

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5831845号
(P5831845)

(45) 発行日 平成27年12月9日(2015.12.9)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	79/02	(2006.01)	CO8L 79/02
CO8G	73/00	(2006.01)	CO8G 73/00
CO9K	3/16	(2006.01)	CO9K 3/16 103A
			CO9K 3/16 106A

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-33055 (P2012-33055)	(73) 特許権者	000003986
(22) 出願日	平成24年2月17日(2012.2.17)		日産化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-170181 (P2013-170181A)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(43) 公開日	平成25年9月2日(2013.9.2)	(72) 発明者	西田 登喜雄
審査請求日	平成26年10月9日(2014.10.9)		富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	水落 龍太
			富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
		審査官	井津 健太郎

最終頁に続く

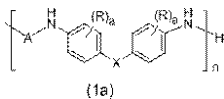
(54) 【発明の名称】 帯電防止膜形成組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

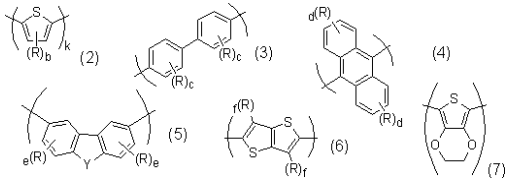
下記式(1a)で表される構造単位と末端に水素原子とを有するスルホン化された化合物及び水を含有する帯電防止膜形成組成物。

【化1】



(式中、Xはそれぞれ - NH - 基又はスルフィド基を表し、2つのRはそれぞれ独立にハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、カルバモイル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、炭素原子数1乃至20の一級、二級又は三級炭化水素基、炭素原子数1乃至20のオルガノオキシ基、炭素原子数1乃至20のオルガノアミノ基、炭素原子数1乃至20のオルガノシリル基、炭素原子数1乃至20のオルガノチオ基、アシル基又はスルホ基を表すと共に、前記複数のRのうち少なくとも1つはスルホ基を表し、2つのaはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、nは1乃至100の整数を表し、Aは下記式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)又は式(7)で表される二価の有機基を表す。)

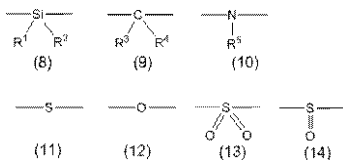
【化 2】



(式中、複数の R は式 (1 a) と同義であり、k は 1 又は 2 を表し、b は 0 乃至 2 の整数を表し、2 つの c はそれぞれ独立に 0 乃至 4 の整数を表し、2 つの d はそれぞれ独立に 0 乃至 4 の整数を表し、2 つの e はそれぞれ独立に 0 乃至 3 の整数を表し、2 つの f はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表し、Y は下記式 (8) 乃至式 (14) で表される連結基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む二価の基を表す。)

10

【化 3】



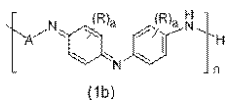
(式中、R¹ 乃至 R⁵ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基を表し、R¹ と R²、R³ と R⁴ は直接又は置換基を介して環を形成してもよい。)

20

【請求項 2】

下記式 (1 b) で表される構造単位と末端に水素原子とを有する化合物をさらに含有する請求項 1 に記載の帯電防止膜形成組成物。

【化 4】



(式中、2 つの R、2 つの a、n 及び A は式 (1 a) と同義である。)

【請求項 3】

極性の有機溶媒を更に含有する請求項 1 又は請求項 2 に記載の帯電防止膜形成組成物。

30

【請求項 4】

界面活性剤を更に含有する請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の帯電防止膜形成組成物。

【請求項 5】

塩基性化合物を更に含有する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の帯電防止膜形成組成物。

【請求項 6】

前記化合物はポリマー又はオリゴマーである請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の帯電防止膜形成組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー又はオリゴマーの重量平均分子量は 500 以上 20000 未満である請求項 6 に記載の帯電防止膜形成組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばレジスト膜の上層に形成される、帯電防止膜を形成するための組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトリソグラフィープロセスに用いられるフォトマスク又はレチクルの作製に、電子線

50

が用いられている。さらに、次世代の先端微細加工技術の候補の一つとして、電子線を用いたリソグラフィ技術がある。電子線リソグラフィは、微細パターンの形成が可能である、レジスト膜下の基板からの定在波による影響がない等、エキシマレーザーを用いた従来のフォトリソグラフィに対して優位性がある。

【0003】

しかしながら、電子線リソグラフィにおいて、レジスト膜に電子線を照射する際、当該レジスト膜の表面に電子がチャージアップしやすいという問題がある。

【0004】

上記問題に対し、帯電防止を目的とし、イオン伝導性を示すイオン液体及び水溶性樹脂を含む、電子線レジストの上層に帯電防止膜を形成するための組成物が、特許文献1に開示されている。さらに、酸性基置換のアニリン系導電性重合体を含む、電子線、イオン線の荷電粒子線による微細なレジストパターン形成用の導電性組成物が特許文献2に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-020046号公報

【特許文献2】特開2006-301073号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2に開示されている導電性組成物は、導電性重合体を含むため、レジスト膜上に帯電防止膜を形成可能である。しかし、含有している導電性重合体は、分子量が大きい場合、溶媒に容易に溶解することなく分散しているため、レジスト膜上へ塗布した際、表面が不均一になることが問題となる。一方、イオン液体を含む組成物から得られる帯電防止膜は、膜中のイオンが電子線の電荷を逃がす働きをするが、イオンの数は有限であるため電子線描画中に徐々に帯電してしまう。

【0007】

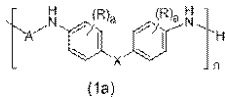
本発明は、レジスト膜表面への塗布性に優れ、荷電粒子線によるレジスト膜の帯電を防止できる帯電防止膜を形成する組成物を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

下記式(1a)で表される構造単位と末端に水素原子とを有するスルホン化された化合物及び水を含む帯電防止膜形成組成物。

【化1】



(式中、Xはそれぞれ -NH- 基又はスルフィド基を表し、2つのRはそれぞれ独立にハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、カルバモイル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、炭素原子数1乃至20の一級、二級又は三級炭化水素基、炭素原子数1乃至20のオルガノオキシ基、炭素原子数1乃至20のオルガノアミノ基、炭素原子数1乃至20のオルガノシリル基、炭素原子数1乃至20のオルガノチオ基、アシル基又はスルホ基を表すと共に、前記複数のRのうち少なくとも1つはスルホ基を表し、2つのaはそれぞれ独立に0乃至4の整数を表し、nは1乃至100の整数を表し、Aは下記式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)又は式(7)で表される二価の有機基を表す。)

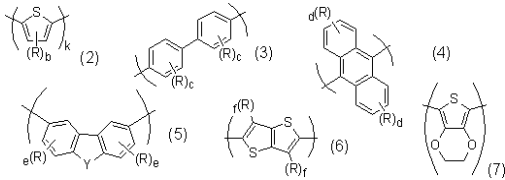
10

20

30

40

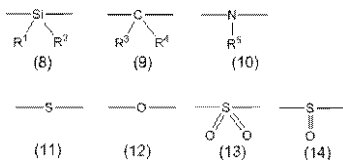
【化 2】



(式中、複数の R は式 (1 a) と同義であり、k は 1 又は 2 を表し、b は 0 乃至 2 の整数を表し、2 つの c はそれぞれ独立に 0 乃至 4 の整数を表し、2 つの d はそれぞれ独立に 0 乃至 4 の整数を表し、2 つの e はそれぞれ独立に 0 乃至 3 の整数を表し、2 つの f はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表し、Y は下記式 (8) 乃至式 (14) で表される連結基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む二価の基を表す。)

10

【化 3】



(式中、R¹ 乃至 R⁵ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基を表し、R¹ と R²、R³ と R⁴ は直接又は置換基を介して環を形成してもよい。)

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の帯電防止膜形成組成物から得られる帯電防止膜は、電子線によるチャージアップ及びレジストへの環境からの影響を防止し、当該帯電防止膜の存在により所望のレジストパターンを形成できるため、例えば、半導体素子、液晶パネル製造時のフォトリソグラフィによる L S I 製造など、幅広い分野に適用でき、工業上非常に有益なものである。さらに、スルホン化された水溶性の化合物を含有することにより、レジスト膜上への塗布性を大幅に向上させることができる。さらに、膜中のイオンの数が有限であることに起因する、電子線描画中に徐々に帯電してしまう問題が生じない。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔化合物〕

本発明の帯電防止膜形成組成物は、前記式 (1 a) で表される構造単位と末端に水素原子とを有する化合物を含有し、当該化合物は、スルホ基を有さない化合物をスルホン化することで得られる。前記化合物は、ポリマー、オリゴマーのいずれでもよい。しかしながら前記化合物は、前記式 (1 a) の n が 1 を表す場合、ポリマー又はオリゴマーに限定されない。

【0011】

前記式 (1 a) において、炭素原子数 1 乃至 20 の一級、二級又は三級炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、イソブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、ヘキセニル基、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、イソプロペニル基、1 - メチル - 2 - プロペニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基が挙げられる。炭素原子数 1 乃至 20 のオルガノオキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、s e c - ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基等のアルコキシ基、1 - ブテニルオキシ基、2 - ブテニルオキシ基、3 - ブテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基、ビニルオキシ基、1 - プロペニルオキシ基

40

50

、2-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、フェニルオキシ基、キシリルオキシ基、トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基が挙げられる。炭素原子数1乃至20のオルガノアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、モルホリノ基、ビフェニルアミノ基が挙げられる。炭素原子数1乃至20のオルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が挙げられる。炭素原子数1乃至20のオルガノチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ラウロイル基、ベンゾイル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

10

20

【0012】

リン酸エステル基としては、例えば、 $-P(=O)(OH)(OR^6)$ 基、 $-P(=O)(OR^6)(OR^7)$ 基が挙げられる。エステル基としては、例えば、 $-C(=O)OR^6$ 基、 $-O-C(=O)R^6$ 基が挙げられる。チオエステル基としては、例えば、 $-C(=O)SR^6$ 基、 $-S-C(=O)R^6$ 基が挙げられる。アミド基としては、例えば、 $-C(=O)-NHR^7$ 基、 $-C(=O)-NR^6R^7$ 基が挙げられる。前記 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭化水素基を表し、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ヘキセニル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基等の炭素原子数1乃至8のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。

30

【0013】

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ビフェニレニル基、アズレニル基、テルフェニル基、ナフチル基（好ましくは2-ナフチル基）、アントリル基（好ましくは2-アントリル基）、クオーターフェニル基、ナフタセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基が挙げられ、これらの基は置換基を有していてもよい。これらの芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フッ素原子、シアノ基が挙げられる。

40

置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環などの6員環単環；チオフェン環、フラン環、イミダゾール環、チアゾール環などの5員環単環；キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環などの6員環縮合環；インドール環、ベンゾチオフェンなどの6員環と5員環の縮合環；さらにカルバゾールなどの6員環、5員環の縮合した3環性芳香族化合物；に由来する基、5員環又は6員環が複数個連結したピチエニル基、ターチエニル基、ビピリジル基が挙げられる。これらの芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、フッ素原子が挙げられる。

置換基を有していてもよい炭素原子数が1乃至20のアルキル基としては、例えば、メチ

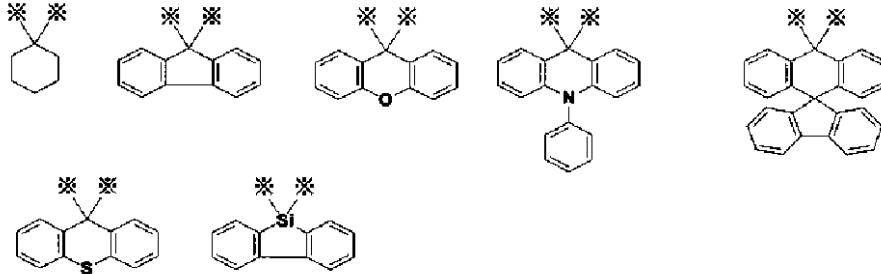
50

ル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などが挙げられる。これらのアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子が挙げられる。

【0014】

前記式(8)の R^1 と R^2 、前記式(9)の R^3 と R^4 が直接又は置換基を介して環を形成する場合、例えば以下の式で表される連結基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、以下の式において、 \ast の部分は式(5)のピフェニレン基への連結部分である。

【化4】



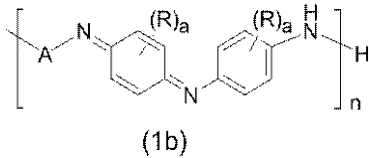
10

【0015】

本発明の帯電防止膜形成組成物は、下記式(1b)で表される構造単位と末端に水素原子とを有する化合物をさらに含有してもよく、当該式(1b)で表わされる化合物は、スルホン化により前記式(1a)で表される化合物を得る際に、酸化体として副生する。

20

【化5】



(式中、2つの R 、2つの a 、 n 及び A は式(1a)と同義である。)

【0016】

本発明の帯電防止膜形成組成物に含まれる化合物がポリマー又はオリゴマーである場合、その重量平均分子量は、例えば500以上20000未満である。この重量平均分子量の値が高すぎると、水へ溶解せず分散状態となるという問題がある。

30

【0017】

[溶媒]

本発明の帯電防止膜形成組成物は、溶媒として水を含む。前記溶媒としては、必要に応じて、水と共に極性の有機溶媒をさらに含むことができる。本発明に使用される有機溶媒としては、前述の化合物を溶解し、且つ水に溶解する有機溶媒なら特に制限されない。このような有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、エチルイソブチルケトン等のケトン類、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、 N -メチルピロリドン、 N -エチルピロリドン等のピロリドン類が挙げられ、この中でもアルコール類及びエチレングリコール類が好ましく用いられる。これらの有機溶媒は単独で、又は2種以上の組合せで使用される。

40

【0018】

上記極性の有機溶媒の中で、レジスト膜へのダメージを考慮した場合、エチレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。本発明の帯電防止膜形成組成物が上記有機溶媒を

50

含む場合、その含有量は、水 100 質量% に対し、例えば 5 質量% 乃至 40 質量% である。

【0019】

本発明の帯電防止膜形成組成物から上記溶媒を除いた固形分の割合は、当該組成物 100 質量% に対し、例えば 0.1 質量% 乃至 15.0 質量%、好ましくは 1.0 質量% 乃至 5.0 質量% である。

【0020】

[界面活性剤]

本発明の帯電防止膜形成組成物には、必要に応じて界面活性剤を、本発明の効果を損なわない限りにおいてさらに含有することができる。この界面活性剤は、基板に対する当該組成物の塗布性を向上させるための添加物である。ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のような公知の界面活性剤を用いることができる。

【0021】

上記界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R30（DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルフィン〔登録商標〕E1004、同E1010、同PD-001、同PD-002W、同PD-004、同PD-005、同EXP-4001、同EXP-4002、同EXP-4123、同WE-003（日信化学工業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0022】

本発明の帯電防止膜形成組成物が上記界面活性剤を含む場合、その含有量は、当該組成物に含まれる溶媒 100 質量% に対して 0.05 質量% 乃至 1 質量% であり、最適量は 0.1 質量% である。

【0023】

[塩基性化合物]

本発明の帯電防止膜形成組成物には、必要に応じて塩基性化合物を、本発明の効果を損なわない限りにおいてさらに含有することができる。この塩基性化合物は、本発明の帯電防止膜形成組成物に配合することにより本発明の組成物を中性又は弱アルカリ性とすることができ、これにより薬液の処理の容易化、装置、配管の腐食の低減が好ましく図られる。さらに、これらのアミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより導電性を向上させることができる。

【0024】

上記塩基性化合物としては、アミン類とアンモニウム塩類の混合物又は第4級アンモニウム塩を用いることにより、導電性を向上させることができる。前記混合物として、例えば

、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ が挙げられる。これら混合物の混合比は、アミン類/アンモニウム塩類 = 1 / 10乃至10 / 1が好ましい。第4級アンモニウム塩として、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ が挙げられる。上記塩基性化合物は、2種の混合物に限らず、単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0025】

本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物が上記塩基性化合物を含む場合、その含有量は、当該組成物に含まれる溶媒100質量%に対し、例えば0.01質量%乃至30質量%、好ましくは0.5質量%乃至20質量%である。この塩基性化合物の含有量が20質量%を超えると、溶液が強塩基性を示し、導電性が低下する。上記塩基性化合物としてアミン類及びアンモニウム塩類の混合物を用いる場合、アミン類及びアンモニウム塩類の濃度、種類及び混合比率を変更することにより、溶液のpHを任意に調整することができる。本発明の帯電防止膜形成組成物は、pH = 5 ~ 12の範囲に調整して使用される。

10

[帯電防止膜形成]

【0026】

本発明の帯電防止膜形成組成物は、基板上に形成されたレジスト膜上に塗布し、バークすることによって使用される。当該組成物の塗布は、例えば、スピナー、コーターにより行われる。上記塗布により塗布膜を得た後、当該塗布膜を乾燥させる工程を要する。乾燥温度は70.0乃至150.0、好ましくは90.0乃至140.0で行われる。この乾燥工程は、例えば、ホットプレート上で、基板を50乃至100、0.1分乃至10分間加熱することによって行うことができる。又は、例えば、室温(約20)で風乾することで行うこともできる。

20

【実施例】

【0027】

以下、本発明について合成例及び実施例を挙げて詳述するが、本発明は下記記載に何ら限定されるものではない。

【0028】

本明細書の下記合成例1乃至合成例7に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、本明細書ではGPCと略称する。)による測定結果である。測定には東ソー株式会社製GPC装置を用い、測定条件は下記のとおりである。また、本明細書の下記合成例に示す分散度は、測定された重量平均分子量、及び数平均分子量から算出される。

30

GPCカラム：Shodex〔登録商標〕・Asahipak〔登録商標〕(昭和電気(株))

カラム温度：40

溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)

流量：0.6ml/分

40

標準試料：ポリスチレン(東ソー株式会社)

ディテクター：RIディテクター(東ソー株式会社、RI-8020)

【0029】

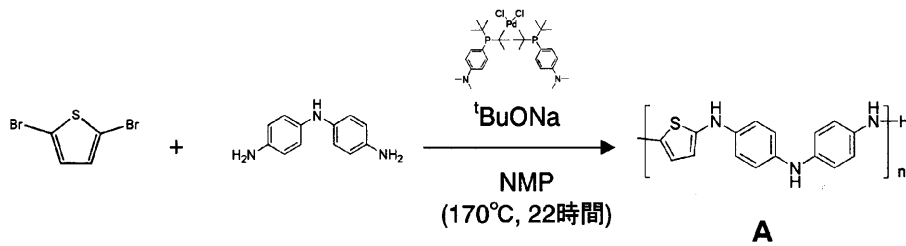
<合成例1>

N-4-アミノフェニル-1,4-フェニレンジアミン(東京化成工業株式会社)1.51g、2,5-ジブロモチオフェン(和光純薬株式会社)1.93g、ナトリウムtert-ブトキシド(東京化成工業株式会社)1.52g及びビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)(シグマアルドリッチ社)0.05gを、N-メチルピロリドン(NMP)12.27gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、170で22時間反応させた。反応終了後、反応液を純水3

50

0.0 gに滴下し、沈殿物を吸引ろ過し、アセトンで洗浄後ろ過物を真空乾燥させた。得られた化合物の質量は1.16 gであった。GPC分析を行ったところ、得られた化合物Aは、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量1300、分散度1.94であった。

【化6】



10

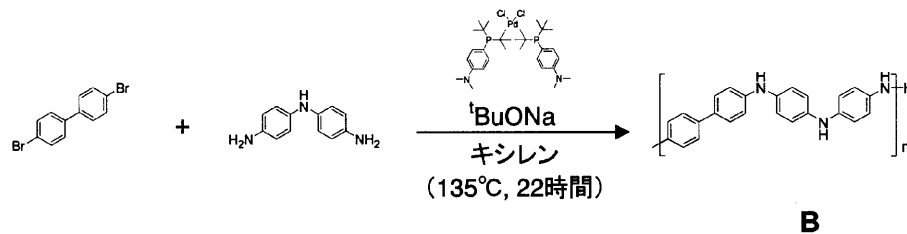
【0030】

<合成例2>

N-4-アミノフェニル-1,4-フェニレンジアミン(東京化成工業株式会社)1.00 g、4,4'-ジブロモビフェニル(東京化成工業株式会社)1.57 g、ナトリウムtert-ブトキシド(東京化成工業株式会社)1.01 g及びビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)(シグマアルドリッチ社)0.04 gを、o-キシレン(和光純薬株式会社)25.0 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、135 で22時間反応させた。反応終了後、反応液を吸引ろ過し、ジオキサンで洗浄後、N-メチルピロリドンを加え溶解させ水で再沈殿を行い、化合物を回収した。得られた化合物Bの質量は0.73 gであった。GPC分析を行ったところ、得られた化合物Bは、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量5200、分散度3.12であった。

20

【化7】



30

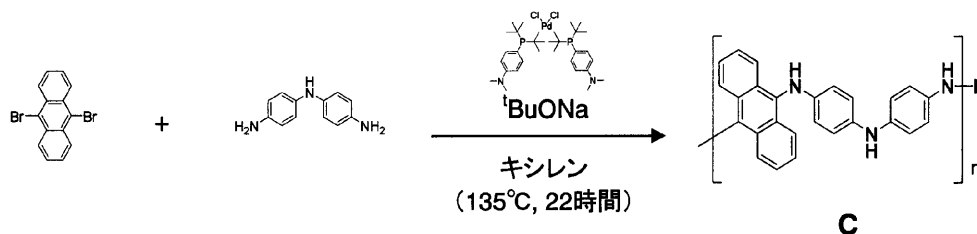
【0031】

<合成例3>

N-4-アミノフェニル-1,4-フェニレンジアミン(東京化成工業株式会社)1.00 g、9,10-ジブromoアントラセン(東京化成工業株式会社)1.68 g、ナトリウムtert-ブトキシド(東京化成工業株式会社)1.01 g及びビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)(シグマアルドリッチ社)0.04 gを、o-キシレン(和光純薬株式会社)25.0 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、135 で22時間反応させた。反応終了後、反応液を吸引ろ過し、ジオキサンで洗浄後、N-メチルピロリドンを加え溶解させ水で再沈殿を行い、化合物を回収した。得られた化合物Cの質量は1.02 gであった。GPC分析を行ったところ、得られた化合物Cは、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量4500、分散度3.09であった。

40

【化 8】



【 0 0 3 2 】

< 合成例 4 >

上記合成例 1 で得た化合物 A 0.51 g と、化合物の芳香環に対してモル比で 1.2 倍の塩化スルホン酸（関東化学株式会社）とを、テトラクロロエタン（東京化成工業株式会社）10.96 g 中において、85 で 5 時間反応させた。反応終了後、反応液を吸引ろ過し、クロロホルムで洗浄し風乾させた。その後、風乾物を水に溶解させアセトンを加えることで、スルホン化された化合物 S A を析出させ回収した。GPC 分析を行ったところ、化合物 A の芳香環に対してモル比で 1.2 倍の塩化スルホン酸を用いて得られた、スルホン化された化合物 S A は、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 2600、分散度 1.96 であった。本合成例で得られたスルホン化された化合物 S A が水溶性を示すのに対し、合成例 1 で得られた化合物 A が水溶性を示さないことは、前者がスルホ基を有することを示唆している。前記スルホ基の数及び置換位置を特定することは困難であった。

10

20

【 0 0 3 3 】

< 合成例 5 >

上記合成例 2 で得た化合物 B 0.50 g と、化合物の芳香環に対してモル比で 1.0 倍の塩化スルホン酸（関東化学株式会社）とを、テトラクロロエタン（東京化成工業株式会社）60 g 中において、85 で 5 時間反応させた。反応終了後、反応液を吸引ろ過し、クロロホルムで洗浄し風乾させた。その後、風乾物を水に溶解させアセトンを加えることで、スルホン化された化合物 S B を析出させ回収した。GPC 分析を行ったところ、化合物 B の芳香環に対してモル比で 1.0 倍の塩化スルホン酸を用いて得られたスルホン化された化合物 S B は、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 8400、分散度 2.13 であった。本合成例で得られたスルホン化された化合物 S B が水溶性を示すのに対し、合成例 2 で得られた化合物 B が水溶性を示さないことは、前者がスルホ基を有することを示唆している。前記スルホ基の数及び置換位置を特定することは困難であった。

30

【 0 0 3 4 】

< 合成例 6 >

上記合成例 3 で得た化合物 C 0.50 g と、化合物の芳香環に対してモル比で 2.0 倍の塩化スルホン酸（関東化学株式会社）とを、テトラクロロエタン（東京化成工業株式会社）60 g 中において、85 で 5 時間反応させた。反応終了後、反応液を吸引ろ過し、クロロホルムで洗浄し風乾させた。その後、風乾物に水を加えたが難溶だったため、目的化合物であるスルホン化された化合物の回収は困難だった。本合成例でスルホン化された化合物 C の水への溶解性が不十分なためである。

40

【 0 0 3 5 】

< 実施例 1 >

上記合成例 4 で得たスルホン化された化合物 S A 0.200 g を、0.1 質量%の割合で界面活性剤（オルフィン〔登録商標〕EXP.4200、日信化学工業株式会社）を含有する超純水水溶液 9.8 g へ溶解させて溶液とした。その後、10 質量%のアンモニウム水溶液を滴下し前記溶液の pH を中性に調整し、孔径 0.2 μm のポリエーテルスルホン製マイクロフィルターを用いてろ過して、帯電防止膜形成組成物（溶液）を調製した。

【 0 0 3 6 】

< 実施例 2 >

上記合成例 5 で得たスルホン化された化合物 S B 0.200 g を、0.1 質量%の割合で

50

界面活性剤（オルフィン〔登録商標〕EXP.4200、日信化学工業株式会社）を含有する超純水水溶液9.8gへ溶解させて溶液とした。その後、10質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を滴下し前記溶液のpHを中性に調整し、孔径0.2μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、帯電防止膜形成用組成物（溶液）を調製した。

【0037】

<比較例1>

水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドン（K-90、株式会社日本触媒）0.100gを、0.1質量%の割合で界面活性剤（オルフィン〔登録商標〕EXP.4200、日信化学工業株式会社）を含有する超純水水溶液9.9gへ溶解させて溶液とした。

10

【0038】

<表面抵抗値測定>

膜の帯電防止性能は、その膜の表面抵抗値と密接に関係する。一般に、表面抵抗値が低い程、帯電防止性能に優れることが知られている。従って、膜の表面抵抗値を測定することで、間接的ではあるがその膜の帯電防止能を評価することが可能である。

【0039】

クォーツ基板上に、実施例1及び2並びに比較例1で得た各溶液を1500rpmで60秒間スピンコートし、その後100で60秒間ベークして膜を形成した。デジタル絶縁計（DSM-8104、東亜ディーケーケー株式会社）を用いて、形成された膜の表面抵抗値の測定を行った。その結果を表1に示す。比較例1で得た溶液を用いた場合が、最も表面抵抗値が高い結果となった。

20

【表1】

	表面抵抗値(Ω/cm^2)
比較例1	7.4×10^{13}
実施例1	1.0×10^{10}
実施例2	2.2×10^9

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-117925(JP,A)
特開平08-109351(JP,A)
特開2010-020046(JP,A)
特開平11-279279(JP,A)
国際公開第2008/120470(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/00-73/26
CAplus/REGISTRY(STN)