(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053052 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068345

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 19 日(19.10.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (**SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目５番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠木　淳也 (**KUSUNOKI Junya**) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目５番８号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 赤塚　賢次, 外 (**AKATSUKA Kenji** et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町１－１６本郷ビル５階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/053052 A1

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物および半導体装置

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a photosensitive resin composition that can be developed, stores well at ordinary temperatures, and is highly adhesive after being cured into a film. [Solution] A photosensitive resin composition characterized by containing: a cyclic olefin resin (A); an organic silicon compound (B1) represented by general formula (1); and an organic silicon compound (B2) that contains sulfur. (1) $(R^2O)_3$-Si-R^1-Si-$(OR^2)_3$ (In formula (1), R^1 represents a C_{5-30} alkylene group or an organic group that has at least one aromatic ring; and R^2 represents a C_{1-10} alkyl group.)

(57) 要約: 【課題】現像可能で、常温における保存性に優れており、かつ硬化後の皮膜特性として優れた接着性を有する感光性樹脂組成物を提供すること。 【解決手段】環状オレフィン樹脂（Ａ）、下記一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）および硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。 （Ｒ２Ｏ）３－Ｓｉ－Ｒ１－Ｓｉ－（ＯＲ２）３ （１） （式（１）中、Ｒ１は炭素数５～３０のアルキレン基または芳香環を少なくとも１つ以上有する有機基であり、Ｒ２は炭素数１～１０のアルキル基である。）

明　細　書

発明の名称 ： 感光性樹脂組成物および半導体装置

技術分野

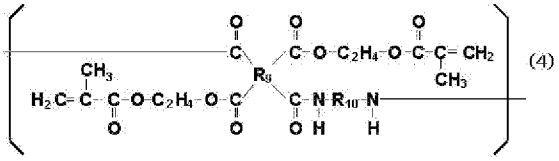
[0001] 本発明は、環状オレフィン樹脂を用いた感光性樹脂組成物およびそれを用いて作製した半導体装置に関するものである。

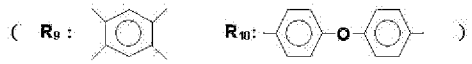
背景技術

[0002] 従来、近年半導体素子の高集積化、大型化、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行などにより耐熱サイクル性、耐熱ショック性などの著しい向上の要求がある。このような半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、また卓越した電気特性、機械的特性などを有するポリイミド樹脂などが用いられている。

[0003] 一方、このような半導体素子上の保護膜や絶縁膜に、半導体素子からの配線を可能とするための孔(ビアホール)開口などのための微細加工性を容易にするために、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきている。例えば感光性ポリイミド樹脂として、下記式（４）などがある。

[0004] [化1]





[0005] また、最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂組成物が開発され、例えば、ポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献１参照。）。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウエハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての可能性も有している。このポジ型の感光性樹脂組成物の現像メカニズムは、未露光部のジアゾキノ

ン化合物がアルカリ性水溶液に不溶であり、露光することによりジアゾキノン化合物が化学変化を起こすので、ポジ型の感光性樹脂組成物の未露光部はアルカリ性水溶液に不溶なまま、露光部がアルカリ性水溶液に可溶となるために、この露光部と未露光部での溶解性の差を利用し、未露光部のみの塗膜パターンの作製が可能となるというものである。

[0006] しかし、近年特に半導体の高速化が進み、配線に銅が使用されるようになってきたため、銅との密着性がよい感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、環状オレフィン樹脂と硫黄原子を含む有機ケイ素化合物より構成される感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献２参照。）。これは銅との優れた密着性を有しているが、その反面、常温で保管している間に現像工程における密着性が低下する不具合が起こることもある。このようなことから、優れた密着性を維持しながら、常温での保存安定性にも優れた感光性樹脂組成物の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平１－４６８６２号公報

特許文献2：特許第４１７０２７７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、現像可能で、常温における保存性に優れており、かつ硬化後の皮膜特性として優れた接着性を有する感光性樹脂組成物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

[0009] このような目的は、下記［１］～［１８］に記載の本発明により達成される。

［１］

環状オレフィン樹脂（Ａ）、下記一般式（１）で示される有機ケイ素化合

物（Ｂ１）および硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

[0010] [化2]

$$(R^2O)_3—Si—R^1—Si—(OR^2)_3 \qquad (1)$$

[0011] （式（１）中、Ｒ[1]は炭素数５～３０のアルキレン基または芳香環を少なくとも１つ以上有する有機基であり、Ｒ[2]は炭素数１～１０のアルキル基である。）

［２］

前記硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）が、下記一般式（２）で示される有機ケイ素化合物および下記一般式（３）で示される有機ケイ素化合物から選ばれる１種以上であることを特徴とする［１］記載の感光性樹脂組成物。

[0012] [化3]

$$(R^4O)_{3-n}—\overset{(R^3)_n}{\overset{|}{Si}}—(R^5)_k—S_m—(R^6)_l—\overset{(R^3)_n}{\overset{|}{Si}}—(OR^4)_{3-n} \qquad (2)$$

[0013] （式（２）中、Ｒ[3]およびＲ[4]は、炭素数１～１０のアルキル基であり、Ｒ[5]およびＲ[6]は、直鎖状または分岐鎖を有するアルキレン基であり且つ炭素数が１～１０であるアルキレン基であり、ｋおよびｌは０または１であり、ｍは１～１０の整数であり、ｎは０、１または２である。）

[0014] [化4]

$$HS—(CH_2)_p—\overset{(R^7)_q}{\overset{|}{Si}}—(OR^8)_{3-q} \qquad (3)$$

[0015] （式（３）中、Ｒ[7]およびＲ[8]は、炭素数１～１０のアルキル基であり、ｐは０～１０の整数であり、ｑは０、１または２である。）

［３］

前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）に対する（Ｂ２）の配合量の比［（Ｂ１）の重量／（Ｂ２）の重量］が、１以上１０以下であることを特徴とする［１］

または[２]に記載の感光性樹脂組成物。

[４]

前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）の配合量が、環状オレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、１重量部以上２０重量部以下であることを特徴とする[１]ないし[３]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

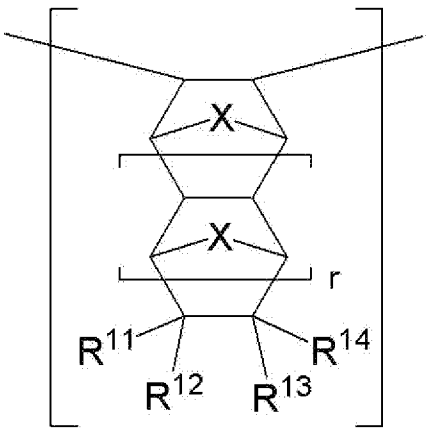
[５]

前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）のＲ[1]が、炭素数６～８のアルキレン基であることを特徴とする[１]ないし[４]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[６]

前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、下記一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂であることを特徴とする[１]ないし[５]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[0016] [化5]



(6)

[0017] （式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ[11]～Ｒ[14]は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ[11]～Ｒ[14]は、同一であっても異なってもよい。）

[７]

前記環状オレフィン樹脂（Ａ）中、前記一般式（６）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の１０～１００モル%であることを特徴とする[６]記載の感光性樹脂組成物。

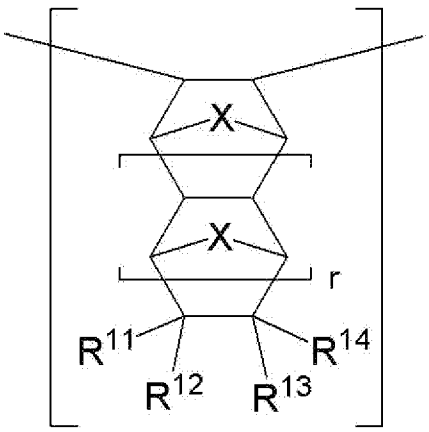
[８]

環状オレフィン樹脂（Ａ）が、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）であり、さらに光酸発生剤（Ｃ）を含むことを特徴とする[１]ないし[７]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[９]

前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記一般式（６）で示される構造単位のうちの１種又は２種以上からなる環状オレフィン樹脂であり、且つ、R^{11}～R^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である構造単位の存在比が、全構造単位の５～９５モル%であることを特徴とする[８]に記載の感光性樹脂組成物。

[0018] [化6]



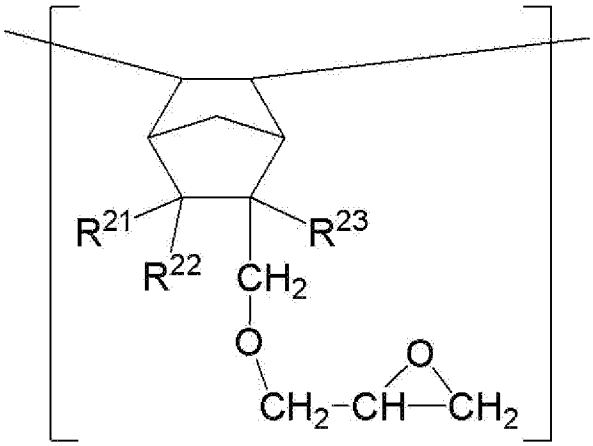
(6)

[0019] （式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－CH_2－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。R^{11}～R^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。R^{11}～R^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

[１０]

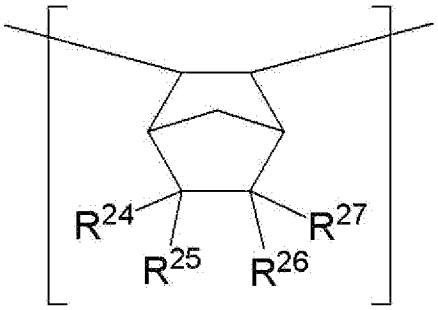
前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記一般式（７－１）で示される構造単位と下記一般式（７－２）で示される構造単位とからなることを特徴とする[８]に記載の感光性樹脂組成物。

[0020] [化7]



(7-1)

[0021] [化8]



(7-2)

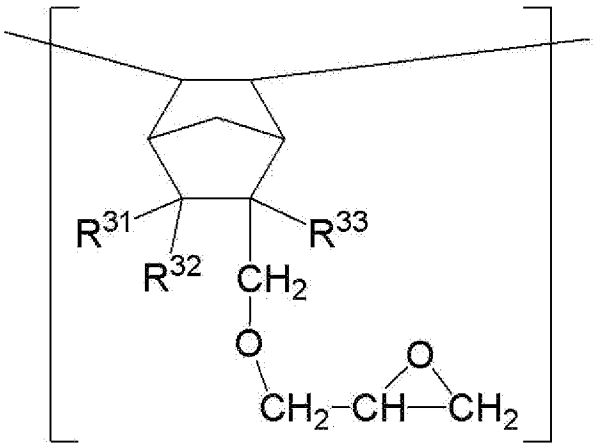
[0022] （式（７－１）および式（７－２）中、R^{21}～R^{27}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。）

[１１]

前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記一般式（８－１）で示される構造単位と下記一般式（８－２）で示される構造単位と下記一般式（８－３）で示される構造単位とからなることを特徴とする[８]に記載の感光性樹脂組成物。

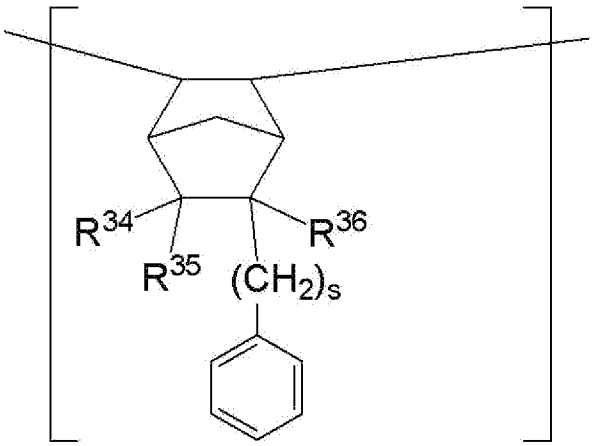
[0023]

[化9]



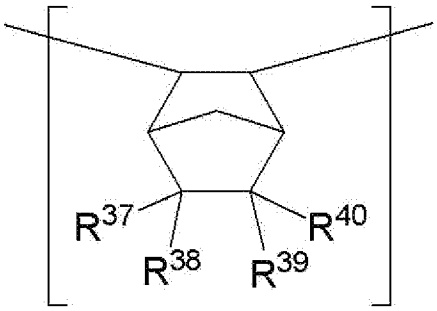
(8-1)

[0024] [化10]



(8-2)

[0025] [化11]



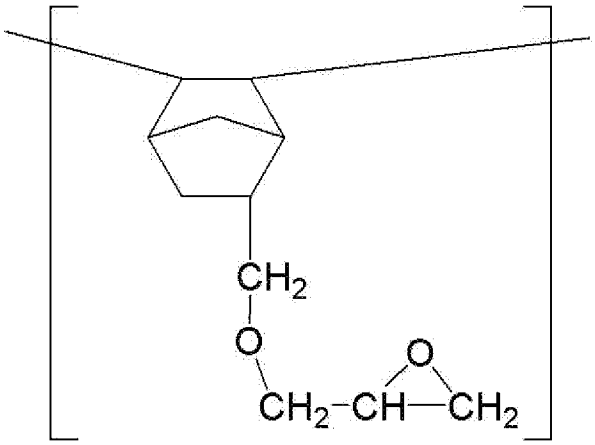
(8-3)

[0026] （式（８－１）、式（８－２）および式（８－３）中、Ｒ[31]～Ｒ[40]は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。ｓは、０～５の整数である。）

［１２］

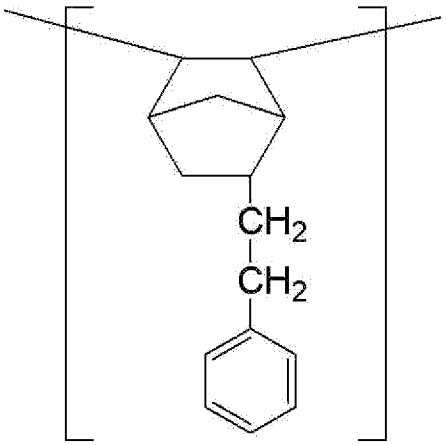
前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記式（９－１）で示される構造単位と下記式（９－２）で示される構造単位と下記式（９－３）で示される構造単位とからなることを特徴とする[１１]に記載の感光性樹脂組成物。

[0027] [化12]



(9-1)

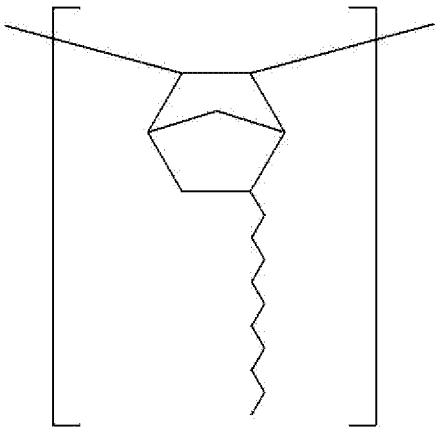
[0028] [化13]



(9-2)

[0029]

[化14]



(9-3)

[0030] [１３]

前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、前記一般式（７－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル％であることを特徴とする[１０]記載の感光性樹脂組成物。

[１４]

前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、下記一般式（８－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル％であることを特徴とする[１１]記載の感光性樹脂組成物。

[１５]

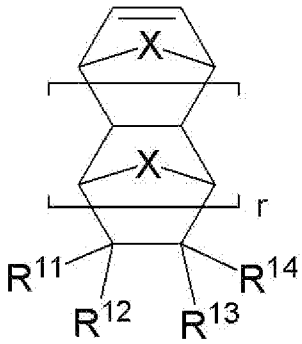
前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、前記一般式（９－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル％であることを特徴とする[１２]記載の感光性樹脂組成物。

[１６]

前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、下記一般式（５）で示されるノルボルネン型環状オレフィンモノマーのうちの１種又は２種以上を重合させて得られる環状オレフィン樹脂であることを特徴とする[１]ないし[１５]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[0031]

[化15]



(5)

[0032] （式（５）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

［１７］

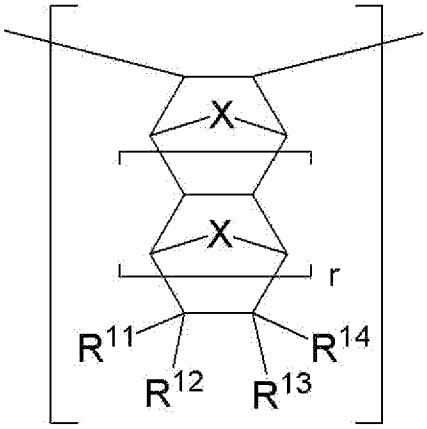
環状オレフィン樹脂（Ａ）が、光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）であることを特徴とする[１]ないし[７]のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［１８］

前記光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）が、下記一般式（６）で示される構造単位のうちの１種又は２種以上からなる環状オレフィン樹脂であり、且つ、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがアルケニル基又はアルキニル基である構造単位の存在比が、全構造単位の２０～６０モル％であることを特徴とする[１７]記載の感光性樹脂組成物。

[0033]

[化16]



(6)

[0034] （式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

［１９］

さらに、酸化防止剤（Ｄ）を含むことを特徴とする［１］ないし［１８］のいずれか１項に感光性樹脂組成物。

［２０］

［１］ないし［１９］のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて製作されたことを特徴とする半導体装置。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、現像可能で、常温における保存性に優れており、且つ硬化後の皮膜特性として優れた接着性を有する感光性樹脂組成物を提供することが可能になった。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明の感光性樹脂組成物は、環状オレフィン樹脂（Ａ）、一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）および硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物である。

[0037] [化17]

$$(R^2O)_3—Si—R^1—Si—(OR^2)_3 \qquad (1)$$

[0038] そして、本発明の感光性樹脂組成物は、現像可能で、常温における保存性に優れており、且つ硬化後の皮膜特性として優れた接着性を有する感光性樹脂組成物を提供する。

[0039] 本発明の感光性樹脂組成物では、化学線照射したところ（露光部）が不溶化あるいは難溶化して、化学線を照射されていないところ（未露光部）のみを選択的に現像液で溶解除去することによりパターン状の樹脂膜を形成できるネガ型の感光性、あるいは、逆に化学線照射したところ（露光部）が易溶化して、その部分のみを選択的に現像液で溶解除去することによりパターン状の樹脂膜を形成できるポジ型の感光性のいずれの機構も適応することが可能である。その中でも、ネガ型の感光化機構は、以下のような、架橋反応を応用した形での適応が可能である。化学線照射または化学線照射およびその後の加熱硬化により、露光部の架橋反応または重合反応が進む。架橋反応または重合反応が進んだ露光部は現像液に溶解し難くなり、一方で架橋反応または重合反応が進行していない未露光部のみが現像液に溶解し易くなるので、現像により、露光部のレリーフパターンが得られる。そして、このような本発明の感光性樹脂組成物の形態例としては、例えば以下の形態例が挙げられる。

[0040] （Ｉ）化学線照射のときに光酸発生剤が発生させる酸により重合反応が促進される官能基（以下、酸重合性官能基とも記載する。）を有する環状オレフィン樹脂（以下、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）とも記載する。）と、前記一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）と、光酸発生剤（Ｃ）と、を含む感光性樹脂組成物。
（ＩＩ）化学線照射により官能基それ自身から発生するラジカル、または化学線照射のときに光重合開始剤（Ｅ）より発生するラジカルにより光重合反応する官能基（以下、光重合性官能基とも記載する。）を有する環状オレフィン樹脂（以下、環状オレフィン樹脂（Ａ－２）とも記載する。）と、前記

一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）と、必要に応じて含まれる光重合開始剤（Ｅ）と、を含む感光性樹脂組成物。

（ＩＩＩ）酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さない環状オレフィン樹脂（以下、環状オレフィン樹脂（Ａ－３）とも記載する。）と、前記一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）と、酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）と、光酸発生剤（Ｃ）と、を含む感光性樹脂組成物。

（ＩＶ）酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さない環状オレフィン樹脂（Ａ－３）と、前記一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）と、光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）と、必要に応じて含まれる光重合開始剤（Ｅ）と、を含む感光性樹脂組成物。

[0041] 酸重合性官能基とは、酸の存在により、重合が促進される官能基であり、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等が挙げられ、好ましくはエポキシ基である。そして、化学線照射のときに光酸発生剤（Ｃ）が発生する酸により、化学線照射後の加熱硬化のときに、（Ｉ）の環状オレフィン樹脂（Ａ－１）に結合している酸重合性官能基と、他の環状オレフィン樹脂（Ａ－１）に結合している酸重合性官能基とが、あるいは（ＩＩＩ）の酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）に結合している酸重合性官能基と、他の酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）に結合している酸重合性官能基とが反応することによって、架橋構造の生成が促進される。

[0042] 光重合性官能基とは、化学線照射により官能基それ自身から発生するラジカルまたは化学線照射のときに光重合開始剤（Ｅ）により発生するラジカルにより、他の官能基と重合する官能基であり、例えば、ビニル基、ビニルフェニル基、アクリル基、メタクリル基等が挙げられ、好ましくはアクリル基、メタクリル基である。そして、化学線照射により官能基それ自身から発生するラジカルまたは化学線照射のときに光重合開始剤（Ｅ）により発生する

ラジカルにより、環状オレフィン樹脂（Ａ－２）に結合している光重合性官能基と、他の環状オレフィン樹脂（Ａ－２）に結合している光重合性官能基とが反応して、架橋反応が起こる。

[0043] 酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）とは、化学線照射により、光酸発生剤から発生する酸の存在により、重合が進行する化合物であり、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等を有する化合物である。なお、酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）は、低分子量の化合物であっても、高分子量の化合物であってもよいが、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は除かれる。そして、化学線照射のときに光酸発生剤（Ｃ）が発生する酸により、酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）が重合して、重合反応が起こる。

[0044] 光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）とは、化学線照射により官能基それ自身から発生するラジカルまたは化学線照射のときに光重合開始剤（Ｅ）により発生するラジカルにより、重合する化合物であり、例えば、ビニル基、アクリル基、メタクリル基等を有する化合物である。なお、光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）は、低分子量の化合物であっても、高分子量の化合物であってもよいが、環状オレフィン樹脂（Ａ－２）は除かれる。そして、化学線照射により官能基それ自身から発生するラジカルまたは化学線照射のときに光重合開始剤（Ｅ）による発生するラジカルにより、光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）が重合して、重合反応が起こる。

[0045] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）について、より詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）と、式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）と、光酸発生剤（Ｃ）と、を含む感光性樹脂組成物である。

[0046] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）に含まれる酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、主鎖が、環状オレフィンの重合体からなり、その主鎖に、酸重合性官能基が結合している樹脂である。そして、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）のうち、エポキシ基を有する

環状オレフィン樹脂が好ましい。

[0047] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、分子内に酸重合性官能基を有する環状オレフィンモノマー（以下、酸重合性官能基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－１）とも記載する。）を重合させる方法によって得られる。また、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（以下、酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）とも記載する。）を重合させ、一旦、酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（以下、酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）とも記載する。）を得、次いで、得られた重合体に酸重合性官能基を導入させる変性反応によって、側鎖にエポキシ基等の酸重合性官能基を導入する方法によっても得られる。変性反応を行う方法としては、酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）に、エポキシ基等の酸重合性官能基を有する不飽和モノマーをグラフト反応させる方法；酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）の反応性官能基部位に、エポキシ基等の酸重合性官能基を有する化合物を反応させる方法；エポキシ基の場合、分子内に炭素－炭素二重結合を有し且つ酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）に、過酸やハイドロパーオキサイドなどのエポキシ化剤を用いて、炭素－炭素二重結合をエポキシ化させる方法等の公知の方法が挙げられる。

[0048] 酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）としては、シクロヘキセン、シクロオクテン等の単環体；ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、ジヒドロトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ジヒドロテトラシクロペンタジエン等の多環体が挙げられ、これらの酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）は、種々の官能基を有することができる。

[0049] 酸重合性官能基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－１）としては、酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）の一部が、酸重

合性官能基で置換されている化合物が挙げられる。酸重合性官能基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－１）としては、例えば、エポキシ基等の酸重合性官能基を有するシクロヘキセン、シクロオクテン等の単環体；エポキシ基等の酸重合性官能基を有するノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、ジヒドロトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ジヒドロテトラシクロペンタジエン等の多環体が挙げられる。

[0050] なお、以下、酸重合性官能基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）を総称して、環状オレフィンモノマー（Ｈ）とも記載する。

[0051] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）は、１種の環状オレフィンモノマー（Ｈ）が重合した重合体であっても、２種以上の環状オレフィンモノマー（Ｈ）が共重合した共重合体であっても、１種以上の環状オレフィンモノマー（Ｈ）とα－オレフィン類などの共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよく、また、これらの（共）重合体の水素添加物であってもよい。

[0052] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）は、環状オレフィンモノマー（Ｈ）を、公知の重合法により重合して得られる。環状オレフィンモノマー（Ｈ）の重合方法には、付加重合法と開環重合法とがある。また、環状オレフィンモノマー（Ｈ）の重合には、ランダム重合、ブロック重合など公知の重合方法が用いられる。酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）としては、ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマーを付加（共）重合することによって得られた樹脂が好ましいが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

[0053] 付加重合法により得られる酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（

Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）としては、（１）環状オレフィンモノマー（Ｈ）を付加（共）重合させて得られる環状オレフィンモノマー（Ｈ）の付加（共）重合体、（２）環状オレフィンモノマー（Ｈ）とエチレンやα－オレフィン類との付加共重合体、（３）環状オレフィンモノマーと非共役ジエンと、必要に応じて他のモノマーとの付加共重合体が挙げられる。これらの樹脂は公知の全ての重合方法で得られる。

[0054] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）が、ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）の場合、付加重合法により得られる酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）は、（１ａ）ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマーを付加（共）重合させて得られるノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマーの付加（共）重合体、（２ａ）ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマーとエチレンやα－オレフィン類との付加共重合体、（３ａ）ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマーと非共役ジエン、および必要に応じて他のモノマーとの付加共重合体が挙げられる。これらの樹脂は公知のすべての重合方法で得ることができる。なお、本発明では、ノルボルネン型骨格とは、シクロヘキセン骨格の３－位と６－位とが、１つの炭素原子で架橋されているノルボルネン骨格；シクロヘキセン骨格の３－位と６－位とが、１つの酸素原子で架橋されている７－オキソノルボルネン骨格を指す。

[0055] 開環重合法により得られる酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）としては、（４）環状オレフィンモノマー（Ｈ）の開環（共）重合体、またはそれを水素添加した樹脂が挙げられる。これらの樹脂は例えば公知のメタセシス重合による方法で得られる。

[0056] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）が、ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）の場合、開環重合法により得られる酸重合性官能基を

有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）としては、（４ａ）ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）の開環（共）重合体、またはそれを水素添加した樹脂、（５ａ）ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）とノルボルネン型骨格を有さない環状オレフィンモノマーとの開環共重合体、またはそれを水素添加した樹脂が挙げられる。これらの樹脂は公知のすべての重合方法で得られる。

[0057] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）の付加重合法としては、金属触媒による配位重合、またはラジカル重合が挙げられる。このうち、配位重合においては、環状オレフィンモノマー（Ｈ）を、遷移金属触媒存在下、溶液中で重合することによって樹脂が得られる（例えば、ＮｉＣＯＬＥＲ．ＧＲＯＶＥｅｔａｌ．Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ：ｐａｒｔ Ｂ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｈｙｓｉｃｓ，Ｖｏｌ．３７，３００３－３０１０（１９９９））。配位重合に用いられる金属触媒として代表的なニッケルと白金触媒は、ＰＣＴＷＯ９７３３１９８とＰＣＴＷＯ００／２０４７２に述べられている。配位重合用金属触媒の例としては、ビス（トルエン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（メシチレン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（ベンゼン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（テトラヒドロ）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（エチルアセテート）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（ジオキサン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケルなどの公知の金属触媒が挙げられる。他の有用な触媒としては、ＰＣＴ ＷＯ９７／３３１９８号及びＰＣＴ ＷＯ００／２０４７２号に開示されているようなニッケル及びパラジウム化合物が挙げられる。

[0058] ラジカル重合技術については、ＥｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａｏｆＰｏｌｙｍｅｒＳｃｉｅｎｃｅ，ＪｏｈｎＷｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ，１３，７０８（１９８８）に述べられている。一般的にはラジカル重合はラジカル開始剤の存在下、温度を５０～１５０℃に上げ、環状オレフィンモノマー（Ｈ）を溶液中で

反応させる。ラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、アゾビスイソカプロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、ｔ－ブチル過酸化水素等が挙げられる。

[0059] ノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）の開環重合法としては、公知の開環重合法が挙げられ、チタンやタングステン化合物を触媒として、少なくとも一種以上のノルボルネン型骨格を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ）を開環（共）重合して開環（共）重合体を得る方法が挙げられる。開環重合後、必要に応じて通常の水素添加方法により、開環（共）重合体中の炭素－炭素二重結合を水素添加することもできる。

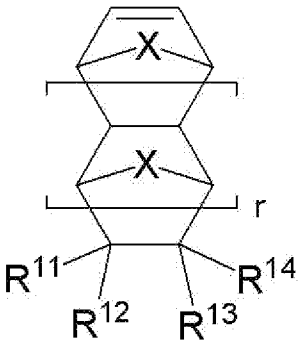
[0060] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）の付加重合法または開環重合法に用いられる適当な溶媒としては、飽和炭化水素溶媒や芳香族溶媒が挙げられる。飽和炭化水素溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等が挙げられるが、これに限定されない。芳香族溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられるが、これに限定されない。他に溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルアセテート、エステル、ラクトン、ケトン、アミドも挙げられる。これら溶媒は、１種単独であっても２種以上の混合溶媒であってもよい。

[0061] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）の分子量および酸重合性官能基を有さない環状オレフィン樹脂（Ｊ）の分子量は、付加重合法または開環重合法を行うときの重合開始剤とモノマーの比を変えたり、重合時間や温度を変えたりすることにより制御される。酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）の重量平均分子量は、１０，０００～５００，０００、好ましくは３０，０００～１００，０００さらに好ましくは５０，０００～８０，０００である。なお、重量平均分子量は、標準ポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定される（ＡＳＴＭＤＳ３５３６－９１準拠）。配位重合用金属触媒が用いられる場合、米国特許Ｎｏ．６，１３６，４９９に開示されるように、連鎖移動触媒の使用によっても、分子量が制御される。連鎖移動触媒の使用は

、特に、エチレン、プロピレン、１－ヘキセン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン等のα－オレフィンの分子量を制御するのに適当である。

[0062] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）としては、一般式（５）で示されるノルボルネン型環状オレフィンモノマーが好ましい。

[0063] [化18]



(5)

[0064] 式（５）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－CH_2－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数、好ましくは０～２の整数である。R^{11}～R^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基またはエポキシ基を有する官能基である。R^{11}～R^{14}は、同一であっても異なってもよい。

[0065] R^{11}～R^{14}に係るアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基等が挙げられる。

また、R^{11}～R^{14}に係るアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、ブチニル、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

また、R^{11}～R^{14}に係るアルキニル基としては、例えば、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル、１－ブチニル、２－ブチニル基等が挙げられる。

また、R^{11}～R^{14}に係るアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチ

ル、アントラセニル基等が挙げられる。

また、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}に係るアラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェネチル基等挙げられる。なお、本発明は何らこれらに限定されない。

[0066] Ｒ^{11}～Ｒ^{14}に係るエステル基を有する官能基としては、エステル基を有している官能基であれば、構造は特に限定されない。

また、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}に係るケトン基を有する官能基としては、ケトン基を有している官能基であれば、構造は特に限定されない。

また、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}に係るエーテル基を有する官能基としては、エーテル基を有している官能基であれば、構造は特に限定されない。

また、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}に係るエポキシ基を有する官能基としては、エポキシ基を有している官能基であれば、構造は特に限定されないが、グリシジルエーテル基を有する官能基が好ましい。

[0067] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）としては、例えば、アルキル基を有するものとして、５－メチル－２－ノルボルネン、５－エチル－２－ノルボルネン、５－プロピル－２－ノルボルネン、５－ブチル－２－ノルボルネン、５－ペンチル－２－ノルボルネン、５－ヘキシル－２－ノルボルネン、５－ヘプチル－２－ノルボルネン、５－オクチル－２－ノルボルネン、５－ノニル－２－ノルボルネン、５－デシル－２－ノルボルネン等が挙げられ、

また、アルケニル基を有するものとしては、５－アリル－２－ノルボルネン、５－メチリデン－２－ノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－（２－プロペニル）－２－ノルボルネン、５－（３－ブテニル）－２－ノルボルネン、５－（１－メチル－２－プロペニル）－２－ノルボルネン、５－（４－ペンテニル）－２－ノルボルネン、５－（１－メチル－３－ブテニル）－２－ノルボルネン、５－（５－ヘキセニル）－２－ノルボルネン、５－（１－メチル－４－ペンテニル）－２－ノルボルネン、５－（２，３－ジメチル－３－ブテニル）－２－ノルボルネン、５－（２－エチル－３－ブテニル）－２－ノルボルネン、５－（３，４－ジメチル－４－ペンテニル）－２－ノルボルネン、５－

（７－オクテニル）－２－ノルボルネン、５－（２－メチル－６－ヘプテニル）－２－ノルボルネン、５－（１，２－ジメチル－５－ヘキセニル）－２－ノルボルネン、５－（５－エチル－５－ヘキセニル）－２－ノルボルネン、５－（１，２，３－トリメチル－４－ペンテニル）－２－ノルボルネン等が挙げられ、

また、アルキニル基を有するものとしては、５－エチニル－２－ノルボルネン等が挙げられ、

また、シリル基を有するものとしては、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチル－１，５－ジメチルビス（２－（５－ノルボルネン－２－イル）エチル）トリシロキサン等が挙げられ、

また、アリール基を有するものとしては、５－フェニル－２－ノルボルネン、５－ナフチル－２－ノルボルネン、５－ペンタフルオロフェニル－２－ノルボルネン等が挙げられ、

また、アラルキル基を有するものとしては、５－ベンジル－２－ノルボルネン、５－フェネチル－２－ノルボルネン、５－ペンタフルオロフェニルメチル－２－ノルボルネン、５－（２－ペンタフルオロフェニルエチル）－２－ノルボルネン、５－（３－ペンタフルオロフェニルプロピル）－２－ノルボルネン等が挙げられ、

また、アルコキシシリル基を有するものとしては、ジメチルビス（（５－ノルボルネン－２－イル）メトキシ）シラン、５－トリメトキシシリル－２－ノルボルネン、５－トリエトキシシリル－２－ノルボルネン、５－（２－トリメトキシシリルエチル）－２－ノルボルネン、５－（２－トリエトキシシリルエチル）－２－ノルボルネン、５－（３－トリメトキシシリルプロピル）－２－ノルボルネン、５－（４－トリメトキシシリルブチル）－２－ノルボルネン、５－トリメチルシリルメチルエーテル－２－ノルボルネン等が挙げられる。

[0068] 環状オレフィンモノマー（Ｈ）としては、ヒドロキシル基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有

するものとしては、５－ノルボルネン－２－メタノール、およびこのアルキルエーテル、酢酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、プロピオン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、酪酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、吉草酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、カプロン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、カプリル酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、カプリン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、ラウリン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、ステアリン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、オレイン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、リノレン酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸、５－ノルボルネン－２－カルボン酸メチルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸エチルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸ｔ－ブチルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸ｉ－ブチルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸トリメチルシリルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸トリエチルシリルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸イソボルニルエステル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸２－ヒドロキシエチルエステル、５－ノルボルネン－２－メチル－２－カルボン酸メチルエステル、ケイ皮酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、５－ノルボルネン－２－メチルエチルカルボネート、５－ノルボルネン－２－メチルｎ－ブチルカルボネート、５－ノルボルネン－２－メチルｔ－ブチルカルボネート、５－メトキシ－２－ノルボルネン、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－メチルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－エチルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－ｎ－ブチルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－ｎ―プロピルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－ｉ－ブチルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－ｉ－プロピルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－ヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－オクチルエステル、（メタ）アクリル酸５－ノルボルネン－２－デシルエステルなど、またテトラシクロ環か

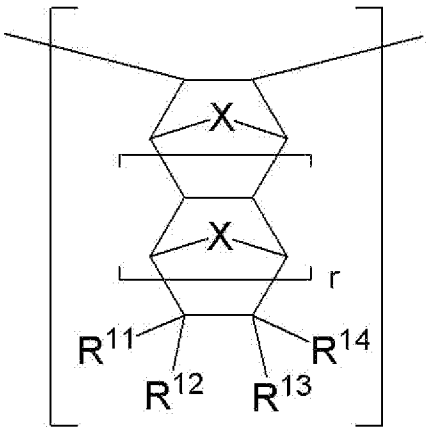
ら成るものとして、８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－エトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－ｎ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－ｉ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－ｎ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－（２－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－（１－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－シクロヘキシロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシロキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－フェノキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－テトラヒドロフラニロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]－３－ドデセン、８－テトラヒドロピラニロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－エトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－ｎ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－ｉ－プロポキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－ｎ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－（２－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチル－８－（１－メチルプロポキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチ

ルー８－ｔ－ブトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルー８－シクロヘキシロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルー８－（４’－ｔ－ブチルシクロヘキシロキシ）カルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルー８－フェノキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルー８－テトラヒドロフラニロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルー８－テトラヒドロピラニロキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]－３－ドデセン、８－メチルー８－アセトキシカルボニルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（メトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（エトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（ｎ－プロポキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（ｉ－プロポキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（ｎ－ブトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（ｔ－ブトキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（シクロヘキシロキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（フェノキシロキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８，９－ジ（テトラヒドロフラニロキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]－３－ドデセン、８，９－ジ（テトラヒドロピラニロキシカルボニル）テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]－３－ドデセン、８，９－テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、テトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エンー８－カルボン酸、８－メチルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン

－８－カルボン酸、８－メチルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－エチルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}]ドデック－３－エン、８－メチルテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．０^{1,6}]ドデック－３－エン、８－エチリデンテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,12}]ドデック－３－エン、８－エチリデンテトラシクロ[４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}０^{1,6}]ドデック－３－エン等が挙げられる。

[0069] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）としては、一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂が好ましい。

[0070] [化19]



(6)

[0071] 式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数、好ましくは０～３の整数である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、同一であっても異なってもよい。

[0072] 一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、一般式（６）で示される構造単位の１種または２種以上を、樹脂の主鎖を構成する構造単位として有するが、（ｉ）Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である一般式（６）で示される構造単位を１種以上有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）か、または（ｉｉ）一般式（

６）で示される構造単位のＲ^{11}～Ｒ^{14}がいずれもエポキシ基を有する官能基ではなく、且つ、一般式（６）で示される構造単位以外の構造単位が酸重合性官能基を有している環状オレフィン樹脂（Ａ－１）である。

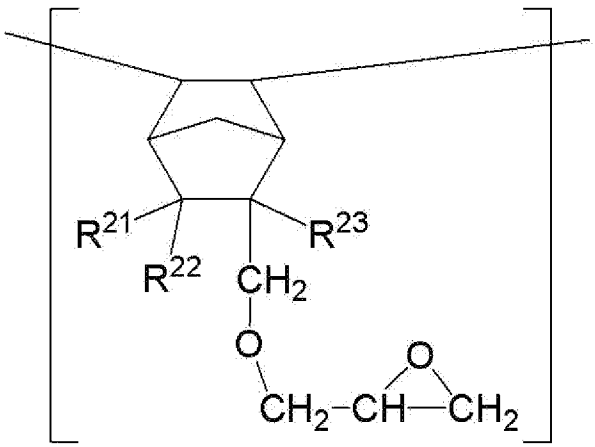
[0073] 一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、一般式（６）で示される構造単位のモル%は、１０～１００モル%、好ましくは５０～１００モル%、特に好ましくは１００モル%である。一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、一般式（６）で示される構造単位が１００モル%の環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、一般式（６）で示される構造単位のうちの１種または２種以上からなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）であり、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中の一般式（６）で示される構造単位の繰り返しの合計数は、１０～１０，０００が好ましい。なお、一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、２種以上の一般式（６）で示される構造単位を有する場合は、一般式（６）で示される構造単位のモル%は、それら２種以上の構造単位の合計モル%である。また、これらの構造単位のモル%は、重合前の各モノマーのモル%と同じである。

[0074] 一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、一般式（６）で示される構造単位のモル%が１００モル%の環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である構造単位を１種以上有しており、好ましくはＲ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である構造単位の存在比が、全構造単位の５～９５モル%、特に好ましくは２０～８０モル%、更に好ましくは３０～７０モル%である。なお、一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である一般式（６）で示される構造単位を２種以上有する場合は、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である一般式（６）で示される構造単位のモル%は、それら２種以上の構造単位の合計モル%である。また、これらの構造単位のモル

%は、重合前の各モノマーのモル%と同じである。

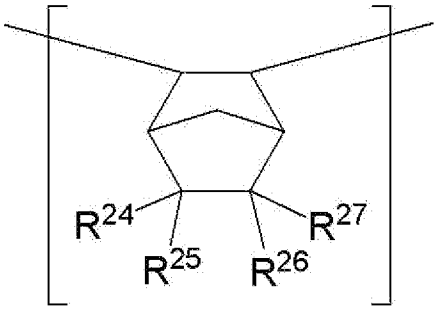
[0075] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）としては、一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）、さらに好ましくは一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、硬化後の樹脂特性（低弾性率、高伸び率、低吸水率など）が優れる点で好ましい。一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）のように、アラルキル基を有するノルボルネンモノマー由来の骨格を樹脂に導入することで、ネガ型現像液の溶媒として用いられているシクロペンタノンやヘプタノンなどの極性溶媒への溶解性を向上させることが可能となり、作業性に優れるという利点を有する。

[0076] [化20]



(7-1)

[0077] [化21]



(7-2)

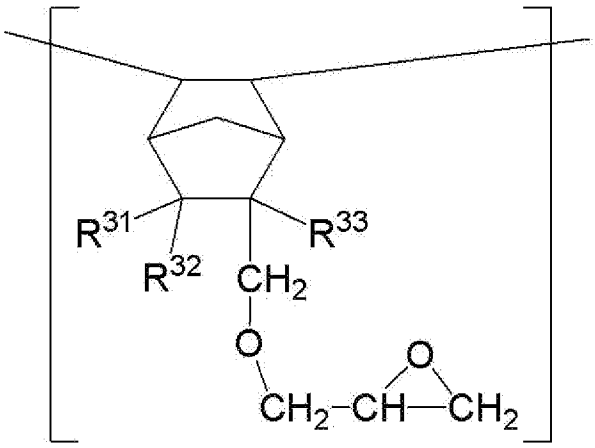
[0078] 式（７－１）および式（７－２）中、R^{21}～R^{27}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。

[0079] 一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とにより、樹脂のポリマー鎖が形成されているが、樹脂中、一般式（７－１）で示される構造単位は、１種であっても、２種以上であってもよく、また、一般式（７－２）で示される構造単位は、１種であっても、２種以上であってもよい。つまり、一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、R^{21}～R^{27}は、同一であっても異なっていてもよい。

[0080] 一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、一般式（７－１）で示される構造単位のモル%は、好ましくは２０～８０モル%、特に好ましくは３０～７０モル%であり、また、一般式（７－２）で示される構造単位のモル%は、好ましくは２０～８０モル%、特に好ましくは３０～７０モル%である。なお、一般式（７－１）で示される構造単位と一般式（７－２）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、２種以上の一般式（７－１）で示される構造単位または２種以上の一般式（７－２）で示される構造単位を有する場合は、一般式（７－１）で示される構造単位の構造単位のモル%は、２種以上の一般式（７－１）で示される構造単位の合計モル%であり、同様に、一般式（７－２）で示される構造単位の構造単位のモル%は、２種以上の一般式（７－２）で示される構造単位の合計モル%である。また、これらの構造単位のモル%は、重合前の各モノマーのモル%と同じである。

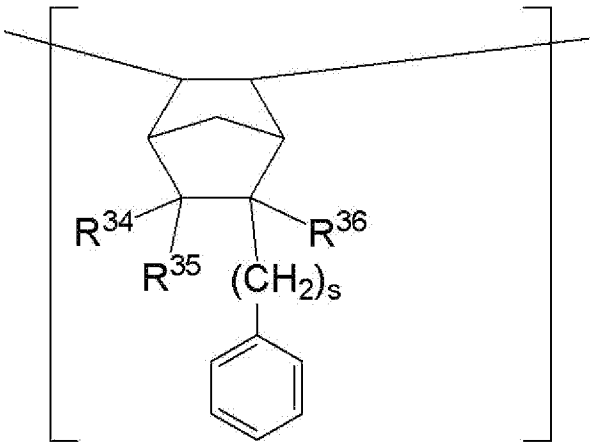
[0081]

[化22]



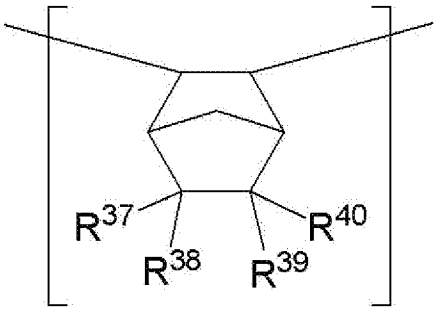
(8-1)

[0082] [化23]



(8-2)

[0083] [化24]



(8-3)

[0084] 式（８－１）、式（８－２）および式（８－３）中、Ｒ[31]～Ｒ[40]は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。ｓは、０～５の整数である。そして、式（８－１）中のＲ[31]～Ｒ[33]のいずれもが水素で

あり、かつ式（８－２）中のｓが１～３の整数であり、かつ式（８－３）中のR^{37}～R^{40}のいずれか１つが、炭素数４～１２のアルキル基であることが、好ましい。

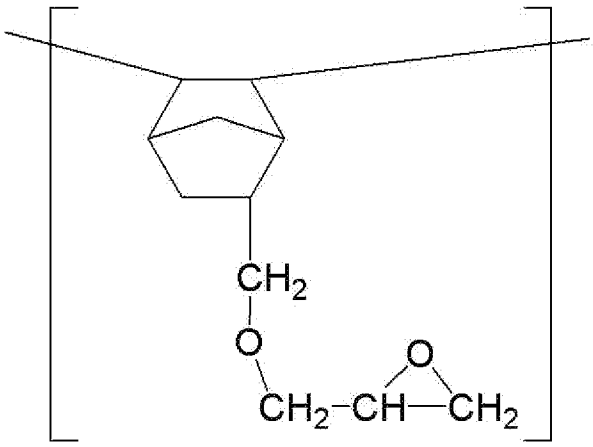
[0085] 一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とにより、樹脂のポリマー鎖が形成されているが、樹脂中、一般式（８－１）で示される構造単位は、１種であっても、２種以上であってもよく、また、一般式（８－２）で示される構造単位は、１種であっても、２種以上であってもよく、また、一般式（８－３）で示される構造単位は、１種であっても、２種以上であってもよい。つまり、一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、R^{31}～R^{40}は、同一であっても異なっていてもよい。

[0086] 一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、一般式（８－１）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%であり、また、一般式（８－２）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%であり、また、一般式（８－３）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%である。なお、一般式（８－１）で示される構造単位と一般式（８－２）で示される構造単位と一般式（８－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、２種以上の一般式（８－１）で示される構造単位、２種以上の一般式（８－２）で示される構造単位または２種以上の一般式（８－３）で示される構造単位を有する場合は、一般式（８－１）で示される構造単位の構造単位のモル%は、２種以上の一般式（８

－１）で示される構造単位の合計モル%であり、同様に、一般式（８－２）で示される構造単位の構造単位のモル%は、２種以上の一般式（８－２）で示される構造単位の合計モル%であり、一般式（８－３）で示される構造単位の構造単位のモル%は、２種以上の一般式（８－３）で示される構造単位の合計モル%である。なお、これらの構造単位のモル%は、重合前の各モノマーのモル%と同じである。

[0087] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）としては、式（９－１）で示される構造単位と式（９－２）で示される構造単位と式（９－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、硬化後の樹脂特性（低弾性率、高伸び率、低吸水率など）に優れる点で更に好ましい。デシル基を有するノルボルネンモノマー由来の骨格を樹脂に導入することにより低弾性な膜が得られ、また、フェニルエチル基を有するノルボルネンモノマー由来の骨格を樹脂に導入することにより低吸水性、耐薬品性、極性溶媒溶解性に優れる膜が得られる。

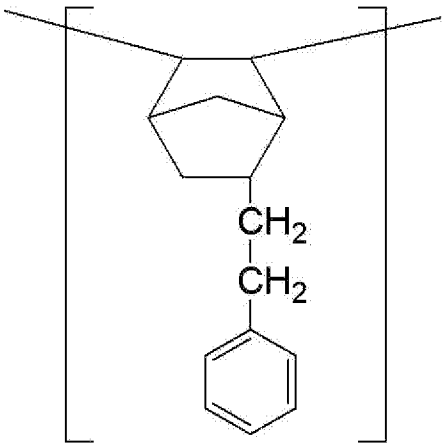
[0088] [化25]



(9-1)

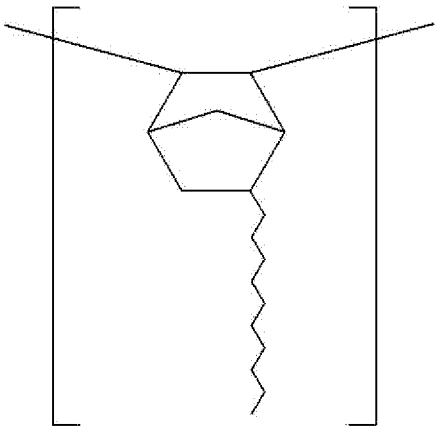
[0089]

[化26]



(9-2)

[0090] [化27]



(9-3)

[0091] 式（９－１）で示される構造単位と式（９－２）で示される構造単位と式（９－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）は、式（９－１）で示される構造単位と式（９－２）で示される構造単位と式（９－３）で示される構造単位とにより、樹脂のポリマー鎖が形成されている。式（９－１）で示される構造単位と式（９－２）で示される構造単位と式（９－３）で示される構造単位とからなる環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、式（９－１）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%であり、また、式（９－２）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%であり、また、式（９－３）で示される構造単位のモル%は、好ましくは１０～８０モル%、特に好ましくは２０～６０モル%である。なお、これらの構造単位のモル%は、重合前の各モノマーのモル%と同じで

ある。

[0092] 酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）のうち、酸重合性官能基がエポキシ基である樹脂、すなわち、エポキシ基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）においては、エポキシ基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中のエポキシ基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）に由来する構造単位のモル%、すなわち、重合前の全重合用モノマー中のエポキシ基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）のモル%は、露光により架橋し、現像液に耐えうる架橋密度が得られるモル%となるように、適宜選択されるが、好ましくは５～９５モル%、特に好ましくは２０～８０モル%、さらに好ましくは３０～７０モル%である。エポキシ基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中のエポキシ基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）に由来する構造単位のモル%（重合前の全重合用モノマー中のエポキシ基を有する環状オレフィンモノマー（Ｈ－２）のモル%）が、上記範囲にあることにより、樹脂の吸水性が０．３重量%未満と低くなり、誘電率が２．６未満と低くなり、誘電損失が０．００１未満と低くなり、ガラス転移点が１７０～４００℃となるなどの優れた物理特性を示す。

[0093] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）を含む。一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）は、感光性樹脂組成物の硬化物と基板との接着性、特に、感光性樹脂組成物の硬化物とシリコンや酸化ケイ素、窒化ケイ素などの無機ケイ素化合物との接着性を向上させる。

[0094] [化28]

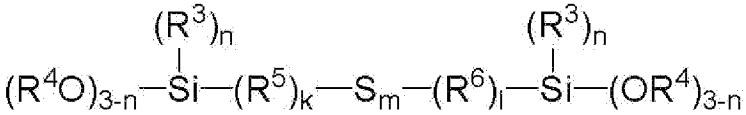
$$(R^2O)_3—Si—R^1—Si—(OR^2)_3 \qquad (1)$$

[0095] 式（１）中、R^1は、炭素数５～３０のアルキレン基または芳香環を少なくとも１つ以上有する有機基である。R^2は、炭素数１～１０のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。そして、R^1が炭素数６～８のアルキレン基である一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）が、環状オレフィン樹脂（Ａ）との親和性が向上する点で好ましい。R^1が炭素数６～８の

アルキレン基である一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）としては、例えば、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘプタン、ビス(トリメトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン等が挙げられる。

[0096] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）を含む。なお、本発明において、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）における「硫黄を含有する」とは、分子内に硫黄原子を有するという意味である。そして、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）としては、一般式（２）で示される有機ケイ素化合物および一般式（３）で示される有機ケイ素化合物から選ばれる１種または２種以上であることが、感光性樹脂組成物と金属（金、銅、アルミニウム、チタニウム、タングステン、クロムなどの金属単体膜あるいは合金膜など、特に金と銅）との密着性が向上する点で、さらにはヒンダードフェノール系酸化防止剤と組み合わせることにより樹脂硬化膜の耐熱酸化性が向上する点で、好ましい。

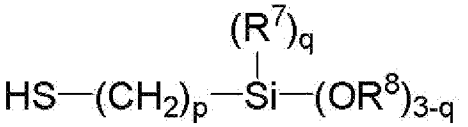
[0097] [化29]



(2)

[0098] 式（２）中、R^3およびR^4は、炭素数１～１０のアルキル基である。R^5およびR^6は、直鎖状または分岐鎖を有するアルキレン基であり且つ炭素数が１～１０であるアルキレン基である。ｋおよびｌは０または１である。ｍは、１～１０の整数であり、好ましくは２～４の整数である。ｎは０、１または２である。分子内に、R^3を２以上有する場合は、R^3は同一であっても異なってもよい。また、分子内に、R^4を２以上有する場合は、R^4は同一であっても異なってもよい。

[0099] [化30]



(3)

[0100] 一般式（３）中、R^7およびR^8は、炭素数１～１０のアルキル基であり、ｐは０～１０の整数であり、ｑは０、１または２である。分子内に、R^7を２以上有する場合は、R^7は同一であっても異なってもよい。分子内に、R^8を２以上有する場合は、R^8は同一であっても異なってもよい。

[0101] 一般式（２）で示される硫黄を含有する有機ケイ素化合物としては、具体的には、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルファン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ヘキサスルファン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）オクタスルファン等が挙げられる。また、一般式（３）で示される硫黄を含有する有機ケイ素化合物としては、具体的には、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

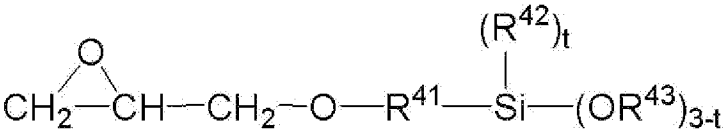
[0102] 一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）に対する（Ｂ２）の配合量の比［（Ｂ１）の重量／（Ｂ２）の重量］は、好ましくは１以上２０以下、特に好ましくは１以上１０以下、さらに好ましくは１以上８以下、より好ましくは１．２以上６以下である。一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）に対する（Ｂ２）の配合量の比が、上記範囲であることにより、感光性樹脂組成物の常温での保存性が向上する。

[0103] 一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）の配合量は、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）１００重量部に対して、好ましくは１重量部以上２０重量部以下、特に好ましくは２重量部以上１８重量部以下である。一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）の配合量が、上記範囲であることにより、基板、金属膜との接着性、常温での破損性に優れる感光性樹脂組成物となる。

[0104] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）および硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）以外にも、特性を損なわない範囲で、（Ｂ１）及び（Ｂ２）以外の有機ケイ素化合物（以下、有機ケイ素化合物（Ｂ３）とも記載する。）を含んでもよい。具体的

な有機ケイ素化合物（Ｂ３）としては、３－グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドオキシプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシランおよび一般式（１０）で表される有機ケイ素化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0105] [化31]



(10)

[0106] 式（１０）中、ｔは、０、１または２である。R^{41}は、メチレン基、炭素数が２～２０の直鎖状のアルキレン基、炭素数が２～２０の分岐鎖を有するアルキレン基、炭素数が２～２０の環状アルキレン基、２～６個の炭素原子を有するアルキレンオキシド基およびポリ（アルキレンオキシド）基から選ばれる連結基である。R^{42}は、炭素数が１～４のアルキル基である。分子内に、R^{42}を２以上有する場合は、R^{42}は同一であっても異なってもよい。R^{43}は、水素、炭素数１～４のアルキル基である。分子内に、R^{43}を２以上有する場合は、R^{43}は同一であっても異なってもよい。

[0107] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、光酸発生剤（Ｃ）を含む。光酸発生剤（Ｃ）は、化学線照射されることにより、酸を発生させる化合物であり、公知のあらゆる化合物が用いられる。また、光酸発生剤（Ｃ）は、酸重合性官能基、特に、エポキシ基の架橋を行うとともに、その後の硬化により基板との密着性を向上させる。

[0108] 光酸発生剤（Ｃ）としては、オニウム塩、イミド化合物、ハロゲン化合物若しくはスルフォネートまたはこれらの組み合わせである。光酸発生剤（Ｃ）であるオニウム塩としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、リン酸塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等が挙げられる。光酸発生剤（Ｃ）であるオニウム塩のカウンターアニオンは、オニウム塩のカウンターアニオンとなる限り制限はない。光酸発生剤（Ｃ）であるオニウム塩のカウンターアニオンの例としては、特に制限は無いが、求核性の小さいアニオン、例えばパーフルオロアルカンスルホネ

ートなどの共役塩基、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。

[0109] 光酸発生剤（Ｃ）であるオニウム塩としては、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロボレート、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロアルセナート、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロフォスフェート、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロサルフェート、４－チオフェノキシジフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、４－チオフェノキシジフェニルスルフォニウムテトラフルオロアンチモネート、４－チオフェノキシジフェニルスルフォニウムテトラフルオロアルセナート、４－チオフェノキシジフェニルスルフォニウムテトラフルオロフォスフェート、４－チオフェノキシジフェニルスルフォニウムテトラフルオロスルフォネート、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルフォニウムテトラフルオロスルフォネート、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルフォニウムテトラフルオロアンチモネート、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルフォニウムトリフルオロフォスフォネート、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルフォニウムトリフルオロスルフォネート、トリス（４－メチルフェニル）スルフォニウムトリフルオロボレート、トリス（４－メチルフェニル）スルフォニウムテトラフルオロボレート、トリス（４－メチルフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス（４－メチルフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリス（４－メチルフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロスルフォネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルフォニウムテトラフルオロボレート、トリス（４－メトキシフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリス（４－メトキシフェニル）スルフォニウムトリフルオロスルフォネート、トリフェニルヨードニウムテトラフルオ

ロボレート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリフェニルヨードニウムトリフルオロスルフォネート、３，３－ジニトロジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、３，３－ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、３，３－ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、３，３－ジニトロジフェニルヨードニウムトリフルオロサルフォネート、４，４－ジニトロジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、４，４－ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、４，４－ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、４，４－ジニトロジフェニルヨードニウムトリフルオロサルフォネートが挙げられ、これらは１種単独であっても２種以上の併用であってもよい。

[0110] 光酸発生剤（Ｃ）であるハロゲン化合物としては、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）トリアジン、２－アリル－４，６－ビス（トリクロロメチル）トリアジン、α，β，α－トリブロモメチルフェニルスルフォン、α，α－２，３，５，６－ヘキサクロロキシレン、２，２－ビス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロキシレン、１，１，１－トリス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）エタンが挙げられ、これらは１種単独であっても２種以上の併用であってもよい。

[0111] 光酸発生剤（Ｃ）であるスルフォネートとしては、２－ニトロベンジルトシレート、２，６－ジニトロベンジルトシレート、２，４－ジニトロベンジルトシレート、２－ニトロベンジルメタンスルフォネート、２－ニトロベンジルエンタスルフォネート、９，１０－ジメトキシアントラセン－２－スルフォネート、１，２，３－トリス（メタンスルフォニルロキシ）ベンゼン、１，２，３－トリス（エタンスルフォニルロキシ）ベンゼン、１，２，３－トリス（プロパンスルフォニルロキシ）ベンゼンが挙げられ、これらは１種単独であっても２種以上の併用であってもよい。

[0112] 光酸発生剤（Ｃ）としては、好ましくは、４，４’－ジーｔ－ブチルフェニルヨードニウムトリフレート、４，４’，４″－トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルフォニウムジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４，４’－ジーｔ－ブチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルフォニムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、またはこれらの組み合わせである。

[0113] 光酸発生剤（Ｃ）の配合量は、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上１００重量部以下、特に好ましくは０．１重量部以上１０重量部以下である。

[0114] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、必要により感光特性を高めるための増感剤を含むことができる。増感剤は光酸発生剤（Ｃ）を活性化することが可能な波長の範囲を広げることが可能で、樹脂の架橋反応に直接影響を与えない範囲で加えられる。最適な増感剤としては、使用される光源近くに最大吸光係数を持ち、吸収したエネルギーを効率的に光酸発生剤に渡すことができる化合物である。光酸発生剤（Ｃ）の増感剤としては、アントラセン、パイレン、ペリレン等のシクロ芳香族である。光酸発生剤（Ｃ）の増感剤としては、例えば、２－イソプロピル－９Ｈ－チオキサンテン－９－エン、４－イソプロピル－９Ｈ－チオキサンテン－９－オン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサンテン、フェノチアジンまたはそれらの組み合わせが挙げられる。増感剤の配合量は、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上１０重量部以下、特に好ましくは０．２重量部以上５重量部以下である。光源がｇ線（４３５ｎｍ）とｉ線（３６５ｎｍ）などの長波長の場合、増感剤は光酸発生剤（Ｃ）を活性化するのに有効である。

[0115] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、必要により、更に、少量の酸捕捉剤を含むことができる。本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）が酸捕捉剤を含むことにより、解像度を向上させることが可能である。酸捕捉剤は、化学線照射により光酸発生剤（Ｃ）から発生した酸を捕捉することにより、酸が未露光部へ拡散するのを防ぐ。酸捕捉剤としては、ピリジン、ルチジン、フェノチアジン、トリーｎープロピルアミンとトリエチルアミンなどの第二、第三アミンが挙げられるが、これに限定されない。酸捕捉剤の配合量は、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）１００重量部に対して、好ましくは０．０１重量部以上０．２重量部以下である。

[0116] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、必要により、更に、酸化防止剤（Ｄ）を含むことができる。酸化防止剤（Ｄ）としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれる１種または２種以上である。酸化防止剤（Ｄ）は、硬化の際の酸化、およびその後のプロセスや信頼性試験における樹脂膜の酸化を抑えることができる。

[0117] 酸化防止剤（Ｄ）に係るフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔３－（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、３，９－ビス｛２－〔３－（３－ｔ－ブチルー４－ヒドロキシー５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕－１，１－ジメチルエチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカン、オクタデシルー３－（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、１，６－ヘキサンジオールービス〔３－（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、１，３，５－トリメチルー２，４，６－トリス（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、２，６－ジーｔ－ブチルー４－メチルフェノール、２，６－ジーｔ－ブチルー４－エチルフェノール、２，６－ジフェニルー４－オクタデシロキシフェノール、ステアリル（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ジステアリル（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）ホスホネート、チオジエチレングリコール

ビス〔（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、４，４´－チオビス（６－ｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）、２－オクチルチオ－４，６－ジ（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノキシ）－ｓ－トリアジン、２，２´－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチル－６－ブチルフェノール）、２，－２´－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、ビス〔３，３－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエステル、４，４´－ブチリデンビス（６－ｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）、２，２´－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２´－エチリデンビス（４－ｓ－ブチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ビス〔２－ｔ－ブチル－４－メチル－６－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルベンジル）フェニル〕テレフタレート、１．３．５－トリス（２，６－ジメチル－３－ヒドロキシ－４－ｔ－ブチルベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２，４，６－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリス〔（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、２－ｔ－ブチル－４－メチル－６－（２－アクリロイルオキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルベンジル）フェノール、３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－２，４－８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン－ビス〔β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート〕、１，１‘－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２‘－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（６－（１－メチルシク

ロヘキシル）－４－メチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス（２－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニルプロピオニロキシ）１，１―ジメチルエチル）―２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ビス（３，５―ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）サルファイド、４，４’―チオビス（６－ｔ－ブチル－２－メチルフェノール）、２，５－ジ－ｔ－ブチルヒドロキノン、２，５－ジ－ｔ－アミルヒドロキノン、２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，４－ジメチル－６－（１－メチルシクロヘキシル、スチレネイティッドフェノール、２，４－ビス（（オクチルチオ）メチル）－５－メチルフェノール等が挙げられ、これらのうち、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

[0118] 酸化防止剤（Ｄ）に係るリン系酸化防止剤としては、ビス－（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニルホスファイト）、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスホナイト、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネートージエチルエステル、ビス－（２，６－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、トリス（ミックスドモノａｎｄジ－ノニルフェニルホスファイト）、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メトキシカルボニルエチル－フェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－オクタデシルオキシカルボニルエチル－フェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、これらのうち、ホスファイトおよびホスフェートが好ましい。

[0119] 酸化防止剤（Ｄ）に係る硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル３，３’

ーチオジプロピオネート、ビス（２ーメチルー４ー（３ーｎードデシル）チオプロピオニルオキシ）ー５ーｔーブチルフェニル）スルフィド、ジステアリルー３，３’ーチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールーテトラキス（３ーラウリル）チオプロピオネート等が挙げられる。

[0120] 酸化防止剤（Ｄ）の配合量は、環状オレフィン樹脂（Ａー１）１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上１００重量部以下、特に好ましくは０．１重量部以上１５重量部以下である。

[0121] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）は、必要により、更に、酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）や、レベリング剤、難燃剤、可塑剤等の添加剤を含むことができる。

[0122] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）においては、環状オレフィン樹脂（Ａー１）、一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）および光酸発生剤（Ｃ）並びにその他必要に応じて加えられる成分を、溶剤に溶解し、ワニス状にして使用される。溶剤としては、非反応性の溶剤と反応性の溶剤があり、非反応性溶剤は、樹脂や添加物のキャリアとして働き、塗布や硬化の過程で除去される。反応性溶剤は樹脂組成物に添加された硬化剤と相溶性がある反応基を含んでいる。非反応性の溶剤としては炭化水素溶剤や芳香族溶剤であり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンやデカヒドロナフタレン等のアルカンやシクロアルカンの炭化水素溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンやメシチレン等の芳香族溶剤が挙げられる。非反応性の溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、アセテート、エステル、ラクトン、ケトンやアミドも有用である。反応性の溶剤としてはシクロヘキセンオキサイドやαーピネンオキサイド等のシクロエーテル化合物、[メチレンビス（４，１ーフェニレンオキシメチレン）]ビスオキシラン等の芳香族シクロエーテル、１，４ーシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等のシクロアリファティックビニルエーテル化合物、ビス（４ービニルフェニル）メタン等の芳香族が挙げられ、これらは１種単独でも２種以上の混合であってもよい。

溶剤としては、好ましくは、メシチレンやデカヒドロナフタレンであり、これらはシリコン、シリコンオキサイド、シリコンナイトライド、シリコンオキシナイトライド等の基板に樹脂を塗布するのに最適である。

[0123] 本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）を溶剤に溶解させたときの固形物量、言い換えると、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）を溶剤に溶解させた溶液中の、溶剤以外の成分の量は、５重量部以上６０重量部以下、好ましくは３０重量部以上５５重量部以下であり、特に好ましくは３５重量部以上４５重量部以下である。また、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）を溶剤に溶解させたときの溶液粘度は、１０ｃＰ以上２５，０００ｃＰ以下、好ましくは１００ｃＰ以上３，０００ｃＰ以下である。

[0124] 本発明では、環状オレフィン樹脂（Ａ－１）、式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）、硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）および光酸発生剤（Ｃ）並びに必要に応じて、有機ケイ素化合物（Ｂ３）、酸化防止剤（Ｄ）、増感剤、酸捕捉剤、レベリング剤、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、シランカップリング剤等を、溶剤に加え、単純に混合することによって、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）の溶液が得られる。

[0125] 次に、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩ）について、説明する。本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩ）は、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）の酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）に、酸重合性官能基が光重合性官能基に、光酸発生剤（Ｃ）が光重合開始剤（Ｅ）に置き換えられたこと以外は、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）と同様である。また、光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）は、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中の酸重合性官能基が、（メタ）アクリロイル基などの光重合性官能基に置き換えられたこと以外は、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）と同様であり、その製造方法は、酸重合性官能基を光重合性官能基とすること以外は、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）の製造方法と同様である。

[0126] 光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）としては、一般式（６）で示される構造単位のうちの１種又は２種以上からなる環状オレフィン樹脂であり、且つ、R^{11}～R^{14}のうちの少なくとも１つがアルケニル基又はアルキニル基である構造単位の存在比が、全構造単位の２０～６０モル％である環状オレフィン樹脂（Ａ－２）が好ましい。

[0127] 光重合開始剤（Ｅ）は、化学線照射によってラジカルを発生する物質であれば特に制限されず、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾインメチルエーテル、ベンジルフィニルサルファイド、ベンジル、ジベンジル、ジアセチルなどが挙げられる。なお、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩ）では、光重合開始剤（Ｅ）の含有は任意であり、必要に応じて、光重合開始剤（Ｅ）を含む。また、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩ）は、必要に応じて、更に、光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）を含むことができる。

[0128] 本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）について、説明する。本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）は、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）の酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さない環状オレフィン樹脂（Ａ－３）に置き換えられたこと、およびさらに酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）を含有すること以外は、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）と同様である。環状オレフィン樹脂（Ａ－３）は、酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さないモノマーを用いて、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）と同様にして、酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さないモノマーを重合し、重合後の変性反応を行わないことで製造される。本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）においては、酸重合性官能基及び光重合性官能基のいずれも有さない環状オレフィン樹脂（Ａ－３）が、カルボキシル基などの極性の官能基を有していることが、好ましい。

[0129] 酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）は、前述のように、酸重合性官能基

を有していれば、低分子量の化合物であっても、高分子量の化合物であっても、特に限定はされないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリトリトールテトラグリシジルエーテルなどの多官能エポキシ樹脂、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーンなどが挙げられる。また、前述のシクロアリファティックビニルエーテル化合物などの反応性の溶剤を、酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）として用いることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）で使用される光酸発生剤（Ｃ）は、本発明の感光性樹脂組成物（Ｉ）にて説明した光酸発生剤（Ｃ）と同様である。

[0130] 本発明の感光性樹脂組成物（ＩＶ）について、説明する。本発明の感光性樹脂組成物（ＩＶ）は、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）の酸重合性官能基を有する化合物（Ｆ）が、光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）に、酸重合性官能基が光重合性官能基に、光酸発生剤（Ｃ）が光重合開始剤（Ｅ）に置き換えられたこと以外は、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩＩ）と同様である。また、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＶ）で使用される光重合開始剤（Ｅ）は、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＩ）にて説明した光重合開始剤（Ｅ）と同様である。なお、本発明の感光性樹脂組成物（ＩＶ）では、光重合開始剤（Ｅ）の含有は任意であり、必要に応じて、光重合開始剤（Ｅ）を含む。

[0131] 光重合性官能基を有する化合物（Ｇ）は、前述のように、光重合性官能基を有していれば、低分子量の化合物であっても、高分子量の化合物であっても、特に限定はされないが、例えば、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリ酸エチレングリコール、ジアクリル酸１，６－ヘキサンジオール、ジメタクリル酸１，６－ヘキサンジオール、ジアクリル酸グリセリン、ジメタクリル酸グリセリン、ジアクリル酸１，１０－デカンジオール、ジメタクリル酸１，１０－デカンジオール等の２官能アクリレート、トリアクリル酸

トリメチロールプロパン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリ酸ペンタエリスリトール、トリメタクリ酸ペンタエリスリトール、ヘキサアクリル酸ジペンタエリスリトール、ヘキサメタクリル酸ジペンタエリスリトール等の多官能アクリレートなどが挙げられる。

[0132] 本発明の感光性樹脂組成物は、一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）と硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）の両方を含むので、これらの化合物と環状オレフィン樹脂（Ａ）との相互作用により、環状オレフィン樹脂（Ａ）と基板及び金属と密着性が高くなり、且つ硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）の保存安定性への悪影響を低減することができる。

[0133] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、本発明の半導体装置を製造する方法について述べる。先ず、本発明の感光性樹脂組成物を支持体、例えば、シリコンウエハー、セラミック、アルミ基板などに塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。

[0134] 次に、９０℃～１４０℃でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、Ｘ線、電子線、紫外線、可視光線等が使用されるが、２００ｎｍ～７００ｎｍの波長のものが好ましい。

[0135] 次いで、化学線を照射した後、化学線照射により発生した酸による架橋反応の進行をより加速させるために系を加熱することが非常に好ましい。硬化条件は、５０℃～２００℃、好ましくは８０℃～１５０℃、特に好ましくは９０℃～１３０℃である。

[0136] 次に未照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンやシクロヘキサンなどのアルカンやシクロアルカンなどの炭化水素、トルエン、メシチレン、キシレン、メシチレンなどの芳香族溶媒が挙げられる。また、リモネン、ジペンテン、ピネン、メクリンなどのテルペン類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノンなどのケトン類も用いられ、それらに界面活性剤を適当量添加した有機溶剤が好適に使用される。現像方法としては、スプレー、

パドル、浸漬、超音波などの方式が用いられる。次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、アルコールが使用される。次に、現像液やリンス液を除去した後、５０℃～２００℃で加熱処理を行い、エポキシ基の架橋を完結させることにより、より高度の特性を発現させることができる。

[0137] 次にパターン形成されたシリコンウエハーをダイシングにより小片化し、得られた半導体チップとリードフレームを加熱接着により接着固定し、金線ワイヤーで電気的に結合させる。その後、エポキシ系封止樹脂組成物を用いて半導体チップを封止し半導体装置を作製する。封止方法としてはトランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールドなどの方式が可能である。

[0138] 本発明の感光性樹脂組成物を用いて製造される装置としては、メモリー素子や論理素子などの一般的な半導体装置、イメージセンサー、液晶や有機ＥＬ等を用いた表示体装置、微小電子機械システム（ＭＥＭＳ）装置等が挙げられる。

[0139] 一般的な半導体装置の場合、感光性樹脂組成物およびその硬化物には、感光性、耐熱性、さらに望ましくは低温加工性、低内部応力性という特性が要求される。本発明の感光性樹脂組成物は、すぐれた感光性、耐熱性を有する上に、低温加工性、低内部応力性の付与も可能であるので、半導体装置の保護膜、絶縁膜、フォトレジスト等として、有用である。

[0140] イメージセンサー装置の場合、感光性樹脂組成物およびその硬化物には、感光性、特に厚膜でのパターン形成能、耐熱性という特性が要求される。本発明の感光性樹脂組成物は、良好な耐熱性のみならず、主鎖がオレフィン構造であるため本質的に透明性が高く、厚膜でのパターン形成能にもすぐれるので、イメージセンサー装置の隔壁（ダム材）、保護膜等として、有用である。

[0141] 表示体装置の場合、感光性樹脂組成物およびその硬化物には、感光性、耐熱性、透明性という特性が要求される。本発明の感光性樹脂組成物は、前述

のごとくこれらの特性にすぐれるので、表示体装置の保護膜、絶縁膜、平坦化膜等として、有用である。

[0142] 微小電子機械システム装置の場合、感光性樹脂組成物およびその硬化物には、感光性、特に厚膜でのパターン形成能、耐熱性という特性が要求される。本発明の感光性樹脂組成物は、前述のごとく耐熱性、厚膜でのパターン形成能に優れるので、微小電子機械システム装置の構造体やオーバーコート材料等として、有用である。

実施例

[0143] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

（実施例１）

デシルノルボルンネン／フェネチルノルボルネン／グリシジルメチルエーテルノルボルネン＝５０／２０／３０の共重合体（Ａ－１－１）の例を挙げる。

１１０℃で１８時間乾燥し、次いで窒素パージしたグローブボックス内に移した反応容器に、エチルアセテート（２３０ｇ）、シクロヘキサン（２３０ｇ）、フェネチルノルボルネン（１４．１７ｇ、０．０７１ｍｏｌ）、グリシジルメチルエーテルノルボルネン（１４．０ｇ、０．１００ｍｏｌ）およびデシルノルボルネン（３９．５０ｇ、０．１６８ｍｏｌ）を加えた。乾燥N_2流をこの溶液に３０分間通すことによって、この反応媒体から酸素を取り除いた。パージが完了した後、８ｍｌのトルエン中に溶解した１．５０ｇ（３．１０ｍｍｏｌ）のビス（トルエン）ビス（ペルフルオロフェニル）ニッケルを反応器中に注入した。反応混合物を室温（２３℃）で１８時間撹拌し、次いで過酢酸溶液（過酢酸として１５０ｍｍｏｌ（ニッケル触媒に対して５０ｍｏｌ当量）、１３０ｍｌの脱イオン水で希釈された５７ｍｌの氷酢酸を、およそ１００ｍｌの脱イオン水で希釈された１１５ｍｌの３０重量%過酸化水素と混ぜ合わせて調製した過酢酸溶液）を加え、さらに１８時間撹拌した。

撹拌を停止し放置し水層と溶媒層とを分離させた。その後水層を除去し、残った溶媒層に３分割した５００ｍｌの蒸留水で３回洗浄し、２０分間撹拌し、放置して水層と溶媒層の二層に分離し、次いで水層を除去した。その後洗浄した溶媒層に過剰のアセトンを加え、ノルボルネン骨格を有する共重合体を析出させ、濾過により回収し、そして真空炉中６０℃で一晩乾燥した。乾燥後、６６．１ｇの乾燥したノルボルネン骨格を有する共重合体である環状オレフィン樹脂（Ａ－１－１）を得た（転化率９２％）。環状オレフィン樹脂（Ａ－１－１）の分子量は、ポリスチレン標準を用いてＧＰＣにより測定し、Ｍｗ＝１０５，１３８、Ｍｎ＝４６，４３９、多分散性（ＰＤＩ）は２．２６であることを確認した。環状オレフィン樹脂（Ａ－１－１）を、^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて測定したところ、２０．２ｍｏｌ％のフェネチルノルボルネン、２９．１ｍｏｌ％のグリシジルメチルエーテルノルボルネンおよび５０．７ｍｏｌ％のデシルノルボルネンの共重合体であることを確認した。

[0144] 上記合成した環状オレフィン樹脂（Ａ－１－１）２２８ｇ（１００重量部）を２－ヘプタノン３４２ｇに溶解した後、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（Ｃ）（１２．７６８ｇ、１．２５×１０$^{-2}$ｍｏｌ）、１－クロロ－４－プロポロキシ－９Ｈ－チオキサントン（２．７３６ｇ、８．９８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、フェノチアジン（１．０２５ｇ、５．１４×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、ペンタエリスリトール　テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート（１１．４０ｇ、９．６８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（１１．４０ｇ、４．８２×１０$^{-2}$ｍｏｌ）、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル（１１．４０ｇ、５．８１×１０$^{-2}$ｍｏｌ）、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（Ｂ１－１）（２２．８０ｇ（１０重量部）、６．９８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、４，４，１３，１３－テトラエトキシ－３，１４－ジオキサ－８，９－ジチア－４，１３－ジシラヘキサデカン（Ｂ２－１）（６．８４ｇ（３重量部）、１．４１×１０$^{-2}$ｍｏｌ）を加えて溶解し

た後、０．２μｍのフッ素樹脂製フィルターで濾過し環状オレフィン樹脂を用いた感光性樹脂組成物を得た。

[0145] 上記作製した感光性樹脂組成物を用いて、以下の評価を行い、表１に結果をまとめた。なお、表１中の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略し、配合量を、重量部で記載した。

[保存性評価]

作製した感光性樹脂組成物をシリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて１２０℃で５分乾燥し、膜厚約１０μｍの塗膜を得た。この塗膜にｉ線ステッパー露光機ＮＳＲ－４４２５ｉ（ニコン（株）製）によりレチクルを通して１００ｍＪ／ｃｍ^2～１３００ｍＪ／ｃｍ^{2}でステップ露光を行った。その後ホットプレートにて９０℃で４分、露光部の架橋反応を促進させるため加熱した。

次にシクロペンタノンに２０秒浸漬することによって未露光部を溶解除去した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで２０秒間リンスした。その結果、パターンが形成されていることが確認できた。この時の残膜率（現像後の膜厚／現像前の膜厚）は９９．６％と非常に高い値を示した。また、このときの感度（パターン剥がれが観察されない最低露光量）は１９０ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。

クリーンルーム内で１週間放置した感光性樹脂組成物を上記と同じ条件でパターン形成を行った。このときの感度は１８０ｍＪ／ｃｍ^{2}と放置前との変化率はわずか５％であった。

[0146] [密着性評価１]

この感光性樹脂組成物を硬化後５μｍになるように銅メッキ処理された６インチシリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて１２０℃で５分乾燥し、次にマスクアライナー露光機ＭＡ－８（Ｓｕｓｓ　ＭｉｃｒｏＴｅｃ　ＡＧ製）によりマスクを介さずに５００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光し、ホットプレートにて９０℃で４分加熱した。その後、クリ

ーンオーブンを用いて酸素濃度１０００ｐｐｍ以下で、１８０℃で６０分加熱硬化を行った。得られた塗膜を１ｍｍ角に１００個の碁盤目にカットした。これにセロテープ(登録商標)を貼り付け、引き剥がそうとしたが、引き剥がれず、剥がれた塗膜の数は０であり、硬化膜の金属への密着性が優れていることが確認できた。

［密着性評価２］

密着性評価１での基板を６インチのベアシリコンウエハーに置き換えて、同様の密着性を評価した。その結果、塗膜の剥がれ数は０であることが確認できた。

［半導体装置の評価］

回路が形成された半導体チップ上に、上記作製した感光性樹脂組成物の塗膜を形成し、その後、該半導体チップとリードフレームを接着し、さらに金線ワイヤーで電気的に結合させ、エポキシ系封止樹脂を用いて封止成形し、半導体装置を得た。その後、半導体装置の動作確認を行った結果、半導体装置として正常に動作することを確認した。

[0147] （実施例２）

１１０℃で１８時間乾燥し、次いで窒素パージしたグローブボックス内に移した反応容器に、エチルアセテート（６００ｇ）、シクロヘキサン（６００ｇ）、ブチルノルボルネン（７２．８３ｇ、０．４８５ｍｏｌ）、フェネチルノルボルネン（６４．０７ｇ、０．３２３ｍｏｌ）、グリシジルメチルエーテルノルボルネン（８７．３６ｇ、０．４８５ｍｏｌ）およびデシルノルボルネン（７５．７４ｇ、０．３２３ｍｏｌ）を加えた。乾燥N_2流をこの溶液に３０分間通すことによって、この反応媒体から酸素を取り除いた。パージが完了した後、６６ｍｌのアセトン中に溶解した６．５８ｇ（０．０１３６ｍｏｌ）のビス（トルエン）ビス（ペルフルオロフェニル）ニッケルを反応器中に注入した。４０℃から６０℃に１０分掛けて昇温し、その温度を保持しながら３時間系中を撹拌し、次いで得られた溶液に、氷酢酸２４５．０ｇを４６２．０ｇの３０％過酸化水素水を添加した７０５．０ｇの純水に

溶解させたものを加え、５０℃で５時間撹拌した後、１５０ｇのイソプロピルアルコールを系中に添加した。

撹拌を止め、分離した水層を除去したのち、残った有機層を４５０ｇの純水と１５０ｇのイソプロピルアルコールを３回に分けて添加し、２０分撹拌して水層を除去することで洗浄した。洗浄後の有機層を４００ｍＬのシクロヘキサンで希釈し、６倍量のメタノール（７２００ｍＬ）中に添加、析出したポリマーをろ過により回収した。得られた固形分を空気中で１８時間風乾したのち、１ｍｍＨｇの減圧下で２４時間乾燥し、２８４．７ｇの乾燥したノルボルネン骨格を有する共重合体である環状オレフィン樹脂（Ａ－１－２）を得た（転化率９６％）。環状オレフィン樹脂（Ａ－１－２）の分子量は、ポリスチレン標準を用いてＧＰＣにより測定し、Ｍｗ＝７５，３００であることを確認した。環状オレフィン樹脂（Ａ－１－２）を、^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて測定したところ、２０．６ｍｏｌ％のフェネチルノルボルネン、３０．３ｍｏｌ％のグリシジルメチルエーテルノルボルネン、１９．４ｍｏｌ％のデシルノルボルネンおよび２９．７ｍｏｌ％のブチルノルボルネンの共重合体であることを確認した。

実施例１における共重合体（Ａ－１－１）代えて、上記合成したデシルノルボルネン／ブチルノルボルネン／フェネチルノルボルネン／グリシジルオキシメチルノルボルネン＝２０／３０／２０／３０の共重合体（Ａ－１－２）とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0148] （実施例３）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）に代えて、１，８－ビス（トリメトキシシリル）オクタン（Ｂ１－２）とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ

記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0149] （実施例４）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）に代えて、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン（Ｂ２－２）とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0150] （実施例５）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を５重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を１．５重量部とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0151] （実施例６）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を１５重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を４．５重量部とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0152] （実施例７）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を１０重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を２重量部とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0153] （実施例８）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を５重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を３重量部にすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0154] （実施例９）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を５重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を０．３重量部にすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0155] （比較例１）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を５重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を０重量部とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0156] （比較例２）

実施例１における有機ケイ素化合物（Ｂ１－１）を０重量部、有機ケイ素化合物（Ｂ２－１）を５重量部とすること以外は同様にして、感光性樹脂組成物の作製およびその評価を行った。表１の組成に関しては、環状オレフィン樹脂（Ａ）と有機ケイ素化合物（Ｂ１）及び（Ｂ２）のみ記載し、その他の成分については、省略した。物性評価の結果を、表１に示した。

[0157]

[表1]

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
環状オレフィン樹脂(A−1−1)	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100
環状オレフィン樹脂(A−1−2)		100									
有機ケイ素化合物(B1−1)	10	10		10	5	15	10	5	5	5	
有機ケイ素化合物(B1−2)			10								
有機ケイ素化合物(B2−1)	3	3	3		1.5	4.5	2	3	0.3		5
有機ケイ素化合物(B2−2)				3							
B1／B2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	5	1.7	17	—	—
保存性(常温放置0日) mJ／cm^2	190	150	210	350	400	130	230	320	280	220	310
保存性(常温放置7日) mJ／cm^2	180	150	210	370	390	130	240	330	290	230	*
保存性(変化率)	5%	0%	0%	6%	3%	0%	4%	3%	3%	5%	—
密着性1(銅) 個	0	0	0	0	0	0	0	0	11	80	0
密着性2(シリコン) 個	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40

＊剥離により評価できなかった。

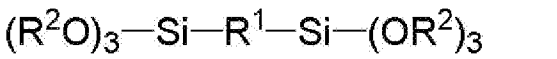
産業上の利用可能性

[0158] 本発明は、常温における保存性に優れており、かつ密着性が優れている感光性樹脂組成物であり、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 環状オレフィン樹脂（Ａ）、下記一般式（１）で示される有機ケイ素化合物（Ｂ１）および硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

[化1]

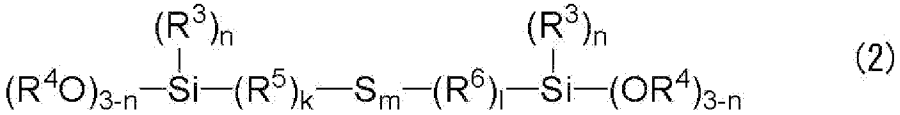


$$(R^2O)_3—Si—R^1—Si—(OR^2)_3 \qquad (1)$$

（式（１）中、R^1は炭素数５～３０のアルキレン基または芳香環を少なくとも１つ以上有する有機基であり、R^2は炭素数１～１０のアルキル基である。）

[請求項2] 前記硫黄を含有する有機ケイ素化合物（Ｂ２）が、下記一般式（２）で示される有機ケイ素化合物および下記一般式（３）で示される有機ケイ素化合物から選ばれる１種以上であることを特徴とする請求項１記載の感光性樹脂組成物。

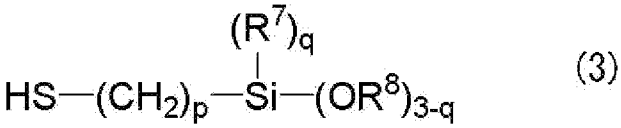
[化2]



$$(R^4O)_{3-n}—\overset{(R^3)_n}{\overset{|}{Si}}—(R^5)_k—S_m—(R^6)_l—\overset{(R^3)_n}{\overset{|}{Si}}—(OR^4)_{3-n} \qquad (2)$$

（式（２）中、R^3およびR^4は、炭素数１～１０のアルキル基であり、R^5およびR^6は、直鎖状または分岐鎖を有するアルキレン基であり且つ炭素数が１～１０であるアルキレン基であり、ｋおよびｌは０または１であり、ｍは１～１０の整数であり、ｎは０、１または２である。）

[化3]



$$HS—(CH_2)_p—\overset{(R^7)_q}{\overset{|}{Si}}—(OR^8)_{3-q} \qquad (3)$$

（式（３）中、R^7およびR^8は、炭素数１～１０のアルキル基であり、ｐは０～１０の整数であり、ｑは０、１または２である。）

[請求項3] 前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）に対する（Ｂ２）の配合量の比［（

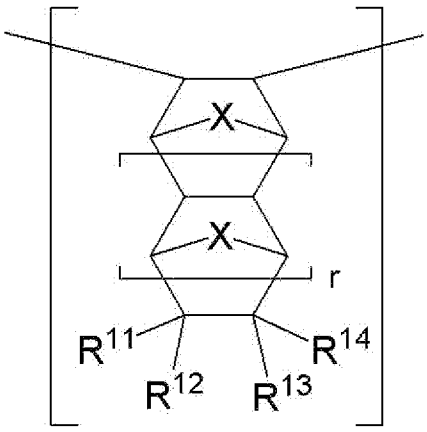
Ｂ１）の重量／（Ｂ２）の重量］が、１以上１０以下であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）の配合量が、環状オレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、１重量部以上２０重量部以下であることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記有機ケイ素化合物（Ｂ１）のＲ[1]が、炭素数６～８のアルキレン基であることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、下記一般式（６）で示される構造単位を有する環状オレフィン樹脂であることを特徴とする請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[化4]



(6)

（式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ[11]～Ｒ[14]は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ[11]～Ｒ[14]は、同一であっても異なってもよい。）

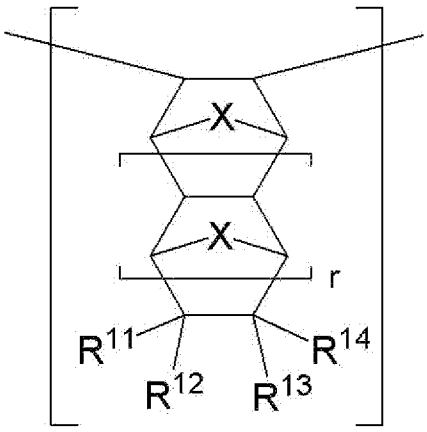
[請求項7] 前記環状オレフィン樹脂（Ａ）中、前記一般式（６）で示される構

造単位の存在比が、全構造単位の１０～１００モル%であることを特徴とする請求項６記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）であり、さらに光酸発生剤（Ｃ）を含むことを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記一般式（６）で示される構造単位のうちの１種又は２種以上からなる環状オレフィン樹脂であり、且つ、R^{11}～R^{14}のうちの少なくとも１つがエポキシ基を有する官能基である構造単位の存在比が、全構造単位の５～９５モル%であることを特徴とする請求項８に記載の感光性樹脂組成物。

[化5]



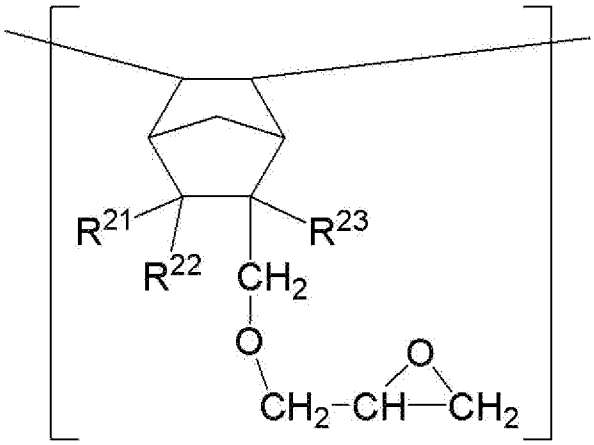
(6)

（式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－CH_2－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。R^{11}～R^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。R^{11}～R^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

[請求項10] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下

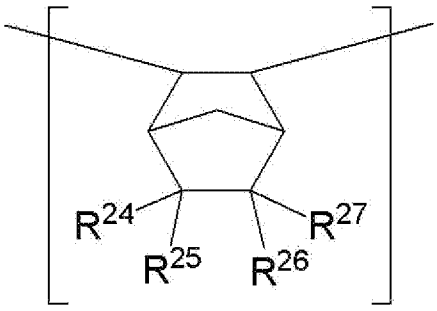
記一般式（７－１）で示される構造単位と下記一般式（７－２）で示される構造単位とからなることを特徴とする請求項８に記載の感光性樹脂組成物。

[化6]



(7-1)

[化7]

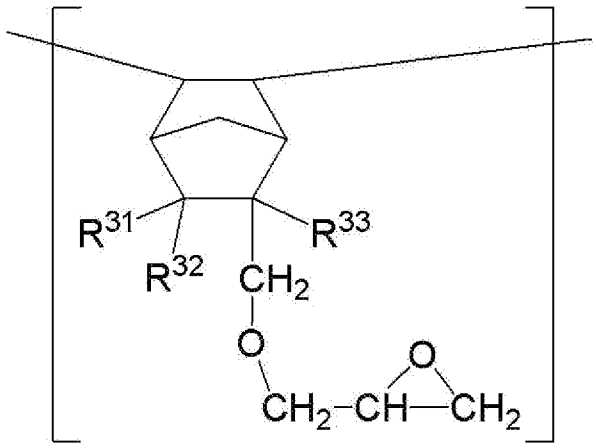


(7-2)

（式（７－１）および式（７－２）中、R^{21}～R^{27}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。）

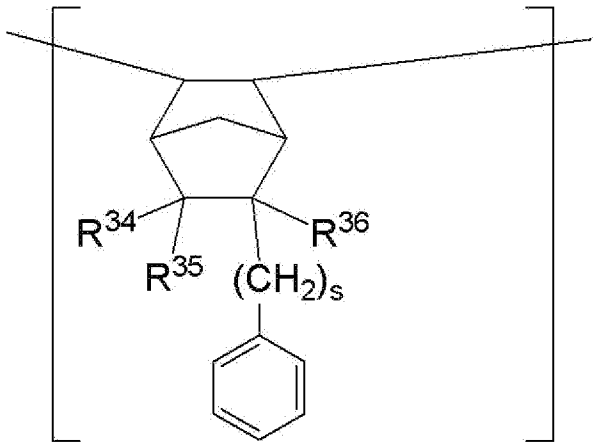
[請求項11] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記一般式（８－１）で示される構造単位と下記一般式（８－２）で示される構造単位と下記一般式（８－３）で示される構造単位とからなることを特徴とする請求項８に記載の感光性樹脂組成物。

[化8]



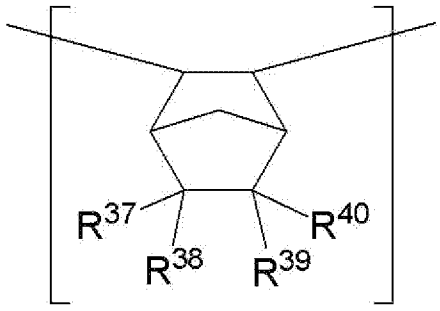
(8-1)

[化9]



(8-2)

[化10]

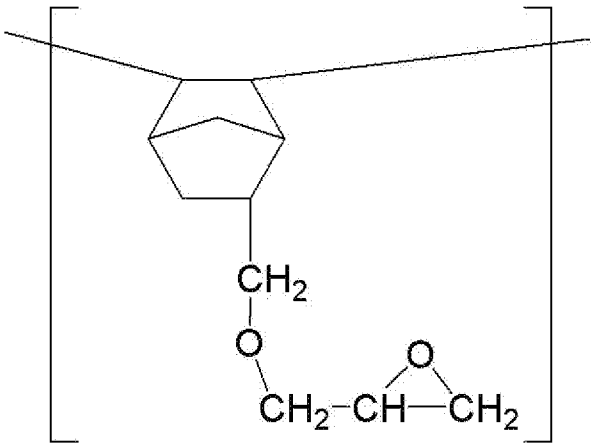


(8-3)

（式（８－１）、式（８－２）および式（８－３）中、R^{31}～R^{40}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基またはエーテル基を有する官能基のいずれかである。ｓは、０～５の整数である。）

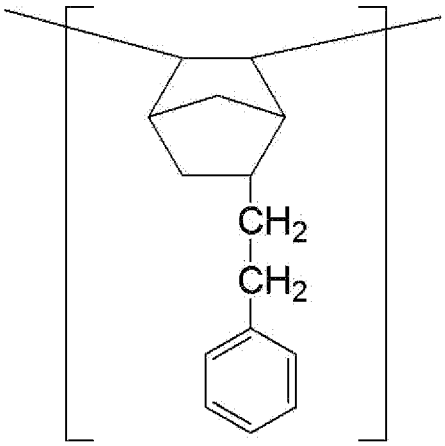
[請求項12] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）が、下記式（９－１）で示される構造単位と下記式（９－２）で示される構造単位と下記式（９－３）で示される構造単位とからなることを特徴とする請求項１１に記載の感光性樹脂組成物。

[化11]



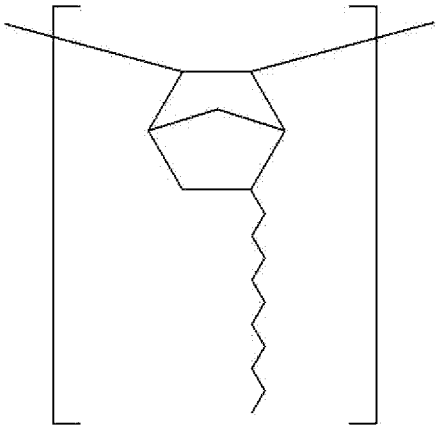
(9-1)

[化12]



(9-2)

[化13]



(9-3)

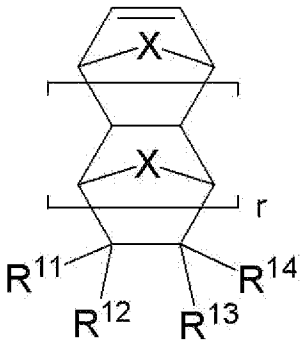
[請求項13] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、前記一般式（７－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル%であることを特徴とする請求項１０記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、前記一般式（８－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル%であることを特徴とする請求項１１記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] 前記酸重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－１）中、前記一般式（９－１）で示される構造単位の存在比が、全構造単位の２０～８０モル%であることを特徴とする請求項１２記載の感光性樹脂組成物。

[請求項16] 前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、下記一般式（５）で示されるノルボルネン型環状オレフィンモノマーのうちの１種又は２種以上を重合させて得られる環状オレフィン樹脂であることを特徴とする請求項１ないし請求項１５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[化14]



(5)

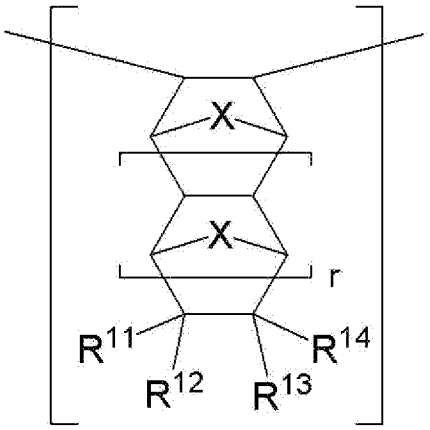
（式（５）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、

またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

[請求項17] 前記環状オレフィン樹脂（Ａ）が、光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）であることを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項18] 前記光重合性官能基を有する環状オレフィン樹脂（Ａ－２）が、下記一般式（６）で示される構造単位のうちの１種又は２種以上からなる環状オレフィン樹脂であり、且つ、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}のうちの少なくとも１つがアルケニル基又はアルキニル基である構造単位の存在比が、全構造単位の２０～６０モル%であることを特徴とする請求項１７記載の感光性樹脂組成物。

[化15]



(6)

（式（６）中、Ｘは、酸素原子（－Ｏ－）またはメチレン基（－ＣＨ$_2$－）のいずれかである。ｒは、０～５までの整数である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシシリル基、エステル基を有する官能基、ケトン基を有する官能基、エーテル基を有する官能基、またはエポキシ基を有する官能基である。Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、同一であっても異なってもよい。）

[請求項19] さらに、酸化防止剤（Ｄ）を含むことを特徴とする請求項１ないし請求項１８のいずれか１項に感光性樹脂組成物。

[請求項20] 請求項１ないし請求項１９のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて製作されたことを特徴とする半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/068345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/038(2006.01)i, *C08K5/5415*(2006.01)i, *C08K5/548*(2006.01)i, *C08L45/00*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/075*(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)
G03F7/038, C08K5/5415, C08K5/548, C08L45/00, G03F7/004, G03F7/075

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-098950 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), entire text (Family: none)	1-20
A	WO 2009/136647 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2008-191574 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 November, 2010 (08.11.10)	22 November, 2010 (22.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６８３４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/038(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(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.　G03F7/038, C08K5/5415, C08K5/548, C08L45/00, G03F7/004, G03F7/075

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2006-098950 A (住友ベークライト株式会社) 2006.04.13, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	WO 2009/136647 A1 (住友ベークライト株式会社) 2009.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2008-191574 A (住友ベークライト株式会社) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-20

☐　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 ０８．１１．２０１０	国際調査報告の発送日 ２２．１１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　9812 大瀧　真理 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１