

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4765076号
(P4765076)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 65/00	(2006.01) CO8L 65/00
CO8G 61/00	(2006.01) CO8G 61/00
CO8J 9/26	(2006.01) CO8J 9/26
CO7D 307/88	(2006.01) CO7D 307/88
CO7D 309/32	(2006.01) CO7D 309/32

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503724 (P2006-503724)
(86) (22) 出願日	平成16年2月19日 (2004.2.19)
(65) 公表番号	特表2006-519292 (P2006-519292A)
(43) 公表日	平成18年8月24日 (2006.8.24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/004986
(87) 国際公開番号	W02004/073824
(87) 国際公開日	平成16年9月2日 (2004.9.2)
審査請求日	平成19年2月14日 (2007.2.14)
(31) 優先権主張番号	60/449,568
(32) 優先日	平成15年2月20日 (2003.2.20)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
	アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアリーレンの合成方法及びその方法により製造されたポリアリーレン

(57) 【特許請求の範囲】

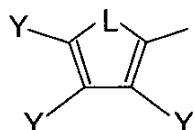
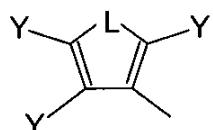
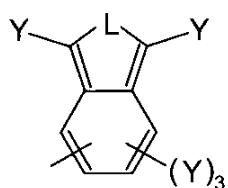
【請求項 1】

(i) ポロゲン並びに (ii) (a) 少なくとも 2 個の環状官能基を含む第一のモノマー、 (b) 少なくとも 2 個のジエノフィル官能基を含む第二のモノマーを含む反応混合物を準備し、そして前記反応混合物を加熱して、部分的に重合したポリアリーレン材料を生成させることを含んでなり、前記第一又は第二のモノマーの少なくとも一つが、少なくとも 3 個の官能基を含んでいなければならず、且つ前記第一のモノマーの環状基が 2 つの共役炭素 - 炭素二重結合及び、 - O - , - S - , - (SO₂) - , - N = N - 又は - O (CO) - から選ばれる脱離基 L の存在によって特徴づけられる架橋性ポリアリーレンを含んで成る組成物。

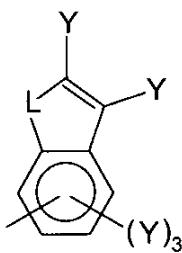
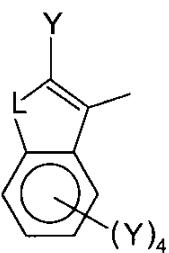
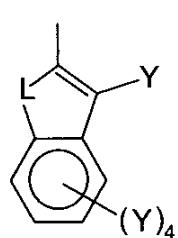
【請求項 2】

前記第一のモノマーが式 : (DE)_n - X (式中 DE は、

【化1】



10



20

から選ばれ、Lは-O-、-S-、-(SO₂)-、-N=N-又は-O(CO)-から選ばれ、Yは、それぞれ独立に、水素、炭素原子6~10のアリール基、炭素原子1~10のアルキル基又は2つの隣接するY基がそれらに接続する炭素原子と一緒にになって、炭素原子6の芳香環を形成し；

nは2又はそれ以上の整数であり；そして

Xは多価の結合基又は単結合である)である請求項1に記載の組成物。

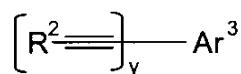
【請求項3】

Lが-O-又は-O(CO)-である請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記第二のモノマーが式：

【化2】



(式中、R²は、独立に、H又は、非置換もしくは不活性置換の芳香族残基であり、Ar³は、独立に、非置換の芳香族残基又は不活性置換の芳香族残基であり、そしてyは3又はそれ以上である)を有する請求項2に記載の組成物。

【請求項5】

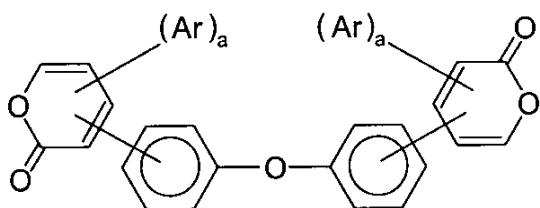
モノマーが溶媒に分散されている請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記第一のモノマーが式：

40

【化3】



10

(式中、Arは芳香族基であり、aは0, 1又は2である)を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

少なくとも1種の溶媒を更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

請求項1に記載の組成物を基材上被覆し、ポリマーを加熱により硬化させ、かつポロゲンを除去することによって基材上に形成された多孔性フィルム。

【請求項9】

請求項8に記載のフィルムを含む成形品。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ミクロ電子装置(デバイス)の製造において誘電材料として有用なポリアリーレンを合成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1は、シクロペンタジエノン官能基及びアセチレン官能基を有する多官能モノマー群(モノマー群の少なくとも1つのモノマーは3個の官能基を有する)の反応により製造された新規なポリアリーレン材料を教示している。この特許は、ポリマーがシクロペンタジエノン基とアセチレン基とのディールス・アルダー反応により形成されることを教示している。従って、反応過程においては、ポリマーの骨格の中に新しいベンゼン環が形成される。次いで架橋及び分岐が、引き続く未反応の基の反応によって起きたアセチレン-アセチレン反応が最も起こりそうではあるが、シクロペンタジエノン-アセチレン及びシクロペンタジエノン-シクロペンタジエノン反応も、最初のモノマーの選択によっては可能であった。

30

【0003】

ディールス・アルダー反応に従うその他の種類の材料も教示されている。Brahamらの非特許文献1; Liuらの非特許文献2; van Kerckhovenらの非特許文献3; Schillingらの非特許文献4; Puetterらの非特許文献5; Edmandらの非特許文献6; McDonaldらの非特許文献7; Turcchiらの非特許文献8; Nakayamaらの非特許文献9; 及びWongらの非特許文献10を参照されたい。

40

【0004】

【特許文献1】米国特許第5,965,679号明細書、

【非特許文献1】“Macromolecules”, 11巻, p. 343 (1978年)、

【非特許文献2】“J. Org. Chem.”, 61巻, p. 6693~99 (1996年)、

【非特許文献3】“Macromolecules”, 5巻, p. 541 (1972年)、

50

【非特許文献 4】“Macromolecules”, 2巻、p. 85 (1969年)、
 【非特許文献 5】“J. Prakt. Chem.”, 149巻、p. 183 (1951年)
)、

【非特許文献 6】“Tetrahedron Lett.”, 47巻、p. 7101 (1992年)、

【非特許文献 7】“J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1”, p. 1893 (1979年)、

【非特許文献 8】“Tetrahedron”, p. 1809 (1998年)、

【非特許文献 9】“Tetrahedron Letters”, 35巻17号、p. 2709 ~ 2712 (1994年)、

【非特許文献 10】“Heterocycles”, 20巻9号、p. 1815 ~ 39 (1983年)、

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、依然として、前記群の材料が、ポリアリーレン材料の製造 - 特に電子工業で中間層誘電材料として使用することを意図した、ポリアリーレン材料の製造に用いるのに適したものであるかどうかは不明確であった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、(i) ポロゲン並びに(ii) (a) 少なくとも 2 個の環状官能基を含む第一のモノマー、(b) 少なくとも 2 個のジエノフィル官能基を含む第二のモノマーを含む反応混合物を準備し、そしてその反応混合物を加熱して、部分的に重合したポリアリーレン材料を生成させることを含んでなり、前記第一又は第二の少なくとも一つのモノマーが、少なくとも 3 個の官能基を含んでいなければならぬ架橋された又は架橋性のポリアリーレンの新規な製造方法である。前記第一のモノマーの環状基は、2 つの共役炭素 - 炭素二重結合及び、-O-, -S-, -(SO₂)-, -N=N- 又は -O(CO)- から選ばれる脱離基 L の存在によって特徴づけられる。架橋性のポリアリーレンを含んでなる組成物が提供される。上記の通り、熱又はその他のエネルギー源の存在下で、第一のモノマーが第二のモノマーと反応するとき、L は離脱して、形成されるオリゴマー又はポリマーの骨格の中に芳香環構造が形成される。

【0007】

本発明はまた、部分的に重合された、前記方法の反応生成物である。換言すれば、本発明は、2 つの共役炭素 - 炭素二重結合及び、-O-, -S-, -(SO₂)-, -N=N- 又は -O(CO)- から選ばれる脱離基 L の存在を特徴とする残留環状基を含む、オリゴマー又はポリマーのポリアリーレン材料である。

【0008】

最後に、本発明は前記方法に有用な、特定の二官能性ジエンモノマーである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に有用な第一のモノマーは、2 つの共役炭素 - 炭素二重結合及び、-O-, -S-, -(SO₂)-, -N=N- 又は -O(CO)- から選ばれる脱離基 L の存在を特徴とするモノマーである。従って、熱又はその他のエネルギー源の存在下で、第一のモノマーが第二のモノマーと反応するとき、L は離脱して、形成されるオリゴマー又はポリマーの骨格の中に芳香環構造を形成する。

【0010】

好ましくは、前記第一のモノマーは、式：(DE)_n-X を有し、ここで DE は、

【0011】

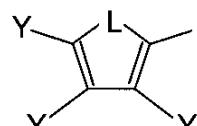
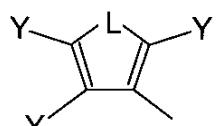
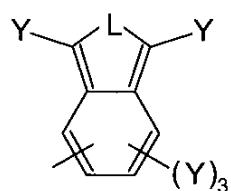
10

20

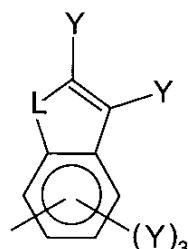
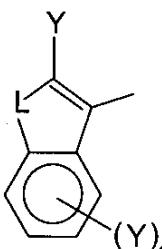
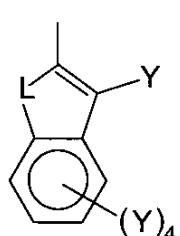
30

40

【化1】



10



20

【0012】

から選ばれ、Lは-O-、-S-、-(SO₂)-、-N=N-又は-O(CO)-から選ばれ、好ましくは-O-又は-O(CO)-であり、Yは、それぞれ独立に、水素、炭素原子6~10のアリール基、炭素原子1~10のアルキル基又は2つの隣接するY基がそれらに接続する炭素原子と一緒にになって、炭素原子6の芳香環を形成する。

【0013】

nは2又はそれ以上の整数であり、好ましくは2又は3、より好ましくは2である。

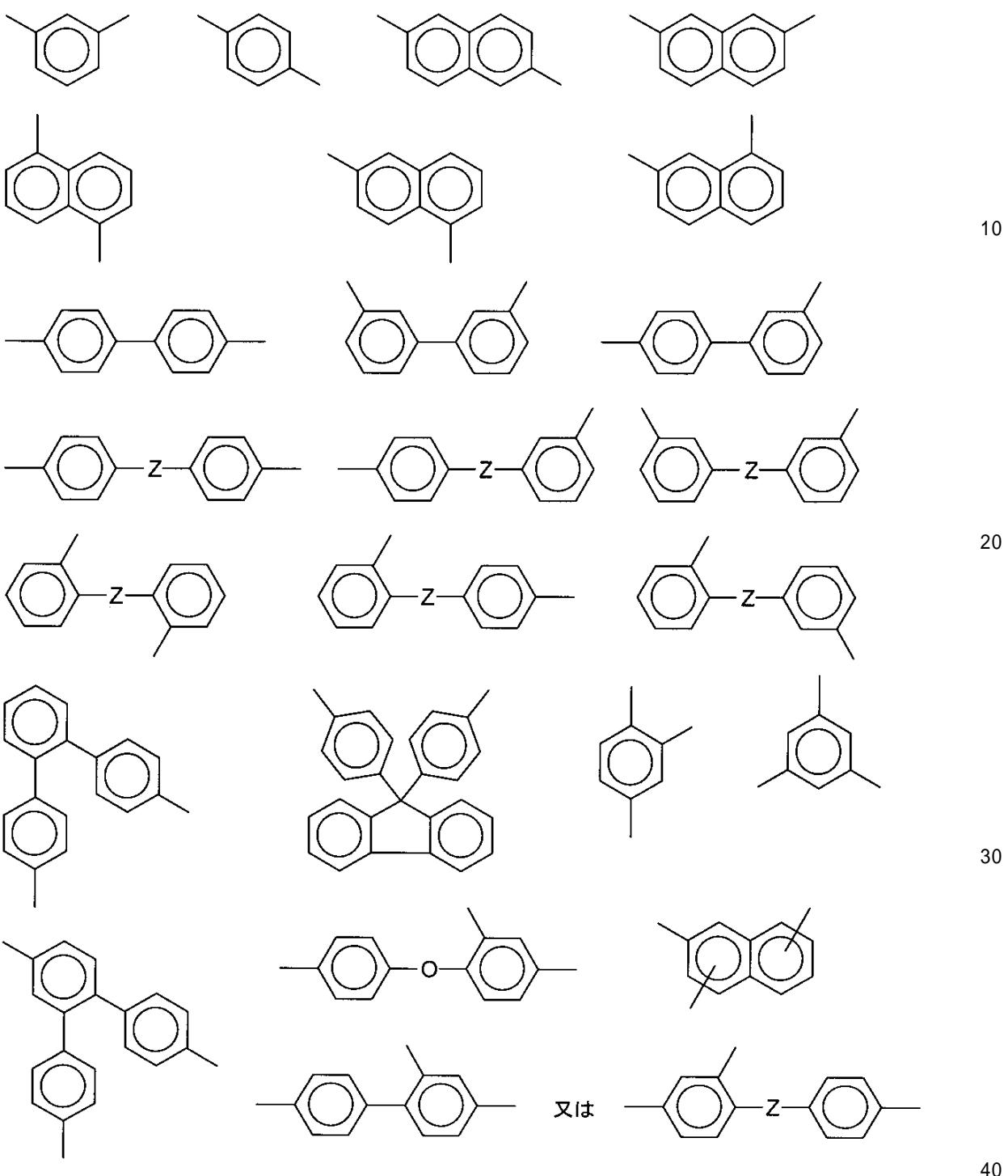
【0014】

30

Xは多価、好ましくは二価の結合基又は単結合である。好ましくは、XはO又は二価の有機結合基である。二価の有機結合基には、アルキル基が含まれ、より好ましくは芳香族残基、例えば：

【0015】

【化2】

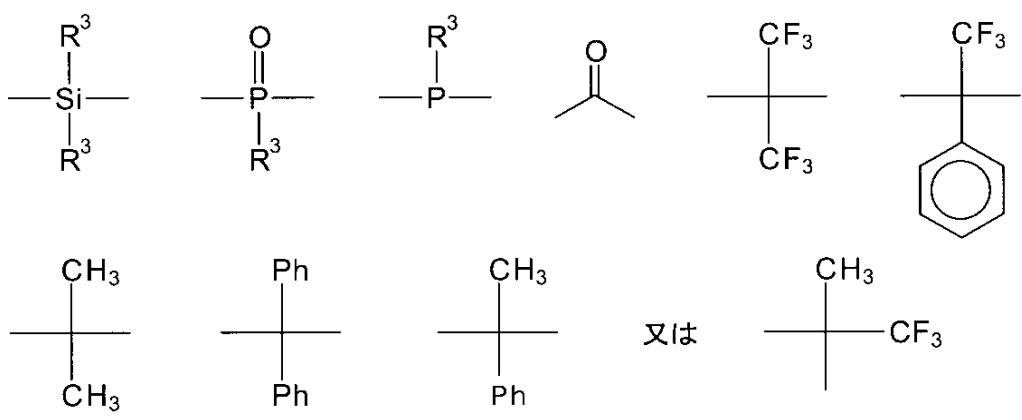


【0016】

であり；ここでZは：-O-、-S-、アルキレン、-CF₂-、-CH₂-、-O-CF₂-、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシ、

【0017】

【化3】



10

【0018】

ここで、 R^3 はそれぞれ独立に、-H, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃又はPhである。Phはフェニルである。

【0019】

前記アルキル基及び芳香族基は、非置換でも、また不活性置換されていてもよい。不活性置換基は、ディールス・アルダー重合反応に対して不活性であり、ミクロ電子装置におけるその硬化ポリマーの使用条件下で、水などの周囲の種(species)と容易には反応しない。

20

【0020】

前記第一のモノマーは、当業者によって決定される任意の適当な方法により製造することができる。特に、ピロン含有モノマー[即ち、Lが-O(CO)-]を、例えば、Xが-ビフェニル-又は-フェニル-O-フェニル-であるとき、(a)化学脱水剤(例えばジシクロヘキシルカルボジイミド)の存在下、クマリン酸をビスフェノール又はジヒドロキシジフェニルオキシドと反応させること；(b)塩基としてトリエチルアミンを用いた、4,4'-ビスフェノールのクマリン酸クロリドとのエステル化；(c)アルミニウムクロリドの存在下、ジフェニルエーテルのクマリン酸クロリドとのフリーデル・クラフトアシル化反応；及び(d)ビスシクロペンタジエノンジフェニルオキシドの酸化；により製造しようとする試みは、所望の生成物の製造に失敗したか、又はそれから所望の生成物が単離できないような分離不可能な混合物を製造した。しかしながら、そのような物質は、パラジウム触媒及び塩基の存在下、ハロゲン化ピロンのホウ酸又はジフェニルオキシドのホウ酸エステルとのスズキカップリング(Suzuki coupling)により製造することができる。あるいは、そのような物質は、ビスフェニルアセチルフェニルエーテルのエチルフェニルプロピオレートとのMichele付加/Claissen縮合により製造することができる。同様の方法はビスピロン類のその他の種にも役立つはずである。

30

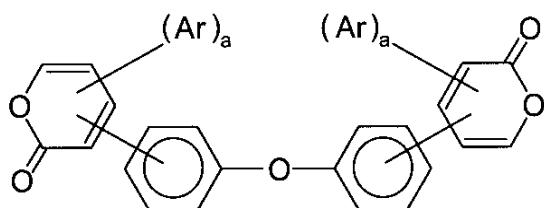
【0021】

事実、本発明者は、次に示すような構造の新規なジフェニレンエーテルビスピロン類を製造している。

40

【0022】

【化4】



10

【0023】

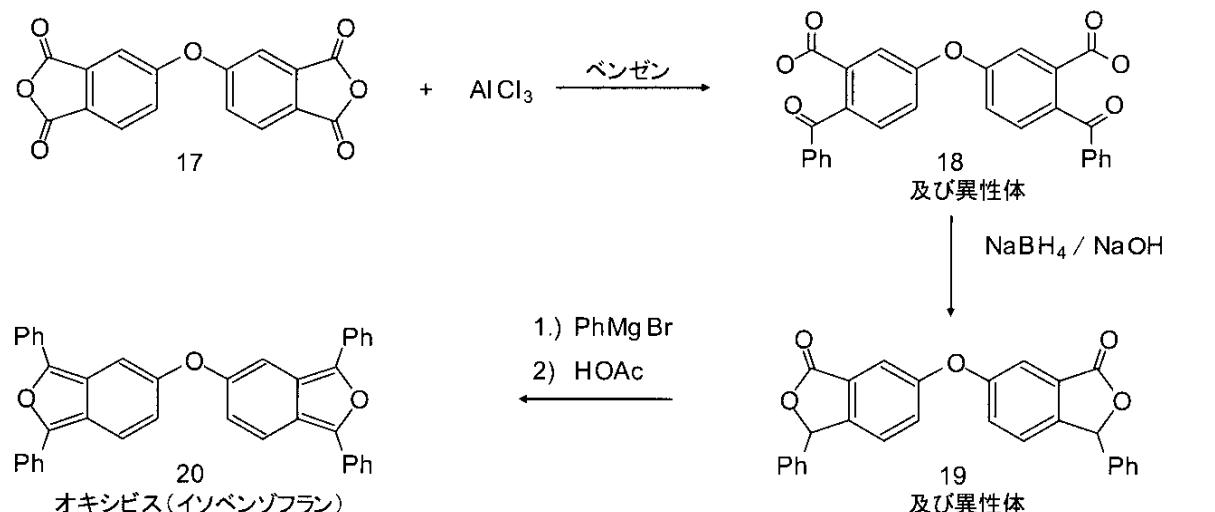
ここで、Arは芳香環、好ましくはフェニルであり、そしてaは0, 1又は2である。

【0024】

フラン含有モノマー（即ちLが-O-である）は、任意の適当な方法、例えば：

【0025】

【化5】



20

30

【0026】

これら第一のモノマーは、次いで、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個のジエノフィル基を有する多官能モノマー、又は多官能モノマーの混合物、好ましくは少なくともそのいくつかは少なくとも3個のジエノフィル基を有するものと反応する。

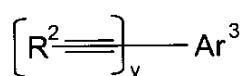
【0027】

従って、これらの第二のモノマーは式：

【0028】

【化6】

40



【0029】

を有する。

【0030】

50

ここで、 R^2 は、独立に、H又は、非置換もしくは不活性置換の芳香族残基であり、 A r^3 は、独立に、非置換の芳香族残基又は、前記のごとき不活性置換の芳香族残基であり、そして y は2又はそれ以上、好ましくは3又はそれ以上である。

【0031】

本発明のポリマー又はオリゴマーは、前記2種のモノマーを含む反応混合物を加熱することにより生成する。反応は溶媒中で生じるのが好ましい。

【0032】

前記モノマーは適度に溶解することができ、且つ大気圧、減圧、又は加圧のいずれかで、適当な重合温度に加熱できる任意の不活性有機溶媒の使用が可能である。適当な溶媒には、ピリジン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジノン(NMP)、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、シクロペンタノン、シクロヘキサン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロヘキシリピロリジノン及びエーテル類又はヒドロキシエーテル類、例えばジベンジルエーテル、ジグリム、トリグリム、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トルエン、メシチレン、キシレン、ベンゼン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステル、ジクロロベンゼン、プロピレン炭酸エステル、ナフタレン、ジフェニルエーテル、ブチロラクトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド及びそれらの混合物が含まれる。好ましい溶媒は、メシチレン、N-メチルピロリジノン(NMP)、-ブチロラクトン、ジフェニルエーテル及びそれらの混合物である。

【0033】

あるいは、前記モノマーは、例えば1種又はそれ以上の溶媒中、高温で反応させることができ、得られたオリゴマーの溶液は冷却し、処理の目的で、1種又はそれ以上の追加の溶媒と配合することができる。別のアプローチでは、それらのモノマーは、1種又はそれ以上の溶媒中、高温で反応してオリゴマーを生成させることができ、オリゴマーは、次に非溶媒中の沈殿により、又はその他いくつかの溶媒除去手段により単離することができ、本質的に無溶媒のオリゴマーを得ることができる。これら単離されたオリゴマーは、次いで1種又はそれ以上の別の溶媒に溶解することができ、得られた溶液は処理(又は加工)のために使用することができる。

【0034】

重合反応を最も有利に実施する条件は、個々の反応体及び溶媒を含む様々な要因に依存する。一般にその反応は、非酸化雰囲気、例えば窒素又はその他の不活性な気体の充満状態で実施する。反応は無溶媒で(溶媒又はその他の希釈剤なしに)実施することができる。しかしながら、均一な反応混合物を確保し、そのような温度で発熱反応を緩和するために、不活性な有機溶媒、例えば上記のものを、反応体のために使用することがしばしば望ましい。

【0035】

最も有利に採用される時間と温度は、採用される個々のモノマー、特にそれらの反応性、所望の個々のオリゴマー又はポリマー及び溶媒により変化する。一般に、オリゴマーを生成する反応は約150～約250の温度及び約60分～約48時間の時間で実施する。この時点でそのオリゴマーは反応混合物から単離することができ、又はそのまま表面の被覆に使用することができる。さらなる鎖延長(増進)は約100～約475、好ましくは約200～約450の温度及び約1分～約10時間、より好ましくは約1分～約1時間の時間で実施することができる。未架橋又は部分架橋のポリマーが、溶媒から流延することにより表面の被覆に使用することができる。そのようなポリマーはギャップ充填又は十分に平滑化することはないかもしれないが、ダマスク法(damascene process)には有用である。

【0036】

前記モノマーが有機液体反応媒体中で最も有利に採用される濃度は、使用される個々の

10

20

30

40

50

モノマー類及び有機液体並びに生成するオリゴマー及びポリマーを含む様々な要因に依存する。一般にモノマー類は、ジエン：ジエノフィルの化学量論比約3：1～約1：3、好ましくは比1.5：1～1：2で使用する。

【0037】

そのオリゴマー又はポリマーは、フィルムとして直接流延することができ、被覆剤として適用することができ、又はそのオリゴマーもしくはポリマーを沈殿させるために非溶媒に注ぎ込むことができる。水、メタノール、エタノール及びその他同様の極性液体が、そのオリゴマーを沈殿させるために用いることができる典型的な非溶媒である。固体のオリゴマー又はポリマーは溶解することができ、適当な溶媒から処理又は加工することができる。もしそのオリゴマー又はポリマーが固体の形体で得られれば、それは慣用の加圧成型技法を用いて、又は、その固体の先駆体が十分に低いガラス転移温度を有していれば、溶融スピニング、流延もしくは押出技法を用いてさらに加工される。

【0038】

より一般的には、前記オリゴマー又はポリマーは、有機液体反応溶液から直接加工され、本発明の利点は、その例で一層十分に実現される。前記オリゴマー又はポリマーは有機液体反応媒体に溶解するので、そのオリゴマーの有機溶液は、流延し、適用し、そして溶媒揮散することができる。分子量は増加し（鎖延長又は増進）、いくつかの実例では、最終的なポリマーを形成するため、引き続いて十分に高い温度に曝したとき架橋が生じる。

【0039】

本発明のポリマーは、集積回路、マルチチップモジュール又はフラットパネル表示装置用の、単層もしくは多層の電気的連続構造体（electrical interconnection architectures）において、1層もしくはそれ以上の絶縁層又は誘電層として使用することができる。本発明のポリマーは、これらの用途で単独での誘電体として使用することができ、あるいはその他の有機ポリマー又は無機誘電体、例えば二酸化珪素、窒化珪素もしくは酸窒化珪素などと組合せて使用することができる。

【0040】

例えば、本発明のオリゴマー及びポリマーの被覆、例えば電子ウェファー上に連続構造を作製するために用いられる電気絶縁被覆などは、そのオリゴマー又はポリマーの有機液体溶液のフィルムをスピニング流延し、又はそれを用いて別途基材に適用し、次いで溶媒を蒸発させ、そしてそのオリゴマー又はポリマーをより高い分子量に増進するために、最も好ましい例では、高ガラス転移温度を有する架橋ポリマーにするために、十分な温度に曝すことによって容易に製造される。

【0041】

本発明のポリマーは、珪素又は砒化ガリウムで作製されたものなどの、集積回路の連続構造体における低誘電定数絶縁材料として特に有用である。集積回路は、典型的には、1層又はそれ以上の絶縁材料により隔離された、金属導体の多数の層を有している。本発明のポリマー材料は、同じ層における不連続の金属導体の間の及び／又は連続構造体の導体レベルの間の絶縁体として使用することができる。本発明のポリマーはまた、複合連続構造体において、 SiO_2 又は Si_3N_4 などのその他の材料と組合せて使用することができる。例えば、本発明のオリゴマー及びポリマーは、米国特許第5,550,405号明細書；米国特許第5,591,677号明細書；Hayashiらの“1996 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers”，p. 88～89で教示された積層回路装置を製造する工程で使用することができる（これらの文献の全ては引用によりここに組込むものとする）。本発明のオリゴマー及びポリマーは、BCB又は開示された方法の中に開示されている他の樹脂で代替することができる。

【0042】

本発明のオリゴマー、未硬化ポリマー又はポリマーは、積層回路製品を製造するための前記教示の方法又は近似の方法において、誘電体として使用することができるが、その積層回路製品は、トランジスタと、本発明の組成物の層又は領域で、少なくとも部分的に隔

10

20

30

40

50

離された金属線のパターンを含む電気的な連続構造体とを含む、活性基材で構成されている。

【0043】

本発明のポリマーはまた、半導体に使用されるシリコンウェファーなどの材料を平面化する (to planarize) ために有用であり、より小型の (より高密度の) 回路の製造を可能にする。所望の平面性 (planarity) を達成するために、そのオリゴマー又はポリマーの被覆剤が、溶液から、例えばスピニング被覆 (spin coating) 又はスプレー被覆により適用され、流動してその基材表面の任意の粗さを平準化する。これらの方法は、例えば、Jenekhe, S. A. 刊、"Polymer for High Technology" における "Polymer Processing to Thin Films For Microelectronic Applications"、Bowden ら編集の "American Chemical Society 1987" , p. 261 ~ 269 などに詳説されている。

10

【0044】

ミクロ電子装置の製作において、一般に厚さ 0.01 ~ 20 μm、好ましくは 0.1 ~ 2 μm の比較的薄い無欠陥フィルムを、基材、例えば珪素、珪素含有材料、二酸化珪素、アルミナ、銅、窒化珪素、窒化アルミニウム、アルミニウム、水晶及び砒化ガリウムなどの表面に沈積させることができる。溶解したオリゴマー又はポリマーは、通常のスピニング被覆又はスプレー被覆の技法により基材上に流延することができる。被覆の厚さは固形分 %、分子量、従って溶液の粘度を変えることにより制御できると共に、スピニング被覆速度を変えることによっても制御することができる。

20

【0045】

本発明におけるポリアリーレンオリゴマー又はポリマーは、浸漬被覆、噴霧被覆、押出被覆又は、より好ましくはスピニング被覆のいずれかによって、適用することができる。

【0046】

接着促進剤、例えばシラン化学に基づくものなどは、ポリアリーレンオリゴマー又はポリマーの溶液の被覆前に基材に被覆するか、又は直接その溶液に添加する。

【0047】

本発明のオリゴマー又はポリマーは、集積回路連続構造体の作製のため、「ダマスク」金属嵌め込み ("damascene" metal inlay) 又は減色金属模様組織 (subtractive metal patterning scheme) のいずれかで使用することができる。ダマスク線及び回路 (lines and vias) の作製はこの技術分野では公知である。例えば米国特許第 5,262,354 号及び第 5,093,279 号の各明細書を参照されたい。

30

【0048】

材料のパターン化は、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム、二酸化炭素、フッ素含有化合物、又はこれらとその他の気体との混合物を用い、ホトレジストの「ソフトマスク」、例えばエポキシ・ノボラックなど、又は無機「ハードマスク」、例えば SiO₂、Si₃N₄ もしくは金属などと組合されたホトレジストを用いた、典型的な反応性イオンエッチングの手法で行うことができる。

【0049】

40

そのオリゴマー及びポリマーは、Al、Al 合金、Cu、Cu 合金、金、銀、W 及びその他の一般的な金属導電性材料 (導線及びプラグ用) と共に用いることができ、物理的蒸着、化学的蒸着、蒸発、電気鍍金、無電気沈積及びその他の沈積法により沈積される。基体金属導体、例えばタンタル、チタン、タングステン、クロム、コバルト、それらの合金又はそれらの窒化物などに対する追加の金属層は、穴を埋めるため、金属の穴埋めを促進するため、接着性を高めるため、遮断層を付与するため、又は金属の反射を加減するため使用することができる。

【0050】

作製される構造体によって、金属又は本発明の誘電材料のいずれかが、化学的・機械的研磨技法を用いて、除去又は平面化される。

50

【0051】

能動的又は受動的な (active or passive) 基材、例えば珪素、珪酸ガラス、炭化珪素、アルミニウム、窒化アルミニウム又はFR-4などの上のマルチチップモジュールは、誘電材料として本発明のポリアリーレンポリマーを用いて構築することができる。

【0052】

能動的又は受動的な基材、例えば珪素、珪酸ガラス、炭化珪素、アルミニウム、窒化アルミニウム又はFR-4などの上のフラットパネル表示装置は、誘電材料として本発明のポリアリーレンポリマーを用いて構築することができる。

【0053】

本発明のオリゴマー及びポリマーは、さらに集積回路チップ上の、粒子に対する防護用の保護被膜として用いることができる。半導体装置は、包装材料又はその他近傍の材料中の微量の放射性汚染物から放射される粒子が、活性な表面に衝突するとき、ソフトエラーを蒙りやすい。集積回路には、本発明のポリマーの保護被膜を付与することができる。典型的には、集積回路チップを基材上に搭載して、適宜の接着剤で適所に保持する。本発明のポリマーの被覆は、そのチップの活性表面に粒子防護層を付与する。必要に応じて、追加の保護が、例えばエポキシ又はシリコーン製の封入剤により付与される。

10

【0054】

本発明のポリマーはまた、回路板又は印刷配線板における基材（誘電材料）としても使用することができる。本発明のポリマーで作製された回路板には、種々の電気伝導回路のための表面パターンが搭載してきた。その回路板には、本発明のポリマーに加えて、種々の強化材、例えば非導電性纖維織物、ガラス布などが含まれていてもよい。そのような回路板は、片面であってもいいし、また両面であっても、多層であってもよい。

20

【0055】

本発明のポリマーは強化複合体においても有用であり、そこでは樹脂マトリックスポリマーが、1種又はそれ以上の強化材料、例えば強化纖維もしくはマットなどで強化されている。代表的な強化材料には、ガラス纖維、特にガラス纖維マット（織物又は不織布）；黒鉛、特に黒鉛マット（織物又は不織布）；Kevlar（登録商標）；Nomex（登録商標）；及びガラス球が含まれる。その複合体は、プレフォーム、モノマー又はオリゴマー中に浸漬したマット及び樹脂トランスファー成型（ここでは、そのマットは金型の中に載置され、モノマー又はプレポリマーが加えられ、そして加熱・重合される）から製造することができる。

30

【0056】

本発明のポリマーの層は、湿式エッティング、プラズマエッティング、活性イオンエッティング（RIE）、乾式エッティングなどの手段により、又は、“Polymers for Electronic Applications”, Lai, CRC Press刊（1989年）、p. 42~47により詳述されているような、光レーザーアブレーションによってパターン付けされる。パターン付けは、多水準技法（multilevel technique）により達成することができるが、その技法では、そのパターンがポリマーの誘電層の上に被覆されたレジスト層に平板印刷により画定し、次いで下層（bottom layer）の中にエッティングされる。特に有用な技法には、除去しないオリゴマー又はポリマー部分を遮蔽し、遮蔽されていないオリゴマー又はポリマー部分を取り除き、次いで残ったオリゴマー又はポリマーを、例えば熱で硬化することを含む。

40

【0057】

さらに、本発明のオリゴマーは造形品、フィルム、纖維、発泡体等の製造に用いることもできる。一般に、オリゴマー又はポリマーを溶液から流延するための周知の技術が、そのような製品の製造に採用することができる。

【0058】

ポリアリーレンオリゴマー又はポリマーの造形品の製造には、充填剤、顔料、カーボンブラック、導電性金属粒子、研磨剤及び滑性ポリマーなどの添加剤を使用することができる。それらの添加剤を組込む方法は、臨界的なものではないが、好都合には、それらは才

50

リゴマー又はポリマー溶液にその造形品を製造する前に添加することができる。そのオリゴマー又はポリマーを、単独で又は充填剤も含めて含有する液体組成物は、いずれかの通常の技法（ナイフ被覆、ロール被覆、浸漬被覆、刷毛塗り、噴霧被覆、スピニング被覆、押出被覆又はメニスカス被覆）により、多くの異なる基材に被覆することができる。もしポリアリーレンオリゴマー又はポリマーが固体の形体で製造されれば、添加剤は、造形品に加工する前の溶融物に添加することができる。

【0059】

本発明のオリゴマー及びポリマーは、溶液沈積、液相エピタクシー、スクリーン印刷、溶融スピニング、浸漬被覆、ロール被覆、スピニング、刷毛塗り（例えばワニス）、噴霧被覆、粉体被覆、プラズマ蒸着、分散液噴霧、溶液流延、スラリー噴霧、乾燥粉体噴霧、流動床技法、熔接、Wire Explosion Spray Method 及び爆発接合を含む爆発法、加熱での加圧接合、プラズマ重合、分散媒体中の分散とそれに続く分散媒体の除去、加圧接合、加圧での熱接合、気体環境加硫（gaseous environment vulcanization）、溶融ポリマー押出、熱気融着、焼付け、被覆、並びに焼結などの多種多様な方法で、種々の基材に被覆することができる。単層又は多層のフィルムもまた、ラングミュア-プロジェクト法を用いて、空気／水又はその他の界面で、基材の上に沈積することができる。

【0060】

本発明のオリゴマー又はポリマーを溶液で適用するとき、個々の重合条件及び、最も有利に採用されるその他の加工のパラメータは、それらに従って選択される溶媒に依存すると共に、様々の要因、特に沈積される個々のオリゴマー又はポリマー、被覆条件、被覆の品位と膜厚及び最終使用の用途に依存する。使用される代表的な溶媒は、前記した通りである。

【0061】

本発明のオリゴマー又はポリマーで適用することができる基材（substrate）は、そのモノマー、オリゴマー又はポリマーで被覆するのに十分な保全性を有する、任意の基材であることができる。代表的な基材の例には、木材、金属、セラミック、ガラス、他のポリマー、紙、板紙布（paper board cloth）、纖維織物、不織纖維マット、合成纖維、Kevelar（登録商標）、炭素纖維、砒化ガリウム、珪素及びその他の無機基材とそれらの酸化物が含まれる。採用される基材は所望の用途に基づいて選択される。これらの材料の例として、ガラス纖維（織物、不織布又はストランド）、セラミック、金属、例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン、銅、クロム、金、銀、タンゲステン、ステンレス鋼、Hastalloy（登録商標）、炭素鋼、その他の金属合金とそれらの酸化物並びに熱硬化性及び熱可塑性プラスチック、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド、ペルフルオロシクロブタンポリマー、ベンゾシクロブタンポリマー、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリーレンエーテル及びポリエステルなどが含まれる。基材は、本発明のポリマーの硬化した形体であることもできる。

【0062】

基材は、任意の形状であってもよく、その形状は最終使用の用途に依存する。例えば、基材は、円盤、平板、ワイヤー、チューブ、盤、球形、竿、パイプ、シリンドー、プロック、纖維、織物又は不織布、糸（混紡糸を含む）、規則性ポリマー及び織物又は不織布マットの形体であることができる。それぞれの場合において、基材は中空でも中実でもよい。中空の物体の場合、ポリマー層は、その基材の内側又は外側のいずれかの側又は両側である。基材には多孔質の層、例えば黒鉛のマット又は織物、ガラスマット又は織物、スクリム及び特殊材料が含まれる。

【0063】

本発明のオリゴマー又はポリマーは、多くの材料、例えば相溶性のあるポリマー、共通の溶媒を有するポリマー、金属、特に表面模様付き金属、珪素、二酸化珪素、特にエッティングされた珪素又は二酸化珪素、ガラス、窒化珪素、窒化アルミニウム、アルミナ、砒化ガリウム、水晶及びセラミックなどに、直接接着する。しかしながら高い接着性が求めら

10

20

30

40

50

れるときには、接着性を増進する物質を導入してもよい。

【0064】

そのような接着性増進材料の代表的な例には、シラン類、好ましくは有機シラン類、例えばトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ヘキサメチルジシラザン [$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$] など、又はアミノシランカップリング剤、例えば - アミノプロピルトリエトキシシランなど、又はキレート、例えばアルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソプロピレート [$(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Al}(\text{OCOC}_2\text{H}_5\text{CHCOCH}_3)$] などがある。ある場合には、接着性増進剤は 0.01 重量% ~ 5 重量% の溶液で適用し、過剰の溶液は除去してポリアリーレンに適用する。別の場合では、例えばキレートのアルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソプロピレートは、そのキレートのトルエン溶液を基材上に延展し、次いでその被覆を酸素中、350°で 30 分間焼き付けて、その表面に非常に薄い(例えば 5 nm)酸化アルミニウムの接着性増進層を形成することにより、その基材上に組合せることができる。酸化アルミニウムを沈積させるその他の手段も同様に適している。あるいは、接着性増進剤は、追加の層の形成の必要性を無くすために、例えばモノマーの重量に基づいて 0.05 重量% ~ 5 重量% の量で、重合の前にモノマーに配合することもできる。10

【0065】

接着性はまた、表面調整、例えば表面模様付け処理(例えば引掻き、エッチング、プラズマ処理、もしくはバフ磨き)又は洗浄処理(例えば脱脂もしくは超音波洗浄)；別途の処理(otherwise treating)(例えばプラズマ、溶媒、 SO_3 、プラズマグロー照射、コロナ照射、ナトリウム、湿式エッチング、もしくはオゾン処理)、又は基材表面のサンドブラスト、又は 6 MeV フッ素イオンなどの電子線を用いた技法；強度 50 ~ 2000 V の電子；0.2 ~ 500 eV ~ 1 MeV の水素カチオン；200 KeV ~ 1 MeV のヘリウムカチオン；0.5 MeV のフッ素もしくは塩素イオン；280 KeV のネオン；濃縮酸素炎処理；又は、加速アルゴンイオン処理などにより増進することができる。20

【0066】

本発明のオリゴマー又はポリマーは、特定の結果を得るために他の添加剤と組合せて被覆することができる。そのような添加剤の代表的なものは、磁気媒体、光学媒体、又はその他の録音媒体での使用のための、磁性粒子などの金属含有化合物、例えばバリウムフェライト、酸化鉄、必要に応じてコバルトと混合して、又は他の金属含有粒子；導電性シーリング剤、導電性接着剤、導電性被覆、電磁障害(EMI) / 高周波障害(RFI)遮蔽被覆、静電放散、及び電気接点としての使用のための導電性粒子、例えば金属又は炭素などである。それらの添加剤を使用するとき、本発明のオリゴマー又はポリマーはバインダーとして作用する。30

【0067】

本発明のオリゴマー又はポリマーはまた、環境に対する防護(即ち、製造、貯蔵及び使用の条件を含む対象物の、少なくとも 1 つの物質又は力を含む環境に対する防護)、例えば金属、半導体、コンデンサー、誘導子、導体、太陽電池、ガラス及びガラス纖維、水晶及び水晶纖維に表面保護を施すための塗膜などとしても採用されることができる。40

【0068】

本発明のオリゴマー又はポリマーは、ポロゲン(porogen)物質と組合せてもよい。ここで用いられるときポロゲン物質とは、本発明のオリゴマー又はポリマーを含むマトリックス内に小さなドメインを形成する物質である。そのポロゲンは、次いでそのマトリックスが硬化した後に取り除かれて多孔質構造を形成する。ポロゲンは溶媒抽出により、又は分解に続くマトリックスへの拡散により取り除かれる。加熱することによりポロゲンを取り除く熱的方法が好ましい。

【0069】

前記ポロゲンは、好ましくは、30 nm より小さい、より好ましくは 20 nm より小さい、最も好ましくは 15 nm より小さい平均径を有する微細粒子(ナノ粒子)である。その微細粒子は、その化学構造に基づいて溶媒の存在いかんに関わらず、その形状を維持す50

るいすれかの粒子であるのがよい。その形状を維持するとは、その粒子が、溶媒又はマトリックス材料との相互作用で解きほぐされたり引き伸ばされたりすることなく、その初めの微細粒子と同様のサイズのドメインをそのマトリックス材料内に形成することを意味する。マトリックス材料又は溶媒がその微細粒子に浸透するとき、それらにより膨潤してもいいが、それでもその微細粒子はその形状を維持することになる。そのような微細粒子の実例には、星型ポリマー、樹枝状ポリマー（デンドリマー）及び超分岐ポリマー〔例えば、Tomaliaらの“Polymer J. (Tokyo)”, 17巻、p. 117 (1985年)（その教示は引用によりここに組込む）に記載されたようなポリアミドアミン（PAMAM）デンドリマー；DSM社製のポリプロピレンイミンポリアミン（DAB-Am）デンドリマー；Frechet型ポリエーテル系（polyethereal）デンドリマー〔Frechetらの“J. Am. Chem. Soc.”, 112巻、p. 7638 (1990年)、113巻、p. 4252 (1991年)に記載〕；Percec型液晶モノデンドロン、樹枝状化ポリマー及びそれらの自己編成超高分子〔Percecらの“Nature”, 391巻、p. 161 (1998年)、“J. Am. Chem. Soc.”, 119巻、p. 1539 (1997年)〕；Boltorn Hシリーズ樹枝状ポリエステルなどの超分岐ポリマー系（Perstorp AB社製）〕が含まれる。より好ましくは、その微細粒子は架橋されたポリマーの微細粒子であるのがよい。その粒子は、好ましくは、ニュートン物体（例えば球）に近似した形状を有しているのがよいが、歪んだ（例えばやや扁長の、又は橢円球の、でこぼこの、その他の）粒子も同様に使用できる。ポリアリーレン及びポリアリーレンエーテルマトリックス材料には、スチレン系の微細粒子が好ましい。しかしながらその微細粒子は、その他のモノマー、例えば4-t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等を含んでいてもよい。

【0070】

これらの微細粒子（ナノ粒子）は、それらが、好ましくは空気の存在下に、そのマトリックス材料の適当な重合温度よりは高いが、硬化マトリックス材料のガラス転移温度より低い温度で熱分解するように選択すべきである。特に、マトリックス材料は、それら微細粒子が分解する前に十分に固まり、すなわち硬化して、空孔の損壊を避けるようにすることが決定的である。

【0071】

これらの微細粒子は反応性官能価又は反応性官能基を含むことができる。反応性官能価又は反応性官能基とは、先駆体モノマーの部分的な重合の間に、それがマトリックス先駆体と反応することを特徴とする化学種を意味する。そのような反応性官能価の例には、エチレン系不飽和基、ヒドロキシル、アセチレン、アミン、フェニルエチニル、シクロペニタジエノン、-不飽和エステル、-不飽和ケトン、マレイミド、芳香族及び脂肪族ニトリル、クマリン酸エステル、2-フラン酸エステル（2-furanic esters）、プロパギルエーテル及びエステル、プロピニルエステル及びケトン等が含まれ、それらはモノマーの部分的な重合の間にそれら微細粒子をマトリックス材料と反応させるための役に立つ。その反応性官能基は、その粒子の合成又は製造の後に残るか、又は引き続く付加反応工程により加えられてもよい残基であることができる。

【0072】

最も好ましい微細粒子（ナノ粒子）は、架橋されたポリスチレン、アクリレート又はメタクリレート系の微細粒子である。好ましい微細粒子は、スチレンモノマー類（例えばスチレン、-メチルスチレン等）を、少なくとも2つのエチレン系不飽和基を有する、遊離ラジカル重合可能なコモノマー（例えばジビニルベンゼン及び1,3-ジイソプロペニルベンゼン）とエマルジョン重合することにより製造することができる。

【0073】

本発明の組成物はミクロ電子製造に使用することが期待されるので、その組成物はほとんど、又は全くイオン性の不純物を含まないのが望ましい。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0074】

以下の実施例は、本発明を詳説するために述べるものであり、その範囲を限定するものと解釈されるべきではない。本実施例においては、別段の指示がない限り、全ての部及び百分率は重量に基づく。

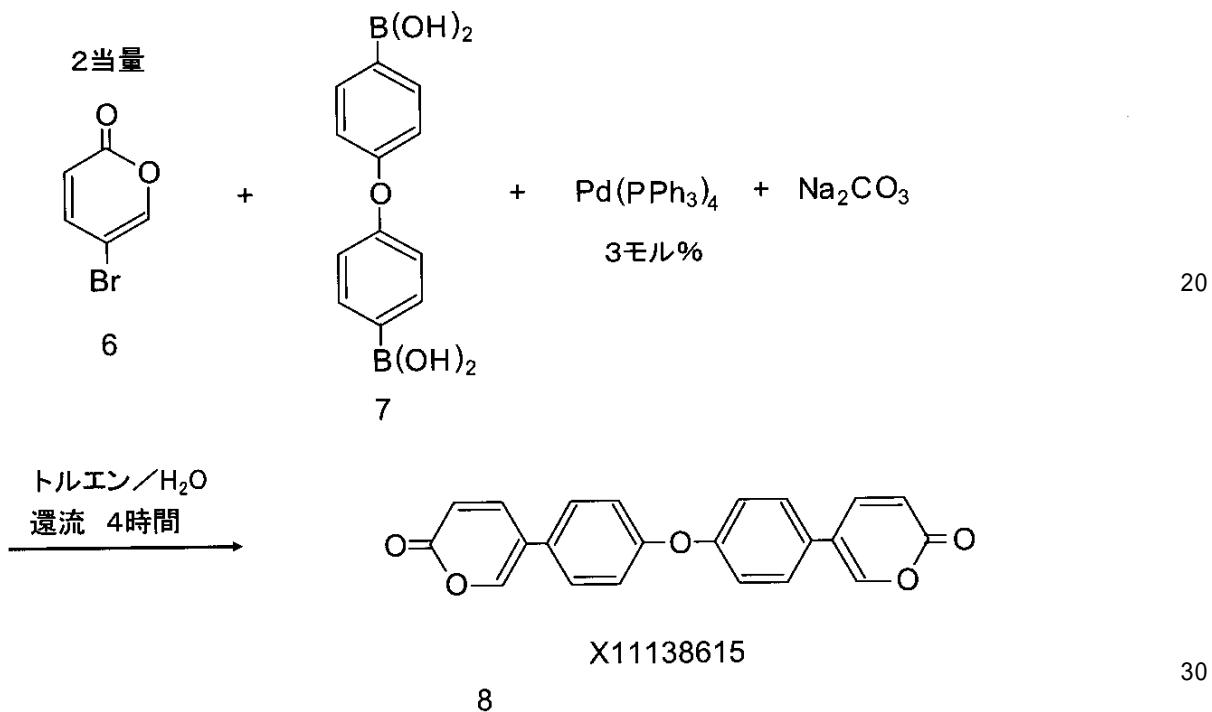
実施例

モノマーの合成

(A) 不飽和ビロンモノマー：5,5'--(オキシ-ジ-4,1-フェニレン)ビス-2H-ピラン-2-オン(8)

【0075】

【化7】



【0076】

4,4'-オキシビスフェニルホウ酸(1.87g, 7.25ミリモル)のトルエン(675mL)中のスラリーに、5-ブロモ-2H-ピラン-2-オン(5.0g, 29ミリモル)、及びNa₂CO₃(6.7g, 63.6ミリモル)の2M水溶液31.5mLを加えた。混合物はN₂で0.5時間気相置換し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.04g, 0.9ミリモル)を加えた。混合物は4時間還流し、冷却し、濾過して固体を除去し、次いで塩水で洗浄した。有機相を乾燥し(MgSO₄)、減圧下で濃縮した。残液の、シリカゲルクロマトグラフィ(0~50% v/v EtOAc/ヘキサン)による精製により、標題の化合物(0.75g, 30%)を有機固体として得た。

【0077】

mp 210~214 (分解)。

¹H NMR(CDCl₃) : 7.69 (dd, 2H), 7.63 (dd, 2H), 7.38 (d, 4H), 7.11 (d, 4H), 6.46 (dd, 2H)。

HRMS Q-TOF m/z : C₂₂H₁₄O₅ ([M + NH₄]⁺)についての計算値358.0841、実測値358.0833。

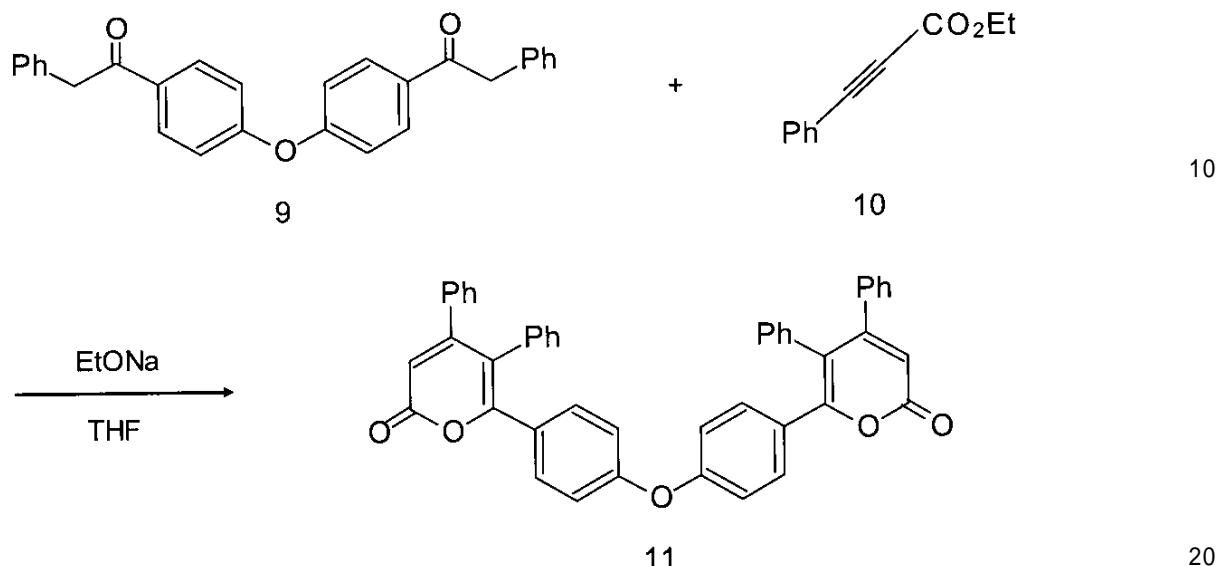
【0078】

50

(B) 置換ピロンモノマー：6, 6'-(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビス[4, 5-ジフェニル]-2H-ピラン-2-オン(11)

【0079】

【化8】



【0080】

4, 4' - ビス (フェニルアセチル) フェニルエーテル (5.0 g, 12.3 ミリモル) 及びエチルフェニルプロピオレート (5.3 g, 31 ミリモル) の、乾燥エーテル (225 mL) 中のスラリーに、乾燥ナトリウムエトキシド (1.6 g, 23 ミリモル) を添加した。室温では 16 時間後にも何ら反応が進行しなかったので、乾燥 THF (200 mL) を加えた。黄赤色の反応スラリーがさらに 30 時間、室温で攪拌した。反応混合物は 1 L の酢酸エチル中に注ぎ込み、HCl の希薄水溶液で洗浄した。有機相を MgSO₄ 上で乾燥し、濾過し、黄褐色固体まで濃縮した。この固体は CH₂Cl₂ 中に溶解され、2 本の圧縮カラムを直列にして装着した Waters Prep 500 で、移動相として 30% アセトン / 70% ヘキサンを用いて、カラムクロマトグラフィにより精製した。生成物の溜分を採取して濃縮した。残液は減圧下 50 °C で一夜乾燥して、標題の化合物 (1.8 g, 22%) を黄褐色固体とした。

【0081】

mp 264 ~ 266 °C。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : 7.1 ~ 7.3 (m, 16 H); 7.0 (d, 4 H); 6.9 (dd, 4 H); 6.8 (d, 4 H); 6.38 (s, 2 H)。

¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) 163.8; 161.6; 159.1; 157.5; 157.2; 136.8; 134.2; 131.2; 128.5; 128.4; 128.2; 127.9; 127.5; 118.2; 113.1。

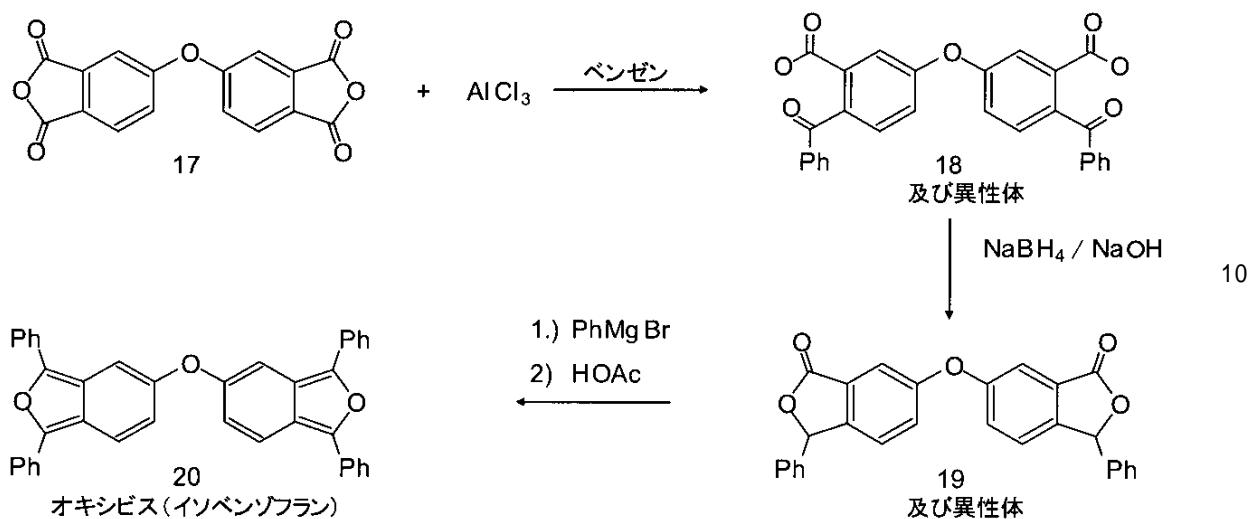
C₄₆H₃₀O₅についての分析計算値：C, 83.37; H, 4.56。実測値：C, 83.97; H, 4.36。

オキシビス(イソベンゾフラン)

上記のモノマーを次の方法で作製した。無水物 17 を、ベンゼンのフリーデル-クラフツ・アシリル化反応によって、混合ケト酸 18 に転換した。18 の塩基での水素化ホウ素ナトリウム還元が、閉環を促進して混合ラクトン 19 を与える。臭化フェニルマグネシウムによるカルボニルへの攻撃と、それに続く熱氷酢酸中の脱水の生成物 (20) を得る。

【0082】

【化9】



【0083】

架橋された又は架橋されたポリマー又はオリゴマー生成の評価

20

架橋性の又は架橋されたポリアリーレンを生成させる本発明の方法を、モノマー類と結合させ、反応させることにより、次のように評価した。

表1に列挙されたビスジエン類及び1, 3, 5-トリス(フェニルエチニル)ベンゼン([トリス])の当モル混合物をS ch l e n kチューブに量りとられ、合計の固体分%が、そのモノマーの溶解度により30%又は15%のいずれかになるように、-ブチロラクトンで希釈した。モノマー類のスラリーは、減圧/窒素のサイクルを連続することで脱ガスした。そのチューブは静的窒素圧下に保持し、次いでオイルバスに挿入して200

に加熱した。サンプルは周期的に抜き出し、G P Cで分析した。反応混合物はまた、ゲルの存在を目視で分析した。-ブチロラクトン中200で単独で反応させ、それぞれのモノマーの標準対照反応も実施し、比較のために分析した。ゲルパーキエーションクロマトグラフィ(G P C)は、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを1mL/分で用い、A g i l e n t 1100シリーズH P L C装置で、P o l y m e r L a b s P L - g e l m i x e d Cカラムを2本直列で用い、254nmに設定された二極管配列U V-vis検知器(a diode array UV-vis detector)を用いて実施した。検量曲線はP o l y m e r L a b s E a s i - c a lポリスチレン検量標準品を用いて作成した。報告された分子量は全てポリスチレン換算である。

【0084】

結果は表Iに示す。

【0085】

30

【表1】

表1

モノマー	固形分%	B段階の時間	Mn	Mw
非置換ピロン(8) +トリス	30	3時間	794	2500
		6.25時間	968	4564
		8時間	ゲル化	
非置換ピロン(8)	30	0時間	390	435
		5時間	516	1418
		8時間	646	2369
		24時間	461+ゲル	11880+ゲル
置換ピロン(11) +トリス	30	23.5時間	608	804
		72時間	994	1606
		190時間	2249	6095
置換ピロン(11)	30	0時間	534	545
		5時間	529	580
		8時間	530	568
		24時間	547	591
		48時間	532	588
オキシビス- イソベンゾフラン +トリス	15	4時間	1008	2262
		6.75時間	999	2349
		23.5時間	1222	3358
ビス- イソベンゾフラン	15	0時間	339	386
		3時間	332	353
		6.5時間	367	390
		72時間	412	476
2,2'-ジチオフェン +トリス	30	21時間	116	310
		117時間	160	619
3,3'-ジチオフェン +トリス	30	21時間		
		117時間	107	278

【0086】

チオフェンはAldrich社から得た。

以下に本発明の関連態様を記載する。

態様1. (a) 少なくとも2個の環状官能基を含む第一のモノマー、(b) 少なくとも2個のジエノフィル官能基を含む第二のモノマーを含む反応混合物を準備し、そして

前記反応混合物を加熱して、重合した又は部分的に重合したポリアリーレン材料を生成させることを含んでなり、前記第一又は第二のモノマーの少なくとも一つが、少なくとも3個の官能基を含んでいなければならず、且つ前記第一のモノマーの環状基が2つの共役炭素-炭素二重結合及び、-O-, -S-, -(SO₂)-, -N=N-又は-O(CO)-から選ばれる脱離基Lの存在によって特徴づけられる架橋された又は架橋性のポリアリーレンの製造方法。

態様2. 前記第一のモノマーが式:(DE)_n-X(式中DEは、

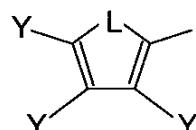
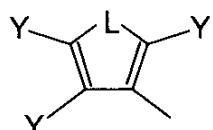
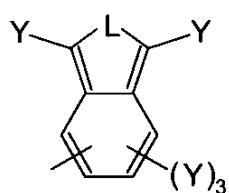
10

20

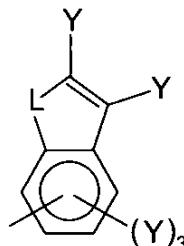
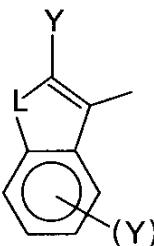
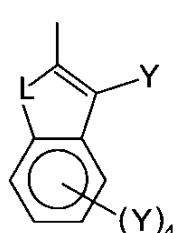
30

40

【化10】



10



20

から選ばれ、Lは-O-、-S-、-(SO₂)-、-N=N-又は-O(CO)-から選ばれ、Yは、それぞれ独立に、水素、炭素原子6~10のアリール基、炭素原子1~10のアルキル基又は2つの隣接するY基がそれらに接続する炭素原子と一緒にになって、炭素原子6の芳香環を形成し；

nは2又はそれ以上の整数であり；そして

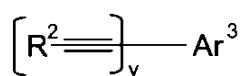
Xは多価の結合基又は単結合である)である態様1に記載の方法。

態様3. Lが-O-又は-O(CO)-である態様1に記載の方法。

態様4. 前記第二のモノマーが式：

【化11】

30



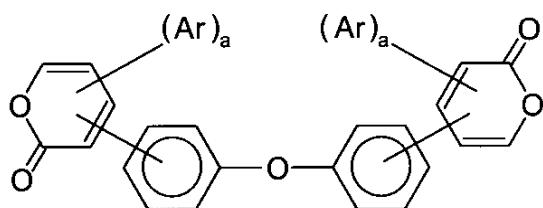
(式中、R²は、独立に、H又は、非置換もしくは不活性置換の芳香族残基であり、Ar³は、独立に、非置換の芳香族残基又は不活性置換の芳香族残基であり、そしてyは3又はそれ以上である)を有する態様2に記載の方法。

態様5. モノマーが溶媒に分散されている態様1に記載の方法。

態様6. 前記第一のモノマーが式：

40

【化12】



10

(式中、Arは芳香族基であり、aは0, 1又は2である)を有する態様1に記載の方法

。

態様7. 態様1に記載の方法により製造される硬化性ポリマーであって、重合がゲル化の生ずる前に停止されたポリマー。

態様8. 態様7に記載のポリマーを含んでなる組成物。

態様9. ポロゲンを更に含む態様8に記載の組成物。

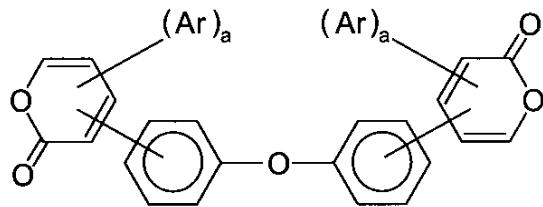
態様10. 態様7に記載のポリマーを含んでなり、そのポリマーが引き続く加熱により硬化されているフィルム。

態様11. 態様10に記載のフィルムを含む成形品。

態様12. 式:

20

【化13】



30

(式中、Arは芳香族基であり、aは0, 1又は2である)を有するモノマー。

フロントページの続き

(72)発明者 ゴッドシャルクス, ジェイムズ ピー.

アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, プリマス ストリート 2205

(72)発明者 ベチャセク, ジェイムズ ピー.

アメリカ合衆国, インディアナ 46260, インディアナポリス, マンシー コート 1230

(72)発明者 アルンド, キム イー.

アメリカ合衆国, インディアナ 46032, インディアナポリス, スプリング ファームズ ドライブ 13563

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開2004-217677 (JP, A)

特開2004-099888 (JP, A)

特表平06-510314 (JP, A)

特開2000-001529 (JP, A)

特開2000-191752 (JP, A)

特開2001-106880 (JP, A)

特表2002-530505 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00

C08L 65/00

C08J 9/00

CA/REGISTRY(STN)