

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6825217号
(P6825217)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月18日(2021.1.18)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/023	(2006.01)	G03F	7/023	511
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/023	
H05K	1/03	(2006.01)	G03F	7/20	501
C08G	59/58	(2006.01)	G03F	7/20	521
			H05K	1/03	610J

請求項の数 4 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-63919(P2016-63919)
 (22) 出願日 平成28年3月28日(2016.3.28)
 (65) 公開番号 特開2017-181556(P2017-181556A)
 (43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)
 審査請求日 平成30年9月26日(2018.9.26)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 110000486
 とこしえ特許業務法人
 (72) 発明者 堤 隆志
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 藤村 誠
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 審査官 塚田 剛士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線樹脂組成物及び電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量が3,000~50,000であるバインダー樹脂(A)、感放射線化合物(B)、軟化点が30以下であり、かつ、4官能以下であるエポキシ系架橋剤(C)、及びトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)を含有し、

前記バインダー樹脂(A)が、カルボキシル基を含有する環状オレフィン重合体であり、

前記トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の含有量が、前記バインダー樹脂(A)100重量部に対して、5~80重量部である感放射線樹脂組成物。

【請求項2】

前記バインダー樹脂(A)が、プロトン性極性基を有する重合体である請求項1に記載の感放射線樹脂組成物。

【請求項3】

前記トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の重量平均分子量が3,000未満である請求項1または2に記載の感放射線樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、感放射線樹脂組成物及びこの感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品に係り、さらに詳しくは、保存安定性に優れ、しかも、金属層に対する密着性が高く、現像性に優れた樹脂膜を与えることができる感放射線樹脂組成物及びこの感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

有機EL素子や液晶表示素子などの各種表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための表面保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜、表面保護膜上に形成される再配線層 (Re - Distribution Layer : RDL) に用いられる絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。

10

【 0 0 0 3 】

従来、これらの樹脂膜を形成するための樹脂材料としては、エポキシ樹脂やポリイミド等の熱硬化性樹脂材料が汎用されていた。近年においては、配線やデバイスの高密度化に伴い、これらの樹脂材料にも、低誘電性等の電気特性、金属への密着性、現像性等に優れた新しい樹脂材料の開発が求められている。

【 0 0 0 4 】

これらの要求に対応するため、例えば、特許文献1には、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体、主鎖構造に脂環構造を有し3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物が開示されている。しかしながら、この特許文献1に記載の感放射線樹脂組成物によれば、電気特性及び現像性に優れた樹脂膜を形成できるものの、得られる樹脂膜は、銅などの金属層に対する密着性が必ずしも十分でなく、このような特性が要求される用途、例えば、表面保護膜上に形成される再配線層用の絶縁膜用途として用いることができないという課題があった。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 6 1 0 0 号

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、保存安定性に優れ、しかも、金属層に対する密着性が高く、現像性に優れた樹脂膜を与えることができる感放射線樹脂組成物、及び、このような感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、重量平均分子量が 3 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であるバインダー樹脂、及び感放射線化合物とともに、軟化点が 3 0 以下であり、かつ、4官能以下であるエポキシ系架橋剤と、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂とを配合することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明によれば、

〔 1 〕 重量平均分子量が 3 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であるバインダー樹脂 (A)、感放射線化合物 (B)、軟化点が 3 0 以下であり、かつ、4官能以下であるエポキシ系架橋剤 (C)、及びトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂 (D) を含有する感放射線樹脂組成物、

〔 2 〕 前記バインダー樹脂 (A) が、プロトン性極性基を有する重合体である前記〔 1 〕

50

に記載の感放射線樹脂組成物、

〔 3 〕前記バインダー樹脂（ A ）が、カルボキシル基を含有する環状オレフィン重合体である前記〔 1 〕に記載の感放射線樹脂組成物、

〔 4 〕前記トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（ D ）の重量平均分子量が 3 , 0 0 0 未満である前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、

〔 5 〕前記トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（ D ）の含有量が、前記バインダー樹脂（ A ）1 0 0 重量部に対して、1 ～ 1 0 0 重量部である前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、ならびに、

〔 6 〕前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品、

が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、保存安定性に優れ、しかも、金属層に対する密着性が高く、現像性に優れた樹脂膜を与えることができる感放射線樹脂組成物及びこの感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を備える電子部品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明の感放射線樹脂組成物は、重量平均分子量が 3 , 0 0 0 ～ 5 0 , 0 0 0 であるバインダー樹脂（ A ）、感放射線化合物（ B ）、軟化点が 3 0 以下であり、かつ、4 官能以下であるエポキシ系架橋剤（ C ）、及びトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（ D ）を含有してなる。

【 0 0 1 1 】

（バインダー樹脂（ A ））

本発明で用いるバインダー樹脂（ A ）としては、重量平均分子量（ M w ）が 3 , 0 0 0 ～ 5 0 , 0 0 0 の範囲にあるものであればよく、特に限定されないが、プロトン性極性基を有する重合体が好ましく、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（ A 1 ）、アクリル樹脂（ A 2 ）、ポリイミド（ A 3 ）、カルド樹脂（ A 4 ）又はポリシロキサン（ A 5 ）であることがより好ましく、これらの中でも、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（ A 1 ）が特に好ましい。

これらのバインダー樹脂（ A ）は、それぞれ単独で用いてもよく、又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 2 】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（ A 1 ）（以下、単に「環状オレフィン重合体（ A 1 ））」とする。）としては、1 又は 2 以上の環状オレフィン単量体の重合体、又は、1 又は 2 以上の環状オレフィン単量体と、これと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられるが、本発明においては、環状オレフィン重合体（ A 1 ）を形成するための単量体として、少なくともプロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（ a ）を用いることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

ここで、プロトン性極性基とは、周期律表第 1 5 族又は第 1 6 族に属する原子に水素原子が直接結合している原子を含む基をいう。周期律表第 1 5 族又は第 1 6 族に属する原子のなかでも、周期律表第 1 5 族又は第 1 6 族の第 1 又は第 2 周期に属する原子が好ましく、より好ましくは酸素原子、窒素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

【 0 0 1 4 】

このようなプロトン性極性基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基（ヒドロキシカルボニル基）、スルホン酸基、リン酸基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等の硫黄原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素

10

20

30

40

50

原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシ基である。

本発明において、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に結合しているプロトン性極性基の数に特に限定はなく、また、相異なる種類のプロトン性極性基が含まれていてもよい。

【0015】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体(a)(以下、適宜、「単量体(a)」という。)の具体例としては、2-ヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-ヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-カルボキシメチル-2-ヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-メトキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-エトキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-プロポキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ブトキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ペンチルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ヘキシルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-シクロヘキシルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-フェノキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ナフチルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ビフェニルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ベンジルオキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ヒドロキシエトキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2,3-ジヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-エトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-プロポキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ペンチルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ヘキシルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-シクロヘキシルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-フェノキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ナフチルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ビフェニルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ベンジルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ヒドロキシエトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ヒドロキシカルボニルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、3-メチル-2-ヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、3-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエン、4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4,5-ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-カルボキシメチル-4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、N-(ヒドロキシカルボニルメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ヒドロキシカルボニルエチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト

10

20

30

40

50

- 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシカルボニルペンチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ジヒドロキシカルボニルエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ジヒドロキシカルボニルプロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシカルボニルフェネチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - (ヒドロキシカルボニル) エチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシカルボニルフェニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド等のカルボキシ基含有環状オレフィン; 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - メチル - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、4 - (4 - ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、4 - メチル - 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、2 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - ヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - ヒドロキシエチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2, 3 - ジヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - (ヒドロキシエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - メチル - 2 - (ヒドロキシエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - (1 - ヒドロキシ - 1 - トリフルオロメチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、2 - (2 - ヒドロキシ - 2 - トリフルオロメチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、3 - ヒドロキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 4, 8 - ジエン、3 - ヒドロキシメチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 4, 8 - ジエン、4 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、4 - ヒドロキシメチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、4, 5 - ジヒドロキシメチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、4 - (ヒドロキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、4 - メチル - 4 - (ヒドロキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エン、N - (ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシフェニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、等の水酸基含有環状オレフィン等が挙げられる。これらのなかでも、得られる樹脂膜の密着性が高くなるという点より、カルボキシ基含有環状オレフィンが好ましく、4 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 9 - エンが特に好ましい。これら単量体 (a) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 1 6 】

環状オレフィン重合体 (A 1) 中における、単量体 (a) の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは 1 0 ~ 9 0 モル %、好ましくは 2 0 ~ 8 0 モル %、さらに好ましくは 3 0 ~ 7 0 モル % である。単量体 (a) の単位の含有割合が少なすぎると、感放射線性が不十分となったり、現像時に溶解残渣が発生したりするおそれがあり、多すぎると、環状オレフィン重合体 (A 1) の極性溶剤への溶解性が不十分となるおそれがある。

【 0 0 1 7 】

また、本発明で用いる環状オレフィン重合体 (A 1) は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) と、これと共重合可能な単量体 (b) とを共重合して得られる共重合体であってもよい。このような共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b 1)、極性基を持たない環状オレフィン単量体 (b 2)、及び環状オレフィン以外の単量体 (b 3) (以下、適宜、「単量体 (b 1)」、「単量体 (b 2)」、「単量体 (b 3)」) が挙げられる。

10

20

30

40

50

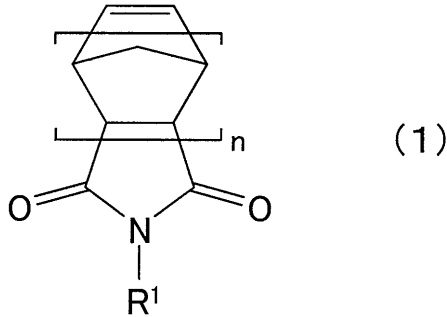
【0018】

プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b1) としては、例えば、N-置換イミド基、エステル基、シアノ基、酸無水物基又はハロゲン原子を有する環状オレフィンが挙げられる。

【0019】

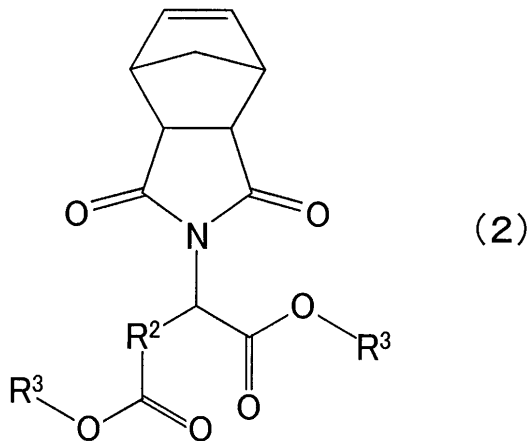
N-置換イミド基を有する環状オレフィンとしては、例えば、下記一般式(1)で表される単量体、又は下記一般式(1)で表される単量体が挙げられる。

【化1】



(上記一般式(1)中、R¹は水素原子もしくは炭素数1~16のアルキル基又はアリール基を表す。nは1ないし2の整数を表す。)

【化2】



(上記一般式(2)中、R²は炭素数1~3の2価のアルキレン基、R³は、炭素数1~10の1価のアルキル基、又は、炭素数1~10の1価のハロゲン化アルキル基を表す。)

【0020】

上記一般式(1)中において、R¹は炭素数1~16のアルキル基又はアリール基であり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基等の直鎖アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基等の環状アルキル基；2-プロピル基、2-ブチル基、2-メチル-1-プロピル基、2-メチル-2-プロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、4-メチルヘプチル基、1-メチルノニル基、1-メチルトリデシル基、1-メチルテトラデシル基などの分岐状アルキル基；などが挙げられる。また、アリール基の具体例としては、ベンジル基などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び極性溶

10

20

30

40

50

剤への溶解性により優れることから、炭素数6～14のアルキル基及びアリール基が好ましく、炭素数6～10のアルキル基及びアリール基がより好ましい。炭素数が4以下であると極性溶剤への溶解性に劣り、炭素数が17以上であると耐熱性に劣り、さらに樹脂膜をパターン化した場合に、熱により溶融しパターンを消失してしまうという問題がある。

【0021】

上記一般式(1)で表される単量体の具体例としては、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-フェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-プロピルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-シクロヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-アダマンチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ブチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ブチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-プロピルヘキシル)-ビス

10

20

30

40

50

クロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルノニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルノニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルノニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルノニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(5-メチルノニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルオクチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルウンデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルトリデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルテトラデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルペンタデシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-フェニル-テトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボキシイミド、N-(2,4-ジメトキシフェニル)-テトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボキシイミド等が挙げられる。なお、これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

【0022】

一方、上記一般式(2)において、R²は炭素数1~3の2価のアルキレン基であり、炭素数1~3の2価のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基及びイソプロピレン基が挙げられる。これらの中でも、重合活性が良好であるため、メチレン基及びエチレン基が好ましい。

30

【0023】

また、上記一般式(2)において、R³は、炭素数1~10の1価のアルキル基、又は、炭素数1~10の1価のハロゲン化アルキル基である。炭素数1~10の1価のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基及びシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~10の1価のハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基及びパーフルオロペンチル基などが挙げられる。これらの中でも、極性溶剤への溶解性に優れるため、R³としては、メチル基及びエチル基が好ましい。

40

【0024】

なお、上記一般式(1)、(2)で表される単量体は、例えば、対応するアミンと、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物とのイミド化反応により得ることができる。また、得られた単量体は、イミド化反応の反応液を公知の方法で分離・精製することにより効率よく単離できる。

【0025】

エステル基を有する環状オレフィンとしては、例えば、2-アセトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-アセトキシメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-エトキシ

50

カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-プトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-プトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メトキシカルボニルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、2-エトキシカルボニルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、2-プロポキシカルボニルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、4-アセトキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-エトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-プロポキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-プトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-メトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-エトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-プロポキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-プトキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン等が挙げられる。

10

20

【0026】

シアノ基を有する環状オレフィンとしては、例えば、4-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4,5-ジシアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、2-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2,3-ジシアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、等が挙げられる。

30

【0027】

酸無水物基を有する環状オレフィンとしては、例えば、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボン酸無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、2-カルボキシメチル-2-ヒドロキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン無水物、等が挙げられる。

40

【0028】

ハロゲン原子を有する環状オレフィンとしては、例えば、2-クロロビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-クロロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2-(クロロフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、4-クロロテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチル-4-クロロテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン等が挙げられる。

【0029】

これら単量体(b1)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

極性基を持たない環状オレフィン単量体(b2)としては、ビシクロ[2.2.1]ヘ

50

プト - 2 - エン (「ノルボルネン」ともいう。)、5 - エチル - ビシクロ [2 . 2 . 1]
 ヘプト - 2 - エン、5 - ブチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - エチリ
 デン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチリデン - ビシクロ [2 . 2 .
 1] ヘプト - 2 - エン、5 - ビニル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、トリシ
 クロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 3 , 8 - ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)
 、テトラシクロ [1 0 . 2 . 1 . 0² . 1¹ . 0⁴ . 9] ペンタデカ - 4 , 6 , 8 , 1 3
 - テトラエン、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - エン (「
 テトラシクロドデセン」ともいう。)、9 - メチル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ .
 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - エン、9 - エチル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 .
 0² . 7] ドデカ - 4 - エン、9 - メチリデン - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 .
 0² . 7] ドデカ - 4 - エン、9 - エチリデン - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 .
 0² . 7] ドデカ - 4 - エン、9 - ビニル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0²
 . 7] ドデカ - 4 - エン、9 - プロペニル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0²
 . 7] ドデカ - 4 - エン、ペンタシクロ [9 . 2 . 1 . 1³ . 9 . 0² . 1 0 . 0⁴ . 8
] ペンタデカ - 5 , 1 2 - ジエン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン
 、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、インデン、
 3 a , 5 , 6 , 7 a - テトラヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデン、9 - フェニル -
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - エン、テトラシクロ [9
 . 2 . 1 . 0² . 1⁰ . 0³ . 8] テトラデカ - 3 , 5 , 7 , 1 2 - テトラエン、ペンタ
 シクロ [9 . 2 . 1 . 1³ . 9 . 0² . 1 0 . 0⁴ . 8] ペンタデカ - 1 2 - エン等が挙
 げられる。

10

20

これら単量体 (b 2) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用い
 てもよい。

【 0 0 3 1 】

環状オレフィン以外の単量体 (b 3) の具体例としては、エチレン; プロピレン、1 -
 ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペン
 テン、3 - エチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセ
 ン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル -
 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、
 1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等の炭素数 2
 ~ 2 0 の - オレフィン; 1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 5 - ヘキサジエン、4 - メチル -
 1 , 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 7 - オクタジエン等の
 非共役ジエン、及びこれらの誘導体; 等が挙げられる。これらの中でも、 - オレフィン
 が好ましい。

30

これら単量体 (b 3) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用い
 てもよい。

【 0 0 3 2 】

これら単量体 (b 1) ~ (b 3) のなかでも、本発明の効果がより一層顕著となるとい
 う観点より、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b 1) が好
 ましく、N - 置換イミド基を有する環状オレフィンが特に好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

環状オレフィン重合体 (A 1) 中における、共重合可能な単量体 (b) の単位の含有割
 合は、全単量体単位に対して、好ましくは 1 0 ~ 9 0 モル%、より好ましくは 2 0 ~ 8 0
 モル%、さらに好ましくは 3 0 ~ 7 0 モル%である。共重合可能な単量体 (b) の単位の
 含有割合が少なすぎると、環状オレフィン重合体 (A 1) の極性溶剤への溶解性が不十分
 となるおそれがあり、多すぎると、感放射線性が不十分となったり、現像時に溶解残渣が
 発生するおそれがある。

【 0 0 3 4 】

なお、本発明においては、プロトン性極性基を有しない環状オレフィン系重合体に、公
 知の変性剤を利用してプロトン性極性基を導入することで、環状オレフィン重合体 (A 1

50

)としてもよい。

プロトン性極性基を有しない重合体は、上述した単量体 (b 1) 及び (b 2) のうち少なくとも一種と、必要に応じて単量体 (b 3) とを任意に組み合わせて重合することによって得ることができる。

【 0 0 3 5 】

プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素 - 炭素不飽和結合とを有する化合物が用いられる。

このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸；
アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、
1 - フェニルエテン - 1 - オール、2 - プロペン - 1 - オール、3 - ブテン - 1 - オール、
3 - ブテン - 2 - オール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、3 - メチル - 2 -
ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン -
1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、4 - メチル - 4 - ペンテン - 1 - オール、2 -
ヘキセン - 1 - オール等の不飽和アルコール；等が挙げられる。

これら変性剤を用いた重合体の変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

【 0 0 3 6 】

なお、本発明で用いる環状オレフィン重合体 (A 1) は、上述した単量体を開環重合させた開環重合体であってもよいし、あるいは、上述した単量体を付加重合させた付加重合体であってもよいが、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、開環重合体であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

開環重合体は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) 及び必要に応じて用いられる共重合可能な単量体 (b) を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重合することにより製造することができる。製造方法としては、例えば、国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 0 3 2 3 号の [0 0 3 9] ~ [0 0 7 9] に記載されている方法等を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

また、本発明で用いる環状オレフィン重合体 (A 1) が、開環重合体である場合には、さらに水素添加反応を行い、主鎖に含まれる炭素 - 炭素二重結合が水素添加された水素添加物とすることが好ましい。環状オレフィン重合体 (A 1) が水素添加物である場合における、水素化された炭素 - 炭素二重結合の割合 (水素添加率) は、通常 5 0 % 以上であり、耐熱性の観点から、7 0 % 以上であるのが好ましく、9 0 % 以上であるのがより好ましく、9 5 % 以上であるのがさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

また、本発明で使用するアクリル樹脂 (A 2) は、特に限定されないが、アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物、又はエポキシ基含有アクリレート化合物及びオキセタン基含有アクリレート化合物から選ばれる少なくとも 1 つを必須成分とする単独重合体又は共重合体が好ましい。

【 0 0 4 0 】

アクリル基を有するカルボン酸の具体例としては、(メタ)アクリル酸〔アクリル酸及び/又はメタクリル酸の意。以下、メチル(メタ)アクリレートなども同様。〕、クロトン酸、マイレン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、フタル酸モノ - (2 - ((メタ)アクリロイルオキシ)エチル)、N - (カルボキシフェニル)マレイミド、N - (カルボキシフェニル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

アクリル基を有するカルボン酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物等が挙げられる。

エポキシ基含有アクリレート化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタク

10

20

30

40

50

リル酸グリシジル、 - エチルアクリル酸グリシジル、 - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 - n - ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、アクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、 - エチルアクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、アクリル酸 - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸 - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。

オキセタン基含有アクリレート化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸(3 - メチルオキセタン - 3 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3 - メチルオキセタン - 3 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸(3 - クロロメチルオキセタン - 3 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(オキセタン - 2 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2 - メチルオキセタン - 2 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2 - エチルオキセタン - 2 - イル)メチル、(1 - メチル - 1 - オキセタニル - 2 - フェニル) - 3 - (メタ)アクリレート、(1 - メチル - 1 - オキセタニル) - 2 - トリフロロメチル - 3 - (メタ)アクリレート、及び(1 - メチル - 1 - オキセタニル) - 4 - トリフロロメチル - 2 - (メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらのうち、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル等が好ましい。

【0041】

アクリル樹脂(A2)は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びエポキシ基含有不飽和化合物から選ばれる少なくとも一つと、その他のアクリレート系単量体又はアクリレート以外の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

【0042】

その他のアクリレート系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；2 - メトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - プロポキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2 - メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4 - ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1 - アダマンチル(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチル(

10

20

30

40

50

メタ) アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] - 3 - デセン - 8 - イル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] - 3 - デセン - 9 - イル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等のシクロアルキル (メタ) アクリレート; フェニル (メタ) アクリレート、ナフチル (メタ) アクリレート、ビフェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、5 - テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルペンチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸 2 - (2 - ビニルオキシエトキシ) エチル、2 - [トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルオキシ] エチル (メタ) アクリレート、2 - [トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] - 3 - デセン - 8 - イルオキシ] エチル (メタ) アクリレート、2 - [トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] - 3 - デセン - 9 - イルオキシ] エチル (メタ) アクリレート、 γ -ブチロラクトン (メタ) アクリレート、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - (2 , 6 - ジエチルフェニル) マレイミド、N - (4 - アセチルフェニル) マレイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド、N - (4 - アセトキシフェニル) マレイミド、N - (4 - ジメチルアミノ - 3 , 5 - ジニトロフェニル) マレイミド、N - (1 - アニリノナフチル - 4) マレイミド、N - [4 - (2 - ベンズオキサゾリル) フェニル] マレイミド、N - (9 - アクリジニル) マレイミド等; が挙げられる。

10

20

これらのなかでも、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2 - メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イル (メタ) アクリレート、N - フェニルマレイミド及びN - シクロヘキシルマレイミド等が好ましい。

【 0 0 4 3 】

アクリレート以外の共重合可能な単量体としては、上記アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物又はエポキシ基含有アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、クロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、p - tert - ブトキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシ - α -メチルスチレン、p - アセトキシスチレン、p - カルボキシスチレン、4 - ヒドロキシフェニルビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、1 , 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、イソブテン、ノルボルネン、ブタジエン、イソブレン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

30

これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等が採用される。

40

【 0 0 4 4 】

本発明で用いるポリイミド (A 3) は、テトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させて得たポリイミド前駆体を熱処理することで得ることができる。ポリイミドを得るための前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイソイミド、ポリアミド酸スルホンアミド等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本発明で用いるポリイミド (A 3) は公知の方法によって合成される。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを選択的に組み合わせ、これらをN - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルス

50

カルド樹脂 (A4) は、カルド構造を有する単量体を重合して得られる重合体であるが、その他の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

上記単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法等が採用される。

【0051】

本発明で用いるポリシロキサン (A5) としては、特に限定されないが、好ましくは下記一般式 (4) で表されるオルガノシランの1種又は2種以上を混合、反応させることによって得られる重合体が挙げられる。



【0052】

上記一般式 (4) 中、 R^4 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、又は炭素数6~15のアリール基であり、複数の R^4 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、1-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチル基、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチル基、4-ヒドロキシ-5-(*p*-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ベンチル基、ナフチル基が挙げられる。

【0053】

また、上記一般式 (4) 中、 R^5 は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアシル基、又は炭素数6~15のアリール基であり、複数の R^5 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、これらのアルキル基、アシル基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としてはフェニル基が挙げられる。

【0054】

さらに、上記一般式 (4) 中、*p* は0~3の整数であり、*p* = 0の場合は4官能性シラン、*p* = 1の場合は3官能性シラン、*p* = 2の場合は2官能性シラン、*p* = 3の場合は1官能性シランとなる。

【0055】

上記一般式 (4) で表されるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシランなどの4官能性シラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリオプロポキシシラン、メチルトリ*n*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリオプロポキシシラン、エチルトリ*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*p*-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシ-5-(*p*-ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの3官能性シラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジ n -ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどの2官能性シラン；トリメチルメトキシシラン、トリ n -ブチルエトキシシランなどの1官能性シラン；が挙げられる。

これらのオルガノシランのうち、得られる樹脂膜の耐クラック性や硬度の点から3官能性シランが好ましく用いられる。これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0056】

本発明で用いるポリシロキサン(A4)は、上述のオルガノシランを加水分解及び部分縮合させることにより得られる。加水分解及び部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、加熱攪拌する。攪拌中、必要に応じて蒸留によって加水分解副生物(メタノールなどのアルコール)や縮合副生物(水)を留去してもよい。

【0057】

本発明で使用されるバインダー樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)は、3,000~100,000であり、好ましくは4,000~50,000、より好ましくは5,000~40,000である。バインダー樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)が小さすぎると、得られる樹脂膜は、耐熱性に劣るものとなってしまう、一方、重量平均分子量(M_w)が大きすぎると、保存安定性に劣るものとなってしまう。

【0058】

また、バインダー樹脂(A)の分子量分布は、重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

バインダー樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)や分子量分布(M_w/M_n)は、テトラヒドロフランを溶離液としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

【0059】

(感放射線化合物(B))

感放射線化合物(B)は、紫外線や電子線等の放射線の照射により、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。本発明において感放射線化合物(B)は、感放射線樹脂組成物から形成されてなる樹脂膜のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましく、特に、光酸発生剤を使用することが好ましい。

【0060】

このような感放射線化合物(B)としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

【0061】

キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。キノンジアジドスルホン酸ハライドの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等が挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等が挙げられる。これら以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2,3,4-トリヒドロキシ

10

20

30

40

50

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-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

【0062】

また、光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物の他、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 α, ω -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- ω -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等、公知のものを用いることができる。

10

これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0063】

本発明の感放射線樹脂組成物における感放射線化合物(B)の含有量は、バインダー樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは10~100重量部であり、より好ましくは15~70重量部、さらに好ましくは25~50重量部である。感放射線化合物(B)の含有量をこの範囲とすることにより、本発明の感放射線樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜の現像性及び低吸湿性をより良好なものとすることができる。

【0064】

20

(エポキシ系架橋剤(C))

本発明の感放射線樹脂組成物は、上述したバインダー樹脂(A)及び感放射線化合物(B)に加えて、軟化点が30以下であり、かつ、4官能以下であるエポキシ系架橋剤(C)を含有する。

【0065】

エポキシ系架橋剤(C)としては、軟化点が30以下であり、かつ、4官能以下であるものであれば特に限定されず、このようなエポキシ系架橋剤を、後述するトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)とともに配合することで、本発明の感放射線樹脂組成物を保存安定性に優れたものとすることができ、さらには、樹脂膜とした場合に、得られる樹脂膜を、金属層に対する密着性が高く、現像性に優れたものとすることができる。

30

【0066】

軟化点が30を超えるエポキシ化合物を使用すると、アルカリ現像性に劣ってしまう場合がある。エポキシ系架橋剤(C)の軟化点は、好ましくは25以下である。すなわち、エポキシ系架橋剤(C)としては、常温(25)で液状であるものが好ましい。なお、エポキシ系架橋剤(C)の軟化点の下限は、特に限定されず、常温(25)で液状を示すものであれば、その軟化点は特に限定されない。さらに、5官能以上のエポキシ化合物を使用すると、得られる樹脂膜が金属密着性に劣るものになってしまう。そのため、本発明で用いるエポキシ系架橋剤(C)は、4官能以下であればよいが、官能基数が2~4の範囲にあるものが好ましい。なお、エポキシ系架橋剤(C)の軟化点は、例えば、JIS K 7234に従って測定することができる。

40

【0067】

また、本発明で用いるエポキシ系架橋剤(C)としては、得られる樹脂膜の現像性をより高めることができるという点より、エポキシ当量が450以下のものが好ましく、より好ましくは420以下である。また、エポキシ当量の下限は、特に限定されないが、好ましくは80以上である。エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ当量は、例えば、JIS K 7236「エポキシ樹脂のエポキシ当量の求め方」に従って測定することができる。

【0068】

本発明で用いられるエポキシ系架橋剤(C)の具体例としては、例えば、エポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾-

50

カプロラクトン（脂肪族環状3官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT301」、ダイセル化学工業社製）、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾 - カプロラクトン（脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製）、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（商品名「セロキサイド2021」、「セロキサイド2021P」、ダイセル化学工業社製）、1,2:8,9-ジエポキシリモネン（商品名「セロキサイド3000」、ダイセル化学工業社製）、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン（商品名「Z-6043」、東レ・ダウコーニング社製）等の脂環構造を有するエポキシ化合物；

【0069】

ビスフェノールA型エポキシ化合物（商品名「jER 825」、「jER 827」、「jER 828」、「jER YL980」、三菱化学社製、商品名「EPICLON 840」、「EPICLON 850」、DIC社製）、ビスフェノールF型エポキシ化合物（商品名「jER 806」、「jER 807」、「jER YL983U」、三菱化学社製、商品名「EPICLON 830」、「EPICLON 835」、DIC社製）、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（商品名「jER YX8000」、「jER YX8034」三菱化学社製、商品名「ST-3000」新日鉄住金社製、商品名「リカレジン HBE-100」新日本理化社製、商品名「エポライト4000」共栄化学社製）、長鎖ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名「EXA-4816」、「EXA-4850-150」、「EXA-4850-1000」DIC社製）、EO変性ビスフェノールA型エポキシ化合物（商品名「アデカレジンEP-4000L」、「アデカレジンEP-4010L」、ADEKA社製）、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物（商品名「jER 152」、三菱化学社製）、1,6-ビス(2,3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレンなどのナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物（商品名「HP-4032D」、DIC社製）、ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル（商品名「アデカレジンEP-4000L」、「アデカレジンEP-4088L」、ADEKA社製）、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（商品名「商品名「jER630」、三菱化学社製、商品名「TETRAD-C」、「TETRAD-X」、三菱ガス化学社製）、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物（商品名「SR-TMP」、阪本薬品工業社製）、多官能エポキシポリブタジエン（商品名「エポリードPB3600」、ダイセル化学工業社製）、グリセリンのグリシジルポリエーテル化合物（商品名「SR-GLG」、阪本薬品工業社製）、ジグリセリンポリグリシジルエーテル化合物（商品名「SR-DGE」、阪本薬品工業社製、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル化合物（商品名「SR-4GL」、阪本薬品工業社製）、 - グリシドキシプロピルトリメチルシラン（商品名「Z6040」、東レ・ダウコーニング社製）等の脂環構造を有さないエポキシ化合物；を挙げることができる。

【0070】

本発明の感放射線樹脂組成物中におけるエポキシ系架橋剤（C）の含有量は、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは5～80重量部、より好ましくは10～75重量部、さらに好ましくは15～70重量部である。エポキシ系架橋剤（C）が多すぎても少なすぎても、その添加効果、すなわち、保存安定性、金属層に対する密着性、及び現像性の向上効果が得難くなるおそれがある。

【0071】

（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D））

また、本発明の感放射線樹脂組成物は、上述したバインダー樹脂（A）、感放射線化合物（B）、及びエポキシ系架橋剤（C）に加えて、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D）を含有する。上述したように、本発明においては、エポキシ系架橋剤（C）とともに、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D）を配合することで、本発明の感放射線樹脂組成物を保存安定性に優れたものとすることができ、さらには、樹脂膜とした場合に、得られる樹脂膜を、金属層に対する密着性が高く、現像性に優れたもの

10

20

30

40

50

とすることができる。特に、本発明においては、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)を用いることにより、トリアジン骨格の作用により、金属層に対する密着性を高めることができ、しかも、フェノールよりもpKaの低いクレゾール構造の作用により、感放射線樹脂組成物中における反応性を適切なものとすることができ、これにより、樹脂組成物としての保存安定性、及び樹脂膜とした場合の現像性を良好なものとする事ができるものである。

【0072】

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)としては、トリアジン骨格とクレゾールノボラック構造を一つの分子中に併せ持つものであり、一例を挙げると、クレゾールと、トリアジン環を有する化合物と、アルデヒド類との縮合により製造されるものなどが挙げられるが、このような方法により製造されるものに特に限定されるものではない。この場合に用いられる、クレゾールとしては、o-クレゾール、m-クレゾール、及びp-クレゾールなどが挙げられ、トリアジン環を有する化合物としては、メラミン、アセトグアナミン、及びベンゾグアナミンなどが挙げられる。また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びグリオキサールなどが挙げられる。

10

【0073】

本発明で用いるトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)としては、重量平均分子量(Mw)が3,000未満のものが好ましく、2,000~2000のものがより好ましく、1,500~3000のものがさらに好ましい。重量平均分子量(Mw)が高すぎると、アルカリ現像性に劣るものになってしまう場合がある。トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフランを溶離液としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

20

【0074】

また、本発明で用いるトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)としては、トリアジン骨格の含有割合を示す窒素含有率が、10~30重量%であることが好ましく、13~25重量%であることがより好ましい。窒素含有率を上記範囲とすることにより、樹脂組成物としての保存安定性、樹脂膜とした場合における、金属層に対する密着性、及び現像性をより高めることができる。

【0075】

本発明で用いられるトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の具体例としては、例えば、商品名「LA3018」、商品名「LA3018-50P」、商品名「EXB9808」、商品名「EXB9829」、DIC社製などが挙げられる。

30

【0076】

本発明の感放射線樹脂組成物中におけるトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の含有量は、バインダー樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは1~120重量部、より好ましくは5~80重量部、さらに好ましくは10~60重量部である。トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の含有量が少なすぎると、金属層に対する密着性の効果が得難くなり、一方、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)の含有量が多すぎると、樹脂組成物としての保存安定性、及び樹脂膜とした場合の現像性が低下してしまう場合がある。

40

【0077】

(その他の配合剤)

また、本発明の感放射線樹脂組成物には、さらに、溶剤が含有されていてもよい。溶剤としては、特に限定されず、樹脂組成物の溶剤として公知のもの、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノンなどの直鎖のケトン類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；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ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレン

50

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などのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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ブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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メチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；
 - ブチロラクトン、
 - バレロラクトン、
 - カプロラクトン、
 - カプリロラクトンなどの飽和
 - ラクトン類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミドなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶剤の含有量は、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは10～10000重量部、より好ましくは50～5000重量部、さらに好ましくは100～1000重量部の範囲である。なお、感放射線樹脂組成物に溶剤を含有させる場合には、溶剤は、通常、硬化膜形成後に除去されることとなる。

10

【0078】

20

また、本発明の感放射線樹脂組成物には、さらに、シランカップリング剤が含有されていてもよい。シランカップリング剤を配合することで、本発明の感放射線樹脂組成物から形成される樹脂膜の金属層に対する密着性をより向上させることができる。

【0079】

シランカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、アミノ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性の官能基を有するものなどが挙げられる。

【0080】

シランカップリング剤の具体例としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリル安息香酸、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらのシランカップリング剤（F）は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、基材に対する密着性が高いという点より、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

30

40

【0081】

本発明の感放射線樹脂組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部、より好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは0.5～20重量部である。シランカップリング剤の含有量を上記範囲とすることにより、その添加効果をより高めることができる。

【0082】

また、本発明の感放射線樹脂組成物は、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、所望により、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物、界面活性剤、増感剤、光安定剤、消泡剤、顔料、染料、フィラー等のその他の配合剤；等を含有していてもよい。これらのうち、例えば酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、特開2014 - 29766号

50

公報に記載されたものなどを用いることができ、また、界面活性剤、増感剤、光安定剤は、特開2011-75609号公報に記載されたものなどを用いることができる。

【0083】

本発明の感放射線樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、感放射線樹脂組成物を構成する各成分を公知の方法により混合すればよい。

混合の方法は特に限定されないが、感放射線樹脂組成物を構成する各成分を溶剤に溶解又は分散して得られる溶液又は分散液を混合するのが好ましい。これにより、感放射線樹脂組成物は、溶液又は分散液の形態で得られる。

【0084】

感放射線樹脂組成物を構成する各成分を溶剤に溶解又は分散する方法は、常法に従えばよい。具体的には、攪拌子とマグネティックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行なうことができる。また、各成分を溶剤に溶解又は分散した後に、例えば、孔径が0.5 μm程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

【0085】

(電子部品)

次いで、本発明の電子部品について、説明する。本発明の電子部品は、上述した本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜を有する。

【0086】

本発明の電子部品としては、例えば、基板上に半導体素子が実装された構成を有するものなどが挙げられ、一例を挙げると、アクティブマトリックス基板、有機EL素子基板、集積回路素子基板、及び固体撮像素子基板などが挙げられ、本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜は、このような電子部品中において、金属層に対する密着性が要求される樹脂膜用途、特に、このような電子部品を構成する素子の表面保護膜上に形成される再配線層(Re-Distribution Layer: RDL)に用いられる再配線層用絶縁膜用途として好適に用いることができる。特に、本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜は、金属層に対する密着性に優れるものであるため、再配線層を構成する銅に対する密着性に優れ、しかも、本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜は、現像性にも優れるものであるため、再配線層のパターンに応じた樹脂膜を適切に形成することができる。さらには、本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜は、低吸湿性にも優れるものであるため、得られる電子部品の信頼性のさらなる向上が可能となる。

【0087】

本発明の電子部品において、樹脂膜を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。

【0088】

塗布法は、例えば、感放射線樹脂組成物を、塗布した後、加熱乾燥して溶剤を除去する方法である。感放射線樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法、インクジェット法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30~150、好ましくは60~120で、通常、0.5~90分間、好ましくは1~60分間、より好ましくは1~30分間で行なえばよい。

【0089】

フィルム積層法は、感放射線樹脂組成物を、樹脂フィルムや金属フィルム等のBステージフィルム形成用基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶剤を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを、積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができるが、加熱温度は、通常、30~150であり、加熱時間は、通常、0.5~90分間である。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行なうことができる。

【0090】

樹脂膜の厚さとしては、特に限定されないが、好ましくは0.1～100 μm、より好ましくは0.5～50 μm、さらに好ましくは0.5～30 μmである。

【0091】

次いで、このようにして形成した樹脂膜を、所定のパターンでパターン化する。樹脂膜をパターン化する方法としては、例えば、本発明の感放射線樹脂組成物を用いて、パターン化前の樹脂膜を形成し、パターン化前の樹脂膜に活性放射線を照射して潜像パターンを形成し、次いで潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させることによりパターンを顕在化させる方法などが挙げられる。

【0092】

活性放射線としては、感放射線樹脂組成物に含有される感放射線化合物(B)を活性化させ、感放射線化合物(B)を含む感放射線樹脂組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、紫外線、g線やi線等の単一波長の紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成する方法としては、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、又は電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に応じて適宜選択されるが、例えば、波長200～450 nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～5,000 mJ/cm²、好ましくは50～1,500 mJ/cm²の範囲であり、照射時間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じて、樹脂膜を60～130 程度の温度で1～2分間程度加熱処理する。

【0093】

次に、パターン化前の樹脂膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水性溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属塩、アミン、アンモニウム塩を使用することができる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0094】

アルカリ水性溶液の水性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0～100、好ましくは5～55、より好ましくは10～30の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。

【0095】

このようにして目的とするパターンが形成された樹脂膜は、必要に応じて、現像残渣を除去するために、リンス液でリンスすることができる。リンス処理の後、残存しているリ

10

20

30

40

50

ンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去する。

さらに、必要に応じて、感放射線樹脂組成物に含有させた感放射線化合物（B）を失活させるために、電子部品全面に、活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に、又は照射後に樹脂膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、電子部品をホットプレートやオープン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、80～300、好ましくは100～200の範囲である。

【0096】

次いで、このようにして形成された樹脂膜について、パターン化した後に、架橋反応を行なう。このような架橋は、感放射線樹脂組成物に含有させたエポキシ系架橋剤（C）の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行なう。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オープン等を用いて行なうことができる。加熱温度は、通常、180～250であり、加熱時間は、樹脂膜の面積や厚さ、使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5～60分間、オープンを用いる場合は、通常、30～90分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず、かつ、樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

このようにして、パターン化された樹脂膜を備える電子部品は製造することができる。

【実施例】

【0097】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各例中の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

なお、各特性の定義及び評価方法は、以下のとおりである。

【0098】

<保存安定性>

各実施例及び各比較例において作製した感放射線樹脂組成物を25の恒温槽で1週間保存し、保存前後の感放射線樹脂組成物の粘度を測定し、保存前後における粘度の増加率を算出し、以下の基準にて評価した。保存前後における粘度の増加率が低いほど、保存安定性に優れていると評価できる。

○：保存前後における粘度の増加率が10%未満

△：保存前後における粘度の増加率が10%以上、30%未満

×：保存前後における粘度の増加率が30%以上

【0099】

<銅に対する密着性>

スパッタリング装置を用いて、50nm厚のチタン膜上に、銅を100nmの膜厚で形成したシリコンウエハ上に、各実施例及び各比較例において作製した感放射線樹脂組成物をスピコートした後、ホットプレートを用いて135で2分間加熱乾燥して、樹脂膜を形成した。次いで、窒素中において230で1時間加熱することにより、3μm厚の樹脂膜が形成された樹脂膜付きシリコンウエハを得た。そして、得られた樹脂膜付きシリコンウエハを用いて、以下に説明する表面-界面切削法（SAICAS法）により、形成された樹脂膜の、銅に対する密着性の評価を行った。

【0100】

具体的には、上記にて得られた樹脂膜付きウエハの樹脂膜部分にカッターで1mm幅の切込みを入れ、切込みを入れた樹脂膜付きウエハについて、密着性測定装置として、ダイプラ・ウインタス社のサイカスDN-20型を用い、単結晶ダイヤモンド製の切刃（1.0mm幅、すくい角20°逃げ角10°）を用いて、水平速度0.2μm/秒、垂直速度

0.02 μm/秒で試料を切削し、切刃が樹脂膜とソーダガラス表面との界面まで切削したところで、垂直速度を0 μm/秒として切刃を基板に平行に動かして平行力FH [N]を測定した。そして、得られた平行力FH [N]と、切刃の幅w [m]とから剥離強度Pを「 $P [N/m] = FH [N] / w [m]$ 」の計算式から求め、得られた剥離強度Pを、樹脂膜の銅に対する密着性の値として、以下の基準にて評価した。剥離強度Pの値が大きいほど、樹脂膜の銅に対する密着性が優れていると評価できる。

：剥離強度Pが130 N/m以上

：剥離強度Pが100 N/m以上、130 N/m未満

：剥離強度Pが70 N/m以上、100 N/m未満

×：剥離強度Pが70 N/m未満

10

【0101】

<現像性>

シリコンウエハ上に、各実施例及び各比較例において作製した感放射線樹脂組成物をスピコートした後、ホットプレートを用いて135℃で2分間加熱乾燥して、厚さ3 μmの樹脂膜を形成した。次いで、g線(436 nm)、h線(405 nm)、及びi線(365 nm)の波長の光を発する高圧水銀ランプを用い、400 mJ/cm²にて露光を行った。そして、露光後の試料を23℃の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(アルカリ現像液)にて3分間浸漬した後、超純水で30秒間リンスを行い、現像後の試料の表面状態を目視にて観察し、以下の基準にて現像性の評価を行った。現像残渣が少ないほど、現像性に優れるものと判断することができる。

20

：樹脂膜が完全に溶解しており、現像残渣は確認できなかった。

：ごく微量であるが現像残渣が確認された。

×：現像残渣が顕著に発生していた。

【0102】

《合成例1》

<環状オレフィン重合体(A-1)の調製>

N-フェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(NBPI)40モル%、及び4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン(TCDC)60モル%からなる単量体混合物100部、1,5-ヘキサジエン2.0部、(1,3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(Org. Lett., 第1巻, 953頁, 1999年に記載された方法で合成した)0.02部、及びジエチレングリコールエチルメチルエーテル200部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ80℃にて4時間反応させて重合反応液を得た。

30

【0103】

そして、得られた重合反応液をオートクレーブに入れて、150℃、水素圧4 MPaで、5時間攪拌して水素化反応を行い、環状オレフィン重合体(A-1)を含む重合体溶液を得た。得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合転化率は99.7%、ポリスチレン換算重量平均分子量は7,150、数平均分子量は4,690、分子量分布は1.52、水素添加率は、99.7%であった。また、得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液の固形分濃度は34.4重量%であった。

40

【0104】

《実施例1》

バインダー樹脂(A)として、合成例1で得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液291部(環状オレフィン重合体(A-1)として100部)、感放射線化合物(B)として、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-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド(2.5モル)との縮合物)35部、エポキシ系架橋剤(C)として、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾-カプロラクトン(商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業

50

社製、脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂、エポキシ当量：220、常温で液状）40部、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D）として、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、重量平均分子量：830、窒素含有量：18重量%、不揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）30部（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂換算で15部）、及び、溶剤として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル160部を混合し、溶解させた後、孔径0.45µmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して感放射線樹脂組成物を調製した。

【0105】

そして、上記にて得られた感放射線樹脂組成物を用いて、保存安定性、銅に対する密着性、及び現像性の各測定・評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0106】

《実施例2》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）の配合量を、30部から90部（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂換算で15部から45部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0107】

《実施例3》

エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾-カプロラクトン（商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製）40部に代えて、ビスフェノールF型エポキシ化合物（商品名「JERYL983U」、三菱化学社製、2官能のエポキシ化合物、エポキシ当量：170、軟化点：常温で液状）31部を使用するとともに、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、不揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）の配合量を、30部から60部（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂換算で15部から30部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0108】

《実施例4》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、不揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）の配合量を、30部から6部（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂換算で15部から3部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0109】

《実施例5》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、不揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）の配合量を、30部から200部（トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂換算で15部から100部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0110】

《比較例1》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製、不揮発分50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0111】

50

《比較例 2》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製）15部に代えて、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂（商品名「LA7052」、DIC社製、重量平均分子量：1720、窒素含有量：8重量%、不揮発分60重量%メチルエチルケトン溶液）66.7部（トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂換算で40部）を使用した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0112】

《比較例 3》

トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（商品名「LA3018-50P」、DIC社製）15部に代えて、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂（商品名「LA7054」、DIC社製、重量平均分子量：1330、窒素含有量：12重量%、不揮発分60重量%メチルエチルケトン溶液）66.7部（トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂換算で40部）を使用した以外は、実施例1と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0113】

《比較例 4》

エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾-カプロラクトン（商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製）40部に代えて、グリシジルエーテル型エポキシ化合物（商品名「エピクロンHP7200HH」、DIC社製、多官能のエポキシ化合物、エポキシ当量：280、軟化点：92）51部を使用した以外は、比較例3と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0114】

《比較例 5》

エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾-カプロラクトン（商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製）40部に代えて、グリシジルエーテル型エポキシ化合物（商品名「エピクロンHP7200HH」、DIC社製、多官能のエポキシ化合物、エポキシ当量：280、軟化点：92）51部を使用した以外は、実施例2と同様にして、感放射線樹脂組成物を調製し、同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0115】

10

20

30

【表 1】

表 1

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
樹脂組成物の組成										
環状オレフィン重合体(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
感放射線化合物(B)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
4官能エポキシ系架橋剤(C)	40	40		40	40	40	40	40		
2官能エポキシ系架橋剤(C)			31							
多官能エポキシ系架橋剤(C)									51	51
トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂(D)	15	45	30	3	100					45
トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂(D)							40			
トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂(D)								40	40	
評価										
保存安定性	○	○	○	○	△	○	×	×	×	○
銅に対する密着性	◎	◎	◎	△	○	×	○	○	○	○
現像性	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×

【 0 1 1 6 】

表 1 に示すように、重量平均分子量が 3,000 ~ 50,000 であるバインダー樹脂 (A)、感放射線化合物 (B)、軟化点が 30 以下であり、かつ、4 官能以下であるエポキシ系架橋剤 (C)、及びトリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂 (D) を含有する感放射線樹脂組成物は、保存安定性に優れ、また、これを用いて得られる樹脂膜は、金属層 (銅) に対する密着性が高く、現像性に優れるものであった (実施例 1 ~ 5)。この結果より、本発明の感放射線樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、金属層に対する密着性が高いことが要求される用途、具体的には、電子部品を構成する素子の表面保護膜上

10

20

30

40

50

に形成される再配線層用の樹脂膜用途に特に適したものであるといえる。

【 0 1 1 7 】

一方、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D）を配合しなかった場合には、得られる樹脂膜は、いずれも金属層（銅）に対する密着性に劣る結果となった（比較例 1）。

また、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック樹脂（D）の代わりに、フェノール構造を有する、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂を使用した場合には、樹脂組成物としての保存安定性に劣り、また、現像性にも劣るものであった（比較例 2 , 3）。なお、比較例 2 , 3 において、このような結果となったのは、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂の反応性が高すぎることによると推察される。

さらに、軟化点が 30 以下であり、かつ、4 官能以下であるエポキシ系架橋剤（C）の代わりに、軟化点が 30 超であるエポキシ化合物を使用した場合には、得られる樹脂膜は、現像性に劣るものであった（比較例 4 , 5）。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 1/03 6 1 0 L
C 0 8 G 59/58

(56)参考文献 国際公開第2015/141717(WO,A1)
特開2011-132507(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8