(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/104126 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 8/14 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084739

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013)

(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 2012-283413 2012 年 12 月 26 日(26.12.2012) JP
特願 2013-266476 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 中辻 惇也(NAKATSUJI, Junya); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 山中 一広(YAMANAKA, Kazuhiro); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

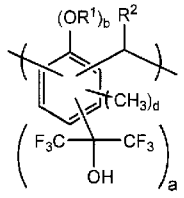
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: NOVOLAK RESIN CONTAINING HEXAFLUOROISOPROPANOL GROUP, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COMPOSITION OF SAME

(54) 発明の名称 : ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むノボラック樹脂およびその製造方法、並びにその組成物



（1）

(57) **Abstract**: Disclosed is a novolak resin containing a repeating unit represented by general formula (1). In the formula, R^1 is a hydrogen atom or a C_{1-4} linear alkyl group or a C_{3-4} branched alkyl group, and some or all of the hydrogen atoms in the alkyl group may be substituted by fluorine atoms. R^2 is a hydrogen atom, phenyl group, a C_{1-10} linear alkyl group or a C_{3-10} branched alkyl group, or a C_{3-10} alkyl group having a cyclic structure, and some or all of the hydrogen atoms in the phenyl group and alkyl group may be substituted by fluorine atoms. a and b are each independently integers of 1-3, and $2 \leqq a + b \leqq 4$. d is an integer of 0-2. This novolak resin has a high dissolution rate in alkaline developer in addition to the heat resistance characteristic of phenol resin.

(57) 要約: 開示されているのは、一般式（１）で表される繰り返し単位を含む、ノボラック樹脂である。式中、Ｒ[1]は、水素原子、または炭素数１～４の直鎖状もしくは炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、Ｒ[2]は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状のアルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。このノボラック樹脂は、フェノール樹脂の特徴である耐熱性に加え、アルカリ現像液に対する高い溶解速度を有する。

WO 2014/104126 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むノボラック樹脂およびその製造方法、並びにその組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むノボラック樹脂およびその製造方法、並びにその組成物に関する。

発明の背景

[0002] 通常、フェノール樹脂は、酸触媒または塩基触媒下にフェノール類とアルデヒド化合物を反応させて得られる。酸触媒下では、フェノール類がメチレン鎖により連なった主鎖を有する熱可塑性のノボラック型フェノール樹脂（以下、ノボラック樹脂と呼ぶことがある）が得られる。一方、塩基触媒下では、末端にヒドロキシメチル基を有する熱硬化性のレゾール型フェノール樹脂（以下、レゾール樹脂と呼ぶことがある）が得られる。ノボラック樹脂は強靭であり絶縁性を有し、バインダー、例えば、摩擦材、一般成形材、積層材、シェルモールド、砥石、注型材および発泡剤のバインダーとして幅広く使用されている。

[0003] また、ノボラック樹脂は、電子材料分野において、フォトレジストおよび半導体封止材等に使用されている。

[0004] 例えば、ポジ型フォトレジストとしては、アルカリ現像液に可溶なノボラック樹脂とナフトキノンジアジド等のキノンジアジド基を含む組成物を用いることが知られている。尚、フォトリソグラフィでは、有機アルカリである水酸化テトラメチルアンモニウム（Ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌ　ａｍｍｏｎｉｕｍ　ｈｙｄｒｏｘｉｄｅ、以下、ＴＭＡＨと呼ぶことがある）の、濃度２．３８質量％の水溶液が用いられる。明細書において特に断らない限り、アルカリ現像液とは本液を指す。

[0005] 前記組成物は、フォトリソグラフィにおいて、露光後にアルカリ現像が可

能であり、高い解像力を示し、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ：）およびＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）等の集積回路製造、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ：Ｌｉｑｕｉｄ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｄｉｓｐｌａｙ）の製造、並びに半導体の印刷原版であるフォトマスクの製造等に利用されている。また、優れた耐熱性も有するノボラック樹脂は、プラズマドライエッチングに利用される。

[0006] ＬＣＤにおいては、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ－ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）からＴＦＴ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）へ続く技術の進展に伴い、画素は微細化され、画素幅が数μｍのレベルであることが求められおり、本レベルに対応する感度がレジストに要求される。レジストの重要な特性は、レジストとしての感度がよいこと、現像パターニング後のレジストパターンの解像度、基板との密着性、耐熱性および回路線幅均一度（ＣＤ　ｕｎｉｆｏｒｍｉｔｙ）に優れること、並びに残膜率が高いことである。

[0007] また、アルカリ現像液への溶解が速い、言いかえればアルカリ現像液に対する溶解速度（ＡＤＲ：Ａｌｋａｌｉ　Ｄｉｓｓｏｌｕｔｉｏｎ　Ｒａｔｅ：以下、アルカリ溶解速度ということがある。）が大きいことも重要な特性である。

[0008] これら特性の中で耐熱性を有することより、アルカリ現像液に可溶なノボラック樹脂とナフトキノンジアジド等のキノンジアジド基を含む組成物がレジストとして注目されている。

[0009] 耐熱性を向上させるため、キシレノール、トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類を用いて検討されたレジストの例があるが、耐熱性の向上は僅かであった。また、分子量を上げて軟化点を高くし耐熱性を向上させると、分子量を上げたことでレジスト感度が低下する不具合が生じた。

[0010] 特許文献１および特許文献２に、フェノール、ｍ－クレゾールまたはｐ－クレゾールに、ホルムアルデヒドまたはモノヒドロキシ芳香族アルデヒドを反応させた樹脂が開示され、高耐熱性、高解像度および高感度を両立するフ

ォトレジスト用フェノール樹脂とされている。

[0011] 一方、半導体封止材は、エポキシ樹脂と硬化剤を含む組成物が用いられ、硬化剤としては、酸無水物およびフェノール樹脂等が用いられる。しかしながら、硬化剤に酸無水物を用いたエポキシ樹脂組成物の硬化物は、透明性を有するものの耐熱性に劣り、高温の環境下で透明性が劣化しやすい、また、所望の耐湿性および保存安定性が得られない等の問題がある。硬化剤にフェノール樹脂を用いたエポキシ樹脂は、耐熱性および耐湿性を有するが、酸化することで着色する等、透明性の維持に問題がある。

[0012] 特許文献３には、光透過性および耐湿性を有するエポキシ樹脂組成物として、硬化剤に環状テルペン骨格含有ジフェノールを使用した光透明性エポキシ樹脂組成物が開示されている。

[0013] このように、エポキシ樹脂に耐熱性、耐湿性および透明性を損なわずバランスよく併せ持たせるための、硬化剤が求められている。

[0014] 非特許文献１には、ヘキサフルオロイソプロパノール基を有するアルコキシベンゼンの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平２－８４４１４号公報

特許文献2：特開２００２－１０７９２５号公報

特許文献3：特開２００４－３１５６８３号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：（Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，１９６５，３０，１００３－１００５）

発明の概要

[0017] 本発明は、フェノール樹脂の特徴である耐熱性に加え、耐湿性、透明性をバランスよく有し、特にアルカリ溶解速度が大きいノボラック樹脂を提供することを目的とする。また、本発明は、エポキシ樹脂に対し硬化剤として使

用した際に、黄変を抑制する作用のある、ノボラック樹脂を提供することを目的とする。

[0018] 前記問題を解決する手段として、本発明者らは、鋭意検討した結果、ヘキサフルオロイソプロパノール基（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ、以下、ＨＦＩＰ基と呼ぶことがある）を含む、ＨＦＩＰ基含有フェノール類またはＨＦＩＰ基含有アルコキシベンゼン類を出発原料とし、アルデヒド化合物と重合反応を行うことで、新規なＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を得、本発明を完成するに至った。ノボラック樹脂に、基中のＯＨ基とＦ（フッ素）の分極により極性を有するＨＦＩＰ基を導入することで樹脂の極性を高め酸性側に傾かせ、アルカリ現像液に対する樹脂の溶解性を高め、アルカリ溶解速度を向上させることができる。

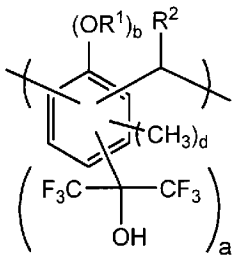
[0019] 尚、本発明において、フェノール類とは芳香環の水素原子がヒドロキシル基に置換した化合物をいい、アルコキシベンゼン類とはフェノール類のヒドロキシル基の水素原子がアルキル基に置換した化合物をいい、ノボラック樹脂とは、これらフェノール類またはアルコキシベンゼン類とアルデヒド化合物より合成した樹脂をいう。

[0020] 即ち、本発明は以下の発明１～７よりなる。

[0021] ［発明１］

一般式（１）

[化1]



（１）

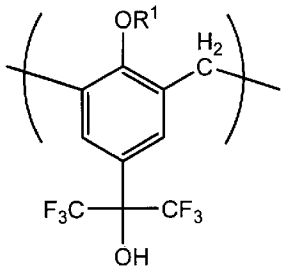
（式中、Ｒ^{1}は、水素原子、または炭素数１～４の直鎖状もしくは炭素数３、

４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、R^2は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。）で表される繰り返し単位を含む、ノボラック樹脂。

[0022] ［発明２］

一般式（２）

[化2]



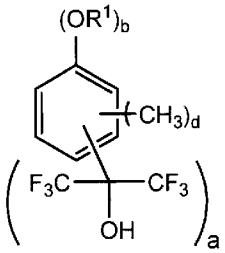
（２）

（式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）で表される繰り返し単位を含む、発明１のノボラック樹脂。

[0023] ［発明３］

一般式（３）：

[化3]



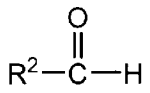
（3）

（式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂはそれぞれ独立に１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。）

で表わされる化合物を、

一般式（４）で表わされるアルデヒド化合物

[化4]



（4）

（R^2は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

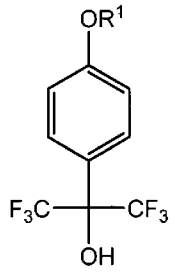
またはパラホルムアルデヒドから選ばれるアルデヒド化合物と

酸触媒下で反応させる、発明１に記載のノボラック樹脂の製造方法。

[0024] ［発明４］

一般式（５）

[化5]



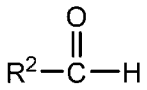
（5）

（式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

で表わされる化合物を、

一般式（４）で表わされるアルデヒド化合物

[化6]



（4）

（R^2は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

またはパラホルムアルデヒドから選ばれるアルデヒド化合物と

酸触媒下で反応させる、発明２に記載のノボラック樹脂の製造方法。

[0025] ［発明５］

アルデヒド化合物がホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドである、発明３または発明４のノボラック樹脂の製造方法。

[0026] ［発明６］

発明１のノボラック樹脂とエポキシ樹脂と溶剤を含む、組成物。

[0027] ［発明７］

発明６の組成物が硬化してなる硬化膜。

発明の効果

[0028] 本発明において、ノボラック樹脂にＨＦＩＰ基を導入した新規なＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を得た。本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂は、ノボラック樹脂の有する耐熱性に加え、ＨＦＩＰ基をノボラック樹脂に含有させたことにより、アルカリ溶解速度が大きい。

[0029] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂は硬化剤とした場合に、高温下でもエポキシ樹脂の黄変を抑制し、耐熱性および透明性を与える。

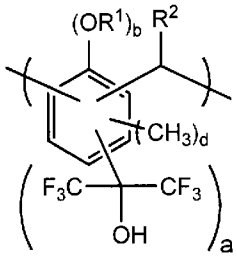
詳細な説明

[0030] １． ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂

本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂について、以下に示す。

本発明は、以下の一般式（１）で表わされるくり返し単位を含むＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（以下、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）と呼ぶことがある）である。

[0031] [化7]



（１）

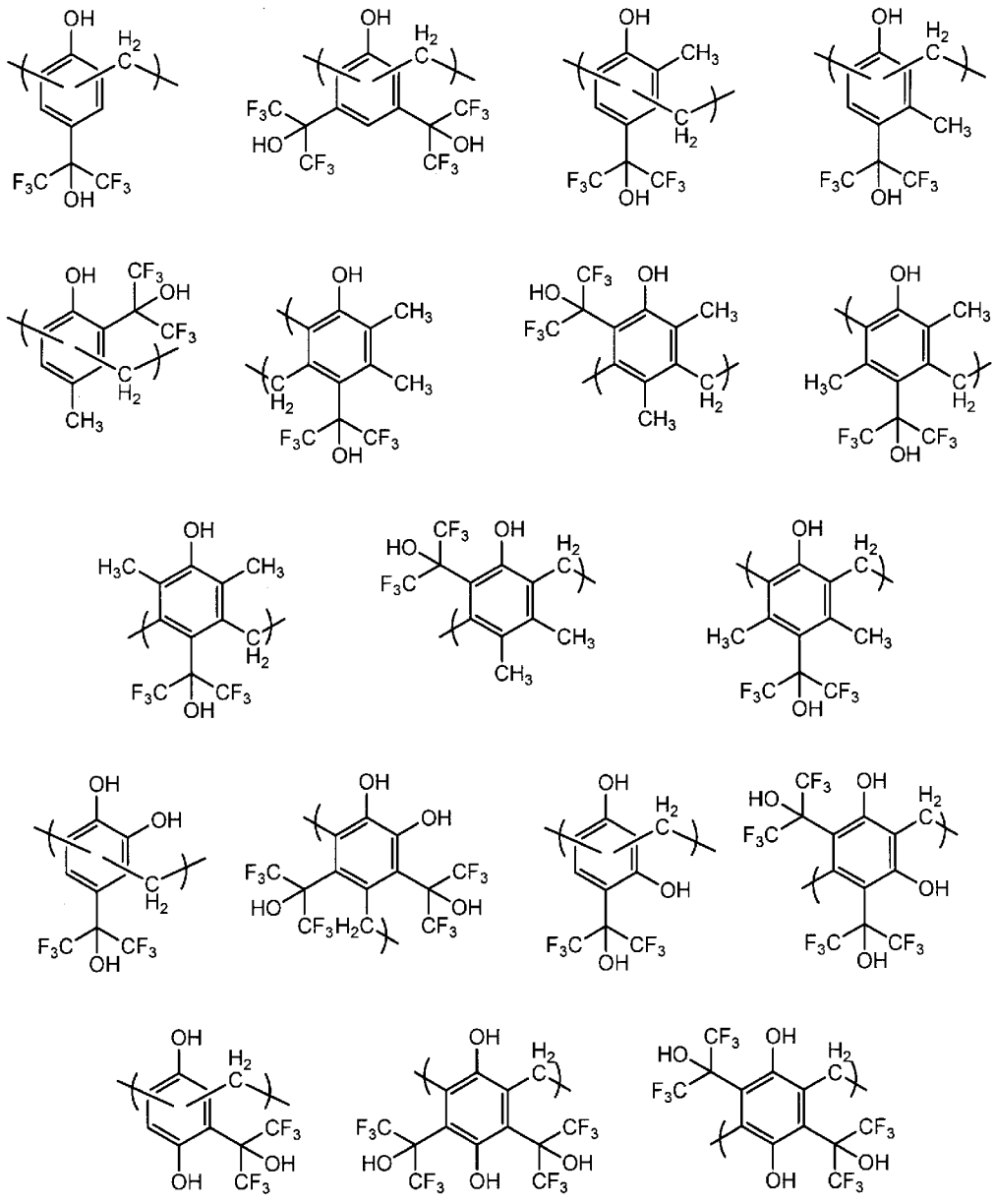
[0032] （式中、R^1は、水素原子、または炭素数１～４の直鎖状もしくは炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよく、R^2は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状のアルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１～３の整数であり、$2 \leqq a + b$

≦４であり、ｄは０～２の整数である。）

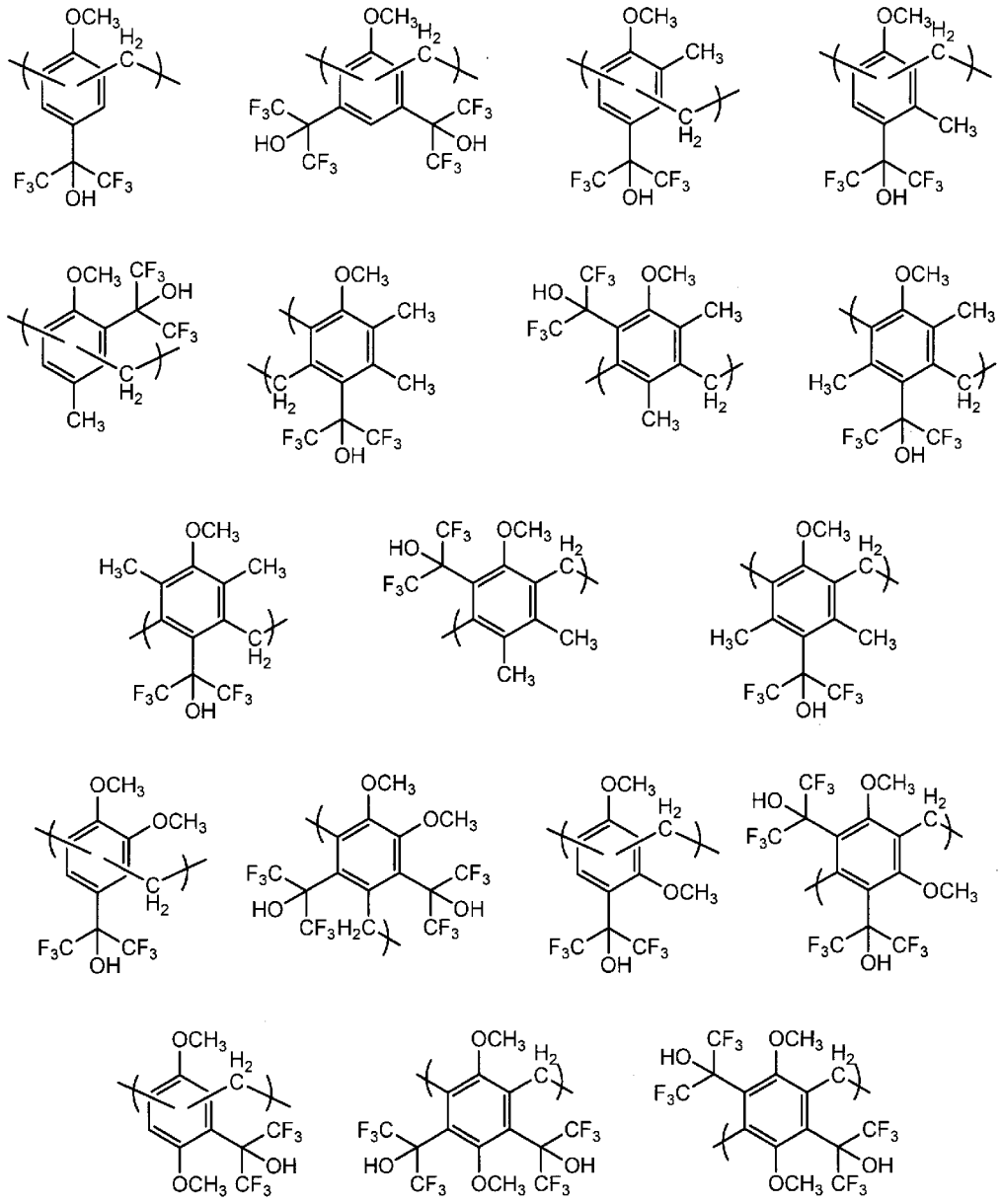
[0033] 合成の容易さおよび原料の入手の容易さから、式（１）中のR^1は水素原子、あるいはメチル基であることが好ましい。また、R^2は水素原子であることが好ましい。また、ａは１または２が好ましく、１がより好ましい。ｂは1が好ましい。

[0034] ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）が含むくり返し単位には、例えば、以下のものを例示することができる。

[0035] [化8]



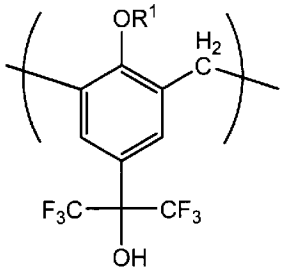
[0036] [化9]



[0037] また、合成の容易さにより、ＨＦＩＰ基含有化合物（１）は、以下の一般式（２）で表わされるくり返し単位を含むＨＦＩＰ基含有化合物である（以下、ＨＦＩＰ基含有化合物（２）と呼ぶことがある）ことが好ましい。

[0038]

[化10]

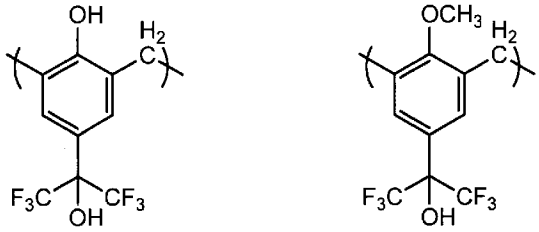


（２）

[0039] （式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

[0040] ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２）が含むくり返し単位には、例えば、以下のものを例示することができる。

[0041] [化11]



[0042] 本発明は、アルカリ（例えばＴＭＡＨ）に解け難いノボラック樹脂にＨＦＩＰ基を導入することで、アルカリ溶解速度を向上させたＨＦＩＰ基含有ノボッラク樹脂（１）を得たものである。

[0043] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、有機溶剤に可溶であり、湿式塗布が可能であることより、レジスト材料として用いることができる。

[0044] 通常、レジスト材料の重量平均分子量が大きいとアルカリ溶解速度が小さくなり、現像においてアルカリ溶解時間が長くなる。しかしながら、本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、構造中にＨＦＩＰ基を有することでアルカリ溶解速度が大きく、重量平均分子量が大きく高分子量であって

も、アルカリ溶解時間が短いという特徴を有する。

[0045] フォトリソグラフィにおいて、レジストのアルカリ溶解速度が大きいことは、パターニング時間が短くてすみ、溶け残りによるパターン欠陥の低下につながる。本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、液晶表示装置回路および半導体集積回路の微細回路製造用レジスト材料としてレジスト材料に使用するに際し、アルカリ溶解時間が短いという優位な特性を有する。

[0046] また、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、ＨＦＩＰ基がエポキシ基と反応するため、ＨＦＩＰ基を含む化合物はエポキシ樹脂の硬化剤として働き、硬化したエポキシ樹脂に透明性および高温下の使用でも黄変しない耐熱性を与えるので、フラットパネルディスプレイ用のコーティング材、電子回路用基板本体用保護膜または半導体用保護膜、または半導体封止材の製造に用いることができる。

[0047] 特にR^1がメチル基である場合、加熱、例えばレジストのベーキング等の操作によって、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）中の芳香環がキノイド化し可視光吸収性の二重結合が生成することなく、透明性を維持することができるという効果がある。

[0048] ２．ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の製造方法

２－１．ＨＦＩＰ基含有化合物

本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、一般式（３）で表わされるＨＦＩＰ基含有化合物（以下、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）と呼ぶことがある）およびアルデヒド化合物を酸触媒下、反応させることにより得られる。

[0049] 即ち、本発明は、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）およびアルデヒド化合物を酸触媒下で反応させる、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）の製造方法である。尚、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）は、ＨＦＩＰ基を一つ以上有するフェノール誘導体である

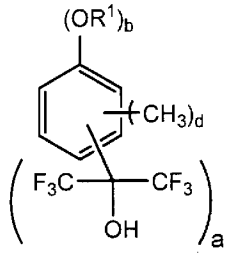
[0050] 以下、順を追って説明する。

[0051] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）の原料化合物であるＨＦＩ

Ｐ基含有化合物（３）は、一般式（３）で表わされるＨＦＩＰ基含有フェノールまたはＨＦＩＰ基含有アルコキシベンゼンである。

[0052] 一般式（３）：

[化12]

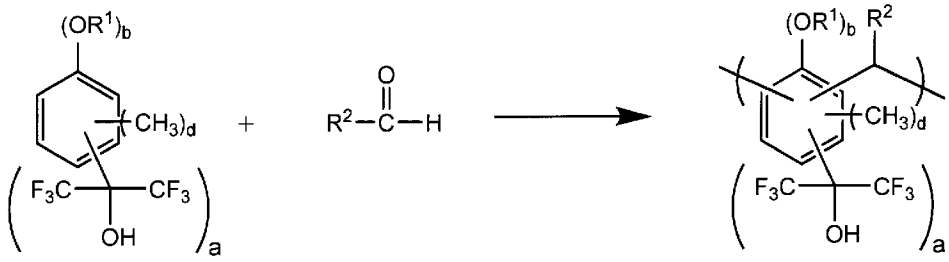


（３）

[0053] （式中、Ｒ[1]は、水素原子、または炭素数１～４の直鎖状もしくは炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよく、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。）

[0054] 本発明の本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）の原料化合物であるＨＦＩＰ基含有化合物（３）は、ＨＦＩＰ基を一つ以上有するフェノール誘導体である。以下の反応式に示すように、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）を、酸触媒下でアルデヒド化合物と重合させて、ノボラック樹脂であるＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）とする。

[0055] [化13]

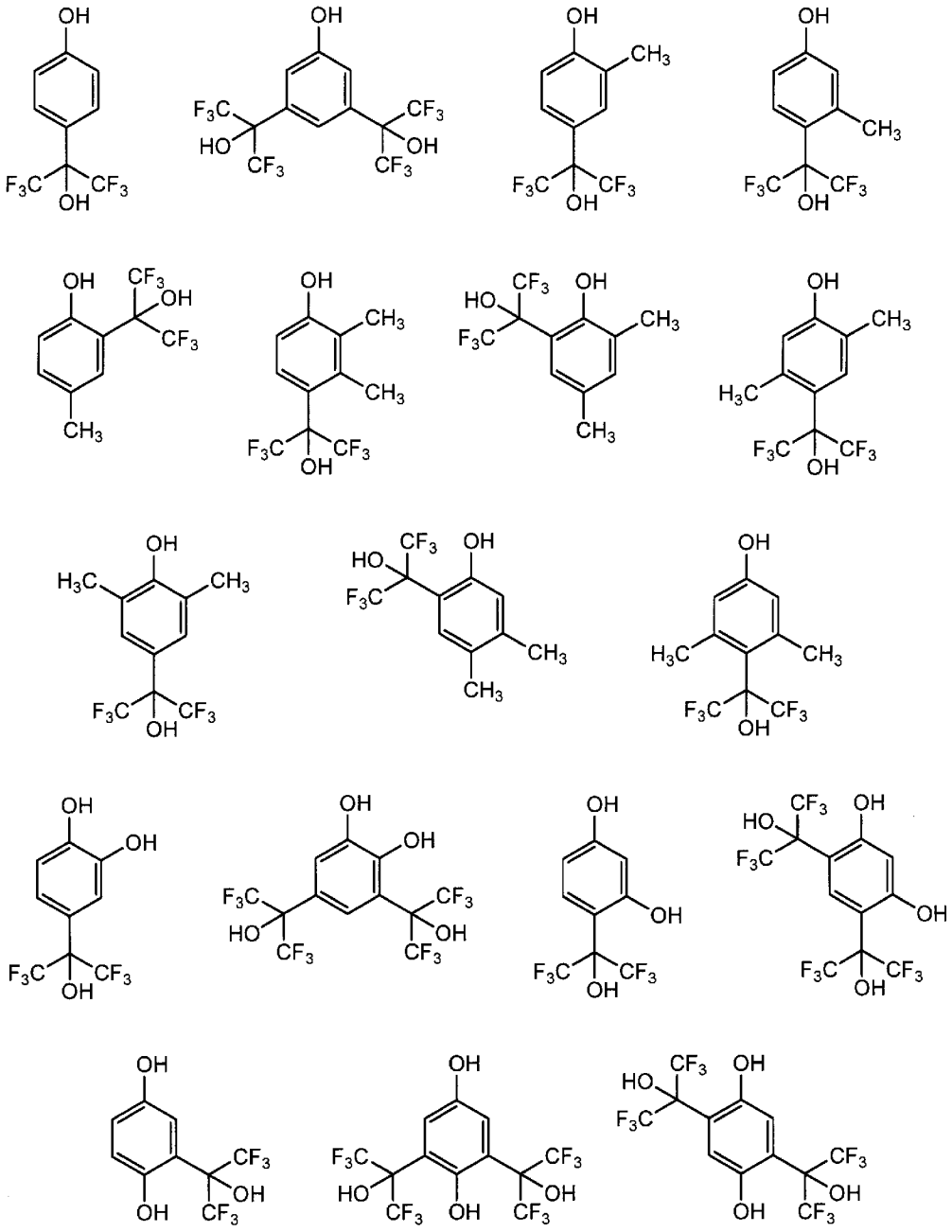


（３） （４） （１）

[0056] ＨＦＩＰ基含有化合物（３）に属するフェノール類は、原料のフェノール類を酸触媒存在下、ヘキサフルオロアセトン（（ＣＦ$_3$）$_2$Ｃ＝Ｏ、以下、ＨＦ

Ａと呼ぶことがある。）、またはヘキサフルオロアセトン三水和物と反応させることで合成することができ、以下の化合物を例示することができる。

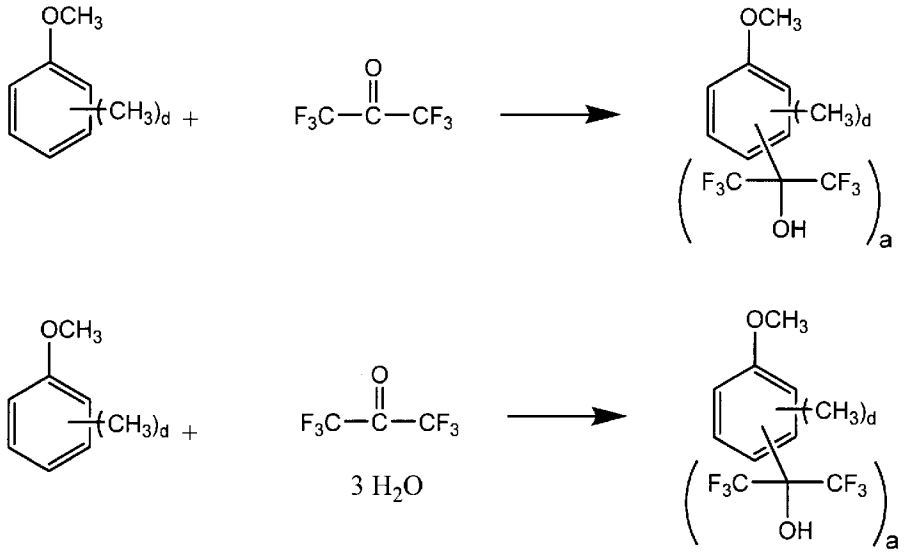
[0057] [化14]



[0058] 以下の反応式に示すように、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）に属するアルコキシベンゼンは、原料のアルコキシベンゼンを酸触媒存在下、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物と反応させることで製造

することができる。以下に、アルコキシベンゼンにメトキシベンゼンを用い、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物と反応させてＨＦＩＰ基含有化合物（３）に属するアルコキシベンゼンを得る反応式を示す。

[0059] [化15]

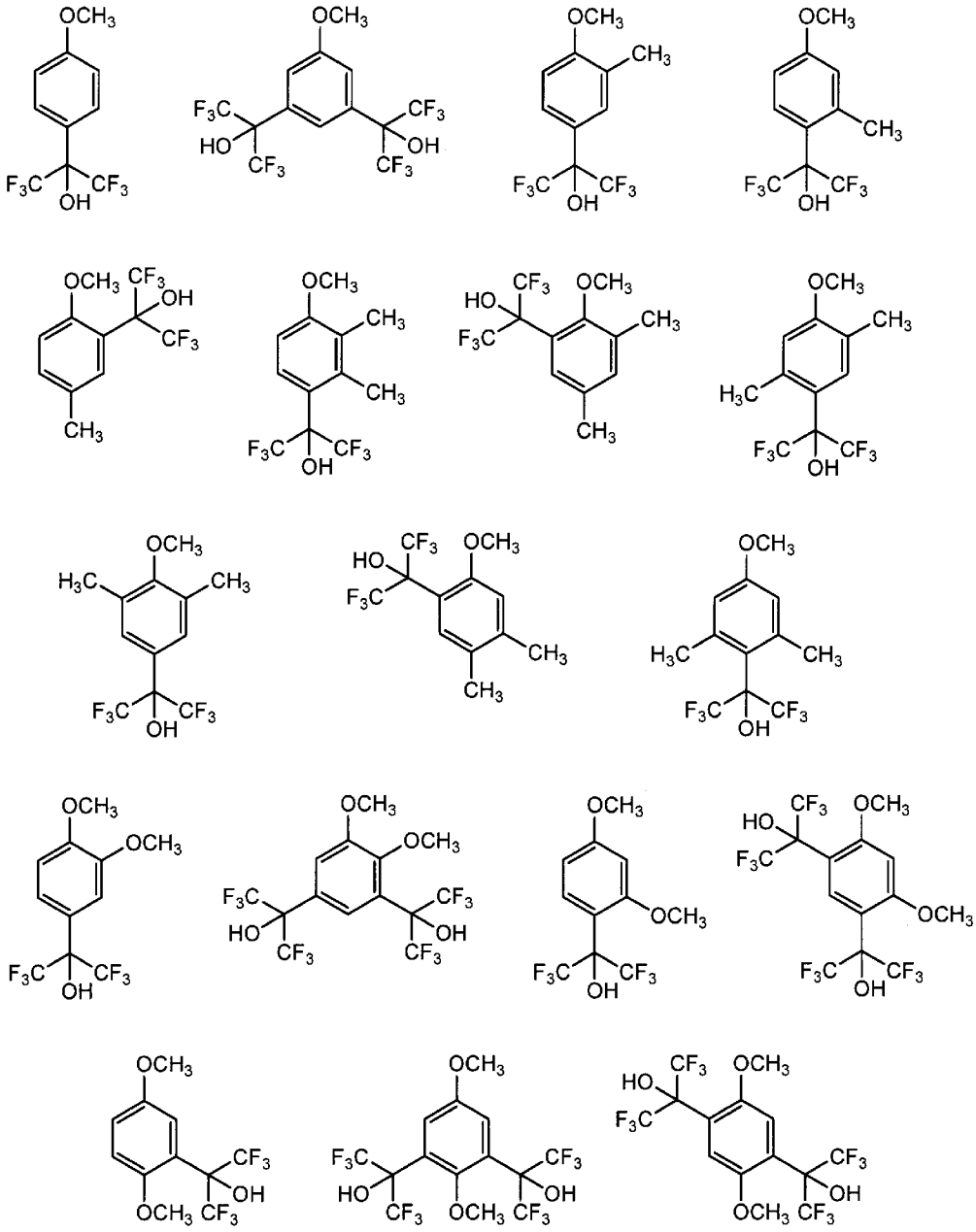


[0060] また、アルコキシベンゼンを有機金属試薬と反応させる、あるいはハロゲン化アルコキシベンゼンを有機金属試薬と反応させ、金属－ハロゲン交換反応することでメタル化した後、ヘキサフルオロアセトンと反応させて合成することができる。

[0061] ＨＦＩＰ基含有化合物（３）であるアルコキシベンゼンを、以下に例示する。

[0062]

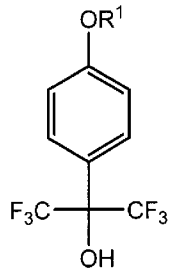
[化16]



[0063] ＨＦＩＰ基含有化合物（３）は、合成しやすいことより、以下の一般式（５）で表わされる化合物（以下、ＨＦＩＰ基含有化合物（５）と呼ぶことがある。）であることが好ましい。

[0064] 一般式（５）

[化17]

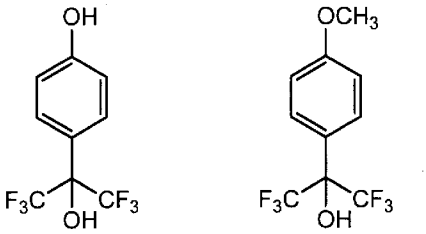


(5)

[0065] (式中、R^1は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子と置換されていてもよい。)

[0066] 具体的には、以下の化合物を例示することができる。

[0067] [化18]



[0068] ２－２．アルデヒド化合物

本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）を製造する際に、酸触媒下、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）と反応させるアルデヒド化合物（４）は、炭素数１～６のアルデヒド化合物である。具体的には、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、ブチルアルデヒドまたはベンズアルデヒドを例示することができる。

[0069] 本発明において、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒド、即ち（CH_2O）$_n$、（ｎは重合度）が好適に使用される。ホルムアルデヒドは、具体的にはホルムアルデヒドの３７質量%以上の水溶液であるホルマリンでもよい。パラホルムアルデヒド、即ち（CH_2O）$_n$は、３量体であるトリオキサンに代表されるホルムアルデヒドが連なった重合体であり、酸触媒下で分解し

ホルムアルデヒドを発生し、発生したホルムアルデヒドがＨＦＩＰ化合物（３）と反応し本発明の本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂が合成される。

[0070] ２－３．酸触媒

使用される酸触媒としては、反応触媒として作用すればよく、具体的には、無機酸、例えば、塩酸、硫酸またはポリリン酸等、有機酸、例えば、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸またはトリフルオロメタンスルホン酸等を例示することができる。酸性度の高い酸が好ましく、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸から選択することが好ましい。

[0071] ２－４．ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の製造方法。

本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）は、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）およびアルデヒド化合物を、酸触媒下、縮重合反応することで得られる。ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２）は、ＨＦＩＰ基含有化合物（５）とアルデヒド化合物を、酸触媒下、縮重合反応することで得られる。

[0072] その際、重量平均分子量およびアルカリ溶解速度、活性水素当量を調整するために、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）またはＨＦＩＰ基含有化合物（５）と併せて、ＨＦＩＰ基を有しない一価フェノール類または二価フェノール類を用いることができる。

[0073] このようなフェノール類は特に限定されないが、具体的には、フェノール、ｐ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、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、２、３、５－トリメチルフェノール、２、３、６－トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノールまたはヒドロキノンを例示することができる。

[0074] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の製造方法において、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）とＨＦＩＰ基を有しない前記フェノール類とを合わせた全てのフェノール類に対するモル比で表わして、アルデヒド化合物の使用モル

比を、０．５以上、１．５以下とすることで、所望の重量平均分子量を有するフェノール樹脂を得ることができる。さらに好ましいアルデヒド化合物の使用モル比は、０．６以上、１．２以下である。

[0075] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の重量平均分子量は１５００以上、１００００００以下が好ましく、さらに好ましくは２０００以上、６００００以下である。重量平均分子量が１５００より低いと耐熱性が劣化し、１００００００よりと高いと、アルカリ現像液および有機溶剤に溶けにくい。尚、本発明において、重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧｅｌＰｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＧＰＣ）にて、テトラヒドロフランを溶剤とし測定し、ポリスチレン換算で算出した値である。

[0076] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の製造方法は、攪拌装置を備えた反応容器中に、前述のＨＦＩＰ基含有化合物、アルデヒド化合物、酸触媒および反応溶剤を採取し、必要に応じてＨＦＩＰ基を有しないフェノール類等を加え、所定温度に昇温することで、重縮合反応させることで行う。

[0077] 反応溶剤としては、ＨＦＩＰ基含有化合物（３）または、ＨＦＩＰ基含有化合物（５）が溶解することが好ましく、有機酸、例えば、酢酸、プロピオン酸、無水酢酸、トリフルオロ酢酸、ハロゲン系溶剤、例えば、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、オルトジクロロエタン、芳香族炭化水素系溶剤、例えば、ベンゼン、トルエンまたはキシレンを例示することができる。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0078] これら反応溶剤を使用することは必須ではなく、反応途中の反応物が固体、液体の何れであっても反応は進行する。但し、一般的には、反応溶剤を用いて反応物を溶解させ均一な溶液状態、もしくは溶解しないとしても懸濁液状態とすることで、副反応を伴うことなく、目的とする反応のみを進行させることができる。

[0079] 重縮合反応時の温度は、使用する反応溶剤により異なるが、０℃以上、２

００℃以下の温度範囲で行うことができる。０℃より低い温度では重合反応が進行し難く、２００℃より高い温度では反応制御が難しく、目的のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を安定して得ることが困難となる。特に好ましくは、２０℃以上、１４０℃以下である。

[0080] 上記反応終了後、得られるＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の溶解度、または使用した反応溶剤の種類に応じ、再沈殿、水洗、抽出、溶剤留去等の操作を行い、酸触媒を除去し、常圧および減圧下で脱水することで、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を得ることができる。

[0081] ３．ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物

次に本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）またはＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２）、およびエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物について説明する。

[0082] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂であるＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（１）またはＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２）は、分子内にＨＦＩＰ基および芳香環に直接結合した水酸基であるフェノール性水酸基を有しており、エポキシ樹脂と混合し、加熱することで、エポキシ樹脂と、ＨＦＩＰ基または芳香環に直接結合した水酸基を反応させて硬化物を得ることもできる。

[0083] ［エポキシ樹脂］

エポキシ樹脂は、分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有する構造のものであればよい。

[0084] 例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、β－ナフト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、α－ナルトールアラルキル型エポキシ樹脂、アミノジフェニルメタンテトラグリシジルアミン等のアミン化合物とエピハロヒドリンとから製

造されるエポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスチオエーテル型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、アルキレングリコール型エポキシ樹脂、トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂またはオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を例示することができる。

[0085] これら、エポキシ樹脂には市販品を用いることができ、例えば、三菱化学株式会社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である品名ｊＥＲ－８２７、ｊＥＲ－８２８、ビフェニル型エポキシ樹脂である品名ｊＥＲ　ＹＸ４０００Ｈ、アミノフェノール型エポキシ樹脂であるｊＥＲ６３０、例えば、新日鐵化学株式会社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である品名エポトートＹＤＦ－１７０、エポトートＹＤＦ－８１７０、テトラメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂である品名ＹＳＬＶ－８０ＸＹ、ヒドロキノン型エポキシ樹脂である品名エポトートＹＤＣ－１３１２、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である品名エポトートＹＤＰＮ－６３８、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるエポトートＹＤＣＮ－７０１、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂であるエポトートＺＸ－１２０１、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂である品名エポトートＴＸ－０７１０、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂である品名エポトートＺＸ－１３５５およびエポトートＺＸ－１７１１、β－ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂である品名エポトートＥＳＮ－１５５、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂である品名エポトートＥＳＮ－３５５およびエポトートＥＳＮ－３７５、α－ナルトールアラルキル型エポキシ樹脂である品名エポトートＥＳＮ４７５Ｖおよびエポトートエスエヌ－４８５、ジアミノジフェニルメタンテトラグリシジルアミン等のアミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂である、品名エポトートＹＨ－４３４、リン含有エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂をリン含有フェノール化合物等の変性剤と反応して得られるリン含有エポキシ樹脂である、品名、エポトートＦＸ－２８９Ｂ、エポトートＦＸ－３０５およびＴＸ－

０９３２Ａ、ビスチオエーテル型エポキシ樹脂である品名ＹＳＬＶ－１２０ＴＥ、レゾルシノール型エポキシ樹脂である品名エポトートＺＸ－１６８４、アルキレングリコール型エポキシ樹脂であるＴＸ－０９２９およびＴＸ－０９３４、日本化薬株式会社製トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂である品名ＥＰＰＮ－５０１Ｈ、住友化学株式会社製の多価フェノール樹脂のフェノール化合物とエピハロヒドリンとから製造されるトリスフェニルメタン型エポキシ樹脂である、品名ＴＭＨ－５７４、ナガセケムテックス株式会社製であるレゾルシノール型エポキシ樹脂であるデナコールＥＸ－２０１、またはＤＩＣ株式会社製ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂である商品名、エピクロンＨＰ－７２００Ｈを例示することができ、これら市販品と同等のものを使用することができる。

[0086] ［硬化促進剤］

ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物を硬化させる際は、硬化促進剤を加えてもよく、公知のものを用いることができる。例えば、第３級アミン、第４級アンモニウム塩、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物または第４級ホスホニウム塩を例示することができる。

[0087] 具体的には、第３級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールまたは１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７を例示することができ、イミダゾール類としては、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、または２－フェニル－４－メチルイミダゾールを例示することができ、有機ホスフィン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（ｐ－メチルフェニル）ホスフィンまたはトリ（ノニルフェニル）ホスフィンを例示することができ、第４級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェノキシボレート、またはテトラフェニルホスホニウム

テトラ安息香酸ボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラナフトエ酸ボレートを例示することができる。

[0088] ［配合比］

本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物における、ＨＦＩＰ含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂との配合比は、ＨＦＩＰ含有ノボラック樹脂中のフェノール性水酸基とＨＦＩＰ基の全量に対し、モル比で表して、好ましくは、エポキシ基が０．５以上、１．５以下である。さらに好ましくは、０．８以上、１．２以下である。硬化促進剤は、ＨＦＩＰ含有ノボラック樹脂の質量に対して、質量比で表わして、好ましくは、０．１％以上、５％以下である。

[0089] ［溶剤］

本発明に係る溶剤は、有機溶剤としては、組成物が溶解するものであればよく、アミド系溶剤であるＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたはＮ－メチル－２－ピロリドン、他の溶剤として、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、ＰＧＭＥＡと呼ぶことがある。）またはγ－ブチロラクトンを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0090] ４．組成物を含む硬化膜

ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物を有機溶剤に溶解させ、ガラス基板またはシリコン基板等の基体に塗布し、その後、加熱することにより架橋硬化させて、硬化膜とすることができる。本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物の硬化において、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として有効に作用する。

[0091] 前記有機溶剤に組成物を溶解させる際の濃度は、特に限定されるものではないが、組成物の質量割合が、５質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、さらに好ましくは、１０質量％以上４０質量％以下である。中でも

、濃度が高いほうが、硬化膜の作成において、厚みのある膜を作成することができる。

[0092] 前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどを用いて、前記支持体に直接塗布する方法が挙げられる。

[0093] 硬化の際の加熱温度（硬化温度）は、特に限定されないが、４５～２２０℃が好ましく、より好ましくは１００～２００℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）は、特に限定されないが、３０～６００分が好ましく、より好ましくは６０～４８０分である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。

[0094] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂は耐熱性を有しているので、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を硬化剤とし硬化したエポキシ樹脂の硬化物も耐熱性を有する。ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を用いると、透明性の硬化物を得ることもできる。

[0095] 本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物は、基体に塗布後硬化膜とすることできる、即ち、湿式成膜後、硬化膜とすることができ、当該硬化膜は、ＦＰＤおよび電子回路用基板保護材、または半導体封止材として有用である。

実施例

[0096] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0097] １．ＨＦＩＰ基含有化合物の合成および耐熱性およびアルカリ溶解速度の評価

［重量平均分子量および核磁気共鳴スペクトルの測定方法］

ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の重量平均分子量の測定方法および核磁気共鳴（ＮＭＲ：Ｎｕｃｌｅａｒ　Ｍａｇｎｅｔｉｃ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）スペクトルの測定方法を表１に示す。

[0098] [表1]

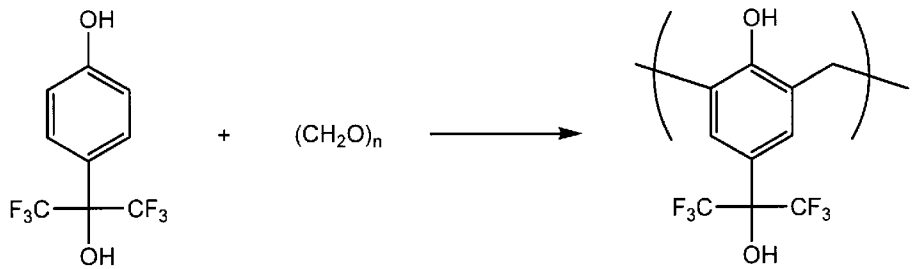
重量平均分子量の測定	テトラヒドロフランを溶剤とし、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ：Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）装置、東ソー株式会社製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣを用い、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶剤、ポリスチレン換算による重量平均分子量を算出した。
ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定	共鳴周波数４００ＭＨｚの核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製）を使用し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲの測定を行った。

[0099] ［ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の合成］

実施例１

攪拌装置を備えた反応容器中に、ＨＦＩＰ基含有化合物（５Ａ）としての４－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）フェノール５．２０ｇ（０．０２モル）、パラホルムアルデヒド０．６０ｇ（０．０２モル）、および溶剤として酢酸１０ｇを採取し、室温（以下、約２０℃を指す）下で攪拌した。次いで、酸触媒として濃硫酸２．７６ｇを室温下で徐々に滴下しつつ緩やかに昇温し、６０℃で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行った。

[0100] [化19]



（５Ａ）　　パラホルムアルデヒド　　（２Ａ）

ｎは正の整数である。

[0101] 反応終了後に反応液を室温まで戻した後、蒸留水２００ｇの入った大型ビ

ーカー内に、上記反応液を徐々に注ぎ、式（２Ａ）で表わされる繰り返し単位を含むＨＦＩＰ含有ノボラック樹脂（２Ａ）を析出させた。このＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）を濾過した後、蒸留水２００ｇで分散洗浄を行い、再度濾過を行った。真空乾燥機内で、減圧下、５０℃で１０時間乾燥して、重縮合物であるＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）５．０ｇを、収率９０％で得た。得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）の重量平均分子量およびＮＭＲの測定結果を、以下に示す。

[0102] 重量平均分子量（Ｍｗ）＝２６００

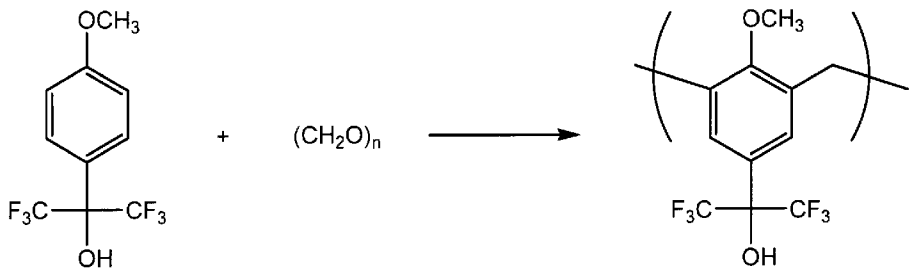
１Ｈ－ＮＭＲ（溶剤、アセトン－ｄ６，ＴＭＳ）：δ７．３７～７．５９（２Ｈ，ｍ），４．０７（２Ｈ，ｓ）

１９Ｆ－ＮＭＲ（溶剤、アセトン－ｄ６，CCl_3F）：δ －７４．５（６Ｆ，ｓ）

[0103] 実施例２

攪拌装置を備えた反応容器中に、ＨＦＩＰ基含有化合物（５Ｂ）としての４－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）アニソール１０．９６ｇ（０．０４モル）、パラホルムアルデヒド１．２０ｇ（０．０４モル）、および溶剤としてトリフルオロ酢酸６０ｇを加えて室温下で攪拌した。次いで、酸触媒として、濃硫酸７．３６ｇを室温下で徐々に滴下しつつ緩やかに昇温し、６０℃で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行った。

[0104] [化20]



（５Ｂ） パラホルムアルデヒド （２Ｂ）

[0105] 反応終了後、実施例１と同様の操作を行い、式（２Ｂ）で表される繰り返

し単位を含むこのＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）１０．２ｇを、収率８９％で得た。得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）の重量平均分子量およびＮＭＲの測定結果を、以下に示す。

[0106] 重量平均分子量（Ｍｗ）＝４２０００

１Ｈ－ＮＭＲ（溶剤、アセトン－ｄ６，ＴＭＳ）：δ７．４１（２Ｈ，ｓ），４．２１（２Ｈ，ｓ），３．６４（３Ｈ，ｓ）

１９Ｆ－ＮＭＲ（溶剤、アセトン－ｄ６，CCl_3F）：δ －７４．６（６Ｆ，ｓ）

[0107] 比較例１

攪拌装置を備えた反応容器中に、室温でメタクレゾール６．００ｇ（０．０５５モル）、パラクレゾール４．００ｇ（０．０３７モル）を採取した後、１００℃まで昇温した。次いで、ホルムアルデヒド濃度３７質量％のホルマリン５．００ｇ（メタクレゾールおよびパラクレゾールを合わせたフェノール類に対してのモル比０．６７５）を、反応容器内温９７～１０３℃を保ちつつ徐々に滴下し、その後２時間還流反応を行った。その後、大気圧下で内温１５０℃まで上昇させ脱水した。次いで、７５ｍｍＨｇの減圧下で反応容器内温２００℃まで上昇させ、脱水・脱モノマーを行い、ノボラック樹脂７．９１ｇを得た。得られたノボラック樹脂の重量平均分子量の測定結果を、以下に示す。

重量平均分子量（Ｍｗ）＝４２００

[0108] ［ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂の耐熱性およびアルカリ溶解性の評価］

実施例１で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）、実施例２で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）および比較例１で得られたノボラック樹脂の、重量平均分子量、５％質量減少温度（℃）およびアルカリ溶解速度の測定を行った。結果を表２に示した。

[0109] 耐熱性およびアルカリ溶解速度の測定方法を以下に示す。

＜耐熱性の測定＞

熱質量・示差熱分析計（株式会社リガク製、型番、ＴＧ８１２０）を用い

て、空気気流下中、１０℃／分の昇温速度で３０℃から５００℃まで加熱して、実施例１で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）、実施例２で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）および比較例１で得られたノボラック樹脂の５％質量減少温度を測定した。

[0110] ＜アルカリ溶解速度の測定＞

実施例１で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）、実施例２で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）および比較例１で得られたノボラック樹脂を、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）に溶解した。次いで、サイズ０．２μｍ径のメンブレンフィルターで濾過した。次いで、スピンコーターを用い４インチシリコンウェハー上に厚み３μｍになるように塗布し、１１０℃で６０秒間ホットプレート上で乾燥させて塗膜とした。次いでアルカリ現像液（テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド２．３８質量％水溶液）を用い、完全に膜が消失するまでの時間を測定し、膜厚を溶解するまでの時間で割った値を、アルカリ溶解速度とした。

[0111] [表2]

	実施例１	実施例２	比較例１
	HFIP基含有ノボラック樹脂（2A）	HFIP基含有ノボラック樹脂（2B）	ノボラック樹脂
重量平均分子量	２６００	４２０００	４２００
５％質量減少温度（℃）	３８９	３４４	３４７
アルカリ溶解速度（nm／sec）	３００	４５０	１１０

[0112] 表２に示すように、本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）および比較例１で得られたノボラック樹脂の５％質量減少温度（℃）は同等であるが、比較例１で得られたノボラック樹脂に比べて、アルカリ溶解速度は２倍以上大きい。本願発明の本発明のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）、ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）は、レジスト材料として、耐熱性に加えアルカリ溶解速度が大きい

という好ましい特性を備えることがわかった。

[0113] ２．ＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物

［組成物の合成および硬化膜の成膜］

実施例３

実施例１で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ａ）にビスフェノール型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製　品名ｊＥＲ－８２８、エポキシ当量１９０ｇ／ｅｑ）、およびトリフェニルホスフィンを表３に記載の質量比で混合し、これをＰＧＭＥＡに溶解して、３０質量％の溶液とした。得られた溶液をガラス基板上にスピンコートし、２００℃のオーブン内で６０分間加熱乾燥して、膜厚２μｍの硬化膜を得た。

[0114] 実施例４

実施例２で得られたＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂（２Ｂ）、ビスフェノール型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、品名ｊＥＲ－８２８、エポキシ当量１９０ｇ／ｅｑ）、および硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、実施例３と同様にして硬化膜を得た。

[0115] 比較例２

比較例１で得られたノボラック樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製　品名ｊＥＲ－８２８、エポキシ当量１９０ｇ／ｅｑ）、および硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、実施例３と同様にして硬化膜を得た。

[0116] 比較例３

メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ビスフェノール型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、品名ｊＥＲ－８２８、エポキシ当量１９０ｇ／ｅｑ）、および硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、実施例３と同様にして硬化膜を得た。

[0117] 以下に、実施例３－４、比較例２－３で用いた化合物の質量比を示す。

[0118]

[表3]

	実施例３	実施例４	比較例２	比較例３
HFIP基含有高分子化合物（2A）	７１	－	－	－
HFIP基含有高分子化合物（2B）	－	１５０	－	－
ノボラック樹脂（比較例1）	－	－	６３	－
メチルテトラヒドロ無水フタル酸	－	－	－	８８
ビスフェノール型エポキシ樹脂	１００	１００	１００	１００
硬化剤（トリフェニルホスフィン）	２	２	２	２

[0119] [硬化膜の評価]

本発明の範疇に属する実施例３、４のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂とエポキシ樹脂を含む組成物を加熱硬化させてなる膜と本発明に属さない比較例２，３の組成物を加熱硬化させてなる膜の評価を行った。評価方法を以下に示す。

[0120] ＜光透過率＞

実施例３、４および比較例２、３で得た硬化膜の波長４００ｎｍにおける光透過率を、紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所製、型番ＵＶ－３１５０）を用い測定した。

[0121] ＜耐熱試験後の光透過率＞

実施例３、４および比較例２、３で得た硬化膜を用い、１５０℃で１６８時間放置した後の、波長４００ｎｍにおける光透過率を測定した。

[0122] ＜５％質量減少温度＞

実施例３、４および比較例２、３で得た硬化膜をガラス基板上から削り取り、熱質量・示差熱分析計（株式会社リガク製、品名、ＴＧ８１２０）を用い、乾燥空気の気流下中、１０℃／分の昇温速度で３０℃から５００℃まで加熱して５％質量減少温度を測定した。

[0123] ＜耐湿性＞

実施例３、４および比較例２、３で得た硬化膜を用い、８５ ℃、８５％ＲＨの条件下、１６８時間放置した後の、硬化膜の状態を目視で観察した。

[0124] 以上、光透過率、耐熱試験後の光透過率、５％質量減少温度、耐湿性の評

価結果を表４に示す。

[0125] [表4]

	実施例３	実施例４	比較例２	比較例３
光透過率（%）	９９	９８	６３	９９
耐熱試験後の光透過率（%）	８４	９５	２０	９７
５%質量減少温度（℃）	３０６	３２４	３１２	３０１
耐湿性	変化無し	変化無し	変化無し	剥がれ有り

[0126] 表４に示したように、本発明の実施例３、４の組成物が硬化してなる硬化膜は、光透過率が高く透明性を有する。また、耐熱試験後の光透過率が高いことから、耐熱性を有する。

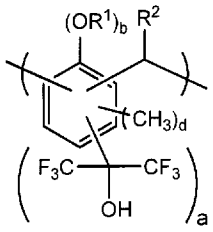
[0127] 特に芳香環に－ＯＣH_3が付加した構造のＨＦＩＰ基含有ノボラック樹脂を用いた実施例４の硬化物は、耐熱試験後においても光透過率９５%を保持した。このことは、芳香環がキノイド化し可視光吸収性の二重結合が生成することなく透明性を維持することができたことによると思える。

[0128] また、実施例３－４の硬化物は、十分な５%質量減少温度を有しており、耐湿性があり、半導体用保護膜として有用なこれら特性を備えていた。これに対して、比較例２の組成物が硬化してなる硬化膜は、透明性がなく、比較例３の組成物が硬化してなる硬化膜は、耐湿性がない。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）

[化21]

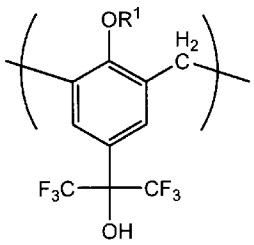


（１）

（式中、Ｒ[1]は、水素原子、または炭素数１～４の直鎖状もしくは炭素数３、４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、Ｒ[2]は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状のアルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。）で表される繰り返し単位を含む、ノボラック樹脂。

[請求項2] 一般式（２）

[化22]



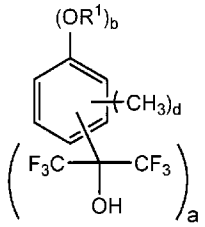
（２）

（式中、Ｒ[1]は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部また

は全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）で表される繰り返し単位を含む、請求項１に記載のノボラック樹脂。

[請求項3] 一般式（３）：

[化23]



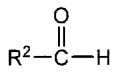
（３）

（式中、Ｒ[1]は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよく、ａおよびｂはそれぞれ独立に１～３の整数であり、２≦ａ＋ｂ≦４であり、ｄは０～２の整数である。）

で表わされる化合物を、

一般式（４）で表わされるアルデヒド化合物

[化24]



（４）

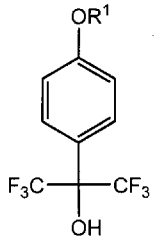
（式中、Ｒ[2]は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状のアルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

またはパラホルムアルデヒドから選ばれるアルデヒド化合物と

酸触媒下で反応させる、請求項１に記載のノボラック樹脂の製造方法。

[請求項4] 一般式（５）

[化25]



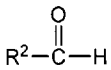
（５）

（式中、Ｒ[1]は水素原子、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３～４の分岐鎖状のアルキル基であり、水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

で表わされる化合物を、

一般式（４）で表わされるアルデヒド化合物

[化26]



（４）

（式中、Ｒ[2]は、水素原子、フェニル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは炭素数３～１０の分岐鎖状のアルキル基、または炭素数３～１０の環状構造を有するアルキル基であり、フェニル基およびアルキル基中の水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。）

またはパラホルムアルデヒドから選ばれるアルデヒド化合物と

酸触媒下で反応させる、請求項２に記載のノボラック樹脂の製造方法。

[請求項5] アルデヒド化合物がホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドである、請求項３または請求項４に記載のノボラック樹脂の製造方法。

[請求項6] 請求項１に記載のノボラック樹脂とエポキシ樹脂と溶媒を含む、組成物。

［請求項7］ 請求項６に記載の組成物が硬化してなる硬化膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G8/14(2006.01)i, *C08G59/62*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G8/00-16/06, C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, H01L21/027, G03F7/023

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-273619 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November 1988 (10.11.1988), claims 1 to 4; page 2, upper left column to lower left column & US 4877859 A & EP 284993 A2	1-7
A	JP 61-9420 A (Hoechst AG.), 17 January 1986 (17.01.1986), claims 1 to 12 & US 5006443 A & EP 164059 A2	1-7
A	JP 2010-163604 A (Central Glass Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0133], [0134] & US 2011/0244188 A1 & WO 2010/071029 A1 & TW 201029970 A	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 January, 2014 (17.01.14)	28 January, 2014 (28.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084739

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 2010-164957 A (Central Glass Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims 1 to 10; paragraphs [0113], [0114] & US 2011/0245395 A1 & WO 2010/071081 A1	1-7
A	JP 2005-232095 A (Central Glass Co., Ltd.), 02 September 2005 (02.09.2005), claims 1 to 23 & US 2008/0003517 A1 & WO 2005/080306 A	1-7
A	GB 1010754 A (E. I. DuPont De Nemours and Co.), 24 November 1965 (24.11.1965), claims 1 to 17 & US 3291777 A & DE 1520596 A	1-7
A	JP 2008-204923 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0030] to [0063] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８４７３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G8/14(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G8/00-16/06, C08G59/00-59/72, C08L 1/00-101/14, H01L21/027, 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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 63-273619 A（ダイキン工業株式会社） 1988.11.10, 特許請求の範囲１－４，第２頁左上欄－左下欄 & US 4877859 A & EP 284993 A2	1-7
A	JP 61-9420 A（ヘキスト・アクチエンゲゼルシヤフト） 1986.01.17, 特許請求の範囲１－１２ & US 5006443 A & EP 164059 A2	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	国際調査報告の発送日
１７．０１．２０１４	２８．０１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７７６
久保田　英樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-163604 A (セントラル硝子株式会社) 2010.07.29, 請求項１－１５,【０１３３】,【０１３４】 & US 2011/0244188 A1 & WO 2010/071029 A1 & TW 201029970 A	1-7
A	JP 2010-164957 A (セントラル硝子株式会社) 2010.07.29, 請求項１－１０,【０１１３】,【０１１４】 & US 2011/0245395 A1 & WO 2010/071081 A1	1-7
A	JP 2005-232095 A (セントラル硝子株式会社) 2005.09.02, 請求項１－２３ & US 2008/0003517 A1 & WO 2005/080306 A	1-7
A	GB 1010754 A (E. I. DuPont De Nemours and Company) 1965.11.24, 請求の範囲１－１７ & US 3291777 A & DE 1520596 A	1-7
A	JP 2008-204923 A (三洋電機株式会社) 2008.09.04, 請求項１－５,【００３０】－【００６３】 (ファミリーなし)	1-7