

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7380951号  
(P7380951)

(45)発行日 令和5年11月15日(2023.11.15)

(24)登録日 令和5年11月7日(2023.11.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 8/04 (2006.01)

C 0 8 G 8/04

G 0 3 F 7/023(2006.01)

G 0 3 F 7/023 5 1 1

G 0 3 F 7/11 (2006.01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

請求項の数 9 (全24頁)

(21)出願番号 特願2023-520934(P2023-520934)  
 (86)(22)出願日 令和4年4月14日(2022.4.14)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2022/017764  
 (87)国際公開番号 WO2022/239597  
 (87)国際公開日 令和4年11月17日(2022.11.17)  
 審査請求日 令和5年4月6日(2023.4.6)  
 (31)優先権主張番号 特願2021-82506(P2021-82506)  
 (32)優先日 令和3年5月14日(2021.5.14)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)  
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000002886  
 D I C 株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目3番5号  
 (74)代理人 100149445  
 弁理士 大野 孝幸  
 (74)代理人 100163290  
 弁理士 岩本 明洋  
 (74)代理人 100214673  
 弁理士 菅谷 英史  
 (74)代理人 100186646  
 弁理士 丹羽 雅裕  
 (72)発明者 長田 裕仁  
 千葉県市原市八幡海岸通1番地 D I  
 C 株式会社 千葉工場内  
 (72)発明者 今田 知之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノール性水酸基含有樹脂

(57)【特許請求の範囲】

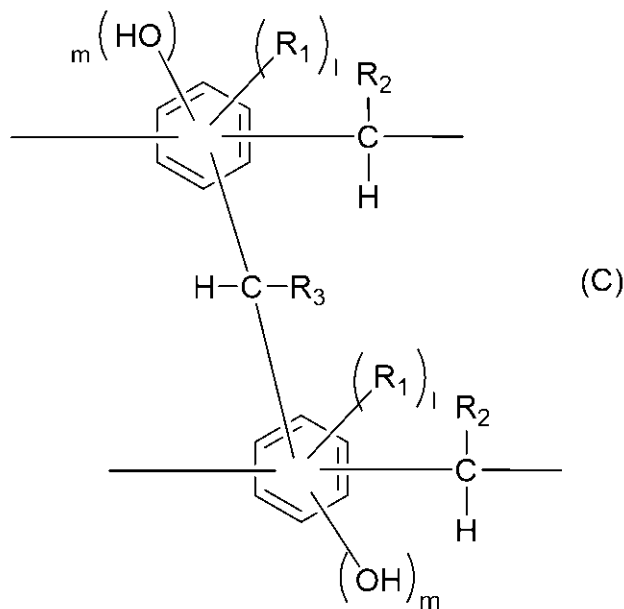
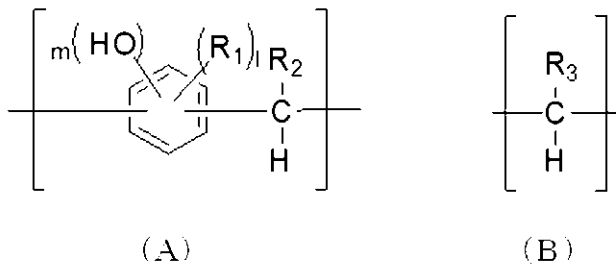
【請求項1】

下記式(A)で表される構造単位Aと、下記式(B)で表される構造単位Bと、を含む、  
 フェノール性水酸基含有樹脂であって、

前記構造単位Aと前記構造単位Bの存在比(A:B、モル比)が70:30~98:2  
 であり、

下記式(A)で表される構造単位Aを繰り返し単位とするノボラック樹脂が、下記式(C)  
 で表される架橋構造で架橋しているフェノール性水酸基含有樹脂。

## 【化 6】



(式中、

$R_1$  は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

$R_2$  は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基である。

$l$  は 0 又は 1 であり、 $m$  は 1 又は 2 である。

$R_3$  は炭素原子数 6 ～ 18 の脂肪族炭化水素基である。)

【請求項 2】

$R_1$  は炭素原子数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基であり、 $m$  は 1 である、請求項 1 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂。

【請求項 3】

$R_3$  は炭素原子数 8 ～ 12 の脂肪族炭化水素基である、請求項 1 又は 2 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂と、感光剤と、を含む、感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物から得られるレジスト膜。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂と、硬化剤と、を含有する、硬化性組成物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の硬化性組成物の硬化物。

【請求項 8】

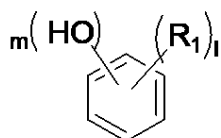
レジスト下層膜又はレジスト永久膜である、請求項 7 に記載の硬化物。

【請求項 9】

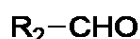
下記式 (1) で表される化合物と、下記式 (2) で表される化合物から、中間体を重合する工程と、

前記中間体と、下記式 (3) で表される化合物とを、前記中間体と前記式 (3) で表される化合物のモル比 (中間体：式 (3) で表される化合物) が 70 : 30 ~ 98 : 2 となる範囲で重合させる工程と、を含む、フェノール性水酸基含有樹脂の製造方法。

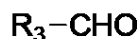
【化 8】



(1)



(2)



(3)

(式 (1) 中、 $\text{R}_1$  は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。 $l$  は 0 又は 1 であり、 $m$  は 1 又は 2 である。

式 (2) 中、 $\text{R}_2$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基である。

式 (3) 中、 $\text{R}_3$  は炭素原子数 6 ~ 18 の脂肪族炭化水素基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェノール性水酸基含有樹脂、並びにこれを用いてなる感光性樹脂組成物、硬化性組成物、レジスト膜、レジスト下層膜及びレジスト永久膜に関する。

【背景技術】

【0002】

IC、LSI 等の半導体製造、LCD 等の表示装置の製造、印刷原版の製造等に用いられるレジストとして、アルカリ可溶性樹脂及び 1, 2-ナフトキノンジアジド化合物等の感光剤を用いたポジ型フォトリソレジストが知られている。上記アルカリ可溶性樹脂として、m-クレゾールノボラック樹脂及び p-クレゾールノボラック樹脂からなる混合物をアルカリ可溶性樹脂として用いたポジ型フォトリソレジスト樹脂組成物が提案されている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0003】

近年、電子機器のダウンサイジング化に伴い、LSI の高集積化が急速に進んでおり、ウェハレベルパッケージングが注目を集めている。ウェハレベルパッケージングでは、配線密度が高まるにつれて、電子配線の電子化学的堆積法が使用されている (例えば、非特許文献 1 参照)。ウェハレベルパッケージングにおける再配置のための金バンプ、銅ポスト及び銅ワイヤは、先端配線技術において最終の金属構造体を形成するために、後で電気メッキされるレジストの型 (mold) を必要とする。このレジスト層は、クリティカル層 (critical layers) の IC 製造で使用されるフォトリソレジストと比べると非常に厚い。このレジスト層は厚さ約 25 ~ 125  $\mu\text{m}$  程度の厚膜レジストが使用されており、場合によっては 200  $\mu\text{m}$  の厚膜形成を必要とする場合もある。

【0004】

また、上記ウェハレベルパッケージングにおいては、フリップチップ方式と呼ばれる多ピン実装方式が用いられている。このような多ピン実装方式では、接続用端子部分に厚み 20  $\mu\text{m}$  以上のパッドが高精度に配置される必要がある。このパッド形成にもフォトリソレジストが用いられており、パッドの微細化、高精度化に伴い、20  $\mu\text{m}$  以上の厚膜で、且つ、微細パターンの作製が可能なフォトリソレジストが求められている。

【0005】

10

20

30

40

50

上記、バンプやフリップチップ用パッドの形成のため厚膜型のフォトレジストが提案されている（例えば、特許文献２）。しかしながら、特許文献２記載のポジ型フォトレジスト樹脂組成物は柔軟性が十分でないため、上記のような厚膜パターン等を描画した場合、プリベーク後にクラックが発生するといった問題があった。また、感光剤との親和性に乏しく、最先端のウェハレベルパッケージング用のバンプ、パッドの描画には適していないという問題があった。

以上のように、最先端のウェハレベルパッケージング用途においては、より高解像度で厚膜形成が可能なフォトレジスト膜が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開２００８－０８８１９７号公報

【文献】特開２００２－２５８４７９号公報

【非特許文献】

【０００７】

【文献】Solomon, Electrochemically Deposited Solder Bumps for Wafer-Level Packaging, Packaging/Assembly, Solid State Technology 84-88頁,2001年4月

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、厚膜形成可能であり、柔軟性及び現像特性を有する硬化性材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

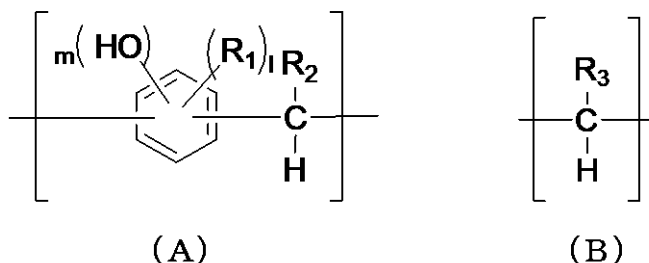
【０００９】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、フェノール性水酸基含有樹脂と、所定の鎖長のアルキル基含有アルデヒドの重縮合物を使用した組成物が、厚膜形成可能であり、かつ現像性及び柔軟性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

【００１０】

すなわち、本発明は下記式（Ａ）で表される構造単位Ａと、下記式（Ｂ）で表される構造単位Ｂと、を含む、フェノール性水酸基含有樹脂に関する。

【化１】



（式（Ａ）中、 $R_1$ は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

$R_2$ は水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

$l$ は０又は１であり、 $m$ は１又は２である。

式（Ｂ）中、 $R_3$ は炭素原子数６～１８の脂肪族炭化水素基である。）

【００１１】

本発明はさらに、前記フェノール性水酸基含有樹脂と、感光剤と、を含む、感光性樹脂組成物に関する。

【００１２】

本発明はさらに、前記感光性樹脂組成物から得られるレジスト膜に関する。

## 【0013】

本発明はさらに、前記フェノール性水酸基含有樹脂と、硬化剤と、を含有する、硬化性組成物に関する。

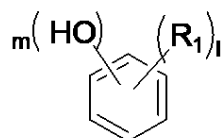
## 【0014】

本発明はさらに、前記硬化性組成物の硬化物に関する。

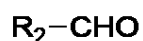
## 【0015】

本発明はさらに、下記式（１）で表される化合物と、下記式（２）で表される化合物から、中間体を重合する工程と、前記中間体と、下記式（３）で表される化合物とを、重合させる工程と、を含む、フェノール性水酸基含有樹脂の製造方法に関する。

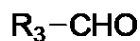
## 【化２】



(1)



(2)



(3)

（式（１）中、 $\text{R}_1$ は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。 $l$ は０又は１であり、 $m$ は１又は２である。

式（２）中、 $\text{R}_2$ は水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

式（３）中、 $\text{R}_3$ は炭素原子数６～１８の脂肪族炭化水素基である。）

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、厚膜形成可能であり、柔軟性及び現像特性を有する硬化性材料を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図１】実施例１の中間体のGPCチャートである。

【図２】実施例１のフェノール性水酸基含有樹脂のGPCチャートである。

【図３】実施例２のフェノール性水酸基含有樹脂のGPCチャートである。

【図４】実施例３のフェノール性水酸基含有樹脂のGPCチャートである。

【図５】比較合成例１のフェノール性水酸基含有樹脂のGPCチャートである。

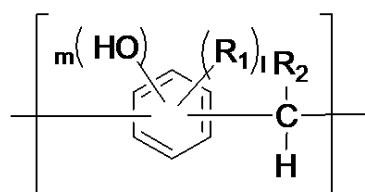
## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

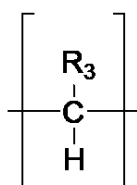
## 【フェノール性水酸基含有樹脂】

本発明の一実施形態に係るフェノール性水酸基含有樹脂は、下記式（Ａ）で表される構造単位Ａと、下記式（Ｂ）で表される構造単位Ｂと、を含む。

## 【化３】



(A)



(B)

（式（Ａ）中、 $\text{R}_1$ は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

$\text{R}_2$ は水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハ

10

20

30

40

50

ロゲン原子である。

lは0又は1であり、mは1又は2である。

式(B)中、 $R_3$ は炭素原子数6～18の脂肪族炭化水素基である。)

【0019】

本実施形態では、ノボラック樹脂の構造単位Aに所定の長鎖アルキル基( $R_3$ )を有する構造単位Bを導入することにより、感光性樹脂組成物として使用する際に感光剤との相乗作用が生じる。これにより、厚膜形成が可能であり、かつ柔軟性及び現像特性を有する硬化物が得られる。

【0020】

上記式(A)の $R_1$ は、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

10

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、シクロヘキシル基が挙げられる。炭素原子数は、例えば1～9が好ましい。

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が挙げられる。炭素原子数は、例えば1～9が好ましい。

【0021】

アリール基としては、例えば、環を形成する炭素原子数が6～14であるものが挙げられる。アリール基は上述したアルキル基及びアルコキシ基や、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。具体的には、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が挙げられる。

20

【0022】

アラルキル基は、アルキル基( $C_nH_{2n+1}$ )の水素原子の1つ以上がアリール基で置換されているアルキル基を意味する。該アリール基は上述したアルキル基及びアルコキシ基や、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。具体的には、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が挙げられる。炭素原子数は、例えば7～15が好ましい。

30

ハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0023】

上記式(A)の $R_2$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基及びハロゲン原子の具体例は、上記 $R_1$ と同様である。

【0024】

一実施形態において、 $R_1$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基である。好ましくは、メチル基である。

40

また、 $R_2$ は水素原子又は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基である。好ましくは、水素原子である。

また、mは1が好ましい。

【0025】

式(B)の $R_3$ は、炭素原子数6～18の脂肪族炭化水素基である。例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等の直鎖状炭化水素基が挙げられる。

【0026】

一実施形態において、 $R_3$ は炭素原子数8～12の脂肪族炭化水素基である。好ましく

50

は、デシル基、ウンデシル基又はドデシル基である。

【0027】

上記構造単位Aと構造単位Bの存在比（A：B、モル比）は、所望の樹脂性能や用途等に応じて適宜変更される。存在比（A：B）は70：30～98：2であることが好ましく、特に、80：20～95：5であることが好ましい。

存在比（A：B）は、原料化合物の仕込み比により調整できる。

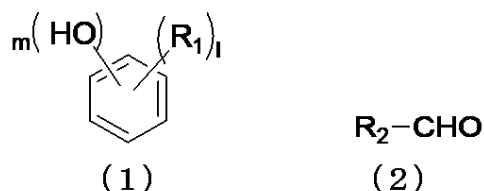
【0028】

本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の製造方法は、特に限定されない。例えば、下記の工程を有する製造方法で得ることができる。

・工程1：

下記式（1）で表される化合物（以下、化合物1という。）と、下記式（2）で表される化合物（以下、化合物2という。）から、中間体を重合する工程。

【化4】



（式（1）中、 $\text{R}_1$ は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。 $l$ は0又は1であり、 $m$ は1又は2である。

式（2）中、 $\text{R}_2$ は水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。）

【0029】

・工程2：

工程1で得た中間体と、下記式（3）で表される化合物（以下、化合物3という。）を、重合させる工程。



（式（3）中、 $\text{R}_3$ は炭素原子数6～18の脂肪族炭化水素基である。）

【0030】

式（1）～（3）の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、それぞれ上述した式（A）及び（B）の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ と同様である。

化合物1としては、例えば、フェノール、ジヒドロキシベンゼン、クレゾールが挙げられる。

化合物2としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 $n$ -ブチルアルデヒド、 $t$ -ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。中でも、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を用いてもよく、また、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よい。

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。

【0031】

上記工程1は、化合物1と化合物2から、構造単位Aを有する中間体を重合する工程である。本工程は、酸触媒条件下で行うことが好ましい。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よく、また、2種以上併用してもよい。

なお、酸触媒を使用した場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂はノボラック型フ

エノール樹脂であり、レゾール型フェノール樹脂ではない。

【0032】

上記化合物(1)及び(2)の反応は、必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。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、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が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

10

【0033】

反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～20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等して、中間体を得ることができる。このようにして得られる中間体の重量平均分子量(Mw)は、現像性、耐熱性及び耐クラック性のバランスに優れ、レジスト材料に好適なフェノール性水酸基含有樹脂が得られることから500～5,000の範囲であることが好ましい。また、中間体の多分散度(Mw/Mn)は1.2～5.0の範囲であることが好ましい。

20

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、実施例に示す条件のGPCにて測定される値である。

【0034】

上記工程2は、工程1で得た中間体と化合物3を、重合させる工程である。

化合物3としては、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール(ラウリルアルデヒド)、トリデカナール、ノナデカナール等が挙げられる。

30

本工程も工程1と同様に、酸触媒条件下で行うことが好ましい。触媒、溶媒、及び反応条件の例示は、上述した工程1と同様である。

【0035】

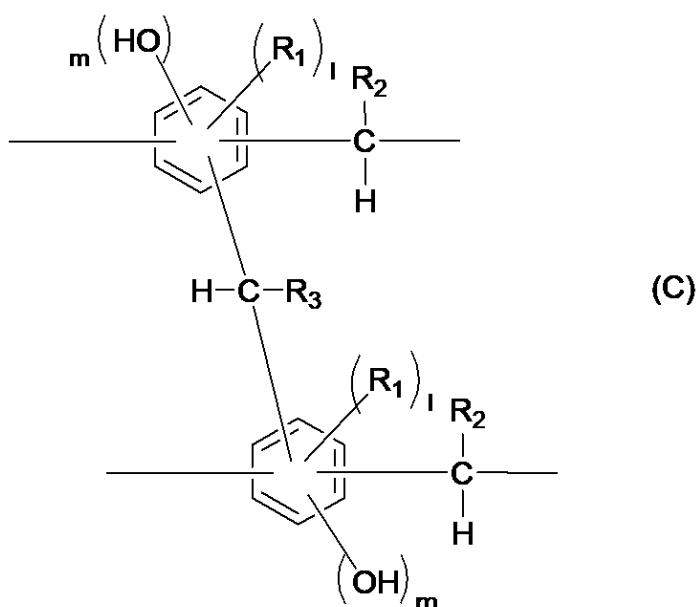
工程2により、例えば、下記式(C)で表される構造を有する、フェノール性水酸基含有樹脂が得られる。

40

50



【化 5】



(式 (C) 中、 $R_1$  は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。 $R_1$  が 2 つある場合、 $R_1$  は互いに同じでも異なってもよい。

$R_2$  はそれぞれ、水素原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン原子である。

$R_3$  は炭素原子数 6 ～ 18 の脂肪族炭化水素基である。

$l$  はそれぞれ 0 又は 1 であり、 $m$  はそれぞれ 1 又は 2 である。)

【0036】

工程 2 で得られるフェノール性水酸基含有樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、現像性、耐熱性及び耐クラック性のバランスに優れ、レジスト材料に好適なフェノール性水酸基含有樹脂が得られることから 1,000 ～ 10,000 の範囲であることが好ましい。また、中間体の多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.5 ～ 6.0 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 ( $M_w$ ) 及び多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、実施例に示す条件の GPC にて測定される値である。

【0037】

本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、接着剤、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。なかでも、厚膜形成可能であり、柔軟性及び現像特性を有することから、ウェハレベルパッケージング等の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、また、硬化剤と組み合わせて、厚膜用途（例えば、20 ～ 200  $\mu m$  厚）やレジスト下層膜、レジスト永久膜にも好適に用いることができる。

以下、用途の一例について説明する。

【0038】

[感光性樹脂組成物]

本発明の一実施形態である感光性樹脂組成物は、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と、感光剤と、を含む。

感光剤としては、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、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸、ナフトキノーン-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が挙げられる。

【0039】

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；

#### 【0040】

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；

#### 【0041】

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；

#### 【0042】

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）－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等の、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よく、また、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0043】

本実施形態の感光性樹脂組成物における感光剤の配合量は、光感度に優れる感光性樹脂組成物となることから、感光性樹脂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。

## 【0044】

本実施形態では、上記フェノール性水酸基含有樹脂以外に、その他の樹脂（X）を配合してもよい。樹脂（X）としては、アルカリ現像液に可溶なもの、又は、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が使用できる。

## 【0045】

樹脂（X）としては、例えば、上述した本発明のフェノール性水酸基含有樹脂以外のフェノール樹脂（X-1）；p-ヒドロキシスチレン、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又は共重合体（X-2）；上記（X-1）又は（X-2）の水酸基をトー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（X-3）；（メタ）アクリル酸の単独重合体又は共重合体（X-4）；ノルボルネン化合物、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、無水マレイン酸又はマレイミドとの交互重合体（X-5）等が挙げられる。

## 【0046】

フェノール樹脂（X-1）としては、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性化合物）、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、ベンゾグアナミン等でフェノール核が連結された多価フェノール性化合物）、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性化合物）等のフェノール樹脂が挙げられる。

## 【0047】

フェノール樹脂（X-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。

## 【0048】

上記クレゾール以外のその他のフェノール性化合物としては、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-tert-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が挙げられる。

これらのフェノール性化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。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。

【0049】

上記アルデヒド化合物としては、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、ヘキサメチレントトラミン、フルフラール、グリオキサール、*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が挙げられる。アルデヒド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。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。

10

【0050】

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。

【0051】

上述した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る。酸触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。中でも、触媒活性に優れる点からシュウ酸が好ましい。

20

【0052】

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、又は、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。

30

【0053】

樹脂(X)を用いる場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と樹脂(X)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できる。例えば、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は感光剤と組み合わせたときの光感度や解像度に優れることから、これを主成分とする感光性樹脂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フェノール性水酸基含有樹脂の割合は、光感度が高く解像度に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。

40

【0054】

本発明の感光性樹脂組成物は、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等の目的で界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、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

50

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等、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よく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0055】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の感光性樹脂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。

【0056】

本発明の感光性樹脂組成物をフォトレジスト用途に用いる場合には、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、感光剤の他、更に必要に応じてその他のフェノール樹脂（X）、界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤等の各種添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト樹脂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よく、また、該レジスト樹脂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よい。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る。支持フィルムは、単層フィルムでもよく、また、積層フィルムでもよい。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よい。

【0057】

レジスト樹脂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用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0058】

レジスト樹脂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又は混合して調製することができる。

【0059】

レジスト樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィーの方法では、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樹脂組成物を塗布し、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

10

20

30

40

50

もよい。次にレジストパターンの形成であるが、本実施形態のレジスト樹脂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。レジスト樹脂組成物は、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。

【0060】

〔硬化性組成物〕

本発明の一実施形態である硬化性組成物は、上述した本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と、硬化剤と、を含有する、。

本実施形態で用いる硬化剤は、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と硬化反応を生じ得る化合物であれば特に限定なく、様々な化合物を用いることができる。また、硬化性組成物の硬化方法は特に限定されず、硬化剤の種類や、硬化促進剤の種類等に応じて熱硬化や光硬化など、適当な方法で硬化させることができる。熱硬化における加熱温度や時間、光硬化における光線の種類や露光時間等の硬化条件は、硬化剤の種類や、後述する硬化促進剤の種類等に応じて適宜調節される。

【0061】

本実施形態で用いる硬化剤としては、例えば、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、エポキシ樹脂、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が挙げられる。

【0062】

メラミン化合物としては、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が挙げられる。

【0063】

グアナミン化合物としては、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が挙げられる。

【0064】

グリコールウリル化合物としては、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)グリコールウリルが挙げられる。

【0065】

ウレア化合物としては、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)尿素が挙げられる。

【0066】

レゾール樹脂としては、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。

【0067】

エポキシ樹脂としては、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、フェノールアラキル型エポキシ樹脂、ナフトール

10

20

30

40

50

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が挙げられる。

【0068】

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が挙げられる。

【0069】

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'-オキシビスアジドが挙げられる。

【0070】

アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物としては、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が挙げられる。

【0071】

酸無水物としては、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が挙げられる。

【0072】

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、エポキシ樹脂、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。

【0073】

本実施形態の硬化性組成物における硬化剤の配合量は、硬化性に優れる組成物となることから、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と後述するその他の樹脂(Y)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。

【0074】

一実施形態において、硬化性組成物は、上述した本発明のフェノール性水酸基含有樹脂以外に、その他の樹脂(Y)を併用してもよい。樹脂(Y)としては、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性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、各種のビニル重合体が挙げられる。

【0075】

上記各種のノボラック樹脂の具体例としては、フェノール；クレゾール、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、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

10

20

30

40

50

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。

【0076】

上記各種のビニル重合体としては、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又はこれらの共重合体が挙げられる。

【0077】

その他の樹脂（Y）を用いる場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と樹脂（Y）との配合割合は、用途に応じて任意に設定することができる。例えば、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対し、樹脂（Y）が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

【0078】

本発明の硬化性組成物の硬化物は、例えば、レジスト下層膜、レジスト永久膜に使用できる。

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、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（Y）、界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤等の各種添加剤を加え、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。

【0079】

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用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0080】

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製できる。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又は混合して調整することができる。

【0081】

レジスト下層膜用組成物からレジスト下層膜を形成するには、例えば、上述したレジスト下層膜用組成物を、シリコン基板等のフォトリソグラフィ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方法がある。次いで、この下層膜上で通常のフォトリソグラフィ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できる。

【0082】



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、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（Ｙ）、界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤等の添加剤を加え、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。

#### 【００８３】

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、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。

#### 【００８４】

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、スペーサー等に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【００８５】

以下、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（ $M_w$ ）、及び多分散度（ $M_w/M_n$ ）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」

#### 【００８６】

〔フェノール性水酸基含有樹脂〕

## 実施例 1

## (1) 中間体の合成

冷却管を設置した 2000 mL の 4 口フラスコに、フェノール 690 g (7.3 mol) と、41%ホルマリン 540 g とを仕込んだ。蔭酸 68 g を添加した後、マントルヒーターで 100℃ に加熱し、2 時間攪拌して反応させた。反応後、180℃ で減圧蒸留し、加熱した状態で固形物を取り出し、フェノール樹脂 (C-1) 832 g を得た。

フェノール樹脂 (C-1) の数平均分子量 (Mn) は 686、重量平均分子量 (Mw) は 1056、多分散度 (Mw/Mn) は 1.54 であった。中間体の GPC チャートを図 1 に示す。

【0087】

## (2) フェノール性水酸基含有樹脂の合成

冷却管を設置した 250 mL の 4 口フラスコに上記 (1) で得られた中間体 50 g と、ラウリルアルデヒド (花王株式会社製) 10.0 g を仕込んだ後、さらにエチルセロソルブ (エチレングリコールモノエチルエーテル、山一化学工業株式会社製) 92 g を仕込んだ。硫酸 2.5 g を添加した後、マントルヒーターで 80℃ に加熱し、8 時間反応させた。反応後、得られた溶液を水で再沈殿操作を行い粗生成物を得た。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿操作を行った後、得られた生成物を濾別し、真空乾燥することにより、橙色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂 55 g を得た。

フェノール性水酸基含有樹脂の Mn は 1239、Mw は 3419、Mw/Mn は 2.40 であった。フェノール性水酸基含有樹脂の GPC チャートを図 2 に示す。構造単位 A と構造単位 B の存在比 (A:B、モル比) は、88:12 であった。

【0088】

## 実施例 2

ラウリルアルデヒドの仕込量を 12.5 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で合成し、フェノール性水酸基含有樹脂の粉末 57 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂 Mn は 1352、Mw は 3852、Mw/Mn は 2.85 であった。フェノール性水酸基含有樹脂の GPC チャートを図 3 に示す。構造単位 A と構造単位 B の存在比 (A:B、モル比) は、90:10 であった。

【0089】

## 実施例 3

ラウリルアルデヒドの仕込量を 15 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で合成し、フェノール性水酸基含有樹脂の粉末 60 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂の Mn は 1521、Mw は 5614、Mw/Mn は 3.69 であった。フェノール性水酸基含有樹脂の GPC チャートを図 4 に示す。構造単位 A と構造単位 B の存在比 (A:B、モル比) は、86:14 であった。

【0090】

## 比較合成例 1

攪拌機及び温度計を備えた 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) 及び 42%ホルムアルデヒド 492 g を仕込んだ。内容物を 100℃ に加熱して反応させた後、常圧で 200℃ に加熱して脱水及び蒸留した。さらに 230℃ で 6 時間減圧蒸留して、淡黄色固形のフェノール性水酸基含有樹脂 736 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂の Mn は 1,450、Mw は 10,316、Mw/Mn は 7.12 であった。フェノール性水酸基含有樹脂の GPC チャートを図 5 に示す。

【0091】

[レジスト樹脂組成物]

## 実施例 4~6

表 1 に示す実施例で合成したフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 20 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 (PGMEA) 80 g に溶解させてレジスト樹脂組成物を得た。

## 【0092】

## 比較例 1

フェノール性水酸基含有樹脂の代りに、実施例 1（1）で得た中間体の粉末 20 g を使用した他は、実施例 4 と同様にしてレジスト樹脂組成物を得た。

## 【0093】

## 比較例 2

比較合成例 1 のフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 20 g を使用した他は、実施例 4 と同様にしてレジスト樹脂組成物を得た。

## 【0094】

実施例 4～6、比較例 1 及び 2 で得たレジスト樹脂組成物について、下記項目を評価した。結果を表 1 に示す。

## （1）アルカリ現像性

各例で調製したレジスト樹脂組成物を 5 インチシリコンウェハ上に約 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。得られたウェハを現像液（2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）に 60 秒間浸漬後、110℃のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。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 ADR1 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) とした。

## 【0095】

## （2）基板追従性

レジスト樹脂組成物を 5 インチシリコンウェハ上に約 50  $\mu\text{m}$  と約 100  $\mu\text{m}$  の厚さになるようにスピナーで塗布した。110℃のホットプレート上で 300 秒乾燥させる操作を数回繰り返して試料を得た。試料の表面をレーザーマイクロスコブ VK-X200（キーエンス製）で観察することにより、塗膜表面のクラックの有無を評価した。表 1 中、○はクラック無であり、×はクラック有である。

## 【0096】

## 【表 1】

|       | 使用樹脂    | アルカリ現像性                       | 基板追従性               |                      |
|-------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------|
|       |         | ADR1( $\text{\AA}/\text{s}$ ) | 膜厚 50 $\mu\text{m}$ | 膜厚 100 $\mu\text{m}$ |
| 実施例 4 | 実施例 1   | 1887                          | ○                   | ○                    |
| 実施例 5 | 実施例 2   | 911                           | ○                   | ○                    |
| 実施例 6 | 実施例 3   | 323                           | ○                   | ○                    |
| 比較例 1 | 中間体     | 7746                          | ×                   | ×                    |
| 比較例 2 | 比較合成例 1 | 312                           | ×                   | ×                    |

## 【0097】

表 1 の結果から、炭素原子数 6～18 の脂肪族炭化水素基を有するアルデヒドで架橋していないノボラック樹脂を用いた比較例 1 及び 2 では、基板追従性に劣っていることが分かる。

## 【0098】

## 〔ポジ型感光性樹脂組成物〕

## 実施例 7～9

表 2 に示す実施例で合成したフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 20 g 及び 1, 2-ナフトキノンジアジド（P-200：東洋合成株式会社製）の粉末 5 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（PGMEA）75 g に溶解させて、ポジ型感光性樹脂組成物を得た。

## 【0099】

## 比較例 3

フェノール性水酸基含有樹脂の代りに、実施例 1（1）で得た中間体の粉末 20 g を使

用した他は、実施例 7 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0100】

比較例 4

比較合成例 1 のフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 20 g を使用した他は、実施例 7 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0101】

実施例 7 ～ 9、比較例 3 及び 4 で得たポジ型感光性樹脂組成物について、現像コントラストを評価した。結果を表 2 に示す。

現像コントラストは、感光剤を配合していないレジスト樹脂組成物（実施例 4 ～ 6、比較例 1 及び 2）のアルカリ現像性  $ADR1$  ( $\text{\AA}/s$ ) と、感光剤を配合したポジ型感光性樹脂組成物（実施例 7 ～ 9、比較例 3 及び 4）のアルカリ現像性  $ADR2$  ( $\text{\AA}/s$ ) の比 ( $ADR1/ADR2$ ) とした。なお、 $ADR2$  は  $ADR1$  と同様にして求めた。評価は以下のとおりとした。

○：現像コントラストが 10 以上

×：現像コントラストが 10 未満

【0102】

【表 2】

|       | 使用樹脂    | 現像コントラスト             |                      |       |
|-------|---------|----------------------|----------------------|-------|
|       |         | $ADR1(\text{\AA}/s)$ | $ADR2(\text{\AA}/s)$ | 評価    |
| 実施例 7 | 実施例 1   | 1887                 | 169                  | ○(11) |
| 実施例 8 | 実施例 2   | 911                  | 45                   | ○(20) |
| 実施例 9 | 実施例 3   | 323                  | 22                   | ○(15) |
| 比較例 3 | 中間体     | 7746                 | 7432                 | ×(1)  |
| 比較例 4 | 比較合成例 1 | 312                  | 39                   | ×(8)  |

【0103】

表 2 の結果から、炭素原子数 6 ～ 18 の脂肪族炭化水素基を有するアルデヒドで架橋していないノボラック樹脂を用いた比較例 1 及び 2 では、現像コントラストに劣っていることが分かる。

【0104】

【レジスト永久膜用組成物】

実施例 10

実施例 1 で合成したフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 3 g、エポキシ樹脂（硬化剤：EPICLON 850S：DIC 株式会社製）4.4 g、10 質量%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール（硬化触媒：関東化学製）の PGMEA 溶液 0.37 g、及び PGMEA 4.58 g を混合して、固形分濃度 60 質量%のレジスト永久膜用組成物を得た。

【0105】

実施例 11

実施例 2 で合成したフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 3 g、エポキシ樹脂（EPICLON 850S：DIC 株式会社製）4.13 g、10 質量%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール（関東化学製）PGMEA 溶液 0.36 g、及び PEGMEA 4.43 g を混合し、固形分濃度 60 質量%のレジスト永久膜用組成物を得た。

【0106】

実施例 12

実施例 3 で合成したフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 3 g、エポキシ樹脂（EPICLON 850S：DIC 株式会社製）4.03 g、10 質量%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール（関東化学製）の PGMEA 溶液 0.35 g、及び PEGMEA 4.37 g を混合し、固形分濃度 60 質量%のレジスト永久膜用組成物を得た。

【0107】

## 比較例 5

実施例 1 (1) で得た中間体の粉末 3 g、エポキシ樹脂 (E P I C L O N 8 5 0 S : D I C 株式会社製) 4. 1 g、10 質量%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール (関東化学製) の P G M E A 溶液 0. 3 4 g、及び P E G M E A 4. 7 2 g を混合して、固形分濃度 60 質量%のレジスト永久膜用組成物を得た。

【0108】

## 比較例 6

比較合成例 1 のフェノール性水酸基含有樹脂の粉末 3 g、エポキシ樹脂 (E P I C L O N 8 5 0 S : D I C 株式会社製) 4. 2 g、10 質量%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール (関東化学製) の P G M E A 溶液 0. 3 5 g、及び P E G M E A 4. 7 1 g を混合して、固形分濃度 60 質量%のレジスト永久膜用組成物を得た。

【0109】

実施例 10～12、比較例 5 及び 6 で得たレジスト永久膜用組成物を硬化させた硬化膜について、柔軟性を評価した。結果を表 3 に示す。

硬化膜は、各例の組成物を、アプリケーションで鏡面アルミ上に塗布及び製膜し、175℃で1時間、加熱硬化して得た (厚さ 80 μm 程度)。

得られた硬化膜を短冊状に切り出し、Texture Analyzer TA.XT Plus (英弘精機製) を用いて、柔軟性 (伸び) 試験を実施した。評価は以下のとおりとした。

○：硬化膜の伸びが 5 % 以上

×：硬化膜の伸びが 5 % 未満

【0110】

【表 3】

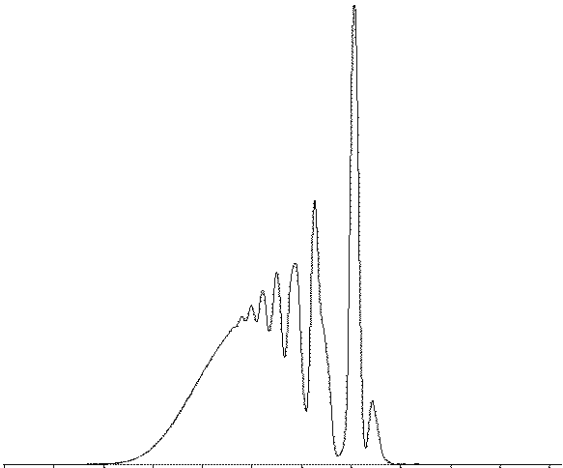
|        | 使用樹脂    | 柔軟性 (伸び : %) |
|--------|---------|--------------|
| 実施例 10 | 実施例 1   | ○(5.1)       |
| 実施例 11 | 実施例 2   | ○(6.2)       |
| 実施例 12 | 実施例 3   | ○(5.3)       |
| 比較例 5  | 中間体     | ×(3.3)       |
| 比較例 6  | 比較合成例 1 | ×(2.1)       |

【0111】

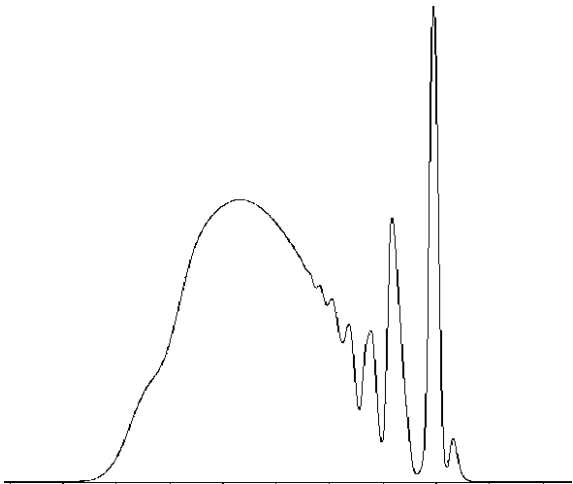
表 3 の結果から、炭素原子数 6～18 の脂肪族炭化水素基を有するアルデヒドで架橋していないノボラック樹脂を用いた比較例 1 及び 2 では、柔軟性に劣っていることが分かる。

【図面】

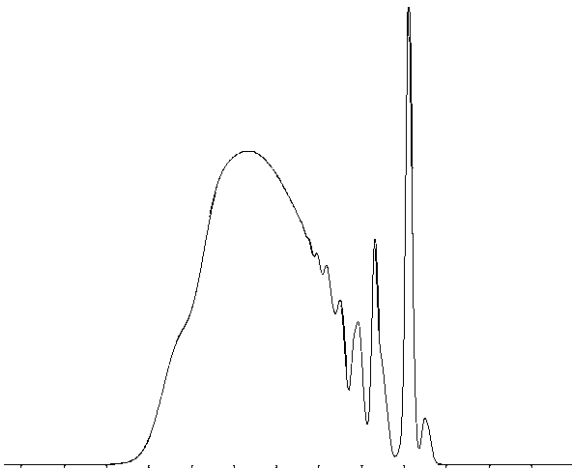
【図 1】



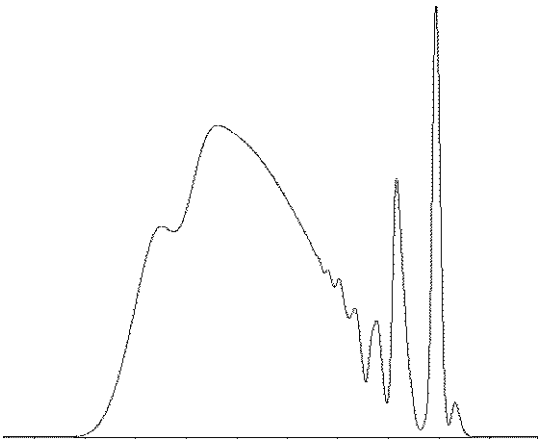
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

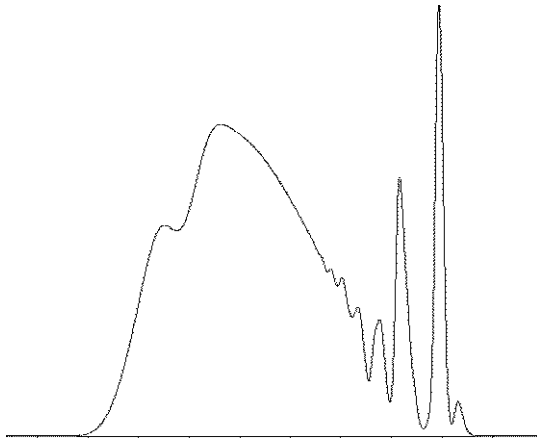
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

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

審査官 宮内 弘剛

- (56)参考文献 特表2018-532027 (JP, A)  
米国特許出願公開第2012/0264864 (US, A1)  
国際公開第2016/185865 (WO, A1)  
国際公開第2017/029935 (WO, A1)  
国際公開第2020/153048 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G  
C08K  
C08L  
G03F  
Caplus/REGISTRY (STN)