

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



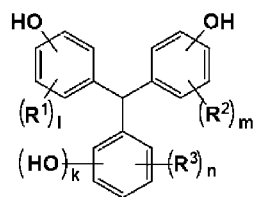
(10) 国際公開番号

WO 2020/137310 A1

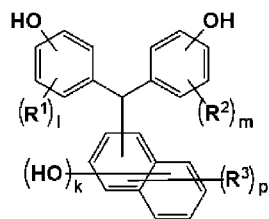
- (51) 国際特許分類:
C08G 8/30 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/046093
- (22) 国際出願日: 2019年11月26日(26.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-242835 2018年12月26日(26.12.2018) 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35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今田 知之 (IMADA Tomoyuki);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒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: THERMOSETTING COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物及びその硬化物



(1)



(2)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a thermosetting resin composition from which it is possible to obtain a cured product having high heat resistance and high stress relaxation properties. Specifically, this thermosetting resin composition contains a curing agent (A), a crosslinking agent (B) and a curing catalyst (C). The curing agent (A) is a phenolic hydroxyl group-containing resin that is a product of a reaction between: an alkene compound (A4) having 6-20 carbon atoms; and a novolac resin intermediate (M) obtained using, as essential reaction raw materials, (A1) a triarylmethane type compound represented by formula (1) or (2), (A2) phenol or a phenol compound having an aliphatic hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms, and (A3) an aldehyde compound.

(57) 要約: 高い耐熱性と高い応力緩和性を有する硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。具体的には、硬化剤(A)、架橋剤(B)及び硬化触媒(C)を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記硬化剤(A)が、下記式(1)又は(2)で表されるトリアリールメタン型化合物(A1)、フェノール又は炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物(A2)、及びアルデヒド化合物(A3)を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体(M)と、炭素原子数6~20のアルケン化合物(A4)との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂である。

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))

明 細 書

発明の名称：熱硬化性組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] フェノール樹脂は、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、顔色材料等の幅広い分野に用いられており、フェノール樹脂の優れた耐熱性や優れた耐湿性から、半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野でよく用いられている。

[0003] 電気・電子分野のなかでも、車載用パワーモジュールに代表されるパワー半導体向け封止材では、近年の省エネの流れから、市場の拡大が予想されている分野である。パワー半導体では更なる大電流化、小型化、高効率化のため、SiCデバイスの採用が進んできているが、SiCデバイスは高温での動作が可能であるため、パワー半導体の封止材にはこれまで以上の高耐熱化が必要である。

[0004] 半導体の封止材料は、エポキシ樹脂とフェノール樹脂を主成分とした硬化性樹脂組成物と無機充填剤とを硬化・一体成形したものが一般的であるため、高い耐熱性を有するフェノール樹脂が求められている。

[0005] 上記要求に対応するために、例えば、トリフェニルメタン型フェノール樹脂（特許文献1）などが、耐熱性等の技術課題を解決するものとして提案されている。当該トリフェニルメタン型フェノール樹脂は、一般的なノボラック型フェノール樹脂と比較して、架橋密度が高く、骨格の対称性と剛直性から、エポキシ樹脂硬化物とした際に耐熱性改良効果が期待できる。しかしながら、耐熱性については近年要求されるレベルを満足するものではなかった。また、上記の車載用途等のパワー半導体デバイスの配線層、及び先端半導体の高密度実装配線層では、耐熱性のみならず、繰り返される昇降温ストレスに晒されるため、応力緩和する機構が必須となる。高い耐熱性と高い応力

緩和性の両方を示すことができる材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-114889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、高い耐熱性と高い応力緩和性を有する硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

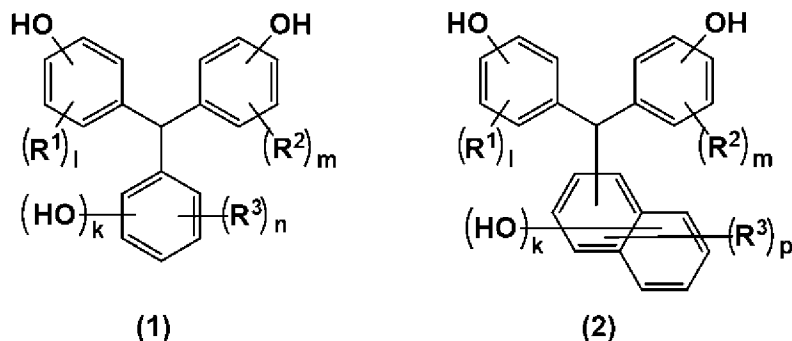
課題を解決するための手段

[0008] 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、特定の構造を有するトリアリールメタン型化合物；フェノール又は炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物；及びアルデヒド化合物を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体と、炭素原子数6～20のアルケン化合物との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂を硬化剤として含む熱硬化性樹脂組成物は、高い耐熱性と高い応力緩和性を有する硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、硬化剤（A）、架橋剤（B）及び硬化触媒（C）を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記硬化剤（A）が、下記式（1）又は（2）で表されるトリアリールメタン型化合物（A1）、フェノール又は炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物（A2）、及びアルデヒド化合物（A3）を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体（M）と、炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂である、熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

[0010]

[化1]



(前記式 (1) 及び (2) 中、

R^1 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^2 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^3 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

k は、0～2の整数である。

l は、0～4の整数である。

m は、0～4の整数である。

n は、0～5の整数である。

p は、0～7の整数である。

R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。

R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。

R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同じでも異なってもよい。))

発明の効果

[0011] 本発明により、高い耐熱性と高い応力緩和性を有する硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物が提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 合成例 1 で得られたトリアリールメタン型化合物の GPC チャート図である。

[図2]合成例1で得られたトリアリールメタン¹³C-NMRチャート図である。

[図3]合成例2で得られたノボラック型フェノール樹脂中間体(M-1)のGPCチャート図である。

[図4]合成例3で得られたノボラック型フェノール樹脂中間体(M-2)のGPCチャート図である。

[図5]合成例4で得られたノボラック型フェノール樹脂中間体(M-3)のGPCチャート図である。

[図6]製造例1で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-1)のGPCチャート図である。

[図7]製造例2で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-2)のGPCチャート図である。

[図8]製造例3で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-3)のGPCチャート図である。

[図9]製造例4で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-4)のGPCチャート図である。

[図10]製造例5で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-5)のGPCチャート図である。

[図11]比較製造例1で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-1')のGPCチャート図である。

[図12]比較製造例2で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-2')のGPCチャート図である。

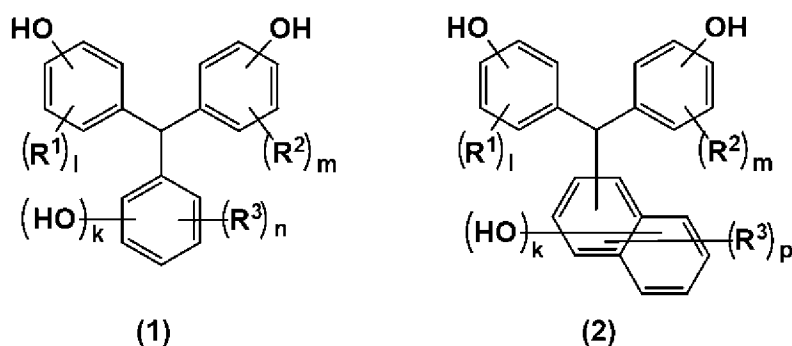
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

[0014] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤(A)、架橋剤(B)及び硬化触媒(C)を含み、前記硬化剤(A)が、下記式(1)又は(2)で表される

トリアリールメタン型化合物（A1）、フェノール又は炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物（A2）、及びアルデヒド化合物（A3）を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体（M）と、炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂である。

[0015] [化2]



（前記式（1）及び（2）中、

R¹は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R²は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R³は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

kは、0～2の整数である。

lは、0～4の整数である。

mは、0～4の整数である。

nは、0～5の整数である。

pは、0～7の整数である。

R¹が複数ある場合、複数のR¹は互いに同じでも異なってもよい。

R²が複数ある場合、複数のR²は互いに同じでも異なってもよい。

R³が複数ある場合、複数のR³は互いに同じでも異なってもよい。）

[0016] 前記フェノール性水酸基含有樹脂は、前記式（1）又は（2）に由来する

対称性が高く剛直な構造部位を繰り返し単位として有し、フェノール性水酸基を高密度で有することから、本発明の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、高い耐熱性を示すことができる。また、前記フェノール性水酸基含有樹脂に炭素原子数 6 ～ 20 のアルケン化合物（A 4）を導入することにより、本発明の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、高い耐熱性を維持したまま、高い応力緩和性も示すことができる。

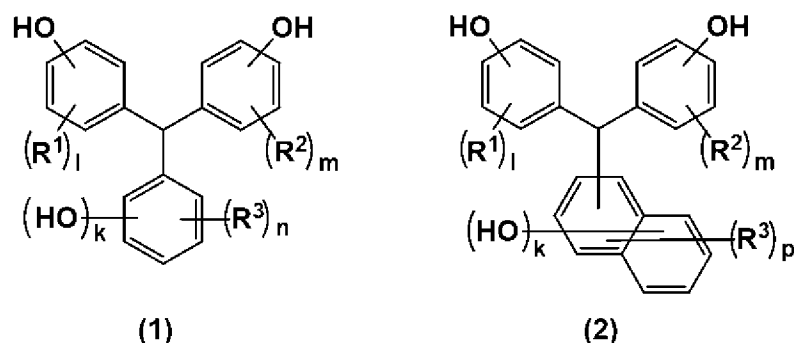
一般に、樹脂構造中に長鎖の脂肪族炭化水素基を導入すると応力緩和性の向上に効果を有するものの、官能基密度の低下に伴う耐熱性の低下が生じることが常であるが、本発明の熱硬化性樹脂組成物ではこのような効果のトレードオフが生じず、耐熱性と応力緩和性の両方に優れる硬化物が得られる。

以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物が含む各成分について説明する。

[0017] [硬化剤（A）]

硬化剤（A）は、下記式（1）又は（2）で表されるトリアリールメタン型化合物（A 1）、フェノール又は炭素原子数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物（A 2）、及びアルデヒド化合物（A 3）を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体（M）と、炭素原子数 6 ～ 20 のアルケン化合物（A 4）との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂である。

[0018] [化3]



（前記式（1）及び（2）中、

R¹は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^2 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^3 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

k は、0～2の整数である。

l は、0～4の整数である。

m は、0～4の整数である。

n は、0～5の整数である。

p は、0～7の整数である。

R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。

R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。

R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同じでも異なってもよい。)

なお、式(2)におけるナフタレン環上の置換基である水酸基、 R^3 についてはナフタレン環のいずれの環上に結合していてもよく、また炭素原子との結合位置についても限定されるものではないことを示している。

[0019] 式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 の脂肪族炭化水素基としては、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでもよく、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よい。脂肪族炭化水素基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、いずれでもよい。

R^1 、 R^2 及び R^3 の脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等の、炭素原子数1～9アルキル基及び炭素原子数3～9のシクロアルキル基等が挙げれる

[0020] 式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 の芳香環含有炭化水素基は、芳香環を含有する置換基であれば特に限定されない。

R^1 、 R^2 及び R^3 の芳香環含有炭化水素基の具体例としては、フェニル基、

トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラキル基等が挙げられる。

[0021] R^1 、 R^2 及び R^3 のアルコキシ基の具体例としては、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。

[0022] 式（１）及び（２）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 のハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0023] 式（１）及び（２）において、 l 及び m は、それぞれ好ましくは２～３の整数である。

l 及び m がそれぞれ２の整数である場合、２つの R^1 及び２つの R^2 が、それぞれ独立に、炭素原子数１～３のアルキル基であると好ましい。この時、２つ R^1 及び２つ R^2 は、それぞれフェノール性水酸基の２，５－位に結合していることが好ましい。

[0024] 式（１）において、 n は、好ましくは０～２の整数である。

式（２）において、 p は、好ましくは０～３の整数である。

[0025] 式（１）及び（２）において、 k は１であることが好ましい。

式（１）において、 k が１の場合、分子構造中の３つのフェノール性水酸基の結合位置は、３つの芳香環を結節するメチン基に対しパラ位であることが好ましい。

式（２）において、 k が１の場合、ナフタレン環のいずれの環に結合してもよい。

[0026] トリアリールメタン型化合物（Ａ１）は、同一構造のものを単独で用いてもよいし、異なる分子構造を有する複数の化合物を併用してもよい。耐熱性、応力緩和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、前記式（１）で表されるトリアリールメタン型化合物（Ａ１）が好ましい。

[0027] トリアリールメタン型化合物（Ａ１）は、例えば、フェノール化合物（ a

1) と芳香族アルデヒド化合物 (a 2) との縮合反応により得られる。

フェノール化合物 (a 1) としては、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 1 以上がアルキル基、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。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

フェノール化合物 (a 1) は、耐熱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、フェノールの 2, 5-位に、それぞれ脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン原子を有する化合物が好ましく、2, 5-位にそれぞれ炭素原子数 1~3 のアルキル基を有する化合物が好ましく、2, 5-キシレノールが特に好ましい。

[0028] 芳香族アルデヒド化合物 (a 2) は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェノール、レゾルシン、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等の芳香核上にホルミル基を有する化合物、ホルミル基の他に更にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等を有する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いし、2 種類以上を併用してもよい。中でも、耐熱性と現像性と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ベンゼン環構造を有するものが好ましい。

芳香族アルデヒド化合物 (a 2) の具体例としては、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒドが挙げられ、サリチルアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒドが好ましい。

[0029] フェノール化合物 (a 1) と芳香族アルデヒド化合物 (a 2) との反応モル比率 $[(a 1) / (a 2)]$ は、目的のトリアリールメタン型化合物 (A 1) を高収率かつ高純度で得られることから、 $1 / 0.2 \sim 1 / 0.5$ の範囲であることが好ましく、 $1 / 0.25 \sim 1 / 0.45$ の範囲であることがより好ましい。

[0030] フェノール化合物 (a 1) と芳香族アルデヒド化合物 (a 2) との反応は、酸触媒存在下で行うことが好ましい。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢

酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。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。

[0031] フェノール化合物 (a 1) と芳香族アルデヒド化合物 (a 2) との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。ここで用いる有機溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。

これらの溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

[0032] 前記フェノール化合物 (a 1) と芳香族アルデヒド化合物 (a 2) との反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～20時間かけて行うとよい。

[0033] 反応終了後は、例えば、反応生成物をトリアリールメタン型化合物 (A 1) の貧溶媒 (S 1) に投入して沈殿物を濾別し、次いで、トリアリールメタン型化合物 (A 1) の溶解性が高く、かつ、前記貧溶媒 (S 1) と混和する

溶媒（S2）に得られた沈殿物を再溶解させる方法により、反応生成物から未反応のフェノール化合物（a1）や芳香族アルデヒド化合物（a2）、用いた酸触媒を除去し、精製されたトリアリールメタン型化合物（A1）を得ることができる。

[0034] フェノール化合物（a1）と芳香族アルデヒド化合物（a2）との反応をトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒中で行った場合には、反応生成物を80℃以上まで加熱して前記トリアリールメタン型化合物（A1）を芳香族炭化水素溶媒に溶解し、そのまま冷却することにより前記トリアリールメタン型化合物（A1）の結晶を析出させることができる。

[0035] トリアリールメタン型化合物（A1）は、GPCチャート図から算出される純度が90%以上であることが好ましく、94%以上であることがより好ましく、98%以上であることが特に好ましい。トリアリールメタン型化合物（A1）の純度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のチャート図の面積比から求めることができる。

[0036] 本発明において、GPCの測定条件は下記の通りである。

[GPCの測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：昭和電気株式会社製「Shodex KF802」（8.0mmΦ×300mm）

+昭和電気株式会社製「Shodex KF802」（8.0mmΦ×300mm）

+昭和電気株式会社製「Shodex KF803」（8.0mmΦ×300mm）

+昭和電気株式会社製「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：1.0 ml / 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：0.1 ml

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」

[0037] トリアリールメタン型化合物 (A1) の精製に用いる貧溶媒 (S1) は、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、エトキシエタノール等のモノアルコール；n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヒキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。中でも、酸触媒の溶解性に優れることから水、メタノール、エトキシエタノールが好ましい。

[0038] 溶媒 (S2) 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。貧溶媒（S1）として水やモノアルコールを用いた場合には、溶媒（S2）としてアセトンを用いることが好ましい。

これらの溶媒は1種単独で用いてもよいし、2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

[0039] フェノール又は炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物（A2）について、炭素原子数1～20の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よい。

耐熱性及び応力緩和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、フェノール化合物（A2）は炭素原子数1～7の脂肪族炭化水素基を有するフェノールが好ましく、炭素原子数1～4のアルキル基を有するフェノールがより好ましく、メチル基を有するフェノールがさらに好ましい。また、脂肪族炭化水素基の置換位置は、フェノール性水酸基に対しメタ位であることが好ましい。

フェノール化合物（A2）の具体例としては、m-クレゾールが挙げられる。

[0040] トリアリールメタン型化合物（A1）とフェノール化合物（A2）との反応割合は、所望の樹脂性能や用途等に応じて適宜変更される。耐熱性及び応力緩和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、

トリアリールメタン型化合物（A 1）とフェノール化合物（A 2）のモル比
[（A 1） / （A 2）] が 9 0 / 1 0 ～ 3 0 / 7 0 の範囲であることが好ましく、
8 0 / 2 0 ～ 4 0 / 6 0 の範囲であることがより好ましい。

[0041] アルデヒド化合物（A 3）は、トリアリールメタン型化合物（A 1）及び
フェノール化合物（A 2）と縮合反応を生じてノボラック型フェノール性水
酸基含有樹脂を形成し得るものであればよい。

アルデヒド化合物（A 3）の具体例としては、ホルムアルデヒド、パラホ
ルムアルデヒド、1, 3, 5-トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオ
ナルデヒド、テトラオキシメチレン、ポリオキシメチレン、クロラール、
ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキザール、n-ブチルア
ルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、クロトンアルデヒド、ア
クロレイン等が挙げられる。反応性に優れることからホルムアルデヒド及び
パラホルムアルデヒドから選択される1以上を用いることが好ましい。

これらは1種単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0042] ホルムアルデヒド化合物（A 3）として、ホルムアルデヒドを用いる場合
、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、どちらでもよい。

また、ホルムアルデヒド化合物（A 3）として、ホルムアルデヒドとその
他のアルデヒド化合物とを併用する場合には、ホルムアルデヒド1モルに対
して、その他のアルデヒド化合物を0.05～1.0モルの割合で用いるこ
とが好ましい。

[0043] ノボラック樹脂中間体（M）は、トリアリールメタン型化合物（A）、フ
ェノール化合物（A 2）及びアルデヒド化合物（A 3）を必須の反応原料と
する。

ノボラック樹脂中間体（M）は、トリアリールメタン型化合物（A）、フ
ェノール化合物（A 2）及びアルデヒド化合物（A 3）を必須の反応原料と
すればよく、その他のフェノール性水酸基含有化合物等をさらに反応原料と
してもよい

[0044] 前記その他のフェノール性水酸基含有化合物は、例えば、ジヒドロキシベンゼン、フェニルフェノール、ビスフェノール、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よいし、2種類以上を併用してもよい。

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、ノボラック樹脂中間体（M）のフェノール性水酸基含有化合物原料の合計100質量部中、トリアリールメタン型化合物（A1）とフェノール化合物（A2）とを合計で50質量部以上用いることが好ましく、80質量部以上用いることがより好ましい。

[0045] トリアリールメタン型化合物（A1）、フェノール化合物（A2）及びアルデヒド化合物（A3）の反応モル比率 $\left[\left(A1\right)+\left(A2\right)\right] /\left(A3\right)$ は、過剰な高分子量化（ゲル化）を抑制でき、レジスト用組成物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、 $1 / 0.5 \sim 1 / 1.2$ の範囲であることが好ましく、 $1 / 0.6 \sim 1 / 0.9$ の範囲であることがより好ましい。

[0046] 前記その他のフェノール性水酸基含有化合物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（A3）との反応モル比率 $\left(P\right) /\left(A3\right)$ が、 $1 / 0.5 \sim 1 / 1.2$ の範囲であることが好ましく、 $1 / 0.6 \sim 1 / 0.9$ の範囲であることがより好ましい。

[0047] トリアリールメタン型化合物（A1）、フェノール化合物（A2）及びアルデヒド化合物（A3）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よいし、2種以上併用してもよい。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。

[0048] 前記トリアリールメタン型化合物（A1）、前記フェノール化合物（A2

）及び前記アルデヒド化合物（A 3）の反応は、必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。

ここで用いる溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

[0049] トリアリールメタン型化合物（A 1）、フェノール化合物（A 2）及びアルデヒド化合物（A 3）の反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～20時間かけて行うとよい。

[0050] 反応終了後は、反応生成物に水を加えて再沈殿操作を行うなどして、ノボラック樹脂中間体（M）を得ることができる。このようにして得られるノボラック樹脂中間体（M）の重量平均分子量（M_w）は、耐熱性及び応力緩和性のバランスに優れ、レジスト材料に好適なフェノール性水酸基含有樹脂が得られることから3,000～50,000の範囲であることが好ましい。

また、ノボラック樹脂中間体（M）の多分散度（M_w/M_n）は3～10

の範囲であることが好ましい。

[0051] なお、本発明において重量平均分子量 (M_w) 及び多分散度 (M_w/M_n) は、下記条件のGPCにて測定される値である。

(GPCの測定条件)

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：昭和電気株式会社製「Shodex KF802」(8.0mm
Φ×300mm) + 昭和電気株式会社製「Shodex KF802」(8.
.0mmΦ×300mm)

+ 昭和電気株式会社製「Shodex KF803」(8.0mmΦ×30
0mm) + 昭和電気株式会社製「Shodex KF804」(8.0mm
Φ×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」

[0052] 炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）は、ノボラック樹脂中間体（M）と反応し得るエチレン性二重結合部位を有していれば、それ以外の分子構造は特に限定されない。

炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）は、例えば、下記式（3）で表される化合物が挙げられる。炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）は一種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0053] [化4]



（前記式（3）中、 R^7 は炭素原子数4～18の脂肪族炭化水素基である。）

[0054] 前記式（3）中の R^7 は、炭素原子数4～18の脂肪族炭化水素基であれば、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでもよく、また、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よい。応力緩和性に特に優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、 R^7 は直鎖のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数は4～18の範囲であることが特に好ましい。

[0055] ノボラック樹脂中間体（M）と炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との反応割合は、耐熱性、応力緩和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、ノボラック樹脂中間体（M）と炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との合計質量に対し、炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）が0.5～30質量%となる割合であることが好ましい。

[0056] ノボラック樹脂中間体（M）と炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との反応は、酸触媒存在下で行うことが好ましい。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの

中でも、触媒活性に優れる点から硫酸が好ましい。

[0057] ノボラック樹脂中間体 (M) と炭素原子数 6 ～ 20 のアルケン化合物 (A4) との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

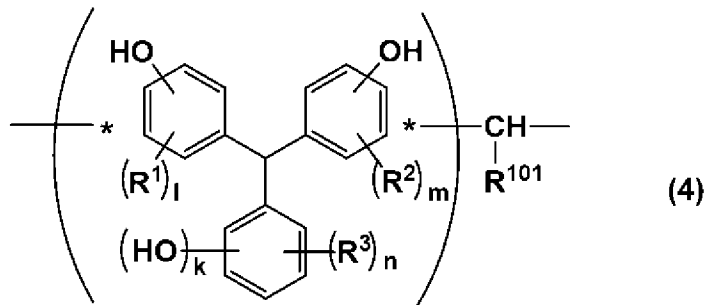
[0058] ノボラック樹脂中間体 (M) と炭素原子数 6 ～ 20 のアルケン化合物 (A4) との反応は、例えば、60 ～ 140℃の温度範囲で、0.5 ～ 20時間かけて行うとよい。

[0059] 反応終了後は、反応生成物に水を加えて再沈殿操作を行い、適宜有機溶剤等で洗浄するなどして、目的のフェノール性水酸基含有樹脂を得ることができる。このようにして得られるフェノール性水酸基含有樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、耐熱性及び応力緩和性のバランスに優れることから3,500 ～ 50,000の範囲であることが好ましい。また、フェノール性水酸基含有樹脂の多分散度 (Mw/Mn) は3 ～ 10の範囲であることが好ましい。

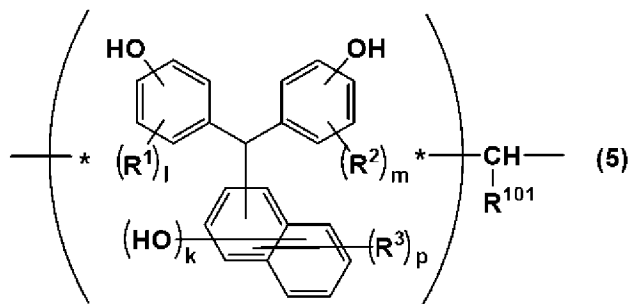
。

[0060] 硬化剤（Ａ）であるフェノール性水酸基含有樹脂は、好ましくは下記式（４）又は（５）で表される構造部位（ α ）と下記式（６）で表される構造部位（ β ）とを繰り返し単位として有する樹脂である。

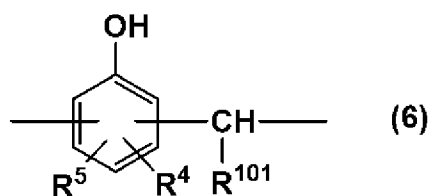
[0061] [化5]



[0062] [化6]



[0063] [化7]



（前記式（４）、（５）、（６）中、

R^1 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^2 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^3 は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^4 は、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 7 の脂肪族炭化水素基である。

R^5 は、水素原子又は炭素原子数 6 ～ 20 の脂肪族炭化水素基である。

R^{101} は、水素原子、脂肪族炭化水素基、又は芳香環含有炭化水素基である。

k は、0 ～ 2 の整数である。

l は、0 ～ 4 の整数である。

m は、0 ～ 4 の整数である。

n は、0 ～ 5 の整数である。

p は、0 ～ 7 の整数である。

R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。

R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。

R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同じでも異なってもよい。

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 の少なくとも1つは炭素原子数 6 ～ 20 の脂肪族炭化水素基である。)

[0064] 式(4)及び(5)の R^1 、 R^2 及び R^3 の各置換基、 k 、 l 、 m 、 n 及び p の各数値は、式(1)及び(2)と同じである。

[0065] 式(4)、(5)及び(6)の R^{101} の脂肪族炭化水素基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等の、炭素原子数 1 ～ 9 アルキル基及び炭素原子数 3 ～ 9 のシクロアルキル基等が挙げれる。

[0066] 式(4)、(5)及び(6)の R^{101} の芳香環含有炭化水素基は、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、及びこれらの芳香核上にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が置換した置換もしくは無置換のアリール基が挙げられる。

[0067] 式(4)、(5)及び(6)の R^{101} は、耐熱性及び応力緩和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、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0068] 式(6)の R^4 の炭素原子数1～7の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よく、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よい。

R^4 の炭素原子数1～7の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数1～7のアルキル基であると好ましく、炭素原子数1～4のアルキル基であるとより好ましく、メチル基であるとさらに好ましい。

R^4 の置換位置はフェノール性水酸基に対しメタ位であることが好ましい。

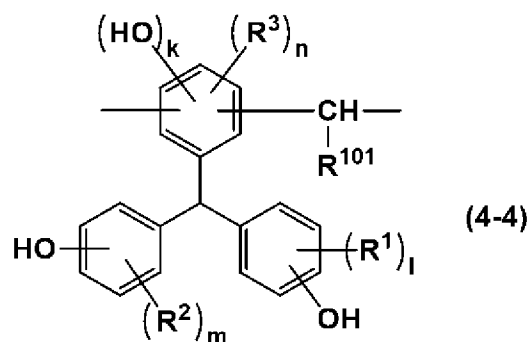
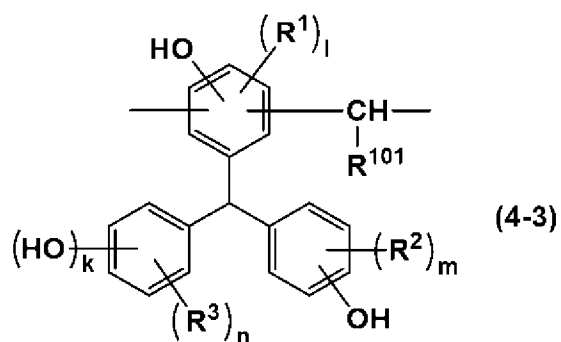
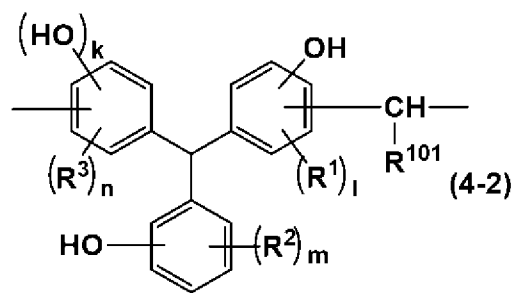
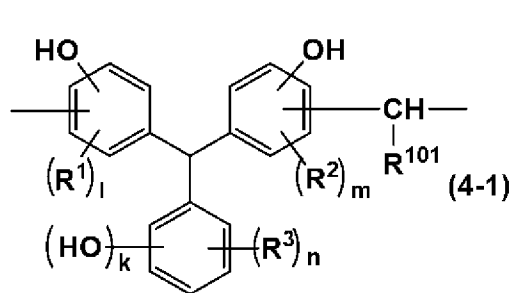
[0069] 式(4)、(5)及び(6)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 の少なくとも1つは炭素原子数6～20の脂肪族炭化水素基であり、前記炭素原子数6～20の脂肪族炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでもよく、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちらでもよい。

前記炭素原子数6～20の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数6～20のアルキル基であると好ましく、炭素原子数8～18のアルキル基であるとより好ましい。

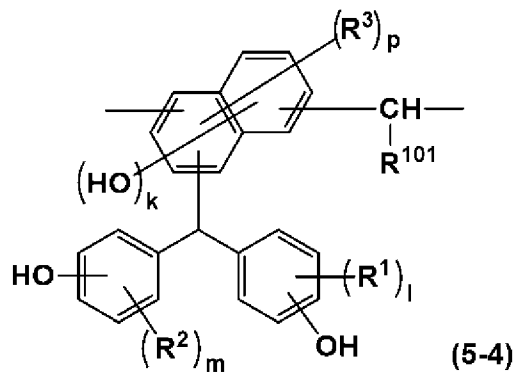
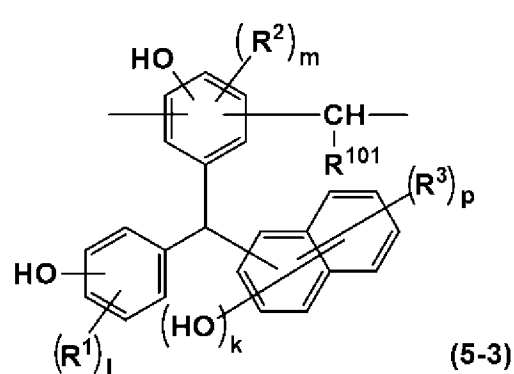
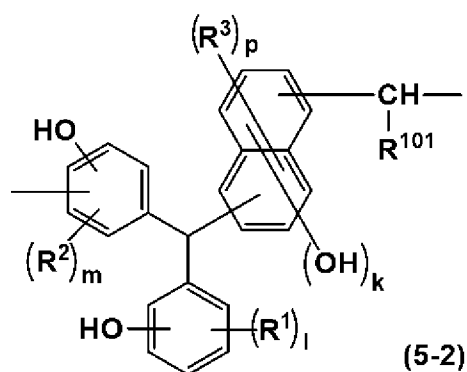
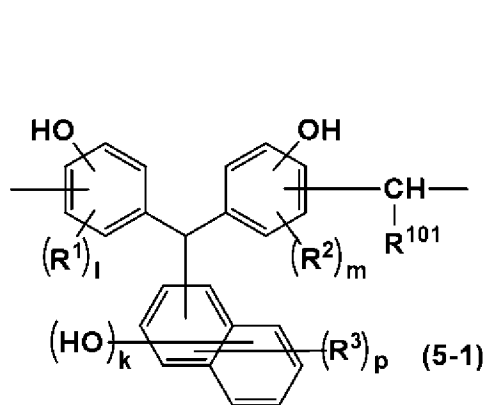
[0070] 構造部位(α)について、式(4)及び(5)中の*は、式(4)及び(5)中に図示された3つの芳香環の何れかとの結合点であり、2つの*は同一の芳香環に結合していてもよいし、それぞれ異なる芳香環に結合していてもよい。前記構造式(4)で表される構造部位は、例えば下記式(4-1)～(4-4)のいずれかで表される構造部位が挙げられる。また、前記式(5)で表される構造部位は、例えば下記式(5-1)～(5-4)のいずれかで表される構造部位が挙げられる。

[0071]

[化8]



[0072] [化9]



(前記式 (4-1) ~ (4-4) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{101} 、 k 、 l 、 m 及

び n は、前記式(4)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{101} 、 k 、 l 、 m 及び n と同じである。

前記式(5-1)～(5-4)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{101} 、 k 、 l 、 m 及び p は、前記式(5)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{101} 、 k 、 l 、 m 及び p と同じである。)

[0073] 前記フェノール性水酸基含有樹脂は、樹脂中に存在する構造部位(α)の全てが同一構造であってもよいし、異なる複数の構造を有していてもよい。耐熱性及び応力緩和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、式(4)で表される構造部位を有することが好ましい。また、式(4)及び(5)中の k の値はそれぞれ1であることが好ましい。例えば k が1の場合、式(1)中の3つのフェノール性水酸基の結合位置は、3つの芳香環を結節するメチン基に対しいずれもパラ位であることが好ましい。

[0074] 前記フェノール性水酸基含有樹脂において、構造部位(α)と構造部位(β)との存在比率は、所望の樹脂性能や用途等に応じて適宜変更するとよい。耐熱性、応力緩和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、構造部位(α)と構造部位(β)の存在比率 $[(\alpha)/(\beta)]$ は、90/10～30/70の範囲であることが好ましく、80/20～40/60の範囲であることがより好ましい。

[0075] 前記フェノール性水酸基含有樹脂における前記炭素原子数6～20の脂肪族炭化水素基の存在割合は、耐熱性及び応力緩和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、前記フェノール性水酸基含有樹脂において、前記炭素原子数6～20の脂肪族炭化水素基が0.5～30質量%となる割合であることが好ましい。

[0076] [架橋剤(B)]

架橋剤(B)としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリイミド、熱硬化性ポリアミドイミド等が挙げられ、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド及び熱硬化性ポリアミドイミドから選択される1以上であ

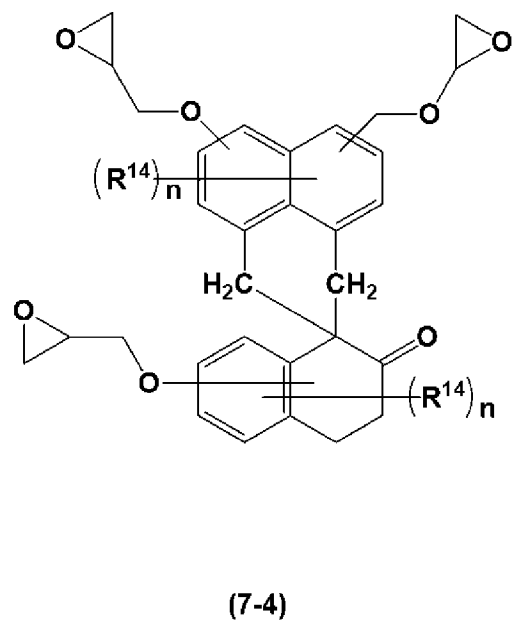
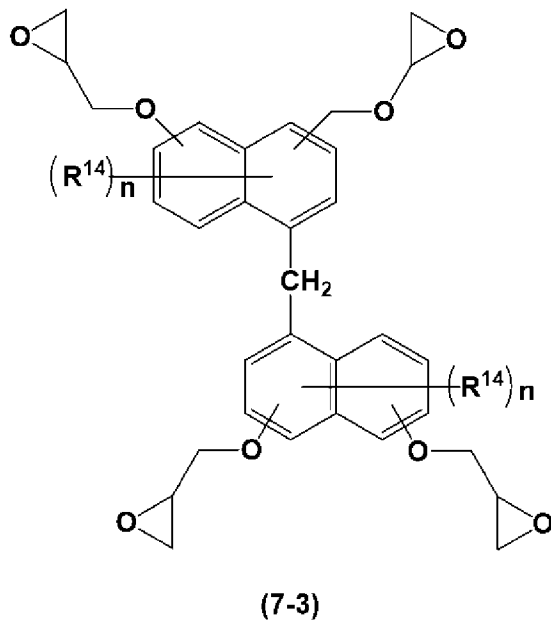
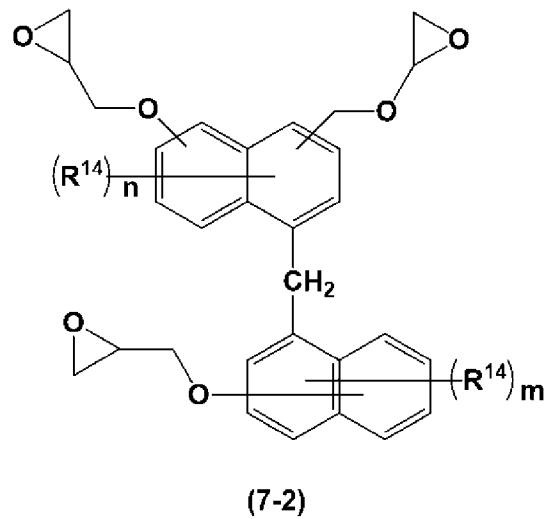
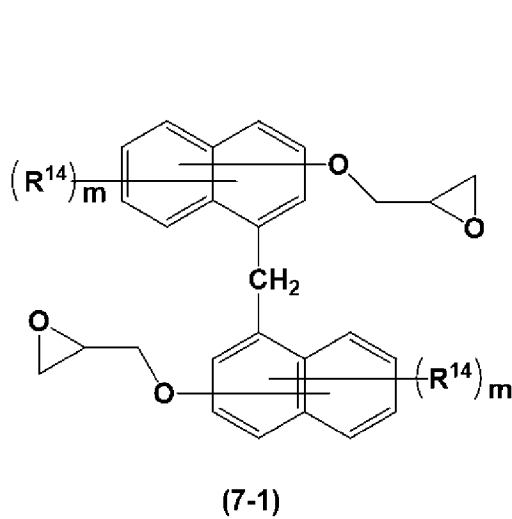
ると好ましい。

[0077] 前記エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、等のビスフェノール型エポキシ樹脂；オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノ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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキル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ノボラック型エポキシ樹脂、アルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェノールアラキル型エポキシ樹脂（通称ザイロック樹脂のエポキシ化物）、レゾルシンのジグリシジルエーテル、ハイドロキノンのジグリシジルエーテル、カテコールのジグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、硫黄含有エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂；水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルシソシアヌレート、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、ビス（ヒドロキシナフタレン）型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂（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樹脂のエポキシ化物）、アルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。

前記エポキシ樹脂の具体例は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

[0078] 前記ビス（ヒドロキシナフタレン）型エポキシ樹脂は、例えば、下記構造式（7-1）～（7-4）の何れかで表される化合物を必須の反応原料とする樹脂である。

[0079] [化10]



(前記式 (7-1)、(7-2)、(7-3) 及び (7-4) 中、

R^{14} は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、これらが有する1以上の水素原子がアルコキシ基又はハロゲン原子で置換された置換基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R^{14} が複数ある場合、複数の R^{14} は互いに同じでも異なってもよい。

m は0又は1～6の整数である。

n は0又は1～5の整数である。)

[0080] 前記構造式 (7-1) ～ (7-4) の何れかで表される化合物は、例えば

、対応するナフトール化合物又はジヒドロキシナフタレン化合物とホルムアルデヒドとをアルカリ触媒条件下で反応させ、得られた反応物をポリグリシジルエーテル化する方法にて製造することができる。

[0081] 架橋剤（B）として、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基及びアシロキシメチル基から選択される1以上の基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物、酸無水物、オキサゾリン化合物等も用いることができる。

[0082] 前記メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0083] 前記グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0084] 前記グリコールウリル化合物としては、例えば、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

[0085] 前記ウレア化合物としては、例えば、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素等が挙げられる。

[0086] 前記レゾール樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールやキシレノ

ール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とをアルカリ性触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0087] 前記エポキシ化合物としては、例えば、トリス（2，3－エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0088] 前記イソシアネート化合物としては、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。

[0089] 前記アジド化合物としては、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。

[0090] 前記アルケニルエーテル基等の二重結合を含む化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1，2－プロパンジオールジビニルエーテル、1，4－ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1，4－シクロヘキサ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。

[0091] 前記酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3，3'，4，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4，4'－（イソプロピ

リデン)ジフタル酸無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族酸無水物; 無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水ドデセニルコハク酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0092] 前記架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物中の架橋剤(B)の含有量は、硬化剤(A)であるフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対して、0.1~50質量部であると好ましく、0.1~30質量部であるとより好ましく、0.5~30質量部であるとさらに好ましい。

[0093] [硬化触媒(C)]

硬化触媒(C)としては、アミン系硬化触媒、ホスフィン系硬化触媒等が挙げられる。

前記アミン系硬化触媒としては、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7(DBU)、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N, N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N, N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N, N-ジメチルベンジルアミン等が挙げられる。

前記ホスフィン系硬化触媒としては、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、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン等が挙げられる。

[0094] 前記硬化触媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物中の硬化触媒（C）の含有量は、硬化剤（A）であるフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対して、0.1～3.0質量部であると好ましい。

[0095] [感光剤（D）]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、感光剤（D）を含んでも、含まなくてもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物が、感光剤（D）を含む場合、熱硬化性フォトレジスト組成物とすることができる。

[0096] 感光剤（D）としては、例えば、キノンジアジド基を有する化合物が挙げられる。

前記キノンジアジド基を有する化合物の具体例としては、芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物とキノンジアジド基を有するスルホン酸化合物とのエステル化合物又はアミド化合物が挙げられる。尚、前記エステル化合物は部分エステル化合物も含む意味であり、前記アミド化合物は部分アミド化合物を含む意味である。

[0097] 前記キノンジアジド基を有するスルホン酸化合物の具体例としては、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸、1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸等が挙げられる。

前記キノンジアジド基を有するスルホン酸化合物の具体例は、ハロゲンがさらに置換したハロゲン化合物も使用できる。

[0098] 前記芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物としては、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；

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；

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；

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。

[0099] 感光剤(D)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物が感光剤(D)を含む場合、感光剤(D)の含有量は、光感度に優れる熱硬化性フォトレジスト組成物となることから、樹脂組成物の樹脂固形分合計100質量部に対し、3.0~50質量部であると好ましく、5.0~15質量部であるとより好ましい。

[0100] [充填剤(E)]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、好ましくは充填剤(E)を含み、当該充填剤(E)としては、無機フィラー、有機フィラー、無機繊維、有機繊維等が挙げられる。

[0101] 無機フィラーとしては、例えば無機微粒子が挙げられる。

前記無機微粒子としては、例えば、耐熱性に優れるものとしては、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ(石英、ヒュームドシリカ

、沈降性シリカ、無水ケイ酸、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等）等；熱伝導に優れるものとしては、窒化ホウ素、窒化アルミ、酸化アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、ダイヤモンド等；導電性に優れるものとしては、金属単体又は合金（例えば、鉄、銅、マグネシウム、アルミニウム、金、銀、白金、亜鉛、マンガン、ステンレスなど）を用いた金属フィラー及び／又は金属被覆フィラー、；バリア性に優れるものとしては、マイカ、クレイ、カオリン、タルク、ゼオライト、ウォラストナイト、スメクタイト等の鉱物等やチタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム；屈折率が高いものとしては、チタン酸バリウム、酸化ジルコニア、酸化チタン等；光触媒性を示すものとしては、チタン、セリウム、亜鉛、銅、アルミニウム、錫、インジウム、リン、炭素、イオウ、テリウム、ニッケル、鉄、コバルト、銀、モリブデン、ストロンチウム、クロム、バリウム、鉛等の光触媒金属、前記金属の複合物、それらの酸化物等；耐摩耗性に優れるものとしては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム等の金属、及びそれらの複合物及び酸化物等；導電性に優れるものとしては、銀、銅などの金属、酸化錫、酸化インジウム等；絶縁性に優れるものとしては、シリカ等；紫外線遮蔽に優れるものとしては、酸化チタン、酸化亜鉛等である。

これらの無機微粒子は、用途によって適時選択すればよく、１種単独で使用しても、複数種組み合わせて使用してもよい。

[0102] 前記無機微粒子としてシリカを用いる場合、特に限定はなく粉末状のシリカやコロイダルシリカなど公知のシリカ微粒子を使用することができる。

市販の粉末状のシリカ微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジル５０、２００、旭硝子（株）製シルデックスＨ３１、Ｈ３２、Ｈ５１、Ｈ５２、Ｈ１２１、Ｈ１２２、日本シリカ工業（株）製Ｅ２２０Ａ、Ｅ２２０、富士シリシア（株）製ＳＹＬＹＳＩＡ４７０、日本板硝子（株）製ＳＧフレーク等を挙げることができる。

市販のコロイダルシリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。

[0103] 前記無機微粒子としてシリカを用いる場合、表面修飾をしたシリカ微粒子を用いてもよく、例えば、前記シリカ微粒子を、疎水性基を有する反応性シランカップリング剤で表面処理したものや、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾したものがあげられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販の粉末状のシリカとしては、日本アエロジル（株）製アエロジルRM50、R711等、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販のコロイダルシリカとしては、日産化学工業（株）製MI BK-S D等が挙げられる。

[0104] 前記シリカ微粒子の形状は特に限定はなく、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、または不定形状のものを用いることができる。また一次粒子径は、5～200nmの範囲が好ましい。5nm未満であると、分散体中の無機微粒子の分散が不十分となり、200nmを超える径では、硬化物の十分な強度が保持できないおそれがある。

[0105] 前記酸化チタンは、体質顔料のみならず紫外光応答型光触媒が使用でき、例えばアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタンなどが使用できる。

前記酸化チタンとしては、酸化チタンの結晶構造中に異種元素をドーピングさせて可視光に応答させるように設計された粒子についても用いることができる。酸化チタンにドーピングさせる元素としては、窒素、硫黄、炭素、フッ素、リン等のアニオン元素や、クロム、鉄、コバルト、マンガン等のカチオン元素が好適に用いられる。また、形態としては、粉末、有機溶媒中もしくは水中に分散させたゾルもしくはスラリーを用いることができる。市販の粉末状の酸化チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製ア

エロジルP-25、テイカ（株）製ATM-100等を挙げることができる。また、市販のスラリー状の酸化チタン微粒子としては、例えば、テイカ（株）TKD-701等が挙げられる。

[0106] 無機繊維としては、カーボン繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、炭素繊維、活性炭繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、タングステンカーバイド繊維、シリコンカーバイド繊維（炭化ケイ素繊維）、セラミックス繊維、アルミナ繊維、天然繊維、玄武岩、ボロン繊維、窒化ホウ素繊維、炭化ホウ素繊維等が挙げられる。

また、無機繊維として、金属繊維を挙げることができ、当該金属繊維としては、アルミニウム繊維、銅繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維等を挙げることができる。

[0107] 有機繊維としては、ポリベンザゾール、アラミド、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリアリレート等の樹脂材料からなる合成繊維；セルロース、パルプ、綿、羊毛、絹等の天然繊維；タンパク質、ポリペプチド、アルギン酸等の再生繊維等を挙げることができる。

[0108] 前記無機繊維及び前記有機繊維は、繊維の集合体であってもよく、繊維が連続している、もしくは不連続であってもよく、織布状であっても、不織布状であってもよい。また、前記無機繊維及び前記有機繊維は、繊維が一方方向に整列した繊維束でもよく、繊維束を並べたシート状であってもよく、又は、繊維の集合体に厚みを持たせた立体形状であってもよい。

[0109] 充填剤（E）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物が充填剤（E）を含む場合、充填剤（E）の含有量は、硬化剤（A）であるフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対して、10～2000質量部であると好ましく、50～1500質量部であるとより好ましい。

[0110] [有機溶媒（F）]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤（Ａ）を有機溶媒（Ｆ）に溶解させた状態とすると好ましい。

有機溶媒（Ｆ）としては、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。

有機溶媒（Ｆ）は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0111] 本発明の熱硬化性樹脂組成物中の有機溶媒（Ｆ）の含有量は特に限定されず、例えば硬化剤（Ａ）であるフェノール性水酸基含有樹脂を全て溶解できる量に設定するとよい。

[0112] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び硬化触媒（Ｃ）を含めばよく、硬化剤（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び硬化触媒（Ｃ）、並びに任意に感光剤（Ｄ）、充填剤（Ｅ）、有機溶媒（Ｆ）及び成分（Ａ）～（Ｆ）以外の成分（例えばカップリング剤、溶解促進剤、溶解阻害剤、界

面活性剤、レベリング剤、安定化剤から選択される１以上）を含んでもよく、本発明の効果を損なわない範囲で不可避不純物を含んでもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、溶媒（Ｆ）を除いた、８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９８質量％以上又は１００質量％が、硬化剤（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び硬化触媒（Ｃ）、並びに任意に感光剤（Ｄ）、充填剤（Ｅ）及び成分（Ａ）～（Ｆ）以外の成分からなっているもよい。

[0113] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することにより調製できる。本発明の熱硬化性樹脂組成物が充填剤（Ｅ）を含む場合には、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調製するとよい。

[0114] 本発明の硬化物は、本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られ、本発明の硬化物はレジスト材料として好適である。

本発明の硬化物の形態は好ましくは樹脂膜であり、当該樹脂膜は、例えば、本発明の熱硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、基板上の塗布膜を乾燥することにより製造できる。

[0115] 基板としては、ガラス基板、Ｓｉ基板等の半導体基板、ＴｉＯ₂基板、ＳｉＯ₂基板等の金属酸化物絶縁体基板、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などが挙げられる。

塗布の方法に特に制限はないが、スピナー等を用いて行うことができる。

乾燥は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。乾燥温度は１００～２００℃で乾燥させた後、２５０～４００℃で加熱硬化させると好ましい。

[0116] 樹脂膜の膜厚は、１～５００μｍが好ましく、５～３００μｍがより好ましい。

[0117] 本発明の硬化物は、配線レジスト、バンプ形成用レジスト、ビルドアップフィルム、層間絶縁膜、ＯＬＥＤバンク剤として好適に用いることができる。

。

実施例

[0118] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

[0119] 以下で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」(8.0mm
Φ×300mm) + 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 KF803」(8.0mmΦ×300mm) + 昭和電工株式会社製「Shodex KF804」(8.0mm
Φ×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」

[0120] 以下で合成した化合物及び樹脂に対する ^{13}C -NMRスペクトルの測定は、日本電子（株）製「AL-400」を用い、試料の $\text{DMSO}-d_6$ 溶液を分析して構造解析を行った。以下に、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定条件を示す。

[^{13}C -NMRスペクトル測定条件]

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

試料濃度：30 wt %

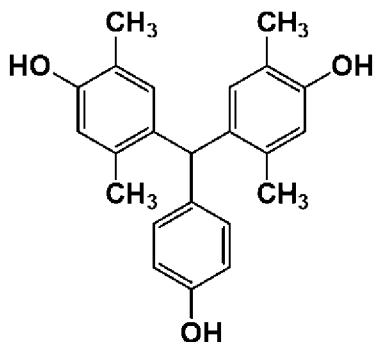
積算回数：10000回

[0121] 合成例1 トリアリールメタン型化合物の製造

冷却管を設置した3000 mlの4口フラスコに、5-キシレノール586.4 g（4.8 mol）、4-ヒドロキシベンズアルデヒド244 g（2 mol）を仕込み、2-エトキシエタノール1000 mlに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸30 mlを添加した後、マントルヒーターで 100°C まで加熱し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、白色結晶のトリアリールメタン型化合物421 gを得た。

[0122] 得られたトリアリールメタン型化合物について、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定を行った結果、下記構造式で表される化合物であることを確認した。また、GPCチャート図から算出される純度（GPC純度）は98.2%であった。トリアリールメタン型化合物のGPCチャートを図1に、 ^{13}C -NMRチャートを図2に示す。

[0123] [化11]



[0124] 合成例2 ノボラック型フェノール樹脂中間体 (M-1) の製造

冷却管を設置した3000mlの4口フラスコに合成例1で調製したトリアリールメタン型化合物174g (0.5mol)、m-クレゾール54g (0.5mol)を仕込んだ後、2-エトキシエタノール500ml及び酢酸500mlの混合溶媒に溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸50mlを添加した後、92%パラホルムアルデヒド33g (1mol)を仕込んだ。オイルバスで80℃まで加熱し、10時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、赤色粉末のノボラック樹脂中間体 (M-1) 213gを得た。

得られたノボラック型フェノール樹脂中間体 (M-1) の数平均分子量 (M_n) は1,937、重量平均分子量 (M_w) は12,822、多分散度 (M_w/M_n) は6.62であった。ノボラック型フェノール樹脂中間体 (M-1) のGPCチャートを図3に示す。

[0125] 合成例3 ノボラック型フェノール樹脂中間体 (M-2) の製造

冷却管を設置した3000mlの4口フラスコに合成例1で調製したトリアリールメタン型化合物249g (0.72mol)、m-クレゾール31g (0.28mol)を仕込んだ後、2-エトキシエタノール500ml及び酢酸500mlの混合溶媒に溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸50mlを添加した後、92%パラホルムアルデヒド33g (1mol)を仕込んだ。オイルバスで80℃まで加熱し、10時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、赤色粉末のノボラック型フェノール樹脂中間体（M-2）266 gを得た。

得られたノボラック型フェノール樹脂中間体（M-2）の数平均分子量（ M_n ）は2,018、重量平均分子量（ M_w ）は11,486、多分散度（ M_w/M_n ）は5.69であった。ノボラック型フェノール樹脂中間体（M-2）のGPCチャートを図4に示す。

[0126] 合成例4 ノボラック型フェノール樹脂中間体（M-3）の製造

冷却管を設置した3000 mlの4口フラスコに調製したトリアリールメタン型化合物174 g（0.5 mol）、m-クレゾール54 g（0.5 mol）を仕込んだ後、2-エトキシエタノール500 ml及び酢酸500 mlの混合溶媒に溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸50 mlを添加した後、92%パラホルムアルデヒド30 g（0.9 mol）を仕込んだ。オイルバスで80℃まで加熱し、8時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、赤色粉末のノボラック型フェノール樹脂（M-3）218 gを得た。

得られたノボラック型フェノール樹脂（M-3）の数平均分子量（ M_n ）は1,538、重量平均分子量（ M_w ）は6,508、多分散度（ M_w/M_n ）は4.23であった。ノボラック型フェノール樹脂中間体（M-3）のGPCチャートを図5に示す。

[0127] 製造例1 フェノール性水酸基含有樹脂（A-1）の製造

冷却管を設置した300 mlの4口フラスコにノボラック型フェノール樹脂（M-1）30 g、脂肪鎖導入剤として1-オクテン3.0 gを仕込んだ後、2-エトキシエタノール100 mlに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸10 mlを添加した後、オイルバスで80℃まで加熱し、6時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再

沈殿させた。次いで、粗生成物をメタノールに溶解させた後、さらにヘキサンを加えて再沈殿させ、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（A-1）29 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-1）の数平均分子量（ M_n ）は1,827、重量平均分子量（ M_w ）は12,209、多分散度（ M_w/M_n ）は6.68であった。フェノール性水酸基含有樹脂（A-1）のGPCチャートを図6に示す。

[0128] 製造例2 フェノール性水酸基含有樹脂（A-2）の製造

1-オクテンの代わりに脂肪鎖導入剤として1-オクタデセン1.5 gを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（A-2）27 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-2）の数平均分子量（ M_n ）は1,860、重量平均分子量（ M_w ）は13,740、多分散度（ M_w/M_n ）は7.39であった。フェノール性水酸基含有樹脂（A-2）のGPCチャートを図7に示す。

[0129] 製造例3 フェノール性水酸基含有樹脂（A-3）の製造

ノボラック型フェノール樹脂（M-1）の代わりにノボラック型フェノール樹脂（M-2）30 gを用い、脂肪鎖導入剤として1-オクテンの代わりに1-ドデセン3.0 gを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（A-3）30 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-3）の数平均分子量（ M_n ）は2,010、重量平均分子量（ M_w ）は10,756、多分散度（ M_w/M_n ）は5.35であった。フェノール性水酸基含有樹脂（A-3）のGPCチャートを図8に示す。

[0130] 製造例4 フェノール性水酸基含有樹脂（A-4）の製造

ノボラック型フェノール樹脂（M-1）の代わりにノボラック型フェノール樹脂（M-3）30 gを用い、脂肪鎖導入剤として1-オクテンの代わりに1-ドデセン1.5 gを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、赤色

粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（A-4）28 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-4）の数平均分子量（ M_n ）は1,572、重量平均分子量（ M_w ）は6,784、多分散度（ M_w/M_n ）は4.32であった。フェノール性水酸基含有樹脂（A-4）のGPCチャートを図9に示す。

[0131] 製造例5 フェノール性水酸基含有樹脂（A-5）の製造

ノボラック型フェノール樹脂（M-1）の代わりにノボラック型フェノール樹脂（M-3）30 gを用い、脂肪鎖導入剤として1-オクテンの代わりにリニアレン148（出光興産株式会社製、1-テトラデセン：1-ヘキサデセン：1-オクタデセン=35：37：28（モル比）の混合物1.5 gを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、赤色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂（A-5）29 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-5）の数平均分子量（ M_n ）は1,586、重量平均分子量（ M_w ）は6,829、多分散度（ M_w/M_n ）は4.31であった。フェノール性水酸基含有樹脂（A-5）のGPCチャートを図10に示す。

[0132] 比較製造例1 フェノール性水酸基含有樹脂（A-1'）の製造

攪拌機、温度計を備えた2 Lの4つ口フラスコに、m-クレゾール648 g（6 mol）、p-クレゾール432 g（4 mol）、シュウ酸2.5 g（0.2 mol）、42%ホルムアルデヒド492 g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（A-1'）736 gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂（A-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。フェノール性水酸基含有樹脂（A-1'）のGPCチャートを図11に示す。

[0133] 比較例製造例2 フェノール性水酸基含有樹脂（A-2'）の製造

冷却管を設置した300mlの4口フラスコにm-クレゾール13.0g (0.12mol)、p-クレゾール8.6g (0.08mol)、3-ペンタデシルフェノール6.1g (0.02mol)を仕込んだ後、2-エトキシエタノール15ml及び酢酸15mlの混合溶媒に溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸10mlを添加した後、92%パラホルムアルデヒド6.5g (0.2mol)を仕込んだ。オイルバスで80℃まで加熱し、10時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿させた後、沈殿物を濾別して真空乾燥を行い、黄色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂(A-2')24.6gを得た。

得られたフェノール性水酸基含有樹脂(A-2')の数平均分子量(Mn)は1,792、重量平均分子量(Mw)は11,701、多分散度(Mw/Mn)は6.53であったフェノール性水酸基含有樹脂(A-2')のGPCチャートを図12に示す。

[0134] 実施例1 熱硬化性フォトレジスト組成物の調製

製造例1で合成したフェノール性水酸基含有樹脂(A-1)28質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製、エピクロン850)18質量部、及び硬化触媒として2-エチルー4-メチルイミダゾール(和光純薬工業株式会社製、2E4MZ)0.1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(以下、「PGMEA」と略記する。)70質量部に溶解させて溶液を得た。この溶液に感光剤3.0質量部を加えて溶解させた。0.2μmメンブランフィルターを用いてこの溶液を濾過し、熱硬化性フォトレジスト組成物を得た。

尚、前記感光剤としては、東洋合成工業株式会社製の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-ナフトキノーン-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。

[0135] 耐熱性試験用組成物の調製

製造例 1 で合成したフェノール性水酸基含有樹脂 (A-1) 25 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 (以下、「PGMEA」と略記する。) 75 量部に溶解させて溶液を得た。0.2 μm メンブランフィルターを用いてこの溶液を濾過し、耐熱性試験用組成物を得た。

[0136] 得られた熱硬化性フォトレジスト組成物及び耐熱試験用組成物について、以下の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0137] (アルカリ現像性)

調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 1 μm の厚さになるようにスピナーで塗布し、110℃のホットプレート上で 60 秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。このウェハーを 2 枚用意し、一方を「露光なしサンプル」とした。他方を「露光有サンプル」として ghi 線ランプ (ウシオ電機株式会社製「マルチライト」) を用いて 100 mJ / cm^2 の ghi 線を照射したのち、140℃、60 秒間の条件で加熱処理を行った。

「露光なしサンプル」と「露光有サンプル」の両方をアルカリ現像液 (2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) に 60 秒間浸漬した後、110℃のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。各サンプルの現像液浸漬前後の樹脂膜の膜厚を測定し、その差分を 60 で除した値をアルカリ現像性 [ADR ($\text{\AA}/\text{s}$)] とした。

[0138] (感度)

調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 1 μm の厚さになるようにスピナーで塗布し、110℃のホットプレート上で 60 秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。このウェハー上にラインアンドスペースが 1 : 1 であり、ライン幅が 1 ~ 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、ghi 線ランプ (ウシオ電機株式会社製「マルチライト」) を用いて ghi 線を照射し、140℃、60 秒間の条件で加熱処理を行った。次いで、アルカリ現像液 (2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) に 60

秒間浸漬した後、 110°C 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 30 mJ/cm^2 から 5 mJ/cm^2 毎に増加させた場合の、ライン幅 $3\text{ }\mu\text{m}$ を忠実に再現することのできる露光量（E o p 露光量）を評価した。

[0139] （解像度）

調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 110°C のホットプレート上で60秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。得られたウェハー上にフォトマスクを乗せ、先のアルカリ現像性評価の場合と同様の方法でg h i 線 200 mJ/cm^2 を照射し、アルカリ現像操作を行った。レーザーマイクロスコプ（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、 $L/S=5\text{ }\mu\text{m}$ で解像できているものを○、 $L/S=5\text{ }\mu\text{m}$ で解像できていないものを×として評価した。

[0140] （耐熱性）

調製した耐熱性試験用組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 110°C のホットプレート上で60秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。得られたウェハーから樹脂膜をかきとり、樹脂膜のガラス転移温度（ 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 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で行った。

[0141] （基板追従性）

調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるようにスピンコーターで塗布し、 110°C のホットプレート上で300秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。得られたウェハーの表面をレーザーマイクロスコプ（株式会社キーエンス製「VK-X200」）を用いて観察し、クラックが無い場合を○、クラックがある場合を×として評価した。

また、調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を5インチシリコンウェハー上に約100 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300秒乾燥させ、シリコンウェハー上に樹脂膜を形成した。得られたウェハーの表面をレーザーマイクロスコープ（株式会社キーエンス製「VK-X200」）を用いて観察し、クラックが無い場合を○、クラックがある場合を×として評価した。

[0142]（柔軟性）

調製した熱硬化性フォトレジスト組成物を厚さ50 μm のポリイミドフィルム上に約5 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300秒乾燥させ、ポリイミドフィルム上に樹脂膜を形成した。得られた積層フィルムを180度に折り曲げて、折り曲げ箇所の状態をレーザーマイクロスコープ（株式会社キーエンス製「VK-X200」）を用いて観察し、クラックが無い場合を○、クラックがある場合を×として評価した。

[0143] 実施例2－5及び比較例1－3

フェノール性水酸基含有樹脂として、フェノール性水酸基含有樹脂（A－1）の代わりに表1に示すフェノール性水酸基含有樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして熱硬化性フォトレジスト組成物及び耐熱性試験用組成物を調製し、評価した。結果を表1に示す。

[0144] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
フェノール性水酸基含有樹脂		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	M-1	A-1'	A-2'
アルカリ現像性 [A/s]	露光なし	0	0	0	0	0	0	0	0
	露光あり	310	250	350	450	450	320	15	30
感度 [mJ/cm ²]		100	100	100	100	100	100	>600	450
解像度		○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱性 [℃]		196	191	197	158	159	193	84	125
基板追従性	50 μm	○	○	○	○	○	×	○	○
	100 μm	○	○	○	○	○	×	×	×
柔軟性		○	○	○	○	○	×	○	○

[0145] 実施例 6 熱硬化性樹脂組成物の調製

製造例 1 で合成したフェノール性水酸基含有樹脂 (A-1) 140 質量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製エピクロン 850) 180 質量部、及び硬化触媒として 2-エチルー 4-メチルイミダゾール (和光純薬工業株式会社製、2E4MZ) 12 質量部をメチルエチルケトン 250 質量部に溶解させ熱硬化性樹脂組成物を得た。

得られた熱硬化性樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0146] (耐熱性)

得られた熱硬化性樹脂組成物を下記基材に含浸させて、下記の条件で成形することにより積層板を得た。

基材 : ガラスクロス (「#2116」日東紡績株式会社製 (210 mm × 280 mm))

プライ数 : 6

銅箔 : 35 μ m (古川電工株式会社製)

プリプレグ化条件 : 160℃で 4 分

硬化条件 : 200℃、40 kg/cm²で 1.5 時間、

成型後板厚 : 1.2 mm

[0147] 得られた積層板の銅箔をエッチング液 (サンハヤト株式会社製 H-1000A) で剥離し、銅箔を剥離した積層板を幅 5 mm、長さ 54 mm のサイズに切り出し試験片を作製した。

得られた試験片について、粘弾性測定装置 (DMA : レオメトリック社製 固体粘弾性測定装置「RSA II」、レクタングュラーテンション法 : 周波数 1 Hz、室温 ~ 350℃、速度 3℃/分) を用いて、弾性率変化が最大となる (tan δ 変化率が最も大きい) 温度をガラス転移温度として評価した。

[0148] (耐湿熱密着性)

得られた熱硬化性樹脂組成物を下記基材に含浸させて、下記の条件で成形

することにより積層板を製造し、これを試験片とした。

基材 : ガラスクロス (「# 2 1 1 6」日東紡績株式会社製 (2 1 0 m m × 2 8 0 m m))

プライ数 : 6

銅箔 : 3 5 μ m (古川電工株式会社製)

プリプレグ化条件 : 1 6 0 °C で 4 分

硬化条件 : 2 0 0 °C、4 0 k g / c m² で 1 . 5 時間、

成型後板厚 : 1 . 2 m m

[0149] プレッシャーコッカー試験機を用いて、1 2 1 °C、2 . 1 気圧、1 0 0 % R H の条件で耐熱性の評価の際に製造した試験片を 2 時間保持した後、その試験片を室温まで放冷し、湿熱処理を行った。湿熱処理前後の試験片について J I S - K 6 4 8 1 (1 9 9 6) に準拠してピール強度と層間剥離強度の測定を行った。

[0150] (柔軟性)

調製した熱硬化性樹脂組成物をバーコーターを用いてポリイミドフィルム上に約 5 0 μ m の厚さになるように塗布し、1 1 0 °C のホットプレート上で 1 0 分間乾燥させた後、1 8 0 °C 1 0 分間の硬化処理を行い、2 0 μ m の樹脂硬化膜を形成した。得られた積層フィルムを直径 3 m m の巻き付けた後、巻き付け箇所の状態をレーザーマイクロスコープ (株式会社キーエンス製「V K - X 2 0 0」) を用いて観察し、クラック及び剥がれが無い場合を○、クラック又は剥がれがある場合を×として評価した。

[0151] 実施例 7 - 1 0 及び比較例 4 - 6

フェノール性水酸基含有樹脂として、フェノール性水酸基含有樹脂 (A - 1) の代わりに表 2 に示すフェノール性水酸基含有樹脂を用いた以外は、実施例 6 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製し、評価した。結果を表 2 に示す。

[0152]

[表2]

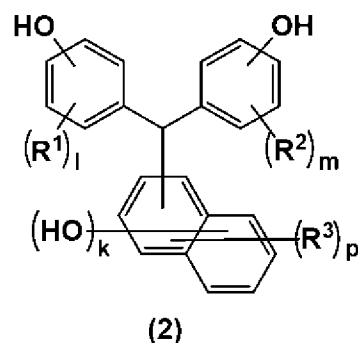
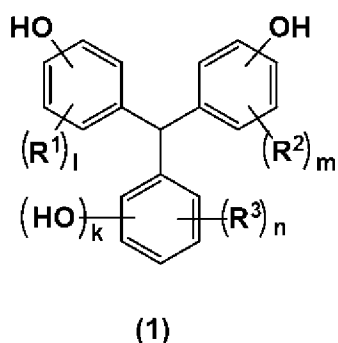
			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例4	比較例5	比較例6
フェノール性水酸基 含有樹脂			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	M-1	A-1'	A-2'
耐湿熱 密着性	ピール強度 [N/m]	処理前	1.9	1.7	1.8	2.0	1.9	1.2	1.2	1.2
		処理後	1.7	1.6	1.6	1.7	1.8	0.8	0.5	0.7
	層間剥離強度 [N/m]	処理前	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0	0.6	0.5	0.6
		処理後	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.4	0.3	0.2
耐熱性[℃]			>350	>350	>350	283	279	>350	192	174
柔軟性			○	○	○	○	○	×	×	○

請求の範囲

[請求項1] 硬化剤（A）、架橋剤（B）及び硬化触媒（C）を含む熱硬化性樹脂組成物であって、

前記硬化剤（A）が、下記式（1）又は（2）で表されるトリアリールメタン型化合物（A1）、フェノール又は炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物（A2）、及びアルデヒド化合物（A3）を必須の反応原料とするノボラック樹脂中間体（M）と、炭素原子数6～20のアルケン化合物（A4）との反応物であるフェノール性水酸基含有樹脂である、熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



（前記式（1）及び（2）中、

R¹は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R²は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

R³は、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、又はハロゲン原子である。

k は、0～2の整数である。

l は、0～4の整数である。

m は、0～4の整数である。

n は、0～5の整数である。

p は、0～7の整数である。

R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。
。
 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。
。
 R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同じでも異なってもよい。
。)

[請求項2] 前記架橋剤 (B) が、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド及び熱硬化性ポリアミドイミドから選択される 1 以上である請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

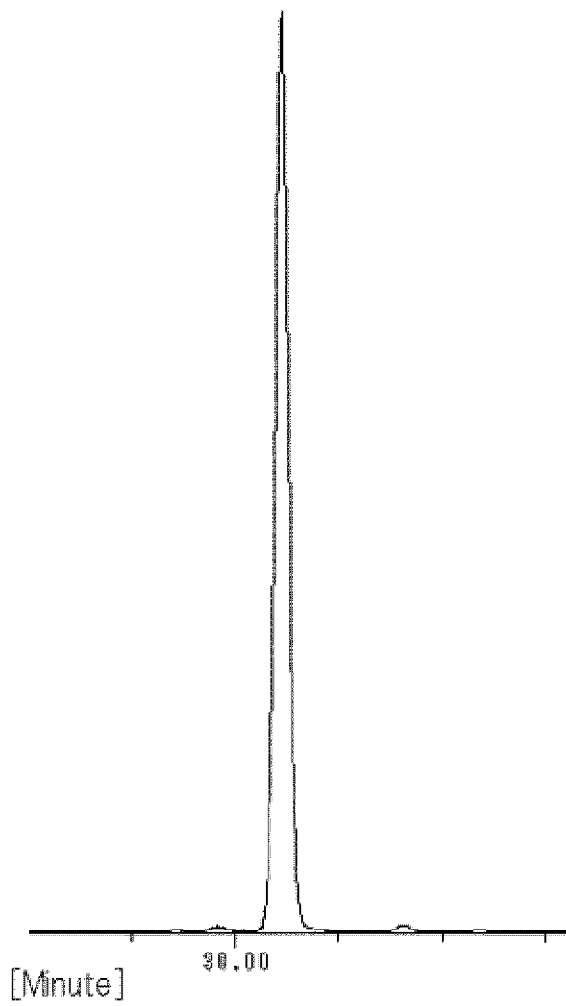
[請求項3] 前記硬化触媒 (C) が、アミン系硬化触媒及びホスフィン系硬化触媒から選択される 1 以上である請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 感光剤 (D) を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

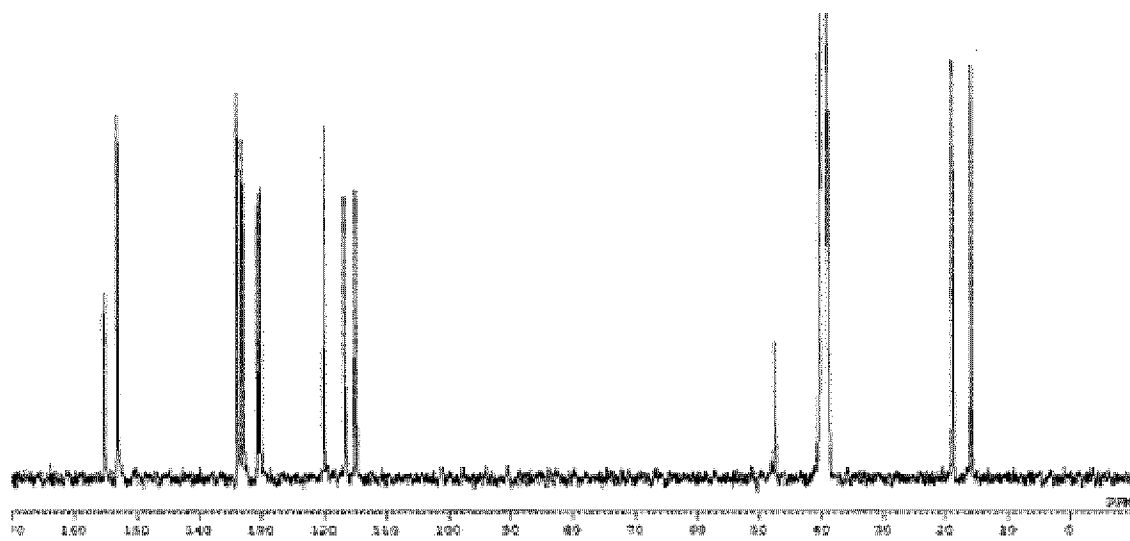
[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いたレジスト材料。

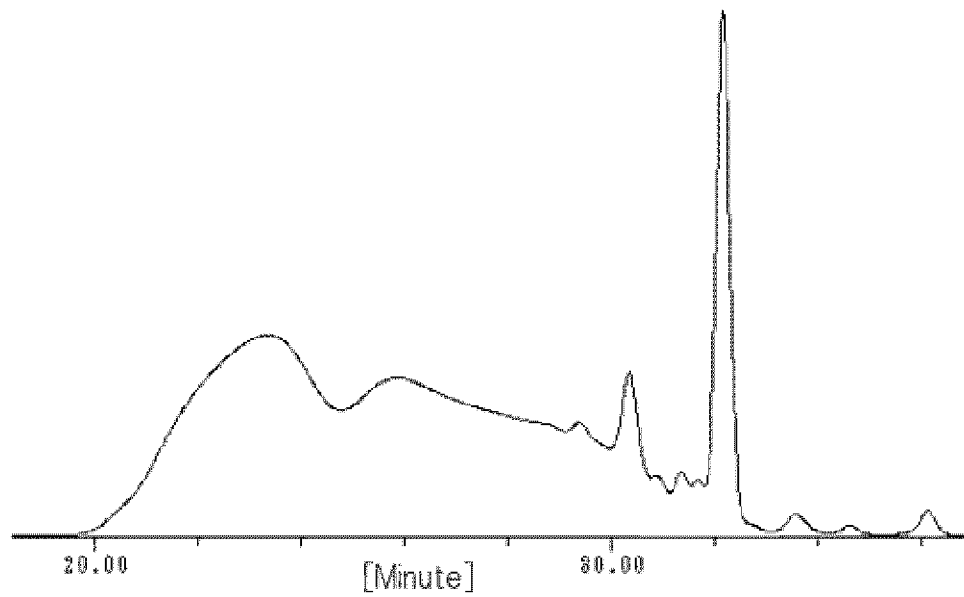
[図1]



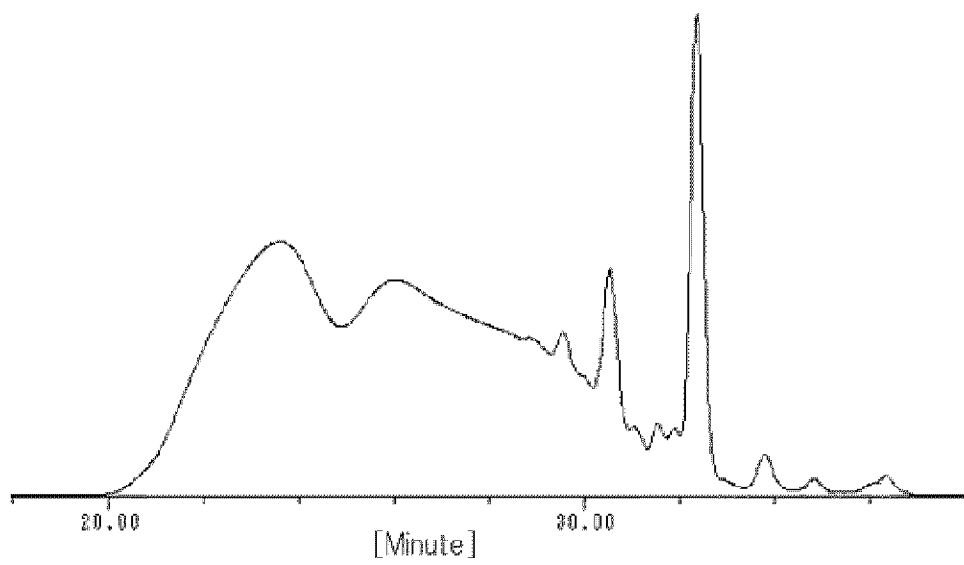
[図2]



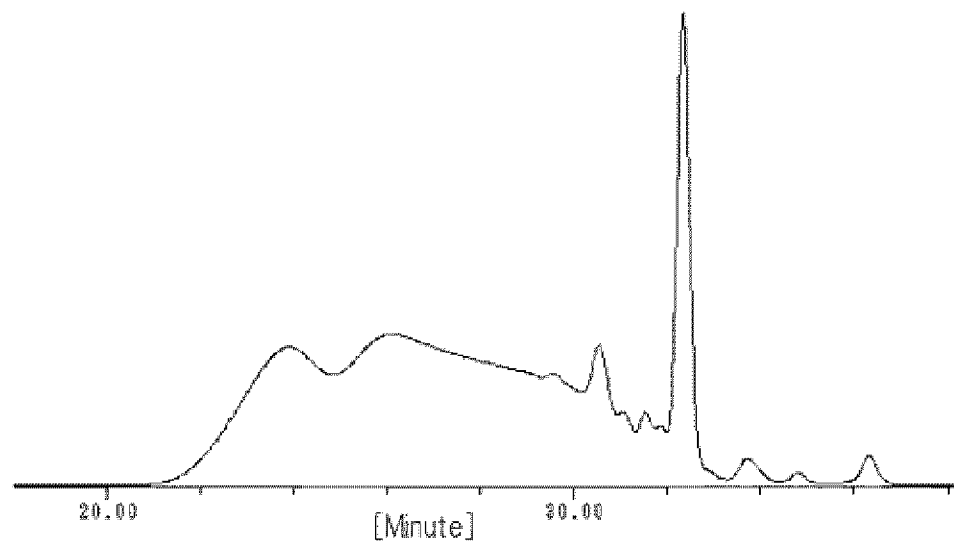
[図3]



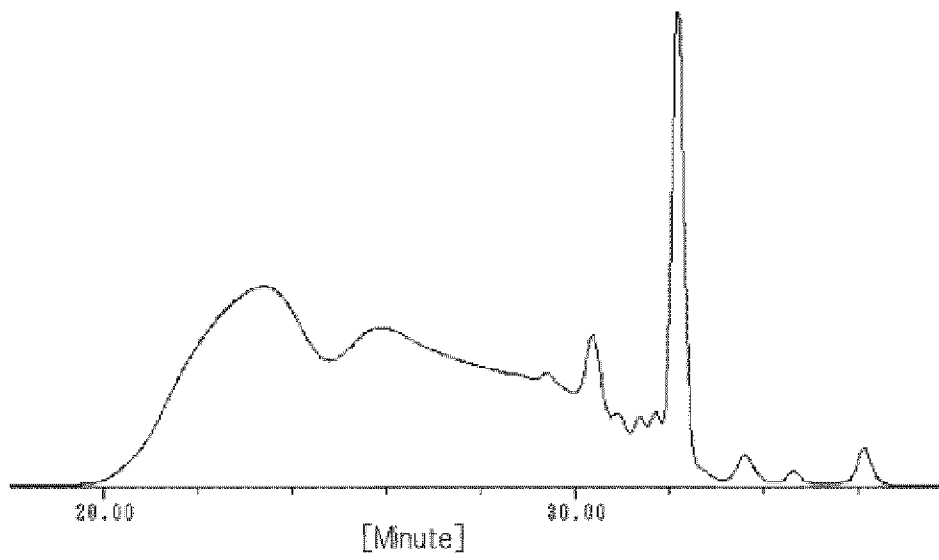
[図4]



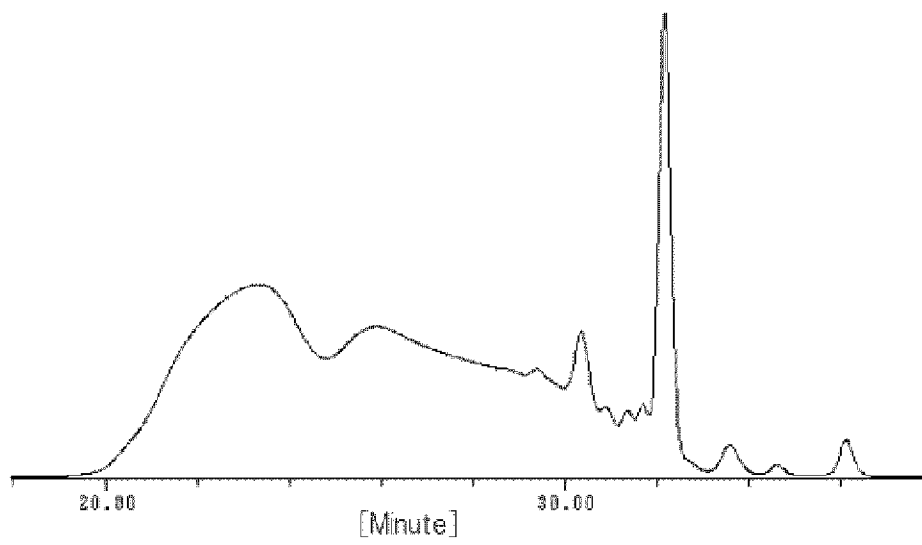
[図5]



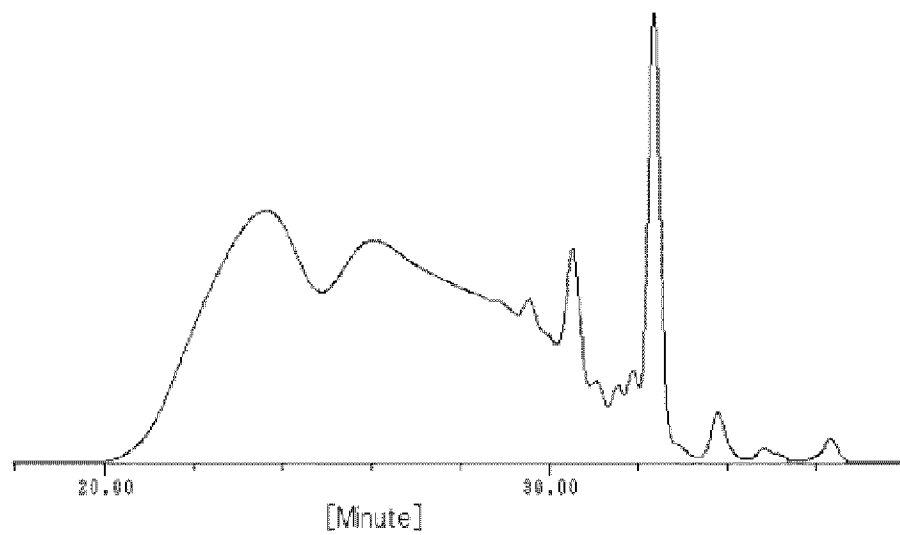
[図6]



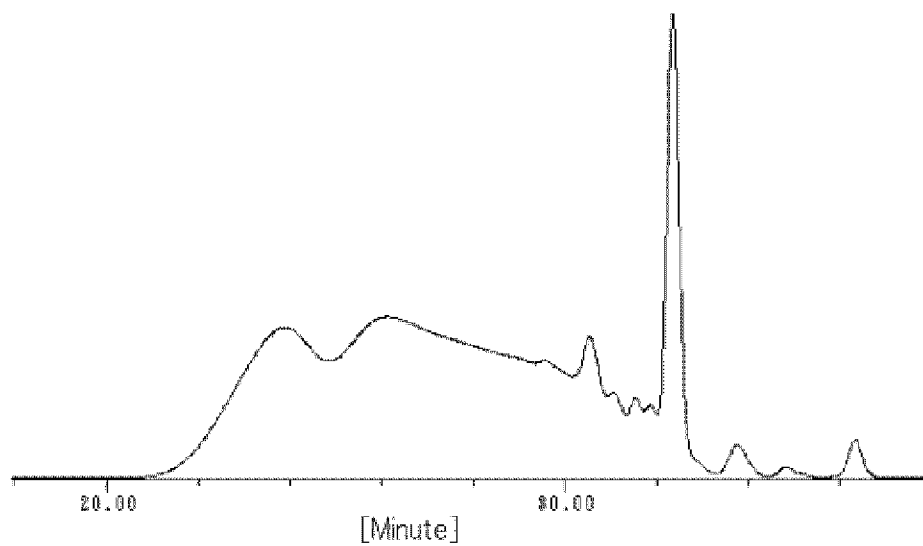
[図7]



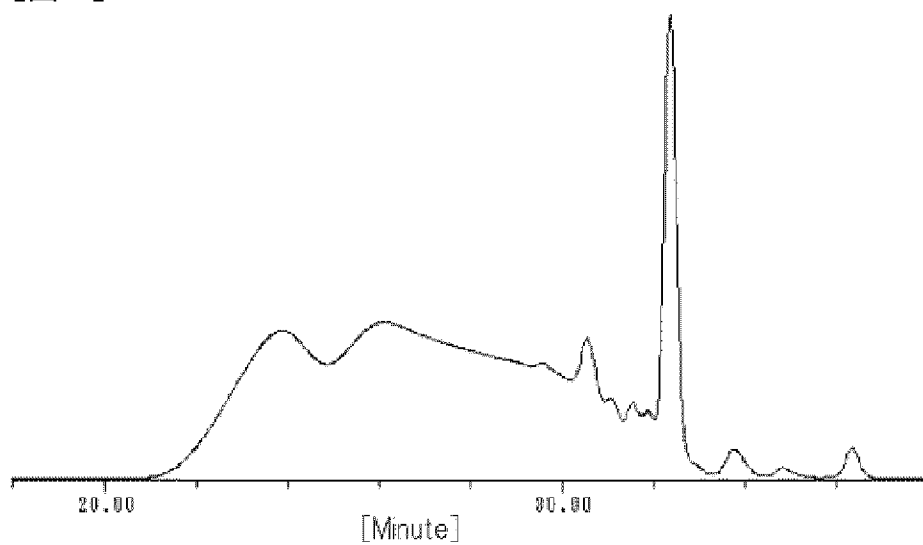
[図8]



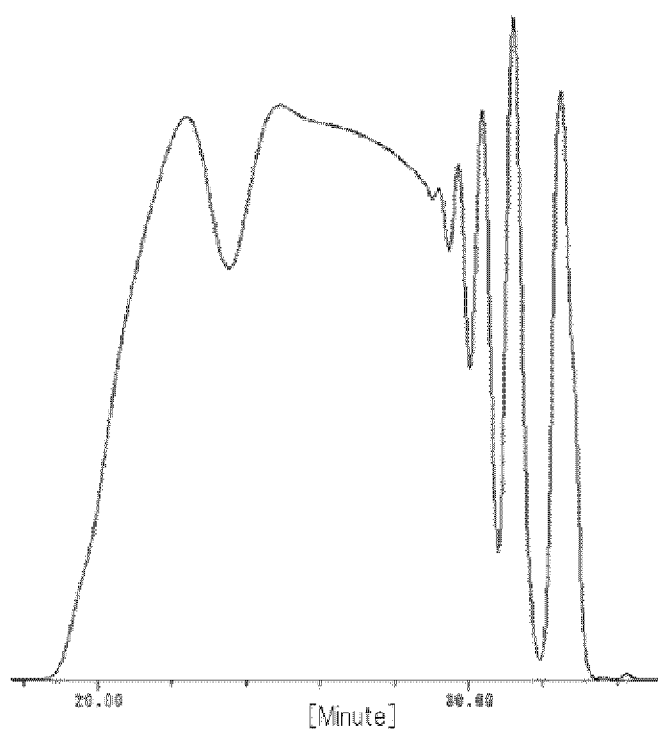
[図9]



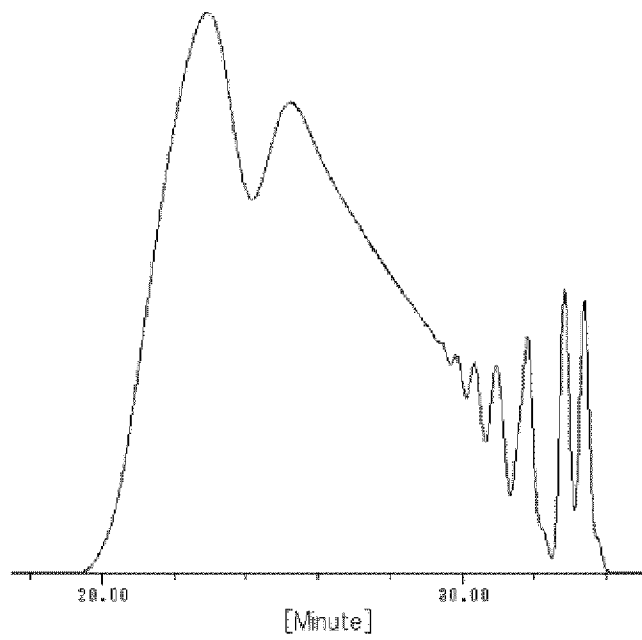
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G8/30(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i
FI: C08G59/62, C08G8/30, H01L23/30R, G03F7/004501, G03F7/023
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. C08G8/30, C08G59/62

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/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 Y	WO 2018/066373 A1 (DIC CORP.) 12.04.2018 (2018-04-12), claims, paragraphs [0089]-[0103], examples	1, 2, 4-6 3-6
Y A	JP 2014-91784 A (MEIWA KASEI KK) 19.05.2014 (2014-05-19), claims, paragraphs [0009], [0019], [0020]	3-6 1, 2
A	WO 2017/094516 A1 (DIC CORP.) 08.06.2017 (2017-06-08)	1-6

☐ 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
04.02.2020

Date of mailing of the international search report
18.02.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/046093

WO 2018/066373 A1	12.04.2018	CN 109790263 A
		KR 10-2019-0065232 A
		TW 201827478 A
JP 2014-91784 A	19.05.2014	(Family: none)
WO 2017/094516 A1	08.06.2017	US 2018/0327533 A1
		CN 108290991 A
		KR 10-2018-0089395 A
		TW 201734073 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 8/30(2006.01)i; C08G 59/62(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i FI: C08G59/62; C08G8/30; H01L23/30 R; G03F7/004 501; G03F7/023		
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）） C08G8/30; C08G59/62 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で利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	W0 2018/066373 A1 (D I C株式会社) 12.04.2018 (2018-04-12) 請求の範囲, [0089]-[0103], 実施例	1, 2, 4-6
Y	請求の範囲, [0089]-[0103], 実施例	3-6
Y	JP 2014-91784 A (明和化成株式会社) 19.05.2014 (2014-05-19) 特許請求の範囲, [0009], [0019], [0020]	3-6
A		1, 2
A	W0 2017/094516 A1 (D I C株式会社) 08.06.2017 (2017-06-08)	1-6
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 04.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/046093

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/066373	A1	12.04.2018	CN	109790263	A	
				KR	10-2019-0065232	A	
				TW	201827478	A	
JP	2014-91784	A	19.05.2014	(ファミリーなし)			
WO	2017/094516	A1	08.06.2017	US	2018/0327533	A1	
				CN	108290991	A	
				KR	10-2018-0089395	A	
				TW	201734073	A	