



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I633096 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：103141407

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 28 日

(51) Int. Cl. : C07D311/78 (2006.01)

C08G8/20 (2006.01)

(30) 優先權：2013/11/29 日本

2013-248012

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(JP)

日本

(72) 發明人：越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)；牧野嶋高史 MAKINOSHIMA, TAKASHI

(JP)；內山直哉 UCHIYAMA, NAOYA (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201321362A1

TW 201321891A1

JP 5-19463A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 67 頁

(54) 名稱

化合物或樹脂之精製方法

METHOD FOR PURIFICATION OF COMPOUND OR RESIN

(57) 摘要

本發明之精製方法，係特定之式(1)表示之化合物或具有特定之式(2)表示之結構的樹脂之精製方法，其係包含使含有不與水任意混合之有機溶劑及前述化合物或前述樹脂的溶液(A)、與酸性水溶液接觸的步驟。

The present invention relates to a method for purification of a specific compound represented by formula (1) or a specific resin having a structure represented by formula (2), comprising the step of contacting a solution (A) of the compound or resin in an organic solvent which is partially miscible with water, with an acidic aqueous solution.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化合物或樹脂之精製方法

Method for purification of compound or resin

【技術領域】

[0001] 本發明係關於具有特定結構之化合物或樹脂之精製方法。

【先前技術】

[0002] 具有苯并咕噸(benzoxanthene)骨架之化合物或樹脂，係耐熱性、耐蝕刻性、溶劑溶解性優良，因此被使用作為半導體用之塗佈劑、光阻用材料、半導體下層膜形成材料(例如參照專利文獻 1~2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1]國際公開第 2013/024778 號

[專利文獻 2]國際公開第 2013/024779 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0004] 上述用途中，特別是金屬含量，係為了提高

良率的重要性能項目。亦即，使用了金屬含量多之具有苯并咕噸骨架之化合物或樹脂時，會有半導體中殘存有金屬，降低半導體之電特性的情況，因而要求減低金屬含量。

減低了金屬含量之具有苯并咕噸骨架之化合物或樹脂的製造方法，可考量使含有該化合物或樹脂與有機溶劑之混合物，與離子交換樹脂接觸的方法、以過濾器過濾之方法等。

但是，使用離子交換樹脂的方法，在含有各種金屬離子的情況時，離子交換樹脂的選擇有困難，其係有依金屬種類不同而難以去除之問題、難以去除非離子性之金屬的問題、進而有運轉成本大的問題。

另一方面，以過濾器過濾之方法，係有難以去除離子性金屬之問題。因此，期望確立金屬含量減低之環狀化合物在工業上有利的精製方法。

[0005] 本發明係有鑑於上述習知技術所具有之課題而為者，本發明之目的係提供可減低在具有特定結構之特定化合物或樹脂中可作為雜質含有的各種金屬之含量的精製方法。

[用以解決課題之手段]

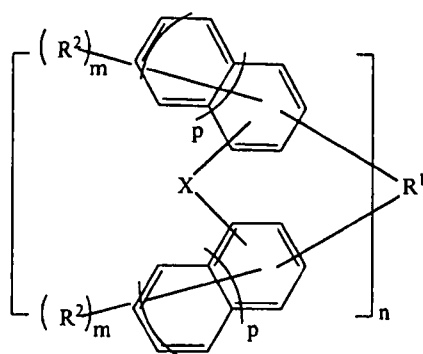
[0006] 本發明者等人為了解決上述課題而努力探討的結果，發現藉由使含有具有特定結構之化合物或樹脂與特定有機溶劑的溶液，與酸性水溶液接觸，會降低各種金屬之含量，而達成本發明。

[0007] 亦即，本發明係如下所述。

[1] 一種精製方法，其係下述式(1)表示之化合物或具有下述式(2)表示之結構的樹脂之精製方法，其包含

使含有不與水任意混合之有機溶劑及前述化合物或前述樹脂的溶液(A)、與酸性水溶液接觸之步驟，

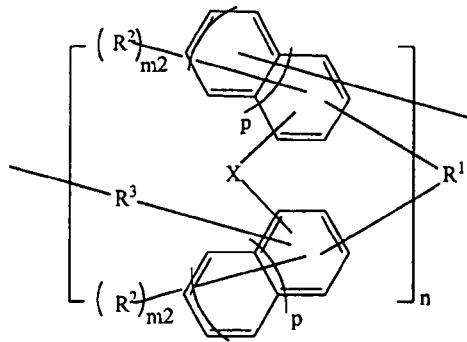
【化1】



(1)

(式(1)中，X 係各自獨立地為氧原子或硫原子， R^1 為單鍵或碳數 1~30 之 $2n$ 價烴基，該烴基可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基， R^2 係各自獨立地為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基或羥基，此處， R^2 之至少 1 者為羥基，m 係各自獨立地為 1~6 之整數，p 係各自獨立地為 0 或 1，n 為 1~4 之整數)；

【化 2】



(2)

(式(2)中，X 係各自獨立地為氧原子或硫原子， R^1 為單鍵或碳數 1~30 之 $2n$ 價烴基，該烴基可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基， R^2 係各自獨立地為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基或烴基，此處， R^2 之至少 1 者為烴基， R^3 係各自獨立地為單鍵或碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀之伸烷基， m^2 係各自獨立地為 1~5 之整數， p 係各自獨立地為 0 或 1， n 為 1~4 之整數)。

[2] 如[1]之精製方法，其中前述酸性水溶液，係選自由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群組之 1 種以上的礦酸水溶液；或選自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、*p*-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群組之 1 種以上的有機酸水溶液。

[3] 如[1]或[2]之精製方法，其中前述不與水任意混合之有機溶劑，係甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯或乙酸乙酯。

[4] 如[1]或[2]之精製方法，其中前述不與水任意混合之有機溶劑，係甲基異丁基酮或乙酸乙酯。

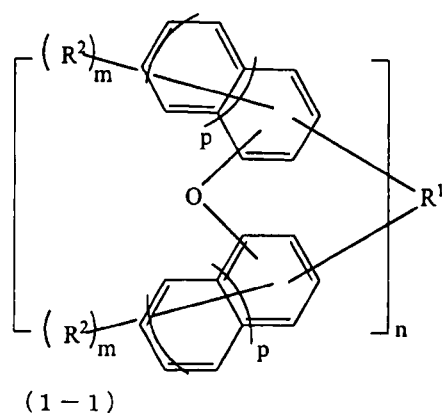
[5] 如 [1]~[4] 中任一項之精製方法，其中前述溶液 (A)，相對於前述式 (1) 表示之化合物或具有前述式 (2) 表示之結構的樹脂而言，係含有 0.1~100 質量倍之與水任意混合之有機溶劑。

[6] 如 [5] 之精製方法，其中前述與水任意混合之有機溶劑，係 N-甲基吡咯啉酮或丙二醇單甲基醚。

[7] 如 [1]~[6] 中任一項之精製方法，其中於以使前述溶液 (A) 與酸性水溶液接觸之步驟來進行萃取處理後，進一步包含以水進行萃取處理的步驟。

[8] 如 [1]~[7] 中任一項之精製方法，其中前述式 (1) 表示之化合物，係下述式 (1-1) 表示之化合物，

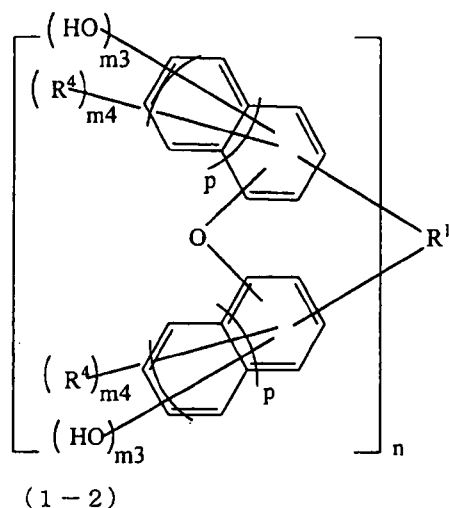
【化 3】



(上述式 (1-1) 中， R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 n ，係與上述式 (1) 中說明者為相同意義)。

[9] 如 [8] 之精製方法，其中前述式 (1-1) 表示之化合物，係下述式 (1-2) 表示之化合物，

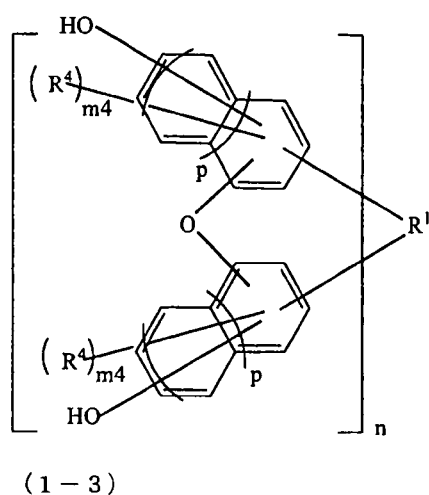
【化4】



(上述式(1-2)中， R^1 、 p 及 n ，係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 係與上述式(1)中說明之 R^2 為相同意義， m^3 係各自獨立地為 1~6 之整數， m^4 係各自獨立地為 0~5 之整數， m^3+m^4 為 1~6 之整數)。

[10] 如[9]之精製方法，其中前述式(1-2)表示之化合物，係下述式(1-3)表示之化合物，

【化5】

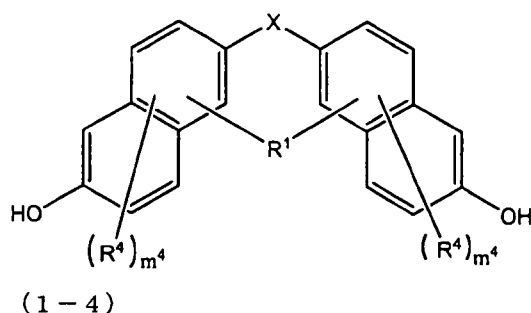


(上述式(1-3)中， R^1 、 p 及 n 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意

義)。

[11] 如[1]~[7]中任一項之精製方法，其中前述式(1)表示之化合物，係下述式(1-4)表示之化合物，

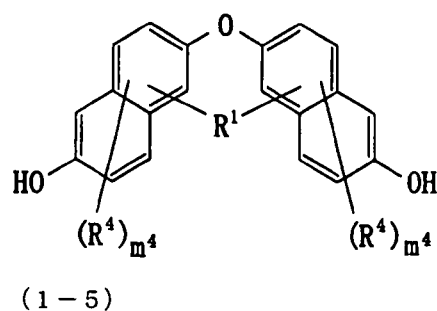
【化6】



(上述式(1-4)中，X、R¹係與上述式(1)中說明者為相同意義，R⁴、m⁴，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義)。

[12] 如[11]之精製方法，其中前述式(1-4)表示之化合物，係下述式(1-5)表示之化合物，

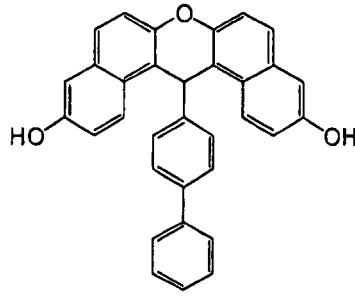
【化7】



(上述式(1-5)中，R¹係與上述式(1)中說明者為相同意義，R⁴、m⁴，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義)。

[13] 如[12]之精製方法，其中前述式(1-5)表示之化合物，係下述式(BisN-1)表示之化合物，

【化8】



(BisN-1)

【發明之效果】

[0008] 依照本發明之精製方法，可減低於具有特定結構之化合物或樹脂中可作為雜質含有的各種金屬之含量。

【實施方式】

[0009] 以下，說明本發明之實施形態(以下稱為本實施形態)。再者，本實施形態係用以說明本發明之例示，本發明不僅限定於本實施形態。

[0010] 本實施形態之精製方法，係下述式(1)表示之化合物或具有下述式(2)表示之結構的樹脂之精製方法。進一步地，本實施形態之精製方法，係包含使含有不與水任意混合之有機溶劑及前述化合物或前述樹脂的溶液(A)、與酸性水溶液接觸的步驟。因為係如上述之構成，因此依照本實施形態之精製方法，可減低於具有特定結構之化合物或樹脂中可作為雜質含有的各種金屬之含量。

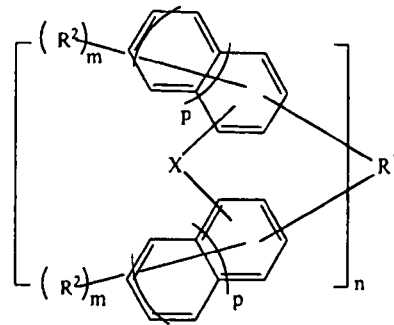
更詳細而言，本實施形態中，可將上述化合物或上述樹脂溶解於不與水任意混合之有機溶劑中，進而使該溶液

與酸性水溶液接觸，進行萃取處理。藉此，可在使含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂及有機溶劑之溶液(A)中所含的金屬成分移動至水相後，使有機相與水相分離，而精製金屬含量經減低之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂。

[0011] 本實施形態中使用之化合物，係下述式(1)表示之化合物。

[0012]

【化9】



(1)

[0013] 上述式(1)中， X 係各自獨立地為氧原子或硫原子，各個萘環係透過該 X 而鍵結。 R^1 為單鍵或碳數 1~30 之 $2n$ 價烴基，各個萘環係透過該 R^1 而鍵結。此處， $2n$ 價烴基亦可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基。 R^2 係各自獨立地為選自由碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基及羥基所成群組之 1 價取代基，於每萘環各鍵結有 m 個。此處， R^2 之至少 1 個為羥基。又， m 係各自獨立地為 1~6 之整數， p 係各自獨立地為 0 或 1， n 為 1~4 之

整數。

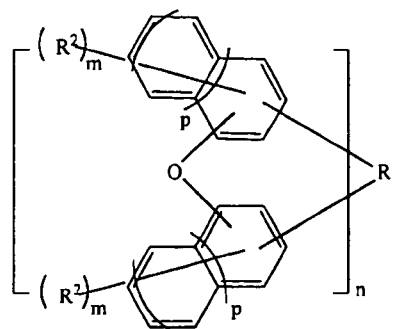
[0014] 再者，前述 $2n$ 價烴基，於 $n=1$ 時，係指碳數 1~30 之伸烷基， $n=2$ 時，係指碳數 1~30 之烷四基， $n=3$ 時，係指碳數 2~30 之烷六基， $n=4$ 時，係指碳數 3~30 之烷八基。前述 $2n$ 價烴基可列舉例如具有直鏈狀、分支狀或環狀結構者。

[0015] 又，前述 $2n$ 價烴基，亦可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基。此處，前述環式烴基，亦包含有橋環式烴基。

[0016] 此處，上述式(1)表示之化合物，就原料之獲得容易度的觀點而言，較佳為下述式(1-1)所示之化合物。

[0017]

【化10】



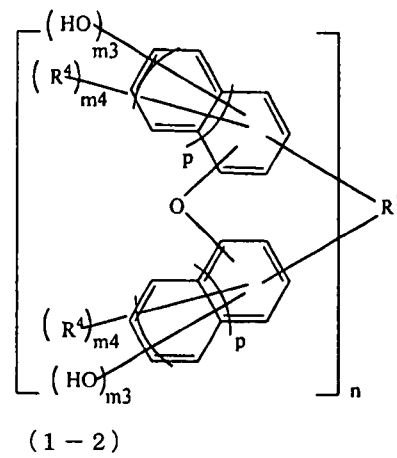
(1-1)

[0018] 上述式(1-1)中， R^1 、 R^2 、 m 、 n ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0019] 又，上述一般式(1-1)所示之化合物，由對有機溶劑之溶解性的觀點而言，更佳為下述式(1-2)所示之化合物。

[0020]

【化1 1】

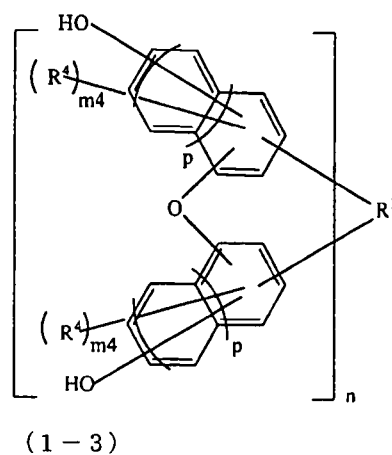


[0021] 上述式(1-2)中， R^1 及 n ，係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 係與上述式(1)中說明之 R^2 為相同意義， m^3 係各自獨立地為 1~6 之整數， m^4 係各自獨立地為 0~5 之整數， m^3+m^4 為 1~6 之整數。

[0022] 上述一般式(1-2)表示之化合物，由對有機溶劑進一步的溶解性之觀點而言，又更佳為下述式(1-3)表示之化合物。

[0023]

【化1 2】

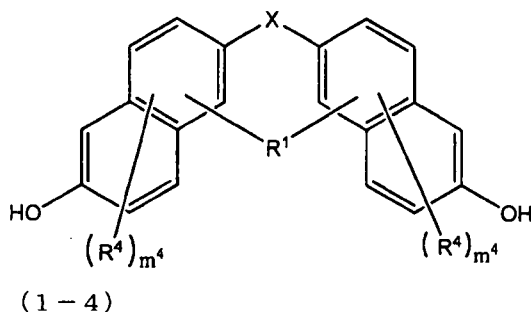


[0024] 上述式(1-3)中， R^1 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義。

[0025] 又，由低分子量之觀點而言，上述式(1)表示之化合物，較佳為上述式(1)中 $n=1$ 之態樣，亦即下述式(1-4)表示之化合物。

[0026]

【化13】

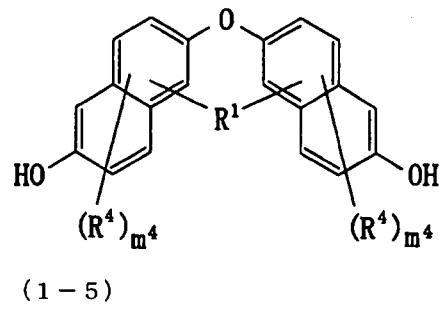


[0027] 上述式(1-4)中， X 、 R^1 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義。

[0028] 又進一步地，上述一般式(1-4)表示之化合物，更佳為上述式(1-4)中 $X=O$ (氧原子)之態樣，亦即下述式(1-5)表示之化合物。

[0029]

【化14】

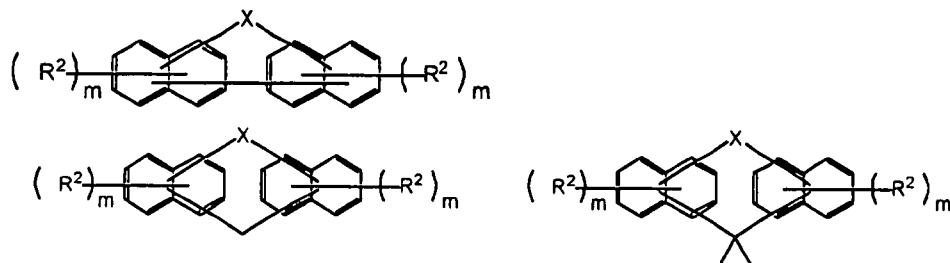


[0030] 上述式(1-5)中， R^1 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義。

[0031] 上述一般式(1)表示之化合物之具體例子如以下所示，但不限定為此處所列舉者。

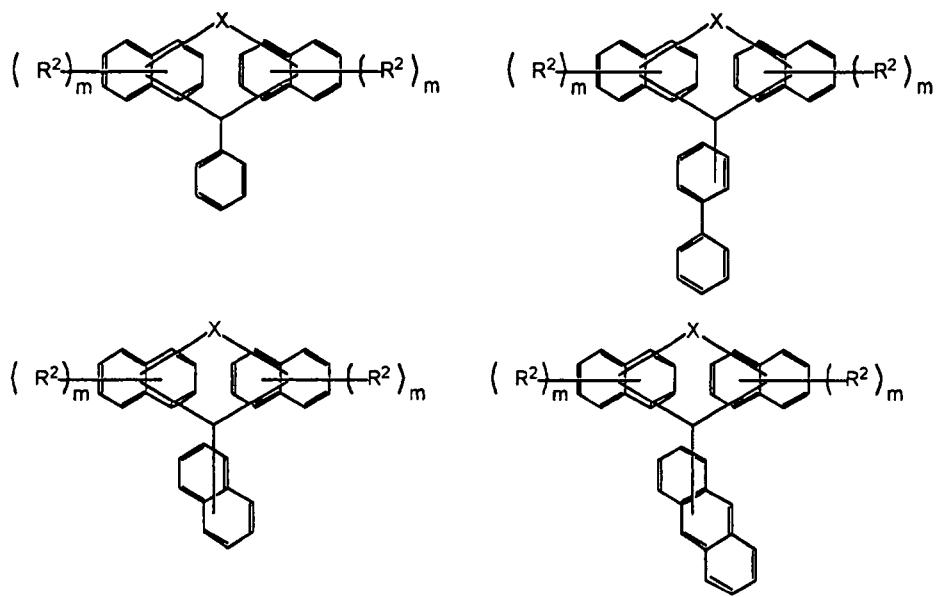
[0032]

【化15】



[0033]

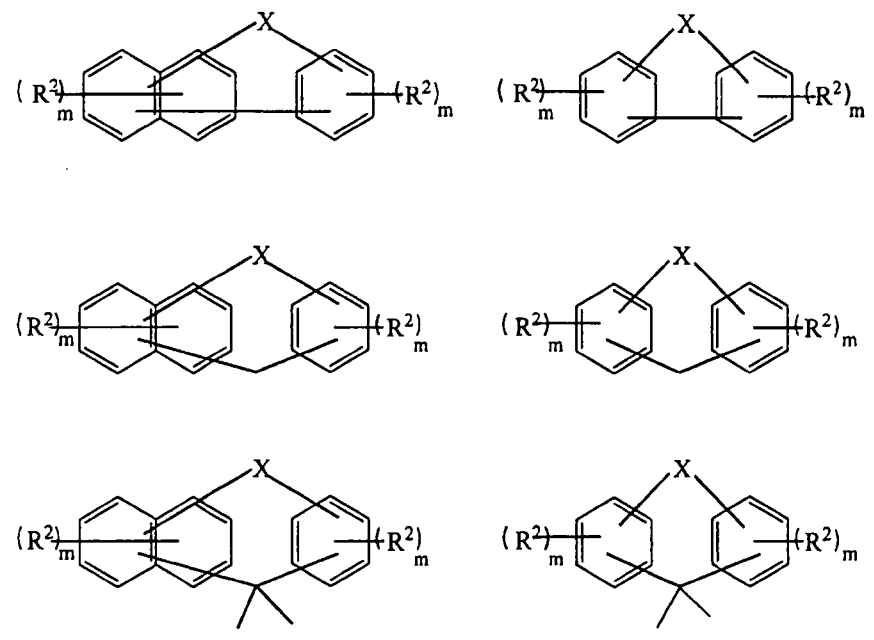
【化16】



[0034] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0035]

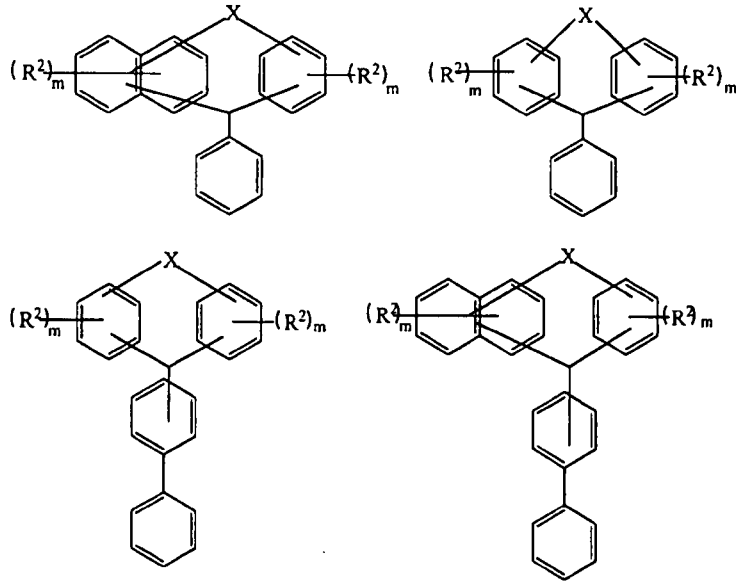
【化17】



[0036]

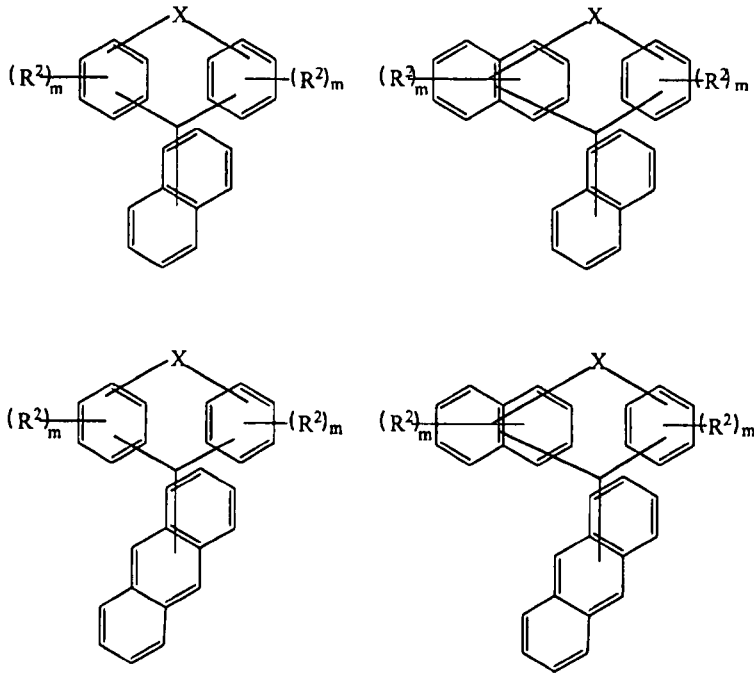


【化18】



[0037]

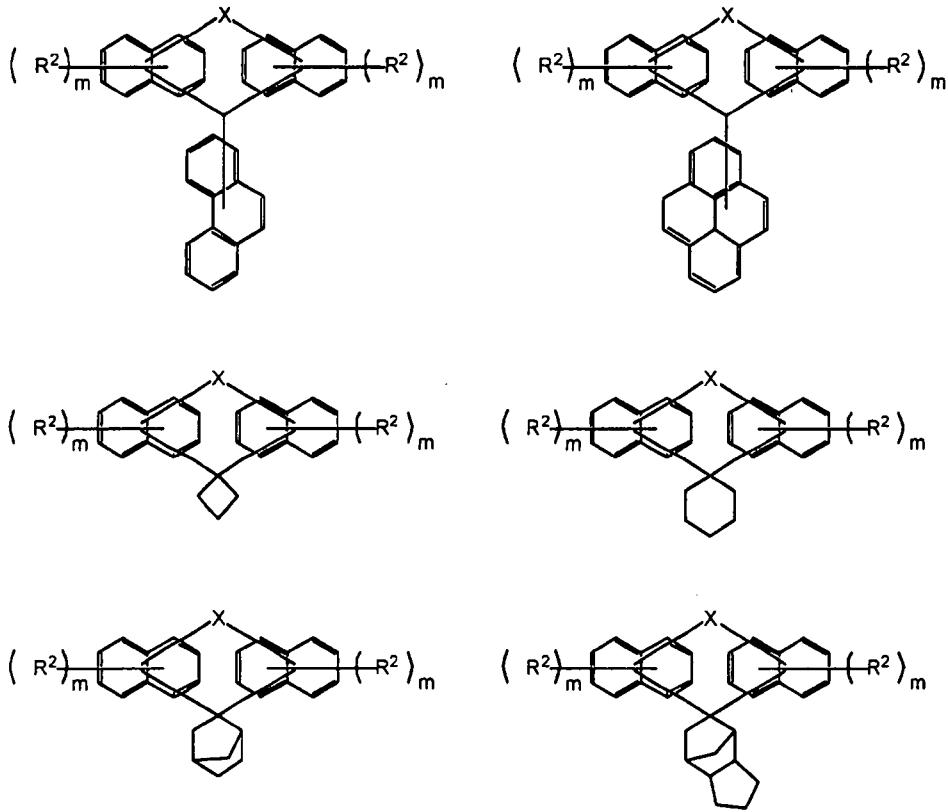
【化19】



[0038] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

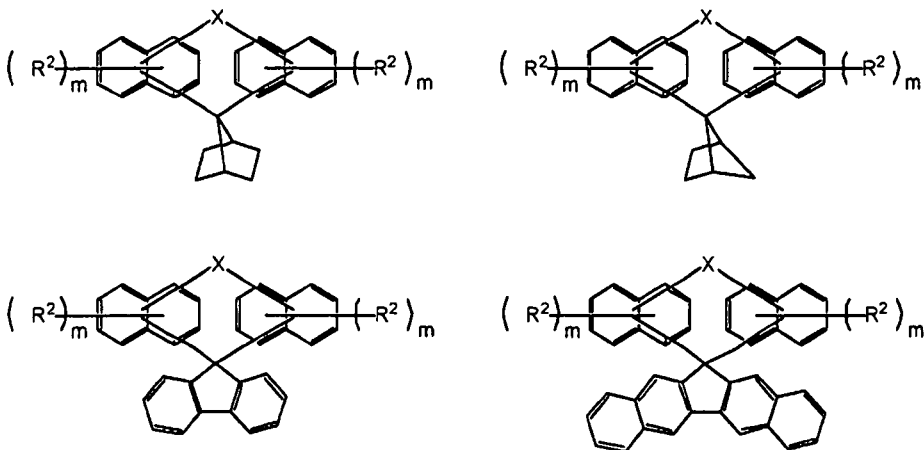
[0039]

【化20】



[0040]

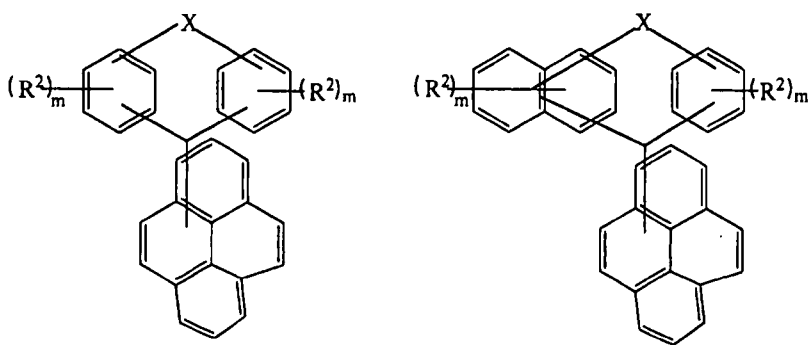
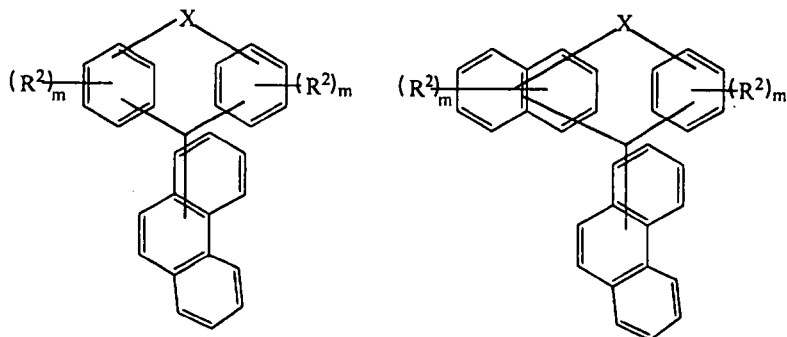
【化21】



[0041] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

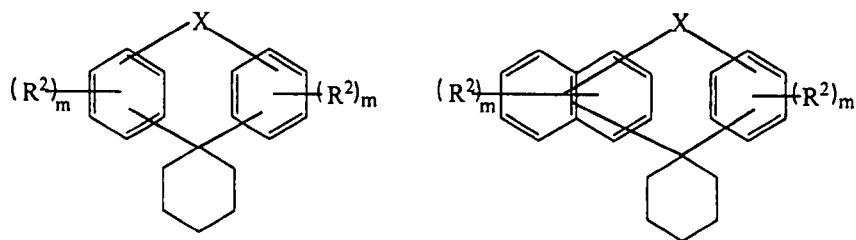
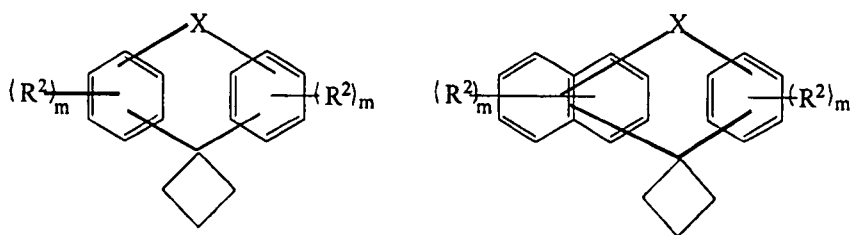
[0042]

【化22】



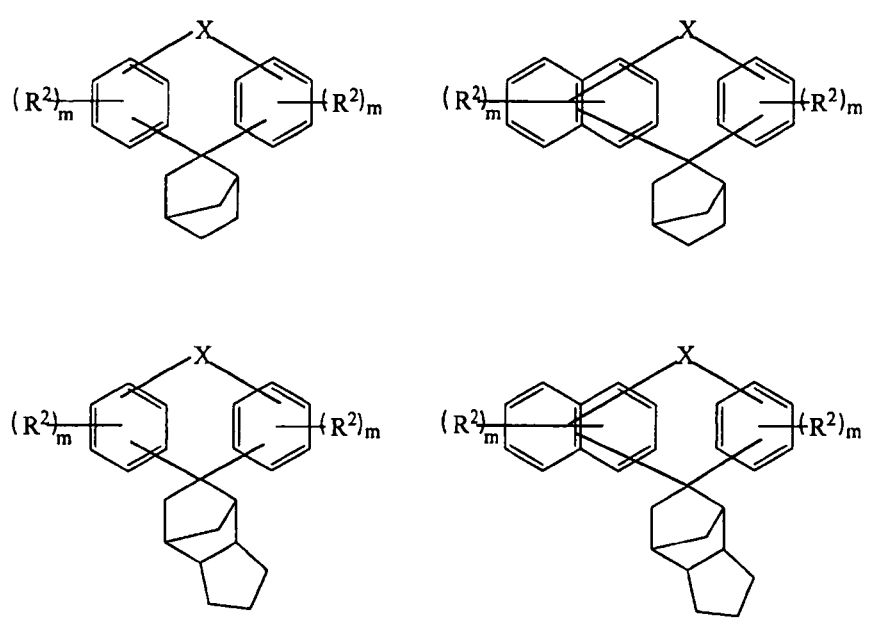
[0043]

【化23】



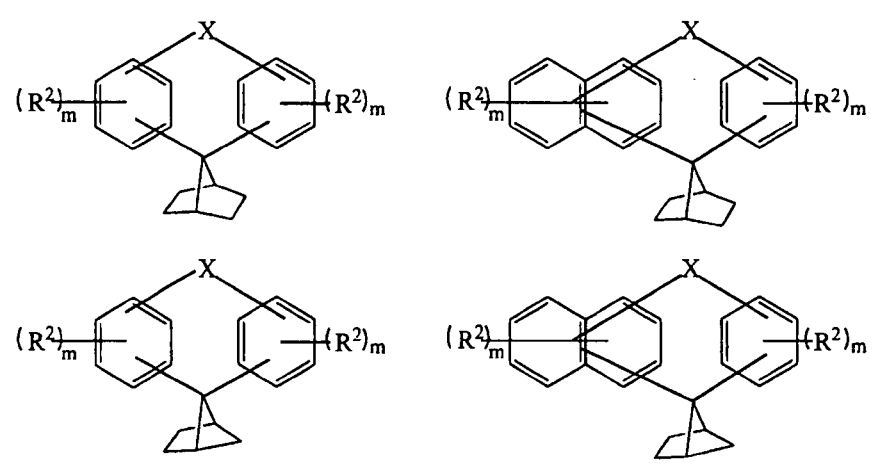
[0044]

【化24】



[0045]

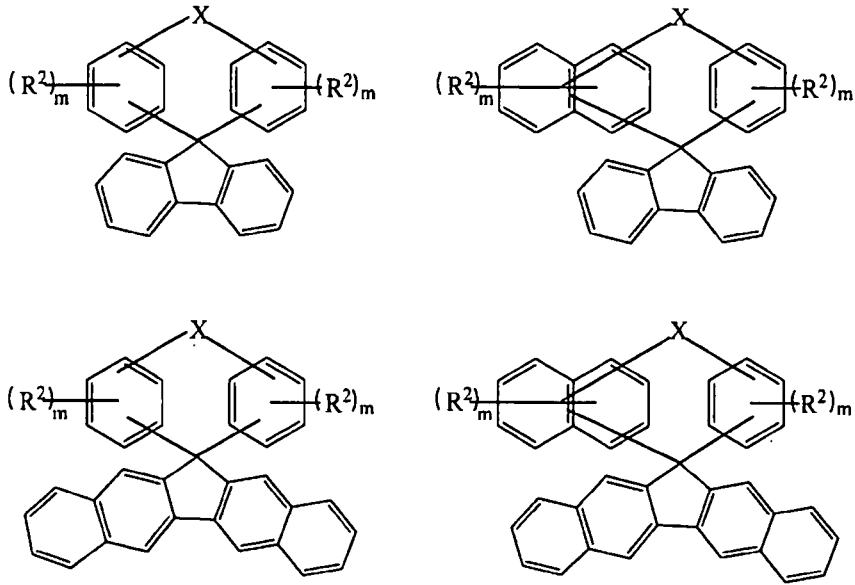
【化25】



[0046]



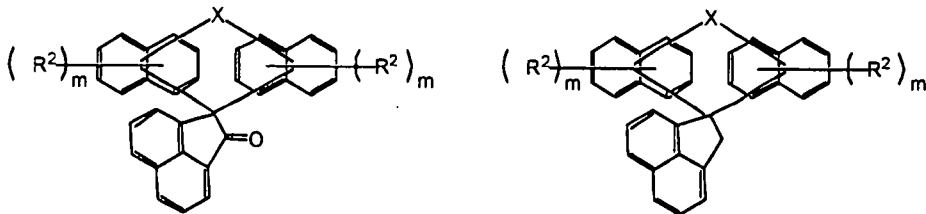
【化26】



[0047] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

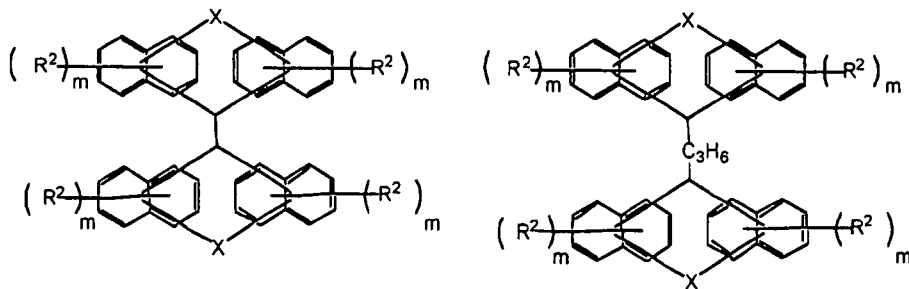
[0048]

【化27】



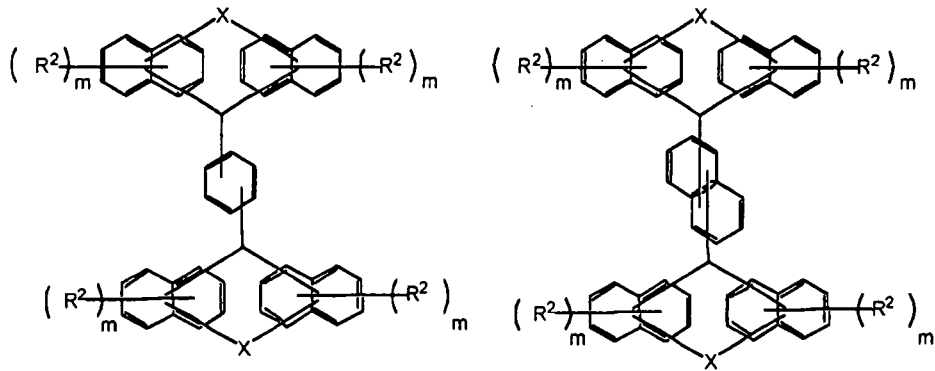
[0049]

【化28】



[0050]

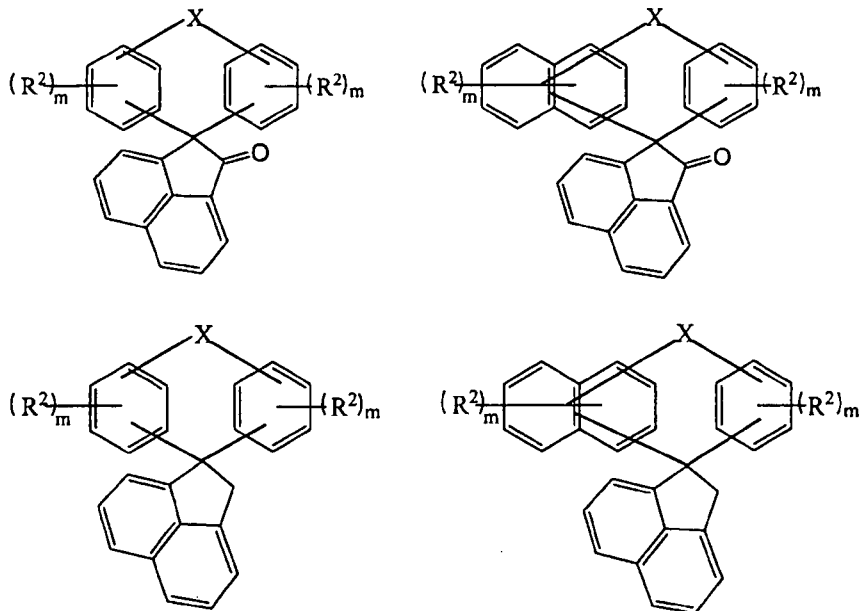
【化29】



[0051] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

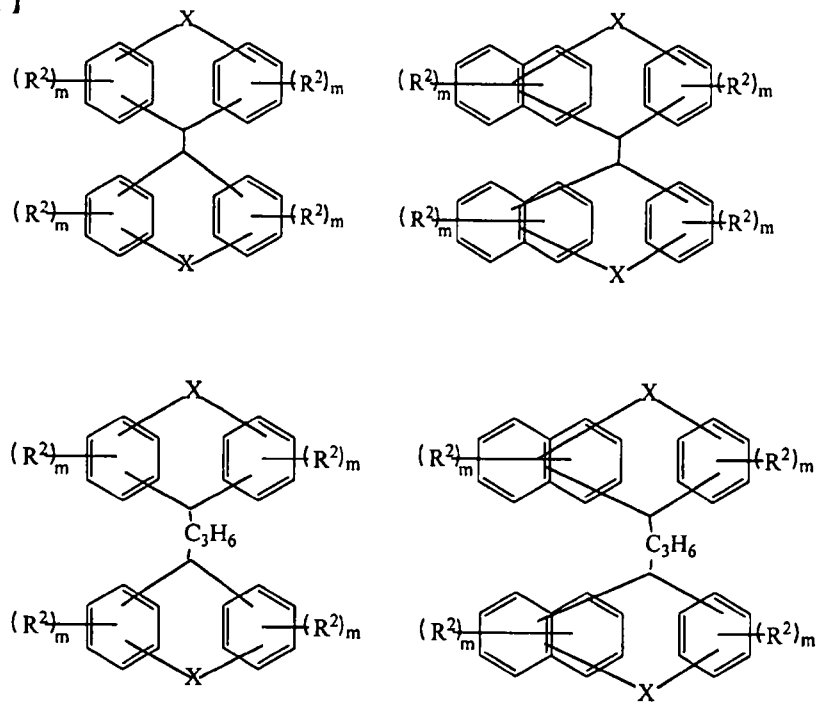
[0052]

【化30】



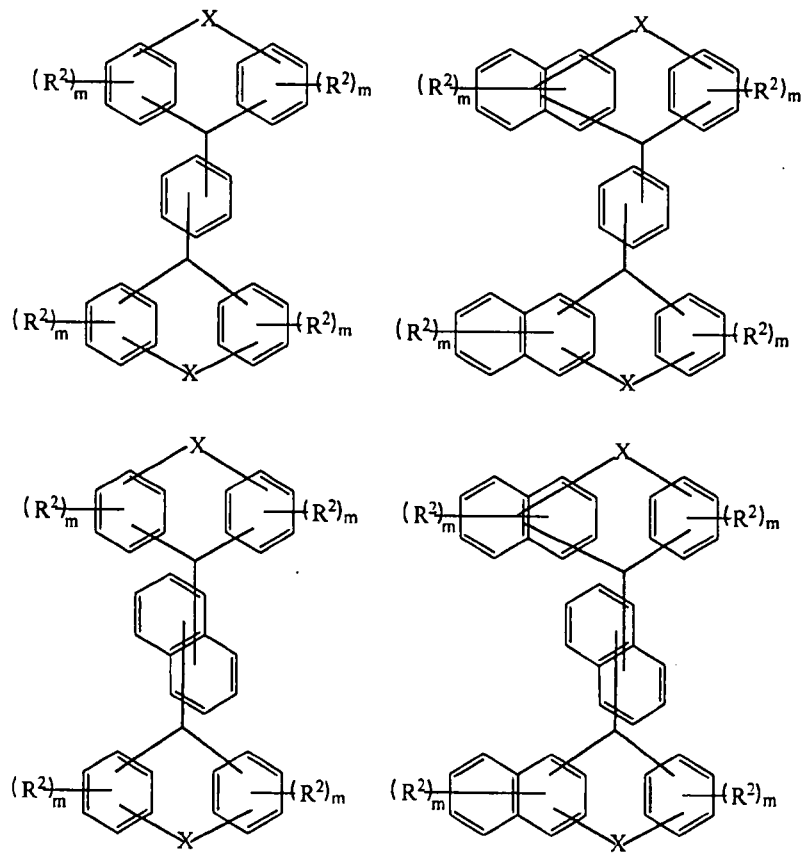
[0053]

【化 3 1】



[0054]

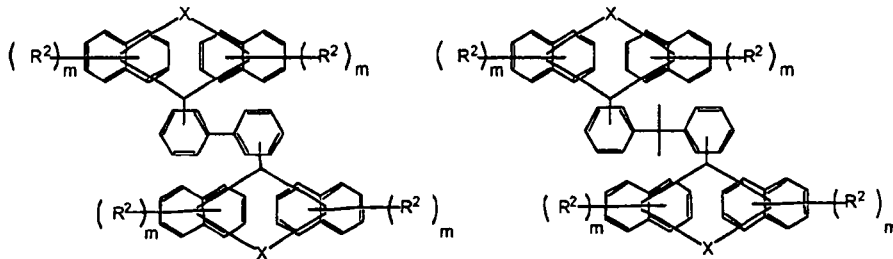
【化 3 2】



[0055] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

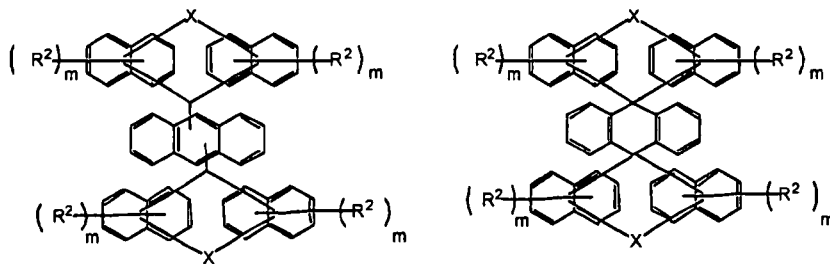
[0056]

【化33】



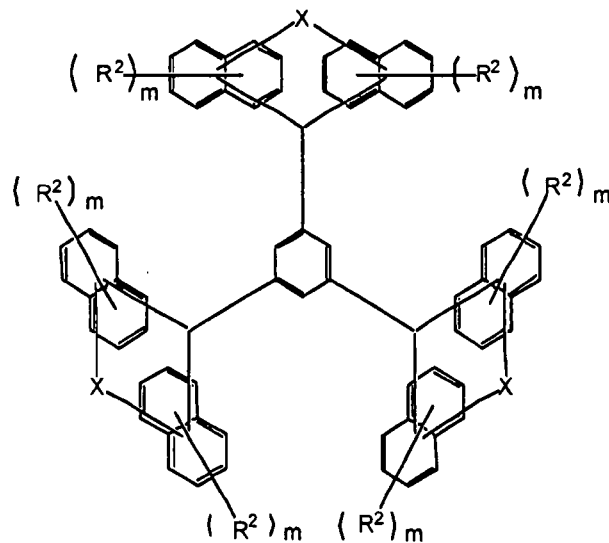
[0057]

【化34】



[0058]

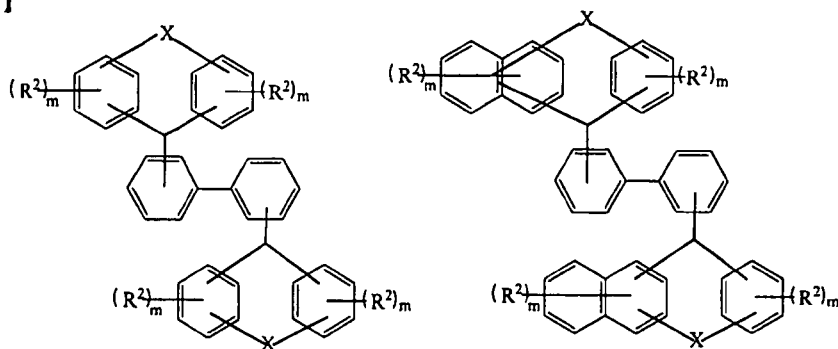
【化35】



[0059] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

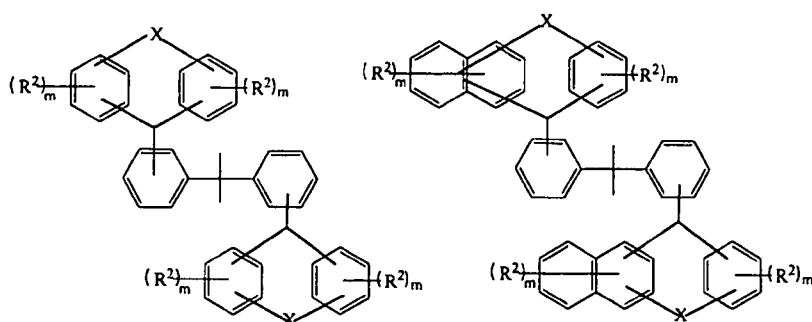
[0060]

【化36】



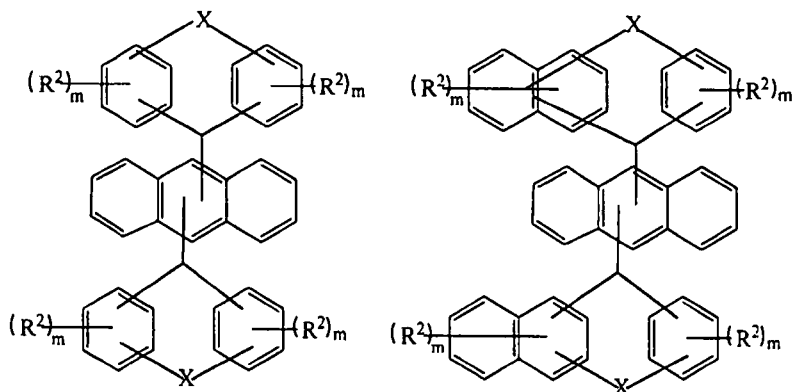
[0061]

【化37】



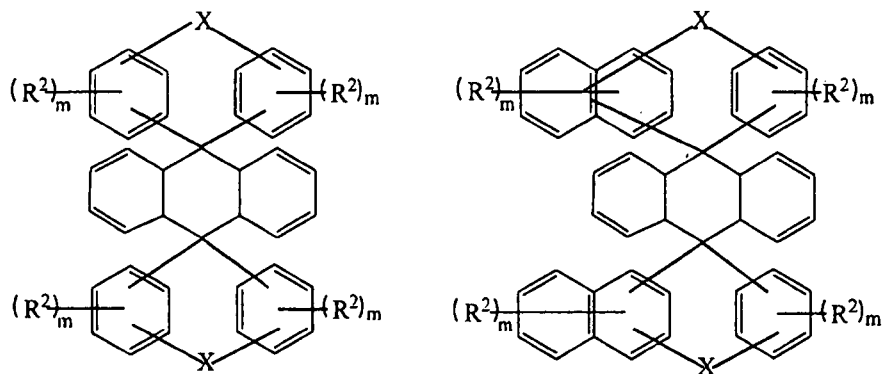
[0062]

【化38】



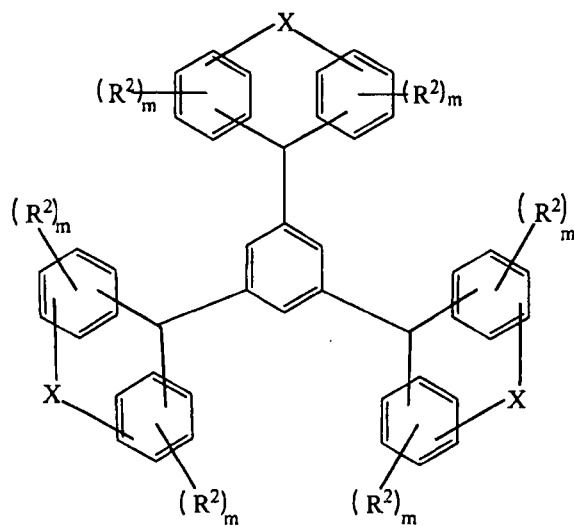
[0063]

【化39】



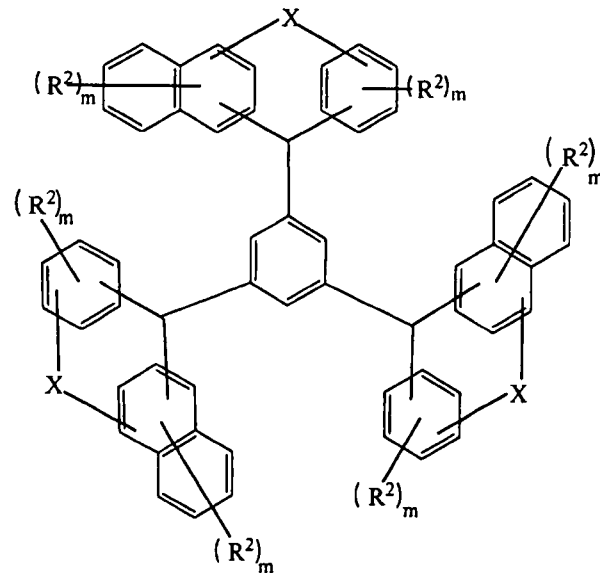
[0064]

【化40】



[0065]

【化41】

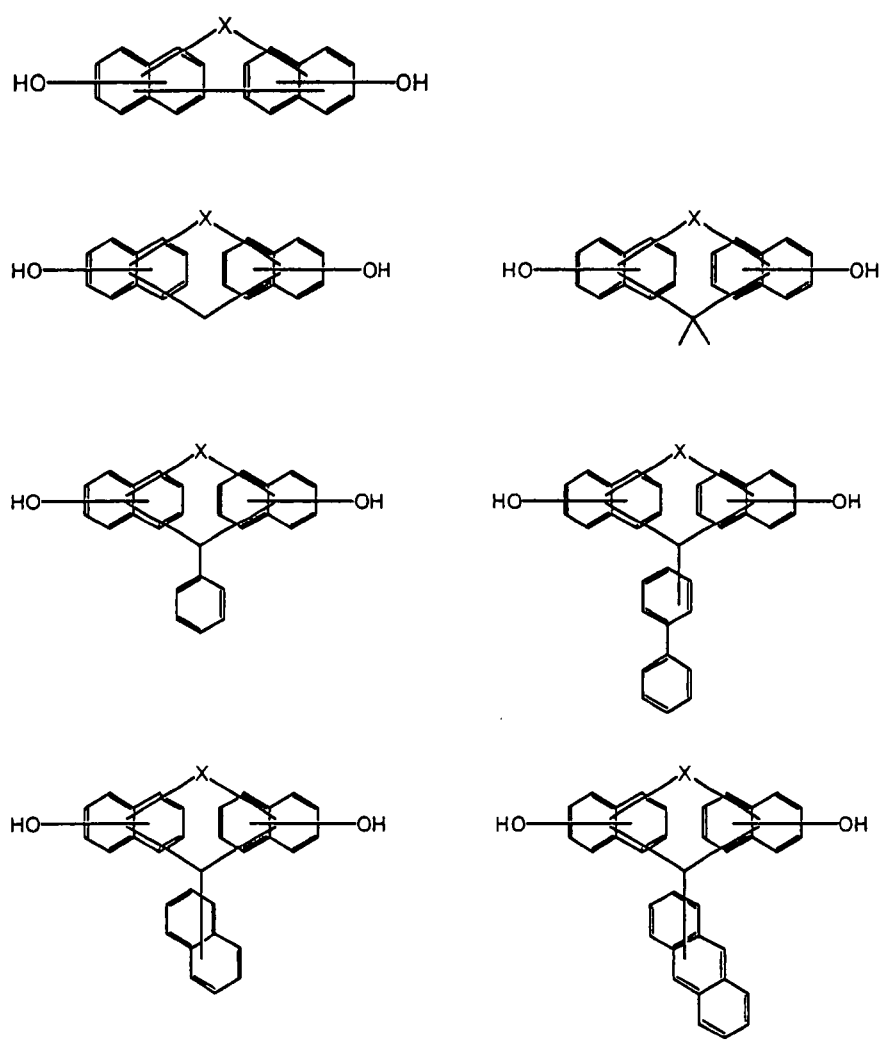


[0066] 上述式中， R^2 、 X 、 m ，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0067] 上述式(1)表示之化合物之具體例子，進一步於以下進行例示，但不限於此處所列舉者。

[0068]

【化42】

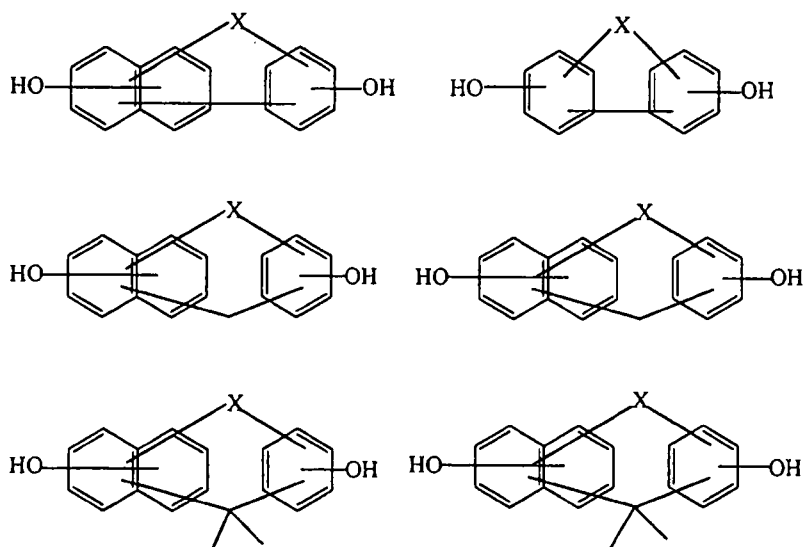


[0069] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0070]

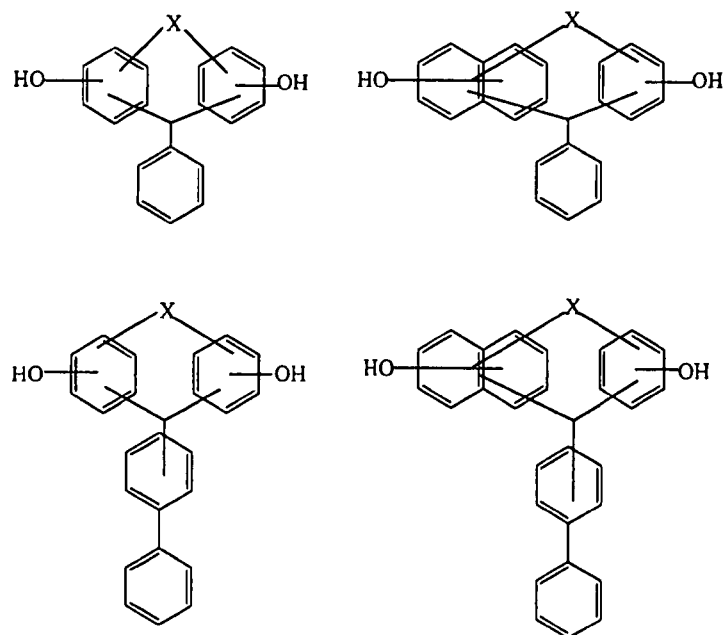


【化43】



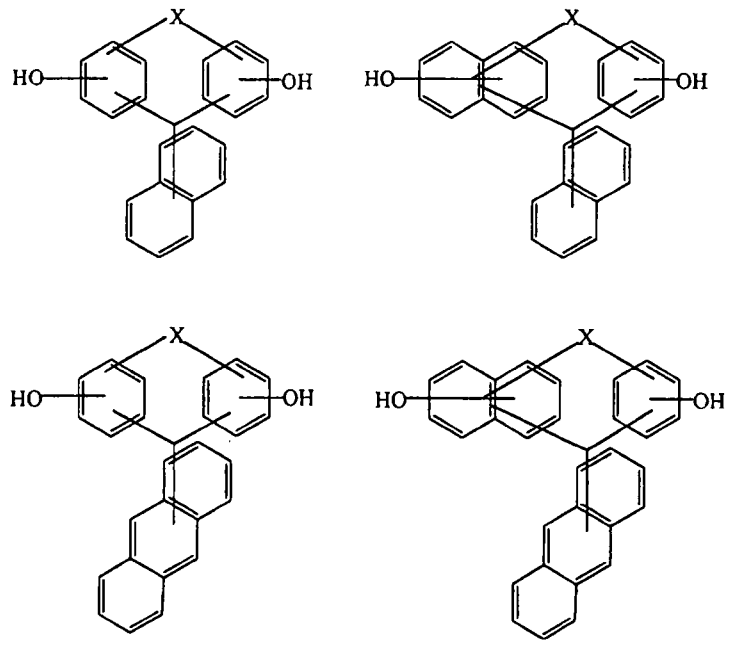
[0071]

【化44】



[0072]

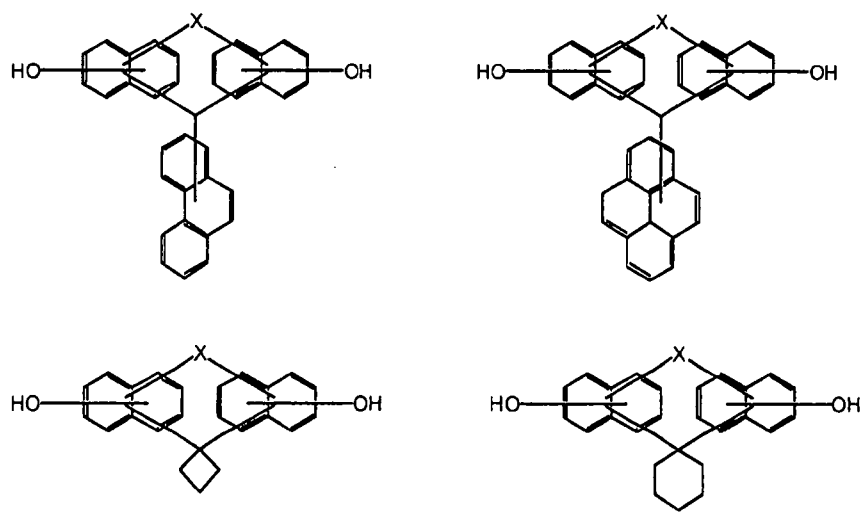
【化45】



[0073] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0074]

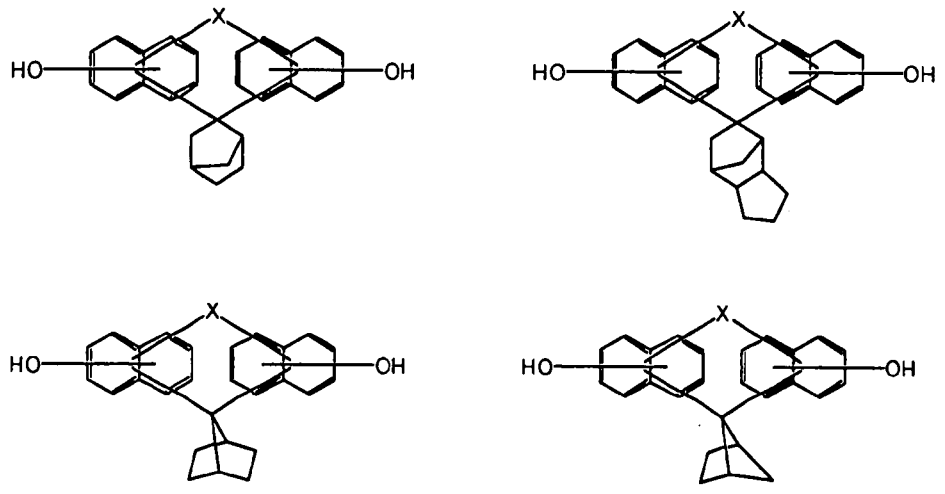
【化46】



[0075]



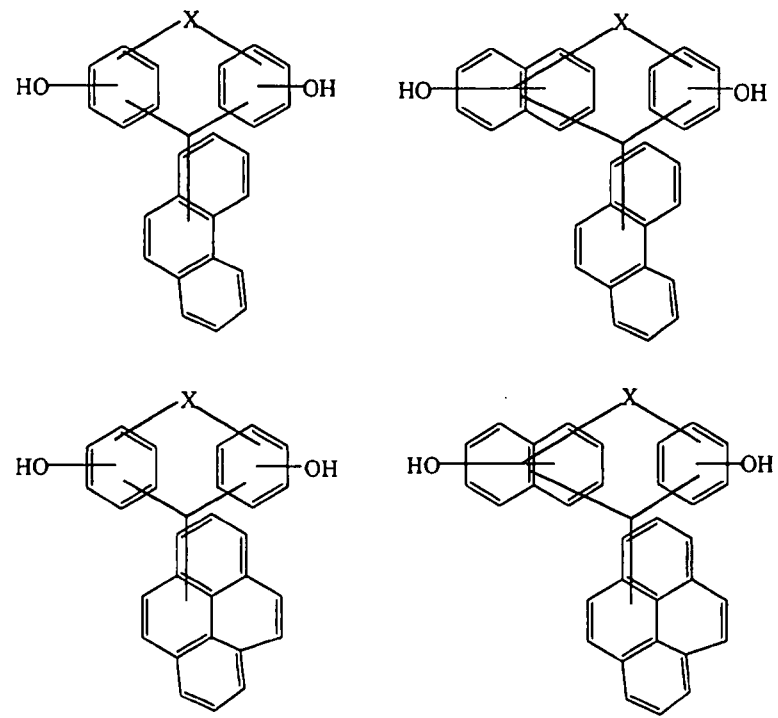
【化47】



[0076] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

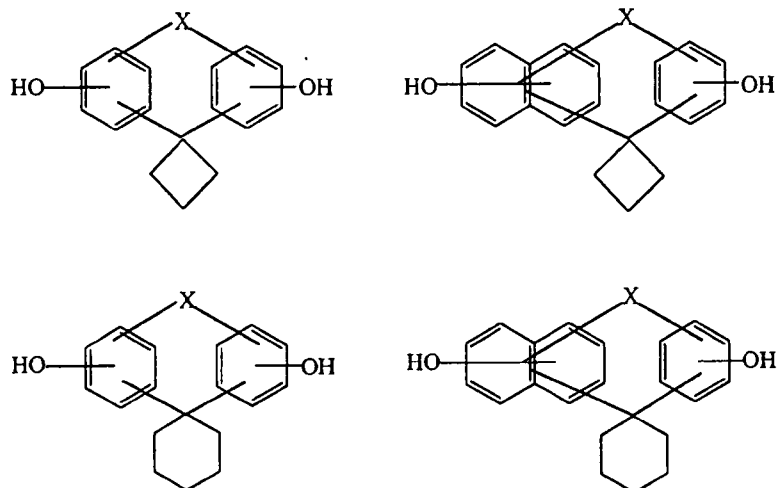
[0077]

【化48】



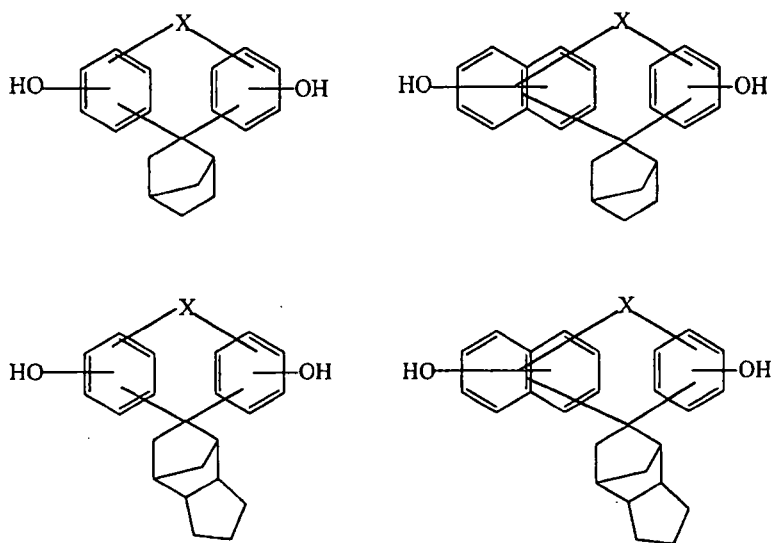
[0078]

【化49】



[0079]

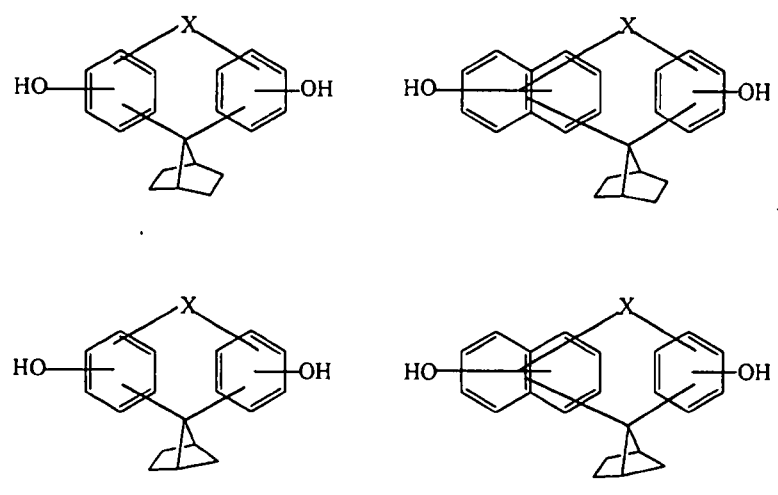
【化50】



[0080]



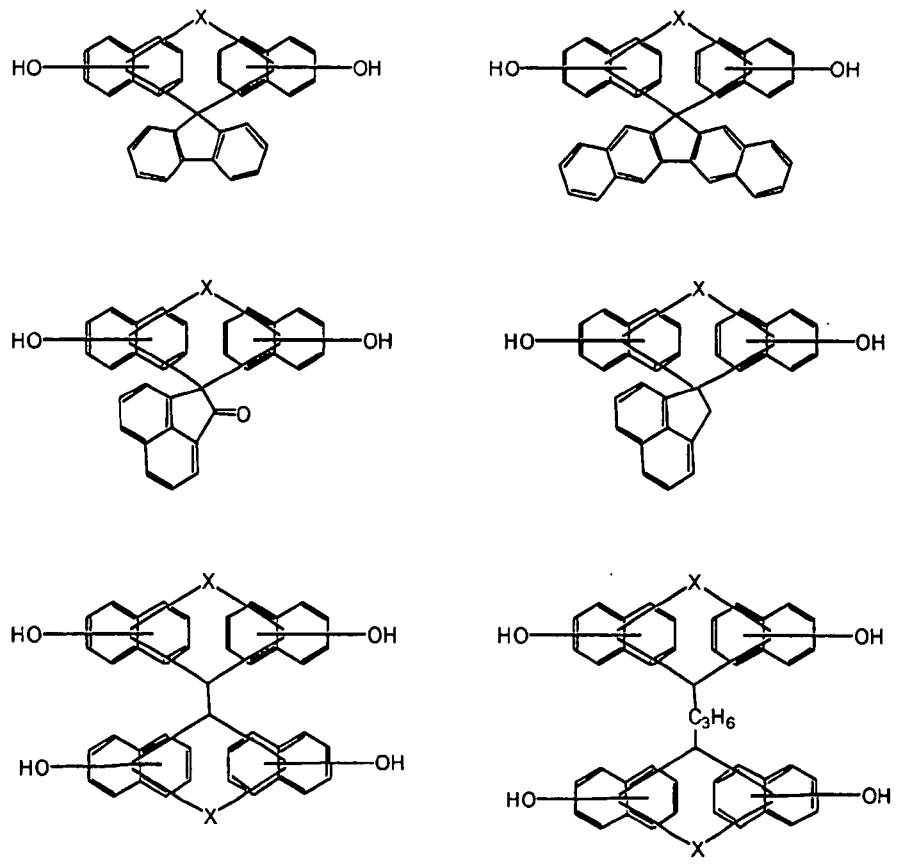
【化5 1】



[0081] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0082]

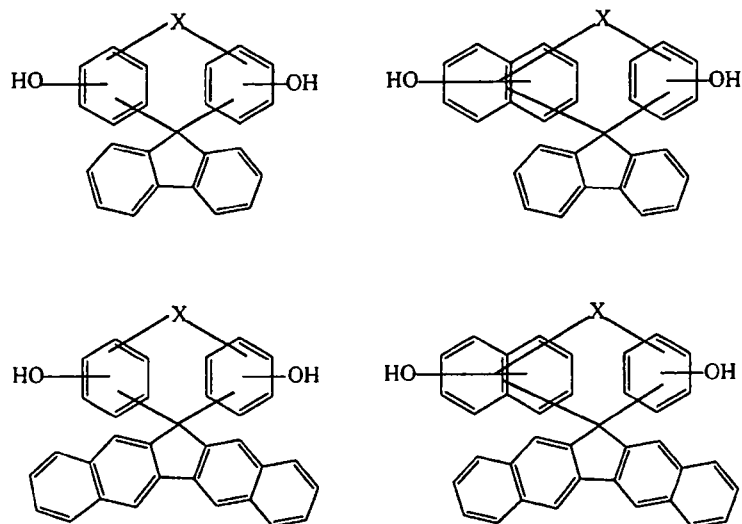
【化5 2】



[0083] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

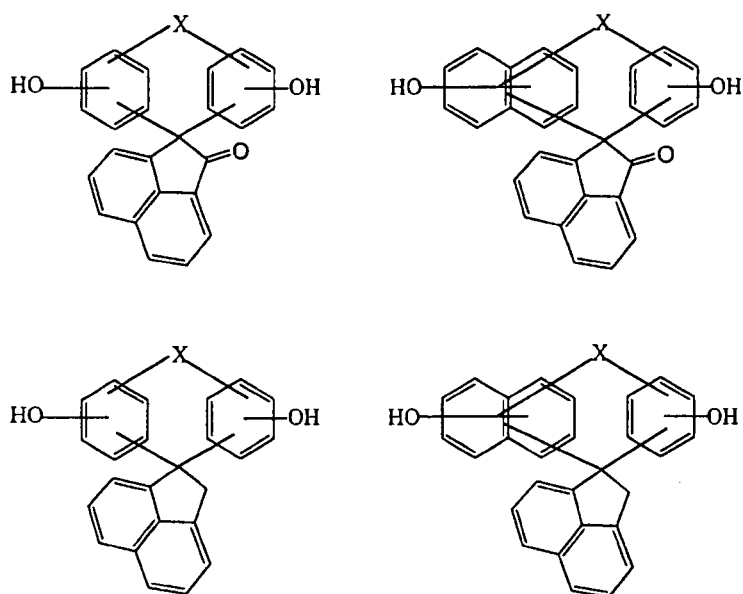
[0084]

【化53】



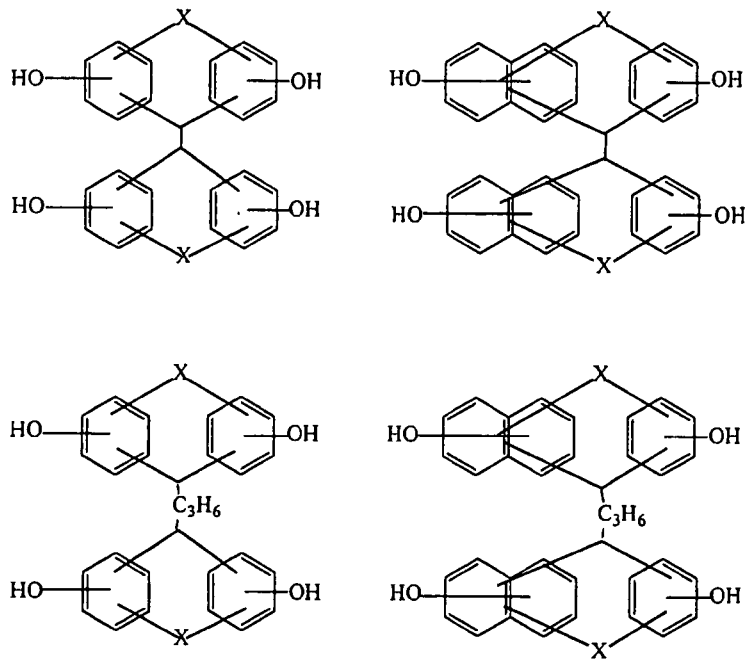
[0085]

【化54】



[0086]

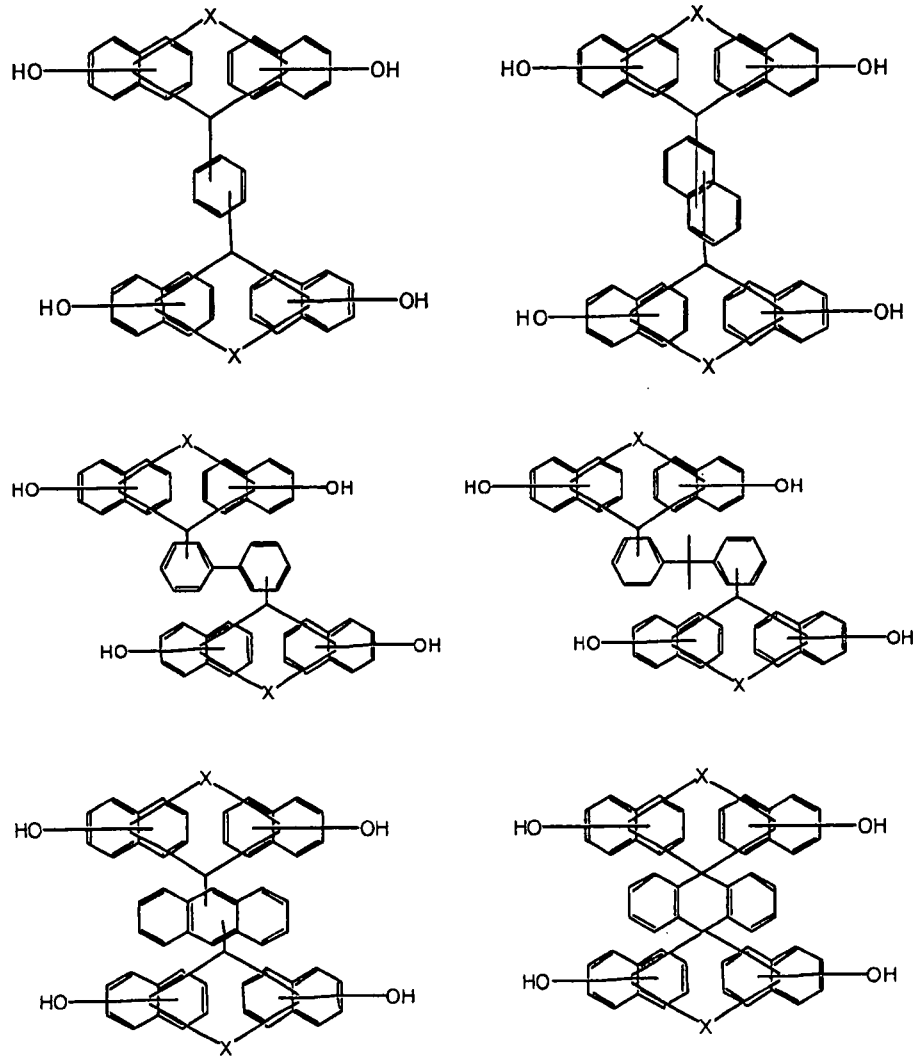
【化55】



[0087] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0088]

【化56】

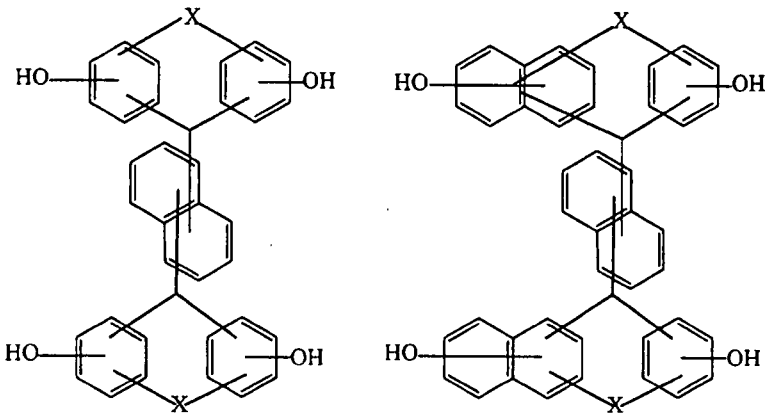
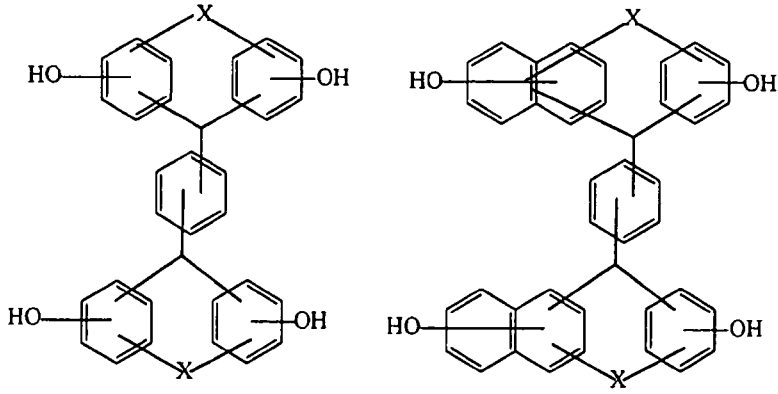


[0089] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0090]

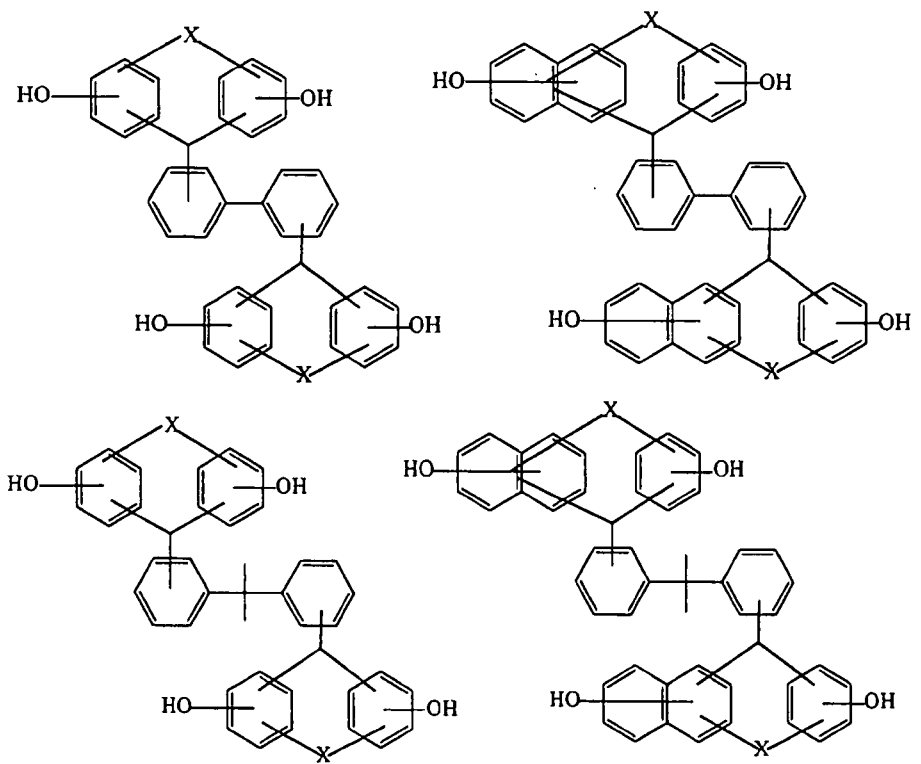


【化57】



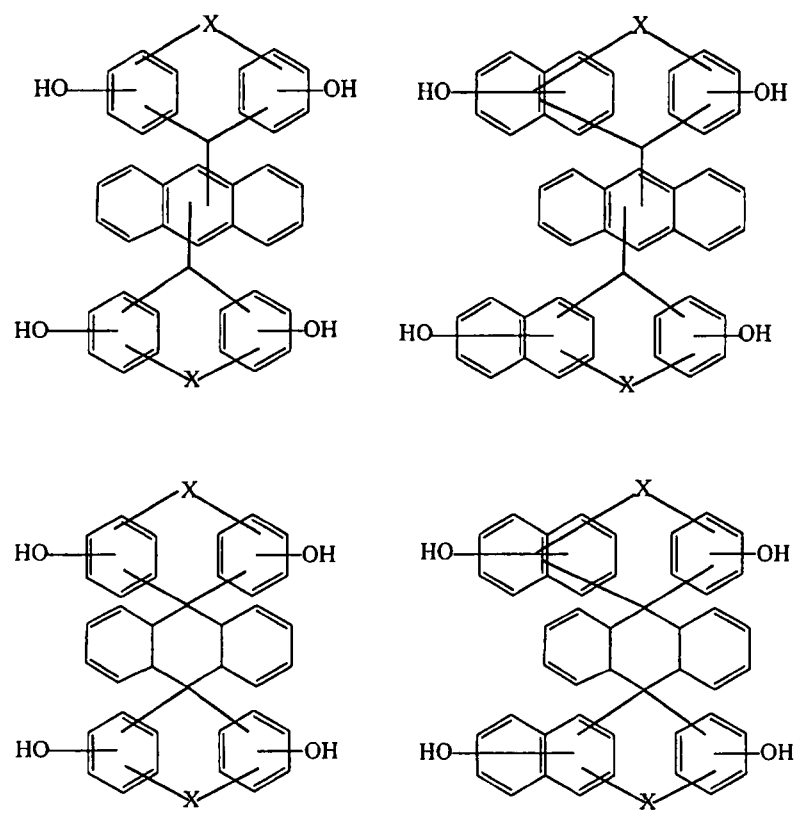
[0091]

【化58】



[0092]

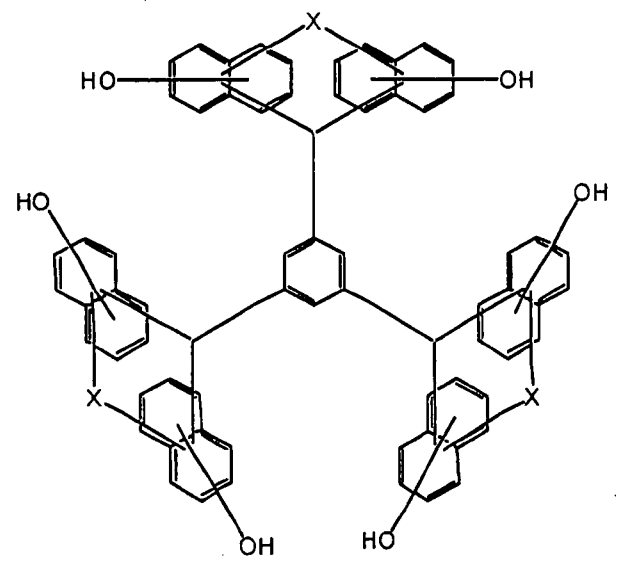
【化59】



[0093] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

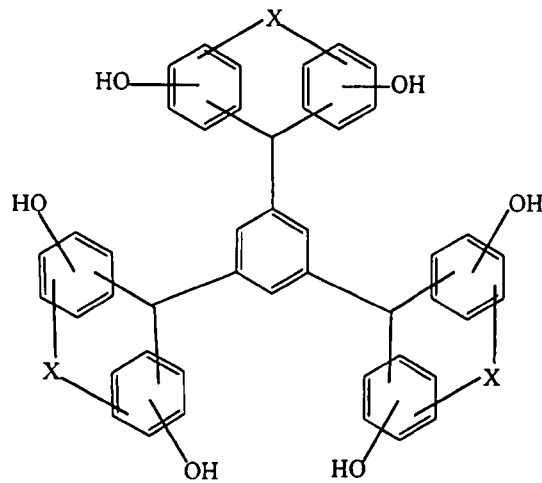
[0094]

【化60】



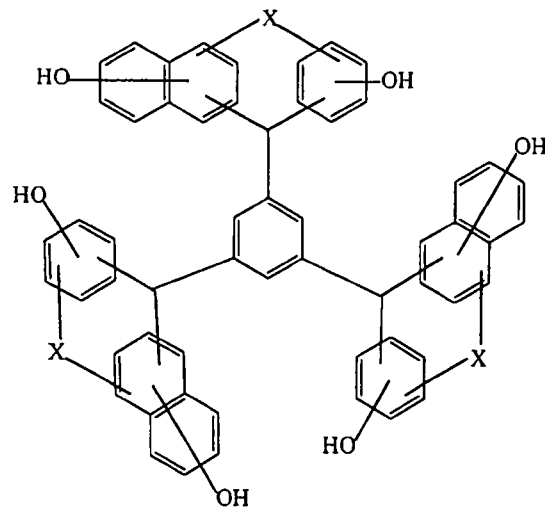
[0095]

【化6 1】



[0096]

【化6 2】



[0097] 上述式中，X，係與上述式(1)中說明者為相同意義。

[0098] 本實施形態中使用之式(1)表示之化合物，可應用周知之方法予以適當合成，其合成方法無特殊限定。例如，可藉由在常壓下，使酚類、硫酚類、萘酚類或硫萘

酚類與對應之醛類或酮類在酸觸媒下進行聚縮合反應，而得到上述式(1)表示之化合物。又，亦可依需要在加壓下進行。

[0099] 前述酚類可列舉例如酚、甲基酚、甲氧基苯、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、三甲基氫醌等，但不特別限定為此等。此等可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。此等之中尤以使用氫醌、三甲基氫醌，就可容易製作咕噸結構的觀點而言較佳。

[0100] 前述硫酚類可列舉例如苯硫醇、甲基苯硫醇、甲氧基苯硫醇、苯二硫醇、三甲基苯二硫醇等，但不特別限定為此等。此等可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。此等之中尤以使用苯二硫醇、三甲基苯二硫醇，就可容易製作硫代咕噸結構的觀點而言較佳。

[0101] 前述萘酚類可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、萘二醇等，但不特別限定為此等。此等可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。此等之中尤以使用萘二醇，就可容易製作苯并咕噸結構之觀點而言較佳。

[0102] 前述硫萘酚類可列舉例如、萘硫醇、甲基萘硫醇、甲氧基萘硫醇、萘二硫醇等，但不特別限定為此等。此等可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。此等之中尤以使用萘二硫醇，就可容易製作硫代苯并咕噸結構之觀點而言較佳。

[0103] 前述醛類並無特殊限定，例如使用甲醛、三噁烷、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、己醛、癸醛、十一

醛、苯基乙醛、苯基丙醛、呋喃甲醛、苄醛、羥基苄醛、氟苄醛、氯苄醛、硝基苄醛、甲基苄醛、二甲基苄醛、乙基苄醛、丙基苄醛、丁基苄醛、環己基苄醛、苄醛、羥基苄醛、氟苄醛、氯苄醛、硝基苄醛、甲基苄醛、二甲基苄醛、乙基苄醛、丙基苄醛、丁基苄醛、環己基苄醛、聯苯醛、萘醛、蔥羧醛、菲羧醛、芘羧醛、乙二醛、戊二醛、鄰苯二甲醛、萘二羧醛、聯苯基二羧醛、蔥二羧醛、雙(二甲醯基苯基)甲烷、雙(二甲醯基苯基)丙烷、苯三羧醛，就賦予高耐熱性的觀點而言較佳。

[0104] 前述酮類可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、降莖酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、萘酮、苯并萘酮、芘醌、二氫芘酮(acenaphthenone)、蔥醌等，但不特別限定為此等。此等可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。此等之中尤以使用環戊酮、環己酮、降莖酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、萘酮、苯并萘酮、芘醌、二氫芘酮、蔥醌，就賦予高耐熱性的觀點而言較佳。

[0105] 關於上述反應所用之酸觸媒，可由周知者中適當選擇使用，並無特殊限定。如此之酸觸媒，已廣為人知有無機酸或有機酸，可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氫氟酸等之無機酸；或草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸；或氯化

鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易士酸；或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但不特別限定為此等。此等之中就製造上之觀點而言，尤以有機酸及固體酸較佳、就獲得容易度或操作容易度等之製造上觀點而言，尤以使用鹽酸或硫酸較佳。再者，酸觸媒可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。又，酸觸媒之使用量，可依照所使用之原料及使用之觸媒的種類、進而反應條件等，來適當設定，並無特殊限定，但相對於反應原料 100 質量份而言，較佳為 0.01~100 質量份。

[0106] 上述反應時，亦可使用反應溶劑。作為反應溶劑，只要所使用之醛類或酮類與酚類、硫酚類、萘酚類、或硫萘酚類之反應會進行者，則無特殊限定，可由周知者中適當選擇使用，可列舉例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚或此等之混合溶劑等。再者，溶劑可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。又，此等之溶劑之使用量，可依照所使用之原料及所使用之觸媒種類、進而反應條件等來適當設定，並無特殊限定，但相對於反應原料 100 質量份而言，較佳為 0~2000 質量份之範圍。進一步地，上述反應中之反應溫度，可依照反應原料之反應性來適當選擇，並無特殊限定，然通常為 10~200°C 之範圍。

[0107] 為了得到本實施形態之一般式(1)表示之化合物，反應溫度係高者為佳，具體而較佳為 60~200°C 之範圍。再者，反應方法可適當選擇周知之方法來使用，並無

特殊限定，可列舉將酚類、硫酚類、萘酚類或硫萘酚類、醛類或酮類、觸媒一次饋入的方法；或者將酚類、硫酚類、萘酚類或硫萘酚類或醛類或酮類在觸媒存在下滴下之方法。聚縮合反應結束後，可遵照一般方法進行所得化合物之單離，並無特殊限定。例如，為了去除系內所存在之未反應原料或觸媒等，藉由採用將反應釜之溫度上昇至 130~230°C，於 1~50mmHg 左右去除揮發成分等之一般的方法，可得到作為原料之化合物。

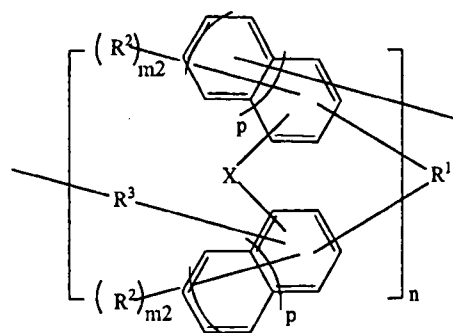
[0108] 較佳之反應條件，係相對於醛類或酮類 1 莫耳而言，使用酚類、硫酚類、萘酚類或硫萘酚類 1 莫耳~過剩量、及使用酸觸媒 0.001~1 莫耳，於常壓、50~150°C 使其反應 20 分鐘~100 小時左右藉以進行。

[0109] 反應結束後，可藉由周知之方法將作為原料之化合物單離。例如，將反應液濃縮，添加純水使反應生成物析出，冷卻至室溫後，進行過濾使其分離，將所得之固體成分過濾、乾燥後，藉由管柱層析，與副生成物分離精製，進行溶劑餾去、過濾、乾燥，可得到作為原料之上述一般式(1)所示之化合物。

[0110] 本實施形態使用之樹脂，係具有式(2)表示之結構的樹脂。

[0111]

【化 6 3】



(2)

[0112] 上述式(2)中，X 係各自獨立地為氧原子或硫原子。R¹ 為單鍵或碳數 1~30 之 2n 價烴基，該烴基亦可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基。R² 係各自獨立地為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烴基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基或烴基，此處，R² 之至少 1 個為烴基。R³ 係各自獨立地為單鍵或碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀之伸烴基。m² 係各自獨立地為 1~5 之整數，n 為 1~4 之整數。p 係各自獨立地為 0 或 1。再者，關於前述 2n 價烴基，係與上述式(1)中所說明者為相同意義。

[0113] 具有本實施形態使用的式(2)表示之結構的樹脂，例如可藉由使上述式(1)表示之化合物與具有交聯反應性之單體反應而得到。

[0114] 具有交聯反應性之單體，只要係可將上述式(1)表示之化合物予以寡聚物化或聚合物化者，則無特殊限定，可使用各種周知者。其具體例子可列舉醛、酮、羧酸、鹵化羧酸、含有鹵素之化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯、含有不飽和烴基之化合物等，但不限

定於此等。

[0115] 具有式(2)表示結構之樹脂的具體例子，可列舉藉由使上述式(1)表示之化合物與具有交聯反應性之單體的醛進行縮合反應等而酚醛清漆化之樹脂，但不限定於以下。

[0116] 此處，將上述式(1)表示之化合物予以酚醛清漆化時所用的醛，可列舉例如甲醛、三噁烷、多聚甲醛、苄醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苄醛、氯苄醛、硝基苄醛、甲基苄醛、乙基苄醛、丁基苄醛、聯苯醛、萘醛、蔥羧醛、菲羧醛、芘羧醛、呋喃甲醛等，但不限定於此等。此等之中尤以甲醛較佳。再者，此等之醛類可1種單獨、或組合2種以上使用。又，上述醛類之使用量，並無特殊限定，然相對於上述式(1)表示之化合物1莫耳而言，較佳為0.2~5莫耳、更佳為0.5~2莫耳。

[0117] 上述式(1)表示之化合物與醛的縮合反應中，亦可使用觸媒。關於此處所使用之酸觸媒，可由周知者當中適當選擇使用，並無特殊限定。如此之酸觸媒，已廣為人知有無機酸或有機酸，可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氫氟酸等之無機酸；或草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸；或氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易士酸；或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但不限定於

此等。此等之中，由製造上之觀點而言，較佳為有機酸及固體酸、就獲得之容易度或操作容易度等之製造上之觀點而言，較佳為鹽酸或硫酸。再者，酸觸媒可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。又，酸觸媒之使用量，可依照所使用之原料及所使用之觸媒種類、進而反應條件等來適當設定，並無特殊限定，然相對於反應原料 100 質量份而言，較佳為 0.01~100 質量份。惟與茛、羥基茛、苯并呋喃、羥基蒽、茛烯、聯苯、雙酚、三酚、二環戊二烯、四氫茛、4-乙烯基環己烯、降莖二烯、5-乙烯基降莖-2-烯(5-vinylnorborna-2-ene)、 α -蒎烯(α -pinene)、 β -蒎烯、檸檬烯等具有非共軛雙鍵之化合物的共聚合反應時，並不一定需要醛類。

[0118] 上述式(1)表示之化合物與醛的縮合反應中，亦可使用反應溶劑。該聚縮合之反應溶劑，可由周知者當中適當選擇來使用，並無特殊限定，可列舉例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷或此等之混合溶劑等。再者，反應溶劑可 1 種單獨、或組合 2 種以上使用。又，此等之反應溶劑之使用量，可依照所使用之原料及所使用之觸媒種類、進而反應條件等來適當設定，並無特殊限定，然相對於反應原料 100 質量份而言，較佳為 0~2000 質量份之範圍。進一步地，反應溫度可依照反應原料之反應性而適當選擇，並無特殊限定，但通常為 10~200°C 之範圍。再者，反應方法可適當選擇周知之方法來使用，並無特殊限定，係有將上述一般式(1)所示之化

合物、醛類、觸媒一次饋入之方法；或者將上述一般式(1)所示之化合物或醛類在觸媒存在下滴下之方法。聚縮合反應結束後，可遵照一般方法來進行所得化合物之單離，並無特殊限定。例如，為了去除系內所存在之未反應原料或觸媒等，藉由採用將反應釜之溫度上昇至 130~230°C，以 1~50mmHg 左右將揮發成分去除等之一般的方法，可得到作為原料之經酚醛清漆化的樹脂。

[0119] 此處，具有上述式(2)表示之結構的樹脂，可為上述式(1)表示之化合物之均聚物、亦可為上述式(1)表示之化合物與其他酚類之共聚物。此處，作為可共聚合之酚類者，可列舉例如酚、甲酚、二甲基酚、三甲基酚、丁基酚、苯基酚、二苯基酚、萘基酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、兒茶酚、丁基兒茶酚、甲氧基酚、甲氧基酚、丙基酚、鄰苯三酚、百里酚等，但不限定於此等。

[0120] 又，具有上述式(2)表示之結構的樹脂。於上述其他酚類以外，亦可為與能夠聚合之單體共聚合者。該共聚合單體可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、二羥基萘、茛、羥基茛、苯并呋喃、羥基蔥、茕烯、聯苯基、雙酚、三酚、二環戊二烯、四氫茛、4-乙基環己烯、降莖二烯、乙基降莖烯、蒗烯、檸檬烯等，但不限定於此等。再者，具有上述一般式(2)所示之結構的樹脂，可為上述一般式(1)所示之化合物與上述酚類之 2 元以上的(例如 2~4 元系)共聚物；可為上述一般式(1)所示之化合物與上述共聚合單體之 2 元以上的(例如 2~4 元

系)共聚物；亦可為上述一般式(1)所示之化合物、上述酚類與上述共聚合單體之 3 元以上的(例如 3~4 元系)共聚物。

[0121] 本實施形態中使用之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂可為單獨者，亦可混合 2 種以上。又，式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂，亦可為含有各種界面活性劑、各種交聯劑、各種酸產生劑、各種安定劑等者。

[0122] 本實施形態中，不與水任意混合之有機溶劑，意指於室溫下對水的溶解度未達 30%之有機溶劑。作為不與水任意混合之有機溶劑者，並無特殊限定，較佳為可安全地應用於半導體製造製程的有機溶劑。再者，上述溶解度較佳為未達 20%、更佳為未達 10%。所使用之不與水任意混合之有機溶劑的量，並無特殊限定，相對於所使用之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂而言，通常可為 1~100 質量倍左右，較佳為 1 質量倍以上、10 質量倍以下，更佳為 1 質量倍以上、未達 9 質量倍，又更佳為 2~5 質量倍。

所使用之溶劑的具體例子，可列舉但不限定為以下者：二乙基醚、二異丙基醚等之醚類、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯等之酯類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙基異丁基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、2-戊酮等之酮類；乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙基醚乙

酸酯等之二醇醚乙酸酯類；n-己烷、n-庚烷等之脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；二氯甲烷、氯仿等之鹵化烴類等。此等之中，尤以甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯等較佳；更佳為甲基異丁基酮、乙酸乙酯、環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯；又更佳為甲基異丁基酮、乙酸乙酯。甲基異丁基酮、乙酸乙酯等因式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之飽和溶解度較高，且沸點較低，故使用此等時，於工業上餾去溶劑的情況或於藉由乾燥去除之步驟中的負荷會有更減低的傾向。

此等之溶劑可分別單獨使用、又亦可混合 2 種以上使用。

[0123] 本實施形態中使用之酸性水溶液，可由將一般所知之有機、無機系化合物溶解於水而得的水溶液中適當選擇。可列舉但不限定於以下者：例如將鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等之礦酸溶解於水而得的水溶液；或將乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸、三氟乙酸等之有機酸溶解於水而得的水溶液。此等酸性水溶液可分別單獨使用、又亦可組合 2 種以上使用。此等酸性水溶液之中，尤佳為選自由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群組之 1 種以上的礦酸水溶液；或選自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群組之 1 種以上

的有機酸水溶液；更佳為硫酸、硝酸、及乙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等羧酸之水溶液；又更佳為硫酸、草酸、酒石酸、檸檬酸之水溶液；又再更佳為草酸之水溶液。草酸、酒石酸、檸檬酸等之多元羧酸係與金屬離子配位，且產生鉗合效果，因此可認為會有可更有效地去除金屬的傾向。又，此處所用之水，依本實施形態之目的，較佳為使用金屬含量少者、例如離子交換水等。

[0124] 本實施形態中使用之酸性水溶液的 pH 並無特殊限定，較佳為考慮對式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之影響，來調整水溶液之酸性度。通常 pH 範圍為 0~5 左右、較佳為 pH 0~3 左右。

[0125] 本實施形態中使用之酸性水溶液之使用量並無特殊限定，較佳為考慮到減低用以去除金屬之萃取次數的觀點及全體之液量，由確保操作性之觀點來調整該使用量。由上述觀點而言，水溶液之使用量，通常相對於溶解於有機溶劑之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之溶液而言，為 10~200 質量%、較佳為 20~100 質量%。

[0126] 本實施形態中，藉由使如上述之酸性水溶液、與含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂及不與水任意混合之有機溶劑的溶液接觸，可萃取金屬成分。上述接觸之態樣並無特殊限定，例如可採用攪拌、超音波分散等周知之混合方法。

[0127] 本實施形態中，溶液(A)較佳為進一步含有與

水任意混合之有機溶劑。本實施形態中，與水任意混合之有機溶劑，意指在室溫下對水之溶解度為 70%以上之有機溶劑。與水任意混合之有機溶劑之上述溶解度，較佳為 80%以上、更佳為 90%以上。含有與水任意混合之有機溶劑時，可增加式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之饋入量，且有分液性提高，能夠以高的釜效率進行精製之傾向。添加與水任意混合之有機溶劑的方法並無特殊限定。例如，其係預先添加至含有有機溶劑之溶液的方法、預先添加至水或酸性水溶液之方法、使含有有機溶劑之溶液與水或酸性水溶液接觸後添加的方法之任意者均可。此等之中，尤以預先添加至含有有機溶劑之溶液的方法，就操作之作業性或饋入量之管理容易度的觀點而言較佳。

[0128] 本實施形態中使用之與水任意混合之有機溶劑，並無特殊限定，較佳為可安全地應用於半導體製造製程的有機溶劑。所使用之與水任意混合之有機溶劑的量，只要係溶液相與水相會分離的範圍則並無特殊限定，相對於所使用之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂而言，通常可使用 0.1~100 質量倍左右、較佳為 0.1~10 質量倍、更佳為 0.1~2 質量倍、又更佳為 0.5~2 質量倍、又再更佳為 0.5~1.5 質量倍。

[0129] 本實施形態中使用之與水任意混合之溶劑的具體例子，可列舉但不限定於以下者：四氫呋喃、1,3-二氧戊環等之醚類；甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；丙酮、N-甲基吡咯啉酮等之酮類；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁

基醚、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單乙基醚等之二醇醚類等之脂肪族烴類。此等之中尤以 N-甲基吡咯啉酮、丙二醇單甲基醚等較佳；更佳為 N-甲基吡咯啉酮、丙二醇單甲基醚。

此等之溶劑可分別單獨使用、又亦可混合 2 種以上使用。

[0130] 本實施形態中，溶液(A)與酸性水溶液之接觸時，亦即，進行萃取處理時的溫度，通常為 20~90℃、較佳為 30~80℃ 之範圍。萃取操作並無特殊限定，例如係藉由以攪拌等充分混合後靜置來進行。藉此，含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液中所含的金屬成分會移動至水相。又，藉由本操作，會降低溶液之酸性度，可抑制式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂的變質。

[0131] 所得之混合物，會分離為含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液相與水相，因此藉由傾析等，來回收含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑的溶液。靜置時間並無特殊限定，較佳係由使含有有機溶劑之溶液相與水相之分離成為更加良好的觀點，來調整該靜置時間。通常靜置時間為 1 分鐘以上、較佳為 10 分鐘以上、更佳為 30 分鐘以上。

又，萃取處理僅 1 次亦可，但重複數次來進行混合、靜置、分離之操作亦為有效。

[0132] 本實施形態中，以使溶液(A)與酸性水溶液接觸之步驟來進行萃取處理後，較佳為進一步包含以水進行萃取處理的步驟。亦即，使用酸性水溶液進行上述萃取處理後，較佳為將自該水溶液所萃取、回收之含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液，進一步以水來進行萃取處理。上述之水萃取處理並無特殊限定，例如可藉由以攪拌等以充分混合後靜置來進行。該靜置後所得之溶液，會分離為含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液相與水相，因此可藉由傾析等來回收含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液相。

又，此處所用之水，依本實施形態之目的，較佳為金屬含量少者、例如離子交換水等。萃取處理僅1次亦可，但重複數次來進行混合、靜置、分離之操作亦為有效。又，萃取處理中，兩者的使用比例、或溫度、時間等之條件並無特殊限定，亦可相同於與先前之酸性水溶液接觸處理的情況。

[0133] 如此方式所得之含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液中可混入的水分，可藉由施以減壓蒸餾等之操作而輕易去除。又，可依需要添加有機溶劑，將式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之濃度調整為任意濃度。

[0134] 自所得之含有式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂與有機溶劑之溶液中單離式(1)表示之

化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂的方法，並無特殊限定，可進行減壓去除、再沈澱之分離、及該等之組合等周知之方法。可依需要進行濃縮操作、過濾操作、離心分離操作、乾燥操作等之周知之處理。

[實施例]

[0135] 以下列舉實施例進一步具體說明本實施形態。惟本實施形態不限定於此等之實施例。以下合成例中，化合物結構係以 $^1\text{H-NMR}$ 測定來確認。

[0136]

(合成例 1) BisN-1 之合成

於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 之容器中饋入 2,6-萘二醇 (Sigma-Aldrich 公司製試藥) 1.60g(10mmol)、4-聯苯醛 (三菱瓦斯化學公司製) 1.82g(10mmol)、與甲基異丁基酮 30mL，添加 95%之硫酸 5mL，將反應液於 100°C 攪拌 6 小時進行反應。接著將反應液濃縮，添加純水 50g 使反應生成物析出，冷卻至室溫後，進行過濾分離。將所得固體成分過濾、乾燥後，藉由以管柱層析進行分離精製，得到下述式表示之目標化合物 (BisN-1) 3.05g。

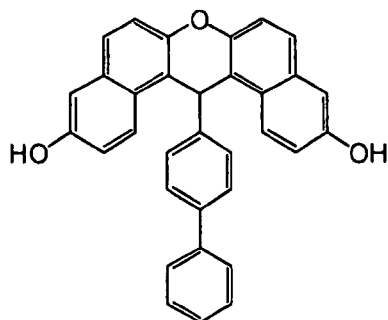
再者，以 400MHz- $^1\text{H-NMR}$ ，發現出以下波峰，確認了具有下述式之化學結構。又，2,6-二羥基萘酚之取代位置為 1 號位置，係由 3 號位置與 4 號位置之質子訊號為二重峰 (doublet) 而得到確認。

$^1\text{H-NMR}$:(d-DMSO、內部標準 TMS)

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

[0137]

【化64】



(B i s N - 1)

[0138]

(合成例 2)RBisN-1 之合成

於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 之容器中饋入 BisN-1 10g(21mmol)、多聚甲醛 0.7g(42mmol)、冰乙酸 50mL 與 PGME 50mL，添加 95%之硫酸 8mL，將反應液於 100℃ 攪拌 6 小時進行反應。接著將反應液濃縮，添加甲醇 1000mL 使反應生成物析出，冷卻至室溫後，進行過濾分離。將所得固體成分過濾、乾燥後，藉由以管柱層析進行分離精製，得到具有下述式表示之結構的目標樹脂(RBisN-1)7.2g。

對所得樹脂藉由前述方法測定以聚苯乙烯換算之分子量，結果 Mn:778、Mw:1793、Mw/Mn:2.30。

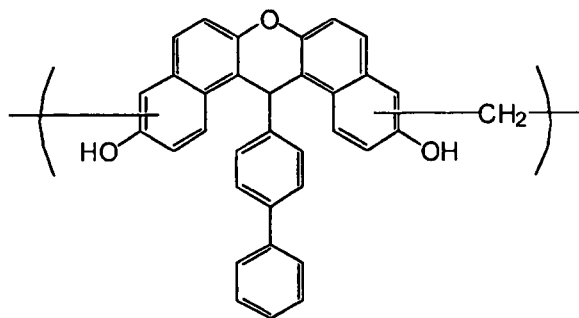
對所得樹脂以前述測定條件進行 NMR 測定後，發現

出以下波峰，確認了具有下述式之化學結構。

$\delta(\text{ppm})$ 9.7(2H, O-H)、7.2 ~ 8.5(17H, Ph-H)、6.6(1H, C-H)、4.1(2H, -CH₂)

[0139]

【化65】



(RBisN-1)

[0140]

<實施例> 減低了金屬含量之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂之丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)溶液之製造

(實施例 1)

於 1000mL 容量之四口燒瓶(無底型)中，饋入將 BisN-1 溶解於 PGMEA 而得之溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g，一邊攪拌同時加熱至 80℃。接著添加草酸水溶液(pH1.3)37.5g，攪拌 5 分鐘後，靜置 30 分鐘。藉此會分離為油相與水相，因此去除水相。重複此操作 1 次後，於所得油相中饋入超純水 37.5g，攪拌 5 分鐘後，靜置

30 分鐘，去除水相。重複此操作 3 次，藉以得到減低了金屬含量之 BisN-1 之 PGMEA 溶液。

[0141]

(實施例 2)

除了饋入以 PGMEA(120g)/丙二醇單甲基醚 (PGME)(15g)為溶劑之溶液(BisN-1 濃度:10wt%)150g，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之 PGMEA/PGME 溶液。

[0142]

(實施例 3)

除了饋入檸檬酸水溶液(pH1.8)130g，以取代饋入草酸水溶液(pH1.3)37.5g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之 PGMEA 溶液。

[0143]

(實施例 4)

除了饋入 RBisN-1，以取代饋入 BisN-1 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 RBisN-1 之 PGMEA 溶液(RBisN-1 濃度:2.5wt%)。

[0144]

(實施例 5)

除了饋入以甲基異丁基酮(150g)為溶劑之溶液(BisN-1 濃度:30wt%)，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到

減低了金屬含量之 BisN-1 之甲基異丁基酮溶液。

[0145]

(實施例 6)

除了饋入以甲基異丁基酮(120g)/丙二醇單甲基醚(PGME)(15g)為溶劑之溶液(BisN-1 濃度:30wt%)，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之甲基異丁基酮/PGME 溶液。

[0146]

(實施例 7)

除了饋入以乙酸乙酯(150g)為溶劑之溶液(BisN-1 濃度:20wt%)，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之乙酸乙酯溶液。

[0147]

(實施例 8)

除了饋入以乙酸乙酯(120g)/丙二醇單甲基醚(PGME)(15g)為溶劑之溶液(BisN-1 濃度:20wt%)，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，係與實施例 1 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之乙酸乙酯/PGME 溶液。

[0148]

(實施例 9)

除了饋入 RBisN-1，以取代饋入 BisN-1 以外，係與

實施例 6 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 RBisN-1 之甲基異丁基酮/PGME 溶液(RBisN-1 濃度:30wt%)。

[0149]

(實施例 10)

除了饋入 RBisN-1，以取代饋入 BisN-1 以外，係與實施例 8 同樣方式處理，得到減低了金屬含量之 RBisN-1 之乙酸乙酯/PGME 溶液(RBisN-1 濃度:20wt%)。

[0150]

(參考例 1)

除了饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:10wt%)150g，以取代饋入 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:2.5wt%)150g 以外，與實施例 1 同樣方式地開始操作。添加草酸水溶液(pH1.3)37.5g，進行 5 分鐘攪拌後，BisN-1 一部分析出。接著昇溫至 80℃ 後，進一步進行 5 分鐘攪拌，得到減低了金屬含量之 BisN-1 之 PGMEA 溶液(BisN-1 濃度:10wt%)。

[0151]

<比較例> 以離子交換樹脂製造減低了金屬含量之環狀化合物

(比較例 1)

將離子交換樹脂(三菱化學 Diaion:SMT100-混合樹脂)25g 以環己酮膨潤後，填充至鐵氟龍(註冊商標)管柱，藉由通過 1,3-二氧戊環液體 500mL，進行溶劑取代。接著通過將 BisN-1 溶解於 1,3-二氧戊環而得的溶液(1.7wt%)液體 500g，藉以得到 BisN-1 之二氧戊環溶液。

[0152] 針對處理前之 BisN-1 之 10wt%PGMEA 溶液、處理前之 RBisN-1 之 10wt%PGMEA 溶液、實施例 1 ~ 10 及比較例 1 中得到之式(1)表示之化合物或式(2)之溶液，以 ICP-MS 測定各種金屬含量。測定結果示於表 1。

[0153]

【表 1】

	金屬含量 (p p b)					
	Na	Mg	K	Fe	Cu	Zn
處理前B i s N-1	3 5	1. 2	1. 2	> 9 9	2. 7	1 3. 6
處理前R B i s N-1	4 6	2. 2	1 3	> 9 9	3. 5	7. 4
實施例 1	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 3	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 4	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 5	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 6	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 7	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 8	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 9	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
實施例 1 0	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2	≤ 0. 2
比較例 1	≤ 0. 2	0. 5	1. 0	> 9 9	1. 2	0. 4

[0154] 本申請案係基於 2013 年 11 月 29 日申請的日本專利申請案(特願 2013-248012 號)，將其內容援用於此作為參照。

[產業上之可利用性]

[0155] 依照本發明，可於工業上有利地製造減低了金屬含量之式(1)表示之化合物或具有式(2)表示之結構的樹脂。

I633096

發明摘要

※申請案號：103141407

※申請日：103年11月28日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

化合物或樹脂之精製方法

Method for purification of compound or resin

【中文】

本發明之精製方法，係特定之式(1)表示之化合物或具有特定之式(2)表示之結構的樹脂之精製方法，其係包含使含有不與水任意混合之有機溶劑及前述化合物或前述樹脂的溶液(A)、與酸性水溶液接觸的步驟。

【英文】

The present invention relates to a method for purification of a specific compound represented by formula (1) or a specific resin having a structure represented by formula (2), comprising the step of contacting a solution (A) of the compound or resin in an organic solvent which is partially miscible with water, with an acidic aqueous solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

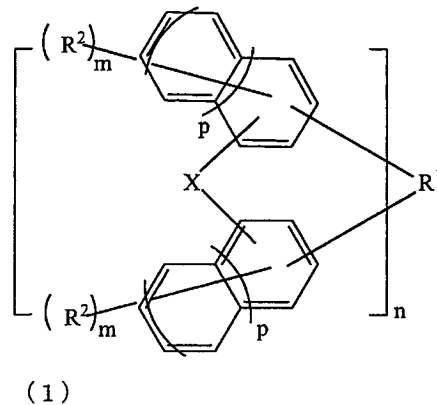
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種精製方法，其係下述式(1)表示之化合物或具有下述式(2)表示之結構的樹脂之精製方法，其包含

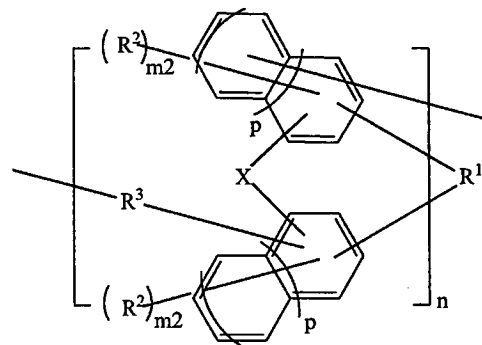
使含有於室溫下對水的溶解度未達 30% 之有機溶劑及前述化合物或前述樹脂的溶液(A)、與酸性水溶液接觸來進行萃取之步驟，

【化1】



(式(1)中，X 係各自獨立地為氧原子或硫原子， R^1 為單鍵或碳數 1~30 之 $2n$ 價烴基，該烴基可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基， R^2 係各自獨立地為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基或羥基，此處， R^2 之至少 1 者為羥基，m 係各自獨立地為 1~6 之整數，p 係各自獨立地為 0 或 1，n 為 1~4 之整數)；

【化 2】



(式(2)中，X 係各自獨立地為氧原子或硫原子， R^1 為單鍵或碳數 1~30 之 $2n$ 價烴基，該烴基可具有環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基， R^2 係各自獨立地為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基或羥基，此處， R^2 之至少 1 者為羥基， R^3 係各自獨立地為單鍵或碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀之伸烷基， m^2 係各自獨立地為 1~5 之整數， p 係各自獨立地為 0 或 1， n 為 1~4 之整數)。

2.如請求項 1 之精製方法，其中前述酸性水溶液，係選自由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群組之 1 種以上的礦酸水溶液；或選自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、*p*-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群組之 1 種以上的有機酸水溶液。

3.如請求項 1 或 2 之精製方法，其中前述於室溫下對水的溶解度未達 30%之有機溶劑，係甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯或乙

酸乙酯。

4.如請求項 1 或 2 之精製方法，其中前述於室溫下對水的溶解度未達 30%之有機溶劑，係甲基異丁基酮或乙酸乙酯。

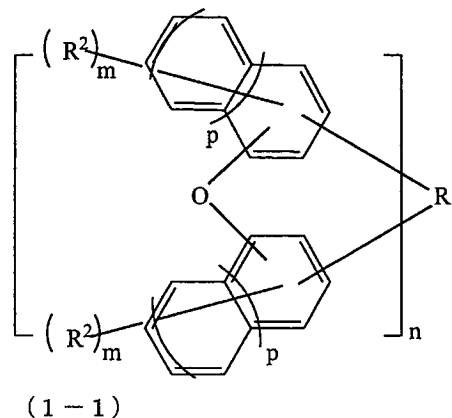
5.如請求項 1 之精製方法，其中前述溶液(A)，相對於前述式(1)表示之化合物或具有前述式(2)表示之結構的樹脂而言，係含有 0.1~100 質量倍之於室溫下對水之溶解度為 70%以上之有機溶劑。

6.如請求項 5 之精製方法，其中前述於室溫下對水之溶解度為 70%以上之有機溶劑，係 N-甲基吡咯啉酮或丙二醇單甲基醚。

7.如請求項 1 之精製方法，其中於以使前述溶液(A)與酸性水溶液接觸之步驟來進行萃取處理後，進一步包含以水進行萃取處理的步驟。

8.如請求項 1 之精製方法，其中前述式(1)表示之化合物，係下述式(1-1)表示之化合物，

【化3】

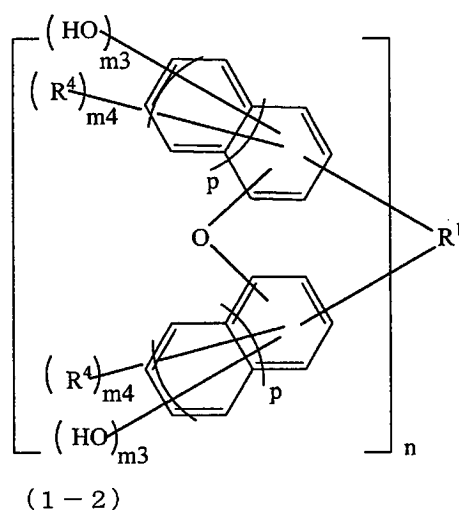


(上述式(1-1)中， R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 n ，係與上述式(1)

中說明者為相同意義)。

9.如請求項 8 之精製方法，其中前述式(1-1)表示之化合物，係下述式(1-2)表示之化合物，

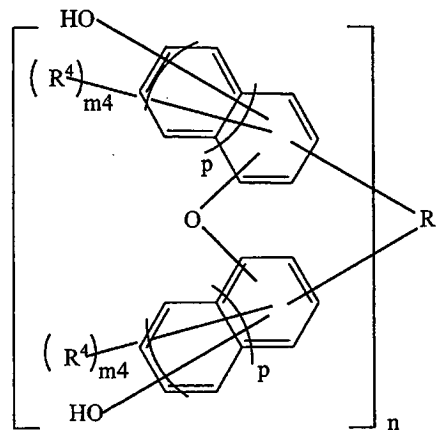
【化4】



(上述式(1-2)中， R^1 、 p 及 n ，係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 ，係與上述式(1)中說明之 R^2 為相同意義， m^3 係各自獨立地為 1~6 之整數， m^4 係各自獨立地為 0~5 之整數， m^3+m^4 為 1~6 之整數)。

10.如請求項 9 之精製方法，其中前述式(1-2)表示之化合物，係下述式(1-3)表示之化合物，

【化 5】

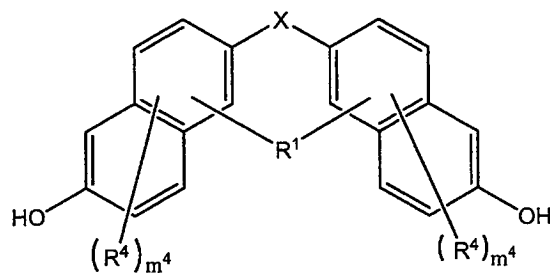


(1-3)

(上述式(1-3)中， R^1 、 p 及 n 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義)。

11.如請求項 1 之精製方法，其中前述式(1)表示之化合物，係下述式(1-4)表示之化合物，

【化 6】

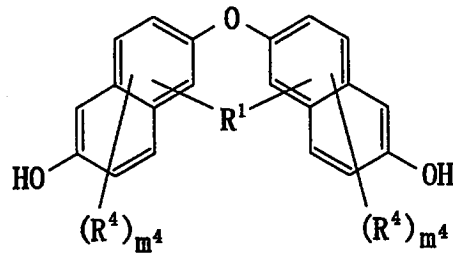


(1-4)

(上述式(1-4)中， X 、 R^1 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義)。

12.如請求項 11 之精製方法，其中前述式(1-4)表示之化合物，係下述式(1-5)表示之化合物，

【化 7】

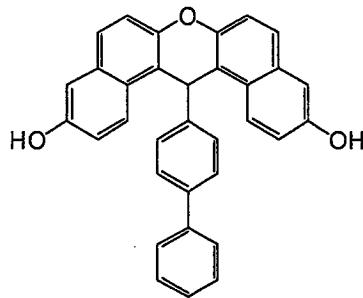


(1-5)

(上述式(1-5)中， R^1 係與上述式(1)中說明者為相同意義， R^4 、 m^4 ，係與上述式(1-2)中說明者為相同意義)。

13.如請求項 12 之精製方法，其中前述式(1-5)表示之化合物，係下述式(BisN-1)表示之化合物，

【化 8】



(B i s N - 1)