

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年6月15日(15.06.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/098880 A1

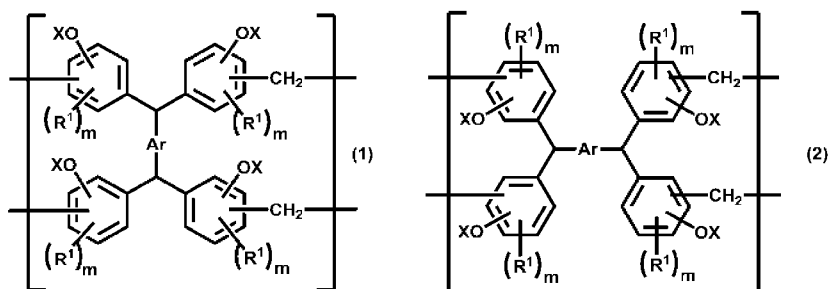
- (51) 国際特許分類:  
C08G 8/28 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
C08L 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084055
- (22) 国際出願日: 2016年11月17日(17.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-238538 2015年12月7日(07.12.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今田 知之(IMADA Tomoyuki); 〒2908585  
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社  
千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233  
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C  
株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVOLAC RESIN AND RESIST FILM

(54) 発明の名称: ノボラック型樹脂及びレジスト膜



(57) Abstract: Provided are a novolac resin having excellent development properties, heat resistance and dry-etching resistance, a light-sensitive composition containing same, a curable composition, and a resist film. The novolac resin is characterized by: having, as a repeating unit, a structural moiety indicated by structural formula (1) or (2) (in the formula, Ar indicates an arylene group. R<sup>1</sup> each independently indicate a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom. m each independently indicate an integer of 1-3. X indicates a hydrogen atom, a tertiary alkyl group, an alkoxy alkyl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, a heteroatom-containing cyclic hydrocarbon group, or a trialkyl silyl group); and at least one X present in the resin being a tertiary alkyl group, an alkoxy alkyl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, a heteroatom-containing cyclic hydrocarbon group, or a trialkyl silyl group.

(57) 要約: 現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂、これを含む感光性組成物、硬化性組成物及びレジスト膜を提供すること。下記構造式(1)又は(2)〔式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。〕で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在するXのうち少なくとも一つが3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかであることを特徴とするノボラック型樹脂。

WO 2017/098880 A1

## 明 細 書

**発明の名称：** ノボラック型樹脂及びレジスト膜

### 技術分野

[0001] 本発明は、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂及びこれを用いてなるレジスト膜に関する。

### 背景技術

[0002] フェノール性水酸基含有樹脂は、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、エポキシ樹脂原料、エポキシ樹脂用硬化剤等に用いられている他、硬化物における耐熱性や耐湿性などに優れることから、フェノール性水酸基含有樹脂自体を主剤とする硬化性組成物として、或いは、エポキシ樹脂等の硬化剤として、半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

[0003] このうちフォトレジストの分野では、用途や機能に応じて細分化された多種多様なレジストパターン形成方法が次々に開発されており、それに伴いレジスト用樹脂材料に対する要求性能も高度化かつ多様化している。例えば、高集積化された半導体に微細なパターンを正確かつ高い生産効率で形成するための高い現像性はもちろんのこと、レジスト下層膜に用いる場合にはドライエッチング耐性や耐熱性等が要求され、また、レジスト永久膜に用いる場合には特に高い耐熱性が要求される。

[0004] フォトレジスト用途に最も広く用いられているフェノール性水酸基含有樹脂はクレゾールノボラック型のものであるが、前述の通り、高度化かつ多様化が進む昨今の市場要求性能に対応できるものではなく、耐熱性や現像性も十分なものではなかった（特許文献1 参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2－55359号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

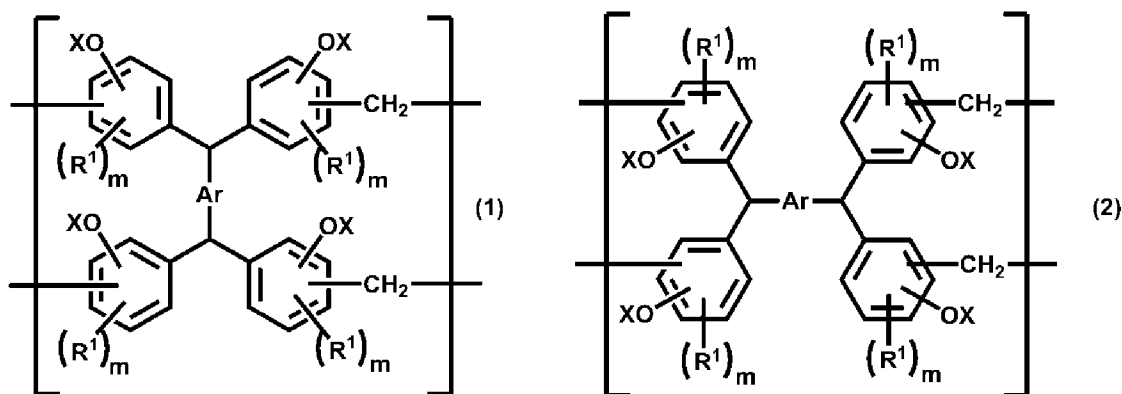
[0006] したがって、本発明が解決しようとする課題は、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂、これを含む感光性組成物、硬化性組成物、レジスト膜を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、4官能フェノール化合物とホルムアルデヒドとを反応させて得られるラダー状ノボラック型フェノール性水酸基含有樹脂に酸解離性保護基を導入して得られる樹脂が、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記構造式(1)又は(2)

[0009] [化1]



[式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在するXのうち少なくとも一つが3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかであることを特徴とするノボラック型樹脂に関する。

[0010] 本発明はさらに、前記ノボラック型樹脂と感光剤とを含有する感光性組成物に関する。

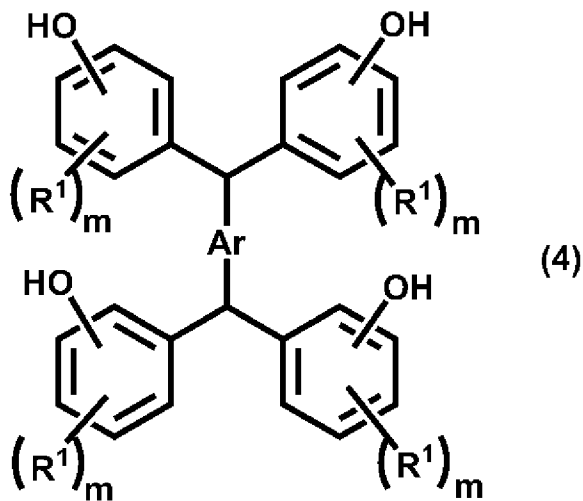
[0011] 本発明はさらに、前記感光性組成物からなるレジスト膜に関する。

[0012] 本発明はさらに、前記ノボラック型樹脂と硬化剤とを含有する硬化性組成物に関する。

[0013] 本発明はさらに、前記硬化性組成物からなるレジスト膜に関する。

[0014] 本発明はさらに、下記構造式（４）

[0015] [化2]



〔式中、A r はアリーレン基を表す。R ¹ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、m はそれぞれ独立に 1 ～ 3 の整数である。〕

で表される 4 官能フェノール化合物（A）と、ホルムアルデヒドとを必須の成分として反応させて中間体ノボラック型樹脂を得、得られた中間体ノボラック型樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の一部乃至全部を、3 級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかで置換する、ノボラック型樹脂の製造方法に関する。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボ

ラック型樹脂、これを含む感光性組成物及び硬化性組成物、レジスト膜を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、製造例1で得られた4官能フェノール化合物(A-1)のGPCチャート図である。

[図2]図2は、製造例1で得られた4官能フェノール化合物(A-1)の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

[図3]図3は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(1)のGPCチャート図である。

[図4]図4は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(1)の<sup>13</sup>C-NMRチャート図である。

[図5]図5は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(1)のTOF-MSチャート図である。

[図6]図6は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(2)のGPCチャート図である。

[図7]図7は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(2)の<sup>13</sup>C-NMRチャート図である。

[図8]図8は、製造例2で得られた中間体ノボラック型樹脂(2)のTOF-MSチャート図である。

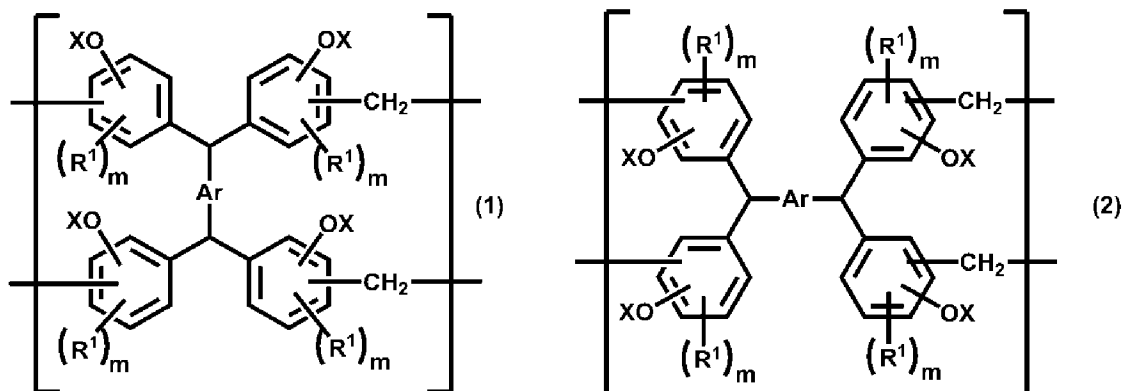
### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のノボラック型樹脂は、下記構造式(1)又は(2)

[0019]

[化3]

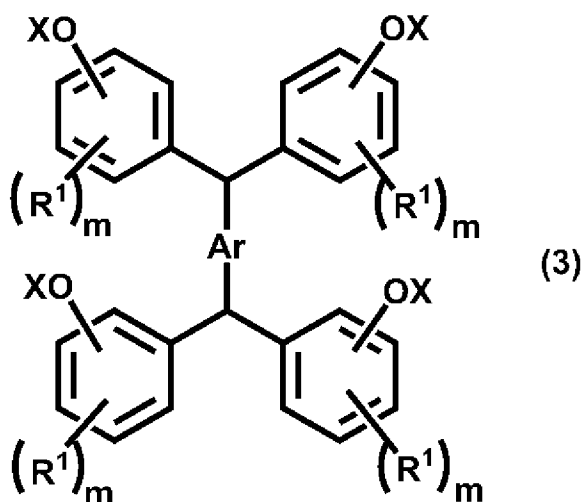


[式中、A rはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在するXのうち少なくとも一つが3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかであることを特徴とする。

[0020] 本発明のノボラック型樹脂は、下記構造式(3)

[0021] [化4]



[式中、A rはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキ

ル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 $m$ はそれぞれ独立に 1 ～ 3 の整数である。 $X$ は水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

で表される構造部位同士が2つのメチレン基で結節された、所謂ラダー状の剛直かつ対称性の高い分子構造を有することから、これまでにない高い耐熱性と耐ドライエッチング性を実現する。

[0022] 前記構造式(1)、(2)中の $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかである。前記アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0023] これらの中でも、耐熱性と現像性とのバランスに優れるノボラック型樹脂となることから $R^1$ はアルキル基であることが好ましく、分子運動の抑制による耐熱性の向上効果や芳香核への電子供与性に優れること、工業的に入手が容易であることからメチル基であることが特に好ましい。

[0024] また、前記構造式(1)、(2)中の $m$ はそれぞれ独立に1～3の整数である。中でも、耐熱性と現像性とのバランスに優れるノボラック型樹脂となることからそれぞれ1又は2であることが好ましい。

[0025] 前記構造式(1)、(2)中の $A_r$ はアリーレン基であり、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、及びこれらの芳香核上の水素原子の一つないし複数がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかで置換された構造部位が挙げられる。ここでのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は、前記 $R^1$ として列挙したものが挙げられる。中でも、分子構造の対称性に優れ、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂となることからフェニレン基であることが好ましい。

[0026] 前記構造式（１）、（２）中のXは、水素原子、３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。前記３級アルキル基は、例えば、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基等が挙げられる。前記アルコキシアルキル基は、例えば、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。前記アシル基は、例えば、アセチル基、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。前記アルコキシカルボニル基は、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。前記ヘテロ原子含有環状炭化水素基は、例えば、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。前記トリアルキルシリル基は、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

[0027] 中でも、光感度や解像度、アルカリ現像性に優れるノボラック型樹脂となることから、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基の何れかであることが好ましく、エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基の何れかであることが好ましい。

[0028] 本発明のノボラック型樹脂中—OXで表される構造部位（Xは水素原子、３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである）においてXが３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである構造部位（OX'）の割合は、透明性や光透過性と、アルカリ現像性や解像度との性能バランスに優れるノボラック型樹脂となることから３０～１００％の範囲であることが好ましく、７０～１００％の範囲であることがより好ましい。

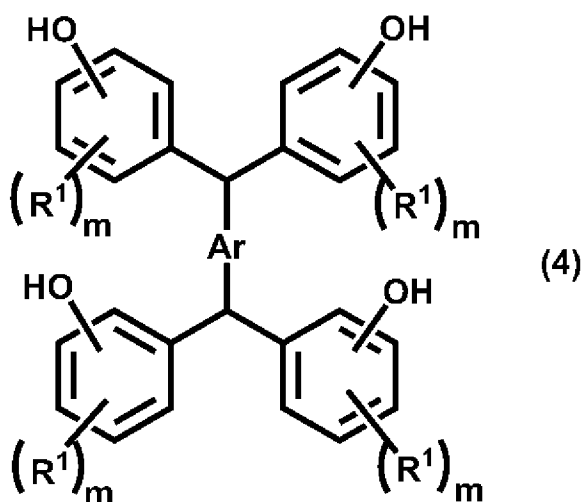
[0029] 本発明において、Xが3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである構造部位（OX'）の存在比率は、下記条件で測定される $^{13}\text{C}$ -NMR測定において、Xが水素原子である構造部位（OH）、即ちフェノール性水酸基が結合するベンゼン環上の炭素原子に由来する145～160 ppmのピークと、Xが3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである構造部位（OX'）中のフェノール性水酸基由来の酸素原子に結合しているX中の炭素原子に由来する95～105 ppmのピークとの比から算出される値である。

装置：日本電子株式会社製「JNM-LA300」

溶媒：DMSO- $d_6$

[0030] 本発明のノボラック型樹脂を製造する方法は特に限定されないが、例えば、下記構造式（4）

[0031] [化5]



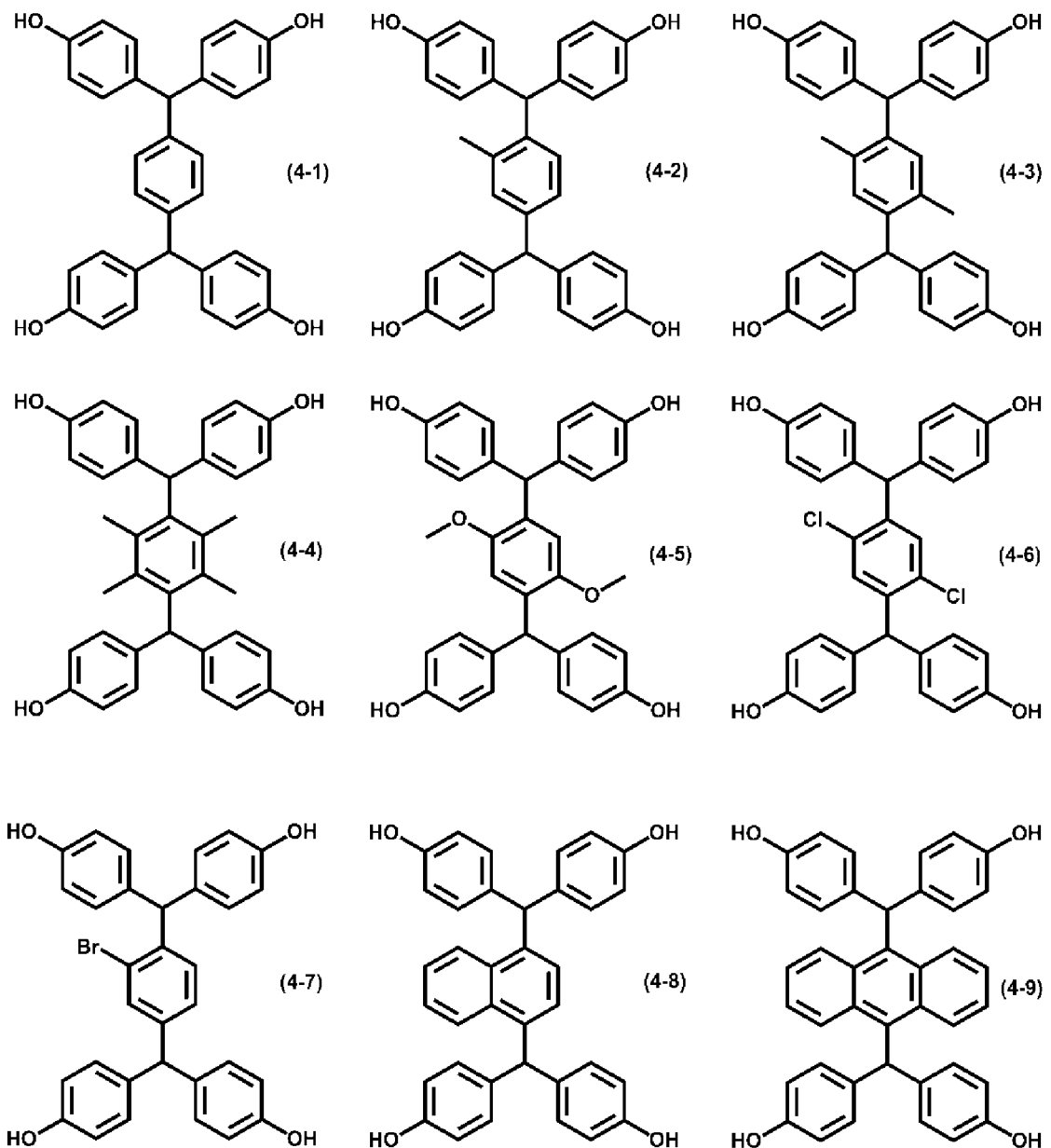
[式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。]

で表される4官能フェノール化合物（A）と、ホルムアルデヒドとを必須の成分として反応させて中間体ノボラック型樹脂を得、得られた中間体ノボラ

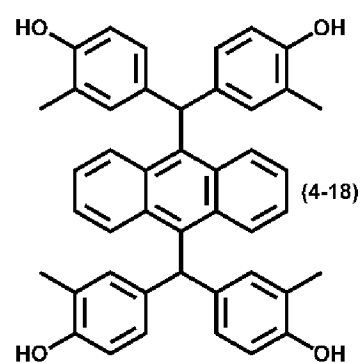
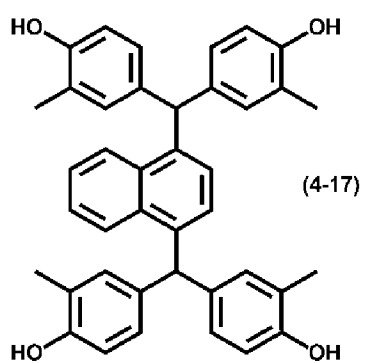
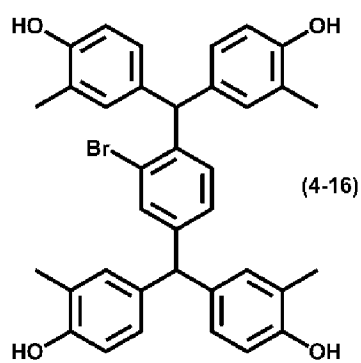
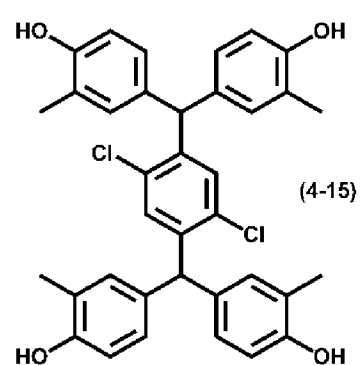
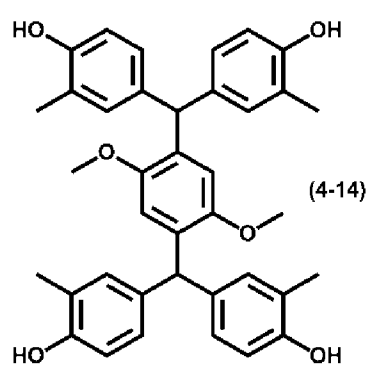
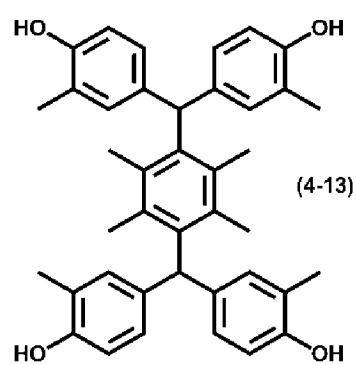
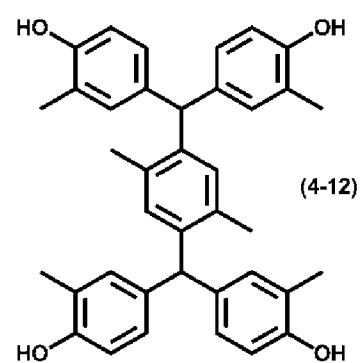
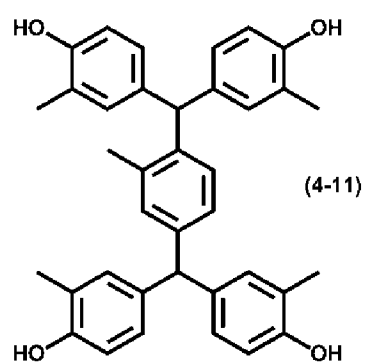
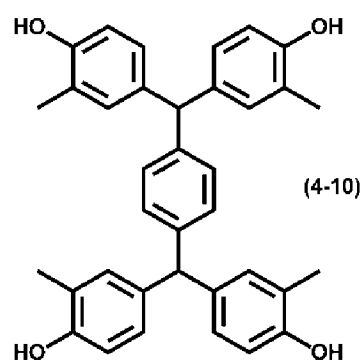
ック型樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の一部乃至全部を、３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかで置換する方法が挙げられる。

[0032] 前記構造式（４）中の $R^1$ は前記構造式（１）、（２）中の $R^1$ と同義であり、前記構造式（４）で表される４官能フェノール化合物（Ａ）は、具体的には下記構造式（４－１）～（４－４５）の何れかで表される分子構造を有するものが挙げられる。

[0033] [化6]

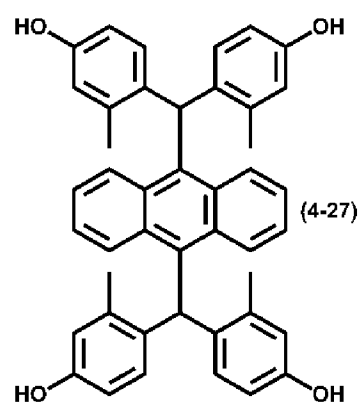
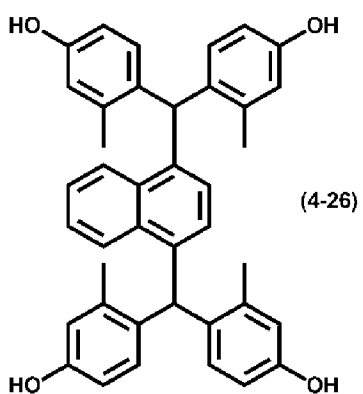
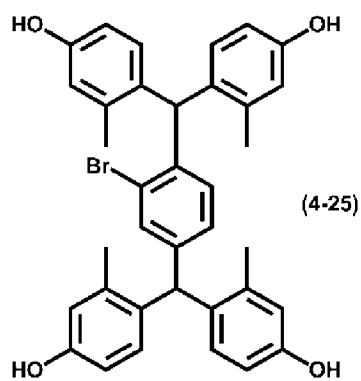
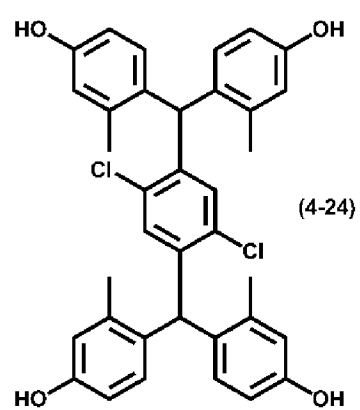
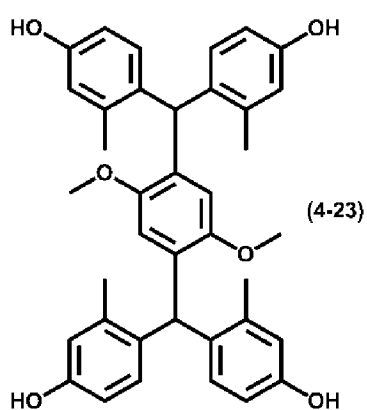
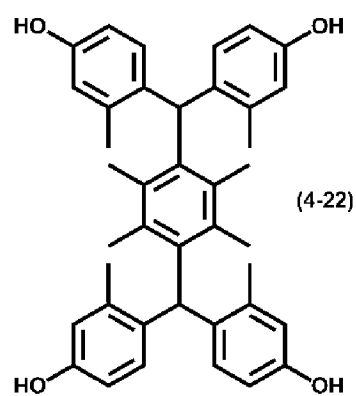
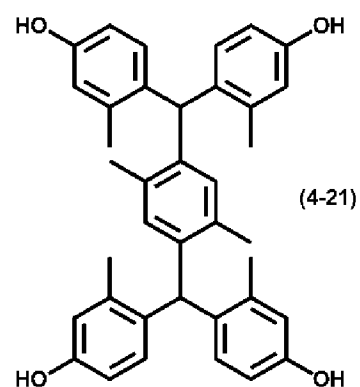
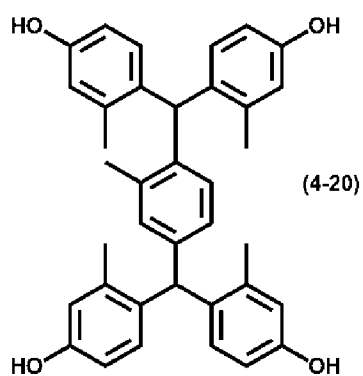
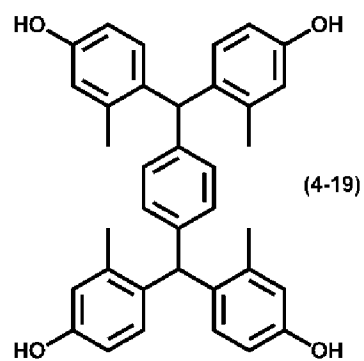


[0034] [化7]



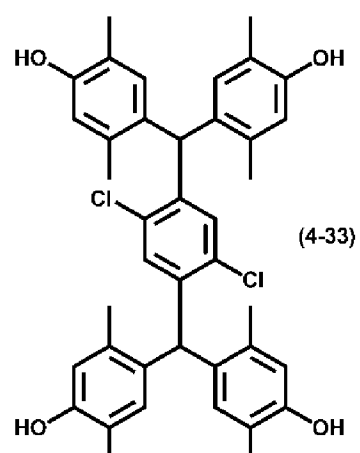
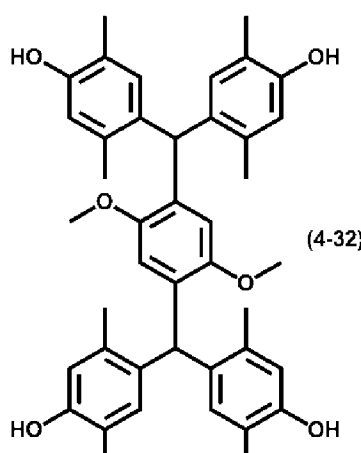
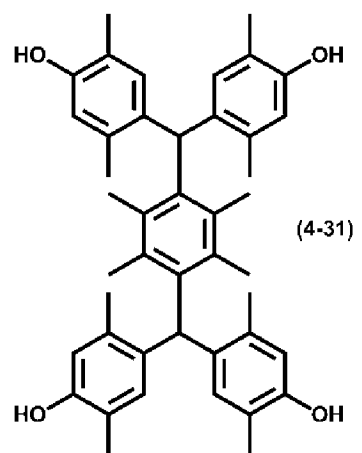
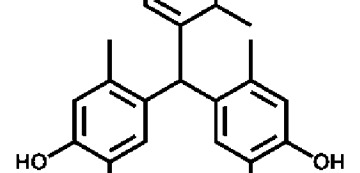
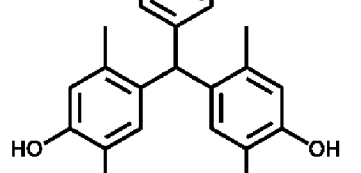
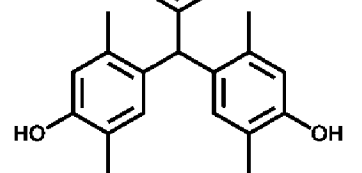
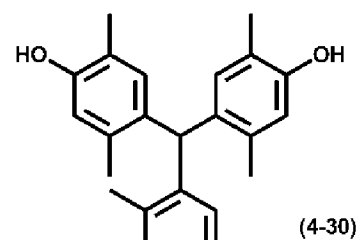
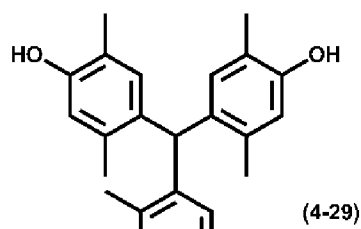
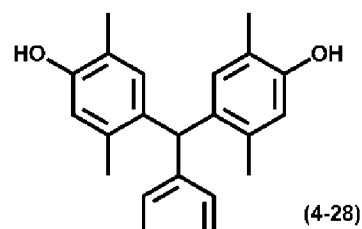
[0035]

[化8]



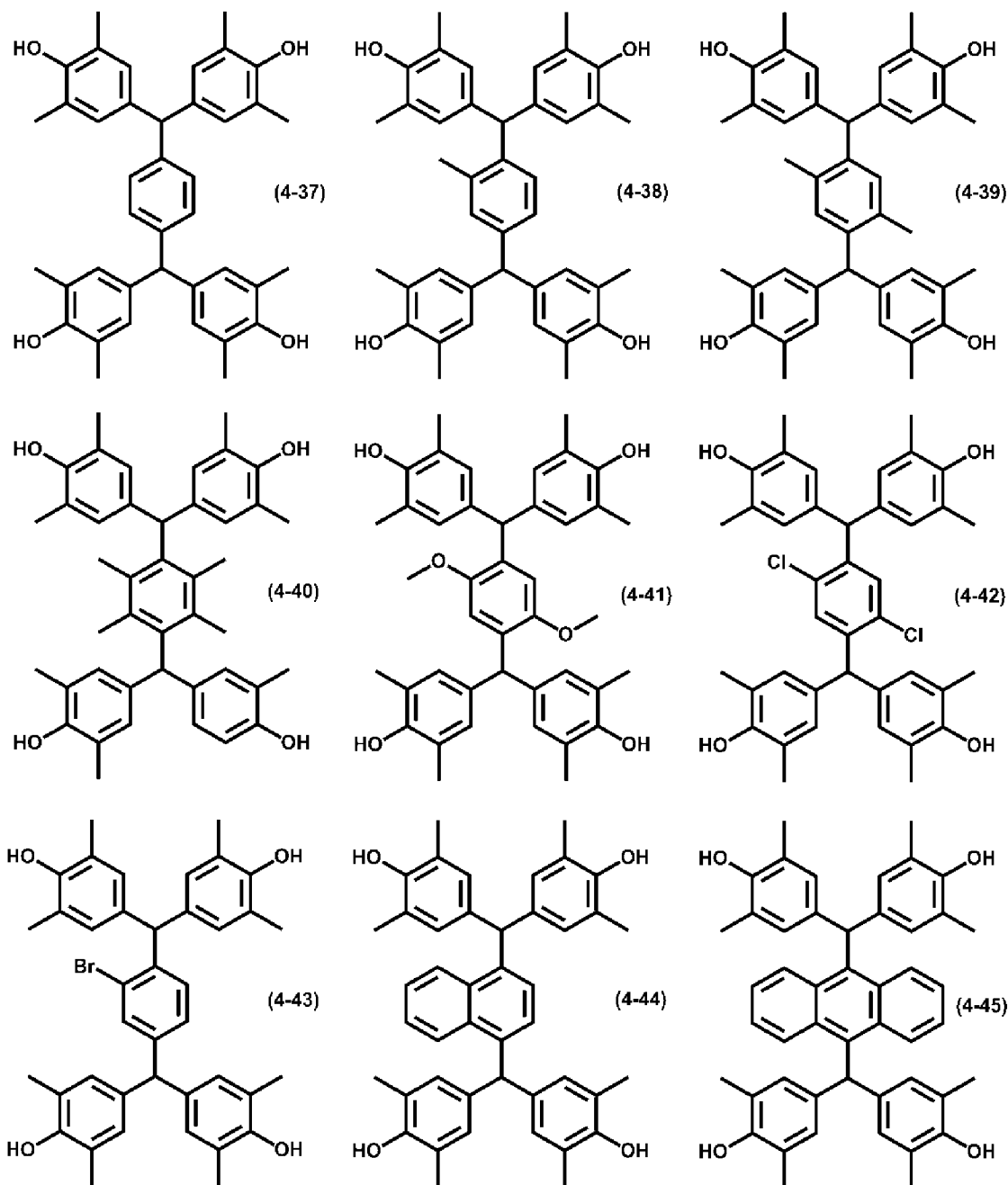
[0036]

[化9]



[0037]

[化10]



[0038] 前記4官能フェノール化合物(A)は、例えば、フェノール化合物(a1)と芳香族ジアルデヒド(a2)とを酸触媒の存在下で反応させる方法により得ることができる。

[0039] 前記フェノール化合物(a1)は、フェノールの芳香環に結合している水素原子の一部乃至全部がアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかで置換されている化合物である。前記アルキル

基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記アリール基は、例えば、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシアルコキシフェニル基、アルコキシフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等が挙げられる。前記アラルキル基は、例えば、フェニルメチル基、ヒドロキシフェニルメチル基、ジヒドロキシフェニルメチル基、トリルメチル基、キシリルメチル基、ナフチルメチル基、ヒドロキシナフチルメチル基、ジヒドロキシナフチルメチル基、フェニルエチル基、ヒドロキシフェニルエチル基、ジヒドロキシフェニルエチル基、トリルエチル基、キシリルエチル基、ナフチルエチル基、ヒドロキシナフチルエチル基、ジヒドロキシナフチルエチル基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。フェノール化合物は1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0040] 中でも、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂が得られることからアルキル置換フェノールが好ましく、具体的には、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール等が挙げられる。これらの中でも特に2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノールが好ましい。

[0041] 前記芳香族ジアルデヒド (a 2) は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン及びこれらの誘導体等の芳香族化合物の芳香環に結合している水素原子のうち二つがホルミル基で置換された化合物であればいずれの化合物でも良い。中でも、分子構造の対称性に優れ、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂となることから、二つのホルミル基が互いに

芳香環のパラ位に結合した構造を有することが好ましい。このような化合物は、例えば、テレフタルアルデヒド、2-メチルテレフタルアルデヒド、2,5-ジメチルテレフタルアルデヒド、2,3,5,6-テトラメチルベンゼン-1,4-ジカルボアルデヒド、2,5-ジメトキシテレフタルアルデヒド、2,5-ジクロロテレフタルアルデヒド、2-ブロモテレフタルアルデヒド等のフェニレン型ジアルデヒド化合物；1,4-ナフタレンジカルボアルデヒド等のナフチレン型ジアルデヒド化合物；9,10-アントラセンジカルボアルデヒド等のアントリレン型ジアルデヒド化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0042] これら芳香族ジアルデヒド(a2)の中でも、分子構造の対称性に優れ、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れるノボラック型樹脂が得られることからフェニレン型ジアルデヒド化合物が好ましい。

[0043] 前記フェノール化合物(a1)と芳香族ジアルデヒド(a2)との反応モル比率[(a1)/(a2)]は、目的の4官能フェノール化合物(A)を高収率かつ高純度で得られることから、1/0.1~1/0.25の範囲であることが好ましい。

[0044] フェノール化合物(a1)と芳香族ジアルデヒド(a2)との反応で用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。これらの中でも、触媒活性に優れる点から硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

[0045] フェノール化合物(a1)と芳香族ジアルデヒド(a2)との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール

ル、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、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エチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒として用いても良い。中でも、得られる4官能フェノール化合物（A）の溶解性に優れることから2-エトキシエタノールが好ましい。

[0046] 前記フェノール化合物（a1）と芳香族ジアルデヒド（a2）との反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～100時間かけて行う。

[0047] 反応終了後は、例えば、反応生成物を4官能フェノール化合物（A）の貧溶媒（S1）に投入して沈殿物を濾別し、次いで、4官能フェノール化合物（A）の溶解性が高く、かつ、前記貧溶媒（S1）と混和する溶媒（S2）に得られた沈殿物を再溶解させる方法により、反応生成物から未反応のフェノール化合物（a1）や芳香族ジアルデヒド（a2）、用いた酸触媒を除去し、精製された4官能フェノール化合物（A）を得ることが出来る。

[0048] 前記4官能フェノール化合物（A）は、現像性と耐熱性の両方に優れるノボラック型樹脂が得られることから、GPCチャート図から算出される純度が90%以上であることが好ましく、94%以上であることがより好ましく、98%以上であることが特に好ましい。4官能フェノール化合物（A）の純度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のチャート図の面積比から求めることができる。

[0049] 本発明において、GPCの測定条件は下記の通りである。

[GPCの測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：昭和電工株式会社製「Shodex KF802」（8.0mm  
Φ×300mm）

+昭和電工株式会社製「Shodex KF802」（8.0mmΦ×3  
00mm）

+昭和電工株式会社製「Shodex KF803」（8.0mmΦ×3  
00mm）

+昭和電工株式会社製「Shodex KF804」（8.0mmΦ×3  
00mm）

カラム温度：40℃

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン  
4.30」

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/分

試料：樹脂固形分換算で0.5質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイク  
ロフィルターでろ過したもの

注入量：0.1ml

標準試料：下記単分散ポリスチレン

（標準試料：単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

[0050] 前記4官能フェノール化合物(A)の精製に用いる前記貧溶媒(S1)は、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、エトキシエタノール等のモノアルコール；n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヒキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、酸触媒の溶解性に優れることから水、メタノール、エトキシエタノールが好ましい。

[0051] 一方、前記溶媒(S2)は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、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エチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、前記貧溶媒(S1)として水やモノアルコールを用いた場合には、溶媒(S2)としてアセトンを用いることが好ましい。

[0052] 次に、前記4官能フェノール化合物(A)とホルムアルデヒドとを反応させて中間体ノボラック型樹脂を得る工程において、用いるホルムアルデヒド

は水溶液の状態であるホルマリンや、固形の状態であるパラホルムアルデヒド等、いずれの状態のものでも良い。

[0053] 前記4官能フェノール化合物(A)と、ホルムアルデヒドとの反応割合は、過剰な高分子量化(ゲル化)を抑制でき、レジスト材料として適当な分子量のノボラック型樹脂が得られることから、4官能フェノール化合物(A) 1モルに対し、ホルムアルデヒドが0.5~7.0モルの範囲となる割合であることが好ましく、0.6~6.0モルの範囲となる割合であることがより好ましい。

[0054] 前記4官能フェノール化合物(A)と、ホルムアルデヒドとの反応は、一般のノボラック樹脂を製造する方法と同様に、通常酸触媒条件下で行う。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。これらの中でも、触媒活性に優れる点から硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

[0055] 4官能フェノール化合物(A)と、ホルムアルデヒドとの反応は、必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸等のモノカルボン酸；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、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エチルメチルエーテル、エチレングリコール

モノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1，3－ジオキサン、1，4－ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒として用いても良い。中でも、得られるノボラック型樹脂の溶解性に優れることから、メタノール等のモノアルコールと酢酸等のモノカルボン酸との混合溶媒が好ましい。

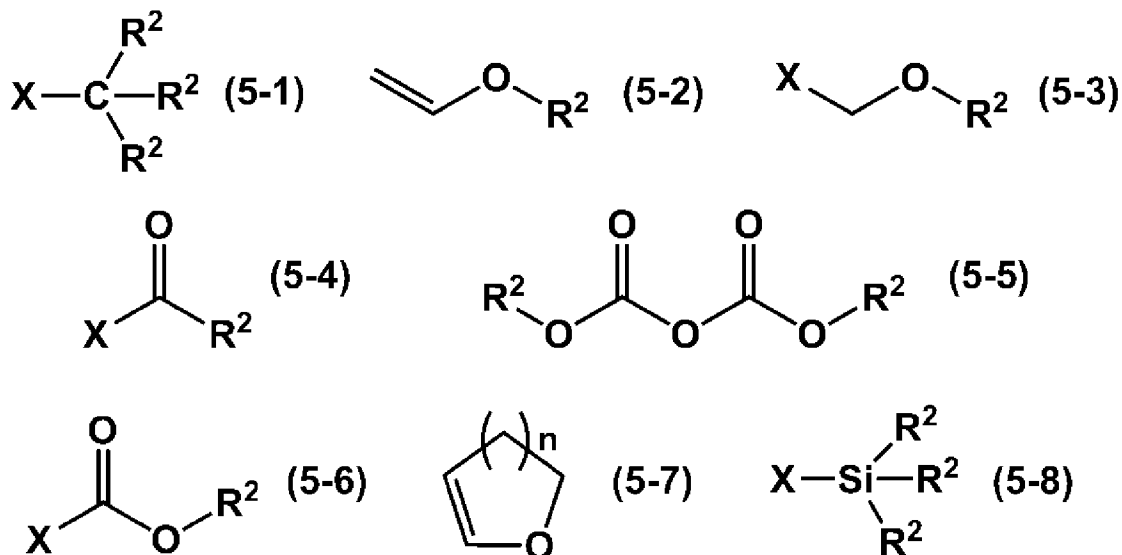
[0056] 4官能フェノール化合物（A）と、ホルムアルデヒドとの反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～100時間かけて行う。反応終了後は、反応生成物に水を加えて再沈殿操作を行うなどして、中間体ノボラック型樹脂を得ることが出来る。

[0057] 中間体ノボラック型樹脂の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、最終目的物であるノボラック型樹脂が耐熱性や光感度、アルカリ現像性に優れるものとなることから、1,500～30,000の範囲であることが好ましい。また、その多分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は、最終目的物であるノボラック型樹脂が耐熱性や光感度、アルカリ現像性に優れるものとなることから、1～10の範囲であることが好ましい。なお、本発明において重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び多分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は、前述した4官能フェノール化合物（A）の純度の算出と同条件のGPCにて測定される値である。

[0058] 次に、得られた中間体ノボラック型樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の一部乃至全部を3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかで置換する方法は、具体的には、前記中間体と、下記構造式（5－1）～（5－8）

[0059]

[化11]



(式中Xはハロゲン原子を表し、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表す。また、 $n$ は1又は2である。)

の何れかで表される化合物(以下「保護基導入剤」と略記する。)とを反応させる方法が挙げられる。

[0060] 前記保護基導入剤の中でも、酸触媒条件下における開裂が進行し易く、光感度、解像度及びアルカリ現像性に優れる樹脂となることから、前記構造式(5-2)又は(5-7)で表される化合物が好ましく、エチルビニルエーテル又はジヒドロピランが特に好ましい。

[0061] 前記中間体ノボラック型樹脂と前記構造式(5-1)～(5-8)の何れかで表される保護基導入剤とを反応させる方法は、保護基導入剤として何れの化合物を用いるかによって異なり、保護基導入剤として前記構造式(5-1)、(5-3)、(5-4)、(5-5)、(5-6)、(5-8)の何れかで表される化合物を用いる場合には、例えば、前記中間体ノボラック型樹脂と保護基導入剤とを、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基性触媒条件下で反応させる方法が挙げられる。また、保護基導入剤として前記構造式(5-2)又は(5-7)で表される化合物を用いる場合には、例えば、前記中間体ノボラック型樹脂と保護基導入剤とを、塩酸等の酸性触媒条件下で反応させる方法が挙げられる。

[0062] 前記中間体ノボラック型樹脂と前記構造式（５－１）～（５－８）の何れかで表される保護基導入剤との反応割合は、保護基導入剤として何れの化合物を用いるかによっても異なるが、得られるノボラック型樹脂中に存在する－OXで表される構造部位（Xは水素原子、３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである）において、Xが３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである構造部位（OX'）の割合が３０～１００％の範囲となるような割合で反応させることが好ましい。即ち、前記中間体ノボラック型樹脂中のフェノール性水酸基の合計１モルに対し、前記保護基導入剤が０．３～１．２モルとなる割合で反応させることが好ましい。

[0063] 前記中間体ノボラック型樹脂と前記保護基導入剤との反応は有機溶剤中で行っても良い。ここで用いる有機溶剤は例えば、１，３－ジオキソラン等が挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上の混合溶剤として用いても良い。

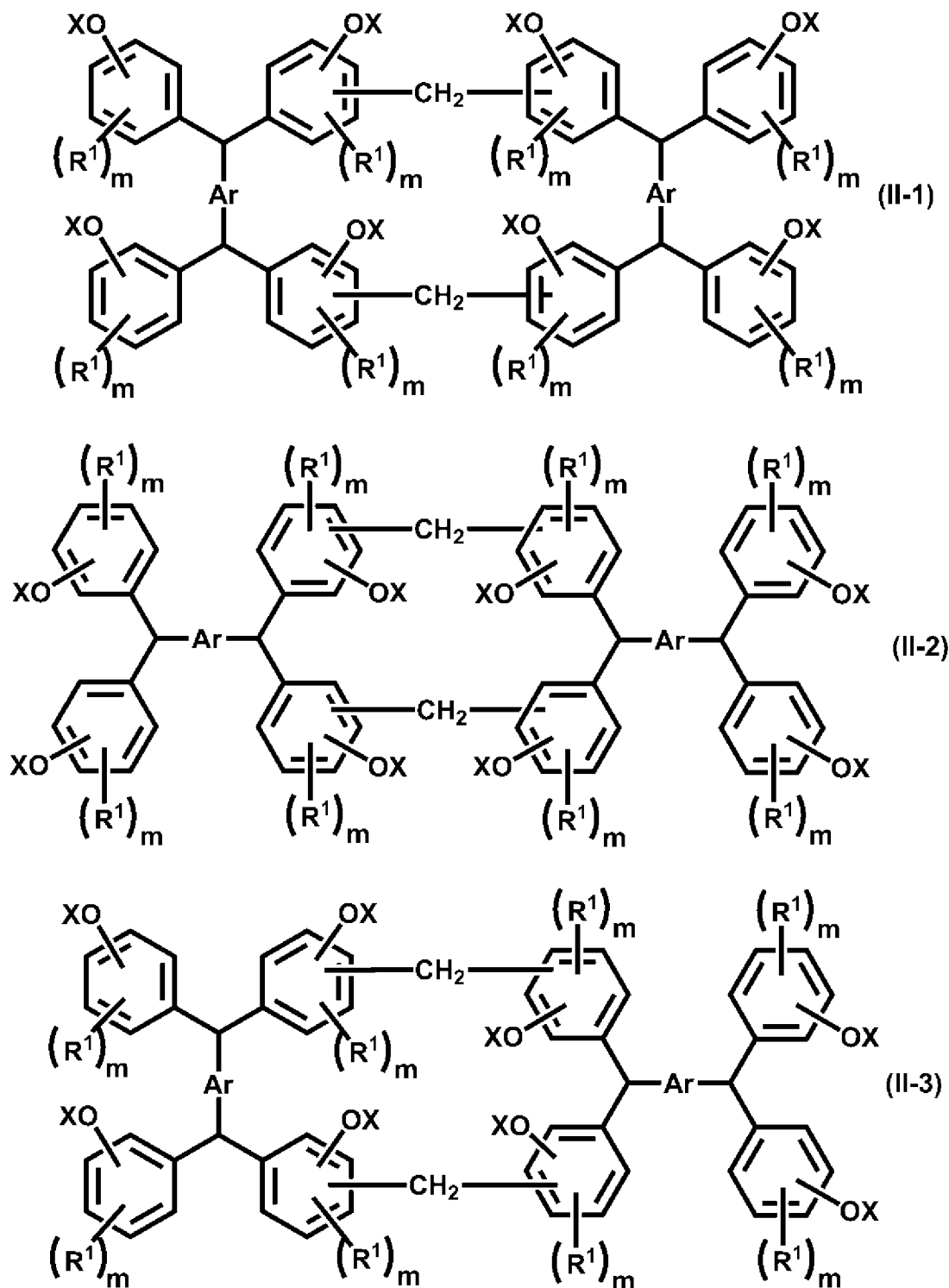
[0064] 反応終了後は、反応混合物をイオン交換水中に注ぎ、沈殿物を減圧乾燥するなどして目的のノボラック型樹脂を得ることが出来る。

[0065] 本発明のノボラック型樹脂は、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性のバランスに優れ、レジスト材料に好適なものになることから、前記構造式（１）又は（２）で表される構造部位の繰り返し単位数が２である２量体、又は、前記構造式（１）又は（２）で表される構造部位の繰り返し単位数が３である３量体を含有することが好ましい。

[0066] 前記２量体は、例えば、下記構造式（１１－１）～（１１－３）の何れかで表される分子構造を有するものが挙げられる。

[0067]

[化12]

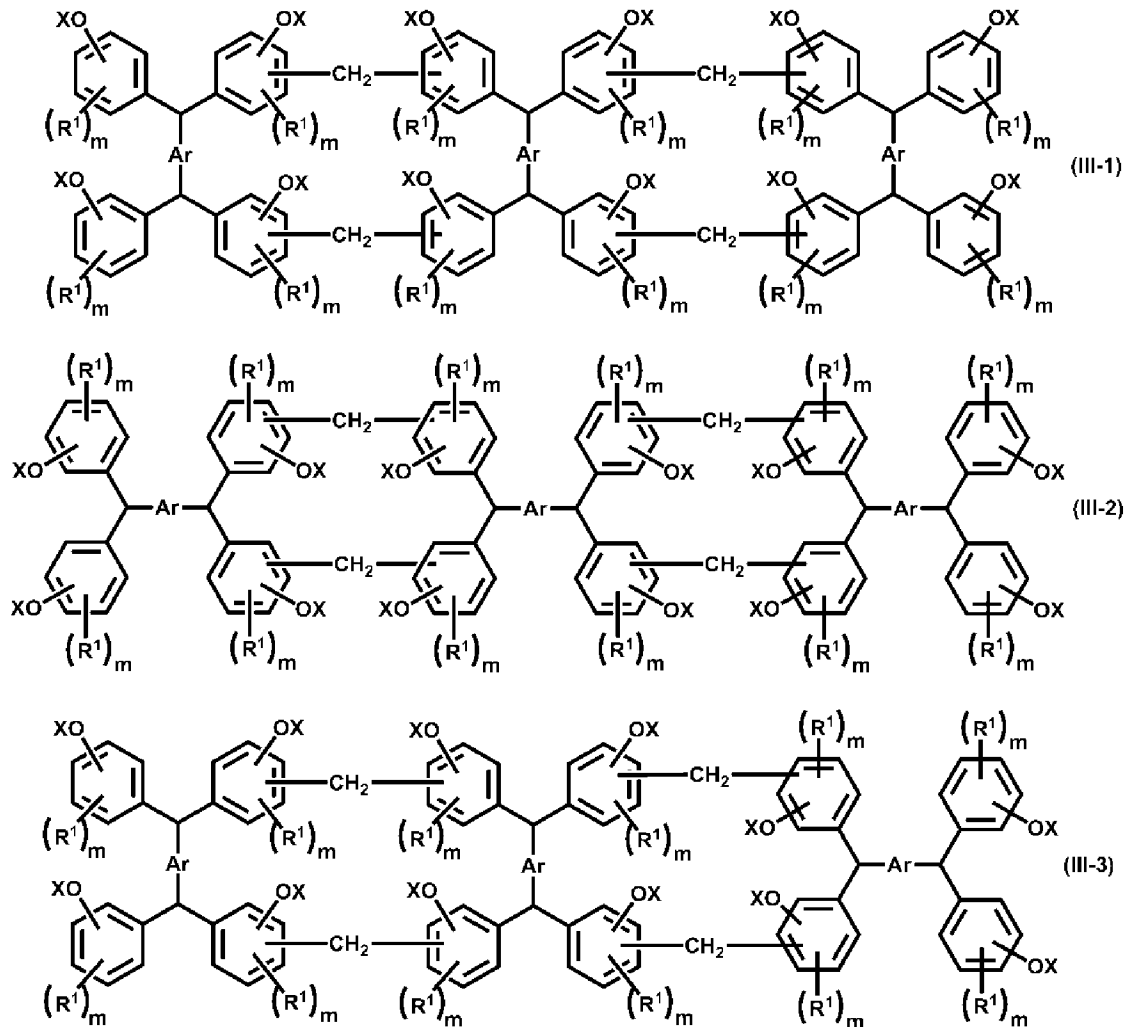


[式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキ

ル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

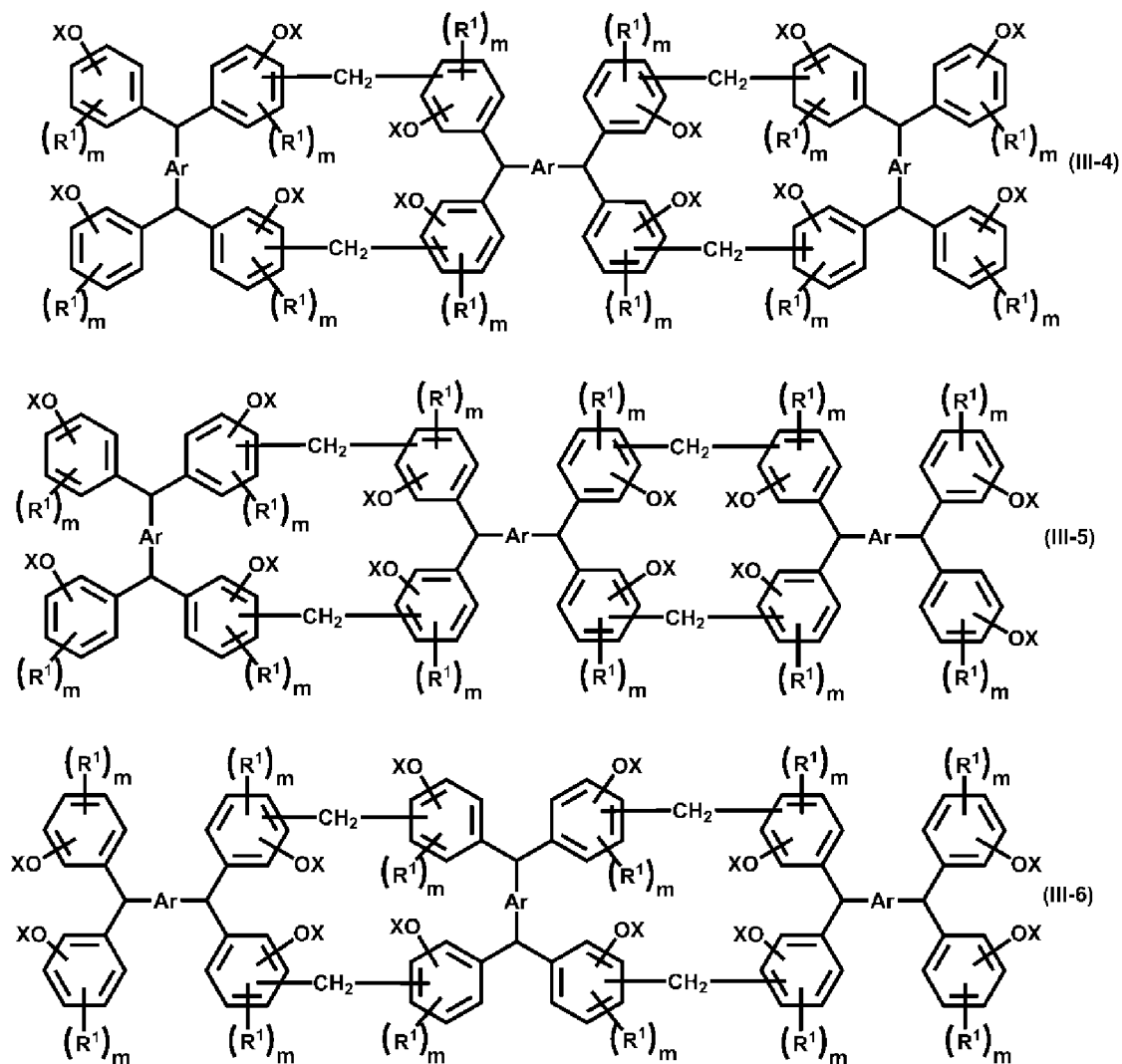
[0068] 前記3量体は、例えば、下記構造式(III-1)～(III-6)の何れかで表される分子構造を有するものが挙げられる。

[0069] [化13]



[0070]

[化14]



[式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

[0071] ノボラック型樹脂が前記2量体を含有する場合、その含有量は、特に現像性に優れるノボラック型樹脂となることから5～90%の範囲であることが好ましい。また、ノボラック型樹脂が前記3量体を含有する場合、その含有量は、耐熱性に優れるノボラック型樹脂となることから5～90%の範囲であることが好ましい。なお、ノボラック型樹脂中の2量体或いは3量体の含

有量は、前述した4官能フェノール化合物(A)の純度の算出と同条件で測定したGPCチャート図の面積比から算出される値である。

[0072] 以上詳述した本発明のノボラック型樹脂は汎用性の有機溶剤に容易に溶解し、耐熱性に優れる特徴を有することから、接着剤や塗料、フォトレジスト、プリント配線基板等の各種の電気・電子部材用途に用いることができる。これらの用途の中でも、現像性、耐熱性及びドライエッチング耐性に優れる特徴を生かしたレジスト用途に特に適しており、感光剤と組み合わせたアルカリ現像性のレジスト材料として、或いは、硬化剤と組み合わせて、厚膜用途やレジスト下層膜、レジスト永久膜用途にも好適に用いることができる。

[0073] 本発明の感光性組成物は、前記本発明のノボラック型樹脂と光酸発生剤とを必須の成分として含有する。

[0074] 前記光酸発生剤は、例えば、有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアゾニウム塩、ジスルホン化合物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの具体例としては、例えば、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリブロモメチル)-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロアルキル基含有s-トリアジン誘導体；

[0075] 1,2,3,4-テトラブロモブタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素化合物；ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素化合物；

[0076] ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、ビス(トリブロモメチル)ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体；トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン化合物；2,3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物；トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートなどのハロアルキ

ル基含有イソシアヌレート化合物；

[0077] トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル（４－メチルフェニル）スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩；

[0078] ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩；

[0079] ｐ－トルエンスルホン酸メチル、ｐ－トルエンスルホン酸エチル、ｐ－トルエンスルホン酸ブチル、ｐ－トルエンスルホン酸フェニル、１，２，３－トリス（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン、ｐ－トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、１，２，３－トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、１，２，３－トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル化合物；ジフェニルジスルホンなどのジスルホン化合物；

[0080] ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル－（２－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル－（３－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル－（４－メトキシフェニル

スルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスル

ホニルー（２－トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（３－トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（４－トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（２，３，４－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（２，４，６－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（２，３，４－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（２，３，４－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（２，４，６－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（２，３，４－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（３－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（４－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２，３，４－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２，４，６－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２，３，４－トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、２，４－ジメチルフェニルスルホニルー（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、２，４－ジメチルフェニルスルホニルー（２，３，４－トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（２－フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（３－フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタ

ン、フェニルスルホニル（４－フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタンなどのスルホンジアジド化合物；

[0081]    o－ニトロベンジル－p－トルエンスルホネートなどのo－ニトロベンジルエステル化合物；N，N’－ジ（フェニルスルホニル）ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド化合物等が挙げられる。

[0082]    これら光酸発生剤の添加量は、光感度の高い感光性組成物となることから、感光性組成物の樹脂固形分１００質量部に対し、０．１～２０質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0083]    本発明の感光性組成物は、露光時に前記光酸発生剤から生じた酸を中和するための有機塩基化合物を含有しても良い。有機塩基化合物の添加は、光酸発生剤から発生した酸の移動によるレジストパターンの寸法変動を防止する効果がある。ここで用いる有機塩基化合物は、例えば、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物が挙げられ、具体的には、ピリミジン、２－アミノピリミジン、４－アミノピリミジン、５－アミノピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、２，５－ジアミノピリミジン、４，５－ジアミノピリミジン、４，６－ジアミノピリミジン、２，４，５－トリアミノピリミジン、２，４，６－トリアミノピリミジン、４，５，６－トリアミノピリミジン、２，４，５，６－テトラアミノピリミジン、２－ヒドロキシピリミジン、４－ヒドロキシピリミジン、５－ヒドロキシピリミジン、２，４－ジヒドロキシピリミジン、２，５－ジヒドロキシピリミジン、４，５－ジヒドロキシピリミジン、４，６－ジヒドロキシピリミジン、２，４，５－トリヒドロキシピリミジン、２，４，６－トリヒドロキシピリミジン、４，５，６－トリヒドロキシピリミジン、２，４，５，６－テトラヒドロキシピリミジン、２－アミノ－４－ヒドロキシピリミジン、２－アミノ－５－ヒドロキシピリミジン、２－アミノ－４，５－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、４－アミノ－２，５－ジヒドロキシピリミジン、４－アミノ－２，６－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノ－４－メチルピリミジン、２－アミノ－５－メチルピリミジン、２－アミノ－４，５－ジメチ

ルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物；

[0084] ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物；

[0085] ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ビス（2-ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシメチル）メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン化合物；

[0086] 2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、露光後のレジストパターンの寸法安定性に優れることから、前記ピリミジン化合物、ピリジン化合物、またはヒドロキシ基をもつアミン化合物が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン化合物が好ましい。

[0087] 前記有機塩基化合物を添加する場合、その添加量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1～100モル%の範囲であることが好ましく、1～50モ

ル%の範囲であることがより好ましい。

[0088] 本発明の感光性組成物は、前記本発明のノボラック型樹脂以外に、その他の樹脂（V）を併用しても良い。その他の樹脂（V）は、アルカリ現像液に可溶なもの、或いは、酸発生剤等の添加剤と組み合わせて用いることによりアルカリ現像液へ溶解するものであれば何れのものも用いることができる。

[0089] ここで用いるその他の樹脂（V）は、例えば、本発明のノボラック型樹脂以外のその他のフェノール樹脂（V-1）、p-ヒドロキシスチレンやp-（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロピル）スチレン等のヒドロキシ基含有スチレン化合物の単独重合体あるいは共重合体（V-2）、前記（V-1）又は（V-2）の水酸基をt-ブトキシカルボニル基やベンジルオキシカルボニル基等の酸分解性基で変性したもの（V-3）、（メタ）アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体（V-4）、ノルボルネン化合物やテトラシクロドデセン化合物等の脂環式重合性単量体と無水マレイン酸或いはマレイミドとの交互重合体（V-5）等が挙げられる。

[0090] 前記その他のフェノール樹脂（V-1）は、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、種々のフェノール性化合物を用いた共縮ノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミン、ベンゾグアニミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等のフェノール樹脂が挙げられる。

[0091] 前記他のフェノール樹脂（V-1）の中でも、感度が高く、耐熱性にも優

れる感光性樹脂組成物となることから、クレゾールノボラック樹脂又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂が好ましい。クレゾールノボラック樹脂又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂は、具体的には、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1つのクレゾールとアルデヒド化合物とを必須原料とし、適宜その他のフェノール性化合物を併用して得られるノボラック樹脂である。

[0092] 前記クレゾール以外のその他のフェノール性化合物は、例えば、フェノール；2，3-キシレノール、2，4-キシレノール、2，5-キシレノール、2，6-キシレノール、3，4-キシレノール、3，5-キシレノール等のキシレノール；*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール等のエチルフェノール；イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール等のブチルフェノール；*p*-ペンチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-クミルフェノール等のアルキルフェノール；フルオロフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール；*p*-フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等の1置換フェノール；1-ナフトール、2-ナフトール等の縮合多環式フェノール；レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタリン等の多価フェノール等が挙げられる。これらその他のフェノール性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。これらその他のフェノール性化合物を用いる場合、その使用量は、クレゾール原料の合計1モルに対し、その他のフェノール性化合物が0.05～1モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0093] また、前記アルデヒド化合物は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルム

アルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキザール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられ、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、反応性に優れることからホルムアルデヒドが好ましく、ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物を併用しても構わない。ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物を併用する場合、その他のアルデヒド化合物の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して、0.05～1モルの範囲とすることが好ましい。

[0094] ノボラック樹脂を製造する際のフェノール性化合物とアルデヒド化合物との反応比率は、感度と耐熱性に優れる感光性樹脂組成物が得られることから、フェノール性化合物1モルに対しアルデヒド化合物が0.3～1.6モルの範囲であることが好ましく、0.5～1.3の範囲であることがより好ましい。

[0095] 前記フェノール性化合物とアルデヒド化合物との反応は、酸触媒存在下60～140℃の温度条件で行い、次いで減圧条件下にて水や残存モノマーを除去する方法が挙げられる。ここで用いる酸触媒は、例えば、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられ、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、触媒活性に優れる点からシュウ酸が好ましい。

[0096] 以上詳述したクレゾールノボラック樹脂、又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂の中でも、メタクレゾールを単独で用いたクレゾールノボラック樹脂、または、メタクレゾールとパラクレゾールとを併用したクレゾールノボラック樹脂であることが好ましい。また、後者においてメタクレゾールとパラクレゾールとの反応モル比〔メタクレゾール／パラクレゾール〕は、感度と耐熱性とのバランスに優れる感光性樹脂組成物

となることから、10/0～2/8の範囲が好ましく、7/3～2/8の範囲がより好ましい。

[0097] 前記その他の樹脂（V）を用いる場合、本発明のノボラック型樹脂とその他の樹脂（V）との配合割合は所望の用途により任意に調整することが出来る。例えば、本発明のノボラック型樹脂は感光剤と組み合わせたときの光感度や解像度、耐熱性に優れることから、これを主成分とする感光性組成物はレジスト用途に最適である。このとき、樹脂成分の合計における本発明のノボラック型樹脂の割合は、光感度が高く解像度や耐熱性にも優れる硬化性組成物となることから、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

[0098] また、本発明のノボラック型樹脂の光感度に優れる特徴を活かして、これを感度向上剤として用いることもできる。この場合本発明のノボラック型樹脂とその他の樹脂（V）との配合割合は、前記その他の樹脂（V）100質量部に対し、本発明のノボラック型樹脂が3～80質量部の範囲であることが好ましい。

[0099] 本発明の感光性組成物は、更に、通常のレジスト材料に用いる感光剤を含有しても良い。前記感光剤は、例えば、キノンジアジド基を有する化合物が挙げられる。キノンジアジド基を有する化合物の具体例としては、例えば、芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸、ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸等のキノンジアジド基を有するスルホン酸との完全エステル化合物、部分エステル化合物、アミド化物又は部分アミド化物などが挙げられる。

[0100] ここで用いる前記芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物は、例えば、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,

2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6 - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン化合物；

[0101] ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) メタン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 2 - (2', 4' - ジヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) - 2 - (2', 3', 4' - トリヒドロキシフェニル) プロパン、4, 4' - {1 - [4 - {2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル} フェニル] エチリデン} ビスフェノール、3, 3' - ジメチル - {1 - [4 - {2 - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル} フェニル] エチリデン} ビスフェノール等のビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカン化合物；

[0102] トリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン等のトリス (ヒドロキシフェニル) メタン化合物又はそのメチル置換体；

[0103] ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ

シフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン, ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン, ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタンなどの、ビス (シクロヘキシルヒドロキシフェニル) (ヒドロキシフェニル) メタン化合物又はそのメチル置換体等が挙げられる。これらの感光剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0104] 本発明の感光性組成物における前記感光剤の配合量は、光感度に優れる感光性組成物となることから、感光性組成物の樹脂固形分の合計100質量部に対し、5～50質量部となる割合であることが好ましい。

[0105] 本発明の感光性組成物は、レジスト用途に用いた場合の製膜性やパターンの密着性の向上、現像欠陥を低減するなどの目的で界面活性剤を含有していても良い。ここで用いる界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエー

テル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル化合物、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル化合物等のノニオン系界面活性剤；フルオロ脂肪族基を有する重合性単量体と〔ポリ（オキシアルキレン）〕（メタ）アクリレートとの共重合体など分子構造中にフッ素原子を有するフッ素系界面活性剤；分子構造中にシリコン構造部位を有するシリコン系界面活性剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0106] これらの界面活性剤の配合量は、本発明の感光性組成物中の樹脂固形分の合計100質量部に対し0.001～2質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0107] 本発明の感光性組成物をフォトレジスト用途に用いる場合には、本発明のノボラック型樹脂、光酸発生剤の他、更に必要に応じてその他のフェノール樹脂（V）や感光剤、界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト用組成物とすることができる。これをそのままポジ型レジスト溶液と用いても良いし、或いは、該レジスト用組成物をフィルム状に塗布して脱溶剤させたものをポジ型レジストフィルムとして用いても良い。レジストフィルムとして用いる際の支持フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムが挙げられ、単層フィルムでも複数の積層フィルムでも良い。また、該支持フィルムの表面はコロナ処理されたものや剥離剤が塗布されたものでも良い。

[0108] 本発明のレジスト用組成物に用いる有機溶剤は特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、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等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ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等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン化合物；ジオキサン等の環式エーテル；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル化合物が挙げられる、これらはそれぞれ単独でも地いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0109] 本発明のレジスト用組成物は上記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することにより調整できる。また、フォトリソレジスト用樹脂組成物が充填材や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合して調整することが出来る。

[0110] 本発明のレジスト用組成物を用いたフォトリソグラフィの方法は、例えば、シリコン基板フォトリソグラフィを行う対象物上にレジスト用組成物を塗布し、60～150℃の温度条件でプリベークする。このときの塗布方法は、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターブレードコート等の何れの方法でも良い。次にレジス

トパターンの作成であるが、本発明のレジスト用組成物はポジ型であることから、目的とするレジストパターンを所定のマスクを通じて露光し、露光した箇所をアルカリ現像液にて溶解することにより、レジストパターンを形成する。本発明のレジスト用組成物は、露光部のアルカリ溶解性と、非露光部の耐アルカリ溶解性とが共に高いことから、解像度に優れるレジストパターンの形成が可能となる。

[0111] 本発明の硬化性組成物は、前記本発明のノボラック型樹脂と、硬化剤とを必須の成分として含有する。本発明の硬化性組成物は、前記本発明のノボラック型樹脂以外に、その他の樹脂（W）を併用しても良い。ここで用いるその他の樹脂（W）は、例えば、各種のノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン等の脂環式ジエン化合物とフェノール化合物との付加重合樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との変性ノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、及び各種のビニル重合体等が挙げられる。

[0112] 前記各種のノボラック樹脂は、より具体的には、フェノールエノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とを酸触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0113] 前記各種のビニル重合体は、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ（メタ）アクリレート等のビニル化合物の単独重合体或いはこれらの共重合体が挙げられる。

[0114] これらその他の樹脂を用いる場合、本発明のノボラック型樹脂とその他の樹脂（W）との配合割合は、用途に応じて任意に設定することが出来るが、本発明が奏するドライエッチング耐性と耐熱分解性に優れる効果がより顕著に発現することから、本発明のノボラック型樹脂100質量部に対し、その他の樹脂（W）が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

[0115] 本発明で用いる前記硬化剤は、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物、酸無水物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

[0116] 前記メラミン化合物は、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0117] 前記グアナミン化合物は、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0118] 前記グリコールウリル化合物は、例えば、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

[0119] 前記ウレア化合物は、例えば、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、

1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素等が挙げられる。

[0120] 前記レゾール樹脂は、例えば、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とをアルカリ性触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0121] 前記エポキシ化合物は、例えば、ジグリシジルオキシナフタレン、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、1, 1-ビス（2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル）アルカン、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、リン原子含有エポキシ樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との共縮合物のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0122] 前記イソシアネート化合物は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

[0123] 前記アジド化合物は、例えば、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ビスアジド、4, 4'-メチリデンビスアジド、4, 4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

[0124] 前記アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチル

グリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。

[0125] 前記酸無水物は例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(イソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族酸無水物；無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水ドデセニルコハク酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0126] これらの中でも、硬化性や硬化物における耐熱性に優れる硬化性組成物となることから、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂が好ましく、グリコールウリル化合物が特に好ましい。

[0127] 本発明の硬化性組成物における前記硬化剤の配合量は、硬化性に優れる組成物となることから、本発明のノボラック型樹脂とその他の樹脂(W)との合計100質量部に対し、0.5～50質量部となる割合であることが好ましい。

[0128] 本発明の硬化性組成物をレジスト下層膜(BARC膜)用途に用いる場合には、本発明のノボラック型樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂(W)、界面活性剤や染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト下層膜用組成物とすることができる。

[0129] レジスト下層膜用組成物に用いる有機溶剤は、特に限定されないが、例え

ば、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、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等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ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等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン化合物；ジオキサン等の環式エーテル；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル化合物が挙げられる、これらはそれぞれ単独でも地いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0130] 前記レジスト下層膜用組成物は上記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することにより調整できる。また、レジスト下層膜用組成物が充填材や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合して調整することが出来る。

[0131] 前記レジスト下層膜用組成物からレジスト下層膜を作成するには、例えば、前記レジスト下層膜用組成物を、シリコン基板などフォトリソグラフィーを行う対象物上に塗布し、100～200℃の温度条件下で乾燥させた後、更に250～400℃の温度条件下で加熱硬化させるなどの方法によりレジスト下層膜を形成する。次いで、この下層膜上で通常フォトリソグラフィー操作を行ってレジストパターンを形成し、ハロゲン系プラズマガス等でド

ライエッチング処理することにより、多層レジスト法によるレジストパターンを形成することが出来る。

[0132] 本発明の硬化性組成物をレジスト永久膜用途に用いる場合には、本発明のノボラック型樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（W）、界面活性剤や染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト永久膜用組成物とすることができる。ここで用いる有機溶剤は、レジスト下層膜用組成物で用いる有機溶剤と同様のものが挙げられる。

[0133] 前記レジスト永久膜用組成物を用いたフォトリソグラフィーの方法は、例えば、有機溶剤に樹脂成分及び添加剤成分を溶解・分散させ、シリコン基板フォトリソグラフィーを行う対象物上に塗布し、60～150℃の温度条件でプリベークする。このときの塗布方法は、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターブレードコート等の何れの方法でもよい。次にレジストパターンの作成であるが、当該レジスト永久膜用組成物がポジ型の場合には、目的とするレジストパターンを所定のマスクを通じて露光し、露光した箇所をアルカリ現像液にて溶解することにより、レジストパターンを形成する。

[0134] 前記レジスト永久膜用組成物からなる永久膜は、例えば、半導体デバイス関係ではソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層、LCD、OLEDに代表される薄型ディスプレイ関係では薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルター保護膜、ブラックマトリックス、スペーサーなどに好適に用いることができる。

## 実施例

[0135] 以下に具体的な例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、合成した樹脂の数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量（ $M_w$ ）、多分散度（ $M_w/M_n$ ）下記測定条件のGPCで測定したものであり、純度や2量体及び3量体の含有量は下記測定条件で得られるGPCチャート図の面積比から計

算した。

[GPCの測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：昭和電工株式会社製「Shodex KF802」（8.0mm  
Φ×300mm）+昭和電工株式会社製「Shodex KF802」（8  
.0mmΦ×300mm）

+昭和電工株式会社製「Shodex KF803」（8.0mmΦ×30  
0mm）+昭和電工株式会社製「Shodex KF804」（8.0mm  
Φ×300mm）

カラム温度：40℃

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン  
4.30」

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0mL／分

試料：樹脂固形分換算で0.5質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイク  
ロフィルターでろ過したもの

注入量：0.1mL

標準試料：下記単分散ポリスチレン

（標準試料：単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

[0136]  $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの測定は、日本電子（株）製「AL-400」を用い、試料の $\text{DMSO}-d_6$ 溶液を分析して構造解析を行った。以下に、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの測定条件を示す。

[ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル測定条件]

測定モード：SGNNE（NOE消去の $^1\text{H}$ 完全デカップリング法）

パルス角度： $45^\circ$ パルス

試料濃度：30 wt %

積算回数：10000回

[0137]  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定は、日本電子（株）製「AL-400」を用い、試料の $\text{DMSO}-d_6$ 溶液を分析して構造解析を行った。以下に、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定条件を示す。

[ $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定条件]

測定モード：SGNNE（NOE消去の $^1\text{H}$ 完全デカップリング法）

パルス角度： $45^\circ$ パルス

試料濃度：30 wt %

積算回数：10000回

[0138] TOF-MSスペクトルの測定は、島津製作所（株）製「AXIMA TOF 2」を用い、マトリックスにジスラノール、カチオン化剤にトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いて試料を分析して分子量解析を行った。

測定モード：リニアモード

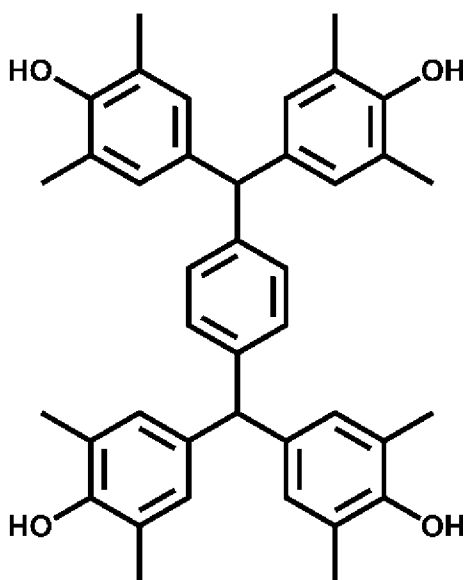
試料調整：サンプル／ジスラノール／トリフルオロ酢酸ナトリウム／THF = 10／10／1／1

[0139] 製造例1 4官能フェノール化合物（A-1）の製造

冷却管を設置した100 mlの二口フラスコに、2,5-キシレノール73 g（0.6 mol）、テレフタルアルデヒド20 g（0.15 mol）を仕込み、2-エトキシエタノール300 mlに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸10 gを添加した後、 $80^\circ\text{C}$ のオイルバス中で2時間加熱、攪拌し反応させた。反応後、得られた溶液に水を加えて粗成生物を再沈殿させた。

沈殿した粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、淡赤色粉末の4官能フェノール化合物（A-1）62 gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ にて下記構造式で表される化合物の生成を確認した。また、GPCチャート図から算出される純度は98.2%であった。4官能フェノール化合物（A-1）のGPCチャートを図1に、 $^1\text{H-NMR}$ チャートを図2に示す。

[0140] [化15]



[0141] 製造例2 中間体ノボラック型樹脂（1）及び（2）の製造

冷却管を設置した2 Lの4口フラスコに製造例1で得た4官能フェノール化合物（A-1）59 g（0.1 mol）を、メタノール250 mlと酢酸250 mlとの混合溶液中に溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸20 gを添加した後、92%パラホルムアルデヒド15 g（0.5 mol）を仕込み、水浴で60℃まで昇温した。10時間加熱、攪拌を継続し反応させた後、得られた溶液に水を加えて生成物を沈殿させ、濾別し、真空乾燥して赤色固体の粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝1／1）で精製し、2量体を主成分とする中間体ノボラック型樹脂（1）23.4 gと、3量体を主成分とする中間体ノボラック型樹脂（2）21.6 gを得た。中間体ノボラック型樹脂（1）のGPC、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、TOF-MSを図3、図4、図5に、中間体ノボラック型樹脂（

2) のGPC、 $^{13}\text{C}$ -NMR、TOF-MSを図6、図7、図8に示す。中間体ノボラック型樹脂(1)の数平均分子量( $M_n$ )は1,552、重量平均分子量( $M_w$ )は1,666、多分散度( $M_w/M_n$ )は1.07であり、TOF-MSスペクトルにて2量体のナトリウム付加物の存在を示す1,219のピークが観測された。中間体ノボラック型樹脂(2)の数平均分子量( $M_n$ )は2,832、重量平均分子量( $M_w$ )は3,447、多分散度( $M_w/M_n$ )は1.22であり、TOF-MSスペクトルにて3量体のナトリウム付加物の存在を示す1,830のピークが観測された。

[0142] 実施例1 ノボラック型樹脂(1)の製造

冷却管を設置した100ml三口フラスコに製造例2で合成した中間体ノボラック型樹脂(1)6g、保護基導入剤としてエチルビニルエーテル4gを仕込んだ後、1,3-ジオキソラン30gに溶解させた。35wt%塩酸水溶液0.01gを添加した後、25℃で4時間攪拌を継続し反応させた。反応中にメタノールで滴定を行い、メタノール溶解成分が消失し、水酸基のほぼすべてに保護基が導入されたことを確認した後、25wt%アンモニア水溶液0.1gを添加した。得られた溶液に水を加えて再沈殿操作を行い、沈殿物を濾別、真空乾燥して赤色粉末のノボラック型樹脂(1)6.2gを得た。

[0143] 実施例2 ノボラック型樹脂(2)の製造

保護基導入剤として、エチルビニルエーテル4gに替えてジヒドロピラン4.4gとした以外は実施例1と同様の操作を行い、赤色粉末のノボラック型樹脂(2)6.7gを得た。

[0144] 実施例3 ノボラック型樹脂(3)の製造

中間体ノボラック型樹脂(1)6gに替えて中間体ノボラック型樹脂(2)6gとした以外は実施例1と同様の操作を行い、赤色粉末のノボラック型樹脂(3)6.1gを得た。

[0145] 実施例4 ノボラック型樹脂(4)の製造

保護前のフェノール樹脂を中間体ノボラック型樹脂(2)6g、保護基導

入剤として、チルビニルエーテル 4 g に替えてジヒドロピラン 4.4 g とした以外は実施例 3 と同様の操作を行い、赤色粉末のボラック型樹脂 (4) 6.4 g を得た。

[0146] 比較製造例 1 ノボラック型樹脂 (1') の製造

攪拌機、温度計を備えた 2 L の 4 つ口フラスコに、m-クレゾール 648 g (6 mol)、p-クレゾール 432 g (4 mol)、シュウ酸 2.5 g (0.2 mol)、42%ホルムアルデヒド 492 g を仕込み、100℃まで昇温して反応させた。常圧、200℃の条件下で脱水及び蒸留し、更に 230℃で 6 時間減圧蒸留を行い、淡黄色固形の間体ノボラック型樹脂 (1') 736 g を得た。間体ノボラック型樹脂 (1') の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 1,450、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 10,316、多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 7.116 であった。

[0147] 間体ノボラック型樹脂 (1) 6 g に替えて間体ノボラック型樹脂 (1') 6 g とした以外は実施例 2 と同様の操作を行い、ノボラック型樹脂 (1') 6.7 g を得た。

[0148] 実施例 5～8 及び比較例 1

実施例 1～5、比較製造例 1 で得たノボラック型樹脂について、下記の要領で感光性組成物を調整し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0149] 感光性組成物の調整

ノボラック型樹脂 1.9 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 g に溶解させ、この溶液に光酸発生剤 0.1 g を加えて溶解させた。これを 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。

光酸発生剤は和光純薬株式会社製「WPA G-336」[ジフェニル(4-メチルフェニル)スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート]を用いた。

[0150] 耐熱性試験用組成物の調整

前記ノボラック型樹脂 1.9 g をプロピレングリコールモノメチルエーテ

ルアセテート 8 g に溶解させ、これを 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、耐熱性試験用組成物を得た。

[0151] アルカリ現像性 [ADR (nm/s)] の評価

先で得た感光性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 1  $\mu\text{m}$  の厚さになるようにスピナーで塗布し、110℃のホットプレート上で60秒乾燥させた。このウェハーを2枚用意し、一方を「露光なしサンプル」とした。他方を「露光有サンプル」としてghi線ランプ（ウシオ電機株式会社製「マルチライト」）を用いて100mJ/cm<sup>2</sup>のghi線を照射したのち、140℃、60秒間の条件で加熱処理を行った。

「露光なしサンプル」と「露光有サンプル」の両方をアルカリ現像液（2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）に60秒間浸漬した後、110℃のホットプレート上で60秒乾燥させた。各サンプルの現像液浸漬前後の膜厚を測定し、その差分を60で除した値をアルカリ現像性 [ADR (nm/s)] とした。

[0152] 光感度の評価

先で得た感光性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 1  $\mu\text{m}$  の厚さになるようにスピナーで塗布し、110℃のホットプレート上で60秒乾燥させた。このウェハー上にラインアンドスペースが1:1であり、ライン幅が1~10  $\mu\text{m}$  まで1  $\mu\text{m}$  ごとに設定されたレジストパターン対応のマスクを密着させた後、ghi線ランプ（ウシオ電機株式会社製「マルチライト」）を用いてghi線を照射し、140℃、60秒間の条件で加熱処理を行った。次いで、アルカリ現像液（2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）に60秒間浸漬した後、110℃のホットプレート上で60秒乾燥させた。

ghi線露光量を30mJ/cm<sup>2</sup>から5mJ/cm<sup>2</sup>毎に増加させた場合の、ライン幅3  $\mu\text{m}$  を忠実に再現することのできる露光量（Eop露光量）を評価した。

[0153] 解像度の評価

先で得た感光性組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 $110^\circ\text{C}$ のホットプレート上で60秒乾燥させた。得られたウェハー上にフォトマスクを乗せ、先のアルカリ現像性評価の場合と同様の方法で $g\ h\ i$ 線 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射し、アルカリ現像操作を行った。レーザーマイクロスコープ（株式会社キーエンス製「V K-X200」）を用いてパターン状態を確認し、 $L/S=5\ \mu\text{m}$ で解像できているものを○、 $L/S=5\ \mu\text{m}$ で解像できていないものを×として評価した。

#### [0154] 耐熱性の評価

先で得た耐熱性試験用組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 $110^\circ\text{C}$ のホットプレート上で60秒乾燥させた。得られたウェハーより樹脂分をかきとり、そのガラス転移温度（ $T_g$ ）を測定した。ガラス転移温度（ $T_g$ ）の測定は示差走査熱量計（DSC）（株式会社TAインスツルメント製「Q100」）を用いて、窒素雰囲気下、温度範囲 $-100\sim 200^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で行った。

#### [0155] [表1]

表1

|                          |            | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 |
|--------------------------|------------|------|------|------|------|------|
| ノボラック型樹脂                 |            | (1)  | (2)  | (3)  | (4)  | (1') |
| アルカリ現像性<br>ADR(nm/s)     | 「露光なしサンプル」 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                          | 「露光ありサンプル」 | >700 | >700 | 620  | 560  | 21   |
| 光感度[mJ/cm <sup>2</sup> ] |            | 25   | 25   | 30   | 30   | 230  |
| 解像度                      |            | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    |
| 耐熱性[°C]                  |            | 231  | 235  | 249  | 253  | 86   |

#### [0156] 実施例9～12及び比較例2

実施例1～4、比較製造例1で得たノボラック型樹脂について、下記の要

領で硬化性組成物を調整し、各種の評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0157] 硬化性組成物の調整

ノボラック型樹脂 1. 6 g、硬化剤（東京化成工業株式会社製「1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル」）0. 4 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 gに溶解させ、これを0. 2  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、硬化性組成物を得た。

[0158] 耐ドライエッチング性の評価

先得た硬化性組成物を5インチシリコンウェハー上にスピンコーターで塗布し、110℃のホットプレート上で60秒乾燥させた。酸素濃度20容量%のホットプレート内にて、180℃で60秒間加熱し、更に、350℃で120秒間加熱して、膜厚0. 3  $\mu$ mの硬化塗膜月シリコンウェハーを得た。ウェハー上の硬化塗膜を、エッチング装置（神鋼精機社製の「EXAM」）を使用して、 $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$ （ $\text{CF}_4$ ：40 mL/分、Ar：20 mL/分、 $\text{O}_2$ ：5 mL/分 圧力：20 Pa RFパワー：200 W 処理時間：40秒 温度：15℃）の条件でエッチング処理した。このときのエッチング処理前後の膜厚を測定して、エッチングレートを算出し、エッチング耐性を評価した。評価基準は以下の通りである。

○：エッチングレートが150 nm/分以下の場合

×：エッチングレートが150 nm/分を超える場合

[0159] [表2]

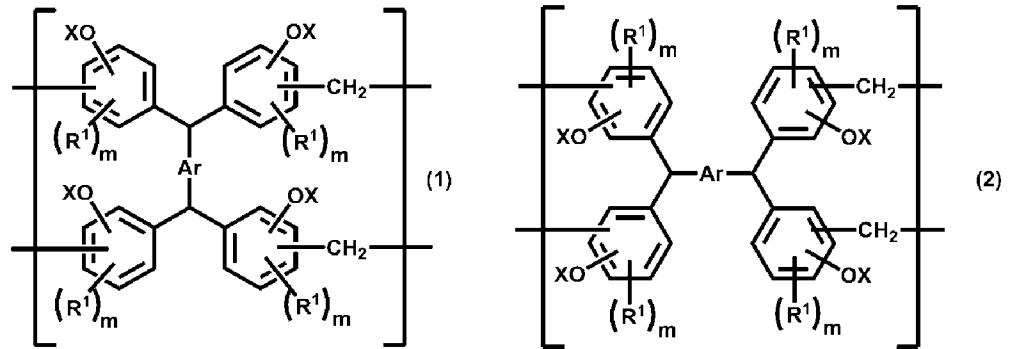
表2

|            | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例2 |
|------------|------|-------|-------|-------|------|
| ノボラック樹脂    | (1)  | (2)   | (3)   | (4)   | (1') |
| ドライエッチング耐性 | ○    | ○     | ○     | ○     | ×    |

## 請求の範囲

[請求項1] 下記構造式 (1) 又は (2)

[化1]



[式中、Arはアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。Xは水素原子、3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかである。]

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在するXのうち少なくとも一つが3級アルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかであることを特徴とするノボラック型樹脂。

[請求項2] 前記構造式 (1) 又は (2) で表される構造部位の繰り返し単位数が2である2量体、又は、前記構造式 (1) 又は (2) で表される構造部位の繰り返し単位数が3である3量体を含有する請求項1記載のノボラック型樹脂。

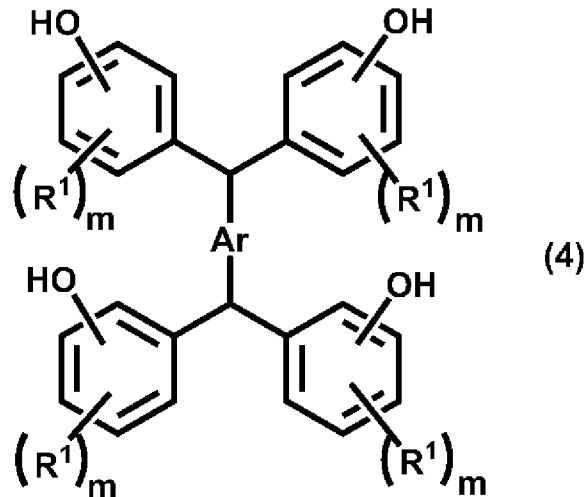
[請求項3] 請求項1又は2に記載のノボラック型樹脂と光酸発生剤とを含有する感光性組成物。

[請求項4] 請求項3記載の感光性組成物からなるレジスト膜。

[請求項5] 請求項1又は2に記載のノボラック型樹脂と硬化剤とを含有する硬化性組成物。

- [請求項6] 請求項5記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項7] 請求項5記載の硬化性組成物からなるレジスト膜。
- [請求項8] 下記構造式(4)

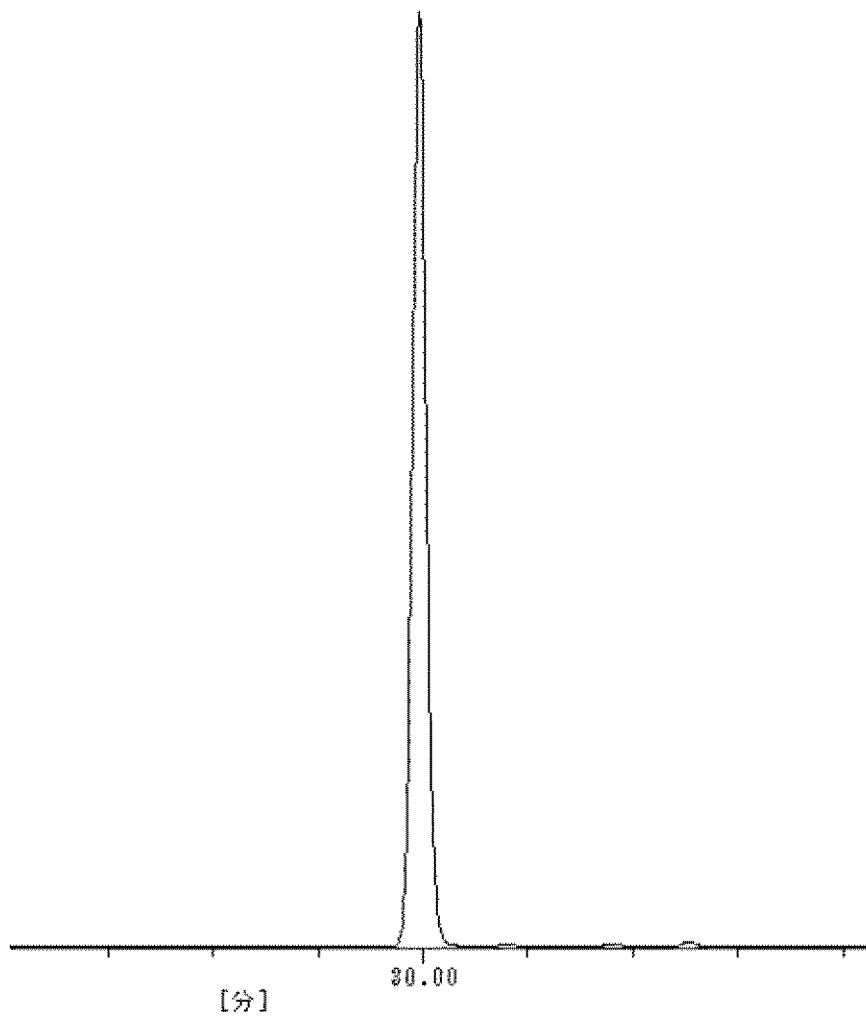
[化2]



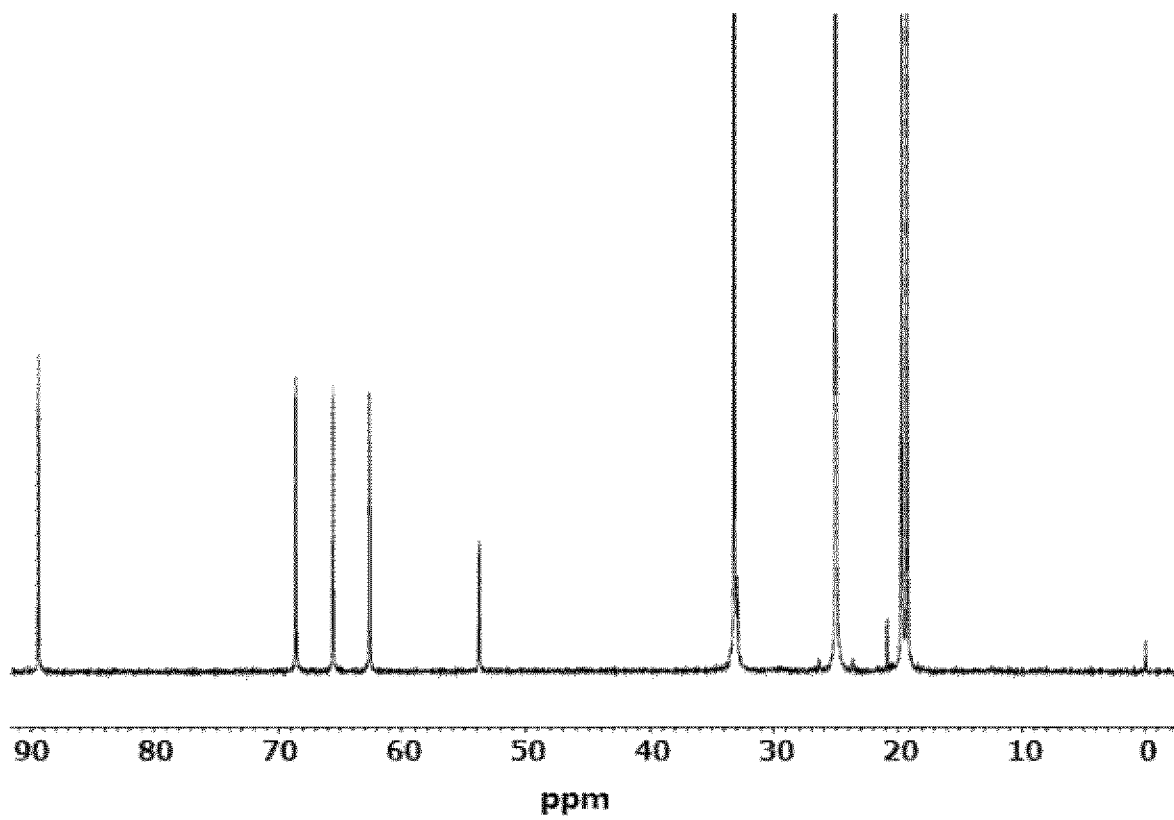
[式中、Arはアリーレン基を表す。R¹はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mはそれぞれ独立に1～3の整数である。]

で表される4官能フェノール化合物(A)と、ホルムアルデヒドとを必須の成分として反応させて中間体ノボラック型樹脂を得、得られた中間体ノボラック型樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の一部乃至全部を、3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基、トリアルキルシリル基の何れかで置換する、ノボラック型樹脂の製造方法。

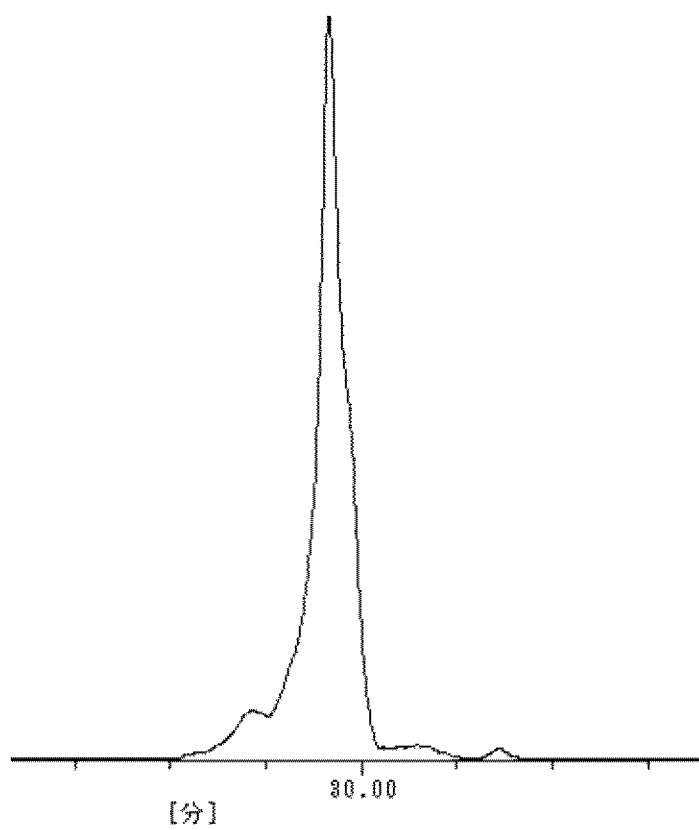
[図1]



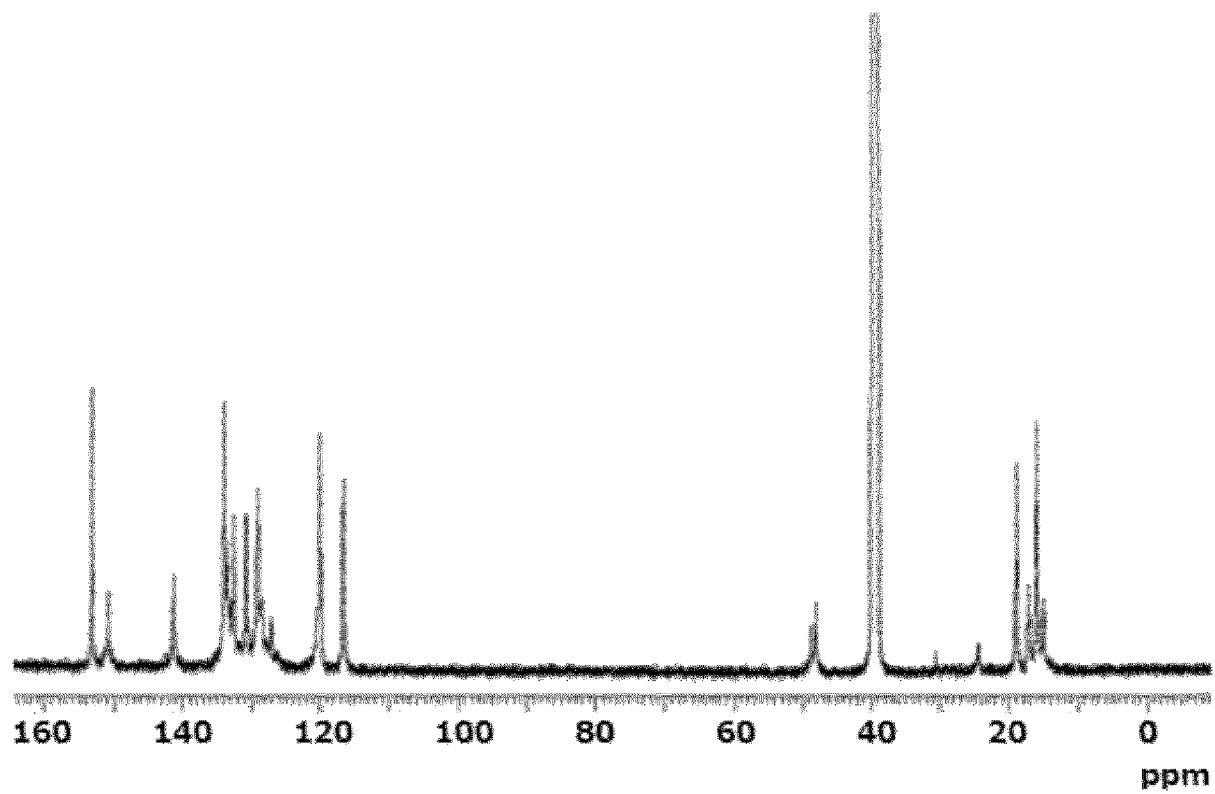
[図2]



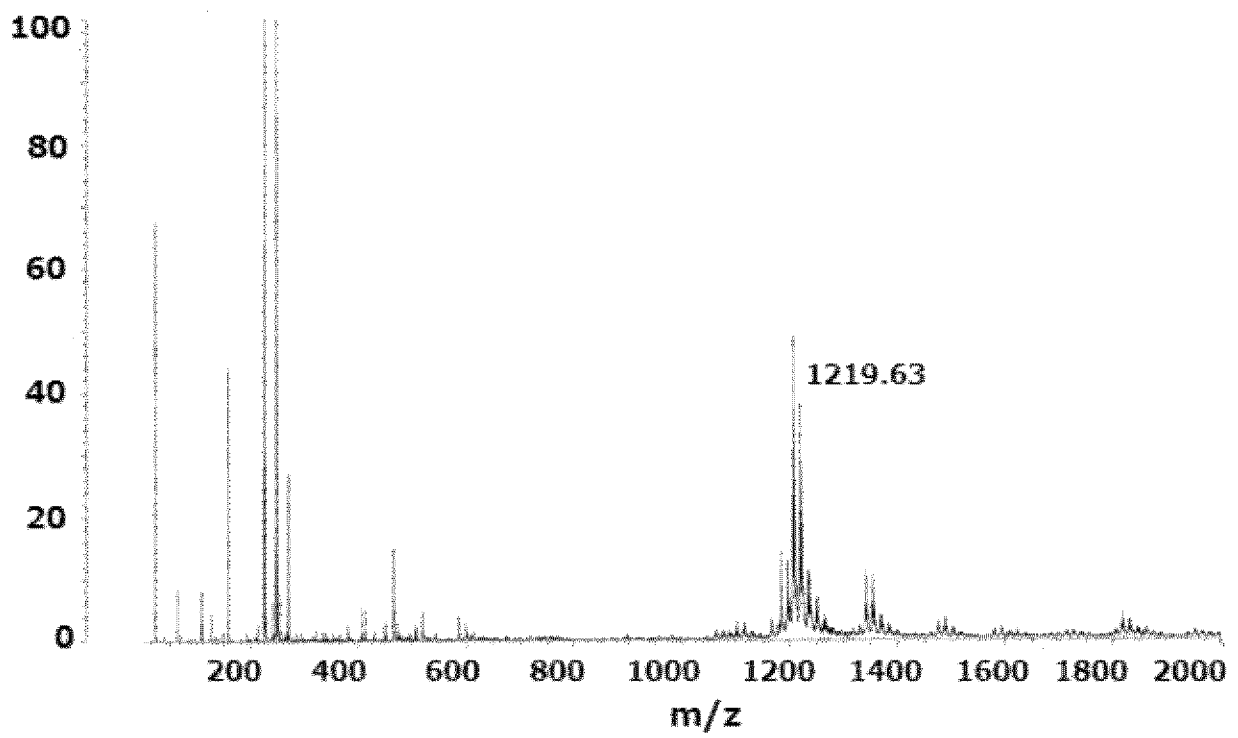
[図3]



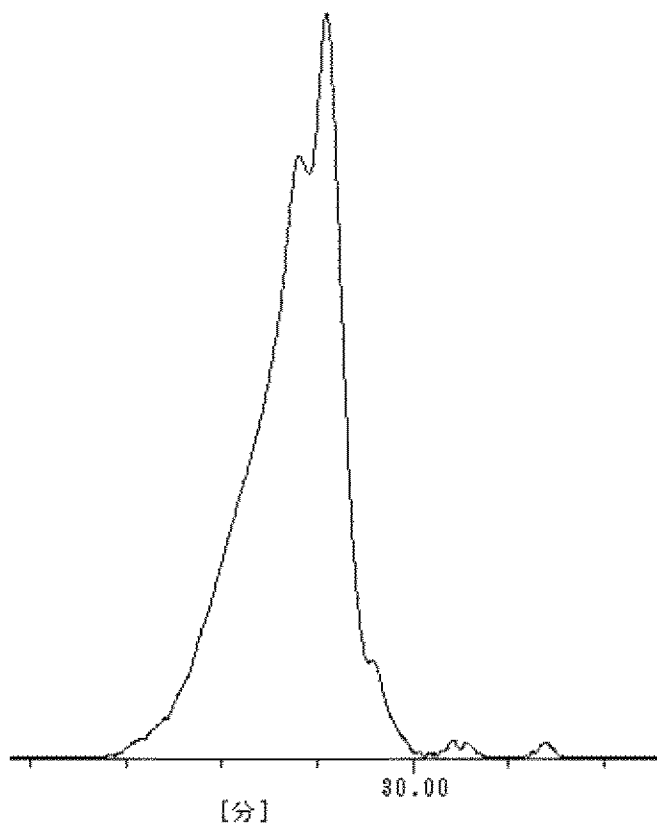
[図4]



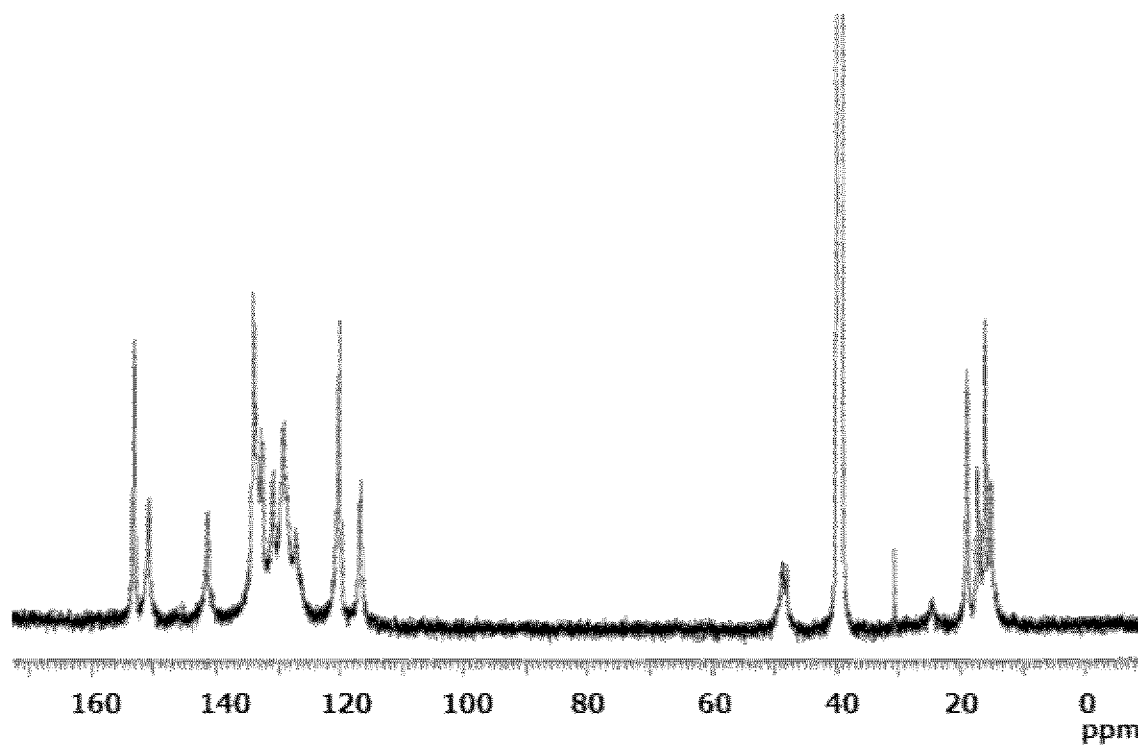
[図5]



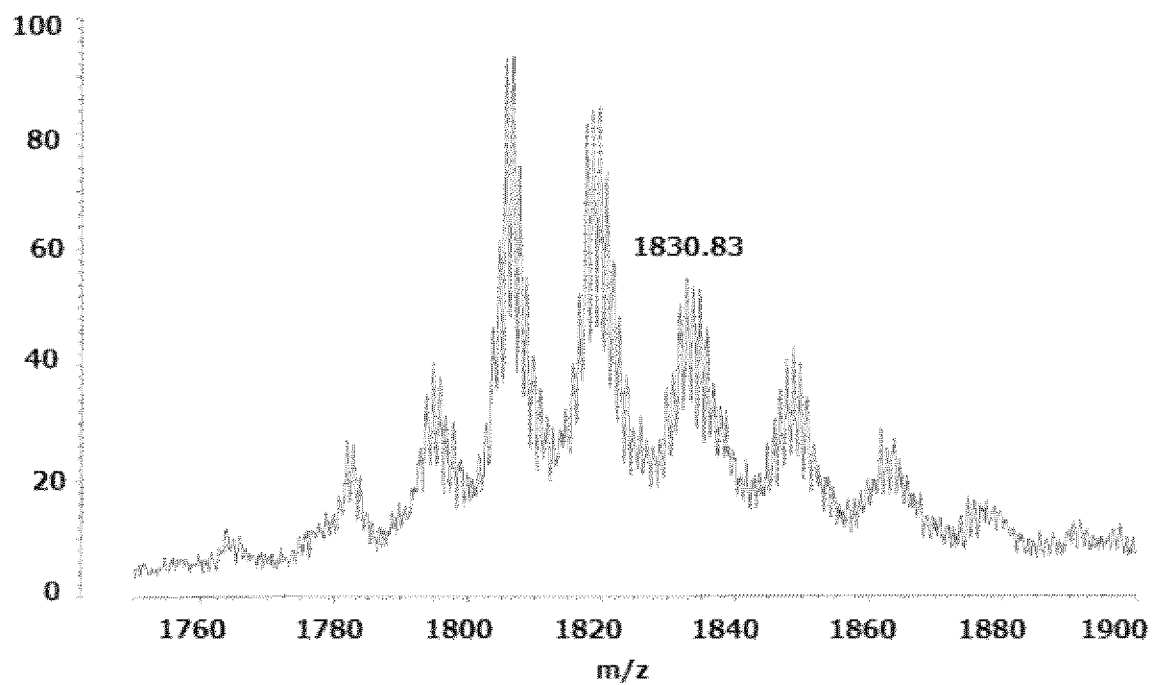
[図6]



[図7]



[図8]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084055

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G8/28(2006.01)i, C08L61/12(2006.01)i, G03F7/039(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)

C08G8/00-16/06, C08L1/00-101/14, G03F7/038, G03F7/039

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2013-189531 A (Meiwa Plastic Industries, Ltd.),<br>26 September 2013 (26.09.2013),<br>claims 1 to 8; paragraphs [0048], [0053] to [0070]<br>(Family: none)                                   | 1-8                   |
| Y         | JP 3-152544 A (International Business Machines Corp.),<br>28 June 1991 (28.06.1991),<br>claims 1 to 15; page 6, upper left column<br>& US 5023164 A<br>claims 1 to 14; column 4, lines 30 to 49 | 1-8                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February 2017 (03.02.17)

Date of mailing of the international search report  
14 February 2017 (14.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/084055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2001-220420 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>14 August 2001 (14.08.2001),<br>claims 1, 2; paragraph [0011]<br>& US 2001/0018497 A1<br>claims 1, 2; paragraph [0010]                                                    | 1-8                   |
| Y         | JP 60-159847 A (International Business Machines Corp.),<br>21 August 1985 (21.08.1985),<br>claims; page 3, upper right column to lower left column<br>& US 4564575 A<br>claims 1 to 39; column 3, line 21 to column 4, line 4 | 1-8                   |
| Y         | JP 11-149161 A (ShIPLEY Co., L.L.C.),<br>02 June 1999 (02.06.1999),<br>claims 1 to 28; paragraph [0007]<br>(Family: none)                                                                                                     | 5-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G8/28(2006.01)i, C08L61/12(2006.01)i, G03F7/039(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. C08G 8/00-16/06, C08L 1/00-101/14, G03F7/038, G03F 7/039

## 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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2013-189531 A (明和化成株式会社)<br>2013.09.26, 請求項1-8, [0048], [0053]-[0070]<br>(ファミリーなし)                                         | 1-8            |
| Y               | JP 3-152544 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コー<br>ポレーション)<br>1991.06.28, 特許請求の範囲1-15, 第6頁左上欄<br>& US 5023164 A, 請求の範囲1-14, 第4欄第30-49行 | 1-8            |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

03.02.2017

## 国際調査報告の発送日

14.02.2017

## 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)

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                 |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2001-220420 A (信越化学工業株式会社)<br>2001.08.14, 請求項 1, 2, [0011] & US 2001/0018497 A1, 請求の範囲 1, 2, [0010]                          | 1-8            |
| Y                     | JP 60-159847 A (インターナショナル ビジネス マシーンズ コーポレーション)<br>1985.08.21, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄-左下欄<br>& US 4564575 A, 請求の範囲 1-39, 第3欄第21行-第4欄第4行 | 1-8            |
| Y                     | JP 11-149161 A (シップレーカンパニー エル エル シー)<br>1999.06.02, 請求項 1-28, [0007] (ファミリーなし)                                                  | 5-7            |