

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7360630号
(P7360630)

(45)発行日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(24)登録日 令和5年10月4日(2023.10.4)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/11 (2006.01)

G 0 3 F 7/11

G 0 3 F 7/26 (2006.01)

G 0 3 F 7/26

C 0 7 C 235/76 (2006.01)

C 0 7 C 235/76

C S P

C 0 7 C 255/50 (2006.01)

C 0 7 C 255/50

C 0 7 D 207/448 (2006.01)

C 0 7 D 207/448

請求項の数 22 (全189頁)

(21)出願番号 特願2020-502805(P2020-502805)

(86)(22)出願日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(86)国際出願番号 PCT/JP2018/043019

(87)国際公開番号 WO2019/167359

(87)国際公開日 令和1年9月6日(2019.9.6)

審査請求日 令和3年10月12日(2021.10.12)

(31)優先権主張番号 特願2018-34327(P2018-34327)

(32)優先日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74)代理人 100109346

弁理士 大貫 敏史

(74)代理人 100134120

弁理士 内藤 和彦

(72)発明者 越後 雅敏

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 牧野嶋 高史

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号

三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

最終頁に続く

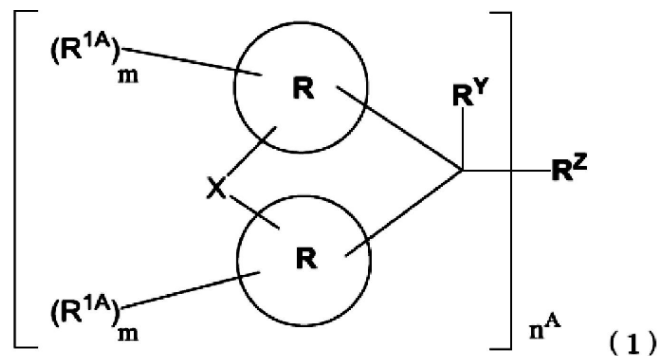
(54)【発明の名称】 化合物、樹脂、組成物及びそれを用いたリソグラフィー用膜形成材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される化合物を含むリソグラフィー用膜形成材料。

【化1】



(上記式(1)中、

R^Yは、水素原子、炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、及び炭素数6～30のアリール基のいずれかを示し、R^Zは、置換基として水素原子、炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～30のアリール基を有していてもよいフェニル基又はフェニレン基であり、

R^{1A} は、各々独立して、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数4～30のマレアミック酸基、炭素数4～30のマレイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数0～30のアミノ基、カルボキシル基、チオール基、及び水酸基のいずれかを示し、 R^{1A} が、前記アルキル基、前記アリール基、及び前記アルコキシ基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 R^{1A} の少なくとも1つは、炭素数4～30のマレアミック酸基、及び炭素数4～30のマレイミド基のいずれかであり、

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示すか、存在していなくてもよく、

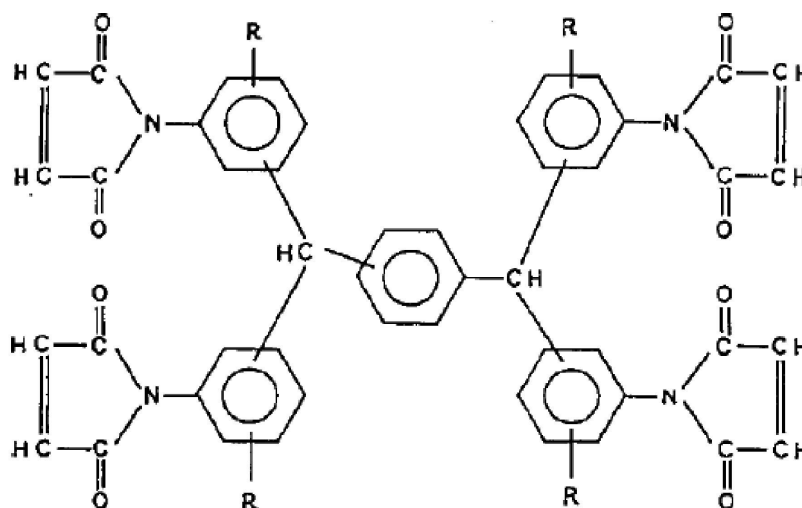
Rは、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環のいずれかを示し、

mは、各々独立して、0～9の整数であり、ここで、mの少なくとも1つは1～9の整数であり、

n^A は、1～4の整数である。）

(但し、以下の化合物は除く。)

【化2】

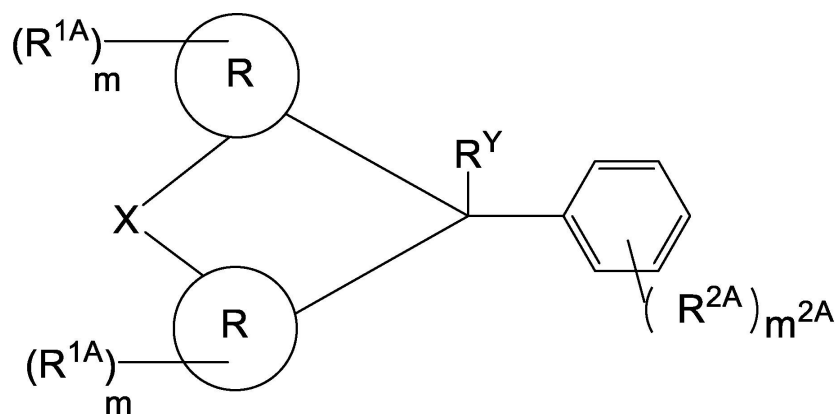


(式中、Rは水素原子、または炭素数1～4のアルキル基)

【請求項2】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1a-1)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化3】



(1a-1)

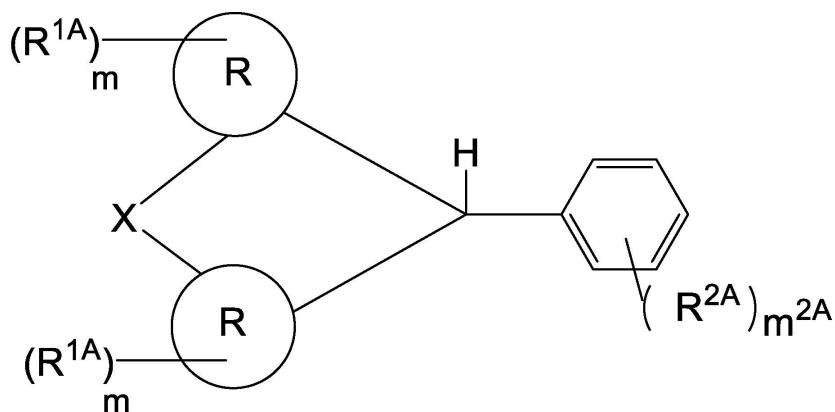
(上記式(1a-1)中、X、R、 R^{1A} 、m、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6

～30のアリール基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。)

【請求項3】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1b-1)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化4】



10

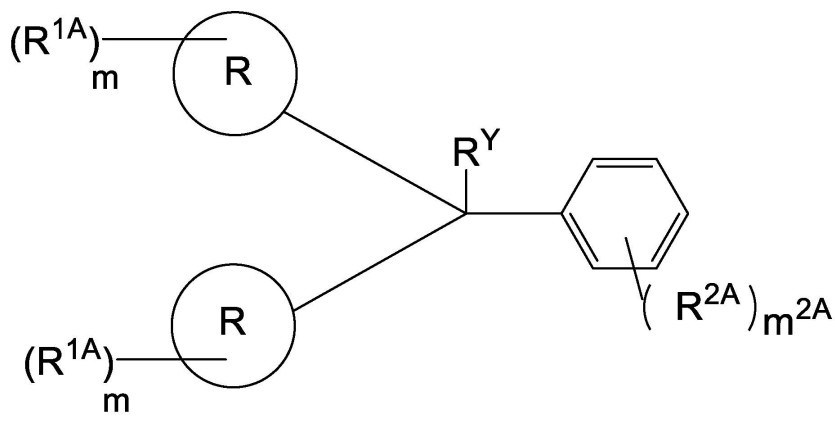
(上記式(1b-1)中、X、R、 R^{1A} 、及びmは、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。)

20

【請求項4】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1a-2)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化5】



30

(上記式(1a-2)中、R、 R^{1A} 、m、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。)

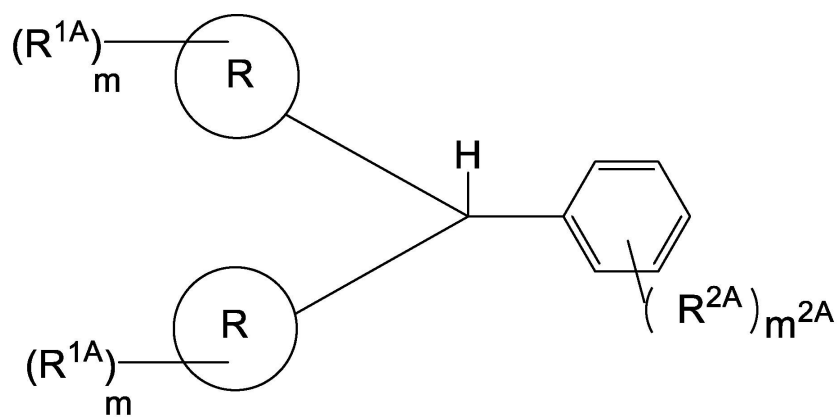
40

【請求項5】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1b-2)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

50

【化 6】



10

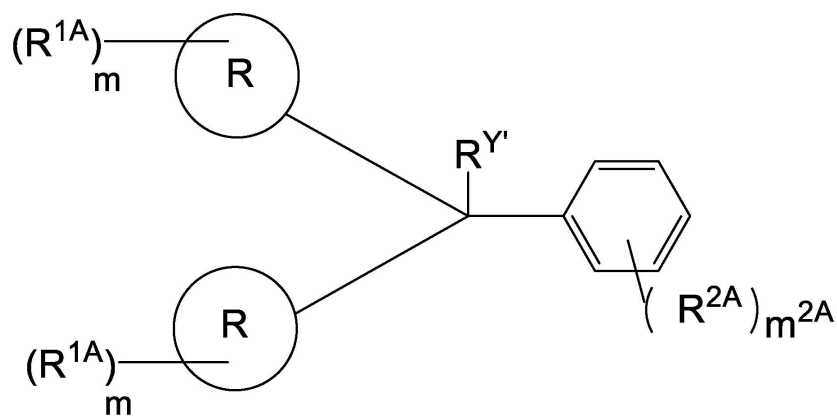
(1 b - 2)

(上記式 (1 b - 2) 中、R、 R^{1A} 、及び m は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は 1 ~ 5 の整数を示す。)

【請求項 6】

前記式 (1 a - 2) で表される化合物が下記式 (1 a - 3) で表される化合物である、請求項 4 に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化 7】



20

30

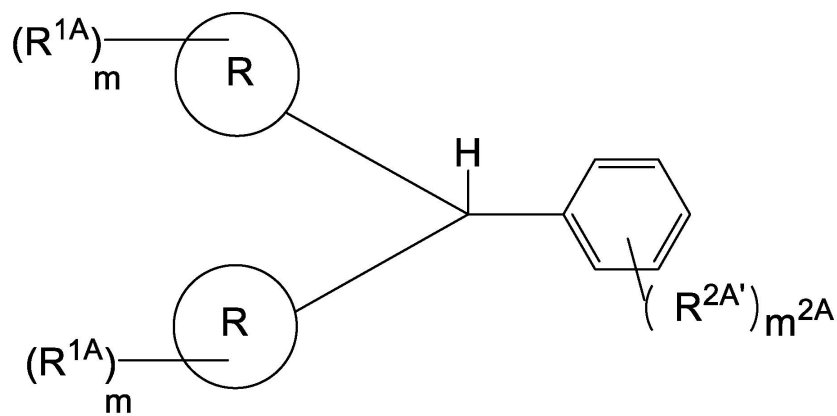
(1 a - 3)

(上記式 (1 a - 3) 中、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 m 、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{Y'}$ は、 R^Y から水素原子を除いたものを示す。)

【請求項 7】

前記式 (1 b - 2) で表される化合物が下記式 (1 b - 3) で表される化合物である、請求項 5 に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化 8】



40

(1 b - 3)

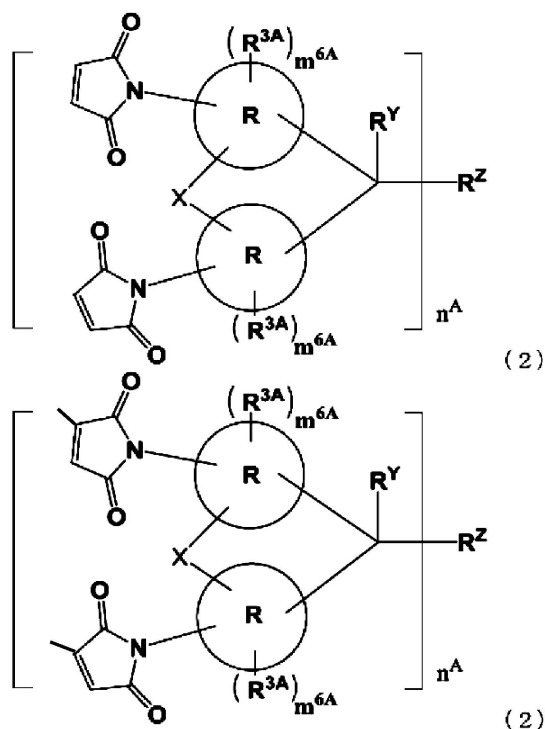
50

(上記式(1b-3)中、 R 、 R^{1A} 、 m 、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{2A'}$ は、炭素数5以上の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【請求項8】

前記式(1)で表される化合物が下記式(2)または式(2')で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【化9】



(上記式(2)及び(2')中、

R^{3A} は、各々独立して、炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数1~30のアルコキシ基、及びハロゲン原子のいずれかを示し、

m^{6A} は、各々独立して、0~5の整数であり、

R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 、及び n^A は、前記と同義である。)

【請求項9】

前記式(1)で表される化合物が下記式(3)または式(3')で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

10

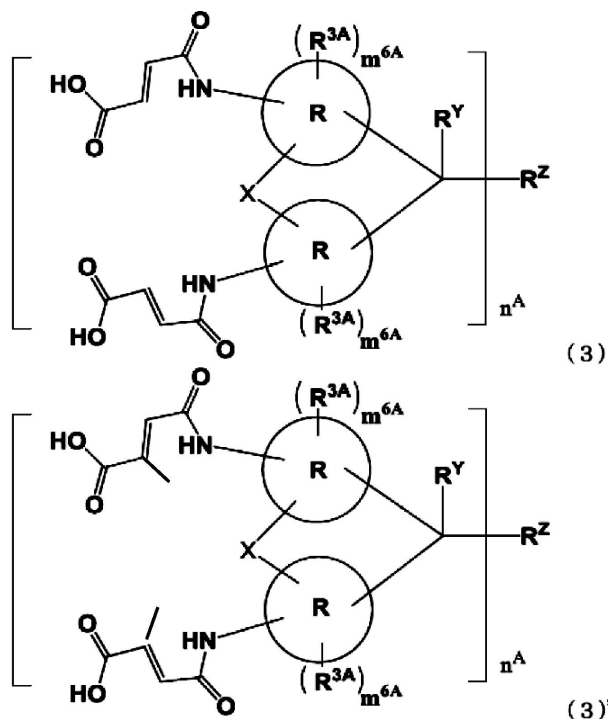
20

30

40

50

【化 10】



10

20

(上記式 (3) 及び (3) ' 中、

R^{3A} は、各々独立して、炭素数 1～30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、及びハロゲン原子のいずれかであり、

m^{6A} は、各々独立して、0～5 の整数であり、

R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 、及び n^A は、前記と同義である。)

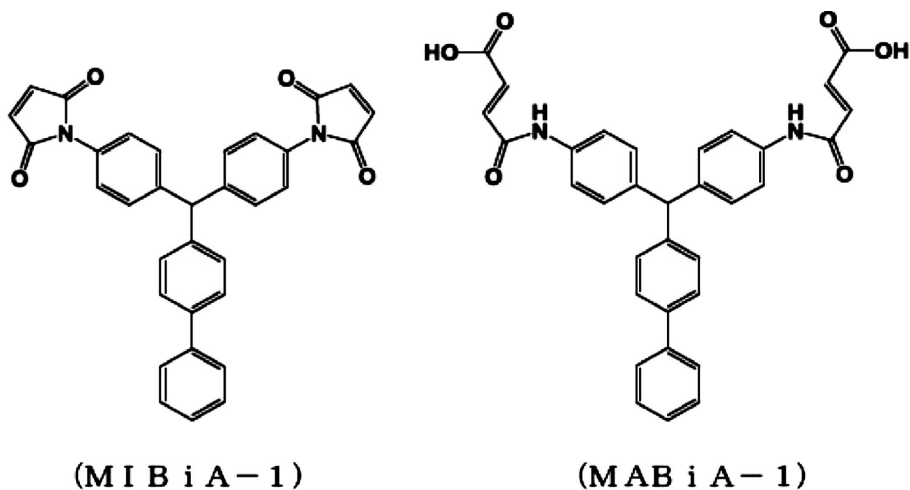
【請求項 10】

前記式 (1)、(2)、(2)'、(3) 又は (3)' 中、 X が酸素原子である、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の リソグラフィー用膜形成材料。

【請求項 11】

前記式 (1) で表される化合物が、下記式 (MIBiA-1)～(MIBiA-6)、(MIBiA-9)～(MIBiA-34) 及び (MABiA-1)～(MABiA-6)、(MABiA-9)～(MABiA-34) で表される化合物のいずれかである、請求項 1 に記載の リソグラフィー用膜形成材料。

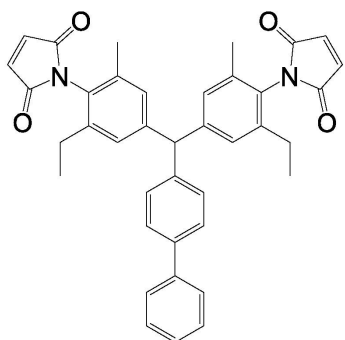
【化 11】



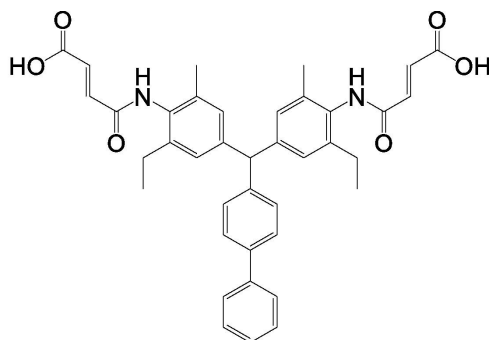
40

50

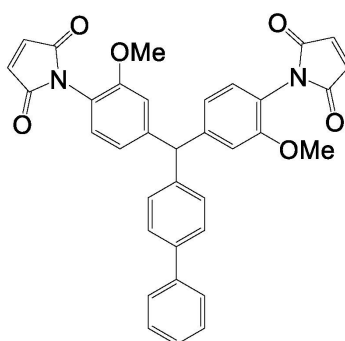
【化 1 2】



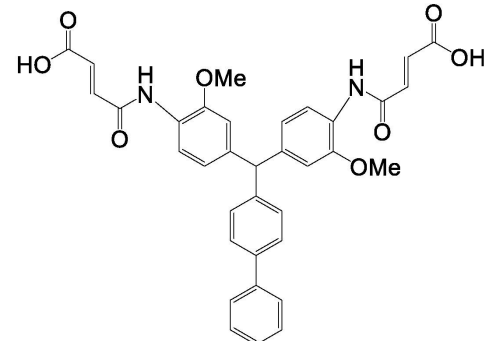
(MIB i A-2)



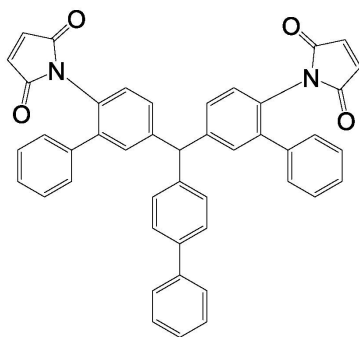
(MAB i A-2)



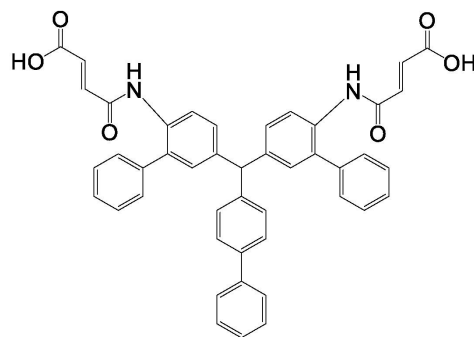
(MIB i A-3)



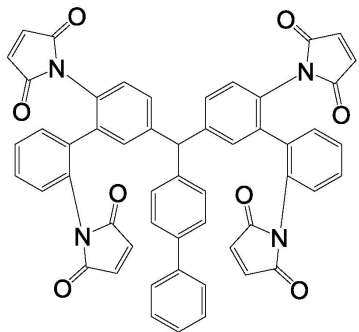
(MAB i A-3)



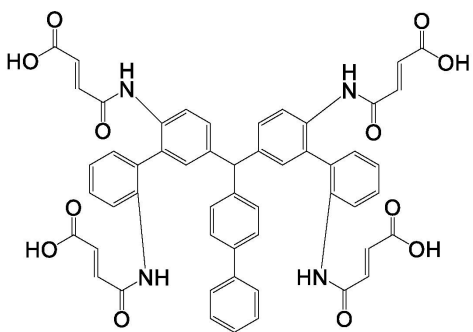
(MIB i A-4)



(MAB i A-4)



(MIB i A-5)



(MAB i A-5)

10

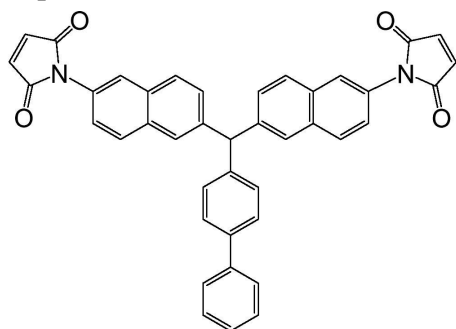
20

30

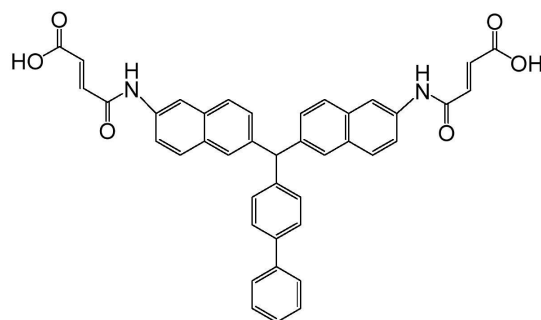
40

50

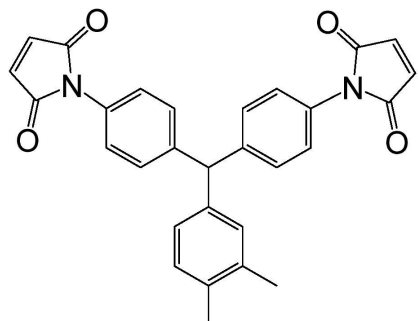
【化 1 3】



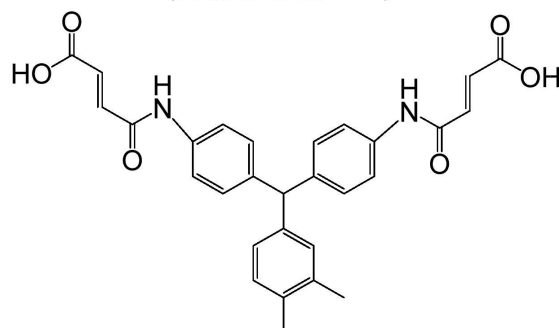
(M I B i A - 6)



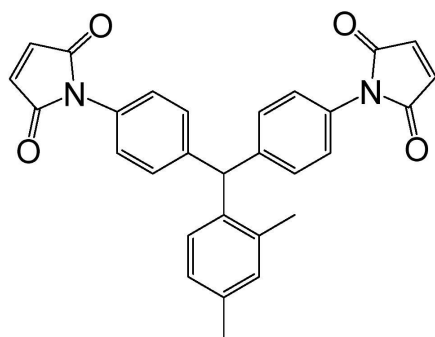
(M A B i A - 6)



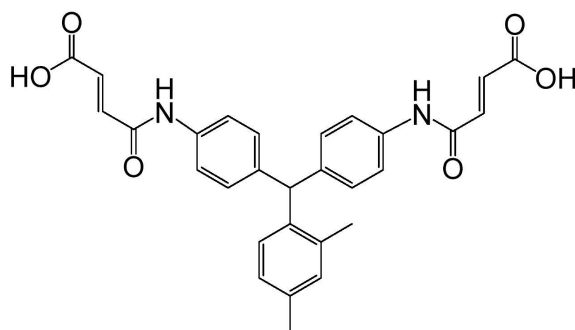
(M I B i A - 9)



(M A B i A - 9)



(M I B i A - 1 0)



(M A B i A - 1 0)

10

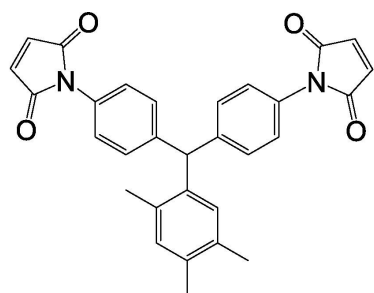
20

30

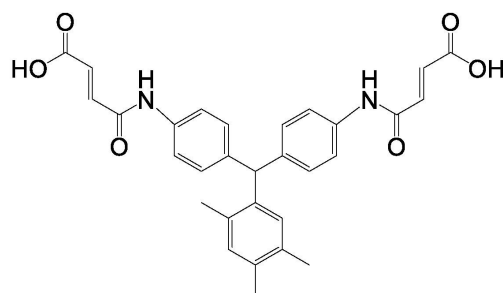
40

50

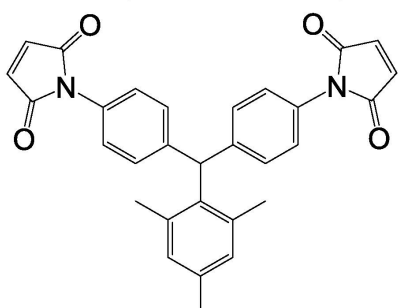
【化 1 4】



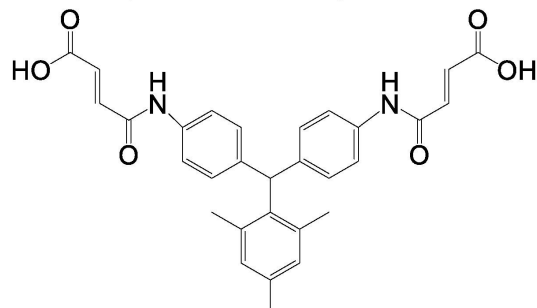
(MIB i A-11)



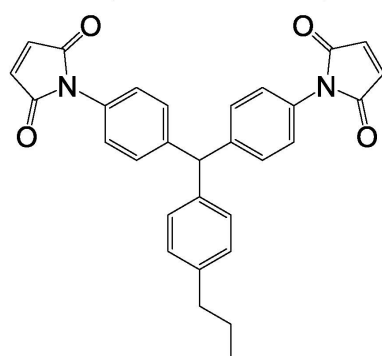
(MAB i A-11)



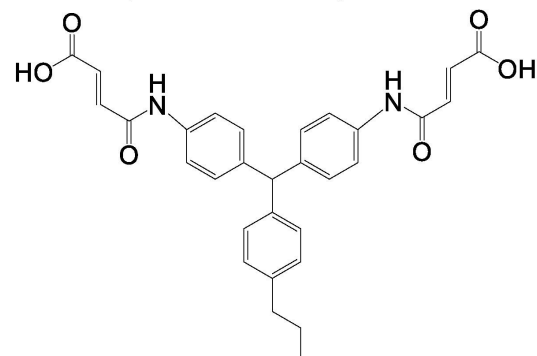
(MIB i A-12)



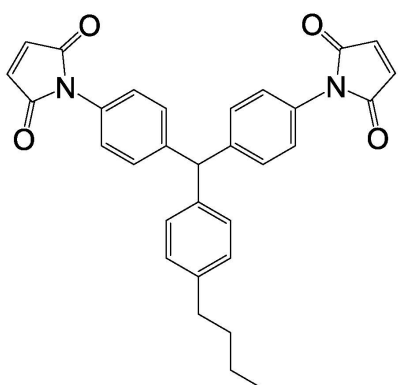
(MAB i A-12)



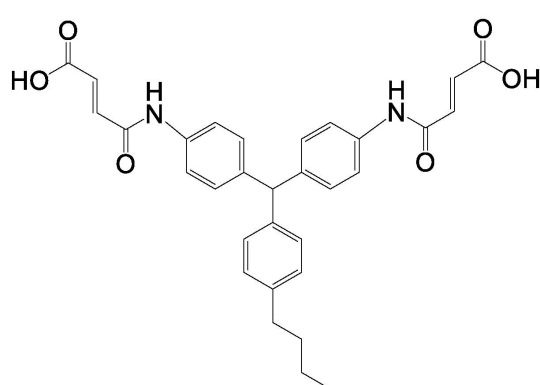
(MIB i A-13)



(MAB i A-13)



(MIB i A-14)



(MAB i A-14)

10

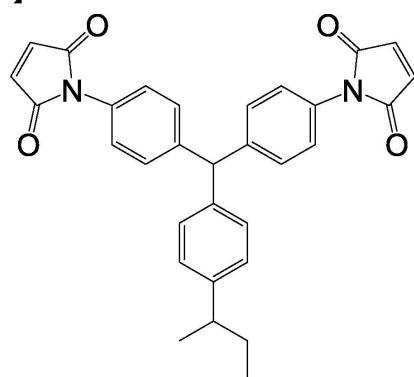
20

30

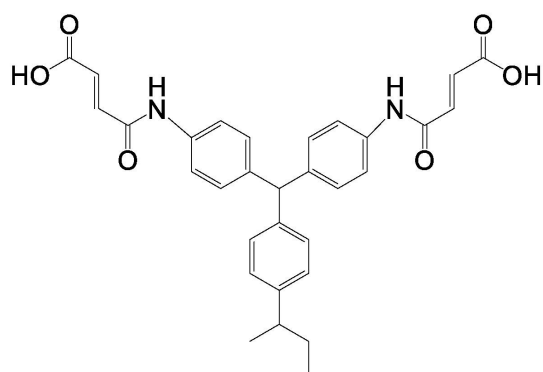
40

50

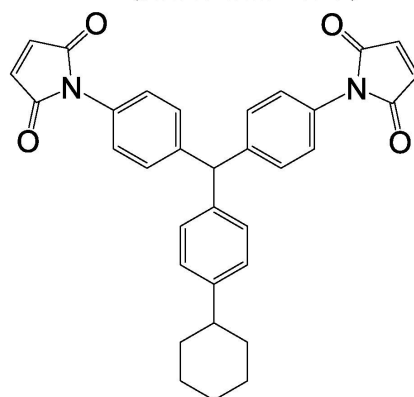
【化 1 5】



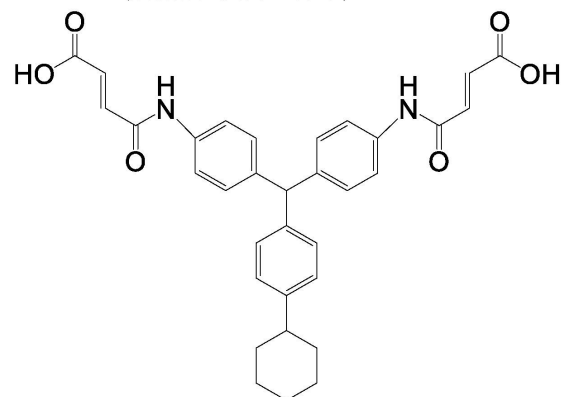
(MIB i A-15)



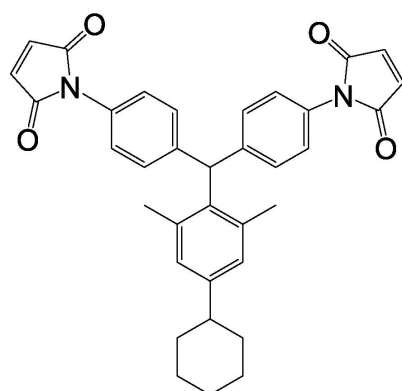
(MAB i A-15)



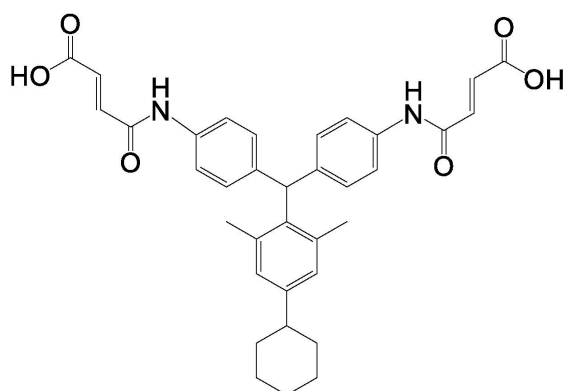
(MIB i A-16)



(MAB i A-16)



(MIB i A-17)



(MAB i A-17)

10

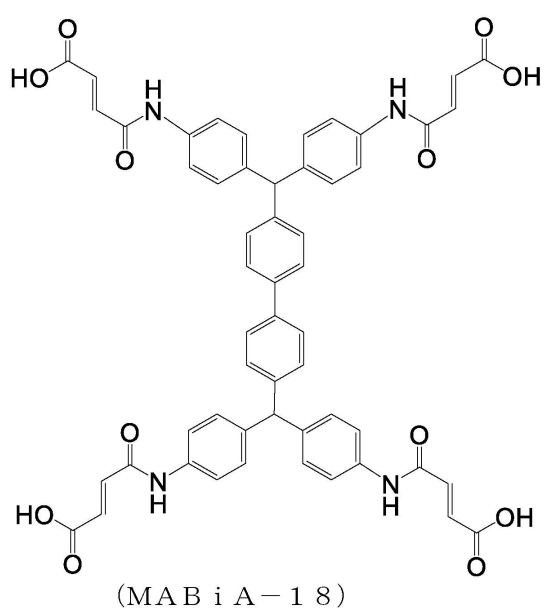
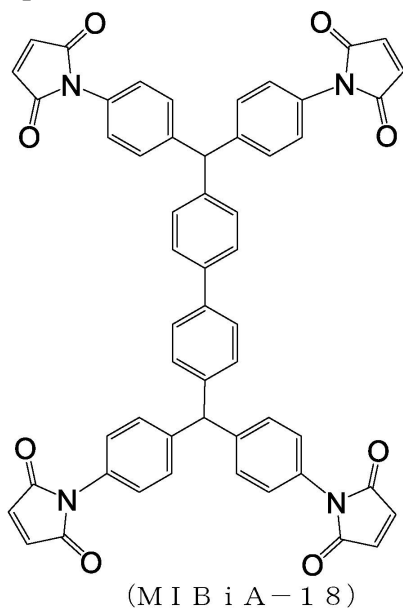
20

30

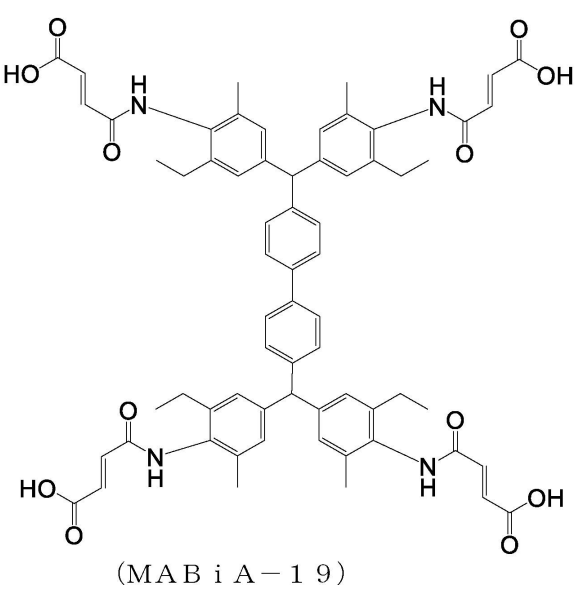
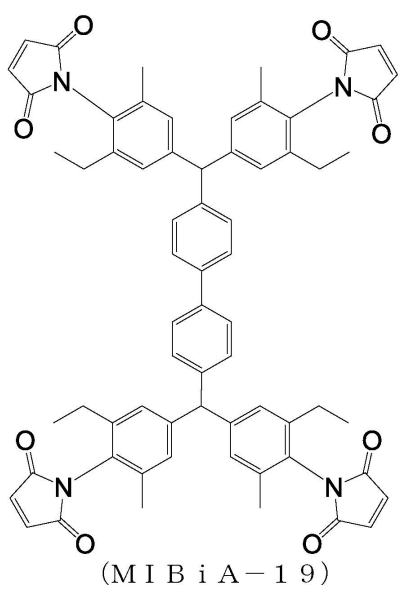
40

50

【化 1 6】



10



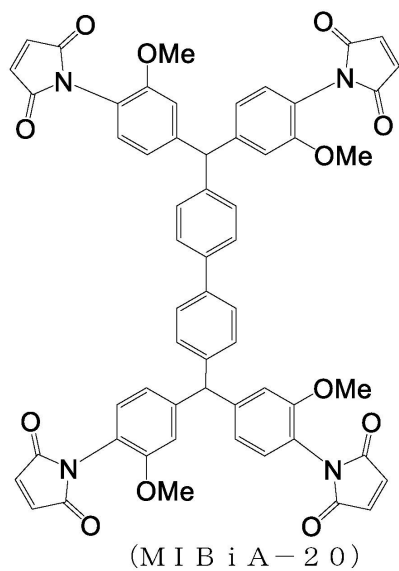
20

30

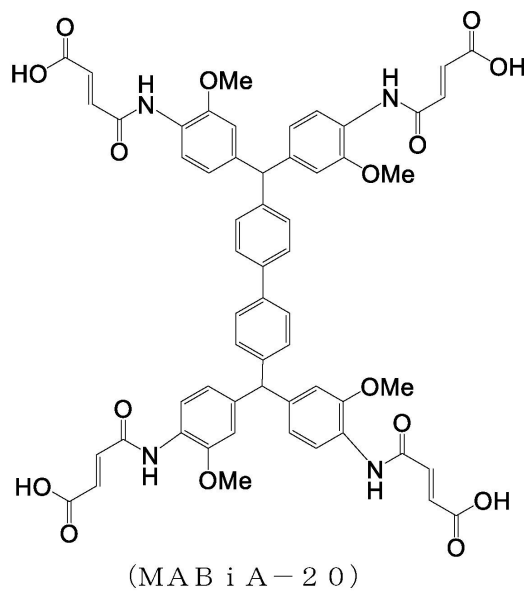
40

50

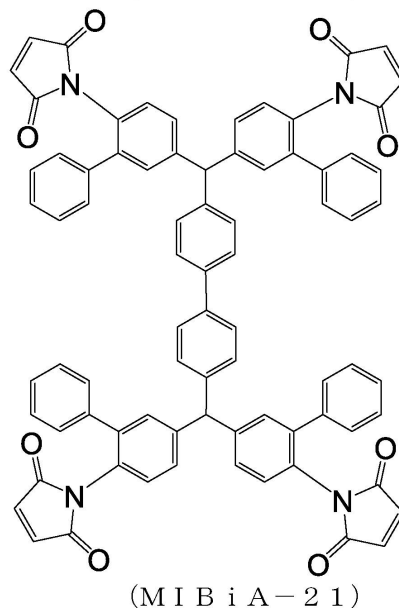
【化 17】



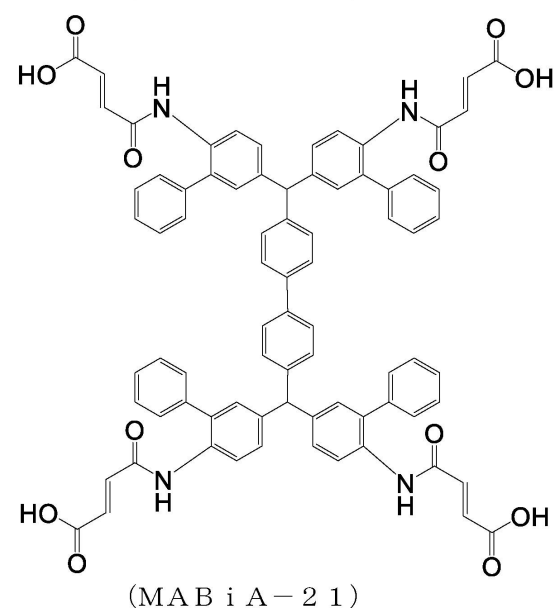
(MIB i A-20)



(MAB i A-20)



(MIB i A-21)



(MAB i A-21)

10

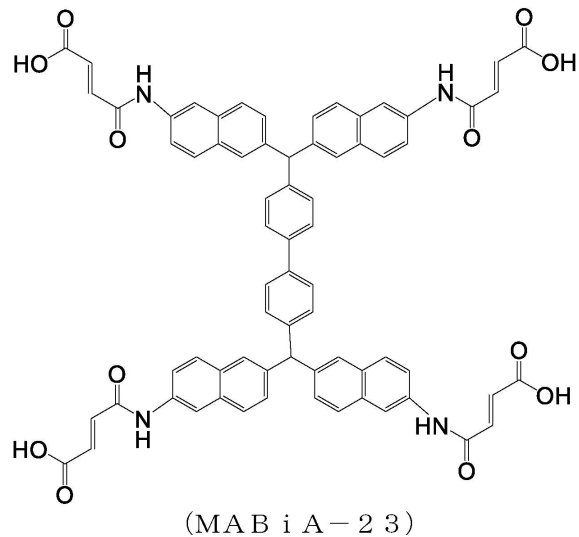
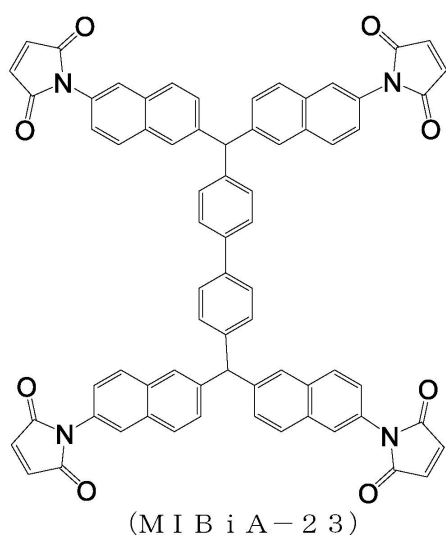
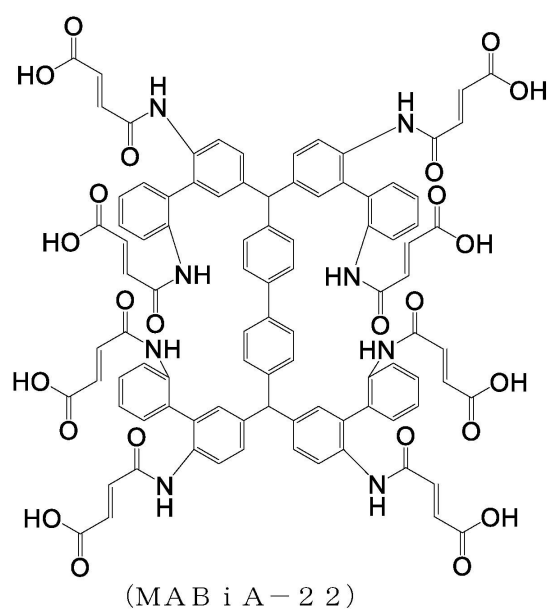
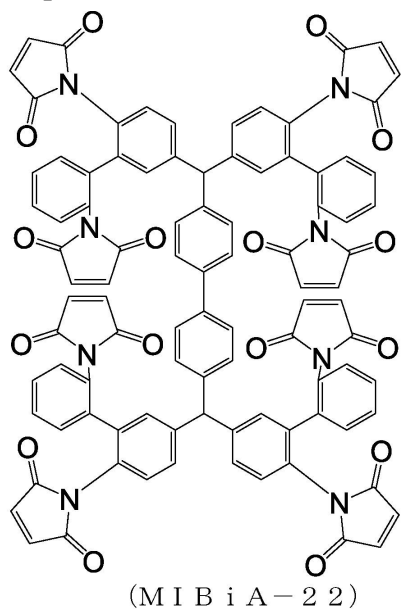
20

30

40

50

【化 1 8】



10

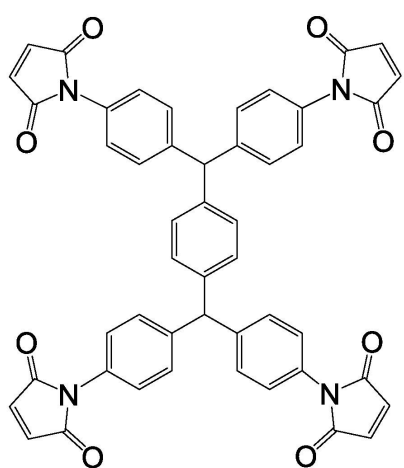
20

30

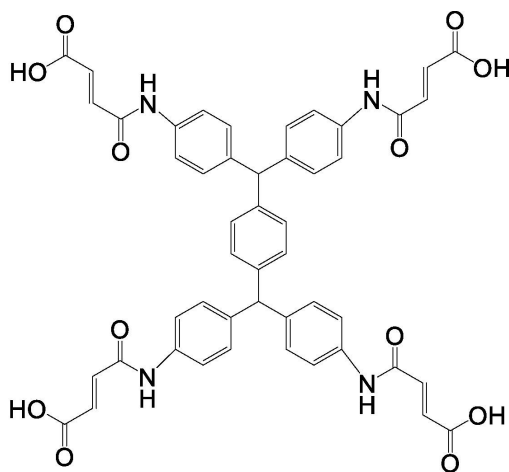
40

50

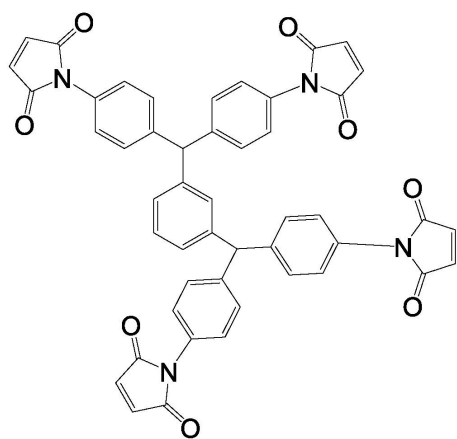
【化 19】



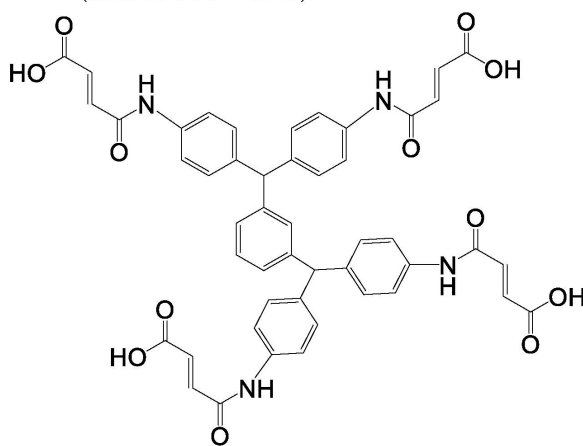
(MIB i A-24)



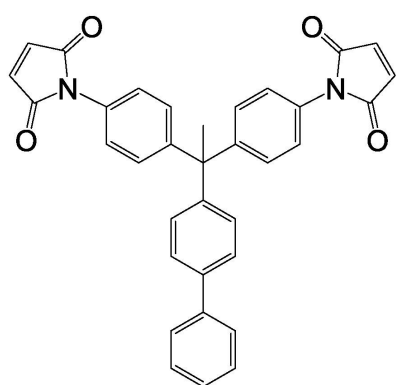
(MAB i A-24)



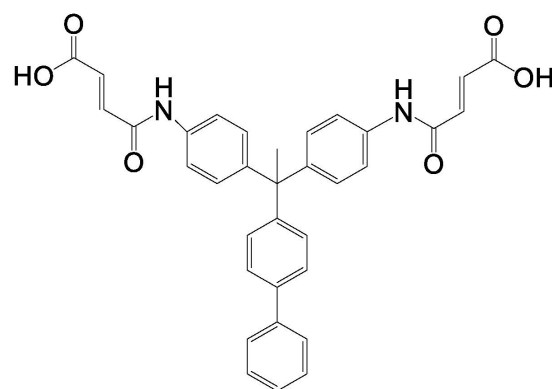
(MIB i A-25)



(MAB i A-25)



(MIB i A-26)



(MAB i A-26)

10

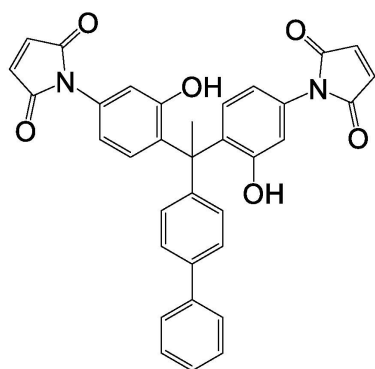
20

30

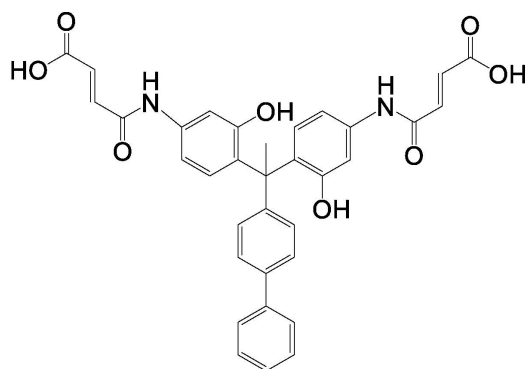
40

50

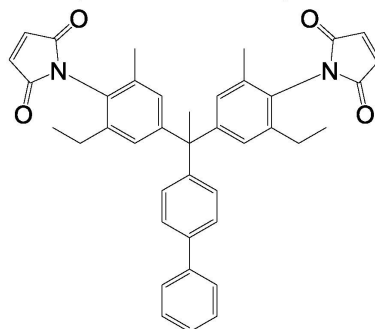
【化 20】



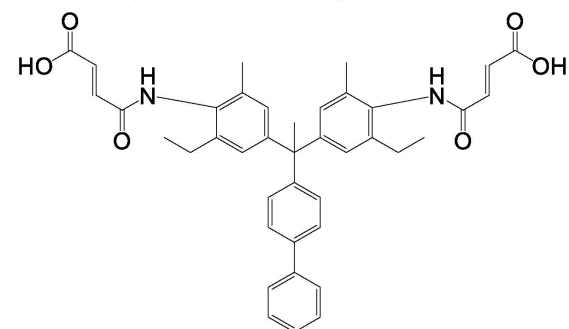
(MIB i A-27)



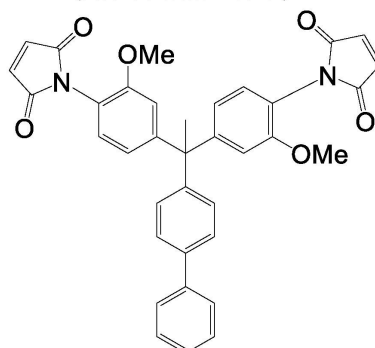
(MAB i A-27)



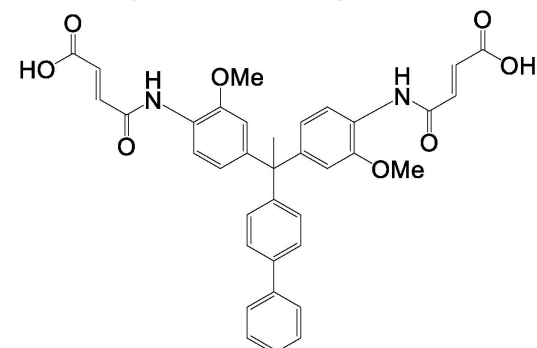
(MIB i A-28)



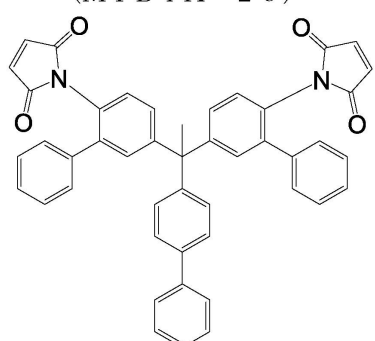
(MAB i A-28)



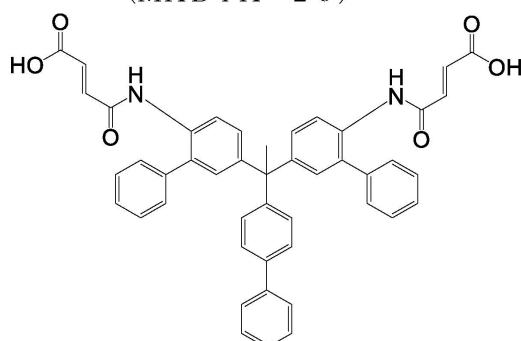
(MIB i A-29)



(MAB i A-29)



(MIB i A-30)



(MAB i A-30)

10

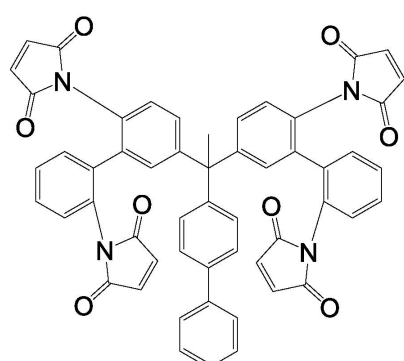
20

30

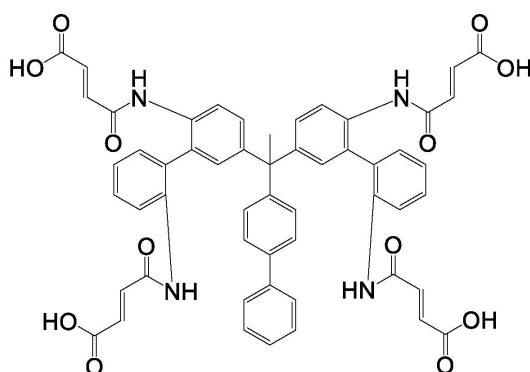
40

50

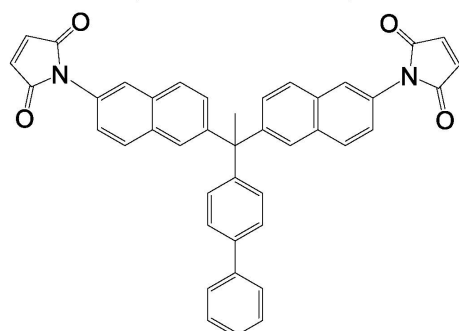
【化 2 1】



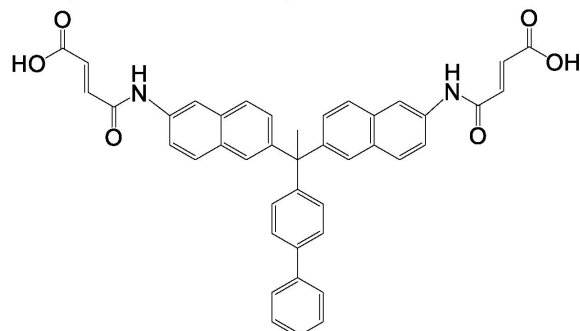
(MIB i A-31)



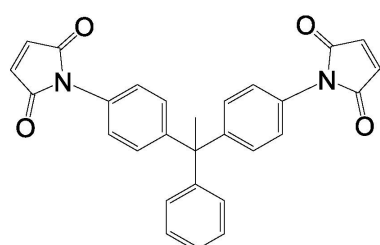
(MAB i A-31)



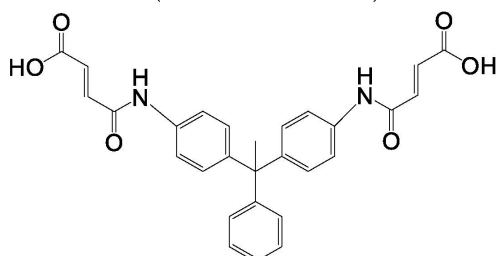
(MIB i A-32)



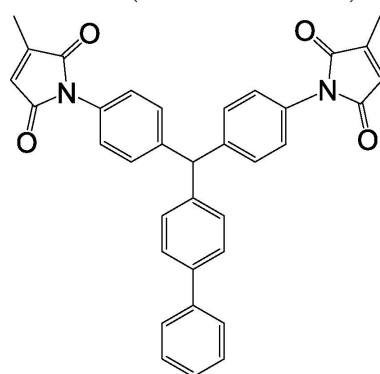
(MAB i A-32)



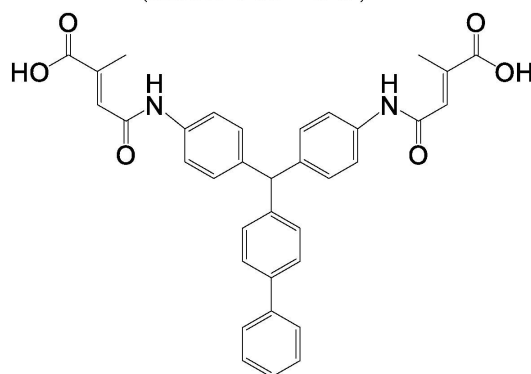
(MIB i A-33)



(MAB i A-33)



(MIB i A-34)



(MAB i A-34)

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の化合物由来のモノマー単位を含む樹脂を含むリソグラフィー用膜形成材料。

【請求項 1 3】

架橋剤をさらに含有する、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【請求項 1 4】

架橋促進剤をさらに含有する、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

【請求項 1 5】

ラジカル重合開始剤をさらに含有する、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のリソグラフィ用膜形成材料。

【請求項 1 6】

請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のリソグラフィ用膜形成材料と溶媒とを含有する、リソグラフィ用膜形成用組成物。

【請求項 1 7】

酸発生剤をさらに含有する、請求項 1 6 に記載のリソグラフィ用膜形成用組成物。

【請求項 1 8】

リソグラフィ用膜がリソグラフィ用下層膜である、請求項 1 6 又は 1 7 に記載のリソグラフィ用膜形成用組成物

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィ用下層膜。

【請求項 2 0】

基板上に、請求項 1 8 に記載のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程、及び

前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程、を含む、レジストパターン形成方法。

【請求項 2 1】

基板上に、請求項 1 8 に記載のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程、

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程、

前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングする工程、

得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングする工程、及び

得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程、

を含む、回路パターン形成方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のリソグラフィ用膜形成材料を、溶媒に溶解させて有機相を得る工程と、

前記有機相と酸性の水溶液とを接触させて、前記リソグラフィ用膜形成材料中の不純物を抽出する第一抽出工程と、

を含み、

前記有機相を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない溶媒を含む、リソグラフィ用膜形成材料の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、樹脂、組成物及びそれを用いたリソグラフィ用膜形成材料に関する。

【背景技術】

【0002】

(ポリ)マレイミド化合物又は(ポリ)マレアミック酸は、高耐熱性熱硬化性樹脂として一般に知られており、成形材料、複合材料、電気・電子部品等の分野において幅広く用

10

20

30

40

50

いられている。近年の電気・電子部品分野においては、マイクロエレクトロニクス化の発達が著しい。特に、大型コンピュータでは、多層回路基板の採用等により信号の高速伝送が不可欠となるが、基板材料の誘電率が大きいと信号の伝送に遅延が生じ高速化の障害となる。(ポリ)マレイミド化合物又は(ポリ)マレアミック酸は、多層配線構造の層間絶縁膜に用いられるが、これらの理由から十分な耐熱性を維持し、かつ低い誘電率を有する(ポリ)マレイミド化合物又は(ポリ)マレアミック酸が求められている(例えば、特許文献1～3参照)。

【0003】

また、半導体デバイスの製造において、フォトリソグラフィ材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、LSI(大規模集積回路)の高集積化と高速化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。また、レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源は、KrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)へと短波長化されており、極端紫外光(EUV、13.5nm)の導入も見込まれている。

【0004】

しかしながら、レジストパターンの微細化が進むと、解像度の問題若しくは現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれるようになる。ところが、単にレジストの薄膜化を行うと、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になっている。

【0005】

現在、このようなプロセス用のレジスト下層膜として、種々のものが知られている。例えば、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を実現するものとして、特定の繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている(特許文献4参照)。さらに、半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を実現するものとして、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている(特許文献5参照)。

【0006】

一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたChemical Vapour Deposition(CVD)によって形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。しかしながら、プロセス上の観点から、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

【0007】

また、本発明者らは、エッチング耐性に優れるとともに、耐熱性が高く、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構造の化合物及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物(特許文献6を参照。)を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開平4-261411号公報

特開平7-215933号公報

特開2010-18791号公報

特開2004-271838号公報

特開2005-250434号公報

国際公開第2013/024779号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、新規材料開発の観点からは、特許文献1～3に記載された（ポリ）マレイミド化合物又は（ポリ）マレアミック酸の構造体形成能（膜形成能）、耐熱性及び溶解性は十分ではなく、これらの物性をより一層向上させることが求められている。

【0010】

一方、リソグラフィ用膜形成材料としては、有機溶媒に対する溶解性、エッチング耐性、及びレジストパターン形成性を高い次元で同時に満たしつつ、更に高い耐熱性が求められている。

【0011】

そこで、本発明は、構造体形成能（膜形成能）、耐熱性及び溶解性に優れた、新規な（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する新規な（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

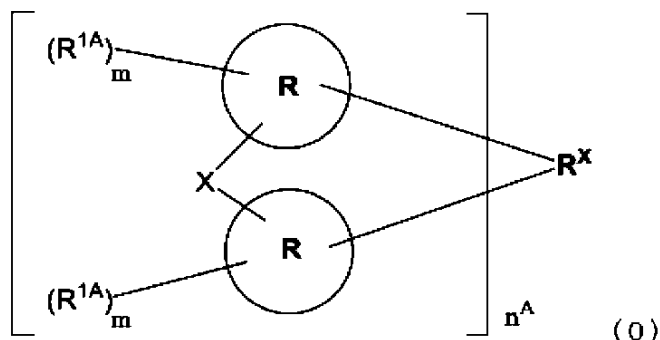
すなわち、本発明は、次のとおりである。

[1]

下記式（0）で表される化合物。

【0014】

【化1】



【0015】

（上記式（0）中、

R^X は、炭素数1～70の $2n^A$ 価の基又は単結合を示し、

R^{1A} は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミック酸基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素数0～30のアミノ基、カルボキシル基、チオール基、及び水酸基のいずれかを示し、 R^{1A} が、前記アルキル基、前記アリール基、前記架橋基、及び前記アルコキシ基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 R^{1A} の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミック酸基、及び置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基のいずれかであり、

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示すか、存在していなくてもよく、

Rは、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環のいずれかを示し、

m は、各々独立して、0～9の整数であり、ここで、 m の少なくとも1つは1～9の整数であり、

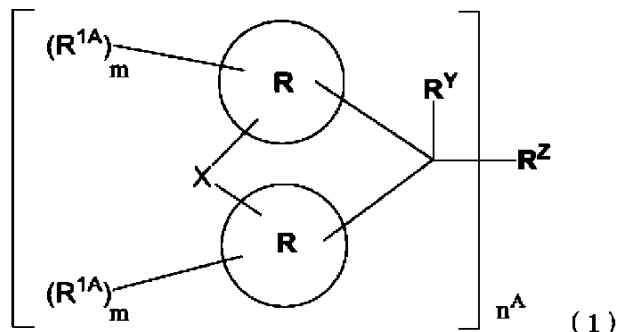
n^A は、1～4の整数である。）

[2]

前記式(0)で表される化合物が下記式(1)で表される化合物である、上記[1]記載の化合物。

【0016】

【化2】



10

【0017】

(上記式(1)中、

R^Y は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基のいずれかを示し、

R^Z は、炭素数1～60の n^A 個の基又は単結合を示し、 R^Y と R^Z の炭素数の合計は、69以下であり、

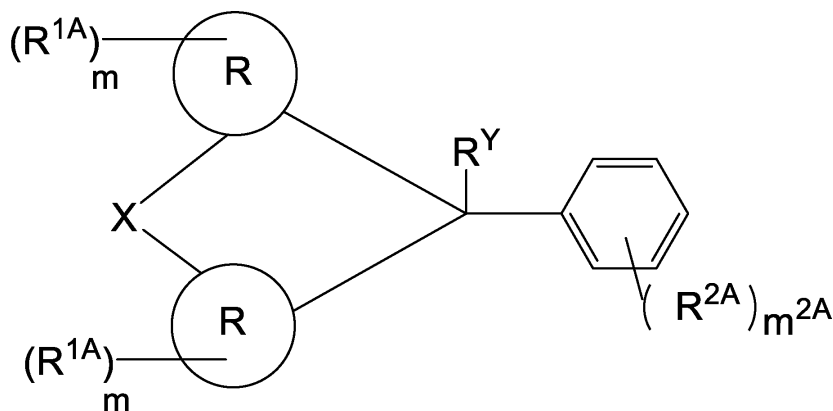
X 、 R 、 n^A 、 R^{1A} 及び m は、前記と同義である。）

[3]

前記式(1)で表される化合物が下記式(1a-1)で表される化合物である、上記[2]に記載の化合物。

【0018】

【化3】



(1a-1)

40

【0019】

(上記式(1a-1)中、 X 、 R 、 R^{1A} 、 m 、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。)

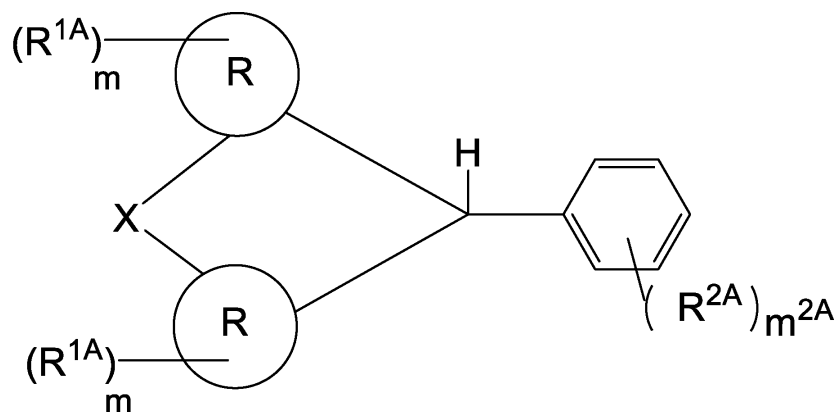
[4]

50

前記式(1)で表される化合物が下記式(1b-1)で表される化合物である、上記[2]に記載の化合物。

【0020】

【化4】



(1b-1)

【0021】

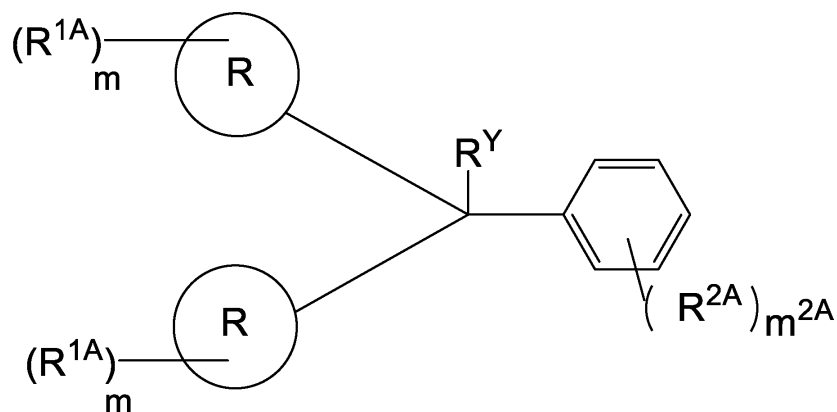
(上記式(1b-1)中、X、R、 R^{1A} 、及びmは、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~30の架橋基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1~5の整数を示す。)

【5】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1a-2)で表される化合物である、上記[2]に記載の化合物。

【0022】

【化5】



(1a-2)

【0023】

(上記式(1a-2)中、R、 R^{1A} 、m、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~30の架橋基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1~5の整数を示す。)

【6】

前記式(1)で表される化合物が下記式(1b-2)で表される化合物である、上記[2]に記載の化合物。

【0024】

10

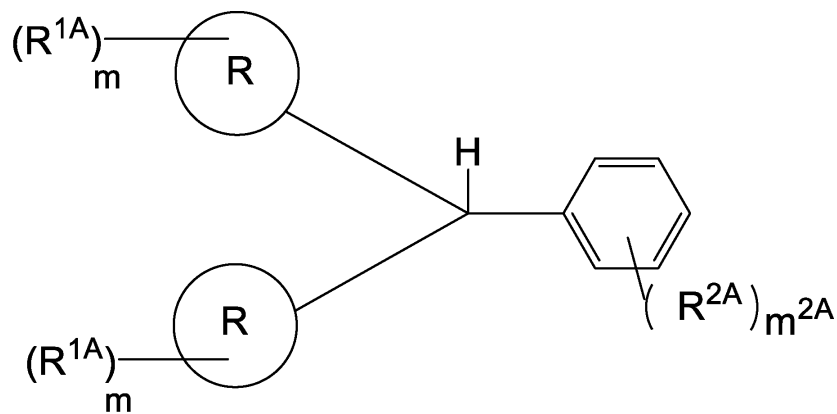
20

30

40

50

【化 6】



10

(1b-2)

【0025】

(上記式(1b-2)中、R、 R^{1A} 、及びmは、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基、及びハロゲン原子のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。)

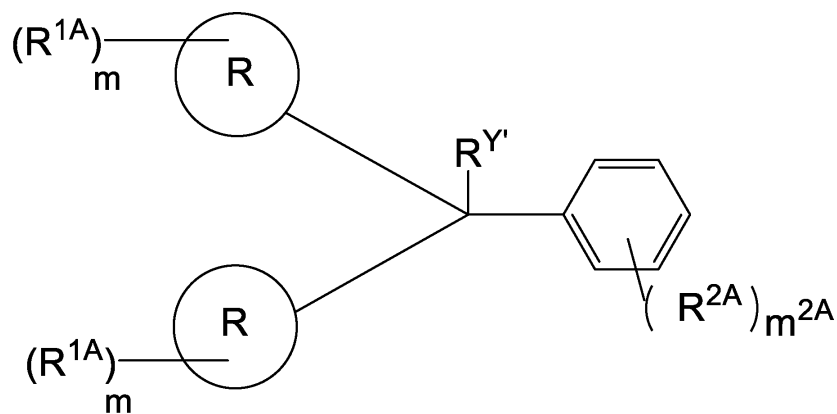
【7】

20

前記式(1a-2)で表される化合物が下記式(1a-3)で表される化合物である、上記【5】に記載の化合物。

【0026】

【化 7】



30

(1a-3)

【0027】

(上記式(1a-3)中、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{Y'}$ は、 R^Y から水素原子を除いたもの示す。)

【8】

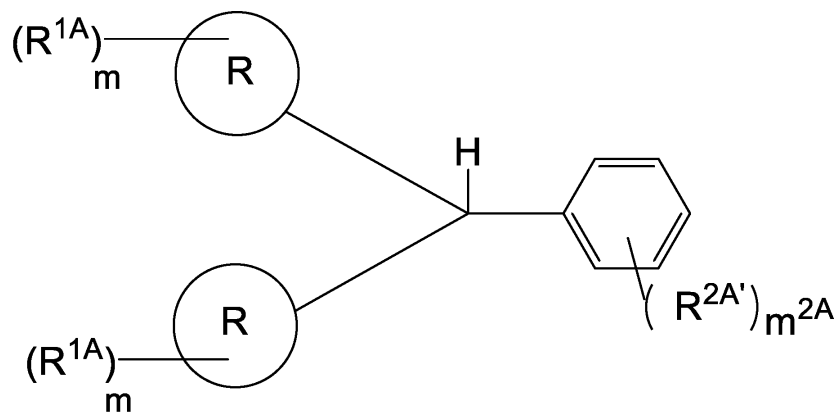
40

前記式(1b-2)で表される化合物が下記式(1b-3)で表される化合物である、上記【6】に記載の化合物。

【0028】

50

【化 8】



10

【0029】

(上記式(1b-3)中、R、 R^{1A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{2A'}$ は、置換基を有していてもよい炭素数5以上の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

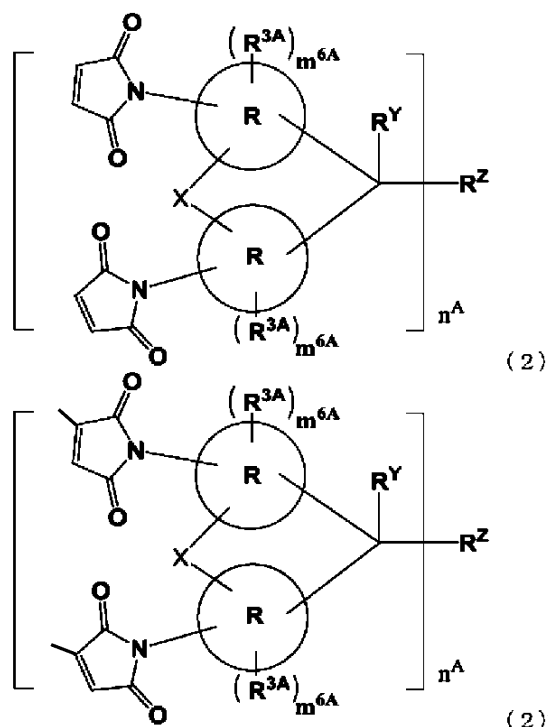
【9】

前記式(1)で表される化合物が下記式(2)または式(2')で表される化合物である、上記【2】に記載の化合物。

20

【0030】

【化 9】



30

40

【0031】

(上記式(2)及び(2')中、

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~30の架橋基、置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルコキシ基、及びハロゲン原子のいずれかを示し、

m^{6A} は、各々独立して、0~5の整数であり、

R^Y 、 R^Z 、X、R、及び n^A は、前記と同義である。)

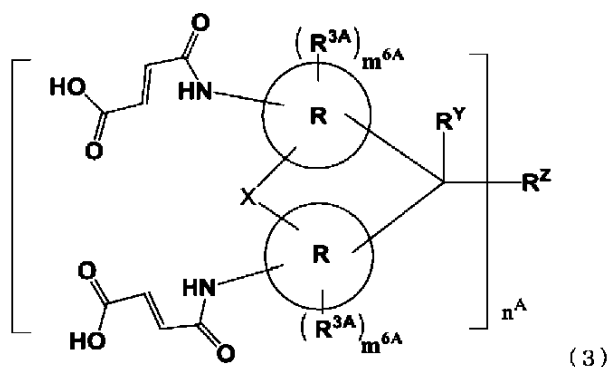
50

[1 0]

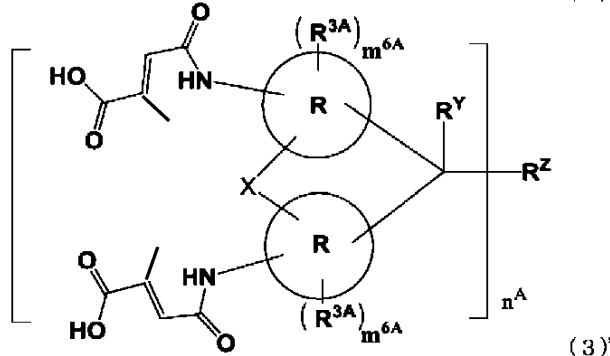
前記式 (1) で表される化合物が下記式 (3) または式 (3 ') で表される化合物である、上記 [2] に記載の化合物。

[0 0 3 2]

[化 1 0]



10



20

[0 0 3 3]

(上記式 (3) 及び (3) ' 中、

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 3 0 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 0 の架橋基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 3 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子のいずれかであり、

30

m^{6A} は、各々独立して、0 ~ 5 の整数であり、

R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 、及び n^A は、前記と同義である。)

[1 1]

前記式 (0)、(1)、(2)、(2) '、(3) 又は (3) ' 中、 X が酸素原子である、上記 [1] ~ [1 0] のいずれか記載の化合物。

[1 2]

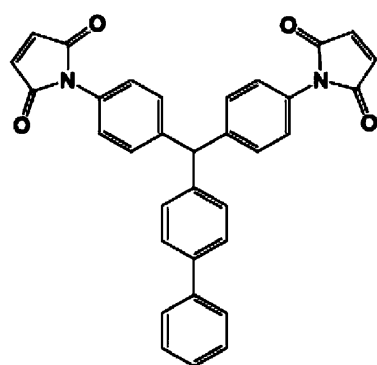
前記式 (1) で表される化合物が、下記式 (M I B i A - 1) ~ (M I B i A - 3 4) 及び (M A B i A - 1) ~ (M A B i A - 3 4) で表される化合物のいずれかである、上記 [2] に記載の化合物。

[0 0 3 4]

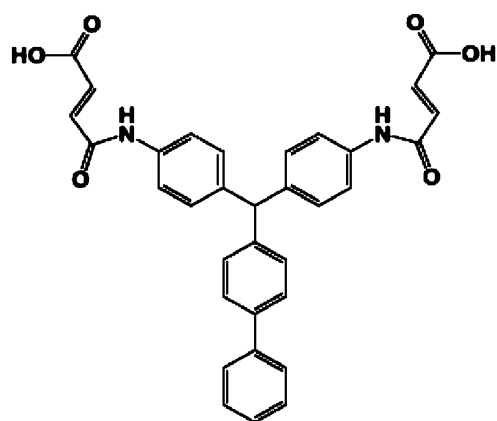
40

50

【化 1 1】



(M I B i A-1)



(M A B i A-1)

【 0 0 3 5】

10

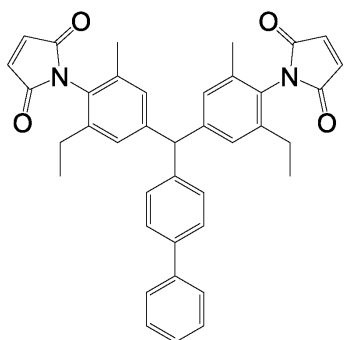
20

30

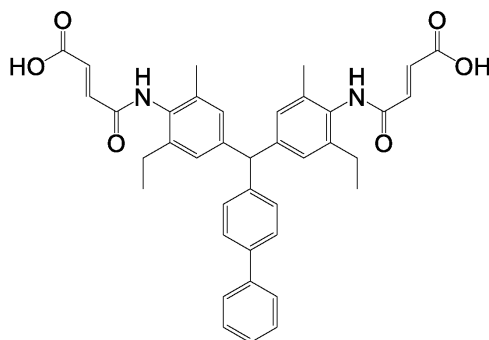
40

50

【化 1 2】

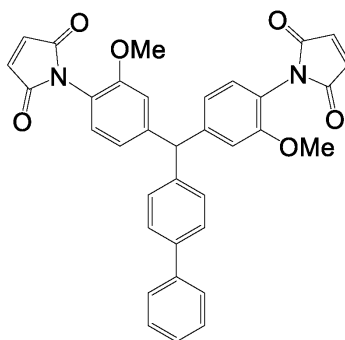


(MIB i A-2)

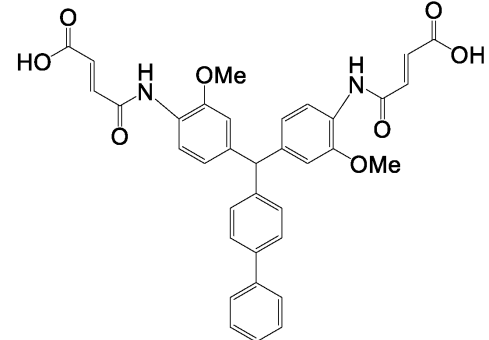


(MAB i A-2)

10

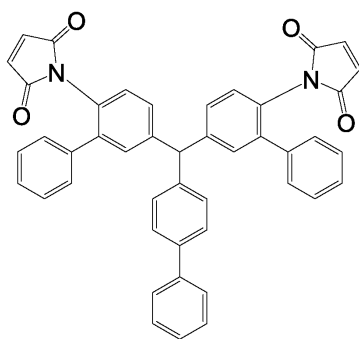


(MIB i A-3)

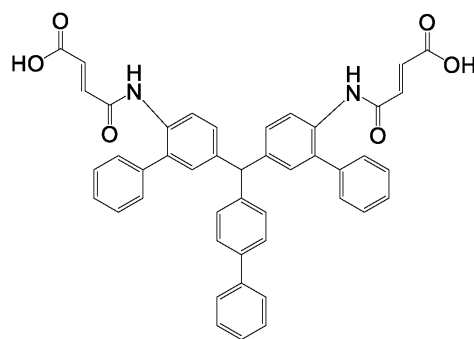


(MAB i A-3)

20

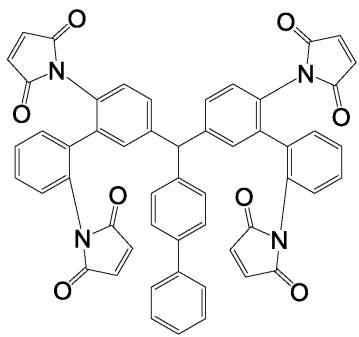


(MIB i A-4)

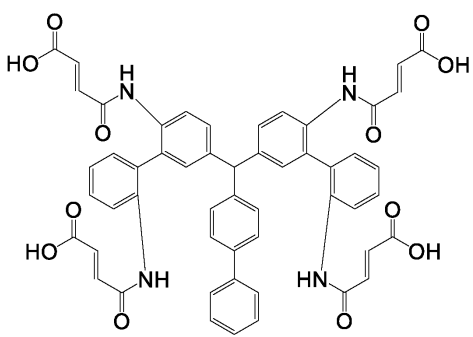


(MAB i A-4)

30



(MIB i A-5)



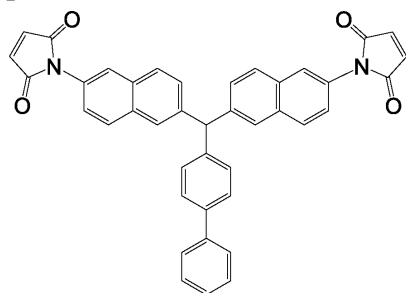
(MAB i A-5)

40

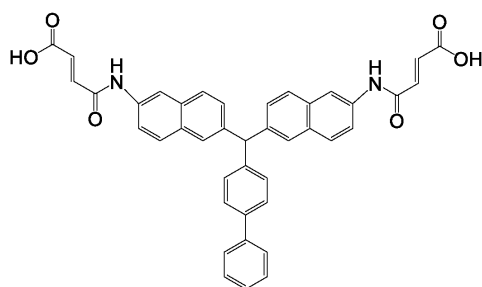
【0 0 3 6】

50

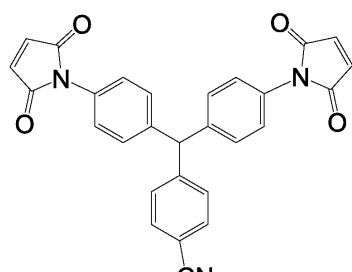
【化 1 3】



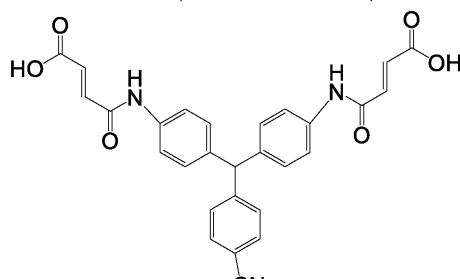
(MIB i A-6)



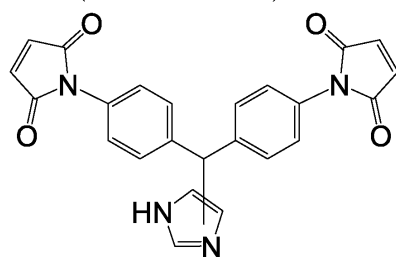
(MAB i A-6)



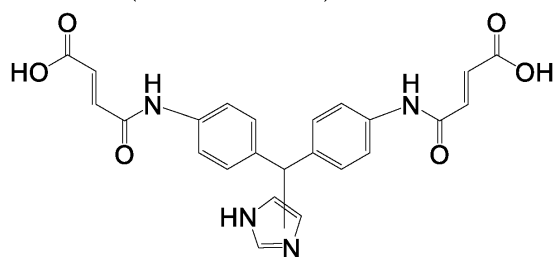
(MIB i A-7)



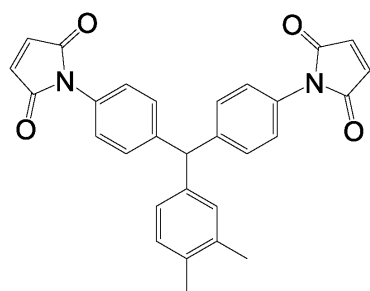
(MAB i A-7)



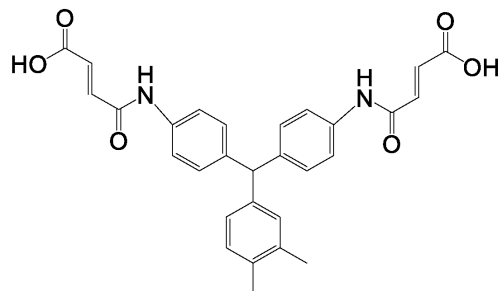
(MIB i A-8)



(MAB i A-8)



(MIB i A-9)



(MAB i A-9)

【0 0 3 7】

10

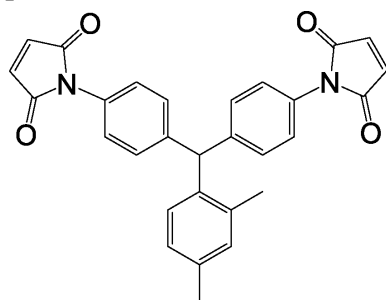
20

30

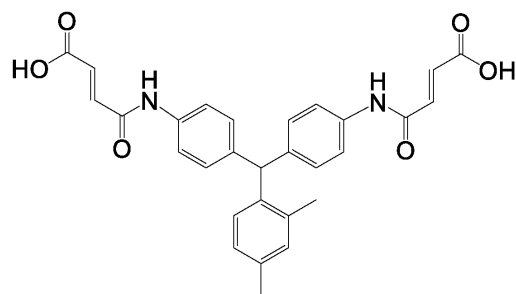
40

50

【化 1 4】

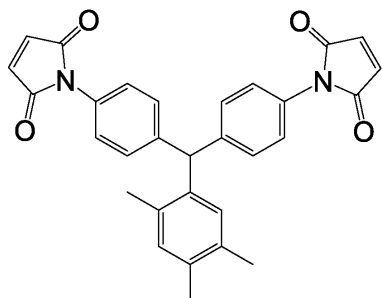


(MIB i A-10)

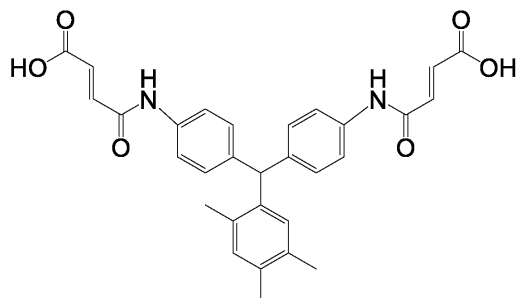


(MAB i A-10)

10

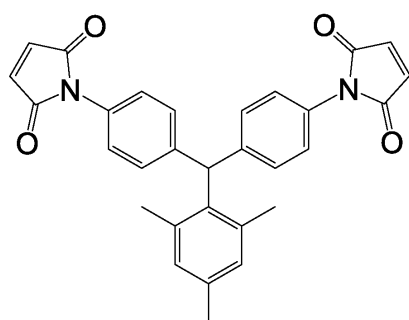


(MIB i A-11)

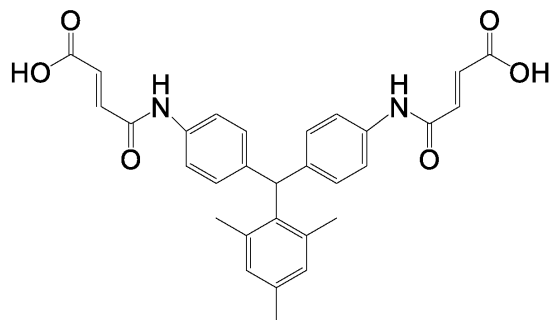


(MAB i A-11)

20

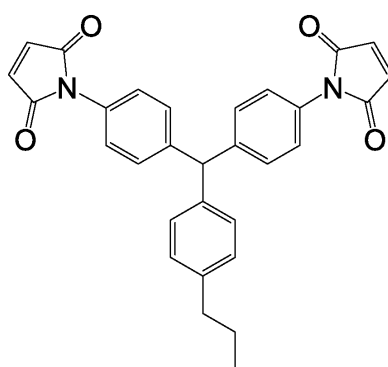


(MIB i A-12)

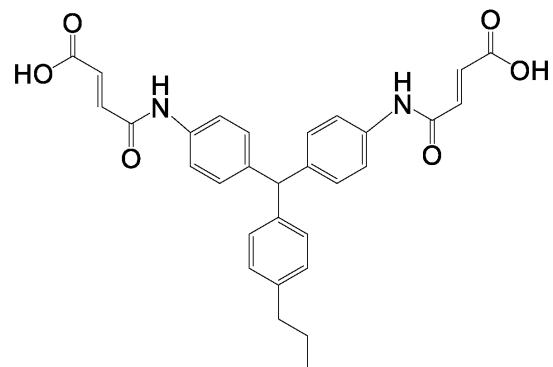


(MAB i A-12)

30



(MIB i A-13)



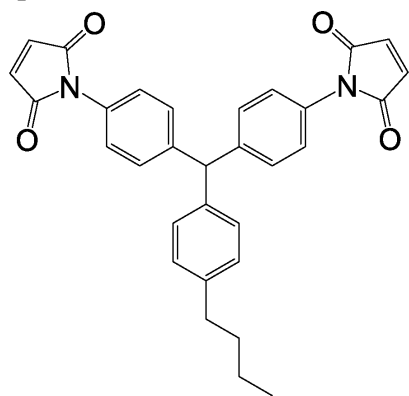
(MAB i A-13)

40

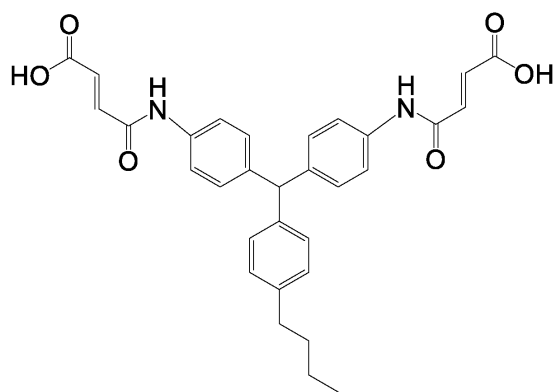
【0038】

50

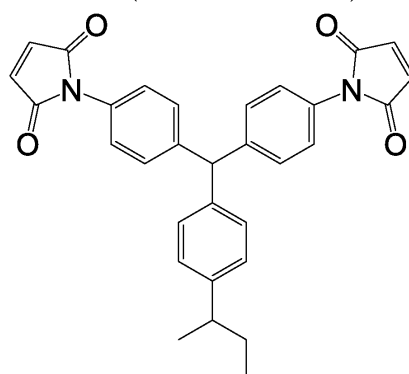
【化 1 5】



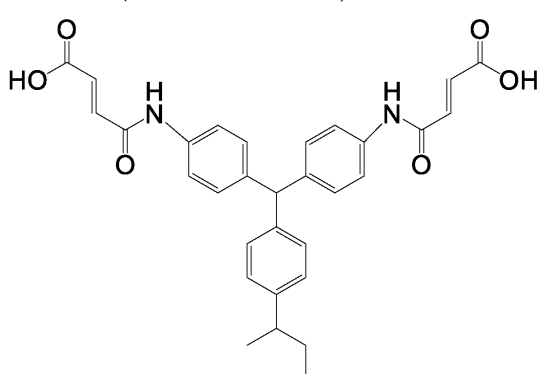
(MIB i A-14)



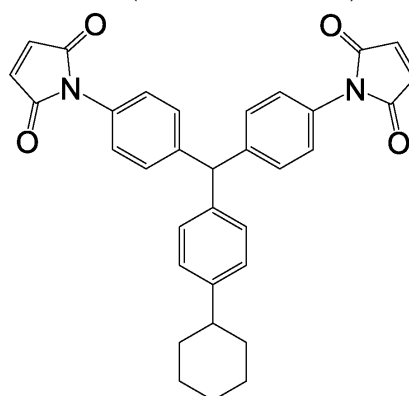
(MAB i A-14)



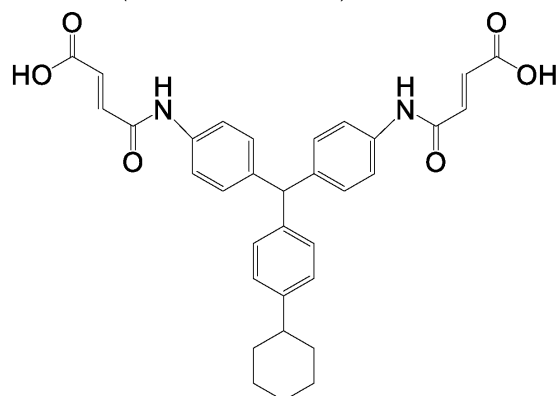
(MIB i A-15)



(MAB i A-15)



(MIB i A-16)



(MAB i A-16)

【0039】

10

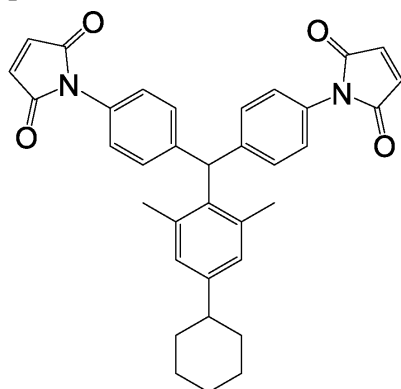
20

30

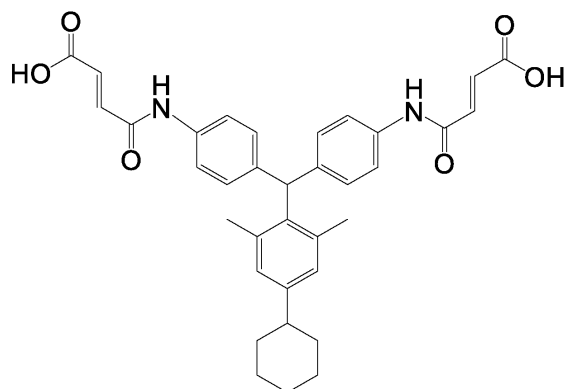
40

50

【化 1 6】

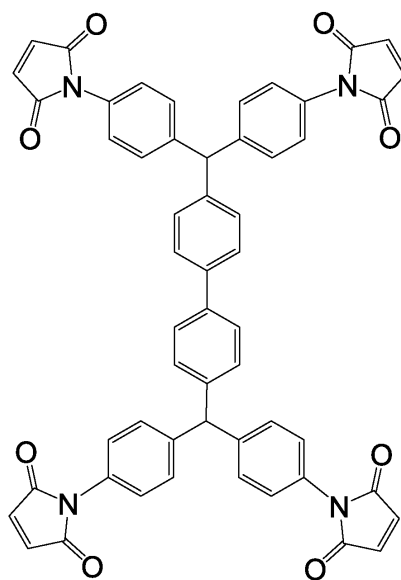


(MIB i A-17)

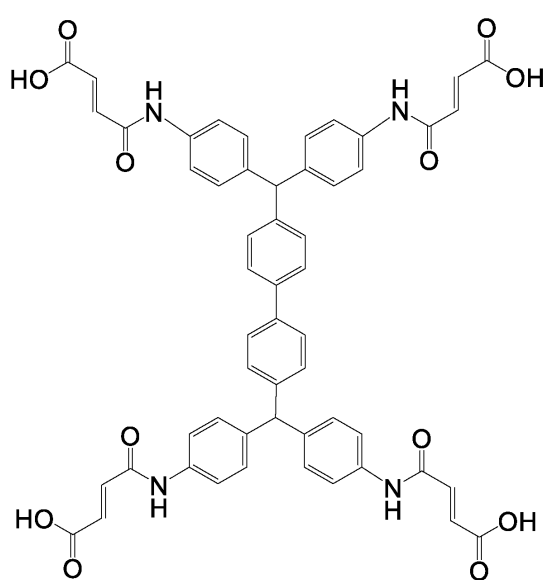


(MAB i A-17)

10



(MIB i A-18)



(MAB i A-18)

20

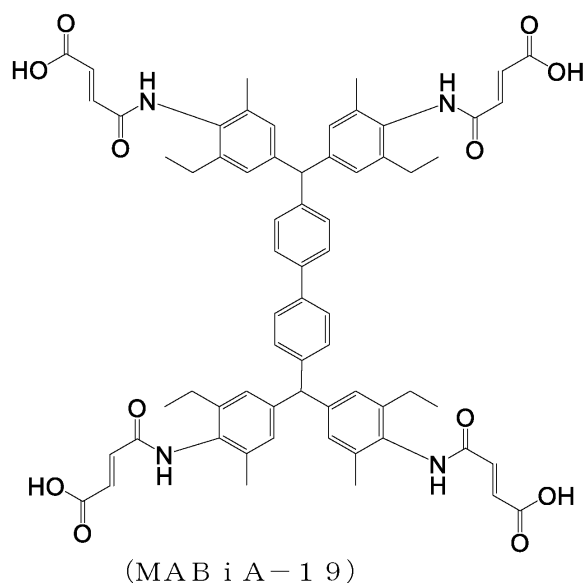
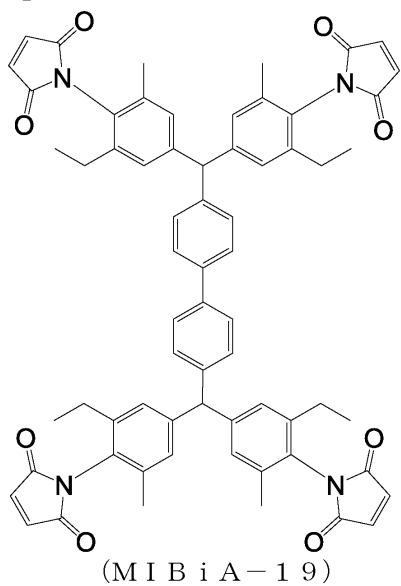
【 0 0 4 0】

30

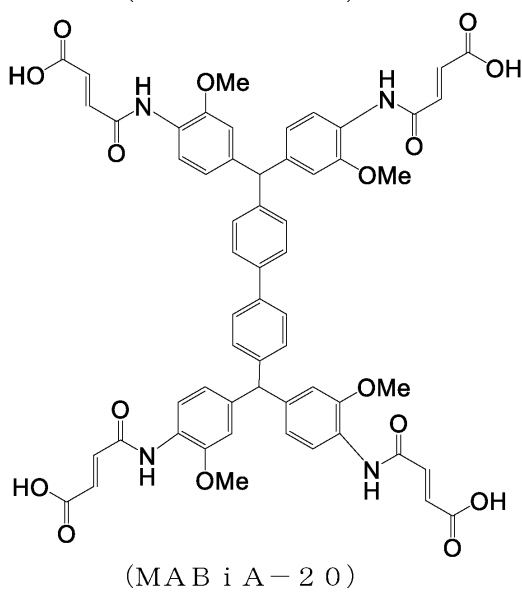
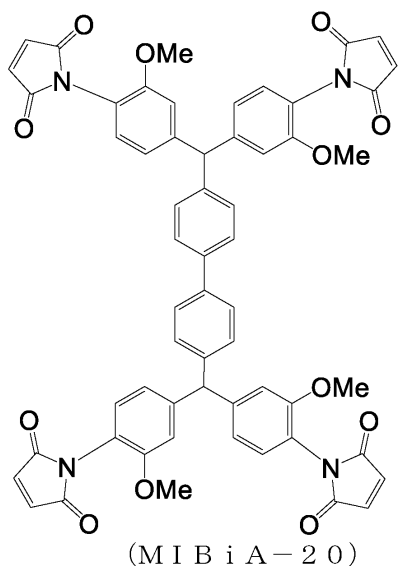
40

50

【化 17】



10



20

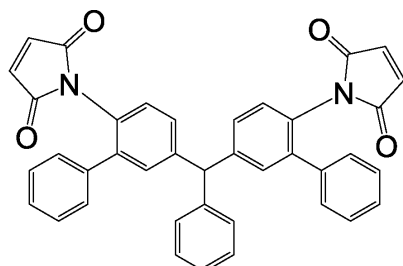
30

【0041】

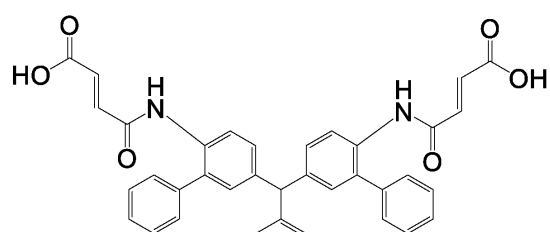
40

50

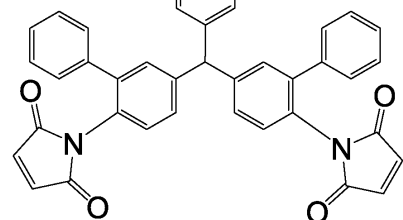
【化 1 8】



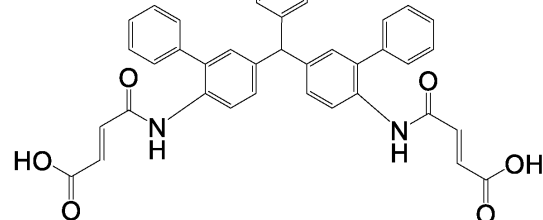
(MIB i A - 2 1)



(MAB i A - 2 1)



(MIB i A - 2 2)



(MAB i A - 2 2)

【 0 0 4 2 】

10

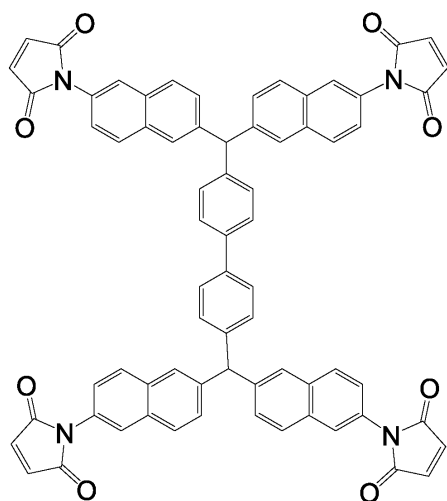
20

30

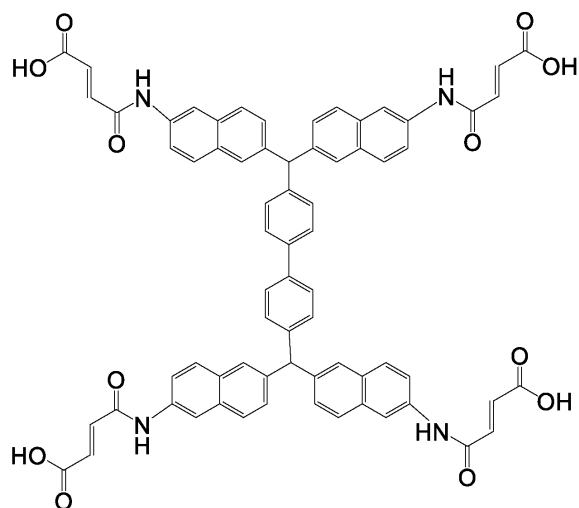
40

50

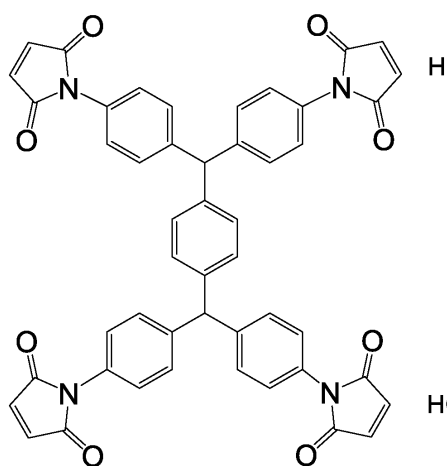
【化 19】



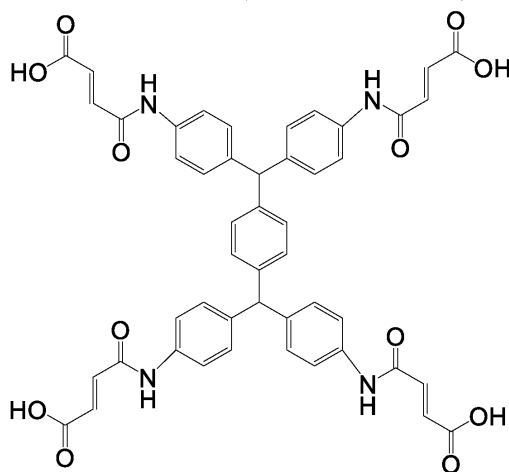
(MIB i A-23)



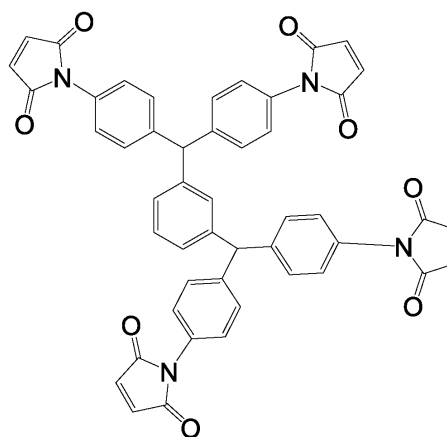
(MAB i A-23)



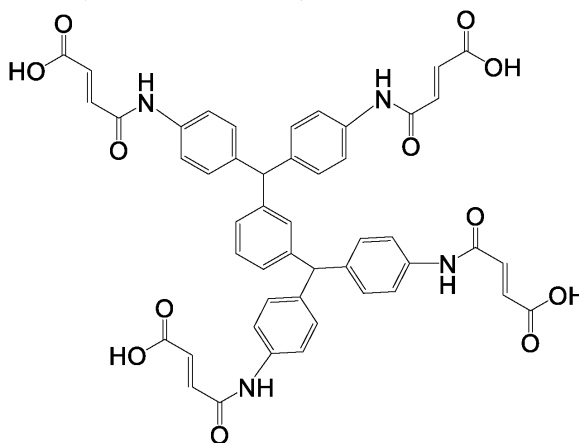
(MIB i A-24)



(MAB i A-24)



(MIB i A-25)



(MAB i A-25)

【0043】

10

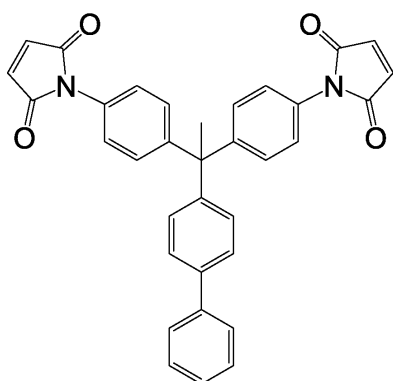
20

30

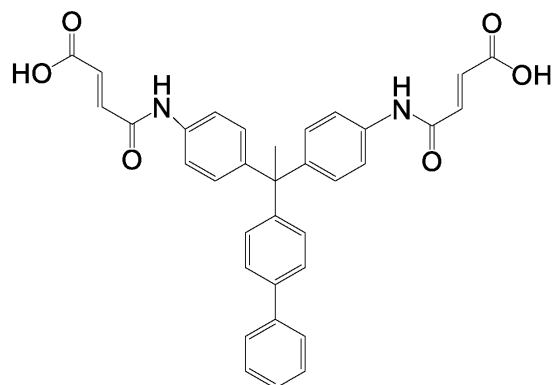
40

50

【化 2 0】

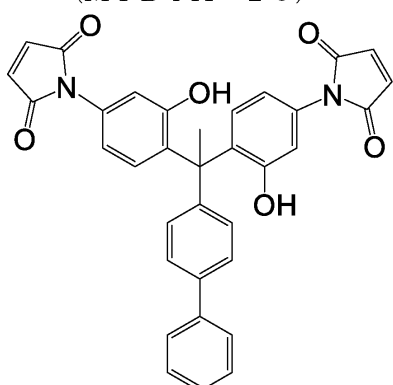


(MIB i A-26)

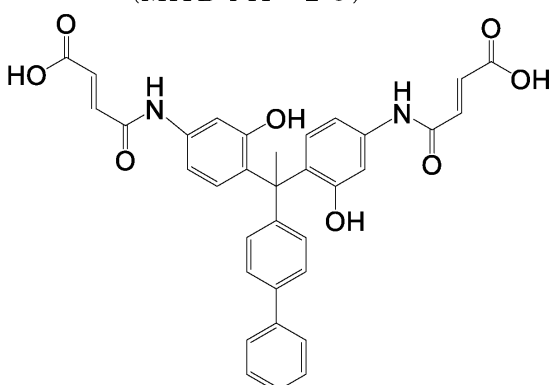


(MAB i A-26)

10

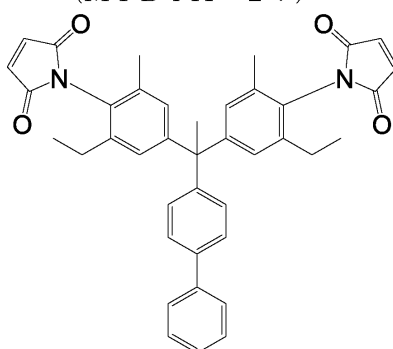


(MIB i A-27)

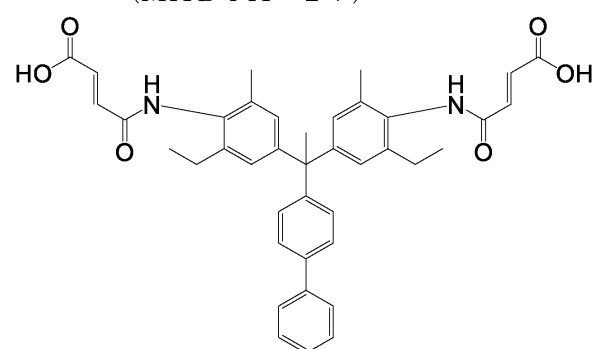


(MAB i A-27)

20



(MIB i A-28)



(MAB i A-28)

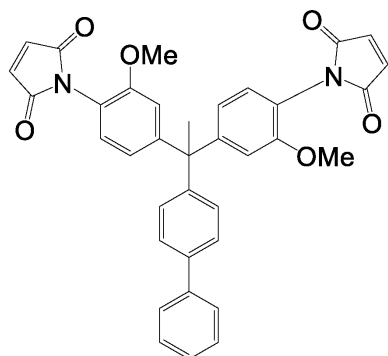
30

【 0 0 4 4】

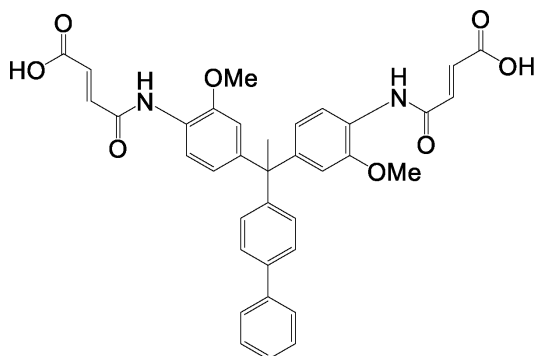
40

50

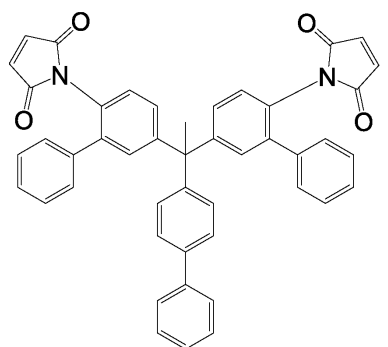
【化 2 1】



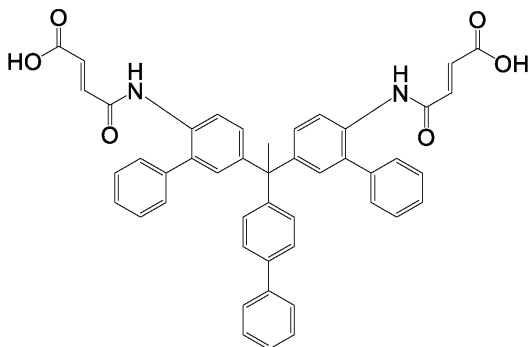
(MIB i A-29)



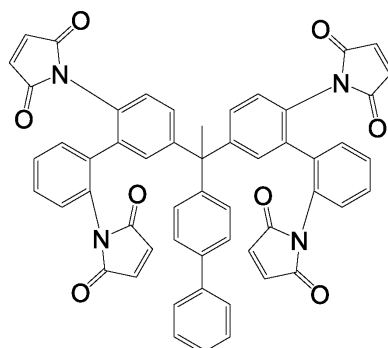
(MAB i A-29)



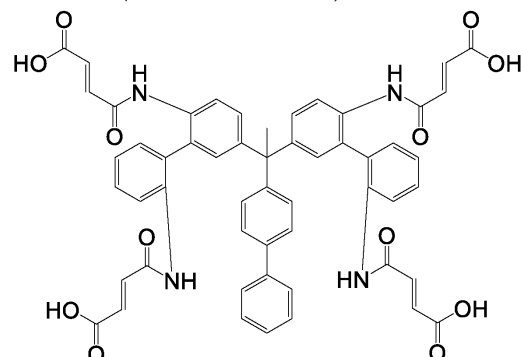
(MIB i A-30)



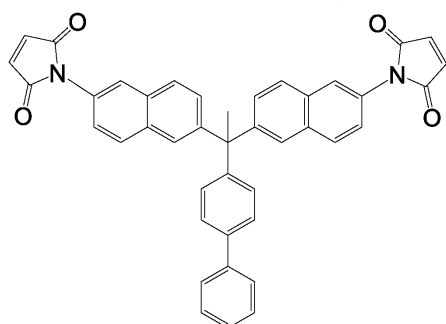
(MAB i A-30)



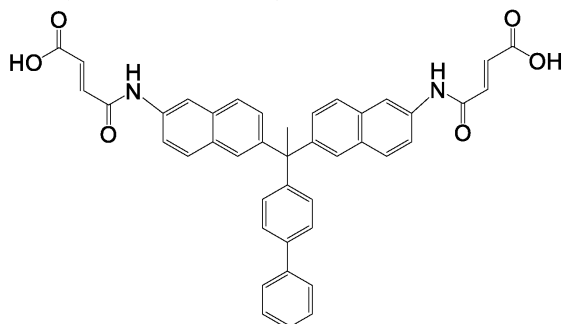
(MIB i A-31)



(MAB i A-31)



(MIB i A-32)



(MAB i A-32)

【 0 0 4 5】

10

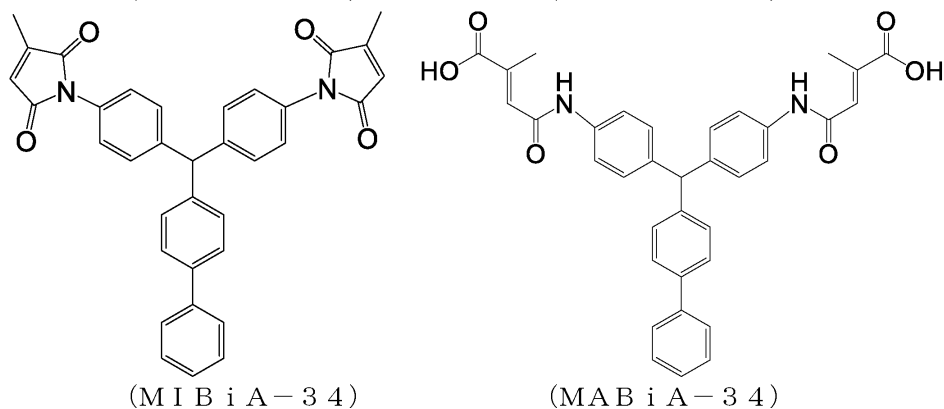
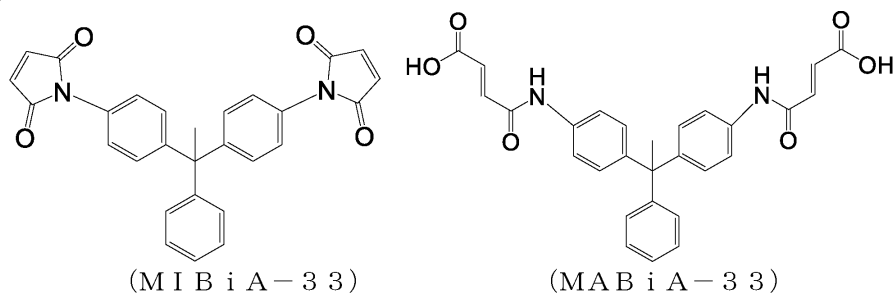
20

30

40

50

【化 2 2】



【0046】

【13】

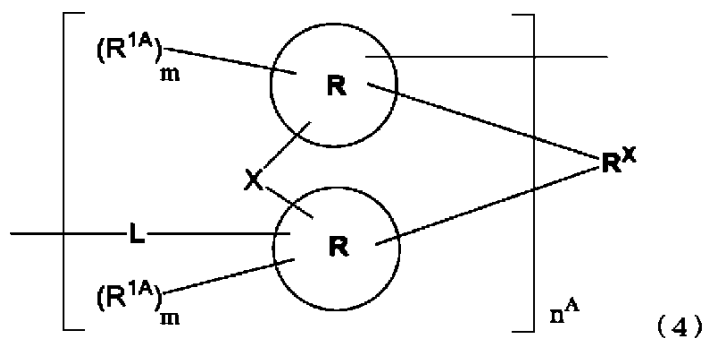
上記【1】～【12】のいずれかに記載の化合物由来のモノマー単位を含む樹脂。

【14】

前記モノマー単位が下記式（4）で表される単位である、上記【13】に記載の樹脂。

【0047】

【化 2 3】



【0048】

（上記式（4）中、

Lは、炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状の連結基又は単結合を示し、
 R^X 、 R^{1A} 、X、R、m、及び n^A は前記と同義である。）

【15】

上記【1】～【14】のいずれかに記載の化合物又は樹脂を含む組成物。

【16】

上記【15】に記載の組成物が硬化した硬化物。

【17】

上記【1】～【14】のいずれかに記載の化合物又は樹脂を含むリソグラフィー用膜形成材料。

【18】

架橋剤をさらに含有する、上記【17】に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

[1 9]

架橋促進剤をさらに含有する、上記 [1 7] 又は [1 8] に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

[2 0]

ラジカル重合開始剤をさらに含有する、上記 [1 7] ～ [1 9] のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成材料。

[2 1]

上記 [1 7] ～ [2 1] のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成材料と溶媒とを含有する、リソグラフィー用膜形成用組成物。

[2 2]

酸発生剤をさらに含有する、上記 [2 1] に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物。

[2 3]

リソグラフィー用膜がリソグラフィー用下層膜である、上記 [2 1] 又は [2 2] に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物

[2 4]

上記 [2 3] に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィー用下層膜。

[2 5]

基板上に、上記 [2 3] に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリジスト層を形成する工程、及び

前記フォトリジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程、を含む、レジストパターン形成方法。

[2 6]

基板上に、上記 [2 3] に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程、

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリジスト層を形成する工程、

前記フォトリジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングする工程、

得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングする工程、及び

得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程、

を含む、回路パターン形成方法。

[2 7]

上記 [1 7] ～ [2 0] のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成材料を、溶媒に溶解させて有機相を得る工程と、

前記有機相と酸性の水溶液とを接触させて、前記リソグラフィー用膜形成材料中の不純物を抽出する第一抽出工程と、

を含み、

前記有機相を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない溶媒を含む、リソグラフィー用膜形成材料の精製方法。

【発明の効果】

【 0 0 4 9 】

本発明によれば、構造体形成能（膜形成能）、耐熱性及び溶解性に優れた、新規な（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類を提供可能である。さらに、有用なリソグラフィー用膜形成組成物、及び膜形成材料を提供可能である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0050】

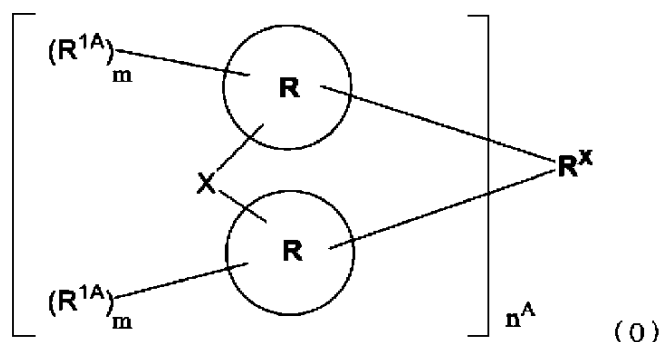
以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本実施形態において、「（ポリ）イミド化合物類」には「（ポリ）マレイミド化合物」および「（ポリ）シトラコンイミド化合物」が含まれ、「（ポリ）アミミック酸類」には「（ポリ）マレアミミック酸」および「（ポリ）シトラコンアミミック酸」が含まれる。また、「（ポリ）マレイミド化合物」とは、モノマレイミド化合物又はポリマレイミド化合物をいう。他の化合物についても同様である。

【式（0）で表される化合物】

本実施形態の（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミミック酸類（以下、単に「本実施形態の化合物」ともいう。）は、下記式（0）で表される。本実施形態の化合物は、例えば、構造体形成能（膜形成能）、耐熱性及び溶解性に優れ、高耐熱性熱硬化性樹脂及びその硬化物として有用に用いることができる。特に、本実施形態の化合物は、高い芳香族密度及び低い結晶性に起因して、優れた構造体形成能（例えば、膜形成能など）、耐熱性及び溶解性を有する。

【0051】

【化24】



【0052】

上記式（0）中、 R^X は、炭素数1～70の $2n^A$ 価の基又は単結合を示し、

R^{1A} は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミミック酸基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素数0～30のアミノ基、カルボキシル基、チオール基、及び水酸基のいずれかを示し、 R^{1A} が、前記アルキル基、前記アリール基、前記架橋基、前記アルコキシ基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 R^{1A} の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミミック酸基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基であり、

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示すか、存在していなくてもよく、

Rは、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環のいずれかを示し、

mは、各々独立して、0～9の整数であり、ここで、mの少なくとも1つは1～9の整数であり、

n^A は、1～4の整数である。

【0053】

本明細書において、「アルキル基」は、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であってもよく、環状のアルキル基であってもよい。また、「アルコキシ基」についても、直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基であってもよく、環状のアルコキシ基であってもよい。

(1. R^X)

上記式(0)中、 R^X は、 $2n^A$ 価の基又は単結合であり、 $2n^A$ 価の基であることが好ましい。 $2n^A$ 価の基の炭素数は、1～70であり、好ましくは3～50、より好ましくは6～30である。

(1-1. $2n^A$ 価の基)

$2n^A$ 価の基としては、特に限定されないが、例えば、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、直鎖状又は分岐状炭化水素基脂環式炭化水素基、並びに直鎖状又は分岐状炭化水素基及び脂環式炭化水素基の組み合わせが挙げられる。ここでいう「脂環式炭化水素基」は、脂肪族環内に橋かけ構造を有する、いわゆる多環の有橋脂環式炭化水素基であってもよい。また、前記炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子、及び炭素数6～60の芳香族基のいずれかを含んでもよい。

(1-1-1. 式(0a)で表される基)

$2n^A$ 価の基としては、例えば、下記式(0a)で表される基が挙げられる。

【0054】

【化25】



【0055】

上記式(0a)中、 R^{X1} は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基（炭化水素基）のいずれかであり、 R^{X1} が、前記アルキル基又は前記アリール基である場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 R^{X2} は、水素原子、及び炭素数1～60の n^A 価の基のいずれかであり、 R^{X1} と R^{X2} の炭素数の合計は、69以下であり、 n^A は1～4の整数を示す。

(1-1-1a. R^{X1})

R^{X1} が直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、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、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -ヘンエイコシル基、 n -トリコシル基、 n -ペンタコシル基、 n -ヘプタコシル基、 n -ノナコシル基などの炭素数が1～30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基が例示でき、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、炭素数が1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であることがより好ましい。環状のアルキル基としては、例えば、単環式基（単環式シクロアルキル基）及び多環式基（多環式シクロアルキル基）が挙げられる。単環式基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロイコシル基などの炭素数3～30の単環式基が挙げられる。多環式基としては、例えば、ジシクロペンチル基、ジシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基などの炭素数7～30の複環式基が挙げられる。

【0056】

前記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子）、ニトロ基、置換基を有してもよいアミノ基、カルボキシル基、チオール基、及び水酸基が挙げられる。置換基の数は、特に

限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。

【0057】

前記アリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基（例えば、1-ナフチル基及び2-ナフチル基）、アントリル基（例えば、1-アントリル基）、フェナントリル基（例えば、1-フェナントリル基）などの炭素数6～30のアリール基が挙げられ、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6～10のアリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

【0058】

前記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。

$(1-1-1b, R^{X2})$

炭素数1～60の n^A 価の基としては、例えば、炭素数1～60の直鎖状又は分岐状の置換基を有してもよいアルキル基（ $n^A=1$ ）、炭素数1～60の直鎖状又は分岐状の置換基を有してもよいアルキレン基（ $n^A=2$ ）、炭素数1～60の直鎖状又は分岐状の置換基を有してもよいアルキルトリイル基（ $n^A=3$ ）、炭素数1～60の直鎖状又は分岐状の置換基を有してもよいアルキルテトライル基（ $n^A=4$ ）、炭素数6～60の n^A 価の置換基を有してもよい芳香族炭化水素環及び炭素数3～60の n^A 価の置換基を有してもよい脂環式炭化水素環が挙げられる。

【0059】

炭素数1～60の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられ、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から好ましいアルキル基もまた、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、好ましいアルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。アルキル基は、置換基を有してもよく、置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基が挙げられる。

【0060】

炭素数1～60の直鎖状又は分岐状のアルキレン基としては、前記炭素数1～60の直鎖状又は分岐状のアルキル基として例示したアルキル基から水素原子を1つ取り除いた基が挙げられる。アルキレン基は、置換基を有してもよく、置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基が挙げられる。

【0061】

炭素数1～60の直鎖状又は分岐状アルキルトリイル基としては、前記炭素数1～60の直鎖状又は分岐状のアルキル基として例示したアルキル基から水素原子を2つ取り除いた基が挙げられる。アルキルトリイル基は、置換基を有してもよく、置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基が挙げられる。

【0062】

炭素数1～60の直鎖状又は分岐状アルキルテトライル基としては、前記炭素数1～60の直鎖状又は分岐状のアルキル基として例示したアルキル基から水素原子を3つ取り除いた基が挙げられる。アルキルテトライル基は、置換基を有してもよく、置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基が挙げられる。

【0063】

芳香族炭化水素環としては、単環式芳香族炭化水素環、縮合環式芳香族炭化水素環、及び複数の芳香族環が直接結合又は連結基を介して結合した環（環集合環）が挙げられる。

【0064】

前記芳香族炭化水素環は、ヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子）

を含んでもよく、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい。

【0065】

単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、及びヘテロ原子を含む5員環又は6員環の芳香族複素環が挙げられる。ヘテロ原子を含む5員環又は6員環の芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、ピリジン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピリダジン環、イソチアゾール環、及びイソオキサゾール環が挙げられる。これらの単環式芳香族炭化水素環の中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、ベンゼン環であることが好ましい。これらの単環式芳香族炭化水素環は、置換基を有してもよい。置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基が単環式芳香族炭化水素環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

10

【0066】

単環式芳香族炭化水素環としては、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、ベンゼン環であることが好ましい。ベンゼン環が置換基を有する場合、ベンゼン環の4位に置換基を有することが好ましい。

【0067】

より詳細には、置換基を有する単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、 n^A が1の場合、(i)ヒドロキシフェニル基、(ii)モノアルキルフェニル基、(iii)ジアルキルフェニル基、(iv)トリアルキルフェニル基、及び(v)シクロヘキシルフェニル基が挙げられる。

20

【0068】

(i)ヒドロキシフェニル基としては、例えば、
(i-a)モノヒドロキシフェニル基(例えば、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、及び4-ヒドロキシフェニル基)；
(i-b)ジヒドロキシフェニル基(例えば、2,3-ジヒドロキシフェニル基、2,4-ジヒドロキシフェニル基、2,5-ジヒドロキシフェニル基、2,6-ジヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、3,5-ジヒドロキシフェニル基)；
(i-c)トリヒドロキシフェニル基(例えば、2,3,4-トリヒドロキシフェニル基、2,3,5-トリヒドロキシフェニル基、2,3,6-トリヒドロキシフェニル基、2,4,5-トリヒドロキシフェニル基、2,4,6-トリヒドロキシフェニル基)が挙げられる。

30

【0069】

(ii)モノアルキルフェニル基としては、例えば、
2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4-プロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、及び4-ブチルフェニル基が挙げられる。

40

【0070】

(iii)ジアルキルフェニル基としては、例えば、
(iii-a)2,3-ジアルキルフェニル基(例えば、2,3-ジメチルフェニル基、2,3-ジエチルフェニル基、2,3-ジプロピルフェニル基、2,3-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-3-メチルフェニル基、及び3-エチル-2-メチルフェニル基)；
(iii-b)2,4-ジアルキルフェニル基(例えば、2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,4-ジプロピルフェニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-4-メチルフェニル基、及び4-エチル-2-メチルフェニル基)；
(iii-c)2,5-ジアルキルフェニル基(例えば、2,5-ジメチルフェニル基、2

50

、5-ジエチルフェニル基、2,5-ジプロピルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-5-メチルフェニル基、及び5-エチル-2-メチルフェニル基)；

(iii-d) 2,6-ジアルキルフェニル基(例えば、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-6-メチルフェニル基、及び6-エチル-2-メチルフェニル基)；

(iii-e) 3,4-ジアルキルフェニル基(例えば、3,4-ジメチルフェニル基、3,4-ジエチルフェニル基、3,4-ジプロピルフェニル基、3,4-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-4-メチルフェニル基、及び4-エチル-3-メチルフェニル基)；

(iii-f) 3,5-ジアルキルフェニル基(例えば、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、3,5-ジプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-5-メチルフェニル基、及び5-エチル-3-メチルフェニル基)が挙げられる。

10

(iv) トリアルキルフェニル基としては、例えば、

(iv-a) トリメチルフェニル基(例えば、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,5-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、及び3,4,5-トリメチルフェニル基)；

(iv-b) エチルジメチルフェニル基(例えば、前記トリメチルフェニル基の1つのメチル基が1つのエチル基に置換した基)；

20

(iv-c) ジエチルメチルフェニル基(例えば、前記トリメチルフェニル基の2つのメチル基がそれぞれエチル基に置換した基)；

(iv-d) トリエチルフェニル基(例えば、前記トリメチルフェニル基の3つのメチル基がそれぞれエチル基に置換した基)が挙げられる。

(v) シクロアルキルフェニル基としては、例えば、2-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基などのシクロヘキシルフェニル基が挙げられる。

【0071】

置換基を有する単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、 n^A が2の場合、(i) ヒドロキシフェニル基で例示されたヒドロキシフェニル基のフェニル基から水素原子を一つ取り除いたヒドロキシフェニレン基、(ii) モノアルキルフェニル基で例示されたモノアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を一つ取り除いたモノアルキルフェニレン基、(iii) ジアルキルフェニル基で例示されたジアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を一つ取り除いたジアルキルフェニレン基、(iv) トリアルキルフェニル基で例示されたトリアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を一つ取り除いたジトリアルキルフェニレン基、及び(v) シクロヘキシルフェニル基で例示されたシクロヘキシルフェニル基から水素原子を一つ取り除いたシクロヘキシルフェニレン基が挙げられる。

30

【0072】

置換基を有する単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、 n^A が3の場合、(i) ヒドロキシフェニル基で例示されたヒドロキシフェニル基のフェニル基から水素原子を二つ取り除いたヒドロキシフェニルトリイル基、(ii) モノアルキルフェニル基で例示されたモノアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を二つ取り除いたモノアルキルフェニルトリイル基、(iii) ジアルキルフェニル基で例示されたジアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を二つ取り除いたジアルキルフェニルトリイル基、(iv) トリアルキルフェニル基で例示されたトリアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を二つ取り除いたジトリアルキルフェニルトリイル基、及び(v) シクロヘキシルフェニル基で例示されたシクロヘキシルフェニル基から水素原子を二つ取り除いたシクロヘキシルフェニルトリイル基が挙げられる。

40

【0073】

置換基を有する単環式芳香族炭化水素環としては、例えば、 n^A が4の場合、(i) ヒ

50

ドロキシフェニル基で例示されたヒドロキシフェニル基のフェニル基から水素原子を三つ取り除いたヒドロキシフェニルテトライル基、(ii) モノアルキルフェニル基で例示されたモノアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を三つ取り除いたモノアルキルフェニルテトライル基、(iii) ジアルキルフェニル基で例示されたジアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を三つ取り除いたジアルキルフェニルテトライル基、(iv) トリアルキルフェニル基で例示されたトリアルキルフェニル基のフェニル基から水素原子を三つ取り除いたジトリアルキルフェニルテトライル基、及び(v) シクロヘキシルフェニル基で例示されたシクロヘキシルフェニル基から水素原子を三つ取り除いたシクロヘキシルフェニルテトライル基が挙げられる。

【0074】

縮合環式芳香族炭化水素環としては、例えば、縮合二環式芳香族炭化水素環（例えば、ナフタレン環及びインデン環）、縮合三環式芳香族炭化水素環（例えば、アントラセン環及びフェナントレン環）、縮合四環式芳香族炭化水素環（例えば、テトラセン環及びピレン環）、アセナフテン骨格を有する環（例えば、アセナフテン環及び1-アセナフテノン環）、フルオレン骨格を有する環（例えば、フルオレン環、2,3-ベンゾフルオレン環などのベンゾフルオレン環、2,3:6,7-ジベンゾフルオレン環などのジベンゾフルオレン環）が挙げられる。

【0075】

これらの縮合環式芳香族炭化水素環は、置換基を有してもよい。置換基としては、(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基が縮合環式芳香族炭化水素環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

【0076】

複数の芳香族環が直接結合した環（ビアレーン環）としては、例えば、2つのベンゼン環が直接結合した環（ビフェニル環）、2つのナフタレン環が直接結合した環（ビナフチル環）、及びベンゼン環及びナフタレン環が直接結合した環（ビナフチルフェニル環）が挙げられる。

【0077】

前記ビアレーン環は、置換基を有してもよい。置換基としては、(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基がビアレーン環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

【0078】

複数の芳香族炭化水素環が連結基を介して結合した環（連結基を介して結合した環集合環）としては、例えば、式R^{b1}-L^a-R^{b2}で表される環（式中、R^{b1}及びR^{b2}は、ベンゼン環及びナフタレン環のいずれかを示し、L^aは連結基を示す）が挙げられる。上記式において、L^aとしては、例えば、酸素原子を含む基（例えば、エーテル基（-O-）、カルボニル基（-CO-）、及びオキシカルボニル基（-OCO-））；硫黄原子を含む基（例えば、チオ基（-S-））、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基などの直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、及びシクロヘキシリデン基などのシクロアルキレン基）が挙げられ、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、酸素原子を含む基であることが好ましく、エーテル基であることがより好ましい。

【0079】

これらの連結基を介して結合した環集合環は、置換基を有してもよい。置換基としては、(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び(1-1-1a, R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基が前記連結基を介して結合した環集合環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

【0080】

脂環式炭化水素環としては、例えば、単環式脂肪族炭化水素環及び多環式脂肪族炭化水素環が挙げられる。

【0081】

単環式脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環などのシクロアルカン環が挙げられる。単環式脂肪族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基が単環式脂肪族炭化水素環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

10

【0082】

多環式脂肪族炭化水素環としては、例えば、デカリン環、アダマンタン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、トリシクロデカン環、及びこれらの環に二重結合を少なくとも1つ有する環（例えば、ジシクロペンタジエン環など）が挙げられる。多環式脂肪族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基の置換基として例示した置換基、及び $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基の数は、特に限定されず、1つであってもよく、複数であってもよい。置換基が多環式脂肪族炭化水素環に置換する置換位置もまた特に限定されない。

20

【0083】

代表的な R^{X2} としては、以下に示す環 $(x1) \sim (x21)$ から水素原子を一つ取り除いたものが挙げられる。下記式 $(x1)$ 、 $(x2)$ 、 $(x3)$ 中、 R^* は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、シクロヘキシル基、及び水酸基のいずれかを示す。

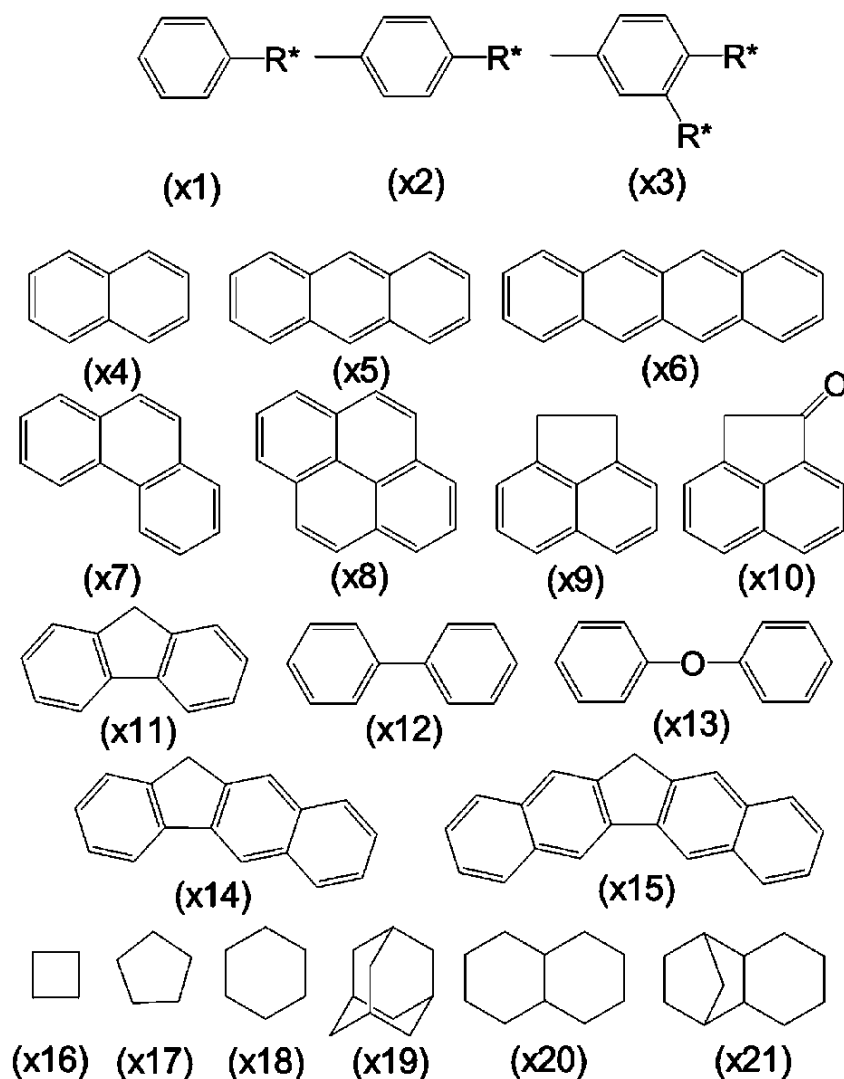
【0084】

30

40

50

【化 2 6】



【0085】

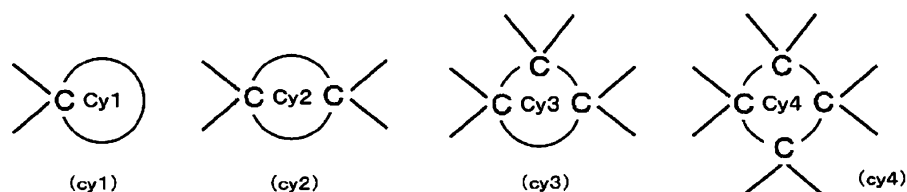
式(0a)における、代表的な R^{X1} 、 R^{X2} 、及び n^A の組み合わせとしては、 R^{X1} が水素原子、メチル基、及びフェニル基のいずれかであり、 R^{X2} が基(x1)～(x21)のいずれかであり、 n^A が1である組み合わせが例示できる。

【0086】

また、 $2n^A$ 個の基は、 $n^A = 1$ である場合、下記式(Cy1)で表される基であってもよく、 $n^A = 2$ である場合、下記式(Cy2)で表される基であってもよく、 $n^A = 3$ である場合、下記式(Cy3)で表される基であってもよく、炭素数3～70のシクロアルカンテトライル基を示し、 $n^A = 3$ である場合、 $n^A = 4$ である場合、下記式(Cy4)で表される基であってもよい。

【0087】

【化 2 7】



【0088】

上記式(cy1)、(cy2)、(cy3)、及び(cy4)中、 $Cy1$ は、 R^{X2} と

して例示した環状のアルキル基又はアリール基から水素原子を1つ取り除いた2価の基であり、 $c y 2$ は、 $R^{x 2}$ として例示した環状のアルキル基又はアリール基から水素原子を3つ取り除いた4価の基であり、 $c y 3$ は、 $R^{x 2}$ として例示した環状のアルキル基又はアリール基から水素原子を1つ取り除いた6価の基であり、 $c y 4$ は、 $R^{x 2}$ として例示した環状のアルキル基又はアリール基から水素原子を1つ取り除いた8価の基である。

【0089】

より詳細には、式($c y 1$)～($c y 4$)で表される基としては、($x 9$)、($x 10$)、($x 11$)、及び($x 14$)～($x 21$)から水素原子を $2 n^A$ ($n^A = 1, 2, 3, 4$)個取り除いたものが挙げられる。

(2. $R^{1 A}$)

式(0)中、 $R^{1 A}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミック酸基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素数0～30のアミノ基、カルボキシル基、チオール基、及び水酸基のいずれかを示す。 $R^{1 A}$ が前記アルキル基、前記アリール基、前記架橋基、及び前記アルコキシ基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1種が含まれてもよい。但し、 $R^{1 A}$ の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミック酸基、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基を示す。

【0090】

置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基としては、例えば、($1-1-1 a, R^{x 1}$)において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。これらの中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、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、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基などの炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。また、これらのアルキル基が置換基を有する場合、置換基としては、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)であることが好ましい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、テトラフルオロエチル基などの炭素数1～6のハロアルキル基であることが好ましい。

【0091】

置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基としては、例えば、($1-1-1 a, R^{x 1}$)において、アリール基として例示したアリール基が挙げられる。これらの中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、フェニル基及びナフチル基(1-ナフチル基及び2-ナフチル基)であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。また、これらのアリール基が置換基を有する場合、置換基としては、アミノ基であることが好ましく、アミノ基のアリール基(特にフェニル基)への置換位置は、2位又は4位であることが好ましい。

【0092】

置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基としては、例えば、特定条件(例えば、酸また塩基触媒存在条件、加熱条件、ラジカル反応に供する条件、可視光線又は不可視光線(例えば、紫外線照、赤外線など)照射条件など)により、他の化合物と新たな結合を生成することが可能な基であり、例えば、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、アルコキシメチル基、及びシアナト基が挙げられる。

【0093】

置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基としては、例えば、 $-O-R^{a 1}$ で表される基(式中、 $R^{a 1}$ は、($1-1-1 a, R^{x 1}$)において、アルキル基とし

て例示したアルキル基を示す。)が挙げられる。これらの中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、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、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などの炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることがさらに好ましい。

【0094】

置換基を有していてもよい炭素数0～30のアミノ基としては、例えば、 $(R^4)_2N-$ で表される基(式中、 R^4 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基のいずれかを示す。)が挙げられ、 R^4 が、前記アルキル基、前記アリール基、及び前記架橋基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよい。炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基としては、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アルキル基として例示したアルキル基が例示できる。置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基としては、例えば、 $(1-1-1a, R^{X1})$ において、アリール基として例示したアリール基が例示できる。置換基を有していてもよい炭素数2～30の架橋基としては、例えば、 $(2, R^{1A})$ において、架橋基として例示した架橋基が例示できる。

【0095】

前記式 $(R^4)_2N-$ で表される基としては、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、アミノ基；一方の R^4 が水素原子であり、他方の R^4 がアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などの炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基)又はアルキルカルボニル基(例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、及び*n*-ブチルカルボニル基などの炭素数2～5の直鎖状又は分岐状のアルキルカルボニル基)である一置換アミノ基；2つの R^4 が、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、及び*n*-ブチル基などの炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基)又はアルキルカルボニル基(例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、及び*n*-ブチルカルボニル基などの炭素数2～5の直鎖状又は分岐状のアルキルカルボニル基)である二置換アミノ基であることが好ましく、アミノ基；一方の R^4 が水素原子であり、他方の R^4 がメチル基又はメチルカルボニル基である一置換アミノ基；2つの R^4 が、メチル基又はメチルカルボニル基である二置換アミノ基であることがより好ましい。

【0096】

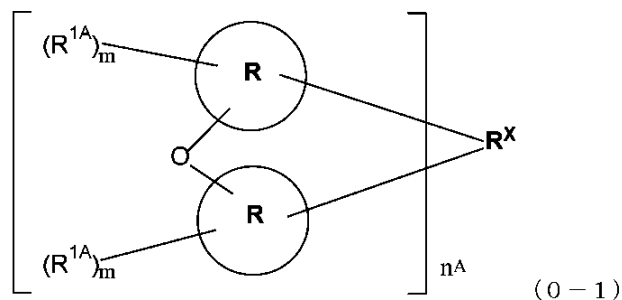
R^{1A} の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレアミック酸基、及び置換基を有していてもよい炭素数4～30のマレイミド基のいずれかの基を示す。前記基の数は、1つ以上であれば特に限定されないが、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、1～3であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。前記基が複数ある場合、例えば、互いの基は、同一の芳香族環に置換していてもよく、異なる芳香族環に置換していてもよい。

(3. X)

式(0)中、Xは、酸素原子又は硫黄原子を示し、Xは存在しなくてもよいが、構造体形成能がより一層優れる観点から、酸素原子又は硫黄原子であることが好ましく、酸素原子であることがより好ましい。一方、溶媒溶解性の観点からは、Xは存在しないほうがよい。なお、Xが酸素原子を示す式(0)で表される化合物は、下記式(0-1)で表される。

【0097】

【化 2 8】



10

【0098】

(上記式 (0-1) 中、 R^X 、 R^{1A} 、 R 、 m 、及び n^A は、前記と同義である。)

(4. m)

m は、各々独立して 0～9 の整数である。但し、 m の少なくとも 1 つは 1～9 の整数である。 m は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、1～5 の整数であることが好ましく、1～3 の整数であることがより好ましく、1 又は 2 の整数であることがさらに好ましい。

(5. n^A)

n^A は、1～4 の整数であり、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、好ましくは 1 又は 2 の整数であり、より好ましくは 1 である。

20

(6. R)

R は、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環のいずれかを示す。上記式 (0) において、 R がベンゼン環である場合、ベンゼン環に 1 又は複数の R^{1A} が置換されていることを示し、各 R^{1A} のベンゼン環への置換位置は特に限定されず、 X のベンゼン環への結合位置もまた特に限定されない。上記式 (0) において、 R がナフタレン環である場合、ナフタレン環に 1 又は複数の R^{1A} が置換されていることを示し、各 R^{1A} のナフタレン環への置換位置は特に限定されず、 X のナフタレン環の結合位置もまた特に限定されない。上記式 (0) において、 R がアントラセン環である場合、アントラセン環に 1 又は複数の R^{1A} が置換されていることを示し、各 R^{1A} のアントラセン環への置換位置は特に限定されず、 X のアントラセン環への結合位置もまた特に限定されない。 R は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、好ましくはベンゼン環又はナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

30

【0099】

上記式 (0) で表される化合物は、前述のように、高い芳香族密度及び低い結晶性を有し、優れた構造体形成能（例えば、膜形成能）、耐熱性及び溶解性を有する。

【0100】

このため、本実施形態の化合物は、高耐熱性熱硬化性樹脂及びその硬化物として有用に用いることができる。高耐熱性熱硬化性樹脂及びその硬化物は、電気用絶縁材料、ソルダーレジスト用樹脂、半導体用封止樹脂、プリント配線板用接着剤、電気機器、電子機器、産業機器等に搭載される電気用積層板、電気機器、電子機器、産業機器等に搭載されるプリプレグのマトリックス樹脂、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、半導体用のコーティング剤、半導体リソグラフィ用のレジスト用樹脂、下層膜形成用樹脂、及び添加剤に有用に用いられる。機能性樹脂及び機能性硬化物は、これらの材料に用いられる場合、フィルム状、シート状の形態で用いられる。また、機能性樹脂及び機能性硬化物は、プラスチックレンズ（プリズムレンズ、レンチキュラーレンズ、マイクロレンズ、フレネルレンズ、視野角制御レンズ、コントラスト向上レンズ等）、位相差フィルム、電磁波シールド用フィルム、プリズム、光ファイバー、フレキシブルプリント配線用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等の部品等においても、有用に用いられる。

40

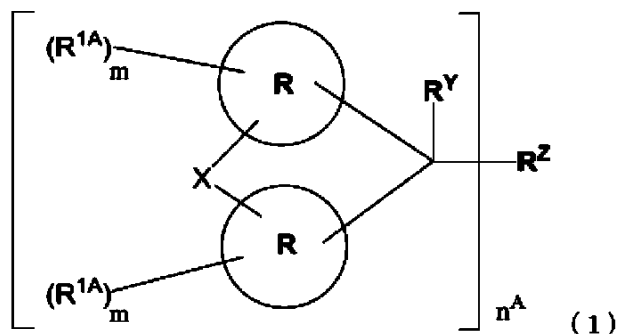
50

[式(1)で表される化合物]

式(0)で表される化合物は、有機溶媒に対する溶解性がより一層向上する観点から、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

【0101】

【化29】



10

【0102】

上記式(1)中、 R^Y は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基のいずれかであり、 R^Z は、炭素数1～60の n^A 価の基又は単結合であり、 R^Y 及び R^Z の炭素数の合計は、69以下であり、 X 、 R 、 n^A 、 R^{1A} 、及び m は、前記と同義である。

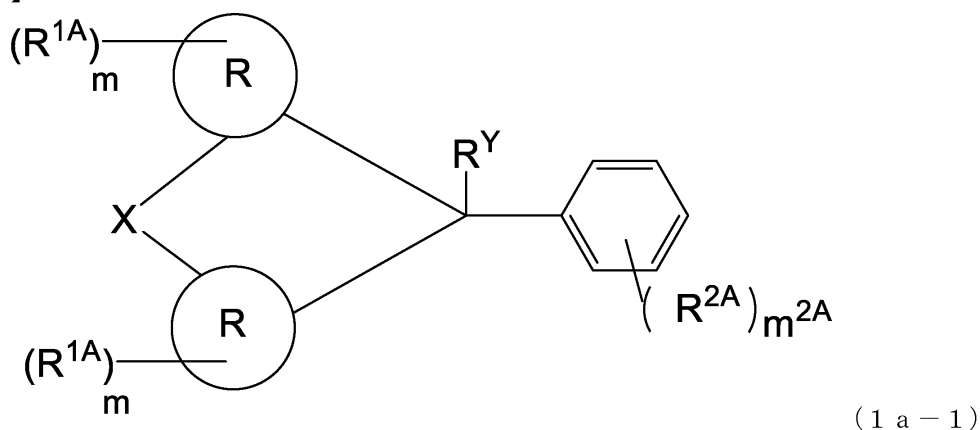
20

【0103】

前記式(1)で表される化合物は、溶解性、及び耐熱性が一層向上するという観点から、下記式(1a-1)で表される化合物であることが好ましく、下記式(1b-1)で表される化合物であることがより好ましい。

【0104】

【化30】



30

【0105】

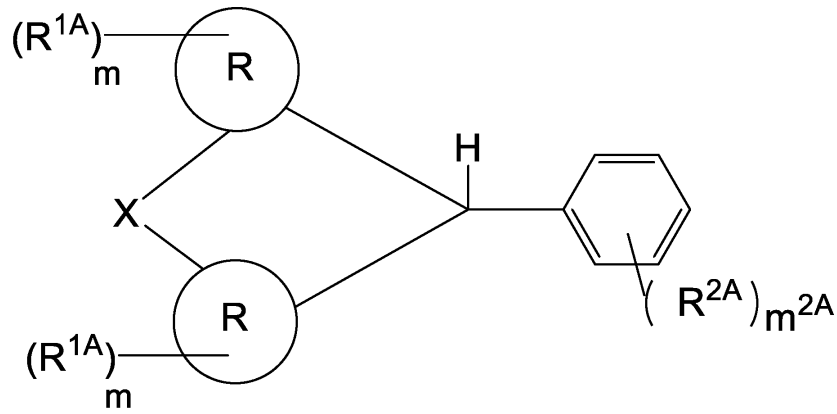
上記式(1a-1)中、 X 、 R 、 R^{1A} 、 m 、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかを示す。また、 m^{2A} は1～5の整数を示す。

40

【0106】

50

【化 3 1】



10

【0 1 0 7】

上記式 (1 b - 1) 中、X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義である。

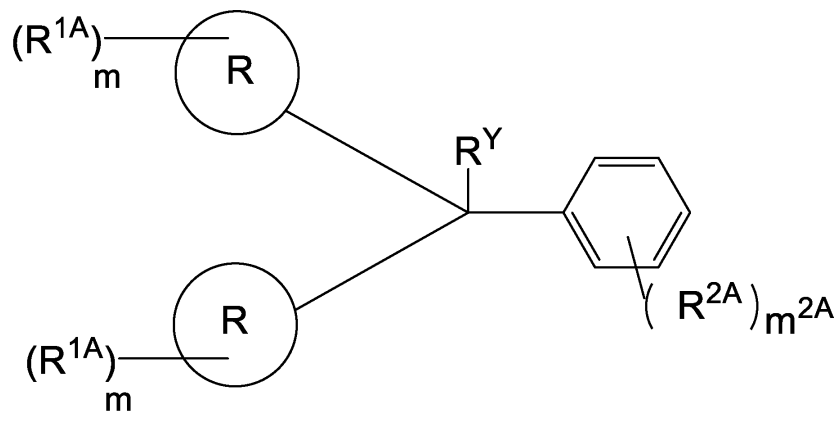
【0 1 0 8】

前記式 (1) で表される化合物は、溶解性が一層向上するという観点から、下記式 (1 a - 2) で表される化合物であることが好ましく、下記式 (1 b - 2) で表される化合物であることがより好ましい。

20

【0 1 0 9】

【化 3 2】



30

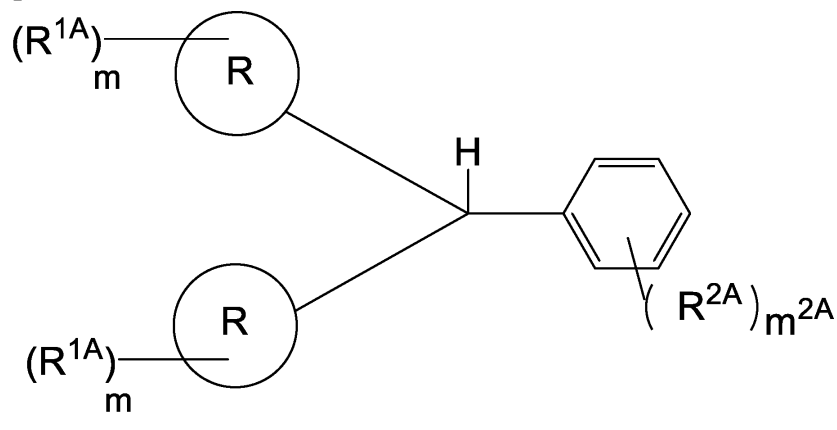
【0 1 1 0】

上記式 (1 a - 2) 中、R、 R^{1A} 、m、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 30 の架橋基、及びハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子）のいずれかを示す。また、 m^{2A} は 1 ~ 5 の整数を示す。

40

【0 1 1 1】

【化 3 3】



10

【0 1 1 2】

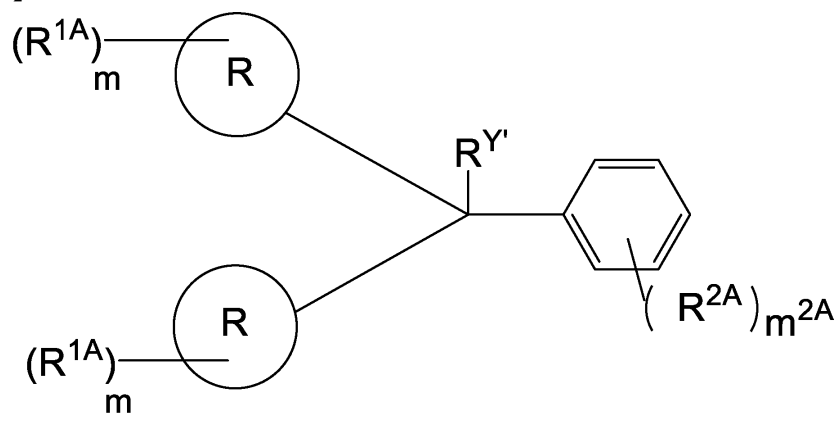
上記式 (1 b - 2) 中、X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義である。

[式 (1 a - 2) で表される化合物]

前記式 (1 a - 2) で表される化合物は、溶解性が一層向上するという観点から、下記式 (1 a - 3) で表される化合物であることが好ましい。

【0 1 1 3】

【化 3 4】



20

30

【0 1 1 4】

上記式 (1 a - 3) 中、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{Y'}$ は、 R^Y から水素原子を除いたものを示す。

[式 (1 b - 2) で表される化合物]

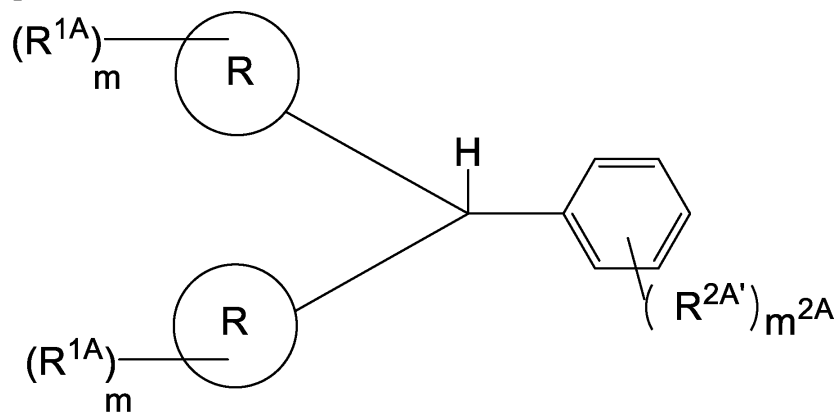
前記式 (1 b - 2) で表される化合物は、膜形成時の流動性が一層向上するという観点から、下記式 (1 b - 3) で表される化合物であることが好ましい。

【0 1 1 5】

40

50

【化 3 5】



10

【0 1 1 6】

上記式 (1 b - 3) 中、R、 R^{1A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{2A'}$ は、置換基を有していてもよい炭素数 5 以上の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基を示す。

(1. R^Y)

R^Y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基のいずれかを示す。置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基としては、例えば、(1-1-1 a. R^{X1}) において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられ、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から好ましいアルキル基としては、(1-1-1 a. R^{X1}) において、好ましいアルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基としては、例えば、(1-1-1 a. R^{X1}) において、アリール基として例示したアリール基が挙げられ、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、好ましいアリール基としては、(1-1-1 a. R^{X1}) において、好ましいアリール基として例示したアリール基が挙げられる。これらの中でも、 R^Y は、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基であることが好ましく、水素原子、又はフェニル基であることがより好ましい。

20

30

(2. R^Z)

R^Z は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、炭素数 1 ~ 60 の n^A 価の基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 60 の n^A 価の基としては、例えば、(1-1-1 b. R^{X2}) において例示した n^A 価の基が挙げられ、好ましい基としては、(1-1-1 b. R^{X2}) において好ましい n^A 価の基として例示した n^A 価の基が挙げられる。

[式 (2) または (2)' で表される化合物 ((ポリ) イミド化合物類)]

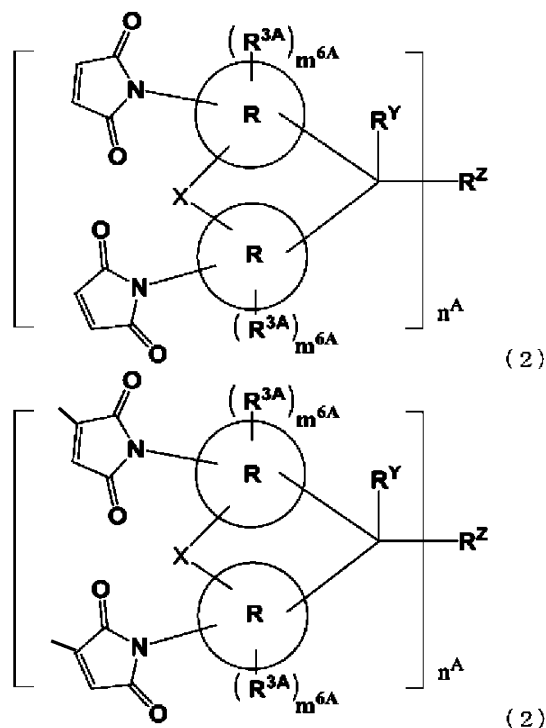
式 (1) で表される化合物は、膜形成能がより一層向上する観点から、下記式 (2) または (2)' で表される化合物であることが好ましい。

【0 1 1 7】

40

50

【化 3 6】



10

20

【0118】

式(2)及び(2)'中、 R^{3A} は、各々独立して、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基、及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかであり、 m^{6A} は、各々独立して、0～5の整数であり、 R^Y 、 R^Z 、 X 、 R 、及び n^A は、前記と同義である。

(1. R^{3A})

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかを示す。置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基としては、例えば、(1-1-1a. R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基としては、例えば、(1-1-1a. R^{X1})において、アリール基として例示したアリール基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基としては、例えば、(2. R^{1A})において、架橋基として例示した架橋基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基としては、例えば、(1-1-1a. R^{X1})において、アルコキシ基として例示したアルコキシ基が挙げられる。

30

40

【0119】

R^{3A} は、これらの中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基であることが好ましい。置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状又は分岐状アルキル基としては、[式(0)で表される化合物]の(2. R^{1A})において、好ましい置換基を有してもよいアルキル基として例示したアルキル基であることが好ましい。置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基としては、(2. R^{1A})において、好ましい置換基を有してもよいアリール基として例示したアリール基であることが好ましい。

50

(2. m^{6A})

m^{6A} は、各々独立して、0～5の整数であり、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、0～3の整数であることが好ましく、0～2の整数であることがより好ましい。

(3. X)

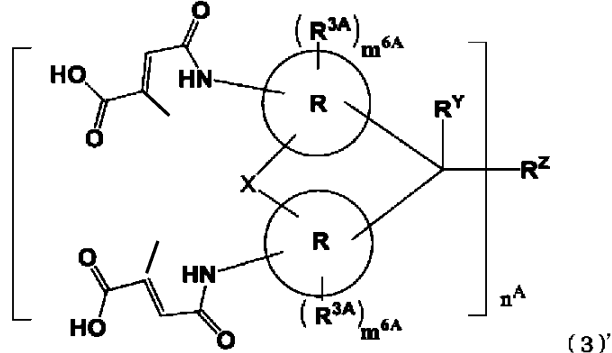
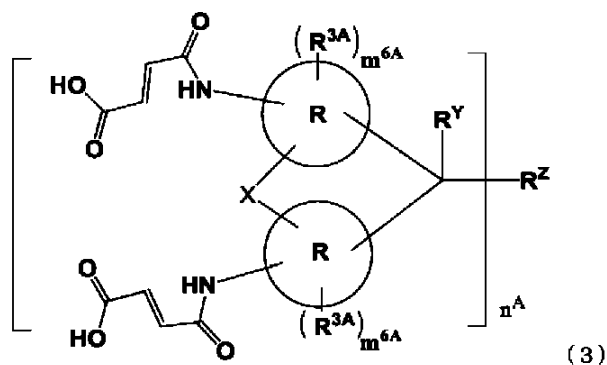
式(2)または(2)'で表される化合物は、Xは、酸素原子又は硫黄原子であり、Xは存在していなくてもよい。

[式(3)または(3)'で表される化合物((ポリ)アミック酸類)]

式(1)で表される化合物は、膜形成能がより一層向上する観点から、下記式(3)または(3)'で表される化合物であることが好ましい。

【0120】

【化37】



【0121】

式(3)及び(3)'中、 R^{3A} は、各々独立して、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基、及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかであり、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、及び置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基のいずれかであり、 R^{4A} が、前記アルキル基、前記アリール基、及び前記架橋基のいずれかである場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 m^{6A} は、各々独立して、0～5の整数であり、 R^Y 、 R^Z 、X、R、及び n^A は、前記と同義である。

(1. R^{3A})

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～30の架橋基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基、及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかを示す。置換基を有してもよい炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基としては、例えば、(1-1-1a. R^{X1})において、アルキル基として例

示したアルキル基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基としては、例えば、(1-1-1 a. R^{X1}) において、アリール基として例示したアリール基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 30 の架橋基としては、例えば、(2. R^{1A}) において、架橋基として例示した架橋基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基としては、例えば、(1-1-1 a. R^{X1}) において、アルコキシ基として例示したアルコキシ基が挙げられる。

【0122】

R^{3A} は、これらの中でも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基であることが好ましい。置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖状又は分岐状アルキル基としては、[式 (0) で表される化合物] の (2. R^{1A}) において、好ましい置換基を有していてもよいアルキル基として例示したアルキル基であることが好ましい。置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基としては、(2. R^{1A}) において、好ましい置換基を有していてもよいアリール基として例示したアリール基であることが好ましい。

(2. m^{6A})

m^{6A} は、各々独立して、0 ～ 5 の整数であり、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、0 ～ 3 の整数であることが好ましく、0 ～ 2 の整数であることがより好ましい。

(3. X)

式 (3) または (3)' で表される化合物は、X は、酸素原子又は硫黄原子であり、X は存在していなくてもよい。

【0123】

本実施形態の代表的な (ポリ) イミド化合物類又は (ポリ) アミック酸類としては、式 (p1) ～ (p72) で表される (ポリ) イミド化合物類又は (ポリ) アミック酸類が挙げられる。

【0124】

10

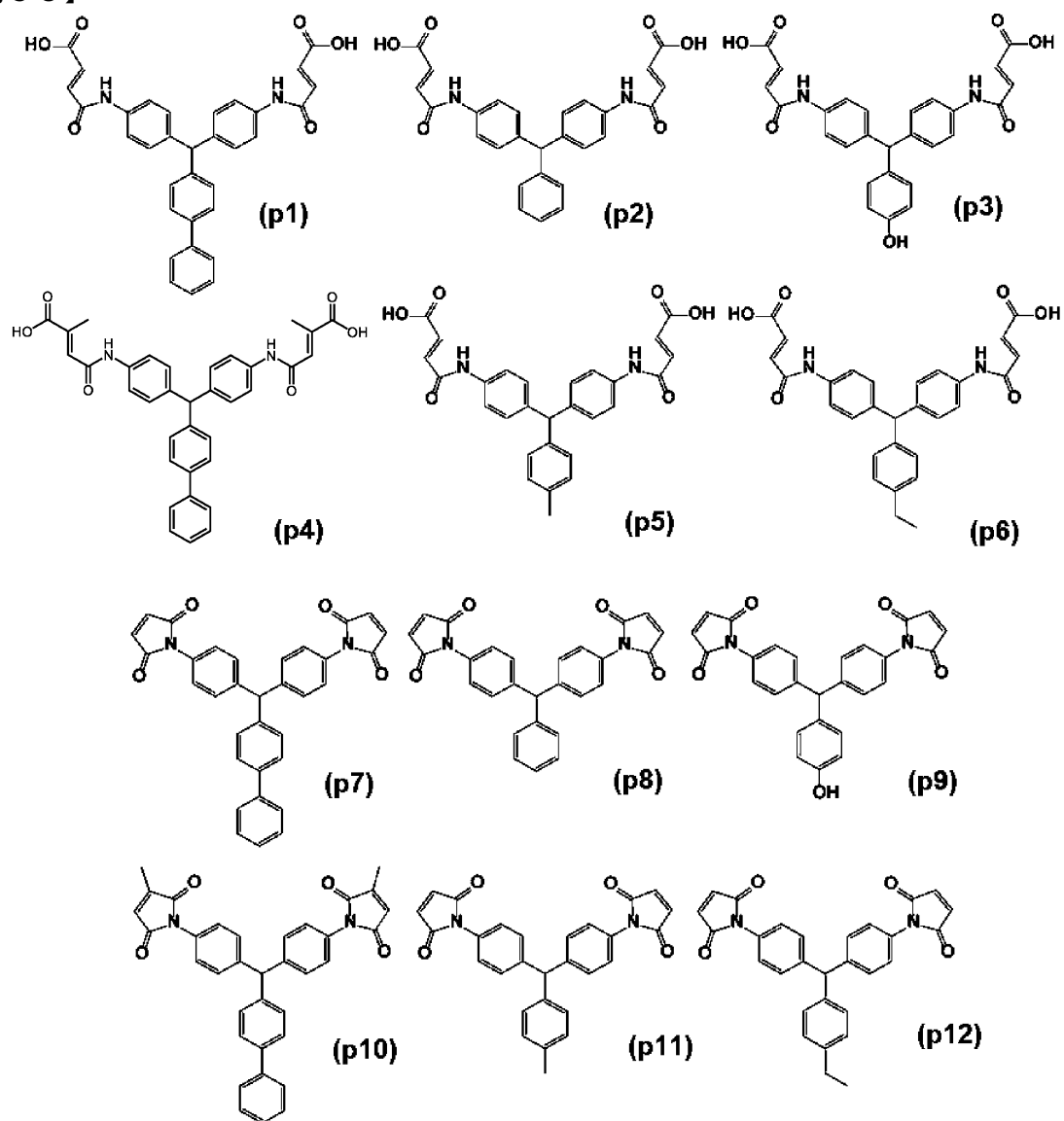
20

30

40

50

【化 3 8】



【 0 1 2 5】

10

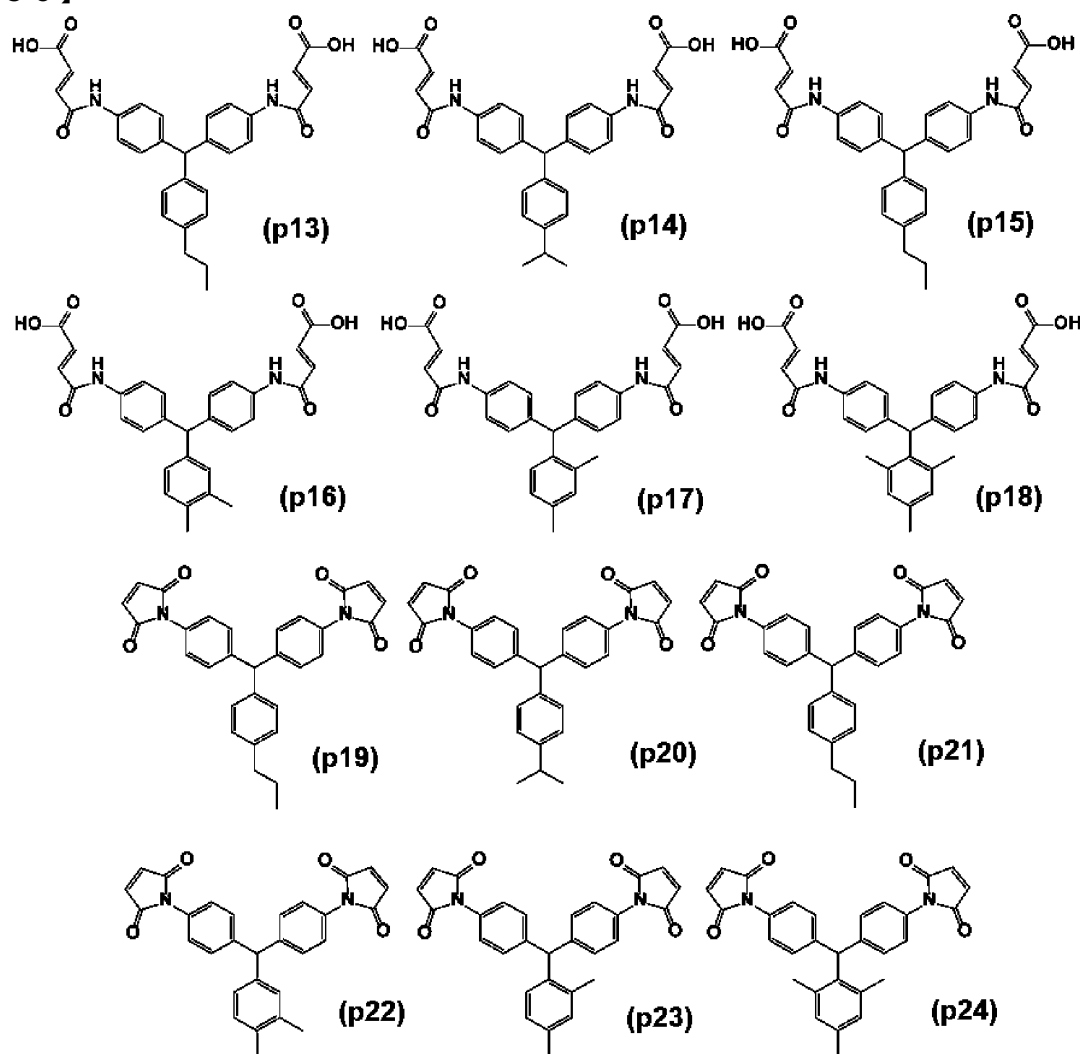
20

30

40

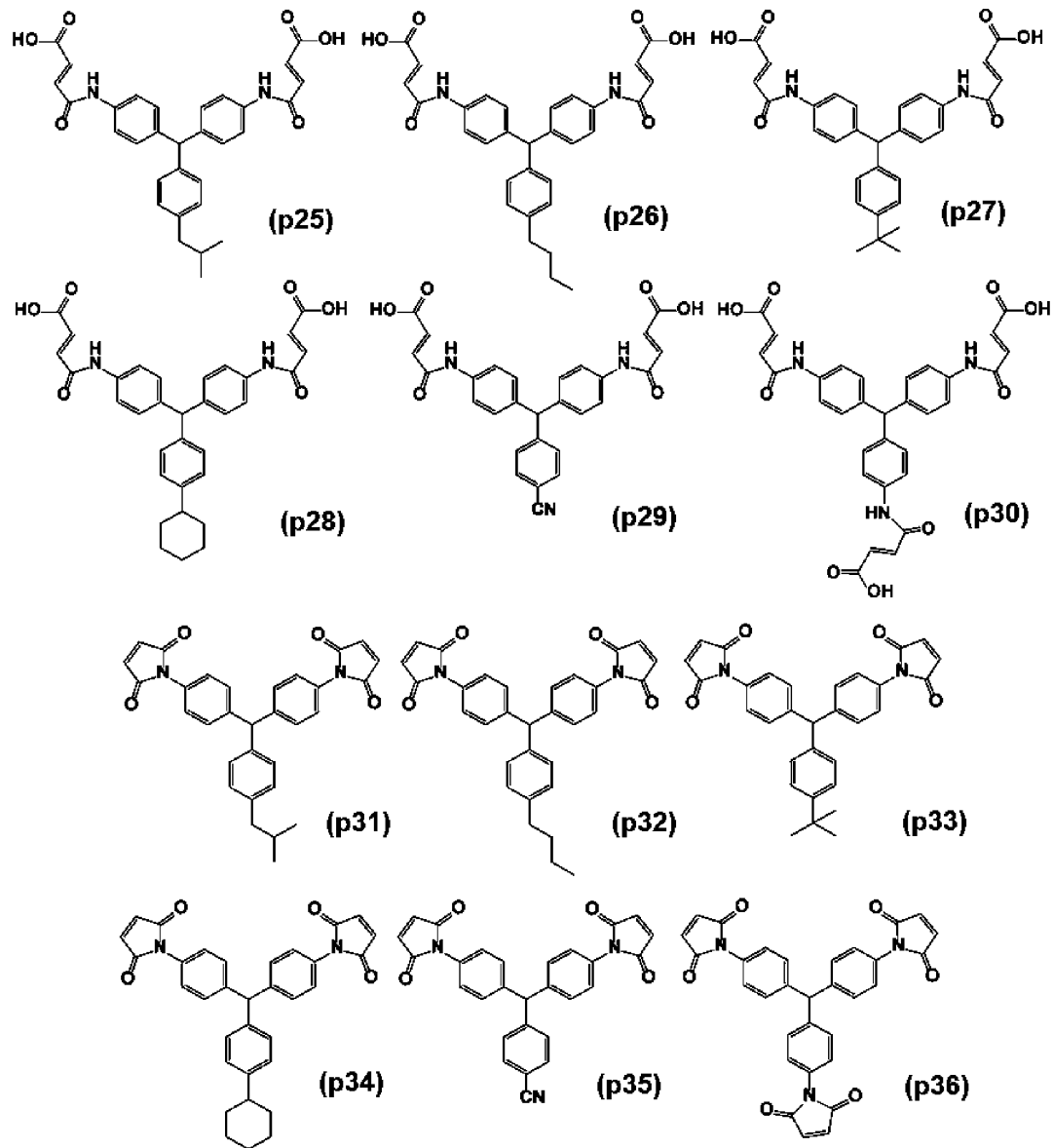
50

【化 3 9】



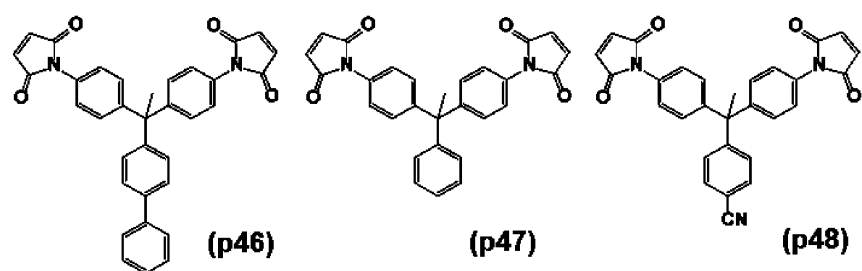
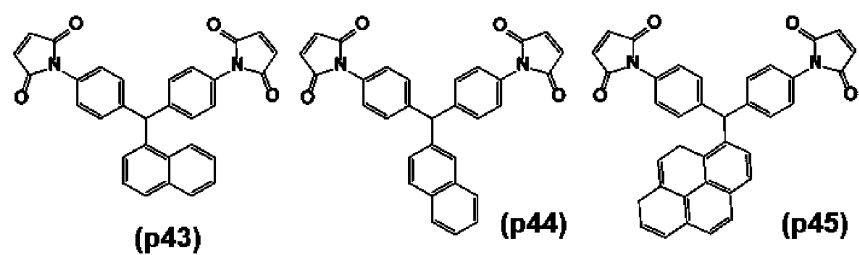
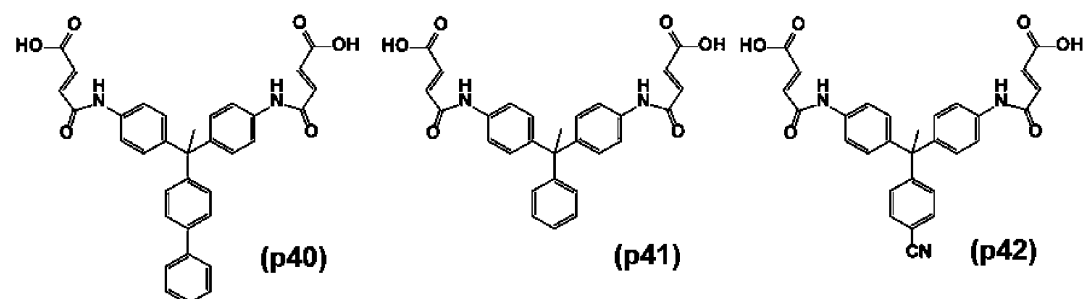
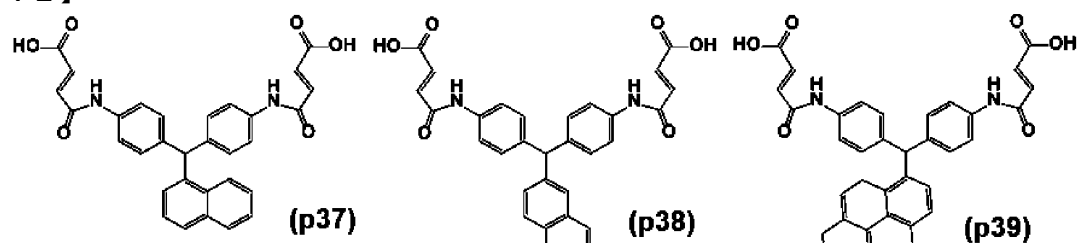
【 0 1 2 6 】

【化 4 0】



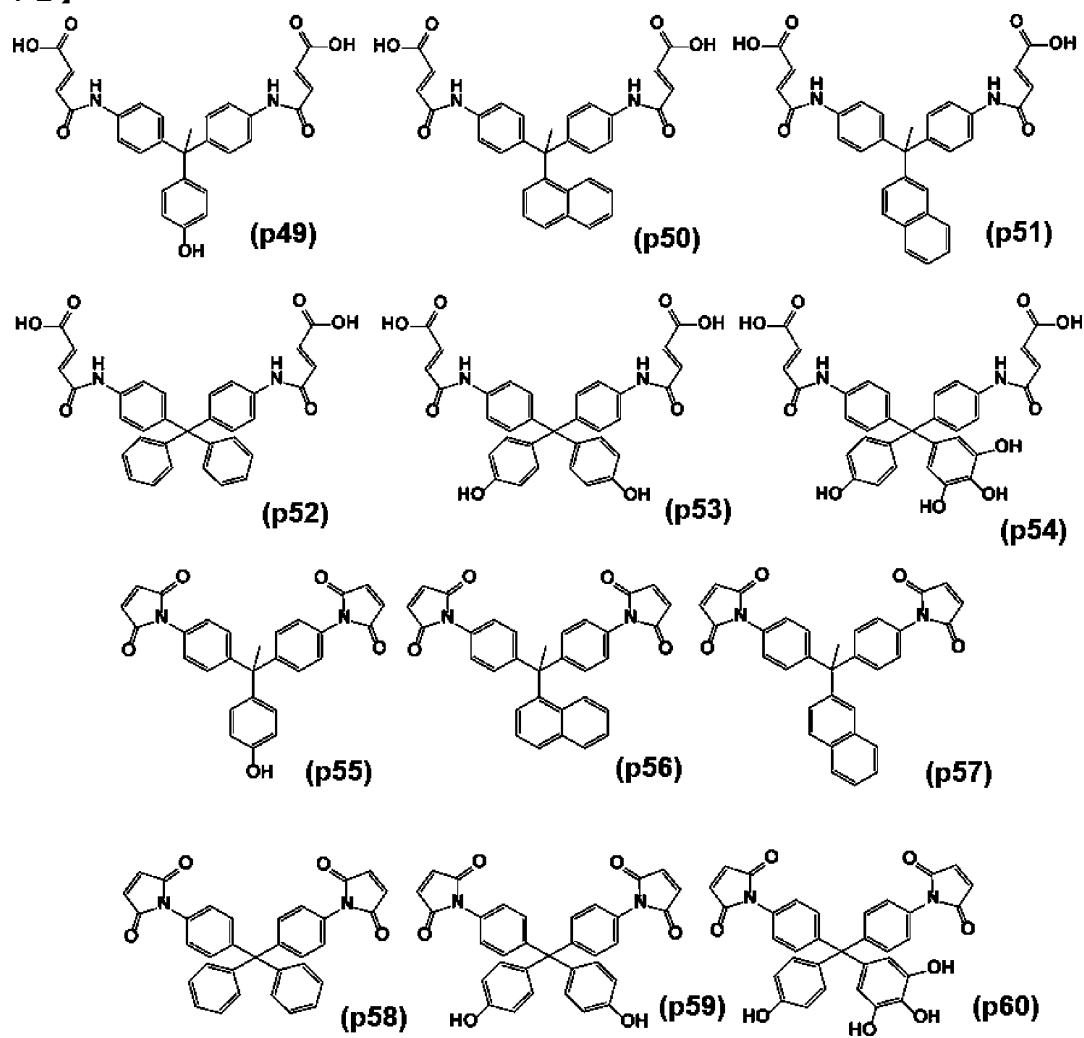
【 0 1 2 7】

【化 4 1】



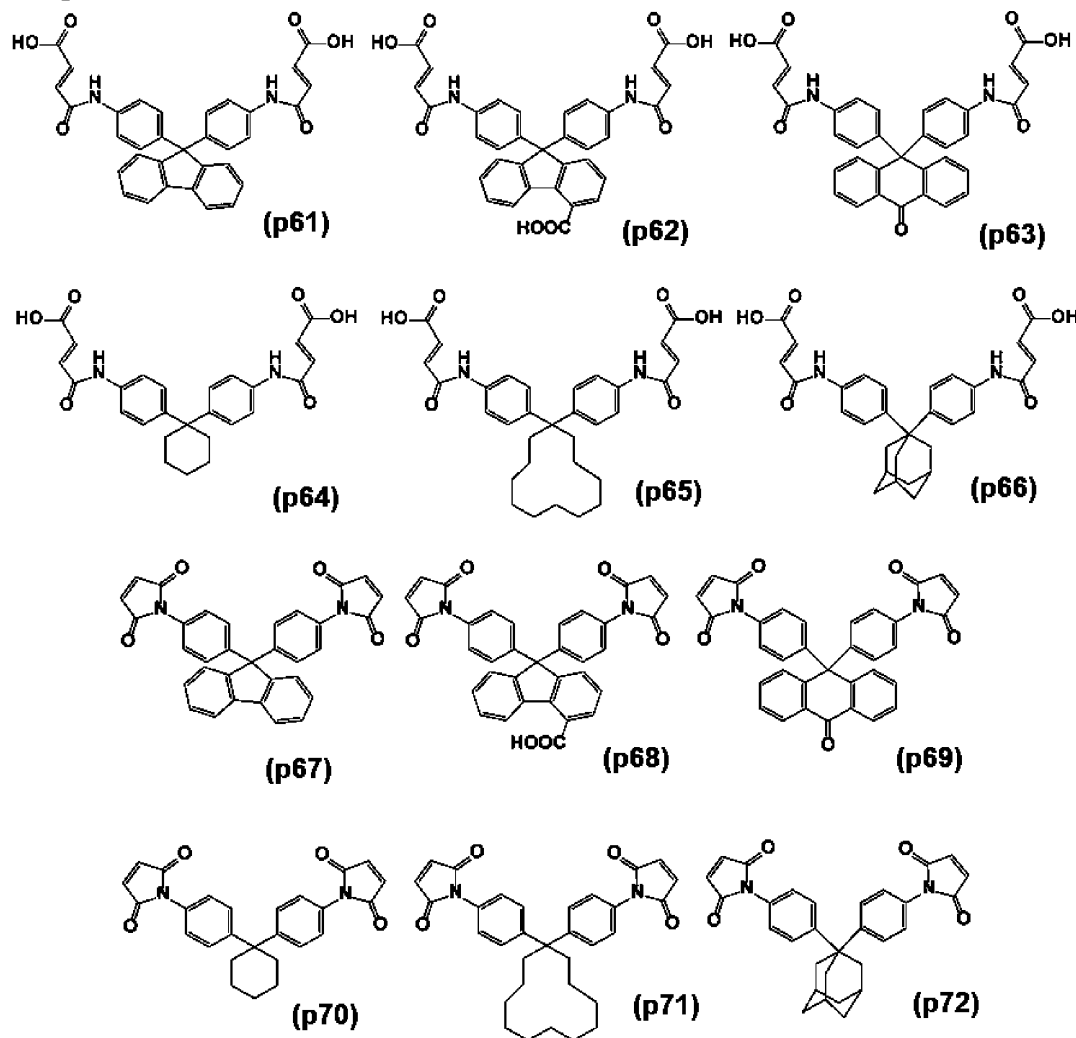
【 0 1 2 8 】

【化 4 2】



【 0 1 2 9 】

【化 4 3】



【0130】

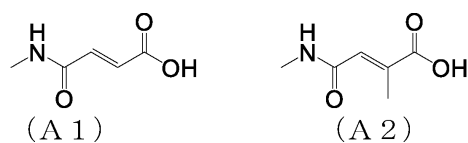
本実施形態の別の代表的な（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類としては、式（p73）～（p504）で表される（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類が挙げられる。

【0131】

ここで、式（p73）～式（p504）において、 R^A は、それぞれ独立して、水素原子、式（A1）、式（A2）、式（A3）、式（A4）のいずれかを示し、 R^A の少なくとも1つは、式（A1）、式（A2）、式（A3）、式（A4）のいずれかである。

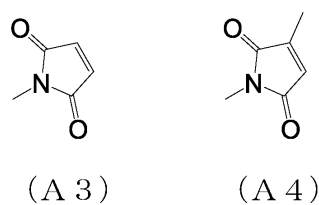
【0132】

【化 4 4】



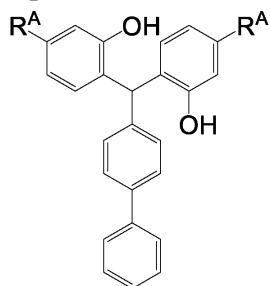
【0133】

【化 4 5】



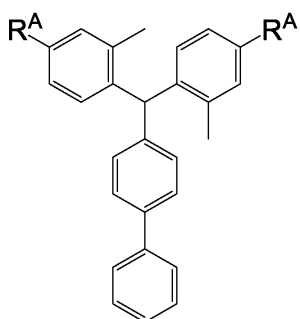
【 0 1 3 4 】

【 化 4 6 】

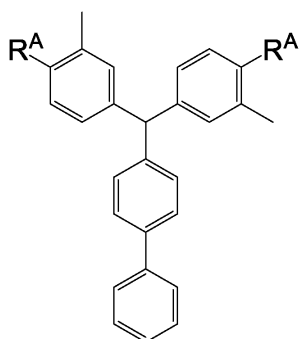


(p 7 3)

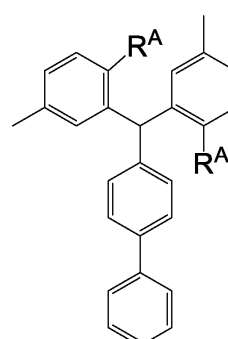
10



(p 7 4)

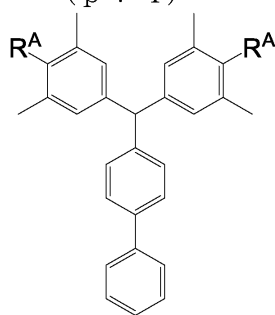


(p 7 5)

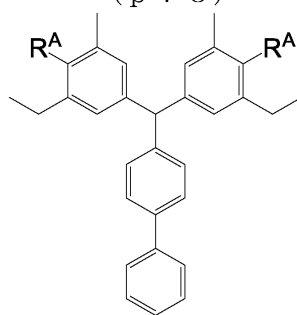


(p 7 6)

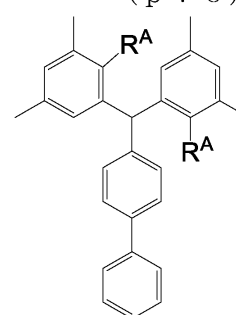
20



(p 7 7)

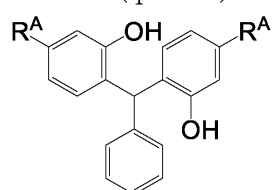


(p 7 8)



(p 7 9)

30



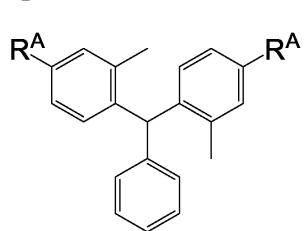
(p 8 0)

【 0 1 3 5 】

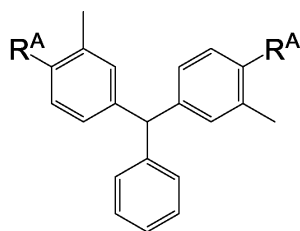
40

50

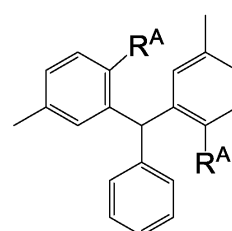
【化 4 7】



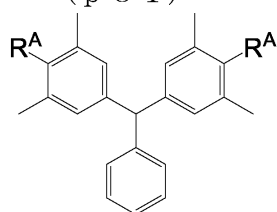
(p 8 1)



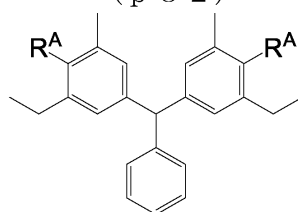
(p 8 2)



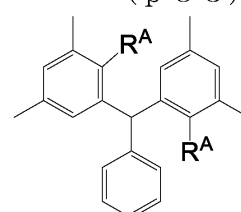
(p 8 3)



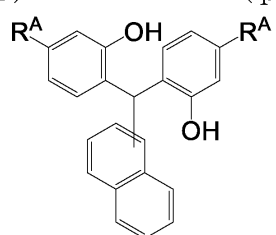
(p 8 4)



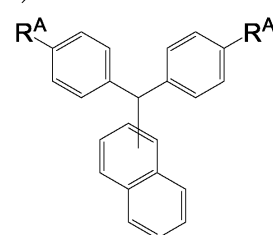
(p 8 5)



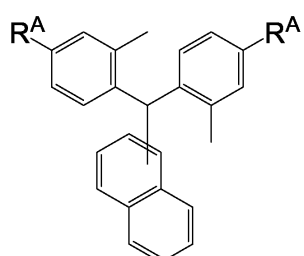
(p 8 6)



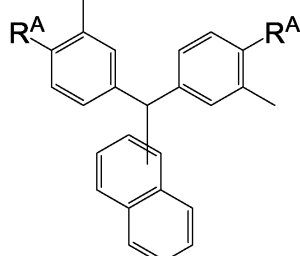
(p 8 7)



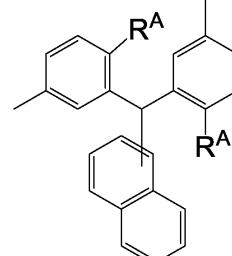
(p 8 8)



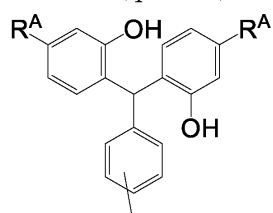
(p 8 9)



(p 9 0)



(p 9 1)



(p 9 2)

【 0 1 3 6 】

10

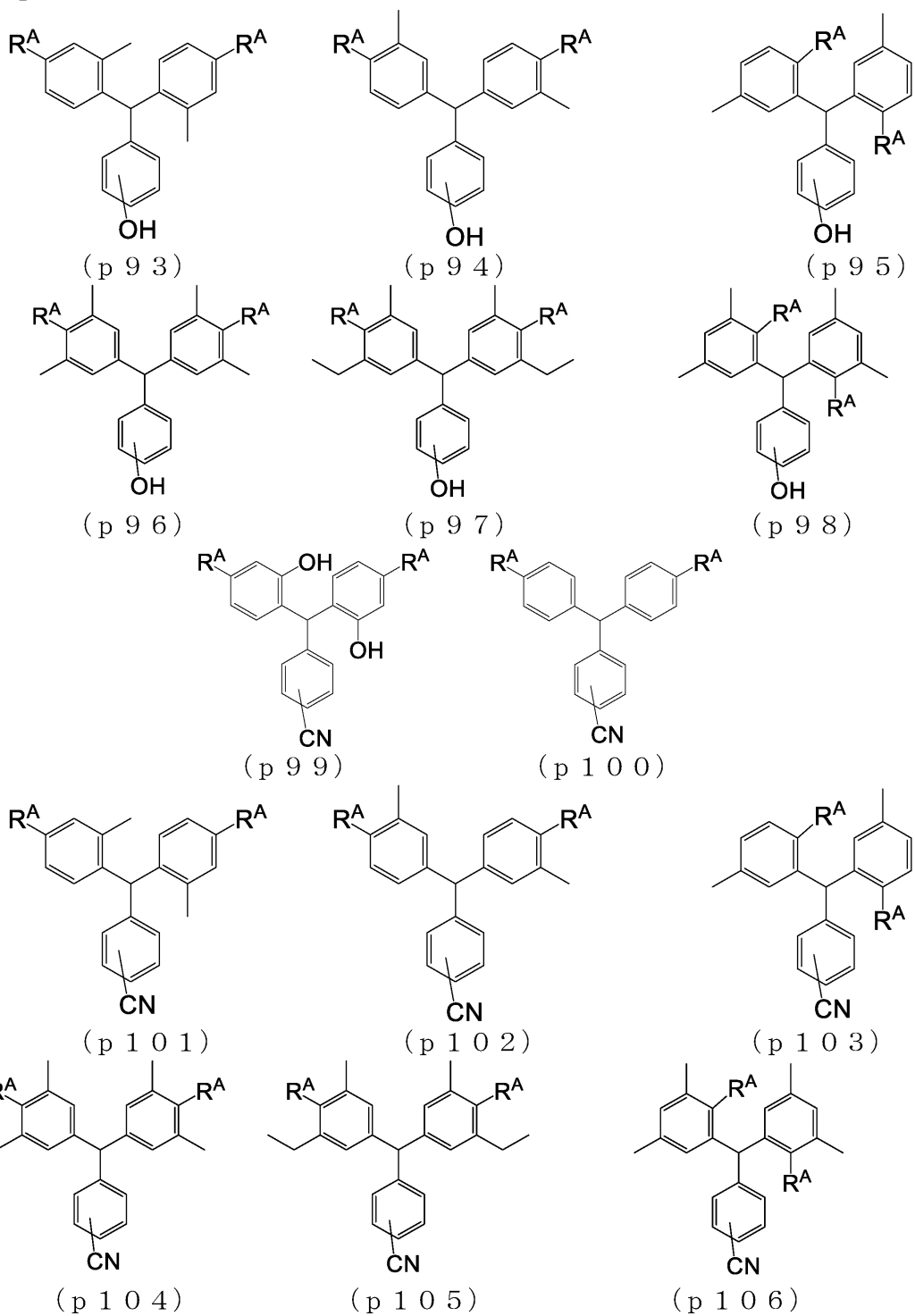
20

30

40

50

【化 4 8】



【0137】

10

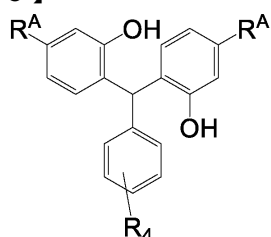
20

30

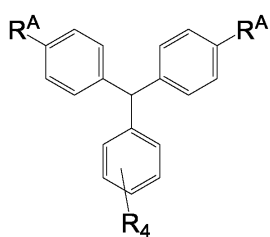
40

50

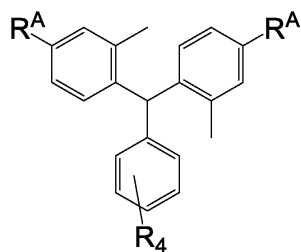
【化 4 9】



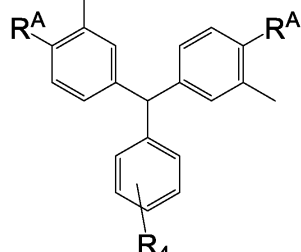
(p 1 0 7)



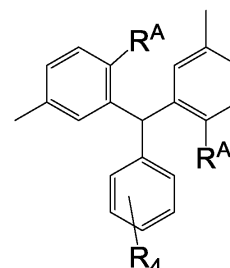
(p 1 0 8)



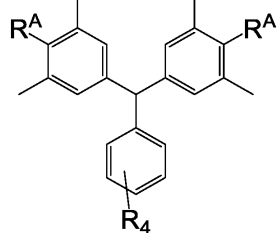
(p 1 0 9)



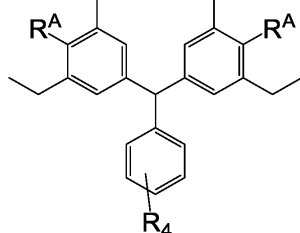
(p 1 1 0)



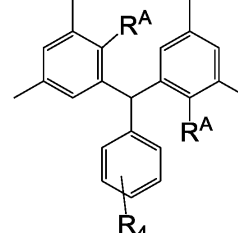
(p 1 1 1)



(p 1 1 2)



(p 1 1 3)



(p 1 1 4)

【 0 1 3 8】

上記式中、 R_4 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。 R_4 の数は1以上であってもよい。

【 0 1 3 9】

10

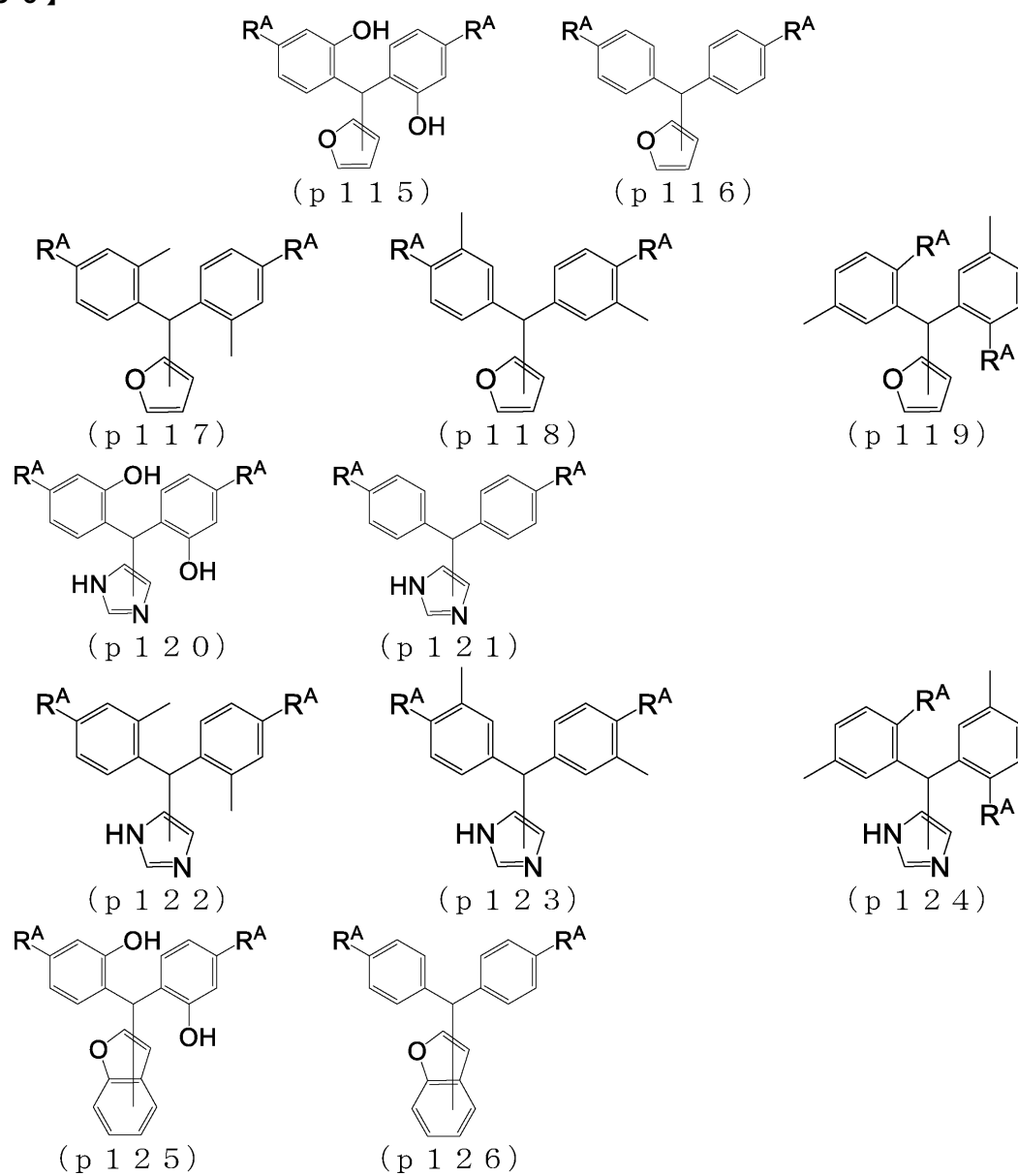
20

30

40

50

【化 5 0】



【 0 1 4 0】

10

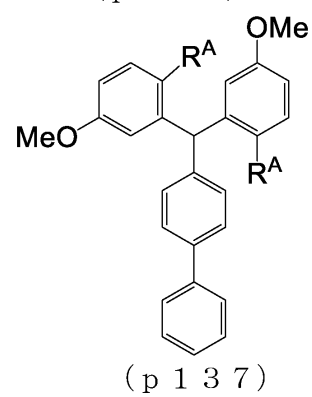
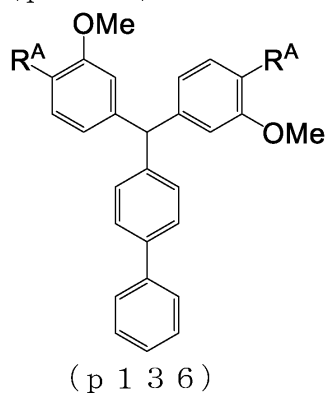
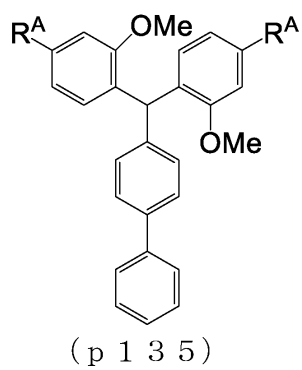
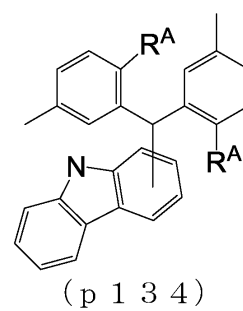
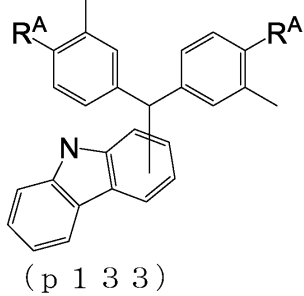
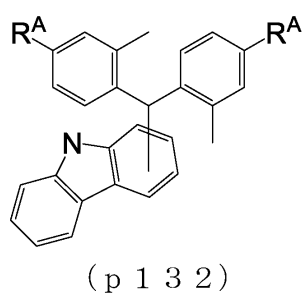
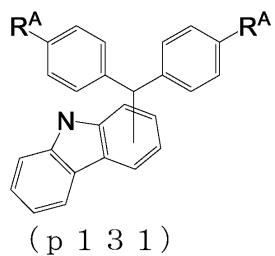
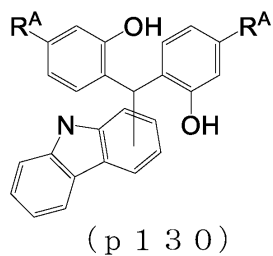
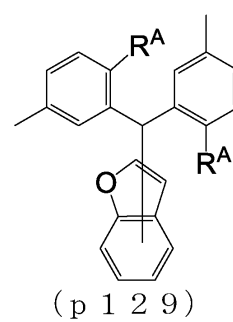
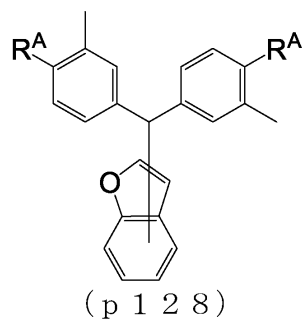
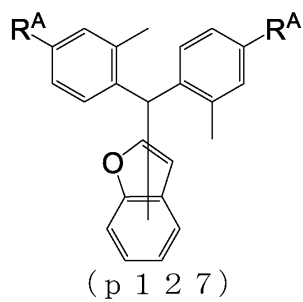
20

30

40

50

【化 5 1】



【 0 1 4 1】

10

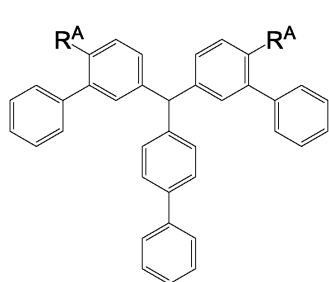
20

30

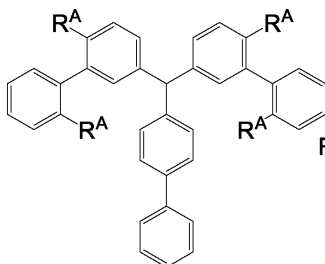
40

50

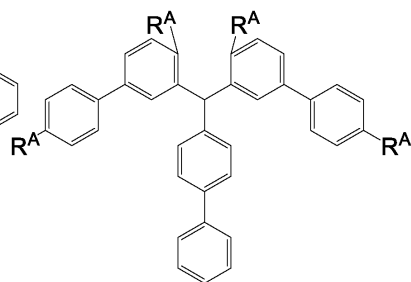
【化 5 2】



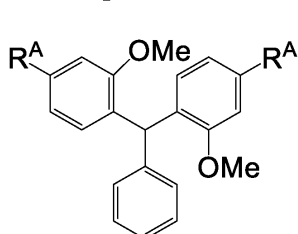
(p 1 3 8)



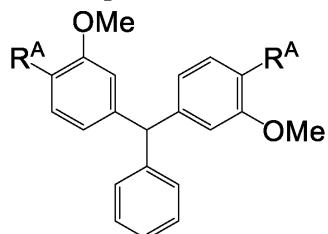
(p 1 3 9)



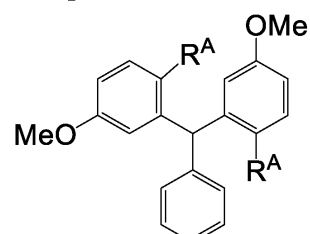
(p 1 4 0)



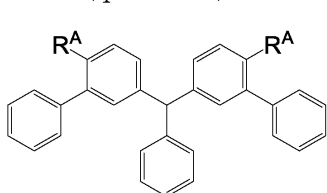
(p 1 4 1)



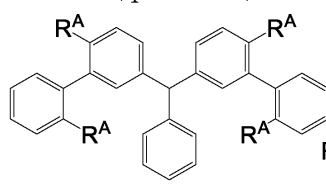
(p 1 4 2)



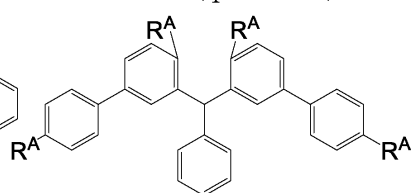
(p 1 4 3)



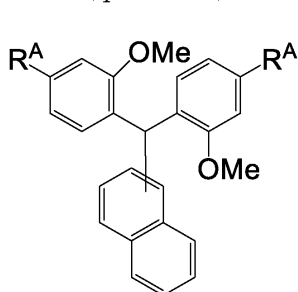
(p 1 4 4)



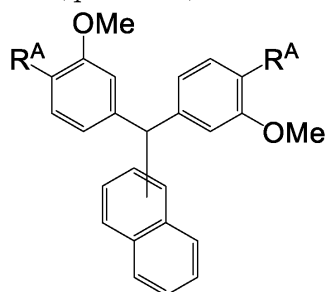
(p 1 4 5)



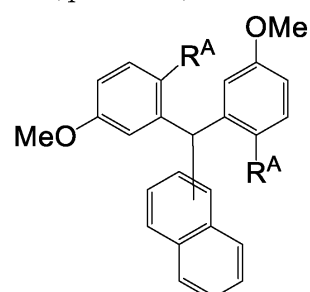
(p 1 4 6)



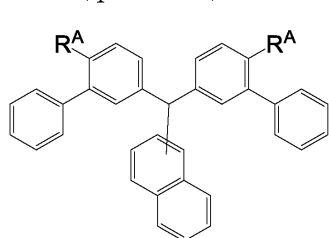
(p 1 4 7)



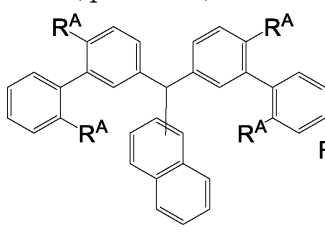
(p 1 4 8)



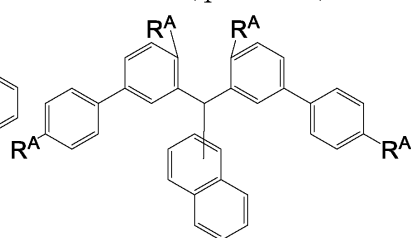
(p 1 4 9)



(p 1 5 0)



(p 1 5 1)



(p 1 5 2)

【 0 1 4 2】

10

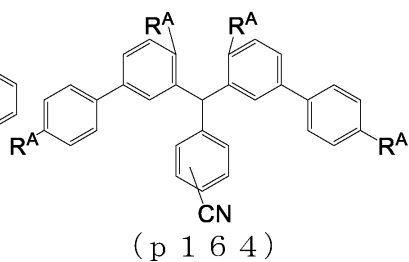
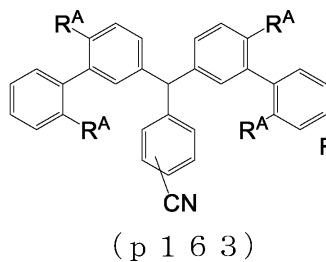
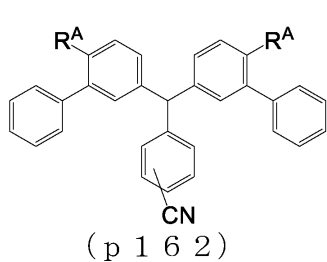
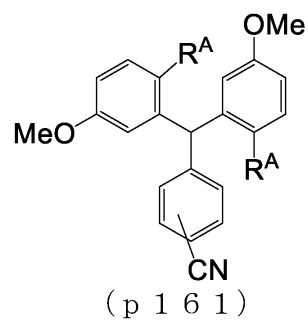
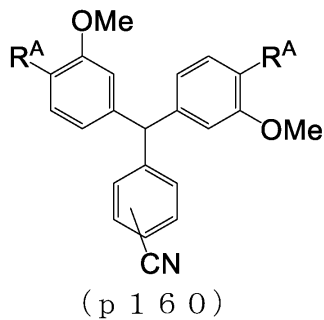
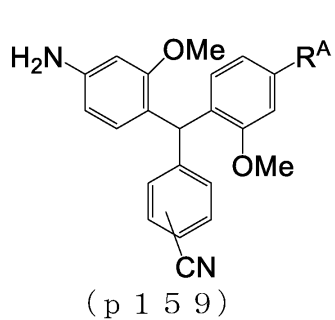
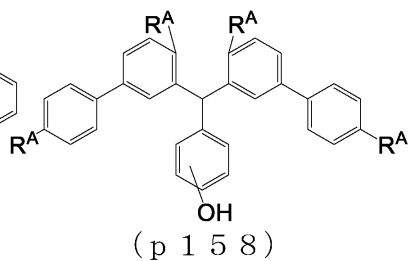
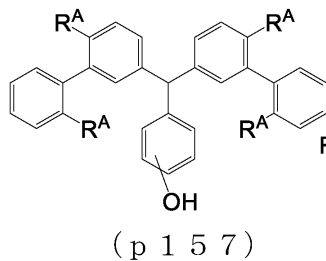
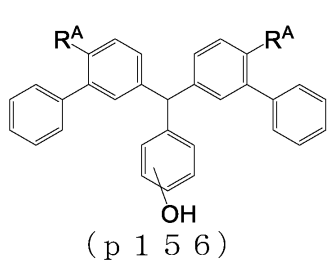
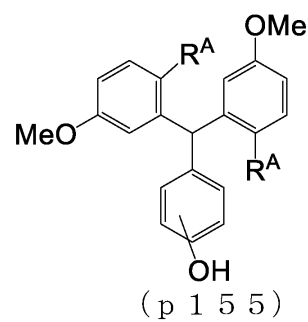
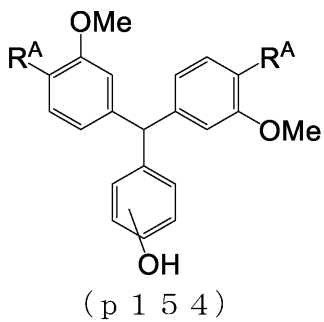
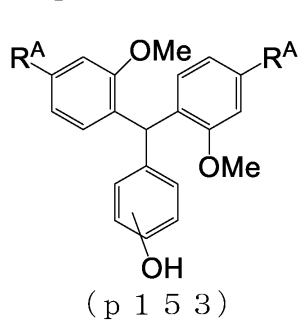
20

30

40

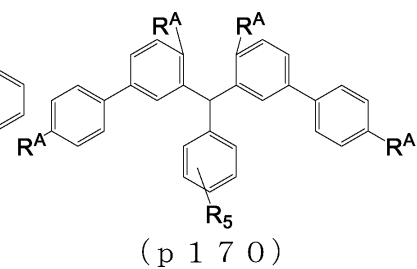
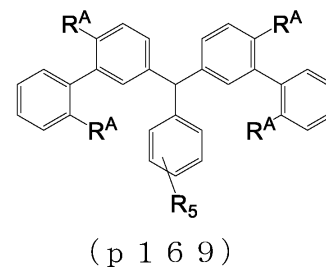
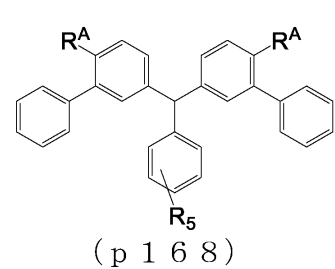
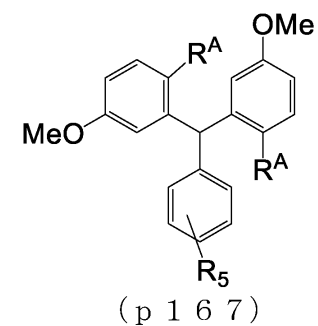
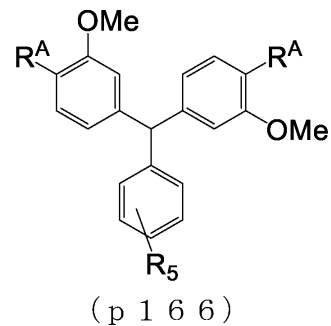
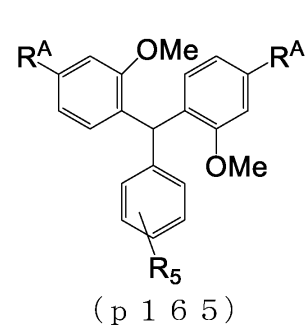
50

【化 5 3】



【 0 1 4 3】

【化 5 4】



【0144】

R₅としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₅の数は1以上であってもよい。

10

【0145】

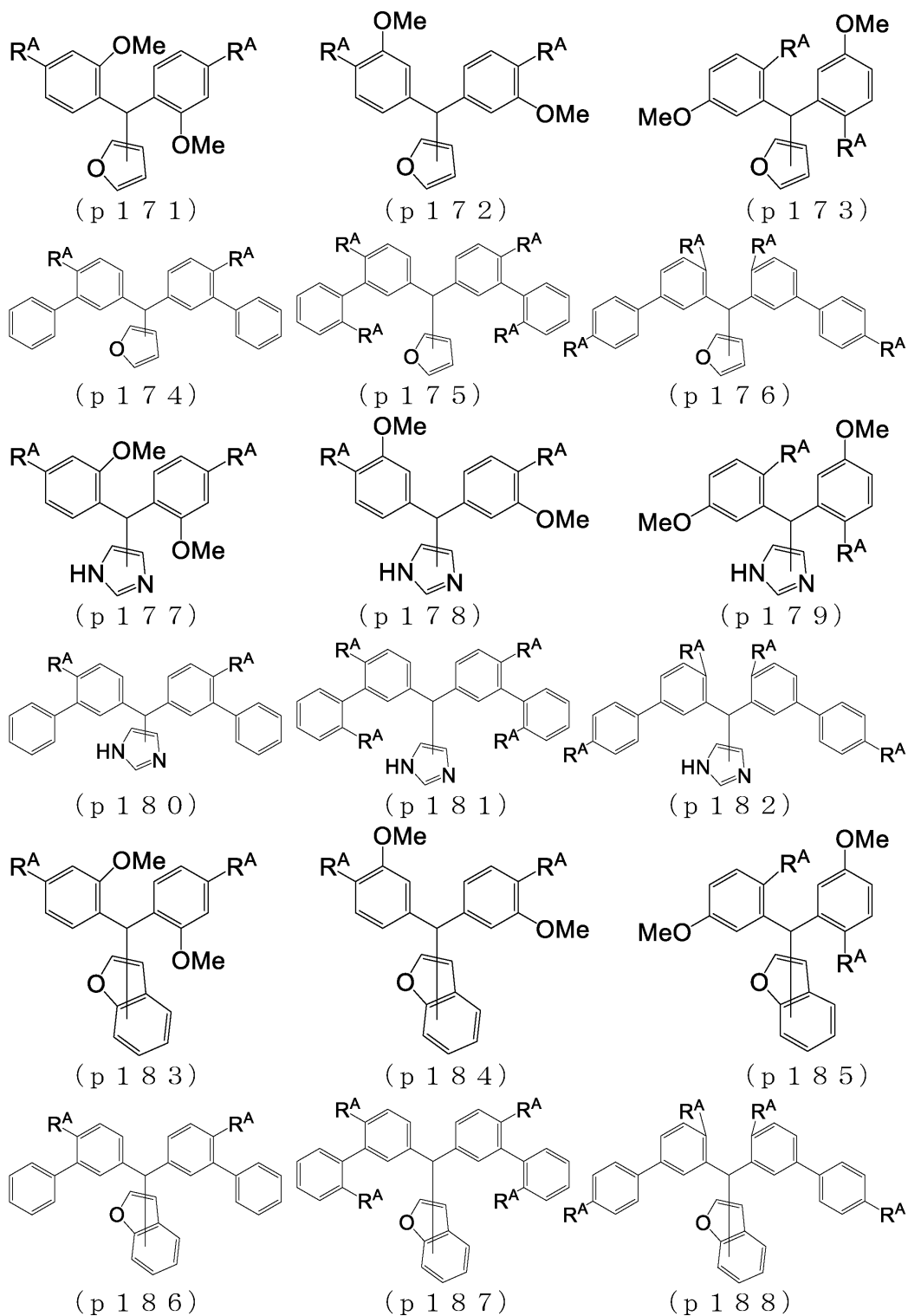
20

30

40

50

【化 5 5】



【0 1 4 6】

10

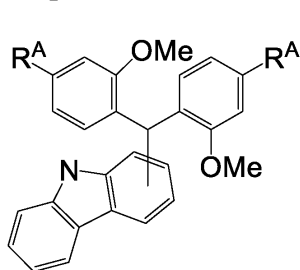
20

30

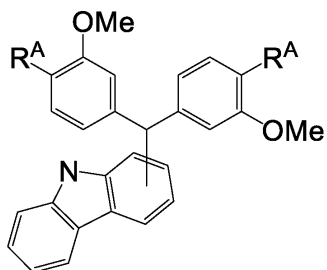
40

50

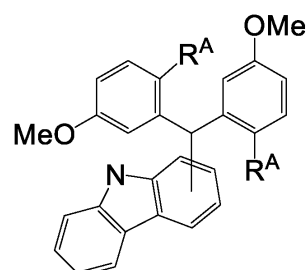
【化 5 6】



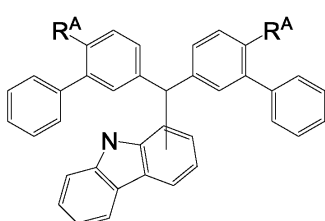
(p 189)



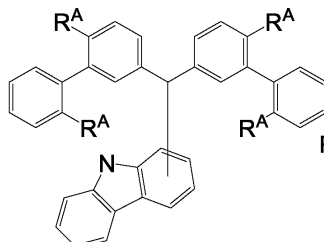
(p 190)



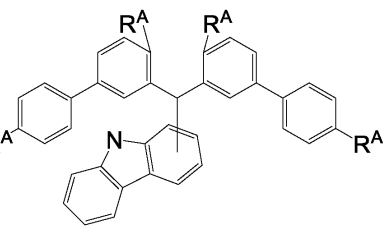
(p 191)



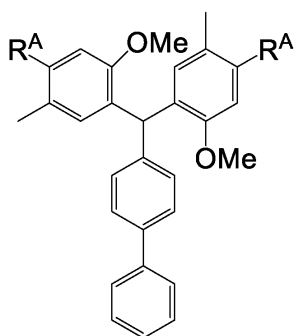
(p 192)



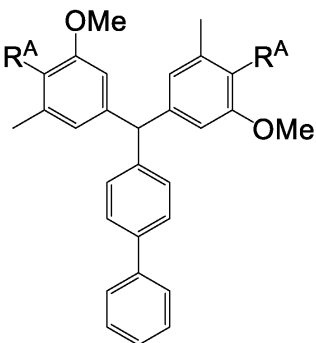
(p 193)



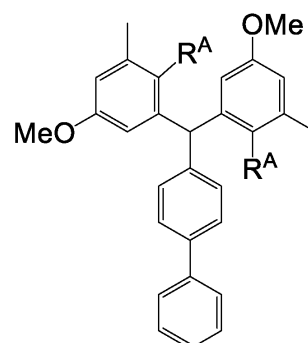
(p 194)



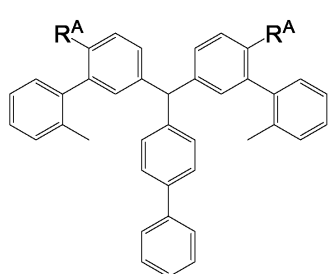
(p 195)



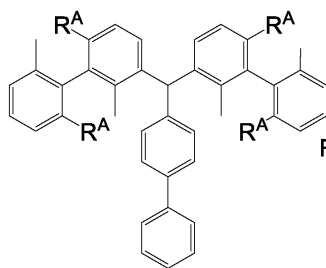
(p 196)



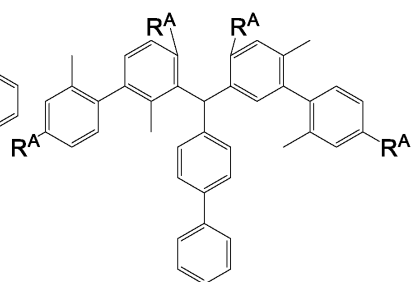
(p 197)



(p 198)



(p 199)



(p 200)

【 0 1 4 7 】

10

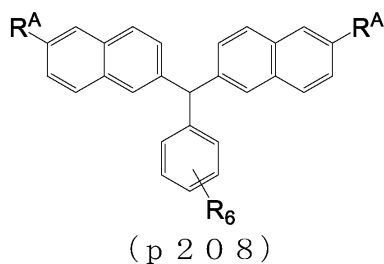
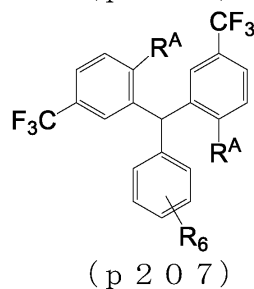
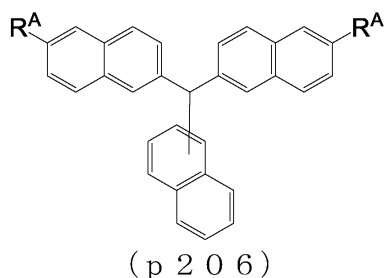
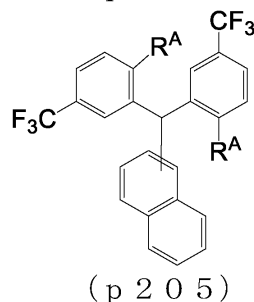
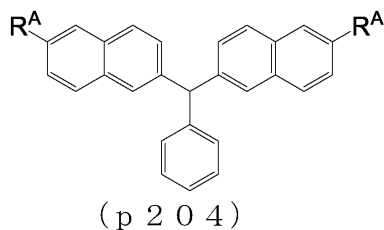
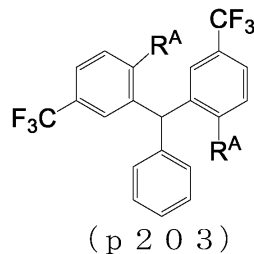
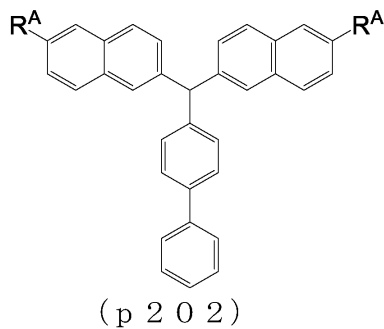
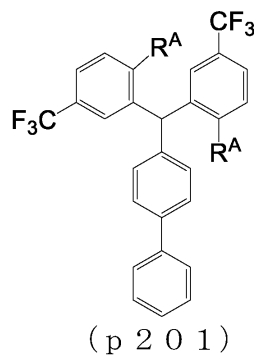
20

30

40

50

【化 5 7】



【0 1 4 8】

R₆としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₆の数は1以上であってもよい。

【0 1 4 9】

10

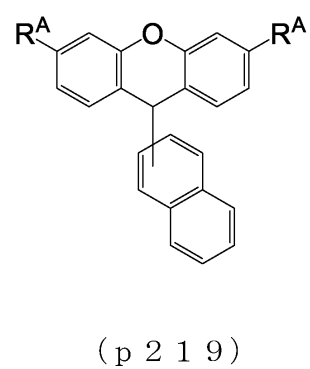
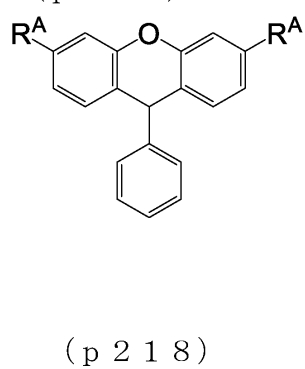
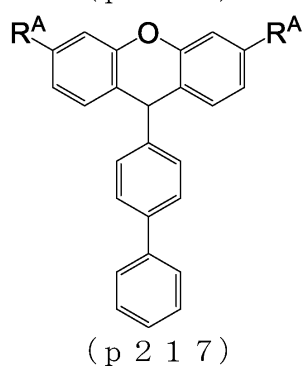
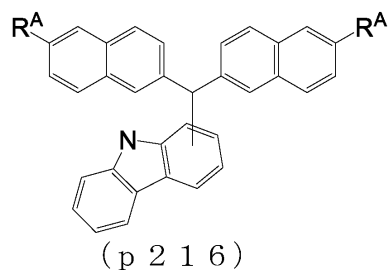
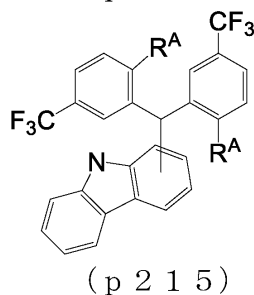
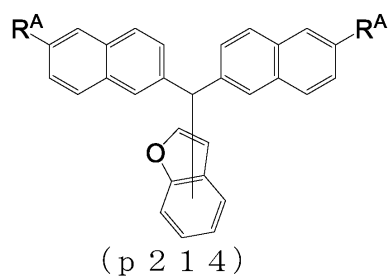
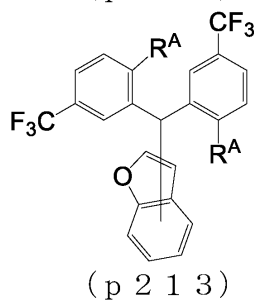
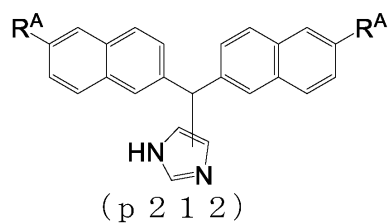
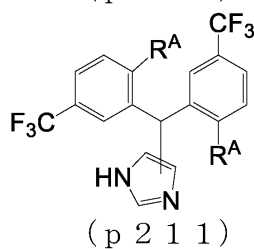
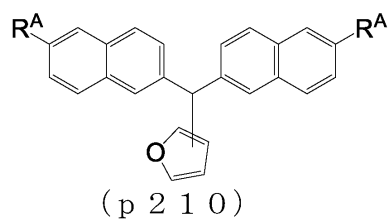
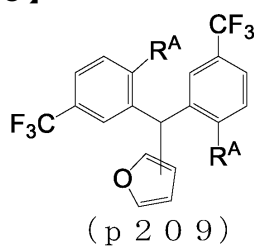
20

30

40

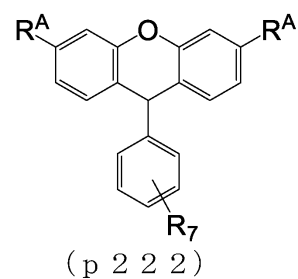
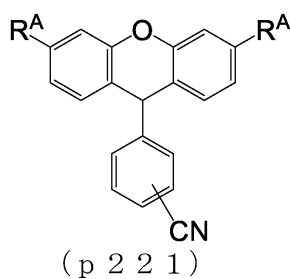
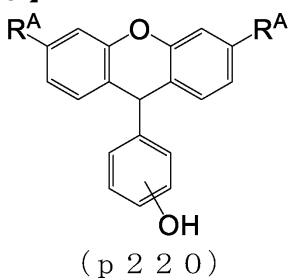
50

【化 5 8】



【 0 1 5 0】

【化 5 9】

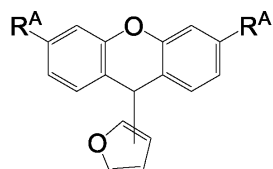


【 0 1 5 1】

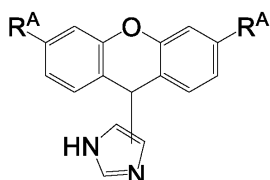
R₇としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₇の数は1以上であってもよい。

【0152】

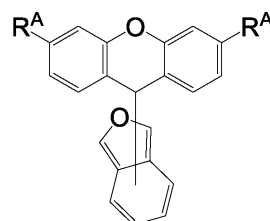
【化60】



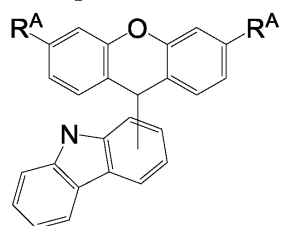
(p 2 2 3)



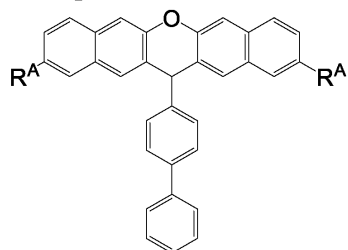
(p 2 2 4)



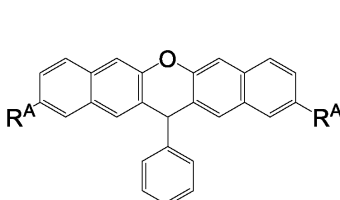
(p 2 2 5)



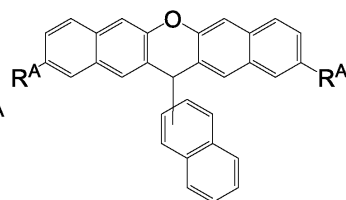
(p 2 2 6)



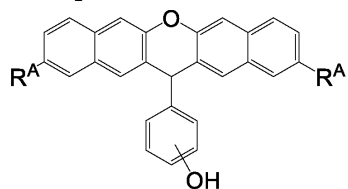
(p 2 2 7)



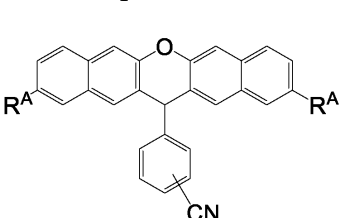
(p 2 2 8)



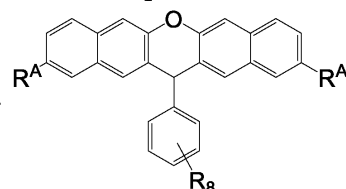
(p 2 2 9)



(p 2 3 0)



(p 2 3 1)



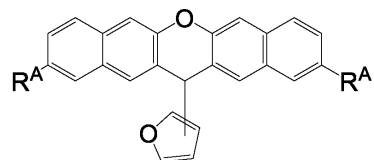
(p 2 3 2)

【0153】

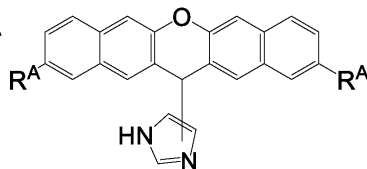
R₈としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₈の数は1以上であってもよい。

【 0 1 5 4 】

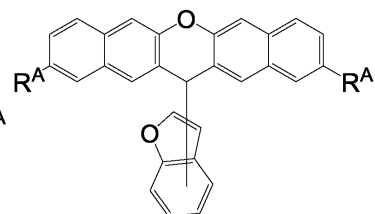
【 化 6 1 】



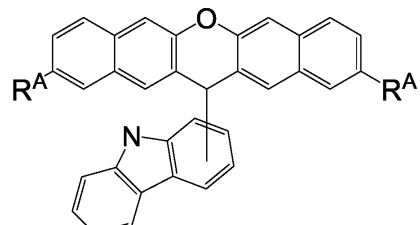
(p 2 3 3)



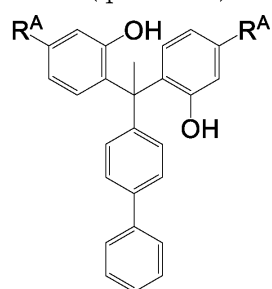
(p 2 3 4)



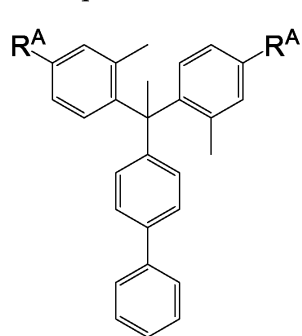
(p 2 3 5)



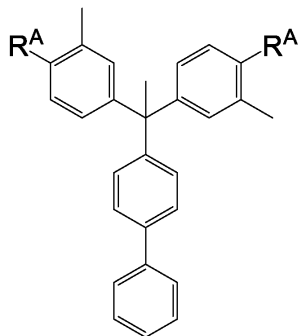
(p 2 3 6)



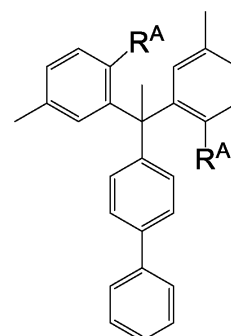
(p 2 3 7)



(p 2 3 8)



(p 2 3 9)



(p 2 4 0)

【 0 1 5 5 】

10

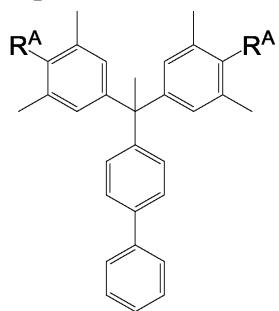
20

30

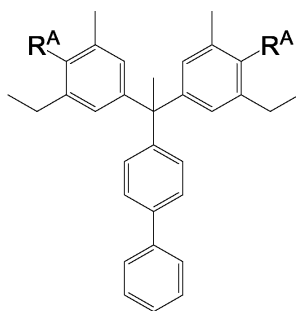
40

50

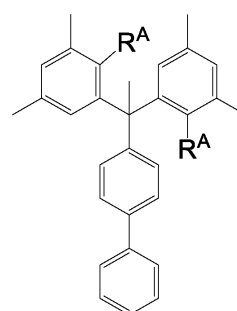
【化 6 2】



(p 2 4 1)

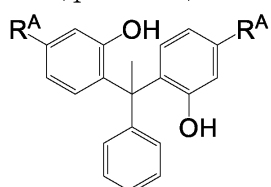


(p 2 4 2)

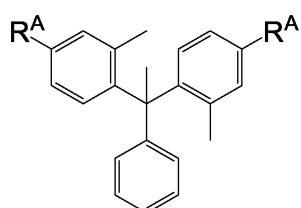


(p 2 4 3)

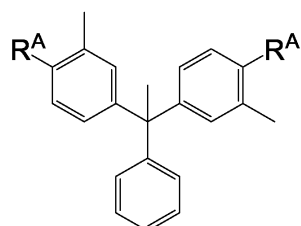
10



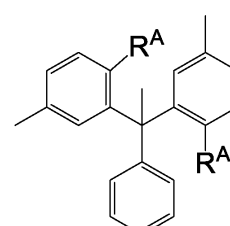
(p 2 4 4)



(p 2 4 5)

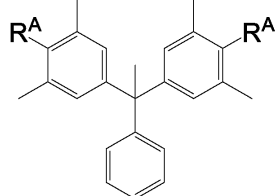


(p 2 4 6)

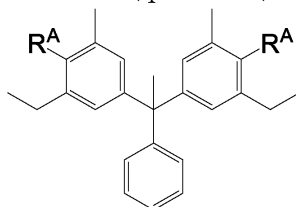


(p 2 4 7)

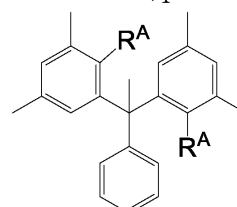
20



(p 2 4 8)

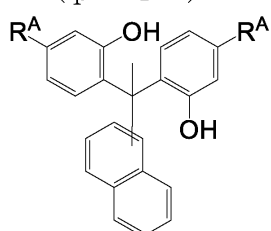


(p 2 4 9)

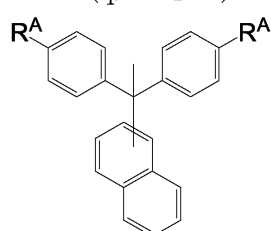


(p 2 5 0)

30



(p 2 5 1)



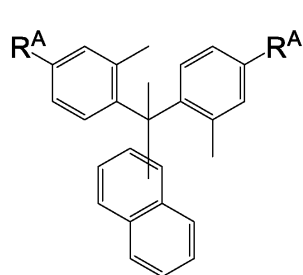
(p 2 5 2)

【 0 1 5 6】

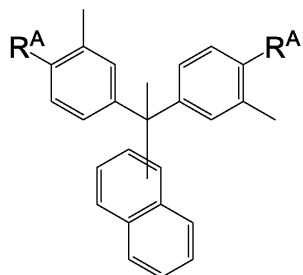
40

50

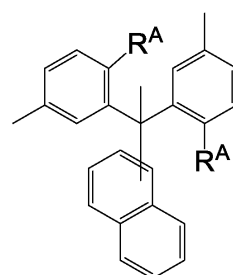
【化 6 3】



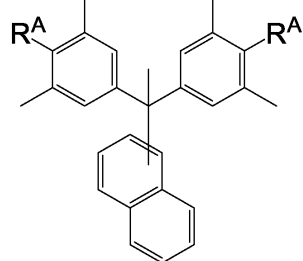
(p 2 5 3)



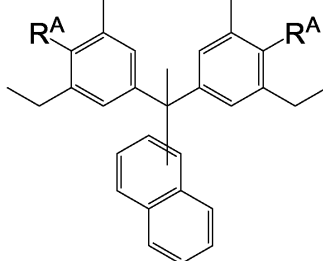
(p 2 5 4)



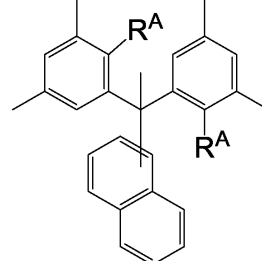
(p 2 5 5)



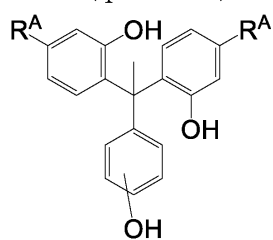
(p 2 5 6)



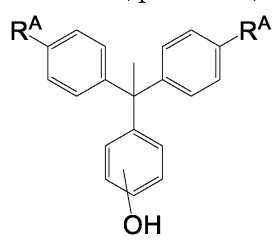
(p 2 5 7)



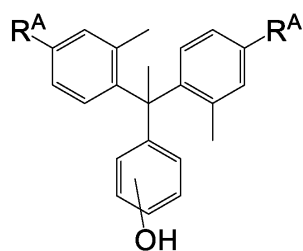
(p 2 5 8)



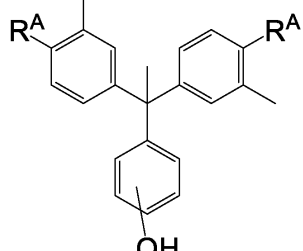
(p 2 5 9)



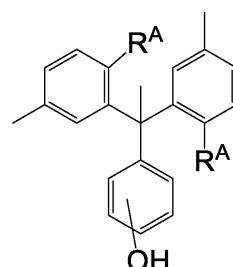
(p 2 6 0)



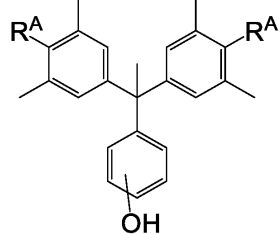
(p 2 6 1)



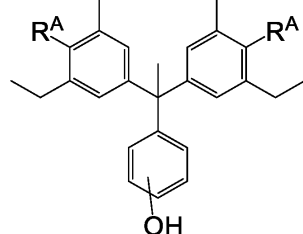
(p 2 6 2)



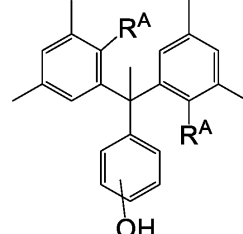
(p 2 6 3)



(p 2 6 4)



(p 2 6 5)



(p 2 6 6)

【 0 1 5 7】

10

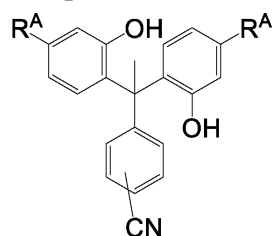
20

30

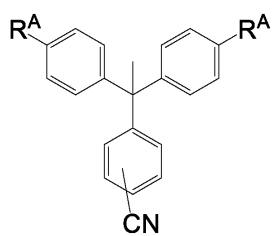
40

50

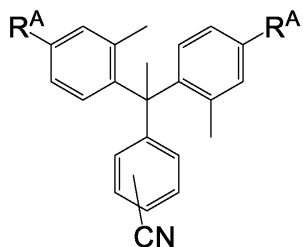
【化 6 4】



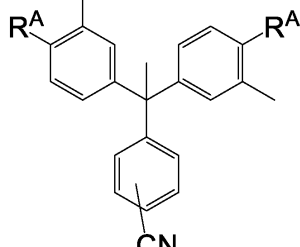
(p 2 6 7)



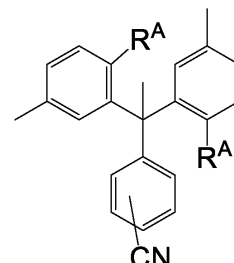
(p 2 6 8)



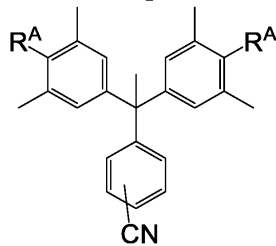
(p 2 6 9)



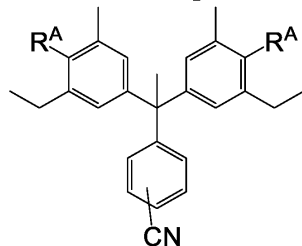
(p 2 7 0)



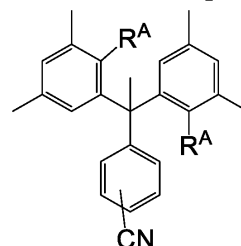
(p 2 7 1)



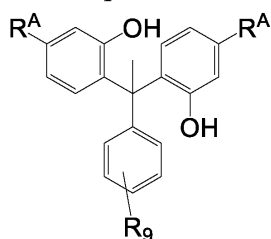
(p 2 7 2)



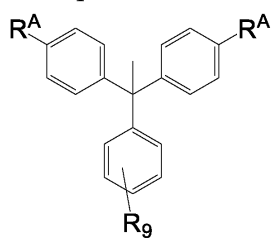
(p 2 7 3)



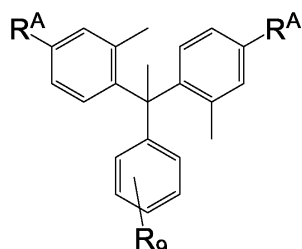
(p 2 7 4)



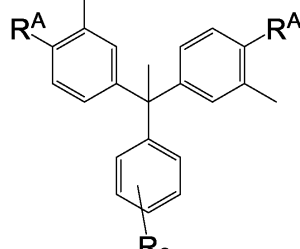
(p 2 7 5)



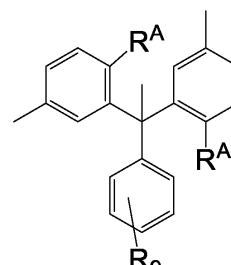
(p 2 7 6)



(p 2 7 7)



(p 2 7 8)



(p 2 7 9)

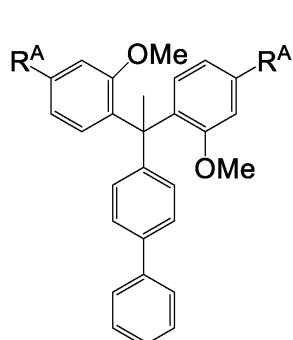
【0158】

R₉としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル

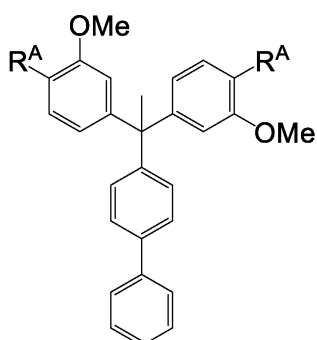
基が含まれる。R^Aの数は1以上であってもよい。

【0159】

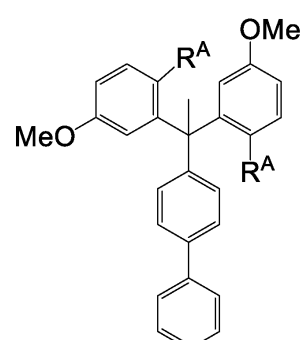
【化65】



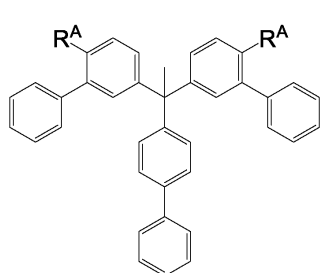
(p 2 8 0)



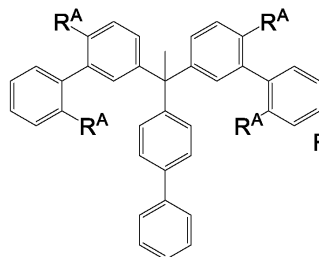
(p 2 8 1)



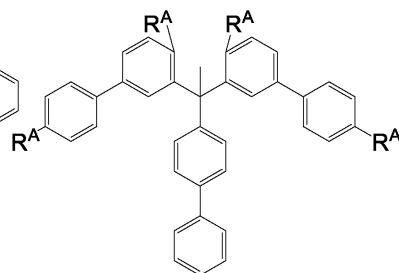
(p 2 8 2)



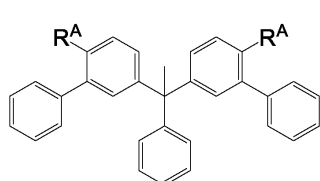
(p 2 8 3)



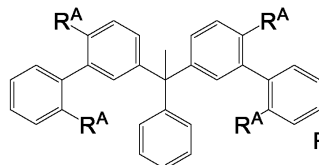
(p 2 8 4)



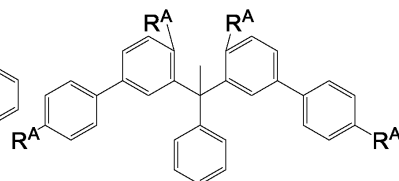
(p 2 8 5)



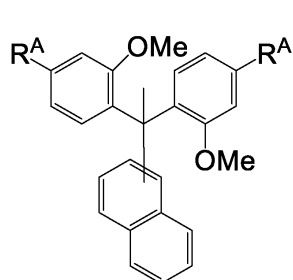
(p 2 8 6)



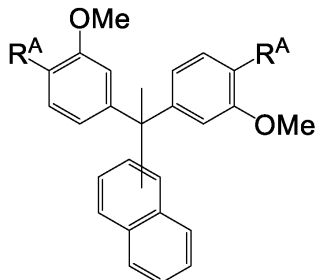
(p 2 8 7)



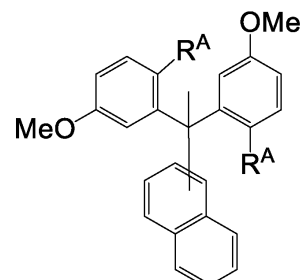
(p 2 8 8)



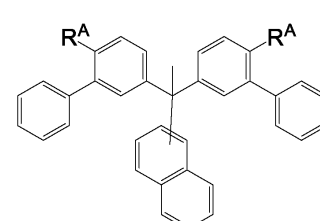
(p 2 8 9)



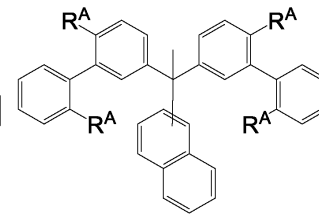
(p 2 9 0)



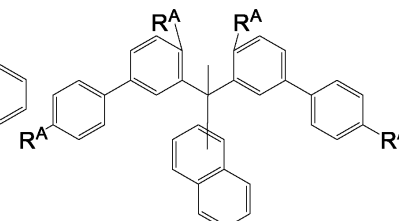
(p 2 9 1)



(p 2 9 2)



(p 2 9 3)



(p 2 9 4)

【0160】

10

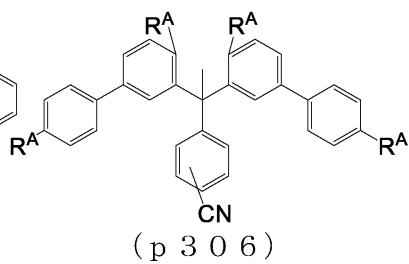
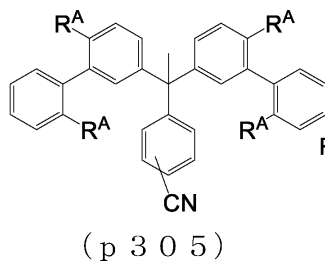
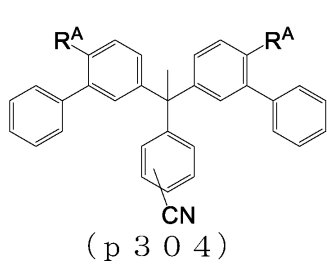
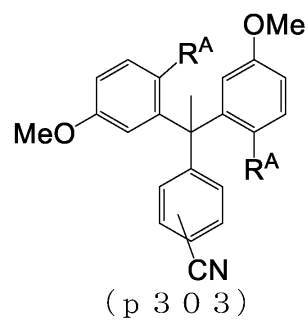
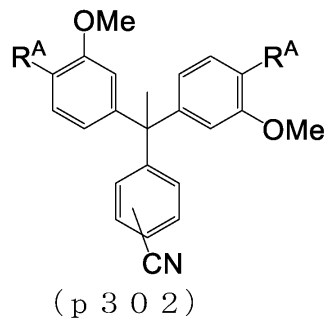
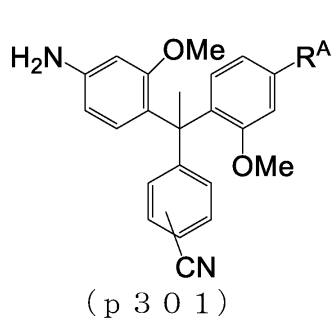
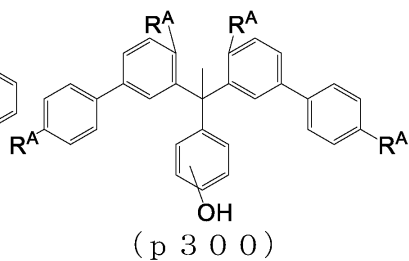
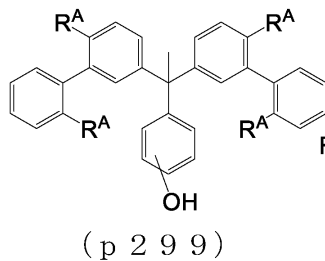
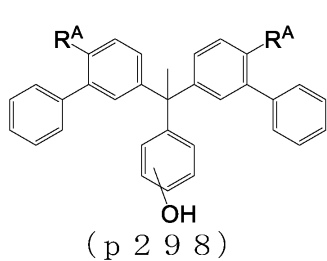
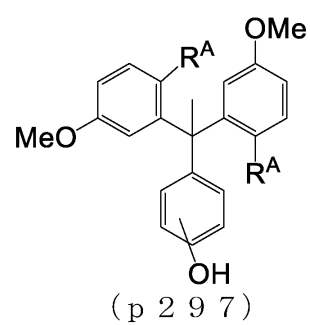
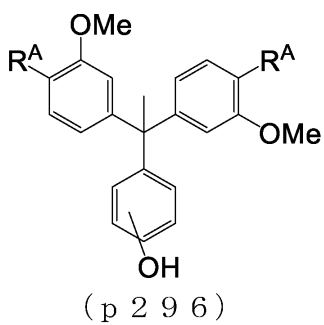
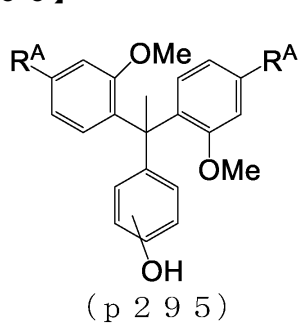
20

30

40

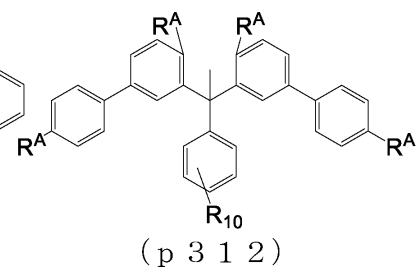
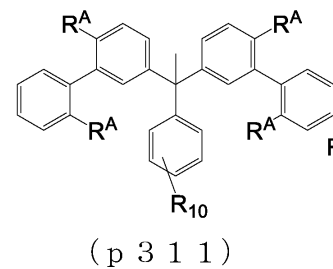
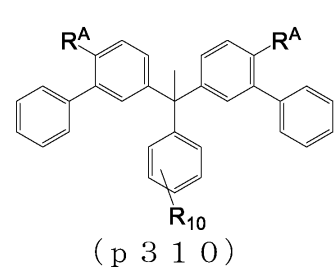
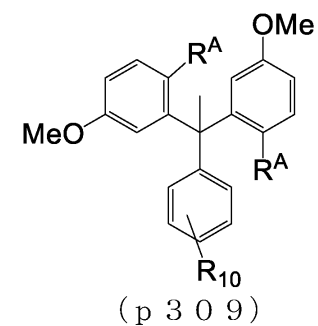
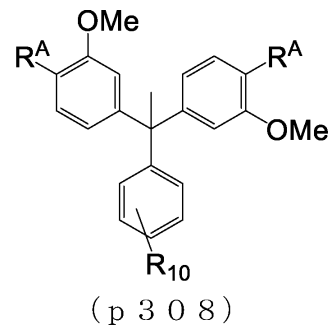
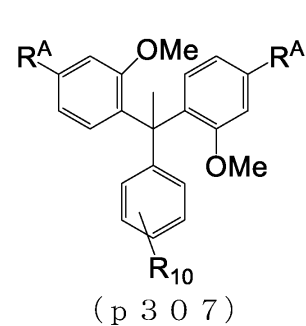
50

【化 6 6】



【 0 1 6 1】

【化 6 7】



10

20

30

40

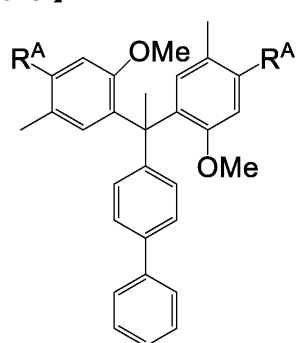
50

【 0 1 6 2 】

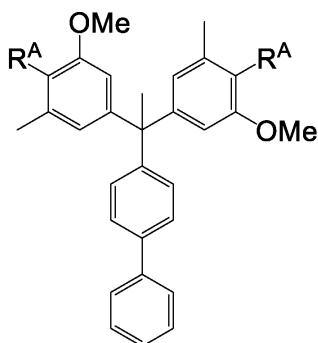
R₁₀としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₀の数は1以上であってもよい。

【 0 1 6 3 】

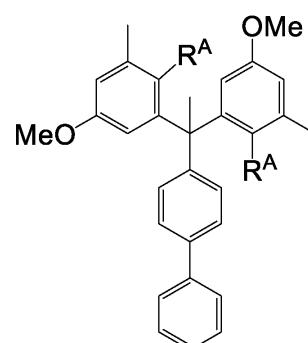
【 化 6 8 】



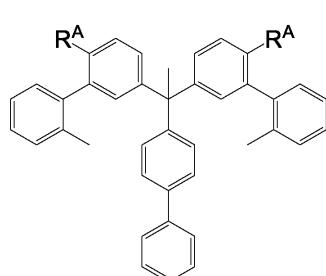
(p 3 1 3)



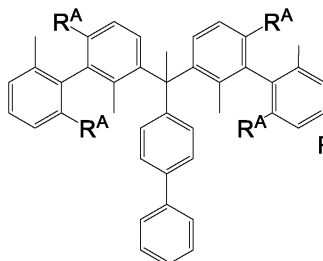
(p 3 1 4)



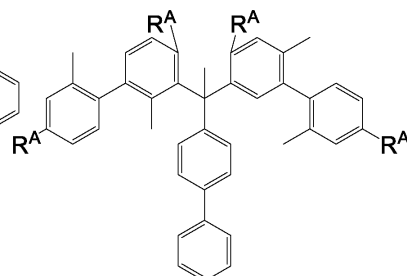
(p 3 1 5)



(p 3 1 6)



(p 3 1 7)



(p 3 1 8)

【 0 1 6 4 】

10

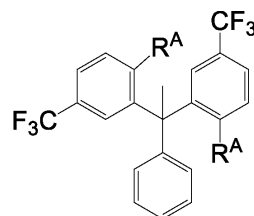
20

30

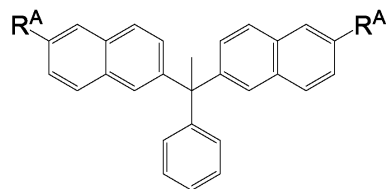
40

50

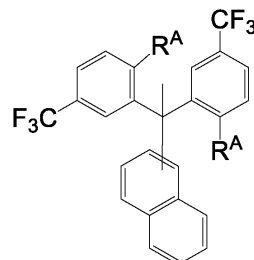
【化 6 9】



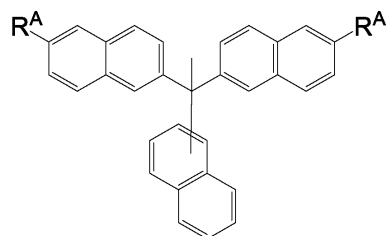
(p 3 1 9)



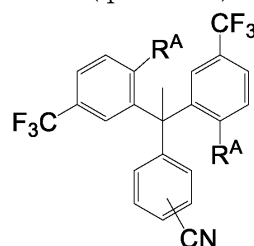
(p 3 2 0)



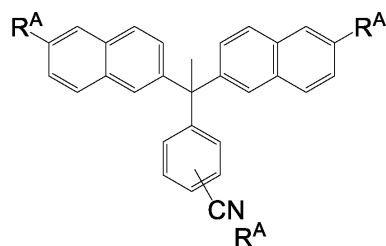
(p 3 2 1)



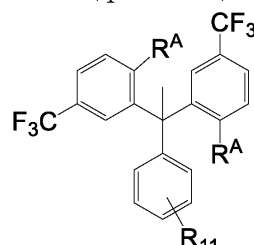
(p 3 2 2)



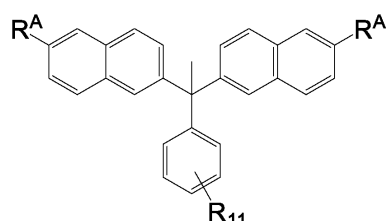
(p 3 2 3)



(p 3 2 4)



(p 3 2 5)



(p 3 2 6)

【0 1 6 5】

R₁₁としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が含まれる。R₁₁の数は1以上であってもよい。

【0 1 6 6】

10

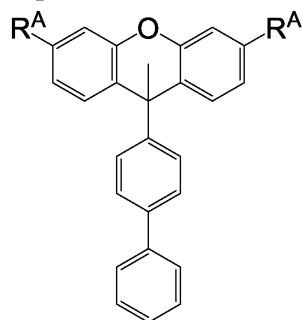
20

30

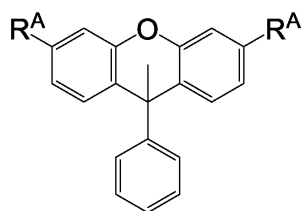
40

50

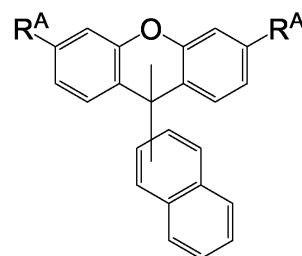
【化 70】



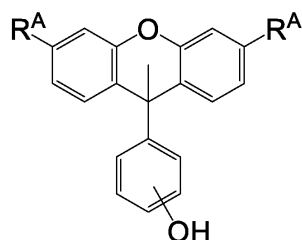
(p 3 2 7)



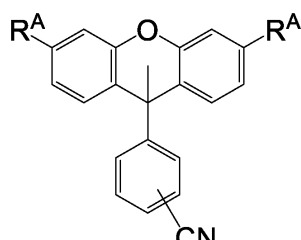
(p 3 2 8)



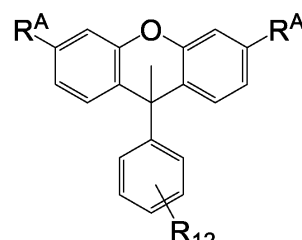
(p 3 2 9)



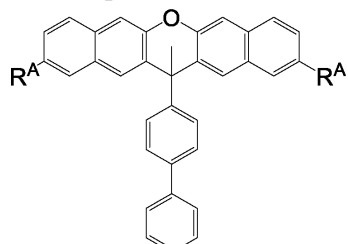
(p 3 3 0)



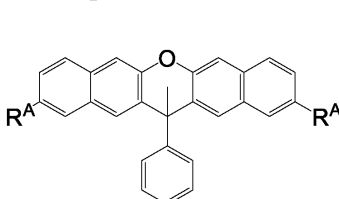
(p 3 3 1)



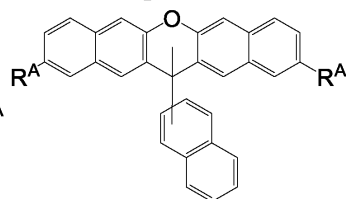
(p 3 3 2)



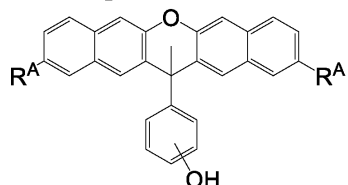
(p 3 3 3)



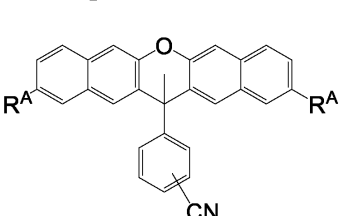
(p 3 3 4)



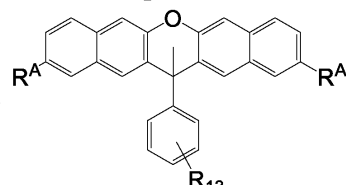
(p 3 3 5)



(p 3 3 6)



(p 3 3 7)



(p 3 3 8)

【0167】

R₁₂又はR₁₃としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₂又はR₁₃の数は1以上であってもよい。

【0168】

10

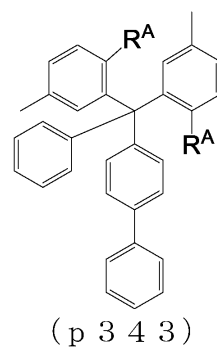
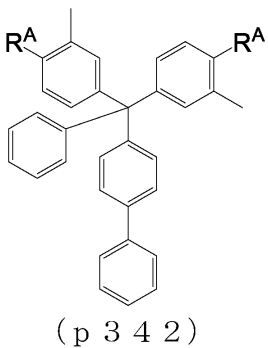
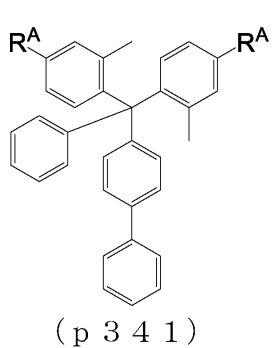
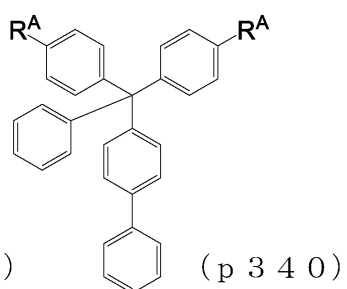
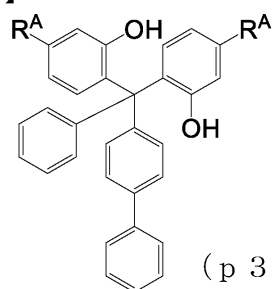
20

30

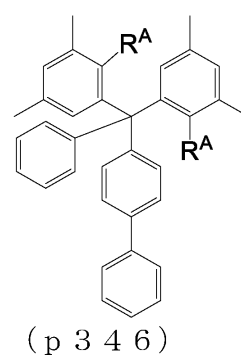
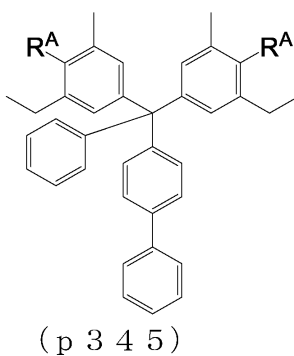
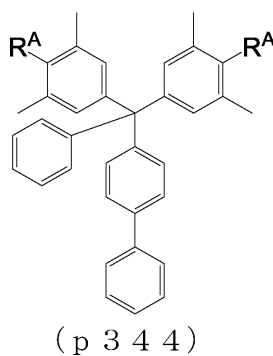
40

50

【化 7 1】



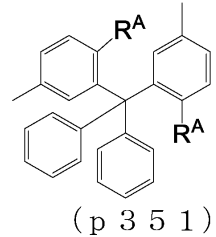
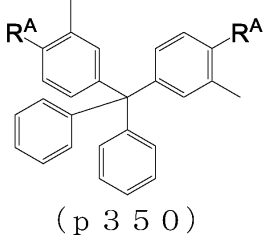
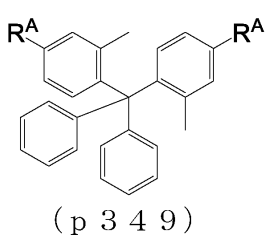
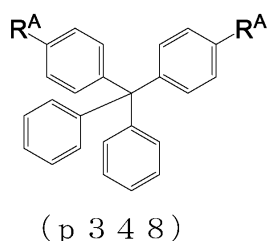
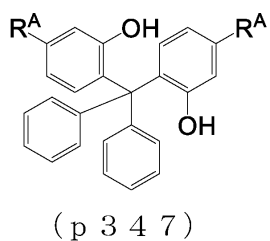
10



20

【 0 1 6 9 】

【化 7 2】

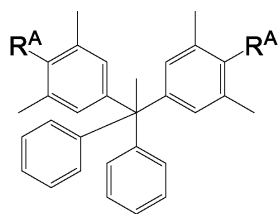


40

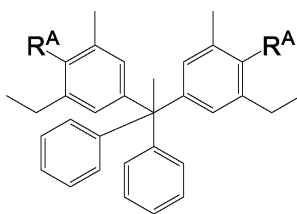
【 0 1 7 0 】

50

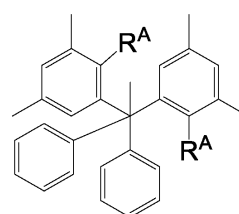
【化 7 3】



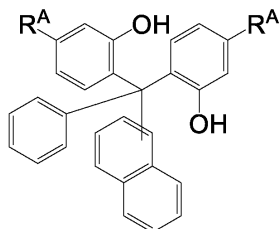
(p 3 5 2)



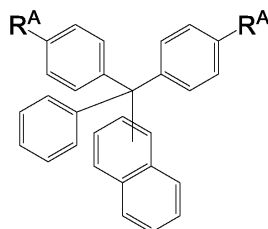
(p 3 5 3)



(p 3 5 4)

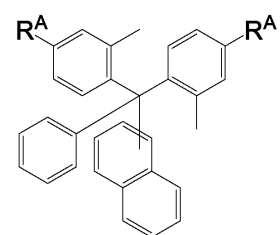


(p 3 5 5)

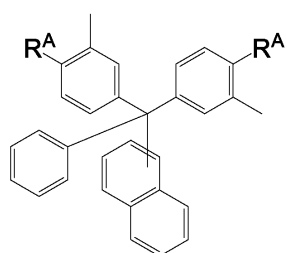


(p 3 5 6)

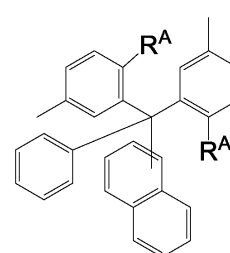
10



(p 3 5 7)

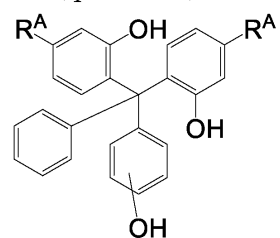


(p 3 5 8)

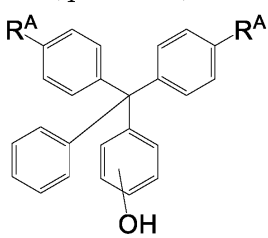


(p 3 5 9)

20

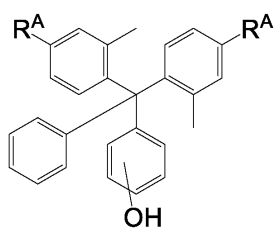


(p 3 6 0)

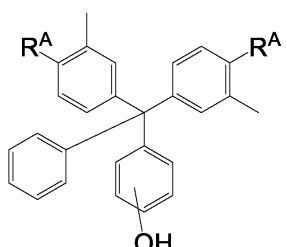


(p 3 6 1)

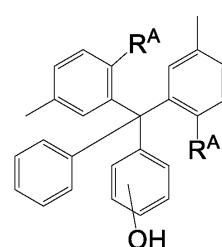
30



(p 3 6 2)



(p 3 6 3)



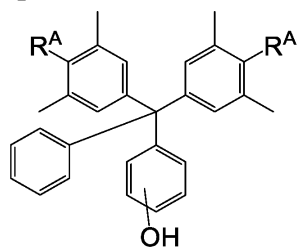
(p 3 6 4)

40

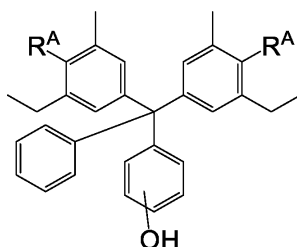
【0 1 7 1】

50

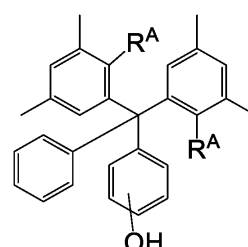
【化 7 4】



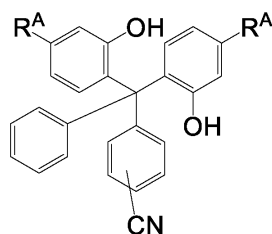
(p 3 6 5)



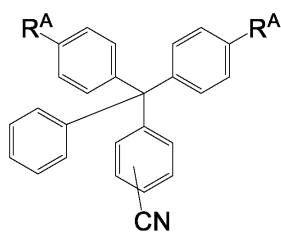
(p 3 6 6)



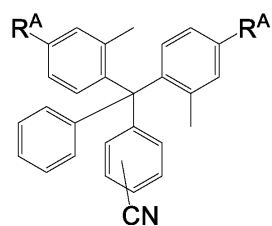
(p 3 6 7)



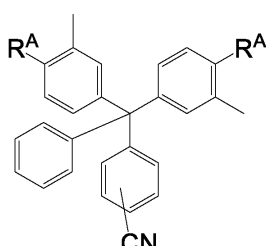
(p 3 6 8)



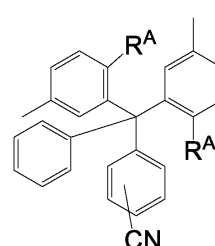
(p 3 6 9)



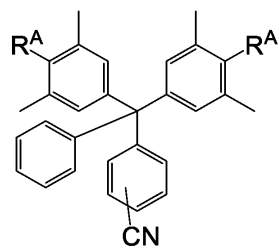
(p 3 7 0)



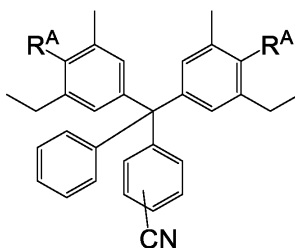
(p 3 7 1)



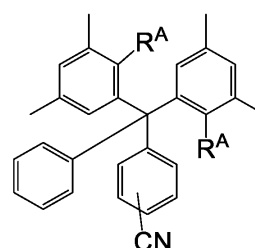
(p 3 7 2)



(p 3 7 3)



(p 3 7 4)



(p 3 7 5)

【 0 1 7 2】

10

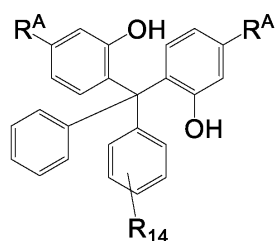
20

30

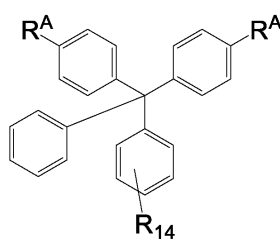
40

50

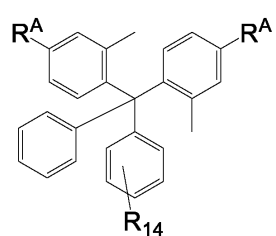
【化 7 5】



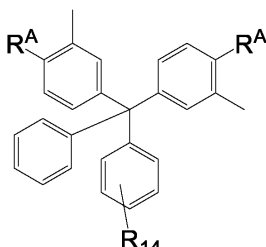
(p 3 7 6)



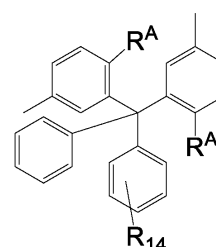
(p 3 7 7)



(p 3 7 8)



(p 3 7 9)



(p 3 8 0)

【 0 1 7 3】

R₁₄としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が含まれる。R₁₄の数は1以上であってもよい。

【 0 1 7 4】

10

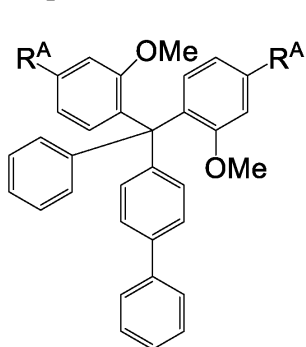
20

30

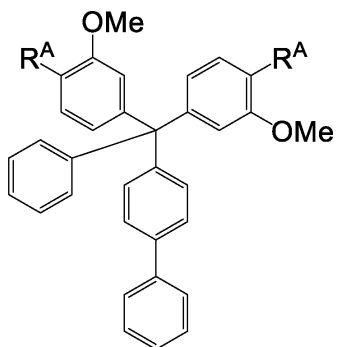
40

50

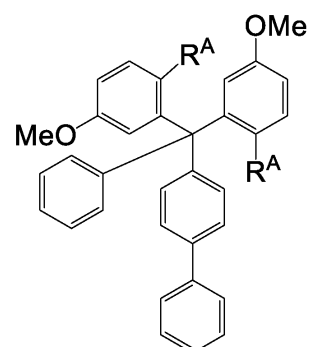
【化 7 6】



(p 3 8 1)

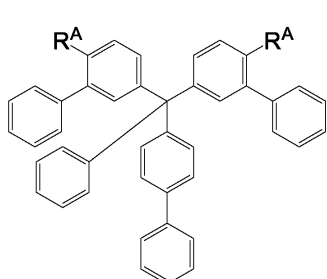


(p 3 8 2)

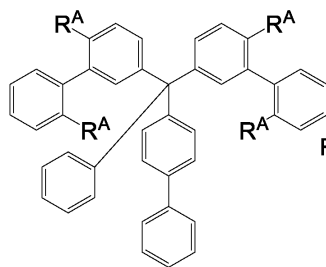


(p 3 8 3)

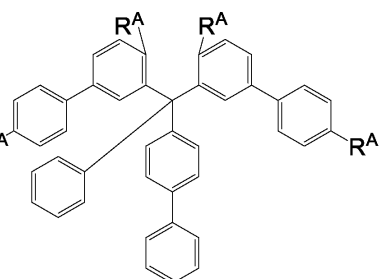
10



(p 3 8 4)

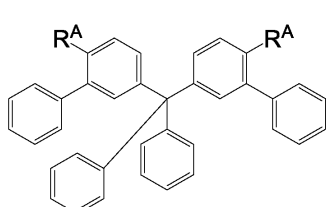


(p 3 8 5)

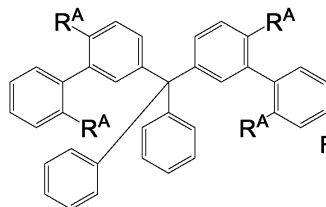


(p 3 8 6)

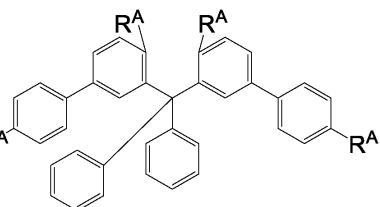
20



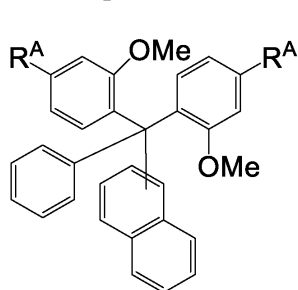
(p 3 8 7)



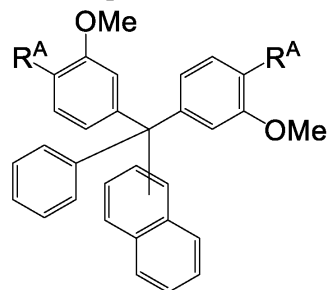
(p 3 8 8)



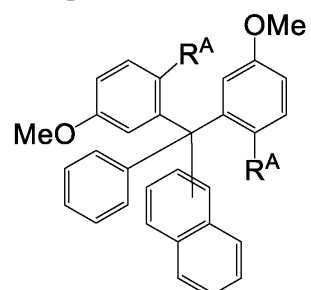
(p 3 8 9)



(p 3 9 0)



(p 3 9 1)



(p 3 9 2)

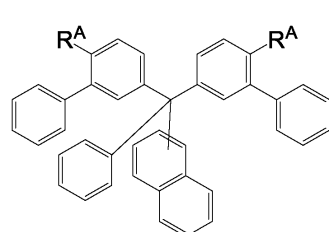
30

【 0 1 7 5】

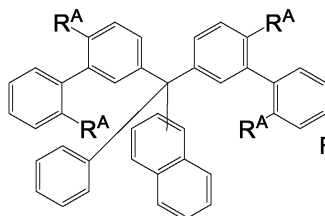
40

50

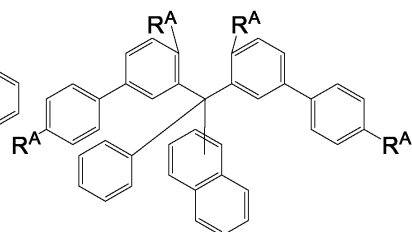
【化 7 7】



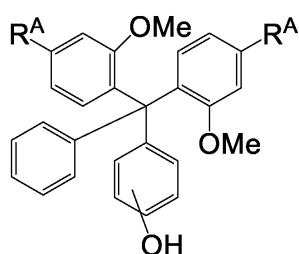
(p 3 9 3)



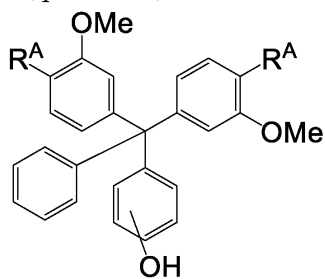
(p 3 9 4)



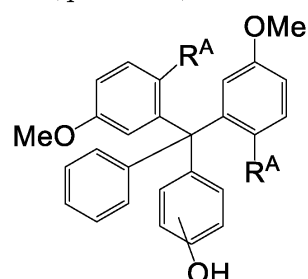
(p 3 9 5)



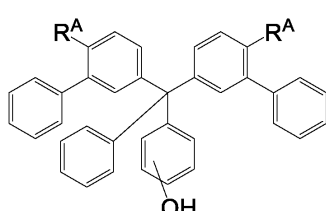
(p 3 9 6)



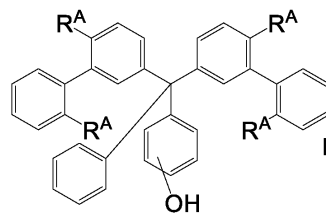
(p 3 9 7)



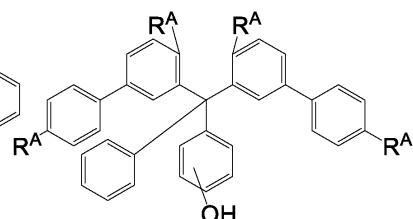
(p 3 9 8)



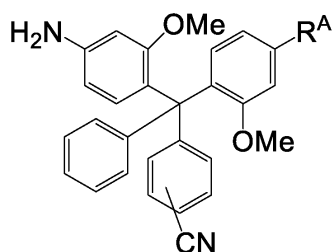
(p 3 9 9)



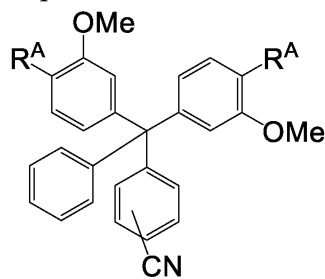
(p 4 0 0)



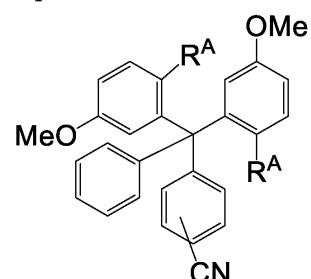
(p 4 0 1)



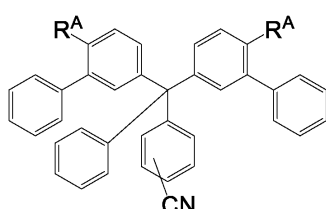
(p 4 0 2)



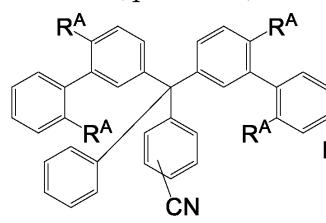
(p 4 0 3)



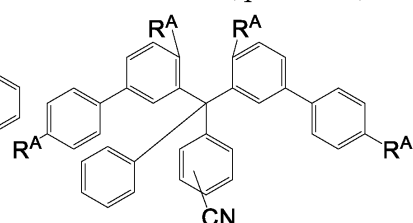
(p 4 0 4)



(p 4 0 5)



(p 4 0 6)



(p 4 0 7)

【 0 1 7 6】

10

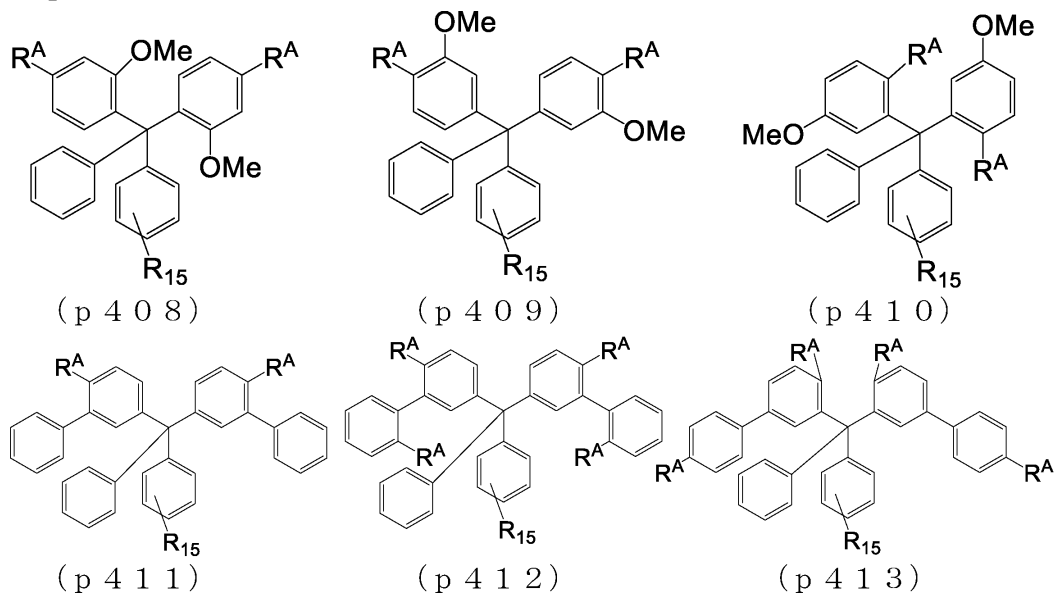
20

30

40

50

【化 7 8】

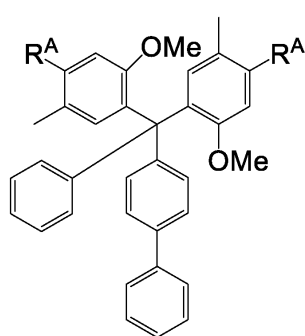


【0 1 7 7】

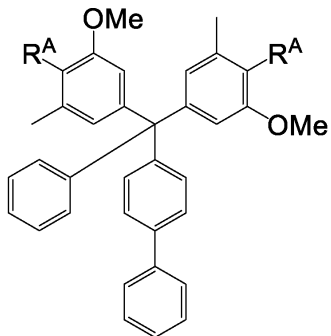
R₁₅としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₅の数は1以上であってもよい。

【0 1 7 8】

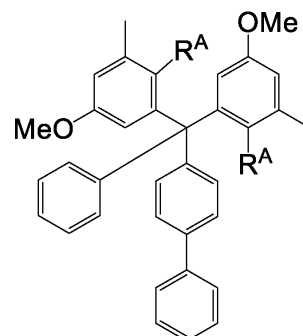
【化 7 9】



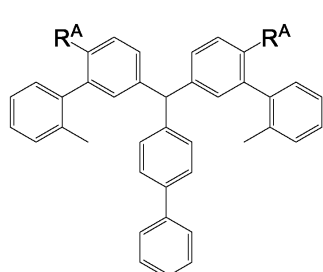
(p 4 1 4)



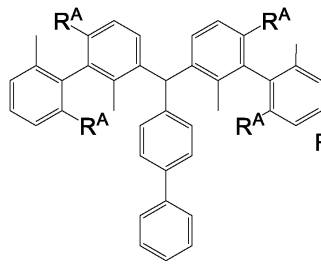
(p 4 1 5)



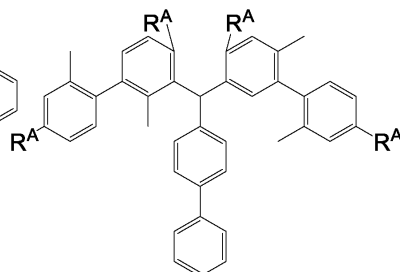
(p 4 1 6)



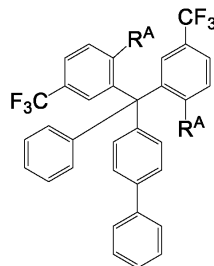
(p 4 1 7)



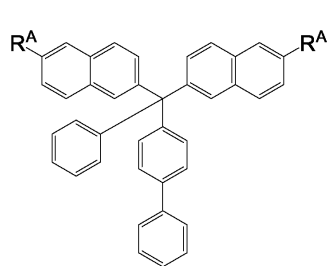
(p 4 1 8)



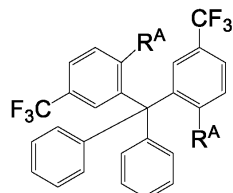
(p 4 1 9)



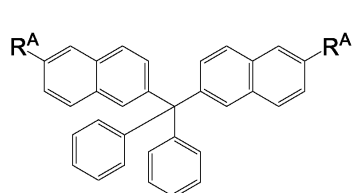
(p 4 2 0)



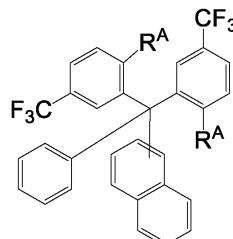
(p 4 2 1)



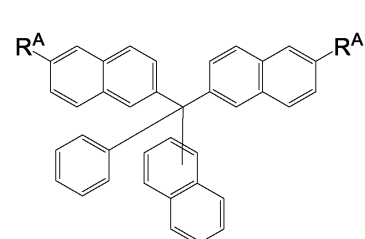
(p 4 2 2)



(p 4 2 3)



(p 4 2 4)



(p 4 2 5)

【 0 1 7 9】

10

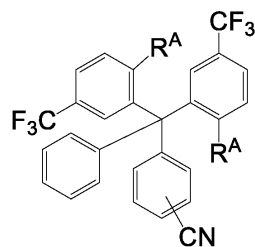
20

30

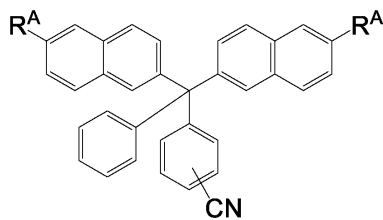
40

50

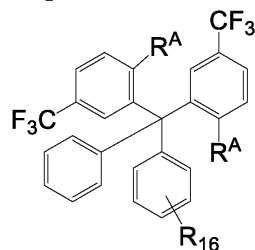
【化 8 0】



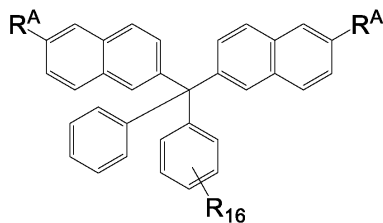
(p 4 2 6)



(p 4 2 7)



(p 4 2 8)



(p 4 2 9)

10

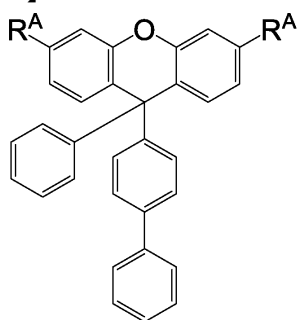
【 0 1 8 0】

R₁₆としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₆の数は1以上であってもよい。

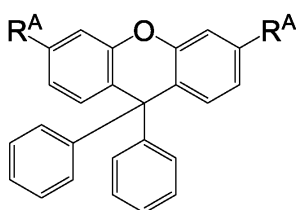
20

【 0 1 8 1】

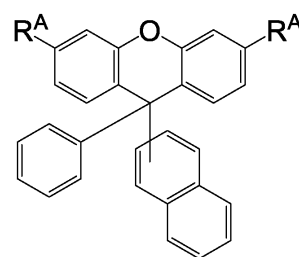
【化 8 1】



(p 4 3 0)



(p 4 3 1)

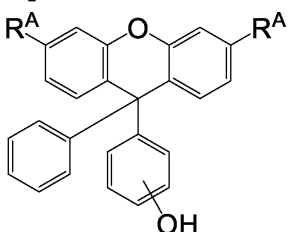


(p 4 3 2)

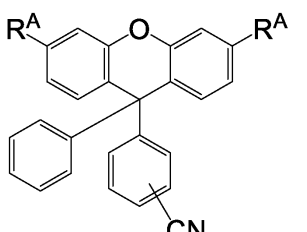
30

【 0 1 8 2】

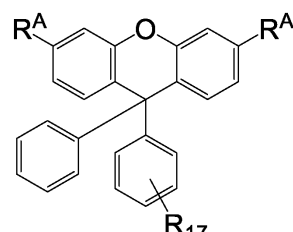
【化 8 2】



(p 4 3 3)



(p 4 3 4)



(p 4 3 5)

40

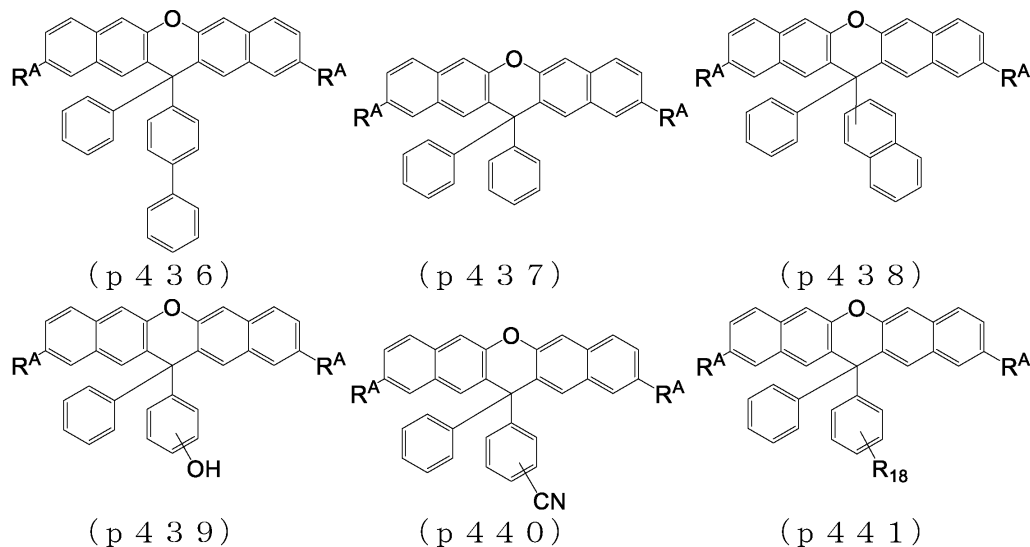
【 0 1 8 3】

50

R₁₇としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₇の数は1以上であってもよい。

【0184】

【化83】



【0185】

R₁₈としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基などが挙げられ、各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が含まれる。R₁₈の数は1以上であってもよい。

【0186】

10

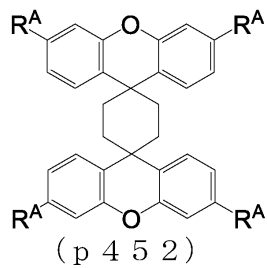
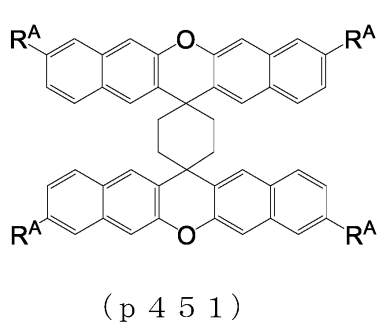
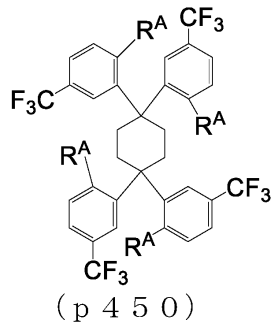
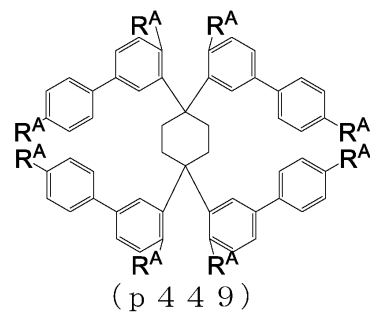
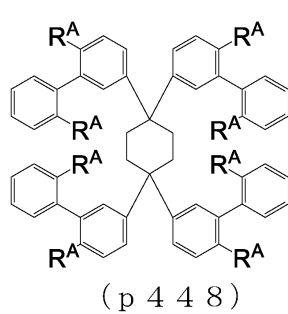
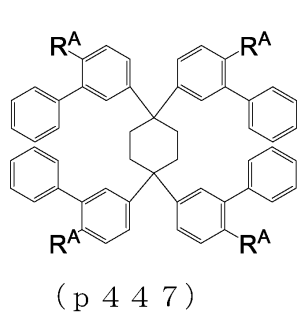
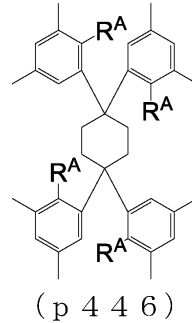
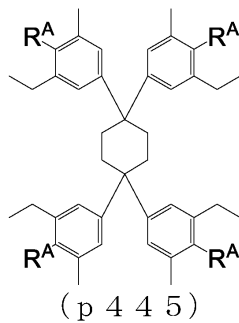
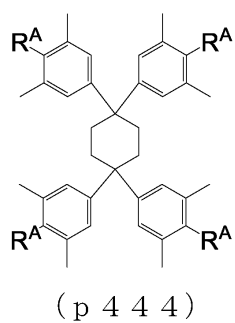
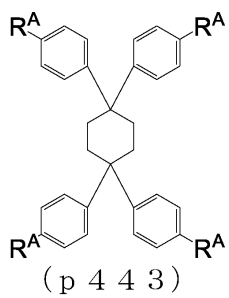
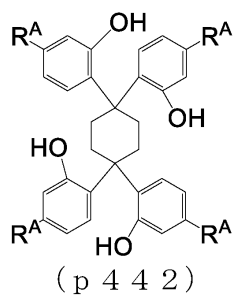
20

30

40

50

【化 8 4】



【 0 1 8 7 】

10

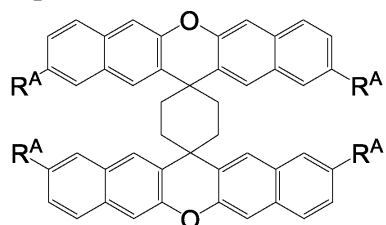
20

30

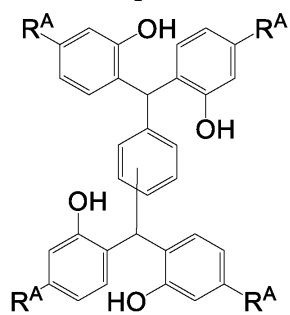
40

50

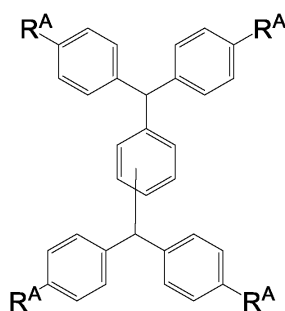
【化 8 5】



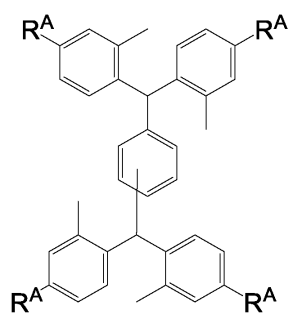
(p 4 5 3)



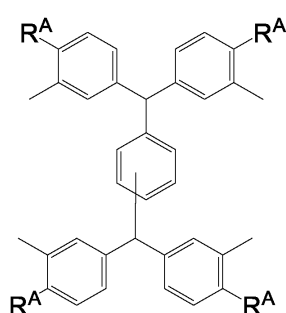
(p 4 5 4)



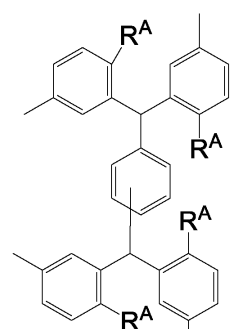
(p 4 5 5)



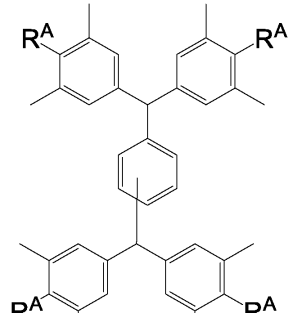
(p 4 5 6)



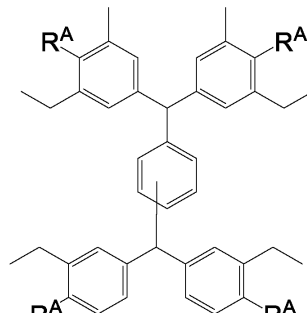
(p 4 5 7)



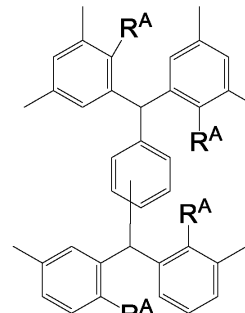
(p 4 5 8)



(p 4 5 9)



(p 4 6 0)



(p 4 6 1)

【 0 1 8 8 】

10

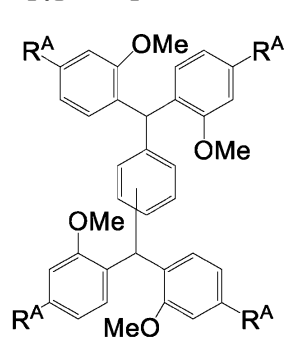
20

30

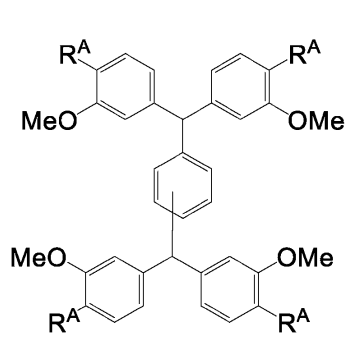
40

50

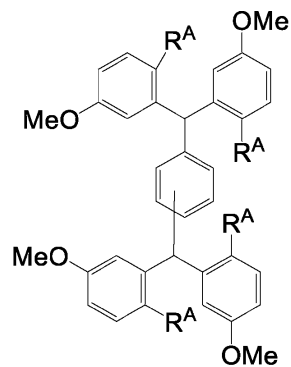
【化 8 6】



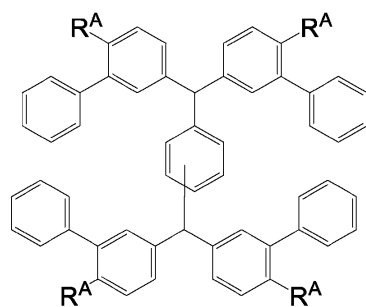
(p 4 6 2)



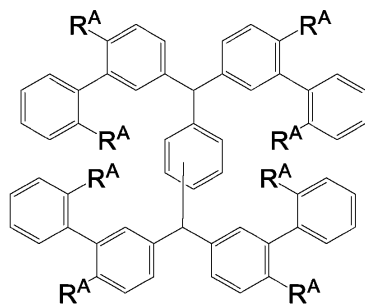
(p 4 6 3)



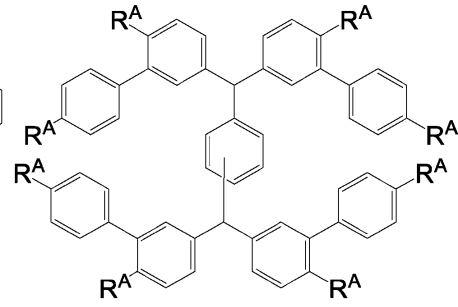
(p 4 6 4)



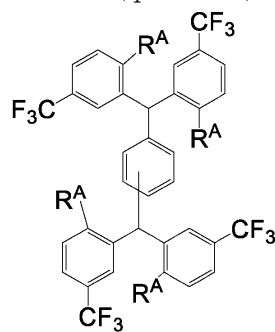
(p 4 6 5)



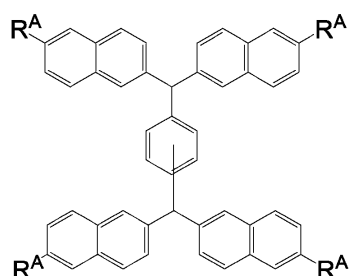
(p 4 6 6)



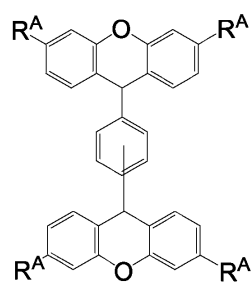
(p 4 6 7)



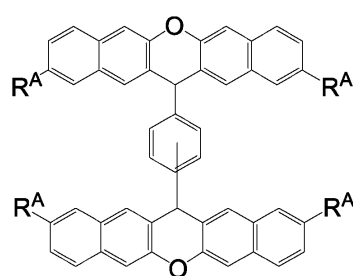
(p 4 6 8)



(p 4 6 9)



(p 4 7 0)



(p 4 7 1)

【0 1 8 9】

10

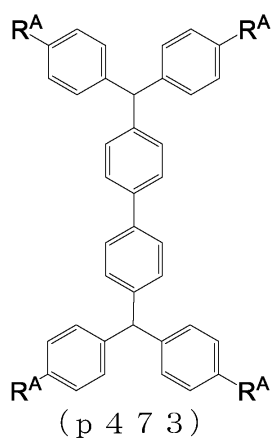
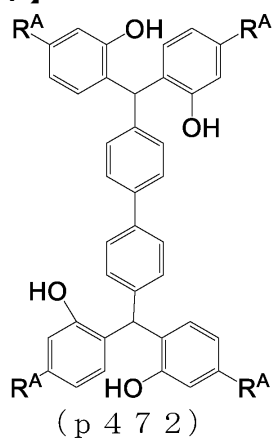
20

30

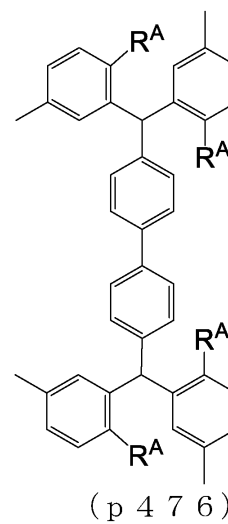
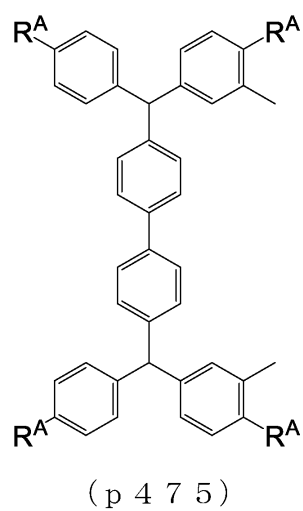
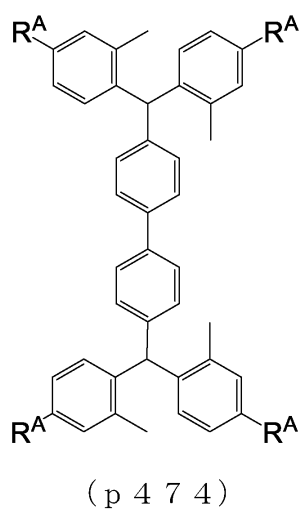
40

50

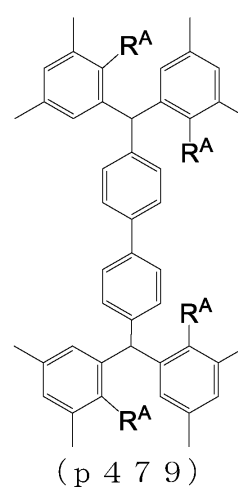
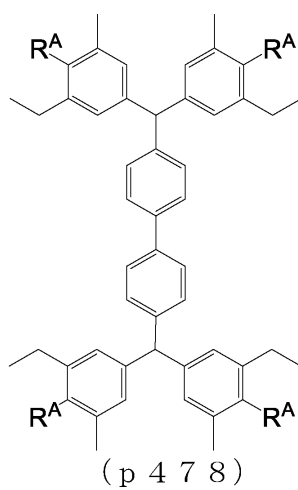
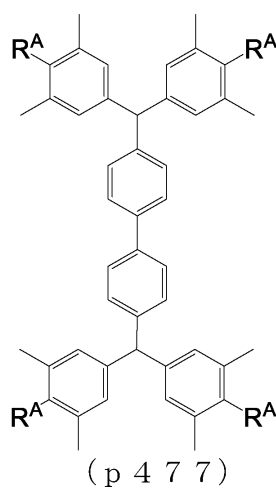
【化 8 7】



10



20



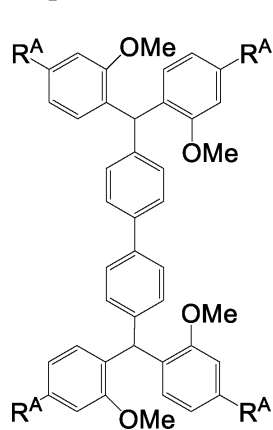
30

40

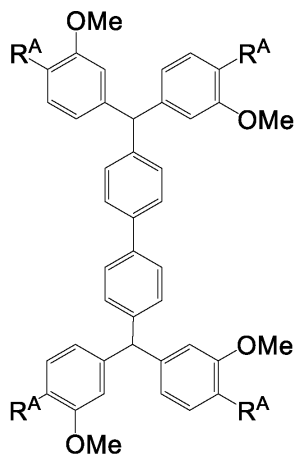
【 0 1 9 0 】

50

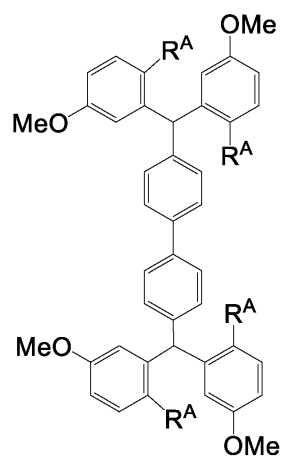
【化 8 8】



(p 4 8 0)

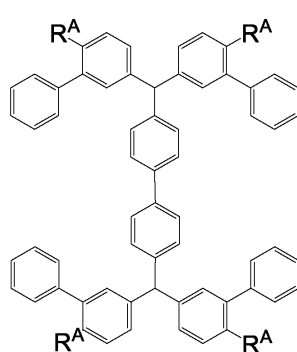


(p 4 8 1)

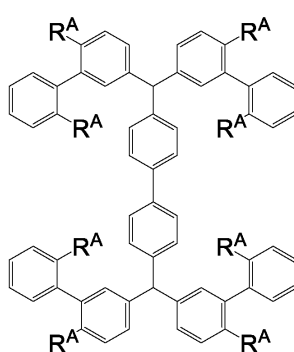


(p 4 8 2)

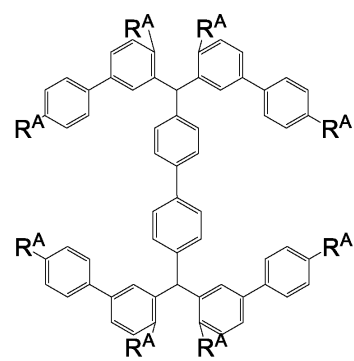
10



(p 4 8 3)

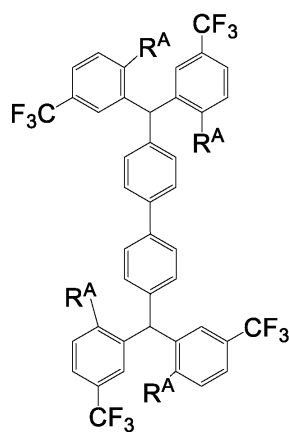


(p 4 8 4)

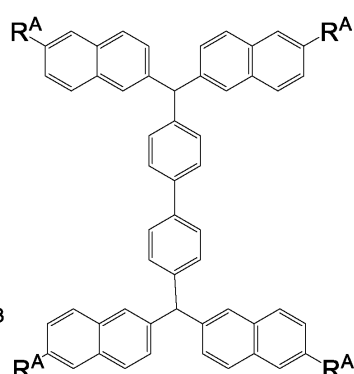


(p 4 8 5)

20



(p 4 8 6)



(p 4 8 7)

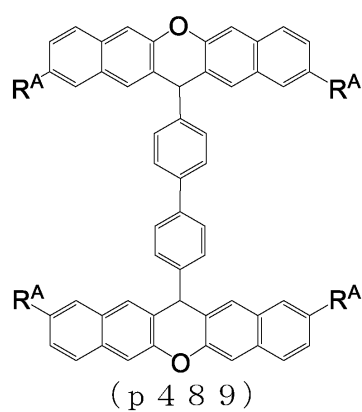
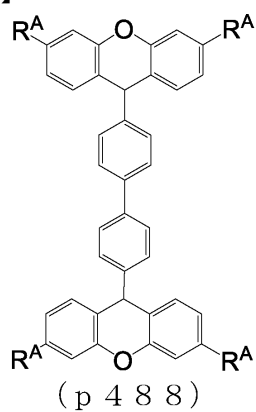
30

【 0 1 9 1】

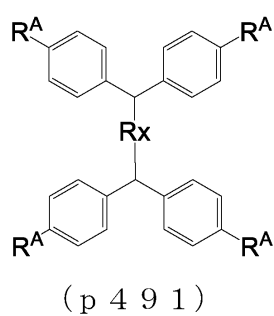
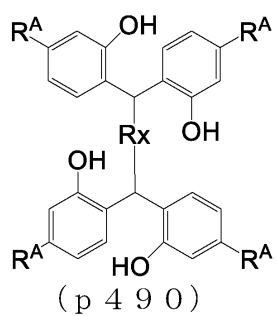
40

50

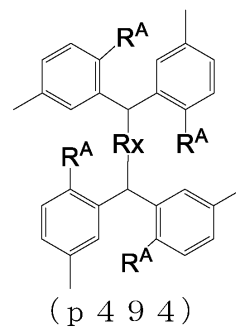
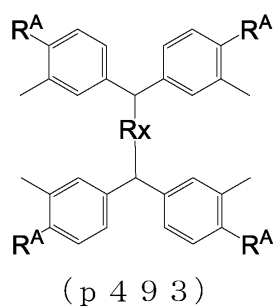
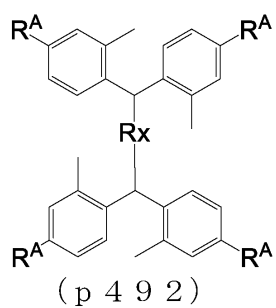
【化 8 9】



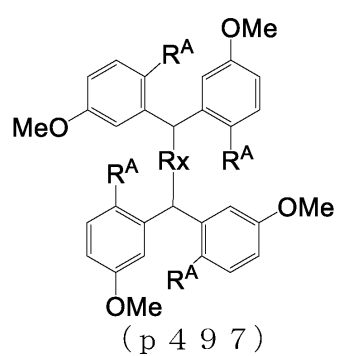
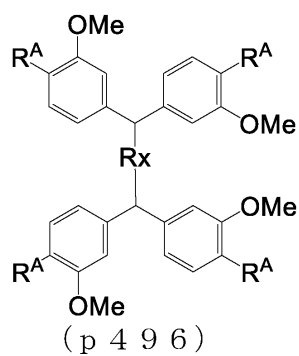
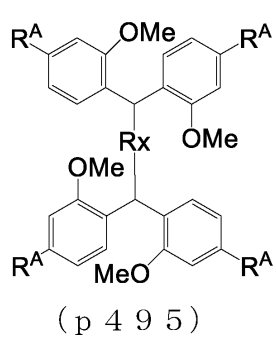
10



20



30

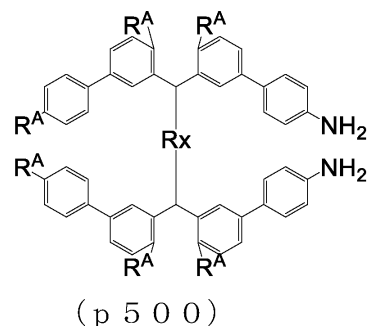
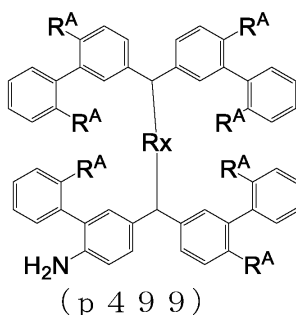
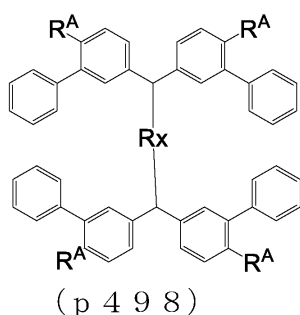


40

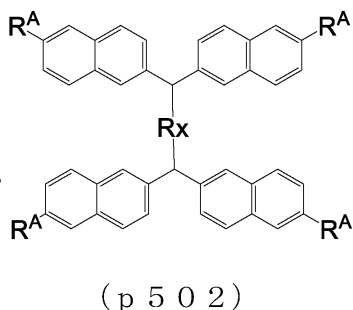
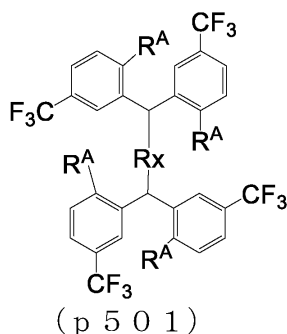
【 0 1 9 2 】

50

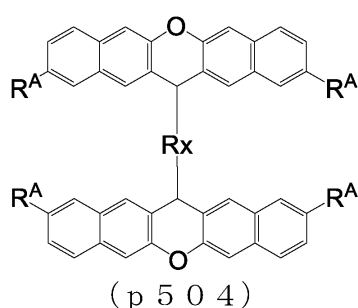
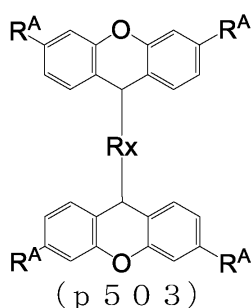
【化 9 0】



10



20



【 0 1 9 3】

30

上記式中、Rxとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基などの1価のアルキル基から水素原子を1つ取り除いた2価のアルキレン基、及びシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、シクロトリアコンチル、ノルボニル、アダマンチルなどの脂環構造を有する1価の基から水素原子を1つ取り除いた2価の基が挙げられる。

【 0 1 9 4】

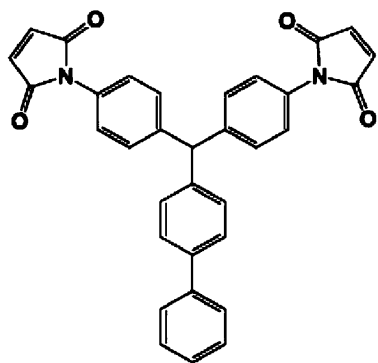
式(1)で表される化合物は、構造体形成能がより一層優れるという観点から、下記式(MIBiA-1~34)及び(MABiA-1~34)で表される化合物のいずれかであることが好ましい。

40

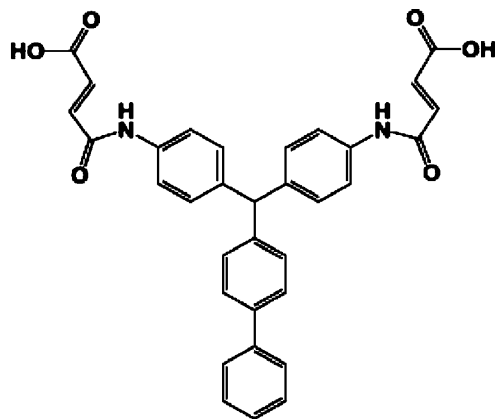
【 0 1 9 5】

50

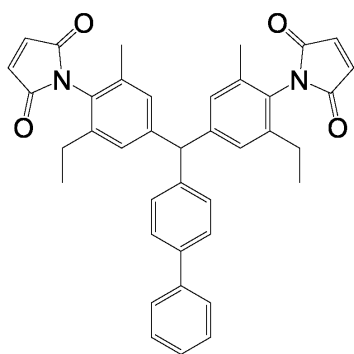
【化 9 1】



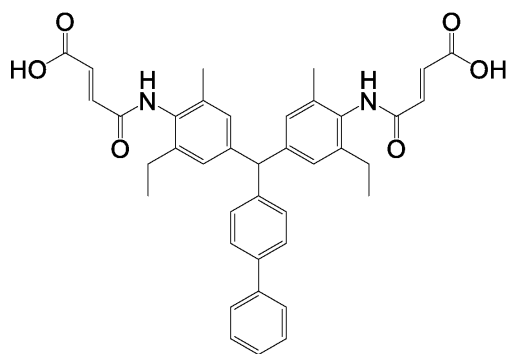
(MIB i A-1)



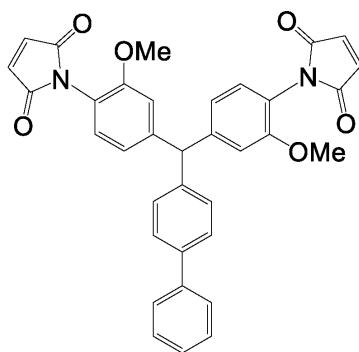
(MAB i A-1)



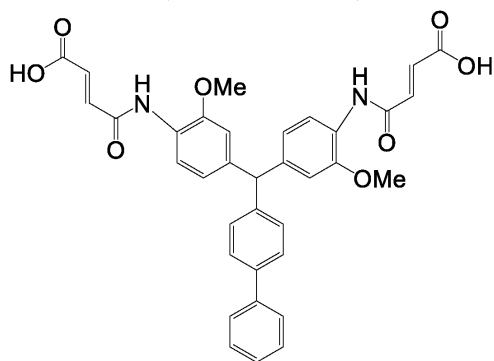
(MIB i A-2)



(MAB i A-2)



(MIB i A-3)



(MAB i A-3)

【 0 1 9 6】

10

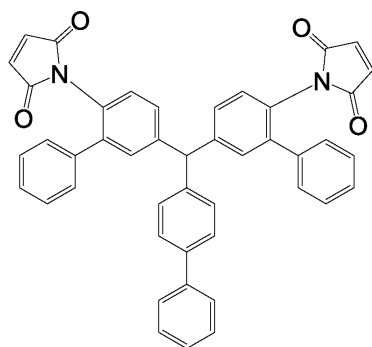
20

30

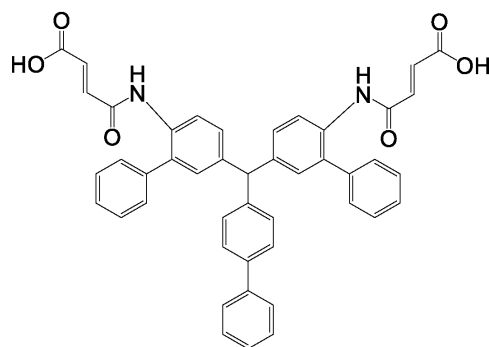
40

50

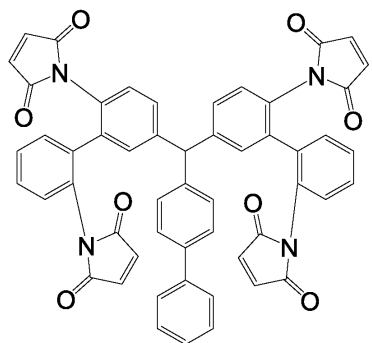
【化 9 2】



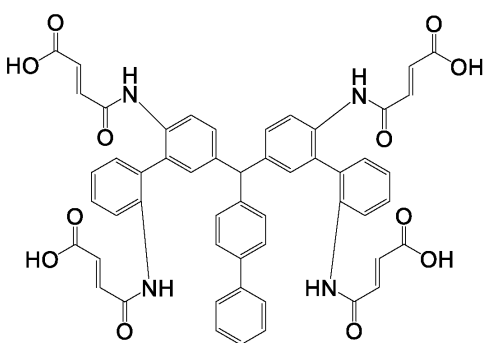
(MIB i A-4)



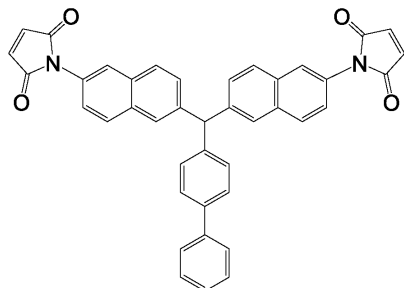
(MAB i A-4)



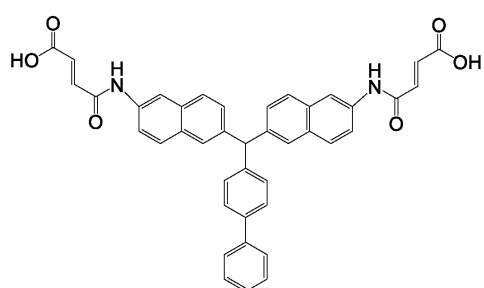
(MIB i A-5)



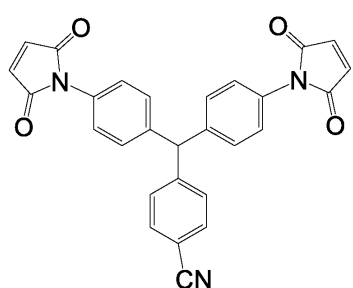
(MAB i A-5)



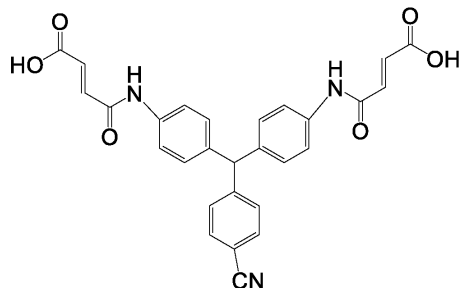
(MIB i A-6)



(MAB i A-6)



(MIB i A-7)



(MAB i A-7)

【 0 1 9 7 】

10

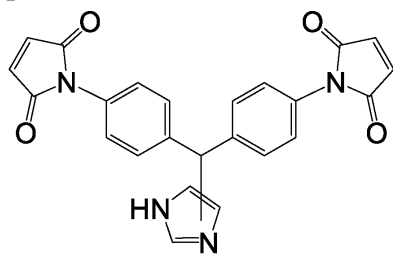
20

30

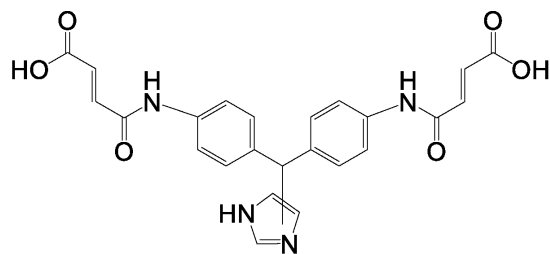
40

50

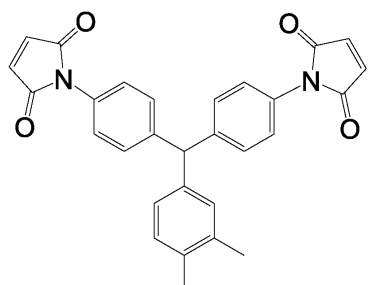
【化 9 3】



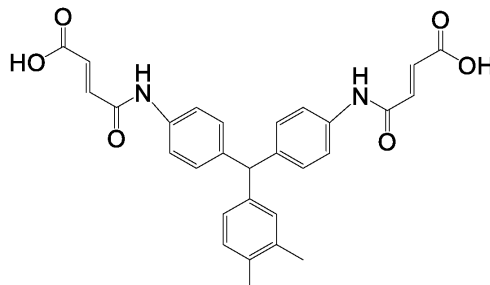
(MIB i A-8)



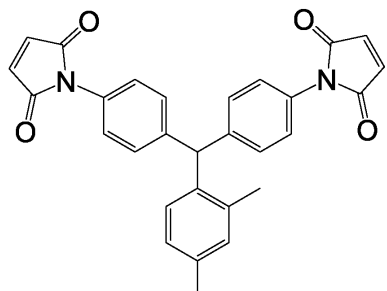
(MAB i A-8)



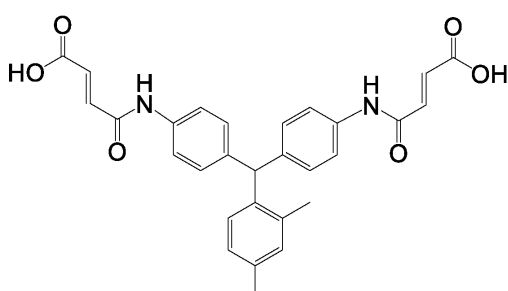
(MIB i A-9)



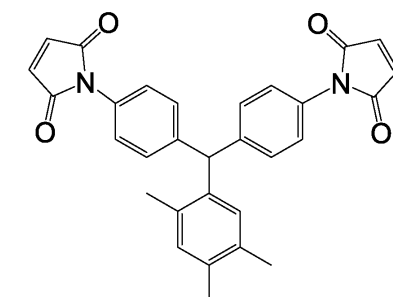
(MAB i A-9)



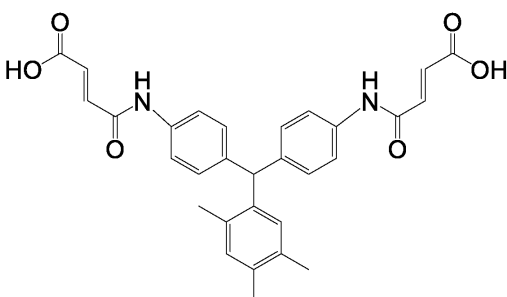
(MIB i A-10)



(MAB i A-10)



(MIB i A-11)



(MAB i A-11)

【0198】

10

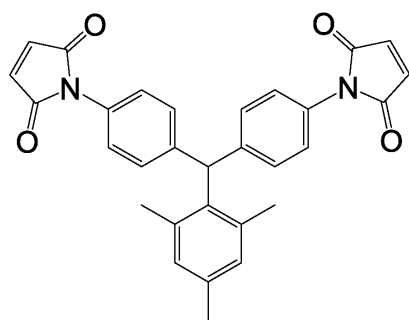
20

30

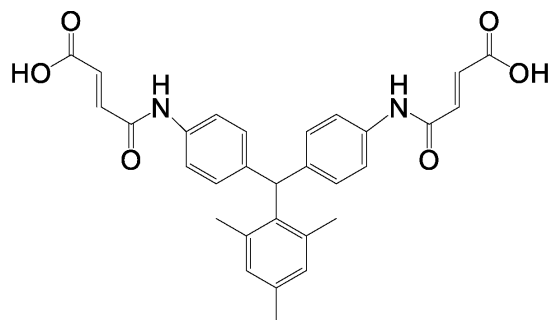
40

50

【化 9 4】

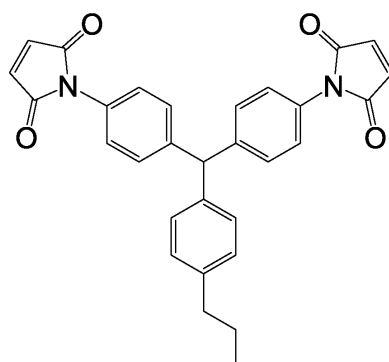


(MIB i A-1 2)

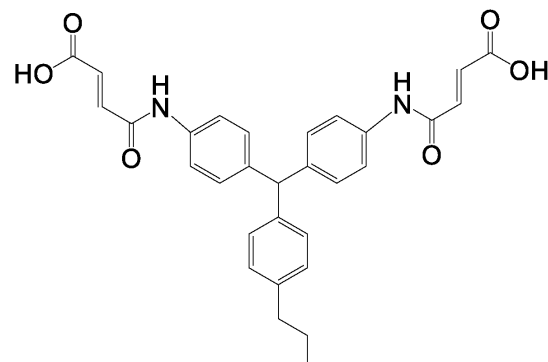


(MAB i A-1 2)

10

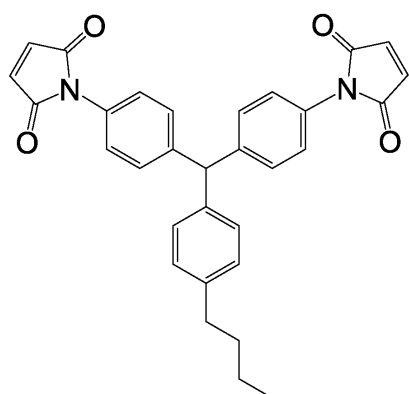


(MIB i A-1 3)

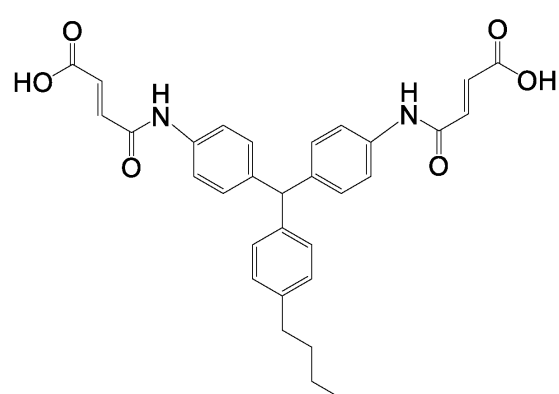


(MAB i A-1 3)

20



(MIB i A-1 4)



(MAB i A-1 4)

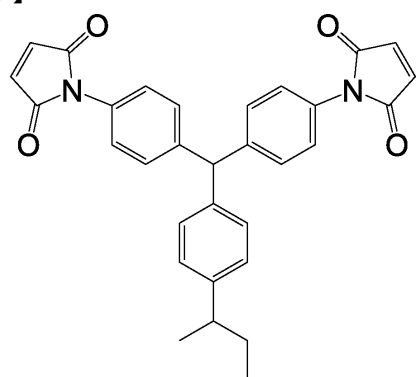
30

【 0 1 9 9 】

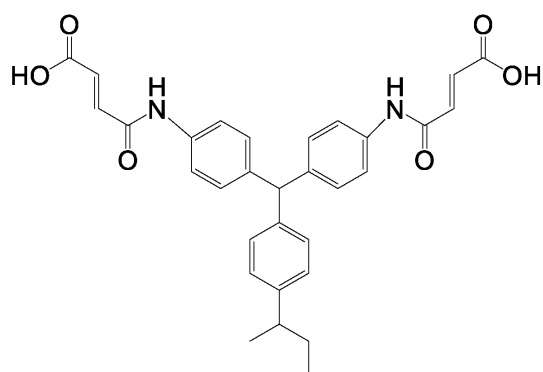
40

50

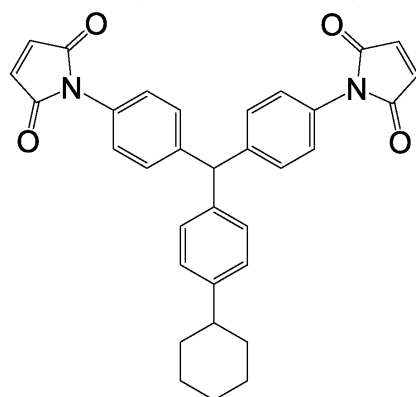
【化 9 5】



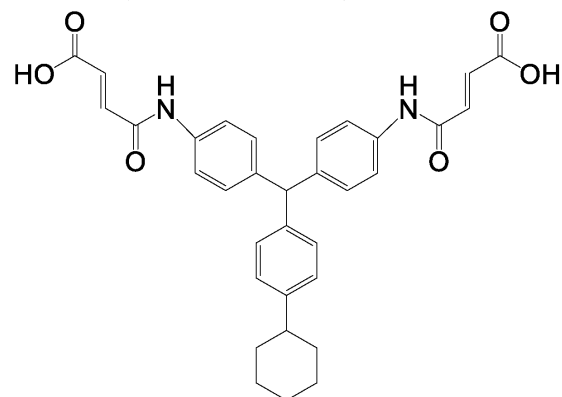
(MIB i A-15)



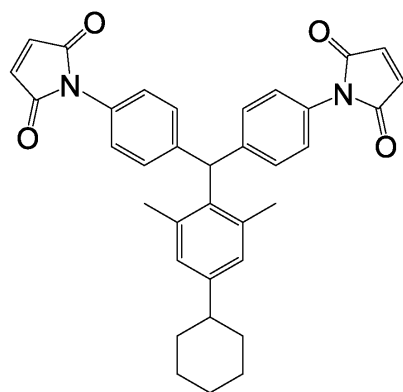
(MAB i A-15)



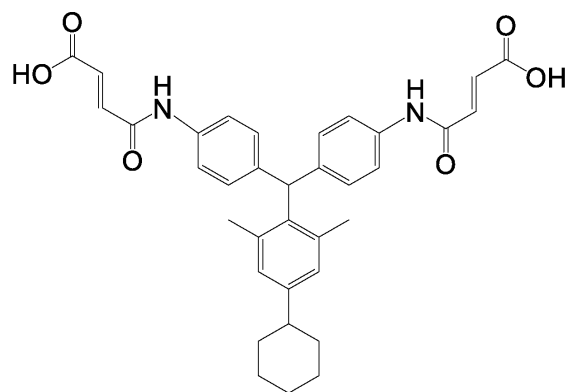
(MIB i A-16)



(MAB i A-16)



(MIB i A-17)



(MAB i A-17)

【 0 2 0 0 】

10

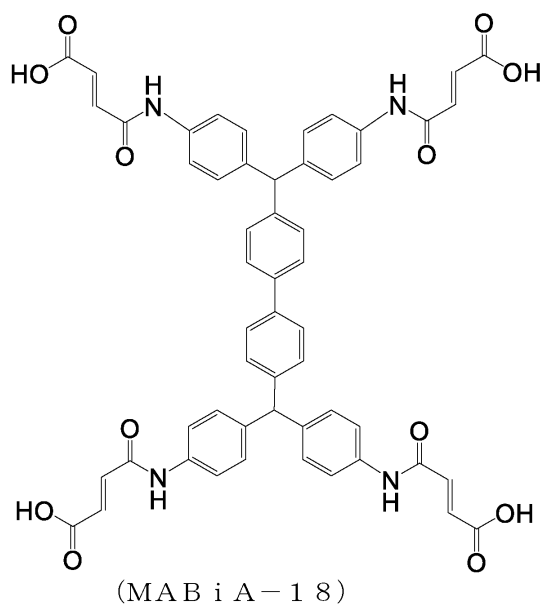
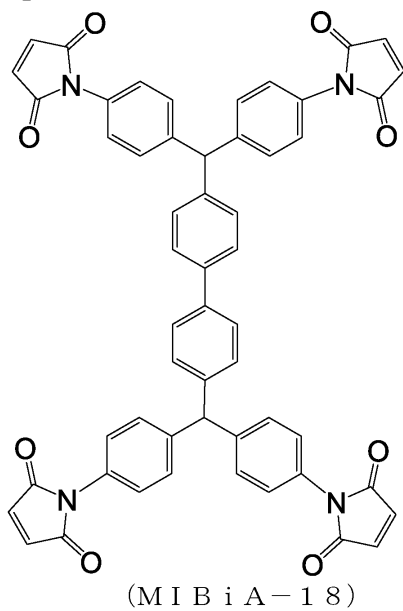
20

30

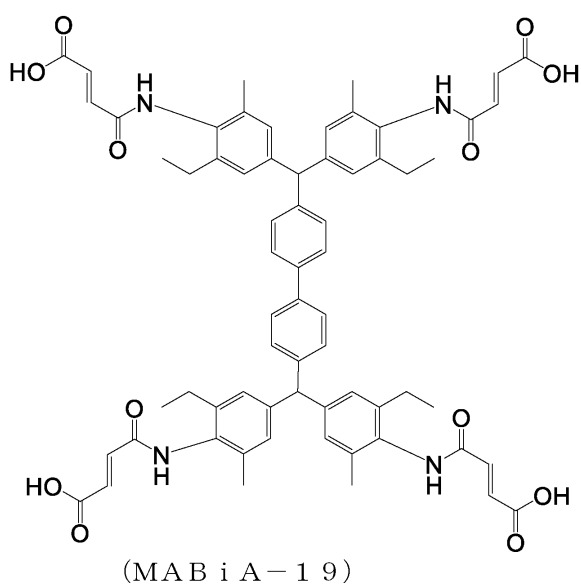
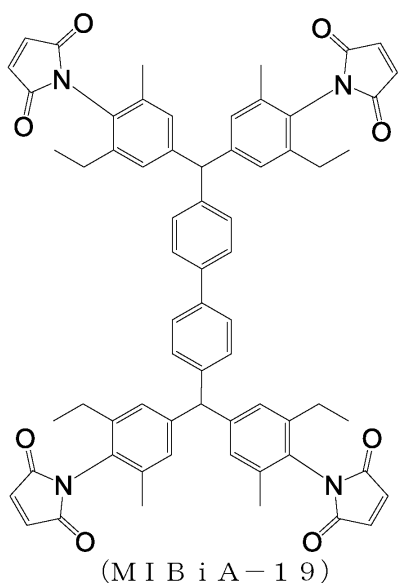
40

50

【化 9 6】



10



20

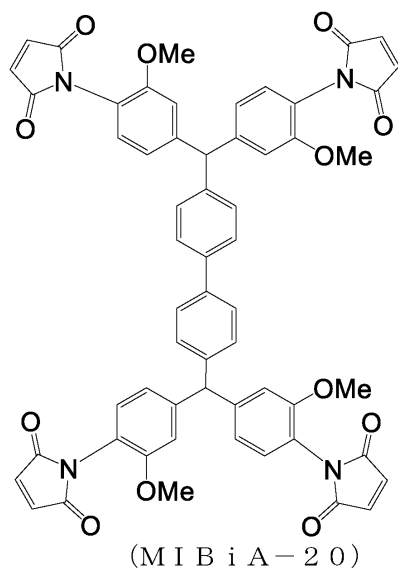
30

【 0 2 0 1】

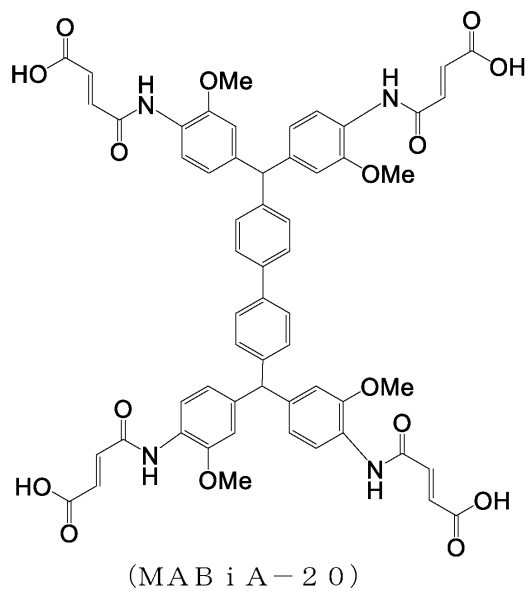
40

50

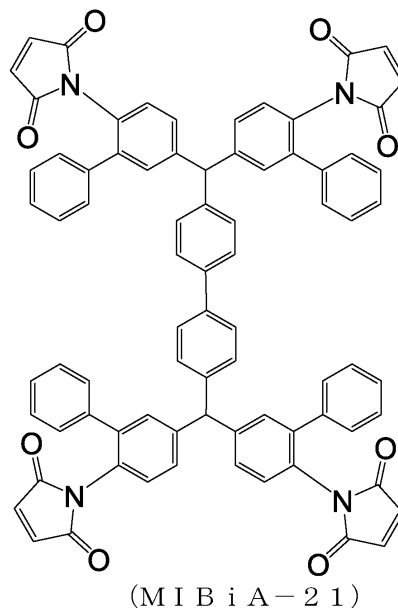
【化 9 7】



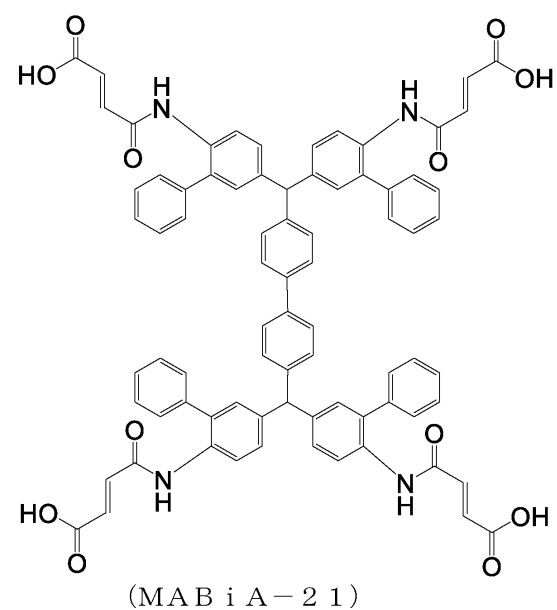
(MIB i A - 2 0)



(MAB i A - 2 0)



(MIB i A - 2 1)



(MAB i A - 2 1)

【 0 2 0 2】

10

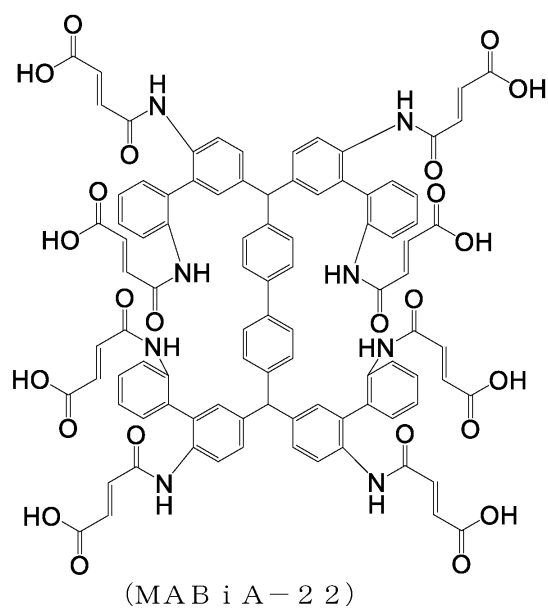
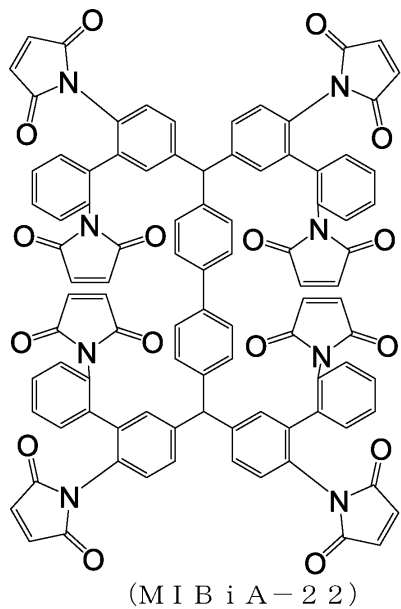
20

30

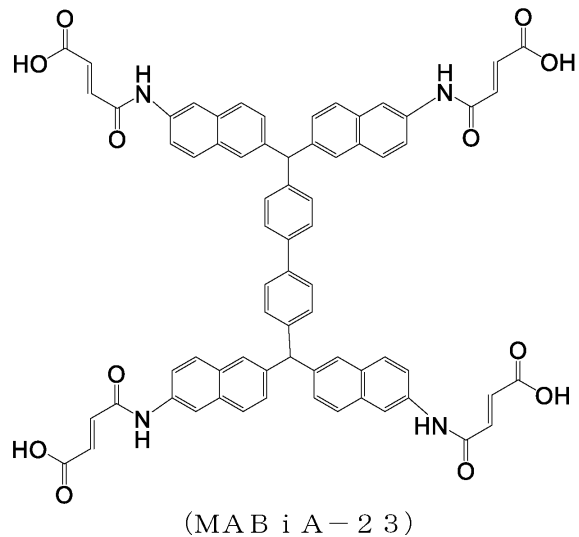
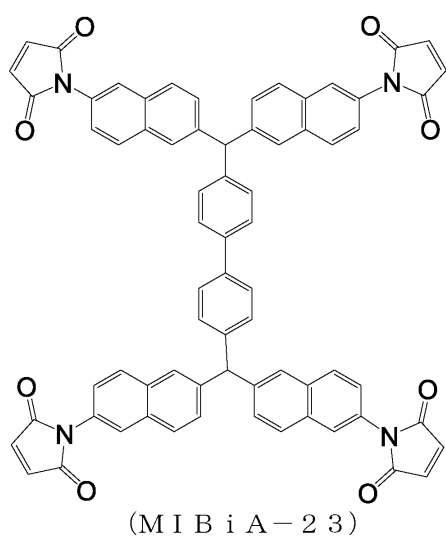
40

50

【化 9 8】



10



20

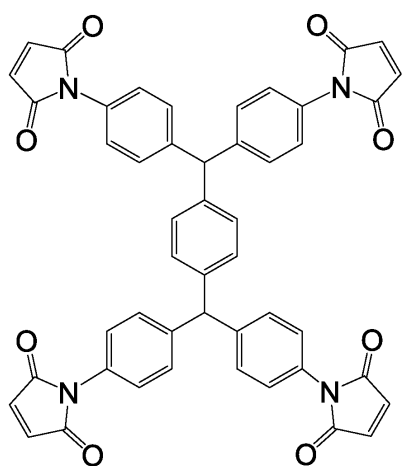
30

【 0 2 0 3】

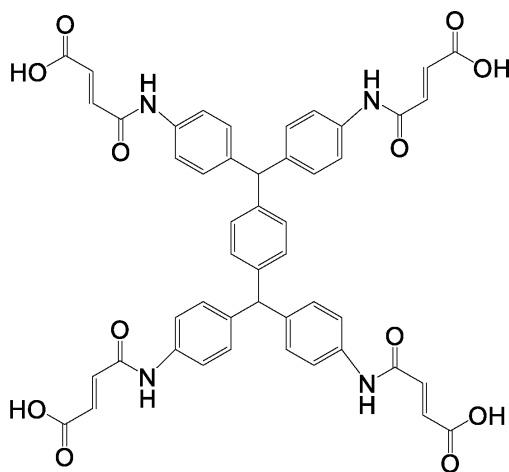
40

50

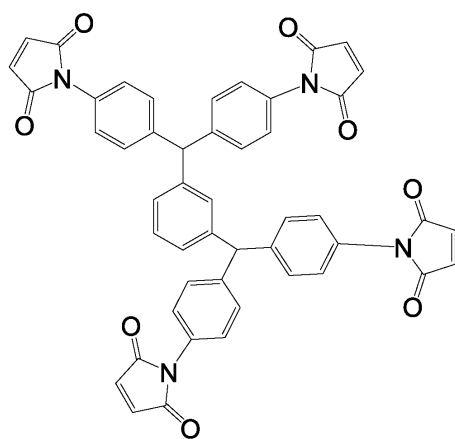
【化 9 9】



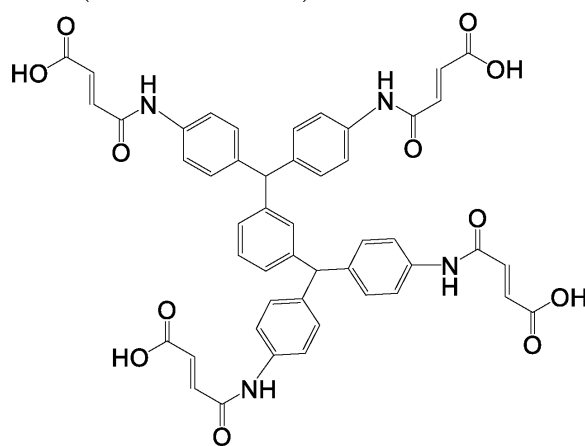
(MIB i A-24)



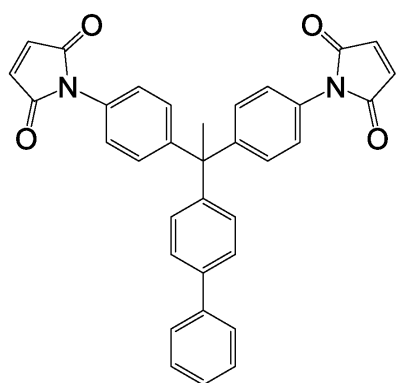
(MAB i A-24)



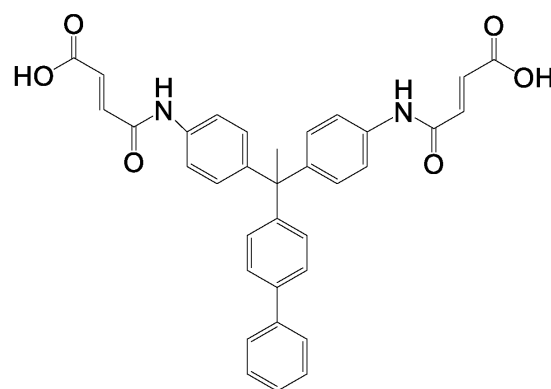
(MIB i A-25)



(MAB i A-25)



(MIB i A-26)



(MAB i A-26)

【 0 2 0 4】

10

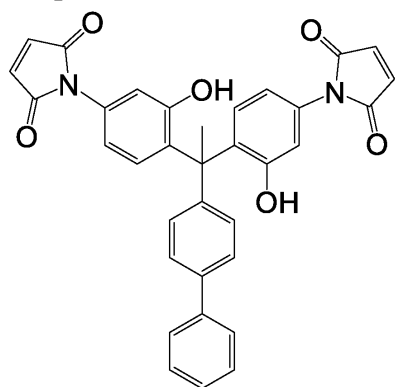
20

30

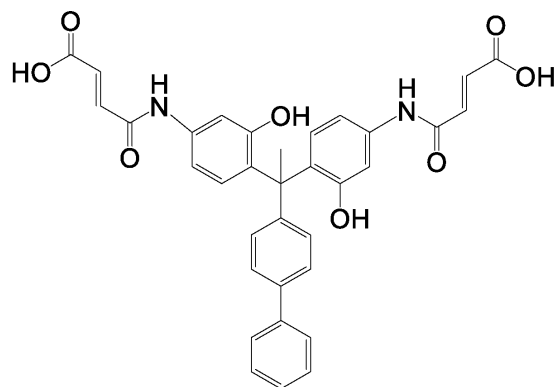
40

50

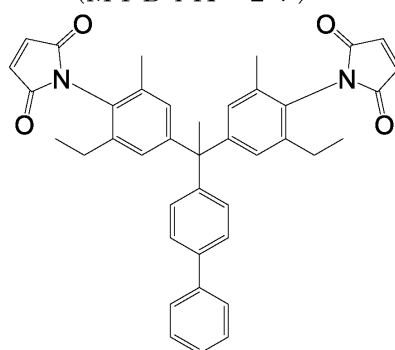
【化 1 0 0】



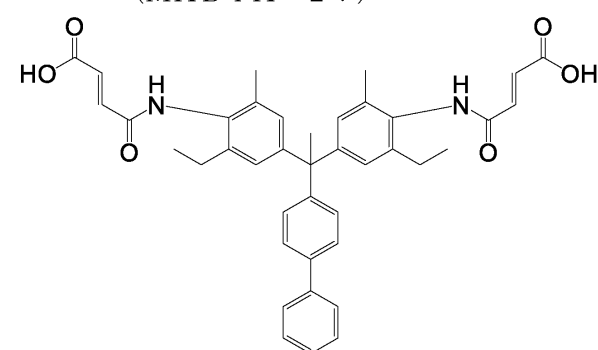
(MIB i A-27)



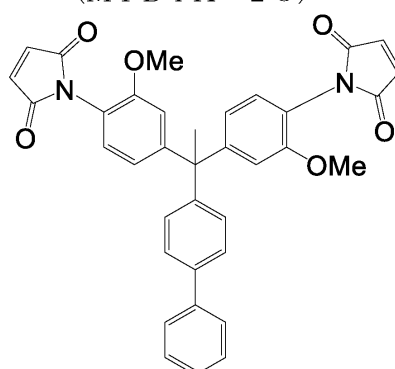
(MAB i A-27)



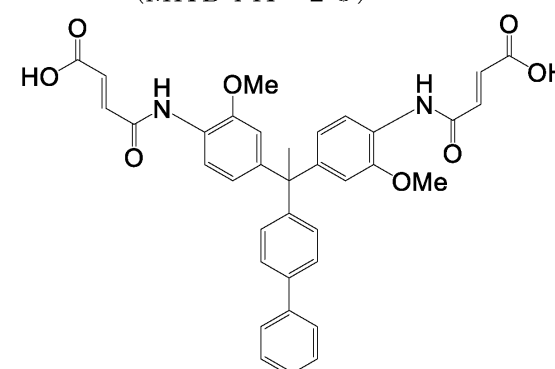
(MIB i A-28)



(MAB i A-28)



(MIB i A-29)



(MAB i A-29)

【 0 2 0 5】

10

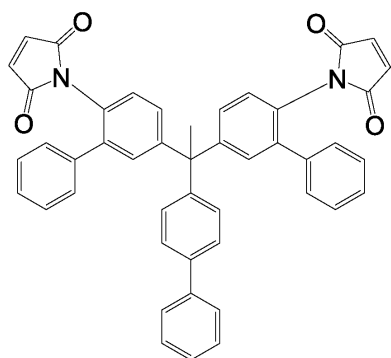
20

30

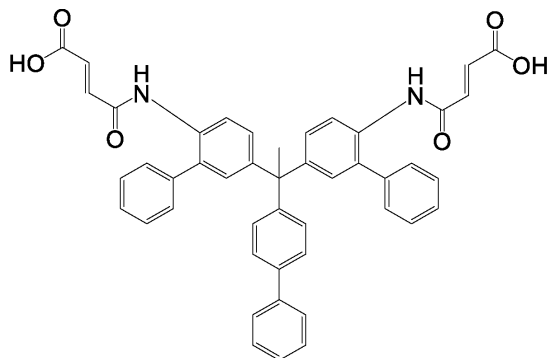
40

50

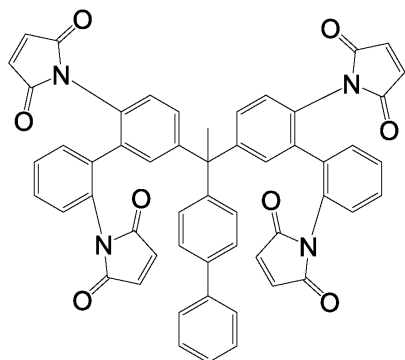
【化 1 0 1】



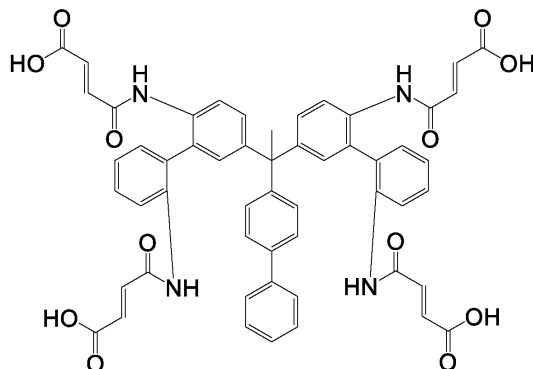
(MIB i A-30)



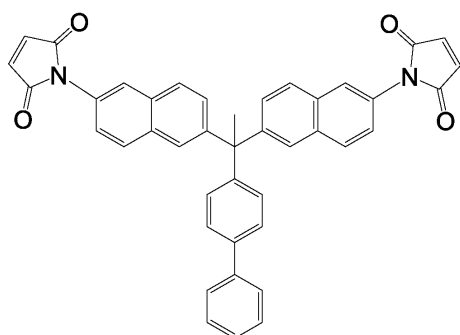
(MAB i A-30)



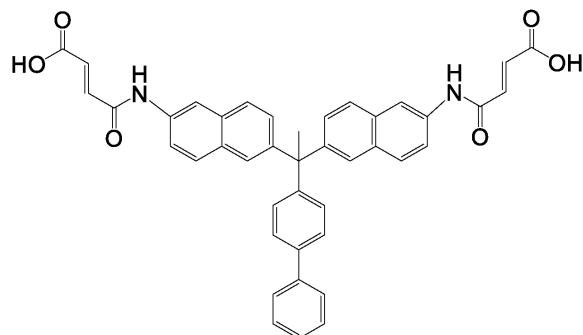
(MIB i A-31)



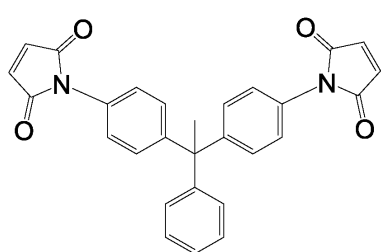
(MAB i A-31)



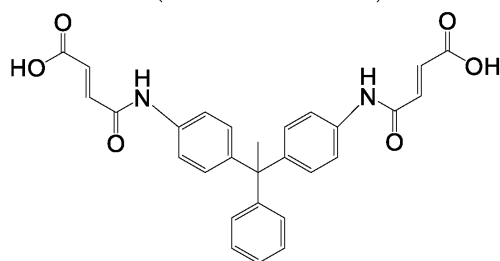
(MIB i A-32)



(MAB i A-32)



(MIB i A-33)



(MAB i A-33)

【 0 2 0 6】

10

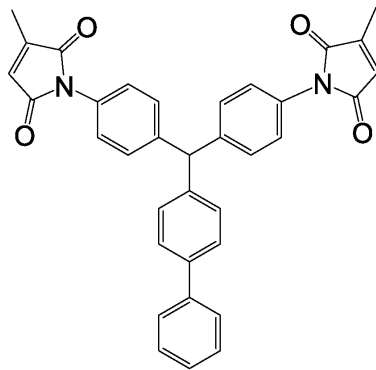
20

30

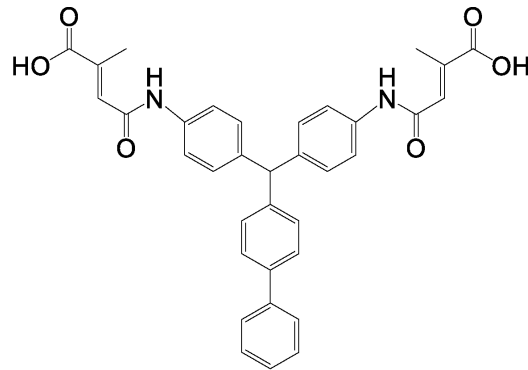
40

50

【化 1 0 2】



(MIBiA-34)



(MABiA-34)

10

【0 2 0 7】

【式（１）で表される化合物（（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミク酸類）】

本実施形態の式（０）、式（１）、式（２）、式（３）のいずれかで表される化合物の製造方法は、反応原料として、アニリン類と、アルデヒド類及び／又はケトン類とを酸触媒下で重縮合反応させる工程（重縮合工程）を含む。より詳細な重縮合反応の方法としては、例えば、Tetrahedron Letters; Vol. 46 (2005); p. 1119-1122に記載された方法などが参照できる。重縮合工程は、例えば、常圧の下で行ってもよい。

20

〔重縮合工程〕

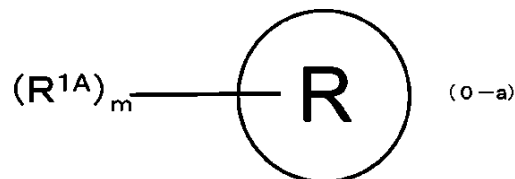
以下、重縮合工程について説明する。

（１．アニリン類）

前記アニリン類としては、下記式（０－a）で表されるアニリン類が挙げられ、下記式（１－b）で表されるアニリン類であることが好ましい。

【0 2 0 8】

【化 1 0 3】



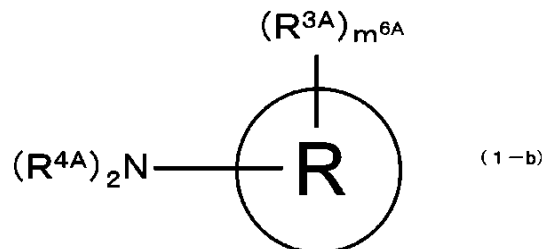
30

【0 2 0 9】

上記式中、 R^1A 、 m 、及び R は、それぞれ、式（０）中の R^1A 、 m 、及び R と同義である。

【0 2 1 0】

【化 1 0 4】



40

【0 2 1 1】

上記式中、 R^4A は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 30 の架橋基のいずれかであり、 R^4A が、前記アルキル基、前記アリール基、及び前記架橋基のいずれかである

50

場合は、エーテル結合、ケトン結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つの結合が含まれていてもよく、 R^{3A} 、 m^{6A} 、及び R は、それぞれ、式(1)中の R^{3A} 、 m^{6A} 、及び R と同義である。前記アルキル基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。前記アリール基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、アリール基として例示したアリール基が挙げられる。前記架橋基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、架橋基として例示した架橋基が挙げられる。

【0212】

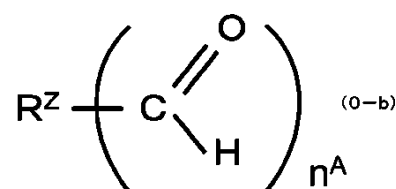
アニリン類としては、置換基を有しても良い芳香族アミン及び／又はその誘導体が挙げられる。具体的なアニリン類としては、アニリン、トルイジン、トリメチルアニリン、アニシジン、ヒドロキシフェニルアミン、フェニルアニリン、ビフェニルジアミン、(トリフルオロメチル)アニリン、アミノフェノール、ナフチルアミン、ジメチルアミノベンゼン、及びアセトアニリドが挙げられる。置換基の位置は、特に限定されず、2位、3位、4位、5位、及び6位のいずれかであってもよく、置換基は1つであってもよく、複数であってもよい。これらのアニリン類は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、アニリン、ジメチルアミノベンゼン、及びアミノフェノールのいずれかを用いることが、原料の安定供給性の観点から好ましい。

(2. アルデヒド類)

前記アルデヒド類としては、例えば、下記式(0-b)で表される化合物が挙げられ、下記式(3-a)で表される化合物であることが好ましい。

【0213】

【化105】

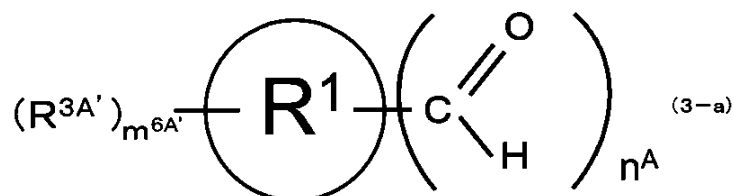


【0214】

上記式中、 R^Z 及び n^A は、式(0)における R^Z 及び n^A と同義である。

【0215】

【化106】



【0216】

上記式中、 R^{3A} は、置換基を有していてもよい炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~30のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数2~30の架橋基のいずれかであり、 R^1 は、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環のいずれかを示し、 n^A は、式(1)における n^A と同義である。前記アルキル基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、アルキル基として例示したアルキル基が挙げられる。前記アリール基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、アリール基として例示したアリール基が挙げられる。前記架橋基としては、例えば、(1-1-1a、 R^{X1})において、架橋基として例示した架橋基が挙げられる。

【0217】

具体的なホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルム

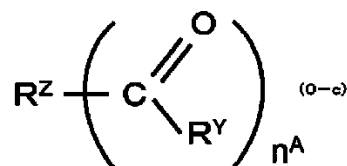
アルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、及びフルフラールが挙げられる。これらのホルムアルデヒド類は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、及びフルフラールからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高い耐熱性を付与できる観点から好ましく、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、及びフルフラールからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高いエッチング耐性を付与できる観点から好ましい。また、芳香環を有するアルデヒドを用いると、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高い耐熱性及び屈折率を付与できる観点から好ましい。

（３．ケトン類）

前記ケトン類としては、例えば、下記式（O-c）で表されるケトン類が挙げられる。

【0218】

【化107】



【0219】

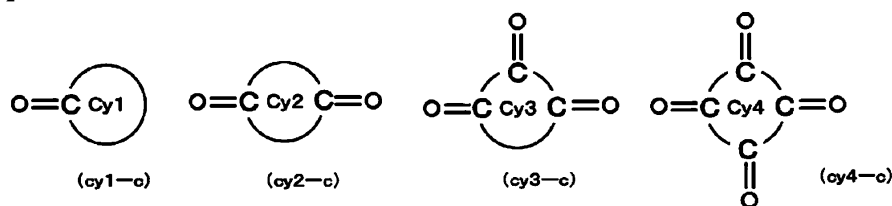
上記式中、 R^Y 、 R^Z 、及び n^A は、それぞれ、式（２）における R^Y 、 R^Z 、及び n^A と同義である。

【0220】

前記ケトン類としては、例えば、下記式（cy1-c）、（cy2-c）、（cy3-c）、（cy4-c）で表されるケトン類であってもよい。

【0221】

【化108】



【0222】

上記式中、 $cy1$ 、 $cy2$ 、 $cy3$ 、及び $cy4$ は、前記式（cy1）、（cy2）、（cy3）、及び（cy4）中の $cy1$ 、 $cy2$ 、 $cy3$ 、及び $cy4$ と同義である。

【0223】

具体的なケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、及びジフェニルカルボニルビフェニルが挙げられる。これらのケトン類は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる使用することができる。これらの中でも、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、及びジフェニルカルボニルビフェニルからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高い耐熱性を付与できる観点から好ましく、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、及びジフェニルカルボニルビフェニルからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高いエッチング耐性を付与できる観点から好ましい。また、芳香環を有するケトンを用いると、得られる（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類により一層高い耐熱性及び屈折率を付与できる観点から好ましい。

（４．酸触媒）

酸触媒としては、公知のものを用いることができ、無機酸、有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、及びフッ酸が挙げられる。有機酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、及びナフタレンジスルホン酸が挙げられる。また、酸触媒としては、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸などの固体酸であってもよい。これらの中でも、製造上の観点（入手容易性及び取扱い性の観点）から、有機酸及び固体酸であることが好ましく、塩酸又は硫酸であることがより好ましい。酸触媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる使用することができる。酸触媒の使用量は、使用する原料及び触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、例えば、反応原料全体の100質量部に対して、0.01～100質量部程度であればよい。

（５．反応溶媒）

重縮合工程では、溶媒中で反応原料を反応させてもよい。溶媒としては、反応原料として用いる、アニリン類と、アルデヒド類及び／又はケトン類との反応が十分に進行可能な溶媒であればよい。溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

【０２２４】

溶媒の使用量は、使用する原料及び触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設

定でき、例えば、反応原料全体の100質量部に対して、0～2000質量部程度であればよい。

【0225】

重縮合反応における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択できるが、通常、10～200℃の範囲程度であればよい。本実施形態の（ポリ）アミン化合物を得るためには、反応温度は高い方が好ましく、具体的には60～200℃の範囲であることが好ましい。

【0226】

重縮合工程において、アニリン類、アルデヒド類及び／又はケトン類並びに触媒を一括で仕込んで反応させてもよく、アニリン類、アルデヒド類及び／又はケトン類を触媒存在下で順次滴下して反応させてもよい。重縮合反応終了後、得られた化合物を公知の方法で単離してもよい。例えば、系内に存在する未反応原料及び触媒を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50mmHg程度で揮発分を除去することにより、（ポリ）アミン化合物が得られる。

【0227】

アルデヒド類及び／又はケトン類1.0モルに対し、アニリン類の添加量を1.0モル以上添加し、かつ酸触媒を0.001～1モルの範囲で添加することが好ましい。また、常圧下で、反応温度が50～150℃であり、反応時間が20分～100時間程度であることが好ましい。

【0228】

反応終了後、公知の方法により（ポリ）アミン化合物を単離してもよい。単離方法としては、例えば、まず、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させる。次に、析出させた反応生成物を室温まで冷却した後、濾過により分離させる。分離して得られた固形物をさらに濾過し、乾燥させる。乾燥した反応生成物をカラムクロマトにより、生成物と副生成物とに分離精製する。さらに分離精製した反応生成物を溶媒留去し、濾過し、さらに乾燥を行うことにより目的物である本実施形態の（ポリ）アミン化合物が得られる。

【0229】

本実施形態の（ポリ）マレアミック酸、もしくは（ポリ）シトラコンアミック酸の製造方法は、さらに重縮合工程で得られた（ポリ）アミン化合物と無水マレイン酸、もしくは無水シトラコン酸とを、有機溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0230】

有機溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルメトキシアセトアミド、N，N-ジエチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、1，2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、酢酸エチル、酢酸メチル、2-ブタノン、トルエン、キシレン、メシチレン等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上混合して使用することができる。反応原料の濃度としては、通常2～50wt%、好ましくは5～30wt%であり、反応温度は、通常、60℃以下、好ましくは50℃以下である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、通常、0.5～24時間である。このような反応により、本発明の（ポリ）アミミック酸類を得ることができる。

【0231】

本実施形態の（ポリ）マレイミド化合物、もしくは（ポリ）シトラコンイミド化合物の製造方法は、（ポリ）マレアミック酸、もしくは（ポリ）シトラコンアミミック酸を脱水閉環してイミド化することにより製造することができる。前記イミド化の方法としては、無水酢酸などの脱水剤と触媒を添加する方法（例えば、特開平4-261411）、あるいは酸触媒存在下でトルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系の溶媒中で加熱し、脱水環

化することによりイミド化する方法（例えば、特開平 7-118230）など、公知の反応を利用することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0232】

前記の脱水剤を添加するイミド化反応の溶媒としては、例えば、ぎ酸ブチル、ぎ酸イソブチル、ぎ酸セーブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸セーブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪酸エステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられるが、本発明のビスマレアミック酸が溶解する溶媒であれば、これらに限定されることはない。また、これらの反応溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0233】

脱水剤として用いるカルボン酸無水物は経済的理由により事実上無水酢酸に限られるが、特に限定する必要はない。また、脱水閉環反応に用いる触媒としては、アルカリ金属（好ましくはナトリウム、カリウム、リチウム）の炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硝酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、高級脂肪酸塩、またはニッケル、コバルト、マンガンなどの遷移金属の塩、ハロゲン化物などが用いられるが、酢酸カリウムが好ましい。脱水剤および触媒の合計添加量は、アミック酸基1モルに対し0.1~4.0モルが好ましい。更に、必要に応じて、脱水閉環反応においては反応の促進を目的に第三級アミンやピリジン誘導体を適宜くわえることができる。この例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリフェニルアミン、ピリジン、メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジンなどが挙げられる。また、反応促進剤の添加量は、アミック酸基1モルあたり0.1~2.0モル程度である。反応温度は0~60℃、好ましくは10~40℃であり、0.5~100時間反応させることにより実施される。

20

【0234】

前記の酸触媒存在下で加熱するイミド化反応の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系の溶媒が挙げられ、必要に応じて、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒を添加してもよい。反応溶媒中の非プロトン性極性溶媒の使用量は、0.05~20重量%、好ましくは1~30重量%であり、100~200℃の温度範囲で生成する水を共沸除去しながら脱水環化しビスマレイミドを得る。

30

【0235】

脱水環化反応に用いる酸触媒としては、リン酸、ポリリン酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。これらの酸触媒の使用量は、アミック酸基1モルあたり0.001~0.1モル、好ましくは0.005~0.05モルの範囲である。

【0236】

また、前述の（ポリ）アミンと無水マレイン酸、もしくは無水シトラコン酸を反応させて得られる（ポリ）マレアミック酸、もしくは（ポリ）シトラコン酸を単離した後にイミド化反応を行う方法、あるいはビスマレアミック酸を単離せずにそのままイミド化反応を行う方法、いずれも用いることができる。

40

[樹脂]

本実施形態の樹脂は、本実施形態の化合物（（ポリ）マレイミド化合物又は（ポリ）シトラコンイミド化合物、（ポリ）マレアミック酸、（ポリ）シトラコンアミック酸）由来のモノマー単位を含む。本実施形態の樹脂は、本実施形態の前記モノマー単位を含むことにより、優れた構造体形成能（例えば、膜形成能）、耐熱性及び溶解性を有する。

【0237】

本実施形態の樹脂は、本実施形態の前記モノマー単位のみで構成されてもよく、化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）と共重合可能なその他のモノマー

50

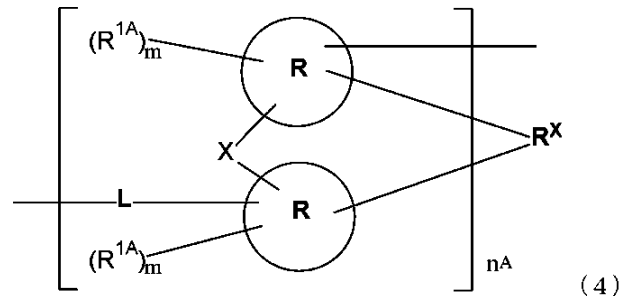
単位を含んでもよく、架橋反応性を有する化合物由来の単位を含んでもよい。

【0238】

本実施形態の樹脂を構成するモノマー単位は、例えば、下記式(4)が挙げられる。有機溶媒に対する溶解性がより一層向上する観点から、XがO(酸素)であることが好ましい。

【0239】

【化109】



10

【0240】

上記式(4)中、Lは、炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状の連結基又は単結合である。R^X、R^{1A}、X、R、m、及びn^Aは前記と同義である。

【0241】

Lが連結基である場合、連結基としては、本実施形態の(ポリ)イミド化合物類または(ポリ)アミック酸をオリゴマー化又はポリマー化可能な化合物由来の基(残基)が挙げられる。オリゴマー化又はポリマー化可能な化合物由来の基については後述する。

20

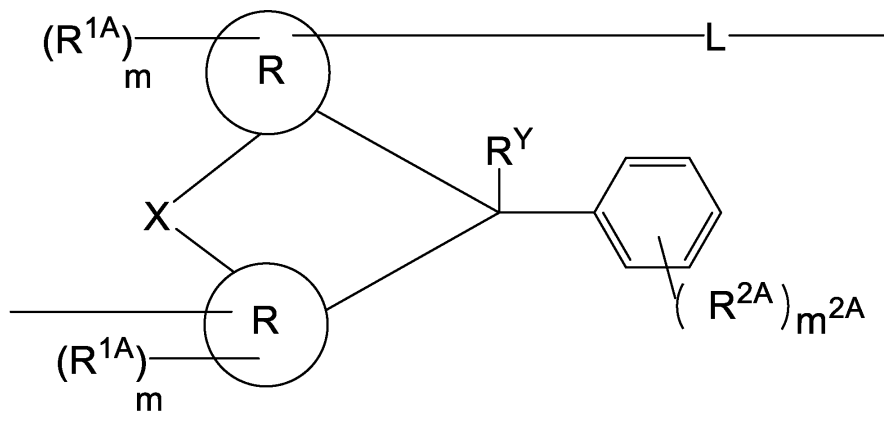
【0242】

[式(4)で表されるモノマー単位]

上記式(4)で表される樹脂を構成するモノマー単位は、溶解性及び耐熱性が一層向上するという観点から、下記式(4a-1)で表されるモノマー単位であることが好ましく、下記式(4b-1)で表されるモノマー単位であることがより好ましい。

【0243】

【化110】



30

40

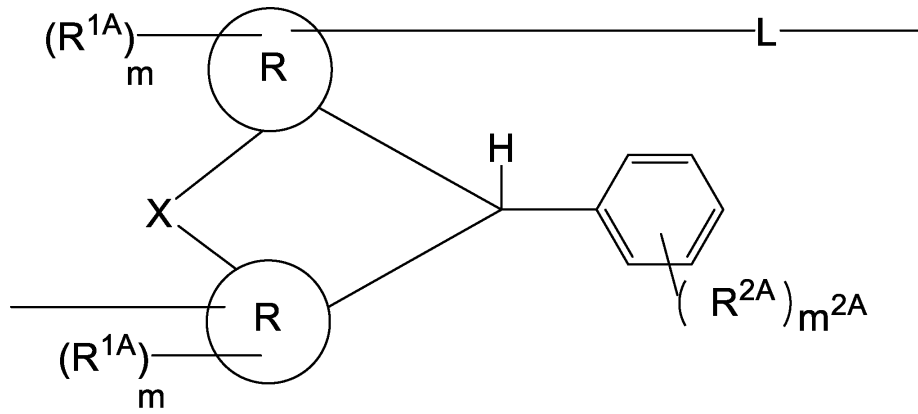
【0244】

上記式(4a-1)中、X、R、R^{1A}、m、R^Y、及びLは、前記と同義であり、R^{2A}は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数1~30の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2~30の架橋基、及びハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子)のいずれかを示す。また、m^{2A}は1~5の整数を示す。

【0245】

50

【化 1 1 1】



10

(4b-1)

【0 2 4 6】

上記式 (4b-1) 中、X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義である。

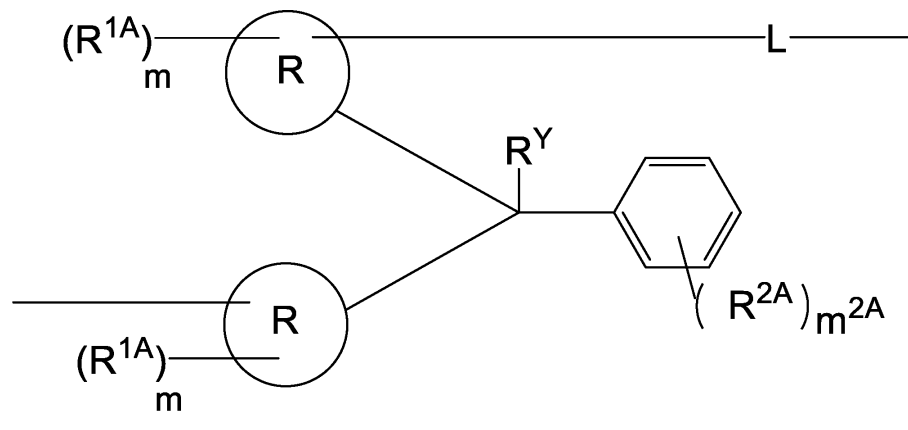
【0 2 4 7】

上記式 (4) で表される樹脂を構成するモノマー単位は、溶解性が一層向上するという観点から、下記式 (4a-2) で表されるモノマー単位であることが好ましく、下記式 (4b-2) で表されるモノマー単位であることがより好ましい。

20

【0 2 4 8】

【化 1 1 2】



30

(4a-2)

【0 2 4 9】

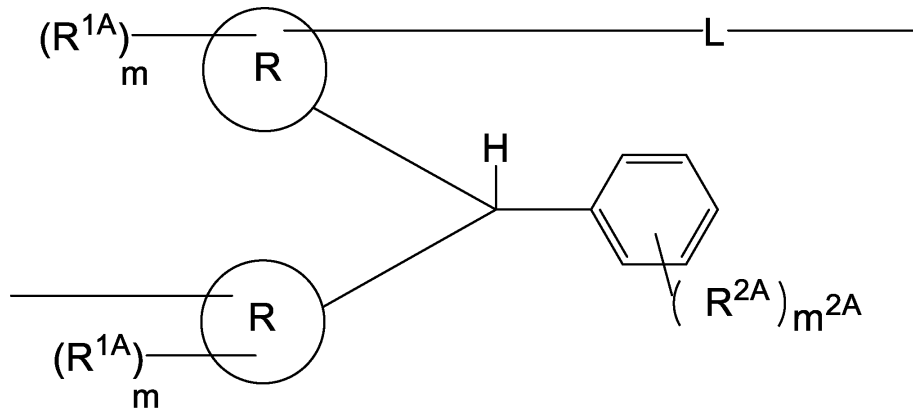
上記式 (4a-2) 中、R、 R^{1A} 、m、及び R^Y は、前記と同義であり、 R^{2A} は水素原子あるいは置換基を有してもよい炭素数 1~30 の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6~30 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2~30 の架橋基、及びハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子）のいずれかを示す。また、 m^{2A} は 1~5 の整数を示す。

40

【0 2 5 0】

50

【化 1 1 3】



10

【0 2 5 1】

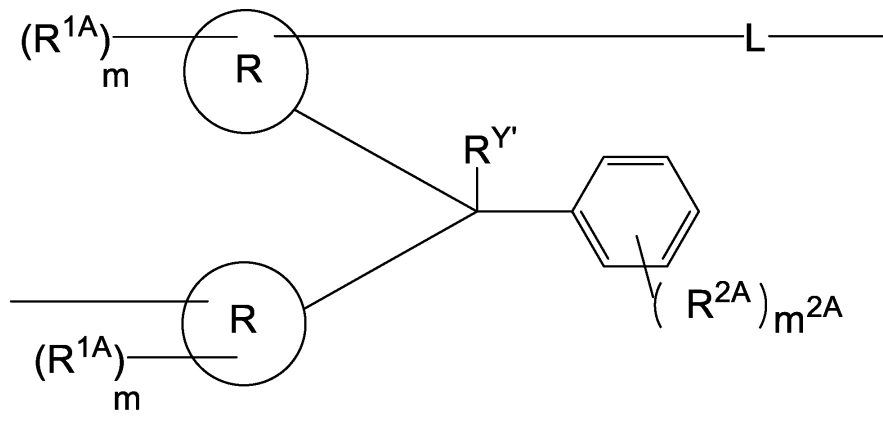
上記式 (4 b - 2) 中、X、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義である。

[式 (4 a - 3) で表されるモノマー単位]

前記式 (4 a - 2) で表されるモノマー単位は、溶解性が一層向上するという観点から、下記式 (4 a - 3) で表されるモノマー単位であることが好ましい。

【0 2 5 2】

【化 1 1 4】



20

30

【0 2 5 3】

上記式 (4 a - 3) 中、R、 R^{1A} 、 R^{2A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 R^Y は、 R^Y から水素原子を除いたものである。

[式 (4 b - 3) で表されるモノマー単位]

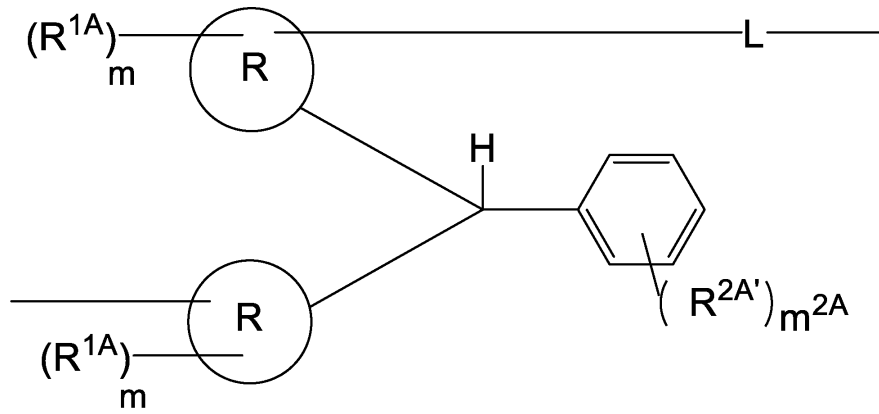
前記式 (4 b - 2) で表されるモノマー単位は、膜形成時の流動性が一層向上するという観点から、下記式 (4 b - 3) で表されるモノマー単位であることが好ましい。

【0 2 5 4】

40

50

【化 1 1 5】



10

【0 2 5 5】

上記式 (4 b - 3) 中、R、 R^{1A} 、m、及び m^{2A} は、前記と同義であり、 $R^{2A'}$ は、置換基を有していてもよい炭素数 5 以上の直鎖状若しくは分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【本実施形態の樹脂の製造方法】

本実施形態の樹脂は、本実施形態の化合物と、必要に応じて、架橋反応性のある化合物とを反応させることにより得られる。

20

【0 2 5 6】

架橋反応性のある化合物としては、本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）をオリゴマー化又はポリマー化可能な化合物であれば、特に限定されない。その具体例としては、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。式 (4) において、L が連結基である場合、連結基は、これらの化合物由来の基に対応する。

【0 2 5 7】

本実施形態の樹脂の具体例としては、例えば、本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）と、架橋反応性のある化合物であるアルデヒド類及び／又はケトン類とを縮合反応等により、ノボラック化した樹脂が挙げられる。

30

【0 2 5 8】

ここで、ノボラック化するためのアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、及びフルフラールが挙げられる。ノボラック化するためのケトン類としては、例えば、反応原料として例示したケトン類が挙げられる。これらの中でも、ホルムアルデヒド類が好ましい。なお、これらのアルデヒド類及び／又はケトン類は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記アルデヒド及び／又はケトン類の使用量は、特に限定されないが、本実施形態の（ポリ）アミン化合物 1 モルに対して、0.2～5 モルが好ましく、0.5～2 モルであることがより好ましい。

40

【0 2 5 9】

本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒は、縮合工程の項で例示した酸触媒が挙げられる。

【0 2 6 0】

また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び触媒の種類、さらには反応条件などに応じ

50

て適宜設定できる。酸触媒の使用量は、反応原料 100 質量部に対して、0.01～100 質量部であることが好ましい。

【0261】

本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）を、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物と共重合反応させる場合は、必ずしもアルデヒド類及び／又はケトン類は必要ない。

【0262】

本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。反応溶媒としては、重縮合工程に項で例示した反応溶媒が例示できる。

【0263】

また、溶媒の使用量、反応温度、反応時間、反応後の単離方法などもまた重縮合工程の項で例示した溶媒の使用量、反応温度、反応時間、反応後の単離方法が例示できる。

【0264】

本実施形態の樹脂は、本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）の単独重合体、すなわち式（4）単独で構成された重合体であってもよいが、（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類と共重合可能な化合物（例えば、フェノール類）との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、及びチモール等が挙げる。

【0265】

本実施形態の樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させてもよい。共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、及びリモネンが挙げられる。なお、本実施形態の樹脂は、本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）と、上述したフェノール類との2元系以上の（例えば、2～4元系）共重合体であってもよい。本実施形態の（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類と、上述した共重合モノマーとの2元以上（例えば、2～4元系）共重合体であってもよい。本実施形態の（ポリ）イミド化合物類または（ポリ）アミック酸類と、上述したフェノール類と、上述した共重合モノマーとの3元以上の（例えば、3～4元系）共重合体であってもよい。

【0266】

本実施形態の樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算で500～300,000であることが好ましく、750～200,000であることがより好ましい。また、架橋効率を高めるとともにバーク中の揮発成分を抑制する観点から、本実施形態の樹脂は、分散度（重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n ）が1.2～7の範囲内であることが好ましい。

【0267】

本実施形態の樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いことが好ましい。より具体的には、これらの（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類及び／又は樹脂は、1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を溶媒と

10

20

30

40

50

する場合、当該溶媒に対する溶解度が10質量%以上であることが好ましい。ここで、PGME及び／又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×100（質量%）」と定義される。例えば、前記樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解する場合は、前記樹脂のPGMEAに対する溶解度は、「10質量%以上」となり、溶解しない場合は、「10質量%未満」となる。

〔組成物〕

本実施形態の組成物について説明する。組成物は、上述した本実施形態の化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）及び／又は樹脂の1種又は2種以上を含有する。組成物には、公知のエポキシ樹脂、オキセタン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物、シアン酸エステル化合物、ベンゾオキサジン樹脂、光及び／又は熱重合開始剤、光増感剤、硬化剤等を添加することも可能である。

〔0268〕

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特開2003-155340、特開2003-212990に示されるPPE骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

〔0269〕

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ（トリフルオロメチル）パーフルオロオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、OXT-101（東亜合成製商品名）、OXT-121（東亜合成製商品名）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

〔0270〕

本実施形態の組成物にエポキシ樹脂及び／又はオキセタン樹脂を使用する場合にはエポキシ樹脂硬化剤および／またはオキセタン樹脂硬化剤を使用することができる。該エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に公知のものが使用でき、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、ホスフィン系はホスホニウム系のリン化合物を挙げることができる。該オキセタン樹脂硬化剤としては公知のカチオン重合開始剤が使用できる。例えば、市販のものではサンエードSE-60L、サンエードSE-80L、サンエードSE-100L（三新化学工業製）、CI-2064（日本曹達製）、イルガキュア261（チバスペシャリティーケミカル製）、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-150（旭電化製）、サイラキュアUVI-6990（UCC製）等が挙げられる。カチオン重合開始剤はエポキシ樹脂硬化剤としても使用できる。これらの硬化剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

〔0271〕

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、特開2004-59644に示されるPPE骨格を有するビニル化合物等のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピ

レングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価または多価アルコールの（メタ）アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、特開2003-183350、特開2003-238653に示されるPPE骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、特開2003-252983、特開2003-252833に示されるPPE骨格を有する（メタ）クリレート、ベンゾシクロブテン樹脂、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、シアヌル酸トリアリル（TAC）等が挙げられる。これらの不飽和基を有する化合物は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

10

【0272】

シアン酸エステル化合物としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールAジシアン酸エステル、ビスフェノールFジシアン酸エステル、ビスフェノールMジシアン酸エステル、ビスフェノールPジシアン酸エステル、ビスフェノールEジシアン酸エステル、フェノールノボラック型シアン酸エステル、クレゾールノボラック型シアン酸エステル、ジシクロペンタジエンノボラック型シアン酸エステル、テトラメチルビスフェノールFジシアン酸エステル、ビフェノールジシアン酸エステル、特開2006-328286号公報に示されるシアン酸エステル等が挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物は1種または2種以上混合して用いることができる。

20

【0273】

シアン酸エステル化合物を硬化させる際には、公知の硬化触媒を用いることができる。例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄等の金属塩、フェノール、アルコール、アミン等の活性水酸基を有する化合物等が挙げられる。

【0274】

光重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンジル、ジアセチル等のα-ジケトン類、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、β-メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

30

【0275】

さらに、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種または2種以上を組み合わせて使用できる。該光増感剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。

40

【0276】

熱重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ビス（1-ヒドロキシシクロヘキシルパーオキシド）、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ジ（パーオキシベンゾエート）、クメンヒドロパーオキシ

50

ド、 α -ブチルヒドロパーオキシド、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシオクテート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、ジベンジルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシフタレート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、およびアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらを1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

【0277】

重合開始剤の配合量としては、樹脂組成物100重量部に対して、0.01~10重量部であるが、特に好ましくは0.1~5重量部である。また必要に応じて重合促進剤、遅延剤や各種顔料、充填剤等を加えてもよい。

【0278】

また、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、 α -ブチルヒドロキノン、 p -ベンゾキノン、クロラニル、トリメチルキノン等のキノン類、芳香族ジオール類、銅塩類等の公知の重合禁止剤を硬化度の調整のために配合することができる。これらは単独または2種類以上混合して用いることができる。

【0279】

硬化剤としては、少なくともアミノ基を2個以上有するアミン系化合物が用いられ、アミノ基がビスマレイミド化合物のイミド環が有する二重結合とマイケル付加して重合反応が進行する。このようなアミン系化合物としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミン、キシレンジアミン等の芳香族ジアミン類や、これらのハロゲン化誘導体などが例示される。

【0280】

さらに本実施形態の組成物を製造する際には、必要に応じて、カップリング剤、熱可塑性樹脂、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、流動調整剤等の公知の添加剤を添加することができる。

【0281】

カップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、シリコーン系カップリング剤、フッ素系カップリング剤等が挙げられる。これらは単独または2種類以上混合して用いることができる。

【0282】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリイソブレン、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリブタジエン、等が挙げられる。

【0283】

無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレイ、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ベーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、NE-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。

【0284】

難燃剤としては、公知のものが使用できる。例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化マレイミド、臭素化フタル

10

20

30

40

50

イミド、テトラブロモビスフェノール A、ペンタベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビスー 1，2－ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ホスファゼン、1，3－フェニレンビス（2，6－ジキシレニルホスフェート）、10－（2，5－ジヒドロキシフェニル）－10H－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン－10－オキサイド、等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ベーマイト、部分ベーマイト、ほう酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコーンゴム、シリコーンレジン等のシリコン系難燃剤が挙げられる。これらの難燃剤は単独で用いても、2 種類以上を併用してもよい。

10

【0285】

酸化防止剤としては、公知のものが使用できる。たとえば、2，6－ジ－tert－ブチル－4－メチルフェノール、2，2'－メチレンビス（6－tert－ブチル－4－メチルフェノール）、N，N'－ヘキサ－1，6－ジイルビス〔3－（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、2，6－ジ－tert－ブチル－4－（4，6－ビス（オクチルチオ）－1，3，5－トリアジン－2－イルアミノフェノール等のフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いても、2 種類以上を併用してもよい。

20

【0286】

本実施形態の組成物は、例えば、溶剤に溶解させて、これをガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリエステル不織布、炭素繊維等に含ませさせた後で溶剤を乾燥除去したプリプレグとして、あるいは、これをポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ポリイミドフィルム、銅箔、アルミ箔、ガラス板、SUS板等の基材に塗布した硬化性フィルムとして用いることができる。また溶剤に溶解させて、基材にスピンコート法により溶剤を乾燥除去させつつ塗布膜を得ることもできる。

【0287】

このようにして得られた組成物は、プリント配線板用絶縁材料、レジスト用樹脂、半導体パッケージ材料、半導体封止用樹脂、プリント配線板用接着剤、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤等の各種用途に有用である。

30

〔硬化物〕

本実施形態の硬化物は、前述の方法で得られた本実施形態の組成物を、公知の方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。紫外線を用いて硬化を行う場合、紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプあるいはメタルハライドランプ等が使用できる。熱により硬化させる場合、本発明の硬化性樹脂組成物を、熔融状態の温度範囲で金型等に充填後、所定の重合温度以上に昇温させ、架橋反応を進めることにより得られる。硬化温度としては100～500℃、硬化時間としては0.01～5時間が好ましい。

40

〔リソグラフィー用膜形成材料〕

本実施形態におけるリソグラフィー用膜形成材料は、上述した化合物（（ポリ）イミド化合物類又は（ポリ）アミック酸類）及び／又は樹脂を含む。

【0288】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、湿式プロセスへの適用が可能である。また、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、芳香族構造を有しており、また剛直なマレイミド骨格を有しているため、高温バークによって、そのマレイミド基又はシトラコンイミド基、マレアミック酸基、シトラコンアミック酸基が架橋反応を起こし、単独でも高い耐熱性を発現する。その結果、高温バーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエ

50

ッチング等に対するエッチング耐性に優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、芳香族構造を有しているにも関わらず、有機溶媒に対する溶解性が高く、安全溶媒に対する溶解性が高い。さらに、後述する本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物からなるリソグラフィー用下層膜は段差基板への埋め込み特性及び膜の平坦性に優れ、製品品質の安定性が良好であるだけでなく、レジスト層やレジスト中間層膜材料との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。

<架橋剤>

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、上述した本実施形態の化合物及び／又樹脂に加え、硬化温度の低下やインターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。

【0289】

架橋剤としては本実施形態のマレイミド基又はシトラコンイミド基、マレアミック酸基シトラコンアミック酸基と架橋反応すれば特に限定されず、公知のいずれの架橋剤を適用できる。架橋剤の具体例としては、例えば、フェノール化合物、エポキシ化合物、シアネート化合物、アミノ化合物、ベンゾオキサジン化合物、アクリレート化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもベンゾオキサジン化合物、エポキシ化合物又はシアネート化合物が好ましく、エッチング耐性向上の観点から、ベンゾオキサジン化合物がより好ましい。

【0290】

マレイミド基又はシトラコンイミド基、マレアミック酸基、シトラコンアミック酸基との架橋反応では、例えば、これらの架橋剤が有する活性基（フェノール性水酸基、エポキシ基、シアネート基、アミノ基、又はベンゾオキサジンの脂環部位が開環してなるフェノール性水酸基）が、マレイミド基又はシトラコンイミド基、マレアミック酸基、シトラコンアミック酸基を構成する炭素－炭素二重結合と付加反応して架橋する他、本実施形態の化合物が有する2つの炭素－炭素二重結合が重合して架橋する。

【0291】

前記フェノール化合物としては、公知のものが使用できる。例えば、フェノール類としては、フェノールの他、クレゾール類、キシレノール類等のアルキルフェノール類、ヒドロキノン等の多価フェノール類、ナフトール類、ナフタレンジオール類等の多環フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類、あるいはフェノールノボラック、フェノールアララルキル樹脂等の多官能性フェノール化合物等が挙げられる。上記の中でも、耐熱性及び溶解性の観点から、フェノールアララルキル樹脂が好ましい。

【0292】

前記エポキシ化合物としては、公知のものが使用でき、1分子中にエポキシ基を2個以上有するものの中から選択される。エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、3,3',5,5'-テトラメチル-ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェノール、レゾルシン、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類のエポキシ化物、トリス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,2,2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（2,3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類のエポキシ化物、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、フェノール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるフェノールアララルキル樹脂類のエポキシ化物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から合成されるビフェニルアララルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等か

10

20

30

40

50

ら合成されるナフトールアラルキル樹脂類のエポキシ化物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、耐熱性と溶解性の観点から、フェノールアラルキル樹脂類、ビフェニルアラルキル樹脂類から得られるエポキシ樹脂等の、常温で固体状のエポキシ樹脂が好ましい。

【0293】

前記シアネート化合物としては、1分子中に2個以上のシアネート基を有する化合物であれば特に制限なく、公知のものを使用することができる。シアネート化合物としては、例えば、国際公開2011/108524号に記載されているものが挙げられるが、中でも、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基をシアネート基に置換した構造のものが好ましい。また、シアネート化合物は、芳香族基を有するものが好ましく、シアネート基が芳香族基に直結した構造のものを好適に使用することができる。このようなシアネート化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ビスフェノールP、ビスフェノールE、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック樹脂、テトラメチルビスフェノールF、ビスフェノールAノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂、3官能フェノール、4官能フェノール、ナフタレン型フェノール、ビフェニル型フェノール、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエンアラルキル樹脂、脂環式フェノール、リン含有フェノール等の水酸基をシアネート基に置換した構造のものが挙げられる。これらのシアネート化合物は、単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。また、上記したシアネート化合物は、モノマー、オリゴマー及び樹脂のいずれの形態であってもよい。

【0294】

前記アミノ化合物としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、O-トリジン、m-トリジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール等が例示される。これらの中でも、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテ

10

20

30

40

50

ル、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル等の芳香族アミン類、ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、テトラメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ジアミノビスシクロ〔2.2.1〕ヘプタン、ビス（アミノメチル）-ビスシクロ〔2.2.1〕ヘプタン、3（4），8（9）-ビス（アミノメチル）トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン、1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類等が挙げられる。

【0295】

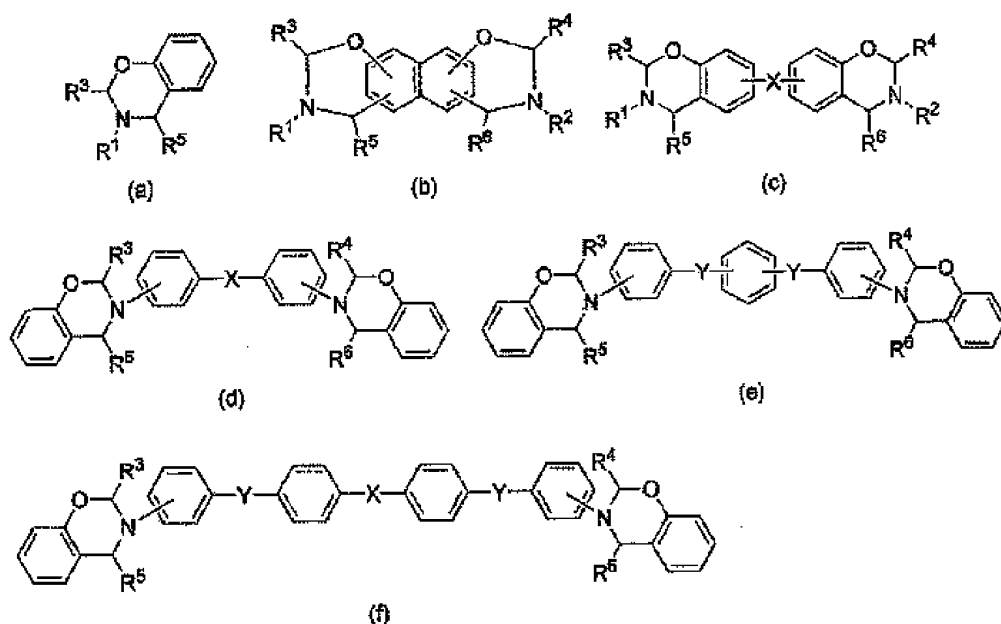
前記ベンゾオキサジン化合物のオキサジンの構造は特に限定されず、ベンゾオキサジンやナフトオキサジン等の、縮合多環芳香族基を含む芳香族基を有するオキサジンの構造が挙げられる。

【0296】

ベンゾオキサジン化合物としては、例えば下記一般式（a）～（f）で表される化合物が挙げられる。なお下記一般式において、環の中心に向けて表示されている結合は、環を構成しかつ置換基の結合が可能ないずれかの炭素に結合していることを示す。

【0297】

【化116】



【0298】

一般式（a）～（c）中、 R^1 及び R^2 は、独立して炭素数1～30の有機基を示す。また、一般式（a）～（f）中、 R^3 乃至 R^6 は、独立して水素又は炭素数1～6の炭化水素基を示す。また前記一般式（c）、（d）及び（f）中、Xは独立して、単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、-S-(CH₂)_m-S-を示す。ここでmは1～6の整数である。また一般式（e）及び（f）中、Yは独立して、単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は炭素数1～3のアルキレン基を示す。

【0299】

また、ベンゾオキサジン化合物には、オキサジン構造を側鎖に有するオリゴマーやポリマー、ベンゾオキサジン構造を主鎖中に有するオリゴマーやポリマーが含まれる。

【0300】

ベンゾオキサジン化合物は、国際公開2004/009708号、特開平11-122

58号公報、特開2004-352670号公報に記載の方法と同様の方法で製造することができる。

【0301】

前記メラミン化合物の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

【0302】

前記グアナミン化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

【0303】

前記グリコールウリル化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物等が挙げられる。

【0304】

前記ウレア化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア等が挙げられる。

【0305】

また、本実施形態において、架橋性向上の観点から、少なくとも1つのアリル基を有する架橋剤を用いてもよい。少なくとも1つのアリル基を有する架橋剤の具体例としては、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のアリルフェノール類、2, 2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)エーテル等のアリルシアネート類、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールアリルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの架橋剤は、単独でも、2種類以上の混合物であってもよい。上記の中でも、マレイミド化合物及び／又はシトラコンイミド化合物、マレアミック酸、シトラコンアミック酸との相溶性に優れるという観点から、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のアリルフェノール類が好ましい。

【0306】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、本実施形態の化合物及び／又は樹脂を単独で、あるいは前記架橋剤を配合させた後、公知の方法で架橋、硬化させて、本実施形態のリソグラフィー用膜を形成することができる。架橋方法としては、熱硬化、光硬化等の手法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0307】

架橋剤の含有割合は、通常、本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に、0.1～10000質量部の範囲であり、好ましくは、耐熱性及び溶解性の観点から0.1～1000質量部の範囲であり、より好ましくは、0.1～100質量部の範囲であり、さらに好ましくは、1～50質量部の範囲であり、特に好ましくは1～30質量部の範囲である。

<架橋促進剤>

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料には、必要に応じて架橋、硬化反応を促進させるための架橋促進剤を用いることができる。

【0308】

架橋促進剤としては、架橋、硬化反応を促進させるものであれば、特に限定されないが、例えば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等が挙げられる。これらの架橋促進剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもイミダゾール類又は有機ホスフィン類が好ましく、架橋温度の低温化の観点から、イミダゾール類がより好ましい。

【0309】

架橋促進剤としては、以下に限定されないが、例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

【0310】

架橋促進剤の配合量としては、通常、本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に、好ましくは0.1～10質量部の範囲であり、より好ましくは、制御のし易さ及び経済性の観点からの0.1～5質量部の範囲であり、さらに好ましくは0.1～3質量部の範囲である。

<ラジカル重合開始剤>

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料には、必要に応じてラジカル重合開始剤を配合することができる。ラジカル重合開始剤としては、光によりラジカル重合を開始させる光重合開始剤であってもよいし、熱によりラジカル重合を開始させる熱重合開始剤であってもよい。

【0311】

ラジカル重合開始剤としては、特に制限されず、従来用いられているものを適宜採用することができる。例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のケトン系光重合開始剤、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1,1-ビス(4-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘ

10

20

30

40

50

キサン、1, 1-ビス(ｔ-ヘキシルパーオキシ)-シクロヘキサン、1, 1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、1, 1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1, 1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-ｔ-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ-ヘキシルハイドロパーオキサイド、ｔ-ブチルハイドロパーオキサイド、 α , α' -ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ｔ-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-ｔ-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキサイド、m-トルオイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-ｔ-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-s-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ-ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ-ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ｔ-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ｔ-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ-ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ-ブチルパーオキシマレート、ｔ-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ｔ-ブチルパーオキシラウレート、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ-ブチルパーオキシアセテート、ｔ-ブチルパーオキシ-m-トルイルベンゾエート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-トルイルパーオキシ)ヘキサン、ｔ-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ｔ-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、ｔ-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(ｔ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等の有機過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0312】

また、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキシン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオ

ンアミジン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-プロペニル) プロピオンアミジン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル] プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等のアゾ系重合開始剤も挙げられる。本実施形態におけるラジカル重合開始剤としては、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、他の公知の重合開始剤をさらに組み合わせ用いてもよい。

【0313】

ラジカル重合開始剤の含有量としては、本実施形態の化合物と樹脂との合計質量に対して化学量論的に必要な量であればよいが、本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に0.05~25質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましい。ラジカル重合開始剤の含有量が0.05質量部以上である場合には、本実施形態の化合物及び／又は樹脂の硬化が十分となる傾向にあり、一方で、ラジカル重合開始剤の含有量が25質量部以下である場合には、リソグラフィー用膜形成材料の室温での長期保存安定性が良好となる傾向にある。

【リソグラフィー用膜形成材料の精製方法】

リソグラフィー用膜形成材料は酸性水溶液で洗浄して精製することが可能である。

【0314】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料の精製方法は、例えば、

リソグラフィー用膜形成材料を、溶媒に溶解させて有機相を得る工程と、

前記有機相と酸性の水溶液とを接触させて、リソグラフィー用膜形成材料中の不純物を抽出する第一抽出工程と、
を含み、

前記有機相を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない溶媒を含む。

【0315】

前記第一抽出工程においては、リソグラフィー用膜形成材料と有機溶媒とを含む有機相に含まれる金属分を水相に移行させた後、有機相と水相とを分離する。

【0316】

本実施形態の精製方法により、リソグラフィー用膜形成材料中の種々の金属の含有量を著しく低減させることができる。

【0317】

水と任意に混和しない溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する溶媒の量は、使用する化合物に対して、通常1~100質量倍程度使用される。

【0318】

有機溶媒の具体例としては、例えば、国際公開 2015/080240 号に記載のものが挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、特にシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、2 種以上を混合して用いることもできる。

【0319】

酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。例えば、国際公開 2015/080240 号に記載のものが挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また 2 種以上を組み合わせることもできる。酸性の水溶液としては、例えば、鉱酸水溶液及び有機酸水溶液を挙げることができる。鉱酸水溶液としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる 1 種以上を含む水溶液を挙げることができる。有機酸水溶液としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる 1 種以上を含む水溶液を挙げることができる。また、酸性の水溶液としては、硫酸、硝酸、及び酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液が好ましく、さらに、硫酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の水溶液が好ましく、特に蔞酸の水溶液が好ましい。蔞酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より金属を除去できると考えられる。また、ここで用いる水は、本発明の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等が好ましい。

【0320】

前記酸性の水溶液の pH は特に制限されないが、水溶液の酸性度があまり大きくなると、使用する化合物又は樹脂に悪影響を及ぼすことがあり好ましくない。通常、pH 範囲は 0～5 程度であり、より好ましくは pH 0～3 程度である。

【0321】

前記酸性の水溶液の使用量は特に制限されないが、その使用量が少な過ぎると、金属除去のための抽出回数多くする必要があり、逆に水溶液の使用量が多過ぎると、全体の液量が多くなり操作上の問題を生ずることがある。水溶液の使用量は、通常、リソグラフィー用膜形成材料の溶液に対して 10～200 質量部であり、好ましくは 20～100 質量部である。

【0322】

前記酸性の水溶液と、リソグラフィー用膜形成材料及び水と任意に混和しない有機溶媒を含む溶液とを接触させることにより金属分を抽出することができる。

【0323】

前記抽出処理を行う際の温度は、通常 20～90℃であり、好ましくは 30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、使用する該化合物と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。また本操作により、溶液の酸性度が低下し、使用する該化合物の変質を抑制することができる。

【0324】

抽出処理後、化合物及び有機溶媒を含む溶液相と、水相とに分離させ、デカンテーション等により有機溶媒を含む溶液を回収する。静置する時間は特に制限されないが、静置する時間があまりに短いと有機溶媒を含む溶液相と水相との分離が悪くなり好ましくない。通常、静置する時間は 1 分間以上であり、より好ましくは 10 分間以上であり、さらに好ましくは 30 分間以上である。また、抽出処理は 1 回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

【0325】

酸性の水溶液を用いてこのような抽出処理を行った場合は、処理を行ったあとに、該水

溶液から抽出し、回収した有機溶媒を含む有機相を用いて、さらに水との抽出処理（第二抽出工程）を行うことが好ましい。抽出操作は、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。そして得られる溶液は、化合物と有機溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するのでデカンテーション等により溶液相を回収する。また、ここで用いる水は、本発明の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等が好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に制限されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

【0326】

こうして得られた、リソグラフィー用膜形成材料と有機溶媒とを含む溶液に混入する水分は減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により有機溶媒を加え、化合物の濃度を任意の濃度に調整することができる。

【0327】

得られた有機溶媒を含む溶液から、リソグラフィー用膜形成材料のみを得る方法は、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

【0328】

〔リソグラフィー用膜形成用組成物〕

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、前記リソグラフィー用膜形成材料と溶媒とを含有する。リソグラフィー用膜は、例えば、リソグラフィー用下層膜である。

【0329】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、基材に塗布し、その後、必要に応じて加熱して溶媒を蒸発させた後、加熱又は光照射して所望の硬化膜を形成することができる。本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物の塗布方法は任意であり、例えば、スピンコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を適宜採用できる。

【0330】

前記膜の加熱温度は、溶媒を蒸発させる目的では特に限定されず、例えば、40～400℃で行うことができる。加熱方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオーブンを用いて、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等の適切な雰囲気下で蒸発させればよい。加熱温度及び加熱時間は、目的とする電子デバイスのプロセス工程に適合した条件を選択すればよく、得られる膜の物性値が電子デバイスの要求特性に適合するような加熱条件を選択すればよい。光照射する場合の条件も特に限定されるものではなく、用いるリソグラフィー用膜形成材料に応じて、適宜な照射エネルギー及び照射時間を採用すればよい。

＜溶媒＞

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物に用いる溶媒としては、本実施形態の化合物及び／又は樹脂が少なくとも溶解するものであれば、特に限定されず、公知のものを適宜用いることができる。

【0331】

溶媒の具体例としては、例えば、国際公開2013/024779号に記載のものが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0332】

前記溶媒の中でも、安全性の点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが特に好ましい。

【0333】

前記溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、リソグラフィー用膜形成用材料中における本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に、25～9,900質量部であることが好ましく、400～7,900質量部であることがより好ましく、900～4,900質量部であることがさらに好ましい。

<酸発生剤>

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、架橋反応をさらに促進させる等の観点から、必要に応じて酸発生剤を含有していてもよい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、照射によって酸を発生するもの等が知られているが、いずれのものも使用することができる。

【0334】

酸発生剤としては、例えば、国際公開2013/024779号に記載のものが挙げられる。これらのなかでも、特に、ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムノナフルオロメタンスルホナート、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩；ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ビス-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体；N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が好ましく用いられる。

【0335】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、リソグラフィー用膜形成材料中における本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に、0～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0～40質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にある。

<塩基性化合物>

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、保存安定性を向上させる等の観点から、塩基性化合物をさらに含有していてもよい。

【0336】

前記塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、以下に限定されないが、例えば、国際公開2013-024779号に記載されている、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体又はイミド誘導体等が挙げられる。

【0337】

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、リソグラフィー用膜形成材料中における本実施形態の化合物と樹脂との合計質量を100質量部とした場合に、0～2質量部であることが好ましく、より好ましくは0～1質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、架橋反応を過度に損なうことなく保存安定性が高められる傾向にある。

10

【0338】

さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、公知の添加剤を含有していてもよい。公知の添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、消泡剤、着色剤、顔料、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられる。

【リソグラフィー用下層膜及びパターンの形成方法】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて形成される。

20

【0339】

また、本実施形態のパターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（A-1）と、前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（A-2）と、前記工程（A-2）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（A-3）と、を有する。

【0340】

さらに、本実施形態の他のパターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（B-1）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、を有する。

30

【0341】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物をスピンコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法等で基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させる等して除去することで、下層膜を形成することができる。

40

【0342】

下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークを施すことが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～450℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒間の範囲内であることが好ましい。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、30～20,000nmであることが好ましく、より

50

好ましくは50～15,000nmであり、さらに好ましくは50～1000nmである。

【0343】

基板上に下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、或いは通常の炭化水素からなる単層レジスト、3層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、さらにその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトリソ材料としては公知のものを使用することができる。

【0344】

2層プロセス用の珪素含有レジスト材料としては、酸素ガスエッチング耐性の観点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、さらに有機溶媒、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトリソ材料が好ましく用いられる。ここで珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト材料において用いられている公知のポリマーを使用することができる。

10

【0345】

3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜としての機能を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、193nm露光用プロセスにおいて、下層膜として芳香族基を多く含む基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を0.5%以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基が導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

20

【0346】

また、Chemical Vapour Deposition (CVD) 法で形成した中間層を用いることもできる。CVD法で作製した反射防止膜としての機能が高い中間層としては、以下に限定されないが、例えば、SiON膜が知られている。一般的には、CVD法よりスピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによる中間層の形成の方が、簡便でコスト的なメリットがある。なお、3層プロセスにおける上層レジストは、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、また、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。

30

【0347】

さらに、本実施形態の下層膜は、通常の単層レジスト用の反射防止膜或いはパターン倒れ抑制のための下地材として用いることもできる。本実施形態の下層膜は、下地加工のためのエッチング耐性に優れるため、下地加工のためのハードマスクとしての機能も期待できる。

【0348】

前記フォトリソ材料によりレジスト層を形成する場合においては、前記下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピコート法等で塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、80～180℃で10～300秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク (PEB)、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、30～500nmが好ましく、より好ましくは50～400nmである。

40

【0349】

また、露光は、使用するフォトリソ材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

50

【0350】

上述の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態の下層膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態の下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。

【0351】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Ar等の不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

【0352】

一方、3層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上述の2層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、3層プロセスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、下層膜の加工を行うことができる。

【0353】

ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（SiON膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2002-334869号公報、国際公開2004/066377号に記載された方法を用いることができる。このような中間層膜の上に直接フォトリソ膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜（BARC）をスピコートで形成して、その上にフォトリソ膜を形成してもよい。

【0354】

中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜としての機能を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号、特開2007-226204号に記載されたものを用いることができる。

【0355】

また、次の基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば、基板がSiO₂、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、p-SiやAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行うことができる。基板をフロン系ガスでエッチングする場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストと3層プロセスの珪素含有中間層は、基板加工と同時に剥離される。一方、塩素系或いは臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト層又は珪素含有中間層の剥離が別途行われ、一般的には、基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離が行われる。

【0356】

本実施形態の下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、Si、α-Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、α-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象と

なる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、50～1,000,000 nm程度であることが好ましく、より好ましくは75～500,000 nmである。

【実施例】

【0357】

以下、本実施形態を、実施例を用いて説明するが、本実施形態は、実施例に限定されない。

【分子量】

化合物の分子量は、Water社製Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMSを用いて、LC-MS分析により測定した。NMRの測定条件を以下に示す。

【0358】

【化合物の構造】

化合物の構造は、Bruker社製「Advance 600 II spectrometer」を用いて、以下の条件で、 ^1H -NMR測定を行い、確認した。

【0359】

周波数：400 MHz

溶媒：d6-DMSO

内部標準：TMS

測定温度：23℃

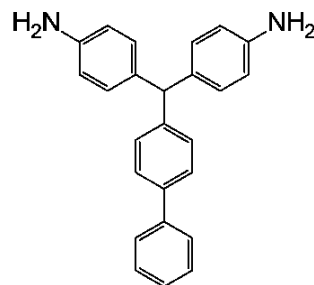
（合成例1）BiA-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100 mLの容器に、アニリン塩酸塩（シグマアルドリッチ社製試薬）2.2 g（20 mmol）を仕込み、4-ビフェニルアルデヒド（シグマアルドリッチ社製試薬）1.8 g（10 mmol）を添加して、反応温度190℃、反応時間6時間で内容物を攪拌して反応を行った。この反応液に、純水1000 mLを添加した後、濾別して粗化合物を得た。得られた粗化合物を、カラムクロマト法により精製し、下記式（BiA-1）で表される（ポリ）アミノ化合物（BiA-1）が0.3 g得られた。得られた化合物（BiA-1）の分子量を測定した結果、350であった。また、得られた化合物（BiA-1）の ^1H -NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式（BiA-1）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.5～7.6 (17 H, Ph-H)、5.2 (1 H, C-H)、4.9 (4 H, NH_2)

【0360】

【化117】



(BiA-1)

【0361】

（合成例2～17）BiA-2～17の合成

合成例1のm-アミノフェノール及び4-ビフェニルアルデヒドに代えて、下記の表1に記載のアニリン類、アルデヒド類を用いた以外は、合成例1と同様にして下記式（BiA-2）～（BiA-17）で表される（ポリ）アミン化合物が得られた。

【0362】

10

20

30

40

50

【表 1】

合成例	アニリン類	アルデヒド類	分子量
2	o-メチルエチルアニリン	4-ビフェニルアルデヒド	434
3	o-メトキシアニリン	4-ビフェニルアルデヒド	410
4	o-フェニルアニリン	4-ビフェニルアルデヒド	502
5	2, 2'-ジアミノビフェニル	4-ビフェニルアルデヒド	532
6	ナフチルアミン	4-ビフェニルアルデヒド	450
7	アニリン	4-シアノベンズアルデヒド	299
8	アニリン	イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド	280
9	アニリン	3, 4-ジメチルベンズアルデヒド	302
10	アニリン	2, 4-ジメチルベンズアルデヒド	302
11	アニリン	3, 4, 6-トリメチルベンズアルデヒド	316
12	アニリン	2, 4, 6-トリメチルベンズアルデヒド	333
13	アニリン	4-プロピルベンズアルデヒド	316
14	アニリン	4-ペンチルベンズアルデヒド	330
15	アニリン	4-クミルアルデヒド	330
16	アニリン	4-シクロヘキシルベンズアルデヒド	350
17	アニリン	2, 6-ジメチル-4-シクロヘキシルベンズアルデヒド	384

10

20

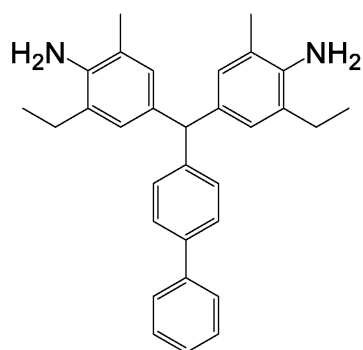
【0363】

30

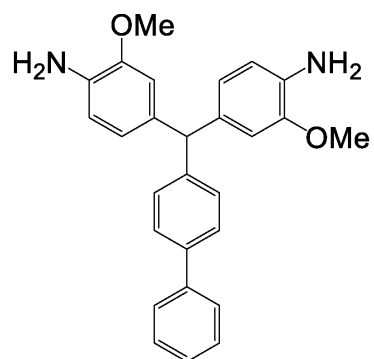
40

50

【化 1 1 8】

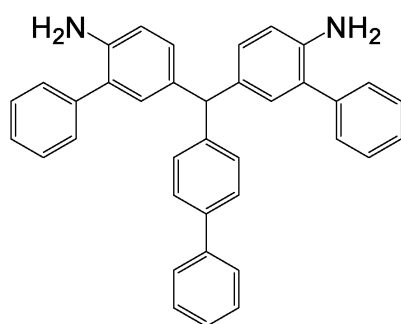


(B i A - 2)

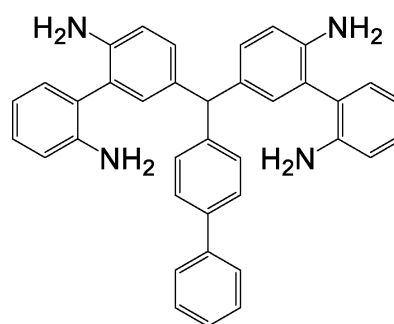


(B i A - 3)

10

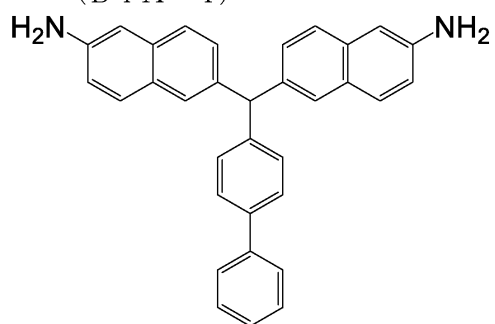


(B i A - 4)



(B i A - 5)

20



(B i A - 6)

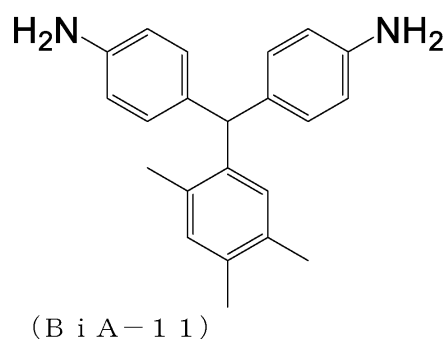
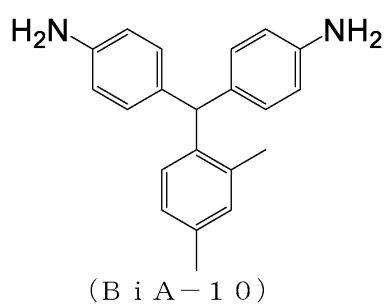
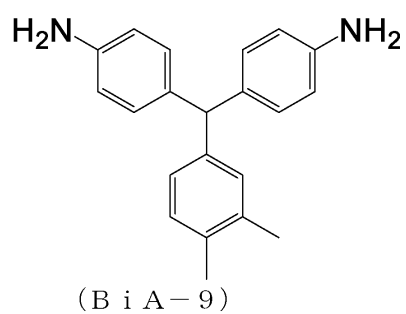
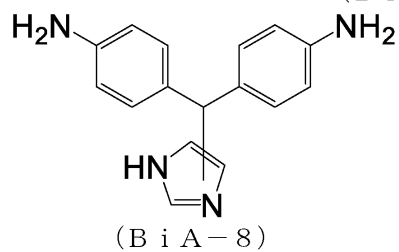
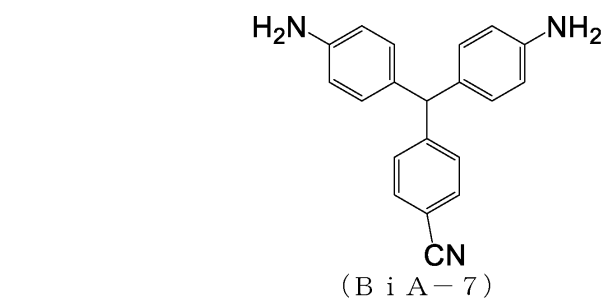
30

【 0 3 6 4】

40

50

【化 1 1 9】



【 0 3 6 5】

10

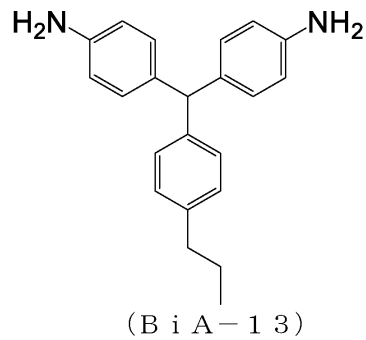
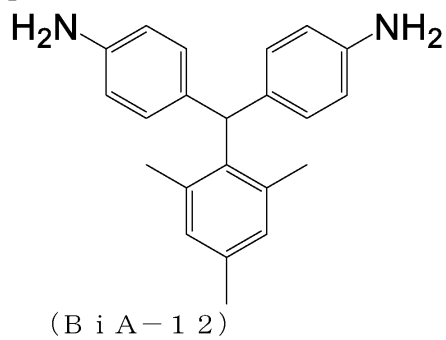
20

30

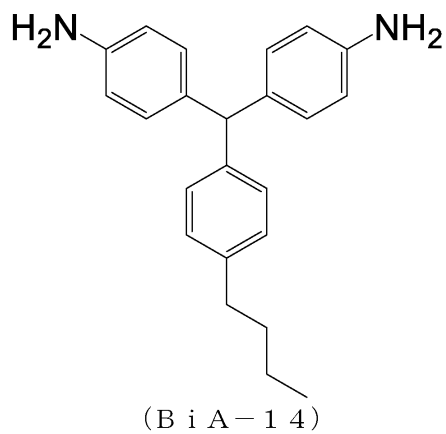
40

50

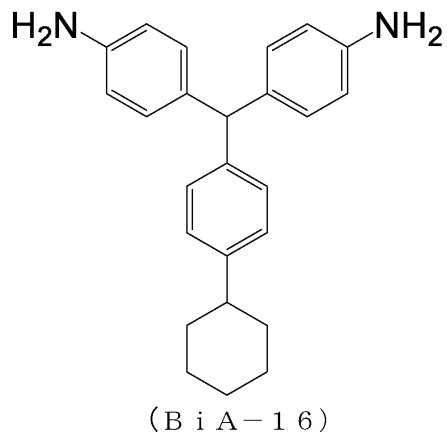
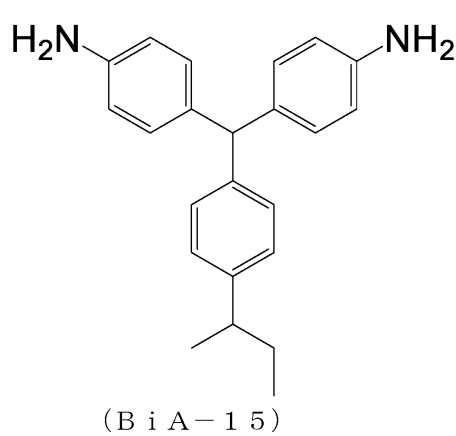
【化 1 2 0】



10



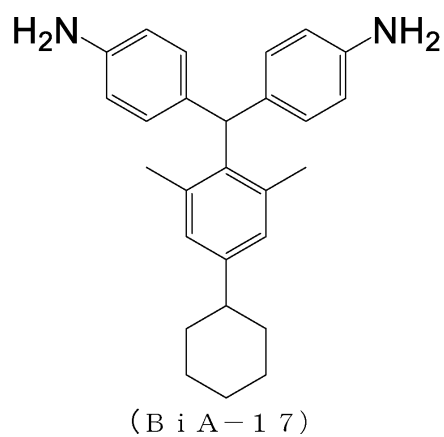
20



30

【 0 3 6 6】

【化 1 2 1】



40

【 0 3 6 7】

(合成例 1 8) B i A - 1 8 の合成

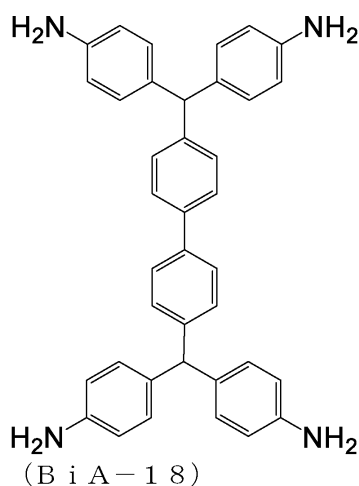
50

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 100 mL の容器に、アニリン（シグマ・アルドリッチ社製試薬）4.4 g（40 mmol）、及び塩化水素の 1, 4-ジオキサン溶液 20.0 mL を仕込み、4-ビフェニルジアルデヒド（シグマ・アルドリッチ社製試薬）1.8 g（10 mmol）を添加して、反応温度 110 °C、反応時間 8 時間で内容物を攪拌して反応を行った。この反応液に、純水 1000 mL を添加した後、濾別して粗化合物を得た。得られた粗化合物を、カラムクロマト法により精製し、下記式（B i A-18）で表される（ポリ）アミノ化合物（B i A-18）が 0.7 g 得られた。得られた化合物（B i A-18）の分子量を測定した結果、546 であった。また、得られた化合物（B i A-18）の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式（B i A-18）の化学構造を有することを確認した。

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

【0368】

【化122】



【0369】

（合成例 19 ~ 25）B i A-19 ~ B i A-25 の合成

合成例 18 のアニリン及び 4-ビフェニルジアルデヒドに代えて、下記の表 2 に記載のアニリン類、アルデヒド類を用いた以外は、合成例 18 と同様にして下記式（B i A-19）~（B i A-25）で表される（ポリ）アミン化合物が得られた。

【0370】

【表 2】

合成例	アニリン類	アルデヒド類	分子量
19	o-メチルエチルアニリン	4, 4'-ビフェニルジアルデヒド	714
20	o-メトキシアニリン	4, 4'-ビフェニルジアルデヒド	666
21	o-フェニルアニリン	4, 4'-ビフェニルジアルデヒド	850
22	2, 2'-ジアミノビフェニル	4, 4'-ビフェニルジアルデヒド	910
23	ナフチルアミン	4, 4'-ビフェニルジアルデヒド	746
24	アニリン	テレフタルアルデヒド	470
25	アニリン	イソフタルアルデヒド	470

【0371】

10

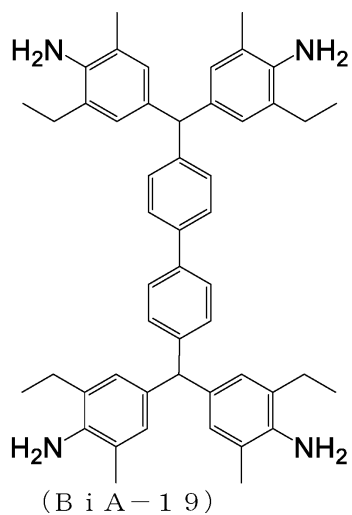
20

30

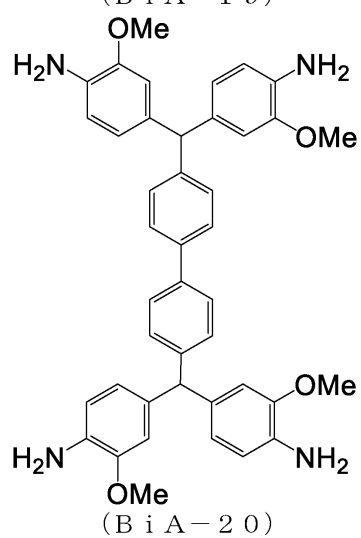
40

50

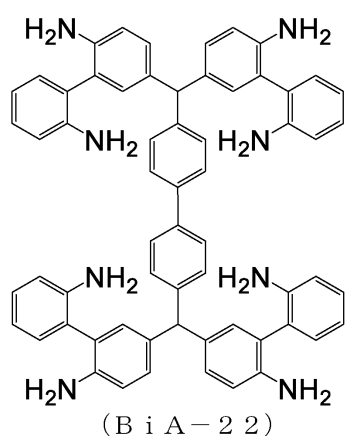
【化 1 2 3】



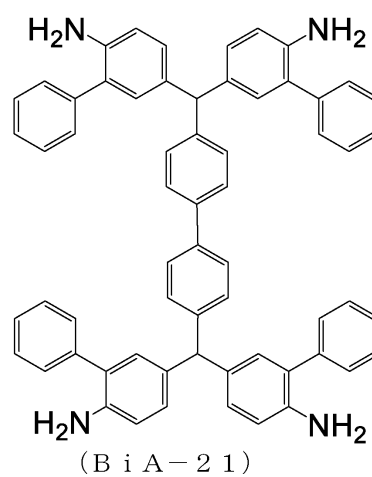
10



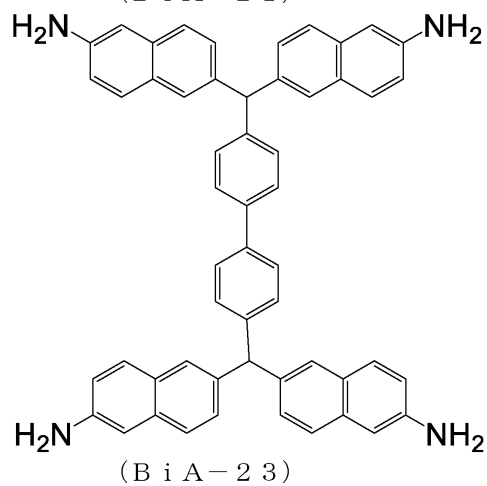
20



【 0 3 7 2】



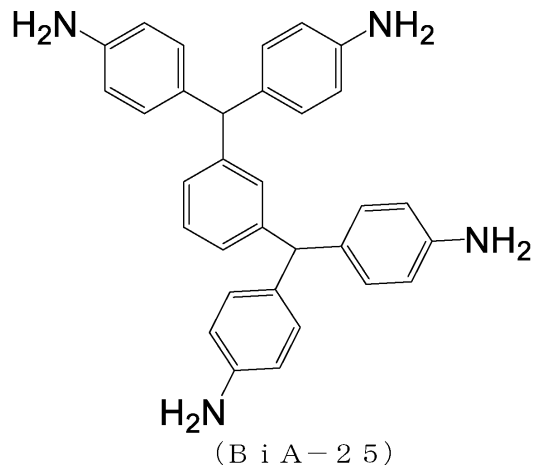
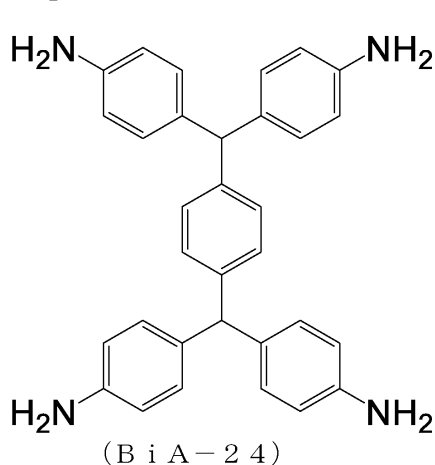
30



40

50

【化 1 2 4】



10

【 0 3 7 3】

(合成例 2 6) B i A - 2 6 の合成

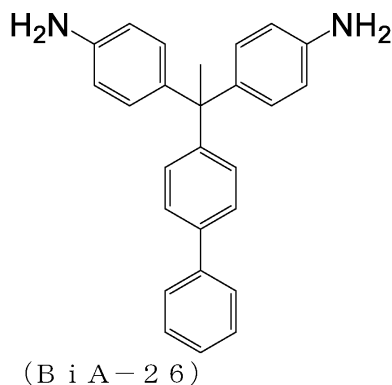
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 1 0 0 m L の容器に、アニリン（シグマ・アルドリッチ社製試薬）2 . 2 g (2 0 m m o l)、及び塩化水素の 1 , 4 - ジオキサン溶液 2 0 . 0 m l を仕込み、4 - アセチルピフェニル（シグマ・アルドリッチ社製試薬）1 . 3 g (1 0 m m o l) を添加して、反応温度 8 0 ° C、反応時間 1 8 時間で内容物を攪拌して反応を行った。この反応液に、純水 1 0 0 0 m L を添加した後、濾別して粗化合物を得た。得られた粗化合物を、カラムクロマト法により精製し、下記式 (B i A - 2 6) で表される (ポリ) アミノ化合物 (B i A - 2 6) が 0 . 9 g 得られた。得られた化合物 (B i A - 2 6) の分子量を測定した結果、3 6 4 であった。また、得られた化合物 (B i A - 2 6) の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (B i A - 2 6) の化学構造を有することを確認した。

20

δ (p p m) 7 . 0 ~ 7 . 8 (1 7 \text{ H} , \text{ Ph-H}) 、 4 . 1 (4 \text{ H} , \text{ NH}_2) 、 2 . 3 (3 \text{ H} , \text{ CH}_3)

【 0 3 7 4】

【化 1 2 5】



30

40

【 0 3 7 5】

(合成例 2 7 ~ 3 3) B i A - 2 7 ~ B i A - 3 3 の合成

合成例 2 6 のアニリン及び 4 - アセチルピフェニルに代えて、下記の表 3 に記載のアニリン類、ケトン類を用いた以外は、合成例 2 6 と同様にして下記式 (B i A - 2 7) ~ (B i A - 3 3) で表される (ポリ) アミン化合物が得られた。

【 0 3 7 6】

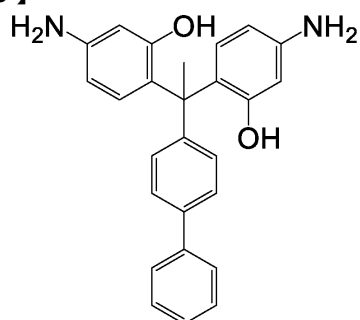
50

【表 3】

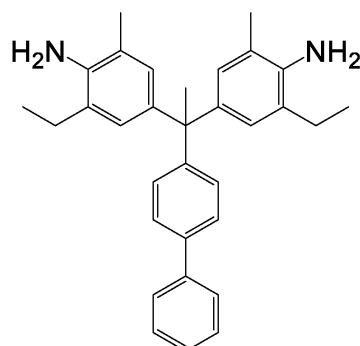
合成例	アニリン類	アルデヒド類	分子量
27	m-アミノフェノール	4-アセチルビフェニル	396
28	o-メチルエチルアニリン	4-アセチルビフェニル	448
29	o-メトキシアニリン	4-アセチルビフェニル	424
30	o-フェニルアニリン	4-アセチルビフェニル	516
31	2, 2'-ジアミノビフェニル	4-アセチルビフェニル	546
32	ナフチルアミン	4-アセチルビフェニル	464
33	アニリン	4-アセトフェノン	288

【0377】

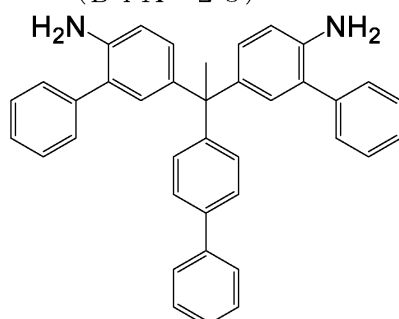
【化126】



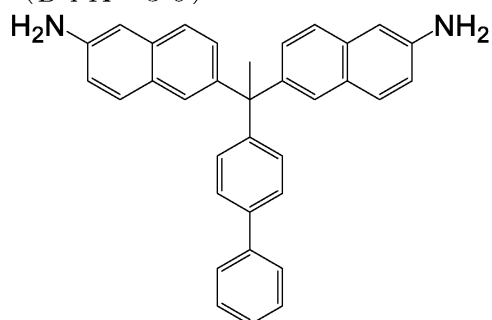
(BiA-27)



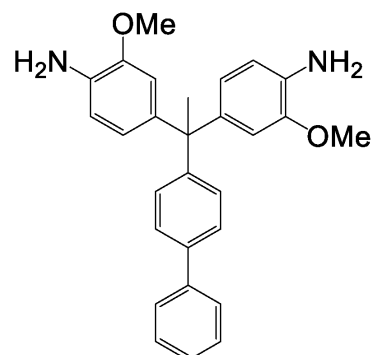
(BiA-28)



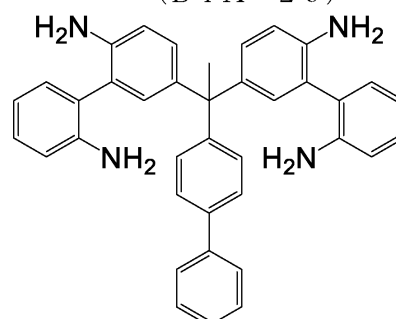
(BiA-30)



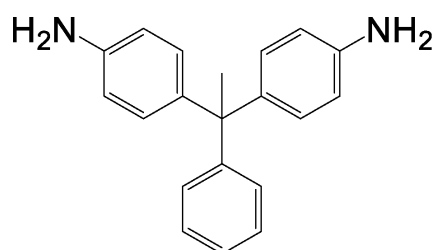
(BiA-32)



(BiA-29)



(BiA-31)



(BiA-33)

10

20

30

40

50

【0378】

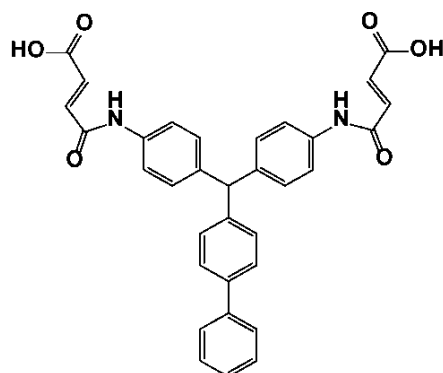
(実施例1-1) MABiA-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に、BiA-1 1.0g、アセトン10mLを仕込み、無水マレイン酸（三菱瓦斯化学社製製品）0.62g（6.3mmol）を添加して、室温で2時間攪拌して反応を行った。析出物を濾別して粗化合物を得た。得られた粗化合物を、カラムクロマト法により精製し、下記式（MIBiA-1）で表される（ポリ）マレアミック酸（MABiA-1）が0.3g得られた。得られた化合物（MABiA-1）の分子量を測定した結果、546であった。また、得られた化合物（MABiA-1）の¹H-NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式（MABiA-1）の化学構造を有することを確認した。

δ (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】



(MABiA-1)

【0380】

(実施例2-1~34-1) MABiA-2~MABiA-34の合成

実施例1-1のBiA-1及び無水マレイン酸に代えて、下記の表4に記載の（ポリ）アミン化合物、無水酸類を用いた以外は、実施例1-1と同様にして下記式（MABiA-2）~（MABiA-34）で表される（ポリ）アミック酸類が得られた。

【0381】

10

20

30

40

50

【表 4】

実施例	(ポリ) アミン化合物	無水酸類	生成した (ポリ) アミック酸類	分子量
2-1	B i A-2	無水マレイン酸	M A B i A-2	630
3-1	B i A-3	無水マレイン酸	M A B i A-3	606
4-1	B i A-4	無水マレイン酸	M A B i A-4	698
5-1	B i A-5	無水マレイン酸	M A B i A-5	924
6-1	B i A-6	無水マレイン酸	M A B i A-6	646
7-1	B i A-7	無水マレイン酸	M A B i A-7	495
8-1	B i A-8	無水マレイン酸	M A B i A-8	460
9-1	B i A-9	無水マレイン酸	M A B i A-9	498
10-1	B i A-10	無水マレイン酸	M A B i A-10	498
11-1	B i A-11	無水マレイン酸	M A B i A-11	512
12-1	B i A-12	無水マレイン酸	M A B i A-12	512
13-1	B i A-13	無水マレイン酸	M A B i A-13	512
14-1	B i A-14	無水マレイン酸	M A B i A-14	526
15-1	B i A-15	無水マレイン酸	M A B i A-15	526
16-1	B i A-16	無水マレイン酸	M A B i A-16	552
17-1	B i A-17	無水マレイン酸	M A B i A-17	580
18-1	B i A-18	無水マレイン酸	M A B i A-18	938
19-1	B i A-19	無水マレイン酸	M A B i A-19	1106
20-1	B i A-20	無水マレイン酸	M A B i A-20	1058
21-1	B i A-21	無水マレイン酸	M A B i A-21	1242
22-1	B i A-22	無水マレイン酸	M A B i A-22	1694
23-1	B i A-23	無水マレイン酸	M A B i A-23	1138
24-1	B i A-24	無水マレイン酸	M A B i A-24	862
25-1	B i A-25	無水マレイン酸	M A B i A-25	862
26-1	B i A-26	無水マレイン酸	M A B i A-26	560
27-1	B i A-27	無水マレイン酸	M A B i A-27	592
28-1	B i A-28	無水マレイン酸	M A B i A-28	644
29-1	B i A-29	無水マレイン酸	M A B i A-29	620
30-1	B i A-30	無水マレイン酸	M A B i A-30	712
31-1	B i A-31	無水マレイン酸	M A B i A-31	938
32-1	B i A-32	無水マレイン酸	M A B i A-32	660
33-1	B i A-33	無水マレイン酸	M A B i A-33	484
34-1	B i A-1	無水シトラコン酸	M A B i A-34	574

【0382】

10

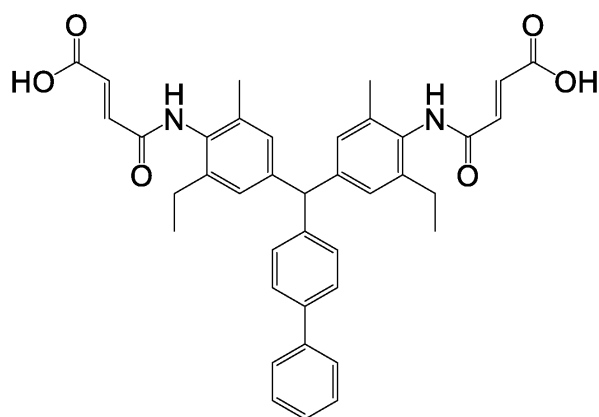
20

30

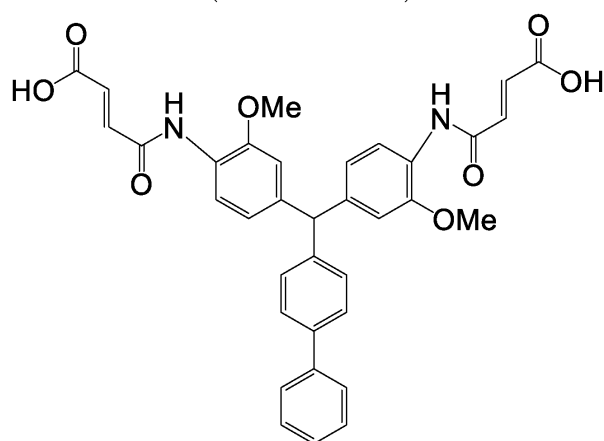
40

50

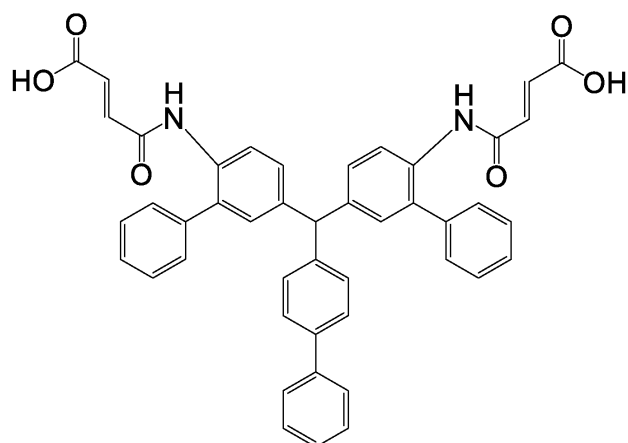
【化 1 2 8】



(MAB i A - 2)



(MAB i A - 3)



(MAB i A - 4)

【 0 3 8 3】

10

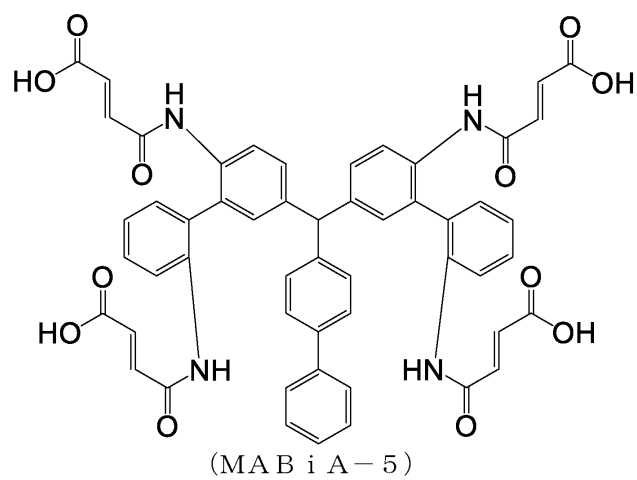
20

30

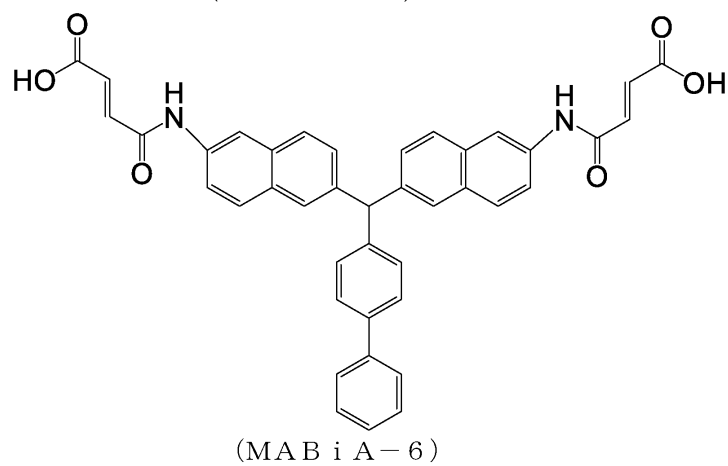
40

50

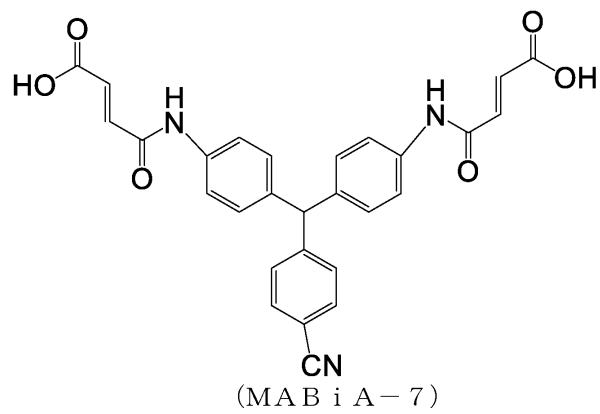
【化 1 2 9】



10



20



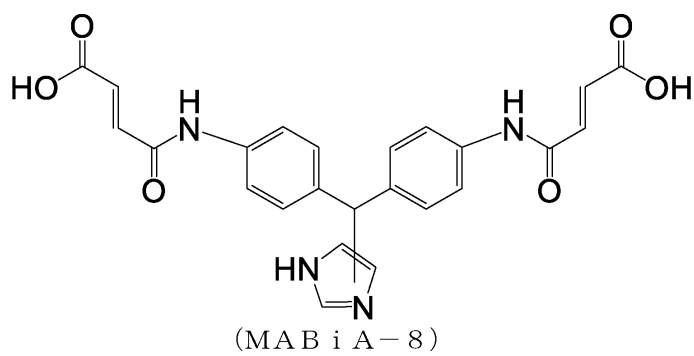
30

【 0 3 8 4】

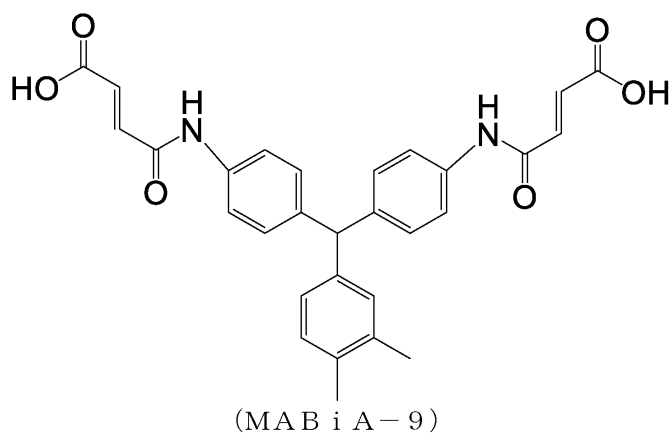
40

50

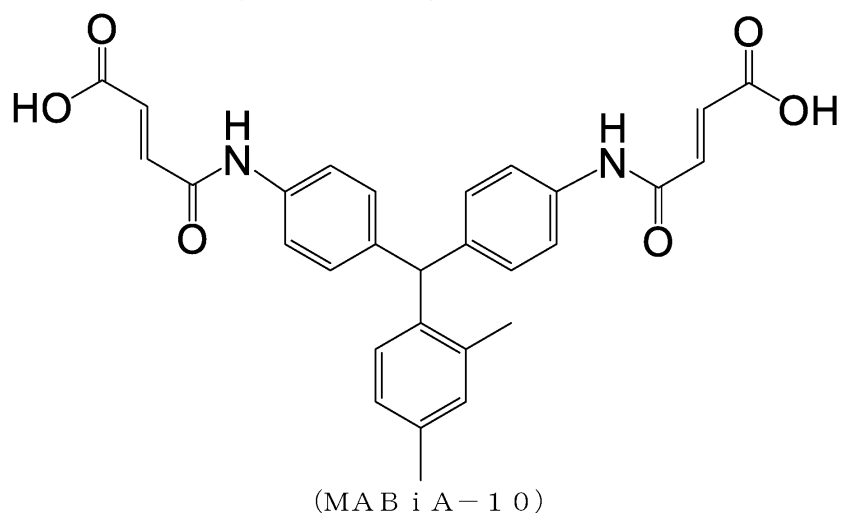
【化 1 3 0】



10



20



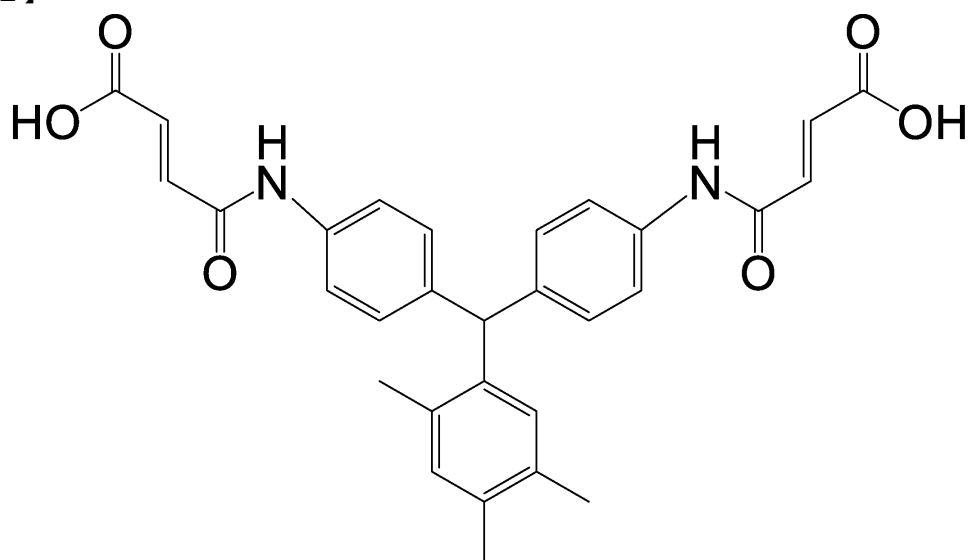
30

【 0 3 8 5】

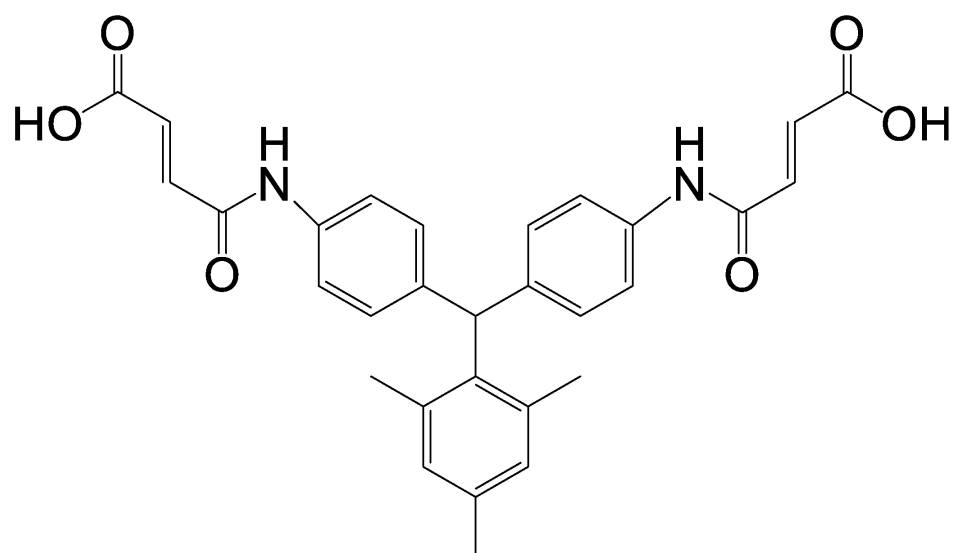
40

50

【化 1 3 1】



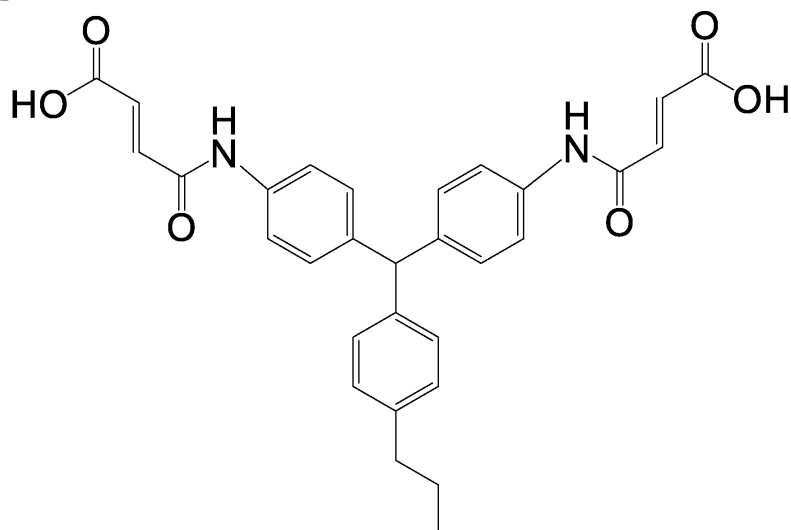
(MAB i A-11)



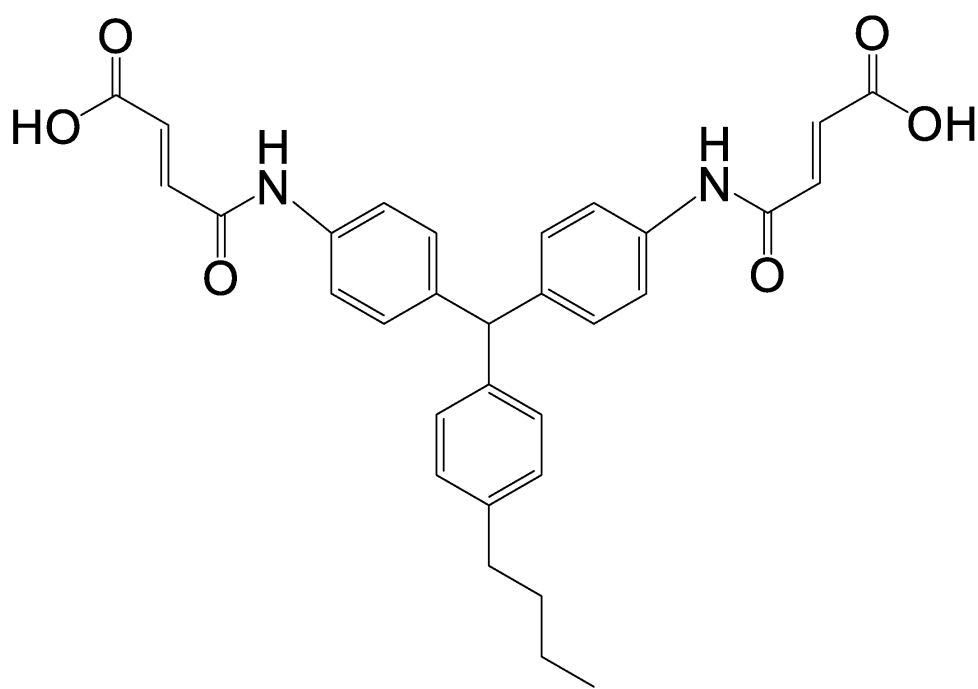
(MAB i A-12)

【 0 3 8 6】

【化 1 3 2】



(MAB i A - 1 3)



(MAB i A - 1 4)

【 0 3 8 7】

CC(C)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)NC(=O)/C=C/C(=O)O

(MAB i A - 15)

20

30

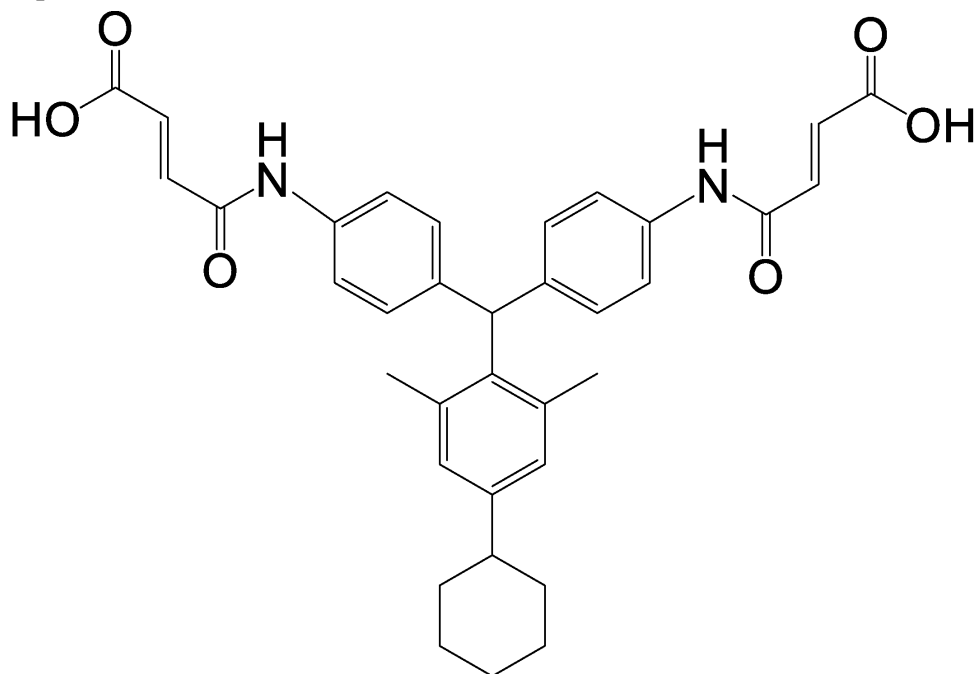
OC(=O)/C=C/C(=O)Nc1ccc(cc1)C(c2ccc(cc2)N/C=C/C(=O)O)C3=CC=CC=C3C4=CCCCC4

(MAB i A - 1 6)

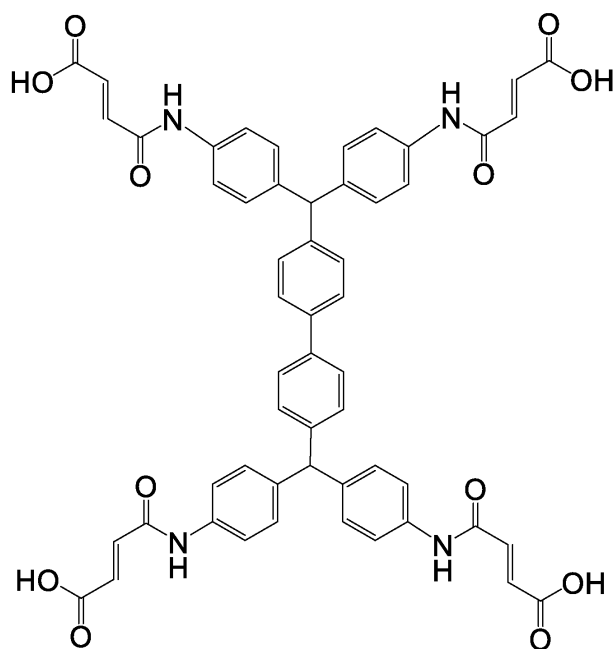
40

50

【化 1 3 4】



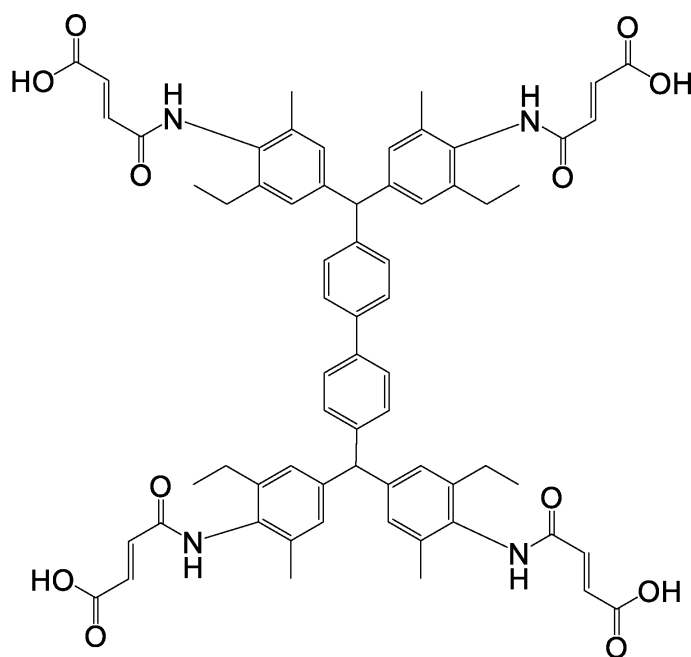
(MAB i A - 1 7)



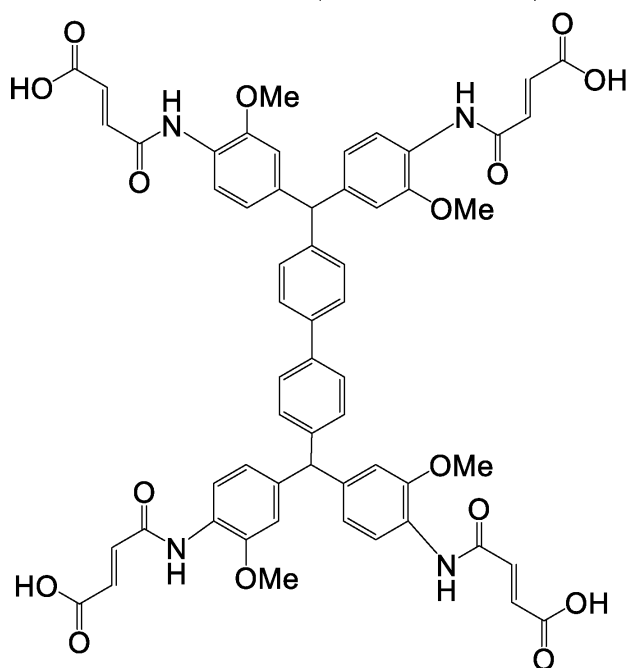
(MAB i A - 1 8)

【 0 3 8 9】

【化 1 3 5】



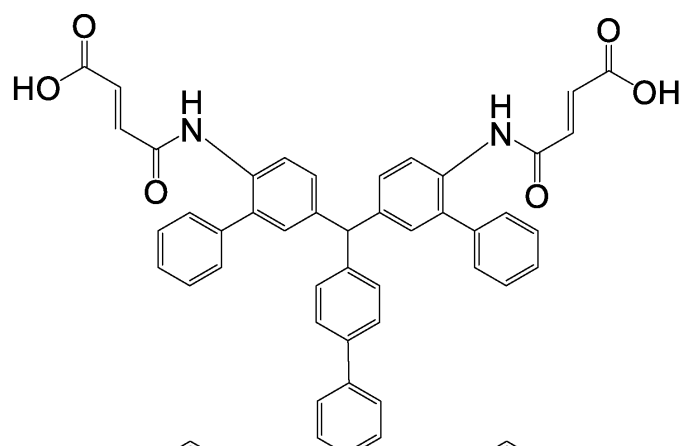
(MAB i A-19)



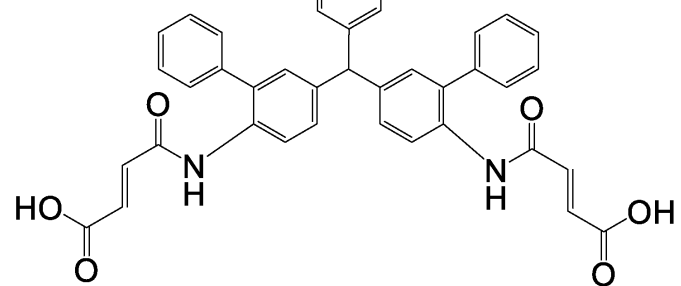
(MAB i A-20)

【0 3 9 0】

【化 1 3 6】

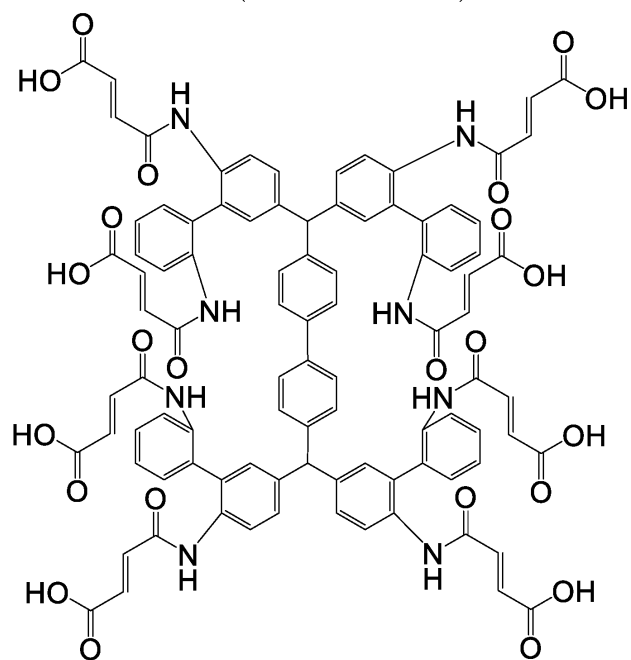


10



20

(MAB i A-2 1)



30

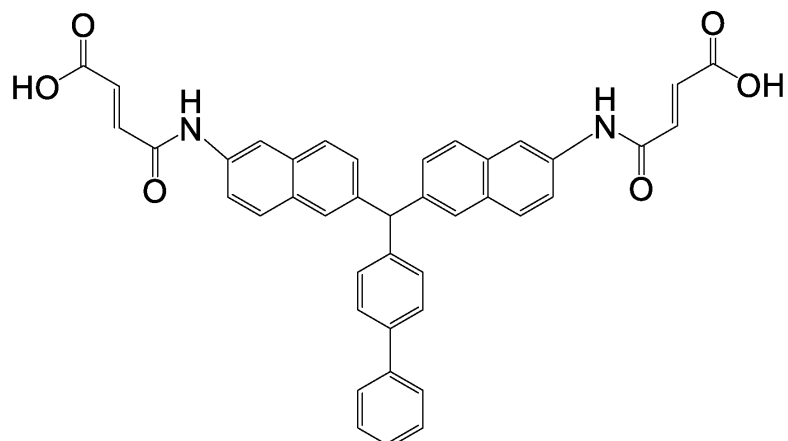
(MAB i A-2 2)

【 0 3 9 1】

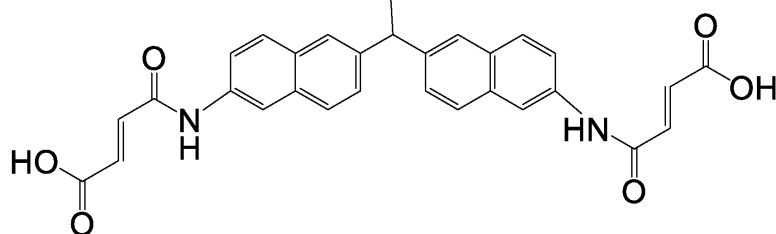
40

50

【化 1 3 7】

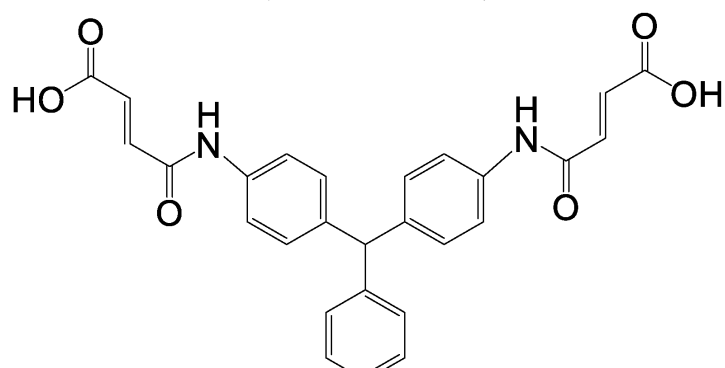


10

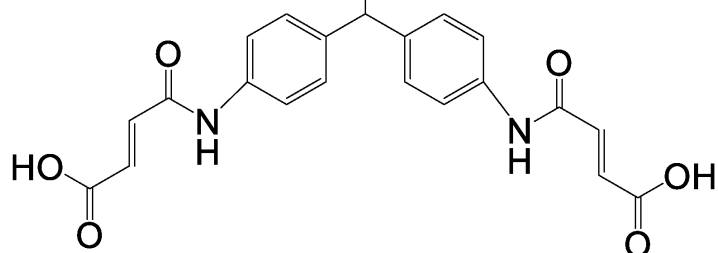


(MAB i A-23)

20



30



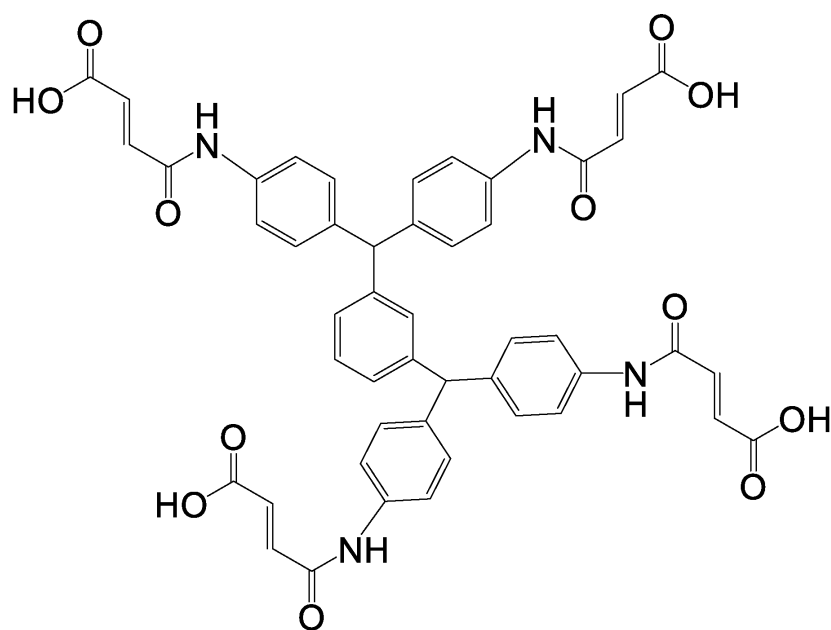
(MAB i A-24)

【 0 3 9 2】

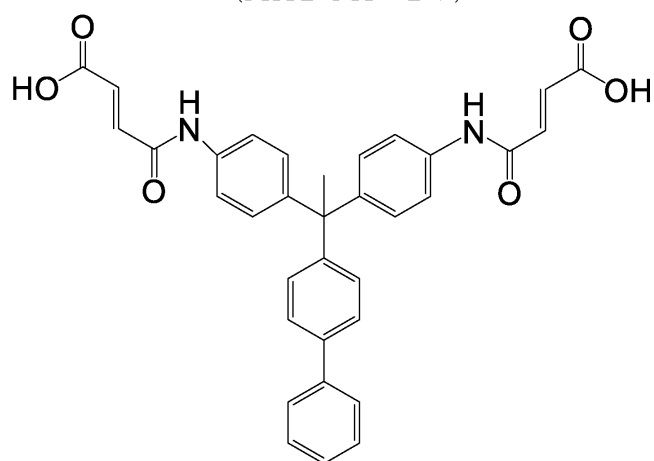
40

50

【化 1 3 8】



(MAB i A-25)



(MAB i A-26)

【 0 3 9 3】

10

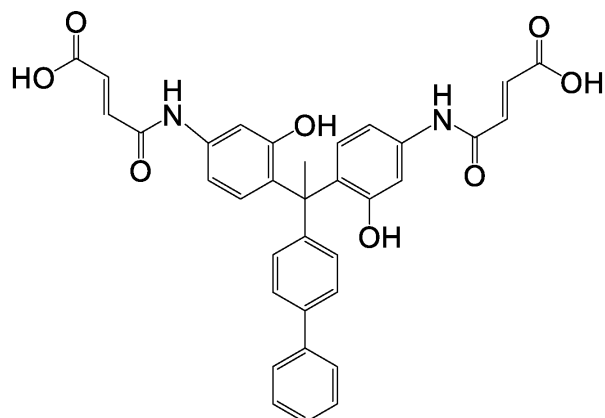
20

30

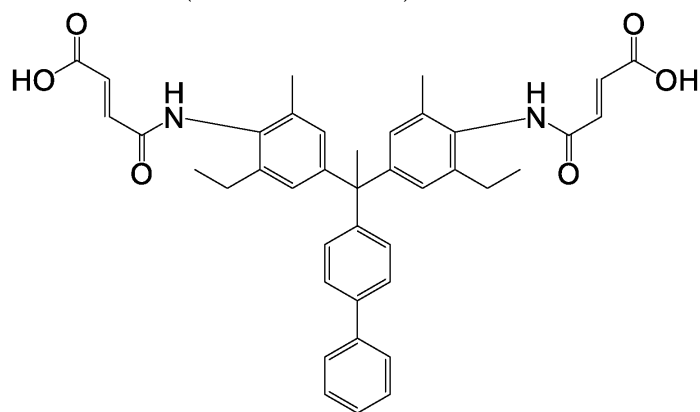
40

50

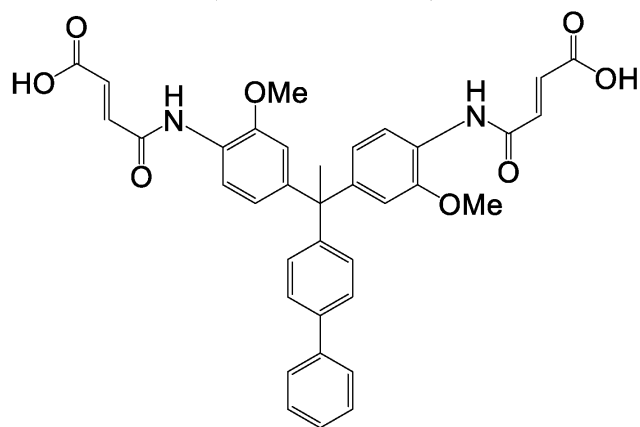
【化 1 3 9】



(MAB i A-27)



(MAB i A-28)



(MAB i A-29)

【 0 3 9 4】

10

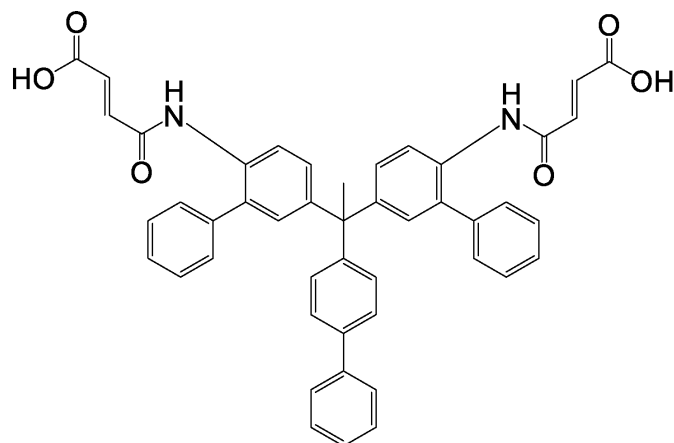
20

30

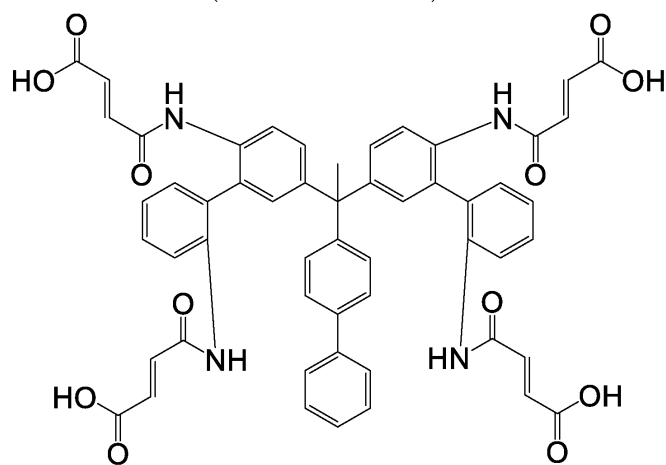
40

50

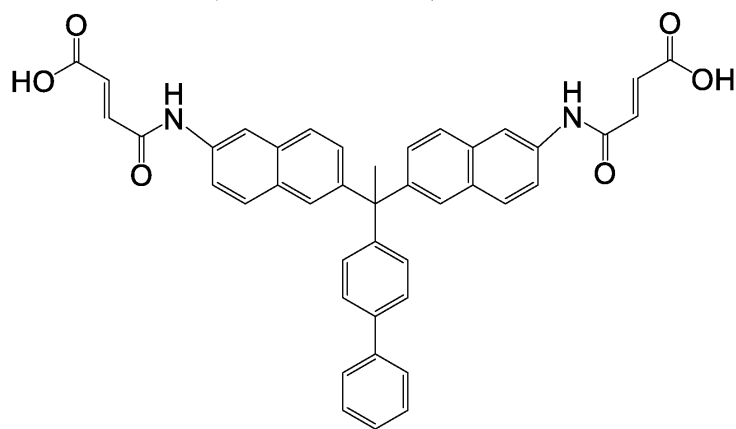
【化 1 4 0】



(MAB i A-30)



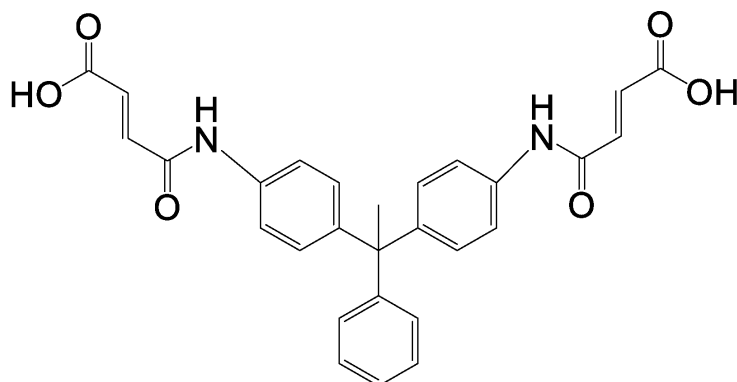
(MAB i A-31)



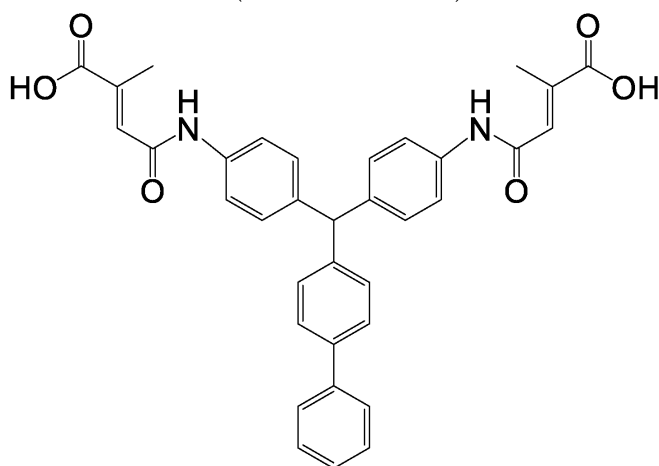
(MAB i A-32)

【 0 3 9 5】

【化 1 4 1】



(MAB i A-33)



(MAB i A-34)

【0 3 9 6】

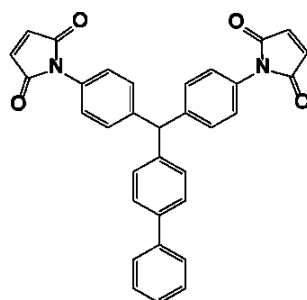
(実施例 1-2) M I B i A-1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 1 0 0 m L の容器に、M A B i A-1 1 . 8 7 g、N M P 6 . 2 m l を仕込み溶解させ、酢酸ナトリウム（無水物）1 . 6 6 g、無水酢酸 3 . 0 8 g を添加して、5 0 ° C で 2 時間攪拌して反応を行った。この反応液に、純水 1 0 0 0 m L を添加した後、濾別して粗化合物を得た。得られた粗化合物を、カラムクロマト法により精製し、下記式（M I B i A-1）で表される（ポリ）マレイミド（M I B i A-1）が 0 . 3 g 得られた。得られた化合物（M I B i A-1）の分子量を測定した結果、5 1 0 であった。また、得られた化合物（M I B i A-1）の¹H-N M R 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式（M I B i A-1）の化学構造を有することを確認した。

δ (p p m) 7 . 2 ~ 7 . 7 (2 1 H , P h - H + マレイミド骨格のメチン H) 、 5 . 8 (1 H , C - H)

【0 3 9 7】

【化 1 4 2】



(M I B i A-1)

10

20

30

40

50

【0398】

(実施例2-2～34-2) MIBiA-2～MIBiA-34の合成

実施例1-2のMABiA-1に代えて、下記の表5に記載の(ポリ)アミック酸類を用いた以外は、実施例2-1と同様にして下記式(MIBiA-2)～(MIBiA-34)で表される(ポリ)イミド類が得られた。

【0399】

【表5】

実施例	(ポリ)アミック酸類	生成した(ポリ)イミド類	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】

10

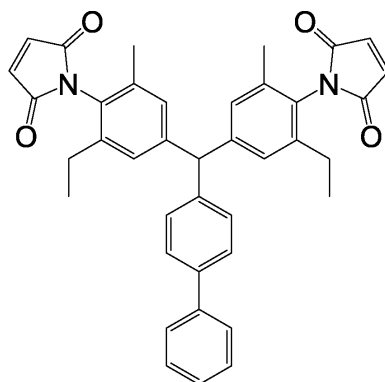
20

30

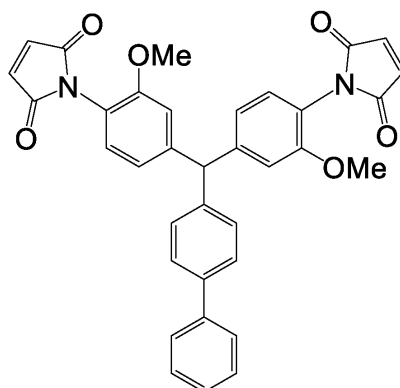
40

50

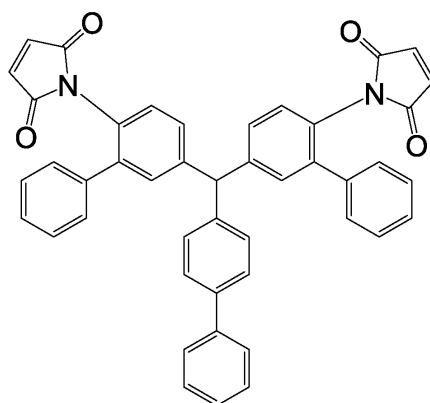
【化 1 4 3】



(M I B i A - 2)



(M I B i A - 3)



(M I B i A - 4)

【 0 4 0 1】

10

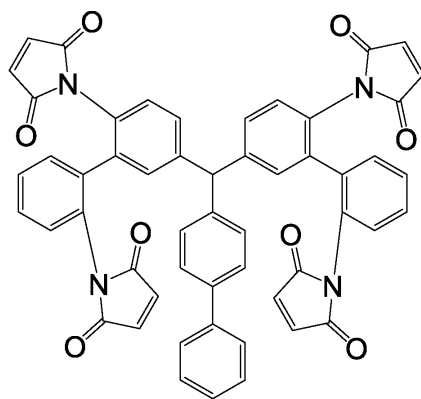
20

30

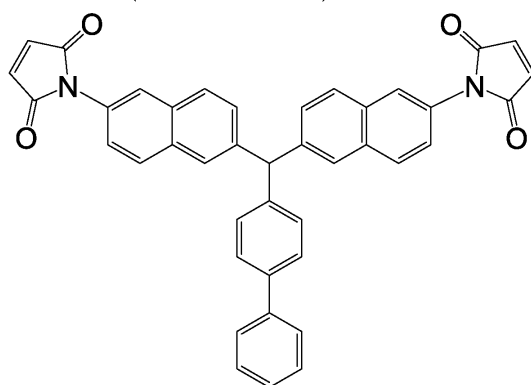
40

50

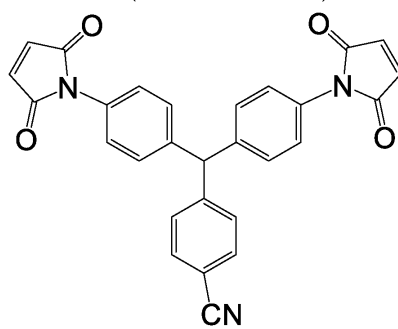
【化 1 4 4】



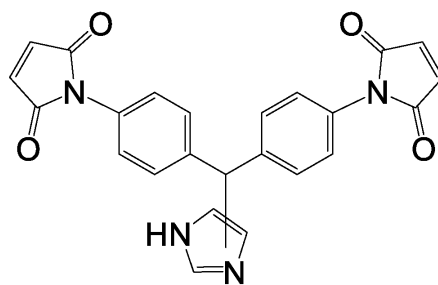
(M I B i A - 5)



(M I B i A - 6)



(M I B i A - 7)



(M I B i A - 8)

【 0 4 0 2】

10

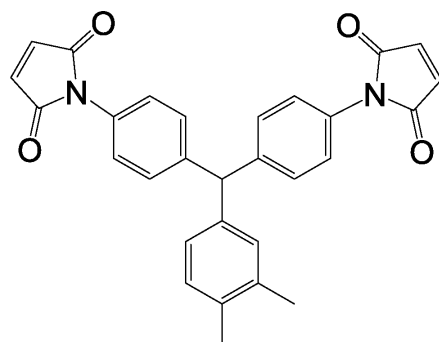
20

30

40

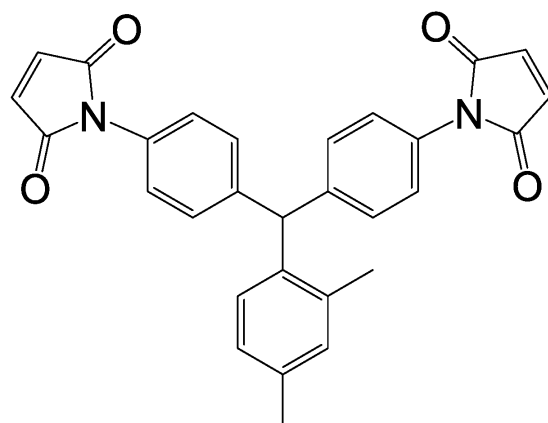
50

【化 1 4 5】



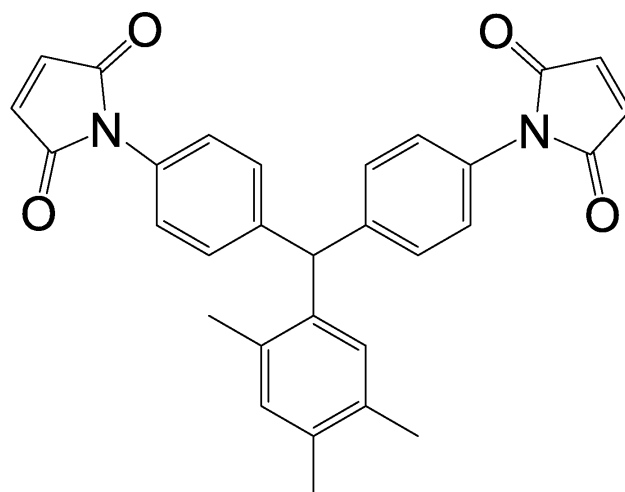
(M I B i A - 9)

10



(M I B i A - 1 0)

20



(M I B i A - 1 1)

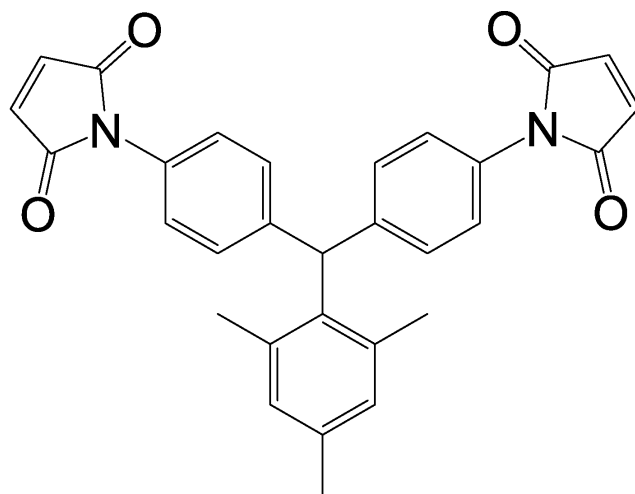
30

【 0 4 0 3】

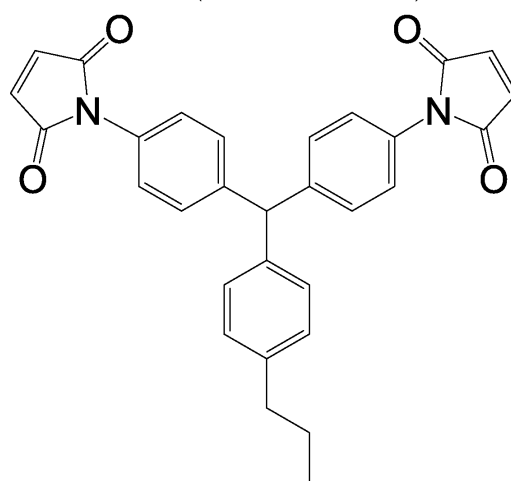
40

50

【化 1 4 6】



(M I B i A - 1 2)



(M I B i A - 1 3)

【 0 4 0 4】

10

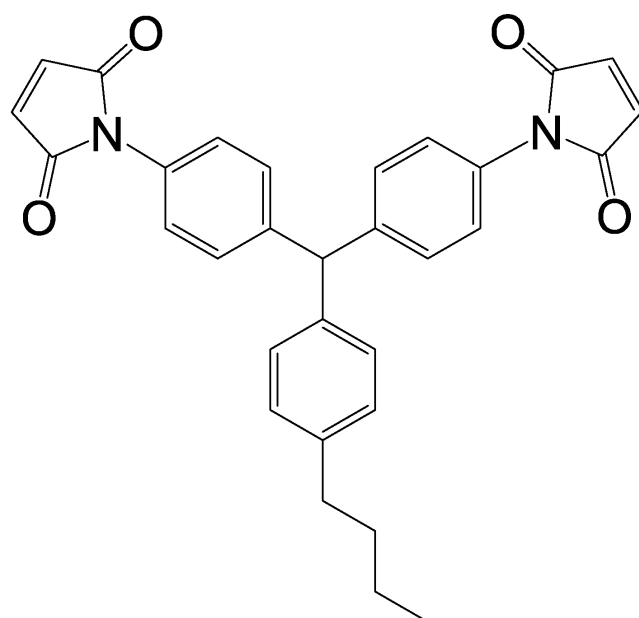
20

30

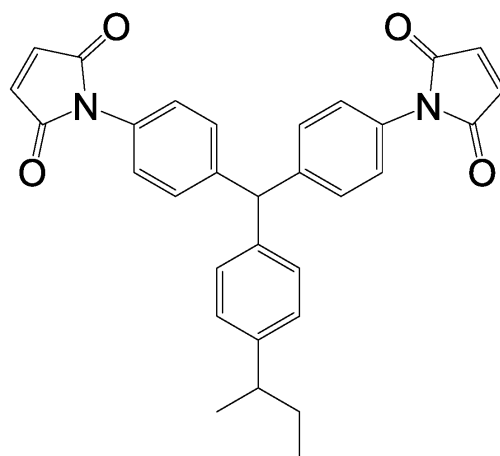
40

50

【化 1 4 7】



(M I B i A - 1 4)



(M I B i A - 1 5)

【 0 4 0 5】

10

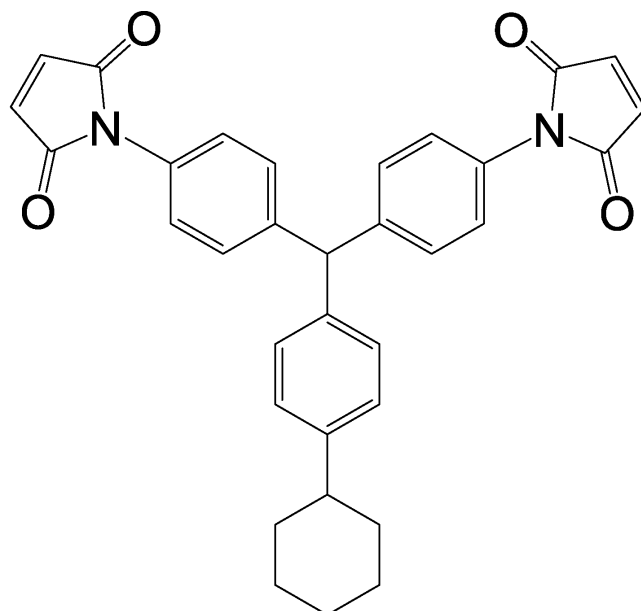
20

30

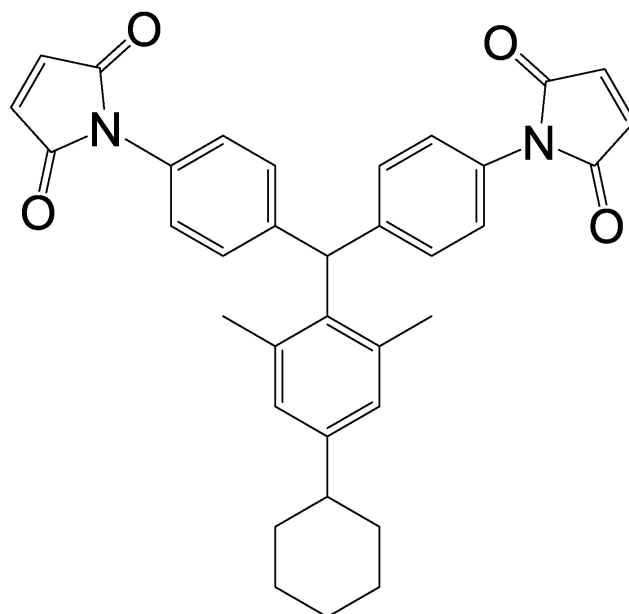
40

50

【化 1 4 8】



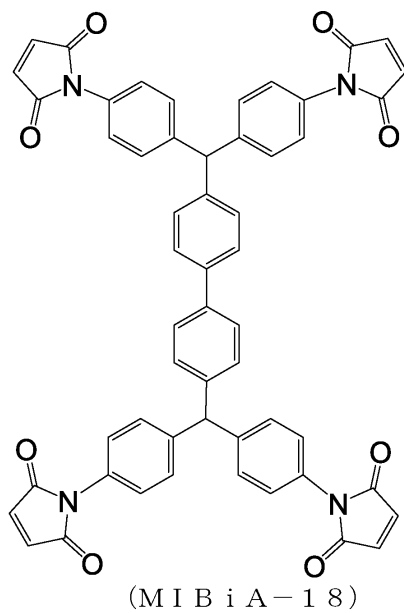
(M I B i A - 1 6)



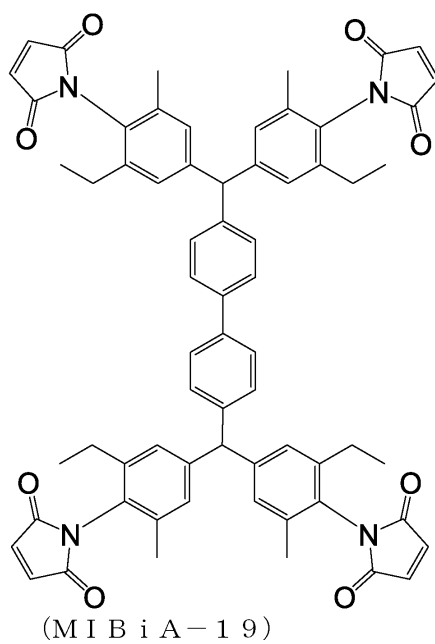
(M I B i A - 1 7)

【 0 4 0 6】

【化 1 4 9】



10



20

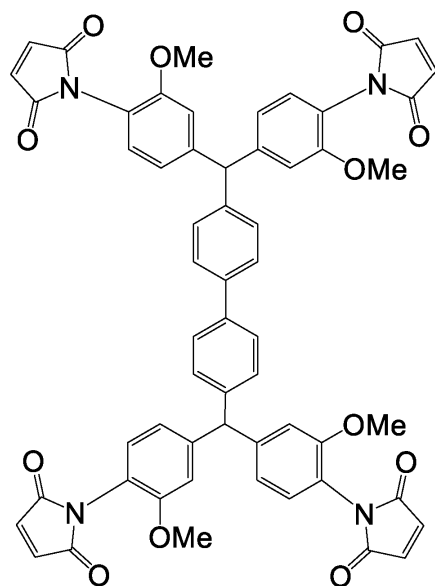
30

【 0 4 0 7】

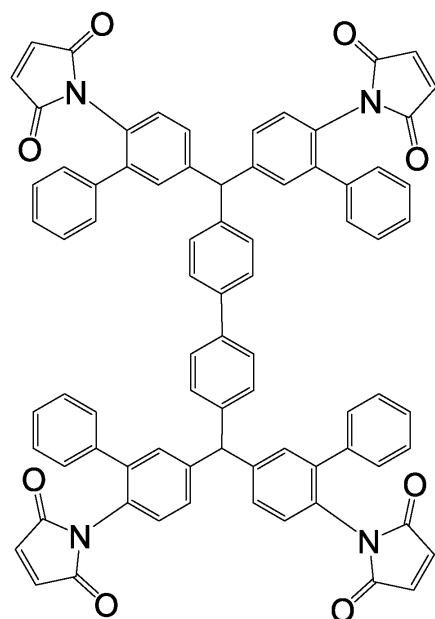
40

50

【化 1 5 0】



(M I B i A - 2 0)



(M I B i A - 2 1)

【 0 4 0 8】

10

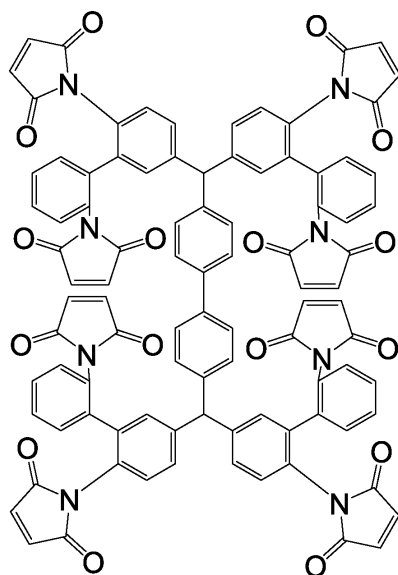
20

30

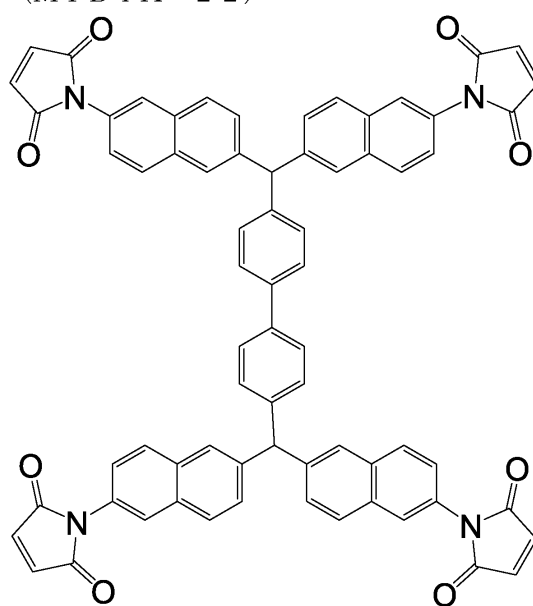
40

50

【化 1 5 1】



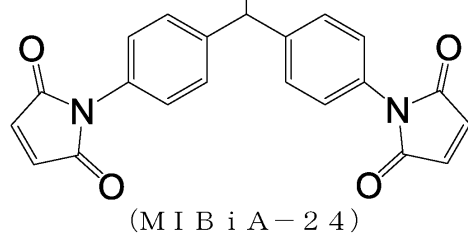
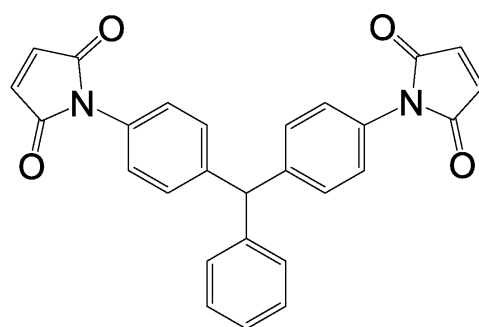
(M I B i A - 2 2)



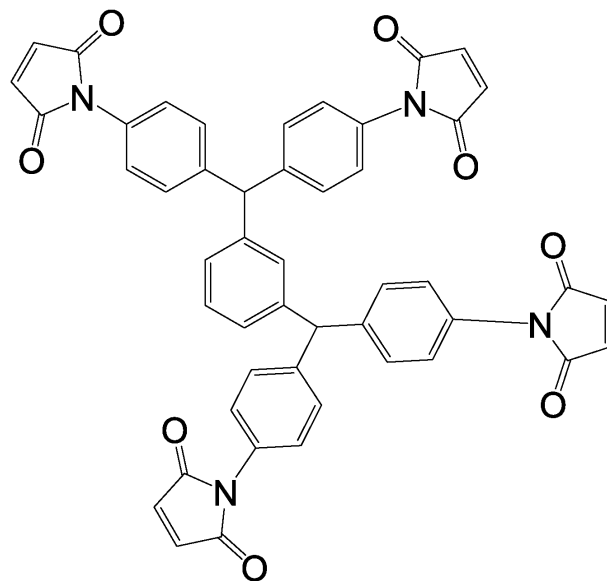
(M I B i A - 2 3)

【 0 4 0 9】

【化 1 5 2】



(M I B i A - 2 4)



(M I B i A - 2 5)

【 0 4 1 0 】

10

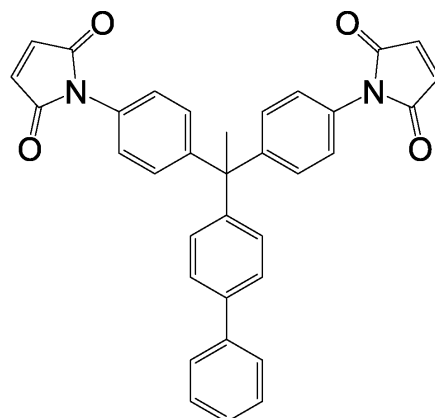
20

30

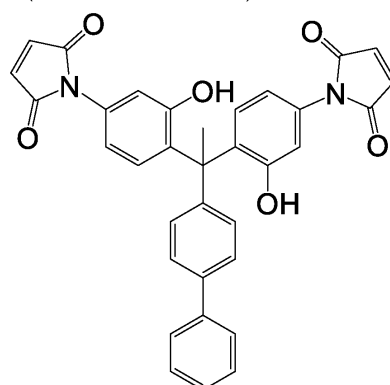
40

50

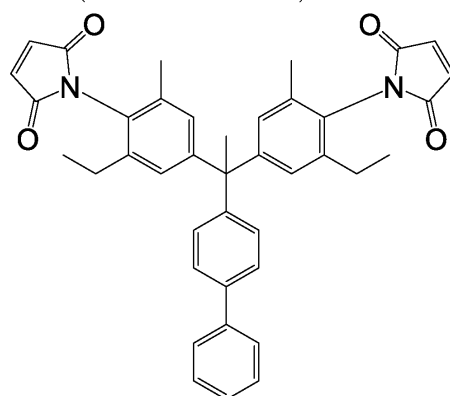
【化 1 5 3】



(M I B i A - 2 6)



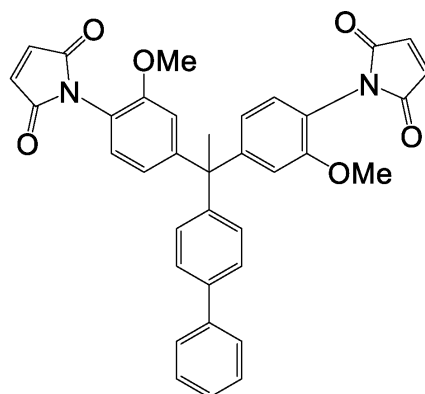
(M I B i A - 2 7)



(M I B i A - 2 8)

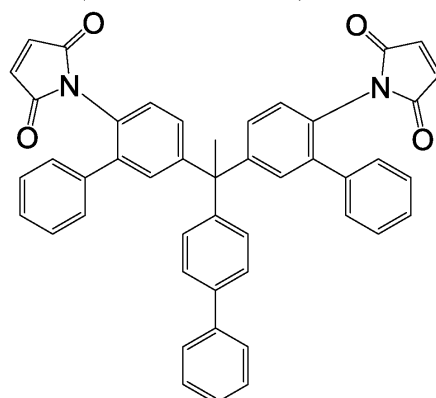
【 0 4 1 1】

【化 1 5 4】



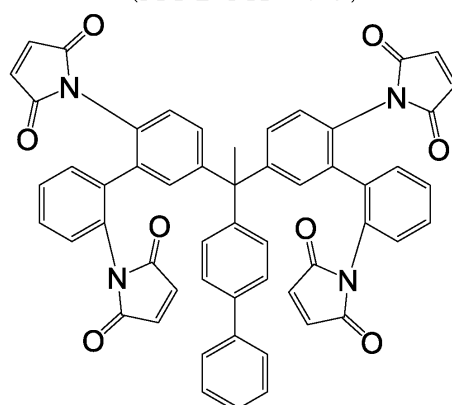
10

(M I B i A - 2 9)



20

(M I B i A - 3 0)



30

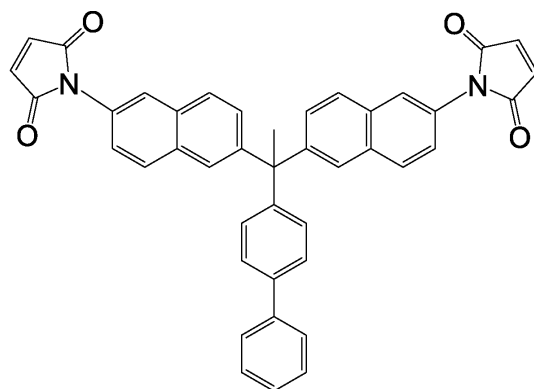
(M I B i A - 3 1)

【 0 4 1 2】

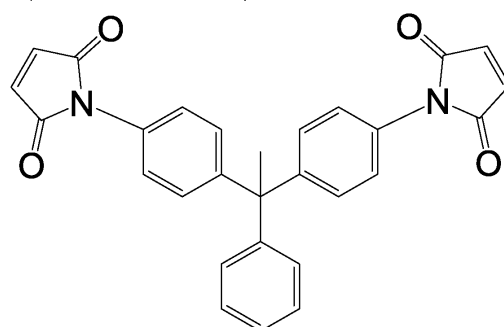
40

50

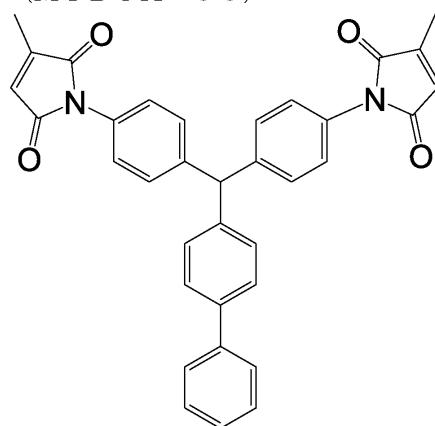
【化 1 5 5】



(M I B i A - 3 2)



(M I B i A - 3 3)



(M I B i A - 3 4)

【 0 4 1 3 】

実施例 1-1～34-1 及び 1-2～34-2 で得られた化合物、及び比較例 1 としてビス(4-マレイミドフェニル)メタン(BMI)(ケイ・アイ化成社製品)の室温での酢酸エチルに対する溶剤溶解性を評価した。各化合物及び酢酸エチルの全量を 100 質量部としたとき、各化合物が 20 質量部以上可溶である場合を○とし、そうでない場合を×とした。評価結果を表 6 及び 7 に示す。

【 0 4 1 4 】

10

20

30

40

50

【表 6】

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

10

20

30

40

【0415】

50

【表 7】

実施例 1 1-2	M I B i A-1 1	○
実施例 1 2-2	M I B i A-1 2	○
実施例 1 3-2	M I B i A-1 3	○
実施例 1 4-2	M I B i A-1 4	○
実施例 1 5-2	M I B i A-1 5	○
実施例 1 6-2	M I B i A-1 6	○
実施例 1 7-2	M I B i A-1 7	○
実施例 1 8-2	M I B i A-1 8	○
実施例 1 9-2	M I B i A-1 9	○
実施例 2 0-2	M I B i A-2 0	○
実施例 2 1-2	M I B i A-2 1	○
実施例 2 2-2	M I B i A-2 2	○
実施例 2 3-2	M I B i A-2 3	○
実施例 2 4-2	M I B i A-2 4	○
実施例 2 5-2	M I B i A-2 5	○
実施例 2 6-2	M I B i A-2 6	○
実施例 2 7-2	M I B i A-2 7	○
実施例 2 8-2	M I B i A-2 8	○
実施例 2 9-2	M I B i A-2 9	○
実施例 3 0-2	M I B i A-3 0	○
実施例 3 1-2	M I B i A-3 1	○
実施例 3 2-2	M I B i A-3 2	○
実施例 3 3-2	M I B i A-3 3	○
実施例 3 4-2	M I B i A-3 4	○
比較例 1	B M I	×

10

20

【0 4 1 6】

表 6 及び 7 から分かるように、本実施形態の（ポリ）イミド化合物類及び（ポリ）アミック酸類は、B M I と比較して汎用溶剤である酢酸エチルに対する溶解性に優れることが分かった。

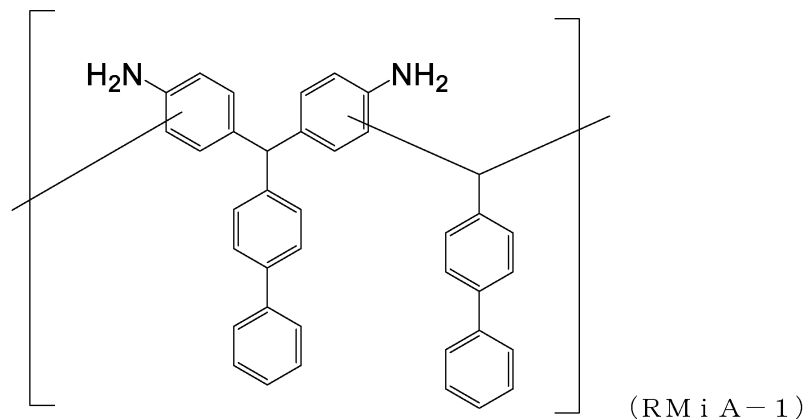
（実施例 3 5）R M I B i A-1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 5 0 0 m L の容器に、アニリン塩酸塩 4 3 g（3 2 9 m m o l）と 4-ビフェニルアルデヒド 2 0 g（1 0 9 m m o l）を加え、窒素雰囲気下で、反応温度 1 9 0 ℃、反応時間 6 時間で内容物を攪拌して反応を行った。この反応液に 5 M 水酸化ナトリウム水溶液 4 8 m L と水 3 0 0 m L を加え析出物を濾別した。析出物に水を加えて水洗し、濾別後に乾燥して、下記式（R M i A-1）で表されるアニリン樹脂（R M i A-1）が 2 6 g 得られた。

30

【0 4 1 7】

【化 1 5 6】



40

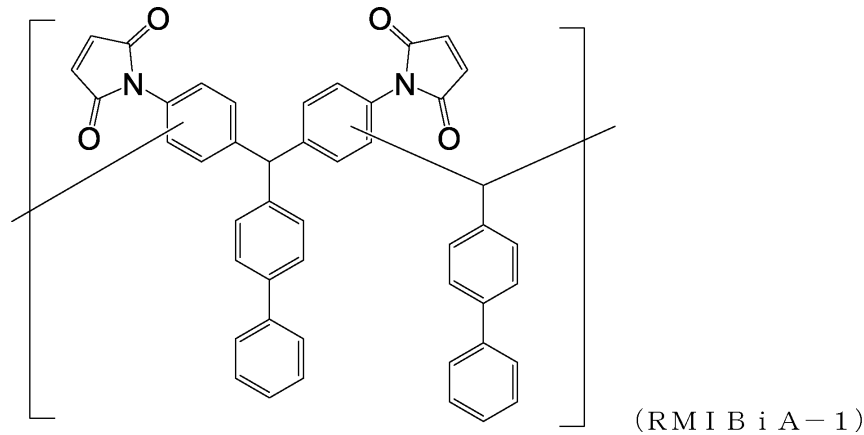
50

【0418】

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に、上記で得られた樹脂(RMiA-1)2gを、γ-ブチロラクトン10mLに溶解して加え、窒素雰囲気下でマレイン酸無水物0.7gを加えて、室温で5時間攪拌し反応した。次にメタンスルホン酸0.2mLを加え、反応温度120℃、反応時間4時間で内容物を攪拌し反応した。この反応液を水100mLにゆっくり加え、さらに飽和炭酸水素ナトリウム10mLを加えた。析出物を濾別、乾燥し、下記式(RMiB-1)で表される樹脂(RMiB-1)が2.6g得られた。

【0419】

【化157】



【0420】

<製造例1>

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積10Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、1,5-ジメチルナフタレン1.09kg(7mol、三菱ガス化学(株)製)、40質量%ホルマリン水溶液2.1kg(ホルムアルデヒドとして28mol、三菱ガス化学(株)製)及び98質量%硫酸(関東化学(株)製)0.97mLを仕込み、常圧下、100℃で還流させながら7時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製、試薬特級)1.8kgを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の1,5-ジメチルナフタレンを減圧下で留去することにより、淡褐色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂1.25kgを得た。

【0421】

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂の分子量は、数平均分子量(Mn):562、重量平均分子量(Mw):1168、分散度(Mw/Mn):2.08であった。

【0422】

続いて、ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上述のようにして得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂100g(0.51mol)とパラトルエンスルホン酸0.05gとを仕込み、190℃まで昇温させて2時間加熱した後、攪拌した。その後さらに、1-ナフトール52.0g(0.36mol)を加え、さらに220℃まで昇温させて2時間反応させた。溶剤希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で除去することにより、黒褐色固体の変性樹脂(CR-1)126.1gを得た。

【0423】

得られた樹脂(CR-1)は、Mn:885、Mw:2220、Mw/Mn:4.17であった。

<実施例36~80、比較例2~3>

表8に示す組成になるように、前記実施例1-2~34-2、35で得られたリソグラ

フィー用膜形成材料、前記製造例 1 で得られた樹脂を用いて、実施例 36～80 及び比較例 2～3 のリソグラフィー用膜形成用組成物を各々調製した。次いで、実施例 36～80、比較例 2～3 のリソグラフィー用膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。400℃でベーク前後の膜厚差から膜厚減少率(%)を算出して、各下層膜の膜耐熱性を評価した。そして、下記に示す条件にてエッチング耐性を評価した。

【0424】

また、下記に示す条件にて、段差基板への埋め込み性、及び平坦性を評価した。

【0425】

架橋剤、架橋促進剤を用いる場合には、以下を用いた。

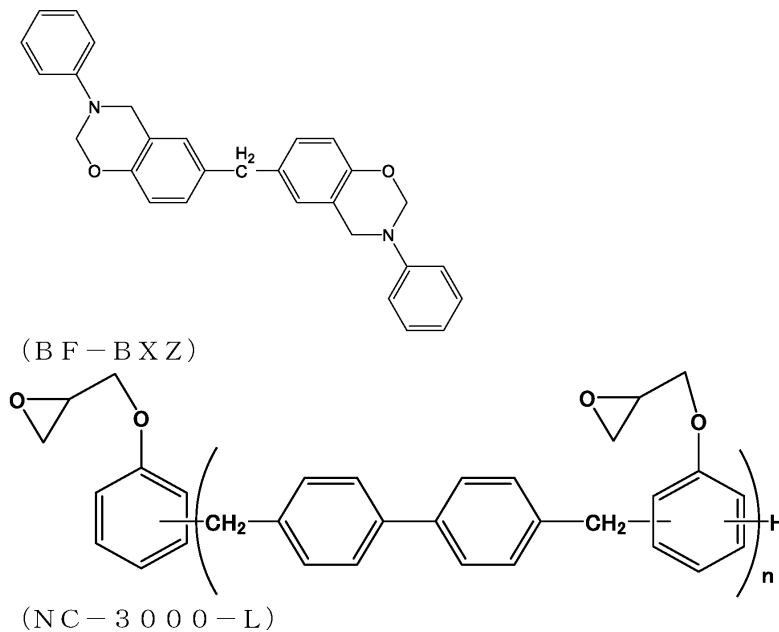
【0426】

架橋剤：下記式で表されるベンゾオキサジン(BF-BXZ；小西化学工業株式会社製)もしくは下記式で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-L；日本化薬株式会社製)

架橋促進剤：2,4,5-トリフェニルイミダゾール(TPIZ)

【0427】

【化158】



【0428】

(上記式中、nは1～4の整数である。)

[膜耐熱性の評価]

<評価基準>

S：400℃ベーク前後の膜厚減少率≤10%

A：400℃ベーク前後の膜厚減少率≤15%

B：400℃ベーク前後の膜厚減少率≤20%

C：400℃ベーク前後の膜厚減少率>20%

[エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：4Pa

時間：2min

エッチングガス

CF₄ガス流量：O₂ガス流量=5：15 (sccm)

[エッチング耐性の評価]

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。

【0429】

まず、実施例36におけるリソグラフィー用膜形成材料に代えてノボラック（群栄化学社製PSM4357）を用い、乾燥温度を110℃にすること以外は、実施例36と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜を対象として、上述のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

【0430】

次に、実施例36～80、及び比較例2～3の下層膜を対象として、前記エッチング試験を同様にを行い、そのときのエッチングレートを測定した。

【0431】

そして、ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。実用的観点からは、下記S評価が特に好ましく、A評価及びB評価が好ましい。

【0432】

<評価基準>

S：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-30%未満

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-30%以上～-20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-20%以上～-10%未満

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-10%以上0%以下

[段差基板埋め込み性の評価]

段差基板への埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。

【0433】

リソグラフィー用膜形成用組成物を膜厚80nmの60nmラインアンドスペースのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間ベークすることにより90nm下層膜を形成した。得られた膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、段差基板への埋め込み性を評価した。

<評価基準>

A：60nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥無く下層膜が埋め込まれている。

【0434】

C：60nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥があり下層膜が埋め込まれていない。

[平坦性の評価]

幅100nm、ピッチ150nm、深さ150nmのトレンチ（アスペクト比：1.5）及び幅5μm、深さ180nmのトレンチ（オープンスペース）が混在するSiO₂段差基板上に、リソグラフィー用膜形成用組成物をそれぞれ塗布した。その後、大気雰囲気下にて、240℃で120秒間焼成して、膜厚200nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜の形状を走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社の「S-4800」）にて観察し、トレンチ又はスペース上におけるレジスト下層膜の膜厚の最大値と最小値の差（ΔFT）を測定した。

<評価基準>

S：ΔFT<10nm（平坦性最良）

A：10nm≤ΔFT<20nm（平坦性良好）

B：20nm≤ΔFT<40nm（平坦性やや良好）

C：40nm≤ΔFT（平坦性不良）

【0435】

10

20

30

40

50

【表 8】

	イミド又はイミド樹脂	架橋剤	架橋促進剤	溶媒	膜耐熱性	エッチング耐性	埋込性	平坦性
実施例36	MIBiA-1(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例37	MIBiA-2(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	B
実施例38	MIBiA-3(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	B
実施例39	MIBiA-4(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例40	MIBiA-5(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例41	MIBiA-6(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例42	MIBiA-7(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例43	MIBiA-8(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例44	MIBiA-9(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例45	MIBiA-10(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例46	MIBiA-11(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例47	MIBiA-12(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例48	MIBiA-13(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例49	MIBiA-14(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例50	MIBiA-15(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例51	MIBiA-16(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例52	MIBiA-17(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例53	MIBiA-18(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例54	MIBiA-19(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例55	MIBiA-20(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例56	MIBiA-21(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例57	MIBiA-22(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例58	MIBiA-23(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例59	MIBiA-24(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例60	MIBiA-25(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例61	MIBiA-26(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例62	MIBiA-27(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例63	MIBiA-28(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例64	MIBiA-29(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例65	MIBiA-30(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例66	MIBiA-31(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例67	MIBiA-32(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例68	MIBiA-33(10)	—	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例69	MIBiA-34(10)	—	—	PGMEA(90)	S	A	A	A
実施例70	RMIBiA-1(10)	—	—	PGMEA(90)	A	B	B	B
実施例71	MIBiA-1(10)	—	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	S	A	A
実施例72	MIBiA-34(10)	—	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	S	A	A
実施例73	RMIBiA-1(10)	—	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	A	A	A
実施例74	MIBiA-1(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	B	A	A
実施例75	MIBiA-1(10)	NC-3000-L(2)	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	B	A	A
実施例76	MIBiA-34(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	B	A	A
実施例77	RMIBiA-1(10)	BF-BXZ(2)	TPIZ(0.1)	PGMEA(90)	S	B	A	A
実施例78	MIBiA-1(10)	BF-BXZ(2)	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例79	MIBiA-34(10)	BF-BXZ(2)	—	PGMEA(90)	A	A	A	A
実施例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

* 括弧内は各成分の質量部を示す。

【0436】

<実施例81～84>

表9に示す組成となるように、実施例81～84のリソグラフィー用膜形成用組成物を各々調製した。次いで、実施例81～84のリソグラフィー用膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、110℃で60秒間ベークして塗膜の溶媒を除去した後、高圧水銀ランプにより、積算露光量600mJ/cm²、照射時間20秒で硬化させて、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。400℃でベーク前後の膜厚差から膜厚減少率(%)を算出して、各下層膜の膜耐熱性を評価した。そして、上記に示す条件にてエッチング耐性、段差基板への埋め込み性、及び平坦

性を評価した。

【0437】

架橋剤、ラジカル重合開始剤を用いる場合には、以下を用いた。

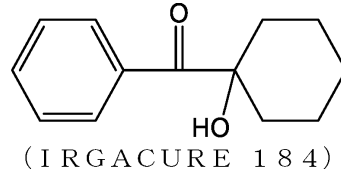
【0438】

架橋剤：上記式で表されるベンゾオキサジン（BF-BXZ；小西化学工業株式会社製）

ラジカル重合開始剤：下記式で表されるイルガキュア（IRGACURE）184（BAS F社製）

【0439】

【化159】



10

【0440】

【表9】

	イミド又はイミド樹脂	架橋剤	ラジカル重合開始剤	溶媒	膜耐熱性	エッチング耐性	埋込性	平坦性
実施例81	MIBIA-1 (10)	—	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	A	S	A	A
実施例82	MIBIA-34 (10)	—	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	A	S	A	A
実施例83	MIBIA-1 (10)	BF-BXZ (2)	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	S	A	A	A
実施例84	MIBIA-34 (10)	BF-BXZ (2)	IRGACURE 184 (0.1)	PGMEA (90)	S	A	A	A

* 括弧内は各成分の質量部を示す。

20

【0441】

<実施例85及び86並びに参考例1>

表10に示す組成となるように、実施例85及び86並びに参考例1のリソグラフィー用膜形成用組成物を各々調製した。次いで、実施例85及び86並びに参考例1のリソグラフィー用膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、110℃で60秒間バークして塗膜の溶媒を除去した後、高圧水銀ランプにより、積算露光量600mJ/cm²、照射時間20秒で硬化させて、さらに400℃で120秒間バークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。400℃でのバーク前後の膜厚差から膜厚減少率(%)を算出して、各下層膜の膜耐熱性を評価した。そして、上記に示す条件にてエッチング耐性、段差基板への埋め込み性、及び平坦性を評価した。

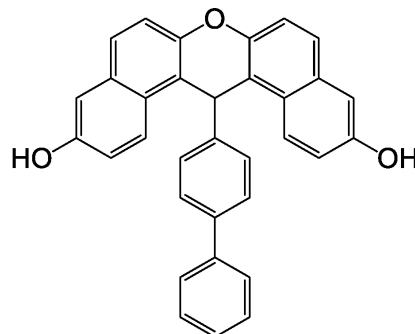
30

【0442】

主剤としては、国際公開2013/024779号に記載されている下記式で表されるフェノール化合物（BisN-1）を用いた。

【0443】

【化160】



40

【0444】

50

【表 10】

	主剤	ビスマレイミド及び／又はマレイミド樹脂	溶媒	膜耐熱性	エッチング耐性	埋込性	平坦性
実施例85	BisN-1 (8)	MIBiA-1 (2)	PGMEA (90)	A	A	A	A
実施例86	BisN-1 (8)	MIBiA-34 (2)	PGMEA (90)	A	A	A	A
参考例1	BisN-1 (10)	—	PGMEA (90)	B	A	A	A

* 括弧内は各成分の質量部を示す。

【0445】

<実施例87>

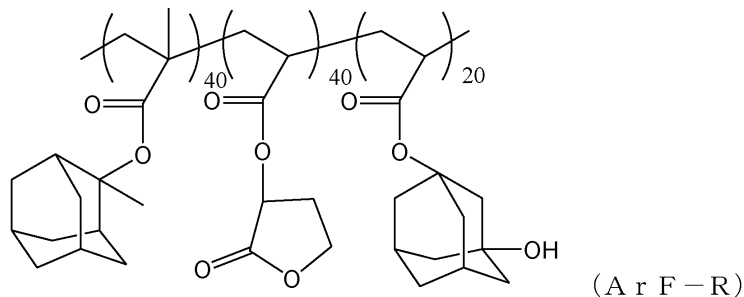
実施例71におけるリソグラフィー用膜形成用組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚70nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140nmのフォトレジスト層を形成した。ArF用レジスト溶液としては、下記式(ArF-R)の化合物：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホネート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものをを用いた。

【0446】

なお、下記式(ArF-R)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン3.00g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08g、アゾビスイソブチロニトリル0.38gを、テトラヒドロフラン80mLに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を400mLのn-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式で表される化合物を得た。

【0447】

【化161】



【0448】

前記式(ArF-R)中、40、40、20の各数値は、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。

【0449】

次いで、電子線描画装置(エリオニクス社製;ELS-7500,50keV)を用いて、フォトレジスト層を露光し、115℃で90秒間ベーク(PEB)し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。評価結果を表11に示す。

<実施例88>

前記実施例71におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物の代わりに実施例72におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いること以外は、実施例87と同様にし、ポジ型のレジストパターンを得た。評価結果を表11に示す。

<実施例89>

前記実施例71におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物の代わりに実施例73に

おけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いること以外は、実施例 87 と同様にして、ポジ型のレジストパターンを得た。評価結果を表 11 に示す。

<比較例 3>

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例 87 と同様にして、フォトリソレジスト層を SiO₂ 基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。評価結果を表 11 に示す。

〔評価〕

実施例 87～89、及び比較例 4 それぞれについて、得られた 80 nmL/S (1:1) のレジストパターンの形状を (株) 日立製作所製の電子顕微鏡 (S-4800) を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを「良好」とし、そうでないものを「不良」として評価した。

【0450】

【表 11】

	リソグラフィー用 膜形成用組成物	現像後のレジスト パターン形状
実施例 87	実施例 71 に記載のもの	良好
実施例 88	実施例 72 に記載のもの	良好
実施例 89	実施例 73 に記載のもの	良好
比較例 4	なし	不良

【0451】

表 11 から明らかなように、本実施形態のマレイミド化合物又はマレイミド樹脂を含むリソグラフィー用膜形成用組成物を用いた実施例 87～89 は、比較例 4 と比較して、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例 71～73 のリソグラフィー用膜形成用組成物から得られる実施例 87～89 の下層膜は、レジスト材料との密着性が良いことが示された。

【0452】

本出願は、2018 年 2 月 28 日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願 (特願 2018-034327) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

〔産業上の利用可能性〕

【0453】

本発明の化合物 ((ポリ) イミド化合物類又は (ポリ) アミック酸類) 及びそれら由来の単位を含有する樹脂は、例えば、構造体形成能 (膜形成能)、耐熱性及び溶解性に優れ、高耐熱性熱硬化性樹脂として有用に用いることができる。

フロントページの続き

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献

特開 2017-049382 (JP, A)
特開 2001-181249 (JP, A)
国際公開第 2017/209237 (WO, A1)
国際公開第 2017/209236 (WO, A1)
国際公開第 2011/146106 (WO, A1)
特開平 06-298901 (JP, A)
特開平 03-193751 (JP, A)
特表 2015-507046 (JP, A)
米国特許第 03627780 (US, A)
米国特許第 03756991 (US, A)
国際公開第 2018/016640 (WO, A1)
国際公開第 2018/016634 (WO, A1)
Journal of Applied Polymer Science, 2008年, 108(2), P.1126-1135
Chemical Communications, 2016年, 52(93), P.13556-13559, Electronic Supplementary Information P.1-12
Biochemistry, 2013年, 52(37), P.6568-6574
Journal of Applied Polymer Science, 1999年, 73(5), P.833-839
Journal of Polymer Research, 2004年, 11(3), P.239-245
Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry, 2004年, A41(3), P.317-328
Polyimides and Other High Temperature Polymers, 2009年, 5, P.43-70

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G03F 7/
C07C 235/
C07C 255/
C07D 207/
CAplus/REGISTRY (STN)