

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感光性樹脂組成物の開発が進められている（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
特許文献4：特開平9-12712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体素子の再配線層には、銅等を含む金属配線が形成されている。金属配線の腐食を防止する観点から、防錆剤を含む感光性樹脂組成物の使用が検討されている。しかし、防錆剤を含む感光性樹脂組成物を使用する場合、金属配線が変色し易いことがある。本開示は、金属配線の変色を防止できる感光性樹脂組成物、硬化物及び半導体素子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] 本開示の一態様に係る感光性樹脂組成物は、マレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤と、防錆剤とを含有し、マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物（a1）、アミン（a2）、及び無水マレイン酸（a3）の反応物であり、防錆剤が後述の式（1）で表される化合物を含む。

[2] 上記[1]において、アミン（a2）は、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含んでもよい。

[3] 上記[1]又は[2]において、テトラカルボン酸二無水物（a1）及びアミン（a2）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んでもよい。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかにおいて、テトラカルボン酸二無水物（a1）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、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んでもよい。

[5] 上記[2]～[4]のいずれかにおいて、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んでもよい。

[6] 本開示の一態様に係る硬化物は、上記[1]～[5]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物である。

[7] 本開示の一態様に係る半導体素子は、上記[1]～[5]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。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、金属配線の変色を防止することができる感光性樹脂組成物、硬化物及び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、マレイミド化合物と、架橋剤と、

光重合開始剤と、防錆剤とを含有する。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。

[0012] (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。）、アミン（a2）（以下、「(a2)成分」ともいう。）、及び無水マレイン酸（a3）（以下、「(a3)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、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。

[0013] (a1)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。(a1)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、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、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、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、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’－ノルボルナン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸二無水物、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、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。

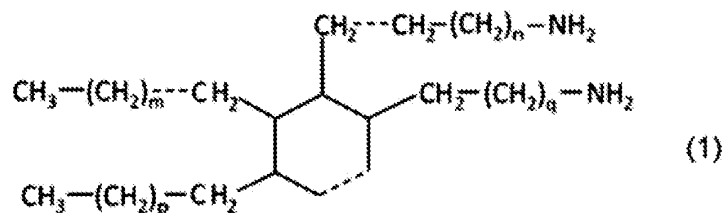
[0014] 低誘電特性又は高Ｔｇの観点から、（ａ１）成分は、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト〔１，２－Ｃ〕フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、ジシクロヘキシル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ〔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－ノルボルナン－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してもよく、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、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してもよく、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、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してもよい。

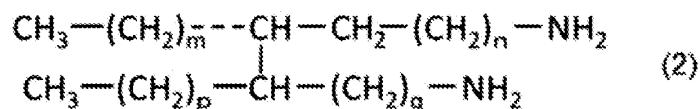
[0015] (a2) 成分は、ダイマージアミン(第1のアミン)と、ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含んでもよい。

[0016] 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。(a2) 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、例えば下記式(1)で表される化合物及び下記式(2)で表される化合物のうちの少なくとも一種を含んでもよい。

[0017] [化1]



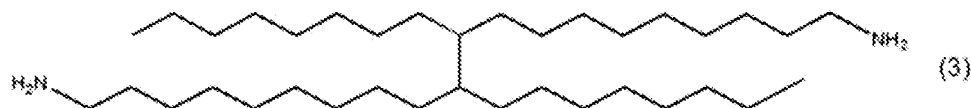
[0018] [化2]



[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、低粘度等の観点から、上記式(2)で表される化合物を使用してもよく、特に下記式(3)で表される化合物を使用してもよい。

[0021] [化3]



[0022] 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式会社製) 等が挙げられる。

[0023] 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であってもよく、トリアミンであってもよい。第2のアミンは、低誘電率の観点から、脂環式ジアミンを使用してもよい。第2のアミンは、硬化物の弾性率及び T_g を向上させる観点から、芳香族ジアミンを使用してもよい。

[0024] 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、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、メタキシリレンジアミン、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、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。

[0025] 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－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、及び１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンが挙げられる。トリアミンは、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を使用してもよく、高Ｔｇ化の観点から、炭素数が少ないトリス（２－アミノメチル）アミン及びトリス（２－アミノエチル）アミンを使用してもよい。

[0026] 高Ｔｇ、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んでもよい。

[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、硬化物の低誘電特性の観点から、７０モル％以下であってもよく、５０モル％以下であってもよい。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、硬化物の低誘電特性の観点から、７０モル％以下であってもよく、５０モル％以下であってもよい。

[0028] （ａ２）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。また、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Ｔｇを向上させることができる。

[0029] 低誘電率、低誘電正接、高弾性率化及び高Ｔｇ化の観点から、上述した（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

合物を含んでもよく、上述した（a 1）成分及び（a 2）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。

[0030] （A）成分は、各種公知の方法により製造できる。例えば、まず、（a 1）成分及び（a 2）成分を60～120℃又は70～90℃の温度において、0.1～2時間又は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℃又は100～200℃の温度において、0.5～30時間又は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℃又は80～200℃の温度において、0.5～30時間又は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。

[0031] 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。

[0032] 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。

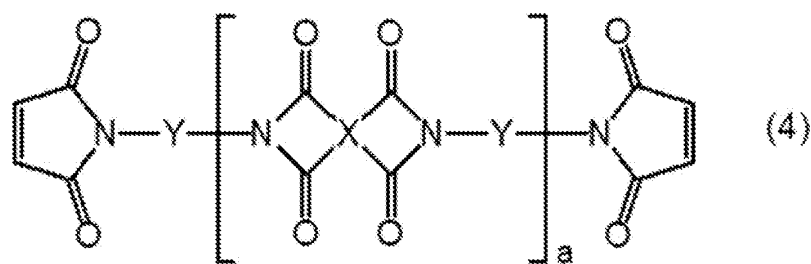
[0033] 有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、プソイドクメン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶剤；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノ- n -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含窒素化合物が挙げられる。有機溶剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0034] (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。

[0035] 上記方法により製造される (A) 成分の想定される構造を下記式 (4) に示す。

[0036] [化4]



[0037] 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。Y は、(a 2) 成分に由来する 2 価の有機基を示す。(a 2) 成分として、上述したダイマージアミン及びダイマージアミン以外の第 2 のアミンであるジアミンを使用する場合、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。

[0038] (A)成分の分子量は、(a1)成分と(a2)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。(a2)成分1モルに対する(a1)成分のモル数、すなわち $[(a1)成分のモル数] / [(a2)成分のモル数]$ は、0.30~0.98、0.30~0.90、0.50~0.90、0.60~0.90又は0.60~0.80であってもよい。

[0039] (A)成分の重量平均分子量(Mw)は、溶剤への溶解性及び耐熱性の観点から、3000~40000、4000~30000、5000~28000、又は7000~27000であってもよい。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] (A)成分の含有量は、(A)成分及び後述の(B)成分の総量を100質量部としたときに、50質量部以上、60質量部以上、70質量部以上、又は80質量部以上であってもよい。

[0041] (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。(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。(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。

[0042] (B)成分は、誘電特性の観点から、(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。

[0043] (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。

[0044] (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。

- [0045] (B)成分は、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。
- [0046] 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。
- [0047] 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エーテル化合物が挙げられる。
- [0048] 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。
- [0049] 低誘電特性と微細加工性とのバランスを高める観点から、(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、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。
- [0050] (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。
- [0051] 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

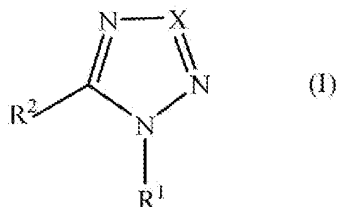
ad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 379 EG等として購入可能である。アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤は、例えば、IGM Resins B. V. 製のOmni rad 819、Omni rad TPO H等として購入可能である。分子内水素引き抜き型光重合開始剤は、例えば、IGM Resins B. V. 製のOmni rad MBF、Omni rad 754等として購入可能である。オキシムエステル系光重合開始剤は、例えば、BASFジャパン株式会社製のIrgacure OXE01、Irgacure 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。

[0052] (C) 成分の含有量は、優れた微細加工性が得られ易い観点から、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して、0.1～10質量部、0.5～8質量部、又は1～5質量部であってもよい。

[0053] (防錆剤)

防錆剤（以下「(D) 成分」ともいう。）は、下記式(I)で表される化合物を含む。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、防錆剤として、上記特定の化合物を使用することにより、金属配線の変色を防止することができる。(D) 成分は1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0054] [化5]



[0055] 式(I)において、Xは炭素原子又は窒素原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は窒素含有基を示す。但し

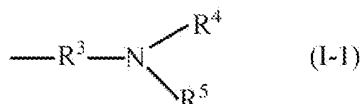
、Xが窒素原子を示す場合、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子であることはない。変色防止の観点から、式(1)において、Xは窒素原子を示してもよく、 R^1 は水素原子を示してもよく、 R^2 は窒素含有基を示してもよい。

[0056] アルキル基の炭素数は、1～6、1～4又は1～3であってもよい。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、及びプロピル基が挙げられる。

[0057] アリール基の炭素数は、6～10又は6～8であってもよい。アリール基としては、例えば、フェニル基及びベンジル基が挙げられる。

[0058] 窒素含有基としては、例えば、下記式(1-1)で表される基、及びアミノ基(NH_2 基)が挙げられる。変色防止の観点から、窒素含有基は、アミノ基であってもよい。

[0059] [化6]



[0060] 式(1-1)において、 R^3 は、アルキレン基を示し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立にアルキル基を示す。 R^3 で示すアルキレン基の炭素数は、1～3又は1～2であってもよい。 R^4 及び R^5 で示すアルキル基の炭素数は、1～15、3～12又は5～10であってもよい。 R^4 及び R^5 で示すアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。 R^4 及び R^5 は同じであってもよく、異なってもよい。変色防止の観点から、 R^4 及び R^5 は、同じであってもよい。式(1-1)で表される基としては、例えば、 $-CH_2-N(C_8H_{17})_2$ が挙げられる。

[0061] Xが炭素原子である場合、変色防止の観点から、式(1)において、 R^1 は、式(1-1)で表される基であってもよく、 R^2 は、水素原子であってもよい。Xが窒素原子である場合、変色防止の観点から、式(1)において、 R^1 は、水素原子であってもよく、 R^2 は、アミノ基であってもよい。

[0062] (D)成分は、市販品を使用してもよい。(D)成分の市販品としては、例えば、HAT(製品名、5-アミノ-1H-テトラゾール、東洋紡エムシ

一株式会社製)、及び、T A-L X (製品名、1-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、城北化学工業株式会社製)が挙げられる。

[0063] (D)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の溶剤を除く全成分の質量(固形分の全質量)を基準として、0.01質量%以上、0.10質量%以上、0.50質量%以上又は1.0質量%以上であってもよく、10.0質量%以下、8.0質量%以下、6.0質量%以下又は5.0質量%以下であってもよい。(D)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全質量を基準として、0.01mmol/g以上、0.05mmol/g以上、0.10mmol/g以上、0.12mmol/g以上、0.16mmol/g以上又は0.18mmol/g以上であってもよく、3.0mmol/g以下、1.0mmol/g以下又は0.5mmol/g以下であってもよい。

[0064] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、カップリング剤、重合禁止剤、熱重合開始剤等を更に含有してもよい。

[0065] (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(以下、「(E)成分」ともいう。)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。

[0066] 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製品名。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。

[0067] 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質量部、0.1~8質量部、又は0.5~5質量部であってもよい。

[0068] (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(以下「(F)成分」ともいう。)を更に含有してもよい。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、ヒドロキノン、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。

[0069] 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質量部、0.05～5質量部、又は0.10～2質
量部であってもよい。

[0070] (熱重合開始剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、熱重合性架橋剤の重合反応を促進
する観点から、熱重合開始剤を更に含有してもよい。熱重合開始剤としては
、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であってもよい。熱重合開始剤として、例え
ば、有機過酸化物が挙げられる。

[0071] 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-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シド、ジ-t-ブチルパ
ーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)
ヘキシン-3、イソブチリルパーオキシド、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。

[0072] 熱重合開始剤の含有量は、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、0.5～5.0質量部、又は0.7～3.0質量部であってもよい。

[0073] (増感剤)

本実施形態に係る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。増感剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] 増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、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(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。

[0075] 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100質量部に対して、0.1～2.0質量部、又は0.2～1.5質量部で

あってもよい。

[0076] (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。

[0077] 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；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、プソイドクメン、メシチレン等の芳香族炭化水素；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；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；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含窒素化合物が挙げられる。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、金属配線の変色を防止することができる。本実施形態に係る感光性樹脂組成物を使用することにより、当該感

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してよい。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。

実施例

[0081] 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。

[0082] [マレイミド化合物の合成]

(合成例1)

冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機、及び真空ポンプを備えた1 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「BP AF」) 96. 28質量部、プソイドクメン(東洋合成工業株式会社製) 385. 55質量部、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、エタノールを主剤としたアルコール系溶剤) 86. 50質量部、及びγ-ブチロラクトン(富士フイルム和光純薬株式会社製) 90. 50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(DDA)(商品名「PR I A M I N E 1 0 7 5」、クローダジャパン株式会社製) 90. 21質量部を滴下した。滴下後、ノルボルナンジアミン(NBDA)(三井化学ファイン株式会社製) 17. 28質量部を滴下した。その後、80℃で0. 25時間程度保温した。保温後、メタンスルホン酸水溶液(BASF社製、商品名「L u t r o p u r M S A」) 3. 79質量部を加えた。その後160℃に昇温した。昇温後、大気圧から0. 03MPa減圧した状態まで減圧し、減圧状態且つ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(イミド化工程)

。続いて、反応容器内を大気圧にし、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）20.59質量部を加え、160℃に昇温し、大気圧から0.03MPa減圧した状態且つ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（マレイミド化工程）。

[0083] 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、攪拌機及び真空ポンプを備えた0.3L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）成分であるマレイミド化合物（A-1）の溶液（不揮発分40質量%）を得た。マレイミド化合物（A-1）のMwは、9000であった。

[0084] （合成例2）

冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機、及び真空ポンプを備えた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）フルオレン二無水物（JFEケミカル株式会社製、商品名「BPAPF」）18.48質量部、無水ピロメリット酸（株式会社ダイセル製）8.80質量部、ブソイドクメン（東洋合成工業株式会社製）125.9質量部、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、エタノールを主剤としたアルコール系溶剤）33.6質量部、及びγ-ブチロラクトン（富士フィルム和光純薬株式会社製）33.25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（DDA）（商品名「PRIAMINE1075」、クローダジャパン株式会社製）27.57質量部、2,2'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジアミン（和歌山精化工業株式会社製、商品名「m-TB-HG」）10.85質量部、及びトリス（2-アミノエチル）アミン（東京化成工業株式会社）0.52質量部を添加した。その後、80℃で0.25時間程度保温した。保温後、メタンスルホン酸

水溶液（BASF社製、商品名「Lutropur MSA」）2.70質量部を加えた。その後160℃に昇温した。昇温後、大気圧から0.03MPa減圧した状態まで減圧し、減圧状態且つ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樹脂を得た（イミド化工程）。続いて、反応容器内を大気圧にし、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）7.93質量部を加え、160℃に昇温し、大気圧から0.03MPa減圧した状態且つ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（マレイミド化工程）。

[0085] 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、攪拌機及び真空ポンプを備えた0.3L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）成分であるマレイミド化合物（A-2）の溶液（不揮発分44.4質量%）を得た。マレイミド化合物（A-2）のMwは、12000であった。

[0086] （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）

[0087] （重量平均分子量）

マレイミド化合物の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ディング製））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。

[0088] [感光性樹脂組成物]

表1に示す配合量（質量部、固形分）の各成分と溶剤（メシチレン、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、感光性樹脂組成物を調製した。なお、表1に示す（D）成分及び（D）'成分の配合量は、感光性樹脂組成物の固形分の全質量1gにおけるmmol数である。

[0089] 表1における各成分の詳細は、以下のとおりである。

A-1：合成例1で合成されたマレイミド化合物（A-1）

A-2：合成例2で合成されたマレイミド化合物（A-2）

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（製品名、新中村化学工業株式会社製）

TALC：トリアリルイソシアヌレート（製品名、三菱ケミカル株式会社製）

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

OXE01：オキシムエステル系光重合開始剤（製品名：Irgacure OXE01、BASFジャパン株式会社製）

OXE02：オキシムエステル系光重合開始剤（製品名：Irgacure OXE02、BASFジャパン株式会社製）

HAT：5-アミノ-1H-テトラゾール（製品名、東洋紡エムシー株式会社製）

T A-L X : 1-ビス (2-エチルヘキシル) アミノメチル-1, 2, 4-トリアゾール (製品名、城北化学工業株式会社製)

B T-1 2 0 S G : 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール (製品名、城北化学工業株式会社製)

B T-L X : 1- [N, N-ビス (2-エチルヘキシル) アミノメチル] ベンゾトリアゾール (製品名、城北化学工業株式会社製)

K B M-5 0 3 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (製品名、信越化学工業株式会社製)

T E M P O L : 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 (製品名、東京化成工業株式会社製)

[0090] [評価]

C u スパッタ膜付きのシリコンウェハA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70℃で3分間加熱乾燥し、厚さ7 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) 及び水銀輝線用バンドパスフィルター365nm (朝日分光株式会社製、100mm×100mm、2.2mm厚) を用いて露光量1000mJ/cm²の条件で1mm幅の樹脂膜になるようにパターン露光した後、ホットプレートを用いて100℃で1分間加熱した。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との混合液) を用いて25℃で15秒間浸漬を2回行った後、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、パターンを有する硬化膜 (絶縁膜) が形成されたC u スパッタ膜付きのシリコンウェハBを得た。

[0091] デジタルマイクロスコープVHX-6000 (キーエンス製、照明: 同軸落射、レンズ: ZS20、倍率: 20倍) を用いて、シリコンウェハBのC u スパッタ膜側 (現像によって銅が露出した箇所) を観察し、絶縁膜に覆われていないC u の画像を取得した。次に、マイクロソフトパワーポイント (Power point 2016) の「スポイト機能」 (シャッタースピ

ード：オート70）を用いて、取得したCuの画像のRGB値（以下、「処理後のCuのRGB値」ともいう。）を得た。処理後のCuのRGB値及びシリコンウェハAに形成されたCuのRGB値（以下、「処理前のCuのRGB値」ともいう。）を三次元座標として捉え、下記式1により、両者の距離dを計算した。dの値が小さいほど、耐変色性に優れることを意味する。

$$d = \{ (R_s - R_{cu})^2 + (G_s - G_{cu})^2 + (B_s - B_{cu})^2 \}^{1/2} \quad \text{(式 1)}$$

式1中、 R_s 、 G_s 及び B_s は、処理後のCuのRGB値を示し、 R_{cu} 、 G_{cu} 及び B_{cu} は、処理前のCuのRGB値を示し、 R_{cu} は227であり、 G_{cu} は186であり、 B_{cu} は160であった。

[0092] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
(A)成分	A-1	85	85	—	—	85	85
	A-2	—	—	70	70	—	—
(B)成分	A-9300	5	5	—	—	5	5
	TAIC	10	10	25	25	10	10
	A-DOG	—	—	5	5	—	—
(C)成分	OXE01	3	3	7	7	3	3
	OXE02	2	2	2	2	2	2
(D)成分(mmol/g)	HAT	0.14	—	0.14	0.20	—	—
	TA-LX	—	0.14	—	—	—	—
(D')成分(mmol/g)	BT-120SG	—	—	—	—	0.14	—
	BT-LX	—	—	—	—	—	0.14
(E)成分	KBM-503	1.7	1.7	5.1	5.1	1.7	1.7
(F)成分	TEMPOL	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
耐変色性	R	246	250	198	207	182	144
	G	175	128	144	148	92	61
	B	134	121	110	112	168	147
	d	34	74	71	64	105	151

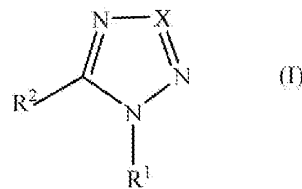
請求の範囲

〔請求項1〕 マレイミド化合物と、架橋剤と、光重合開始剤と、防錆剤とを含有し、

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、

前記防錆剤が下記式（I）で表される化合物を含む、感光性樹脂組成物。

〔化1〕



〔式（I）において、Xは炭素原子又は窒素原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は窒素含有基を示す。但し、Xが窒素原子を示す場合、R¹及びR²は同時に水素原子を示すことはない。〕

〔請求項2〕 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のアミンとを含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

〔請求項3〕 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、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

〔請求項4〕 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5] 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む、請求項2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5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7] 請求項1～5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。