

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/037073

発行日 平成25年2月21日 (2013. 2. 21)

(43) 国際公開日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 37/20 (2006.01)	C07C 37/20	2H125
C07C 39/17 (2006.01)	C07C 39/17	4H006
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 531	4H039
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

出願番号 特願2011-532984 (P2011-532984)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2010/066097
 (22) 国際出願日 平成22年9月16日 (2010. 9. 16)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-219168 (P2009-219168)
 (32) 優先日 平成21年9月24日 (2009. 9. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (72) 発明者 岡田 悠
 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
 Fターム(参考) 2H125 AN26P CA12 CC01 CC18 EA01P
 4H006 AC25 BA66 BC31 BE03 FC52
 FE13
 4H039 CA40 CH10 CH30

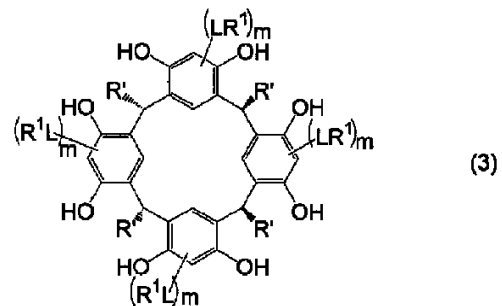
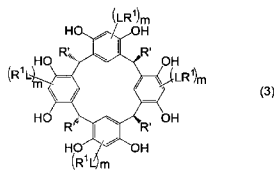
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トランス環状ポリフェノール化合物の製造方法

(57) 【要約】

下記式(3) :

【化1】



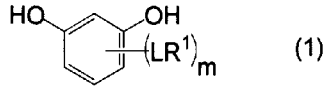
(式中、L、R¹、m、およびR'は明細書において定義したとおり)で表される低分子量トランス環状ポリフェノール化合物の選択的製造方法。選択的製造方法は、少なくとも1種のフェノール化合物と少なくとも1種のアルデヒド化合物とを触媒の存在下で、反応開始時の反応系内の水分量をフェノール化合物の仕込量100重量部に対して0~50重量部の範囲に制御して反応させる工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の式 (1) で表されるフェノール化合物と少なくとも 1 種の式 (2) で表されるアルデヒド化合物とを触媒の存在下で、反応開始時の反応系内の水分量を前記フェノール化合物の仕込量 100 重量部に対して 0 ~ 50 重量部の範囲に制御して反応させる工程を含む下記式 (3) で表されるトランス環状ポリフェノール化合物の製造方法。

【化 1】

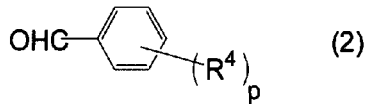


10

(式中、L は、独立して、単結合、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 24 のアリーレン基、- O -、- O C (= O) -、- O C (= O) O -、- N (R⁵) - C (= O) -、- N (R⁵) - C (= O) O -、- S -、- S O -、- S O₂ - およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される二価の有機基であり、R⁵ は水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R¹ は独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、または、水素原子であり、m は 0 ~ 2 の整数である。ただし、2 個の水酸基のパラ位は水素原子である。

20

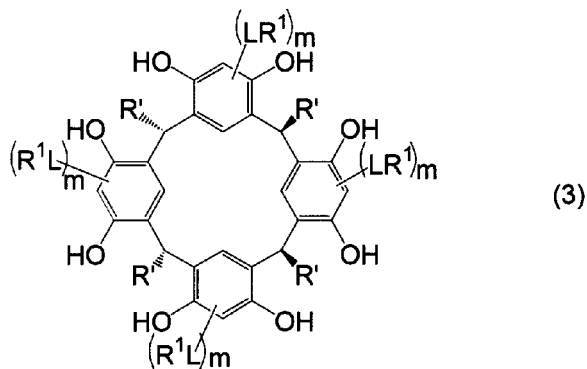
【化 2】



(式中、R⁴ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン、カルボキシ基、または、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基であり、p は 0 ~ 5 の整数である。)

30

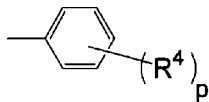
【化 3】



40

(式中、L、R¹、および m は前記と同様であり、R' は下記式

【化 4】



(式中、 R^4 および p は前記と同様である) で表される基である。)

【請求項 2】

反応系の水分量を前記フェノール化合物の仕込量 100 重量部に対して 0 ~ 100 重量部に維持しながら前記フェノール化合物と前記アルデヒド化合物とを反応させる請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 3】

前記フェノール化合物 1 モルに対して前記アルデヒド化合物を 0.8 ~ 3.0 モル用いる請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒が酸触媒である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の化学構造式で示されるトランス環状ポリフェノール化合物の選択的製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ現像型のネガ型レジスト組成物のレジスト材料として、低分子量環状ポリフェノール化合物を用いることが提案されている(特許文献 1 および非特許文献 1 参照)。これらの低分子量環状ポリフェノール化合物は、低分子量であるため、分子サイズが小さく、解像性が高く、ラフネスが小さいレジストパターンを与えることが期待される。また低分子量環状ポリフェノール化合物は、その骨格に剛直な環状構造を有することにより、低分子量ながらも高耐熱性である。これらの低分子量環状ポリフェノール化合物はシス体およびトランス体の構造をとりうるが、感放射性組成物のレジスト成分として用いる場合はシス体およびトランス体の一方のみを有する方が好ましい。

30

【0003】

しかしながら、現在知られている低分子量環状ポリフェノール化合物の製造方法では、シス体およびトランス体の一方のみを選択的に製造することが困難である。特定の異性体のみを選択的に製造するため、すなわち、異性体純度(特定の異性体の量/全異性体の量)が高い異性体を得るためには、合成後、カラムクロマトグラフィー、分取液体クロマトグラフィー等により異性体混合物を単一の異性体に分離する必要があり、製造工程が複雑になる。また、高純度異性体の収率も低くなり、工業的に好ましくない。従って、高純度異性体の選択的製造方法の開発が望まれている。

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 173623 号公報

【非特許文献 1】T. Nakayama, M. Nomura, K. Haga, M. Ueda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2979 (1998)

【発明の開示】

【0005】

本発明の目的は、工業的に有利な、低分子量環状ポリフェノール化合物のトランス体の選択的製造方法を提供することにある。

【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、特定条件の反応により低分子

50

量トランス環状ポリフェノール化合物を選択的に製造することができることを見出し、本発明に到った。

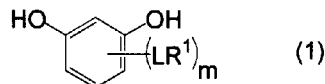
【0007】

すなわち、本発明はつぎの通りである。

1. 少なくとも1種の式(1)で表されるフェノール化合物と少なくとも1種の式(2)で表されるアルデヒド化合物とを触媒の存在下で、反応開始時の反応系内の水分量を前記フェノール化合物の仕込量100重量部に対して0~50重量部の範囲に制御して反応させる工程を含む下記式(3)で表されるトランス環状ポリフェノール化合物の製造方法。

【0008】

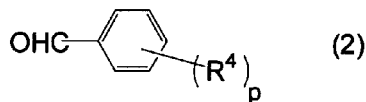
【化1】



(式中、Lは、独立して、単結合、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数3~20のシクロアルキレン基、炭素数6~24のアリーレン基、-O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、-N(R⁵)-C(=O)-、-N(R⁵)-C(=O)O-、-S-、-SO-、-SO₂-およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される二価の有機基であり、R⁵は水素または炭素数1~10のアルキル基であり、R¹は独立して、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン、カルボキシル基、炭素数2~20のアシル基、炭素数1~20のアルキルシリル基、または、水素原子であり、mは0~2の整数である。ただし、2個の水酸基のパラ位は水素原子である。

【0009】

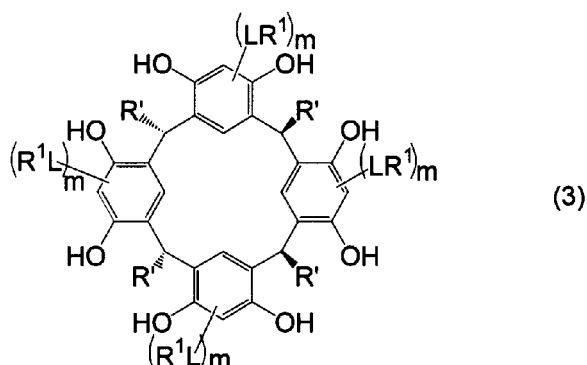
【化2】



(式中、R⁴は炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン、カルボキシル基、または、炭素数1~20のアルキルシリル基であり、pは0~5の整数である。)

【0010】

【化3】



10

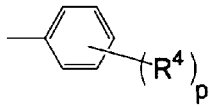
20

30

40

50

(式中、L、R¹、およびmは前記と同様であり、R'は下記式【化4】)



(式中、R⁴およびpは前記と同様である)で表される基である。)

【0011】

10

2. 反応系の水分量を前記フェノール化合物の仕込量100重量部に対して0~100重量部に維持しながら前記フェノール化合物と前記アルデヒド化合物とを反応させる第1項に記載の製造方法。

【0012】

3. 前記フェノール化合物1モルに対して前記アルデヒド化合物を0.8~3.0モルを用いる第1または2項に記載の製造方法。

【0013】

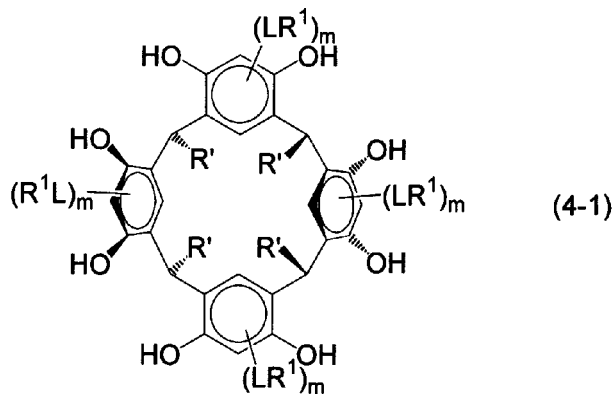
4. 前記触媒が酸触媒である第1~3項のいずれかに記載の製造方法。

【0014】

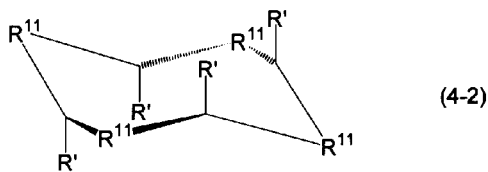
尚、本発明において、トランス体とは下記式(4-1)、(4-2)で示される、2回回転の対称性(C_{2v})を有し、シーストランスートランス(c t t)で表わされる、イス型の立体配置の構造のことを示す。

20

【化5】



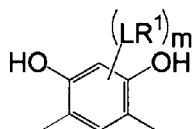
30



40

(式(4-1)、(4-2)中、L、R¹、R'、および、mは前記と同様であり、R¹¹は下記式

【化6】



50

で表わされ、L、R¹、および、mは前記と同様である。)

【0015】

本発明により、高感度でかつ、良好な形状のレジストパターンを形成するトランス環状ポリフェノール化合物を高異性体純度で効率的に合成する方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

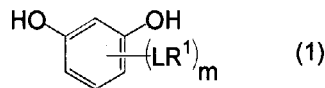
【0016】

本発明の製造方法では、フェノール化合物とアルデヒド化合物とを触媒の存在下で、反応開始時の反応系内の水分量を前記フェノール化合物の仕込量100重量部に対して0~50重量部の範囲に制御して反応させる。

【0017】

前記フェノール化合物は下記式(1)で表される。

【化7】



【0018】

式(1)において、Lは、独立して、単結合、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基(好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、メチルメチレン、メチルエチレン、ジメチルメチレン、メチルエチレン)、炭素数3~20のシクロアルキレン基(好ましくはシクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン)、炭素数6~24のアリーレン基(好ましくはフェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナントリレン)、-O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、-N(R⁵)-C(=O)-、-N(R⁵)-C(=O)O-、-S-、-SO-、-SO₂-、および、これらの任意の組み合わせからなる群から選択される二価の有機基である。R⁵は水素または炭素数1~10のアルキル基(好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル)である。

【0019】

R¹は独立して、炭素数1~20のアルキル基(好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル)、炭素数3~20のシクロアルキル基(好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数6~20のアリール基(好ましくはフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル)、炭素数1~20のアルコキシ基(好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ)、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基(好ましくはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾフラニル基、モルホリニル基)、ハロゲン(好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、カルボキシ基、炭素数2~20のアシル基(好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基)、炭素数1~20のアルキルシリル基(好ましくはトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジプロピルシリル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル)、または、水素原子であり、mは0~2の整数である。

【0020】

ただし、式(1)のフェノール化合物において、2個の水酸基のパラ位は水素原子である。

【0021】

式(1)のフェノール化合物としては、レゾルシノール、オルシノール、ピロガロール、フロログルシノール、ガリル酸が好ましく、レゾルシノール、ピロガロールがより好ましく、レゾルシノールが特に好ましい。

10

20

30

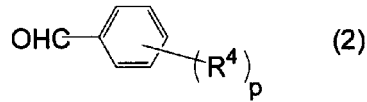
40

50

【 0 0 2 2 】

前記アルデヒド化合物は下記式 (2) で表される。

【 化 8 】



【 0 0 2 3 】

式 (2) において、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル)、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基 (好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数 6 ~ 20 のアリール基 (好ましくはフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル)、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基 (好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ)、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基 (好ましくはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾフラニル基、モルホリニル基)、ハロゲン (好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、カルボキシル基、または、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基であり (好ましくはトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジプロピルシリル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル)、 p は 0 ~ 5 の整数である。

10

20

【 0 0 2 4 】

式 (2) のアルデヒド化合物としては、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、エチルメチルベンズアルデヒド、イソプロピルメチルベンズアルデヒド、ジエチルベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド、シクロプロピルベンズアルデヒド、シクロブチルベンズアルデヒド、シクロペン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、フェニルベンズアルデヒド、ナフチルベンズアルデヒド、アダマンチルベンズアルデヒド、ノルボルニルベンズアルデヒド、ラクチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、ノルマルプロピルベンズアルデヒド、プロモベンズアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシベンズアルデヒド等が挙げられ、イソプロピルベンズアルデヒド、ノルマルプロピルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒドおよびフェニルベンズアルデヒドが好ましく、4-シクロヘキシルベンズアルデヒドおよび4-イソプロピルベンズアルデヒドがより好ましく、4-シクロヘキシルベンズアルデヒドが特に好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

上記フェノール化合物 (1) およびアルデヒド化合物 (2) は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の製造方法は、フェノール化合物 (1)、溶媒、および触媒を含む混合物にアルデヒド化合物 (2) を加え、次いで、反応系を攪拌下、所定の温度まで加熱し、引き続き攪拌することにより行うのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法は、フェノール化合物 (1) とアルデヒド化合物 (2) を反応系内の水分量を特定範囲に制限しながら反応させることを特徴とする。系内の水分量を制御することにより、トランス環状ポリフェノール化合物の選択率が向上する。このことは、系内に特定量の水が存在すると、水とフェノール化合物 (1) が水素結合を形成し、これにより反応するフェノール化合物 (1) とアルデヒド化合物 (2) の相対的な立体配置が制限

50

され、トランス構造の化合物の選択率が向上するためと考えられる。

【0028】

本発明において反応開始時（アルデヒド化合物の添加開始時）の反応系内の水分量は、フェノール化合物（1）の仕込量100重量部に対して0～50重量部の範囲であり、0～30重量部の範囲が好ましく、0～20重量部の範囲がより好ましく、0～10重量部の範囲が更に好ましく、0～5重量部の範囲が特に好ましい。水分量はカールフィッシャー法、誘電率法、赤外線吸収法、中性子水分計等公知の方法で測定することもできるが、反応試薬の含有水分量から算出してでも差し支えない。

【0029】

フェノール化合物（1）とアルデヒド化合物（2）の反応は脱水縮合反応であるので、反応の進行につれて縮合水が生成し反応系内の水分量が増加する。また、該反応は平衡反応（可逆反応）であるので、水分量が増加すると、逆反応が優勢になりトランス環状ポリフェノール化合物の収率が低下する。さらに、反応系内に水が過剰に存在するとトランス環状ポリフェノール化合物の選択率が低下する。そのため、生成する縮合水を系外に除きながらフェノール化合物（1）とアルデヒド化合物（2）を反応させるのが好ましい。

10

【0030】

トランス環状ポリフェノール化合物を高収率および高選択率で得るためには、反応中の系内の水分量がフェノール化合物（1）の仕込量100重量部に対して好ましくは0～100重量部、より好ましく0～80重量部、さらに好ましくは0～50重量部、特に好ましくは0～30重量部、最も好ましくは0～25重量部になるように縮合水を系外に除きながら反応を行う。

20

【0031】

本発明の製造方法におけるアルデヒド化合物（2）の使用量はフェノール化合物（1）1モルに対して、0.8～3.0モルの範囲である。アルデヒド化合物（2）の使用量がこれより少ないと、未反応フェノール化合物（1）の量が多くなり、反応効率を低下させるだけでなく、未反応フェノール化合物（1）の除去操作が過大となる。逆にアルデヒド化合物（2）の使用量が多くなると過剰のアルデヒド化合物（2）の除去が必要となる。アルデヒド化合物（2）の好ましい使用量は、フェノール化合物（1）1モルに対して、0.9～2.0モルの範囲であり、より好ましくは0.95～1.5モルの範囲である。

【0032】

本発明の製造方法では、反応溶媒として有機溶媒が用いられる。本発明における反応では生成したトランス環状ポリフェノール化合物の濃度が増大し、反応溶液に溶解しきれない状態になったとき、反応系内に固相として析出する。本反応は平衡反応であるので、トランス環状ポリフェノール化合物の有機溶媒への溶解度が高いと逆反応が進行し収率が低下する。従って、フェノール化合物（1）とアルデヒド化合物（2）の溶解度が高く、トランス環状ポリフェノール化合物の溶解度が低い有機溶媒を使用して、生成したトランス環状ポリフェノール化合物を析出させ、順反応を優勢にすることが好ましい。

30

【0033】

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールエチルセロソルブ等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロエタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が例示される。アルコール系溶媒などのある程度極性が高い有機溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノールがより好ましく、特にエタノールが好ましい。

40

【0034】

また、上記したように本発明における反応では、系内に水が過剰に存在すると、平衡が反応物側にシフトしてトランス環状ポリフェノール化合物の収率が低下するだけでなく、トランス環状ポリフェノール化合物の選択率も低下するため、脱水溶媒を使用するのが好ましい。

50

【0035】

反応溶媒の使用量はフェノール化合物(1)100重量部に対して500~2000重量部が好ましく、より好ましくは800~1500重量部である。使用する溶媒の量が上記範囲より少ないと生成したトランス環状ポリフェノール化合物のスラリー濃度が高くなり、攪拌が困難となる。また、使用する溶媒の量がこれより多いと、反応性が低下するとともに、反応器の容積効率が低下し、工業的に好ましくない。

【0036】

本発明で使用される触媒は一般に知られる有機、無機系の酸触媒および塩基性触媒から適宜選択されるが、反応系内に水が過剰に存在すると、トランス環状ポリフェノール化合物の収率と選択率が低下するため、水の含有量の少ない触媒が好ましい。酸触媒としては、例えばシュウ酸、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、硫酸、りん酸等の鉱酸、活性白土、ゼオライト、イオン交換樹脂等の固体酸等が挙げられるが、硫酸、p-トルエンスルホン酸が好ましく、特に硫酸が好ましい。また、塩基性触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化バリウムおよび1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等が挙げられる。

10

【0037】

触媒の使用量(水分は除く)はフェノール化合物(1)100重量部に対して50~250重量部が好ましく、75~175重量部がより好ましい。

【0038】

反応温度は通常40~130であり、好ましくは60~110の範囲である。これより温度が低いと反応時間が長くなり、これより高くするためには加圧を必要とし工業的観点から好ましくない。また、本反応は平衡反応であるので、生成したトランス環状ポリフェノール化合物の濃度が増大し、反応溶液に溶解しきれない状態になったとき、反応系内に固相として析出し、順反応が優勢になる。反応温度が高いと、反応系内に溶解するトランス環状ポリフェノール化合物の量が増大し逆反応が進行し収率が低下する。従って、反応温度が上記範囲より高過ぎると、トランス環状ポリフェノール化合物の有機溶媒への溶解度が高くなり収率が低下するので好ましくない。

20

【0039】

反応時間は、用いるフェノール化合物(1)アルデヒド化合物(2)、および触媒の種類、反応容器の容積、反応温度などにより変化するが、上記した条件で反応を行った場合、通常1~10時間である。

30

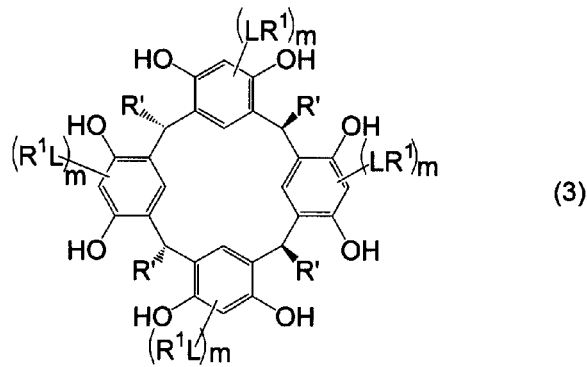
【0040】

上記反応条件は、反応終了の時点(例えば、液体クロマトグラフィーで目的物の生成量の変動がなくなったとき)で、原料の使用量から算出されるトランス環状ポリフェノール化合物の理論生成量の好ましくは75wt%以上、より好ましくは90wt%以上が析出するように適宜選択するのが好ましい。

【0041】

上記のようにして得られるトランス環状ポリフェノール化合物は下記式(3)で表される。

【化 9】

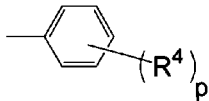


10

【 0 0 4 2】

式 (3) において、L、R¹、および m は前記と同様であり、R' は下記式

【化 1 0】



20

(式中、R⁴および p は前記と同様である) で表される基である。

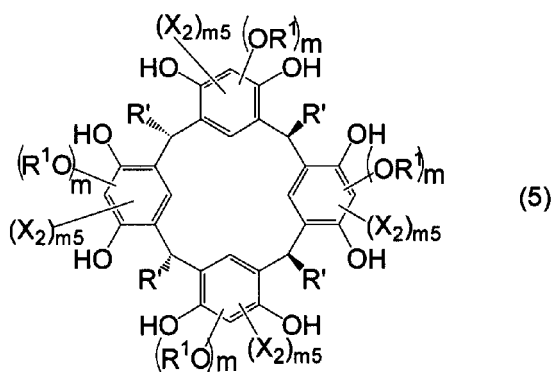
【 0 0 4 3】

異なるベンゼン環上の -LR¹ は同一でも異なっていてもよく、また、m が 2 である場合、同一ベンゼン環上の 2 個の -LR¹ は同一でも異なっていてもよい。

【 0 0 4 4】

式 (3) のトランス環状ポリフェノール化合物は好ましくは下記式 (5) で表される。

【化 1 1】



30

40

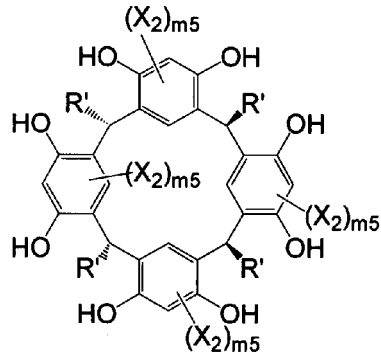
【 0 0 4 5】

式 (5) において、R¹、R'、および m は前記と同様である。X₂ は水素またはハロゲン原子 (好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素) であり、m₅ は 0 ~ 2 の整数であり、m + m₅ = 0 ~ 2 である。

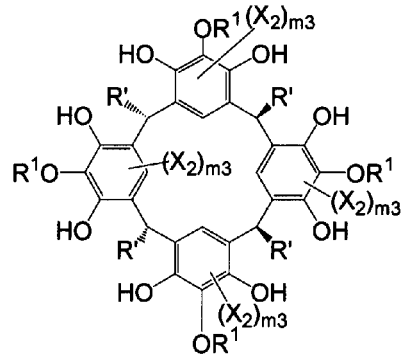
【 0 0 4 6】

式 (5) のトランス環状ポリフェノール化合物は好ましくは下記式 (6) または (7) で表される。

【化 1 2】



(6)



(7)

10

【 0 0 4 7】

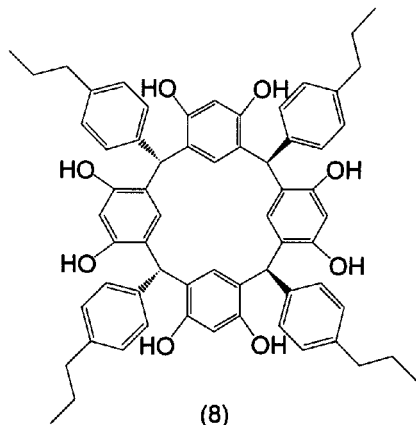
式(6)および(7)において、 R^1 、 R' 、 X_2 、および m_5 は前記と同様である。 m_3 は0または1である。

【 0 0 4 8】

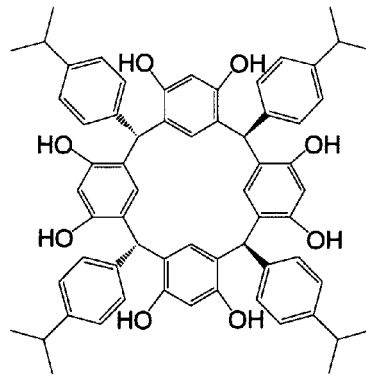
前記トランス環状ポリフェノール化合物はさらに好ましくは下記式(8)~(11)で表され、式(10)の化合物が特に好ましい。

20

【化 1 3】

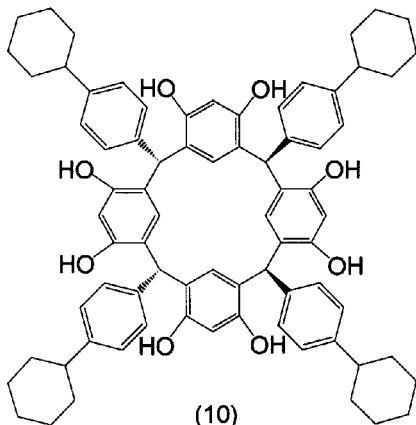


(8)

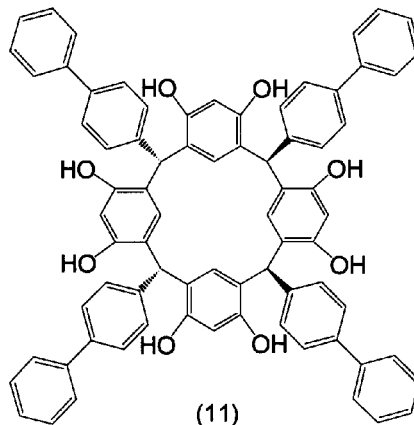


(9)

30



(10)



(11)

40

【 実 施 例】

50

【0049】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定はされない。以下の実施例において、化合物の構造は ^1H -NMR測定で確認した。

【0050】

実施例1 CR-tの選択的合成

十分乾燥した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ(2000 mL)に、関東化学社製レゾルシノール(120 g、1.09 mol)と脱水エタノール(1.36 L)を投入してエタノール溶液を調整し、この溶液に濃硫酸(97%)104 mLを滴下した。次いで、4-シクロヘキシルベンズアルデヒド(196 g、1.09 mol)を滴下漏斗から10分かけて滴下した後、この溶液を攪拌しながらマントルヒーターで80℃まで加熱し、引き続き5時間攪拌した。反応試薬の含有水分量から算出した反応開始時の反応系内の水分量は仕込みレゾルシノール100重量部に対して4.8重量部だった。反応は、反応系内の水分量が仕込みレゾルシノール100重量部に対して0~25重量部に維持されるように水分を除きながら行った。

液体クロマトグラフィーで反応生成物の生成量の変動が無くなったときに反応を終了し、反応生成液を放冷し、氷浴で冷却した。その後、生成した淡黄色析出物を濾別した。析出物を純水1000 mLで6回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより264.4 gの生成物を得た。

LC-MSで分析した結果、得られた生成物の分子量は1121であった。

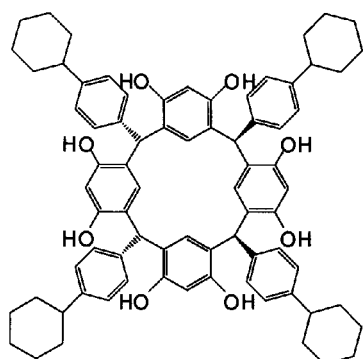
重ジメチルスルホキシド溶媒中での ^1H -NMRのケミカルシフト値(ppm, TMS基準)は1.2~1.4(m, 20H)、1.7~1.8(m, 20H)、2.2~2.3(m, 4H)、5.5(s, 4H)、6.0(s, 2H)、6.1(s, 2H)、6.3(s, 2H)、6.4(s, 2H)、6.6、6.6(d, 8H)、6.7、6.7(d, 8H)、8.4(s, 4H)、8.5(s, 4H)であった。

これらの結果から、得られた生成物は目的化合物(トランス環状ポリフェノール化合物)とそのシス異性体(CR-c)との混合物であることが分かった(収率91%)。

液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的物であるトランス環状ポリフェノール化合物(CR-t)の純度は95.0%であった。

【0051】

【化14】



(CR-t)

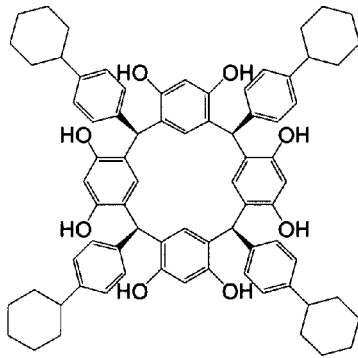
10

20

30

40

【化 15】



(CR-c)

10

【0052】

比較例 1

実施例 1 における脱水エタノール (1.36 L) を脱水エタノール (1.36 L) と超純水 (124 mL) の混合溶媒に代えた以外は同様に合成することで、トランス体とシス体との混合物である環状ポリフェノール化合物 (277.5 g、収率 95%) を得た。反応試薬の含有水分量から算出した反応開始時の反応系内の水分量は仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 108.1 重量部だった。反応は、反応系内の水分量が仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 100 ~ 150 重量部に維持されるように水分を除きながら行った。

20

液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的物であるトランス環状ポリフェノール化合物 (CR-t) の純度は 52.2% であった。

【0053】

比較例 2

実施例 1 における脱水エタノール (1.36 L) を脱水エタノール (1.36 L) と超純水 (277 mL) の混合溶媒に代えた以外は同様に合成することで、トランス体とシス体との混合物である環状ポリフェノール化合物 (265.5 g、収率 91%) を得た。反応試薬の含有水分量から算出した反応開始時の反応系内の水分量は仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 235.6 重量部だった。反応は、反応系内の水分量が仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 200 ~ 300 重量部に維持されるように水分を除きながら行った。

30

液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的物であるトランス環状ポリフェノール化合物 (CR-t) の純度は 50.5% であった。

【0054】

比較例 3

実施例 1 における濃硫酸 (97%) 104 mL を濃塩酸 (35%) 168 mL に代えた以外は同様に合成することで、トランス体とシス体との混合物である環状ポリフェノール化合物 (277.5 g、収率 95%) を得た。反応試薬の含有水分量から算出した反応開始時の反応系内の水分量は仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 107.4 重量部だった。反応は、反応系内の水分量が仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 100 ~ 150 重量部に維持されるように水分を除きながら行った。

40

液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的物であるトランス体の構造を有する環状ポリフェノール化合物 (CR-t) の純度は 50.7% であった。

【0055】

比較例 4

実施例 1 における脱水エタノール (1.36 L) を脱水トルエン (1.36 L)、濃硫酸 (97%) 104 mL を濃塩酸 (35%) 168 mL に代えた以外は同様に合成することで、トランス体とシス体との混合物である環状ポリフェノール化合物 (111.3 g、

50

収率 38%) を得た。反応試薬の含有水分量から算出した反応開始時の反応系内の水分量は仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 107.4 重量部であった。反応は、反応系内の水分量が仕込みレゾルシノール 100 重量部に対して 100 ~ 150 重量部に維持されるように水分を除きながら行った。

液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的物であるトランス環状ポリフェノール化合物 (C R - t) の純度は 22.2% であった。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、トランス環状ポリフェノール化合物の製造に好適に使用される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C37/20(2006.01)i, C07C39/17(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i		
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) C07C37/20, C07C39/17, G03F7/004, G03F7/038, H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Osamu M. et al., Trifluoromethanesulfonic Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinarenes: Cyclocondensation of 2-Bromoresorcinol with Aldehydes, Synthesis, 2002, (6), p.761-765	1-4
X	Brett A. R. et al., Solvent free synthesis of calix[4]resorcinarenes, Green Chemistry, 2001, 3, p.280-284	1-4
X	JP 2-067316 A (Enichem Technoresine S.p.A.), 07 March 1990 (07.03.1990), claims; examples & US 4987269 A & US 5089595 A & EP 350092 A2 & IT 1226385 B & NO 892797 A & CA 1330095 A & DK 337089 A & ZA 8904910 A & KR 10-1992-0010146 B & NO 892797 A0	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 01 October, 2010 (01.10.10)		Date of mailing of the international search report 02 November, 2010 (02.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-173623 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; examples & US 2010/0047709 A	1-4
X	JP 2009-173625 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; examples & US 2010/0047709 A	1-4
P,X	JP 2010-138109 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), preparation example 1 (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 6 6 0 9 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C37/20(2006.01)i, C07C39/17(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C37/20, C07C39/17, G03F7/004, G03F7/038, H01L21/027			
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CASREACT(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	Osamu M. et al., Trifluoromethanesulfonic Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinarenes: Cyclocondensation of 2-Bromoresorcinol with Aldehydes, Synthesis, 2002, (6), p.761-765	1-4	
X	Brett A. R. et al., Solvent free synthesis of calix[4]resorcinarenes, Green Chemistry, 2001, 3, p.280-284	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.10.2010		国際調査報告の発送日 02.11.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安田 周史	4 V 3 4 4 5
		電話番号 03-3581-1101	内線 3483

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 6 6 0 9 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2-067316 A (エーカム・テクニシ ^ン ・ネ [・] エ [・] ビ [・] ア) 1990. 03. 07, 特許請求の範囲、実施例 & US 4987269 A & US 5089595 A & EP 350092 A2 & IT 1226385 B & NO 892797 A & CA 1330095 A & DK 337089 A & ZA 8904910 A & KR 10-1992-0010146 B & NO 892797 A0	1 - 4
X	JP 2009-173623 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0047709 A	1 - 4
X	JP 2009-173625 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0047709 A	1 - 4
P, X	JP 2010-138109 A (出光興産株式会社) 2010. 06. 24, 製造例 1 (ファミリーなし)	1 - 4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。