(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/147028 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059047

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 25 日(25.03.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-069007 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田　健太(YOSHIDA Kenta); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 岩井　悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

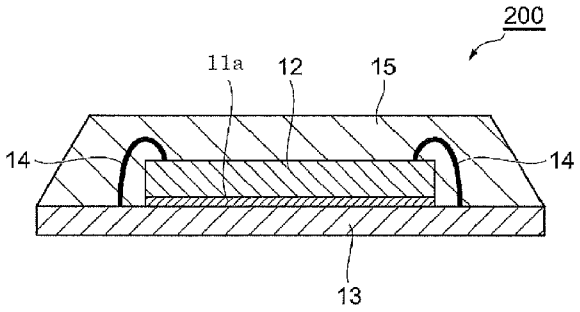
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, LAMINATE, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物、積層体、半導体デバイスの製造方法、半導体デバイス

[図11]



(57) **Abstract**: Provided are: a photosensitive resin composition having excellent heat resistance, developability and curability; a laminate produced using the photosensitive resin composition; a method for manufacturing a semiconductor device; and a semiconductor device. A photosensitive resin composition comprising: a polymer containing a repeating unit derived from an acid-group-containing maleimide; a cross-linking agent; a photopolymerization initiator; and a thermopolymerization initiator. It is preferred that the polymer further contains a repeating unit derived from a vinyl compound.

(57) 要約:　耐熱性、現像性および硬化性に優れた感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた積層体、半導体デバイスの製造方法、および、半導体デバイスを提供する。　酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体と、架橋剤と、光重合開始剤と、熱重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物。重合体は、更に、ビニル化合物に由来する繰り返し単位を含むことが好ましい。

WO 2015/147028 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物、積層体、半導体デバイスの製造方法、半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、積層体、半導体デバイスの製造方法および半導体デバイスに関する。更に詳しくは、アンダーフィルとして好適に用いることができる感光性樹脂組成物、積層体、半導体デバイスの製造方法および半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、半導体素子同士の接合や、半導体素子と半導体ウエハとの接続の際に、アンダーフィルが用いられている。

また、電子機器の更なる小型化および高性能化のニーズに伴い、電子機器に搭載されるＩＣチップについても更なる小型化および高集積化が求められている。

そのため、２．５次元実装デバイスや、３次元実装デバイスにおいても、半導体素子上の電極ピッチ、およびチップ間距離を狭めることが求められている。

[0003] アンダーフィルによる封止方法として、半導体素子上の電極を接合した後に、半導体素子同士の間隙よりアンダーフィルを充填して半導体素子間を封止することが従来より行われている（以下、後付けアンダーフィル封止方法ともいう）。

しかしながら、後付けアンダーフィル封止方法の場合、電極ピッチの微細化や、半導体素子同士のチップ間距離を狭めるに伴い、アンダーフィルの充填が困難となる傾向にあり、接合の信頼性が低下する恐れがあった。

[0004] また、半導体素子同士の電極を接続する前に、一方の半導体素子の表面にアンダーフィルを供給し、他方の半導体素子を圧着して電極を接合しつつ、アンダーフィルによる接着を行う技術が知られている（以下、先付けアンダ

ーフィル封止方法ともいう）。

この際に、電極上のアンダーフィルが圧着時に周囲に押し出されたり、パターン露光・現像工程により電極上のアンダーフィルのみを取り除かれたりすることで、半導体素子の電極間の導通が確保される。

[0005] 先付けアンダーフィル封止方法に用いるアンダーフィルとしては、例えば、ポリイミド樹脂を含む組成物（特許文献１、２）、エポキシ樹脂を含む組成物（特許文献３）などが知られている。

また、特許文献４には、アクリル樹脂を含むＵＶ硬化性樹脂組成物が開示されている。

また、特許文献５には、カルボキシル基を有するポリイミド樹脂を含む感光性接着剤組成物を、アンダーフィルなどに用いることが開示されている。

また、特許文献６には、マレイミド基を有するマレイミドモノマーに由来するモノマー単位、および、単官能ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含む共重合体であるアルカリ可溶性ポリマーと、熱硬化性樹脂と、放射線重合性化合物と、光開始剤とを含む半導体素子用感光性接着剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－００６９８３号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１１／００１９４２号パンフレット

特許文献3：特開２００９－２５６５８８号公報

特許文献4：特開２０１０－１２６５４２号公報

特許文献5：国際公開ＷＯ２００９／０９０９２２号パンフレット

特許文献6：特開２００９－２４２７７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１～特許文献３、特許文献５に記載のようなポリ

イミド樹脂やエポキシ樹脂を用いる感光性樹脂組成物では、現像性が不十分であった。また、これらの樹脂は、硬化温度が高いため、接着時にデバイスに対し熱的損傷を与える場合があることが分かった。また、これらの樹脂は、硬化時間が長いため、半導体デバイスの生産性が低下する傾向にあった。

一方、特許文献４に記載のような、アクリル樹脂を用いる感光性樹脂組成物では、樹脂の耐熱性が低いため、電極接合時に発生する高温に耐えられず、接合の信頼性が低下することが分かった。

また、本発明者らが、特許文献６に開示された半導体素子用感光性接着剤組成物について検討したところ、硬化性が不十分であることが分かった。

よって、本発明の目的は、耐熱性、現像性および硬化性に優れた感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた積層体、半導体デバイスの製造方法、および、半導体デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは詳細に検討した結果、酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体と、架橋剤と、光重合開始剤と、熱重合開始剤とを併用することにより、耐熱性および現像性に優れたパターンを形成可能な感光性樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、下記手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１８＞により、上記課題は解決された。

＜１＞ 酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体と、架橋剤と、光重合開始剤と、熱重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物。

＜２＞ 重合体が、さらに、ビニル化合物に由来する繰り返し単位を含む、＜１＞に記載の感光性樹脂組成物。

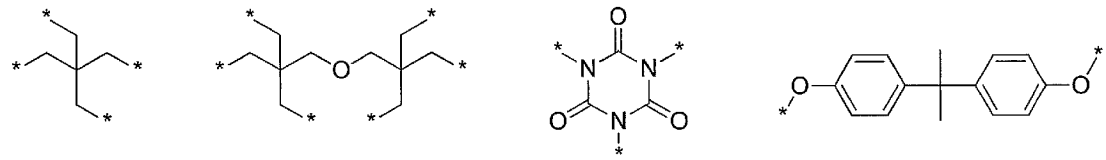
＜３＞ さらに溶剤を含む、＜１＞または＜２＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜４＞ 架橋剤が、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物である、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜５＞ 架橋剤が、下記式で表される部分構造を有する、＜１＞～＜４＞の

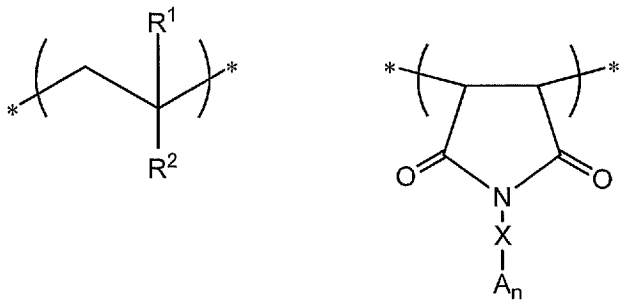
いずれかに記載の感光性樹脂組成物；ただし、式中の＊は連結手である。

[化1]



＜６＞　重合体が、下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、下記一般式（２）で表される繰り返し単位とを含む重合体である、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；

[化2]



(1)　　(2)

一般式（１）および一般式（２）中、R^1は、水素原子またはメチル基を表し、R^2は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、Ｘは、ｎ＋１価の連結基を表し、Ａは酸性基を表し、ｎは１～１０の整数を表し、＊は連結手を表す。

＜７＞　重合体の酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜８＞　重合体は、２０℃／分で昇温したときの３００℃における重量減少率が５％以下である、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜９＞　さらにフィラーを含む、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１０＞　さらに密着性付与剤を含む、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１１＞　アンダーフィル用である、＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１２＞　液状である、＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１３＞　シート状である、＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１４＞　半導体ウエハの表面に、＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を有する積層体。

＜１５＞　半導体ウエハの表面に、＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物層を有する積層体。

＜１６＞　＜１２＞に記載の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに適用する工程と、

半導体ウエハに適用された感光性樹脂組成物を乾燥させる工程と、

乾燥された感光性樹脂組成物を露光する工程と、

露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、

現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、

を含む半導体デバイスの製造方法。

＜１７＞　＜１３＞に記載の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに積層する工程と、

半導体ウエハに積層された感光性樹脂組成物を露光する工程と、

露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、

現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、

を含む半導体デバイスの製造方法。

＜１８＞　＜１６＞または＜１７＞に記載の方法で製造された半導体デバイス。

発明の効果

[0009]　耐熱性、現像性および硬化性に優れた感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供可

能となった。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]シート状の感光性樹脂組成物の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]接着シートの一実施形態を示す模式断面図である。

[図3]接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

[図4]接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

[図5]接着層付半導体ウエハの一実施形態を示す上面図である。

[図6]図５のＶＩ－ＶＩ線に沿った端面図である。

[図7]接着層パターンの一実施形態を示す上面図である。

[図8]図７のＶＩＩＩ－ＶＩＩＩ線に沿った端面図である。

[図9]接着層パターンの一実施形態を示す上面図である。

[図10]図９のＸ－Ｘ線に沿った端面図である。

[図11]本発明の半導体デバイスの一実施形態を示す模式断面図である。

[図12]本発明の半導体デバイスの他の一実施形態を示す模式断面図である。

[図13]本発明の半導体デバイスの他の一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0012] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0013] 本明細書中における「活性光線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯

、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0014] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] 本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

[0016] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、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作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本明細書において固形分濃度とは、組成物の総重量に対する、溶剤を除く他の成分の重量の重量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り２５℃における濃度をいう。

[0018] 本明細書において、重量平均分子量は、ＧＰＣ測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷＭ－Ｈ（東ソー（株）製、６．０ｍｍＩＤ×１５．０ｃｍを用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、１０ｍｍｏｌ／Ｌ　リチウムブロミドＮＭＰ(Ｎ－メチルピロリジノン)溶液を用いて測定したものとする。

[0019] ＜感光性樹脂組成物＞

本発明の感光性樹脂組成物は、酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体と、架橋剤と、光重合開始剤と、熱重合開始剤とを含むことを特徴とする。

本発明の感光性樹脂組成物は、酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体を含むので、耐熱性に優れた硬化物を形成できる。また、マ

レイミドは酸基を含有しているので、現像性に優れたパターンを形成することができる。特に、マレイミドと酸基を同じ繰り返し単位に含む重合体とすることによって、耐熱性が向上する。また、光重合開始剤と熱重合開始剤とを含むので、重合性化合物の重合反応が効率よく進行し、硬化性に優れる。

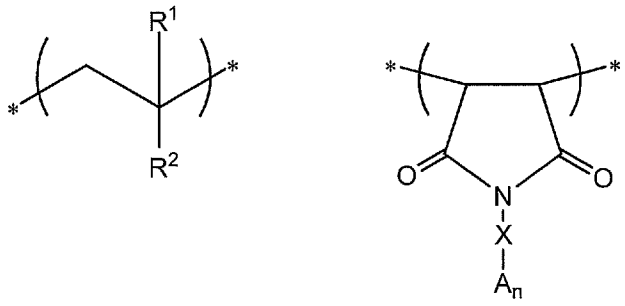
以下本発明を詳細に説明する。

[0020] ＜＜酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体（以下、マレイミド系重合体ともいう）を含有する。

本発明において用いられるマレイミド系重合体は、更に、ビニル化合物に由来する繰り返し単位を含有することが好ましい。なかでも、下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、下記一般式（２）で表される繰り返し単位とを含む重合体が好ましい。

[化3]



(1) (2)

一般式（１）および一般式（２）中、R^1は、水素原子またはメチル基を表し、R^2は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、Ｘは、ｎ＋１価の連結基を表し、Ａは酸性基を表し、ｎは１～１０の整数を表し、＊は連結手を表す。

[0021] 一般式（１）において、R^1は、水素原子またはメチル基を表し、水素原子が好ましい。

一般式（１）において、R^2は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。

アルキル基としては、炭素数１～３０のアルキル基が好ましく、炭素数１

～２０のアルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アルコキシ基としては、炭素数１～３０のアルコキシ基が好ましく、炭素数１～２０のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

アリール基は、炭素数６～３０のアリール基が好ましく、炭素数６～２０のアリール基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。

一般式（１）のR^2は、水素原子またはフェニル基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。R^2を水素原子またはフェニル基とすることにより、耐熱性をより向上できる。特にフェニル基とすることにより耐熱性を特に向上できる。

[0022] 一般式（２）において、Ｘは、ｎ＋１価の連結基を表す。ｎ＋１価の連結基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、－Ｏ－、－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい）で表される構造、$-SO_2-$、－ＣＯ－、－Ｏ－および－Ｓ－から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。なかでも、耐熱性の観点から、芳香族炭化水素基が好ましい。

例えば、２価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい）で表される構造、$-SO_2-$、－ＣＯ－、－Ｏ－および－Ｓ－から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。

アルキレン基としては、炭素数２～２０のアルキレン基が好ましく、炭素数２～１０のアルキレン基がより好ましい。

アリーレン基としては、炭素数６～３０のアリーレン基が好ましく、炭素数６～２０のアリーレン基がより好ましい。

２価の連結基としては、フェニレン基が特に好ましい。

３価の連結基の例としては、２価の連結基の例として挙げた基のうち、１つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。例えば、３置換のベンゼン環などが挙げられる。

[0023] 一般式（２）において、Ａは酸性基を表し、アルカリ現像性の観点から、カルボキシル基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホン酸基、水酸基、スルホンアミド基が好ましく、現像性の観点から、スルホンアミド基またはカルボキシル基がより好ましく、カルボキシル基が特に好ましい。

[0024] ｎは１～１０の整数を表し、１～５が好ましく、１～２がさらに好ましい。

[0025] 本発明において用いられるマレイミド系重合体において、一般式（１）で表される繰り返し単位と、一般式（２）で表される繰り返し単位との比率は、モル比で、１：１～６：１が好ましく、１：１～４：１がより好ましく、１：１～３：１がさらに好ましい。

[0026] 本発明において用いられるマレイミド系重合体は、一般式（１）で表される繰り返し単位および一般式（２）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位（以下、他の繰り返し単位ともいう）を含んでいてもよい。

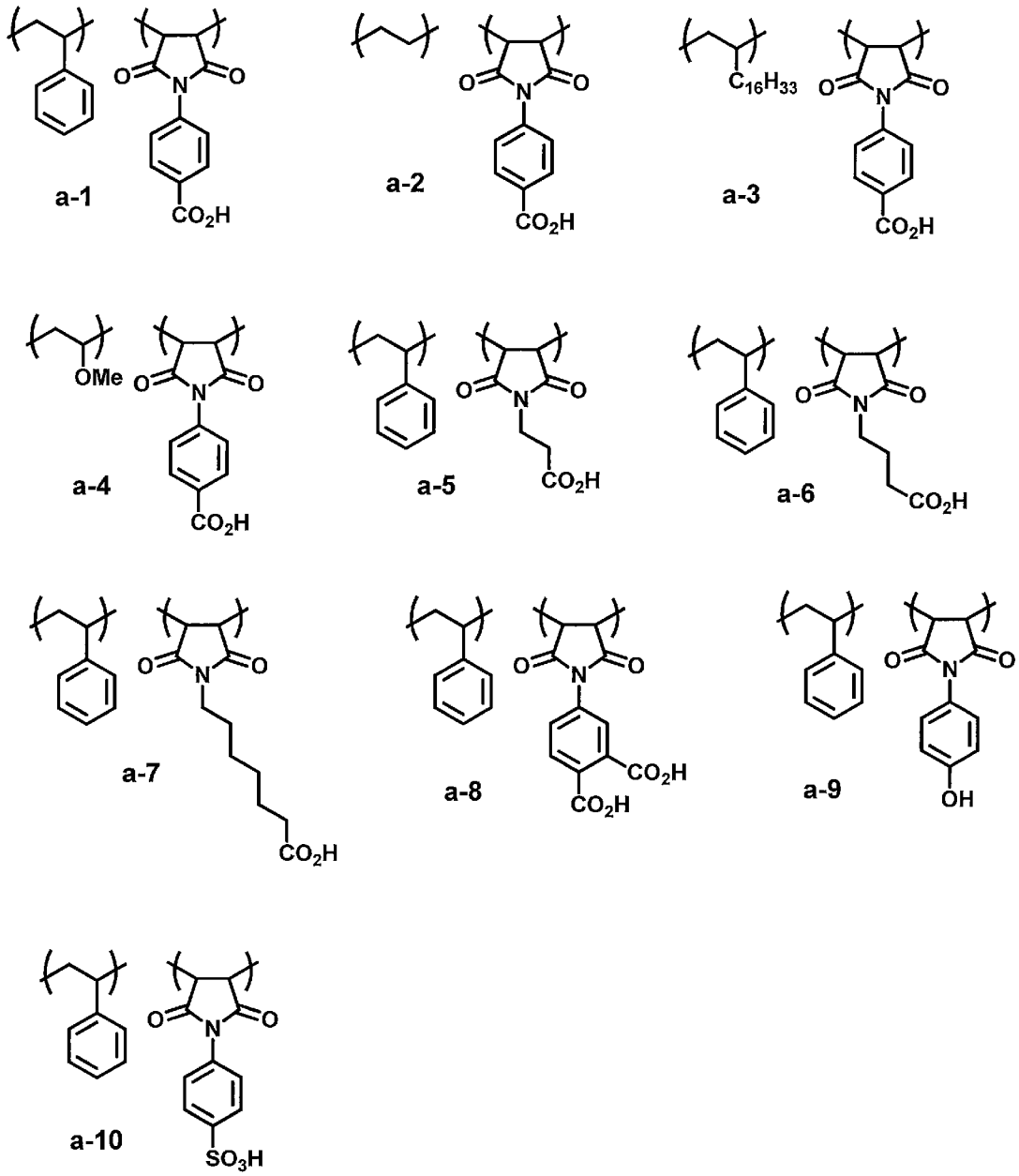
他の繰り返し単位としては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）、不飽和カルボン酸とアルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸とアミン化合物とのアミド、不飽和カルボン酸無水物等に由来する繰り返し単位が挙げられる。

全繰り返し単位中における、他の繰り返し単位の含有量は、１０モル％以下が好ましく、５モル％以下がより好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。実質的に含有しないとは、例えば、全繰り返し単位中における、他の繰り返し単位の含有量が１モル％以下であることが好ましく、０．５モル％以下であることがより好ましく、含有しないことが特に好ましい。

[0027] 以下に、一般式（１）で表される繰り返し単位と、下記一般式（２）で表される繰り返し単位とを含むマレイミド系重合体の具体例を記載するが、本

発明はこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。なお、以下の式中におけるＭｅは、メチル基を表す。

[0028] [化4]



[0029] 上述した一般式（１）で表される繰り返し単位と、一般式（２）で表される繰り返し単位とを含む重合体は、ビニル化合物と酸性基含有マレイミドを共重合して合成できる。

例えば、例えばビニル化合物と酸性基含有マレイミドをラジカル共重合さ

せて得ることが出来る。すなわち、有機溶媒中、ビニル化合物と酸性基含有マレイミドを任意の割合で混合し、さらに、必要に応じてラジカル重合開始剤や連鎖移動剤などを添加して反応させて合成できる。

また、酸性基含有マレイミドは、例えば、無水マレイン酸と酸性基含有アミン化合物を用いてイミド化することで得ることが出来る。

別の合成法として、ビニル化合物と無水マレイン酸をラジカル共重合させた後、さらにアミン化合物を用いてイミド化することで得ることも出来る。このとき、必要に応じて塩基や酸、酸無水物などを添加して合成することも出来る。

[0030] ビニル化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を持つ化合物であれば特に制限されないが、例えば、α－オレフィン化合物、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリルアミド化合物などが好ましく用いられる。中でも、共重合体の耐熱性の観点から、α－オレフィン化合物、芳香族ビニル化合物が好ましく、さらに芳香族ビニル化合物がより好ましく用いられる。

α－オレフィンとしては、炭素数２～３０のα－オレフィンが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、１-ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－オクタデセンなどが挙げられる。中でもエチレンが好ましく用いられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、アルキルスチレン、アリールスチレン、ハロゲン化スチレン、アルコキシスチレン、ビニル安息香酸エステル等を挙げられる。中でもスチレンが好ましく用いられる。

アルキルスチレンの具体例としては、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｍ－エチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｏ－ｎ－プロピルスチレン、ｍ－ｎ－プロピルスチレン、ｐ－ｎ－プロピルスチレン、ｏ－イソプロピルスチレン、ｍ－イソプロピルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｍ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－

ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、４－ブテニルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，５－ジメチルスチレン、３，５－ジメチルスチレン、メシチルスチレン等が挙げられる。

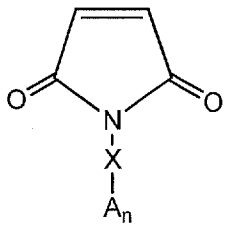
アリールスチレンの具体例としては、ｐ－フェニルスチレン等が挙げられる。

ハロゲン化スチレンの具体例としては、ｏ－フルオロスチレン、ｍ－フルオロスチレン、ｐ－フルオロスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｏ－ブロモスチレン、ｍ－ブロモスチレン、ｐ－ブロモスチレン、ｏ－メチル－ｐ－フルオロスチレン等が挙げられる。

アルコキシスチレンの具体例としては、ｏ－メトキシスチレン、ｍ－メトキシスチレン、ｐ－メトキシスチレン等が挙げられる。

[0031] 酸性基含有マレイミドとしては、一般式（２ａ）で表される構造を有する化合物を用いることが出来る。

[0032] [化5]



(2a)

一般式（２ａ）中、Ｘは、ｎ＋１価の連結基を表し、Ａは酸性基を表し、ｎは１～１０の整数を表し、＊は連結手を表す。

[0033] 一般式（２ａ）のＸ、Ａおよびｎは、一般式（２）のＸ、Ａおよびｎと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0034] マレイミド系重合体の酸価は、現像性の観点から５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、８０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、１００～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

[0035] マレイミド系重合体の、２０℃／分で昇温したときの３００℃における重量減少率は、５％以下であることが好ましく、３％以下であることがより好

ましく、１％以下であることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、耐熱性がより向上する。

[0036] マレイミド系重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法によるポリスチレン換算で、２０００～１０００００が好ましく、３０００～５００００がより好ましく、５０００～１００００がさらに好ましい。２０００以上であれば、耐熱性がより良好となり、１０００００以下であれば現像性がより良好となる。

[0037] 本発明の感光性樹脂組成物は、マレイミド系重合体を、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、３０～９０質量％含有することが好ましく、４０～９０質量％含有することがより好ましく、５０～９０質量％含有することが特に好ましい。

[0038] ＜架橋剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、架橋剤を含有する。

架橋剤は、２個以上の重合性基を有する化合物であって、活性光線、放射線、光、熱、ラジカルまたは酸の作用により重合可能な公知の化合物を用いることができる。このような化合物は産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。

なお、本発明における架橋剤は、上記したマレイミド系重合体とは異なる化合物である。すなわち、本発明の架橋剤は、酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含まない化合物である。

[0039] 本発明において、モノマータイプの架橋剤（以下、重合性モノマーともいう）は、高分子化合物とは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、１００以上である。

[0040] 重合性基は、例えば、付加重合反応し得る官能基であることが好ましい。付加重合反応し得る官能基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また、重合性基は、光照射によりラジカルを発生し得る官能基であってもよく、そのような重合性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、重合性基は、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基およびスチリル基が好ましい。

すなわち、本発明において、架橋剤は、エチレン性不飽和結合を有する基を有する化合物が好ましい。

[0041] 架橋剤は、現像性および耐熱性の観点から、重合性基を２個以上含有する２官能以上の架橋剤を少なくとも１種含むことが好ましく、３官能以上の架橋剤を少なくとも１種含むことがより好ましい。なかでも、現像性および耐熱性をより向上できるという理由から、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する２官能以上の架橋剤が特に好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、重合性基としてエポキシ基を有する化合物を含有してもよいが、現像性および耐熱性をより向上できるという理由から、架橋剤１００質量部中におけるエポキシ基を有する化合物の含有量は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下が好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。なお、実質的に含有しないとは、例えば、エポキシ基を有する化合物の含有量が１質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が特に好ましく、含有しないことが特に好ましい。

[0042] 架橋剤としては、具体的にはラジカル重合性化合物（Ｂ１）、イオン重合性化合物（Ｂ２）が挙げられる。

＜＜ラジカル重合性化合物（Ｂ１）＞＞

ラジカル重合性化合物（Ｂ１）としては、炭素数３～３５の（メタ）アクリルアミド化合物（Ｂ１１）、炭素数４～３５の（メタ）アクリレート化合物（Ｂ１２）、炭素数６～３５の芳香族ビニル化合物（Ｂ１３）、炭素数３

～２０のビニルエーテル化合物（Ｂ１４）及びその他のラジカル重合性化合物（Ｂ１５）等が挙げられる。ラジカル重合性化合物（Ｂ１）は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。また、必要により、ハイドロキノン、メチルエーテルハイドロキノン類等の重合禁止剤を併用してもよい。

[0043] 炭素数４～３５の（メタ）アクリレート化合物（Ｂ１２）としては、例えば以下の二官能～六官能の（メタ）アクリレートが挙げられる。以下において、ＥＯはエチレンオキサイドを表し、ＰＯはプロピレンオキサイドを表す。

[0044] 二官能（メタ）アクリレートとしては、１，４－ブタンジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジアクリレート、ポリプロピレンジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチルエチルプロパンジオール（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ（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、オリゴエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、２－エチル－２－ブチル－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、２－エチル－２－ブチル－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジ（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ジ（メタ）アクリレート及びトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] 三官能の（メタ）アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ト

リメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスルトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びエトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

[0046] 四官能の（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びエトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0047] 五官能の（メタ）アクリレートとしては、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0048] 六官能の（メタ）アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ（メタ）アクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0049] 炭素数３～３５のビニルエーテル化合物（Ｂ１４）としては、例えば以下の多官能ビニルエーテルが挙げられる。

[0050] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリ

コールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオキサイドジビニルエーテル等のジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル及びプロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルが挙げられる。

[0051] その他のラジカル重合性化合物（Ｂ１５）としては、ビニルエステル化合物（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びバーサチック酸ビニル等）、アリルエステル化合物（酢酸アリル等）、ハロゲン含有単量体（塩化ビニリデン及び塩化ビニル等）及びオレフィン化合物（エチレン及びプロピレン等）等が挙げられる。

[0052] これらの内、重合速度の観点から（メタ）アクリルアミド化合物（Ｂ１１）及び（メタ）アクリレート化合物（Ｂ１２）が好ましく、特に（メタ）アクリレート化合物（Ｂ１２）が好ましい。

[0053] ＜＜イオン重合性化合物（Ｂ２）＞＞

イオン重合性化合物（Ｂ２）としては、炭素数３～２０のエポキシ化合物（Ｂ２１）、炭素数４～２０のオキセタン化合物（Ｂ２２）等が挙げられる。

[0054] 炭素数３～２０のエポキシ化合物（Ｂ２１）としては、例えば以下の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

[0055] 多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタ－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、４－ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールジ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、１，１，３－テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、１，２，７，８－ジエポキシオクタン及び１，２，５，６－ジエポキシシクロオクタンが挙げられる。

[0056] これらのエポキシ化合物の中でも、重合速度に優れるという観点から、芳

香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、脂環式エポキシドが特に好ましい。

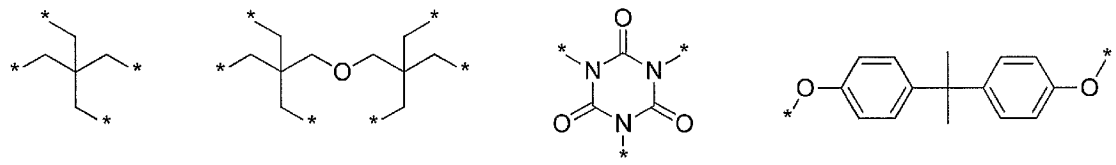
[0057] 炭素数４～２０のオキセタン化合物（Ｂ２２）としては、オキセタン環を２個～６個有する化合物等が挙げられる。

[0058] オキセタン環を２～６個有する化合物としては、例えば、３，７－ビス（３－オキセタニル）－５－オキサ－ノナン、３，３’－（１，３－（２－メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス－（３－エチルオキセタン）、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、１，２－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エタン、１，３－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］プロパン、エチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ブタン、１，６－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ポリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オ

キセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル及びＥＯ変性ビスフェノールＦ（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテルが挙げられる。

[0059] 架橋剤は、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アリル基およびスチリル基から選ばれる１種以上の重合性基を２個以上有する化合物が好ましく、アクリル基、メタクリル基、アリル基およびスチリル基から選ばれる１種以上の重合性基を２個以上有する化合物がより好ましく、アクリル基、メタクリル基、アリル基およびスチリル基から選ばれる１種以上の重合性基を２個以上有し、かつ、下記部分構造を有する化合物がさらに好ましい。架橋剤が下記部分構造を有することにより、耐熱性をより向上できる。

[0060] [化6]



式中の＊は連結手である。

[0061] 架橋剤の市販品としては、例えば、Ａ－９３００、Ａ－ＴＭＰＴ、Ａ－ＴＭＭＴ、ＡＤ－ＴＭＰ、Ａ－ＤＰＨ、Ａ－ＢＰＥ－４、４Ｇ（新中村化学工業製、（メタ）アクリレート化合物）などが挙げられる。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物における架橋剤の含有量は、良好な現像性、接着強度、耐熱性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、５～７５質量％が好ましく、１０～７０質量％がより好ましく、１０～６０質量％が更に好ましい。

また、架橋剤と上述したマレイミド系重合体との比率（質量比）は、（架

橋剤／マレイミド系重合体）＝９０／１０～１０／９０であることが好ましく、２０／８０～８０／２０であることがより好ましい。

架橋剤は、１種のみであってもよく、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計が上記含有量であることが好ましい。

[0063] ＜単官能重合性化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物は、重合性基を１個有する単官能重合性化合物を含有してもよい。重合性基としては、上述した架橋剤で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

単官能重合性化合物としては、単官能（メタ）アクリレート、単官能（メタ）アクリルアミド、芳香族ビニル化合物、単官能ビニルエーテル、オキセタン環を１個有する化合物などが挙げられる。

[0064] 単官能（メタ）アクリレートとしては、エチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－オクチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－ｎ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルジグリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－クロロエチル（メタ）アクリレート、４－ブロモブチル（メタ）アクリレート、シアノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピレンモノアクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、アルコキシメチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、アルコキシエチル（メタ）アクリレート、２－（２－メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（２－ブトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２，２，２－テトラフルオロエチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，

１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシル（メタ）アクリレート、４－ブチルフェニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、２，４，５－テトラメチルフェニル（メタ）アクリレート、４－クロロフェニル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノビニルエーテルモノアクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸、２－メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエ

チル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ＥＯ変性フェノール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性クレゾール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート及びＥＯ変性－２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0065] 単官能（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリロイルモルフォリンが挙げられる。

[0066] 単官能芳香族ビニル化合物（Ｂ１３）としては、ビニルチオフェン、ビニルフラン、ビニルピリジン、スチレン、メチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、３－プロピルスチレン、４－プロピルスチレン、３－ブチルスチレン、４－ブチルスチレン、３－ヘキシルスチレン、４－ヘキシルスチレン、３－オクチルスチレン、４－オクチルスチレン、３－（２－エチルヘキシル）スチレン、４－（２－エチルヘキシル）スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、４－ｔ－ブトキシカルボニルスチレン、４－メトキシスチレン及び４－ｔ－ブトキシスチレン等が挙げられる。

[0067] 単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔ

－ブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、４－メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、２－ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、４－ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

[0068] 単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、１，２－ブチレンオキサイド、１，３－ブタジエンモノオキサイド、１，２－エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、１，２－エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、３－メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、３－アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド及び３－ビニルシクロヘキセンオキサイドが挙げられる。

[0069] オキセタン環を１個有する化合物としては、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－（メタ）アリルオキシメチル－３－エチルオキセタン、（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチルベンゼン、４－フルオロ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、４－メトキシ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ

）メチル］ベンゼン、［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）エチル］フェニルエーテル、イソブトキシメチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－エチルヘキシル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、エチルジエチレングリコール（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンタジエン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラヒドロフルフリル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－テトラブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－トリブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシプロピル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ブトキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタクロロフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル及びボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテルが挙げられる。

[0070] 本発明の感光性樹脂組成物が、単官能重合性化合物を含有する場合、単官能重合性化合物の含有量は、架橋剤１００質量部に対し、０．１～２００質量部が好ましく、１～１００質量部がより好ましい。

単官能重合性化合物は、１種のみであってもよく、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計が上記含有量であることが好ましい。

[0071] ＜光重合開始剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。

本発明の感光性樹脂組成物が光重合開始剤を含有することにより、感光性樹脂組成物を半導体ウエハなどに適用して層状の感光性樹脂組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルまたは酸による硬化が起こり、光照射部における接着性を低下させることができる。光照射を、例えばフォトマスクを介して行えば、フォトマスクのパターンにしたがって、接着力の異なる領域を簡便に作成できるという利点がある。

[0072] 光重合開始剤としては、架橋剤の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。光照射により、ラジカル又は酸を発生する化合物が好ましい。

また、光重合開始剤は、約３００ｎｍ～８００ｎｍ（好ましくは３３０ｎｍ～５００ｎｍ）の範囲内に少なくとも約５０の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0073] 光重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

[0074] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開

昭５３－１３３４２８号公報記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物、Ｆ．Ｃ．Ｓｃｈａｅｆｅｒなどによる Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報記載化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0075] 米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、２－トリクロロメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロロフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール；２－トリクロロメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロルスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－メトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－ｎ－ブトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0076] また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９’－アクリジニル）ヘプタンなど）、Ｎ－フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど）、クマリン類（例えば、３－（２－ベンゾフラノイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－ベンゾフロイル）－７－（１－ピロリジニル

）クマリン、３－ベンゾイル－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－メトキシベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジメチルアミノベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３，３’－カルボニルビス（５，７－ジ－ｎ－プロポキシクマリン）、３，３’－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）、３－ベンゾイル－７－メトキシクマリン、３－（２－フロイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジエチルアミノシンナモイル）－７－ジエチルアミノクマリン、７－メトキシ－３－（３－ピリジルカルボニル）クマリン、３－ベンゾイル－５，７－ジプロポキシクマリン、７－ベンゾトリアゾール－２－イルクマリン、また、特開平５－１９４７５号公報、特開平７－２７１０２８号公報、特開２００２－３６３２０６号公報、特開２００２－３６３２０７号公報、特開２００２－３６３２０８号公報、特開２００２－３６３２０９号公報などに記載のクマリン化合物など）、アシルホスフィンオキサイド類（例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、ＬｕｃｉｒｉｎＴＰＯなど）、メタロセン類（例えば、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフロロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム、η５－シクロペンタジエニル－η６－クメニル－アイアン（１＋）－ヘキサフロロホスフェート（１－）など）、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、及び米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0077] ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、４－メトキシベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４－ブロモベンゾフェノン、２－カルボキシベンゾフェノン、２－エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、４，４’－ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン

類（例えば、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビスジシクロヘキシルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジヒドロキシエチルアミノ）ベンゾフェノン、４－メトキシ－４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４－ジメチルアミノベンゾフェノン、４－ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、２－クロル－チオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、フルオレノン、２－ベンジル－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－１－ブタノン、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノ－１－プロパノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類（例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール）、アクリドン、クロロアクリドン、Ｎ－メチルアクリドン、Ｎ－ブチルアクリドン、Ｎ－ブチル－クロロアクリドンなどが挙げられる。

[0078] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることがで

きる。アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍまたは４０５ｎｍ等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0079] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム系化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号記載の化合物、特開２０００－８００６８号記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号記載の化合物を用いることができる。

[0080] 本発明で光重合開始剤として好適に用いられるオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0081] オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）、Ｎ－１９１９（ＡＤＥＫＡ社製）も好適に用いられる。

[0082] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報および米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物などを用いてもよい。

[0083] 好ましくはさらに、特開２００７－２３１０００号公報、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

最も好ましくは、特開２００７－２６９７７９号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

[0084] 光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体

及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物である。特に好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である。特に好ましくは、オキシム化合物である。

[0085] また、光重合開始剤は、ｐＫａが４以下の酸を発生する化合物も好ましく用いることができ、ｐＫａが３以下の酸を発生する化合物がより好ましい。

[0086] 酸を発生する化合物の例として、トリクロロメチル－ｓ－トリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、高感度である観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら酸発生剤は、１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

具体的には、特開２０１２－８２２３号公報の段落番号〔００７３〕～〔００９５〕記載の酸発生剤を挙げることができる。

[0087] 光重合開始剤のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｒｙ－５ｓｐｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0088] 本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．１～５０質量％含有することが好ましく、０．１～３０質量％含有することがより好ましく、０．１～２０質量％含有することが特に好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、架橋剤１００質量部に対し、光重合

開始剤を０．１～３０質量部含有することが好ましく、０．２～２０質量部含有することがより好ましく、１～２０質量部含有することが更に好ましい。

光重合開始剤は、１種のみであってもよく、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計が上記含有量であることが好ましい。

[0089] ＜＜熱重合開始剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、熱重合開始剤を含有する。

本発明の感光性樹脂組成物が熱重合開始剤を含有することにより、感光性樹脂組成物を半導体ウエハなどに適用して層状の感光性樹脂組成物層を形成した後、被着体を接着し、加熱することにより、感光性樹脂組成物層がより強靭になり、被着体の機械的又は化学的な処理を施している時などに生じやすい感光性樹脂組成物層の凝集破壊を抑制できる。すなわち、感光性樹脂組成物層における接着性を向上できる。また、光重合開始剤と熱重合開始剤とを併用することで、硬化性を向上できる。

[0090] 熱重合開始剤の１分間半減期温度は、感光性樹脂組成物の安定性及び硬化性の観点から、１２０～３００℃が好ましく、１５０～２５０℃がより好ましく、１５０～２３０℃がさらに好ましく、１７０～２００℃が特に好ましい。熱重合開始剤の１分間半減期温度が、上記下限値以上であれば、塗膜の乾燥時に硬化しすぎず、現像性が良好である。熱重合開始剤の１分間半減期温度が、上記下限値以下であれば、硬化性が良好である。

熱重合開始剤の分子量は、揮発性の観点から、１００以上が好ましく、１５０以上がより好ましく、２００以上がさらに好ましく、２５０以上が特に好ましい。上限は、例えば、１０００以下が好ましく、５００以下がより好ましい。熱重合開始剤の分子量が上記下限値以上であれば、塗膜の乾燥時における熱重合開始剤の揮散を効果的に抑制でき、硬化性が良好である。

[0091] 熱重合開始剤は、熱によりラジカルを発生する化合物（以下、単に、熱ラジカル発生剤とも言う）、または、熱により酸を発生する化合物（以下、単に、熱酸発生剤とも言う）を用いることができる。特に、熱ラジカル発生剤

が好ましい。熱ラジカル発生剤は、エチレン性不飽和基のラジカル重合を促進できるので、架橋剤として、エチレン性不飽和結合を有する基を含有する化合物を用いた場合において、架橋剤の重合反応をより効果的に促進でき、より短時間で硬化させることができる。なお、熱酸発生剤によって重合反応が開始及び促進される反応は、エポキシの開環重合である。エポキシの開環重合は、ラジカル重合に比べて重合速度が遅いため、硬化性を十分に促進できないことがある。

[0092] ＜＜＜熱ラジカル発生剤＞＞＞

熱ラジカル発生剤としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。

熱ラジカル発生剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、架橋剤の重合反応を開始又は促進させる化合物である。

熱ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。中でも、有機過酸化物又はアゾ系化合物がより好ましく、有機過酸化物が特に好ましい。

具体的には、特開２００８－６３５５４号公報の段落００７４～０１１８に記載されている化合物が挙げられる。

また、市販品では、日油社のパークミルＤ、パークミルＨ、パークミルＮＤ、パークミルＰ、パーロイルＩＢ、パーロイルＩＰ、パーロイルＬ、パーロイルＮＰＰ、パーロイルＳＡ、パーロイルＳＢＰ、パーロイルＴＣＰ，パーロイルＯＰＰ、パーロイル３５５、パーブチルＤ、パーブチルＮＤ、パーブチルＮＨＰ、パーブチルＰＶ、パーブチルＰ、パーブチルＺ、パーブチルＯ、パーヘキシルＮＤ、パーヘキシルＯ、パーヘキシルＰＶ、パーオクタＮＤ、パーオクタＯ、ナイパーＢＭＴ、ナイパーＢＷ、ナイパーＰＭＢ、パーヘキサＨＣ、パーヘキサＭＣ、パーヘキサＴＭＨ、パーヘキサＶ、パーヘキ

サ２５Ｂ、パーヘキサ２５Ｏ、パーヘキシン２５Ｂ、パーメタンＨなどが挙げられる。

[0093] ＜＜＜熱酸発生剤＞＞＞

熱酸発生剤としては、公知の熱酸発生剤を用いることができる。

熱酸発生剤としては、例えば、加熱によりスルホン酸、カルボン酸、ジスルホニルイミドなどの低求核性の酸を発生する化合物である。熱酸発生剤から発生する酸としては、ｐＫａが２以下の酸が好ましい。

例えば、スルホン酸や電子求引基で置換されたアルキルカルボン酸、アリールカルボン酸、ジスルホニルイミドなどが好ましい。電子求引基としてはフッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基を挙げることができる。

熱酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射によって実質的に酸を発生せず、熱によって酸を発生するスルホン酸エステルを使用することが好ましい。活性光線又は放射線の照射によって実質的に酸を発生していないことは、化合物の露光前後での赤外線吸収（ＩＲ）スペクトル、核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトル測定により、スペクトルに変化がないことで判定することができる。

スルホン酸エステルの分子量は、２３０～１，０００が好ましく、２３０～８００がより好ましい。

スルホン酸エステルは、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いてもよい。スルホン酸エステルは、例えば、塩基性条件下、スルホニルクロリド又はスルホン酸無水物を対応する多価アルコールと反応させることにより合成することができる。市販品としては、ｐ－トルエンスルホン酸シクロヘキシル（東京化成工業製）などが挙げられる。

[0094] 本発明の感光性樹脂組成物は、熱重合開始剤を、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～５０質量％含有することが好ましく、０．１～２０質量％含有することがより好ましく、０．５～１０質量％含有することが特に好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤１００質量部に対し、熱重合開始剤を１～５００質量部含有することが好ましく、１０～２００質量部含有することがより好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、架橋剤１００質量部に対し、熱重合開始剤を０．１～３０質量部含有することが好ましく、０．２～２０質量部含有することがより好ましく、０．５～２０質量部含有することが更に好ましく、１～２０質量部含有することが特に好ましい。

熱重合開始剤は、１種のみであってもよく、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用する場合は、合計が上記含有量であることが好ましい。

光重合開始剤と熱重合開始剤の組み合わせの比率は、質量比で、０．１～１０：１が好ましく、より好ましくは０．２～５：１であり、更に好ましくは０．３～３：１である。

[0095] ＜＜溶剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤を含有することができる。

溶剤は、公知のものを制限なく使用できる。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、アミド類、アルコール類、炭化水素などが挙げられる。

[0096] エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－オキシプロピオン酸メチル、３－オキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エ

チル、２－オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－オキシ－２－メチルプロピオン酸メチルおよび２－オキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン等などが挙げられる。

[0097] エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0098] ケトン類としては、例えば、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等が挙げられる。

アミド類としては、例えば、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－ピロリドン等が挙げられる。

[0099] アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、１－ペンタノール、１－メトキシ－２－プロパノール等が挙げられる。

[0100] 炭化水素としては、芳香族炭化水素、飽和脂肪族炭化水素などが挙げられる。

芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、等、が好適に挙げられる。

飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、メチルオクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の直鎖状の炭化水素、炭素数３から１５の分岐状の炭化水素、ｐ－メンタン、ｏ－メンタン、ｍ－メンタン、ジフェニルメンタン、１，４－テルピン、１，８－テルピン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、ツジャン、カラン、ロンギホレン等が挙げられる。

炭化水素としては、５員環及び６員環の組み合わせ、又は２つの６員環の組み合わせも挙げられる。５員環及び６員環を組み合わせた炭化水素としては、例えば、インデン、ペンタレン、インダン、テトラヒドロインデン等が挙げられ、２つの６員環を組み合わせた炭化水素としては、例えば、ナフタレン、テトラヒドロナフタリン（テトラリン）及びデカヒドロナフタリン（デカリン）等が挙げられる。

[0101] 溶剤は、中でも、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを好ましく用いることができる。

これらの溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、２種以上を混合する形態も好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物が溶剤を有する場合、溶剤は、感光性樹脂組成物の固形分濃度が５～８０質量％になるように使用されることが好ましい。

溶剤は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。溶剤が２種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0102] ＜＜フィラー＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、フィラーを含有することができる。

本発明においては、フィラーは、膜中で分子分散せず、固体の状態で分散

するものであれば、特に限定はない。本発明に用いることができるフィラーとしては、有機フィラー及び無機フィラーが挙げられる。

[0103] 有機フィラーとしては、有機架橋ポリマー（好ましくはＰＭＭＡ架橋粒子）、低密度ポリエチレン粒子、高密度ポリエチレン粒子、ポリスチレン粒子、各種有機顔料、マイクロバルーン、尿素－ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー、有機金属等が挙げられる。

有機顔料としては、公知のものが挙げられ、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、カーボンブラック等が使用できる。また、無機顔料を含有していてもよい。

無機フィラーとしては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、ケイ酸塩鉱物粒子（好ましくは非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ）、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ等が挙げられる。

[0104] フィラーの形状としては、特に制限はないが、球状、層状、ファイバー状、中空バルーンの形状を挙げることができる。

フィラーの平均粒径（平均一次粒径）は、５ｎｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、１０ｎｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましく、５０ｎｍ以上１μｍ以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、膜中における分散安定性が良好であり、さらに膜面状や露光・現像後のパターン形状に優れる。

[0105] 層状のフィラーとしては、薄い平板状の形状を有する無機質の層状化合物が好ましく挙げられ、例えば、下記式（１）で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、３ＭｇＯ・４ＳｉＯ・H_2Oで表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが

挙げられる。

$A(B, C)_{2\sim5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ ・・・（1）

式（1）中、AはK、Na、Caのいずれかを表し、B及びCは、Fe（II）、Fe（III）、Mn、Al、Mg、Vのいずれかを表し、DはSi又はAlを表す。

[0106] 層状のフィラーの粒子径は、平均長径が0．3～20μmであることが好ましく、0．5～10μmであることがより好ましく、1～5μmであることが特に好ましい。また、平均の厚さは、0．1μm以下であることが好ましく、0．05μm以下であることがより好ましく、0．01μm以下であることが特に好ましい。

例えば、層状のフィラーのうち、膨潤性合成雲母は、厚さが1～50nm、面サイズが1～20μm程度である。

[0107] フィラーは市販品を用いてもよい。市販品としては、R－972（シリカ、日本アエロジル製）、AKP－50（アルミナ、住友化学製）などが挙げられる。

[0108] 本発明に用いられるフィラーは、アルミナ、ケイ酸塩鉱物粒子、ポリスチレン粒子、有機架橋ポリマー、炭酸ナトリウム、雲母、又はスメクタイトであることが好ましく、アルミナ、ケイ酸塩鉱物粒子、有機架橋ポリマー又はスメクタイトであることがより好ましく、アルミナ又はケイ酸塩鉱物粒子であることが更に好ましい。

[0109] 本発明の感光性樹脂組成物は、フィラーを含有しなくてもよいが、フィラーを含有する場合は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、1～80質量%が好ましく、1～75質量%がより好ましく、1～70質量%が特に好ましい。

フィラーは、1種のみであってもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計が上記含有量であることが好ましい。

[0110] ＜＜密着性付与剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために

、密着性付与剤を含有することもできる。密着性付与剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられ、中でも効果が高い点で、シラン系カップリング剤（シランカップリング剤）が好ましい。密着性付与剤の含有量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましい。

＜＜＜シラン系カップリング剤＞＞＞

本発明においては、シランカップリング剤とは、Ｓｉ原子に、アルコキシ基またはハロゲン基が少なくとも１つ直接結合した官能基（以下、シランカップリング基ともいう）を、分子中に１つ以上有している化合物をいう。シランカップリング基は、Ｓｉ原子にアルコキシ基またはハロゲン原子が２つ以上直接結合したものが好ましく、３つ以上直接結合したものが特に好ましい。

シランカップリング剤においては、Ｓｉ原子に直接結合している官能基として、アルコキシ基及びハロゲン原子の少なくとも１つ以上の官能基を有し、化合物の取り扱いやすさの観点からは、アルコキシ基を有するものが好ましい。

アルコキシ基としては、反応性の観点から炭素数１～３０のアルコキシ基が好ましく、炭素数１～１５のアルコキシ基がより好ましく、炭素数１～５のアルコキシ基が特に好ましい。

ハロゲン原子としては、Ｆ原子、Ｃｌ原子、Ｂｒ原子、Ｉ原子が挙げられ、合成のしやすさ及び安定性の観点で、好ましくはＣｌ原子及びＢｒ原子が挙げられ、より好ましくはＣｌ原子である。

本発明におけるシランカップリング剤は、密着性を良好に保つ観点で、シランカップリング基を分子内に１個以上１０個以下含むことが好ましく、より好ましくは１個以上５個以下であり、特に好ましくは１個以上２個以下である。

以下、本発明に適用しうるシランカップリング剤の具体例としては、例え

ば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、β－（３，４エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

市販品としては、例えば、ＫＢＥ－５０３（信越シリコーン製）などが挙げられる。

シランカップリング剤は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0111] ＜＜界面活性剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、塗布性をより向上させる観点から、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0112] 特に、本発明の感光性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含む感光性樹脂組成物を用いて膜形成する場

合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数μｍ程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0113] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、３～４０質量％が好適であり、より好ましくは５～３０質量％であり、特に好ましくは７～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、保護層形成用組成物中における溶解性も良好である。

[0114] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

[0115] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニッ

ク３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１、ソルスパース２００００（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0116] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0117] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0118] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の添加量は、組成物の全固形分に対して、０．００１質量％～２．０質量％が好ましく、より好ましくは０．００５質量％～１．０質量％である。

界面活性剤は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。界面活性剤が２種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0119] ＜＜酸化防止剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、加熱時の酸化による感光性樹脂組成物の低分子化やゲル化を防止する観点から、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、キノン系酸化

防止剤、アミン系酸化防止剤などが使用できる。

[0120] フェノール系酸化防止剤としては例えば、ｐ－メトキシフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、ＢＡＳＦ（株）製「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」、「Ｉｒｇａｎｏｘ１３３０」、「Ｉｒｇａｎｏｘ３１１４」、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０３５」、住友化学（株）製「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＭＤＰ－Ｓ」、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＧＡ－８０」などが挙げられる。

[0121] 硫黄系酸化防止剤としては例えば、３，３’－チオジプロピオネートジステアリル、住友化学（株）製「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＴＰＭ」、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＴＰＳ」、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＴＰ－Ｄ」などが挙げられる。

[0122] キノン系酸化防止剤としては例えば、ｐ－ベンゾキノン、２－ｔｅｒｔ－ブチル－１，４－ベンゾキノンなどが挙げられる。

[0123] アミン系酸化防止剤としては例えば，ジメチルアニリンやフェノチアジンなどが挙げられる。

[0124] 上記酸化防止剤の中では、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」、「Ｉｒｇａｎｏｘ１３３０」、３，３’－チオジプロピオネートジステアリル、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＴＰ－Ｄ」が好ましく、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」、「Ｉｒｇａｎｏｘ１３３０」がより好ましく、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」が特に好ましい。

また、上記酸化防止剤のうち、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤とを併用することがさらに好ましい。半導体加工において２２０℃といった高温の加工工程が３０分以上の長時間行われており、単独の酸化防止剤ではその加工工程に対する耐久性が得られない。上記組み合わせを行うことで、高温加工工程においてフェノール系酸化防止剤が受けるダメージを硫黄系酸化防止剤が吸収し、３０分以上の長時間の工程時間にも感光性樹脂組成物の変質を防ぐことが出来る。酸化防止剤の組み合わせとしては、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ　ＴＰ－Ｄ」との組み合わせ、「Ｉ

ｒｇａｎｏｘ１３３０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＴＰ－Ｄ」との組み合わせ、および、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＧＡ－８０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＴＰ－Ｄ」との組み合わせが好ましく、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＴＰ－Ｄ」との組み合わせ、「Ｉｒｇａｎｏｘ１３３０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＴＰ－Ｄ」との組み合わせがより好ましく、「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」と「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ ＴＰ－Ｄ」との組み合わせが特に好ましい。

[0125] 酸化防止剤の分子量は、加熱中の昇華防止の観点から、４００以上が好ましく、６００以上がさらに好ましく、７５０以上が特に好ましい。

[0126] 本発明の感光性樹脂組成物が酸化防止剤を有する場合、酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．００１～２０．０質量％が好ましく、０．００５～１０．０質量％がより好ましい。１８０℃以上の高温工程を経る場合は、５．０～１０．０質量％が特に好ましい。

酸化防止剤は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。酸化防止剤が２種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0127] ＜＜イオン補足剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、さらにイオン捕捉剤を含有することもできる。イオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、フェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、粉末状のビスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタン系、ズズ系及びこれらの混合系等の無機化合物が挙げられる。具体例としては、特に限定はしないが東亜合成（株）製の無機イオン捕捉剤、商品名、ＩＸＥ－３００（アンチモン系）、ＩＸＥ－５００（ビスマス系）、ＩＸＥ－６００（アンチモン、ビスマス混合系）、ＩＸＥ－７００（マグネシウム、アルミニウム混合系）、ＩＸＥ－８００（ジルコニウム系）、ＩＸＥ－１１００（カルシウム系）等がある。これらは単独あるいは２種以上混合して用いる

ことができる。

[0128] 本発明の感光性樹脂組成物がイオン捕捉剤を有する場合、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、イオン捕捉剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～１０質量％が好ましい。

イオン捕捉剤は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。イオン捕捉剤が２種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0129] ＜感光性樹脂組成物の調製＞

本発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分を混合して調製することができる。混合方法は特に限定はなく、従来公知の方法で行うことができる。

[0130] ＜感光性樹脂組成物の用途＞

本発明の感光性樹脂組成物は、耐熱性および現像性に優れるので、半導体デバイスのアンダーフィルとして好ましく用いることができる。特に、３次元実装デバイスにおけるアンダーフィルなどに好ましく用いることができる。

[0131] ＜感光性樹脂組成物の形態＞

本発明の感光性樹脂組成物の形態は、液状であってもよく、シート状であってもよい。

液状の感光性樹脂組成物の場合は、溶剤を含有することが好ましい。

シート状の感光性樹脂組成物は、例えば、以下に示す態様などが挙げられる。

以下、シート状の感光性樹脂組成物について、図面を用いて説明する。

[0132] ＜＜シート状の感光性樹脂組成物＞＞

図１は、シート状の感光性樹脂組成物の一実施形態を示す模式断面図である。図１に示すシート状の感光性樹脂組成物（フィルム状接着剤）１は、本発明の感光性樹脂組成物をフィルム状に成形してなるものである。

図２は、フィルム状接着剤を樹脂フィルムに積層してなる積層体（接着シート）の一実施形態を示す模式断面図である。図２に示す接着シート１００

は、樹脂フィルム３と、これの一方面上に設けられたフィルム状接着剤１からなる接着剤層とで構成される。

図３は、接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。図３に示す接着シート１１０は、樹脂フィルム３と、これの一方面上に設けられたフィルム状接着剤１からなる接着剤層と、フィルム状接着剤１に積層されたカバーフィルム２とで構成される。

[0133] フィルム状接着剤１は、本発明の感光性樹脂組成物で構成されてなるものである。例えば、マレイミド系重合体と架橋剤と、光重合開始剤と、重合化開始剤と、必要に応じて添加される他の成分を有機溶媒中で混合し、混合液を混練してワニスを調製し、樹脂フィルム３上にこのワニスの層を形成させ、加熱によりワニス層を乾燥した後に樹脂フィルム３を除去する方法で得ることができる。このとき、樹脂フィルム３を除去せずに、接着シート１００、１１０の状態で保存及び使用することもできる。

[0134] 上記の混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜組み合わせて行うことができる。ワニス層の乾燥は、架橋剤が十分には反応しない温度で、かつ、溶媒が充分に揮散する条件で乾燥することが好ましい。具体的には、６０～１８０℃で、０．１～９０分間加熱してワニス層を乾燥することが好ましい。乾燥前のワニス層の厚みは１～１００μｍが好ましい。乾燥前のワニス層の厚みが１μｍ以上であれば、接着固定機能が十分に得られる。ワニス層の厚みが１００μｍ以下であれば、残存揮発分を少なくできる。

[0135] 乾燥後のワニス層の好ましい残存揮発分は１０質量％以下である。残存揮発分が１０質量％未満であれば、ボイドを生じにくくできる。なお、残存揮発成分の測定条件は次の通りである。すなわち、５０ｍｍ×５０ｍｍサイズに切断したフィルム状接着剤について、初期の質量をＭ１とし、このフィルム状接着剤を１６０℃のオーブン中で３時間加熱した後の質量をＭ２とし、〔（Ｍ２－Ｍ１）／Ｍ１〕×１００＝残存揮発分（％）とした時の値である。

[0136] 上記の架橋剤が十分には反応しない温度とは、具体的には、ＤＳＣ（例えば、パーキンエルマー社製「ＤＳＣ－７型」（商品名））を用いて、サンプル量：１０ｍｇ、昇温速度：５℃／ｍｉｎ、測定雰囲気：空気、の条件で測定したときの反応熱のピーク温度以下の温度である。

[0137] ワニスの調製に用いる有機溶媒、すなわちワニス溶剤は、材料を均一に溶解又は分散できるものであれば、特に制限はない。感光性樹脂組成物に用いることができる溶剤と同様のものを用いることができる。例えば、ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びＮ－メチル－ピロリジノンが挙げられる。

[0138] 樹脂フィルム３は、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルムなどが挙げられる。樹脂フィルム３は、２種以上組み合わせた多層フィルムであってもよく、表面がシリコーン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。

[0139] 本発明においては、フィルム状接着剤１とダイシングシートとを積層し、接着シートとすることもできる。ダイシングシートは、樹脂フィルム上に粘着剤層を設けたシートであり、上記の粘着剤層は、感圧型又は放射線硬化型のどちらでも良い。また、上記の樹脂フィルムはエキスパンド可能な樹脂フィルムが好ましい。このような接着シートとすることにより、ダイボンドフィルムとしての機能とダイシングシートとしての機能を併せ持つダイシング・ダイボンド一体型接着シートが得られる。

[0140] 上記のダイシング・ダイボンド一体型接着シートとして具体的には、図４に示すように、樹脂フィルム７、粘着剤層６及び本発明の感光性樹脂組成物からなるフィルム状接着剤１がこの順に形成されてなる接着シート１２０が

挙げられる。

[0141] ＜積層体＞

次に、本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体は、半導体ウエハの表面に、本発明の感光性樹脂組成物からなる層を有するものである。この積層体は、接着層付半導体ウエハでもある。

また、本発明の積層体は、半導体ウエハの表面に、本発明の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物層を有するものでもある。この積層体は、半導体デバイスである。

以下、図面を用いて、本発明の積層体について説明する。

[0142] 図５は、接着層付半導体ウエハの一実施形態を示す上面図であり、図６は図５のＶＩ－ＶＩ線に沿った端面図である。図５、６に示す積層体（接着層付半導体ウエハ）２０は、半導体ウエハ８と、これの一方面上に設けられた本発明の感光性樹脂組成物からなる層（接着層）１１と、を備える。

[0143] 接着層付半導体ウエハ２０は、半導体ウエハ８上に、シート状の感光性樹脂組成物を積層することにより得られる。

また、接着層付半導体ウエハ２０は、液状の感光性樹脂組成物を、半導体ウエハ８上に適用したあと、室温（２５℃）～２００℃で加熱乾燥させることにより得ることもできる。感光性樹脂組成物の半導体ウエハ８への適用方法としては、スピニング、浸漬、ドクターブレード塗布、懸濁キャスティング（ｓｕｓｐｅｎｄｅｄ　ｃａｓｔｉｎｇ）、塗布、噴霧、静電噴霧、リバースロール塗布などが挙げられる。

[0144] 図７、図９は、接着層パターンの一実施形態を示す上面図であり、図８は図７のＶＩＩＩ－ＶＩＩＩ線に沿った端面図であり、図１０は図９のＸ－Ｘ線に沿った端面図である。図７、８、９、１０に示す接着層パターン１ａ及び１ｂは、被着体としての半導体ウエハ８上において、略正方形の辺に沿ったパターン又は正方形のパターンを有するように形成されている。

[0145] 接着層パターン１ａ及び１ｂは、接着層付半導体ウエハ２０上の接着層１

１を、フォトマスクを介して露光し、露光後の接着層１１をアルカリ現像液により現像処理することにより形成される。また、これにより、接着層パターン１ａ、１ｂが形成された積層体（接着層付半導体ウエハ２０ａ、２０ｂ）が得られる。

[0146] 接着層付半導体ウエハ２０上の接着層１１に、半導体素子などの被着体を加熱圧着して、接着層１１を硬化させることで、半導体ウエハの表面に、本発明の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物層を有する本発明の積層体とすることができる。

[0147] ＜半導体デバイスの製造方法＞

次に、本発明の半導体デバイスの製造方法について説明する。

＜＜半導体デバイスの製造方法の第一の実施形態＞＞

本発明の半導体デバイスの製造方法の第一の実施形態は、液状の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに適用する工程と、半導体ウエハに適用された感光性樹脂組成物を乾燥させる工程と、乾燥された感光性樹脂組成物を露光する工程と、露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、を含む。

[0148] ＜＜＜感光性樹脂組成物を半導体ウエハに適用する工程＞＞＞

感光性樹脂組成物の半導体ウエハへの適用方法としては、スピニング、浸漬、ドクターブレード塗布、懸濁キャスティング（ｓｕｓｐｅｎｄｅｄ ｃａｓｔｉｎｇ）、塗布、噴霧、静電噴霧、リバースロール塗布などが挙げられる。

[0149] 半導体ウエハに本発明の感光性樹脂組成物を適用することで、半導体ウエハの表面に、本発明の感光性樹脂組成物からなる層を有する本発明の積層体とすることができる。

[0150] 半導体ウエハに感光性樹脂組成物を適用する量（層の厚さ）は、１～１００μｍが好ましい。

[0151] 感光性樹脂組成物を半導体ウエハへ適用した後、乾燥することが好ましい。乾燥は、例えば、（２５℃）～２００℃で、１０秒～３０分行うことが好

ましい。

[0152] ＜＜＜露光する工程＞＞＞

露光する工程では、半導体ウエハに適用された感光性樹脂組成物に対して、所定のパターンの活性光線または放射線を照射する。この工程では、活性光線または放射線の照射により、架橋剤の重合反応が進行し、光照射部位における接着性が低下してマスクのパターンにしたがって、接着力の異なる領域が形成される。

活性光線または放射線の波長は、感光性樹脂組成物の組成により異なるが、２００～６００ｎｍが好ましく、３００～４５０ｎｍがより好ましい。

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ＬＥＤ光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）などの波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。露光量は好ましくは１～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レンズスキャナ、レーザー露光、など各種方式の露光機を用いることができる。

[0153] ＜＜＜現像処理を行う工程＞＞＞

現像処理を行う工程では、感光性樹脂組成物の未露光の部分を、現像液を用いて現像する。現像液としては、水性アルカリ性現像液などを用いることができる。

[0154] 水性アルカリ性現像液に使用するアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、アンモニアまたはアミンなどが挙げられる。アミンとしては、例えば、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、

ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、四級アンモニウム水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）または水酸化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。なかでも金属を含まないアルカリ化合物が好ましい。好適な水性アルカリ性現像液は、一般的にアルカリに関して０．５規定までであるが、使用前に適当に希釈してもよい。例えば、約０．１５～０．４規定、好ましくは０．２０～０．３５規定の水性アルカリ性現像液も適切である。

[0155] ＜＜＜被着体を加熱圧着する工程＞＞＞

現像処理を行った後、被着体を加熱圧着することにより半導体デバイスを製造できる。被着体としては、半導体素子などが挙げられる。

加熱圧着条件としては、加熱温度は、２０～２５０℃が好ましい。荷重は、０．０１～２０ｋｇｆが好ましい。加熱時間は、０．１～３００秒間が好ましい。

被着体を加熱圧着することにより、感光性樹脂組成物が硬化して、半導体ウエハの表面に、本発明の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物層を有する、本発明の積層体とすることができる。

[0156] ＜＜半導体デバイスの製造方法の第二の実施形態＞＞

本発明の半導体デバイスの製造方法の第二の実施形態は、シート状の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに積層する工程と、半導体ウエハに積層された感光性樹脂組成物を露光する工程と、露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、を含む。

シート状の感光性樹脂組成物の半導体ウエハへの積層は特に限定はなく、例えば、シート状の感光性樹脂組成物を、半導体ウエハを加熱しながら積層する方法などが挙げられる。加熱温度は特に限定はなく、２５～２００℃が好ましい。また、加熱を行うことなくシート状の感光性樹脂組成物を積層してもよい。

露光する工程、現像する工程、被着体を加熱圧着する工程は、上述した第一の実施形態と同様にして行うことができる。

[0157] ＜半導体デバイス＞

本発明の感光性樹脂組成物を、アンダーフィルとして用いた半導体デバイスについて、図面を用いて具体的に説明する。なお、近年は様々な構造の半導体デバイスが提案されており、本発明の感光性樹脂組成物のアンダーフィルとしての用途は、以下に説明する構造の半導体デバイスに限定されるものではない。

[0158] 図１１は、本発明の半導体デバイスの一実施形態を示す模式断面図である。図１１に示す半導体デバイス２００において、半導体素子１２は本発明の感光性樹脂組成物からなるアンダーフィル層１１ａを介して半導体素子搭載用支持部材１３に接着され、半導体素子１２の接続端子（図示せず）はワイヤ１４を介して外部接続端子（図示せず）と電気的に接続され、封止材１５によって封止されている。

[0159] また、図１２は、本発明の半導体デバイスの他の一実施形態を示す模式断面図である。図１２に示す半導体デバイス２１０において、一段目の半導体素子１２ａはアンダーフィル層１１ａを介して、端子１６が形成された半導体素子搭載用支持部材１３に接着され、一段目の半導体素子１２ａの上に更にアンダーフィル層１１ａを介して二段目の半導体素子１２ｂが接着されている。一段目の半導体素子１２ａ及び二段目の半導体素子１２ｂの接続端子（図示せず）は、ワイヤ１４を介して外部接続端子と電気的に接続され、封止材１５によって封止されている。このように、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体素子を複数重ねる構造の半導体デバイスにも好適に使用できる。

[0160] 図１１及び図１２に示す半導体デバイス（半導体パッケージ）２００，２１０は、例えば、図９に示す接着層付半導体ウエハ２０ｂを破線Ｄに沿ってダイシングし、ダイシング後の接着層付半導体素子を半導体素子搭載用支持部材１３に加熱圧着して両者を接着させ、その後、ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経ることにより得ることが

できる。加熱圧着における加熱温度は、２０～２５０℃が好ましい。荷重は、０．０１～２０ｋｇｆが好ましい。加熱時間は、０．１～３００秒間が好ましい。

[0161] 図１３は、本発明の半導体デバイスの他の一実施形態を示す模式断面図である。

図１３に示す半導体デバイス３００は、いわゆる３次元実装デバイスであり、複数の半導体素子３０１ａ～３０１ｄが積層した半導体素子積層体３０１が、半導体素子搭載用支持部材３２０に配置されている。

なお、この実施形態では、半導体素子の積層数が４層である場合を中心に説明するが、半導体素子の積層数は特に限定されるものではなく、例えば、２層、８層、１６層、３２層等であってもよい。また、１層であってもよい。

[0162] ３０１ａ～３０１ｄは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

最上段の半導体素子３０１ａは、貫通電極を有さず、その一方の面に電極パッド（図示せず）が形成されている。

半導体素子３０１ｂ～３０１ｄは、貫通電極３０２ｂ～３０２ｄを有し、各半導体素子の両面には、貫通電極に一体に設けられた接続パッド（図示せず）が設けられている。

[0163] 半導体素子積層体３０１は、貫通電極を有さない半導体素子３０１ａと、貫通電極３０２ｂ～３０２ｄを有する半導体素子３０１ｂ～３０１ｄとをフリップチップ接続した構造を有している。

すなわち、貫通電極を有さない半導体素子３０１ａの電極パッドと、これに隣接する貫通電極３０２ｂを有する半導体素子３０１ｂの半導体素子３０１ａ側の接続パッドが、半田バンプ等の金属バンプ３０３ａで接続され、貫通電極３０２ｂを有する半導体素子３０１ｂの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極３０２ｃを有する半導体素子３０１ｃの半導体素子３０１ｂ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ３０３ｂで接続されている。同様に、貫通電極３０２ｃを有する半導体素子３０１ｃの他側の接続パッ

ドが、それに隣接する貫通電極３０２ｄを有する半導体素子３０１ｄの半導体素子３０１ｃ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ３０３ｃで接続されている。

[0164] 各半導体素子３０１ａ～３０１ｄの間隙には、アンダーフィル層３１０が形成されており、各半導体素子３０１ａ～３０１ｄは、アンダーフィル層３１０を介して積層している。アンダーフィル層３１０は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成してなるものである。

[0165] 半導体素子積層体３０１は、半導体素子搭載用支持部材３２０に積層されている。

半導体素子搭載用支持部材３２０としては、例えば樹脂基板、セラミックス基板、ガラス基板等の絶縁基板を基材として用いた多層配線基板が使用される。樹脂基板を適用した半導体素子搭載用支持部材３２０としては、多層銅張積層板（多層プリント配線板）等が挙げられる。

[0166] 半導体素子搭載用支持部材３２０の一方の面には、表面電極３２０ａが設けられている。

半導体素子搭載用支持部材３２０と半導体素子積層体３０１との間には、再配線層３０５が形成された絶縁層３１５が配置されており、半導体素子搭載用支持部材３２０と半導体素子積層体３０１とは、再配線層３０５を介して電気的に接続されている。

すなわち、再配線層３０５の一端は、半田バンプ等の金属バンプ３０３ｄを介して、半導体素子３０１ｄの再配線層３０５側の面に形成された電極パッドに接続されている。また、再配線層３０５の他端は、半導体素子搭載用支持部材の表面電極３２０ａと、半田バンプ等の金属バンプ３０３ｅを介して接続している。

そして、絶縁層３１５と半導体素子積層体３０１との間には、アンダーフィル層３１０ａが形成されている。また、絶縁層３１５と半導体素子搭載用支持部材３２０との間には、アンダーフィル層３１０ｂが形成されている。アンダーフィル層３１０ａ、３１０ｂは、本発明の感光性樹脂組成物を用い

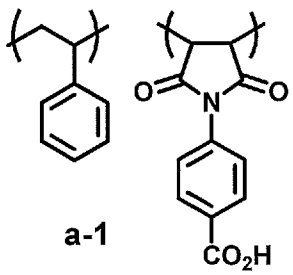
て形成してなるものである。

実施例

[0167] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」および「部」は質量基準である。

[0168] （合成例１）マレイミド系重合体（ａ－１）の合成

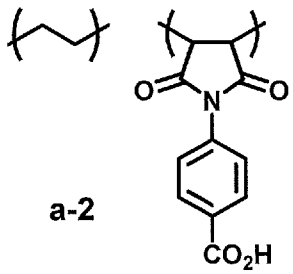
[化7]



[0169] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、２．８８ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、120℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１を得た。得られたａ－１の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１３０００であった。

[0170] （合成例２）マレイミド系重合体（ａ－２）の合成

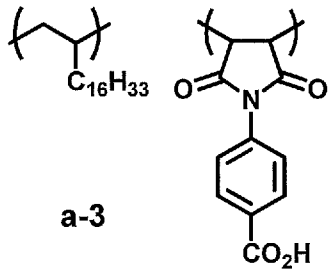
[化8]



[0171] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＺｅＭａｃＥ６０（Ｖｅｒｔｅｌｌｕｓ製、６．３１ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、７．５４ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、４０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、２５．０４ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－２を得た。得られたａ－２の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－２のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝７００００であった。

[0172] （合成例３）マレイミド系重合体（ａ－３）の合成

[化9]

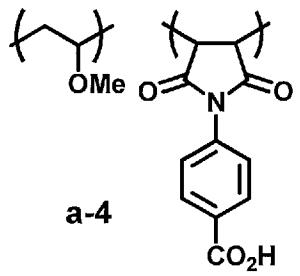


a-3

[0173] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ポリ（マレイン酸無水物－ａｌｔ－１－オクタデセン）（アルドリッチ製、１７．９２ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、７．５４ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、４０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、２５．０４ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－３を得た。得られたａ－３の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－３のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝５００００であった。

[0174] （合成例４）マレイミド系重合体（ａ－４）の合成

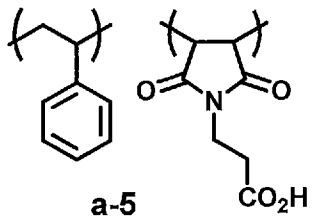
[化10]



[0175] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ポリ（メチルビニルエーテル－ａｌｔ－マレイン酸無水物）（アルドリッチ製、８．５１ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、７．５４ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、４０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、２５．０４ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－４を得た。得られたａ－４の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－４のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝２３００００であった。

[0176] （合成例５）マレイミド系重合体（ａ－５）の合成

[化11]

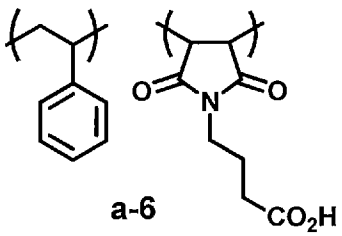


[0177] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、β－アラニン（東京化成工業製、１．８７ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取

した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－５を得た。得られたａ－５の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－５のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１１０００であった。

[0178] （合成例６）マレイミド系重合体（ａ－６）の合成

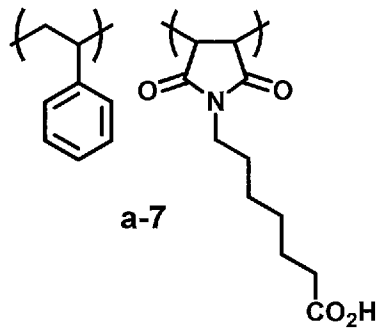
[化12]



[0179] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、４－アミノブタン酸（東京化成工業製、２．１７ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－６を得た。得られたａ－６の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－６のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１２０００であった。

[0180] （合成例７）マレイミド系重合体（ａ－７）の合成

[化13]

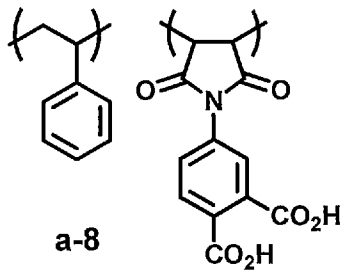


[0181] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、７－アミノヘプタン酸（東

京化成工業製、３．０５ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－７を得た。得られたａ－７の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－７のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１４０００であった。

[0182] （合成例８）マレイミド系重合体（ａ－８）の合成

[化14]

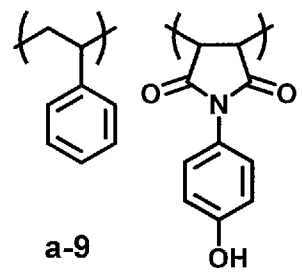


a-8

[0183] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、４－アミノフタル酸（東京化成工業製、３．８０ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－８を得た。得られたａ－８の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－８のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１４０００であった。

[0184] （合成例９）マレイミド系重合体（ａ－９）の合成

[化15]

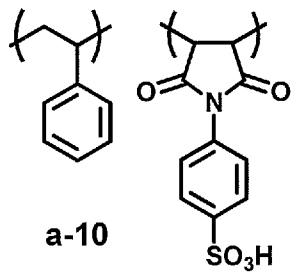


a-9

[0185] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、4-アミノフェノール（東京化成工業製、２．２９ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－９を得た。得られたａ－９の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－９のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１２０００であった。

[0186] （合成例１０）マレイミド系重合体（ａ－１０）の合成

[化16]



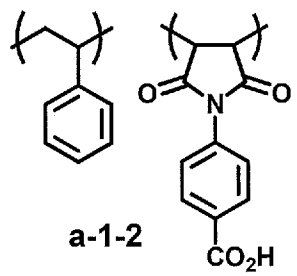
a-10

[0187] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ３０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、８．２１ｇ）、スルファニル酸（東京化成工業製、３．６４ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３５ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ

取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１０を得た。得られたａ－１０の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１０のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝１４０００であった。

[0188] （合成例１１）マレイミド系重合体（ａ－１－２）の合成

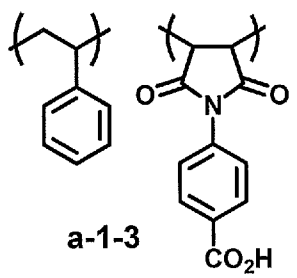
[化17]



[0189] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ１０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、１０．１１ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、５．６７ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、５０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、２５．０４ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１－２を得た。得られたａ－１－２の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１－２のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝６８００であった。

[0190] （合成例１２）マレイミド系重合体（ａ－１－３）の合成

[化18]

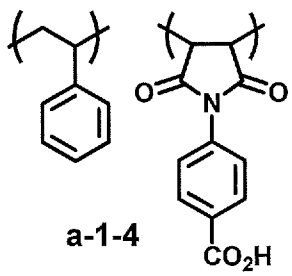


[0191] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ２０００（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、６．１３ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光

純薬製、２．８８ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１－３を得た。得られたａ－１－３の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１－３のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝９２００であった。

[0192] （合成例１３）マレイミド系重合体（ａ－１－４）の合成

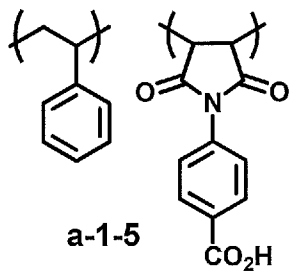
[化19]



[0193] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ２０２１（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、６．１３ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、２．８８ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１－４を得た。得られたａ－１－４の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１－４のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝３００００であった。

[0194] （合成例１４）マレイミド系重合体（ａ－１－５）の合成

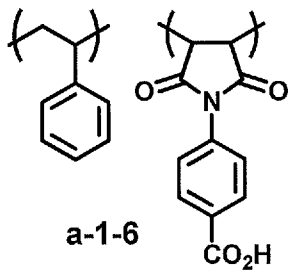
[化20]



[0195] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ Ｅ４０（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、６．１３ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、１．８０ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１－５を得た。得られたａ－１－５の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ａ－１－５のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝３００００であった。

[0196] （合成例１５）マレイミド系重合体（ａ－１－６）の合成

[化21]

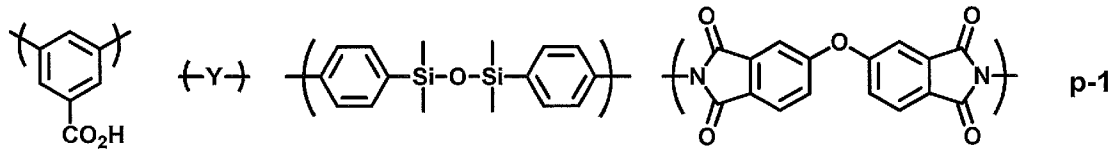


[0197] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ＳＭＡ Ｅ６０（Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ製、６．１３ｇ）、ｐ－アミノ安息香酸（和光純薬製、１．２８ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（和光純薬製、３０ｇ）を入れ、８０℃で１時間撹拌した。次いで、酢酸（和光純薬製、１０．０３ｇ）を加え、１２０℃で９時間撹拌した。得られた溶液を室温まで冷却後、メタノール／水（５０／５０（質量比））に滴下した。析出した固体をろ取

した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ａ－１－６を得た。得られたａ－１－６の構造は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより同定した。ａ－１－６のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝３００００であった。

[0198] （合成例１６）ポリイミド（ｐ－１）の合成

[化22]

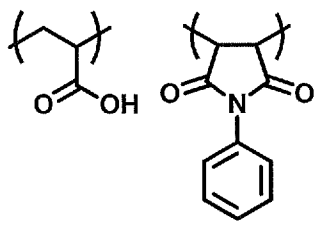


p-1

[0199] 撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、３，５－ジアミノ安息香酸（東京化成工業製、１．８９ｇ）、脂肪族エーテルジアミン　Ｄ－４００（ＢＡＳＦ製、１５．２１ｇ）、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ビス（４－アミノフェニル）ジシロキサン　ＬＰ－７１００（信越化学製、０．３９ｇ）、及びＮ－メチル－２－ピロリジノン（和光純薬製、１１６ｇ）を入れた。次いで、４，４’－オキシジフタル酸二無水物（和光純薬製、１６．８８ｇ）を、上記フラスコを氷浴中で冷却しながら、フラスコ内に少量ずつ添加した。添加終了後、さらに室温で５時間攪拌した。次に、フラスコに水分受容器付の還流冷却器を取り付け、キシレン７０ｇを加え、窒素ガスを吹き込みながら１８０℃に昇温させてその温度を５時間保持し、水と共にキシレンを共沸除去した。得られた溶液を室温まで冷却後、蒸留水中に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ｐ－１を得た。得られたｐ－1の構造は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより同定した。ｐ－１のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝３３０００であった。なお、上記構造式の「Ｙ」は、ポリエーテルを表す。

[0200] （合成例１７）アクリル酸－フェニルマレイミド共重合体（ｐ－３）の合成

[化23]

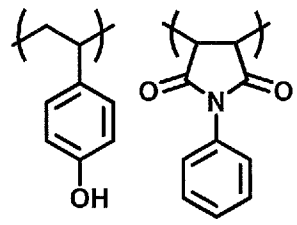


p-3

撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、アクリル酸（和光純薬製、７．２１ｇ）、Ｎ－フェニルマレイミド（東京化成工業製、１７．３２ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド（和光純薬製、８２ｇ）を加え、室温で均一に溶解させた。次いで、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）（和光純薬製、１．６４ｇ）を添加した。窒素ガスを吹き込みながら７０℃に昇温し、６時間撹拌させた。得られた溶液を室温まで冷却後、蒸留水中に滴下した。 析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ｐ－３を得た。得られたｐ－３の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ｐ－３のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝３００００であった。

[0201] （合成例１８）ｐ－ヒドロキシスチレン－フェニルマレイミド共重合体（ｐ－４）の合成

[化24]



p-4

撹拌羽、還流冷却管、温度計を取り付けた三口フラスコ中に、ｐ－（ｔｅｒｔ）－ブトキシ）スチレン（和光純薬製、９．７５ｇ）、Ｎ－フェニルマレイミド（東京化成工業製、９．５２ｇ）、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド（和光純薬製、５０ｇ）を加え、室温で均一に溶解させた。次いで、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）（和光純薬製、０．１３ｇ）を添加した。

窒素ガスを吹き込みながら７０℃に昇温し、６時間撹拌させた。次いで、濃塩酸（和光純薬製、６．２０ｇ）を添加し、７０℃でさらに３時間加熱した。得られた溶液を室温まで冷却後、蒸留水中に滴下した。析出した固体をろ取した後、真空乾燥機で乾燥することにより、ｐ－４を得た。得られたｐ－４の構造は^{1}Ｈ ＮＭＲにより同定した。ｐ－４のＧＰＣを測定したところ、ポリスチレン換算でＭｗ＝２００００であった。

[0202] ［実施例１～４６、比較例１～７］

下記記載の成分を混合し、液状の感光性樹脂組成物を調製した。

なお、実施例３７においては、光重合開始剤の含有量を０．５質量部とした。また、実施例３８においては、光重合開始剤の含有量を０．２質量部とした。また、実施例３９においては、熱重合開始剤の含有量を０．２質量部とした。また、実施例４０においては、光重合開始剤の含有量を０．１質量部とした。

＜感光性樹脂組成物の組成＞

（ａ）重合体：７５質量部

（ｂ）架橋剤：２５質量部

（ｃ）光重合開始剤：２質量部

（ｄ）溶剤：１６０質量部

（ｅ）熱重合開始剤：１質量部

（ｆ）フィラー：１０質量部

（ｇ）密着性付与剤：５質量部

[0203] ＜重合体の３００℃での重量減少量＞

各重合体を、熱分析装置（ＴＧＡ）（Ｑ５００、ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製）を用いて、窒素気流下、昇温速度２０℃／ｍｉｎにて５００℃まで昇温することで、３００℃での重量減少率を求めた。

[0204] ＜耐熱性の評価＞

各感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が２０μｍとなるようにシリコンウエハ（４インチ径、厚さ５２５μｍ）上にスピンコートにて塗布し、１４０

℃で５分間加熱した。次いで、平行露光機を用いて１０００ｍＪ／ｃｍ^2（波長：３６５ｎｍ）で露光し、感光性樹脂組成物を硬化させた。熱分析装置（ＴＧＡ）（Ｑ５００、ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製）を用いて、窒素気流下、昇温速度２０℃／ｍｉｎにて５００℃まで昇温することで、３００℃での重量減少率を求めた。以下の基準で耐熱性を評価した。以下の基準で２～５が実用的であり、３～５が好ましく、４～５が特に好ましい。

５：重量減少率が１％未満

４：重量減少率が１％以上５％未満

３：重量減少率が５％以上１０％未満

２：重量減少率が１０％以上１５％未満

１：重量減少率が１５％以上

[0205] ＜現像性の評価＞

各感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が２０μｍとなるようにシリコンウエハ（４インチ径、厚さ５２５μｍ）上にスピンコートにて塗布し、１４０℃で５分間加熱した。次いで、５０μｍ径のドットが配置されたマスクを介して、平行露光機を用いて１０００ｍＪ／ｃｍ^2（波長：３６５ｎｍ）で露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム２．３８重量％水溶液に１分間浸漬し、さらに水洗することで現像した。現像後のホールパターンを光学顕微鏡にて観察し、以下の基準で現像性を評価した。以下の基準で３～５が実用的であり、４～５が特に好ましい。

５：残膜無くホールパターンが得られた

４：残膜は５０％未満存在するがホールパターンが得られた

３：残膜は５０％以上存在するがホールパターンが得られた

２：パターンは形成されているがほとんど現像されていない

１：パターンが全く形成されていない

[0206] ＜硬化性の評価＞

各感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が２０μｍとなるようにシリコンウエハ（４インチ径、厚さ５２５μｍ）上にスピンコートにて塗布し、１４０

℃で５分間加熱した。次いで、平行露光機を用いて１０００ｍＪ／ｃｍ^2（波長：３６５ｎｍ）で露光し、感光性樹脂組成物を半硬化させた。次いで、ホットプレート上で１８０℃に加熱して表面をスパチュラで擦り、跡が付かなくなるまでの時間を測定した。以下の基準で硬化性を評価した。以下の基準で２～５が実用的であり、３～５が好ましく、４～５が特に好ましい。

５：５分以内に跡が付かなくなった

４：５分を超え１０分以内に跡が付かなくなった

３：１０分を超え１５分以内に跡が付かなくなった

２：１５分を超え２０分以内に跡が付かなくなった

１：跡が付かなくなるまでに２０分を超えた

[0207]

[表1]

	(a)重合体			(b)架橋剤	(c)光重合開始剤	(d)溶剤	(e)熱重合開始剤	(f)フィラー	(g)密着性付与剤	評価結果		
	名前	酸価 mgKOH	300℃での重量減少率 (%)	名前	名前	名前	名前	名前	名前	現像性	耐熱性	硬化性
実施例1	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例2	a−2	228	3	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	4	5
実施例3	a−3	119	5	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	3	5
実施例4	a−4	203	10	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	2	5
実施例5	a−5	116	5	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	3	5
実施例6	a−6	113	5	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	3	5
実施例7	a−7	104	5	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	3	5
実施例8	a−8	195	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例9	a−9	112	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	3	5	5
実施例10	a−10	198	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例11	a−1−2	174	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例12	a−1−3	132	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例13	a−1−4	132	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例14	a−1−5	88	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例15	a−1−6	66	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	3	5	5
実施例16	a−1	105	1以下	b−2	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例17	a−1	105	1以下	b−3	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例18	a−1	105	1以下	b−4	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例19	a−1	105	1以下	b−5	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例20	a−1	105	1以下	b−6	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例21	a−1	105	1以下	b−7	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	2	5
実施例22	a−1	105	1以下	b−1/b−8[*1]	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	4	3	4
実施例23	a−1	105	1以下	b−1/b−8[*1]	c−1	GBL	e−12	f−1	g−1	4	3	2
実施例24	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	-	5	5	5
実施例25	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−2	g−1	5	5	5
実施例26	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例27	a−1	105	1以下	b−1	c−2	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例28	a−1	105	1以下	b−1	c−3	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例29	a−1	105	1以下	b−1	c−4	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例30	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−2	f−1	g−1	4	5	5
実施例31	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−3	f−1	g−1	5	5	5
実施例32	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−4	f−1	g−1	5	5	5
実施例33	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−5	f−1	g−1	5	5	3
実施例34	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−6	f−1	g−1	5	5	5
実施例35	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−7	f−1	g−1	5	5	5
実施例36	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−8	f−1	g−1	5	5	4
実施例37	a−1	105	1以下	b−1	c−1 (0.5質量部)	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例38	a−1	105	1以下	b−1	c−1 (0.2質量部)	GBL	e−1	f−1	g−1	4	5	5
実施例39	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1 (0.2質量部)	f−1	g−1	5	5	4
実施例40	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1 (0.1質量部)	f−1	g−1	5	5	3
実施例41	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−9	f−1	g−1	5	5	4
実施例42	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−10	f−1	g−1	3	5	5
実施例43	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−11	f−1	g−1	5	5	3
実施例44	a−1	105	1以下	b−1/b−2[*2]	c−1	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例45	a−1	105	1以下	b−1	c−1/c−3[*3]	GBL	e−1	f−1	g−1	5	5	5
実施例46	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1/e−4[*4]	f−1	g−1	5	5	5

*1: b−1/b−8=1/1(質量比)、*2: b−1/b−2=1/1(質量比)、*3: c−1/c−3=1/1(質量比)、*4: e−1/e−4=1/1(質量比)

[0208]

[表2]

	(a)重合体			(b)架橋剤	(c)光重合開始剤	(d)溶剤	(e)熱重合開始剤	(f)フィラー	(g)密着性付与剤	評価結果		
	名前	酸価 mgKOH	300℃での重量減少率 (%)	名前	名前	名前	名前	名前	名前	現像性	耐熱性	硬化性
比較例1	p−1	21	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	−	2	4	5
比較例2	p−2	0	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	−	1	5	5
比較例3	p−3	230	15	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	−	5	1	5
比較例4	p−4	191	1以下	b−1	c−1	GBL	e−1	f−1	−	1	1	5
比較例5	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	−	f−1	g−1	5	5	1
比較例6	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	−	−	−	5	5	1
比較例7	a−1	105	1以下	b−1	c−1	GBL	−	−	g−1	5	5	1

[0209] 上記結果より、実施例１～４６の感光性樹脂組成物は、現像性、耐熱性および硬化性が良好で、いずれも実用レベルであった。

一方、比較例１～７の感光性樹脂組成物は、現像性、耐熱性および硬化性の少なくとも一つにおいて、実用レベルを満たさないものがあった。

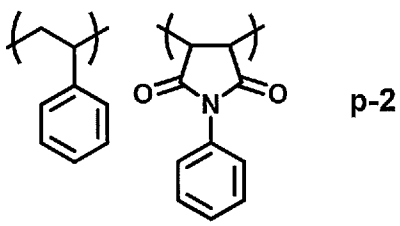
[0210] 表１に記載した略称は以下の通りである。

[0211] （ａ）重合体

ａ－１～ａ－１０、ａ－１－２～ａ－１－６、ｐ－１、ｐ－３、ｐ－４：合成例１～１８で得られたａ－１～ａ－１０、ａ－１－２～ａ－１－６、ｐ－１、ｐ－３、ｐ－４

ｐ－２：スチレン-フェニルマレイミド共重合体　ポリイミレックスＰＳＸ０３７１（日本触媒製）　下記構造

[化25]



[0212] （ｂ）架橋剤

ｂ－１：Ａ－９３００（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－２：Ａ－ＴＭＰＴ（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－３：Ａ－ＴＭＭＴ（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－４：ＡＤ－ＴＭＰ（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－５：Ａ－ＤＰＨ（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－６：Ａ－ＢＰＥ－４（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－７：４Ｇ（新中村化学工業製）　エチレン性不飽和化合物

ｂ－８：ＢＥＯ－６０Ｅ（新日本理化製）　エポキシ化合物

[0213] （ｃ）光重合開始剤

ｃ－１：Ｎ－１９１９（ＡＤＥＫＡ製）

ｃ－２：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４（ＢＡＳＦ社製）

ｃ－３：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）

ｃ－４：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）

[0214] （ｄ）溶剤

ＧＢＬ：γ-ブチロラクトン（和光純薬工業製）

[0215] （ｅ）熱重合開始剤

ｅ－１：パークミルＤ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量２７０．３８、１分間半減期温度１７５．２℃）

ｅ－２：パーブチルＺ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量１９４．２３、１分間半減期温度１６６．８℃）

ｅ－３：パーヘキサＶ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量３３４．４６、１分間半減期温度１７２．５℃）

ｅ－４：パーブチルＰ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量３３８．４９、１分間半減期温度１７５．４℃）

ｅ－５：パーブチルＤ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量１４６．２３、１分間半減期温度１８５．９℃）

ｅ－６：パーヘキサ２５Ｂ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量２９０．４５、１分間半減期温度１７９．８℃）

ｅ－７：パーヘキシン２５Ｂ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量２８６．４２、１分間半減期温度１９４．３℃）

ｅ－８：パークミルＰ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量１９４．２８、１分間半減期温度２３２．５℃）

ｅ－９：パーメタンＨ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量１７２．２７、１分間半減期温度１９９．５℃）

ｅ－１０：パーヘキサＨＣ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量３１６．４７、１分間半減期温度１４９．２℃）

ｅ－１１：パークミルＨ（日油製、熱ラジカル発生剤、分子量１５２．２０、１分間半減期温度２５４．０℃）

ｅ－１２：ｐ－トルエンスルホン酸シクロヘキシル（東京化成工業製、熱酸

発生剤）

[0216] （ｆ）フィラー

ｆ－１：Ｒ－９７２（シリカ、日本アエロジル製）

ｆ－２：ＡＫＰ－５０（アルミナ、住友化学製）

[0217] （ｇ）密着性付与剤

ｇ－１：ＫＢＥ－５０３（３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、信越シリコーン製）

符号の説明

[0218] １：フィルム状接着剤

１ａ：接着層パターン

２：カバーフィルム

３：樹脂フィルム

６：粘着剤層

７：樹脂フィルム

８：半導体ウエハ

１１：接着層

１１ａ：アンダーフィル層

１２、１２ａ、１２ｂ：半導体素子

１３：半導体素子搭載用支持部材

１４：ワイヤ

１５：封止材

１６：端子

２０、２０ａ、２０ｂ：接着層付半導体ウエハ

１００、１１０、１２０：接着シート

２００、２１０、３００：半導体デバイス

３０１ａ～３０１ｄ：半導体素子

３０１：半導体素子積層体

３０２ｂ～３０２ｄ：貫通電極

３０３ａ～３０３ｅ：金属バンプ

３０５：再配線層

３１０、３１０ａ、３１０ｂ：アンダーフィル層

３１５：絶縁層

３２０：半導体素子搭載用支持部材

３２０ａ：表面電極

請求の範囲

[請求項1] 酸基含有マレイミドに由来する繰り返し単位を含む重合体と、架橋剤と、光重合開始剤と、熱重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物。

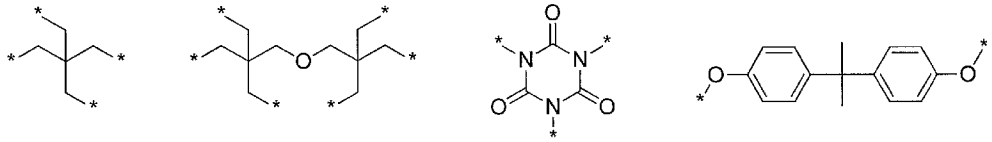
[請求項2] 前記重合体が、さらに、ビニル化合物に由来する繰り返し単位を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] さらに溶剤を含む、請求項１または２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記架橋剤が、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

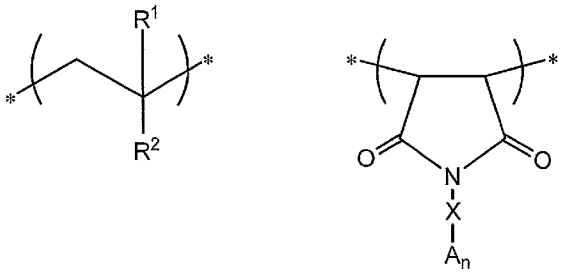
[請求項5] 前記架橋剤が、下記式で表される部分構造を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物；ただし、式中の＊は連結手である。

[化1]



[請求項6] 前記重合体が、下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、下記一般式（２）で表される繰り返し単位とを含む重合体である、請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物；

[化2]



(1) (2)

一般式（１）および一般式（２）中、R^1は、水素原子またはメチル基を表し、R^2は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリ

ール基を表し、Ｘは、ｎ＋１価の連結基を表し、Ａは酸性基を表し、ｎは１～１０の整数を表し、＊は連結手を表す。

[請求項7] 前記重合体の酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記重合体は、２０℃／分で昇温したときの３００℃における重量減少率が５％以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] さらにフィラーを含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] さらに密着性付与剤を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] アンダーフィル用である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 液状である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] シート状である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 半導体ウエハの表面に、請求項１～１３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物からなる層を有する積層体。

[請求項15] 半導体ウエハの表面に、請求項１～１３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物層を有する積層体。

[請求項16] 請求項１２に記載の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに適用する工程と、

半導体ウエハに適用された感光性樹脂組成物を乾燥させる工程と、

乾燥された感光性樹脂組成物を露光する工程と、

露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、

現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、

を含む半導体デバイスの製造方法。

[請求項17] 請求項１３に記載の感光性樹脂組成物を半導体ウエハに積層する工程と、

半導体ウエハに積層された感光性樹脂組成物を露光する工程と、

露光された感光性樹脂組成物を現像する工程と、

現像された感光性樹脂組成物の表面に、被着体を加熱圧着する工程と、

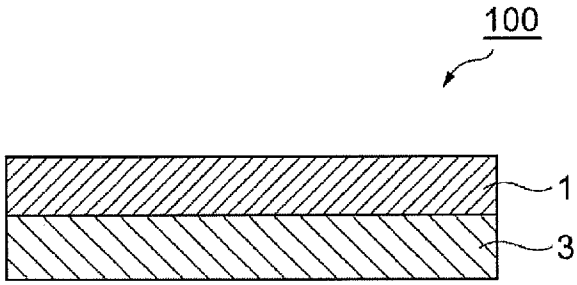
を含む半導体デバイスの製造方法。

[請求項18] 請求項１６または１７に記載の方法で製造された半導体デバイス。

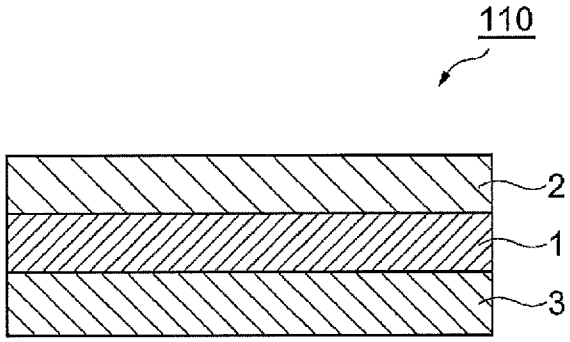
[図1]



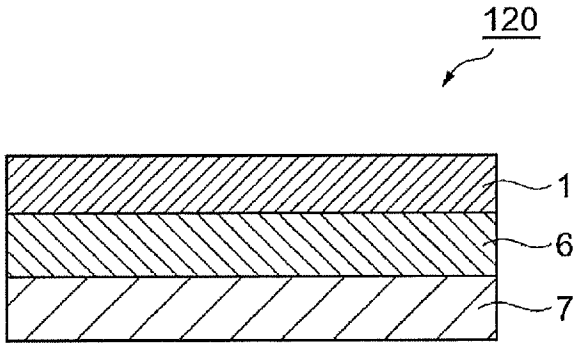
[図2]



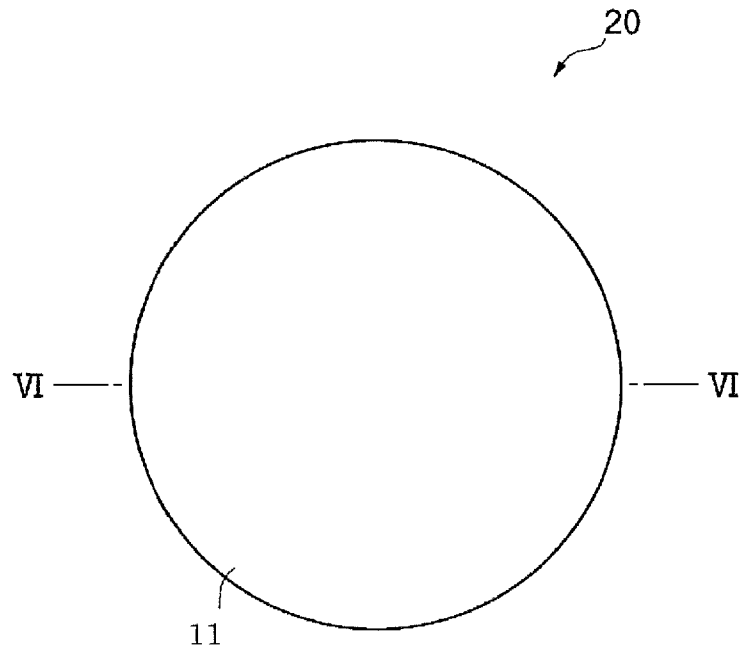
[図3]



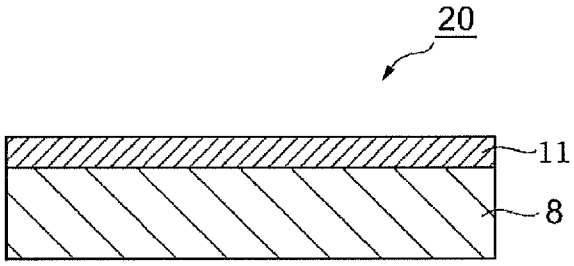
[図4]



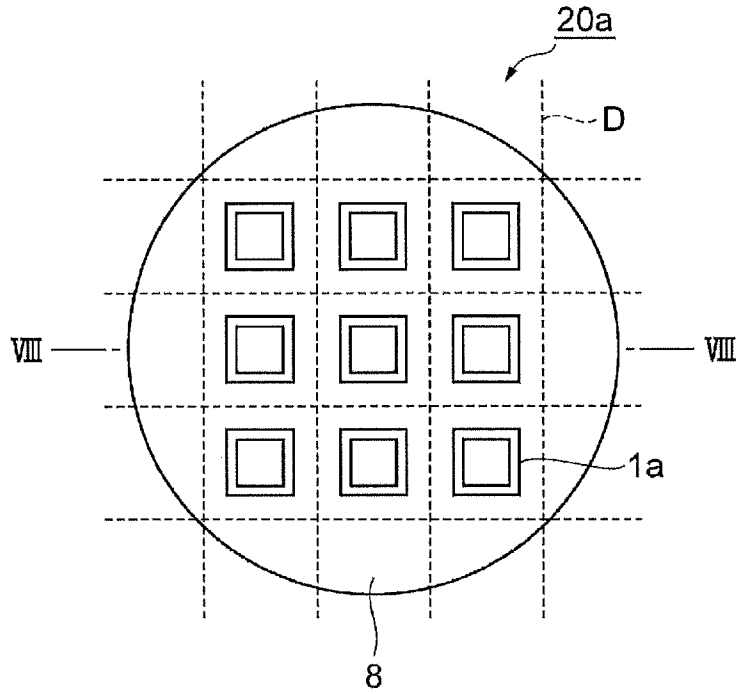
[図5]



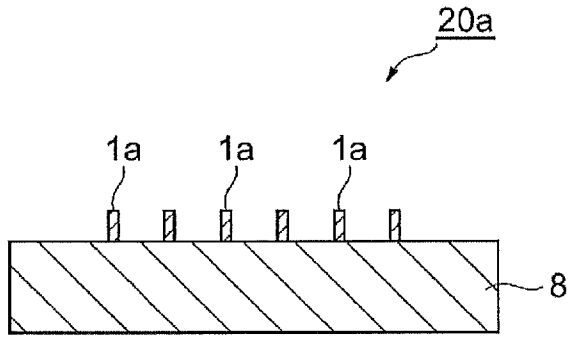
[図6]



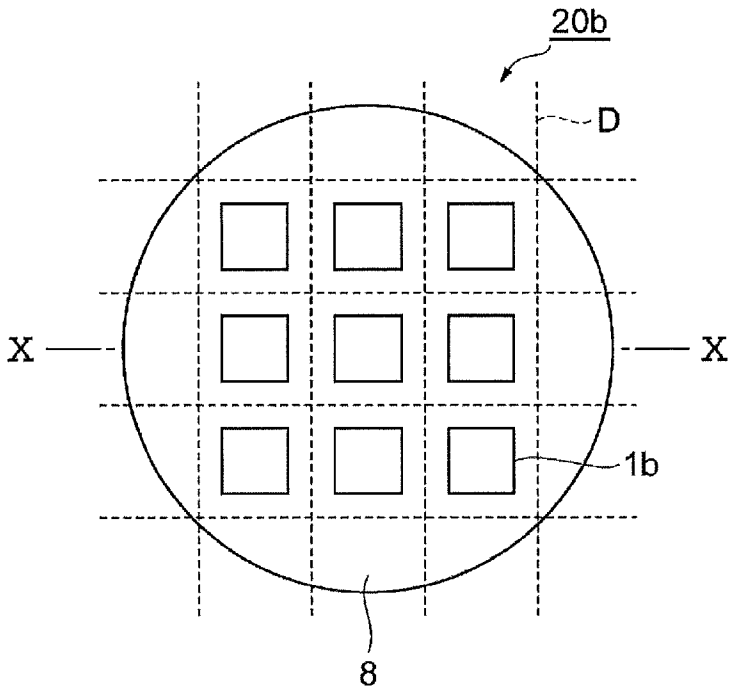
[図7]



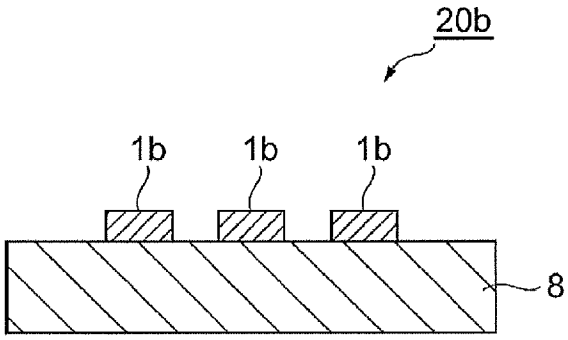
[図8]



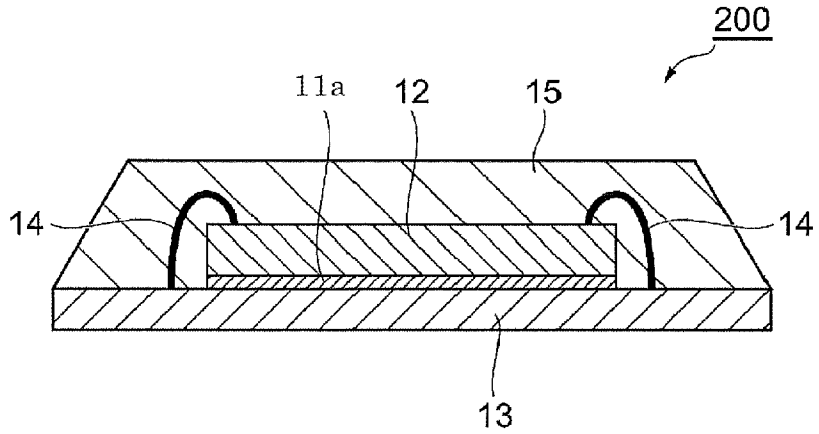
[図9]



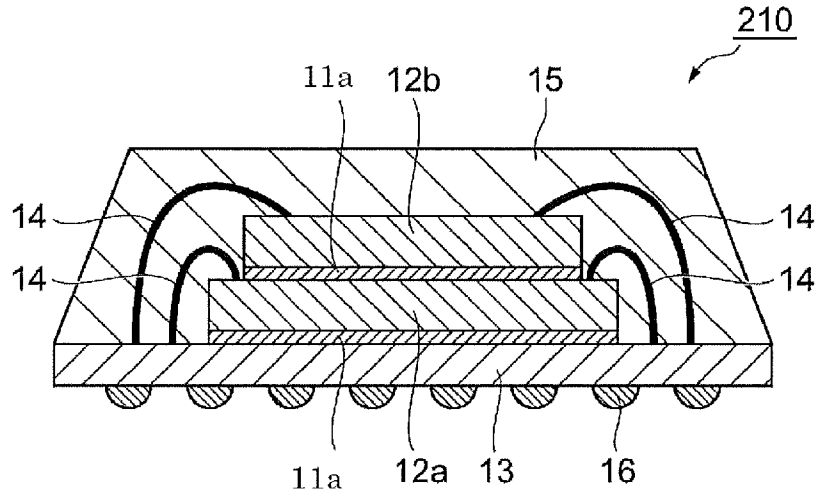
[図10]



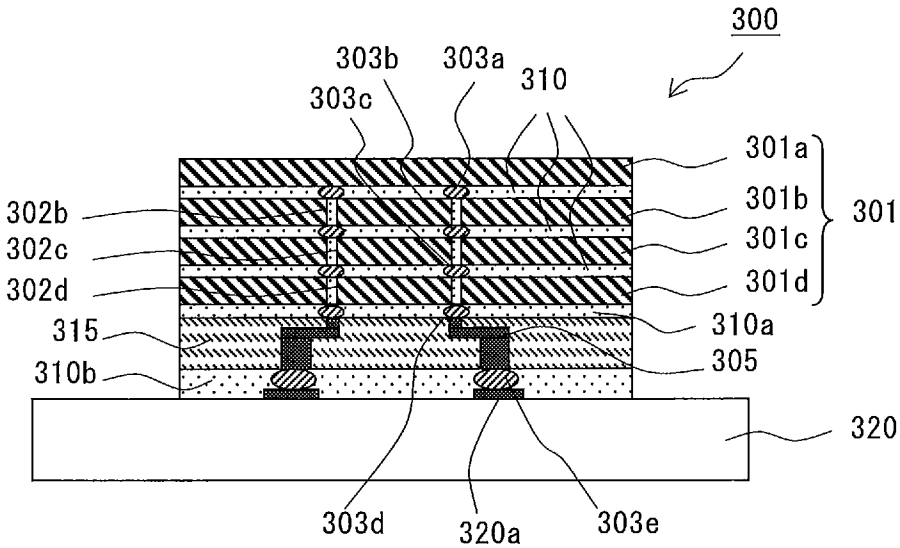
[図11]


200
11a
12
15
14
14
13

[図12]


210
11a
12b
15
14
14
14
14
11a
12a
13
16

[図13]


300
303b
303a
310
303c
301a
301b
301
301c
301d
302b
302c
302d
315
310a
305
310b
320
303d
320a
303e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/44(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/033*(2006.01)i, *G03F7/075*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F2/44-2/50, C09J4/00-201/10, G03F7/004, G03F7/033, G03F7/075

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-15288 A (JSR Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), claims; paragraphs [0016], [0023], [0026] to [0027], [0053]; examples (Family: none)	1-10,12-13
A	JP 2009-242771 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0043] to [0049]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2010-24427 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0033] to [0039], [0059]; examples (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 June 2015 (11.06.15)	23 June 2015 (23.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-162676 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; paragraphs [0109] to [0112]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2008-230207 A (Fujifilm Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0050], [0083] to [0088], [0112] & US 2008/0233516 A1 & EP 1972440 A2	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５９０４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44-2/50, C09J4/00-201/10, G03F7/004, G03F7/033, G03F7/075

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2003-15288 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.01.15, 特許請求の範囲, [0016], [0023], [0026]-[0027], [0053], 実施例 (ファミリーなし)	1-10, 12-13
A	JP 2009-242771 A (日立化成工業株式会社) 2009.10.22, 特許請求の範囲, [0043]-[0049], 実施例 (ファミリーなし)	1-18

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １１．０６．２０１５	国際調査報告の発送日 ２３．０６．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９５５２ 藤本　保 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-24427 A (日立化成工業株式会社) 2010.02.04, 特許請求の範囲,[0033]-[0039],[0059],実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2012-162676 A (日立化成工業株式会社) 2012.08.30, 特許請求の範囲,[0109]-[0112],実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-230207 A (富士フイルム株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲,[0050],[0083]-[0088],[0112] & US 2008/0233516 A1 & EP 1972440 A2	1-18