

(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
2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/033901 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072984
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 2 日(02.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-184720 2013 年 9 月 6 日(06.09.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 聡(ABE, Satoshi); 〒1008246 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

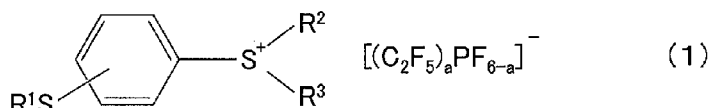
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 感放射線樹脂組成物および電子部品



(57) Abstract: Provided is a radiation-sensitive resin composition including: an alicyclic olefin polymer (A) having acidic groups; a sulfonium salt-based photoacid generator (B) represented by general formula (1) (in general formula (1): R¹, R², and R³ each independently represent a C6-30 aryl group, a C4-30 heterocyclic group, a C1-30 alkyl group, a C2-30 alkenyl group, or a C2-30 alkynyl group, and may each have a substituent; and a is an integer in the range of 1-5); and a crosslinking agent (C).

(57) 要約: 酸性基を有する脂環式オレフィン重合体 (A)、下記一般式 (1) で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤 (B)、および架橋剤 (C) を含有してなる感放射線樹脂組成物を提供する。(上記一般式 (1) 中、R¹、R²、R³は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、炭素数 4 ~ 30 の複素環基、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基または炭素数 2 ~ 30 のアルキニル基を表し、これらは置換基を有していてもよい。a は、1 ~ 5 の整数である。)



WO 2015/033901 A1

明 細 書

発明の名称：感放射線樹脂組成物および電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線樹脂組成物およ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、露光感度が高く、酸化性雰囲気中で焼成した後も高い透明性を有し、かつ、金属に対する耐食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およ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

[0002] 集積回路素子、液晶表示素子、有機ＥＬ素子、固体撮像素子、ＬＥＤ（発光ダイオード）素子、ＭＥＭＳミラーデバイス、プリント基板等の電子部品には、部品自身の劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線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等、発光部を分離する画素分離膜、光を集光、拡散させる光学膜として種々の樹脂膜が設けられている。また、薄膜トランジスタ型液晶用の表示素子や集積回路素子等の素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜としての樹脂膜が設けられている。配線やデバイスの高密度化にともない、これらの平坦化膜や絶縁膜等の樹脂膜には、そのような樹脂膜を形成するための、電気特性や透明性に優れた感放射線樹脂組成物が求められるようになってきている。また、最近では、有機ＥＬ素子には画素分離膜や素子を平坦化する樹脂膜が設けられ、発光体の寿命を長くする為に、絶縁性が高く、透明性に優れ、低発ガスに優れた感放射線樹脂組成物が求められるようになってきている。

[0003] 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に優れた新しい樹脂材料の開発が求められている。

[0004] これらの要求に対応するため、例えば、特許文献１では、酸性基を有する

脂環式オレフィン重合体、前記酸性基と反応する官能基を2つ以上有する化合物、オニウム塩、酸化防止剤を前記重合体100重量部に対し3～15重量部含有してなる感放射線樹脂組成物が開示されている。なお、この特許文献1では、酸性基と反応する官能基を2つ以上有する化合物としては、エポキシ基又はオキセタニル基を2つ以上有する化合物を用いた例が開示されている。この特許文献1の感放射線樹脂組成物によれば、長時間の高温加熱条件下でも膜厚変動が少なく、透明性を維持する樹脂膜を得ることができるものの、得られる樹脂膜は、配線などに用いられる金属材料に対する耐食性が必ずしも十分でなく、そのため、金属材料に対する耐食性の改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-265322号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、露光感度が高く、酸化性雰囲気中で焼成した後も高い透明性を有し、かつ、金属に対する耐食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、および、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

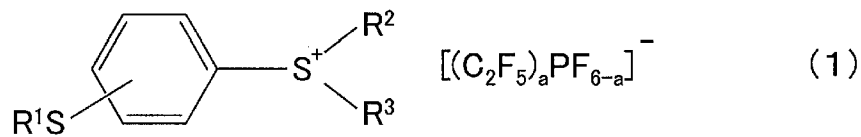
[0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、酸性基を有する脂環式オレフィン重合体、特定のスルホニウム塩系光酸発生剤、および架橋剤を含有する感放射線樹脂組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、

〔1〕酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（A）、下記一般式（1）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）、および架橋剤（C）を含有し

てなる感放射線樹脂組成物、

[化1]



(上記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30の複素環基、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基または炭素数2～30のアルキニル基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 a は、1～5の整数である。)

〔2〕前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、炭素数6～30のアリール基である前記〔1〕に記載の感放射線樹脂組成物、

〔3〕前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、フェニル基である前記〔2〕に記載の感放射線樹脂組成物、

〔4〕前記一般式(1)中、 a は、3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〕酸化防止剤(D)をさらに含有する前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、

〔6〕前記酸性基を有する脂環式オレフィン重合体(A)100重量部に対する、前記スルホニウム塩系光酸発生剤(B)の含有割合が、1～15重量部である前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、

〔7〕前記架橋剤(C)が、エポキシ基を2つ以上有する化合物である前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、

〔8〕前記架橋剤(C)が、オキセタニル基を2以上有する化合物である前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物、

〔9〕前記架橋剤(C)が、エポキシ基を2つ以上有する化合物およびオキセタニル基を2以上有する化合物である前記〔7〕または〔8〕に記載の感放射線樹脂組成物、ならびに、

〔１０〕前記〔１〕～〔９〕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、
が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、露光感度が高く、酸化性雰囲気中で焼成した後も高い透明性を有し、かつ、金属に対する耐食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、および該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

[0010] 本発明の感放射線樹脂組成物は、酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（Ａ）、後述する一般式（１）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（Ｂ）、および架橋剤（Ｃ）を含有してなる。

[0011] （酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（Ａ））

酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（Ａ）（以下、単に「脂環式オレフィン重合体（Ａ）」とする。）としては、１または２以上の環状オレフィン単量体の重合体、または、１または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、脂環式オレフィン重合体（Ａ）を形成するための単量体として、少なくとも酸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。

[0012] 酸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シクロ〔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シクロ〔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シクロ〔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シクロ〔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シクロ〔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シクロ〔２，２，１〕ヘプト－５－エン、２

ーヒドロキシカルボニル-2-ブトキシカルボニルメチルビシクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2, 3-ジヒドロキシカルボニルビシクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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シクロ [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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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-ヒドロキシアチルビシクロ [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. 0^{2, 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. 0^{2, 6}] デカ-4, 8-ジエン、4-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、N-(ヒドロキシアチル) 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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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用いてもよい。

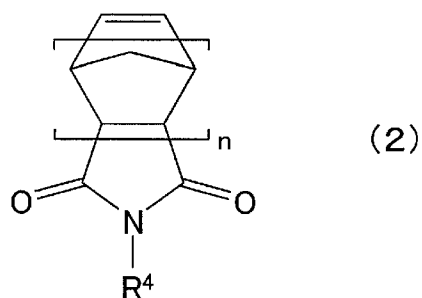
[0013] 脂環式オレフィン重合体（A）中における、単量体（a）の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは10～90モル％である。単量体（a）の単位の含有割合が前記範囲であることにより、本発明の感放射線樹脂組成物の感放射線性、現像時における溶解残渣の発生、極性溶剤への溶解性をよりバランスよく向上させることができる。

[0014] また、本発明で用いる脂環式オレフィン重合体（A）は、酸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、酸性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b1）、極性基を持たない環状オレフィン単量体（b2）、および環状オレフィン以外の単量体（b3）（以下、適宜、「単量体（b1）」、「単量体（b2）」、「単量体（b3）」という。）が挙げられる。

[0015] 酸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、たとえば、N-置換イミド基、エステル基、シアノ基、酸無水物基またはハロゲン原子を有する環状オレフィンが挙げられる。

[0016] N-置換イミド基を有する環状オレフィンとしては、たとえば、下記一般式（2）で表される単量体、または下記一般式（3）で表される単量体が挙げられる。

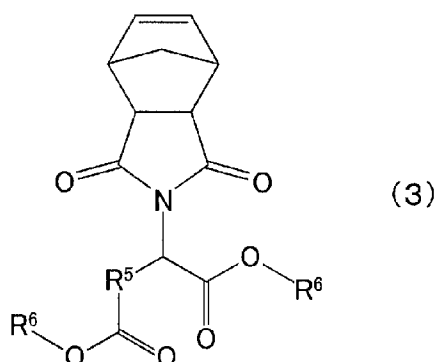
[化2]



（上記一般式（2）中、R⁴は水素原子もしくは炭素数1～16のアルキル

基またはアリール基を表す。nは1ないし2の整数を表す。)

[化3]



(上記一般式(3)中、 R^5 は炭素数1～3の2価のアルキレン基、 R^6 は、炭素数1～10の1価のアルキル基、または、炭素数1～10の1価のハロゲン化アルキル基を表す。)

[0017] 上記式(2)中において、 R^5 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、耐熱性および極性溶剤への溶解性により優れることから、炭素数 6～14 のアルキル基およびアリール基が好ましく、炭素数 6～10 のアルキル基およ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。

[0018] 上記一般式 (2) 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-ブチルペンチル)-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-(1-メチルヘプチル)-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-メチルヘプチル)-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-(3-メチルヘプチル)-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-(4-メチルヘプチル)-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-(1-エチルヘキシル)-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-エチルヘキシル)-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-(3-エチルヘキシル)-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-(1-プロピルペンチル)-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-(2-プロピルペンチル)-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-(1-メチルオクチル)-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-メチルオクチル)-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-(3-メチルオクチル)-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-(4-メチルオクチル)-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-(1-エチルヘプチル)-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-エチルヘプチル)-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-(3-エチルヘプチル)-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-(4-エチルヘプチル)-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-(1-プロピルヘキシル)-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-プロピルヘキシル)-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-(3-プロピルヘキシル)-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-(1-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(5-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルオクチル)-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-エチルオクチル)-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-(3-エチルオクチル)-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-(4-エチルオクチル)-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-(1-メチルデシル)-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-(1-メチルドデシル)-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-(1-メチルウンデシル)-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-(1-メチルドデシル)-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-(1-メチルトリデシル)-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-(1-メチルトetraデシル)-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-(1-メチルペンタデシル)-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-フェニル-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. 1^{3, 6}. 0^{2, 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。

[0019] 一方、上記一般式 (3) において、R⁵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、プロピレン基およ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、メチレン基およびエチレン基が好ましい。

[0020] また、上記一般式 (3) において、R⁶は、炭素数1~10の1価のアルキル基、または、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、ヘキシル基およ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、ブromo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およびパーフルオロペンチル基などが挙げられる。これら中でも、極性溶剤への溶解性に優れるため、R³としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0021] なお、上記一般式 (2)、(3) で表される単量体は、たとえば、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。

[0022] エステル基を有する環状オレフィンとしては、例えば、2-アセトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-アセトキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1]

ヘプトー５－エン、２－プロポキシカルボニルビシクロ〔２．２．１〕ヘプトー５－エン、２－ブトキシカルボニルビシクロ〔２．２．１〕ヘプトー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〕ヘプトー５－エン、２－メチル－２－メトキシカルボニルビシクロ〔２．２．１〕ヘプトー５－エン、２－メチル－２－エトキシカルボニルビシクロ〔２．２．１〕ヘプトー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〕ヘプトー５－エン、２－メチル－２－ブトキシカルボニルビシクロ〔２．２．１〕ヘプトー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〕ヘプトー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〕ヘプトー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〕ヘプトー５－エン、２－メトキシカルボニルトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカー８－エン、２－エトキシカルボニルトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカー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}〕デカー８－エン、４－アセトキシテトラシクロ〔６．２．１．１^{３，６}．０^{２，７}〕ドデカー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}〕ドデカー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}〕ドデカー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}〕ドデカー９－エン、４－ブトキシカルボニルテトラシクロ〔６．２．１．１^{３，６}．０^{２，７}〕ドデカー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}〕ドデカー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}〕ドデカー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}〕ドデカー９－エン、４－メチル－４－ブトキシカルボニルテトラシクロ〔６．２．１．１^{３，６}．０^{２，７}〕ドデカー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}〕ドデカー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。

[0023] 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-シアノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-シアノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2, 3-ジシアノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、等が挙げられる。

[0024] 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、ビスシクロ [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スシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン無水物、等が挙げられる。

[0025] 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-クロロビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-クロロメチルビスシクロ [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。

[0026] これら単量体 (b 1) 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。

[0027] 極性基を持たない環状オレフィン単量体 (b 2) としては、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (「ノルボルネン」ともいう。)、5-エチル-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5

、2, 1, 0^{2, 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, 0^{2, 11}, 0^{4, 9}] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン、テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン (「テトラシクロドデセン」ともいう。)、9-メチルーテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチルーテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-メチリデン-テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチリデン-テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-ビニルーテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-プロペニルーテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、ペンタシクロ [9, 2, 1, 1^{3, 9}, 0^{2, 10}, 0^{4, 8}] ペンタデカ-5, 12-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、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、9-フェニルーテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、テトラシクロ [9, 2, 1, 0^{2, 10}, 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン、ペンタシクロ [9, 2, 1, 1^{3, 9}, 0^{2, 10}, 0^{4, 8}] ペンタデカ-12-エン等が挙げられる。これら単量体 (b2) 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。

[0028] 環状オレフィン以外の単量体 (b3) 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-メチルー1-ブテン、3-メチルー1-ペンテン、3-エチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー1-ペンテン、4-エチルー1-ヘキセン、3-エチルー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2~20の α -オレフィン; 1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、4-メチルー1, 4-ヘキサジエン、5-メチルー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、 α -オレフィンが好ましい。これら単量体（b3）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。

[0029] これら単量体（b1）～（b3）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、酸性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b1）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。

[0030] 脂環式オレフィン重合体（A）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10～90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、脂環式オレフィン重合体（A）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、本発明の感放射線樹脂組成物の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る。

[0031] なお、本発明においては、酸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酸性基を導入することで、脂環式オレフィン重合体（A）としてもよい。酸性基を有しない環状オレフィン系重合体は、上述した単量体（b1）および（b2）のうち少なくとも一種と、必要に応じて単量体（b3）とを任意に組み合わせ重合することによって得ることができる。

[0032] なお、本発明で用いる脂環式オレフィン重合体（A）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。

[0033] 開環重合体は、酸性基を有する環状オレフィン単量体（a）およ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、たとえば、国際公開第2010/110323号の[0039]～

[0079] に記載されている方法等を用いることができる。一方、付加重合体は、酸性基極性基を有する環状オレフィン単量体（a）および必要に応じて用いられる共重合可能な単量体（b）を、公知の付加重重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合させて得ることができる。

[0034] また、本発明で用いる脂環式オレフィン重合体（A）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。脂環式オレフィン重合体（A）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50%以上であり、耐熱性の観点から、70%以上であるのが好ましく、90%以上であるのがより好ましく、95%以上であるのがさらに好ましい。

[0035] また、本発明で用いる脂環式オレフィン重合体（A）の酸価は、特に限定されないが、好ましくは50～250mg KOH/g、より好ましくは70～200mg KOH/gである。

[0036] 本発明で用いる脂環式オレフィン重合体（A）の重量平均分子量（Mw）は、通常、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～100,000、より好ましくは2,000～10,000の範囲である。

また、脂環式オレフィン重合体（A）の分子量分布は、重量平均分子量／数平均分子量（Mw/Mn）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。

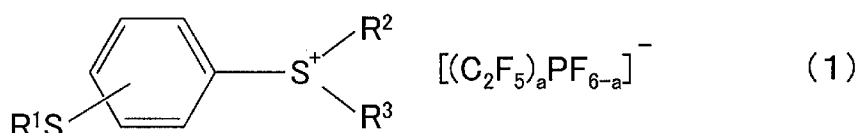
脂環式オレフィン重合体（A）の重量平均分子量（Mw）や分子量分布（Mw/Mn）は、テトラヒドロフラン等の溶媒を溶離液としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

[0037] （スルホニウム塩系光酸発生剤（B））

本発明の感放射線樹脂組成物は、下記一般式（1）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）を含有する。下記一般式（1）で表されるスルホニ

ウム塩系光酸発生剤（Ｂ）（以下、単に「スルホニウム塩系光酸発生剤（Ｂ）」とする。）は、光に感応してブレンステッド酸またはルイス酸を生成するスルホニウム塩系の化合物であり、感光剤、具体的には、ネガ型の感光剤として作用する。そのため、本発明の感放射線樹脂組成物は、通常、ネガ型の感放射線樹脂組成物として作用することとなる。

[化4]



[0038] 上記一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数６～３０のアリール基、炭素数４～３０の複素環基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルケニル基または炭素数２～３０のアルキニル基を表し、これらは置換基を有していてもよい。なお、置換基としては、たとえば、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0039] 炭素数６～３０のアリール基としては、フェニル基などの単環式アリール基；ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基、ベンゾアントラセニル基、アントラキノリル基、フルオレニル基、ナフトキノリル基などの縮合多環式アリール基が挙げられる。

[0040] 炭素数４～３０の複素環基としては、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を１～３個含む環状のものが挙げられる。具体例としては、チエニル基、フ

ラニル基、ピラニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基などの単環式複素環基；インドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、イソベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、キサントニル基、チアントレニル基、フェノキサジニル基、フェノキサチイニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、ジベンゾチエニル基、キサントニル基、チオキサントニル基、ジベンゾフラニル基などの縮合多環式複素環基；などが挙げられる。

[0041] 炭素数 1 ～ 30 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソヘキシル基などの分岐アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；などが挙げられる。

[0042] 炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1-デセニル基、2-デセニル基、8-デセニル基、1-ドデセニル基、2-ドデセニル基、10-ドデセニル基などが挙げられる。

[0043] 炭素数 2 ～ 30 のアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-1-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチ

ル-1-プロピニル基、2-メチル-2-プロピニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-1-ブチニル基、2-メチル-2-ブチニル基、3-メチル-2-ブチニル基、1,2-ジメチル-1-プロピニル基、1-デシニル基、2-デシニル基、8-デシニル基、1-ドデシニル基、2-ドデシニル基、10-ドデシニル基などが挙げられる。

[0044] 本発明においては、本発明の作用効果（特に露光感度を高くすること）をより顕著なものとすることができるという点より、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、炭素数6～30のアリール基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

[0045] また、上記一般式（1）中、 a は、1～5の整数であり、好ましくは2～4であり、より好ましくは2または3であり、さらに好ましくは3である。 a がかかる範囲内にあることで、露光感度および金属に対する耐食性をバランス良く向上させることができる。

[0046] 本発明の感放射線樹脂組成物中におけるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）の含有量は、脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対して、好ましくは1～15重量部であり、より好ましくは1.5～10重量部、さらに好ましくは2～7重量部であり、最も好ましくは3～6重量部である。スルホニウム塩系光酸発生剤（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露光感度、酸化性雰囲気中で焼成した後における透明性、および金属に対する耐食性をより良好なものとすることができる。

[0047] （架橋剤（C））

本発明の感放射線樹脂組成物は、上述した脂環式オレフィン重合体（A）、およびスルホニウム塩系光酸発生剤（B）に加えて、架橋剤（C）を含有する。本発明で用いる架橋剤（C）は、加熱により架橋剤分子間に架橋構造を形成するものや、脂環式オレフィン重合体（A）と反応して樹脂分子間に架橋構造を形成するものであり、具体的には、2以上の反応性基を有する化

合物が挙げられる。このような反応性基としては、例えば、アミノ基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、オキシタニル基、イソシアネート基が挙げられ、より好ましくはアミノ基、エポキシ基、オキシタニル基またはイソシアネート基であり、エポキシ基またはオキシタニル基がより好ましく、エポキシ基が特に好ましい。すなわち、架橋剤（C）としては、エポキシ基を2以上有する化合物、またはオキシタニル基を2以上有する化合物を用いることが特に好適であり、とりわけ、エポキシ基を2以上有する化合物を用いることが好適である。さらには、エポキシ基を2以上有する化合物に加えて、オキシタニル基を2以上有する化合物を併用することで、露光感度をより高めることができるため、これらを併用することも望ましい。

[0048] 架橋剤（C）の分子量は、特に限定されないが、通常、100～100,000、好ましくは100～50,000、より好ましくは200～10,000である。架橋剤（C）は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができ、特に、2種以上組み合わせて用いることにより、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露光感度、焼成後の形状保持性、および透明性をより良好なものとすることができる。

[0049] 架橋剤（C）の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド類；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N, N, N', N', N', N'-（ヘキサアルコキシアリル）メラミン等のメチロール基やイミノ基等を有していてもよいメラミン類（商品名「サイメル303、サイメル325、サイメル370、サイメル232、サイメル235、サイメル272、サイメル212、マイコート506」〔以上、サイテックインダストリーズ社製〕等のサイメルシリーズ、マイコートシリーズ）；N, N', N', N', N'-（テトラアルコキシアリル）グリコールウリル等のメチロ

ール基やイミノ基等を有していてもよいグリコールウリル類（商品名「サイメル1170」 {以上、サイテックインダストリーズ社製} 等のサイメルシリーズ）；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；1，4-ジ（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、1，4-ジ（ヒドロキシメチル）ノルボルナン；3-エチル-3 { [（3-エチルオキシタン-3-イル）メトキシ] メチル } オキシタン等のビスオキシタン類（商品名「OXT-121、OXT-221、RSOX、4，4'-BP OX」 {以上、東亜合成社製} 、トリスオキシタン類、ノボラック型オキシタン類（商品名「PNOX-1009」、東亜合成社製）、カリックスアレオン型オキシタンカルド型オキシタン類、ポリヒドロキシスチレン型オキシタン類などのオキシタン化合物；1，3，4-トリヒドロキシシクロヘキサン；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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエーテル、エポキシアクリレート重合体等のエポキシ化合物；を挙げることができる。

[0050] エポキシ化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性のエポキシ化合物（商品名「XD-1000」、日本化薬社製）、2，2-ビス（ヒドロキシメチル）1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する15官能性の脂環式エポキシ樹脂、商品名「EHPE3150」、ダイセル化学工業社製）、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ε-カプロラク톤（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ε－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；

[0051] 芳香族アミン型多官能エポキシ化合物（商品名「H－434」、東都化成工業社製）、イソシアヌル酸トリス（２，３－エポキシプロピル）（トリアジン骨格を有する多官能エポキシ化合物、商品名「TEPIC」、日産化学工業社製）、クレゾールノボラック型多官能エポキシ化合物（商品名「EON－1020」、日本化薬社製）、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物（エピコート152、154、ジャパンエポキシレジン社製）、ナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物（商品名EXA－4700、DIC株式会社製）、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物（商品名「SR-TMP」、阪本薬品工業株式会社製）、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」、阪本薬品工業株式会社製）、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」、阪本薬品工業株式会社製）、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」、阪本薬品工業株式会社製）、グリシドキシプロピルトリメチルシラン（商品名「Z－6040」、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。

[0052] 本発明の感放射線性樹脂組成物における架橋剤（C）の含有量は、格別制限されず、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜に求め

られる耐熱性の程度を考慮して任意に設定すればよいが、脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対して、通常、5～150重量部、好ましくは20～120重量部、より好ましくは30～100重量部である。架橋剤（C）が多すぎても少なすぎても耐熱性が低下する傾向がある。なお、架橋剤（C）として複数種類のものを用いる場合には、前記架橋剤（C）の含有量は、各架橋剤の含有量の合計値である。

[0053]（酸化防止剤（D））

また、本発明の感放射線樹脂組成物は、上述した脂環式オレフィン重合体（A）、スルホニウム塩系光酸発生剤（B）、および架橋剤（C）に加えて、酸化防止剤（D）をさらに含有していることが好ましい。酸化防止剤（D）としては、特に限定されないが、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。酸化防止剤を含有させることにより、得られる樹脂膜の耐光性、耐熱性を向上させることができる。

[0054] フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、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-*t*-アミル-6-[1-（3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル）エチル]フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されているアクリレート系化合物；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-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、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデン-ビス（6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、ビス（3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メタン、3,9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-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、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ペンタエリスリトール-テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート]、トリエチレングリコールビス [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、トコフェロールなどのアルキル置換フェノール系化合物；6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ) -2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルアニリノ) -2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6- (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ) -2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ) -1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などを用いることができる。

[0055] リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されているものであれば格別な制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリ

デンービス [フェニルジーアルキル (C 1 2 ~ C 1 5) ホスファイト]、
4, 4' - イソプロピリデンービス [ジフェニルモノアルキル (C 1 2 ~ C
1 5) ホスファイト]、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジートリデ
シルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、テトラキス (2, 4
- ジー t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスファイト、サ
イクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシルホスファイト)、サ
イクリックネオペンタンテトライルビス (イソデシルホスファイト)、サイ
クリックネオペンタンテトライルビス (ノニルフェニルホスファイト)、サ
イクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル
ホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4 - ジメ
チルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6 - ジー t - ブチルフェニルホスファイト) などのジホスファイト系化
合物などを用いることができる。これらの中でも、モノホスファイト系化
合物が好ましく、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニル
フェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) ホス
ファイトなどが特に好ましい。

[0056] イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3, 3' - チオジプロ
ピオネート、ジミリスチル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステア
リル 3, 3' - チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3, 3' -
チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (β - ラウリ
ル - チオ - プロピオネート)、3, 9 - ビス (2 - ドデシルチオエチル) -
2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどを用いる
ことができる。

[0057] これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、なかでも、ペンタエ
リスリトール - テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t e r t - ブチル - 4 - ヒ
ドロキシフェニル) プロピオナート] がより好ましい。

これらの酸化防止剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用
いることができる。

[0058] 本発明の感放射線樹脂組成物中における酸化防止剤（D）の含有量は、脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部であり、より好ましくは1～8重量部である。酸化防止剤の含有量が上記範囲にあると、得られる樹脂膜の耐光性および耐熱性をより良好なものとすることができる。

[0059] （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；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル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； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリ

ロラクトンなどの飽和 γ -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、脂環式オレフィン重合体（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、樹脂膜形成後に除去されることとなる。

[0060] 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、界面活性剤、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物、カップリング剤又はその誘導体、増感剤、塩基性化合物、光安定剤、消泡剤、顔料、染料、フィラー等のその他の配合剤；等を含含有していてもよい。これらのうち、たとえばカップリング剤又はその誘導体、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。

[0061] 界面活性剤は、ストリエーション（塗布筋あと）の防止等の目的で使用される。界面活性剤としては、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ポリオキシアルキレン系界面活性剤、メタクリル酸共重合体系界面活性剤、アクリル酸共重合体系界面活性剤などを挙げることができる。

[0062] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、「SH28PA」、「SH29PA」、「SH30PA」、「ST80PA」、「ST83PA」、「ST86PA」、「SF8416」、「SH203」、「SH230」、「SF8419」、「SF8422」、「FS1265」、「SH510」、「SH550」、「SH710」、「SH8400」、「SF8410」、「SH8700」、「SF8427」（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）、商品名「KP-321」、「KP-323」、「KP-324」、「KP-340」、「KP-341」（以上、信越化学工業株式会社製）、商

品名「TSF400」、「TSF401」、「TSF410」、「TSF4440」、「TSF4445」、「TSF4450」、「TSF4446」、「TSF4452」、「TSF4460」（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）、商品名「BYK300」、「BYK301」、「BYK302」、「BYK306」、「BYK307」、「BYK310」、「BYK315」、「BYK320」、「BYK322」、「BYK323」、「BYK331」、「BYK333」、「BYK370」、「BYK375」、「BYK377」、「BYK378」（以上、ビックケミー・ジャパン社製）などを挙げることができる。

[0063] フッ素系界面活性剤としては、例えば、フロリナート「FC-430」、「FC-431」（以上、住友スリーエム株式会社製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-393」（以上、旭硝子株式会社製）、エフトップ（登録商標）「EF301」、「EF303」、「EF351」、「EF352」（以上、株式会社ジェムコ製）、メガファック（登録商標）「F171」、「F172」、「F173」、「R-30」（以上、DIC株式会社製）などを挙げることができる。

ポリオキシアルキレン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートポリオキシエチレンジアルキルエステル類などを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。

[0064] 本発明の感放射線樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～0.5重量部であり、より好ましくは0.02～0.2重量部である。界面活性剤

の含有量が上記範囲にあると、ストリエーション（塗布筋あと）の防止効果をより高めることができる。

[0065] 酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、酸性基または加熱により酸性基を生じる熱潜在性酸性基を有するものであればよく、特に限定されないが、好ましくは脂肪族化合物、芳香族化合物、複素環化合物であり、さらに好ましくは芳香族化合物、複素環化合物である。

これらの酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、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。酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物を配合することにより、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焼成後の形状保持性をより高めることができる。

[0066] 酸性基を有する化合物の酸性基の数は、特に限定されないが、2つ以上の酸性基を有するものが好ましい。酸性基は、互いに同一であっても異なってもよい。

酸性基としては、酸性の官能基であればよく、その具体例としては、スルホン酸基、リン酸基等の強酸性基；カルボキシ基、チオール基およびカルボキシメチレンチオ基等の弱酸性基；が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基、チオール基またはカルボキシメチレンチオ基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。また、これらの酸性基の中でも、酸解離定数 pK_a が 3.5 以上 5.0 以下の範囲にあるものが好ましい。なお、酸性基が2つ以上ある場合は第一解離定数 pK_{a1} を酸解離定数とし、第一解離定数 pK_{a1} が上記範囲にあるものが好ましい。また、 pK_a は、希薄水溶液条件下で、酸解離定数 $K_a = [H_3O^+][B^-] / [BH]$ を測定し、 $pK_a = -\log K_a$ にしたがって、求められる。ここで BH は、有機酸を表し、 B^- は有機酸の共役塩基を表す。なお、 pK_a の測定方法は、例えば pH メータを用いて水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。

[0067] また、酸性基を有する化合物は、酸性基以外の置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、アルキル基、アリール基等の炭化水素基のほか、ハロゲン原子；アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基；アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基；等のプロトンをも有しない極性基、これらのプロトンをも有しない極性基で置換された炭化水素基、等を挙げることができる。

[0068] このような酸性基を有する化合物の具体例としては、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、グリコール酸、グリセリン酸、エタン二酸（「シュウ酸」ともいう。）、プロパン二酸（「マロン酸」ともいう。）、ブタン二酸（「コハク酸」ともいう。）、ペンタン二酸、ヘキサン二酸（「アジピン酸」ともいう。）、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、2-オキソプロパン酸、2-ヒドロキシブタン二酸、2-ヒドロキシプロパントリカルボン酸、メルカプトこはく酸、ジメルカプトこはく酸、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、2, 3, 4-トリメルカプト-1-ブタノール、2, 4-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、1, 3, 4-トリメルカプト-2-ブタノール、3, 4-ジメルカプト-1, 2-ブタンジオール、1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン等の脂肪族化合物；

[0069] 安息香酸、p-ヒドロキシベンゼンカルボン酸、o-ヒドロキシベンゼンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、3-フェニルプロパン酸、ジヒドロキシ安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸（「フタル酸」ともいう。）、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸（「イソフタル酸」ともいう。）、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸（「テレフタル酸」ともいう。）、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボ

ン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、2-(カルボキシメチル)安息香酸、3-(カルボキシメチル)安息香酸、4-(カルボキシメチル)安息香酸、2-(カルボキシカルボニル)安息香酸、3-(カルボキシカルボニル)安息香酸、4-(カルボキシカルボニル)安息香酸、2-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸、ジフェノール酸、2-メルカプト-6-ナフタレンカルボン酸、2-メルカプト-7-ナフタレンカルボン酸、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン等の芳香族化合物；

[0070] ニコチン酸、イソニコチン酸、2-フロ酸、ピロール-2, 3-ジカルボン酸、ピロール-2, 4-ジカルボン酸、ピロール-2, 5-ジカルボン酸、ピロール-3, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 5-ジカルボン酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 4-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸等の窒素原子を含む五員複素環化合物；チオフェン-2, 3-ジカルボン酸、チオフェン-2, 4-ジカルボン酸、チオフェン-2, 5-ジカルボン酸、チオフェン-3, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 5-ジカルボン酸、チアゾール-4, 5-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 4-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 5-ジカルボン酸、1, 2, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、3-アミノ-5-メルカ

プトー 1, 2, 4-チアジアゾール、2-アミノ-5-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ジメルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール、3-(5-メルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルスルファニル) こはく酸、2-(5-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルスルファニル) こはく酸、(5-メルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) 酢酸、(5-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) 酢酸、3-(5-メルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) プロピオン酸、2-(5-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) プロピオン酸、3-(5-メルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) コハク酸、2-(5-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) コハク酸、4-(3-メルカプトー 1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル) チオブタンスルホン酸、4-(2-メルカプトー 1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル) チオブタンスルホン酸等の窒素原子と硫黄原子を含む五員複素環化合物；

[0071] ピリジン-2, 3-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 6-ジカルボン酸、ピリダジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 6-ジカルボン酸、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、トリアジン-2, 4-ジカルボン酸、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプトー s-トリアジン、2-ジプロピルアミノ-4, 6-ジメルカプトー s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプトー s-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジメルカプトー s-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプトー s-トリアジン等の窒素原子を含む

六員複素環化合物；が挙げられる。

これらの中でも、得られる硬化膜の密着性をより高めることができるという観点から、酸性基の数は、2つ以上であることが好ましい。

[0072] 熱潜在性酸性基を有する化合物は、加熱により酸性の官能基を生じる基であればよく、その具体例としては、スルホニウム塩基、ベンゾチアゾリウム塩基、アンモニウム塩基、ホスホニウム塩基、ブロックカルボン酸基等が挙げられ、これらの中でも、スルホニウム塩基が好ましく、例えば、六フッ化リン系や六フッ化アンチモン系のスルホニウム塩基を用いることができる。このようなスルホニウム塩基としては、例えば、サンエイドS1シリーズ（100L，110L，150，180L、三新化学工業社製）等を用いることができる。

[0073] 本発明の感放射線樹脂組成物中における酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物の含有量は、脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～45重量部、さらに好ましくは2～40重量部、さらに好ましくは3～30重量部の範囲である。酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物の使用量を上記範囲とすることで、得られる樹脂膜の焼成後の形状保持性をより適切に高めることができる。

[0074] 塩基性化合物は化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することが出来る。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、および、第四級アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

[0075] 脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、N，N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 3. 0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、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-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

これらの塩基性化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0076] 本発明の感放射線樹脂組成物における塩基性化合物の含有量は、脂環式オレフィン重合体(A) 100重量部に対して、好ましくは0.001~1重量部であり、より好ましくは0.003~0.3重量部である。塩基性化合物の含有量が上記範囲にあると、感放射線樹脂組成物の保存安定性をより高めることができる。

[0077] 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。

[0078] 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 $0.5\mu\text{m}$ 程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

[0079] (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。

[0080] 本発明の電子部品としては、たとえば、基板上に各種素子が実装された構成を有するものや、MEMS技術により形成される各種デバイスなどが挙げられ、具体的には、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、固体撮像素子基板、LED（発光ダイオード）素子、MEMSミラーデバイスなどが挙げられ、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形成することによる特性向上効果が特に顕著であるという観点より、その表面に金属配線パターンを形成して用いられるものが好ましい。具体的には、本発明の感放射線樹脂組成物からなる樹脂膜は、LED（発光ダイオード）素子の層間絶縁膜用途や、MEMSミラーデバイスの保護膜用途、タッチセンサー用絶縁膜用途、チップサイズパッケージ用保護膜用途、多層配線プリント基板の再配線層用絶縁膜用途、MEMS構造体用途に好適に用いることができるため、これら各電子部品として好適に用いられる。

[0081] 本発明の電子部品において、本発明の感放射線樹脂組成物からなる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。

[0082] 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、 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 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。

[0083] 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。

[0084] 樹脂膜の厚さとしては、特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよいが、好ましくは0.1～100 μ m、より好ましくは0.5～50 μ m、さらに好ましくは0.5～30 μ mである。

[0085] 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、たとえば、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。

[0086] 活性放射線としては、感放射線樹脂組成物に含有されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）を活性化させ、スルホニウム塩系光酸発生剤（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、また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200～450nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～1,000mJ/cm²、好ましくは50～500mJ/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、樹脂膜を60～140℃程度の温度で1～10分間程度加熱処理する。

[0087] 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、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0088] アルカリ性化合物の水性溶液に用いられる水性媒体としては、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、界面活性剤等を適当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。

[0089] 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、現像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ブン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、100～300℃、好ましくは120～200℃の範囲である。

[0090] このようにして形成された樹脂膜は、パターン化した後に、架橋反応を行なうことができる。このような架橋は、感放射線樹脂組成物に含有させた架橋剤（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、オーブ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、オーブンを用いる場合は、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、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0091] 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。

なお、本発明の電子部品においては、電子部品の種類によっては、このようにしてパターン化された樹脂膜を形成した後に、さらに別の構成要素（たとえば、金属配線パターンや、ITO電極、配向膜など）の焼き固めを行うために、大気中などの酸化雰囲気における焼成が行われる。この際における焼成温度は、通常、150～350℃、好ましくは180～300℃、より好ましくは200～250℃である。なお、この際においては、本発明の感放射線樹脂組成物を用いて得られたパターン化された樹脂膜も、同様に、酸化雰囲気で焼成されることとなる。しかしその一方で、このようにして形成される樹脂膜は、上述した本発明の感放射線樹脂組成物を用いて得られるものであるため、このように酸化性雰囲気で焼成した後も高い透明性を実現できるものであり、そのため、その後に、別の構成要素（たとえば、金属配線パターンや、ITO電極、配向膜など）の形成が必要となる電子部品用途、具体的には、LED（発光ダイオード）素子、MEMSミラーデバイス、アクティブマトリックス基板、有機EL素子基板などの各種電子部品用途に好適である。また、これに加えて、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、露光感度が高いものであるため、製造時における放射線の照射量を低減することができ、これにより生産性を向上させることができる。さらには、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、金属に対する耐食性に優れるものであるため、微細な金属配線パターンを、高精度、かつ、高い信頼性で形成することができ、これにより、電子部品の小型・高性能化に資することもできる。

実施例

[0092] 以下に、実施例および比較例を挙げて、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、各特性の定義および評価方法は、以下のとおりである。

[0093] <露光感度>

シリコンウェハ基板上に、感放射線性樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレートを用いて90℃で2分間加熱乾燥（プリバーク）し

て、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。次いで、樹脂膜をパターンングするために、ステップタブレットマスクを介して、PLA501F（キャノン社製）を用いて、 $0\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ から $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ まで $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 毎に露光量を変化させることにより、露光工程を行った。次いで、ホットプレートを用いて 130°C で1分間加熱し、0.4重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、 25°C で100秒間現像処理を行ったのち、超純水で30秒間リンスすることにより、露光量の異なる露光パターンを有する樹脂膜と、シリコンウェハ基板とからなる積層体を得た。

そして、現像後の膜厚が塗布後の膜厚の95%以上となる露光量を算出し、これを露光感度とし求めた。この露光量が低いほど、低いエネルギーで、又は短い時間でパターンを形成することができるため、好ましい。

[0094] <耐熱透明性>

ガラス基板（コーニング社、製品名コーニング1737）上に、感放射線性樹脂組成物をスピコート法により塗布し、ホットプレートを用いて 90°C で2分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。次いで、この樹脂膜について、上記露光感度の評価にて求めた露光量にて空气中にて露光工程を行った。次いで、ホットプレートを用いて 130°C で1分間加熱し、0.4重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、 25°C で100秒間浸漬処理を行ったのち、超純水で30秒間洗浄を行った。次いで、オーブンを用いて、大気雰囲気下、 230°C で30分間加熱する酸化性雰囲気下でのポストベークを行うことで、樹脂膜が形成されたガラス基板からなる試験用試料を得た。そして、このようにして得られた酸化性雰囲気下でのベークを行った試験用試料について、分光光度計V-560（日本分光社製）を用いて $400\ \text{nm}$ から $700\ \text{nm}$ の波長で測定を行い、 $400\ \text{nm}$ の波長での測定結果を用いて、樹脂膜の光線透過率を求めた。なお、樹脂膜の光線透過率は、樹脂膜が付いていないガラス基板をブランクとして、樹脂膜の厚みを $2\ \mu\text{m}$ とした場合の換算値で算出した。

[0095] <耐金属腐食性>

ガラス基板（コーニング社、製品名コーニング1737）上に、スパッタ装置を用いて膜厚100nmのアルミニウム薄膜を形成した。次いで、フォトリソストを用いてアルミニウム薄膜のパターニングを行い、Al配線幅10μm、配線間距離10μmの楕型電極基板を作製した。楕型電極基板上に感放射線性樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレートを用いて90℃で2分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚2μmの樹脂膜を形成した。次いで、上記露光感度の評価にて求めた露光量にて空気中にて露光工程を行った。次いで、ホットプレートを用いて130℃で1分間加熱した。さらに、この樹脂膜について、0.4重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、25℃で100秒間浸漬処理を行ったのち、超純水で30秒間洗浄を行った。次いで、オーブンを用いて、大気雰囲気下、230℃で30分間加熱するポストベークを行うことで、樹脂膜が形成された耐金属腐食性試験用試料を得た。そして、得られた耐金属腐食性試験用試料を、15Vの電圧を印加した状態で温度60℃、湿度90%の恒温恒湿槽に入れ、100時間後、200時間後にそれぞれ試料を取り出し光学顕微鏡によって試料を観察し、以下の基準で、耐金属腐食性の評価を行った。

A：恒温恒湿槽投入200時間後まで、アルミニウム配線に変化はなかった。

B：恒温恒湿槽投入100時間後までは、アルミニウム配線に変化はなかったが、200時間後には、アルミニウム配線に腐食が確認された。

C：恒温恒湿槽投入100時間後に、アルミニウム配線に腐食が確認された。

[0096] 《合成例1》

<酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（A-1）の調製>

N-フェニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド（NBP1）40モル%、および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2.8部、

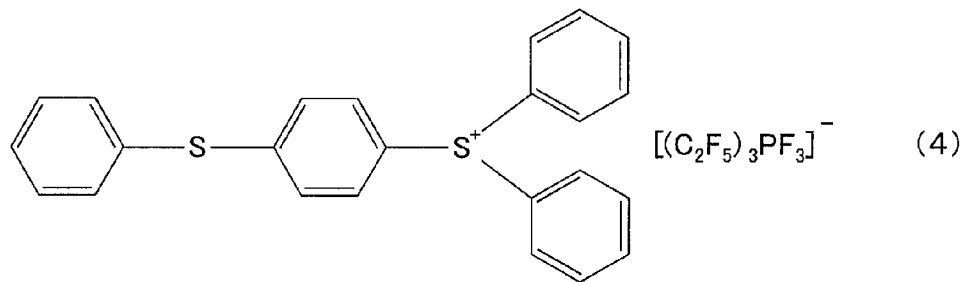
(1, 3-ジメシチルイミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド (Org. Lett., 第1巻, 953頁, 1999年に記載された方法で合成した) 0.02部、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル200部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ80℃にて4時間反応させて重合反応液を得た。

[0097] 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4MPaで、5時間攪拌して水素化反応を行い、脂環式オレフィン重合体(A-1)を含む重合体溶液を得た。得られた脂環式オレフィン重合体(A-1)の重合転化率は99.8%、ポリスチレン換算重量平均分子量は5,098、数平均分子量は3,227、分子量分布は1.58、水素添加率は99.9%であった。また、得られた脂環式オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液の固形分濃度は34.4重量%であった。

[0098] 《実施例1》

合成例1で得られた脂環式オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液290.7部(脂環式オレフィン重合体(A-1)として100部)、スルホニウム塩系光酸発生剤(B)として、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(商品名「CPI-210S」、サンアプロ社製、下記式(4)で示す化合物)1部、架橋剤(C)として、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2021P」、ダイセル化学工業社製)80部、酸化防止剤(D)として、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](商品名「Irganox1010」、BASF社製)6部、および、溶剤として、エチレングリコールジメチルエーテル200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。

[化5]



[0099] そして、上記にて得られた感放射線樹脂組成物を用いて、露光感度、耐熱透明性、および耐金属耐食性の各評価を行った。結果を表1に示す。

[0100] 《実施例2》

スルホニウム塩系光酸発生剤（B）としての4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェートの配合量を1部から、5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得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0101] 《実施例3》

スルホニウム塩系光酸発生剤（B）としての4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェートの配合量を1部から、10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得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0102] 《実施例4》

酸化防止剤（D）としてのペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕を配合しなかった以外は、実施例2と同様にして、感放射線樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0103] 《実施例5》

架橋剤（C）として、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80部の代わりに、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 ε -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）80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得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0104] 《実施例6》

架橋剤（C）として、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80部の代わりに、3-エチル-3-{[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキシタン（商品名「アロンオキシタン OXT-221」、東亜合成社製）80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得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0105] 《実施例7》

架橋剤（C）としての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の配合量を80部から、10部に変更し、かつ、架橋剤（C）として、3-エチル-3-{[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキシタン（商品名「アロンオキシタン OXT-221」、東亜合成社製）70部をさらに配合した以外は、実施例2と同様にして、感放射線樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0106] 《比較例1》

スルホニウム塩系光酸発生剤（B）としての4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート5部の代わりに、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート（商品名「CPI-100P」、サンアプロ社製）5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得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0107] 《比較例2》

スルホニウム塩系光酸発生剤（B）としての4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート5部の代わりに、トリルクミ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（商品名「ロードシルフォトイニシエーター 2074」、ローディア社製）5部を使用した以外は、実施例2と同様にし、感放射線樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0108] 《比較例3》

スルホニウム塩系光酸発生剤（B）としての4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート5部の代わりに、4-（2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（商品名「アデカオプトマー SP-172」、ADEKA社製）5部を使用した以外は、実施例2と同様にし、感放射線樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0109]

[0110] 表 1 に示すように、酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（A）、上記一般式（1）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）、および架橋剤（C）を含有してなる感放射線樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、露光感度が高く、耐熱透明性（酸化性雰囲気中で焼成した後における透明性）および耐金属腐食性に優れたものであった（実施例 1～7）。

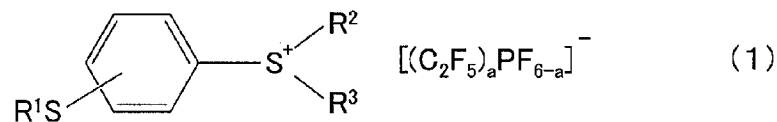
[0111] 一方、上記一般式（1）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）の代わりに、アニオン構造の異なるスルホニウム塩を用いた場合や、異なる化学構造を有するスルホニウム塩系化合物を用いた場合には、得られる樹脂膜は、耐金属性に劣るものであった（比較例 1，3）。

また、光酸発生剤として、芳香族ヨードニウム錯塩系の化合物を用いた場合には、得られる樹脂膜は、耐熱透明性に劣るものであった（比較例 2）。

請求の範囲

[請求項1] 酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（A）、下記一般式（1）で表されるスルホニウム塩系光酸発生剤（B）、および架橋剤（C）を含有してなる感放射線樹脂組成物。

[化6]



（上記一般式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30の複素環基、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基または炭素数2～30のアルキニル基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 a は、1～5の整数である。）

[請求項2] 前記一般式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、炭素数6～30のアリール基である請求項1に記載の感放射線樹脂組成物。

[請求項3] 前記一般式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、フェニル基である請求項2に記載の感放射線樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式（1）中、 a は、3である請求項1～3のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物。

[請求項5] 酸化防止剤（D）をさらに含有する請求項1～4のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物。

[請求項6] 前記酸性基を有する脂環式オレフィン重合体（A）100重量部に対する、前記スルホニウム塩系光酸発生剤（B）の含有割合が、1～15重量部である請求項1～5のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物。

[請求項7] 前記架橋剤（C）が、エポキシ基を2つ以上有する化合物である請求項1～6のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物。

- [請求項8] 前記架橋剤（C）が、オキセタニル基を2以上有する化合物である請求項1～7のいずれかに記載の感放射線樹脂組成物。
- [請求項9] 前記架橋剤（C）が、エポキシ基を2つ以上有する化合物およびオキセタニル基を2以上有する化合物である請求項7または8に記載の感放射線樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～9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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01) i, G03F7/038(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)

G03F7/004-7/18

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2014-137424 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 July 2014 (28.07.2014), claims; paragraphs [0093] to [0099]; examples (Family: none)	1-5, 7-8, 10 6, 9
A	JP 2006-265322 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; paragraph [0018]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 5240380 B1 (JSR Corp.), 17 July 2013 (17.07.2013), claims; paragraphs [0038], [0087]; examples 3 to 10 & JP 2013-209607 A & JP 2013-210606 A & US 2013/0012618 A1 & KR 10-2013-0005226 A & TW 201302894 A & KR 10-2014-0021699 A	1-10

☒ 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
27 October, 2014 (27.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/026401 A1 (JSR Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0044], [0073]; examples 1, 3 to 4 & JP 4983798 B2 & US 2009/0239080 A1 & KR 10-2009-0055025 A	1-10
A	JP 2010-197996 A (JSR Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; paragraph [0028]; example 4 & JP 2014-44438 A & US 2010/0196822 A1	1-10
A	WO 2008/117619 A1 (JSR Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraph [0040]; examples 1, 3 to 5 & TW 200905383 A	1-10
A	JP 2010-256508 A (JSR Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraph [0048]; examples 1 to 11, 13 to 17 (Family: none)	1-10
A	WO 2010/050357 A1 (JSR Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; example 4 & JP 2010-102271 A & JP 2010-122534 A & US 2011/0172349 A1 & KR 10-2011-0069788 A & TW 201022298 A	1-10
A	WO 2010/067665 A1 (JSR Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; example 4 & JP 2010-134387 A & JP 2010-134388 A & TW 201030460 A	1-10
A	WO 2012/081507 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0026] to [0036]; example 3 & JP 2012-141578 A & US 2013/0235119 A1 & EP 2628050 A1 & CN 103261967 A	1-10
A	WO 2005/116038 A1 (San-Apro Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), claims; paragraphs [0003], [0081] to [0082]; example 1 & JP 5095208 B2 & US 2007/0225458 A1 & EP 1752463 A1 & CN 1989145 A & KR 10-2007-0029211 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(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（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	JP 2014-137424 A（住友ベークライト株式会社）2014. 07. 28, 【特許請求の範囲】, 段落【0093】－【0099】, 【実施例】（ファミリーなし）	1-5, 7-8, 10 6, 9
A	JP 2006-265322 A（日本ゼオン株式会社）2006. 10. 05, 【特許請求の範囲】, 段落【0018】, 【実施例】（ファミリーなし）	1-10

☒ 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

2 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2 H

5 2 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5240380 B1 (J S R株式会社) 2013.07.17, 【特許請求の範囲】, 段落【0038】, 【0087】, 実施例3-10 & JP 2013-209607 A & JP 2013-210606 A & US 2013/0012618 A1 & KR 10-2013-0005226 A & TW 201302894 A & KR 10-2014-0021699 A	1-10
A	WO 2008/026401 A1 (J S R株式会社) 2008.03.06, 請求の範囲, 段落[0044], [0073], 実施例1, 3-4 & JP 4983798 B2 & US 2009/0239080 A1 & KR 10-2009-0055025 A	1-10
A	JP 2010-197996 A (J S R株式会社) 2010.09.09, 【特許請求の範囲】, 段落【0028】, 実施例4 & JP 2014-44438 A & US 2010/0196822 A1	1-10
A	WO 2008/117619 A1 (J S R株式会社) 2008.10.02, 請求の範囲, 段落[0040], 実施例1, 3-5 & TW 200905383 A	1-10
A	JP 2010-256508 A (J S R株式会社) 2010.11.11, 【特許請求の範囲】, 段落【0048】, 実施例1-11, 13-17 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2010/050357 A1 (J S R株式会社) 2010.05.06, 請求の範囲, 実施例4 & JP 2010-102271 A & JP 2010-122534 A & US 2011/0172349 A1 & KR 10-2011-0069788 A & TW 201022298 A	1-10
A	WO 2010/067665 A1 (J S R株式会社) 2010.06.17, 請求の範囲, 実施例4 & JP 2010-134387 A & JP 2010-134388 A & TW 201030460 A	1-10
A	WO 2012/081507 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 2012.06.21, CLAIMS, [0026]-[0036], Example 3 & JP 2012-141578 A & US 2013/0235119 A1 & EP 2628050 A1 & CN 103261967 A	1-10
A	WO 2005/116038 A1 (サンアプロ株式会社) 2005.12.08, 請求の範囲, 段落[0003], [0081]-[0082], 実施例1 & JP 5095208 B2 & US 2007/0225458 A1 & EP 1752463 A1 & CN 1989145 A & KR 10-2007-0029211 A	1-10