

明 細 書

発明の名称：芳香族イミド化合物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族イミド化合物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フォトリジスト材料用の酸発生剤は、紫外線かそれ以下のエネルギーの光を吸収できる分子構造と、光吸収による励起後に酸を発生可能な結合を併せ持つことが期待される。そのような酸発生剤としてオニウム塩化合物、オキシム化合物、アミド化合物、イミド化合物などが知られている。たとえば、イミド化合物としては芳香族部位が無置換であるスルホン酸エステルが知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第4 3 7 1 6 0 5号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1等に記載の従来の酸発生剤では、長波長の光が効率よく吸収できないという問題が依然としてある。

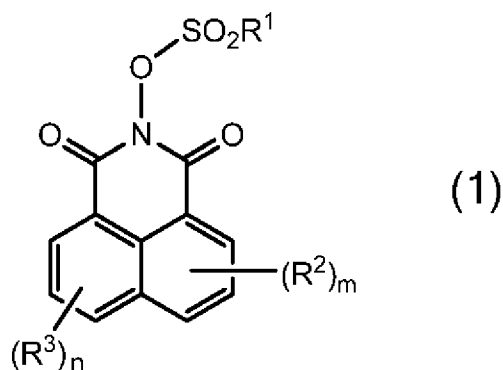
[0005] そこで本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、長波長側の光を吸収して酸を発生する芳香族イミド化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、簡便で高収率な芳香族イミド化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、下記〔1〕又は〔2〕に記載の芳香族イミド化合物及び下記〔3〕及び〔4〕に記載の芳香族イミド化合物の製造方法に関する。

[0007] 〔1〕下記式（1）で表される芳香族イミド化合物。

[化1]

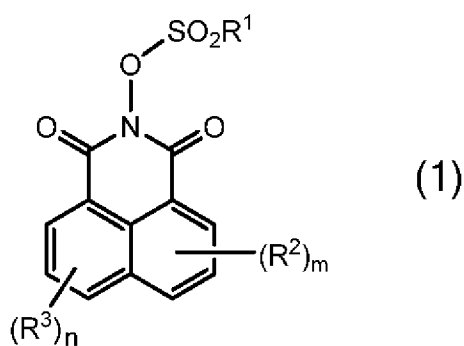


(式中、 R^1 は炭素数1～7のハロアルキル基又はハロアリール基を表し、 R^2 は置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有基を表し、 R^3 はハロゲン原子又は炭化水素基を表し、また R^2 は隣接する基が互いに結合してイミド基を形成してもよく、 m は0又は1以上の整数であり、 n は0又は1以上の整数であり、 m と n の合計は1以上6以下である。)

[0008] [2] g線(436nm)及び／又はh線(405nm)の光を吸収することのできる上記[1]に記載の芳香族イミド化合物。

[0009] [3] 式(1)：

[化2]



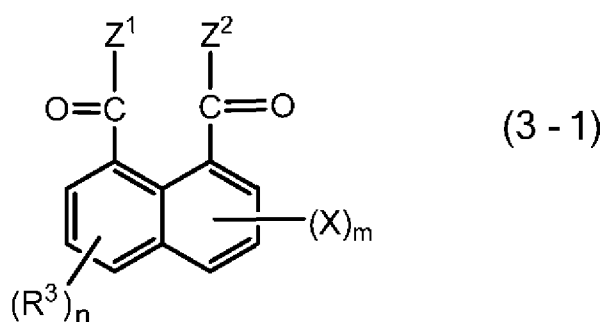
(式中、 R^1 は炭素数1～7のハロアルキル基又はハロアリール基を表し、 R^2 は置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有基を表し、 R^3 はハロゲン原子又は炭化水素基を表し、また R^2 は隣接する基が互いに結合してイミド基を形成してもよく、 m は0又は1以上の整

数であり、 n は0又は1以上の整数であり、 m と n の合計は1以上6以下である。)

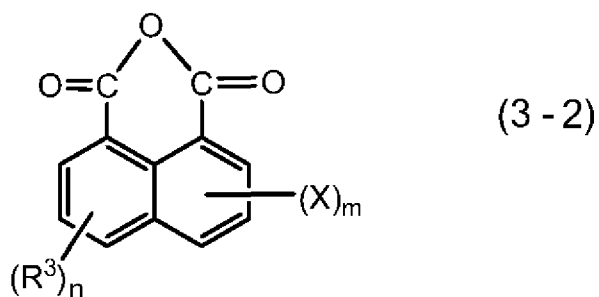
で表される芳香族イミド化合物を製造する方法であって、

(A) 下記式(3-1)及び/又は(3-2)で表される化合物を、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素と反応させて、下記式(4-1)及び/又は(4-2)で表される化合物を製造する第1工程と、

[化3]

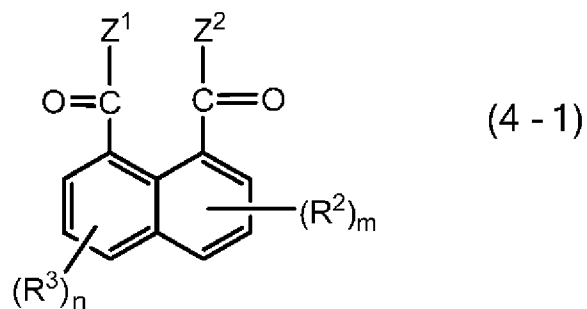


[化4]

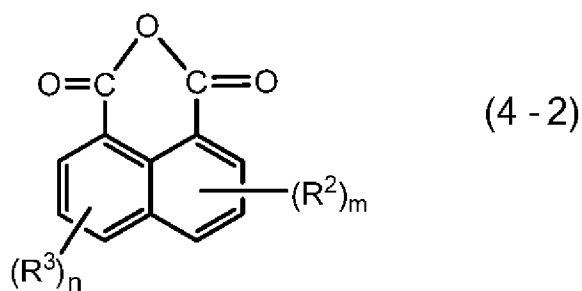


(式中、 Z^1 及び Z^2 は、各々独立して、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 m 、 n 、 R^3 は上記と同じ意味を表す。)

[化5]



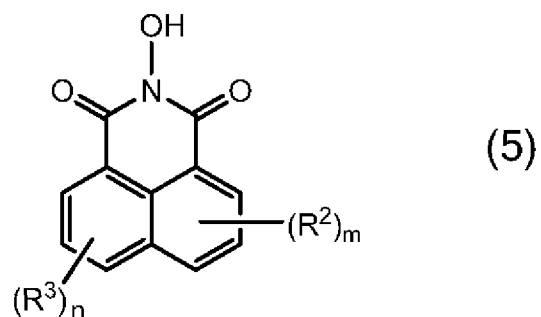
[化6]



(式中、 R^2 、 R^3 、 Z^1 、 Z^2 、 m 、 n は上記と同じ意味を表す。)

(B) 前記式(4-1)及び/又は(4-2)で表される化合物をヒドロキシルアンモニウム化合物と反応させることにより、下記式(5)で表される化合物を製造する第2工程と、

[化7]



(式中、 R^2 、 R^3 、 m 、 n は上記と同じ意味を表す。)

(C) 上記式(5)で表される化合物を下記式(6)で表される化合物と反応させて、上記式(1)で表される芳香族イミド化合物を製造する第3工程とを含む芳香族イミド化合物の製造方法。

[化8]



(式中、 R^1 は上記と同じ意味を表し、 Y はハロゲン原子又はトシル基を表す。)

[0010] [4] 上記[3]に記載の芳香族イミド化合物の製造方法において、式(1)で表される芳香族イミド化合物が、 g 線(436nm)及び／又は h 線(405nm)の光を吸収することのできる化合物であることを特徴とする芳香族イミド化合物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の芳香族イミド化合物は、長波長側の光を吸収して酸を発生することができる。また、本発明の芳香族イミド化合物の製造方法は、簡便で高収率である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例1で得られたN-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-4-フェニルエチニル-1,8-ナフタルイミドの熱分析による耐熱性の評価結果を示す図である。

[図2]図2は、実施例1～5で得られた化合物の吸収スペクトル図である。

[図3]図3は、実施例1～5で得られた各化合物の g 線、 h 線、 i 線の吸光度を示す図である。

[図4]図4は、実施例1で得られた化合物を光照射した際の吸収スペクトルの経時変化を示す図である。

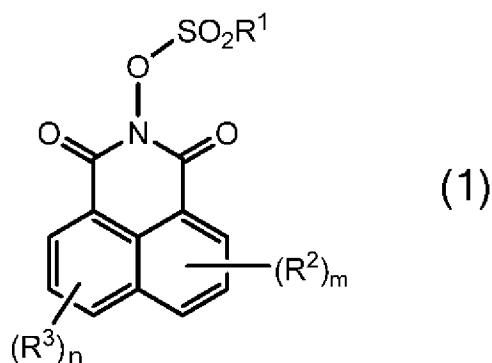
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の芳香族イミド化合物は、下記式(1)で表される。本発明の芳香族イミド化合物は、長波長側の光を吸収して酸を発生することができる。さらに、光酸発生剤における熱安定性や合成の簡便さといった特性を維持したまま、 g 線及び h 線など可視光への感度が向上され、且つ溶解性の点でも従

来のものに比べ向上しており、光酸発生剤として好適に用いることができる。

[0014] [化9]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 、 n は上記と同じ意味を表す。)

[0015] なお、本発明の芳香族イミド化合物としては、長波長側の光として、通常380～830 nmの光を吸収することができ、その中でもg線(436 nm)、h線(405 nm)、又はg線及びh線を効率よく吸収するものが好ましい。光を吸収するかどうかは紫外可視吸収スペクトルによって確認することができる。また、酸を発生することができるか否かは実施例に記載の方法(酸発生能評価試験)で確認することができる。

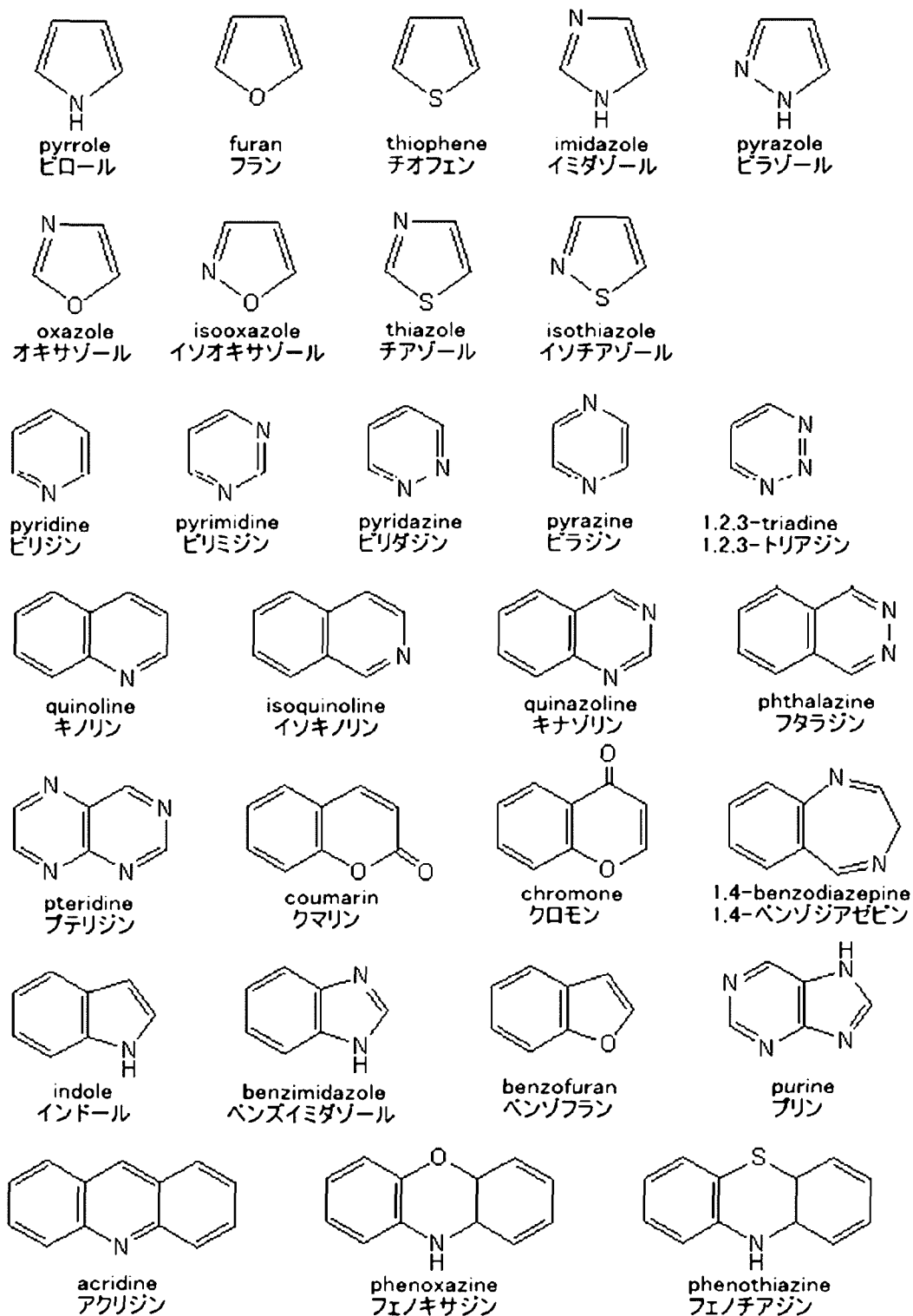
[0016] また、本発明の芳香族イミド化合物は、短波長側の光として、380 nmより短波長の光を吸収することもできるが、その中においてはi線(365 nm)の光を効率よく吸収できるものが好ましい。

[0017] 上記式(1)における R^1 は炭素数1～7のハロアルキル基又はハロアリール基であり、炭素数1～7のアルキル基又はアリール基の、水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基である。そのようなハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。また前記炭素数1～7のアルキル基としては、直鎖、分岐、環状アルキル基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、又はヘプチル基等が挙げられる。さらに、アリール基としては、具体的には、フェニル基、又はトリル基が挙げられる。

[0018] 上記式（１）における R^2 は、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基を含有する基である。芳香族基としては、特に制限されないが、具体的には、ビフェニル基、トリチル基、スチリル基、ジフェニルビニル基、フェニルエチニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、等が挙げられる。また、ヘテロ原子を含有する芳香族基としては、特に制限されないが、具体的には、以下の化合物を官能基化したものが挙げられる。

[0019]

[化10]



[0020] また、上記 R^2 は、 R^4-R^5 基と表してもよい。ここで、 R^4 は上記の置換若しくは無置換の、脂肪族基又は芳香族基、又はヘテロ原子を含有する脂

肪族基又は芳香族基を表す。また、 R^5 は直接結合又は二価の基であり、特に制限されないが具体的には、例えば、置換若しくは無置換の、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル基、エステル基、チオエステル基、スルホン酸エステル基、ボロン酸エステル基、スルフィド基、ジスルフィド基、アミノ基、アミド基、チオアミド基、ジイミド基、アゾ基、ジアゾ基、トリアゾール基等を表す。

[0021] 上記アルキレン基としては、特に制限されないが、具体的には、メチレン基、メチレンオキシメチレン基、フルオロメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

[0022] アルケニレン基としては、特に制限されないが具体的には、ビニレン基、1-メチルビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基等が挙げられる。

[0023] アルキニレン基としては、特に制限されないが、具体的には、エチニレン基、プロピニレン基、ブタニレン基等が挙げられる。

[0024] また、前記 R^4 又は R^5 が置換される場合の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の、アルキル基及びハロアルキル基、アルコキシ基及びハロアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、アリーロキシ基等が挙げられる。

[0025] 上記置換基としてのハロゲン原子としては、特に制限されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。また、炭素数1～10のアルキル基及びハロアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*i*-アミル基、*s*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルコキシ基及びハロアルコキシ基の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-アミルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基

、*n*-デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基等が挙げられる。置換若しくは無置換のアリール基及びアリーロキシ基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基等が挙げられる。

[0026] 前記 R^2 又は R^4 の置換若しくは無置換の芳香族基の具体的例としての置換若しくは無置換のフェニル基としては、特に制限されないが、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*p*-(*n*-プロピル)フェニル基、*p*-(*i*-プロピル)フェニル基、*p*-(*n*-ブチル)フェニル基、*p*-(*i*-ブチル)フェニル基、*p*-(*s*-ブチル)フェニル基、*p*-(*t*-ブチル)フェニル基、*p*-(*n*-アミル)フェニル基、*p*-(*i*-アミル)フェニル基、*p*-(*t*-アミル)フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-エトキシフェニル基、*m*-エトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-(*n*-プロポキシ)フェニル基、*p*-(*i*-プロポキシ)フェニル基、*p*-(*n*-ブトキシ)フェニル基、*p*-(*i*-ブトキシ)フェニル基、*p*-(*s*-ブトキシ)フェニル基、*p*-(*t*-ブトキシ)フェニル基、*p*-(*n*-アミルオキシ)フェニル基、*p*-(*i*-アミルオキシ)フェニル基、*p*-(*t*-アミルオキシ)フェニル基、*p*-クロルフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、2,4-ジクロルフェニル基、2,4-ジブロモフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,4,6-ジクロルフェニル基、2,4,6-トリブロモフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、ペンタブロモフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、*p*-ビフェニリル基等が挙げられる。

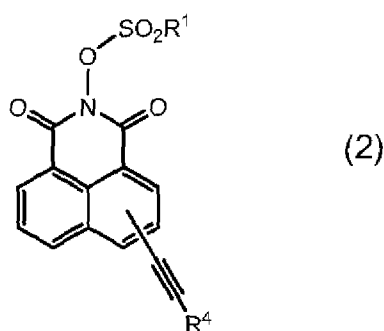
[0027] 前記の置換若しくは無置換のナフチル基としては、特に制限されないが、具体的には、ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル

基、4-メチル-2-ナフチル基、5-メチル-2-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、7-メチル-2-ナフチル基、8-メチル-2-ナフチル基等が挙げられる。これら置換若しくは無置換のフェニル基やナフチル基は、 R^2 又は R^4 の芳香族基の置換基としての置換又は無置換の芳香族基の例にも該当する。

[0028] 上記式(1)における R^3 のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。また R^3 の炭化水素基としては、上記置換基として記載した、アルキル基、ハロアルキル基、置換又は無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0029] 上記式(1)で表される芳香族イミド化合物の具体例としては、露光に使用する活性光、その中でも特にg線(436nm)及びh線(405nm)に対して高感度かつ高効率な酸発生剤として機能し、汎用有機溶媒に対する溶解性も良好な化合物として、下記式(2)で示す芳香族イミド化合物が挙げられる。

[0030] [化11]



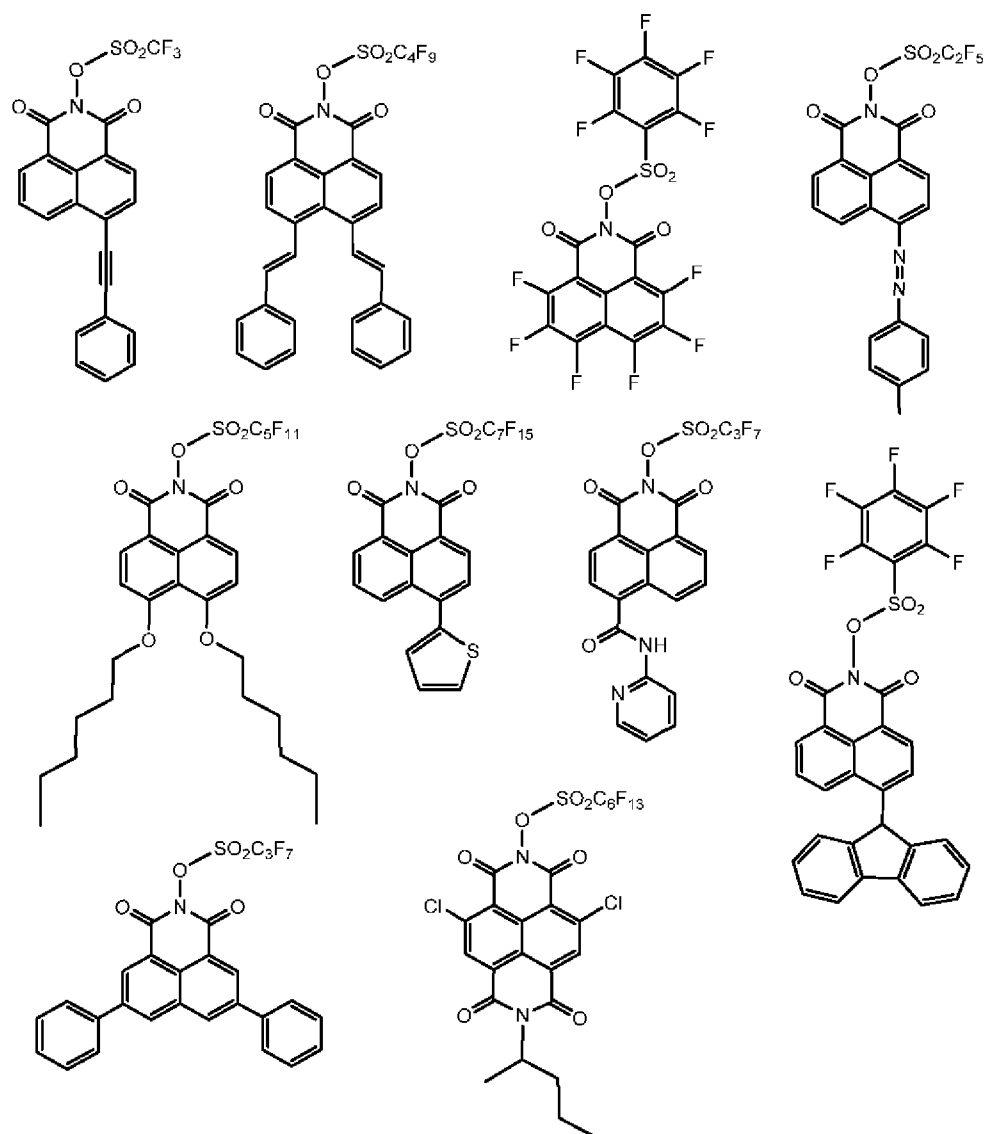
(式中、 R^1 、 R^4 は上記と同じ意味を表す。)

[0031] 上記式(2)の R^4 で示される、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい芳香族基としては、特に制限されないが、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ピリジル基、チエニル基などが合成の点からは好ましいものである。

[0032] 前記式(1)で表される芳香族イミド化合物の具体例としては、例えば、

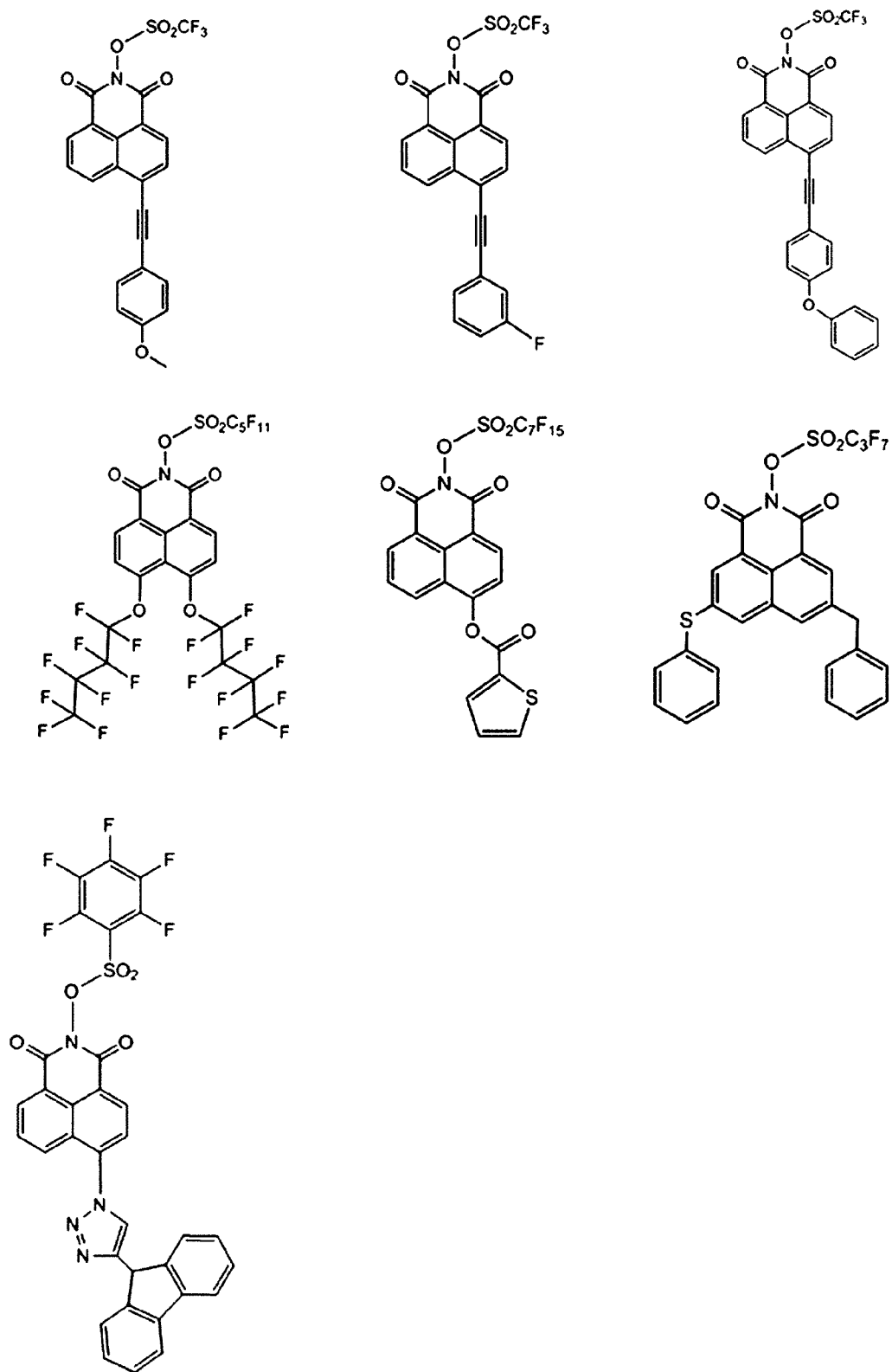
下記化学式で表される化合物が挙げられる。

[0033] [化12]



[0034]

[化13]



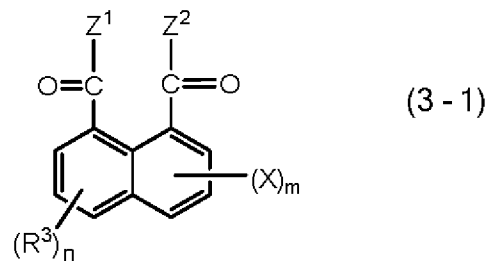
[0035] [芳香族イミド化合物の製造方法]

本発明の芳香族イミド化合物の製造方法は、比較的少ない工程数からなり

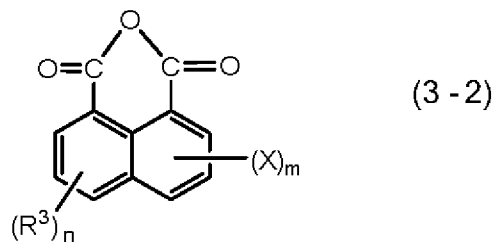
、各工程の反応及び精製が比較的簡便に実施可能であることから、簡便で高収率な製造方法となる。すなわち、本発明の芳香族イミド化合物の製造方法は、上記式（１）で表される芳香族イミド化合物を製造する方法であって、

（Ａ）下記式（３－１）及び/又は（３－２）で表される化合物を、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい芳香族基含有炭化水素と反応させて、下記式下記式（４－１）及び/又は（４－２）で表される化合物を製造する第１工程、

[化14]

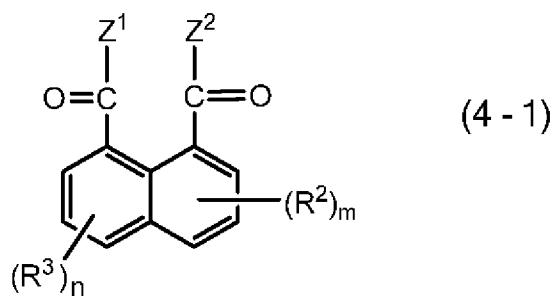


[化15]

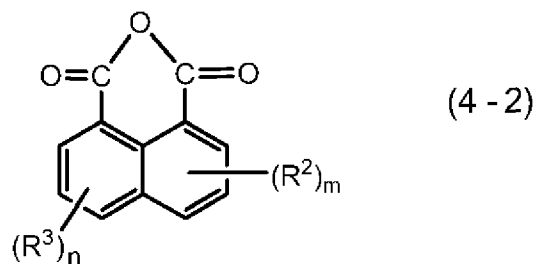


（式中、 m 、 n 、 X 、 R^3 、 Z^1 及び Z^2 は上記と同じ意味を表す。）

[化16]



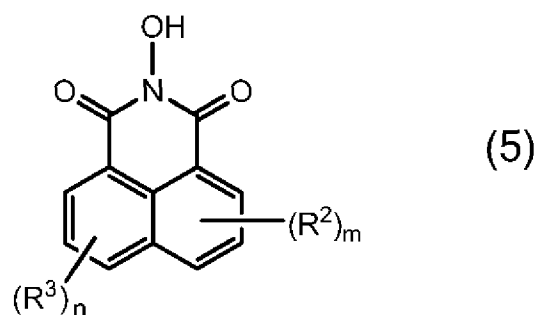
[化17]



(式中、 m 、 n 、 R^2 、 R^3 、 Z^1 及び Z^2 は上記と同じ意味を表す。)

(B) 前記式(4-1)及び/又は(4-2)で表された化合物をヒドロキシルアンモニウム化合物と反応させることにより、下記式(5)で表される化合物を製造する第2工程、

[化18]



(式中、 m 、 n 、 R^2 、及び R^3 は上記と同じ意味を表す。)

(C) 前記式(5)で表される化合物を下記式(6)で表される化合物と反応させて、前記式(1)で表される芳香族イミド化合物を製造する第3工程を含む。

[化19]



(式中、 R^1 及び Y は上記と同じ意味を表す。)

[0036] 上記式(3-1)で表わされる化合物は、 Z^1 及び Z^2 が、共にヒドロキシル基である場合はジカルボン酸化合物を示し、 Z^1 及び Z^2 が共に置換基を有していてもよいアルコキシ基である場合はジエステル化合物を示し、 Z^1 及び

Z^2 のいずれか一方がヒドロキシル基であり、他方が置換基を有していてもよいアルコキシ基である場合はモノカルボン酸モノエステル化合物を示す。

[0037] 上記式(3-2)で表わされる化合物は、環状の酸無水物の構造を有するが、第1工程の開始後に、反応系中において、ある条件下で分子内開環を起こすことがある。そのときは、反応系中において、式(3-1)で表わされる化合物の塩を形成し得るため、第1工程の反応は、反応基質が式(3-1)で表わされる化合物である場合と同様に進行する。

[0038] 上記式(4-1)で表わされる化合物においても、 Z^1 及び Z^2 が共にヒドロキシル基である場合はジカルボン酸化合物を示し、 Z^1 及び Z^2 が共に置換基を有していてもよいアルコキシ基である場合はジエステル化合物を示し、 Z^1 及び Z^2 のいずれか一方がヒドロキシル基であり、他方が置換基を有していてもよいアルコキシ基である場合はモノカルボン酸モノエステル化合物を示す。

[0039] 上記式(4-2)で表わされる化合物は、環状の酸無水物の構造を有するが、第2工程の開始後に、反応系中において分子内開環を起こす。そのときは、反応系中において、式(4-1)で表わされる化合物の塩を形成し得るため、第2工程の反応は、反応基質が式(4-1)で表わされる化合物である場合と同様に進行する。

[0040] 上記 Z^1 及び Z^2 において、置換基を有していてもよいアルコキシ基は特に制限されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、又はtert-ブトキシ基等が合成の点からは好ましい。

[0041] 上記式(3-1)及び式(3-2)において、Xのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。またXとの反応に用いられるヘテロ原子で炭素原子が置換されてもよい炭化水素としては、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アシル基、アミド基、イミノ基、アゾ基、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、ホスフィド基等を有していてもよい炭化水素が挙げられる。

[0042] 上記式(6)中、Yのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。

[0043] [第1工程]

第1工程は、式(3-1)及び／又は(3-2)で表される化合物を、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素と反応させて、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する工程である。

[0044] 第1工程では、特に限定されないが、カップリング反応、付加反応、チオエーテル化反応、又は縮合反応等を合目的的に行うことができる。

[0045] 第1工程において、カップリング反応又は付加反応を行う場合は、式(3-1)及び／又は(3-2)で表される化合物を脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素の官能基と反応させて炭素-炭素結合を構築し、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する。ただし、ジアゾカップリング反応を行う場合はジアゾ結合を、環化付加反応を行う場合は複素環構造を構築して、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する。また、チオエーテル化反応を行う場合は、式(3-1)及び／又は(3-2)で表される化合物を芳香族基含有炭化水素の官能基と反応させて、スルフィド結合又はジスルフィド結合等を構築し、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する。また、縮合反応を行う場合は、式(3-1)及び／又は(3-2)で表される化合物を脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素の官能基と反応させて、エステル結合、チオエステル結合、硫酸エステル結合、硝酸エステル結合、リン酸エステル結合、アミド結合、又はイミド結合等を構築し、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する。

[0046] 上記反応の種類に応じて、第1工程の反応温度は、25～60℃が好ましい。また、反応時間は、1～5時間が好ましい。さらに、反応は、無溶媒もしくは溶媒中で行うことができる。そのような溶媒としては特に制限されないが、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシ

チレンのような芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、*n*-ブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1, 2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタンのようなエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハロゲン溶媒；*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒；及びこれらの混合溶媒が使用できる。また、上記反応の種類に応じて、適宜反応触媒、無機若しくは有機塩基、又は無機酸若しくは有機酸を用いてもよい。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも構わないが、反応温度が溶媒の沸点よりも高い場合には耐圧の反応容器を用いて加圧反応を行うことが望ましい。

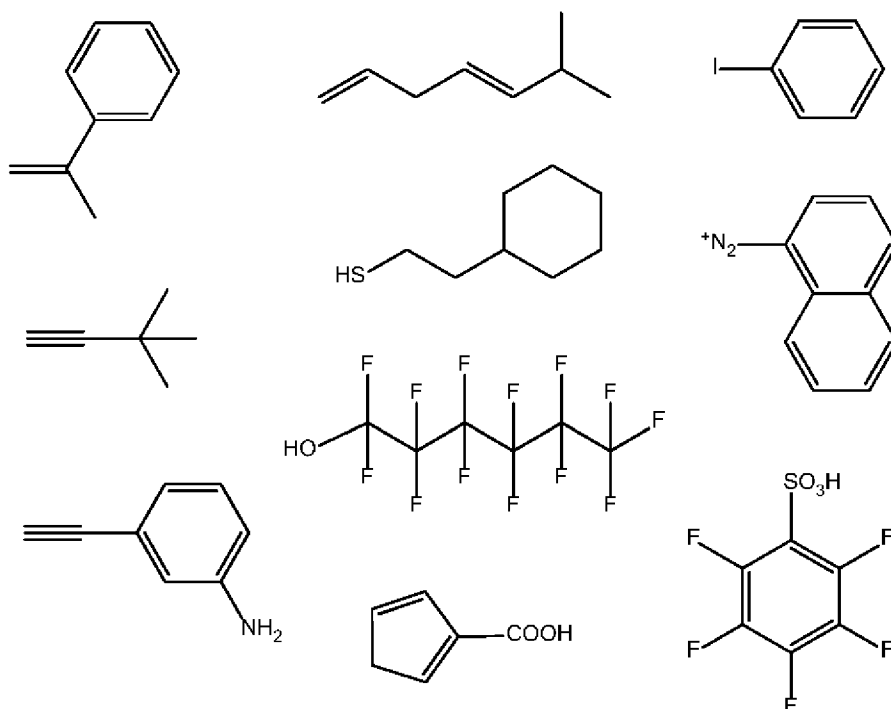
[0047] 式（3-1）及び／又は（3-2）で表される化合物と芳香族基含有炭化水素の反応開始時のモル比（〔式（3-1）及び／又は（3-2）で表される化合物のモル数〕／〔脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素のモル数〕）としては、10／90～90／10が好ましく、25／75～75／25がより好ましく、40／60～60／40がさらに好ましい。

[0048] 式（4-1）及び／又は（4-2）で表される化合物の精製分離方法としては、特に制限されないが、単一又は二種の異なる溶媒を用いる再沈殿で行うことができる。

[0049] 第1工程において、式（3-1）及び／又は（3-2）中のX部位と反応する、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基及び／又は芳香族基含有炭化水素としては、反応後に上記式（4-1）及び／又は（4-2）で表される化合物のR²基を形成する化合物であれば特に制限されないが、例えば、以下の化学式で表される化合物が挙げられる。

[0050]

[化20]



[0051] 第1工程は、反応後に式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する工程であれば特に制限されず、反応基質が式(3-1)で表わされる化合物であるか、式(3-2)で表わされる化合物であるかという違いや、若しくは、反応基質が式(3-1)で表される化合物である場合に、それがジカルボン酸化合物であるか、ジエステル化合物であるか、モノカルボン酸モノエステル化合物であるかという違いによって、反応への適性が著しく変化することはない。

[0052] なお、第1工程では、反応基質として式(3-2)で表される化合物を適用した場合でも、反応後に、式(4-1)で表される化合物を生成することもあるが、このようにして得られた生成物も第2工程の反応基質として適用することができる。

[0053] [第2工程]

第2工程は、式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物をヒドロキシルアンモニウム化合物と反応させて、式(5)で表される化合物を製造する工程である。第2工程の反応では、式(4-1)及び／又は(4-2

) で表される化合物のカルボキシル部位を、ヒドロキシルアンモニウム化合物と反応させて、式 (5) で表される化合物を製造する。

[0054] 第2工程の反応温度は、70～90℃が好ましい。また、反応時間は、6～12時間が好ましい。さらに、反応は、無溶媒もしくは溶媒中で行うことができる。そのような溶媒としては特に制限されないが、具体的には、第1工程で例示したものが使用できる。また適宜無機又は有機塩基を用いてもよい。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも構わないが、反応温度が溶媒の沸点よりも高い場合には耐圧の反応容器を用いて加圧反応を行うことが望ましい。

[0055] 式 (4-1) 及び/又は (4-2) で表される化合物とヒドロキシルアンモニウム化合物の反応開始時のモル比 ([式 (4-1) 及び/又は (4-2) で表される化合物のモル数] / [ヒドロキシルアンモニウム化合物のモル数]) としては、10/90～90/10が好ましく、25/75～75/25がより好ましく、40/60～60/40がさらに好ましい。

[0056] 式 (5) で表される化合物の精製分離方法としては、特に制限されないが、単一又は二種の異なる溶媒を用いる再沈殿で行うことができる。

[0057] ヒドロキシルアンモニウム化合物としては、特に制限されないが、具体的には、ヒドロキシルアンモニウムクロライド、ヒドロキシルアンモニウムスルフェート、ヒドロキシルアンモニウムホスフェート、ヒドロキシルアンモニウムアセテート、ヒドロキシルアンモニウムオキサレートなどが挙げられる。また、ヒドロキシルアンモニウム化合物を用いる代わりに、無機酸とヒドロキシルアミン等の複数の試薬を用いることにより反応系中でアンモニウム塩を発生させてもよい。

[0058] なお、第2工程は、反応後に式 (5) で表される化合物を製造する工程であれば特に制限されず、反応基質が式 (4-1) で表わされる化合物であるか、式 (4-2) で表わされる化合物であるかという違いや、若しくは、反応基質が式 (4-1) で表される化合物である場合に、それがジカルボン酸化合物であるか、ジエステル化合物であるか、モノカルボン酸モノエステル

化合物であるかであるかという違いによって、反応への適性が著しく変化することはない。

[0059] [第3工程]

第3工程は、式(5)で表される化合物を式(6)で表される化合物と反応させて、式(1)で表される芳香族イミド化合物を製造する工程である。第3工程の反応は、縮合反応であり、式(5)で表される化合物のヒドロキシル基を、スルホニルハライドと反応させて、式(1)で表される芳香族イミド化合物を製造する。

[0060] 第3工程の反応温度は、0～40℃が好ましい。また、反応時間は、2～4時間が好ましい。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも構わないが、反応温度が溶媒の沸点よりも高い場合には、耐圧の反応容器を用いて加圧反応を行うことが望ましい。

[0061] さらに、反応は、無溶媒もしくは溶媒中で行うことができる。そのような溶媒としては特に制限されないが、具体的には、第1工程で例示したものが使用できる。また適宜反応触媒を用いてもよい。

[0062] 式(6)で表されるフルオロアルキルあるいはフルオロアリールスルホン酸ハロゲン化物としては、特に制限されないが、具体的には、トリフルオロメチルスルホニルクロライド、ペンタフルオロエチルスルホニルクロライド、ヘプタフルオロ n -プロピルスルホニルクロライド、ヘプタフルオロイソプロピルスルホニルクロライド、ノナフルオロ n -ブチルスルホニルクロライド、ノナフルオロイソブチルスルホニルクロライド、パーフルオロ n -ペンチルスルホニルクロライド、パーフルオロイソペンチルスルホニルクロライド、パーフルオロ n -ヘキシルスルホニルクロライド、パーフルオロイソヘキシルスルホニルクロライド、パーフルオロ n -ヘプチルスルホニルクロライド、パーフルオロイソヘプチルスルホニルクロライド、ペンタフルオロフェニルスルホニルクロライドなどが挙げられる。また、式(6)で表される化合物の代わりに、スルホン酸無水物を用いるか、スルホン酸と塩化チオニル等の複数の試薬を用いることにより、反応系中でスルホニルクロライド

化合物を発生させてもよい。

[0063] 式(5)で表される化合物と式(6)で表される化合物の反応開始時のモル比([式(5)で表される化合物]/[式(6)で表される化合物])としては、10/90~90/10が好ましく、25/75~75/25がより好ましく、40/60~60/40がさらに好ましい。

[0064] 式(6)で表される化合物の精製分離方法としては、特に制限されないが、単一または二種の異なる溶媒を用いる再沈殿で行うことができる。

[0065] 式(1)で表される芳香族イミド化合物は、酸発生剤、特に、g線及びh線、又はこれらを含むブロードバンド露光用の活性光に対して、高感度かつ高効率な酸発生剤として有用である。

実施例

[0066] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0067] 実施例における各物性の測定装置及び測定条件は、以下のとおりである。

[1] 質量分析

装置: LCQ Advantage MAX (Thermo Fisher Scientific社製)

検出法: ESI法

測定溶媒: 酢酸アンモニウム水溶液・アセトニトリル

[2] ^1H NMR

装置: JNM-EX400 (JEOL社製)

測定溶媒: CDCl_3 、Acetone- d_6 、又はDMSO- d_6

[3] 紫外可視吸光スペクトル

機種: Varian Cary4000 (Agilent Technologies社製)

測定溶媒: ジクロロメタン

[4] 熱分析

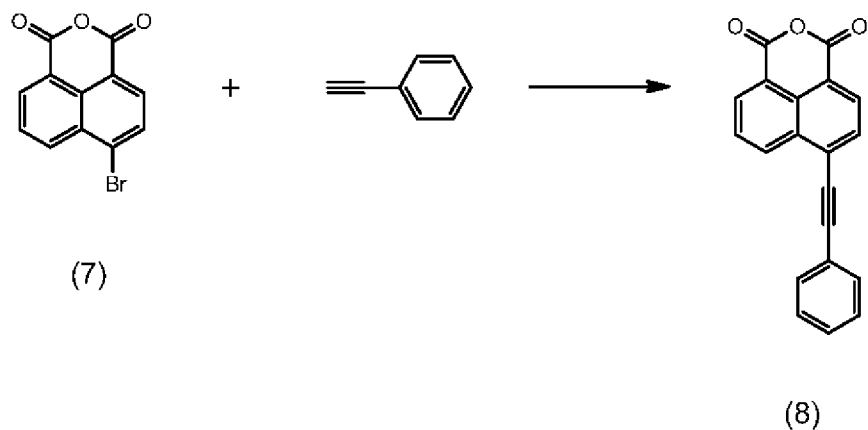
装置: EXSTAR6000 TG/DTA6200 (Seiko In

s t r u m e n t s I n c. 社製)

[0068] 実施例 1

〔第 1 工程：4-フェニルエチニル-1, 8-ナフタリックアンヒドリドの合成〕

[化21]



[0069] 攪拌機、窒素ガス導入管及び温度計を備えた 1 L 3 口フラスコに、反応基質として、4-ブロモ-1, 8-ナフタリックアンヒドリド（化合物 7）5.0 g（18 mmol）、反応試薬として、エチニルベンゼン 2.3 g（23 mmol）、トリフェニルホスフィン 0.24 g（0.9 mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）ジクロリド 0.63 g（0.9 mmol）、ヨウ化銅（I）0.17 g（0.9 mmol）、及びトリエチルアミン 18 mL、反応溶媒として、脱水ジメチルホルムアミド 180 mL を入れ、窒素ガスを流入させながら室温で 30 分間攪拌した後、温度を 55℃ に上げて 2 時間反応させた。反応終了後、トリエチルアミン及びジメチルホルムアミドを減圧留去し、再沈殿、減圧乾燥により 4-フェニルエチニル-1, 8-ナフタリックアンヒドリド（化合物 8）の淡黄色粉末 5.1 g（収率 95%）が得られた。

[0070] 上記生成物が化合物 8 であることを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析により同定した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

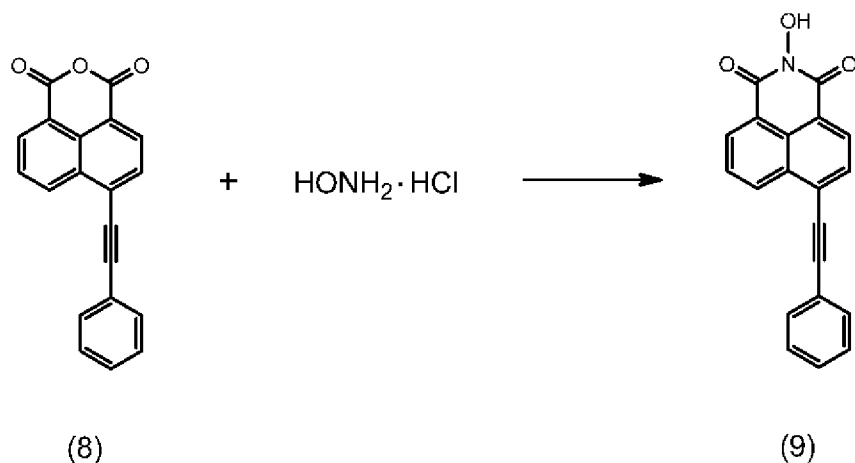
[0071]

[数1]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) : 7.535 – 7.508 (3H, m, C_6H_5 -), 7.818 – 7.794 (2H, m, C_6H_5 -), 8.038 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.126 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.498 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.598 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.862 (1H, dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, C_{10}H_5 -) ppm.

[0072] [第2工程：N-ヒドロキシ-4-フェニルエチニル-1, 8-ナフタルイミドの合成]

[化22]



[0073] 攪拌機、還流冷却管、及び温度計を備えた500 mL 1つ口フラスコに、反応基質として、化合物8 3.6 g (12 mmol)、反応試薬として、塩酸ヒドロキシルアミン1.7 g (24 mmol) 及び炭酸水素ナトリウム3.1 g、反応溶媒として、エタノール300 mLを入れ、85℃で還流しながら12時間反応させた。反応終了後、1 N塩酸中に生成物を再沈殿させ、ろ取し、水洗したのち減圧乾燥によりN-ヒドロキシ-4-フェニルエチニル-1, 8-ナフタルイミド(化合物9)の淡黄色固体3.5 g (収率98%) が得られた。

[0074] 上記生成物が化合物9であることを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析により同定した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

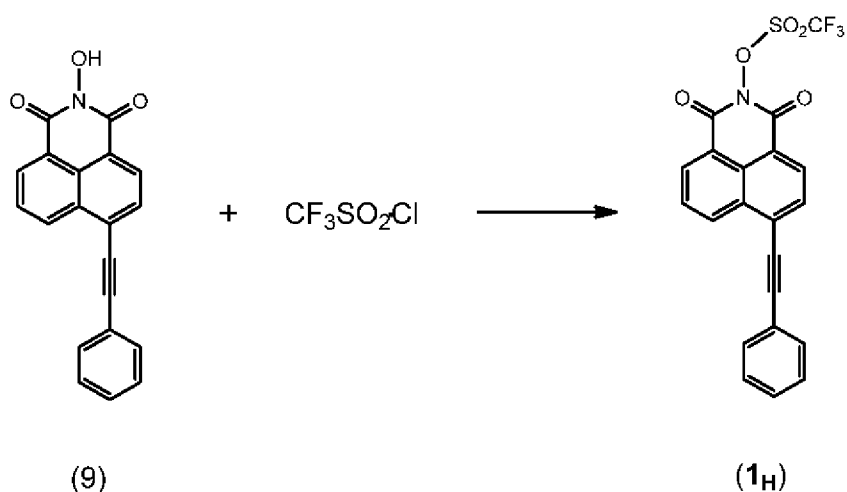
[0075]

[数2]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 7.533 – 7.499 (3H, m, C_6H_5), 7.795 – 7.771 (2H, m, C_6H_5), 7.993 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, C_{10}H_5), 8.086 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, C_{10}H_5), 8.476 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, C_{10}H_5), 8.567 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, C_{10}H_5), 8.781 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, C_{10}H_5), 10.815 (1H, s, OH) ppm.

[0076] [第3工程：N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-4-フェニルエチニル-1,8-ナフタリイミドの合成]

[化23]



[0077] 氷浴、攪拌機、窒素ガス導入管及び温度計を備えた300 mL 3つ口フラスコに、反応基質として、化合物9 6.8 g (22 mmol)、反応溶媒として、脱水ピリジン120 mLを入れ、窒素ガスを流入させながら室温で十分溶解させた。その後、氷浴で0℃を保ちながら、反応試薬としてトリフルオロメタンスルホニルクロライド7.3 g (43 mmol)を滴下し、30分間攪拌したのち室温に戻し2時間反応させた。反応終了後、純水中に生成物を再沈殿させ、ろ取乾燥し、ジクロロメタン及びヘキサン又はエタノールで再沈殿させ、減圧乾燥によりN-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-4-フェニルエチニル-1,8-ナフタリイミド(化合物1_H)の淡黄色固体6.6 g (収率69%)が得られた。

[0078] 上記生成物が化合物1_Hであることを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析及び質量分析により同定した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

[0079] [数3]

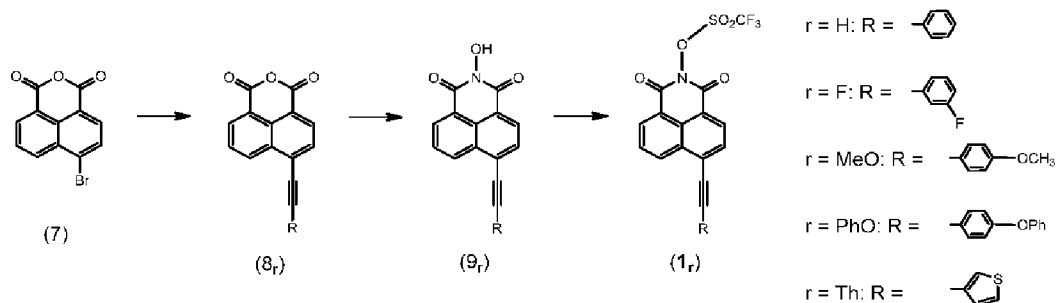
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.501 – 7.259 (3H, m, C_6H_5 -), 7.714 – 7.681 (2H, m, C_6H_5 -), 7.926 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.025 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.646 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.735 (1H, dd, $J = 7.2, 0.8$ Hz, C_{10}H_5 -), 8.879 (1H, dd, $J = 8.4, 0.8$ Hz, C_{10}H_5 -) ppm. MS: 463.1 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$).

[0080] 上記実施例により得られた化合物 1_{H} について、熱分析によって耐熱性の評価を行った。結果を図 1 に示す。なお、比較例としては、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-1, 8-ナフタルイミド（東洋合成工業株式会社製）を用いた。

[0081] 実施例 2～5

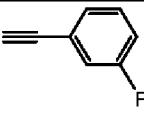
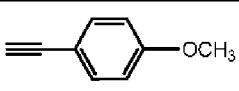
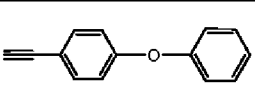
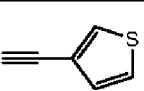
実施例 1 の第 1 工程～第 3 工程の基質、反応試薬、それらの使用量は、以下表 1 の実施例 2～5 に記載のとおりとし、他は実施例 1 の第 1 工程～第 3 工程と同様にして反応を行うことにより、各工程での各生成物を、表 1 に記載された量と収率で得た。表中の化合物 8_{F} 、 8_{MeO} 、 8_{PhO} 、 8_{Th} 、 9_{F} 、 9_{MeO} 、 9_{PhO} 、 9_{Th} 、 1_{F} 、 1_{MeO} 、 1_{PhO} 、 1_{Th} は、以下に示すように、化合物 8_{r} 、 9_{r} 、 1_{r} において、夫々、R がフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、3-チエニル基である化合物を示す。

[0082] [化24]



[0083]

[表1]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
第 1 工 程				
基 質	化合物7	化合物7	化合物7	化合物7
	5.0 g (18 mmol)	1.8 g (6.3 mmol)	1.2 g (4.3 mmol)	2.2 g (7.9 mmol)
試 薬				
	2.6 g (22 mmol)	1.0 g (7.6 mmol)	1.0 g (5.2 mmol)	1.0 g (9.5 mmol)
生 成 物	化合物 8 _F	化合物 8 _{MeO}	化合物 8 _{PhO}	化合物 8 _{Th}
	4.5 g (14 mmol), 79%	1.5 g (4.6 mmol), 72%	0.74 g (1.9 mmol), 44%	1.6 g (5.3 mmol), 67%
第 2 工 程				
基 質	化合物 8 _F	化合物 8 _{MeO}	化合物 8 _{PhO}	化合物 8 _{Th}
	1.0 g (3.2 mmol)	1.0 g (3.1 mmol)	0.7 g (1.8 mmol)	1.5 g (5.0 mmol)
試 薬	HONH ₂ ·HCl	HONH ₂ ·HCl	HONH ₂ ·HCl	HONH ₂ ·HCl
	0.66 g (9.5 mmol)	0.42 g (6.1 mmol)	0.37 g (5.4 mmol)	1.4 g (20 mmol)
生 成 物	化合物 9 _F	化合物 9 _{MeO}	化合物 9 _{PhO}	化合物 9 _{Th}
	0.99 g (3.0 mmol), 95%	1.0 g (2.9 mmol), 95%	0.69 g (1.7 mmol), 95%	1.6 g (5.0 mmol), 99%
第 3 工 程				
基 質	化合物 9 _F	化合物 9 _{MeO}	化合物 9 _{PhO}	化合物 9 _{Th}
	0.30 g (0.91 mmol)	0.30 g (0.87 mmol)	0.30 g (0.74 mmol)	1.6 g (5.0 mmol)
試 薬	CF ₃ SO ₂ Cl	CF ₃ SO ₂ Cl	CF ₃ SO ₂ Cl	CF ₃ SO ₂ Cl
	0.31 g (1.8 mmol)	0.30 g (1.8 mmol)	0.25 g (1.5 mmol)	2.5 g (15 mmol)
生 成 物	化合物 1 _F	化合物 1 _{MeO}	化合物 1 _{PhO}	化合物 1 _{Th}
	0.33 g (0.71 mmol), 79%	0.42 g (0.87 mmol), 99%	0.2 g (0.37 mmol), 50%	1.6 g (3.5 mmol), 71%

[0084] 上記化合物 1_F が得られたことを、以下¹H-NMRの解析及び質量分析により確認した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

[0085]

[数4]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.169 (1H, ddd, $J = 6.2, 0.8$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}$), 7.472 – 7.353 (3H, m, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-}$), 7.925 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.021 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.641 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.730 (1H, dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.831 (1H, dd, $J = 8.8, 1.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$). MS: 480.9 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$).

[0086] 上記化合物 1_{MeO} が得られたことを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析及び質量分析により確認した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

[0087] [数5]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 3.887 (3H, s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O-}$), 6.974 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$), 7.637 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$), 7.914 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 7.985 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.630 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.728 (1H, dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.871 (1H, dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$). MS: 492.9 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$).

[0088] 上記化合物 1_{PhO} が得られたことを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析及び質量分析により確認した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

[0089] [数6]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6): 7.140 – 7.082 (1H, m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O-}$), 7.237 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O-}$), 7.483 – 7.443 (1H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.656 – 7.634 (1H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.754 – 7.731 (1H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.815 – 7.786 (1H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8.080 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.151 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.654 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.734 (1H, dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 9.004 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$). MS: 539.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

[0090] 上記化合物 1_{Th} が得られたことを、以下 $^1\text{H-NMR}$ の解析及び質量分析により確認した。なお、対応する水素原子について斜体で示した。

[0091] [数7]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.348 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, C_4SH_3-), 7.424 (1H, dd, $J = 4.8, 2.8$ Hz, C_4SH_3-), 7.771 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, C_4SH_3-), 7.922 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.005 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.640 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.735 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$), 8.853 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$). MS: 452.1 ($[\text{M}]^+$).

[0092] 上記実施例 1 ~ 5 により得られた化合物について、それぞれ吸収スペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。また、各化合物の g 線、h 線、i 線の吸

光度は、下記表 3 及び図 3 に示す通りであった。なお、比較例としては、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-1, 8-ナフタルイミドを用いた。

[0093] [表2]

化合物	365nm (i 線)	405nm (h 線)	436nm (g 線)
比較例	0.02924852	0.00557481	0.00464166
1 _H	0.41618329	0.51116955	0.01498808
1 _F	0.47716007	0.38023609	0.00675271
1 _{Th}	0.29889166	0.45672727	0.05731016
1 _{MeO}	0.22617087	0.55094427	0.41525635
1 _{PhO}	0.36206427	0.71874785	0.34383583

[0094] 上記実施例により得られた化合物が、光照射下で酸発生剤として機能するかどうかを下記装置を用い、下記手法（酸発生能評価試験）によって評価した。実際の評価には、化合物 1_Hを用いた。評価の際に用いられた装置は以下のとおりのものである。

[0095] [1] 紫外可視吸光スペクトル

機種： Varian Cary4000 (Agilent Technologies社製)

測定溶媒： ジクロロメタン

[2] ハンディーUVランプ

機種： SLUV-4 (アズワン株式会社)

使用波長： 365nm

[0096] [評価手法]

(1) 上記化合物 1_Hの 20 μ L ジクロロメタン溶液を調製し、pHプローブとしてブロムクレゾールグリーン (BCG) 50%エタノール溶液を数滴添加した。

(2) 吸収スペクトルを測定し、300-400nmに化合物 1_H、630nm付近にBCGの吸収極大がそれぞれあることを確認した（濃青色溶液）。

(3) 上記(2)の溶液にUVランプで光照射しながら、2分毎に吸収スペクトルを測定した。この際、酸発生による系のpH低下に伴い、BCGのスペクトルの吸収極大が減衰する経過と、溶液の呈する濃青色が退色する様子を目視により観察した。

[0097] 上記実施例において適用した光照射の条件は、可用性の点において光源をUVランプとし、最大限界波長として上記波長を用いたものである。結果を図4に示す。

[0098] さらに、上記化合物1_Hを用いて、フォトレジスト組成物Iを製造した。フォトレジスト組成物は、ヒドロキシスチレン、スチレンおよびtert-ブチルアクリレートの重合した単位を有するターポリマー樹脂、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（前記樹脂の0.3重量%）、m,p-クレゾールノボラックレジン（前記樹脂の33重量%）、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル（前記樹脂の8.0重量%）、ポリビニルエーテル（前記樹脂の8.0重量%）界面活性剤（全固形分の0.12重量%）、化合物1_H（前記樹脂の1.5重量%）、溶媒（プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート）からなる。

[0099] なお、上記フォトレジスト組成物の比較例として、化合物1_Hの代わりにN-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-1,8-ナフタルイミド（東洋合成工業株式会社製）を用いた以外は、前記と同様にして製造したフォトレジスト組成物を用いた。

[0100] 上記化合物1_Hを用いたフォトレジスト組成物と、比較例のフォトレジスト化合物を用いたリソグラフィー試験をそれぞれ行い、g線、h線を含むブロードバンド露光時のレジストパターニング性能を評価した。実施例に用いた装置および実施条件は、以下のとおりである。

[1] コーター

装置： DSW-636BPV（大日本スクリーン製造社製）

[2] 露光機（コンタクトアライナー）

装置： MA-200/ML（SUSS MicroTec社製）

光源： ブロードバンド光源

[3] 走査電子顕微鏡 (SEM)

機種： S-4700 (日立製作所社製)

[0101] [評価手法]

HMD S 処理したシリコンウエハ上に、上記フォトレジスト組成物を塗布し、135℃で360秒間ベークし、50ミクロンの膜厚のレジストフィルムを得た。このウエハを、コンタクトホールパターンマスクを用い、1200及び1500 mJ/cm²の線量にて露光した。このウエハを105℃で100秒間ベークした後、AZ 300MIF ディベロッパー (2.38% TMAH) を用い、ディップ方式で210秒間現像した。その後、ウエハ上に形成したパターンを走査電子顕微鏡にて観察し、フィルム表面におけるホールサイズを計測した。以下表3に、30 μm 1:1 コンタクトホールパターンのホールサイズ計測結果について記載する (ホールサイズ単位: μm)。

[0102] [表3]

	1200 mJ/cm ²	1500 mJ/cm ²
比較例	34.5	34.5
組成物 I	37.1	38.1

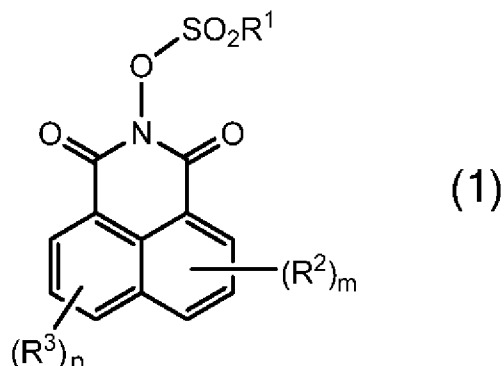
[0103] 上記のリソグラフィー試験の結果より、上記フォトレジスト組成物 I は、各露光線量において、比較例を上回るホールサイズのパターン形成を記録した。この結果は、フォトレジスト組成物 I に含有される上記化合物 1_H が、露光の光源に長波長側の光が含まれる場合に、より優れた酸発生剤として機能することを示している。

[0104] これまで述べてきた実施形態は、単なる例示にすぎず、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される芳香族イミド化合物。

[化1]

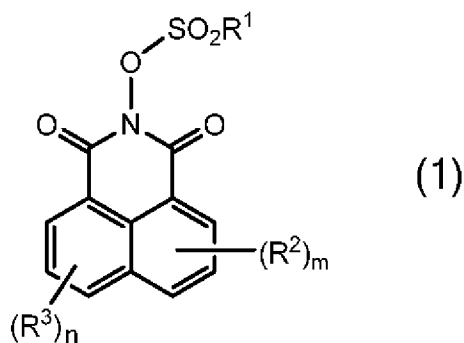


（式中、 R^1 は炭素数１～７のハロアルキル基又はハロアリール基を表し、 R^2 は置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有基を表し、 R^3 はハロゲン原子又は炭化水素基を表し、また R^2 は隣接する基が互いに結合してイミド基を形成してもよく、 m は０又は１以上の整数であり、 n は０又は１以上の整数であり、 m と n の合計は１以上６以下である。）

[請求項2] g 線（４３６nm）及び／又は h 線（４０５nm）の光を吸収することのできる請求項１に記載の芳香族イミド化合物。

[請求項3] 式（１）：

[化2]



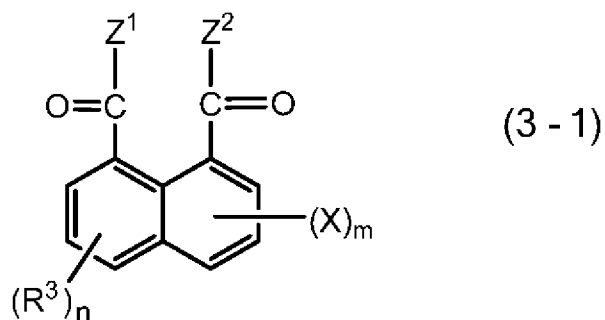
（式中、 R^1 は炭素数１～７のハロアルキル基又はハロアリール基を表し、 R^2 は置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂

肪族基又は芳香族基含有基を表し、 R^3 はハロゲン原子又は炭化水素基を表し、また R^2 は隣接する基が互いに結合してイミド基を形成してもよく、 m は0又は1以上の整数であり、 n は0又は1以上の整数であり、 m と n の合計は6以下である。)

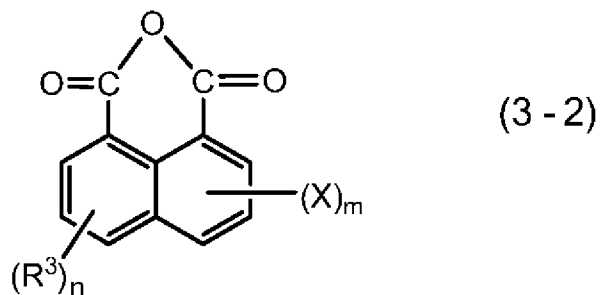
で表される芳香族イミド化合物を製造する方法であって、

(A) 下記式(3-1)及び／又は(3-2)で表される化合物を、置換若しくは無置換の、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族基又は芳香族基含有炭化水素と反応させて、下記式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物を製造する第1工程と、

[化3]

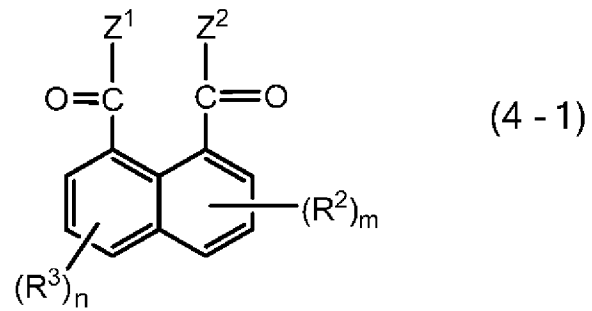


[化4]

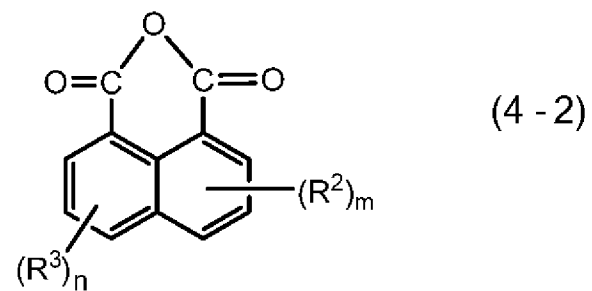


(式中、 Z^1 及び Z^2 は、各々独立して、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を表し、 X はハロゲン原子を表し、 m 、 n 、 R^3 は上記と同じ意味を表す。)

[化5]



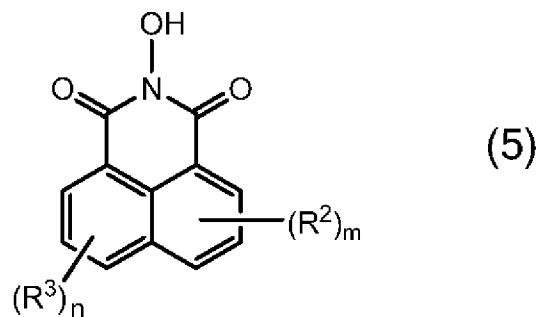
[化6]



(式中、 R^2 、 R^3 、 Z^1 、 Z^2 、 m 、 n は上記と同じ意味を表す。)

(B) 前記式(4-1)及び／又は(4-2)で表される化合物をヒドロキシルアンモニウム化合物と反応させることにより、下記式(5)で表される化合物を製造する第2工程と、

[化7]



(式中、 R^2 、 R^3 、 m 、 n は上記と同じ意味を表す。)

(C) 上記式(5)で表される化合物を下記式(6)で表される化合物と反応させて、上記式(1)で表される芳香族イミド化合物を製造する第3工程とを含む芳香族イミド化合物の製造方法。を含む

[化8]



(式中、 R^1 は上記と同じ意味を表し、 Y はハロゲン原子又はトシル基を表す。)

[請求項4] 請求項3に記載の芳香族イミド化合物の製造方法において、式(1)で表される芳香族イミド化合物が、 g 線(436 nm)及び／又は h 線(405 nm)の光を吸収することのできる化合物であることを特徴とする芳香族イミド化合物の製造方法。