

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物、硬化物、及び半導体素子

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物、硬化物、及び半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の高集積化、小型化、及び微細化に伴い、半導体素子の表面保護層、層間絶縁層、再配線層等に用いられる絶縁膜には、より優れた電気特性、耐熱性、機械特性等を有することが求められている。このような特性を併せ持つ絶縁膜を形成するための材料として、アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物が開発されている（例えば、特許文献1、2及び3参照）。これらの感光性樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥して樹脂膜を形成し、該樹脂膜を露光及び現像することでパターン樹脂膜（パターン形成された樹脂膜）が得られる。そして、上記パターン樹脂膜を加熱硬化することでパターン硬化膜（パターン形成された硬化膜）を形成でき、該パターン硬化膜は絶縁膜として用いることができる。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2008-309885号公報
特許文献2：特開2007-057595号公報
特許文献3：国際公開第2010/073948号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 再配線層等の絶縁膜を形成するための感光性樹脂組成物には、微細加工性及び誘電特性を十分に維持しつつ、絶縁膜のガラス転移温度（ T_g ）及び密着性を高めることが求められている。そこで、本開示は、 T_g が高く、密着性に優れる絶縁膜を形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様は、以下の感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物の硬化物、及び半導体素子に関する。

[1] マレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤と、を含有し、マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物(a1)、ジアミン(a2)、トリアミン(a3)及び無水マレイン酸(a4)の反応物であり、テトラカルボン酸二無水物(a1)が、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物を含み、ジアミン(a2)が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のジアミンとを含み、第2のジアミン及びトリアミンの少なくとも一方が、芳香族環を有するアミンを含む、感光性樹脂組成物。

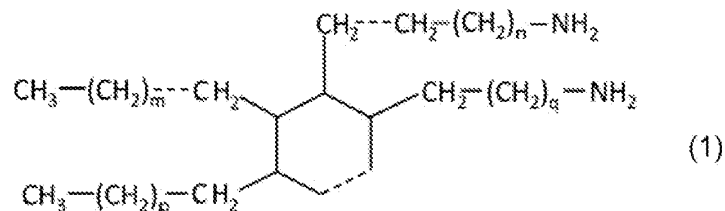
[2] 芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物が、無水ピロメリット酸、4,4'-オキシジフタル酸無水物、3,4'-オキシジフタル酸無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び9,9-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物のうちの少なくとも一種を含有する、上記[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 芳香族環を有するアミンが、芳香族環を有するジアミンであり、芳香族環を有するジアミンが、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジエチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメトキシビフェニル、及び4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニルのうちの少なくとも一種を含む、上記[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

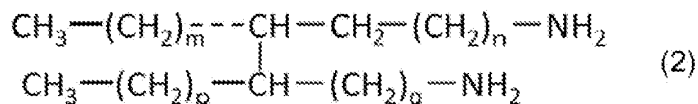
[4] ダイマージアミンが、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一

般式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一種を含有する、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔化１〕



〔化２〕



〔式（１）及び（２）中、 m 、 n 、 p 及び q はそれぞれ、 $m+n=6\sim 17$ 、 $p+q=8\sim 19$ となるように選ばれる１以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素－炭素単結合又は炭素－炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素－炭素二重結合である場合、式（１）及び（２）は、炭素－炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式（１）及び（２）に示した数から１つ減じた構造となる。〕

〔５〕マレイミド化合物の重量平均分子量が、 $3000\sim 40000$ である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔６〕架橋剤が、（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤を含む、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔７〕架橋剤が、アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤を含む、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔８〕熱重合開始剤を更に含有する、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔９〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

〔１０〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物を含む再配線層を有する、半導体素子。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、 T_g が高く、密着性に優れる絶縁膜を形成することができる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物の硬化物、及び該硬化物を含む再配線層を有する半導体素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0008] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0009] 本明細書において、「層」及び「膜」は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0010] 本明細書において、「(メタ)アクリロイル」とは、「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」の少なくとも一方を意味し、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート等の他の類似表現についても同様である。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる揮発す

る物質（水、溶剤等）を除いた不揮発分を指し、室温（25℃付近）で液状、水飴状、又はワックス状の成分も含む。

[0011] 〔感光性樹脂組成物〕

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、特定の構造を有するマレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤とを必須成分として含有する。上記マレイミド化合物は、テトラカルボン酸二無水物（a1）、ジアミン（a2）、トリアミン（a3）、及び無水マレイン酸（a4）の反応物である。テトラカルボン酸二無水物（a1）が、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物を含み、ジアミン（a2）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のジアミンとを含み、第2のジアミン及びトリアミンの少なくとも一方が、芳香族環を有するアミンを含む。芳香族環を有するアミンは、芳香族環を有するジアミン又は芳香族環を有するトリアミンである。芳香族環は、置換基として低級アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル等）を有してもよい。

[0012] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、熱重合開始剤、カップリング剤、防錆剤、重合禁止剤等を更に含有してもよい。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、ネガ型の感光性樹脂組成物であり、感光性樹脂組成物の硬化物は、再配線層用の絶縁膜として好適に用いることができる。以下、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0013] （マレイミド化合物）

本実施形態に係るマレイミド化合物（以下、「（A）成分」ともいう。）は、テトラカルボン酸二無水物（a1）（以下、「（a1）成分」ともいう。）、ジアミン（a2）（以下、「（a2）成分」ともいう。）、トリアミン（a3）（以下、「（a3）成分」ともいう。）及び無水マレイン酸（a4）（以下、「（a4）成分」ともいう。）を反応させて得ることができる。すなわち、（A）成分は、（a1）成分、（a2）成分、及び（a3）成分を反応させてなるマレイミド化合物である。（A）成分は、マレイミド基

を2以上有する多官能のマレイミド化合物であり、分子内に複数のマレイミド基を有してよい。(A)成分は1種単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。

[0014] (a1) 成分のテトラカルボン酸二無水物は、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物を含む。芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物等のフルオレン骨格を有しない芳香族テトラカルボン酸二無水物；及び9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン等のフルオレン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0015] (a1) 成分は、硬化物の高Tgの観点から、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物として、無水ピロメリット酸、4,4'-オキシジフタル酸無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び9,9'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物のうちの少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0016] マレイミド化合物の溶解性及び硬化物の高 T g の観点から、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物として、フルオレン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物と、フルオレン骨格を有しない芳香族テトラカルボン酸二無

水物とを併用することが好ましい。(a 1) 成分は、例えば、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物と、無水ピロメリット酸、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のうちの少なくとも一種と、を含んでもよい。

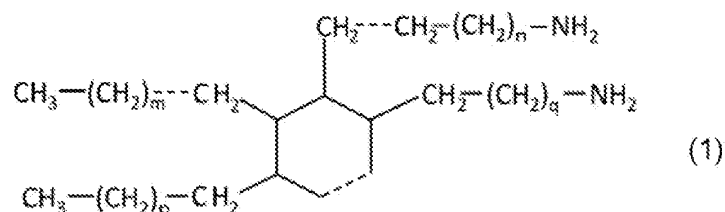
[0017] (a 1) 成分は、芳香族環を有しないテトラカルボン酸二無水物を更に含んでもよい。芳香族環を有しないテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロイソベンゾフラン-5-カルボン酸) 1, 4-フェニレン、4, 4'-(エチン-1, 2-ジイル)ジフタル酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物、及び5, 5'-ビス-2-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸-5, 5', 6, 6'-二無水物が挙げられる。

[0018] (a 2) 成分は、ダイマージアミン(第1のジアミン)と、ダイマージアミン以外の第2のジアミン(第2のアミン)とを含む。

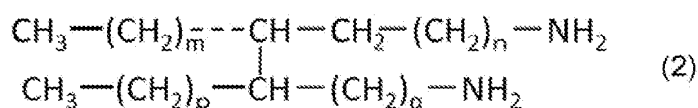
[0019] ダイマージアミンは、例えば、特開平9-12712号公報に記載されているように、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸から誘導される化合物である。(a 2) 成分としてダイマージアミンを用いること

で、硬化物の誘電特性を低くすることができる。本実施形態では、公知のダイマージアミンを特に制限なく使用できる。ダイマージアミンは、例えば下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0020] [化3]



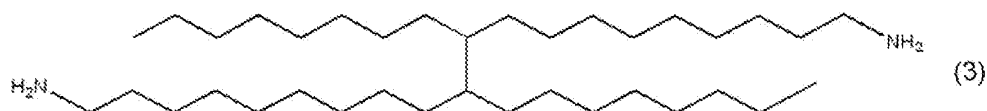
[化4]



[0021] 式（１）及び（２）中、 m 、 n 、 p 及び q はそれぞれ、 $m+n=6\sim 17$ 、 $p+q=8\sim 19$ となるように選ばれる１以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素－炭素単結合又は炭素－炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素－炭素二重結合である場合、式（１）及び（２）は、炭素－炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式（１）及び（２）に示した数から１つ減じた構造となる。

[0022] ダイマージアミンとしては、有機溶剤への溶解性、耐熱性、耐熱接着性、低粘度等の観点より、上記一般式（２）で表されるものであってよく、特に下記式（３）で表される化合物であってよい。

[化5]



[0023] ダイマージアミンの市販品としては、例えば、PRIAMINE 1075、PRIAMINE 1074（いずれもクロージャパン製）等が挙げられ

る。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] 第2のジアミンは、上述したダイマージアミンに該当しないジアミンである。第2のジアミンは、芳香族環を有するアミンとして芳香族環を有するジアミンを含んでもよい。

[0025] 芳香族環を有するジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジエチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメトキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル等のビフェニル骨格を有するジアミン；2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[3-フルオロ-4-アミノフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン等のフルオレン骨格を有するジアミン；パラフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン等のフェニレンジアミン；及び4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-エチレンジアニリン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジアニリン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベン

ゼン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、ビス[4 - (3 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス[4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン等のビスアニリン誘導体が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0026] 芳香族環を有するジアミンは、硬化物のT_gをより高くする観点から、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジエチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジエチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' , 5, 5' -テトラメチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' , 5, 5' -テトラエチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメトキシビフェニル、及び4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメトキシビフェニルから選ばれる少なくとも一種のビフェニル骨格を有するジアミンを含有してもよい。

[0027] 芳香族環を有するジアミンの含有量は、(a 2) 及び(a 3) 成分の総量を基準として、硬化物のT_gをより高くする観点から、20モル%以上、25モル%以上、30モル%以上、又は35モル%以上であってもよく、硬化物の誘電特性をより低くする観点から、60モル%以下、55モル%以下、50モル%以下、又は45モル%以下であってもよい。

[0028] 第2のジアミンは、芳香族環を有しないジアミンを含んでもよい。芳香族環を有しないジアミンとしては、例えば、1, 3 -ジアミノプロパン、ノルボルナンジアミン、ノルボルネンジアミン、1, 3 -ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4 -ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、ビス(アミノメチル) ノルボルナン、3 (4), 8 (9) -ビス(アミノメチル) トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、1, 3 -シクロヘキサンジアミン、1, 4 -シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4' -メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 4 -ビスアミノプロピルピペラ

ジン、及び4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)が挙げられる。

[0029] (a3) 成分のトリアミンとしては、例えば、トリス(2-アミノメチル)アミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス(2-アミノプロピル)アミン、2-(アミノメチル)-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、トリマートリアミン等の脂肪族のトリアミン；1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン等の複素環を有するトリアミン；及び3, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテル、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等の芳香族環を有するトリアミンが挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの内、合成した(A)成分の有機溶剤への溶解性の観点から、脂肪族のトリアミンが好ましく、更に、炭素数が少ないトリス(2-アミノメチル)アミン、トリス(2-アミノエチル)アミンが高T_g化の観点でより好ましい。

[0030] (a3) 成分の含有量は、(a2)及び(a3)成分の総量を基準として、マレイミド化合物のHAZE(濁度)、硬化物の弾性率及びT_gの観点から、1モル%以上、4モル%以上、6モル%以上、又は8モル%以上であってもよく、マレイミド化合物の溶解性及びHAZEの観点から、30モル%以下、25モル%以下、20モル%以下、又は15モル%以下であってもよい。

[0031] ジアミンとしてダイマージアミンを用いることで、より低誘電特性を有する硬化物を形成することができる。一方で、ジアミンとしてダイマージアミンのみを用いた場合、硬化物のT_gが低下する。これに対して、ダイマージアミン、第2のジアミン、及びトリアミンを用いることで、硬化物の誘電特性を維持したままで、T_gが高く、密着性に優れた絶縁膜を形成することが

できる。

[0032] (A) 成分は、各種公知の方法により製造できる。例えば、先ず、(a 1) 成分、(a 2) 成分、及び(a 3) 成分を60～120℃程度、好ましくは70～90℃の温度において、通常0.1～2時間程度、好ましくは0.1～1.0時間重付加反応させる。次いで、得られた重付加物を更に80～250℃程度、好ましくは100～200℃の温度において、0.5～30時間程度、好ましくは0.5～10時間イミド化反応、即ち脱水閉環反応させる。続いて、脱水閉環反応させた物と(a 4) 成分とを60～250℃程度、好ましくは80～200℃の温度において、0.5～30時間程度、好ましくは0.5～10時間マレイミド化反応、即ち脱水閉環反応させることにより、目的とする(A) 成分が得られる。

[0033] イミド化反応又はマレイミド化反応において、各種公知の反応触媒、脱水剤、及び溶剤を使用できる。

[0034] 反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類、及びメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸一水和物等の有機酸が挙げられる。脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪族酸無水物、及び無水安息香酸等の芳香族酸無水物が挙げられる。

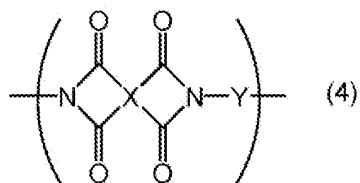
[0035] 溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ブソイドクメン等の芳香族炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール系溶剤；アニソール等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶剤；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノ

ー n ー ブチルエーテル、エチレングリコールモノー i s o ー ブチルエーテル、エチレングリコールモノー t e r t ー ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ー ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー i s o ー ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー n ー ブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノー n ー ブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；及び N，N ー ジメチルホルムアミド、N，N ー ジメチルアセトアミド、N ー メチル ー 2 ー ピロリドン、N ー エチル ー 2 ー ピロリドン、3 ー メトキシ ー N，N ー ジメチルプロパンアミド、3 ー ブトキシ ー N，N ー ジメチルプロパンアミド等のアミド系溶剤が挙げられる。溶剤は 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

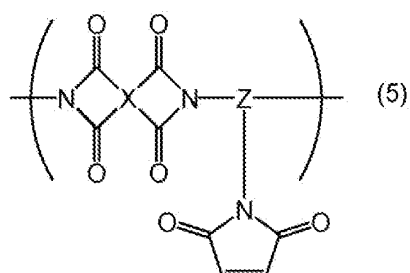
[0036] (A) 成分は各種公知の方法により精製でき、純度を上げることができる。例えば、先ず、溶剤に溶かした (A) 成分と純水とを分液ロートに入れる。次いで、分液ロートを振り、静置させる。続いて、水層と有機層とが分離した後、有機層のみを回収することで、(A) 成分を精製できる。

[0037] 上記方法により製造される (A) 成分は、下記一般式 (4) ～ (6) で表される構造単位のうちの一つ以上を含んでもよい。(A) 成分の官能基数 (マレイミド基の数) の範囲としては、トリアミンの含有量によるが、1 分子あたり 2 ～ 6 個の官能基数を有すると想定される。(A) 成分は、異なる構造又は異なる官能基数を有する複数の化合物の混合物であってよい。(A) 成分は、下記一般式 (5) ～ (6) で表される構造単位のうちの一つ以上を含む、1 分子あたり 3 個以上の官能基を有する化合物を含有してよい。

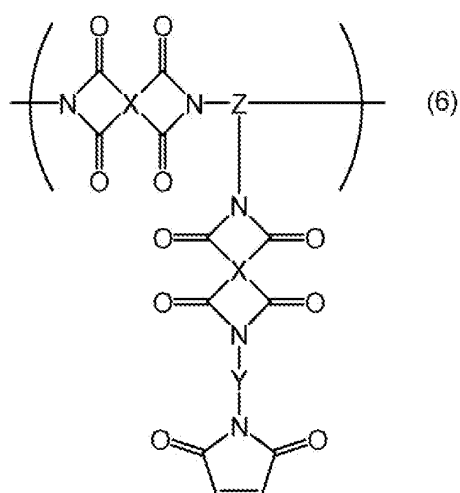
[0038] [化6]



[化7]



[化8]

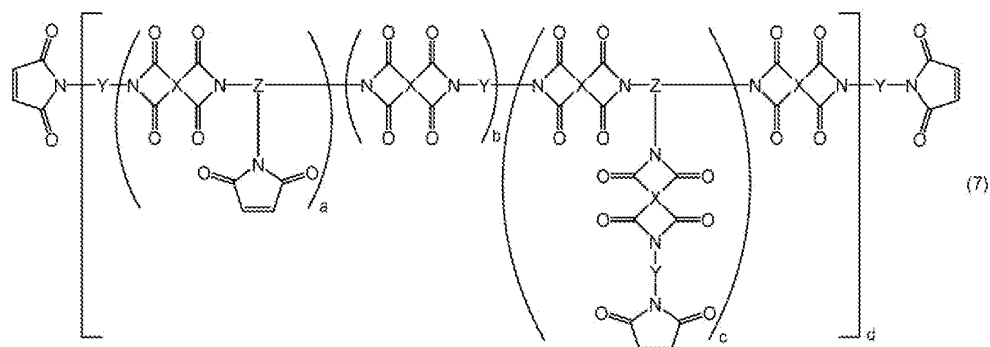


[0039] 一般式(4)～(6)中、Xは各々独立に4価の有機基を示し、Yは各々独立に2価の有機基を示し、Zは各々独立に3価の有機基を示す。X、Y及びZは、脂肪族基、脂環構造又は芳香族環を有する有機基であってよく、それらはヘテロ原子を含んでいてもよい。Yはダイマージアミンに由来する有機基であってよく、Zはトリアミン(a3)に由来する有機基であってよい。

[0040] 上記方法により製造される(A)成分の想定される構造の一例を下記一般式(7)に示す。

[0041]

[化9]



[0042] 一般式(7)中のX、Y及びZは、一般式(4)～(6)中のX、Y及びZと同義である。また、aは0～20の整数を示し、bは0～30、cは0～20、dは1～30の整数を示す。一般式(7)において、符号aが付された構造単位(上記一般式(5)で表される構造単位)、符号bが付された構造単位(上記一般式(4)で表される構造単位)、及び、符号cが付された構造単位(上記一般式(6)で表される構造単位)の位置は互いに入れ替わっていてもよい。(A)成分は、a及びcの少なくとも一方が1以上の整数である、1分子あたり3個以上の官能基を有する化合物を含んでいてもよい。

[0043] (A)成分の分子量は、(a1)成分と(a2)成分と(a3)成分のモル数で制御することができ、(a1)成分のモル数が、(a2)成分と(a3)成分を合わせたモル数の総量より小さいほど、分子量を小さくすることができる。本開示の効果を達成し易くする目的において、通常、(a2)成分及び(a3)成分のモル数1モルに対する(a1)成分のモル数、すなわち[(a1)成分のモル数]/[(a2)成分のモル数+(a3)成分のモル数]が、0.30～0.98程度であり、好ましくは0.40～0.96、より好ましくは0.50～0.94、更に好ましくは0.60～0.90の範囲である。

[0044] (A)成分の分子量としては、溶剤への溶解性及び耐熱性の観点から、重量平均分子量(Mw)で3000～40000が好ましく、4000～30

000、5000～28000、7000～27000、10000～25000、12000～22000、又は13000～20000であってよい。重量平均分子量が40000以下であると有機溶剤への溶解性が良好となり、3000以上であると、耐熱性を向上させる効果が十分に得られる傾向がある。Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することができる。

[0045]（架橋剤）

架橋剤（以下「（B）成分」ともいう。）は、重合性架橋剤であってよい。重合性基は、光重合性基であってもよく、熱重合性基であってもよい。重合性基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、アリル基、及びビニル基が挙げられる。（B）成分は、重合性基を2以上有する多官能化合物であってよい。また、（B）成分は、例えば、感光層の露光時に架橋剤同士だけでなく、（A）成分とも架橋することができる。また、（B）成分は、例えば、パターン形成後の樹脂膜の加熱時に重合性架橋剤同士で架橋することができる。（B）成分は1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0046] 本実施形態に係る樹脂組成物は、誘電特性の観点から、架橋剤として（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤を含有してもよい。（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、感光層の露光時に架橋剤同士だけでなく、（A）成分とも架橋することができる。（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、アクリレート化合物又はメタクリレート化合物であってもよい。（B）成分は、誘電特性の観点から、メタクリレート化合物を含んでもよい。

[0047] （メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリスー（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルコキシ化トリメチ

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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アルコキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、アルコキシ化ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0048] （メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、耐熱性、誘電特性、及び微細加工性の観点から、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリスー（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、及びジオキサングリコールジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよく、耐熱性及び誘電特性の観点から、トリスー（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを含んでもよい。

[0049] 本実施形態に係る樹脂組成物は、架橋剤として、誘電特性及び耐熱性の観点から、アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤を含有してもよい。アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤は、パターン形成後の樹脂膜の加熱時に重合性架橋剤同士で架橋することができる。

[0050] アリル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、及びオルトギ酸トリアリルが挙げられる。

- [0051] ビニル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、ポリビニルベンジル化合物及びポリビニルベンジルエーテル化合物が挙げられる。
- [0052] アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤は、誘電特性及び微細加工性の観点から、1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、及びポリビニルベンジルエーテル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよく、誘電特性の観点から、トリアリルイソシアヌレートを含んでもよい。
- [0053] 低誘電特性と微細加工性とのバランスをより高める観点から、(B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量を100質量部としたときに、50質量部未満が好ましく、1～45質量部、5～40質量部、8～30質量部、又は10～20質量部であってもよい。
- [0054] (光重合開始剤)
- 光重合開始剤(以下「(C)成分」ともいう。)としては、活性光線(紫外線等)の照射によって重合を開始させる化合物であれば特に制限はないが、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤、及びオキシムエステル系光重合開始剤が挙げられる。
- [0055] アルキルフェノン系光重合開始剤は、例えば、IGM Resins B.V.製のOmniRad 651、OmniRad 184、OmniRad 1173、OmniRad 2959、OmniRad 127、OmniRad 907、OmniRad 369、OmniRad 379 EG等として購入可能である。アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤は、例えば、IGM Resins B.V.製のOmniRad 819、OmniRad TPO H等として購入可能である。分子内水素引き抜き型光重合開始剤は、例えば、IGM Resins B.V.製のOmniRad MBF、OmniRad 754等として購入可能である。オキシムエステル系光重合開始剤は、例えば、BASFジャパン株式会社製のIrgacure OXE01、Irgacure OXE02等として購入

可能である。光反応を促進するために、チタノセン系の光重合開始剤（例えば、BASFジャパン株式会社製のIrgacure 784）を併用してもよい。

[0056] (C) 成分の含有量は、優れた微細加工性が得られ易いことから、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して0.1～10.0質量部、0.5～8.0質量部、0.8～6.0質量部、又は1.0～5.0質量部であってもよい。

[0057] (熱重合開始剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、熱重合性基の重合反応を促進する観点から、(D) 成分として熱重合開始剤を更に含有してもよい。(D) 成分としては、硬化時の加熱により分解してラジカルを発生し、(A) 成分及び(B) 成分の重合反応を促進する化合物が好ましい。(D) 成分として、例えば、有機過酸化物が挙げられる。

[0058] 有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイ

ソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、イソブチリルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、桂皮酸パーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエー

ト、ビス（*t*-ブチルパーオキシ）イソフタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、及び3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンが挙げられる。

[0059] (D)成分の含有量は、特に限定されないが、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.1~10.0質量部、0.3~8.0質量部、0.5~5.0質量部、0.7~3.0質量部、又は0.7~2.0質量部であってもよい。

[0060] (カップリング剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の硬化物の密着性を向上する観点から、カップリング剤を更に含有してもよい。カップリング剤は、シランカップリング剤であってよい。シランカップリング剤は、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、メルカプト基等の基を有してよい。

[0061] ビニル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-1003、KBE-1003（信越化学工業株式会社製の商品名。以下同様。）等が挙げられる。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、KBM-303、402、403、KBE-402、403、X-12-981S、X-12-984S等が挙げられる。スチリル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-1403等が挙げられる。メタクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-502、503、KBE-502、503等が挙げられる。アクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-5103、X-12-1048、X-12-1050等が挙げられる。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、KBM-602、603、903、573、575、KBE-903、9103P、X-12-972F等が挙げられる。ウレイド基を有するシランカップリング剤としては、KBE-585等が挙げられる。イソシアネート基を有するシランカップリング剤としては、KBE-9007、X-12-1159L等が

挙げられる。イソシアヌレート基を有するシランカップリング剤としては、KBM-9659等が挙げられる。メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、KBM-802、803、X-12-1154、X-12-1156等が挙げられる。シランカップリング剤は、メタクリロイル基を有するシランカップリング剤であってもよい。シランカップリング剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0062] シランカップリング剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.01~10.0質量部、0.1~8.0質量部、0.3~6.0質量部、0.5~5.0質量部、又は1.0~3.0質量部であってもよい。

[0063] (防錆剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、銅配線の腐食を抑制又は変色を防止する観点から、防錆剤を更に含有してもよい。防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体などが挙げられる。防錆剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0064] 防錆剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.01~10.0質量部、0.1~5.0質量部、0.3~4.0質量部、0.5~3.0質量部、又は1.0~3.0質量部であってよい。

[0065] (重合禁止剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、保存安定性の観点から、重合禁止剤を更に含有してもよい。

[0066] 重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコール、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル、p-メトキシフェノール、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クペロン、2,5-

トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、トリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル）イソシアヌル酸、及びニトロソアミン類が挙げられる。重合禁止剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0067] 重合禁止剤の含有量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、0.01～10.0質量部、0.05～5.0質量部、0.10～2.0質量部、又は0.10～1.0質量部であってもよい。

[0068] （増感剤）

感光性樹脂組成物は、広範囲の露光量における残膜率の維持と良好な解像性との両立の観点から、増感剤を更に含有してもよい。

[0069] 増感剤としては、例えば、ミヒラズケトン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、アントラキノン、メチルアントラキノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、1,5-アセナフテン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、ジアセチルベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジフェニルジスルフィド、アントラセン、フェナンスレンキノン、リボフラビンテトラブチレート、アクリジンオレンジ、エリスロシン、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,6-ビス（p-ジエチルアミノベンジリデン）-4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、6-ビス（p-ジメチルアミノベンジリデン）-シクロペンタノン、2,6-ビス（p-ジエチルアミノベンジリデン）-4-フェニルシクロヘキサノン、アミノスチリルケトン、3-ケトクマリン化合物、ビスクマリン化合物、N-フェニルグリシン、N-フェニルジエタノールアミン、及び3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチル

パーオキシカルボニル) ベンゾフェノンが挙げられる。増感剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。

[0070] 感光性樹脂組成物が増感剤を含有する場合、その含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.1～2.0質量部が好ましく、0.2～1.5質量部がより好ましい。

[0071] (溶剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、各成分を溶解・分散させるための溶剤を含有することにより、基板上への塗布を容易にし、均一な厚さの塗膜を形成できる。溶剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0072] 溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、メシチレン、プソイドクメン等の芳香族炭化水素系溶剤；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤；及びN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等のアミド系溶剤が挙げられる。

[0073] 溶剤の配合量は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物中の固形分量が5～60質量%、10～50質量%、又は15～40質量%となるような量であってもよい。

[0074] 感光性樹脂組成物の調製手段、条件等は、特に限定されない。例えば、所定配合量の各主成分をミキサー等によって十分に均一に攪拌及び混合した後

、ミキシングロール、押出機、ニーダー、ロール、エクストルーダー等を用いて混練する方法が挙げられる。混練方法は、特に限定されない。

[0075] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物の10GHzでの比誘電率は、2.80以下、2.75以下、又は2.70以下であってもよい。感光性樹脂組成物の硬化物の10GHzでの誘電正接は、0.0060以下、0.0050以下、0.0045以下、又は0.0040以下であってもよい。比誘電率及び誘電正接は、感光性樹脂組成物の硬化膜を用いて、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0076] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、微細なパターンを形成することが可能である。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、低誘電特性を示すと共に絶縁信頼性に優れる絶縁膜を形成可能である。上述の感光性樹脂組成物の硬化物から形成された層間絶縁層を備える半導体素子、該半導体素子を含む電子デバイスを作製することができる。半導体素子は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物を含む再配線層を有することで、高周波特性を向上することができる。半導体素子は、例えば、多層配線構造、再配線構造等を有する、メモリ、パッケージ等であってよい。電子デバイスとしては、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末、パソコン、及びハードディスクサスペンションが挙げられる。本実施形態の感光性樹脂組成物により形成されるパターン硬化膜を備えることで、信頼性に優れた半導体素子及び電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0077] 以下、本開示を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、各例中、部及び％は特記しない限り質量基準である。

[0078] [マレイミド化合物の合成]

マレイミド化合物を合成するために、以下の(a1)～(a4)成分、酸触媒、及び溶剤を準備した。

((a1)成分)

BPAF : 9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン酸二無水物 (JFEケミカル株式会社製、商品名「BPAF」)

PMDA : 無水ピロメリット酸 (株式会社ダイセル製)

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (マナック株式会社、商品名「ODPA」)

s-BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (JFEケミカル株式会社製、商品名「BPDA」)

a-BPDA : 2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (JFEケミカル株式会社製、商品名「a-BPDA」)

((a2) 成分)

DDA : ダイマージアミン (クローダジャパン株式会社製、商品名「PR I AMINE 1075」)

mTBHG : 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (和歌山精化工業株式会社製、商品名「m-TB-HG」)

NBDA : ノルボルナンジアミン (三井化学ファイン株式会社製)

((a3) 成分)

TAEA : トリス (2-アミノエチル) アミン (東京化成工業株式会社製)

((a4) 成分)

無水マレイン酸 (扶桑化学工業株式会社製)

(酸触媒)

メタンスルホン酸水溶液 (BASF社製、商品名「Lutropur MS A」)

(溶剤)

プソイドクメン (東洋合成工業株式会社製、芳香族系高沸点溶剤)

ソルミックスA-11 (日本アルコール販売株式会社製、アルコール系溶剤)

γ-ブチロラクトン (富士フイルム和光純薬株式会社製)

トルエン (山一化学工業株式会社製)

N-メチル-2-ピロリドン（富士フィルム和光純薬株式会社製）

[0079]（合成例1）

冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機を備えた0.3Lのフラスコ容器に、9,9-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物（BPAF）を18.48質量部、無水ピロメリット酸（PMDA）を8.8質量部、プソイドクメンを123.49質量部、ソルミックスA-11を33.45質量部、及びγ-ブチロラクトンを29.94質量部投入した。投入後、80℃に昇温し、0.5時間保温し、ダイマージアミン（DDA）を25.98質量部滴下し、次いで、トリス（2-アミノエチル）アミン（TAEA）を1.05質量部滴下し、次いで、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル（mTBHG）を10.28質量部添加した。添加後、メタンスルホン酸水溶液を2.69質量部加え、160℃に昇温した。昇温後にトルエンを40.00質量部添加し、160℃で3時間脱水閉環反応を行い、反応液中の水とアルコールを除去し、中間体のポリイミドを得た。続いて、ポリイミドを130℃に冷却し、無水マレイン酸を7.93質量部加え、160℃に昇温し、160℃で4時間脱水閉環反応を行い、反応液中の水を除去し、マレイミド化合物を得た。

[0080] マレイミド化合物を分液ロートに入れ、純水500質量部を投入し、分液ロートを振り混ぜ、静置させた。静置後、水層と有機層が分離した後、有機層のみを回収した。回収した有機層を冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機、真空ポンプを備えた1Lのガラス製容器に投入し、88～93℃に昇温し、水を除去した後、100℃に昇温し、大気圧から0.1MPa減圧した状態で0.5時間溶剤を一部除去し、（A）成分のマレイミド化合物（A-1）の溶液を得た。

[0081]（合成例2～8）

各成分の配合量を表1に示すように変更したこと以外は合成例1と同様にして、マレイミド化合物（A-2）～（A-8）の溶液を得た。

[0082]（合成例9）

γ-ブチロラク톤をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に変更し、各成分の配合量を表1に示すように変更したこと以外は合成例1と同様にし、マレイミド化合物（A-9）の溶液を得た。

[0083]（不揮発分）

マレイミド化合物の溶液を金属シャーレに精密天秤で0.75g±0.25g量り取った後、熱風乾燥機で150℃、0.5時間乾燥させ、次式より不揮発分（NV）を算出した。

$$NV（質量\%） = \{（W3 - W1） / W2\} \times 100$$

W1：空の金属シャーレの質量（g）

W2：乾燥前のマレイミド化合物の溶液の質量（g）

W3：乾燥後の金属シャーレ+マレイミド化合物の質量（g）

[0084]（溶解性）

マレイミド化合物の溶解性は、マレイミド化合物の溶液を20mLのスクリー管に入れ、析出物又は濁りがないかを目視にて確認した。溶解性は、マレイミド化合物の溶液に析出物も濁りもなかった場合を「A」、マレイミド化合物の溶液に析出物がないが濁りがあった場合を「B」、マレイミド化合物の溶液に析出物があった場合を「C」と評価した。

[0085]（重量平均分子量）

合成例1～5、7、8のマレイミド化合物の重量平均分子量（Mw）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。テトラヒドロフラン（THF）にマレイミド化合物を濃度3質量%となるように溶解させたサンプルを、30℃に加温されたカラム（GL-R420×1本、GL-R430×1本、GL-R440×1本（いずれも株式会社日立ハイテクフィールドイング製）に50μL注入し、展開溶媒としてTHFを用い、流速1.6mL/分の条件で測定を行った。なお、検出器には、L-3350 RI検出器（株式会社日立製作所製）を用い、溶出時間から標準ポリスチレン（東ソー株式会社製）を用いて作成した分子量/溶出時間曲線によりMwを換算した。

[0086] [表1]

合成例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
(a1)	PMDA	8.8	—	—	—	—	—	8.8	—	—
	s-BPDA	—	11.31	7.36	10.56	—	—	—	12.13	—
	a-BPDA	—	—	—	—	11.31	—	—	—	—
	BPAF	18.48	17.62	22.93	16.46	17.63	—	18.48	18.92	117.79
	ODPA	—	—	—	—	—	25.6	—	—	—
(a2)	DDA	25.98	24.76	24.19	24.78	24.77	29.53	27.57	41.33	104.70
	mTBHG	10.28	9.8	9.55	9.81	9.8	11.67	10.85	7.02	—
	NBDA	—	—	—	—	—	—	—	—	20.02
(a3)	TAEA	1.05	1.00	0.98	1.00	1.00	—	0.52	—	—
(a4)	無水マレイン酸	7.93	7.54	7.36	9.07	7.56	8.09	7.93	8.10	23.90
酸触媒	メタンスルホン酸 水溶液	2.69	2.57	2.51	2.56	2.56	1.48	2.70	1.49	4.40
溶剤	ブノイドクメン	123.49	123.05	124.17	119.93	123.40	126.75	125.9	115.08	250.10
	ソルミックス A-11	33.45	37.69	32.58	32.16	33.90	28.32	33.6	28.71	107.40
	γ-ブチロラクトン	29.94	29.74	33.21	30.58	29.73	30.14	33.25	30.07	—
	NMP	—	—	—	—	—	—	—	—	50.00
	トルエン	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	60.00
N. V. (質量%)		39.2	33.5	36.5	36.7	38.7	—	44.4	55.4	57.0
Mw		16800	19000	17700	13300	16400	—	12000	11200	9700
溶解性		A	A	A	A	A	C	A	B	A

[0087] (B) 成分として、以下の化合物を準備した。

A-9300：トリスー（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート（新中村化学工業株式会社製、商品名）

T A I C：トリアリルイソシアヌレート（株式会社新菱製、商品名）

A-D O G：ジオキサングリコールジアクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名）

[0088] (C) 成分、カップリング剤、重合禁止剤、防錆剤、及び溶剤として、以下の化合物を準備した。

(C) 成分：オキシムエステル系光重合開始剤（B A S F ジャパン株式会社製、商品名「I r g a c u r e O X E 0 1」及び「I r g a c u r e O X E 0 2」）

カップリング剤：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名「K B M-503」）

重合禁止剤：4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン

1-オキシラジカル (TEMPOL) (東京化成工業株式会社製)

防錆剤: 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール (城北化学工業株式会社製、商品名「BT-120」)

溶剤: メシチレン (東洋合成株式会社製)

[0089] [感光性樹脂組成物]

合成例1~5、7~9のマレイミド化合物について、表2又は表3に示す配合量(質量部、固形分)の各成分を混合し、25℃で30分以上攪拌した後、目開き0.5 μm のフィルターでろ過して、実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を調製した。

[0090] (Tg)

Cuスパッタ膜付きのシリコンウェハ上に感光性樹脂組成物をスピンコートして、90℃で5分加熱乾燥し、厚さ14 μm の樹脂膜を形成した。次いで、マスクアライナー露光機(株式会社ミカサ製、商品名「MA-20」)を用いて露光量1000 mJ/cm^2 の条件で10mm幅の樹脂膜になるようにパターン露光した後、100℃で1分の条件で加熱した。露光後の樹脂膜を現像液(シクロペンタノン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合液)を用いて25℃で30秒間現像した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレートで洗浄し、窒素雰囲気下、200℃で2時間硬化させた。パターン形成された硬化膜が形成されたシリコンウェハを過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬し、硬化膜をシリコンウェハから剥離した。硬化膜を純水で洗浄し、幅10mmの短冊状の樹脂膜を得た。樹脂膜を長さ50mmに切断し、動的粘弾性測定装置(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、商品名「RSA G2」)を用いて、チャック間距離20mm、測定温度範囲-50~350℃の条件でTgを測定した。

[0091] (密着性)

Cuスパッタ膜付きのシリコンウェハ上に感光性樹脂組成物をスピンコートして、90℃で5分加熱乾燥し、樹脂膜を形成した。次いで、マスクアラ

イナー露光機（MA-20）を用いて露光量 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で全面を露光した後、 100°C で1分間加熱した。樹脂膜が形成されたシリコンウェハを、窒素雰囲気下、 200°C で2時間加熱し、厚さ $5 \mu\text{m}$ の硬化膜をシリコンウェハ上に形成した。クロスカットガイド（コーテック株式会社製、商品名「CCJ-1」）とカッター（NTカッター eA-300）を使用して、硬化膜に切り込みを1mm間隔で縦横11本ずつ入れ、100個の碁盤目を作成した。碁盤目部分にセロハンテープ（ニチバン株式会社製、商品名「CT1535」）を強く圧着させた後、テープを引き剥がし、剥離せずに残った碁盤目の数を評価した。同じ評価を3回実施し、表2及び3には評価結果の平均値を記載した。

[0092]（感光特性）

シリコンウェハ上に、実施例1の感光性樹脂組成物をスピコートして、 90°C で5分加熱乾燥して、厚さ $7 \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。次いで、マスクライナー露光機（MA-20）を用いて露光量 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で樹脂膜をパターン露光した後、 100°C で1分間の条件で加熱した。露光後の樹脂膜が形成されたシリコンウェハを現像液（シクロペンタノン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合液）を用いて 25°C で15秒間現像した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレートで洗浄した。現像後の樹脂膜について、金属顕微鏡で確認したところ、クラックの発生がなく、感光特性に優れていた。

[0093]

[表2]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)成分	A-1	85.0	~	~	~	~	~	~	~
	A-2	~	85.0	~	~	~	~	~	~
	A-3	~	~	85.0	~	~	~	~	~
	A-4	~	~	~	85.0	~	~	~	~
	A-5	~	~	~	~	85.0	~	~	~
	A-7	~	~	~	~	~	70.0	70.0	70.0
(B)成分	A-9300	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	~	5.0	~
	TAIC	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	30.0	25.0	25.0
	A-DOG	~	~	~	~	~	~	~	5.0
(C)成分	OXE01	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	7.0	7.0
	OXE02	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カップリング剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	5.1	5.1	5.1
重合禁止剤		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
防錆剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
溶剤		218	218	218	218	218	230	230	230
T _g (°C)		182	178	185	185	177	166	166	164
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100

[0094] [表3]

比較例		1	2
(A)成分	A-8	85.0	~
	A-9	~	85.0
(B)成分	A-9300	5.0	5.0
	TAIC	10.0	10.0
(C)成分	OXE01	3.0	3.0
	OXE02	2.0	2.0
カップリング剤		1.7	1.7
重合禁止剤		0.27	0.27
防錆剤		1.7	1.7
溶剤		218	218
T _g (°C)		116	142
密着性		20	100

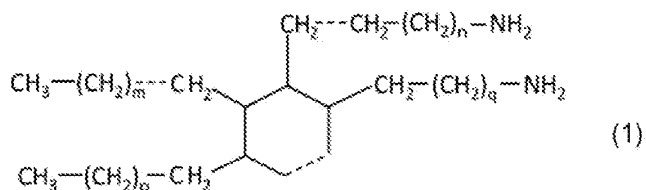
請求の範囲

- [請求項1] マレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤と、を含有し、
前記マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、ジアミン（a 2）、トリアミン（a 3）、及び無水マレイン酸（a 4）の反応物であり、
前記テトラカルボン酸二無水物（a 1）が、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物を含み、
前記ジアミン（a 2）が、ダイマージアミンと、前記ダイマージアミン以外の第2のジアミンとを含み、
前記第2のジアミン及び前記トリアミンの少なくとも一方が、芳香族環を有するアミンを含む、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物が、無水ピロメリット酸、4，4′-オキシジフタル酸無水物、3，4′-オキシジフタル酸無水物、4，4′-（4，4′-イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、3，3′，4，4′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3′，3，4′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び9，9-ビス〔4-（3，4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕フルオレン二無水物のうちの少なくとも一種を含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記芳香族環を有するアミンが、芳香族環を有するジアミンであり、前記芳香族環を有するジアミンが、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジメチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジエチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-3，3′-ジメチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-3，3′-ジエチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-3，3′，5，5′-テトラメチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-3，3′，5，5′-テトラエチルビフェニル、4，4′-ジアミノ-2，2′-ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジメトキシビフェニル、及び4，4′-

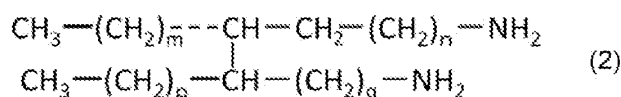
ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニルのうちの少なくとも一種を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記ダイマージアミンが、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物のうちの少なくとも一種を含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



[化2]



[式(1)及び(2)中、m、n、p及びqはそれぞれ、 $m+n=6\sim 17$ 、 $p+q=8\sim 19$ となるように選ばれる1以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素-炭素単結合又は炭素-炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素-炭素二重結合である場合、式(1)及び(2)は、炭素-炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式(1)及び(2)に示した数から1つ減じた構造となる。]

[請求項5] 前記マレイミド化合物の重量平均分子量が、 $3000\sim 40000$ である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記架橋剤が、(メタ)アクリロイル基を有する重合性架橋剤を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記架橋剤が、アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 熱重合開始剤を更に含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を
含む再配線層を有する、半導体素子。