



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120019045 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202380072123.3

(22) 申请日 2023.10.23

(30) 优先权数据

2022-171826 2022.10.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038145 2023.10.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/090369 JA 2024.05.02

(71) 申请人 株式会社艾迪科

地址 日本

(72) 发明人 村松洋亮 金原有希子 斋藤广真

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 周欣

(51) Int.Cl.

C07D 221/18 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

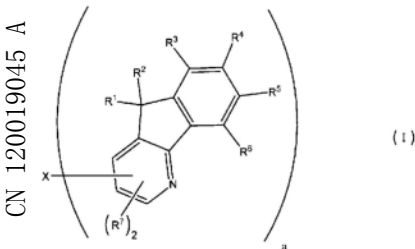
权利要求书4页 说明书57页

(54) 发明名称

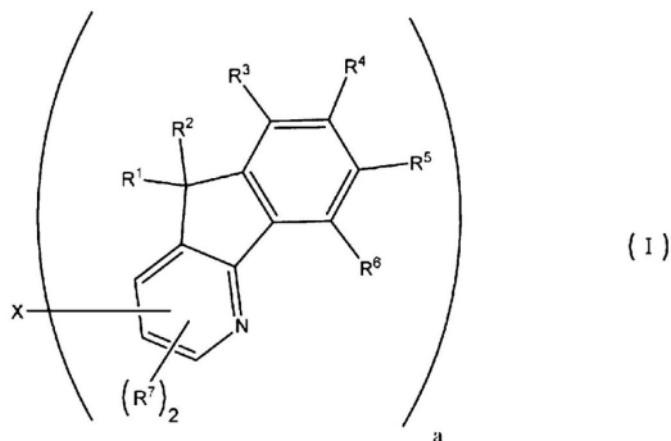
化合物、组合物、固化物、固化物的制造方法  
及电子部件的制造方法

(57) 摘要

下述通式(I)所表示的化合物。(式中,X表示氢原子、可被取代的成环碳原子数为2~20的环基、可被取代的C1~20的链状烃基等, $R^1 \sim R^7$ 表示氢原子、选自<组A>中的反应性基、可被取代的C1~20的烷基、可被取代的C6~20的芳香族环基等,<组A>为碳-碳不饱和键性基、环状醚基、羟基、巯基、氨基、卤素原子及氰基,a表示1~10的整数, $R^1$ 与 $R^2$ 、 $R^3$ 与 $R^4$ 、 $R^4$ 与 $R^5$ 、 $R^5$ 与 $R^6$ 及多个存在的 $R^7$ 与 $R^7$ 有时彼此键合而形成环,在分子内具有1个以上的选自上述<组A>中的反应性基。其他的定义参照说明书)。



1. 一种化合物,其以下述通式(I)表示,



式中,X表示氢原子、可被取代的成环碳原子数为2~20的环基、可被取代的碳原子数为1~20的链状烃基或该链状烃基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团,

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 分别独立地表示氢原子、选自下述组A中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团、或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团,

组A为碳-碳不饱和键性基、环状醚基、羟基、巯基、氨基、卤素原子及氰基,

组B为 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-NR^{11}CO-$ 及 $-S-$ ,

$R^{11}$ 表示氢原子或烃基,

存在2个的同一重复单元中的 $R^7$ 可以相同也可以不同,

$R^1$ 与 $R^2$ 有时彼此键合而形成环,

$R^3$ 与 $R^4$ 有时彼此键合而形成环,

$R^4$ 与 $R^5$ 有时彼此键合而形成环,

$R^5$ 与 $R^6$ 有时彼此键合而形成环,

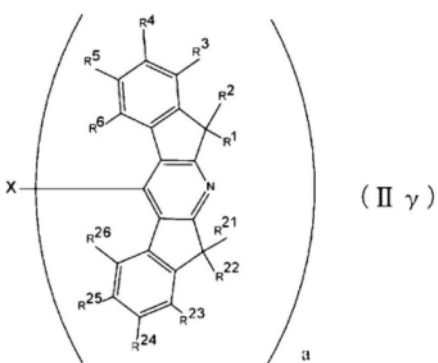
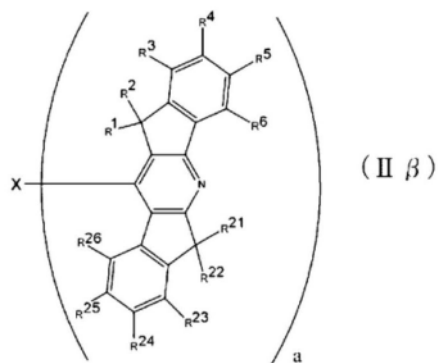
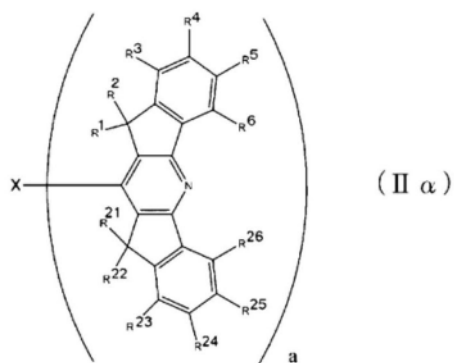
多个存在的 $R^7$ 与 $R^7$ 有时彼此键合而形成环,

a表示1~10的整数,

在a为2以上的情况下,多个重复单元间的多个 $R^1$ 彼此、多个 $R^2$ 彼此、多个 $R^3$ 彼此、多个 $R^4$ 彼此、多个 $R^5$ 彼此、多个 $R^6$ 彼此及多个 $R^7$ 彼此可以分别互相相同也可以不同,

但是,在分子内具有1个以上的选自所述组A中的反应性基。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,该化合物以下述通式(II $\alpha$ )、(II $\beta$ )或(II $\gamma$ )表示,



式中, X、a、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 与通式(I)同样,

$R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 及 $R^{26}$ 分别独立地表示氢原子、选自所述组A中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自所述组B中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自所述组B中的2价的基团取代而得到的基团、或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自所述组B中的2价的基团取代而得到的基团,

$R^{21}$ 与 $R^{22}$ 有时彼此键合而形成环,

$R^{23}$ 与 $R^{24}$ 有时彼此键合而形成环,

$R^{24}$ 与 $R^{25}$ 有时彼此键合而形成环,

$R^{25}$ 与 $R^{26}$ 有时彼此键合而形成环。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物, 其中, X为可被取代的成环碳原子数为6~20的芳香族环基或可被取代的成环碳原子数为2~20的杂环基。

4. 根据权利要求1所述的化合物,其中,在分子内具有1个以上的碳-碳不饱和键性基作为所述反应性基。

5. 根据权利要求2所述的化合物,其中,在分子内具有1个以上的碳-碳不饱和键性基作为所述反应性基。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中,存在于分子内的所述反应性基的数目为2个以上。

7. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中,X具有可被取代的稠环、或存在于分子内的所述反应性基的数目为3个以上。

8. 一种组合物,其含有权利要求1或2所述的化合物。

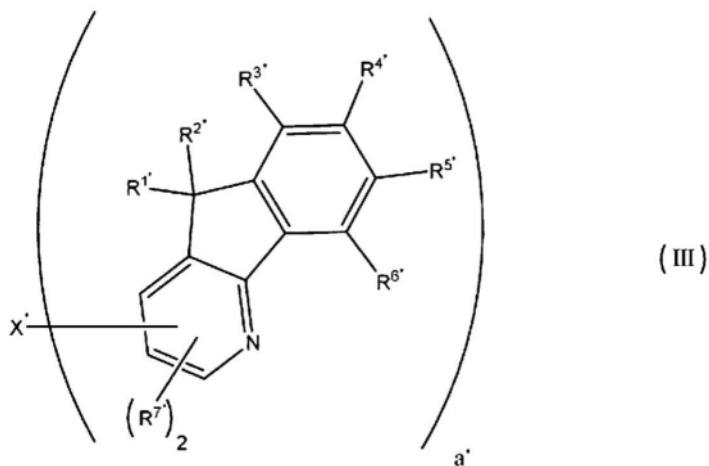
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中,所述组合物用于电子部件。

10. 一种固化物,其由权利要求8所述的组合物获得。

11. 一种固化物的制造方法,其具有将权利要求8所述的组合物固化的工序。

12. 一种电子部件的制造方法,其中,在将权利要求8所述的组合物固化的工序之后,具有固化物的除去工序。

13. 一种化合物,其以下述通式(III)表示,



式中,X'表示氢原子、可被取代的成环碳原子数为2~20的环基、可被取代的碳原子数为1~20的链状烃基、或该链状烃基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

$R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $R^{3*}$ 、 $R^{4*}$ 、 $R^{5*}$ 、 $R^{6*}$ 及 $R^{7*}$ 分别独立地表示氢原子、选自下述组A中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团、或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自下述组B中的2价的基团取代而得到的基团,

组A为碳-碳不饱和键性基、环状醚基、羟基、巯基、氨基、卤素原子及氰基,

组B为-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR<sup>11\*</sup>-、-NR<sup>11\*</sup>CO-及-S-,

$R^{11*}$ 表示氢原子或烃基,

存在2个的同一重复单元中的 $R^{7*}$ 可以相同也可以不同,

$R^{1*}$ 与 $R^{2*}$ 有时彼此键合而形成环,

$R^{3'}$  与  $R^{4'}$  有时彼此键合而形成环,  
 $R^{4'}$  与  $R^{5'}$  有时彼此键合而形成环,  
 $R^{5'}$  与  $R^{6'}$  有时彼此键合而形成环,  
多个存在的  $R^{7'}$  与  $R^{7'}$  有时彼此键合而形成环,  
 $a'$  表示 1~10 的整数,在  $X'$  为氢原子的情况下,  $a'$  为 1,  
在  $a'$  为 2 以上的情况下,多个重复单元间的多个  $R^{1'}$  彼此、多个  $R^{2'}$  彼此、多个  $R^{3'}$  彼此、多个  $R^{4'}$  彼此、多个  $R^{5'}$  彼此、多个  $R^{6'}$  彼此及多个  $R^{7'}$  彼此可以分别互相相同,也可以不同,  
但是,在分子内具有 1 个以上的酚性羟基。

## 化合物、组合物、固化物、固化物的制造方法及电子部件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有特定的骨架的化合物。

### 背景技术

[0002] 以往,已知将6元环与5元环缩合而成的骨架结构的化合物具有耐热性。

[0003] 在非专利文献1中,记载了11-烯丙基-10,12-二氢二茚并[1,2-b',2',1'-e]吡啶的结构及其制法。

[0004] 在专利文献1中,记载了在侧链上具有包含吡啶并咪唑单元的结构的聚合物,记载了包含该聚合物的聚合物,记载了不会因包含该聚合物的抗蚀剂下层膜而引起与抗蚀剂层的混杂,具有高的干式蚀刻耐性,具有高耐热性,升华物量低。

[0005] 此外,在专利文献2中,记载了包含2个以上的吡啶结构的规定骨架的化合物的耐热性及耐溶剂性优异。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:US2018/0356732A1

[0009] 专利文献2:国际公开第2022/131346号

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:J.Chem.Res. (2016), Vol.40, p428-435 (Abudullah M.Asri et al.)

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提供可给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的化合物及含有其的组合物。

[0014] 用于解决课题的手段

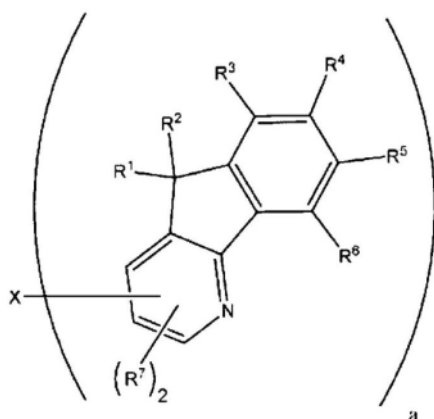
[0015] 本发明者们进行了深入研究,结果发现:具有特定的骨架、在分子内具有1个以上反应性基的化合物及含有其的组合物可给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物,从而完成本发明。

[0016] 即,本发明提供以下的(1)~(13)。

[0017] (1)下述通式(I)所表示的化合物。

[0018] [化学式1]

[0019]



(I)

[0020] (式中,X表示氢原子、可被取代的成环碳原子数为2~20的环基、可被取代的碳原子数为1~20的链状烃基或该链状烃基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0021]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ (以下,也称为“ $R^1 \sim R^7$ ”。)分别独立地表示氢原子、选自下述<组A>中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、上述碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团、上述碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团或上述碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0022] <组A>为碳-碳不饱和键性基、环状醚基、羟基、巯基、氨基、卤素原子及氰基,

[0023] <组B>为-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR<sup>11</sup>-、-NR<sup>11</sup>CO-及-S-,

[0024] R<sup>11</sup>表示氢原子或烃基,

[0025] a表示1~10的整数,在X为氢原子的情况下,a为1,

[0026] 在a为2以上的情况下,多个存在的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 可以相同也可以不同,

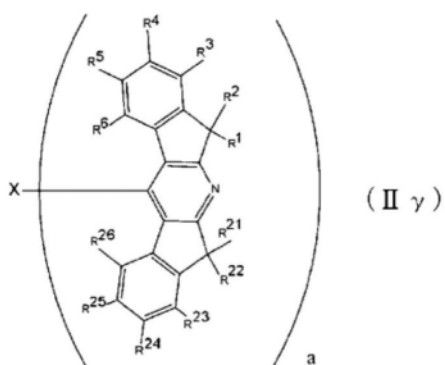
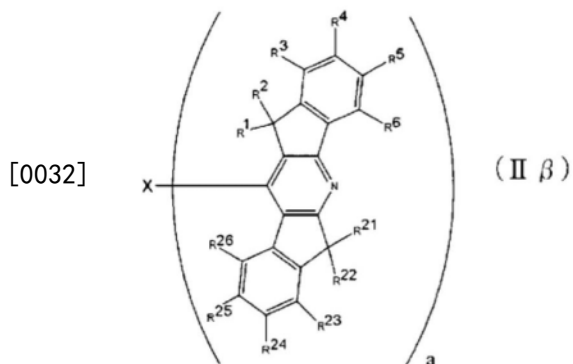
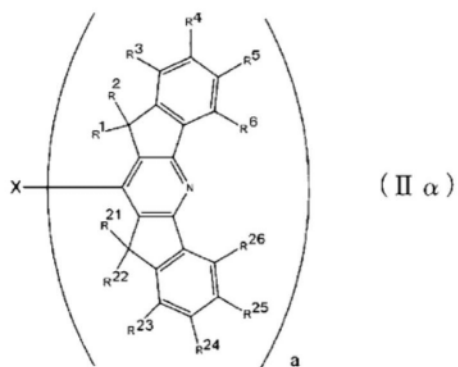
[0027] 存在2个的同一重复单元中的 $R^7$ 可以相同也可以不同,

[0028]  $R^1$ 与 $R^2$ 、 $R^3$ 与 $R^4$ 、 $R^4$ 与 $R^5$ 、 $R^5$ 与 $R^6$ 及多个存在的 $R^7$ 与 $R^7$ 有时彼此键合而形成环,

[0029] 但是,在分子内具有1个以上的选自上述<组A>中的反应性基。)

[0030] (2)下述通式(II $\alpha$ )、(II $\beta$ )或(II $\gamma$ )所表示的权利要求1所述的化合物。

[0031] [化学式2]



[0033] (式中, X、a、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及 $R^6$ 与通式(I)同样,

[0034]  $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 及 $R^{26}$  (以下也称为“ $R^{21} \sim R^{26}$ ”.) 分别独立地表示氢原子、选自上述<组A>中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0035]  $R^{21}$ 与 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 与 $R^{24}$ 、 $R^{24}$ 与 $R^{25}$ 及 $R^{25}$ 与 $R^{26}$ 有时彼此键合而形成环。)

[0036] (3)根据(1)或(2)所述的化合物,其中, X为可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基或可被取代的碳原子数为2~20的杂环基。

[0037] (4)根据(1)所述的化合物,其中,在分子中,作为上述反应性基具有1个以上的碳-碳不饱和键性基。

[0038] (5)根据(2)所述的化合物,其中,在分子中,作为上述反应性基具有1个以上的碳-碳不饱和键性基。

[0039] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的化合物,其中,存在于分子内的选自上述<组A>中的反应性基的数目为2个以上。

[0040] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的化合物,其中,X具有可被取代的稠环、或存在于分子内的上述反应性基的数目为3个以上。

[0041] (8)一种组合物,其含有(1)~(7)中任一项所述的化合物。

[0042] (9)根据(8)所述的组合物,其中,所述组合物用于电子部件。

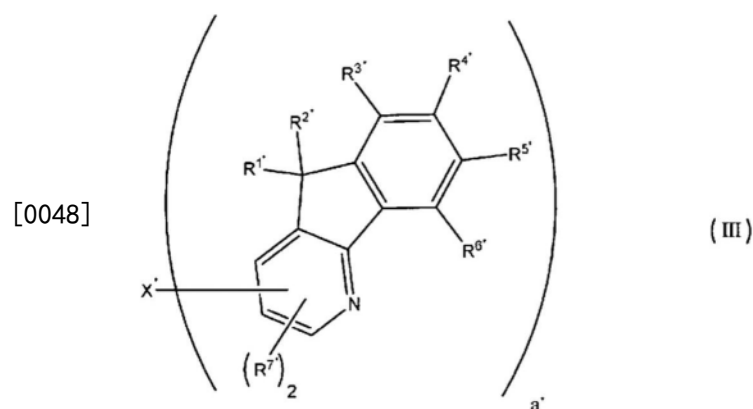
[0043] (10)一种固化物,其由(8)所述的组合物获得。

[0044] (11)一种固化物的制造方法,其具有将(8)所述的组合物固化的工序。

[0045] (12)一种电子部件的制造方法,其中,在将(8)所述的组合物固化的工序之后,具有固化物的除去工序。

[0046] (13)下述通式(III)所表示的化合物。

[0047] [化学式3]



[0049] (式中,X'表示氢原子、可被取代的成环碳原子数为2~20的环基、可被取代的碳原子数为1~20的链状烃基或该链状烃基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0050] R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>及R<sup>7'</sup>分别独立地表示氢原子、选自下述<组A>中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自下述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0051] <组A>为碳-碳不饱和键性基、环状醚基、羟基、巯基、氨基、卤素原子及氰基,

[0052] <组B>为-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR<sup>11</sup>-、-NR<sup>11</sup>CO-及-S-,

[0053] R<sup>11</sup>表示氢原子或烃基,

[0054] a'表示1~10的整数,在X'为氢原子的情况下,a为1,

[0055] 在a'为2以上的情况下,多个存在的R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>及R<sup>7'</sup>可以相同也可以不同,

[0056] 存在2个的同一重复单元中的R<sup>7'</sup>可以相同也可以不同,

[0057]  $R^{1'}$  与  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  与  $R^{4'}$ 、 $R^{4'}$  与  $R^{5'}$ 、 $R^{5'}$  与  $R^{6'}$  及多个存在的  $R^{7'}$  与  $R^{7'}$  有时彼此键合而形成环,

[0058] 但是,在分子内具有1个以上的酚性羟基。)

[0059] 发明效果

[0060] 本发明的通式(I)所表示的化合物及包含其的组合物可给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物。此外通过本发明得到的固化物使用上述组合物,成为耐热性及耐溶剂性优异的固化物。进而,本发明的电子部件的制造方法通过适合于视为需要高耐热性及耐溶剂性的电子部件的组合物,能够制造高品位的电子部件。进而,通过使用成为本发明的化合物的前体的通式(III)所表示的化合物,能够顺利地制造本发明的化合物。

## 具体实施方式

[0061] <A. 通式(I)所表示的化合物>

[0062] 对通式(I)所表示的化合物(以下,也称为“化合物I”)首先进行说明。化合物I是上述通式(I)所表示的具有特定的骨架的化合物,特征之一在于,具有规定的骨架,并且在分子内具有1个以上选自上述<组A>中的反应性基(以后,也简单地记载为“反应性基”)。化合物I的优选例为通式(II $\alpha$ )、(II $\beta$ )、(II $\gamma$ )所表示的化合物(以下,分别也称为“化合物II $\alpha$ ”、“化合物II $\beta$ ”、“化合物II $\gamma$ ”,将3种汇总也称为“化合物II $\alpha$ ~II $\gamma$ ”)。

[0063] 需要说明的是,“存在2个的同一重复单元中的 $R^{7'}$ ”是指式(I)中的“(R $^{7'}$ )<sub>2</sub>”中的2个 $R^{7'}$ 。

[0064] 上述反应性基中的碳-碳不饱和键性基表示具有碳-碳不饱和键的基团,可优选列举出在末端具有碳-碳不饱和键的基团。作为上述的在末端具有碳-碳不饱和键的碳-碳不饱和键性基,可优选列举出乙炔基、炔丙基、炔丙氧基、单炔丙基氨基、二炔丙基氨基(二-2-丙炔基氨基)等在末端具有碳-碳三键的基团、乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基等在末端具有碳-碳双键的基团。作为成为反应基的碳-碳不饱和键性基,特别优选在末端具有碳-碳三键的基团,尤其优选乙炔基、炔丙基、炔丙氧基或二炔丙基氨基。因为通过碳-碳不饱和键性基为上述所表示的基团,容易获得耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0065] 上述反应性基中的环状醚基表示具有环状醚的基团,优选在末端具有环状醚的情况,其中更优选为环氧基、氧杂环丁烷基,特别优选为缩水甘油醚基、 $\beta$ -缩水甘油醚基、脂环环氧基等环氧基。因为通过环状醚基为上述所表示的基团,容易获得耐热性优异的固化物。

[0066] 式(I)的 $R^1 \sim R^7$ 及式(II $\alpha$ )~(II $\gamma$ )的 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的碳原子数为1~20的烷基可以为直链状,也可以为支链状,也可以具有脂环,也可以为芳基烷基。作为直链的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、异戊基、叔戊基、己基、庚基及辛基。作为支链的烷基,可列举出异丙基、仲丁基、叔丁基、异丁基、异戊基、叔戊基、2-己基、3-己基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等。

[0067] 作为具有脂环的烷基,可列举出环戊基、环己基等环烷基;环己基甲基等环烷基烷基;基团中的氢原子被杂环取代而得到的烷基等。

[0068] 从耐热性及耐溶剂性的方面出发, $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的芳基烷基以外的烷基

的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10,更进一步优选为1~5。

[0069] 上述芳基烷基是指烷基中的1个以上氢原子被芳基取代而得到的基团。作为上述芳基烷基,例如可列举出苄基、苈基、茛基、9-苈基甲基、 $\alpha$ -甲基苄基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基、苯基乙基及萘基丙基等。从耐热性及耐溶剂性的方面出发, $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的芳基烷基的碳原子数优选为7~20,更优选为7~15,更进一步优选为7~10。

[0070]  $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的碳原子数为6~20的芳香族环基为包含芳香族烃环、键合点存在于芳香族烃环上的烃基,也可以具有脂肪族烃基或杂环,但优选不含杂环。在含有脂肪族烃基或杂环的情况下,也包含脂肪族烃基或杂环的碳原子数在内,碳原子数的上限为20以下。

[0071] 作为芳香族环基,可列举出碳原子数为6~20的芳基。

[0072] 作为碳原子数为6~20的芳基,可列举出单环结构、稠环结构或2个以上的芳香族烃环连接而成的结构的芳基。

[0073] 作为碳原子数为6~20的单环结构的芳基,例如可列举出苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、2,4,6-三甲基苯基等。

[0074] 作为碳原子数为6~20的稠环结构的芳基,例如可列举出萘基、蒽基、菲基、芘基、苈基及茛并苈基等。

[0075] 作为2个以上的芳香族烃环连接而成的芳基中将芳香族烃环彼此连接的连接基,可列举出单键、硫醚基(-S-)、羰基等。

[0076] 例如作为2个以上的芳香族烃环连接而成的芳基,例如可列举出联苯、二苯基硫醚、苯甲酰基苯基、或以上述的连接基将单环与稠环或稠环彼此键合而成的基团等。

[0077] 从耐热性及耐溶剂性的方面出发, $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的芳香族环基的碳原子数更优选为6~15,特别适宜为6~10。

[0078] 作为 $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的碳原子数为2~20的杂环基,可列举出从“杂环式化合物”中除去1个氢原子而得到的基团(以下,也称为“杂环基I”)及将杂环基I中的氢原子以烃基取代而得到的基团(以下,也称为“杂环基II”)。需要说明的是,环氧基由于包含于反应性基中,因此不包含于杂环基中。杂环基可以为单环结构,也可以为稠环结构。作为碳原子数为2~20的稠环结构的杂环基,可列举出杂环与杂环或烃环缩合而成的结构即碳原子数为3~20的含杂环的稠环基等。作为具体的杂环基I,例如可列举出吡啶基、喹啉基、噻唑基、四氢呋喃基、二氧杂环戊烷基、四氢吡喃基、甲基硫代苯基、己基硫代苯基、苯并硫代苯基、吡咯基、吡咯烷基、咪唑基、咪唑烷基、咪唑啉基、吡唑基、吡唑烷基、哌啶基、哌嗪基、嘧啶基、呋喃基、噻吩基、苯并噻唑-2-基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、吗啉基等。

[0079] 在杂环基II中,作为将杂环基I中的氢原子取代的烃基,可列举出与后述的 $R^{11}$ 所表示的烃基中列举的同样的烃基。在杂环基II中,键合点存在于杂环基I上。在杂环基II的情况下,包含烃基的碳原子数在内满足“碳原子数2~20”。

[0080] 从耐热性及耐溶剂性的方面出发, $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的杂环基的碳原子数更优选为2~15,特别适宜为2~10,特别适宜为2~5。

[0081] 本说明书中,以下,将“碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自<组B>中的2价的基团取代而得到的基团”也称为“碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基”。

[0082] 同样地,将“碳原子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自<组B>中的

2价的基团取代而得到的基团”也称为“碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基”。

[0083] 同样地,将“碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自<组B>中的2价的基团取代而得到的基团”也称为“碳原子数为2~20的亚甲基取代杂环基”。

[0084] 本说明书中,亚甲基取代烷基、亚甲基取代芳香族环基及亚甲基取代杂环基以及后述的亚甲基取代链状烃基的碳原子数为亚甲基取代前的规定的碳原子数的基团进行亚甲基取代而得的范围内。例如,在本说明书中,碳原子数20的烷基中的1个亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)被作为2价的基团的“-O-”取代而得到的基团(例如烷氧基)的碳原子数成为19。此外亚甲基取代烷基、亚甲基取代芳香族环基、亚甲基取代杂环基的碳原子数在采用组B中的任一基团的情况下分别设定为1~20、6~20、2~20的范围内,碳原子数优选为15以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下。

[0085] 进而,上述各种的亚甲基取代的基团不具有多个上述2价的基团相邻的结构。

[0086] 作为式(I)的R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>与R<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>与R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>与R<sup>6</sup>及多个存在的R<sup>7</sup>与R<sup>7</sup>彼此键合而形成环的情况的所形成的环及式(IIα)~(IIγ)中的R<sup>21</sup>与R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>与R<sup>24</sup>、R<sup>24</sup>与R<sup>25</sup>及R<sup>25</sup>与R<sup>26</sup>彼此形成环的情况的环,可列举出烃环及杂环。作为烃环,可列举出环戊烷环、环己烷环、环戊烯环、苯环等单环;茛满环、茛环、萘环及蒽环等稠环。

[0087] 此外,作为杂环,可列举出吡咯烷环、吡咯环、哌嗪环、吗啉环、硫代吗啉环、四氢吡啶环、内酯环及内酰胺环等单环;呋唑环、吡唑环等稠环等。

[0088] 作为上述R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>与R<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>与R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>与R<sup>6</sup>及多个存在的R<sup>7</sup>与R<sup>7</sup>彼此键合而形成的环,例如从耐热性及耐溶剂性良好的方面出发,优选烃环,其中优选构成环的至少一个为芳香族环的芳香族烃环,最优选茛满环。

[0089] 式(IIα)~(IIγ)是式(I)中R<sup>7</sup>与R<sup>7</sup>键合而形成与式(I)所述的吡啶环耦合的茛满环的化合物。

[0090] 作为R<sup>11</sup>所表示的烃基,可列举出烷基、烯基或芳香族环基。

[0091] 作为烷基,可列举出R<sup>1</sup>等的例子中列举的各种烷基等。

[0092] 作为烯基,例如可列举出作为链状的烯基的乙烯基、乙烯基、2-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基及4,8,12-十四碳三烯基烯丙基、作为环状的烯基的环戊二烯基等。

[0093] 作为芳香族环基,可列举出R<sup>1</sup>等说明中列举的基团。

[0094] 上述R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>及R<sup>21</sup>~R<sup>26</sup>所表示的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为2~20的杂环基、碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基、碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基、碳原子数为2~20的亚甲基取代杂环基中的氢原子也可以被取代基取代,该情况的取代基的例子除了可列举出选自上述<组A>中的反应性基以外,还可列举出卤素原子、硝基等。

[0095] 本说明书中,只要没有说明为“成环”等,则在规定的碳原子数的基团具有取代基的情况下,设定为也包含该取代基的碳原子数在内满足规定的碳原子数。

[0096] 例如,被反应性基取代而成的基团可列举出以下式(f)所表示的基团。

[0097] \*-L<sub>f</sub>-(R<sub>f</sub>)<sub>t</sub>式(f)

[0098] (其中,L<sub>f</sub>为从碳原子数为1~20的烷基中除去t个氢原子而得到的基团、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为2~20的杂环基、从碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基

中除去 $t$ 个氢原子而得到的基团、碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基或碳原子数为2~20的亚甲基取代杂环基, $R_f$ 为反应性基, $t$ 为1~10的数。)

[0099]  $t$ 优选为1~8,更优选为1~5,特别优选为1~3。 $L_f$ 优选从烷基中除去 $t$ 个氢原子而得到的基团、芳香族环基、亚甲基取代烷基或亚甲基取代芳香族环基,更优选为芳香族环基或亚甲基取代芳香族环基,最优选芳香族环基。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物。

[0100] 式(f)所表示的基团的碳原子数优选为10以下,也可以为5以下,也可以为3以下。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物。

[0101] 以下,将式(f)所表示的基团和反应性基一并也称为“含反应性基的基团”。

[0102] 作为含反应性基的基团,特别优选反应性基。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物。

[0103] 式(I)中的X所表示的成环碳原子数为2~20的环基为具有成环碳原子数为2~20的环、并且在该环上具有与式(I)的吡啶环键合的键合点的基团。作为成环碳原子数为2~20的环,可列举出成环碳原子数为6~20的芳香族环及成环碳原子数为2~20的杂环。作为成环碳原子数为6~20的芳香族环,可列举出由碳及氢形成的烃环。成环碳原子数为2~20的环可以为单环,也可以为稠环。

[0104] 作为成环碳原子数为6~20的芳香族环,作为单环,可列举出苯环等由碳原子及氢原子形成的烃系单环,作为稠环,可列举出茛环、萘环、菲环、蒽环、茼满环、茼环及苯并茼环等烃系稠环,还可列举出将它们以连接基连接而成的环结构。如下文所述的那样,作为X,优选烃系稠环,特别优选茼。

[0105] 作为成环碳原子数为2~20的杂环,作为单环,可列举出呋喃环、吡啶环、嘧啶环、噻吩环、吡咯环、咪唑环、噻唑环、噁二唑环、吡啶环、吡嗪环等包含杂原子的杂系单环,作为稠环,可列举出呋唑环、吡啶环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环等。成环碳原子数为2~20的环基中,还可列举出将多个环以连接基连接而成的环结构,只要在任一环上具有与式(I)的吡啶环键合的键合点即可。

[0106] 作为X中的上述连接基,可列举出硫原子、氮原子、羰基、碳原子、单键等。

[0107] 所谓“成环碳原子数为2~20”,在X为2个以上的环连接而成的结构的情况下,是构成这2个以上的环的碳原子数的合计值。

[0108] 作为式(I)中的X所表示的碳原子数为1~20的链状烃基,可列举出在 $R^{11}$ 中列举的基团中的链状的烷基、链状的烯基等中除去 $a-1$ 个氢原子而得到的基团。但是,\*-C=C-\*等碳-碳不饱和键只要其两端没有与碳原子键合,则设定为不会位于脂肪族烃基的末端。

[0109] 此外,关于X,本说明书中,“碳原子数为2~20的链状烃基中的1个以上亚甲基被选自<组B>中的2价的基团取代而得到的基团”也称为“碳原子数为2~20的亚甲基取代链状烃基”。

[0110] X所表示的链状烃基及亚甲基取代链状烃基的碳原子数为1~20的范围内,优选为1~15,更优选为1~10,特别优选为1~5。

[0111] X所表示的碳原子数为2~20的环也可以被取代基取代,作为该情况的取代基的例子,除了可列举出选自上述<组A>中的反应性基或式(f)所表示的基团以外,还可列举出硝基等。

[0112] 碳原子数为1~20的链状烃基中的氢原子也可以被取代基取代,该情况的取代基的例子除了可列举出选自上述<组A>中的反应性基以外,还可列举出硝基。

[0113] 以下,对化合物I的优选的例子进一步进行说明。需要说明的是,以下的全部的“含反应性基的基团”的用语可以分别独立地置换成“反应性基”,进而可以置换成“碳-碳不饱和和键性基”或“炔丙基或含有其的基团(例如,炔丙基或炔丙氧基)”。

[0114] 作为化合物I的反应性基,优选碳-碳不饱和和键性基、环状醚基、羟基或氨基,特别优选为碳-碳不饱和和键性基。因为通过反应性基为上述的基团,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0115] 化合物I优选在分子中具有1个以上的碳-碳不饱和和键性基,该情况下,可以具有也可以不具有碳-碳不饱和和键性基以外的反应性基。需要说明的是,作为氨基,可列举出伯氨基(-NH<sub>2</sub>基)、经碳原子数为1~3的低级烷基或乙酰基取代的仲氨基等,优选伯氨基或经低级烷基取代的仲氨基。

[0116] 在化合物I中,存在于分子内的反应性基的数目为1个以上,其中优选为2个以上,特别优选为3个以上。因为通过存在于分子内的反应性基的数目为上述的范围,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。存在于分子内的反应性基的数目为10个以下从合成容易且保存稳定性良好的方面考虑优选,从该观点出发,更优选为9个以下,进一步优选为8个以下。需要说明的是,这里所谓的反应性基的数目例如如果为二炔丙基氨基则计数为2个。

[0117] 特别是在化合物I中,从化合物I的固化物的耐热性高的方面考虑,优选(a)存在于分子内的反应性基的数目为3个以上、或(b)X具有可被取代的稠环,最优选满足(a)及(b)这两个条件。

[0118] 作为式(I)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>所表示的基团,优选氢原子、选自上述<组A>中的反应性基或可分别被反应性基取代的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基或碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基,其中优选氢原子、反应性基或可分别被反应性基取代的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基或碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基,尤其优选氢原子、反应性基或可分别被反应性基取代的碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6~10的芳香族环基或碳原子数为1~10的亚甲基取代烷基,特别优选氢原子、反应性基、可分别被反应性基取代的碳原子数为1~5的烷基或碳原子数为1~5的亚甲基取代烷基,最优选氢原子、反应性基、碳原子数为1~2的烷基或碳原子数为1~2的亚甲基取代烷基。

[0119] 因为通过通式(I)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>所表示的基团为上述所表示的基团,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0120] 特别是R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>所表示的基团的1个以上优选为含反应性基的基团。因为通过通式(II)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>所表示的基团为上述的基团,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0121] 在式(I)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中,反应性基的合计数优选为1~4,其中优选为1~3,特别优选为2~3。因为通过通式(I)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中的反应性基数为上述所表示的范围,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0122] 优选式(I)中的R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>中的任1个或2个以上为含反应性基的基团,更优选R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>5</sup>中的任1个或2个以上为含反应性基的基团,特别优选R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>中的任一个或两个为含反应性基的基团。在R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>中的任一个或两个为含反应性基的基团的情况下,尤其

优选 $R^4$ 及 $R^5$ 中的任一个或两个为含反应性基的基团,进一步优选 $R^4$ 及 $R^5$ 中的任一个为含反应性基的基团。进而在上述的情况下,优选 $R^1$ 及 $R^2$ 两者为含反应性基的基团。因为通过式(I)中含反应性基的基团的位置为上述位置,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。此外因为成膜性也优异。

[0123] 在 $R^1$ 或 $R^2$ 都不为含反应性基的基团的情况下,从耐热性的方面出发,优选 $R^4$ 及 $R^5$ 中的至少一个为含反应性基的基团。

[0124] 作为上述中列举的含反应性基的基团优选的位置以外的位置的基团可以为含反应性基的基团,也可以不为含反应性基的基团。

[0125] 式(I)中的 $R^1 \sim R^6$ 所表示的基团中的不为含反应性基的基团的基团优选为氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基或碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基,其中优选氢原子、碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基,尤其优选氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为1~5的亚甲基取代烷基,其中优选氢原子、碳原子数为1~2的烷基或碳原子数为1~2的亚甲基取代烷基。从合成容易且可得到保存稳定性优异的化合物的方面考虑,也优选式(I)中的 $R^1 \sim R^6$ 所表示的基团中1个或2以上为氢原子。

[0126] 式(I)中的a优选为1~5,其中更优选为1~3,特别优选为1~2。因为通过式(I)中的a为上述的数,合成容易且可得到保存稳定性优异的化合物。

[0127] 上述 $R^7$ 与 $R^7$ 彼此键合而形成的环例如从耐热性良好的方面出发,优选仅由碳原子、氢原子形成的烃环,其中优选芳香族烃环,特别优选形成与式(I)的吡啶环稠合的茚满环。因此,优选化合物I为化合物II $\alpha \sim$ II $\gamma$ 中的任一者。

[0128] 尤其是化合物I更优选为化合物II $\alpha$ 或化合物II $\gamma$ ,特别优选为化合物II $\alpha$ 。因为通过本发明的化合物为上述所表示的结构,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0129] 关于 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 及 $R^{26}$ 各自的优选的基团与上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及 $R^6$ 各自的优选的基团同样。

[0130] 此外,优选 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的基团的1个以上为含反应性基的基团。因为可得到耐热性优异的固化物。 $R^{21} \sim R^{26}$ 中优选的反应性基的合计数与 $R^1 \sim R^6$ 的优选的反应性基的合计数同样。

[0131]  $R^{21} \sim R^{26}$ 中,优选 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 及 $R^{25}$ 中的任1个或2个以上为含反应性基的基团,更优选 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及 $R^{25}$ 中的任1个或2个以上为含反应性基的基团,特别优选 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 中的任一个或两个为含反应性基的基团。在 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 中的任一个或两个为含反应性基的基团的情况下,尤其优选 $R^{24}$ 及 $R^{25}$ 中的任一个或两个为含反应性基的基团,进一步优选 $R^{24}$ 及 $R^{25}$ 中的任一个为含反应性基的基团。进而在上述的情况下,优选 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 这两个为含反应性基的基团。因为可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。此外因为成膜性也优异。

[0132] 其中, $R^{21} \sim R^{26}$ 中, $R^{21}$ 或 $R^{22}$ 都不为含反应性基的基团的情况下,从耐热性及耐溶剂性的方面出发优选 $R^{24}$ 及 $R^{25}$ 中的至少一个为含反应性基的基团。作为上述中列举的反应性基优选的位置以外的位置的基团可以为含反应性基的基团,也可以不为含反应性基的基团。

[0133] 式(I)中的 $R^{21} \sim R^{26}$ 所表示的基团中的不为含反应性基的基团的情况的优选的基团与 $R^1 \sim R^6$ 中上述的基团同样。

[0134] 上述X优选成环碳原子数为2~20的环基。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物。

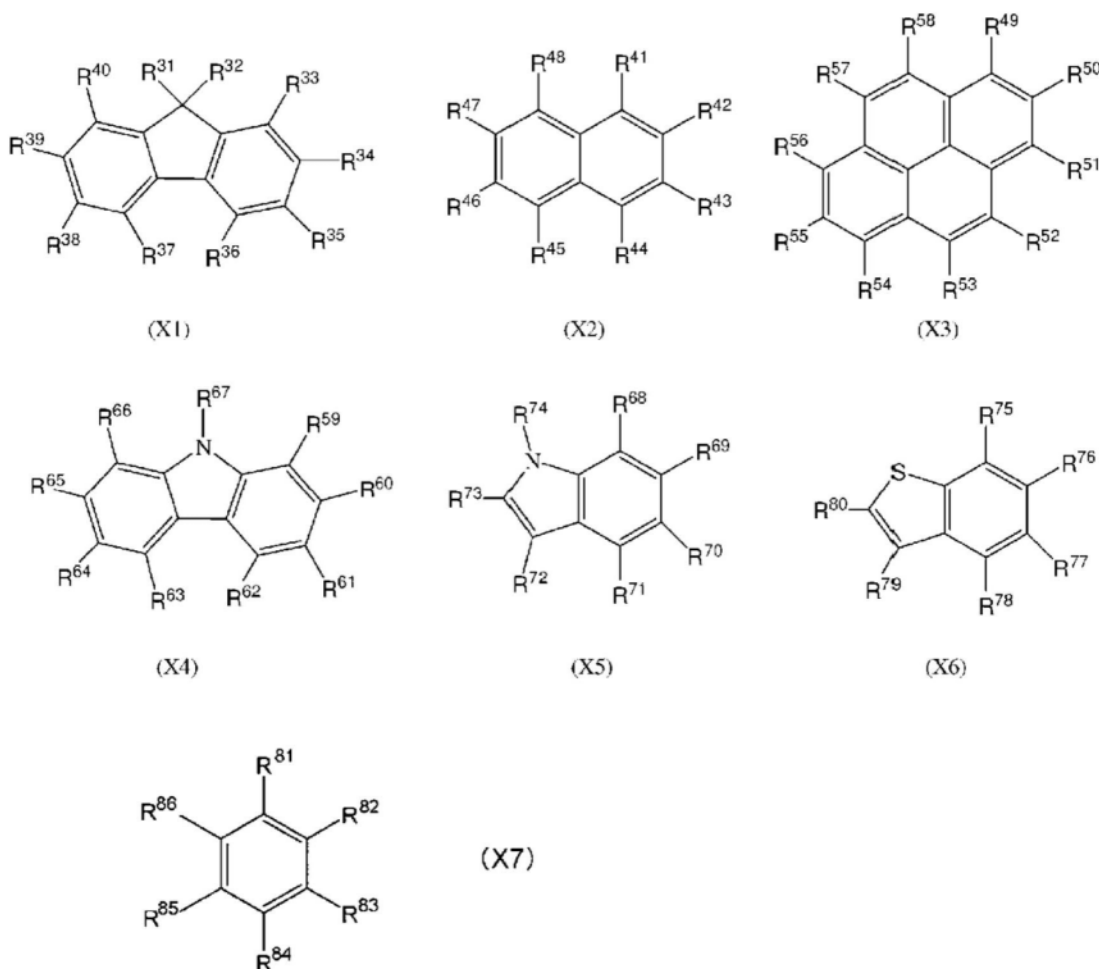
[0135] 在X为成环碳原子数为2~20的环基的情况下,构成环的碳原子的数优选为3~18,更优选为4~15,进一步优选为6~16。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物。

[0136] X优选其中烃系芳香族环基或芳香族杂环基,特别优选烃系芳香族环基。因为上述化合物的固化物的耐热性及耐溶剂性优异。

[0137] 式(I)中的X所表示的环基中的环优选为可被取代的稠环。从化合物I的固化物的耐热性特别高的方面考虑,优选X具有可被取代的稠环或X具有2个反应性基键合而成的氨基,特别优选具有可被取代的稠环。作为2个反应性基键合而成的氨基,可列举出二炔丙基氨基等。作为该稠环,优选由2~6个环形成的稠环,特别优选由2~4个环形成的稠环。因为通过式(I)中的X所表示的基团为上述的稠环,可得到耐热性特别优异的固化物。例如茚由3个环形成,萘由2个环形成,蒽由4个环形成。

[0138] 作为上述X的具体例子,可列举出下式(X1)~(X7)。尤其X为式(X1)~(X6)中的任一者所表示的稠环从耐热性特别优异的方面考虑优选。

[0139] [化学式4]



[0141] (式中,R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup>、R<sup>58</sup>、R<sup>59</sup>、R<sup>60</sup>、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>、R<sup>66</sup>、R<sup>67</sup>、R<sup>68</sup>、R<sup>69</sup>、R<sup>70</sup>、R<sup>71</sup>、R<sup>72</sup>、

$R^{73}$ 、 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 、 $R^{76}$ 、 $R^{77}$ 、 $R^{78}$ 、 $R^{79}$ 、 $R^{80}$ 、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 及 $R^{86}$ (以下,也记载为“ $R^{31} \sim R^{86}$ ”。)分别独立地表示氢原子、选自上述<组A>中的反应性基、键合点、硝基或可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、可被取代的碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基、可被取代的碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基或可被取代的碳原子数为2~20的亚甲基取代杂环基。

[0142] 其中, $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 及 $R^{40}$ 中的一个为键合点, $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 及 $R^{48}$ 中的一个为键合点, $R^{49}$ 、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 及 $R^{58}$ 中的一个为键合点, $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 及 $R^{67}$ 中的一个为键合点, $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{73}$ 及 $R^{74}$ 中的一个为键合点, $R^{75}$ 、 $R^{76}$ 、 $R^{77}$ 、 $R^{78}$ 、 $R^{79}$ 及 $R^{80}$ 中的一个为键合点, $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 及 $R^{86}$ 中的一个为键合点。

[0143] 式(X1)~(X7)中,作为上述烷基、上述芳香族环基、上述杂环基、上述亚甲基取代烷基、亚甲基取代芳香族环基及亚甲基取代杂环基,可列举出 $R^1$ 等中说明的基团,也可以被反应性基、卤素原子、硝基等取代。

[0144] 在 $R^{31} \sim R^{86}$ 所表示的基团不为含反应性基的基团或键合点的情况下,优选为氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基或碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基,其中优选为氢原子、碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基,特别更优选为氢原子、碳原子数为1~5的烷基或碳原子数为1~5的亚甲基取代烷基,其中进一步优选为氢原子或碳原子数为1~2的烷基。此外在式(X1)~(X7)各自的环中,氢原子、键合点及含反应性基的基团以外的取代基的数目优选为0~2,更优选为0~1个,也可以为0。因为上述化合物I可形成耐热性及耐溶剂性更优异的化合物,此外因为合成容易且保存稳定性优异。

[0145] 以下,对关于式(X1)~(X7)各自的优选的构成进行说明。

[0146] 式(X1)中, $R^{34}$ 或 $R^{39}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0147] 作为式(X1)中的反应性基的数目,优选为1~8个,更优选为1~6个,特别优选为2~4个。因为具有上述的范围内的数目的反应性基的化合物合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0148] 式(X1)中,优选选自 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{37} \sim R^{40}$ 中的1个以上为含反应性基的基团,其中优选 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 中的一个或两个为含反应性基的基团,特别优选 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 这两个为含反应性基的基团。

[0149] 因为式(X1)中的含反应性基的基团的位置为上述的位置的化合物在溶剂中的溶解性优异,可得到耐热性优异的固化物。

[0150] 式(X2)中, $R^{45}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0151] 优选式(X2)中具有1~6个反应性基的化合物,更优选具有1~4个反应性基的化合物,特别优选为1~2个反应性基。因为具有上述的范围内的数目的反应性基的化合物合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物。

[0152] 式(X2)中,优选 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 或 $R^{48}$ 为含反应性基的基团,其中 $R^{46}$ 为含反应性基的基团由于在溶剂中的溶解性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0153] 式(X3)中, $R^{54}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性

优异的固化物,因此优选。 $R^{49}$ 、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 及 $R^{58}$ 可以分别独立地为含反应性基的基团,也可以不为含反应性基的基团。

[0154] 式(X4)中, $R^{61}$ 或 $R^{64}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0155] 式(X5)中, $R^{72}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0156] 式(X5)中, $R^{74}$ 为含反应性基的基团的化合物由于在溶剂中的溶解性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0157] 式(X6)中, $R^{80}$ 为键合点的化合物由于合成容易且保存稳定性优异,可得到耐热性优异的固化物,因此优选。

[0158] 式(X7)中,反应性基的数目优选为1~3,更优选为1~2。因为可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

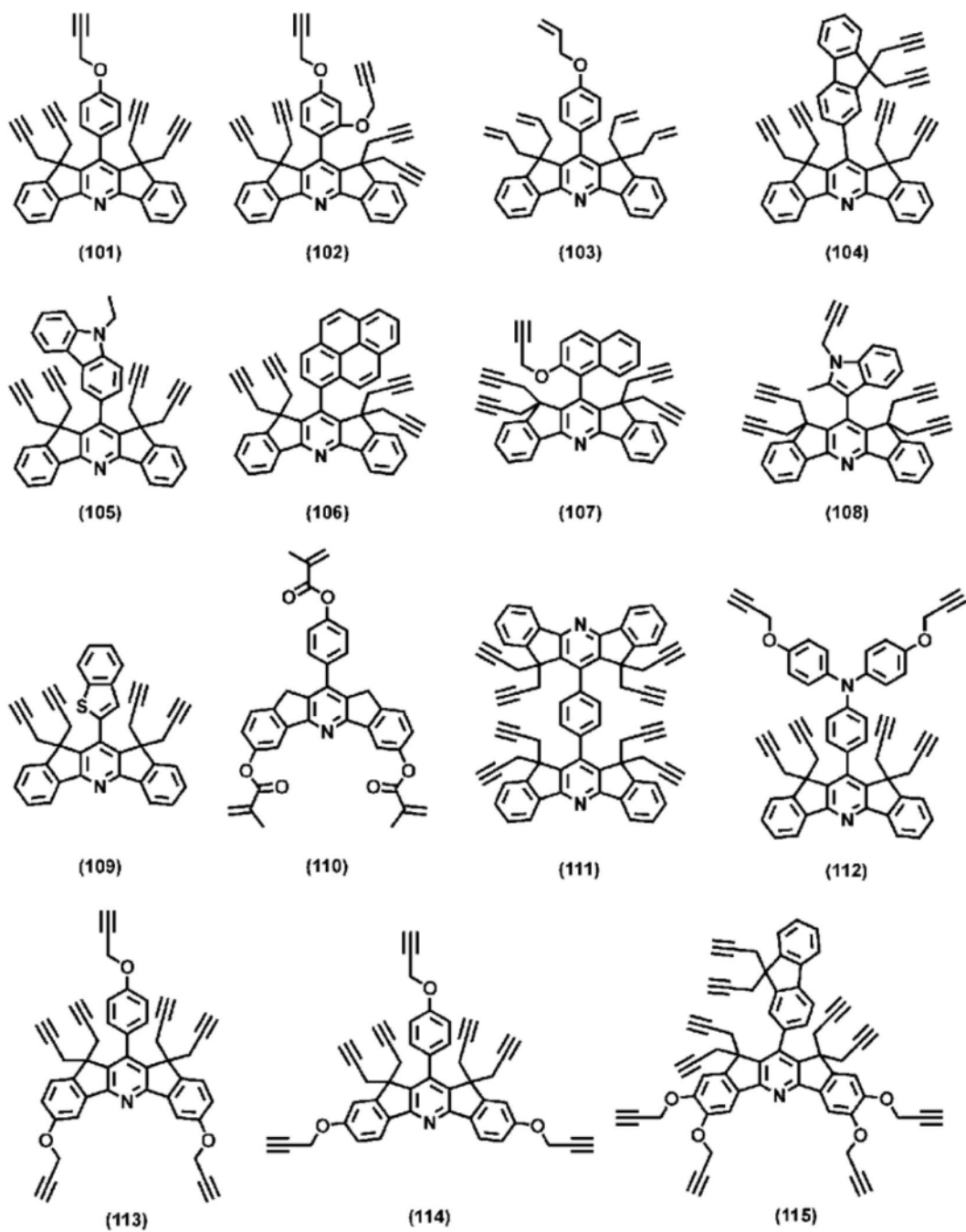
[0159] 在X中,作为上述中列举的含反应性基的基团或键合点优选的位置以外的位置的基团可以为含反应性基的基团,也可以不为含反应性基的基团。

[0160] 式(I)中的X所表示的环基优选为选自苧环、苯环、萘环、呋唑环及茚环中的至少一种,从耐热性的方面考虑,特别优选为选自苧环、苯环、萘环及茚环中的至少一种,特别优选为选自苧环、萘环及茚环中的至少一种,尤其优选为苧环。

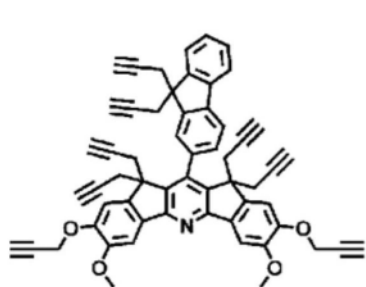
[0161] 式(I)中的X所表示的基团的键合场所相对于吡啶环中的氮原子为对位的情况由于合成容易且保存稳定性优异,因此优选。

[0162] 作为化合物I,例如作为具有炔丙基、炔丙氧基、乙炔基或乙烯基作为反应性基的化合物,可列举出下述化合物(101)~(179),但并不限于此。

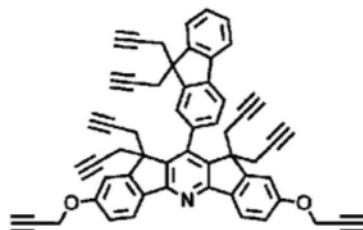
[0163] [化学式5]



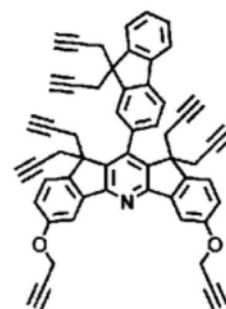
[0165] [化学式6]



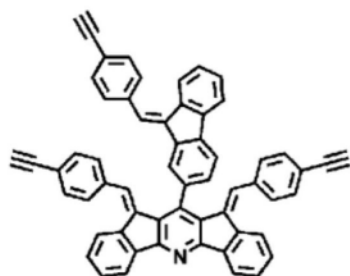
(116)



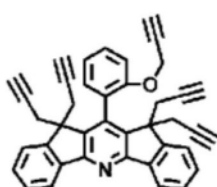
(117)



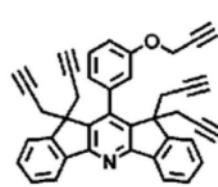
(118)



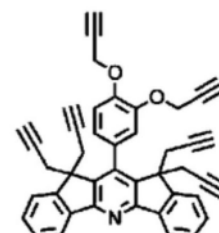
(119)



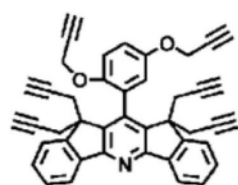
(120)



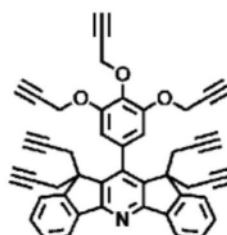
(121)



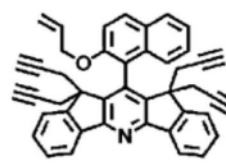
(122)



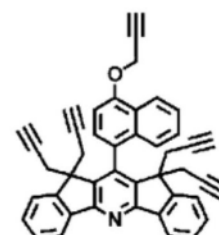
(123)



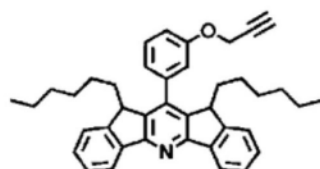
(124)



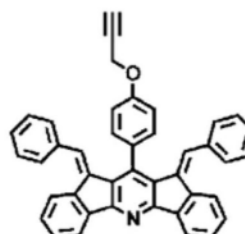
(125)



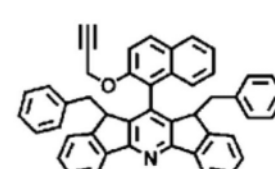
(126)



(127)



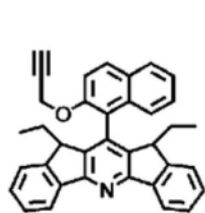
(128)



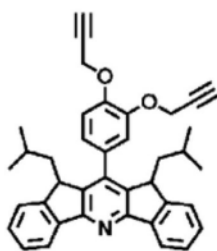
(129)

[0166]

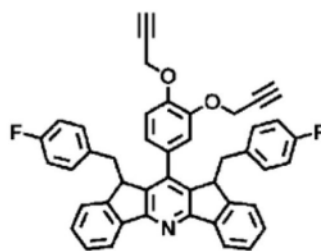
[0167] [化学式7]



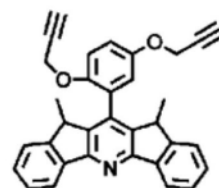
(130)



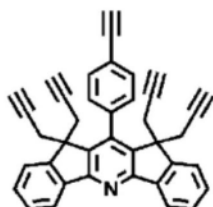
(131)



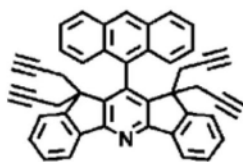
(132)



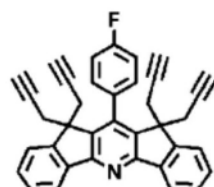
(133)



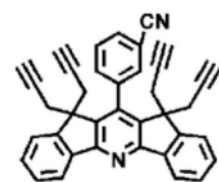
(134)



(135)

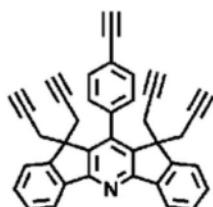


(136)

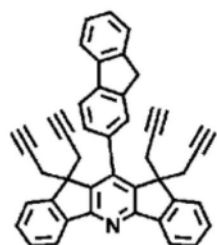


(137)

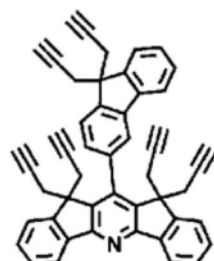
[0168]



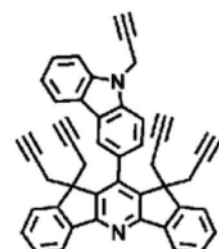
(138)



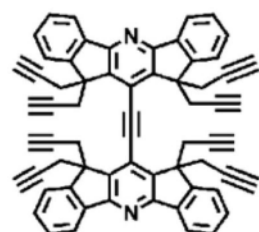
(139)



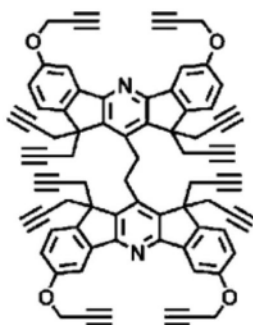
(140)



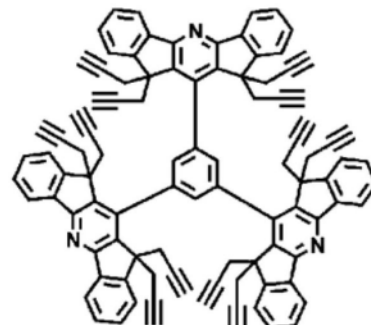
(141)



(142)

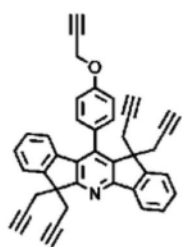


(143)

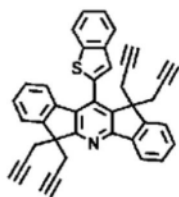


(144)

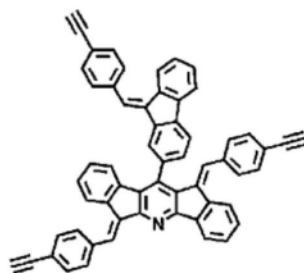
[0169] [化学式8]



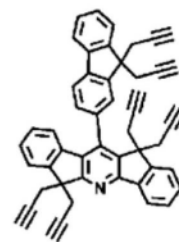
(145)



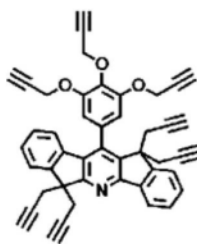
(146)



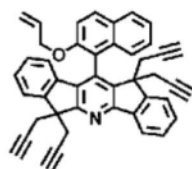
(147)



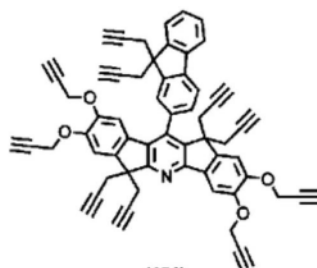
(148)



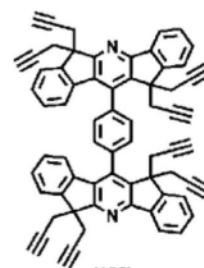
(149)



(150)

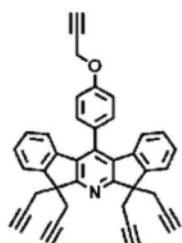


(151)

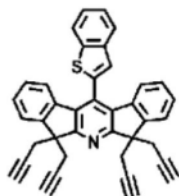


(152)

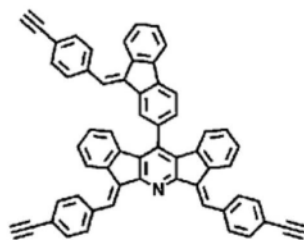
[0170]



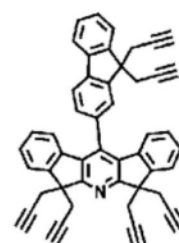
(153)



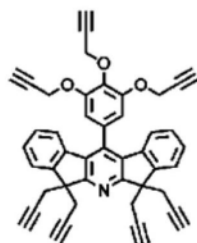
(154)



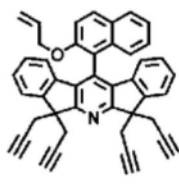
(155)



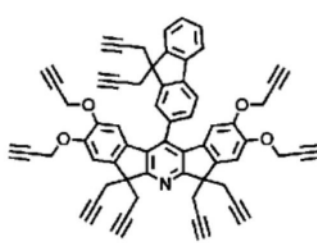
(156)



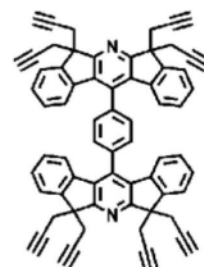
(157)



(158)

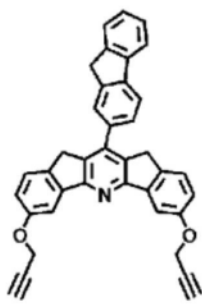


(159)

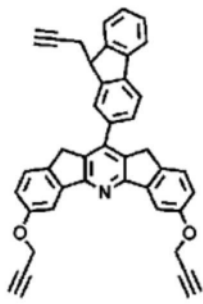


(160)

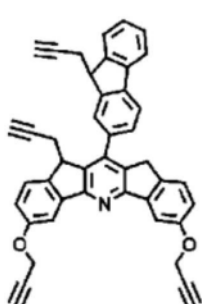
[0171] [化学式9]



(161)

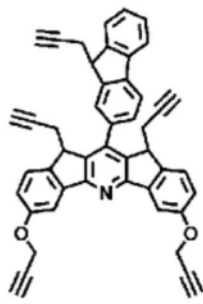


(162)

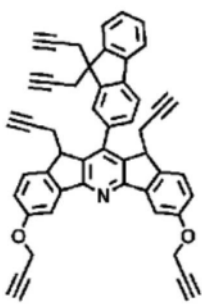


(163)

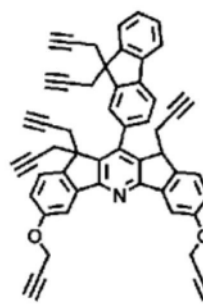
[0172]



(164)

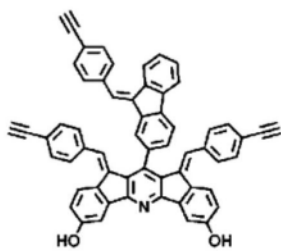


(165)

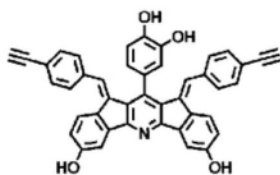


(166)

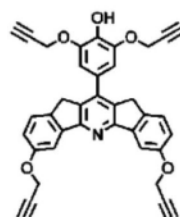
[0173] [化学式10]



(167)

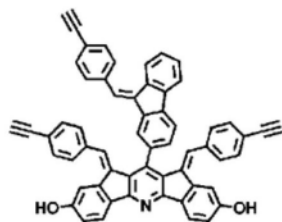


(168)

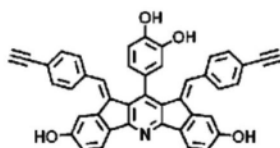


(169)

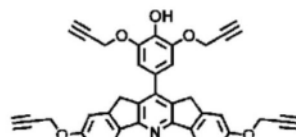
[0174]



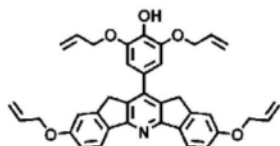
(170)



(171)

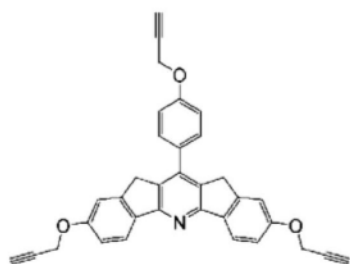


(172)

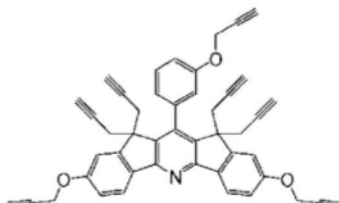


(173)

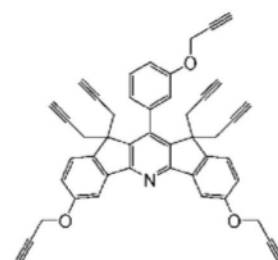
[0175] [化学式10A]



(0174)

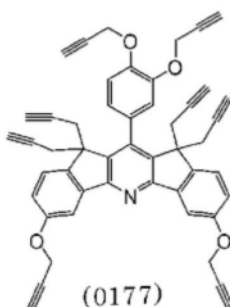


(0175)

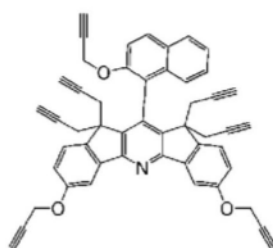


(0176)

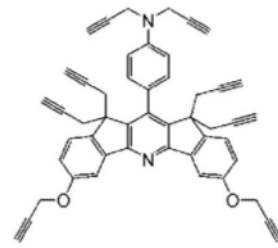
[0176]



(0177)



(0178)



(0179)

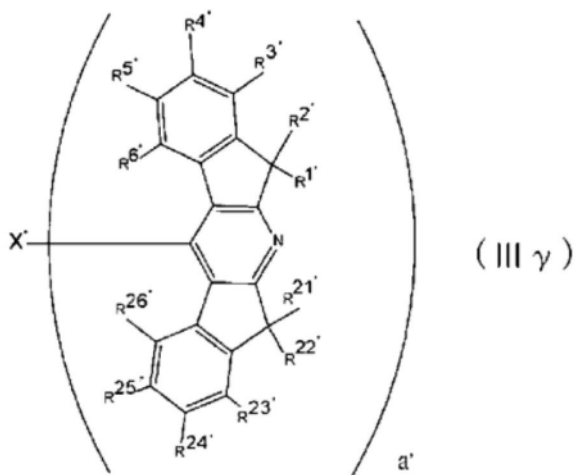
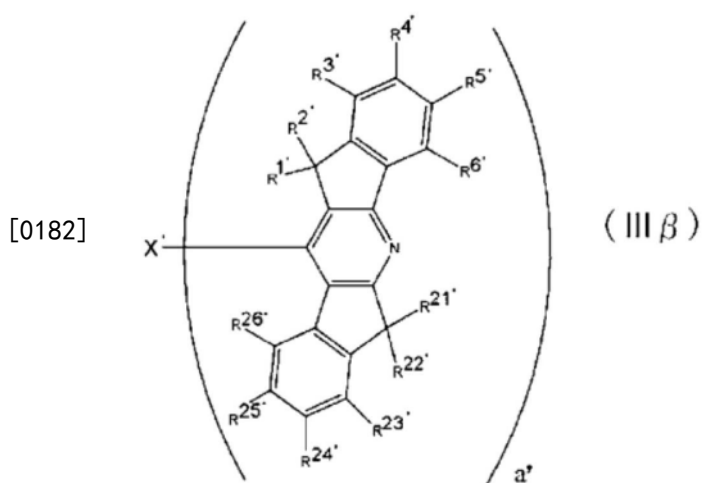
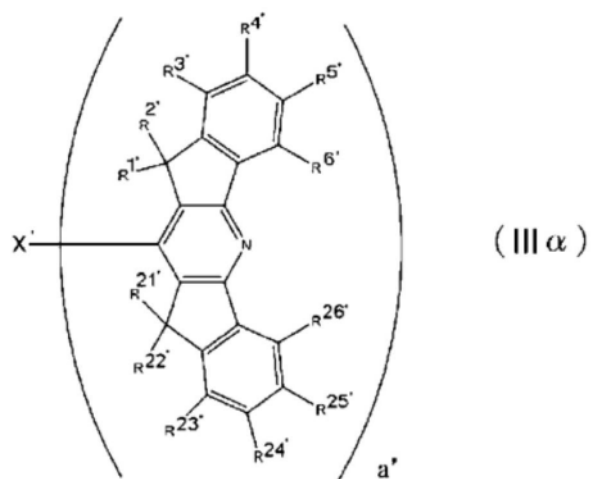
[0177] 接着,对上述通式(III)所表示的化合物(以下也称为“化合物III”)进行说明。化合物III可以作为化合物I的前体来使用。

[0178] 在化合物III中, $X'$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $a'$ 与化合物I的 $X$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ 、 $a$ 各自含义相同,关于化合物I的 $X$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{11}$ 、 $a$ (以下也称为“ $X \sim a$ ”)的上述的说明全部除了优选的反应性基的种类或数目这点以外,可以分别相当于 $X'$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $a'$ (以下也称为“ $X' \sim a'$ ”)。例如, $X'$ 与 $X$ 同样地优选为可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基或碳原子数为2~20的杂环基,此外优选为可被取代的稠环基或具有伯氨基,更优选为可被取代的稠环基。以下对化合物III进一步进行说明,但关于上述的 $X \sim a$ 的说明和下述的化合物III的 $X' \sim a'$ 的说明,在产生不同点的情况下,关于 $X' \sim a'$ ,使下述说明优先。在化合物III中,必须具有至少一个酚性羟基这点与化合物I不同。

[0179] 需要说明的是,所谓酚性羟基是指直接键合于芳香族环上的羟基,优选为与构成稠环的苯环或作为单环的苯环直接键合的羟基。

[0180] 作为化合物III的优选的例子,可列举出以下通式(III $\alpha$ )~(III $\gamma$ )。

[0181] [化学式11]



[0183] (式中,  $X'$ 、 $a'$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  及  $R^{6'}$  与通式(III)同样,

[0184]  $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$  及  $R^{26'}$  (以下也称为“ $R^{21'} \sim R^{26'}$ ”)分别独立地表示氢原子、选自上述<组A>中的反应性基、硝基、可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、该碳原子数为1~20的烷基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团、该碳原

子数为6~20的芳香族环基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团或该碳原子数为2~20的杂环基中的1个以上亚甲基被选自上述<组B>中的2价的基团取代而得到的基团,

[0185]  $R^{21'}$  与 $R^{22'}$  有时彼此键合而形成环, $R^{23'}$  与 $R^{24'}$  有时彼此键合而形成环, $R^{24'}$  与 $R^{25'}$  有时彼此键合而形成环, $R^{25'}$  与 $R^{26'}$  有时彼此键合而形成环。但是,在分子内具有1个以上的酚性羟基。)

[0186]  $R^{21'}$  ~  $R^{26'}$  的基团的说明及优选的例子分别与 $R^{21}$  ~  $R^{26}$  同样。

[0187] 以下,对化合物III的优选的例子进一步进行说明。以下说明的含酚性羟基的基团是酚性羟基及下述(f')所表示的基团的总称。下述叙述的“含酚性羟基的基团”的用语全部可以分别置换成其下位概念即“酚性羟基”。

[0188]  $*-L_f'-(OHp)t'$  式(f')

[0189] (其中, $L_f'$  为碳原子数为6~20的含芳香族环的基团,OHp为酚性羟基, $t'$  为1~10的数。)

[0190] 碳原子数为6~20的含芳香族环的基团是从碳原子数为7~20的芳基烷基中除去 $t'$  个氢原子而得到的基团、从碳原子数为8~20的含芳香族环的杂环基或碳原子数为6~20的芳基除去 $t'$  个氢原子而得到的基团,碳原子数优选为6~10,适宜为可被烷基或烷氧基取代的碳原子数为6~10的亚苯基。作为碳原子数为8~20的含芳香族环的杂环基,可列举出吡啶、呋喃等苯环与杂环稠合而成的环等。

[0191]  $t'$  优选为1~8,更优选为1~5,特别优选为1~3,更优选为1~2,也可以为1。

[0192] 作为化合物III的反应性基,为具有酚性羟基的反应性基,可以具有酚性羟基以外的反应性基,也可以不具有酚性羟基以外的反应性基。在化合物III具有酚性羟基以外的反应性基的情况下,作为该反应性基,可列举出氨基。

[0193] 这是因为通过反应性基为上述所表示的基团,成为能够顺利地制造化合物I的前体。

[0194] 在化合物III中,存在于分子内的酚性羟基的数目为1个以上,但其中优选2个以上。通过存在于分子内的酚性羟基的数目为上述的范围,在包括作为前体的使用、给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。存在于分子内的酚性羟基的数目为10个以下从合成容易且保存稳定性良好的方面考虑优选,从该观点出发,更优选为8个以下,进一步优选为6个以下。

[0195] 作为式(III)中的 $R^{1'}$  ~  $R^{6'}$  所表示的基团,优选氢原子、酚性羟基、或可分别具有酚性羟基的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~20的芳香族环基、碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基、或碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基,其中优选氢原子、酚性羟基、或可分别具有酚性羟基的碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6~10的芳香族环基或碳原子数为1~10的亚甲基取代烷基,特别优选氢原子、酚性羟基、碳原子数为1~5的烷基或碳原子数为1~5的亚甲基取代烷基,最优选氢原子、酚性羟基、碳原子数为1~2的烷基或碳原子数为1~2的烷氧基。

[0196] 优选 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$  及 $R^{26'}$  中的至少1个为含酚性羟基的基团,特别优选至少2个为含酚性羟基的基团。尤其是 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$  中的至少1个为含酚性羟基的基团,优选 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$  及 $R^{26'}$  中的至少1个为含酚性羟基的基团。特别优选上述的各含酚

性羟基的基团为酚性羟基。

[0197] 其中,优选 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{24'}$ 及 $R^{25'}$ 中的至少2个为含酚性羟基的基团,特别优选这些含酚性羟基的基团为酚性羟基。

[0198] 特别优选 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 所表示的基团的1个以上为含酚性羟基的基团。因为通过 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 所表示的基团为上述的基团,在也包括作为前体的使用、给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。

[0199] 在式(III)中的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 中,酚性羟基的合计数优选为3以下,其中优选为2以下,也可以为1。因为通过式(III)中的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 中的酚性羟基数为上述所表示的范围,在包括作为前体的使用、给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。

[0200] 在式(III)中的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 中的任一者具有酚性羟基的情况下,优选 $R^{4'}$ 及 $R^{5'}$ 中的任一个或两个为含酚性羟基的基团,特别优选 $R^{4'}$ 及 $R^{5'}$ 中的任一个为含酚性羟基的基团。这些含酚性羟基的基团适宜为酚性羟基。因为通过式(III)中酚性羟基的位置为上述位置,在可给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。

[0201] 作为式(III)中的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 所表示的基团中的不为含酚性羟基的基团的优选的基团,可列举出作为 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 所表示的基团中不为含反应性基的基团的优选的基团在上述中列举的基团,特别优选氢原子、碳原子数为1~2的烷基或碳原子数为1~2的烷氧基。

[0202]  $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 及 $R^{26'}$ 各自的优选的基团与上述 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 的优选的基团分别同样,可以使用上述的说明。

[0203] 此外优选 $R^{21'}$ ~ $R^{26'}$ 所表示的基团的1个以上为含酚性羟基的基团。因为在包括作为前体的使用、给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。 $R^{21'}$ ~ $R^{26'}$ 中优选的酚性羟基的合计数与 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 的优选的酚性羟基的合计数同样。

[0204] 在式(III)中的 $R^{21'}$ ~ $R^{26'}$ 具有酚性羟基的情况下,优选 $R^{24'}$ 及 $R^{25'}$ 中的任一个或两个为含酚性羟基的基团,特别更优选 $R^{24'}$ 及 $R^{25'}$ 中的任一个为含酚性羟基的基团。特别是这些含酚性羟基的基团适宜为酚性羟基。因为通过式(III)中酚性羟基的位置为上述位置,合成容易且保存稳定性优异。

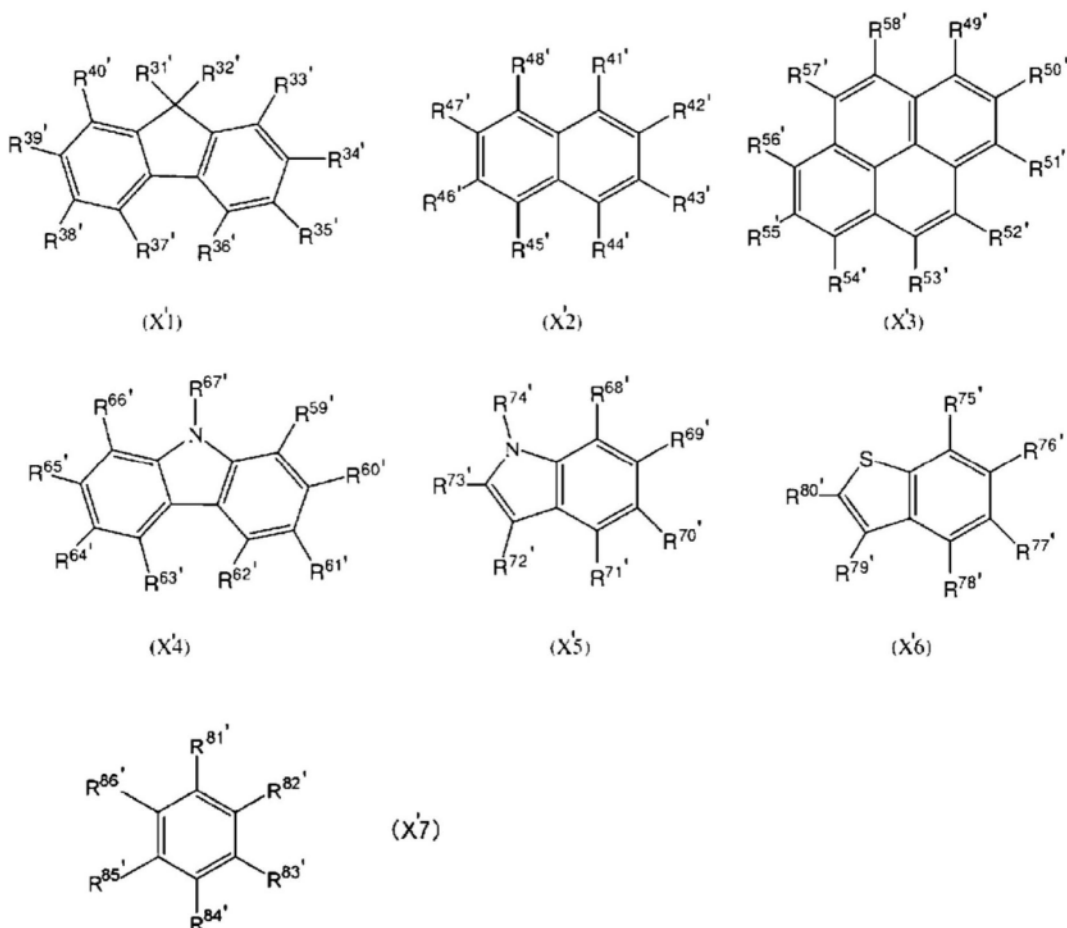
[0205] 作为式(I)中的 $R^{21'}$ ~ $R^{26'}$ 所表示的基团中的不为含反应性基的基团的情况的优选的基团,与 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 中上述的基团同样。

[0206]  $X'$ 有时具有酚性羟基,有时不具有酚性羟基。 $X'$ 中的酚性羟基的数目优选为0~6,更优选为0~4,特别优选为0~2。因为在包括作为前体的使用、给予耐热性及耐溶剂性优异的固化物的方面是有利的。

[0207]  $X'$ 也可以含有氨基来代替酚性羟基,在具有氨基的情况下,氨基的活性氢与酚性羟基的合计数优选为与上述 $X'$ 中的酚性羟基的数目同样的数目(以下,关于对于 $X'$  1~ $X'$  7记载的酚性羟基数,同样地可以置换成氨基的活性氢与酚性羟基的合计数)。

[0208] 作为上述 $X'$ 的具体例子,可列举出下式( $X'$  1)~( $X'$  7)所表示的基团。通过式(III)中的 $X'$ 所表示的基团为式( $X'$  1)~( $X'$  6)中的任一者所表示的环,包括作为前体的使用在内,可得到耐热性更优异的固化物。

[0209] [化学式12]



[0211] (式中,  $R^{31'}$ 、 $R^{32'}$ 、 $R^{33'}$ 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 、 $R^{37'}$ 、 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 、 $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 、 $R^{50'}$ 、 $R^{51'}$ 、 $R^{52'}$ 、 $R^{53'}$ 、 $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$ 、 $R^{56'}$ 、 $R^{57'}$ 、 $R^{58'}$ 、 $R^{59'}$ 、 $R^{60'}$ 、 $R^{61'}$ 、 $R^{62'}$ 、 $R^{63'}$ 、 $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$ 、 $R^{66'}$ 、 $R^{67'}$ 、 $R^{68'}$ 、 $R^{69'}$ 、 $R^{70'}$ 、 $R^{71'}$ 、 $R^{72'}$ 、 $R^{73'}$ 、 $R^{74'}$ 、 $R^{75'}$ 、 $R^{76'}$ 、 $R^{77'}$ 、 $R^{78'}$ 、 $R^{79'}$ 、 $R^{80'}$ 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 、 $R^{84'}$ 、 $R^{85'}$  及  $R^{86'}$  (以下, 也记载为“ $R^{31'}$  ~  $R^{86'}$ ”。) 分别独立地表示氢原子、酚性羟基、氨基、键合点、硝基或可被取代的碳原子数为1~20的烷基、可被取代的碳原子数为6~20的芳香族环基、可被取代的碳原子数为2~20的杂环基、可被取代的碳原子数为1~20的亚甲基取代烷基、可被取代的碳原子数为6~20的亚甲基取代芳香族环基或可被取代的碳原子数为2~20的亚甲基取代杂环基。

[0212] 其中,  $R^{31'}$ 、 $R^{32'}$ 、 $R^{33'}$ 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 、 $R^{37'}$ 、 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$  及  $R^{40'}$  中的一个为键合点,  $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 、 $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$  及  $R^{48'}$  中的一个为键合点,  $R^{49'}$ 、 $R^{50'}$ 、 $R^{51'}$ 、 $R^{52'}$ 、 $R^{53'}$ 、 $R^{54'}$ 、 $R^{55'}$ 、 $R^{56'}$ 、 $R^{57'}$  及  $R^{58'}$  中的一个为键合点,  $R^{59'}$ 、 $R^{60'}$ 、 $R^{61'}$ 、 $R^{62'}$ 、 $R^{63'}$ 、 $R^{64'}$ 、 $R^{65'}$ 、 $R^{66'}$  及  $R^{67'}$  中的一个为键合点,  $R^{68'}$ 、 $R^{69'}$ 、 $R^{70'}$ 、 $R^{71'}$ 、 $R^{72'}$ 、 $R^{73'}$  及  $R^{74'}$  中的一个为键合点,  $R^{75'}$ 、 $R^{76'}$ 、 $R^{77'}$ 、 $R^{78'}$ 、 $R^{79'}$  及  $R^{80'}$  中的一个为键合点,  $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 、 $R^{84'}$ 、 $R^{85'}$  及  $R^{86'}$  中的一个为键合点。

[0213] 式 (X' 1) ~ (X' 7) 中, 作为上述烷基、上述芳香族环基、上述杂环基、上述亚甲基取代烷基、亚甲基取代芳香族环基、亚甲基取代杂环基, 可列举出  $R^1$  等中说明的基团, 也可以被酚性羟基、卤素原子、硝基、氨基等取代。

[0214]  $X'$  可以具有酚性羟基, 也可以不具有酚性羟基。在前者的情况下, 分别相当于  $R^{31'}$  ~  $R^{86'}$  中的  $X' 1$  ~  $X' 7$  的基团中的任1个或2个以上优选为含酚性羟基的基团, 特别优选为酚性羟基。例如相当于  $X' 7$  的基团即  $R^{81'}$  ~  $R^{86'}$  所表示的基团中的任1个或2个以上优选为含酚

性羟基的基团,更优选为酚性羟基。

[0215]  $R^{31'} \sim R^{86'}$  各自分别对应于上述  $R^{31} \sim R^{86}$ 。

[0216] 关于  $R^{31'} \sim R^{86'}$  所表示的基团,作为不为酚性羟基或键合点的情况的优选的基团,可以适宜使用关于  $R^{31} \sim R^{86}$  所表示的基团不为含反应性基的基团或键合点的情况的优选的基团的说明。在式 (X' 1) ~ (X' 7) 各自的环中,氢原子、键合点、含酚性羟基的基团及氨基以外的取代基的优选的数目与式 (X1) ~ (X7) 各自的环中氢原子、键合点及含反应性基的基团以外的取代基的优选的数目同样。

[0217] 此外对于 X' 1 ~ X' 7,关于键合点的位置的优选的说明可以适宜使用 X1 ~ X7 的说明。

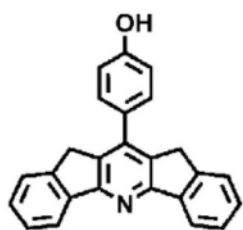
[0218] 特别是在式 (X' 2) 及式 (X' 7) 各自中,反应性基、例如酚性羟基的数目优选为 1 ~ 3,更优选为 1 ~ 2。因为可得到耐热性及耐溶剂性优异的固化物。

[0219] 在 X' 中,作为上述中列举的含酚性羟基的基团及键合点优选的位置以外的位置的基团可以为含反应性基的基团,也可以不为含反应性基的基团。

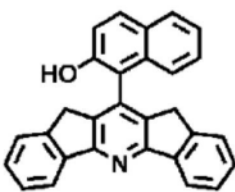
[0220] 作为以化合物 III 作为前体而制造的化合物 I,适宜为具有炔丙氧基、烯丙基醚基或缩水甘油基作为反应性基的化合物。

[0221] 作为化合物 III,作为具有酚性羟基的化合物,除了上述 (168) (169) (171) ~ (173) 以外,还可列举出下述化合物 (1) ~ (65)。这样的化合物 III 也可以作为制造具有炔丙氧基等反应性基的化合物 I 的中间体来使用。

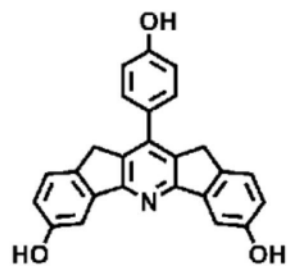
[0222] [化学式 13]



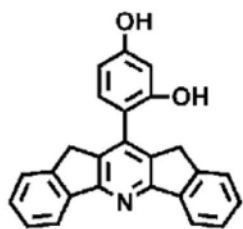
(1)



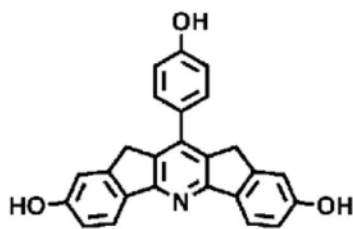
(2)



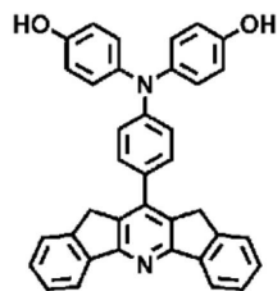
(3)



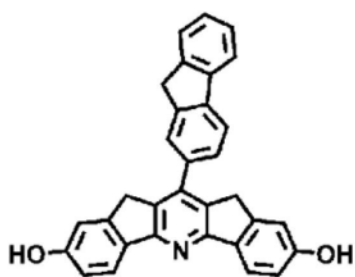
(4)



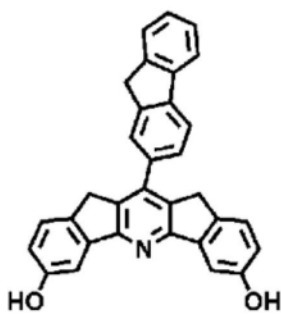
(5)



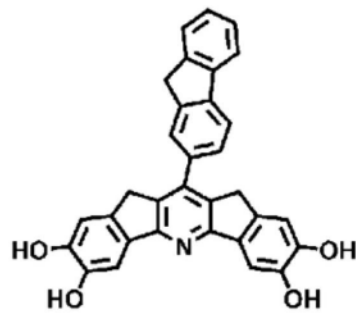
(6)



(7)



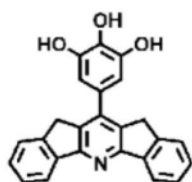
(8)



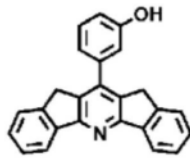
(9)

[0223]

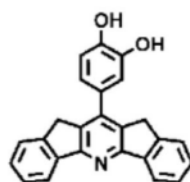
[0224] [化学式14]



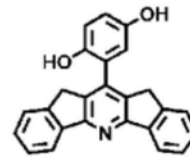
(10)



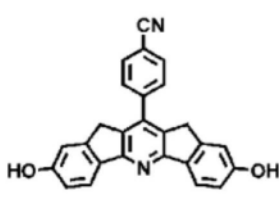
(11)



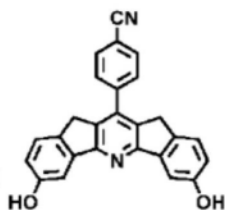
(12)



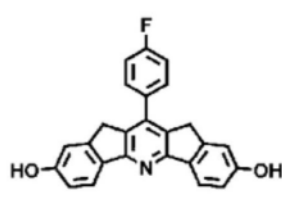
(13)



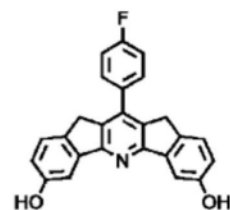
(14)



(15)

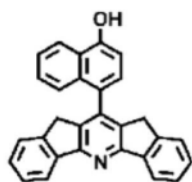


(16)

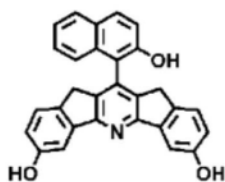


(17)

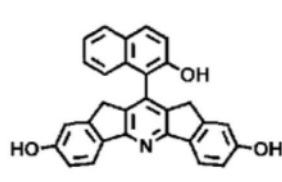
[0225]



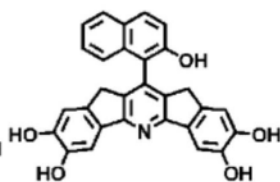
(18)



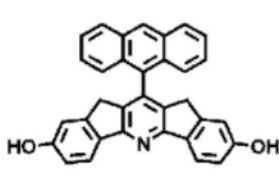
(19)



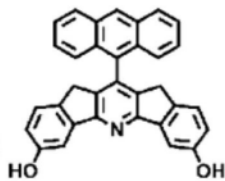
(20)



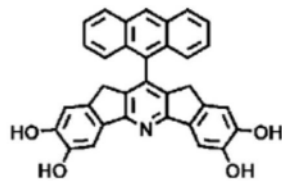
(21)



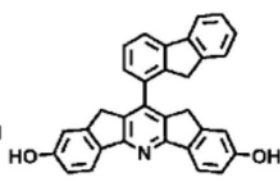
(22)



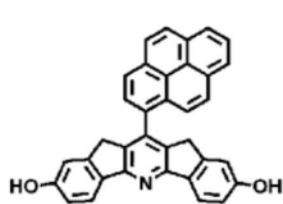
(23)



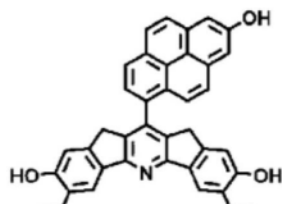
(24)



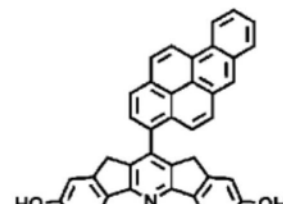
(25)



(26)

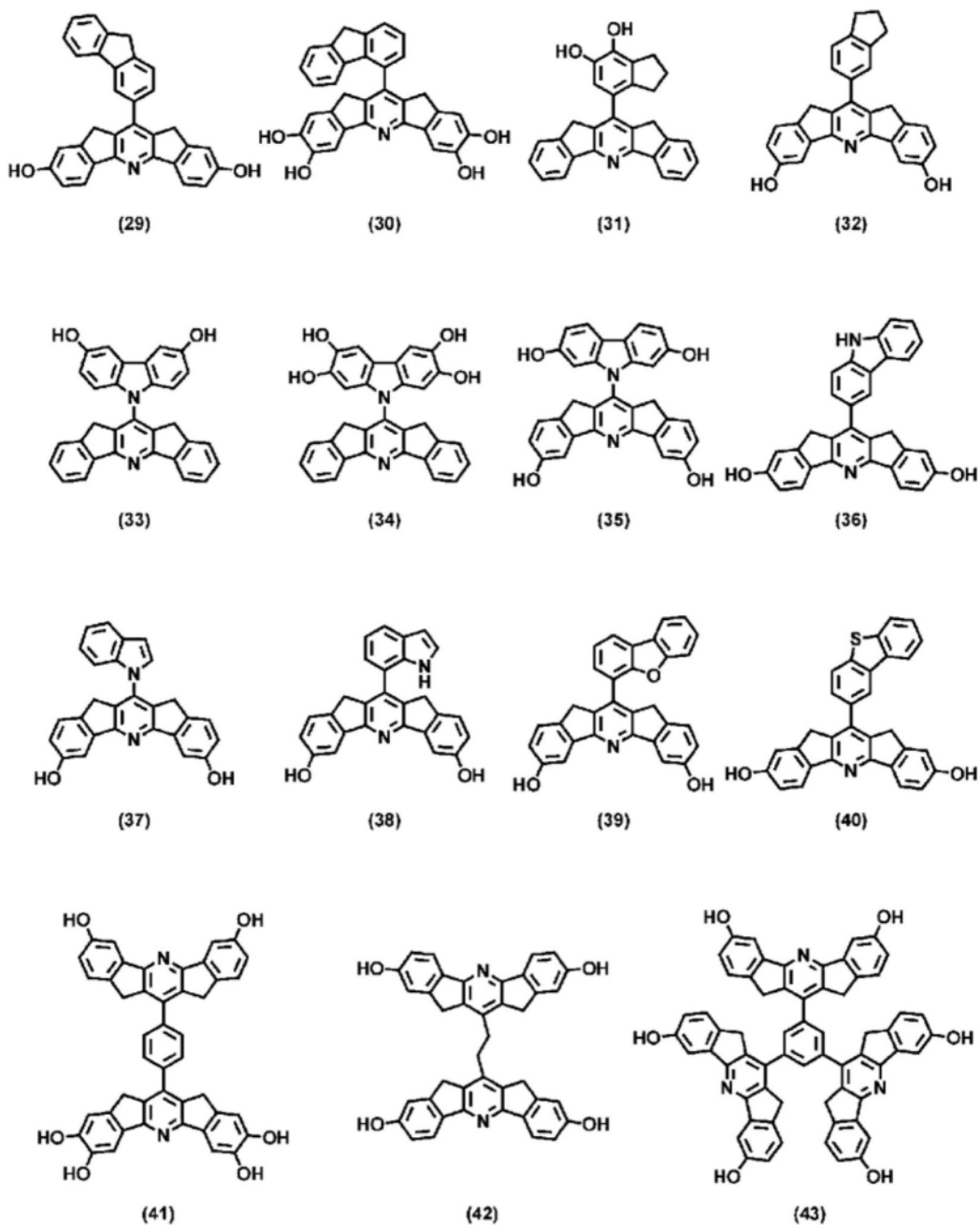


(27)

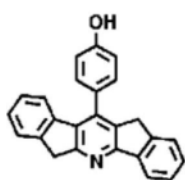


(28)

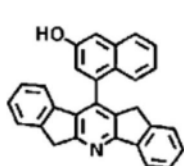
[0226] [化学式14A]



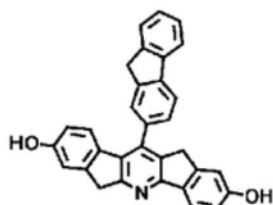
[0228] [化学式15]



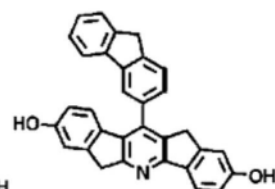
(44)



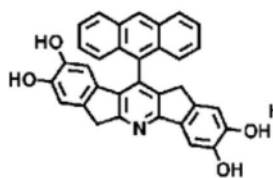
(45)



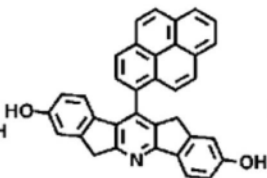
(46)



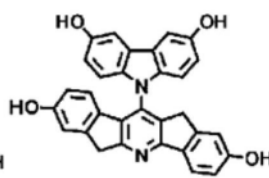
(47)



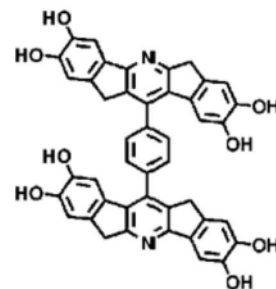
(48)



(49)

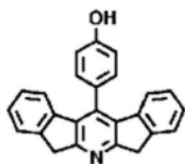


(50)

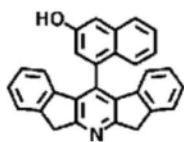


(51)

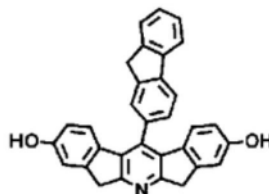
[0229]



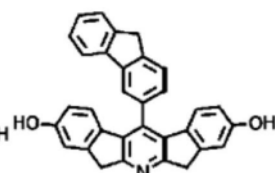
(52)



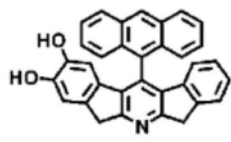
(53)



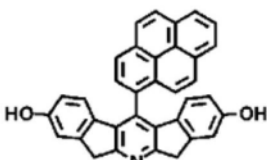
(54)



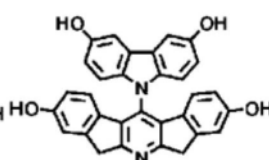
(55)



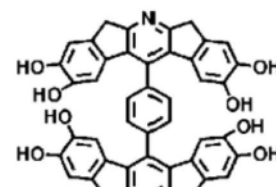
(56)



(57)

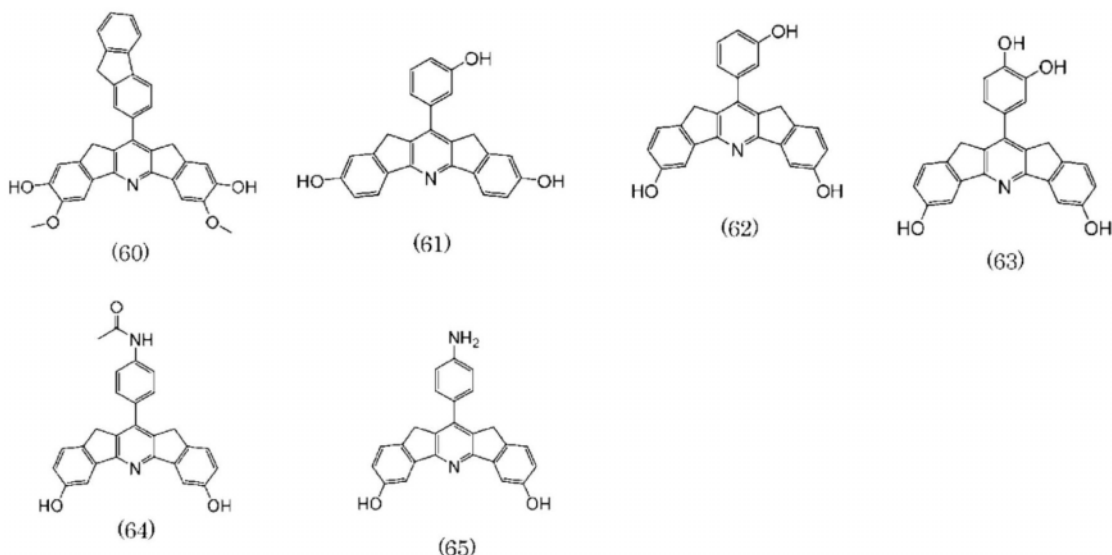


(58)



(59)

[0230] [化学式15A]



[0231]

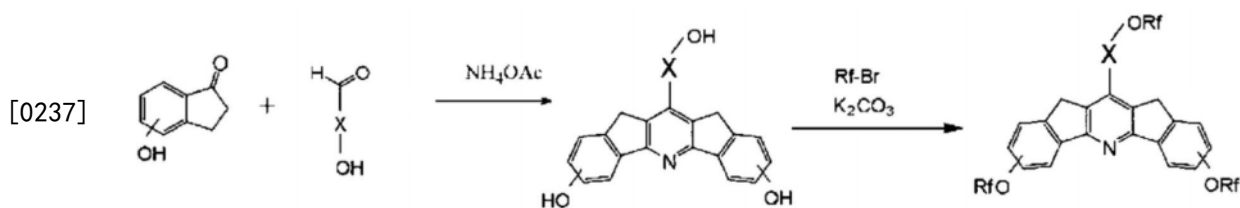
[0232] 上述化合物I及化合物III可以依据公知的方法来制造。具体而言,通过使茚满酮化合物与醛化合物使用乙酸铵稠合,能够制造具有二茚并吡啶骨架结构的化合物。进而,通过在其骨架结构中导入反应性基,能够制造上述化合物I。例如在使用具有羟基的化合物作为醛化合物、茚满酮化合物的情况下,能够制造化合物III(具有羟基作为反应性基的化合物I),能够将该化合物III中的羟基进一步使用卤素化合物及 $K_2CO_3$ 等碳酸盐置换成羟基以外的反应性基(例如下述方案1)。

[0233] 此外也可以在式(I)中的茚并吡啶骨架结构中的规定部位使用卤素化合物及NaOH等碱剂导入反应性基(例如下述方案2)

[0234] 在下述方案1及2中,作为化合物I记载了化合物II $\alpha$ 、 $a=1$ 的情况为例,但化合物II $\beta$ 、II $\gamma$ 可以通过依据其他的化合物的制法(例如参照European Journal of Organic Chemistry (2005), (10), p2045-2055、RSC Advances (2015), 5(63), p51183-51187)的方法来制造。此外在 $a$ 为2以上的情况下可以通过将醛化合物设定为多官能来制造。

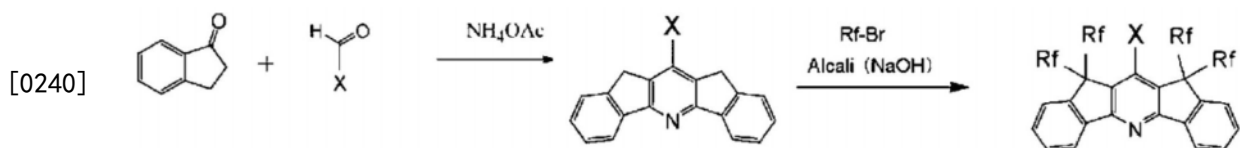
[0235] [化学式16]

[0236] (方案1)



[0238] [化学式17]

[0239] (方案2)



[0241] &lt;B.组合物&gt;

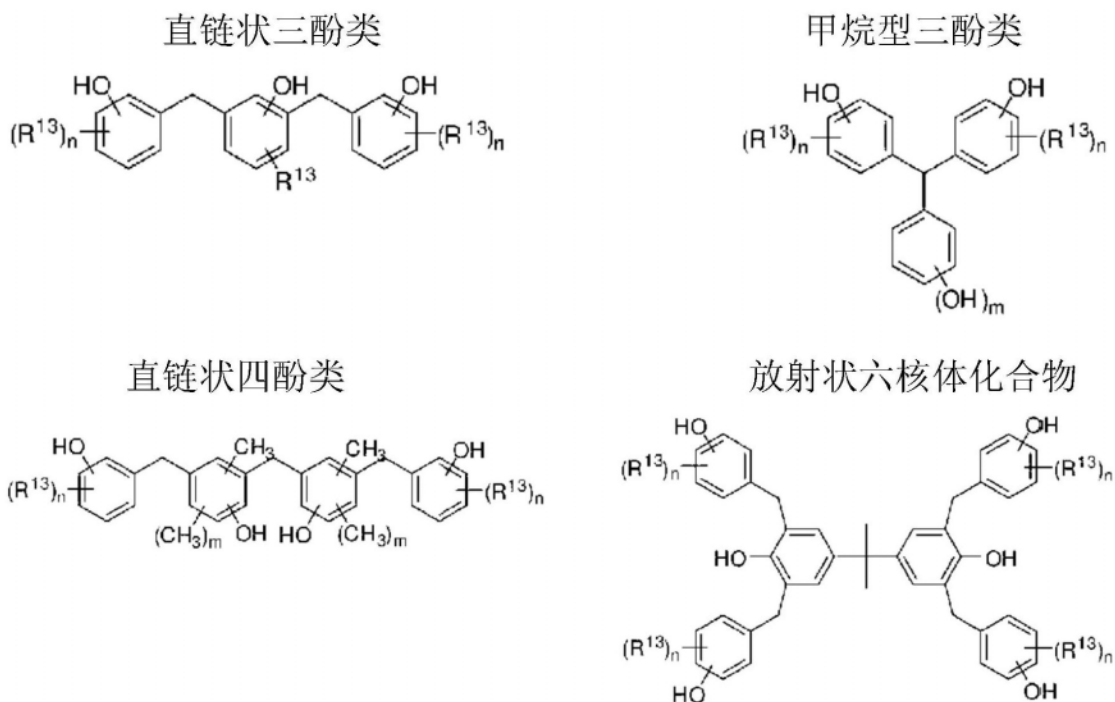
[0242] 本发明的组合物的特征在于,含有上述化合物I。通过组合物含有上述化合物I,可得到耐热性优异的固化物。

[0243] 在固体成分中含有20~100质量%的上述化合物I的组合物由于可得到耐热性优异的固化物,因此优选。固体成分中的含量更优选为40~100质量%,特别优选为50~100质量%,也可以为60质量%以上。这里所谓的固体成分是指从组合物中除去后述的溶剂后的成分。

[0244] 本发明的组合物也可以含有交联剂。所谓交联剂是与化合物I反应、通过化学键将多个分子连接、被摄入聚合后的聚合物中而使物理性质、化学性质发生变化的化合物。通过含有交联剂,可得到耐热性更优异的固化物。作为交联剂,例如可列举出苯酚化合物、环氧化合物、氰酸酯化合物、胺化合物、苯并噁嗪化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物、脲化合物、异氰酸酯化合物、叠氮化合物等。

[0245] 作为酚化合物,例如可列举出苯酚、甲酚类、二甲苯酚类等烷基苯酚类;双酚A、双酚F、双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷等双酚类; $\alpha, \alpha, \alpha'$ -三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯等三酚类;苯酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂等苯酚树脂类;下述的通式所表示的直链状三酚类、甲烷型三酚类、直链状四酚类及放射状六核体化合物等树脂状苯酚衍生物等。

[0246] [化学式18]



[0248] 式中, $R^{13}$ 表示碳原子数为1~4的烷基,n表示0~2的整数,m表示0~1的整数。

[0249] 作为环氧化合物,例如可列举出上述酚化合物的缩水甘油醚、三(2,3-环氧基丙基)异氰脲酸酯、三羟甲基甲烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等。

[0250] 作为氰酸酯树脂,例如可列举出将上述酚化合物的羟基置换成氰酸酯基而得到的化合物等。

[0251] 作为胺化合物,可列举出间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯等芳香族胺类;二氨基环己烷、二氨基二环己基甲烷、二氨基二环己基丙烷、二氨基二环[2.2.1]庚烷、异佛尔酮二胺等脂环式胺类;乙二胺、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺、十亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三

亚乙基四胺等脂肪族胺类等。

[0252] 作为苯并噁嗪化合物,可列举出由二胺化合物和单官能酚化合物得到的P-d型苯并噁嗪、由胺化合物和二官能酚化合物得到的F-a型苯并噁嗪等。

[0253] 作为三聚氰胺化合物,例如可列举出六羟甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基发生甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六酰氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基发生酰氧基甲基化而得到的化合物或其混合物等。

[0254] 作为胍胺化合物,例如可列举出四羟甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基发生甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四酰氧基胍胺、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基发生酰氧基甲基化而得到的化合物或其混合物等。

[0255] 作为甘脲化合物,例如可列举出四羟甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基发生甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基发生酰氧基甲基化而得到的化合物或其混合物等。

[0256] 作为脲化合物,例如可列举出四羟甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羟甲基脲的1~4个羟甲基发生甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

[0257] 作为异氰酸酯化合物,可列举出甲苯撑二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯等。作为叠氮化合物,可列举出1,1'-联苯-4,4'-二叠氮、4,4'-亚甲基二叠氮、4,4'-氧基二叠氮等。

[0258] 作为上述交联剂,从可得到耐热性优异的固化物的方面出发,优选酚化合物及甘脲化合物。

[0259] 上述交联剂的含量相对于化合物I的100质量份,优选为0.1~20质量份,优选为1~10质量份。

[0260] 本发明的组合物也可以含有溶剂。作为溶剂,通常,根据需要可列举出可溶解或分散上述的各成分的溶剂、例如甲乙酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、2-庚酮等酮类;乙基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲基醚等醚系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸环己酯、乳酸乙酯、琥珀酸二甲酯、Texanol等酯系溶剂;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等溶纤剂系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇或正丙醇、异丁醇或正丁醇、戊醇等醇系溶剂;乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲氧基丁基醚乙酸酯、乙氧基乙基醚丙酸酯等醚酯系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等BTX系溶剂;己烷、庚烷、辛烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;松节油、D-柠檬烯、蒎烯等萜烯系烃油;矿物油精、SWASOL#310(COSMO松山石油公司)、SOLVSSO#100(Exxon化学公司)等石蜡系溶剂;四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代脂肪族烃系溶剂;氯苯等卤代芳香族烃系溶剂;卡必醇系溶剂;苯胺;三乙胺;吡啶;乙酸;乙腈;二硫化碳;N,N-二甲基甲酰胺;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc);N-甲基吡咯烷酮;二甲基亚砷;水等,这些溶剂可以使用1种或作为2种以上的混合溶剂使用。

[0261] 它们中,酮类、醚酯系溶剂等、特别是丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮等由于化合物I及交联剂的溶解性良好,因此优选。

[0262] 溶剂的含量在上述组合物100质量份中优选为50质量份以上且99质量份以下,更优选为70质量份以上且95质量份以下。

[0263] 聚合引发剂可以分为通过活性能量射线的照射而产生活性种的光聚合引发剂及通过加热而产生活性种的热聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可列举出光自由基聚合引发剂、光酸产生剂、光碱产生剂,作为热聚合引发剂,可列举出热自由基聚合引发剂及热酸产生剂、热碱产生剂。

[0264] 为了促进上述交联剂的固化反应,本发明的组合物也可以含有酸产生剂作为聚合引发剂。酸产生剂只要是通过规定的条件而能够产生酸的化合物则可以是任意的化合物,例如可列举出铊盐、碘铊盐及铵盐那样的铊盐。

[0265] 作为具体的酸产生剂,可列举出三氟甲磺酸四甲基铵、九氟丁磺酸四甲基铵、九氟丁磺酸三乙基铵、九氟丁磺酸吡啶铊、樟脑磺酸三乙基铵、樟脑磺酸吡啶铊、九氟丁磺酸四正丁基铵、九氟丁磺酸四苯基铵、对甲苯磺酸四甲基铵、三氟甲磺酸二苯基碘铊、三氟甲磺酸(对叔丁氧基苯基)苯基碘铊、对甲苯磺酸二苯基碘铊、对甲苯磺酸(对叔丁氧基苯基)苯基碘铊、三氟甲磺酸三苯基铊、三氟甲磺酸(对叔丁氧基苯基)二苯基铊、三氟甲磺酸双(对叔丁氧基苯基)苯基铊、三氟甲磺酸三(对叔丁氧基苯基)铊、对甲苯磺酸三苯基铊、对甲苯磺酸(对叔丁氧基苯基)二苯基铊、对甲苯磺酸双(对叔丁氧基苯基)苯基铊、对甲苯磺酸三(对叔丁氧基苯基)铊、九氟丁磺酸三苯基铊、丁磺酸三苯基铊、三氟甲磺酸三甲基铊、对甲苯磺酸三甲基铊、三氟甲磺酸环己基甲基(2-氧环己基)铊、对甲苯磺酸环己基甲基(2-氧环己基)铊、三氟甲磺酸二甲基苯基铊、对甲苯磺酸二甲基苯基铊、三氟甲磺酸二环己基苯基铊、对甲苯磺酸二环己基苯基铊、三氟甲磺酸三萘基铊、三氟甲磺酸环己基甲基(2-氧环己基)铊、三氟甲磺酸(2-降冰片基)甲基(2-氧环己基)铊、亚乙基双[甲基(2-氧环戊基)铊三氟甲烷磺酸酯]、1,2'-萘基羰基甲基四氢噻吩铊三氟甲磺酸酯等铊盐。

[0266] 从固化性良好的方面出发,特别优选通过热而产生酸的热酸产生剂。

[0267] 酸产生剂的含量相对于交联剂100质量份,优选为50~150质量份,优选为80~120质量份。在含量为上述范围内的情况下,可得到固化性优异的组合物。

[0268] 在上述化合物I具有碳-碳双键的情况下,本发明的组合物也可以包含自由基聚合引发剂作为聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,作为自由基聚合引发剂,可以使用光自由基聚合引发剂及热自由基聚合引发剂中的任一者。

[0269] 作为光自由基聚合引发剂,例如可列举出苯偶姻、苯偶姻甲基醚及苯偶姻丙基醚、苯偶姻丁基醚等苯偶姻类;苯偶酰二甲基缩酮等苯偶酰缩酮类;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1-苄基-1-二甲氨基-1-(4'-吗啉代苯甲酰基)丙烷、2-吗啉基-2-(4'-甲基巯基)苯甲酰基丙烷、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、1-羟基-1-苯甲酰基环己烷、2-羟基-2-苯甲酰基丙烷、2-羟基-2-(4'-异丙基)苯甲酰基丙烷、N,N-二甲氨基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4-丁基苯甲酰基三氯甲烷、4-苯氧基苯甲酰基二氯甲烷等苯乙酮类;2-甲基蒽醌、1-氯蒽醌及2-戊基蒽醌等蒽醌类;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮及2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、米蚩酮及4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物等二苯甲酮类;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰

基)-苯基氧化膦等氧化物类;3-(2-甲基-2-吗啉代丙酰基)-9-甲基咪唑等咪唑类;苯偶酰、苯甲酰基甲酸甲酯等 $\alpha$ -二羰基类;日本特开2000-80068号公报、日本特开2001-233842号公报、日本特开2005-97141号公报、日本特表2006-516246号公报、日本专利第3860170号公报、日本专利第3798008号公报、W02006/018973号公报、日本特开2011-132215号公报、W02015/152153号公报中记载的化合物等脲酯类;对甲氧基苯基-2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-萘基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对丁氧基苯乙烯基)-s-三嗪等三嗪类;过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮双异丁腈、乙基蒽醌、1,7-双(9'-吡啶基)庚烷、噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、二苯甲酮、苯基联苯酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、2-(对丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑、9-苯基吡啶、9,10-二甲基苯并吩嗪、二苯甲酮/米蚩酮、六芳基联咪唑/巯基苯并咪唑、噻吨酮/胺等。

[0270] 作为热自由基聚合引发剂,例如可列举出过氧化苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-二(叔丁基过氧化)丁基戊酸酯、二枯基过氧化物等过氧化物类;2,2'-偶氮双异丁腈等偶氮化合物类;二硫化四甲基秋兰姆等。

[0271] 作为光碱产生剂,可列举出氨基甲酸酯化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、季铵化合物、O-酰基脲化合物、氨基环丙烯酮化合物等。

[0272] 作为氨基甲酸酯化合物,例如可列举出1-(2-蒽醌基)乙基1-哌啶羧酸酯、1-(2-蒽醌基)乙基<sup>1</sup>H-2-乙基咪唑-1-羧酸酯、9-蒽基甲基1-哌啶羧酸酯、9-蒽基甲基N,N-二乙基氨基甲酸酯、9-蒽基甲基N-丙基氨基甲酸酯、9-蒽基甲基N-环己基氨基甲酸酯、9-蒽基甲基<sup>1</sup>H-咪唑-1-羧酸酯、9-蒽基甲基N,N-二辛基氨基甲酸酯、9-蒽基甲基1-(4-羟基哌啶)羧酸酯、1-茈基甲基1-哌啶羧酸酯、双(1-(2-蒽醌基)乙基)1,6-己烷二基双氨基甲酸酯、双(9-蒽基甲基)1,6-己烷二基双氨基甲酸酯等。

[0273] 作为 $\alpha$ -氨基酮化合物,例如可列举出1-苯基-2-(4-吗啉代苯甲酰基)-2-二甲基氨基丁烷、2-(4-甲基硫代苯甲酰基)-2-吗啉代丙烷等。

[0274] 作为成为光碱产生剂的季铵化合物,例如可列举出1-(4-苯基硫代苯甲酰甲基)-1-氮鎓-4-氮杂二环[2,2,2]辛烷四苯基硼酸酯、5-(4-苯基硫代苯甲酰甲基)-1-氮杂-5-氮鎓二环[4,3,0]-5-壬烯四苯基硼酸酯、8-(4-苯基硫代苯甲酰甲基)-1-氮杂-8-氮鎓二环[5,4,0]-7-十一碳烯四苯基硼酸酯等。

[0275] 作为成为光碱产生剂的氨基环丙烯酮化合物,例如可列举出2-二乙基氨基-3-苯基环丙烯酮、2-二乙基氨基-3-(1-萘基)环丙烯酮、2-吡咯烷基-3-苯基环丙烯酮、2-咪唑基-3-苯基环丙烯酮、2-异丙基氨基-3-苯基环丙烯酮等。

[0276] 作为热碱产生剂,可列举出2-(4-联苯)-2-丙基氨基甲酸酯及1,1-二甲基-2-氰基乙基氨基甲酸酯等氨基甲酸酯衍生物、尿素或N,N,N'-三甲基尿素等尿素衍生物、1,4-二氢烟酰胺等二氢吡啶衍生物、双氰胺、有机盐或无机盐等由酸和碱形成的盐等。

[0277] 本发明的化合物及组合物由于耐热性优异,因此可以适宜用于半导体密封材料、电路板、积层膜、积层基板、半导体抗蚀剂、半导体硬掩模及多层柔性膜等电子部件用途。作为电子部件的例子,可列举出像晶体管或二极管那样1个元件具有单独的功能的分立元件(单个半导体);将多个功能的元件搭载于1个芯片上而得到的IC(集成电路);存储器、微型处理器(MPU)、逻辑IC等CPU等。使用了本发明的组合物的电子部件可以适宜用于各种用

途,例如可列举出产业用机械部件、一般机械部件、汽车/铁道/车辆等部件、宇宙/航空关联部件、电子/电气部件、建筑材料、容器/包装构件、生活用品、运动/休闲用品、风力发电用框体构件等用途,但并不限定于这些。

[0278] 本发明的组合物如后述的实施例中所示的那样耐热性、耐溶剂性优异,适宜作为电子部件用材料,特别是如后述的实施例的那样,埋入性、平坦性优异,适宜作为半导体用膜形成材料。所谓半导体用膜形成材料是为了形成半导体用膜所需的材料,包含为了形成半导体用构件所需的半导体用构件形成材料及为了形成半导体工序用构件所需的半导体工序用构件形成材料。

[0279] 作为上述半导体用构件形成材料,包含适合于各个用途的材料。例如可列举出绝缘膜形成材料、阻挡膜形成材料、密封材料形成材料、填隙材料形成材料等。

[0280] 作为上述半导体工序用构件形成材料,包含适合于各个用途的材料。例如可列举出下层膜形成材料、光致抗蚀剂形成材料、防反射膜形成材料、中间膜形成材料等。

[0281] 所谓上述半导体用膜是半导体的制造中使用的膜。具体而言,是涂布半导体用膜形成材料后将溶剂蒸馏除去而得到的固体层或该固体层通过聚合反应等固化而成的固化物的总称。

[0282] 所谓上述半导体用膜由半导体用构件和半导体工序用构件构成。所谓半导体用构件是指作为永久膜而残存于半导体器件中的构件,所谓半导体工序用构件是指作为替化膜被用于半导体的制造工序、但不残存于半导体器件中的构件。

[0283] 作为上述半导体用构件,例如可列举出绝缘膜、阻挡膜、密封材料、填隙材料等。

[0284] 作为上述半导体工序用构件,例如可列举出光致抗蚀剂、中间膜、下层膜、防反射膜等。

[0285] 所谓光致抗蚀剂、中间膜、下层膜是以获得良好的图案为目的而使用的半导体工序用构件,可以作为在硅片等被加工基板上按下层膜、中间膜、光致抗蚀剂的顺序层叠而成的多层抗蚀剂使用。

[0286] 所谓本发明的电子部件用组合物包含在本发明的固化物中所含有的物质,也包含在制造工序中使用后、作为替化膜使用后被除去、不含于固化物中的物质。

[0287] 作为本发明的电子部件用组合物的一个例子,可列举出多层抗蚀剂材料中的下层膜。

[0288] 示出使用多层抗蚀剂材料的半导体制造工序概要的一个例子。

[0289] 作为多层抗蚀剂材料的一般例,有在光致抗蚀剂层的下侧具有两层的三层抗蚀剂法。具体而言如下所述。

[0290] 首先,在硅片等被加工基板上涂装下层膜形成材料,通过加热而形成下层膜。在下层膜上形成中间膜后,涂布光致抗蚀剂,通过曝光、显影而形成图案。以所形成的图案作为掩模,以适宜的干式蚀刻条件按中间膜、下层膜的顺序进行蚀刻处理。以所得到的下层膜图案作为掩模,以适宜的干式蚀刻条件对被加工基板进行蚀刻,将残存的掩模进行灰化处理,由此得到目标结构的基板。

[0291] 下层膜形成材料需要不会因中间膜或光致抗蚀剂层成膜时的热或溶剂而变形的耐热性、耐溶剂性,此外,为了准确地进行利用蚀刻的转印,需要蚀刻耐受性。此外还需要向基板的凹凸中的埋入性、平坦地进行成膜的平坦特性,因此特别适宜作为本发明的组合物

的用途。

[0292] 此外,本发明的化合物及组合物由于向具有凹凸的基板中的埋入性优异,因此也可以作为填充至在基板中所形成的凹部中的填隙材料(埋入平坦化膜)来使用,还可以用于填充至在基板中形成的凹部中的绝缘材料(埋入绝缘膜)、阻挡材料、上述下层膜以外的半导体抗蚀剂材料及硅贯通孔用绝缘膜等的形成。

[0293] <C. 固化物>

[0294] 本发明的固化物是使上述组合物固化而成的固化物。从耐热性及耐溶剂性优异的方面出发,固化物适宜为热固化物。

[0295] <D. 固化物的制造方法>

[0296] 本制造方法具有将组合物固化的工序。

[0297] 在热固化的情况下,可以通过利用加热板等热板、大气烘箱、惰性气体烘箱、真空烘箱、热风循环式烘箱等的加热而使其固化。

[0298] 热固化时的加热温度以上述加热温度计优选为150~500℃,其中优选为200~450℃,特别优选为250~400℃。因为通过加热温度为上述所表示的范围内,可得到耐热性优异的固化物。

[0299] 此外,作为固化时间,没有特别限定,但从生产率提高的方面出发,优选30秒~60分钟,特别优选1~30分钟。

[0300] <E. 电子部件的制造方法>

[0301] 本制造方法在将上述的组合物固化的工序之后,具有将固化物除去的工序。例如在基板上形成本发明的组合物的层并使其固化而形成固化膜后,具有将该固化膜进行蚀刻而图案化的工序。在以本发明作为半导体形成用下层膜的情况下,本工序的具体例子例如可列举出以下例子。

[0302] 一种电子部件的制造方法,其包括:

[0303] 将本发明的组合物的层涂装于被加工基板的表面上之后使其固化而形成下层膜的工序;

[0304] 将光致抗蚀剂的层涂装于上述下层膜上的工序;

[0305] 在上述光致抗蚀剂层上配置掩模,经由该掩模将上述光致抗蚀剂层曝光于能量射线中,接着将曝光后的光致抗蚀剂层进行显影而形成抗蚀剂图案的工序;和

[0306] 通过将上述图案转印至上述下层膜而将下层膜部分地除去的工序。

[0307] 通过将上述的下层膜部分地除去,使得被加工基板的对应部位露出。

[0308] 也可以在下层膜与光致抗蚀剂之间形成中间膜。作为中间膜,可使用含硅层或硬掩模层等以往公知的中间膜。对于下层膜的利用图案化的除去,可以使用公知的等离子体蚀刻。

[0309] 实施例

[0310] 以下,通过实施例及比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些。

[0311] <实施例1-1>

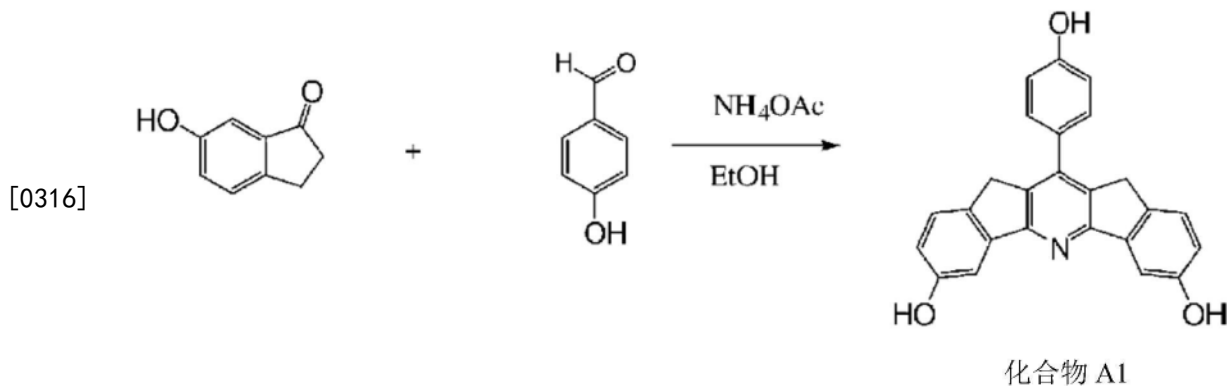
[0312] 向带回流管的反应烧瓶中加入6-羟基-1-茛满酮5.0g (34mmol)、4-羟基苯甲醛2.2g (18mmol)、乙酸铵5.5g (72mmol)、乙醇25g,一边搅拌一边回流。12个半小时后,恢复至室温,添加离子交换水17g,将析出物过滤。通过用乙醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40

°C下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A1。

[0313] 收量1.4g (收率21%)

[0314]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.78 (s, 4H), 6.82 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.56 (d, 2H), 9.52 (s, 3H)

[0315] [化学式19]



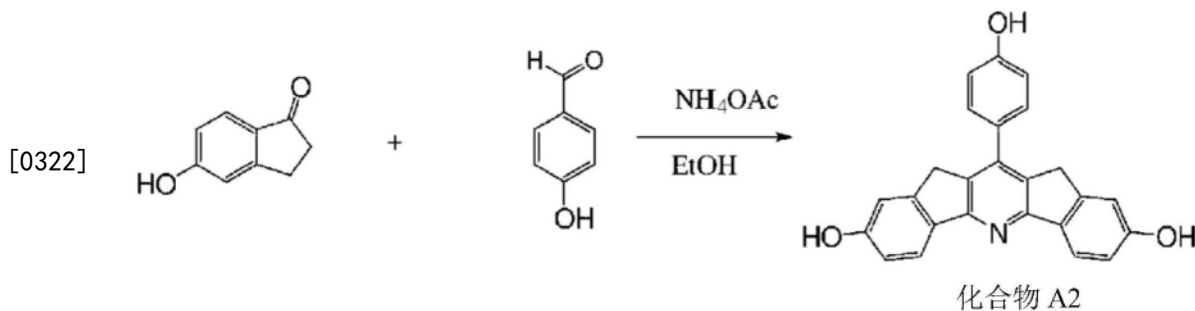
[0317] <实施例1-2>

[0318] 向带回流管的反应烧瓶中加入5-羟基-1-茛满酮23.7g (160mmol)、4-羟基苯甲醛9.8g (80mmol)、乙酸铵28.4g (368mmol)、乙醇130g,一边搅拌一边回流。6个半小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用乙醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40°C下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A2。

[0319] 收量11.4g (收率38%)

[0320]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.79 (s, 4H), 6.87 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 9.66 (s, 3H)

[0321] [化学式20]



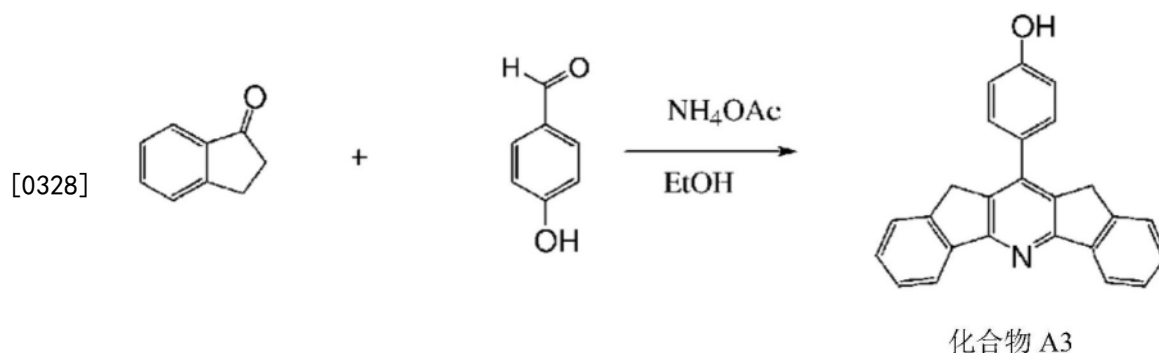
[0323] <实施例1-3>

[0324] 向带回流管的反应烧瓶中加入1-茛满酮7.6g (58mmol)、4-羟基苯甲醛3.5g (29mmol)、乙酸铵8.8g (12mmol)、乙醇50g,一边搅拌一边回流。6小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用乙醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在60°C下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A3。

[0325] 收量3.0g (收率30%)

[0326]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.92 (s, 4H), 6.98 (d, 2H), 7.41-7.60 (m, 4H), 7.61-7.64 (m, 4H), 8.09 (d, 2H), 9.78 (s, 1H)

[0327] [化学式21]



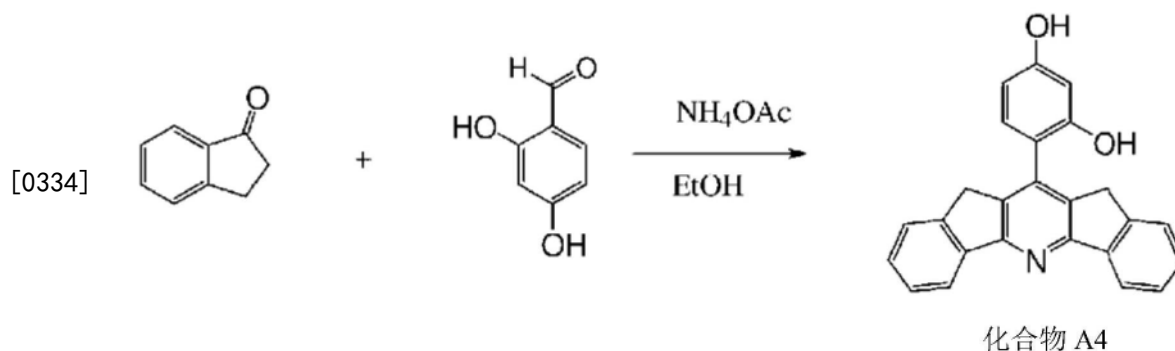
[0329] <实施例1-4>

[0330] 向带回流管的反应烧瓶中加入1-茚满酮30.0g (227mmol)、2,4-二羟基苯甲醛15.7g (114mmol)、乙酸铵70.0g (908mmol)、乙醇197g,一边搅拌一边回流。4个半小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用乙醇/离子交换水进行洗涤,用甲苯/DMF进行洗涤,将滤物在60℃下减压干燥,从而以淡红色粉体得到化合物A4。

[0331] 收量5.4g (收率14%)

[0332]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ /ppm: 3.83 (d, 4H), 6.42 (d, 1H), 6.54 (d, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.41-7.51 (m, 4H), 7.62 (d, 2H), 8.09 (d, 2H), 9.55 (s, 1H), 9.64 (s, 1H)

[0333] [化学式22]



[0335] <实施例1-5>

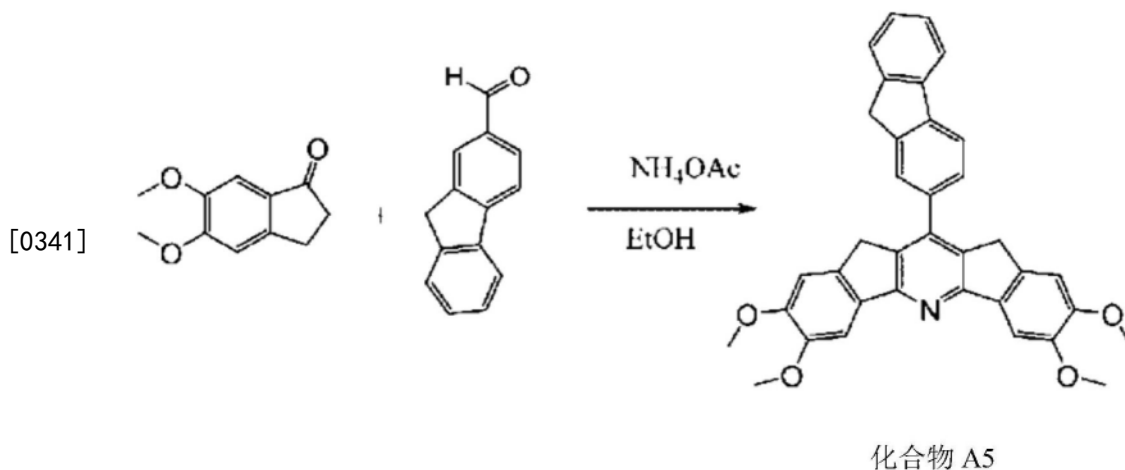
[0336] (工序1)

[0337] 向带回流管的反应烧瓶中加入5,6-二甲氧基茚满酮19.8g (103mmol)、2-苄羧基醛10.0g (52mmol)、乙酸铵15.9g (206mmol)、乙醇139g,一边搅拌一边回流。3小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用乙醇/丙酮进行洗涤,用NMP进行洗涤,将滤物在100℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A5。

[0338] 收量5.1g (收率23%)

[0339]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ /ppm: 3.84 (s, 10H), 3.95 (s, 6H), 4.06 (s, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.09 (d, 1H)

[0340] [化学式23]



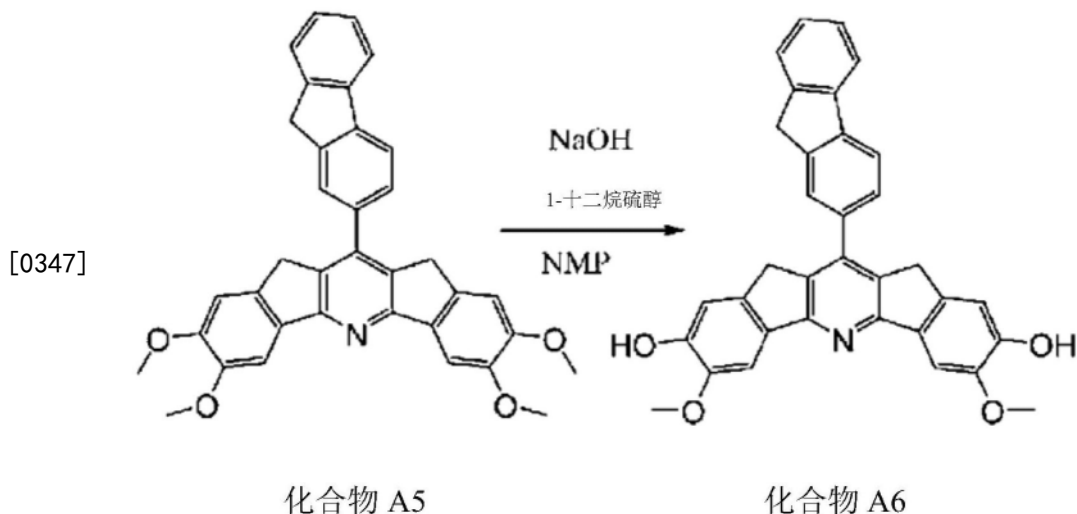
[0342] (工序2)

[0343] 向带回流管的反应烧瓶中加入4.0g (7.4mmol) 化合物A5、1-十二烷硫醇12.0g (60mmol)、NaOH4.8g (118mmol)、NMP40g,在120℃下搅拌。2小时后,冷却,添加离子交换水20g,用稀盐酸中和,将析出物过滤。通过用甲醇进行洗涤,用DMF进行洗涤,将滤物在100℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A6。

[0344] 收量0.2g (收率14%)

[0345]  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 3.77 (s, 4H), 3.97 (s, 6H), 4.05 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 7.36-7.48 (m, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.07 (d, 1H), 9.23 (s, 2H)

[0346] [化学式24]



[0348] <实施例1-6>

[0349] (工序1)

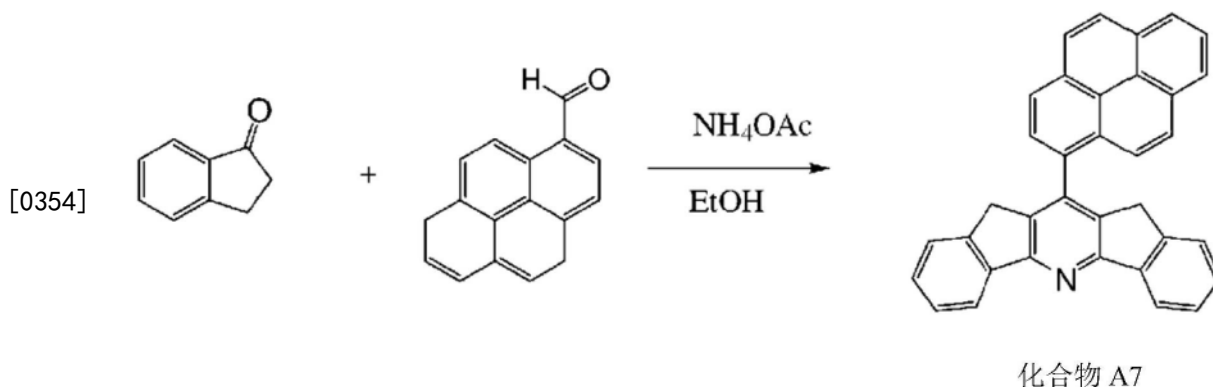
[0350] 向带回流管的反应烧瓶中加入1-茚满酮8.1g (61mmol)、1-茚羧基醛7.0g (30mmol)、乙酸铵9.8g (127mmol)、乙醇70g,一边搅拌一边回流。7小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用THF/丙酮进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A7。

[0351] 收量3.0g (收率22%)

[0352]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 3.65 (q, 4H), 7.36-7.42 (m, 4H), 7.53 (t, 2H), 7.72 (d, 1H),

7.98 (d, 1H) , 8.05 (t, 2H) , 8.19 (d, 3H) , 8.29 (d, 1H) , 8.34-8.39 (m, 3H)

[0353] [化学式25]



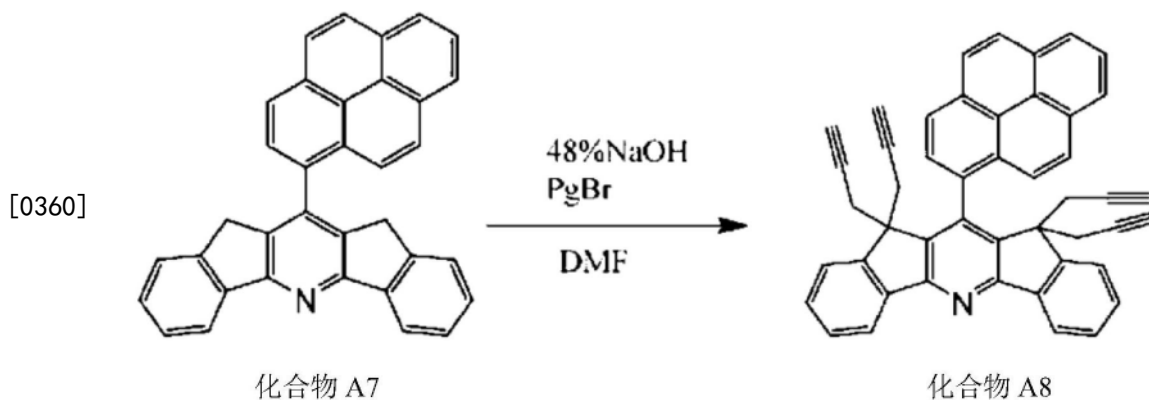
[0355] (工序2)

[0356] 向带回流管的反应烧瓶中加入2.8g (6.1mmol) 化合物A7、DMF20g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液6.5g (78mmol) 后,滴加3-溴-1-丙炔9.3g (79mmol) ,在60℃下搅拌12小时。向烧杯中加入离子交换水50g,添加反应液。还添加甲醇,将析出物过滤。通过用离子交换水/甲醇进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A8。

[0357] 收量0.6g (收率16%)

[0358]  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 1.80 (d, 2H) , 1.92 (d, 2H) , 2.41-2.47 (m, 6H) , 2.72 (d, 2H) , 7.45-7.60 (m, 6H) , 8.06-8.20 (m, 5H) , 8.36-8.48 (m, 5H) , 8.55 (d, 1H)

[0359] [化学式26]



[0361] <实施例1-7>

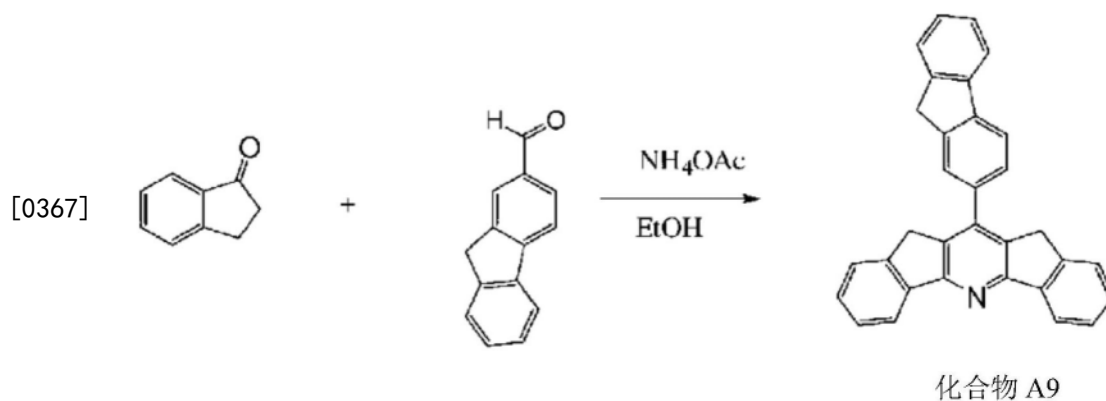
[0362] (工序1)

[0363] 向带回流管的反应烧瓶中加入1-茚满酮7.6g (58mmol) 、2-茚羧基醛6.0g (31mmol) 、乙酸铵8.6g (111mmol) 、乙醇60g,一边搅拌一边回流。8小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用离子交换水/乙醇进行洗涤,用DMF/丙酮进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A9。

[0364] 收量3.9g (收率30%)

[0365]  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ )  $\delta$ /ppm: 3.88 (s, 4H) , 4.04 (s, 2H) , 7.35-7.63 (m, 10H) , 7.73 (s, 1H) , 7.88 (d, 1H) , 7.96 (d, 1H) , 8.30 (d, 2H)

[0366] [化学式27]



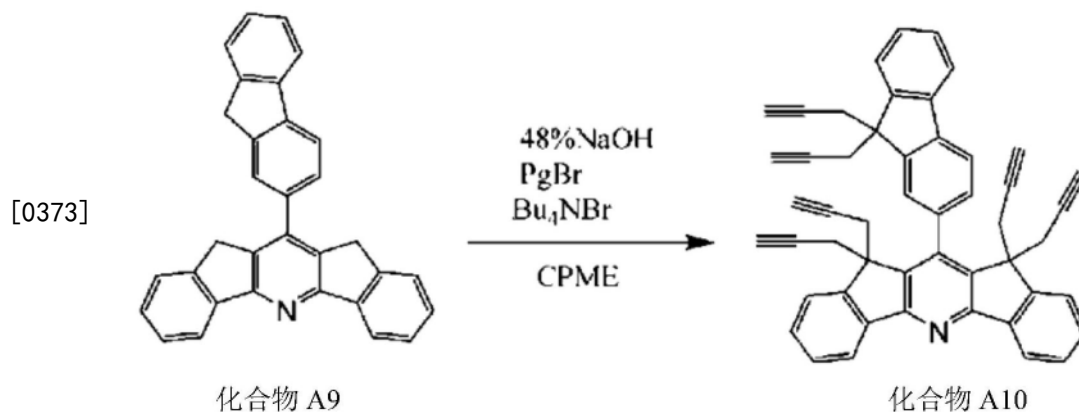
[0368] (工序2)

[0369] 向带回流管的反应烧瓶中加入3.4g (8.1mmol) 化合物A9、溴化四丁基铵0.8g (2.4mmol)、环戊基甲基醚15g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液11.9g (143mmol)、离子交换水10g后,滴加3-溴-1-丙炔13.4g (113mmol),在70℃下搅拌13小时。向烧杯中加入己烷50g,添加反应液,将析出物过滤。将滤物溶解于二氯甲烷60g中,水洗3次后,将溶剂蒸馏除去。用甲基叔丁基醚结晶化后,过滤。通过将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A10。

[0370] 收量1.5g (收率28%)

[0371]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 1.62 (q, 4H), 1.92 (s, 2H), 2.42 (dd, 4H), 2.82 (d, 4H), 2.96 (s, 4H), 7.43-7.54 (m, 6H), 7.60 (d, 2H), 7.70 (dd, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.93 (d, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.25 (d, 2H)

[0372] [化学式28]



[0374] <实施例1-8>

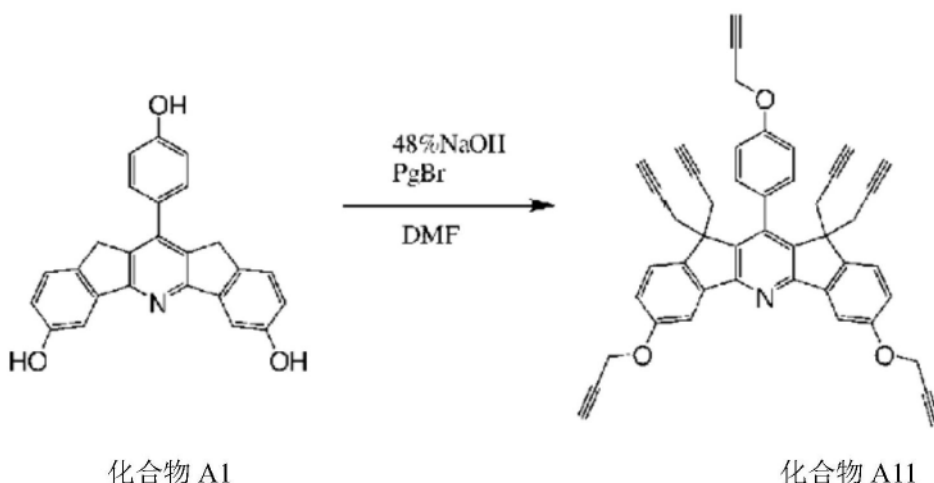
[0375] 向带回流管的反应烧瓶中加入1.7g (3.7mmol) 化合物A1、DMF31g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液7.9g (94mmol) 后,滴加3-溴-1-丙炔10.6g (89mmol),在65℃下搅拌17个半小时。向烧杯中加入离子交换水50g,添加反应液,将析出物过滤。通过用离子交换水/乙醇进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A11。

[0376] 收量0.7g (收率32%)

[0377]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ /ppm: 2.20 (d, 4H), 2.35 (s, 4H), 2.81 (d, 4H), 3.65 (s, 3H), 4.95 (s, 6H), 7.07 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.56-7.58 (m, 6H)

[0378] [化学式29]

[0379]



[0380] &lt;实施例1-9&gt;

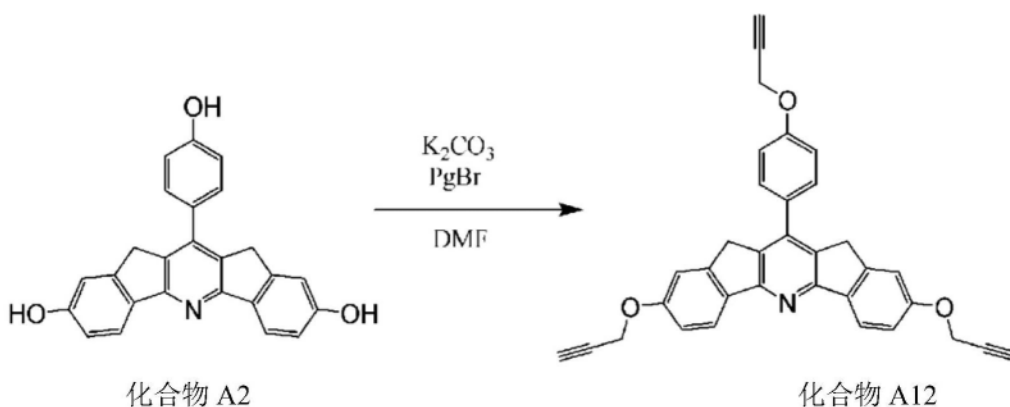
[0381] 向带回流管的反应烧瓶中加入3.1g (8.0mmol) 化合物A2、碳酸钾4.8g (35mmol)、DMF44g,在氮气流下、室温下搅拌。滴加3-溴-1-丙炔3.7g (31mmol),在60℃下搅拌7小时。向烧杯中加入离子交换水196g,添加反应液,将析出物过滤。通过用甲醇进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A12。

[0382] 收量3.3g (收率83%)

[0383]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ /ppm: 3.60 (s, 2H), 3.65 (s, 1H), 3.88 (s, 4H), 4.87 (s, 4H), 4.93 (s, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.98 (d, 2H)

[0384] [化学式30]

[0385]



[0386] &lt;实施例1-10&gt;

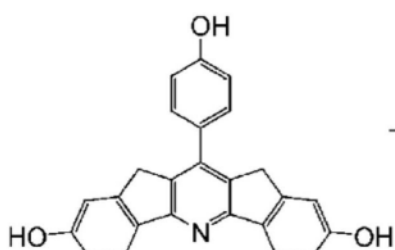
[0387] 向带回流管的反应烧瓶中加入3.1g (8.0mmol) 化合物A2、溴化四丁基铵0.8g (2.4mmol)、环戊基甲基醚15g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液12.0g (144mmol)、离子交换水5g后,滴加3-溴-1-丙炔7.3g (61mmol),在55℃下搅拌6个半小时。添加甲醇16g、离子交换水10g,将析出物过滤。通过将滤物用甲醇/离子交换水进行洗涤,在50℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A13。

[0388] 收量3.1g (收率61%)

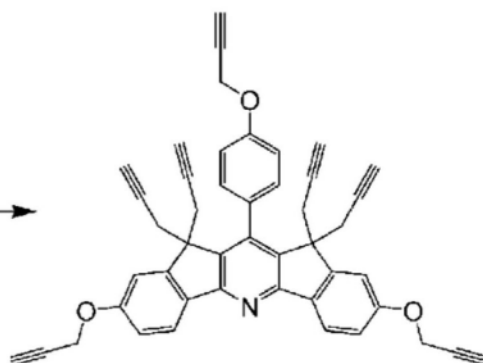
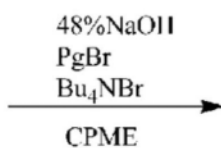
[0389]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) 2.19 (d, 4H), 2.35 (s, 4H), 2.80 (d, 4H), 3.61 (s, 2H), 3.65 (s, 1H), 4.88 (s, 4H), 4.94 (s, 2H), 7.10 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.89 (d, 2H)

[0390] [化学式31]

[0391]



化合物 A2



化合物 A13

[0392] &lt;实施例1-11&gt;

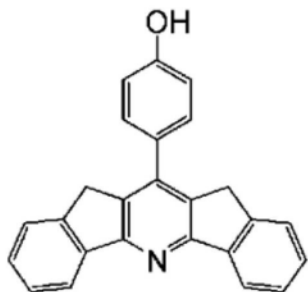
[0393] 向带回流管的反应烧瓶中加入1.0g (2.9mmol) 化合物A3、DMF8g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液1.3g (15mmol) 后,滴加3-溴-1-丙炔1.8g (15mmol),搅拌3小时。向烧杯中加入离子交换水62g,添加反应液。通过将析出物过滤,用离子交换水/甲醇进行洗涤,将滤物在60℃下减压干燥,从而以淡橙色粉体得到化合物A14。

[0394] 收量1.3g (收率86%)

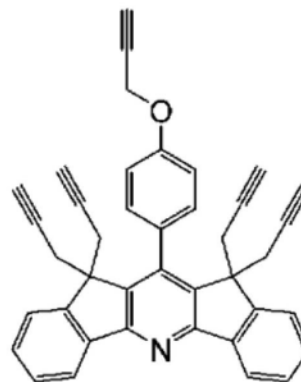
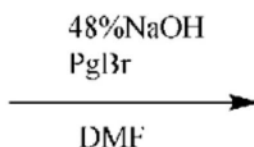
[0395] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 2.23 (d, 2H), 2.27 (d, 2H), 2.35 (t, 4H), 2.85 (d, 2H), 2.89 (d, 2H), 3.67 (t, 1H), 4.96 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.46-7.57 (m, 6H), 7.68 (d, 2H), 8.02 (d, 2H)

[0396] [化学式32]

[0397]



化合物 A3



化合物 A14

[0398] &lt;实施例1-12&gt;

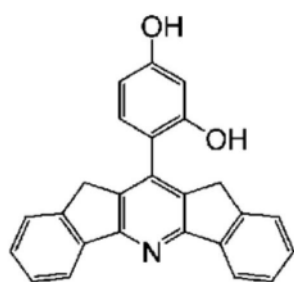
[0399] 向带回流管的反应烧瓶中加入5.0g (14mmol) 化合物A4、DMF33g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液7.2g (87mmol) 后,滴加3-溴-1-丙炔10.3g (87mmol),在60~80℃下搅拌4小时。将体系内的盐通过过滤而除去后,向烧杯中加入离子交换水160g,添加反应液。通过将析出物过滤,用离子交换水/甲醇进行洗涤,将滤物在60℃下减压干燥,从而以淡橙色粉体得到化合物A15。

[0400] 收量1.3g (收率86%)

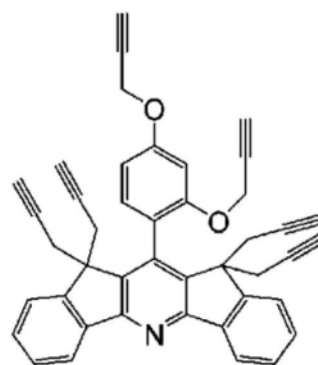
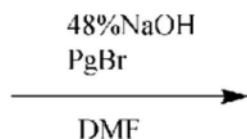
[0401] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 2.23 (d, 2H), 2.27 (d, 2H), 2.35 (t, 4H), 2.85 (d, 2H), 2.89 (d, 2H), 3.53 (t, 1H), 3.68 (t, 1H), 4.84 (d, 2H), 4.93 (d, 2H), 6.84 (d, 1H), 6.96 (d, 2H), 7.42-7.54 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)

[0402] [化学式33]

[0403]



化合物 A4



化合物 A15

[0404] &lt;实施例1-13&gt;

[0405] (工序1)

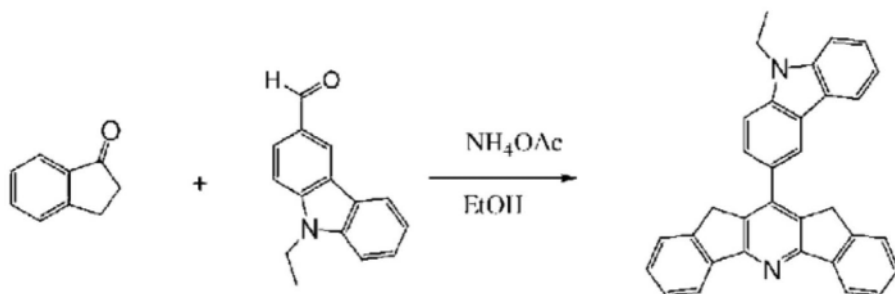
[0406] 向带回流管的反应烧瓶中加入1-茛满酮29.0g (219mmol)、3-甲酰基-N-乙基吡唑24.5g (110mmol)、乙酸铵67.7g (878mmol)、乙醇246.1g,一边搅拌一边回流。1小时后,恢复至室温,将析出物过滤。通过用丙酮进行洗涤,用THF进行洗涤,将滤物在60℃下减压干燥,从而以淡红色粉体得到化合物A16。

[0407] 收量9.8g (收率20%)

[0408]  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 1.41 (t, 3H), 4.05 (s, 4H), 4.55 (q, 2H), 7.25 (t, 1H), 7.43-7.54 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 7.68 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 8.14 (d, 2H), 8.31 (d, 1H), 8.66 (d, 1H)

[0409] [化学式34]

[0410]



化合物 A16

[0411] (工序2)

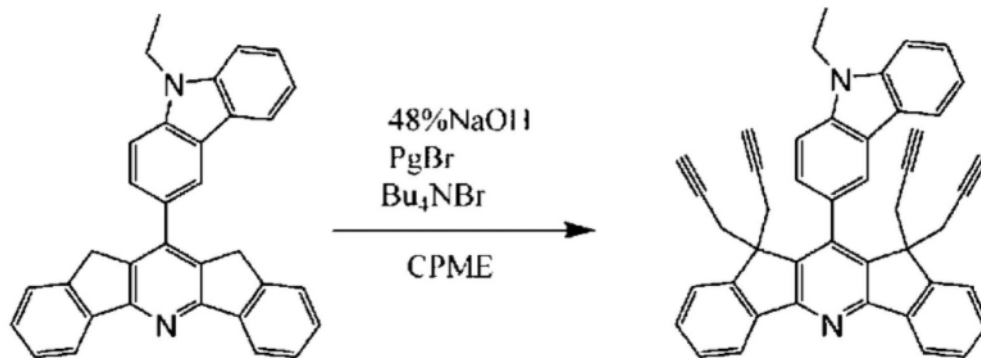
[0412] 向带回流管的反应烧瓶中加入4.0g (8.9mmol) 化合物A16、溴化四丁基铵0.9g (2.7mmol)、环戊基甲基醚21g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液8.9g (107mmol)、离子交换水4g后,升温至70℃。滴加3-溴-1-丙炔6.4g (54mmol),在85℃下搅拌2小时。冷却至30℃,添加离子交换水48g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在60℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A17。

[0413] 收量2.8g (收率52%)

[0414]  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 1.46 (t, 3H), 2.24 (dd, 4H), 2.38 (t, 2H), 2.44 (t, 2H), 2.80 (dd, 2H), 2.84 (dd, 2H), 4.59 (q, 2H), 7.27 (t, 1H), 7.45-7.58 (m, 5H), 7.65 (d, 2H), 7.70-7.76 (m, 4H), 7.93 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.05 (d, 2H), 8.36 (d, 1H)

[0415] [化学式35]

[0416]



化合物 A16

化合物 A17

[0417] &lt;实施例1-14&gt;

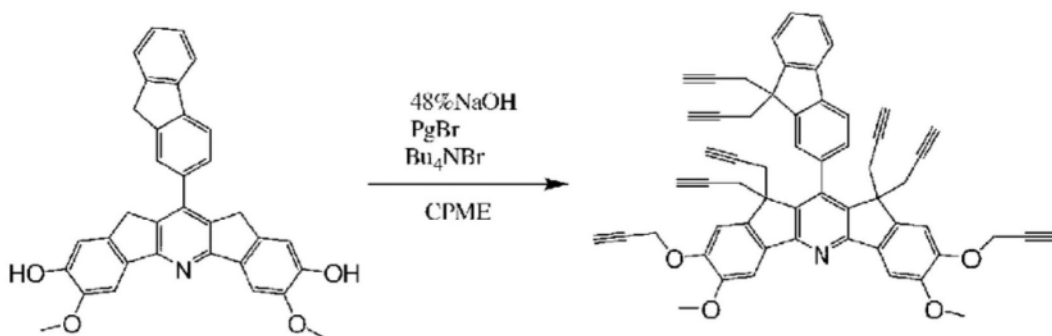
[0418] 向带回流管的反应烧瓶中加入2.5g (4.9mmol) 化合物A6、溴化四丁基铵0.5g (1.5mmol)、环戊基甲基醚25g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液8.2g (98mmol)、离子交换水3g后,升温至50℃。滴加3-溴-1-丙炔7.3g (61mmol),在60℃下搅拌3小时。冷却至30℃,将体系中的不溶物除去,将溶剂蒸馏除去后,添加环戊基甲基醚5g、离子交换水5g、甲醇15g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在50℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A18。

[0419] 收量0.5g (收率13%)

[0420] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 2.24 (t, 1H), 2.29 (t, 1H), 2.34 (d, 2H), 2.36 (t, 2H), 2.39 (d, 2H), 2.48 (t, 2H), 2.73-2.81 (m, 4H), 2.90-3.00 (m, 4H), 3.58 (t, 2H), 3.97 (s, 6H), 4.84 (d, 4H), 7.35-7.64 (m, 7H), 7.76 (d, 1H), 7.97 (d, 2H), 8.10 (d, 1H)

[0421] [化学式36]

[0422]



化合物 A6

化合物 A18

[0423] &lt;实施例1-15&gt;

[0424] (工序1)

[0425] 将<实施例1-1>的6-羟基-1-茚满酮变更为5-羟基-1-茚满酮,将4-羟基苯甲醛变更为3-羟基苯甲醛,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A29。

[0426] (工序2)

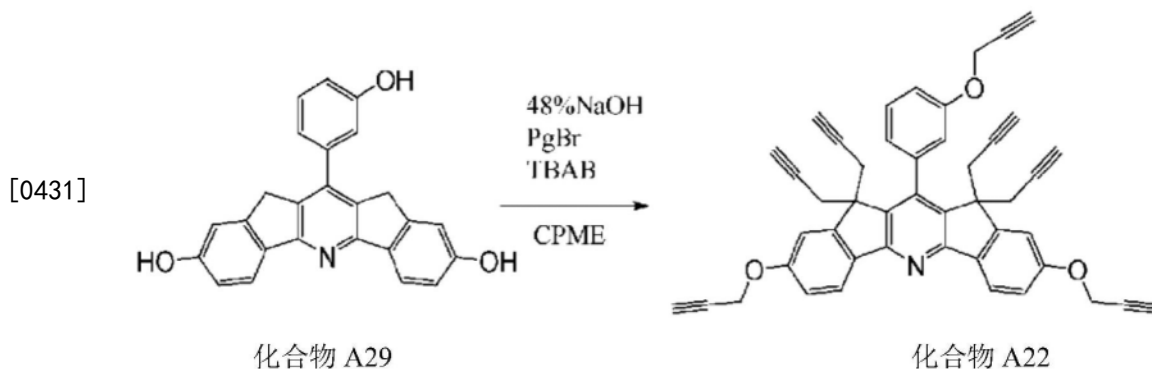
[0427] 向带回流管的反应烧瓶中加入9.0g (23.7mmol) 化合物A29、溴化四丁基铵2.3g (7.1mmol)、环戊基甲基醚18.0g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液35.6g

(427mmol)后,升温至60℃。滴加3-溴-1-丙炔21.7g (183mmol),在60℃下搅拌2小时。冷却至30℃,从有机相中将溶剂蒸馏除去后,添加甲醇95g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A22。

[0428] 收量6.5g (收率42.4%)

[0429]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.22-2.24 (m, 2H), 2.26-2.28 (m, 2H), 2.35-2.38 (m, 4H), 2.81-2.82 (m, 2H), 2.85-2.87 (m, 2H), 3.58 (t, 1H), 3.62 (t, 2H), 4.87 (d, 2H), 4.87 (d, 4H), 7.11-7.14 (m, 2H), 7.22-7.29 (m, 3H), 7.58-7.63 (m, 5H)

[0430] [化学式37]



[0432] <实施例1-16>

[0433] (工序1)

[0434] 将<实施例1-1>的4-羟基苯甲醛变更为3-羟基苯甲醛,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A30。

[0435]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.79 (s, 4H), 6.93 (dd, 2H), 6.93 (d, 1H), 7.03 (d, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.86 (d, 2H), 9.65 (s, 2H), 9.67 (s, 1H)

[0436] (工序2)

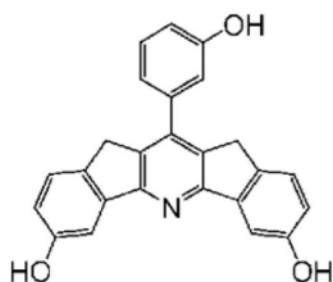
[0437] 向带回流管的反应烧瓶中加入9.0g (23.7mmol) 化合物A30、溴化四丁基铵2.3g (7.1mmol)、环戊基甲基醚18.0g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液35.6g (427mmol)后,升温至60℃。滴加3-溴-1-丙炔21.7g (183mmol),在60℃下搅拌2小时。冷却至30℃,从有机相中将溶剂蒸馏除去后,添加甲醇95g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A23。

[0438] 收量6.9g (收率45.0%)

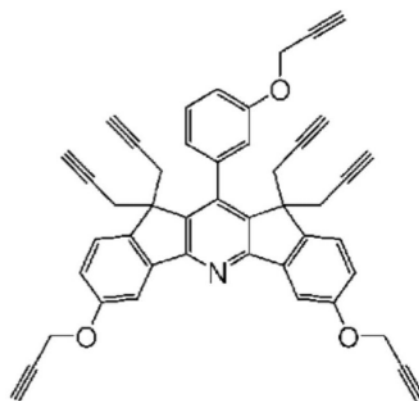
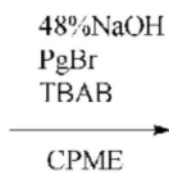
[0439]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.22-2.24 (m, 2H), 2.26-2.28 (m, 2H), 2.35-2.38 (m, 4H), 2.81-2.82 (m, 2H), 2.85-2.87 (m, 2H), 3.58 (t, 1H), 3.65 (t, 2H), 4.87 (d, 2H), 4.97 (d, 4H), 7.07-7.10 (m, 2H), 7.22-7.29 (m, 3H), 7.58-7.63 (m, 5H)

[0440] [化学式38]

[0441]



化合物 A30



化合物 A23

[0442] &lt;实施例1-17&gt;

[0443] (工序1)

[0444] 将<实施例1-7>的1-茚满酮变更为5-羟基-1-茚满酮,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A31。

[0445]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.85 (s, 4H), 4.06 (s, 2H), 6.90 (dd, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.38 (t, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.87 (d, 2H), 7.96 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.09 (d, 1H), 9.67 (s, 2H)

[0446] (工序2)

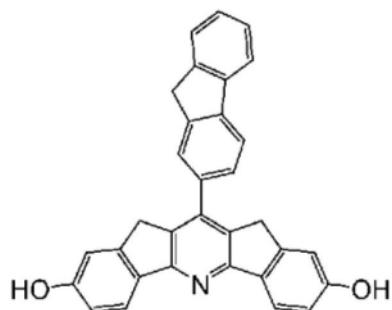
[0447] 向带回流管的反应烧瓶中加入14g (31.0mmol) 化合物A31、溴化四丁基铵3.00g (9.3mmol)、环戊基甲基醚56g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液62.0g (744mmol)后,升温至60℃。滴加3-溴-1-丙炔31.0g (261mmol),在60℃下搅拌5小时。冷却至30℃,将体系中的不溶物除去,将溶剂蒸馏除去后,添加环戊基甲基醚60g、离子交换水120g、甲醇60g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在50℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A24。

[0448] 收量15.2g (收率64.9%)

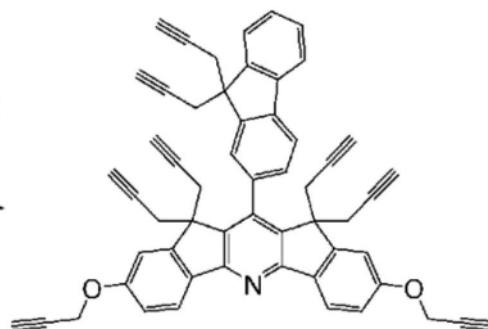
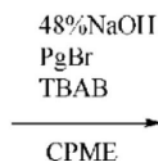
[0449]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.48 (dd, 2H), 2.76-2.84 (m, 4H), 2.90-3.00 (m, 4H), 3.62 (dd, 2H), 4.88-4.90 (m, 4H), 7.12 (dd, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.41-7.50 (m, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.97-7.99 (m, 2H), 8.11 (d, 1H)

[0450] [化学式39]

[0451]



化合物 A31



化合物 A24

[0452] &lt;实施例1-18&gt;

[0453] (工序1)

[0454] 将<实施例1-7>的1-茛满酮变更为6-羟基-1-茛满酮,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A32。

[0455]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.80 (s, 4H), 4.00 (s, 2H), 6.84 (dd, 2H), 7.35-7.39 (m, 3H), 7.44 (t, 1H), 7.48 (d, 2H), 7.66 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.99 (d, 2H), 8.06 (d, 1H), 9.53 (s, 2H)

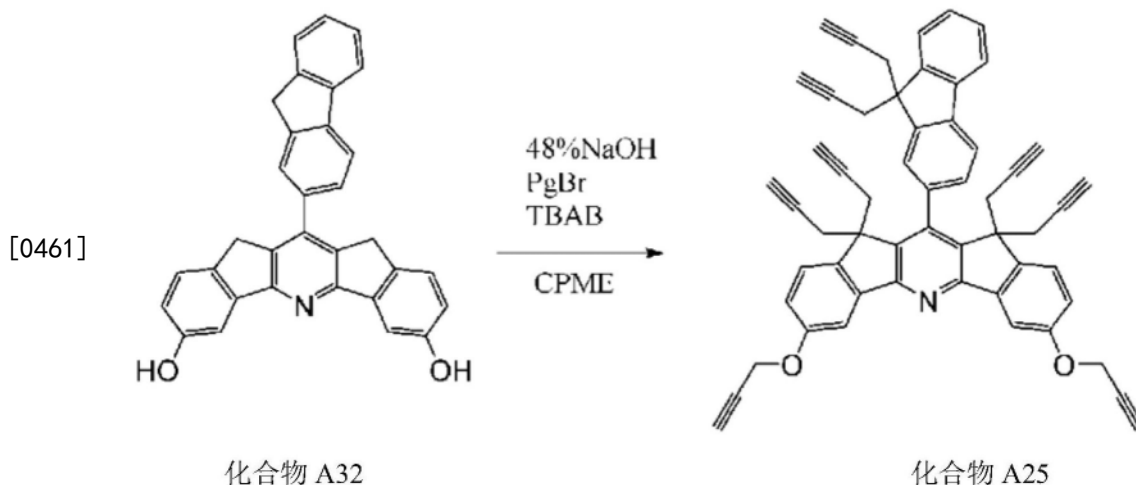
[0456] (工序2)

[0457] 向带回流管的反应烧瓶中加入60g (132.9mmol) 化合物A32、溴化四丁基铵12.85g (39.9mmol)、环戊基甲基醚360g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液265.7g (3189mmol)后,升温至60°C。滴加3-溴-1-丙炔139.1g (1169mmol),在60°C下搅拌3小时。冷却至30°C,将体系中的不溶物除去,将溶剂蒸馏除去后,添加环戊基甲基醚60g、离子交换水120g、甲醇60g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在50°C下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A25。

[0458] 收量19.55g (收率19.5%)

[0459]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.28 (dd, 2H), 2.35-2.45 (m, 6H), 2.45 (t, 2H), 2.80 (td, 4H), 2.95 (d, 4H), 3.66 (t, 2H), 4.98 (d, 4H), 7.08 (dd, 2H), 7.42-7.50 (m, 2H), 7.56-7.64 (m, 5H), 7.76 (d, 1H), 7.98 (d, 2H), 8.12 (d, 1H)

[0460] [化学式40]



[0462] <实施例1-19>

[0463] (工序1)

[0464] 将<实施例1-1>的4-羟基苯甲醛变更为3,4-二羟基苯甲醛,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A33。

[0465]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.91 (s, 4H), 6.96 (d, 4H), 7.09 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.48 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 9.78 (s, 4H)

[0466] (工序2)

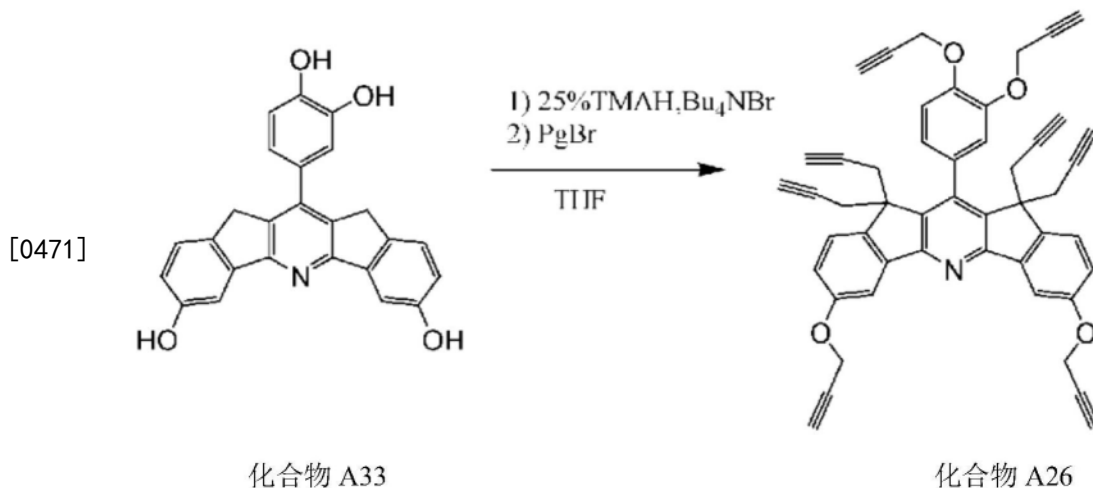
[0467] 向带回流管的反应烧瓶中加入22.7g (57.3mmol) 化合物A33、溴化四丁基铵5.4g (16.8mmol)、四氢呋喃310g,在氮气流下、室温下搅拌。添加25%氢氧化四甲基铵水溶液361g (988mmol)后,升温至45°C。滴加3-溴-1-丙炔72.3g (608mmol),在45°C下搅拌2小时。冷却

至30℃,从有机相中将溶剂蒸馏除去后,添加甲醇95g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以黄色粉体得到化合物A26。

[0468] 收量15.1g (收率37.3%)

[0469]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.36 (s, 8H), 2.83 (s, 4H), 3.46 (s, 1H), 3.65 (s, 3H), 4.78 (s, 2H), 4.50 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.57 (s, 3H), 7.59 (d, 1H)

[0470] [化学式41]



[0472] <实施例1-20>

[0473] (工序1)

[0474] 将<实施例1-1>的4-羟基苯甲醛变更为2-羟基-1-萘甲醛,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A34。

[0475]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.32 (s, 4H), 6.82 (dd, 2H), 7.14-7.17 (m, 1H), 7.30-7.35 (m, 4H), 7.39 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 7.91-7.97 (m, 2H), 9.54 (s, 2H), 9.86 (s, 1H)

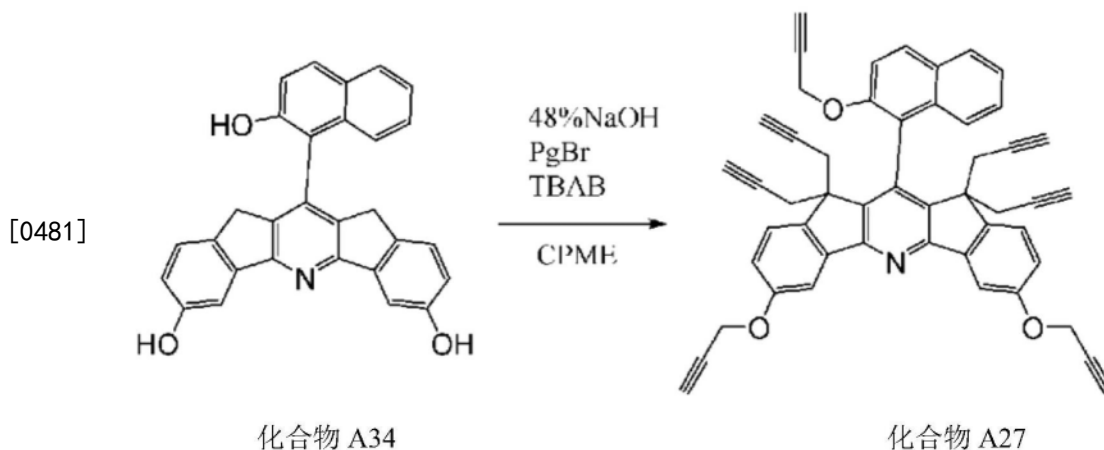
[0476] (工序2)

[0477] 向带回流管的反应烧瓶中加入8.0g (18.6mmol) 化合物A34、溴化四丁基铵1.8g (5.6mmol)、环戊基甲基醚48.0g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液32.6g (391mmol)后,升温至60℃。滴加3-溴-1-丙炔17.1g (143mmol),在60℃下搅拌5小时。冷却至30℃,从有机相中将溶剂蒸馏除去后,添加甲醇95g,将析出物过滤。通过用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A27。

[0478] 收量2.8g (收率21.6%)

[0479]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.22-2.24 (m, 2H), 2.26-2.28 (m, 2H), 2.35-2.38 (m, 4H), 2.81-2.82 (m, 2H), 2.85-2.87 (m, 2H), 3.58 (t, 1H), 3.65 (t, 2H), 4.87 (d, 2H), 4.97 (d, 4H), 7.07-7.10 (m, 2H), 7.22-7.29 (m, 3H), 7.58-7.63 (m, 5H)

[0480] [化学式42]



[0482] <实施例1-21>

[0483] (工序1)

[0484] 将<实施例1-1>的4-羟基苯甲醛变更为4-乙酰胺苯甲醛,除此以外,通过相同的方法进行合成,以淡黄色粉体得到化合物A35。

[0485]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 2.10 (s, 3H), 3.79 (s, 4H), 6.84 (dd, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.67-7.71 (m, 2H), 7.76 (d, 2H), 9.52 (s, 2H), 10.13 (s, 1H)

[0486] (工序2)

[0487] 向带回流管的反应烧瓶中加入60.0g (143mmol) 化合物A35、N-甲基-1-吡咯烷酮240g、乙醇240g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液179g (2140mmol)后,在90℃下搅拌10小时。冷却至30℃,添加乙酸乙酯108g,将析出物过滤。通过将滤物用乙酸乙酯进行洗涤,之后用甲醇/离子交换水进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A36。

[0488]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3.74 (s, 4H), 5.36 (s, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.75 (d, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.45 (d, 2H)

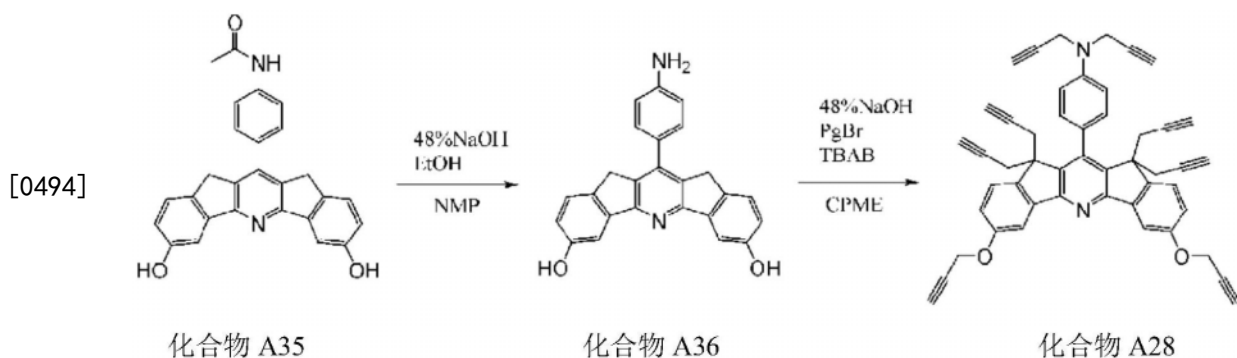
[0489] (工序3)

[0490] 向带回流管的反应烧瓶中加入16.0g (42.3mmol) 化合物A36、溴化四丁基铵4.1g (12.7mmol)、环戊基甲基醚160g,在氮气流下、室温下搅拌。添加48%氢氧化钠水溶液52.9g (634mmol)后,升温至65℃。滴加3-溴-1-丙炔44.3g (372mmol),在75℃下搅拌7小时。冷却至30℃,将析出物过滤后,将滤液的有机层水洗5次,在40℃下减压干燥。通过将所得到的固体用甲基异丁基酮进行洗涤,将滤物在40℃下减压干燥,从而以淡黄色粉体得到化合物A28。

[0491] 收量19.5g (收率67.5%)

[0492]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1.70 (dd, 2H), 2.25 (dd, 4H), 2.37 (t, 2H), 2.54-2.67 (m, 4H), 3.53 (t, 1H), 3.67 (t, 2H), 4.84 (d, 2H), 4.98 (d, 4H), 7.06 (dd, 2H), 7.30 (t, 1H), 7.47 (t, 1H), 7.59-7.65 (m, 5H), 7.72 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.27 (d, 1H)

[0493] [化学式43]



[0495] [实施例2-1 ~ 2-25及比较例1 ~ 4]

[0496] 按照表1 ~ 4中所示的配合(质量份)称量各成分并混合,搅拌而使其溶解。确认固体完全溶解,用氟树脂制过滤器(孔径0.2 $\mu$ m)进行过滤,制成评价用组合物。

[0497] 表中的各成分如下所述。

[0498] 化合物A8:实施例1-6中制造的化合物

[0499] 化合物A10:实施例1-7中制造的化合物

[0500] 化合物A11:实施例1-8中制造的化合物

[0501] 化合物A12:实施例1-9中制造的化合物

[0502] 化合物A13:实施例1-10中制造的化合物

[0503] 化合物A14:实施例1-11中制造的化合物

[0504] 化合物A15:实施例1-12中制造的化合物

[0505] 化合物A17:实施例1-13中制造的化合物

[0506] 化合物A18:实施例1-14中制造的化合物

[0507] 化合物A22:实施例1-15中制造的化合物

[0508] 化合物A23:实施例1-16中制造的化合物

[0509] 化合物A24:实施例1-17中制造的化合物

[0510] 化合物A25:实施例1-18中制造的化合物

[0511] 化合物A26:实施例1-19中制造的化合物

[0512] 化合物A27:实施例1-20中制造的化合物

[0513] 化合物A28:实施例1-21中制造的化合物

[0514] 化合物A20:下述结构、不具有反应性基的化合物

[0515] 化合物A21:下述结构、具有反应性基的化合物I以外的化合物

[0516] 化合物B1下述结构、交联剂(甘脲化合物)

[0517] 化合物B2下述结构、交联剂(酚化合物)

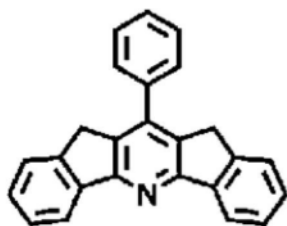
[0518] 化合物C1双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟丁烷磺酸酯(聚合引发剂:热酸产生剂)

[0519] 化合物D1:丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)溶剂

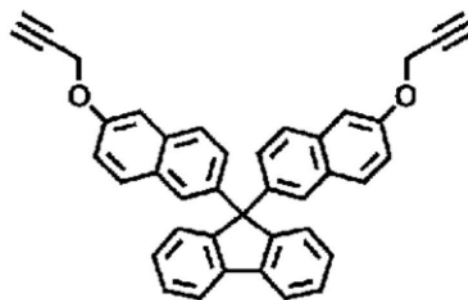
[0520] 化合物D2:环己酮溶剂

[0521] [化学式44]

[0522]



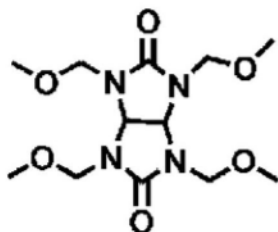
(A20)



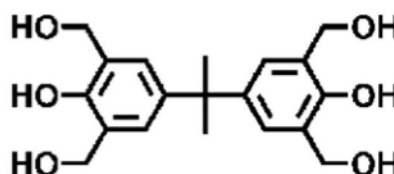
(A21)

[0523] [化学式45]

[0524]



(B1)



(B2)

[0525] (评价用基板的制作)

[0526] 将所制备的评价用组合物使用旋涂机按照加热后的膜厚成为200nm的方式涂布于硅片基板上。将涂布后的基板用设定为170℃的加热板加热60秒钟后,用设定为300℃的加热板进一步加热60秒而制成评价用基板。

[0527] 使用该评价用基板,如以下那样进行各种评价。将评价结果汇总示于表1~4中。

[0528] (成膜性)

[0529] 将用上述评价用基板的制作中的设定为170℃的加热板加热60秒钟后的膜厚W1与用设定为300℃的加热板进一步加热60秒后的膜厚W2的膜厚变化的比例 $((W1-W2)/W1)$ 低于5%、并且通过目视来观察评价用基板上的膜表面、没有变色且表面均匀的情况设定为A+,将膜厚变化的比例为5%以上且低于10%、并且通过目视来观察评价用基板上的膜表面、没有变色且表面均匀的情况设定为A,将表面均匀、但有黄变或黑变等变色的情况设定为B,将有变色、通过析出或挥发等而表面不均匀的情况设定为C。

[0530] 在膜厚变化的比例小、表面均匀、没有变色的情况下,可以说成膜性优异。

[0531] (耐热性评价)

[0532] 使用Semilab公司制SE-2000分光椭圆偏振计来测定评价用基板上的5点的膜厚,将其平均值作为试验前膜厚。

[0533] 将评价用基板在300℃下加热60秒,同样地测定加热后的膜厚,作为试验后膜厚W<sub>a</sub>。

[0534] 将试验前后的膜厚变化的比例 $(W_b-W_a)$ 相对于试验前的膜厚W<sub>b</sub>低于3%设定为A,将3%以上且低于5%设定为B,将5%以上且低于10%设定为C,将10%以上设定为D。

[0535] 需要说明的是,虽然在数据中没有示出,但在相同的B评价中,与实施例2-4相比,实施例2-3、2-5、2-6、2-7、2-13、2-14、2-18、2-19、2-22进一步抑制了膜厚变化的比例。

[0536] (耐溶剂性评价)

[0537] 使用Semilab公司制SE-2000分光椭圆偏振计来测定评价用基板上的5点的膜厚,将其平均值作为试验前膜厚。

[0538] 将评价用基板在PGMEA中25℃下浸渍60秒钟后,在170℃下加热60秒,同样地测定使PGMEA蒸发后的膜厚,作为试验后膜厚 $W_a'$ 。

[0539] 将试验前后的膜厚变化的比例( $W_b' - W_a'$ )相对于试验前的膜厚 $W_b'$  低于1%设定为A,将1%以上且低于3%设定为B,将3%以上设定为C。

[0540] (埋入性、平坦性)

[0541] 用旋涂机将组合物涂布于 $SiO_2$ 带台阶的基板(宽度500nm、高度100nm的壁、宽度500nm的沟道)上。在170℃下加热60秒,在300℃下加热60秒,制作膜。膜厚按照从沟道起的膜厚成为200nm的方式调整旋涂条件。

[0542] 埋入性评价:制作基板的切片,将在SEM(Hitachi High-Tech公司制S-4800)观察中没有空隙地埋入台阶中的情况设定为A,将有空隙的情况设定为B。

[0543] 平坦性评价:由制作于基板上的壁上的膜的最厚的部位与制作于沟道上的膜的最薄的部位之差(膜厚差)来评价平坦性。将膜厚差低于10nm设定为A,将10nm以上且低于30nm设定为B,将30nm以上设定为C。

[0544] 膜厚差越小,则平坦性越高,越可以作为电子部件用材料、特别是半导体用膜形成材料优选使用。

[0545] 表1

[0546]

|     |      | 实施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组合物 | 化合物  | 2 - 1 | 2 - 2 | 2 - 3 | 2 - 4 | 2 - 5 | 2 - 6 | 2 - 7 | 2 - 8 | 2 - 9 |
|     | A8   | 5     |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A10  |       | 5     |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A11  |       |       | 5     |       |       |       |       |       |       |
|     | A12  |       |       |       | 5     |       |       |       |       |       |
|     | A13  |       |       |       |       | 5     |       |       |       |       |
|     | A14  |       |       |       |       |       | 5     |       |       |       |
|     | A15  |       |       |       |       |       |       | 5     |       |       |
|     | A17  |       |       |       |       |       |       |       | 5     |       |
|     | A18  |       |       |       |       |       |       |       |       | 5     |
|     | A20  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A21  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A22  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A23  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A24  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A25  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A26  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A27  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | A28  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | B1   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | B2   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | C1   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | D1   | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  |
|     | D2   | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  | 47.5  |
| 评价  | 成膜性  | A     | A     | A+    | A     | A+    | A     | A     | A     | A+    |
|     | 耐热性  | A     | A     | B     | B     | B     | B     | B     | A     | A     |
|     | 耐溶剂性 | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     |
|     | 埋入性  | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     |
|     | 平坦性  | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     |

[0547] 表2

[0548]

|     |      | 实施例    |        |        |        |        |        |        |        |
|-----|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 组合物 | 化合物  | 2 - 10 | 2 - 11 | 2 - 12 | 2 - 13 | 2 - 14 | 2 - 15 | 2 - 16 | 2 - 17 |
|     | A8   |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A10  | 2.5    | 3.5    | 4      |        |        |        |        |        |
|     | A11  | 2.5    |        |        | 4      |        |        |        |        |
|     | A12  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A13  |        |        |        |        | 4      |        |        |        |
|     | A14  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A15  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A17  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A18  |        |        |        |        |        | 4      | 4      | 4.5    |
|     | A20  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A21  |        | 1.5    |        |        |        |        |        |        |
|     | A22  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A23  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A24  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A25  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A26  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A27  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A28  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|     | B1   |        |        | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |        |        |
|     | B2   |        |        |        |        |        |        | 0.5    |        |
|     | C1   |        |        | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|     | D1   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   |
|     | D2   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   |
| 评价  | 成膜性  | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |
|     | 耐热性  | A      | A      | A      | B      | B      | A      | A      | A      |
|     | 耐溶剂性 | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |
|     | 埋入性  | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |
|     | 平坦性  | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |

[0549] 表3

[0550]

|     |      | 实施例    |        |        |        |        |        |        |
|-----|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 组合物 | 化合物  | 2 - 18 | 2 - 19 | 2 - 20 | 2 - 21 | 2 - 22 | 2 - 23 | 2 - 24 |
|     | A8   |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A10  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A11  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A12  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A13  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A14  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A15  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A17  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A18  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A20  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A21  |        |        |        |        |        |        |        |
|     | A22  | 5      |        |        |        |        |        |        |
|     | A23  |        | 5      |        |        |        |        |        |
|     | A24  |        |        | 5      |        |        |        |        |
|     | A25  |        |        |        | 5      |        |        |        |
|     | A26  |        |        |        |        | 5      |        |        |
|     | A27  |        |        |        |        |        | 5      |        |
|     | A28  |        |        |        |        |        |        | 5      |
|     | B1   |        |        |        |        |        |        |        |
|     | B2   |        |        |        |        |        |        |        |
|     | C1   |        |        |        |        |        |        |        |
|     | D1   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   |
|     | D2   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   | 47.5   |
| 评价  | 成膜性  | A+     | A+     | A+     | A+     | A+     | A+     | A+     |
|     | 耐热性  | B      | B      | A      | A      | B      | A      | A      |
|     | 耐溶剂性 | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |
|     | 埋入性  | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |
|     | 平坦性  | A      | A      | A      | A      | A      | A      | A      |

[0551] 表4

[0552]

|     |      | 比较例  |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|------|
| 组合物 | 化合物  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|     | A8   |      |      |      |      |
|     | A10  |      |      |      |      |
|     | A11  |      |      |      |      |
|     | A12  |      |      |      |      |
|     | A13  |      |      |      |      |
|     | A14  |      |      |      |      |
|     | A15  |      |      |      |      |
|     | A17  |      |      |      |      |
|     | A18  |      |      |      |      |
|     | A20  | 5    | 4    |      |      |
|     | A21  |      |      | 5    | 4    |
|     | A22  |      |      |      |      |
|     | A23  |      |      |      |      |
|     | A24  |      |      |      |      |
|     | A25  |      |      |      |      |
|     | A26  |      |      |      |      |
|     | A27  |      |      |      |      |
|     | A28  |      |      |      |      |
|     | B1   |      | 0.5  |      | 0.5  |
|     | B2   |      |      |      |      |
|     | C1   |      | 0.5  |      | 0.5  |
|     | D1   | 47.5 | 47.5 | 47.5 | 47.5 |
|     | D2   | 47.5 | 47.5 | 47.5 | 47.5 |
| 评价  | 成膜性  | C    | C    | B    | B    |
|     | 耐热性  | D    | D    | C    | C    |
|     | 耐溶剂性 | C    | C    | B    | B    |
|     | 埋入性  | B    | B    | B    | B    |
|     | 平坦性  | B    | B    | B    | B    |

[0553] 如表1~3中所示的那样,通过使用本发明的化合物I,可得到耐热性及耐溶剂性优异的膜。此外,本发明的化合物的成膜性优异,成膜时的埋入性及平坦性也良好。

[0554] 与此相对,如表4中所示的那样,判明在使用不符合式(I)的化合物的情况下耐热性或耐溶剂性低劣。