(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/114001 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 39/14 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08G 8/24 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082513

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)

(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 2015-006725 2015 年 1 月 16 日(16.01.2015) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８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　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 長江　教夫 (NAGAE Norio); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地　ＤＩＣ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　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

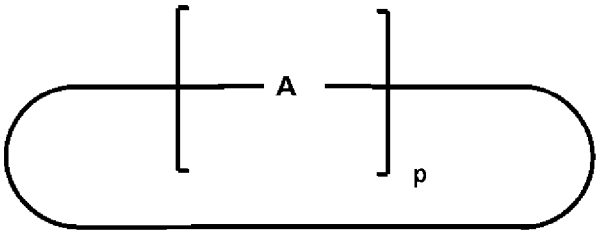
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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**: PHENOLIC HYDROXYL GROUP-CONTAINING COMPOUND, COMPOSITION INCLUDING SAME, AND CURED FILM THEREOF

(54) 発明の名称 : フェノール性水酸基含有化合物、これを含む組成物及びその硬化膜



(1)

(57) **Abstract**: Provided is a phenolic hydroxyl group-containing compound which exhibits excellent solvent solubility, and which is capable of obtaining a composition with which a coating film exhibiting excellent thermal decomposition resistance, alkaline development properties, resolution, and dry etching resistance can be obtained. Specifically provided is a phenolic hydroxyl group-containing compound, i.e. a calixarene compound, which is represented by structural formula (1) (in the formula, A represents a structural unit comprising: a dihydroxynaphthalene or naphthol-derived structure in which an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aralkyl group, or a halogen on an aromatic ring may be provided with a substituent; and a methylene group in which one hydrogen atom may be an alkyl group or an aryl group), and has a total repetition number (p) obtained by combining the dihydroxynaphthalene and the naphthol of an integer in the range of 2-10.

(57) 要約: 溶剤溶解性に優れ、耐熱分解性、アルカリ現像性、解像度及びドライエッチング耐性に優れる塗膜が得られる組成物が得られるフェノール性水酸基含有化合物を提供する。具体的には下記構造式（１）（式中Ａは、芳香環上にアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又はハロゲン原子を置換基を有していてもよい、ジヒドロキシナフタレン又はナフトール由来構造と、水素原子の一つがアルキル基又はアリール基であってもよいメチレン基とからなる構造単位である） で表される、ジヒドロキシナフタレンとナフトールとを併用して得られる合計繰り返し数ｐが２～１０の整数のカリックスアレーン化合物であるフェノール性水酸基含有化合物を提供する。

WO 2016/114001 A1

明　細　書

発明の名称 ：

フェノール性水酸基含有化合物、これを含む組成物及びその硬化膜

技術分野

[0001] 本発明は、溶剤溶解性に優れ、耐熱分解性、アルカリ現像性、解像度及びドライエッチング耐性に優れる塗膜が得られる組成物を好適に得ることができるフェノール性水酸基含有化合物と、該化合物を含有するレジスト用組成物、レジスト下層膜用組成物、レジスト永久膜用組成物に関する。更に、前記レジスト用組成物、レジスト下層膜用組成物及びレジスト永久膜用組成物を用いて得られるレジスト塗膜、レジスト下層膜、レジスト永久膜に関する。

背景技術

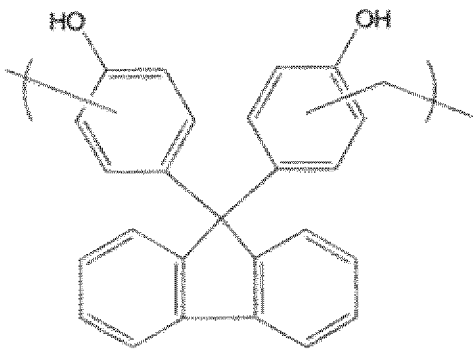
[0002] フェノール性水酸基含有化合物は、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、エポキシ樹脂原料、エポキシ樹脂用硬化剤等に用いられている他、硬化物における耐熱性や耐湿性などに優れることから、フェノール性水酸基含有化合物自体を主剤とする硬化性樹脂組成物として、或いは、エポキシ樹脂等の硬化剤として、半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

[0003] このうち、フォトレジストの分野では、塗膜の耐熱性に加え、アルカリ溶解性や光感度等の各種特性が求められる。また、より微細な配線パターンを形成するための方法として昨今開発が進む多層レジスト法では、基板上にレジスト下層膜や反射防止膜など呼ばれる層を１層乃至複数層形成した後、その上に通常のフォトリソグラフィーによるレジストパターンを形成し、次いで、ドライエッチングにより基板へ配線パターンを加工転写する。多層レジスト法の技術において重要な部材の一つが前記レジスト下層膜であり、該下層膜にはドライエッチング耐性が高くレジストパターンラインエッジラフネス（ＬＥＲ）が低いこと、光反射性が低いこと、耐熱分解性が高いことなど

が要求される。また、レジスト下層膜は溶媒希釈の状態で製膜されることからレジスト下層膜用の樹脂材料は汎用有機溶剤に可溶である必要があり、更に、レジストパターン形成の態様によっては、硬化前の下層膜用樹脂組成物がアルカリ現像溶液に可溶でありフォトレジストの現像時に同時に除去できるなどの性能が要求される。

[0004] 耐熱性に優れるフェノール性水酸基含有化合物としてはジヒドロキシナフタレン型ノボラック樹脂（特許文献１参照）や、カリックスアレーン構造と呼ばれる筒状構造を有するフェノール性水酸基含有化合物（特許文献２参照）が知られている。また、レジスト下層膜用のフェノール水酸基含有化合物としては下記構造式

[0005] [化1]



で表される分子構造を有するフルオレン骨格含有化合物が知られている（特許文献３参照）。このうち、特許文献１に記載されたジヒドロキシナフタレン型ノボラック樹脂は、一般的なフェノールノボラック樹脂の中では耐熱性に優れる特徴を有するが、昨今益々高まる耐熱性への要求レベルを満たすものではなく、また、レジスト用途に用いた場合には感度や解像度に劣るものであった。他方、特許文献２に記載された１－ナフトール型カリックス（４）アレーン化合物は汎用有機溶剤への溶解性が十分ではなく、接着剤や塗料、フォトレジスト、プリント配線基板用途への応用が難しいものであった。また、特許文献３に記載されたフルオレン骨格含有化合物は、汎用有機溶剤への溶解性に優れ、硬化塗膜における光反射率が低い一方で、ドライエッチング耐性や耐熱分解性は昨今の要求レベルを満たすものではなく、より高い

ドライエッチング耐性と耐熱分解性とを兼備するレジスト下層膜用フェノール性化合物の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－２４８４３５号公報

特許文献2：特開２０１２－１６２４７４号公報

特許文献3：特開２０１２－２５２３２３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] したがって、本発明が解決しようとする課題は、溶剤溶解性に優れ、耐熱分解性、アルカリ現像性、解像度及びドライエッチング耐性に優れる塗膜が得られるフェノール性水酸基含有化合物を提供する事にある。また、本発明が解決しようとする課題は前記フェノール性水酸基含有化合物を含有し、レジスト下層膜、レジスト永久膜を得るのに好適な組成物を提供することでもある。

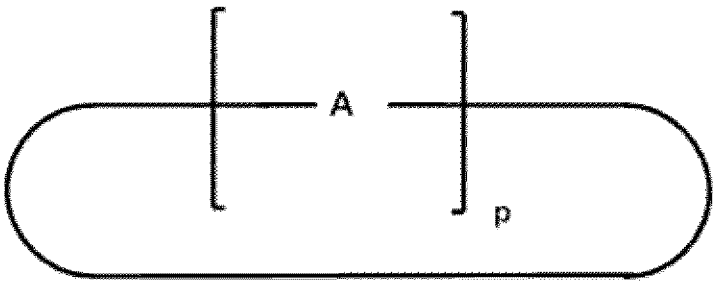
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジヒドロキシナフタレンとナフトールとを併用して得られるフェノール性水酸基含有化合物（カリックスアレーン化合物）は耐熱性が著しく高く汎用溶剤への溶解性に優れること、これを用いて得られる塗膜はアルカリ現像性、解像度、耐熱性、ドライエッチング耐性及び耐熱分解性に優れ、レジスト下層膜、レジスト永久膜として好適なこと等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、下記構造式（１）

[0010]

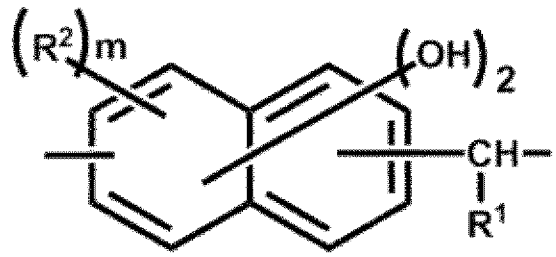
[化2]



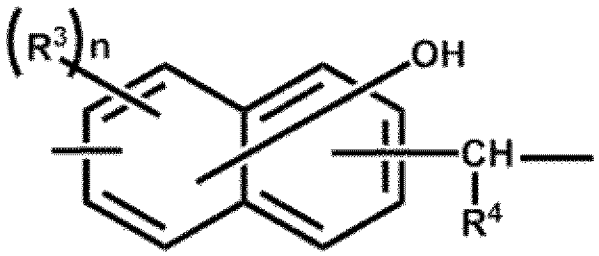
(1)

〔前記－Ａ－は下記構造式（１－１）または構造式（１－２）

[0011] [化3]



(1-1)



(1-2)

（前記Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基である。Ｒ[2]、Ｒ[3]はそれぞれアルキル基、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る。ｍは０～４の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。ｎは０～５の整数である。ｎが２以上の場合、複数のＲ[3]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。）

〕

で表される構造で、前記－Ａ－として前記（１－１）で表される構造と（１

－２）で表される構造を併有し、しかも、前記（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造の合計の繰り返し数ｐが２～１０の整数である分子構造を有することを特徴とするフェノール性水酸基含有化合物を提供するものである。

[0012] また、本発明は、前記フェノール性水酸基含有化合物と感光剤とを含有することを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

[0013] また、本発明は、前記感光性組成物からなることを特徴とするレジスト用組成物を提供するものである。

[0014] また、本発明は、前記レジスト用組成物からなることを特徴とするレジスト塗膜を提供するものである。

[0015] また、本発明は、前記フェノール性水酸基含有化合物と硬化剤とを含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

[0016] 更に、本発明は、前記硬化性組成物を硬化させてなる硬化物を提供するものである。

[0017] 更に、本発明は、前記硬化性組成物からなるレジスト下層膜用組成物を提供するものである。

[0018] 更に、本発明は、前記レジスト下層膜用組成物からなることを特徴とするレジスト下層膜を提供するものである。

[0019] 更に、本発明は、前記硬化性組成物からなるレジスト永久膜用組成物を提供するものである。

[0020] 更に、本発明は、前記レジスト下層膜用組成物からなるレジスト永久膜を提供するものである。

発明の効果

[0021] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物は溶剤溶解性に優れ、耐熱分解性、アルカリ現像性及びドライエッチング耐性に優れる塗膜が得られる組成物を好適に得ることができるフェノール性水酸基含有化合物を提供することができる。該組成物は、耐熱性、アルカリ現像性、解像度に優れ、ポジ型レジスト膜を得るための組成物として好適である。また、本発明のフェノール性

水酸基含有化合物を含む硬化性組成物からなる塗膜は、耐熱性とドライエッチング耐性に優れ、また、光反射率も低いことからレジスト下層膜用途として好適である。更に、発明のフェノール性水酸基含有化合物を含む硬化性組成物からなる塗膜はレジスト永久膜としても好適である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図１は実施例１で得られたフェノール性水酸基含有化合物（１）のＧＰＣチャートである。

[図2]図２は実施例１で得られたフェノール性水酸基含有化合物（１）のＦＤ－ＭＳスペクトルである。

[図3]図３は実施例１で得られたフェノール性水酸基含有化合物（１）のＦＤ－ＭＳスペクトル（３２倍の拡大図）である。

[図4]図４は実施例２で得られたフェノール性水酸基含有化合物（２）のＧＰＣチャートである。

[図5]図５は実施例２で得られたフェノール性水酸基含有化合物（２）のＦＤ－ＭＳスペクトルである。

[図6]図６は実施例２で得られたフェノール性水酸基含有化合物（２）のＦＤ－ＭＳスペクトル（７倍の拡大図）である。

[図7]図７は実施例３で得られたフェノール性水酸基含有化合物（３）のＧＰＣチャートである。

[図8]図８は実施例３で得られたフェノール性水酸基含有化合物（３）のＦＤ－ＭＳスペクトルである。

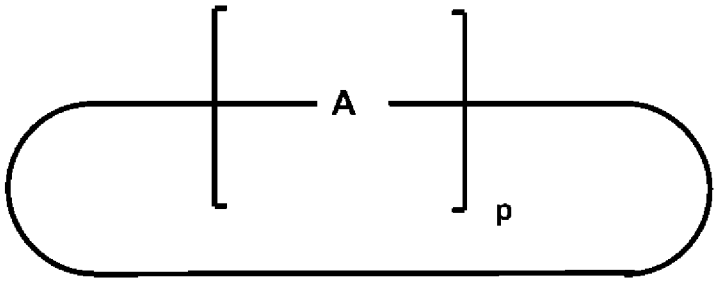
[図9]図９は実施例３で得られたフェノール性水酸基含有化合物（３）のＦＤ－ＭＳスペクトル（３倍の拡大図）である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、下記構造式（１）

[0024]

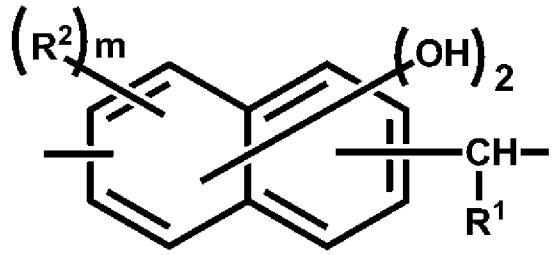
[化4]



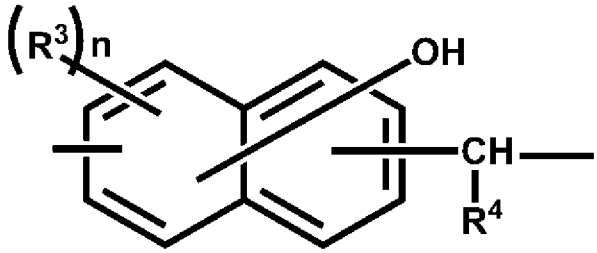
(1)

〔前記－Ａ－は下記構造式（１－１）または構造式（１－２）

[0025] [化5]



(1-1)



(1-2)

（前記Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基である。Ｒ[2]、Ｒ[3]はそれぞれアルキル基、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る。ｍは０～４の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。ｎは０～５の整数である。ｎが２以上の場合、複数のＲ[3]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。）

〕

で表される構造で、前記－Ａ－として前記（１－１）で表される構造と（１

－２）で表される構造を併有し、しかも、前記（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造の合計の繰り返し数ｐが２～１０の整数である分子構造を有することを特徴とする。

[0026] 前述の通り、従来知られているカリックスアレーン型化合物は、ガラス転移温度や融点が高く熱安定性に優れる反面、汎用有機溶剤や他の樹脂成分、添加剤等との相溶性が十分ではないものであった。これに対し本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、前記構造式（１）中に、ナフチレン骨格上に水酸基を１つ有する構造とナフチレン骨格上に水酸基を２つ有する構造を併有する。このように水酸基の個数が異なるナフチレン骨格を併有することにより、カリックスアレーン型構造の特徴である耐熱性の高さを維持しつつ、更に、汎用有機溶剤や他の樹脂成分、添加剤等との相溶性にも優れる特徴を有する。

[0027] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、感光性材料に用いた際の光感度や解像度に優れるものであり、例えばポジ型レジスト用途に用いた場合には、感光前の耐アルカリ溶解性と感光後のアルカリ溶解性との両方に優れる光感度の高いレジスト塗膜を形成でき、微細なレジストパターンの形成が可能となる。

[0028] また、前記構造式（１）で表される本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、ナフタレン環構造を複数含んでなるカリックスアレーン構造を有することから剛直性に富み、これをレジスト下層膜用途に用いた場合には、ハロゲン系プラズマガス等によるドライエッチング耐性及び耐熱分解性に優れるものとなる。さらに、このようなナフタレン環構造を多く含む化合物は屈折率と吸光度の高いものであることから、硬化物における光反射性が低く、レジスト下層膜材料として好適な材料である。更に、構造式（１）で表される本発明のフェノール性水酸基含有化合物は耐熱分解性に優れることから、レジスト永久膜を得るための材料としても好適な材料である。

[0029] 前記構造式（１）中のｐは前記（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造の合計の繰り返し数の合計であり、２～１０の整数である。中

でも、構造安定性に優れ耐熱分解性に優れるフェノール性水酸基含有化合物となることから２、３、４、５、６、８の何れかであることが好ましく、４であることが特に好ましい。

[0030] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物において、前記の通り、（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造を併有し、且つ、（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造の合計の数（繰り返し数の合計）が２～１０となればよい。従って、本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、前記（１－１）で表される構造や（１－２）で表される構造の位置や繰り返し数は様々な形態を取ることができる。具体的には、前記（１－１）で表される構造や（１－２）で表される構造はランダムに存在していても良いし、ブロック状に存在しても良い。より具体的には、構造式（１）で表される「－Ａ－」は、例えば、下記のような繰り返しを有する構造を例示できる。ここで、「（１－１）」は、前記構造式（１－１）を表し、「（１－２）」は、前記構造式（１－２）を表す。

[0031] （１－１）－（１－２）

（１－１）－（１－１）－（１－２）

（１－２）－（１－２）－（１－１）

（１－１）－（１－２）－（１－２）

（１－２）－（１－１）－（１－２）

（１－１）－（１－２）－（１－１）－（１－２）

（１－１）－（１－１）－（１－２）－（１－２）

（１－１）－（１－１）－（１－１）－（１－２）

（１－１）－（１－２）－（１－２）－（１－１）

[0032] 前記構造式（１－１）中、ナフチレン骨格上の２つの水酸基の置換位置はナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらでも良い。本発明のフェノール性水酸基含有化合物の中でも、前記構造式（１－１）として２つの水酸基を有するナフチレン骨格上の２つの水酸基の置換位置が１，４位、１，５位、１，６位、２，６位、２，７位の何れかである構造を有するフェノール性水

酸基含有化合物が原料（後述するジナフトール）の入手が容易であることから好ましく、更に、本発明のフェノール性水酸基含有化合物の製造が容易であることから１，６位であることがより好ましい。

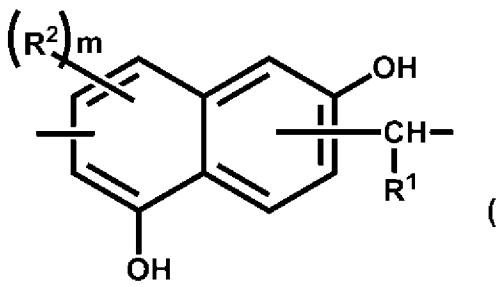
[0033] また、本発明のフェノール性水酸基含有化合物の中でも、前記構造式（１－２）として１つの水酸基を有するナフチレン骨格上の１つの水酸基の置換位置が１位である構造を有するフェノール性水酸基含有化合物が耐熱分解性に優れる塗膜が得られるフェノール性水酸基含有化合物となることから好ましい。

[0034] 即ち、本発明のフェノール性水酸基含有化合物の中でも、前記構造式（１－１）として２つの水酸基を有するナフチレン骨格上の２つの水酸基の置換位置が１，４位、１，５位、１，６位、２，６位、２，７位の何れかで、且つ、前記構造式（１－２）として１つの水酸基を有するナフチレン骨格上の１つの水酸基の置換位置が１位である構造を有するフェノール性水酸基含有化合物が好ましく、前記構造式（１－１）として２つの水酸基を有するナフチレン骨格上の２つの水酸基の置換位置が１，６位で、且つ、前記構造式（１－２）として１つの水酸基を有するナフチレン骨格上の１つの水酸基の置換位置が１位である構造を有するフェノール性水酸基含有化合物がより好ましい。

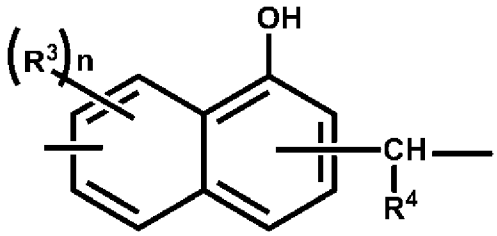
[0035] 具体的には、前記構造式（１－１）が下記構造式（１－１－１）で表される構造で、前記構造式（１－２）が下記構造式（１－２－１）で表される構造であるフェノール性水酸基含有化合物がより好ましい。

[0036]

[化6]



(1-1-1)



(1-2-1)

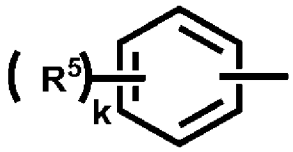
[0037] （式中、R^1、R^4はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基であり、ｐは２～１０の整数である。R^2、R^3はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである。ｍは０～４の整数である。ｍが２以上の場合、複数のR^2はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。ｎは０～５の整数である。ｎが２以上の場合、複数のR^3はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。）

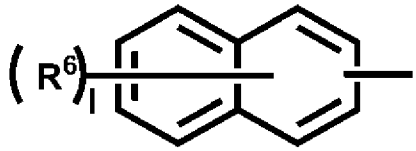
[0038] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物の中でも、前記構造式（１－１）で表される構造と構造式（１－２）で表される構造の割合は、レジスト材料として用いた時の塗膜特性と耐熱性の理由から、モル比［構造式（１－１）：構造式（１－２）］で１：０．０１～５０が好ましく、１：０．０５～２０が環状構造による分子内水素結合の効果が発揮されるためより好ましい。

[0039] 前記構造式（１－１）や構造式（１－２）中のR^1、R^4はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基である。前記アルキル基としては、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。また、アリール基としては、例えば、下記

構造式（２－１）又は（２－２）

[0040] [化7]


(2-1)


(2-2)

（式中、Ｒ[5]及びＲ[6]はそれぞれ独立して水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、ｋは０～５の整数、ｌは～７の整数である。ｋ又はｌが２以上の場合、複数のＲ[3]又はＲ[4]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良い。）

で表される構造部位等が挙げられる。具体的にアリール基は、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。

[0041] これらの中でも、感度と解像度の高い感光性組成物となること、及び、ドライエッチング耐性及び耐熱分解性の高いフェノール性水酸基含有化合物となることから、アリール基であることが好ましく、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、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等の水酸基含有構造部位であることがより好ましく、ヒドロキシフェニル基が更に好ましい。

[0042] 前記構造式（１－１）や構造式（１－２）中のＲ[2]、Ｒ[3]はそれぞれアルキル基、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る。前記アルキル基としては、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。前記アルコキシ基としては、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。また、前記アリール基としては、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。前記アラルキル基としては、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。

[0043] 前記構造式（１－１）中のｍの値は、耐熱分解性に優れるフェノール性水酸基含有化合物となることから０であることが好ましい。また、前記構造式（１－２）中のｎの値も、耐熱分解性に優れるフェノール性水酸基含有化合物となることから０であることが好ましい。

[0044] 本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、例えば、下記の方法により好ましく製造することができる。

方法１：ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒の存在下で反応させる方法。

方法２：ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類と炭素原子数が２つ以上の脂肪族アルデヒド化合物又は芳香族アルデヒド類とを、酸性触媒の存在下で反応させる方法。

[0045] 前記方法１や方法２により本発明のフェノール性水酸基含有化合物を製造する場合、反応条件を適宜変更することにより、本発明のフェノール性水酸基含有化合物を選択的に製造したり、他の成分を含有するフェノール樹脂組成物として製造したりすることが出来る。また、他の成分を含有するフェノール樹脂組成物から前記フェノール性水酸基含有化合物を単離して用いても良い。

[0046] 前記方法１や方法２で用いるジヒドロキシナフタレン類としては、例えば、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７

－ジヒドロキシナフタレン、及びこれらのジヒドロキシナフタレンの芳香核に、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のアルキル基や、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のアルコキシ基が１つ乃至複数置換した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。

[0047] 前記ジヒドロキシナフタレン類の中でも、本発明のフェノール性水酸基含有化合物が効率的に製造できることから、１，６－ジヒドロキシナフタレン及びその芳香核にアルキル基やアラルキル基が１つ乃至複数置換した化合物が好ましく、１，６－ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

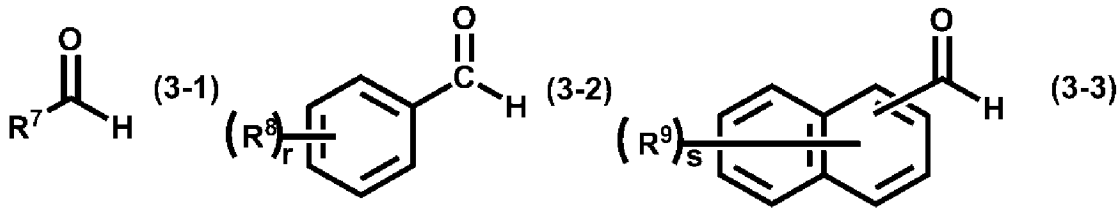
[0048] 前記方法１や方法２で用いるナフトール類としては、例えば、１－ナフトール、２－ナフトール、及びこれらのナフトール類の芳香核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のアルコキシ基が１つ乃至複数置換した化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。中でも、耐熱分解性に優れる塗膜が得られるフェノール性水酸基含有化合物となることから、１－ナフトールが好ましい。

[0049] 前記方法１で用いるホルムアルデヒドは、溶液の状態であるホルマリン、或いは固形の状態であるパラホルムアルデヒドのどちらの形態で用いても良い。

[0050] 前記方法２で用いる炭素原子数が２つ以上の脂肪族アルデヒド類又は芳香族アルデヒド類は、例えば、下記構造式（３－１）～（３－３）

[0051]

[化8]



(3-1) (3-2) (3-3)

（式中、Ｒ[7]は炭素原子数１～６の炭化水素基、或いは該炭化水素基中の１つ乃至複数の炭素原子が水酸基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかで置換された構造部位である。Ｒ[8]、Ｒ[9]はそれぞれ独立して水酸基、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、ｒは０～５、ｓは０～７の整数である。ｒ又はｓが２以上の場合、複数のＲ[8]又はＲ[9]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良い。）の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0052] 前記構造式（３－１）で表される脂肪族アルデヒド類は、例えば、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、イソブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド等が挙げられる。

[0053] 前記構造式（３－２）又は（３－３）で表される芳香族アルデヒド類は、例えば、サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンズアルデヒド、２－ヒドロキシ－４－メチルベンズアルデヒド、２，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド、３，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシベンズアルデヒド化合物；２－ヒドロキシ－３－メトキシベンズアルデヒド、３－ヒドロキシ－４－メトキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシ－３－メトキシベンズアルデヒド、３－エトキシ－４－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシ－３，５－ジメトキシベンズアルデヒド等のヒドロキシ基とアルコキシ基の両方を有するベンズアルデヒド化合物；メトキシベンズアルデヒド、エトキシベンズアルデヒド等のアルコキシベンズアルデヒド化合物；１－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒド、２－ヒドロキシ－１－ナフトアルデヒド、６－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒド等のヒドロキシナフトアルデヒド化合物等が挙げられる。これらのアルデ

ヒド化合物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。

[0054] 前記方法２で用いるアルデヒド類の中でも、有機溶剤への溶解性及び耐熱性が高く、感光性組成物としたときの感度に優れるフェノール性水酸基含有化合物となること、及び、レジスト下層膜用途に用いた場合のドライエッチング耐性及び耐熱分解性に優れる塗膜が得られることから、前記構造式（３－２）又は（３－３）で表される芳香族アルデヒド類が好ましく、芳香環上の置換基として１つ以上の水酸基又は１つ以上のアルコキシ基を有する化合物、即ち、前記構造式（３－２）又は（３－３）においてｒ又はｓが１以上であり、Ｒ８又はＲ９の少なくとも一つが水酸基である化合物、或いはＲ８又はＲ９の少なくとも一つがアルコキシ基である化合物がより好ましい。さらに、前記フェノール性水酸基含有化合物が効率的に生成することから前記構造式（３－２）で表され、ｒが１以上であり、Ｒ８の少なくとも一つが水酸基であるヒドロキシベンズアルデヒド化合物が好ましい。更に、４－ヒドロキシ－３－メトキシベンズアルデヒド、３－エトキシ－４－ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンズアルデヒド、２，４－ジヒドロキシベンズアルデヒドの何れかがより好ましく、サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンズアルデヒドの何れかが特に好ましい。

[0055] 前記方法１で用いる塩基性触媒は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物や、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。中でも、より触媒能が高いことからアルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。これら塩基性触媒の使用量は、前記ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類との合計１モルに対し０．０２～１．００モルの範囲で用いることが好ましい。

[0056] 前記方法２で用いる酸触媒は、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、などの無機酸や、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、

三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸等が挙げられる。これら酸触媒の使用量は、反応原料の総質量に対し０．１～２５質量％の範囲で用いることが好ましい。

[0057] 前記製法１において、前記ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとの反応割合は、前記フェノール性水酸基含有化合物が効率的に生成することから、モル比［（ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類との合計のモル量）／（ホルムアルデヒドのモル量）］が０．１～３．０の範囲であることが好ましい。

[0058] 前記製法１において、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとを反応させる際の温度条件は、前記フェノール性水酸基含有化合物が効率的に生成することから、５０～１００℃の範囲であることが好ましい。

[0059] 前記製法１において、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとの反応は、必要に応じ、有機溶媒中で行ってもよい。ここで用いる有機溶媒は、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、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コール溶媒、酢酸ブチル、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エステル溶媒が挙げられる。

[0060] 前記製法１において、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとの反応終了後は、系中に酸性化合物を加え中和した後、冷却して組成性物の結晶を濾別し、これを更に水洗及び乾燥させることにより、前記フェノール性水酸基含有化合物を含有するフェノール樹脂組成物が得られる。更に、得られたフェノール樹脂を前記アルコール溶剤等に再溶解させた後、これを水中に滴下して再沈殿させるなどの方法により、前記フェノール性水酸基含有化合物をより高純度で得ることが出来る。

[0061] 前記方法２おいて、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とアルデヒド類との反応割合は、前記フェノール性水酸基含有化合物が効率的に生成することから、モル比［（ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類との合計のモル量）／（アルデヒド類のモル量）］が０．１～３．０の範囲であることが好ましい。

[0062] ジヒドロキシナフタレン化合物とアルデヒド化合物を反応させる際の温度条件は、前記フェノール性水酸基含有化合物が効率的に生成することから、５０～１２０℃の範囲であることが好ましい。

[0063] 前記方法２おいて、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とアルデヒド類との反応は、必要に応じ、有機溶媒中で行ってもよい。ここで用いる有機溶媒は、例えば、前記製法１で用いることができる有機溶剤を例示することができる。

[0064] 前記方法２おいて、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とアルデヒド類との反応終了後は、反応混合物を水洗し、加熱減圧条下等で有機溶媒を除去、乾燥させることにより、前記フェノール性水酸基含有化合物を含有するフェノール樹脂組成物が得られる。更に、得られたフェノール樹脂を前記アルコール溶剤等に再溶解させた後、これを水中に滴下して再沈殿させるなどの方法により、前記フェノール性水酸基含有化合物をより高純度で得ることが出来る。

[0065] 前記製法１及び製法２において、ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類の使用量は、レジスト材料として用いた時の塗膜特性と耐熱性の理由から、モル比（ジヒドロキシナフタレン類：ナフトール類）で１：０．５～２．０が好ましく、１：０．７～１．５がより好ましい。

[0066] 以上詳述した本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、前述の通り、汎用有機溶剤への溶解性及び耐熱分解性に優れることから、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出来る。特に、本発明のフェノール性水酸基含有化合物はアルカリ溶解性にも優れることからレジスト用途に適しており、光感度と解像度に優れる

レジスト材料となる。また、本発明のフェノール性水酸基含有化合物をレジスト下層膜用途に用いた場合には、ドライエッチング耐性や耐熱分解性、低光反射性に優れるものとなる。この他、本発明のフェノール性水酸基含有化合物はカリックスアレーン構造を有しており、該構造に起因する包接機能や触媒機能を利用して、金属イオンの定性又は定量分析、金属イオンの分離、分子センサー、人工酵素、各種クロマトグラフィ用材料、トナーにおける電荷制御剤等への応用も期待できる。

[0067] 本発明の感光性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有化合物［以下「フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）」と略記する］と、感光剤（Ｂ１）とを必須の成分として含有する。

[0068] 本発明で用いる前記感光剤（Ｂ１）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。

[0069] 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；

[0070] 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；

[0071] 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；

[0072] 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。

[0073] 本発明の感光性組成物における前記感光剤（Ｂ）の配合量は、光感度に優れる組成物となることから、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）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。

[0074] 本発明の感光性組成物は、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）以外に、その他の樹脂（Ａ’）を併用しても良い。その他の樹脂（Ａ’）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。

[0075] ここで用いるその他の樹脂（Ａ’）は、例えば、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）以外のその他のフェノール樹脂（Ａ’－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（Ａ’－２）、前記（Ａ’－１）又は（Ａ’－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（Ａ’－３）、（メタ）アクリル酸の単独重合体あるい

は共重合体（A’－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（A’－５）等が挙げられる。

[0076] 前記その他のフェノール樹脂（A’－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、ベンゾグアナ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。

[0077] 前記他のフェノール樹脂（A’）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類とを必須原料とし、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。

[0078] 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、ブロモフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール；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。

[0079] また、前記アルデヒド類は、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類の使用量は、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。

[0080] 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類との反応比率は、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類が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。

[0081] 前記フェノール性化合物とアルデヒド類との反応は、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。

[0082] 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。

[0083] 前記その他の樹脂（Ａ’）を用いる場合、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）とその他の樹脂（Ａ’）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、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）は感光剤（Ｂ１）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前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）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。

[0084] また、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）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、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）とその他の樹脂（Ａ’）との配合割合は、前記その他の樹脂（Ａ’）１００質量部に対し、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）が３～８０質量部の範囲であることが好ましい。

[0085] 前記その他の樹脂（Ａ’）を用いる場合、本発明の感光性組成物における前記感光剤（Ｂ１）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、組成物中の樹脂成分の合計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。

[0086] 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ーン構造部位を有するシリコー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。

[0087] 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。

[0088] 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、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）、感光剤（Ｂ１）の他、更に必要に応じてその他のフェノール樹脂（Ａ’）や界面活性剤、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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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ーの方法は、例えば、シリコン基板フォトリソグラフィー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。

[0092] 本発明の硬化性組成物は、レジスト下層膜用途やレジスト永久膜用途として好適に使用することができ、本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物は、レジスト下層膜やレジスト永久膜として有用である。本発明の硬化性組成物は、具体的には、本発明のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ）と、硬化剤（Ｂ２）とを必須の成分として含有する。

[0093] 本発明で用いる前記硬化剤（Ｂ２）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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 前記エポキシ化合物は、例えば、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチ

ロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] これらの中でも、硬化性に優れ、レジスト下層膜用途に用いた場合のドラ

イエッチング耐性及び耐熱分解性に優れる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。

[0105] 本発明の硬化性組成物における前記硬化剤（Ｂ２）の配合量は、硬化性に優れる組成物となることから、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）１００質量部に対し、０．５～２０質量部となる割合であることが好ましい。

[0106] 本発明の硬化性組成物は、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）以外に、その他の樹脂を併用しても良い。ここで用いるその他の樹脂は、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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] これらその他の樹脂を用いる場合、前記フェノール性水酸基含化合物（Ａ

）とその他の樹脂との配合割合は、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とに優れる効果がより顕著に発現することから、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）１００質量部に対し、その他の樹脂が０．５～１００質量部となる割合であることが好ましい。

[0110] また、前記その他の樹脂を用いる場合、本発明の硬化性組成物における前記硬化剤（Ｂ２）の配合量は、硬化性に優れる組成物となることから、前記フェノール性水酸基含化合物（Ａ）とその他の樹脂との合計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。

[0111] 本発明の硬化性組成物をレジスト下層膜（ＢＡＲＣ膜）用途やレジスト永久膜用途に用いる場合には、前記フェノール性水酸基含有化合物（Ａ）、硬化剤（Ｂ）の他、更に必要に応じてその他の樹脂、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やレジスト永久膜用組成物とすることができる。

[0112] 前記有機溶剤は、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。

[0113] 本発明のレジスト下層膜用組成物やレジスト永久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、本発明のレジスト下層膜用組成物やレジスト永久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。

[0114] 本発明の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の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。本発明の硬化性組成物からなる塗膜は耐エッチング性に優れ、かつ、光反射率が低いことから、レジスト下層膜用途に好適に用いることが出来る。

[0115] 本発明の永久膜用硬化性組成物を用いたフォトリソグラフィーの方法は、例えば、有機溶剤に溶解・分散させた永久膜用感光性組成物を、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、当該永久膜用感光性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。本発明に係る永久膜用感光性組成物は、光感度が高いため、解像度に優れるレジストパターンの形成が可能となる。

[0116] 本発明の永久膜用硬化性組成物を塗布してなる薄膜（塗膜、レジスト永久膜）は、必要に応じてレジストパターンを形成した後、最終製品にも残存する永久膜として好適である。永久膜の具体例としては、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、ＯＥＬＤ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、スペーサーなどが挙げられる。特に、本発明に係る永久膜用感光性組成物からなる永久膜は、耐熱性や耐吸湿性に優れている上に、放出されるヒドロキシナフタレン類が非常に少なく、汚染性が少ないという非常に優れた利点も有する。このため、特に、永久膜を本発明に係る永久膜用感光性組成物から形成することにより、表示材料において重要な汚染による画質劣化を最小限に低減することが可能になる。すなわち、本発明に係る永久膜用感光性組成物は、画質劣化の少ない高感度、高耐熱、吸湿信頼性を兼備した材料となる。

実施例

[0117] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明する。例中、「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。尚、ＧＰＣ測定、ＦＤ－ＭＳスペクトルは以下の条件にて測定した。

[0118] ＜ＧＰＣの測定条件＞

測定装置：東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０　ＧＰＣ」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「ＨＨＲ－Ｈ」（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×４ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソ

ー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

検出器：ＥＬＳＤ（オルテックジャパン株式会社製「ＥＬＳＤ２０００」）

データ処理：東ソー株式会社製「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」

測定条件：カラム温度　　４０℃

展開溶媒　　テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速　　１．０ｍｌ／分

試料：樹脂固形分換算で１．０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（５μｌ）。

標準試料：前記「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0119] （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－１０００」

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」

東ソー株式会社製「Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「Ｆ－１２８」

東ソー株式会社製「Ｆ－２８８」

東ソー株式会社製「Ｆ－５５０」

[0120] ＜ＦＤ－ＭＳスペクトルの測定条件＞

日本電子株式会社製の二重収束型質量分析装置ＡＸ５０５Ｈ（ＦＤ５０５Ｈ）を用いて測定した。

[0121] 実施例１〔構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール性水酸基含有化合物の合成〕

温度計、滴下ロート、冷却管、撹拌器を取り付けたフラスコに、１，６－ジヒドロキシナフタレン１２０ｇ、１－ナフトール３６ｇ、４－ヒドロキシベンズアルデヒド１２２ｇ、１－ブタノール２９０ｇ及び９５％硫酸１．７ｇを仕込み、１００℃に昇温後１２時間撹拌ししながら反応させた。反応終了後、イオン交換水１６０ｇを加えた後、分液漏斗で下層よりｐＨ１の水層を棄却した。イオン交換水１６０ｇによる有機層の洗浄を７回実施し、棄却される水層がｐＨ４であることを確認した。上層の有機層を、エバポレータを用いて加熱減圧濃縮し、その後乾燥を行い、化合物（Ａ１）がＧＰＣの面積比で７４％含まれる組成物２４６ｇを得た。該組成物のＦＤ－ＭＳスペクトル測定の結果、前記構造式（１）で表される環状化合物〔構造式（１）中のｐは４である〕に相当する９９２、１００８、１０２４、１０４１のピークが検出され、該組成物中に７４％含まれる化合物（Ａ１）が、構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール性水酸基含有化合物であると判断した。尚、本実施例において、１，６－ジヒドロキシナフタレンと１－ナフトールとを使用していることから、化合物（Ａ１）は、前記構造式（１－１）で表される構造及び構造式（１－２）で表される構造を併有していることは明らかである。フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）のＧＰＣのチャートを図１に、ＦＤ－ＭＳのチャート（全体図）を図２に、ＦＤ－ＭＳのチャート（３２倍の拡大図）を図３にそれぞれ示す。

[0122] 得られたフェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）を含む組成物を用いて、フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）の溶剤への溶解性を評価すると共に、フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）の耐熱性を下記に従って評価した

。評価結果を第１表に示す。

[0123] ＜溶剤溶解性の評価方法＞

フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）を含む組成物８部と、と感光剤（東洋合成工業株式会社製の「Ｐ－２００」。４，４‘－[１－[４－[１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール１モルと、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルクロリド２モルとの縮合物）２部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「ＰＧＭＥＡ」と略記する。）を溶液濃度２０％になるようＰＧＭＥＡに加え、常温条件下で振とう機にて撹拌し、ＰＧＭＥＡ溶液を得た。撹拌後、容器内の溶剤の状態を目視で評価した。

溶解：均一透明な状態（第１表の表記では○）

不溶：固形成分が析出または沈殿した状態（第１表の表記では×）

[0124] ＜耐熱性の評価方法＞

示差熱熱重量同時測定装置（ＴＧ／ＤＴＡ）を用い、下記条件で、一定速度で昇温時の重量減少を測定し、熱分解開始温度を求めた。この温度が高い程、耐熱性に優れる。

測定機器：セイコーインスツールメント社製ＴＧ／ＤＴＡ ６２００

測定範囲：ＲＴ～４００℃

昇温速度：１０℃／min

雰囲気：窒素

[0125] 実施例２（同上）

１，６－ジヒドロキシナフタレン８０ｇ、１－ナフトール７２ｇを用いた以外は実施例１と同様にして構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール性水酸基含有化合物（Ａ２）がＧＰＣの面積比で７９％含まれる組成物２３７ｇを得た。尚、該組成物のＦＤ－ＭＳスペクトル測定の結果、前記構造式（ｉ）で表される環状化合物に相当する９９２、１００８、１０２４、１０４１、１０５８のピークが検出され、該組成物中に７９％含まれる化合物（Ａ２）は、前記構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール

性水酸基含有化合物であると判断した。フェノール性水酸基含有化合物（Ａ２）のＧＰＣのチャートを図４に、ＦＤ－ＭＳのチャート（全体図）を図５に、ＦＤ－ＭＳのチャート（７倍の拡大図）を図６にそれぞれ示す。

[0126] 実施例１と同様にしてフェノール性水酸基含有化合物（Ａ２）の溶剤への溶解性を評価すると共に、フェノール性水酸基含有化合物（Ａ２）の耐熱性を評価した。評価結果を第１表に示す。

[0127] 実施例３（同上）

１，６－ジヒドロキシナフタレン４０ｇ、１－ナフトール１０８ｇを用いた以外は実施例１と同様にして構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール性水酸基含有化合物（Ａ３）がＧＰＣの面積比で６５％含まれる組成物２３１ｇを得た。尚、該組成物のＦＤ－ＭＳスペクトル測定の結果、前記構造式（ｉ）で表される環状化合物に相当する９９２、１００８、１０２４、１０４１、１０５８のピークが検出され、該組成物中に６５％含まれる化合物（Ａ３）は、前記構造式（１）で表される分子構造を有するフェノール性水酸基含有化合物であると判断した。フェノール性水酸基含有化合物（Ａ３）のＧＰＣのチャートを図７に、ＦＤ－ＭＳのチャート（全体図）を図８に、ＦＤ－ＭＳのチャート（３倍の拡大図）を図９にそれぞれ示す。

[0128] 実施例１と同様にしてフェノール性水酸基含有化合物（Ａ３）の溶剤への溶解性を評価すると共に、フェノール性水酸基含有化合物（Ａ３）の耐熱性を評価した。評価結果を第１表に示す。

[0129] 比較例１（比較対照用非環状化合物の合成）

温度計、冷却管、撹拌器を取り付けたフラスコに、１，６－ジヒドロキシナフタレン１６０ｇ（１．００モル）、メチルイソブチルケトン４００ｇ、水９６ｇ及び９２％パラホルムアルデヒド２７．７ｇ（０．８５モル）を仕込み、室温下で撹拌した。その後、５０％濃度に調整したパラトルエンスルホン酸水溶液４．８ｇを添加した。その後、撹拌しながら８０℃に昇温し、２時間反応させた。反応終了後、系内の溶液を分液ロートに移し水層を有機層から分離除去した。次いで洗浄水が中性を示すまで水洗後、有機層から溶媒

を加熱減圧下で除去し、比較対照用非環状化合物〔ノボラック型フェノール樹脂（Ａ´１）〕を１６２ｇ得た。

[0130] 実施例１と同様にしてノボラック型フェノール樹脂（Ａ´１）の溶剤への溶解性を評価すると共に、ノボラック型フェノール樹脂（Ａ´１）の耐熱性を評価した。評価結果を第１表に示す。

[0131] 比較例２（比較対照用環状化合物の合成）

温度計、滴下ロート、冷却管、撹拌器を取り付けたフラスコに、１－ナフトール４８ｇ（０．３モル）、４２％ホルムアルデヒド水溶液２６ｇ（０．３６モル）、イソプロピルアルコール５０ｇ及び４８％水酸化ナトリウム９．４ｇ（０．１１モル）を仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら撹拌した。その後、８０℃に昇温後、１時間撹拌した。反応終了後、第１リン酸ソーダ８質量部を添加して中和した後、冷却し結晶物をろ別した。その後、水５０ｇで３回洗浄を繰り返した後に、加熱減圧乾燥して比較対照用環状化合物〔比較対照用フェノール性水酸基含有化合物（Ａ´２）〕４７ｇを得た。

[0132] 実施例１と同様にして比較対照用フェノール性水酸基含有化合物（Ａ´２）の溶剤への溶解性を評価すると共に、比較対照用フェノール性水酸基含有化合物（Ａ´２）の耐熱性を評価した。評価結果を第１表に示す。

[0133] [表1]

第 1 表

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
フェノール性水酸基含有化合物又はフェノール樹脂	（Ａ１）	（Ａ２）	（Ａ３）	（Ａ´１）	（Ａ´２）
溶剤溶解性	○	○	○	○	×
熱分解開始温度（℃）	184	182	181	151	177

[0134] 実施例４（感光性組成物の調製）

得られたフェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）を含む組成物を用いて、下記に従い感光性組成物を調製した。この組成物を用いて得られる塗膜のアルカリ現像性及び解像度を評価した。組成物の調製方法、アルカリ現像性の

評価方法及び解像度の評価方法を下記に示す。

[0135] ＜感光性組成物の調製＞

感光性組成物は、レジスト用途、具体的には、ポジ型フォトレジスト用途を想定して調製したものである。そして、この組成物を用いて得られる塗膜はレジスト塗膜、具体的には、ポジ型フォトレジスト塗膜を想定して作成したものである。この組成物を用いて得られる塗膜はアルカリ現像性と解像度を評価した。感光性組成物の調製法と評価法を以下に示す。

[0136] フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）をＧＰＣの面積比で７４％含まれる組成物１６部をＰＧＭＥＡ　８０部に加えて、溶解させ、更に感光剤（東洋合成工業株式会社製「Ｐ－２００」）４部を加えて混合したものを０．２μｍのメンブランフィルターでろ過し、感光性組成物（ａ）を得た。同様に、フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）をＧＰＣの面積比で７４％含まれる組成物２０部をＰＧＭＥＡ　８０部に溶解させたものを０．２μｍのメンブランフィルターでろ過し、感光剤を含有しない組成物（ｂ）を得た。

[0137] ＜アルカリ現像性の評価方法＞

得られた組成物（ａ）、（ｂ）それぞれを、直径５インチのシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布後、１１０℃で６０秒乾燥し、厚さ約１μｍの塗膜（Ａ）及び（Ｂ）を得た。この塗膜（Ａ）、（Ｂ）をアルカリ溶液（２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に６０秒浸漬させ、浸漬後の膜厚を膜厚計（フィルメトリクス社製「Ｆ－２０」）にて測定し、アルカリ溶解速度（ＡＤＲ）を評価した。評価結果を第２表に示す。塗膜（Ａ）におけるアルカリ溶液溶解速度が低く、また、塗膜（Ｂ）におけるアルカリ溶解速度が高いほど、光感度に優れる塗膜が得られるレジスト用組成物である。

[0138] ＜解像度の評価方法＞

前記感光剤を含有する感光性組成物（ａ）を直径５インチのシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、１１０℃で６０秒乾燥させ、塗膜付きシリコンウェハーを作成した。得られた塗膜付きシリコンウェハー

の塗膜面にフォトマスクを乗せ、ウシオ電機株式会社製マルチライト（ｇ・ｈ・ｉ線）で１００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し感光させた。感光後のシリコンウェハーをアルカリ溶液（２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に６０秒浸漬させた後、パターン表面を純水で洗い、スピンコーターでスピン乾燥した後、１００℃で６０秒乾燥させた。得られたシリコンウェハー上のレジストパターンの状態をレーザーマイクロスコープ（株式会社キーエンス製「ＶＫ－８５００」）で確認し下記基準に従い評価した。評価結果を第２表に示す

○：Ｌ／Ｓ＝５μｍで解像できているもの。

×：Ｌ／Ｓ＝５μｍで解像できていないもの。

[0139] 実施例５～６及び比較例３～４

第２表に示すフェノール性水酸基含有化合物またはフェノール樹脂を用いた以外は実施例４と同様にして感光性組成物を得た。これらの感光性組成物を用いて塗膜のアルカリ現像性と解像度を評価した。評価結果を第２表に示す。

[0140] [表2]

第 2 表

	実施例４	実施例５	実施例６	比較例３	比較例４
フェノール性水酸基含有化合物又はフェノール樹脂	（Ａ１）	（Ａ２）	（Ａ３）	（Ａ´１）	（Ａ´２）
感光剤入り塗膜（Ａ）のアルカリ溶解速度（nm/秒）	1.2	1	0.8	170	－
感光剤無し塗膜（Ｂ）のアルカリ溶解速度（nm/秒）	＞200	＞200	＞200	＞200	－
解像度	○	○	○	×	×

[0141] 第２表の脚注

－：塗膜を形成する際に結晶が析出し、塗膜を形成できなかったため測定不可能であった。

[0142] 実施例７（硬化性組成物の調製）

得られたフェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）を含む組成物を用いて、

下記に従い化性組成物を調製した。この組成物を用いて得られる塗膜のアルカリ現像性及びドライエッチング耐性を評価した。組成物の調製方法、アルカリ現像性の評価方法及びドライエッチング耐性の評価方法を下記に示す。

[0143] ＜硬化性組成物の調製＞

硬化性組成物は、レジスト下層膜用途、レジスト永久膜用途を想定して調製したものである。そして、この組成物を用いて得られる塗膜はレジスト下層膜、レジスト永久膜を想定して作成したものである。この組成物を用いて得られる塗膜はアルカリ現像性とドライエッチング耐性を評価した。硬化性組成物の調製法と評価方法を以下に示す。

[0144] ＜硬化性組成物の調製＞

フェノール性水酸基含有化合物（Ａ１）をＧＰＣの面積比で７４％含まれる組成物１６部と架橋剤（東京化成工業（株）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」）３部をＰＧＭＥＡ　１００部に加え、混合、溶解し溶液を得た。この溶液を０．２μｍのメンブランフィルターでろ過し、硬化性組成物を得た。

[0145] ＜アルカリ現像性の評価方法＞

前記硬化性組成物を直径５インチのシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布後、１１０℃で６０秒乾燥し、厚さ約１μｍの塗膜付きシリコンウェハーを得た。得られた塗膜付きシリコンウェハーをアルカリ溶液（２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に６０秒浸漬させ、浸漬後の膜厚を膜厚計（フィルメトリクス社製「Ｆ－２０」）にて測定し、アルカリ溶解速度（ＡＤＲ）を評価した。評価結果を第３表に示すアルカリ溶解速度が高いほど、アルカリ溶液に対し現像性に優れる塗膜が得られる硬化性組成物である。

[0146] ＜ドライエッチング耐性の評価方法＞

前記硬化性組成物を直径５インチのシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、酸素濃度２０容量％のホットプレート内にて、１８０℃で６０秒間加熱した。更に、３５０℃で１２０秒間加熱して、膜厚０．３

μｍの塗膜付きシリコンウェハーを得た。形成した塗膜を、エッチング装置（神鋼精機社製の「ＥＸＡＭ」）を使用して、CF_4／Ａｒ／O_2（CF_4：４０ｍＬ／分、Ａｒ：２０ｍＬ／分、O_2：５ｍＬ／分　圧力：２０Ｐａ　ＲＦパワー：２００Ｗ　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。評価結果を第３表に示す

○：エッチングレートが１５０ｎｍ／分以下の場合。

×：エッチングレートが１５０ｎｍ／分を超える場合。

[0147] 実施例８～９及び比較例５～６

第２表に示すフェノール性水酸基含有化合物またはフェノール樹脂を用いた以外は実施例４と同様にして硬化性組成物を得た。これらの感光性組成物を用いて塗膜のアルカリ現像性とドライエッチング耐性を評価した。評価結果を第３表に示す。

[0148] [表3]

第 3 表

	実施例７	実施例８	実施例９	比較例５	比較例６
フェノール性水酸基含有化合物又はフェノール樹脂	（Ａ１）	（Ａ２）	（Ａ３）	（Ａ´１）	（Ａ´２）
硬化前塗膜のアルカリ溶解速度（nm/秒）	＞200	＞200	＞200	＞200	－
ドライエッチング耐性	○	○	○	○	×

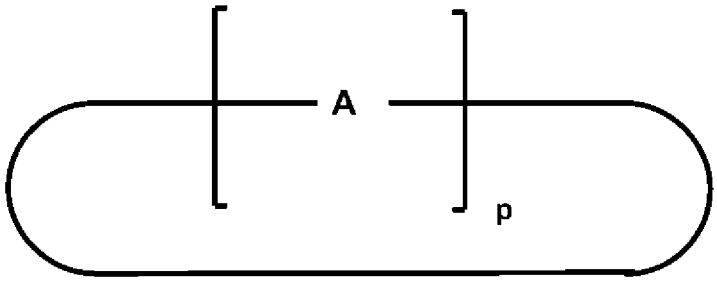
[0149] 第３表の脚注

－：塗膜を形成する際に結晶が析出し、塗膜を形成できなかったため測定不可能であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式（１）

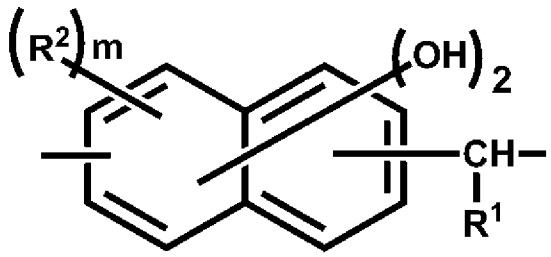
[化1]



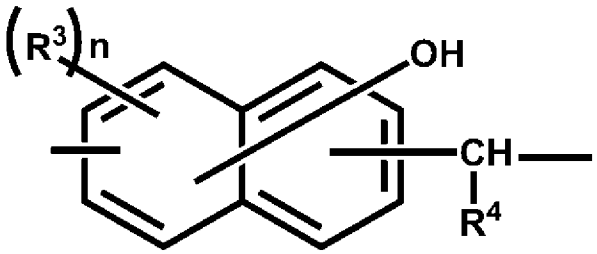
（１）

〔前記－Ａ－は下記構造式（１－１）または構造式（１－２）

[化2]



（1-1）



（1-2）

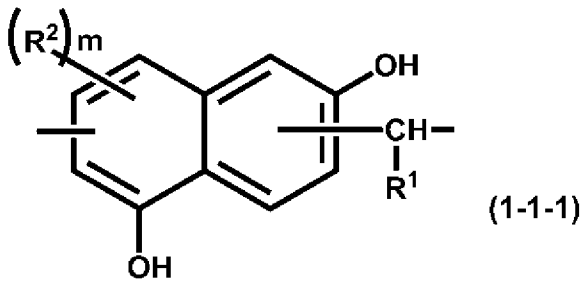
（前記Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基である。Ｒ[2]、Ｒ[3]はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである。ｍは０～４の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。ｎは０～５の整数である。ｎが２以上の場合、複数

のＲ[3]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。）〕

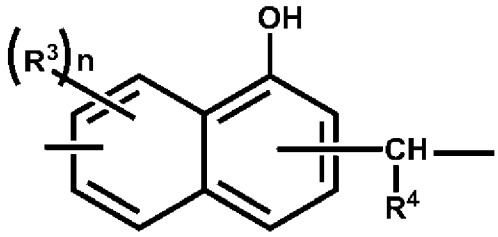
で表される構造で、前記－Ａ－として前記（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造を併有し、しかも、前記（１－１）で表される構造と（１－２）で表される構造の合計の繰り返し数ｐが２～１０の整数である分子構造を有することを特徴とするフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項2] 前記構造式（１－１）が下記構造式（１－１－１）で表される構造で、前記構造式（１－２）が下記構造式（１－２－１）で表される構造である請求項１記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[化2]



(1-1-1)



(1-2-1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基であり、ｐは２～１０の整数である。Ｒ[2]、Ｒ[3]はそれぞれアルキル基、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る。ｍは０～４の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。ｎは０～５の整数である。ｎが２以上の場合、複数のＲ[3]はそれぞれ同一でも良いし異な

っていても良く、ナフチレン骨格の２つの芳香環のうちどちらに結合していても良い。）

[請求項3] 前記R^1及びR^4がヒドロキシフェニル基である請求項１または２記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項4] 前記ｐが、２、３、４、５、６、８である請求項１記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項5] ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒の存在下で反応させて得られる請求項１記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項6] ジヒドロキシナフタレン類とナフトール類と炭素原子数が２つ以上の脂肪族アルデヒド類又は芳香族アルデヒド類とを、酸性触媒の存在下で反応させて得られる請求項１記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項7] １，６－ジヒドロキシナフタレンと１－ナフトールと４－ヒドロキシベンズアルデヒドを酸性触媒の存在下で反応させて得られる請求項６記載のフェノール性水酸基含有化合物。

[請求項8] 請求項１～７の何れか一つに記載のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ）と感光剤（Ｂ１）とを含有することを特徴とする感光性組成物。

[請求項9] 請求項８記載の感光性組成物からなることを特徴とするレジスト用組成物。

[請求項10] 請求項９記載のレジスト用組成物からなることを特徴とするレジスト塗膜。

[請求項11] 請求項１～７の何れか一つに記載のフェノール性水酸基含有化合物と硬化剤（Ｂ２）とを含有することを特徴とする硬化性組成物。

[請求項12] 請求項１１記載の硬化性組成物を硬化させてなることを特徴とする硬化物。

[請求項13] 請求項１１記載の硬化性組成物からなることを特徴とするレジスト

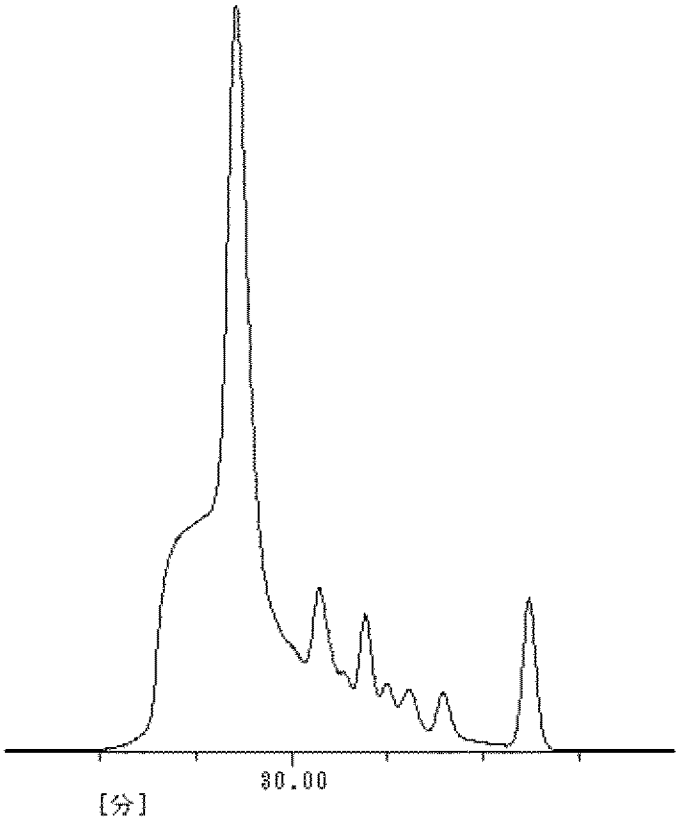
下層膜用組成物。

[請求項14] 請求項１３記載のレジスト下層膜用組成物からなることを特徴とするレジスト下層膜。

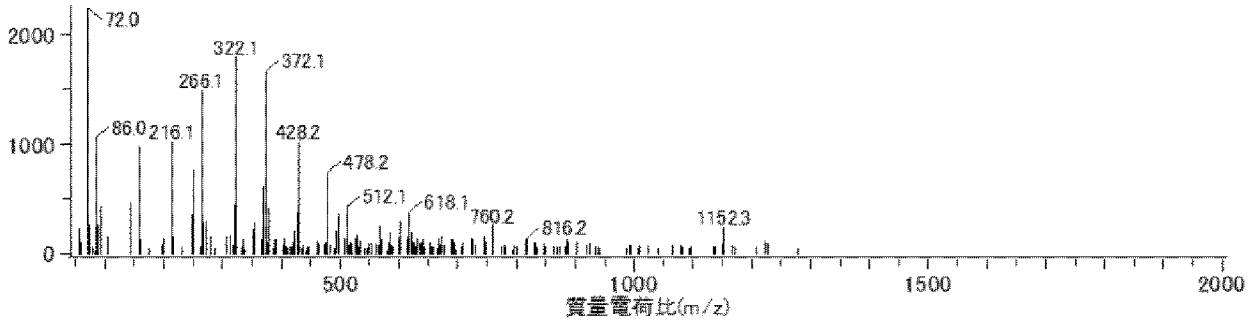
[請求項15] 請求項１１記載の硬化性組成物からなるレジスト永久膜用組成物。

[請求項16] 請求項１３記載のレジスト下層膜用組成物からなるレジスト永久膜。

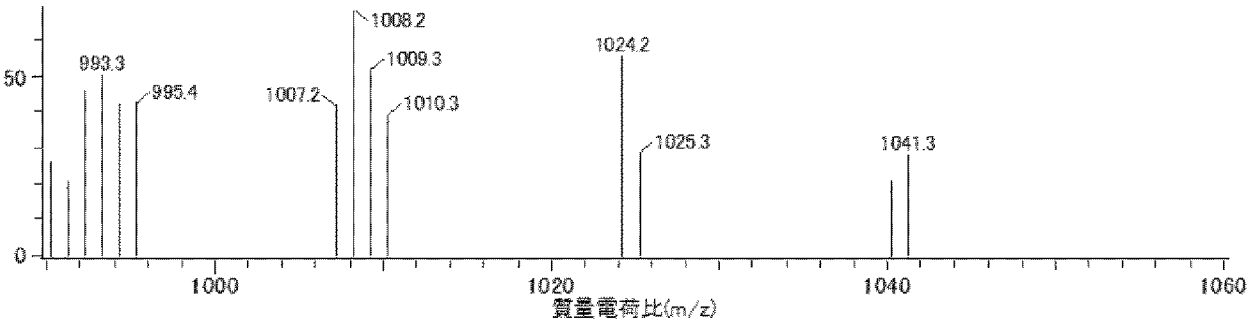
[図1]


30.00
[分]

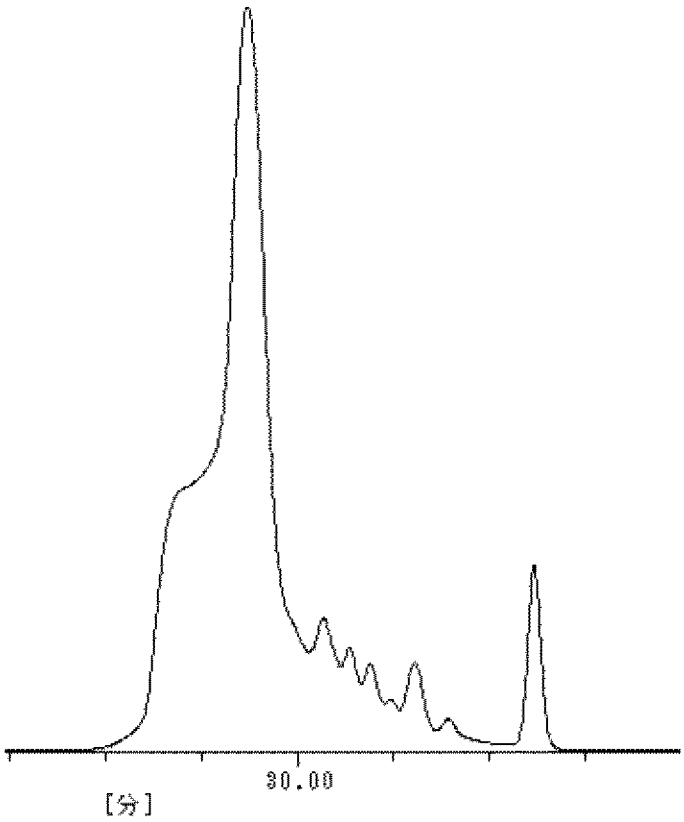
[図2]


2000
1000
0
72.0
322.1
372.1
266.1
86.0
216.1
428.2
478.2
512.1
618.1
760.2
816.2
1152.3
500
1000
1500
2000
質量電荷比(m/z)

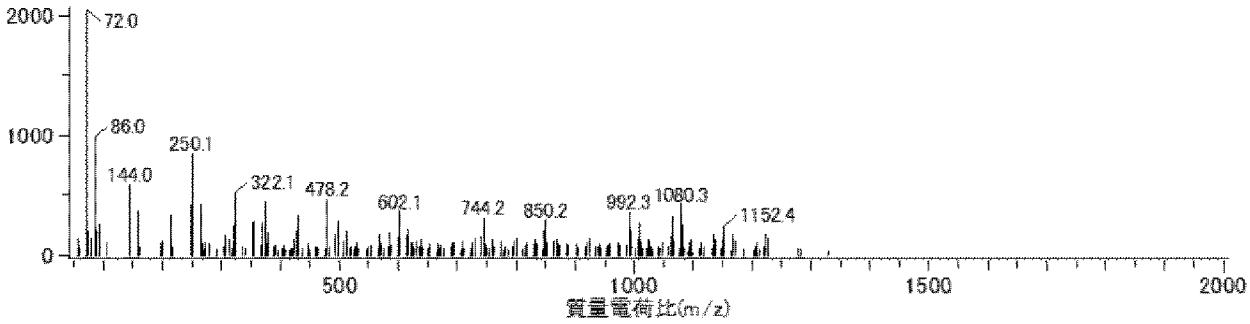
[図3]


50
0
1008.2
1009.3
1024.2
993.3
995.4
1007.2
1010.3
1025.3
1041.3
1000
1020
1040
1060
質量電荷比(m/z)

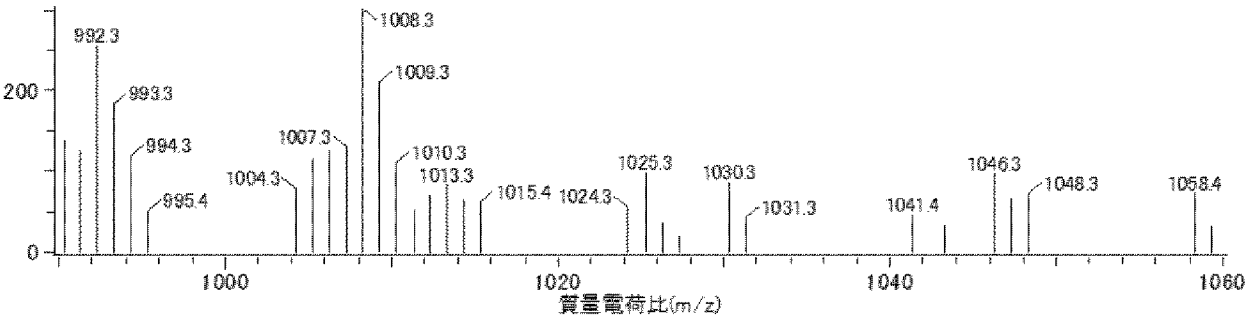
[図4]


30.00
[分]

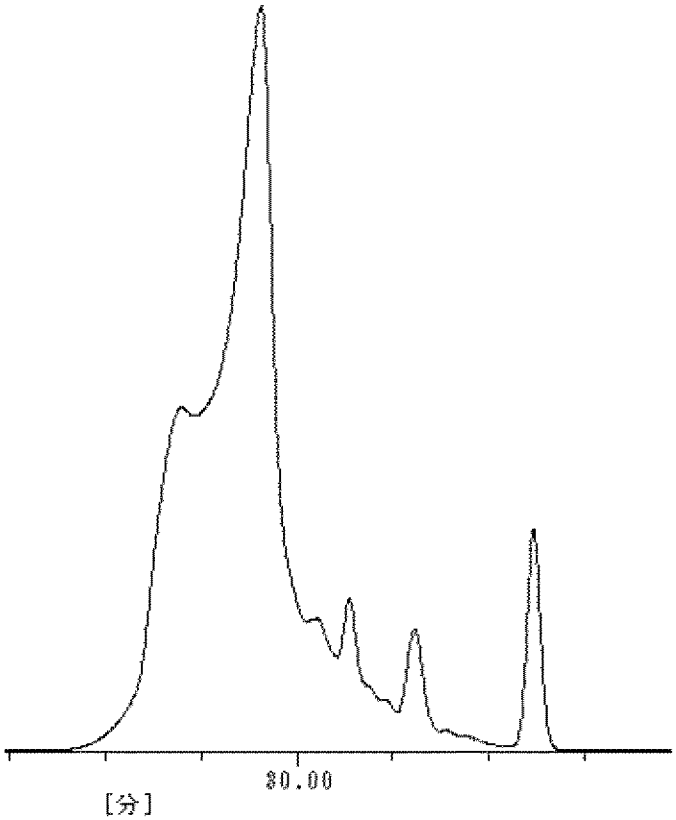
[図5]


2000
1000
0
72.0
86.0
144.0
250.1
322.1
478.2
602.1
744.2
850.2
992.3
1080.3
1152.4
500
1000
1500
2000
質量電荷比(m/z)

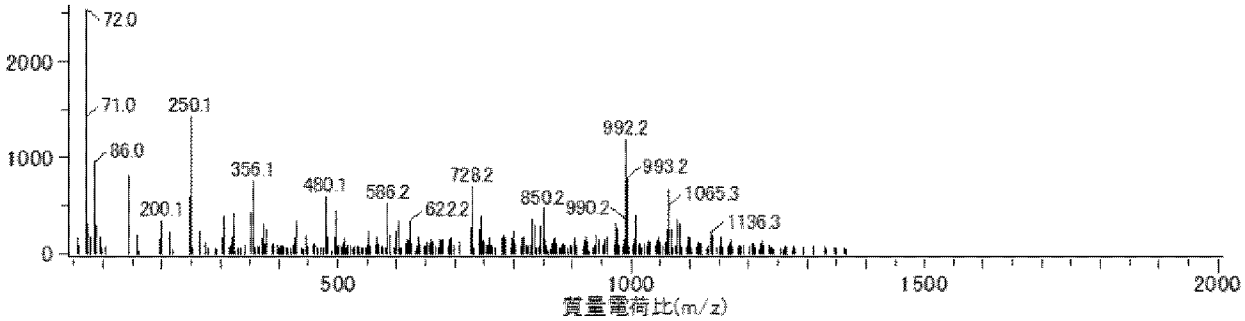
[図6]


200
0
992.3
993.3
994.3
995.4
1004.3
1007.3
1008.3
1009.3
1010.3
1013.3
1015.4
1024.3
1025.3
1030.3
1031.3
1041.4
1046.3
1048.3
1058.4
1000
1020
1040
1060
質量電荷比(m/z)

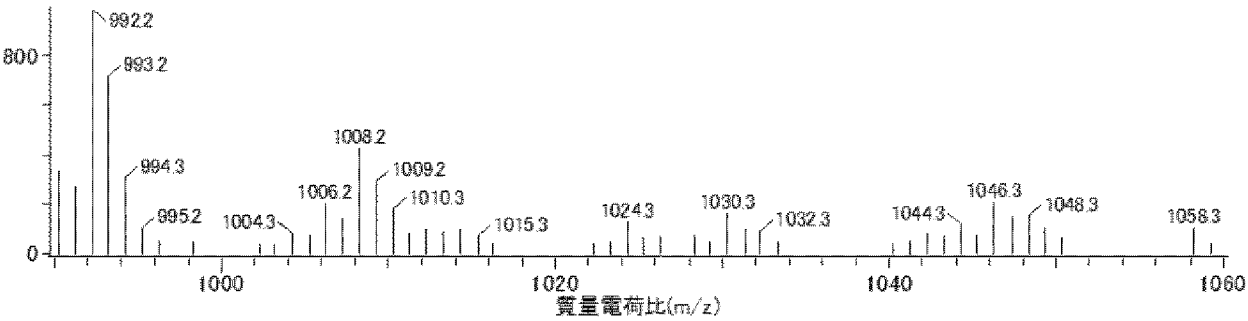
[図7]


80.00
[分]

[図8]


72.0
2000
71.0
250.1
1000
86.0
356.1
480.1
586.2
728.2
992.2
993.2
1065.3
200.1
622.2
850.2
990.2
1136.3
0
500
1000
1500
2000
質量電荷比(m/z)

[図9]


992.2
800
993.2
1008.2
994.3
1009.2
1006.2
1010.3
1046.3
995.2
1004.3
1015.3
1024.3
1030.3
1048.3
1032.3
1044.3
1058.3
0
1000
1020
1040
1060
質量電荷比(m/z)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C39/14(2006.01)i, *C08G8/24*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)n

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)
C07C39/14, C08G8/24, G03F7/11, G03F7/023

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-162474 A (DIC Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), (Family: none)	1-16
A	JP 2013-79230 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 02 May 2013 (02.05.2013), & US 2013/0078569 A1 & CN 103044256 A & KR 10-2013-0032854 A	1-16
A	JP 2010-248435 A (DIC Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), (Family: none)	1-16
A	JP 2012-201798 A (DIC Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), (Family: none)	1-16

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2016 (19.01.16)	09 February 2016 (09.02.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082513

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shorthill, B.J. et al., Synthesis of 3,5- and 3,6-linked calix[n]naphthalenes, Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(3), 904-909, ISSN 0022-3263	1-16
A	Paris E. Georghiou et al., Calixnaphthalenes: Deep, electron-rich naphthalene ring-containing calixarenes. The first decade, Synlett, 2005, (6), 879-891, ISSN 0936-5214	1-16
A	Paris E. Georghiou, Calixparagraph[4] naphthalenes: Cyclic tetramers of 1-naphthol and formaldehyde, Tetrahedron Letters, 1993, 34(18), Pages 2887-2890	1-16
E,A	WO 2015/174199 A1 (DIC Corp.), 19 November 2015 (19.11.2015), (Family: none)	1-16
P,A	WO 2015/008560 A1 (DIC Corp.), 22 January 2015 (22.01.2015), & JP 5700269 B1 & TW 201509892 A	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２５１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C39/14(2006.01)i, C08G8/24(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)n

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.　C07C39/14, C08G8/24, G03F7/11, G03F7/023

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2012-162474 A (ＤＩＣ株式会社) 2012.08.30, (ファミリーなし)	１－１６
Ａ	JP 2013-79230 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル．エル．シー．) 2013.05.02, & US 2013/0078569 A1 & CN 103044256 A & KR 10-2013-0032854 A	１－１６
Ａ	JP 2010-248435 A (ＤＩＣ株式会社) 2010.11.04, (ファミリーなし)	１－１６
Ａ	JP 2012-201798 A (ＤＩＣ株式会社) 2012.10.22, (ファミリーなし)	１－１６

☑ 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	国際調査報告の発送日
１９．０１．２０１６	０９．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　９３５６
井上　千弥子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
Ａ	Shorthill, B.J. et al., Synthesis of 3,5- and 3,6-linked calix[n]naphthalenes, Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(3), 904-909, ISSN 0022-3263	１－１６
Ａ	Paris E. Georghiou et al., Calixnaphthalenes: Deep, electron-rich naphthalene ring-containing calixarenes. The first decade, Synlett, 2005, (6), 879-891, ISSN 0936-5214	１－１６
Ａ	Paris E. Georghiou, Calix[4]naphthalenes: Cyclic tetramers of 1-naphthol and formaldehyde, Tetrahedron Letters, 1993, 34(18), Pages 2887-2890	１－１６
ＥＡ	WO 2015/174199 A1（ＤＩＣ株式会社）2015.11.19,（ファミリーなし）	１－１６
ＰＡ	WO 2015/008560 A1（ＤＩＣ株式会社）2015.01.22, & JP 5700269 B1 & TW 201509892 A	１－１６