

(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
2018年6月14日(14.06.2018)



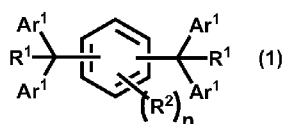
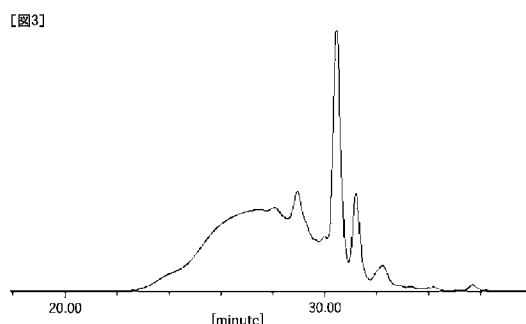
(10) 国際公開番号

WO 2018/105346 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 8/04 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041225
- (22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)
- (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 2016-238462 2016年12月8日(08.12.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番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 D I C 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 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: RESIN CONTAINING PHENOLIC HYDROXY GROUP AND RESIST MATERIAL

(54) 発明の名称: フェノール性水酸基含有樹脂及びレジスト材料



(57) **Abstract:** Provided are: a resin containing phenolic hydroxy groups which is high in flowability and heat resistance and which, when used as a resist material, is excellent in terms of developability and dry-etching resistance; and a photo-sensitive composition, a curable composition, and a resist material each containing the resin containing phenolic hydroxy groups. Specifically, use is made of a resin containing phenolic hydroxy groups which is a product of the reaction of a compound (A) represented by structural formula (1) with an aldehyde compound

[続葉有]



WO 2018/105346 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(B). [In formula (1), the Ar¹ moieties are each independently an optionally substituted aryl group and at least one of the Ar¹ moieties includes an aromatic ring having a hydroxy group thereon; R¹ is a hydrogen atom or an aliphatic hydrocarbon group; R² is an optionally substituted aliphatic hydrocarbon group, an alkoxy group, or a halogen atom; and n is 0 or an integer of 1-4.]

(57) 要約：流動性及び耐熱性が高く、レジスト材料として用いた場合の現像性や耐ドライエッチング性にも優れるフェノール性水酸基含有樹脂、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。具体的には、下記構造式（１）〔式中 Ar¹ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーール基であり、Ar¹ のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。R¹ は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。R² は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、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。〕で表される化合物（Ａ）と、アルデヒド化合物（Ｂ）との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂を用いる。

明 細 書

発明の名称：フェノール性水酸基含有樹脂及びレジスト材料

技術分野

[0001] 本発明は、流動性及び耐熱性が高く、レジスト材料として用いた場合の現像性や耐ドライエッチング性にも優れるフェノール性水酸基含有樹脂、これを含む感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト材料に関する。

背景技術

[0002] 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、パターン形成用の樹脂材料には、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が要求される。下層膜、反射防止膜、BARC膜、ハードマスク等と呼ばれる用途では、ドライエッチング耐性や低反射性、凹凸のある基材表面にも対応し得る高い流動性等が求められる。また、レジスト永久膜等と呼ばれる用途では、高耐熱性に加え基材追従性等の靱性が要求される。更に、品質信頼性の観点から、世界各国の様々な環境下での長期保存安定性も重要な性能の一つである。

[0003] フォトレジスト用途に最も広く用いられているフェノール性水酸基含有樹脂はクレゾールノボラック型のものであるが、高度化かつ多様化が進む昨今の市場要求性能に対応できるものではなく、耐熱性や流動性、現像性、耐ドライエッチング性等、様々な性能において更なる改良が求められていた（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2-55359号公報

発明の概要

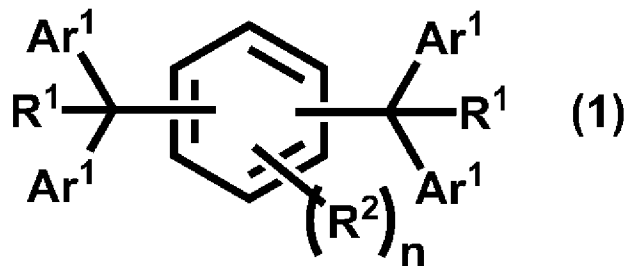
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、流動性及び耐熱性が高く、レジスト材料として用いた場合の現像性や耐ドライエッチング性にも優れるフェノール性水酸基含有樹脂、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

[0006] 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、下記構造式(1)

[0007] [化1]



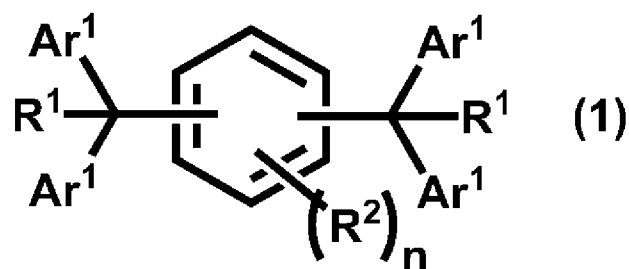
[式中 Ar¹ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であり、Ar¹ のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。R¹ は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。R² は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、n は 0 又は 1～4 の整数である。]

で表される化合物と、アルデヒド化合物との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂は、流動性及び耐熱性が高く、レジスト材料として用いた場合の現像性や耐ドライエッチング性等にも優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 即ち、本発明は下記構造式(1)

[0009]

[化2]



[式中 Ar¹ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であり、Ar¹ のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。R¹ は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。R² は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、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。]

で表される化合物 (A) と、アルデヒド化合物 (B) との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂に関する。

[0010] 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有する感光性組成物に関する。

[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、前記フェノール性水酸基含有樹脂を用いたレジスト材料に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、流動性及び耐熱性が高く、レジスト材料として用いた場合の現像性及耐ドライエッチング性にも優れるフェノール性水酸基含有樹脂、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 で得られた化合物 (A-1) の GPC チャート図である。

[図2]図2は、製造例1で得られた化合物(A-1)の ^{13}C -NMRチャート図である。

[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樹脂(1)のGPCチャート図である。

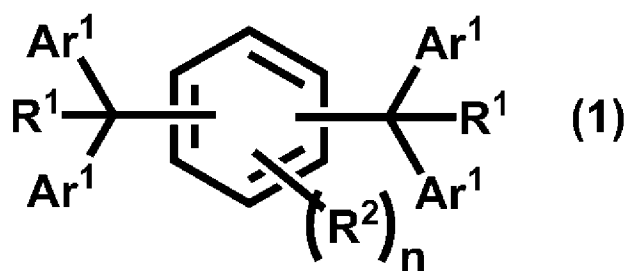
[図4]図4は、実施例2で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(2)のGPCチャート図である。

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。

本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、下記構造式(1)

[0017] [化3]



[式中Ar¹はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であり、Ar¹のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。R¹は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。R²は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、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。]

で表される化合物(A)と、アルデヒド化合物(B)との反応物である。

[0018] 前記構造式(1)中のAr¹はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であり、Ar¹のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。置換基を有していてもよいアリール基とは、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基の他、これらの芳香核上に水酸基、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を一つ乃至有する構造部位等が挙げられる。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでも良く、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちら

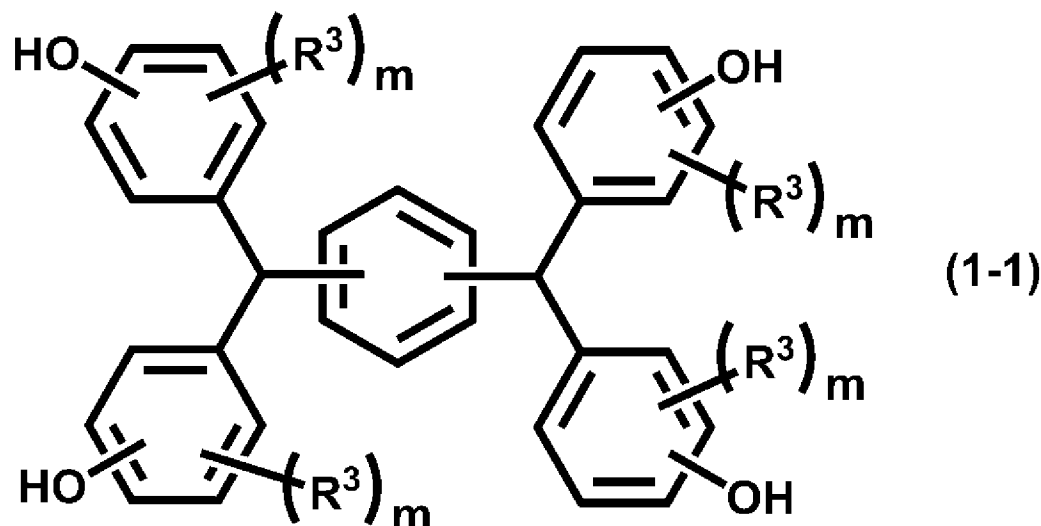
でも良い。その炭素原子数は特に限定されず、炭素原子数 1～6 の短鎖のもの、炭素原子数 7 以上の比較的長鎖のもの、いずれでも良い。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。中でも、レジスト用途に用いた場合のアルカリ現像性や、感度、解像度等に優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、すべての $A r^1$ が水酸基を有することが好ましい。また、 $A r^1$ は置換基を有していてもよいヒドロキシフェニル基であることが好ましく、炭素原子数 1～6 の脂肪族炭化水素基を一つ乃至複数有するヒドロキシフェニル基であることがより好ましい。

[0019] 前記構造式 (1) 中の R^1 は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでも良く、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちらでも良い。その炭素原子数は特に限定されず、炭素原子数 1～6 の短鎖のもの、炭素原子数 7 以上の比較的長鎖のもの、いずれでも良い。中でも、流動性や耐熱性に一層優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、 R^1 は水素原子であることが好ましい。

[0020] 前記構造式 (1) 中の R^2 は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかである。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでも良く、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちらでも良い。その炭素原子数は特に限定されず、炭素原子数 1～6 の短鎖のもの、炭素原子数 7 以上の比較的長鎖のもの、いずれでも良い。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。中でも、流動性や耐熱性に一層優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、 n が 0 であることが好ましい。

[0021] 以上のことから、前記化合物（A）は、下記構造式（1-1）

[0022] [化4]



[式中R³は炭素原子数1～6の脂肪族炭化水素基であり、mは1～4の整数である。]

で表される化合物であることが特に好ましい。

[0023] 前記化合物（A）はどのように製造されたものであってもよく、製法は特に限定されない。前記化合物（A）を製造する方法の一例としては、例えば、フェノール化合物（a1）とジホルミルアレーン化合物（a2）とを縮合反応させる方法が挙げられる。

[0024] 前記フェノール化合物（a1）は、例えば、フェノールや、フェノールの芳香核上の水素原子の一つ乃至複数が脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換された化合物が挙げられる。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、耐熱性や耐ドライエッチング性に優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから炭素原子数1～6の脂肪族炭化水素基を一つ乃至複数有するフェノール化合物が好ましく、炭素原子数1～6の脂肪族炭化水素基を2つ有するフェノール化合物がより好ましい。この時、二つの脂肪族炭化水素基の置換位置は、フェノール性水酸基の2，5一位又は2，6一位であることが好ましい。

- [0025] 前記ジホルミルアレーン化合物 (a 2) は、2つのホルミル基を有する芳香族化合物であれば具体構造は特に限定されず、いずれの化合物を用いてもよい。また、二つのホルミル基の芳香核上の置換位置も特に限定されない。ジホルミルアレーン化合物 (a 2) の具体例としては、例えば、ジホルミルベンゼン、ジホルミルナフタレン、ジホルミルアントラセン、及びこれらの芳香環上の水素原子の一つ乃至複数がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換された化合物が挙げられる。ジホルミルアレーン化合物 (a 2) は一種類を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。中でも、流動性、耐熱性、耐ドライエッチング性のバランスに優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、ジホルミルベンゼン及びその芳香環上の水素原子の一つ乃至複数がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換された化合物等が好ましく、ジホルミルベンゼンがより好ましい。
- [0026] 前記フェノール化合物 (a 1) とホルミルアレーン化合物 (a 2) との反応モル比率 $[(a 1) / (a 2)]$ は、目的の化合物 (A) を高収率かつ高純度で得られることから、 $1 / 0.1 \sim 1 / 0.5$ の範囲であることが好ましい。
- [0027] フェノール化合物 (a 1) とホルミルアレーン化合物 (a 2) との反応は、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。
- [0028] フェノール化合物 (a 1) とホルミルアレーン化合物 (a 2) との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジ

オール、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、シクロペンチルメチルエーテル等の環状エーテル；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。

[0029] 前記フェノール化合物（a1）とホルミルアレーン化合物（a2）との反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～20時間かけて行う。

[0030] 反応終了後は水洗や再沈殿等により反応生成物を精製することにより、より高純度の化合物（A）を得ることができる。化合物（A）の精製度は特に問われないが、フェノール性水酸基含有樹脂の流動性や耐熱性、現像性、耐ドライエッチング性等の性能が一層向上することから、GPCチャート図の面積比から算出される値で90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。

[0031] なお、本発明において前記化合物（A）の純度は、下記条件のGPC測定にて得られるチャート図の面積比から算出される値である。また、後述する樹脂の分子量や多分散度（ M_w/M_n ）は下記条件のGPC測定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」（8.0mm

Φ×300mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF802」(8.0mmΦ×300mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF803」(8.0mmΦ×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」

[0032] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂を製造する際には、前記化合物(A)として単一構造のものを単独で用いても良いし、構造の異なる複数種の化合物を併用しても良い。また、前記化合物(A)以外のその他のフェノール性水酸基含有化合物(A')を併用してもよい。前記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、フェニルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノール、ビスフ

エノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。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。その他のフェノール性水酸基含有化合物（A'）を用いる場合には、本発明の効果が十分に発揮されることから、前記化合物（A）とその他のフェノール性水酸基含有化合物（A'）との合計100質量部中、前記化合物（A）が70質量部以上となる割合で用いることが好ましく、90質量部以上となる割合で用いることがより好ましい。

[0033] 前記アルデヒド化合物（B）は、前記化合物（A）と縮合反応を生じうるものであればよく、例えば、ホルムアルデヒドの他、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド化合物；ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、ヒドロキシナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物等が挙げられる。これらは一種類のみを単独で用いてもよいし、二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又は芳香族アルデヒド化合物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、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、どちらでも良い。前記ホルムアルデヒドと芳香族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モルに対し芳香族アルデヒド化合物を0.5～5モルの範囲で用いることが好ましい。

[0034] 前記化合物（A）と前記アルデヒド化合物（B）との反応方法は特に限定されず、例えば、一般的なノボラック樹脂の製造方法と同様にして反応させることができる。

[0035] 前記化合物（A）と前記アルデヒド化合物（B）との反応モル比率〔（A）／（B）〕は、所望の分子量等に応じて適宜調整されるが、過剰な高分子量を抑制でき、レジスト材料として適当な分子量のフェノール性水酸基含有樹脂が得られることから、1／0.5～1／3の範囲であることが好ましく、1／0.8～1／2の範囲であることがより好ましい。

[0036] 前記その他のフェノール性水酸基含有化合物（A'）を併用する場合には

、フェノール性水酸基含有化合物原料の合計（P）とアルデヒド化合物（B）との反応モル比率 $[(P)/(H)]$ が、 $1/0.5 \sim 1/3$ の範囲であることが好ましく、 $1/0.8 \sim 1/2$ の範囲であることがより好ましい。

[0037] 前記化合物（A）と前記アルデヒド化合物（B）との反応は、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。

[0038] 前記化合物（A）と前記アルデヒド化合物（B）との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、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、シクロペンチルメチルエーテル等の環状エーテル；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。

[0039] 前記化合物（A）と前記アルデヒド化合物（B）との反応は、例えば、

60～140℃の温度範囲で、0.5～20時間かけて行う。

[0040] 反応終了後は水洗や再沈殿等により反応生成物を精製して、目的のフェノール性水酸基含有樹脂を得ることが出来る。

[0041] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の重量平均分子量（Mw）は、流動性、耐熱性、耐ドライエッチング性のバランスに優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、3,000～50,000の範囲であることが好ましく、3,000～10,000の範囲であることがより好ましい。また、フェノール性水酸基含有樹脂の多分散度（Mw/Mn）は1.1～10.0の範囲であることが好ましく、1.1～5.0の範囲であることがより好ましく、1.5～3.5の範囲であることが特に好ましい。

[0042] 以上詳述した本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、一般的なフェノール樹脂同様、塗料や接着剤、電気・電子部材、フォトレジスト、液晶配向膜等様々な用途に用いることができる。中でも、流動性や耐熱性、現像性、ドライエッチング耐性が高い特性を生かした用途として、特にレジスト用材料に適しており、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。

[0043] 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樹脂と感光剤とを必須の成分として含有する。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、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸等のキノンジアジド基を有するスルホン酸或いはそのハライド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。

[0044] 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；

[0045] 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-[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、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；

[0046] 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；

[0047] ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ

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

[0048] 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。

[0049] 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樹脂以外に、その他の樹脂(X)を併用しても良い。ここで用いるその他の樹脂(X)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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] これらその他の樹脂を用いる場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（X）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、本発明が奏する効果がより顕著に発現することから、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対し、その他の樹脂（X）が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

[0053] また、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の光感度に優れる特徴を活かして、これを感度向上剤として用いる場合には、前記その他の樹脂（X）100質量部に対し、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂が3～80質量部の範囲であることが好ましい。

[0054] 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等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릴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ステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル化合物等のノニオン系界面活性剤；フルオロ脂肪族基を有する重合性単量体と〔ポリ（オキシアルキレン）〕（メタ）アクリレートとの共重合体など分子構造中にフッ素原子を有するフッ素系界面活性剤；分子構造中にシリコン構造部位を有するシリコン系界面活性剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0055] 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。

[0056] 本発明の感光性組成物を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樹脂（X）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感光性レジスト材料とすることができる。感光性レジスト材料は塗材としてそのまま用いても良いし、感光性レジスト材料を支持フィルム上に塗布して脱溶剤させたものを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。

[0057] 前記有機溶剤の種類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良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0058] 前記感光性レジスト材料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、レジスト材料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。

[0059] 前記感光性レジスト材料を用いた一般的なフォトリソグラフィーの方法は、例えば、次のような方法が挙げられる。まず、前記感光性レジスト材料をシリコン基板、炭化シリコン基板、窒化ガリウム基盤等のフォトリソグラフ

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良い。次いで、レジストパターンを通して露光し、アルカリ現像液にて現像することにより、レジストパターンを形成する。

[0060] 前記感光性レジスト材料をレジスト永久膜用途に用いる場合には、感光剤と併せて架橋剤を含有することが好ましい。ここで用いる架橋剤は、後述する硬化性組成物で用いる硬化剤と同様のものが挙げられる。レジスト永久膜を形成する方法は、例えば、以下のような方法が挙げられる。まず前記感光性レジスト材料をシリコン基板、炭化シリコン基板、窒化ガリウム基盤等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。塗布方法は先で挙げたものと同様である。次いで、レジストパターンを通して露光し、更に110～210℃の温度条件で熱硬化させた後、アルカリ現像液にて現像することにより、レジストパターンを形成する。或いは、露光後、先にアルカリ現像液にて現像し、その後に110～210℃の温度条件で熱硬化させても良い。

[0061] レジスト永久膜の具体例としては、半導体デバイスにおいては、ソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子のパッケージ接着層、積回路素子と回路基板との接着層等が挙げられる。また、LCD、OLEDに代表される薄型ディスプレイにおいては、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、スペーサー等が挙げられる。

[0062] 本発明の硬化性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と、硬化剤とを必須の成分として含有する。また、前記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)を併用しても良い。ここで用いるその他の樹脂(Y)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。

[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、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（Y）との配合割合は、用途に応じて任意に設定することが出来るが、本発明が奏する効果がより顕著に発現することから、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対し、その他の樹脂（Y）が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

[0066] 本発明で用いる硬化剤は、前記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、本発明の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、後述する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。

- [0067] 前記硬化剤の具体例としては、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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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。
- [0072] 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。

- [0073] 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、ナフトールーフェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールー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ー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。
- [0074] 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。
- [0075] 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。
- [0076] 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。
- [0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（X）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。

[0080] 本発明の硬化性組成物は、前記硬化剤と合わせて硬化促進剤を含有しても良い。本発明の硬化性組成物を熱硬化させる場合には、硬化促進剤として、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、酢酸マンガン等の酸化合物を用いることが好ましい。他方、本発明の硬化性組成物を光硬化させる場合には、硬化促進剤として光酸発生剤を用いることが好ましい。光酸発生剤は、例えば、トリス（4-メチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（4-メチルフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のスルホニウム塩化合物；ビス〔4-n-アルキルフェニル〕ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス〔4-n-アルキルフェニル〕ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミド、ビス〔4-n-アルキルフェニル〕ヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート等のヨードニ

ウム塩化合物（各化合物中の n -アルキル基は炭素数 10～13 のものが好ましい）；2-〔2-（フラン-2-イル）エチニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔2-（メチルフラン-2-イル）エチニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔2-（4-メトキシフェニル）エチニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔2-（3,4-ジメトキシフェニル）エチニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のクロロメチルトリアジン化合物等が挙げられる。硬化促進剤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。硬化促進剤の添加量は、硬化性組成物の樹脂固形分に対し、0.1～10質量%となる範囲であることが好ましい。

[0081] 本発明の硬化性組成物を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、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硬化性レジスト材料とすることができる。硬化性レジスト材料は塗材としてそのまま用いても良いし、硬化性レジスト材料を支持フィルム上に塗布して脱溶剤させたものを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。

[0082] 前記有機溶剤の種類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良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0083] 前記硬化性レジスト材料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せいぞうすることができる。また、レジスト材料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。

[0084] 前記硬化性レジスト材料をレジスト下層膜用途に用いる場合、レジスト下層膜を作成する方法の一例としては、例えば、前記硬化性レジスト材料をシリコン基板、炭化シリコン基板、窒化ガリウム基盤等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。

実施例

[0085] 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。

[0086] 本願実施例において、化合物（A）の純度は下記条件のGPC測定にて得たチャート図の面積比から算出した値である。また、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」

[0087] ^{13}C -NMRスペクトルの測定は以下の条件にて行った。

測定装置：日本電子（株）製「AL-400」

溶媒： $\text{DMSO}-d_6$

試料濃度：30 wt %

測定モード：SGNNE（NOE消去の ^1H 完全デカップリング法）

パルス角度：45℃パルス

積算回数：10000回

[0088] 製造例1 化合物（A-1）の製造

冷却管を設置した100mlの二口フラスコに、2,5-キシレノール73g、テレフタルアルデヒド20gを仕込み、2-エトキシエタノール300mlに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸10gを添加した後、80℃のオイルバス中で2時間、攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた反応混合物に水を加えて粗生成物を沈殿させた。回収した粗生成物をアセトンに溶解させ、再度水を加えて生成物を再沈殿させた。沈殿物を濾別し、真空乾燥させて、淡赤色粉末の化合物（A-1）62gを得た。GPCチャート図の面積比から算出される化合物（A-1）の純度は98.2%であった。化合物（A-1）のGPCチャートを図1に、 ^{13}C -NMRチャートを図2に示す。

[0089] 実施例1 フェノール性水酸基含有樹脂（1）の製造

冷却管を設置した100mlの4口フラスコに、前記化合物（A-1）18.3g、サリチルアルデヒド4.6gを仕込み、2-エトキシエタノール54.9gに溶解させた。98wt%硫酸2.8gを添加した後、100℃まで昇温加熱して14時間反応させた。反応終了後、反応混合物に水を加えて粗生成物を沈殿させた。回収した粗生成物をアセトンに溶解させ、再度水

を加えて再沈殿させた。沈殿物を濾別して真空乾燥し、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（１） 20.3 gを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（１）の数平均分子量（ M_n ）は1,354、重量平均分子量（ M_w ）は5,270、多分散度（ M_w/M_n ）は1.95であった。フェノール性水酸基含有樹脂（１）のGPCチャートを図3に示す。

[0090] 実施例2 フェノール性水酸基含有樹脂（２）の製造

冷却管を設置した100mlの4口フラスコに、前記化合物（A-1）18.3g、サリチルアルデヒド4.6g、92%ホルムアルデヒド0.4gを仕込み、2-エトキシエタノール54.9gに溶解させた。98wt%硫酸2.8gを添加した後、100℃まで加熱して14時間反応させた。反応終了後、反応混合物に水を加えて粗生成物を沈殿させた。回収した粗生成物をアセトンに溶解させ、再度水を加えて再沈殿させた。沈殿物を濾別して真空乾燥し、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（２）20.5gを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（２）の数平均分子量（ M_n ）は1,949、重量平均分子量（ M_w ）は5,286、多分散度（ M_w/M_n ）は2.71であった。フェノール性水酸基含有樹脂（２）のGPCチャートを図4に示す。

[0091] 比較製造例1 フェノール性水酸基含有樹脂（１'）の製造

攪拌機、温度計を備えた2L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℃まで加熱して反応させた。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、淡黄色固形のフェノール性水酸基含有樹脂（１'）736gを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（１'）の数平均分子量（ M_n ）は1,450、重量平均分子量（ M_w ）は10,316、多分散度（ M_w/M_n ）は7.12であった。

[0092] 実施例3、4及び比較例1

実施例1、2、比較製造例1で得たフェノール性水酸基含有樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表1に示す。

[0093] 感光性組成物の製造

前記フェノール性水酸基含有樹脂 8 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 40 質量部に溶解させ、この溶液に感光剤 2 質量部を加えて溶解させた。これを $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。

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。

[0094] 耐熱性試験用組成物の製造

前記フェノール性水酸基含有樹脂 8 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 40 質量部に溶解させ、これを $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、耐熱性試験用組成物を得た。

[0095] アルカリ現像性 [ADR (nm/s)] の評価

先で得た感光性組成物を 5 インチシリコンウェハ上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピncerで塗布し、 110°C のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。このウェハを 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 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の ghi 線を照射したのち、 140°C 、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°C のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。各サンプルの現像液浸漬前後の膜厚を測定し、その差分を 60 で除した値をアルカリ現像性 [ADR (nm/s)] とした。

[0096] 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上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピncerで塗布し、 110°C のホットプレート上で 60 秒乾

燥させた。このウェハ上にラインアンドスペースが1 : 1であり、ライン幅が1 ~ 10 μm まで1 μm 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、g h i 線ランプ（ウシオ電機株式会社製「マルチライト」）を用いてg h i 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。

g h i 線露光量を100 mJ/cm^2 から10 mJ/cm^2 毎に増加させた場合の、ライン幅3 μm を忠実に再現することのできる露光量（E o p 露光量）を評価した。

[0097] 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上に約1 μm 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。得られたウェハ上にフォトマスクを乗せ、g h i 線ランプ（ウシオ電機株式会社製「マルチライト」）を用いて200 mJ/cm^2 のg h i 線を照射したのち、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。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5 μm で解像できているものをA、L/S = 1 / 1の線幅が5 μm で解像できていないものをBとして評価した。

[0098] 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上に約1 μm 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。得られたウェハより樹脂分をかきとり、そのガラス転移温度（T_g）を測定した。ガラス転移温度（T_g）の測定は示差走査熱量計（DSC）（株式会社TAインスツルメント製「Q100」）を用いて、窒素

雰囲気下、温度範囲－１００～２５０℃、昇温温度１０℃／分の条件で行った。

[0099] [表1]

表 1

		実施例 3	実施例 4	比較例 1
フェノール性水酸基含有樹脂		(1)	(2)	(1')
アルカリ現像性 [nm/s]	露光なしサンプル	0	0	0
	露光ありサンプル	6 2	5 1	2 3
光感度[mJ/cm ²]		1 0 0	1 5 0	4 5 0
解像度		A	A	B
耐熱性[℃]		1 7 1	1 9 4	1 1 3

[0100] 実施例 5、6 及び比較例 2

実施例 1、2、比較製造例 1 で得たフェノール性水酸基含有樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表 2 に示す。

[0101] 硬化性組成物の製造

前記フェノール性水酸基含有樹脂 4 質量部、硬化剤 1 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 25 質量部に溶解させ、これを 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、硬化性組成物を得た。

硬化剤は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」を用いた。

[0102] アルカリ現像性 [ADR (nm/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上に約 1 μm 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。これをアルカリ現像液（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。現像液浸漬前後の膜厚を測定し、その差分を 60 で除した値をアルカリ現像性 [ADR (nm/s)] とした。

[0103] 耐ドライエッチング性の評価

先で得た硬化性組成物を 5 インチシリコンウェハ上にスピンコーターで塗布し、酸素濃度 20 容量%の環境下、180℃のホットプレート上で 60 秒

乾燥させた。次いで、 350°C で120秒間加熱硬化させ、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の硬化塗膜を形成した。ウェハ上の硬化塗膜を、エッチング装置（神鋼精機社製の「EXAM」）を使用して、 $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$ （ 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°C ）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、耐エッチング性を評価した。評価基準は以下の通りである。

A：エッチングレートが150nm/分以下の場合

B：エッチングレートが150nm/分を超える場合

[0104] 流動性の評価

$\phi 110\text{nm}$ 、深さ 300nm のホールパターンが形成された直径5インチのシリコンウェハ上に、先得た硬化性組成物をスピンドーターで塗布し、酸素濃度20容量%の環境下、 110°C のホットプレート上で180秒乾燥させた後、 210°C で60秒間加熱硬化させ、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の硬化塗膜を得た。シリコンウェハをホールパターン線上で切断し、レーザー顕微鏡（キーエンス製株式会社「VK-X200」）で断面を観察して、硬化性組成物のホールパターンへの流入が十分であったかどうかを下記条件で評価した。

A：ホール全体が硬化物で満たされている

B：ホール全体が硬化物で満たされておらず、空隙がある場合。

[0105] [表2]

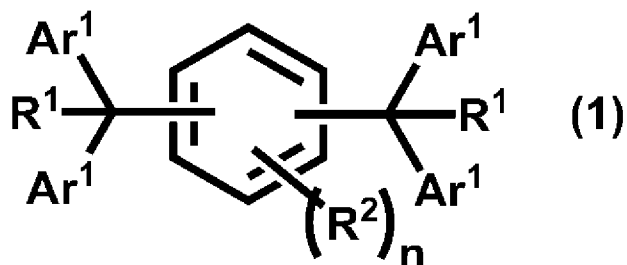
表2

	実施例5	実施例6	比較例2
フェノール性水酸基含有樹脂	(1)	(2)	(1')
アルカリ現像性[nm/s]	62	51	23
耐ドライエッチング性	A	A	B
流動性	A	A	B

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式 (1)

[化1]

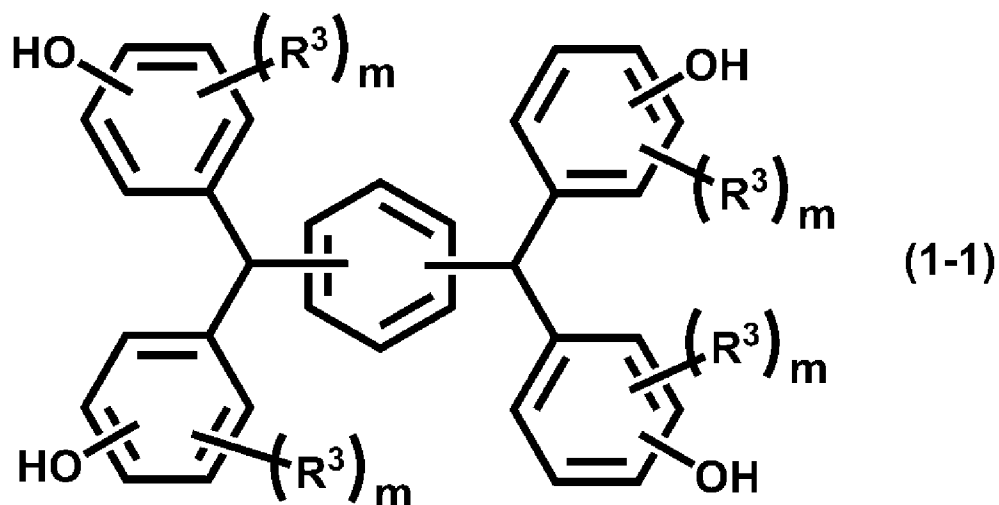


[式中 Ar^1 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であり、 Ar^1 のうち少なくとも一つは芳香環上に水酸基を有する。
 R^1 は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。 R^2 は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 n は0又は1～4の整数である。]

で表される化合物 (A) と、アルデヒド化合物 (B) との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂。

[請求項2] 前記化合物 (A) が、下記構造式 (1-1)

[化2]

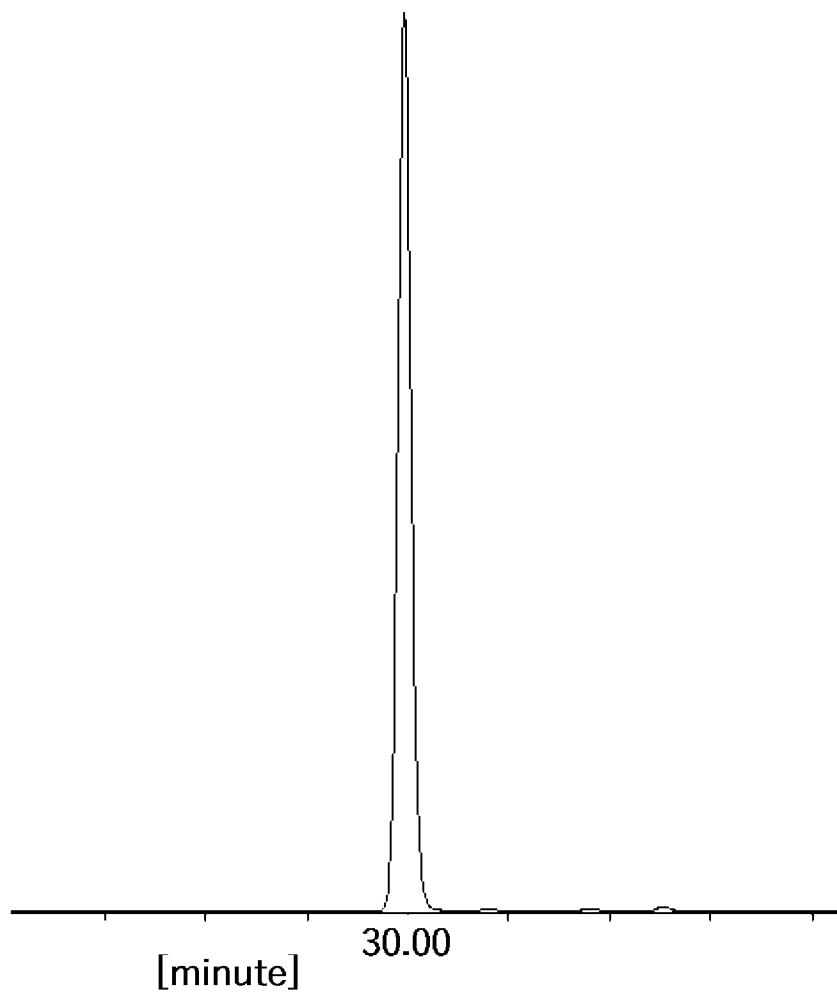


[式中 R^3 は炭素原子数1～6の脂肪族炭化水素基であり、 m は1～4の整数である。]

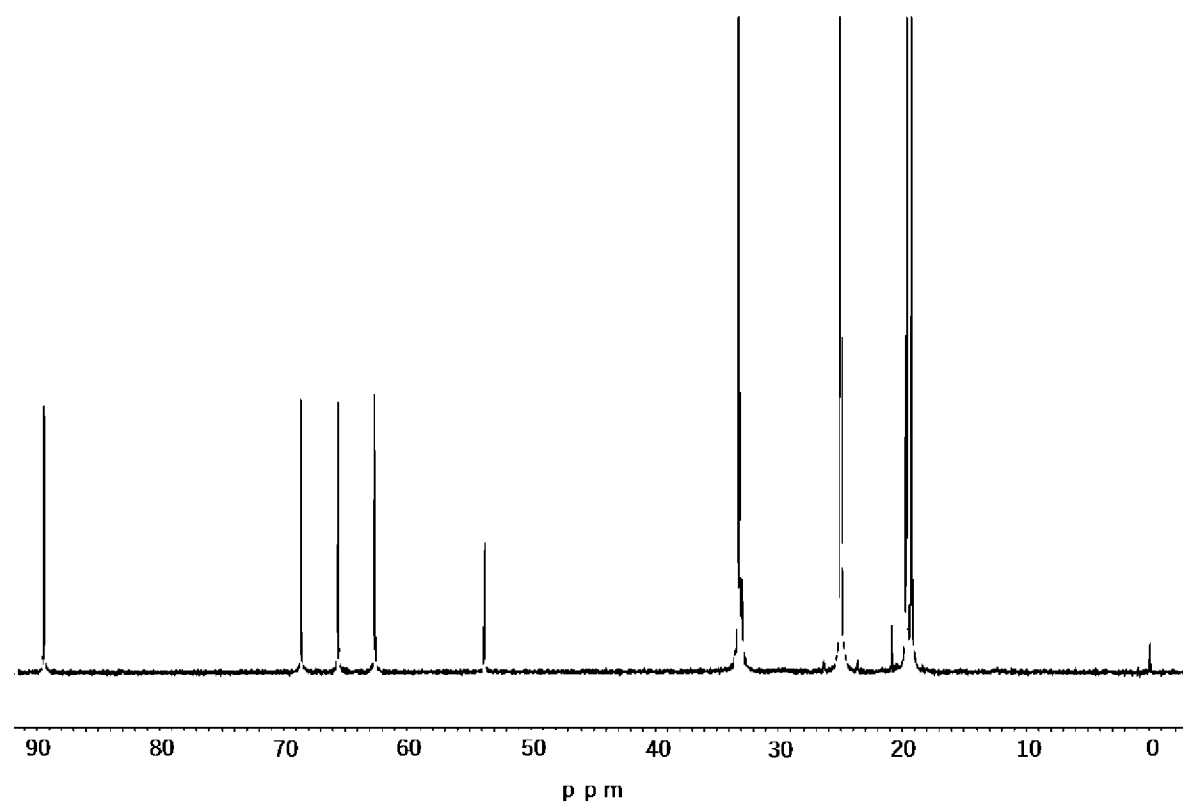
で表される化合物である請求項 1 記載のフェノール性水酸基含有樹脂。
。

- [請求項3] 多分散度 (M_w/M_n) が 1.1 ~ 10.0 の範囲である請求項 1 記載のフェノール性水酸基含有樹脂。
- [請求項4] 請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のフェノール性水酸基含有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 1 ~ 3 のいずれか一つ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6] 請求項 5 記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項7] 請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のフェノール性水酸基含有樹脂を用いたレジスト材料。

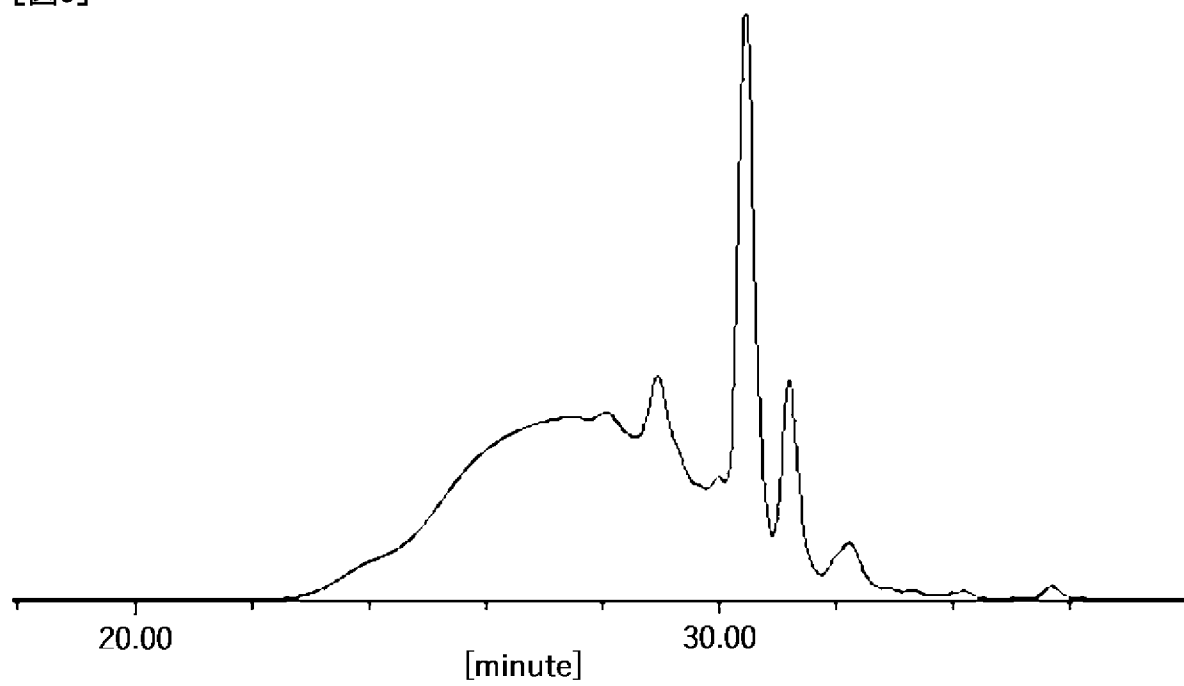
[図1]



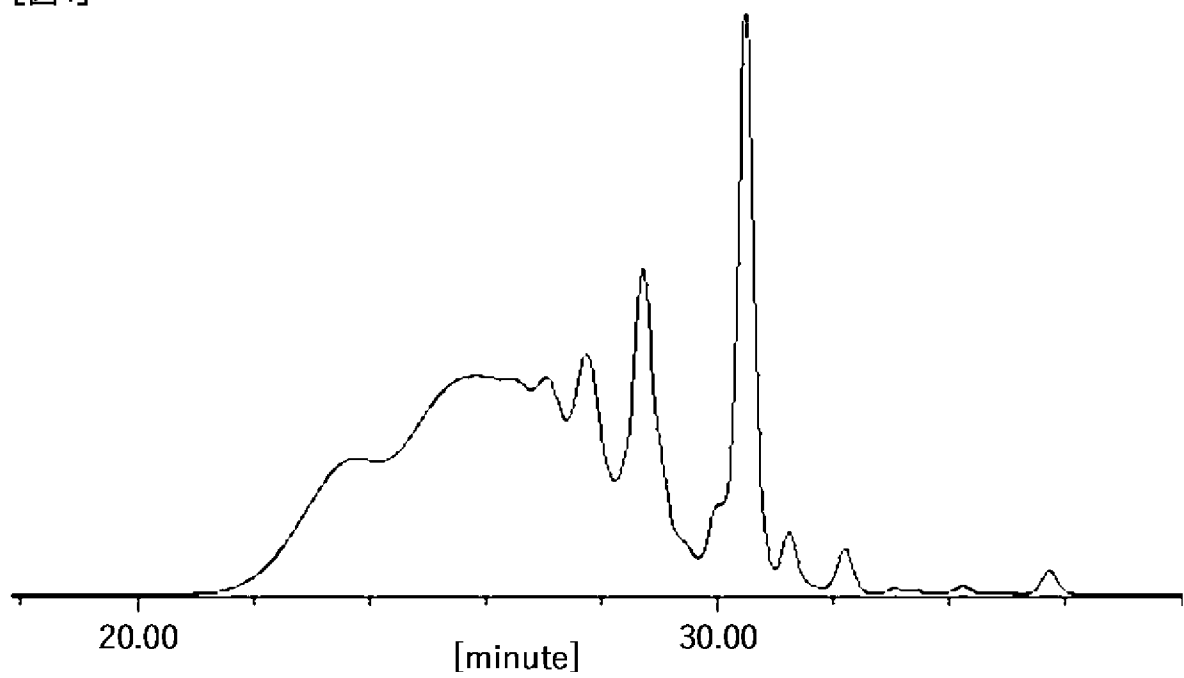
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G8/04 (2006.01) i, G03F7/023 (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)

Int.Cl. C08G8/00-8/38, G03F7/023

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/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	JP 2013-189531 A (MEIWA KASEI KK) 26 September 2013, claims, example 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2014-201691 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 27 October 2014, entire text (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
07 February 2018

Date of mailing of the international search report
20 February 2018

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041225

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 08-337547 A (ARAKAWA CHEM IND.) 24 December 1996, entire text (Family: none)	1-7
A	US 3836590 A (THE QUAKER OATS COMPANY) 17 September 1974, entire text & US 3941850 A, whole document	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G8/04(2006.01)i, G03F7/023(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. C08G8/00-8/38, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	JP 2013-189531 A（明和化成株式会社） 2013.09.26, 特許請求の範囲、実施例1 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2014-201691 A（DIC株式会社） 2014.10.27, 全文 （ファミリーなし）	1-7

☒ 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

07.02.2018

国際調査報告の発送日

20.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柳本 航佑

4 J

5080

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	JP 08-337547 A (荒川化学工業株式会社) 1996.12.24, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	US 3836590 A (THE QUAKER OATS COMPANY) 1974.09.17, 全文 & US 3941850 A (whole document)	1-7