(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119072659 A
(43)申请公布日 2024.12.03

(21)申请号 202480002265.7
(22)申请日 2024.01.18
(30)优先权数据
2023-006401 2023.01.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/001290 2024.01.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/154780 JA 2024.07.25
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 河内史彦 吉列尔莫·费尔南德斯 牧野龙也
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 白丽
(51)Int.Cl.
G03F 7/027(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C08G 73/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

感光性树脂组合物、固化物及半导体元件

(57)摘要

本发明的感光性树脂组合物含有顺丁烯二酰亚胺化合物、交联剂及光聚合引发剂，顺丁烯二酰亚胺化合物为四羧酸二酐(a1)、二胺(a2)、三胺(a3)及顺丁烯二酸酐(a4)的反应物，二胺(a2)包含二聚体二胺。

CN 119072659 A

1.一种感光性树脂组合物,其含有顺丁烯二酰亚胺化合物、交联剂及光聚合引发剂,

所述顺丁烯二酰亚胺化合物为四羧酸二酐(a1)、二胺(a2)、三胺(a3)及顺丁烯二酸酐(a4)的反应物,

所述二胺(a2)包含二聚体二胺。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

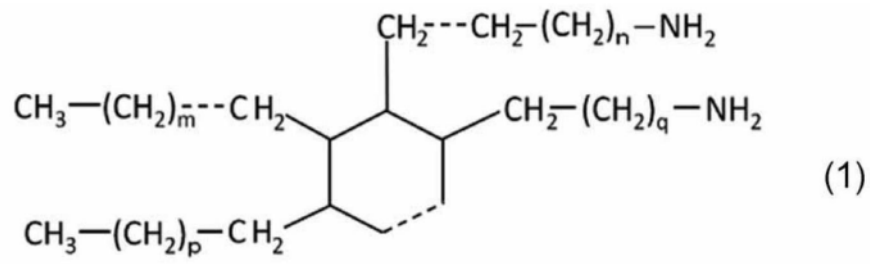
所述二胺(a2)包含所述二聚体二胺以外的第2二胺。

3.根据权利要求2所述的感光性树脂组合物,其中,

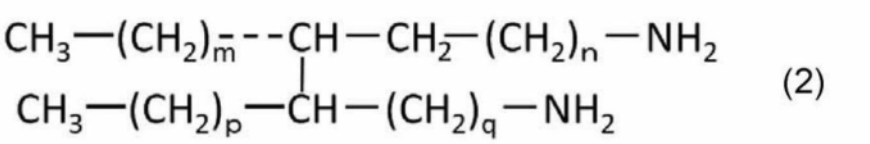
所述第2二胺为脂环式二胺或芳香族二胺。

4.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述二聚体二胺含有由下述通式(1)表示的化合物及由下述通式(2)表示的化合物中的至少一种,



(1)



(2)

式(1)及(2)中,m、n、p及q分别表示以成为m+n＝6～17、p+q＝8～19的方式选择的1以上的整数,用虚线表示的键是指碳-碳单键或碳-碳双键,当用虚线表示的键为碳-碳双键时,式(1)及(2)成为如下结构:将构成碳-碳双键的各碳原子上键合的氢原子的数量从式(1)及(2)中所示出的数量减去1个后的结构。

5.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述四羧酸二酐(a1)含有选自由1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸2,3:5,6-二酐、5,5'-双-2-降莰烯-5,5',6,6'-四羧酸-5,5',6,6'-二酐及3,4'-二邻苯二甲酸酐组成的组中的至少一种。

6.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

以所述二胺(a2)及所述三胺(a3)的总量为基准,所述三胺(a3)的含量为5～35摩尔%。

7.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述顺丁烯二酰亚胺化合物的重量平均分子量为3000～40000。

8.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述顺丁烯二酰亚胺化合物具有芴骨架。

9.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述交联剂包含具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂。

10.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述交联剂包含具有烯丙基或乙烯基的聚合性交联剂。

11.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有热聚合引发剂。

12.一种固化物,其为权利要求1至11中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

13.一种半导体元件,其具有包含权利要求1至11中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物的再配线层。

感光性树脂组合物、固化物及半导体元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物、固化物及半导体元件。

背景技术

[0002] 伴随半导体元件的高积体化、小型化及微细化,对用于半导体元件的表面保护层、层间绝缘层、再配线层等的绝缘膜要求具有更优异的电特性、耐热性、机械特性等。作为用于形成兼具这种特性的绝缘膜的材料,开发了含有碱可溶性树脂的感光性树脂组合物(例如,参考专利文献1、2及3)。将这些感光性树脂组合物在基板上进行涂布及干燥以形成树脂膜,并通过对该树脂膜进行曝光及显影而获得图案树脂膜(形成有图案的树脂膜)。然后,通过对上述图案树脂膜进行加热固化而能够形成图案固化膜(形成有图案的固化膜),该图案固化膜能够用作绝缘膜。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2008-309885号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2007-057595号公报

[0007] 专利文献3:国际公开第2010/073948号

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 对用于形成再配线层等绝缘膜的感光性树脂组合物,要求微细加工性、机械特性及介电特性(低相对介电常数及低介电损耗正切)的平衡优异。因此,本发明的目的在于提供一种能够形成微细加工性、机械特性及介电特性的平衡优异的绝缘膜的感光性树脂组合物。

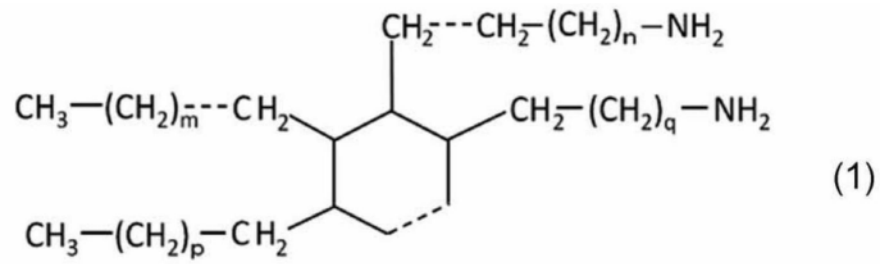
[0010] 本发明的一方式涉及一种以下的感光性树脂组合物、该感光性树脂组合物的固化物及半导体元件。

[0011] [1]一种感光性树脂组合物,其含有顺丁烯二酰亚胺化合物、交联剂及光聚合引发剂,顺丁烯二酰亚胺化合物为四羧酸二酐(a1)、二胺(a2)、三胺(a3)及顺丁烯二酸酐(a4)的反应物,二胺(a2)包含二聚体二胺。

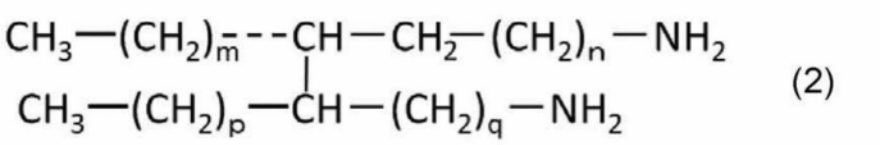
[0012] [2]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,其中,二胺(a2)包含二聚体二胺以外的第2二胺。

[0013] [3]根据上述[2]所述的感光性树脂组合物,其中,第2二胺为脂环式二胺或芳香族二胺。

[0014] [4]根据上述[1]至[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,二聚体二胺含有由下述通式(1)表示的化合物及由下述通式(2)表示的化合物中的至少一种,

[0015] 

(1)



(2)

[0016] 式(1)及(2)中,m、n、p及q分别表示以成为m+n＝6～17、p+q＝8～19的方式选择的1以上的整数,用虚线表示的键是指碳-碳单键或碳-碳双键,当用虚线表示的键为碳-碳双键时,式(1)及(2)成为如下结构:将构成碳-碳双键的各碳原子上键合的氢原子的数量从式(1)及(2)中所示出的数量减去1个后的结构。

[0017] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,四羧酸二酐(a1)含有选自由1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐、3,3’,4,4’-联苯四羧酸二酐、4,4’-(4,4’-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、4,4’-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、二环己基-3,4,3’,4’-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸2,3:5,6-二酐、5,5’-双-2-降莰烯-5,5’,6,6’-四羧酸-5,5’,6,6’-二酐及3,4’-二邻苯二甲酸酐组成的组中的至少一种。

[0018] [6]根据上述[1]至[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,以二胺(a2)及三胺(a3)的总量为基准,三胺(a3)的含量为5～35摩尔%。

[0019] [7]根据上述[1]至[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,顺丁烯二酰亚胺化合物的重量平均分子量为3000～40000。

[0020] [8]根据上述[1]至[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,顺丁烯二酰亚胺化合物具有芴骨架。

[0021] [9]根据上述[1]至[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,交联剂包含具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂。

[0022] [10]根据上述[1]至[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,交联剂包含具有烯丙基或乙烯基的聚合性交联剂。

[0023] [11]根据上述[1]至[10]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有热聚合引发剂。

[0024] [12]一种固化物,其为上述[1]至[11]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

[0025] [13]一种半导体元件,其具有包含上述[1]至[11]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物的再配线层。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,能够提供一种能够形成微细加工性、机械特性及介电特性的平衡优

异的绝缘膜的感光性树脂组合物、微细加工性、机械特性及介电特性的平衡优异的固化物、以及具有包含该固化物的再配线层的半导体元件。

具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细的说明。但是,本发明并不限定于以下的实施方式,在不脱离其主旨的范围内能够进行各种变形来实施。

[0029] 在本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示将记载于“~”前后的数值分别作为最小值及最大值而包含的范围。本说明书中阶段性记载的数值范围中,某阶段的数值范围的上限值或下限值能够与另一阶段的数值范围的上限值或下限值任意地组合。在本说明书中记载的数值范围内,该数值范围的上限值或下限值可以替换成实施例中示出的值。“A或B”只要包括A及B中的任一者即可,也可以同时包括这两个。若无特别说明,则本说明书中例示的材料可以单独使用1种或组合2种以上来使用。组合物中的各成分的含量在组合物中存在多种相当于各成分的物质的情况下,只要没有特别说明,则表示组合物中所存在的该多种物质的合计量。

[0030] 在本说明书中,关于“层”及“膜”,当以俯视图观察时,除形成于整个面上的形状的结构以外,还包含形成于一部分的形状的结构。关于“工序”一词,不仅包含独立的工序,而且即使在无法与其他工序明确区分的情况下只要实现该工序的所期望的目的,则也包含于本术语中。

[0031] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”及与其对应的“甲基丙烯酰基”的至少一者,对于(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等其他类似表述也相同。在本说明书中,“固体成分”是指感光性树脂组合物中所包含的除了挥发的物质(水、溶剂等)以外的不挥发成分,还包含在室温(25℃左右)下为液状、糖浆状、或蜡状的成分。

[0032] [感光性树脂组合物]

[0033] 本实施方式的感光性树脂组合物含有具有特定结构的顺丁烯二酰亚胺化合物、交联剂及光聚合引发剂作为必须成分。上述顺丁烯二酰亚胺化合物为四羧酸二酐(a1)、二胺(a2)、三胺(a3)及顺丁烯二酸酐(a4)的反应物,二胺(a2)包含二聚体二胺。

[0034] 本实施方式的感光性树脂组合物根据需要也可以进一步含有热聚合引发剂、偶联剂、防锈剂、聚合抑制剂等。本实施方式的感光性树脂组合物为负型感光性树脂组合物,感光性树脂组合物的固化物能够适当地用作再配线层用的绝缘膜。以下,对本实施方式的感光性树脂组合物中所使用的各成分进行更详细的说明。

[0035] (顺丁烯二酰亚胺化合物)

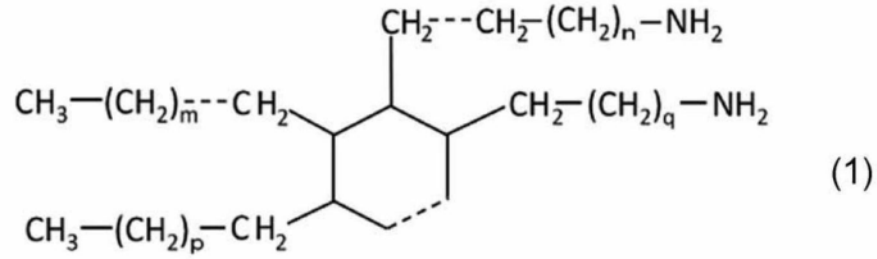
[0036] 本实施方式的顺丁烯二酰亚胺化合物(以下,也称为“(A)成分”。)能够通过使四羧酸二酐(a1)(以下,也称为“(a1)成分”。)、二胺(a2)(以下,也称为“(a2)成分”。)、三胺(a3)(以下,也称为“(a3)成分”。)及顺丁烯二酸酐(a4)(以下,也称为“(a4)成分”。)反应来获得。即,(A)成分为使(a1)成分、(a2)成分、(a3)成分及(a4)成分反应而成的顺丁烯二酰亚胺化合物。在此,上述(a2)成分包含二聚体二胺。(A)成分为具有2个以上顺丁烯二酰亚胺基的多官能的顺丁烯二酰亚胺化合物。(A)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0037] 作为(a1)成分的四羧酸二酐,能够使用作为聚酰亚胺的原料而公知的材料。作为(a1)成分,例如,可举出焦蜜石酸二酐、4,4’-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、1,3,3a,4,

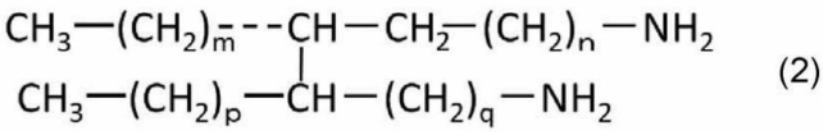
5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、3,3',4,4'-二苯基磺酸四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸)1,4-亚苯、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐、4,4'-(乙炔-1,2-二基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、3,4'-氧二邻苯二甲酸酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐、3,4'-二邻苯二甲酸酐、降莰烷-2-螺环-α-环戊酮-α'-螺环-2"-降莰烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、5,5'-双-2-降莰烯-5,5',6,6'-四羧酸-5,5',6,6'-二酐及9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酸酐。

[0038] 从低介电特性或高Tg的观点考虑,(a1)成分优选含有选自由1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、二环己基-3,4,3',4'-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸2,3:5,6-二酐、5,5'-双-2-降莰烯-5,5',6,6'-四羧酸-5,5',6,6'-二酐及3,4'-二邻苯二甲酸酐组成的组中的至少一种,更优选含有选自由1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐及4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐组成的组中的至少一种。

[0039] (a2)成分含有二聚体二胺(第1二胺)作为必须成分。例如,如日本特开平9-12712号公报所记载,二聚体二胺为从油酸等不饱和脂肪酸的二聚体即二聚酸衍生的化合物。通过使用二聚体二胺作为(a2)成分,能够获得介电特性优异的固化物。在本实施方式中,能够使用公知的二聚体二胺,并无特别限制。(a2)成分优选包含例如由下述通式(1)表示的化合物及由下述通式(2)表示的化合物中的至少一种。

[0040] 

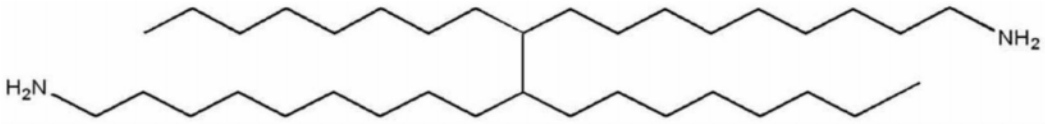
(1)



(2)

[0041] 式(1)及(2)中,m、n、p及q分别表示以成为m+n=6~17、p+q=8~19的方式选择的1以上的整数,用虚线表示的键是指碳-碳单键或碳-碳双键。当用虚线表示的键为碳-碳双键时,式(1)及(2)成为如下结构:将构成碳-碳双键的各碳原子上键合的氢原子的数量从式(1)及(2)中所示出的数量减去1个后的结构。

[0042] 作为二聚体二胺,从对有机溶剂的溶解性、耐热性、耐热黏合性、低粘度等观点考虑,可以为由上述通式(2)表示的二胺,尤其可以为由下述式(3)表示的化合物。

[0043] 

(3)

[0044] 作为二聚体二胺的市售品,例如,可举出PRIAMINE 1075、PRIAMINE 1074(均为Croda Japan K.K.制造)等。

[0045] 关于(a2)成分,作为第2二胺,可以进一步包含二聚体二胺以外的二胺。通过使用脂环式二胺作为第2二胺,能够使介电常数更低。通过使用芳香族二胺作为第2二胺,能够提高固化物的弹性模量及Tg。

[0046] 第2二胺为不符合上述的二聚体二胺的二胺。作为第2二胺,例如,可举出1,3-二氨基丙烷、降莰烷二胺、4,4-亚甲基二苯胺、1,3-双[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、9,9-双[3-氟-4-氨基苯基]芴、9,9-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]芴、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降莰烷、4,4'-(六氟异亚丙基)二苯胺、3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(环己基胺基)、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺基)、1,1-双(4-氨基苯基)环己烷、2,7-二氨基芴、4,4'-亚乙基二苯胺、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-乙基-6-甲基苯胺)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺、(4,4'-二氨基)二苯醚、(3,3'-二胺基)二苯醚、对苯二胺、邻苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基-2,2'-二乙基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基联苯、4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四乙基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-二甲氧基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二甲氧基联苯、间二甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、1,4'-双(4-氨基苯氧基)苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]磺酰胺及双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]磺酰胺。

[0047] (a2)成分中,第2二胺的摩尔比(第2二胺的摩尔数/(二聚体二胺的摩尔数+第2二胺的摩尔数))可以为70摩尔%以下,也可以为50摩尔%以下。若该比为70摩尔%以下,则能够形成具有更低的低介电特性的固化物。

[0048] 作为(a3)成分的三胺,能够使用公知的三胺。作为(a3)成分,例如,可举出三(2-氨基甲基)胺、三(2-氨基乙基)胺、三(2-氨基丙基)胺、2-(氨基甲基)-2-甲基-1,3-丙二胺、三聚三胺、3,4,4'-三氨基二苯醚、1,2,4-三氨基苯、1,3,5-三氨基苯、1,2,3-三氨基苯、1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、2,4,6-三氨基嘧啶、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯及三(4-氨基苯基)甲烷。这些之中,从所合成的顺丁烯二酰亚胺化合物对有机溶剂的溶解性的观点考虑,优选脂肪族的三胺,进而,从高Tg化的观点考虑,更优选碳数少的三(2-氨基甲基)胺、三(2-氨基乙基)胺。

[0049] 以(a2)成分及(a3)成分的总量为基准,(a3)成分的含量可以为5摩尔%以上、8摩尔%以上或10摩尔%以上,也可以为50摩尔%以下、40摩尔%以下或35摩尔%以下。若该比

为5摩尔％以上,则能够进一步提高固化物的弹性模量及Tg,若为50摩尔％以下,则容易溶解于溶剂中,也容易合成。

[0050] 从上述观点考虑,以(a2)成分及(a3)成分的总量为基准,(a3)成分的含量可以为5～50摩尔％,也可以为5～35摩尔％。

[0051] 通过使用二聚体二胺作为二胺,能够形成具有更低的低介电特性的固化物。另一方面,作为二胺在仅使用二聚体二胺的情况下,固化物的弹性模量及Tg会降低。相对于此,通过并用三胺与二聚体二胺,能够维持固化物的介电特性的同时提高弹性模量及Tg。进而,通过并用第2二胺与二聚体二胺,能够维持固化物的介电特性的同时进一步提高弹性模量及Tg。

[0052] 顺丁烯二酰亚胺化合物能够具有芴骨架。在该情况下,上述的(a1)成分及(a2)成分的至少一者可以包含具有芴骨架的化合物。通过包含构成顺丁烯二酰亚胺化合物的(a1)成分及(a2)成分的至少一者具有芴骨架的化合物,使用该顺丁烯二酰亚胺化合物获得的固化物成为在充分维持低介电常数及低介电损耗正切的同时高弹性模量化及高Tg化的固化物。

[0053] (A)成分能够通过各种公知的方法来制造。例如,首先,将(a1)成分、(a2)成分及(a3)成分在60～120℃左右,优选在70～90℃的温度下,通常进行0.1～2小时左右,优选0.1～1.0小时的加聚反应。接着,将所获得的加聚物进一步在80～250℃左右、优选在100～200℃的温度下,进行0.5～30小时左右、优选0.5～10小时的酰亚胺化反应、即脱水闭环反应。接着,将进行了脱水闭环反应而得的物质及(a4)成分在60～250℃左右、优选在80～200℃的温度下,进行0.5～30小时左右、优选0.5～10小时的顺丁烯二酰亚胺化反应、即脱水闭环反应,由此获得了目标(A)成分。

[0054] 在酰亚胺化反应或顺丁烯二酰亚胺化反应中,能够使用各种公知的反应催化剂、脱水剂及有机溶剂。

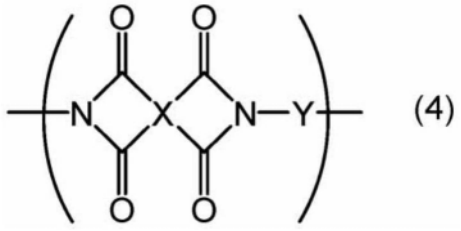
[0055] 作为反应催化剂,例如,可举出三乙胺等脂肪族叔胺类、二甲基苯胺等芳香族叔胺类、吡啶、甲吡啶、异喹啉等杂环式叔胺类及甲磺酸、对甲苯磺酸一水合物等有机酸。作为脱水剂,例如,可举出乙酸酐等脂肪族酸酐及苯甲酸酐等芳香族酸酐。

[0056] 作为有机溶剂,例如,可举出苯、甲苯、二甲苯、偏三甲苯等芳香族烃系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、丙二醇、苯酚等醇系溶剂;茴香醚等醚系溶剂;丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、戊酮、己酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮、苯乙酮等酮系溶剂;甲基赛璐苏、乙基赛璐苏等赛璐苏类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、甲酸丁酯、γ-丁内酯等酯系溶剂;乙二醇单正丁醚、乙二醇单异丁醚、乙二醇单叔丁基醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单异丁醚、三乙二醇单正丁醚、四乙二醇单正丁醚等二醇醚系溶剂;及N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等胺系溶剂。有机溶剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

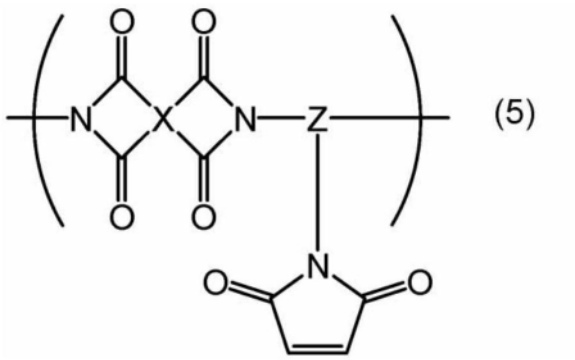
[0057] (A)成分能够通过各种公知的方法进行纯化,能够提高纯度。例如,首先,将溶解于有机溶剂中的(A)成分及纯水放入分液漏斗中。接着,摇动分液漏斗,并将其静置。接着,将水层及有机层进行分离之后,仅回收有机层,由此能够纯化(A)成分。

[0058] 通过上述方法制造的(A)成分可以包含由下述通式(4)～(6)表示的结构单元中的

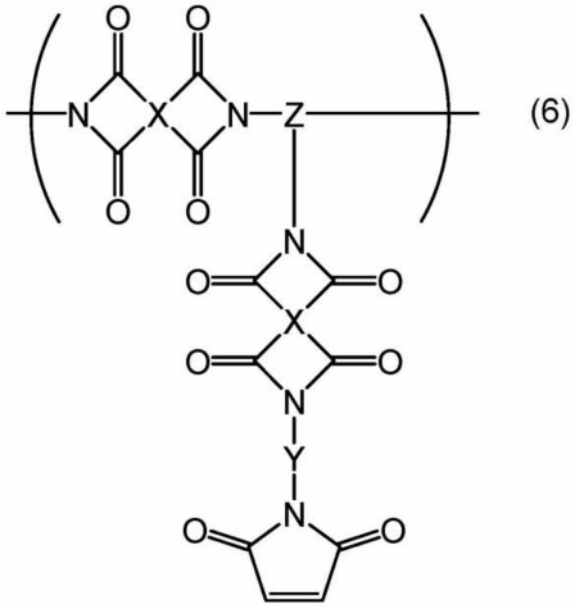
一种以上。作为(A)成分的官能团数(顺丁烯二酰亚胺基的数量)的范围,取决于三胺的含量,但假设为每1分子具有2～6个官能团数。(A)成分可以为具有不同结构或不同官能团数的多个化合物的混合物。(A)成分可以含有如下化合物:该化合物包含由下述通式(5)～(6)表示的结构单元中的一种以上,且每1分子具有3个以上的官能团。

[0059] 

(4)



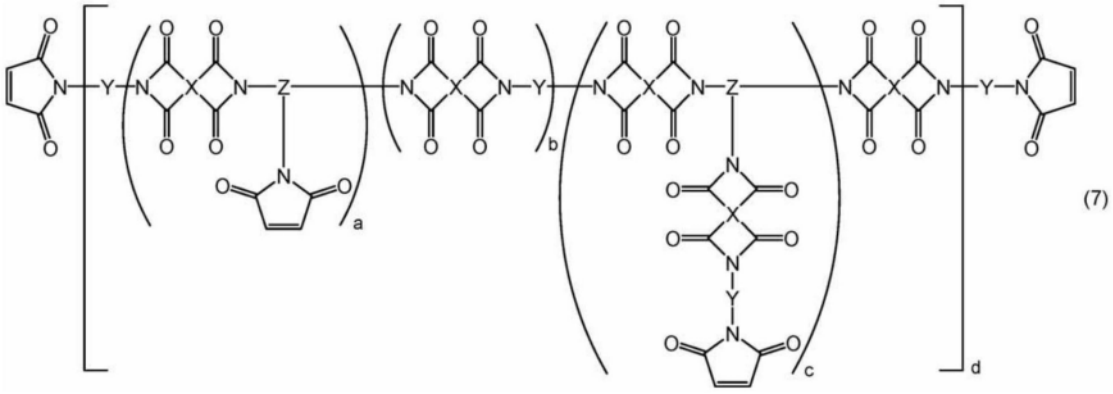
(5)

[0060] 

(6)

[0061] 式(4)～(6)中,X分别独立地表示4价的有机基团,Y分别独立地表示2价的有机基团,Z分别独立地表示3价的有机基团。X、Y及Z可以为脂肪族基、具有脂环结构或芳香族环的有机基团,它们可以包含杂原子。Y可以为源自二聚体二胺的有机基团,Z可以为源自三胺(a3)的有机基团。

[0062] 将通过上述方法制造的(A)成分的所假设的结构的一例示于下述通式(7)中。

[0063] 

(7)

[0064] 式(7)中的X、Y及Z与通式(4)～(6)中的X、Y及Z的含义相同。并且,a表示0～20的整数,b表示0～30,c表示0～20,d表示1～30的整数。通式(7)中,附有符号a的结构单元(由上述通式(5)表示的结构单元)、附有符号b的结构单元(由上述通式(4)表示的结构单元)及附有符号c的结构单元(由上述通式(6)表示的结构单元)的位置可以互换。(A)成分可以包含如下化合物:该化合物的a及c的至少一者为1以上的整数,且每1分子具有3个以上的官能团。

[0065] (A)成分的分子量能够通过(a1)成分、(a2)成分及(a3)成分的摩尔数进行控制,(a1)成分的摩尔数相较于将(a2)成分与(a3)成分相加的摩尔数越少,越能够减少分子量。为了容易地实现本发明的效果,通常,优选为如下:[(a1)成分的摩尔数]/[(a2)成分的摩尔数+(a3)成分的摩尔数]为0.30～1.00左右,优选0.30～0.95,更优选0.30～0.90,进一步优选0.50～0.80的范围。

[0066] 作为(A)成分的分子量,以重量平均分子量(Mw)计,可以为3000以上、5000以上、6000以上或7000以上,也可以为40000以下、38000以下、35000以下、33000以下、30000以下、25000以下或20000以下。当重量平均分子量为40000以下时,对有机溶剂的溶解性变得良好,当为3000以上时,具有能够充分获得提高耐热性的效果的倾向。从对溶剂的溶解性及耐热性的观点考虑,Mw可以为3000～40000,优选3000～30000,更优选5000～25000,进一步优选6000～23000,尤其优选7000～20000。Mw能够利用凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定,并且使用标准聚苯乙烯的校准曲线进行换算。

[0067] (交联剂)

[0068] 交联剂(以下,也称为“(B)成分”。)可以为聚合性交联剂。聚合性基可以为光聚合性基,也可以为热聚合性基。作为聚合性基,例如,可举出(甲基)丙烯酰基、烯丙基及乙烯基。(B)成分可以为具有2个以上聚合性基的多官能化合物。关于交联剂,例如在对感光层进行曝光时不仅将交联剂彼此进行交联,也能够与(A)成分进行交联。并且,关于交联剂,例如,能够在对图案形成后的树脂膜进行加热时将聚合性交联剂彼此进行交联。(B)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0069] 从介电特性的观点考虑,作为交联剂,本实施方式的树脂组合物可以含有具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂。关于具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂,在对感光层进行曝光时不仅将交联剂彼此进行交联,也能够与(A)成分进行交联。具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂可以为丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。从介电特性的观点考虑,(B)成分可以包含甲基丙烯酸酯化合物。

[0070] 作为具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂,例如,可举出三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、二噁烷甘醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚A(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化二新戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0071] 从耐热性、介电特性及微细加工性的观点考虑,具有(甲基)丙烯酰基的聚合性交联剂可以包含选自由三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异三聚氰酸酯及二噁烷甘醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,从耐热性及介电特性的观点考虑,可以包含三-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异三聚氰酸酯。

[0072] 从介电特性及耐热性的观点考虑,作为交联剂,本实施方式的树脂组合物可以含有具有烯丙基或乙烯基的聚合性交联剂。具有烯丙基或乙烯基的聚合性交联剂能够在对图案形成后的树脂膜进行加热时将聚合性交联剂彼此进行交联。

[0073] 作为具有烯丙基的聚合性交联剂,例如,可举出1,3,4,6-四烯丙基甘脲、三烯丙基异氰脲酸酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单甲基异氰脲酸酯、二烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基偏苯三酸酯及原甲酸三烯丙酯。

[0074] 作为具有乙烯基的聚合性交联剂,例如,可举出聚乙烯基苄基化合物及聚乙烯基苄基醚化合物。

[0075] 从介电特性及微细加工性的观点考虑,具有烯丙基或乙烯基的聚合性交联剂可以包含选自由1,3,4,6-四烯丙基甘脲、三烯丙基异三聚氰酸酯、二烯丙基异三聚氰酸酯及聚乙烯基苄基醚化合物组成的组中的至少一种,从介电特性的观点考虑,也可以包含1,3,4,6-四烯丙基甘脲或三烯丙基异三聚氰酸酯。

[0076] 从进一步提高低介电特性与微细加工性的平衡的观点考虑,当将(A)成分及(B)成分的总量设为100质量份时,(B)成分的含量优选小于50质量份,可以为1～45质量份、5～40质量份、8～30质量份、或10～20质量份。

[0077] (光聚合引发剂)

[0078] 作为光聚合引发剂(以下也称为“(C)成分”。),只要是通过活性光线(紫外线等)的照射而开始聚合的化合物则并无特别限制,例如,可举出烷基苯酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、分子内夺氢型光聚合引发剂及肟酯系光聚合引发剂。

[0079] 关于烷基苯酮系光聚合引发剂,例如,能够作为IGM Resins B.V.制造的Omnirad 651、Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127、Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 379EG等购买。关于酰基氧化膦系光聚合引发剂,例如,能够作为IGM Resins B.V.制造的Omnirad 819、Omnirad TPO H等购买。关于分子内夺氢型光聚合引发剂,例如,能够作为IGM Resins B.V.制造的Omnirad MBF、Omnirad 754等购买。关于肟酯系光聚合引发剂,例如,能够作为BASF Japan Ltd.制造的Irgacure OXE01、Irgacure OXE02等购买。为了促进光反应,可以并用二茂钛系的光聚合引发剂(例如,BASF Japan Ltd.制造的

Irgacure 784)。

[0080] 从容易获得优异的微细加工性的方面考虑,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,(C)成分的含量可以为0.1～10.0质量份、0.5～8.0质量份、0.8～6.0质量份或1.0～5.0质量份。

[0081] (热聚合引发剂)

[0082] 从促进热聚合性基的聚合反应的观点考虑,作为(D)成分,本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有热聚合引发剂。作为(D)成分,优选通过固化时的加热而分解以产生自由基并促进(A)成分及(B)成分的聚合反应的化合物。作为(D)成分,例如,可举出有机过氧化物。

[0083] 作为有机过氧化物,例如,可举出甲基乙基酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰乙酸甲酯过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)环己烷、1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(4,4-二-叔丁基过氧环己基)丙烷、1,1-双(叔丁基过氧)环十二烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧)-2-甲基环己烷、叔丁基氢过氧化物、对薄荷烷氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、叔己基氢过氧化物、二异丙苯过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷、α,α'-双(叔丁基过氧)二异丙苯、叔丁基异丙苯过氧化物、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔(hexyne)-3、异丁酰基过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、桂皮酸过氧化物、间甲苯甲酰基(m-Toluoyl)过氧化物、苯甲酰过氧化物、二异丙过氧二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯、二-3-甲氧基丁基过氧二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧二碳酸酯、二-仲丁基过氧二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧二碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯、α,α'-双(新癸酰基过氧)二异丙苯、异丙苯过氧新癸酸酯、1,1,3,3,-四甲基丁基过氧新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧新癸酸酯、叔己基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔己基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧-2-乙基己酸酯、叔己基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧顺丁烯二酸、叔丁基过氧月桂酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧异丙单碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰过氧)己烷、叔丁基过氧乙酸酯、叔己基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧间甲苯甲酰基苯甲酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、双(叔丁基过氧)间苯二甲酸酯、叔丁基过氧烯丙基单碳酸酯及3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮。

[0084] (D)成分的含量并无特别限定,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为0.1～10.0质量份、0.3～8.0质量份、0.5～5.0质量份、0.7～3.0质量份或0.7～2.0质量份。

[0085] (偶联剂)

[0086] 从提高感光性树脂组合物的固化物的密合性的观点考虑,本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有偶联剂。偶联剂可以为硅烷偶联剂。硅烷偶联剂例如可以具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氨基、酰脲基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、巯基等基。

[0087] 作为具有乙烯基的硅烷偶联剂,可举出KBM-1003、KBE-1003(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造的产品名称。以下相同。)等。作为具有环氧基的硅烷偶联剂,可举出KBM-303、402、403、KBE-402、403、X-12-981S、X-12-984S等。作为具有苯乙烯基的硅烷偶联剂,可举出KBM-1403等。作为具有甲基丙烯酰基的硅烷偶联剂,可举出KBM-502、503、KBE-502、503等。作为具有丙烯酰基的硅烷偶联剂,可举出KBM-5103、X-12-1048、X-12-1050等。作为具有氨基的硅烷偶联剂,可举出KBM-602、603、903、573、575、KBE-903、9103P、X-12-972F等。作为具有酰脲基的硅烷偶联剂,可举出KBE-585等。作为具有异氰酸酯基的硅烷偶联剂,可举出KBE-9007、X-12-1159L等。作为具有异氰脲酸酯基的硅烷偶联剂,可举出KBM-9659等。作为具有巯基的硅烷偶联剂,可举出KBM-802、803、X-12-1154、X-12-1156等。硅烷偶联剂可以为具有甲基丙烯酰基的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0088] 相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,硅烷偶联剂的含量可以为0.01～10.0质量份、0.1～8.0质量份、0.3～6.0质量份、0.5～5.0质量份或1.0～3.0质量份。

[0089] (防锈剂)

[0090] 从抑制铜配线的腐蚀或防止铜配线的变色的观点考虑,本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有防锈剂。作为防锈剂,例如,可举出苯并三唑等三唑衍生物、四唑衍生物等。防锈剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0091] 相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,防锈剂的含量可以为0.01～10.0质量份、0.1～5.0质量份、0.3～4.0质量份、0.5～3.0质量份或1.0～3.0质量份。

[0092] (聚合抑制剂)

[0093] 从保存稳定性的观点考虑,本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有聚合抑制剂。

[0094] 作为聚合抑制剂,例如,可举出4-叔丁基邻苯二酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、对甲氧基苯酚、二苯基-对苯醌、苯醌、氢醌、五倍子酚、吩噻嗪、间苯二酚、邻二硝基苯、对二硝基苯、间二硝基苯、菲醌(phenanthraquinone)、N-苯基-2-萘胺、铜铁灵、2,5-甲醌、单宁酸、对苄基氨基苯酚、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异三聚氰酸及亚硝胺类。聚合抑制剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0095] 相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,聚合抑制剂的含量可以为0.01～10.0质量份、0.05～5.0质量份、0.10～2.0质量份或0.10～1.0质量份。

[0096] (增感剂)

[0097] 从兼顾在大范围的曝光量下的残膜率的维持和良好的解析性的观点考虑,感光性树脂组合物可以进一步含有增感剂。

[0098] 作为增感剂,例如,可举出米氏酮、苯偶姻、2-甲基苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻丁醚、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、蒽醌、甲基蒽醌、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、苯乙酮、二苯甲酮、硫杂蒽酮、1,5-苊(acenaphthene)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉-1-丙酮、二乙酰基苄基、苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮、二苯基二硫化物、蒽、菲醌(Phenanthrenequinone)、核黄素四丁酸酯、吖啶橙、赤藓红、菲醌、2-异丙硫杂蒽酮、2,6-双(对二乙氨基亚苄基)-4-甲基-4-氮杂环己酮、6-双(对二甲胺基亚苄基)-环戊酮、2,6-双(对二乙氨基亚苄基)-4-苯基环己酮、胺基苯乙烯酮、3-酮香豆素化合物、双香豆素化合物、

N-苯基甘胺酸、N-苯基二乙醇胺及3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮。增感剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0099] 感光性树脂组合物含有增感剂的情况下,优选其含量相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份为0.1～2.0质量份,更优选0.2～1.5质量份。

[0100] (溶剂)

[0101] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有用于使各成分溶解/分散的溶剂,能够容易地在基板上涂布,形成厚度均匀的涂膜。溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0102] 作为溶剂,例如,可举出甲基乙基酮、环已酮、环戊酮等酮系溶剂;甲苯、二甲苯、四甲苯、均三甲苯、偏三甲苯等芳香族烃系溶剂;甲基赛璐苏、丁基赛璐苏、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基赛璐苏乙酸酯、卡必醇乙酸酯、γ-丁内酯等酯系溶剂;及N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等胺系溶剂。

[0103] 溶剂的调配量并无特别限定,可以为感光性树脂组合物中的固体成分量成为5～60质量%、10～50质量%、或15～40质量%的量。

[0104] 感光性树脂组合物的制备手段、条件等并无特别限定。例如,可举出将规定调配量的各主成分用搅拌机等充分均匀地进行搅拌及混合之后,使用混合辊、挤出机、捏合机、辊、挤压机等进行混炼的方法。混炼方法并无特别限定。

[0105] 本实施方式的感光性树脂组合物的固化物在10GHz下的相对介电常数可以为2.80以下、2.75以下或2.70以下。感光性树脂组合物的固化物在10GHz下的介电损耗正切可以为0.0060以下、0.0050以下、0.0045以下、或0.0040以下。关于相对介电常数及介电损耗正切,能够使用感光性树脂组合物的固化膜并通过实施例中所记载的方法进行测定。

[0106] 本实施方式的感光性树脂组合物能够形成微细的图案。本实施方式的感光性树脂组合物能够形成表示低介电特性并且绝缘可靠性优异的绝缘膜。能够制作具备由上述的感光性树脂组合物的固化物形成的层间绝缘层的半导体元件、包含该半导体元件的电子装置。半导体元件通过具有包含本实施方式的感光性树脂组合物的固化物的再配线层,能够提高高频特性。半导体元件例如可以为具有多层配线结构、再配线结构等的记忆体、封装件等。作为电子装置,例如,可举出移动电话、智慧型手机、平板型终端、个人电脑及硬盘悬挂。通过具备由本实施方式的感光性树脂组合物形成的图案固化膜,能够提供可靠性优异的半导体元件及电子装置。

[0107] 实施例

[0108] 以下,通过实施例对本发明进一步进行详细的说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0109] (合成例1)

[0110] 在具备冷却器、氮气导入管、热电偶、搅拌机的0.3L的烧瓶容器中,投入了4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐(SABIC制造、产品名称"BISDA-1000")30.79质量份、T-SOL 100(产品名称、ENEOS Corporation制造、芳香族系高沸点溶剂)131.28质量份及SOLMIX A-11(产品名称、Japan Alcohol Trading Co.,Ltd.制造、醇系溶剂)36.33质量份。投入后,升温至80℃,保温0.5小时,滴加了二聚体二胺(产品名称"PRIAMINE1075"、

Croda Japan K.K.制造)29.15质量份。滴加后,依次滴加三(2-氨基乙基)胺(Tokyo Chemical IndustryCo.,Ltd.制造)1.44质量份、降莰烷二胺(MITSUI FINE CHEMICALS,INC Co.,Ltd.制造)4.57质量份,滴加后在80℃下保温0.5小时。保温后,添加了甲磺酸水溶液(BASF Japan Ltd.制造,产品名称“Lutropur MSA”)3.52质量份。之后,去除反应液中的醇并且升温至160℃。升温后,添加甲苯(Yamaichi Chemical Industries Co.,Ltd.制造)40.00质量份,在160℃下进行2小时的脱水闭环反应,去除反应液中的水和醇,从而获得了为中间体的聚酰亚胺树脂。接着,将所获得的聚酰亚胺树脂冷却至130℃,添加顺丁烯二酸酐(FUSO CHEMICAL CO.,LTD.制造)11.61质量份,升温至160℃,在160℃下进行4小时的脱水闭环反应,去除反应液中的水,从而获得了顺丁烯二酰亚胺化合物。

[0111] 将所获得的顺丁烯二酰亚胺化合物放入分液漏斗中,投入纯水500质量份,摇晃分液漏斗之后静置。静置后,将水层及有机层进行分离之后,仅回收了有机层。将所回收的有机层投入到具备冷却器、氮气导入管、热电偶、搅拌机、真空泵的0.3L的玻璃制容器中,升温至88~93℃,去除水之后,升温至100℃,在从大气压减压0.1MPa的状态下经0.5小时去除一部分溶剂,从而获得了为(A)成分的顺丁烯二酰亚胺化合物(A-1)的溶液。

[0112] (合成例2)

[0113] 将4,4’-(4,4’-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐变更为9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酸酐(JFE Chemical Corporation制造、产品名称“BPAF”),并将各成分的调配量变更为如表1所示,除此以外,以与合成例1相同的方式,获得了顺丁烯二酰亚胺化合物(A-2)的溶液。

[0114] (合成例3)

[0115] 将三(2-氨基乙基)胺变更为1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯(SEIKA GROUP制造、产品名称“TAPOB”),并将各成分的调配量变更为如表1所示,除此以外,以与合成例1相同的方式,获得了顺丁烯二酰亚胺化合物(A-3)的溶液。

[0116] (不挥发成分)

[0117] 将用精密天平称量0.75g±0.25g的顺丁烯二酰亚胺化合物的溶液放入金属培养皿之后,利用热风干燥机在150℃下干燥0.5小时,并通过下述式算出了不挥发成分(NV)。

[0118] NV(质量%)=｛(W3-W1)/W2｝×100

[0119] W1:空的金属培养皿的质量(g)

[0120] W2:干燥前的顺丁烯二酰亚胺化合物的溶液的质量(g)

[0121] W3:干燥后的金属培养皿+顺丁烯二酰亚胺化合物的质量(g)

[0122] (重量平均分子量)

[0123] 顺丁烯二酰亚胺化合物的重量平均分子量(Mw)通过GPC(凝胶渗透色谱法)来测定。将顺丁烯二酰亚胺化合物溶解于四氢呋喃(THF)而使浓度成为3质量%的样品,注入50μL到加温至30℃的管柱(GL-R420×1根、GL-R430×1根、GL-R440×1根(均由Hitachi High-Tech Corporation制造),作为展开溶剂使用THF,以流速为1.6mL/分钟的条件进行了测定。另外,检测器使用L-3350RI检测器(Hitachi,Ltd.制造),从溶出时间基于使用标准聚苯乙烯(TOSOH CORPORATION制造)制作的分子量/溶出时间曲线而换算了Mw。

[0124] [表1]

[0125]

		A-1	A-2	A-3
（a1）成分	BISDA-1000	30.79	-	29.8
	BPAF	-	26.27	-
（a2）成分	二聚体二胺	29.15	28.20	28.21
	降莰烷二胺	4.57	4.42	4.42
（a3）成分	三（2-氨基乙基）胺	1.44	1.40	-
	TAPOB	-	-	3.82
（a4）成分	顺丁烯二酸酐	11.61	11.24	11.24
酸催化剂	甲磺酸溶液	3.52	3.41	2.39
溶剂	T-SOL	131.28	120.56	125.89
	偏三甲苯	36.33	32.15	32.08
	SOLMIX A-11	40.00	40.00	40.00
NV（质量%）		52.0	47.6	52.5
Mw		16600	13600	8300

[0126] 作为(B)成分,准备了以下化合物。

[0127] A-9300:三-(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯(Shin-Nakamura ChemicalCo.,Ltd.制造、产品名称)

[0128] TA-G:1,3,4,6-四烯丙基甘脲(SHIKOKU KASEI HOLDINGS CORPORATION制造、产品名称)

[0129] TAIC:三烯丙基异三聚氰酸酯(Shinryo Corporation制造、产品名称)

[0130] 作为(C)成分、(D)成分、偶联剂、聚合抑制剂、防锈剂及溶剂,准备了以下化合物。

[0131] (C)成分:肟酯系光聚合引发剂(BASF Japan Ltd.制造、产品名称“Irgacure OXE01”及“Irgacure OXE02”)

[0132] (D)成分:α,α’-双(叔丁基过氧)二异丙苯(NOF CORPORATION制造、产品名称“PERBUTYL P”)

[0133] 偶联剂:3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.公司制造、产品名称“KBM-503”)

[0134] 聚合抑制剂:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPOL)(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0135] 防锈剂:1,2,3-苯并三唑(JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD制造、产品名称“BT-120”)

[0136] 溶剂:均三甲苯(Toyo Gosei Co.,Ltd制造)

[0137] [感光性树脂组合物]

[0138] 混合表2或表3所示的调配量(质量份、固体成分)的各成分和210质量份的溶剂,在25℃下搅拌30分钟以上之后,用网孔0.5μm的过滤器进行过滤,从而制备了实施例的感光性树脂组合物。

[0139] (介电特性)

[0140] 使用刮刀涂布机将感光性树脂组合物涂布于铜箔上之后,风干15分钟,用干燥机在90℃下、干燥15分钟以形成了涂膜。用高压汞灯对涂膜进行曝光(曝光量:1000mJ/cm^2)及用热板进行曝光后烘烤(100℃、1分钟),形成了具有100μm厚度的树脂膜。之后,在氮氛围气下,使用洁净烘箱使树脂膜在200℃下固化2小时。接着,用过硫酸铵溶解去除铜箔以获得了

固化膜。

[0141] 将固化膜切成长度80mm、宽度80mm,并制作了评价样品。对于评价样品,使用SPDR介电共振器(QWED公司制造)及分析仪(Agilent Technologies制造、产品名称“PNANetwork Analyzer N5227A”),在室温下测定了10GHz的相对介电常数(Dk)及介电损耗正切(Df)。

[0142] (机械特性)

[0143] 将固化膜切成长度40mm、宽度2mm,制作了评价样品。关于评价样品,使用热机械分析装置(TAInstruments Japan Inc.制造,产品名称“Q-400”),于在氮氛围气下、拉伸模式、荷重5mN、测定温度范围-50～220℃、升温速度10℃/分钟、夹头间距离10mm的条件下进行测定,从0～40℃的位移量算出了线膨胀係数(CTE)。

[0144] (5%重量减少温度)

[0145] 称取6.0～10.0mg的固化膜并放入开放型试样容器(Hitachi High-Tech Corporation.制造、产品名称“GCA-0055”)中,在氮气流量300mL/分钟、起始温度40℃、升温速度10℃/分钟的条件下,测定了5%重量减少温度(T_{d5})。测定装置使用了NEXTASTA200RV(Hitachi High-Tech Corporation.制造)。

[0146] (微细加工性)

[0147] 在硅晶圆上旋涂感光性树脂组合物,并使用热板在90℃下加热干燥5分钟,以形成了厚度7μm的树脂膜。接着,使用i射线步进曝光机(CERMA PRECISION,INC.制造、产品名称“Sc6k”)并在曝光量300mJ/cm^2的条件下对树脂膜进行图案曝光之后,使用热板在100℃、1分钟的条件下进行了加热。之后,使用显影液(环戊酮及丙二醇单甲醚乙酸酯的混合液)在25℃、30秒钟(15秒钟2次)的条件下进行显影,并用丙二醇单甲醚乙酸酯进行了清洗。用金属显微镜确认了显影后的树脂膜从硅晶圆的剥离、树脂膜的裂纹、图案端部有无粗糙、及对树脂膜显影后的图案底部有无残渣。将无法确认到这些不良状况且最小通孔直径为20μm以下的情况评价为“A”,将最小通孔直径超过20μm的情况评价为“B”。

[0148] [表2]

[0149]

实施例		1	2	3	4	5
(A)成分	A-1	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
(B)成分	A-9300	15.0	10.0	7.5	5.0	-
	TA-G	-	5.0	7.5	10.0	15.0
(C)成分	OXE01	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(D)成分		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
偶联剂		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
聚合抑制剂		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
防锈剂		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Dk		2.65	2.66	2.67	2.65	2.69
Df		0.0037	0.0034	0.0033	0.0031	0.0028
Td5(℃)		409	410	410	415	420
CTE(ppm/℃)		88	95	96	101	100
通孔直径评价		A	A	A	A	A

[0150] [表3]

[0151]

实施例		6	7	8	9	10	11
（A）成分	A-2	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	-
	A-3	-	-	-	-	-	85.0
（B）成分	A-9300	15.0	10.0	7.5	5.0	-	5.0
	TA-G	-	5.0	7.5	10.0	15.0	-
	TAIC	-	-	-	-	-	10.0
（C）成分	OXE01	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	OXE02	-	-	-	-	-	2.0
（D）成分		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-
偶联剂		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
聚合抑制剂		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
防锈剂		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Dk		2.67	2.70	2.69	2.71	2.69	2.65
Df		0.0041	0.0038	0.0037	0.0034	0.0031	0.0022
Td5（℃）		412	412	415	415	421	422
CTE（ppm/℃）		97	99	101	99	99	96
通孔直径评价		A	A	A	A	A	A