

(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
2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/174199 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 39/14 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061676
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-101560 2014 年 5 月 15 日(15.05.2014) 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 5
番 5 8 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 1 2 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); 〒1010063 東
京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地 ワ
テラスタワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

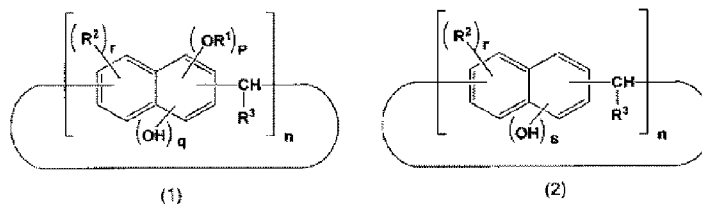
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND CONTAINING MODIFIED PHENOLIC HYDROXY GROUP, METHOD FOR PRODUCING COMPOUND CON-
TAINING MODIFIED PHENOLIC HYDROXY GROUP, PHOTSENSITIVE COMPOSITION, RESIST MATERIAL, AND RESIST COATING
FILM

(54) 発明の名称: 変性フェノール性水酸基含有化合物、変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法、感光性組成物、
レジスト材料及びレジスト塗膜



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a compound containing a modified phenolic hydroxy group, which has excellent photosensitivity and heat resistance; a photosensitive composition containing the compound; a resist material comprising the photosensitive composition; and a coating film comprising the resist material. The present invention provides a compound containing a modified phenolic hydroxy group, which comprises a molecular structure represented by general formula (1) [wherein R¹ represents a tertiary alkyl group, an alkoxyalkyl group, an aryloxyalkyl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a cyclic aliphatic hydrocarbon group containing a hetero atom, or a trialkylsilyl group; R² represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group which may have a substituent, an aralkyl group which may have a substituent, or a halogen atom; and R³ represents an alkyl group which may have a substituent, or an aryl group which may have a substituent] (wherein a molecular structure represented by general formula (2) is excluded).

(57) 要約: 本発明は、光感度及び耐熱性に優れる変性フェノール性水酸基含有化合物、当該化合物を含有する感光性組成物、当該感光性組成物からなるレジスト材料、及び当該レジスト材料からなる塗膜を提供することを目的として、下記一般式(1) [式中、R¹は3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、又はトリアルキルシリル基を表し、R²は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラールキル基、又はハロゲン原子を表し、R³は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。] で表される分子構造(但し、下記一般式(2)で表される分子構造を除く。)からなる変性フェノール性水酸基含有化合物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

変性フェノール性水酸基含有化合物、変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法、感光性組成物、レジスト材料及びレジスト塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、光感度、解像度及びアルカリ現像性が高く、かつ、耐熱性にも優れる感光性組成物、レジスト材料、その塗膜及びこれらの用途に最適な変性フェノール性水酸基含有化合物と該化合物の製造方法に関する。

背景技術

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

[0003] このうちポジ型フォトレジスト用の樹脂材料には、耐熱性とアルカリ溶解性に優れるノボラック型フェノール樹脂と、ナフトキノンジアジド化合物等の感光剤とからなる樹脂組成物が広く用いられてきたが、近年、回路パターンの細密化が進むに伴い光感度と解像度の更なる向上が求められている。また、半導体等の製造工程において様々な熱処理が施されることから、より高い耐熱性も求められている。すなわち、感度と耐熱性とを高いレベルで両立した新たなフォトレジスト用樹脂材料の開発が期待されている。

[0004] IC、LSI等の半導体製造、LCD等の表示装置の製造、印刷原版の製造など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レジストが知られている。例えば、耐熱性に優れるフェノール性水酸基含有化合物としてはジヒドロキシナフタレン型ノボラック樹脂（特許文献1参照。）や、カリック

スアレーン構造と呼ばれる筒状構造を有するフェノール性水酸基含有化合物（特許文献2参照。）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-248435号公報

特許文献2：特開2012-162474号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、アルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂の光感度は、樹脂中の水酸基等を酸解離型保護基で保護する化学増幅型にすることによって向上させることができるが、酸解離型保護基導入により耐熱性が低下する傾向にあり、耐熱性を向上させると光感度が低下するという問題がある。このように、ノボラック樹脂において感度と耐熱性とを高いレベルで両立するのは困難であった。

[0007] したがって、本発明が解決しようとする課題は、光感度及び耐熱性に優れる変性フェノール性水酸基含有化合物、当該変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法、当該変性フェノール性水酸基含有化合物を含有する感光性組成物、当該感光性組成物からなるレジスト材料及び当該レジスト材料からなる塗膜を提供することにある。

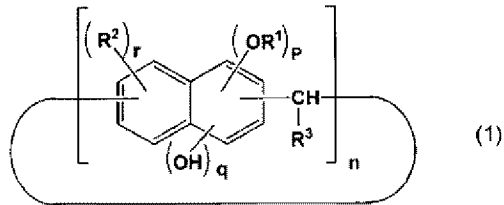
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ヒドロキシナフタレン型の環状化合物（カリックスアレーン化合物）は、耐熱性が著しく高く、汎用溶剤への溶解性に優れること、当該環状化合物中のフェノール性水酸基の少なくも一部を酸解離性基で保護することにより、感度と耐熱性の両方が優れた変性フェノール性水酸基含有化合物が得られること、当該変性フェノール性水酸基含有化合物を主成分とした感光性組成物は、光感度や解像度と耐熱性に優れるレジスト塗膜を形成し得るレジスト材料となることを

見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、下記一般式（１）

[0010] [化1]



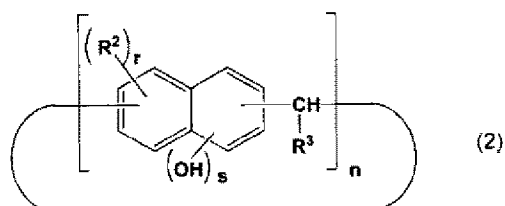
[0011] [式（１）中、 R^1 は３級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、又はトリアルキルシリル基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、

R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、複数存在する R^2 は、互いに同一でもよく異なってもよく、

R^3 は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、

p は０、１、又は２を表し、 q は０、１、又は２を表し、 r は４又は５を表し、 n は２～１０の整数を表す。但し、 p と q の和は１又は２であり、 p と q と r の和は６である。]

[0012] [化2]



[0013] [式（２）中、 R^2 、 R^3 、 r 、及び n は、前記式（１）と同じであり、 s は１又は２を表す。但し、 s と r の和は６である。]

で表される分子構造を除く。) かななることを特徴とする、変性フェノール性水酸基含有化合物に関する。

[0014] 本発明はまた、前記変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法に関する。

本発明は更に、前記変性フェノール性水酸基含有化合物と光酸発生剤とを含有する感光性組成物、前記感光性組成物からなるレジスト材料、及び前記レジスト材料からなるレジスト塗膜に関する。

発明の効果

[0015] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、光感度と耐熱性の両方に優れているため、当該変性フェノール性水酸基含有化合物を主成分とする本発明に係る感光性組成物、及びこれからなるレジスト材料から、光感度、解像度、及び耐熱性に優れた塗膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]合成例1において得られたフェノール化合物のGPCチャートである。
[図2]合成例1において得られた単離した環状化合物のGPCチャートである。
[図3]合成例1において得られた単離した環状化合物の¹H-NMRチャートである。
[図4]合成例1において得られた単離した環状化合物のIRスペクトルである。
[図5]合成例1において得られた単離した環状化合物のFD-MSスペクトルである。
[図6]合成例2において得られた環状化合物(3-a)のGPCチャートである。
[図7]合成例3において得られた環状化合物(3-b)のGPCチャートである。
[図8]合成例4において得られた環状化合物(3-c)のGPCチャートである。

[図9]合成例5において得られたノボラック樹脂のGPCチャートである。

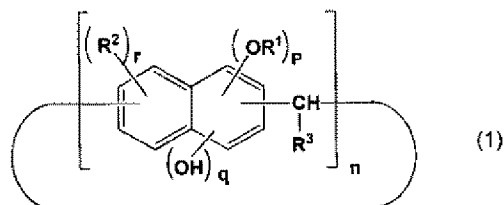
発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、ヒドロキシナフタレン型のカリックスアレーン化合物である。従来のナフトール型のカリックスアレーン化合物に比べて耐熱性に非常に優れている上に、フェノール性水酸基の少なくとも一部を酸解離型保護基で保護した化学増幅型の化合物であるため、光感度も非常に優れている。すなわち、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物を主成分とすることにより、従来困難であった光感度、解像度及びアルカリ現像性と、耐熱性とを兼備するレジスト塗膜を形成することが可能な感光性組成物やレジスト材料が得られる。

[0018] 従来のノボラック樹脂の水酸基を酸解離型保護基で保護する化学増幅型にすると、光感度と解像度を向上させることはできるが、保護基の導入による水素結合部位の消失により耐熱性が著しく低下するという問題を抱えていた。これに対して、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、ヒドロキシナフタレン型のカリックスアレーン化合物に酸解離型保護基を導入したため、耐熱性を損なうことなく光感度と解像度を向上させることはできた。

[0019] 具体的には、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、下記一般式(1)で表される分子構造からなることを特徴とする。一般式(1)中、 p は0、1、又は2を表し、 q は0、1、又は2を表し、 r は4又は5を表す。但し、 p と q の和は1又は2であり、 p と q と r の和は6である。

[0020] [化3]



[0021] 一般式(1)中、 R^1 は3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール

オキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、又はトリアルキルシリル基を表す。pが2の場合にはR¹は複数存在するが、この場合は、それらは同一でもよく異なってもよい。

[0022] 一般式(1)中のR¹が3級アルキル基の場合、R¹は、炭素原子数4～12の3級アルキル基が好ましく、炭素原子数4～8のアルキル基がより好ましく、炭素原子数4～6のアルキル基がさらに好ましい。具体的には、当該アルキル基としては、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等が挙げられる。

[0023] 一般式(1)中のR¹がアルコキシアルキル基の場合、当該アルコキシアルキル基中のアルキル基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましい。当該アルコキシアルキル基中のアルコキシ基部分は、炭素原子数1～12のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～8のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。具体的には、当該アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブチルオキシエチル基、*t*-ブチルオキシメチル基、*t*-ブチルオキシプロピル基、ペンチルオキシエチル基、イソアミルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシエチル基等が挙げられ、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブチルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基が好ましい。

[0024] 一般式(1)中のR¹がアリーロキシアルキル基の場合、当該アリーロキシアルキル基中のアルキル基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素原子数

1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましい。当該アリールオキシアルキル基中のアリール基部分としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。具体的には、当該アリールオキシアルキル基としては、例えば、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基、ナフチルオキシメチル基、ナフチルオキシエチル基、ナフチルオキシプロピル基等が挙げられ、フェノキシエチル基が好ましい。

[0025] 一般式(1)中の R^1 がアシル基の場合、当該アシル基中の炭化水素基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。当該アシル基としては、例えば、アセチル基、エタノイル基、プロパノイル基、*n*-ブタノイル基、*t*-ブタノイル基、ヘキサノイル基、2-エチルヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基、2-ナフトイル基等が挙げられ、アセチル基、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基が好ましい。

[0026] 一般式(1)中の R^1 がアルコキシカルボニル基の場合、当該アルコキシカルボニル基中のアルコキシ基部分は、炭素原子数1～12のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～8のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。具体的には、当該アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソアミルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられ、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基が好ましい。

[0027] 一般式(1)中の R^1 がアリールオキシカルボニル基の場合、当該アリール

オキシカルボニル基中のアリール基部分としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。具体的には、当該アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、インデニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ、フェノキシカルボニル基が好ましい。

[0028] 一般式(1)中の R^1 がヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基の場合、当該ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基は、環状の脂肪族炭化水素基の環を構成する1又は2の炭素原子が酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に置換された1価基である。当該ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基としては、5員環又は6員環のヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基であることが好ましく、5員環又は6員環の酸素原子含有環状脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。当該ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、ジオキサニル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリジニル基、オキサゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、テトラヒドロチオフェニル基、テトラヒドロチオピラニル基等が挙げられ、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基が好ましい。

[0029] 一般式(1)中の R^1 がトリアルキルシリル基の場合、当該トリアルキルシリル基の珪素原子に結合する3つのアルキル基部分は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。当該トリアルキルシリル基のアルキル基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましい。当該トリアルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等が挙げられ、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基が好ましい。

[0030] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物としては、一般式(1)

中の R^1 は、酸触媒条件下における開裂が進行し易く、光感度、解像度及びアルカリ現像性に優れる樹脂となることから、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状炭化水素基の何れかであることが好ましく、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブチルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、テトラヒドロフラニル基、又はテトラヒドロピラニル基であることがより好ましく、エトキシエチル基、ブチルオキシカルボニル基、又はテトラヒドロピラニル基であることがさらに好ましい。

[0031] 一般式(1)中、 R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。また、式(1)に R^2 は4又は5個存在するが、これらの複数の R^2 は、互いに同一でもよく、異なってもよい。

[0032] 一般式(1)中の R^2 がアルキル基の場合、当該アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましい。本発明においては、 R^2 がアルキル基の場合、 R^2 は、炭素原子数1～12のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～8のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基がさらに好ましい。具体的には、当該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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、オクチル基、シクロヘキシルエチル基、ノニル基、デシル基、アダマンチル基、ウンデシル基、アダマンチルメチル基、ドデシル基、アダマンチルエチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0033] 一般式(1)中の R^2 がアルコキシ基の場合、当該アルコキシ基中のアルキル基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましい。本発明においては、 R^2 がアルコキシ基の場合、 R^2 は、炭素原子数1～12のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～8のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。具体的には、当該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、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、クロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、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好ましい。

[0034] 一般式(1)中の R^2 が置換基を有していてもよいアリール基の場合、当該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。また、当該アリール基中の水素原子は、置換基により置換されていてもよく、当該置換基としては、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基等が挙げられる。当該アリール基が有する置換基の数は、特に制限されないが、好ましくは1～3個であり、より好ましくは1又は2個である。また、1のアリール基が複数の置換基を有する場合、それぞれの置換基は、互いに同一でもよく、異なってもよい。具体的には、置換基を有していてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシアルコキシフェニル基、アルコキシフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0035] 一般式(1)中の R^2 が置換基を有していてもよいアラルキル基の場合、当該アラルキル基中のアリール基部分としては、例えば、フェニル基、ナフチ

ル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

また、当該アラルキル基中のアルキル基部分は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましい。当該アラルキル基中のアリール基中の水素原子は、置換基により置換されていてもよく、当該置換基の種類や数としては、前記アリール基が有していてもよい置換基として挙げられたものと同様のものが挙げられる。具体的には、置換基を有していてもよいアラルキル基としては、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等が挙げられ、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が好ましい。

[0036] 一般式 (1) 中の R^2 がハロゲン原子の場合、当該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0037] 一般式 (1) で表される分子構造としては、 R^2 が水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基であることが好ましく、耐熱性に優れる樹脂となることから全ての R^2 が水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、全ての R^2 が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、又はシクロヘキシル基であることがさらに好ましく、全ての R^1 が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、又は t -ブチル基であることがよりさらに好ましく、全ての R^2 が水素原子であることが特に好ましい。

[0038] 一般式 (1) 中の R^3 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、

又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

[0039] 一般式(1)中の R^3 が置換基を有していてもよいアルキル基の場合、当該アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有する基であってもよいが、直鎖状の基であることが好ましい。本発明においては、 R^3 がアルキル基の場合、 R^3 は、炭素原子数1～12のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～8のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基がさらに好ましい。

[0040] 一般式(1)中の R^3 がアルキル基の場合、当該アルキル基中の水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。当該置換基としては、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基及びアリール基としては、それぞれ、 R^2 が取り得るアルコキシ基及びアリール基と同様のものが挙げられる。置換され得る水素原子の数は、特に制限されるものではないが、好ましくは1～3個であり、より好ましくは1又は2個である。また、1のアルキル基が複数の置換基を有する場合、それぞれの置換基は、互いに同一でもよく、異なってもよい。 R^3 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、フルオロメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、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、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0041] 一般式(1)中の R^3 が置換基を有していてもよいアリール基の場合、当該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。また、当該アリール基中の水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。当該置換基としては、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基及びアリール基としては、それぞれ、 R^2 が取り得るアルコキシ基及びアリール基と同様のものが挙げられる。置換され得る水素原子の数は、特に制限されるものではないが、好ましくは1～3個であり、より好ましくは1又は2個である。また、1のアリール基が複数の置換基を有する場合、それぞれの置換基は、互いに同一でもよく、異なってもよい。 R^3 の置換基を有していてもよいアリール基としては、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、ブロムフェニル基等が挙げられる。

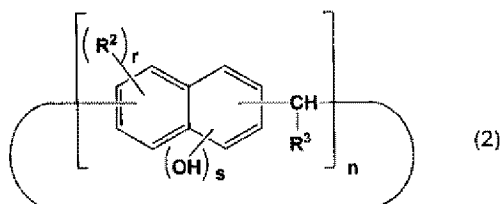
[0042] 一般式(1)で表される分子構造としては、ドライエッチング耐性及び耐熱分解性の高い変性フェノール性水酸基含有化合物が得られること、及び感度と解像度の高い感光性組成物が得られることから、 R^3 は置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましく、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシアルコキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等の水酸基含有アリール基であることがより好ましい。

[0043] 一般式(1)中の n は繰り返し単位数を表し、2～10の整数である。中でも、構造安定性に優れ耐熱分解性に優れる変性フェノール性水酸基含有化合物となることから、 n は2、3、4、5、6、8の何れかであることが好ましく、4であることが特に好ましい。

[0044] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物としては、前記一般式(1)で表される分子構造のうち、下記一般式(2)で表される分子構造のも

のは除かれる。一般式(2)中、 R^2 、 R^3 、 r 、及び n は、前記一般式(1)と同じであり、 s は1又は2を表す。但し、 s と r の和は6である。

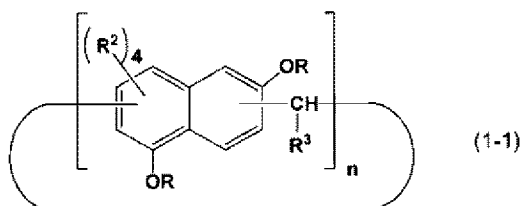
[0045] [化4]



[0046] 一般式(1)中、ナフタレン環に結合した $-O-R^1$ 及び $-OH$ (フェノール性水酸基)の置換位置は任意であり、ナフタレン環の2つの芳香環のうちどちらに結合していてもよい。中でも、解像度と耐熱性に優れる変性フェノール性水酸基含有化合物となることから、 p と q の和が1の場合、ナフタレン環に結合した $-O-R^1$ 又は $-OH$ の置換位置が1位であることが好ましく、 p と q の和が2の場合、ナフタレン環に結合した $-O-R^1$ 又は $-OH$ の置換位置が2, 7位であることが好ましい。

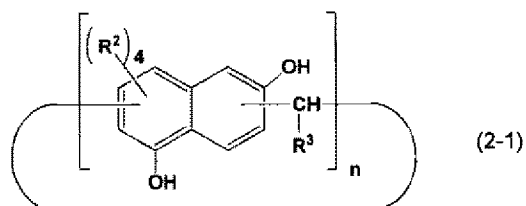
[0047] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物としては、下記一般式(1-1)で表される分子構造からなるものが好ましい。但し、下記一般式(2-1)で表される分子構造からなるものは除く。一般式(1-1)中、 R はそれぞれ独立して、水素原子又は R^1 を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記一般式(1)と同じである。複数存在する R 及び R^2 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、一般式(2-1)中、 R^2 及び R^3 は、前記一般式(1)と同じである。

[0048] [化5]



[0049]

[化6]



[0050] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物において、ナフチレン骨格を構成する炭素原子と結合するナフチレン骨格を構成する炭素原子と結合する $-O-R^1$ と $-OH$ （フェノール性水酸基）との存在比率 $[(O-R^1)/(OH)]$ は、光感度、解像度及びアルカリ現像性が高く、かつ、耐熱性にも優れる化合物となることから、 $5/95 \sim 50/50$ の範囲であることが好ましく、 $10/90 \sim 40/60$ の範囲であることがより好ましい。

[0051] ここで、変性フェノール性水酸基含有化合物中に存在する $-O-R^1$ で表される構造部位と、フェノール性水酸基との存在比率は、下記条件で測定される $^{13}C-NMR$ 測定において、フェノール性水酸基が結合するナフタレン環上の炭素原子に由来する $145 \sim 160$ ppmのピークと、 $-O-R^1$ で表される構造部位中のフェノール性水酸基由来の酸素原子に結合している R^1 中の炭素原子に由来する $95 \sim 105$ ppmのピークとの比から算出される値である。

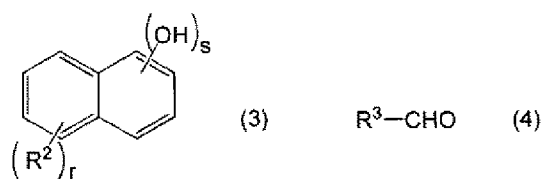
装置：日本電子株式会社製「JNM-LA300」

溶媒： $DMSO-d_6$

[0052] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、下記一般式（3）で表されるヒドロキシナフタレン類（A）と下記一般式（4）で表されるアルデヒド類（B）とを反応させて得られるフェノール性水酸基含有中間体から得られる。一般式（3）中、 R^2 、 r は、前記一般式（1）と同じであり、 s は1又は2を表す。但し、 s と r の和は6である。また、一般式（4）中、 R^3 は、前記一般式（1）と同じである。

[0053]

[化7]



[0054] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、例えば、前記一般式 (3) で表されるヒドロキシナフタレン類 (A) と前記一般式 (4) で表されるアルデヒド類 (B) とを、疎水性の有機溶剤と水との混合溶媒中、酸触媒条件下で反応させてフェノール性水酸基含有中間体を得、次いで、得られたフェノール性水酸基含有中間体のフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部を、3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、及びトリアルキルシリル基からなる群より選択される一種以上で置換することにより製造できる。

[0055] ヒドロキシナフタレン類 (A) としては、前記一般式 (3) で表されるものであれば特に限定されるものではないが、中でも、1-ナフトール、2-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、及びこれらの芳香核に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子が1つ乃至複数置換した化合物が挙げられ、1-ナフトール、2-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンが好ましく、2,7-ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。なお、原料として用いるヒドロキシナフタレン類 (A) は、1種類の化合物であってもよく、2種類以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0056] アルデヒド類 (B) としては、前記一般式 (4) で表されるものであれば特に限定されるものではないが、中でも、アセトアルデヒド、プロピルアル

デヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド等のアルキルアルデヒド；サリチルアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-ヒドロキシ-4-メチルベンズアルデヒド、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシベンズアルデヒド；2-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシベンズアルデヒド等のヒドロキシ基とアルコキシ基の両方を有するベンズアルデヒド；メトキシベンズアルデヒド、エトキシベンズアルデヒド等のアルコキシベンズアルデヒド；1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、6-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒド等のヒドロキシナフトアルデヒド；ブロムベンズアルデヒド等のハロゲン化ベンズアルデヒド等が好ましく、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、又は2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒドがより好ましく、サリチルアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドがさらに好ましい。なお、原料として用いるアルデヒド類（B）は、1種類の化合物であってもよく、2種類以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。

[0057] フェノール性水酸基含有中間体が効率的に生成することから、ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）との反応割合は、両者のモル比〔（A）／（B）〕が0.5～1.5の範囲となる条件で行うことが好ましい。ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）の反応割合を前記範囲内とすることにより、得られたフェノール性水酸基含有中間体内に残留する未反応のヒドロキシナフタレン類（A）量を低減させることができる。

[0058] ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）との反応は、水と有

機溶剤との混合溶媒中で行われる。反応に用いる有機溶剤としては、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；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類；酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類等が挙げられる。反応に用いる有機溶剤は、１種類のみからなってもよく、２種類以上の混合溶剤であってもよい。中でも、ブタノール、オクタノール、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンからなる群より選択される１種以上を用いることが好ましく、水層と有機層の分離性からメチルイソブチルケトンを用いることがより好ましい。

[0059] 反応に用いる混合溶媒における有機溶媒の使用割合としては、ヒドロキシナフタレン類（Ａ）１００質量部に対して有機溶媒５０～５００質量部が、反応速度が十分早く効率良くフェノール性水酸基含有中間体が得られること、フェノール性水酸基含有中間体の製造後の蒸留による溶剤除去の時間が比較的短時間ですむこと等の理由から好ましく、１００～５００質量部がより好ましい。

[0060] 反応に用いる混合溶媒における水の使用割合としては、ヒドロキシナフタレン類（Ａ）１００質量部に対し、３０～３００質量部の水を用いる。多量の水を反応系内に存在させることにより、分子量の大きさに関わりなく低分子量体、残モノマー（ヒドロキシナフタレン類（Ａ））の残存量が少ないフェノール性水酸基含有中間体を得られる。反応系内の水の量としては、ヒドロキシナフタレン類（Ａ）１００質量部に対して３５～２５０質量部がより好ましい。

[0061] 反応に用いる酸触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸、臭化水素酸、過塩素酸、リン酸等の無機酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼ

ンスルホン酸等のスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、モノクロ酢酸、ジクロル酢酸等の有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸等が挙げられる。中でも、強酸性を示し、ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）との反応を高活性で促進することから、p-トルエンスルホン酸が好ましい。これら酸触媒の使用量は、反応原料の総質量に対し0.1～25質量%の範囲で用いることが好ましい。

[0062] ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）とを反応させる際の温度条件は、反応効率が高いことから、50～120℃の範囲であることが好ましい。特に、2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドを反応させる場合には、60～90℃で反応させることが好ましい。

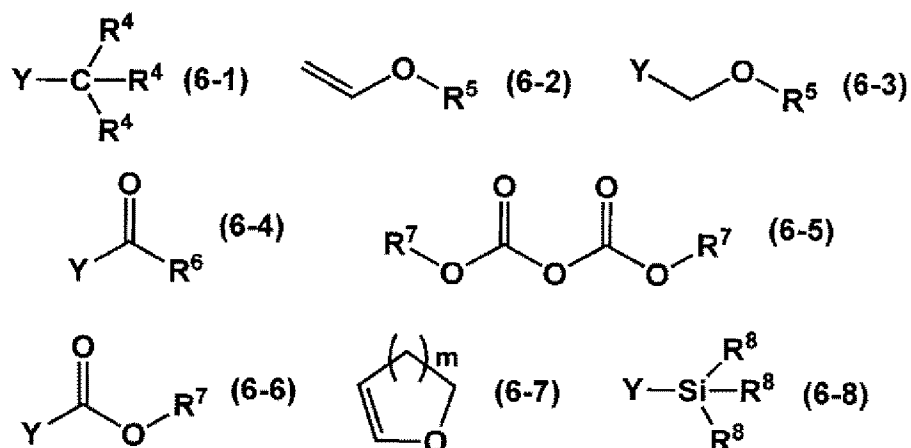
[0063] ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）との反応は、例えば、以下のようにして行うことができる。まず、温度計、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、ヒドロキシナフタレン類（A）、有機溶剤、アルデヒド類（B）及び水を仕込む。ヒドロキシナフタレン類（A）、有機溶剤、アルデヒド類（B）及び水を仕込んだ後、攪拌する。攪拌しながら酸触媒を添加する。酸触媒の使用量は、通常ヒドロキシナフタレン類（A）100質量部に対して0.01～5質量部である。それ以上用いても構わないが、中和工程に大量のアルカリと、それに余分な時間を有することになるので、適宜決定すればよい。

[0064] 反応系にヒドロキシナフタレン類（A）、アルデヒド類（B）、有機溶剤及び水を仕込むことにより、ヒドロキシナフタレン類（A）が有機溶媒相中に溶解乃至分散し、かつ、アルデヒド類（B）が水相中に溶解乃至分散する。反応系中の有機溶媒相と水層とは攪拌しても「均一」に混ざり合う（溶解）ものではなく、「不均一」の状態となっている。二つの層が「不均一」の状態を形成していればよく、有機層の一部が水層と「均一」に混ざっていてもよく、水層の一部が有機層と「均一」に混ざっていてもよい。なお、ヒドロキシナフタレン類（A）の一部が水中に溶解乃至分散していてもよく、アルデヒド類（B）の一部が有機溶媒中に溶解乃至分散していてもよい。

[0065] 次いで、反応系に酸触媒を添加した後、反応系を昇温する。反応温度まで昇温した後、攪拌下、ヒドロキシナフタレン類（A）とアルデヒド類（B）とを反応させる。反応時間は、通常0.5～10時間である。反応終了後、反応系を分液ロートに移し、水層を有機層から分離除去する。その後、有機層を洗浄液が中性を示すまで洗浄する。洗浄後、有機層を加熱・減圧下に放置し、有機層から有機溶剤を除去することにより未反応モノマー（ヒドロキシナフタレン類（A））の残存量が少ないフェノール性水酸基含有中間体を得ることができる。

[0066] 次いで、得られたフェノール性水酸基含有中間体のフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部を、3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、又はトリアルキルシリル基の何れかで置換する。具体的には、フェノール性水酸基含有中間体と、下記一般式（6-1）～（6-8）からなる群から選ばれる一種以上の化合物（以下「保護基導入剤」と略記する。）とを反応させることにより、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物が得られる。下記一般式（6-1）～（6-8）中、Yはハロゲン原子を表し、R⁴～R⁸はそれぞれ独立して、炭素原子数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。また、mは1又は2を表す。

[0067] [化8]



- [0068] 前記保護基導入剤の中でも、酸触媒条件下における開裂が進行し易く、光感度、解像度及びアルカリ現像性に優れる変性フェノール性水酸基含有化合物が得られることから、前記一般式(6-2)、(6-5)又は(6-7)で表される化合物が好ましく、エチルビニルエーテル、二炭酸ジ-*t*-ブチル、ジヒドロピランが特に好ましい。
- [0069] 前記フェノール性水酸基含有中間体と前記一般式(6-1)～(6-8)の何れかで表される保護基導入剤との反応は、保護基導入剤として何れの化合物を用いるかによって異なる。保護基導入剤として前記一般式(6-1)、(6-3)、(6-4)、(6-5)、(6-6)、(6-8)の何れかで表される化合物を用いる場合には、例えば、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基性触媒条件下で反応させる方法が挙げられる。また、保護基導入剤として前記一般式(6-2)又は(6-7)で表される化合物を用いる場合には、例えば、塩酸等の酸性触媒条件下で反応させる方法が挙げられる。
- [0070] 前記フェノール性水酸基含有中間体と前記一般式(6-1)～(6-8)の何れかで表される保護基導入剤との反応割合は、保護基導入剤として何れの化合物を用いるかによっても異なるが、得られる変性フェノール性水酸基含有化合物中に存在する-O-R¹で表される構造部位と、フェノール性水酸基との存在比率 $\left[(-O-R^1) / (OH) \right]$ が5/95～50/50の範囲となるような割合で反応させることが好ましい。即ち、前記フェノール性水酸基含有中間体のフェノール性水酸基の合計1モルに対し、前記保護基導入剤が0.1～0.75モルとなる割合で反応させることが好ましく、0.15～0.5モルとなる割合であることがより好ましい。
- [0071] 前記フェノール性水酸基含有中間体と前記保護基導入剤との反応は有機溶剤中で行ってもよい。ここで用いる有機溶剤は例えば、1,3-ジオキソラン等が挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上の混合溶剤として用いてもよい。
- [0072] 反応終了後は、反応混合物をイオン交換水中に注ぎ、沈殿物を減圧乾燥するなどして目的の変性フェノール性水酸基含有化合物を得ることができる。

- [0073] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、汎用有機溶剤への溶解性及び耐熱分解性に優れることから、接着剤や塗料、フォトレジスト、プリント配線基板等の各種の電気・電子部材用途に用いることができる。特に、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、酸によりナフタレン環に結合した $-O-R^1$ が解離してフェノール性水酸基となる、すなわち、酸によりアルカリ溶解性が変化する化合物であるため、感光性組成物の主成分として好適であり、光感度と解像度に優れるレジスト材料となる。例えば当該感光性組成物をポジ型レジスト用途に用いた場合には、感光前の耐アルカリ溶解性と感光後のアルカリ溶解性との両方に優れる光感度の高いレジスト塗膜を形成でき、微細なレジストパターンの形成が可能となる。
- [0074] 本発明に係る感光性組成物は、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物と共に、光酸発生剤を含有することが好ましい。当該光酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアゾニウム塩、ジスルホン化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの具体例としては、例えば、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2,4-ビス（トリブロモメチル）-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロアルキル基含有s-トリアジン誘導体；
- [0075] 1,2,3,4-テトラブロモブタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素化合物；ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素化合物；
- [0076] ビス（トリクロロメチル）ベンゼン、ビス（トリブロモメチル）ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体；トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン化合物；2,3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物；

トリス（２，３－ジブロモプロピル）イソシアヌレートなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート化合物；

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

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

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

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

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

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

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

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

[0082] これら光酸発生剤の添加量は、光感度の高い感光性組成物となることから、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物１００質量部に対し、０．１～２０質量部の範囲で用いることが好ましい。

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

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

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

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

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

[0087] 前記有機塩基化合物を添加する場合、その添加量は、光酸発生剤の含有量

に対して、0.1～100モル%の範囲であることが好ましく、1～50モル%の範囲であることがより好ましい。

[0088] 本発明に係る感光性組成物は、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物に加え、その他のアルカリ溶解性樹脂を併用してもよい。その他のアルカリ溶解性樹脂は、それ自体がアルカリ現像液に可溶なもの、或いは、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物と同様に、光酸発生剤等の添加剤と組み合わせて用いることによりアルカリ現像液へ溶解するものであれば、何れのものも用いることができる。

[0089] ここで用いるその他のアルカリ溶解性樹脂は、例えば、前記変性フェノール性水酸基含有化合物以外のフェノール性水酸基含有樹脂、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、これらの水酸基を本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物と同様に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、(メタ)アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体、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等が挙げられる。

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

基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等のフェノール樹脂が挙げられる。

[0091] 前記他のフェノール性水酸基含有樹脂の中でも、感度が高く、耐熱性にも優れる感光性樹脂組成物となることから、クレゾールノボラック樹脂又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂が好ましい。クレゾールノボラック樹脂又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂は、具体的には、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1つのクレゾールとアルデヒド化合物とを必須原料とし、適宜その他のフェノール性化合物を併用して得られるノボラック樹脂である。

[0092] 前記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よく、2種以上を併用してもよい。これらその他のフェノール性化合物を用いる場合、その使用

量は、クレゾール原料の合計 1 モルに対し、その他のフェノール性化合物が 0.05～1 モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0093] また、前記アルデヒド化合物は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキザール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよく、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よい。ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物を併用する場合、その他のアルデヒド化合物の使用量は、ホルムアルデヒド 1 モルに対して、0.05～1 モルの範囲とすることが好ましい。

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

[0095] 前記フェノール性化合物とアルデヒド化合物との反応は、酸触媒存在下 60～140℃の温度条件で行い、次いで減圧条件下にて水や残存モノマーを除去する方法が挙げられる。ここで用いる酸触媒は、例えば、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよく、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。

[0096] 以上詳述したクレゾールノボラック樹脂、又はクレゾールと他のフェノール性化合物との共縮ノボラック樹脂の中でも、メタクレゾールを単独で用いたクレゾールノボラック樹脂、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。

[0097] 前記その他のアルカリ溶解性樹脂を用いる場合、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物とその他のアルカリ溶解性樹脂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。中でも、本発明が奏する光感度、解像度及びアルカリ現像性が高く、かつ、耐熱性にも優れる効果が十分に発現することから、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物とその他のアルカリ溶解性樹脂との合計に対し、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物を60質量%以上用いることが好ましく、80質量%以上用いることがより好ましい。

[0098] 本発明に係る感光性組成物は、更に、通常のレジスト材料に用いる感光剤を含有してもよい。ここで用いる感光剤は、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。

[0099] 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；

[0100] 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；

[0101] 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；

[0102] 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よく、２種類以上を併用してもよい。

[0103] 前記感光剤を用いる場合、その配合量は、光感度に優れる組成物となることから、本発明に係る感光性組成物中の樹脂固形分（本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物の固形分を含む。）１００質量部に対し５～３０質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0104] 本発明に係る感光性組成物は、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よい。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よく、2種類以上を併用してもよい。

[0105] これらの界面活性剤の配合量は、本発明に係る感光性組成物中の樹脂固形分100質量部に対し0.001～2質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0106] 本発明に係る感光性組成物は、さらに、充填材を含有していてもよい。充填材により、塗膜の硬度や耐熱性を向上させることができる。本発明に係る感光性組成物が含有する充填材としては、有機充填材であってもよいが、無機充填材が好ましい。無機充填材としては、例えば、シリカ、マイカ、タルク、クレー、ベントナイト、モンモリロナイト、カオリナイト、ワラストナイト、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、酸化亜鉛、ガラス繊維等が挙げられる。中でも、熱膨張率を低くすることができるため、シリカを用いることが好ましい。

[0107] 本発明に係る感光性組成物をフォトレジスト用途に用いる場合には、前記変性フェノール性水酸基含有化合物、光酸発生剤の他、更に必要に応じて有

機塩基化合物やその他の樹脂、感光剤、界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解又は分散させることによりレジスト材料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、或いは、該レジスト材料をフィルム状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、単層フィルムでも複数の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。

[0108] 本発明に係るレジスト材料に用いる有機溶剤は、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、2種類以上を併用してもよい。

- [0109] 本発明に係る感光性組成物は、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調整できる。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調整することができる。
- [0110] 本発明に係る感光性組成物からなるレジスト材料を用いたフォトリソグラフィの方法は、例えば、シリコン基板フォトリソグラフィを行う対象物上にレジスト材料を塗布し、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、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターブレードコート等の何れの方法でもよい。次にレジストパターンの作成であるが、本発明に係るレジスト材料がポジ型である場合には、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。
- [0111] ここでの露光光源は、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等が挙げられ、紫外光としては高圧水銀灯のg線（波長436nm）、h線（波長405nm）i線（波長365nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）、EUVレーザー（波長13.5nm）等が挙げられる。本発明に係る感光性組成物は光感度及びアルカリ現像性が高いことから、何れの光源を用いた場合にも高い解像度でのレジストパターン作成が可能となる。
- [0112] また、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、ナフタレン環構造を複数含んでなるカリックスアレーン構造を有することから剛直性に富み、これをレジスト下層膜用途に用いた場合には、ハロゲン系プラズマガス等によるドライエッチング耐性及び耐熱分解性に優れるものとなる。さらに、このようなナフタレン環構造を多く含む化合物は屈折率と吸光度の高いものであることから、硬化物における光反射性が低く、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、レジスト下層膜材料としても好適な材料であ

る。

[0113] また、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、耐熱性に優れていることから、当該変性フェノール性水酸基含有化合物を主成分とする感光性組成物からなる薄膜（例えば、レジスト塗膜）は、必要に応じてレジストパターンを形成した後、最終製品にも残存する永久膜として好適である。部材の間に空隙がある製品では、永久膜の部材側と空隙側の熱時膨張差により、ひずみが生じる場合があるが、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物を主成分とする感光性組成物からなる永久膜は、このようなひずみが生じ難いという優れた性質を有する。

[0114] なお、永久膜とは、主にＩＣ、ＬＳＩ等の半導体デバイスや薄型ディスプレイ等の表示装置において、製品を構成する部品上や部品間に形成された感光性組成物からなる塗膜であり、製品完成後にも残存しているものである。永久膜の具体例としては、半導体デバイス関係ではソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層、ＬＣＤ、ＯＥＬＤに代表される薄型ディスプレイ関係では薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルター保護膜、ブラックマトリックス、スペーサーなどが挙げられる。

[0115] 本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物は、カリックスアレーン構造を有しているため、当該当該構造に起因する包接機能や触媒機能を利用して、金属イオンの定性又は定量分析、金属イオンの分離、分子センサー、人工酵素、各種クロマトグラフィ用材料、トナーにおける電荷制御剤等への応用も期待できる。

実施例

[0116] 以下、実施例等を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。以下において、「部」及び「％」は特に断わりのない限り質量基準である。

[0117] ＜樹脂のＧＰＣ測定＞

樹脂（変性フェノール性水酸基含有化合物）の分子量分布は、ＧＰＣによ

り、ポリスチレン標準法において、以下の測定条件にて測定した。

[0118] (GPCの測定条件)

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：昭和電工株式会社製「Shodex KF802」(8.0 mm I.D. × 300 mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF802」(8.0 mm I.D. × 300 mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF803」(8.0 mm I.D. × 300 mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF804」(8.0 mm I.D. × 300 mm)、

検出器：ELSD (オルテックジャパン株式会社製「ELSD2000」)、

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

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン (THF)

流速 1.0 mL/分

試料：樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(5 μL)、

標準試料：前記「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

東ソー株式会社製「F-550」

[0119] <¹H-NMRの測定条件>

装置：日本電子株式会社製 AL-400、

測定モード：SGNNE（NOE消去の¹H完全デカップリング法）、

溶媒：ジメチルスルホキシド、

パルス角度：45°パルス、

試料濃度：30wt%、

積算回数：100回。

[0120] <IRの測定条件>

装置：日本分光株式会社製 FT/IR-4200 type A、

測定方法：KBr錠剤法、

測定モード：吸光度（Abs）、

分解：4cm⁻¹、

積算回数：32回、

横軸：Wavenumber（cm⁻¹）、

縦軸：Abs。

[0121] <FD-MSスペクトルの測定条件>

樹脂（変性フェノール性水酸基含有化合物）のFD-MSスペクトルは、日本電子株式会社製の二重収束型質量分析装置「AX505H（FD505H）」を用いて測定した。

[0122] [合成例1] <1,6-DHNと4-ヒドロキシベンズアルデヒドとの環状化合物>

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに、1, 6-DHN (1, 6-ジヒドロキシナフタレン) 160質量部、4-ヒドロキシベンズアルデヒド122質量部、2-エトキシエタノール290質量部、95%硫酸1.7質量部を仕込み、80℃に昇温後8時間攪拌して反応させた。反応終了後、酢酸エチル300g、イオン交換水160gを加えた後、分液漏斗で下層よりpH1の水層を棄却した。次いで、イオン交換水160gによる有機層洗浄を7回実施し、棄却される水層がpH4であることを確認した。上層の有機層を、エバポレータを用いて加熱減圧濃縮、乾燥を行い、目的の環状化合物がGPC面積比で89%含まれるフェノール化合物247質量部を得た。収率は93%であり、FD-MSスペクトルから環状化合物を示す1156のピークが検出された。得られたフェノール化合物のGPCスペクトルを図1に示す。

[0123] 次いで、得られたフェノール化合物100gをメタノール100gに溶解した後、イオン交換水300gに攪拌しながら滴下し、再沈殿操作を行った。生成した沈殿をフィルターでろ過し、得られたろ過残渣を分取し、減圧乾燥器を用いて乾燥を行い、目的の環状化合物60質量部を得た。単離された環状化合物のGPCチャートを図2に、¹H-NMRチャートを図3に、IRスペクトルを図4に、FD-MSスペクトルを図5に、それぞれ示す。

[0124] [合成例2]

冷却管を設置した100mL容2口フラスコに、合成例1で単離した環状化合物4.4g、ジヒドロピラン4.2gを仕込み、1, 3-ジオキソラン30gに溶解させた。次いで、反応系の溶液に、35wt%塩酸水溶液0.01gを添加した後、25℃（室温）で4時間反応を行った。反応後、反応系の溶液に25wt%アンモニア水溶液0.1gを添加した後、イオン交換水100g中に注ぎ、反応物を沈殿させた。得られた反応物を80℃、1.3kPaで減圧乾燥し、環状化合物(3-a)4.3gを得た。得られた環状化合物(3-a)のGPCスペクトルを図6に示す。ピークの広幅化により、目的生成物が得られたことを確認した。

[0125] [合成例 3]

ジヒドロピラン 4. 2 g に代えてエチルビニルエーテル 3. 6 g を用いた以外は合成例 2 と同様にして反応を行い、得られた反応物を沈殿させた後、減圧乾燥し、環状化合物 (3-b) 4. 1 g を得た。得られた環状化合物 (3-b) の GPC スペクトルを図 7 に示す。ピークの広幅化により、目的生成物が得られたことを確認した。

[0126] [合成例 4]

ジヒドロピラン 4. 2 g に代えて二炭酸ジ-*t*-ブチル 10. 9 g を用いた以外は合成例 2 と同様にして反応を行い、得られた反応物を沈殿させた後、減圧乾燥し、環状化合物 (3-c) 4. 2 g を得た。得られた環状化合物 (3-c) の GPC スペクトルを図 8 に示す。ピークの広幅化により、目的生成物が得られたことを確認した。

[0127] [合成例 5]

温度計、攪拌器を備えた 2 L 容 4 つ口フラスコに、*m*-クレゾール 648 g (6 mol)、*p*-クレゾール 432 g (4 mol)、シュウ酸 2. 5 g (0. 2 mol)、42%ホルムアルデヒド 492 g を仕込み、100℃に昇温し、反応させた。反応終了後、常圧で 200℃まで脱水、蒸留し、230℃、6 時間減圧蒸留を行い、目的のノボラック樹脂 736 g を得た。得られたノボラック樹脂の GPC スペクトルを図 9 に示す。

[0128] [合成例 6]

合成例 1 で単離した環状化合物 4. 4 g に代えて合成例 5 で得られたノボラック樹脂 6. 1 g を用いた以外は合成例 2 と同様にして反応を行い、得られた反応物を沈殿させた後、減圧乾燥し、ノボラック樹脂 (3-d) 6. 0 g を得た。

[0129] [実施例 1]

合成例 2~4、6 で合成したノボラック樹脂 (3-a) ~ (3-d) について、表 1 に示すように、樹脂成分と光酸発生剤であるジフェニル (4-メチルフェニル) スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート (和光純

薬社製、W P A G - 3 3 6)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 1 9 / 1 / 8 0 (質量部) で混合して溶解させた後、0.2 μ m メンブランフィルターを用いて濾過し、感光性組成物 (ポジ型レジスト組成物) とした。

得られた各ポジ型感光性組成物について、アルカリ現像性、感度、解像度、及び耐熱性を評価した。評価方法は下記の通りとした。評価結果を表 1 に示す。

[0130] <アルカリ現像性評価>

感光性組成物を、5 インチシリコンウェハー上に約 1 μ m の厚さになるようにスピncerで塗布し、110℃のホットプレート上で60秒間乾燥させた。得られたウェハーを、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秒間浸漬させた後、110℃のホットプレート上で60秒間乾燥させた。当該感光性組成物の塗膜の膜厚を、現像液浸漬前後で測定し、その差分を60で除した値をアルカリ現像性 (A D R (nm/s)) とした。露光させる場合は、g h i 線ランプ (ウシオ電機社製、マルチライト) で十分に露光される100mJ/cm²照射した後、140℃、60秒間の条件でP E B (Post Exposure Bake) を施したウェハーを用いてA D R 測定を実施した。

[0131] <感度評価>

感光性組成物を約 1 μ m の厚さで塗布して乾燥せしめたウェハー上に、ラインアンドスペースが1:1の1~10 μ mレジストパターン対応のマスクを密着させた後、g h i 線ランプで3 μ mを忠実に再現することのできる露光量 (E o p 露光量) を求めた。

[0132] <解像度評価>

感光性組成物を塗布して乾燥したシリコンウェハー上にフォトマスクを乗せ、g h i 線ランプ (ウシオ電機社製、マルチライト) で100mJ/cm²照射し感光せしめた。照射後の塗膜を、A D R 測定と同様にして現像し乾燥させた。現像後のウェハー上のレジストパターンのパターン状態を、キーエ

ンス社製レーザーマイクロスコープ（VK-8500）を用いて評価した。評価は、 $L/S = 5 \mu m$ で解像できているものを「○」、 $L/S = 5 \mu m$ で解像できていないものを「×」とした。

[0133] <耐熱性評価>

感光性組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1 \mu m$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 $110^\circ C$ のホットプレート上で60秒間乾燥させた。得られたウェハーより樹脂分をかきとり、 T_g を測定した。 T_g の測定は、示差走査熱量計（株式会社TAインスツルメント製、示差走査熱量計（DSC）Q100）を用いて、窒素雰囲気下、温度範囲： $-100 \sim 200^\circ C$ 、昇温速度： $10^\circ C/分$ の条件で走査を行い、測定結果をガラス転移温度（ T_g ）とした。

[0134] [表1]

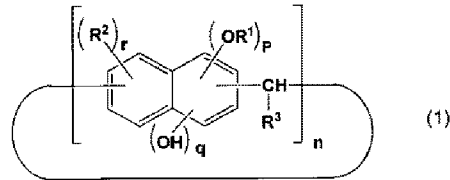
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ノボラック樹脂(3-a)	19	—	—	—
ノボラック樹脂(3-b)	—	19	—	—
ノボラック樹脂(3-c)	—	—	19	—
ノボラック樹脂(3-d)	—	—	—	19
光酸発生剤(WPAG-336)	1	1	1	1
PGMEA	80	80	80	80
合計	100	100	100	100
評価				
ADR(nm/s) 露光前	0	0	0	0
露光後	156	174	182	21
感度 (mJ/cm^2)	45	40	35	230
解像度	○	○	○	○
耐熱性(T_g) ($^\circ C$)	>200	>200	>200	86

[0135] この結果、本発明に係る変性フェノール性水酸基含有化合物である環状化合物(3-a)～(3-c)を含有する感光性組成物からなる塗膜（実施例1～3）は、露光後のADRが $150 nm/s$ 以上と良好であり、感度と解像度も高く、 T_g が $200^\circ C$ 以上と十分に高く耐熱性も良好であった。これに対して、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基に酸解離性基を導入したノボラック樹脂(3-d)を含有する感光性組成物からなる塗膜（比較例1）では、解像度は実施例1～3と同程度に良好であったが、ADR、感度、及び耐熱性のいずれもが実施例1～3よりも悪かった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）

[化1]



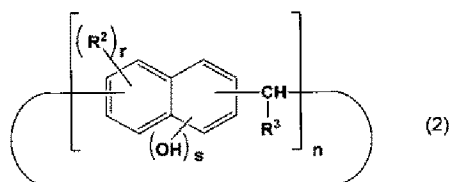
〔式（１）中、 R^1 は３級アルキル基、アルコシアルキル基、アリーロキシアルキル基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、又はトリアルキルシリル基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、

R^2 は水素原子、アルキル基、アルコシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、複数存在する R^2 は、互いに同一でもよく異なってもよく、

R^3 は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、

p は０、１、又は２を表し、 q は０、１、又は２を表し、 r は４又は５を表し、 n は２～１０の整数を表す。但し、 p と q の和は１又は２であり、 p と q と r の和は６である。〕で表される分子構造（但し、下記一般式（２）

[化2]

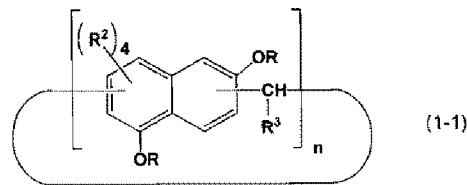


[式(2)中、 R^2 、 R^3 、 r 、及び n は、前記式(1)と同じであり、 s は1又は2を表す。但し、 s と r の和は6である。]

で表される分子構造を除く。)からなることを特徴とする、変性フェノール性水酸基含有化合物。

[請求項2] 下記一般式(1-1)

[化3]



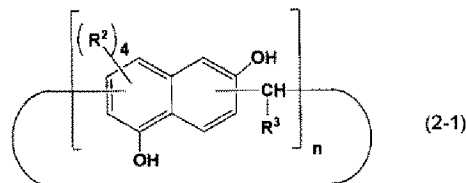
[式(1-1)中、 R はそれぞれ独立して、水素原子又は R^1 を表し、

、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記式(1)と同じである。]

で表される分子構造(但し、下記一般式(2-1)

[化4]



[式(2-1)中、 R^2 及び R^3 は、前記式(1)と同じである。]

で表される分子構造を除く。)からなる、請求項1記載の変性フェノール性水酸基含有化合物。

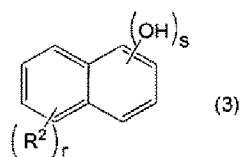
[請求項3] ナフタレン環に結合した $-O-R^1$ とフェノール性水酸基との存在比率 $[(O-R^1)/(OH)]$ が $5/95 \sim 50/50$ の範囲である、請求項1又は2に記載の変性フェノール性水酸基含有化合物。

[請求項4] 前記 R^1 が、アルコキシアルキル基、アルコシカルボニル基、又は酸素原子含有環状脂肪族炭化水素基である、請求項1～3のいずれ

か一項に記載の変性フェノール性水酸基含有化合物。

[請求項5] 下記一般式 (3)

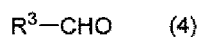
[化5]



[式 (3) 中、 R^2 、 x は、前記式 (1) と同じであり、 s は 1 又は 2 を表す。但し、 s と x の和は 6 である。]

で表されるヒドロキシナフタレン類 (A) と下記一般式 (4)

[化6]



[式 (4) 中、 R^3 は、前記式 (1) と同じである。]

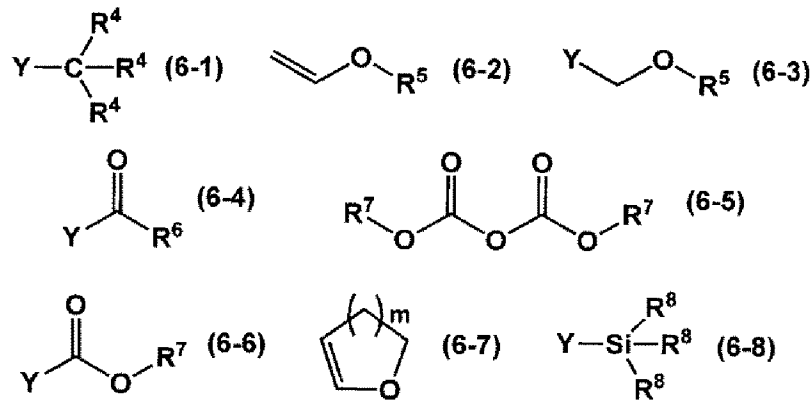
で表されるアルデヒド類 (B) とを、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下で反応させてフェノール性水酸基含有中間体を得、次いで、得られたフェノール性水酸基含有中間体のフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部を、3級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ原子含有環状脂肪族炭化水素基、及びトリアルキルシリル基からなる群より選択される一種以上で置換することを特徴とする、変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法。

[請求項6] 前記ヒドロキシナフタレン類 (A) が1-ナフトール、2-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンからなる群から選ばれる1種以上のものであり、アルデヒド類 (B) がサリチルアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド及び4-ヒドロキシベンズアルデヒドからなる群から選ばれる1種以上のものである請求項5記載の変性

フェノール性水酸基含有化合物の製造方法。

[請求項7] 前記フェノール性水酸基含有中間体と下記一般式

[化0]



〔一般式（６－１）～（６－８）中、Ｙはハロゲン原子を表し、 R^4 ～ R^8 はそれぞれ独立して、炭素原子数１～６のアルキル基、又はフェニル基を表す。また、 m は１又は２を表す。〕からなる群から選ばれる一種以上の化合物とを反応させる請求項５記載の変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法。

[請求項8] 前記化合物がエチルビニルエーテル、二炭酸ジ－ｔ－ブチル、ジヒドロピランからなる群から選ばれる一種以上のものである請求項７記載の変性フェノール性水酸基含有化合物の製造方法。

[請求項9] 請求項１～４の何れか一項に記載の変性フェノール性水酸基含有化合物と光酸発生剤とを含有する感光性組成物。

[請求項10] 請求項９記載の感光性組成物からなるレジスト材料。

[請求項11] 請求項１０記載のレジスト材料からなるレジスト塗膜。

[図1]

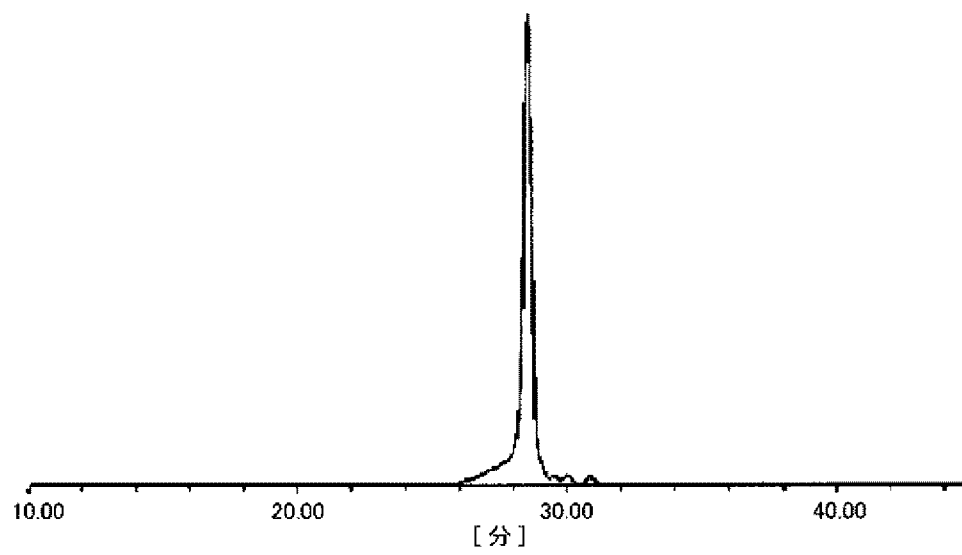


図 1

[図2]

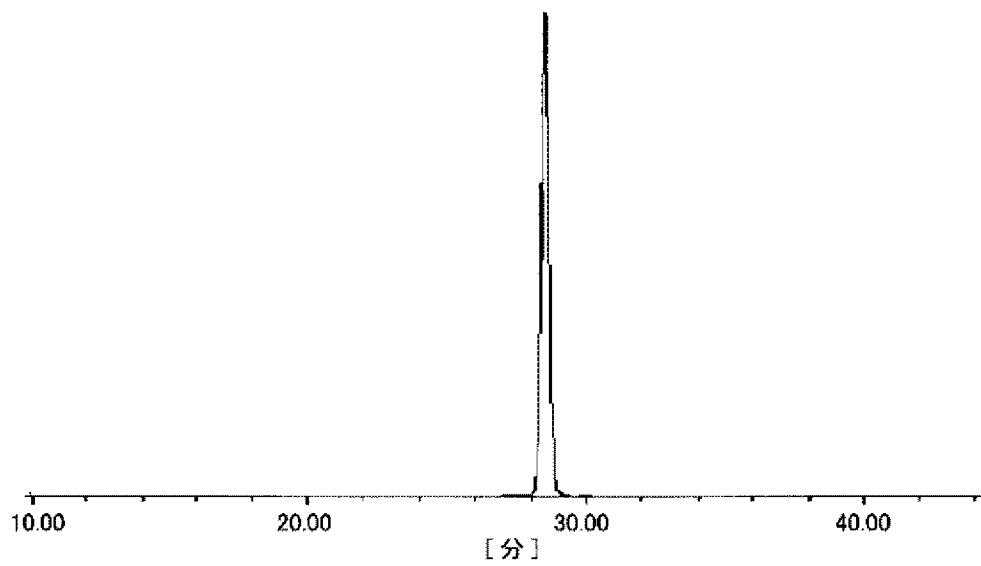


図 2

[図3]

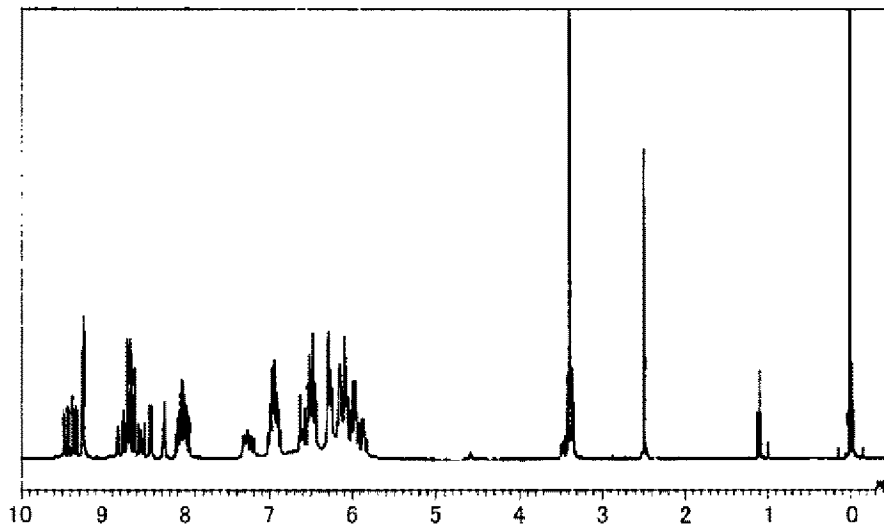


図3

[図4]

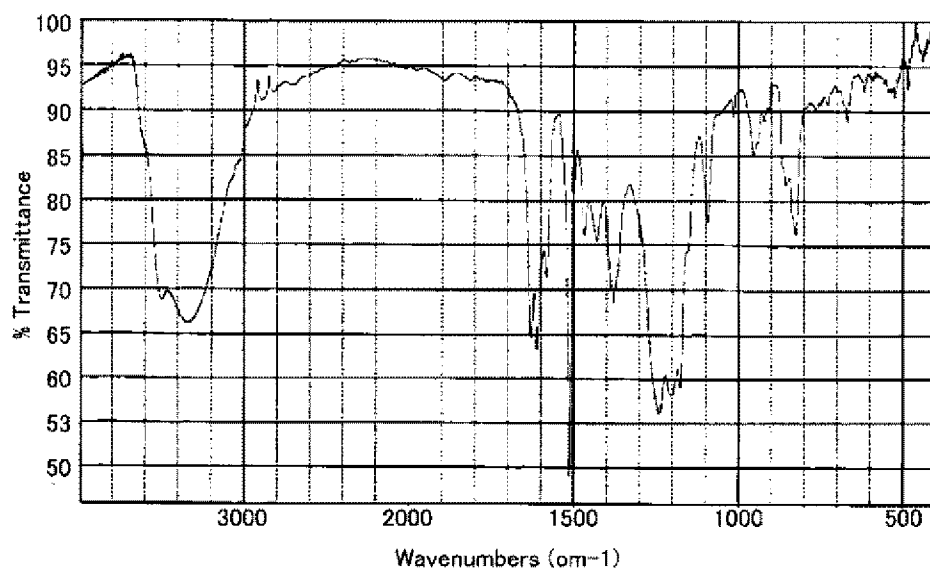


図4

[図5]

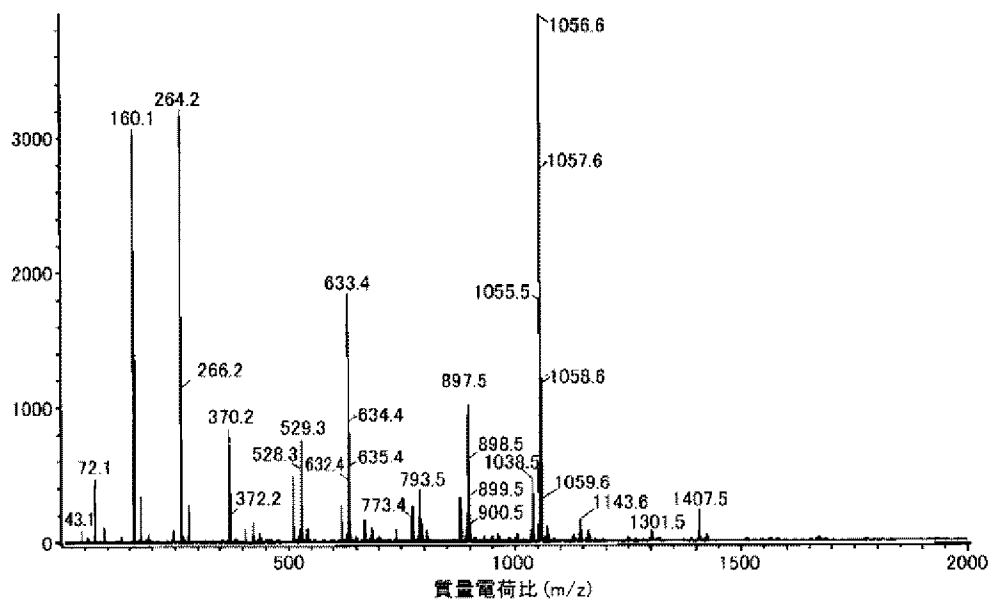


図5

[図6]

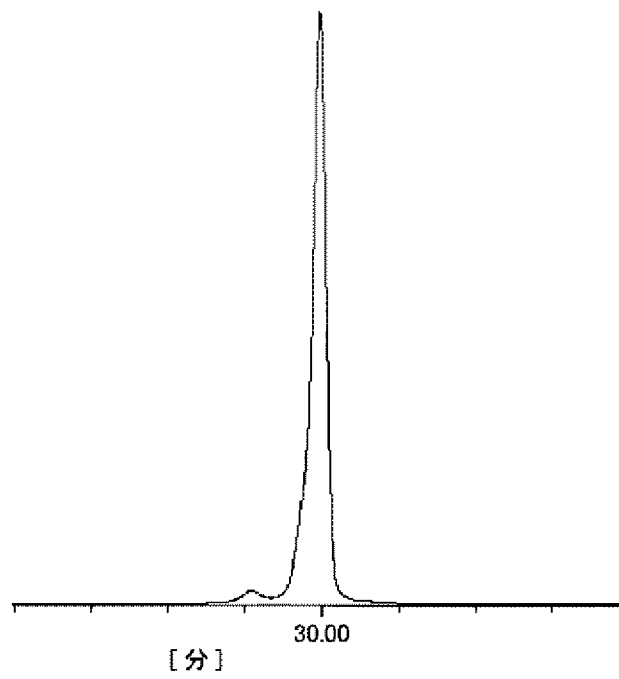


図6

[図7]

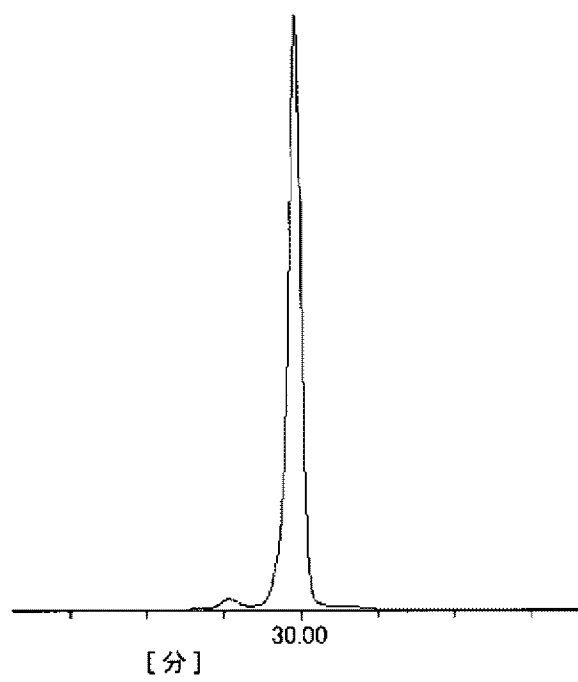


図 7

[図8]

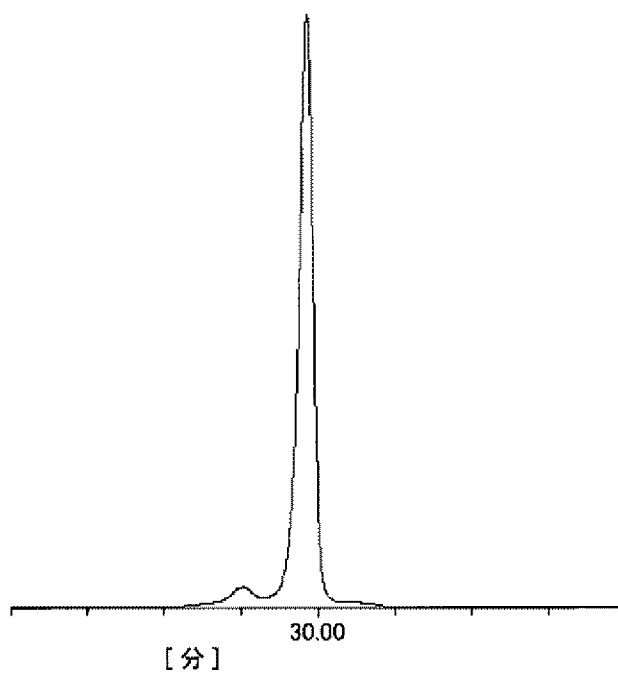


図 8

[図9]

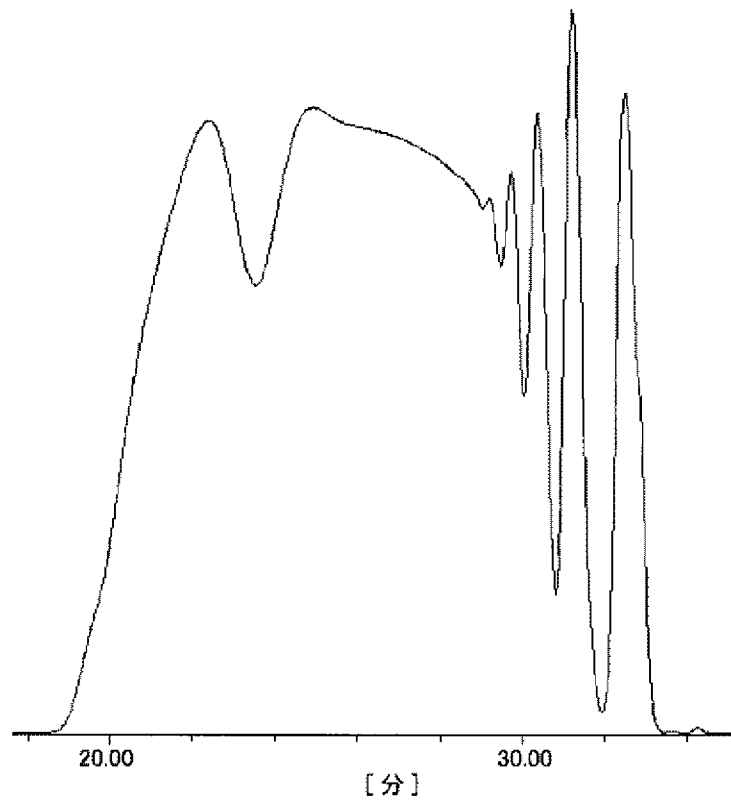


図9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C39/14(2006.01)i, C07C37/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C39/14, C07C37/20, G03F7/004, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Paris E. GEORGHIOU, et al., Calixnaphthalenes: Deep, electron-rich naphthalene ring-containing calixarenes. The first decade., SYNLETT, 2005, No.6, pp.879-891	1-11
A	Berkeley J. Shorthill and Timothy E. Glass, Naphthalene-Based Calixarenes: Unusual Regiochemistry of a Friedel-Crafts Alkylation, ORGANIC LETTERS, 2001, Vol.3, No.4, pp.577-579	1-11
A	Anh Huu Tran, et al., Synthesis and Complexation Properties of "Zorbarene": A NewNaphthalene Ring-Based Molecular Receptor, J. Org. Chem., 2005, Vol.70,, pp.1115-1121	1-11

☒ 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
06 July 2015 (06.07.15)

Date of mailing of the international search report
14 July 2015 (14.07.15)

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/JP2015/061676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Michael Mastalerz, et al., Photochemistry of Styrylcalix[4]arenes, Eur. J. Org. Chem., 2006, pp.3977-3987, DOI: 10.1002/ejoc.200600265	1-11
A	Paris E. Georghiou, et al., Syntheses of Calix[4]naphthalenes Derived from 1-Naphthol, J. Org. Chem., 1995, Vol.60, pp.7284-7289	1-11
A	US 5409959 A (Genelabs Inc.), 25 April 1995 (25.04.1995), fig. 2A & JP 6-505477 A & WO 1992/012708 A1 & EP 569479 A & AU 1264592 A & CA 2100574 A1	1-11
A	JP 2013-253146 A (DIC Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims (Family: none)	1-11
A	JP 2013-181164 A (DIC Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims (Family: none)	1-11
P, A	JP 5700269 B1 (DIC Corp.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims & WO 2015/008560 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C39/14(2006.01)i, C07C37/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C39/14, C07C37/20, G03F7/004, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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), Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Paris E. GEORGHIU, et al., Calixnaphthalenes: Deep, electron-rich naphthalene ring-containing calixarenes. The first decade., SYNLETT, 2005, No.6, pp.879-891	1 - 1 1
A	Berkeley J. Shorthill and Timothy E. Glass, Naphthalene-Based Calixarenes: Unusual Regiochemistry of a Friedel-Crafts Alkylation, ORGANIC LETTERS, 2001, Vol.3, No.4, pp.577-579	1 - 1 1

☒ 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

0 6 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

吉田 直裕

4 H

3 0 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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	Anh Huu Tran, et al., Synthesis and Complexation Properties of “Zorbarene” : A NewNaphthalene Ring-Based Molecular Receptor, J. Org. Chem., 2005, Vol.70,, pp.1115-1121	1 — 1 1
A	Michael Mastalerz, et al., Photochemistry of Styrylcalix[4]arenes, Eur. J. Org. Chem., 2006, pp.3977-3987, DOI: 10.1002/ejoc.200600265	1 — 1 1
A	Paris E. Georghiou, et al., Syntheses of Calix[4]naphthalenes Derived from 1-Naphthol, J. Org. Chem., 1995, Vol.60, pp. 7284-7289	1 — 1 1
A	US 5409959 A (Genelabs Incorporated) 1995.04.25, Fig.2A & JP 6-505477 A & WO 1992/012708 A1 & EP 569479 A & AU 1264592 A & CA 2100574 A1	1 — 1 1
A	JP 2013-253146 A (D I C株式会社) 2013.12.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 2013-181164 A (D I C株式会社) 2013.09.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1
P, A	JP 5700269 B1 (D I C株式会社) 2015.04.15, 特許請求の範囲 & WO 2015/008560 A1	1 — 1 1