(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
2023年5月11日(11.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/080132 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 10/02 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/040860

(22) 国際出願日： 2022年11月1日(01.11.2022)

(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 2021-179571 2021年11月2日(02.11.2021) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社 **(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED)** [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

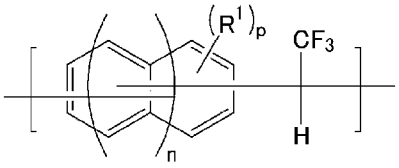
(72) 発明者: 廣瀧 謙亮 **(HIROTAKI, Kensuke)**; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 関 啓二朗**(SEKI, Keijiro)**; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 名倉 裕力**(NAGURA, Hirokatsu)**; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 細井 健史**(HOSOI, Kenji)**; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ **(WISEPLUS IP FIRM)**; 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

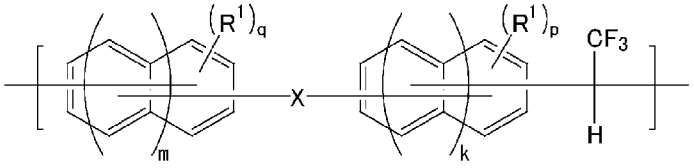
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) **Title:** ARALKYL RESIN, DILUENT FOR EPOXY RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, ELECTRONIC DEVICE, AND ARALKYL RESIN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： アラルキル樹脂、エポキシ樹脂の希釈剤、硬化性樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化物、電子デバイス、アラルキル樹脂の製造方法



(1)



(2)

(57) **Abstract:** Provided is an aralkyl resin having a structural unit represented by general formula (1) or (2). In general formulas (1) and (2), R^1 represents a monovalent substituent, excluding monovalent substituents in which an atom directly bonding to an aromatic ring is an oxygen atom, and may be identical or different when there are a plurality of R^1. In general formula (1) n is an integer of 0-2, when n is 0, p is an integer of ≤4, when n is 1, p is an integer of ≤6, and when n is 2, p is an integer of ≤8. In general formula (2), m and k are each an integer of 0-2, when m+k is 0, p+q is an integer of ≤8, when m+k is 1, p+q is an integer of ≤10, when m+k is 2, p+q is an integer of ≤12, when m+k is 3, p+q is an integer of ≤14, when m+k is 4, p+q is an integer of ≤16, and X is a single bond or a divalent substituent other than an oxygen atom.

WO 2023/080132 A1

［続葉有］

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, CV, 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, ME, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。 一般式（１）および（２）中、R^1は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、R^1が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。一般式（１）中、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。一般式（２）中、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

明　細　書

発明の名称 ：

アラルキル樹脂、エポキシ樹脂の希釈剤、硬化性樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化物、電子デバイス、アラルキル樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、アラルキル樹脂、エポキシ樹脂の希釈剤、硬化性樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化物、電子デバイス、アラルキル樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子デバイスの製造のために、含フッ素アラルキル樹脂が使用される場合がある。特許文献１には、フッ素含有樹脂を含むリソグラフィー用レジスト上層膜形成組成物が記載されている。特許文献２には、フッ素原子を有する重合体を含む回路基板用樹脂基板が記載されている。特許文献３には、フッ素含有樹脂を含むレジスト下層膜材料が記載されている。また、特許文献４には、電子デバイスの製造に好ましく用いることができるフッ素含有樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第６３１９５８２号公報

特許文献2：特許第６２０６４４５号公報

特許文献3：特許第６５０２８８５号公報

特許文献4：国際公開第２０２１／１９３８７８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献４に記載される樹脂はノボラック樹脂であり、とくに単環または多環の芳香環に酸素原子が直接置換されている構造を含む樹脂が開示されてい

た。このノボラック樹脂についても、さらに特性を向上させることが求められていた。

本発明者らは、電子デバイスの製造のために使用されうる、特性に優れる含フッ素アラルキル樹脂を提供することを目的の１つとして、検討を行った。

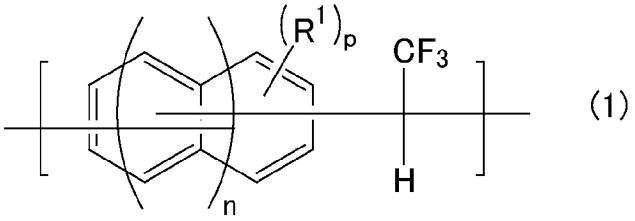
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、検討の結果、以下に提供される開示を完成させた。

[0006] ［１］

以下一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

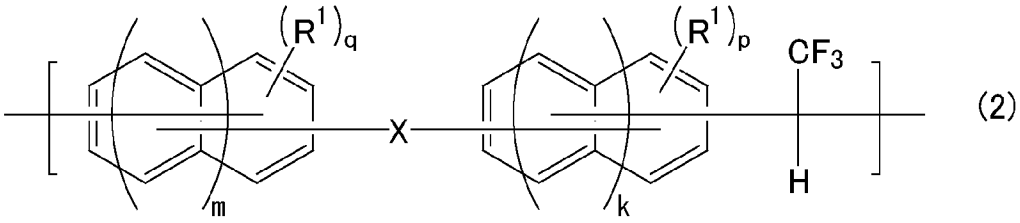
[0007] [化1]



(1)

[0008] 一般式（１）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

[0009] [化2]



(2)

[0010] 一般式（２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数

であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[0011] ［２］

上記一般式（１）で表される構造単位を有する［１］に記載のアラルキル樹脂。

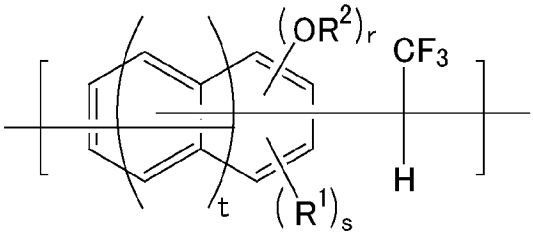
[0012] ［３］

上記一般式（２）で表される構造単位を有する［１］に記載のアラルキル樹脂。

[0013] ［４］

［１］～［３］のいずれかに記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（３）で表される構造単位をさらに含むアラルキル樹脂。

[0014] [化3]



(3)

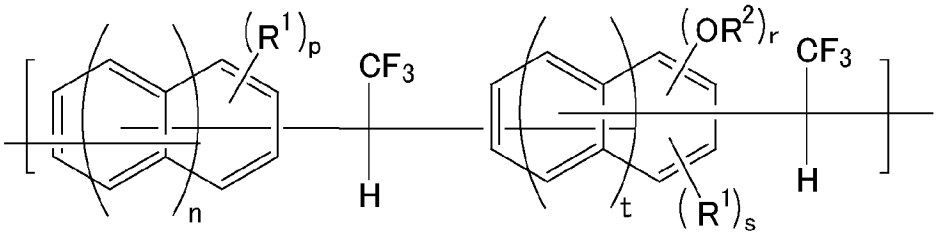
[0015] 一般式（３）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８であり、Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

[0016] ［５］

［１］～［４］のいずれかに記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[0017]

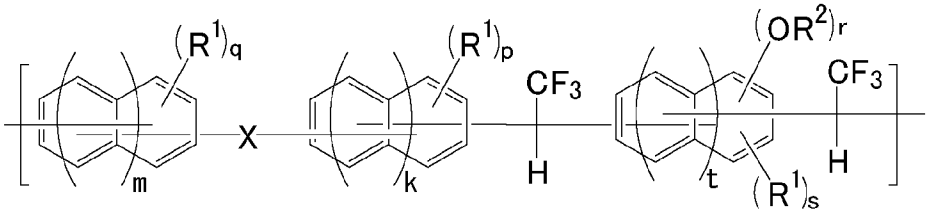
[化4]



(4)

[0018] 一般式（４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[0019] [化5]



(5)

[0020] 一般式（５）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２の

ときｒ＋ｓ≦８である。

[0021] ［６］

［４］または［５］に記載のアラルキル樹脂であって、R^2がグリシジル基を含むアラルキル樹脂。

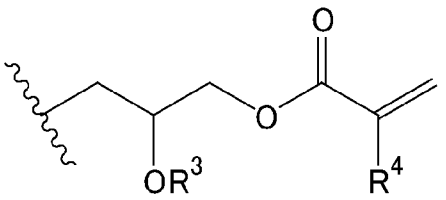
[0022] ［７］

［４］または［５］に記載のアラルキル樹脂であって、R^2が重合性炭素－炭素二重結合を含むアラルキル樹脂。

[0023] ［８］

［４］または［５］に記載のアラルキル樹脂であって、R^2が以下一般式（６）で表される部分構造を有するアラルキル樹脂。

[0024] [化6]



(6)

[0025] 一般式（６）中、R^3は水素原子または１価の有機基を表し、R^4は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表す。

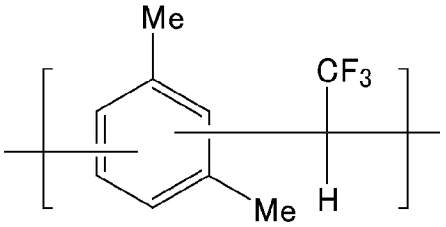
[0026] ［９］

［８］に記載のアラルキル樹脂であって、R^3が末端にカルボキシ基を有する１価の有機基を表すアラルキル樹脂。

[0027] ［１０］

［１］、［２］又は［４］に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（７）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[0028] [化7]

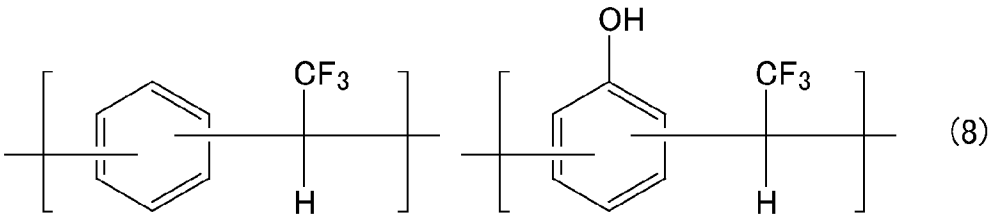


(7)

[0029] ［１１］

［１］、［２］又は［４］に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（８）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[0030] [化8]

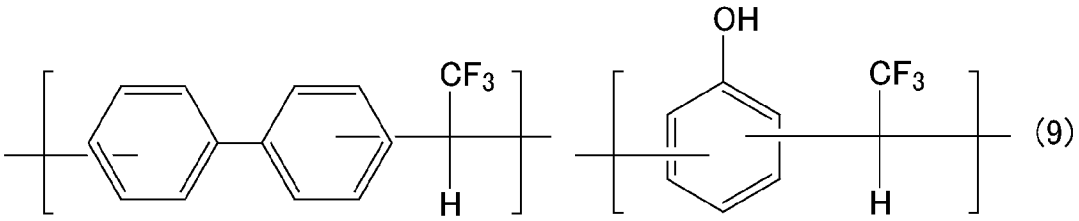


(8)

[0031] ［１２］

［１］、［３］又は［４］に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（９）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[0032] [化9]

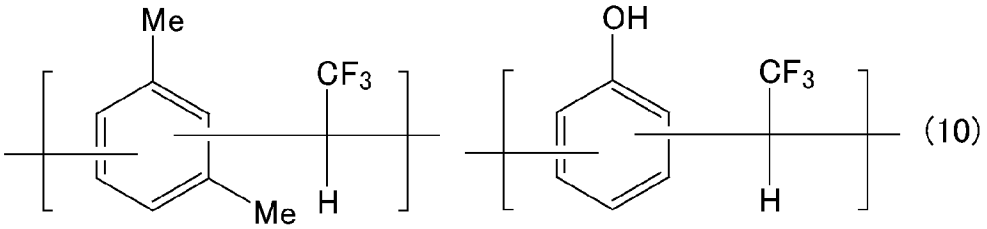


(9)

[0033] ［１３］

［１］、［２］又は［４］に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（１０）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[0034] [化10]



(10)

[0035] ［１４］

［１］～［１３］のいずれかに記載のアラルキル樹脂であって、重量平均分子量が３００～２００，０００であるアラルキル樹脂。

[0036] ［１５］

［１］～［１４］のいずれかに記載のアラルキル樹脂を含む、エポキシ樹脂の希釈剤。

[0037] ［１６］

水酸基当量が１３０ｇ／当量以上である、［１５］に記載のエポキシ樹脂の希釈剤。

[0038] ［１７］

［１］～［１４］のいずれかに記載のアラルキル樹脂又は［１５］若しくは［１６］に記載のエポキシ樹脂の希釈剤を含む硬化性樹脂組成物。

[0039] ［１８］

さらにエポキシ樹脂を含む［１７］に記載の硬化性樹脂組成物。

[0040] ［１９］

［１］～［１４］のいずれかに記載のアラルキル樹脂と、感光剤と、を含む感光性樹脂組成物。

[0041] ［２０］

［１９］に記載の感光性樹脂組成物であって、フォトレジスト組成物、ソルダーレジスト組成物またはインプリント組成物である感光性樹脂組成物。

[0042] ［２１］

［１７］または［１８］に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

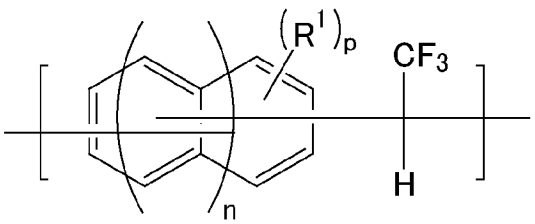
[0043] ［２２］

［２１］に記載の硬化物を含む電子デバイス。

[0044] ［２３］

芳香族化合物と、フルオラールとを、酸触媒の存在下で反応させることにより、以下一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、アラルキル樹脂の製造方法。

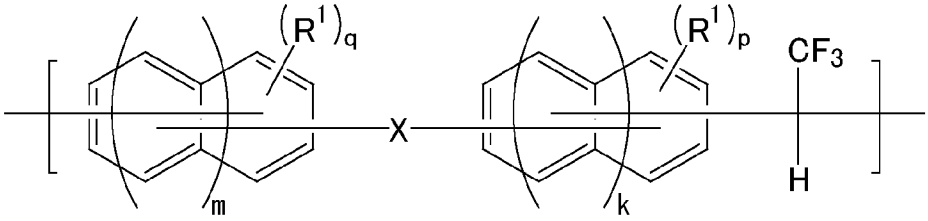
[0045] [化11]



(1)

[0046] 一般式（１）中、Ｒ１は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ１が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

[0047] [化12]



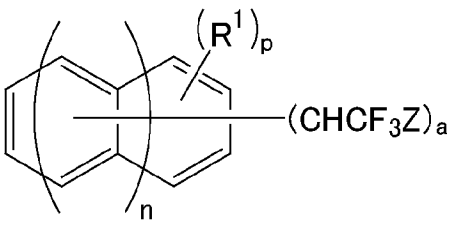
(2)

[0048] 一般式（２）中、Ｒ１は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ１が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[0049] ［２４］

以下一般式（１１）または（１２）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、以下一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、アラルキル樹脂の製造方法。

[0050] [化13]

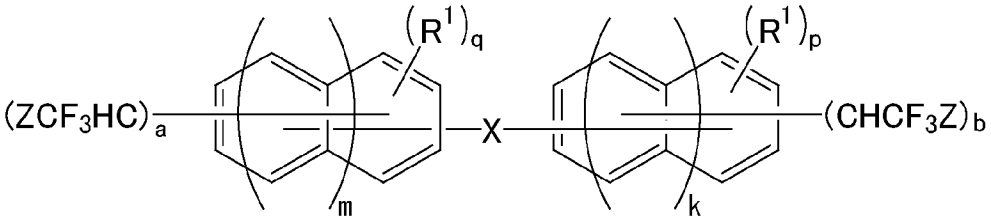


(11)

[0051] 一般式（１１）中、Ｒ１は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ１が複数存在する場合は、それらは同一でも異な

っていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。Ｚは水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Ｚが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

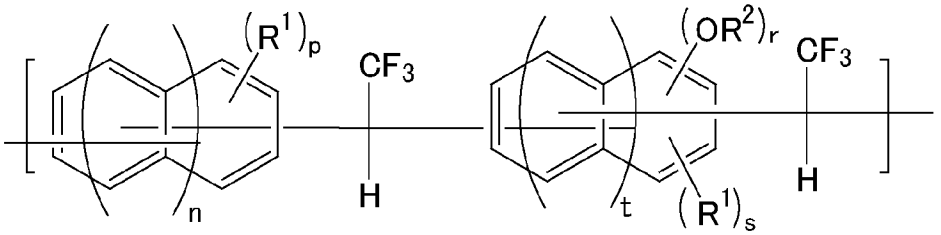
[0052] [化14]



(12)

[0053] 一般式（１２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｚは水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Ｚが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

[0054] [化15]

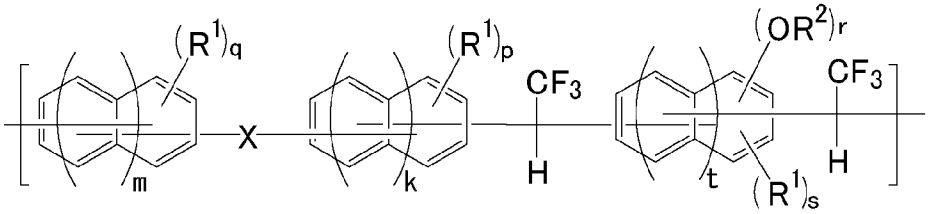


(4)

[0055] 一般式（４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり

、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[0056] [化16]



(5)

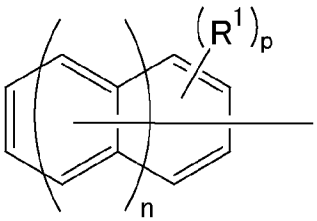
[0057] 一般式（５）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[0058] ［２５］

以下一般式（１３）または（１４）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、前記一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、［２４］に記載のアラルキル樹脂の製造方法。

[0059]

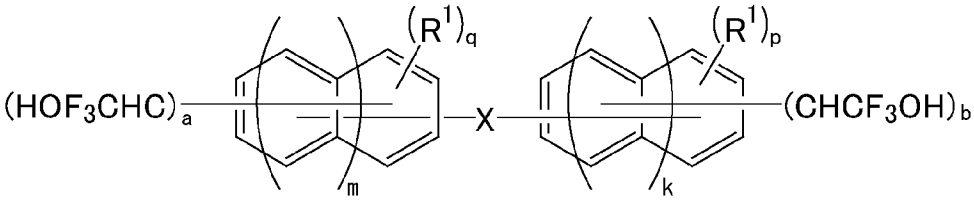
[化17]



(13)

[0060] 一般式（１３）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。

[0061] [化18]



(14)

[0062] 一般式（１４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

発明の効果

[0063] 本開示によれば、電子デバイスの製造のために使用されうる、特性に優れる含フッ素アラルキル樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0064] 以下、本開示の実施形態について、詳細に説明する。

[0065] 本明細書中、数値範囲の説明における「Ｘ～Ｙ」との表記は、特に断らない限り、Ｘ以上Ｙ以下のことを表す。例えば、「１～５質量％」とは「１質量％以上５質量％以下」を意味する。

[0066] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0067] 本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

[0068] 本明細書における「置換基」の語は、結合手を有する原子または原子団を意味する。例えば、「１価の置換基」とは、結合手を１つ有する原子または原子団のことを表し、「２価の置換基」とは、結合手を２つ有する原子または原子団のことを表す。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から１つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「１価の有機基」とは、任意の有機化合物から１つの水素原子を除いた原子団のことを表し、「２価の有機基」とは、任意の有機化合物から２つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

本明細書中の化学式において、「Ｍｅ」の表記は、メチル基（CH_3）を表す。

本明細書中、「フルオラール」の語は、トリフルオロアセトアルデヒドを意味する。

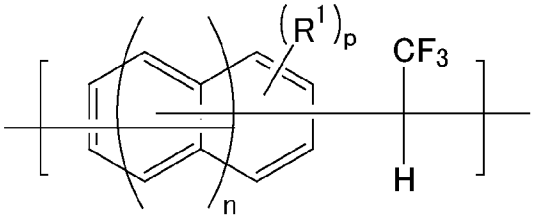
本明細書中の「電子デバイス」の語は、半導体チップ、半導体素子、プリント配線基板、電気回路、ディスプレイ装置、情報通信端末、発光ダイオード、物理電池、化学電池など、電子工学の技術が適用された素子、デバイス、最終製品等を包含する意味で用いられる。

[0069] 構造単位内にフッ素原子を持つことは、例えばインプリント用途においても利点をもたらす。一般的なインプリント用樹脂に求められる性質として、金属金型との密着性が低いことが期待される。本開示において構造単位内にフッ素原子を持つことで、金型との密着性を低下させることができる。

[0070] 以下、本開示におけるアラルキル樹脂に関する説明を続ける。

[0071] 本開示におけるアラルキル樹脂は、以下一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂である。

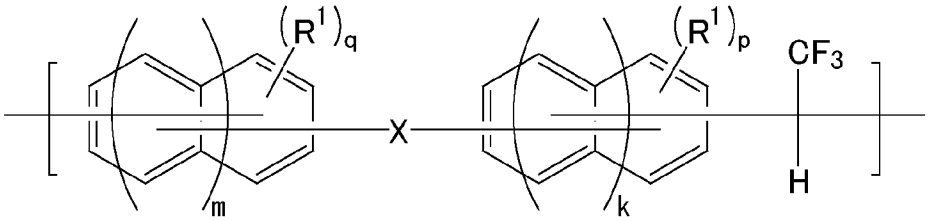
[化19]



(1)

一般式（１）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

[化20]

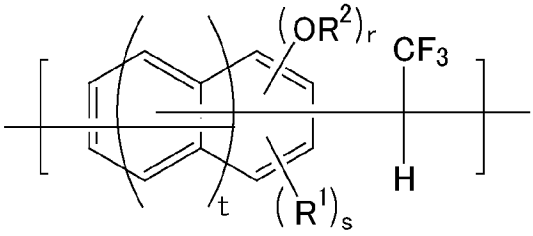


(2)

一般式（２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[0072] また、本開示のアラルキル樹脂は、一般式（１）または（２）で表される構造単位と、以下一般式（３）、（４）および／または（５）で表される構造単位を有していてもよい。

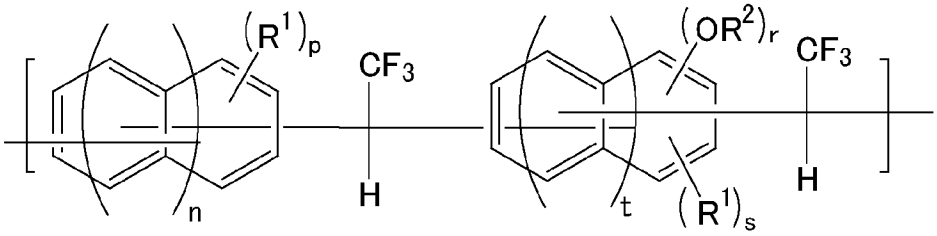
[化21]



(3)

一般式（３）中、Ｒ^{2}は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ^{2}が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、Ｒ^{1}は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ^{1}が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

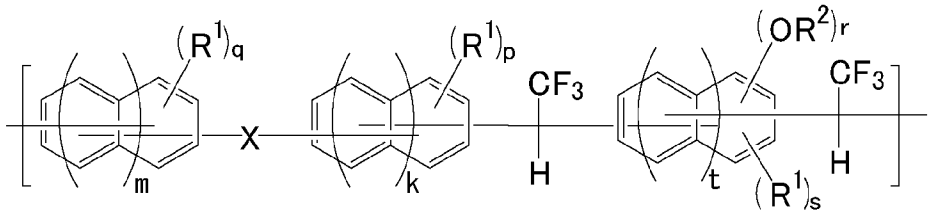
[化22]



(4)

一般式（４）中、Ｒ^{1}は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ^{1}が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。Ｒ^{2}は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ^{2}が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[化23]



(5)

一般式（５）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[0073] （一般式（１）の説明）

Ｒ[1]が芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基である場合、その１価の置換基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基などを挙げることができる。これら基の任意の炭素上に、例えばハロゲン原子、ハロアルコキシ基などの置換基が、任意の数かつ任意の組み合わせで置換されていてもよい。その１価の置換基の炭素数は、例えば１～２０、好ましくは１～１０である。

また、Ｒ[1]において芳香環に直接結合する原子の例としては、水素原子、フッ素原子、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、燐原子などをあげることができる。これらの原子上に、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの置換基が任意の数かつ任意の組み合わせで置換

されていてもよい。

さらに、一般式（１）中のＲ[1]の数が２以上である場合、２つ以上のＲ[1]が連結して、飽和または不飽和の、単環または多環の、炭素数３～６の環式基を形成してもよい。

Ｒ[1]は、好ましくは水素原子、フッ素原子またはアルキル基である。アルキル基としては、炭素数１～６の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましく、中でもｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、エチル基およびメチル基が好ましく、特にエチル基とメチル基が好ましい。

[0074] ｎは０～２の整数であればよいが、好ましくはｎ＝０または１である。例えば電子デバイス製造でしばしば用いられる光（ｇ線、ｉ線、ｈ線など）の透過性の観点からは、ｎ＝０が好ましい。広い意味での電子デバイスで考えた場合、例えば下層膜などでは耐熱性の観点などからｎ＝１が良い場合もある。

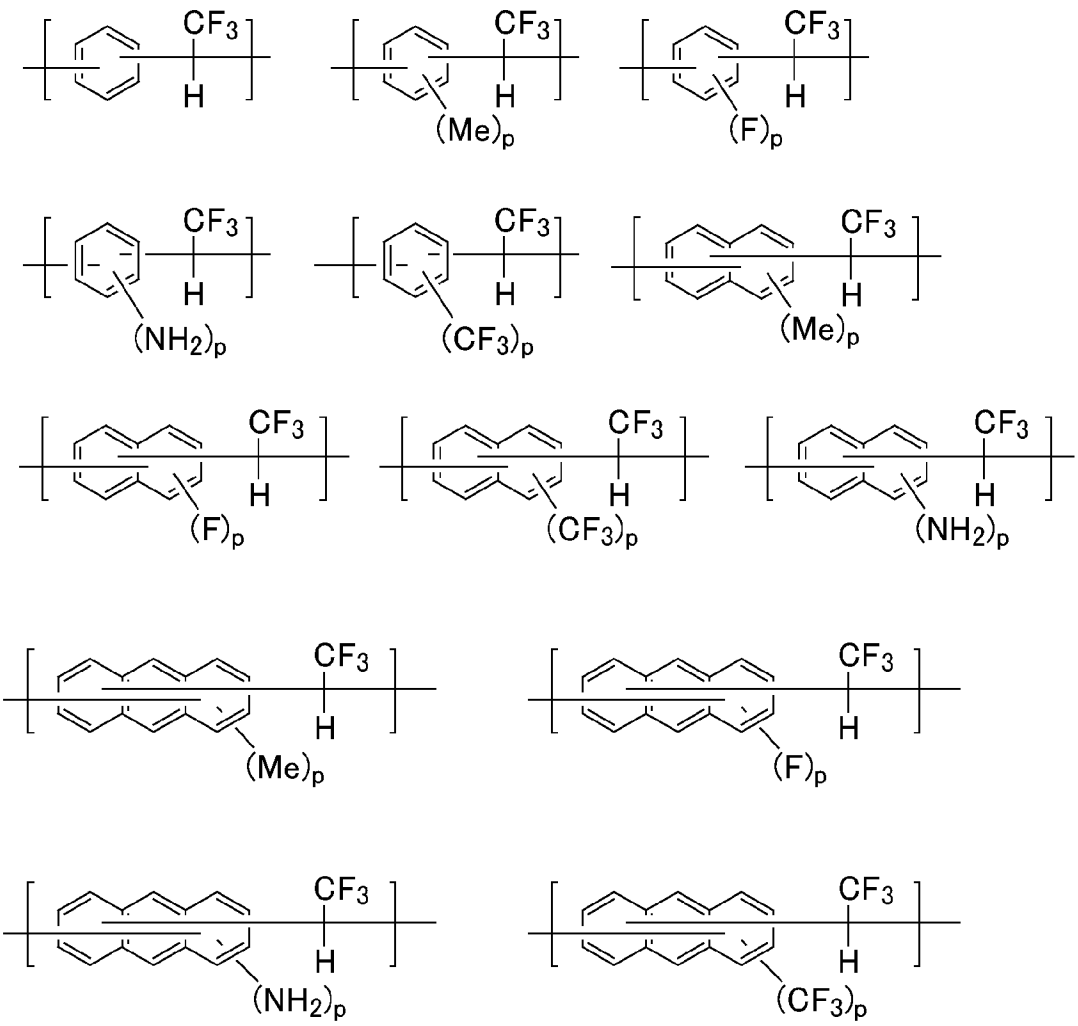
[0075] ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

原料の準備の容易性やコストの観点から、ｐは好ましくは０～２の整数である。

[0076] 一般式（１）で表される部分構造を有するアラルキル樹脂の構造単位の好ましい態様として、以下構造式で表される構造単位を挙げることができる。

[0077]

[化24]



[0078] （一般式（２）の説明）

Ｒ[1]は一般式（１）におけるＲ[1]と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。Ｘが、酸素原子を除く２価の置換基である場合、２価の有機基であることが好ましく２価の有機基の例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチレン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、２，２，２－トリフルオロエチリデン基、カルボニル基、フェニレン基、ナフタレン１，４ジイル基などを挙げることができる。

また、Ｘが酸素原子を除く２価の置換基である場合、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、燐原子などの原子上に、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの置換基が任意の数かつ任意の組み合わせで置

換されている２価の置換基であってもよい。Ｘは、好ましくは単結合またはメチレン基、エチレン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、２，２，２－トリフルオロエチリデン基、窒素原子若しくは硫黄原子がＸの結合部位となっている２価の置換基である。窒素原子がＸの結合部位となっている２価の置換基としては、例えば、－Ｎ（Ｍｅ）－、－Ｎ（C_6H_5）－等が挙げられる。

[0079] ｍおよびｋは、０～２の整数であればよい。例えば電子デバイス製造でしばしば用いられる光（ｇ線、ｉ線、ｈ線など）の透過性の観点からは、ｍ＋ｋ＝０が好ましい。広い意味での電子デバイスで考えた場合、例えば下層膜などでは耐熱性の観点などからｍ＋ｋ＝１～２の整数が良い場合もある。

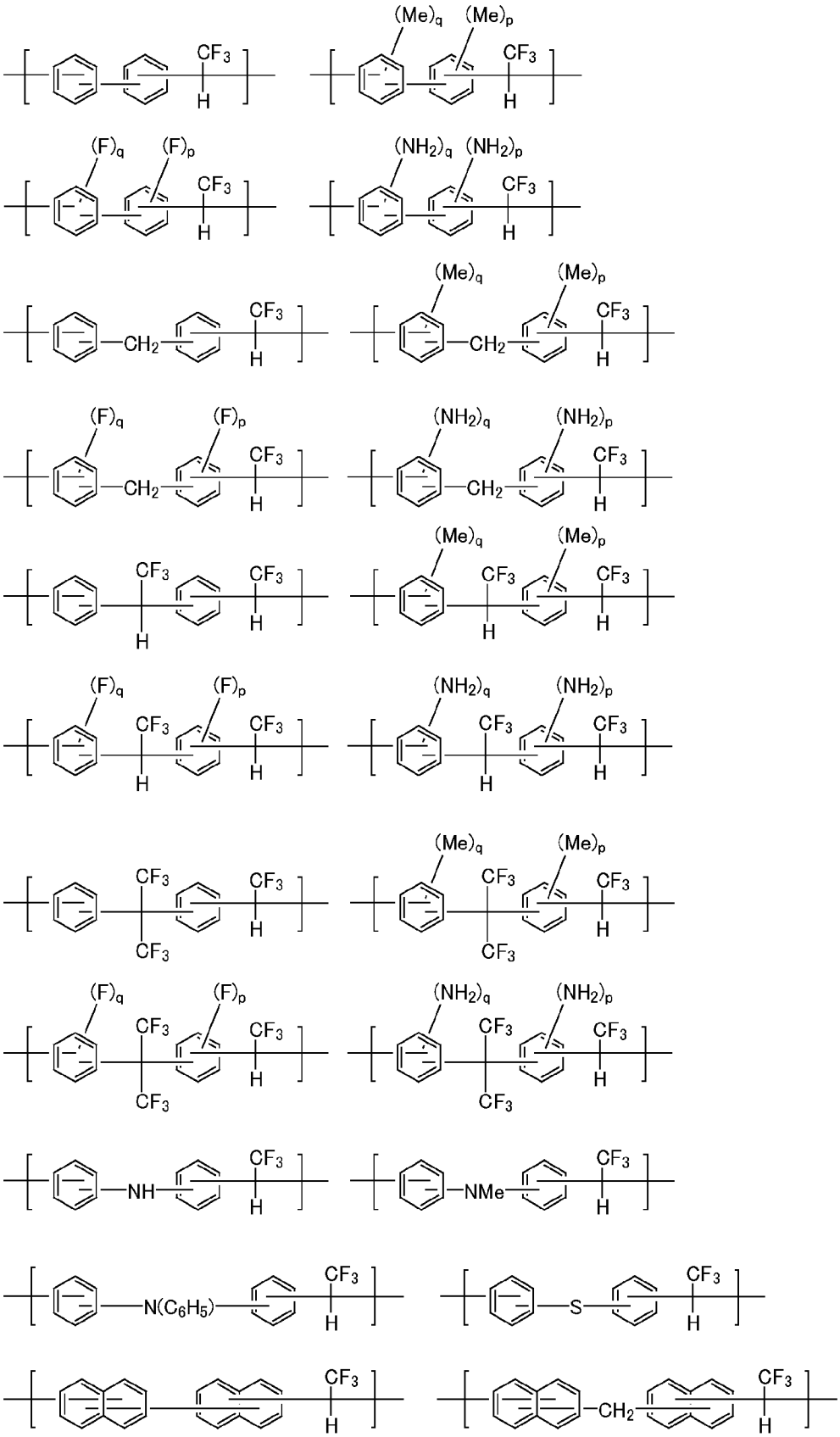
[0080] ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数である。

原料の準備の容易性やコストの観点から、ｐ＋ｑは好ましくは０～４の整数である。

[0081] 一般式（２）で表される部分構造を有するアラルキル樹脂の構造単位の好ましい態様として、以下構造式で表される構造単位を挙げることができる。

[0082]

[化25]



[0083] また、本開示におけるアラルキル樹脂は、一般式（１）または（２）に当てはまる構造単位と、一般式（１）および（２）に当てはまらない構造単位とを含んでいてもよい。

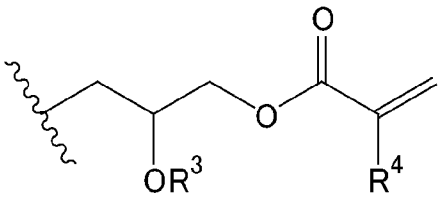
[0084] また、一般式（１）または（２）で表される構造単位と、一般式（３）、（４）および／または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂も、電子デバイスの製造に好ましく用いることができる。

[0085] （一般式（３）の説明）

R^1は一般式（１）におけるR^1と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。R^2が１価の置換基である場合、その１価の置換基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、グリシジル基、（メタ）アクリル基などを挙げることができる。これら基の任意の炭素上に、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、ハロアルコキシ基などの置換基が、任意の数かつ任意の組み合わせで置換されていてもよい。

R^2は、好ましくは水素原子、アルキル基、グリシジル基、重合性炭素－炭素二重結合を含む部分構造、または以下一般式（６）で表される部分構造である。

[0086] [化26]



(6)

一般式（６）中、R^3は水素原子または１価の有機基を表し、R^4は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表す。この部分構造を持つことは合成上の観点から好ましい。

[0087] また、一般式（６）で表される部分構造中のR^3が末端にカルボキシ基を有する１価の有機基であることがさらに好ましい。末端にカルボキシ基が存在することによって、現像性が増す効果が得られる。

[0088] ｔは０～２の整数であればよいが、好ましくはｔ＝０である。例えば電子デ

バイス製造でしばしば用いられる光（ｇ線、ｉ線、ｈ線など）の透過性の観点からは、ｔ＝０が好ましい。広い意味での電子デバイスで考えた場合、例えば下層膜などでは耐熱性の観点などからｔ＝１が良い場合もある。

[0089] ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。原料の準備の容易性やコストの観点から、ｒ＋ｓは好ましくは１～２である。

[0090] （一般式（４）の説明）

R^1は一般式（１）におけるR^1と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。R^2は一般式（３）におけるR^2と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

一般式（４）で表される構造単位は、一般式（１）で表される構造単位と、一般式（３）で表される構造単位が結合した構造単位を意味しており、一般式（４）で表される構造単位において、一般式（１）で表される構造単位と、一般式（３）で表される構造単位のモル比は１：１である。

[0091] （一般式（５）の説明）

R^1は一般式（１）におけるR^1と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。Ｘは一般式（２）におけるＸと同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。R^2は一般式（３）におけるR^2と同等であり、好ましい形態も同じものがあげられる。ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数である。ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、

ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

一般式（５）で表される構造単位は、一般式（２）で表される構造単位と、一般式（３）で表される構造単位が結合した構造単位を意味しており、一般式（５）で表される構造単位において、一般式（２）で表される構造単位と、一般式（３）で表される構造単位のモル比は１：１である。

[0092]（分子量、分散度）

本開示におけるアラルキル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは３００～５００，０００、より好ましくは３００～３００，０００、さらに好ましくは３００～２００，０００である。重量平均分子量を調整することにより、アルカリ溶解性や溶剤溶解性、膜としたときの物性などを調整可能である。すなわち、重量平均分子量を調整することにより、本開示におけるアラルキル樹脂の電子デバイス製造への適用性を一層高めることができる。

本開示におけるアラルキル樹脂の多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、好ましくは１～４０、より好ましくは１～２０である。多分散度を適当な数値範囲内とすることで、例えば、均一な膜を得やすくなったり、膜としたときの機械物性が良化したりする。

重量平均分子量や多分散度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、ポリスチレンを標準物質として求めることができる。

[0093] 本開示のアラルキル樹脂は、エポキシ樹脂の希釈剤用に用いられることが好ましい。

また、本開示のアラルキル樹脂を含む、エポキシ樹脂の希釈剤も本明細書に開示されている。

以下、本開示のアラルキル樹脂を含む、エポキシ樹脂の希釈剤を本開示の希釈剤という。

本開示のアラルキル樹脂又は本開示の希釈剤とエポキシ樹脂とを含む硬化性樹脂組成物は、電子デバイス製造に好適な誘電率および／または誘電正接を有することが期待される。

本明細書における「希釈剤」とは、希釈対象の物質(エポキシ樹脂)と反応性を示す置換基が少ない、または反応性を示す置換基を有さない性質の物質であり、樹脂組成物中における希釈対象の物質の濃度を低下させる物質である。

希釈対象の物質がエポキシ樹脂である場合、希釈剤は、エポキシ樹脂と反応性を有する水酸基が少ない、または水酸基を有さないことが好ましい。その観点から、エポキシ樹脂の希釈剤用に用いられるアラルキル樹脂又は本開示の希釈剤は、水酸基当量が１３０ｇ／当量以上であることが好ましい。また、エポキシ樹脂の希釈剤用に用いられるアラルキル樹脂又は本開示の希釈剤は水酸基を含まないことが好ましい。

[0094] 本開示のアラルキル樹脂は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂と比べて溶融粘度が小さく、樹脂組成物として用いる際のハンドリング性や、押し出し成形時の微細加工性に優れる。また、本開示のアラルキル樹脂は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂と比べてアルカリ溶解速度が遅く、アルカリ溶解速度を適度にコントロールすることができるので、現像性や膜減りの改善を図ることができる。

また、本開示のアラルキル樹脂は、電子デバイス用途に用いるのに十分な耐熱性を有する。

[0095] また、本開示のアラルキル樹脂は、一般式（１）及び（２）の右側の「－ＣＨＣＦ$_3$－」構造を設けるために、フルオラール含有の混合物を原料に用いた製法を採用することができる。この方法は、ホルムアルデヒドを原料に用いて「－ＣＨ$_2$－」構造を有するアラルキル樹脂を製造するよりも収率の高い方法となる。この点からも「－ＣＨＣＦ$_3$－」の構造を有する本開示のアラルキル樹脂は優れている。

[0096] ＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞

芳香族化合物と、フルオラールとを、酸触媒の存在下で反応させることで、一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造（合成）することができる。以下、原材料や反応条件などについて説明す

る。

[0097]（芳香族化合物）

芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ｎブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン等のキシレン類、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン等のトリメチルベンゼン類、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン等のハロゲン化ベンゼン類、また、ビフェニル、ナフタレン、１－メチルナフタレン、２－メチルナフタレン、１，２－ジメチルナフタレン、１，３－ジメチルナフタレン、１，４－ジメチルナフタレン、１，６－ジメチルナフタレン、２，３－ジメチルナフタレン、２，４－ジメチルナフタレン、２，５－ジメチルナフタレン、２，６－ジメチルナフタレン、１－メチルアントラセン、２－メチルアントラセン、１，２－ジメチルアントラセン、１，２，３－トリメチルアントラセン、フルオレン等の多環芳香族類も挙げることができる。

また、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、１，１－ジフェニルエタン、１，２－ジフェニルエタン、１，１－ジフェニルプロパン、１，２－ジフェニルプロパン、１，３－ジフェニルプロパン、２，２－ジフェニルプロパン、ヘキサフルオロ－２，２－ジフェニルプロパン、トリフルオロ－２，２－ジフェニルエタン等の芳香環を分子内に複数有する芳香族化合物類も挙げることができる。

さらに、アニリン、トルイジン、キシリジン、２－エチルアニリン、３－エチルアニリン、４－エチルアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－エチルアニリン、Ｎ－プロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、Ｎ－メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、カルバゾール等の芳香族アミン類や、チオフェノール、トルエンチオール、ナフタレンチオール等の芳香族チオール類、チオアニソール、ジフェニルスルフィド、ビス（

ｐ－トリル）スルフィド、ジベンゾチオフェン等の芳香族スルフィド類も挙げることができる。

[0098] （フルオラール）

フルオラールの調製は、それの等価体として市販品（東京化成工業株式会社品）の水和物やフルオラールのヘミアセタールが利用可能である。また、特開平５－９７７５７号公報等の文献に記載の方法でフルオラールの水和物やフルオラールのヘミアセタール体を調製できる。

[0099] また、特開平３－１８４９３３号公報に記載の方法のとおり、安価なクロラール（トリクロロエタナール）の触媒気相フッ素化反応により、クロラールをほぼ定量的にフルオラールへ変換させることが可能である。これを利用することで、無水フルオラールを調製することもできる。後述の実施例ではこのようにしてフルオラールを得ている。

[0100] フルオラールは低沸点化合物であり、一般的に自己反応性が高く、取り扱いが困難な化合物である。しかし、本発明者らの知見によれば、フルオラールはフッ化水素溶液中で非常に安定に取り扱える。フルオラールをフッ化水素中で取り扱った場合、下記スキームで表す通り、フルオラールとフッ化水素からなる付加体である、１，２，２，２－テトラフルオロエタノールが生成する。

[0101] [化27]



[0102] このように、１，２，２，２－テトラフルオロエタノールは、フルオラールとフッ化水素との間で平衡状態の関係となる。系内にフッ化水素が過剰に存在する場合には、平衡が１，２，２，２－テトラフルオロエタノール側に寄り、その結果、フルオラールの分解が抑制されるものと推測される。本発明者らの知見によれば、フッ化水素中のフルオラールは、化合物の安定性の向上だけではなく、沸点の上昇も確認されており、室温付近でも低沸点化合物

であるフルオラールを、フッ化水素の付加体として容易に取り扱える。

[0103] 調製したフルオラールをフッ化水素との混合物として取り扱う場合、用いるフッ化水素の添加量は、調製されたフルオラール１ｍｏｌに対し、通常０．１～１００ｍｏｌ、好ましくは１～７５ｍｏｌ、更に好ましくは２～５０ｍｏｌである。フッ化水素の添加量は、十分な安定化効果と、コスト面から決定される。

また、フルオラール／フッ化水素の混合物には、過剰量のフッ化水素が含まれる場合もある。しかし、フッ化水素自身は酸性物質としての機能を有するため、フッ化水素は酸触媒や脱水剤として作用したり、反応を促進させる添加剤として作用したりする場合もある。これらの点で、フルオラールを、フッ化水素の混合物として取り扱う利点はあると言える。

[0104] 合成は、例えば－２０～１５０℃で１～３０時間の条件で行うことができる。

合成の際の圧力は、絶対圧で０．１～１０ＭＰａの条件で行うことができる。圧力は、好ましくは０．１～５ＭＰａ、より好ましくは０．１～１ＭＰａである。高い圧力で反応する際には高圧反応容器が必要となり設備コストがかかってしまうため、できるだけ低い圧力で実施することが好ましい。

[0105] 合成においては、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エタノール、ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどエステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルなどのエーテル類、エトキシエチルアルコールなどのエーテルアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテルエステル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、スルホランなどの環状スルホン類、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ系

炭化水素類、ニトロベンゼンなどのニトロ系芳香族炭化水素類などを挙げることができる。また、特に本開示のようにフルオラールを用いる場合、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒も好ましく使用される。

[0106] 合成の際の芳香族化合物：フルオラールのモル比は、好ましくは２：１～１：３であり、より好ましくは２：１～１：２であり、さらに好ましくは２：１～１：１である。モル比が上記範囲内であることにより、フッ素原子がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、感光性レジスト用途に用いた際の溶剤溶解性をより好適なものにすることができ、インプリント用途に用いた際の金型との密着性をより好適なものとすることができる。

[0107] 合成で用いることができる触媒としては、塩酸、硫酸、過塩素酸および燐酸のような無機酸、蟻酸、酢酸、蓚酸、トリクロロ酢酸およびｐ－トルエンスルホン酸のような有機酸、酢酸亜鉛、塩化亜鉛および酢酸マグネシウムのような二価金属塩などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２以上を組合せて用いてもよい。ちなみに、前述のように、フルオラール／フッ化水素の混合物を用いる場合、フッ化水素が酸触媒として働くと考えられる。

[0108] 合成の際に酸触媒を用いる場合、酸触媒の量としては、フルオラール１モルに対して好ましくは０．０１～１００モルであり、より好ましくは０．１～３０モルであり、さらに好ましくは０．５～２５モルである。酸触媒の量を上記範囲内にすることにより、フッ素原子がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、溶剤溶解性やインプリント用途に用いた際の金型との密着性をより好適なものとすることができる。

[0109] （その他補足）

得られたアラルキル樹脂については、貧溶媒（典型的には水）に投入することによる析出処理、水や重曹水での洗浄処理、分液操作などを組み合わせることにより、未反応物や不純物を除去することが好ましい。これら処理の具体的方法は、ポリマー合成における公知の方法を適宜参照することができる。

[0110] 本実施形態のアラルキル樹脂は、粉体状であっても良い。また、上記粉体を任意の溶媒に溶かしてアラルキル樹脂溶液として用いることもできる。

[0111] 全反応時間は、通常、１～３０時間である。反応については、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）やガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）等の分析機器を使用し、反応変換率が所定の値に達したのを確認した時点で反応の終点とするのが好ましい。

[0112] ＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－２（合成方法Ｉ－２）＞

芳香族化合物と、フェノール系化合物と、フルオラールとを、酸触媒の存在下で反応させることで、一般式（１）または（２）で表される構造単位に加え、一般式（３）、（４）および／または（５）で表される構造単位を有し、分子鎖中にフェノール性水酸基および／またはアルコキシ基を有するアラルキル樹脂を製造（合成）することができる。以下、原材料や反応条件などについて説明する。

[0113] （芳香族化合物）

芳香族化合物は、上記＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞における芳香族化合物と同等である。

[0114] （フェノール系化合物）

上記フェノール系化合物としては、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール等のクレゾール類、２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、２，６－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール等のキシレノール類、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール等のエチルフェノール類、ｏ－イソプロピルフェノール、ｍ－イソプロピルフェノール、ｐ－イソプロピルフェノール等のイソプロピルフェノール類、ｏ－ブチルフェノール、ｍ－ブチルフェノール、ｐ－ブチルフェノール、ｐ－イソブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール等のブチルフェノール類、ｐ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、ｐ－オクチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール

、ｐ－クミルフェノール等のアルキルフェノール類、フルオロフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール類、ｐ－フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等の１価フェノール置換体を挙げることができる。

また、１－ナフトール、２－ナフトール、２－ヒドロキシアントラセン等の多環フェノール類、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコールなどのジヒドロキシベンゼン類も挙げることができる。

さらに、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＭ、ビスフェノールＰ、ビスフェノールＺ、１，１，１－トリフルオロ－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等のビスフェノール類も挙げることができる。

さらに、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン等のアルコキシベンゼン、１－メトキシナフタレン、２－メトキシナフタレン等のアルコキシナフタレン類、１，２－ジメトキシベンゼン、１，３－ジメトキシベンゼン、１，４－ジメトキシベンゼン等のジアルコキシベンゼン類、１，２－ジメトキシナフタレン、１，３－ジメトキシナフタレン、１，４－ジメトキシナフタレン、２，３－ジメトキシナフタレン、２，４－ジメトキシナフタレン等のジアルコキシナフタレン類、フルオロアニソール、クロロアニソール、ブロモアニソール、ヨードアニソール等のハロゲン化アニソール類、メトキシフェノールやメトキシナフトール等、芳香環上にフェノール性水酸基とアルコキシ基の両方を有するフェノール系化合物類も挙げることができる。

[0115] （フルオラール）

フルオラールは、上記＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞におけるフルオラールと同等である。

[0116] 合成は、例えば－２０～１５０℃で１～３０時間の条件で行うことができる。

合成の際の圧力は、絶対圧で０．１～１０ＭＰａの条件で行うことができる。圧力は、好ましくは０．１～５ＭＰａ、より好ましくは０．１～１ＭＰａである。高い圧力で反応する際には高圧反応容器が必要となり設備コストがかかってしまうため、できるだけ低い圧力で実施することが好ましい。

[0117] 合成においては、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、上記＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞における溶媒と同等である。

[0118] 合成の際の芳香族化合物：フェノール系化合物のモル比は、好ましくは９９：１～１：９９であり、より好ましくは９５：５～５：９５である。モル比が上記範囲内であることにより、フェノール性水酸基および／またはアルコキシ基がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、感光性レジスト用途に用いた際のアルカリ溶解性や溶剤溶解性をより好適なものにすることができる。

[0119] 合成の際の芳香族化合物とフェノール系化合物の合計：フルオラールのモル比は、好ましくは２：１～１：３であり、より好ましくは２：１～１：２であり、さらに好ましくは２：１～１：１である。モル比が上記範囲内であることにより、フッ素原子がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、感光性レジスト用途に用いた際のアルカリ溶解性や溶剤溶解性をより好適なものにすることができ、インプリント用途に用いた際の金型との密着性をより好適なものとすることができる。

[0120] 合成で用いることができる触媒としては、上記＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞における触媒と同等である。

[0121] 合成の際に酸触媒を用いる場合、酸触媒の量としては、上記＜アラルキル樹脂の製造方法Ｉ－１（合成方法Ｉ－１）＞における触媒量と同等である。

[0122] （その他補足）

得られたアラルキル樹脂については、貧溶媒（典型的には水）に投入することによる析出処理、水や重曹水での洗浄処理、分液操作などを組み合わせることにより、未反応物や不純物を除去することが好ましい。これら処理の具体的方法は、ポリマー合成における公知の方法を適宜参照することができる。

[0123] 本実施形態のアラルキル樹脂は、粉体状であっても良い。また、上記粉体を任意の溶媒に溶かしてアラルキル樹脂溶液として用いることもできる。

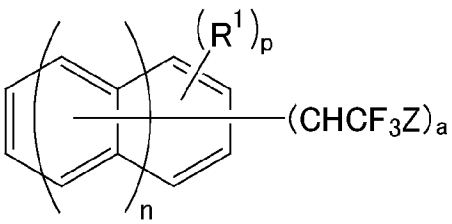
[0124] また、得られたフェノール性水酸基を有するアラルキル樹脂にエピクロルヒドリンを反応させること等によりエポキシ樹脂として利用することができる。また、得られたエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸などのカルボン酸を反応させ、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂として利用することが可能である。さらに、得られたエポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、酸無水物などと反応させ、酸変性エポキシ（メタ）アクリレート樹脂として利用することもできる。この際、反応させる酸無水物としては、重合性炭素－炭素不飽和結合を持つ化合物であってもよい。

[0125] 全反応時間は、通常、１～３０時間である。反応については、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）やガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）等の分析機器を使用し、反応変換率が所定の値に達したのを確認した時点で反応の終点とするのが好ましい。

[0126] ＜アラルキル樹脂の製造方法ＩＩ（合成方法ＩＩ）＞

本開示におけるアラルキル樹脂の製造方法として、以下一般式（１１）または（１２）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることで、一般式（１）または（２）で表される構造単位と、一般式（３）、（４）および／または（５）で表される構造単位を有し、分子鎖中にフェノール性水酸基および／またはアルコキシ基を有するアラルキル樹脂を製造（合成）することができる。

[化28]

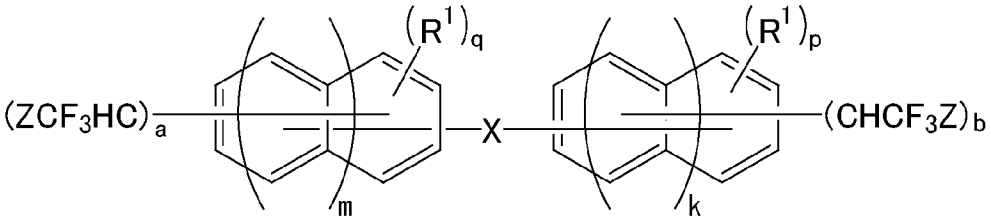


(11)

一般式（１１）中、Ｒ１は一般式（１）におけるＲ１と同等であり、好ましい

形態も同じものが挙げられる。ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。Ｚは水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Ｚが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

[化29]



(12)

一般式（１２）中、Ｒ[1]は一般式（１）におけるＲ[1]と同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。Ｘは一般式（２）におけるＸと同等であり、好ましい形態も同じものが挙げられる。ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数である。

[0127] （一般式（１１）で表される構造を有する芳香族化合物）

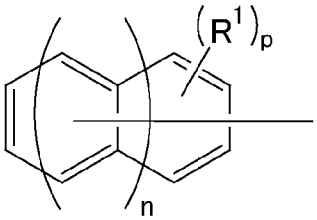
一般式（１１）で表される構造を有する芳香族化合物は、原料の準備の容易性やコストの観点から、Ｚが水酸基であることが好ましい。例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ （Ｈｏｂｏｋｅｎ，ＮＪ，Ｕｎｉｔｅｄ Ｓｔａｔｅｓ）（２０２０），５８（１６），２１９７－２２１０等、文献に記載の方法で調製できる。

[0128] 一般式（１１）で表される構造を有する芳香族化合物であって、Ｚが水酸基である化合物は、以下一般式（１３）で表される。

一般式（１３）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、一般式（４）で表される構造単位を有す

るアラルキル樹脂を製造することが好ましい。

[化30]



(13)

一般式（１３）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。

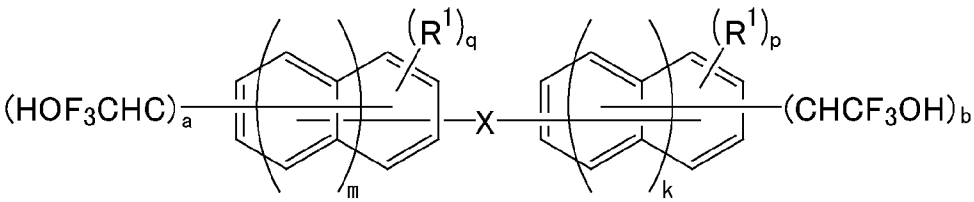
[0129] （一般式（１２）で表される構造を有する芳香族化合物）

一般式（１２）で表される構造を有する芳香族化合物は、原料の準備の容易性やコストの観点から、Ｚが水酸基であることが好ましい。例えば、Ｃｈｉｎｅｓｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（２０２０），３８（９），９５２－９５８等、文献に記載の方法で調製できる。

[0130] 一般式（１２）で表される構造を有する芳香族化合物であって、Ｚが水酸基である化合物は、以下一般式（１４）で表される。

一般式（１４）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、一般式（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造することが好ましい。

[化31]



(14)

一般式（１４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の

整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[0131] 合成は、例えば－２０～１５０℃で２～３０時間の条件で行うことができる。

合成の際の圧力は、絶対圧で０．１～１０ＭＰａの条件で行うことができる。圧力は、好ましくは０．１～５ＭＰａ、より好ましくは０．１～１ＭＰａである。高い圧力で反応する際には高圧反応容器が必要となり設備コストがかかってしまうため、できるだけ低い圧力で実施することが好ましい。

[0132] 合成においては、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エタノール、ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどエステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルなどのエーテル類、エトキシエチルアルコールなどのエーテルアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテルエステル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、スルホランなどの環状スルホン類、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ系炭化水素類、ニトロベンゼンなどのニトロ系芳香族炭化水素類などを挙げることができる。また、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒も好ましく使用される。

[0133] 合成の際の一般式（１１）または（１２）で表される芳香族化合物：フェノール系化合物のモル比は、好ましくは１：５～２：１であり、より好ましく

は１：３～１：１である。モル比が上記範囲内であることにより、フッ素原子がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、感光性レジスト用途に用いた際のアルカリ溶解性や溶剤溶解性をより好適なものにすることができ、インプリント用途に用いた際の金型との密着性をより好適なものとすることができる。

[0134] 合成で用いることができる触媒としては、塩酸、硫酸、フッ化水素、過塩素酸および燐酸のような無機酸、蟻酸、酢酸、蓚酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸およびｐ－トルエンスルホン酸のような有機酸、酢酸亜鉛、塩化亜鉛および酢酸マグネシウムのような二価金属塩などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２以上を組合せて用いてもよい。

[0135] 合成の際に酸触媒を用いる場合、酸触媒の量としては、一般式（１１）または（１２）で表される芳香族化合物１モルに対して好ましくは０．０１～１００モルであり、より好ましくは０．０１～３０モルである。酸触媒の量を上記範囲内にすることにより、フッ素原子がアラルキル樹脂中に効率よく導入され、アルカリ溶解性やインプリント用途に用いた際の金型との密着性をより好適なものとすることができる。

[0136] （その他補足）

得られたアラルキル樹脂については、貧溶媒（典型的には水）に投入することによる析出処理、水や重曹水での洗浄処理、分液操作などを組み合わせることにより、未反応物や不純物を除去することが好ましい。これら処理の具体的方法は、ポリマー合成における公知の方法を適宜参照することができる。

[0137] 本実施形態のアラルキル樹脂は、粉体状であっても良い。また、上記粉体を任意の溶媒に溶かしてアラルキル樹脂溶液として用いることもできる。

[0138] また、得られたフェノール性水酸基を有するアラルキル樹脂にエピクロルヒドリンを反応させること等によりエポキシ樹脂として利用することができる。また、得られたエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸などのカルボン酸を反応させ、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂として利用することが可能であ

る。さらに、得られたエポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、酸無水物などと反応させ、酸変性エポキシ（メタ）アクリレート樹脂として利用することもできる。この際、反応させる酸無水物としては、重合性炭素－炭素結合を持つ化合物であってもよい。

[0139] 全反応時間は、通常、１～３０時間である。反応については、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）やガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）等の分析機器を使用し、反応変換率が所定の値に達したのを確認した時点で反応の終点とするのが好ましい。

[0140] ＜＜樹脂組成物＞＞

本開示におけるアラルキル樹脂は、本開示におけるアラルキル樹脂とは異なる各成分と混合することにより、樹脂組成物として利用することができる。

[0141] ＜本開示における硬化性樹脂組成物＞

本開示におけるアラルキル樹脂及び本開示の希釈剤の応用先として、硬化性樹脂組成物を挙げることができる。

例えば、本開示におけるアラルキル樹脂をエポキシ樹脂と組み合わせて用いることで、硬化性樹脂組成物を製造することができる。この場合、本開示におけるアラルキル樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として働く場合もあれば、希釈剤として働く場合もある。本開示におけるアラルキル樹脂が水酸基等のエポキシ樹脂と反応性を示す置換基を有する場合、本開示のアラルキル樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として働く。本開示におけるアラルキル樹脂が水酸基等のエポキシ樹脂と反応性を示す置換基を有しない場合、本開示のアラルキル樹脂はエポキシ樹脂の希釈剤として働く。

本開示におけるアラルキル樹脂は、フッ素原子を含む。よって、本開示におけるアラルキル樹脂を含む硬化性樹脂組成物により形成された硬化物は、電子デバイス製造に好適な誘電率および／または誘電正接を有することが期待される。

[0142] （エポキシ樹脂）

本開示におけるアラルキル樹脂と組み合わせるエポキシ樹脂は特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を用いてよい。公知のエポキシ樹脂としては、２官能型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ－アルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、チオジフェノール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、テルペンジフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、メチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、１，１，１－トリフルオロ－２，２－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）エタンなどを挙げることができる。

[0143] また、多官能型エポキシ樹脂として、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、テルペンフェノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザール、フルオラール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂、石油系重質油またはピッチ類とホルムアルデヒド重合物とフェノール類とを酸触媒の存在下に重縮合させた変性フェノール樹脂等の各種の芳香族化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、な

どを挙げることができる。

[0144] さらに、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミン等の種々のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸等の種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、脂肪族アルコールのグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂用希釈剤、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレートに代表される脂環式エポキシ樹脂、なども挙げられる。

[0145] 本開示におけるアラルキル樹脂とエポキシ樹脂の量比については、エポキシ樹脂のエポキシ当量などを踏まえて、適切に設計すればよい。典型的には、質量比において、本開示におけるアラルキル樹脂：エポキシ樹脂＝１：１０～１０：１程度である。

[0146] （硬化剤）

本開示における硬化性樹脂組成物は、本開示におけるアラルキル樹脂以外の硬化剤を含んでも良い。本開示における硬化性樹脂組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤の種類は特に限定されない。硬化剤としては、例えばアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤などを挙げることができる。

[0147] アミン系硬化剤としてより具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ｍ－キシリレンジアミン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラスピロ［５，５］ウンデカン等の脂肪族および脂環族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類、ベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザビシクロ－（５，４，０）－ウンデセン－７、１，５－ジアザビシクロ－（４，３，０）－ノネン－７等の３級アミン類およびその塩類、などを挙げることができる。

[0148] 酸無水物系硬化剤としてより具体的には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物類、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式酸無水物類、などを挙げることができる。

[0149] フェノール系硬化剤としてより具体的には、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＳ、ビフェノール、１，１，１－トリフルオロ－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等の２価フェノール類、フェノールノボラック類、クレゾールノボラック類、ビスフェノールＡノボラック類、トリスヒドロキシフェニルメタン類、アラルキルポリフェノール類や、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザール、フルオラール等の種々のアルデヒド類とフェノール系化合物およびビスフェノール系化合物との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂、石油系重質油またはピッチ類とホルムアルデヒド重合物とフェノール類とを酸触媒の存在下に重縮合させた変性フェノール樹脂等の各種のフェノール系化合物などを挙げることができる。

[0150] その他、硬化剤としては、イミダゾール系化合物およびその塩類、アミンのBF_3錯体化合物、脂肪族スルホニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ヨードニウム塩およびホスホニウム塩等のブレンステッド酸塩類、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジッドおよびフタル酸ジヒドラジッド等の有機酸ヒドラジッド類、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびカルボキシル基含有ポリエステル等のポリカルボン酸類、なども挙げられる。

[0151] 本開示における硬化性樹脂組成物が硬化剤を含む場合、１のみの硬化剤を含んでもよいし、２以上の異なる化学構造の硬化剤を含んでもよい。

本開示における硬化性樹脂組成物が硬化剤を含む場合、その量は、エポキシ

樹脂のエポキシ当量などを踏まえて適宜調整すればよい。典型的には、硬化剤を用いる場合、その量は、エポキシ樹脂１００質量部に対して０．１～１，０００質量部程度である。

[0152] （硬化促進剤）

硬化速度を速めたり、かつ／または、硬化をより完全にしたりする観点から、本開示における硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤としては、３級アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物類またはこれらの塩類、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ等の金属石鹸類といった、一般のエポキシ樹脂向けの硬化促進剤を用いることができる。

[0153] 本開示における硬化性樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、１のみの硬化促進剤を含んでもよいし、２以上の異なる化学構造の硬化促進剤を含んでもよい。

本開示における硬化性樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その量は適宜調整すればよい。典型的には、硬化促進剤を用いる場合、その量は、エポキシ樹脂１００質量部に対して０．００１～１０質量部程度である。

[0154] （その他成分）

本開示における硬化性樹脂組成物は、上記成分のほか、任意の成分を１または２以上含むことができる。任意の成分としては、酸化防止剤、充填剤（フィラー）、着色剤、アラルキル樹脂以外の樹脂、硬化性モノマー、オリゴマー、有機溶剤などが挙げられる。

[0155] 酸化防止剤としては、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤などが挙げられる。酸化防止剤を用いる場合、その量は、アラルキル樹脂１００質量部に対して通常０．００５～５質量部、好ましくは０．０１～１質量部である。

[0156] 充填剤（フィラー）としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、微粉末シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ等のケイ素化合物、ガラスビーズ、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、金、銀、銅、アルミニウム等の金属類、ポリテトラフルオロエチレン粒子等のフッ素樹脂粉末、カー

ボン、ゴム類、カオリン、マイカ、石英粉末、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ホウ素等を挙げることができる。

充填剤（フィラー）を用いる場合、その量は、アラルキル樹脂１００質量部に対して、例えば１，５００質量部以下、好ましくは０．１～１，５００質量部である。

[0157] 着色剤としては、二酸化チタン、モリブデン赤、紺青、群青、カドミウム黄、カドミウム赤などの無機顔料、有機顔料、カーボンブラック、蛍光体等を挙げることができる。

着色剤を用いる場合、その量は、アラルキル樹脂１００質量部に対して、通常０．０１～３０質量部である。

[0158] 難燃剤としては、三酸化アンチモン、ブロム化合物、リン化合物等を挙げることができる。難燃剤を用いる場合、その量は、アラルキル樹脂１００質量部に対して、通常０．０１～３０質量部である。

[0159] エポキシ樹脂以外の樹脂としては、（メタ）アクリレート樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、スチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、活性エステル樹脂等を挙げることができる。その量は、樹脂組成物の固形分１００質量部に対して、通常０．０１～３０質量部である。

[0160] 硬化性モノマー、オリゴマーとしては、ベンゾオキサジン化合物、マレイミド化合物等を挙げることができる。その量は、樹脂組成物の固形分１００質量部に対して、通常０．０１～３０質量部である。

[0161] 有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類、メタノール、エタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の炭化水素系類のうち、１または２以上を挙げることができる。

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、溶剤を含むものであってもよく、固形状でもワニス状でもよい。

[0162] 本開示のアラルキル樹脂を含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、電子デバイス用途に用いるのに十分な耐熱性を有する。

また、本開示のアラルキル樹脂を含む硬化性樹脂組成物は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂を含む硬化性樹脂組成物と比べて、硬化物の吸水率が低くなる。硬化物の吸水率が低いことは、誘電特性や絶縁信頼性の観点から、電子デバイスに利用する際に有効である。

[0163] ＜感光性樹脂組成物＞

本開示におけるアラルキル樹脂の応用先として、感光性樹脂組成物を好ましく挙げることができる。具体的には、本開示におけるアラルキル樹脂と、少なくとも感光剤とを混合することで、感光性樹脂組成物を調製することができる。

既に述べたように、アラルキル樹脂の、特定の光の透過性、および／または、アルカリ溶解性は良好な傾向がある。このような良好な特性を有するアラルキル樹脂を用いることで、良好な性能を有する感光性樹脂組成物を調製することができる。特に、本明細書における感光性樹脂組成物は、フォトレジスト組成物、すなわち、フォトマスクを用いた露光とその後の現像によりパターニング可能であり、電子デバイス製造におけるエッチングなどの処理から基板表面を選択的に保護することが可能な組成物として有用である。これは、アラルキル樹脂の、特定の光の透過性、アルカリ溶解性、および、アラルキル樹脂が含む芳香環の耐エッチング性による。

[0164] また、上述の感光性樹脂組成物は、ソルダーレジスト組成物や、インプリント組成物、すなわち、光によりパターニング可能であり、電子デバイス製造におけるエッチングなどの処理から基板表面を選択的に保護することが可能な組成物としても有用である。これは、上述の特定の光の透過性、および、アラルキル樹脂が含む芳香環の耐エッチング性による。

[0165] 本開示におけるアラルキル樹脂の量は、感光性樹脂組成物の全不揮発成分中

、例えば２０～９９質量％、好ましくは５０～９８質量％である。

[0166] 感光性樹脂組成物に本開示におけるアラルキル樹脂を用いる場合、感光剤としては、典型的にはキノンジアジド化合物が用いられる。キノンジアジド化合物は、特に、ポジ型の感光性樹脂組成物を調製する際に好ましく用いられる。使用可能なキノンジアジド化合物に特に制限はない。キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の官能基全体の５０モル％以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。

[0167] キノンジアジドの構造単位としては、５－ナフトキノンジアジドスルホニル基、４－ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。４－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物はｉ線領域に吸収を持っており、ｉ線露光に適している。５－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物はｇ線領域まで吸収が伸びており、ｇ線露光に適している。露光する波長によって４－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、５－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に４－ナフトキノンジアジドスルホニル基、５－ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよいし、４－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と５－ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物の両方を含有してもよい。

[0168] また、感光剤としては光重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤は、特に、上述のアラルキル樹脂が重合性炭素－炭素二重結合を含む場合に、ネガ型の感光性樹脂組成物を調製するために好ましく用いられる。

[0169] 光重合開始剤としては、紫外線などの高エネルギー光の照射により、ラジカ

ルなどの活性種を発生し、重合性炭素－炭素二重結合を重合させることができるものである限り、特に限定されない。具体的には光ラジカル重合開始剤などが挙げられる。

[0170] 光ラジカル重合開始剤には、分子内の結合が開裂してラジカルを生成する分子内開裂型と、３級アミンやエーテル等の水素供与体を併用することでラジカルを生成する水素引き抜き型がある。第１実施形態においてはいずれも使用することができる。例えば、分子内開裂型である２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オンは、光の照射によって炭素－炭素結合が開裂することでラジカルを生成する。また、水素引き抜き型としては、ベンゾフェノンやオルソベンゾイン安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイド等がある。

[0171] 光ラジカル重合発生剤は、光を吸収することでラジカルを発生する化合物であれば特に限定されず、市販の光ラジカル重合開始剤を用いることができる。光ラジカル重合開始剤は、例えば、ＢＡＳＦ社から購入可能である。

[0172] 感光剤の量は、感光性樹脂組成物中の全不揮発成分中、典型的には１～９０質量％、好ましくは１～５０質量％である。特に、感光剤が光重合開始剤である場合、その割合は、感光性樹脂組成物の不揮発成分の全質量を基準として、０．１～７質量％の範囲内であることが好ましい。

[0173] 感光性樹脂組成物は、好ましくは溶剤を含む。別の言い方として、感光性樹脂組成物は、好ましくは、本開示におけるアラルキル樹脂や感光剤などの成分が、溶剤中に溶解または分散したものである。

溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類な

どが挙げられる。溶剤は単独溶剤であっても混合溶剤であってもよい。

[0174] 溶剤の使用量は、感光性樹脂組成物を用いて形成する膜の厚みなどに応じて適宜調整すればよい。典型的には、溶剤の使用量は、感光性樹脂組成物の不揮発成分濃度が１～９５質量％となる量である。

[0175] 光性樹脂組成物は、本開示におけるアラルキル樹脂、感光剤および溶剤のほか、性能の調整のために任意成分を含んでもよい。任意成分としては、界面活性剤、酸化防止剤、増感剤、アラルキル樹脂とは異なる樹脂、充填剤（フィラー）、着色剤、硬化性モノマー、オリゴマーなどを挙げることができる。

[0176] 感光性樹脂組成物を、例えば以下手順のように用いることで、良好なパターンを形成することができる。

（１）感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光膜を形成する膜形成工程

（２）感光性膜を露光する露光工程

（３）露光後の感光性膜を現像して、パターンを形成する現像工程

[0177] 以下、上記の各工程において説明を加える。

[0178] ・膜形成工程

感光性樹脂組成物を塗布する基材は特に限定されない。シリコンウエハ、金属、ガラス、セラミック、プラスチック製の基材を挙げることができる。また、あらかじめ他のポリマーが塗布されている基材上に感光性樹脂組成物を塗布してもよい。塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、アプリケーター、インクジェット、ロールコーター等、公知の塗布方法を特に制限無く適用できる。

[0179] 感光性樹脂組成物を塗布した基材を、例えば８０～１２０℃で、３０秒～３０分程度加熱して溶剤を乾燥させる。こうすることで感光性膜を得ることができる。

[0180] ・露光工程

膜形成工程で得られた感光性膜に対し、通常は、目的のパターンを形成するためのフォトマスクを介して光を照射する。露光には、公知の方法・装置を

用いることができる。光源としては、光源波長が１００～６００ｎｍの範囲のものを用いることができる。具体的に例示すると、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＵＶ－ＬＥＤランプなどを用いることができる。露光量は、通常１～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度、好ましくは１０～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度である。

[0181] 露光後、必要に応じて現像工程の前後に露光後加熱を行うこともできる。露光後加熱の温度は６０～１８０℃、露光後加熱の時間は通常０．１～６０分、好ましくは０．５～１０分間である。

[0182] ・現像工程

露光工程で得られた露光後の感光性膜を現像することで、パターン形状をする膜を作製する。アルカリ性の水溶液を現像液として用いることで、露光部が溶解し、パターンが形成される。

[0183] 現像液としては、露光部の感光性膜を除去できるものであれば特に限定されない。具体的には、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、４級アンモニウム塩、これらの混合物等が溶解したアルカリ水溶液が挙げられる。より具体的には、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（略称：ＴＭＡＨ）などのアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、ＴＭＡＨ水溶液を用いることが好ましく、特に、０．１～５質量％のＴＭＡＨ水溶液を用いることが好ましい。

[0184] 現像法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等の公知の方法を用いることができる。現像時間は、通常０．１～１２０分、好ましくは０．５～６０分である。その後、必要に応じて洗浄、リンス、乾燥などを行う。このようにして、基板上にパターンを形成することができる。

[0185] 本開示のアラルキル樹脂を含む感光性樹脂組成物は、フォトレジスト等の、電子デバイス製造の際に用いられる感光性樹脂組成物として使用することができ、シリコンウェハ上にパターンを形成するために使用することができる

。

[0186] ＜硬化物、電子デバイス＞

上記硬化性樹脂組成物を硬化させることで、硬化物を得ることができる。硬化は、光および／または熱により行うことができる。

より具体的には、硬化性樹脂組成物を、通常、１００～２００℃で０．１～２０分間加熱する。これにより硬化物を得ることができる。硬化性能の向上を図るために、７０～２００℃で０．１～１０時間の範囲で「後硬化」を行ってもよい。

硬化物の形態は、成形体、注型物、何らかの基材の片面または両面に硬化膜が形成された積層体、フィルム、生体材料用ベース樹脂等であることができる。

[0187] 上記硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物は良好な透明性を有する。この透明性の観点で、上記硬化性樹脂組成物を用いて光学部材を製造すること（上記硬化性樹脂組成物の硬化物を備える光学部材を製造すること）が好ましい。

例えば、光センサー、撮像素子などの光学素子を封止するための透明材料として、上記硬化性樹脂組成物を用いることができる。また、マイクロレンズの製造用途や、光学用接着剤としても上記硬化性樹脂組成物を用いることができる。

[0188] 上記硬化性樹脂組成物を用いて、電子デバイスを製造してもよい。すなわち、上記硬化物を備える電子デバイスを製造してもよい。上記硬化物は、フッ素原子を含むことにより、透明性のみならず誘電特性が良好（低誘電率・低誘電正接となる傾向がある）と考えられる。良好な誘電特性は、電子デバイスへの適用に好ましい特性である。

[0189] 一例として、電子部品の封止用材料として上記の硬化性樹脂組成物を用いることができる。すなわち、硬化性樹脂組成物を加熱して溶融物としたものにより電子部品を封止することで、電子部品が上記硬化物で封止された電子デバイスを製造することができる。

別の例として、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、紙等の基材（好ましくは繊維基材）に、硬化性樹脂組成物を塗布する、かつ／または、含浸させる等により、積層用硬化性材料を製造することができる。この積層用硬化性材料は、多層電気積層板や、ビルドアップ積層板、フレキシブル積層板等のプリント配線板の製造に好適に使用できる。

さらに別の例として、ワニス状の硬化性樹脂組成物を、回路が形成された基板に塗布して樹脂膜を形成し、硬化させることで、絶縁膜を設けることができる。

[0190] 以上、本開示の実施形態について述べたが、これらは本開示の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本開示は上述の実施形態に限定されるものではなく、本開示の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本開示に含まれる。

実施例

[0191] 本開示の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本開示は実施例のみに限定されない。

[0192] 以下において、重量平均分子量Ｍｗおよび数平均分子量Ｍｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ、東ソー株式会社製ＨＬＣ－８３２０）を用いて測定した。移動相はテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、カラムはＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ（３０００×１＋２０００×２）／（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×３本）を用いた。

[0193] 水酸基当量は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に基づき水酸基価を測定して、水酸基価から算出した。

[0194] エポキシ当量は、ＪＩＳ　Ｋ　７２３６：２００９に基づき測定した。

[0195] 固形分酸価は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に基づき溶液の酸価を測定して、固形分濃度から固形分酸価を算出した。

[0196] 固形分濃度は、溶媒を含む溶液中の溶媒を減圧留去した後の残渣の質量を、溶媒を含む溶液全体質量で割って算出するか、溶媒を除く反応基質の質量を、溶媒を含む溶液全体質量で割って算出した。

[0197] ［フルオラール合成のための触媒の調製例］

８９６ｇの特級試薬$CrCl_3 \cdot 6H_2O$を純水に溶かして３．０Ｌの溶液とした。この溶液に粒状アルミナ４００ｇを浸漬し、一昼夜放置した。放置後の溶液を濾過してアルミナを取り出し、そのアルミナを熱風循環式乾燥器中で１００℃に保ち、さらに一昼夜乾燥した。このようにしてクロム担持アルミナを得た。

得られたクロム担持アルミナを、電気炉を備えた円筒形ＳＵＳ３１６Ｌ製反応管（直径４．２ｃｍ、長さ６０ｃｍ）に充填した。この反応管に窒素ガスを約２０ｍＬ／分の流量で流しながら、クロム担持アルミナを３００℃まで昇温した。反応管から水の流出が見られなくなった時点で、窒素ガスにフッ化水素を同伴させ、その濃度を徐々に高めた。充填されたクロム担持アルミナのフッ素化によるホットスポットが反応管出口端に達したタイミングで反応器温度を３５０℃に上げ、その状態を５時間保った。このようにして、フルオラール合成のための触媒を得た。以下では、この触媒を「触媒Ａ」と表記する。

[0198] ［フルオラールの調製例］

電気炉を備えた円筒形反応管を有する気相反応装置（ＳＵＳ３１６Ｌ製、直径２．５ｃｍ、長さ４０ｃｍ）に、触媒Ａを１２５ｍＬ充填した。

気相反応装置に約１００ｍＬ／分の流量で空気を流しながら、反応管の温度を２８０℃に上げ、フッ化水素を約０．３２ｇ／分の速度で１時間にわたり導入した。

次いで、クロラール（トリクロロエタナール）を約０．３８ｇ／分（接触時間１５秒）の速度で反応管へ供給開始した。反応開始１時間後には反応は安定した。反応安定後、反応器から流出するガスを、－１５℃の冷媒で冷却した吹き込み管付きＳＵＳ３０４製シリンダーへ１８時間かけて捕集した。

ここで得たフルオラール含有の４８４．８ｇの捕集液について、滴定により、フッ化水素含量、塩化水素含量、そして有機物含量を算出した。算出の結果、フッ化水素４０質量％、塩化水素１１質量％、そして有機物含有量４９

質量％であり、有機物の回収率は８８％（供給原料クロラールモル数基準）であった。また、回収した有機物の一部を樹脂製のＮＭＲチューブに採取し、１９Ｆ－ＮＭＲにてフッ素化度を確認すると、低次フッ素化物はほぼ未検出であり、定量的にフッ素化が進行していることを確認した。

次に、捕集したフルオラール含有の混合物の一部、１５０ｇ（フッ化水素：４０質量％、塩化水素：１１質量％、有機物：４９質量％）を－１５℃の冷媒を通液させた冷却管と温度計と攪拌機を備え付けた５００ｍｌのＳＵＳ製反応器に仕込み、反応器を２５℃になるように加温した。常圧下、冷却管にてフッ化水素を還流させながら、冷却管の頂塔からすり抜ける塩化水素を、水に吸収させて除去した。５時間の還流後、反応器からサンプリングを行い、得られたサンプルを滴定することにより、フッ化水素含量、塩化水素含量、そして有機物含量を算出した。算出の結果、フッ化水素：４４質量％、塩化水素：１質量％、有機物：５５質量％であった。

［物性データ］

１，２，２，２－テトラフルオロエタノール：

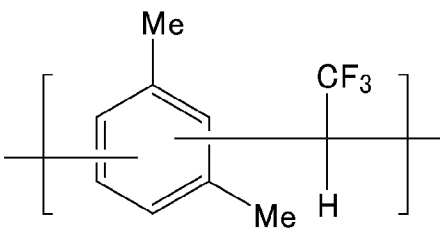
１９Ｆ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＦＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：－８５．８２（３Ｆ，ｓ），－１３７．９５（１Ｆ，ｄ，Ｊ＝５４．９Ｈｚ）

フッ化水素：

１９Ｆ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＦＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：－１９３．３７（１Ｆ，ｓ）

[0199] （合成例１：以下一般式（７）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0200] [化32]



(7)

[0201] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬス

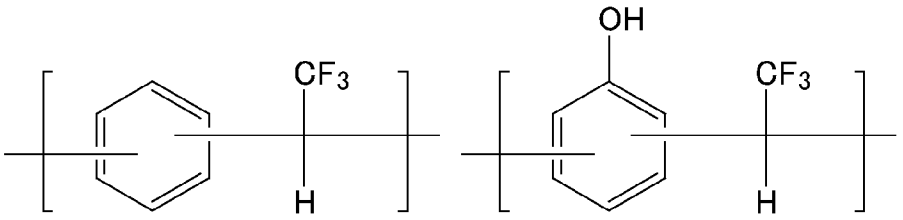
テンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１６．８ｇ（フルオラール：９４ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．３６９ｍｏｌ）と、フッ化水素９．６ｇ（０．４７９ｍｏｌ）、メタキシレン１０．０ｇ（９４ｍｍｏｌ）を入れた。そして、１００℃、絶対圧０．８ＭＰａで２０時間反応させた。その後、反応液を５０ｇの氷水へ注ぎ込み、メチルイソブチルケトン５０ｇで有機物を抽出した。分液操作で回収した有機層を水５０ｇで２回洗浄し、さらに炭酸水素カリウム水溶液で中和した。分液操作で回収した有機層中のメタキシレンの量をガスクロマトグラフィーで定量し、メタキシレンの変換率を算出した結果、９９%以上であった。その後、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂１６．２ｇを得た。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝５９２、重量平均分子量（Ｍｗ）＝８４５、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４

[0202] （合成例２：以下一般式（８）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0203] [化33]



(8)

[0204] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１４．６ｇ（フルオラール：８２ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．３２１ｍｏｌ）と、フッ化水素８．３ｇ（０．４１６ｍｏｌ）、ベンゼン１．３ｇ（１６ｍｍｏｌ）、フェノール１０．０ｇ（０

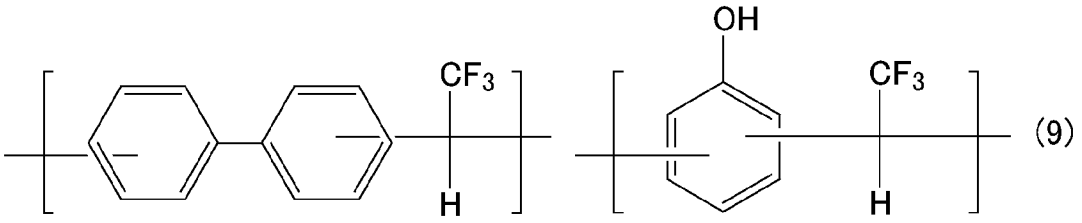
．１０６ｍｏｌ）を入れた。そして、２５℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収した。回収した有機層中のベンゼンの量をガスクロマトグラフィーで定量し、ベンゼンの変換率を算出した結果、８９％であった。その後、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂１６．２ｇを得た。水酸基当量は１９１ｇ／当量であった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝６２２、重量平均分子量（Ｍｗ）＝７２３、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．２

[0205] （合成例３：以下一般式（９）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0206] [化34]



(9)

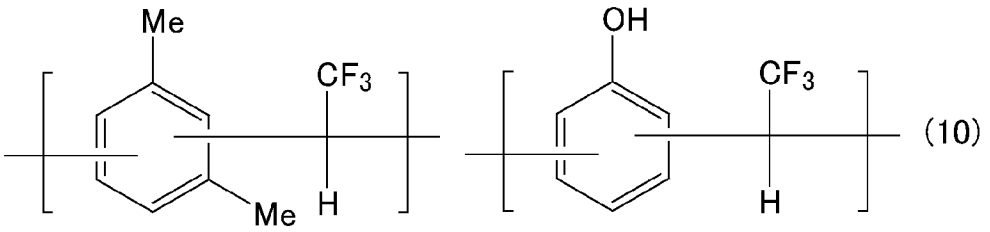
[0207] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１４．６ｇ（フルオラール：８２ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．３２１ｍｏｌ）と、フッ化水素８．３ｇ（０．４１６ｍｏｌ）、ビフェニル２．５ｇ（１６ｍｍｏｌ）、フェノール１０．０ｇ（０．１０６ｍｏｌ）を入れた。そして、２５℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収した。回収した有機層中のビフェニルの量をガスクロマトグラフィーで定量し、ビフェニルの変換率を算出した結果、９９％以上であった。その後、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂１７．３ｇを得た。水酸基当量は２２７ｇ／当量であった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝９２４、重量平均分子量（Ｍｗ）＝１１８５、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．３

[0208]（合成例４：以下一般式（１０）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0209][化35]



(10)

[0210]圧力計、温度計保護管、挿入管、そして撹拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１４．６ｇ（フルオラール：８２ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．３２１ｍｏｌ）と、フッ化水素８．３ｇ（０．４１６ｍｏｌ）、メタキシレン１．７ｇ（１６ｍｍｏｌ）、フェノール１０．０ｇ（０．１０６ｍｏｌ）を入れた。そして、６０℃、絶対圧０．４ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収した。回収した有機層中のメタキシレンの量をガスクロマトグラフィーで定量し、メタキシレンの変換率を算出した結果、９９%以上であった。その後、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂１７．４ｇを得た。水酸基当量は２０６ｇ／当量であった。

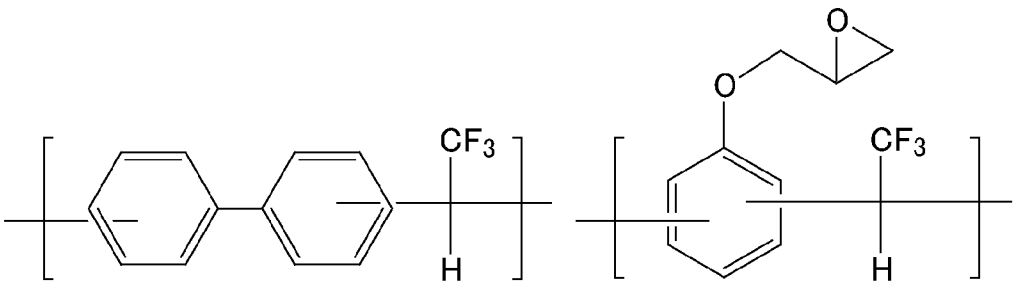
［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝５９８、重量平均分子量（Ｍｗ）＝６９１、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．２

[0211]（合成例５：以下一般式（１５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0212]

[化36]



(15)

[0213] 攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、合成例３で得られたアラルキル樹脂７．８ｇ（水酸基当量２２７ｇ／当量）と、エピクロルヒドリン１９．１ｇ（２０５ｍｍｏｌ）と、１－ブタノール１．９ｇを仕込み、ウォーターバスで５０℃に加熱した。その後、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液６．８ｇ（３４ｍｍｏｌ）を３０分かけてフラスコ内に滴下した。さらにその後、フラスコ内を５０℃に保ちながら２時間保持し反応させた。反応完了後、過剰のアルカリを塩酸で中和して、分液操作で有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して粗エポキシ樹脂を得た。

攪拌機と温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、上記の粗エポキシ樹脂、メチルイソブチルケトン１９．０ｇ、１－ブタノール１．９ｇ、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液４．３ｇを仕込み、ウォーターバスで８０℃に加熱して２時間アルカリ処理した。その後、過剰分のアルカリを塩酸で中和して、分液操作で有機層を回収し、メチルイソブチルケトン５０ｇを加えた後、水５０ｇで３回洗浄した。そして、分液操作で有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して目的のアラルキル樹脂（エポキシ樹脂）を７．６ｇ得た。エポキシ当量は２７１ｇ／当量であった。

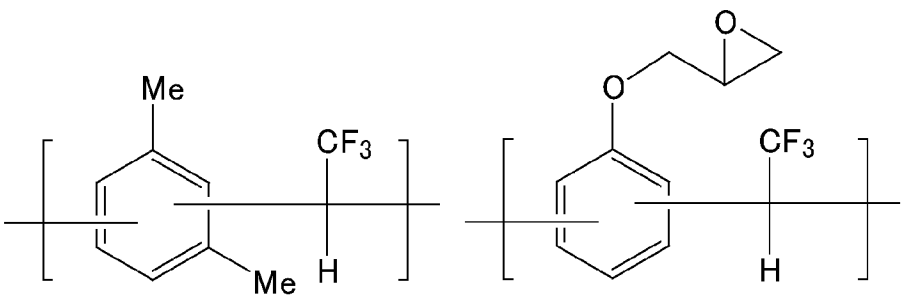
［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝１０３５、重量平均分子量（Ｍｗ）＝１５１９、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．５

[0214] （合成例６：以下一般式（１６）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0215]

[化37]



(16)

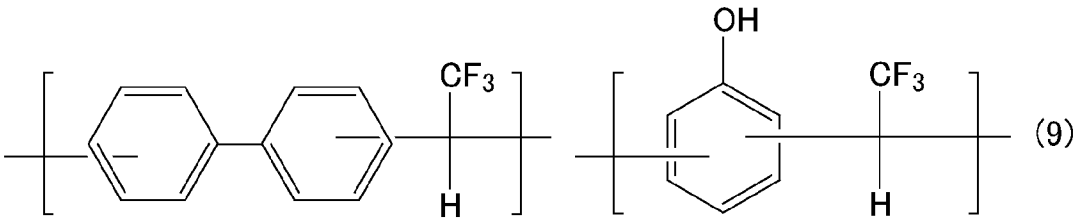
[0216] 攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、合成例４で得られたアラルキル樹脂６．８ｇ（水酸基当量２０６ｇ／当量）と、エピクロルヒドリン１８．３ｇ（１９８ｍｍｏｌ）と、１－ブタノール１．８ｇを仕込み、ウォーターバスで５０℃に加熱した。その後、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液６．６ｇ（３３ｍｍｏｌ）を３０分かけてフラスコ内に滴下した。その後、合成例５と同様の操作を行い、目的のアラルキル樹脂（エポキシ樹脂）を６．７ｇ得た。エポキシ当量は２５７ｇ／当量であった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝６２３、重量平均分子量（Ｍｗ）＝８２１、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４

[0217] （合成例７：以下一般式（９）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂溶液の合成）

[0218] [化38]



(9)

[0219] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた５００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量％、塩化水素：１質量％、有機物：５５質量％）を１０４．７ｇ（フルオラール：６６４ｍ

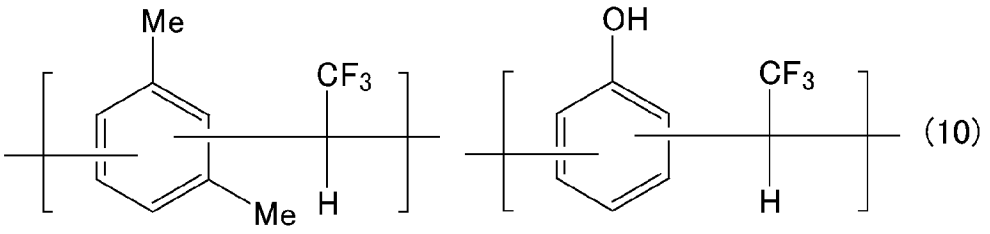
ｍｏｌ、フッ化水素：２．９９ｍｏｌ）と、フッ化水素６０．０ｇ（３．００ｍｏｌ）、ビフェニル１８．１ｇ（１１８ｍｍｏｌ）、フェノール６２．５ｇ（６６４ｍｍｏｌ）を入れた。そして、２５℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂溶液を２１９．６ｇ回収した。固形分濃度は５５．１質量％であり、固形分の水酸基当量は２１０ｇ／当量であった。溶液の一部はエバポレーターで溶媒を除去して、実施例４の操作に使用した。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝７９３、重量平均分子量（Ｍｗ）＝１０５８、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．５

[0220] （合成例８：以下一般式（１０）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂溶液の合成）

[0221] [化39]



(10)

[0222] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた５００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量％、塩化水素：１質量％、有機物：５５質量％）を１０４．７ｇ（フルオラール：６６４ｍｍｏｌ、フッ化水素：２．９９ｍｏｌ）と、フッ化水素６０．０ｇ（３．００ｍｏｌ）、メタキシレン１２．５ｇ（１１８ｍｍｏｌ）、フェノール６２．５ｇ（６６４ｍｍｏｌ）を入れた。そして、２５℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して、目的のアラルキル樹脂溶液を２３４．８ｇ回収した。固形分濃度は４８．１質量％であり、固形分の水酸基当量は１

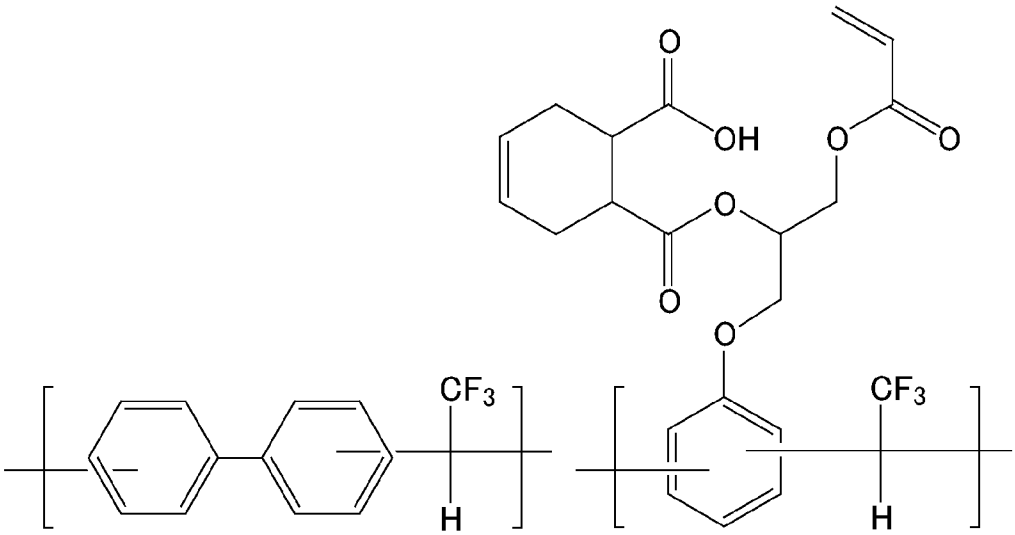
９８ｇ／当量であった。溶液の一部はエバポレーターで溶媒を除去して、実施例５の操作に使用した。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝７１２、重量平均分子量（Ｍｗ）＝８８４、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．２

[0223] （合成例９：以下一般式（１７）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂溶液の合成）

[0224] [化40]



(17)

[0225] ・アラルキル樹脂溶液Ｉ（エポキシ樹脂溶液）の合成

攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、合成例７で得られたアラルキル樹脂溶液１００ｇ（水酸基当量２１０ｇ／当量）と、エピクロルヒドリン１４６ｇ（１．５７ｍｏｌ）と、１－ブタノール１４．６ｇを仕込み、ウォーターバスで内温５０℃に加熱した。その後、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液５７．７ｇ（２８９ｍｍｏｌ）を１時間かけてフラスコ内に滴下した。その後、合成例５と同様の操作を行い、有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して、アラルキル樹脂溶液Ｉ（エポキシ樹脂溶液）を１３３．０ｇ回収した。固形分濃度は４８．１質量％であり、固形分のエポキシ当量は２９８ｇ／当量であった。

[0226] ・アラルキル樹脂溶液ＩＩ（酸変性エポキシアクリレート樹脂溶液）の合成

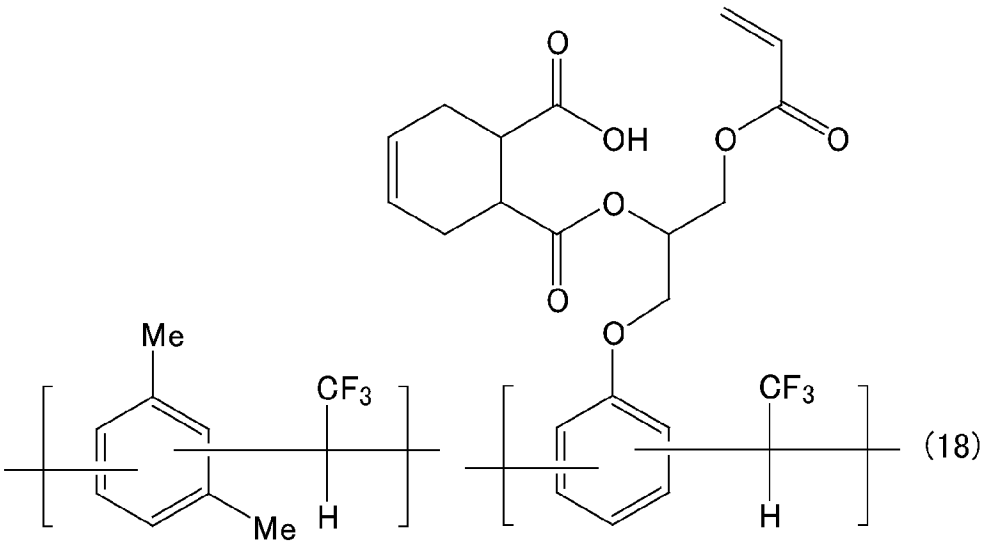
攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた１００ｍＬガラス製フラスコに、上記で得られたアラルキル樹脂溶液Ｉ（エポキシ樹脂溶液）３０．０ｇ（エポキシ当量２９８ｇ／当量）と、アクリル酸３．５ｇ（４８ｍｍｏｌ）、４－メトキシフェノール２９ｍｇ、トリフェニルホスフィン７２ｍｇを仕込み、乾燥空気を導入しながら、内温１１０℃に昇温して１５時間反応させた。その後、１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物４．４ｇ（２９ｍｍｏｌ）を入れ、６時間反応させた。冷却後、目的のアラルキル樹脂溶液ＩＩ（酸変性エポキシアクリレート樹脂溶液）を得た。固形分濃度は５９．０質量％、固形分酸価は８５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝１１８０、重量平均分子量（Ｍｗ）＝２９０４、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．５

[0227] （合成例１０：以下一般式（１８）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂溶液の合成）

[0228] [化41]



(18)

[0229] ・アラルキル樹脂溶液ＩＩＩ（エポキシ樹脂溶液）の合成

攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、合成例８で得られたアラルキル樹脂溶液１００ｇ（水酸基当量１９８ｇ／当量）と、エピクロルヒドリン１３５ｇ（１．４６ｍｏｌ）と、１－ブタノール

１３．５ｇを仕込み、ウォーターバスで５０℃に加熱した。その後、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液５３．６ｇ（２６８ｍｍｏｌ）を１時間かけてフラスコ内に滴下した。その後、合成例５と同様の操作を行い、有機層を回収し、エバポレーターで濃縮して、アラルキル樹脂溶液ＩＩＩ（エポキシ樹脂溶液）を１０３．５ｇ回収した。固形分濃度は５１．８質量％であり、固形分のエポキシ当量は２７４ｇ／当量であった。

[0230] ・アラルキル樹脂溶液ＩＶ（酸変性エポキシアクリレート樹脂溶液）の合成

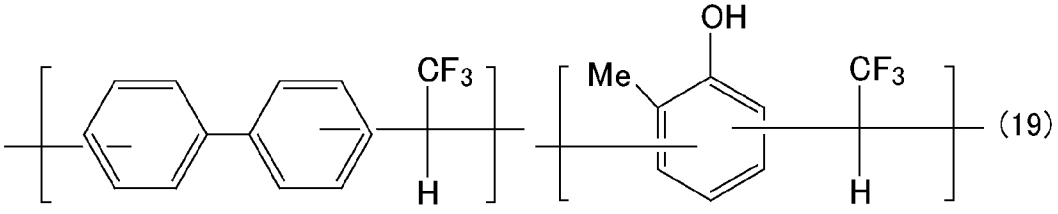
攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた１００ｍＬガラス製フラスコに、上記で得られたアラルキル樹脂溶液ＩＩＩ（エポキシ樹脂溶液）３０．０ｇ（エポキシ当量２７４ｇ／当量）と、アクリル酸４．１ｇ（４８ｍｍｏｌ）、４－メトキシフェノール３１ｍｇ、トリフェニルホスフィン７７ｍｇを仕込み、乾燥空気を導入しながら、１１０℃に昇温して１５時間反応させた。その後、１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物５．２ｇ（３４ｍｍｏｌ）を入れ、６時間反応ささせた。冷却後、目的のアラルキル樹脂溶液ＩＶ（酸変性エポキシアクリレート樹脂溶液）を得た。固形分濃度は６３．３質量％、固形分酸価は８４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝１１４２、重量平均分子量（Ｍｗ）＝１９９５、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．３

[0231] （合成例１１：以下一般式（１９）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0232] [化42]



(19)

[0233] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で

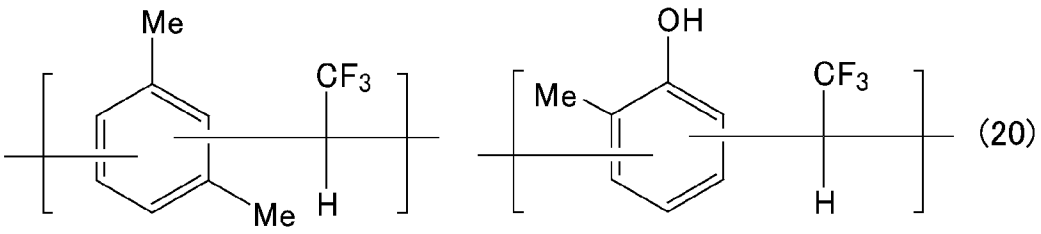
得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１８ｇ（フルオラール：１０３ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．４０ｍｏｌ）と、フッ化水素１０ｇ（０．５０ｍｏｌ）、ビフェニル１．６ｇ（１０ｍｍｏｌ）、２－クレゾール１０ｇ（９２ｍｍｏｌ）、クロロホルム４０ｇを入れた。そして、７０℃、絶対圧０．４ＭＰａで１８時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収し、エチレングリコール３０ｇを加えた後、エバポレーターでメチルイソブチルケトンとクロロホルムを留去した。得られたアラルキル樹脂溶液を強攪拌した水１５０ｇに投入し、析出した固体を濾過回収した。回収した固体を水１００ｇで２回洗浄し、濾過回収した固体をエバポレーターで乾燥させ、目的のアラルキル樹脂を１８ｇ得た。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝９５９７、重量平均分子量（Ｍｗ）＝７９２４８、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝８．３

[0234] （合成例１２：以下一般式（２０）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂の合成）

[0235] [化43]



(20)

[0236] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１８ｇ（フルオラール：１０３ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．４０ｍｏｌ）と、フッ化水素１０ｇ（０．５０ｍｏｌ）、メタキシレン１．１ｇ（１０ｍｍｏｌ）、２－クレゾール１０ｇ（９２ｍｍｏｌ）、クロロホルム４０ｇを入れた。そして、７０℃、絶対圧０．４Ｍ

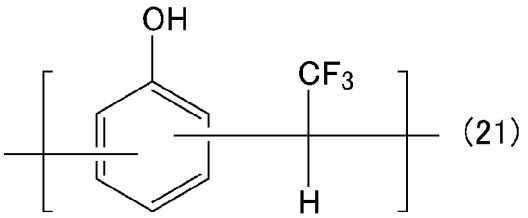
Ｐａで１８時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収し、エチレングリコール３０ｇを加えた後、エバポレーターでメチルイソブチルケトンとクロロホルムを留去した。得られたアラルキル樹脂溶液を強攪拌した水１５０ｇに投入し、析出した固体を濾過回収した。回収した固体を水１００ｇで２回洗浄し、濾過回収した固体をエバポレーターで乾燥させ、目的のアラルキル樹脂を１８ｇ得た。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝５７６０、重量平均分子量（Ｍｗ）＝２７０３３、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝４．７

[0237] （ノボラック樹脂の合成例１：以下一般式（２１）で表される構造単位を有するノボラック樹脂Ａの合成）

[0238] [化44]



(21)

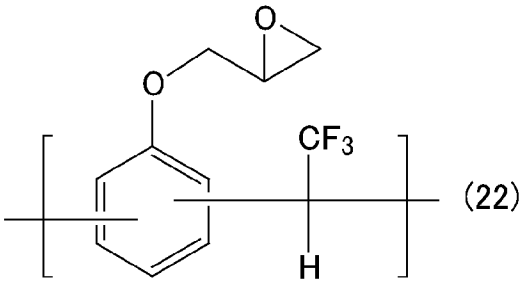
[0239] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量%、塩化水素：１質量%、有機物：５５質量%）を１９．３ｇ（フルオラール：１０８ｍｍｏｌ、フッ化水素：０．４２１ｍｏｌ）と、フッ化水素１１．０ｇ（０．５５ｍｏｌ）、フェノール１３．５ｇ（０．１４４ｍｏｌ）を入れた。そして、２０℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、目的のノボラック樹脂（ノボラック樹脂Ａ）２１．５ｇを得た。水酸基当量は１７５ｇ／当量であった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝８０６、重量平均分子量（Ｍｗ）＝１２７２、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．６

[0240] （エポキシ樹脂の合成例：以下一般式（２２）で表される構造単位を有するエポキシ樹脂Ａの合成）

[0241] [化45]



(22)

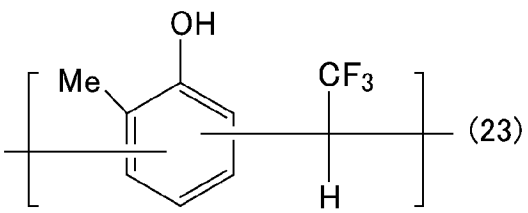
[0242] 攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えた５０ｍＬガラス製フラスコに、上記ノボラック樹脂の合成例１で得られたノボラック樹脂Ａ５．８ｇ（水酸基当量１７５ｇ／当量）と、エピクロルヒドリン１８．３ｇ（１９８ｍｍｏｌ）と、１－ブタノール１．８ｇを仕込み、ウォーターバスで５０℃に加熱した。その後、２０質量％水酸化ナトリウム水溶液６．６ｇ（３３ｍｍｏｌ）を３０分かけてフラスコ内に滴下した。その後、合成例５と同様の操作を行い、エポキシ樹脂（エポキシ樹脂Ａ）を５．８ｇ得た。エポキシ当量は２３３ｇ／当量であった。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝９５６、重量平均分子量（Ｍｗ）＝２２３６、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．３

[0243] （ノボラック樹脂の合成例２：以下一般式（２３）で表される構造単位を有するノボラック樹脂Ｂの合成）

[0244] [化46]



(23)

[0245] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、フッ化水素１０７ｇ（５．３５ｍ

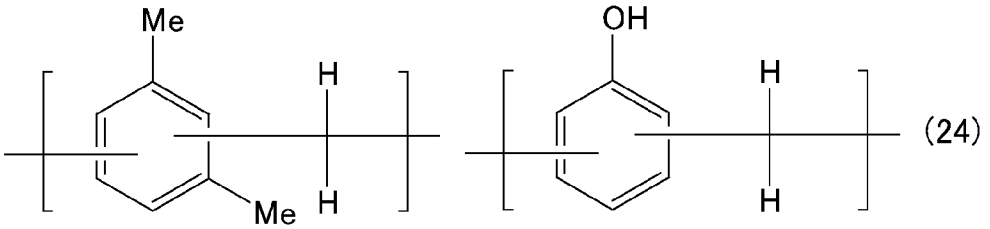
ｏｌ）、２－クレゾール１１５ｇ（１．０７ｍｍｏｌ）、クロロホルム４００ｇを入れ、上記［フルオラールの調製例］で得られたフルオラール含有の混合物（フッ化水素：４４質量％、塩化水素：１質量％、有機物：５５質量％）１８８ｇ（フルオラール：１．０６ｍｏｌ、フッ化水素：５．３７ｍｏｌ）を３０℃下で１時間掛けて導入した。そして、７０℃に昇温し、絶対圧０．４ＭＰａで１５時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、目的のノボラック樹脂（ノボラック樹脂Ｂ）を１８０ｇ得た。

［物性データ］

数平均分子量（Ｍｎ）＝７０５６、重量平均分子量（Ｍｗ）＝２１２８７、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝３．０

[0246] （比較アラルキル樹脂の合成例：以下一般式（２４）で表される構造単位を有する比較アラルキル樹脂の合成）

[0247] [化47]



[0248] 圧力計、温度計保護管、挿入管、そして攪拌モーターを備えた１００ｍＬステンレス鋼製オートクレーブ反応器内に、フッ化水素２５．４ｇ（１．２７ｍｏｌ）、フェノール１５．０ｇ（１５９ｍｍｏｌ）、パラホルムアルデヒド３．９ｇ（１４１ｍｍｏｌ）を入れた。そして、２０℃、絶対圧０．２ＭＰａで２０時間反応させた。その後、合成例１と同様の操作を行い、有機層を回収した。この際、多量の不溶成分がみられた。また、回収した有機層中のメタキシレンの量をガスクロマトグラフィーで定量し、メタキシレンの変換率を算出した結果、６９％であった。

[0249] ホルムアルデヒドを原料に用いた比較アラルキル樹脂の合成例の対比として、フルオラール含有の混合物を原料に用いた合成例４では、不溶成分の生成はなく、メタキシレンの変換率は９９％以上であった。以上のことから、ホ

ルムアルデヒドを原料に用いて「－ＣＨ$_2$－」構造を有するアラルキル樹脂を製造するよりも、フルオラールを原料に用いて「－ＣＨＣＦ$_3$－」構造を有するアラルキル樹脂を製造する方が容易であることが理解される。

[0250] ＜硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂含有）の調製と評価Ｉ＞

表１に表される組成の硬化性樹脂組成物を調製し、各硬化物のガラス転移温度と５％熱重量減少温度を測定した。

[0251] [表1]

実施例			実施例		
			1	2	3
硬化性樹脂組成物	合成例（質量部）	2	50.9	－	－
		3	－	55.0	－
		4	－	－	52.6
	エポキシ樹脂（質量部）		49.4	45.0	47.4
	硬化促進剤（質量部）		0.2	0.2	0.2
硬化物	ガラス転移温度［℃］		113	110	111
	５％熱重量減少温度［℃］		396	389	386

[0252] 上表において、エポキシ樹脂および硬化促進剤は以下である。

・エポキシ樹脂：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル製、ｊｅｒ８２８、エポキシ当量＝１８６ｇ／当量）

・硬化促進剤：トリフェニルホスフィン（エポキシ樹脂に対して０．４質量％）

[0253] 得られた硬化性樹脂組成物４ｇを、５１ｍｍφのアルミカップ容器に量りとり、常圧下のオーブンで１６０℃、２時間、さらに１８０℃、６時間加熱した。加熱後、自然冷却して硬化物を得た。

[0254] ガラス転移温度は、示差走査熱量計（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、機種名ＤＳＣ７０００）を使用し、昇温速度１０℃／分の条件で測定した。

[0255] ５％熱重量減少温度は、示差熱・熱重量同時測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、機種名ＳＴＡ７２００）を使用し、窒素雰囲気下で昇温速度１０℃／分の条件で測定した。

[0256] 実施例１～３から、本実施形態のアラルキル樹脂を含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、電子デバイス用途に用いるのに十分な耐熱性を有することが理解される。

[0257] ＜樹脂の溶融粘度評価＞

１気圧の下、回転粘度計（ＡＮＴＯＮＰＡＡＲ製、品名：ＰＨＹＳＩＣＡＭＣＲ５１，測定用コーンＣＰ５０－１）を用い、１５０℃に加熱されたアラルキル樹脂の粘度を測定した。装置の設定は以下のとおりとした。この測定における、せん断速度１０００［１／ｓ］での粘度を後掲の表に示す。

・せん断速度：対数昇降（開始１０［１／ｓ］－終了１０００［１／ｓ］）

・測定間隔：対数（開始９０秒－終了３秒）

・測定点：２１

[0258] 以上の測定／評価結果を表２に示す。

[0259] [表2]

		溶融粘度（１５０℃）［ｍＰａ・ｓ］
合成例	2	47
	3	121
	4	40
	5	120
	6	42
ノボラック樹脂Ａ		305
エポキシ樹脂Ａ		175

[0260] 合成例２～４とノボラック樹脂Ａ、及び合成例５，６とエポキシ樹脂Ａの溶融粘度の対比から、アラルキル構造を備える本実施形態のアラルキル樹脂は、アラルキル構造を有さない樹脂（特許文献４に記載のノボラック樹脂に相当）よりも溶融粘度が比較的小さく、樹脂組成物として用いる際のハンドリング性や、押し出し成形時の微細加工性に優れることが理解される。

[0261] ＜硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂含有）の調製と評価ＩＩ＞

表３に表される組成の硬化性樹脂組成物を調製し、硬化物の吸水率を測定した。

[0262] [表3]

実施例／比較例				実施例		比較例
				4	5	1
硬化性樹脂組成物	アラルキル樹脂又はノボラック樹脂	合成例（質量部）	7	53.0	－	－
			8	－	51.6	－
		ノボラック樹脂Ａ(質量部)		－	－	48.5
	エポキシ樹脂（質量部）			47.0	48.4	51.5
	硬化促進剤（質量部）			0.2	0.2	0.2
硬化物	吸水率（ｗｔ％）			0.18	0.19	0.21

[0263] 上表において、エポキシ樹脂および硬化促進剤は以下である。

・エポキシ樹脂：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル製、ｊｅｒ８２８、エポキシ当量＝１８６ｇ／当量）

・硬化促進剤：トリフェニルホスフィン（エポキシ樹脂に対して０．４質量％）

[0264] 得られた硬化性樹脂組成物２．４ｇをシリコンモールドに量りとり、常圧下

のオーブンで１６０℃、２時間、さらに１８０℃、６時間加熱した。加熱後、自然冷却して、直径２．８ｃｍ厚さ３ｍｍの硬化物を得た。得られた硬化物を５０℃オーブンで２４時間乾燥させた後に、デシケーター中で室温に冷却した。この時の質量をＷ１とする。乾燥後の硬化物を２３℃の水に２４時間浸漬した後、表面の水をふき取り質量を測定した。この時の質量をＷ２とする。吸水率を、吸水率（％）＝｛（Ｗ２－Ｗ１）／Ｗ１｝×１００の計算式から算出した。

[0265] 実施例４、５と比較例１との対比から、本実施形態のアラルキル樹脂からなる硬化性樹脂組成物の硬化物は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂（特許文献４に記載のノボラック樹脂に相当）からなる硬化性樹脂組成物の硬化物と比べて吸水率が低い事が理解される。硬化物の吸水率が低い事は、誘電特性や絶縁信頼性の観点から、電子デバイスに利用する際に有効である。

[0266] ＜樹脂の評価＞

表４に表される樹脂のガラス転移温度と５％熱重量減少温度を測定した。

[0267] [表4]

		ガラス転移温度 [℃]	５％熱重量減少温度 [℃]
合成例	11	155	370
	12	159	382
ノボラック樹脂Ｂ		151	379

[0268] ガラス転移温度は、示差走査熱量計（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、機種名ＤＳＣ７０００）を使用し、昇温速度１０℃／分の条件で測定した。

[0269] ５％熱重量減少温度は、示差熱・熱重量同時測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、機種名ＳＴＡ７２００）を使用し、窒素雰囲気下で昇温速度１０℃／分の条件で測定した。

[0270] 合成例１１、１２で得られた樹脂及びノボラック樹脂Ｂのガラス転移温度と５％熱重量減少温度の対比から、本実施形態のアラルキル樹脂は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂（特許文献４に記載のノボラック樹脂に相当

）と比べて耐熱性は同等である事が理解される。

[0271] ＜樹脂組成物の調製と評価＞

表５に表される樹脂組成物を調製し、アルカリ溶解速度を測定した。

[0272] [表5]

実施例／比較例				実施例				比較例	
				6	7	8	9	2	
樹脂組成物	アラルキル樹脂又はノボラック樹脂	合成例（質量部）	11	100	50	–	–	–	
			12	–	–	5	10	–	
		ノボラック樹脂B（質量部）		–	50	95	90	100	
		PGMEA		150	150	150	150	150	
	アルカリ溶解速度（nm/s）			24	114	138	58	186	

[0273] 以下手順で、樹脂のアルカリ溶解速度を評価した。

（１）合成例１１，１２で得られた樹脂及びノボラック樹脂Ｂの単体もしくは混合物を、ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に溶解し、その後、ポアサイズ０．２μｍのフィルターで濾過した。こうすることで、樹脂のＰＧＭＥＡ溶液を得た。

（２）ＨＭＤＳ処理がされたシリコンウエハの表面に、樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、ホットプレートを用いてＰＧＭＥＡを乾燥させた。このようにして、シリコンウエハの表面に樹脂膜を形成した。スピンコート条件の詳細は以下の通りである。

・スピンコート条件：スロープ５０ｓ、１，０００ｒｐｍ、６０ｓ

・乾燥条件：１１０℃、６０ｓ

・乾燥膜厚：１０μｍ

（３）上記（２）で形成した樹脂膜を、シリコンウエハごと、アルカリ水溶液（２．３８質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に浸漬した。そして、浸漬時間と膜厚との関係から、アルカリ溶解速度を算出した。

[0274] 実施例６～９、及び比較例２の結果から、本開示のアラルキル樹脂のアルカリ溶解速度は、本開示のアラルキル構造を有さない樹脂（特許文献４に記載のノボラック樹脂に相当）と比べて遅く、本開示のアラルキル樹脂を用いることで、アルカリ溶解速度を適度にコントロールすることができ、現像性や膜減りの改善を図ることができると理解される。

[0275] ＜感光性樹脂組成物（フォトレジスト組成物）の調製と評価＞

以下の手順で、感光性樹脂組成物（フォトレジスト組成物）を調製し、そして評価した。

（１）合成例１２で得られたアラルキル樹脂７５質量部と、キノンジアジド系感光剤（東洋合成社製、ＮＴ２００）２５質量部とを、ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）５００質量部に溶解し、その後、ポアサイズ０．２μｍのフィルターで濾過した。こうすることで、

感光性樹脂組成物（フォトレジスト組成物）を調製した。

（２）ＨＭＤＳ処理したシリコンウエハの表面に、感光性樹脂組成物（フォトレジスト組成物）をスピンコートにより塗布し、ホットプレートを用いてＰＧＭＥＡを乾燥させた。このようにして、シリコンウエハの表面に感光性樹脂膜（フォトレジスト膜）を形成した。

・スピンコート条件：スロープ１０ｓ、１，０００ｒｐｍ、６０ｓ

・乾燥条件：１１０℃、６０ｓ

・乾燥膜厚：１μｍ

（３）上記（２）で形成された感光性樹脂膜（フォトレジスト膜）の上に、様々な幅のライン／スペースパターンを有するフォトマスクを載せ、ｇ・ｈ線ランプ（ｇ、ｈ線が同時に出る装置）で、ｈ線換算で２００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光を照射した。

（４）光照射された感光性樹脂膜（フォトレジスト膜）を、シリコンウエハごと、現像液（２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に３０秒間浸漬して現像処理した。浸漬後、取り出したシリコンウエハ上の樹脂膜に窒素ガスを吹き付けることで、乾燥させた。このようにして、シリコンウエハ上に「パターン」を得た。

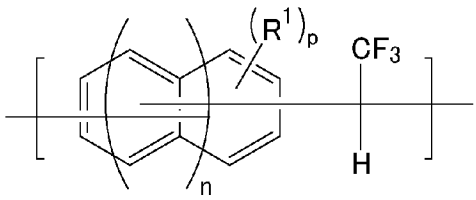
上記「パターン」を、マイクロスコープで観察した。観察の結果、ライン／スペース＝５μｍ／５μｍのパターンが解像できていることを確認した。この結果より、本開示のアラルキル樹脂は、フォトレジスト等の、電子デバイス製造の際に用いられる感光性樹脂組成物に好ましく適用されることが理解される。

[0276] 本願は、２０２１年１１月２日に出願された日本国特許出願２０２１－１７９５７１号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。

請求の範囲

[請求項1] 以下一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

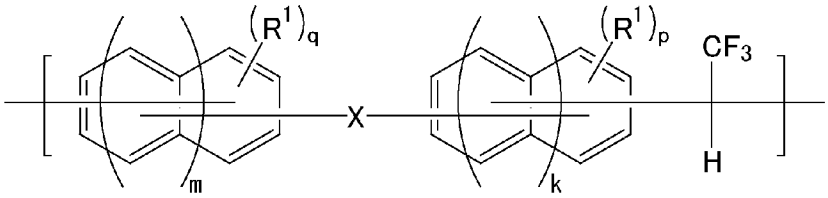
[化1]



(1)

一般式（１）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

[化2]



(2)

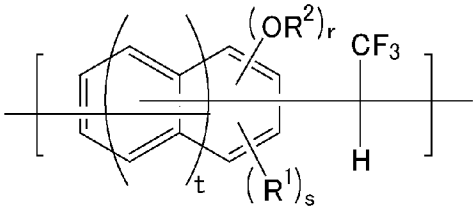
一般式（２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[請求項2] 上記一般式（１）で表される構造単位を有する請求項１に記載のアラルキル樹脂。

[請求項3] 上記一般式（２）で表される構造単位を有する請求項１に記載のアラルキル樹脂。

[請求項4] 請求項１に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（３）で表される構造単位をさらに含むアラルキル樹脂。

[化3]

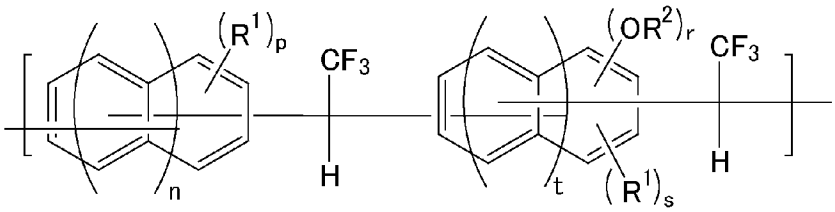


(3)

一般式（３）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８であり、Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

[請求項5] 請求項１に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[化4]

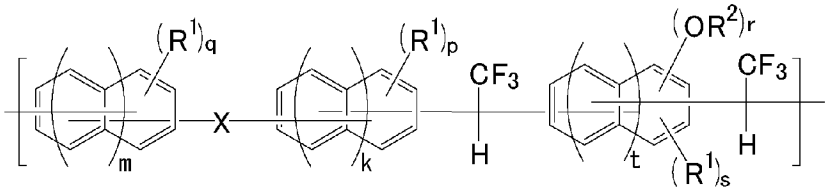


(4)

一般式（４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていて

もよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[化5]



(5)

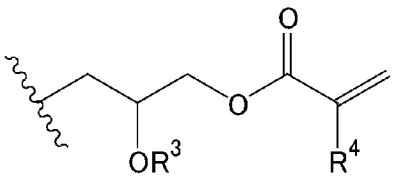
一般式（５）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[請求項6] 請求項４または５に記載のアラルキル樹脂であって、Ｒ[2]がグリシジル基を含むアラルキル樹脂。

[請求項7] 請求項４または５に記載のアラルキル樹脂であって、Ｒ[2]が重合性炭素－炭素二重結合を含むアラルキル樹脂。

[請求項8] 請求項４または５に記載のアラルキル樹脂であって、Ｒ[2]が以下一般式（６）で表される部分構造を有するアラルキル樹脂。

[化6]



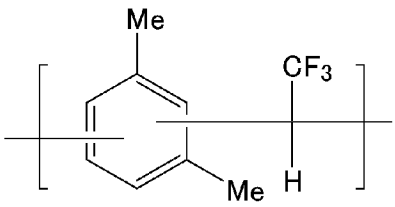
(6)

一般式（６）中、Ｒ^{3}は水素原子または１価の有機基を表し、Ｒ^{4}は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表す。

[請求項9] 請求項８に記載のアラルキル樹脂であって、Ｒ^{3}が末端にカルボキシ基を有する１価の有機基を表すアラルキル樹脂。

[請求項10] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（７）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

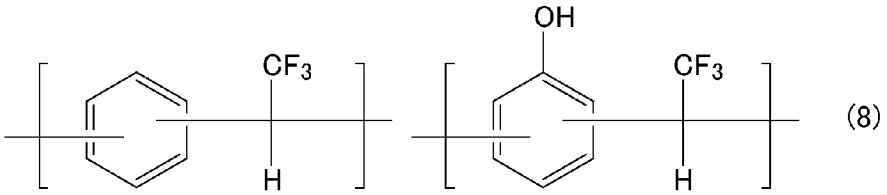
[化7]



(7)

[請求項11] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（８）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

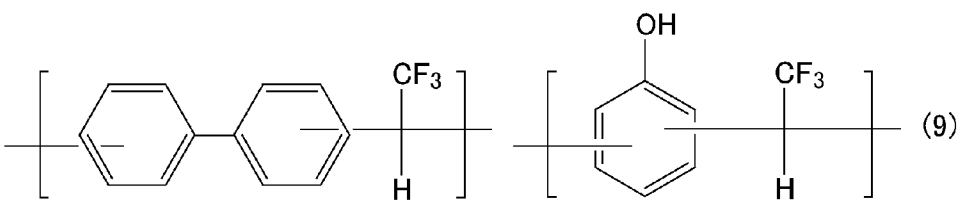
[化8]



(8)

[請求項12] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（９）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

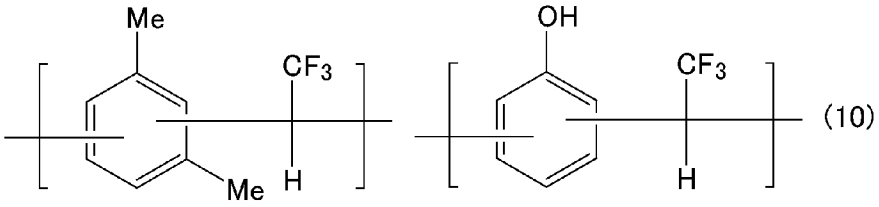
[化9]



(9)

[請求項13] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂であって、以下一般式（１０）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂。

[化10]



[請求項14] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂であって、重量平均分子量が３００～２００，０００であるアラルキル樹脂。

[請求項15] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂を含む、エポキシ樹脂の希釈剤。

[請求項16] 水酸基当量が１３０ｇ／当量以上である、請求項１５に記載のエポキシ樹脂の希釈剤。

[請求項17] 請求項１に記載のアラルキル樹脂又は請求項１５に記載のエポキシ樹脂の希釈剤を含む硬化性樹脂組成物。

[請求項18] さらにエポキシ樹脂を含む請求項１７に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項19] 請求項１または４に記載のアラルキル樹脂と、感光剤と、を含む感光性樹脂組成物。

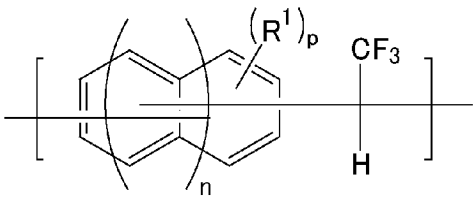
[請求項20] 請求項１９に記載の感光性樹脂組成物であって、フォトレジスト組成物、ソルダーレジスト組成物またはインプリント組成物である感光性樹脂組成物。

[請求項21] 請求項１７に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

[請求項22] 請求項２１に記載の硬化物を含む電子デバイス。

[請求項23] 芳香族化合物と、フルオラールとを、酸触媒の存在下で反応させることにより、以下一般式（１）または（２）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、アラルキル樹脂の製造方法。

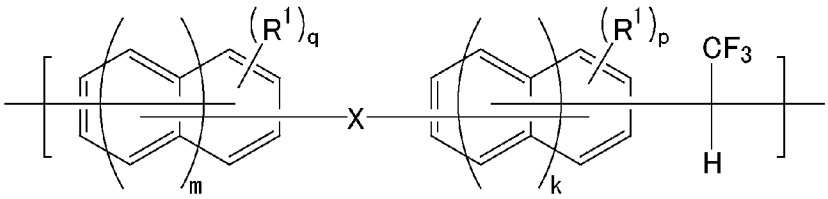
[化11]



(1)

一般式（１）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。

[化12]

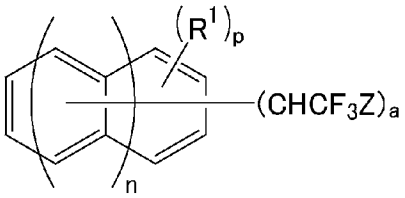


(2)

一般式（２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

[請求項24] 以下一般式（１１）または（１２）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、以下一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、アラルキル樹脂の製造方法。

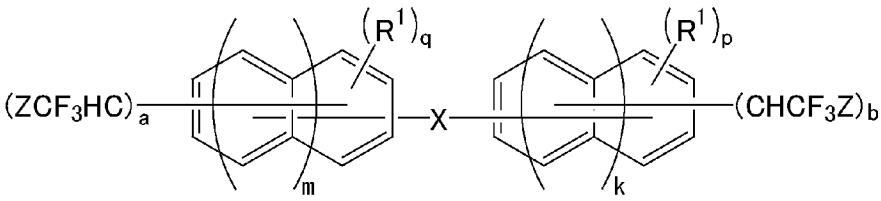
[化13]



(11)

一般式（１１）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。Ｚは水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Ｚが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

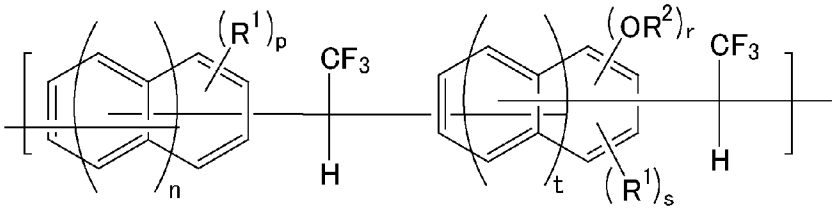
[化14]



(12)

一般式（１２）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｚは水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Ｚが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

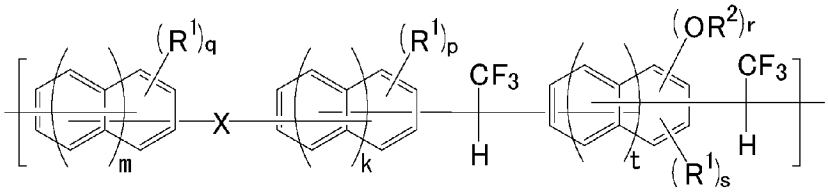
[化15]



(4)

一般式（４）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ｎが０のときｐ≦４の整数であり、ｎが１のときｐ≦６の整数であり、ｎが２のときｐ≦８の整数である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であり、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[化16]



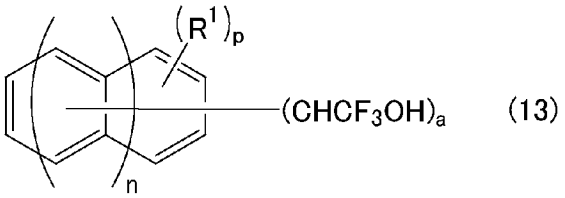
(5)

一般式（５）中、Ｒ[1]は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ[1]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ≦８の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが４のときｐ＋ｑ≦１６の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。Ｒ[2]は、水素原子、または１価の置換基を表し、Ｒ[2]が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｔは０～２の整数であり、ｒは１以上の整数であり、ｓは０以上の整数であ

り、ただし、ｔが０のときｒ＋ｓ≦４、ｔが１のときｒ＋ｓ≦６、ｔが２のときｒ＋ｓ≦８である。

[請求項25] 以下一般式（１３）または（１４）で表される芳香族化合物と、フェノール系化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより、前記一般式（４）または（５）で表される構造単位を有するアラルキル樹脂を製造する、請求項２４に記載のアラルキル樹脂の製造方法。

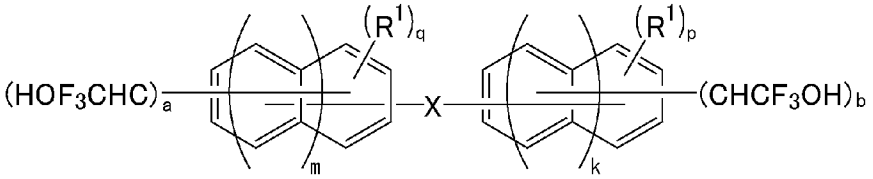
[化17]



(13)

一般式（１３）中、Ｒ１は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ１が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｎは０～２の整数であり、ａは２以上の整数であり、ｎが０のときｐ＋ａ≦６の整数であり、ｎが１のときｐ＋ａ≦８の整数であり、ｎが２のときｐ＋ａ≦１０の整数である。

[化18]



(14)

一般式（１４）中、Ｒ１は芳香環に直接結合する原子が酸素原子であるものを除く１価の置換基を表し、Ｒ１が複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよく、ｍおよびｋは０～２の整数であり、ａおよびｂは１以上の整数であり、ｍ＋ｋが０のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１０の整数であり、ｍ＋ｋが１のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１２の整数であり、ｍ＋ｋが２のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１４の整数であり、ｍ＋ｋが３のときｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１６の整数であり、ｍ＋ｋが４のと

きｐ＋ｑ＋ａ＋ｂ≦１８の整数であり、Ｘは単結合、または酸素原子を除く２価の置換基である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/040860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 10/02(2006.01)i; ***G03F 7/023***(2006.01)i
FI: C08G10/02; G03F7/023

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)

C08G10/02; G03F7/023

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 63-179914 A (IMPERIAL CHEM. IND. PLC) 23 July 1988 (1988-07-23) claims, examples, page 3, upper left column, page 3, lower right column to page 4, upper left column	1-3, 10, 14, 17, 19, 21, 23
A		4-9, 11-13, 15, 16, 18, 20, 22, 24, 25
X	WO 2020/162408 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 13 August 2020 (2020-08-13) claims, examples, paragraph [0185]	1, 2, 10, 14, 17, 19, 21-23
A		3-9, 11-13, 15, 16, 18, 20, 24, 25
A	WO 2021/193878 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) entire text	1-25

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 December 2022	**10 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/040860

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 63-179914 A	23 July 1988	EP 274203 A2 claims, examples, page 2, lines 1-2, page 2, lines 30-37	
WO 2020/162408 A1	13 August 2020	US 2022/0106444 A1 claims, examples, paragraph [0172] CN 113396137 A KR 10-2021-0124330 A	
WO 2021/193878 A1	30 September 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/040860

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 10/02(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i
FI: C08G10/02; G03F7/023

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））

C08G10/02; G03F7/023

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 63-179914 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 23.07.1988 (1988-07-23) 特許請求の範囲、実施例、３ページ左上欄、３ページ右下欄－４ページ左上欄	1-3,10,14,17,19,21,23
A		4-9,11-13,15,16,18,20,22,24,25
X	WO 2020/162408 A1 (セントラル硝子株式会社) 13.08.2020 (2020-08-13) 請求の範囲、実施例、［０１８５］	1,2,10,14,17,19,21-23
A		3-9,11-13,15,16,18,20,24,25
A	WO 2021/193878 A1 (セントラル硝子株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 全文	1-25

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
19.12.2022	10.01.2023

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）

北田　祐介 4J 4868

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/JP2022/040860

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 63-179914 A	23.07.1988	EP 274203 A2 請求の範囲、実施例、２ページ１－２行、２ページ３０－３７行、	
WO 2020/162408 A1	13.08.2020	US 2022/0106444 A1 請求の範囲、実施例、［０１７２］ CN 113396137 A KR 10-2021-0124330 A	
WO 2021/193878 A1	30.09.2021	（ファミリーなし）	