(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 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179385 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 8/20 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
C08L 61/08 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011647

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

(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 2016-080299 2016 年 4 月 13 日(13.04.2016) 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). 佐藤　勇介 (SATO Yusuke); 〒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, 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, KH, 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**: NOVOLAK TYPE RESIN AND RESIST MATERIAL

(54) 発明の名称 : ノボラック型樹脂及びレジスト材料

(57) **Abstract**: Provided are: a novolak type resin excellent in terms of various performances including heat resistance, alkali developability, photosensitivity, and resolution; a photosensitive composition which contains the novolak type resin; a curable composition containing the novolak type resin, and a cured object obtained from the curable composition; and a resist material which comprises the photosensitive composition or curable composition. The novolak type resin is obtained from starting reactant materials indispensably comprising a compound (A) having a tris(hydroxyaryl)methine group and an aldehyde compound (B). The photosensitive composition contains the novolak type resin. The curable composition contains the novolak type resin. The cured object is obtained from the curable composition. The resist material comprises the photosensitive composition or curable composition.

(57) 要約: 耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂、前記ノボラック型樹脂を含有する感光性組成物、前記ノボラック型樹脂を含有する硬化性組成物とその硬化物、前記感光性組成物又は硬化性組成物を用いてなるレジスト材料を提供する。トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とするノボラック型樹脂、前記ノボラック型樹脂を含有する感光性組成物、前記ノボラック型樹脂を含有する硬化性組成物とその硬化物、前記感光性組成物又は硬化性組成物を用いてなるレジスト材料による。

WO 2017/179385 A1

明　細　書

発明の名称 ： ノボラック型樹脂及びレジスト材料

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂、これを含有する感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト材料に関する。

背景技術

[0002] フェノール樹脂は耐熱性等に優れる特徴を生かし、それ単独で、或いはエポキシ樹脂等を配合した硬化性組成物として、フォトレジスト材料、半導体封止材やプリント配線基板等の電子部材用絶縁材料、接着剤、塗料、成型材料等様々な用途に用いられている。

[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、厚膜形成する場合には硬化物が柔軟で割れにくい等の性能が必要であり、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耐熱性に加え、基材追従性等の靭性が要求される。

[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樹脂はクレゾールノボラック型のものであるが、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、基本的な性能である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、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂、これを含有する感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト材料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、トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物を反応原料とするノボラック型樹脂が、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能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、トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とするノボラック型樹脂に関する。

[0009] 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。

[0010] 本発明はさらに、前記感光性組成物からなるレジスト材料に関する。

[0011] 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。

[0012] 本発明はさらに、前記硬化性組成物の硬化物に関する。

[0013] 本発明はさらに、前記硬化性組成物からなるレジスト材料に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂、これを含有する感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、製造例１で得られたノボラック型樹脂（１）のＧＰＣチャート図である。

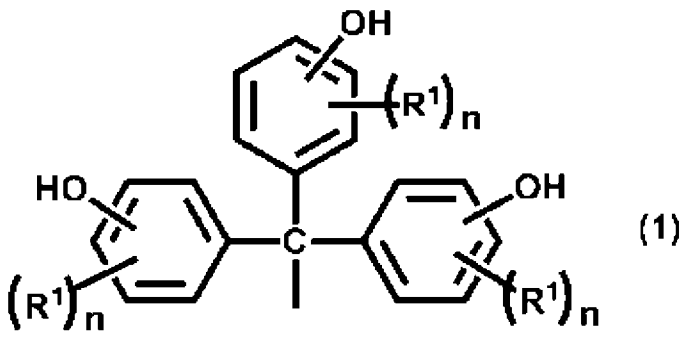
発明を実施するための形態

[0016] 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、トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とする。

[0017] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）が有するトリス（ヒドロキシアリール）メチン基は、メチル基上の三つの水素原子がヒドロキシアリール基で置換された構造部位である。ヒドロキシアリール基は、例えば、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ヒドロキシアントリル基、及びこれらの芳香核上に脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、その他の官能基が一つ乃至複数置換した構造部位等が挙げられる。中でも、レジスト用途に用いた際のアルカリ現像性や解像度に優れるノボラック型樹脂となることから、ヒドロキシアリール基がヒドロキシフェニル基又はその芳香核上に前記各種の置換基が一つ乃至複数置換した構造部位であることが好ましく、より具体的には、下記構造式（１）

[0018] [化1]



(1)

［Ｒ１は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アラルキル基の何れかであり、ｎは０又は１～４の整数である。］

で表される構造部位であることが好ましい。

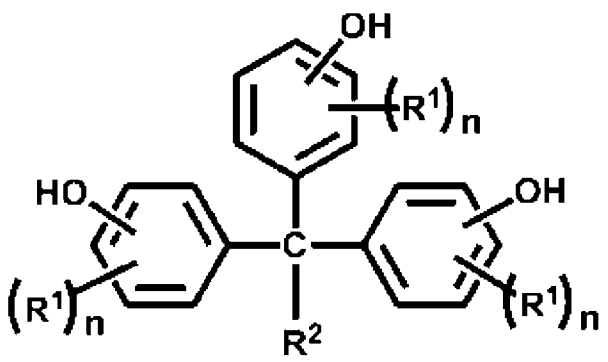
[0019] 前記構造式（１）中のＲ１は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかであり、ｎは０又は１～４の整数である。具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、

ノニル基等の脂肪族炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びこれらの芳香核上に前記脂肪族炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換したアリール基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及びこれらの芳香核上に前記脂肪族炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換したアラルキル基等が挙げられる。前記構造式（１）で表される構造部位の中でも、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂となることから、ｎが全て０であるトリス（ヒドロキフェニル）メチン基が好ましい。

[0020] 前記構造式（１）中のヒドロキシ基の置換位置は特に限定されず、メチン基炭素の結合位置に対し、オルソ位、メタ位、パラ位の何れであっても良い。中でも、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂となることから、メチン基炭素の結合位置に対しパラ位であることが好ましい。

[0021] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）は、分子構造中にトリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物であれば何れの化合物でも良く、その他の具体構造等は特に限定されない。また、本発明のノボラック型樹脂において、トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）は一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。前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）の具体例としては、例えば、下記構造式（２）

[0022] [化2]



(2)

［R^1は脂肪族炭化水素基、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、ｎは０又は１～４の整数である。R^2は炭化水素基又は炭化水素基上にアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基を一つ乃至複数有する構造部位である。］

で表される化合物等が挙げられる。

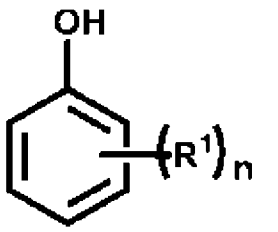
[0023] 前記構造式（２）中のR^1は前記構造式（１）中のR^1と同義である。

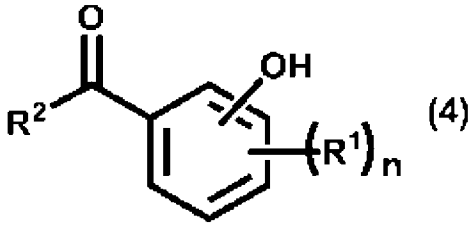
[0024] 前記構造式（２）中のR^2は、炭化水素基又は炭化水素基上にアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基を一つ乃至複数有する構造部位である。前記炭化水素基は、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等の脂肪族炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。中でも、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れるノボラック型樹脂となることから、R^2は炭化水素基又は炭化水素基上に水酸基を一つ乃至複数有する構造部位であることが好ましく、脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

[0025] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）は、例えば、ヒドロキシアリール基に相当するヒドロキシアレーン化合物（ａ１）と、ヒドロキシアリール基を有するケトン化合物（ａ２）とを酸触媒条件下で反応させる方法等により得ることができる。

[0026] 前記ヒドロキシアレーン化合物（ａ１）と、前記ヒドロキシアリール基を有するケトン化合物（ａ２）の具体例としては、例えば、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）が前記構造式（２）で表される化合物である場合、前記ヒドロキシアレーン化合物（ａ１）として下記構造式（３）で表される化合物が挙げられ、前記ヒドロキシアリール基を有

するケトン化合物（ａ２）として下記構造式（４）で表される化合物が挙げられる。

[0027] 

(3)


(4)

［Ｒ１は脂肪族炭化水素基、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、ｎは０又は１～４の整数である。Ｒ２は炭化水素基又は炭化水素基上にアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基を一つ乃至複数有する構造部位である。］

[0028] 前記アルデヒド化合物（Ｂ）は、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）と縮合反応を生じてノボラック型樹脂構造を形成し得るものであればよく、例えば、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、テトラオキシメチレン、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、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、クロトンアルデヒド、アクロレイン等が挙げられる。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、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）との反応性に優れることからホルムアルデヒドを用いることが好ましい。ホルムアルデヒドは水溶液の状態であるホルマリンとして用いても良いし、固形の状態であるパラホルムアルデヒドとして用いても良い。また、ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物とを併用する場合には、ホルムアルデヒド１モルに対して、その他のアルデヒド化合物を０．０５～１モルの割合で用いることが好ましい。

[0029] 本発明のノボラック型樹脂は、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とす

るものであるが、前記化合物（Ａ）と併用して、その他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）を併用しても良い。その他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）は、例えば、フェノール；クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、ｔ－ブチルフェノール、ペンチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、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；フェニルフェノール等のアリールフェノール；アミノフェノール、ニトロフェノール等の官能基を有するフェノール；ナフトール、アントラセノール等の縮合多環式化合物；ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、ビスフェノール等のポリヒドロキシ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種以上を併用しても良い。

[0030] これらその他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）を用いる場合、本発明のノボラック型樹脂が有する耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れる特徴が十分に発揮されることから、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）と前記その他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）との合計に対し、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）を５０モル％以上用いることが好ましく、８０モル％以上用いることがより好ましく、９０モル％以上用いることが特に好ましい。

[0031] 本発明のノボラック型樹脂の製造方法は特に限定されず、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とし、一般的なフェノールノボラック樹脂と同様の方法にて製造することができる。具体例としては、例えば、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）、アルデヒド化合物（Ｂ）、及び必要に応じて用いるその他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）を酸触媒条件下、６０～１４０℃程度の温度範囲で反応させる方法が挙げら

れる。

[0032] 前記酸触媒は、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。

[0033] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）、アルデヒド化合物（Ｂ）、及び必要に応じて用いるその他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）の反応割合は、過剰な高分子量化を抑制でき、特にレジスト用に好適な分子量のノボラック型樹脂が得られることから、前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）と前記その他のフェノール性水酸基含有化合物（Ａ’）との合計１モルに対し、前記アルデヒド化合物（Ｂ）が０．５～１．２モルの範囲であることが好ましく、０．６～０．９モルの範囲であることがより好ましい。

[0034] 反応は必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。前記有機溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタ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、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。

[0035] 反応終了後は必要に応じて、未反応原料や溶媒等を留去する工程、水洗或いは再沈殿等の精製工程等を行っても良い。

[0036] 本発明のノボラック型樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、耐熱性、アルカリ現像性、光感度、解像度等の諸性能に優れ、レジスト材料に好適なものになることから５，０００～３０，０００の範囲であることが好ましく、１０，０００～３０，０００の範囲であることがより好ましい。また、ノボラック型樹脂の多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は３～２０の範囲であることが好ましく、５～１５の範囲であることがより好ましい。

[0037] なお、本発明において重量平均分子量（Ｍｗ）及び多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、下記条件のＧＰＣにて測定される値である。

［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」（８．０ｍｍΦ×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×３００ｍｍ）＋昭和電工株式会社製「Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０４」（８．０ｍｍΦ×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（１００μｌ）

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」

[0038] 以上詳述した本発明のノボラック型樹脂は耐熱性が非常に高い特徴を有することから、フォトレジストや、液晶配向膜、プリント配線基板等の各種の電気・電子部材用途の他、接着剤や塗料等にも好適に用いることが出来る。また、本発明のノボラック型樹脂はアルカリ溶解性や光感度にも優れることから、特にレジスト用途に適しており、一般的な層間絶縁膜の他、レジスト下層膜、レジスト永久膜等の様々なレジスト部材に用いることができる。

[0039] 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感光剤とを必須の成分として含有する。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（Ｃ）を併用しても良い。その他の樹脂（Ｃ）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。

[0040] 前記その他の樹脂（Ｃ）は、例えば、前記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（Ｃ－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（Ｃ－２）、前記（Ｃ－１）又は（Ｃ－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（Ｃ－３）、（メタ）アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体（Ｃ－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（Ｃ－５）等が挙げられる。

[0041] 前記その他のフェノール樹脂（Ｃ－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、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。

[0042] 前記他のフェノール樹脂（Ｃ－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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 前記その他の樹脂（Ｃ）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（Ｃ）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耐熱性に優れ、かつ、アルカリ溶解性や光感度にも優れることから、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、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。

[0049] また、本発明のノボラック型樹脂が有する高い耐熱性はこれまでにない突

出したレベルのものであるから、その他の樹脂（Ｃ）を主成分とする感光性組成物の耐熱性を一層向上させるために、本願発明のノボラック型樹脂を一部添加して用いても良い。この場合、本発明のノボラック型樹脂とその他の樹脂（Ｃ）との配合割合は、前記その他の樹脂（Ｃ）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。

[0050] 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。

[0051] 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；

[0052] 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；

[0053] 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；

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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、感光剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（Ｃ）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。

[0059] 本発明の感光性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、乳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。

[0060] 本発明の感光性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製造することができる。また、感光性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製造することが出来る。

[0061] 本発明の感光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、シリコン基板フォトリソグラフィーを行う対象物上に感光性組成物を塗布し、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製であるが、本発明の感光性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。本発明の感光性組成物は、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。

[0062] 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（Ｄ）を含有しても良い。ここで用いるその他の樹脂（Ｄ）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。

[0063] 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、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。

[0064] 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。

[0065] 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（Ｄ）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、本発明が奏する耐熱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（Ｄ）が０．５～１００質量部となる割合であることが好ましい。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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（Ｄ）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。

[0079] 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（Ｄ）、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。

[0080] 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、乳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。

[0081] 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製造することができる。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製造することができる。

[0082] 前記レジスト下層膜用組成物からレジスト下層膜を作製するには、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。

[0083] 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（Ｄ）、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。

[0084] 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製であるが、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。

[0085] 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、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、スペーサーなどに好適に用いることができる。

実施例

[0086] 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（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、下記のＧＰＣの測定条件で測定したものである。

［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」（８．０ｍｍΦ×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×３００ｍｍ）＋昭和電工株式会社製「Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０４」（８．０ｍｍΦ×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」

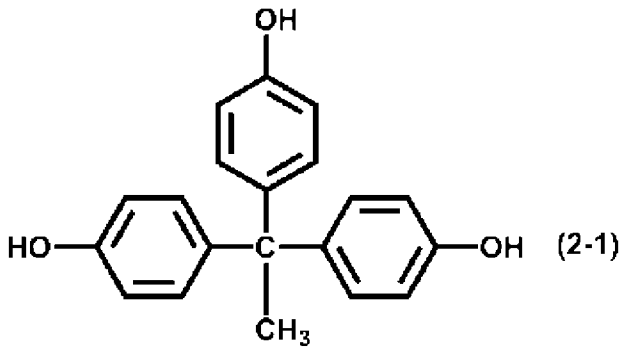
東ソー株式会社製「Ｆ－２０」

[0087] 製造例１　ノボラック型樹脂（１）の製造

冷却管を設置した３０００ｍｌ４口フラスコに、下記構造式（２－１）で表される１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン６０ｇを仕込み、１－ブタノール１００ｍｌに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸３ｍｌを添加し、更に９２％パラホルムアルデヒド６ｇを仕込み、オイルバス中で９０℃まで昇温させた。撹拌しながら９０℃で１０時間反応させた。反応混合物中に水を加えて生成物を再沈殿させ、粗生成物を得た。粗生成物をアセトンに再溶解し、更に水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥し、黄土色粉末のノボラック型樹脂（１）６０ｇを得た。ノボラック型樹脂（１）のＧＰＣチャートを図１に示す。ノボラック型樹脂（１）の数平均分子量（Ｍｎ）は２，０２１、重量平均分子量（Ｍｗ）は１７，８９０、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は８．８５であった。

[0088]

[化3]



(2-1)

[0089] 比較製造例１　ノボラック型樹脂（１’）の製造

冷却管を設置した３００ｍｌの４口フラスコに、ｍ－クレゾール６４８ｇ、ｐ－クレゾール４３２ｇ、シュウ酸２．５ｇ、４２％ホルムアルデヒド４９２ｇを仕込み、１００℃まで昇温して反応させた。常圧で２００℃まで加熱して脱水及び蒸留し、更に２３０℃で６時間減圧蒸留を行い、淡黄色固形のノボラック型樹脂（１’）７３６ｇを得た。ノボラック型樹脂（１’）の数平均分子量（Ｍｎ）は１，４５０、重量平均分子量（Ｍｗ）は１０，３１６、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は７．１２であった。

[0090] 実施例２及び比較例１

実施例１及び比較製造例１で得たノボラック型樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表１に示す。

[0091] 感光性組成物の製造

前記ノボラック型樹脂２８質量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６０質量部に溶解させ、この溶液に感光剤１２質量部を加えて溶解させた。これを０．２μｍのメンブランフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。

感光剤は東洋合成工業株式会社製「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）を用いた。

[0092] 耐熱性試験用組成物の製造

前記ノボラック型樹脂２８質量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６０質量部に溶解させ、これを０．２μｍ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。

[0093] アルカリ現像性［ＡＤＲ（Å／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１μｍの厚さになるよう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。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^{2}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（Å／ｓ）］とした。

[0094] 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１μｍの厚さになるよう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。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１～１０μｍまで１μｍ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８０ｍＪ／ｃｍ^{2}から５ｍＪ／ｃｍ^{2}毎に増加させた場合の、ライン幅３μｍ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。

[0095] 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１μｍの厚さになるよう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。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ｇｈｉ線２００ｍＪ/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「ＶＫ－Ｘ２００」）を用いてパターン状態を確認し、Ｌ/Ｓ＝１/１の線幅が５μｍで解像できているものをＡ、Ｌ/Ｓ＝１/１の線幅が５μｍで解像できていないものをＢとして評価した。

[0096] 耐熱性評価

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１μｍの厚さになるよう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。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（Ｔｇ）を測定した。ガラス転移温度（Ｔｇ）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２５～４００℃、昇温温度１０℃／分の条件で行った。

[0097] [表1]

表１

		実施例２	比較例１
ノボラック型樹脂		（１）	（１′）
アルカリ現像性 [Å/s]	「露光なしサンプル」	0	0
	「露光ありサンプル」	8700	80
光感度[mJ/cm^2]		100	>600
解像度		A	B
耐熱性[℃]		353	84

[0098] 実施例３及び比較例２

実施例１及び比較製造例１で得たノボラック型樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表２に示す。

[0099] 硬化性組成物の製造

前記ノボラック型樹脂１６質量部、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」）４質量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３０質量部に溶解させ、これを０．２μｍのメンブランフィルターで濾過し、硬化性組成物を得た。

[0100] アルカリ現像性［ＡＤＲ（Å／ｓ）］の評価

先で得た硬化性組成物を５インチシリコンウェハー上に約１μｍの厚さになるよう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。このウェハーを２枚用意し、一方を「未硬化サンプル」とした。他方を「硬化サンプル」として２３０℃、６０秒間の条件で加熱処理を行った。

「未硬化サンプル」と「硬化サンプル」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（Å／ｓ）］とした。

[0101] 耐熱性評価

先で得た硬化性組成物を５インチシリコンウェハー上に約１μｍの厚さになるようにスピンコーターで塗布し、１１０℃のホットプレート上で６０秒乾燥させた後、２３０℃、６０秒間の条件で加熱処理を行った。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（Ｔｇ）を測定した。ガラス転移温度（Ｔｇ）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２５～４００℃、昇温温度１０℃／分の条件で行った。

[0102]

[表2]

表２

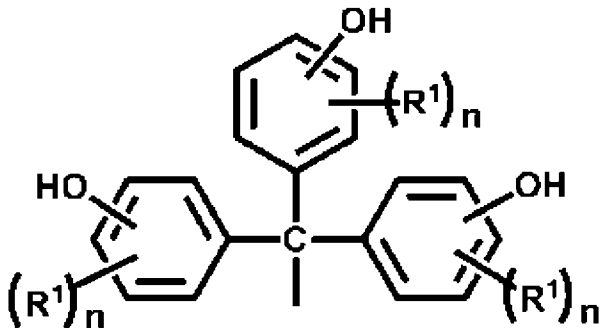
		実施例３	比較例２
ノボラック型樹脂		（１）	（1′）
アルカリ現像性 [Å/s]	「未硬化サンプル」	6500	50
	「硬化サンプル」	0	0
耐熱性[℃]		376	119

請求の範囲

[請求項1] トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）とアルデヒド化合物（Ｂ）とを必須の反応原料とするノボラック型樹脂。

[請求項2] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基が、下記構造式（１）

[化1]



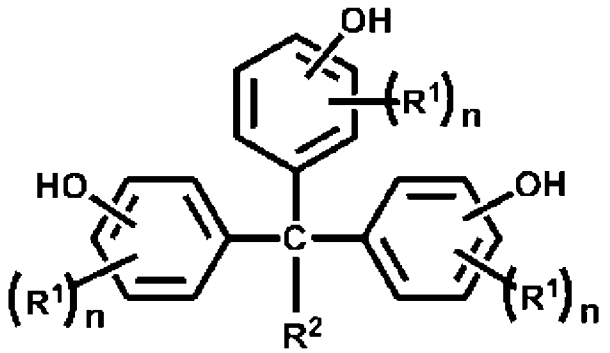
(1)

［Ｒ[1]は脂肪族炭化水素基、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、ｎは０又は１～４の整数である。］

で表される構造部位である請求項１記載のノボラック型樹脂。

[請求項3] 前記トリス（ヒドロキシアリール）メチン基を有する化合物（Ａ）が、下記構造式（２）

[化2]



(2)

［Ｒ[1]は脂肪族炭化水素基、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、ｎは０又は１～４の整数である。Ｒ[2]は炭化水素基又は炭化水素基上にアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基を一つ乃至複数有する構造部位である。］

で表される化合物である請求項１記載のノボラック型樹脂。

[請求項4] 請求項１～３の何れか一つに記載のノボラック型樹脂と感光剤とを含有する感光性組成物。

[請求項5] 請求項４記載の感光性組成物からなるレジスト材料。

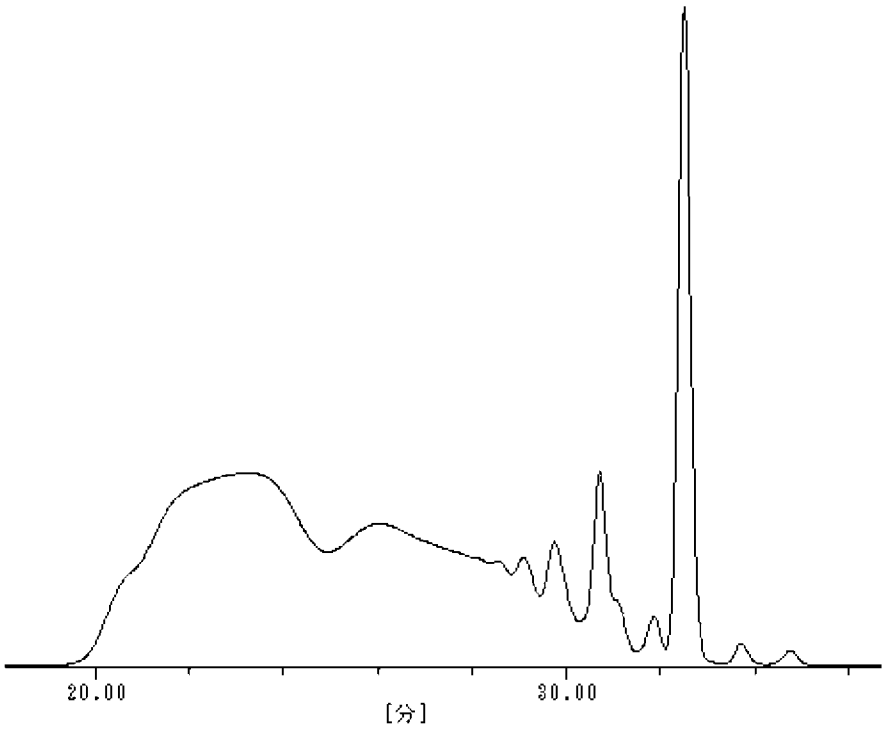
[請求項6] 請求項１～３の何れか一つに記載のノボラック型樹脂と硬化剤とを含有する硬化性組成物。

[請求項7] 請求項６記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項8] 請求項６記載の硬化性組成物からなるレジスト材料。

WO 2017/179385 PCT/JP2017/011647

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G8/20(2006.01)i, *C08L61/08*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *G03F7/20*(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, G03F7/023, G03F7/20

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.
X A	EP 2368925 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 28 September 2011 (28.09.2011), claims 1 to 15; paragraphs [0097] to [0102] & US 2011/0237698 A1 claims 1 to 27; paragraphs [0142] to [0147]	1-3,6,7 4,5,8
A	JP 2010-128002 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims 1 to 12; paragraph [0144] (Family: none)	1-8
A	WO 2004/066030 A2 (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims 1 to 10; page 17, example 8 & US 2006/0083999 A1 claims 1 to 10; paragraph [0077] & EP 1589380 A2 & CN 1739069 A	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	Date of mailing of the international search report
07 June 2017 (07.06.17)	20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-207028 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 31 July 2001 (31.07.2001), claims 1, 2; paragraphs [0015] to [0018] (Family: none)	1-8
A	JP 6-348006 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 22 December 1994 (22.12.1994), claim 1; paragraph [0125] (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１１６４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G8/20(2006.01)i, C08L61/08(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/20(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, G03F7/023, G03F7/20

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

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	EP 2368925 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2011.09.28, 請求の範囲１－１５，［００９７］－［０１０２］ & US 2011/0237698 A1, 請求の範囲１－２７，［０１４２］－［０１４７］	1-3, 6, 7 4, 5, 8
A	JP 2010-128002 A (株式会社リコー) 2010.06.10, 請求項１－１２，［０１４４］（ファミリーなし）	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	国際調査報告の発送日
０７．０６．２０１７	２０．０６．２０１７

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）　４Ｊ　３７７６
久保田　英樹
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	WO 2004/066030 A2（藤倉化成株式会社） 2004.08.05，請求の範囲１－１０，第１７頁実施例８ & US 2006/0083999 A1，請求の範囲１－１０，［００７７］ & EP 1589380 A2 & CN 1739069 A	1-8
A	JP 2001-207028 A（住友ベークライト株式会社） 2001.07.31，請求項１，２，［００１５］－［００１８］ （ファミリーなし）	1-8
A	JP 6-348006 A（日本合成ゴム株式会社） 1994.12.22，請求項１，［０１２５］（ファミリーなし）	1-8