

(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
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/094516 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 8/30 (2006.01) G03F 7/023 (2006.01)
C08L 61/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084054
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)
- (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 2015-235645 2015 年 12 月 2 日(02.12.2015) 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). 佐藤 勇介(SATO
Yusuke); 〒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); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 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, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN CONTAINING PHENOLIC HYDROXYL GROUPS, AND RESIST FILM

(54) 発明の名称: フェノール性水酸基含有樹脂及びレジスト膜

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a resin containing phenolic hydroxyl groups which is excellent in terms of developability, heat resistance, and conformability to substrates; a photosensitive composition and a curable composition each containing the resin; and a resist film. The resin containing phenolic hydroxyl groups is obtained by reacting ingredients comprising both a triarylmethane type compound (A) and an aldehyde compound (B) as essential ingredients to obtain a novolac resin intermediate and reacting the intermediate with a C₉₋₂₄ alkene compound (C). The photosensitive composition and the curable composition each contain this resin. The resist film is provided.

(57) 要約: 現像性、耐熱性及び基板追従性に優れるフェノール性水酸基含有樹脂、これを含有する感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト膜の提供を課題とする。トリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) とを必須の成分として反応させて得られるノボラック樹脂中間体と、炭素原子数 9 ~ 24 のアルケン化合物 (C) とを反応させて得られるフェノール性水酸基含有樹脂、これを含有する感光性組成物、硬化性組成物、及びレジスト膜。



WO 2017/094516 A1

明 細 書

発明の名称：フェノール性水酸基含有樹脂及びレジスト膜

技術分野

[0001] 本発明は、現像性、耐熱性及び基板追従性に優れるフェノール性水酸基含有樹脂及びこれを用いてなるレジスト膜に関する。

背景技術

[0002] フェノール性水酸基含有樹脂は、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樹脂自体を主剤とする硬化性組成物として、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] このうちフォトレジストの分野では、用途や機能に応じて細分化された多種多様なレジストパターン形成方法が次々に開発されており、それに伴い、レジスト用樹脂材料に対する要求性能も高度化かつ多様化している。例えば、高集積化された半導体に微細なパターンを正確かつ高い生産効率で形成するための高い現像性はもちろんのこと、厚膜形成する場合には硬化物が柔軟で割れにくい等の性能が必要であり、レジスト下層膜に用いる場合にはドライエッチング耐性や耐熱性等が要求され、また、レジスト永久膜に用いる場合には耐熱性に加え、基材追従性等の靱性が要求される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2－55359号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] したがって、本発明が解決しようとする課題は、現像性、耐熱性及び基板追従性に優れるフェノール性水酸基含有樹脂、これを含有する感光性組成物

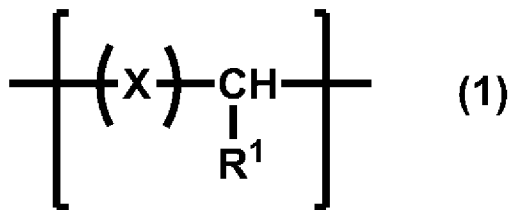
及び硬化性組成物、レジスト膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、フェノール性水酸基を有するトリアリールメタン型化合物をノボラック化し、これを長鎖の炭化水素基で変性して得られるフェノール性水酸基含有樹脂が、現像性、耐熱性及び基板追従性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

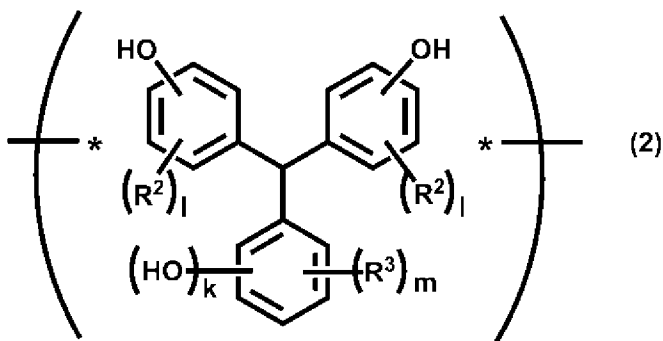
[0007] 即ち、本発明は、下記構造式（１）

[0008] [化1]



[式中 R¹ は水素原子、アルキル基、アリール基の何れかである。X は下記構造式（２）

[0009] [化2]

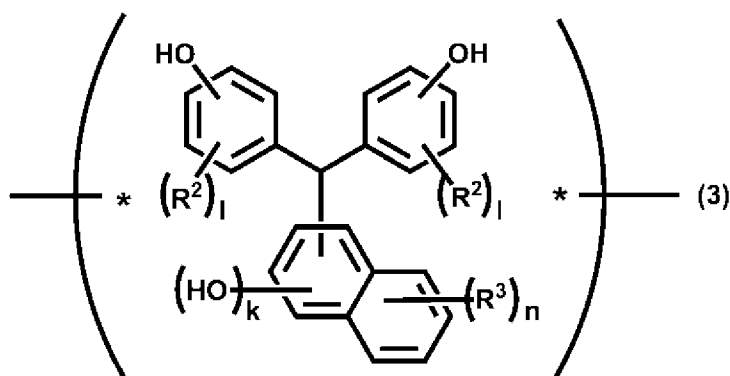


[式中 k は 0、1、2 の何れかである。R² はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。R³ は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、m は 1～4 の整数である。* は図示された 3 つの芳香環の何れかとの結合点であり、2 つの * は同一の芳香環に結合していてもよいし、それぞ

れ異なる芳香環に結合していてもよい。]

で表される構造部位 (α)、又は、下記構造式 (3)

[0010] [化3]



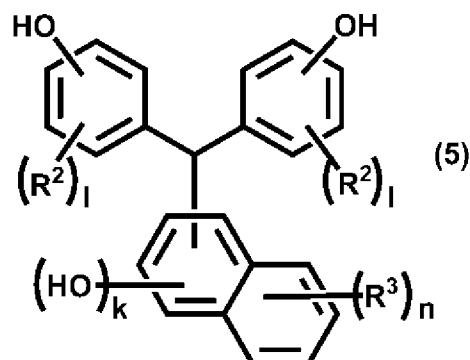
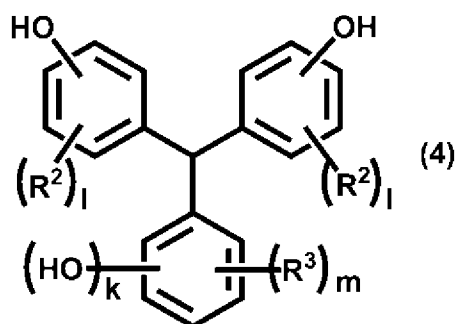
〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 n は 1～6 の整数である。 $*$ は図示された 3 つの芳香環の何れかとの結合点であり、2 つの $*$ は同一の芳香環に結合していてもよいし、それぞれ異なる芳香環に結合していてもよい。〕

で表される構造部位 (β) の何れかである。]

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在する R^2 又は R^3 のうち少なくとも一つが炭素原子数 9～24 の脂肪族炭化水素基であることを特徴とするフェノール性水酸基含有樹脂に関する。

[0011] 本発明は更に、下記構造式 (4) 又は (5)

[0012] [化4]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は 1～4 の整数、 n は 1～6 の整数である。〕

の何れかで表される分子構造を有するトリアリールメタン型化合物（A）とアルデヒド化合物（B）とを必須の成分として反応させて得られるノボラック樹脂中間体と、炭素原子数 9～24 のアルケン化合物（C）とを反応させるフェノール性水酸基含有樹脂の製造方法に関する。

[0013] 本発明は更に、前記フェノール性水酸基含有樹脂と感光剤とを含有する感光性組成物に関する。

[0014] 本発明は更に、前記感光性組成物からなるレジスト膜に関する。

[0015] 本発明は更に、前記フェノール性水酸基含有樹脂と硬化剤とを含有する硬化性組成物に関する。

[0016] 本発明は更に、前記硬化性組成物の硬化物に関する。

[0017] 本発明は更に、前記硬化性組成物からなるレジスト膜に関する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、現像性、耐熱性及び基板追従性に優れるフェノール性水酸基含有樹脂、これを含有する感光性組成物及び硬化性組成物、レジスト膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、製造例1で得られたトリアリールメタン型化合物（A-1）のGPCチャート図である。

[図2]図2は、製造例1で得られたトリアリールメタン型化合物（A-1）の ^1H -NMRチャート図である。

[図3]図3は、製造例2で得られたトリアリールメタン型化合物（A-2）のGPCチャート図である。

[図4]図4は、製造例2で得られたトリアリールメタン型化合物（A-2）の

^{13}C -NMRチャート図である。

[図5]図5は、製造例3で得られたノボラック樹脂中間体(1)のGPCチャート図である。

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

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

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

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

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

[図11]図11は、実施例6で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(6)のGPCチャート図である。

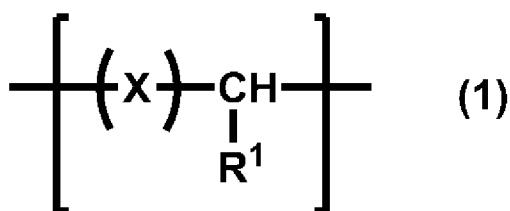
[図12]図12は、実施例7で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(7)のGPCチャート図である。

[図13]図13は、実施例8で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(8)のGPCチャート図である。

発明を実施するための形態

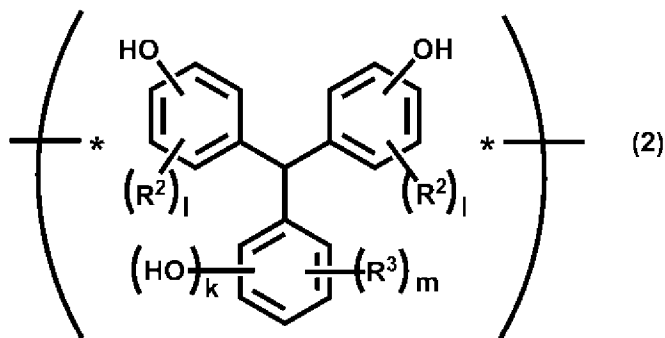
[0020] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、下記構造式(1)

[0021] [化5]



[式中 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基の何れかである。Xは下記構造式(2)

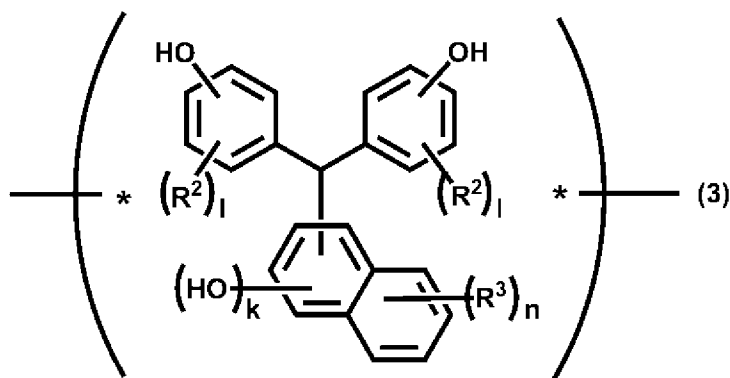
[0022] [化6]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は 1～4 の整数である。 $*$ は図示された 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。〕

で表される構造部位 (α)、又は、下記構造式 (3)

[0023] [化7]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 n は 1～6 の整数である。 $*$ は図示された 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。]

で表される構造部位 (β) の何れかである。]

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在する R^2 又は R^3 のうち少なくとも一つが炭素原子数 9 ~ 24 の脂肪族炭化水素基であることを特徴とする。

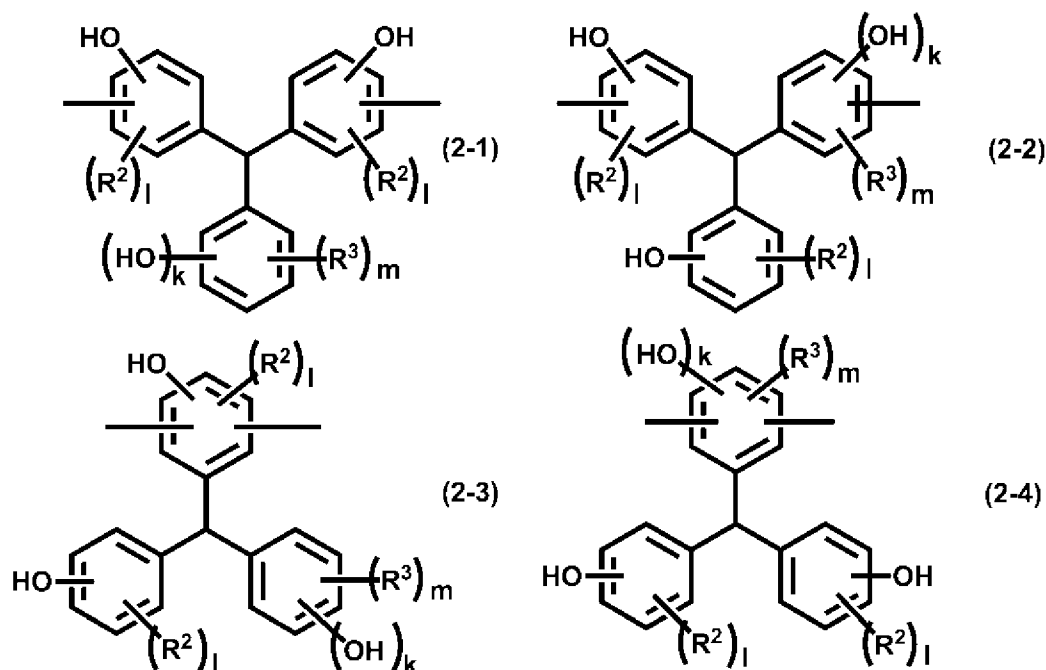
[0024] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、対称性が高く剛直なトリアリールメタン構造を繰り返し単位とし、フェノール性水酸基を高密度で有することから、耐熱性が高く、現像性にも優れる特徴を有する。本発明では、該樹脂構造中に更に炭素原子数 9 ~ 24 の脂肪族炭化水素基を導入することにより、耐熱性と現像性に加え、基板追従性にも優れる樹脂を実現したものである。一般に、樹脂の柔軟性や靱性を向上させるべく長鎖の脂肪族炭化水素基を導入した場合、官能基密度の低下に伴う現像性の低下や、耐熱性の低下が生じることが常であるが、本発明ではこのような効果のトレードオフが生じず、現像性、耐熱性、基板追従性のいずれにも優れるフェノール性水酸基含有樹脂となる。

[0025] 前記構造式 (1) 中の R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基の何れかである。前記アルキル基は、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、ノニル基のアルキル基等、炭素原子数 1 ~ 9 アルキル基が挙げられる。前記アリール基は、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やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換した構造部位等が挙げられる。中でも、耐熱性に優れるフェノール性水酸基となることから、 R^1 は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。

[0026] 前記構造式 (1) 中の X は、前記構造式 (2) で表される構造部位 (α) 又は前記構造式 (3) で表される構造部位 (β) の何れかである。前記構造式 (2)、(3) 中の $*$ は、前記前記構造式 (2)、(3) 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。即ち、前記構造式(2)で表される構造部位(α)は、具体的には、下記構造式(2-1)～(2-4)の何れかで表されるものが挙げられ、前記構造式(3)で表される構造部位(β)は、具体的には、下記構造式(3-1)～(3-4)の何れかで表されるものが挙げられる。

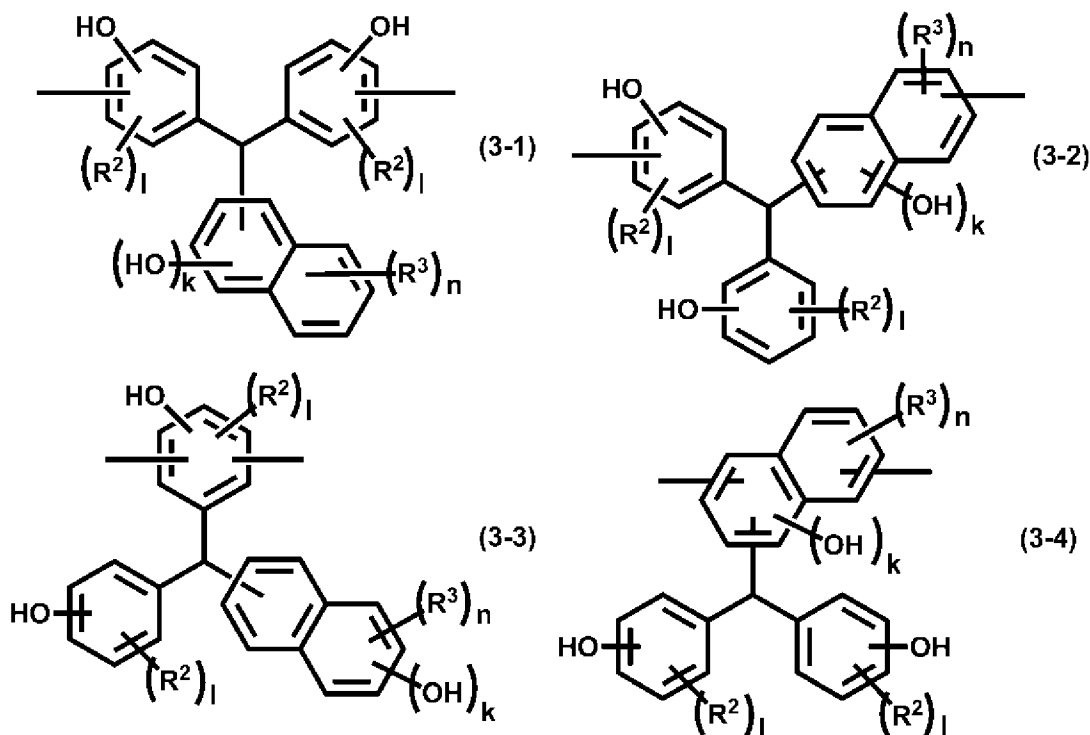
[0027] [化8]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は 1～4 の整数である。〕

[0028]

[化9]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 n は 1～6 の整数である。〕

[0029] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、樹脂中に存在する X 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良い。中でも、現像性、耐熱性、基板追従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、前記構造式 (2) で表される構造部位 (α) であることが好ましい。また、 X の 20 モル%以上が k の値が 1 である構造部位であることが好ましい。 k の値が 1 の場合、該構造部位 (α) において、構造式中の 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。

[0030] 前記構造式 (2)、(3) 中の R^2 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかである。前記脂肪族

炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでも良く、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちらでも良い。その炭素原子数は特に限定されず、炭素原子数 1 ～ 6 の短鎖のもの、炭素原子数 7 以上の比較的長鎖のもの、いずれでも良い。前記芳香環含有炭化水素基は、芳香環を含有する構造部位であれば具体構造は特に限定されず、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の他、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ルキル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0031] 中でも、現像性、耐熱性、基板追従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、 l が 2 ～ 4 の整数であり、そのうち二つの R^2 が炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基であり、その他の R^2 が水素原子又は炭素原子数 9 ～ 24 の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。また、炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基である二つの R^2 は、フェノール性水酸基の 2, 5 一位に結合していることが好ましい。

[0032] 前記構造式 (2)、(3) 中の R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかである。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖型のもの、分岐構造を有するもののどちらでも良く、構造中に不飽和基を有するもの、有さないもののどちらでも良い。その炭素原子数は特に限定されず、炭素原子数 1 ～ 6 の短鎖のもの、炭素原子数 7 以上の比較的長鎖のもの、いずれでも良い。前記芳香環含有炭化水素基は、芳香環を含有する構造部位であれば具体構造は特に限定されず、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の他、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ルキル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオ

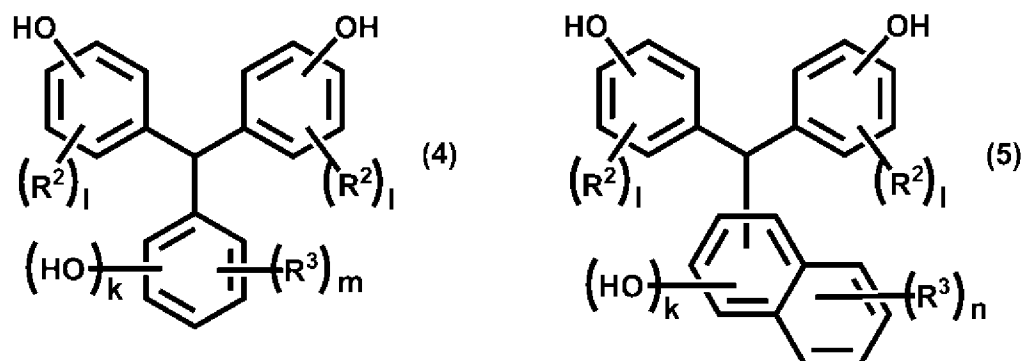
キシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。中でも、現像性、耐熱性、基板追従性のバランスに優れるフェノール性水酸基含有樹脂となることから、 R^3 は水素原子又は炭素原子数9～24の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0033] 前記構造式(1)で表される本発明のフェノール性水酸基含有樹脂において、樹脂中に存在する R^2 又は R^3 のうち少なくとも一つは炭素原子数9～24の脂肪族炭化水素基である。炭素原子数9～24の脂肪族炭化水素基の存在割合は、現像性、耐熱性、基板追従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、フェノール性水酸基含有樹脂中の水酸基1モルに対し、前記炭素原子数9～24の脂肪族炭化水素基を0.01～1モルの範囲で有することが好ましい。

[0034] また、前記炭素原子数9～24の脂肪族炭化水素基は、基板追従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、炭素原子数10～20の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

[0035] 本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記構造式(4)又は(5)

[0036] [化10]



〔式中 k は0、1、2の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に1～4の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れか

であり、 m は1～4の整数、 n は1～6の整数である。]

の何れかで表される分子構造を有するトリアリールメタン型化合物（A）とアルデヒド化合物（B）とを必須の成分として反応させて得られるノボラック樹脂中間体と、炭素原子数9～24のアルケン化合物（C）とを反応させる方法にて製造することができる。

[0037] 前記トリアリールメタン型化合物（A）は、同一構造のものを単独で用いても良いし、異なる分子構造を有する複数の化合物を併用しても良い。中でも、中でも、現像性、耐熱性、基板追従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、前記構造式（4）で表される分子構造を有するものが好ましい。また、トリアリールメタン型化合物（A）の20モル％以上が、 k の値が1である化合物であることが好ましい。 k の値が1の場合、構造式（4）において、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。

[0038] 前記トリアリールメタン型化合物（A）は、例えば、フェノール化合物（a1）と芳香族アルデヒド化合物（a2）との縮合反応により得られるものが挙げられる。前記フェノール化合物（a1）は、例えば、フェノールや、フェノールの芳香核上の水素原子の一つ乃至複数がアルキル基、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良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、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2，5一位にアルキル基、アリール基、アラルキル基の何れかの置換基を有する化合物が好ましく、2，5一位にメチル基、エチル基、プロピル基の何れかの置換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。

[0039] 前記芳香族アルデヒド化合物（a2）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

単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。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く、具体的には、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好ましい。

[0040] 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) との反応モル比率 $[(a) / (b)]$ は、目的のトリアリールメタン型化合物 (A) 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。

[0041] 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、酸触媒条件下で行うことが好ましい。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。これらの中でも、触媒活性に優れる点から硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

[0042] 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に行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、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良いし、2種類以上の混合溶媒として用いても良い。

[0043] 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。

[0044] 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）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）の溶解性が高く、かつ、前記貧溶媒（S 1）と混和する溶媒（S 2）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（a 1）や芳香族アルデヒド化合物（a 2）、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（A）を得ることが出来る。

[0045] 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（A）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（A）の結晶を析出させることが出来る。

[0046] 前記トリアリールメタン型化合物（A）の精製に用いる前記貧溶媒（S 1）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良いし、2種類以上を併用しても良い。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。

[0047] 一方、前記溶媒（S 2）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。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、前記貧溶媒（S 1）として水やモノアルコールを用いた場合には、溶媒（S 2）としてアセトンを用いることが好ましい。

[0048] 前記アルデヒド化合物（B）は、前記トリアリールメタン型化合物（A）と縮合反応を生じてノボラック型の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く、例えば、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、プロピオンアルデヒド、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、グリオキサール、n－ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、反応性に優れることからホルムアルデヒドを用いることが好ましい。ホルムアルデヒドは水溶液の状態であるホルマリンとして用いても、固形の状態であるパラホルムアルデヒドとして用いても、どちらでも良

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

[0049] 前記ノボラック樹脂中間体は、前記トリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) の他、その他のフェノール性水酸基含有化合物 (A') を反応させて得られるものであっても良い。ここで用いるその他のフェノール性水酸基含有化合物 (A') は、例えば、フェノール、フェニルフェノール、ビスフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2 種類以上を併用しても良い。

[0050] 前記トリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) との反応モル比率 $[(A) / (B)]$ 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ノボラック型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。

[0051] 前記トリアリールメタン型化合物 (A) とその他のフェノール性水酸基含有化合物 (A') とを併用する場合には、これらの合計と前記アルデヒド化合物 (B) との反応モル比率 $[(A + A') / (B)]$ は、 $1 / 0.5 \sim 1 / 1.2$ 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。

[0052] 前記トリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) との反応は、酸触媒条件下で行うことが好ましい。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2 種以上併用しても良い。これらの中でも、触媒活性に優れる点から硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

[0053] 前記トリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) との反応は、必要に応じて有機溶媒中に行っても良い。ここで用いる溶媒は、例え

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

[0054] 前記トリアリールメタン型化合物（A）とアルデヒド化合物（B）との反応は、例えば、60～140℃の温度範囲で、0.5～20時間かけて行う。

[0055] 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を得ることが出来る。このようにして得られるノボラック樹脂中間体の重量平均分子量（ M_w ）は、現像性、耐熱性及び基板追従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8,000～30,000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（ M_w/M_n ）は3～10の範囲であることが好ましい。

[0056] 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」

[0057] 炭素原子数9～24のアルケン化合物（C）は、前記ノボラック樹脂中間
体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

造は特に限定されず、例えば、下記構造式（6）

[0058] [化11]



（式中 R^4 は炭素原子数 7 ～ 22 の脂肪族炭化水素基である。）

で表される化合物が挙げられる。炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）は一種類を単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0059] 前記構造式（6）中の R^4 は、炭素原子数 7 ～ 22 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良く、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良い。中でも、基材追従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^6 は直鎖のアルキル基であることが好ましく、その炭素原子数は 8 ～ 18 の範囲であることが特に好ましい。

[0060] 前記ノボラック樹脂中間体と炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）との反応割合は、現像性、耐熱性、基板追従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と炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）との合計質量に対し、炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）が 0.5 ～ 30 質量%となる割合であることが好ましい。

[0061] 前記ノボラック樹脂中間体と炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）との反応は、酸触媒条件下で行うことが好ましい。ここで用いる酸触媒は、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等が挙げられる。これらの酸触媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。これらの中でも、触媒活性に優れる点から硫酸が好ましい。

[0062] 前記ノボラック樹脂中間体と炭素原子数 9 ～ 24 のアルケン化合物（C）との反応は、必要に応じて有機溶媒中に行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エ

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

[0063] 前記ノボラック樹脂中間体と炭素原子数9～24のアルケン化合物(C)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。

[0064] 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出来る。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(M_w)は、現像性、耐熱性及び基板追従性のバランスに優れ、レジスト材料に好適なものとなることから8,000～30,000の範囲であることが好ましくい。また、フェノール性水酸基含有樹脂の多分散度(M_w/M_n)は3～10の範囲であることが好ましい。

[0065] 以上詳述した本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は、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出来る。ま

た、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂はアルカリ溶解性にも優れることから、特にレジスト用途に適しており、光感度と解像度に優れるレジスト材料となる。更に、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は現像性の他、耐熱性や柔軟性にも優れており、硬化剤と反応させた硬化物においても高い靱性を発現することから、厚膜用途やレジスト下層膜、レジスト永久膜用途にも好適に用いることができる。例えば、厚膜形成時においても通常のレジスト膜同様、十分に精細なレジストパターンが形成できると共に、柔軟性が高く割れなどが生じ難い特徴を有する。また、下層膜や永久膜に用いた場合には、基板追従性に優れる上、半導体製造時の熱処理工程による劣化や変質が生じ難い特徴を有する。

[0066] 本発明の感光性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と感光剤とを必須の成分として含有する。本発明の感光性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有樹脂以外に、その他の樹脂（D）を併用しても良い。その他の樹脂（D）は、アルカリ現像液に可溶なもの、或いは、酸発生剤等の添加剤と組み合わせて用いることによりアルカリ現像液へ溶解するものであれば何れのものも用いることができる。

[0067] ここで用いるその他の樹脂（D）は、例えば、前記フェノール性水酸基含有樹脂以外のその他のフェノール樹脂（D-1）、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（D-2）、前記（D-1）又は（D-2）の水酸基をt-ブトキシカルボニル基やベンジルオキシカルボニル基等の酸分解性基で変性したもの（D-3）、（メタ）アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体（D-4）、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（D-5）等が挙げられる。

[0068] 前記その他のフェノール樹脂（D-1）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

エ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、ベンゾグアナ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。

[0069] 前記他のフェノール樹脂（D）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。

[0070] 前記クレゾール以外の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romoフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール；*p*-フ

ェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等の1置換フェノール；1-ナフトール、2-ナフトール等の縮合多環式フェノール；レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタリン等の多価フェノール等が挙げられる。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良いし、2種以上を併用しても良い。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。

[0071] 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良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、反応性に優れることからホルムアルデヒドが好ましく、ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物を併用しても構わない。ホルムアルデヒドとその他のアルデヒド化合物を併用する場合、その他のアルデヒド化合物の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して、0.05～1モルの範囲とすることが好ましい。

[0072] ノボラック樹脂を製造する際のフェノール性化合物とアルデヒド化合物との反応比率は、感度と耐熱性に優れる感光性樹脂組成物が得られることから、フェノール性化合物1モルに対しアルデヒド化合物が0.3～1.6モルの範囲であることが好ましく、0.5～1.3の範囲であることがより好ましい。

[0073] 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良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、触媒活性に優れる点からシュウ酸が好ましい。

[0074] 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、または、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。

[0075] 前記その他の樹脂（D）を用いる場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（D）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。例えば、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂は感光剤と組み合わせたときの光感度や解像度、耐熱性に優れることから、これを主成分とする感光性組成物はレジスト用途に最適である。このとき、樹脂成分の合計における本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の割合は、光感度が高く解像度や耐熱性にも優れる硬化性組成物となることから、60質量％以上であることが好ましく、80質量％以上であることがより好ましい。

[0076] また、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂の光感度に優れる特徴を活かして、これを感度向上剤として用いることもできる。この場合前記フェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（D）との配合割合は、前記その他の樹脂（D）100質量部に対し、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂が3～80質量部の範囲であることが好ましい。

[0077] 前記感光剤は、例えば、キノンジアジド基を有する化合物が挙げられる。

キノンジアジド基を有する化合物の具体例としては、例えば、芳香族（ポリ）ヒドロキシ化合物と、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。

[0078] 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；

[0079] 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；

[0080] 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；

[0081] 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良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0082] 本発明の感光性組成物における前記感光剤の配合量は、光感度に優れる感光性組成物となることから、感光性組成物の樹脂固形分の合計100質量部に対し、5～50質量部となる割合であることが好ましい。

[0083] 本発明の感光性組成物は、レジスト用途に用いた場合の製膜性やパターンの密着性の向上、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良い。ここで用いる界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルア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ン構造部位を有するシリコン系界面活性剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0084] これらの界面活性剤の配合量は、本発明の感光性組成物中の樹脂固形分の合計100質量部に対し0.001～2質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0085] 本発明の感光性組成物をフォトリソグレイ用途に用いる場合には、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、感光剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（D）や界面活性剤、染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト用組成物とすることができる。これをそのままポジ型レジスト溶液と用いても良いし、或いは、該レジスト用組成物をフィルム状に塗布して脱溶剤させたものをポジ型レジストフィルムとして用いても良い。レジストフィルムとして用いる際の支持フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムが挙げられ、単層フィルムでも複数の積層フィルムでも良い。また、該支持フィルムの表面はコロナ処理されたものや剥離剤が塗布されたものでも良い。

[0086] 本発明のレジスト用組成物に用いる有機溶剤は特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン化合物；ジオキサン等の環式エーテル；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエ

ステル化合物が挙げられる、これらはそれぞれ単独でも地いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0087] 本発明のレジスト用組成物は上記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することにより調整できる。また、フォトリソグロフィー用樹脂組成物が充填材や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合して調整することが出来る。

[0088] 本発明のレジスト用組成物を用いたフォトリソグロフィーの方法は、例えば、シリコン基板フォトリソグロフィーを行う対象物上にレジスト用組成物を塗布し、60～150℃の温度条件でプリベークする。このときの塗布方法は、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターブレードコート等の何れの方法でも良い。次にレジストパターンの作成であるが、本発明のレジスト用組成物はポジ型であることから、目的とするレジストパターンを所定のマスクを通じて露光し、露光した箇所をアルカリ現像液にて溶解することにより、レジストパターンを形成する。本発明のレジスト用組成物は、露光部のアルカリ溶解性と、非露光部の耐アルカリ溶解性とが共に高いことから、解像度に優れるレジストパターンの形成が可能となる。

[0089] 本発明の硬化性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有樹脂と、硬化剤とを必須の成分として含有する。本発明の硬化性組成物は、前記本発明のフェノール性水酸基含有樹脂以外に、その他の樹脂（E）を併用しても良い。ここで用いるその他の樹脂（E）は、例えば、各種のノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン等の脂環式ジエン化合物とフェノール化合物との付加重合樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との変性ノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、及び各種のビニル重合体等が挙げられる。

[0090] 前記各種のノボラック樹脂は、より具体的には、フェノールエノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とを酸触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0091] 前記各種のビニル重合体は、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ（メタ）アクリレート等のビニル化合物の単独重合体或いはこれらの共重合体が挙げられる。

[0092] これらその他の樹脂を用いる場合、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（E）との配合割合は、用途に応じて任意に設定することが出来るが、本発明が奏するドライエッチング耐性と耐熱分解性に優れた効果がより顕著に発現することから、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂100質量部に対し、その他の樹脂（E）が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

[0093] 本発明で用いる前記硬化剤は、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つ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2重結合を含む化合物、酸無水物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

[0094] 前記メラミン化合物は、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～

6個がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0095] 前記グアナミン化合物は、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0096] 前記グリコールウリル化合物は、例えば、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

[0097] 前記ウレア化合物は、例えば、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素等が挙げられる。

[0098] 前記レゾール樹脂は、例えば、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とをアルカリ性触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0099] 前記エポキシ化合物は、例えば、ジグリシジルオキシナフタレン、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、1, 1-ビス（2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル）アルカン、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、リン原子

含有エポキシ樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との共縮合物のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0100] 前記イソシアネート化合物は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

[0101] 前記アジド化合物は、例えば、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ビスアジド、4, 4'-メチリデンビスアジド、4, 4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

[0102] 前記アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサ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。

[0103] 前記酸無水物は例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(イソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族酸無水物；無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水ドデセニルコハク酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0104] これらの中でも、硬化性や硬化物における耐熱性に優れる硬化性組成物と

なることから、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂が好ましく、グリコールウリル化合物が特に好ましい。

[0105] 本発明の硬化性組成物における前記硬化剤の配合量は、硬化性に優れる組成物となることから、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂とその他の樹脂（E）との合計100質量部に対し、0.5～50質量部となる割合であることが好ましい。

[0106] 本発明の硬化性組成物をレジスト下層膜（BARC膜）用途に用いる場合には、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂（E）、界面活性剤や染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト下層膜用組成物とすることができる。

[0107] レジスト下層膜用組成物に用いる有機溶剤は、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン化合物；ジオキサン等の環式エーテル；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエ

ステル化合物が挙げられる、これらはそれぞれ単独でも地いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0108] 前記レジスト下層膜用組成物は上記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することにより調整できる。また、レジスト下層膜用組成物が充填材や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合して調整することが出来る。

[0109] 前記レジスト下層膜用組成物からレジスト下層膜を作成するには、例えば、前記レジスト下層膜用組成物を、シリコン基板などフォトリソグラフィーを行う対象物上に塗布し、100～200℃の温度条件下で乾燥させた後、更に250～400℃の温度条件下で加熱硬化させるなどの方法によりレジスト下層膜を形成する。次いで、この下層膜上で通常のフォトリソグラフィー操作を行ってレジストパターンを形成し、ハロゲン系プラズマガス等でドライエッチング処理することにより、多層レジスト法によるレジストパターンを形成することが出来る。

[0110] 本発明の硬化性組成物をレジスト永久膜用途に用いる場合には、本発明のフェノール性水酸基含有樹脂、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂(E)、界面活性剤や染料、充填材、架橋剤、溶解促進剤など各種の添加剤を加え、有機溶剤に溶解することによりレジスト永久膜用組成物とすることができる。ここで用いる有機溶剤は、レジスト下層膜用組成物で用いる有機溶剤と同様のものが挙げられる。

[0111] 前記レジスト永久膜用組成物を用いたフォトリソグラフィーの方法は、例えば、有機溶剤に樹脂成分及び添加剤成分を溶解・分散させ、シリコン基板フォトリソグラフィーを行う対象物上に塗布し、60～150℃の温度条件でプリベークする。このときの塗布方法は、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターブレードコート等の何れの方法でもよい。次にレジストパターンの作成であるが、当該レジスト永久膜用組成物がポジ型の場合には、目的とするレジストパターンを所定のマスクを通じて露光し、露光した箇所をアルカリ現像液にて溶解するこ

とにより、レジストパターンを形成する。

- [0112] 前記レジスト永久膜用組成物からなる永久膜は、例えば、半導体デバイス関係ではソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層、LCD、OLEDに代表される薄型ディスプレイ関係では薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルター保護膜、ブラックマトリックス、スペーサーなどに好適に用いることができる。

実施例

- [0113] 以下に具体的な例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、合成した樹脂の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、及び多分散度 (M_w/M_n) は、下記のGPCの測定条件で測定したものである。

[GPCの測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：昭和電気株式会社製「Shodex KF802」(8.0mm Φ $\times$ 300mm) + 昭和電気株式会社製「Shodex KF802」(8.0mm Φ $\times$ 300mm)

+ 昭和電気株式会社製「Shodex KF803」(8.0mm Φ $\times$ 300mm) + 昭和電気株式会社製「Shodex KF804」(8.0mm Φ $\times$ 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」

[0114] また、 ^{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 %

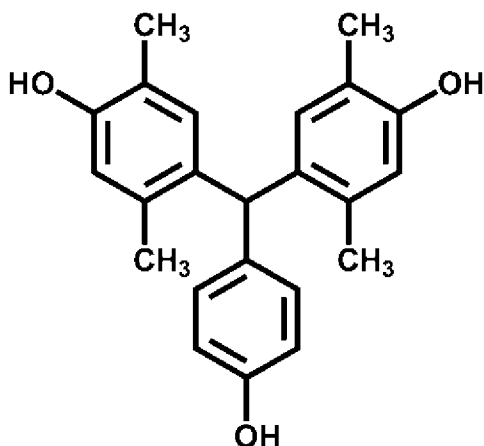
積算回数：10000回

[0115] 製造例1 トリアリールメタン型化合物(A-1)の製造

冷却管を設置した3000mlの4口フラスコに、2,5-キシレノール586.4g(4.8mol)、4-ヒドロキシベンズアルデヒド244g(2mol)を仕込み、2-エトキシエタノール1000mlに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸30ml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。反応後、得られた溶液に水を加えて粗成生物を再沈殿させた。得られ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(A-1)213gを得た。 ^{13}C -NMR及びGPC分析により下記構造式で表される化合物の生成を確認した。ま

た、GPCチャート図から算出される純度は98.2%であった。トリアリールメタン型化合物(A-1)のGPCチャートを図1に、 ^{13}C -NMRチャートを図2に示す。

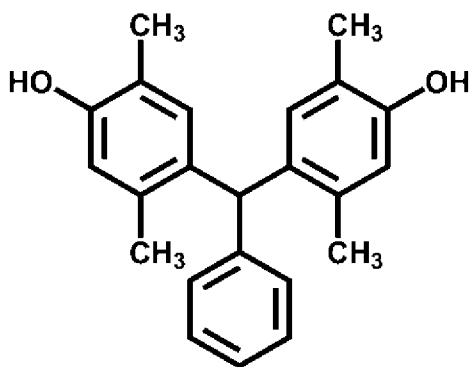
[0116] [化12]



[0117] 製造例2 トリアリールメタン型化合物(A-2)の製造

4-ヒドロキシベンズアルデヒド244g(2mol)に代えて、ベンズアルデヒド212.2(2mol)を用いた以外は製造例1と同様にして、白色結晶のトリアリールメタン型化合物(A-2)413gを得た。 ^{13}C -NMR及びGPC分析により下記構造式で表される化合物の生成を確認した。また、GPCチャート図から算出される純度は98.7%であった。トリアリールメタン型化合物(A-2)のGPCチャートを図3に、 ^{13}C -NMRチャートを図4に示す。

[0118] [化13]



[0119] 製造例3 ノボラック樹脂中間体(1)の製造

冷却管を設置した3000mlの4口フラスコに前記トリアリールメタン型化合物(A-1) 348g (1mol)を仕込んだ後、2-エトキシエタノール500ml、酢酸500ml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)を仕込み、オイルバスで80℃に昇温した。10時間加熱、攪拌を継続し反応させ、得られた反応混合物に水を加えて再沈殿操作を行い粗生成物を得た。粗生成物をアセトンに再溶解し、さらに水で再沈殿操作を行った後、得られた生成物を濾別、真空乾燥を行い赤色粉末のノボラック樹脂中間体(1) 330gを得た。ノボラック樹脂中間体(1)のGPCチャートを図3に示す。ノボラック樹脂中間体(1)の水酸基当量は365g/当量、数平均分子量(M_n)は2,909、重量平均分子量(M_w)は14,426、多分散度(M_w/M_n)は4.96であった。

[0120] 製造例4 ノボラック樹脂中間体(2)の製造

トリアリールメタン型化合物(A-1) 348g (1mol)に代えて、トリアリールメタン型化合物(A-1) 174g (0.5mol)、トリアリールメタン型化合物(A-2) 166g (0.5mol)を用いた以外は製造例4と同様にして、ノボラック樹脂中間体(2) 324gを得た。ノボラック樹脂中間体(2)の水酸基当量は710g/当量、数平均分子量(M_n)は2,529、重量平均分子量(M_w)は11,421、多分散度(M_w/M_n)は4.52であった。

[0121] 実施例1 フェノール性水酸基含有樹脂(1)の製造

冷却管を設置した300mlの4口フラスコに製造例3で合成したノボラック樹脂中間体(1) 30g、脂肪鎖導入剤として1-ドデセン1.5gを仕込んだ後、2-エトキシエタノール100ml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、オイルバスで80℃に昇温し、6時間加熱、攪拌を継続し反応させた。反応後、得られた溶液に水を加えて再沈殿操作を行い粗生成物を得た。粗生成物にメタノール/n-ヘキサン混合溶剤を加えて再沈殿操作を行い、得られた生成物を濾別、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（１）２９ｇを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（１）のGPCチャートを図４に示す。フェノール性水酸基含有樹脂（１）の数平均分子量（ M_n ）は２，３６９、重量平均分子量（ M_w ）は１３，５８３、多分散度（ M_w/M_n ）は４．５６であった。

[0122] 実施例２ フェノール性水酸基含有樹脂（２）の製造

１ードデセン１．５ｇを１ードデセン７．５ｇとした以外は実施例１と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂（２）３２ｇを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（２）のGPCチャートを図５に示す。フェノール性水酸基含有樹脂（２）の数平均分子量（ M_n ）は２，３９４、重量平均分子量（ M_w ）は１４，０３８、多分散度（ M_w/M_n ）は４．６０であった。

[0123] 実施例３ フェノール性水酸基含有樹脂（３）の製造

１ードデセン１．５ｇを１ーテトラデセン１．５ｇとした以外は実施例１と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂（３）３１ｇを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（３）のGPCチャートを図６に示す。フェノール性水酸基含有樹脂（３）の数平均分子量（ M_n ）は２，３４７、重量平均分子量（ M_w ）は１３，５５９、多分散度（ M_w/M_n ）は４．５４であった。

[0124] 実施例４ フェノール性水酸基含有樹脂（４）の製造

１ードデセン１．５ｇを１ーヘキサデセン１．５ｇとした以外は実施例１と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂（４）２９ｇを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（４）のGPCチャートを図７に示す。フェノール性水酸基含有樹脂（４）の数平均分子量（ M_n ）は２，４４６、重量平均分子量（ M_w ）は１４，４１９、多分散度（ M_w/M_n ）は４．６２であった。

[0125] 実施例５ フェノール性水酸基含有樹脂（５）の製造

１ードデセン１．５ｇを１ーオクタデセン１．５ｇとした以外は実施例１と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂（５）２９ｇを得た。フェノール性水酸基含有樹脂（５）のGPCチャートを図８に示す。フェノール性水酸基含有樹脂（５）の数平均分子量（ M_n ）は２，４５４、重量平均分子量（ M_w ）は１４，３５２、多分散度（ M_w/M_n ）は４．７１であった。

[0126] 実施例6 フェノール性水酸基含有樹脂(6)の製造

1-ドデセン 1.5 g を 1-ドデセンと 1-テトラデセンとの 56 : 44 (モル比) 混合物 (出光興産株式会社製「リニアレン 124」) 1.5 g とした以外は実施例 1 と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂 (6) 29 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂 (6) の GPC チャートを図 9 に示す。フェノール性水酸基含有樹脂 (6) の数平均分子量 (M_n) は 2,370、重量平均分子量 (M_w) は 13,329、多分散度 (M_w/M_n) は 4.53 であった。

[0127] 実施例7 フェノール性水酸基含有樹脂(7)の製造

1-ドデセン 1.5 g を 1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンの 35 : 37 : 28 (モル比) 混合物 (出光興産株式会社製「リニアレン 148」) 1.5 g とした以外は実施例 1 と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂 (7) 30 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂 (7) の GPC チャートを図 10 に示す。フェノール性水酸基含有樹脂 (7) の数平均分子量 (M_n) は 2,436、重量平均分子量 (M_w) は 14,103、多分散度 (M_w/M_n) は 5.79 であった。

[0128] 実施例8 フェノール性水酸基含有樹脂(8)の製造

1-ドデセン 1.5 g を 1-ヘキサデセンと 1-オクタデセンの 57 : 43 (モル比) 混合物 (出光興産株式会社製「リニアレン 168」) 1.5 g とした以外は実施例 1 と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂 (8) 30 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂 (8) の GPC チャートを図 11 に示す。フェノール性水酸基含有樹脂 (8) の数平均分子量 (M_n) は 2,420、重量平均分子量 (M_w) は 14,092、多分散度 (M_w/M_n) は 4.56 であった。

[0129] 実施例9 フェノール性水酸基含有樹脂(9)の製造

ノボラック樹脂中間体 (1) 30 g を ノボラック樹脂中間体 (2) 30 g とした以外は実施例 1 と同様にして、フェノール性水酸基含有樹脂 (9) 28 g を得た。フェノール性水酸基含有樹脂 (9) の数平均分子量 (M_n) は

2, 352、重量平均分子量 (M_w) は10, 536、多分散度 (M_w/M_n) は4.48であった。

[0130] 比較製造例1 フェノール性水酸基含有樹脂 (1') の製造

冷却管を設置した300mlの4口フラスコにメタクレゾール13.0g (0.12mol)、パラクレゾール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、酢酸15ml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℃まで昇温し、10時間加熱、攪拌を継続し反応させた。反応後、得られた溶液に水を加えて粗生成物を再沈殿させた。得られ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し、黄色粉末のフェノール性水酸基含有樹脂 (1') 24.6gを得た。フェノール性水酸基含有樹脂 (1') の数平均分子量 (M_n) は1, 792、重量平均分子量 (M_w) は11, 701、多分散度 (M_w/M_n) は6.53であった。

[0131] 実施例10～18及び比較例1

実施例1～9、比較製造例1で得たフェノール性水酸基含有樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表1に示す。

[0132] 感光性組成物の調整

前記フェノール性水酸基含有樹脂28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60質量部に溶解させ、この溶液に感光剤12質量部を加えて溶解させた。これを0.2μmのメンブレンフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。

感光剤は東洋合成工業株式会社製「P-200」(4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4-ヒドロキシフェニル) - 1メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール1モルと1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロリド2モルとの縮合物) を用いた。

[0133] 耐熱性試験用組成物の調整

前記フェノール性水酸基含有樹脂 28 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 60 質量部に溶解させ、これを $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し、耐熱性試験用組成物を得た。

[0134] アルカリ現像性 [ADR ($\text{\AA}/\text{s}$)] の評価

先で得た感光性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピナーで塗布し、 110°C のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。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 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の ghi 線を照射したのち、 140°C 、60 秒間の条件で加熱処理を行った。

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

[0135] 光感度の評価

先で得た感光性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピナーで塗布し、 110°C のホットプレート上で 60 秒乾燥させた。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 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ まで $1\ \mu\text{m}$ 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°C 、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。

ghi 線露光量を $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 毎に増加させた場合の、ライン幅 $3\ \mu\text{m}$ を忠実に再現することのできる露光量（Eop 露光量）を評価した。

[0136] 解像度の評価

先で得た感光性組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ 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 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 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ープ（株式会社キーエンス製「VK-X200」）を用いてパターン状態を確認し、 $L/S=5\ \mu\text{m}$ で解像できているものを○、 $L/S=5\ \mu\text{m}$ で解像できていないものを×として評価した。

[0137] 耐熱性評価

先で得た耐熱性試験用組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $1\ \mu\text{m}$ 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秒乾燥させた。得られたウェハーより樹脂分をかきとり、そのガラス転移温度（ T_g ）を測定した。ガラス転移温度（ T_g ）の測定は示差走査熱量計（DSC）（株式会社TAインスツルメント製「Q100」）を用いて、窒素雰囲気下、温度範囲 $-100\sim 250^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で行った。

[0138] 基板追従性

先で得た感光性組成物を5インチシリコンウェハー上に約 $50\ \mu\text{m}$ 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。

[0139] 柔軟性

先で得た感光性組成物を厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム上に約 $5\ \mu\text{m}$ 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秒乾燥させた。得られた積層フィルムを 180° 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「V

K-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。

[0140] [表1]

表1

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
フェノール性水酸基含有樹脂		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
アルカリ現像性 [A/s]	露光なしサンプル	0	0	0	0	0
	露光ありサンプル	1200	1600	1400	1300	1500
光感度[mJ/cm ²]		100	100	100	100	100
解像度		○	○	○	○	○
耐熱性[°C]		247	242	223	240	242
基板追従性		○	○	○	○	○
柔軟性		○	○	○	○	○
		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1
フェノール性水酸基含有樹脂		(6)	(7)	(8)	(9)	(1')
アルカリ現像性 [A/s]	露光なしサンプル	0	0	0	0	0
	露光ありサンプル	1300	1300	1600	1200	240
光感度[mJ/cm ²]		100	100	100	100	450
解像度		○	○	○	○	×
耐熱性[°C]		234	242	221	213	125
基板追従性		○	○	○	○	○
柔軟性		○	○	○	○	○

[0141] 実施例19～27及び比較例2

実施例1～9、比較製造例1で得たフェノール性水酸基含有樹脂について、下記の要領で評価した。結果を表2に示す。

[0142] 硬化性組成物の調整

前記フェノール性水酸基含有樹脂16質量部、硬化剤（東京化成工業株式会社製「1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル

」) 4 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 30 質量部に溶解させ、これを 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過し、硬化性組成物を得た。

[0143] 耐熱性試験用組成物の調整

前記フェノール性水酸基含有樹脂 28 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 60 質量部に溶解させ、これを 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過し、耐熱性試験用組成物を得た。

[0144] アルカリ現像性 [ADR ($\text{\AA}/\text{s}$)] の評価

先で得た硬化性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 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秒乾燥させた。このウェハーを2枚用意し、一方を「未硬化サンプル」とした。他方を「硬化サンプル」として160℃、60秒間の条件で加熱処理を行った。

「未硬化サンプル」と「硬化サンプル」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。

[0145] 耐熱性評価

先で得た硬化性組成物を 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秒乾燥させた後、160℃、60秒間の条件で加熱処理を行った。得られたウェハーより樹脂分をかきとり、そのガラス転移温度 (T_g) を測定した。ガラス転移温度 (T_g) の測定は示差走査熱量計 (DSC) (株式会社TAインスツルメント製「Q100」) を用いて、窒素雰囲気下、温度範囲-100~250℃、昇温速度 10℃/分の条件で行った。

[0146] 基板追従性

先で得た硬化性組成物を 5 インチシリコンウェハー上に約 50 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。

[0147] [表2]

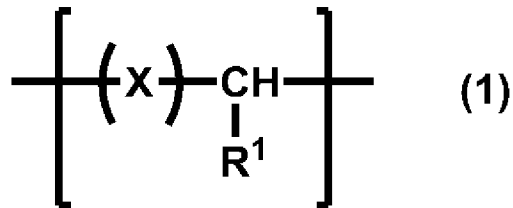
表2

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
フェノール性水酸基含有樹脂		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
アルカリ現像性 [Å/s]	硬化サンプル	0	0	0	0	0
	未硬化サンプル	1000	1500	1200	1000	1300
耐熱性[℃]		>250	>250	>250	>250	>250
基板追従性		○	○	○	○	○
		実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例2
フェノール性水酸基含有樹脂		(6)	(7)	(8)	(9)	(1')
アルカリ現像性 [Å/s]	硬化サンプル	0	0	0	0	0
	未硬化サンプル	1100	1000	1300	1000	200
耐熱性[℃]		>250	>250	>250	>250	156
基板追従性		○	○	○	○	○

請求の範囲

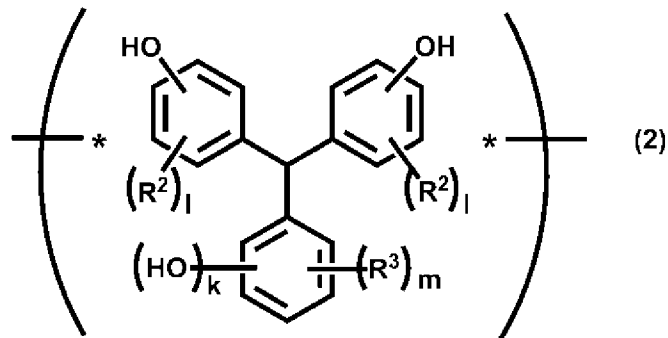
[請求項1] 下記構造式 (1)

[化1]



[式中 R^1 は水素原子、アルキル基、アリール基の何れかである。X は下記構造式 (2)]

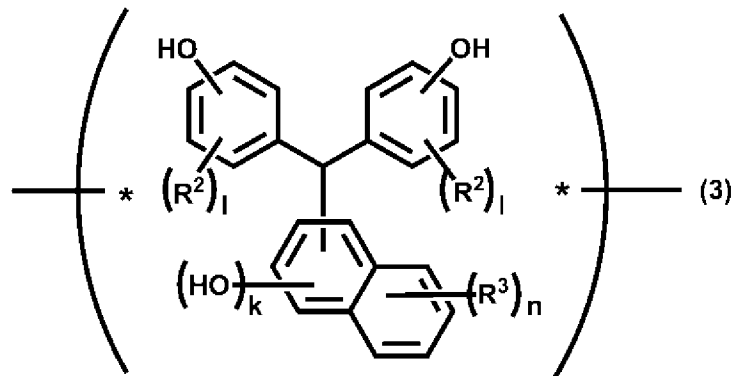
[化2]



[式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は 1～4 の整数である。* は図示された 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。]

で表される構造部位 (α)、又は、下記構造式 (3)

[化3]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 n は 1～6 の整数である。 $*$ は図示された 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。〕

で表される構造部位 (β) の何れかである。〕

で表される構造部位を繰り返し単位として有し、樹脂中に存在する R^2 又は R^3 のうち少なくとも一つが炭素原子数 9～24 の脂肪族炭化水素基であることを特徴とするフェノール性水酸基含有樹脂。

[請求項2] X の 20 モル% 以上が、 k の値が 1 である構造部位である請求項 1 記載のフェノール性水酸基含有樹脂。

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂と感光剤とを含有する感光性組成物。

[請求項4] 請求項 3 記載の感光性組成物からなるレジスト膜。

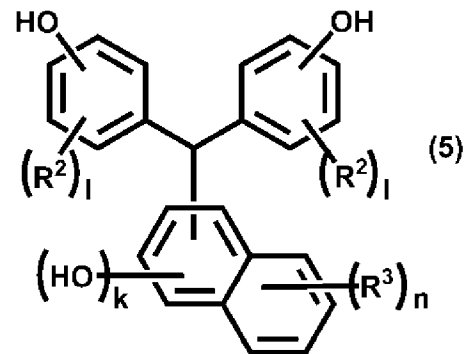
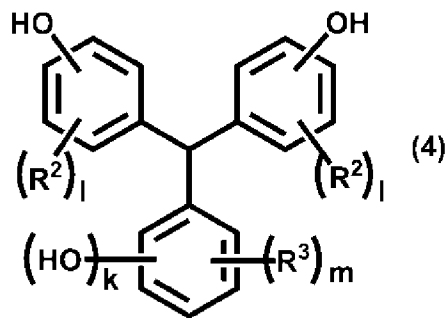
[請求項5] 請求項 1 又は 2 に記載のフェノール性水酸基含有樹脂と硬化剤とを含有する硬化性組成物。

[請求項6] 請求項 5 記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項7] 請求項 5 記載の硬化性組成物からなるレジスト膜。

[請求項8] 下記構造式 (4) 又は (5)

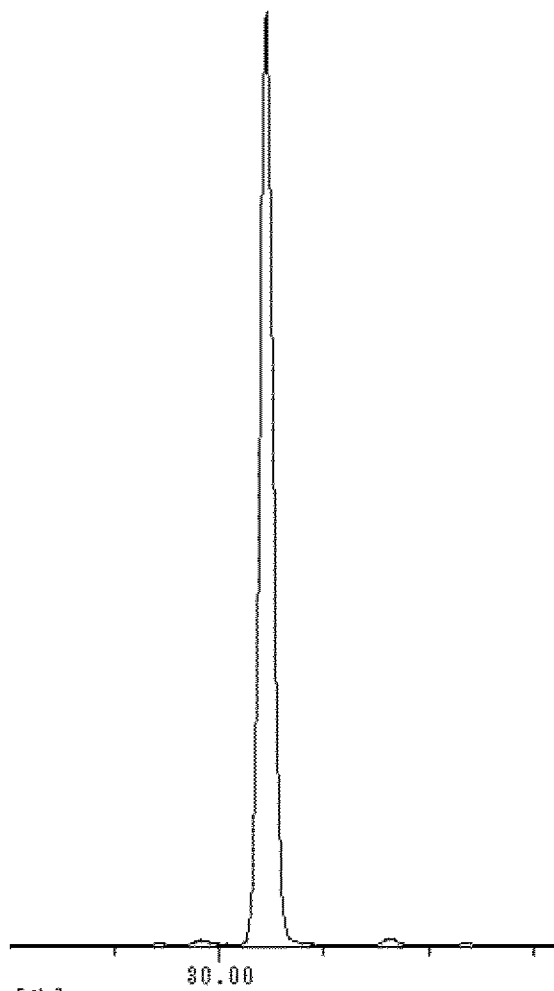
[化4]



〔式中 k は 0、1、2 の何れかである。 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 l はそれぞれ独立に 1～4 の整数である。 R^3 は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は 1～4 の整数、 n は 1～6 の整数である。〕

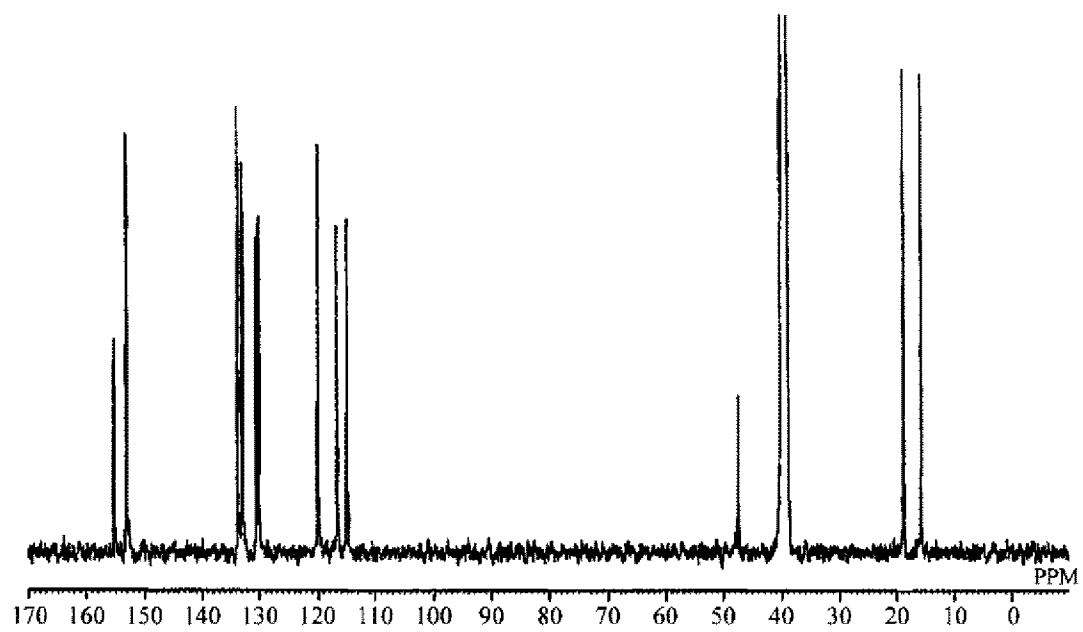
の何れかで表される分子構造を有するトリアリールメタン型化合物 (A) とアルデヒド化合物 (B) とを必須の成分として反応させて得られるノボラック樹脂中間体と、炭素原子数 9～24 のアルケン化合物 (C) とを反応させるフェノール性水酸基含有樹脂の製造方法。

[図1]

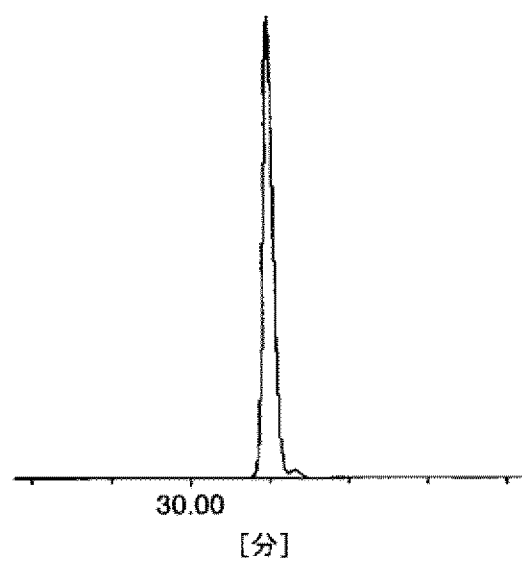


[分]

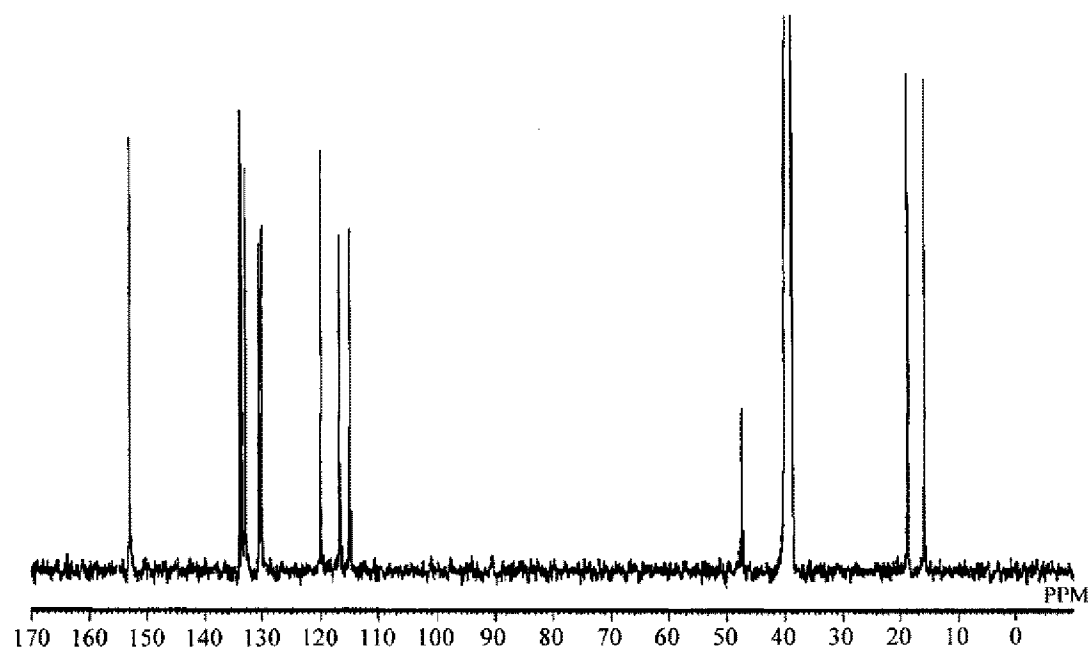
[図2]



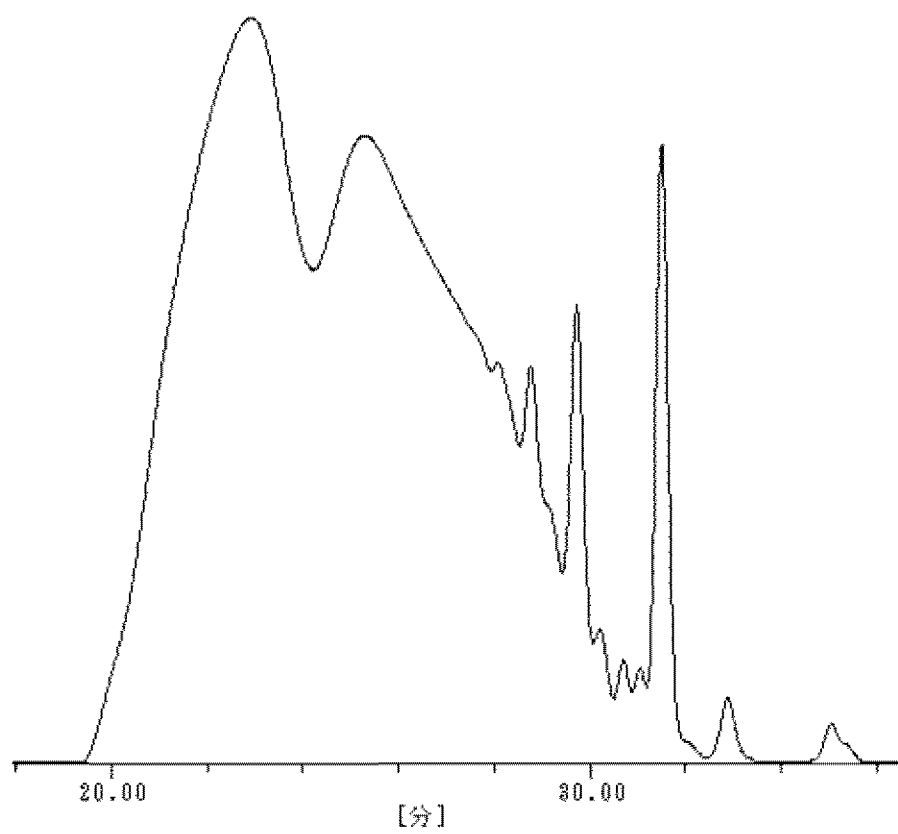
[図3]



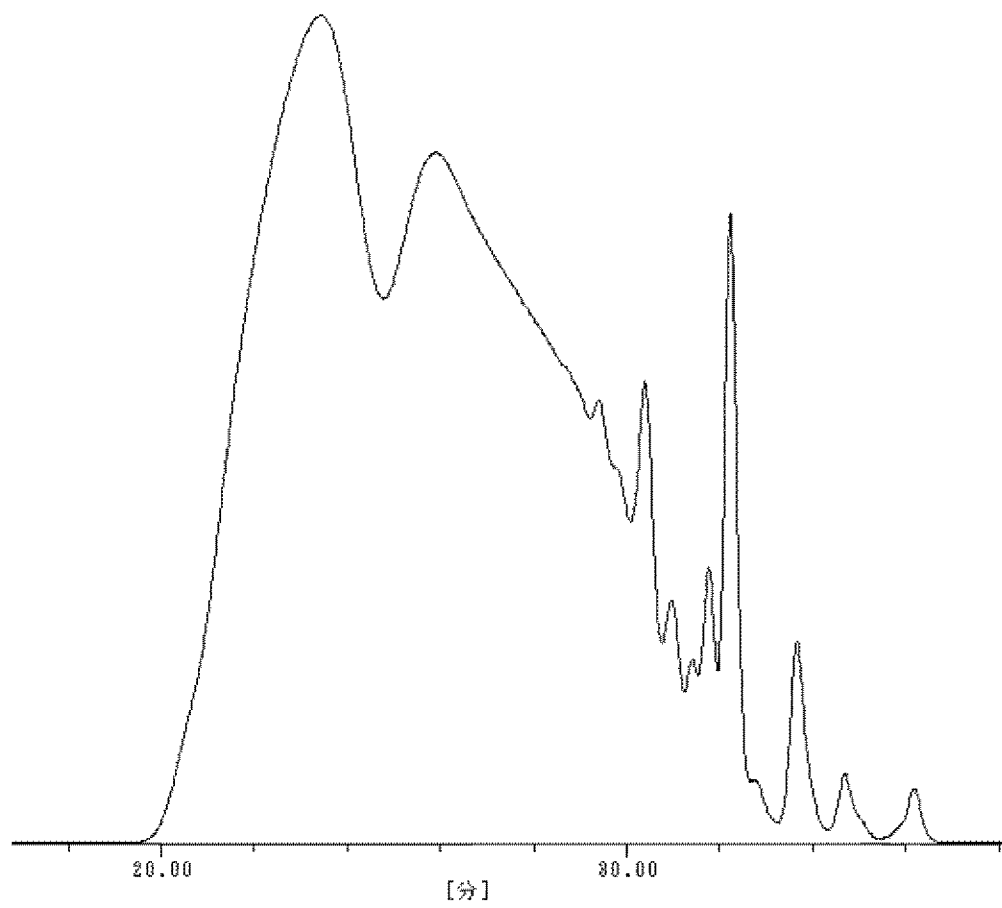
[図4]



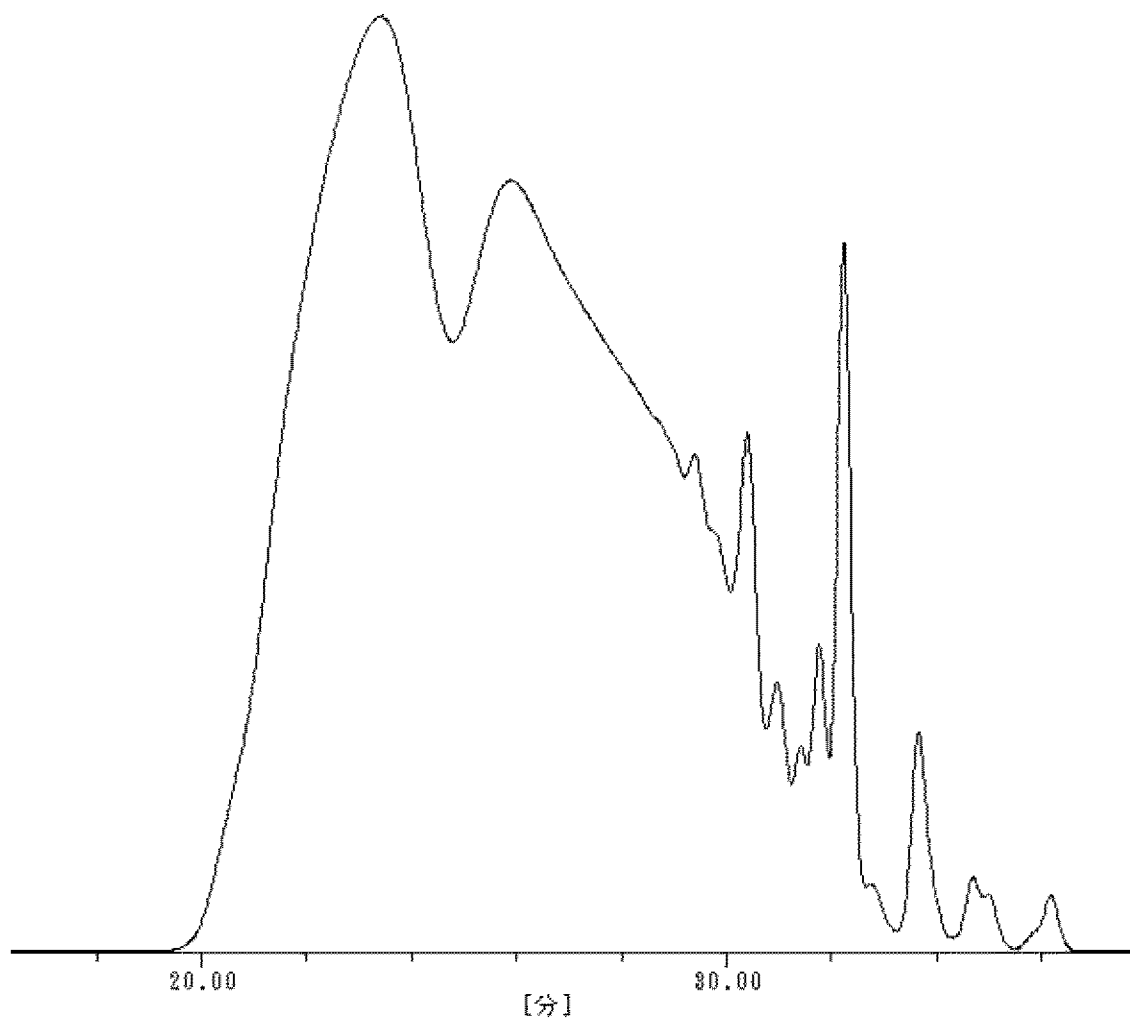
[図5]



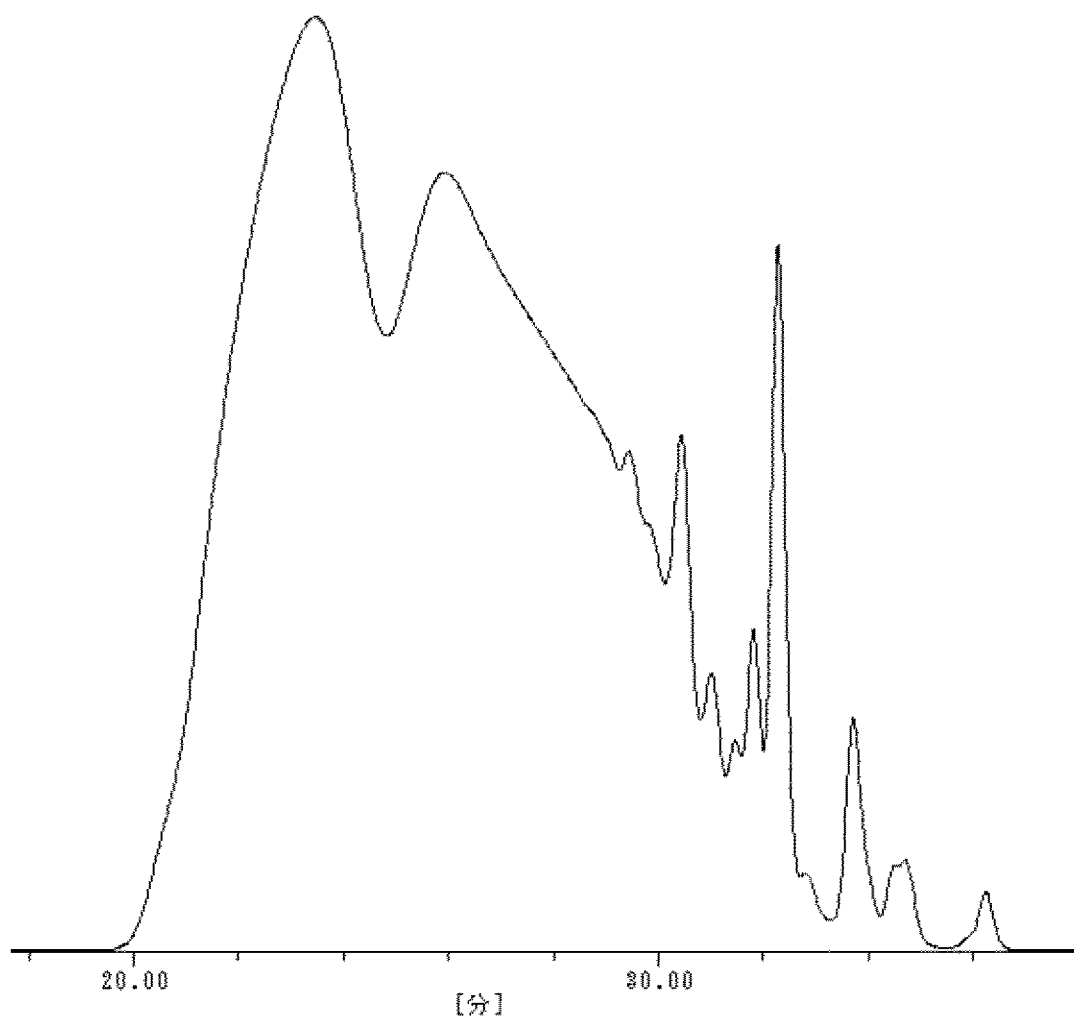
[図6]



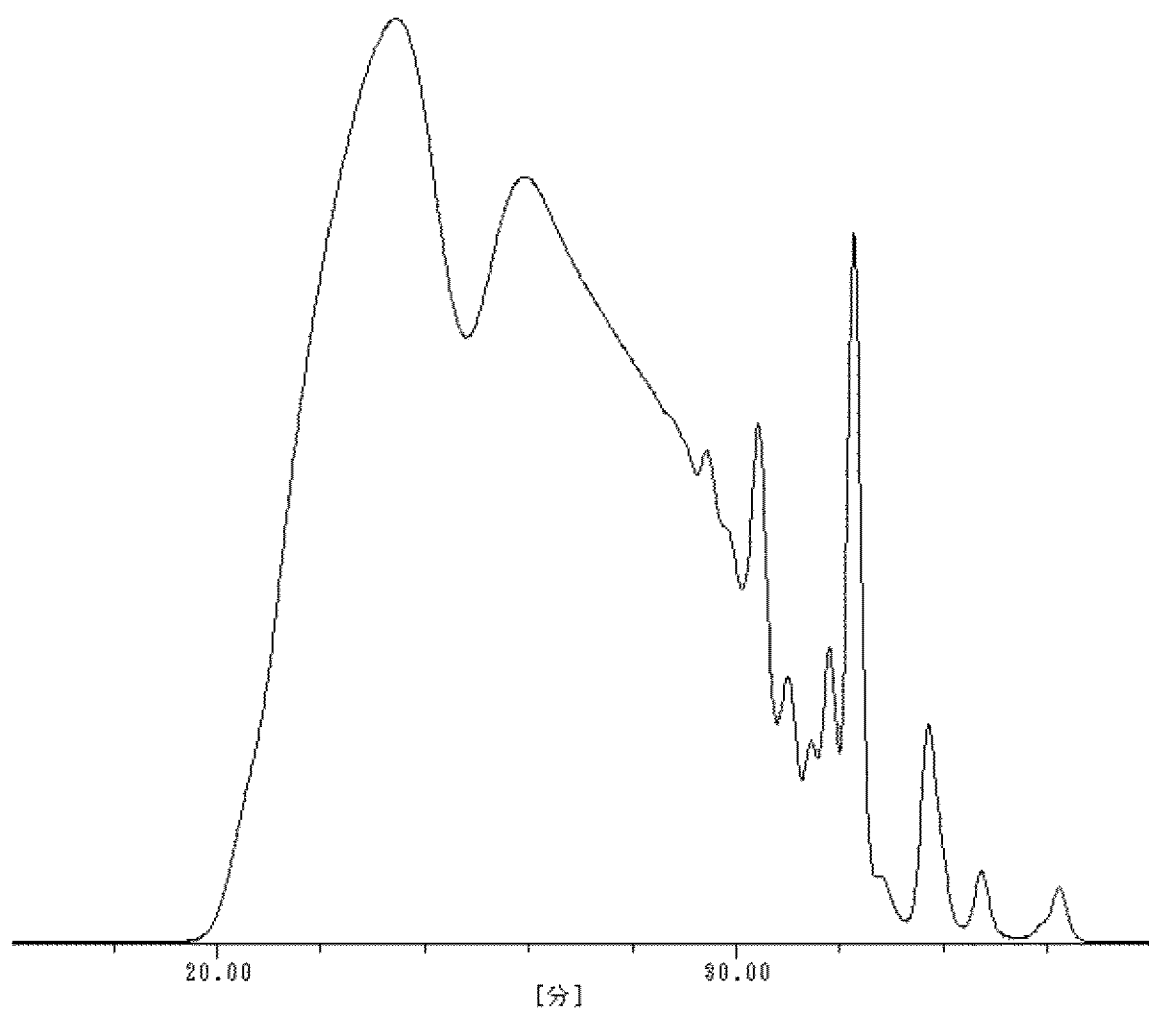
[図7]



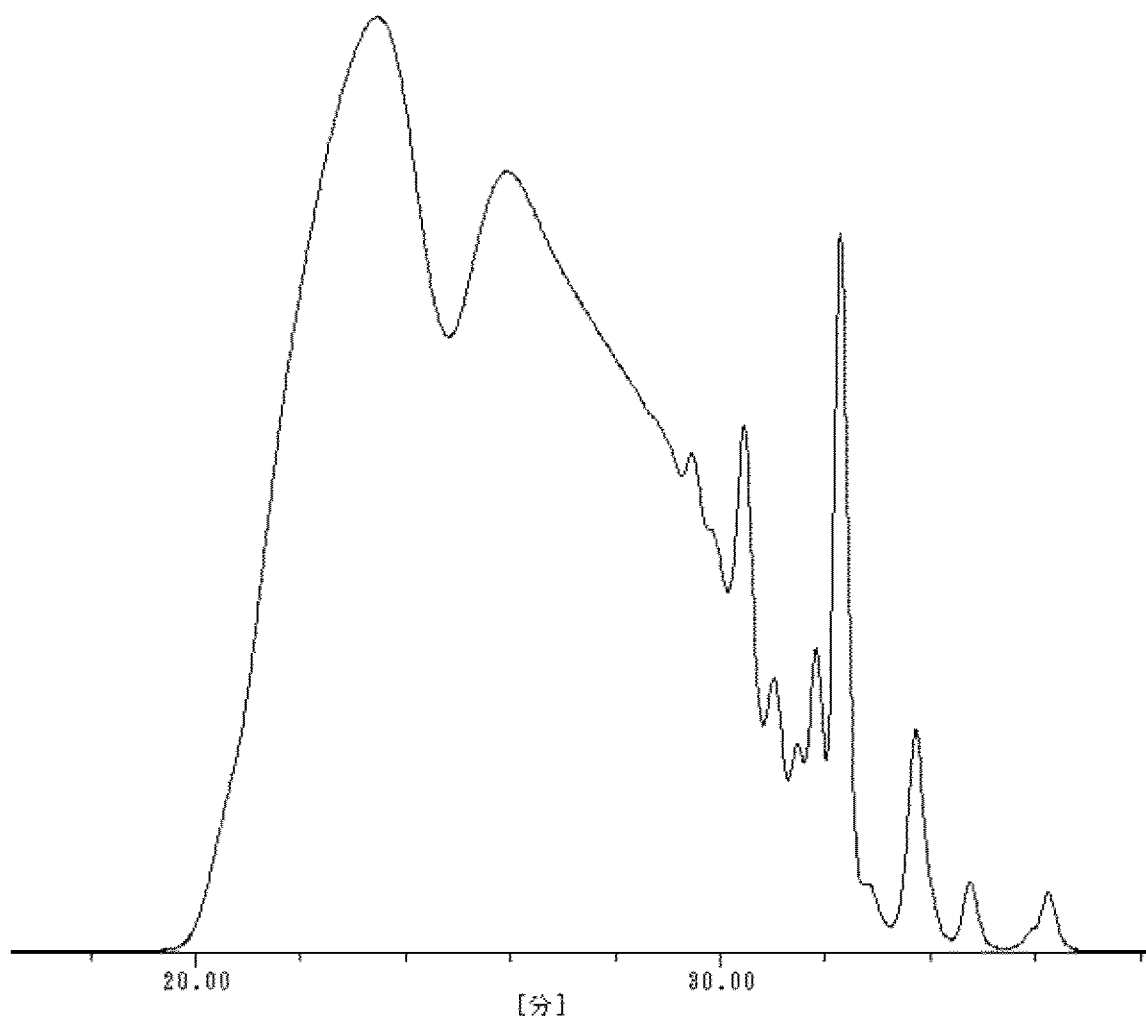
[図8]



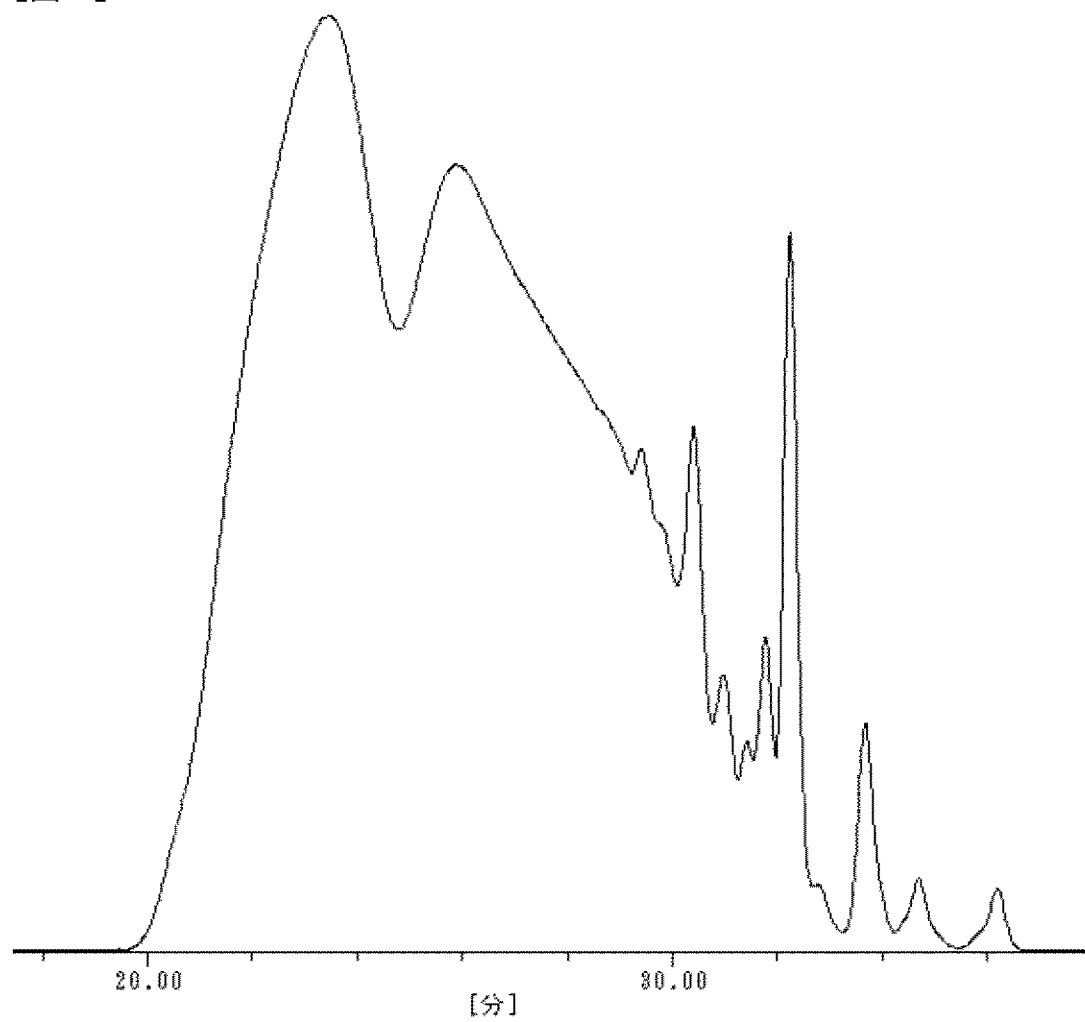
[図9]



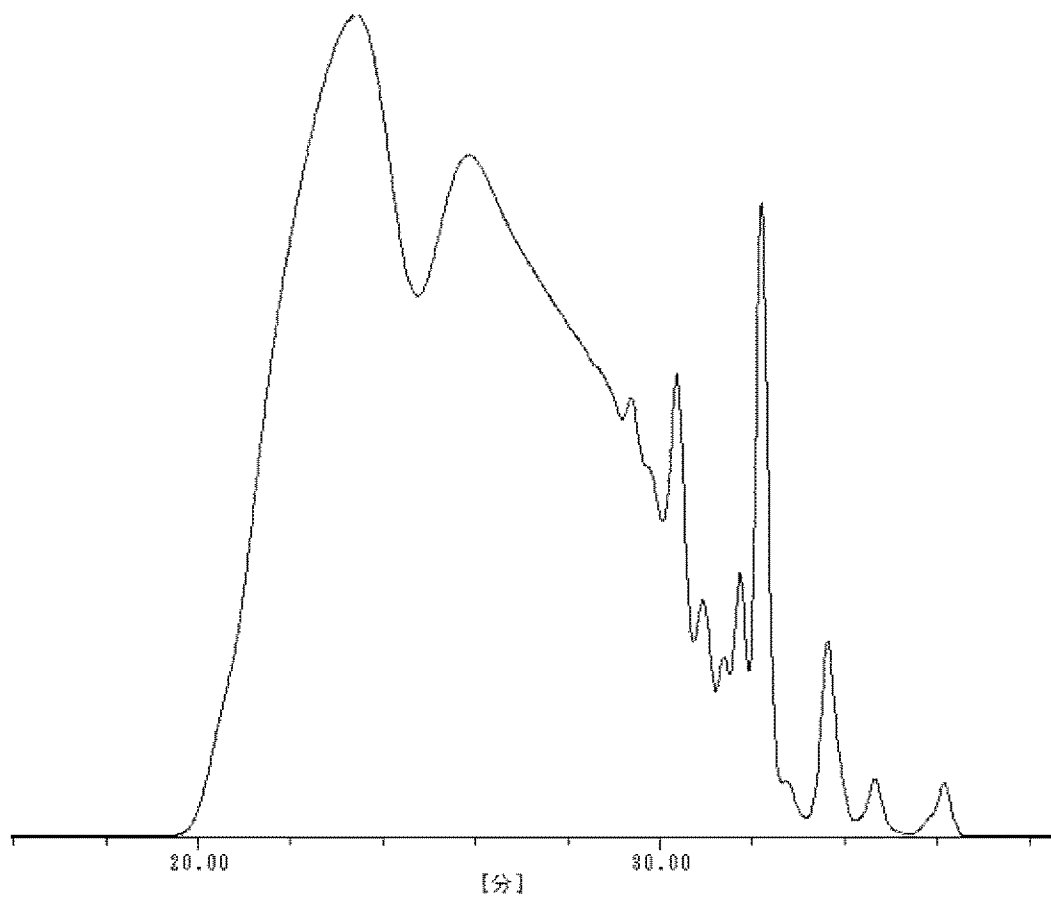
[図10]



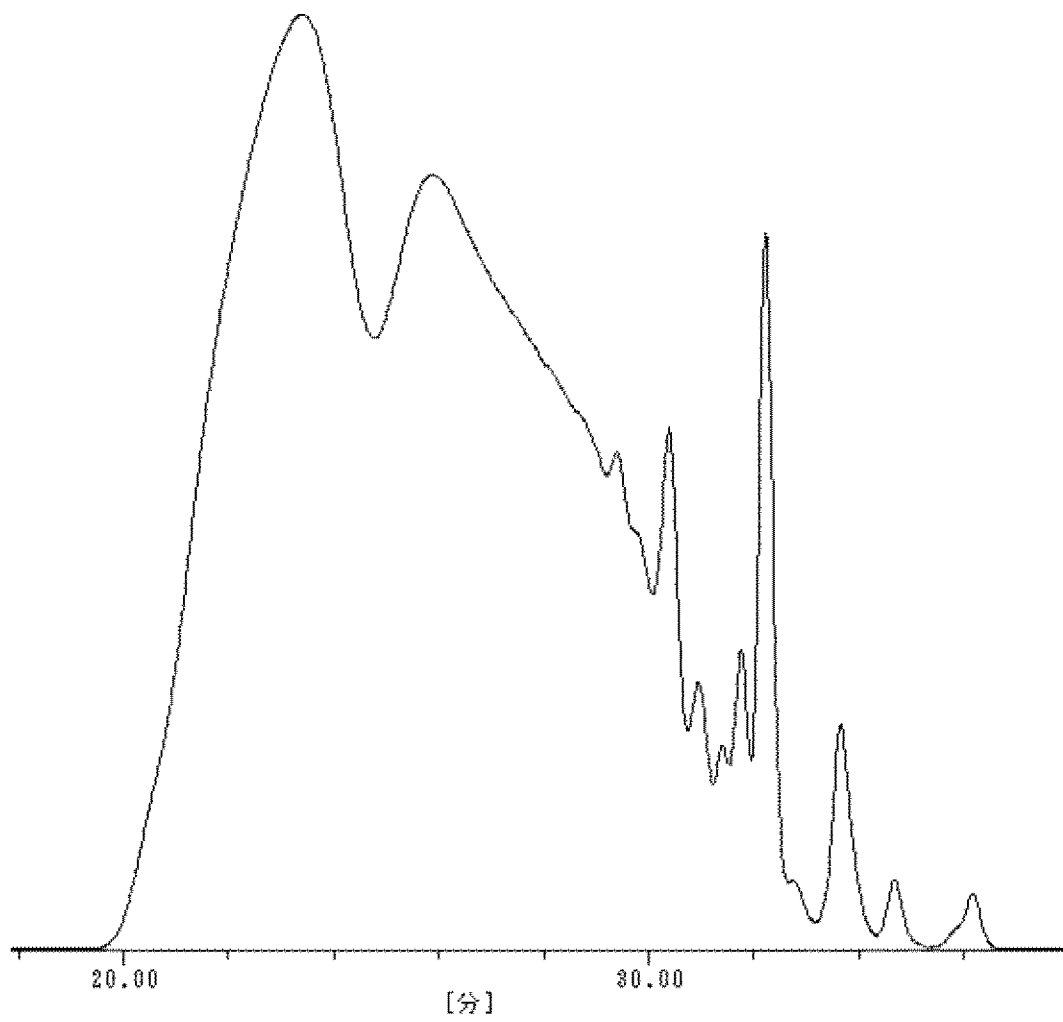
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G8/30(2006.01)i, C08L61/14(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G8/30, C08L61/14, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	WO 2015/141427 A1 (DIC Corp.), 24 September 2015 (24.09.2015), claims; paragraphs [0016] to [0020] & JP 5935955 B & CN 106068292 A claims; paragraphs [0025] to [0031]	1, 5-7 2-4, 8
A	WO 2014/141740 A1 (DIC Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), & US 2016/0017083 A1 & KR 10-2015-0129676 A & CN 105190439 A	1-8
A	WO 2012/141165 A1 (DIC Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), & JP 5152447 B & US 8846297 B2 & EP 2653922 A1 & CN 103384850 A & KR 10-2014-0007808 A	1-8

☒ 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
17 January 2017 (17.01.17)

Date of mailing of the international search report
31 January 2017 (31.01.17)

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/JP2016/084054

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 2013-174702 A (DIC Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), (Family: none)	1-8
A	JP 2007-31402 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), (Family: none)	1-8
A	JP 2-275955 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 November 1990 (09.11.1990), & US 5456995 A & EP 358871 A2	1-8
A	JP 2-55359 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 23 February 1990 (23.02.1990), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G8/30(2006.01)i, C08L61/14(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G8/30, C08L61/14, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/141427 A1 (D I C株式会社) 2015.09.24, 請求の範囲, [0016]-[0020] & JP 5935955 B & CN 106068292 A, 特許請求の範囲, [0025]-[0031]	1, 5-7 2-4, 8
A	WO 2014/141740 A1 (D I C株式会社) 2014.09.18, & US 2016/0017083 A1 & KR 10-2015-0129676 A & CN 105190439 A	1-8

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

17.01.2017

国際調査報告の発送日

31.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4427

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	WO 2012/141165 A1 (D I C株式会社) 2012. 10. 18, & JP 5152447 B & US 8846297 B2 & EP 2653922 A1 & CN 103384850 A & KR 10-2014-0007808 A	1-8
A	JP 2013-174702 A (D I C株式会社) 2013. 09. 05, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-31402 A (東京応化工業株式会社) 2007. 02. 08, (ファミリー なし)	1-8
A	JP 2-275955 A (住友化学工業株式会社) 1990. 11. 09, & US 5456995 A & EP 358871 A2	1-8
A	JP 2-55359 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1990. 02. 23, (ファ ミリーなし)	1-8