

明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、硬化物、電子部品、及び硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物、硬化物、電子部品、及び硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子端末機器の高機能化、小型化、薄型化、及び軽量化が進んでいる。これらの電子端末機器には半導体装置が具備されており、例えば、プロセッサやメモリなどが挙げられる。半導体装置の表面保護層や層間絶縁層、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機ＥＬ」）ディスプレイの絶縁層や薄層トランジスタ（以下、「ＴＦＴ」）基板の平坦化層における代表的な材料として、耐熱性や電気絶縁性等に優れたポリイミドやポリベンゾオキサゾール等の樹脂が挙げられる。さらに生産性向上のため、ポジ型又はネガ型の感光性を付与した感光性ポリイミド・ポリベンゾオキサゾール材料及び感光性ポリイミド前駆体・ポリベンゾオキサゾール前駆体の検討も行われている。

[0003] 半導体の用途拡大や性能向上に伴い、製造工程の効率化によるコスト削減及び高集積化の取り組みがされており、多層の金属再配線を形成する半導体装置が注目されている。このような多層の金属再配線における層間絶縁層に用いられる材料には、多層化に伴う応力に耐えるための高い機械物性が求められている。さらにフォトリソグラフィーによってポジ型又はネガ型のパターン形成をする際における現像残渣抑制も両立する必要がある。加えて、半導体装置の高集積化に伴う配線微細化により、電気絶縁性に関する信頼性も求められるため、高いマイグレーション耐性も要求される。

[0004] また近年用いられているメモリや半導体パッケージ作製時に用いるモールド樹脂などは耐熱性が低く、高温プロセスが適用できないという制約がある

。そのため、半導体装置の表面保護層や層間絶縁層に用いられる材料には250℃以下、さらに望ましくは220℃以下の低温での加熱でも硬化可能であり、高い機械物性を有することも求められている。

- [0005] 機械物性を向上させた材料としては、例えば、ポリイミドの主鎖に柔軟なポリオキシアルキレン構造を導入した組成物（例えば、特許文献1参照）が挙げられる。また低温での加熱でも硬化可能な材料としては、例えば、ポリイミドやポリベンゾオキサゾール等の樹脂と熱架橋剤とを含有する組成物（例えば、特許文献2参照）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2012-208360号公報
特許文献2：特開2007-016214号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1又は特許文献2に記載の組成物は、現像残渣を抑制しつつ、低温での加熱においても優れた機械物性及びマイグレーション耐性を有する硬化物を提供するには課題があった。そのため感光性組成物には、更なる特性向上が望まれていた。本発明は、現像残渣を抑制しつつ、優れた機械物性を有し、かつマイグレーション耐性に優れる電子部品に具備される硬化物を提供することを目的とする。また本発明の別の目的は、マイグレーション耐性に優れる電子部品を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 上述した課題を解決するために、本発明の感光性組成物及び電子部品は、以下の〔1〕～〔20〕の構成を有する。
- [0009] 〔1〕（A）バインダー樹脂及び（C）感光剤を含有し、さらに（B）ラジカル重合性化合物及び／又は（F）架橋剤を含有する感光性組成物であって、

該（Ａ）バインダー樹脂が、以下の（Ａ１）樹脂及び／又は（Ａ２）樹脂を含有し、

以下の条件（ α ）を満たす、感光性組成物。

（Ａ１）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

（Ａ２）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

（ α ）さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（１ｘ）の条件を満たす

（１ｘ）該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が０．０１０～１，０００質量ｐｐｍ。

[0010] [２] 前記スルホン酸、並びに、前記リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステル（以下、「リン元素を含む有機酸」）が、以下の特定の置換基 a を有し、
前記フッ素元素を含むカルボン酸が、以下の特定の置換基 b を有し、
前記条件（ α ）が下記条件（ $\alpha 2$ ）であって、かつ下記条件（ $\alpha 2$ ）を満たす、前記〔１〕に記載の感光性組成物。

（ $\alpha 2$ ）さらに、以下の特定の置換基 a を有するスルホン酸、以下の特定の置換基 a を有するリン元素を含む有機酸、及び以下の特定の置換基 b を有するフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（１ｙ）の条件を満たす

特定の置換基 a：炭素数１～１８の１～２価の脂肪族基、炭素数４～１８の１～２価の脂環式基、炭素数６～１５の１～２価の芳香族基、炭素数１～１

8の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

特定の置換基b：炭素数1～18の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

(1y) 該感光性組成物の全固形分に占める該特定の置換基aを有するスルホン酸、該特定の置換基aを有するリン元素を含む有機酸、及び該特定の置換基bを有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0011] [3] 前記条件(α2)が下記条件(α3)であって、かつ下記条件(α3)を満たし、

前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロトルエンスルホン酸、テトラフルオロキシレンスルホン酸、トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメチルトルエンスルホン酸、及びトリフルオロメチルキシレンスルホン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、

前記フッ素元素を含むカルボン酸が、トリフルオロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンカルボン酸、ヘキサフルオロ安息香酸、及びトリフルオロメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有する、前記[2]に記載の感光性組成物。

(α3) さらに、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有し、かつ下記(1z)の条件を満たす

(1z) 該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0012] [4] さらに、以下の条件(β)を満たす、前記[1]～[3]のいずれ

かに記載の感光性組成物。

(β) さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(2x)の条件を満たす

(2x) 該感光性組成物の全固形分に占める塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010~1,000質量ppm。

[0013] [5] さらに、以下の条件(γ)を満たす、前記[1]~[4]のいずれかに記載の感光性組成物。

(γ) さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(3)の条件を満たす

(3) 該感光性組成物中に占めるベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010~1,000質量ppm。

[0014] [6] 前記(A)バインダー樹脂が前記(A1)樹脂を含み、

該(A1)樹脂が、以下の(A1-1)樹脂、(A1-2)樹脂、(A1-3)樹脂、(A1-4)樹脂、(A1-5)樹脂、(A1-6)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種類以上を含有する、前記[1]~[5]のいずれかに記載の感光性組成物。

(A1-1)樹脂：ポリイミド

(A1-2)樹脂：ポリイミド前駆体

(A1-3)樹脂：ポリベンゾオキサゾール

(A1-4)樹脂：ポリベンゾオキサゾール前駆体

(A1-5)樹脂：ポリアミドイミド

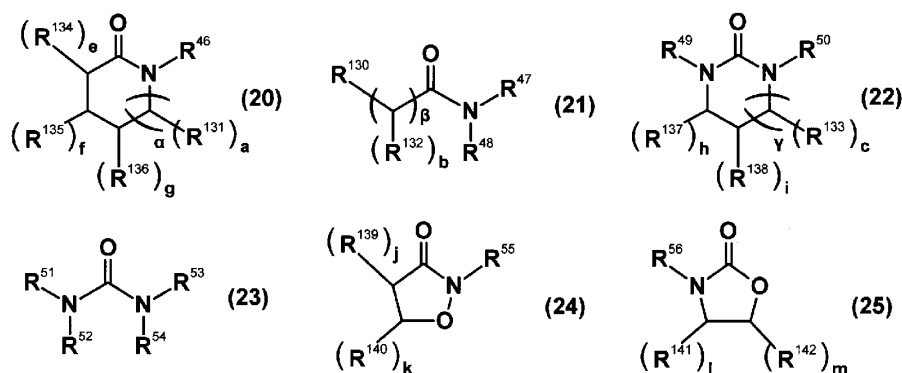
(A1-6)樹脂：ポリアミドイミド前駆体。

[0015] [7] さらに、一般式(20)で表される環状アミド化合物、一般式(21)で表されるアミド化合物、一般式(22)で表される環状ウレア化合物

、一般式（２３）で表されるウレア化合物、一般式（２４）で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式（２５）で表されるイソオキサゾリドン化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（４）の条件を満たす、前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感光性組成物。

（４）該感光性組成物の全固形分に占める一般式（２０）で表される環状アミド化合物、一般式（２１）で表されるアミド化合物、一般式（２２）で表される環状ウレア化合物、一般式（２３）で表されるウレア化合物、一般式（２４）で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式（２５）で表されるイソオキサゾリドン化合物の含有量の合計が０．０１０～５．０質量％

[0016] [化1]



[0017] 一般式（２０）～（２５）において、 $R^{46} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数４～１０のシクロアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数１～６のヒドロキシアルキル基を表す。 R^{130} は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数１～６のヒドロキシアルキル基、炭素数１～６のヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数１～６のモノアルキルアミノ基、又は炭素数２～１２のジアルキルアミノ基を表す。 $R^{131} \sim R^{142}$ は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基を表す。 α 、 β 、及び γ は、それぞれ独立して、０～６の整数を表す。 a 、 b 、 c 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、及び m は、それぞれ独立して、０～２の整数を表す。 α が０の場合、 a は０である。 β が０の場合、

bは0である。γが0の場合、cは0である。

[0018] [8] さらに、ナトリウム元素を含む成分、カリウム元素を含む成分、マグネシウム元素を含む成分、カルシウム元素を含む成分、鉄元素を含む成分、銅元素を含む成分、及びクロム元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(5)の条件を満たす、前記[1]～[7]のいずれかに記載の感光性組成物。

(5) 該感光性組成物の全固形分に占めるナトリウム元素、カリウム元素、マグネシウム元素、カルシウム元素、鉄元素、銅元素、及びクロム元素の含有量の合計が0.010～500質量ppm。

[0019] [9] 前記(C)感光剤が(C1)光重合開始剤を含有し、該(C1)光重合開始剤が、(C1-1)オキシムエステル系化合物及び／又は(C1-2)ホスフィンオキシド系化合物を含有する、前記[1]～[8]のいずれかに記載の感光性組成物。

[0020] [10] さらに、酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(6)の条件を満たす、
及び／又は、

さらに、アルドオキシム化合物及び／又はケトオキシム化合物を含有し、かつ下記(7)の条件を満たす、前記[1]～[9]のいずれかに記載の感光性組成物。

(6) 該感光性組成物の全固形分に占める酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸の含有量の合計が0.010～500質量ppm

(7) 該感光性組成物の全固形分に占めるアルドオキシム化合物及びケトオキシム化合物の含有量の合計が0.010～500質量ppm。

[0021] [11] さらに、塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(8)

及び／又は（９）の条件を満たす、

及び／又は、

さらに水を含育し、かつ下記（１０）の条件を満たす、前記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の感光性組成物。

（８）該感光性組成物の全固形分に占める塩素元素及び臭素元素の含有量の合計が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

（９）該感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

（１０）該感光性組成物中に占める水の含有量が０．０１０～３．０質量％。

[0022] 〔１２〕さらに下記（１α）の条件を満たす、前記〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の感光性組成物。

（１α）該感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量が１，０００質量ｐｐｍ以下。

[0023] 〔１３〕さらに、以下の条件（δ）、条件（ε）、及び条件（ζ）のうち少なくとも１つを満たす、前記〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の感光性組成物。

（δ）前記（Ｂ）ラジカル重合性化合物が、以下の（Ｂ１）第１重合性化合物及び（Ｂ２）第２重合性化合物を含有する

（ε）前記（Ｂ）ラジカル重合性化合物が、以下の（Ｂ３）第３重合性化合物及び（Ｂ４）第４重合性化合物を含有する

（ζ）前記（Ｂ）ラジカル重合性化合物が、以下の（Ｂ１）第１重合性化合物又は（Ｂ２）第２重合性化合物を含有し、さらに、以下の（Ｂ３）第３重合性化合物又は（Ｂ４）第４重合性化合物を含有する

（Ｂ１）第１重合性化合物：下記（Ⅰ－ｂ１）構造を有し、さらに少なくとも２つのラジカル重合性基を有する化合物

（Ⅰ－ｂ１）構造：脂環式構造を含む構造及び／又はヘテロ脂環式構造を含む構造

(B 2) 第2重合性化合物：下記(1-b 2)構造及び(11-b 2)構造を有し、さらに少なくとも2つのラジカル重合性基を有する化合物

(1-b 2) 構造：芳香族構造を含む構造

(11-b 2) 構造：脂肪族構造を含む構造

(B 3) 第3重合性化合物：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有し、さらに下記(1-b 3)構造を有する化合物

(1-b 3) 構造：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基間を最小原子数4～10個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造

(B 4) 第4重合性化合物：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有し、さらに下記(1-b 4)構造を有する化合物

(1-b 4) 構造：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基間を最小原子数11～45個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造。

[0024] [14] さらに(G)無機粒子を含有し、

該(G)無機粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、酸化バナジウム粒子、酸化クロム粒子、酸化鉄粒子、酸化コバルト粒子、酸化銅粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化ニオブ粒子、酸化スズ粒子、及び酸化セリウム粒子からなる群より選ばれる一種以上を含有する、前記[1]～[13]のいずれかに記載の感光性組成物。

[0025] [15] (A)バインダー樹脂及び(C)感光剤を含有し、さらに(B)ラジカル重合性化合物及び／又は(F)架橋剤を含有する感光性組成物であって、

該(A)バインダー樹脂が、以下の(A1)樹脂及び／又は(A2)樹脂を含有し、

以下の条件(α)、条件(β)、及び条件(γ)からなる群より選ばれる一種以上を満たす、感光性組成物。

(A1)樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

(A2) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

(α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(1x)の条件を満たす

(1x) 該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

(β) さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(2x)の条件を満たす

(2x) 該感光性組成物の全固形分に占める塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

(γ) さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(3)の条件を満たす

(3) 該感光性組成物中に占めるベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0026] [16] 前記[1]～[15]のいずれかに記載の感光性組成物を成膜した、感光性組成物被膜及び支持体を有する、感光性組成物フィルム。

[0027] [17] 前記[1]～[15]のいずれかに記載の感光性組成物を硬化した硬化物。

[0028] [18] 前記[17]に記載の硬化物を具備する電子部品。

[0029] [19] (1) 基板上に、前記[1]～[15]のいずれかに記載の感光

性組成物の塗膜を成膜する工程、

(2) 前記感光性組成物の塗膜にフォトリソマスクを介して活性化学線を照射する工程、

(3) 現像液を用いて現像し、前記感光性組成物のパターンを形成する工程、及び、

(4) 前記パターンを加熱し、前記感光性組成物の硬化パターンを得る工程、を有する、硬化物の製造方法。

[0030] [20] 硬化物を具備する電子部品であって、

該硬化物が、以下の(XA1)樹脂及び／又は(XA2)樹脂を含有し、以下の条件(X α)を満たす、電子部品。

(XA1) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

(XA2) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

(X α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(X1x)の条件を満たす

(X1x) 該硬化物中のスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1.000質量ppm。

発明の効果

[0031] 本発明の感光性組成物によれば、現像後の残渣抑制が可能であり、樹脂の架橋度向上や閉環反応促進により、低温での加熱においても機械物性に優れた硬化物を提供することができる。加えて、マイグレーション耐性に優れた電子部品に具備される硬化物を提供可能である。また本発明の電子部品によ

れば、マイグレーション耐性に優れる電子部品を提供可能である。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]バンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の第1の態様である感光性組成物、本発明の第2の態様である感光性組成物について述べる。なお本発明の感光性組成物と記載する場合、本発明の第1の態様及び第2の態様である感光性組成物に関する記載である。一方、特定の態様の感光性組成物について述べる場合、本発明の第1の態様である感光性組成物などと記載する。ただし、本発明は以下の各実施の形態に限定されるものではなく、発明の目的を達成でき、かつ、発明の要旨を逸脱しない範囲内においての種々の変更は当然ありえる。なお樹脂の主鎖とは、構造単位を含む樹脂を構成する鎖のうち最も鎖長が長いものをいう。樹脂の側鎖とは、構造単位を含む樹脂を構成する鎖のうち、主鎖から分岐した又は主鎖に結合した、主鎖よりも鎖長が短いものをいう。樹脂の末端とは主鎖を封止する構造をいい、例えば、末端封止剤などに由来する構造である。また「***結合」や「***基」を含む、炭化水素基やアルキレン基とは、「***結合」や「***基」が結合した、炭化水素基やアルキレン基、又は、「***結合」や「***基」によって連結された、少なくとも2つの炭化水素基や少なくとも2つのアルキレン基をいう。

[0034] <感光性組成物>

本発明の第1の態様である感光性組成物は上記の[1]の構成を有する。本発明の第2の態様である感光性組成物は上記の[15]の構成を有する。スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸をまとめて、以下、「特定の有機酸」という場合もある。塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフ

ッ化物イオンをまとめて、以下、「特定のアニオン」という場合もある。ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンをまとめて、以下、「特定の芳香族化合物」という場合もある。

[0035] 上記の構成とすることで、本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制が可能であり、樹脂の架橋度向上や閉環反応促進により、低温での加熱においても機械物性に優れる硬化物を提供することができる。加えて、マイグレーション耐性に優れる電子部品に具備される硬化物を提供可能である。これは感光性組成物中に上記の特定の芳香族化合物、特定のアニオン、又は特定の有機酸を微量含有させることで、配線に感光性組成物のパターンを形成する際、開口部に相当する配線表面がこれらの特定の芳香族化合物、特定のアニオン、又は特定の有機酸によって表面改質されると推定される。そのため、配線表面への残渣付着防止により、現像後の残渣抑制の効果を奏功すると考えられる。

[0036] また上記の特定の芳香族化合物と、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、及びそれらの前駆体などの芳香環を有する樹脂との π 電子相互作用や、ポリシロキサンなどの空の原子軌道である3d軌道を有するケイ素原子を含む樹脂との π 電子による配位結合により、これらの樹脂が局所的に配向した状態にあると推定される。その結果、効率的に樹脂間の架橋反応や樹脂の閉環反応が進行するため、低温での加熱においても優れた機械物性を奏功すると考えられる。一方、上記の特定のアニオンや特定の有機酸は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、及びそれらの前駆体などの芳香環を有する樹脂における、芳香環上での架橋反応や樹脂の閉環反応、ポリシロキサンなどのシラノール基を有する樹脂における架橋反応を促進する触媒として機能すると考えられる。その結果、効率的に架橋反応や閉環反応が進行するため、低温での加熱においても優れた機械物性を奏功すると考えられる。

[0037] また意図的にこれらの特定の芳香族化合物、特定のアニオン、又は特定の有機酸を微量含有させることで、感光性組成物の硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されることが考えられる。またポリイミド、ポリベンゾ

キサゾール、及びそれらの前駆体など樹脂中の芳香環や、ポリシロキサンなどの樹脂中のシラノール基も、分極構造や電荷バランスの制御に寄与すると考えられる。それにより、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物に起因するイオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションを抑制することで、優れたマイグレーション耐性の効果を奏功すると推定される。また配線中の金属のマイグレーション抑制や凝集抑制により、電子部品、半導体装置、表示装置、及び金属張積層板における高信頼性の効果を奏功すると推定される。

[0038] < (A) バインダー樹脂 >

本発明の感光性組成物は、(A) バインダー樹脂を含有する。(A) バインダー樹脂とは、組成物を硬化した硬化物中に少なくとも一部が残存する耐熱性を有する樹脂である。(A) バインダー樹脂は、反応によって架橋構造が形成されて硬化する樹脂が好ましい。反応は、加熱によるもの、エネルギー線の照射によるもの等、特に限定されるものではなく、後述する(F) 架橋剤によって架橋構造が形成されても構わない。(A) バインダー樹脂は、熱硬化性樹脂が好ましい。

[0039] (A) バインダー樹脂は、アルカリ可溶性樹脂又は有機溶剤可溶性樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂とは、酸性基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性を有する樹脂をいう。有機溶剤可溶性樹脂とは、有機溶剤可溶性構造を有し、有機溶剤の現像液に対する溶解性を有する樹脂をいう。本発明の感光性組成物中のアルカリ可溶性樹脂及び有機溶剤可溶性樹脂は、後述する(C) 感光剤によって、組成物にポジ型又はネガ型の感光性が付与され、アルカリ現像液又は有機溶剤で現像することでポジ型又はネガ型のパターンを形成可能な溶解性を有する樹脂が好ましい。(A) バインダー樹脂は樹脂の構造単位中に酸性基を有することがより好ましい。(A) バインダー樹脂が有する酸性基は、フェノール性水酸基、ヒドロキシイミド基、ヒドロキシアミド基、シラノール基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)メチロール基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、又はスルホン酸基が

好ましい。なお（Ａ）バインダー樹脂が後述する下記（Ｐ１ａ）及び／又は（Ｐ２ａ）の条件を満たす場合、又は、本発明の感光性組成物が後述する下記（１α）の条件を満たす場合、（Ａ）バインダー樹脂が有する酸性基は、フェノール性水酸基、ヒドロキシイミド基、ヒドロキシアミド基、シラノール基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、又はスルホン酸基が好ましい。

[0040] （Ａ）バインダー樹脂は、ラジカル重合性基を有することが好ましく、樹脂の構造単位中にラジカル重合性基を有することがより好ましい。ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和二重結合基を有することが好ましく、光反応性基、炭素数２～５のアルケニル基、又は炭素数２～５のアルキニル基がより好ましい。光反応性基は、スチリル基、シンナモイル基、マレイミド基、ナジイミド基、又は（メタ）アクリロイル基が好ましく、露光時の感度向上及び低温での加熱におけるラジカル重合促進の観点から、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。一方、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基は、ビニル基、アリル基、２－メチルー２－プロペニル基、クロトニル基、２－メチルー２－ブテニル基、３－メチルー２－ブテニル基、２，３－ジメチルー２－ブテニル基、エチニル基、又は２－プロパルギル基が好ましく、露光時の感度向上及び低温での加熱におけるラジカル重合促進の観点から、ビニル基又はアリル基がより好ましい。

[0041] <（Ａ１）樹脂、（Ａ２）樹脂、及び（Ａ３）樹脂>

本発明の感光性組成物は、（Ａ）バインダー樹脂が、以下の（Ａ１）樹脂及び／又は（Ａ２）樹脂を含有する。また本発明の感光性組成物は、（Ａ）バインダー樹脂が、さらに以下の（Ａ３）樹脂を含有することが好ましい。

（Ａ１）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

（Ａ２）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

(A 3) 樹脂：ラジカル重合性基を有する樹脂。

[0042] (A 1) 樹脂は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらの前駆体、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体など、樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種類以上を含む樹脂である。(A 3) 樹脂は、樹脂の主鎖、樹脂の側鎖、及び樹脂の末端のうち少なくとも1つに(メタ)アクリロイル基などのラジカル重合性基を有する樹脂である。ラジカル重合性基に関する例示及び好ましい記載は、上記の(A)バインダー樹脂における記載の通りである。

[0043] なお(A 1)樹脂、(A 2)樹脂、及び(A 3)樹脂は、これらの中で、それぞれが、別の樹脂を構成する構造や基を有する場合は、以下の規則によりいずれかに分類するものとする。ある樹脂が(A 1)樹脂、(A 2)樹脂、及び(A 3)樹脂のうち、2つ以上に該当しうる場合は、以下のようにしていずれの樹脂に該当するか決定する。すなわち、樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造(以下、「イミド構造等」)からなる群より選ばれる一種類以上を含む樹脂が、樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する場合、当該樹脂は(A 1)樹脂に該当するものとする。またイミド構造等を含む構造単位を有する樹脂が、ラジカル重合性基を有する場合、当該樹脂は(A 1)樹脂に該当するものとする。また樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂が、ラジカル重合性基を有する場合、当該樹脂は(A 2)樹脂に該当するものとする。またイミド構造等を含む構造単位を有する樹脂が、樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有し、さらにラジカル重合性基を有する場合、当該樹脂は(A 1)樹脂に該当するものとする。

[0044] 本発明の感光性組成物は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、(A 1)樹脂を含有することが好ましく、現像後の残渣抑制及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、(A

1) 樹脂及び(A2)樹脂を含有することがより好ましい。また本発明の感光性組成物は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、(A1)樹脂及び/又は(A2)樹脂を含有し、さらに(A3)樹脂を含有することが好ましい。また本発明の感光性組成物は、これらの観点から、(A1)樹脂、(A2)樹脂、及び(A3)樹脂を含有することがさらに好ましい。

[0045] <(A1)樹脂>

(A1)樹脂は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、以下の(A1-1)樹脂、(A1-2)樹脂、(A1-3)樹脂、(A1-4)樹脂、(A1-5)樹脂、(A1-6)樹脂、(A1-7)樹脂、(A1-8)樹脂、マレイミド樹脂、マレイミドースチレン樹脂、マレイミドートリアジン樹脂、マレイミドーオキサジン樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましく、(A1-1)樹脂、(A1-2)樹脂、(A1-3)樹脂、(A1-4)樹脂、(A1-5)樹脂、(A1-6)樹脂、(A1-7)樹脂、(A1-8)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種以上を含有することがより好ましく、(A1-1)樹脂、(A1-2)樹脂、(A1-3)樹脂、(A1-4)樹脂、(A1-5)樹脂、(A1-6)樹脂、(A1-7)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体(以下、「ポリイミド系の樹脂」)からなる群より選ばれる一種以上を含有することがさらに好ましい。(A1)樹脂は、単一の樹脂又はそれらの共重合体のいずれであっても構わない。

(A1-1)樹脂：ポリイミド

(A1-2)樹脂：ポリイミド前駆体

(A1-3)樹脂：ポリベンゾオキサゾール

(A1-4)樹脂：ポリベンゾオキサゾール前駆体

(A1-5)樹脂：ポリアミドイミド

(A 1-6) 樹脂：ポリアミドイミド前駆体

(A 1-7) 樹脂：ポリアミド

(A 1-8) 樹脂：ポリシロキサン。

[0046] 上記のような(A 1)樹脂は、樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、又はシロキサン構造を有することで、機械物性向上の効果が得られる。またこれらの構造が、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0047] (A) バインダー樹脂は(A 1)樹脂を含むことが好ましく、
(A 1)樹脂は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記の(A 1-1)樹脂、(A 1-2)樹脂、(A 1-3)樹脂、(A 1-4)樹脂、(A 1-5)樹脂、(A 1-6)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましく、(A 1-1)樹脂、(A 1-2)樹脂、(A 1-3)樹脂、(A 1-4)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種以上を含有することがより好ましい。また(A 1)樹脂は低温での加熱における機械物性向上の観点から、(A 1-1)樹脂、(A 1-3)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体を含有することがさらに好ましい。一方、(A 1)樹脂は露光時の感度向上の観点から、(A 1-2)樹脂、(A 1-4)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体を含有することがさらに好ましい。

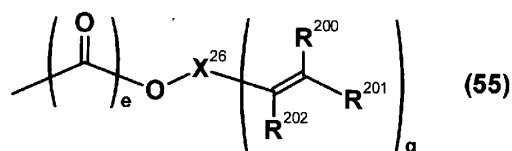
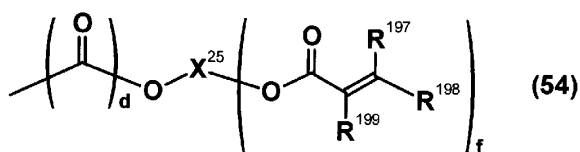
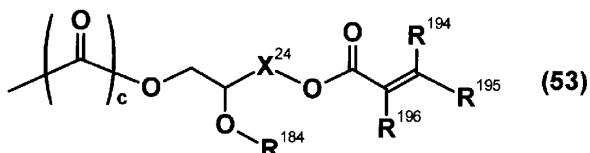
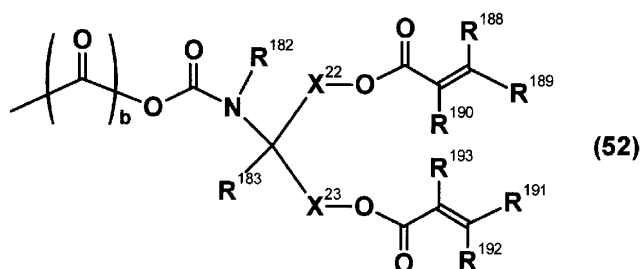
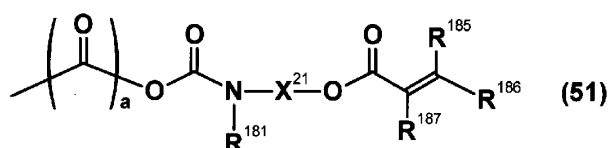
[0048] (A) バインダー樹脂は(A 1)樹脂を含むことが好ましく、
(A 1)樹脂は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、ラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基に関する例示及び好ましい記載は、上記の(A)バインダー樹脂における記載の通りである。

[0049] (A 1-1)樹脂、(A 1-2)樹脂、(A 1-3)樹脂、(A 1-4)

樹脂、(A 1-5)樹脂、(A 1-6)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、ラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基に関する例示及び好ましい記載は、上記の(A)バインダー樹脂における記載の通りである。

[0050] ラジカル重合性基は、一般式(51)、(52)、(53)、(54)及び(55)からなる群より選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0051] [化2]



[0052] 一般式(51)～(55)において、 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数4～10のシクロアルキレン基、又

は炭素数 6 ～ 15 のアリーレン基を表す。X²⁵は 2 ～ 6 価の有機基を表す。

X²⁶は直接結合又は 2 ～ 6 価の有機基を表す。R¹⁸¹～R²⁰²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 15 のアリール基を表す。a、b、c、d、及び e は、それぞれ独立して、0 又は 1 を表す。f 及び g は、それぞれ独立して、1 ～ 5 の整数を表す。

[0053] 一般式 (51) ～ (55) において、X²⁵は 2 ～ 6 価の脂肪族基が好ましく、2 ～ 6 価の炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基がより好ましい。X²⁶は直接結合又は 2 ～ 6 価の脂肪族基が好ましく、2 ～ 6 価の炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基がより好ましい。上述したアルキル基、アリール基、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0054] ラジカル重合性基は、樹脂が有するフェノール性水酸基及び／又はカルボキシ基の一部を、ラジカル重合性基を有する化合物と反応させて得られるものが好ましい。ラジカル重合性基を有する化合物としては、例えば、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アルデヒド化合物、ケトン化合物、アセテート化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸誘導体、ハロゲン化アルキル化合物、アジ化アルキル化合物、スルホナートアルキル化合物、シアン化アルキル化合物、又はアルコール化合物が挙げられる。これらの化合物は、ウレタ結合又はウレタン結合を有することも好ましい。

[0055] ラジカル重合性基を有するアルコール化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 4-ヒドロキシヘキシル、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、又はトリスペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0056] (A) バインダー樹脂は (A1) 樹脂を含むことが好ましく、

(A1) 樹脂は、露光時の感度向上、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、ラジカル重合性基を有しない(A1)樹脂、及び、ラジカル重合性基を有する(A1)樹脂を含有することが好ましい。

[0057] 上記のような構成とすることで、ラジカル重合性基を有しない(A1)樹脂が、酸性基又は有機溶剤可溶性構造による現像後の残渣抑制と、金属不純物やイオン不純物などの捕捉能などを奏する一方、ラジカル重合性基を有する(A1)樹脂が、露光時の感度向上及び低温での加熱におけるラジカル重合促進などを奏すると考えられる。このような(A1)樹脂における機能分離により、複数の特性向上の効果が顕著になると推定される。

[0058] (A1) 樹脂の酸当量は露光時の感度向上の観点から、 200 g/mol 以上が好ましく、 250 g/mol 以上がより好ましく、 300 g/mol 以上がさらに好ましい。一方、(A1)樹脂の酸当量は現像後の残渣抑制の観点から、 600 g/mol 以下が好ましく、 500 g/mol 以下がより好ましく、 450 g/mol 以下がさらに好ましい。ここでいう露光とは、活性化学線(放射線)の照射のことであり、例えば、可視光線、紫外線、電子線、又はX線などの照射が挙げられる。以降、露光とは、活性化学線(放射線)の照射をいう。

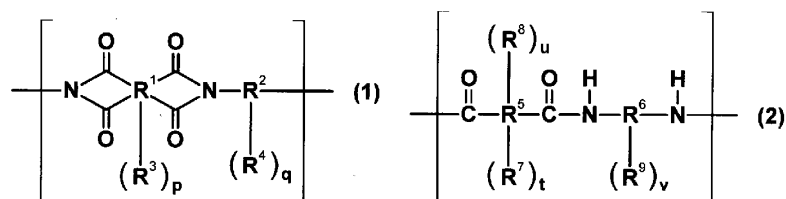
[0059] (A1) 樹脂の二重結合当量は現像後の残渣抑制の観点から、 200 g/mol 以上が好ましく、 400 g/mol 以上がより好ましく、 500 g/mol 以上がさらに好ましく、 700 g/mol 以上がさらに好ましく、 $1,000\text{ g/mol}$ 以上が特に好ましい。一方、(A1)樹脂の二重結合当量は露光時の感度向上の観点から、 $3,000\text{ g/mol}$ 以下が好ましく、 $2,000\text{ g/mol}$ 以下がより好ましく、 $1,500\text{ g/mol}$ 以下がさらに好ましい。

[0060] <(A1) 樹脂；ポリイミド系の樹脂>

ポリイミド前駆体としては、例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド、又はポリイソイミドが挙げられる。ポリイミドと

しては、例えば、ポリイミド前駆体を加熱又は触媒を用いた反応により、脱水閉環させることで得られる樹脂が挙げられる。ポリイミドは、一般式（１）で表される構造単位を有することが好ましい。ポリイミド前駆体は、一般式（２）で表される構造単位を有することが好ましい。

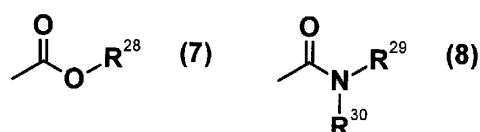
[0061] [化3]



[0062] 一般式（１）及び一般式（２）において、 R^1 及び R^5 は、それぞれ独立して、４～１０個の有機基を表す。 R^2 及び R^6 は、それぞれ独立して、２～１０個の有機基を表す。 R^3 、 R^4 、及び R^9 は、それぞれ独立して、フェノール性水酸基、スルホン酸基、メルカプト基、又は一般式（７）若しくは一般式（８）で表される置換基を表す。 R^7 は、一般式（７）又は一般式（８）で表される置換基を表す。 R^8 は、フェノール性水酸基、スルホン酸基、又はメルカプト基を表す。 p は０～６の整数を表す。 q は０～８の整数を表す。 t は２～８の整数を表し、 u は０～６の整数を表し、 $2 \leq t + u \leq 8$ である。 v は０～８の整数を表す。ただし、 R^3 又は R^4 がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^1 又は R^2 はその構造中に芳香族構造を含む。また、 R^8 又は R^9 がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^5 又は R^6 はその構造中に芳香族構造を含む。

[0063] 一般式（１）及び一般式（２）において、 R^1 、 R^5 、 R^2 、及び R^6 は、それぞれ独立して、炭素数２～２０の脂肪族構造、炭素数４～２０の脂環式構造、又は炭素数６～３０の芳香族構造を有することが好ましい。 q は１～８の整数が好ましい。 v は１～８の整数が好ましい。 R^1 及び R^5 は、それぞれ独立して、カルボン酸残基を表す。 R^2 及び R^6 は、それぞれ独立して、アミン残基を表す。上述した脂肪族構造、脂環式構造、及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0064] [化4]



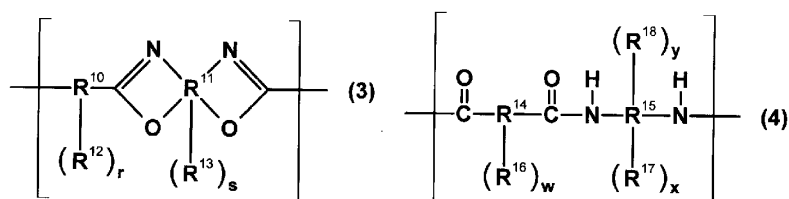
[0065] 一般式(7)及び一般式(8)において、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、又は炭素数6～15のアリール基を表す。一般式(7)及び一般式(8)において、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～4のアシル基、又は炭素数6～10のアリール基が好ましい。上述したアルキル基、アシル基、及びアリール基は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0066] ポリイミド前駆体としては、一般式(2)で表される構造単位における R^7 が、一般式(7)で表される置換基である場合において、 R^{28} が水素原子である構造単位をアミド酸構造単位という。一般式(2)で表される構造単位における R^7 が、一般式(7)で表される置換基である場合において、 R^{28} が炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～15のアリール基である構造単位を、アミド酸エステル構造単位という。一般式(2)で表される構造単位における R^7 が、一般式(8)で表される置換基である場合の構造単位を、アミド酸アミド構造単位という。ポリイミド前駆体は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、アミド酸エステル構造単位及び／又はアミド酸アミド構造単位を有することが好ましい。またポリイミド前駆体は、アミド酸構造単位、アミド酸エステル構造単位、又はアミド酸アミド構造単位の一部がイミド閉環したイミド閉環構造単位を有しても構わない。

[0067] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ポリヒドロキシアミドが挙げられる。ポリベンゾオキサゾールとしては、例えば、ポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱又は触媒を用いた反応により、脱水閉環させることで得られる樹脂が挙げられる。ポリベンゾオキサゾールは、一般式(3)で表

される構造単位を有することが好ましい。ポリベンゾオキサゾール前駆体は、一般式（４）で表される構造単位を有することが好ましい。

[0068] [化5]

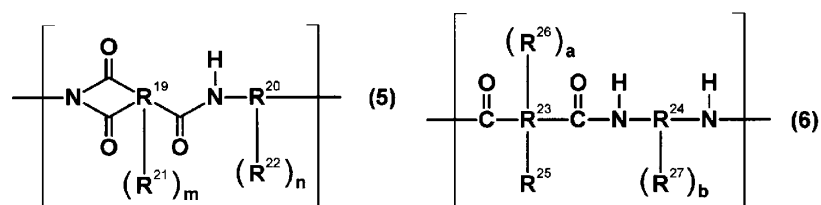


[0069] 一般式（３）及び一般式（４）において、 R^{10} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、２～１０価の有機基を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ独立して、芳香族構造を有する４～１０価の有機基を表す。 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{16} は、それぞれ独立して、フェノール性水酸基、スルホン酸基、メルカプト基、又は上記の一般式（７）若しくは一般式（８）で表される置換基を表す。 R^{17} はフェノール性水酸基を表す。 R^{18} は、スルホン酸基、メルカプト基、又は上記の一般式（７）若しくは一般式（８）で表される置換基を表す。 r は０～８の整数を表す。 s は０～６の整数を表す。 w は０～８の整数を表す。 x は２～８の整数を表し、 y は０～６の整数を表し、 $2 \leq x + y \leq 8$ である。ただし、 R^{12} 又は R^{13} がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^{10} 又は R^{11} はその構造中に芳香族構造を含む。また、 R^{16} がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^{14} はその構造中に芳香族構造を含む。また、 R^{17} と結合する R^{15} はその構造中に芳香族構造を含む。

[0070] 一般式（３）及び一般式（４）において、 R^{10} 、 R^{14} 、 R^{11} 、及び R^{15} は、それぞれ独立して、炭素数２～２０の脂肪族構造、炭素数４～２０の脂環式構造、又は炭素数６～３０の芳香族構造を有することが好ましい。 s は１～６の整数が好ましい。 R^{10} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、カルボン酸残基を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ独立して、アミン残基を表す。上述した脂肪族構造、脂環式構造、及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0071] ポリアミドイミド前駆体としては、例えば、トリカルボン酸無水物などと、ジアミンなどとを反応させることで得られる樹脂が挙げられる。ポリアミドイミドとしては、例えば、ポリアミドイミド前駆体を加熱又は触媒を用いた反応により、脱水閉環させることで得られる樹脂が挙げられる。ポリアミドイミドは、一般式（５）で表される構造単位を有することが好ましい。ポリアミドイミド前駆体は、一般式（６）で表される構造単位を有することが好ましい。

[0072] [化6]



[0073] 一般式（５）及び一般式（６）において、 R^{19} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、３～１０価の有機基を表す。 R^{20} 及び R^{24} は、それぞれ独立して、２～１０価の有機基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{27} は、それぞれ独立して、フェノール性水酸基、スルホン酸基、メルカプト基、又は上記の一般式（７）若しくは一般式（８）で表される置換基を表す。 R^{25} は、一般式（７）又は一般式（８）で表される置換基を表す。 R^{26} は、フェノール性水酸基、スルホン酸基、又はメルカプト基を表す。 m は０～７の整数を表す。 n は０～８の整数を表す。 a は０～７の整数を表す。 b は０～８の整数を表す。ただし、 R^{21} 又は R^{22} がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^{19} 又は R^{20} はその構造中に芳香族構造を含む。また、 R^{26} 又は R^{27} がフェノール性水酸基を表す場合、フェノール性水酸基と結合する R^{23} 又は R^{24} はその構造中に芳香族構造を含む。

[0074] 一般式（５）及び一般式（６）において、 R^{19} 、 R^{23} 、 R^{20} 、及び R^{24} は、それぞれ独立して、炭素数２～２０の脂肪族構造、炭素数４～２０の脂環式構造、又は炭素数６～３０の芳香族構造を有することが好ましい。 n は１～８の整数が好ましい。 b は１～８の整数が好ましい。 R^{19} 及び R^{23} は、そ

れぞれ独立して、カルボン酸残基を表す。 R^{20} 及び R^{24} は、それぞれ独立して、アミン残基を表す。上述した脂肪族構造、脂環式構造、及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0075] ポリアミドとしては、例えば、ジカルボン酸又は対応するジカルボン酸活性ジエステルなどと、ジアミン又はジイソシアネート化合物などとを反応させることで得られる樹脂が挙げられる。なお上記のポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、及びポリアミドイミド前駆体は、ポリアミドとの共重合体であっても構わない。

[0076] ポリイミド系の樹脂は、露光時の感度向上の観点から、フッ素原子を有するカルボン酸残基及び／又はフッ素原子を有するアミン残基を有することが好ましい。それぞれの樹脂の全カルボン酸残基及び全アミン残基に占める、フッ素原子を有するカルボン酸残基及びフッ素原子を有するアミン残基の含有比率の合計は10～100mol%が好ましく、30～100mol%がより好ましく、50～100mol%がさらに好ましい。それぞれの樹脂の全アミン残基に占めるフッ素原子を有するアミン残基の含有比率の合計は、10～100mol%が好ましく、30～100mol%がより好ましく、50～100mol%がさらに好ましい。それぞれの樹脂の全カルボン酸残基に占めるフッ素原子を有するカルボン酸残基の含有比率の合計は、10～100mol%が好ましく、30～100mol%がより好ましく、50～100mol%がさらに好ましい。

[0077] ポリイミド系の樹脂は保管安定性向上の観点から、樹脂の末端にモノアミン、ジカルボン酸無水物、又はモノカルボン酸誘導体で封止された構造を有することが好ましい。ポリイミド系の樹脂は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、樹脂の末端に、樹脂などと反応可能な架橋性基又はラジカル重合性基を有することが好ましく、マレイミド基又はナジイミド基を有することがより好ましい。樹脂の末端のマレイミド基

及びナジイミド基は、アミン残基及び／又はカルボン酸残基が好ましい。そのような酸単量体としては、例えば、マレイン酸無水物又はナジック酸無水物が挙げられる。

[0078] < (A) バインダー樹脂の構造中のフッ素元素の含有量 >

(A) バインダー樹脂は、現像後の残渣抑制及びマイグレーション耐性向上の観点から、下記 (P 1 a) の条件を満たすことも好ましい。(A) バインダー樹脂は、さらに下記 (P 2 a) の条件を満たすことがより好ましい。

(A) バインダー樹脂がポリイミド系の樹脂である場合も同様に、現像後の残渣抑制及びマイグレーション耐性向上の観点から、下記 (P 1 a) の条件を満たすことも好ましく、さらに下記 (P 2 a) の条件を満たすことがより好ましい。

(P 1 a) (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量が 10,000 質量 ppm 以下

(P 2 a) (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ化物イオンの含有量が 10,000 質量 ppm 以下。

[0079] (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は上記の発明の効果の観点から、0 質量 ppm 以上が好ましく、0.010 質量 ppm 以上がより好ましく、0.030 質量 ppm 以上がさらに好ましく、0.050 質量 ppm 以上がさらにより好ましく、0.070 質量 ppm 以上が特に好ましく、0.10 質量 ppm 以上が最も好ましい。一方、フッ素元素の含有量は上記の発明の効果の観点から、10,000 質量 ppm 以下が好ましく、5,000 質量 ppm 以下がより好ましく、1,000 質量 ppm 以下がさらに好ましく、500 質量 ppm 以下がさらにより好ましく、300 質量 ppm 以下が特に好ましく、100 質量 ppm 以下が最も好ましい。さらにフッ素元素の含有量は、50 質量 ppm 以下が好ましく、30 質量 ppm 以下がより好ましく、10 質量 ppm 以下がさらに好ましく、5 質量 ppm 以下がさらにより好ましく、3 質量 ppm 以下が特に好ましく、1 質量 ppm 以下が最も好ましい。

[0080] (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ化物イオンの含有量の好ましい範囲も、それぞれ上記の (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量の好ましい範囲と同様である。

[0081] (A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は 0 質量 ppm であっても構わない。(A) バインダー樹脂の構造中に占めるフッ化物イオンの含有量も 0 質量 ppm であっても構わない。

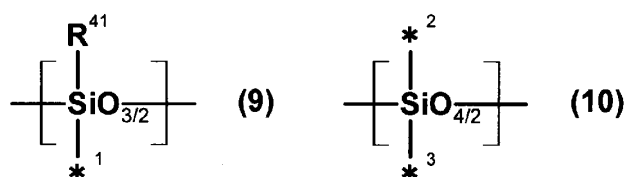
[0082] 感光性組成物中にフッ素元素の含有量が特定数値以下である (A) バインダー樹脂を含有させることで、これらの樹脂中のフッ素元素やフッ化物イオン又はこれらの樹脂に由来するフッ素元素を含むアニオンの含有量が特定数値以下となるため、感光性組成物中の各成分の水素結合等の相互作用により、感光性組成物中のプロトンが局所的に活性化されると推定される。そのため、現像液に対する溶解促進作用により、現像後の残渣抑制の効果が顕著になると考えられる。また意図的に樹脂中の上記の成分の含有量を特定数値以下とすることで、感光性組成物の硬化物中の上記の成分の含有量も低減され、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されと考えられる。その結果、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物に起因するイオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションを抑制することで、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0083] < (A 1) 樹脂 ; その他の樹脂 >

ポリシロキサンとしては、例えば、三官能オルガノシラン、四官能オルガノシラン、二官能オルガノシラン、及び一官能オルガノシランからなる群より選ばれる一種類以上を加水分解し、脱水縮合させて得られる樹脂が挙げられる。ポリシロキサンは、一般式 (9) で表される三官能オルガノシラン単位及び／又は一般式 (10) で表される四官能オルガノシラン単位を有することが好ましい。

[0084]

[化7]



- [0085] 一般式(9)及び一般式(10)において、 R^{41} は、水素原子又は1価の有機基を表す。 $*^1 \sim *^3$ は、それぞれ独立して、樹脂中の結合点を表す。 R^{41} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数4～10のハロゲン化シクロアルキル基、又は炭素数6～15のハロゲン化アリール基が好ましい。上述したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基、及びハロゲン化アリール基は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。
- [0086] マレイミド樹脂は、樹脂の主鎖、樹脂の側鎖、及び樹脂の末端のうち少なくとも1つに、少なくとも2つのマレイミド基を有する樹脂である。なおマレイミド樹脂は、ポリイミド系の樹脂とは異なる樹脂である。
- [0087] マレイミドースチレン樹脂としては、例えば、上記のマレイミド樹脂に、さらにスチレン誘導体をラジカル共重合させて得られる樹脂が挙げられる。またマレイミド化合物及びスチレン誘導体と、(メタ)アクリル酸誘導体などのその他の共重合成分とをラジカル共重合させて得られる樹脂も挙げられる。
- [0088] マレイミドートリアジン樹脂としては、例えば、上記のマレイミド樹脂に、さらにトリアジン構造を有する化合物及び／又は芳香族シアン酸エステル化合物を反応させて得られる樹脂が挙げられる。またマレイミド化合物と、トリアジン構造を有する化合物及び／又は芳香族シアン酸エステル化合物とを反応させて得られる樹脂も挙げられる。
- [0089] マレイミドーオキサジン樹脂としては、例えば、上記のマレイミド樹脂に

、さらにベンゾオキサジン構造を有する化合物を反応させて得られる樹脂が挙げられる。またマレイミド化合物と、ベンゾオキサジン構造を有する化合物とを反応させて得られる樹脂も挙げられる。

[0090] < (A 2) 樹脂 >

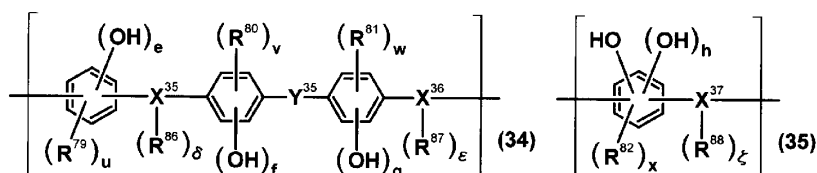
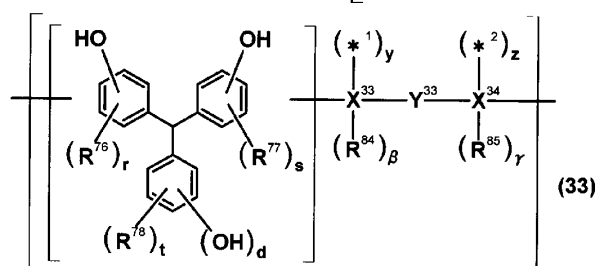
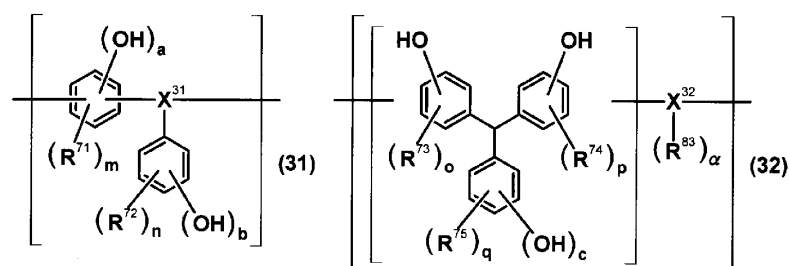
(A) バインダー樹脂は (A 2) 樹脂を含むことが好ましく、
(A 2) 樹脂は、フェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、フェノール基含有エポキシ樹脂、及びフェノール基含有アクリル樹脂からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましい。(A 2) 樹脂は、単一の樹脂又はそれらの共重合体のいずれであっても構わない。

[0091] フェノール樹脂としては、例えば、フェノール化合物などと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、アルコキシメチル化合物、及びメチロール化合物からなる群より選ばれる一種以上とを反応させて得られる樹脂が挙げられる。フェノール樹脂は、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、又はフェノールアラールキル樹脂が好ましい。

[0092] フェノール樹脂は、一般式 (3 1)、(3 2)、(3 3)、(3 4)、(3 5)、(3 8)、(3 9) 及び (4 0) からなる群より選ばれる一種以上の構造単位を含有することが好ましい。

[0093]

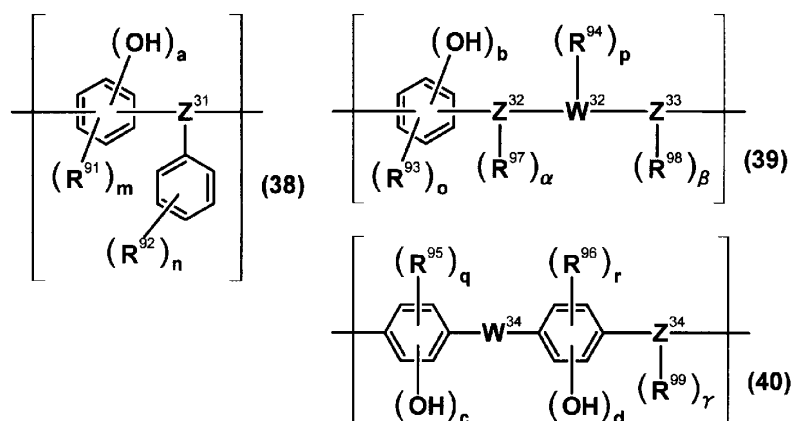
[化8]



[0094] 一般式(31)～(35)において、 $X^{31} \sim X^{37}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～2の脂肪族構造を表す。 Y^{33} は、炭素数1～10のアルキレン基を表す。 Y^{35} は、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～6のアルキリデン基、炭素数1～6のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のハロゲン化アルキリデン基、芳香族基、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、芳香環骨格及び脂環式骨格が直接連結された構造、又は少なくとも2つの芳香環骨格が直接連結された構造を表す。 $R^{71} \sim R^{82}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基、炭素数1～10のアシル基、カルボキシ基、アミノ基、又は環を形成する基を表す。環を形成する基によって連結する環は、単環式又は縮合多環式の炭化水素環を表す。 $R^{83} \sim R^{88}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、又はヒドロキシ基を表す。 a は

1～4の整数を表す。bは1～5の整数を表す。mは0～3の整数を表す。
nは0～4の整数を表す。cは1～4の整数を表す。o及びpは、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。qは0～4の整数を表す。dは1～4の整数を表す。r及びsは、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。tは0～4の整数を表す。eは1～4の整数を表す。f、g、v、及びwは、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。uは0～3の整数を表す。hは1～3の整数を表す。xは0～2の整数を表す。y及びzは、それぞれ独立して、0又は1を表す。 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 、及び ζ は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。 $*^1$ 及び $*^2$ は、それぞれ独立して、樹脂中の結合点を表す。

[0095] [化9]

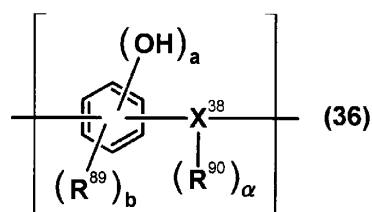


[0096] 一般式(38)～(40)において、 $Z^{31} \sim Z^{34}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～2の脂肪族構造を表す。 W^{32} は、芳香族基、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、芳香環骨格及び脂環式骨格が直接連結された構造、又は少なくとも2つの芳香環骨格が直接連結された構造を表す。 W^{34} は、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～6のアルキリデン基、炭素数1～6のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のハロゲン化アルキリデン基、芳香族基、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、芳香環骨格及び脂環式骨格が直接連結された構造、又は少なくとも2つの芳香環骨格が直接連結された構造を表す。 $R^{91} \sim R^{96}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数2

～10のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基、炭素数1～10のアシル基、カルボキシ基、アミノ基、又は環を形成する基を表す。環を形成する基によって連結する環は、単環式又は縮合多環式の炭化水素環を表す。 $R^{97} \sim R^{99}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、又はヒドロキシ基を表す。 a は1～4の整数を表す。 m は0～3の整数を表す。 n は0～5の整数を表す。 b は1～4の整数を表す。 o は0～3の整数を表す。 p は0～10の整数を表す。ただし W^{32} の価数を X とすると、 $0 \leq p \leq (X-2)$ である。 c 及び d は、それぞれ独立して、1～4の整数を表す。 q 及び r は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。 α 、 β 、及び γ は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。

[0097] フェノール樹脂は、一般式(36)で表される構造単位を有することも好ましい。

[0098] [化10]



[0099] 一般式(36)において、 X^{38} は、炭素数1～6の脂肪族構造を表す。 R^{89} は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基、炭素数1～10のアシル基、カルボキシ基、アミノ基、又は環を形成する基を表す。環を形成する基によって連結する環は、単環式又は縮合多環式の炭化水素環を表す。 R^{90} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、又は炭素数6～15のアリール基を表す。 a は1～4の整数を表す。 b は0～3の整数を表す。 α は0～4の整数を表す。

[0100] 一般式(31)～(36)及び(38)～(40)において、上述した脂

肪族構造、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシル基、環を形成する基、アルキレン基、アルキリデン基、芳香族基、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、芳香環骨格、及び脂環式骨格は、ヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。環を形成する基によって形成される縮合多環式の炭化水素環は、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、インダン環、インデン環、テトラヒドロナフタレン環、フルオレン環、キサントレン環、又はイソインドリノン環が好ましい。

[0101] ポリヒドロキシスチレンとしては、例えば、ヒドロキシスチレン誘導体などと、スチレン誘導体及び／又はその他の共重合成分とをラジカル共重合させて得られる樹脂が挙げられる。その他の共重合成分としては、(メタ)アクリル酸誘導体又は(メタ)アクリル酸エステル誘導体などが挙げられる。

[0102] フェノール基含有エポキシ樹脂としては、例えば、多官能エポキシ化合物と、エポキシ反応性基を有するフェノール化合物とを反応させて得られる樹脂が挙げられる。フェノール基含有エポキシ樹脂は、フルオレン構造、キサントレン構造、イソインドリノン構造、ナフタレン構造、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、又はビフェニル構造を有することが好ましい。

[0103] フェノール基含有アクリル樹脂としては、例えば、以下の(a)～(e)で得られる樹脂が挙げられる。

(a) 後述するアクリル樹脂に、さらに付加反応性基を有するフェノール化合物を反応させて得られる樹脂

(b) 上記の(a)で得られた樹脂に、さらに多官能カルボン酸二無水物又は多官能カルボン酸化合物を反応させて得られる樹脂

(c) フェノール性水酸基を有する共重合成分と、(メタ)アクリル酸誘導体などのその他の共重合成分とをラジカル共重合させて得られる樹脂

(d) 上記の(c)で得られた樹脂に、さらに付加反応性基を有するフェノール化合物を反応させて得られる樹脂

(e) 上記の(d)で得られた樹脂に、さらに多官能カルボン酸二無水物又

は多官能カルボン酸化合物を反応させて得られる樹脂。

[0104] なおフェノール基含有アクリル樹脂はポリヒドロキシスチレンとは異なる樹脂である。フェノール基含有アクリル樹脂は、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、若しくは芳香族構造を含む（メタ）アクリル酸エステル誘導体に由来する単位、又は、スチレン誘導体に由来する単位を有することが好ましい。

[0105] <（A3）樹脂>

（A）バインダー樹脂は、さらに（A3）樹脂を含むことが好ましく、（A3）樹脂が、多環側鎖含有樹脂、酸変性エポキシ樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましい。（A3）樹脂は、単一の樹脂又はそれらの共重合体のいずれであっても構わない。

[0106] 多環側鎖含有樹脂としては、例えば、多官能エポキシ化合物と、ラジカル重合性基を有するカルボン酸化合物とを反応させて得られる化合物に、多官能カルボン酸二無水物を反応させて得られる樹脂が挙げられる。また多官能フェノール化合物と、多官能カルボン酸二無水物とを反応させて得られる化合物に、ラジカル重合性基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる樹脂も挙げられる。多環側鎖含有樹脂は、フルオレン構造、キサンテン構造、又はイソインドリノン構造を有するカルド系樹脂が好ましい。

[0107] 酸変性エポキシ樹脂としては、例えば、多官能エポキシ化合物と、ラジカル重合性基を有するカルボン酸化合物とを反応させて得られる化合物に、多官能カルボン酸二無水物を反応させて得られる樹脂が挙げられる。酸変性エポキシ樹脂は、ナフタレン構造、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン構造、又はビフェニル構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。

[0108] アクリル樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸誘導体、（メタ）アクリル酸エステル誘導体、スチレン誘導体、及びその他の共重合成分からなる群より選ばれる一種類以上をラジカル共重合させて得られる樹脂が挙げられる。

- [0109] (A) バインダー樹脂の合計 100 質量%に占める、(A1) 樹脂の含有比率の合計は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、10 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましく、50 質量%以上がさらに好ましく、70 質量%以上が特に好ましい。一方、(A1) 樹脂の含有比率の合計は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、100 質量%以下が好ましく、90 質量%以下がより好ましく、80 質量%以下がさらに好ましい。
- [0110] (A) バインダー樹脂の合計 100 質量%に占める、(A2) 樹脂の含有比率の合計は、現像後の残渣抑制及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、5.0 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、20 質量%以上がさらに好ましく、30 質量%以上が特に好ましい。一方、(A2) 樹脂の含有比率の合計は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がより好ましく、50 質量%以下がさらに好ましい。
- [0111] (A) バインダー樹脂の合計 100 質量%に占める、(A3) 樹脂の含有比率の合計は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、5.0 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、20 質量%以上がさらに好ましく、30 質量%以上が特に好ましい。一方、(A3) 樹脂の含有比率の合計は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がより好ましく、50 質量%以下がさらに好ましい。
- [0112] 本発明の感光性組成物の全固形分に占める (A) バインダー樹脂の含有比率は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、10 質量%以上が好ましく、20 質量%以上がより好ましく、25 質量%以上がさらに好ましい。一方、(A) バインダー樹脂の含有比率は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、75 質量%以下が好ましく、65 質量%以下がより好ましく、55 質量%以下がさらに好ましい。なお組成物の全固形分とは、組成物中の溶剤を除く全ての成分の質量の合計を

いう。また固形分濃度は、組成物 1 g を 150℃で 30 分間加熱して蒸発乾固させ、加熱後に残存した質量を測定し、加熱前後の質量から算出される固形分濃度として算出できる。

[0113] < (B) ラジカル重合性化合物 >

本発明の感光性組成物は、(B) ラジカル重合性化合物（以下、「(B) 化合物」）及び／又は (F) 架橋剤を含有する。(B) 化合物とはラジカル重合性基を有する化合物をいい、少なくとも 2 つのラジカル重合性基を有する化合物が好ましい。ラジカル重合性基に関する例示及び好ましい記載は、上記の (A) バインダー樹脂における記載の通りである。

[0114] 本発明の感光性組成物は、後述する (C) 感光剤を含有し、さらに (B) 化合物及び／又は (F) 架橋剤を含有することが好ましく、光反応促進の観点から、後述する (C1) 光重合開始剤を含有し、さらに (B) 化合物を含有することがより好ましい。組成物がネガ型の感光性を有する場合、(B) 化合物を含有することで露光時の感度向上の効果が顕著となる。一方、組成物がポジ型の感光性を有する場合、(B) 化合物を含有することで熱硬化後のパターン形状制御の効果が顕著となる。

[0115] (B) 化合物が有するラジカル重合性基は、エチレン性不飽和二重結合基を有することが好ましく、露光時の感度向上及び低温での加熱におけるラジカル重合促進の観点から、(メタ) アクリロイル基がより好ましい。(B) 化合物が有するラジカル重合性基数は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、2 個以上が好ましく、3 個以上がより好ましく、4 個以上がさらに好ましい。一方、ラジカル重合性基数は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、12 個以下が好ましく、10 個以下がより好ましく、8 個以下がさらに好ましく、6 個以下が特に好ましい。

[0116] 本発明の感光性組成物が (A) バインダー樹脂及び (B) 化合物を含有する場合、(A) バインダー樹脂の含有量は、(A) バインダー樹脂及び (B) 化合物の合計を 100 質量部とした場合において、低温での加熱における

機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、25質量部以上が好ましく、35質量部以上がより好ましく、45質量部以上がさらに好ましい。一方、(A) バインダー樹脂の含有量は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、85質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、75質量部以下がさらに好ましい。

[0117] <(B1) 化合物～(B5) 化合物>

本発明の感光性組成物は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、さらに、以下の条件(δ)、条件(ε)、及び条件(ζ)のうち少なくとも1つを満たすことが好ましい。

(δ) (B) 化合物が、以下の(B1) 第1重合性化合物(以下、「(B1) 化合物」) 及び(B2) 第2重合性化合物(以下、「(B2) 化合物」) を含有する

(ε) (B) 化合物が、以下の(B3) 第3重合性化合物(以下、「(B3) 化合物」) 及び(B4) 第4重合性化合物(以下、「(B4) 化合物」) を含有する

(ζ) (B) 化合物が、以下の(B1) 化合物又は(B2) 化合物を含有し、さらに、以下の(B3) 化合物又は(B4) 化合物を含有する

(B1) 化合物：下記(Ⅰ-b1) 構造を有し、さらに少なくとも2つのラジカル重合性基を有する化合物

(Ⅰ-b1) 構造：脂環式構造を含む構造及び／又はヘテロ脂環式構造を含む構造

(B2) 化合物：下記(Ⅰ-b2) 構造及び(Ⅱ-b2) 構造を有し、さらに少なくとも2つのラジカル重合性基を有する化合物

(Ⅰ-b2) 構造：芳香族構造を含む構造

(Ⅱ-b2) 構造：脂肪族構造を含む構造

(B3) 化合物：少なくとも2つの(メタ) アクリロイル基を有し、さらに下記(Ⅰ-b3) 構造を有する化合物

(Ⅰ-b3) 構造：少なくとも2つの(メタ) アクリロイル基間を最小原子

数4～10個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造

(B4) 化合物：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有し、さらに下記(1-b4)構造を有する化合物

(1-b4) 構造：少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基間を最小原子数11～45個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造。

[0118] (B1) 化合物において上記の(1-b1)構造における脂環式構造は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、縮合多環脂環式構造が好ましく、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造がより好ましい。また上記の(1-b1)構造におけるヘテロ脂環式構造は低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、含窒素環状構造が好ましく、窒素原子を少なくとも2つ有する環状構造がより好ましく、イソシアヌル酸構造及び／又はトリアジン構造がさらに好ましい。(B1) 化合物において上記の(1-b1)構造におけるヘテロ脂環式構造が有する窒素原子数は、1個以上が好ましく、2個以上がより好ましく、3個以上がさらに好ましい。一方、窒素原子数は、6個以下が好ましく、4個以下がより好ましい。

[0119] (B1) 化合物は、さらに以下の(11-b1)構造を有することが好ましい。

(11-b1) 構造：脂肪族構造を含む構造

(B1) 化合物において上記の(11-b1)構造における脂肪族構造は、露光時の感度向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、アルキレン基、オキシアルキレン基、ヒドロキシ基を含むアルキレン基、ヒドロキシ基を含むオキシアルキレン基、アルキレンカルボニル基、オキシアルキレンカルボニル基、又はアミノアルキレンカルボニル基が好ましい。

[0120] (B2) 化合物において上記の(1-b2)構造における芳香族構造は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、ベンゼン構造又はビフェニル構造が好ましい。また上記の(1-b2)構造における芳香族構造は同様の観点から、縮合多環式構造が好ましく、フルオレン構造、インダン構造、

又はナフタレン構造がより好ましい。また上記の（１－ｂ２）構造における芳香族構造は同様の観点から、縮合多環式ヘテロ環構造が好ましく、キサンテン構造、インドリノン構造、又はイソインドリノン構造がより好ましい。

[0121] （Ｂ２）化合物において上記の（１－ｂ２）構造における脂肪族構造は、露光時の感度向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、アルキレン基、オキシアルキレン基、ヒドロキシ基を含むアルキレン基、ヒドロキシ基を含むオキシアルキレン基、アルキレンカルボニル基、オキシアルキレンカルボニル基、又はアミノアルキレンカルボニル基が好ましい。

[0122] （Ｂ３）化合物又は（Ｂ４）化合物が２つの（メタ）アクリロイル基を有する場合、上記の（１－ｂ３）構造又は（１－ｂ４）構造における最小原子数とは、２つの（メタ）アクリロイル基のカルボニル炭素間における炭素原子及びヘテロ原子を含む最小原子数をいう。なおカルボニル炭素間における炭素原子及びヘテロ原子に結合する原子は、最小原子数の計算には含めない。例えば、カルボニル炭素間に酸素原子、プロピレン基、及び酸素原子が存在する場合、最小原子数は５個である。また（Ｂ３）化合物又は（Ｂ４）化合物が３つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する場合、上記最小原子数とは、全ての（メタ）アクリロイル基のカルボニル炭素を連結する炭素原子及びヘテロ原子を含む最小原子数をいう。同様に、カルボニル炭素を連結する炭素原子及びヘテロ原子に結合する原子は、最小原子数の計算には含めない。

[0123] （Ｂ３）化合物は、上記の（１－ｂ３）構造における最小原子数を特定範囲とすることで、硬化物中の（Ｂ）化合物由来の低分子をより低減でき、マイグレーション耐性向上の効果が顕著となる。上記の（１－ｂ３）構造における最小原子数は、５個以上が好ましく、６個以上がより好ましい。一方、上記の（１－ｂ３）構造における最小原子数は、９個以下が好ましく、８個以下がより好ましい。一方、（Ｂ４）化合物は、上記の（１－ｂ４）構造における最小原子数を特定範囲とすることで、分子運動性向上により（メタ）アクリロイル基同士や、（メタ）アクリロイル基と他のラジカル重合性基と

の衝突確率が向上し、露光時の感度向上の効果が顕著となる。上記の（I－b 4）構造における最小原子数は、13個以上が好ましく、15個以上がより好ましく、17個以上がさらに好ましく、20個以上が特に好ましい。一方、上記の（I－b 4）構造における最小原子数は、40個以下が好ましく、35個以下がより好ましく、30個以下がさらに好ましく、25個以下が特に好ましい。

[0124] （B 3）化合物及び（B 4）化合物において、上記の（I－b 3）構造及び（I－b 4）構造における脂肪族構造は、露光時の感度向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、アルキレン基、オキシアルキレン基、ヒドロキシ基を含むアルキレン基、ヒドロキシ基を含むオキシアルキレン基、アルキレンカルボニル基、オキシアルキレンカルボニル基、又はアミノアルキレンカルボニル基が好ましい。また上記の（I－b 3）構造及び（I－b 4）構造における脂肪族構造は、脂肪族多官能アルコールに由来する構造が好ましい。なお（B 3）化合物及び（B 4）化合物は、上記の（B 1）化合物及び（B 2）化合物とは異なる化合物であり、脂環式構造を含む構造、ヘテロ脂環式構造を含む構造、及び芳香族構造を含む構造を有しない。

[0125] 上記のような（B）化合物は、露光時のラジカル発生や低温での加熱におけるラジカル発生により、硬化物の架橋度向上の効果が得られることに加え、樹脂の側鎖や末端のラジカル重合性基との反応による架橋度向上の効果が得られるため、低温での加熱における機械物性が向上すると推定される。また上記の（I I－b 1）構造、（I I－b 2）構造、（I－b 3）構造、又は（I－b 4）構造における脂肪族構造を有する（B）化合物は、硬化物中の（B）化合物由来の低分子成分低減により、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0126] （B）化合物は低温での加熱における機械物性向上の観点から、さらに以下の（B 5）化合物を含有することも好ましい。なお（B 5）化合物は上記の（B 2）化合物とは異なる化合物であり、上記の（I I－b 2）構造を有

しない。

(B 5) 化合物：縮合多環式構造を含む構造及び／又は縮合多環式ヘテロ環構造を含む構造を有し、さらに少なくとも2つのラジカル重合性基を有する化合物

(B 5) 化合物において上記の縮合多環式構造は、フルオレン構造、インダン構造、又はナフタレン構造が好ましい。また (B 5) 化合物において上記の縮合多環式ヘテロ環構造は、キサンテン構造、インドリノン構造、又はイソインドリノン構造が好ましい。

[0127] (B) 化合物は、上記の (B 1) 化合物、(B 2) 化合物、(B 3) 化合物、(B 4) 化合物、及び (B 5) 化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有することも好ましい。(B) 化合物は、上記の (B 1) 化合物、(B 2) 化合物、(B 3) 化合物、及び (B 4) 化合物からなる群より選ばれる二種類以上を含有することも好ましく、さらに上記の (B 5) 化合物を含有することもより好ましい。これらの (B) 化合物の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0128] なお (B 1) 化合物、(B 2) 化合物、(B 3) 化合物、(B 4) 化合物、及び (B 5) 化合物の含有量の合計は、15質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましく、25質量部以上がさらに好ましい。一方、(B 1) 化合物、(B 2) 化合物、(B 3) 化合物、(B 4) 化合物、及び (B 5) 化合物の含有量の合計は、75質量部以下が好ましく、65質量部以下がより好ましく、55質量部以下がさらに好ましい。

[0129] <(C) 感光剤>

本発明の感光性組成物は、(C) 感光剤を含有する。(C) 感光剤とは、露光によって結合開裂、反応、又は構造変化して別の化合物を発生させることで、組成物にポジ型又はネガ型の感光性を付与する化合物をいう。

[0130] (C) 感光剤は、(C 1) 光重合開始剤、(C 2) ナフトキノンジアジド化合物、(C 3) 光酸発生剤、及び (C 4) 光塩基発生剤からなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましい。組成物にネガ型の感光性を付

与する場合、(C 1) 光重合開始剤を含有することが好ましく、さらに、(C 2) ナフトキノンジアジド化合物、(C 3) 光酸発生剤、及び(C 4) 光塩基発生剤からなる群より選ばれる一種類以上を含有することがより好ましい。組成物にポジ型の感光性を付与する場合、(C 2) ナフトキノンジアジド化合物を含有することが好ましく、さらに、(C 1) 光重合開始剤、(C 3) 光酸発生剤、及び(C 4) 光塩基発生剤からなる群より選ばれる一種類以上を含有することがより好ましい。

[0131] (C) 感光剤の含有量は、(A) バインダー樹脂及び(B) 化合物の合計を100質量部とした場合において、露光時の感度向上の観点から、1.0質量部以上が好ましく、3.0質量部以上がより好ましく、5.0質量部以上がさらに好ましい。一方、(C) 感光剤の含有量は、現像後の残渣抑制の観点から、30質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましい。

[0132] <(C 1) 光重合開始剤>

(C 1) 光重合開始剤とは、露光によって結合開裂及び／又は反応してラジカルを発生する化合物をいう。(C 1) 光重合開始剤を含有することが、ネガ型のパターン形成に好適であり、露光時の感度向上の効果が顕著となる。(C 1) 光重合開始剤は、 α -ヒドロキシケトン系化合物、 α -アミノケトン系化合物、ビミダゾール系化合物、ホスフィンオキシド系化合物、又はオキシムエステル系化合物が好ましい。これらの(C) 感光剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0133] (C) 感光剤は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、(C 1) 光重合開始剤を含有し、(C 1) 光重合開始剤が、(C 1-1) オキシムエステル系化合物（以下、「(C 1-1) 化合物」）及び／又は(C 1-2) ホスフィンオキシド系化合物（以下、「(C 1-2) 化合物」）を含有することが好ましく、(C 1-1) 化合物を含有することがより好ましい。(C 1-1) 化合物とは、分子中に露光によって結合開裂及び／又は反応してラジカルを発生する構造として、オキシムエステル構

造を有する化合物をいう。(C 1-2) 化合物とは、分子中にホスフィンオキシド構造を有し、かつ露光によって結合開裂及び／又は反応してラジカルを発生する構造として、アシル基を有する化合物をいう。これらの(C)感光剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0134] (C 1-1) 化合物は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、以下の(I)及び(II)からなる群より選ばれる一種以上を有することが好ましい。

(I) 縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、ジフェニルスルフィド構造、又はベンゼン構造に、少なくとも1つのオキシムエステル構造が結合した構造(α -オキシム構造)又は少なくとも1つのオキシムエステルカルボニル構造が結合した構造(β -オキシム構造)

(II) ニトロ基、ハロゲン原子で置換された基、ナフチルカルボニル構造、トリメチルベンゾイル構造、チオフェニルカルボニル構造、フリルカルボニル構造、少なくとも2つのオキシムエステル構造、及び少なくとも2つのオキシムエステルカルボニル構造が結合した構造(以下、「特定の置換基」)からなる群より選ばれる一種以上。

[0135] 縮合多環式構造は、フルオレン構造、ベンゾフルオレン構造、ジベンゾフルオレン構造、インデン構造、インダン構造、ベンゾインデン構造、又はベンゾインダン構造が好ましい。縮合多環式ヘテロ環構造は、カルバゾール構造、ジベンゾフラン構造、ジベンゾチオフェン構造、ベンゾカルバゾール構造、インドール構造、インドリン構造、ベンゾインドール構造、ベンゾインドリン構造、フェノチアジン構造、又はフェノチアジノキシド構造が好ましい。(C 1-1) 化合物は、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、ジフェニルスルフィド構造、又はベンゼン構造に、特定の置換基が結合した構造を有することがより好ましい。

[0136] (C 1-1) 化合物は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、ハロゲン原子で置換された基を有することが好ましく、フッ素原子で置換された基を有することがより好ましい。ハロゲン原子で

置換された基は、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、トリクロロプロピル基、テトラフルオロプロピル基、フルオロシクロペンチル基、フルオロフェニル基、又はペンタフルオロフェニル基が好ましい。上記のポリイミド系の樹脂がフッ素原子を有するカルボン酸残基及び／又はフッ素原子を有するアミン残基を有する場合、上記のような（C 1－1）化合物により、（A）バインダー樹脂との相溶性が向上し、膜表面から膜深部におけるラジカル重合が促進されるためと推定される。

[0137] （C 1－1）化合物は、フォトブリーチング性を有する観点から、フルオレン構造、ベンゾフルオレン構造、ジベンゾフルオレン構造、インドール構造、ベンゾインドール構造、フェノチアジン構造、フェノチアジンオキシド構造、又はジフェニルスルフィド構造を有することが好ましく、縮合多環式構造、縮合多環式ヘテロ環構造、ジフェニルスルフィド構造、又はベンゼン構造に、少なくとも1つのオキシムエステルカルボニル構造が結合した構造を有することも好ましい。（C 1－1）化合物がフォトブリーチング性を有することで、露光時の感度向上及び厚膜でのパターン加工性向上の効果が顕著となる。また硬化物中の（C 1－1）化合物由来の低分子成分低減により、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。なおフォトブリーチング性とは、露光によって結合開裂及び／又は反応することで、紫外領域の波長（例えば、400 nm以下）の吸光度及び／又は可視光線の波長（380～780 nm）の吸光度が低下することをいう。

[0138] 上記のような（C 1－1）化合物は、低温での加熱におけるラジカル発生やオキシムエステル構造による相互作用により、硬化物の架橋度向上や樹脂の閉環反応促進の効果が得られるため、低温での加熱における機械物性が向上すると推定される。

[0139] （C 1－2）化合物としては、例えば、2，4，6－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド、又はビス（2，6－ジメトキシベン

ゾイル) - (2, 4, 4-トリメチルペンチル) ホスフィンオキシドが挙げられる。

[0140] 上記のような(C 1-2)化合物は、低温での加熱におけるラジカル発生やホスフィンオキシド構造による相互作用により、硬化物の架橋度向上や樹脂の閉環反応促進の効果が得られるため、低温での加熱における機械物性が向上すると推定される。

[0141] <(C 2) ナフトキノンジアジド化合物>

(C 2) ナフトキノンジアジド化合物とは、露光によって構造変化してインデンカルボン酸及び／又はスルホインデンカルボン酸を発生する化合物をいう。(C 2) ナフトキノンジアジド化合物を含有することが、ポジ型のパターン形成に好適である。(C 2) ナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル体又は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル体が好ましい。これらの(C)感光剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0142] <(C 3) 光酸発生剤>

(C 3) 光酸発生剤とは、露光によって結合開裂及び／又は反応して酸を発生する化合物をいう。(C 3) 光酸発生剤を含有させることが、カチオン重合促進などの観点からネガ型のパターン形成に好適である。一方、樹脂などが酸解離性基で保護された酸性基を有する場合、露光によって酸性基を遊離させる観点からポジ型のパターン形成に好適である。(C 3) 光酸発生剤としては、例えば、イオン性化合物又は非イオン性化合物が挙げられる。イオン性化合物は、トリオルガノスルホニウム塩系化合物が好ましい。非イオン性化合物は、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、リン酸エステル化合物、又はスルホンベンゾトリアゾール化合物が好ましい。これらの(C)感光剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0143] < (C 4) 光塩基発生剤 >

(C 4) 光塩基発生剤とは、露光によって結合開裂及び／又は反応して塩基を発生する化合物をいう。(C 4) 光塩基発生剤を含有させることが、アニオン重合促進などの観点からネガ型のパターン形成に好適である。一方、樹脂などが塩基解離性で保護された酸性基を有する場合、露光によって酸性基を遊離させる観点からポジ型のパターン形成に好適である。(C 4) 光塩基発生剤としては、例えば、イオン性化合物又は非イオン性化合物が挙げられる。イオン性化合物は、ジアザビスクロアルケン塩系化合物、トリアザビスクロアルケン塩系化合物、 α -ケト四級アンモニウム塩系化合物、ベンジル四級アンモニウム塩系化合物、グアニジン塩系化合物、又はピグアニド塩系化合物が好ましい。イオン性化合物は、ケトプロフェン構造、オキソキサンテン構造、ベンゾフラン構造、又はナフタレン構造を有することが好ましい。非イオン性化合物は、ニトロベンジルカルバメート化合物、アントラセニルカルバメート化合物、ベンゾイン系カルバメート化合物、アントラキノ系カルバメート化合物、ヒドロキシシナナムアミド系化合物、又はクマリナムアミド系化合物が好ましい。これらの(C)感光剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

[0144] < (D) 着色剤 >

本発明の感光性組成物は、さらに(D)着色剤を含有することも好ましい。(D)着色剤とは、可視光線の波長(380~780nm)の光を吸収することで着色させる化合物をいう。(D)着色剤を含有させることで、組成物の膜の透過光又は反射光の色度調整や、組成物の膜への遮光性付与が可能となる。(D)着色剤は、顔料又は染料が好ましい。(D)着色剤は遮光性向上の観点から、黒色剤を含有することが好ましい。

[0145] (D)着色剤における黒色とは、Colour Index Generic Name(以下、「C. I. ナンバー」)に“BLACK”が含まれるものをいう。C. I. ナンバーが付与されていないものを含有するときは、硬化膜とした場合に黒色であるものをいう。硬化膜とした場合における黒

色とは、(D)着色剤を含有する組成物の硬化膜の透過スペクトルにおいて、波長550nmにおける膜厚1.0 μ mあたりの透過率をランベルト・ベールの式に基づいて、波長550nmにおける透過率が10%となるように膜厚を0.10~1.5 μ mの範囲内で換算した場合に、換算後の透過スペクトルにおける波長450~650nmにおける透過率が25%以下であることをいう。硬化膜の透過スペクトルは、国際公開第2019/087985号の段落[0285]に記載の方法に基づき、求めることができる。

[0146] 本発明の感光性組成物の全固形分に占める(D)着色剤の含有比率は、遮光性向上及び信頼性向上の観点から、5.0質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、20質量%以上がさらにより好ましく、30質量%以上が特に好ましい。一方、(D)着色剤の含有比率は、露光時の感度向上及び現像後の残渣抑制の観点から、70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

[0147] (D)着色剤は、黒色顔料を含有することが好ましく、有機黒色顔料及び／又は無機黒色顔料を含有することがより好ましい。有機黒色顔料は、ベンゾフラノン系黒色顔料、ペリレン系黒色顔料、アゾメチン系黒色顔料、アントラキノ系黒色顔料、アニリン系黒色顔料、アゾ系黒色顔料、又はカーボンブラックが好ましい。無機黒色顔料は、金属元素の微粒子、酸化物、複合酸化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、窒化物、炭化物、又は酸窒化物が好ましい。金属元素は、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Y、Nb、Hf、Ta、W、Re、Fe、Cu、Zn、又はAgが好ましい。無機黒色顔料は、これらの金属元素とは異なる元素を含むことが好ましく、B、Al、Si、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Zn、又はAgを含むことがより好ましい。(D)着色剤は、黒色染料を含有することも好ましい。黒色染料は、クロム元素を含む黒色染料及び／又はアゾ系黒色染料を含むことが好ましい。これらの(D)着色剤の好ましい含有比率も、それぞれ上記と同様である。

[0148] ベンゾフラノン系黒色顔料は、ベンゼン環を共有してもよい少なくとも2

つのベンゾフラン-2 (3H) -オン構造又はベンゼン環を共有してもよい少なくとも2つのベンゾフラン-3 (2H) -オン構造を有する化合物、それらの幾何異性体、それらの塩、又はそれらの幾何異性体の塩を含むことが好ましい。ペリレン系黒色顔料は、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンゾイミダゾール構造を有する化合物、それらの幾何異性体、それらの塩、又はそれらの幾何異性体の塩を含むことが好ましい。アゾメチン系黒色顔料は、アゾメチン構造及びカルバゾール構造を有する化合物又はその塩を含むことが好ましい。

[0149] (D) 着色剤は、二色以上の着色剤混合物を含有することが好ましく、(I) 青色、赤色、及び黄色を含むこと、(II) 青色、赤色、及び橙色を含むこと、(III) 青色、紫色、及び橙色を含むこと、又は(IV) 紫色及び黄色を含むことがより好ましい。着色剤混合物は、着色顔料混合物及び／又は着色染料混合物がより好ましい。着色顔料は、アントラキノ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、イミダゾロン系顔料、キナクリドン系顔料、ピランスロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インダントロン系顔料、又はジオキサジン系顔料が好ましい。着色染料は、スクアリリウム系染料、キサントゲン系染料、トリアリールメタン系染料、又はフタロシアニン系染料が好ましい。これらの(D) 着色剤の好ましい含有比率も、それぞれ上記と同様である。

[0150] 本発明の感光性組成物は、顔料が被覆層を有することも好ましい。被覆層とは、顔料表面を被覆する層をいい、例えば、シランカップリング剤による表面処理、ケイ酸塩による表面処理、金属アルコキシドによる表面処理、又は樹脂による被覆処理などで形成される層が挙げられる。被覆層はシリカ被覆層、金属酸化物被覆層、及び金属水酸化物被覆層からなる群より選ばれる一種以上を有することが好ましい。

[0151] <(E) 分散剤>

本発明の感光性組成物は、さらに(E) 分散剤を含有することも好ましい

。(E)分散剤とは、顔料表面と相互作用する表面親和性構造と、顔料同士
の接近を阻害する分散安定化構造とを有する化合物をいう。本発明の感光性
組成物は顔料の分散安定性向上の観点から、顔料を含有し、さらに(E)分
散剤を含有することがより好ましい。

[0152] (E)分散剤は、塩基性基を有する分散剤、塩基性基及び酸性基を有する
分散剤、又は塩基性基の塩構造を有する分散剤が好ましい。なお酸性基を有
する分散剤、酸性基の塩構造を有する分散剤、又は、塩基性基及び酸性基を
有しない分散剤を含有しても構わない。

[0153] (E)分散剤が有する塩基性基は、三級アミノ基又は含窒素環構造が好ま
しい。(E)分散剤が有する酸性基は、カルボキシ基、スルホン酸基、又は
リン酸基が好ましい。(E)分散剤が有する塩基性基の塩構造は、四級アン
モニウム塩構造又は含窒素環構造の塩構造が好ましい。塩基性基の塩構造に
おけるカウンターアニオンは、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、
硫酸アニオン、硝酸アニオン、リン酸アニオン、又はハロゲンアニオンが好
ましい。(E)分散剤が有するポリマー鎖は、フッ素樹脂、シリコーン、ア
クリル樹脂、ポリオキシアルキレンエーテル、ポリエステル、ポリウレタン
、ポリオール、ポリアルキレンアミン、ポリエチレンイミン、又はポリアリ
ルアミンが好ましい。

[0154] 本発明の感光性組成物が顔料を含有する場合、(E)分散剤の含有量は、
顔料を100質量部とした場合において、顔料の分散安定性向上の観点から
、5.0質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量
部以上がさらに好ましい。一方、(E)分散剤の含有量は、露光時の感度向
上の観点から、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましい
。

[0155] <(F)架橋剤>

本発明の感光性組成物は、(B)化合物及び／又は(F)架橋剤を含有す
る。(F)架橋剤とは、樹脂などと反応可能な架橋性基、カチオン重合性基
、又はアニオン重合性基を有する化合物をいう。

[0156] 本発明の感光性組成物は、上記の（Ｃ）感光剤を含有し、さらに（Ｂ）化合物及び／又は（Ｆ）架橋剤を含有することが好ましく、光反応促進の観点から、上記の（Ｃ３）光酸発生剤又は（Ｃ４）光塩基発生剤を含有し、さらに（Ｆ）架橋剤を含有することがより好ましい。一方、樹脂などの架橋度向上の観点から、上記の（Ｃ２）ナフトキノンジアジド化合物を含有し、さらに（Ｆ）架橋剤を含有することも好ましい。

[0157] （Ｆ）架橋剤は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、エポキシ基、オキセタニル基、及びブロックイソシアネート基（以下、「特定の架橋性基」）からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が好ましい。アルコキシアルキル基は、アルコキシメチル基又はアルコキシエチル基が好ましく、メトキシメチル基又はメトキシエチル基がより好ましい。ヒドロキシアルキル基は、メチロール基又はエチロール基が好ましい。（Ｆ）架橋剤が有する特定の架橋性基数は、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、２個以上が好ましく、３個以上がより好ましく、４個以上がさらに好ましく、６個以上が特に好ましい。一方、特定の架橋性基数は、低温での加熱における機械物性向上の観点から、１２個以下が好ましく、１０個以下がより好ましく、８個以下がさらに好ましい。

[0158] （Ｆ）架橋剤の含有量は、（Ａ）バインダー樹脂及び（Ｂ）化合物の合計を１００質量部とした場合において、露光時の感度向上及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、１．０質量部以上が好ましく、３．０質量部以上がより好ましく、５．０質量部以上がさらに好ましい。一方、（Ｆ）架橋剤の含有量は、現像後の残渣抑制及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、３０質量部以下が好ましく、２０質量部以下がより好ましい。

[0159] ＜（Ｆ１）化合物及び（Ｆ２）化合物＞

（Ｆ）架橋剤は、現像後の残渣抑制及び低温での加熱における機械物性向上の観点から、以下の（Ｆ１）化合物及び／又は（Ｆ２）化合物を含有する

ことが好ましい。これらの（F）架橋剤の好ましい含有量も、それぞれ上記と同様である。

（F 1）化合物：少なくとも2つのフェノール性水酸基、及び、少なくとも2つの特定の架橋性基を有する化合物

（F 2）化合物：ヘテロ脂環式構造を含む構造、及び、少なくとも2つの特定の架橋性基を有する化合物。

[0160] （F 1）化合物は、1つの芳香族構造に、フェノール性水酸基及び特定の架橋性基が結合した構造、を少なくとも2つ有することが好ましい。また（F 1）化合物は、1つの芳香族構造に、フェノール性水酸基及び少なくとも2つの特定の架橋性基が結合した構造、を少なくとも2つ有することがより好ましい。

[0161] （F 2）化合物におけるヘテロ脂環式構造は、含窒素環状構造が好ましく、窒素原子を少なくとも2つ有する環状構造がより好ましい。また窒素原子を少なくとも2つ有する環状構造は、イソシアヌル酸構造、トリアジン構造、グリコールウリル構造、イミダゾリドン構造、ピラゾール構造、イミダゾール構造、トリアゾール構造、テトラゾール構造、及びプリン構造からなる群より選ばれる一種類以上が好ましく、イソシアヌル酸構造及び／又はトリアジン構造がより好ましい。（F 2）化合物におけるヘテロ脂環式構造が有する窒素原子数は、1個以上が好ましく、2個以上がより好ましく、3個以上がさらに好ましい。一方、窒素原子数は、6個以下が好ましく、4個以下がより好ましい。

[0162] <（G）無機粒子>

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに（G）無機粒子を含有することが好ましい。（G）無機粒子とは、金属元素、半金属元素、及び半導体元素からなる群より選ばれる元素を主成分に含む粒子をいう。なお主成分とは、構成成分において質量を基準として最も多く含まれる成分をいう。（G）無機粒子はマイグレーション耐性向上の観点から、粒子表面にヒドロキシ基及び／又はシラノール基を有することが好ましい

。

- [0163] 本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに（G）無機粒子を含有し、（G）無機粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、酸化バナジウム粒子、酸化クロム粒子、酸化鉄粒子、酸化コバルト粒子、酸化銅粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化ニオブ粒子、酸化スズ粒子、及び酸化セリウム粒子からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましく、マイグレーション耐性向上及び外光反射抑制の観点から、シリカ粒子を含有することがより好ましい。
- [0164] シリカ粒子はマイグレーション耐性向上の観点から、表面に官能基を有することが好ましい。シリカ粒子が表面に有する官能基は、ラジカル重合性基、熱反応性基、ヒドロキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、アルキルシリル基、ジアルキルシリル基、トリアルキルシリル基、フェニルシリル基、又はジフェニルシリル基が好ましい。ラジカル重合性基又は熱反応性基は、ラジカル重合性基を含む表面修飾基の反応残基又は熱反応性基を含む表面修飾基の反応残基であることも好ましい。シリカ粒子は、表面にラジカル重合性基及び／又は熱反応性基を有することがより好ましい。ラジカル重合性基に関する例示及び好ましい記載は、上記の（A）バインダー樹脂における記載の通りである。
- [0165] シリカ粒子の平均一次粒子径はマイグレーション耐性向上の観点から、5．0 nm以上が好ましく、7．0 nm以上がより好ましく、10 nm以上がさらに好ましい。一方、シリカ粒子の平均一次粒子径は、現像後の残渣抑制及び外光反射抑制の観点から、200 nm以下が好ましく、100 nm以下がより好ましく、70 nm以下がさらに好ましく、50 nm以下がさらにより好ましく、30 nm以下が特に好ましく、20 nm以下が最も好ましい。
- [0166] またシリカ粒子の平均一次粒子径は、高弾性率化及び低熱膨張率化の観点から、0．20 μ m超過が好ましく、0．30 μ m以上がより好ましく、0．50 μ m以上がさらに好ましい。一方、シリカ粒子の平均一次粒子径は現像後の残渣抑制の観点から、100 μ m以下が好ましく、50 μ m以下がよ

り好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらにより好ましく、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0167] シリカ粒子の一次粒子径とは、シリカ粒子の一次粒子における長軸径をいう。膜中のシリカ粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」）を用いて膜の断面を撮像及び解析し、シリカ粒子の一次粒子30個を測定した平均値として算出できる。シリカ粒子分散液中のシリカ粒子の平均一次粒子径は、動的光散乱法又はレーザー回折・散乱法により粒度分布を測定して求められる。測定器としては、例えば、動的光散乱法は堀場製作所社製のSZ-100が挙げられ、レーザー回折・散乱法は島津製作所社製のSLD3100又は堀場製作所社製のLA-920若しくはその同等品が挙げられる。

[0168] 上記のようなシリカ粒子は、粒子表面のヒドロキシ基及び／又はシラノール基の酸性度や負電荷により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉すると考えられる。また粒子の堅牢な構造によって熱処理や電圧印加をしても捕捉した不純物を保持し続けるため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。また硬化物の表面に偏在するシリカ粒子により、入射した外光の反射・散乱が低減されることが考えられる。

[0169] シリカ粒子はマイグレーション耐性向上の観点から、ナトリウム元素を含むシリカ粒子を含有することが好ましい。ナトリウム元素の存在形態としては、例えば、イオン(Na^+)又はシラノール基との塩($\text{Si}-\text{ONa}$)が挙げられる。シリカ粒子に占めるナトリウム元素の含有量は、 1.0質量ppm 以上が好ましく、 5.0質量ppm 以上がより好ましく、 10質量ppm 以上がさらに好ましく、 50質量ppm 以上がさらにより好ましく、 100質量ppm 以上が特に好ましい。一方、シリカ粒子に占めるナトリウム元素の含有量は、 $10,000\text{質量ppm}$ 以下が好ましく、 $5,000\text{質量ppm}$ 以下がより好ましく、 $1,000\text{質量ppm}$ 以下がさらに好ましい。シリカ粒子が有するナトリウム元素は、透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（以下、「TEM-EDX」）を用いて膜の断面を撮像及び解析し

て検出できる。シリカ粒子中にナトリウム元素を意図的に微量含有させることで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されると考えられる。それにより、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0170] 本発明の感光性組成物の全固形分に占める（G）無機粒子の含有比率は、マイグレーション耐性向上の観点から、5.0質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、20質量%以上が特に好ましい。一方、（G）無機粒子の含有比率は、現像後の残渣抑制の観点から、90質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。

[0171] <その他の添加剤>

本発明の感光性組成物は、さらに、熱発色剤、酸化発色剤、溶解促進剤、撥インク剤、増感剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、及び界面活性剤からなる群より選ばれる一種以上を含有することも好ましい。これらの添加剤は、公知のものを用いても構わない。

[0172] <溶剤>

本発明の感光性組成物は、さらに溶剤を含有することも好ましい。溶剤は、各種樹脂及び各種添加剤の溶解性の観点から、アルコール性水酸基、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、又は少なくとも3つのエーテル結合を有する化合物が好ましい。

[0173] 本発明の感光性組成物が顔料を含有し、さらに分散剤を含有する場合、溶剤は、カルボニル基、エステル結合、又はアミド結合を有する化合物が好ましく、アルキルカルボニル基、ジアルキルカルボニル基、ホルミル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル結合、炭酸エステル結合、ギ酸エステル結合、アミド基、イミド基、ウレア結合、又はウレタン結合を有する化合物がより好ましく、アセテート結合、プロピオネート結合、又はブチレート結合を有する化合物がさらに好ましい。

[0174] <特定の芳香族化合物、特定のアニオン、及び特定の有機酸の含有量>

本発明の第1の態様である感光性組成物は、以下の条件(α)を満たす。
本発明の第2の態様である感光性組成物は、以下の条件(α)、条件(β)、及び条件(γ)からなる群より選ばれる一種類以上を満たす。

(α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(1x)の条件を満たす

(1x) 感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010~1,000質量ppm

(β) さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(2x)の条件を満たす

(2x) 感光性組成物の全固形分に占める塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010~1,000質量ppm

(γ) さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(3)の条件を満たす

(3) 感光性組成物中に占めるベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010~1,000質量ppm。

[0175] スルホン酸とは、少なくとも1つのスルホン酸基を有する有機化合物である。スルホン酸は、炭素元素を含む置換基を有し、スルホン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステルは、炭素元素を含む置換基を有し、リン元素を含む酸性基を有する化合物が好ましい。フッ素元

素を含むカルボン酸は、フッ素元素及び炭素元素を含む置換基を有し、カルボキシ基を有する化合物が好ましい。

[0176] 上記条件（ β ）を満たす場合、本発明の感光性組成物は、さらに特定のアニオンを含む化合物を含有することが好ましい。本発明の感光性組成物が特定のアニオンを含む化合物を含有する場合、さらにカチオン種として、アンモニウムイオン、一級アンモニウムイオン、二級アンモニウムイオン、三級アンモニウムイオン、又は四級アンモニウムイオンを含有することが好ましい。

[0177] 上記のリン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステルは、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、ホスホン酸、ホスホン酸モノエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、ホスフィン酸、又は次亜リン酸モノエステルが好ましい。

[0178] 上記の特定の有機酸は、炭素数1～18の1～2価の脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の脂環式基、炭素数6～15の1～2価の芳香族基、炭素数1～18の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上を有することが好ましい。

[0179] 本発明の第2の態様である感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（ α ）、上記条件（ β ）、及び上記条件（ γ ）からなる群より選ばれる二種類以上を満たすことが好ましい。本発明の感光性組成物は、上記の発明の効果の観点から、上記条件（ α ）を満たし、さらに、上記条件（ β ）及び／又は上記条件（ γ ）を満たすことがより好ましい。

[0180] 本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（ α ）を満たし、さらに、上記条件（ β ）を満たすことが好ましい。本発明の感光性組成物は、上記の発明の効果の観点から、上記条件（ α ）を満たし、さらに、

上記条件（ γ ）を満たすことが好ましい。

[0181] 本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（ γ ）を満たし、かつ上記条件（ α ）及び／又は上記条件（ β ）を満たすことが好ましい。

[0182] 一方、感光性組成物の保管安定性が悪い場合、例えば、室温で保管後の異物発生が課題となる場合もある。感光性組成物の保管中に異物が発生した場合、本発明の電子部品における硬化物など、感光性組成物の硬化物の形成時、硬化物中やパターン開口部に異物が残存することとなる。このような異物により、表示装置における発光素子の信頼性低下の要因や、電子部品におけるマイグレーション耐性低下の要因となる。本発明の感光性組成物は、特定の芳香族化合物の含有量、特定のアニオンの含有量、又は特定の有機酸の含有量を適切な範囲とすることで、保管安定性向上の効果が顕著となる。

[0183] 感光性組成物中に占める特定の芳香族化合物の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定の芳香族化合物の含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらに、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0184] 感光性組成物の全固形分に占める特定のアニオンの含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定のアニオンの含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm

m以下がさらに好ましい。さらに、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0185] 感光性組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定の有機酸の含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらに、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0186] 上記条件(α)を満たす場合、本発明の感光性組成物は、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有することが好ましく、スルホン酸を含有することがより好ましい。特定の有機酸の合計に占めるスルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸の含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸の含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またスルホン酸の含有比率が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0187] 上記条件(β)を満たす場合、本発明の感光性組成物は、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましく、リン酸イオン、亜リン酸イオン、及び次亜リン酸イオンからなる群より選ばれる一種類以上

を含有することがより好ましい。特定のアニオンの合計に占めるリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またリン酸イオン、亜リン酸イオン、及び次亜リン酸イオンの含有比率の合計が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0188] 上記条件(γ)を満たす場合、本発明の感光性組成物は、ベンゼン、トルエン、及びキシレンからなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましく、ベンゼン及び／又はトルエンを含有することがより好ましい。特定の芳香族化合物の合計に占めるベンゼン、トルエン、及びキシレンの含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、ベンゼン、トルエン、及びキシレンの含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またベンゼン及びトルエンの含有比率の合計が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0189] 本発明の感光性組成物がネガ型の感光性を有する場合、本発明の感光性組成物は現像後の残渣抑制の観点から、上記条件(γ)を満たすことが好ましい。また本発明の感光性組成物がネガ型の感光性を有し、かつ上記の(C1)光重合開始剤及び(B)化合物を含有する場合、本発明の感光性組成物は現像後の残渣抑制の観点から、上記条件(γ)を満たすことが好ましい。

[0190] 上記の特定の芳香族化合物は、芳香環上のπ電子により、活性ラジカルやカチオン重合又はアニオン重合における活性種と相互作用して安定化することで、現像後の残渣抑制の効果が得られると考えられる。特に、上記の特定の芳香族化合物は、上記の(C1)光重合開始剤及び(B)化合物由来の活性ラジカルを捕捉することで、露光時のラジカル重合制御による現像後の残渣抑制の効果が顕著になると推定される。

[0191] 本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（ β ）が下記条件（ $\beta 2$ ）であって、かつ上記条件（ α ）及び／又は下記条件（ $\beta 2$ ）を満たすことが好ましい。

（ $\beta 2$ ）さらに、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（ $2y$ ）の条件を満たす

（ $2y$ ）感光性組成物の全固形分に占めるリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0192] 感光性組成物の全固形分に占めるリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定のアニオンの含有量と同様である。

[0193] 本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記スルホン酸、並びに、上記リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステル（以下、「リン元素を含む有機酸」）が、以下の特定の置換基aを有し、

上記フッ素元素を含むカルボン酸が、以下の特定の置換基bを有し、

上記条件（ α ）が下記条件（ $\alpha 2$ ）であって、かつ下記条件（ $\alpha 2$ ）及び／又は上記条件（ β ）を満たすことが好ましく、下記条件（ $\alpha 2$ ）を満たすことがより好ましい。

（ $\alpha 2$ ）さらに、以下の特定の置換基aを有するスルホン酸、以下の特定の置換基aを有するリン元素を含む有機酸、及び以下の特定の置換基bを有するフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（ $1y$ ）の条件を満たす

特定の置換基a：炭素数1～18の1～2価の脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の脂環式基、炭素数6～15の1～2価の芳香族基、炭素数1～1

8の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

特定の置換基b：炭素数1～18の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

(1y) 感光性組成物の全固形分に占める上記特定の置換基aを有するスルホン酸、上記特定の置換基aを有するリン元素を含む有機酸、及び上記特定の置換基bを有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0194] 感光性組成物の全固形分に占める上記特定の置換基aを有するスルホン酸、上記特定の置換基aを有するリン元素を含む有機酸、及び上記特定の置換基bを有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定の有機酸の含有量と同様である。

[0195] 本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件(α2)が下記条件(α3)であって、かつ下記条件(α3)を満たすことが好ましく、

上記スルホン酸は、メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロトルエンスルホン酸、テトラフルオロキシレンスルホン酸、トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメチルトルエンスルホン酸、及びトリフルオロメチルキシレンスルホン酸、からなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましく、

上記フッ素元素を含むカルボン酸は、現像後の残渣抑制、低温での加熱における機械物性向上、及びマイグレーション耐性向上の観点から、トリフルオ

ロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンカルボン酸、ヘキサフルオロ安息香酸、及びトリフルオロメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましい。

(α 3) さらに、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有し、かつ下記 (1 z) の条件を満たす

(1 z) 感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010 ~ 1.000 質量 ppm

感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定の有機酸の含有量と同様である。

[0196] <特定の含窒素化合物の含有量>

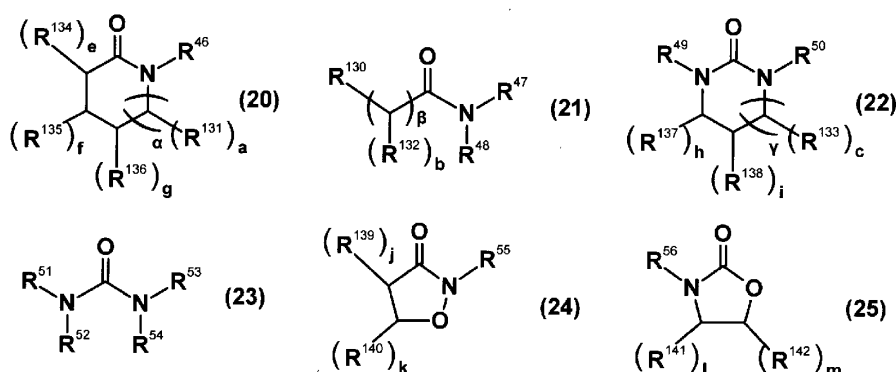
本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、一般式 (20) で表される環状アミド化合物、一般式 (21) で表されるアミド化合物、一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (4) の条件を満たすことが好ましい。

(4) 感光性組成物の全固形分に占める一般式 (20) で表される環状アミド化合物、一般式 (21) で表されるアミド化合物、一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物（以下、「特定の含窒素化合物」）の含有量の合計が 0.010 ~ 5.0 質量%。

[0197] 上記 (A) バインダー樹脂が上記 (A1) 樹脂を含み、(A1) 樹脂が、上記 (A1-1) 樹脂、(A1-2) 樹脂、(A1-3) 樹脂、(A1-4) 樹脂、(A1-5) 樹脂、(A1-6) 樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群より選ばれる一種以上を含有する場合、

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、特定の含窒素化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記（４）の条件を満たすことがより好ましい。

[0198] [化11]



[0199] 一般式（２０）～（２５）において、R⁴⁶～R⁵⁶は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数４～１０のシクロアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数１～６のヒドロキシアルキル基を表す。R¹³⁰は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数１～６のヒドロキシアルキル基、炭素数１～６のヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数１～６のモノアルキルアミノ基、又は炭素数２～１２のジアルキルアミノ基を表す。R¹³¹～R¹⁴²は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基を表す。α、β、及びγは、それぞれ独立して、０～６の整数を表す。a、b、c、e、f、g、h、i、j、k、l、及びmは、それぞれ独立して、０～２の整数を表す。αが０の場合、aは０である。βが０の場合、bは０である。γが０の場合、cは０である。上述した置換基及び構造はヘテロ原子を有してもよく、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

[0200] 特定の含窒素化合物としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホ

ホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルプロピオンアミド、N，N－ジメチルイソブチルアミド、N，N－ジメチル－3－メトキシプロピオンアミド、N，N－ジメチル－3－ブトキシプロピオンアミド、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジエチル－2－イミダゾリジノン、N，N’－ジメチルプロピレン尿素、1，1，3，3－テトラメチル尿素、又は1，1，3，3－テトラエチル尿素が挙げられる。

[0201] 感光性組成物の全固形分に占める特定の含窒素化合物の含有量の合計は、0.030質量%以上が好ましく、0.050質量%以上がより好ましく、0.070質量%以上がさらに好ましく、0.10質量%以上が特に好ましい。一方、特定の含窒素化合物の含有量の合計は、4.0質量%以下が好ましく、3.5質量%以下がより好ましく、3.0質量%以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、2.5質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下がさらにより好ましく、0.70質量%以下が特に好ましく、0.50質量%以下が最も好ましい。

[0202] 上記の特定の含窒素化合物は、非共有電子対を有する含窒素構造が電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0203] <特定の金属元素の含有量>

本発明の感光性組成物は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、ナトリウム元素を含む成分、カリウム元素を含む成分、マグネシウム元素を含む成分、カルシウム元素を含む成分、鉄元素を含む成分、銅元素を含む成分、及びクロム元素を含む成分（以下、「特定の金属元素を含む成分」）からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（5）の条件を満たすことが好ましい。

（5）感光性組成物の全固形分に占めるナトリウム元素、カリウム元素、マ

グネシウム元素、カルシウム元素、鉄元素、銅元素、及びクロム元素（以下、「特定の金属元素」）の含有量の合計が0.010～500質量ppm。

[0204] 本発明の感光性組成物が、特定の含窒素化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記（4）の条件を満たす場合、

本発明の感光性組成物は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、特定の金属元素を含む成分からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記（5）の条件を満たすことがより好ましい。

[0205] 特定の金属元素を含む成分は、特定の金属元素のハロゲン化物、酸化物、窒化物、水酸化物、硫化物、炭化物、酸窒化物、カルボン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、又はメタケイ酸塩が好ましい。

[0206] 感光性組成物の全固形分に占める特定の金属元素の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定の金属元素の含有量の合計は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらに、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0207] 上記の特定の金属元素は、金属元素の正電荷により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。本発明の感光性組成物において、特定の含窒素化合物の存在下、特定の金属元素を意図的に微量含有させることで、金属錯体が形成されると推定される。形成された金属錯体は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、及びそれらの前駆体などの芳香環を有する樹脂における、芳

香環上での架橋反応や樹脂の閉環反応、ポリシロキサンなどのシラノール基を有する樹脂における架橋反応を促進する触媒として機能すると考えられる。その結果、効率的に架橋反応や閉環反応が進行するため、低温での加熱においても優れた機械物性を奏功すると考えられる。また形成された金属錯体は、金属元素の正電荷や含窒素構造により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0208] <特定のカルボン酸の含有量>

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（６）の条件を満たす、及び／又は、さらに、後述するアルドオキシム化合物及び／又はケトオキシム化合物を含有し、かつ後述する下記（７）の条件を満たすことが好ましい。

（６）感光性組成物の全固形分に占める酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸（以下、「特定のカルボン酸」）の含有量の合計が 0.010～500質量ppm。

[0209] 上記の通り、本発明の感光性組成物は、さらに、特定のカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（６）の条件を満たすことが好ましい。また上記（Ｃ）感光剤が、上記（Ｃ１－１）オキシムエステル系化合物及び／又は（Ｃ１－２）ホスフィンオキシド系化合物を含有する場合、

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、特定のカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（６）の条件を満たすことがより好ましい。

[0210] 感光性組成物の全固形分に占める特定のカルボン酸の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ま

しく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定のカルボン酸の含有量の合計は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0211] 上記の特定のカルボン酸は、カルボキシ基の酸性度や負電荷により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉すると考えられる。また特定のカルボン酸が硬化物中の水分を捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。また本発明の感光性組成物において、上記（C1-1）オキシムエステル系化合物及び／又は（C1-2）ホスフィンオキシド系化合物の存在下、特定のカルボン酸の含有量を特定範囲に制御することで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されと考えられる。それにより、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。このような効果は、本発明の感光性組成物が上記（C1-1）オキシムエステル系化合物を含有する場合により顕著である。

[0212] <特定のオキシム化合物の含有量>

上記の通り、本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、アルドオキシム化合物及び／又はケトオキシム化合物を含有し、かつ下記（7）の条件を満たすことが好ましい。

（7）感光性組成物の全固形分に占めるアルドオキシム化合物及びケトオキシム化合物（以下、「特定のオキシム化合物」）の含有量の合計が0.010～500質量ppm。

[0213] 上記（C）感光剤が、上記（C1-1）オキシムエステル系化合物及び／

又は（C 1－2）ホスフィンオキシド系化合物を含有する場合、
本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、アルドオキシム化合物及び／又はケトオキシム化合物を含有し、かつ上記（7）の条件を満たすことがより好ましい。

[0214] 感光性組成物の全固形分に占める特定のオキシム化合物の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定のオキシム化合物の含有量の合計は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらに好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0215] 上記の特定のオキシム化合物は、オキシム基の酸性度や負電荷により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉すると考えられる。また特定のオキシム化合物が硬化物中の水分を捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。また本発明の感光性組成物において、上記（C 1－1）オキシムエステル系化合物及び／又は（C 1－2）ホスフィンオキシド系化合物の存在下、特定のオキシム化合物の含有量を特定範囲に制御することで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されることが考えられる。それにより、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。このような効果は、本発明の感光性組成物が上記（C 1－1）オキシムエステル系化合物を含有する場合により顕著である。

[0216] <塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素の含有量>

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、

塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（８）及び／又は（９）の条件を満たす、及び／又は、

さらに後述する水を含む成分、かつ後述する下記（１０）の条件を満たすことが好ましい。

（８）感光性組成物の全固形分に占める塩素元素及び臭素元素の含有量の合計が 0.010～500 質量 ppm

（９）感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が 0.010～500 質量 ppm。

[0217] 上記の通り、本発明の感光性組成物は、さらに、塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（８）及び／又は（９）の条件を満たすことが好ましい。また本発明の感光性組成物が、特定のカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（６）の条件を満たす場合、又は、本発明の感光性組成物が、特定のオキシム化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（７）の条件を満たす場合、本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ上記（８）及び／又は（９）の条件を満たすことがより好ましい。

[0218] 塩素元素を含む成分及び臭素元素を含む成分は、塩化アルキル化合物、塩化シクロアルキル化合物、塩化アリール化合物、臭化アルキル化合物、臭化シクロアルキル化合物、又は臭化アリール化合物が好ましい。硫黄元素を含む成分は、チオール化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、スルトン化合物、又はチオフェン化合物が好ましい。

[0219] 感光性組成物の全固形分に占める塩素元素及び臭素元素の含有量の合計は、0.030 質量 ppm 以上が好ましく、0.050 質量 ppm 以上がより

好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、塩素元素及び臭素元素の含有量の合計は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらに好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0220] 感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、硫黄元素の含有量は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらに好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0221] 上記の塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素は、非共有電子対や空の原子軌道である3d軌道により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。また本発明の感光性組成物において、微量の特定のカルボン酸及び／又は微量の特定のオキシム化合物の存在下、これらの元素を意図的に微量含有させることで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されと考えられる。加えて、これらの元素を微量含有させることで、上記(C1-1)オキシムエステル系化合物及び／又は(C1-2)ホスフィンオキシド系化合物の保管安定性が向上するため、上記の特定のカルボン酸の含有量及び特定のオキシム化合物の含有量を制御する上で好適である。これらの効果により、電

気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0222] 一例として、感光性組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量の合計が100質量ppmであり、かつ、感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が100質量ppmである場合、上記(1x)及び(9)の条件を満たす。

別の例として、感光性組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量の合計が600質量ppmであり、かつ、感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が600質量ppmである場合、上記(1x)の条件を満たす。

別の例として、感光性組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量の合計が100質量ppmであり、かつ、感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が50質量ppmである場合、上記(1x)及び(9)の条件を満たす。

[0223] <水の含有量>

上記の通り、本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに水を含有し、かつ下記(10)の条件を満たすことが好ましい。

(10) 感光性組成物中に占める水の含有量が0.010～3.0質量%。

[0224] 本発明の感光性組成物が、特定のカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記(6)の条件を満たす場合、又は、

本発明の感光性組成物が、特定のオキシム化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記(7)の条件を満たす場合、

本発明の感光性組成物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに水を含有し、かつ上記(10)の条件を満たすことがより好ましい。

(10) 感光性組成物中に占める水の含有量が0.010～3.0質量%。

[0225] 感光性組成物中に占める水の含有量は、0.030質量%以上が好ましく、0.050質量%以上がより好ましく、0.070質量%以上がさらに好ましく、0.10質量%以上が特に好ましい。一方、水の含有量は、2.5

質量%以下が好ましく、2.2質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、1.7質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1.2質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下がさらにより好ましく、0.70質量%以下が特に好ましく、0.50質量%以下が最も好ましい。

[0226] 上記の水は、水分子の双極子モーメントや水素結合などの相互作用により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。また本発明の感光性組成物において、微量の特定のカルボン酸及び／又は微量の特定のオキシム化合物の存在下、水の含有量を特定範囲とすることで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されると考えられる。加えて、水の含有量を特定範囲とすることで、上記(C1-1)オキシムエステル系化合物及び／又は(C1-2)ホスフィンオキシド系化合物の保管安定性が向上するため、上記の特定のカルボン酸の含有量及び特定のオキシム化合物の含有量を制御する上で好適である。これらの効果により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0227] <フッ素元素の含有量>

本発明の感光性組成物は、現像後の残渣抑制及びマイグレーション耐性向上の観点から、さらに下記(1α)の条件を満たすことが好ましい。

(1α) 感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量が1,000質量ppm以下。

[0228] 感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量は上記の発明の効果の観点から、0質量ppm以上が好ましく、0.010質量ppm以上がより好ましく、0.030質量ppm以上がさらに好ましく、0.050質量ppm以上がさらにより好ましく、0.070質量ppm以上が特に好ましく、0.10質量ppm以上が最も好ましい。一方、フッ素元素の含有量は

上記の発明の効果の観点から、1,000質量ppm以下が好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、300質量ppm以下がさらに好ましく、100質量ppm以下が特に好ましい。さらにフッ素元素の含有量は、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5質量ppm以下がさらにより好ましく、3質量ppm以下が特に好ましく、1質量ppm以下が最も好ましい。

[0229] なお本発明の感光性組成物が上記条件 (α) を満たし、かつ上記の特定の有機酸が構造中にフッ素原子を含む場合、上記の発明の効果の観点から、さらに上記 (1 α) の条件を満たすことが好ましい。また本発明の感光性組成物が上記条件 (β) を満たし、かつ上記の特定のアニオンを含む化合物がフッ化物イオンを含有する場合、上記の発明の効果の観点から、さらに上記 (1 α) の条件を満たすことが好ましい。

[0230] 感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量は0質量ppmであっても構わない。感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量が0質量ppmを超える場合、本発明の感光性組成物は、(A) バインダー樹脂、(C) 感光剤、(B) 化合物、若しくは (F) 架橋剤が構造中にフッ素原子を有する、又は、さらにフッ素元素を含む成分を含有することが好ましい。

[0231] フッ素元素を含む成分は、フッ化アルキル基を含む置換基を有するフェノール化合物、フッ化アルキル化合物、フッ化シクロアルキル化合物、又はフッ化アリール化合物が好ましい。なおフッ素元素を含む成分は、上記の特定の有機酸及び上記の特定のアニオンを含む化合物とは異なる化合物である。

[0232] 感光性組成物における、構造中にフッ素原子を含む化合物やフッ素元素を含む成分などの含有量を特定数値以下とすることで、これらの成分中のフッ素元素又はこれらの成分に由来するフッ素元素を含むアニオンの含有量が特定数値以下となるため、感光性組成物中の各成分の水素結合等の相互作用により、感光性組成物中のプロトンが局所的に活性化されると推定される。そのため、現像液に対する溶解促進作用により、現像後の残渣抑制の効果が

顕著になると考えられる。また意図的に上記の成分の含有量を特定数値以下とすることで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されることがえられる。その結果、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物に起因するイオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションを抑制することで、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0233] <本発明の感光性組成物被膜及び感光性組成物フィルム>

本発明の感光性組成物被膜は、本発明の感光性組成物を成膜した、半硬化状態（Bステージ）のものである。半硬化状態とは、架橋構造を形成していないか、一部反応により架橋構造が形成されているものの、膜が流動性を有していること、又、その状態をいう。例えば、基板等に塗布した後、塗膜を減圧乾燥させて溶剤を留去させた状態、又は、塗膜を40～150℃で加熱して乾燥させた状態が挙げられ、アルカリ溶液又は有機溶剤に可溶である状態をいう。本発明の感光性組成物フィルムは、本発明の感光性組成物を成膜した感光性組成物被膜及び支持体を有することが好ましい。このような構成とすることが、ハンドリング性の観点から好適である。感光性組成物フィルムはポジ型又はネガ型の感光性を有する。感光性組成物フィルムは、単膜で自立膜を形成可能であることも好ましい。感光性組成物フィルムは接着性を有することが好ましく、複数の部材を接合していることも好ましい。単膜で自立膜を形成可能とは、支持体を有しない状態で、幅1.5cm以上、長さ5.0cm以上、かつ厚さ5.0μm以上の膜を形成可能であることをいう。すなわち感光性組成物フィルムは、単膜で自立膜を形成可能な感光性組成物被膜であることも好ましい。

[0234] 本発明の感光性組成物フィルムは、ポジ型又はネガ型の感光性を有するため、パターンング露光後、アルカリ現像液又は有機溶剤で現像することでポジ型又はネガ型のパターンを形成可能である。本発明の感光性組成物フィルムは、凹凸構造を有する基板上へのパターン形成、中空構造体の形成、又はドライフィルムレジストにおいて好適である。

[0235] 支持体は、本発明の感光性フィルムとの密着性向上、フレキシブル性、及

びハンドリング性の観点から、フレキシブル基板が好ましい。フレキシブル基板は、ポリイミド基板、ポリフェニレンスルフィド基板、シリコン基板、アクリル樹脂基板、エポキシ樹脂基板、ポリエチレンテレフタレート基板、ポリブチレンテレフタレート基板、ポリエチレンナフタレート基板、又はポリカーボネート基板が好ましい。支持体はリジッド基板であっても構わない。リジッド基板としては、例えば、ガラス基板、石英基板、水晶基板、又はサファイア基板が挙げられる。支持体における本発明の感光性フィルム側の表面は、フィルムとの密着性向上及び剥離性向上の観点から、シランカップリング剤などの表面処理がされていても構わない。支持体の厚みはハンドリング性の観点から、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0236] <本発明の感光性組成物の硬化物>

本発明の硬化物は、本発明の感光性組成物を硬化したものである。硬化とは、反応により架橋構造が形成され、膜の流動性が無くなること、又、その状態をいう。反応は、加熱によるもの、エネルギー線の照射によるもの等、特に限定されるものではないが、加熱によるものが好ましい。加熱によって架橋構造が形成され、膜の流動性が無くなった状態を熱硬化という。

[0237] 加熱条件としては、例えば、 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ で、 $5.0 \sim 300$ 分間加熱するなどの条件である。加熱方法としては、例えば、オープン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置、又はレーザーアニール装置を用いて加熱する方法が挙げられる。処理雰囲気としては、例えば、空気、酸素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン若しくはキセノン雰囲気下、酸素を $1.0 \sim 10,000$ 質量ppm ($0.00010 \sim 1.0$ 質量%)未満含有するガス雰囲気下、酸素を $10,000$ 質量ppm (1.0 質量%)以上含有するガス雰囲気下、又は、真空下が挙げられる。

[0238] 本発明の硬化物は、本発明の感光性フィルムを硬化したものであっても構わない。硬化とは、反応により架橋構造が形成され、膜の流動性が無くなること、又、その状態をいう。ここで反応とは、上記の通りである。また加熱条件に関する例示及び好ましい記載は、上記の通りである。

[0239] 本発明の硬化物の膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 当たりの可視光線の波長 ($380\sim780\text{nm}$) における光学濃度は、遮光性向上及び信頼性向上の観点から、 0.20 以上が好ましく、 0.30 以上がより好ましく、 0.50 以上がさらに好ましく、 1.0 以上が特に好ましい。一方、上記光学濃度は、露光時の感度向上及び信頼性向上の観点から、 3.0 以下が好ましく、 2.0 以下がより好ましく、 1.7 以下がより好ましく、 1.5 以下がさらに好ましい。なお光学濃度は、組成物を加熱して硬化した硬化物における光学濃度であることが好ましい。光学濃度が上記範囲であることで、入射した外光を遮光できるため、外光反射抑制の効果が顕著となる。また硬化物自身やその内側にある層の光劣化が抑制されるため、信頼性向上の効果が顕著となる。

[0240] 本発明の硬化物の周波数 1GHz における誘電正接は、信頼性向上の観点から、 0.00010 以上が好ましく、 0.00030 以上がより好ましく、 0.00050 以上がさらに好ましい。一方、上記誘電正接は、低伝送損失の観点から、 0.0100 以下が好ましく、 0.0050 以下がより好ましく、 0.0030 以下がさらに好ましく、 0.0010 以下が特に好ましい。本発明の硬化物の周波数 10GHz 、 30GHz 、及び 70GHz における誘電正接に関する好ましい範囲も、それぞれ上記と同様である。なお誘電正接は、スプリットポスト誘電体共振器 (SPDR) による共振器法で測定した値である。

[0241] 本発明の硬化物の周波数 1GHz における誘電率が 3.5 以下、及び／又は、本発明の硬化物の吸水率が 1.5 質量%以下であることが好ましい。

[0242] 上記誘電率は、 2.0 以上が好ましく、 2.3 以上がより好ましく、 2.5 以上がさらに好ましい。一方、上記誘電率は、 3.5 以下が好ましく、 3.0 以下がより好ましく、 2.9 以下がさらに好ましく、 2.7 以下が特に好ましい。本発明の硬化物の周波数 10GHz 、 30GHz 、及び 70GHz における誘電率に関する好ましい範囲も、それぞれ上記と同様である。

[0243] 上記吸水率は、 0.10 質量%以上が好ましく、 0.30 質量%以上がより好ましい。一方、上記吸水率は、 2.0 質量%以下が好ましく、 1.5 質

量%以下がより好ましく、1.0質量%以下がさらに好ましく、0.70質量%以下がさらに好ましく、0.50質量%以下が特に好ましい。

[0244] <硬化物を具備する素子及び物品>

本発明の素子は、本発明の硬化物を具備する。また本発明の物品は、本発明の硬化物を具備する。物品としては、例えば、電子部品、電子装置、移動体、建造物、又は窓などが挙げられる。電子部品としては、例えば、半導体装置、アンテナ、表示装置、金属張積層板、配線基板、半導体パッケージ、半導体装置を含む能動部品、又は半導体装置を含む受動部品が挙げられる。半導体装置としては、例えば、トランジスタ、ダイオード、集積回路、プロセッサ、又はメモリが挙げられる。受動部品としては、例えば、抵抗、キャパシタ、又はインダクタが挙げられる。電子装置としては、例えば、産業用装置、医療用装置、又は建築用装置などが挙げられる。移動体としては、例えば、車両、鉄道、飛行機、又は重機などが挙げられる。建造物としては、例えば、住居、店舗、オフィス、ビル、又は工場などが挙げられる。窓としては、例えば、電子装置窓、移動体窓、又は建造物窓などが挙げられる。

[0245] 本発明の感光性組成物は、電子部品の形成に用いられることが好ましい。また本発明の感光性組成物は、半導体装置、アンテナ、表示装置、及び金属張積層板からなる群より選ばれる一種類以上の形成に用いられることも好ましい。

[0246] 半導体装置としては、例えば、ファンアウト・ウェハレベル・パッケージ構造、ファンアウト・パネルレベル・パッケージ構造、又はアンテナ・イン・パッケージ構造を有する半導体装置が挙げられる。アンテナとしては、例えば、マイクロストリップラインアンテナ、ストリップラインアンテナ、コプレーナラインアンテナ、グランド付きコプレーナライン (Conductor Back Coplanar; CBC) アンテナ、基板統合導波路 (Substrate Integrated Waveguide; SIW) アンテナ、ポスト壁導波路 (Post Wall Waveguide; PWW) アンテナ、平行二線型ライン (Coplanar Strip; C

P S) アンテナ、又はスロットラインアンテナが挙げられる。表示装置としては、例えば、有機E Lディスプレイ、量子ドットディスプレイ、マイクロ発光ダイオード（以下、「L E D」）ディスプレイ、ミニL E Dディスプレイ、又は液晶ディスプレイが挙げられる。金属張積層板としては、例えば、プリント回路基板が挙げられる。

[0247] 本発明の電子部品は、本発明の硬化物を具備する。本発明の硬化物は、低温での加熱においても優れた機械物性及び高マイグレーション耐性を兼ね備えることが可能である。そのため本発明の感光性組成物は、電子部品における金属配線の絶縁層、金属配線の保護層、又は金属配線の層間絶縁層の形成に用いられることが好ましい。

[0248] 本発明の半導体装置、アンテナ、表示装置、及び金属張積層板は、本発明の硬化物を具備する。上記と同様の理由により、本発明の感光性組成物は、半導体装置における再配線の層間絶縁層の形成に用いられることも好ましく、アンテナにおける金属配線の絶縁層、金属配線の保護層、又は金属配線とグラウンド配線との層間絶縁層の形成に用いられることも好ましく、有機E Lディスプレイ、量子ドットディスプレイ、又はマイクロL E Dディスプレイにおける画素分割層、T F Tの平坦化層、T F Tの保護層、T F Tの層間絶縁層、又はゲート絶縁層の形成に用いられることも好ましく、金属張積層板における金属配線の絶縁層、金属配線の保護層、又は金属配線のソルダーレジスト層の形成に用いられることも好ましい。

[0249] 本発明の硬化物を用いた、バンプを有する半導体装置への応用例について図面を用いて説明する。図1は、バンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面を示す模式的断面図である。S i ウェハ1上には、入出力用のA lパッド2上にパッシベーション層3が形成されており、パッシベーション層3にはビアホールが形成されている。パッシベーション層3上には、パターン形成された本発明の硬化物である絶縁層4が形成されており、さらに、C rやT iなどの金属層5がA lパッド2と接続されるように形成され、電解めっき等でA lやC uなどの金属配線6が形成されている。金属層5はハン

ダバンプ10の周辺をエッチングして、各パッド間を絶縁する。絶縁されたパッドにはバリア金属層8とハンダバンプ10が形成されている。絶縁層7はパターン形成された感光性組成物の硬化物であって、本発明の硬化物であることが好ましい。絶縁層7を形成する感光性組成物は、スクライブライン9の形成において厚膜でのパターン形成が可能である。絶縁層4及び／又は絶縁層7が本発明の硬化物である場合、低温での加熱において機械物性に優れるため、ウェハの反りが抑えられ、露光やウェハの運搬などの工程の精度向上の効果が顕著となる。また半導体実装時における封止樹脂の応力も緩和できるため、Low-k層の損傷を抑制し、半導体装置の信頼性向上の効果が顕著となる。

[0250] <中空構造体>

本発明の中空構造体は、本発明の硬化物を具備する。本発明の電子部品は、本発明の中空構造体を有することが好ましい。本発明の中空構造体は、中空構造支持材及び中空構造屋根材を有する。中空構造支持材及び中空構造屋根材は、本発明の硬化物であることが好ましい。中空構造支持材及び中空構造屋根材は、耐熱性向上及び信頼性向上の観点から、上記のポリイミド系の樹脂を含有することが好ましい。中空構造支持材の膜厚は5～20 μm が好ましい。中空構造屋根材の膜厚は10～50 μm が好ましい。

[0251] 本発明の感光性組成物は、中空構造体の形成に用いられることが好ましく、中空構造支持材及び／又は中空構造屋根材の形成に用いられることがより好ましい。本発明の感光性フィルムは、中空構造体の形成により好適であり、中空構造支持材及び／又は中空構造屋根材の形成にさらに好適であり、中空構造屋根材の形成に特に好適である。中空構造体を有する電子部品としては、例えば、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等が挙げられる。MEMSとしては、例えば、センサ、ノイズフィルタ、SAW (Surface Acoustic Wave) フィルタ、又はBAW (Bulk Acoustic Wave) フィルタが挙げられる。

[0252] <電子部品>

以下、本発明の電子部品について述べる。ただし、本発明は以下の各実施の形態に限定されるものではなく、発明の目的を達成でき、かつ、発明の要旨を逸脱しない範囲内においての種々の変更は当然ありえる。

[0253] 本発明の電子部品は上記の〔20〕の構成を有する。上記の構成とすることで、本発明は、マイグレーション耐性に優れる電子部品を提供可能である。これは感光性組成物の硬化物中に上記の特定の芳香族化合物、特定のアニオン、又は特定の有機酸を意図的に微量含有させることで、感光性組成物の硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されと考えられる。またポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、及びそれらの前駆体など樹脂中の芳香環や、ポリシロキサンなどの樹脂中のシラノール基も、分極構造や電荷バランスの制御に寄与すると考えられる。それにより、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物に起因するイオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションを抑制することで、優れたマイグレーション耐性の効果を奏功すると推定される。また配線中の金属のマイグレーション抑制や凝集抑制により、電子部品、半導体装置、表示装置、及び金属張積層板における高信頼性の効果を奏功すると推定される。

[0254] <硬化物中の樹脂及び化合物>

本発明の電子部品は硬化物を具備する。本発明の電子部品における硬化物は、感光性組成物の硬化物であることが好ましく、バインダー樹脂及び感光剤を含有する感光性組成物の硬化物であることがより好ましく、バインダー樹脂及び感光剤を含有し、さらにラジカル重合性化合物及び／又は架橋剤を含有する感光性組成物の硬化物であることがさらに好ましい。バインダー樹脂は上記の（A）バインダー樹脂であることが好ましい。感光剤は上記の（C）感光剤であることが好ましく、上記の（C1）光重合開始剤であることがより好ましい。ラジカル重合性化合物は上記の（B）化合物であることが好ましい。架橋剤は上記の（F）架橋剤であることが好ましい。（A）バインダー樹脂、（C）感光剤、（B）化合物、及び（F）架橋剤に関する例示

及び好ましい記載は、上記の通りである。

[0255] 本発明の電子部品における硬化物は、さらに、着色剤、分散剤、及び無機粒子からなる群より選ばれる一種類以上を含有する感光性組成物の硬化物であることも好ましい。着色剤は上記の（D）着色剤であることが好ましい。分散剤は上記の（E）分散剤であることが好ましい。無機粒子は上記の（G）無機粒子であることが好ましい。（D）着色剤、（E）分散剤、及び（G）無機粒子に関する例示及び好ましい記載は、上記の通りである。

[0256] 本発明の電子部品における硬化物は、以下の（X A 1）樹脂及び／又は（X A 2）樹脂を含有する。また本発明の電子部品における硬化物は、さらに以下の（X A 3）樹脂を含有することが好ましい。

（X A 1）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種類以上を含む樹脂

（X A 2）樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

（X A 3）樹脂：ラジカル重合性基を有する樹脂。

[0257] 硬化物中の（X A 1）樹脂は、上記の（A 1）樹脂に由来する構造を有する樹脂であることが好ましい。硬化物中の（X A 2）樹脂は、上記の（A 2）樹脂に由来する構造を有する樹脂であることが好ましい。硬化物中の（X A 3）樹脂は、上記の（A 3）樹脂に由来する構造を有する樹脂であることが好ましい。硬化物中の（X A 1）樹脂、（X A 2）樹脂、及び（X A 3）樹脂に関する例示及び好ましい記載は、上記の（A 1）樹脂、（A 2）樹脂、及び（A 3）樹脂に関する例示及び好ましい記載の通りである。

[0258] 本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、（A 1）樹脂を含有することが好ましく、（A 1）樹脂及び（A 2）樹脂を含有することがより好ましく、さらに（A 3）樹脂を含有することも好ましい。また本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、（A 1）樹脂、（A 2）樹脂、及び（A 3）樹脂を含有すること

がさらに好ましい。

[0259] 上記の(A1)樹脂は、樹脂の主鎖における構造単位中のイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、又はシロキサン構造が、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0260] (XA1)樹脂は、上記の一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(9)及び(10)からなる群より選ばれる一種類以上の構造単位を有することが好ましい。(XA2)樹脂は、上記の一般式(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(38)、(39)及び(40)からなる群より選ばれる一種類以上の構造単位を有することが好ましい。これらの樹脂中に含まれるフェノール性水酸基の一部が、他の樹脂や化合物と反応して架橋構造を形成していることも好ましい。

[0261] <特定の芳香族化合物、特定のアニオン、及び特定の有機酸の含有量>

本発明の電子部品における硬化物は、以下の条件(X α)、条件(X β)、及び条件(X γ)からなる群より選ばれる一種類以上を満たす。本発明の電子部品における硬化物は、以下の条件(X α)を満たすことが好ましい。

(X α)さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(X1x)の条件を満たす

(X1x)該硬化物中のスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010~1,000質量ppm

(X β)さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以

上を含有し、かつ下記（X 2 x）の条件を満たす

（X 2 x）該硬化物中の塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

（X γ）さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記（X 3）の条件を満たす

（X 3）該硬化物中のベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm。

[0262] 上記条件（X β）を満たす場合、本発明の電子部品における硬化物は、さらに特定のアニオンを含む化合物を含有することが好ましい。本発明の電子部品における硬化物が特定のアニオンを含む化合物を含有する場合、さらにカチオン種として、アンモニウムイオン、一級アンモニウムイオン、二級アンモニウムイオン、三級アンモニウムイオン、又は四級アンモニウムイオンを含有することが好ましい。

[0263] 上記のリン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステルは、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、ホスホン酸、ホスホン酸モノエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、ホスフィン酸、又は次亜リン酸モノエステルが好ましい。

[0264] 上記の特定の有機酸は、炭素数1～18の1～2価の脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の脂環式基、炭素数6～15の1～2価の芳香族基、炭素数1～18の1～2価の含フッ素脂肪族基、炭素数4～18の1～2価の含フッ素脂環式基、及び炭素数6～15の1～2価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上を有することが好ましい。

[0265] 本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（X α）、上記条件（X β）、及び上記条件（X γ）からなる群より選ばれる二種類以上を満たすことが好ましい。本発明の電子部品におけ

る硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件 (X α) を満たし、さらに、上記条件 (β) 及び／又は上記条件 (γ) を満たすことがより好ましい。また本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件 (X γ) を満たし、かつ上記条件 (X α) 及び／又は上記条件 (X β) を満たすことが好ましい。

[0266] 硬化物中の特定の芳香族化合物の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定の芳香族化合物の含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0267] 硬化物中の特定のアニオンの含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定のアニオンの含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0268] 硬化物中の特定の有機酸の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、特定の有機酸の含有量の合計は、500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。

さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0269] 上記条件 ($X\alpha$) を満たす場合、本発明の電子部品における硬化物は、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有することが好ましく、スルホン酸を含有することがより好ましい。特定の有機酸の合計に占めるスルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸の含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸の含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またスルホン酸の含有比率が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0270] 上記条件 ($X\beta$) を満たす場合、本発明の電子部品における硬化物は、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましく、リン酸イオン、亜リン酸イオン、及び次亜リン酸イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有することがより好ましい。特定のアニオンの合計に占めるリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またリン酸イオン、亜リン酸イオン、及び次亜リン酸イオンの含有比率の合計が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0271] 上記条件 ($X\gamma$) を満たす場合、本発明の電子部品における硬化物は、ベンゼン、トルエン、及びキシレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましく、ベンゼン及び／又はトルエンを含有することがより好

ましい。特定の芳香族化合物の合計に占めるベンゼン、トルエン、及びキシレンの含有比率の合計は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。一方、ベンゼン、トルエン、及びキシレンの含有比率の合計は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。またベンゼン及びトルエンの含有比率の合計が、それぞれ上記の含有比率となることがより好ましい。

[0272] 本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件(X β)が下記条件(X β 2)であって、かつ上記条件(X α)及び/又は下記条件(X β 2)を満たすことが好ましい。

(X β 2)さらに、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(X2y)の条件を満たす

(X2y)硬化物中のリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010~1,000質量ppm。

[0273] 硬化物中のリン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定のアニオンの含有量と同様である。

[0274] 本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記スルホン酸、並びに、上記リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステル(以下、「リン元素を含む有機酸」)が、以下の特定の置換基aを有し、

上記フッ素元素を含むカルボン酸が、以下の特定の置換基bを有し、

上記条件(X α)が下記条件(X α 2)であって、かつ下記条件(X α 2)及び/又は上記条件(X β)を満たすことが好ましく、下記条件(X α 2)を満たすことがより好ましい。

(X α 2)さらに、以下の特定の置換基aを有するスルホン酸、以下の特定の置換基aを有するリン元素を含む有機酸、及び以下の特定の置換基bを有

するフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記（X 1 y）の条件を満たす

特定の置換基 a：炭素数 1～18 の 1～2 価の脂肪族基、炭素数 4～18 の 1～2 価の脂環式基、炭素数 6～15 の 1～2 価の芳香族基、炭素数 1～18 の 1～2 価の含フッ素脂肪族基、炭素数 4～18 の 1～2 価の含フッ素脂環式基、及び炭素数 6～15 の 1～2 価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

特定の置換基 b：炭素数 1～18 の 1～2 価の含フッ素脂肪族基、炭素数 4～18 の 1～2 価の含フッ素脂環式基、及び炭素数 6～15 の 1～2 価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

（X 1 y）硬化物中の上記特定の置換基 a を有するスルホン酸、上記特定の置換基 a を有するリン元素を含む有機酸、及び上記特定の置換基 b を有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010～1,000 質量 ppm。

[0275] 硬化物中の上記特定の置換基 a を有するスルホン酸、上記特定の置換基 a を有するリン元素を含む有機酸、及び上記特定の置換基 b を有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定の有機酸の含有量と同様である。

[0276] 本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、上記条件（X α 2）が下記条件（X α 3）であって、かつ下記条件（X α 3）を満たすことが好ましく、

上記スルホン酸は、メタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロトルエンスルホン酸、テトラフルオロキシレンスルホン酸、トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメチルトルエンスルホン酸、及びトリフルオロメチルキシレンスルホン酸、からなる群より選ばれる一種類以上を含有することが好ましく、

上記フッ素元素を含むカルボン酸はマイグレーション耐性向上の観点から、トリフルオロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンカルボン酸、ヘキサフルオロ安息香酸、及びトリフルオロメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有することが好ましい。

(X α 3) さらに、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有し、かつ下記 (X 1 z) の条件を満たす

(X 1 z) 化物中のスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010～1,000 質量 ppm

硬化物中のスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計の好ましい範囲も、それぞれ上記の特定の有機酸の含有量と同様である。

[0277] <特定の含窒素化合物の含有量>

本発明の電子部品における硬化物が上記 (X A 1) 樹脂を含む場合、本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、上記の一般式 (20) で表される環状アミド化合物、上記の一般式 (21) で表されるアミド化合物、上記の一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、上記の一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (X 4) の条件を満たすことが好ましい。特定の含窒素化合物に関する例示及び好ましい記載は、上記の通りである。

(X 4) 硬化物中の一般式 (20) で表される環状アミド化合物、一般式 (21) で表されるアミド化合物、一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物（以下、「特定の含窒素化合物」）の含有量の合計が 0.010～5.0 質量%。

[0278] 硬化物中の特定の含窒素化合物の含有量の合計は、0.030 質量%以上が好ましく、0.050 質量%以上がより好ましく、0.070 質量%以上

がさらに好ましく、0.10質量%以上が特に好ましい。一方、特定の含窒素化合物の含有量の合計は、4.0質量%以下が好ましく、3.5質量%以下がより好ましく、3.0質量%以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、2.5質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下がさらにより好ましく、0.70質量%以下が特に好ましく、0.50質量%以下が最も好ましい。

[0279] 上記の特定の含窒素化合物は、非共有電子対を有する含窒素構造が電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0280] <特定の金属元素の含有量>

本発明の電子部品における硬化物が、特定の含窒素化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ上記（X4）の条件を満たす場合、本発明の感光性組成物は、低温での加熱における機械物性向上及びマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、ナトリウム元素を含む成分、カリウム元素を含む成分、マグネシウム元素を含む成分、カルシウム元素を含む成分、鉄元素を含む成分、銅元素を含む成分、及びクロム元素を含む成分からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記（X5）の条件を満たすことが好ましい。

（X5）硬化物中のナトリウム元素、カリウム元素、マグネシウム元素、カルシウム元素、鉄元素、銅元素、及びクロム元素（以下、「特定の金属元素」）の含有量の合計が0.010～500質量ppm。

[0281] 特定の金属元素を含む成分は、特定の金属元素のハロゲン化物、酸化物、窒化物、水酸化物、硫化物、炭化物、酸窒化物、カルボン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、又はメタケイ酸塩が好ましい。

[0282] 硬化物中の特定の金属元素の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量p

p m以上がさらに好ましく、0.10質量p p m以上が特に好ましい。一方、特定の金属元素の含有量の合計は、300質量p p m以下が好ましく、200質量p p m以下がより好ましく、100質量p p m以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量p p m以下が好ましく、30質量p p m以下がより好ましく、10質量p p m以下がさらに好ましく、5.0質量p p m以下がさらにより好ましく、3.0質量p p m以下が特に好ましく、1.0質量p p m以下が最も好ましい。

[0283] 上記の特定の金属元素は、金属元素の正電荷により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。本発明の電子部品における硬化物において、特定の含窒素化合物の存在下、特定の金属元素を意図的に微量含有させることで、金属錯体が形成されると推定される。形成された金属錯体は、金属元素の正電荷や含窒素構造により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを効率的に捕捉するため、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0284] <塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素の含有量>

本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、さらに、塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記（X8）及び／又は（X9）の条件を満たすことが好ましい。

（X8）硬化物中の塩素元素及び臭素元素の含有量の合計が0.010～500質量p p m

（X9）硬化物中の硫黄元素の含有量が0.010～500質量p p m。

[0285] 塩素元素を含む成分及び臭素元素を含む成分は、塩化アルキル化合物、塩化シクロアルキル化合物、塩化アリール化合物、臭化アルキル化合物、臭化シクロアルキル化合物、又は臭化アリール化合物が好ましい。硫黄元素を含む成分は、チオール化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド化合物、スル

ホキシド化合物、スルホン化合物、スルトン化合物、又はチオフェン化合物が好ましい。

[0286] 硬化物中の塩素元素及び臭素元素の含有量の合計は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、塩素元素及び臭素元素の含有量の合計は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0287] 硬化物中の硫黄元素の含有量は、0.030質量ppm以上が好ましく、0.050質量ppm以上がより好ましく、0.070質量ppm以上がさらに好ましく、0.10質量ppm以上が特に好ましい。一方、硫黄元素の含有量は、300質量ppm以下が好ましく、200質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。さらにマイグレーション耐性向上の観点から、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5.0質量ppm以下がさらにより好ましく、3.0質量ppm以下が特に好ましく、1.0質量ppm以下が最も好ましい。

[0288] 上記の塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素は、非共有電子対や空の原子軌道である3d軌道により、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物などを捕捉するため、イオンマイグレーションやエレクトロマイグレーションが抑制され、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0289] <フッ素元素の含有量>

本発明の電子部品における硬化物はマイグレーション耐性向上の観点から、下記(X1α)の条件を満たすことが好ましい。

(X1α) 硬化物中のフッ素元素の含有量が1,000質量ppm以下。

- [0290] 硬化物中のフッ素元素の含有量は上記の発明の効果の観点から、0質量ppm以上が好ましく、0.010質量ppm以上がより好ましく、0.030質量ppm以上がさらに好ましく、0.050質量ppm以上がさらにより好ましく、0.070質量ppm以上が特に好ましく、0.10質量ppm以上が最も好ましい。一方、フッ素元素の含有量は上記の発明の効果の観点から、1,000質量ppm以下が好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、300質量ppm以下がさらに好ましく、100質量ppm以下が特に好ましい。さらにフッ素元素の含有量は、50質量ppm以下が好ましく、30質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下がさらに好ましく、5質量ppm以下がさらにより好ましく、3質量ppm以下が特に好ましく、1質量ppm以下が最も好ましい。
- [0291] なお本発明の電子部品における硬化物が上記条件(X α)を満たし、かつ上記の特定の有機酸が構造中にフッ素原子を含む場合、上記の発明の効果の観点から、さらに上記(X1 α)の条件を満たすことが好ましい。また本発明の電子部品における硬化物が上記条件(X β)を満たし、かつ上記の特定のアニオンを含む化合物がフッ化物イオンを含有する場合、上記の発明の効果の観点から、さらに上記(X1 α)の条件を満たすことが好ましい。
- [0292] 硬化物中のフッ素元素の含有量は0質量ppmであっても構わない。硬化物中のフッ素元素の含有量が0質量ppmを超える場合、本発明の電子部品における硬化物は、硬化物中のバインダー樹脂が構造中にフッ素原子を有する、又は、さらにフッ素元素を含む成分を含有することが好ましい。
- [0293] フッ素元素を含む成分は、フッ化アルキル基を含む置換基を有するフェノール化合物、フッ化アルキル化合物、フッ化シクロアルキル化合物、又はフッ化アリール化合物が好ましい。なおフッ素元素を含む成分は、上記の特定の有機酸及び上記の特定のアニオンを含む化合物とは異なる化合物である。
- [0294] 意図的に硬化物中のフッ素元素の含有量を特定数値以下とすることで、硬化物中における分極構造や電荷バランスが制御されと考えられる。その結果、電気絶縁性に悪影響を及ぼす金属不純物やイオン不純物に起因するイオ

ンマイグレーションやエレクトロマイグレーションを抑制することで、マイグレーション耐性が向上すると推定される。

[0295] <硬化物の製造方法>

本発明の硬化物の製法方法は、以下の（１）～（４）の工程を有する。

（１）基板上に、本発明の感光性組成物の塗膜を成膜する工程

（２）上記感光性組成物の塗膜にフォトリソを介して活性化学線を照射する工程

（３）現像液を用いて現像し、上記感光性組成物のパターンを形成する工程

（４）上記パターンを加熱し、上記感光性組成物の硬化パターンを得る工程

なおこれらの工程において、国際公開第２０１９／０８７９８５号の段落〔０４５３〕～段落〔０４８１〕に記載の各方法を適用しても構わない。塗膜を成膜する工程は、塗布した後、プリベークして成膜することが好ましい。硬化パターンを得る工程は、パターンを加熱して熱硬化させることが好ましい。

実施例

[0296] 以下に実施例、参考例、及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されない。なお、以下の説明又は表で用いた化合物のうち略語を使用しているものについて、略語に対応する名称を、まとめて表１－１に示す。

[0297]

[表1-1]

略語		対応する名称	略語	対応する名称
6FDA	4,4'-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル-ビス(1,2-フタル酸無水物)		MAP	m-アミノフェノール
ABPS	ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン		MCS	m-クレゾール
APC	Argentum-Palladium-Cuprum (銀-パラジウム-銅合金)		MEK	メチルエチルケトン
BAD	ベンズアルデヒド		MEK-ST-40	メチルエチルケトンを分散溶媒に用いたシリカ粒子分散液 (日産化学社製)
BAHF	2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン		MEK-ST-L	メチルエチルケトンを分散溶媒に用いたシリカ粒子分散液 (日産化学社製)
BAP	2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン		MeTMS	メチルトリメトキシシラン
BAPF	9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン		MOI	2-メタクリロキシエチルイソシアネート
BGPF	9,9-ビス(4-グリシトキシフェニル)フルオレン		MOP	4-メトキシフェノール
BnMA	メタクリル酸ベンジル		NA	5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物
BPFL	9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン		NC-3000-H	ビフェニル骨格、ベンゼン骨格、及び1つのエポキシ基を含む構造単位を有するエポキシ樹脂 (日本化薬社製)
cyEpoTMS	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		NPDL	1,4-ナフタレンジオール
DAE	ビス(4-アミノフェニル)エーテル		ODB-HBT	ビス(4-カルボキシフェニル)エーテルと、1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾールとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体の重合物
DHBA	3,5-ジヒドロキシ安息香酸		ODPA	オキシジフタル酸二無水物
DFA	N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール		PGMEA	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
EL	乳酸エチル		PHA	フタル酸無水物
EtOH	エタノール		PhTMS	フェニルトリメトキシシラン
GBL	γ-ブチロラクトン		SAD	サリチルアルデヒド
GDMA	グリセロールジメタクリレート		SIDA	1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン
GMA	メタクリル酸グリシジル		STR	スチレン
HAD	ホルムアルデヒド		TCDM	メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカン-8-イル; メテロ-ルトリシクロデカンメタクリレート
HEMA	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル		THPHA	1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物
HPMA	メタクリル酸(4-ヒドロキシ)フェニル		TMAC	無水トリメリット酸クロリド
HST	4-ヒドロキシスチレン		TMAH	水酸化テトラメチルアンモニウム
ITO	酸化インジウムスズ		TMOS	テトラメトキシシラン
KBM-13	メチルトリメトキシシラン (信越化学工業社製)		XLN	2,6-キシレノール
KBM-503	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製)			
MA	マレイン酸無水物			
MAA	メタクリル酸			

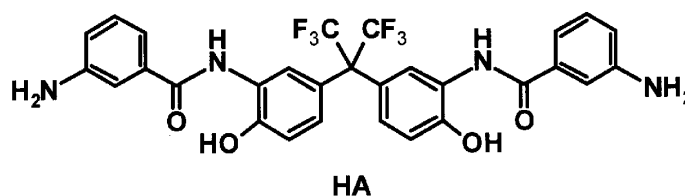
[0298] <各樹脂の合成例>

(A) バインダー樹脂として、合成例1～25で得られた各樹脂の組成を、まとめて表1-2～表1-4に示す。各樹脂は公知の文献に記載の方法に

に基づき、適宜モノマーとなる単量体化合物や共重合比率を変更して、公知の方法により合成した。モノマーの共重合比率は、表 1-2～表 1-4 の通りである。

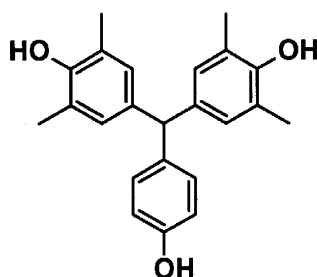
[0299] 合成例 8 で使用した下記構造のヒドロキシ基含有ジアミンである（HA）は、国際公開第 2016/056451 号の段落 [0374]～段落 [0376] における、合成例 1 に記載の合成方法に基づき、公知の方法により合成した。なお下記構造のヒドロキシ基含有ジアミンである（HA）を用いて合成例 5 で得られた樹脂は、アミド酸エステル構造単位、アミド酸構造単位、及びイミド閉環構造を有するポリイミド前駆体である。

[0300] [化12]



[0301] 合成例 19 において、国際公開第 2012/141165 号の段落 [0109]～段落 [0122] における、合成例 3 及び合成例 5 に記載の合成方法に基づき、XLN と 4-ヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合反応物に代えて、XLN と SAD との縮合反応物として下記構造のフェノール化合物を合成し、得られたフェノール化合物をアルデヒド化合物との縮合反応に使用した。

[0302] [化13]



[0303] 合成例 8 及び 11 において、樹脂中のアミド酸構造単位に対してエステル化剤である DFA を反応させており、メチル基を有するアミド酸エステル構

造単位に構造変換させた。

合成例 9 及び 10 において、テトラカルボン酸二無水物である ODP A に対して HEMA 又は GDMA を反応させて ODP A の酸無水物基を全て開環付加させた後、ODP A に由来するカルボキシ基に対してビスアミノフェノール化合物である BAHF 及び末端封止剤である EtOH を反応させた。

合成例 18 において、樹脂中の MAA に由来するカルボキシ基に対してエポキシ基を有する GMA を反応させており、GMA のエポキシ基を全て開環付加させた。

合成例 24 において、樹脂中の GMA に由来するエポキシ基に対してカルボキシ基を有する DHB A を反応させており、GMA のエポキシ基を全て開環付加させた。

合成例 25 において、樹脂中の HPMA に由来するフェノール性水酸基に対してエポキシ基を有する GMA を反応させており、GMA のエポキシ基を全て開環付加させた。

[0304]

[表1-2]

【表1-2】

	ポリマー	モノマー [mol比]					全単量体 残基に占める フッ素原子 を有する残基 [mol%]	重量平均 分子量	酸当量 フェノール当量 カルボニル当量 [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
		カルボニル酸 誘導体	アミン誘導体	末端 封止剤	ラジカル 重合性を有する化合物 エステル化合物					
合成例1	ポリイミド (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85)	-	SIDA (5)	MAP (20)	40.5	27,000	酸当量: 330 フェノール当量: 330	-
合成例2	ポリイミド (PI-2)	ODPA (100)	BAPF (85)	-	SIDA (5)	MAP (20)	0.0	25,000	酸当量: 340 フェノール当量: 340	-
合成例3	ポリイミド (PI-3)	ODPA (90)	BAHF (95)	-	SIDA (5)	MA (20)	45.2	29,000	酸当量: 330 フェノール当量: 330	-
合成例4	ポリイミド (PI-4)	ODPA (100)	BAHF (85)	-	SIDA (5)	MAP (20)	40.5	30,000	酸当量: 500 フェノール当量: 500	1,400
合成例5	ポリイミド (PI-5)	ODPA (80)	BAP (50)	DAE (45)	SIDA (5)	MA (40)	0.0	26,000	酸当量: 490 フェノール当量: 490	-
合成例6	ポリイミド (PI-6)	ODPA (80)	ABPS (50)	DAE (45)	SIDA (5)	MA (40)	0.0	28,000	酸当量: 510 フェノール当量: 510	-
合成例7	ポリイミド (PI-7)	ODPA (80)	BAPF (50)	DAE (45)	SIDA (5)	MA (40)	0.0	26,000	酸当量: 560 フェノール当量: 560	-
合成例8	ポリイミド前駆体 (PIP-1)	6FDA (100)	HA (55)	BAHF (10)	SIDA (5)	MAP (60)	71.7	20,000	酸当量: 380 フェノール当量: 470 カルボニル当量: 1,800	-
合成例9	ポリイミド前駆体 (PIP-2)	ODPA (100)	BAHF (90)	-	-	EtOH (20)	47.4	20,000	酸当量: 510 フェノール当量: 510	460
合成例10	ポリイミド前駆体 (PIP-3)	ODPA (100)	BAHF (90)	-	-	EtOH (20)	47.4	20,000	酸当量: 620 フェノール当量: 620	280
合成例11	ポリイミド前駆体 (PIP-4)	ODPA (80)	BAP (50)	DAE (45)	SIDA (5)	MA (40)	0.0	18,000	酸当量: 280 フェノール当量: 530 カルボニル当量: 600	-
合成例12	ポリベンゾ オキサゾール (PB-1)	ODB-HBT (80)	BAHF (95)	-	SIDA (5)	NA (40)	43.2	27,000	酸当量: 460 フェノール当量: 670 カルボニル当量: 1,420	-
合成例13	ポリベンゾ オキサゾール前駆体 (PBP-1)	ODB-HBT (80)	BAHF (100)	-	-	NA (40)	45.5	22,000	酸当量: 260 フェノール当量: 310 カルボニル当量: 1,530	-
合成例14	ポリアミドイミド (PAI-1)	TMAC (80)	BAHF (100)	-	-	NA (40)	45.5	25,000	酸当量: 280 フェノール当量: 280	-

[0305]

[表1-3]

		モノマー [mol%]				重量平均 分子量	酸当量 (=シラノール 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
ポリマー		三官能オルガノシラン		四官能 オルガノシラン				
合成例15	ポリシロキサン (PS-1)	MeTMS (30)	PhTMS (50)	cyEpoTMS (10)	TMOS (10)	4,500	360	-
		モノマー [mol比]				重量平均 分子量	酸当量 (=カルボン酸 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
	ポリマー	多官能 エポキシ化合物	多官能 カルボン酸 二無水物	カルボン酸 無水物	ラジカル重合性 基を有する カルボン酸化合物			
合成例16	多環側鎖 含有樹脂 (CR-1)	BGPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	MAA (200)	4,700	470	470
		モノマー [mol比]				重量平均 分子量	酸当量 (=カルボン酸 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
	ポリマー	多官能エポキシ化合物	カルボン酸 無水物	カルボン酸 無水物	ラジカル重合性 基を有する カルボン酸化合物			
合成例17	酸変性 エポキシ樹脂 (AE-1)	NC-3000-H (エポキシ当量: 290g/mol) (エポキシ基準: 0.2mol) (エポキシ基準mol比: 100)		THPHA (0.18mol) (mol比: 90)	MAA (0.20mol) (mol比: 100)	4,500	570	510
		モノマー [mol比]				重量平均 分子量	酸当量 (=カルボン酸 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
	ポリマー	酸性 共重成分	芳香族 共重成分	脂環式 共重成分	ラジカル重合性 基を有する エポキシ化合物			
合成例18	アクリル樹脂 (AC-1)	MAA (50)	BnMA (45)	TCDM (5)	GMA (20)	15,000	540	810

[0306]

[表1-4]

【表1-4】

	ポリマー	モノマー [mol比]						重量平均 分子量	酸当量 (=フェニール 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
		フェニール 化合物	アルデヒド化合物 ビスアルコキシメチル化合物							
			XLN (200)	-	SAD (100)	BAD (25)	HAD (75)			
合成例19	フェニール樹脂 (PR-1)	MCS (30)	NPDL (70)	-	BAD (75)	HAD (25)	4,000	130	-	
合成例20	フェニール樹脂 (PR-2)	MCS (70)	BPFL (30)	-	BAD (75)	HAD (25)	4,500	130	-	
合成例21	フェニール樹脂 (PR-3)	MCS (100)	-	-	-	HAD (100)	6,000	190	-	
合成例22	フェニール樹脂 (PR-4)						3,000	120	-	
	ポリマー	モノマー [mol比]						重量平均 分子量	酸当量 (=フェニール 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
		ヒドロキシスチレン 共重合成分	スチレン 共重合成分							
			HST (80)	STR (20)						
合成例23	ポリヒドロキシ スチレン (PHS-1)						9,500	150	-	
	ポリマー	モノマー [mol比]						重量平均 分子量	酸当量 (=フェニール 当量) [g/mol]	二重結合 当量 [g/mol]
		エポキシ基を 有する 共重合成分	フェニール性 水酸基を有する 共重合成分	芳香族 共重合成分	脂環式 共重合成分	カルボキシ基 含有フェニール 化合物	不飽和 二重結合基を 有する化合物			
		GMA (30)	-	STR (50)	TCDM (20)	DHBA (30)	-			
合成例24	フェニール基変性 アクリル樹脂 (PAC-1)	-	HPMA (75)	BnMA (25)	-	GMA (15)	13,000	310	-	
合成例25	フェニール基変性 アクリル樹脂 (PAC-2)						8,000	330	1,330	

[0307] 各合成例で得られた樹脂、並びに、各実施例、参考例、及び比較例で使用

した樹脂について、各樹脂が有する構造単位と構造を、まとめて表 2-1 に示す。

[0308] [表2-1]

(A) バイonder樹脂	(A) バイonder樹脂が有する構造単位及び構造
ポリイミド (PI-1)	一般式(1)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にフェノール基
ポリイミド (PI-2)	一般式(1)で表される構造単位；樹脂の末端にフェノール基；樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は0質量%
ポリイミド (PI-3)	一般式(1)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にマレイミド基
ポリイミド (PI-4)	一般式(1)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にフェノール基；ラジカル重合性基；メタクリロイル基（2-メタクリロイルオキシエチルビンシランアネート残基）
ポリイミド (PI-5)	一般式(1)で表される構造単位；樹脂の末端にマレイミド基；樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は0質量%
ポリイミド (PI-6)	一般式(1)で表される構造単位；樹脂の末端にマレイミド基；樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は0質量%
ポリイミド (PI-7)	一般式(1)で表される構造単位；樹脂の末端にマレイミド基；樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は0質量%
ポリイミド前駆体 (PIP-1)	一般式(2)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にフェノール基；アミノ酸エステル構造単位の含有比率は65mol%、アミノ酸構造単位の含有比率は25mol%、イミド閉環構造単位の含有比率は10mol%
ポリイミド前駆体 (PIP-2)	一般式(2)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にエチル基；ラジカル重合性基；メタクリロイル基（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル残基）
ポリイミド前駆体 (PIP-3)	一般式(2)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にエチル基；アミノ酸エステル構造単位の含有比率は65mol%、アミノ酸構造単位の含有比率は25mol%、イミド閉環構造単位の含有比率は10mol%
ポリイミド前駆体 (PIP-4)	一般式(2)で表される構造単位；ラジカル重合性基（グリセロールジメタクリル残基） アミノ酸エステル構造単位の含有比率は65mol%、アミノ酸構造単位の含有比率は25mol%、イミド閉環構造単位の含有比率は10mol%
ポリイミド前駆体 (PIP-5)	一般式(2)で表される構造単位；樹脂の末端にマレイミド基；アミノ酸エステル構造単位の含有比率は65mol%、アミノ酸構造単位の含有比率は25mol%、イミド閉環構造単位の含有比率は10mol%
ポリベンゾオキサゾール樹脂 (PB-P-1)	樹脂の構造中に占めるフッ素元素の含有量は0質量%
ポリベンゾオキサゾール前駆体 (PB-P-1)	一般式(3)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にナジイミド基
ポリベンゾオキサゾール前駆体 (PB-P-1)	一般式(4)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にナジイミド基
ポリベンゾオキサゾール前駆体 (PB-P-1)	一般式(5)で表される構造単位；フッ素原子を有する残基；樹脂の末端にナジイミド基
ポリシリコン樹脂 (PS-1)	一般式(9)で表される三官能オルガノシラン単位；一般式(10)で表される四官能オルガノシラン単位
多環縮合含有樹脂 (CR-1)	フルオレン構造を含むカルト系樹脂構造を有する主鎖；ラジカル重合性基；メタクリロイル基（メタクリル酸残基）
熱安定性エポキシ樹脂 (AE-1)	ビフェニル構造を含むエポキシメタクリレート樹脂構造を有する主鎖；ラジカル重合性基；メタクリロイル基（メタクリル酸残基）
アクリル樹脂 (AC-1)	アクリル樹脂構造を含む主鎖；ラジカル重合性基；メタクリロイル基（メタクリル酸グリジル残基）
フェノール樹脂 (PR-1)	一般式(32)で表される構造単位
フェノール樹脂 (PR-2)	一般式(35)で表される構造単位；縮合多環式構造；ナフトレン構造
フェノール樹脂 (PR-3)	一般式(40)で表される構造単位；縮合多環式構造；フルオレン構造
フェノール樹脂 (PR-4)	一般式(36)で表される構造単位
ポリクロムスチレン樹脂 (PHS-1)	ポリクロムスチレン構造を含く主鎖

[0309] 各実施例、参考例、及び比較例で使用した (D) 着色剤及び (E) 分散剤

の一覧と説明を、まとめて表 2-2 に示す。

なお (A. R. 52-B. B. 7) は、 $A. R. 52 / B. B. 7 = 1 / 1$ (mol 比) で混合して攪拌し、析出した塩をろ過して水で 3 回洗浄した後、乾燥させて得た染料である。

[0310]

[表2-2]

(D)着色剤 (E)分散剤	(D)着色剤の説明, (E)分散剤の説明
Bk-S0100CF	2つのベンゾフラン-2-(3H)-オン構造又は2つのベンゾフラン-3(2H)-オン構造を有する化合物の混合物; "IRGAPHOR" (登録商標) BLACK S0100CF (BASF社製; 一次粒子径40~80nmのベンゾフラン系黒色顔料)
Bk-FK4280	3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンゾイミダゾール構造を有する化合物; "LUMOGEN" (登録商標) BLACK FK4280 (BASF社製; 一次粒子径50~100nmのペリレン系黒色顔料)
Bk-A1103	アゾメチン構造及びカルバゾール構造を有する化合物; "CHROMOFINE" (登録商標) BLACK A1103 (大日精化工業社製; 一次粒子径50~100nmのアゾメチン系黒色顔料)
P.R.179	C.I. ピグメントレッド179 (ペリレン系赤色顔料)
P.Y.192	C.I. ピグメントイエロー192 (イミダゾロン系黄色顔料)
P.B.60	C.I. ピグメントブルー60 (インダントロン系青色顔料)
Bk-CBF1	被覆層を有するベンゾフラン系黒色顔料 (顔料に対する平均被覆率: 97.5%) シリカ被覆層: シリカ (顔料100質量部に対して、SiO ₂ 換算値で10.0質量部) 金属酸化物被覆層: アルミナ (顔料100質量部に対して、Al ₂ O ₃ 換算値で2.0質量部)
Bk-CPR1	被覆層を有するペリレン系黒色顔料 (顔料に対する平均被覆率: 84.5%) シリカ被覆層: シリカ + シリカ (顔料100質量部に対して、SiO ₂ 換算値で3.0+7.0質量部) ※シリカ被覆層が二層
ADP	三級アミノ基を有するポリアルキレンアミン系-ポリオキシアルキレンエーテル系分散剤 (アミン値: 20mgKOH/g (固形分濃度: 100質量%))
A.R.52	C.I. アシッドレッド52 (キサンテン系赤色染料)
B.B.7	C.I. ベーシックブルー7 (トリアールメタン系青色染料)
S.R.18	C.I. ソルベントレッド18 (アゾ系赤色染料)
D.Y.201	C.I. ディスパーズイエロー201 (メチン系黄色染料)

[0311] <各着色剤>

・ B k - C B F 1 は、国際公開第 2 0 1 9 / 0 8 7 9 8 5 号の段落 [0 5 0 3] ~ 段落 [0 5 0 5] 、被覆例 1 に記載されている被覆層を有するベンゾ

フラノン系黒色顔料。

・Bk-CPR1は、国際公開第2018/038083号の段落[0186]～段落[0188]及び段落[0191]、実施例18に記載の合成方法で得られる被覆層を有するペリレン系黒色顔料。

[0312] <各顔料分散液の調製例>

顔料分散液として、調製例Bk-1～Bk-6で得られた各分散液の組成を、まとめて表2-3に示す。調製例Bk-1～Bk-6は、各顔料分散液を下記の方法により調製した。

[0313] 調製例Bk-1～Bk-6 顔料分散液(Bk-1)～(Bk-6)の調製

分散剤としてポリアルキレンアミン系-ポリオキシアルキレンエーテル系分散剤であるADP(特開2020-070352号公報の段落[0138]～段落[0141]、合成例2に記載の顔料分散剤1)を35.0g、溶剤としてPGMEAを765.0g秤量して混合し、10分間攪拌して拡散した後、着色剤として、表2-3に記載の黒色顔料を100.0g秤量して混合して30分間攪拌して予備攪拌液を得た。粉砕メディアとして、ジルコニウム元素とハフニウム元素との複合酸化物(ZrO_2-HfO_2)の純分が90質量%以上のセラミックビーズである0.40mmφの複合酸化物からなる粉砕メディア(ジルコニア(ZrO_2)/酸化ハフニウム(HfO_2)/酸化イットリウム(Y_2O_3)/酸化アルミニウム(Al_2O_3)=93.3/1.5/4.9/0.3(質量比))がベッセル内に充填された縦型ビーズミルに予備攪拌液を送液し、循環方式で第一の湿式メディア分散処理を周速8m/sで3時間行った。さらに、粉砕メディアとして、0.05mmφの複合酸化物からなる粉砕メディア(ジルコニア(ZrO_2)/酸化ハフニウム(HfO_2)/酸化イットリウム(Y_2O_3)/酸化アルミニウム(Al_2O_3)=93.3/1.5/4.9/0.3(質量比))がベッセル内に充填された縦型ビーズミルに送液し、顔料の平均一次粒子径が表2-3に記載の値となるように循環方式で第二の湿式メディア分散処理を周速9m/sで行った

。その後、 $0.80\text{ }\mu\text{m}\phi$ のフィルターで濾過を行い、固形分濃度15質量%、着色剤／分散剤＝100／35（質量比）の顔料分散液（Bk-1）～（Bk-6）を得た。得られた顔料分散液中の顔料の平均一次粒子径を表2-3に示す。

[0314] [表2-3]

	顔料分散液	組成 [質量部]			溶剤	顔料分散液中の平均一次粒子径 [nm]	硬化膜中の平均一次粒子径 [nm]
		(D) 着色剤		(E) 分散剤			
調製例 Bk-1	顔料分散液 (Bk-1)	Bk-S0100CF (100)	-	-	ADP (35) PGMEA	80	60
調製例 Bk-2	顔料分散液 (Bk-2)	Bk-FK4280 (100)	-	-		100	80
調製例 Bk-3	顔料分散液 (Bk-3)	Bk-A1103 (100)	-	-		100	80
調製例 Bk-4	顔料分散液 (Bk-4)	P.R.179 (30)	P.Y.192 (30)	P.B.60 (40)		100	80
調製例 Bk-5	顔料分散液 (Bk-5)	Bk-CBF1 (100)	-	-		60	60
調製例 Bk-6	顔料分散液 (Bk-6)	Bk-CPR1 (100)	-	-		80	80

[0315] <シリカ粒子分散液の合成例>

各実施例、参考例、及び比較例で使用した無機粒子であるシリカ粒子の一覧と説明を、まとめて表2-4に示す。

[0316] 合成例26 シリカ粒子（SP-1）分散液の合成

三口フラスコに、溶剤としてMEKを104.5g、ナトリウム元素を含有するシリカ粒子分散液としてMEK-ST-40を142.5g、重合禁止剤としてMOPを0.01g秤量して添加して混合し、10分間攪拌した後、液温を50℃に昇温した。次いで、表面修飾剤として、3.0gのKBM-503を50.0gのMEKに溶解させた溶液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で2時間攪拌して表面修飾剤を脱水縮合させた。反応後、反応溶液を室温に冷却し、シリカ粒子（SP-1）の分散液を得た。得られたシリカ粒子（SP-1）は、ラジカル重合性基としてメタクリロイル基を含む表面修飾基を有する。

[0317] なおシリカ粒子（SP-2）の分散液である（MSiP-1）は、ナトリウム元素を含有するシリカ粒子分散液としてMEK-ST-40、表面修飾

剤としてKBM-13を用いて、重合禁止剤であるMOPは用いずに、合成例20と同様の方法によりメチルシリル基を含む表面修飾基を有するシリカ粒子を合成して用いた。またシリカ粒子（SP-3）の分散液である（MSiP-2）は、ナトリウム元素を含有するシリカ粒子分散液としてMEK-ST-L、表面修飾剤としてKBM-13を用いて、重合禁止剤であるMOPは用いずに、合成例20と同様の方法によりメチルシリル基を含む表面修飾基を有するシリカ粒子を合成して用いた。

[0318] [表2-4]

無機粒子 シリカ粒子	シリカ粒子 分散液	シリカ粒子の物性値				
		一次粒子径の 分布範囲 [nm]	平均 一次粒子径 [nm]	アスペクト比 の範囲	平均 アスペクト比	ナトリウム元素 含有量
SP-1	合成例20	10~16	12	1.0~1.1	1.1	100質量ppm
SP-2	MSiP-1	10~15	12	1.0~1.1	1.1	100質量ppm
SP-3	MSiP-2	20~60	40	1.0~1.2	1.2	100質量ppm

[0319] <各実施例、参考例、及び比較例における評価方法>

各実施例、参考例、及び比較例における評価方法を以下に示す。なおガラス上に、APC（銀／パラジウム／銅＝98.07／0.87／1.06（質量比））をスパッタにより100nm成膜し、さらに、APC層の上層に、ITOをスパッタにより10nm成膜したガラス基板（ジオマテック社製；以下、「ITO／Ag基板」）は、卓上型光表面処理装置（PL16-110；セン特殊光源社製）を用いて、100秒間UV-O₃洗浄処理をして使用した。テンパックスガラス基板（AGCテクノグラス社製）、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」）フィルム、ポリプロピレン（以下、「PP」）フィルム、及びアルミナ基板は、前処理をせずに使用した。その他の基板は、ホットプレート（HP-1SA；アズワン社製）を用いて、130℃で2分間加熱して脱水ベーク処理をして使用した。また膜厚測定は、表面粗さ・輪郭形状測定機（SURFCOM1400D；東京精密社製）を用いて、測定倍率を10,000倍、測定長さを1.0mm、測定速度を0

、30 mm/s の条件で膜厚を測定した。

[0320] (1) 樹脂の重量平均分子量

上記のポリイミド (PI-1) ~ (PI-7)、ポリイミド前駆体 (PIPP-1) ~ (PIPP-4)、ポリベンゾオキサゾール (PB-1)、ポリベンゾオキサゾール前駆体 (PBPP-1)、及びポリアミドイミド (PAI-1) は、各樹脂を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、0.10 質量% の N-メチル-2-ピロリドン溶液を調製した。GPC 分析装置 (Waters 2690; Waters 社製) を用いて、下記の測定条件でポリスチレン換算の重量平均分子量を測定して求めた。

<GPC 測定条件>

検出器: Waters 996

システムコントローラー: Waters 2690

カラムオープン: Waters HTR-B

サーモコントローラー: Waters TCM

カラム: TOSOH Guard Column

カラム: TOSOH TSK-GEL α -4000

カラム: TOSOH TSK-GEL α -2500

流動層: 塩化リチウムとリン酸とをそれぞれ 0.050 mol/L で溶解した N-メチル-2-ピロリドン

展開速度: 0.40 mL/min。

[0321] その他の樹脂は、GPC 分析装置 (HLC-8220; 東ソー社製) を用い、流動層としてテトラヒドロフラン又は N-メチル-2-ピロリドンを用いて、「JIS K7252-3 (2008)」に基づき、常温付近での方法によりポリスチレン換算の重量平均分子量を測定して求めた。

[0322] (2) 顔料分散液中の顔料の平均一次粒子径

動的光散乱法粒度分布測定装置 (SZ-100; 堀場製作所社製) を用い、レーザー波長を 532 nm、希釈溶媒として PGMEA、希釈倍率を 250 倍 (重量比)、溶媒粘度を 1.25、溶媒屈折率を 1.40、測定温度を

25℃、測定モードを散乱光、演算条件を多分散・ブロードとして、顔料分散液におけるD50（メジアン径）を測定した。なお測定回数を2回として、平均値を顔料分散液中の顔料の平均一次粒子径とした。

[0323] (3) 硬化膜中の顔料の平均一次粒子径

下記、実施例1記載の方法で、組成物の硬化膜を作製した。透過型電子顕微鏡を用いて硬化膜の断面を撮像及び解析し、顔料の一次粒子径を測定した。顔料の一次粒子30個を測定した平均値を、硬化膜中の顔料の平均一次粒子径として求めた。

[0324] (4) 組成物中又は硬化膜中の特定の芳香族化合物、特定の有機酸、特定の含窒素化合物、特定のカルボン酸、及び特定のオキシム化合物の含有量

組成物中又は硬化膜中の特定の芳香族化合物、特定の有機酸、特定の含窒素化合物、特定のカルボン酸、又は特定のオキシム化合物の含有量は、標準物質による検量線を用いたガスクロマトグラフィー質量分析及び液体クロマトグラフィー質量分析によって測定した。なお組成物の全固形分に占める含有量は、得られた測定値と下記式から算出した。

$$(\text{組成物の全固形分に占める含有量}) = (\text{組成物中の含有量}) \times 100 / (\text{組成物の固形分濃度} [\text{質量}\%])$$

[0325] (5) 組成物中又は硬化膜中の特定のアニオンの含有量

組成物中又は硬化膜中の特定のアニオンの含有量は、下記の測定条件でイオンクロマトグラフィーによって測定した。10mmol/Lの水酸化カリウム水溶液に組成物又は硬化膜を添加して2時間振とうし、イオン成分を抽出した。抽出液を以下の条件で濾過処理した後、イオンクロマトグラフィーでカチオン成分及びアニオン成分を分析した。イオン含有量の記載が無いものは、当該イオンが検出されなかったことを示す。なお組成物の全固形分に占める含有量は、得られた測定値と下記式から算出した。

$$(\text{組成物の全固形分に占める含有量}) = (\text{組成物中の含有量}) \times 100 / (\text{組成物の固形分濃度} [\text{質量}\%])$$

<濾過処理条件>

メンブレンフィルター：0.22 μm ϕ 、PVDF (Merck Millipore 社製)

固相抽出用カートリッジ：InertSep Slim-J PLS-3 (ジーエルサイエンス社製)

陽イオン交換カートリッジ：OnGuard II H (Thermo Fisher Scientific 社製)

<イオンクロマトグラフィー分析条件>

装置：ICS-5000+ (Thermo Fisher Scientific 社製)

分離カラム：2 mm ϕ $\times$ 250 mm、IonPac AS11-HC-4 μm

溶離液：水酸化カリウム／グラジエント

検出器：電気伝導度検出器

試料注入量：100 μL 。

[0326] (6) 組成物中又は硬化膜中の特定の金属元素の含有量

組成物中又は硬化膜中の特定の金属元素の含有量は、標準物質による検量線を用いた誘導結合プラズマ質量分析及び誘導結合プラズマ発光分光分析によって測定した。なお組成物の全固形分に占める含有量は、得られた測定値と下記式から算出した。

(組成物の全固形分に占める含有量) = (組成物中の含有量) $\times$ 100 / (組成物の固形分濃度 [質量%])。

[0327] (7) 組成物中又は硬化膜中のフッ素元素、塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素の含有量

組成物中又は硬化膜中のフッ素元素、塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素の含有量は、下記の測定条件で燃焼イオンクロマトグラフィーによって測定した。組成物又は硬化膜を分析装置の燃焼管内で燃焼・分解させ、発生したガスを吸収液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマトグラフィーにより分析した。元素含有量の記載が無いものは、当該元素が検出されなかったこと

を示す。なお組成物の全固形分に占める含有量は、得られた測定値と下記式から算出した。

$$(\text{組成物の全固形分に占める含有量}) = (\text{組成物中の含有量}) \times 100 / (\text{組成物の固形分濃度} [\text{質量}\%])$$

<燃焼・吸収条件>

システム：AQF-2100H、GA-210（三菱化学社製）

電気炉温度：Inlet 900℃, Outlet 1000℃

ガス：Ar/O₂ 200mL/min, O₂ 400mL/min

吸収液：H₂O₂ 0.1質量%

吸収液量：5mL

<イオンクロマトグラフィー・アニオン分析条件>

システム：ICS1600（DIONEX社製）

移動相：2.7mmol/L Na₂CO₃, 0.3mmol/L NaHCO₃

流速：1.50mL/min

検出器：電気伝導度検出器

注入量：100μL。

[0328] （８）組成物中の水の含有量

組成物中の水の含有量は、カールフィッシャー水分率計（MKS-520；京都電子工業社製）を用い、滴定試薬としてカールフィッシャー試薬を用いて、「JIS K0113（2005）」に基づき、容量滴定法によって測定した。

[0329] （９）感度

下記、実施例１記載の方法で、組成物の現像後膜を作製した。FPD/LSI検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて、作製した現像後膜の解像パターンを観察した。感度の指標として、20μmのライン・アンド・スペースパターンにおいて、開口部に相当するスペースパターンを18μmの寸法幅にて形成できる露光量（i線照度計の値）を感度と

した。下記のように判定し、感度が $90\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+、A、B+、B、C+、及びCを合格とし、感度が $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+、A、B+、及びBを良好とし、感度 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+及びAを優秀とした。

A+：感度が $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

A：感度が $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

B+：感度が $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

B：感度が $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

C+：感度が $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $75\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

C：感度が $75\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $90\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

D：感度が $90\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

E：感度が $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超過。

[0330] (10) 現像残渣

下記、実施例1記載の方法で、組成物の現像後膜を作製した。FPD/LSI検査顕微鏡(OPTIPHOTO-300;ニコン社製)を用いて、作製した現像後膜の解像パターンを観察した。現像残渣の指標として、 $20\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンにおいて、開口部に相当するパターンの残渣の有無を観察した。下記のように判定し、残渣の存在面積が20%以下となる、A+、A、B+、B、C+、及びCを合格とし、残渣の存在面積が10%以下となる、A+、A、B+、及びBを良好とし、残渣の存在面積が3%以下となる、A+及びAを優秀とした。

A+：残渣無し

A：残渣の存在面積が3%以下

B+：残渣の存在面積が3%を超え、かつ6%以下

B：残渣の存在面積が6%を超え、かつ10%以下

C+：残渣の存在面積が10%を超え、かつ15%以下

C：残渣の存在面積が15%を超え、かつ20%以下

D：残渣の存在面積が20%を超え、かつ50%以下

E：残渣の存在面積が50%を超え、かつ100%以下。

[0331] (11) 遮光性（光学濃度値（以下、「OD値」））

下記、実施例1記載の方法で、テンパックスガラス基板（AGCテクノグラス社製）上に組成物の硬化膜を作製した。透過濃度計（X-Rite 361T（V）；X-Rite社製）を用いて、作製した硬化膜の面内3箇所における入射光強度（ I_0 ）及び透過光強度（ I ）をそれぞれ測定した。遮光性の指標として、膜厚1 μm 当たりのOD値を下記式により算出し、面内3箇所におけるOD値の平均値を算出した。

$$\text{OD値} = \log_{10} (I_0 / I)。$$

[0332] (12) 機械物性（破断点伸度）

下記、実施例1記載の方法で、6インチ径の SiO_2/Si ウェハ上に組成物の硬化膜を膜厚約5 μm で作製した。希フッ化水素酸を用いて、 SiO_2/Si ウェハ上から硬化膜を剥離した。剥離した硬化膜を幅1.5 cm×長さ9.0 cmの短冊状にカットした。テンシロン（RTM-100；オリエンテック社製）を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RHの条件下、引っ張り速度50 mm/分で引っ張り試験を行い、破断点伸度を測定した。なお1検体につき10枚の短冊について測定した。機械物性の指標として、得られた結果から上位5点の平均値を算出した。下記のように判定し、破断点伸度が5.0%以上となる、A+、A、B+、B、C+、及びCを合格とし、破断点伸度が10%以上となる、A+、A、B+、及びBを良好とし、破断点伸度が20%以上となる、A+及びAを優秀とした。

A+：破断点伸度が30%以上

A：破断点伸度が20%以上、かつ30%未満

B+：破断点伸度が15%以上、かつ20%未満

B：破断点伸度が10%以上、かつ15%未満

C+：破断点伸度が7.5%以上、かつ10%未満

C：破断点伸度が5.0%以上、かつ7.5%未満

D：破断点伸度が1.0%以上、かつ5.0%未満

E：破断点伸度が1.0%未満又は測定不能。

[0333] (13) マイグレーション耐性（絶縁信頼性）

下記、実施例1記載の方法で、マイグレーション評価用基板（WALTS-TEG ME0102JY；ウォルツ社製）上に組成物の硬化膜を膜厚約1.5 μm で作製した。次いで、櫛歯の銅配線のライン・アンド・スペースパターンにおいて、ライン15 μm とスペース10 μm の測定用端子の箇所導線をハンダ付けして評価用素子を作製した。作製した評価用素子を、絶縁劣化特性評価システム（ETAC SIR13；楠本化成社製）を用いて、高温高湿下での絶縁信頼性を評価した。試験条件を温度85℃、湿度85%RHに設定した高温高湿槽内に評価用素子を入れ、5.0Vの電圧を印加し、抵抗値の経時変化を5分間隔で測定した。抵抗値が $1.0 \times 10^6 \Omega$ 以下に達した場合に絶縁不良と判断し、マイグレーション耐性の指標として、その時点での試験時間を測定した。下記のように判定し、試験時間が200時間以上となる、A+、A、B+、B、C+、及びCを合格とし、試験時間が400時間以上となる、A+、A、B+、及びBを良好とし、試験時間が800時間以上となる、A+及びAを優秀とした。

A+：試験時間が1,000時間以上

A：試験時間が800時間以上、かつ1,000時間未満

B+：試験時間が600時間以上、かつ800時間未満

B：試験時間が400時間以上、かつ600時間未満

C+：試験時間が300時間以上、かつ400時間未満

C：試験時間が200時間以上、かつ300時間未満

D：試験時間が50時間以上、かつ200時間未満

E：試験時間が50時間未満又は測定不能。

[0334] <各実施例、参考例、及び比較例で使用した化合物>

各実施例、参考例、及び比較例で使用した化合物として、(b-1)～(b-9)、(c-1)～(c-9)、(f-1)～(f-3)、(i-1)、(j-1)、(k-1)、及び(NQD-1)の構造を以下に示す。

なお (b-1) 及び (b-2) は上記の (B-1) 化合物に相当し、(b-3) 及び (b-4) は上記の (B-2) 化合物に相当する。(b-5) は上記の (B-3) 化合物に相当し、上記の (I-b3) 構造における最小原子数は4個である。(b-6)、(b-7)、(b-8)、及び (b-9) は上記の (B-4) 化合物に相当し、上記の (I-b4) 構造における最小原子数は、(b-6) が13個、(b-7) が23個、(b-8) が31個、(b-9) が17個である。

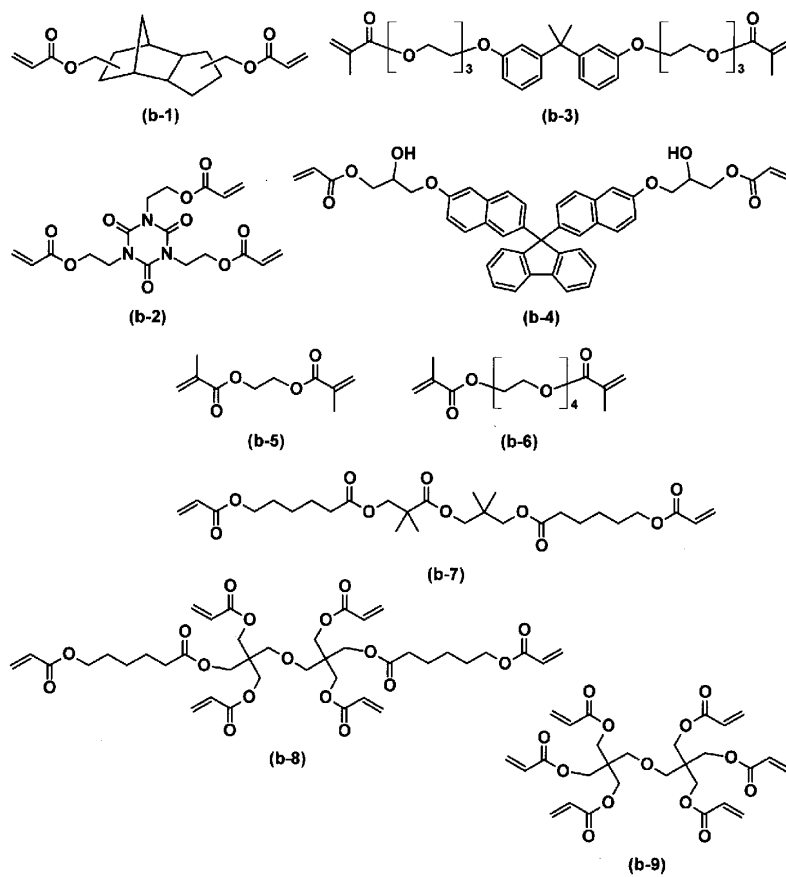
(i-1) は、溶解促進剤であり、疎水性構造（炭素数6のフェニル基を有する炭素数2のエチレン基が2つ結合した、炭素数6のフェニル基）、親水性構造（12個の炭素数2のオキシエチレン基）、及び親水性基（オキシエチレン基に結合するヒドロキシ基）を有する。

(j-1) は、増感剤のフルオレノン化合物である。

(k-1) は、密着改良剤であるシランカップリング剤のオルガノシラン化合物であり、エポキシ基を有する。

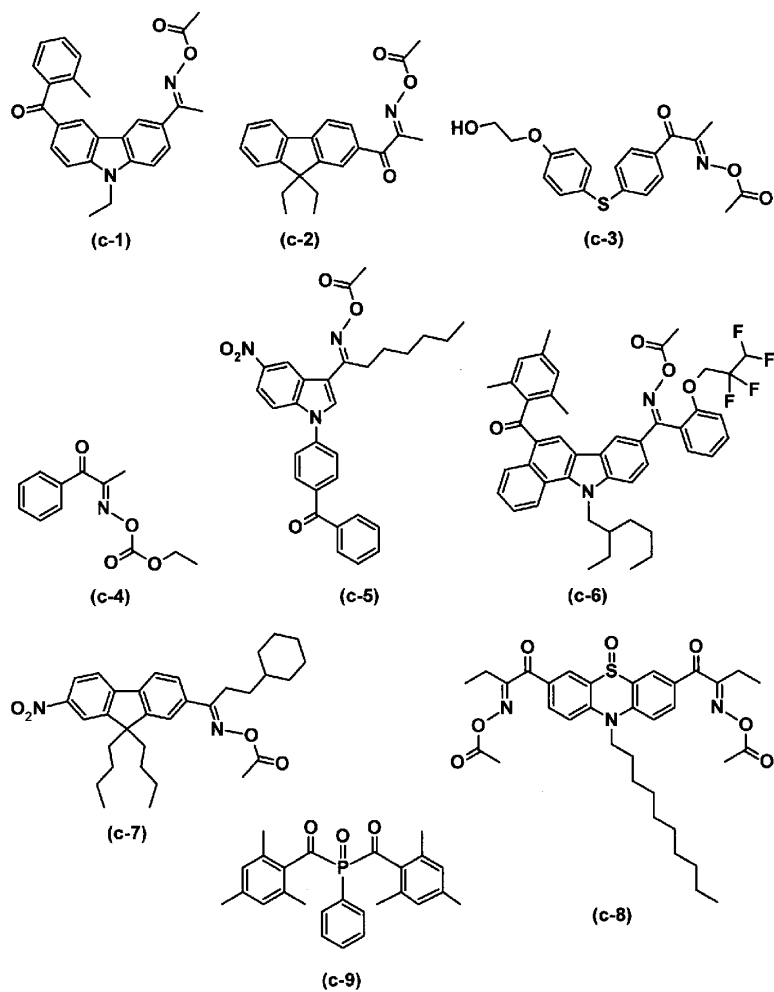
[0335]

[化14]

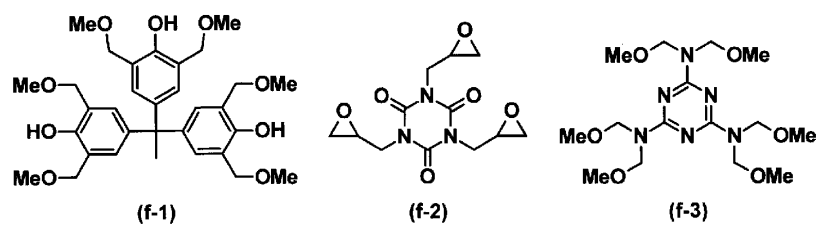


[0336]

[化15]

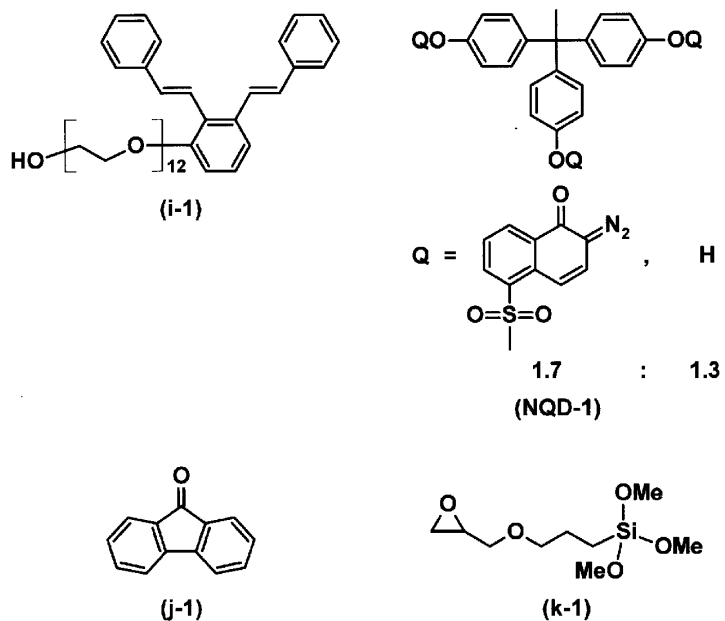


[0337] [化16]



[0338]

[化17]



[0339] また各実施例、参考例、及び比較例で使用した、特定の芳香族化合物；特定のアニオンを含む化合物；特定の有機酸；特定の含窒素化合物；特定の金属元素を含む化合物；特定のカルボン酸；特定のオキシム化合物；フッ素元素、塩素元素、臭素元素、又は硫黄元素を含む化合物（以下、「特定の元素を含む化合物」）、それぞれに対応する化合物を、まとめて表2-5に示す。

[0340]

[表2-5]

略語	特定のアニオンを含む化合物	略語	特定の有機酸	略語	特定の元素を含む化合物
(Cl-I-1)	塩化(フタルトリエチル)アンモニウム	(SA-1)	メタンスルホン酸	(Cl-1)	塩化トデシル
(Br-I-1)	臭化(フタルトリエチル)アンモニウム	(SA-2)	トリエンズルホン酸	(Cl-2)	塩化ベンジル
(S-I-1)	硫酸ビス(フタルトリエチル)アンモニウム	(SA-3)	トリフルオロメタンスルホン酸	(Br-1)	臭化トデシル
(S-I-2)	亜硫酸ビス(フタルトリエチル)アンモニウム	(SA-4)	トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸	(Br-2)	臭化ベンジル
(N-I-1)	硝酸(フタルトリエチル)アンモニウム	(SA-5)	キレンスルホン酸	(Sc-1)	トデカンチオール
(N-I-2)	亜硝酸(フタルトリエチル)アンモニウム	(PA-1)	トデシルホスホン酸	(Sc-2)	ベンジルチオール
(P-I-1)	リン酸トリス(フタルトリエチル)アンモニウム	(PA-2)	ベンジルホスホン酸	(Fc-1)	フッ化トデシル
(P-I-2)	亜リン酸トリス(フタルトリエチル)アンモニウム	(PA-3)	トデシルホスフィン酸		
(P-I-3)	次亜リン酸ビス(フタルトリエチル)アンモニウム	(FA-1)	トリフルオロ酢酸		
(CA-I-1)	ギ酸(フタルトリエチル)アンモニウム	(FA-2)	ペンタフルオロ安息香酸		
(F-I-1)	フッ化(フタルトリエチル)アンモニウム	(FA-3)	トリフルオロメチル安息香酸		
略語	特定の芳香族化合物	略語	特定の含窒素化合物	略語	特定の金属元素を含む化合物
(Ar-1)	ベンゼン	(Nc-1)	N-メチル-2-ピロリドン	(Mt-1)	トデカン酸ナトリウム
(Ar-2)	トルエン	(Nc-2)	N,N'-ジメチルイソプロピルアミド	(Mt-2)	トデカン酸カリウム
(Ar-3)	キシレン	(Nc-3)	N,N'-ジメチル-3-メチルプロピオンアミド	(Mt-3)	トデカン酸マグネシウム
(Ar-4)	ナフタレン	(Nc-4)	N,N'-ジメチル-3-ブトキシプロピオンアミド	(Mt-4)	トデカン酸カルシウム
		(Nc-5)	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	(Mt-5)	トリス(トデカン酸)鉄(III)
		(Nc-6)	1,1,3,3-テトラメチル尿素	(Mt-6)	ビス(トデカン酸)銅(II)
		(Nc-7)	N-メチル-2-オキサゾリドン	(Mt-7)	トリス(トデカン酸)クロム(III)
		(Nc-8)	N-メチル-3-イソオキサゾリドン		
略語	特定のカルボン酸	略語	特定のオキシム化合物		
(Cdx-1)	酢酸	(Oxm-1)	1-(フルオレン-2-イル)エタノン-1-オキシム		
(Cdx-2)	プロピオン酸	(Oxm-2)	1-(カルバゾール-3-イル)エタノン-1-オキシム		
(Cdx-3)	安息香酸	(Oxm-3)	1-[4-(フェニルチオ)フェニル]エタノン-1-オキシム		
(Cdx-4)	トリメチル安息香酸	(Oxm-4)	1-フェニルエタノン-1-オキシム		

[0341] <感光性組成物の調製1>

表3-1～表3-12に記載の組成にて、組成物1～組成物157を調製した。表3-1～表3-12において括弧内の数値は各成分の固形分の質量

部を示す。組成物が顔料を含有する場合、まず顔料分散液を含まない調合液を調製した後、顔料分散液と調合液とを混合して組成物を調製した。溶剤として、PGMEA／EL／GBL＝50／40／10（質量比）を用いて、組成物の固形分濃度が20質量％となるように調製した。得られた組成物の溶液は、0.45 μmφのフィルターで濾過して使用した。

[0342] 特定の芳香族化合物及び水の添加量は、組成物中に占める含有量が、それぞれ表3－1～表3－12に記載の組成となるように調製した。

特定のアニオンを含む化合物、特定の金属元素を含む化合物、及び特定の元素を含む化合物の添加量は、組成物の全固形分に占める特定のアニオンの含有量、特定の有機酸、特定の金属元素の含有量、並びに、フッ素元素、塩素元素、臭素元素、及び硫黄元素の含有量が、それぞれ表3－1～表3－12に記載の組成となるように調製した。

特定の有機酸、特定の含窒素化合物、特定のカルボン酸、及び特定のオキシム化合物の添加量は、組成物の全固形分に占める含有量が、それぞれ表3－1～表3－12に記載の組成となるように調製した。

[0343]

[表3-1]

[表3-1]		組成 [質量部]								溶剤
	組成物	(A) バインダー (B) 化合物 (C) 感光剤	(F) 架橋剤 増感剤 密着 改良剤	特定の 芳香族 化合物	特定の イオン、元素を 含む化合物	特定の 化合物	組成物中 に占める 芳香族化合物の 含有量	組成物の 全固形分 に占める 含有量	組成物中 に占める 水の 含有量	
実施例1	1	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) j-1 b-3 (25) c-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2	Ar-2 (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	水 (1.0質 量%)	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10
実施例2	2			Ar-1	-		Ar-1 (3質量ppm)			
実施例3	3			Ar-3	-		Ar-3 (3質量ppm)			
実施例4	4			Ar-4	-		Ar-4 (3質量ppm)			
実施例5	5			Ar-2	-		Ar-2 (0.50質量ppm)			
実施例6	6				-		Ar-2 (1質量ppm)			
実施例7	7				-		Ar-2 (40質量ppm)			
実施例8	8			Ar-2	Cl-I-1	-	Ar-2 (3質量ppm)	塩化物イオン (3質量ppm) Cl元素 (3質量ppm)		
実施例9	9				Br-I-1	-		臭化物イオン (3質量ppm) Br元素 (3質量ppm)		
実施例10	10				S-I-1	-		硫酸イオン (3質量ppm) S元素 (1質量ppm)		
実施例11	11				S-I-2	-		亜硫酸イオン (3質量ppm) S元素 (1.2質量ppm)		
実施例12	12				N-I-1	-		硝酸イオン (3質量ppm)		
実施例13	13				N-I-2	-		亜硝酸イオン (3質量ppm)		
実施例14	14				P-I-1	-		リン酸イオン (3質量ppm)		
実施例15	15				P-I-2	-		重リン酸イオン (3質量ppm)		
実施例16	16				P-I-3	-		次重リン酸イオン (3質量ppm)		
実施例17	17				P-I-1	-		リン酸イオン (0.50質量ppm)		
実施例18	18					-		リン酸イオン (1質量ppm)		
実施例19	19					-		リン酸イオン (40質量ppm)		
実施例20	20				CA-I-1	-		ギ酸イオン (3質量ppm)		
実施例21	21				F-I-1	-		フッ化物イオン (3質量ppm) F元素 (1.2質量ppm)		
実施例22	22				P-I-1	SA-2		SA-2 (1質量ppm) S元素 (0.19質量ppm) リン酸イオン (1質量ppm)		

[0344]

[表3-2]

表3-2]

	組成物	組成 [質量部]								溶剤
		(A) バインダー (B) 化合物 (C) 感光剤	(F) 架橋剤 増感剤 密着 改良剤	特定の 芳香族 化合物	特定の イオン、元素を 含む化合物	特定の 化合物	組成物中 に占める 芳香族化合物の 含有量	組成物の 全固形分 に占める 含有量	組成物中 に占める 水の 含有量	
実施例1	1	(A) PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)	(F) f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2	Ar-2 (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	水 (1.0質量%)	PGMEA /EL =50 /40/10
実施例23	23				-	SA-1		SA-1 (3質量ppm) S元素 (1質量ppm)		
実施例24	24				-	SA-3		SA-3 (3質量ppm) S元素 (0.64質量ppm)		
実施例25	25				-	SA-4		SA-4 (3質量ppm) S元素 (0.43質量ppm)		
実施例26	26				-	SA-5		SA-5 (3質量ppm) S元素 (0.52質量ppm)		
実施例27	27				-	SA-2		SA-2 (0.50質量ppm) S元素 (0.09質量ppm)		
実施例28	28				-			SA-2 (1質量ppm) S元素 (0.19質量ppm)		
実施例29	29				-			SA-2 (40質量ppm) S元素 (7.5質量ppm)		
実施例30	30				-	PA-1		PA-1 (3質量ppm)		
実施例31	31				-	PA-2		PA-2 (3質量ppm)		
実施例32	32				-	PA-3		PA-3 (3質量ppm)		
実施例33	33				-	PA-1		PA-1 (0.50質量ppm)		
実施例34	34				-			PA-1 (1質量ppm)		
実施例35	35				-			PA-1 (40質量ppm)		
実施例36	36				-	FA-1		FA-1 (3質量ppm)		
実施例37	37				-	FA-2		FA-2 (3質量ppm)		
実施例38	38				-	FA-3		FA-3 (3質量ppm)		
実施例39	39				-	FA-1		FA-1 (0.5質量ppm)		
実施例40	40				-			FA-1 (1質量ppm)		
実施例41	41				-			FA-1 (40質量ppm)		

[0345]

[表3-3]

表3-3]

組成 [質量部]										
	組成物	(A) バインダー (B) 化合物 (C) 感光剤	(F) 架橋剤 増感剤 密着 改良剤	特定の 芳香族 化合物	特定の イオン元素を 含む化合物	特定の 化合物	組成物中 に占める 含有量	組成物の全面形分 に占める含有量	溶剤	
実施例1	1	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2	Ar-2 (3質量 ppm) 水 (1.0質 量%)	-	SA-2 (3質量 ppm) S元素 (0.56質量 ppm)	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10
実施例42	42				Cl-1			Cl元素 (3質量ppm)		
実施例43	43				Cl-2			Cl元素 (3質量ppm)		
実施例44	44				Br-1			Br元素 (3質量ppm)		
実施例45	45				Br-2			Br元素 (3質量ppm)		
実施例46	46				Cl-1			Cl元素 (0.50質量ppm)		
実施例47	47							Cl元素 (1質量ppm)		
実施例48	48							Cl元素 (40質量ppm)		
実施例49	49				Sc-1			S元素 (3質量ppm)		
実施例50	50				Sc-2			S元素 (3質量ppm)		
実施例51	51				Sc-1			S元素 (0.50質量ppm)		
実施例52	52							S元素 (1質量ppm)		
実施例53	53							S元素 (40質量ppm)		
実施例54	54				-		Ar-2 (3質量 ppm) 水 (0.10質 量%)	-		
実施例55	55				-		Ar-2 (3質量 ppm) 水 (0.50質 量%)			
実施例56	56				-		Ar-2 (3質量 ppm) 水 (1.5質 量%)			

[0346]

[表3-4]

表3-4)

組成 [質量部]											
実施例	組成物	(A) バインダー (B) 化合物 (C) 感光剤	(F) 薬液剤 増感剤 密着 改良剤	特定の 芳香族 化合物	特定の イオン、元素を 含む化合物	特定の 化合物	組成物中 に占める 含有量	組成物の全固形分 に占める含有量	溶剤		
実施例1	1	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2	Ar-2 (3質量 ppm) 水 (1.0質 量%)	-	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10		
実施例57	57				-	SA-2 Nc-1		Nc-1 (1.0質量%)			
実施例58	58				-	SA-2 Nc-2		Nc-2 (1.0質量%)			
実施例59	59				-	SA-2 Nc-3		Nc-3 (1.0質量%)			
実施例60	60				-	SA-2 Nc-4		Nc-4 (1.0質量%)			
実施例61	61				-	SA-2 Nc-5		Nc-5 (1.0質量%)			
実施例62	62				-	SA-2 Nc-6		Nc-6 (1.0質量%)			
実施例63	63				-	SA-2 Nc-7		Nc-7 (1.0質量%)			
実施例64	64				-	SA-2 Nc-8		Nc-8 (1.0質量%)			
実施例65	65				-	SA-2 Nc-3		Nc-3 (0.10質量%)			
実施例66	66				-			Nc-3 (0.50質量%)			
実施例67	67				-			Nc-3 (2.0質量%)			
実施例68	68					Mt-1	SA-2 Nc-3			Nc-3 (1.0質量%) Na元素 (3質量ppm)	
実施例69	69					Mt-2				Nc-3 (1.0質量%) K元素 (3質量ppm)	
実施例70	70					Mt-3				Nc-3 (1.0質量%) Mg元素 (3質量ppm)	
実施例71	71					Mt-4				Nc-3 (1.0質量%) Ca元素 (3質量ppm)	
実施例72	72					Mt-5				Nc-3 (1.0質量%) Fe元素 (3質量ppm)	
実施例73	73					Mt-6				Nc-3 (1.0質量%) Cu元素 (3質量ppm)	
実施例74	74					Mt-7				Nc-3 (1.0質量%) Cr元素 (3質量ppm)	
実施例75	75					Mt-1	SA-2 Nc-3			Nc-3 (0.10質量%) Na元素 (0.50質量ppm)	
実施例76	76									Nc-3 (0.50質量%) Na元素 (1質量ppm)	
実施例77	77									Nc-3 (2.0質量%) Na元素 (40質量ppm)	

[0347]

[表3-5]

表3-5]

		組成 [質量部]							溶剤
	組成物	(A) バインダー (B) 樹脂 (C) 化合物 (C) 感光剤	(F) 架橋剤 増感剤 密着 改良剤	特定の 芳香族 化合物	特定の イオン元素を 含む化合物	特定の 化合物	組成物中 に占める 含有量	組成物の全面形成 に占める含有量	
実施例1	1	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2	SA-2 (3質量 ppm) S元素 (0.56質量 ppm)	-	
実施例78	78				-	SA-2 Cbx-1		Cbx-1 (3質量ppm)	
実施例79	79				-	SA-2 Cbx-2		Cbx-2 (3質量ppm)	
実施例80	80				-	SA-2 Cbx-3		Cbx-3 (3質量ppm)	
実施例81	81				-	SA-2 Cbx-4		Cbx-4 (3質量ppm)	
実施例82	82				-	SA-2 Cbx-1		Cbx-1 (0.50質量ppm)	
実施例83	83				-			Cbx-1 (1質量ppm)	
実施例84	84				-			Cbx-1 (40質量ppm)	
実施例85	85				-	SA-2 Cbx-1 Oxm-1		Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-1 (3質量ppm)	
実施例86	86				-	SA-2 Cbx-1 Oxm-2		Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-2 (3質量ppm)	
実施例87	87				-	SA-2 Cbx-1 Oxm-3		SA-2 (3質量 ppm) S元素 (0.96質量 ppm)	Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-3 (3質量ppm)
実施例88	88				-	SA-2 Cbx-1 Oxm-4		SA-2 (3質量 ppm) S元素 (0.56質量 ppm)	Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-4 (3質量ppm)
実施例89	89				-	SA-2 Cbx-1 Oxm-1			Cbx-1 (0.50質量ppm) Oxm-1 (0.50質量ppm)
実施例90	90				-				Cbx-1 (1質量ppm) Oxm-1 (1質量ppm)
実施例91	91				-				Cbx-1 (40質量ppm) Oxm-1 (40質量ppm)

[0348]

[表3-6]

【表3-6】

組成物	組成 [質量部]	(A)バインダー樹脂	(B)化合物 (C)感光剤	(F)架橋剤 増感剤 密着改良剤	組成物中 に占める 含有量	組成物の 全固形分 に占める 含有量	溶剤
実施例	No.	(A1)樹脂	(A2)樹脂	(A3)樹脂			
実施例1	1	PI-1 (45)	-	-			PGMEA /EL /GBL =50 /40/10
実施例92	92	PI-2 (45)	-	-			Ar-2 (3質量ppm) 水 (1.0質量%) SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)
実施例93	93	PI-3 (45)	-	-			f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)
実施例94	94	PI-1 (45)	-	-			b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)
実施例95	95	PIP-2 (15)	-	-			
実施例96	96	PIP-2 (15)	-	-			
実施例97	97	PIP-1 (45)	-	-			
実施例98	98	PIP-3 (15)	-	-			
実施例99	99	PB-1 (45)	-	-			
実施例100	100	PBP-1 (45)	-	-			
実施例101	101	PAI-1 (45)	-	-			
実施例101	101	PI-1 (30) PS-1 (15)	-	-			

[表3-7]

組成物		組成 [質量部]										溶剤		
		(A)バインダー樹脂					(B)化合物 (C)感光剤	(F)架橋剤 増感剤 密着改良剤	組成物中 に占める 含有量	組成物の 全固形分 に占める 含有量				
		(A1)樹脂		(A2)樹脂	(A3)樹脂									
		PI-1 (45)	PIP-3 (15)											
実施例1	1					-						PGMEA /EL /GBL =50 /40/10		
実施例102	102					PR-1 (15)								
実施例103	103					PR-2 (15)								
実施例104	104					PR-3 (15)								
実施例105	105					PR-4 (15)								
実施例106	106					PHS-1 (15)								
実施例107	107					PAC-1 (15)								
実施例108	108					PAC-2 (15)								
実施例109	109					-								
実施例110	110					-								
実施例111	111					-								
実施例112	112	PI-1 (30)	PIP-3 (10)			PR-1 (10)								
												SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量 ppm)	Ar-2 (3質量ppm) 水 (1.0質量%)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)

[0350]

[表3-8]

【表3-8】		組成【質量部】										溶剤
		組成物	(A)バインダー樹脂	(B)化合物				(C)感光剤	(F)架橋剤増感剤密着改良剤	組成物中に占める含有量	組成物の全固形分に占める含有量	
				(B1)化合物	(B2)化合物	(B3)化合物	(B4)化合物					
実施例1	1	実施例113	PI-1 (45)	b-1 (15)	b-3 (25)	-	-	c-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2 (3質量ppm) 水 (1.0質量%)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10
実施例113	113		PIP-3 (15)	b-2 (15)	-	-	-					
実施例114	114		実施例115	b-1 (15)	b-3 (20) b-4 (5)	-	-					
実施例115	115	PIP-1 (45) PIP-3 (15)		-	-	-	b-6 (25)	c-3 (10)				
実施例116	116			-	-	-	b-7 (25)					
実施例117	117		-	-	-	b-8 (25)						
実施例118	118	実施例119	-	-	-	b-9 (25)						
実施例119	119		b-2 (25)	-	-	b-9 (15)						
実施例120	120		-	-	-	b-8 (15)						
実施例121	121	実施例122	PI-1 (45) PIP-3 (15)	-	b-3 (25)	-	b-9 (15)					
実施例122	122			-	-	-	b-8 (15)					
実施例123	123			b-2 (20)	b-4 (5)	-	b-8 (15)					

[0351]

[表3-9]

【表3-9】															
組成物	組成物の種類 増感剤 密着改良剤	(A)バインダー樹脂				(B)化合物				組成【質量部】			溶剤		
		(B1) 化合物	(B2) 化合物	(B3) 化合物	(B4) 化合物	(C)感光剤	(F)架橋剤	(G)無機粒子	組成物中に占める含有量	組成物の全固形分に占める含有量					
実施例1	1	PI-1 (45) PIP-3 (15) J-1 (1) K-1 (3)	b-1 (15)	b-3 (25)	-	-	-	C-1 (10)	f-1 (5) f-3 (5)	-	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10			
実施例124	124				-	-	-	C-6 (10)		-			-		
実施例125	125				-	-	-	C-7 (10)		-			-		
実施例126	126				-	-	-	C-8 (10)		-			-		
実施例127	127				-	-	-	C-1 (10)		SP-1 (20)			-		
実施例128	128	PIP-1 (45) PIP-3 (15) J-1 (1) K-1 (3)	b-1 (15)	b-3 (25)	-	-	-	C-6 (10)	f-1 (5)	SP-2 (20)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)				
実施例129	129				-	-	-	C-6 (10)	f-3 (5)	SP-3 (20)					
実施例130	130				-	-	-	-	-	-					
実施例115	115	PIP-1 (45) PIP-3 (15) J-1 (1) K-1 (3)	-	-	b-5 (15)	b-6 (25)	-	C-3 (10)	f-1 (5) f-3 (5)	-	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)				
実施例131	131							-		-			-	C-2 (10)	-
実施例132	132							-		-			-	C-4 (10)	-
実施例133	133							-		-			-	C-5 (10)	-
実施例134	134							-		-			-	C-9 (10)	-
実施例119	119	PI-1 (45) PIP-3 (15) J-1 (1) K-1 (3)	b-2 (25)	-	-	b-9 (15)	-	C-3 (10)	f-1 (5) f-3 (5)	-	SA-2 (3質量ppm) S元素 (6.927質量ppm)				
実施例135	135							-	-	c-7 (10)			-	-	

[0352]

[表3-10]

組成【質量部】										溶剤
組成物	(A)バインダー樹脂 (B)化合物	(F)架橋剤増感剤密着改良剤	(C)感光剤溶解促進剤	顔料分散液	顔料分散液の内容		原料分散液由来以外の着色剤	組成物中に占める含有量	組成物の全成分に占める含有量	
					(D)着色剤	(E)分散剤				
実施例123	123	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-2 (20) b-4 (5) b-8 (15)	c-3 (10) c-6 (10) i-1 (2)	-	Bk-1 (21.2)	Bk-S0100CF (21.2)	-	-	SA-2 (3質量ppm) S元素 (6,927質量ppm)	PGMEA /EL /GBL =50 =50 /40/10
実施例136	136			Bk-2	Bk-FK4280 (21.2)	ADP (7.4)	-	Ar-2 (3質量ppm) 水 (1.0質量%)		
実施例137	137			Bk-3	Bk-A1103 (21.2)	-	-			
実施例138	138			Bk-4	P.R.179 (10.0)	ADP (11.7)	-			
実施例139	139			Bk-5	P.Y.192 (21.2)	ADP (7.4)	-			
実施例140	140			Bk-6	Bk-CPR1 (21.2)	-	-			
実施例141	141			-	-	-	A.R.52-B.B.7 (16.7) S.R.18 (6.7) D.Y.201 (10.0)		SA-2 (3質量ppm) S元素 (3,757質量ppm)	
実施例142	142	PI-1 (45) PIP-1 (30) PR-1 (25)	NQD-1 (20) i-1 (5)	-	-	-	-	SA-2 (3質量ppm) S元素 (3,026質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (3,026質量ppm)	
実施例143	143			-	-	-	A.R.52-B.B.7 (16.7) S.R.18 (6.7) D.Y.201 (10.0)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (3,026質量ppm)		
実施例144	144									

[0353]

[表3-11]

【表3-11】		組成 [質量部]						溶剤					
		組成物	(A)バインダー樹脂	(B)化合物 (C)感光剤 (F)架橋剤 増感剤 密着改良剤	特定の芳香族化合物	特定のイオン、元素を含む化合物	特定の化合物		組成物中に占める含有量	組成物の全固形分に占める含有量			
実施例145	145	PI-5 (45) PIP-4 (15)	b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10) f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	Ar-2	-	SA-2 P-I-1	Ar-2 (3質量ppm) 水 (1.0質量%)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	-	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10			
実施例146	146	PI-6 (45) PIP-4 (15)			PI-7 (45) PIP-4 (15)			PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1		SA-2 (3質量ppm) S元素 (11.613質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-
実施例147	147	PI-6 (45) PIP-4 (15)			PI-7 (45) PIP-4 (15)			PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1		SA-2 (3質量ppm) S元素 (11.613質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-
実施例148	148	PI-6 (45) PIP-4 (15)			PI-7 (45) PIP-4 (15)			PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-
実施例149	149	PI-6 (45) PIP-4 (15)	PI-7 (45) PIP-4 (15)	PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-					
実施例150	150	PI-6 (45) PIP-4 (15)	PI-7 (45) PIP-4 (15)	PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-					
実施例151	151	PI-6 (45) PIP-4 (15)	PI-7 (45) PIP-4 (15)	PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-					
実施例152	152	PI-6 (45) PIP-4 (15)	PI-7 (45) PIP-4 (15)	PI-5 (45) PIP-4 (15)	P-I-1 Fc-1	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-					

[0354]

[表3-12]

組成物	組成 [質量部]							溶剤
	(A)バインダー樹脂 (B)化合物 (C)感光剤	(F)架橋剤 増感剤 密着改良剤	特定の芳香族化合物	特定のイオン、元素を含む化合物	特定の化合物	組成物中に占める芳香族化合物の含有量	組成物の全固形分に占める含有量	組成物中に占める水の含有量
比較例1	153	PI-1 (45) PIP-3 (15) b-1 (15) b-3 (25) c-1 (10)	-	-	-	-	-	-
比較例2	154		-	-	-	-	-	PGMEA /EL /GBL =50 /40/10
比較例3	155		Ar-2	-	-	Ar-2 (1,500質量ppm)	-	
比較例4	156	f-1 (5) f-3 (5) j-1 (1) k-1 (3)	-	-	SA-2	-	SA-2 (1,500質量ppm) S元素 (279質量ppm)	
			-	-	-	-	リン酸イオン (1,500質量ppm)	
比較例5	157		-	P-I-1	-	-	-	

[0355] <実施例 1>

 ITO／Ag 基板上に組成物 1 を、スピンコーター（MS－A 1 0 0 ；ミ

カサ社製)を用いて塗布した後、ブザーホットプレート (HPD-3000 BZN; アズワン社製)を用いて120℃で120秒間プリベークし、膜厚約1.8 μm のプリベーク膜を作製した。作製したプリベーク膜を、フォトリソ用小型現像装置 (AD-1200; 滝沢産業社製)を用いて、2.38質量% TMAH水溶液又はシクロペンタノンでスプレー現像し、プリベーク膜 (未露光部)が完全に溶解する時間 (Breaking Point; 以下、「BP」)を測定した。

- [0356] 同様の方法でプリベーク膜を作製し、作製したプリベーク膜を、両面アライメント片面露光装置 (マスクアライナー PEM-6M; ユニオン光学社製)を用いて、感度測定用のグレースケールマスク (MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International社製)を介して、超高圧水銀灯のi線 (波長365 nm)、h線 (波長405 nm)、及びg線 (波長436 nm)でパターンニング露光した。露光後、フォトリソ用小型現像装置 (AD-1200; 滝沢産業社製)を用いて、2.38質量% TMAH水溶液で現像し、水で30秒間リンスして現像後膜を作製した。現像時間は、測定したBPの1.3倍とした。なお2.38質量% TMAH水溶液で現像後にパターン形成できなかった場合は、上記の方法と同様に露光した膜を作製し、露光後、フォトリソ用小型現像装置 (AD-1200; 滝沢産業社製)を用いて、シクロペンタノンで現像し、水で30秒間リンスして現像後膜を作製した。現像時間は、測定したBPの1.3倍とした。現像後のパターンを観察し、20 μm のライン・アンド・スペースパターンにおいて、開口部に相当するスペースパターンを18 μm の寸法幅にて形成できる最適露光量 (i線照度計の値)を求めた。最適露光量で露光後、現像した後のパターンを、高温イナートガスオーブン (INH-9CD-S; 光洋サーモシステム社製)を用いて220℃で60分間熱硬化させ、膜厚約1.2 μm の硬化膜を作製した。熱硬化条件は、酸素濃度20質量ppm以下の窒素雰囲気下、昇温速度3.5℃/minで220℃まで昇温し、220℃で60分間加熱処理を行った後、50℃まで冷却した。

[0357] 核磁気共鳴分光分析、赤外分光分析、及び飛行時間型二次イオン質量分析などの方法で硬化膜を分析し、硬化膜中に含まれる樹脂の構造単位を分析した。上記の方法で作製した組成物1の硬化膜は、以下の樹脂を含有することを確認した。すなわち、組成物1の硬化膜は、組成物1が含有する樹脂に由来する構造を有する樹脂を含有する。

(XA1) 樹脂：一般式(1)で表される構造単位を有する樹脂；一般式(2)で表される構造単位を有する樹脂

<実施例2～152及び比較例1～5>

表3-1～表3-12に示す各組成物を用いて、実施例1と同様の操作及び評価を行った。これらの評価結果を、まとめて表4-1～表4-12に示す。なお比較しやすくするため、表3-2～表3-8及び表4-2～表4-8には実施例1の組成及び評価結果をそれぞれ記載した。また表3-9及び表4-9には実施例1、実施例115、及び実施例119の組成及び評価結果をそれぞれ記載した。また表3-10及び表4-10には実施例123の組成及び評価結果をそれぞれ記載した。なお実施例1～実施例144及び比較例1～比較例5における、組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量及び硬化物中のフッ素元素の含有量は1,000質量ppmを超えていた。実施例145～実施例148における、組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量及び硬化物中のフッ素元素の含有量は0質量ppmであった。実施例149～実施例152における、組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量は表3-11に記載の通りであり、硬化物中のフッ素元素の含有量は表4-11に記載の通りである。

[0358] なお実施例142の熱硬化条件は、酸素濃度20質量ppm以下の窒素雰囲気下、昇温速度3.5℃/minで200℃まで昇温し、200℃で60分間加熱処理を行った後、50℃まで冷却した。また上述した各実施例において、ポジ型の感光性を有する組成物を用いた場合、フォトマスクは、透光部と遮光部が反転したフォトマスクを用いた。現像時間は60秒、90秒、又は120秒とし、感度測定用のグレースケールマスク(MDRM MOD

EL 4000-5-FS; Opto-Line International社製)を用いて、 $20\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンにおいて、開口部に相当するスペースパターンを $20\mu\text{m}$ の寸法幅にて形成できる最適露光量(i線照度計の値)を求めた。これらの結果より、最適現像時間(60秒、90秒、又は120秒)とその現像時間における最適露光量を決定した。最適露光量で露光後、最適現像時間で現像した後のパターンを、 200°C で60分間熱硬化させた。熱硬化条件は、酸素濃度20質量ppm以下の窒素雰囲気下、昇温速度 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で60分間加熱処理を行った後、 50°C まで冷却した。

[0359]

[表4-1]

		硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例2	2	Ar-2 (15質量ppm)		A	A	-	A	B+
実施例3	3	Ar-2 (15質量ppm)		A	A	-	A	B+
実施例4	4	Ar-2 (15質量ppm)		A	A	-	A	B+
実施例5	5	Ar-2 (2.5質量ppm)		A	A+	-	A+	B+
実施例6	6	Ar-2 (5質量ppm)		A	A+	-	A+	B+
実施例7	7	Ar-2 (200質量ppm)		A	A	-	A	B
実施例8	8	Ar-2 (15質量ppm)	塩化物イオン (3質量ppm) Cl元素 (3質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例9	9		臭化物イオン (3質量ppm) Br元素 (3質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例10	10		硫酸イオン (3質量ppm) S元素 (1質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例11	11		亜硫酸イオン (3質量ppm) S元素 (1.2質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例12	12		硝酸イオン (3質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例13	13		亜硝酸イオン (3質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例14	14		リン酸イオン (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例15	15		亜リン酸イオン (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例16	16		次亜リン酸イオン (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例17	17		リン酸イオン (0.50質量ppm)	A	A+	-	A	A
実施例18	18		リン酸イオン (1質量ppm)	A	A+	-	A	A
実施例19	19		リン酸イオン (40質量ppm)	A	A	-	B+	B+
実施例20	20		チ酸イオン (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例21	21		フッ化物イオン (3質量ppm) F元素 (1.2質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例22	22		SA-2 (1質量ppm) S元素 (0.19質量ppm) リン酸イオン (1質量ppm)	A	A+	-	A+	A+

[0360]

[表4-2]

[表4-2]		硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
	組成物	硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例23	23		SA-1 (3質量ppm) S元素 (1質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例24	24		SA-3 (3質量ppm) S元素 (0.64質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例25	25		SA-4 (3質量ppm) S元素 (0.43質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例26	26		SA-5 (3質量ppm) S元素 (0.52質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例27	27		SA-2 (0.50質量ppm) S元素 (0.09質量ppm)	A	A	-	A+	A
実施例28	28		SA-2 (1質量ppm) S元素 (0.19質量ppm)	A	A	-	A+	A
実施例29	29		SA-2 (40質量ppm) S元素 (7.5質量ppm)	A	B+	-	A	B+
実施例30	30		PA-1 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例31	31		PA-2 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例32	32		PA-3 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例33	33		PA-1 (0.50質量ppm)	A	A+	-	A	A+
実施例34	34		PA-1 (1質量ppm)	A	A+	-	A	A+
実施例35	35		PA-1 (40質量ppm)	A	A	-	B+	B+
実施例36	36		FA-1 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例37	37		FA-2 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例38	38		FA-3 (3質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例39	39		FA-1 (0.5質量ppm)	A	A	-	A+	A
実施例40	40		FA-1 (1質量ppm)	A	A	-	A+	A
実施例41	41		FA-1 (40質量ppm)	A	B+	-	A	B+

[0361]

[表4-3]

実施例	組成物	硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	残像	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	-	A	A	-	A	B+
実施例42	42		Cl元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例43	43		Cl元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例44	44		Br元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例45	45		Br元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例46	46		Cl元素 (0.50質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例47	47		Cl元素 (1質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例48	48		Cl元素 (40質量ppm)	A	A	-	A	A
実施例49	49		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例50	50		S元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例51	51		S元素 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例52	52		S元素 (0.50質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例53	53		S元素 (1質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例54	54		S元素 (40質量ppm)	A	A	-	A	A
実施例55	55		-	A	A	-	A	A+
実施例56	56		-	A	A	-	A	B

[0362]

[表4-4]

		硬化膜の組成			感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
	組成物	硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量		感度	現像残渣	透光性OD値	機械特性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	-	A	A	-	A	B+
実施例57	57			Nc-1 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例58	58			Nc-2 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例59	59			Nc-3 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例60	60			Nc-4 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例61	61			Nc-5 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例62	62			Nc-6 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例63	63			Nc-7 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例64	64			Nc-8 (1.0質量%)	A	A	-	A	A+
実施例65	65			Nc-3 (0.10質量%)	A	A+	-	A	A+
実施例66	66			Nc-3 (0.50質量%)	A	A+	-	A	A+
実施例67	67			Nc-3 (2.0質量%)	A	A	-	A	A
実施例68	68			Nc-3 (1.0質量%) Na元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例69	69			Nc-3 (1.0質量%) K元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例70	70			Nc-3 (1.0質量%) Mg元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例71	71			Nc-3 (1.0質量%) Ca元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例72	72			Nc-3 (1.0質量%) Fe元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例73	73			Nc-3 (1.0質量%) Cu元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例74	74			Nc-3 (1.0質量%) Cr元素 (3質量ppm)	A	A	-	A+	A+
実施例75	75			Nc-3 (0.10質量%) Na元素 (0.50質量ppm)	A	A+	-	A+	A+
実施例76	76			Nc-3 (0.50質量%) Na元素 (1質量ppm)	A	A+	-	A+	A+
実施例77	77			Nc-3 (2.0質量%) Na元素 (40質量ppm)	A	A	-	A	A+

[0363]

[表4-5]

		硬化膜の組成			感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量		感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	-	A	A	-	A	B+
実施例78	78			Cbx-1 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例79	79			Cbx-2 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例80	80			Cbx-3 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例81	81			Cbx-4 (3質量ppm)	A	A	-	A	A+
実施例82	82			Cbx-1 (0.50質量ppm)	A	A+	-	A	A+
実施例83	83			Cbx-1 (1質量ppm)	A	A+	-	A	A+
実施例84	84			Cbx-1 (40質量ppm)	A	A	-	A	A
実施例85	85			Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-1 (3質量ppm)	A+	A	-	A	A+
実施例86	86			Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-2 (3質量ppm)	A+	A	-	A	A+
実施例87	87		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.96質量ppm)	Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-3 (3質量ppm)	A+	A	-	A	A+
実施例88	88		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	Cbx-1 (3質量ppm) Oxm-4 (3質量ppm)	A+	A	-	A	A+
実施例89	89			Cbx-1 (0.50質量ppm) Oxm-1 (0.50質量ppm)	A+	A+	-	A	A+
実施例90	90			Cbx-1 (1質量ppm) Oxm-1 (1質量ppm)	A+	A+	-	A	A+
実施例91	91			Cbx-1 (40質量ppm) Oxm-1 (40質量ppm)	A	A	-	A	A+

[0364]

[表4-6]

【表4-6】	組成物	硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例92	92			B+	B+	-	A	B+
実施例93	93			A+	B+	-	A+	B+
実施例94	94			B+	B+	-	A	B+
実施例95	95			B+	A	-	A	B+
実施例96	96			A	B+	-	A	B+
実施例97	97			A+	B+	-	A	B+
実施例98	98			A	B+	-	A	B+
実施例99	99			A+	B+	-	A	B+
実施例100	100			A	B+	-	A	B+
実施例101	101			A+	B+	-	A	B+

[0365]

[表4-7]

組成物		硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例102	102			A	A+	-	A+	B+
実施例103	103			A	A+	-	A+	B+
実施例104	104			A	A+	-	A+	B+
実施例105	105			A	A+	-	A	B+
実施例106	106			B+	A+	-	A	B+
実施例107	107			A	A+	-	A	B+
実施例108	108			A	A+	-	A	B+
実施例109	109			A+	A	-	A+	B+
実施例110	110			A+	A	-	A+	B+
実施例111	111			A+	A	-	A	B+
実施例112	112			A+	A+	-	A+	B+

[0366]

[表4-8]

[表4-8]		組成物	硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
			硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1			SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例113	113				A	A	-	A	A
実施例114	114				A	A	-	A+	B+
実施例115	115		Ar-2 (15質量ppm)		A	B+	-	A	A
実施例116	116				A+	B+	-	A	A
実施例117	117				A+	A	-	A+	B+
実施例118	118				A	B+	-	A	B+
実施例119	119				A	A	-	B+	A
実施例120	120				A+	A	-	A	A
実施例121	121				A	A	-	A	B+
実施例122	122				A+	A	-	A+	B+
実施例123	123				A+	A	-	A+	A

[0367]

[表4-9]

		硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
	組成物	硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例1	1	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例124	124			A+	A	-	A+	B+
実施例125	125			A+	A	-	A+	B+
実施例126	126		SA-2 (3質量ppm) S元素 (4,056質量ppm)	A+	A	-	A+	B+
実施例127	127		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	A	-	A	B+
実施例128	128			A+	A	-	A+	A+
実施例129	129			A+	A	-	A+	A
実施例130	130			A+	A	-	A+	A
実施例115	115		SA-2 (3質量ppm) S元素 (6,927質量ppm)	A	B+	-	A	A
実施例131	131		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A	B+	-	A+	A
実施例132	132			A	B+	-	A	A
実施例133	133			A	B+	-	A+	A
実施例134	134			B+	B+	-	A	B+
実施例119	119		SA-2 (3質量ppm) S元素 (6,927質量ppm)	A	A	-	B+	A
実施例135	135		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	A+	A	-	A	A

[0368]

[表4-10]

実施例	組成物	硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
実施例123	123		SA-2 (3質量ppm) S元素 (6,927質量ppm)	A+	A	-	A+	A
実施例136	136			A	B+	0.6	A	B+
実施例137	137			B+	B+	0.5	B+	B+
実施例138	138			B+	B+	0.6	B+	B+
実施例139	139	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	B	B	0.6	B	B
実施例140	140			A	A	0.6	A	A
実施例141	141			B+	A	0.5	B+	A
実施例142	142			B	B+	0.6	A	B+
実施例143	143		SA-2 (3質量ppm) S元素 (3,757質量ppm)	B	A	-	A+	A
実施例144	144			C	B	0.6	A	B+

[0369]

[表4-11]

組成物		硬化膜の組成			感光特性		硬化膜特性 / 電気特性			
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性	
実施例145	145	Ar-2 (15質量ppm)	SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm)	-	A	A	-	A	B+	
実施例146	146		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-	A	A	-	A+	A	
実施例147	147		SA-2 (3質量ppm) S元素 (11,613質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-	A	A	-	A+	A	
実施例148	148		SA-2 (3質量ppm) S元素 (0.56質量ppm) リン酸イオン (3質量ppm)	-	A	A	-	A+	B+	
実施例149	149			F元素 (0.50質量ppm)	A+	A+	-	A+	A+	
				F元素 (1質量ppm)	A+	A+	-	A+	A+	
実施例150	150			F元素 (3質量ppm)	A	A+	-	A+	A+	
				F元素 (40質量ppm)	A	A+	-	A+	A	
実施例152	152					A	A+	-	A+	A

[0370]

[表4-12]

比較例	組成物	硬化膜の組成		感光特性		硬化膜特性 / 電気特性		
		硬化膜中に占める芳香族化合物の含有量	硬化膜中に占める含有量	感度	現像残渣	透光性OD値	機械物性	マイグレーション耐性
比較例1	153	-	-	A	D	-	D	D
比較例2	154	-	-	A	D	-	D	D
比較例3	155	Ar-2 (7,500質量ppm)	-	A	C+	-	C	D
比較例4	156	-	SA-2 (1,500質量ppm) S元素 (279質量ppm)	A	D	-	C	C
比較例5	157	-	リン酸イオン (1,500質量ppm)	A	C+	-	D	C

[0371] 比較例1及び比較例2は、特定の芳香族化合物、特定のアニオンを含む化合物、及び特定の有機酸を含有しない。そのため、現像残渣、機械物性、及びマイグレーション耐性が劣っている。

[0372] 比較例 3 は、特定の芳香族化合物の含有量が 1, 000 質量 ppm を超過している。比較例 4 は、特定の有機酸の含有量が 1, 000 質量 ppm を上回っている。比較例 5 は、特定のアニオンの含有量が 1, 000 質量 ppm を超過している。比較例 3、比較例 4、及び比較例 5 は、条件 (1 x)、条件 (2 x)、及び条件 (3) のいずれも満たさない。そのため、現像残渣、機械物性、及びマイグレーション耐性のいずれかの特性が劣っている。

[0373] <比較例 6>

比較例 3 にて、組成物中に占める特定の芳香族化合物の含有量が 1, 500 質量 ppm である、組成物 155 を調製した。得られた組成物 155 を 25℃で一週間保管した。保管後、実施例 1 と同様に基板上に組成物を成膜した結果、異物の発生が多く、組成物の保管安定性が悪い結果であった。

[0374] <比較例 7>

比較例 4 にて、組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量が 1, 500 質量 ppm である、組成物 156 を調製した。得られた組成物 156 を 25℃で一週間保管した。保管後、実施例 1 と同様に基板上に組成物を成膜した結果、異物の発生が多く、組成物の保管安定性が悪い結果であった。

[0375] <比較例 8>

比較例 5 にて、組成物の全固形分に占める特定のアニオンの含有量が 1, 500 質量 ppm である、組成物 157 を調製した。得られた組成物 157 を 25℃で一週間保管した。保管後、実施例 1 と同様に基板上に組成物を成膜した結果、異物の発生が多く、組成物の保管安定性が悪い結果であった。

[0376] <実施例 153>

実施例 1 にて、組成物中に占める特定の芳香族化合物の含有量が 3 質量 ppm、かつ組成物の全固形分に占める特定の有機酸の含有量が 3 質量 ppm である、組成物 1 を調製した。得られた組成物 1 を同様に 25℃で一週間保管した。保管後、実施例 1 と同様に基板上に組成物を成膜した結果、異物の発生は無く、組成物の保管安定性が良好な結果であった。

[0377] <実施例 154>

実施例 14 にて、組成物中に占める特定の芳香族化合物の含有量が 3 質量 ppm、かつ組成物の全固形分に占める特定のアニオンの含有量が 3 質量 ppm である、組成物 14 を調製した。得られた組成物 14 を同様に 25℃で一週間保管した。保管後、実施例 1 と同様に基板上に組成物を成膜した結果、異物の発生は無く、組成物の保管安定性が良好な結果であった。

[0378] <感光性組成物の調製 2>

表 3-1 に記載の組成物 1 と同じ固形分組成で、溶剤として GBL を用いて、組成物の固形分濃度が 60 質量%となるように組成物 158 を調製した。同様に組成物 22 と同じ固形分組成で、溶剤として GBL を用いて、組成物の固形分濃度が 60 質量%となるように組成物 159 を調製した。得られた組成物の溶液は、1.0 μm φ のフィルターで濾過して使用した。

[0379] <実施例 155>

厚さ 50 μm の PET フィルム上に組成物 158 を、コンマロールコーターを用いて塗布した後、120℃で 8 分間乾燥をさせた。次いで、保護フィルムとして厚さ 30 μm の PP フィルムをラミネートし、組成物 158 の感光性組成物被膜、支持体である PET フィルム、及び保護フィルムである PP フィルムを有する感光性組成物フィルムを得た。得られた感光性組成物フィルムから保護フィルムである PP フィルムを剥離した後、当該剥離面を、5 cm × 5 cm のアルミナ基板上に、真空ダイアフラム式ラミネータ (MVL P-500/600; 名機製作所社製) を用いて、上下熱盤温度 80℃、真空引き時間 20 秒、真空プレス時間 30 秒、貼付圧力 0.5 MPa の条件でラミネートし、アルミナ基板上に感光性組成物被膜を形成した。その後、支持体フィルムである PET フィルムを剥離した後、露光装置にビアサイズが 20 μm φ と 10 μm φ のパターンと、ライン幅/スペース幅が 40 μm/20 μm と 20 μm/10 μm のパターンを有するフォトマスクをセットし、フォトマスクと感光性組成物被膜との露光ギャップ 100 μm の条件下、i 線バンドパスフィルターを備え付けた超高圧水銀灯を用いて、露光量 200 mJ/cm²、300 mJ/cm²、400 mJ/cm²、及び 500 mJ/cm² の条件で露光した。

／ cm^2 （i 線照度計の値）でパターンニング露光した。露光後、2.38 質量 % TMAH 水溶液又はシクロペンタノンを用いてディップ現像によって現像し、イソプロピルアルコール又は水で 30 秒間リンスして感光性組成物被膜がパターン加工された現像後膜を作製した。現像時間は、未露光部が完全に溶解した時間の 2 倍とした。現像後のパターンを実施例 1 と同様に熱硬化させ、感光性組成物の硬化膜を作製した。実施例 1 と同様に評価を行った。実施例 155 における、組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量及び硬化物中のフッ素元素の含有量は 1,000 質量 ppm を超えていた。なお感光性組成物フィルムの感度及び現像残渣は後述する方法で評価した。組成物 158 の感光性組成物被膜を有する感光性組成物フィルムを用いた評価結果は、感度が A、現像残渣が A、機械物性が A、及びマイグレーション耐性が B+ であった。

[0380] 感光性組成物フィルムの感度は、以下の方法で評価した。上記、実施例 155 記載の方法で、感光性組成物被膜がパターン加工された現像後膜を作製した。FPD/LSI 検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて、作製した現像後膜の解像パターンを観察した。感度の指標として、ライン幅／スペース幅が $40\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のパターンにおいて、開口部に相当するスペースパターンを $20\mu\text{m}$ の寸法幅にて形成できる露光量（i 線照度計の値）を感度とした。下記のように判定し、感度が $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+、A、B+、B、C+、及び C を合格とし、感度が $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+、A、B+、及び B を良好とし、感度 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下となる、A+ 及び A を優秀とした。

A+：感度が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

A：感度が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

B+：感度が $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

B：感度が $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

C+：感度が $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

C：感度が $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え、かつ $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下

D : 感度が $900 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を超え、かつ $1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下

E : 感度が $1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を超過。

[0381] 感光性組成物フィルムの現像残渣は、以下の方法で評価した。上記、実施例 155 記載の方法で、感光性組成物被膜がパターン加工された現像後膜を作製した。FPD/LSI 検査顕微鏡 (OPTIPHOT-300 ; ニコン社製) を用いて、作製した現像後膜の解像パターンを観察した。現像残渣の指標として、ライン幅/スペース幅が $40 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$ のパターンにおいて、開口部に相当するパターンの残渣の有無を観察した。下記のように判定し、残渣の存在面積が 20% 以下となる、A+、A、B+、B、C+、及び C を合格とし、残渣の存在面積が 10% 以下となる、A+、A、B+、及び B を良好とし、残渣の存在面積が 3% 以下となる、A+ 及び A を優秀とした。

A+ : 残渣無し

A : 残渣の存在面積が 3% 以下

B+ : 残渣の存在面積が 3% を超え、かつ 6% 以下

B : 残渣の存在面積が 6% を超え、かつ 10% 以下

C+ : 残渣の存在面積が 10% を超え、かつ 15% 以下

C : 残渣の存在面積が 15% を超え、かつ 20% 以下

D : 残渣の存在面積が 20% を超え、かつ 50% 以下

E : 残渣の存在面積が 50% を超え、かつ 100% 以下。

[0382] <実施例 156>

組成物 159 を用いて、実施例 155 と同様の操作及び評価を行った。実施例 156 における、組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量及び硬化物中のフッ素元素の含有量は $1,000 \text{ 質量 ppm}$ を超えていた。組成物 159 の感光性組成物被膜を有する感光性組成物フィルムを用いた評価結果は、感度が A、現像残渣が A+、機械物性が A+、及びマイグレーション耐性が A+ であった。

符号の説明

- [0383] 1 Siウェハ
2 Alパッド
3 パッシベーション層
4 絶縁層
5 金属層
6 金属配線
7 絶縁層
8 バリア金属層
9 スクライブライン
10 ハンダバンプ

請求の範囲

- [請求項1] (A) バインダー樹脂及び (C) 感光剤を含有し、さらに (B) ラジカル重合性化合物及び／又は (F) 架橋剤を含有する感光性組成物であって、
- 該 (A) バインダー樹脂が、以下の (A 1) 樹脂及び／又は (A 2) 樹脂を含有し、
- 以下の条件 (α) を満たす、感光性組成物。
- (A 1) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂
- (A 2) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂
- (α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (1 x) の条件を満たす
- (1 x) 該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010 ~ 1,000 質量 ppm
- [請求項2] 前記スルホン酸、並びに、前記リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、及び次亜リン酸エステル（以下、「リン元素を含む有機酸」）が、以下の特定の置換基 a を有し、
- 前記フッ素元素を含むカルボン酸が、以下の特定の置換基 b を有し、
- 前記条件 (α) が下記条件 ($\alpha 2$) であって、かつ下記条件 ($\alpha 2$) を満たす、請求項 1 に記載の感光性組成物。

(α 2) さらに、以下の特定の置換基 a を有するスルホン酸、以下の特定の置換基 a を有するリン元素を含む有機酸、及び以下の特定の置換基 b を有するフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記 (1 y) の条件を満たす

特定の置換基 a : 炭素数 1 ~ 18 の 1 ~ 2 価の脂肪族基、炭素数 4 ~ 18 の 1 ~ 2 価の脂環式基、炭素数 6 ~ 15 の 1 ~ 2 価の芳香族基、炭素数 1 ~ 18 の 1 ~ 2 価の含フッ素脂肪族基、炭素数 4 ~ 18 の 1 ~ 2 価の含フッ素脂環式基、及び炭素数 6 ~ 15 の 1 ~ 2 価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

特定の置換基 b : 炭素数 1 ~ 18 の 1 ~ 2 価の含フッ素脂肪族基、炭素数 4 ~ 18 の 1 ~ 2 価の含フッ素脂環式基、及び炭素数 6 ~ 15 の 1 ~ 2 価の含フッ素芳香族基からなる群より選ばれる一種類以上

(1 y) 該感光性組成物の全固形分に占める該特定の置換基 a を有するスルホン酸、該特定の置換基 a を有するリン元素を含む有機酸、及び該特定の置換基 b を有するフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010 ~ 1,000 質量 ppm

[請求項3]

前記条件 (α 2) が下記条件 (α 3) であって、かつ下記条件 (α 3) を満たし、

前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロトルエンスルホン酸、テトラフルオロキシレンスルホン酸、トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメチルトルエンスルホン酸、及びトリフルオロメチルキシレンスルホン酸からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、

前記フッ素元素を含むカルボン酸が、トリフルオロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、ヘキサフルオロシクロヘキサンカルボン酸、ヘキ

サフルオロ安息香酸、及びトリフルオロメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有する、請求項2に記載の感光性組成物。

(α 3) さらに、スルホン酸及び／又はフッ素元素を含むカルボン酸を含有し、かつ下記(1z)の条件を満たす

(1z) 該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

[請求項4] さらに、以下の条件(β)を満たす、請求項1に記載の感光性組成物。

(β) さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(2x)の条件を満たす

(2x) 該感光性組成物の全固形分に占める塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

[請求項5] さらに、以下の条件(γ)を満たす、請求項1に記載の感光性組成物。

(γ) さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(3)の条件を満たす

(3) 該感光性組成物中に占めるベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

[請求項6] 前記(A)バインダー樹脂が前記(A1)樹脂を含み、
該(A1)樹脂が、以下の(A1-1)樹脂、(A1-2)樹脂、(A1-3)樹脂、(A1-4)樹脂、(A1-5)樹脂、(A1-6)樹脂、及びそれらのうち二種類以上からなる共重合体からなる群

より選ばれる一種類以上を含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の感光性組成物。

(A 1 - 1) 樹脂：ポリイミド

(A 1 - 2) 樹脂：ポリイミド前駆体

(A 1 - 3) 樹脂：ポリベンゾオキサゾール

(A 1 - 4) 樹脂：ポリベンゾオキサゾール前駆体

(A 1 - 5) 樹脂：ポリアミドイミド

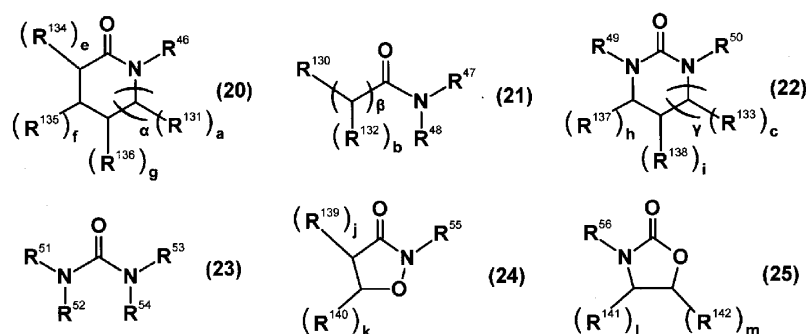
(A 1 - 6) 樹脂：ポリアミドイミド前駆体

[請求項 7]

さらに、一般式 (20) で表される環状アミド化合物、一般式 (21) で表されるアミド化合物、一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物からなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記 (4) の条件を満たす、請求項 6 に記載の感光性組成物。

(4) 該感光性組成物の全固形分に占める一般式 (20) で表される環状アミド化合物、一般式 (21) で表されるアミド化合物、一般式 (22) で表される環状ウレア化合物、一般式 (23) で表されるウレア化合物、一般式 (24) で表されるオキサゾリドン化合物、及び一般式 (25) で表されるイソオキサゾリドン化合物の含有量の合計が 0.010 ～ 5.0 質量%

[化 1]



(一般式 (20) ～ (25) において、R⁴⁶ ～ R⁵⁶ は、それぞれ独

立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～15 のアリール基、炭素数 2～6 のアルケニル基、又は炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基を表す。 R^{130} は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数 1～6 のモノアルキルアミノ基、又は炭素数 2～12 のジアルキルアミノ基を表す。 $R^{131} \sim R^{142}$ は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基を表す。 α 、 β 、及び γ は、それぞれ独立して、0～6 の整数を表す。 a 、 b 、 c 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、及び m は、それぞれ独立して、0～2 の整数を表す。 α が 0 の場合、 a は 0 である。 β が 0 の場合、 b は 0 である。 γ が 0 の場合、 c は 0 である。)

[請求項8]

さらに、ナトリウム元素を含む成分、カリウム元素を含む成分、マグネシウム元素を含む成分、カルシウム元素を含む成分、鉄元素を含む成分、銅元素を含む成分、及びクロム元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(5)の条件を満たす、請求項7に記載の感光性組成物。

(5) 該感光性組成物の全固形分に占めるナトリウム元素、カリウム元素、マグネシウム元素、カルシウム元素、鉄元素、銅元素、及びクロム元素の含有量の合計が0.010～500質量ppm

[請求項9]

前記(C)感光剤が(C1)光重合開始剤を含有し、該(C1)光重合開始剤が、(C1-1)オキシムエステル系化合物及び／又は(C1-2)ホスフィンオキシド系化合物を含有する、請求項1に記載の感光性組成物。

[請求項10]

さらに、酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記(6)の条件を満たす、

及び／又は、

さらに、アルドオキシム化合物及び／又はケトオキシム化合物を含有し、かつ下記（７）の条件を満たす、請求項９に記載の感光性組成物。

（６）該感光性組成物の全固形分に占める酢酸、プロピオン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、メチル安息香酸、及びトリメチル安息香酸の含有量の合計が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

（７）該感光性組成物の全固形分に占めるアルドオキシム化合物及びケトオキシム化合物の含有量の合計が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

[請求項11]

さらに、塩素元素を含む成分、臭素元素を含む成分、及び硫黄元素を含む成分からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記（８）及び／又は（９）の条件を満たす、

及び／又は、

さらに水を含有し、かつ下記（１０）の条件を満たす、請求項１０に記載の感光性組成物。

（８）該感光性組成物の全固形分に占める塩素元素及び臭素元素の含有量の合計が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

（９）該感光性組成物の全固形分に占める硫黄元素の含有量が０．０１０～５００質量ｐｐｍ

（１０）該感光性組成物中に占める水の含有量が０．０１０～３．０質量％

[請求項12]

さらに下記（１α）の条件を満たす、請求項１～５及び９～１１のいずれかに記載の感光性組成物。

（１α）該感光性組成物の全固形分に占めるフッ素元素の含有量が１，０００質量ｐｐｍ以下

[請求項13]

さらに、以下の条件（δ）、条件（ε）、及び条件（ζ）のうち少なくとも１つを満たす、請求項１～５及び９～１１のいずれかに記載

の感光性組成物。

(δ) 前記 (B) ラジカル重合性化合物が、以下の (B 1) 第 1 重合性化合物及び (B 2) 第 2 重合性化合物を含有する

(ϵ) 前記 (B) ラジカル重合性化合物が、以下の (B 3) 第 3 重合性化合物及び (B 4) 第 4 重合性化合物を含有する

(ζ) 前記 (B) ラジカル重合性化合物が、以下の (B 1) 第 1 重合性化合物又は (B 2) 第 2 重合性化合物を含有し、さらに、以下の (B 3) 第 3 重合性化合物又は (B 4) 第 4 重合性化合物を含有する

(B 1) 第 1 重合性化合物：下記 (I-b 1) 構造を有し、さらに少なくとも 2 つのラジカル重合性基を有する化合物

(I-b 1) 構造：脂環式構造を含む構造及び／又はヘテロ脂環式構造を含む構造

(B 2) 第 2 重合性化合物：下記 (I-b 2) 構造及び (II-b 2) 構造を有し、さらに少なくとも 2 つのラジカル重合性基を有する化合物

(I-b 2) 構造：芳香族構造を含む構造

(II-b 2) 構造：脂肪族構造を含む構造

(B 3) 第 3 重合性化合物：少なくとも 2 つの (メタ) アクリロイル基を有し、さらに下記 (I-b 3) 構造を有する化合物

(I-b 3) 構造：少なくとも 2 つの (メタ) アクリロイル基間を最小原子数 4 ～ 10 個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造

(B 4) 第 4 重合性化合物：少なくとも 2 つの (メタ) アクリロイル基を有し、さらに下記 (I-b 4) 構造を有する化合物

(I-b 4) 構造：少なくとも 2 つの (メタ) アクリロイル基間を最小原子数 11 ～ 45 個で連結し、かつ、脂肪族構造を含む構造

[請求項 14]

さらに (G) 無機粒子を含有し、

該 (G) 無機粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、酸化バナジウム粒子、酸化クロム粒子、酸化鉄粒子、酸化コバルト粒

子、酸化銅粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化ニオブ粒子、酸化スズ粒子、及び酸化セリウム粒子からなる群より選ばれる一種以上を含む、請求項 1～5 及び 9～11 のいずれかに記載の感光性組成物。

[請求項15] (A) バインダー樹脂及び (C) 感光剤を含有し、さらに (B) ラジカル重合性化合物及び／又は (F) 架橋剤を含有する感光性組成物であって、

該 (A) バインダー樹脂が、以下の (A1) 樹脂及び／又は (A2) 樹脂を含有し、

以下の条件 (α)、条件 (β)、及び条件 (γ) からなる群より選ばれる一種以上を満たす、感光性組成物。

(A1) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

(A2) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

(α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (1x) の条件を満たす

(1x) 該感光性組成物の全固形分に占めるスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0.010～1,000 質量 ppm

(β) さらに、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンからなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (2x) の条件を満たす

(2x) 該感光性組成物の全固形分に占める塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ギ酸イオン、及びフッ化物イオンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

(γ) さらに、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンからなる群より選ばれる一種類以上を含有し、かつ下記(3)の条件を満たす

(3) 該感光性組成物中に占めるベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレンの含有量の合計が0.010～1,000質量ppm

[請求項16] 請求項1～5、9～11、及び15のいずれかに記載の感光性組成物を成膜した、感光性組成物被膜及び支持体を有する、感光性組成物フィルム。

[請求項17] 請求項1～5、9～11、及び15のいずれかに記載の感光性組成物を硬化した硬化物。

[請求項18] 請求項17に記載の硬化物を具備する電子部品。

[請求項19] (1) 基板上に、請求項1～5、9～11、及び15のいずれかに記載の感光性組成物の塗膜を成膜する工程、

(2) 前記感光性組成物の塗膜にフォトマスクを介して活性化学線を照射する工程、

(3) 現像液を用いて現像し、前記感光性組成物のパターンを形成する工程、及び、

(4) 前記パターンを加熱し、前記感光性組成物の硬化パターンを得る工程、を有する、硬化物の製造方法。

[請求項20] 硬化物を具備する電子部品であって、
該硬化物が、以下の(XA1)樹脂及び／又は(XA2)樹脂を含有し、

以下の条件(Xα)を満たす、電子部品。

(XA1) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にイミド構造、アミ

ド構造、オキサゾール構造、及びシロキサン構造からなる群より選ばれる一種以上を含む樹脂

(X A 2) 樹脂：樹脂の主鎖における構造単位中にフェノール性水酸基を有する樹脂

(X α) さらに、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸からなる群より選ばれる一種以上を含有し、かつ下記 (X 1 x) の条件を満たす

(X 1 x) 該硬化物中のスルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン酸、次亜リン酸エステル、及びフッ素元素を含むカルボン酸の含有量の合計が 0. 0 1 0 ~ 1, 0 0 0 質量 p p m