(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 14 日(14.02.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/022015 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 39/24 (2006.01) *C07C 39/367* (2006.01)
C07C 37/16 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/070153

(22) 国際出願日: 2012 年 8 月 8 日(08.08.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-173654 2011 年 8 月 9 日(09.08.2011) JP
特願 2012-171883 2012 年 8 月 2 日(02.08.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 **(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED)** [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中辻 惇也 **(NAKATSUJI, Junya)**. 松浦 誠 **(MATSUURA, Makoto)**. 山中 一広 **(YAMANAKA, Kazuhiro)**.

(74) 代理人: 小林 博通, 外 **(KOBAYASHI, Hiromichi** et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

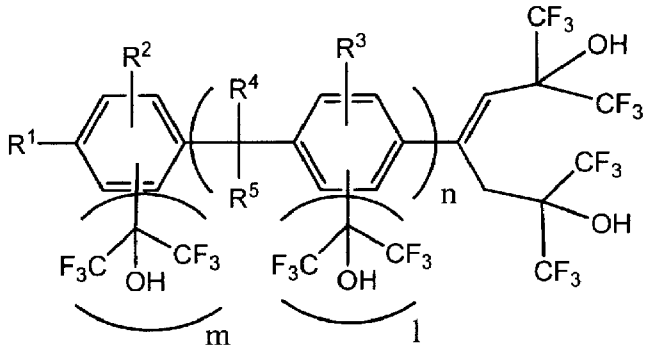
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: FLUORINE-CONTAINING AROMATIC COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 含フッ素芳香族化合物およびその製造方法



（１）

(57) **Abstract**: Disclosed are a fluorine-containing aromatic compound represented by general formula (1) and a method for producing the compound. In formula (1), R^1 represents a hydroxyl group or an amino group; each of R^2-R^5 independently represents a hydrogen atom, a linear alkyl group having 1-4 carbon atoms or a branched chain alkyl group having 3 or 4 carbon atoms, and some or all of the hydrogen atoms in the alkyl group may be substituted by fluorine atoms; n represents an integer of 0-2; and each of m and n independently represents 0 or 1. Since this polymer derived from a fluorine-containing aromatic compound has a $-C(CF_3)_2OH$ group at a position apart from the polymer main chain, this polymer is useful for the use as a resist.

(57) 要約: 開示されているのは、以下の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物およびその製造方法である。式（１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｎは０～２の整数である。ｍおよびｎはそれぞれ独立に０または１である。この含フッ素芳香族化合物由来のポリマーは、ポリマー主鎖より離れた位置に－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ基を含有するので、レジスト用途に有用である。

WO 2013/022015 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 含フッ素芳香族化合物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な含フッ素芳香族化合物およびその製造方法に関する。重合性化合物とした後、ポリマー化（重合）し光酸発生剤等とともに用いレジスト材料とした際に、基板との密着性に優れ、リソグラフィーにおいて精緻なレジストパターンを与えるための新規な含フッ素芳香族化合物およびその製造方法に関する。

発明の背景

[0002] 含フッ素化合物は、撥水性、低吸水率、高耐熱性、耐腐食性、透明性、低誘電率または低屈折率を有する等の特徴を生かし、機能性材料として使用されている。

[0003] 特にポリオレフィンおよび縮合系高分子等に、低吸水性または透明性に加え、適度な親水性を付与する官能基として、ヘキサフルオロイソプロパノール基が知られている。

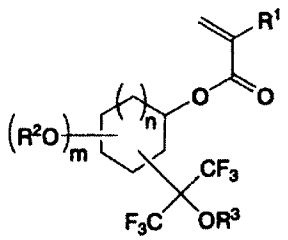
[0004] 例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基、即ち、２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基：－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ、（以下、ＨＦＩＰ基と呼ぶことがある）を有する高分子化合物は、当該高分子化合物を有機溶剤に溶解させてガラス基板等へ塗布し塗布膜とした際に、基板との密着性に優れる。また、当該高分子化合物は、光酸発生剤とともにフォトリソグラフィにおけるレジスト組成物として用いると、露光後の露光部または未露光部のアルカリ現像液へ溶不溶の差異がはっきりし、精緻なレジストパターンを与える。近年、前記高分子化合物はフッ化アルゴンレーザ（波長、１９３ｎｍ）により露光するレジスト組成物として用いられる。尚、フォトリソグラフィとは、感光性の物質であるフォトレジストを塗布した基板表面を、所望のパターンに露光することである。フォトリソグラフィ技術は、レジストの露光された部分と露光されていない部分の現像液による

溶解度の差異によりレジストからなるパターンを基板上に形成させる技術である。

[0005] 前記高分子化合物の中でも、ＨＦＩＰ基を有するフェノール類は、フェノール部位における選択的な求核置換反応により、アクリレート、メタクリレートまたはビニルエーテル等の重合性オレフィンモノマーに誘導合成される。当該重合性オレフィンモノマーは、レジスト組成物として有用である。また、ＨＦＩＰ基を含むアニリンからは、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアミン等に誘導合成が可能である。

[0006] 例えば、特許文献１には、ＨＦＩＰ基を含有する以下の含フッ素重合性単量体が開示されている。

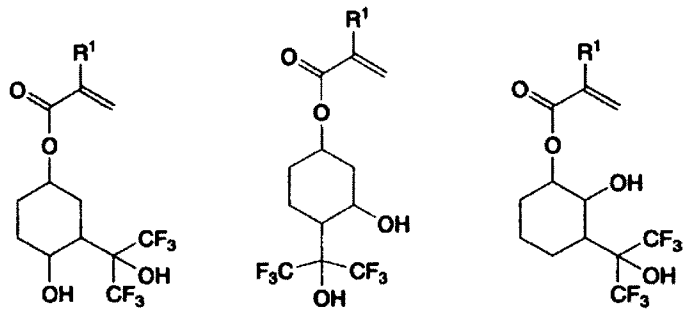
[0007] [化1]



[0008] （式中、R^1は水素原子、メチル基、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは０または１であり、ｍは１～（３＋ｎ）の整数である。R^2およびR^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基を表す。）

[0009] 具体的には、以下の含フッ素重合性単量体等が記載される。

[化2]

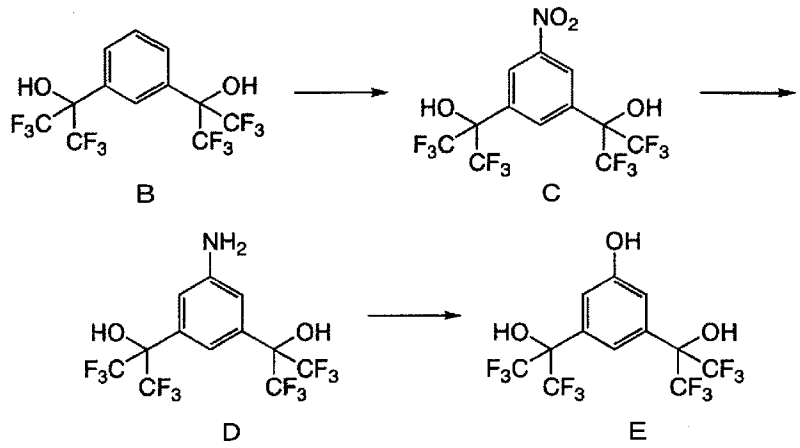


これら、含フッ素重合性単量体が重合してなり、少なくともこれら含フッ

素重合性単量体からなるユニットを含有してなる高分子化合物は、レジスト組成物として有用である。

[0010] また、特許文献２には、化合物Ｂをニトロ化し、化合物Ｃを得、化合物Ｃをアミノ化し、化合物Ｄを得、化合物Ｄをフェノール化（ヒドロキシ基を付加）し、化合物Ｅを得る方法が開示されている。

[0011] [化3]



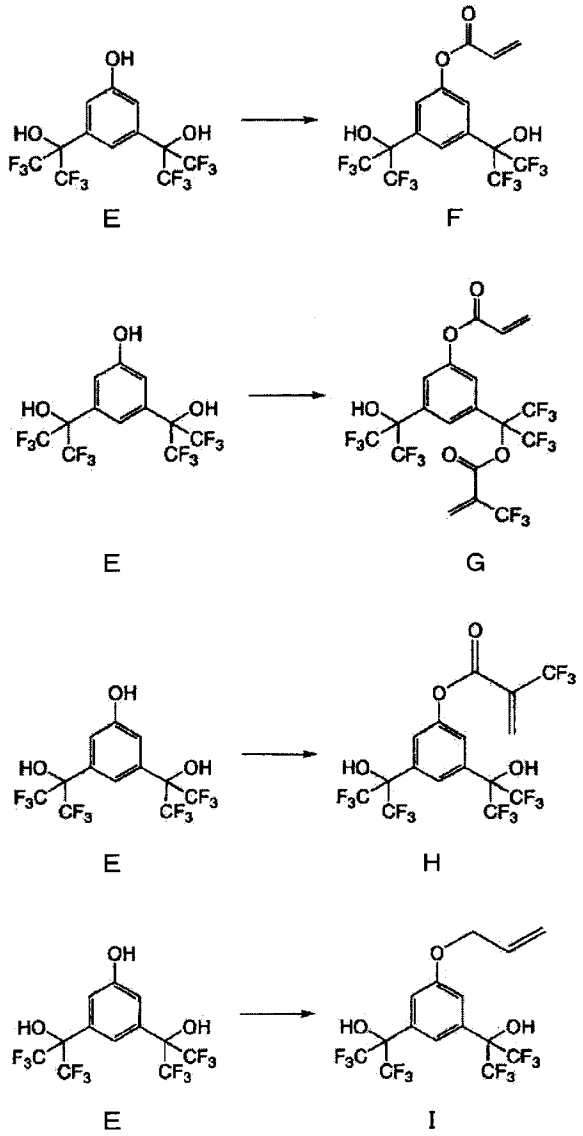
[0012] 例えば、化合物Ｅを、アクリル酸、メタクリル酸またはビニルエーテルと反応結合させてなる含フッ素重合性単量体を重合してなり、少なくともこれら含フッ素重合性単量体からなる部位を含有してなる高分子化合物は、レジスト組成物として有用である。

[0013] ＨＦＩＰ基がシクロヘキサン環を介して、ポリマーの主鎖から離れた特許文献１に記載の含フッ素重合性単量体は簡便に製造される。しかしながら、特許文献２に記載の化合物は多段反応で合成され、製造に工数を有する。

[0014] 尚、特許文献２の実施例３～６に、上記化合物（Ｅ）に二重結合を導入した下記化合物（Ｆ）～（Ｉ）の合成例が具体的に記載される。化合物（Ｆ）～（Ｉ）は重合性を有し、単独重合あるいは他の重合性化合物と共重合させた後、光酸発生剤等を加えることで、レジストとすることができる。

[0015]

[化4]



[0016] また、特許文献３における参考例３～６に、下記合成例が記載される。

[0017] また、非特許文献１には、硫酸存在下でビスフェノールＡのイソプロピリデン結合（－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－部位）を、硫酸を酸触媒として用いて切断する反応について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特開２０１０－１６３６０４号公報

特許文献2：特開２００４－８３９００号公報

特許文献3：特開２００９－１０８０８４号公報

非特許文献

[0019] 非特許文献1：Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　（２００４）、６（１４）、２３４１－２３４３

発明の概要

[0020] ＨＦＩＰ基がポリマーの主鎖から離れたポリマーレジストは、レジスト組成物として光酸発生剤とともに用いた際、基板との密着性に優れ、露光後の露光部または未露光部のアルカリ現像液へ溶不溶の差異がはっきりし、精緻なレジストパターンを与える。それに対し、ＨＦＩＰ基がポリマーの主鎖近傍に位置し主鎖近傍が立体的に込み合う構造のポリマーレジストは、ＨＦＩＰ基を含有することによる前述のレジスト性能を充分に発現できないという問題があった。

[0021] 本発明は、前述の問題を解決し簡便な方法で製造される、ＨＦＩＰ基がポリマー主鎖より離れた位置にあるＨＦＩＰ基含有ポリマーの原料としての含フッ素芳香族化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0022] 本発明者らは、イソプロピリデン結合を有する、ビスフェノールＡおよびその他の芳香族化合物から、簡便な方法で新規な含フッ素芳香族化合物が製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

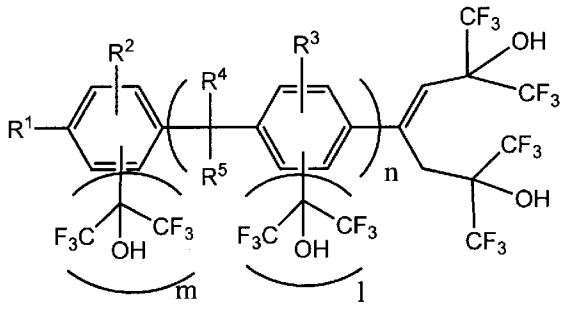
[0023] イソプロピリデン結合を有する芳香族化合物におけるイソプロピリデン結合の切断反応は、硫酸等の無機強酸により起こることが知られている。本発明者らが鋭意検討したところ、有機酸であるメタンスルホン酸等の存在下で、芳香環を結合するイソプロピリデン結合の切断反応が起こり、次いでヘキサフルオロアセトン（$(CF_3)_2C=O$　以下、ＨＦＡと呼ぶことがある。）を反応させると、ＨＦＡが付加し、ＨＦＩＰ基を有する新規な含フッ素芳香族化合物が得られることを見出し、発明を完成するに至った。

[0024] 本発明は発明１～７の含フッ素芳香族化合物、および発明１～７の含フッ素芳香族化合物を得るための発明８～１４の含フッ素芳香族化合物の製造方法を含む。

[0025] [発明１]

一般式（１）：

[化5]



（１）

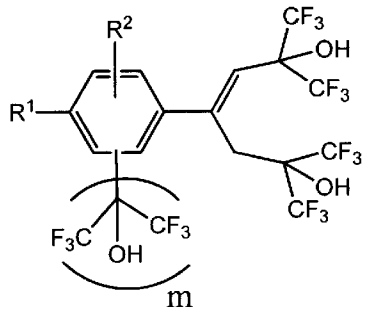
（式（１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、含フッ素芳香族化合物。

[0026] [発明２]

一般式（２）：

[化6]



（２）

（式（２）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル

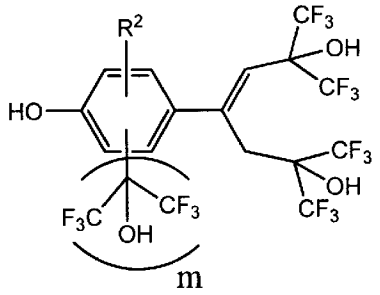
基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

で表される、発明１に記載の含フッ素芳香族化合物。

[0027] ［発明３］

一般式（３）：

[化7]



（３）

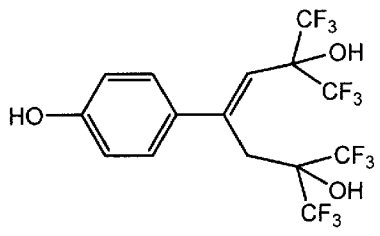
（式（３）中、Ｒ[2]は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

で表される、発明１または発明２の含フッ素芳香族化合物。

[0028] ［発明４］

式（４）：

[化8]



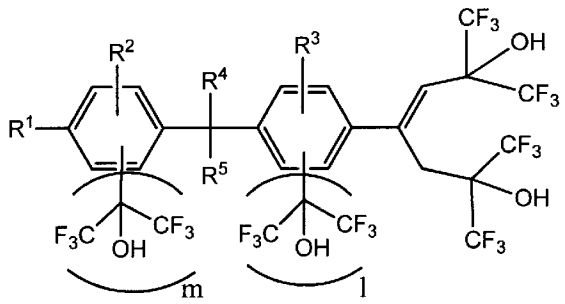
（４）

で表される、発明１～３の含フッ素芳香族化合物。

[0029] ［発明５］

一般式（５）：

[化9]



（５）

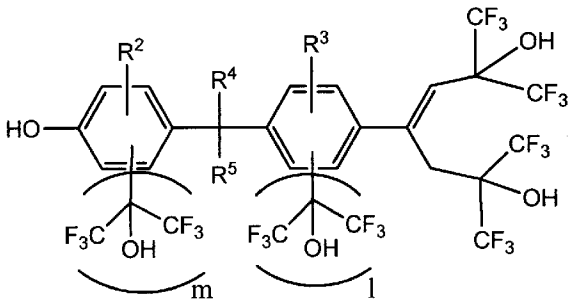
（式（５）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、発明１の含フッ素芳香族化合物。

[0030] ［発明６］

一般式（６）：

[化10]



（６）

（式（６）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍお

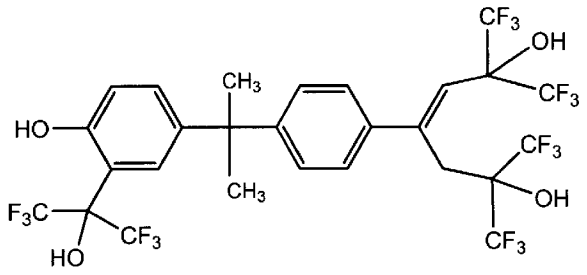
よびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、発明１または発明５の含フッ素芳香族化合物。

[0031] ［発明７］

式（７）：

[化11]



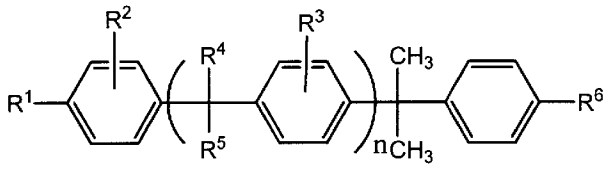
（７）

で表される、発明６の含フッ素芳香族化合物。

[0032] ［発明８］

一般式（８）：

[化12]



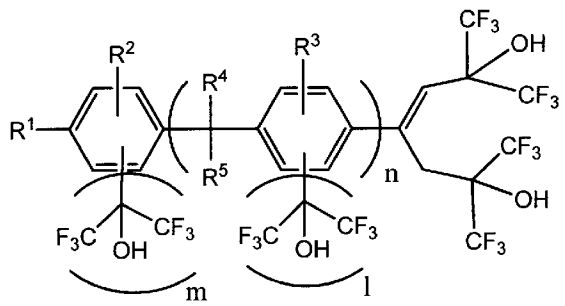
（８）

（式（８）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、ｎは０～２の整数である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させることを特徴とする、

一般式（１）：

[化13]



（1）

（式（１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

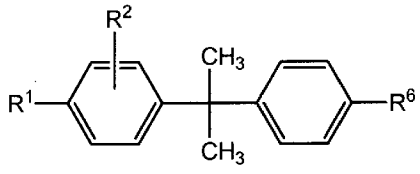
で表される、含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0033] 発明８の製造方法により、一般式（１）で表される発明１の含フッ素芳香族化合物が合成される。

[0034] ［発明９］

一般式（９）：

[化14]



（9）

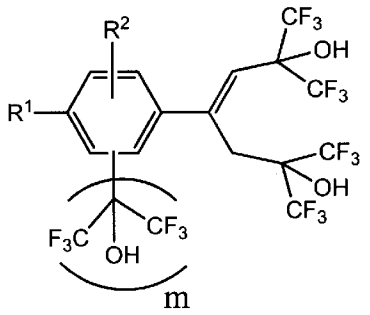
（式（９）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させ

て、

一般式（２）：

[化15]



（２）

（式（２）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

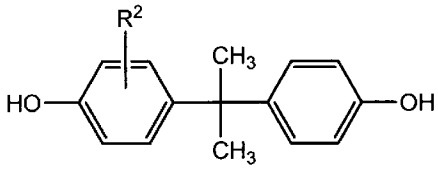
で表される、発明８の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0035] このように、発明９の製造方法により、一般式（２）で表される発明２の含フッ素芳香族化合物が合成される。

[0036] [発明１０]

一般式（１０）：

[化16]



（１０）

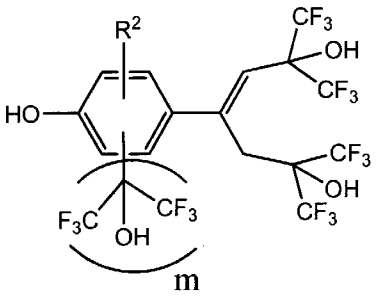
（式（１０）中、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよい。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させ

て、

一般式（３）：

[化17]



（３）

（式（３）中、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく。ｍは０または１である。）

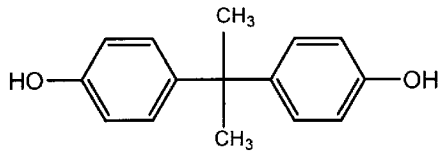
で表される、発明８または発明９の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0037] 発明１０の製造方法により、一般式（３）で表される発明３の含フッ素芳香族化合物が製造できる。

[0038] [発明１１]

ビスフェノールＡ：

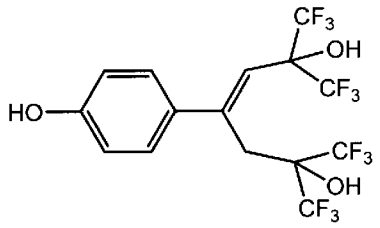
[化18]



とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させることを特徴とする

式（４）

[化19]



（4）

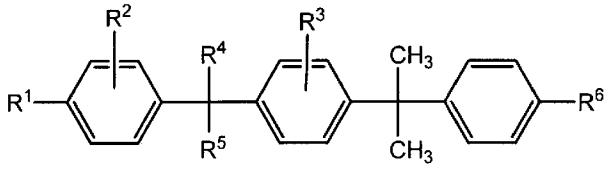
で表される、発明８～１０の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0039] このように、発明１１の製造方法により、式（４）で表される発明４の含フッ素芳香族化合物が製造できる。

[0040] ［発明１２］

一般式（１１）：

[化20]



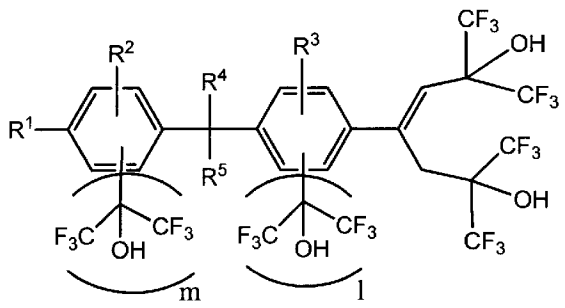
（１１）

（式（１１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式（５）：

[化21]



（５）

（式（５）中、R^1は、ヒドロキシル基、アミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

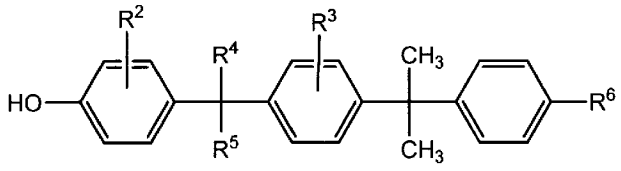
で表される、発明８に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0041] このように、発明１２の製造方法により、一般式（５）で表される発明５の含フッ素芳香族化合物が合成される。

[0042] ［発明１３］

一般式（１２）：

[化22]



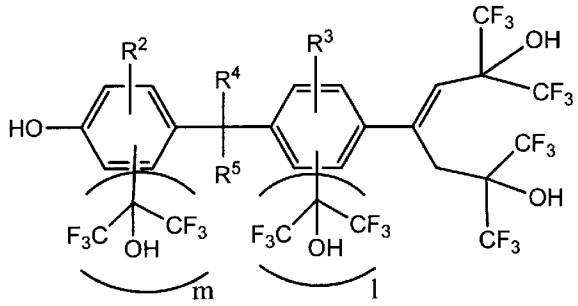
（１２）

（式（１２）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）で表される芳香族化合物と

ヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式（６）：

[化23]



（６）

（式（６）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

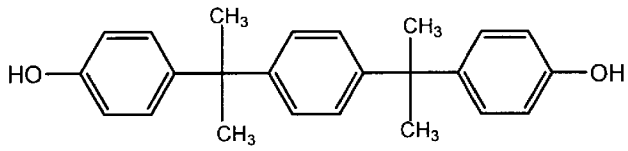
で表される、発明８または発明１２の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0043] このように、発明１３の方法により、一般式（６）で表される発明６の含フッ素芳香族化合物が製造できる。

[0044] [発明１４]

式（１３）：

[化24]

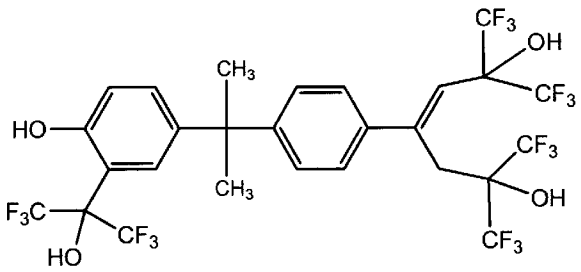


（１３）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させることを特徴とする、

式（７）：

[化25]



（７）

で表される、発明１３の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[0045] 発明１４の製造方法により、式（７）で表される発明７の含フッ素芳香族化合物が製造できる。

[0046] [発明１５]

酸触媒がメタンスルホン酸であることを特徴とする発明８～１４の製造方法。

発明の効果

[0047] 酸触媒下で、ビスフェノールＡおよびその誘導体を含む芳香族化合物のイソプロピリデン結合を開裂させ、ヘキサフルオロアセトンを付加させる、本発明の含フッ素芳香族の製造方法により、ＨＦＩＰ基を有する新規な含フッ素芳香族化合物が簡便に得られた。当該含フッ素報告族化合物は、レジスト用途に有用である。

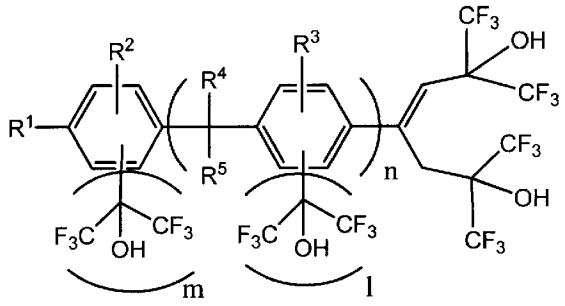
詳細な説明

[0048] [含フッ素芳香族化合物]

本発明の含フッ素芳香族化合物は、構造中に、ＨＦＩＰ基を含む。

[0049] 本発明は、一般式（１）：

[化26]



（1）

（式（１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）で表される含フッ素芳香族化合物である。

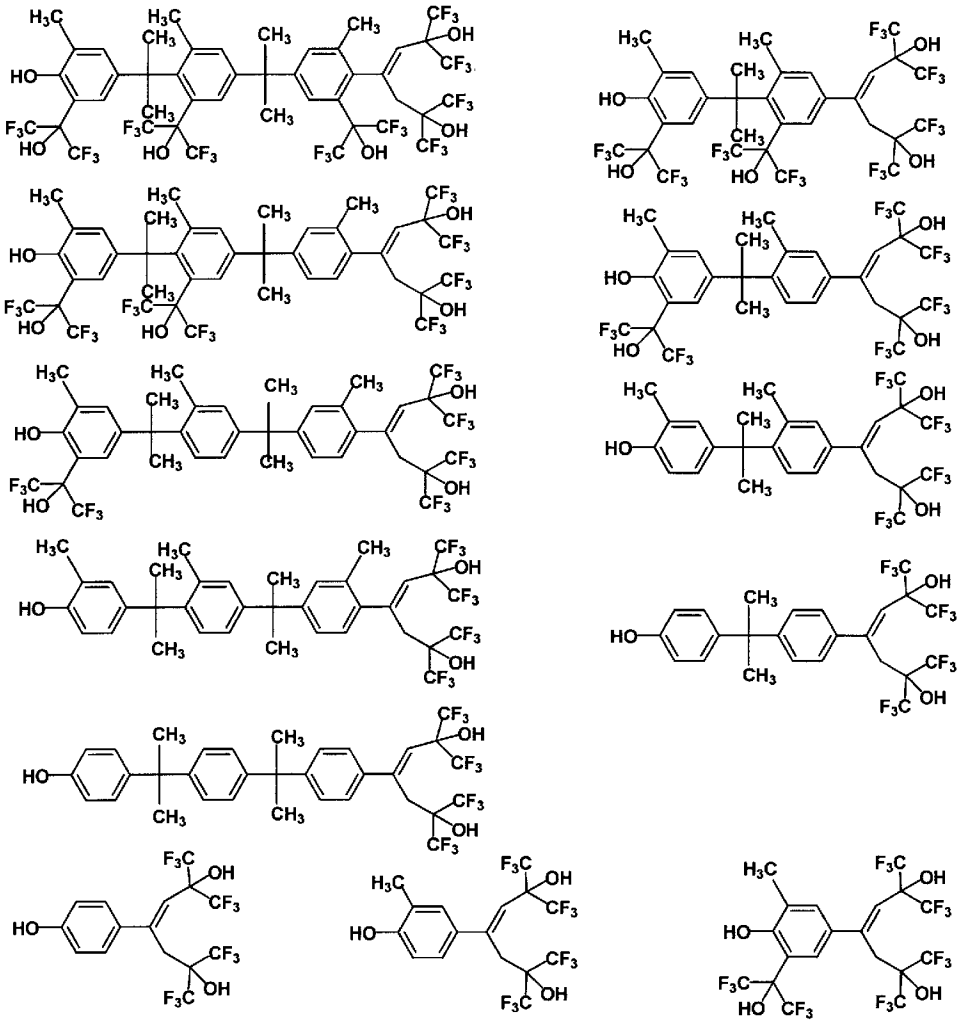
[0050] レジスト材料として使用するには、R^1は、ヒドロキシ基またはアミノ基であることが好ましい。一般式（１）で表わされる含フッ素芳香族化合物において、R^1がヒドロキシ基であれば、特許文献２および特許文献３に記載の手法により、ヒドロキシ基の部位に二重結合を有する官能基を導入することができ、重合性化合物とすることができる。当該重合性化合物とアクリル酸、メタクリル酸またはビニルエーテルと反応させて含フッ素重合性単量体とし、他の機能性モノマー等と重合させてポリマーとし、光酸発生剤を加えて、フォトレジストとすることができる。尚、ＨＦＩＰ基側の二重結合は反応性が低く、ヒドロキシ基の水素原子が置換してなる官能基の二重結合が重合反応しやすい。

[0051] 一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物を具体的に例示するならば、下記化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052]

[化27]

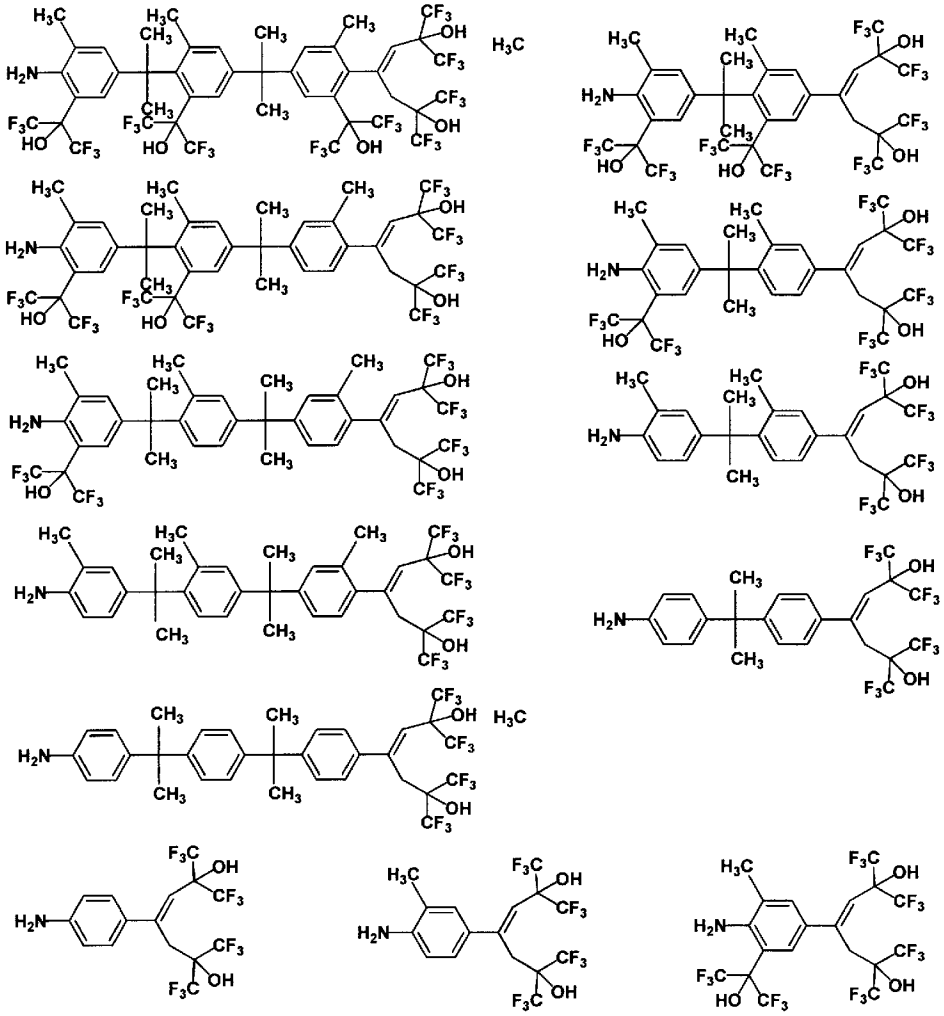
[フェノール類]



[0053]

[化28]

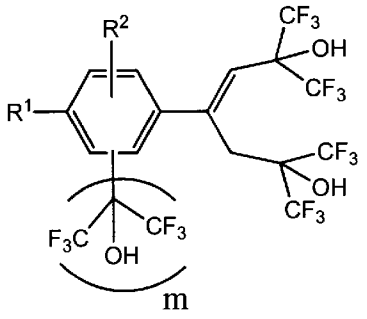
[アミン類]



[0054] 一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも、

一般式（２）：

[化29]



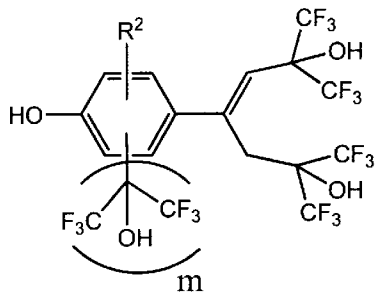
（2）

（式（２）中、R[1]は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R[2]は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）で表される含フッ素芳香族化合物が合成しやすく、有する芳香環が１個なので、レジスト組成物の原料として使用した際、得られるレジストが有機溶剤に溶解しやすく、フォトリソグラフィにおけるハンドリングがよい。

[0055] また、含フッ素重合性単量体とする際、R[1]がＯＨ基であることが好ましく、特許文献２および特許文献３に記載の手法により、ヒドロキシ基の部位に二重結合を有する官能基を導入し重合性化合物とした後、アクリル酸またはメタクリル酸等と反応させることができる。

[0056] 以上の理由により、一般式（３）：

[化30]



（3）

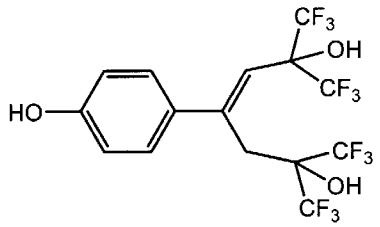
（式（３）中、R[2]は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もし

くは４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）で表される含フッ素芳香族化合物が好ましい。

[0057] 式（３）で表される含フッ素芳香族化合物の中で、特に好ましい含フッ素芳香族化合物として、

式（４）：

[化31]

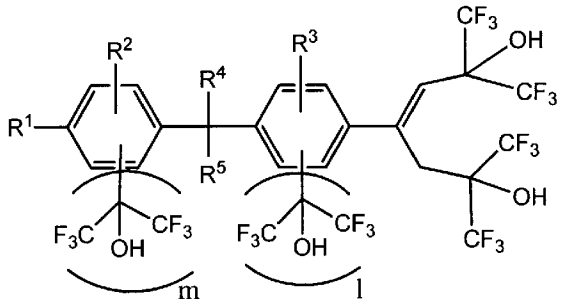


（４）

で表される含フッ素芳香族化合物が挙げられる。

[0058] また、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも、

[化32]



（５）

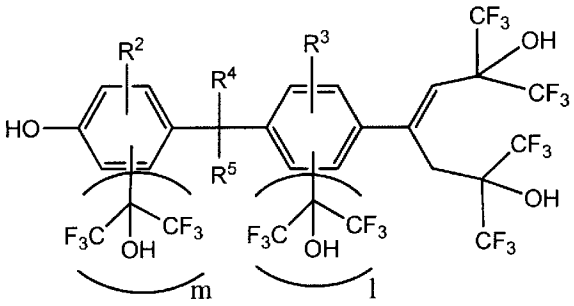
（式（５）中、R^1は、ヒドロキシル基、アミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）で表される含フッ素芳香族化合物が合成しやすく、芳香環を２個有するので、レジスト組成物の原料として使用した際、得られるレジス

トが有機溶剤に溶解しやすく、フォトリソグラフィにおけるハンドリングがよい。

[0059] また、含フッ素重合性単量体とする際、R^1がＯＨ基であることが好ましく、特許文献２および特許文献３に記載の手法により、ヒドロキシ基の部位に二重結合を有する官能基を導入し重合性化合物とした後、アクリル酸またはメタクリル酸等と反応させることができる。

[0060] 以上の理由により、一般式（６）：

[化33]



（６）

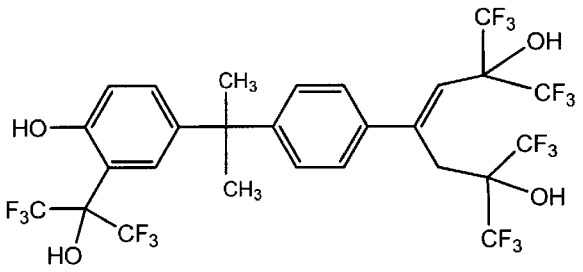
（式（６）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍおよびｌはそれぞれ独立に０または１である。）

で表される含フッ素芳香族化合物が好ましい。

[0061] 式（６）で表される芳香族化合物の中で、特に好ましい化合物として、

式（７）：

[化34]



（７）

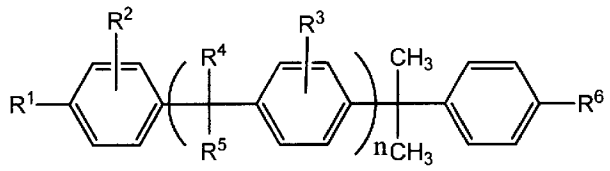
で表される含フッ素芳香族化合物が挙げられる。

[0062] [含フッ素芳香族化合物の原料(反応物)]

一般式（１）～（３）、式（４）、一般式（５）もしくは（６）、または式（７）で表される含フッ素芳香族化合物は、夫々に一般式（８）～（１０）で表される化合物、ビスフェノールＡ、一般式（１１）もしくは（１２）または式（１３）で表される芳香族化合物を原料(反応物)として、ヘキサフルオロアセトンと酸触媒下で反応させることで合成される。

[0063] 一般式（８）：

[化35]



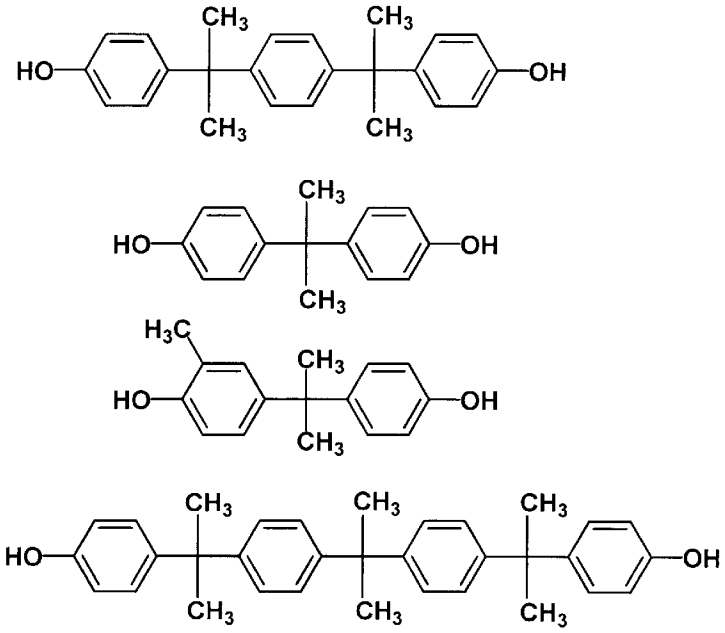
（８）

（式（８）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、ｎは０～２の整数である。）

で表される芳香族化合物を具体的に例示するならば、下記化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

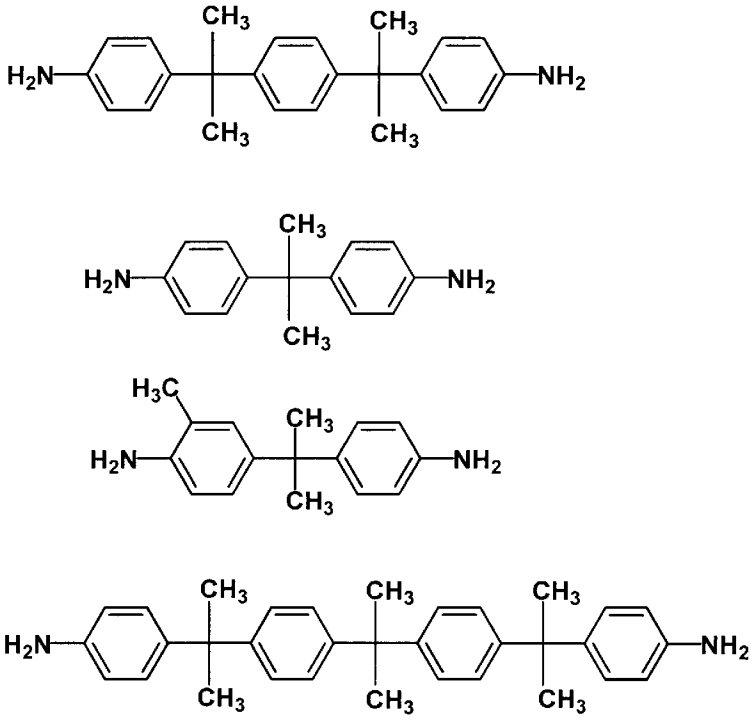
[0064] [化36]

[フェノール類]



[0065] [化37]

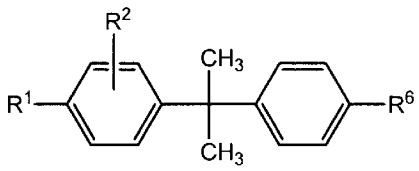
[アミン類]



[0066] 一般式（８）で表される芳香族化合物の中でも、

一般式（９）：

[化38]



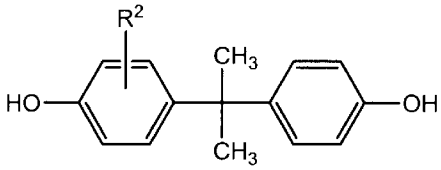
（９）

（式（９）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）で表される化合物を用いた際、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物を合成しやすく、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物は有する芳香環が１個なので、レジスト組成物の原料とした際に、得られるレジストが有機溶剤に溶解しやすく、フォトリソグラフィにおけるハンドリングがよい。

[0067] また、アクリル酸またはメタクリル酸等と反応させて、含フッ素重合性単量体とする際、R^1およびR^6がＯＨ基であることが好ましく、

一般式（１０）：

[化39]



（１０）

（式（１０）中、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよい。）

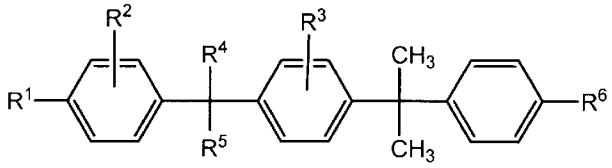
で表される芳香族化合物を用いることが好ましい。

[0068] 式（１０）で表される芳香族化合物の中で、特に好ましい芳香族化合物として、ビスフェノールＡが挙げられる。

[0069] 一般式（８）で表される芳香族化合物の中でも、

一般式（１１）：

[化40]



（１１）

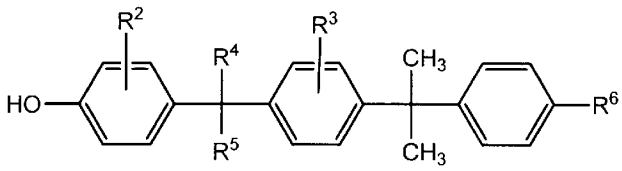
（式（１１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）で表される化合物を用いた際、一般式（６）で表される含フッ素芳香族化合物を合成しやすく、一般式（６）で表される含フッ素芳香族化合物は芳香環が２個であるので、レジスト組成物の原料とした際に、得られるレジストが有機溶剤に溶解しやすく、フォトリソグラフィにおけるハンドリングがよい。

[0070] また、含フッ素重合性単量体とする際、R^1がＯＨ基であることが好ましく、特許文献２および特許文献３に記載の手法により、ヒドロキシ基の部位に二重結合を有する官能基を導入し重合性化合物とした後、アクリル酸またはメタクリル酸等と反応させることができる。

[0071] 以上の理由により、R^1がＯＨ基であることが好ましく、

一般式（１２）：

[化41]



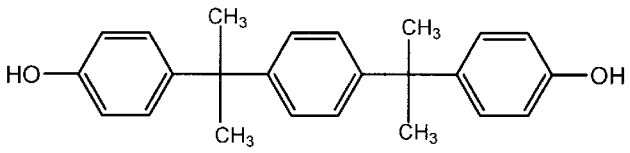
（１２）

（式（１２）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）で表される化合物を用いることが好ましい。

[0072] 式（１２）で表される芳香族化合物の中で、特に好ましい芳香族化合物として、

式（１３）：

[化42]



（１３）

で表される芳香族化合物が挙げられる。

[0073] ［含フッ素芳香族化合物の製造方法］

本発明のＨＦＩＰ基を有する新規な含フッ素芳香族化合物を得る製造方法は、酸触媒存在下で、芳香族化合物中のイソプロピリデン結合を酸触媒により切断し、さらにＨＦＡを付加させ、ＨＦＩＰ基を得るものである。

[0074] 発明８～１４に記載された本発明の含フッ素芳香族化合物の製造方法を、前述の式（４）で表される含フッ素芳香族化合物、即ち、１，１，１，７，７，７－ヘキサフルオロ－４－（４－ヒドロキシフェニル）－２，６－ビス（トリフルオロメチル）ヘプト－３－イン－２，６－ジオールの製造方法を例にし

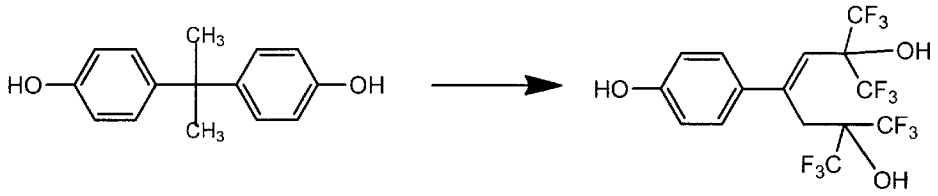
て、以下詳細に説明する。

[0075] 本発明の含フッ素芳香族化合物の製造方法は、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物を合成する発明１１の含フッ素芳香族化合物の製造方法に限定されるものではない。

式（４）で表される含フッ素芳香族化合物は、ビスフェノールＡと、ＨＦＡもしくはＨＦＡ三水和物を反応させることによって得られる。

[0076] 具体的に示すならば、メタンスルホン酸（CH_3SO_3H）存在下で、ビスフェノールＡとＨＦＡを反応させたところ、以下に示すように、ＨＦＩＰ基を含有する式（４）で表される含フッ素芳香族化合物が得られた。

[化43]

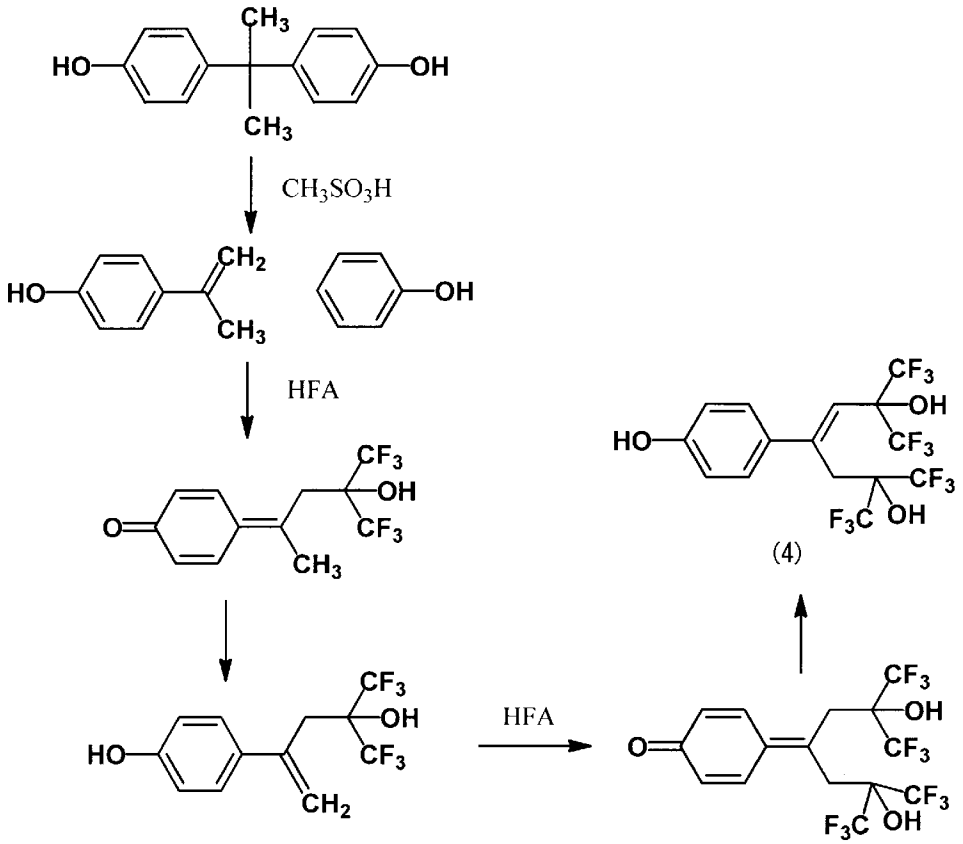


ビスフェノールＡ （４）

本反応の反応機構を推測すると、以下の反応スキームに示すように、ビスフェノールＡが含むイソプロピリデン結合が切断する。次いで、ＨＦＡが付加反応しＨＦＩＰ基が生成することにより、式（４）で表されるＨＦＩＰ基を含む含フッ素芳香族化合物が得られたと推測された。

[0077]

[化44]



[0078] 本発明の含フッ素芳香族化合物を合成する際は、ＨＦＡの沸点が－２８℃であるので、ＨＦＡを反応系内に留めるためには、冷却装置または密封反応器を使用することが好ましく、特に密封反応器を使用することが好ましい。

[0079] また、ＨＦＡ三水和物を使用する際は、ビスフェノールＡとＨＦＡ三水和物を混合して反応させる。ＨＦＡ三水和物の沸点は１０５℃であるので、ＨＦＡと比較して取り扱いが容易である。この際、反応装置としては、密封容器を使用してもよいが、還流冷却管を用い水冷することで、ＨＦＡ三水和物は反応系内に留めることができる。

[0080] 本発明の含フッ素芳香族化合物を合成する際に使用するＨＦＡもしくはＨＦＡ三水和物の量は、ビスフェノールＡに対して、２モル当量以上、５モル当量以下が好ましく、好ましくは、２モル当量以上、３モル当量以下である。２モル当量未満では、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物の収率が低く、５モル当量を超えて使用しても反応は進行し、式（４）で表される含

フッ素芳香族化合物は得られるが、５モル当量を超えて使う必要はない。

[0081] 本発明の含フッ素芳香族化合物を合成する際の反応は、５０℃以上、２００℃以下の温度範囲で行えるが、６０℃以上、１３０℃以下が特に好ましい。５０℃より低い温度では反応が進行し難く、２００℃より高い温度、特に２５０℃以上では、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物の収率が低下する。

[0082] 使用される酸触媒としては、ルイス酸である塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）またはフッ化硼素、有機スルホン酸であるベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸（ＣＳＡ）、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）一水和物またはピリジニウムｐ－トルエンスルホン酸（ＰＰＴＳ）が好ましく、これらの中でも、塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）・一水和物が好ましく、特にメタンスルホン酸が好ましい。使用される酸触媒の量は、ビスフェノールＡ、１００モル％に対して、１モル％以上、５０モル％以下であり、好ましくは、３モル％以上、４０モル％以下である。１モル％未満では、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物の収率が低く、５０モル％より多く使用しても反応は進行するが、多く加える必要はない。

[0083] 反応は無溶媒でもよいが、溶媒を使用することが、ハンドリングよく好ましい。使用される溶媒としては、反応に関与しないものなら特に制限はないが、芳香族炭化水素類であるキシレン、トルエン、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼンまたはベンゾニトリル、塩素系溶媒であるクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、水またはヘキサフルオロイソプロパノール（$(CF_3)_2HC-OH$）が好ましい。使用する溶媒の量に特に制限がないが、多量に使用することは反応器単位容積あたりの一般式（４）で表される含フッ素芳香族化合物の収量が減少するので好ましくない。

[0084] 反応を、密封反応器（オートクレーブ）を使用して行うには、ＨＦＡまた

はＨＦＡ３水和物のいずれかによって態様が異なる。ＨＦＡを用いる場合は、最初にビスフェノールＡと触媒または溶媒を反応器内に入れ、次いで、反応器内の圧力が０．５ＭＰａを越えないように加温しつつ、ＨＦＡを加えることが好ましい。

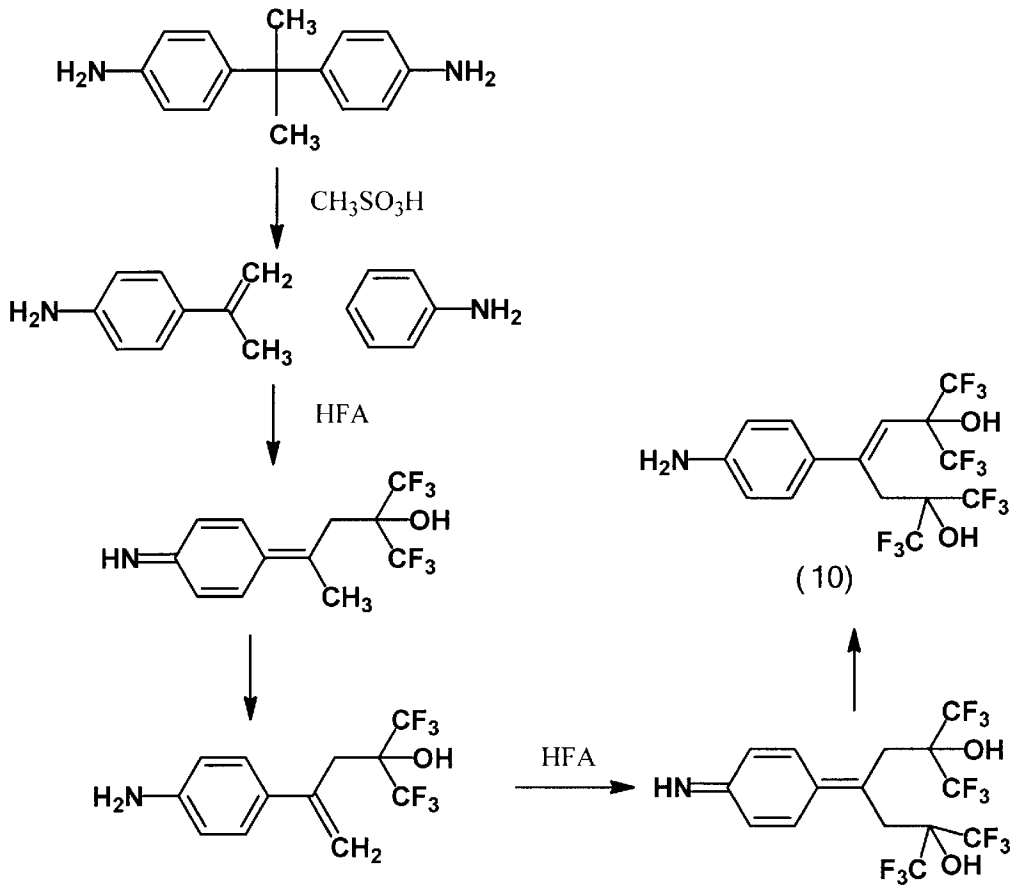
[0085] ＨＦＡ３水和物を用いる場合は、最初にビスフェノールＡとＨＦＡ３水和物を反応器内に入れ、触媒または溶媒を添加し反応を行うことができる。

[0086] 反応の反応時間に特別な制限はないが、温度または用いる触媒の量等により適宜選択される。従って、ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、原料が十分消費されたことを確認した後、反応を終了することが好ましい。 反応終了後、抽出、蒸留、晶析等の手段により、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物を精製することができる。

[0087] また、アミノ基の場合の本反応の反応機構を推測すると、以下の反応スキームに示すように、メタンスルホン酸の存在下、２，２－ビス（ｐ－アミノフェニル）プロパン中のイソプロピリデン基が切断する。次いで、ＨＦＡが連続的に付加反応しＨＦＩＰ基が生成することにより、式（１０）で表される含フッ素芳香族化合物が得られたと推測される。

[0088]

[化45]



[0089] 前述のように、本発明の含フッ素芳香族化合物の製造方法で得られる本発明のＨＦＩＰ基を有する含フッ素芳香族化合物は、ビスフェノールＡまたはその誘導体を含むイソプロピリデン結合を有する芳香族化合物を原料として、簡便な方法で製造できる。特に安価なビスフェノールＡより誘導される本発明の含フッ素芳香族化合物は、フォトレジストに用いられている従来の含フッ素化合物に比較して製造が容易であり、有用である。

[0090] また、本発明のＨＦＩＰ基を含有する含フッ素芳香族化合物に特許文献２および特許文献３に記載の手法で二重結合を有する官能基を導入し含フッ素重合性単量体とし、次いで重合させて高分子化合物とすることが可能である。これをレジスト組成物として用いれば、ポリマー主鎖よりＨＦＩＰ基が離れた位置にあり、優れたレジストが得られる可能性がある。

実施例

[0091] 本発明の実施例を具体的に示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

合成した含フッ素芳香族化合物の同定手法を以下の（１）、（２）に示す。

[0092] （１）ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定

共鳴周波数４００ＭＨｚの核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製）を使用し、１Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲの測定を行った。

[0093] （２）ＤＩ－ＭＳ（質量分析スペクトル）測定

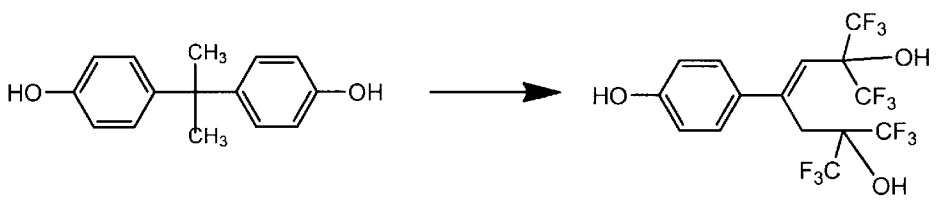
質量分析計（日本電子株式会社製、品番、ＪＭＳ－Ｔ１００ＧＣ）を使用し、質量分析スペクトルを測定した。

[0094] 実施例１

［構造式（４）で表される含フッ素芳香族化合物（１，１，１，７，７，７－ヘキサフルオロ－４－(４－ヒドロキシフェニル)－２，６－ビス(トリフルオロメチル)ヘプト－３－イン－２，６－ジオール）の合成］

[0095] ステンレス鋼製のオートクレーブに、室温（２０℃）で、ビスフェノールＡ、５０ｇ（０．２１ｍｏｌ）、ヘキサフルオロイソプロパノール２００ｇ、および酸性触媒として、メタンスルホン酸１ｇ、(ビスフェノールＡに対し２質量%)を入れ、ヘキサフルオロアセトン（ＨＦＡ）８０ｇ（０．４８ｍｏｌ)を加えた後、徐々に昇温させ５５℃で８時間攪拌し以下の反応を進行させた。反応終了後、溶媒であるヘキサフルオロイソプロパノールを留去し、固形物を得、ＮＭＲ、質量分析を行い、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物が、理論収量に対し、９８%の高い収率で得られたことを確認した。即ち、式（４）で表される含フッ素芳香族化合物が高い純度で得られた。

[0096] [化46]



ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA （４）

[0097] 固形物についての^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定、^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定の質量分析結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ(溶媒ｄ－ＤＭＳＯ，ＴＭＳ)：δ３．６３(２Ｈ，ｓ)，５．４９(１Ｈ，ｓ)，６．７１(２Ｈ,ｄ,Ｊ＝８５Ｈｚ)，７．１６(２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ)，９．５８(１Ｈ,ｓ)

^{19}Ｆ－ＮＭＲ(溶媒、ｄ－ＤＭＳＯ、ＣＣｌ$_3$Ｆ)：δ－７４．８(６Ｆ,ｓ),－７３．４(６Ｆ,ｓ)

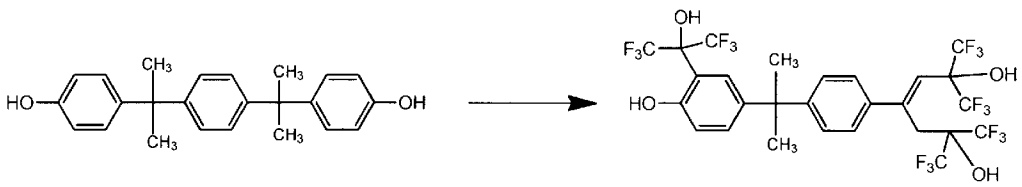
Ｍａｓｓ：（ｍ／ｚ）４６６．０４(M^{+})

[0098] 実施例２

［構造式（７）で表される含フッ素芳香族化合物の合成］

ステンレス鋼製のオートクレーブに、室温（２０℃）で、化合物（１３）１５ｇ（０．０４ｍｏｌ）、ヘキサフルオロイソプロパノール２００ｇ、および酸性触媒として、メタンスルホン酸０．３ｇ、(化合物（１３）に対し２質量%)を入れ、ＨＦＡ２８．７ｇ（０．１７ｍｏｌ)を加えた後、徐々に昇温させ５５℃で８時間攪拌し以下の反応を進行させた。反応終了後、溶媒であるヘキサフルオロイソプロパノールを留去し、固形物を得、ＮＭＲ、質量分析を行い、式（７）で表される含フッ素芳香族化合物が理論収量に対し、８０質量%の高い収率で得られたことを確認した。即ち、式（７）で表される含フッ素芳香族化合物が高い純度で得られた。

[0099] [化47]



（１３） （７）

[0100] 固形物についての^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定、^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定の質量分析結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒、重アセトン、ＴＭＳ）２．０３（６Ｈ，ｓ），７．０１

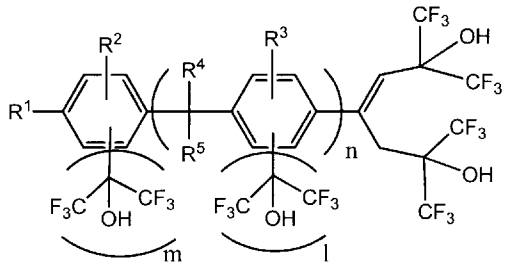
（４Ｈ，ｍ),７．４０（４Ｈ，ｍ），８．３１（１Ｈ，ｓ），１０．３６（１Ｈ，ｓ）^{19}Ｆ－ＮＭＲ(溶媒、重アセトン、ＣＣｌ$_3$Ｆ)－７４．８（６Ｆ，ｓ),－７４．９（１２Ｆ，ｓ）

Ｍａｓｓ　：　（ｍ／ｚ）７５０．１４（M^+）

請求の範囲

［請求項1］ 一般式（１）：

［化48］



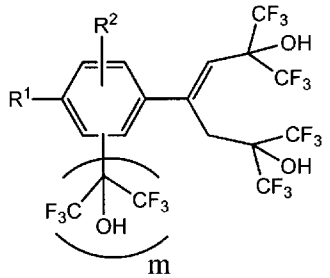
（１）

（式（１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｎは０～２の整数である。ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、含フッ素芳香族化合物。

［請求項2］ 一般式（２）：

［化49］



（２）

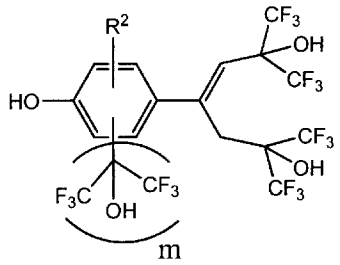
（式（２）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。

)

で表される、請求項１に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項3] 一般式（３）：

[化50]



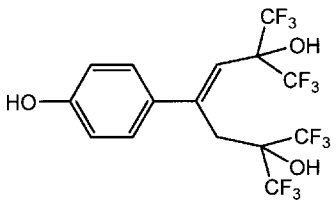
（３）

（式（３）中、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

で表される、請求項１または請求項２に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項4] 式（４）：

[化51]

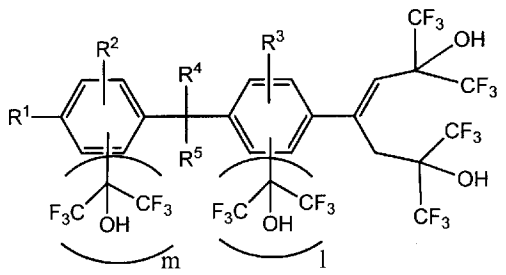


（４）

で表される、請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項5] 一般式（５）：

[化52]



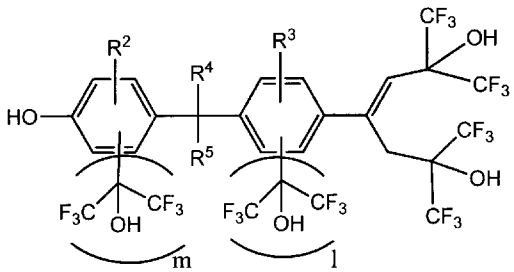
(5)

(式(5)中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3もしくは4の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、mおよびlは、それぞれ独立に0または1である。)

で表される、請求項1に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項6] 一般式(6):

[化53]



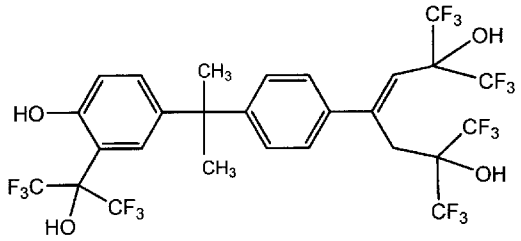
(6)

(式(6)中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3もしくは4の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよく、mおよびlは、それぞれ独立に0または1である。)

で表される、請求項1または請求項5に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項7] 式（７）：

[化54]

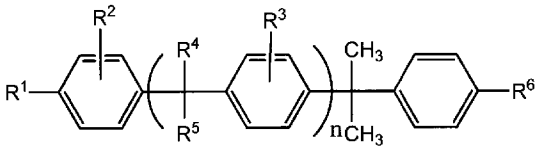


（７）

で表される、請求項６に記載の含フッ素芳香族化合物。

[請求項8] 一般式（８）：

[化55]



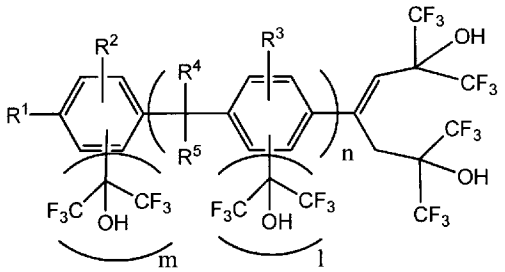
（８）

（式（８）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、ｎは０～２の整数である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させる、

一般式（１）：

[化56]



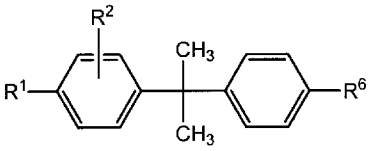
(1)

(式(1)中、R^1は、ヒドロキシル基、アミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3もしくは4の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、nは0～2の整数であり、mおよびlは、それぞれ独立に0または1である。)

で表される、含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項9] 一般式(9):

[化57]



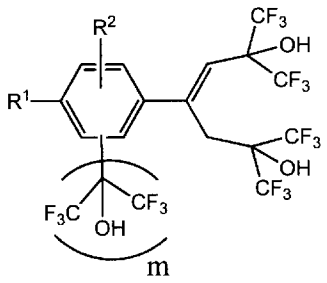
(9)

(式(9)中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は水素原子、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3もしくは4の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。)

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式(2):

[化58]



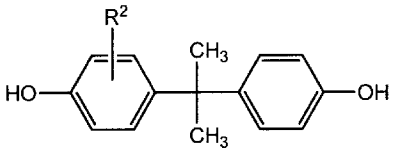
（2）

（式（２）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

で表される、請求項８に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項10] 一般式（１０）：

[化59]



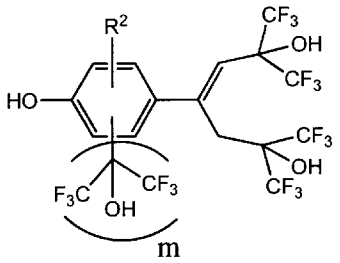
（１０）

（式（１０）中、R^2は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子と置換されていてもよい。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式（３）：

[化60]



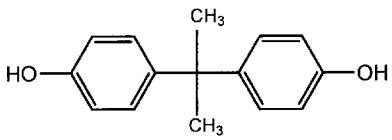
(3)

（式（３）中、Ｒ[2]は、水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全部がフッ素原子と置換されていてもよく、ｍは０または１である。）

で表される、請求項８または請求項９に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項11] ビスフェノールＡ：

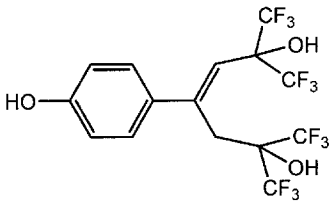
[化61]



とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させることを特徴とする、

式（４）

[化62]



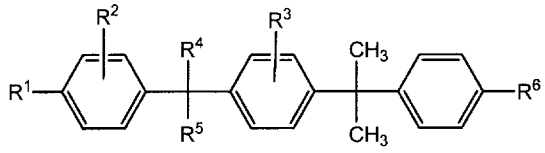
(4)

で表される、請求項８乃至請求項１０のいずれか１項に記載の含フッ

素芳香族化合物の製造方法。

[請求項12] 一般式（１１）：

[化63]



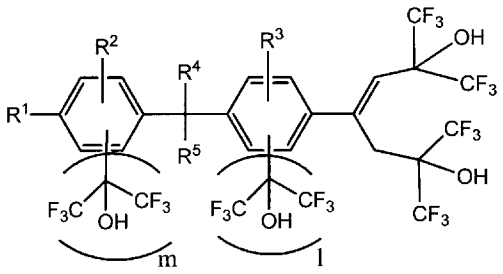
（１１）

（式（１１）中、R^1は、ヒドロキシル基またはアミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式（５）：

[化64]



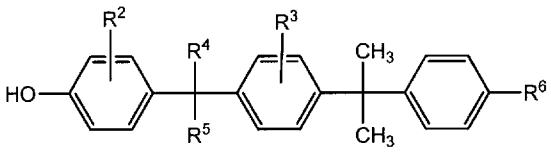
（５）

（式（５）中、R^1は、ヒドロキシル基、アミノ基であり、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、請求項８に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項13] 一般式（１２）：

[化65]



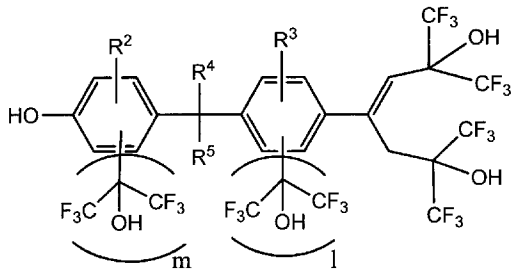
（１２）

（式（１２）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子基で置換されていてもよく、R^6は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。）

で表される芳香族化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させて、

一般式（６）：

[化66]



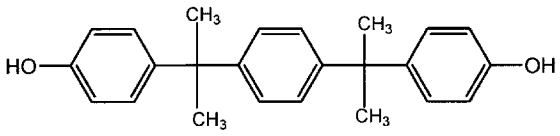
（６）

（式（６）中、R^2～R^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３もしくは４の分岐鎖状のアルキル基であり、当該アルキル基中の一部または全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、ｍおよびｌは、それぞれ独立に０または１である。）

で表される、請求項８または請求項１２に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項14] 式（１３）：

[化67]

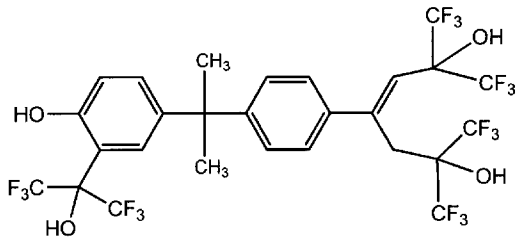


（１３）

で表される化合物とヘキサフルオロアセトンを、酸触媒下で反応させる、

式（７）：

[化68]



（７）

で表される、請求項１３に記載の含フッ素芳香族化合物の製造方法。

[請求項15] 酸触媒がメタンスルホン酸であることを特徴とする請求項８乃至請求項１４のいずれか１項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/070153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C39/24(2006.01)i, *C07C37/16*(2006.01)i, *C07C37/20*(2006.01)i, *C07C39/367*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C39/24, C07C37/16, C07C37/20, C07C39/367, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus, RESISTRY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOBAYASHI,Y. et al, Studies on organic fluorine compounds. XLIII. The ene reaction of hexafluoroacetone, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1984, Vol.32, No.12, p.5031-5	1-7
A	URRY,W.H. et al, Multiple multicenter reactions of perfluoro ketones with olefins, Journal of Organic Chemistry, 1968, Vol.33, No.6, p.2302-10	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 August, 2012 (24.08.12)	04 September, 2012 (04.09.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/070153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/002331 A1 (MITSUI CHEM INC.), 11 January 2001 (11.01.2001), claims & JP 2001-019652 A & EP 1110937 A1 & CN 1302285 A & KR 2001073130 A & US 6459004 B1 & TW 499416 A & KR 412016 B & EP 1110937 B1 & DE 60014308 E & ES 2223534 T3 & DE 60014308 T2 & CN 1176888 C & JP 4447076 B2	8-15
A	JP 2000-191576 A (HONSHU CHEM IND CO., LTD.), 11 July 2000 (11.07.2000), paragraph [0018] & JP 3881469 B2	8-15
A	JP 2010-235502 A (CENTRAL GLASS CO., LTD., JP), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraph [0014] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-070531 A (SHINETSU CHEM CO., LTD.), 17 March 2005 (17.03.2005), paragraph [0014] & US 2005/084796 A1 & KR 2005022369 A & US 7001707 B2 & KR 653564 B1 & JP 4013063 B2 & TW 300880 B1 & TW 200512536 A	1-7
A	US 3490894 A (Allied Chemical Corp.), 20 January 1970 (20.01.1970), example 3 & US 03396227 A & GB 01087805 A & DE 01542806 A & FR 01507189 A & IL 026312 A	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７０１５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C39/24(2006.01)i, C07C37/16(2006.01)i, C07C37/20(2006.01)i, C07C39/367(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C39/24, C07C37/16, C07C37/20, C07C39/367, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＣＡｐｌｕｓ　ＲＥＳＩＳＴＲＹ

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	KOBAYASHI,Y. et al, Studies on organic fluorine compounds. XLIII. The ene reaction of hexafluoroacetone, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1984, Vol.32, No.12, p.5031-5	１－７
A	URRY,W.H. et al, Multiple multicenter reactions of perfluoro ketones with olefins, Journal of Organic Chemistry, 1968, Vol.33, No.6, p.2302-10	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０８．２０１２	国際調査報告の発送日 ０４．０９．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　５２８０ 安藤　倫世 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2001/002331 A1 (MITSUI CHEM INC) 2001.01.11, 特許請求の範囲 & JP 2001-019652 A & EP 1110937 A1 & CN 1302285 A & KR 2001073130 A & US 6459004 B1 & TW 499416 A & KR 412016 B & EP 1110937 B1 & DE 60014308 E & ES 2223534 T3 & DE 60014308 T2 & CN 1176888 C & JP 4447076 B2	８－１５
A	JP 2000-191576 A (HONSHU CHEM IND CO LTD) 2000.07.11, 段落【００１８】 & JP 3881469 B2	８－１５
A	JP 2010-235502 A (CENTRAL GLASS CO LTD,JP) 2010.10.21, 段落【００１４】 (ファミリーなし)	１－７
A	JP 2005-070531 A (SHINETSU CHEM CO LTD) 2005.03.17, 段落【００１４】 & US 2005/084796 A1 & KR 2005022369 A & US 7001707 B2 & KR 653564 B1 & JP 4013063 B2 & TW 300880 B1 & TW 200512536 A	１－７
A	US 3490894 A (Allied Chemical Corporation) 1970.01.20, 実施例３ & US 03396227 A & GB 01087805 A & DE 01542806 A & FR 01507189 A & IL 026312 A	１－１５