

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、絶縁膜の密着性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、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、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、前記マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物、アミン、及び無水マレイン酸の反応物であり、前記アミンが、ダイマージアミンと、前記ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含み、前記架橋剤が、窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤を含む、感光性樹脂組成物。

[2] 前記テトラカルボン酸二無水物が、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' - オ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、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 - ジオンからなる群より選ばれる少なくとも1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、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、1, 3 - ジアミノプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、及びノルボルナンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、上記 [1] 又は [2] に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 前記重合性架橋剤が、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、及びトリス - (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] 熱重合開始剤を更に含有する、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[6] 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。

[7] 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、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、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、低誘電特性を有する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、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し、マレイミド化合物が、テトラカルボン酸二無水物、アミン、及び無水マレイン酸の反応物であり、アミンが、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、架橋剤が、窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤を含む。

[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（a1）（以下、「(a1)成分」ともいう。）と、アミン（a2）（以下、「(a2)成分」ともいう。）と、無水マレイン酸（a3）（以下、「(a3)成分」ともいう。）との反応物である。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。

[0014] (a1)成分としては、例えば、無水ピロメリット酸、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、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、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、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、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、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、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、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、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、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-ノルボルネン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸-5, 5', 6, 6'-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、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3, 4'-ビフタル酸無水物が挙げられる。(a1)成分は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0015] 低誘電特性の観点から、(a1)成分は、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(BPADA)、4, 4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、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(BPAF)、及び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(TDA)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、誘電特性、微細加工性、及び耐熱

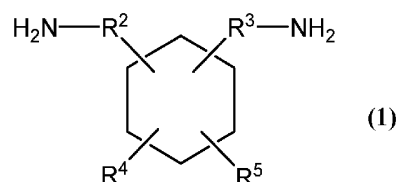
性の観点から、TDAを含んでもよい。

[0016] (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のアミンとを含む。(a2)成分としてダイマージアミンを用いることで、誘電特性に優れた硬化物を得ることができる。一方で、(a2)成分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Tg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、硬化物の弾性率及びTgを向上させることができる。

[0017] 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。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、分岐状の脂肪族ジアミンであってよい。

[0018] ダイマージアミンとして、下記式(1)で表されるジアミンを用いてもよい。

[化1]



[0019] 式(1)中、R²及びR³は各々独立に炭素数4～50のアルキレン基を示し、R⁴は炭素数4～50のアルキル基を示し、R⁵は炭素数2～50のアルキル基を示す。

[0020] 柔軟性の更なる向上及び合成容易性の観点から、R²及びR³は各々独立に、炭素数5～25のアルキレン基であることが好ましく、炭素数6～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数7～10のアルキレン基であることが更に好ましい。同様の観点から、R⁴は炭素数5～25のアルキル基であることが好ましく、炭素数6～10のアルキル基であることがより好ましく、炭素数7～10のアルキル基であることが更に好ましい。同様の観

点から、R⁵は炭素数3～25のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～10のアルキル基であることがより好ましく、炭素数5～8のアルキル基であることが更に好ましい。

[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式会社製）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、直鎖状のジアミンであってもよい。第2のアミンは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 第2のアミンがジアミンを含む場合、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、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、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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、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)、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'-ジメチルベンジジン(4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4

ーアミノフェノキシ) ビフェニル、1, 3' -ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 1'-ビス (4-アミノフェニル) シクロヘキサン、4, 4' -メチレンジアニリン、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、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、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、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、9, 9'-ビス (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、2, 7-ジアミノフルオレン、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1, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼンが挙げられる。

[0024] (a 2) 成分がトリアミンを含む場合、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、トリス (4-アミノフェニル) メタン、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。

[0025] 硬化物のガラス転移温度 (T_g) を向上する観点から、第2のアミンは、

ノルボルナンジアミン、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、及び2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、誘電特性、微細加工性、及び耐熱性の観点から、ノルボルナンジアミンを含んでもよい。

[0026] (a 2) 成分中、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、5~90モル%、10~85モル%、20~80モル%、25~75モル%、30~70モル%、又は30~50モル%であってもよい。この比が5モル%以上であると、硬化物の弾性率及びT_gを高め易くなり、90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。

[0027] (A) 成分を製造する方法は限定されない。(A) 成分は、例えば、(a 1) 成分と(a 2) 成分とを反応させてアミン末端化合物を合成した後、該アミン末端化合物を過剰の(a 3) 成分と反応させることで作製してもよい。

[0028] (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) 成分と(a 2) 成分とを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。

[0029] 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。

[0030] 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。反応触媒は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。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。

[0031] 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*so-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*tert*-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*so-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て用いることができる。

[0032] (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。

[0033] (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。本開示の効果を達成し易くする目的において、通常、[(a1)成分のモル数] / [(a2)成分のモル数]が、0.30～1.00程度、好ましくは0.30～0.90、より好ましくは0.30～0.85、更に好ましくは0.50～0.80の範囲である。

[0034] (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3000～100000、4000～80000、5000～60000、6000～40000、又は7000～20000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。

[0035] (架橋剤)

本実施形態に係る樹脂組成物は、架橋剤(以下「(B)成分」ともいう。)として、密着性、誘電特性及び耐熱性の観点から、窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤を含有する。(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、架橋剤は、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。架橋剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0036] 窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤の重合性基は、光重合性基であってもよく、熱重合性基であってもよい。窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤としては、重合性基を2以上有する化合物であってもよい。重合性基の数は、2～8、2～6、2～5、又は3～5であってもよい。重合性基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基及びアリル基が挙げられる。窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤は、イソシアヌル酸誘導体であってもよい。窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤は、グリコ

ールウリル誘導体であってよい。

[0037] 窒素原子を含むヘテロ環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、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、及びトリスー（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートが挙げられる。

[0038] （B）成分は、感光性樹脂組成物の硬化物の密着性をより高める観点から、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、及びトリスー（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

[0039] 低誘電特性、微細加工性及び密着性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。

[0040] （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。

[0041] 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Omni
irad 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I
rgacure 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。

[0042] (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。

[0043] (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。

[0044] 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

オキサイド、p-メンタ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)ヘキシン-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ン酸、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。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。

[0045] (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。

[0046] (カップリング剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、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。

[0047] 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-60

2、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。

[0048] 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。

[0049] (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。

[0050] 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。

[0051] (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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] (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。

[0055] 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(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。

[0056] 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。

[0057] (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。

[0058] 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、メシチレン、テトラメチルベンゼン、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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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、2.70以下、2.65以下、又は2.60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、0.0050以下、0.0045以下、0.0040以下、0.0035以下、又は0.0030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。

[0062] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、例えば、感光性樹脂組成物のワニス、支持基材に感光性樹脂組成物を塗布して形成される未硬化又は半硬化の感光層を備える感光性樹脂フィルム、支持基材に感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥工程を経て形成される未硬化又は半硬化の感光層を備える感光性樹脂フィルム等として用いることができる。

[0063] 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もよい。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

[0064] 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。

[0065] (合成例1)

冷却器、窒素導入管、熱伝対、及び攪拌機を備えた1 Lのフラスコ容器に、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 (新日本理化株式会社製、商品名「TDA-100」) 24.35質量部、T-SOL100 (ENEOS株式会社製、芳香族系高沸点溶剤) 132.69質量部、及びソルミックスA-11 (日本アルコール販売株式会社製、アルコール系溶剤) 29.33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「PRIAMINE 1075」、クロージャパン株式会社製) 40.68質量部を滴下した。滴下後、ノルボルナンジアミン (三井化学ファイン株式会社製) 5.01質量部を添加した。添加後、メタンスルホン酸水溶液 (BASF社製、商品名「Lutropur MSA」) 2.08質量部を加え、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1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、得られたポリイミドを130℃に冷却し、無水マレイン酸 (扶桑化学工業株式会社製) 7.96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。

[0066] 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1 Lのガラス製容器に投入し、88~9

3℃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。

[0067] (合成例2)

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)フルオレン二無水物(JFEケミカル株式会社製、商品名「BP AF」)を26.27質量部、T-SOL 100を120.56質量部、及びソルミックスA-11を32.15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。

[0068] 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0.3L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、マレイミド化合物(A-2)の溶液を得た。

[0069] (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2と同様にして、マレイミド化合物（A-3）の溶液を得た。

[0070]（合成例4）

トリス（2-アミノエチル）アミンを使用せず、T-SOL 100をブソイドクメン（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-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2と同様にして、マレイミド化合物（A-4）の溶液を得た。

[0071]（合成例5）

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、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（SABIC製、商品名「BISDA-1000」）を29.8質量部、T-SOL 100を125.89質量部、及びソルミックスA-11を32.08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28.21質量部を滴下した。滴下後、1, 3, 5-トリス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（セイカ株式会社製、商品名「TAPOB」）3.82質量部、ノルボルナンジアミン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2.39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。

[0072] 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、マレイミド化合物（A-5）の溶液を得た。

[0073]（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 g ± 0.25 g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）

[0074]（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（株式会社日立ハイテクフィールドディング製）×1本、GL-R430（株式会社日立ハイテクフィールドディング製）×1本、GL-R440（株式会社日立ハイテクフィールドディング製）×1本）に50 μL注入し、展開溶媒としてTHFを用い、流速1.6 mL／分の条件で測定を行った。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。

[0075]

[表1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
(a1)成分	TDA-100	24.35	-	-	-	-
	BPAF	-	26.27	39.39	111.79	-
	BISDA-1000	-	-	-	-	29.8
(a2)成分	ダイマージアミン	40.68	28.20	30.76	104.70	28.21
	ノルボルナンジアミン	5.01	4.42	8.83	20.02	4.42
	トリス(2-アミノエチル)アミン	-	1.40	-	-	-
	TAPOB	-	-	-	-	3.82
(a3)成分	無水マレイン酸	7.96	11.24	8.42	23.90	11.24
酸触媒	メタンスルホン酸溶液	2.08	3.41	2.20	4.40	2.39
溶剤	T-SOL	132.69	120.56	152.06	-	125.89
	ブソイドクメン	-	-	-	250.10	-
	ソルミックスA-11	29.33	32.15	32.69	107.40	32.08
	NMP	-	-	-	50.00	-
	トルエン	40.00	40.00	50.00	60.00	40.00
NV(質量%)		58.8	47.6	47.2	57.0	52.5
Mw		10900	13600	11200	9700	8300

[0076] (B) 成分として、以下の化合物を準備した。

T A - G : 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、アリル基の数 : 4)

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、アリル基の数 : 3)

A - 9 3 0 0 : 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、アクリロイル基の数 : 3)

[0077] (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 (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 」)

(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「 K B M - 5 0 3 」)

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 (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)

[0078] [感光性樹脂組成物]

表2又は表3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、感光性樹脂組成物を調製した。

[0079] (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/cm²)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。

[0080] 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。

[0081] (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。

[0082] (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、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1000mJ/cm²の条件で全面を露光した後、ホットプレートを用いて100℃で1分間加熱した。樹脂膜が形成されたシリコンウェハを、窒素雰囲気下、200℃で2時間加熱し、厚さ5μm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個の基盤目を作成した。基盤目部分にセロハンテープ（ニチバン株式会社製、CT1535）を強く圧着させた後、テープを引き剥がし、剥離せずに残った基盤目の数を評価した。

[0083]（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8μmの樹脂膜を形成した。次いで、i線ステッパ露光機（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分間の条件で加熱した。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20秒間浸漬し、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20μm以下の場合を「A」とし、最小のビア径が20μm超の場合を「B」として評価した。

[0084]

[表2]

実施例		1	2	3	4
(A)成分	A-1	85.0	85.0	85.0	85.0
(B)成分	TA-G	15.0	-	-	7.5
	TAIC	-	15.0	-	-
	A-9300	-	-	15.0	7.5
(C)成分	OXE01	3.0	3.0	3.0	3.0
(D)成分		1.0	1.0	1.0	1.0
カップリング剤		1.7	1.7	1.7	1.7
重合禁止剤		0.25	0.25	0.25	0.25
防錆剤		1.7	1.7	1.7	1.7
Dk		2.51	2.54	2.48	2.50
Df		0.0017	0.0015	0.0025	0.0027
Td5(°C)		422	420	378	418
密着性		99	99	100	100
ビア径評価		A	A	A	A

[0085] [表3]

実施例		5	6	7	8	9
(A)成分	A-2	85.0	85.0	-	-	-
	A-3	-	-	85.0	-	-
	A-4	-	-	-	85.0	-
	A-5	-	-	-	-	85.0
(B)成分	TA-G	7.5	10.0	-	-	-
	TAIC	-	-	-	10.0	10.0
	A-9300	7.5	5.0	15.0	5.0	5.0
(C)成分	OXE01	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	OXE02	-	-	-	2.0	2.0
(D)成分		1.0	1.0	1.0	-	-
カップリング剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
重合禁止剤		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
防錆剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Dk		2.69	2.71	2.72	2.50	2.65
Df		0.0037	0.0034	0.0043	0.0018	0.0022
Td5(°C)		415	415	410	423	422
密着性		99	100	100	100	100
ビア径評価		A	A	A	A	A

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、アミン、及び無水マレイン酸の反応物であり、前記アミンが、ダイマージアミンと、前記ダイマージアミン以外の第2のアミンとを含み、
前記架橋剤が、窒素原子を含むヘテロ環を有する重合性架橋剤を含む、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が、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' - オ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、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 - ジオンからなる群より選ばれる少なくとも1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、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、1, 3 - ジアミノプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、及びノルボルナジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記重合性架橋剤が、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、及びトリス - (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 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。