

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 ）を高めることが求められている。そこで、本開示は、微細加工性及び誘電特性を十分に維持しつつ、高 T_g 化された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。

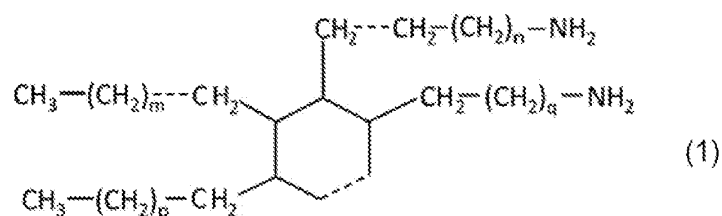
[1] マレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤と、を含有し、マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物 (a 1)、アミン (a 2)、及び無水マレイン酸 (a 3) の反応物であり、アミン (a 2) が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含み、テトラカルボン酸二無水物 (a 1) 及びアミン (a 2) の少なくとも一方が、フルオレン骨格を有する化合物を含む、感光性樹脂組成物。

[2] テトラカルボン酸二無水物 (a 1) が、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b-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、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、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む、上記 [1] に記載の感光性樹脂組成物。

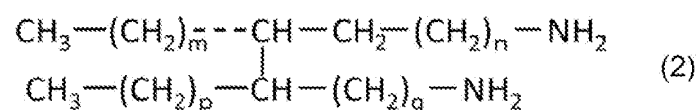
[3] 前記第2のアミンが、ノルボルナンジアミン、及び、9, 9-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] フルオレンのうちの少なくとも一種を含有する、上記 [1] 又は [2] に記載の感光性樹脂組成物。

[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、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] アミン(a2)が、トリアミンを更に含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

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

[7] 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、上記[1]～[6]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[8] 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、上記[1]～[7]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

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

[10] 上記[1]～[9]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

[11] 上記[1]～[9]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、微細加工性及び誘電特性を十分に維持しつつ、高Tg化された絶縁膜を形成することができる感光性樹脂組成物、微細加工性及び誘電特性を十分に維持しつつ、高Tg化された硬化物、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（a 1）、アミン（a 2）、及び無水マレイン酸（a 3）の反応物であり、アミン（a 2）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含み、テトラカルボン酸二無水物（a 1）及びアミン（a 2）の少なくとも一方が、フルオレン骨格を有する化合物を含む。

[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（a 1）（以下、「（a 1）成分」ともいう。）、アミン（a 2）（以下、「（a 2）成分」ともいう。）、及び無水マレイン酸（a 3）（以下、「（a 3）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、（a 1）成分、（a 2）成分、及び（a 3）成分を反応させてなるマレイミド化合物である。ここで、上記（a 2）成分は、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含む。また、上記（a 1）成分及び上記（a 2）成分の少なくとも一方は、フルオレン骨格を有する化合物を含む。（A）成分は、分子内に複数のマレイミド基を有してよい。（A）成分は、ビスマレイミド化合物であってよい。（A）成分は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。

[0014] （a 1）成分のテトラカルボン酸二無水物としてはポリイミドの原料として公知のものを使用できる。（a 1）成分としては、例えば、無水ピロメリ

ット酸、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、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、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、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、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、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、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、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-ビフタル酸無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'- α' -ノルボルナン-5, 5'- α' , 6, 6'- α' -テトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス-2-ノルボルネン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸-5, 5', 6, 6'-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が挙げられる。

[0015] 低誘電特性又は高T_gの観点から、(a1)成分は、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、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、3, 3', 4, 4'-ビ

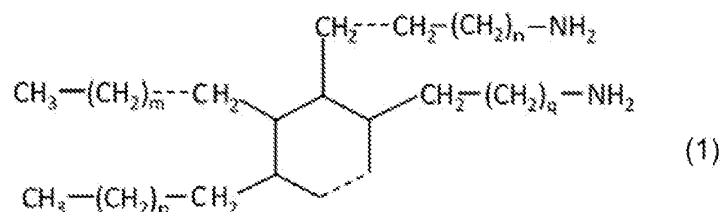
フェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、ジシクロヘキシル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸 2, 3 : 5, 6 - 二無水物、5, 5' - ビス - 2 - ノルボルネン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸 - 5, 5', 6, 6' - 二無水物、3, 4' - ビフタル酸無水物、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からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - 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、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、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、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、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からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することがより好ましく、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - 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、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、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更に好ましい。

[0016] (a 2) 成分は、ダイマージアミン (第 1 のアミン) と、ダイマージアミン以外の第 2 のアミンとを含有する。

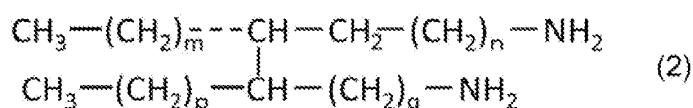
[0017] ダイマージアミンは、例えば、特開平 9 - 1 2 7 1 2 号公報に記載されているように、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸から誘導される化合物である。(a 2) 成分としてダイマージアミンを用いること

で、誘電特性に優れる硬化物を得ることができる。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。

[0018] [化3]



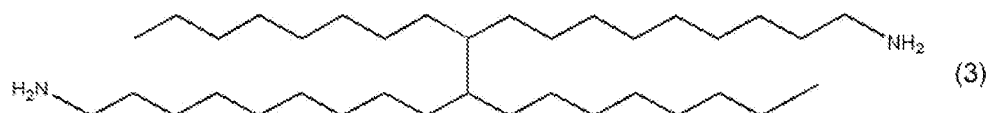
[化4]



[0019] 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。

[0020] 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]



[0021] 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（株）製）等が挙

げられる。

[0022] 第2のアミンは、上述したダイマージアミンに該当しないアミンである。

第2のアミンは、ジアミン又はトリアミンであってもよく、ジアミンであってもよい。第2のアミンとして脂環式ジアミンを使用することで、誘電率をより低くすることができる。第2のアミンとして芳香族ジアミンを使用することで、硬化物の弾性率及びT_gを向上させることができる。

[0023] 第2のアミンがジアミンである場合、当該ジアミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノプロパン、ノルボルナンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、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、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、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、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジアニリン、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)、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-エチレンジアニリン、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、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、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、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、(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、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、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'-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、メタキシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、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、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、及びビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが挙げられる。

[0024] 第2のアミンがトリアミンである場合、当該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-メチルー1, 3-プロパンジアミン、トリマートリアミン、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-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、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、及びトリス(4-アミノフェニル)メタンが挙げられる。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。

[0025] 第2のアミンは上述したジアミン及びトリアミンの一方を含んでいてもよ

く、両方を含んでいてもよい。また、第2のアミンは、ジアミン及びトリアミン以外のアミンを含んでいてもよい。

[0026] 高T_g、高弾性率の観点から、第2のアミンは、ノルボルナンジアミン、及び9, 9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレンのうちの少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0027] (a2)成分中、アミン全量に対する第2のアミンのモル比(第2のアミンのモル数/(ダイマージアミンのモル数+第2のアミンのモル数))は、70モル%以下であってもよく、50モル%以下であってもよい。この比が70モル%以下であると、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。

[0028] 第2のアミンがジアミンを含む場合、(a2)成分中、ジアミン全量に対する第2のアミン中のジアミンのモル比(第2のアミン中のジアミンのモル数/(ダイマージアミンのモル数+第2のアミン中のジアミンのモル数))は、70モル%以下であってもよく、50モル%以下であってもよい。この比が70モル%以下であると、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。

[0029] 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、硬化物の弾性率及びT_gが低下することとなる。これに対し、第2のアミンをダイマージアミンと併用することで、硬化物の誘電特性を維持したまま弾性率及びT_gを向上させることができる。

[0030] 上述した(a1)成分及び(a2)成分の少なくとも一方は、フルオレン骨格を有する化合物を含む。マレイミド化合物を構成する(a1)成分及び(a2)成分の少なくとも一方がフルオレン骨格を有する化合物を含むことで、当該マレイミド化合物を用いて得られる硬化物は、低誘電率及び低誘電正接が十分に維持されつつ、高弾性率化及び高T_g化されたものとなる。硬化物の弾性率及びT_gをより高める観点から、上述した(a1)成分及び(a2)成分の両方が、フルオレン骨格を有する化合物を含んでいてもよい。

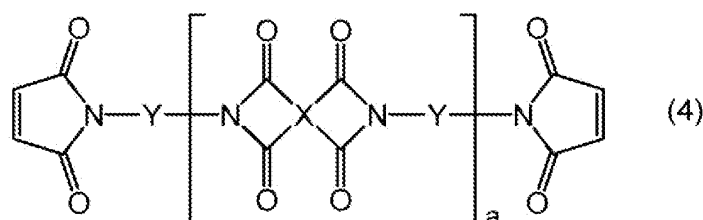
- [0031] (A) 成分は、各種公知の方法により製造できる。例えば、先ず、(a 1) 成分及び(a 2) 成分を60～120℃程度、好ましくは70～90℃の温度において、通常0.1～2時間程度、好ましくは0.1～1.0時間重付加反応させる。次いで、得られた重付加物を更に80～250℃程度、好ましくは100～200℃の温度において、0.5～30時間程度、好ましくは0.5～10時間イミド化反応、即ち脱水閉環反応させる。続いて、脱水閉環反応させた物と(a 3) 成分とを60～250℃程度、好ましくは80～200℃の温度において、0.5～30時間程度、好ましくは0.5～10時間マレイミド化反応、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。
- [0032] 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、及び有機溶剤を使用できる。
- [0033] 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。
- [0034] 有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、プ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-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-ブチルエー

テル、エチレングリコールモノ-*t* e r t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i* s o-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテ等のグリコールエーテル系溶剤；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。有機溶剤は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。

[0035] (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、有機溶剤に溶かした(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。

[0036] 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(4)に示す。

[化6]



[0037] 一般式(4)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、aは1以上の整数を示す。但し、複数存在するYのうちの少なくとも一つは上述したダイマージアミンに由来する2価の有機基を示し、且つ、複数存在するYのうちの少なくとも一つは上述した第2のアミン(ジアミン)に由来する2価の有機基を示す。また、X及びY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。但し、X及びYのうちの少なくとも一つは、フルオレン骨格を有する4価の有機基を示す。

[0038] (A) 成分の分子量は、(a 1) 成分と (a 2) 成分のモル数で制御することができ、(a 1) 成分のモル数が (a 2) 成分のモル数より小さいほど、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、(a 2) 成分 1 モルに対する (a 1) 成分のモル数、すなわち [(a 1) 成分のモル数] / [(a 2) 成分のモル数] が、0.30~1.00 程度、好ましくは 0.30~0.95、より好ましくは 0.30~0.90、更に好ましくは 0.50~0.80 の範囲がよい。

[0039] (A) 成分の分子量としては、重量平均分子量 (Mw) で 3000 以上、5000 以上、6000 以上、又は 7000 以上であってもよく、4000 以下、38000 以下、35000 以下、33000 以下、30000 以下、25000 以下、又は 20000 以下であってもよい。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、溶剤への溶解性及び耐熱性の観点から、3000~40000 であってもよく、3000~30000 が好ましく、5000~25000 がより好ましく、6000~23000 が更に好ましく、7000~20000 が特に好ましい。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。

[0040] (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用いることができる。

- [0041] 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。
- [0042] （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。
- [0043] （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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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、１，３，４，６－テトラアリルグリコールウリル又はトリアリルイソシアヌレートを含んでもよい。

[0048] 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。

[0049] （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。

[0050] 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Omni rad 651、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 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Omni rad 819、Omni rad 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Omni rad MBF、Omni rad 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。

[0051] (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。

[0052] (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。

[0053] 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サイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサ

イド、アセチルアセトンパーオキサイド、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- t-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、t-ブチルハイドロパーオキサイド、p-メントンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、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。

[0054] (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。

[0055] (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。

[0056] ビニル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-1003、K

BE-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用いることができる。

[0057] 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。

[0058] （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。

[0059] 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。

[0060] (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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] (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。

[0064] 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-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、アミノステリルケトン、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 (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。増感剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0065] 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。

[0066] (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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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

[0072] 以下、実施例により本開示を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0073] (合成例 1)

冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機を備えた 0.3 L のフラスコ容器に、9,9-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物(JFEケミカル株式会社製、商品名「BPAF」)26.27質量部、T-SOL 100(商品名、ENEOS株式会社製、芳香族系高沸点溶剤)120.56質量部、及びソルミックスA-11(商品名、日本アルコール販売株式会社製、アルコール系溶剤)32.15質量部を投入した。投入後、80℃に昇温し、0.5時間保温し、ダイマージアミン(商品名「PRIAMINE1075」、クロージャパン株式会社製)28.20質量部を滴下した。滴下後、トリス(2-アミノエチル)アミン(東京化成工業株式会社製)1.40質量部、ノルボルナンジアミン(三井化学ファイン株式会社製)4.42質量部を順に滴下し、滴下後80℃で0.5時間保温した。保温後、メタンスルホン酸水溶液(BASFジャパン株式会社製、商品名「LutropurMSA」)3.41質量部を加えた。その後、反応液中のアルコールを除去しながら160℃に昇温した。昇温後にトルエン(山一化学工業株式会社製)40.00質量部を添加し、160℃で2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樹脂を得た。続いて、得られたポリイミド樹脂を130℃に冷却し、無水マレイン酸(扶桑化学工業株式会社製)11.24質量部を加え、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。

[0074] 得られた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 0.3 L 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 0.1 MPa 減圧した状態で 0.5 時間溶剤を一部除去し、(A) 成分であるマレイミド化合物 (A-1) の溶液を得た。

[0075] (合成例 2)

トリス (2-アミノエチル) アミンを使用せず、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) の溶液を得た。

[0076] (合成例 3)

トリス (2-アミノエチル) アミンを使用せず、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-3) の溶液を得た。

[0077] (合成例 4)

BPAF を 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 (新日本理化株式会社製、商品名「TDA-100」) に変更し、ノルボルナンジアミンを 9, 9-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] フルオレン (JFE ケミカル株式会社製、商品名「BPF-AN」) に変更し、トリス (2-アミノエチル) アミンを使用せず、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-4) の溶液を得た。

[0078] (合成例 5)

トリス (2-アミノエチル) アミンを使用せず、T-SOL 100 をプロソイドクメン (東洋合成工業株式会社製、芳香族系高沸点溶剤) 及び N-メ

チルー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と同様にして、マレイミド化合物（A－５）の溶液を得た。

[0079]（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 $0.75\text{ g} \pm 0.25\text{ g}$ 量り取った後、熱風乾燥機で 150°C 、 0.5 時間乾燥させ、次式より不揮発分（NV）を算出した。

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

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）

[0080]（重量平均分子量）

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°C 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ディング製）に $50\text{ }\mu\text{L}$ 注入し、展開溶媒としてTHFを用い、流速 $1.6\text{ mL}/\text{分}$ 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。

[0081]

[表1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
(a1)成分	BPAF	26.27	39.39	39.39	-	111.79
	TDA-100	-	-	-	25.78	-
(a2)成分	ダイマージアミン	28.20	43.07	30.76	30.75	104.70
	ノルボルナンジアミン	4.42	5.30	8.83	-	20.02
	トリス(2-アミノエチル)アミン	1.40	-	-	-	-
	BPF-AN	-	-	-	30.51	-
(a3)成分	無水マレイン酸	11.24	8.42	8.42	8.42	23.90
酸触媒	メタンスルホン酸溶液	3.41	2.20	2.20	2.20	4.40
	T-SOL	120.56	165.77	152.06	164.87	-
溶剤	ブソイドクメン	-	-	-	-	250.10
	ソルミックスA-11	32.15	35.04	32.69	35.69	107.40
	NMP	-	-	-	-	50.00
	トルエン	40.00	50.00	50.00	90.00	60.00
NV(質量%)		47.6	56.0	47.2	46.0	57.0
Mw		13600	12300	11200	8800	9700

[0082] (B) 成分として、以下の化合物を準備した。

A-9300：トリス-（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）

TAG：1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル（四国化成工業株式会社製、商品名）

TALC：トリアリルイソシアヌレート（株式会社新菱製、商品名）

[0083] (C) 成分、(D) 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（BASFジャパン株式会社製、商品名「Irgacure OXE01」及び「Irgacure OXE02」）

(D) 成分： α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（日油株式会社製、商品名「パーブチルP」）

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「KBM-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ーン-1-オキシラジカル（TEMPO）（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）

[0084] [感光性樹脂組成物]

表２に示す配合量（質量部、固形分）の各成分と溶剤２１０質量部を混合し、２５℃で３０分間以上攪拌した後、目開き０．５μｍのフィルターでろ過して、実施例１～８の感光性樹脂組成物を調製した。

[0085] (誘電特性)

感光性樹脂組成物を銅箔上にナイフコーターを用いて塗工した後、１５分風乾し、乾燥機で９０℃、１５分間乾燥して塗膜を形成した。塗膜に対して、高圧水銀灯で露光（露光量：１０００ｍＪ／ｃｍ^２）及びホットプレートで露光後ベーク（１００℃、１分間）を行い、１００μｍの厚みを有する樹脂膜を形成した。その後、樹脂膜を窒素雰囲気下、クリーンオープンを用いて２００℃で２時間硬化させた。続いて、銅箔を過硫酸アンモニウムにて溶解除去して硬化膜を得た。

[0086] 硬化膜を長さ８０ｍｍ、幅８０ｍｍに切り出し、評価サンプルを作製した。評価サンプルについて、ＳＰＤＲ誘電体共振器（ＱＷＥＤ社製）及びアナライザ（Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ製、商品名「ＰＮＡ Network Analyzer N5227A」）を用い、室温で１０ＧＨｚの比誘電率（Ｄｋ）及び誘電正接（Ｄｆ）を測定した。

[0087] (機械特性)

硬化膜を長さ４０ｍｍ、幅２ｍｍに切り出し、評価サンプルを作製した。評価サンプルについて、熱機械分析装置（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「Ｑ－４００」）を用い、窒素雰囲気下、引張りモード、荷重５ｍＮ、測定温度範囲－５０～２２０℃、昇温速度１０℃／分、チャック間距離１０ｍｍの条件で測定し、０～４０℃の変位量から線膨張係数（ＣＴＥ）を算出した。

[0088] (５％重量減少温度)

硬化膜をオープン型試料容器（株式会社日立ハイテクサイエンス製、商品名「GCA-0055」）に6.0～10.0mg計りとり、窒素流量300mL/分、開始温度40℃、昇温速度10℃/分の条件で、5%重量減少温度（ T_{d5} ）を測定した。測定装置は、NEXTA STA200RV（株式会社日立ハイテクサイエンス製）を使用した。

[0089] (T_g)

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 μ m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、MA-20）を用いて露光量1000mJ/cm²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テートで洗浄し、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 T_g を測定した。

[0090] (微細加工性)

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、ホットプレートを用いて90℃で5分加熱乾燥して、厚さ7 μ mの樹脂膜を形成した。次いで、i線ステップ露光機（株式会社サーマプレシジョン製、商品名「Sc6k」）を用いて露光量300mJ/cm²の条件で樹脂膜をパターン露光した後、ホットプレートを用いて100℃で1分の条件で加熱した。その後、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（15秒2回）の条件で現

像し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで洗浄した。現像後の樹脂膜のシリコンウェハからの剥離、樹脂膜のひび割れ、パターン端部の荒れの有無、及び樹脂膜を現像したパターン底部の残渣の有無を金属顕微鏡で確認した。これらの不具合が確認できなかった最小のビア径が $20\mu\text{m}$ 以下の場合を「A」とし、最小のビア径が $20\mu\text{m}$ 超の場合を「B」として評価した。

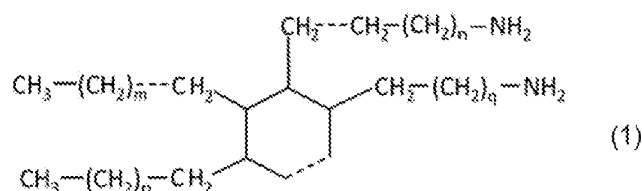
[0091] [表2]

[illegible]

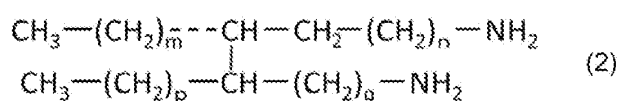
請求の範囲

- [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）、アミン（a 2）、及び無水マレイン酸（a 3）の反応物であり、
前記アミン（a 2）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含み、
前記テトラカルボン酸二無水物（a 1）及び前記アミン（a 2）の少なくとも一方が、フルオレン骨格を有する化合物を含む、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記テトラカルボン酸二無水物（a 1）が、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b-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、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、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む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記第2のアミンが、ノルボルナンジアミン、及び、9, 9-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]フルオレン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] 前記アミン(a2)が、トリアミンを更に含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記マレイミド化合物の重量平均分子量が、3000～40000である、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、(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8] 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9] 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10] 請求項1～9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11] 請求項1～9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。