

(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
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/145407 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/00 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000772

(22) 国際出願日: 2020年1月10日(10.01.2020)

(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 2019-003493 2019年1月11日(11.01.2019) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大松 禎(OMATSU, Tadashi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 山本 拓央(YAMAMOTO, Hiroaki); 〒2540016 神

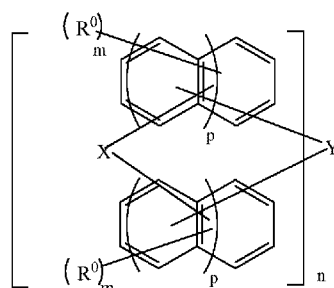
奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 堀内 淳矢(HORIUCHI, Junya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 牧野 嶋 高史(MAKINOSHIMA, Takashi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏(ECHIGO, Masatoshi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 Tokyo (JP).

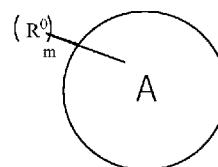
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: POLYCYCLIC POLYPHENOL RESIN AND PRODUCTION METHOD FOR POLYCYCLIC POLYPHENOL RESIN

(54) 発明の名称: 多環ポリフェノール樹脂、及び多環ポリフェノール樹脂の製造方法



(1 A)



(1 B)

(57) Abstract: A polycyclic polyphenol resin having a repeating unit derived from at least one type of monomer selected from the group consisting of aromatic hydroxy compounds indicated in formulas (1A) and (1B). The repeating units are linked by a direct bond between the aromatic rings. (In formula (1A), X indicates an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, or the absence of a crosslink and Y indicates a C1-60 2n-valent group or a single bond. If X indicates the absence of a crosslink, then Y is a 2n-valent group. In formula (1B), A indicates a benzene ring or a fused ring. In formula (1A) and formula (1B), R⁰ each independently indicate a C1-40 alkyl group that can have a substituent, a C6-40 aryl group that can have a substituent, a C2-40 alkenyl group that can have a substituent, a C2-40 alkenyl group, a C1-40 alkoxy group that can have a substituent, a halogen atom, a thiol group, or a hydroxyl group. At least one R⁰ is a hydroxyl group and m are each independently integers 1-9. N is an integer 1-4 and p are each independently integers 0-3.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 式 (1 A) 及び式 (1 B) で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。(式 (1 A) 中、Xは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Yは炭素数1~60の2n価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Yは前記2n価の基である。また、式 (1 B) 中、Aはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式 (1 A) 及び式 (1 B) 中、R⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~40のアルケニル基、炭素数2~40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R⁰の少なくとも1つは水酸基であり、mは各々独立して1~9の整数である。nは1~4の整数であり、pは各々独立して0~3の整数である。)

明 細 書

発明の名称：

多環ポリフェノール樹脂、及び多環ポリフェノール樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多環ポリフェノール樹脂、及び多環ポリフェノール樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体用の封止剤、コーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として、ヒドロキシ置換芳香族化合物等に由来する繰返し単位を有するポリフェノール系樹脂が知られている。例えば、特許文献1～2には、特定の骨格を有するポリフェノール化合物又は樹脂を使用することが提案されている。

[0003] 一方、ポリフェノール系樹脂の製造方法としては、酸やアルカリ触媒によりフェノール類とホルマリンとを付加縮合させて、ノボラック樹脂やレゾール樹脂を製造する方法などが知られている。しかしながら、このフェノール樹脂の製造方法では、近年、人の健康を損なう危険性があることなどが指摘されているホルムアルデヒドを、前記フェノール樹脂の原材料として使用することから、安全性などが問題となっている。この問題を解決するポリフェノール系樹脂の製造方法として、水や有機溶媒などの溶媒中において、ペルオキシターゼなどのペルオキシターゼ活性を有する酵素と過酸化水素などの過酸化物を用いて、フェノール類を酸化重合させてフェノール重合体を製造する方法などが提案されている。また、2，6－ジメチルフェノールを酸化重合させて、ポリフェニレンオキシド（PPO）を製造する方法が知られている（非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2013／024778号

特許文献2：国際公開2013/024779号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：東村秀之、小林四郎、化学と工業、53, 501 (2000)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1, 2に記載の材料は、耐熱性、耐エッチング性などの性能において未だ改善の余地があり、これらの物性においてさらに優れる新たな材料の開発が求められている。

また、非特許文献1の方法に基づいて得られるポリフェノール系樹脂は、通常、モノマーである一方のフェノール類の芳香環上の炭素原子と他方のフェノール類のフェノール性水酸基との間で結合が生じて得られたオキシフェノールユニット、及びモノマーであるフェノール類がその芳香環上の炭素原子間で結合し、その結果できた分子中にフェノール性水酸基を有するユニットとの両方を構成単位とするものである。かかるポリフェノール系樹脂は、芳香環同士が酸素原子を介して結合しているため、柔軟性を有する重合体となるが、架橋性及び耐熱性の観点からはフェノール性水酸基が消失するため好ましくない。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する多環ポリフェノール樹脂、及び多環ポリフェノール樹脂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

[0008] 本発明者らは、上記事情に鑑みて、本発明者は鋭意研究を行なったところ、特定の構造を有する多環ポリフェノール樹脂により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

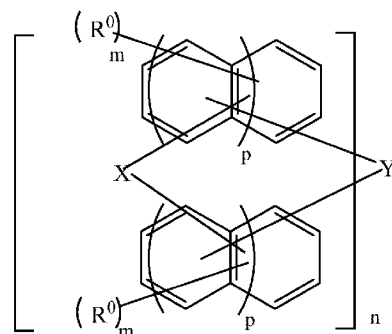
[1]

式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群

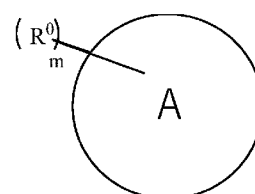
より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、

前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。

[化1]



(1 A)



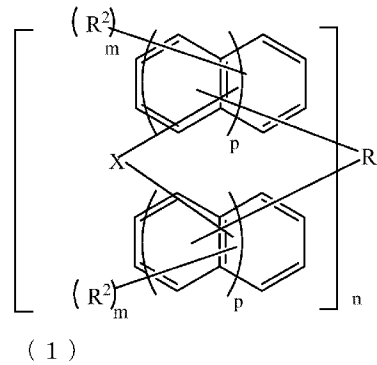
(1 B)

(式(1A)中、Xは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Yは炭素数1～60の2n価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Yは前記2n価の基である。また、式(1B)中、Aはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式(1A)及び式(1B)中、R⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R⁰の少なくとも1つは水酸基であり、mは各々独立して1～9の整数である。nは1～4の整数であり、pは各々独立して0～3の整数である。)

[2]

前記式(1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、式(1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、[1]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化2]

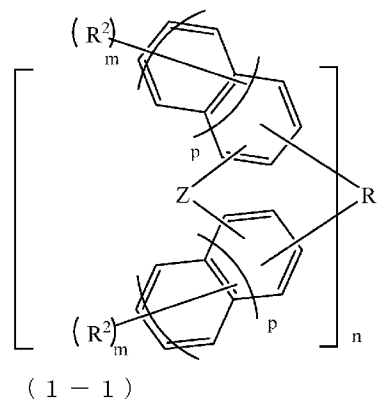


(式(1)中、X、m、n及びpは前記式(1A)において説明したものと同義であり、R¹は前記式(1A)におけるYと同義であり、R²は各々独立して、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R²の少なくとも1つは水酸基である。)

[3]

前記式(1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(1-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、[2]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化3]

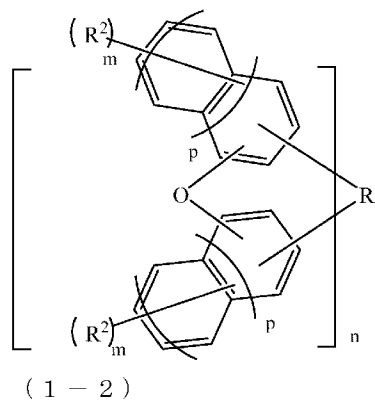


(式(1-1)中、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、R¹、R²、m、p及びnは前記式(1)において説明したものと同義である。)

[4]

前記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、〔３〕に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化4]

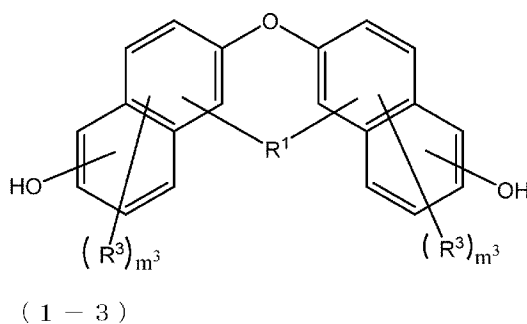


（式（１－２）中、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 及び n は前記式（１）において説明したものと同義である。）

[５]

前記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－３）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、〔４〕に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化5]

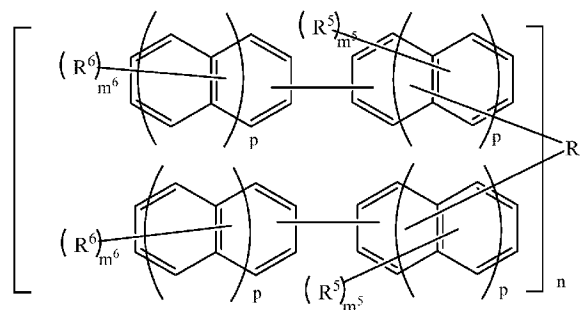


（上記式（１－３）中、 R^1 は前記式（１）で説明したものと同義であり、 R^3 は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、 m^3 は各々独立して、０～５の整数である。）

[6]

前記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、[１] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化 6]



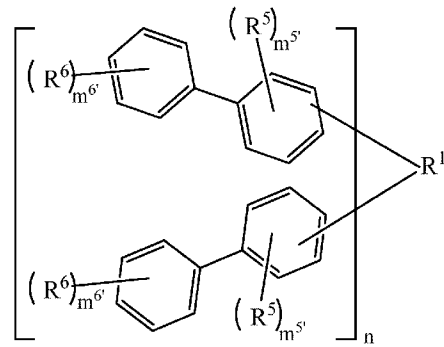
(２)

（式（２）中、 R^1 は前記式（１Ａ）における Y と同義であり、 R^5 、 n 及び p は前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、 R^6 は各々独立して水素原子、炭素数１～３４のアルキル基、炭素数６～３４のアリール基、炭素数２～３４のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～３４のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、 m^5 は各々独立して１～６の整数であり、 m^6 は各々独立して１～７の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも１つは水酸基である。）

[７]

前記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、[６] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化7]



(2-1)

(式(2-1)中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び n は、前記式(2)において説明したものと同義であり、 $m^{5'}$ は各々独立して1～4の整数であり、 $m^{6'}$ は各々独立して1～5の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも1つは水酸基である。)

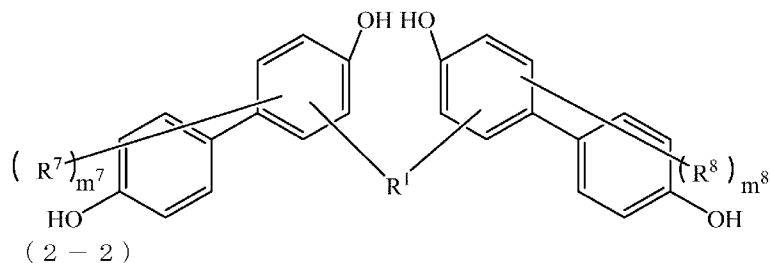
[8]

前記 R^6 の少なくとも1つが水酸基である、[6]又は[7]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[9]

前記式(2-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(2-2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、[7]又は[8]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化8]



(式(2-2)中、 R^1 は前記式(2)で説明したものと同義であり、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水

酸基であり、 m^7 及び m^8 は各々独立して0～7の整数である。)

[10]

架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有する、[1]～[9]のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂。

[11]

前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド類又はケトン類である、[10]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[12]

質量平均分子量が400～100000である、[1]～[11]のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂。

[13]

1-メトキシ-2-プロパノール及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解度が1質量%以上である、請求項1～12のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂。

[14]

前記式(1B)中のAが、縮合環である、請求項1～13のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成組成物。

[15]

前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が6～30のアリール基である、請求項2～14のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂。

[16]

請求項1～15のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂を含む、組成物。

[17]

溶媒をさらに含む、請求項16に記載の組成物。

[18]

前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシソ酪酸メチルからなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項１７に記載の組成物。

[１ ９]

不純物金属の含有量が金属種毎に５００ppb未満である、請求項１６～１８のいずれかに記載の組成物。

[２ ０]

前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも１種を含有する、請求項１９に記載の組成物。

[２ １]

前記不純物金属の含有量が、１ppb以下である、請求項１９又は２０に記載の組成物。

[２ ２]

請求項１～１５のいずれかに記載の多環ポリフェノール樹脂を製造するための方法であって、

１種又は２種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

[２ ３]

前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも１種を含有する金属塩類又は金属錯体である、請求項２２に記載の多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する多環ポリフェノール樹脂、及び多環ポリフェノール樹脂の製造方法を提供することができる。

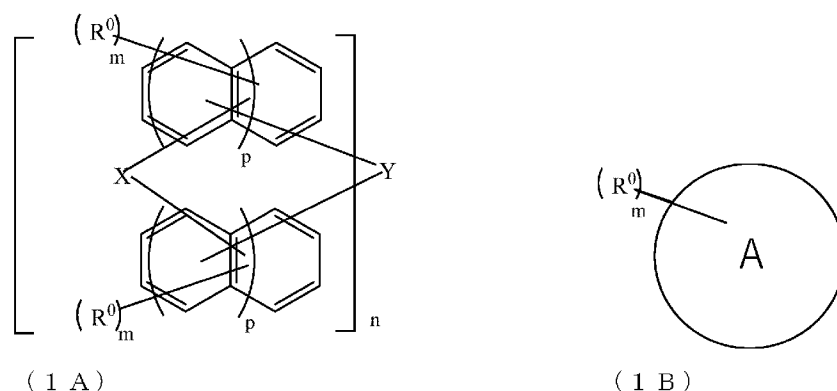
発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0012] [多環ポリフェノール樹脂]

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、下記式（１Ａ）及び式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、このように構成されていることから、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する。

[0013] [化９]



（式（１Ａ）中、Xは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Yは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Yは前記２ｎ価の基である。また、式（１Ｂ）中、Aはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）中、R⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R⁰の少なくとも１つは水酸基であり、mは各々独立して１～９の整数であり、全てのmが同時に０になることはない。nは１～４の整数であり、pは各々独立して０

～3の整数である。)

[0014] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、以下に限定されないが、典型的には、下記(1)～(4)の特性を有する。

(1) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、有機溶媒（特に安全溶媒）に対する優れた溶解性を有する。このため、例えば、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂をリソグラフィー用膜形成材料として用いると、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによりリソグラフィー用膜を形成できる。

(2) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂では、炭素濃度が比較的高く、酸素濃度が比較的低い。また、分子中にフェノール性水酸基を有するため、硬化剤との反応による硬化物の形成に有用であるが、単独でも高温ベーク時にフェノール性水酸基が架橋反応することにより硬化物を形成できる。これらに起因して、本実施形態のポリフェノール樹脂は、高い耐熱性を発現でき、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。

(3) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、上記のように、高い耐熱性及びエッチング耐性を発現できるとともに、レジスト層やレジスト中間層膜材料との密着性に優れる。このため、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、レジストパターン形成性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。なお、ここでいう「レジストパターン形成性」とは、レジストパターン形状に大きな欠陥が見られず、解像性及び感度ともに優れる性質をいう。

(4) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、芳香環密度が高いため高屈折率であり、加熱処理しても着色が抑制され、透明性に優れる。

[0015] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、かかる特性によりリソグラフィー用膜形成材料として好ましく適用でき、したがって本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物に上述した所望とする特性が付与されるものと考えられる。特に、2価の有機基や酸素原子等で架橋された樹脂に比べて芳香環密

度が高く、直接芳香環の炭素－炭素同士が直接結合で連結されているため、比較的分子量であっても、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有するものと考えられる。

[0016] 以下、前述の式（１Ａ）及び式（１Ｂ）について詳細に説明する。

式（１Ａ）中、 X は酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示す。 X としては、耐熱性の観点から、酸素原子が好ましい。

[0017] 式（１Ａ）中、 Y は炭素数１～６０の $2n$ 価の基又は単結合であり、ここで、 X が無架橋であるとき、 Y は前記 $2n$ 価の基である。

炭素数１～６０の $2n$ 価の基とは、例えば、 $2n$ 価の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、置換基として、後述する種々の官能基を有するものであってもよい。また、 $2n$ 価の炭化水素基は、 $n=1$ のときには、炭素数１～６０のアルキレン基、 $n=2$ のときには、炭素数１～６０のアルカンテトライル基、 $n=3$ のときには、炭素数２～６０のアルカンヘキサイル基、 $n=4$ のときには、炭素数３～６０のアルカンオクタイル基のことを示す。該 $2n$ 価の炭化水素基としては、例えば、 $2n+1$ 価の炭化水素基と、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基とが結合した基等が挙げられる。ここで、脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

$2n+1$ 価の炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、３価のメチン基、エチン基等が挙げられる。

また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数６～５９のアリール基を有していてもよい。なお、 Y はフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいてもよいが、本明細書中、「アリール基」との用語は、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含まないものとして用いる。

[0018] 本実施形態において、該 $2n$ 価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数６～４０のアリール基を含ん

でいてもよい。さらに、該 2 n 価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0019] 本実施形態において 2 n 価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、2 n 価の基が炭素数 6 ~ 60 のアリール基を有することが特に好ましい。

[0020] 2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、脂環式炭化水素基および炭素数 6 ~ 60 の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基、シクロヘキサレンジイル基、シクロドデカンジイル基、ジシクロペンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、アダマンタンジイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ビフェニルトリイル基、アントラセントリイル基、ピレントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロドデカントリイル基、ジシクロペンタントリイル基、トリシクロデカントリイル基、アダマンタントリイル基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ビフェニルテトライル基、アントラセンテトライル基、ピレンテトライル基、シクロヘキサントテトライル基、シクロドデカントテトライル基、ジシクロペンタンテトライル基、トリシクロデカントテトライル基、アダマンタンテトライル基等が挙げられる。

[0021] R⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、置換基を有し

ていてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

ここで、R^oの少なくとも1つは水酸基である。

[0022] 炭素数1～40のアルキル基としては、以下に限定されないが、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

炭素数6～40のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、ペリレン基等が挙げられる。

炭素数2～40のアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、エチニル基、プロペニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。

炭素数2～40のアルキニル基としては、以下に限定されないが、例えば、等が挙げられる。アセチレン基、エチニル基、

炭素数1～40のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ等が挙げられる。

[0023] mは各々独立して1～9の整数である。溶解性の観点から、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、原料入手性の観点から、1が更に好ましい。

[0024] nは1～4の整数である。溶解性の観点から、1～2が好ましく、原料入手性の観点から、1が更に好ましい。

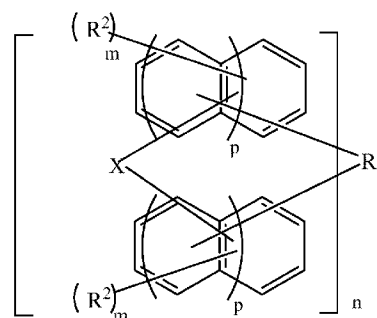
[0025] pは各々独立して0～3の整数である。耐熱性の観点から、1～2が好ましく、原料入手性の観点から、1が更に好ましい。

[0026] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物は、上記式(1A)及び(1B)のいずれかで表されるものを、単独で用いることもでき、また2種以上を共に用いることもできる。本実施形態において、溶媒溶解性と耐熱性の

両立の観点から、上記式（１Ａ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。また、溶媒溶解性と耐熱性の両立の観点から、上記式（１Ｂ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することも好ましい。

[0027] 本実施形態において、上記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式（１）で表される化合物が好ましい。

[化10]

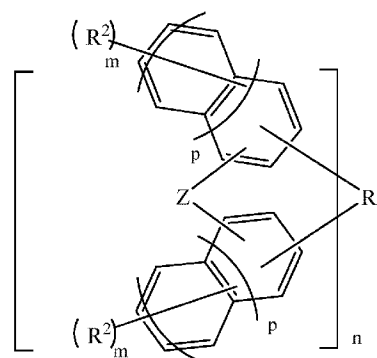


(1)

（式（１）中、X、m、n及びpは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、R¹は前記式（１Ａ）におけるYと同義であり、R²は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R²の少なくとも１つは水酸基である。）

[0028] 前記式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、耐熱性の観点から下記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化11]

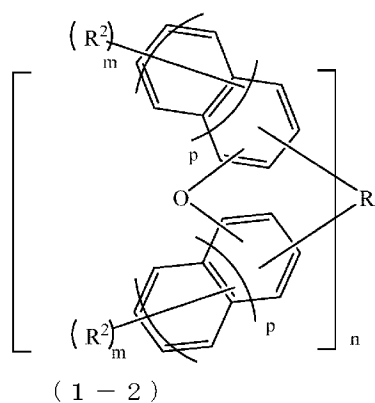


(1 - 1)

(式(1-1)中、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 及び n は前記式(1)において説明したものと同義である。)

[0029] さらに、前記式(1-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、原料入手性の観点から下記式(1-2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

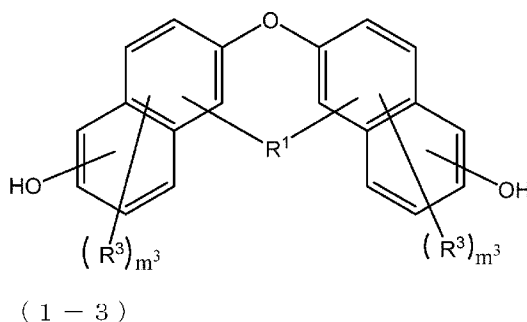
[化12]



(式(1-2)中、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 及び n は前記式(1)において説明したものと同義である。)

[0030] さらに、前記式(1-2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解性向上の観点から下記式(1-3)で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化13]

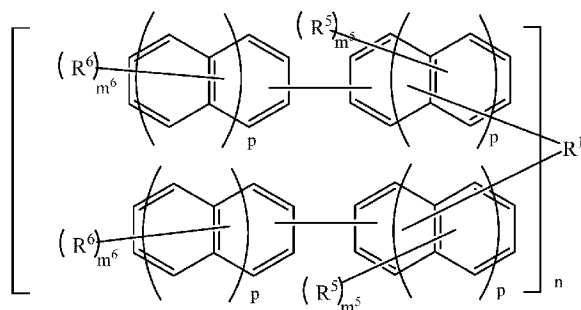


(上記式(1-3)中、 R^1 は前記式(1)で説明したものと同義であり、 R^3 は各々独立して、炭素数1~40のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数2~40のアルケニル基、炭素数2~40のアルキニル基、炭素数1~40のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、 m^3 は各々

独立して、0～5の整数である。)

[0031] また、前記式(1A)で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解安定性の観点から下記式(2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化14]

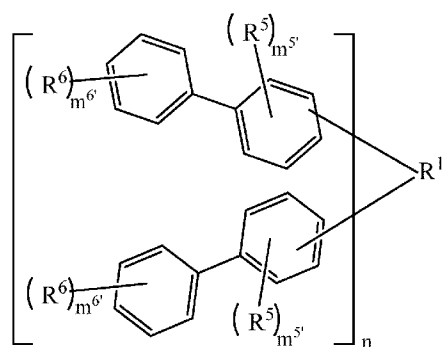


(2)

(式(2)中、 R^1 は前記式(1A)におけるYと同義であり、 R^5 、 n 及び p は前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^6 は各々独立して水素原子、炭素数1～34のアルキル基、炭素数6～34のアリール基、炭素数2～34のアルケニル基、炭素数2～34のアルキニル基、炭素数1～34のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、 m^5 は各々独立して1～6の整数であり、 m^6 は各々独立して1～7の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも1つは水酸基である。)

[0032] さらに、前記式(2)で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解安定性の観点から下記式(2-1)で示される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化15]



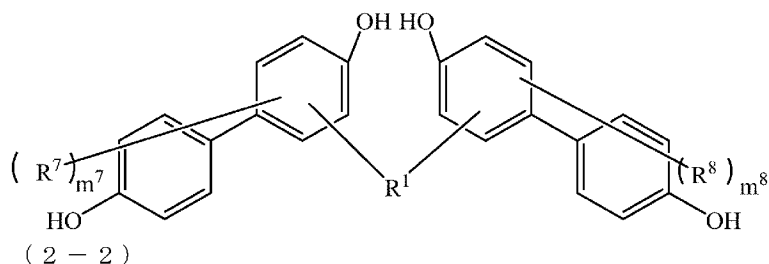
(2-1)

(式(2-1)中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び n は、前記式(2)において説明したものと同義であり、 $m^{5'}$ は各々独立して1~4の整数であり、 $m^{6'}$ は各々独立して1~5の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも1つは水酸基である。)

[0033] 上記式(2)又は式(2-1)において、溶解安定性の観点から、 R^6 の少なくとも1つが水酸基であることが好ましい。

[0034] さらに、前記式(2-1)で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、原料入手性の観点から下記式(2-2)で示される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化16]



(式(2-2)中、 R^1 は前記式(2)で説明したものと同義であり、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、炭素数1~40のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数2~40のアルケニル基、炭素数2~34のアルキニル基、炭素数1~40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、 m^7 及び m^8 は各々独立して0~7の整数である。)

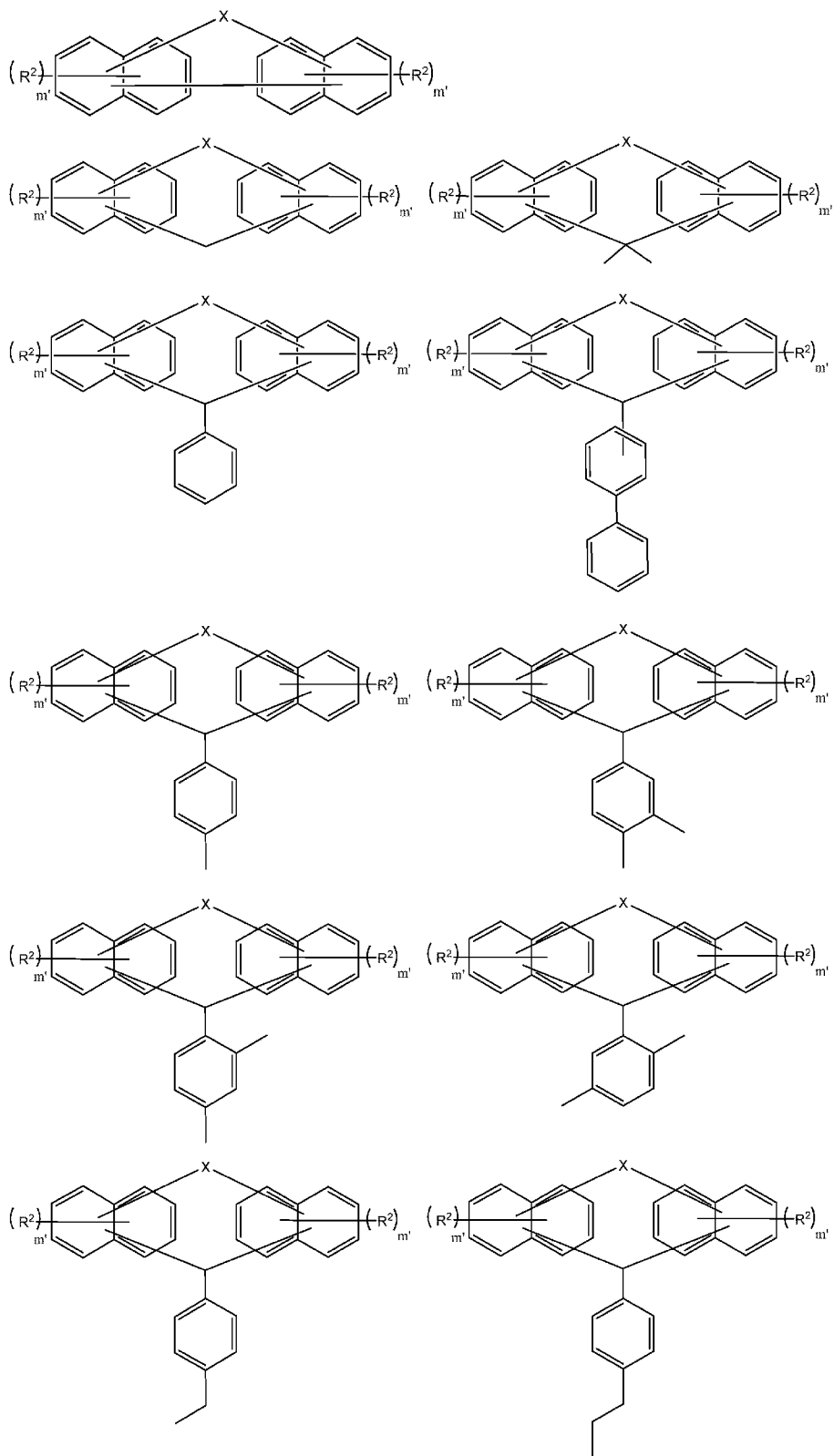
[0035] 上記式(1)、式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)、式(2)、式(2-1)又は式(2-2)において、更なる高い耐熱性と溶解性との兼ねの観点から、前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が6~30のアリール基であることが好ましい。本実施形態において、炭素数が6~30のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基等が挙げられる。なお、前述のとおり、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基は「炭素数が6~30のアリール基」に含まれない

。

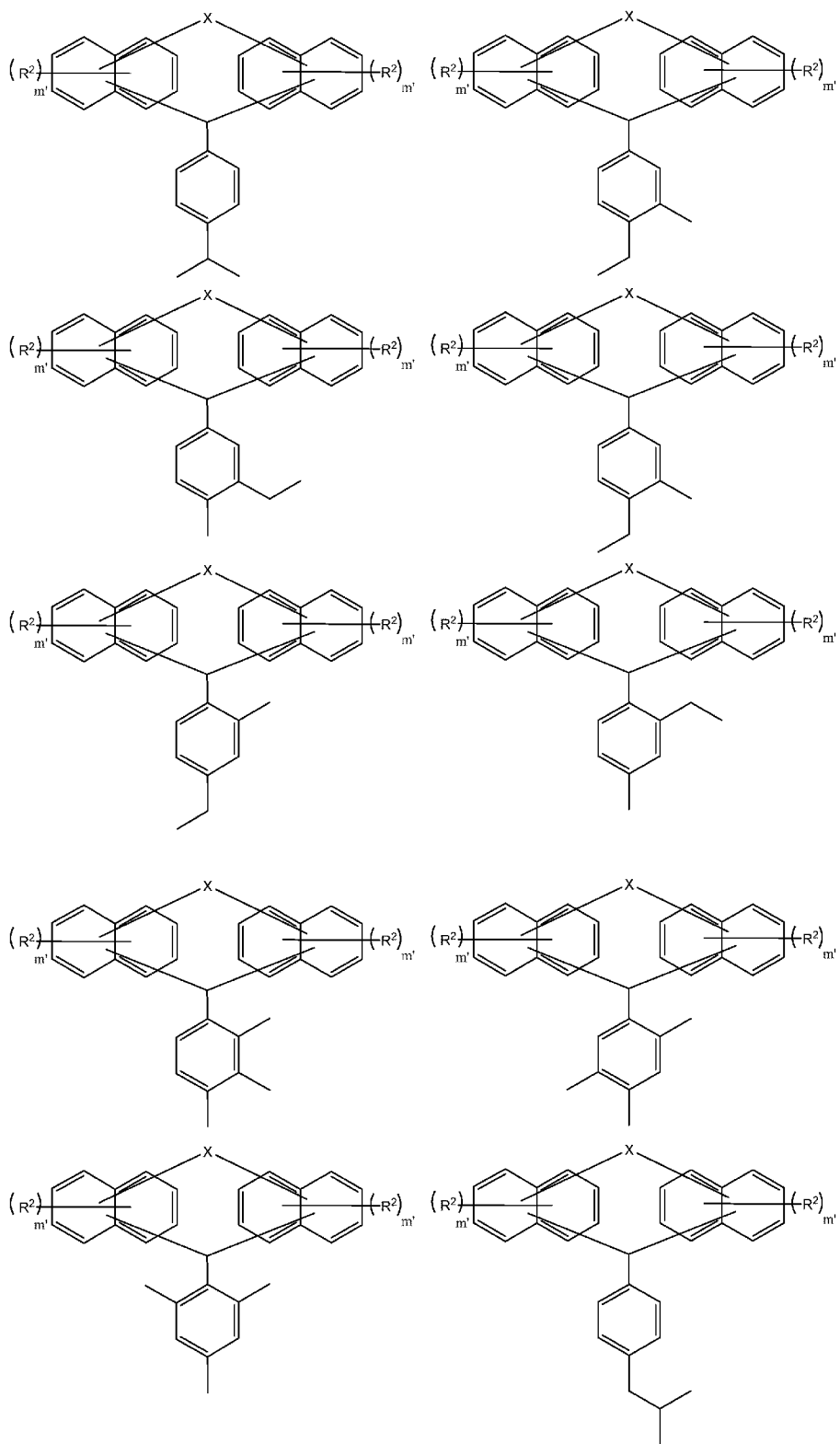
[0036] 前記式 (1 A)、(1)、式 (1-1)、式 (1-2)、式 (1-3)、式 (2)、式 (2-1) 又は式 (2-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0037]

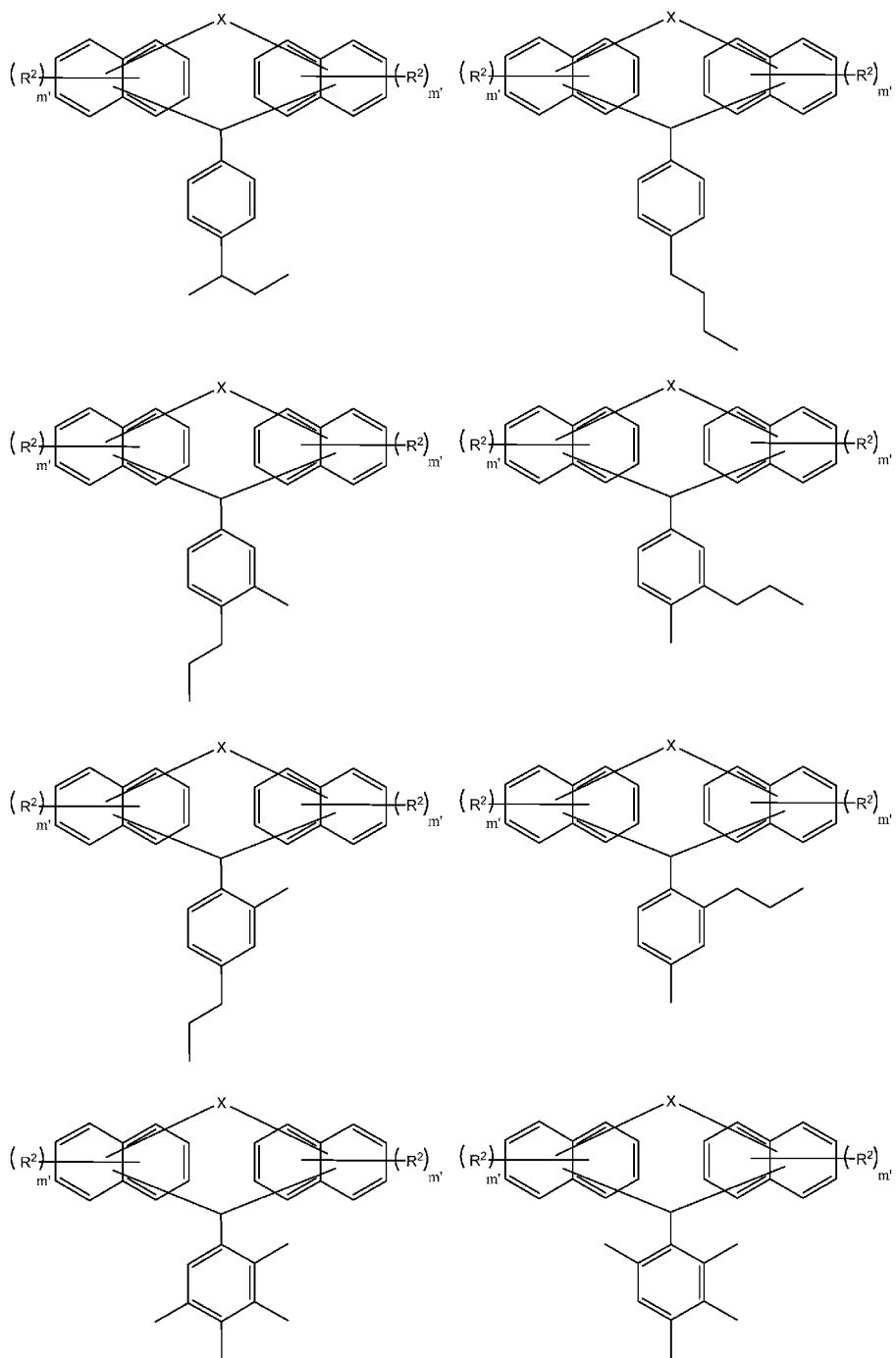
[化17]



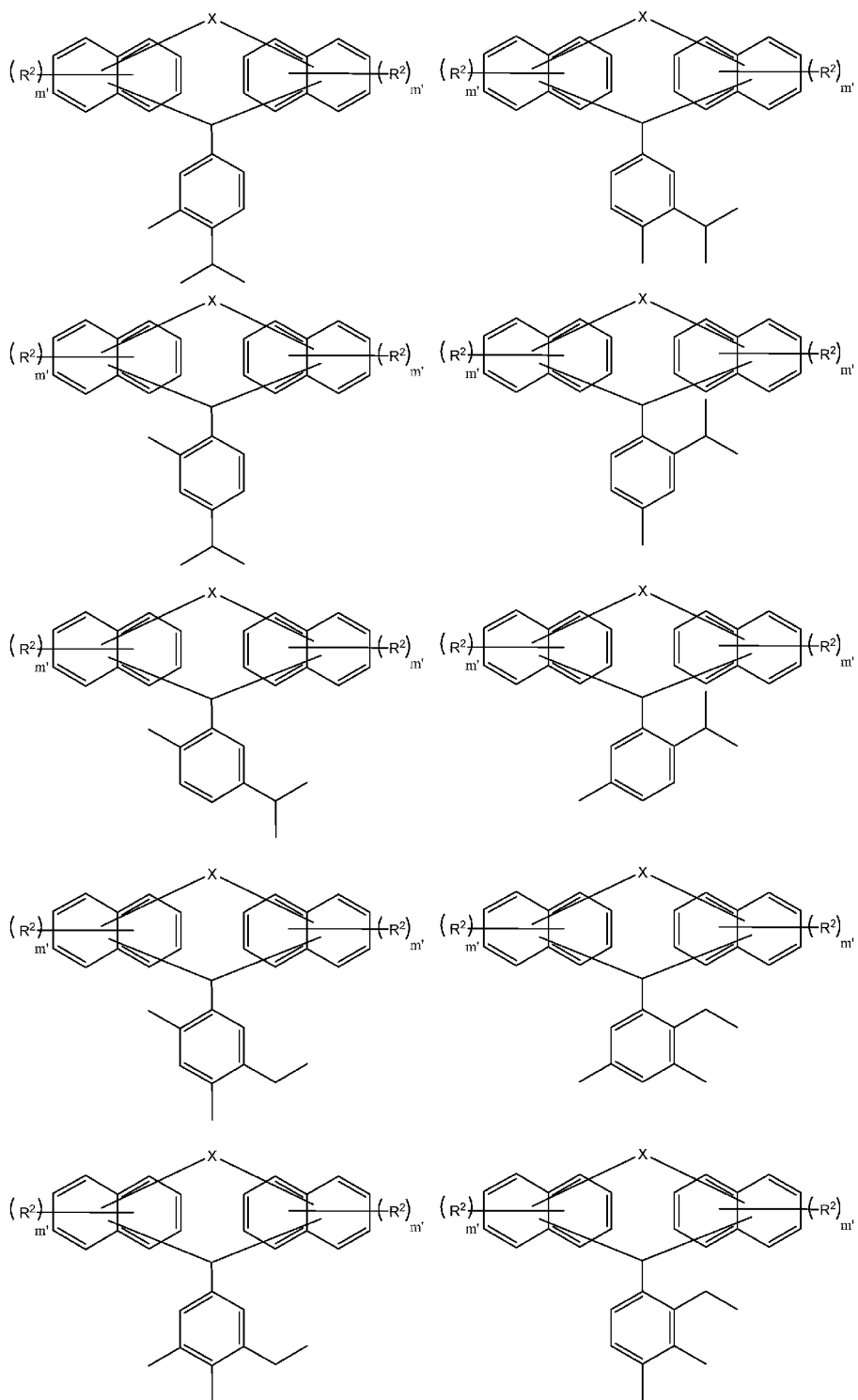
[化18]



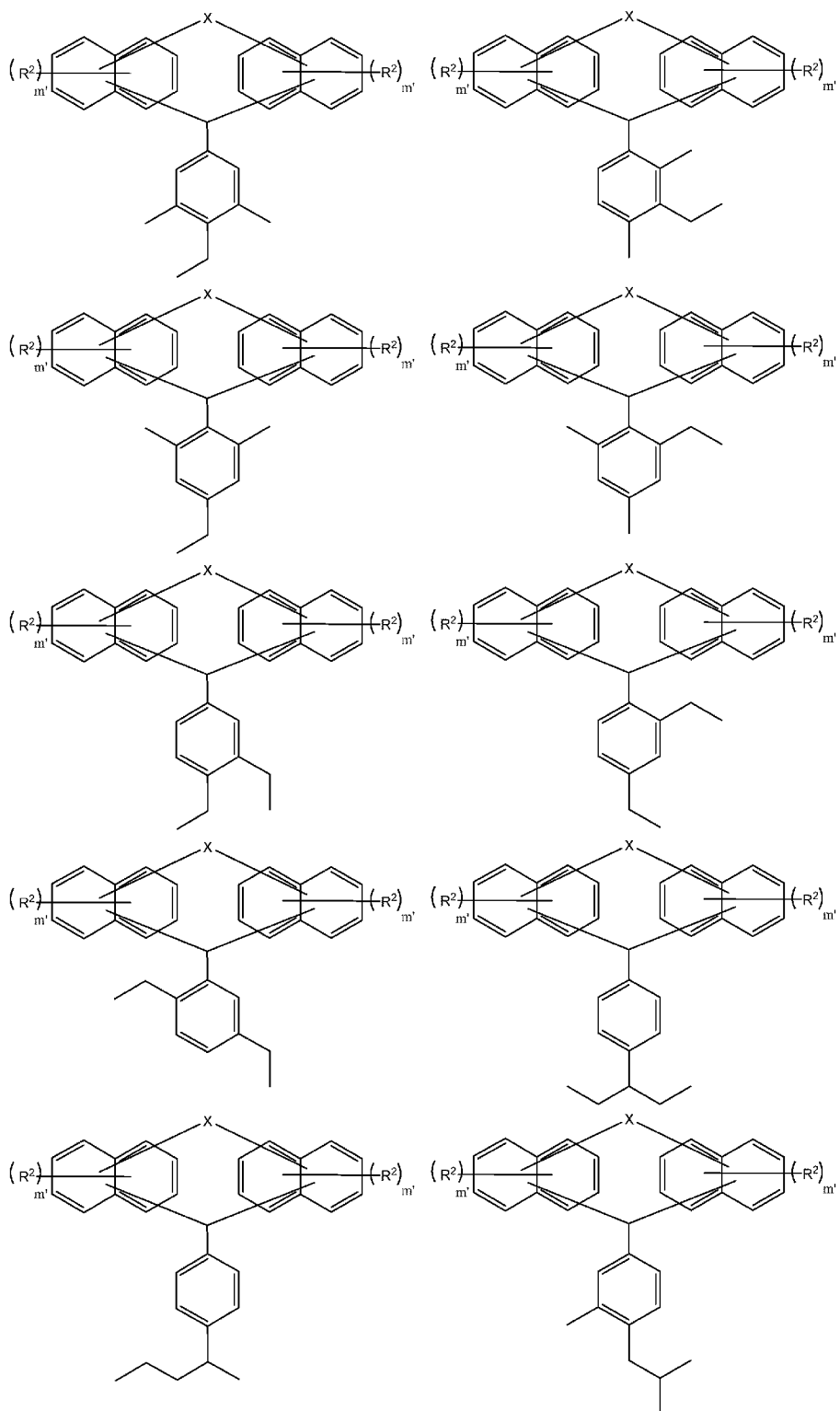
[化19]



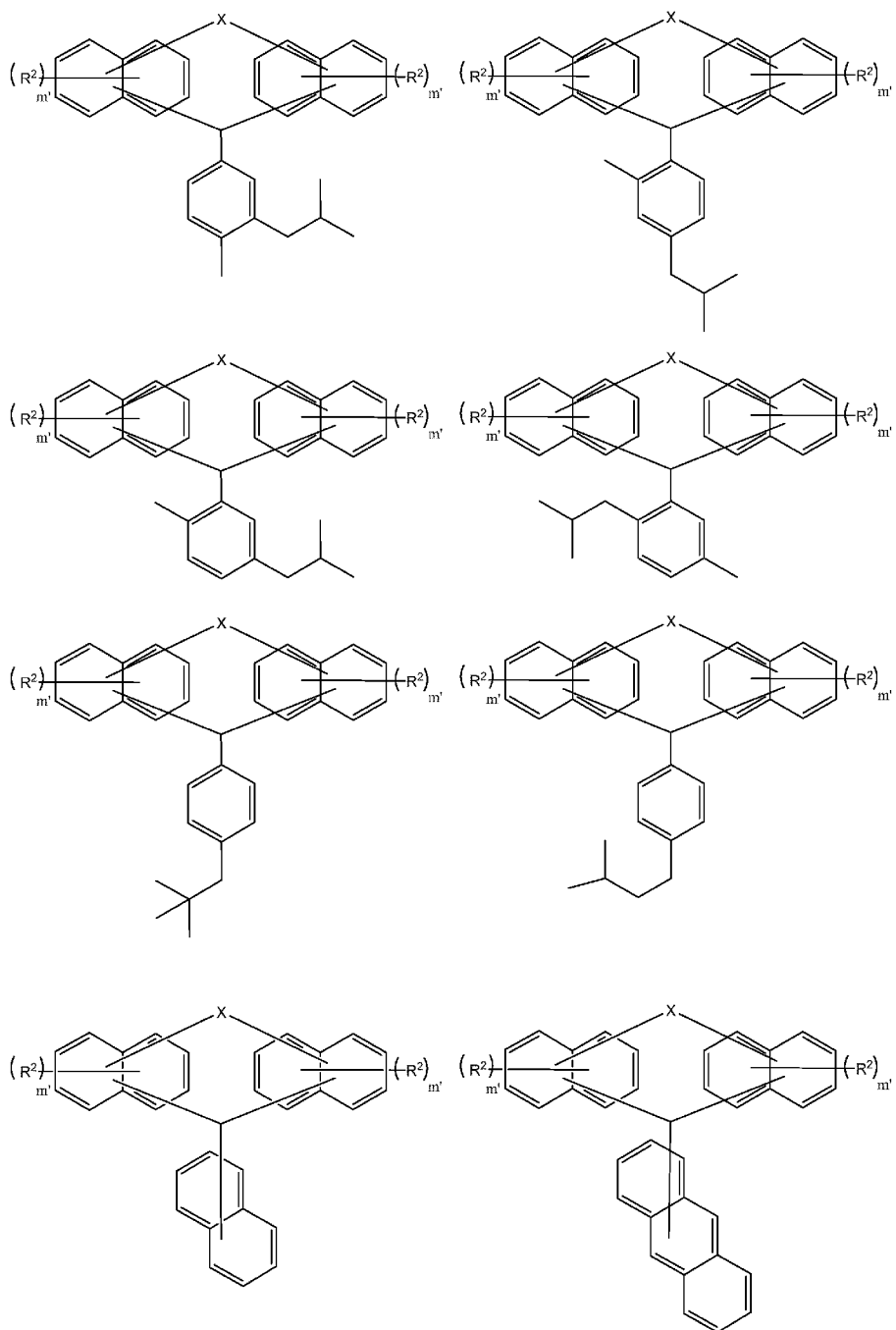
[化20]



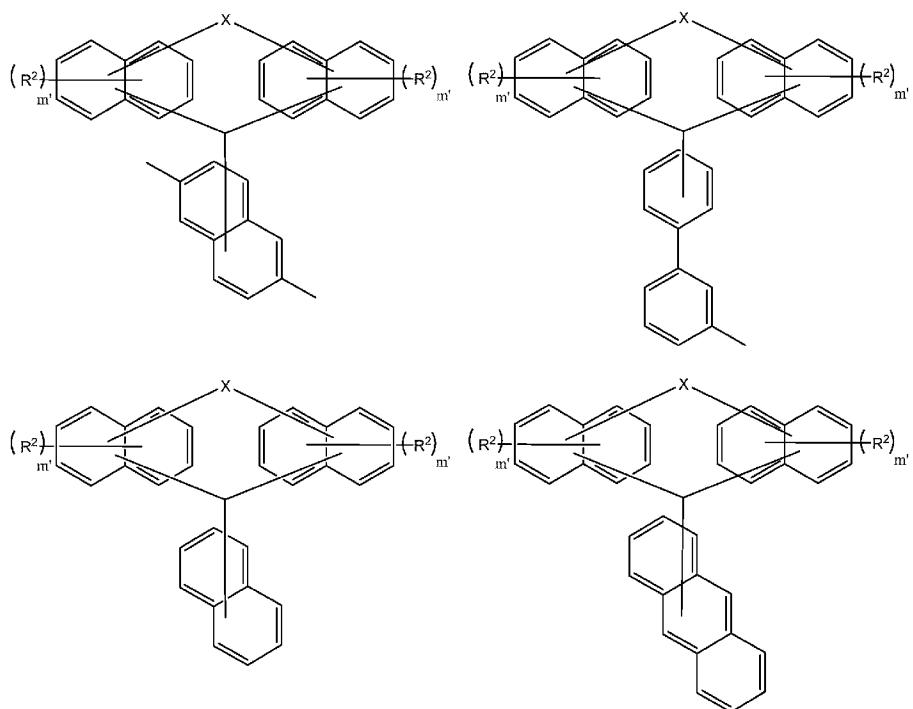
[化21]



[化22]



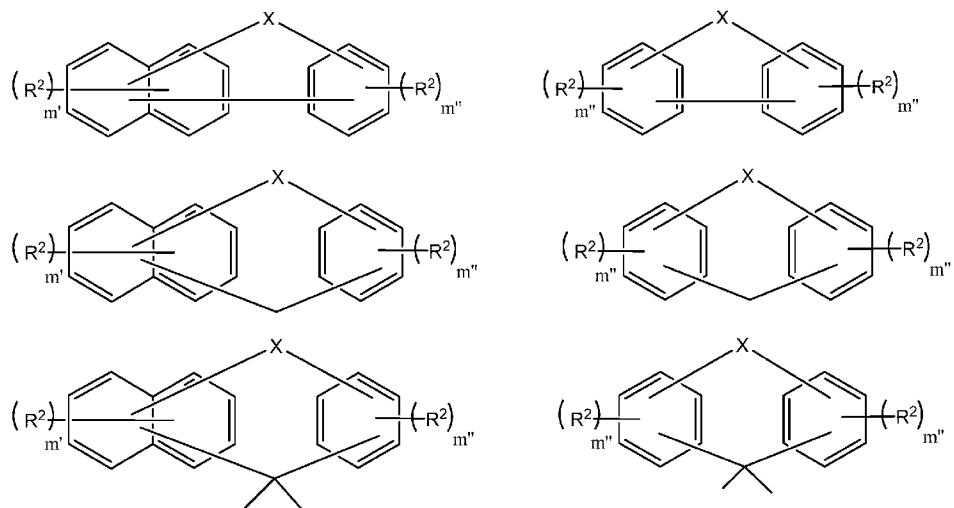
[化23]



[0038] 前記式中、 R^2 及びXは、上記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

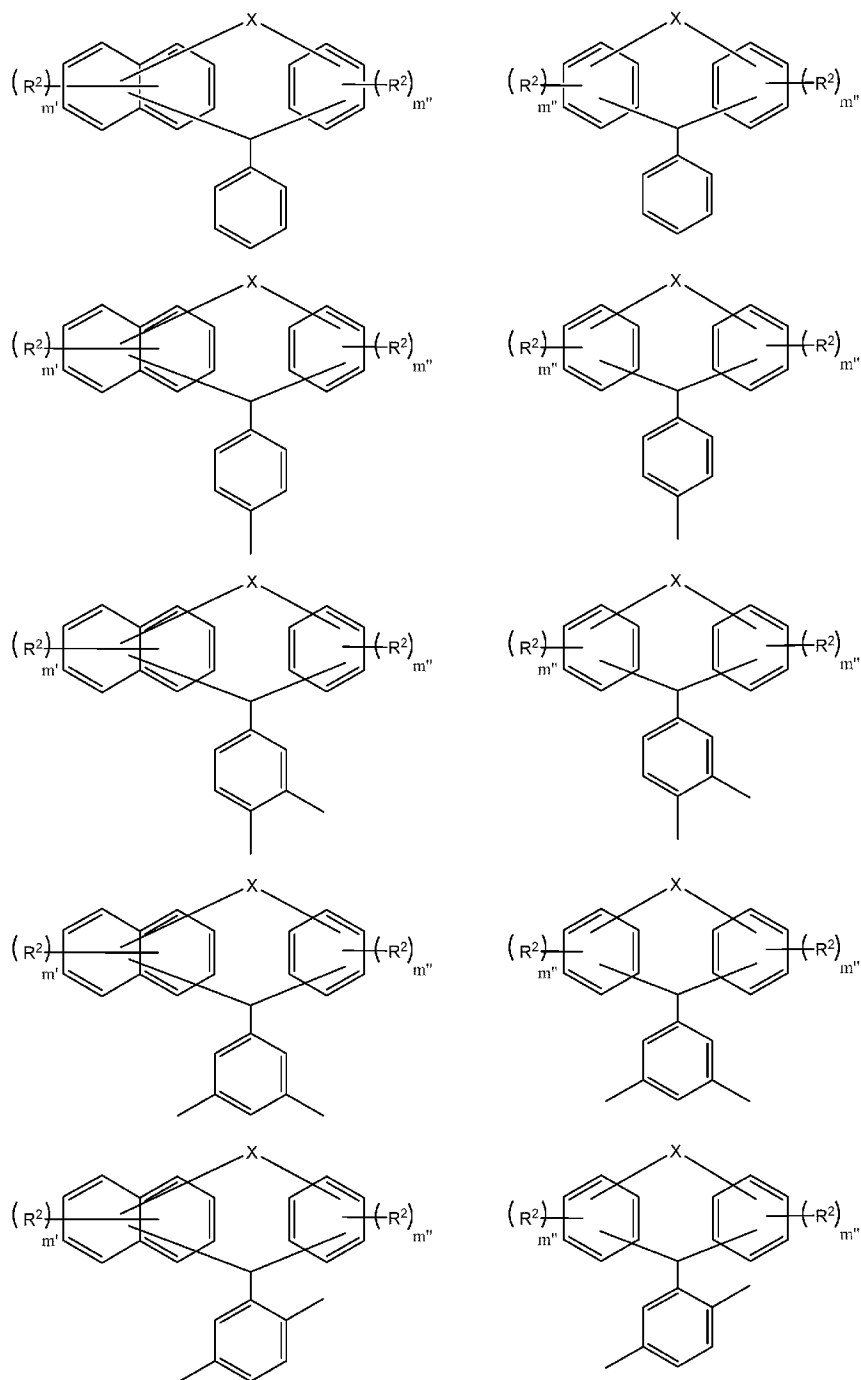
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0039] [化24]

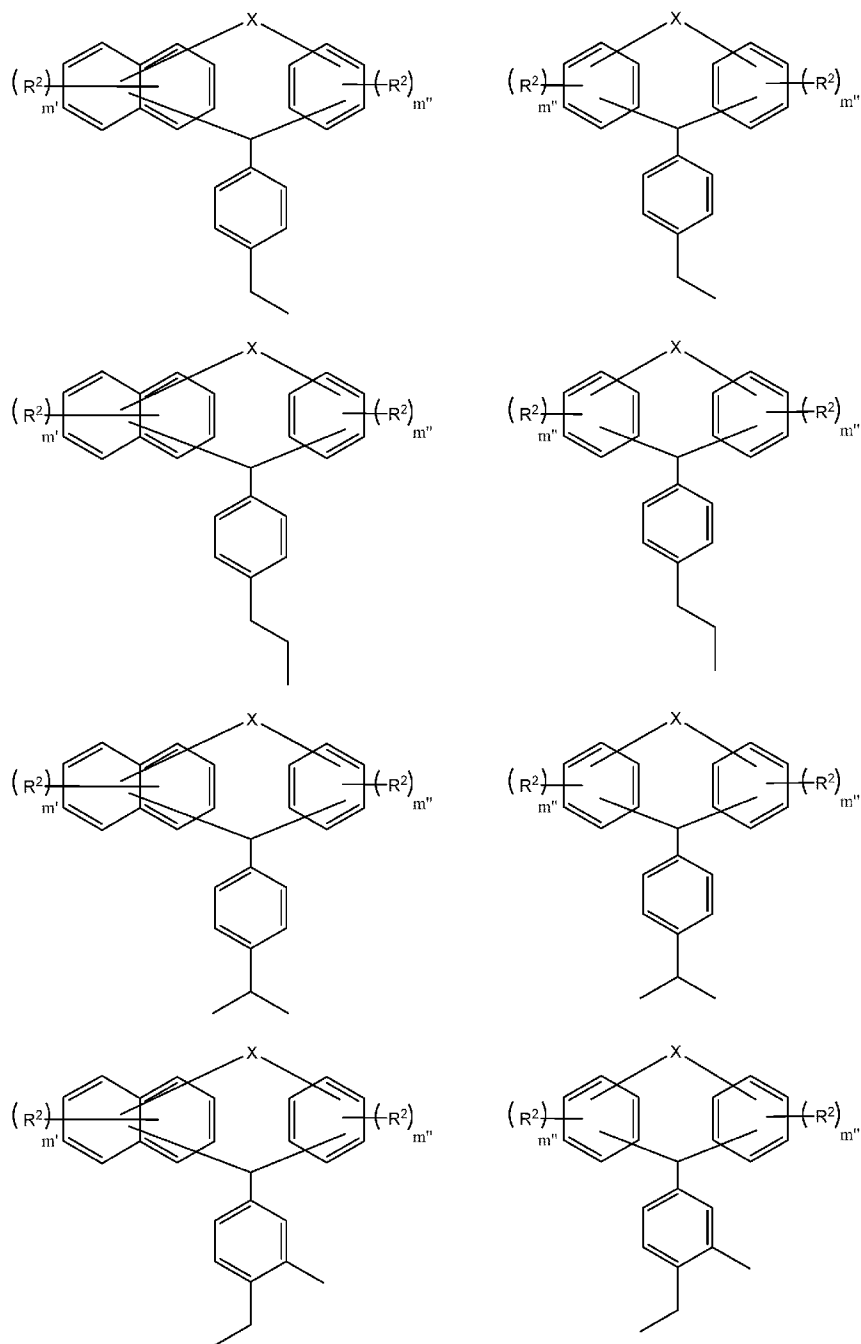


[0040]

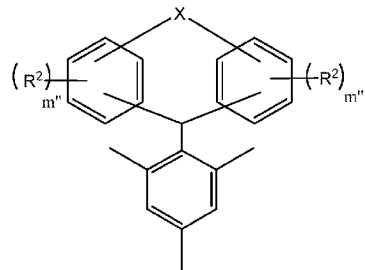
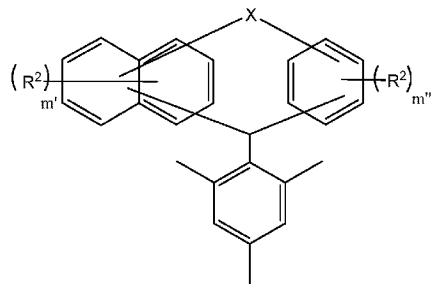
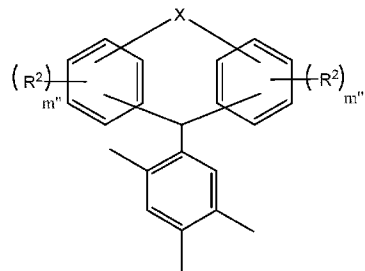
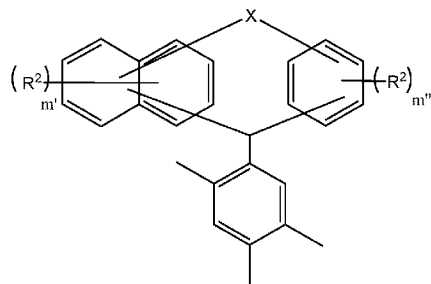
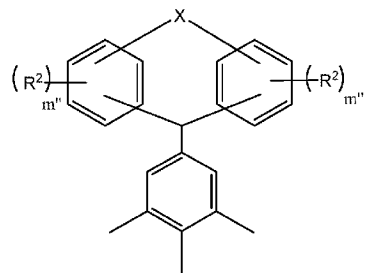
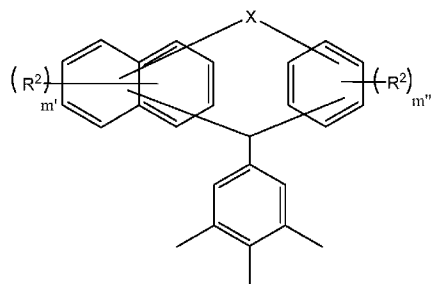
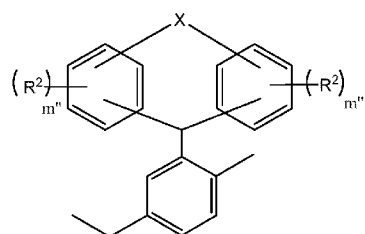
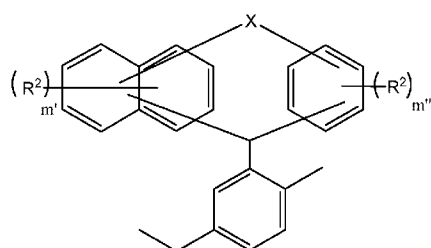
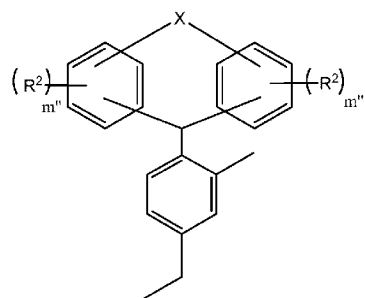
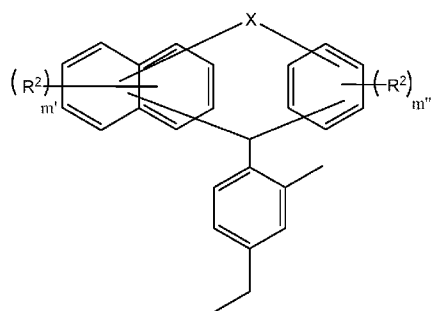
[化25]



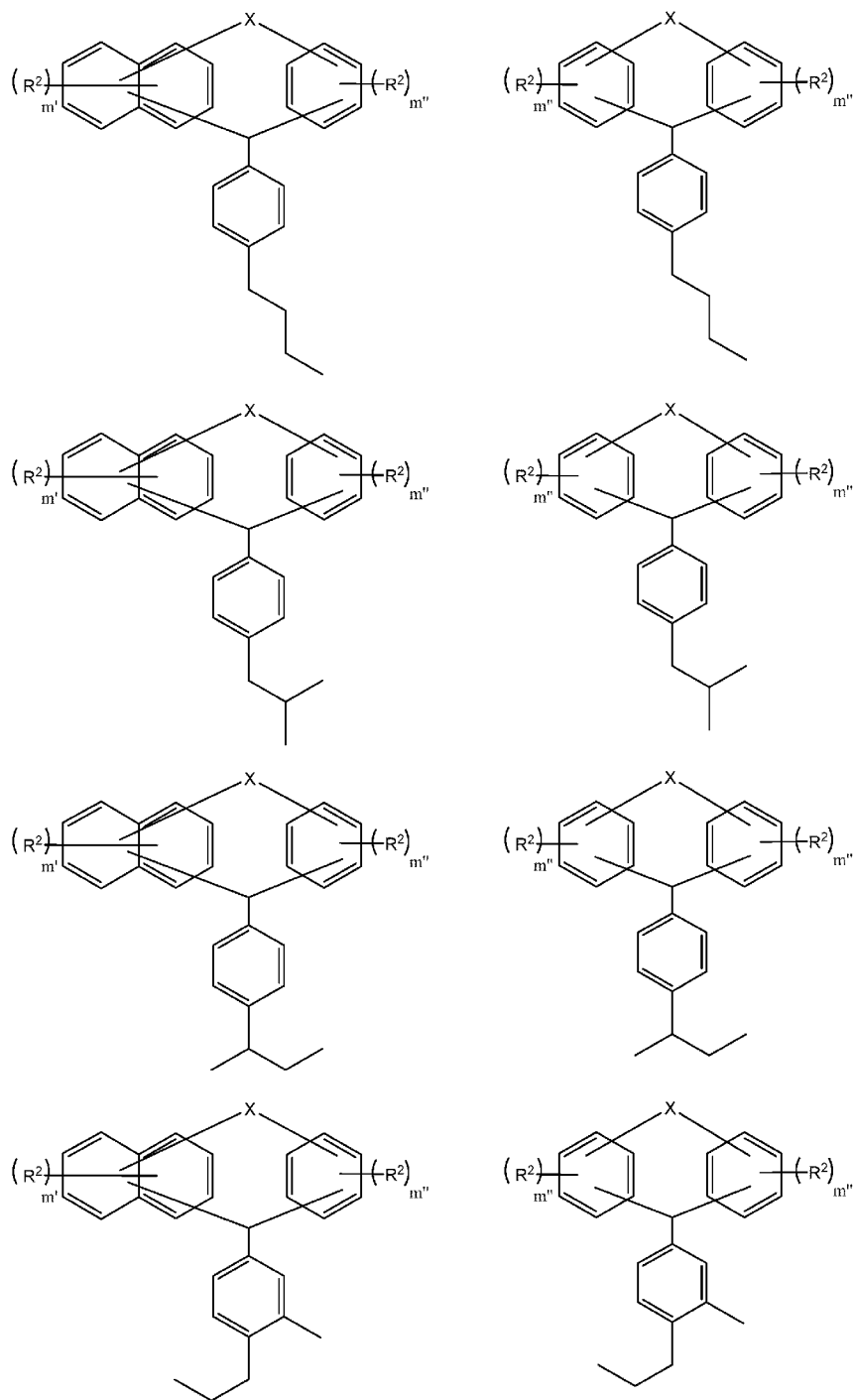
[化26]



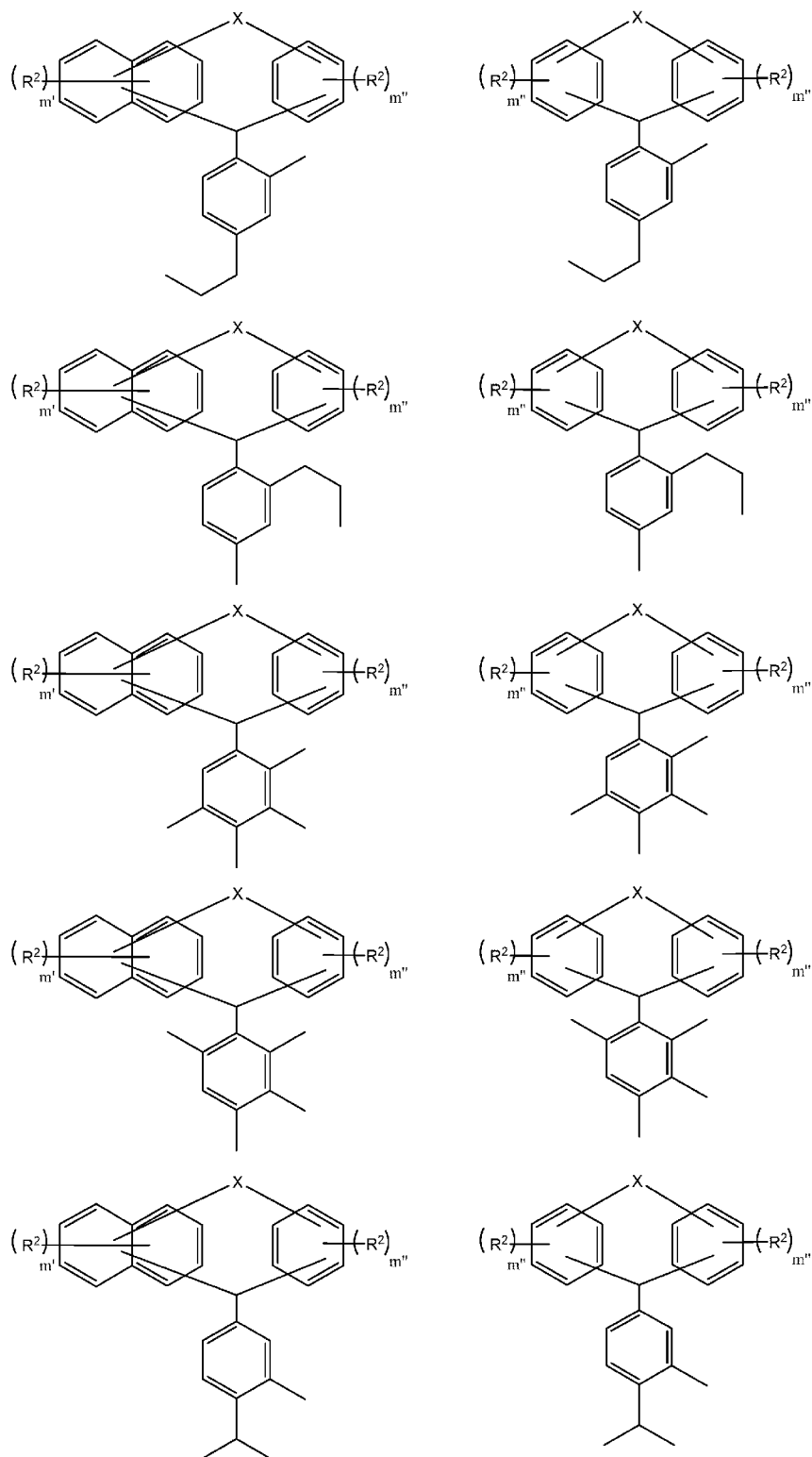
[化27]



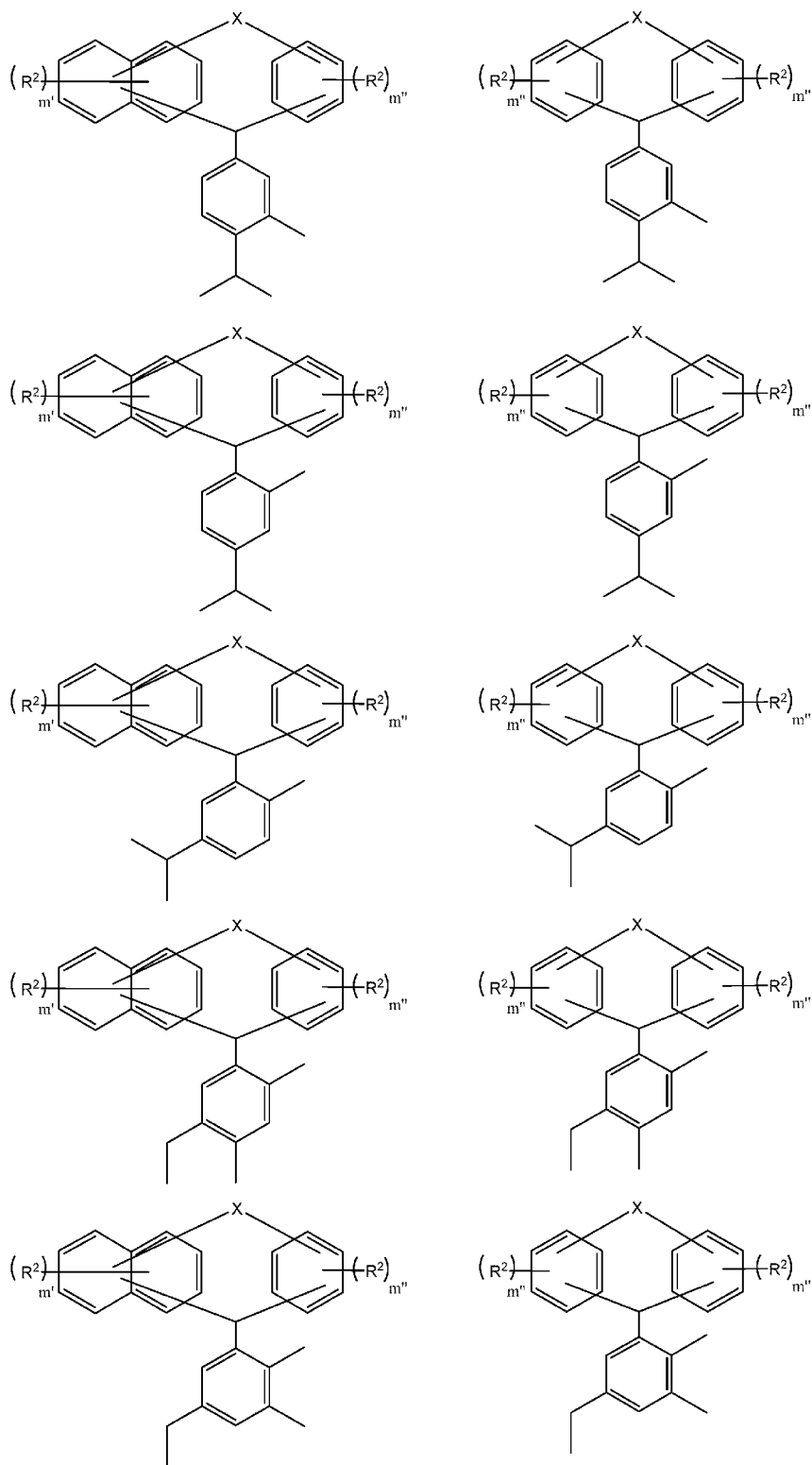
[化28]



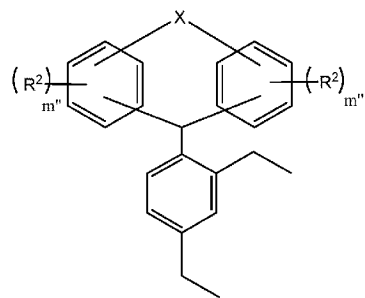
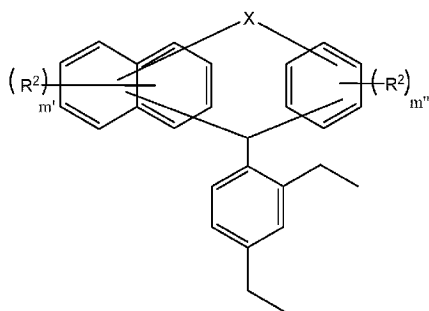
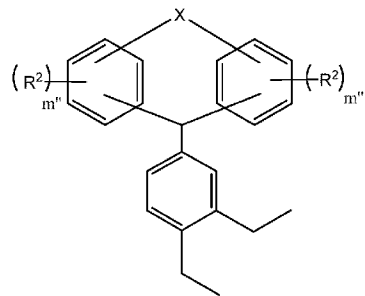
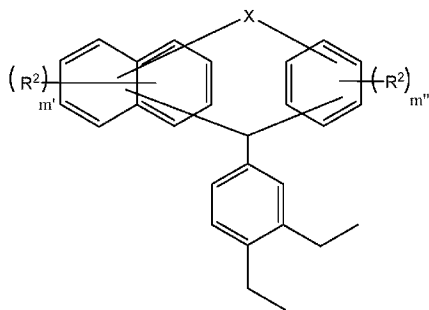
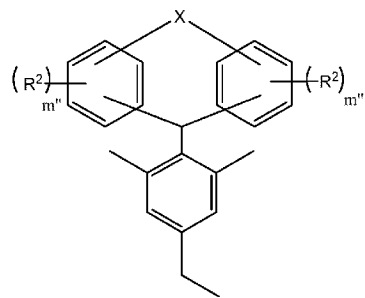
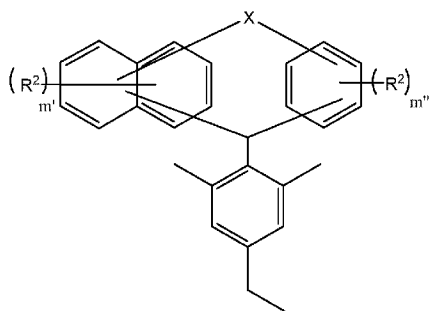
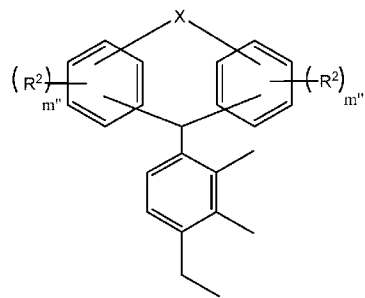
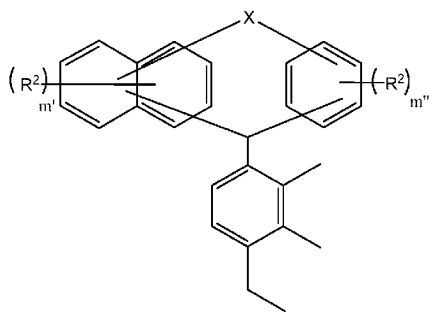
[化29]



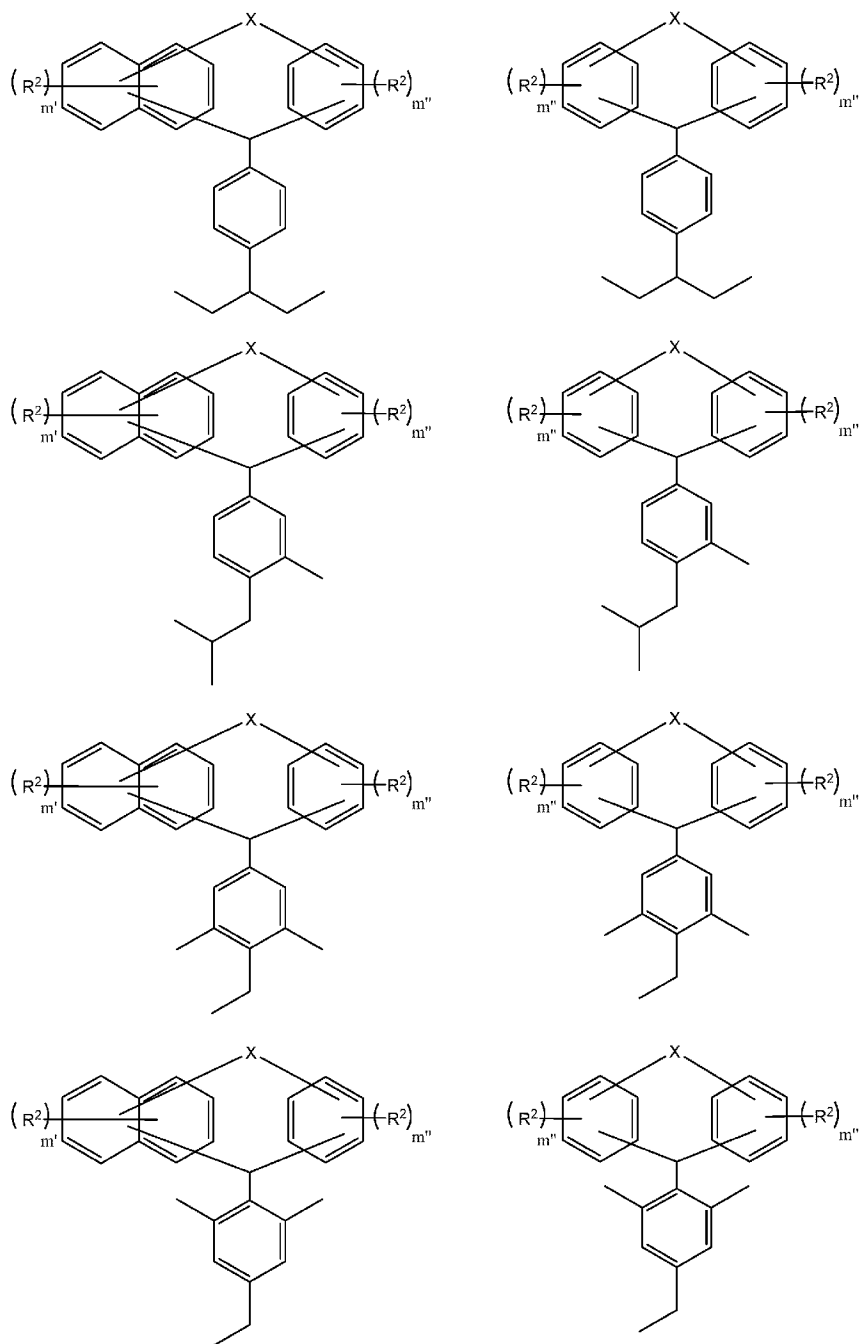
[化30]



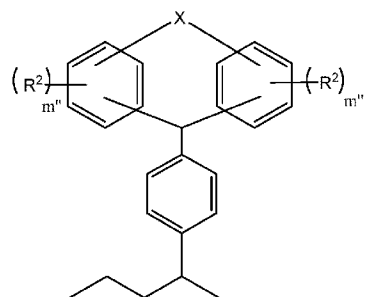
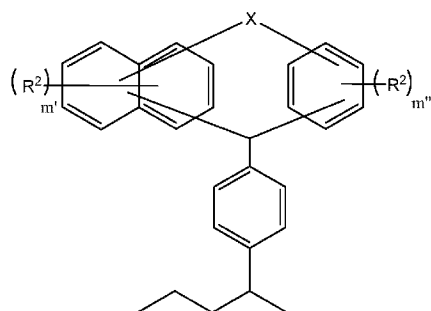
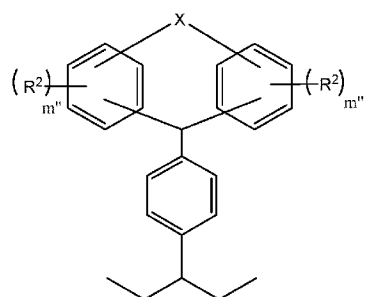
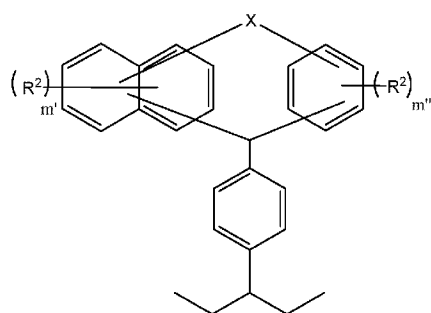
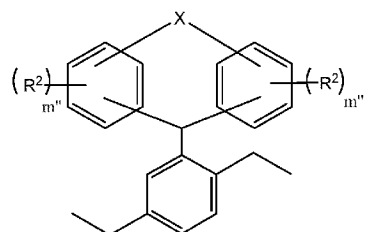
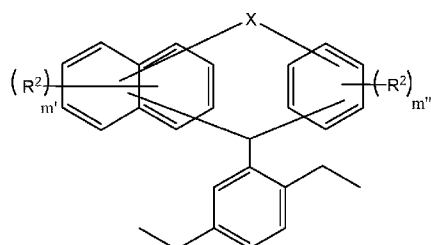
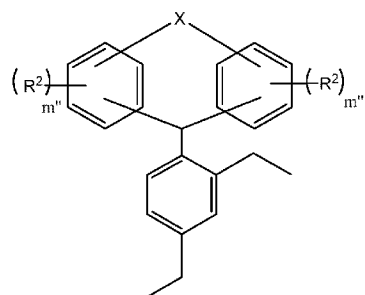
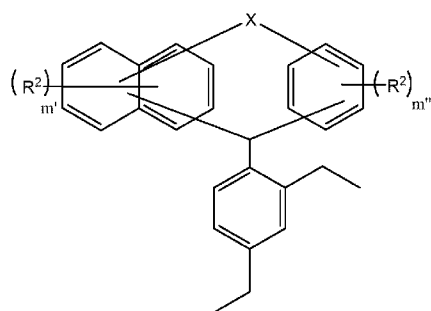
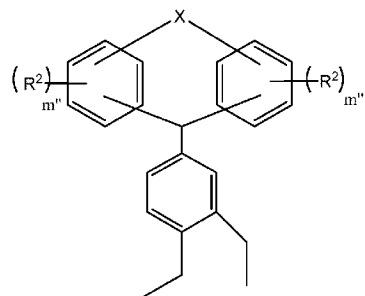
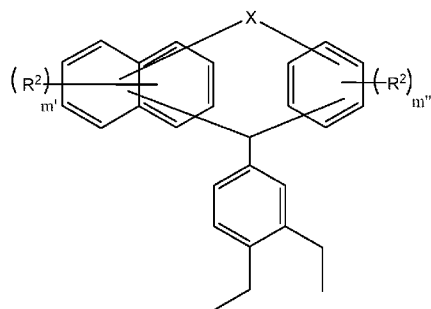
[化31]



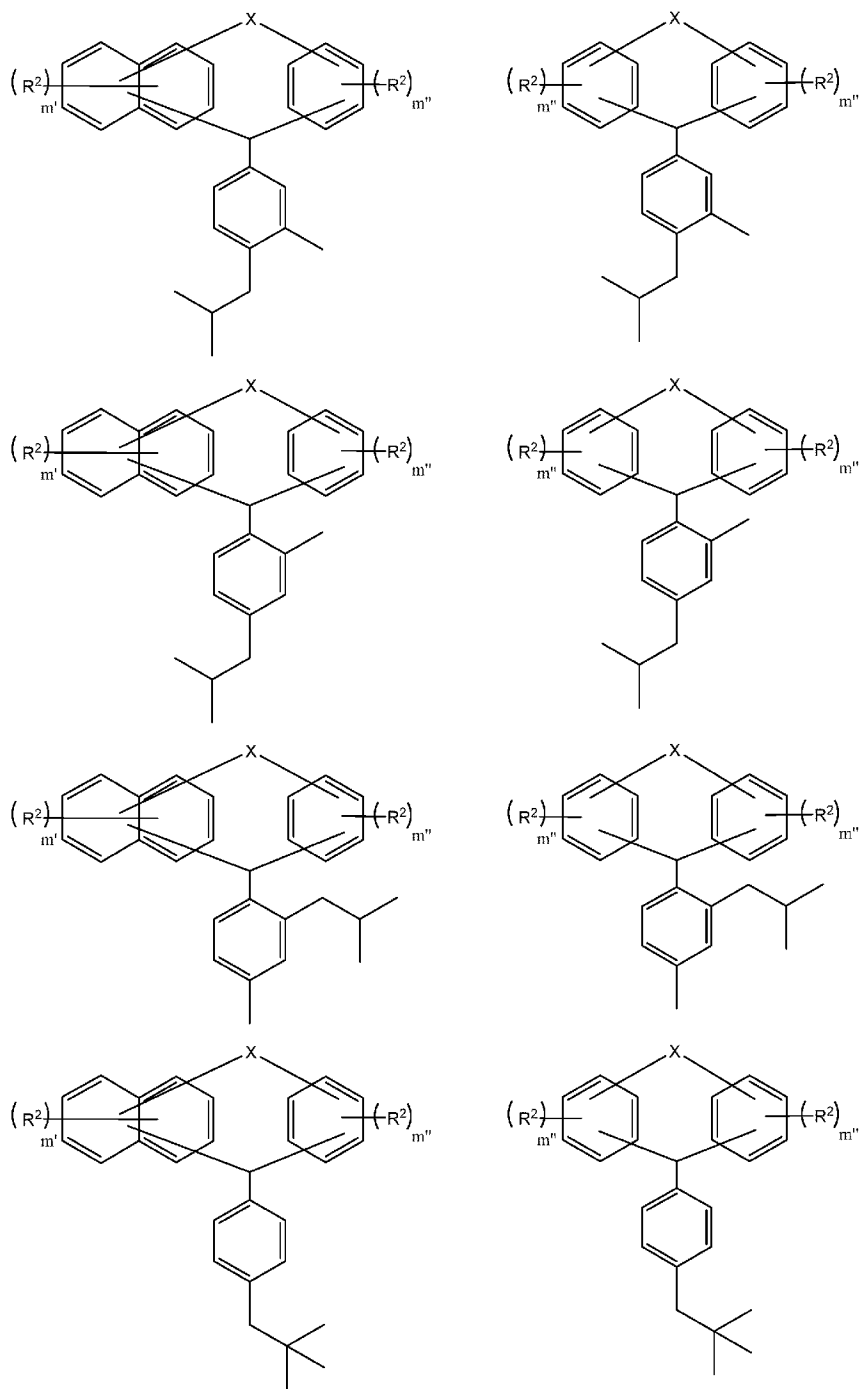
[化32]



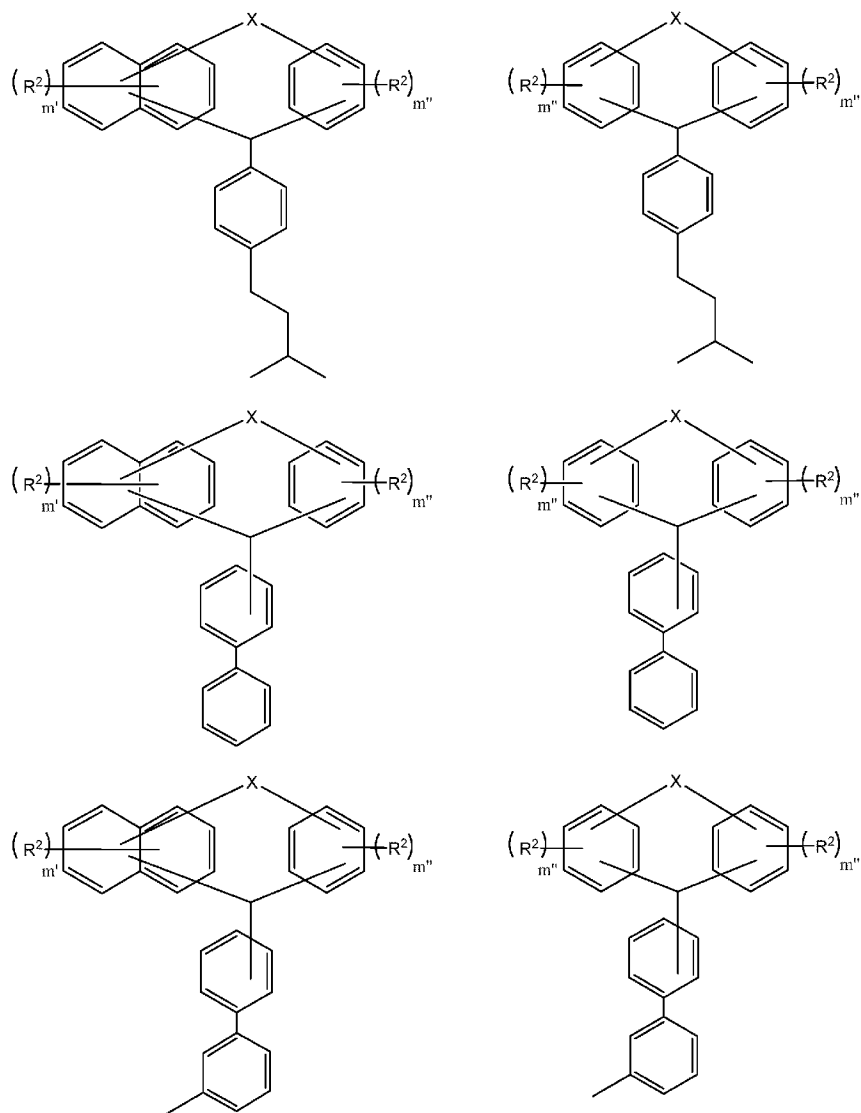
[化33]



[化34]

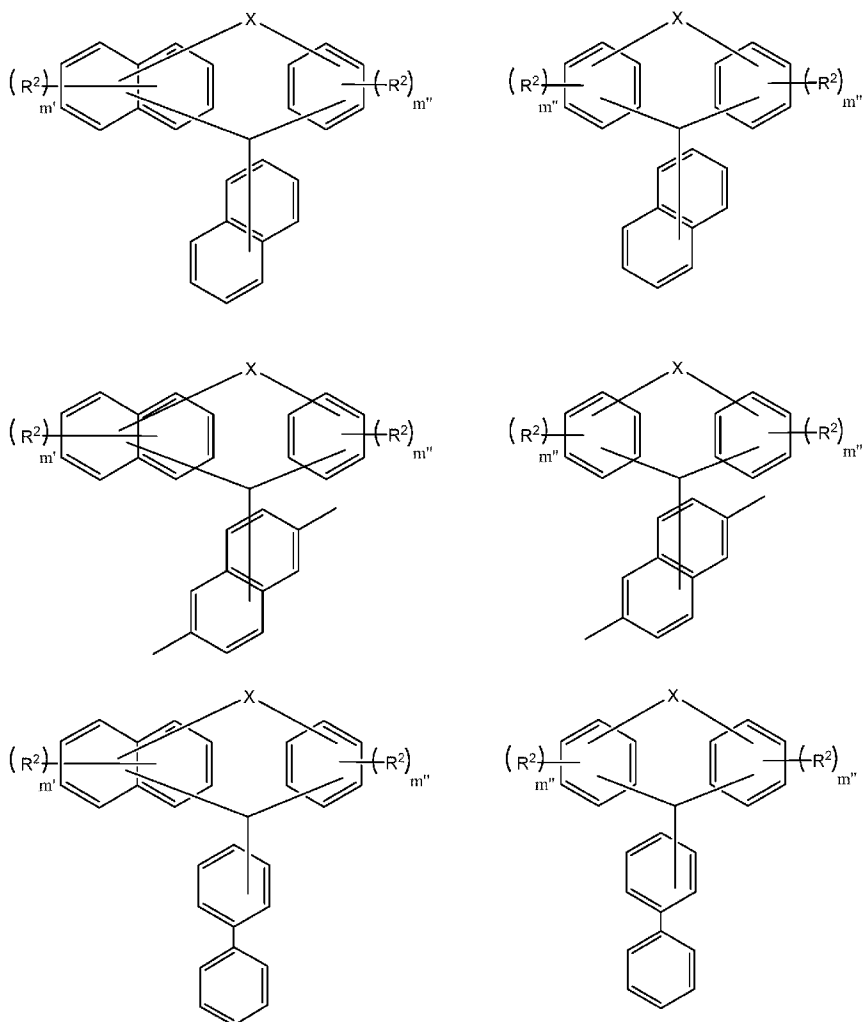


[化35]



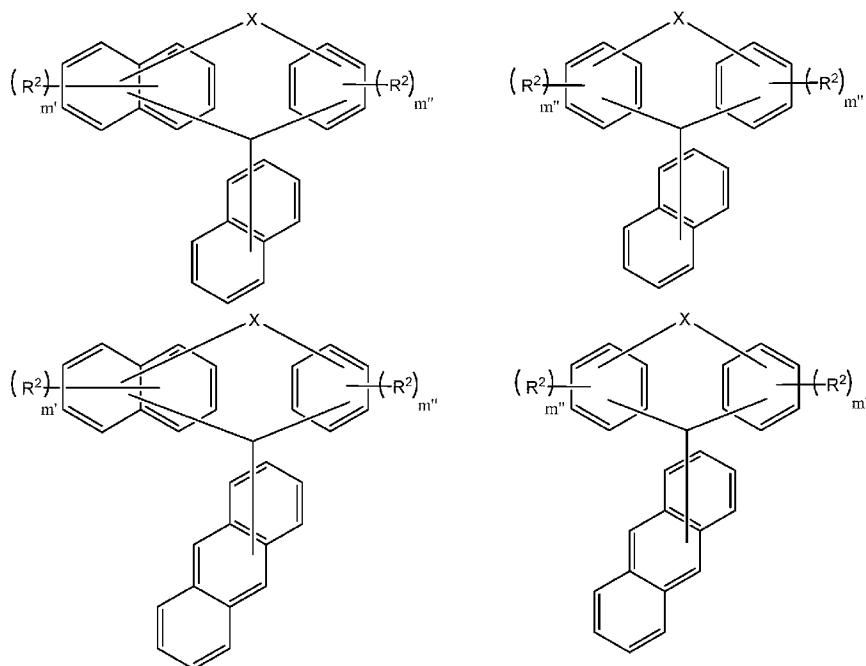
[0041]

[化36]



[0042]

[化37]



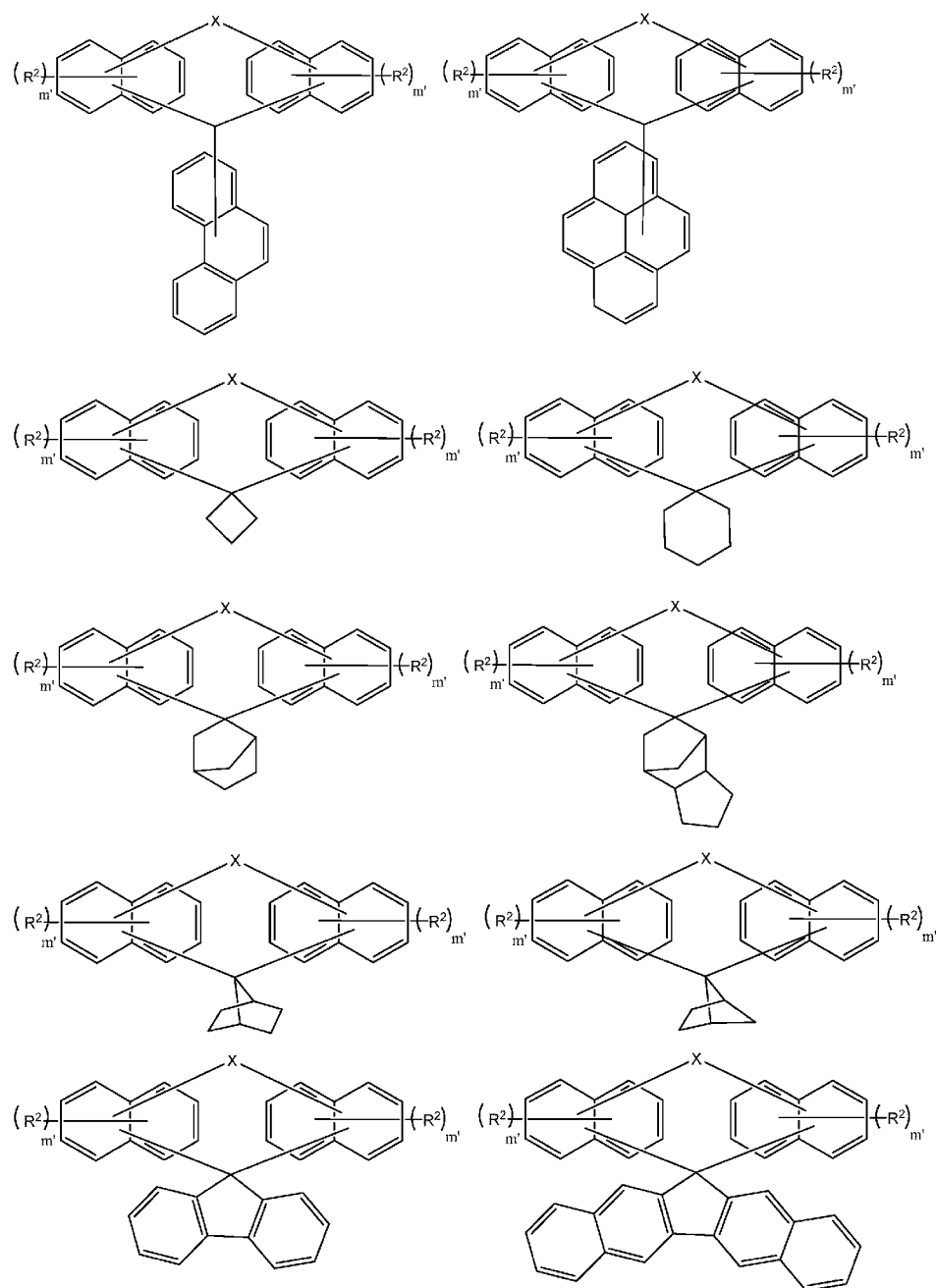
[0043] 上記式中、 R^2 及びXは上記式（1）で説明したものと同義である。

m' は1～7の整数であり、 m'' は1～5の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0044]

[化38]

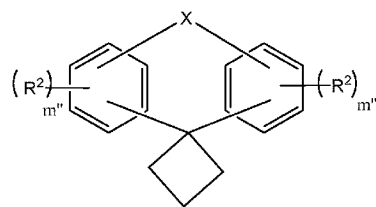
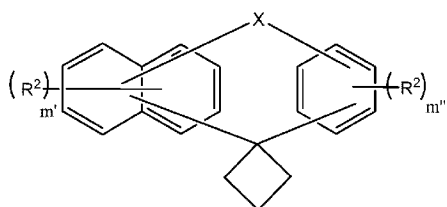
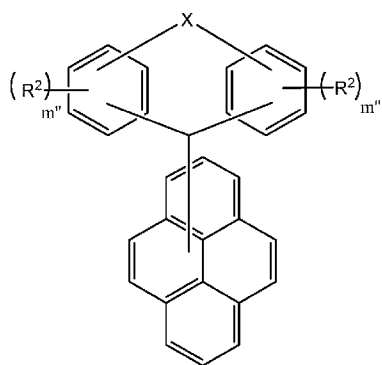
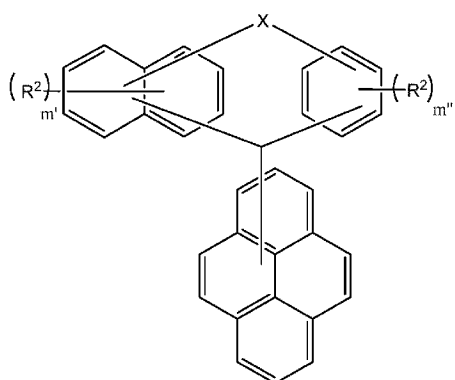
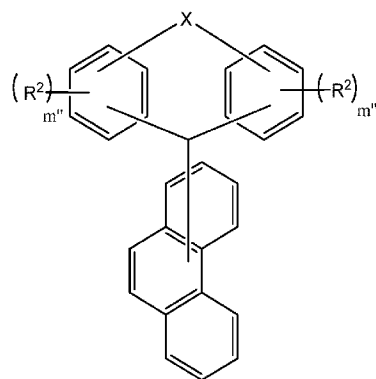
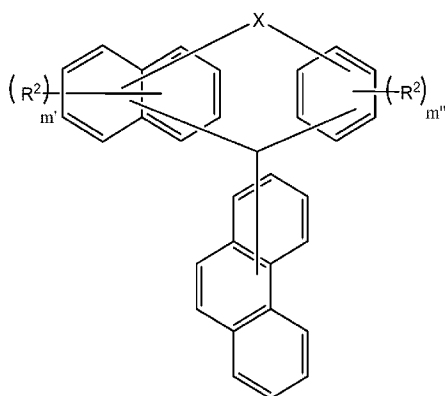


[0045] 上記式中、 R^2 、X及び m' は、上記で説明したものと同義である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

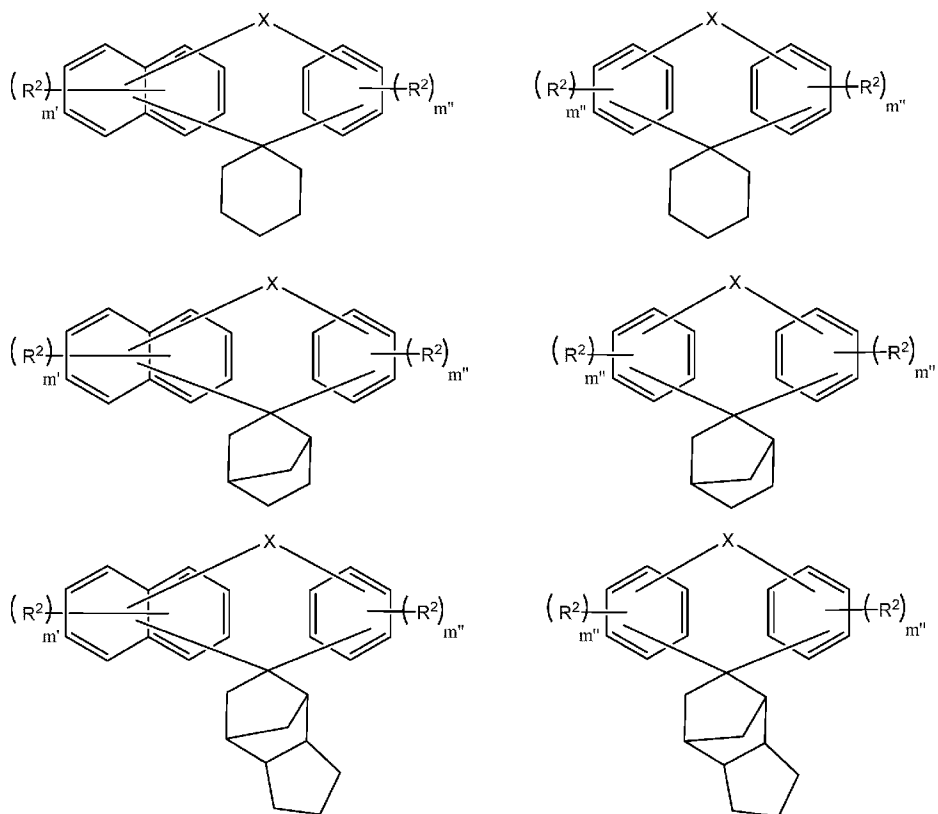
[0046]

[化39]



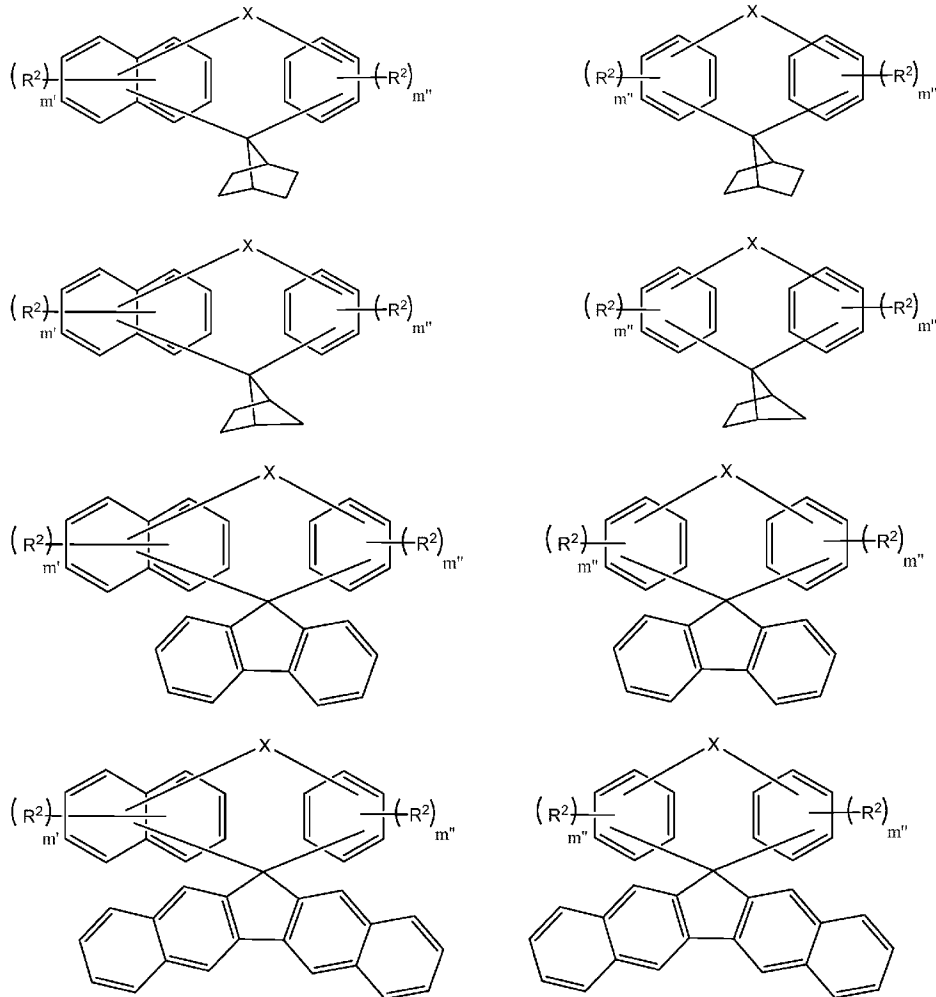
[0047]

[化40]



[0048]

[化41]

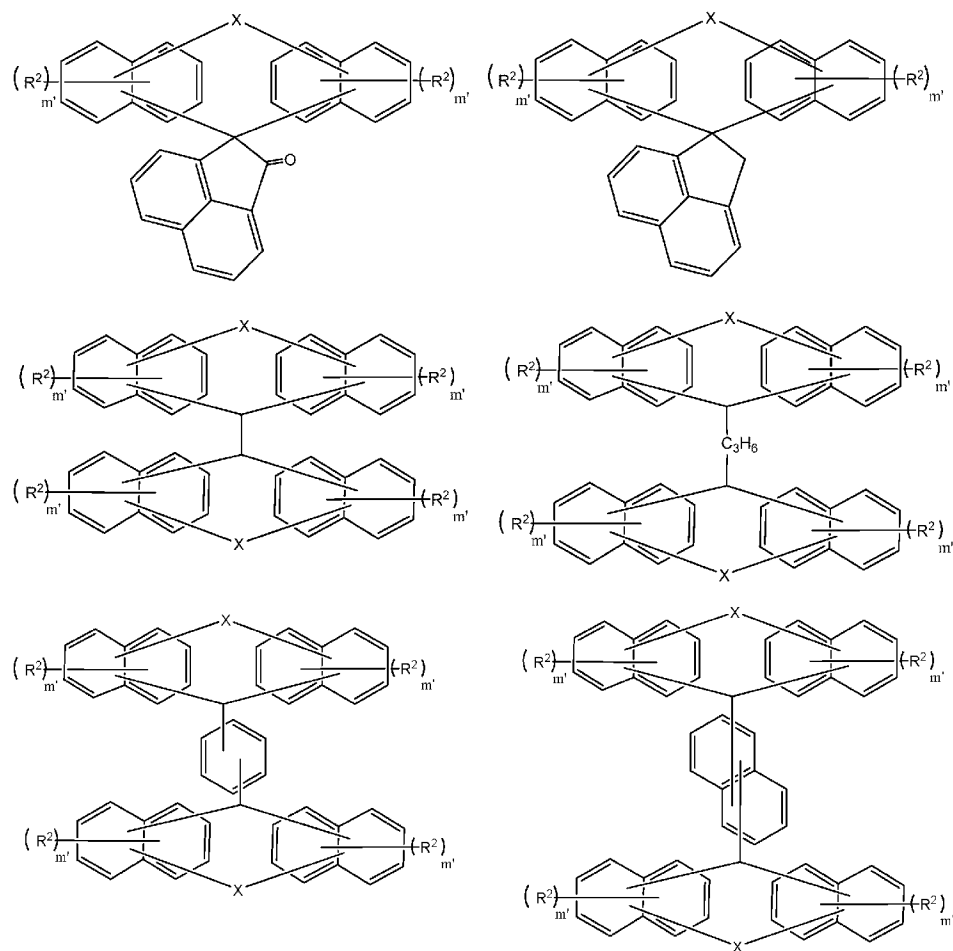


[0049] 上記式中、 R^2 及びXは上記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。 m'' は1～5の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0050]

[化42]

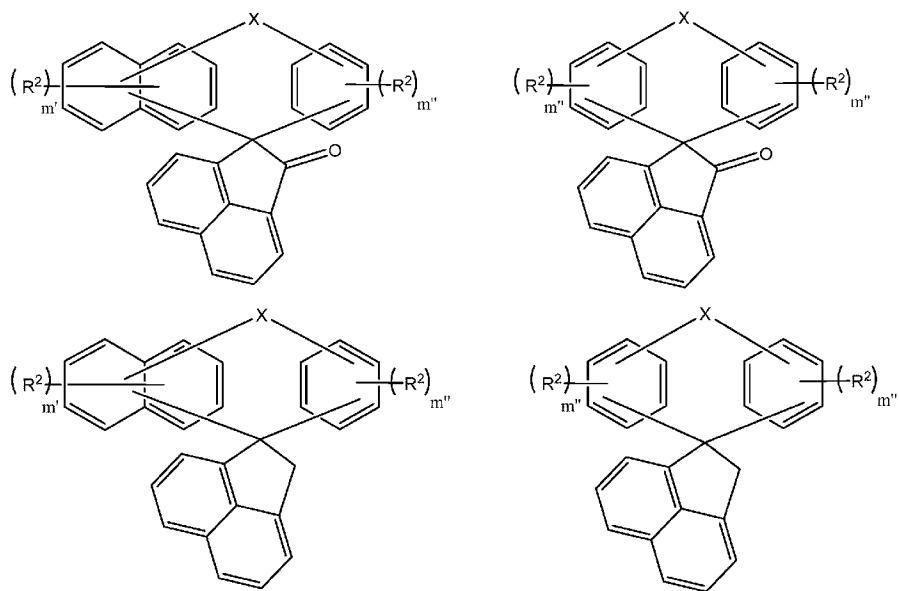


[0051] 前記式中、 R^2 及びXは、上記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

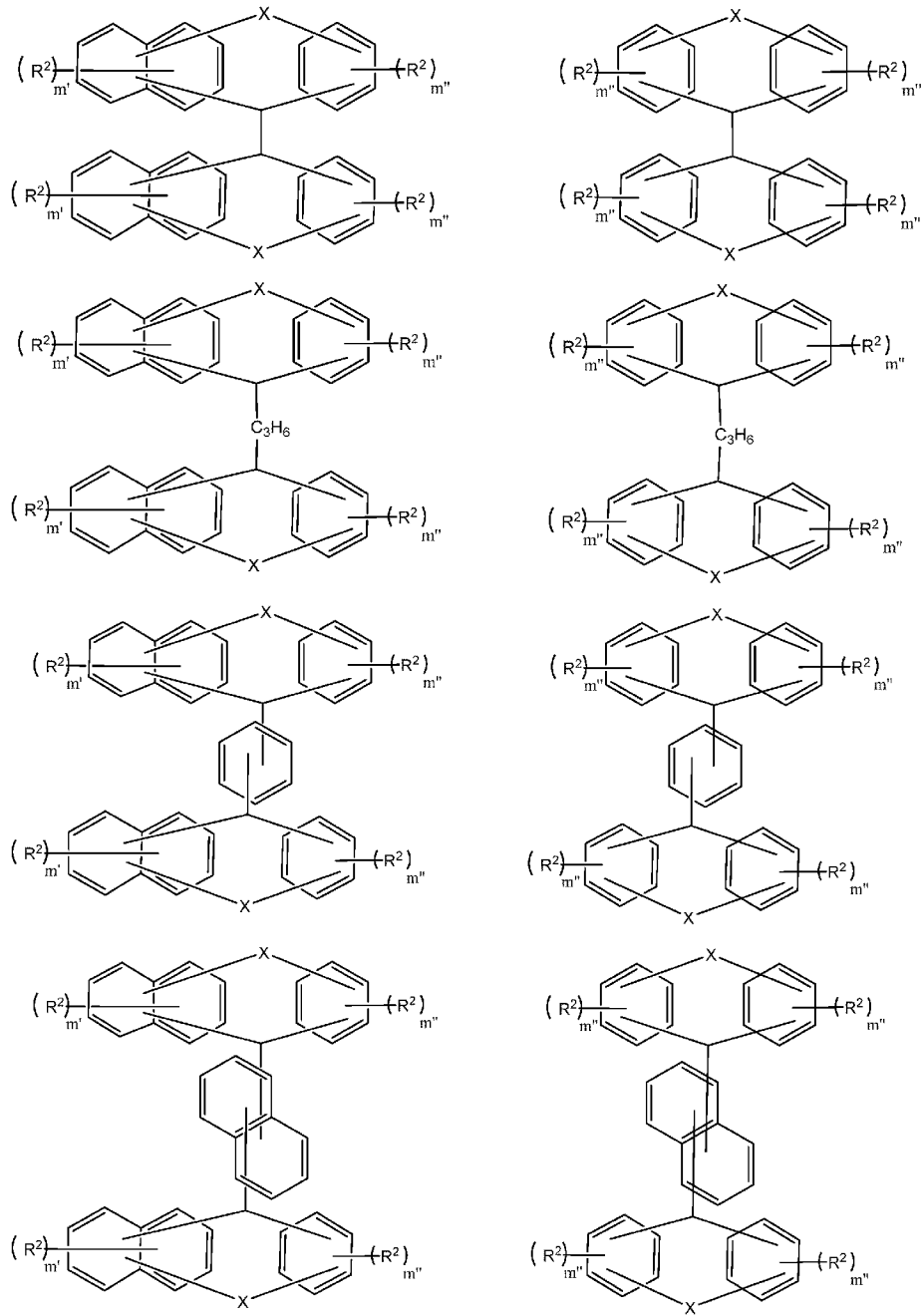
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0052]

[化43]



[化44]

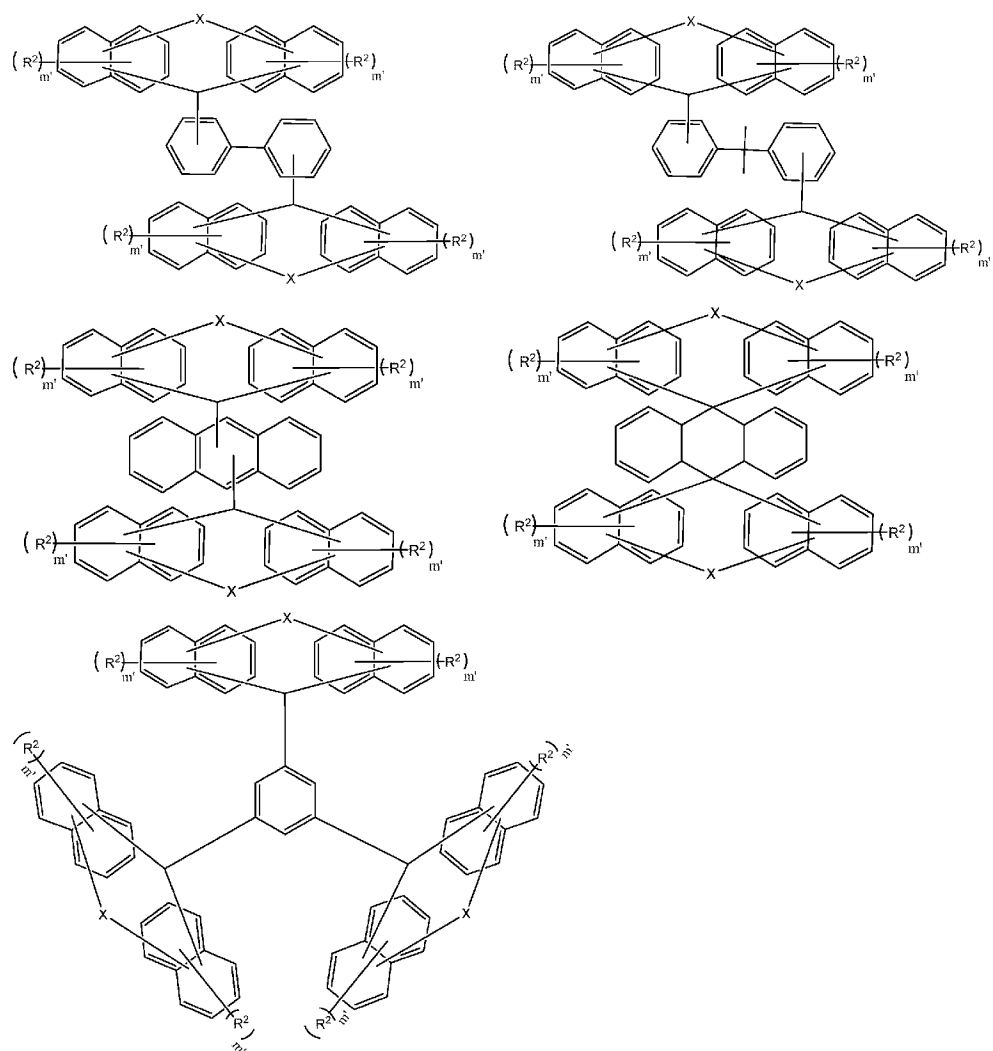


[0053] 上記式中、 R^2 及びXは上記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。 m'' は1～5の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0054]

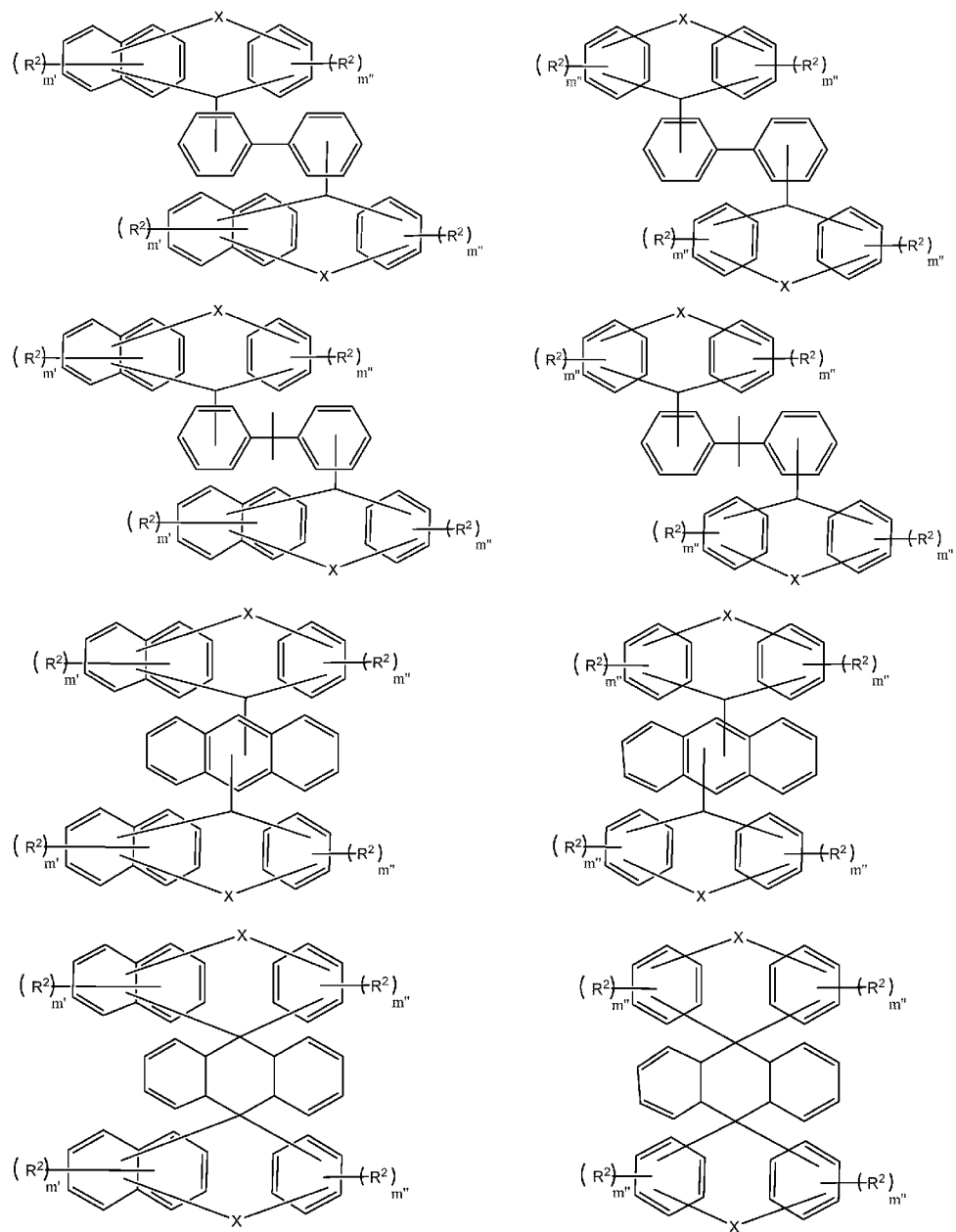
[化45]



[0055] 前記式中、 R^2 及びXは、前記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

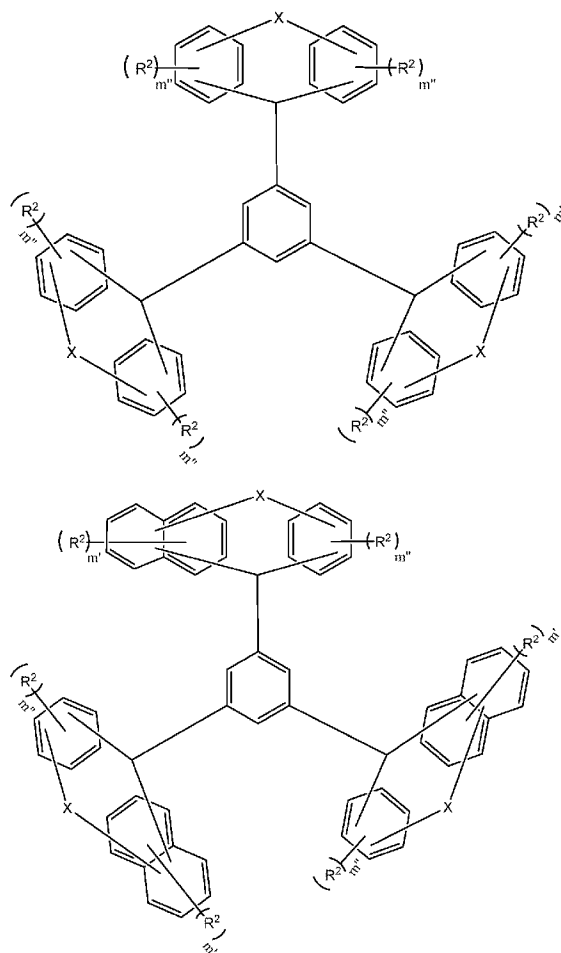
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[化46]



[0056]

[化47]

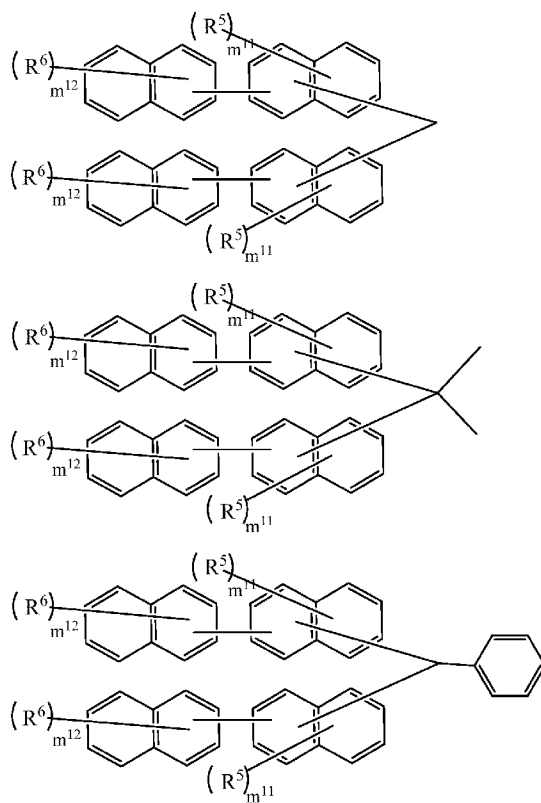


[0057] 前記式中、 R^2 及びXは前記式(1)で説明したものと同義である。 m' は1～7の整数である。 m'' は1～5の整数である。ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。

[0058] 以下に、上記式(2)で表される化合物の具体例を例示するが、ここで列挙した限りではない。

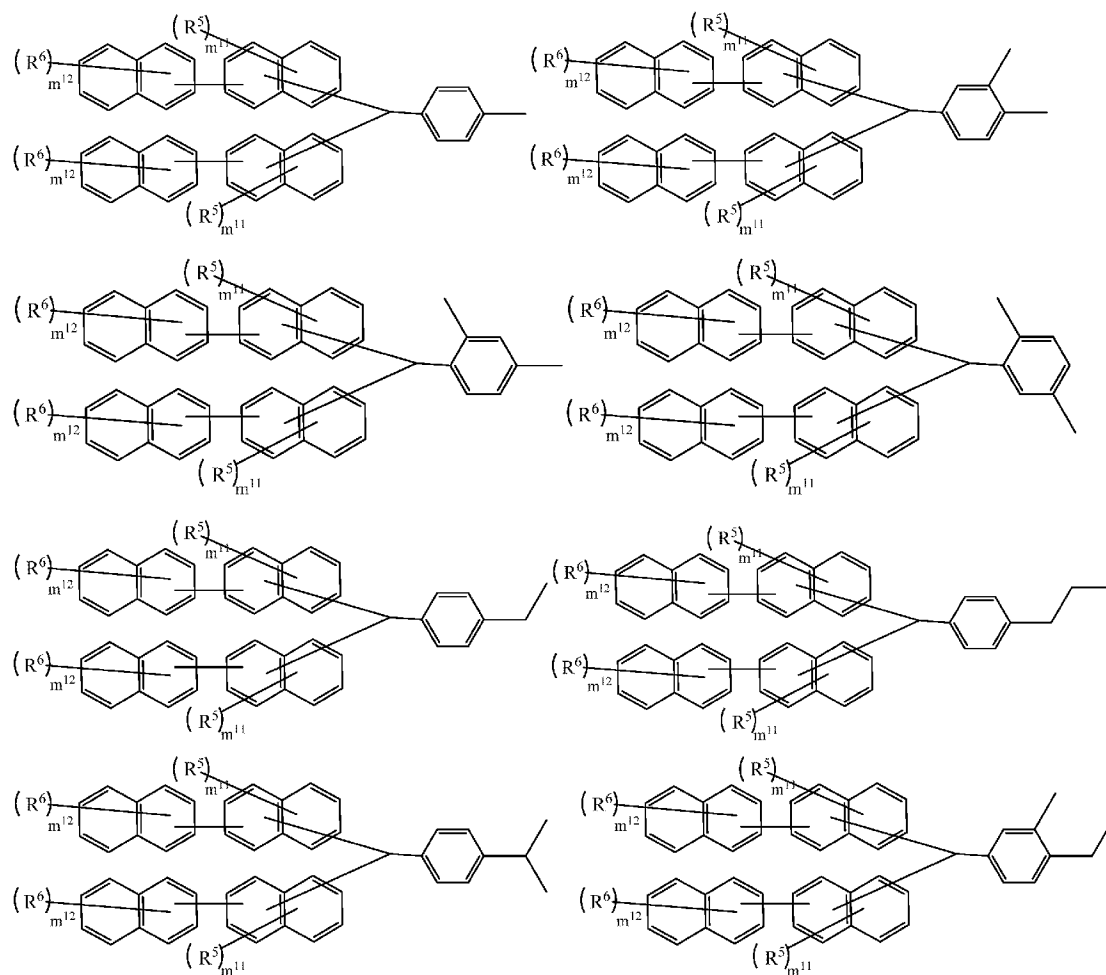
[0059]

[化48]

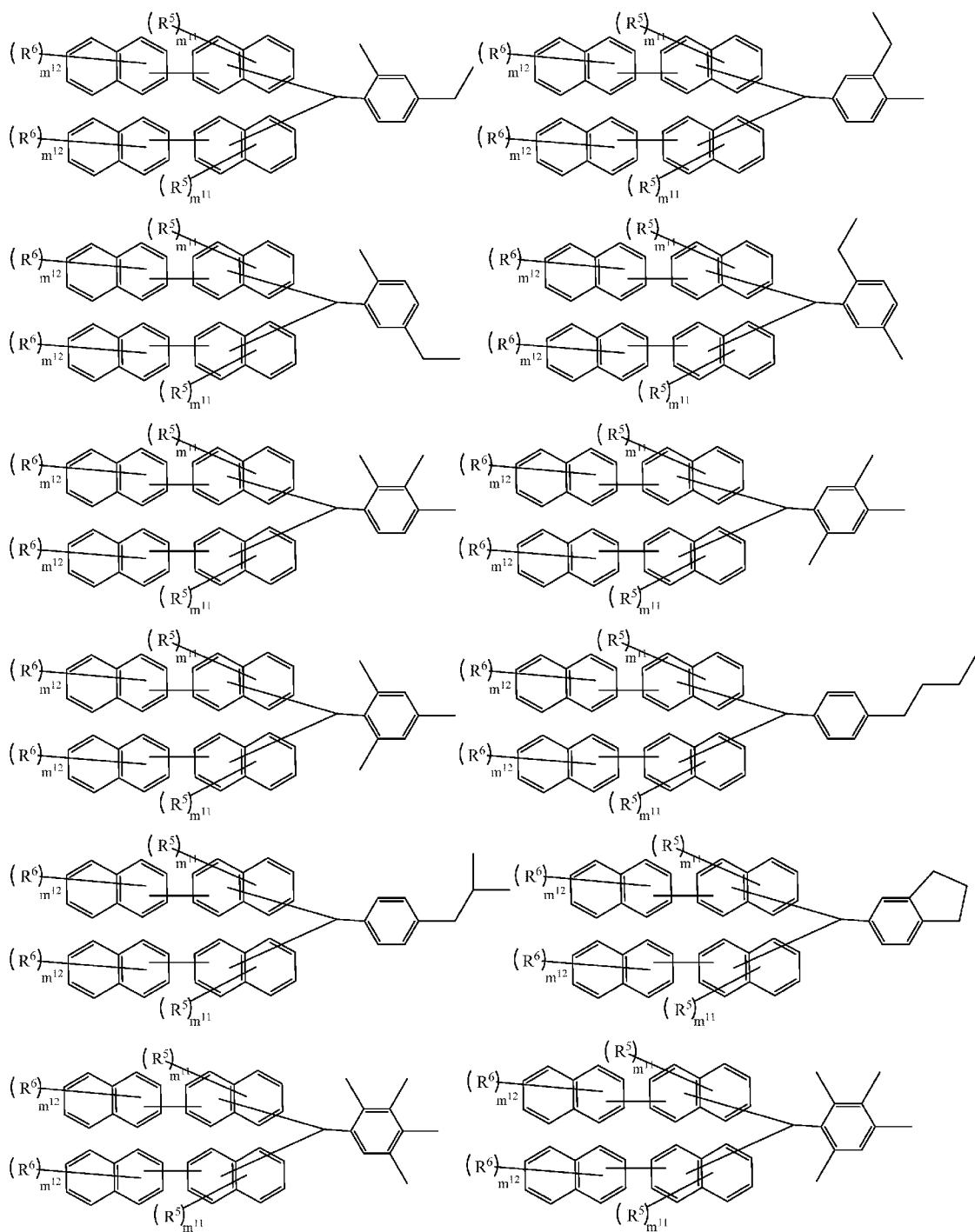


[0060]

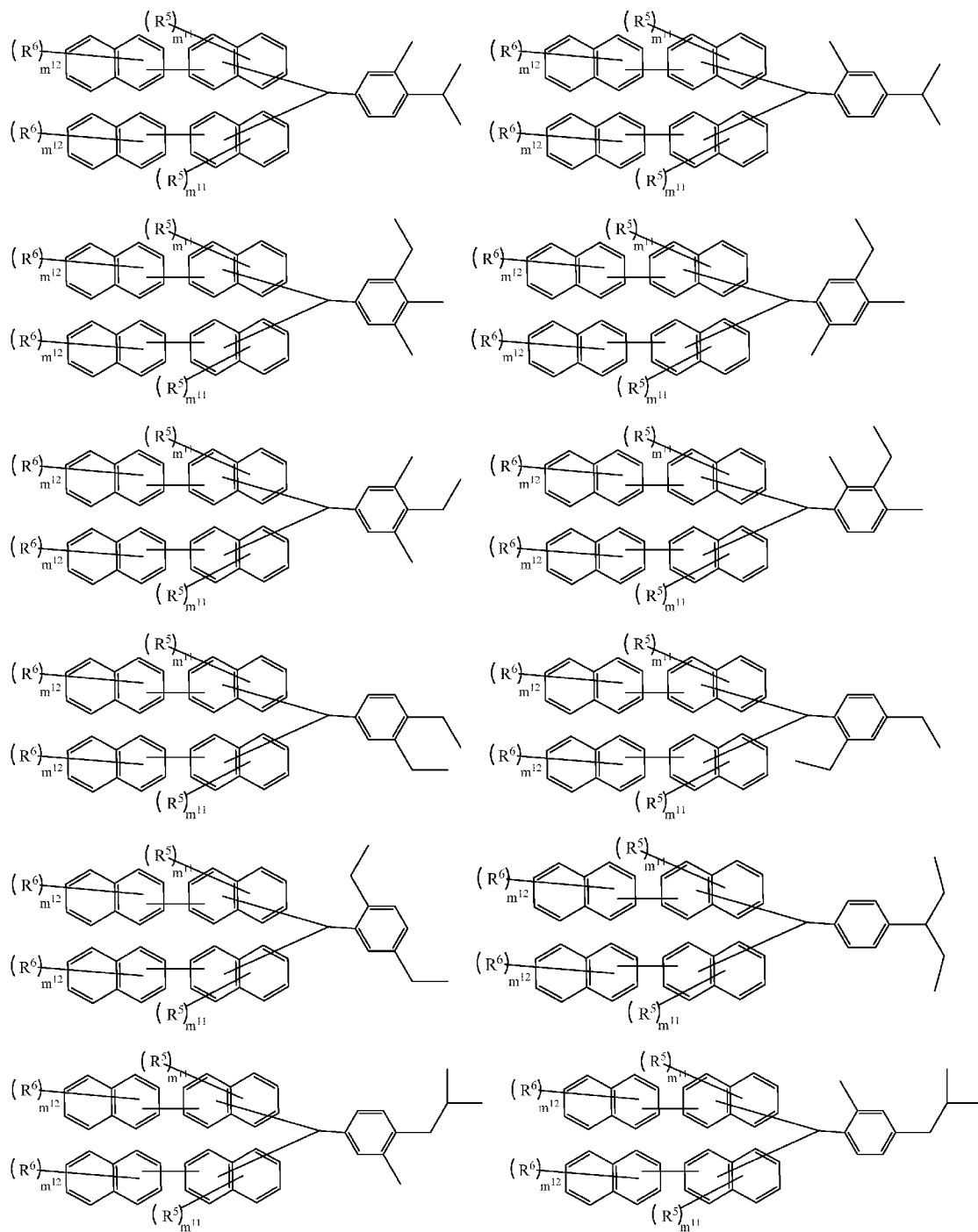
[化49]



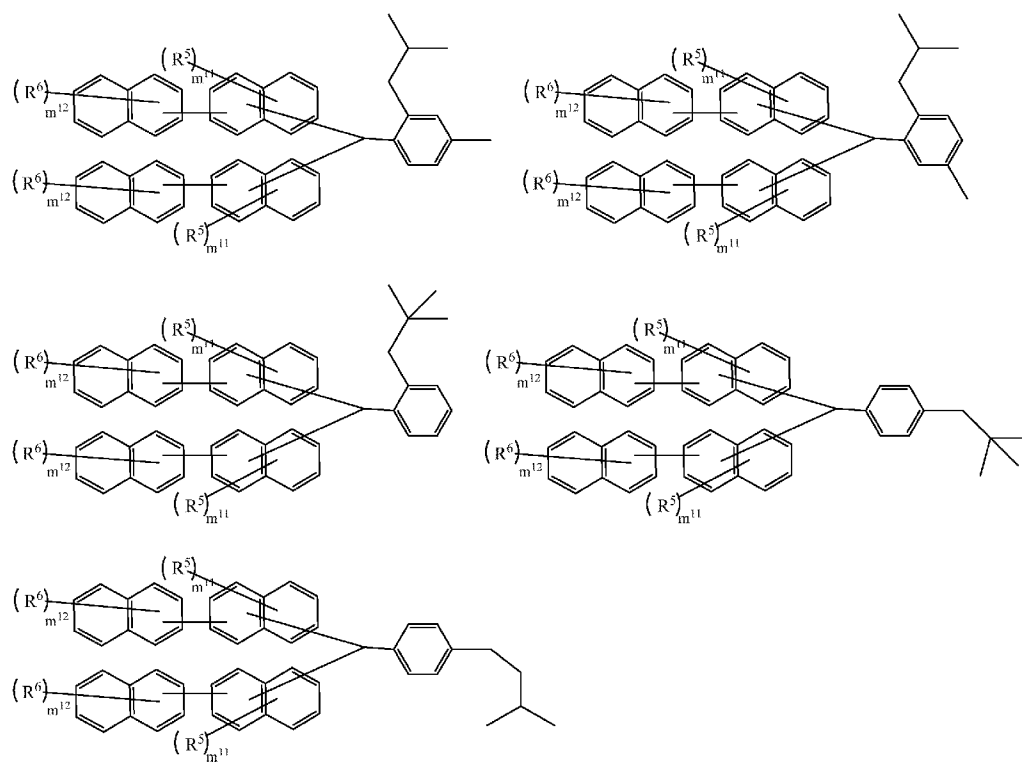
[化50]



[化51]

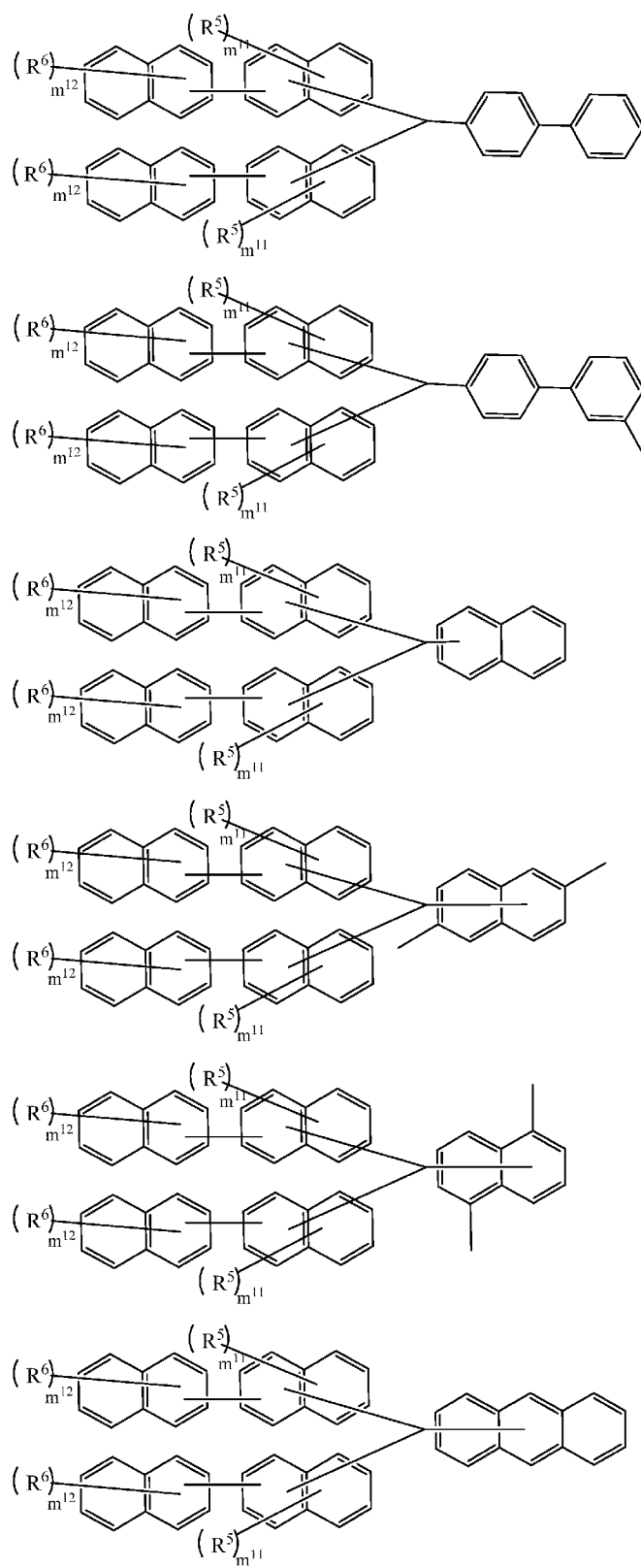


[化52]

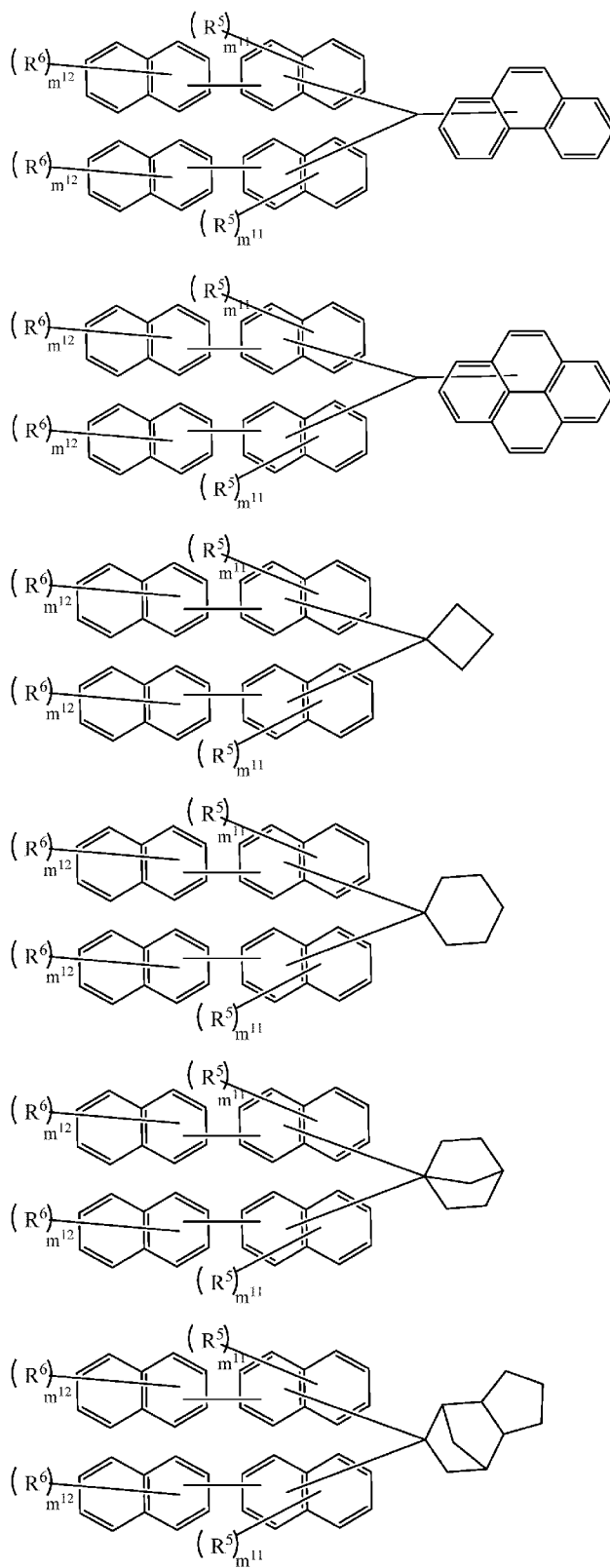


[0061]

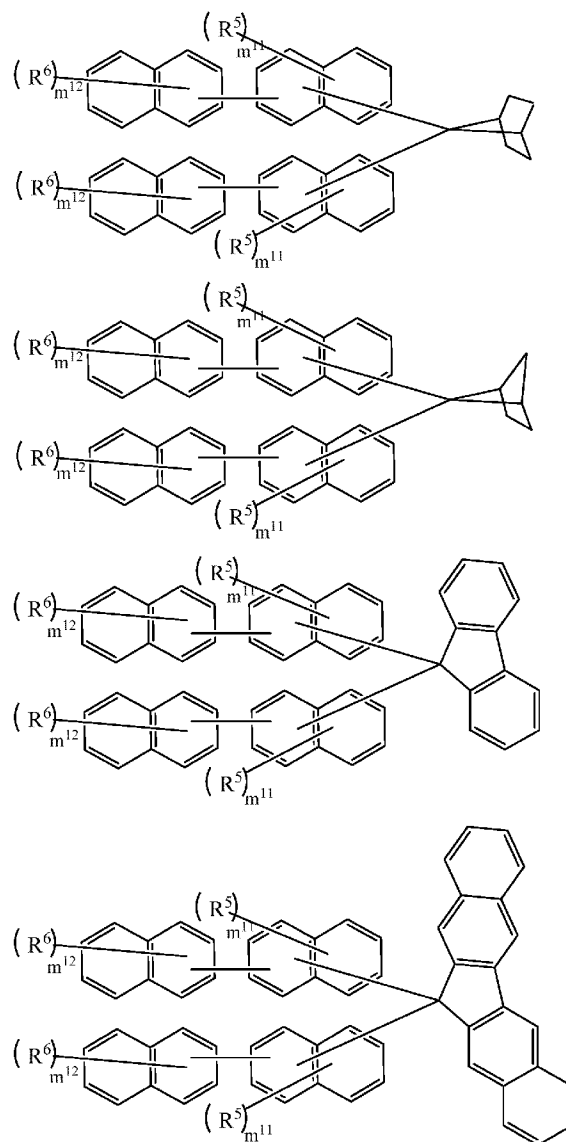
[化53]



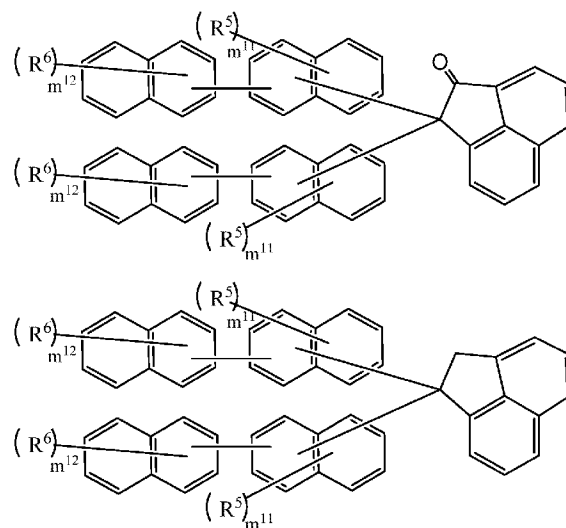
[化54]



[化55]



[化56]



[0062] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、 R^5 及び R^6 は前記式(3)で説明したものと同義である。

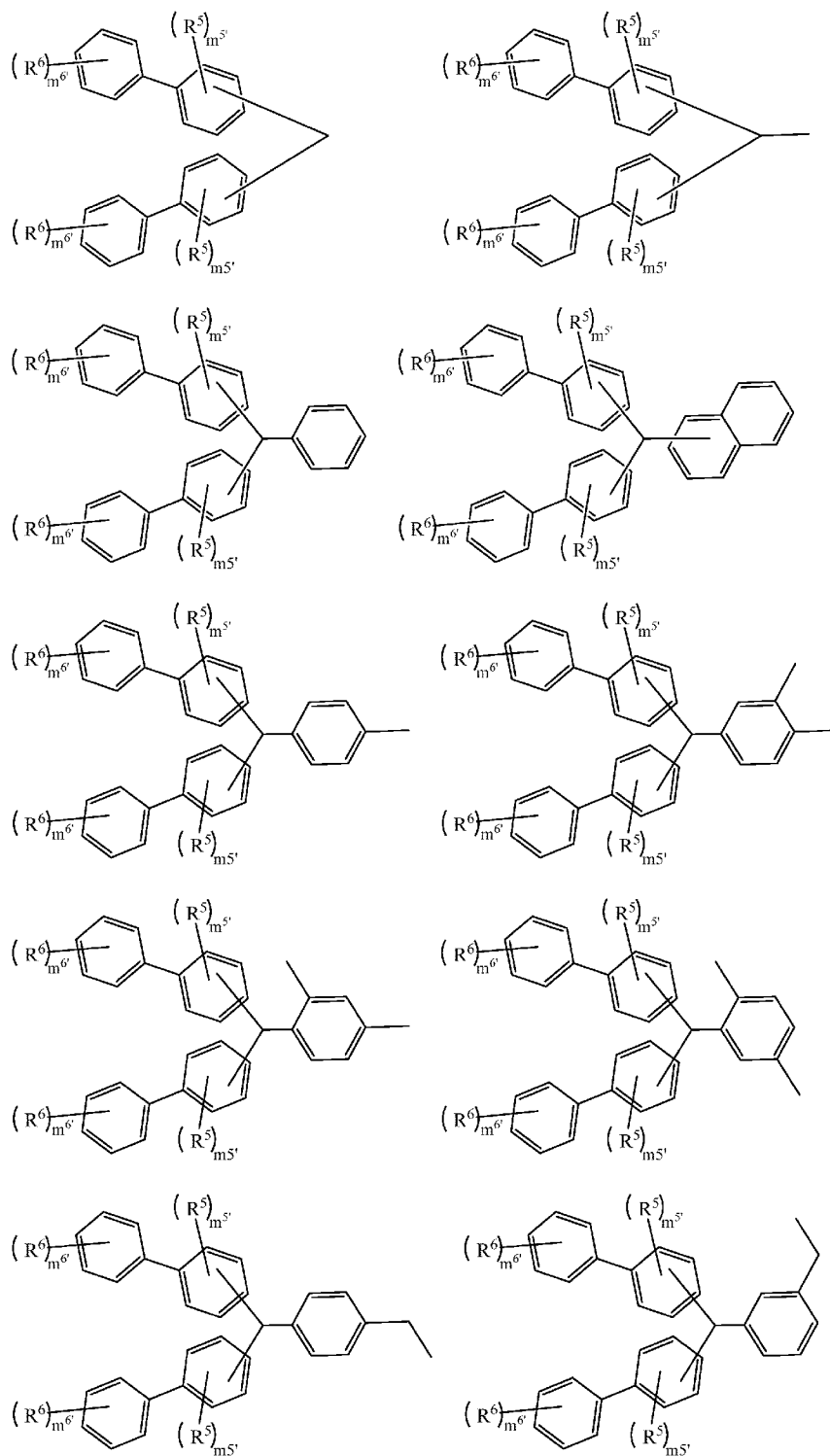
m^{11} は0～6の整数であり、 m^{12} は0～7の整数であり、すべての m^{11} 及び m^{12} が同時に0となることはない。

ここで、 R^5 及び R^6 の少なくとも1つは水酸基である。

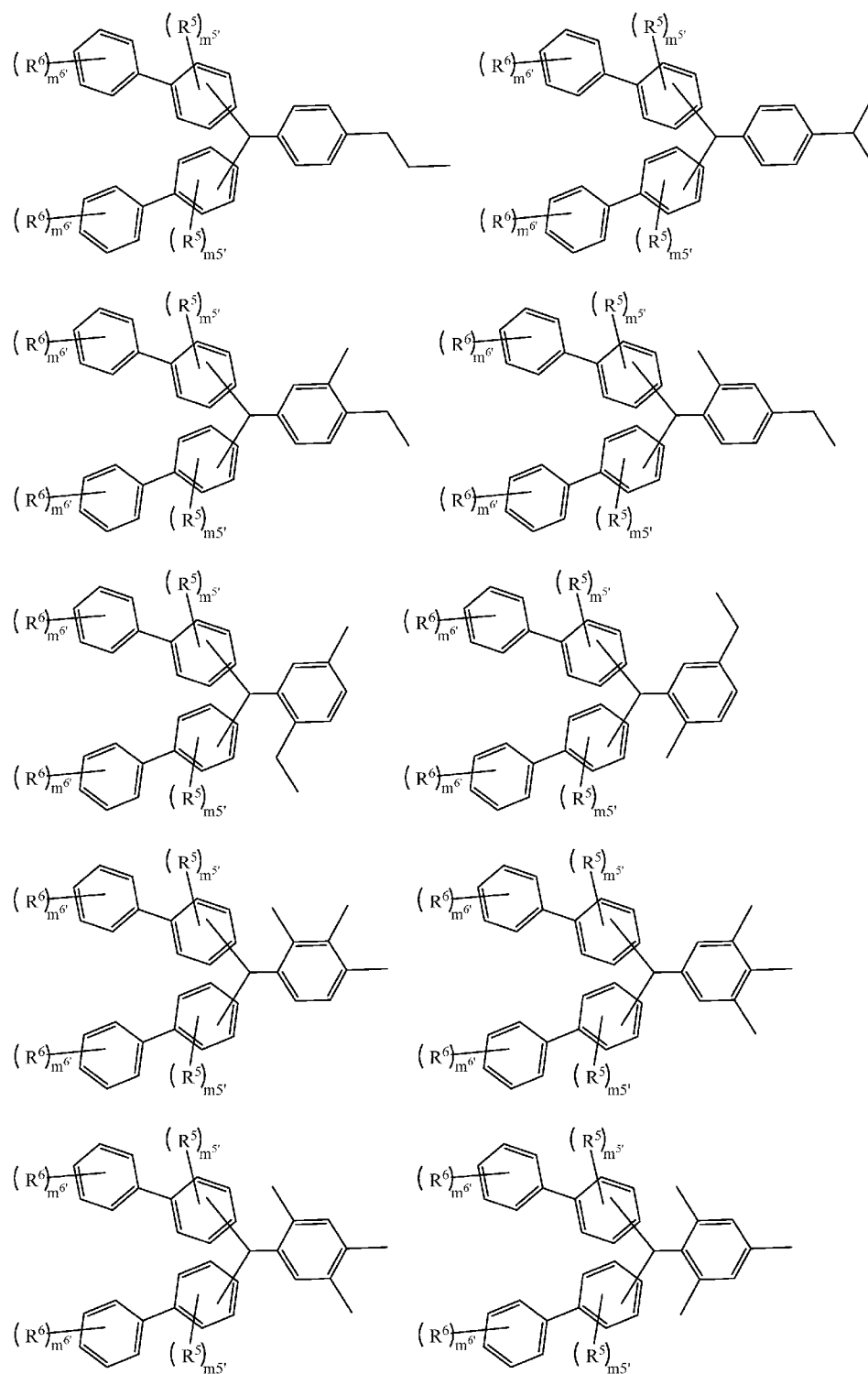
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0063]

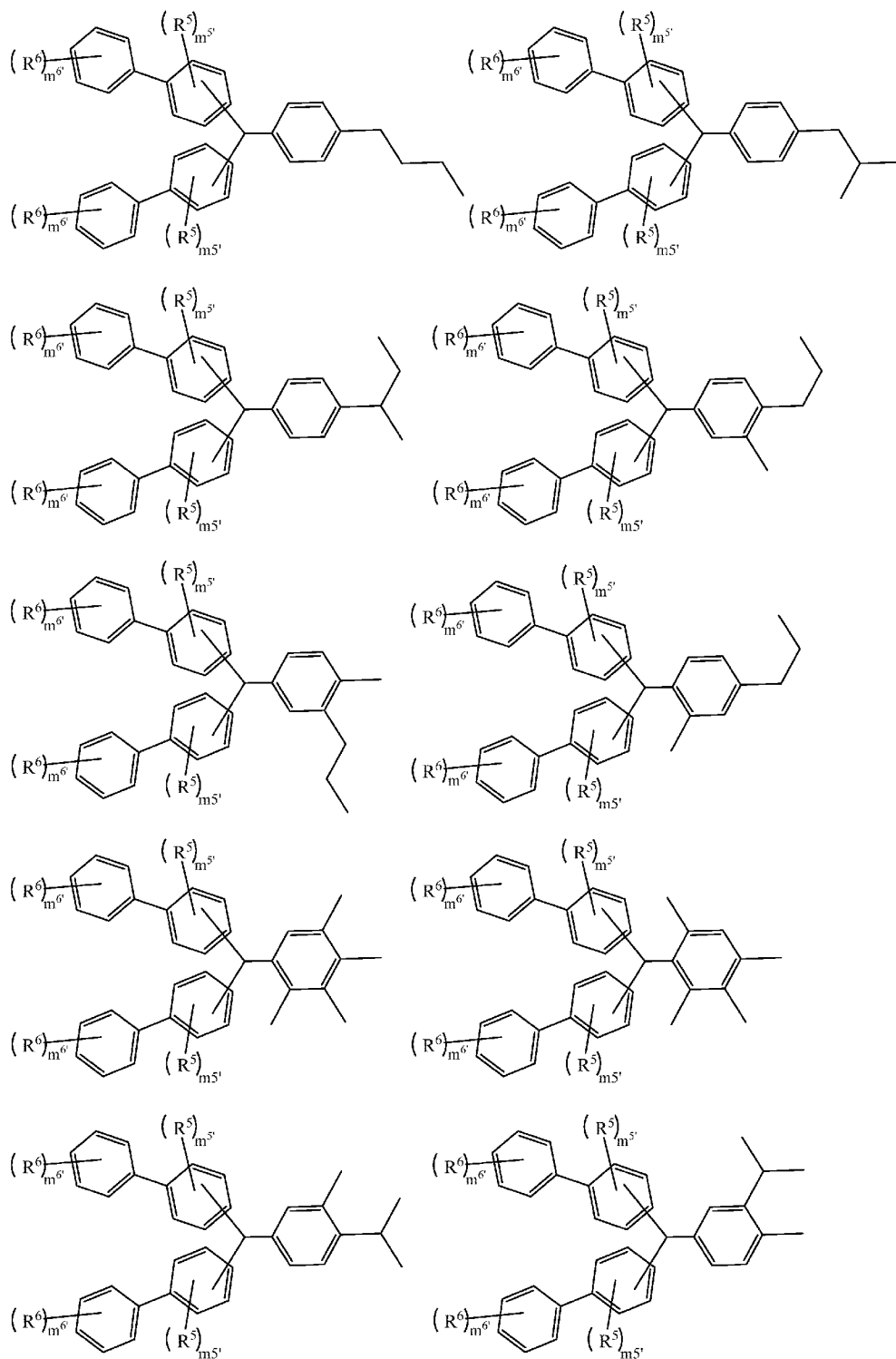
[化57]



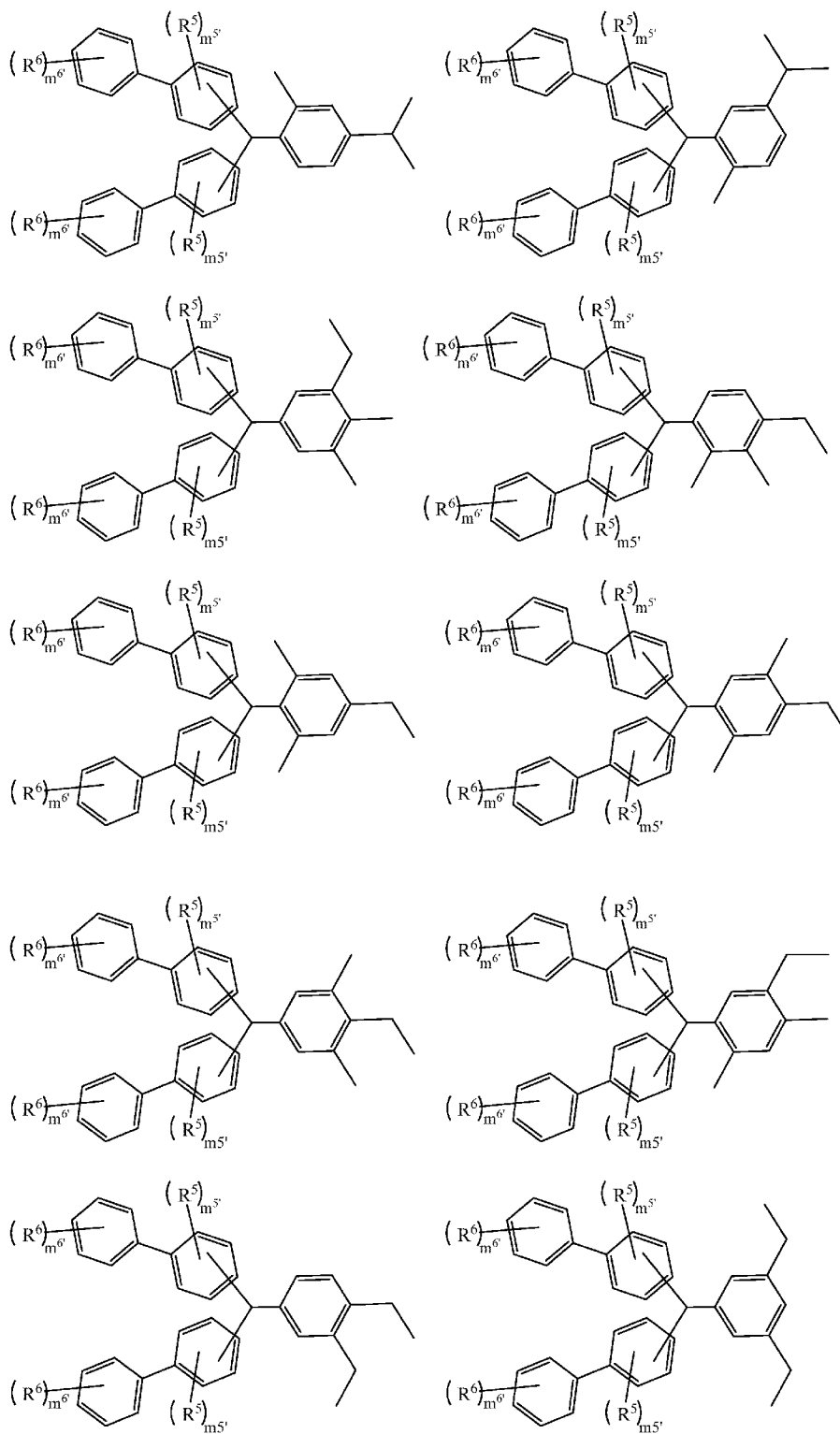
[化58]



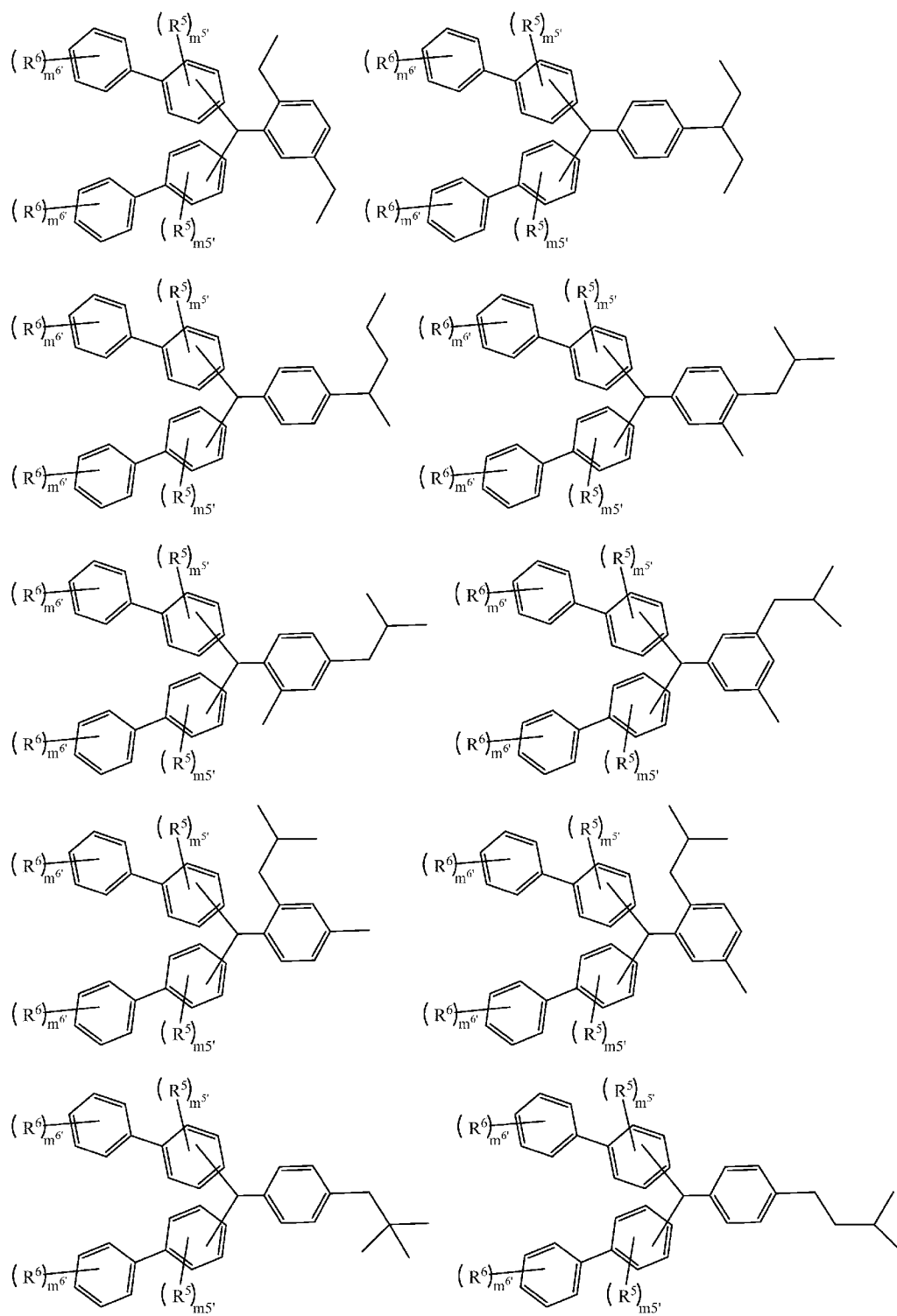
[化59]



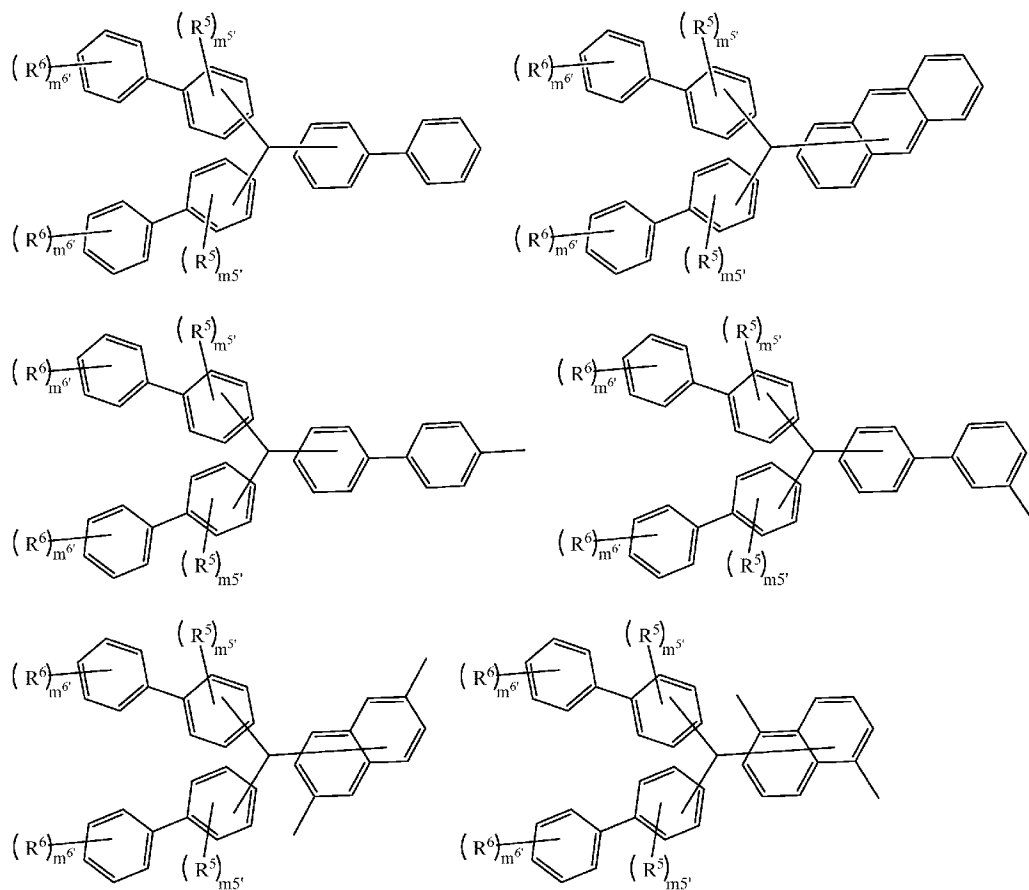
[化60]



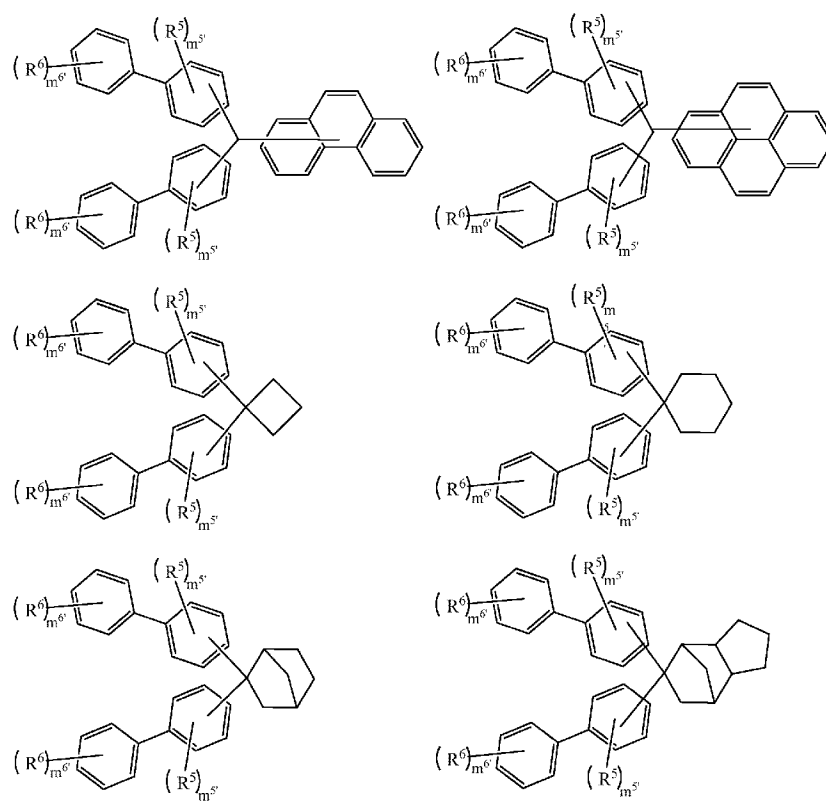
[化61]



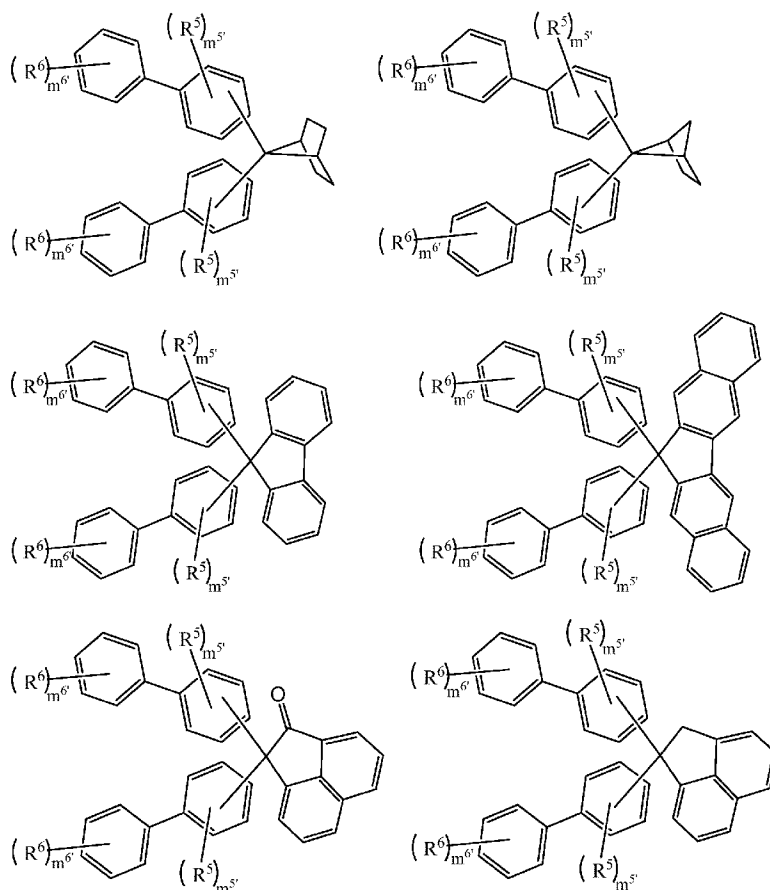
[化62]



[0064] [化63]



[0065] [化64]



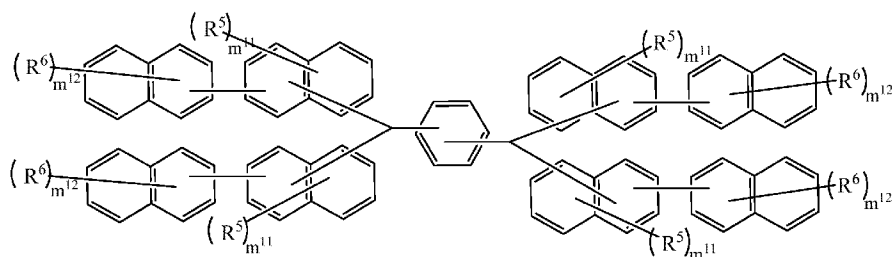
[0066] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、 R^5 及び R^6 は前記式(3)で説明したものと同義である。

$m^{5'}$ は各々独立して0～4の整数であり、 $m^{6'}$ は各々独立して0～5の整数であり、すべての $m^{5'}$ 及び $m^{6'}$ が同時に0となることはない。

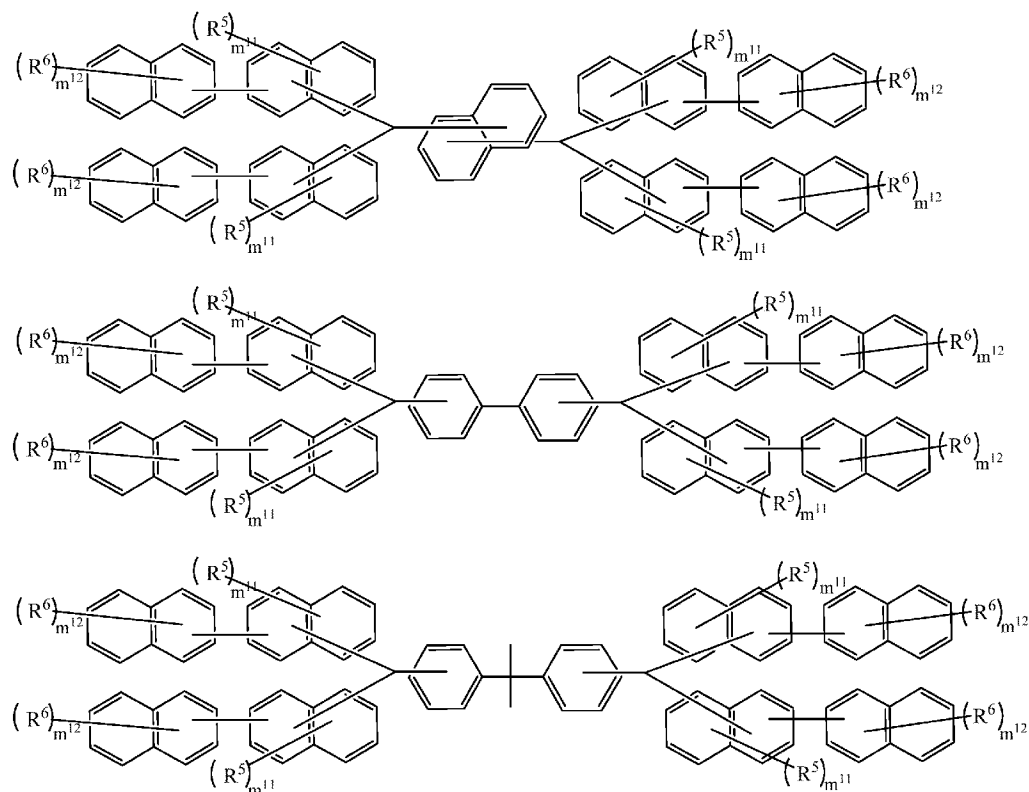
ここで、 R^5 及び R^6 の少なくとも1つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

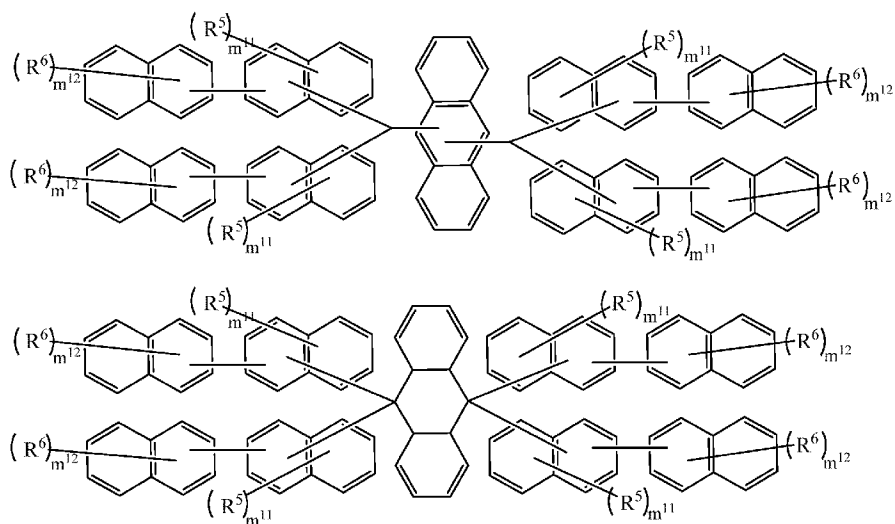
[0067] [化65]



[0068] [化66]



[0069] [化67]



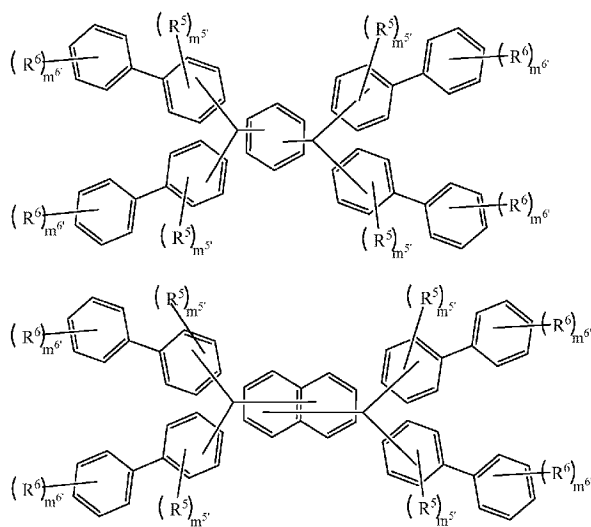
[0070] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、 R^5 及び R^6 は前記式(3)で説明したものと同義である。

m^{11} は0～6の整数であり、 m^{12} は0～7の整数であり、すべての m^{11} 及び m^{12} が同時に0となることはない。

ここで、 R^5 及び R^6 の少なくとも1つは水酸基である。

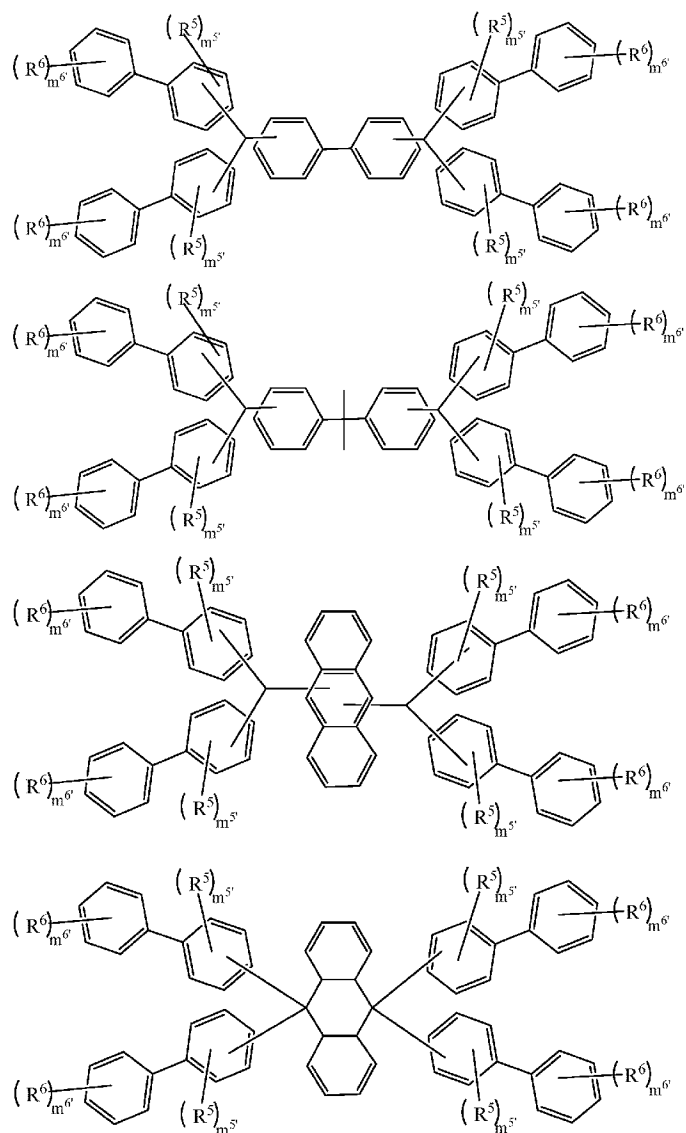
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0071] [化68]



[0072]

[化69]



[0073] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、 R^5 及び R^6 は前記式(3)で説明したものと同義である。

m^5 は0～4の整数であり、 m^6 は0～5の整数であり、すべての m^5 及び m^6 が同時に0となることはない。

ここで、 R^5 及び R^6 の少なくとも1つは水酸基である。

[0074] 溶解安定性および硬化性の向上の観点から、全ての R^5 が水酸基であることが好ましく、溶解安定性および硬化性のさらなる向上の観点から、全ての R^6 が水酸基であることが好ましい。

[0075] また、前記式(1B)中のAとしては、特に限定されないが、例えば、ベ

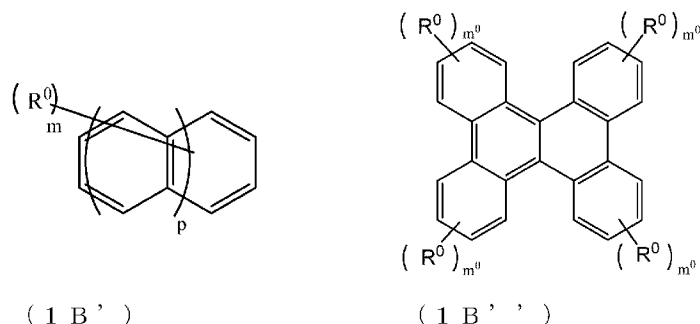
ンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施形態において、Aが、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々の縮合環であることが耐熱性の観点から好ましい。また、Aが、ナフタレン、アントラセンであることが、A r F 露光で使用する波長193nmにおけるn値、k値が低く、パターンの転写性に優れる傾向にあることから好ましい。

また、上記Aは、上記した芳香族炭化水素環の他、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾールまたはこれらのベンゾ縮環体などのヘテロ環が挙げられる。

本実施形態において、上記Aは、芳香族炭化水素環、ヘテロ環であることが好ましく、より好ましくは芳香族炭化水素環である。

[0076] また、前記式(1B)中のAとしては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施形態において、前記式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物の好ましい例としては、下記式(1B')及び式(1B'')で表される芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

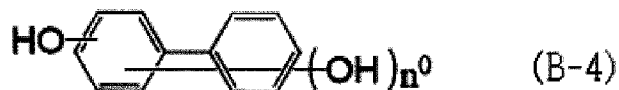
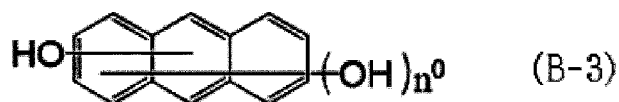
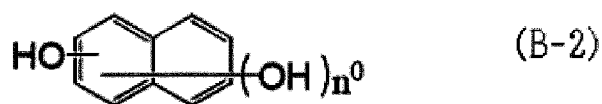
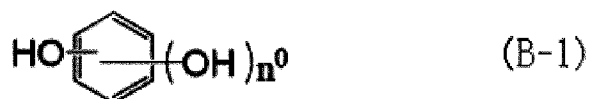
[化70]



(式(1B′)中、 R^0 、 m 及び p は式(1A)におけるものと同義である。
また、式(1B′′)中、 R^0 は式(1A)におけるものと同義であり、 m^0
は0～4の整数であり、全ての m^0 が同時に0になることはない。)

[0077] 前記式(1B′)で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に
示すが、ここで列挙した限りではない。

[0078] [化71]



[0079] 前記式(B-1)中、 n^0 は0～4の整数であり、前記式(B-2)中、 n^0
は0～6の整数であり、前記式(B-3)～(B-4)中、 n^0 は0～8の
整数である。

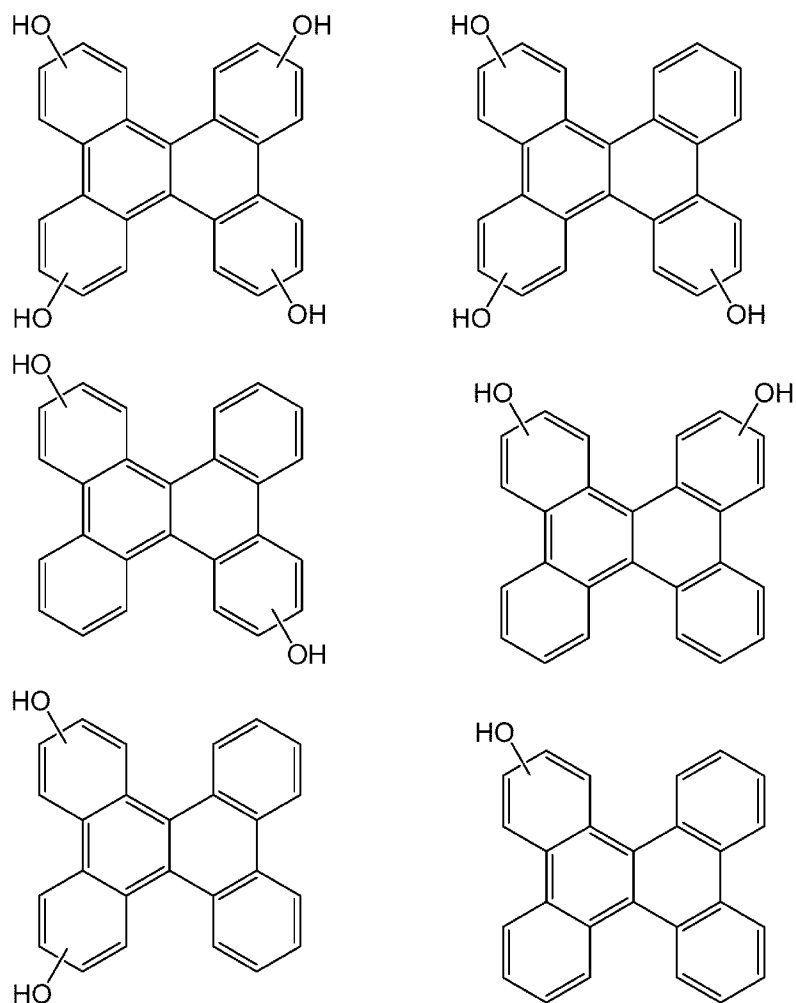
[0080] 前記式(B-1)～(B-4)で表される芳香族ヒドロキシ化合物の中
でも、エッチング耐性の向上の観点から(B-3)～(B-4)で表されるも
のが好ましい。また、光学特性の観点からは(B-2)～(B-3)で表さ
れるものが好ましい。さらに、平坦性の観点からは(B-1)～(B-2)
及び(B-4)で表されるものが好ましく、(B-4)で表されるものがよ
り好ましい。

耐熱性の観点からは、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つ
の炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。

[0081] 前記式(1B′′)で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下

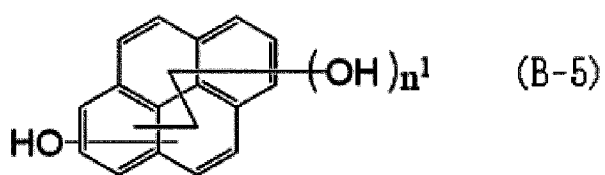
に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0082] [化72]



[0083] 上記の他にも、さらなるエッチング耐性向上の観点から式（１Ｂ）の具体例として、下記Ｂ－５で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用することもできる。

[化73]



（式（Ｂ－５）中、 n^1 は０～８の整数である。）

[0084] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において、各繰返し単位の数と比は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整するこ

とが好ましい。

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の質量平均分子量は、特に限定されないが、400～100000の範囲であることが好ましく、500～15000であることがより好ましく、3200～12000であることがさらに好ましい。

質量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは3.0以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは1.05以上3.0以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして1.05以上2.0未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして1.05以上1.5未満のものが挙げられる。

[0085] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂が有する繰返し単位の、該樹脂中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式(1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位のみが繰返し単位として2以上含まれるものであってもよいし、式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位のみが繰返し単位として2以上含まれるものであってもよいし、式(1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位と式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位とを1つの繰返し単位として、2以上含まれるものであってもよい。

[0086] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂における繰返し単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、繰返し単位が前記一般式(1A)で表されるものである場合には、フェノール性水酸基及び他の置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士の直接結合に関与する。

耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。

[0087] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、用途に応じた性能を損なわない範囲において、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテ

ル結合を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。またケトン構造を含んでいてもよい。

[0088] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を溶媒とする場合、23℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上である。ここで、PGME及び／又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量+溶媒の質量）×100（質量%）」と定義される。例えば、多環ポリフェノール樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、多環ポリフェノール樹脂のPGMEAに対する溶解度が「10質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10質量%未満」となる場合である。

[0089] [多環ポリフェノールの製造方法]

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の製造方法としては、以下に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含むものとすることができる。

かかる工程を実施するに際しては、K. Matsumoto, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, Polymer, 47, 3043 (2006)の内容を適宜参照することができる。すなわち、 β -ナフトール型モノマーの酸化重合においては、そのモノマーに起因して一電子酸化されたラジカルがカップリングする酸化カップリング反応により、 α -位のC-Cカップリングが選択的に生じるとされており、例えば、銅/ジアミン型触媒を用いることで、位置選択的の重合を行うことができる。

本実施形態における酸化剤としては、酸化カップリング反応を生ずるものであれば特に限定されないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、

鉛、ニッケル、銀、スズ、クロム若しくはパラジウムなどを含有する金属塩類、過酸化水素または過塩素酸類などの過酸化物、有機過酸化物が用いられる。これらの中でも銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体を好ましく用いることができる。

銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、鉛、ニッケル、銀、スズ、クロム若しくはパラジウムなどの金属は、反応系中で還元することにより酸化剤として使用することもできる。これらは金属塩類に含まれる。

例えば、一般式（1 A）で示される芳香族ヒドロキシ化合物を有機溶媒に溶解させ、さらに銅、マンガン又はコバルトを含有する金属塩類を添加し、例えば酸素又は酸素含有気体と反応させて酸化重合することにより、所望の多環ポリフェノール樹脂を得ることができる。

上記のような酸化重合による多環ポリフェノール樹脂の製造方法によれば、分子量制御が比較的容易であり、高分子量化に伴う原料モノマーや低分子成分を残さずに分子量分布の小さい樹脂を得ることができるため、高耐熱性や低昇華物の観点から優位となる傾向にある。

[0090] 金属塩類としては、銅、マンガン、コバルト、ルテニウム、クロム、パラジウムなどのハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩若しくはリン酸塩を用いることができる。

金属錯体としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ。その具体例としては、以下に限定されないが、銅を含有する錯体触媒は、特公昭36-18692号、同40-13423号、特開昭49-490号等各公報に記載の触媒が挙げられ、マンガンを含む錯体触媒は、特公昭40-30354号、同47-5111号、特開昭56-32523号、同57-44625号、同58-19329号、同60-83185号等各公報に記載の触媒が挙げられ、コバルトを含む錯体触媒は、特公昭45-23555号公報に記載の触媒が挙げられる。

[0091] 有機過酸化物の例としては、以下に限定されないが、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキ

サイド、ジクミルパーオキシサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。

[0092] 上記酸化剤は、単独でまたは混合して用いることができる。これらの使用量は特に限定されないが、芳香族ヒドロキシ化合物 1 モルに対して 0.002 モルから 10 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.003 モルから 3 モルであり、さらに好ましくは 0.005 モルから 0.3 モルである。すなわち、本実施形態における酸化剤は、モノマーに対して低濃度で利用できる。

[0093] 本実施形態においては、酸化重合する工程で用いられる酸化剤の他に塩基を使用することが好ましい。塩基としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ、その具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシサイドなどの無機塩基や、1 級～3 級モノアミン化合物、ジアミンなどの有機塩基であってもよい。それぞれ単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0094] 酸化の方法については、特に限定されず、直接酸素ガスあるいは空気を使用する方法があるが、安全性およびコスト面からは空気酸化が好ましい。大気圧下で空気を用いて酸化する場合、酸化重合の速度向上および樹脂の高分子量化の観点から反応溶媒中において、液中へのバブリングによって空気を導入する方法が好ましい。

また、本実施形態の酸化反応は加圧下での反応とすることも可能であり、反応促進の観点から $2 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 15 \text{ kg} / \text{cm}^2$ が好ましく、安全面と制御性の観点から $3 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ kg} / \text{cm}^2$ がさらに好ましい。

[0095] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物の酸化反応は反応溶媒の不存在的下においても行うことができるが、一般には溶媒の存在下に反応を行うことが好ましい。溶媒は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を得る上で支障が無い限り、触媒をある程度溶解するものであれば種々公知の溶媒が使用できる。一般的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリ

コールジメチルエーテルなどのエーテル類；アミド類またはニトリル類などの溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；またはそれらと水とを混合して用いられる。また、水と混ざらないベンゼン、トルエンもしくはヘキサンなどの炭化水素類またはそれらと水との2相系で反応を行うことができる。

[0096] また、反応条件は、基質濃度、酸化剤の種類及び濃度に応じて適宜調整すればよいが、反応温度は比較的低温に設定することができ、5～150℃とすることが好ましく、20～120℃とすることがより好ましい。反応時間は30分～24時間が好ましく、1時間～20時間がより好ましい。また、反応時の攪拌方法は特に限定されず、振盪、回転子又は攪拌翼を用いた攪拌のいずれでもよい。本工程は、前記の条件を満たす攪拌条件であれば、溶媒中又は気流中のいずれでもよい。

[0097] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、上記した酸化反応によって粗体として得た後、さらに精製を実施することにより、残留する酸化剤を除去することが好ましい。すなわち、経時的な樹脂の変質の防止及び保存安定性の観点から、酸化剤に由来する金属酸化剤として主に使用される銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体などの残留を避けることが好ましい。

[0098] 前記酸化剤由来の金属残留量としては、それぞれ10ppm未満であることが好ましく、1ppm未満であることがより好ましく、500ppb未満であることがさらに好ましい。10ppm以上であると、樹脂の変質に起因する、溶液中における樹脂の溶解度の低下を防止できる傾向にあり、溶液の濁度（ヘーズ）の増加も防止できる傾向にある。一方、500ppb未満であることにより、溶液形態においても、保存安定性が損なわれることなく使用できる傾向にある。このように、本実施形態においては、不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満であることがとりわけ好ましい。

[0099] 精製方法としては、特に限定はされないが、多環ポリフェノール樹脂を、

溶媒に溶解させて溶液（S）を得る工程と、得られた溶液（S）と酸性の水溶液とを接触させて、前記樹脂中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（S）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む。

前記精製方法によれば、樹脂に不純物として含まれ得る種々の金属の含有量を低減することができる。

より詳細には、前記樹脂を、水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させて溶液（S）を得て、さらにその溶液（S）を酸性水溶液と接触させて抽出処理を行うことができる。これにより、上記溶液（S）に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相とを分離して金属含有量の低減された樹脂を得ることができる。

[0100] 上記精製方法で使用される水と任意に混和しない溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましく、具体的には、室温下における水への溶解度が30%未満である有機溶媒であり、より好ましくは20%未満であり、特に好ましくは10%未満である有機溶媒が好ましい。当該有機溶媒の使用量は、使用する樹脂の合計量に対して、1～100質量倍であることが好ましい。

[0101] 水と任意に混和しない溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも

、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルがよりさらに好ましい。メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等は、多環ポリフェノール樹脂の飽和溶解度が比較的高く、沸点が比較的低いことから、工業的に溶媒を留去する場合や乾燥により除去する工程での負荷を低減することが可能となる。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0102] 上記精製方法で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機系化合物若しくは無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせ用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる1種以上の鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる1種以上の有機酸水溶液であることが好ましく、硫酸、硝酸、及び酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液がより好ましく、硫酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蔞酸の水溶液がよりさらに好ましい。蔞酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで

用いる水は、本実施形態における精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0103] 上記精製方法で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、上記樹脂への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、pH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

[0104] 上記精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。上記観点から、酸性の水溶液の使用量は、上記溶液（S）100質量%に対して、好ましくは10～200質量%であり、より好ましくは20～100質量%である。

[0105] 上記精製方法においては、上記酸性の水溶液と、上記溶液（S）とを接触させることにより、溶液（S）中の上記樹脂から金属分を抽出することができる。

[0106] 上記精製方法においては、上記溶液（S）が、さらに水と任意に混和する有機溶媒を含むこともできる。水と任意に混和する有機溶媒を含む場合、上記樹脂の仕込み量を増加させることができ、また、分液性が向上し、高い釜効率で精製を行うことができる傾向にある。水と任意に混和する有機溶媒を加える方法は特に限定されない。例えば、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法、予め水又は酸性の水溶液に加える方法、有機溶媒を含む溶液と水又は酸性の水溶液とを接触させた後に加える方法のいずれでもよい。これらの中でも、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法が操作の作業性や仕込み量の管理のし易さの点で好ましい。

[0107] 上記精製方法で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒の使用量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する樹脂の合計量に対して、0.1～100質量倍であることが好ましく、0.1～50質量倍であることがより好ましく、0.1～20質量倍であることがさらに好ましい。

- [0108] 上記精製方法において使用される水と任意に混和する有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、N-メチルピロリドン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。これらの中でも、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。
- [0109] 抽出処理を行う際の温度は通常、20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、溶液（S）中に含まれていた金属分が水相に移行する。また、本操作により、溶液の酸性度が低下し、上記樹脂の変質を抑制することができる。
- [0110] 上記混合溶液は静置により、樹脂と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により、溶液相を回収する。静置する時間は特に限定されないが、溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分以上であり、好ましくは10分以上であり、より好ましくは30分以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。
- [0111] 上記精製方法において、第一抽出工程後、上記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、上記樹脂中の不純物を抽出する工程（第二抽出工程）を含むことが好ましい。具体的には、例えば、酸性の水溶液を用いて上記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された樹脂と溶媒を含む溶液相を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上記の水による

抽出処理は、特に限定されないが、例えば、上記溶液相と水とを、攪拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を、静置することにより行うことができる。当該静置後の混合溶液は、上記樹脂と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するのでデカンテーション等により、溶液相を回収することができる。

また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えば、イオン交換水等であることが好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に限定されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

[0112] こうして得られた樹脂と溶媒とを含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により上記溶液に溶媒を加え、樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0113] 本実施形態に係る多環ポリフェノール樹脂の精製方法は、前記樹脂を溶媒に溶解させた溶液をフィルターに通液することにより精製することもできる。

本実施形態に係る物質の精製方法によれば、上記樹脂中の種々の金属分の含有量を効果的に著しく低減することができる。これらの金属分量は後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

なお、本実施形態における「通液」とは、上記溶液がフィルターの外部から当該フィルターの内部を通過して再度フィルターの外部へと移動することを意味し、例えば、上記溶液を単にフィルターの表面で接触させる態様や、上記溶液を当該表面上で接触させつつイオン交換樹脂の外部で移動させる態様（すなわち、単に接触する態様）は除外される。

[0114] [フィルター精製工程（通液工程）]

本実施形態におけるフィルター通液工程において、前記樹脂と溶媒とを含む溶液中の金属分の除去に用いられるフィルターは、通常、液体ろ過用とし

て市販されているものを使用することができる。フィルターの濾過精度は特に限定されないが、フィルターの公称孔径は $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であり、一層好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下である。また、フィルターの公称孔径の下限値は、特に限定されないが、通常、 $0.005\ \mu\text{m}$ である。ここでいう公称孔径とは、フィルターの分離性能を示す名目上の孔径であり、例えば、バブルポイント試験、水銀圧入法試験、標準粒子補足試験など、フィルターの製造元により決められた試験法により決定される孔径である。市販品を用いた場合、製造元のカタログデータに記載の値である。公称孔径を $0.2\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、溶液を1回フィルターに通液させた後の金属分の含有量を効果的に低減することができる。本実施形態においては、溶液の各金属分の含有量をより低減させるために、フィルター通液工程を2回以上行ってもよい。

[0115] フィルターの形態としては、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター、プリーツ膜フィルター、並びに不織布、セルロース、及びケイソウ土などの濾材を充填したフィルターなどを用いることができる。上記した中でも、フィルターが、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター及びプリーツ膜フィルターからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。また、特に高精細な濾過精度と他の形態と比較した濾過面積の高さから、中空糸膜フィルターを用いることが特に好ましい。

[0116] 前記フィルターの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、グラフト重合によるイオン交換能を有する官能基を施したポリエチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリルなどの極性基含有樹脂、フッ化ポリエチレン（PTFE）などのフッ素含有樹脂を挙げることができる。上記した中でも、フィルターの濾材が、ポリアミド製、ポレオレフィン樹脂製及びフッ素樹脂製からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。また、クロム等の重金属の低減効果の観点からポリアミドが特に好ましい。なお、濾材からの金属溶出を避ける観点から、焼結金属材料

質以外のフィルターを用いることが好ましい。

[0117] ポリアミド系フィルターとしては（以下、商標）、以下に限定されないが、例えば、キッツマイクロフィルター（株）製のポリフィックスナイロンシリーズ、日本ポール（株）製のウルチプリーツP-ナイロン66、ウルチポアN66、スリーエム（株）製のライフアシュアPSNシリーズ、ライフアシュアEFシリーズなどを挙げることができる。

ポリオレフィン系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、日本ポール（株）製のウルチプリーツPEクリーン、イオンクリーン、日本インテグリス（株）製のプロテゴシリーズ、マイクロガードプラスHC10、オプチマイザーD等を挙げることができる。

ポリエステル系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、セントラルフィルター工業（株）製のジェラフローDFE、日本フィルター（株）製のブリーツタイプPMC等を挙げることができる。

ポリアクリロニトリル系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、アドバンテック東洋（株）製のウルトラフィルターAIP-0013D、ACP-0013D、ACP-0053D等を挙げることができる。

フッ素樹脂系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、日本ポール（株）製のエンフロンHTPFR、スリーエム（株）製のライフシュアFAシリーズ等を挙げることができる。

これらのフィルターはそれぞれ単独で用いても2種類以上を組み合わせてもよい。

[0118] また、上記フィルターには陽イオン交換樹脂などのイオン交換体や、濾過される有機溶媒溶液にゼータ電位を生じさせるカチオン電荷調節剤などが含まれていてもよい。

イオン交換体を含むフィルターとして、以下に限定されないが、例えば、日本インテグリス（株）製のプロテゴシリーズ、倉敷繊維加工（株）製のクラングラフト等を挙げることができる。

また、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンカチオン樹脂などの正の

ゼータ電位を有する物質を含むフィルターとしては（以下、商標）、以下に限定されないが、例えば、スリーエム（株）製ゼータプラス40QSHやゼータプラス020GN、あるいはライフアシュアEFシリーズ等が挙げられる。

[0119] 得られた樹脂と溶媒とを含む溶液から、樹脂を単離する方法は、特に限定されず、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

[0120] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有していてもよい。すなわち、前述した構造を有する本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物との反応によって得られる変性部分を有していてもよい。このような（変性）多環ポリフェノール樹脂も、耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

[0121] 架橋反応性のある化合物としては、以下に限定されないが、例えば、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸ハライド類、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート化合物、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるし適宜複数を併用することもできる。

[0122] 本実施形態において、架橋反応性のある化合物は、アルデヒド類又はケトン類であることが好ましい。より詳細には、前述した構造を有する本実施形態の多環ポリフェノール樹脂に対して、アルデヒド類又はケトン類とを、酸触媒の存在下で重縮合反応させることによって得られる多環ポリフェノール樹脂であることが好ましい。例えば、常圧下、必要に応じて加圧下において、所望とする構造に対応するアルデヒド類又はケトン類とを酸触媒下にてさらに重縮合反応させることによって、ノボラック型の多環ポリフェノール樹脂を得ることができる。

[0123] 前記アルデヒド類としては、例えば、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、フロロメチルベンズアルデヒド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド等を用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0124] 前記ケトン類としては、例えば、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼン、アセチルヒドロキシベンゼン、アセチルジヒドロキシベンゼン、アセチルフロロメチルベンゼン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0125] 前記反応に用いる酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られている。上記酸触媒の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸；シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリク

ロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸；塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸；ケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましい。

[0126] 前記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類或いはケトン類と多環ポリエノール樹脂との反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する酸触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定できる。上記溶媒の使用量としては、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲であることが好ましい。さらに、上記反応における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができる。上記反応温度としては、特に限定されないが、通常10～200℃の範囲であることが好ましい。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂、アルデヒド類或いはケトン類、酸触媒を一括で仕込む方法や、アルデヒド類或いはケトン類を酸触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得

られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や酸触媒等を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

[0127] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、種々の用途を想定し、組成物として使用することができる。すなわち、本実施形態の組成物は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む。本実施形態の組成物は、湿式プロセスの適用によって膜形成が容易になる等の観点から、溶媒をさらに含むことが好ましい。

溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0128] 上記溶媒の中で、安全性の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルが特に好ましい。

[0129] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～5,000質量部であることがより好ましく、200～1,000質量部であることがさらに好ましい。

実施例

[0130] 以下、実施例及び比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0131] ^1H -NMR測定については、Bruker社製「Advance 600 1 spectrometer」を用いて、次の条件にて行った。

周波数：400MHz

溶媒：d6-DMSO

内部標準：TMS

測定温度：23℃

[0132] (分子量)

LC-MS分析により、Water社製Acquity UPLC/MA LDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

(ポリスチレン換算分子量)

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析により、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) を求め、分散度 (Mw/Mn) を求めた。

装置：Shodex GPC-101型 (昭和電工 (株) 製)

カラム：KF-80M×3

溶離液：THF 1mL/min

温度：40℃

[0133] (合成例1) R-DHNの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、2,6-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) を16.8g (105mmol) と、フタル酸モノブチル銅を10.1g (20mmol) とを仕込み、溶媒として1-ブタノールを30mL加えて、反応液を110℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100mLに溶解させた。次に塩酸5mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール

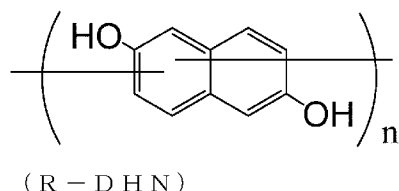
200 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-DHN）27.3 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 3578、 M_w : 4793、 M_w/M_n : 1.34であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7~9.8 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0134] [化74]



[0135] (合成例1-2) R-2, 7DHNの合成

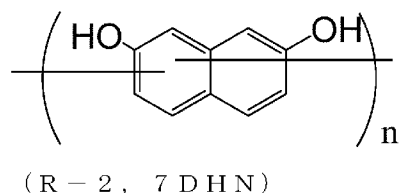
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、2, 7-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を16.8 g（105 mmol）と、フタル酸モノブチル銅を15.2 g（30 mmol）とを仕込み、溶媒として1-ブタノールを40 mL加えて、反応液を110℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。次に塩酸5 mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-2, 7DHN）24.7 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 2832、 M_w : 3476、 M_w/M_n : 1.23であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7~9.8 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0136] [化75]



[0137] (合成例1-3) R-2, 3 DHNの合成

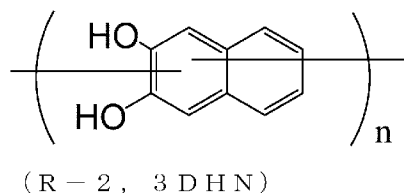
合成例1-2の2, 7-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) を2, 3-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) に変更した以外は合成例1-2と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R-2, 3 DHN) 29.2gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 3124、 M_w : 4433、 M_w/M_n : 1.42であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.5~9.6 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0138] [化76]



[0139] (合成例1-4) R-1, 5 DHNの合成

合成例1-2の2, 7-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) を1, 5-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) に変更した以外は合

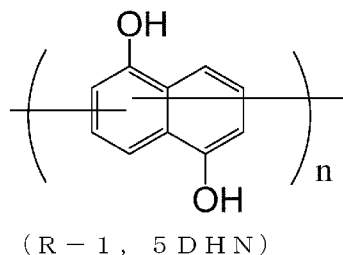
成例 1-2 と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-1, 5 DHN）25.8 g を得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 2988、 M_w : 3773、 M_w/M_n : 1.26 であった。

得られた樹脂について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.8~9.9 (2H, O-H)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)

[0140] [化77]



[0141] (合成例 1-5) R-1, 6 DHN の合成

合成例 1-2 の 2, 7-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を 1, 6-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）に変更した以外は合成例 1-2 と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-1, 6 DHN）23.2 g を得た。

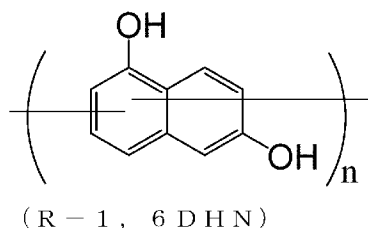
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 2687、 M_w : 3693、 M_w/M_n : 1.37 であった。

得られた樹脂について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.8~9.9 (2H, O-H)、6.8~7.9 (4H, Ph-H)

[0142]

[化78]



[0143] (合成例 1 - 6) R - F L B N D H N の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 500 mL の容器に、6, 6' - (9H-フルオレン-9, 9-ジイル) ビス(2-ナフトール) (関東化学社製試薬) を 47.3 g (105 mmol)、2, 6-ジヒドロキシナフタレン (関東化学社製試薬) を 16.8 g (105 mmol)、フタル酸モノブチル銅を 10.1 g (20 mmol) とを仕込み、溶媒として 4-ブチロラク톤を 120 mL 加えて、反応液を 120℃ で 8 時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル 150 mL に溶解させた。次に塩酸 5 mL を加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、蒸留水 300 mL を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R - F L B N D H N) 51.6 g を得た。

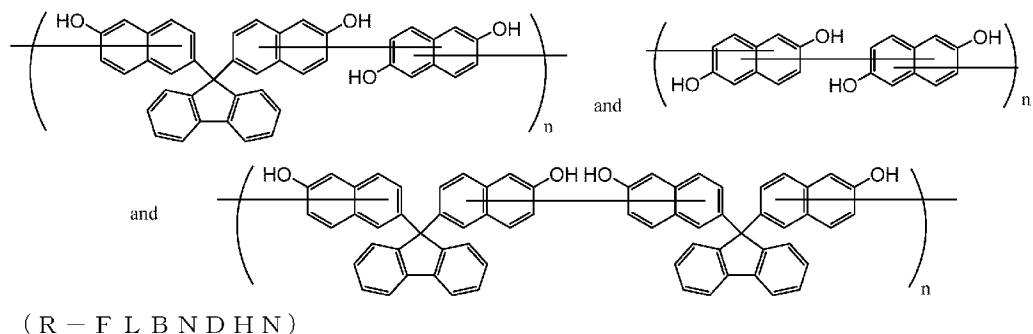
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4128、 M_w : 5493、 M_w/M_n : 1.33 であった。

得られた樹脂について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 ~ 9.9 (2H, O-H)、9.1 ~ 9.3 (2H, O-H)、7.1 ~ 8.0 (22H, Ph-H)

[0144]

[化79]



[0145] すなわち、R - F L B N D H Nは、6, 6' - (9H-フルオレン-9, 9-ジイル) ビス (2-ナフトール) の単独重合体と、2, 6-ジヒドロキシナフタレンの単独重合体と、6, 6' - (9H-フルオレン-9, 9-ジイル) ビス (2-ナフトール) 及び2, 6-ジヒドロキシナフタレンの共重合体とを含む混合物であった。

[0146] (合成例2) R - B i F の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、4, 4-ビフェノール (関東化学社製試薬) を19.2g (105mmol) と、フタル酸モノブチル銅を10.1g (20mmol) とを仕込み、溶媒として4-ブチロラクトンを80mL加えて、反応液を120℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100mLに溶解させた。次に塩酸5mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R - B i F) 21.2gを得た。

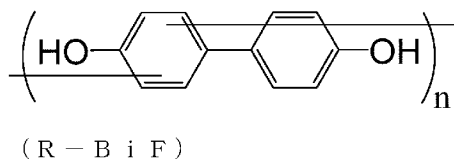
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4128、 M_w : 5493、 M_w/M_n : 1.33であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.1~9.3 (2H, O-H)、7.1~8.2 (6H,

Ph-H)

[0147] [化80]



[0148] (合成例3) BisN-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、1,4-ジヒドロキシベンゼン(関東化学社製試薬)20.0g(200mmol)と、4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)18.2g(100mmol)と、1,4-ジオキサン100mLとを仕込み、95%の硫酸5mLを加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、純水50gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物(BisN-1)20.6gを得た。

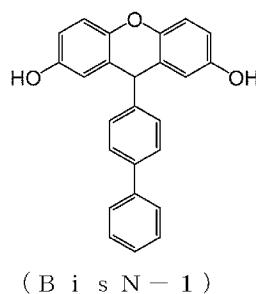
なお、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

¹H-NMR: (d-DMSO、内部標準TMS)

δ(ppm) 9.4(2H, O-H)、7.2~8.1(13H, Ph-H)、6.5(1H, C-H)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の366.1であることが確認された。

[0149] [化81]



[0150] (合成例3-1) RBisN-1の合成

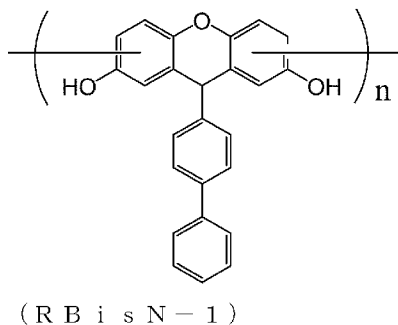
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、R B i s N-1を38.0 g (105 mmol)と、フタル酸モノブチル銅を10.1 g (20 mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。次に塩酸5 mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i s N-1) 28.2 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 3762$ 、 $M_w : 4905$ 、 $M_w/M_n : 1.30$ であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.6 (2H, O-H)、7.2~8.7 (17H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)

[0151] [化82]



[0152] (合成例4) Bis N-2の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、2, 6-ナフタレンジオール（シグマアルドリッチ社製試薬）32.0 g（20 mmol）と、4-ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）18.2

g (100 mmol) と、1,4-ジオキサン 200 mL とを仕込み、95%の硫酸 10 mL を加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水 100 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物 (BisN-2) 25.5 g を得た。

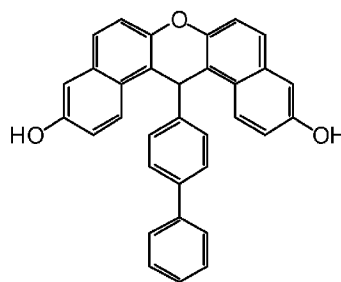
なお、400 MHz ^1H -NMR により以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、2,6-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準 TMS)

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

また、LC-MS 分析により、分子量が下記化学構造相当の 466.5 であることが確認された。

[0153] [化83]



(BisN-2)

[0154] (合成例4-1) RBisN-2の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 500 mL の容器に、BisN-2 を 50 g (105 mmol) とフタル酸モノブチル銅を 10.1 g (20 mmol) 仕込み、溶媒として1-ブタノールを 100 mL 加えて、反応液を 100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル 100 mL に溶解させた。次に塩酸 5 mL を加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶

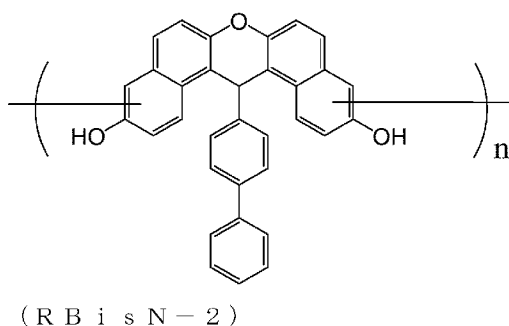
液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R B i s N - 2）38.2 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 4232$ 、 $M_w : 5502$ 、 $M_w/M_n : 1.30$ であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0155] [化84]



[0156] (合成例4-2) R B i s N - 3の合成

攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積500 mLの容器に、B i s N - 2を50 g (105 mmol)と酢酸銅を1.8 g (10 mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えた後、攪拌機で攪拌しながらN₂ガスで酸素濃度が5%となるように希釈した気体をバブリング状態で500 mL/分の速度で投入し、内圧が0.2 MPaとなるように制御しながら反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。次に塩酸5 mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加

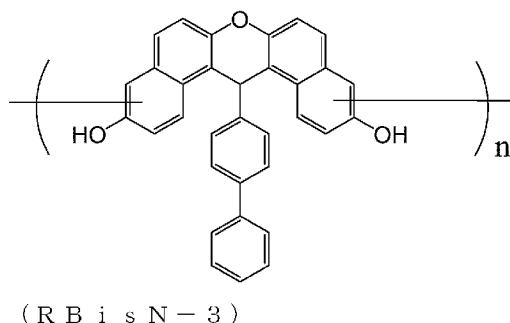
えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R B i s N - 3）36.5gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 8795、 M_w : 10444、 M_w/M_n : 1.19であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0157] [化85]



[0158] (合成例4-3) R B i s N - 4 の合成

攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積500mLの容器に、B i s N - 2を50g (105mmol)とフタル酸モノブチル銅を1.1g (2mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100mL加えた後、攪拌機で攪拌しながらN₂ガスで酸素濃度が5%となるように希釈した気体をバブリング状態で50mL/分の速度で投入し、内圧が0.5MPaとなるように内圧制御弁を制御しながら反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収し、得られた粗体を酢酸エチル100mLに溶解させた。次に塩酸5mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、

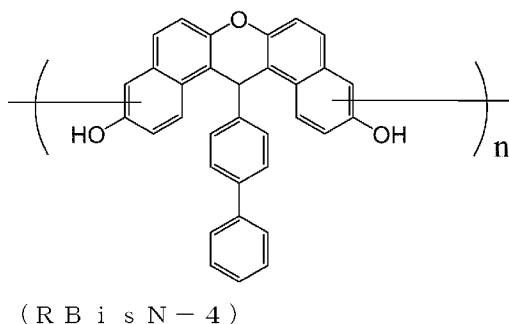
濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R B i s N - 4）37.1gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 9354、 M_w : 11298、 M_w/M_n : 1.21であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0159] [化86]



[0160] (合成例4A) B i s N - 5の合成

合成例4の4-ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）18.2g（100mmol）を4-トルイルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）9.1g（100mmol）に変更したこと以外は合成例4と同様の操作を行い、下記式で表される目的化合物（B i s N - 3）23.2gを得た。

なお、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、2,6-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

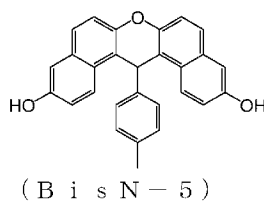
¹H-NMR : (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.4 (14H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、1.9 (3H, C-H₃)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の404.1で

あることが確認された。

[0161] [化87]



[0162] (合成例4A-1) R B i s N - 5 の合成

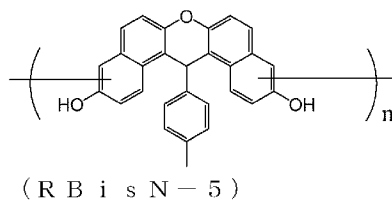
合成例4-1のB i s N - 2を合成例4Aで得られたB i s N - 5に変更したこと以外は合成例4-1と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i s N - 5)を32.1g得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 3452、 M_w : 4802、 M_w/M_n : 1.39であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (12H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)、1.9 (3H, C-H3)

[0163] [化88]



[0164] (合成例4B) B i s N - 6 の合成

合成例4の4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)18.2g(100mmol)を4-シクロヘキシルベンズアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)18.8g(100mmol)に変更したこと以外は合成例4と同様の操作を行い、下記式で表される目的化合物(B i s N - 6)33.5gを得た。

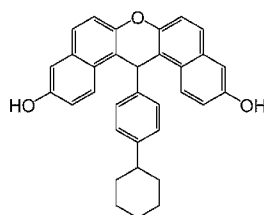
なお、 $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、2, 6-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

$^1\text{H-NMR}$: (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.4 (14H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、2.5~2.6 (6H, C₆-H₅)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の472.2であることが確認された。

[0165] [化89]



(B i s N - 6)

[0166] (合成例4B-1) R B i s N - 6の合成

合成例4-1のB i s N - 2を合成例4Bで得られたB i s N - 6に変更したこと以外は合成例4-1と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i s N - 6)を40.4g得た。

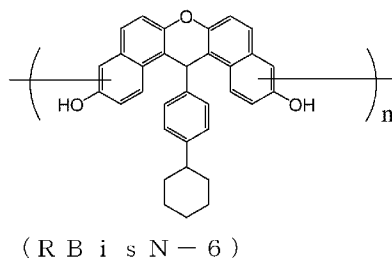
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 3672、 M_w : 5080、 M_w/M_n : 1.38であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (12H, Ph-H)、6.7 (1H, C-H)、2.5~2.7 (6H, C₆-H₅)

[0167]

[化90]



[0168] (合成例4C) B i s N - 7 の合成

合成例4の4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製) 18.2 g (100 mmol) を2-ナフトアルデヒド(関東化学社製) g (100 mmol) に変更したこと以外は合成例4と同様の操作を行い、合成例4Cの芳香族ヒドロキシ化合物を合成した。当該芳香族ヒドロキシ化合物を用いたこと以外は合成例4-1と同様にして、下記式で表される目的樹脂(R B i s N - 7) 33.5 gを得た。

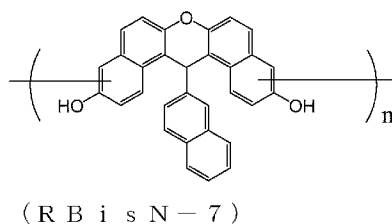
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4174、 M_w : 5280、 M_w/M_n : 1.26であった。

なお、400 MHz- ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、2,6-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.6 (2H, O-H)、7.0~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、2.5H, Ph-H)、6.7 (1H, C-H)

[0169] [化91]



[0170] (合成例5) BiF-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1 Lの容器を準備した。この容器に、4, 4-ビフェノール(東京化成社製試薬) 150 g (800 mmol)と、4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製) 75 g (410 mmol)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル300 mLとを仕込み、p-トルエンスルホン酸(関東化学社製試薬) 19.5 g (105 mmol)を加えて、反応液を調製した。この反応液を90℃で3時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、蒸留水100 gを加えて反応生成物を析出させ、5℃まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物(BiF-1) 25.8 gを得た。

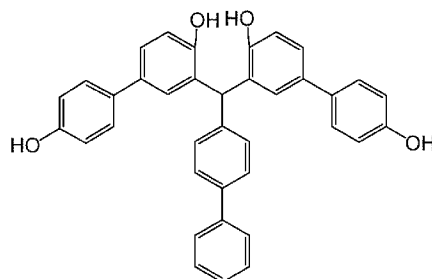
なお、400 MHz ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^1H -NMR: (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.4 (4 H, O-H)、6.8~7.8 (22 H, Ph-H)、6.2 (1 H, C-H)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の536.2であることが確認された。

[0171] [化92]



(BiF-1)

[0172] (合成例5-1) RBiF-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、BiF-1を55.0 g (105 mmol)とフタル酸モノブチル銅を10.1

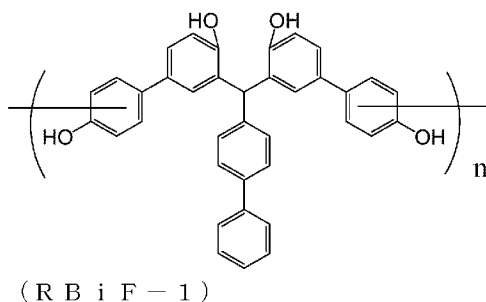
g (20 mmol) 仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。次に塩酸5 mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R B i F - 1) 34.3 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 4532$ 、 $M_w : 5698$ 、 $M_w/M_n : 1.26$ であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.4~9.7 (4H, O-H)、6.8~8.1 (20H, Ph-H)、6.3~6.5 (1H, C-H)

[0173] [化93]



[0174] (合成例5-2) R B i F - 2の合成

攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積500 mLの容器に、B i F - 1を55.0 g (105 mmol)とフタル酸モノブチル銅を1.01 g (2 mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えた後、攪拌機で攪拌しながらN₂ガスで酸素濃度が5%となるように希釈した気体をバブリング状態で500 mL/分の速度で投入し、反

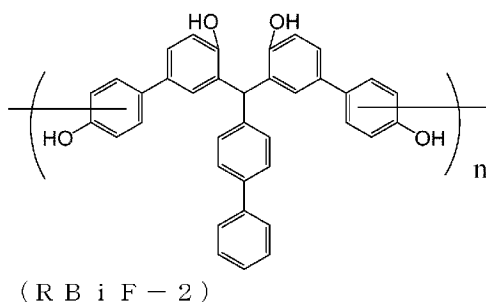
応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収、得られた粗体を酢酸エチル100mLに溶解させた。次に塩酸5mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(RBiF-2)35.3gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 9249、 M_w : 11286、 M_w/M_n : 1.26であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.4~9.7 (4H, O-H)、6.8~8.1 (20H, Ph-H)、6.3~6.5 (1H, C-H)

[0175] [化94]



[0176] (合成例5A) BiF-3の合成

合成例5の4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)75g(410mmol)を4-トルイルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)に変えた以外は、合成例5と同様にして、下記式で表される目的化合物(BiF-3)26.3gを得た。

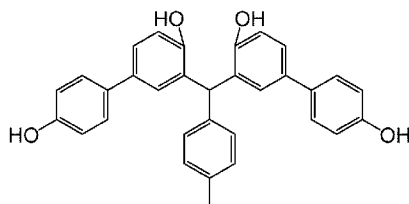
なお、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

¹H-NMR: (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.4 (4H, O-H)、6.8~7.8 (18H, Ph-H)、6.2 (1H, C-H)、1.8 (3H, C-H₃)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の474.5であることが確認された。

[0177] [化95]



(B i F - 3)

[0178] (合成例5A-1) R B i F - 3の合成

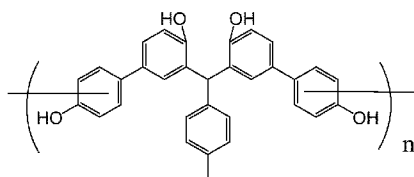
合成例5-1のB i F - 1を合成例5Aで得られたB i F - 3に変更すること以外は合成例5-1と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i F - 3)を31.2g得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、M_n: 4232、M_w: 5288、M_w/M_n: 1.25であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.4~9.7 (4H, O-H)、6.8~8.1 (16H, Ph-H)、6.3~6.5 (1H, C-H)、1.8~1.9 (3H, C-H₃)

[0179] [化96]



(R B i F - 3)

[0180] (合成例5B) B i F - 4の合成

合成例5の4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)75g(41

0 mmol) を 4-シクロヘキシルベンズアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) に変えた以外は、合成例 5 と同様にして、下記式で表される目的化合物 (B i F-4) 32.1 g を得た。

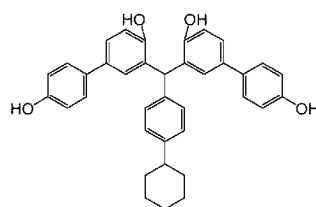
なお、400 MHz ^1H -NMR により以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準 TMS)

δ (ppm) 9.4 (4H, O-H)、6.8~7.8 (18H, Ph-H)、6.2 (1H, C-H)、2.4~2.6 (10H, C₆H₁₀)

また、LC-MS 分析により、分子量が下記化学構造相当の 542.7 であることが確認された。

[0181] [化97]



(B i F-4)

[0182] (合成例 5 B-1) R B i F-4 の合成

合成例 5-1 の B i F-1 を合成例 5 B で得られた B i F-4 に変更すること以外は合成例 5-1 と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R B i F-4) を 29.5 g 得た。

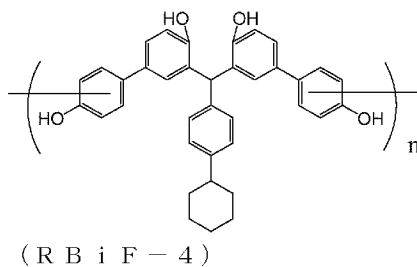
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4431、 M_w : 5568、 M_w/M_n : 1.26 であった。

得られた樹脂について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.4~9.7 (4H, O-H)、6.8~8.1 (16H, Ph-H)、6.3~6.5 (1H, C-H)、2.4~2.9 (10H, C₆H₁₀)

[0183]

[化98]



[0184] (合成例5C) B i F - 5 の合成

合成例5の4-ビフェニルアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)75g(410mmol)を2-ナフトアルデヒド(三菱瓦斯化学社製)に変えた以外は、合成例5と同様にして、下記式で表される目的化合物(B i F - 5)33.5gを得た。

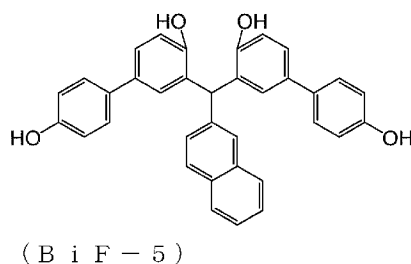
なお、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

¹H-NMR : (d-DMSO、内部標準TMS)

δ(ppm) 9.4(4H, O-H)、6.8~7.8(21H, Ph-H)、6.2(1H, C-H)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の510.6であることが確認された。

[0185] [化99]



[0186] (合成例5C-1) R B i F - 5 の合成

合成例5-1のB i F - 1を合成例5Cで得られたB i F - 5に変更すること以外は合成例5-1と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i F - 4)を29.5g得た。

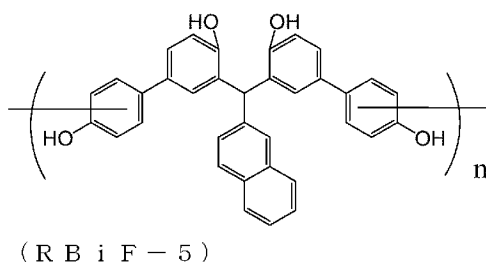
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定し

た結果、 $M_n : 4133$ 、 $M_w : 5462$ 、 $M_w/M_n : 1.32$ であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.4~9.7 (4H, O-H)、6.8~8.1 (19H, Ph-H)、6.3~6.5 (1H, C-H)

[0187] [化100]



[0188] (合成例6) DB-1の合成

(a) ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩の製造

メカニカル攪拌装置を備えた容量1Lの四つ口フラスコに、ジベンゾ〔g, p〕クリセン20g (0.06mol、HPLC純度：99.8%)と、95%硫酸(和光純薬工業株式会社製)200g (1.94mol)と、を仕込み、湯浴を用いて保温しながら内温80℃で2時間攪拌しながら反応させた。その結果、内容物は、均一な灰色粘調液体となった。

上記で得られた内容物が含まれたフラスコを氷浴で冷却しながら、蒸留水400gを添加した。尚、この添加の際には、発熱により内温が40℃を超えないように、測温しながら40℃以下の内温を維持しながら添加を行った。次いで、上記蒸留水を添加したフラスコに、粉末状の水酸化カルシウム(和光純薬工業株式会社製)154.4g (2.08mol)を添加した。尚、この添加の際には、発熱により内温が45℃を超えないように、測温しながら45℃以下の内温を維持しながら添加を行った。この添加によって、硫酸カルシウムが白色固体として析出するとともに、内容物はスラリーとなった。また、その液性はアルカリ性であった。

上記で得られたスラリーをステンレス製ブフナーロートとNo. 2ろ紙を

用いた吸引ろ過を行って得られたろ液（淡黄色の液体）を回収した。更に、固形分残渣（主として硫酸カルシウム）を350gの蒸留水で洗浄し、その洗浄液も回収し、上記ろ液とともに上記濾液とともにロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。その結果、淡黄色粉状固体であるジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩を36.5g得た（収率82.7%）。ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩は、後述するヒドロキシジベンゾクリセンのLC/MS分析の結果から、98%が4置換ジベンゾクリセンスルホン酸塩であり、残部が3置換ジベンゾクリセンスルホン酸塩である混合物であると考えられる。

（b）ヒドロキシジベンゾクリセンの製造

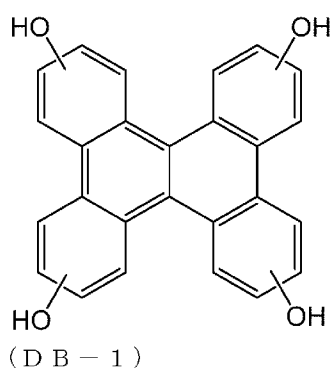
ニッケル製の容積100mLである筒状容器に85%水酸化カリウム粒（和光純薬工業株式会社製）14.0g（0.212mol）を投入し、ホットプレート（400℃）上で熱溶解させた。続いて、上記で得られたジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩（混合物8）4.0g（0.0055mol）を添加した。この添加に際しては、ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩を、30分間でかけて上記のニッケル製筒状容器に投入するとともに、投入時にステンレス製さじで攪拌することによって反応を促した。更に、ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩の添加終了後30分間攪拌を継続した。その結果、赤褐色の粘調な液体が得られた。

上記で得られた赤褐色の粘調な液体（上記ニッケル製筒状容器の内容物）は、熱いうちにステンレス製の容積200mLカップに注ぎ入れて冷却固化した。続いて、このステンレス製カップに蒸留水40gを添加して固形物を水溶させて赤褐色のやや濁った液体を得た。

次いで、上記赤褐色の液体を、ガラス製の容積200mLビーカーに移し、マグネット式攪拌装置を用いて攪拌しながら、35%塩酸（和光純薬工業株式会社）を添加して褐色固体を含む内容物を得た。この添加に際しては、pHメーターでpH計測を行いながら内容物のpHがpH3となるまで添加を継続した。上記褐色固体は、中和時点で析出されるのが確認された。

その後、上記までに得られた内容物に、酢酸エチル（和光純薬工業株式会社）30 gを添加しながら攪拌して上記褐色固体を溶解した。そして、得られた液体を静置して有機相と水相とに分離させた後、有機相を分取した。分取した有機層は、ガラス製ロートとNo. 2ろ紙でろ過して不溶物を除去した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮し、褐色粉状固体1.6 gを得た（収率73.9%）。上記操作で得られた褐色粉状固体をLC/MS分析に供した結果、褐色粉状固体は純度98%の4置換ヒドロキシジベンゾクリセンであった。

[0189] [化101]

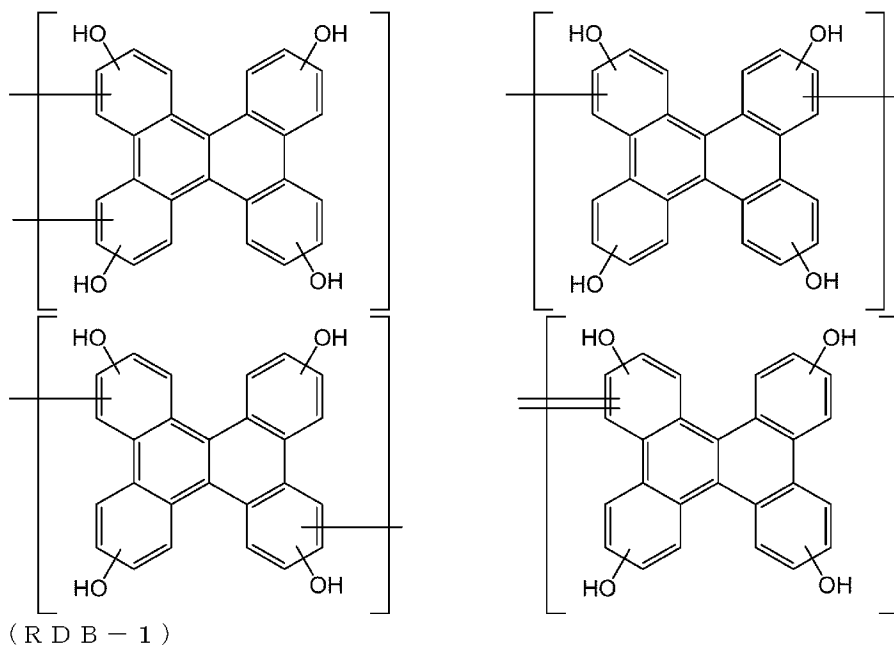


[0190] （合成例6-1）RDB-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、RDB-1を80.0 gとフタル酸モノブチル銅を10.1 g（20 mmol）仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。次に塩酸5 mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、ヘプタン300 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で示される群から表される構造を有する目的樹脂（RDB-1）64.5 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n ：2512、 M_w ：3298、 M_w/M_n ：1.31であった。

[0191] [化102]



[0192] (合成例 1 - A 1) R-DHN-A 1 の合成

合成例 1 における R-DHN の合成方法において、2, 6-ジヒドロキシナフタレンの代わりに 2-ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を 15.1 g（105 mmol）使用したこと以外は合成例 1 と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-DHN-A 1）21.5 g を得た。

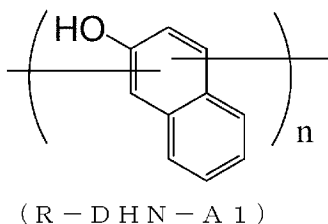
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4567、 M_w : 5612、 M_w/M_n : 1.23 であった。

得られた樹脂について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 ~ 9.8 (2H, O-H)、7.0 ~ 7.9 (4H, Ph-H)

[0193]

[化103]



[0194] (合成例1-A2) R-DHN-A2の合成

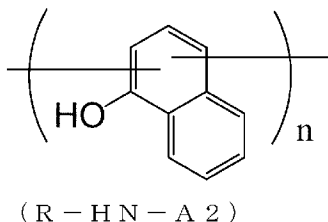
合成例1におけるR-DHNの合成方法において、2,6-ジヒドロキシナフタレンの代わりに1-ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を15.1g（105mmol）使用したこと以外は合成例1と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-DHN-A2）21.5gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 6137、 M_w : 7622、 M_w/M_n : 1.24であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7~9.8 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0195] [化104]



[0196] (合成例1-B1) R-DHN-B1の合成

合成例1におけるR-DHNの合成方法において、2,6-ジヒドロキシナフタレンの代わりに2,3-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を5.6g（35mmol）、2,6-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を5.6g（35mmol）、1,5-ジヒドロキシナフタレ

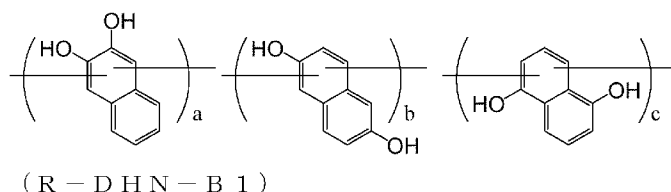
ン（関東化学社製試薬）を5.6 g（35 mmol）使用したこと以外は合成例1と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-DHN-B1）20.4 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 7179、 M_w : 9541、 M_w/M_n : 1.34であった。また、得られた樹脂について ^{13}C -NMR測定を行い、 $a : b : c = 1 : 1 : 1$ の構成比であることを確認した。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7~9.8 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0197] [化105]



[0198] (合成例1-B2) R-DHN-B2の合成

合成例1におけるR-DHNの合成方法において、2,6-ジヒドロキシナフタレンの代わりに2,3-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を5.6 g（35 mmol）、2,6-ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を5.6 g（35 mmol）、2-ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を5.1 g（35 mmol）使用したこと以外は合成例1と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（R-DHN-B2）18.8 gを得た。

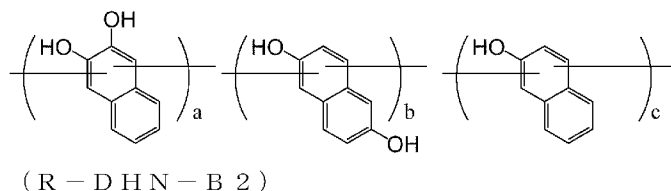
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 6912、 M_w : 8533、 M_w/M_n : 1.23であった。

また、得られた樹脂について ^{13}C -NMR測定を行い、 $a : b : c = 1 : 1 : 1$ の構成比であることを確認した。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7~9.8 (2H, O-H)、7.0~7.9 (4H, Ph-H)

[0199] [化106]



[0200] (比較合成例1)

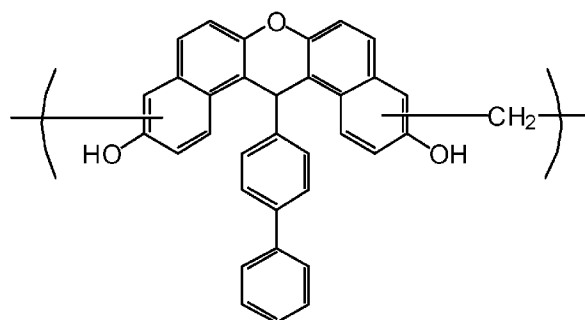
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に、BisN-2 10g (21mmol)と、パラホルムアルデヒド0.7g (42mmol)、氷酢酸50mLとPGME 50mLとを仕込み、95%の硫酸8mLを加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール1000mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (NBisN-2) 7.2gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 778、 M_w : 1793、 M_w/M_n : 2.30であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[化107]



(NBisN-2)

[0201] [実施例1～6]

合成例1～合成例6-1、および比較合成例1で得られた樹脂を用いて、以下に示す評価方法によって、耐熱性を評価した結果を表1に示す。

[0202] <熱分解温度の測定>

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製EXSTAR6000TG/DTA装置を使用し、試料約5mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス(30mL/min)気流中昇温速度10℃/minで700℃まで昇温した。その際、5重量%の熱減量が観測される温度を熱分解温度(Tg)とし、以下の基準で耐熱性を評価した。

評価A：熱分解温度が450℃以上

評価B：熱分解温度が300℃以上

評価C：熱分解温度が300℃未満

[0203]

[表1]

実施例	樹脂		耐熱性評価	
	合成例			
実施例 1	合成例 1	R-DHN	A	460℃
実施例 1-2	合成例 1-2	R-2, 7DHN	A	450℃
実施例 1-3	合成例 1-3	R-2, 3DHN	A	455℃
実施例 1-4	合成例 1-4	R-1, 5DHN	A	455℃
実施例 1-5	合成例 1-5	R-1, 6DHN	A	450℃
実施例 1-6	合成例 1-6	R-FLBNDHN	A	460℃
実施例 1-7	合成例 1-A1	R-DHN-A1	A	460℃
実施例 1-8	合成例 1-A2	R-DHN-A2	A	460℃
実施例 1-9	合成例 1-B1	R-DHN-B1	A	455℃
実施例 1-10	合成例 1-B2	R-DHN-B2	A	450℃
実施例 2	合成例 2	R-BiF	A	490℃
実施例 3	合成例 3-1	RBisN-1	A	490℃
実施例 4-1	合成例 4-1	RBisN-2	A	490℃
実施例 4-2	合成例 4-2	RBisN-3	A	490℃
実施例 4-3	合成例 4-3	RBisN-4	A	490℃
実施例 4-4	合成例 4A-1	RBisN-5	A	490℃
実施例 4-5	合成例 4B-1	RBisN-6	A	490℃
実施例 4-6	合成例 4C-1	RBisN-7	A	500℃
実施例 5-1	合成例 5-1	RBiF-1	A	480℃
実施例 5-2	合成例 5-2	RBiF-2	A	490℃
実施例 5-3	合成例 5A-1	RBiF-3	A	490℃
実施例 5-4	合成例 5B-1	RBiF-4	A	480℃
実施例 5-5	合成例 5C-1	RBiF-5	A	500℃
実施例 6	合成例 6-6	RDB-1	A	480℃
比較例 1-1	比較合成例 1	NBisN-2	B	310℃

[0204] 表1から明らかなように、実施例1～実施例6で用いた樹脂は、耐熱性が良好であるが、比較例1で用いた樹脂は、耐熱性が劣ることが確認できた。

とりわけ、実施例 2～6 で用いた樹脂は著しく良好な耐熱性を発現することが確認できた。

[0205] [実施例 7～12、比較例 2]

(リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製)

表 2 に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。

[0206] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0207] [エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Ar ガス流量：CF₄ ガス流量：O₂ ガス流量＝50：5：5 (sccm)

[0208] (エッチング耐性の評価)

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製 PSM4357）を用いること以外は、上記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

[0209] 次に、実施例 7～実施例 12 と比較例 2 の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。

〔評価基準〕

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%～0%

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋0%超

〔0210〕〔表2〕

	樹脂（質量部）		溶媒 （質量部）	エッチング 評価	エッチング レート
実施例 7	合成例 1	R－DHN (10)	シクロヘキサノン (90)	A	0.78
実施例 8	合成例 2	R－BiF (10)	PGMEA (90)	A	0.79
実施例 9	合成例 3－1	RBisN－1 (10)	PGMEA (90)	A	0.75
実施例 10	合成例 4－1	RBisN－2 (10)	PGMEA (90)	A	0.74
実施例 11	合成例 5－1	RBiF－1 (10)	PGMEA (90)	A	0.75
実施例 12	合成例 6－1	RDB－1 (10)	PGMEA (90)	A	0.74
比較例 2	比較 合成例 1	NBisN－2 (10)	PGMEA (90)	B	0.98

〔0211〕 実施例 7～実施例 12 では、ノボラックの下層膜および比較例 2 の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例 2 の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが劣ることがわかった。

〔0212〕 多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製前後の金属含有量と溶液の保存安定性を以下の方法で評価を行った。

（各種金属含有量測定）

ICP－MSを用いて以下の測定条件にて、以下の実施例、比較例によって得られた各種樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液中の金属含有量を測定した。

装置：アジレント社製 AG8900

温度：25℃

環境：クラス 100 クリーンルーム

〔0213〕（保存安定性評価）

以下の実施例、比較例によって得られた PGMEA 溶液を 23℃にて 24

0時間保持した後の溶液の濁度（H A Z E）を色差・濁度計を用いて測定し、以下の基準にて溶液の保存安定性を評価した。

装置：色差・濁度計C O H 4 0 0（日本電色（株）製）

光路長：1 c m

石英セル使用

[評価基準]

$0 \leq \text{H A Z E} \leq 1.0$: 良好

$1.0 < \text{H A Z E} \leq 2.0$: 可

$2.0 < \text{H A Z E}$: 不良

[0214]（実施例13） R-DHNの酸による精製

1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成例1で得られたR-DHNをPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたR-DHNのPGMEA溶液を得た。

[0215]（参考例1） R-DHNの超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例13と同様に実施し、10質量%に濃度調整を行うことにより、R-DHNのPGMEA溶液を得た。

[0216] 処理前のR-DHNの10質量%PGMEA溶液、実施例13及び参考例1において得られた溶液について、各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0217] (実施例 14) R B i s N - 2 の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成例 4 - 1 で得られた R B i s N - 2 を P G M E A に溶解させた溶液（10 質量％）を 140 g 仕込み、攪拌しながら 60℃ まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（p H 1.3）37.5 g を加え、5 分間攪拌後、30 分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を 1 回繰り返した後、得られた油相に、超純水 37.5 g を仕込み、5 分間攪拌後、30 分静置し、水相を除去した。この操作を 3 回繰り返した後、80℃ に加熱しながらフラスコ内を 200 hPa 以下に減圧することで、残留水分及び P G M E A を濃縮除去した。その後、E L グレードの P G M E A（関東化学社製試薬）で希釈し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された R B i s N - 2 の P G M E A 溶液を得た。

[0218] (参考例 2) R B i s N - 2 の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 14 と同様に実施し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、R B i s N - 2 の P G M E A 溶液を得た。

[0219] 処理前の R B i s N - 2 の 10 質量％ P G M E A 溶液、実施例 14 及び参考例 2 において得られた溶液について、各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0220] (実施例 15) フィルター通液による精製

クラス 1000 のクリーンブース内にて、1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成例 1 で得られた樹脂（R - D H N）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）に溶解させた濃度 10 質量％の溶液を 500 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1％未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 100 mL の流量で公称孔径が 0.01 μm のナイロン

製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に通液した。得られたR-DHNの溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0221]（実施例16）

公称孔径が0.01 μm のポリエチレン（PE）製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例15と同様に通液し、得られたR-DHNの溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0222]（実施例17）

公称孔径が0.04 μm のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例15と同様に通液し、得られたR-DHNの各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0223]（実施例18）

公称孔径が0.2 μm のゼータプラスフィルター40QSH（スリーエム（株）製、イオン交換能あり）を使用した以外は、実施例15と同様に通液し、得られたR-DHN溶液各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0224]（実施例19）

公称孔径が0.2 μm のゼータプラスフィルター020GN（スリーエム（株）製、イオン交換能あり、ゼータプラスフィルター40QSHとはろ過面積及びろ材厚みが異なる）を使用した以外は、実施例15と同様に通液し、得られたR-DHN溶液を下記条件にて分析した。測定結果を表3に示す。

[0225]（実施例20）

実施例15における樹脂（R-DHN）の代わりに、合成例4-1で得ら

れた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0226] （実施例 2 1）

実施例 1 6 における樹脂（R - D H N）の代わりに、合成例 4 - 1 で得られた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 6 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0227] （実施例 2 2）

実施例 1 7 における化合物（R - D H N）の代わりに、合成例 4 - 1 で得られた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 7 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0228] （実施例 2 3）

実施例 1 8 における化合物（R - D H N）の代わりに、合成例 4 - 1 で得られた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 8 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0229] （実施例 2 4）

実施例 1 9 における化合物（R - D H N）の代わりに、合成例 4 - 1 で得られた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 9 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0230] （実施例 2 5）酸洗浄、フィルター通液併用 1

クラス 1 0 0 0 のクリーンブース内にて、3 0 0 m L 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例 1 3 によって得られた金属含有量の低減された R - D H N の 1 0 質量 % P G M E A 溶液を 1 4 0 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分

100 mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分10 mLの流量で公称孔径が0.01 μ mのイオン交換フィルター（日本ポール社製、商品名：イオンクリーンシリーズ）に通液した。その後、回収された該溶液を上記300 mL容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径1 nmの高密度PE製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られたR-DHNの溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0231]（実施例26）酸洗浄、フィルター通液併用2

クラス1000のクリーンブース内にて、300 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例13によって得られた金属含有量の低減されたR-DHNの10質量%PGMEA溶液を140 g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100 mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分10 mLの流量で公称孔径が0.01 μ mのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）に通液した。その後、回収された該溶液を上記300 mL容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径1 nmの高密度PE製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られたR-DHNの溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0232]（実施例27）酸洗浄、フィルター通液併用3

実施例25で使用したR-DHNの10質量%PGMEA溶液を実施例1

4によって得られたR B i s N-2の10質量%PGMEA溶液に変えた以外は実施例25と同様の操作を行い、金属量の低減されたR B i s N-2の10質量%PGMEA溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0233]（実施例28）酸洗浄、フィルター通液併用4

実施例26で使用したR-DHNの10質量%PGMEA溶液を実施例14によって得られたR B i s N-2の10質量%PGMEA溶液に変えた以外は実施例26と同様の操作を行い、金属量の低減されたR B i s N-2の10質量%PGMEA溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0234]

[表3]

	精製方法	金属量 (ppb)				保存安定性
		Cr	Fe	Cu	Zn	
処理前 R-DHN	—	122	470	935	106	不良
実施例13	酸洗浄	36	21	76	11	良好
実施例15	中空糸ナイロン フィルター	6	8	22	16	良好
実施例16	PE フィルター	100	110	260	94	可
実施例17	中空糸ナイロン フィルター	15	13	30	12	良好
実施例18	ゼータ電位 フィルター	16	13	28	9	良好
実施例19	ゼータ電位 フィルター	12	20	31	13	良好
実施例25	酸洗浄/ イオン交換フイ ルター/ PEフィルター 併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例26	酸洗浄/ 中空糸ナイロン フィルター/ PEフィルター 併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例1	水洗浄	103	312	643	98	不良
処理前 R-BisN- 2	—	113	364	855	205	不良
実施例14	酸洗浄	24	21	56	13	良好
実施例20	中空糸ナイロン フィルター	10	7	34	11	良好
実施例21	PE フィルター	97	150	360	135	可
実施例22	中空糸ナイロン フィルター	12	13	38	10	良好
実施例23	ゼータ電位 フィルター	14	22	26	6	良好
実施例24	ゼータ電位 フィルター	1.0	>99	2	98	良好
実施例27	酸洗浄/ イオン交換フイ ルター/ PEフィルター 併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例28	酸洗浄/ 中空糸ナイロン フィルター/ PEフィルター 併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例2	水洗浄	95	244	533	190	不良

[0235] 表3に示すように、各種精製方法によって、酸化剤に由来する金属を低減することにより、本実施形態における樹脂溶液の保存安定性が良好となるこ

とが確認された。

特に酸洗浄方法とイオン交換フィルターあるいはナイロンフィルターを使用することで、イオン性の金属を効果的に低減し、高精細な高密度ポリエチレン製の微粒子除去フィルターを併用することで、劇的な金属除去効果を得ることができる。

[0236] 本出願は、2019年1月11日出願の日本国特許出願（特願2019-003493号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0237] 本発明は、特定の骨格を有する芳香族ヒドロキシ化合物同士が架橋基を介さずに連結してなる、すなわち、芳香環が直接結合によって連結してなる、新規な多環ポリフェノール樹脂を提供するものである。かかる多環ポリフェノール樹脂は耐熱性、耐エッチング性、熱フロー性、溶媒溶解性などのに優れており、とりわけ耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

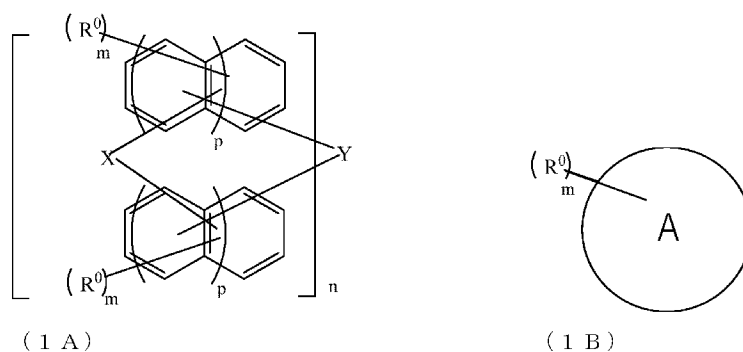
請求の範囲

[請求項1]

式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、

前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。

[化1]

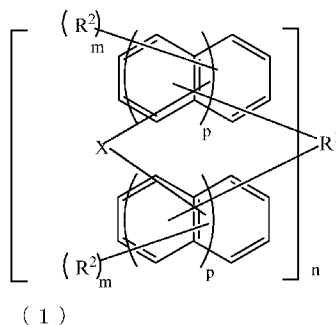


(式(1A)中、Xは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Yは炭素数1～60の2n価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Yは前記2n価の基である。また、式(1B)中、Aはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式(1A)及び式(1B)中、R⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R⁰の少なくとも1つは水酸基であり、mは各々独立して1～9の整数である。nは1～4の整数であり、pは各々独立して0～3の整数である。)

[請求項2]

前記式(1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、式(1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項1に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化2]

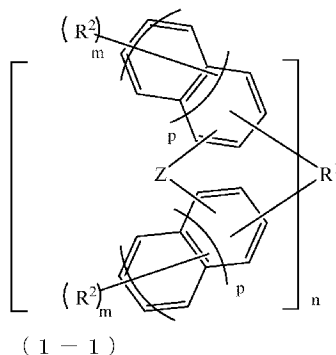


(式(1)中、X、m、n及びpは前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^1 は前記式(1A)におけるYと同義であり、 R^2 は各々独立して、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基である。)

[請求項3]

前記式(1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(1-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項2に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化3]

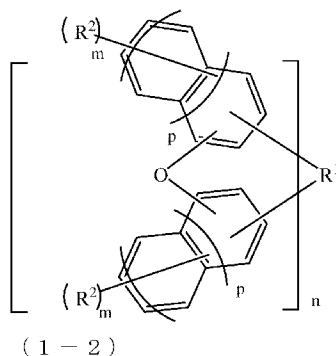


(式(1-1)中、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 、 R^2 、m、p及びnは前記式(1)において説明したものと同義である。)

[請求項4]

前記式(1-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(1-2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項3に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化4]

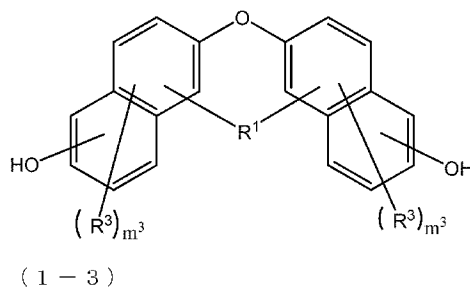


(式 (1-2) 中、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 及び n は前記式 (1) において説明したものと同義である。)

[請求項5]

前記式 (1-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (1-3) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項4に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化5]

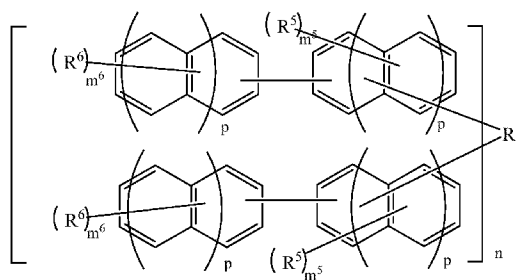


(上記式 (1-3) 中、 R^1 は前記式 (1) で説明したものと同義であり、 R^3 は各々独立して、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、炭素数 6 ~ 40 のアリール基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 40 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、 m^3 は各々独立して、0 ~ 5 の整数である。)

[請求項6]

前記式 (1A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項1に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化6]



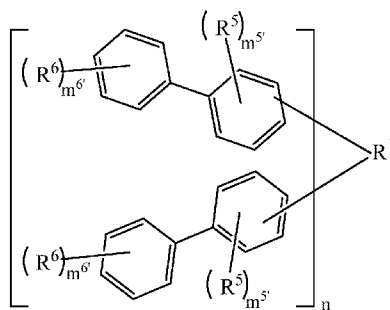
(2)

(式(2)中、 R^1 は前記式(1A)におけるYと同義であり、 R^5 、 n 及び p は前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^6 は各々独立して水素原子、炭素数1～34のアルキル基、炭素数6～34のアリール基、炭素数2～34のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数1～34のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、 m^5 は各々独立して1～6の整数であり、 m^6 は各々独立して1～7の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも1つは水酸基である。)

[請求項7]

前記式(2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(2-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項6に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化7]



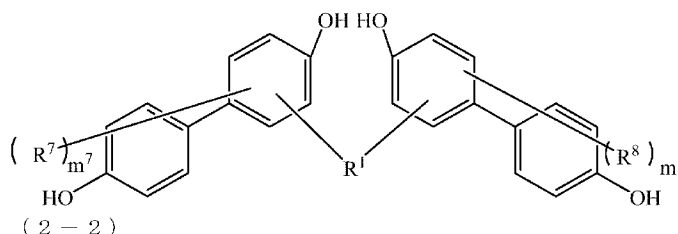
(2-1)

(式(2-1)中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び n は、前記式(2)において説明したものと同義であり、 $m^{5'}$ は各々独立して1～4の整数であり、 $m^{6'}$ は各々独立して1～5の整数であり、ここで、 R^5 の少なくとも1つは水酸基である。)

[請求項8] 前記 R^6 の少なくとも1つが水酸基である、請求項6又は7に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項9] 前記式(2-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式(2-2)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項7又は8に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化8]



(式(2-2)中、 R^1 は前記式(2)で説明したものと同義であり、 R^7 及び R^8 は各々独立して水素原子、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、 m^7 及び m^8 は各々独立して0～7の整数である。)

[請求項10] 架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項11] 前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド類又はケトン類である、請求項10に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項12] 質量平均分子量が400～100000である、請求項1～11のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項13] 1-メトキシ-2-プロパノール及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解度が1質量%以上である、請求項1～12のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項14] 前記式(1B)中のAが、縮合環である、請求項1～13のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項15] 前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメ

チン基であり、当該R^Bは置換基を有していてもよい炭素数が6～30のアリール基である、請求項2～14のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂を含む、組成物。

[請求項17] 溶媒をさらに含む、請求項16に記載の組成物。

[請求項18] 前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルからなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項17に記載の組成物。

[請求項19] 不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満である、請求項16～18のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項20] 前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する、請求項19に記載の組成物。

[請求項21] 前記不純物金属の含有量が、1ppb以下である、請求項19又は20に記載の組成物。

[請求項22] 請求項1～15のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂を製造するための方法であって、

1種又は2種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

[請求項23] 前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体である、請求項22に記載の多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G08G61/00 (2006.01) i, C08K5/00 (2006.01) i, C08L65/00 (2006.01) i
 FI: C08C61/00, C08L65/00, C08K5/00

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)

Int. Cl. G08G61/00-61/10, C08K3/00-13/08, C08L65/00-65/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-126354 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 16 May 1995, claims 1-2, paragraph [0004], examples 4, 6-7, 10, 12, 16-17, comparative examples, claims 1-2, paragraph [0004], examples 4, 6-7, 10, 12, 16-17, comparative examples	1-9, 12-13, 15-22 23
Y		
X	JP 63-502079 A (MEAD CORP.) 18 August 1988, claims 1, 6, 10, 12, examples, claims 1, 6, 10, 12, examples	1-9, 12-22 23
Y		
Y	JP 04-094107 A (KAO CORP.) 26 March 1992, claim 1	23
Y	JP 01-304116 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 07 December 1989, claim 1	23



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
10.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000772

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 2018/159707 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 07 September 2018	1-23
E, X	JP 2020-027302 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 20 February 2020, claims 1, 5-6, 8, paragraphs [0034], [0042], examples	1-5, 12-13, 15-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000772

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 07-126354 A	16.05.1995	(Family: none)	
JP 63-502079 A	18.08.1988	WO 1987/002939 A1 claims 1, 6, 10, 12, examples US 4647952 A EP 245365 A1	
JP 04-094107 A	26.03.1992	(Family: none)	
JP 01-304116 A	07.12.1989	(Family: none)	
WO 2018/159707 A1	07.09.2018	CN 110325500 A KR 10-2019-0124716 A	
JP 2020-027302 A	20.02.2020	US 2020/0058494 A1 claims 1, 5-6, 8, paragraphs [0019], [0021], examples	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/00(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i FI: C08G61/00; C08L65/00; C08K5/00		
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）） C08G61/00-61/10; C08K3/00-13/08; C08L65/00-65/04		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/REGISTRY (STN)		
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
X	JP 07-126354 A（住友金属鉱山株式会社）16.05.1995（1995-05-16） 請求項1-2, [0004], 実施例4, 6-7, 10, 12, 16-17, 各比較例	1-9, 12-13, 15-22
Y	請求項1-2, [0004], 実施例4, 6-7, 10, 12, 16-17, 各比較例	23
X	JP 63-502079 A（ザ・ミード・コーポレーション）18.08.1988（1988-08-18） 請求項1, 請求項6, 請求項10, 請求項12, 各実施例	1-9, 12-22
Y	請求項1, 請求項6, 請求項10, 請求項12, 各実施例	23
Y	JP 04-094107 A（花王株式会社）26.03.1992（1992-03-26） 請求項1	23
Y	JP 01-304116 A（出光興産株式会社）07.12.1989（1989-12-07） 請求項1	23
A	WO 2018/159707 A1（三菱瓦斯化学株式会社）07.09.2018（2018-09-07）	1-23
E, X	JP 2020-027302 A（ルーム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー）20.02.2020（2020-02-20） 請求項1, 5-6, 8, [0034], [0042], 各実施例	1-5, 12-13, 15-23
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 10.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000772

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-126354	A	16.05.1995	(ファミリーなし)	
JP	63-502079	A	18.08.1988	WO 1987/002939 A1	
				請求項1, 請求項6, 請求項10, 請求項12, 各実施例	
				US 4647952 A	
				EP 245365 A1	
JP	04-094107	A	26.03.1992	(ファミリーなし)	
JP	01-304116	A	07.12.1989	(ファミリーなし)	
WO	2018/159707	A1	07.09.2018	CN 110325500 A	
				KR 10-2019-0124716 A	
JP	2020-027302	A	20.02.2020	US 2020/0058494 A1	
				請求項1, 5-6, 8, [0019], [0021], 各実施例	