

明 細 書

発明の名称：化合物又は樹脂の精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有する化合物又は樹脂の精製方法に関する。

背景技術

[0002] ベンゾキサンテン骨格を有する化合物又は樹脂は、耐熱性、耐エッチング性、溶媒溶解性に優れているため、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用される（例えば、特許文献1～2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2013/024778号

特許文献2：国際公開第2013/024779号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記用途においては、特に金属含有量が、歩留まり向上のために重要な性能項目となっている。すなわち、金属含有量の多いベンゾキサンテン骨格を有する化合物又は樹脂を用いた場合には、半導体中に金属が残存し、半導体の電気特性を低下させることから、金属含有量を低減することが求められている。

金属含有量の低減されたベンゾキサンテン骨格を有する化合物又は樹脂の製造方法として、該化合物又は樹脂と有機溶媒を含む混合物を、イオン交換樹脂と接触させる方法、フィルターで濾過する方法等が考えられる。

しかし、イオン交換樹脂を用いる方法では、種々の金属イオンを含有する場合は、イオン交換樹脂の選択に難があり、金属の種類によっては除去が困難であるという問題、非イオン性の金属の除去が困難であるという問題、さらには、ランニングコストが大きいという問題が有る。

一方、フィルターで濾過する方法では、イオン性金属の除去が困難であるという問題がある。したがって、金属含有量の低減された環状化合物の工業的に有利な精製方法の確立が望まれている。

[0005] 本発明は上述した従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、特定の構造を有する特定の化合物又は樹脂に不純物として含まれうる種々の金属の含有量を低減できる精製方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物又は樹脂と特定の有機溶媒を含む溶液を、酸性の水溶液と接触させることにより、種々の金属の含有量が低下することを見出し、本発明に至った。

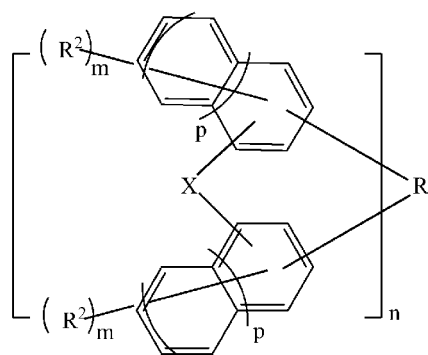
[0007] すなわち、本発明は次のとおりである。

[1]

下記式（１）で表される化合物又は下記式（２）で表される構造を有する樹脂の精製方法であって、

水と任意に混和しない有機溶媒及び前記化合物又は前記樹脂を含む溶液（Ａ）と、酸性の水溶液と、を接触させる工程を含む、精製方法。

[化1]

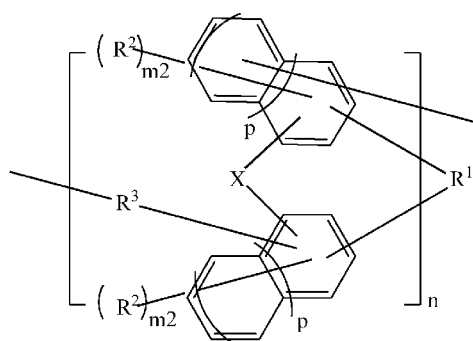


(1)

（式（１）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、単結合又は炭素数１～３０の２ｎ価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数６～３０の芳香族基を有

していてもよく、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基であり、 m は、各々独立して、1～6の整数であり、 p は各々独立して0又は1であり、 n は、1～4の整数である。)

[化2]



(2)

(式(2)中、 X は、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 は、単結合又は炭素数1～30の $2n$ 価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基であり、 R^3 は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 m^2 は、各々独立して、1～5の整数であり、 p は各々独立して0又は1であり、 n は、1～4の整数である。)

[2]

前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる1種以上の鉱酸水溶液である、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる1種以上の有機酸水溶液である、[1]に記載の精製方法。

[3]

前記水と任意に混和しない有機溶媒が、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである、[1]又は[2]に記載の精製方法。

[4]

前記水と任意に混和しない有機溶媒が、メチルイソブチルケトン又は酢酸エチルである、[1]又は[2]に記載の精製方法。

[5]

前記溶液(A)が、水と任意に混和する有機溶媒を前記式(1)で表される化合物又は前記式(2)で表される構造を有する樹脂に対して0.1～100質量倍含む、[1]～[4]のいずれかに記載の精製方法。

[6]

前記水と任意に混和する有機溶媒が、N-メチルピロリドン又はプロピレングリコールモノメチルエーテルである、[5]に記載の精製方法。

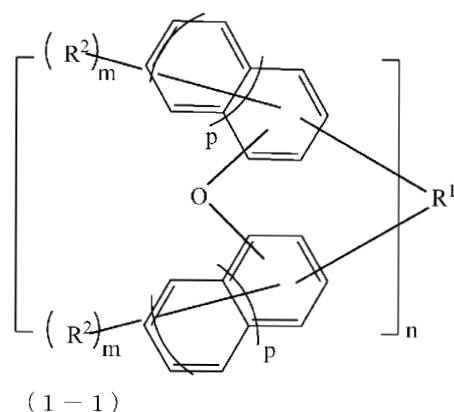
[7]

前記溶液(A)と酸性の水溶液とを接触させる工程による抽出処理を行ったのち、さらに水による抽出処理を行う工程を含む、[1]～[6]のいずれかに記載の精製方法。

[8]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(1-1)で表される化合物である、[1]～[7]のいずれかに記載の精製方法。

[化3]

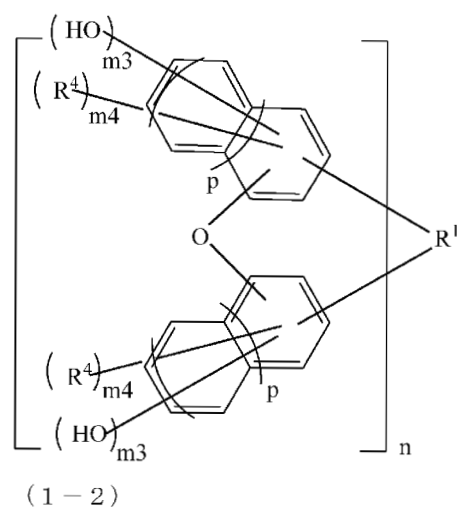


(上記式(1-1)中、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 n は、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[9]

前記式(1-1)で表される化合物が、下記式(1-2)で表される化合物である、[8]に記載の精製方法。

[化4]



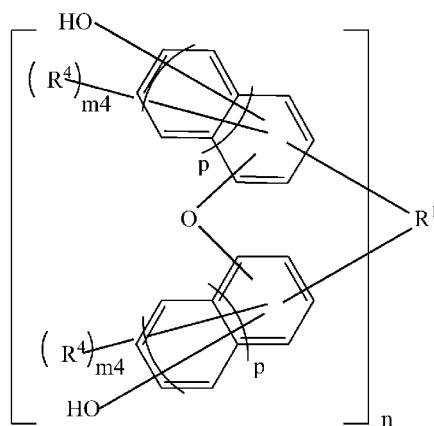
(上記式(1-2)中、 R^1 、 p 及び n は、上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 は、上記式(1)で説明した R^2 と同義であり、 m^3 は、各々独立して1~6の整数であり、 m^4 は、各々独立して0~5の整数であり、 $m^3 + m^4$ は1~6の整数である。)

[10]

前記式(1-2)で表される化合物が、下記式(1-3)で表される化合

物である、[9]に記載の精製方法。

[化5]



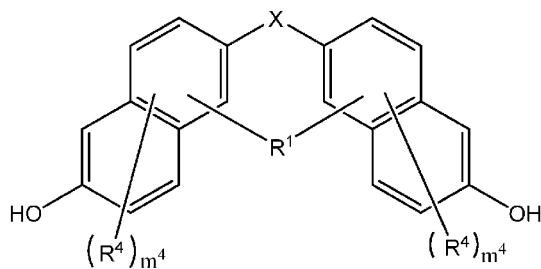
(1-3)

(上記式(1-3)中、 R^1 、 p 及び n は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。)

[11]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(1-4)で表される化合物である、[1]～[7]のいずれかに記載の精製方法。

[化6]



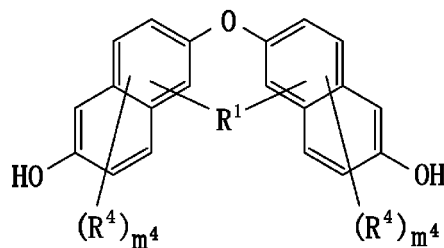
(1-4)

(上記式(1-4)中、 X 、 R^1 は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。)

[12]

前記式(1-4)で表される化合物が、下記式(1-5)で表される化合物である、[11]に記載の精製方法。

[化7]



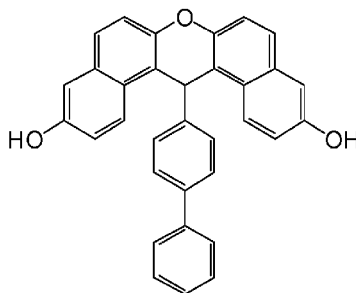
(1-5)

(上記式(1-5)中、 R^1 は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。)

[13]

前記式(1-5)で表される化合物が、下記式(BisN-1)で表される化合物である、[12]に記載の精製方法。

[化8]



(BisN-1)

発明の効果

[0008] 本発明の精製方法によれば、特定の構造を有する化合物又は樹脂に不純物として含まれる種々の金属の含有量を低減することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について説明する(以下、本実施形態と称する)。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

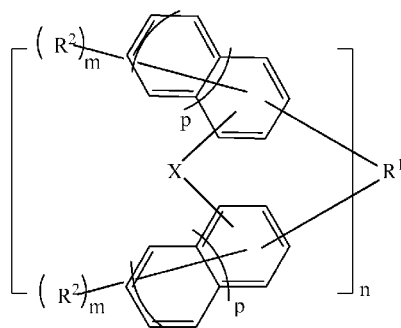
[0010] 本実施形態に係る精製方法は、下記式(1)で表される化合物又は下記式(2)で表される構造を有する樹脂の精製方法である。さらに、本実施形態における精製方法は、水と任意に混和しない有機溶媒及び前記化合物又は前

記樹脂を含む溶液（A）と、酸性の水溶液と、を接触させる工程を含む。上記のように構成されているため、本実施形態の精製方法によれば、特定の構造を有する化合物又は樹脂に不純物として含まれうる種々の金属の含有量を低減することができる。

より詳細には、本実施形態においては、上記化合物又は上記樹脂を水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させ、さらにその溶液を酸性水溶液と接触させて抽出処理を行うものとすることができる。これにより、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液（A）に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相を分離して金属含有量の低減された式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂を精製することができる。

[0011] 本実施形態で使用される化合物は、下記式（１）で表される化合物である。

[0012] [化9]



(1)

[0013] 上記式（１）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、このXを介して各々のナフタレン環が結合している。R¹は、単結合又は炭素数1～30の2n個の炭化水素基であり、このR¹を介して各々のナフタレン環が結合している。ここで、2n個の炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基及び水酸基からなる群より選択される1個の置換基であり、ナフタレン環に各々m個ず

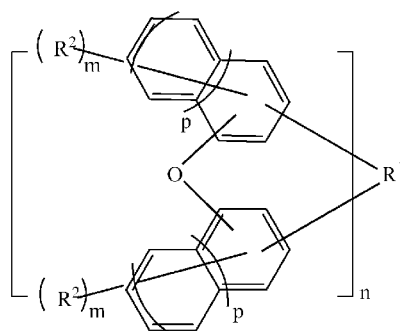
つ結合している。ここで、 R^2 の少なくとも1つは、水酸基である。また、 m は、各々独立して、1～6の整数であり、 p は各々独立して0又は1であり、 n は1～4の整数である。

[0014] なお、前記 $2n$ 価の炭化水素基とは、 $n=1$ のときには、炭素数1～30のアルキレン基、 $n=2$ のときには、炭素数1～30のアルカンテトライル基、 $n=3$ のときには、炭素数2～30のアルカンヘキサイル基、 $n=4$ のときには、炭素数3～30のアルカンオクタイル基のことを示す。前記 $2n$ 価の炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐状又は環状構造を有するものが挙げられる。

[0015] また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記環式炭化水素基については、有橋環式炭化水素基も含まれる。

[0016] ここで、上記式(1)で表される化合物は、原料の入手しやすさの観点から下記式(1-1)で示される化合物であることが好ましい。

[0017] [化10]



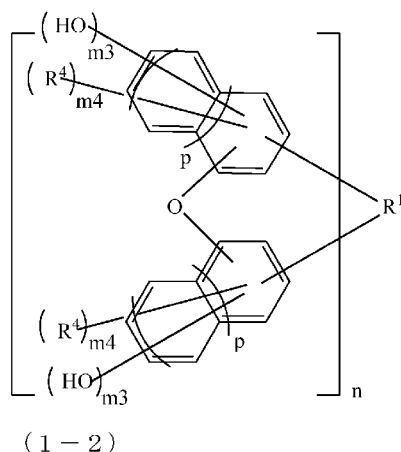
(1-1)

[0018] 上記式(1-1)中、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0019] また、上記一般式(1-1)で示される化合物は、有機溶媒への溶解性の観点から下記式(1-2)で示される化合物であることがより好ましい。

[0020]

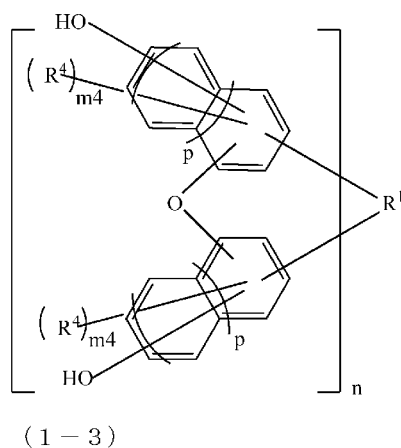
[化11]



[0021] 上記式(1-2)中、 R^1 及び n は、上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 は、上記式(1)で説明した R^2 と同義であり、 m^3 は、各々独立して1～6の整数であり、 m^4 は、各々独立して0～5の整数であり、 $m^3 + m^4$ は1～6の整数である。

[0022] 上記一般式(1-2)で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から下記式(1-3)で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0023] [化12]

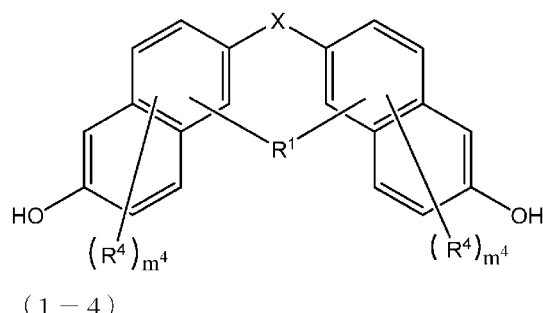


[0024] 上記式(1-3)中、 R^1 は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。

[0025] また、低分子量である観点から、上記式(1)で表される化合物は、上記式(1)において $n = 1$ である態様、すなわち下記式(1-4)で表される

化合物であることが好ましい。

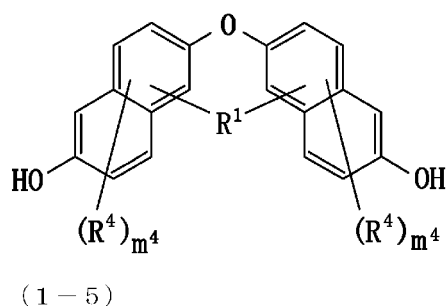
[0026] [化13]



[0027] 上記式 (1-4) 中、X、R¹は上記式 (1) で説明したものと同義であり、R⁴、m⁴は、上記式 (1-2) で説明したものと同義である。

[0028] さらにまた、上記一般式 (1-4) で表される化合物は、上記式 (1-4) においてX=O (酸素原子) である態様、すなわち下記式 (1-5) で表される化合物であることがより好ましい。

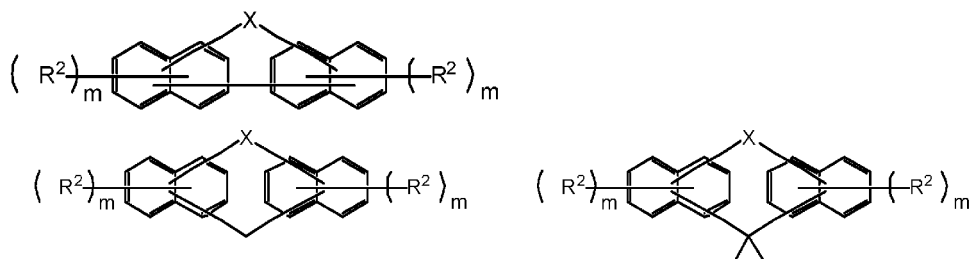
[0029] [化14]



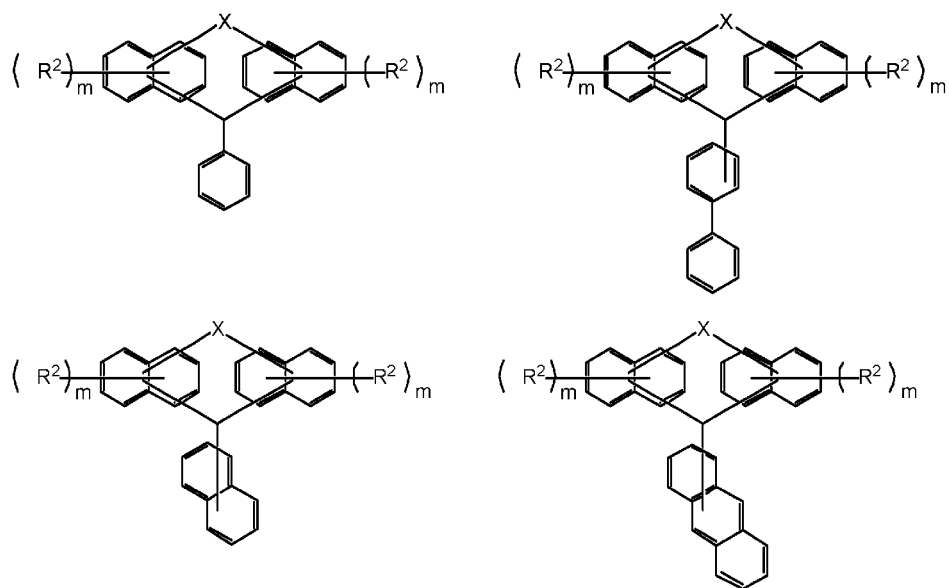
[0030] 上記式 (1-5) 中、R¹は上記式 (1) で説明したものと同義であり、R⁴、m⁴は、上記式 (1-2) で説明したものと同義である。

[0031] 上記一般式 (1) で表される化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙したものに限定されない。

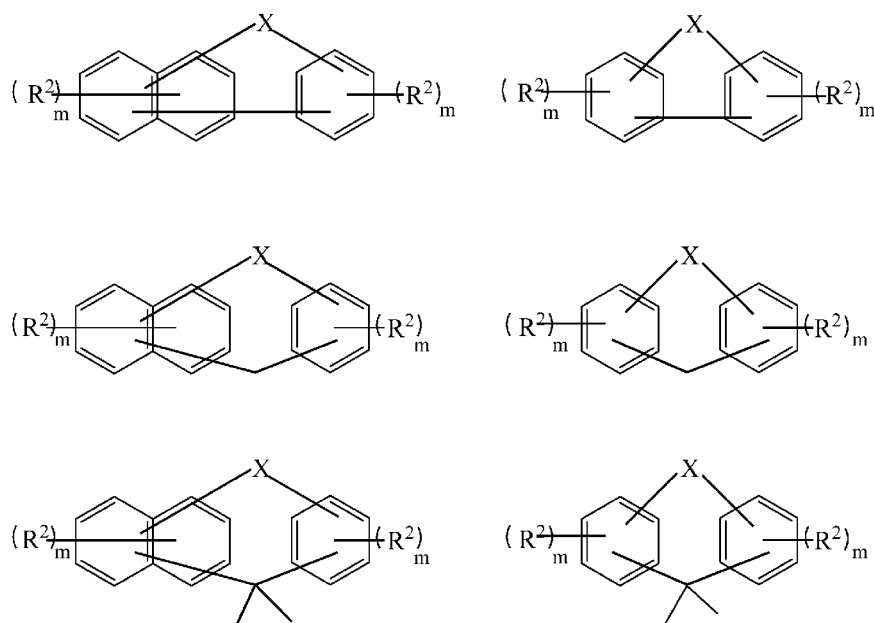
[0032] [化15]



[0033] [化16]

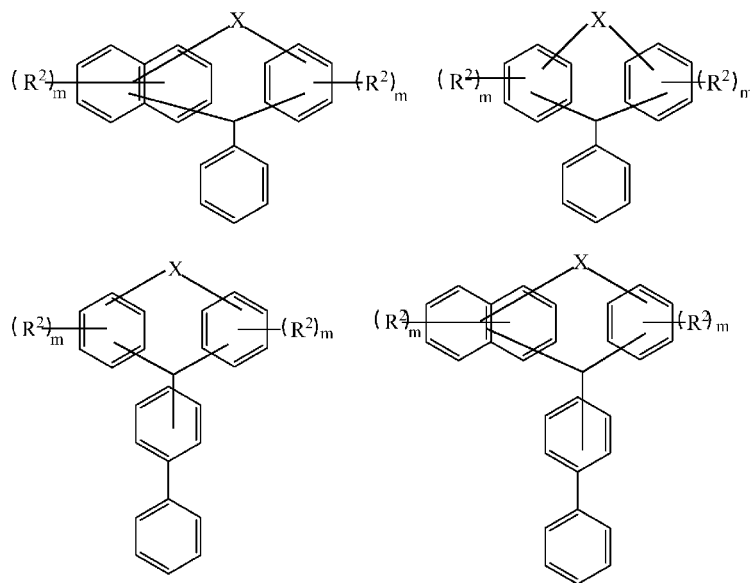
[0034] 上記式中、 R^2 、X、mは、上記式（1）で説明したものと同義である。

[0035] [化17]

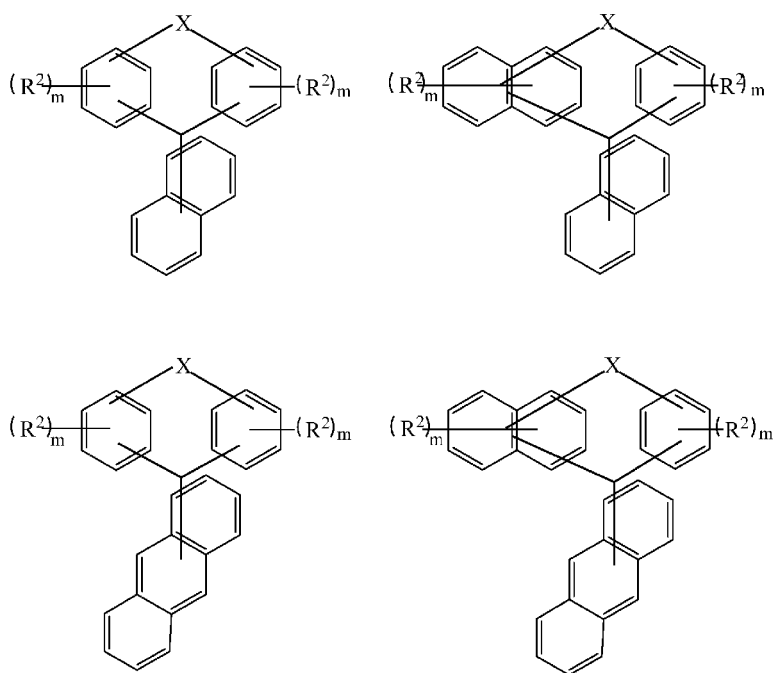


[0036]

[化18]

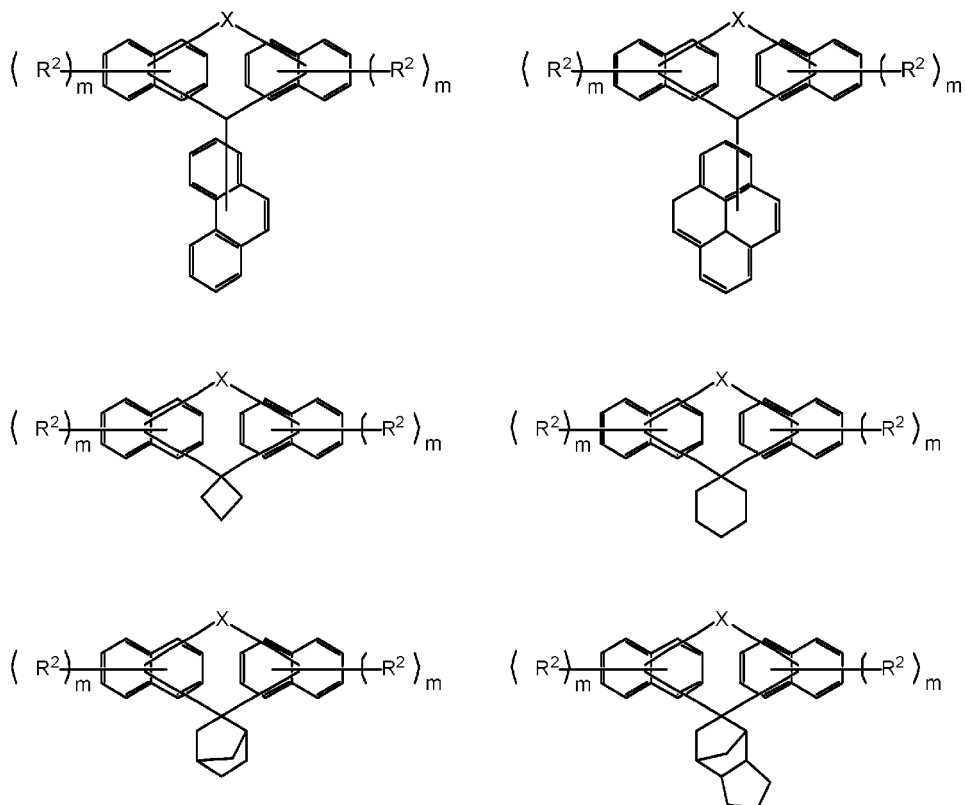


[0037] [化19]

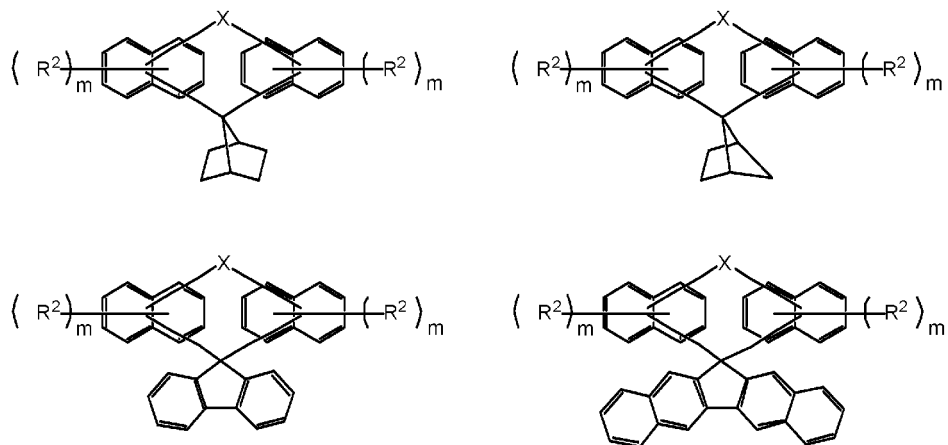
[0038] 上記式中、 R^2 、X、mは、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0039]

[化20]

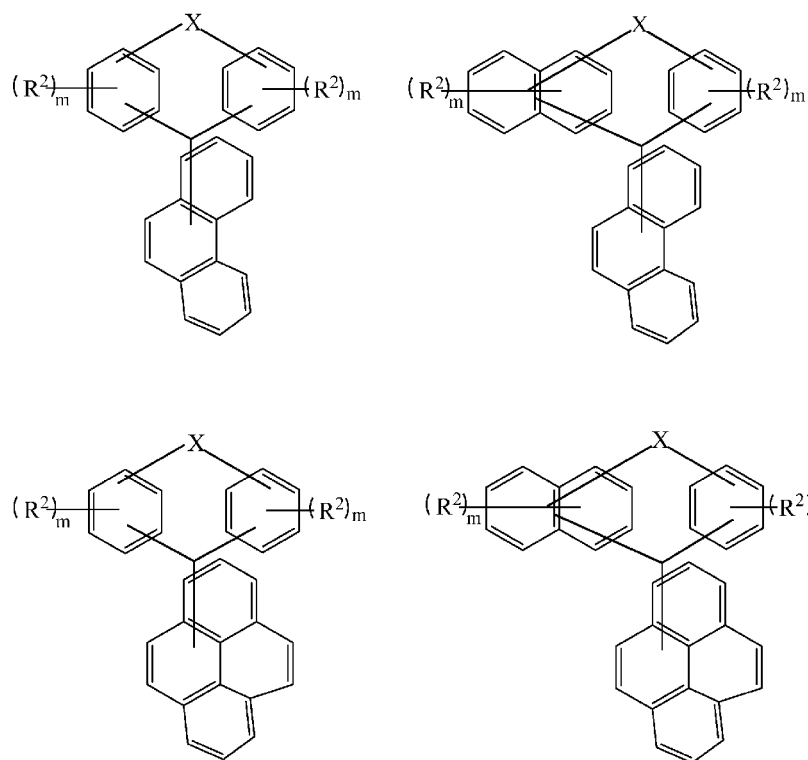


[0040] [化21]

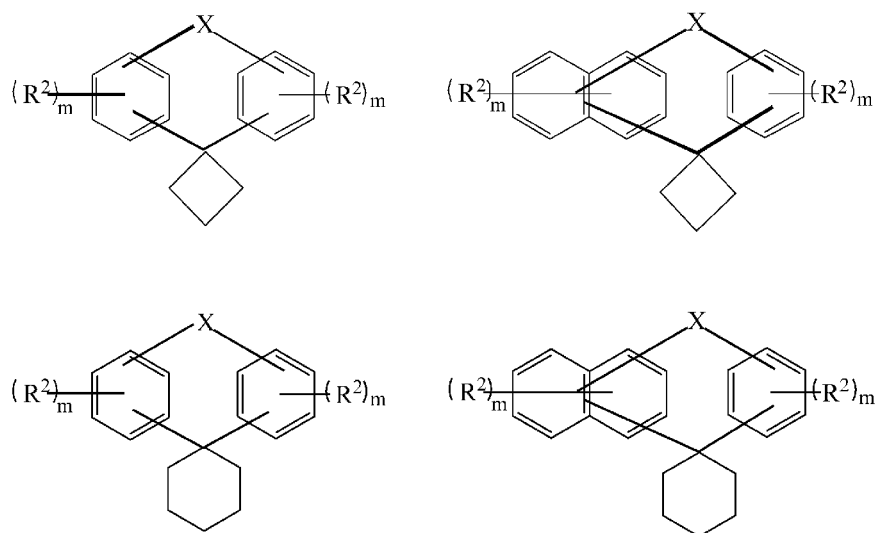
[0041] 上記式中、 R^2 、X、mは、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0042]

[化22]

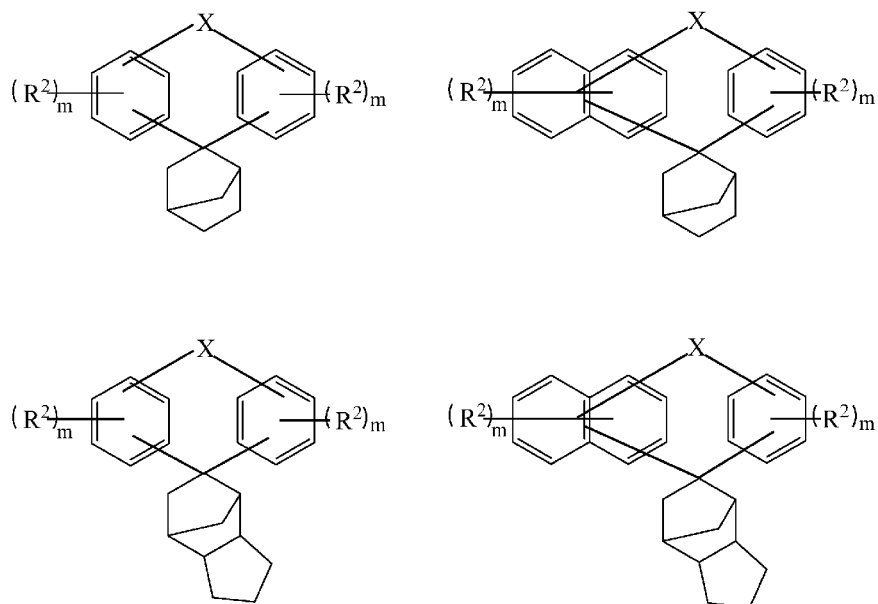


[0043] [化23]

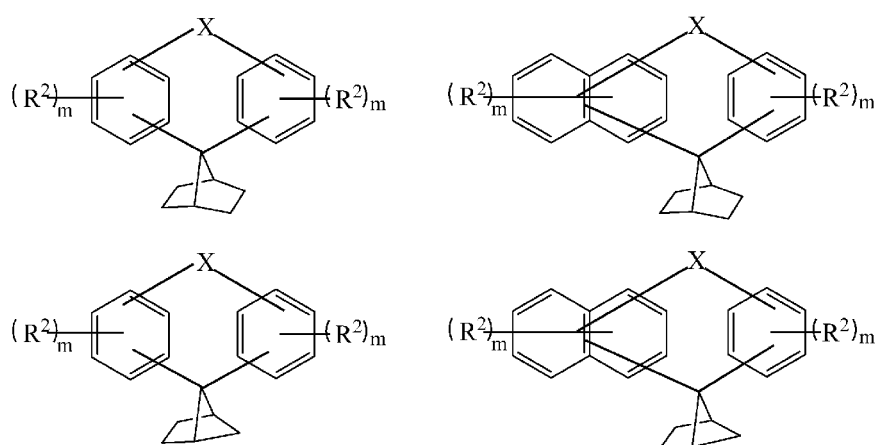


[0044]

[化24]

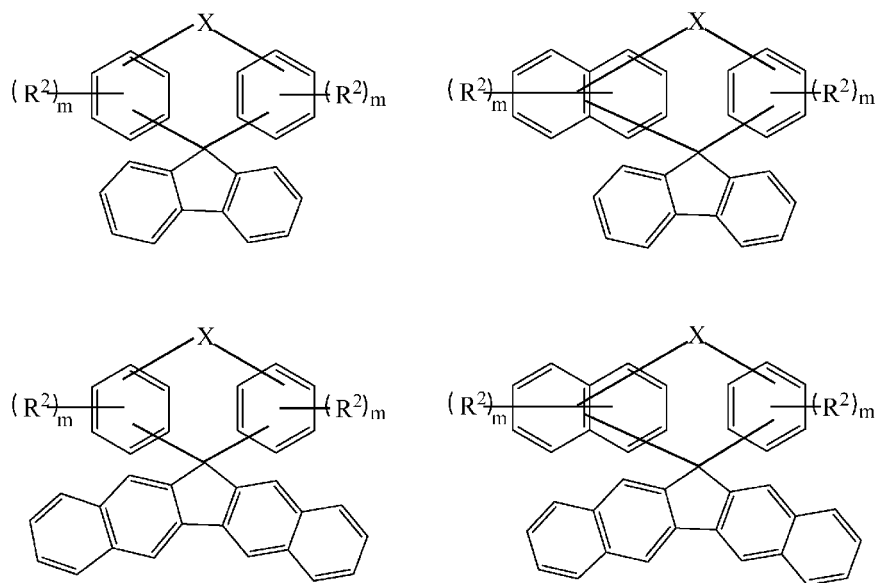


[0045] [化25]

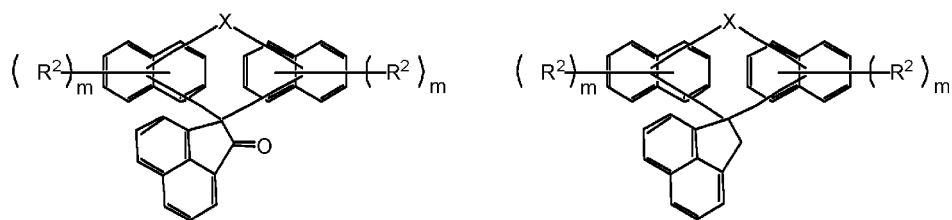


[0046]

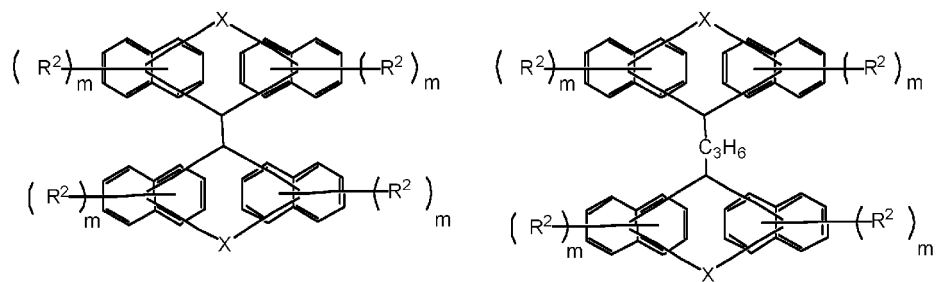
[化26]

[0047] 上記式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式（１）で説明したものと同義である。

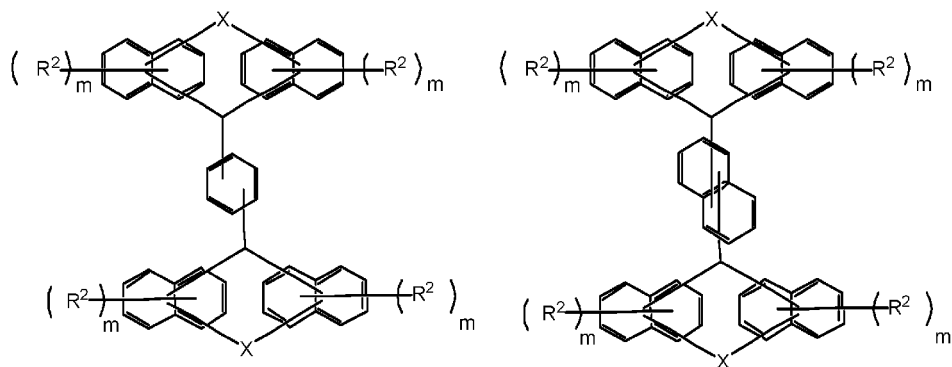
[0048] [化27]



[0049] [化28]

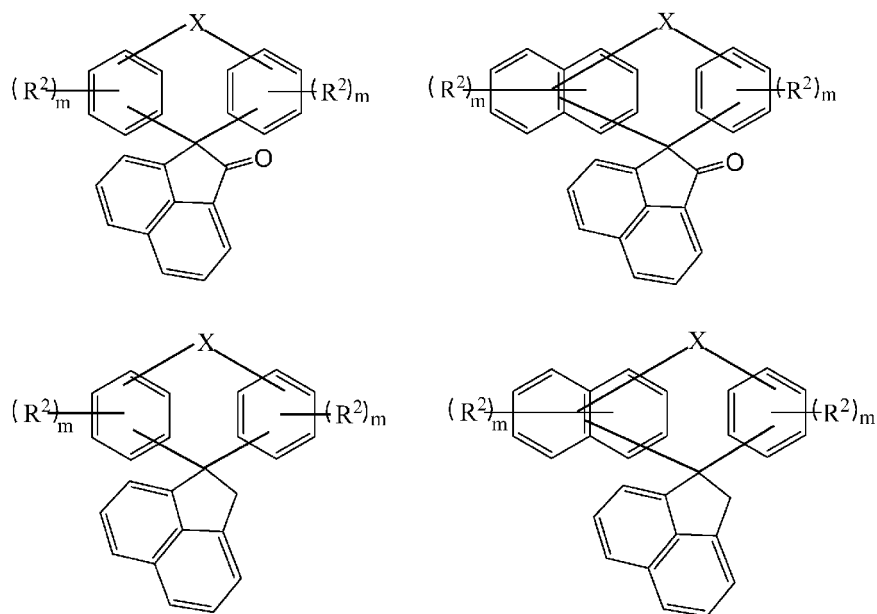


[0050] [化29]

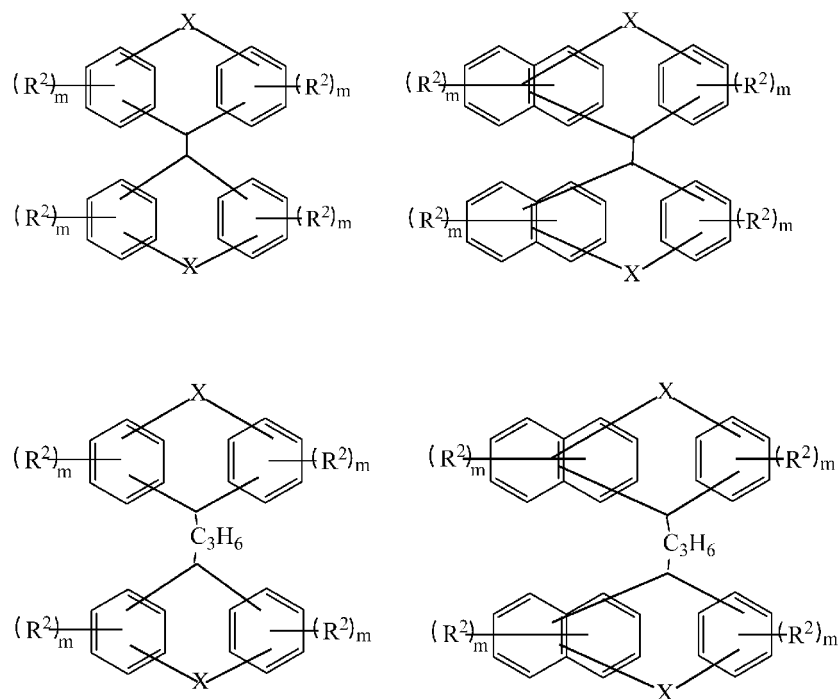


[0051] 上記式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式（１）で説明したものと同義である。

[0052] [化30]

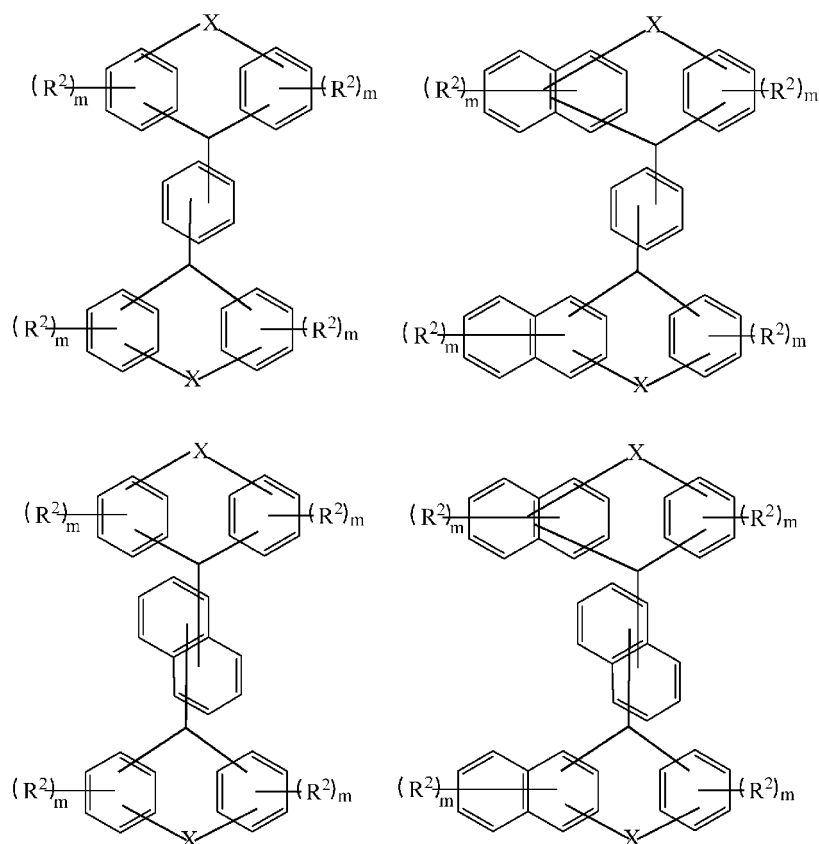


[0053] [化31]

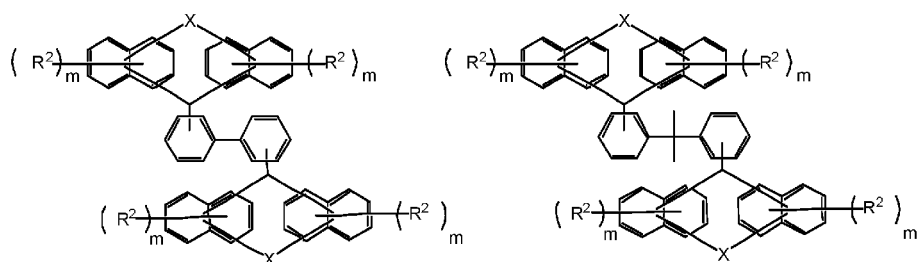


[0054]

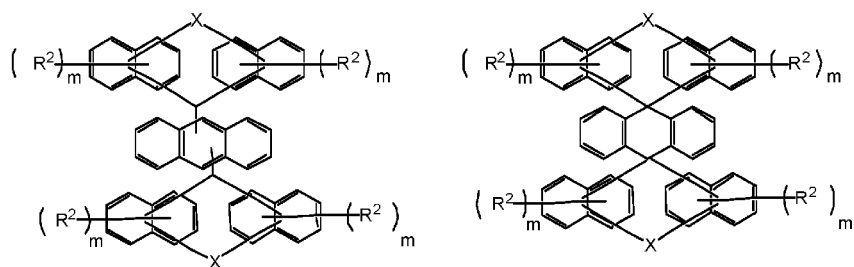
[化32]

[0055] 上記式中、 R^2 、X、mは、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0056] [化33]

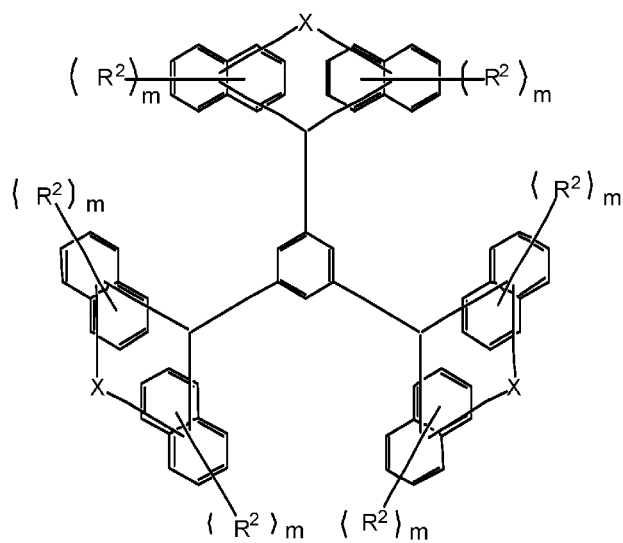


[0057] [化34]



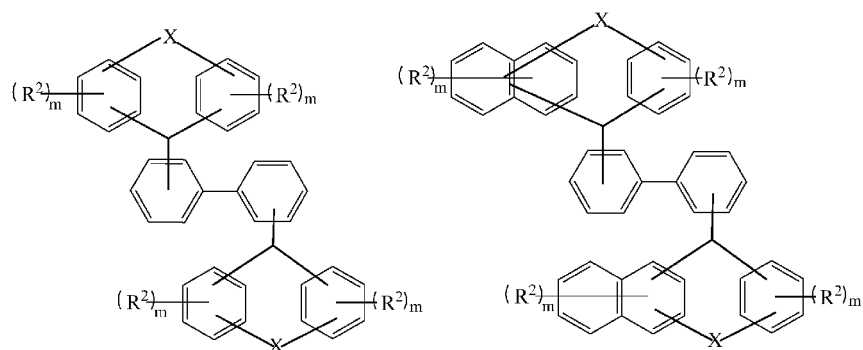
[0058]

[化35]

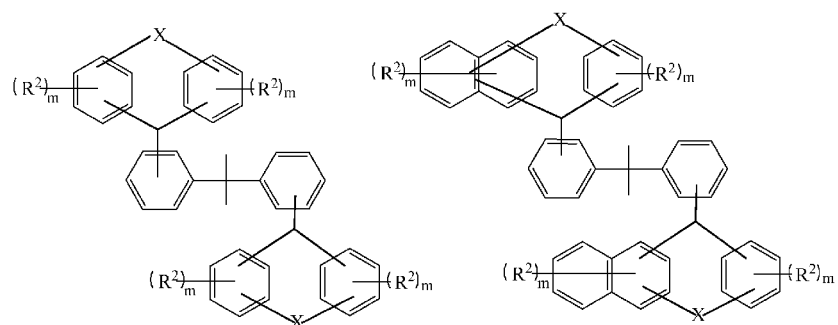


[0059] 上記式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0060] [化36]

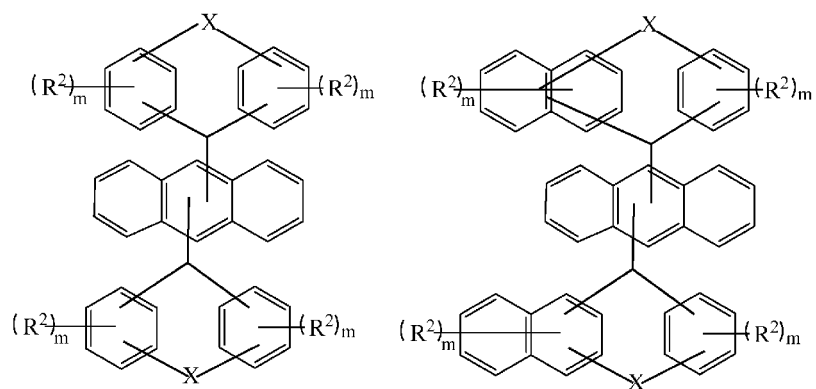


[0061] [化37]

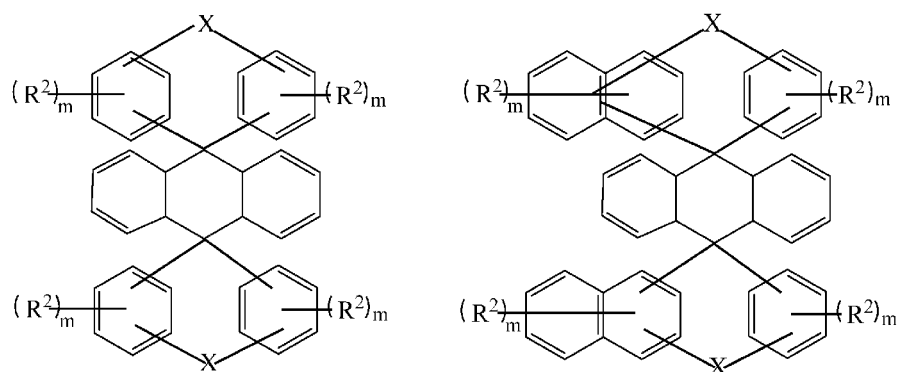


[0062]

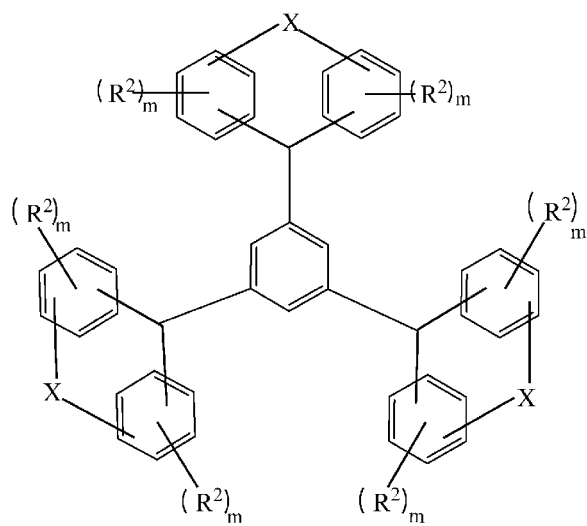
[化38]



[0063] [化39]

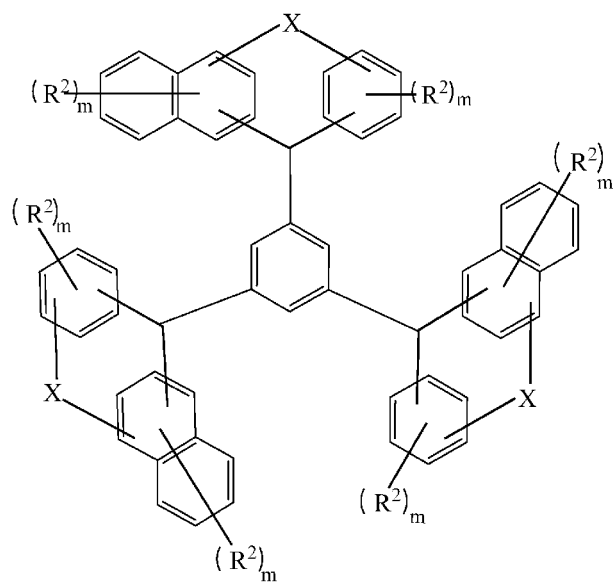


[0064] [化40]



[0065]

[化41]

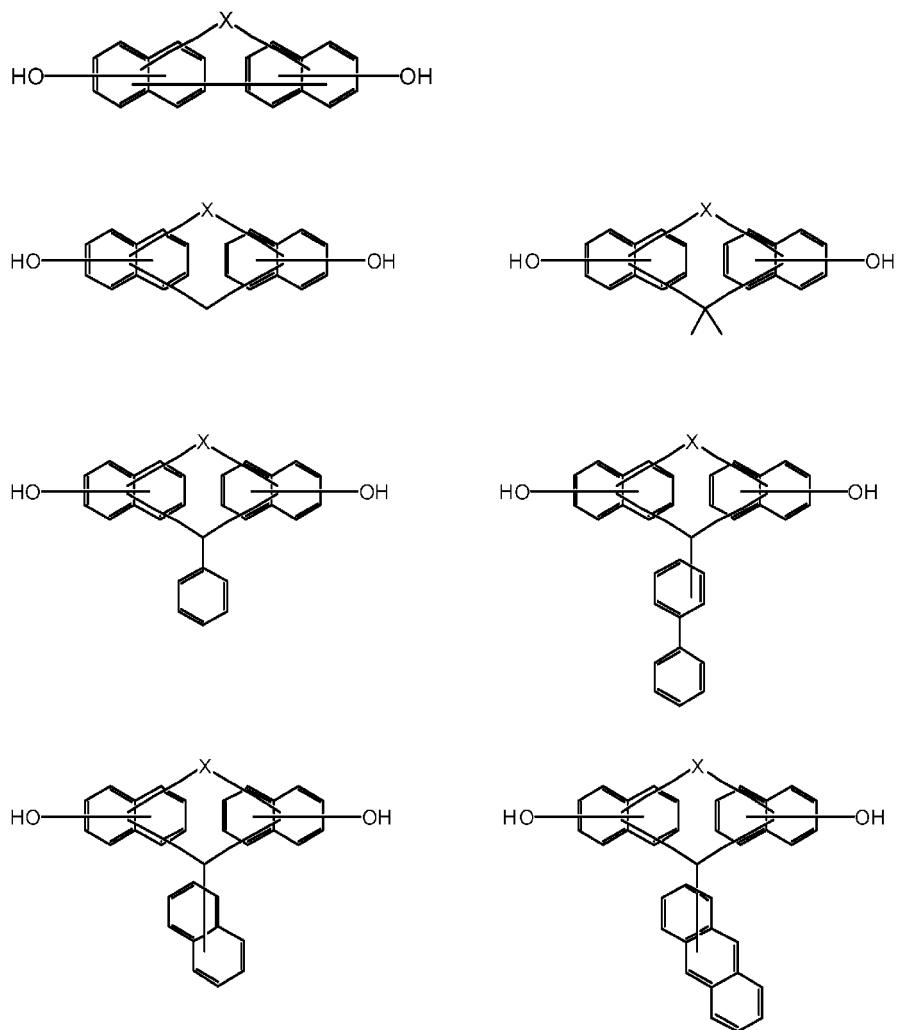


[0066] 上記式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式（１）で説明したものと同義である。

[0067] 上記式（１）で表される化合物の具体例を、さらに以下に例示するが、ここで列挙した限りではない。

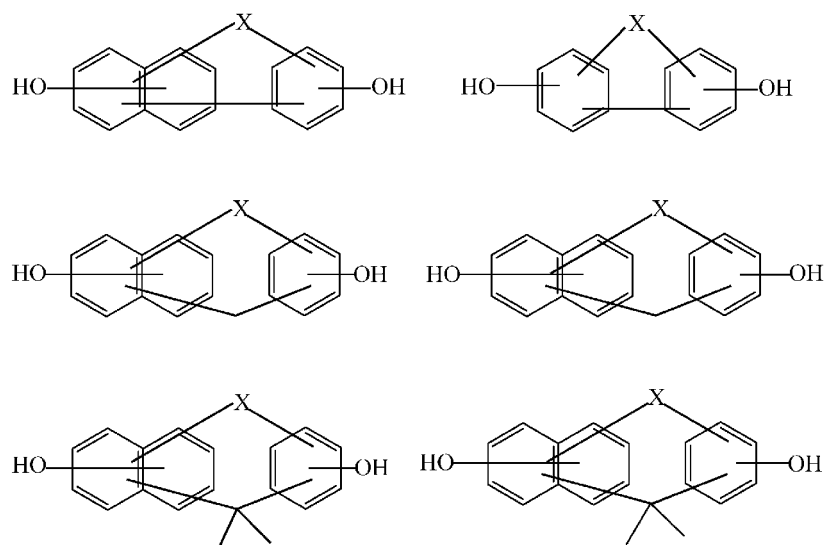
[0068]

[化42]

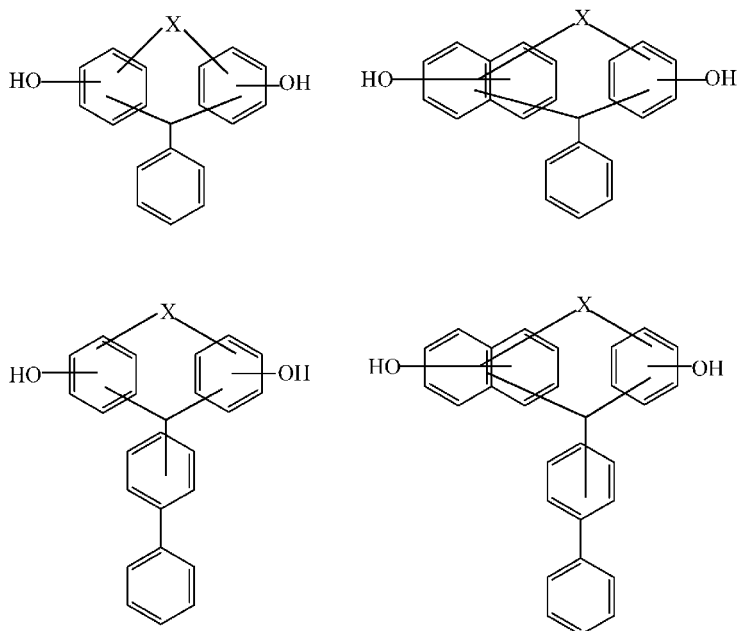


[0069] 上記式中、Xは、上記式（１）で説明したものと同義である。

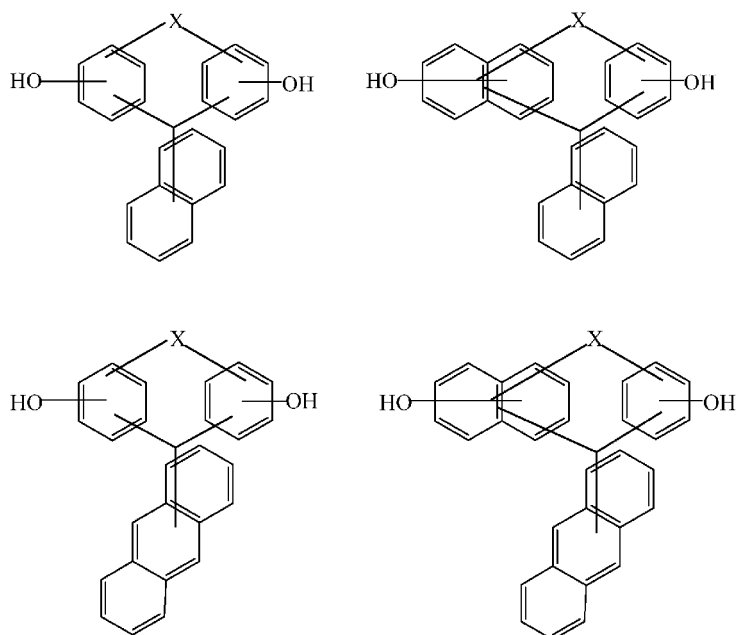
[0070] [化43]



[0071] [化44]



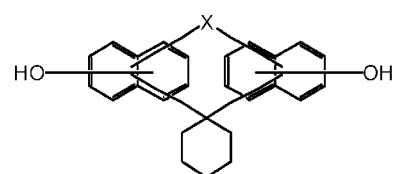
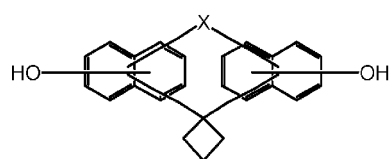
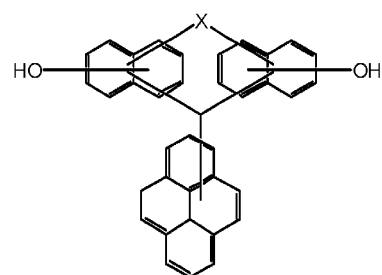
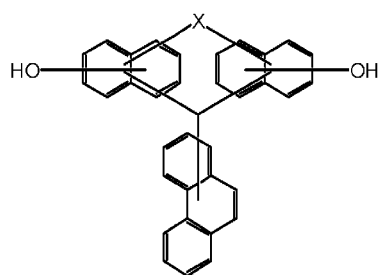
[0072] [化45]



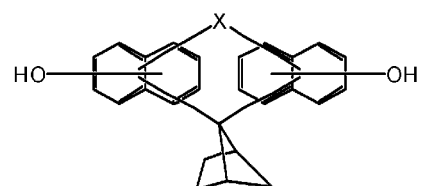
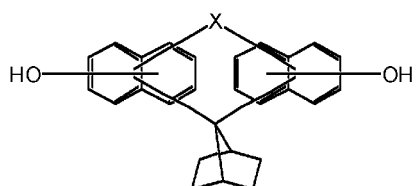
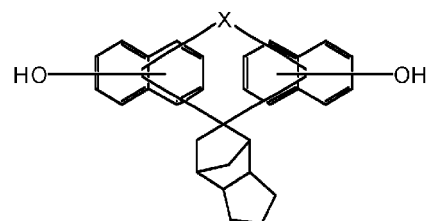
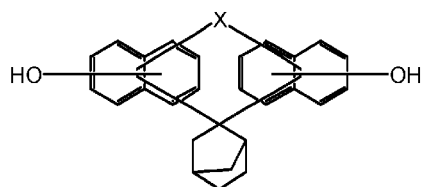
[0073] 上記式中、Xは、上記式（1）で説明したものと同義である。

[0074]

[化46]



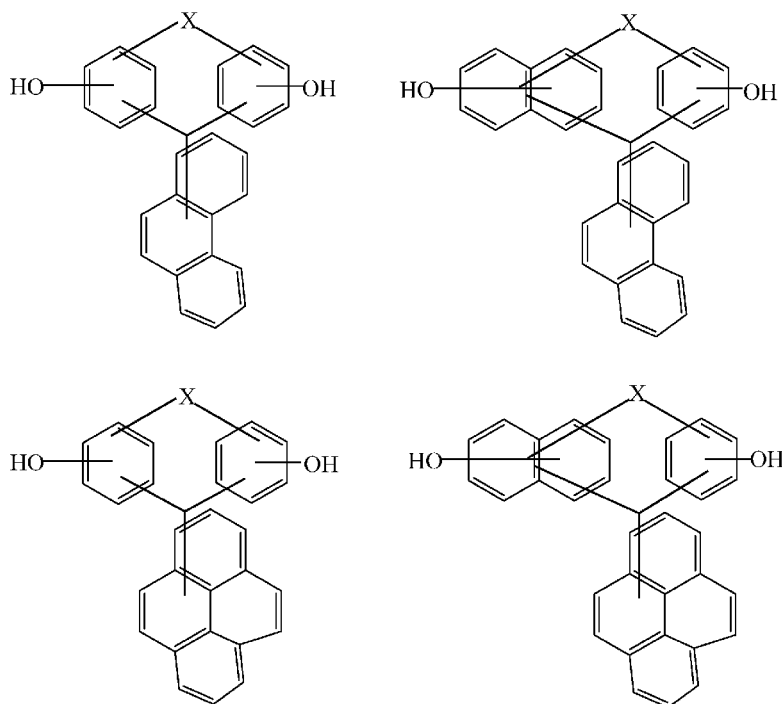
[0075] [化47]



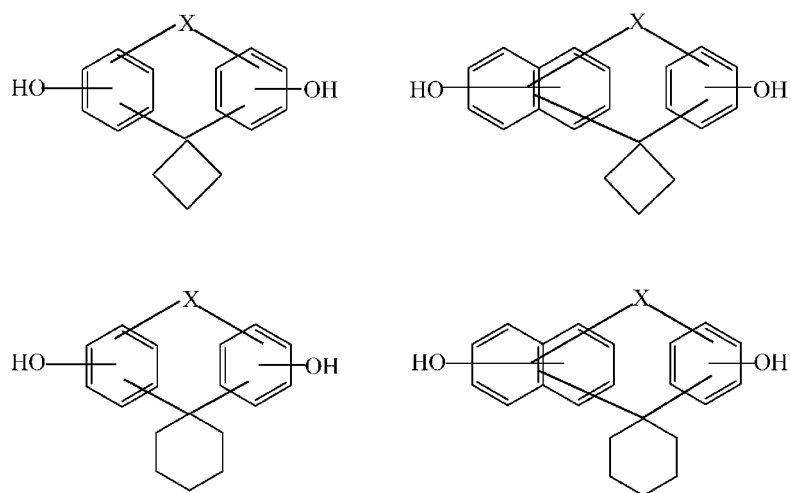
[0076] 上記式中、Xは、上記式（1）で説明したものと同義である。

[0077]

[化48]

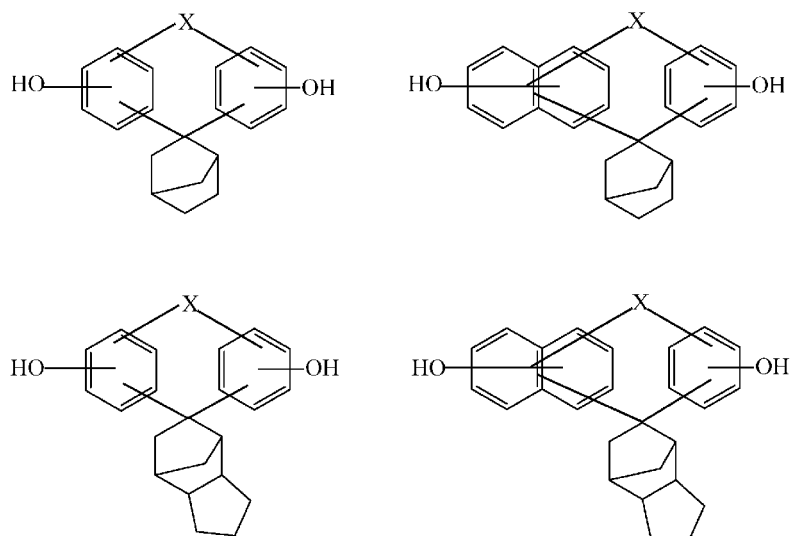


[0078] [化49]

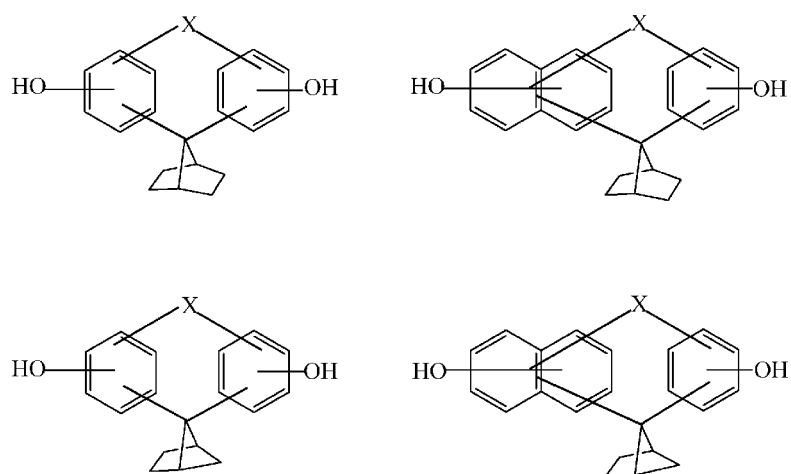


[0079]

[化50]



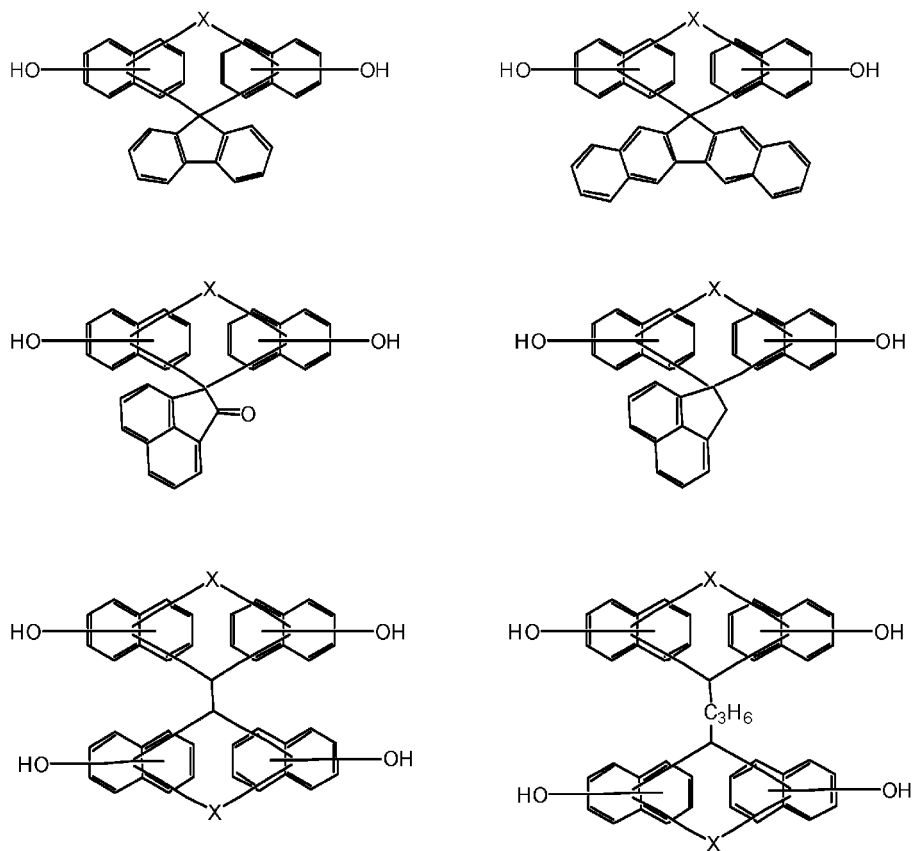
[0080] [化51]



[0081] 上記式中、Xは、上記式（1）で説明したものと同義である。

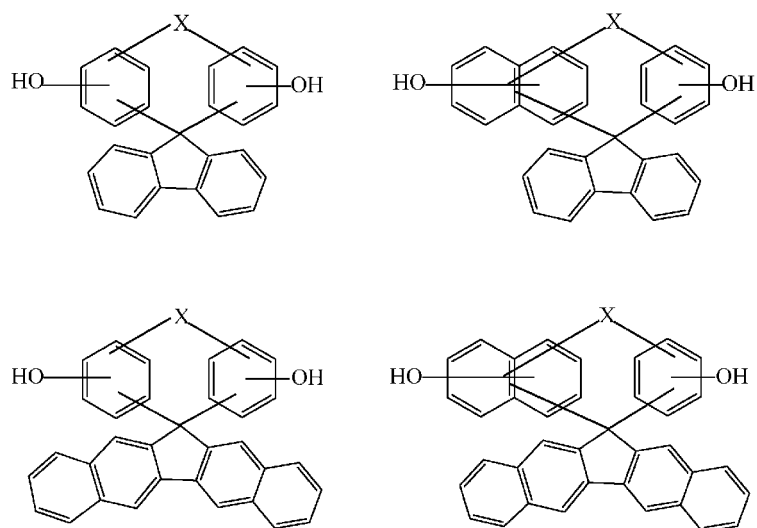
[0082]

[化52]



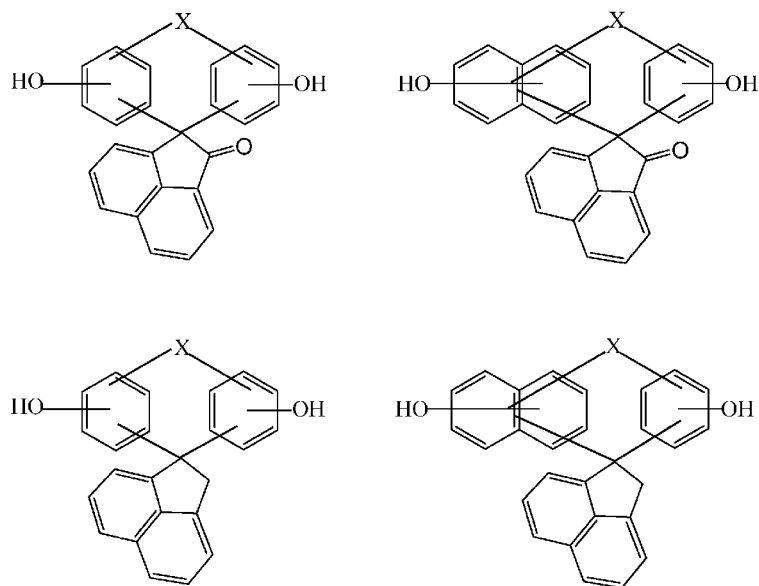
[0083] 上記式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。

[0084] [化53]

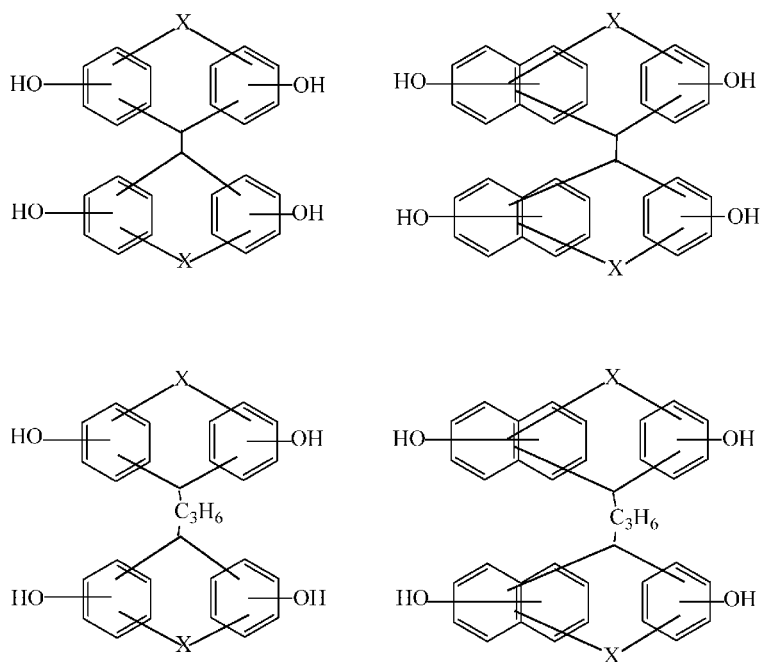


[0085]

[化54]



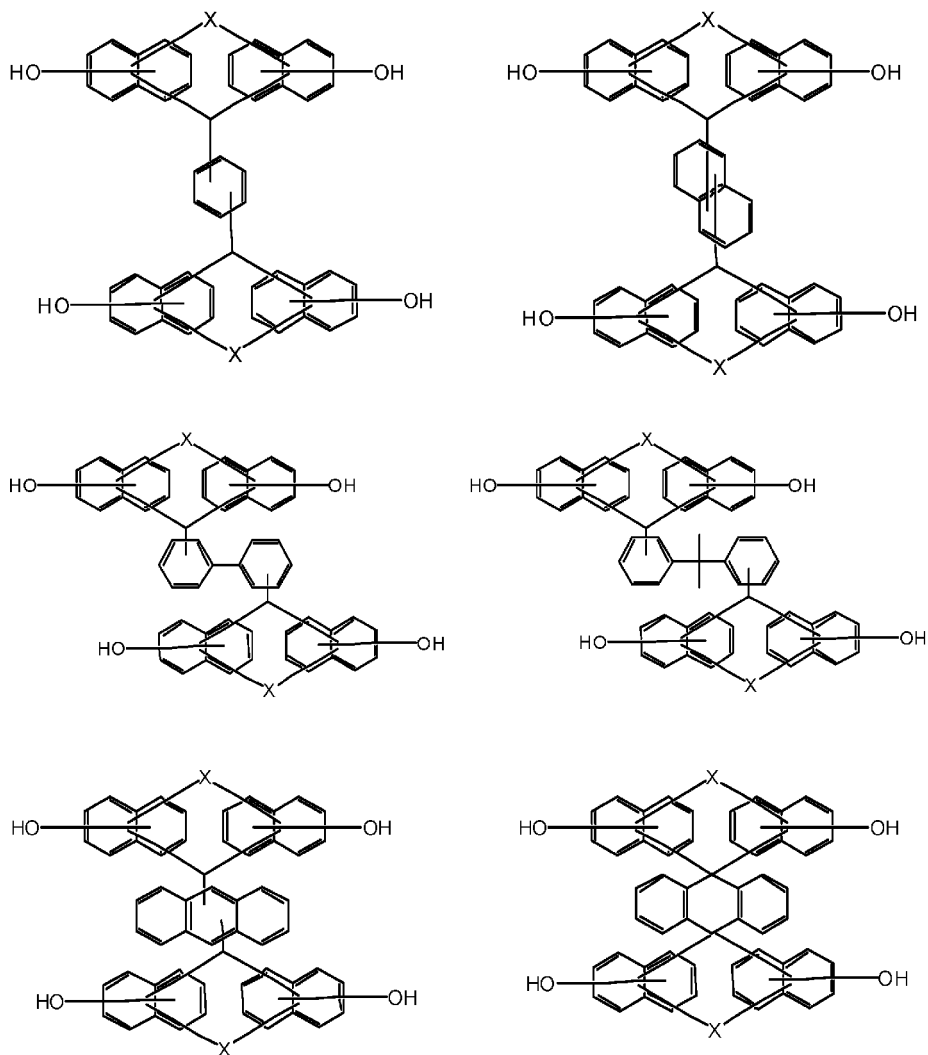
[0086] [化55]



[0087] 上記式中、Xは、上記式（1）で説明したものと同義である。

[0088]

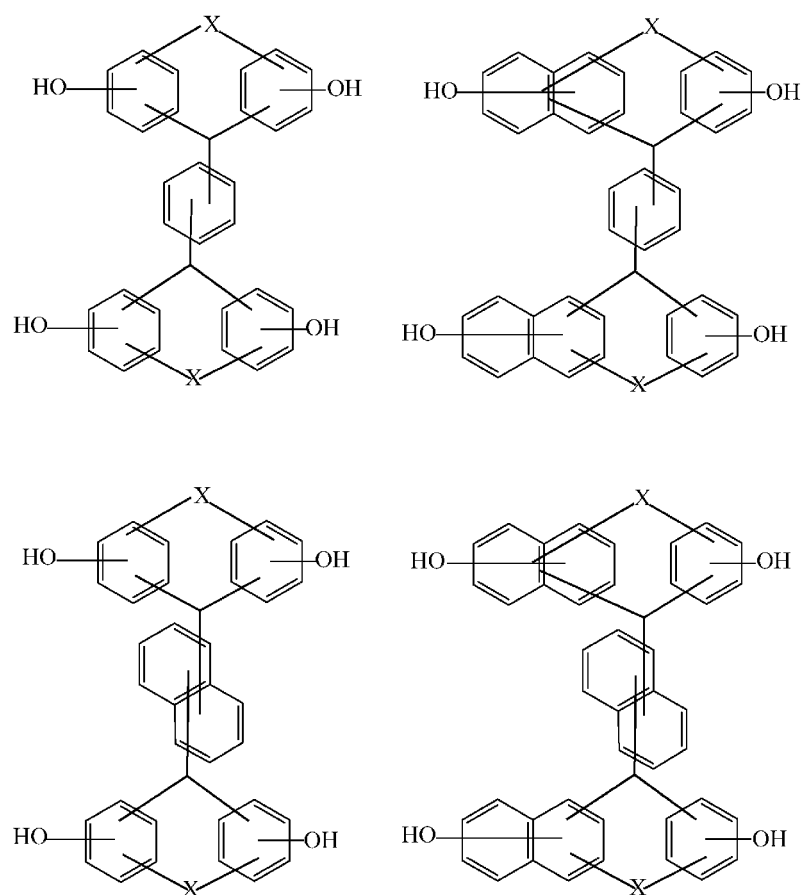
[化56]



[0089] 上記式中、Xは、上記式（1）で説明したものと同義である。

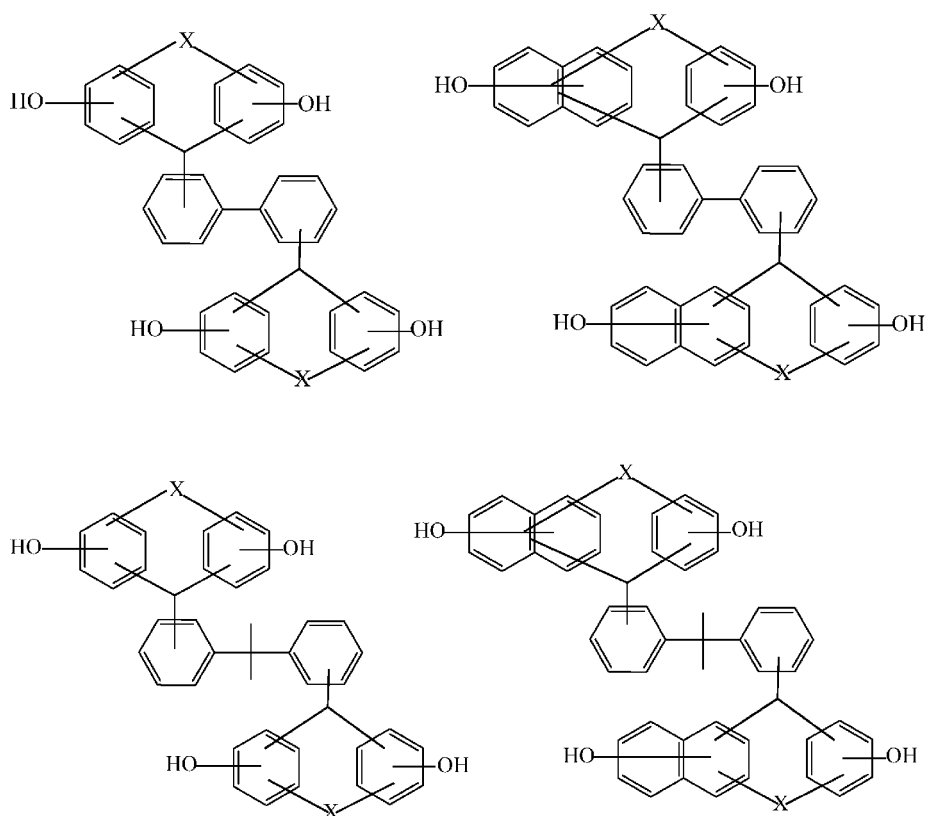
[0090]

[化57]

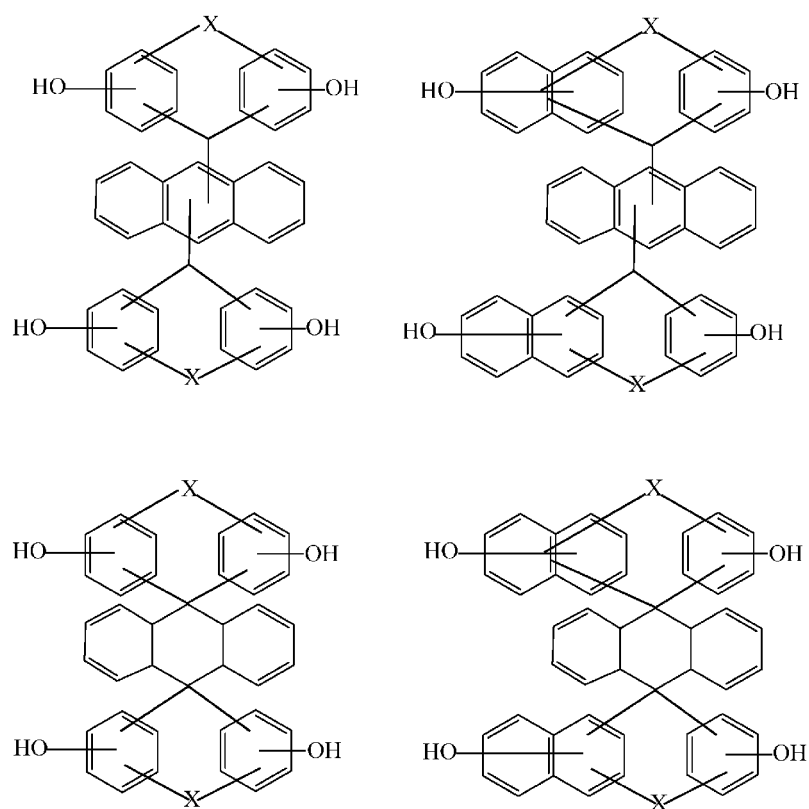


[0091]

[化58]

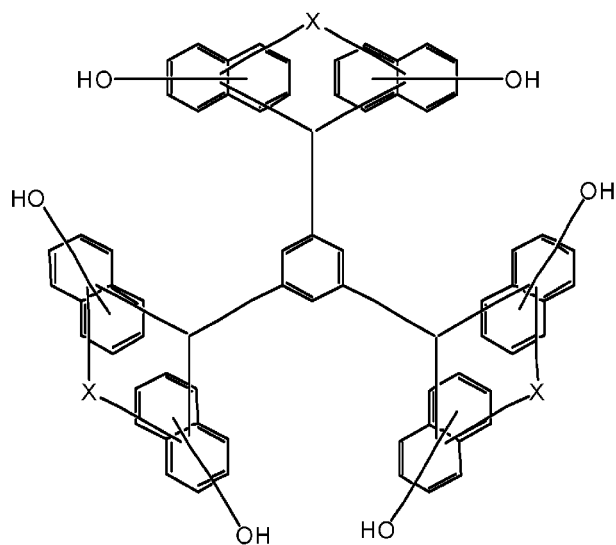


[0092] [化59]

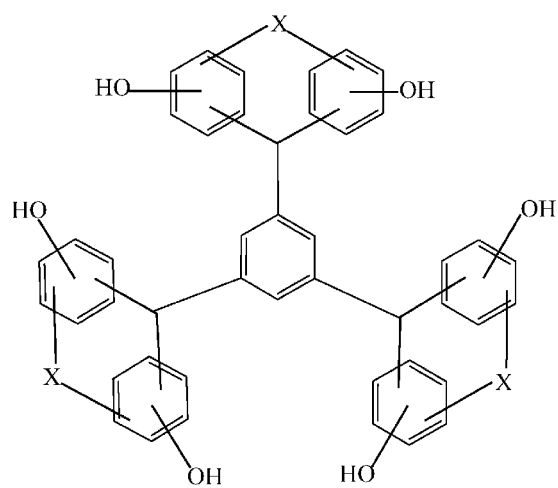


[0093] 上記式中、Xは、上記式（１）で説明したものと同義である。

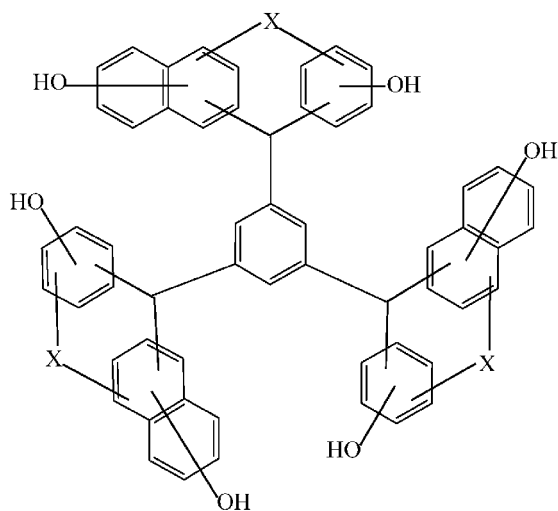
[0094] [化60]



[0095] [化61]



[0096] [化62]



- [0097] 上記式中、Xは、上記式（１）で説明したものと同義である。
- [0098] 本実施形態で使用される式（１）で表される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、常圧下、フェノール類、チオフェノール類、ナフトール類又はチオナフトール類と、対応するアルデヒド類又はケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、上記式（１）で表される化合物を得ることができる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。
- [0099] 前記フェノール類としては、例えば、フェノール、メチルフェノール、メトキシベンゼン、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、ハイドロキノン、トリメチルハイドロキノンを用いることがキサンテン構造を容易に作る点で好ましい。
- [0100] 前記チオフェノール類としては、例えば、ベンゼンチオール、メチルベンゼンチオール、メトキシベンゼンチオール、ベンゼンジチオール、トリメチルベンゼンジチオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、ベンゼンジチオール、トリメチルベンゼンジチオールを用いることがチオキサンテン構造を容易に作る点で好ましい。
- [0101] 前記ナフトール類としては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ナフトレンジオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、ナフトレンジオールを用いることがベンゾキサンテン構造を容易に作る点で好ましい。
- [0102] 前記チオナフトール類としては、例えば、ナフトレンチオール、メチルナフトレンチオール、メトキシナフトレンチオール、ナフトレンジチオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、ナフト

レンジチオールを用いることがチオベンゾキサンテン構造を容易に作ることができる点で好ましい。

[0103] 前記アルデヒド類としては、特に限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアリデヒド、フェナントレンカルボキシアリデヒド、ピレンカルボキシアリデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアリデヒド、ビフェニルジカルボキシアリデヒド、アントラセンジカルボキシアリデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシアリデヒドを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましい。

[0104] 前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン

、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノンをを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましい。

[0105] 上記反応に用いる酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、乳酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましい。

[0106] 上記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類又はケトン類とフェノール類、チオフェノール類、ナフトール類、又はチオナフトール類との反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が挙げられる。なお、溶媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これ

らの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料 100 質量部に対して 0～2000 質量部の範囲であることが好ましい。さらに、上記反応における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常 10～200℃の範囲である。

[0107] 本実施形態の一般式（1）で表される化合物を得るためには、反応温度は高い方が好ましく、具体的には 60～200℃の範囲が好ましい。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、フェノール類、チオフェノール類、ナフトール類又はチオナフトール類、アルデヒド類或いはケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、フェノール類、チオフェノール類、ナフトール類又はチオナフトール類やアルデヒド類又はケトン類を触媒存在下で滴下していく方法が挙げられる。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を 130～230℃にまで上昇させ、1～50 mmHg 程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、原料としての化合物を得ることができる。

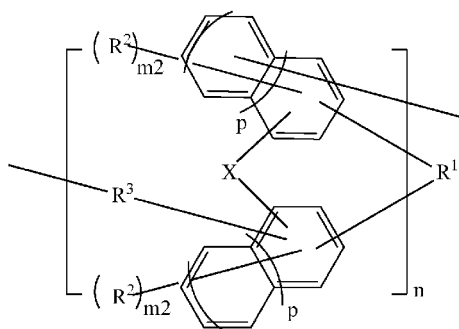
[0108] 好ましい反応条件としては、アルデヒド類又はケトン類 1 モルに対し、フェノール類、チオフェノール類、ナフトール類又はチオナフトール類を 1 モル～過剰量、及び酸触媒を 0.001～1 モル使用し、常圧で、50～150℃で 20 分～100 時間程度反応させることにより進行する。

[0109] 反応終了後、公知の方法により原料としての化合物を単離することができる。例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離させ、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って、原料としての上記一般式（1）で示される化合物を得ることができる。

[0110] 本実施形態で使用される樹脂は、式（2）で表される構造を有する樹脂で

ある。

[0111] [化63]



(2)

[0112] 上記式(2)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子である。R¹は、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、ここで、R²の少なくとも1つは水酸基である。R³は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。m²は、各々独立して、1～5の整数であり、nは1～4の整数である。pは各々独立して0又は1である。なお、前記2n価の炭化水素基については、上述した式(1)で説明したものと同義である。

[0113] 本実施形態で使用される式(2)で表される構造を有する樹脂は、例えば、上記式(1)で表される化合物を架橋反応性のあるモノマーと反応させることにより得られる。

[0114] 架橋反応性のあるモノマーとしては、上記式(1)で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものである限り特に限定されず、種々公知のものを使用することができる。その具体例としては、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0115] 式(2)に表される構造を有する樹脂の具体例としては、以下に限定されないが、上記式(1)で表される化合物を架橋反応性のあるモノマーであるアルデヒドとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

[0116] ここで、上記式(1)で表される化合物をノボラック化する際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、これらのアルデヒド類は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記アルデヒド類の使用量は、特に限定されないが、上記式(1)で表される化合物1モルに対して、0.2～5モルが好ましく、より好ましくは0.5～2モルである。

[0117] 上記式(1)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、蓚酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも、製造上の観点

から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましい。但し、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

[0118] 上記式(1)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が挙げられる。なお、反応溶媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの反応溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲であることが好ましい。さらに、反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常10～200℃の範囲である。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、上記一般式(1)で示される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記一般式(1)で示される化合物やアルデヒド類を触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応

原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、原料としてのノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0119] ここで、上記式(2)で表される構造を有する樹脂は、上記式(1)で表される化合物の単独重合体であってもよいが、上記式(1)で表される化合物と他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで、共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] また、上記式(2)で表される構造を有する樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、上記一般式(2)で示される構造を有する樹脂は、上記一般式(1)で示される化合物と上述したフェノール類との2元以上の(例えば、2～4元系)共重合体であってもよく、上記一般式(1)で示される化合物と上述した共重合モノマーとの2元以上(例えば、2～4元系)共重合体であってもよく、上記一般式(1)で示される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの3元以上の(例えば、3～4元系)共重合体であってもよい。

[0121] 本実施形態で使用する式(1)で表される化合物又は式(2)で表される

構造を有する樹脂は単独でもよいが、２種以上混合することもできる。また、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂は、各種界面活性剤、各種架橋剤、各種酸発生剤、各種安定剤等を含有したものであってもよい。

[0122] 本実施形態において、水と任意に混和しない有機溶媒は、室温下における水への溶解度が３０％未満である有機溶媒を意味する。水と任意に混和しない有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。なお、上記溶解度は２０％未満であることが好ましく、より好ましくは１０％未満である。使用する水と任意に混和しない有機溶媒の量は、特に限定されないが、使用する式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂に対して、通常１～１００質量倍程度とすることができ、好ましくは１質量倍以上１０質量倍以下であり、より好ましくは１質量倍以上９質量倍未満であり、さらに好ましくは２～５質量倍である。

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

レングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルがさらに好ましい。メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等は式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂の飽和溶解度が比較的高く、沸点が比較的低いことから、これらを用いると、工業的に溶媒を留去する場合や乾燥により除去する工程での負荷がより低減される傾向にある。

これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を混合して用いることもできる。

[0123] 本実施形態で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を組み合わせて用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸水溶液である、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液であることが好ましく、硫酸、硝酸、及び酢酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液がより好ましく、硫酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蓚酸の水溶液がよりさらに好ましい。蓚酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0124] 本実施形態で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、式(1)で表される化合物又は式(2)で表される構造を有する樹脂への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、pH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

[0125] 本実施形態で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。上記観点から、水溶液の使用量は、通常、有機溶媒に溶解した式(1)で表される化合物又は式(2)で表される構造を有する樹脂の溶液に対して10～200質量%であり、好ましくは20～100質量%である。

[0126] 本実施形態においては、上記のような酸性の水溶液と、式(1)で表される化合物又は式(2)で表される構造を有する樹脂及び水と任意に混合しないう有機溶媒を含む溶液とを接触させることにより、金属分を抽出することができる。上記接触の態様としては、特に限定されず、例えば、攪拌、超音波分散などの公知の混合方法を採用することができる。

[0127] 本実施形態においては、溶液(A)が、さらに水と任意に混合する有機溶媒を含むことが好ましい。本実施形態において、水と任意に混合する有機溶媒は、室温下における水への溶解度が70%以上である有機溶媒を意味する。水と任意に混合する有機溶媒の上記溶解度としては、80%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上である。水と任意に混合する有機溶媒を含む場合、式(1)で表される化合物又は式(2)で表される構造を有する樹脂の仕込み量を増加させることができ、また分液性が向上し、高い釜効率で精製を行うことができる傾向にある。水と任意に混合する有機溶媒を加える方法は特に限定されない。例えば、予め有機溶媒を含む溶液に加え、水又は酸性の水溶液を加える方法、有機溶媒を含む溶液と水又は酸性の水溶液とを接触させた後に加える方法のいずれでもよい。これらの中でも、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法が操作の作業性や仕込み量の管理のし易さの点で好ましい。

[0128] 本実施形態で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する水と任意に混和する有機溶媒の量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂に対して、通常０．１～１００質量倍程度使用することができ、好ましくは０．１～１０質量倍であり、より好ましくは０．１～２質量倍であり、さらに好ましくは０．５～２質量倍であり、よりさらに好ましくは０．５～１．５質量倍である。

[0129] 本実施形態において使用される水と任意に混和する溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、Ｎ－メチルピロリドン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。これらの中でも、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を混合して用いることもできる。

[0130] 本実施形態において、溶液（Ａ）と酸性の水溶液の接触の際、すなわち、抽出処理を行う際の温度は通常、２０～９０℃であり、好ましくは３０～８０℃の範囲である。抽出操作は、特に限定されないが、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。また本操作により、溶液の酸性度が低下し、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂の変質を抑制することができる。

[0131] 得られる混合物は、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液相と水相に分離するのでデカンテーション等により式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液を回収する。静置する時間は特に限定されないが、有機溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は１分以上であり、好ましくは１０分以上であり、より好ましくは３０分以上である。

また、抽出処理は１回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0132] 本実施形態において、溶液（Ａ）と酸性の水溶液とを接触させる工程による抽出処理を行ったのち、さらに水による抽出処理を行う工程を含むものとするのが好ましい。すなわち、酸性の水溶液を用いて上記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上記の水による抽出処理は、特に限定されないが、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行うことができる。当該静置後に得られる溶液は、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液相と水相に分離するのでデカンテーション等により式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液相を回収することができる。

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

[0133] こうして得られた式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造

を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により有機溶媒を加え、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0134] 得られた式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂と有機溶媒を含む溶液から、式（１）で表される化合物又は式（２）で表される構造を有する樹脂を単離する方法は、特に限定されず、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

実施例

[0135] 以下、実施例を挙げて、本実施形態をさらに具体的に説明する。但し、本実施形態は、これらの実施例に限定されない。以下の合成例において、化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 測定で確認した。

[0136] （合成例１）B i s N－１の合成

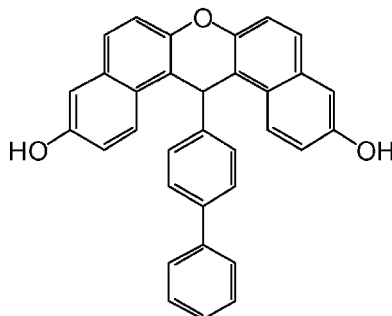
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積１００ｍＬの容器に、２，６－ナフタレンジオール（シグマアルドリッチ社製試薬）１．６０ｇ（１０ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１．８２ｇ（１０ｍｍｏｌ）と、メチルイソブチルケトン３０ｍＬとを仕込み、９５％の硫酸５ｍＬを加えて、反応液を１００℃で６時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、純水５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（B i s N－１）３．０５ｇを得た。

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

$^1\text{H-NMR}$: (d-DMSO、内部標準TMS)

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

[0137] [化64]



(Bisphenol A)

[0138] (合成例2) RBisphenol Aの合成

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

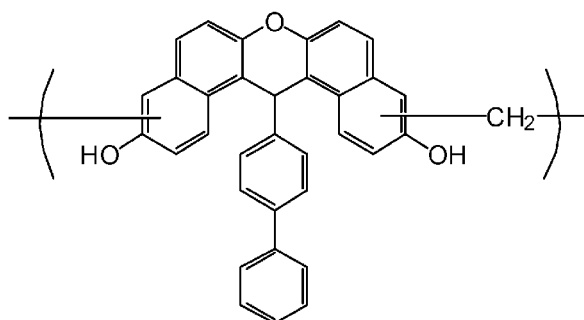
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 778、 M_w : 1793、 M_w/M_n : 2.30であった。

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

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, $-\text{CH}_2-$)

[0139]

[化65]



(R B i s N - 1)

[0140] <実施例> 金属含有量の低減された式(1)で表される化合物又は式(2)で表される構造を有する樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液の製造
(実施例1)

1000mL容量の四つ口フラスコ(底抜き型)に、B i s N - 1をPGMEAに溶解させた溶液(B i s N - 1濃度:2.5wt%)を150g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液(pH1.3)37.5gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返すことにより、金属含有量の低減されたB i s N - 1のPGMEA溶液を得た。

[0141] (実施例2)

PGMEA溶液(B i s N - 1濃度:2.5wt%)150gを仕込む代わりに、PGMEA(120g)/プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)(15g)を溶媒とする溶液(B i s N - 1濃度:10wt%)150gを仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたB i s N - 1のPGMEA/PGME溶液を得た。

[0142] (実施例3)

稀酸水溶液(pH1.3)37.5gを仕込む代わりに、クエン酸水溶液(pH1.8)130gを仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金

属含有量の低減されたB i s N - 1 のP G M E A 溶液を得た。

[0143] (実施例4)

B i s N - 1 を仕込む代わりに、R B i s N - 1 を仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたR B i s N - 1 のP G M E A 溶液 (R B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) を得た。

[0144] (実施例5)

P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) 1 5 0 g を仕込む代わりに、メチルイソブチルケトン (1 5 0 g) を溶媒とする溶液 (B i s N - 1 濃度 : 3 0 w t %) を仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたB i s N - 1 のメチルイソブチルケトン溶液を得た。

[0145] (実施例6)

P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) 1 5 0 g を仕込む代わりに、メチルイソブチルケトン (1 2 0 g) / プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) (1 5 g) を溶媒とする溶液 (B i s N - 1 濃度 : 3 0 w t %) を仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたB i s N - 1 のメチルイソブチルケトン / P G M E 溶液を得た。

[0146] (実施例7)

P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) 1 5 0 g を仕込む代わりに、酢酸エチル (1 5 0 g) を溶媒とする溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 0 w t %) を仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたB i s N - 1 の酢酸エチル溶液を得た。

[0147] (実施例8)

P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) 1 5 0 g を仕込む代わりに、酢酸エチル (1 2 0 g) / プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) (1 5 g) を溶媒とする溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 0 w t %) を仕込んだこと以外は実施例1と同様に処理して金属含有量の低減されたB i s N - 1 の酢酸エチル / P G M E 溶液を得た。

[0148] (実施例 9)

B i s N - 1 を仕込む代わりに、R B i s N - 1 を仕込んだこと以外は実施例 6 と同様に処理して金属含有量の低減された R B i s N - 1 のメチルイソブチルケトン / P G M E 溶液 (R B i s N - 1 濃度 : 3 0 w t %) を得た。

[0149] (実施例 1 0)

B i s N - 1 を仕込む代わりに、R B i s N - 1 を仕込んだこと以外は実施例 8 と同様に処理して金属含有量の低減された R B i s N - 1 の酢酸エチル / P G M E 溶液 (R B i s N - 1 濃度 : 2 0 w t %) を得た。

[0150] (参考例 1)

P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 2 . 5 w t %) 1 5 0 g を仕込む代わりに、P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 1 0 w t %) 1 5 0 g を仕込んだこと以外は実施例 1 と同様に操作を開始した。稀酸水溶液 (p H 1 . 3) 3 7 . 5 g を加え、5 分間攪拌を行ったところ、B i s N - 1 の一部が析出した。次いで、8 0 ° C まで昇温後、さらに 5 分間攪拌を行い、金属含有量が低減された B i s N - 1 の P G M E A 溶液 (B i s N - 1 濃度 : 1 0 w t %) を得た。

[0151] <比較例> イオン交換樹脂による金属含有量の低減された環状化合物の製造

(比較例 1)

イオン交換樹脂 (三菱化学ダイヤイオン : S M T 1 0 0 - ミックス樹脂) 2 5 g をシクロヘキサノンで膨潤後、テフロン (登録商標) カラムに充填し、1, 3 - ジオキソランを 5 0 0 m L 通液することで溶媒置換した。次いで B i s N - 1 を 1, 3 - ジオキソランに溶解させた溶液 (1 . 7 w t %) 5 0 0 g を通液することで B i s N - 1 のジオキソラン溶液を得た。

[0152] 処理前の B i s N - 1 の 1 0 w t % P G M E A 溶液、処理前の R B i s N - 1 の 1 0 w t % P G M E A 溶液、実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 において得られた式 (1) で表される化合物又は式 (2) の溶液について、各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0153] [表1]

	金属含有量 (p p b)					
	N a	M g	K	F e	C u	Z n
処理前B i s N - 1	3 5	1 . 2	1 . 2	> 9 9	2 . 7	1 3 . 6
処理前R B i s N - 1	4 6	2 . 2	1 3	> 9 9	3 . 5	7 . 4
実施例 1	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 2	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 3	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 4	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 5	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 6	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 7	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 8	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 9	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
実施例 1 0	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$	$\leq 0 . 2$
比較例 1	$\leq 0 . 2$	0 . 5	1 . 0	> 9 9	1 . 2	0 . 4

[0154] 本出願は、2013年11月29日出願の日本特許出願（特願2013-248012号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

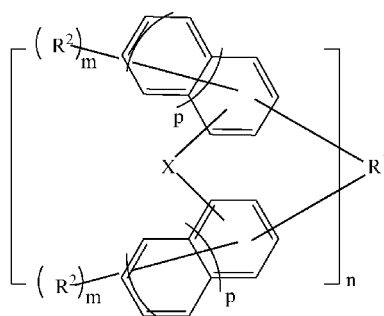
[0155] 本発明によれば、金属含有量の低減された式（1）で表される化合物又は式（2）で表される構造を有する樹脂を工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物又は下記式（２）で表される構造を有する樹脂の精製方法であって、

水と任意に混和しない有機溶媒及び前記化合物又は前記樹脂を含む溶液（Ａ）と、酸性の水溶液と、を接触させる工程を含む、精製方法。

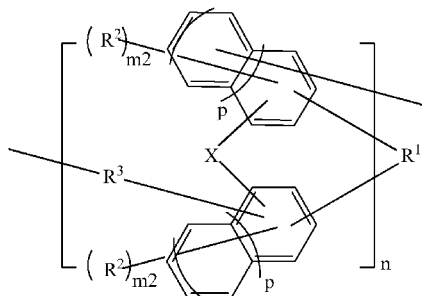
[化1]



(1)

（式（１）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 は、単結合又は炭素数１～３０の２ｎ価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数６～３０の芳香族基を有していてもよく、 R^2 は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基又は水酸基であり、ここで、 R^2 の少なくとも１つは水酸基であり、mは、各々独立して、１～６の整数であり、pは各々独立して０又は１であり、nは、１～４の整数である。）

[化2]



(2)

(式(2)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 は、単結合又は炭素数1～30の $2n$ 価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子又は炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、ここで、 R^2 の少なくとも1つは水酸基であり、 R^3 は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 m^2 は、各々独立して、1～5の整数であり、 p は各々独立して0又は1であり、 n は、1～4の整数である。)

[請求項2] 前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる1種以上の鉱酸水溶液である、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる1種以上の有機酸水溶液である、請求項1に記載の精製方法。

[請求項3] 前記水と任意に混和しない有機溶媒が、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである、請求項1又は2に記載の精製方法。

[請求項4] 前記水と任意に混和しない有機溶媒が、メチルイソブチルケトン又は酢酸エチルである、請求項1又は2に記載の精製方法。

[請求項5] 前記溶液(A)が、水と任意に混和する有機溶媒を前記式(1)で表される化合物又は前記式(2)で表される構造を有する樹脂に対して0.1～100質量倍含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の精製方法。

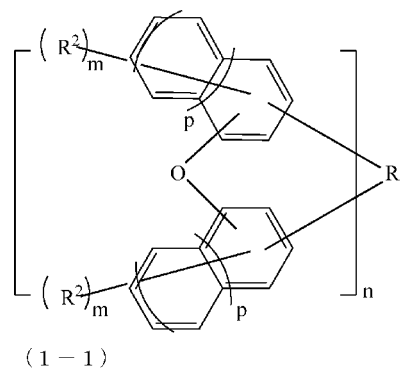
[請求項6] 前記水と任意に混和する有機溶媒が、N-メチルピロリドン又はプロピレングリコールモノメチルエーテルである、請求項5に記載の精

製方法。

[請求項7] 前記溶液（A）と酸性の水溶液とを接触させる工程による抽出処理を行ったのち、さらに水による抽出処理を行う工程を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の精製方法。

[請求項8] 前記式（1）で表される化合物が、下記式（1-1）で表される化合物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の精製方法。

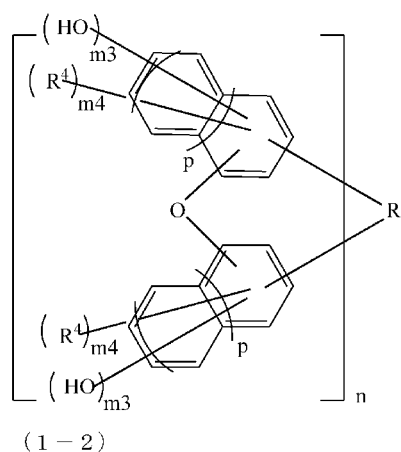
[化3]



（上記式（1-1）中、 R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 n は、上記式（1）で説明したものと同義である。）

[請求項9] 前記式（1-1）で表される化合物が、下記式（1-2）で表される化合物である、請求項8に記載の精製方法。

[化4]

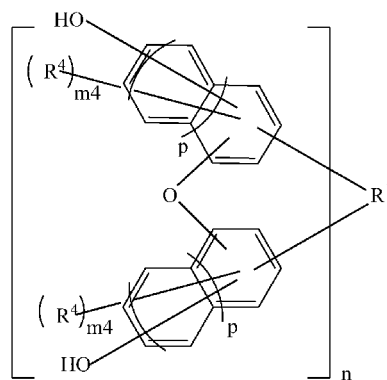


（上記式（1-2）中、 R^1 、 p 及び n は、上記式（1）で説明したものと同義であり、 R^4 は、上記式（1）で説明した R^2 と同義であり、 m^3 は、各々独立して1～6の整数であり、 m^4 は、各々独立し

て0～5の整数であり、 $m^3 + m^4$ は1～6の整数である。)

[請求項10] 前記式(1-2)で表される化合物が、下記式(1-3)で表される化合物である、請求項9に記載の精製方法。

[化5]

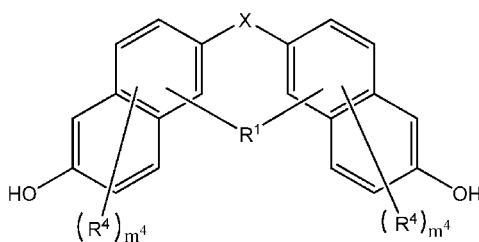


(1-3)

(上記式(1-3)中、 R^1 、 p 及び n は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。)

[請求項11] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(1-4)で表される化合物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の精製方法。

[化6]

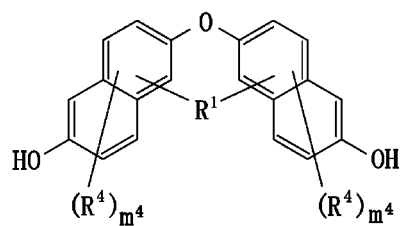


(1-4)

(上記式(1-4)中、 X 、 R^1 は上記式(1)で説明したものと同義であり、 R^4 、 m^4 は、上記式(1-2)で説明したものと同義である。)

[請求項12] 前記式(1-4)で表される化合物が、下記式(1-5)で表される化合物である、請求項11に記載の精製方法。

[化7]

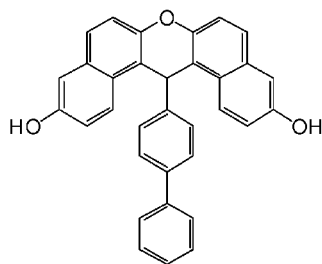


(1-5)

(上記式 (1-5) 中、R¹は上記式 (1) で説明したものと同義であり、R⁴、m⁴は、上記式 (1-2) で説明したものと同義である。)

[請求項13] 前記式 (1-5) で表される化合物が、下記式 (B i s N-1) で表される化合物である、請求項 12 に記載の精製方法。

[化8]



(B i s N-1)