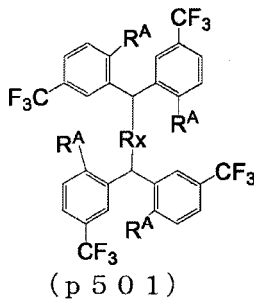
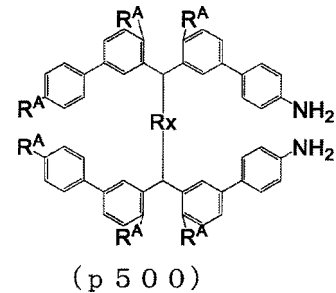
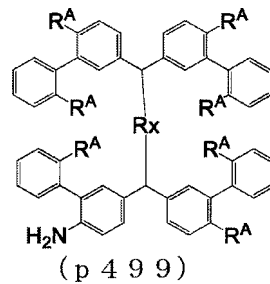
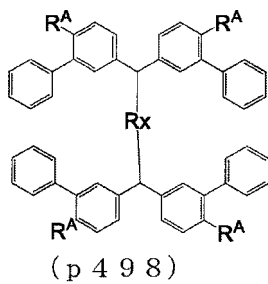
【 0191 】

[化89]



【 0192 】

[化90]



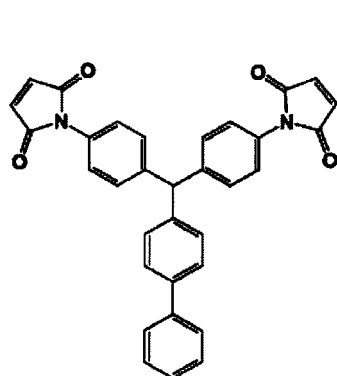
【0193】上述式中，作為Rx係例如可列舉從甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基(triacontyl)等之1價之烷基去除1個之氫原子之2價之伸烷基及從具有環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莖基、金剛烷基等之脂環結構之1價基去除1個之氫原子之2價基。

【0194】就結構體形成能力更進一步優異之觀點而

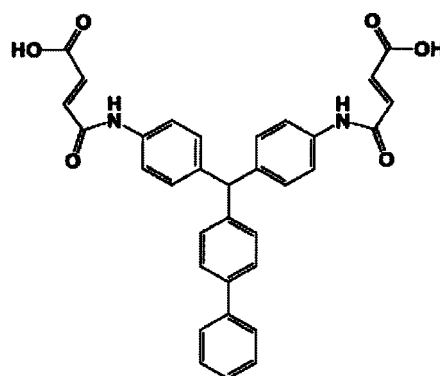
言，式(1)所表示之化合物，以下述式(MIBiA-1~34)及(MABiA-1~34)所表示之化合物之任一種為較佳。

【0195】

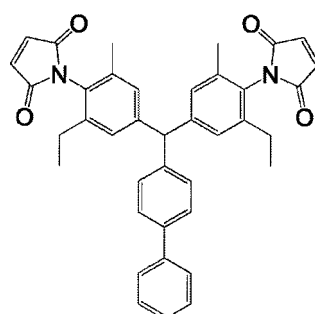
[化91]



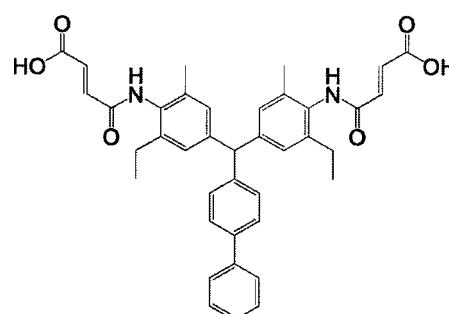
(MIBiA-1)



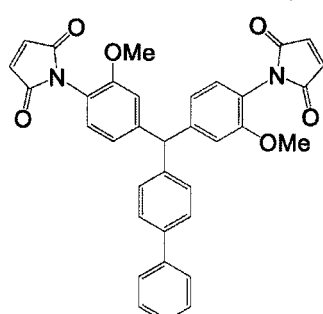
(MABiA-1)



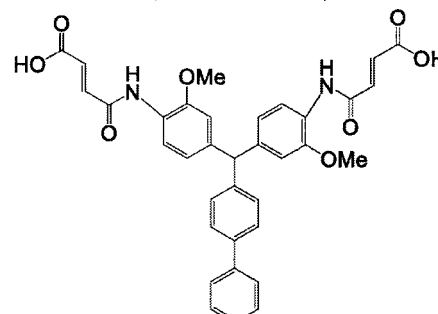
(MIBiA-2)



(MABiA-2)



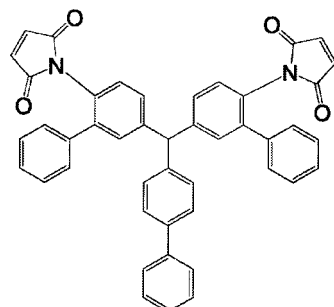
(MIBiA-3)



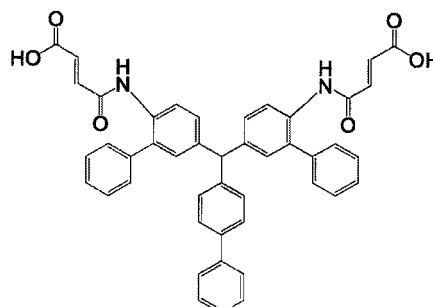
(MABiA-3)

【0196】

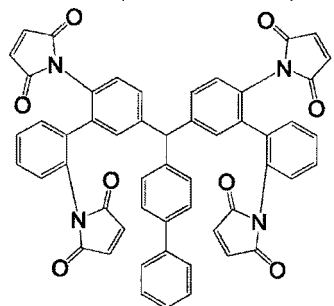
[化92]



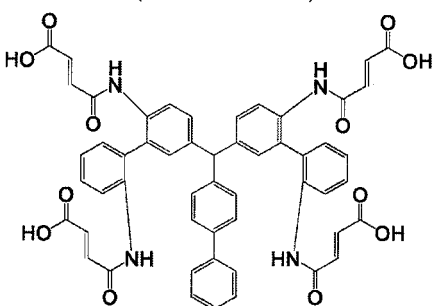
(MIBiA-4)



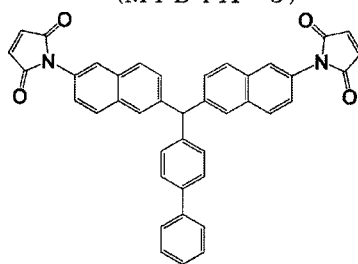
(MABiA-4)



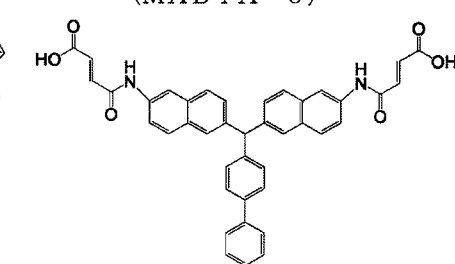
(MIBiA-5)



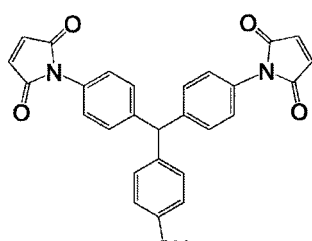
(MABiA-5)



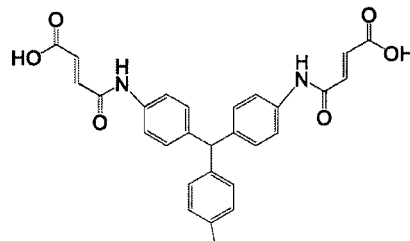
(MIBiA-6)



(MABiA-6)



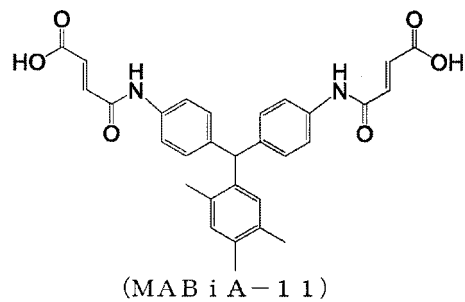
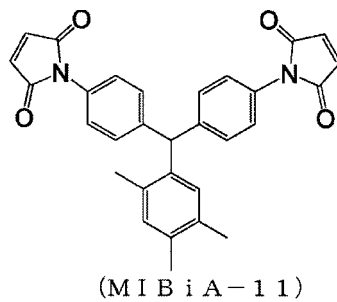
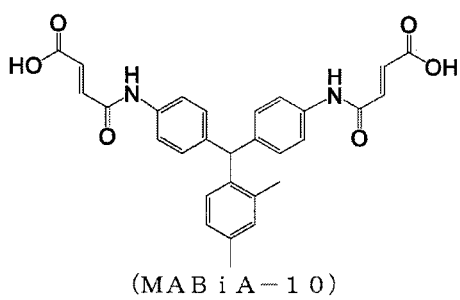
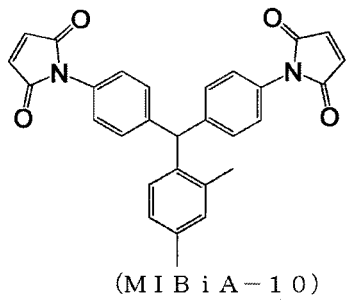
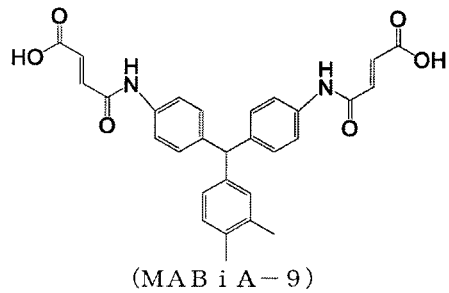
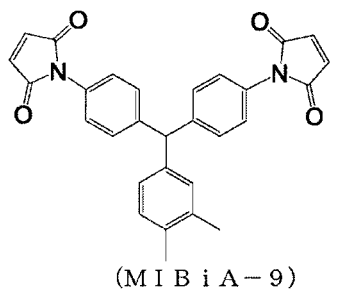
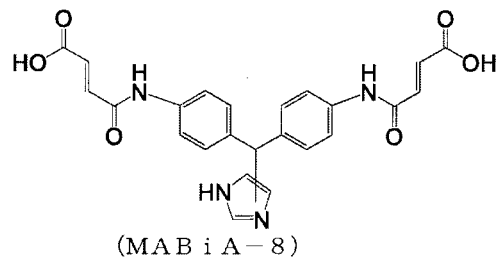
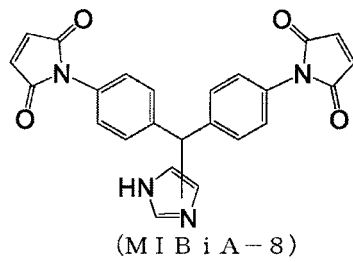
(MIBiA-7)



(MABiA-7)

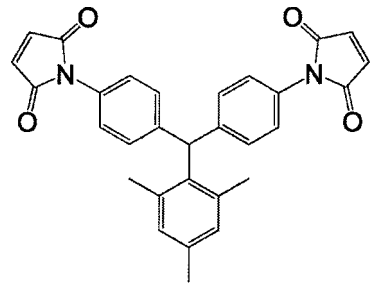
【0197】

[化93]

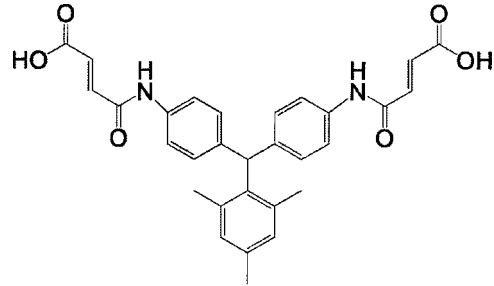


【 0198 】

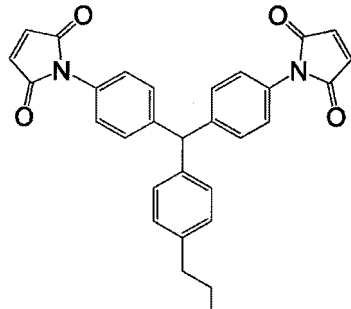
[化94]



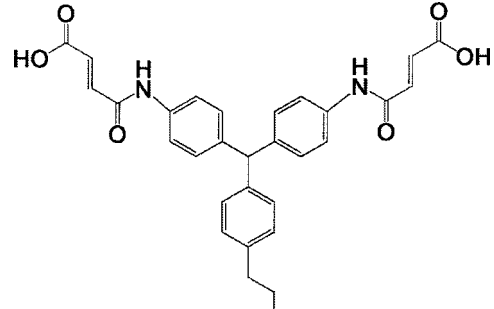
(MIBiA-12)



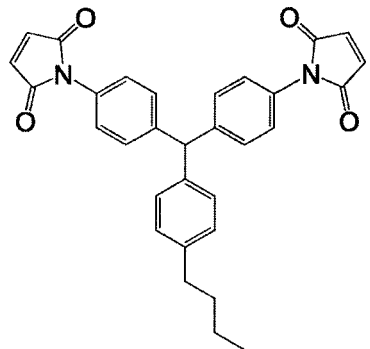
(MABiA-12)



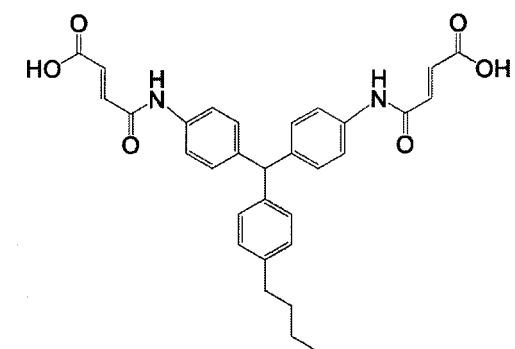
(MIBiA-13)



(MABiA-13)



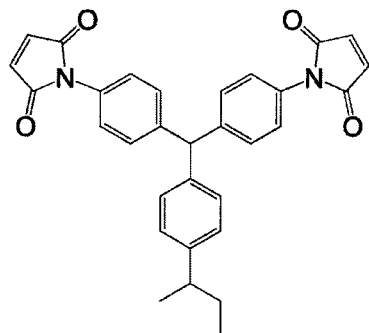
(MIBiA-14)



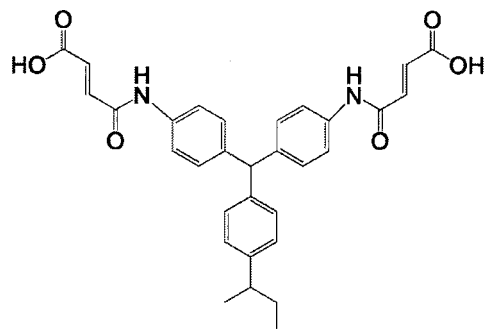
(MABiA-14)

【 0199 】

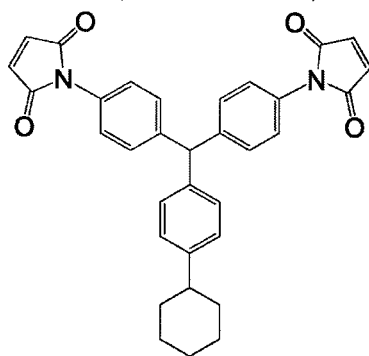
[化95]



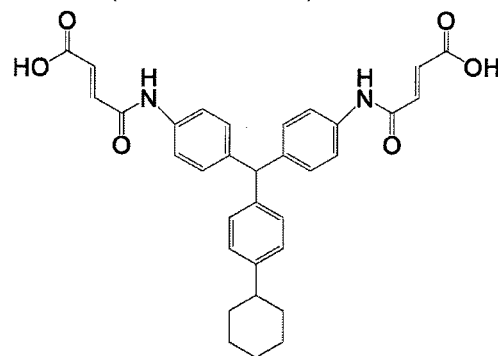
(MIB i A-15)



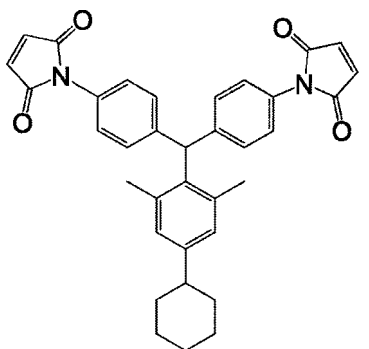
(MAB i A-15)



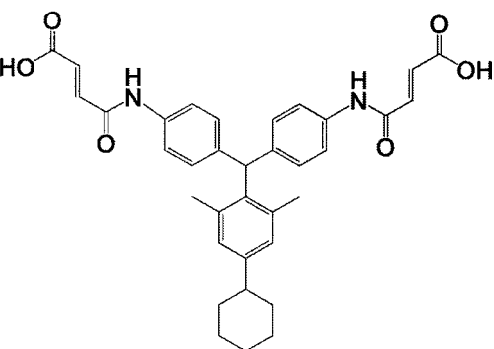
(MIB i A-16)



(MAB i A-16)



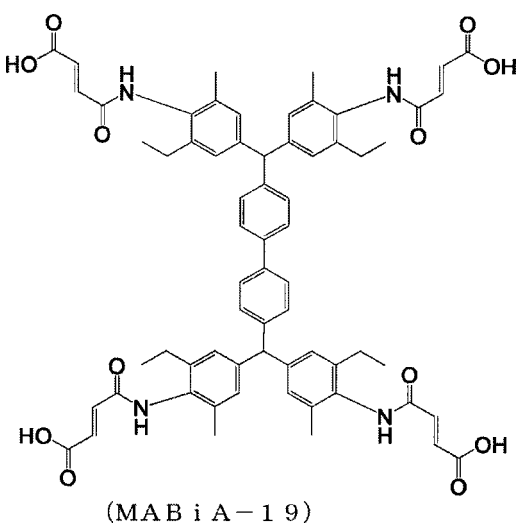
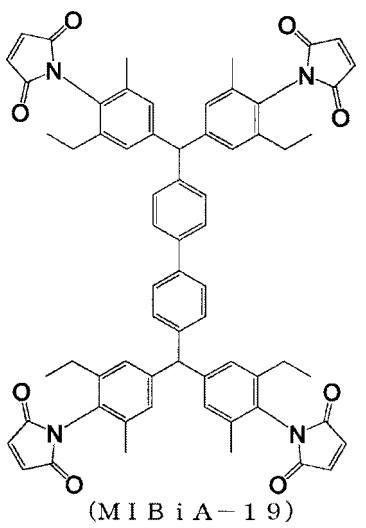
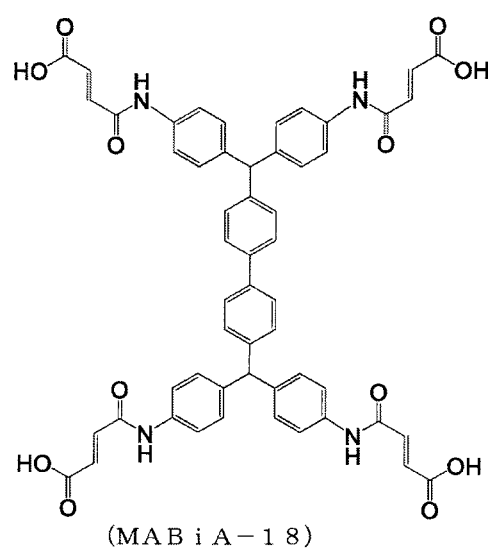
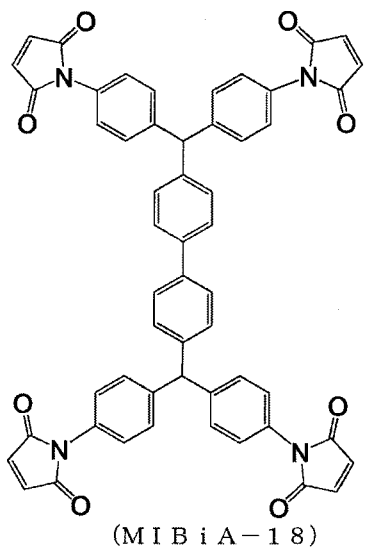
(MIB i A-17)



(MAB i A-17)

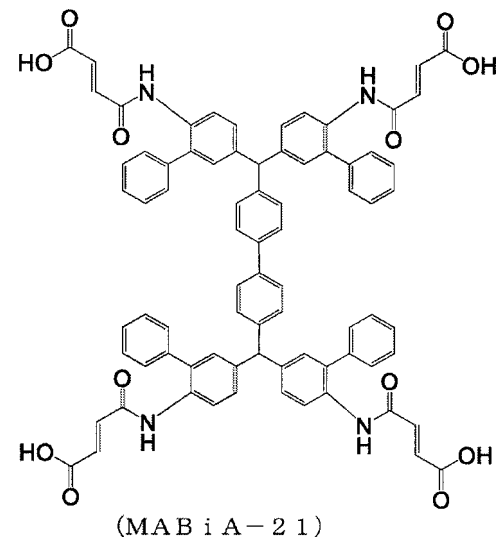
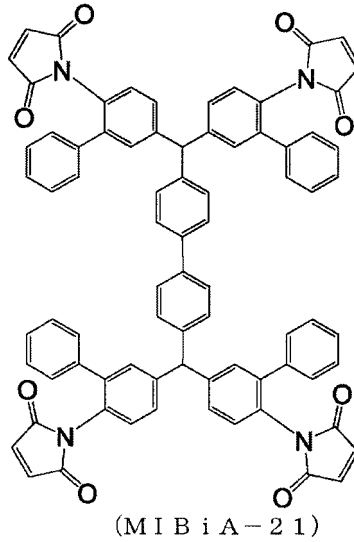
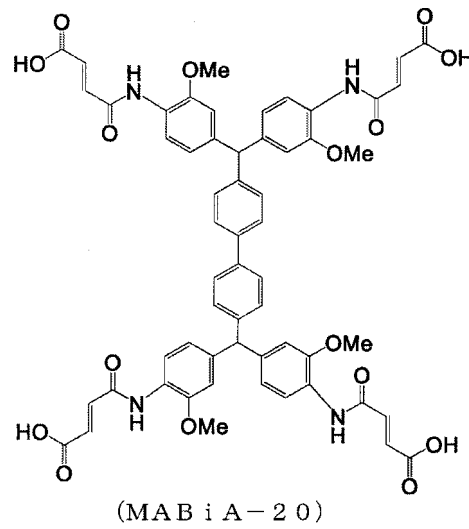
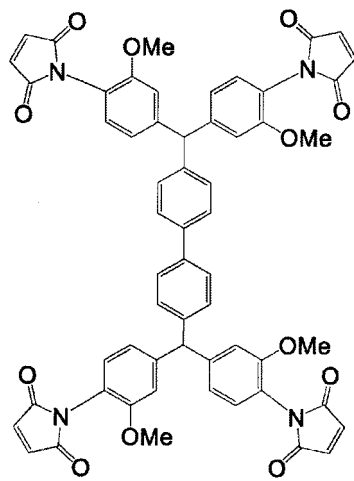
【 0200】

[化96]



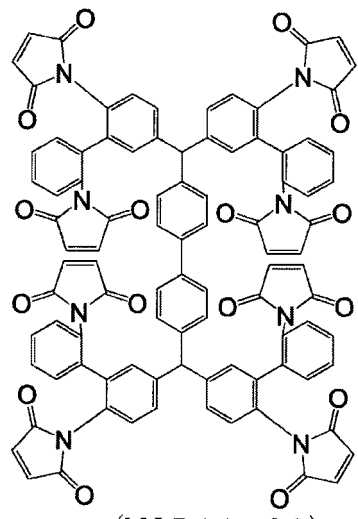
【 0201 】

[化97]

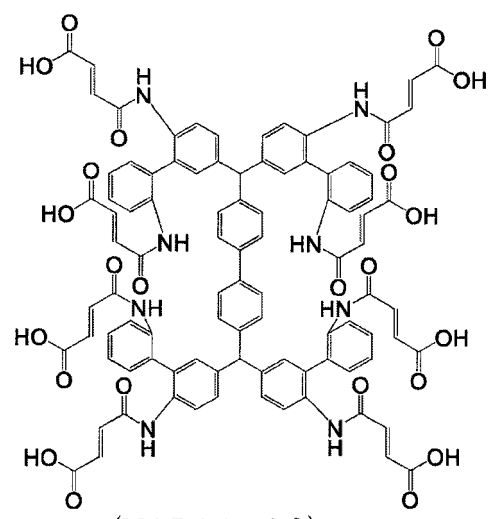


【 0202 】

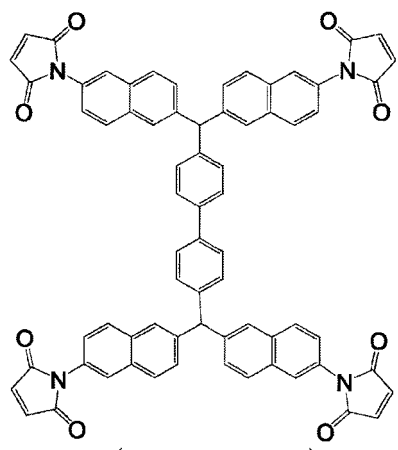
[化98]



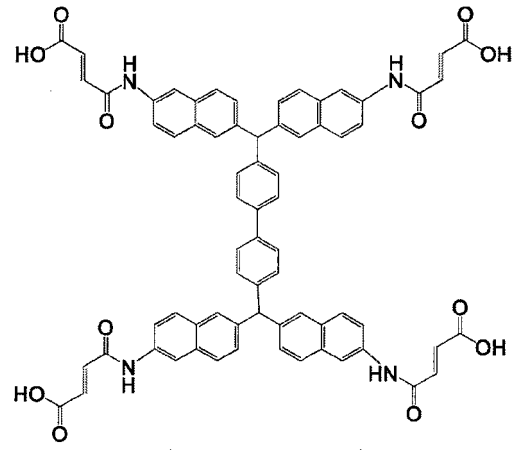
(MIBiA-22)



(MABiA-22)



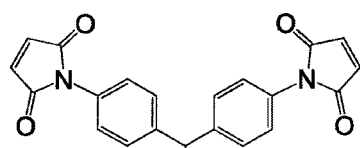
(MIBiA-23)



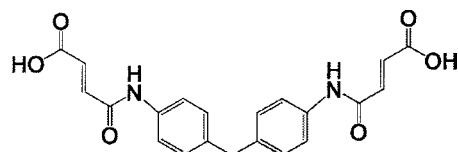
(MABiA-23)

【 0203 】

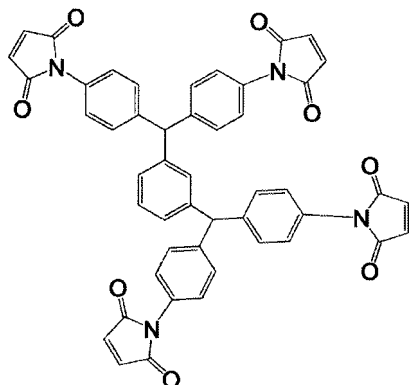
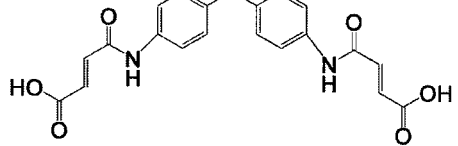
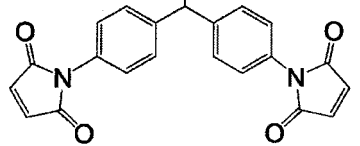
[化99]



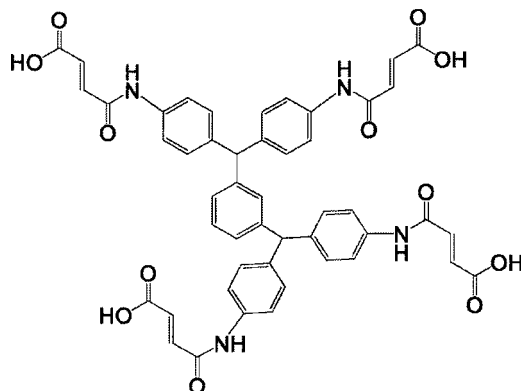
(MIBiA-24)



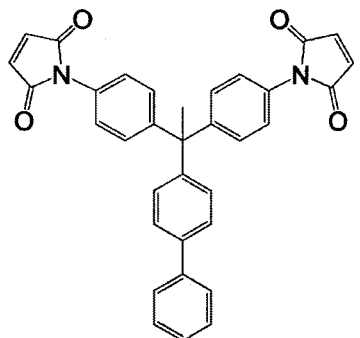
(MABiA-24)



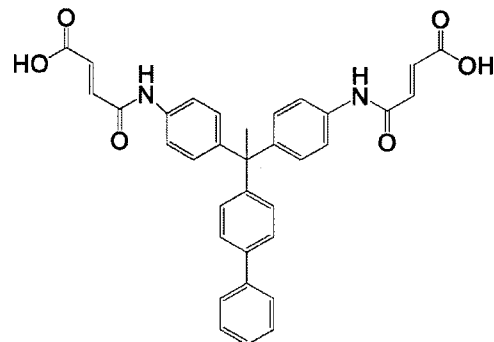
(MIBiA-25)



(MABiA-25)



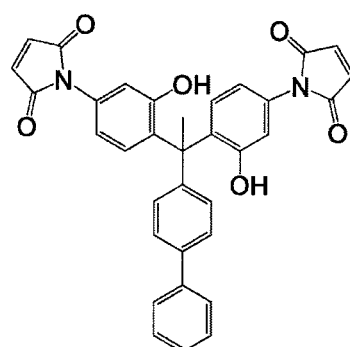
(MIBiA-26)



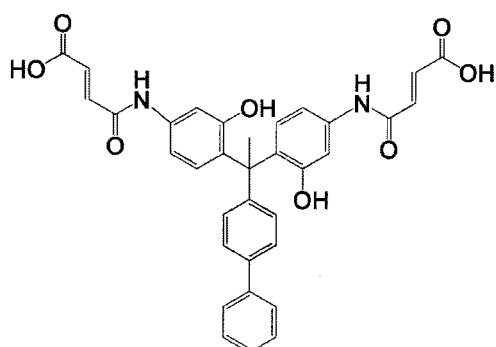
(MABiA-26)

【0204】

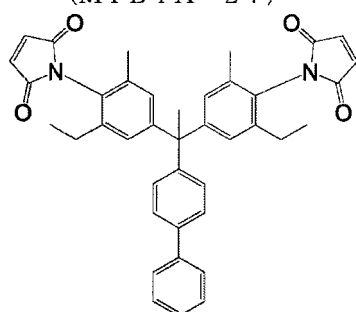
[化100]



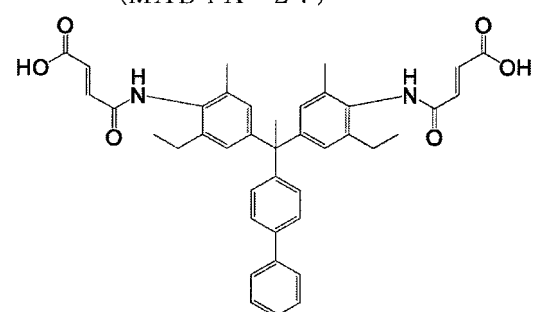
(MIBiA-27)



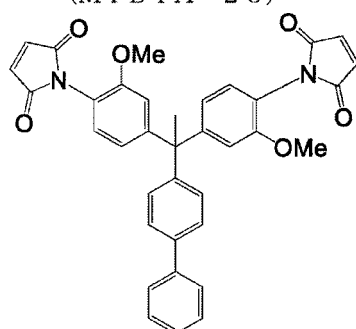
(MABiA-27)



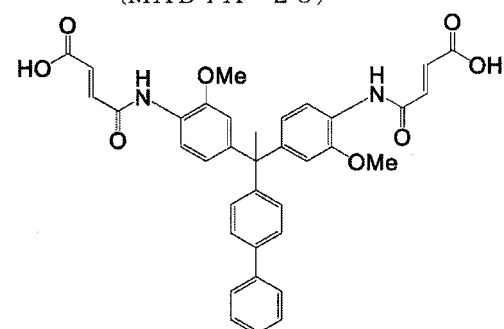
(MIBiA-28)



(MABiA-28)



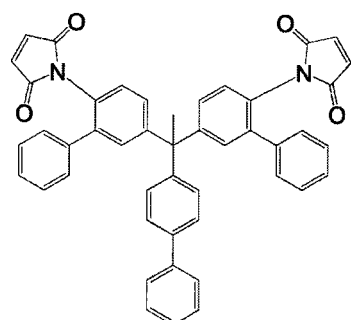
(MIBiA-29)



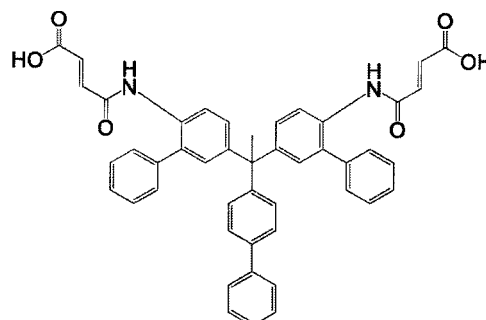
(MABiA-29)

【 0205 】

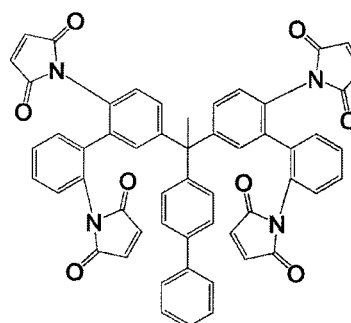
[化101]



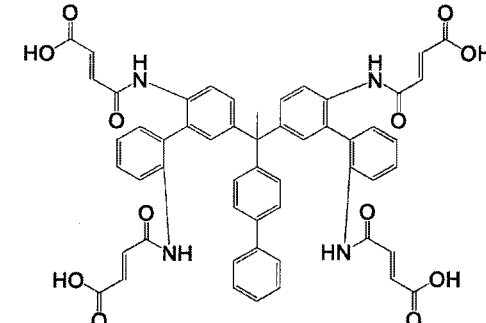
(MIBiA-30)



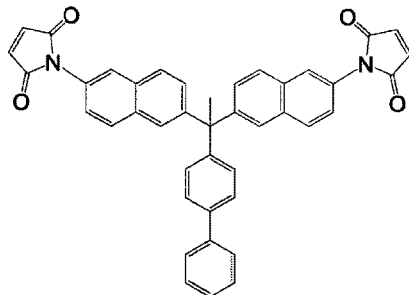
(MABiA-30)



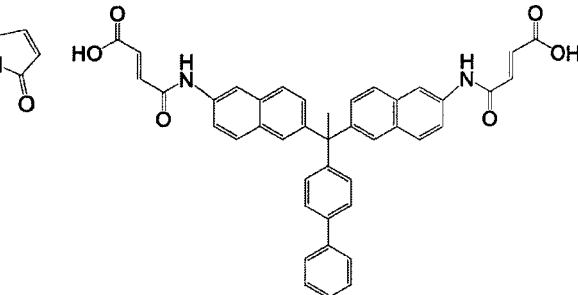
(MIBiA-31)



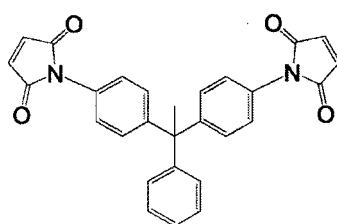
(MABiA-31)



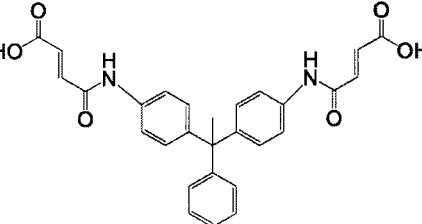
(MIBiA-32)



(MABiA-32)



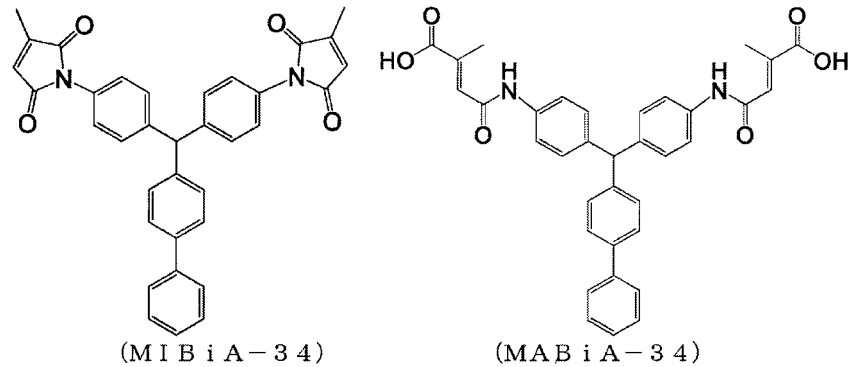
(MIBiA-33)



(MABiA-33)

【0206】

[化102]



【0207】

[式(1)所表示之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)]

本實施形態之式(0)、式(1)、式(2)、式(3)之任一種所表示之化合物之製造方法包含使苯胺類與醛類及/或酮類作為反應原料，於酸觸媒下聚縮合反應之步驟(聚縮合步驟)。作為更詳細的聚縮合反應之方法係可參照例如 *Tetrahedron Letters* ; Vol.46(2005) ; p.1119-1122所記載之方法等。聚縮合步驟係可例如於常壓下進行。

[聚縮合步驟]

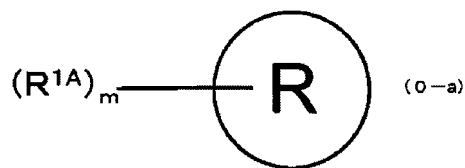
以下，對於聚縮合步驟進行說明。

(1. 苯胺類)

作為前述苯胺類係可列舉下述式(0-a)所表示之苯胺類，以下述式(1-b)所表示之苯胺類為較佳。

【0208】

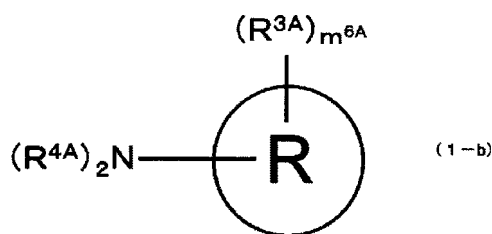
[化103]



【0209】上述式中， R^{1A} ， m ，及 R 各自與式(0)中之 R^{1A} ， m ，及 R 同義。

【0210】

[化104]



【0211】上述式中， R^{4A} 各自獨立地為氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基，及可具有取代基之碳數2~30之交聯基任一種，當 R^{4A} 為前述烷基、前記芳基，及前述交聯基之任一種之時，可包含選自由醚鍵、酮鍵，及酯鍵所成之群中至少一種之鍵， R^{3A} ， m^{6A} ，及 R 各自與式(1)中之 R^{3A} ， m^{6A} ，及 R 同義。作為前述烷基係例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。作為前述芳基係例如可列舉(1-1-1a.R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。作為前述交聯基係例如可列舉於(1-1-1a.R^{X1})中，作為交聯基所示例之交聯基。

【0212】作為苯胺類係可列舉可具有取代基之芳香族

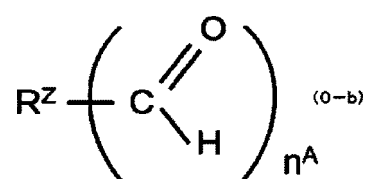
胺及/或其衍生物。作為具體的苯胺類係可列舉苯胺、甲苯胺、三甲基苯胺、茴香胺、羥基苯基胺、苯基苯胺、聯苯二胺、(三氟甲基)苯胺、胺基苯酚、萘胺、二甲基胺基苯，及乙醯苯。取代基之位置並不特別限定，以2位、3位、4位、5位，及6位之任一種為較佳，取代基可為1個，亦可為複數。此等之苯胺類係可單獨使用1種或可組合2種以上來使用。此等之中，使用苯胺、二甲基胺基苯，及胺基苯酚之任一種，但就原料之穩定供給性之觀點而言，故為較佳。

(2. 醛類)

作為前述醛類係例如可列舉下述式(0-b)所表示之化合物，以下述式(3-a)所表示之化合物為較佳。

【0213】

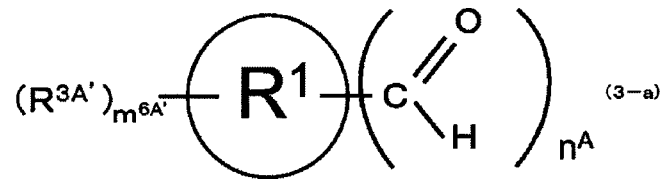
[化105]



【0214】上述式中， R^Z 及 n^A 係與式(0)中 R^Z 及 n^A 同義。

【0215】

[化106]



【0216】上述式中， $R^{3A'}$ 為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之胺基、可具有取代基之碳數6~30之芳基，及可具有取代基之碳數2~30之交聯基之任一種， R^1 表示各自獨立地為苯環、萘環，及蒽環之任一種， n^A 係與式(1)中 n^A 同義。作為前述烷基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為烷基所示例之烷基。作為前述芳基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為芳基所示例之芳基。作為前述交聯基係例如可列舉於(1-1-1a. R^{X1})中，作為交聯基所示例之交聯基。

【0217】作為具體的甲醛類係可列舉甲醛、三噁烷、多聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙基醛、苯基乙醛、苯基丙基醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、氟苯甲醛、聯苯基醛、萘甲醛、蒽甲醛(Anthracenecarbaldehyde)、菲甲醛(Phenanthrenecarbaldehyde)、芘甲醛(Pyrenecarbaldehyde)，及糠醛。此等之甲醛類係可單獨使用1種或可組合2種以上來使用。此等之中，可使用選自由苯甲醛、苯乙醛、苯丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯基醛、萘甲醛、蒽甲醛

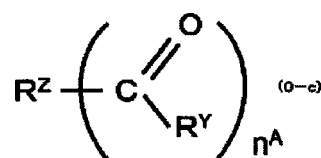
(Anthracenecarbaldehyde)、菲甲醛(Phenanthrenecarbaldehyde)、芘甲醛(Pyrenecarbaldehyde)，及糠醛所成之群中之至少 1 種，但就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高的耐熱性之觀點而言，故為較佳；可使用選自由苯甲醛、經基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯基醛、萘甲醛、蒽甲醛 (Anthracenecarbaldehyde)、菲甲醛 (Phenanthrenecarbaldehyde)、芘甲醛(Pyrenecarbaldehyde)，及糠醛所成之群中之至少 1 種，但就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高抗蝕刻性之觀點而言，故為較佳。又，使用具有芳香環之醛，則就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高耐熱性及折射率之觀點而言，故為較佳。

(3. 酮類)

作為前述酮類係例如可列舉下述式 (0-c) 所表示之酮類。

【 0218 】

[化107]

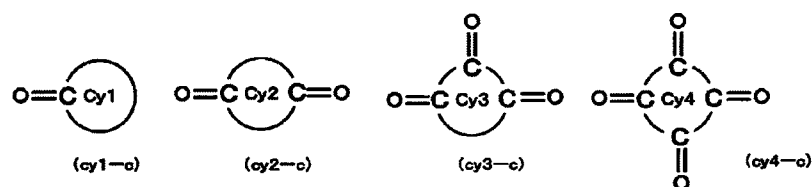


【 0219 】 上述式中， R^Y ， R^Z ，及 n^A 各自與式 (2) 中 R^Y ， R^Z ，及 n^A 同義。

【0220】作為前述酮類係可例如下述式 (cy1-c)，(cy2-c)，(cy3-c)，(cy4-c) 所表示之酮類。

【0221】

[化108]



【0222】上述式中，cy1，cy2，cy3，及cy4係與前述式 (cy1)，(cy2)，(cy3)，及 (cy4) 中之 cy1，cy2，cy3，及 cy4 同義。

【0223】作為具體的酮類係可列舉丙酮、甲基乙基酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、降莖酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、芴酮、苯并芴酮、乙烷合萘醌、乙烷合萘酮、蔥醌、苯乙酮、二乙醯苯、三乙醯苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯基、二苯基羰基聯苯基、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、苯甲醯萘 (benzophenone)、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯基，及二苯基羰基聯苯基。此等之酮類係可單獨使用1種或可組合2種以上來使用。此等之中，使用選自由環戊酮、環己酮、降莖酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、芴酮、苯并芴酮、乙烷合萘醌、乙烷合萘酮、蔥醌、苯乙酮、二乙醯苯、三乙醯苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯基、二苯基羰基聯苯基、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、苯甲醯萘 (benzophenone)、二苯基羰基萘、

苯基羰基聯苯基，及二苯基羰基聯苯基所成之群中之至少1種，但就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高的耐熱性之觀點而言，故為較佳；使用選自由苯乙酮、二乙醯苯、三乙醯苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯基、二苯基羰基聯苯基、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、苯甲醯萘(benzonaphthone)、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯基，及二苯基羰基聯苯基所成之群中之至少1種，但就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高的抗蝕刻性之觀點而言，故為較佳。又，使用具有芳香環之酮，則就可賦予所獲得之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類更高的耐熱性及折射率之觀點而言，故為較佳。

(4. 酸觸媒)

作為酸觸媒可使用公知者，且可列舉無機酸、有機酸。作為無機酸係例如可列舉鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸，及氟酸。作為有機酸係可列舉草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、蟻酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸，及萘二磺酸。又，作為酸觸媒可為氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸、矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸、磷鉬酸等之固體酸。此等之中，就製造上之觀點(易取得性及操作性之觀點)而言，以有機酸及固體酸為較佳，以鹽酸或硫酸為更

佳。酸觸媒可單獨使用1種或組合2種以上來使用。又，酸觸媒之使用量，可依所使用之原料及觸媒的種類，進而反應條件等而適當設定，例如，相對於反應原料全體100質量份而言，0.01~100質量份左右即可。

(5.反應溶劑)

於聚縮合步驟中，可於溶劑中使反應原料反應。作為溶劑，只要是可與作為反應原料使用的苯胺類、與醛類及/或酮類進行充份地反應之溶劑即可。作為溶劑，可示例例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚或此等之混合溶劑等。溶劑可單獨使用1種或可組合2種以上來使用。

【0224】 溶劑之使用量，可依所使用之原料及觸媒的種類，進而反應條件等而適當設定，例如，相對於反應原料全體之100質量份而言，為0~2000質量份左右即可。

【0225】 聚縮合反應中反應溫度係可依反應原料之反應性而適當選擇，通常為10~200℃之範圍左右即可。為了獲得本實施形態之(聚)胺化合物，反應溫度以高的一個為較佳，具體而言，以60~200℃之範圍為較佳。

【0226】 聚縮合步驟中，可使苯胺類、醛類及/或酮類以及觸媒以一次進料並反應，可使苯胺類、醛類及/或酮類於觸媒存在下依序滴下並反應。聚縮合反應結束後，可將所得到之化合物以公知之方法單離。例如，為了去除系內所存在之未反應原料或觸媒，可藉由使反應釜之溫度

上昇至130~230℃，以1~50mmHg左右將揮發成分去除，獲得(聚)胺化合物。

【0227】對於醛類及/或酮類1.0莫耳而言，添加1.0莫耳以上之苯胺類之添加量，且以0.001~1莫耳之範圍添加酸觸媒為較佳。又，於常壓下，以反應溫度為50~150℃為較佳，以反應時間為20分~100小時左右為較佳。

【0228】反應結束後，可藉由公知方法單離(聚)胺化合物。作為單離方法，例如，首先將反應液濃縮，加入純水使反應生成物析出。接著，使析出之反應生成物冷卻至室溫後，藉由過濾使其分離。進而過濾分離後所得到之固體物，使其乾燥。將乾燥之反應生成物藉由管柱層析，分離精製成生成物與副生成物。進而，將分離精製之反應生成物，進行溶劑餾去、過濾，藉由進而進行乾燥而獲得目標物之本實施形態之(聚)胺化合物。

【0229】本實施形態之(聚)馬來醯胺酸或者是(聚)檸康醯胺酸之製造方法係可藉由於有機溶劑中，使進而於聚縮合步驟所得到之(聚)胺化合物與馬來酸酐，或者是檸康酸酐反應來製造。

【0230】作為有機溶劑係例如可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺、N,N-二乙基甲氧基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚、四氫呋喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、吡啶、甲吡啶、二甲基亞砷、二甲基

碱、四甲基尿素、乙酸乙酯、乙酸甲酯、2-丁酮、甲苯、二甲苯、均三甲苯等。此等之有機溶劑係可單獨使用或可混合2種以上來使用。作為反應原料之濃度通常為2~50wt%，較佳為5~30wt%，反應溫度通常為60°C以下，較佳為50°C以下。反應壓力並不特別限定，通常可於常壓下實施。又，反應時間通常為0.5~24小時。藉由如此的反應，可獲得本發明之(聚)醯胺酸類。

【0231】本實施形態之(聚)馬來醯亞胺化合物或者是(聚)樟康醯亞胺化合物之製造方法係可將(聚)馬來醯胺酸或者是(聚)樟康醯胺酸脫水閉環並藉由醯亞胺化來製造。作為前述醯亞胺化之方法係可利用添加乙酸酐等之脫水劑與觸媒之方法(例如，日本特開平4-261411)或於酸觸媒存在下，於甲苯或二甲苯等之芳香族烴系之溶劑中加熱、脫水環化，藉此醯亞胺化之方法(例如，日本特開平7-118230)等公知之反應，但此等之方法並不限定。

【0232】作為添加前述之脫水劑之醯亞胺化反應之溶劑係例如可列舉甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸叔丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等之脂肪酸酯類、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇等之乙二醇單烷基醚類、四氫呋喃、二噁烷、二丙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚等之醚類等，但若為本發明之雙馬醯胺酸溶解之溶劑，則不限定於此等。又，此等之反應溶劑可單獨使用或混合2種以上來使用。

【0233】用作為脫水劑之羧酸酐由於經濟的原因，實際上限於乙酸酐，但沒有必要特別限制。又，作為用於脫水閉環反應之觸媒可使用鹼金屬(較佳為鈉、鉀、鋰)之碳酸鹽、碳酸氫鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽、高級脂肪酸鹽或鎳、鈷、錳等之過渡金屬之鹽、鹵化物等，但以乙酸鉀為較佳。對於醯胺酸基1莫耳而言，脫水劑及觸媒之合計添加量以0.1~4.0莫耳為較佳。進而，必要時，於脫水閉環反應中，以促進反應為目標，可適當地加入第三級胺或吡啶衍生物。作為此例係可列舉三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、三苯基胺、吡啶、甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶等。又，每醯胺酸基1莫耳，反應促進劑之添加量為0.1~2.0莫耳左右。反應溫度為0~60℃，較佳為10~40℃，藉由使其反應0.5~100小時實施。

【0234】作為於前述之酸觸媒存在下加熱之醯亞胺化反應之溶劑，可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴系之溶劑，必要時，可添加N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷等之非質子極性溶劑。反應溶劑中之非質子極性溶劑之使用量為、0.05~20重量%，較佳為1~30重量%，一邊於100~200℃之溫度範圍下共沸去除產生之水，一邊進行脫水環化，獲得雙馬來醯亞胺。

【0235】作為用於脫水環化反應之酸觸媒係可列舉磷酸、多磷酸、硫酸、對甲苯磺酸等。每醯胺酸基1莫耳，此等之酸觸媒之使用量為0.001~0.1莫耳，較佳為

0.005~0.05莫耳之範圍。

【0236】又，皆可使用將使前述之(聚)胺與馬來酸酐或者是檸康酸酐反應所得之(聚)馬來醯胺酸或者是(聚)檸康酸單離後進行醯亞胺化反應之方法或不將雙馬來醯胺酸單離而直接進行醯亞胺化反應之方法。

[樹脂]

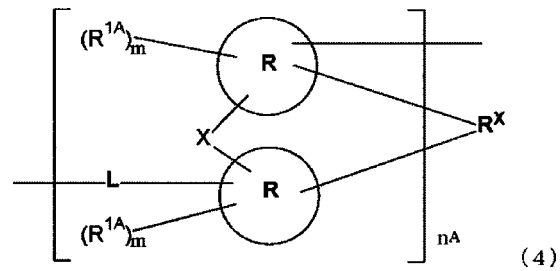
本實施形態之樹脂係包含來自本實施形態之化合物((聚)馬來醯亞胺化合物或(聚)檸康醯亞胺化合物、(聚)馬來醯胺酸、(聚)檸康醯胺酸)之單體單元。本實施形態之樹脂係藉由包含本實施形態之前述單體單元，具有優異之結構體形成能力(例如，膜形成能力)、耐熱性及溶解性。

【0237】本實施形態之樹脂係可僅以本實施形態之前述單體單元構成，亦可包含可與化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)共聚合的其他單體單元，亦可包含來自具有交聯反應性之化合物之單元。

【0238】構成本實施形態之樹脂之單體單元係例如可列舉下述式(4)。就對於有機溶劑之溶解性更進一步提升之觀點而言，以X為O(氧)較佳。

【0239】

[化109]



【0240】上述式(4)中，L為碳數1~30之直鏈狀或是分支狀之連結基或單鍵。R^X、R^{1A}、X、R、m，及n^A係與前述同義。

【0241】當L為連結基之時，作為連結基係可列舉將來自本實施形態之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸可低聚化或可聚合化的化合物之基(殘基)。關於來自可低聚化或可聚合化的化合物之基係於後述。

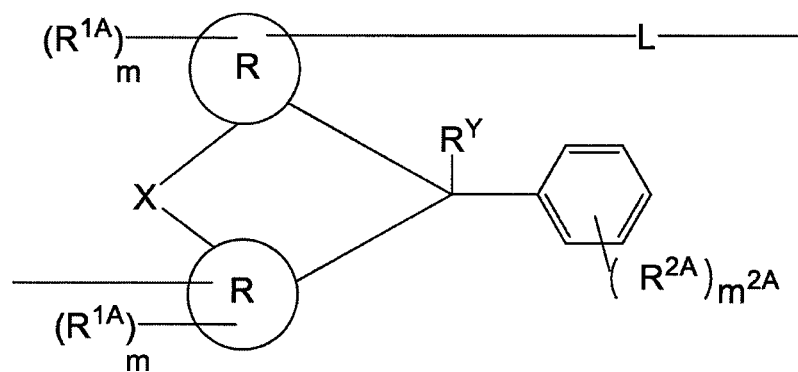
【0242】

[式(4)所表示之單體單元]

就溶解性及耐熱性更進一步提升之觀點而言，構成上述式(4)所表示之樹脂之單體單元係以下述式(4a-1)所表示之單體單元為較佳，以下述式(4b-1)所表示之單體單元為更佳。

【0243】

[化110]

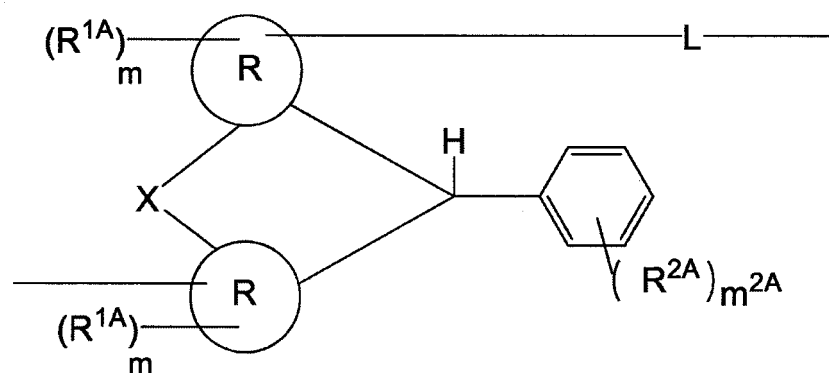


(4 a - 1)

【0244】上述式(4a-1)中，X、R、R^{1A}、m、R^Y，及L係與前述同義，R^{2A}表示氫原子或可具有取代基之碳數1~30之直鎖狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基，及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。又，m^{2A}表示1~5之整數。

【0245】

[化111]



(4 b - 1)

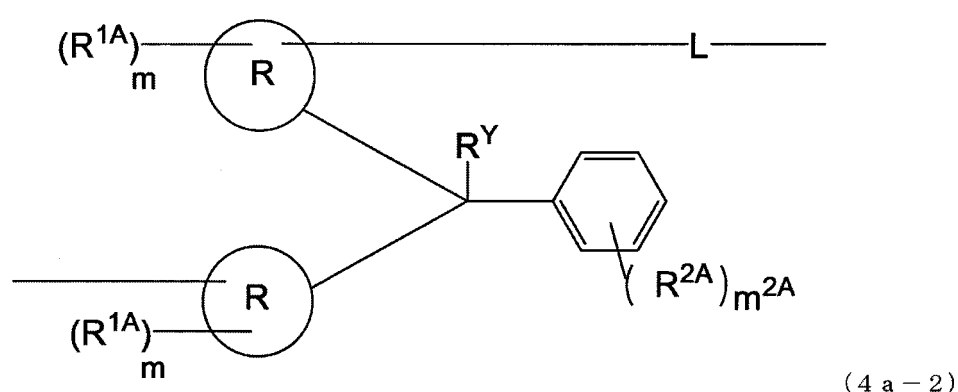
【0246】上述式(4b-1)中，X、R、R^{1A}、R^{2A}、m，及m^{2A}係與前述同義。

【0247】就溶解性更進一步提升之觀點而言，構成上

述式(4)所表示之樹脂之單體單元，以下述式(4a-2)所表示之單體單元為較佳，以下述式(4b-2)所表示之單體單元為更佳。

【0248】

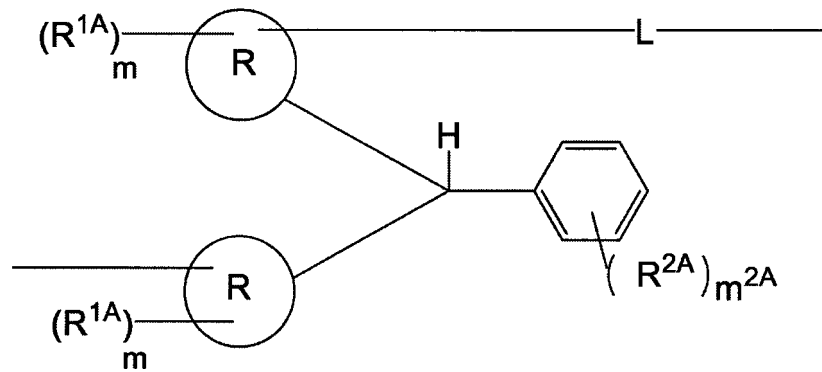
[化112]



【0249】上述式(4a-2)中， R 、 R^{1A} 、 m ，及 R^Y 係與前述同義， R^{2A} 表示氫原子或可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或者是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基，及鹵素原子(例如，氟原子、氯原子，及溴原子)之任一種。又， m^{2A} 表示1~5之整數。

【0250】

[化113]



(4b-2)

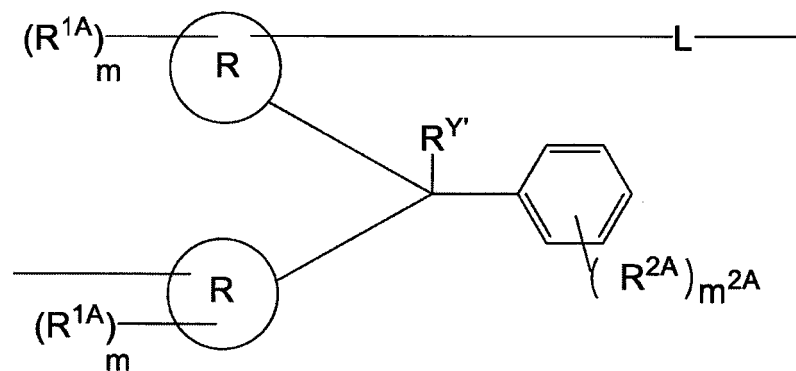
【0251】上述式(4b-2)中，X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及 m^{2A} 係與前述同義。

[式(4a-3)所表示之單體單元]

就溶解性更進一步提升之觀點而言，前述式(4a-2)所表示之單體單元，以下述式(4a-3)所表示之單體單元為較佳。

【0252】

[化114]



(4a-3)

【0253】上述式(4a-3)中，R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及 m^{2A}

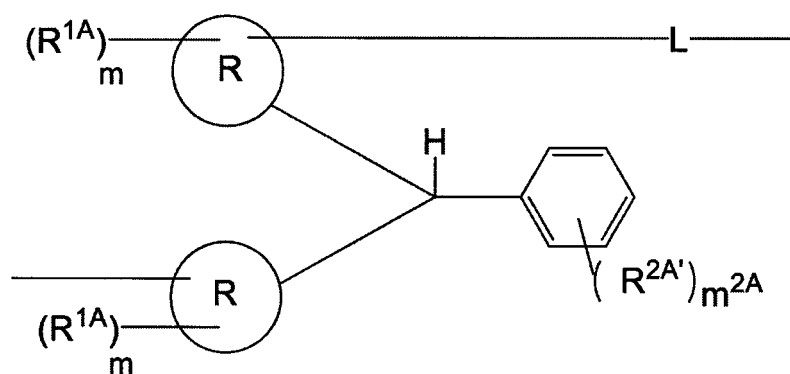
係與前述同義， R^Y 係從 R^Y 去除氫原子者。

[式(4b-3)所表示之單體單元]

就膜形成時之流動性更進一步提升之觀點而言，前述式(4b-2)所表示之單體單元，以下述式(4b-3)所表示之單體單元為較佳。

【0254】

[化115]



(4b-3)

【0255】上述式(4b-3)中， R 、 R^{1A} 、 m ，及 m^{2A} 係與前述同義， $R^{2A'}$ 表示可具有取代基之碳數5以上之直鏈狀或是分支狀或是環狀之烷基。

[本實施形態之樹脂之製造方法]

必要時，本實施形態之樹脂係藉由使本實施形態之化合物與有交聯反應性之化合物反應所獲得。

【0256】作為有交聯反應性之化合物若為將本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)可低聚化或可聚合化的化合物，則不限定。作為其具體例，例如

可列舉醛、酮、羧酸、羧酸酐、羧酸鹵化物、含鹵素之化合物、異氰酸酯、含不飽和烴基之化合物等。式(4)中，當L為連結基之時，連結基係對應來自此等之化合物之基。

【0257】作為本實施形態之樹脂之具體例係例如可列舉將本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)，與有交聯反應性之化合物之醛類及/或酮類藉由縮合反應等而酚醛化之樹脂。

【0258】此處，作為用以酚醛化之醛類係例如可列舉甲醛、三噁烷、多聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙基醛、苯基乙醛、苯基丙基醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯基醛、萘甲醛、蔥甲醛(Anthracenecarbaldehyde)、菲甲醛(Phenanthrenecarbaldehyde)、芘甲醛(Pyrenecarbaldehyde)，及糠醛。作為用以酚醛化之酮類係例如可列舉作為反應原料所示例之酮類。此等之中，以甲醛類為較佳。尚，此等之醛類及/或酮類係可使用單獨1種或組合2種以上來使用。又，上述醛及/或酮類之使用量並不特別限定，但對於本實施形態之(聚)胺化合物1莫耳而言，以0.2~5莫耳為較佳，以0.5~2莫耳為更佳。

【0259】於本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或((聚)醯胺酸類)與醛及/或酮之縮合反應中，亦可使用觸媒。此處所使用之酸觸媒係可列舉於縮合步驟之項目所示例之酸觸媒。

【0260】又，酸觸媒之使用量可依所使用之原料及觸媒的種類，進而反應條件等而適當設定。酸觸媒之使用量相對於反應原料100質量份而言，以0.01~100質量份為較佳。

【0261】將本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)與茛、羥基茛、苯并呋喃、羥基蒽、茱烯、聯苯、雙酚、三酚、二環戊二烯、四氫茛、4-乙烯基環己烯、降莖二烯、5-乙烯基降莖-2-烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、檸檬烯等之具有非共軛雙鍵的化合物進行共聚合反應時，並不一定需要醛類及/或酮類。

【0262】於本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)與醛及/或酮之縮合反應中，亦可使用反應溶劑。作為反應溶劑係可示例於聚縮合步驟之項目所示例之反應溶劑。

【0263】又，溶劑之使用量、反應溫度、反應時間、反應後之單離方法等亦可示例於聚縮合步驟之項目所示例之溶劑之使用量、反應溫度、反應時間、反應後之單離方法。

【0264】本實施形態之樹脂為本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)之均聚物，即亦可為單獨以式(4)所構成之聚合物，但亦為可與(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類共聚合的化合物(例如，酚類)之共聚物。此處，作為可共聚合的酚類係例如可列舉酚、甲酚、二甲基酚、三甲基酚、丁基酚、苯基酚、二苯基酚、

萘基酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、兒茶酚、丁基兒茶酚、甲氧基酚、甲氧基酚、丙基酚、五倍子酚，及瑞香酚等。

【0265】本實施形態之樹脂，亦可為於上述其他酚類以外，也與可聚合的單體共聚合。作為共聚合單體係例如可列舉萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、二羥基萘、茛、羥基茛、苯并呋喃、羥基蒽、茚烯、聯苯、雙酚、三酚、二環戊二烯、四氫茛、4-乙烯基環己烯、降莖二烯、乙烯基降莖烯、蒎烯，及檸檬烯等。尚，本實施形態之樹脂可為本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)與上述酚類之2元以上的(例如，2~4元系)共聚物。可為本實施形態之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類與上述共聚合單體之2元以上(例如，2~4元系)共聚物。可為本實施形態之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類、上述酚類，與上述共聚合單體之3元以上之(例如，3~4元系)共聚物。

【0266】本實施形態之樹脂之重量平均分子量並無特別限定，以聚苯乙烯換算500~300,000為較佳，以750~200,000為更佳。又，由提高交聯效率並且抑制烘烤中之揮發成分的觀點而言，本實施形態之樹脂之分散度(重量平均分子量 M_w /數平均分子量 M_n)，以1.2~7之範圍內為較佳。

【0267】由濕式製程之應用更為容易等之觀點而言，本實施形態之樹脂，以對溶劑之溶解性高者為較佳。更具

體而言，此等之(聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類及/或樹脂，以1-甲氧基-2-丙醇(PGME)及/或丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)為溶劑時，對該溶劑之溶解度較佳為10質量%以上。此處，對PGME及/或PGMEA之溶解度，係定義為「樹脂之質量÷(樹脂之質量+溶劑之質量)×100(質量%)」。例如，前述樹脂10g對PGMEA90g溶解時，前述樹脂對PGMEA之溶解度，係「10質量%以上」，不溶解時，係「未達10質量%」。

[組成物]

對於本實施形態之組成物進行說明。組成物係含有上述之本實施形態之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)及/或樹脂之1種或2種以上。於組成物中，亦可添加公知之環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、具有可聚合的不飽和基之化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪樹脂、光及/或熱聚合起始劑、光增感劑、硬化劑等。

【0268】作為環氧樹脂可使用一般公知者。例如可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯基型環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、二甲苯酚醛清漆型環氧樹脂、異氰脲酸三縮水甘油酯、脂環式環氧樹脂、二環戊二烯酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯基酚醛清漆型環氧樹脂、具有日本特開2003-155340、日本特開2003-212990所示之PPE骨架之環氧樹脂等。此等之環氧樹脂可用1種或混合2種以上來用。

【0269】作為氧雜環丁烷樹脂可使用一般公知者。例如可列舉氧雜環丁烷、2-甲基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷等之烷基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧雜環丁烷、3,3'-二(三氟甲基)全氟氧雜環丁烷、2-氯甲基氧雜環丁烷、3,3-雙(氯甲基)氧雜環丁烷、OXT-101(東亞合成製商品名)、OXT-121(東亞合成製商品名)等。此等之氧雜環丁烷樹脂可用1種或混合2種以上來用。

【0270】於本實施形態之組成物中使用環氧樹脂及/或氧雜環丁烷樹脂之時，可使用環氧樹脂硬化劑及/或氧雜環丁烷樹脂硬化劑。作為該環氧樹脂硬化劑可使用一般公知者，可舉例如2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑等之咪唑衍生物、雙氰胺、苄基二甲胺、4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等之胺化合物、磷系為磷系之磷化合物。作為該氧雜環丁烷樹脂硬化劑可使用公知之陽離子聚合起始劑。例如可列舉在市售者中，San-AidSI-60L、San-AidSI-80L、San-AidSI-100L(三新化學工業製)、CI-2064(日本曹達製)、Irgacure261(汽巴精化製)、AdekaoptomerSP-170、AdekaoptomerSP-150(旭電化製)、CyracureUVI-6990(UCC製)等。陽離子聚合起始劑亦可使用作為環氧樹脂硬化劑。此等之硬化劑可組成1種或2種以上來使用。

【0271】作為具有可聚合的不飽和基之化合物可使用一般公知者。例如可列舉乙烯、丙烯、苯乙烯、具有日本特開2004-59644所示之PPE骨架之乙烯基化合物等之乙烯基化合物、甲基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等之一元或多元醇之(甲基)丙烯酸酯類、雙酚A型環氧基(甲基)丙烯酸酯、雙酚F型環氧基(甲基)丙烯酸酯、具有日本特開2003-183350、日本特開2003-238653所示之PPE骨架之環氧基(甲基)丙烯酸酯等之環氧基(甲基)丙烯酸酯類、具有日本特開2003-252983、特開2003-252833所示之PPE骨架之(甲基)丙烯酸酯、苯并環丁烯樹脂、三烯丙基異氰脲酸酯(TAIC)、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)等。具有此等之不飽和基之化合物可用1種或混合2種以上來用。

【0272】作為氰酸酯化合物可使用一般公知者。可舉例如雙酚A二氰酸酯、雙酚F二氰酸酯、雙酚M二氰酸酯、雙酚P二氰酸酯、雙酚E二氰酸酯、酚系酚醛清漆型氰酸酯、甲酚酚醛清漆型氰酸酯、二環戊二烯酚醛清漆型氰酸酯、四甲基雙酚F二氰酸酯、雙酚二氰酸酯、日本特開2006-328286號公報所示之氰酸酯等。此等之氰酸酯化合物可使用1種或混合2種以上來用。

【0273】使氰酸酯化合物硬化之時，可用公知之硬化

觸媒。例如可列舉辛酸鋅、環烷酸鋅、環烷酸鈷、環烷酸銅、乙醯丙酮鐵等之金屬鹽、酚、醇、具有胺等之活性羥基之化合物等。

【0274】作為光聚合起始劑可使用一般公知者。例如可列舉苄基、二乙醯等之 α -二酮類、苯甲醯乙基醚、二苯乙醇酮異丙基醚等之酮醇醚類、噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮等之噻噸酮類、二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮等之二苯甲酮類、苯乙酮、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、 β -甲氧基苯乙酮等之苯乙酮類、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(-4-嗎啉基苯基)-丁酮-1等之胺基苯乙酮類。此等之光聚合起始劑可使用1種或組合2種以上來使用。

【0275】再者，可使用此等之光聚合起始劑與公知之光增感劑之1種或組合2種以上來使用。作為該光增感劑例如可列舉N,N-二甲基胺基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、三乙醇胺、三乙基胺等。

【0276】作為熱聚合起始劑可使用一般公知者。例如可列舉過氧化苯甲醯、過氧化對氯二苯甲醯、2,4-過氧化二氯苯甲醯、過氧化月桂醯基、過氧化二異丙苯、過氧化乙醯、過氧化丁酮、過氧化環己酮、雙(1-羥基環己基過氧化物)、2,5-二甲基己烷-2,5-二羥基過氧化物、過苯甲酸三級丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-(三級丁過氧)己炔-3、2,5-二甲基己基-2,5-二(過氧苯甲酸)、氫過氧化異丙苯、叔丁基過氧化氫、過氧化苯

甲酸叔丁酯、過氧化乙酸叔丁酯、過氧化辛酸叔丁酯、過氧化異丁酸叔丁酯、過氧化二苄基、鄰苯二甲酸二叔丁酯、過氧化碳酸二異丙酯、過氧碳酸二-2-乙基己酯等之過氧化物，及偶氮二異丁腈等之偶氮化合物等。此等可使用1種或組合2種以上來使用。

【0277】對於樹脂組成物100重量份而言，作為聚合起始劑之摻合量係0.01~10重量份，但特別佳為0.1~5重量份。且，必要時，可加入聚合促進劑、阻滯劑或各種顏料、填充劑等。

【0278】又，可摻合對苯二酚、甲基氫醌、叔丁基對苯二酚、對苯醌、氯醌、三甲基苯醌等之苯醌類、芳香族二醇類、銅鹽類等之公知之聚合抑制劑用以調整硬化度。此等可單獨使用或混合2種以上來使用。

【0279】作為硬化劑，使用具有至少2個以上之胺基之胺系化合物，並且胺基與雙馬來醯亞胺化合物之醯亞胺環所具有之雙鍵麥克加成而進行聚合反應。作為如此的胺系化合物可示例例如二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒、苯二胺、二甲苯二胺等之芳香族二胺類，或此等之鹵化衍生物等。

【0280】進而，於製造本實施形態之組成物之時，必要時，可添加偶合劑、熱塑性樹脂、無機填充劑、顏色顏料、消泡劑、表面調節劑、阻燃劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、流動調整劑等之公知之添加劑。

【0281】偶合劑可例舉例如乙烯基三氯矽烷、乙烯基

三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ 甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、 β (3、4環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷等之矽烷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁系偶合劑、鋯鋁酸酯系偶合劑、矽系偶合劑、氟系偶合劑等。此等可單獨使用或混合2種以上來使用。

【0282】作為熱塑性樹脂例如可列舉聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚丁二烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、苯氧基樹脂、聚異戊二烯、聚酯、聚乙烯縮丁醛、聚丁二烯樹脂等。

【0283】作為無機填充劑例如可列舉天然二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶質二氧化矽等之二氧化矽類，白碳、鈦白，氣相二氧化矽、氧化鋁、滑石、天然雲母、合成雲母、高嶺土、黏土、氫氧化鋁、氫氧化鋁加熱處理品(加熱處理氫氧化鋁，來減少一部分結晶水者)、勃姆石、氫氧化鎂等之金屬水合物、硫酸鋇、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃、G20等。

【0284】作為阻燃劑可使用公知者。例如可列舉溴化環氧樹脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯、溴化馬來醯亞胺、溴化鄰苯二甲醯亞胺、四溴雙酚A、五

(甲基)丙烯酸苄酯、五溴甲苯、三溴苯酚、六溴苯、十溴二苯醚、雙-1,2-五溴苯乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蠟等之鹵素系阻燃劑、紅磷、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、三(氯乙基)磷酸酯、磷腈、1,3-亞苯基雙(2,6-二甲苯基磷酸酯)、10-(2,5-二羥基苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等之磷系阻燃劑、氫氧化鋁、氫氧化鎂、勃姆石、部分勃姆石、硼酸鋅、三氧化二銻等之無機系阻燃劑、聚矽氧橡膠、聚矽氧樹脂等之聚矽氧系阻燃劑。此等之阻燃劑可單獨使用，亦可併用2種類以上。

【0285】作為抗氧化劑可使用公知者。例如可列舉2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亞甲基雙(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、2,6-二叔丁基-4-(4,6-雙(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基胺基苯酚等之酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、硫黃系抗氧化劑。此等之抗氧化劑可單獨使用，亦可併用2種類以上。

【0286】本實施形態之組成物係可用作為例如溶解於溶劑，使其含浸於玻璃布、芳綸不織布、液晶聚酯不織布、碳纖維等之後，將溶劑乾燥去除之預浸體或可用作為將其塗佈於聚碳酸酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、聚醯亞胺薄膜、銅箔、鋁箔、玻璃板、SUS板等之基材之硬化性薄膜。又，使其溶解於溶劑中，於基材中藉由旋塗法使溶劑乾燥去除同時，亦可獲

得塗佈膜。

【0287】 由此獲得之組成物可用於印刷配線板用絕緣材料、阻劑用樹脂、半導體封裝材料、半導體密封用樹脂、印刷配線板用接著劑、增層積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之密封用樹脂、液晶之彩色濾光片用樹脂、塗料、各種塗佈劑、接著劑等之各種用途。

[硬化物]

本實施形態之硬化物係將以前述之方法所得到之本實施形態之組成物，依據公知之方法(例如，以電子束、紫外線及熱之硬化方法)藉由進行硬化來獲得。使用紫外線進行硬化時，作為紫外線之光源可使用低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、氙燈，或金屬鹵化物燈等。藉由熱使其硬化時，將本發明之硬化性樹脂組成物於熔融狀態之溫度範圍下，填充於模型等後，使其昇溫於預定之聚合溫度以上，進行交聯反應來獲得。作為硬化溫度，以100~500℃為較佳，作為硬化時間，以0.01~5小時為較佳。

[微影用膜形成材料]

本實施形態中微影用膜形成材料係包含上述之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)及/或樹脂。

【0288】 本實施形態之微影用膜形成材料係能應用對濕式製程。又，本實施形態之微影用膜形成材料係具有芳

香族結構，且具有剛硬的馬來醯亞胺骨架，藉由高溫烘烤，引起其馬來醯亞胺基或檸康醯亞胺基、馬來醯胺酸基、檸康醯胺酸基交聯反應，即使單獨亦展現高的耐熱性。其結果，抑制高溫烘烤時之膜之劣化，可形成對於氧電漿蝕刻等蝕刻耐性優異之下層膜。再者，儘管具有芳香族結構，但本實施形態之微影用膜形成材料係對於有機溶劑之溶解性為高、對於安全溶劑之溶解性為高。再者，由後述之本實施形態之微影用膜形成用組成物所組成之微影用下層膜係高低差基板之埋入特性及膜之平坦性優異，不僅製品品質之安定性為良好，阻劑層或阻劑中間層膜材料之密著性亦優異，故可獲得優異之阻劑圖型。

<交聯劑>

就抑制硬化溫度之降低或互混等之觀點而言，除了上述之本實施形態之化合物及/或樹脂之外，必要時，本實施形態之微影用膜形成材料可含有交聯劑。

【0289】 作為交聯劑只要與本實施形態之馬來醯亞胺基或檸康醯亞胺基、馬來醯胺酸基、檸康醯胺酸基交聯反應則不特別限定，可應用公知之任何一種之交聯劑。交聯劑之具體例，例如可列舉酚化合物、環氧化合物、氰酸酯化合物、胺基化合物、苯并噁嗪化合物、丙烯酸酯化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙炔脲化合物、脲化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物等，但不特別限定於此等。此等交聯劑可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

此等之中，以苯并噁嗪化合物、環氧化合物或氰酸酯化合物為較佳，就蝕刻耐性提高之觀點而言，更佳為苯并噁嗪化合物。

【0290】與馬來醯亞胺基或檸康醯亞胺基、馬來醯胺酸基、檸康醯胺酸基之交聯反應中，例如，除了此等之交聯劑所具有之活性基(酚性羥基、環氧基、氰酸酯基、胺基，或苯并噁嗪之脂環部位開環而成之酚性羥基)與構成馬來醯亞胺基或檸康醯亞胺基、馬來醯胺酸基、檸康醯胺酸基之碳-碳雙鍵加成反應並進行交聯之外，本實施形態之化合物所具有之2個之碳-碳雙鍵聚合並進行交聯。

【0291】上述酚化合物可使用公知者。例如，就酚類而言，除了酚以外，也可例如列舉甲酚類、二甲酚類等之烷基酚類；氫醌等之多元酚類；萘酚類、萘二醇類等之多環酚類；雙酚A、雙酚F等之雙酚類；或酚酚醛清漆、酚芳烷基樹脂等之多官能性酚化合物等。上述之中，就耐熱性及溶解性之觀點而言，尤以芳烷基型酚樹脂為較佳。

【0292】前述環氧化合物，可使用公知者，係由1分子中具有2個以上環氧基者中選擇。作為環氧化合物，例如可列舉雙酚A、雙酚F、3,3',5,5'-四甲基-雙酚F、雙酚S、萘雙酚、2,2'-聯酚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基聯酚、間苯二酚、萘二醇類等之2元酚類之環氧化物；參-(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷、參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸酯、三羥甲基甲烷三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三羥乙基乙烷三縮水甘油

醚、酚酚醛清漆、*o*-甲酚酚醛清漆等之3元以上之酚類的環氧化物；二環戊二烯與酚類之共縮合樹脂的環氧化物；由酚類與對伸二甲苯基二氯化物等所合成之酚芳烷基樹脂類的環氧化物；由酚類與雙氯甲基聯苯等所合成之聯苯基芳烷基型酚樹脂的環氧化物；由萘酚類與對伸二甲苯基二氯化物等所合成之萘酚芳烷基樹脂類的環氧化物等。此等環氧樹脂可單獨亦可合併使用2種以上。此等之中，就耐熱性與溶解性之觀點而言，由酚芳烷基樹脂類、聯苯基芳烷基樹脂類所得到的環氧樹脂等之常溫為固體狀的環氧樹脂為較佳。

【0293】前述氰酸酯化合物，只要係1分子中具有2個以上之氰酸酯基的化合物，則無特別限制，可使用公知者。氰酸酯化合物，可列舉國際公開2011/108524號所記載者，但其中，將1分子中具有2個以上之羥基的化合物之羥基取代為氰酸酯基的結構者為較佳。又，氰酸酯化合物，具有芳香族基者為較佳，可適合地使用氰酸酯基直接鍵結於芳香族基的結構者。如此之氰酸酯化合物，例如可列舉將雙酚A、雙酚F、雙酚M、雙酚P、雙酚E、酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、二環戊二烯酚醛清漆樹脂、四甲基雙酚F、雙酚A酚醛清漆樹脂、溴化雙酚A、溴化酚酚醛清漆樹脂、3官能酚、4官能酚、萘型酚、聯苯型酚、酚芳烷基樹脂、聯苯基芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、二環戊二烯芳烷基樹脂、脂環式酚、含磷酚等之羥基取代為氰酸酯基的結構者。此等之氰酸酯化合物，可單獨或適當

組合2種以上來使用。又，上述氰酸酯化合物，可為單體、低聚物及樹脂之任一種之形態。

【0294】前述胺基化合物，示例有 *m*-苯二胺、*p*-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-氯苯基)蒾、9,9-雙(4-胺基-3-氟苯基)蒾、*O*-聯甲苯胺、*m*-聯甲苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、苯甲酸4-胺基苯基-4-胺酯、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯并噁唑等。此等之中，可列舉4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-

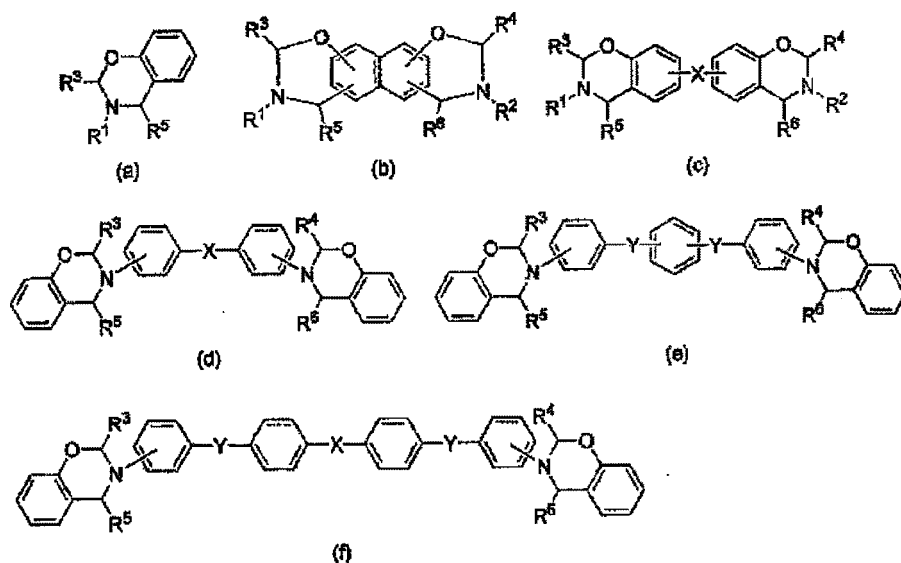
(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚等之芳香族胺類；二胺基環己烷、二胺基二環己基甲烷、二甲基-二胺基二環己基甲烷、四甲基-二胺基二環己基甲烷、二胺基二環己基丙烷、二胺基雙環[2.2.1]庚烷、雙(胺基甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、3(4),8(9)-雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,3-雙胺基甲基環己烷、異佛酮二胺等之脂環式胺類、乙二胺、六亞甲二胺、八亞甲二胺、十亞甲二胺、二乙三胺、三乙四胺等之脂肪族胺類等。

【0295】 前述苯并噁嗪化合物之噁嗪之結構並不特別限定，可列舉具有包含縮合多環芳香族基之芳香族基之噁嗪之結構，例如苯并噁嗪或萘并噁嗪(naphthoxazine)等。

【0296】 作為苯并噁嗪化合物可列舉以例如下述一般式(a)~(f)所表示之化合物。尚，下述一般式中，向環之中心所表示之鍵，表示鍵結於構成環且可鍵結取代基之任一種之碳者。

【0297】

[化116]



【0298】一般式(a)~(c)中，R¹及R²獨立地表示碳數1~30之有機基。又，一般式(a)~(f)中，R³乃至R⁶獨立地表示氫或碳數1~6之烴基。且前述一般式(c)、(d)及(f)中，X獨立地表示單鍵、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、-S-(CH₂)_m-S-。此處，m為1~6之整數。且一般式(e)及(f)中，Y獨立地表示單鍵、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-或碳數1~3之伸烷基。

【0299】又，於苯并噁嗪化合物中，包含於側鏈中具有噁嗪結構之低聚物或聚合物、包含於主鏈中具有苯并噁嗪結構之低聚物或聚合物。

【0300】苯并噁嗪化合物可與國際公開2004/009708號、日本特開平11-12258號公報、日本特開2004-352670號公報記載之方法相同之方法製造。

【0301】前述三聚氰胺化合物之具體例，例如可列舉

六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之1~6個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之1~6個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0302】前述胍胺化合物之具體例，例如可列舉四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0303】前述乙炔脲化合物之具體例，例如可列舉四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0304】前述脲化合物之具體例，例如可列舉四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0305】又，本實施形態中，就提高交聯性之觀點而言，亦可使用具有至少1個烯丙基之交聯劑。具有至少1個烯丙基之交聯劑之具體例，可列舉2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)砒、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)硫醚、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)醚等之烯丙基酚

類；2,2-雙(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)丙烷、雙(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)砜、雙(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)硫醚、雙(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)醚等之烯丙基氰酸酯類；鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇烯丙基醚等，但不限定於此等者。此等之交聯劑可為單獨、亦可為2種以上之混合物。上述之中，就與馬來醯亞胺化合物及/或檸康醯亞胺化合物、馬來醯胺酸、檸康醯胺酸之相溶性優異之類觀點而言，以2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)砜、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)硫醚、雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)醚等之烯丙基酚類為較佳。

【0306】本實施形態之微影用膜形成材料係使本實施形態之化合物及/或樹脂單獨，或摻合前述交聯劑後，以公知之方法使其交聯、硬化，可形成本實施形態之微影用膜。

交聯方法可列舉熱硬化、光硬化等之手法。

【0307】交聯劑之含有比例，通常當本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設定為100質量份之時，為0.1~10000質量份之範圍，就耐熱性及溶解性之觀點而言，較佳為0.1~1000質量份之範圍，更佳為0.1~100質量份之範圍，更佳為1~50質量份之範圍，特別佳為1~30質量份

之範圍。

<交聯促進劑>

本實施形態之微影用膜形成材料中，必要時，可使用用以促進交聯、硬化反應之交聯促進劑。

【0308】交聯促進劑，只要係會促進交聯、硬化反應者，則無特別限定，例如可列舉胺類、咪唑類、有機磷類、路易士酸等。此等交聯促進劑可單獨使用1種或組合2種以上來使用。此等之中，以咪唑類或有機磷類為較佳，就交聯溫度之低溫化的觀點而言，咪唑類為更佳。

【0309】交聯促進劑，雖不限定為以下，但例如可列舉1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一烯-7、三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、參(二甲基胺基甲基)酚等之三級胺；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑等之咪唑類；三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等之有機磷類；四苯基鏷·四苯基硼酸鹽、四苯基鏷·乙基三苯基硼酸鹽、四丁基鏷·四丁基硼酸鹽等之四取代鏷·四取代硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸鹽、N-甲基嗎啉·四苯基硼酸鹽等之四苯基硼鹽等。

【0310】作為交聯促進劑之摻含量，通常當本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設定為100質量份之時，較佳為0.1~10質量份之範圍，就控制之容易性及經濟性之觀

點而言，更佳為0.1~5質量份之範圍，又更佳為0.1~3質量份之範圍。

<自由基聚合起始劑>

本實施形態之微影用膜形成材料中，必要時，可摻合自由基聚合起始劑。作為自由基聚合起始劑，可為藉由光而使自由基聚合開始之光聚合起始劑，亦可為藉由熱而使自由基聚合開始之熱聚合起始劑。

【0311】自由基聚合起始劑並無特別限制，可適當採用以往所用者。例如可列舉1-羥基環己基苯基酮、苄基二甲基縮酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苄基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苄基}-2-甲基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苄基-膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苄基膦氧化物等之酮系光聚合起始劑；甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物、甲基乙醯乙酸酯過氧化物、乙醯基乙酸酯過氧化物、1,1-雙(t-己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(t-己基過氧基)-環己烷、1,1-雙(t-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(t-丁基過氧基)-2-甲基環己烷、1,1-雙(t-丁基過氧基)-環己烷、1,1-雙(t-丁基過氧基)環十二烷、1,1-雙(t-丁基過氧基)丁烷、2,2-雙(4,4-二-t-丁基過氧基環己基)丙烷、p-薄荷烷氫過氧化物、二異丙基苯氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、異丙基苯氫過氧化物、t-己

基氫過氧化物、t-丁基氫過氧化物、 α,α' -雙(t-丁基過氧基)二異丙基苯、二異丙基苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(t-丁基過氧基)己烷、t-丁基異丙基苯基過氧化物、二-t-丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(t-丁基過氧基)己炔-3、異丁醯基過氧化物、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、硬脂醯基過氧化物、琥珀酸過氧化物、m-甲苯甲醯基苯甲醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、二-n-丙基過氧基二碳酸酯、二異丙基過氧基二碳酸酯、雙(4-t-丁基環己基)過氧基二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基過氧基二碳酸酯、二-2-乙氧基己基過氧基二碳酸酯、二-3-甲氧基丁基過氧基二碳酸酯、二-s-丁基過氧基二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)過氧基二碳酸酯、 α,α' -雙(新癸醯基過氧基)二異丙基苯、異丙基苯基過氧基新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基新癸酸酯、1-環己基-1-甲基乙基過氧基新癸酸酯、t-己基過氧基新癸酸酯、t-丁基過氧基新癸酸酯、t-己基過氧基三甲基乙酸酯、t-丁基過氧基三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-雙(2-乙基己醯基過氧基)己酸酯、1-環己基-1-甲基乙基過氧基-2-乙基己酸酯、t-己基過氧基-2-乙基己酸酯、t-丁基過氧基-2-乙基己酸酯、t-己基過氧基異丙基單碳酸酯、t-丁基過氧基異丁酸酯、t-丁基過氧基馬來酸酯、t-丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、t-丁基過氧基月桂酸酯、t-丁基過氧基異丙基單碳酸酯、t-丁基過氧基-2-乙基己基單碳酸酯、t-丁基過氧基乙酸酯、

t-丁基過氧基-m-甲苯甲醯基苯甲酸酯、t-丁基過氧基苯甲酸酯、雙(t-丁基過氧基)間苯二甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-雙(m-甲苯甲醯基過氧基)己烷、t-己基過氧基苯甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯基過氧基)己烷、t-丁基過氧基烯丙基單碳酸酯、t-丁基三甲基矽烷基過氧化物、3,3',4,4'-四(t-丁基過氧基羰基)二苯甲酮、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等之有機過氧化物系聚合起始劑。

【0312】又，亦可列舉2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二氫氯化物、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-苯基丙脒)二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(4-氫苯基)-2-甲基丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥基乙基)-2-甲基丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(4,5,6,7-四氫-1H-1,3-二氮呋-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(5-羥基-3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、

2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊烷酸)、2,2'-偶氮雙[2-(羥基甲基)丙腈]等之偶氮系聚合起始劑。本實施形態之自由基聚合起始劑，可單獨使用此等中之1種，亦可組合2種以上來使用，亦可進一步組合其他公知之聚合起始劑來使用。

【0313】對於本實施形態之化合物與樹脂之合計質量而言，自由基聚合起始劑之含量，只要係化學計量上所必要之量即可，當本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設定為100質量份之時，以0.05~25質量份為較佳，以0.1~10質量份為更佳。當自由基聚合起始劑之含量為0.05質量份以上時，本實施形態之化合物及/或樹脂有成為充分硬化的傾向，另一方面，當自由基聚合起始劑之含量為25質量份以下之時，微影用膜形成材料於室溫之長期保存安定性有成為良好的傾向。

[微影用膜形成材料之精製方法]

微影用膜形成材料係可用酸性水溶液洗淨來精製。

【0314】本實施形態之微影用膜形成材料之精製方法，包含例如將微影用膜形成材料，溶解於溶劑而得到有機相之步驟，與使前述有機相與酸性水溶液接觸，萃取微

影用膜形成材料的雜質之第一萃取步驟，得到前述有機相之步驟中所用之溶劑，包含不與水任意混合的溶劑。

【0315】於前述第一萃取步驟中，於將包含微影用膜形成材料與有機溶劑之有機相中所含有的金屬成分移至水相後，將有機相與水相分離。

【0316】藉由本實施形態之精製方法，可使微影用膜形成材料中之各種之金屬之含量顯著減低。

【0317】不與水任意混合的溶劑，並無特別限定，較佳為可安全地應用於半導體製造製程的有機溶劑。相對於所使用之化合物而言，所使用之溶劑之量，通常使用1~100質量倍左右。

【0318】作為有機溶劑之具體例，例如可列舉國際公開2015/080240號所記載者。此等之中，以甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯為較佳，特別以環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯為較佳。此等有機溶劑亦可分別單獨使用，又亦可混合2種以上使用。

【0319】酸性水溶液，係由一般已知之將有機、無機系化合物溶解於水而得的水溶液中適當選擇。例如，可列舉國際公開2015/080240號所記載者。此等酸性之水溶液，亦可分別單獨使用，又亦可組合2種以上使用。酸性之水溶液，例如可列舉礦酸水溶液及有機酸水溶液。礦酸水溶液，可列舉選自由包含例如鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸所成之群之1種以上的水溶液。有機酸水溶液，可列舉包

含選自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸，及三氟乙酸所成之群之1種以上之水溶液。又，此等之酸性水溶液，以硫酸、硝酸，及乙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之羧酸的水溶液為較佳；又以硫酸、草酸、酒石酸、檸檬酸的水溶液為更佳；特別以草酸的水溶液為較佳。草酸、酒石酸、檸檬酸等之多元羧酸，由於配位於金屬離子，而產生鉗合效果，故可認為更可去除金屬。又，此處所用之水，依本發明的目的，較佳為使用金屬含量少之水，例如離子交換水等。

【0320】 前述酸性之水溶液之pH並無特殊限定，若水溶液之酸性度變太大，則對所使用之化合物或樹脂帶來不良影響為不佳。通常，pH範圍為0~5左右，更佳為pH0~3左右。

【0321】 前述酸性之水溶液的使用量並無特殊限定，但使用量過少，則必須增多用以去除金屬之萃取次數，反之，水溶液之使用量過多，則有全體之液量變多而產生操作性之問題。通常，相對於微影用膜形成材料之溶液而言，水溶液之使用量，為10~200質量份，較佳為20~100質量份。

【0322】 可藉由使包含前述酸性之水溶液，不與微影用膜形成材料及水任意混合之有機溶劑之溶液接觸來萃取金屬成分。

【0323】 進行前述萃取處理時之溫度，通常為

20~90℃，較佳為30~80℃之範圍。萃取操作例如係藉由以攪拌等充分混合後靜置來進行。藉此，所使用之該化合物與包含有機溶劑之溶液中所含有的金屬成分移至水相。且藉由本操作，可使溶液之酸性度降低，可抑制所使用之該化合物之變質。

【0324】萃取處理後，使包含化合物及/有機溶劑之溶液相，與水相分離，藉由傾析等來回收包含有機溶劑之溶液。靜置之時間並無特別限定，較不佳為靜置之時間為太短，則包含有機溶劑之溶液相與水相之分離成為不佳。通常，靜置之時間為1分鐘以上，更佳為10分鐘以上，更較佳為30分鐘以上。又，萃取處理即使僅1次亦可，但重複進行複數次之混合、靜置、分離的操作亦為有效。

【0325】使用酸性之水溶液來進行如此的萃取處理之時，進行處理後，從該水溶液進行萃取，使用包含已回收之有機溶劑之有機相，進而，以與水進行萃取處理(第二萃取步驟)為較佳。萃取操作例如係藉由以攪拌等充分混合後靜置來進行。因此，所得到之溶液，包含化合物與有機溶劑之溶液相與水相分離，故藉由傾析等來回收溶液相。又，此處所用之水，依本實施形態之目的，較佳為金屬含量少之水，例如離子交換水等。萃取處理即使僅1次亦可，但重複進行複數次之混合、靜置、分離的操作亦為有效。又，萃取處理中，兩者的使用比例或溫度、時間等之條件並無特別限定，可與先前之與酸性水溶液的接觸處理之情況相同。

【0326】如此方式所得到之包含微影用膜形成材料與有機溶劑的溶液中混入之水分，可藉由實施減壓蒸餾等之操作而容易地去除。又，可依需要添加有機溶劑，將化合物之濃度調整為任意濃度。

【0327】由所得之包含有機溶劑的溶液中僅獲得微影用膜形成材料之方法，可以減壓去除、以再沈澱之分離，及該等之組合等公知之方法進行。必要時，可進行濃縮操作、過濾操作、離心分離操作、乾燥操作等之公知之處理。

【0328】

[微影用膜形成用組成物]

本實施形態之微影用膜形成用組成物係含有前述微影用膜形成材料與溶劑。微影用膜，例如微影用下層膜。

【0329】本實施形態之微影用膜形成用組成物係塗佈於基材，之後，必要時，加熱並使溶劑蒸發後，加熱或光照射後，可形成所期望之硬化膜。本實施形態之微影用膜形成用組成物之塗佈方法為任意，且可適當採用例如旋塗法、浸漬法、流塗法、噴墨法、噴塗法、棒塗法、凹版印刷塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗法、轉移印刷法、刷塗法、刮刀塗佈法、氣刀塗佈法等之方法。

【0330】前述膜之加熱溫度係以使溶劑蒸發之目的，不特別限定，可例如於40~400℃下進行。作為加熱方法係不特別限定，例如，使用熱板或烘箱，於大氣、氮等之惰性氣體、真空中等之適當環境下使其蒸發即可。加熱溫度

及加熱時間係將適合於以目的之電子裝置之製程步驟中的條件予以選擇即可，所得之膜之物性值為適合於電子裝置之要求特性之那般加熱條件予以選擇即可。光照射之情況之條件亦不特別限定，依據使用之微影用膜形成材料，採用適當的照射能量及照射時間即可。

<溶劑>

只要本實施形態之化合物及/或樹脂至少溶解者，作為用於本實施形態之微影用膜形成用組成物之溶劑，並不特別限定，可適當使用公知者。

【0331】作為溶劑之具體例，例如可列舉國際公開2013/024779號所記載者。此等之溶劑可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0332】前述溶劑之中，就安全性之點而言，以環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、羥基異丁酸甲酯、苯甲醚為特別佳。

【0333】前述溶劑之含量並不特別限定，但就溶解性及製膜上之觀點而言，當微影用膜形成用材料中之本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設定為100質量份之時，以25~9,900質量份為較佳，以400~7,900質量份為更佳，以900~4,900質量份為進一步較佳。

<酸產生劑>

本實施形態之微影用膜形成用組成物，就進一步促進

交聯反應等之觀點而言，必要時，亦可含有酸產生劑。作為酸產生劑，已知有藉由熱分解而產生酸者、藉由光照射而產生酸者等，不管何者均可使用。

【0334】作為酸產生劑，例如可例舉國際公開第2013/024779號中記載者。此等之中，特別是，以使用第三丁基二苯基碘鎗九氟甲烷磺酸酯、三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸(對叔丁氧基苯基)苯基碘鎗、*p*-甲苯磺酸二苯基碘鎗、*p*-甲苯磺酸(對叔丁氧基苯基)苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎢、三氟甲烷磺酸(對叔丁氧基苯基)二苯基鎢、三氟甲烷磺酸參(對叔丁氧基苯基)鎢、*p*-甲苯磺酸三苯基鎢、*p*-甲苯磺酸(對叔丁氧基苯基)二苯基鎢、*p*-甲苯磺酸參(對叔丁氧基苯基)鎢、三氟甲烷磺酸三萘基鎢、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-氧代環己基)鎢、三氟甲烷磺酸(2-降莖基)甲基(2-氧代環己基)鎢、1,2'-萘基羰基甲基四氫噻吩鎗三氟甲磺酸鹽等之鎗鹽；雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(*p*-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(*n*-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(*sec*-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(*n*-丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(*tert*-丁基磺醯基)重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；雙-(*p*-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二脞、雙-(*n*-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二脞等之乙二脞衍生物、雙萘基磺醯基甲烷等之雙磺衍生物；*N*-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、*N*-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、*N*-羥基琥珀醯亞胺1-丙烷磺酸酯、*N*-

羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 p-甲苯磺酸酯、N-羥基萘醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘醯亞胺苯磺酸酯等之 N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物等為較佳。

【0335】本實施形態之微影用膜形成用組成物中，酸產生劑之含量，並無特別限定，但當微影用膜形成材料中之本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設定為 100 質量份之時，以 0~50 質量部為較佳，較佳為 0~40 質量份。藉由成為上述之較佳範圍，而提高交聯反應的傾向，又，有抑制與阻劑層之混合現象的產生之傾向。

<鹼性化合物>

本實施形態之微影用下層膜形成用組成物，就提高保存安定性等之觀點而言，亦可含有鹼性化合物。

【0336】前述鹼性化合物，乃是為了防止微量地產生自酸產生劑的酸使交聯反應進行而扮演著對酸為淬滅劑的角色。如此的鹼性化合物方面，並不限定於以下，但例如記載於國際公開 2013-024779 之，可列舉第一級、第二級、第三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具羧基之含氮化合物、具磺醯基之含氮化合物、具羥基之含氮化合物、具羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

【0337】本實施形態之微影用膜形成用組成物中，鹼性化合物之含量並無特別限定，但微影用膜形成材料中之

本實施形態之化合物與樹脂之合計質量設為100質量份之時，以0~2質量份為較佳，更佳為0~1質量份。若為上述之較佳的範圍，有不過度損及交聯反應且保存安定性會提高之傾向。

【0338】再者，本實施形態之微影用膜形成用組成物係可含有公知的添加劑。作為公知之添加劑，並不限定於以下，但例如紫外線吸收劑、消泡劑、著色劑、顏料、非離子系界面活性劑、陰離子表面活性劑，陽離子表面活性劑等。

[微影用下層膜及圖形之形成方法]

本實施形態之微影用下層膜，係使用本實施形態之微影用膜形成用組成物所形成者。

【0339】又，本實施形態之圖型的形成方法，係具有於基板上，使用本實施形態的微影用膜形成用組成物形成下層膜之步驟(A-1)、與於前述下層膜上，形成了至少1層光阻劑層之步驟(A-2)、與前述步驟(A-2)後，對前述光阻劑層之預定的區域照射放射線，並進行顯影之步驟(A-3)。

【0340】再者，本實施形態之其他之圖型形成方法，係具有於基板上，使用本實施形態的微影用膜形成用組成物形成下層膜之步驟(B-1)、與於前述下層膜上，使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料形成中間層膜之步驟(B-2)、與於前述中間層膜上，形成了至少1層光阻劑層之步

驟(B-3)、與前述步驟(B-3)之後，對前述光阻劑層之預定的區域照射放射線，予以顯影形成阻劑圖型之步驟(B-4)、與前述工程(B-4)之後，將前述阻劑圖型作為遮罩蝕刻前述中間層膜，將所得之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩蝕刻前述下層膜，將所得之下層膜圖型作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，藉此於基板上形成圖型之步驟(B-5)。

【0341】本實施形態之微影用下層膜，若為由本實施形態的微影用膜形成用組成物所形成者，其形成方法並無特別限定，可使用公知之手法。例如，在將本實施形態的微影用膜形成用組成物以旋轉塗佈或網版印刷等之公知的塗佈法或印刷法等賦予於基板上之後，藉由使有機溶劑揮發等予以去除，可形成下層膜。

【0342】下層膜形成時，為了在抑制與上層阻劑之混層現象的發生同時促進交聯反應，進行烘烤為較佳。此時，烘烤溫度並無特別限定，係以80~450℃之範圍內者佳，較佳為200~400℃。又，烘烤時間亦無特別限定，但以10~300秒鐘之範圍內者佳。此外，下層膜之厚度，係以因應所要求之性能而可適當地選擇，並無特別限定，一般30~20,000nm左右者佳，較佳為50~15,000nm，更佳為50~1000nm。

【0343】於基板上製作了下層膜之後，在2層製程的情況下，於其上製作含矽之阻劑層，或是由一般的烴所成之單層阻劑，在3層製程的情況下，於其上製作含矽之中間層，進一步於其上製作不含矽之單層阻劑層。此時，係

可使用公知者作為形成此阻劑層用的光阻劑材料。

【0344】就氧氣蝕刻耐性的觀點而言，2層製程用的含矽之阻劑材料方面，係以使用聚倍半矽氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等之含矽原子之聚合物作為基底聚合物，並進一步包含有機溶劑、酸產生劑，且視情況而包含鹼性化合物等之正型的光阻劑材料為較佳。在此含矽原子之聚合物方面，係可使用於此種阻劑材料中所用之公知的聚合物。

【0345】3層製程用的含矽之中間層方面，係以使用聚倍半矽氧烷基底的中間層為較佳。藉由使中間層具有作為抗反射膜的機能，係有可有效果地抑制反射之傾向。例如在193nm曝光用製程中，若使用含多數芳香族基且基板蝕刻耐性高的材料作為下層膜，則會有k值變高、基板反射變高的傾向，但藉由以中間層抑制反射，可使基板反射為0.5%以下。如此具有抗反射效果的中間層方面，不限定於以下，但在193nm曝光用上，係以使用導入有具苯基或矽-矽鍵結之吸光基，並以酸或熱進行交聯之聚倍半矽氧烷為較佳。

【0346】又，可使用以化學氣相沈積(CVD)法形成的中間層。以化學氣相沈積(CVD)法製作的作為抗反射膜之機能高之中間層方面，不限定於以下，但已知有例如SiON膜。一般而言，由化學氣相沈積(CVD)法以旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程所為的中間層之形成者，因簡便而在成本上較為有利。此外，3層製程中之上層阻劑，

可為正型或負型，又，可使用與通常所用的單層阻劑相同者。

【0347】再者，本實施形態之下層膜，亦可作為一般單層阻劑用的抗反射膜或抑制圖型崩倒用的基底材來使用。本實施形態之下層膜，因基底加工用之蝕刻耐性優，亦可期待作為基底加工用的硬式遮罩之機能。

【0348】藉由前述光阻劑材料形成阻劑層時，係與形成前述下層膜的情況同樣地，以使用旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程為佳。又，以旋轉塗佈法等塗佈阻劑材料之後，一般可進行預烘烤，此預烘烤係以在80~180℃實施10~300秒之範圍為佳。然後，依常法，係以進行曝光、曝光後烘烤(PEB)、顯影，而可獲得阻劑圖型。此外，阻劑膜之厚度並無特別限制，一般而言，係以30~500nm為佳，較佳為50~400nm。

【0349】又，曝光光係以因應所使用之光阻劑材料來適當地選擇使用即可。一般而言，可舉出波長300nm以下的高能量線，具體而言有248nm、193nm、157nm之準分子雷射、3~20nm之軟X線、電子束、X線等。

【0350】藉由上述的方法所形成之阻劑圖型，係得以本實施形態之下層膜而抑制圖型崩倒者。因此，藉由使用本實施形態之下層膜可獲得更微細的圖型，且可使為了獲得其阻劑圖型所需要的曝光量降低。

【0351】接著，將所得之阻劑圖型作為遮罩來進行蝕刻。2層製程中之下層膜的蝕刻方面，可使用氣體蝕刻為

佳。氣體蝕刻方面，係以使用氧氣之蝕刻為宜。除了氧氣之外，還可加入 He、Ar 等之惰性氣體，或亦可加入 CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ 氣體。又，不使用氧氣，亦可僅以 CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ 氣體來進行氣體蝕刻。特別是後者之氣體係以使用於防止圖型側壁之底切的側壁保護用為佳。

【0352】另一方面，3層製程中之中間層的蝕刻中，亦以使用氣體蝕刻為佳。氣體蝕刻方面，可使用與上述2層製程中說明的相同者。最佳是，3層製程中之中間層的加工，係以使用氟氯烴系之氣體而將阻劑圖型作為遮罩來進行者佳。然後，如上述地將中間層圖型作為遮罩，可實施例如氧氣蝕刻來進行下層膜的加工。

【0353】在此中間層方面，在形成無機硬式遮罩中間層膜時，係可以 CVD 法或 ALD 法等形成矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜 (SiON 膜)。氮化膜之形成方法方面，並不限定於以下，但可使用被記載於例如日本特開 2002-334869 號公報、國際公開 2004/066377 號。如此的中間層膜之上可直接形成光阻劑膜，亦可於中間層膜之上以旋轉塗佈形成有機抗反射膜 (BARC)，亦可於其上形成光阻劑膜。

【0354】中間層方面，以亦使用聚倍半矽氧烷基底的中間層為佳。藉由使阻劑中間層膜具有作為抗反射膜之機能，可具有有效果地抑制反射之傾向。有關聚倍半矽氧烷基底的中間層的具體的材料，並不限定於以下，例如，可

使用被記載於日本特開 2007-226170 號、日本特 2007-226204 號。

【0355】又，下一個的基板之蝕刻亦可藉由常法來進行，例如基板若為 SiO_2 、 SiN ，則可進行以氟氯烴系氣體為主體之蝕刻、若為 p-Si 或 Al 、 W 則可進行以氯系、溴系氣體為主體之蝕刻。將基板以氟氯烴系氣體蝕刻時，2 層阻劑製程的含矽之阻劑與 3 層製程的含矽之中間層，係與基板加工同時被剝離。另一方面，以氯系或溴系氣體蝕刻基板時，含矽之阻劑層或含矽之中間層的剝離係另外實施，一般而言，係於基板加工後實施以氟氯烴系氣體所為的乾式蝕刻剝離。

【0356】本實施形態之下層膜，具有在此等基板之蝕刻耐性上表現優異之特徵。此外，基板係可適當地選擇公知者來使用，雖無特別限定，但可列舉 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等。又，基板亦可為於基材(支持體)上具有被加工膜(被加工基板)之積層體。如此的被加工膜方面，可舉出 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等各種的 Low-k 膜及其中止膜等，一般可使用與基材(支持體)不同材質者。此外，成為加工對象之基板或被加工膜之厚度並無特別限定，一般以 50~1,000,000nm 左右者為佳，較佳為 75~500,000nm。

實施例

【0357】以下，使用實施例說明本實施形態，但本實

施形態並不限定於實施例。

[分子量]

化合物之分子量，係使用 Water 公司製 Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS，藉由 LC-MS 分析測定。NMR 之測定條件於以下所示。

【 0358】

[化合物之結構]

化合物之結構，係使用 Bruker 公司製「Advance600II spectrometer」，由以下之條件進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定來確認。

【 0359】

頻率：400mhz

溶劑：d6-DMSO

內部標準：TMS

測定溫度：23°C

(合成例1)BiA-1之合成

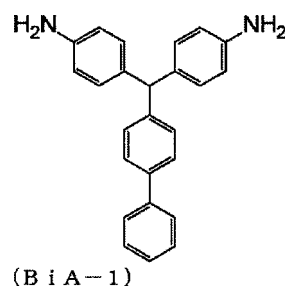
於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積100mL的容器中，投入苯胺鹽酸鹽(Sigma-Aldrich公司製試藥)2.2g(20mmol)，並添加4-聯苯基醛(Sigma-Aldrich公司製試藥)1.8g(10mmol)，於反應溫度190°C、反應時間6小時下攪拌內容物來進行反應。於該反應液中，添加純水1000mL後，過濾分離來得到粗化合物。將所得到之粗化合物藉由管柱層析法進行精製，得到下述式(BiA-1)所表示之(聚)胺基化合物(BiA-1)0.3g。測定所得到之化合物(BiA-1)之分

子量之結果，為350。又，進行所得到之化合物(BiA-1)之¹H-NMR測定之後，發現以下之峰，確認具有下述式(BiA-1)之化學結構。

$\delta(\text{ppm})$ 6.5~7.6(17H, Ph-H)、5.2(1H, C-H)、4.9(4H, NH₂)

【0360】

[化117]



【0361】

(合成例2~17)BiA-2~17之合成

除了取代合成例1之m-胺基苯酚及4-聯苯基醛，使用下述之表1所記載之苯胺類、醛類之外，以與合成例1相同方式，得到下述式(BiA-2)~(BiA-17)所表示之(聚)胺化合物。

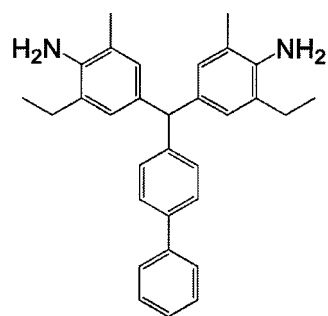
【0362】

[表1]

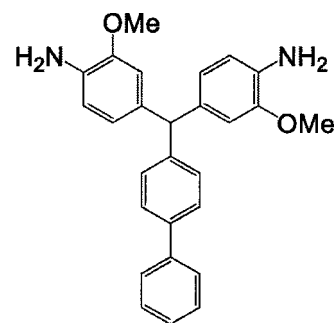
合成例	苯胺類	醛類	分子量
2	o-甲基乙基苯胺	4-聯苯基醛	434
3	o-甲氧基苯胺	4-聯苯基醛	410
4	o-苯基苯胺	4-聯苯基醛	502
5	2, 2'-二胺基聯苯基	4-聯苯基醛	532
6	萘胺	4-聯苯基醛	450
7	苯胺	4-氰基苯甲醛	299
8	苯胺	咪唑-4-羧基醛	280
9	苯胺	3, 4-二甲基苯甲醛	302
10	苯胺	2, 4-二甲基苯甲醛	302
11	苯胺	3, 4, 6-三甲基苯甲醛	316
12	苯胺	2, 4, 6-三甲基苯甲醛	333
13	苯胺	4-丙基苯甲醛	316
14	苯胺	4-戊基苯甲醛	330
15	苯胺	4-異丙基苯甲醛	330
16	苯胺	4-環己基苯甲醛	350
17	苯胺	2, 6-二甲基-4-環己基 苯甲醛	384

【0363】

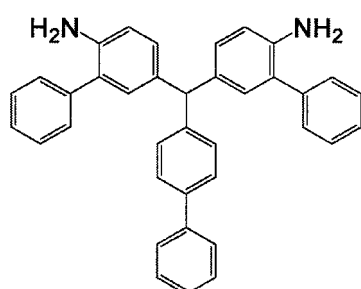
[化118]



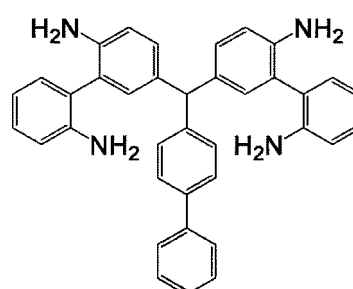
(B i A - 2)



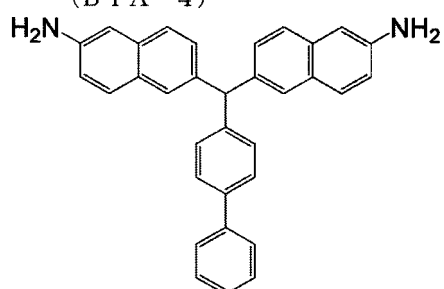
(B i A - 3)



(B i A - 4)



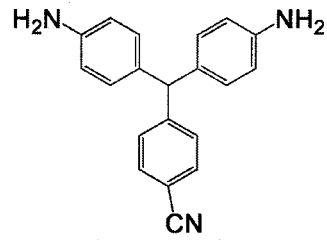
(B i A - 5)



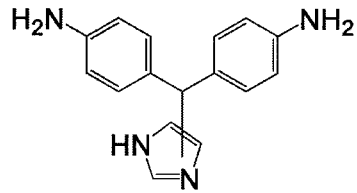
(B i A - 6)

【 0364 】

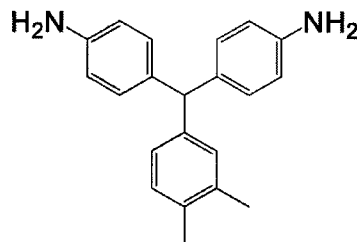
[化119]



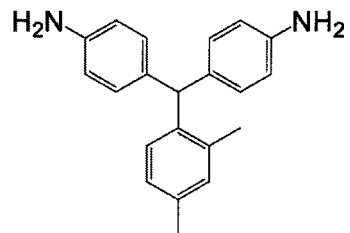
(BiA-7)



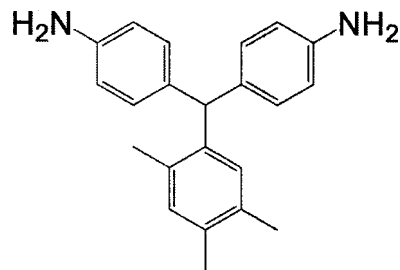
(BiA-8)



(BiA-9)



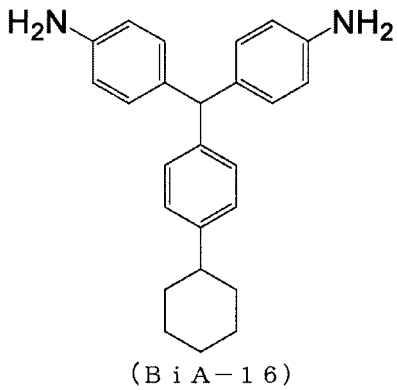
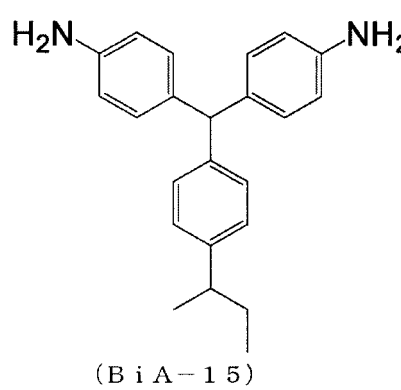
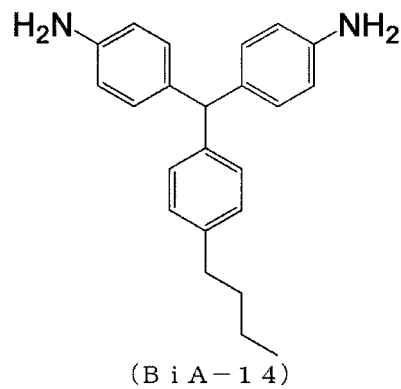
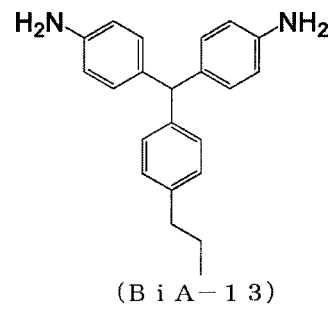
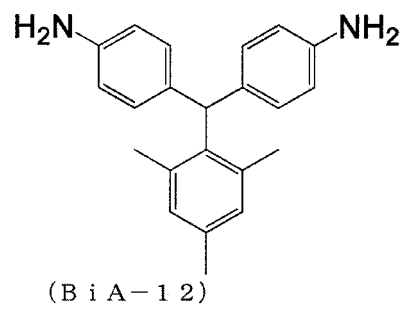
(BiA-10)



(BiA-11)

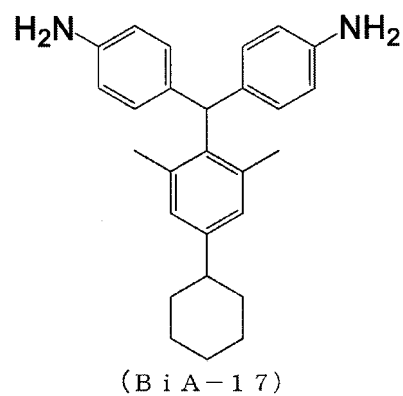
【0365】

[化120]



【0366】

[化121]



【 0367】

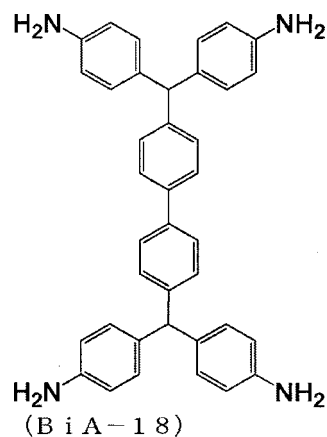
(合成例 18)BiA-18之合成

於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 的容器中，投入苯胺 (Sigma-Aldrich 公司製試藥) 4.4g (40mmol) 及氯化氫之 1,4-二噁烷溶液 20.0ml，並添加 4-聯苯基二醛 (Sigma-Aldrich 公司製試藥) 1.8g (10mmol)，於反應溫度 110°C、反應時間 8 小時下攪拌內容物來進行反應。於該反應液中，添加純水 1000mL 後，過濾分離來得到粗化合物。將所得到之粗化合物藉由管柱層析法進行精製，得到下述式 (BiA-18) 所表示之 (聚) 胺基化合物 (BiA-18) 0.7g。測定所得到之化合物 (BiA-18) 之分子量之結果，為 546。又，進行所得到之化合物 (BiA-18) 之 ¹H-NMR 測定後，發現以下之峰，確認具有下述式 (BiA-18) 之化學結構。

δ (ppm) 7.0~7.8 (24H, Ph-H)、6.6 (2H, C-H)、4.2 (8H, NH₂)

【 0368】

[化122]



【0369】

(合成例19~25)BiA-19~BiA-25之合成

除了取代合成例18之苯胺及4-聯苯基二醛，使用下述之表2所記載之苯胺類、醛類以外，以與合成例18相同之方法，得到下述式(BiA-19)~(BiA-25)所表示之(聚)胺化合物。

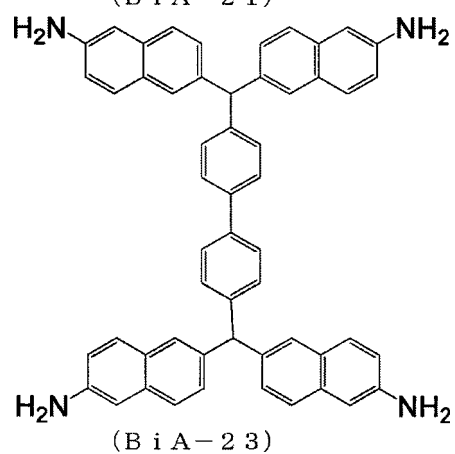
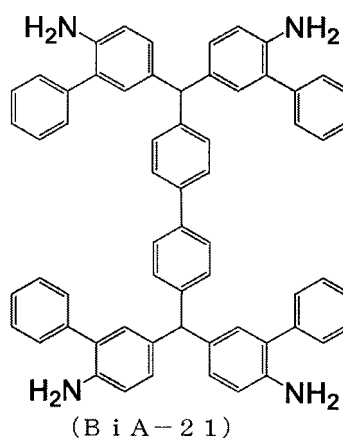
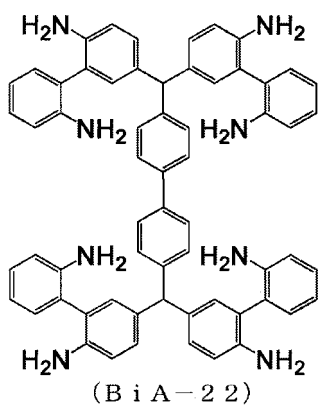
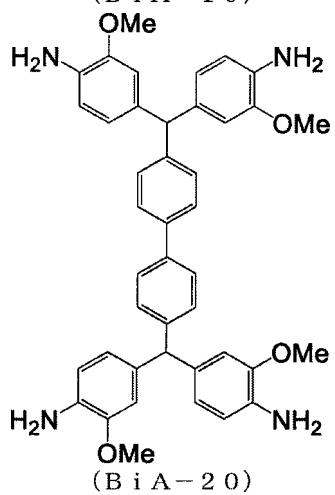
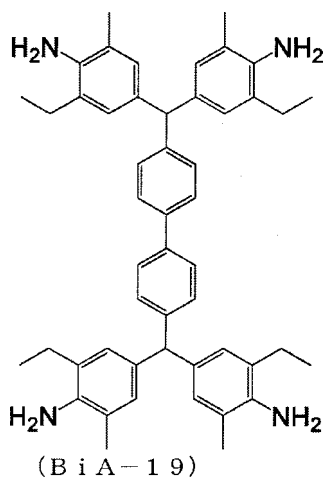
【0370】

[表2]

合成例	苯胺類	醛類	分子量
19	o- 甲基乙基苯胺	4, 4' - 聯苯基二醛	714
20	o- 甲氧基苯胺	4, 4' - 聯苯基二醛	666
21	o- 苯基苯胺	4, 4' - 聯苯基二醛	850
22	2, 2' - 二胺基聯苯基	4, 4' - 聯苯基二醛	910
23	萘胺	4, 4' - 聯苯基二醛	746
24	苯胺	對苯二甲醛	470
25	苯胺	間苯二甲醛	470

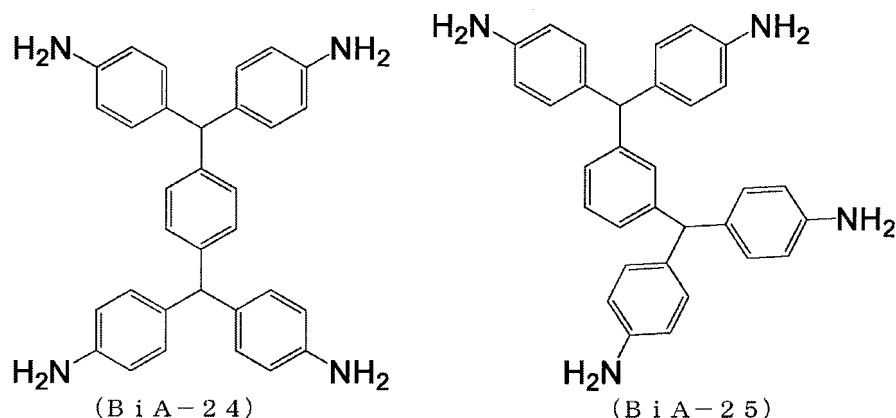
【0371】

[化123]



【0372】

[化124]



【0373】

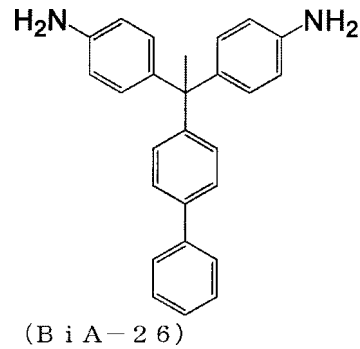
(合成例26)BiA-26之合成

於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積100mL的容器中，投入苯胺(Sigma-Aldrich公司製試藥)2.2g(20mmol)及氯化氫之1,4-二噁烷溶液20.0ml，並添加4-乙醯聯苯基(Sigma-Aldrich公司製試藥)1.3g(10mmol)，於反應溫度80℃、反應時間18小時下攪拌內容物來進行反應。於該反應液中，添加純水1000mL後，過濾分離來得到粗化合物。將所得到之粗化合物藉由管柱層析法進行精製，得到下述式(BiA-26)所表示之(聚)胺基化合物(BiA-26)0.9g。測定所得到之化合物(BiA-26)之分子量之結果，為364。又，進行所得到之化合物(BiA-26)之¹H-NMR測定後，發現以下之峰，確認具有下述式(BiA-26)之化學結構。

$\delta(\text{ppm})$ 7.0~7.8(17H, Ph-H)、4.1(4H, NH₂)、2.3(3H, CH₃)

【0374】

[化125]



【0375】

(合成例 27~33)BiA-27~BiA-33之合成

除了取代合成例 26 之苯胺及 4-乙醯聯苯基，使用下述之表 3 所記載之苯胺類、酮類以外，以與合成例 26 相同之方法，得到下述式 (BiA-27)~(BiA-33) 所表示之(聚)胺化合物。

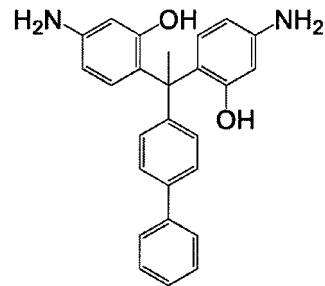
【0376】

[表3]

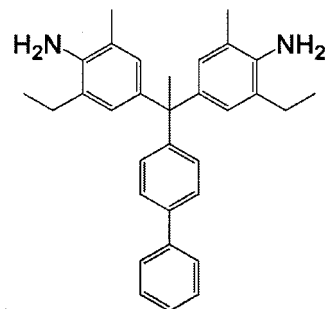
合成例	苯胺類	醯類	分子量
27	m-胺基苯酚	4-乙醯聯苯基	396
28	o-甲基乙基苯胺	4-乙醯聯苯基	448
29	o-甲氧基苯胺	4-乙醯聯苯基	424
30	o-苯基苯胺	4-乙醯聯苯基	516
31	2, 2'-二胺基聯苯基	4-乙醯聯苯基	546
32	萘胺	4-乙醯聯苯基	464
33	苯胺	4-苯乙醯	288

【0377】

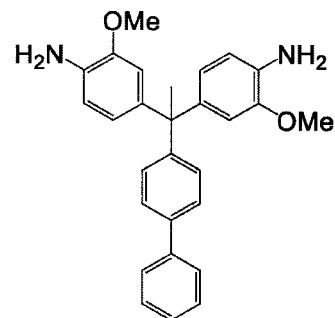
[化126]



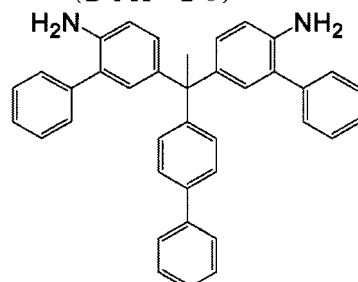
(BiA-27)



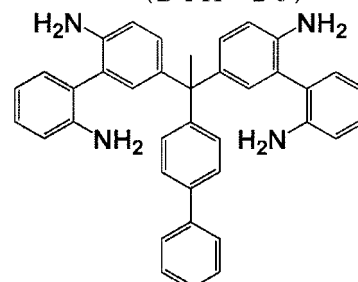
(BiA-28)



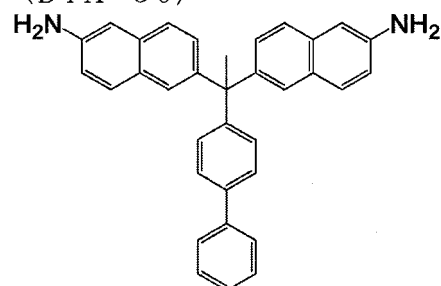
(BiA-29)



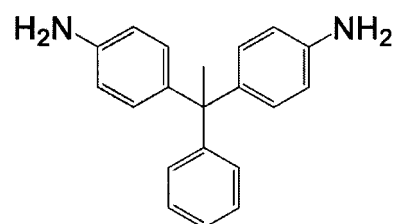
(BiA-30)



(BiA-31)



(BiA-32)



(BiA-33)

【0378】

(實施例 1-1)MABiA-1之合成

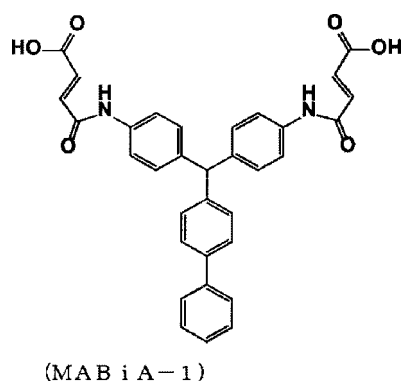
於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積100mL的容器中，投入BiA-1 1.0g、丙酮10ml，並添加馬來酸酐(三菱瓦斯化學公司製製品)0.62g(6.3mmol)，於室溫下攪拌2小

時進行反應。將析出物過濾分離，得到粗化合物。將所得之粗化合物藉由管柱層析法進行精製，得到下述式(MABiA-1)所表示之(聚)馬來醯胺酸(MABiA-1)0.3g。測定所得到之化合物(MABiA-1)之分子量之結果，為546。又，進行所得到之化合物(MABiA-1)之¹H-NMR測定後，發現以下之峰，確認具有下述式(MABiA-1)之化學構造。

$\delta(\text{ppm})$ 13.2(2H, -COO-H)、10.4(2H, N-H)、7.1~7.6(17H, Ph-H)、6.3~6.5(4H, -CH=CH-)、5.6(1H, C-H)

【0379】

[化127]



【0380】

(實施例2-1~34-1)MABiA-2~MABiA-34之合成

除了取代實施例1-1之BiA-1及馬來酸酐，使用下述之表4所記載之(聚)胺化合物、無水酸類以外，以與實施例1-1相同之方法，得到下述式(MABiA-2)~(MABiA-34)所表示之(聚)醯胺酸類。

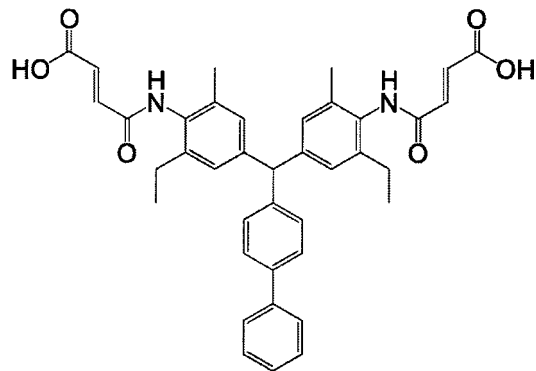
【0381】

[表4]

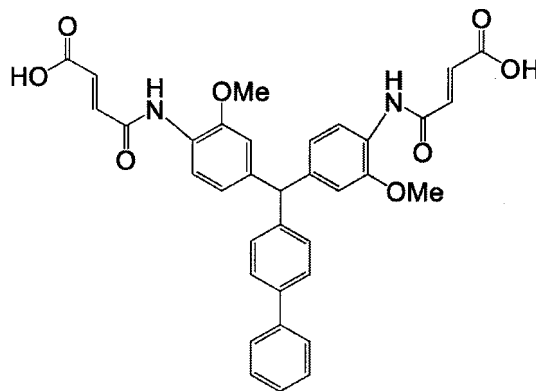
實施例	(聚) 胺化合物	無水酸類	生成之 (聚) 醯胺酸類	分子量
2-1	BiA-2	馬來酸酐	MABiA-2	630
3-1	BiA-3	馬來酸酐	MABiA-3	606
4-1	BiA-4	馬來酸酐	MABiA-4	698
5-1	BiA-5	馬來酸酐	MABiA-5	924
6-1	BiA-6	馬來酸酐	MABiA-6	646
7-1	BiA-7	馬來酸酐	MABiA-7	495
8-1	BiA-8	馬來酸酐	MABiA-8	460
9-1	BiA-9	馬來酸酐	MABiA-9	498
10-1	BiA-10	馬來酸酐	MABiA-10	498
11-1	BiA-11	馬來酸酐	MABiA-11	512
12-1	BiA-12	馬來酸酐	MABiA-12	512
13-1	BiA-13	馬來酸酐	MABiA-13	512
14-1	BiA-14	馬來酸酐	MABiA-14	526
15-1	BiA-15	馬來酸酐	MABiA-15	526
16-1	BiA-16	馬來酸酐	MABiA-16	552
17-1	BiA-17	馬來酸酐	MABiA-17	580
18-1	BiA-18	馬來酸酐	MABiA-18	938
19-1	BiA-19	馬來酸酐	MABiA-19	1106
20-1	BiA-20	馬來酸酐	MABiA-20	1058
21-1	BiA-21	馬來酸酐	MABiA-21	1242
22-1	BiA-22	馬來酸酐	MABiA-22	1694
23-1	BiA-23	馬來酸酐	MABiA-23	1138
24-1	BiA-24	馬來酸酐	MABiA-24	862
25-1	BiA-25	馬來酸酐	MABiA-25	862
26-1	BiA-26	馬來酸酐	MABiA-26	560
27-1	BiA-27	馬來酸酐	MABiA-27	592
28-1	BiA-28	馬來酸酐	MABiA-28	644
29-1	BiA-29	馬來酸酐	MABiA-29	620
30-1	BiA-30	馬來酸酐	MABiA-30	712
31-1	BiA-31	馬來酸酐	MABiA-31	938
32-1	BiA-32	馬來酸酐	MABiA-32	660
33-1	BiA-33	馬來酸酐	MABiA-33	484
34-1	BiA-1	檸檬酸酐	MABiA-34	574

【 0382】

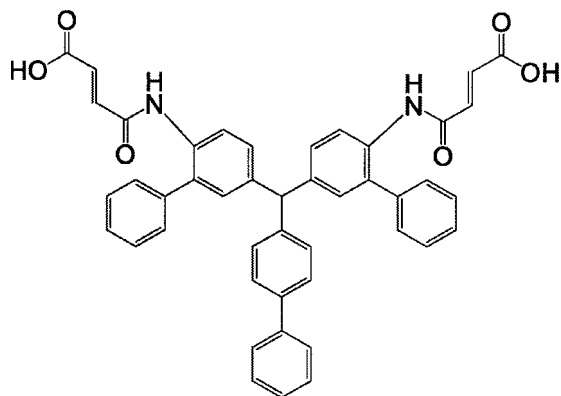
[化128]



(MAB i A-2)



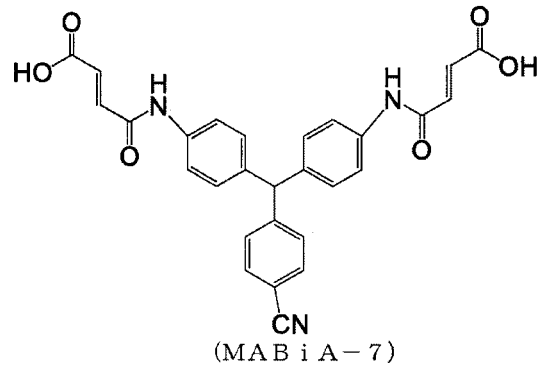
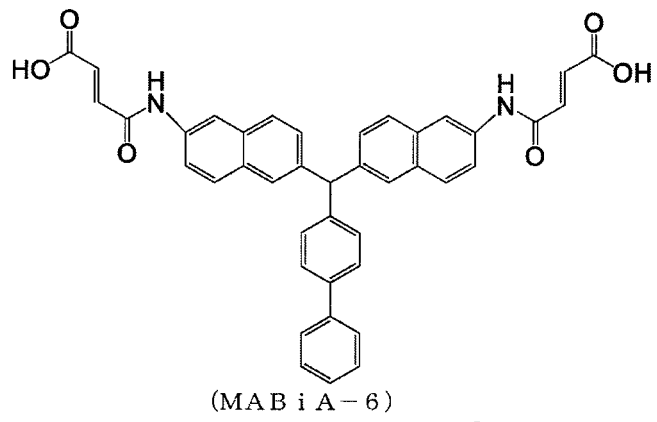
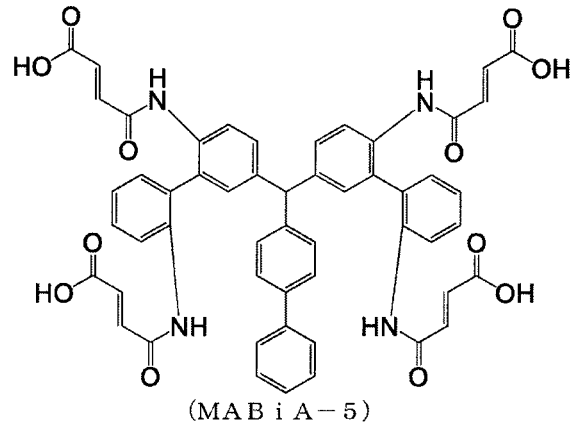
(MAB i A-3)



(MAB i A-4)

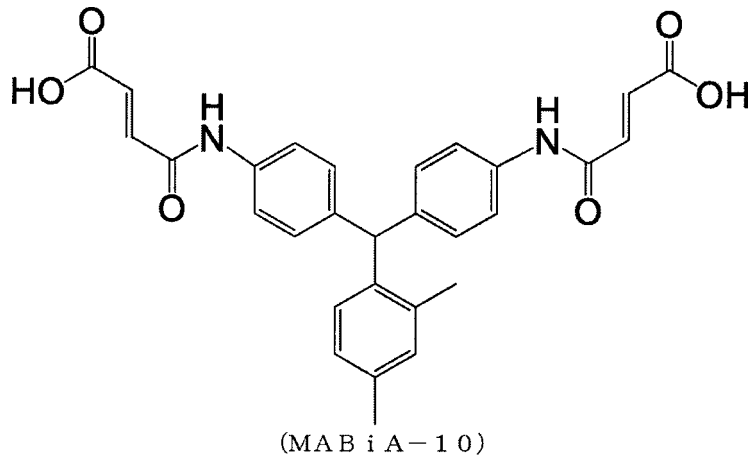
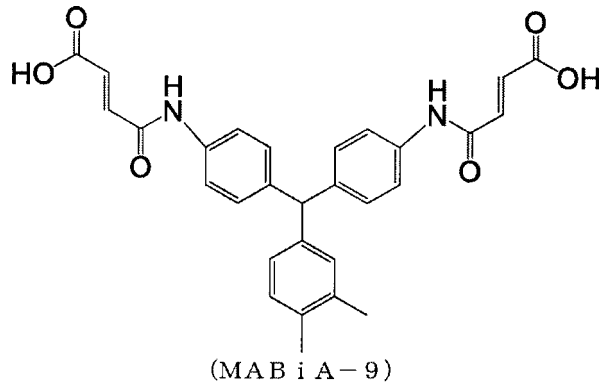
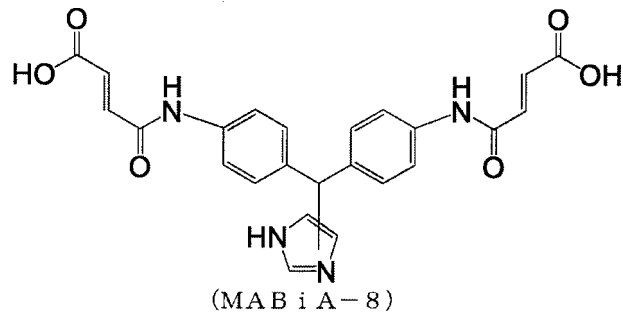
【 0383 】

[化129]



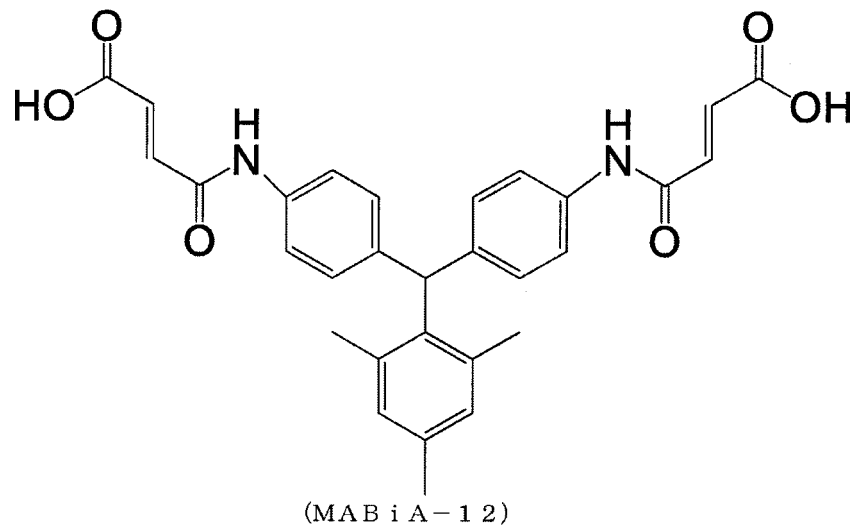
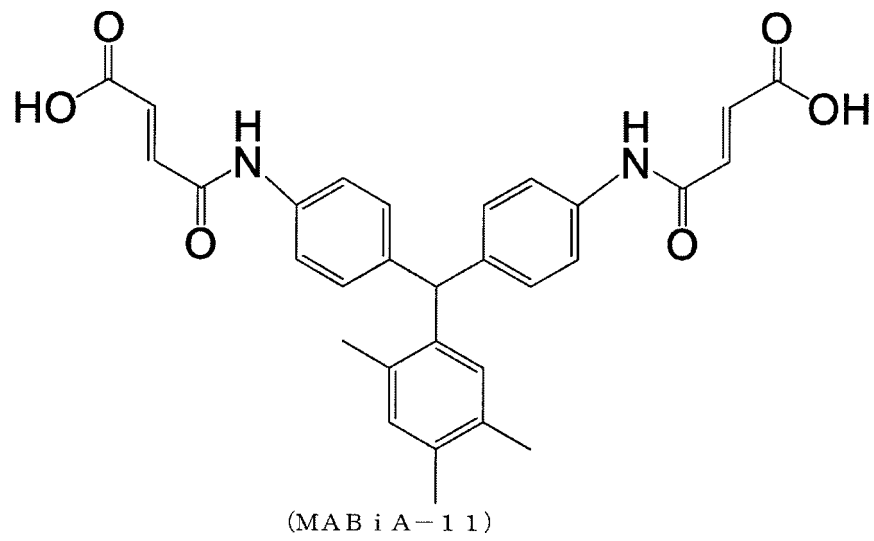
【 0384 】

[化130]



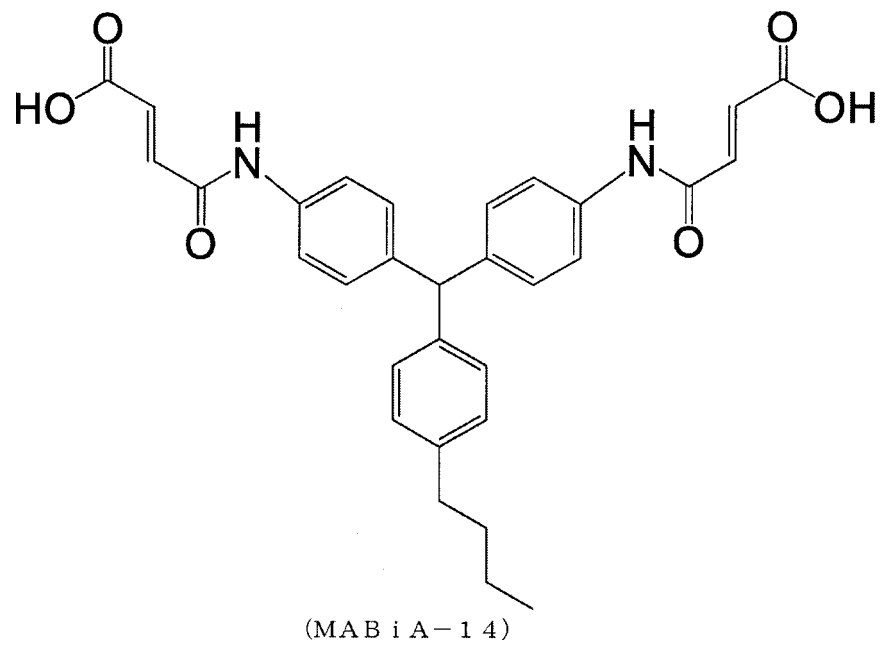
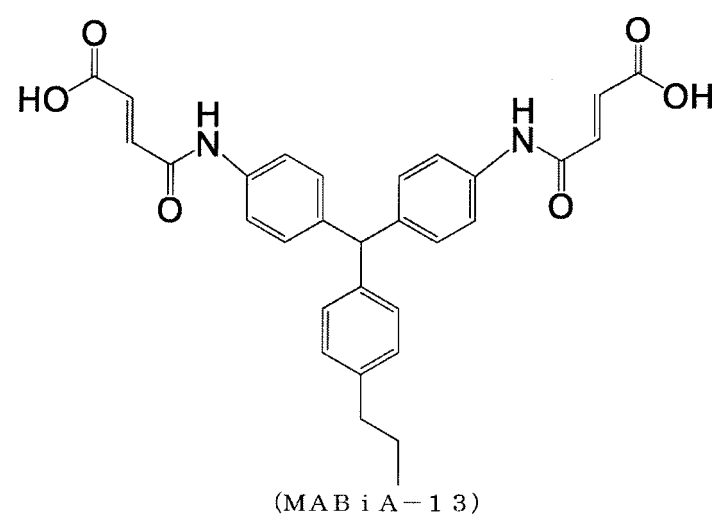
【 0385 】

[化131]



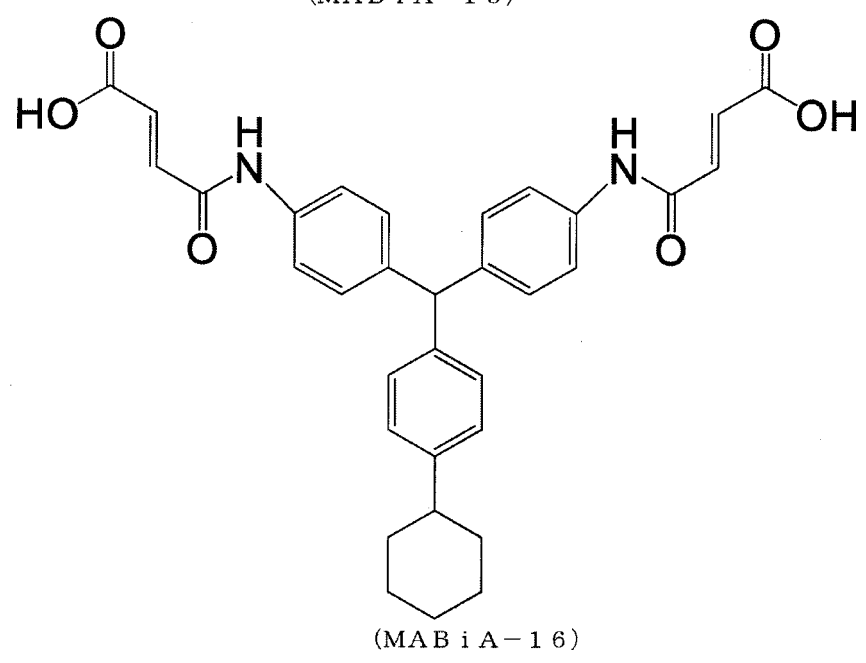
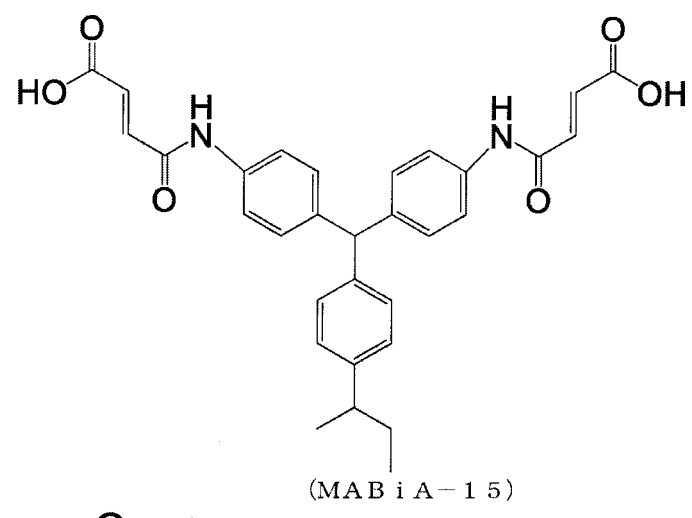
【 0386】

[化132]



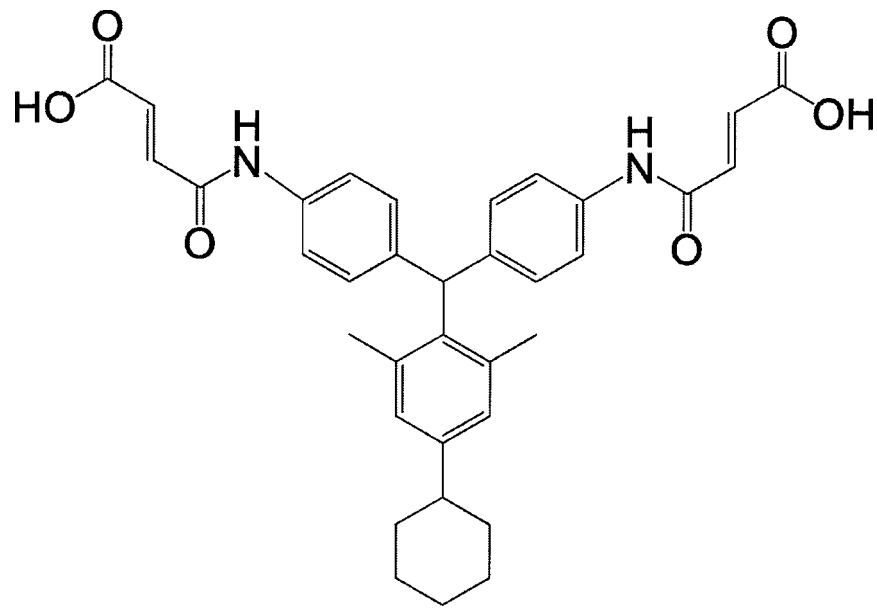
【0387】

[化133]

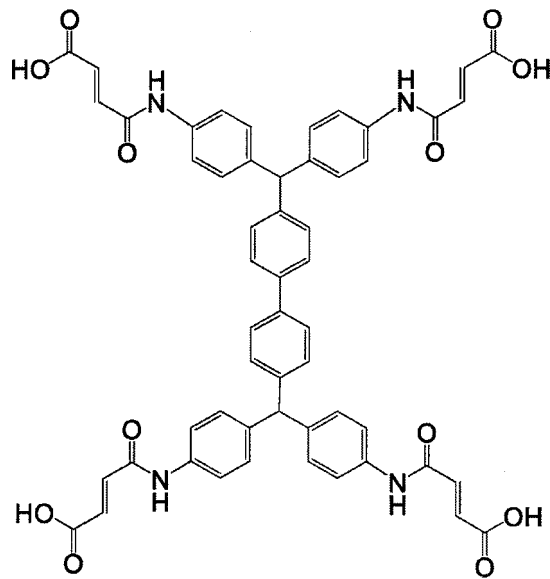


【 0388 】

[化134]



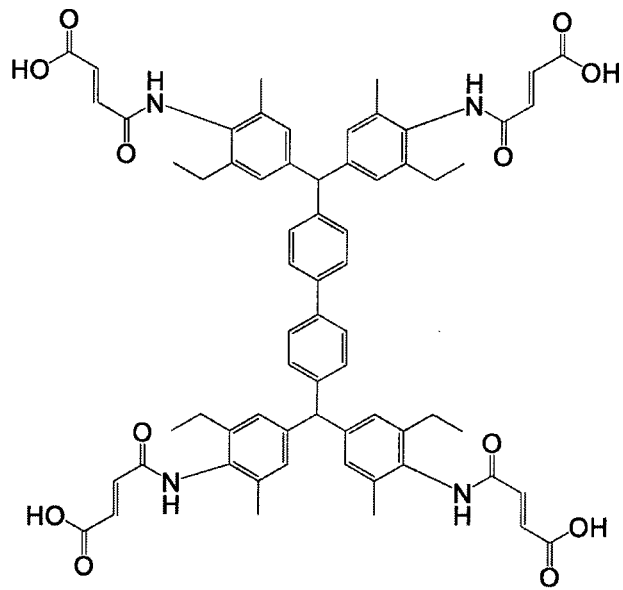
(MAB i A-17)



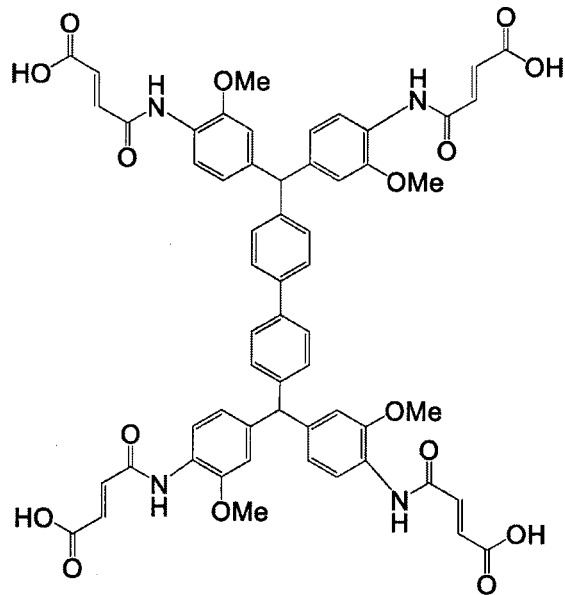
(MAB i A-18)

【0389】

[化135]



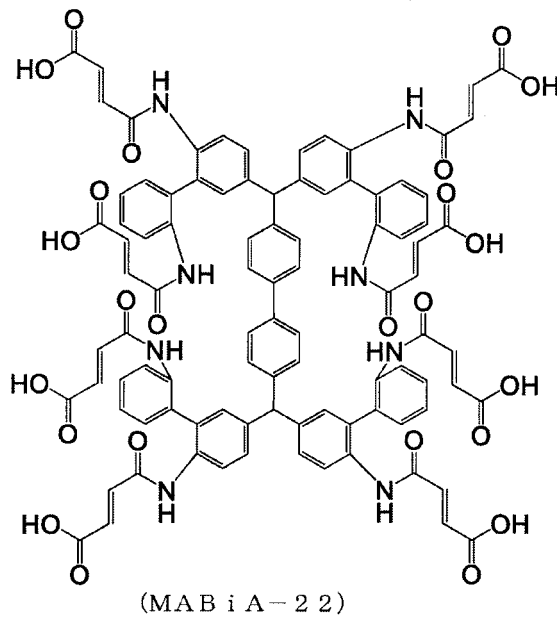
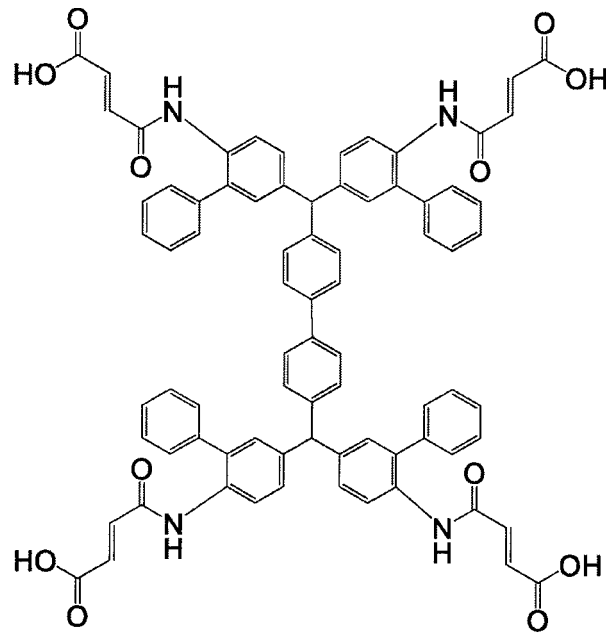
(MAB i A - 19)



(MAB i A - 20)

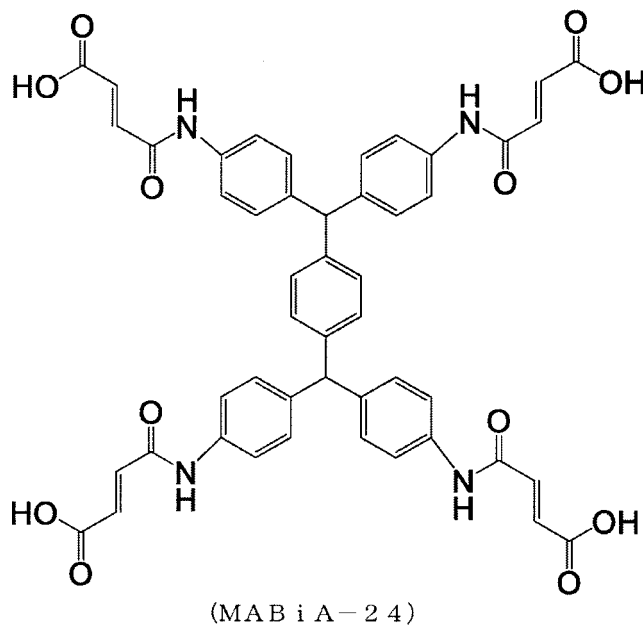
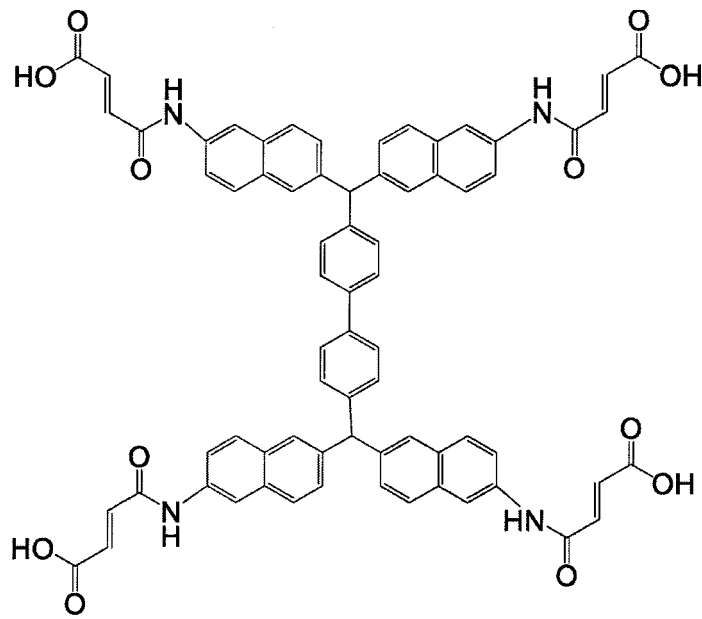
【 0390 】

[化136]



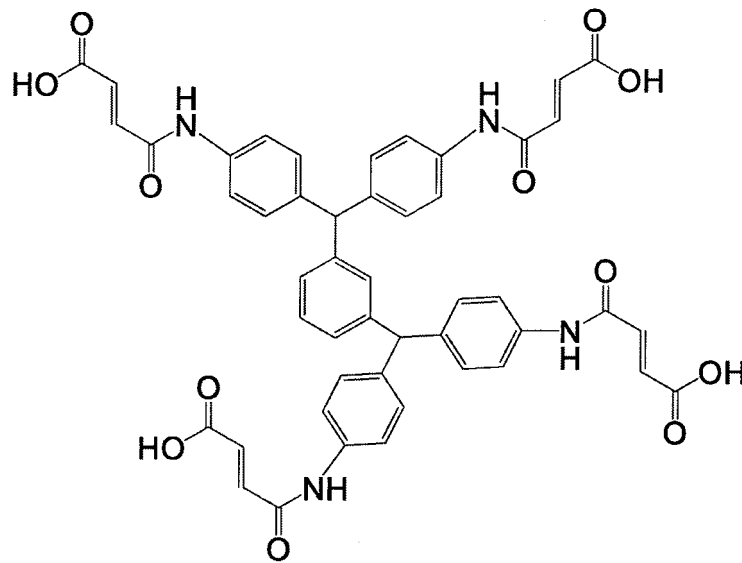
【 0391 】

[化137]

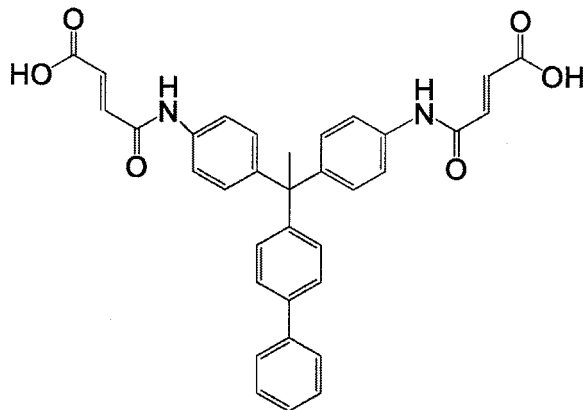


【 0392 】

[化138]



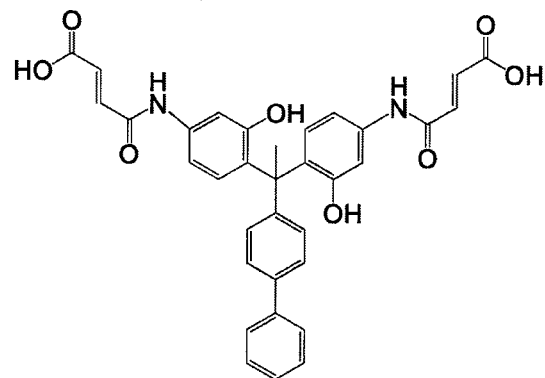
(MAB i A-25)



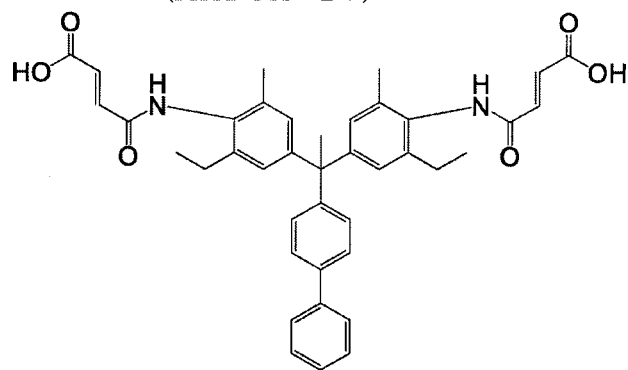
(MAB i A-26)

【 0393 】

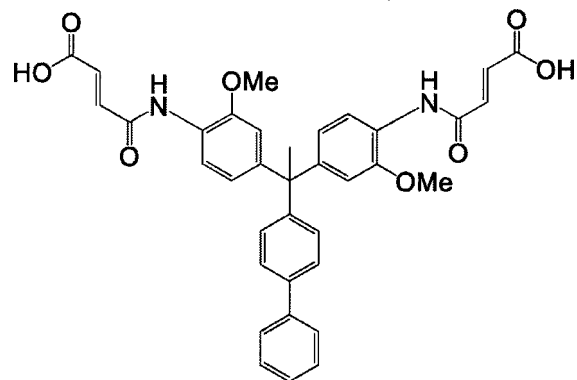
[化139]



(MAB i A-27)



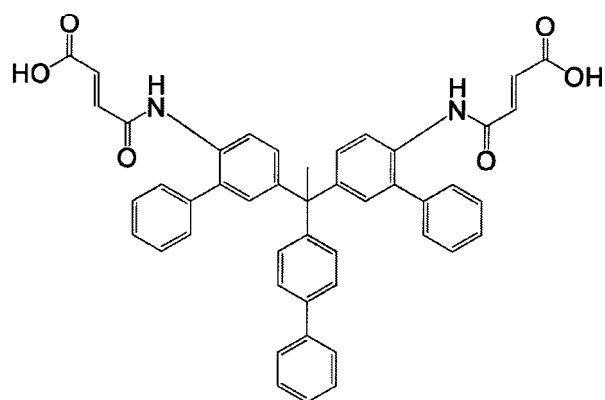
(MAB i A-28)



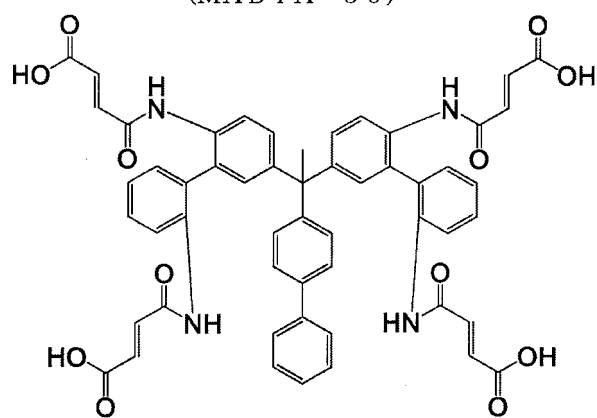
(MAB i A-29)

【 0394 】

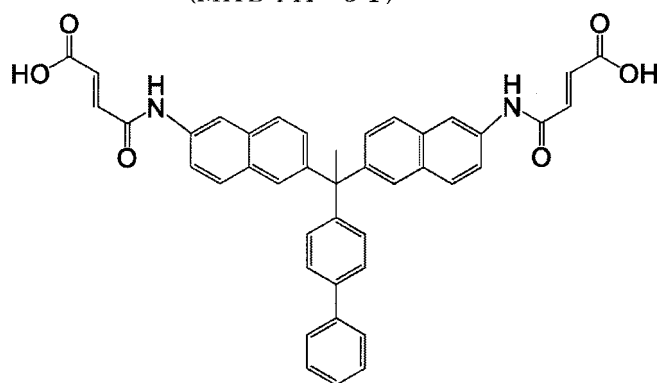
[化140]



(MAB i A-30)



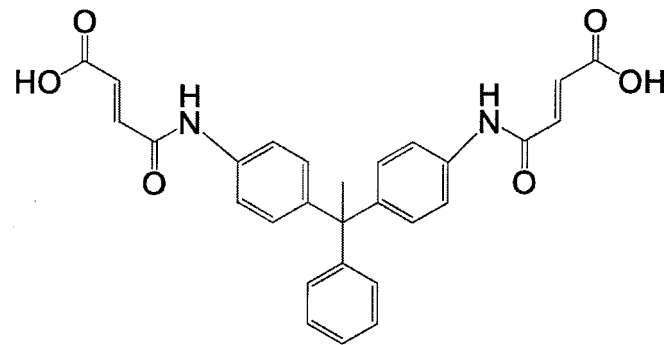
(MAB i A-31)



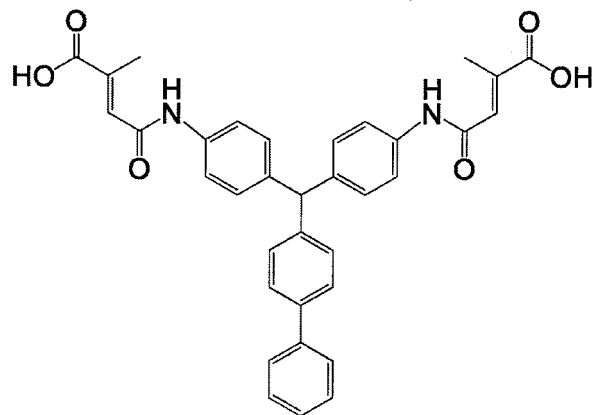
(MAB i A-32)

【 0395 】

[化141]



(MABiA-33)



(MABiA-34)

【0396】

(實施例 1-2)MIBiA-1之合成

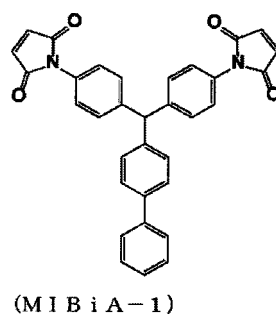
於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積100mL的容器中，投入MABiA-1 1.87g、NMP6.2ml並使其溶解，添加乙酸鈉(酸酐)1.66g、乙酸酐3.08g，於50°C下攪拌2小時來進行反應。於該反應液中，添加純水1000mL後，過濾分離來得到粗化合物。將所得到之粗化合物，藉由管柱層析法進行精製，得到下述式(MIBiA-1)所表示之(聚)馬來醯亞胺(MIBiA-1)0.3g。測定所得到之化合物(MIBiA-1)之分子量之結果，為510。又，進行所得到之化合物(MIBiA-1)之

$^1\text{H-NMR}$ 測定後，發現以下之峰，確認具有下述式(MIBiA-1)之化學構造。

$\delta(\text{ppm})7.2\sim 7.7(21\text{H}, \text{Ph-H}+\text{馬來醯亞胺骨架之次甲基H})、5.8(1\text{H}, \text{C-H})$

【0397】

[化142]



【0398】

(實施例2-2~34-2)MIBiA-2~MIBiA-34之合成

除了取代實施例1-2之MABiA-1，使用下述之表5所記載之(聚)醯胺酸類以外，以與實施例2-1相同之方法，得到下述式(MIBiA-2)~(MIBiA-34)所表示之(聚)醯亞胺類。

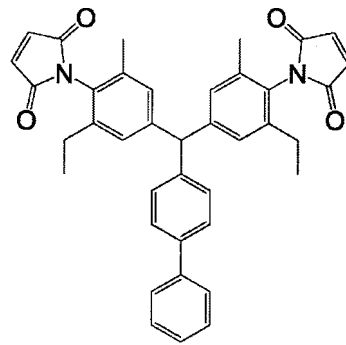
【0399】

【表5】

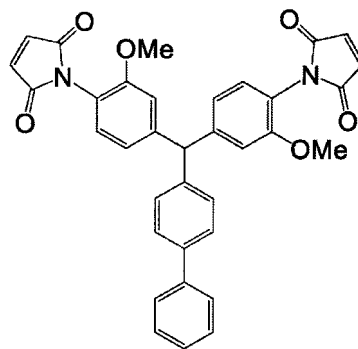
實施例	(聚)醯胺酸類	生成之(聚)醯亞胺類	分子量
2-2	MABiA-2	MIBiA-2	594
3-2	MABiA-3	MIBiA-3	570
4-2	MABiA-4	MIBiA-4	662
5-2	MABiA-5	MIBiA-5	852
6-2	MABiA-6	MIBiA-6	610
7-2	MABiA-7	MIBiA-7	459
8-2	MABiA-8	MIBiA-8	424
9-2	MABiA-9	MIBiA-9	462
10-2	MABiA-10	MIBiA-10	462
11-2	MABiA-11	MIBiA-11	476
12-2	MABiA-12	MIBiA-12	476
13-2	MABiA-13	MIBiA-13	476
14-2	MABiA-14	MIBiA-14	490
15-2	MABiA-15	MIBiA-15	490
16-2	MABiA-16	MIBiA-16	516
17-2	MABiA-17	MIBiA-17	544
18-2	MABiA-18	MIBiA-18	866
19-2	MABiA-19	MIBiA-19	1034
20-2	MABiA-20	MIBiA-20	986
21-2	MABiA-21	MIBiA-21	1170
22-2	MABiA-22	MIBiA-22	1550
23-2	MABiA-23	MIBiA-23	1066
24-2	MABiA-24	MIBiA-24	790
25-2	MABiA-25	MIBiA-25	790
26-2	MABiA-26	MIBiA-26	524
27-2	MABiA-27	MIBiA-27	556
28-2	MABiA-28	MIBiA-28	608
29-2	MABiA-29	MIBiA-29	584
30-2	MABiA-30	MIBiA-30	676
31-2	MABiA-31	MIBiA-31	866
32-2	MABiA-32	MIBiA-32	624
33-2	MABiA-33	MIBiA-33	448
34-2	MABiA-34	MIBiA-34	538

【0400】

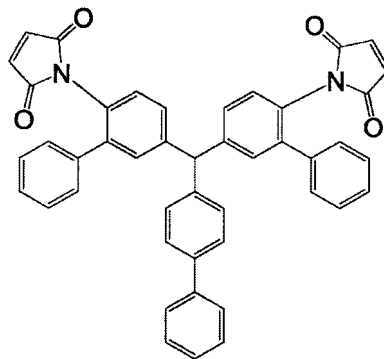
[化143]



(MIBiA-2)



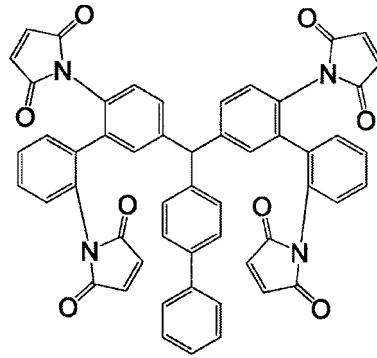
(MIBiA-3)



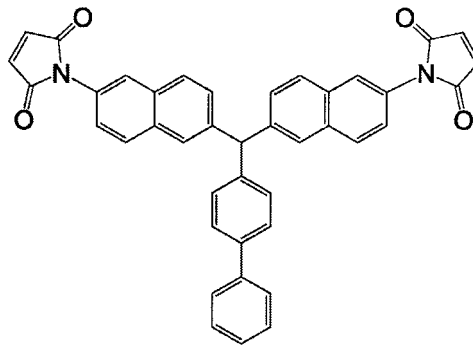
(MIBiA-4)

【 0401 】

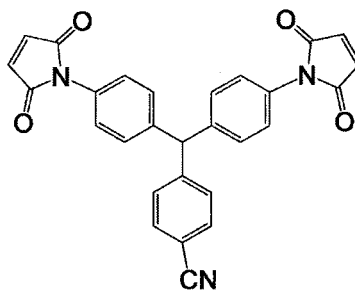
[化144]



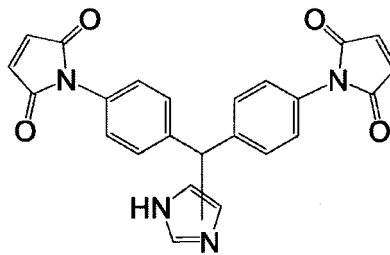
(MIB i A-5)



(MIB i A-6)



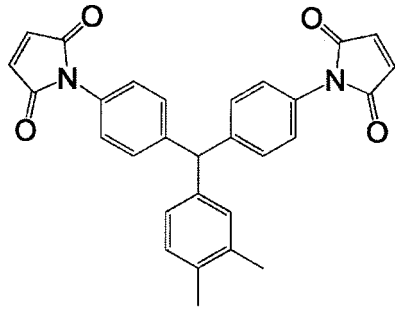
(MIB i A-7)



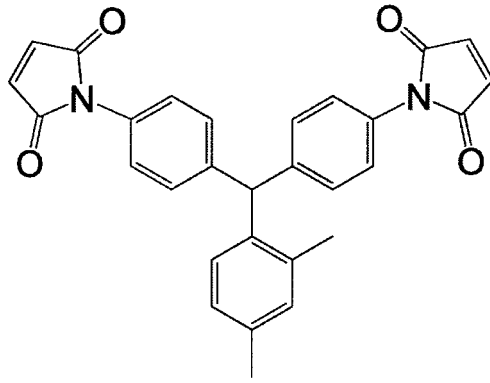
(MIB i A-8)

【 0402 】

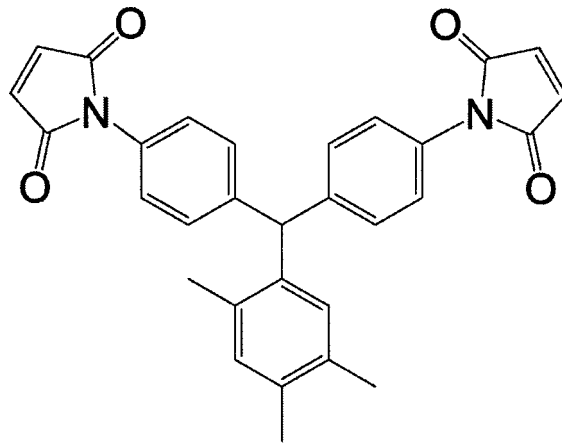
[化145]



(MIBiA-9)



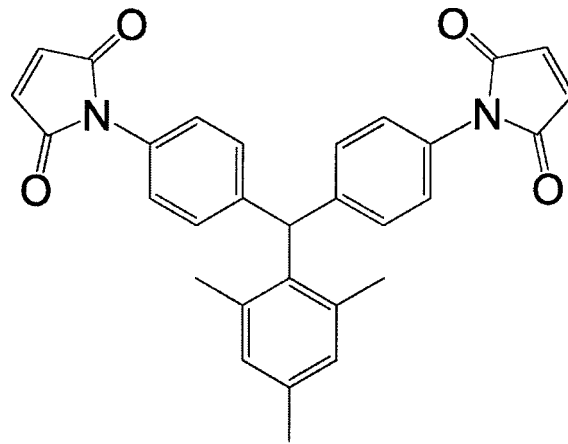
(MIBiA-10)



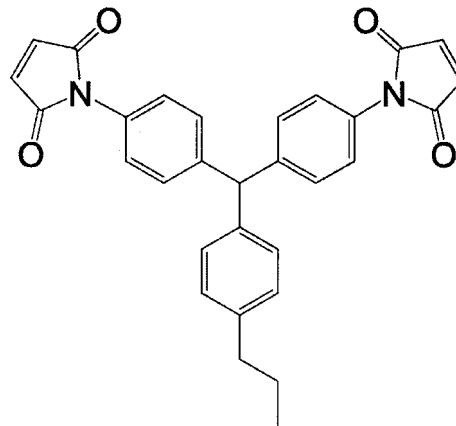
(MIBiA-11)

【 0403 】

[化146]



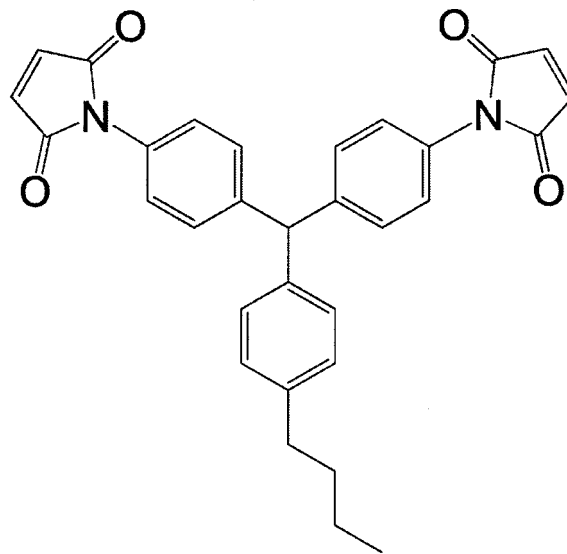
(MIBiA-12)



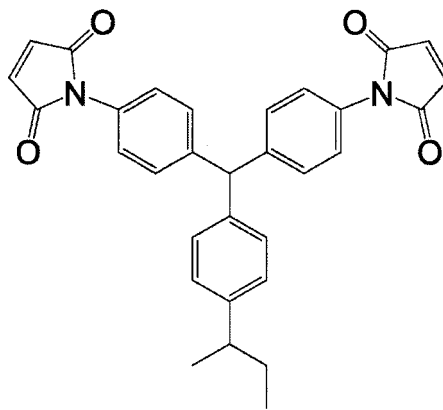
(MIBiA-13)

【0404】

[化147]



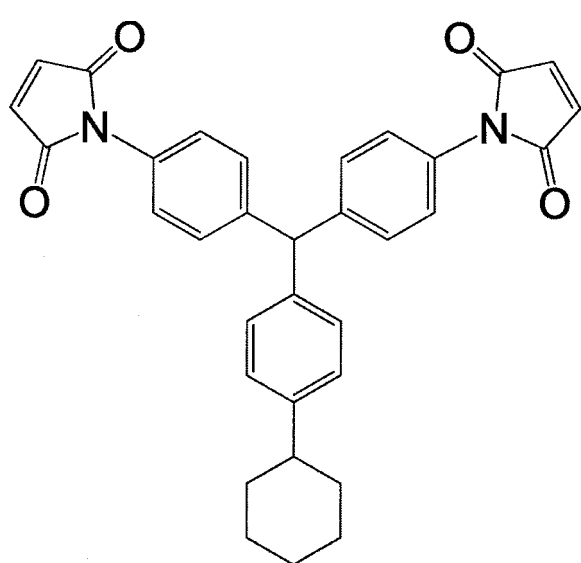
(MIBiA-14)



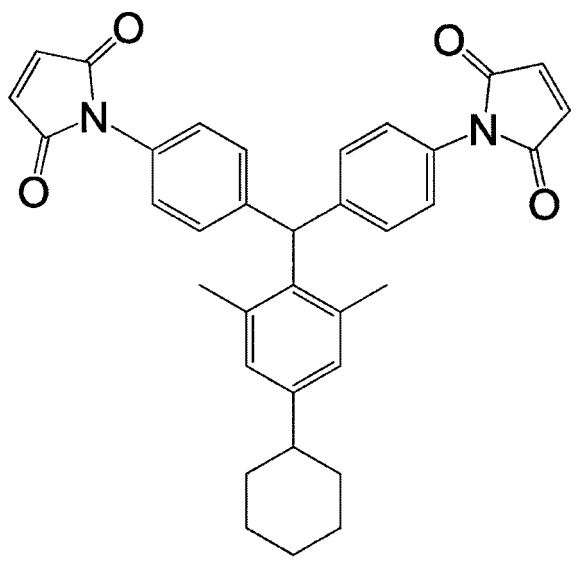
(MIBiA-15)

【0405】

[化148]



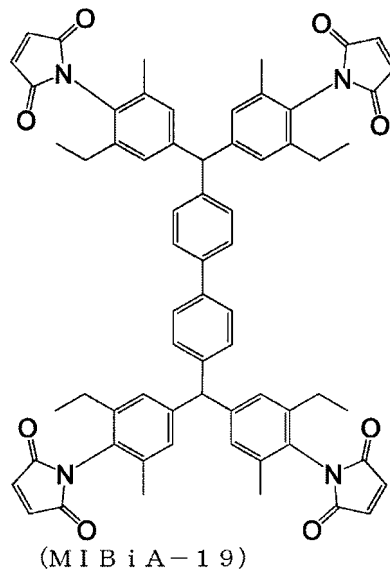
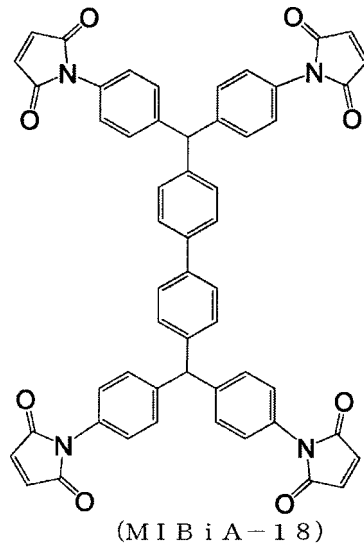
(MIBiA-16)



(MIBiA-17)

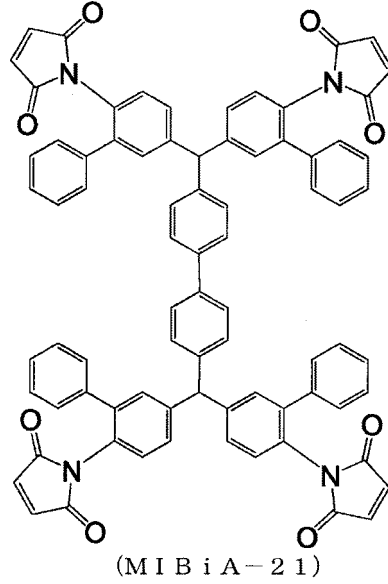
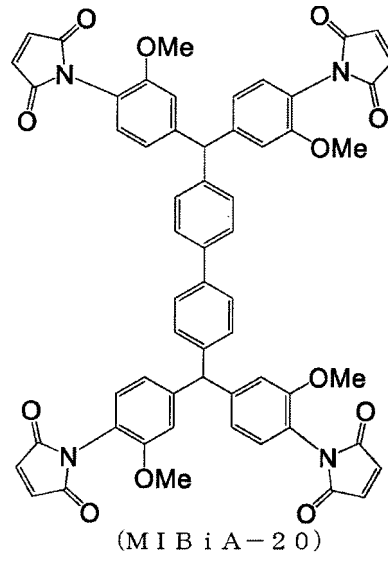
【0406】

[化149]



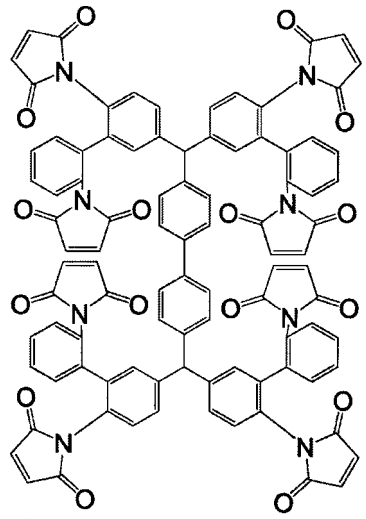
【 0407 】

[化150]

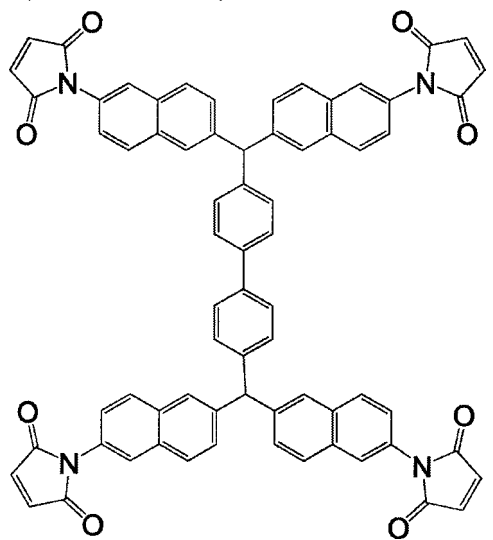


【0408】

[化151]



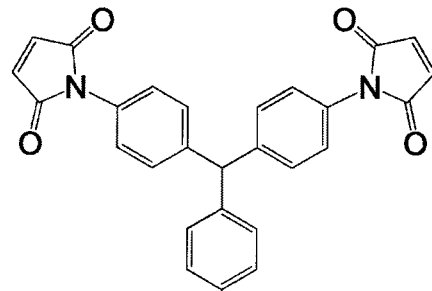
(MIBiA-22)



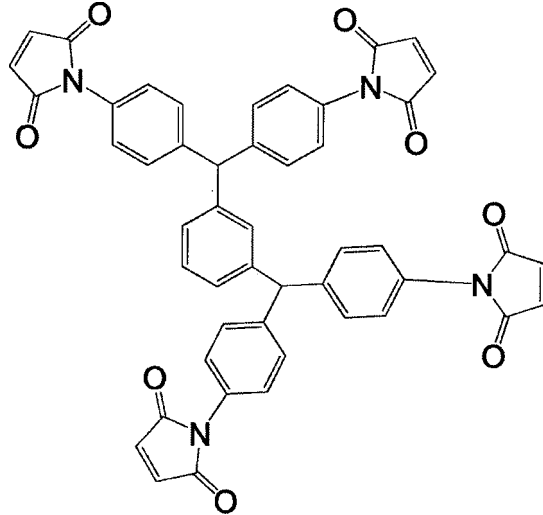
(MIBiA-23)

【0409】

[化152]



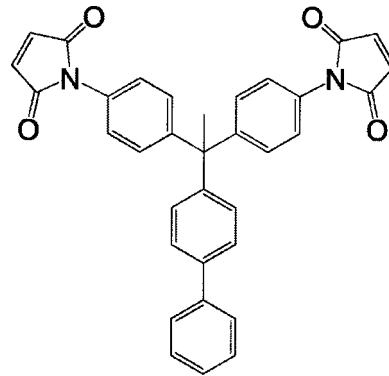
(MIBiA-24)



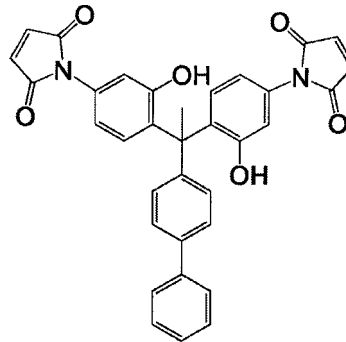
(MIBiA-25)

【0410】

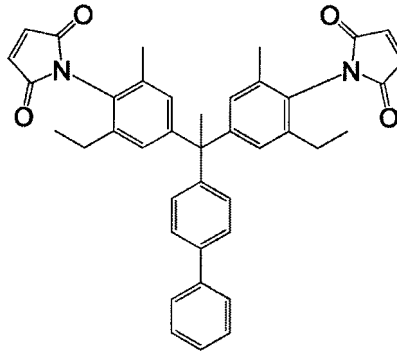
[化153]



(MIBiA-26)



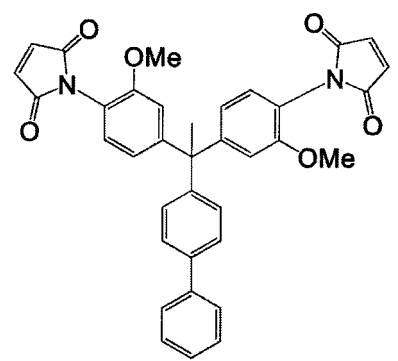
(MIBiA-27)



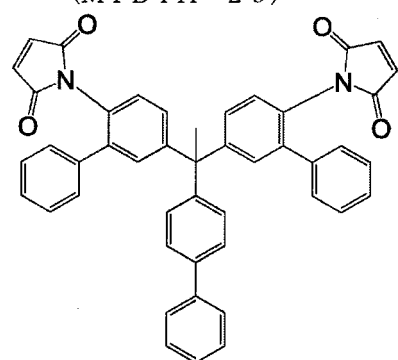
(MIBiA-28)

【0411】

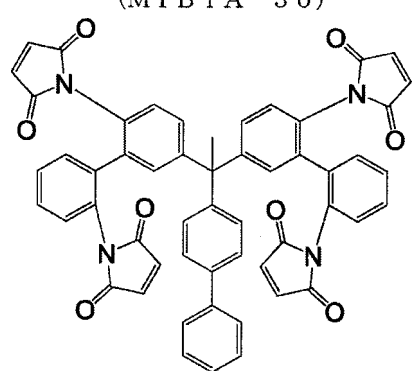
[化154]



(MIBiA-29)



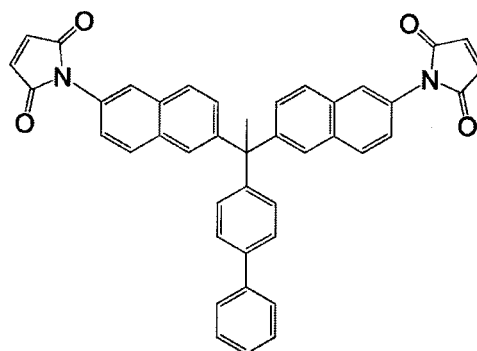
(MIBiA-30)



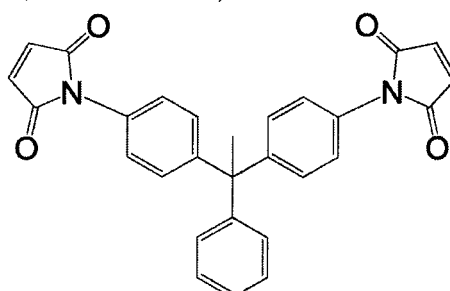
(MIBiA-31)

【 0412 】

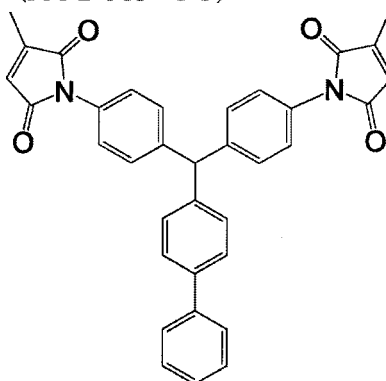
[化155]



(MIBiA-32)



(MIBiA-33)



(MIBiA-34)

【0413】實施例 1-1~34-1 及 1-2~34-2 所得到之化合物及作為比較例 1 之雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷(BMI)(ki 化成公司製品)在室溫下，評估對於乙酸乙酯之溶劑溶解性。當各化合物及乙酸乙酯之全量設定為 100 質量份之時，各化合物可溶於 20 質量份以上之情形時為○，若非者之情形時為×。評估結果表示於表 6 及 7。

【0414】

[表6]

實施例	化合物	溶劑溶解性
實施例 1-1	MAB i A-1	○
實施例 2-1	MAB i A-2	○
實施例 3-1	MAB i A-3	○
實施例 4-1	MAB i A-4	○
實施例 5-1	MAB i A-5	○
實施例 6-1	MAB i A-6	○
實施例 7-1	MAB i A-7	○
實施例 8-1	MAB i A-8	○
實施例 9-1	MAB i A-9	○
實施例 10-1	MAB i A-10	○
實施例 11-1	MAB i A-11	○
實施例 12-1	MAB i A-12	○
實施例 13-1	MAB i A-13	○
實施例 14-1	MAB i A-14	○
實施例 15-1	MAB i A-15	○
實施例 16-1	MAB i A-16	○
實施例 17-1	MAB i A-17	○
實施例 18-1	MAB i A-18	○
實施例 19-1	MAB i A-19	○
實施例 20-1	MAB i A-20	○
實施例 21-1	MAB i A-21	○
實施例 22-1	MAB i A-22	○
實施例 23-1	MAB i A-23	○
實施例 24-1	MAB i A-24	○
實施例 25-1	MAB i A-25	○
實施例 26-1	MAB i A-26	○
實施例 27-1	MAB i A-27	○
實施例 28-1	MAB i A-28	○
實施例 29-1	MAB i A-29	○
實施例 30-1	MAB i A-30	○
實施例 31-1	MAB i A-31	○
實施例 32-1	MAB i A-32	○
實施例 33-1	MAB i A-33	○
實施例 34-1	MAB i A-34	○
實施例 1-2	MIB i A-1	○
實施例 2-2	MIB i A-2	○
實施例 3-2	MIB i A-3	○
實施例 4-2	MIB i A-4	○
實施例 5-2	MIB i A-5	○
實施例 6-2	MIB i A-6	○
實施例 7-2	MIB i A-7	○
實施例 8-2	MIB i A-8	○
實施例 9-2	MIB i A-9	○
實施例 10-2	MIB i A-10	○

【 0415】

[表7]

實施例11-2	MIBiA-11	○
實施例12-2	MIBiA-12	○
實施例13-2	MIBiA-13	○
實施例14-2	MIBiA-14	○
實施例15-2	MIBiA-15	○
實施例16-2	MIBiA-16	○
實施例17-2	MIBiA-17	○
實施例18-2	MIBiA-18	○
實施例19-2	MIBiA-19	○
實施例20-2	MIBiA-20	○
實施例21-2	MIBiA-21	○
實施例22-2	MIBiA-22	○
實施例23-2	MIBiA-23	○
實施例24-2	MIBiA-24	○
實施例25-2	MIBiA-25	○
實施例26-2	MIBiA-26	○
實施例27-2	MIBiA-27	○
實施例28-2	MIBiA-28	○
實施例29-2	MIBiA-29	○
實施例30-2	MIBiA-30	○
實施例31-2	MIBiA-31	○
實施例32-2	MIBiA-32	○
實施例33-2	MIBiA-33	○
實施例34-2	MIBiA-34	○
比較例1	BMI	×

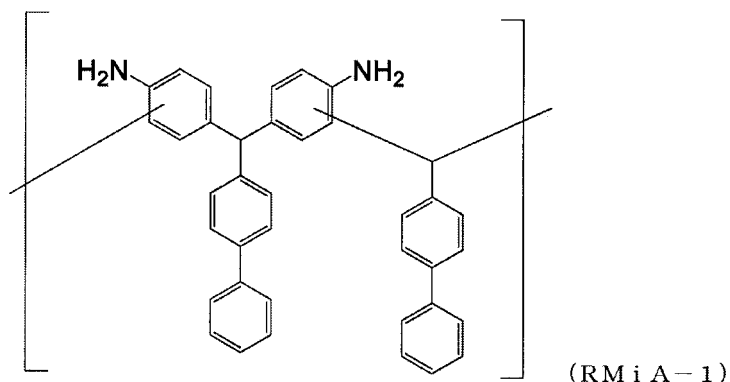
【0416】由表6及7明顯可知，與BMI相比較，可了解本實施形態之(聚)醯亞胺化合物類及(聚)醯胺酸類係對於作為通用溶劑之乙酸乙酯之溶解性優異。

(實施例35)RMiA-1之合成

於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積500mL之容器中，加入苯胺鹽酸塩43g(329mmol)與4-聯苯基醛20g(109mmol)，於氮環境下，於反應溫度190℃、反應時間6小時下攪拌內容物來進行反應。於該反應液中，加入5M氫氧化鈉水溶液48mL與水300mL，過濾分離析出物。於析出物中加入水並水洗，於過濾分離後乾燥，得到下述式(RMiA-1)所表示之苯胺樹脂(RMiA-1)26g。

【 0417】

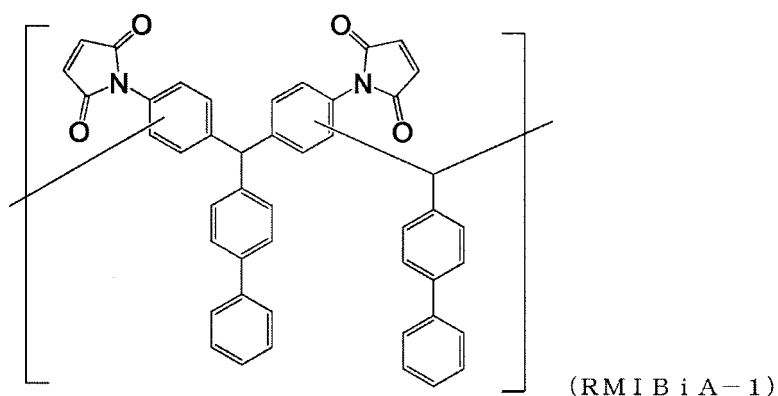
[化156]



【 0418】於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積100mL的容器中，將上述所得到之樹脂(RMiA-1)2g，溶解並添加於 γ -丁內酯10mL中，於氮環境下加入馬來酸酐0.7g，於室溫下攪拌5小時並反應。接著，加入甲烷磺酸0.2mL，於反應溫度120 $^{\circ}$ C、反應時間4小時下，攪拌內容物並反應。於水100mL中緩慢加入其反應液，進而加入飽和碳酸氫鈉10mL。將析出物過濾分離、乾燥，得到下述式(RMiBiA-1)所表示之樹脂(RMiBiA-1)2.6g。

【 0419】

[化157]



【0420】

<製造例 1>

準備具備戴氏冷卻管、溫度計及攪拌翼之底部可開之內容積10L的四口燒瓶。於該四口燒瓶中，氮氣流中，投入1,5-二甲基萘1.09kg(7mol、三菱氣體化學(股)製)、40質量%甲醛水溶液2.1kg(以甲醛計係28mol、三菱氣體化學(股)製)及98質量%硫酸(關東化學(股)製)0.97ml，於常壓下，一邊於100℃回流一邊反應7小時。之後，將作為稀釋溶劑之乙基苯(和光純藥工業(股)製試藥特級)1.8kg添加至反應液中，靜置後，去除下層的水相。進一步地，進行中和及水洗，藉由將乙基苯及未反應之1,5-二甲基萘於減壓下餾去，得到淡褐色固體之二甲基萘甲醛樹脂1.25kg。

【0421】 所得到之二甲基萘甲醛樹脂之分子量為數量平均分子量(Mn)：562、重量平均分子量(Mw)：1168、分散度(Mw/Mn)：2.08。

【0422】

隨後，準備具備戴氏冷卻管、溫度計及攪拌翼之內容積0.5L的四口燒瓶。於該四口燒瓶中，氮氣流下，投入如上述般得到之二甲基萘甲醛樹脂100g(0.51mol)與對甲苯磺酸0.05g，昇溫至190℃加熱2小時後，進行攪拌。之後，進一步加入1-萘酚52.0g(0.36mol)，進一步昇溫至220℃反應2小時。以溶劑稀釋後，進行中和及水洗，藉由將溶劑於減壓下去除，得到黑褐色固體之改質樹脂(CR-1)126.1g。

【0423】所得到之樹脂(CR-1)，為Mn：885、Mw：2220、Mw/Mn：4.17。

<實施例36~80、比較例2~3>

如成為表8表示之組成般，使用以前述實施例1-2~34-2、35所得到之微影用膜形成材料、以前述製造例1所得之樹脂，調製各自之實施例36~80及比較例2~3之微影用膜形成用組成物。接者，將實施例36~80、比較例2~3之微影用膜形成用組成物，旋轉塗佈於矽基板上，之後，各自製作於240℃下烘烤60秒鐘，進而於400℃下烘烤120秒鐘之膜厚200nm之下層膜。由在400℃下烘烤前後之膜厚差，算出膜厚減少率(%)，評估各下層膜之膜耐熱性。而且，用下述表示之條件下評估蝕刻耐性。

【0424】又，用下述表示之條件，評估對於高低差基板之埋入性及平坦性。

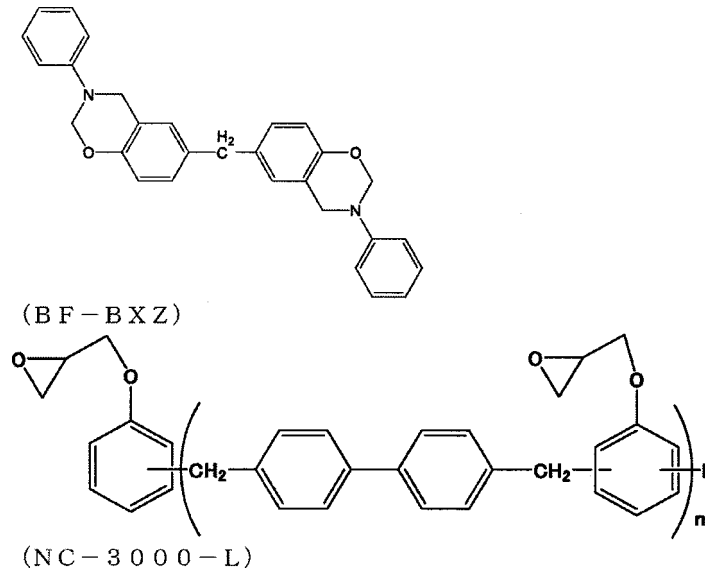
【0425】於使用交聯劑、交聯促進劑之時，使用以下。

【0426】交聯劑：下述式所表示之苯并噁嗪(BF-BXZ；小西化學工業股份有限公司製)或者是下述式所表示之聯苯基芳烷基型環氧基樹脂(NC-3000-L；日本化藥股份有限公司製)

交聯促進劑：2,4,5-三苯基咪唑(TPIZ)

【0427】

[化158]



【0428】(上述式中， n 為1~4之整數)。

[膜耐熱性之評估]

<評估基準>

S：400°C 烘烤前後之膜厚減少率 $\leq 10\%$

A：400°C 烘烤前後之膜厚減少率 $\leq 15\%$

B：400°C 烘烤前後之膜厚減少率 $\leq 20\%$

C：400°C 烘烤前後之膜厚減少率 $>20\%$

[蝕刻試驗]

蝕刻裝置：SAMCOINTERNATIONAL公司製RIE-10NR

輸出：50W

壓力：4Pa

時間：2min

蝕刻氣體

CF₄氣體流量：O₂氣體流量=5：15(sccm)

[蝕刻耐性之評估]

蝕刻耐性的評估係用以下之順序進行。

【0429】首先，除了在實施例36中使用酚醛清漆(群榮化學公司製：PSM4357)來取代實施例36中的微影用膜形成材料，將乾燥溫度設為110℃以外，其餘係以與實施例36同樣的條件製作酚醛清漆的下層膜。而且，以此酚醛清漆的下層膜為對象，進行前述的蝕刻試驗，測定此時的蝕刻率。

【0430】接著，以實施例36~80及比較例2~3的下層膜為對象，同樣地進行前述蝕刻試驗，測定此時的蝕刻率。

【0431】而且，以酚醛清漆的下層膜之蝕刻率為基準，並以下述的評估基準評價蝕刻耐性。就實用性觀點而言，下述S評估為特別佳，A評估及B評估為佳。

【0432】

<評估基準>

S：相較於酚醛清漆之下層膜，蝕刻率未達-30%

A：相較於酚醛清漆之下層膜蝕刻率為-30%以上~未達-20%

B：相較於酚醛清漆之下層膜蝕刻率為-20%以上~未達-10%

C：相較於酚醛清漆之下層膜蝕刻率為-10%以上0%以下

[高低差基板埋入性之評估]

對高低差基板之埋入性之評估係用以下之順序進行。

【0433】將微影用膜形成用組成物塗佈於膜厚80nm之60nm線寬和間隙(line and space)之SiO₂基板上，藉由在240℃下進行烘烤60秒鐘，形成90nm下層膜。切出所得之膜之剖面，以電子線顯微鏡觀察，評估對於高低差基板之埋入性。

<評估基準>

A：於60nm線寬和間隙之SiO₂基板之凹凸部分中埋入無缺陷之下層膜。

【0434】C：於60nm線寬和間隙之SiO₂基板之凹凸部分中埋入有缺陷之下層膜。

[平坦性之評估]

混在寬100nm、間距150nm、深150nm之溝槽(縱橫比：1.5)及寬5μm、深180nm之溝槽(開放空間)之SiO₂高低差基板上，各自塗佈微影用膜形成用組成物。之後，於大氣環境下，於240℃下燒成120秒鐘，形成膜厚200nm之阻劑下層膜。將此阻劑下層膜之形狀以掃描型電子顯微鏡(Hitachi High-Technologies公司之「S-4800」)觀察，測定溝槽或空間上中之阻劑下層膜之膜厚之最大值與最小值之差(ΔFT)。

<評估基準>

S : $\Delta FT < 10\text{nm}$ (平坦性最良)

A : $10\text{nm} \leq \Delta FT < 20\text{nm}$ (平坦性良好)

B : $20\text{nm} \leq \Delta FT < 40\text{nm}$ (平坦性稍微良好)

C : $40\text{nm} \leq \Delta FT$ (平坦性不良)

【 0435 】

[表8]

	醃亞胺或醃亞胺樹脂	交聯劑	交聯促進劑	溶劑	膜耐熱性	蝕刻耐性	埋人性	平坦性
實施例36	MIBIA-1(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例37	MIBIA-2(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	B
實施例38	MIBIA-3(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	B
實施例39	MIBIA-4(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例40	MIBIA-5(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例41	MIBIA-6(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例42	MIBIA-7(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例43	MIBIA-8(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例44	MIBIA-9(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例45	MIBIA-10(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例46	MIBIA-11(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例47	MIBIA-12(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例48	MIBIA-13(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例49	MIBIA-14(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例50	MIBIA-15(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例51	MIBIA-16(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例52	MIBIA-17(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例53	MIBIA-18(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例54	MIBIA-19(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例55	MIBIA-20(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例56	MIBIA-21(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例57	MIBIA-22(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例58	MIBIA-23(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例59	MIBIA-24(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例60	MIBIA-25(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例61	MIBIA-26(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例62	MIBIA-27(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例63	MIBIA-28(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例64	MIBIA-29(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例65	MIBIA-30(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例66	MIBIA-31(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例67	MIBIA-32(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例68	MIBIA-33(10)	—	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例69	MIBIA-34(10)	—	—	PGMEA (90)	S	A	A	A
實施例70	RMIBIA-1(10)	—	—	PGMEA (90)	A	B	B	B
實施例71	MIBIA-1(10)	—	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	S	A	A
實施例72	MIBIA-34(10)	—	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	S	A	A
實施例73	RMIBIA-1(10)	—	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	A	A	A
實施例74	MIBIA-1(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	B	A	A
實施例75	MIBIA-1(10)	NC-3000-L(2)	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	B	A	A
實施例76	MIBIA-34(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	B	A	A
實施例77	RMIBIA-1(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	S	B	A	A
實施例78	MIBIA-1(10)	BF-BXZ(2)	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例79	MIBIA-34(10)	BF-BXZ(2)	—	PGMEA (90)	A	A	A	A
實施例80	RMIBIA-1(10)	BF-BXZ(2)	—	PGMEA (90)	A	B	A	A
比較例 2	CR-1 (10)	NC-3000-L(4)	TPIZ (0.1)	PGMEA (90)	C	C	C	C
比較例 3	CR-1 (10)	—	—	PGMEA (90)	C	C	C	C

* 括號內表示各成分之質量份。

【0436】

<實施例 81~84>

如成為表9表示之組成般，各自調製對應於實施例

81~84之微影用膜形成用組成物。接者，將實施例81~84之微影用膜形成用組成物旋轉塗佈於矽基板上，之後，於110°C下烘烤60秒鐘去除塗膜之溶劑後，藉由高壓汞燈，累計曝光量600mJ/cm²，以照射時間20秒使其硬化，進而於400°C下烘烤120秒鐘，各自製作膜厚200nm之下層膜。由在400°C下烘烤前後之膜厚差，算出膜厚減少率(%)，評估各下層膜之膜耐熱性。而且，以上述表示之條件下評估蝕刻耐性、高低差基板之埋入性及平坦性。

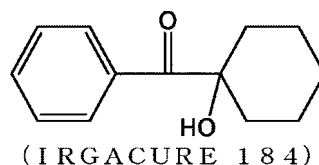
【0437】於使用交聯劑、自由基聚合起始劑之時，使用以下。

【0438】交聯劑：上述式所表示之苯并噁嗪(BF-BXZ；小西化學工業股份有限公司製)

自由基聚合起始劑：下述式所表示之巴斯夫光起始劑(IRGACURE)184(BASF公司製)

【0439】

[化159]



【0440】

[表9]

	醃亞胺或醃亞胺樹脂	交聯劑	自由基聚合起始劑	溶劑	膜耐熱性	蝕刻耐性	埋入性	平坦性
實施例81	MIBIA-1(10)	—	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	A	S	A	A
實施例82	MIBIA-34(10)	—	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	A	S	A	A
實施例83	MIBIA-1(10)	BF-BXZ(2)	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	S	A	A	A
實施例84	MIBIA-34(10)	BF-BXZ(2)	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	S	A	A	A

*括號內表示各成分之質量份。

【 0441 】

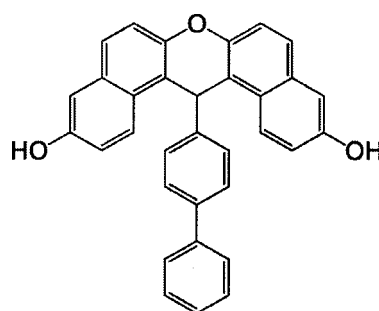
<實施例 85 及 86 以及 參考例 1>

如成為表 10 表示之組成般，各自調製實施例 85 及 86 以及 參考例 1 之微影用膜形成用組成物。接者，將實施例 85 及 86 以及 參考例 1 之微影用膜形成用組成物旋轉塗佈於矽基板上，之後，於 110℃ 下烘烤 60 秒鐘去除塗膜之溶劑後，藉由高壓汞燈，累計曝光量 600mJ/cm²，以照射時間 20 秒使其硬化，進而於 400℃ 下烘烤 120 秒鐘，各自製作膜厚 200nm 之下層膜。由在 400℃ 下烘烤前後之膜厚差，算出膜厚減少率(%)，評估各下層膜之膜耐熱性。而且，以上述表示之條件下評估蝕刻耐性、高低差基板之埋入性及平坦性。

【 0442 】 主劑方面，使用國際公開 2013/024779 號所記載之下述式所表示之酚化合物 (BisN-1)。

【 0443 】

[化160]



(B i s N - 1)

【 0444 】

【表10】

	主劑	雙馬來醯亞胺或馬來醯亞胺樹脂	溶劑	膜耐熱性	蝕刻耐性	埋入性	平坦性
實施例85	BisN-1(8)	MIBA-1(2)	PGMEA(90)	A	A	A	A
實施例86	BisN-1(8)	MIBA-34(2)	PGMEA(90)	A	A	A	A
參考例1	BisN-1(10)	—	PGMEA(90)	B	A	A	A

* 括號內表示各成分之質量份。

【0445】

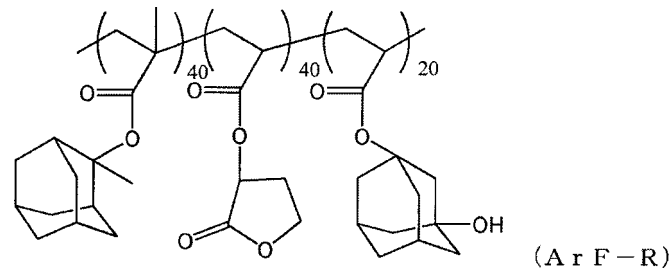
<實施例87>

將實施例71中之微影用膜形成用組成物塗佈於膜厚300nm之SiO₂基板上，於240℃下烘烤60秒鐘，進而於400℃下烘烤120秒鐘，藉此形成膜厚70nm之下層膜。在該下層膜上塗佈ArF用阻劑溶液，於130℃下烘烤60秒鐘，藉此形成膜厚140nm之光阻劑層。ArF用阻劑溶液方面，可使用摻合下述式(ArF-R)之化合物：5質量份、三苯基銻九氟甲烷磺酸鹽：1質量份、三丁基胺：2質量份及PGMEA：92質量份所調製者。

【0446】尚，下述式(ArF-R)之化合物係調製如以下。即，使2-甲基-2-甲基丙烯酸醯氧基金剛烷4.15g、甲基丙烯酸醯氧基-γ-丁內酯3.00g、3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯2.08g、偶氮雙異丁腈0.38g溶解於四氫呋喃80mL，使其溶解作為該反應溶液。在氮環境下，將此反應溫度保持於63℃，使該反應溶液聚合22小時後，將反應溶液滴下400mL的n-己烷中。使如此實施所得之生成樹脂凝固精製，並將生成的白色粉末予以過濾，在減壓下40℃使其乾燥一晚而得到以下述式所表示之化合物。

【0447】

[化161]



【0448】前述式(ArF-R)中，40、40、20之各數值表示各構成單位的比率，並非表示嵌段共聚物者。

【0449】接著，使用電子線描畫裝置(ELIONIX 公司製；ELS-7500,50keV)，將光阻劑層曝光，於115℃烘烤(PEB)90秒鐘，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液顯影60秒鐘，藉此獲得正型的阻劑圖型。評估結果表示於表11。

<實施例88>

除了使用實施例72中之微影用下層膜形成用組成物取代前述實施例71中之微影用下層膜形成用組成物以外，以與實施例87相同方式，得到正型之阻劑圖型。評估結果表示於表11。

<實施例89>

除了使用實施例73中之微影用下層膜形成用組成物取代前述實施例71中之微影用下層膜形成用組成物以外，其餘係與實施例87相同方式，得到正型之阻劑圖型。評估結果表示於表11。

<比較例 3>

除了不實行下層膜之形成以外，其餘係與實施例 87 相同方式，將光阻層直接形成於 SiO₂ 基板上，得到正型之阻劑圖型。評估結果表示於表 11。

[評估]

有關各實施例 87~89 及比較例 4，係使用日立製作所股份有限公司製電子顯微鏡 (S-4800) 觀察各自所得之 80nmL/S(1:1) 之阻劑圖型之形狀。有關顯影後的阻劑圖型之形狀，乃將無圖型崩倒、矩形性良好者評價為「良好」，若非者則評價為「不良」。

【0450】

[表11]

	微影用膜形成用組成物	顯影後的阻劑圖型形狀
實施例 87	實施例 71 所記載者	良好
實施例 88	實施例 72 所記載者	良好
實施例 89	實施例 73 所記載者	良好
比較例 4	無	不良

【0451】從表 11 可明白得知，用包含本實施形態之雙馬來醯亞胺化合物或馬來醯亞胺樹脂之微影用膜形成用組成物之實施例 87~89 係與比較例 4 比較，確認顯影後之阻劑圖型形狀亦無圖型崩倒、矩形為良好。因顯影後之阻劑形狀之相異，故由實施例 71~73 之微影用膜形成用組成物所獲得之實施例 87~89 之下層膜係表示與阻劑材料之密著性為佳。

【0452】本申請案係基於2018年2月28日對日本國特許廳所申請的日本專利申請案(日本特願2018-034327)者，該等之內容作為參照而援用於此。

產業上之可利用性

【0453】本發明之化合物((聚)醯亞胺化合物類或(聚)醯胺酸類)及含有來自此等之單位之樹脂，係例如結構體形成能力(膜形成能力)、耐熱性及溶解性優異，且可有用地用作高耐熱性熱硬化樹脂。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

化合物、樹脂、組成物及使用其之微影用膜形成材料

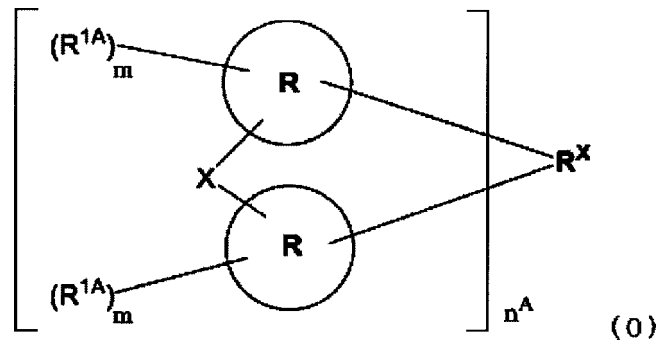
【英文發明名稱】

COMPOUND, RESIN, COMPOSITION AND MATERIAL FOR FORMING FILM FOR LITHOGRAPHY

【中文】

一種以下述式(0)表示之化合物，

【化1】



(上述式(0)中，

R^x 表示碳數 1~70 之 $2n^A$ 價基或單鍵，

R^{1A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1~30 之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基、可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基、鹵素原子、硝基、可具有取代

基之碳數0~30之胺基、羧基、硫醇基及羥基的任一者，且在 R^{1A} 為前述烷基、前述芳基、前述交聯基及前述烷氧基之任一者時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{1A} 的至少一個為可具有取代基之碳數4~30之馬來醯胺酸基及可具有取代基之碳數4~30之馬來醯亞胺基的任一者，

X表示氧原子或硫原子，或亦可不存在，

R各自獨立地表示苯環、萘環及蔥環的任一者，

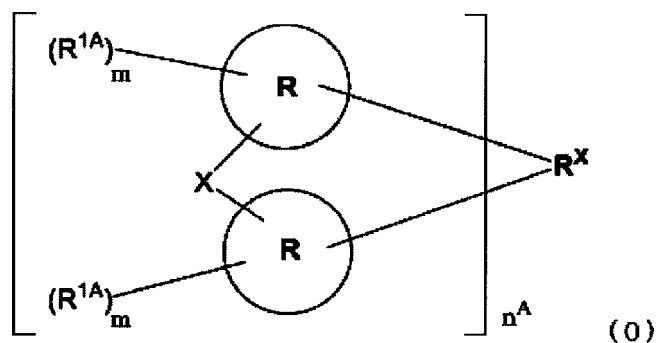
m各自獨立地為0~9之整數，此處，m的至少一個為1~9之整數，

n^A 為1~4之整數)。

【英文】

A compound represented by the following formula (0):

【化 1】



(in formula (0)),

R^X represents a group with a valency of $2n^A$ having 1 to 70 carbon atoms or is a single bond,

each R^{1A} independently represents any one of an alkyl group having 1 to 30 carbon atoms which may have a substituent; an aryl group having 6 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a crosslinking group having 2 to 30 carbon atoms which may have a substituent; an alkoxy group having 1 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a maleamic acid group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a maleimide group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a halogen atom; a nitro group; an amino group having 0 to 30 carbon atoms which may have a substituent; a carboxyl group; a thiol group; and hydroxyl group; and when R^{1A} is any one of the aforesaid alkyl group, aryl group, crosslinking group, and alkoxy group, R^{1A} may comprise at least one bond selected from the group consisting of an ether bond, a ketone bond and an ester bond; wherein at least one of the R^{1A} 's is any

one of the maleamic acid group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent and the maleimide group having 4 to 30 carbon atoms which may have a substituent,

X represents an oxygen atom or a sulfur atom or is absent,

each R independently represents any one of benzene ring, naphthalene ring and anthracene ring,

each m independently represents an integer of 0 to 9 and at least one of the m's is an integer of 1 to 9, and

n^A is an integer of 1 to 4).

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

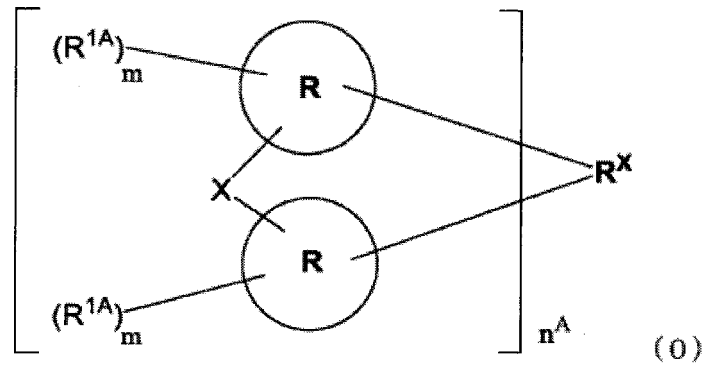
【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種以下述式(0)表示之化合物，

【化1】



(上述式(0)中，

R^X 表示碳數 1~70 之 $2n^A$ 價基或單鍵，

R^{1A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1~30 之烷基、可具有取代基之碳數 6~30 之芳基、可具有取代基之碳數 2~30 之交聯基、可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基、可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基、鹵素原子、硝基、可具有取代基之碳數 0~30 之胺基、羧基、硫醇基及羥基的任一者，且在 R^{1A} 為前述烷基、前述芳基、前述交聯基及前述烷氧基之任一者時，可包含選自由醚鍵、酮鍵及酯鍵所成之群中之至少一個鍵， R^{1A} 的至少一個為可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯胺酸基及可具有取代基之碳數 4~30 之馬來醯亞胺基的任一者，

X 表示氧原子或硫原子，或亦可不存在，

R各自獨立地表示苯環、萘環及蔥環的任一者，

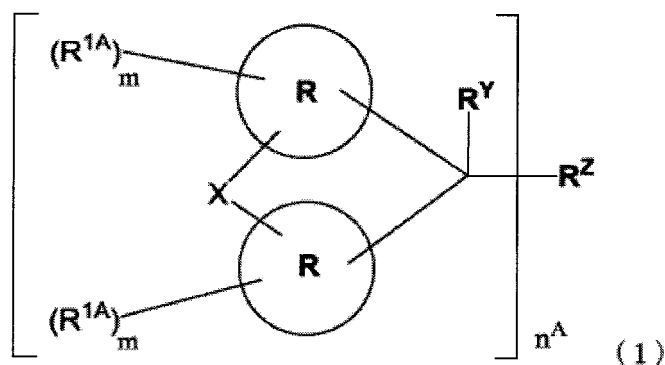
m各自獨立地為0~9之整數，此處，m的至少一個為1~9之整數，

n^A 為1~4之整數)。

【第2項】

如請求項1之化合物，其中前述式(0)表示之化合物為下述式(1)表示之化合物，

【化2】



(上述式(1)中，

R^Y 表示氫原子、可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基，及可具有取代基之碳數6~30之芳基的任一者，

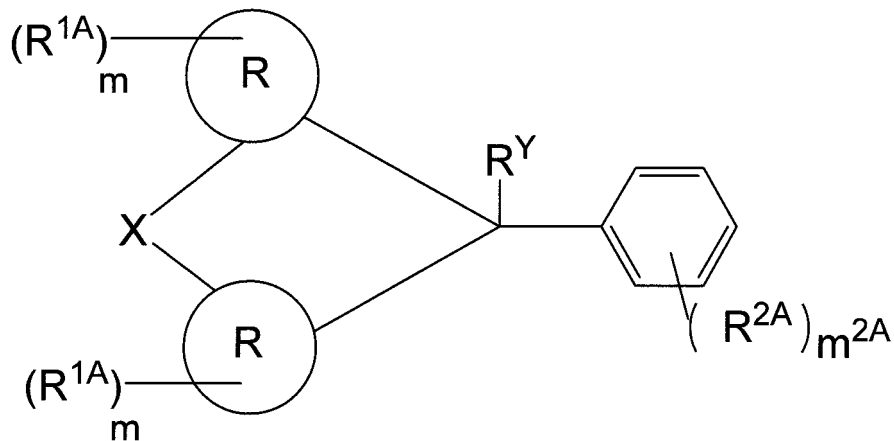
R^Z 表示碳數1~60之 n^A 價基或單鍵， R^Y 與 R^Z 之碳數的合計為69以下，

X、R、 n^A 、 R^{1A} 及m係與前述相同意義)。

【第3項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1a-1)表示之化合物，

【化3】



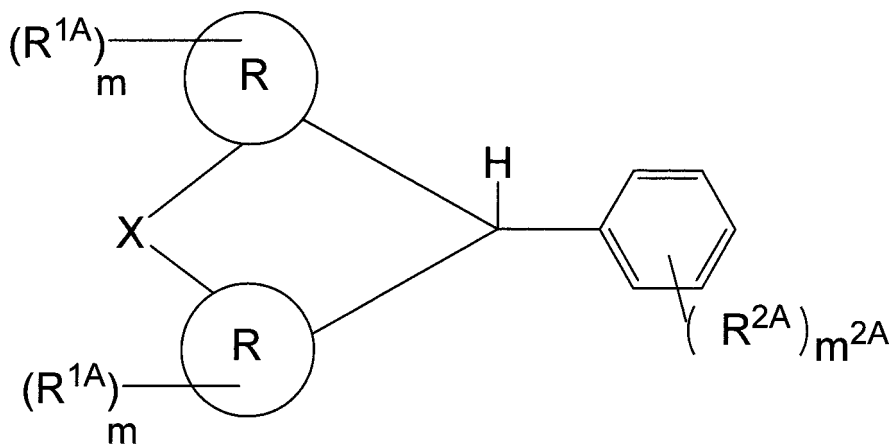
(1 a - 1)

(上述式(1a-1)中，X、R、 R^{1A} 、m及 R^Y 係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

【第4項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1b-1)表示之化合物，

【化4】

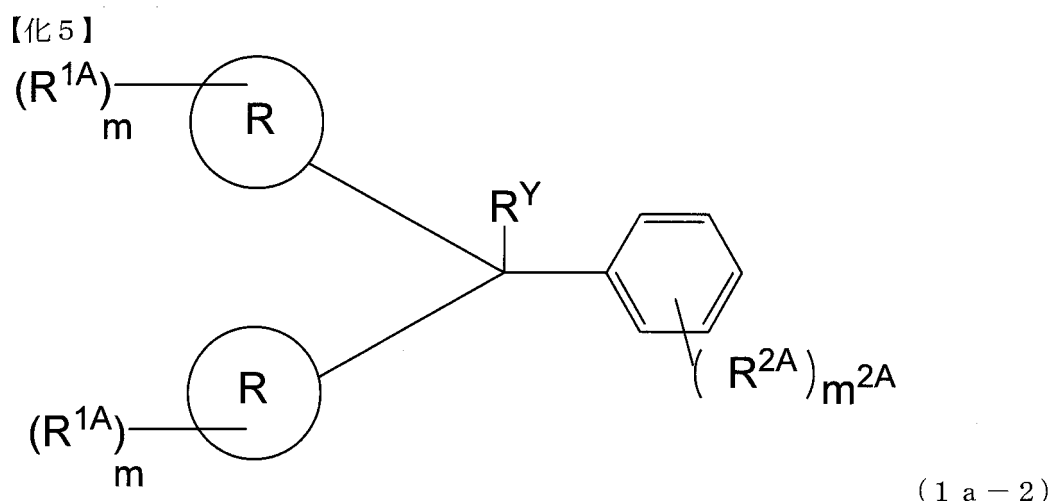


(1 b - 1)

(上述式(1b-1)中， X 、 R 、 R^{1A} 及 m 係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

【第5項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1a-2)表示之化合物，

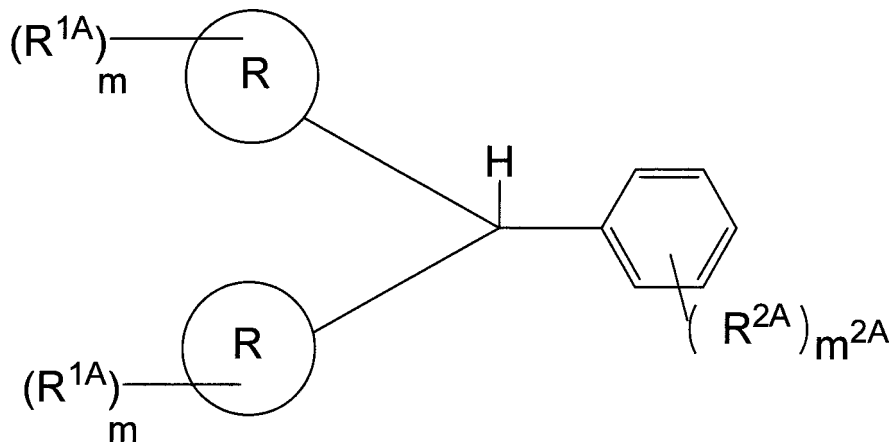


(上述式(1a-2)中， R 、 R^{1A} 、 m 及 R^Y 係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

【第6項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(1b-2)表示之化合物，

【化6】



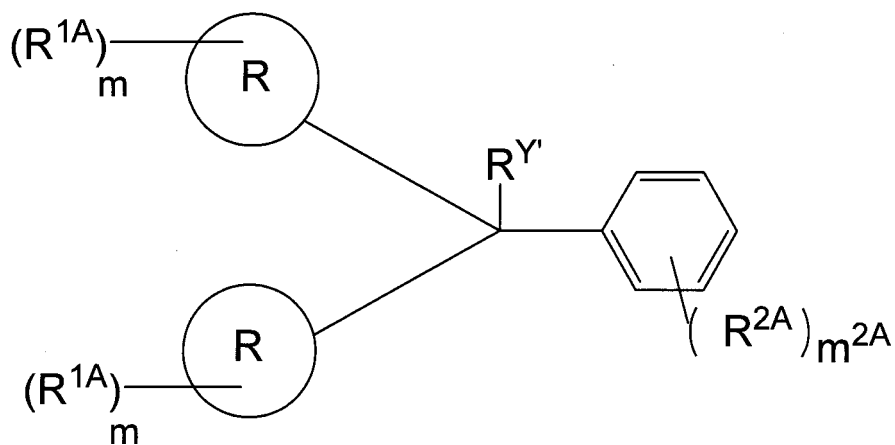
(1 b - 2)

(上述式(1b-2)中，R、 R^{1A} 及m係與前述相同意義， R^{2A} 表示氫原子或是可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基及鹵素原子的任一者；並且， m^{2A} 表示1~5之整數)。

【第7項】

如請求項5之化合物，其中前述式(1a-2)表示之化合物為下述式(1a-3)表示之化合物，

【化7】



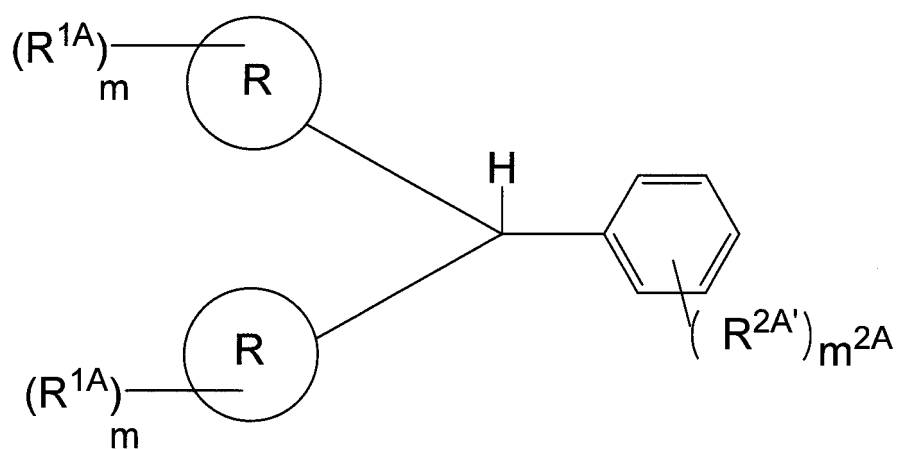
(1 a - 3)

(上述式(1a-3)中， R 、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 m 及 m^{2A} 係與前述相同意義， R^Y 表示從 R^Y 去除氫原子者)。

【第8項】

如請求項6之化合物，其中前述式(1b-2)表示之化合物為下述式(1b-3)表示之化合物，

【化8】



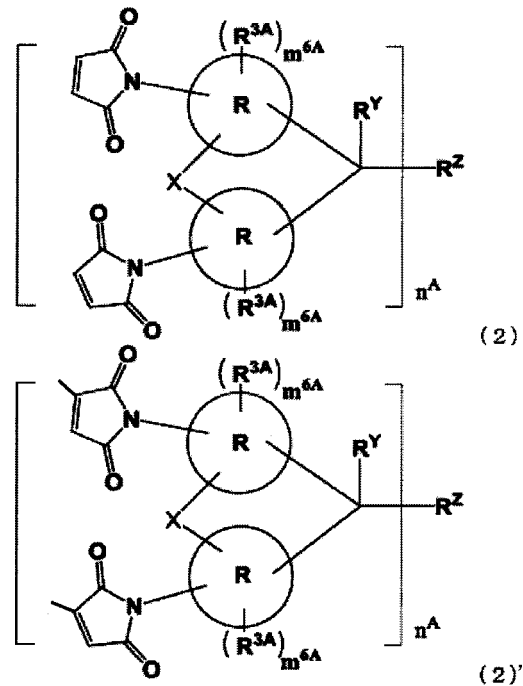
(1 b - 3)

(上述式(1b-3)中， R 、 R^{1A} 、 m 及 m^{2A} 係與前述相同意義， $R^{2A'}$ 表示可具有取代基之碳數5以上之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基)。

【第9項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(2)或式(2)'表示之化合物，

【化9】



(上述式(2)及(2)'中，

R^{3A} 各自獨立地表示可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基及鹵素原子的任一者，

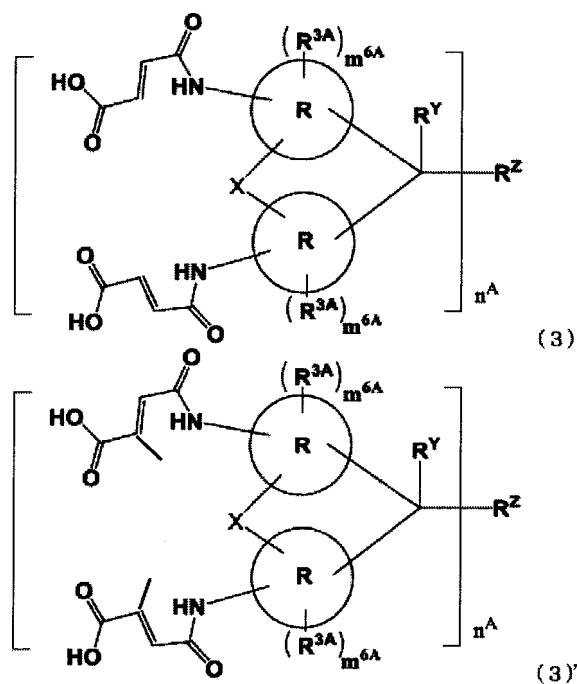
m^{6A} 各自獨立地為0~5之整數，

R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 及 n^A 係與前述相同意義)。

【第10項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(3)或式(3)'表示之化合物，

【化10】



(上述式(3)及(3)'中，

R^{3A} 各自獨立地為可具有取代基之碳數1~30之直鏈狀或是分支狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數6~30之芳基、可具有取代基之碳數2~30之交聯基、可具有取代基之碳數1~30之烷氧基及鹵素原子的任一者，

m^{6A} 各自獨立地為0~5之整數，

R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 及 n^A 係與前述相同意義)。

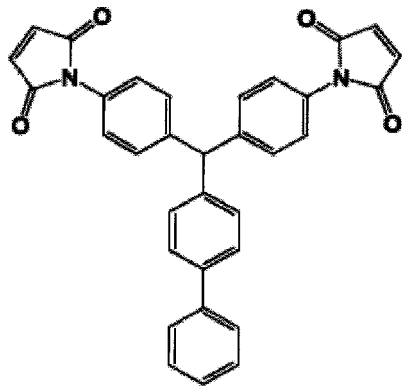
【第11項】

如請求項1或2之化合物，其中前述式(0)、(1)、(2)、(2)'、(3)或(3)'中， X 為氧原子。

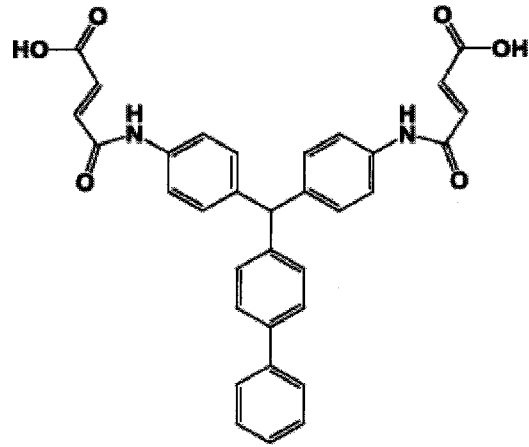
【第12項】

如請求項2之化合物，其中前述式(1)表示之化合物為下述式(MIBiA-1)~(MIBiA-34)及(MABiA-1)~(MABiA-34)表示之化合物的任一者，

【化11】

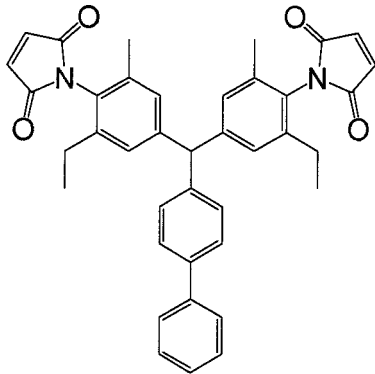


(MIB i A-1)

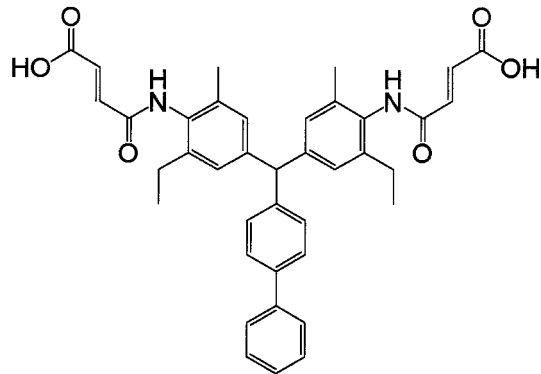


(MAB i A-1)

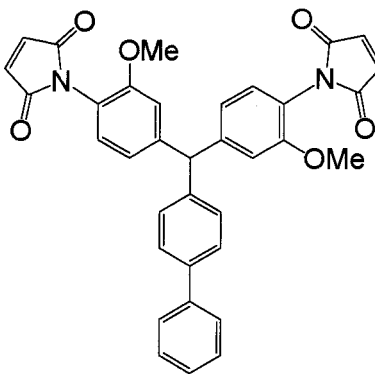
【化12】



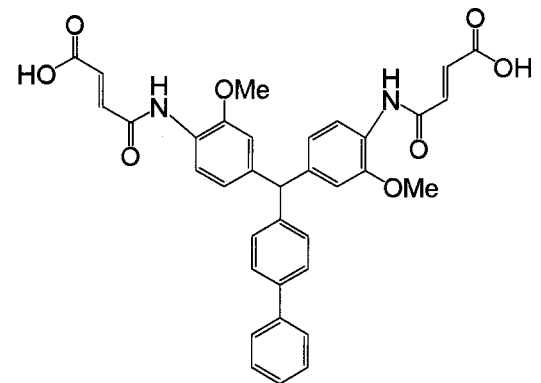
(MIB i A-2)



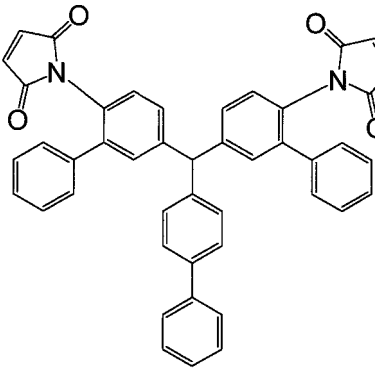
(MAB i A-2)



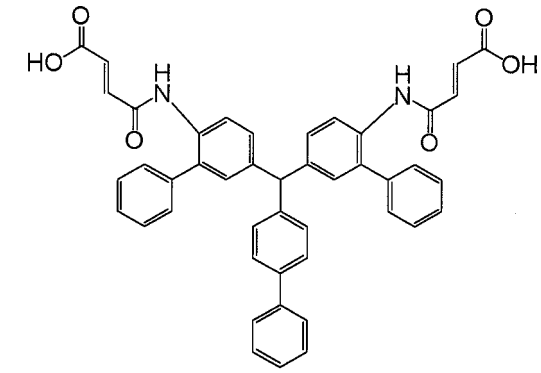
(MIB i A-3)



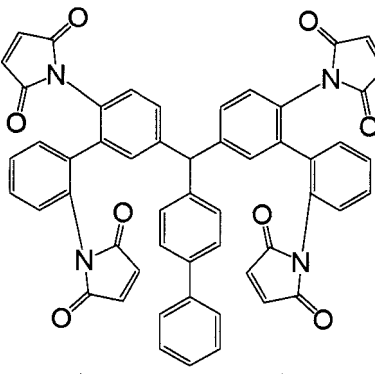
(MAB i A-3)



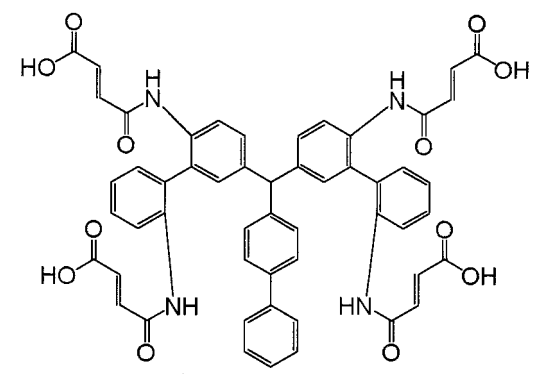
(MIB i A-4)



(MAB i A-4)

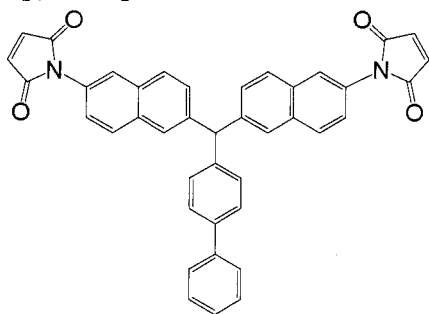


(MIB i A-5)

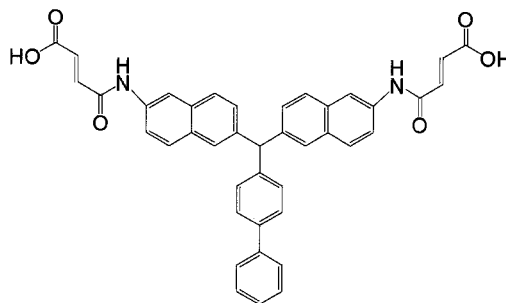


(MAB i A-5)

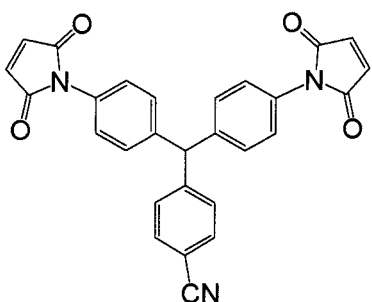
【化13】



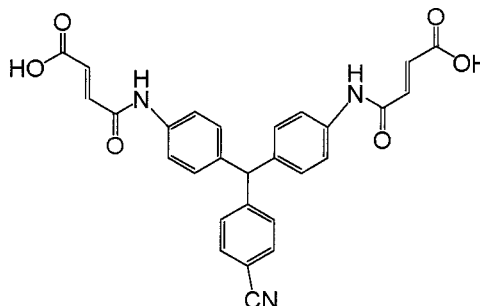
(MIB i A-6)



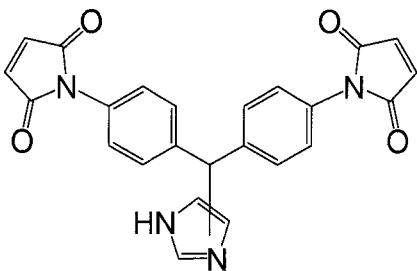
(MAB i A-6)



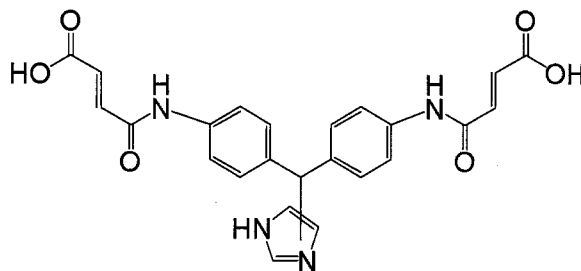
(MIB i A-7)



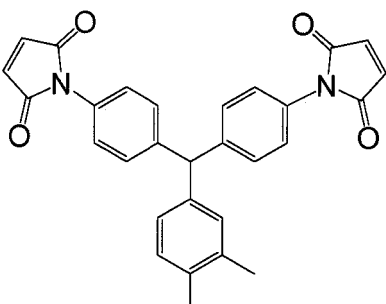
(MAB i A-7)



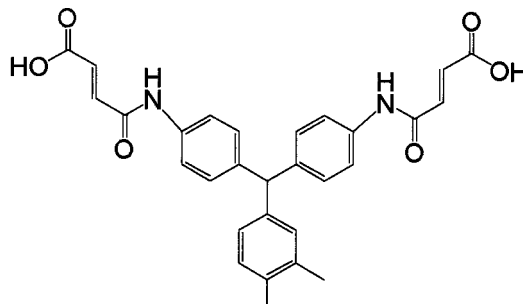
(MIB i A-8)



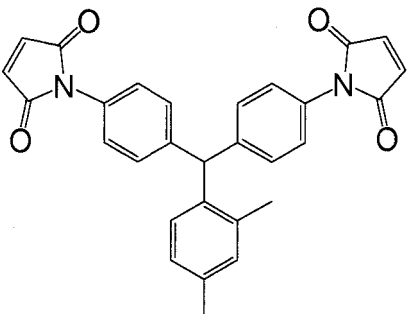
(MAB i A-8)



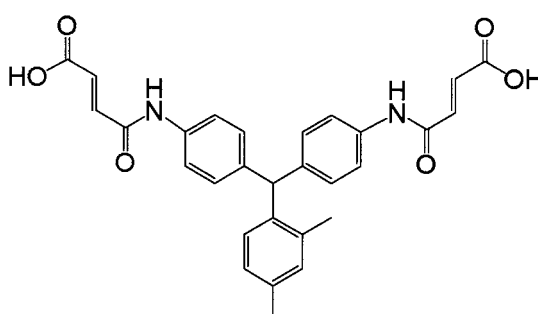
(MIB i A-9)



(MAB i A-9)

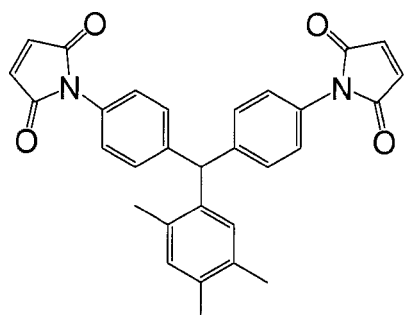


(MIB i A-10)

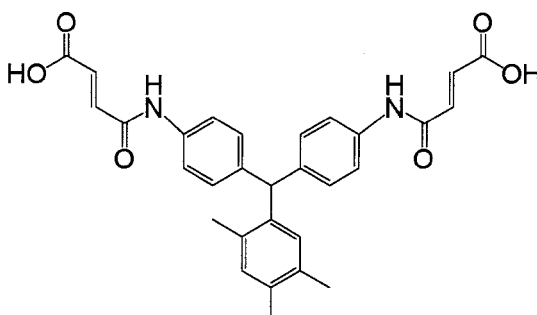


(MAB i A-10)

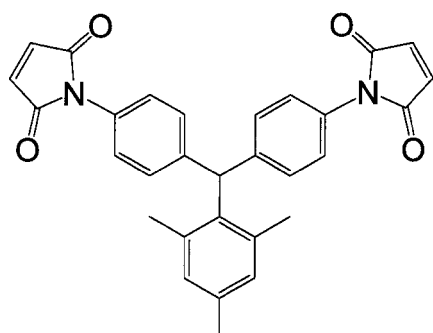
【化14】



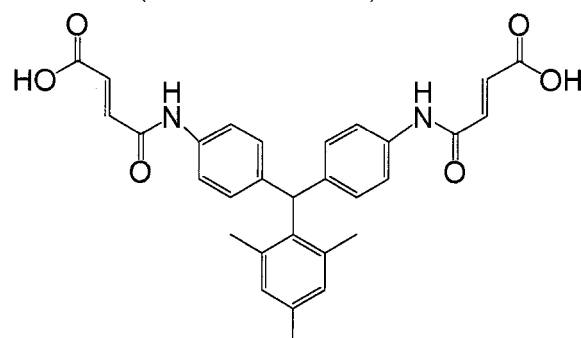
(MIBiA-11)



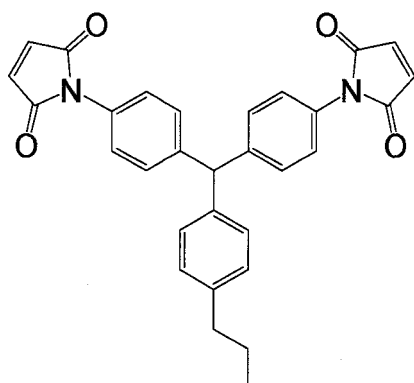
(MABiA-11)



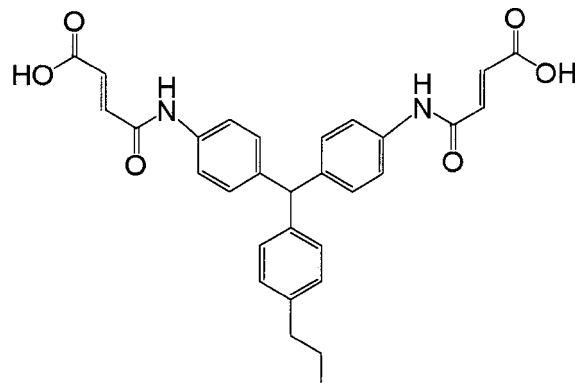
(MIBiA-12)



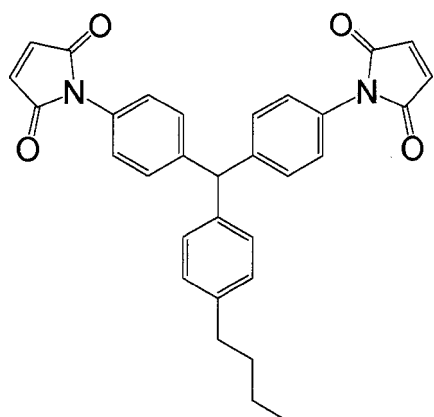
(MABiA-12)



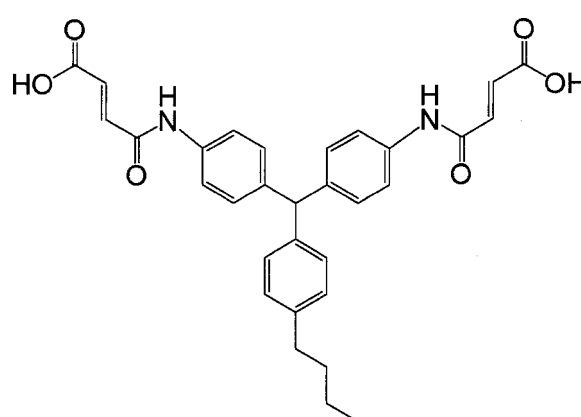
(MIBiA-13)



(MABiA-13)

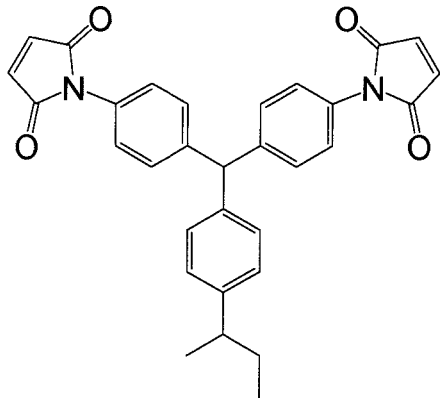


(MIBiA-14)

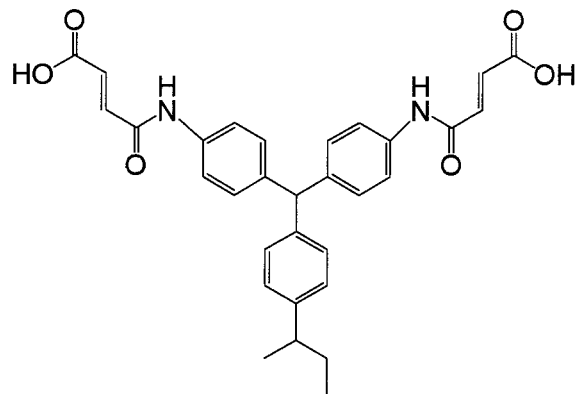


(MABiA-14)

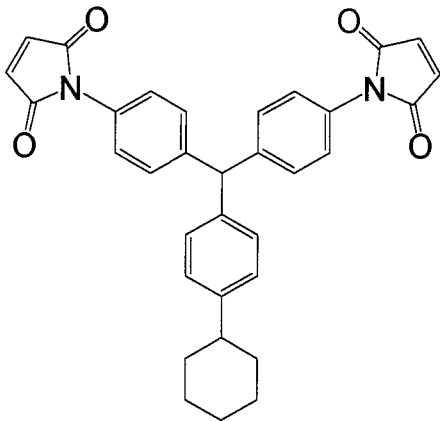
【化15】



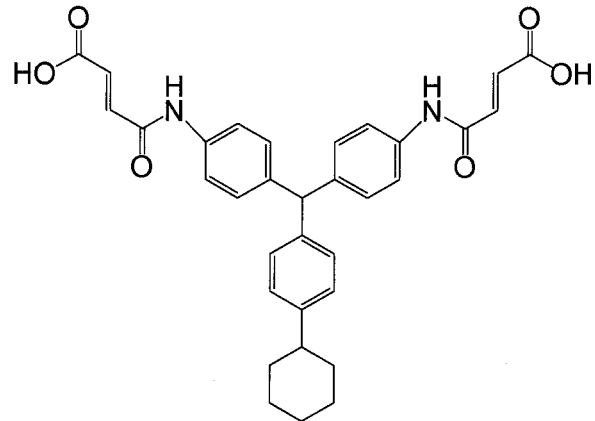
(MIBiA-15)



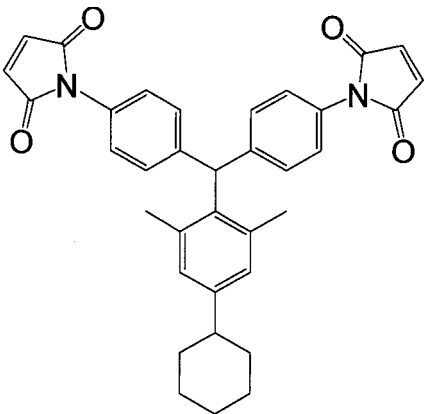
(MABiA-15)



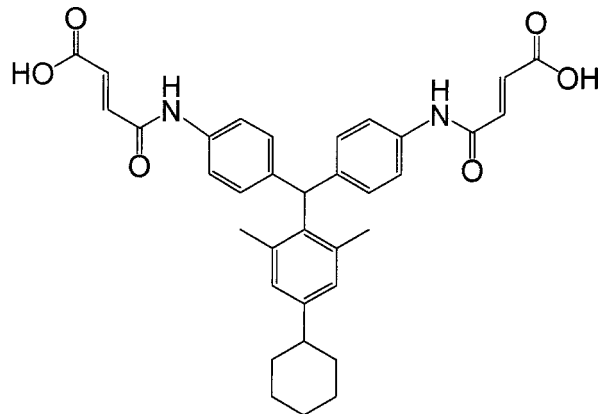
(MIBiA-16)



(MABiA-16)

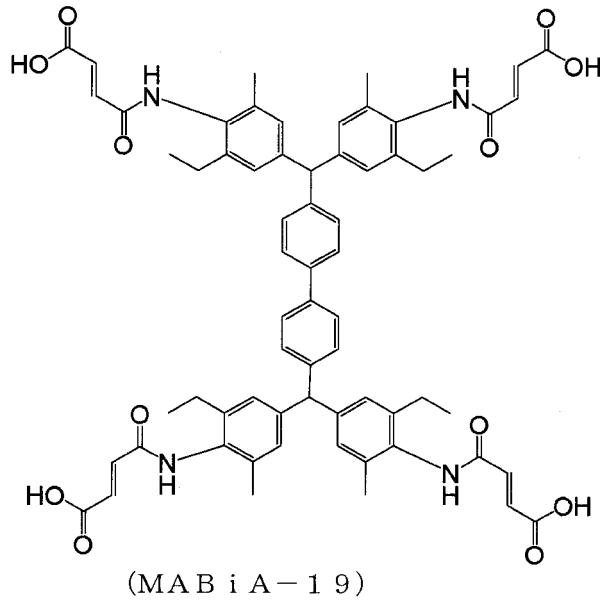
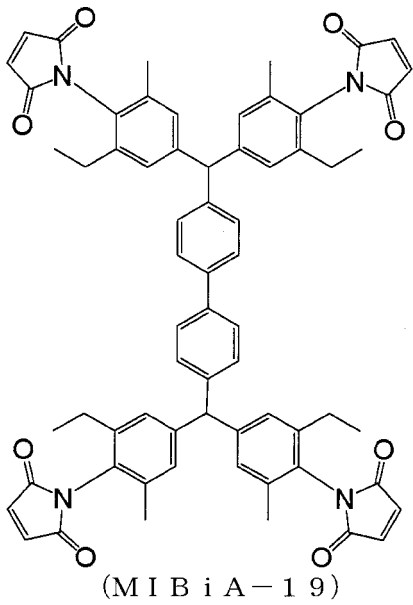
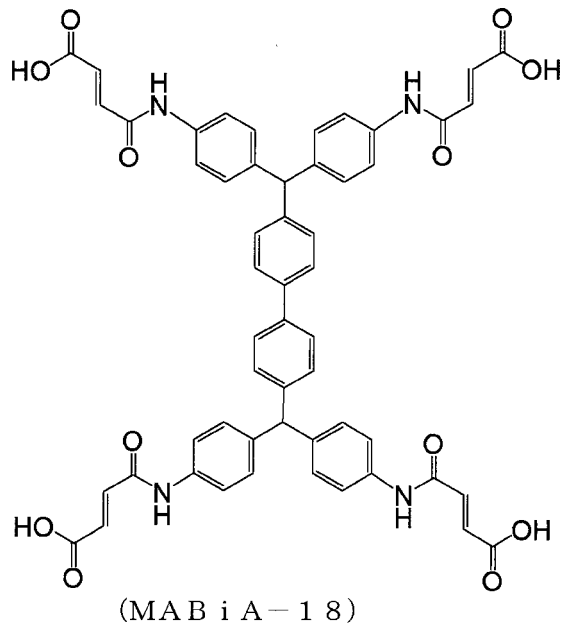
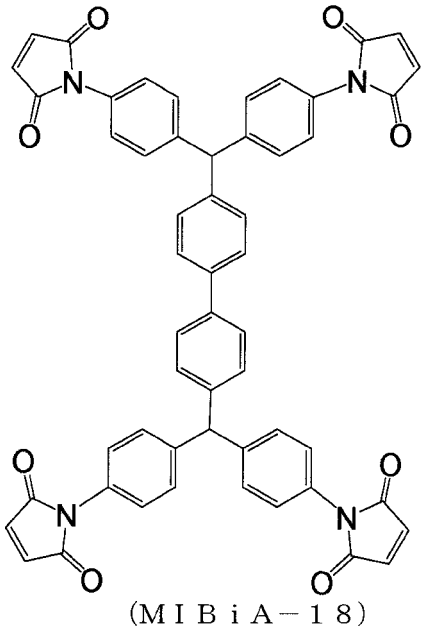


(MIBiA-17)

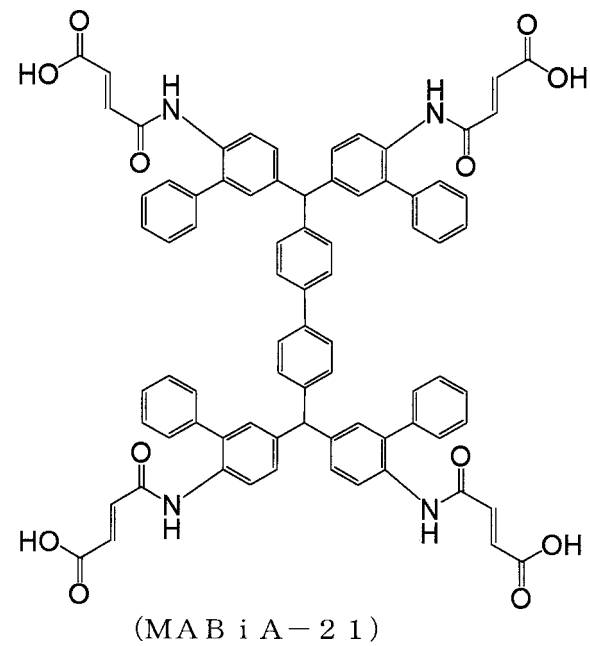
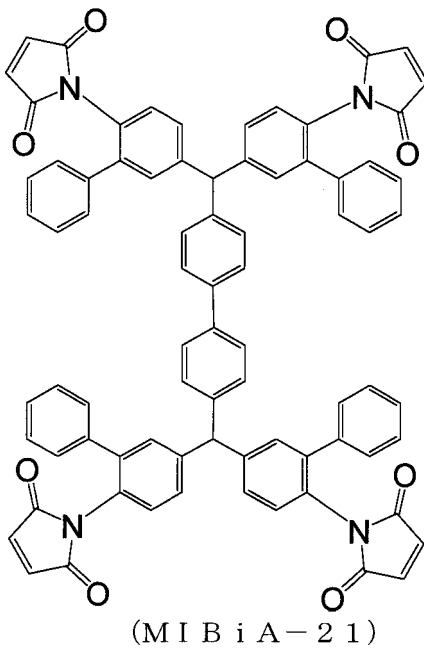
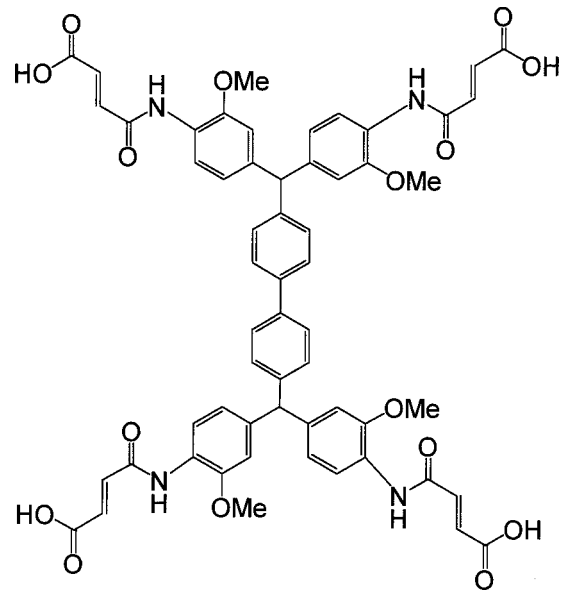
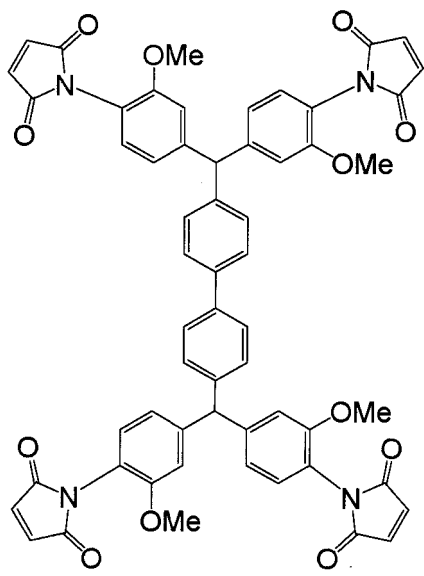


(MABiA-17)

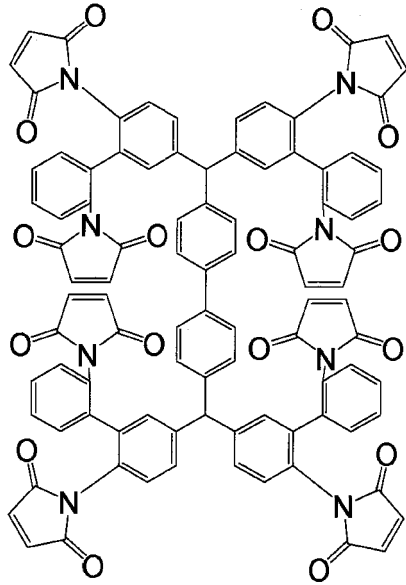
【化16】



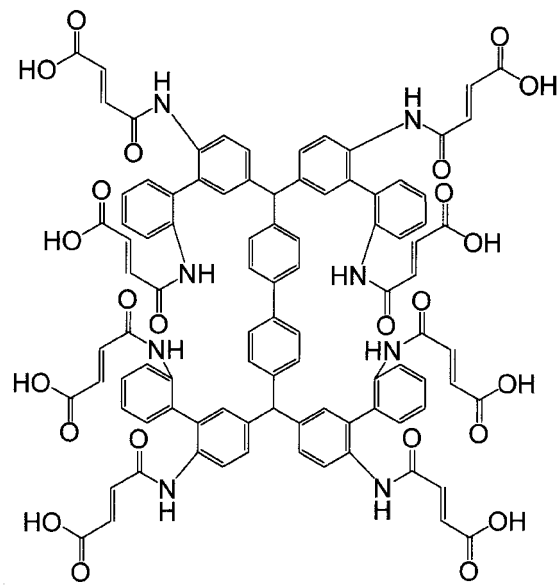
【化17】



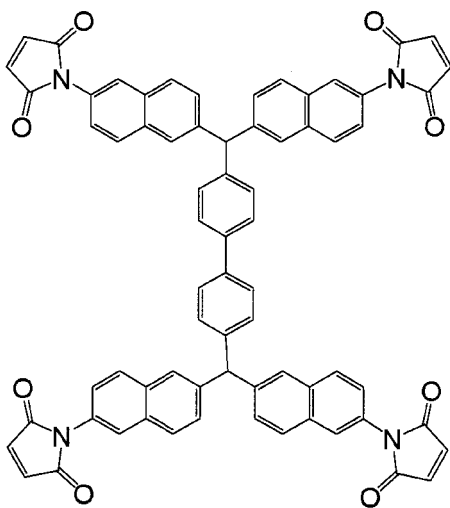
【化18】



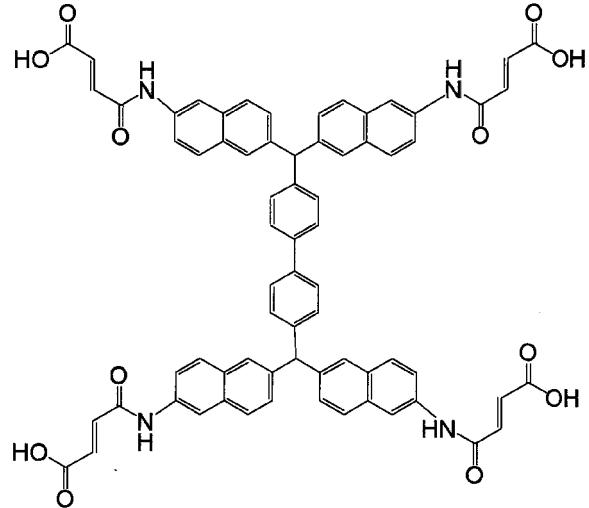
(MIBiA-22)



(MABiA-22)

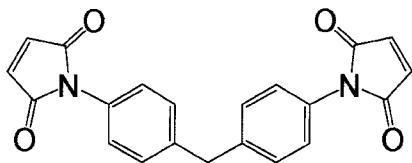


(MIBiA-23)

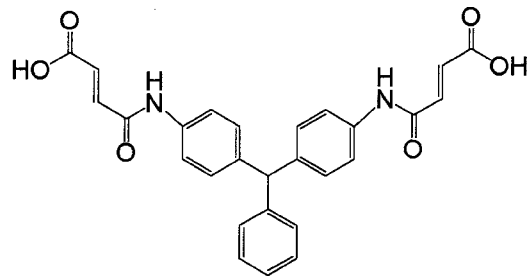


(MABiA-23)

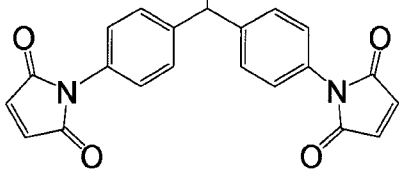
【化19】



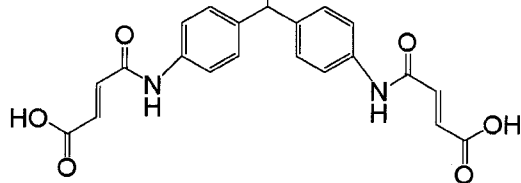
(MIBiA-24)



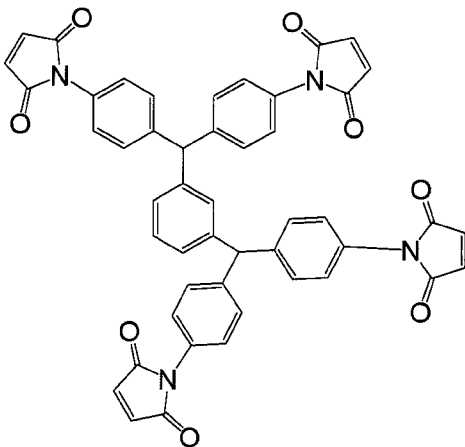
(MABiA-24)



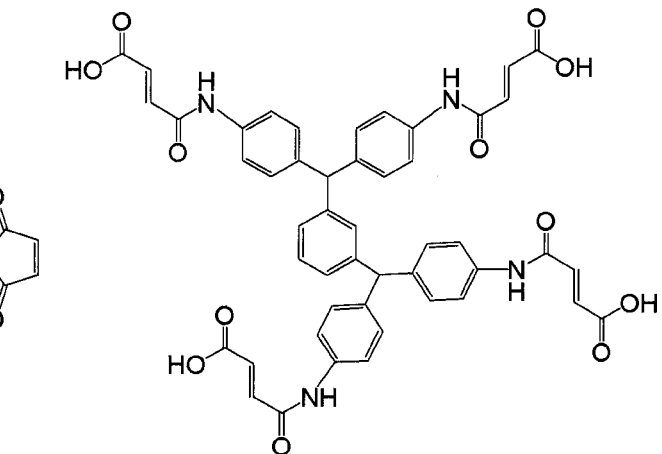
(MIBiA-25)



(MABiA-25)

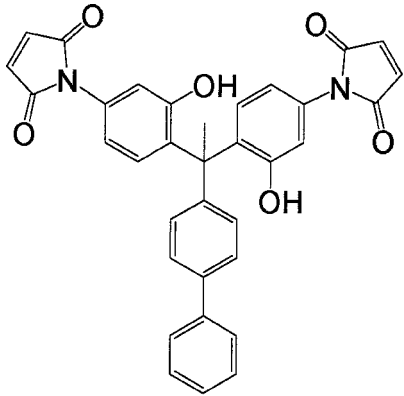


(MIBiA-26)

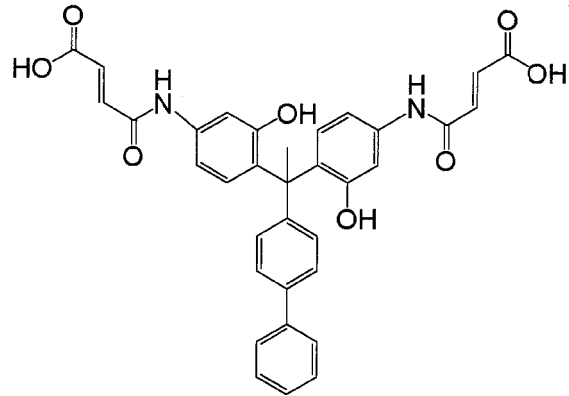


(MABiA-26)

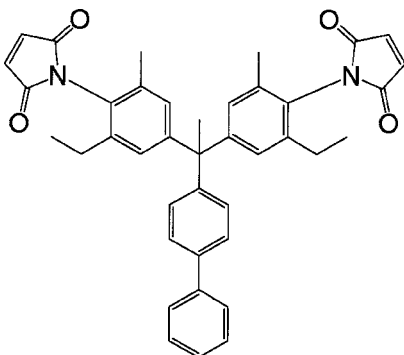
【化20】



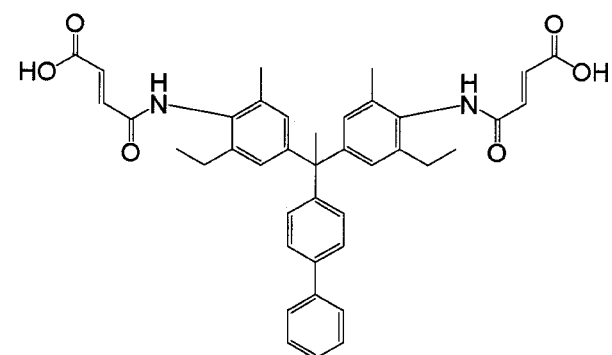
(MIB i A-27)



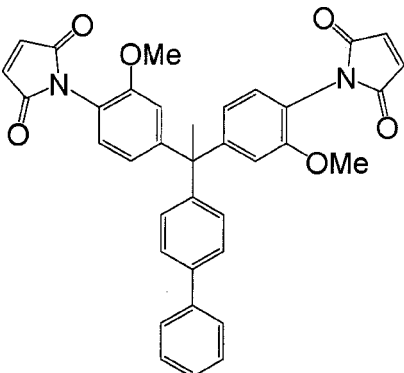
(MAB i A-27)



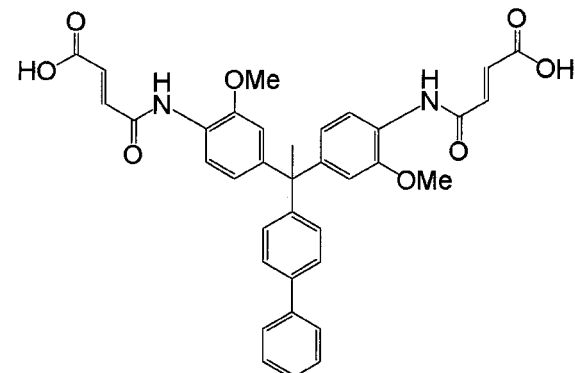
(MIB i A-28)



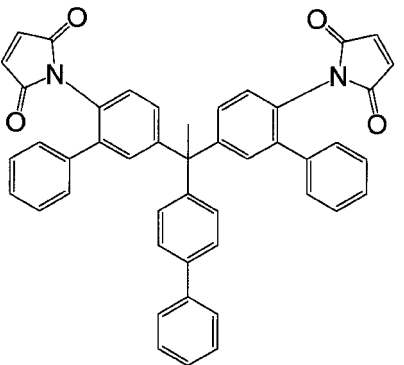
(MAB i A-28)



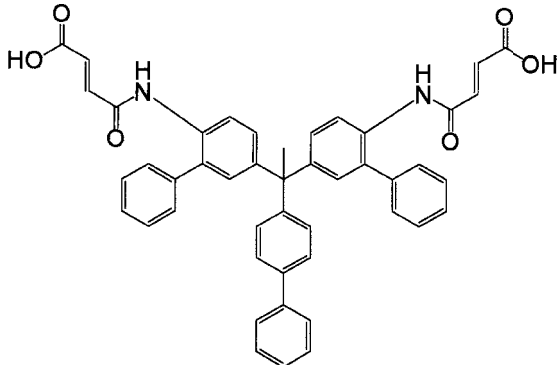
(MIB i A-29)



(MAB i A-29)

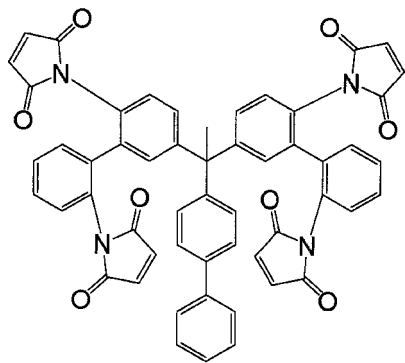


(MIB i A-30)

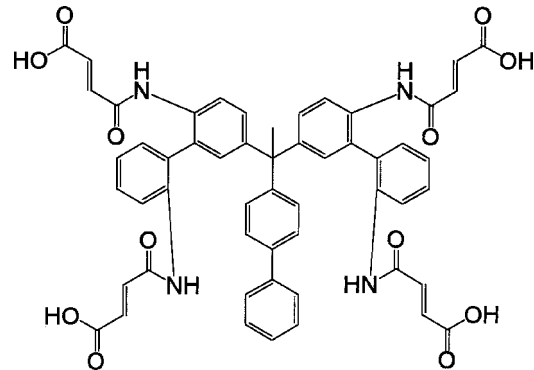


(MAB i A-30)

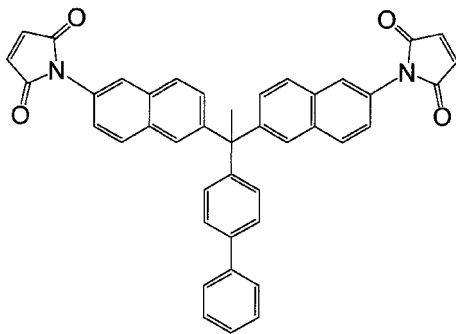
【化21】



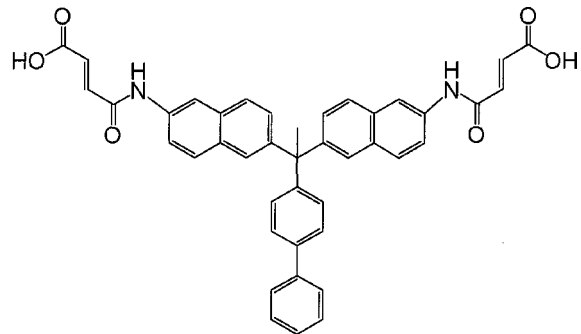
(MIBiA-31)



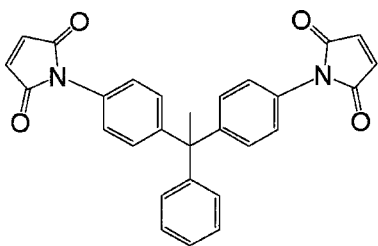
(MABiA-31)



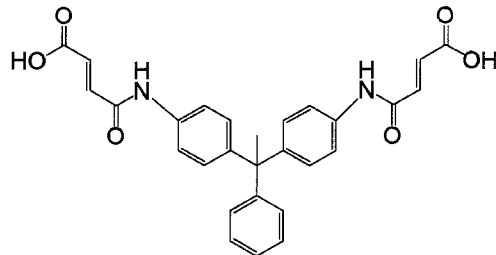
(MIBiA-32)



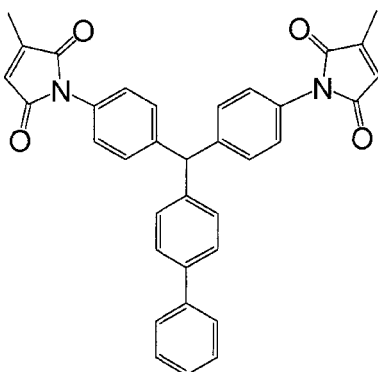
(MABiA-32)



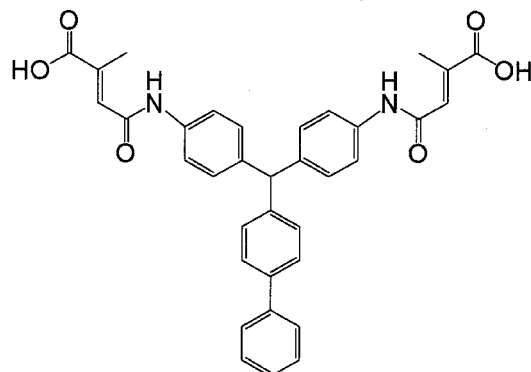
(MIBiA-33)



(MABiA-33)



(MIBiA-34)



(MABiA-34)

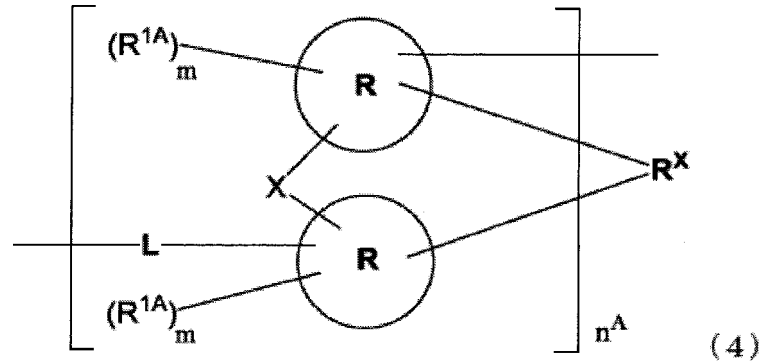
【第13項】

一種樹脂，其包含源自如請求項1或2之化合物的單體單元。

【第14項】

如請求項13之樹脂，其中前述單體單元為下述式(4)表示之單元，

【化22】



(上述式(4)中，

L表示碳數1~30之直鏈狀或是分支狀的連結基或單鍵，

R^X 、 R^{1A} 、X、R、m及 n^A 係與前述相同意義)。

【第15項】

一種組成物，其包含如請求項1或2之化合物或樹脂。

【第16項】

一種硬化物，其係如請求項15之組成物經硬化而成。

【第17項】

一種微影用膜形成材料，其包含如請求項1或2之化合物或樹脂。

【第18項】

如請求項17之微影用膜形成材料，其進一步含有交聯劑。

【第19項】

如請求項 17 之微影用膜形成材料，其進一步含有交聯促進劑。

【第 20 項】

如請求項 17 之微影用膜形成材料，其進一步含有自由基聚合起始劑。

【第 21 項】

一種微影用膜形成用組成物，其含有如請求項 17 之微影用膜形成材料與溶劑。

【第 22 項】

如請求項 21 之微影用膜形成用組成物，其進一步含有酸產生劑。

【第 23 項】

如請求項 21 之微影用膜形成用組成物，其中微影用膜為微影用下層膜。

【第 24 項】

一種微影用下層膜，其係使用如請求項 23 之微影用膜形成用組成物而形成。

【第 25 項】

一種阻劑圖型形成方法，其包含：

於基板上，使用如請求項 23 之微影用膜形成用組成物而形成下層膜之步驟；

於前述下層膜上，形成至少 1 層之光阻層之步驟；及

對前述光阻層之預定的區域照射放射線，並進行顯影之步驟。

【第26項】

一種電路圖型形成方法，其包含：

於基板上，使用如請求項23之微影用膜形成用組成物而形成下層膜之步驟；

於前述下層膜上，使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料而形成中間層膜之步驟；

於前述中間層膜上，形成至少1層之光阻層之步驟；

對前述光阻層之預定的區域照射放射線，進行顯影而形成阻劑圖型之步驟；

將前述阻劑圖型作為遮罩而對前述中間層膜進行蝕刻之步驟；

將所得到之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩而對前述下層膜進行蝕刻之步驟；及

將所得到之下層膜圖型作為蝕刻遮罩而對基板進行蝕刻，藉此於基板形成圖型之步驟。

【第27項】

一種微影用膜形成材料之精製方法，其包含：

使如請求項17之微影用膜形成材料溶解於溶劑中而得到有機相之步驟；及

使前述有機相與酸性水溶液接觸，將前述微影用膜形成材料中之雜質進行萃取之第一萃取步驟，並且

得到前述有機相之步驟中所使用之溶劑包含不與水任意混合之溶劑。