

(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
2023年6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/120627 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08G 77/14 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047305
- (22) 国際出願日: 2022年12月22日(22.12.2022)
- (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 2021-209413 2021年12月23日(23.12.2021) JP
特願 2021-209414 2021年12月23日(23.12.2021) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 野元 颯(NOMOTO, Hayate); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 塩島 太郎 (SHIOJIMA, Taro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 七里 徳重 (SHICHIRI, Tokushige); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 憲一朗 (SATO, Kenichiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 出口 英寛 (DEGUCHI, Hidenobu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE, IMAGING DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELEMENT HAVING CONTACT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、撮像装置、半導体装置、積層体の製造方法及び接合電極を有する素子の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a curable resin composition in which film cracking does not readily occur at high temperatures in a nitrogen atmosphere even with a thick film; a cured film in which the curable resin composition is used; a laminate comprising the cured film; an imaging device and semiconductor device comprising the laminate; and a method for manufacturing the laminate and a method for manufacturing an element having a contact electrode used in manufacturing the laminate. The present invention is a curable resin compound containing a polyimide and a silsesquioxane, wherein the polyimide content is 0.5-50 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the silsesquioxane.

(57) 要約: 本発明は、厚みのある膜とした場合であっても窒素雰囲気下の高温で膜割れが発生し難い硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、ポリイミドとシルセスキオキサンとを含み、前記ポリイミドの含有量が、前記シルセスキオキサン100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下である、硬化性樹脂組成物である。

WO 2023/120627 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、撮像装置、半導体装置、積層体の製造方法及び接合電極を有する素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高性能化に伴い、複数の半導体チップを積層させる三次元化が進行している。このような複数の半導体チップが積層した積層体の製造では、まず、2枚の電極が形成された素子の電極面にダマシン法により、銅からなる接合電極が絶縁膜で囲まれた接合面を形成する。その後、接合面の接合電極同士が対向するように2枚の素子を重ね、熱処理を施すことにより積層体が製造される（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-191081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記積層体の製造では、電極の接合の際に400℃、4時間という高温処理が行われるため、上記接合面の形成に用いられる絶縁層には高い耐熱性が要求される。そのため、従来の積層体では、絶縁層としてSi₃N₄やSiO₂といった絶縁性の無機材料が用いられている。しかしながら、無機材料からなる絶縁層は素子に反りが発生しやすく、素子に反りが発生すると積層体とし

たときに電極の接続位置がズレたり、電極が割れたりしてしまうことから、積層体の接続信頼性が低くなることがある。また、近年は半導体装置の高性能化が進み、素子が大型化、薄化してきていることから、素子の反りがより発生しやすくなってきている。

このような素子の反りを抑えるためには、有機化合物からなる絶縁層を用いることが考えられるが、有機化合物からなる絶縁層は熱に弱いという問題がある。これに対して耐熱性の有機化合物を用いることも考えられるが、絶縁層とするためにはある程度の厚みの膜とする必要があり、従来の耐熱性の有機化合物を厚膜とすると窒素雰囲気下、400℃、4時間という高温処理に耐えきれず膜割れが発生してしまうという問題があった。

[0005] 本発明は、厚みのある膜とした場合であっても窒素雰囲気下の高温で膜割れが発生し難い硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の開示を含む。以下、本発明を詳述する。

[開示1]

ポリイミドとシルセスキオキサンとを含み、前記ポリイミドの含有量が、前記シルセスキオキサン100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下である、硬化性樹脂組成物。

[開示2]

前記ポリイミドがシロキサン結合を有する、開示1記載の硬化性樹脂組成物。

[開示3]

前記ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比C/Siが17以下である、開示2記載の硬化性樹脂組成物。

[開示4]

前記ポリイミドの重量平均分子量が1000以上20000以下である、開示1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

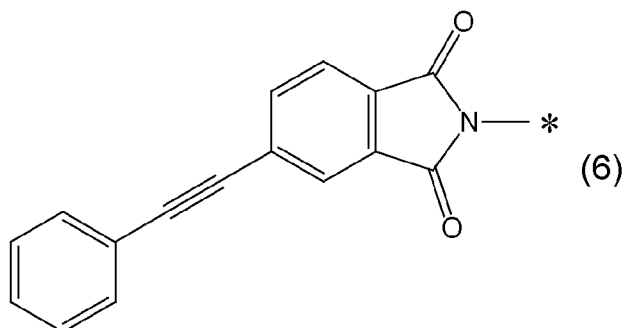
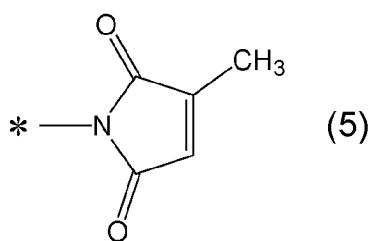
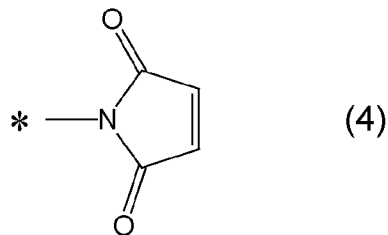
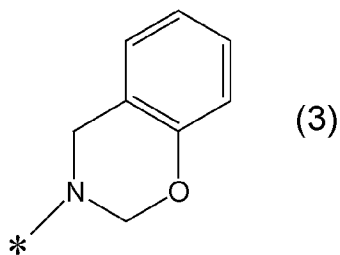
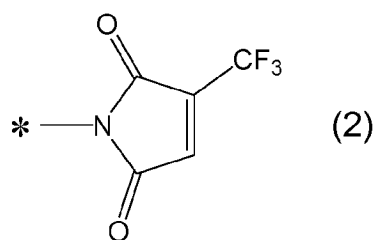
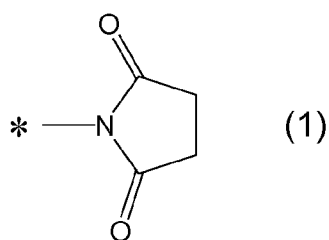
[開示5]

前記ポリイミドの末端の少なくとも一方にオキサジン環又はイミド環構造を有する、開示1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[開示6]

前記ポリイミドの末端少なくとも一方が下記式(1)～(6)のいずれかの構造を有する、開示1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

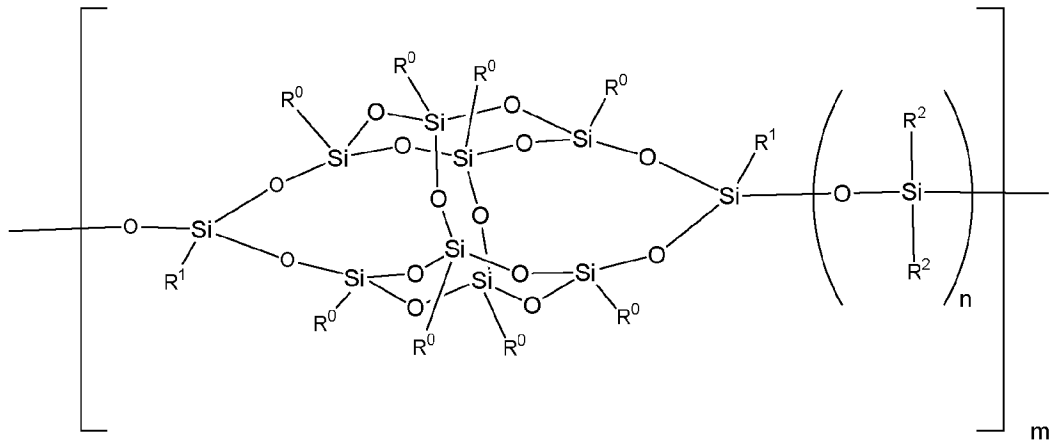
[化1]



[開示7]

前記シルセスキオキサンは下記式(7)で表される構造を有する、開示1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]



(7)

ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。前記脂肪族基及び前記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[開示8]

開示1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて形成される、硬化膜。

[開示9]

電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に開示8記載の硬化膜を有する積層体であって、

前記第1の素子の電極と前記第2の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている、積層体。

[開示10]

前記第1の素子と、前記第2の素子との間に無機層を有する、開示9に記載の積層体。

[開示11]

前記貫通孔の表面にバリアメタル層を有する、開示9又は10記載の積層体。

[開示12]

開示 9～11 のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[開示 13]

開示 9～11 のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

[開示 14]

電極を有する第 1 の素子と電極を有する第 2 の素子の電極が形成された面上に開示 1～7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、

各前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、

各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、

前記第 1 の素子及び第 2 の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、

前記接合電極が形成された前記第 1 の素子及び前記接合電極が形成された第 2 の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する、積層体の製造方法。

[開示 15]

電極を有する素子の電極が形成された面上に開示 1～7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、

前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、

前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、

前記素子の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法。

[開示 16]

支持基板と第 3 の素子との間に開示 8 又は 9 記載の硬化膜を有する積層体であり、

前記第 3 の素子は第 1 面と第 2 面を有し、前記第 1 面は前記第 3 の素子と電氣的に接続された複数のチップが積層されており、

前記第 1 面と前記支持基板との間に前記硬化膜を有する、積層体。

[開示 17]

前記支持基板と硬化膜との間に無機層を有する、開示 16 に記載の積層体。

[開示 18]

前記第 3 の素子の第 2 面上にさらに第 4 の素子を有し、前記第 3 の素子と第 4 の素子が電氣的に接続されている、開示 16 又は 17 記載の積層体。

[開示 19]

開示 16 ~ 18 のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[開示 20]

開示 16 ~ 18 のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

[0007] 本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリイミドを含有する。

硬化性樹脂組成物にポリイミドを用いることで、厚みのある硬化膜とした場合であっても高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。

[0008] 上記ポリイミドはシロキサン結合を有することが好ましい。

上記ポリイミドがシロキサン結合を有することで、硬化性樹脂組成物に含まれるシルセスキオキサンとの相溶性が高まるため、塗布の際にポリイミドが析出することによる凹凸（面荒れ）を抑えることができる。

[0009] 上記ポリイミドがシロキサン結合を有する場合、上記ポリイミドは、主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比 C/Si が 1.7 以下であることが好ましい。

ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比が上記範囲となることで、硬化性樹脂組成物に含まれるシルセスキオキサンとの相溶性がより高まるため、塗布の際に面荒れをより抑えることができる。上記 C/Si は、1.6.5 以下であることがより好ましく、1.6 以下であることが更に好ましい。上記 C/Si の下限は特に限定されないが、実用上及び 400℃耐熱性をより高める観点から 4 以上であることが好ましい。

なお、上記ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比 C/Si は繰り返し単位内の C、Si の比であり、両末端の C、Si は含まない。また上記 C/Si は、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 及び $^{29}Si-NMR$ によって上

記ポリイミドの構造を得て、主鎖の繰り返し単位からC原子とSi原子の数を計測することで求めることができる。

[0010] また、酸素雰囲気下での高温による膜割れを抑えることを重視する場合は、上記ポリイミドはシロキサン結合を有さないか、主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比C/Siが20以上であることも好ましい。

上記ポリイミドがシロキサン結合を有さない又はポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比が上記範囲となることで、設備や製造方法の制約等によって酸素雰囲気下よりも過酷な酸素雰囲気下で積層体を製造しなければならない場合であっても高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。上記C/Siは、21以上であることがより好ましい。なお、通常の積層体の製造では、素子の接合を酸素雰囲気下で行うため、酸素雰囲気下の高温で絶縁層に割れが生じなければ十分な接続信頼性を発揮できる。

[0011] 上記ポリイミドは複数の芳香環を有することが好ましい。

上記ポリイミドが複数の芳香環を有することで、厚みのある硬化膜とした場合であっても様々な条件下での高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。

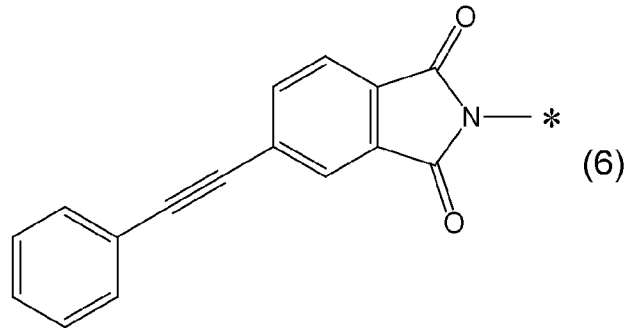
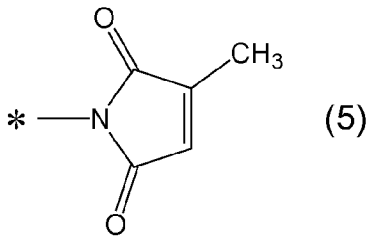
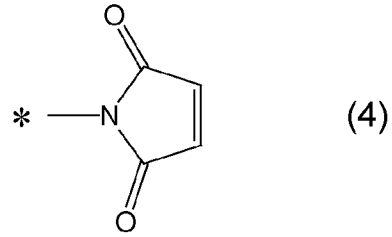
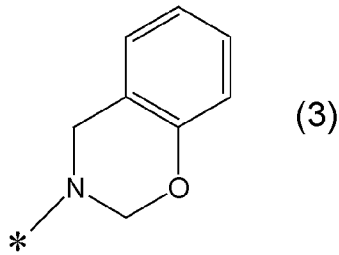
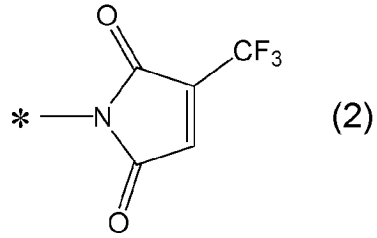
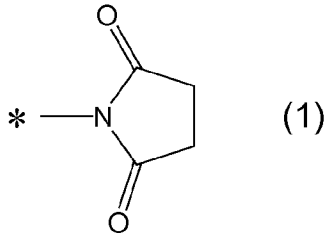
[0012] 上記ポリイミドは末端の少なくとも一方にオキサジン環又はイミド環構造を有することが好ましく、両末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することがより好ましい。

上記ポリイミドが末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することで、厚膜とした際の面荒れをより抑えることができる。なお上記オキサジン環及びイミド環構造は置換基を有していてもよい。

なかでも、上記ポリイミドは少なくとも一方の末端に下記式(1)～(6)のうちいずれかの構造を有することが更に好ましく、両末端が下記式(1)～(6)のうちいずれかの構造を有することが特に好ましい。なお、下記式中の「*」は上記ポリイミドの末端以外の部分との結合箇所を表す。

[0013]

[化3]



[0014] 上記ポリイミドは重量平均分子量が1000以上20000以下であることが好ましい。

上記ポリイミドの重量平均分子量が上記範囲であることで、シルセスキオキサンとの相溶性が向上し、取り扱い性をより高めることができる。上記重量平均分子量は2000以上であることがより好ましく、3000以上であることが更に好ましく、18000以下であることがより好ましく、15000以下であることが更に好ましい。

なお、上記ポリイミド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（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定される。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間-MB-M6.0×150mm（ウォーターズ社製）又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0015] 上記ポリイミドの含有量は、後述のシルセスキオキサン100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下である。

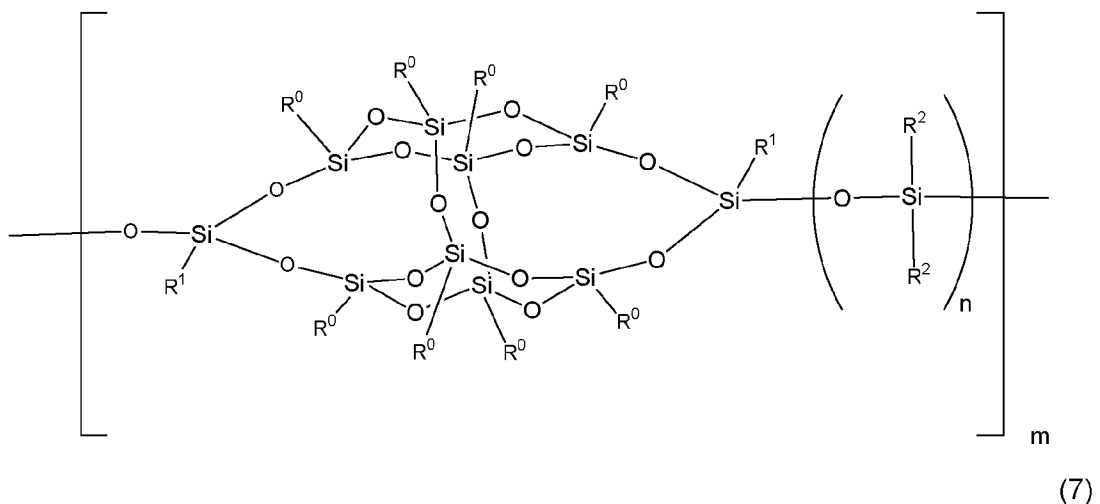
ポリイミドの含有量を上記範囲とすることで、厚みのある硬化膜とした場合であっても高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。上記ポリイミドの含有量は、シルセスキオキサン100重量部に対して0.7重量部以上であることが好ましく、0.75重量部以上であることがより好ましく、1重量部以上であることが更に好ましく、20重量部以下であることが好ましく、10重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0016] 本発明の硬化性樹脂組成物は、シルセスキオキサンを含有する。

絶縁層として有機物の硬化性樹脂組成物の硬化膜を用いることで、柔軟性が高まり、素子の反りを抑えて電氣的接続信頼性を高めることができる。また、硬化性樹脂組成物にシルセスキオキサンを用いることで、耐熱性に優れた絶縁層とすることができる。

[0017] 上記シルセスキオキサンは、下記式(7)で表される構造を有することが好ましい。シルセスキオキサンが式(7)の構造を有することで、耐熱性がより高まるとともに、電極のズレや割れをより抑えて電氣的接続信頼性を高めることができる。

[0018] [化4]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状

の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。m、nはそれぞれ1以上の整数を表す。

[0019] 上記式(1)中R⁰はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記R⁰はフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。R⁰がフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0020] 上記式(1)中R¹及びR²はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記R¹及びR²はフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、フェニル基又はメチル基であることがより好ましい。R¹及びR²がフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0021] 上記式(1)中、m、nはそれぞれ1以上の整数であり、繰り返し単位数を表す。上記mは好ましくは30以上、より好ましくは50以上であり、好ましくは100以下である。上記nは好ましくは1以上、より好ましくは3以上であり、好ましくは8以下、より好ましくは6以下である。

[0022] 上記シルセスキオキサンは、反応性部位を有することが好ましい。

硬化性樹脂組成物の硬化性樹脂として反応性部位を有するシルセスキオキサンを用いることで、400℃の加熱処理を行った場合であっても硬化性樹脂組成物の硬化膜の割れをより抑制することができる。また、シルセスキオキサンは耐熱性に優れるため、積層体や積層体を用いた電子部品の製造時に行われる高温処理による硬化膜の分解をより抑えることができる。上記反応性部位としては例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。上記反応性部

位を有するシルセスキオキサンとしては、例えば、上記式（7）で表されるシルセスキオキサンが挙げられる。なお、構造式には示していないが、上記式（7）で表されるシルセスキオキサンは、両末端に原料に由来する反応性官能基を有している。

[0023] 上記シルセスキオキサンの含有量は、上記硬化性樹脂組成物中の固形分量100重量部中において、85重量部以上であることが好ましく、90重量以上であることがより好ましく、95重量部以上であることが更に好ましい。上記シルセスキオキサンの含有量は、上記硬化性樹脂組成物中の固形分量100重量部中において、99重量部以下であることが好ましく、98重量部以下であることがより好ましい。

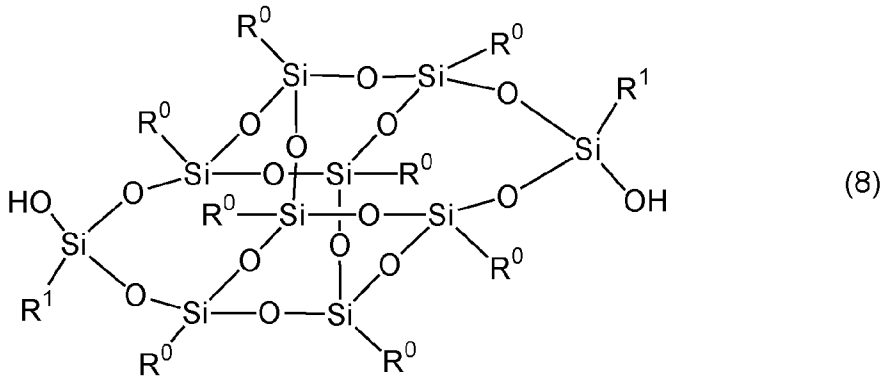
[0024] 上記シルセスキオキサンの重量平均分子量は特に限定されないが、5000以上150000以下であることが好ましい。シルセスキオキサンの分子量が上記範囲であることで、塗布時の成膜性が上がってより平坦化性能がより高まるとともに電極のズレや割れをより抑えることができる。上記シルセスキオキサンの分子量は10000以上であることがより好ましく、30000以上であることが更に好ましく、100000以下であることがより好ましく、70000以下であることが更に好ましい。

なお、上記シルセスキオキサン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（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定される。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間-MB-M6.0×150mm（ウォーターズ社製）又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0025] 上記式（7）の構造を有するシルセスキオキサンは、例えば、下記式（8）で表される化合物（8）と、下記式（9）で表される化合物（9）とを反応させることにより得ることができる。

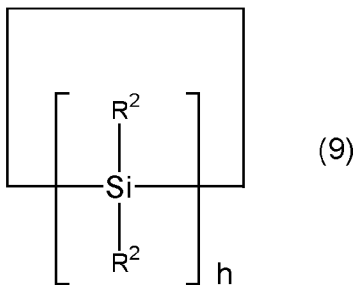
[0026]

[化5]



上記式 (8) 中、 R^0 及び R^1 は上記式 (7) における R^0 及び R^1 と同様の官能基を表す。

[0027] [化6]



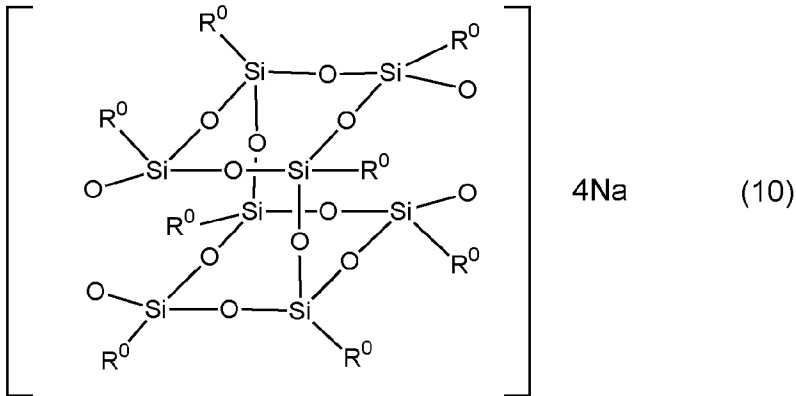
上記式 (9) 中、 R^2 は上記式 (7) における R^2 と同様の官能基を表す。上記式 (9) 中、 h は自然数を表し、好ましくは 3~6、より好ましくは 3又は 4 である。

[0028] 上記式 (7) の構造を有する化合物は、上記化合物 (9) に代えて、 R^2 を有するハロゲン化シロキサン (例えば末端が塩素化されたジメチルシロキサン等) と、上記化合物 (8) とを反応させることでも得ることができる。

[0029] 上記化合物 (8) は、例えば、下記式 (10) で表される化合物 (10) のような塩と下記式 (11) で表される化合物 (11) とを反応させることにより得ることができる。なお、上記化合物 (8) は、 X が水素である化合物 (11) を用いて化合物 (10) と反応させた後に加水分解することによっても得ることができる。

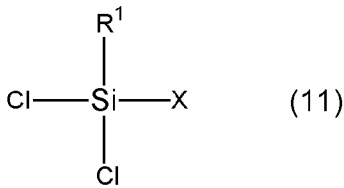
[0030]

[化7]



上記式 (10) 中、R⁰は上記式 (7) における R⁰と同様の官能基を表す。

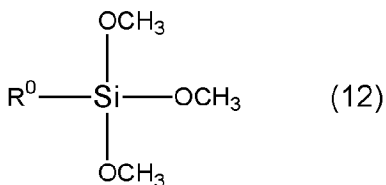
[0031] [化8]



上記式 (11) 中、R¹は、上記式 (7) における R¹と同様の官能基を意味し、Xは水素、塩素又は水酸基を意味する。

[0032] 上記化合物 (10) は、例えば、下記式 (12) で表される化合物 (12) を 1 価のアルカリ金属水酸化物及び水の存在下、有機溶剤の存在下もしくは不存在下で加水分解、重縮合することにより製造することができる。1 価のアルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等を用いることができる。

[0033] [化9]



上記式 (12) 中、R⁰は上記式 (7) における R⁰と同様の官能基を意味する。

[0034] 本発明の硬化性樹脂組成物は硬化反応を促進する触媒を含有することが好ま

しい。

硬化性樹脂組成物が触媒を有することで、硬化性樹脂組成物をより完全に硬化させることができ、高温処理による硬化膜の分解をより抑えることができる。

上記触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、酢酸第一スズ等の有機スズ化合物、ナフテン酸亜鉛等の金属カルボキシレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等のジルコニア化合物、チタン化合物等が挙げられる。なかでも硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化膜の熱分解がより抑制されることから、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートが好ましい。

上記触媒は、硬化性樹脂組成物が硬化した後も存在する。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させることで形成される硬化膜は硬化反応を促進する触媒を含有することが好ましい。

[0035] 上記触媒の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂組成物中のシルセスキオキサン100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下であることが好ましい。触媒の含有量を上記範囲とすることで、硬化性樹脂組成物の硬化をより促進することができる。上記触媒の含有量は、0.1重量部以上であることがより好ましく、0.2重量部以上であることが更に好ましく、7重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0036] 上記硬化性樹脂組成物は、上記反応性部位を有するシルセスキオキサンの反応性部位と反応可能な多官能架橋剤を含有することが好ましい。

上記反応性部位を有するシルセスキオキサンの重合体間をシルセスキオキサンの反応性部位と反応可能な多官能架橋剤が架橋することで、硬化物の架橋密度が上昇し、高温中の分解がより抑制される。その結果、高温処理中の分解ガスの発生による空隙の発生や、それによる接続時の電極のズレや電氣的接続信頼性の低下をより抑制することができる。上記多官能架橋剤としては、例えば、上記反応性部位がシラノール基である場合は、ジメトキシシラン化合物、トリメトキシシラン化合物、ジエトキシシラン化合物、トリエトキ

シシラン化合物等のアルコキシシラン化合物等又はテトラメトキシシラン化合物及びテトラエトキシシラン化合物の縮合より得られるシリケートオリゴマー等が挙げられる。なかでも架橋密度の向上と耐熱性向上の観点から、シリケートオリゴマーが好ましい。アルコキシシラン化合物の例としては、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等があり、シリケートオリゴマーの例としては、シリケートMS 5 1、MS 5 6、MS 5 7、MS 5 6 S（いずれも三菱ケミカル社製）、エチルシリケート4 0、エチルシリケート4 8、EMS 4 8 5（いずれもコルコート社製）等が挙げられる。

[0037] 上記多官能架橋剤の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂組成物中の硬化性樹脂100重量部に対して1重量部以上50重量部以下であることが好ましい。多官能架橋剤の含有量を上記範囲とすることで、硬化膜の架橋密度を好適な範囲にし、かつ熱処理時の硬化膜の硬度を上記の範囲とすることができる。上記多官能架橋剤の含有量は、3重量部以上であることがより好ましく、3.2重量部以上であることが更に好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることが更に好ましい。

[0038] 上記硬化性樹脂組成物は必要に応じて粘度調整剤、充填剤、密着付与剤、溶剤等の他の添加剤を含有していてもよい。

[0039] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は特に限定されないが、厚みのある硬化膜とした場合であっても窒素雰囲気下で高温による膜割れを起こし難いことから、電極を有する2つの素子の電極間を電氣的に接続して積層体を製造する際の絶縁層として好適に用いることができる。

このような本発明の硬化性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜もまた本発明の1つである。

また、電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に本発明の硬化膜を有する積層体であって、前記第1の素子の電極と前記第2の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている、積層体もまた、本発明の1つである（以下、単に積層体又は積層体Aとも

いう)。以下、本発明の積層体について説明する。

- [0040] 本発明の積層体は、電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に本発明の硬化膜を有し、上記第1の素子の電極と上記第2の素子の電極とが、上記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている。第1の素子の電極（以下、第1の電極ともいう）と第2の素子の電極（以下、第2の電極ともいう）との間に設けられた硬化膜が絶縁層として働くことによって、電流の短絡を抑えることができる。従来の絶縁層は Si_3N_4 や SiO_2 といった固い無機材料を用いていたため、絶縁層の形成時や積層体の形成時に反りが発生した場合、これを応力緩和で解消することができず、その結果、素子の反れ及びこれに起因する電極のズレや割れが起りやすくなっていた。本発明では、無機材料よりも柔軟性の高い硬化膜を絶縁層として用いることで、高い電氣的接続信頼性を発揮することができる。特に、本発明の効果膜は、厚膜とした場合であっても膜割れが発生し難いため、より高い電氣的接続信頼性を有する積層体とすることができる。また、従来の絶縁層は、蒸着によって形成していたため、形成に時間がかかっていたが、本発明の積層体の硬化膜は、例えば硬化性樹脂組成物の塗布、硬化によって形成できるため、生産効率を高めることができる。
- なおここで、電氣的に接続されているとは、上記貫通孔に充填された導電性材料等によって第1の電極及び第2の電極が接続されている状態のことを指す。
- [0041] 上記第1の素子及び第2の素子は、特に限定されず、素子、配線及び電極が形成された回路素子を用いることができる。例えば、画素部（画素領域）が設けられたセンサ回路素子、固体撮像装置の動作に係る各種信号処理を実行するロジック回路等の周辺回路部が搭載された回路素子などを用いることができる。
- [0042] 上記第1の素子及び第2の素子が有する電極の材料及び上記導電性材料は特に限定されず、金、銅、アルミニウム等の従来公知の電極材料を用いることができる。

[0043] 上記硬化膜の厚みは特に限定されないが、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

硬化膜の厚みが上記範囲であることで、絶縁層としての機能をより発揮することができるとともに、電極のズレや割れをより抑えることができる。上記硬化膜の厚みは $20\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0044] 本発明の積層体は、上記第1の素子と、上記第2の素子との間に無機層を有することが好ましい。

第1の素子と、第2の素子との間に無機層を設けることで、絶縁性が高まりより接続信頼性に優れる積層体とすることができる。なお、従来の積層体は、 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度の厚みを有する無機材料からなる絶縁層を用いているため、素子及び積層体の反りが解消できず接続信頼性低下の原因となるが、本発明の積層体では、絶縁層は上記硬化膜であるため、上記無機層の厚みを薄くすれば無機層の効果を発揮しつつ素子及び積層体に発生した反りも解消することができる。

[0045] 上記無機層の材料は特に限定されず、例えば、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等が挙げられる。なかでも、絶縁性と耐熱性に優れることから Si_3N_4 、 SiO_2 が好ましい。

[0046] 上記無機層の厚みは、より積層体の接続信頼性を高める観点から $1\ \text{nm}$ 以上であることが好ましく、 $5\ \text{nm}$ 以上であることがより好ましく、 $10\ \text{nm}$ 以上であることが更に好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましく、 $100\ \text{nm}$ 以下であることが更に好ましい。

[0047] 本発明の積層体は、上記貫通孔の表面にバリアメタル層を有することが好ましい。

バリアメタル層は貫通孔に充填された導電性材料（例えばCu電極の場合Cu原子）の硬化膜中への拡散を防ぐ役割を有する。貫通孔の表面にバリアメ

タル層を設けることで、貫通孔を埋める導電性材料は電極と接する面以外がバリアメタル層で覆われることになるため、導電性材料の硬化膜への拡散による短絡、導通不良をより抑制することができる。上記バリアメタル層の材料は、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素などの公知の材料を用いることができる。

[0048] 上記バリアメタル層の厚みは特に限定されないが、より積層体の接続信頼性を高める観点から1 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることが更に好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、50 nm以下であることが更に好ましい。

[0049] ここで、本発明の積層体の一態様を模式的に表した図を図1に示す。図1に示すように、本発明の積層体は、電極3を有する第1の素子1と第2の素子2が硬化膜4を介して接着されており、第1の素子1及び第2の素子2上の電極3は、硬化膜4に設けられた貫通孔5に充填された導電性材料を通して電氣的に接続された構造となっている。従来の積層体は、絶縁層に当たる硬化膜4の部分が固い無機材料であったため、素子や積層体に反りが発生した場合にこれを応力緩和によって解消できず、電極のズレや割れが起きやすくなっていた。本発明は絶縁層に柔軟性を有する有機化合物を用いることで、素子や積層体の反りを解消できるため、電極のズレや割れを抑えることができる。

[0050] 図2に本発明の積層体の一態様を模式的に表した図を示した。図2の態様では、硬化膜4の間に無機層6が設けられており、より絶縁性が高められている。なお、本発明の無機層6の厚みは、従来の積層体の絶縁層よりも格段に薄くてよいため、素子や積層体の反りを解消する際の妨げとならない。また、図2では無機層6が硬化膜4の間に設けられているが、第1の素子1及び第2の素子2上に設けられていてもよい。また、図2では無機層6が、第1の素子1側及び第2の素子2側の硬化膜4上にそれぞれ設けられているが、どちらか一方のみに設けられていてもよい。更に、図2の態様では貫通孔5の表面にバリアメタル層7が設けられている。貫通孔5の表面にバリアメタ

ル層 7 を形成することで、貫通孔 5 内に充填される導電性材料が硬化膜 4 に拡散し難くなるため、短絡や導通不良をより抑えることができる。

[0051] 本発明の積層体を製造する方法としては例えば、電極を有する第 1 の素子と電極を有する第 2 の素子の電極が形成された面上に本発明の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、各前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記第 1 の素子及び第 2 の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、前記接合電極が形成された前記第 1 の素子及び前記接合電極が形成された第 2 の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する積層体の製造方法が挙げられる。このような積層体の製造方法もまた、本発明の 1 つである。

[0052] 本発明の積層体の製造方法は、まず、電極を有する第 1 の素子の電極が形成された面上に本発明の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程を行う。

上記電極を有する第 1 及び第 2 の素子、及び、硬化性樹脂組成物は、本発明の積層体の電極を有する第 1 及び第 2 の素子、及び、本発明の硬化性樹脂組成物と同様のものを用いることができる。本発明の硬化膜は、厚膜とした場合であっても膜割れが発生し難いため、電氣的接続信頼性を高めることができる。

[0053] 上記成膜の方法は特に限定されず、スピンコート法等従来公知の方法を用いることができる。

溶剤乾燥条件は特に限定されないが、残存溶剤を減らし硬化膜の耐熱性を向上させる観点から、好ましくは 70℃以上、より好ましくは 100℃以上、好ましくは 250℃以下、より好ましくは 200℃以下の温度で、例えば 10分、好ましくは 15分、より好ましくは 30分、更により好ましくは 1時間程度加熱することが好ましい。

硬化条件は特に限定されないが、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性をより向上させる観点から、好ましくは 200℃以上、より好ましくは 220℃以

上、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下の温度で、例えば30分以上、好ましくは1時間、より好ましくは2時間以上程度加熱することが好ましい。加熱時間の上限は特に限定されないが、硬化膜の熱分解を抑制する観点から3時間以下であることが好ましい。

[0054] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、上記硬化膜に貫通孔を形成する工程を行う。

上記貫通孔はパターニングされていてもよい。上記貫通孔を形成する方法は特に限定されず、CO₂レーザー等のレーザー照射やエッチング等によって形成することができる。なお上記貫通孔は素子の電極面上に他の層が形成されている場合、上記他の層も貫通して素子の電極面が露出するように形成される。

[0055] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、必要に応じて無機層及び／又はバリアメタル層を形成する工程を行う。

上記無機層及びバリアメタル層は本発明の積層体と同様のものを用いることができる。上記無機層及びバリアメタル層はスパッタリングや蒸着等によって形成することができる。

上記無機層を形成する工程は、上記硬化膜を形成する工程の前及び／又は後に行うことが好ましい。上記バリアメタル層の形成は上記貫通孔を形成する工程の後に行うことが好ましい。

[0056] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、前記貫通孔を導電性材料で充填する工程を行う。上記導電性材料を充填する方法としてはメッキなどを用いることができる。

上記導電性材料は、本発明の積層体の導電性材料と同様のものを用いることができる。

[0057] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、前記第1の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程を行う。

研削によって不要な部分に形成された上記導電性材料を除去することで2枚の素子に形成された電極間をつなぐ接合電極が形成される。上記研磨は、硬

化膜が露出する、又は、上記無機層がある場合は無機層が露出するまで、導電性材料で形成された層を平坦化除去することが好ましい。

上記研磨方法は特に限定されず、例えば化学的機械研磨法などを用いることができる。

[0058] このような、電極を有する素子の電極が形成された面上に本発明の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記素子の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法もまた、本発明の1つである。

上記接合電極を有する素子は、素子間の接合電極同士が接合するように貼り合わせることで、積層体を形成するための部材である。上記素子、硬化膜、硬化性樹脂組成物、その他の構成及び各工程については、本発明の硬化性樹脂組成物、積層体及び積層体の製造方法に関する説明と同様である。

[0059] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、上記接合電極が形成された前記第1の素子及び上記接合電極が形成された第2の素子を、上記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程を行う。

第1の素子と第2の素子を貼り合わせる方法としては、熱処理によって電極及び接続電極を熔融させて接続する方法等が挙げられる。上記熱処理は通常400℃4時間程度である。

[0060] 本発明の積層体の用途は特に限定されないが、高い電氣的接続信頼性を有し、特に薄い素子同士を接合させる場合であっても素子や積層体の反り、割れが抑えられることから、半導体装置、撮像装置を構成する積層体に好適に用いることができる。

このような本発明の積層体を有する半導体装置及び本発明の積層体を有する撮像装置もまた、本発明の1つである。

[0061] 本発明の硬化膜を用いた積層体としては、上記積層体Aのほかに、素子上に電氣的に接続された複数のチップが積層され、素子のチップが積層された面と支持基板とが本発明の硬化膜を介して接着された構造の積層体も挙げられ

る。このような構造の積層体では、支持基板と素子及び各チップとは電氣的に接続されないため、本発明の硬化膜が電氣的接続の経路を直接保護することはない。しかし、本発明の硬化膜は、厚膜となった場合であっても高温で膜割れが発生しがたいことから、膜割れに起因する素子及びチップの反りや割れを抑えられるため、素子と各チップとの間の電氣的接続信頼性を高めることができる。

このような、支持基板と第3の素子との間に本発明の硬化膜を有する積層体であり、前記第3の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は前記第3の素子と電氣的に接続された複数のチップが積層されており、前記第1面と前記支持基板との間に前記硬化膜を有する、積層体もまた、本発明の1つである（以下、積層体Bという）。

[0062] 本発明の積層体Bは、支持基板を有する。上記支持基板としては、例えば、ガラス、単結晶シリコン等が挙げられる。

[0063] 本発明の積層体Bは、第1面と第2面を有する第3の素子を有し、上記第1面は上記第3の素子と電氣的に接続された複数のチップが積層されている。上記第3の素子は、上記第1の素子及び第2の素子と同様のものを用いることができる。上記チップとしては例えば、記憶回路素子、ロジック回路素子等が挙げられる。これら複数のチップは単一種であっても、異なる種類の組み合わせでも構わない。

また、上記「電氣的に接続している」とは、上記積層体Aのものと同様の意味である。

[0064] 本発明の積層体Bは、上記支持基板と上記硬化膜の間に無機層を有することが好ましい。

支持基板と硬化膜の間にさらに無機層を設けることで、絶縁性をより高めることができる。上記無機層については、上記積層体Aの無機層と同様のものを用いることができる。

[0065] 本発明の積層体Bは、上記第3の素子の上記第2面上にさらに第4の素子を有し、上記第3の素子と上記第4の素子が電氣的に接続されていることが好

ましい。

上記第4の素子は、上記第1～3の素子と同様のものを用いることができる。

[0066] ここで、本発明の積層体Bの一態様を模式的に表した図を図3に示す。図3に示すように、本発明の積層体Bは、第3の素子8の第1面上に第3の素子8と電氣的に接続された複数のチップ9が積層され、第1面の反対面である第2面上に第3の素子8と電氣的に接続された第4の素子10が積層されており、更に、第3の素子8の第1面と支持基板11とが硬化膜4を介して積層された構造となっている。従来の積層体は、絶縁層に当たる硬化膜4の部分が固い無機材料であったため、素子や積層体に反りが発生した場合にこれを応力緩和によって解消できず、素子やチップの割れが発生することがあった。本発明の積層体Bでは硬化膜に本発明の硬化性樹脂組成物の硬化膜を用いることで、素子やチップの反りを応力緩和によって解消できるため、素子に高い電氣的接続信頼性を付与することができる。また、本発明の硬化膜は厚膜とした場合であっても高温による膜割れが発生しがたいため、より素子やチップの反り及び割れを抑えることができる。

[0067] 図4に本発明の積層体の一態様を模式的に表した図を示した。図4の態様では、図3の態様に加えて硬化膜4と支持基板の間に無機層6が設けられており、より絶縁性が高められている。なお、本発明の無機層6の厚みは、従来の積層体の絶縁層よりも格段に薄くてよいため、素子や積層体の反りを解消する際の妨げとならない。

[0068] 本発明の積層体Bを製造する方法としては例えば、上記第3の素子の第1面上に本発明の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、上記硬化膜が形成された上記第3の素子の第1面と上記支持基板を貼り合わせる工程とを有する積層体の製造方法が挙げられる。

[0069] 上記積層体Bの製造方法は、まず上記第3の素子の第1面上に本発明の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程を行う。

本発明の硬化性樹脂組成物は、厚膜の硬化膜とした場合であっても高温による膜割れが生じがたいため、素子やチップの反りや割れを抑えることができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる。上記成膜の方法及び条件は、上記積層体 A の製造方法と同様である。

[0070] 上記積層体 B の製造方法は、次いで、必要に応じて無機層を形成する工程を行う。

上記無機層の形成方法は、上記積層体 A の製造方法と同様である。

[0071] 上記積層体 B の製造方法は、次いで、上記硬化膜が形成された上記第 3 の素子の第 1 面と上記支持基板を貼り合わせる工程を行う。

上記第 3 の素子と上記支持基板とを貼り合わせる方法としては、熱処理によって表面を化学的に結合させて接着する方法等が挙げられる。上記熱処理は通常 400℃ 4 時間程度である。

[0072] 本発明の積層体 B の用途は特に限定されないが、高い電氣的接続信頼性を有し、特に薄い素子同士を接合させる場合であっても素子や積層体の反り、割れが抑えられることから、半導体装置、撮像装置を構成する積層体に好適に用いることができる。

このような本発明の積層体 B を有する半導体装置及び撮像装置もまた、本発明の 1 つである。

発明の効果

[0073] 本発明によれば、厚みのある膜とした場合であっても窒素雰囲気下の高温で膜割れが発生し難い硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0074] [図1]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図2]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図3]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図4]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

発明を実施するための形態

[0075] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0076] (1) 主ポリマーAの製造

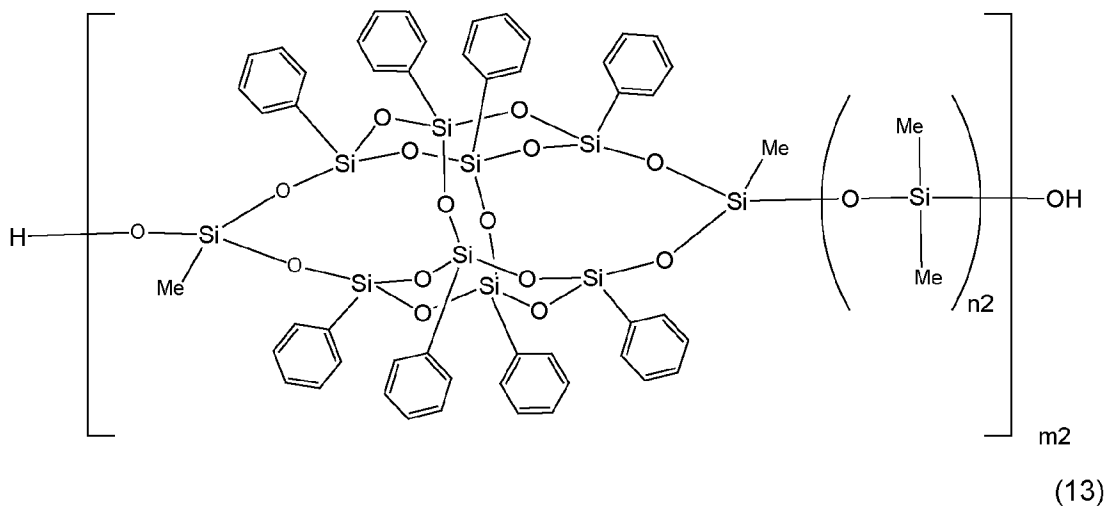
還流冷却器、温度計、及び滴下漏斗を取り付けた反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（東京化成工業社製、重量平均分子量：198.29）320g、水酸化ナトリウム8.8g、水6.6g、及び2-プロパノール263mLを加えた。窒素気流下、攪拌しながら加熱を開始した。還流開始から6時間攪拌を継続したのち室温で1晩静置した。そして反応混合物を濾過器に移し、窒素ガスで加圧して濾過した。得られた固体を2-プロピルアルコールで1回洗浄、濾過したのち80℃で減圧乾燥を行うことにより、無色固体（DD-ONa）330gを得た。

[0077] 次に、還流冷却器、温度計、及び滴下漏斗を取り付けた反応容器にシクロペンチルメチルエーテル20g、2-プロパノール2.4g、イオン交換水14g、トリクロロメチルシラン（東京化成工業社製、重量平均分子量：115.03）7.25gを加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。続いて滴下ロートに、上記得られた化合物（DD-ONa）8g、シクロペンチルメチルエーテル20gを加え、スラリー状にして30分かけて反応器に滴下し、滴下終了後30分攪拌を継続した。反応後攪拌を停止し、静置して有機層と水層に分けた。得られた有機層は水洗により中性とした後、メンブレンフィルタにてゴミを取り除き、ロータリーエバポレーターを用いて60℃で減圧濃縮して、9.5gの無色固体を得た。この無色固体を酢酸メチル10gで洗浄し、減圧乾燥して無色粉末状の固体（DD(Me)-OH）6.2gを得た。

[0078] 窒素雰囲気下、シルセスキオキサン誘導体（DD(Me)-OH）（150g）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）（54.4g）、硫酸（15.2g）、トルエン（176g）、4-メチルテトラヒドロピラン（

4.3.9 g) を反応器に入れて100℃に加熱し、5時間攪拌した。反応混合物へ水を注ぎこみ、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣を再沈殿（2-プロパノール：酢酸エチル＝50：7、重量比）で精製して化合物（式（13））（152 g）を得た。¹H-NMRおよびGPC分析により得られた白色個体はシルセスキオキサン基に対するシロキサン基の割合（ α ）が4.1、重量平均分子量が36,000であるケイ素化合物であることが確認された。

[0079] [化10]



[0080] (2) 主ポリマーB

(SR-13の詳細)

ランダム構造で構成されるシルセスキオキサンSR-13（小西化学社製）を用いた。

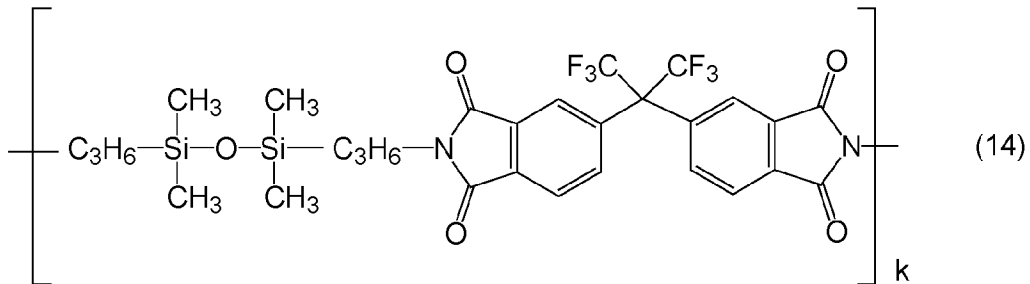
[0081] (3) ポリイミドC-B S Iの製造

(製造方法、構造)

100 mL フラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6FDA）（ダイキン工業社製）11.1 g、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン（PAM-E、信越シリコン社製）7.8 g、アニソール92.1 gをフラスコに投入し、攪

拌した。100℃で1時間フラスコを加熱した後、170℃のオイルバスで1時間還流した。溶液を室温まで冷まし、コハク酸無水物（東京化成社製）1.22gとメタンスルホン酸（東京化成社製）0.32gを加え、120℃で10分攪拌した後、170℃のオイルバスで1時間還流して下記式（14）の構造の両末端に上記式（1）の構造を有するポリイミドC-BMI（重量平均分子量：9900）を得た。

[0082] [化11]



ここで、kは繰り返し単位数である。

[0083] (4) ポリイミドC-CF₃BMIの製造

100mLフラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（ダイキン工業社製）11.1g、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン（PAM-E、信越シリコーン社製）7.8g、アニソール92.1gをフラスコに投入し、攪拌した。100℃で1時間フラスコを加熱した後、170℃のオイルバスで1時間還流した。溶液を室温まで冷まし、トリフルオロメチルマレイン酸無水物（アポロサイエンティフィック社製）2.0gと0.1w%ヒドロキノンエタノール溶液（東京化成社製）0.2gを加え、120℃で10分攪拌した後、170℃のオイルバスで1時間還流して、上記式（14）の両末端に上記式（2）の構造を有するポリイミドC-CF₃BMI（重量平均分子量：10000）を得た。

[0084] (5) ポリイミドC-BOの製造

100mLフラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管

、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (ダイキン工業社製) 11.1 g、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン (PAM-E、信越シリコーン社製) 7.8 g、アニソール 92.1 g をフラスコに投入し、攪拌した。100°C で1時間フラスコを加熱した後、170°C のオイルバスで1時間還流した。溶液を室温まで冷まし、フェノール (東京化成社製) 1.0 g とパラホルム (東京化成社製) 0.6 g を加え、110°C で3時間攪拌した後、攪拌しながら室温まで放冷し、上記式 (14) の両末端に上記式 (3) の構造を有するポリイミドC-B0 (重量平均分子量: 5600) を得た。また、PAM-E と6FDA のモル比を1:0.83 から1:0.50 に変更することで、重量平均分子量が2200 のポリイミドC-B0 を得た。

[0085] (6) ポリイミドC-BM1 の製造

ヒドロキノン溶液を添加せず、トリフルオロメチルマレイン酸無水物の代わりにマレイン酸無水物 (東京化成社製) 1.2 g を用いる以外はポリイミドC-CF₃BM1 の製造と同様にして、上記式 (14) の両末端に上記式 (4) の構造を有するポリイミドC-BM1 (重量平均分子量: 12700) を得た。

[0086] (7) ポリイミドC-BC1 の製造

マレイン酸無水物の代わりにシトラコン酸無水物 (東京化成社製) 1.3 g を使用する以外はポリイミドC-BM1 の製造と同様にして、上記式 (14) の両末端に上記式 (5) の構造を有するポリイミドC-BC1 (重量平均分子量: 9600) を得た。また、PAM-E と6FDA のモル比を1:0.83 から1:0.95 及び1:0.97 に変更することで、重量平均分子量が25000、56000 のポリイミドC-BC1 を得た。

[0087] (8) ポリイミドC-PEPA の製造

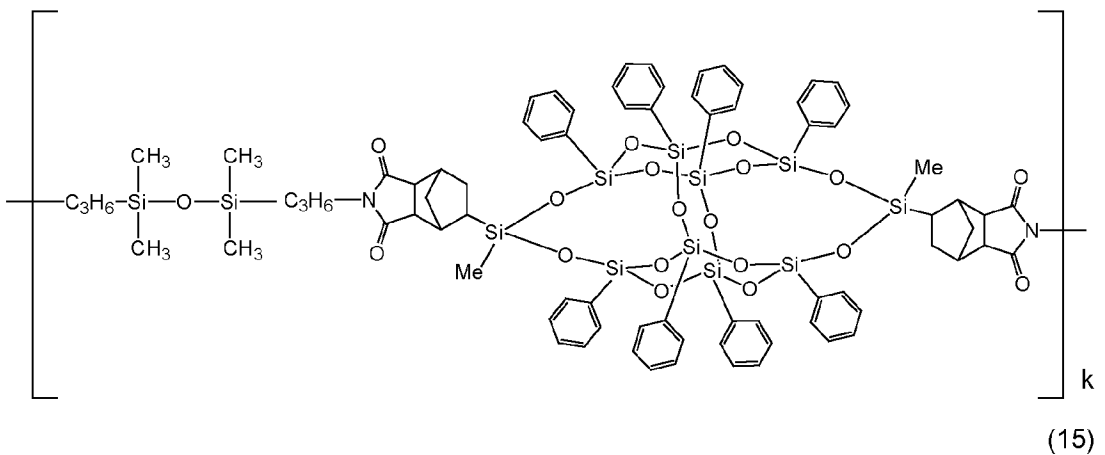
マレイン酸無水物の代わりに4-フェニルエチニルフタル酸無水物 (東京化成社製) を3.0 g 使用する以外はポリイミドC-BM1 の製造と同様にして、上記式 (14) の両末端に上記式 (6) の構造を有するポリイミドC-

PEPA（重量平均分子量：9900）を得た。

[0088] (9) ポリイミドDの製造

100 mLナスフラスコの代わりに300 mLナスフラスコを、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物の代わりにDDSQ-01（日本材料技研社製）37.0 gを、アニソールを92.1 gの代わりに235.0 g使用する以外はポリイミドC-BCIの製造と同様にして下記式(15)の構造の両末端に上記式(5)の構造を有するポリイミドD（重量平均分子量：10000）を得た。

[0089] [化12]



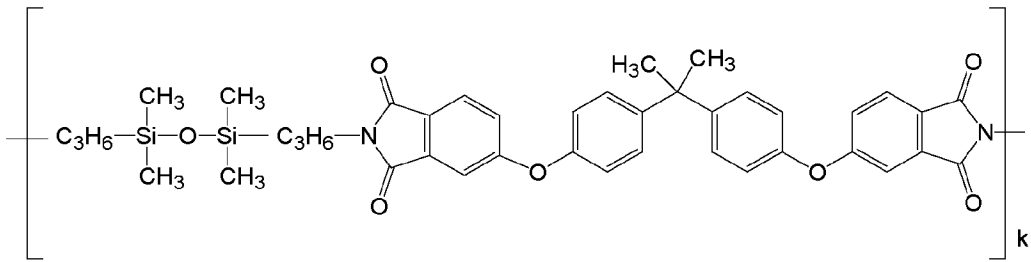
ここで、kは繰り返し単位数である。

[0090] (10) ポリイミドEの製造

4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物の代わりに4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物（BPADA、東京化成社製）13.0 gを使用し、アニソールを117.7 g使用する以外はポリイミドC-BCIの製造と同様にして下記式(16)の構造の両末端に上記式(5)の構造を有するポリイミドE（重量平均分子量：9900）を得た。

[0091]

[化13]



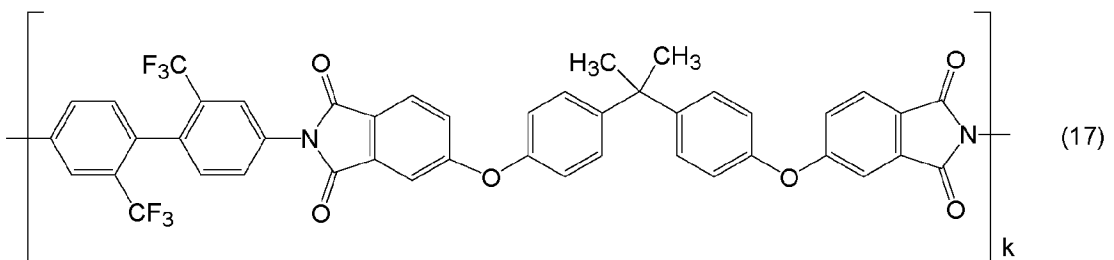
(16)

ここで、kは繰り返し単位数である。

[0092] (11) ポリイミドFの製造

100 mL フラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物 (BPADA、東京化成社製) 9.9 g、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFDB、東京化成社製) 6.4 g、アニソール 79.6 g をフラスコに投入し、攪拌した。100°C で1時間フラスコを加熱した後、170°C のオイルバスで1時間還流して、下記式 (17) の構造の両末端に NH₂ を有するポリイミドF (重量平均分子量 : 55000) を得た。

[0093] [化14]



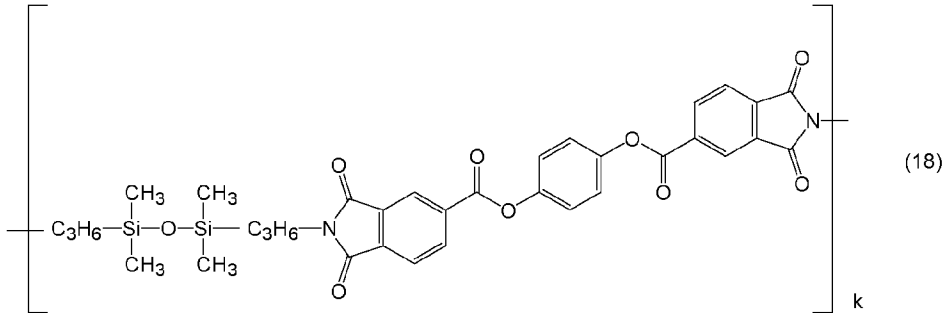
ここで、kは繰り返し単位数である。

[0094] (12) ポリイミドGの製造

4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物の代わりにビス (1, 3 - ジオキソ - 1, 3 - ジヒドロイソベンゾフラン - 5 - カルボン酸) 1, 4 - フェニレン (TAHQ、東京化成社製) 11.5 g を使用する以外はポリイミドC - BC I の製造と同様にして下記式 (18) の構造

の両末端に上記式（５）の構造を有するポリイミドG（重量平均分子量：10000）を得た。

[0095] [化15]



ここで、kは繰り返し単位数である。

[0096] (実施例1)

主ポリマーA100重量部、架橋剤（シリケートMS-51、三菱ケミカル社製）3.2重量部、触媒（ZC-162、マツモトファインケミカル社製）0.2重量部、ポリイミドC-BS11重量部、溶剤として安息香酸エチル67.5重量部を混合することで硬化性樹脂組成物を得た。

[0097] (実施例2～9、11～15、比較例1～4)

組成を表1、2の通りとした以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

[0098] (実施例10)

溶剤を安息香酸エチルからアニソールとMEKの1:1混合溶媒とし、組成を表1の通りとした以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

[0099] (比較例5)

主ポリマーとしてEBECRYL3605（ダイセルオルネクス社製）を用い、EBECRYL3605100重量部に対してパーブチルH（日油社製）を1重量部と重量平均分子量が9600のC-BCIを1重量部配合することで硬化性樹脂組成物を得た。

[0100] <評価>

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物について、以下の評価を行っ

た。結果を表1、2に示した。

[0101] (膜割れの評価)

8インチのシリコンウエハ(表面粗さ $<0.1\mu\text{m}$)中央に15gの硬化性樹脂組成物を吐出し、スピナー(ACT-400II; ACTIVE社製)を用いて回転数500rpmで12秒間スピナーを行い、125℃のオーブンで10分間溶剤乾燥させることで70 μm の樹脂膜を得た。この樹脂膜を300℃で1時間加熱処理し、硬化膜を得た。得られた硬化膜について、真空プロセス高速加熱炉(VPO-650、ユニテンプ社製)を用いて窒素雰囲気下400℃で3時間加熱処理し、下記基準で成膜性を評価した。

○: 加熱処理後に膜割れ無し

×: 加熱処理後に膜割れが発生した

××: 溶剤乾燥時に膜割れが発生した

[0102] (面荒れの評価)

上記膜割れの評価と同様の方法で得られた硬化膜について、レーザー顕微鏡(OLS4100、オリンパス社製)を用いた貼り合わせ撮影にて硬化膜表面の任意の3000 μm ×600 μm 範囲の高さ分布画像を取得し、最高点と最低点の高さの差異を測定することによって、面荒れの程度を評価した。なお表中()内の数値は高さ差異の値(μm)を示す。なお、比較例2、3については、溶剤乾燥時に膜割れが発生したため評価を行っていない。

○: 高さ差異が1 μm 以下

×: 高さ差異が1 μm を超える

[0103] (大気オーブン400℃での膜割れの評価)

8インチのシリコンウエハ(表面粗さ $<0.1\mu\text{m}$)中央に15gの硬化性樹脂組成物を吐出し、スピナー(ACT-400II; ACTIVE社製)を用いて回転数500rpmで12秒間スピナーを行い、125℃のオーブンで10分間溶剤乾燥させることで70 μm の樹脂膜を得た。この樹脂膜を300℃で1時間加熱処理し、硬化膜を得た。得られた硬化膜に

ついて、マッフル炉（FP413、ヤマト科学社製）を用いて大気下400℃で3時間熱処理し、下記基準で大気オーブン400℃での成膜性を評価した。なお、比較例1～5については膜割れ評価が×又は××だったので評価は行わなかった。

○：加熱処理後に膜割れ無し

×：加熱処理後に膜割れが発生した

[0104]

[表1]

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例1.0	実施例1.1	実施例1.2	実施例1.3	実施例1.4	実施例1.5	
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
主ポリマー	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	部数 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	種類	C-BSI	C-BMI	C-BCI	C- CF_3 BMI	C-BO	C-PEPA	D	C- CF_3 BMI	E	F	G	C-NH ₂	C-BCI	C-BCI	C-BO
	部数 (重量部)	1	1	1	1	1	1	1	50	5	20	5	1	1	1	1
ポリミド	重量平均分子量	9900	12700	9600	10000	5600	9900	10000	9900	55000	11000	9800	56000	25000	2200	
	C/Si比	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	6.7	15.5	-	18	15.5	15.5	15.5	15.5	
	部数 (重量部)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	10	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
	部数 (重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
評価	膜割れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	面荒れ	○ (0.7)	○ (0.3)	○ (0.3)	○ (0.1)	○ (0.3)	○ (0.6)	○ (0.7)	○ (0.1)	○ (1.5)	○ (5)	○ (10)	○ (7)	○ (3)	○ (0.1)	
	架橋剤	x	x	x	x	x	x	x	x	○	x	x	x	x	x	
	大気オーブン400℃膜割れ	x	x	x	x	x	x	x	x	○	x	x	x	x	x	

[0105] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	主ポリマー	種類	A	B	A	A	EBECRYL 3605
		部数 (重量部)	100	100	100	100	100
	ポリアミド	種類	-	-	C-BCI	C-CF ₃ BMI	C-BCI
		部数 (重量部)	-	-	100	0.1	1
		重量平均分子量	-	-	9600	10000	9600
		C/Si比	-	-	15.5	15.5	15.5
	架橋剤	部数 (重量部)	3.2	3.2	3.2	3.2	-
	触媒	部数 (重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	-
評価	膜割れ		×	×	×	×	×
	面荒れ		○ (0.2)	-	-	○ (0.1)	× (3)
	大気オープン400℃膜割れ		-	-	-	-	-

産業上の利用可能性

[0106] 本発明によれば、厚みのある膜とした場合であっても高温で膜割れが発生し難い硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することができる。

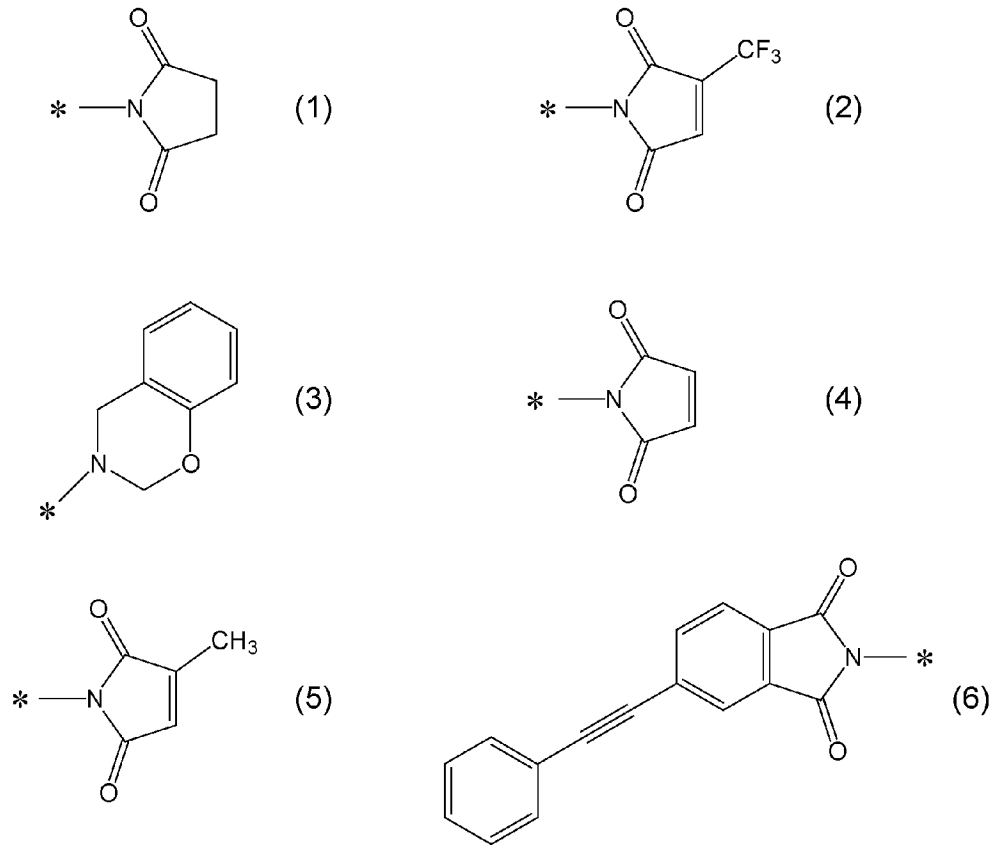
符号の説明

- [0107] 1 第1の素子
 2 第2の素子
 3 電極
 4 硬化膜
 5 貫通孔
 6 無機層
 7 バリアメタル層
 8 第3の素子
 9 チップ
 10 第4の素子
 11 支持基板

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミドとシルセスキオキサンとを含み、前記ポリイミドの含有量が、前記シルセスキオキサン100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下である、硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリイミドがシロキサン結合を有する、請求項1記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比C/Siが17以下である、請求項2記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリイミドの重量平均分子量が1000以上20000以下である、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリイミドの末端の少なくとも一方にオキサジン環又はイミド環構造を有する、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ポリイミドの末端少なくとも一方が下記式(1)～(6)のいずれかの構造を有する、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

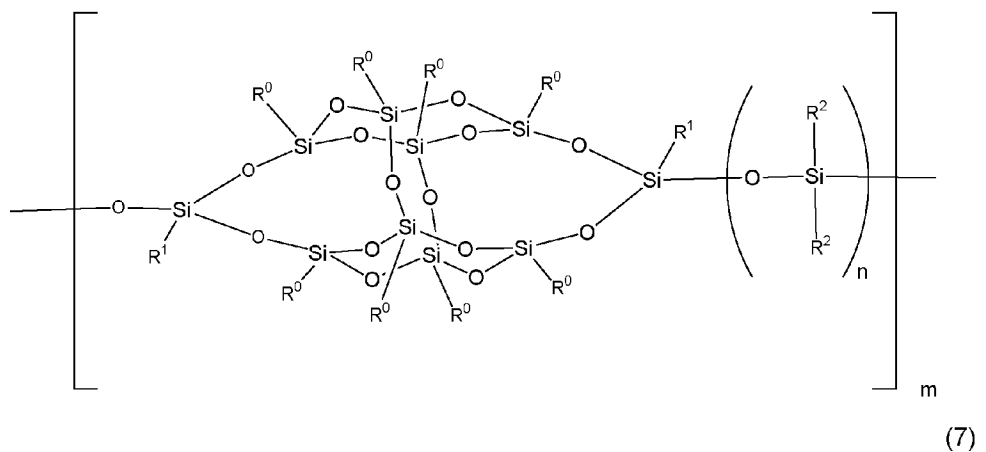
[化1]



[請求項7]

前記シルセスキオキサンは下記式（7）で表される構造を有する、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。前記脂肪族基及び前記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n は

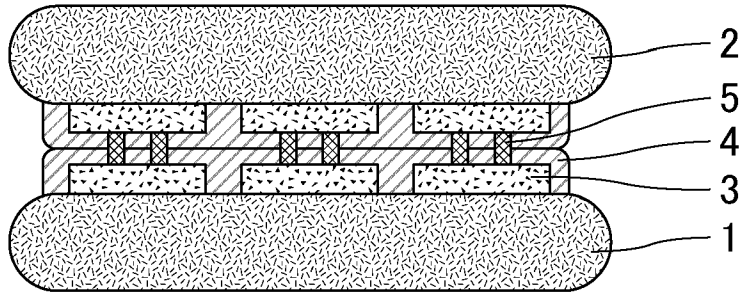
それぞれ 1 以上の整数を表す。

- [請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて形成される、硬化膜。
- [請求項9] 電極を有する第 1 の素子と、電極を有する第 2 の素子との間に請求項 8 記載の硬化膜を有する積層体であって、前記第 1 の素子の電極と前記第 2 の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている、積層体。
- [請求項10] 前記第 1 の素子と、前記第 2 の素子との間に無機層を有する、請求項 9 に記載の積層体。
- [請求項11] 前記貫通孔の表面にバリアメタル層を有する、請求項 9 又は 10 記載の積層体。
- [請求項12] 請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。
- [請求項13] 請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。
- [請求項14] 電極を有する第 1 の素子と電極を有する第 2 の素子の電極が形成された面上に請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、各前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記第 1 の素子及び第 2 の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、前記接合電極が形成された前記第 1 の素子及び前記接合電極が形成された第 2 の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する、積層体の製造方法。
- [請求項15] 電極を有する素子の電極が形成された面上に請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成膜し、溶剤乾燥後に硬化させて硬化膜を形成する工程と、前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、

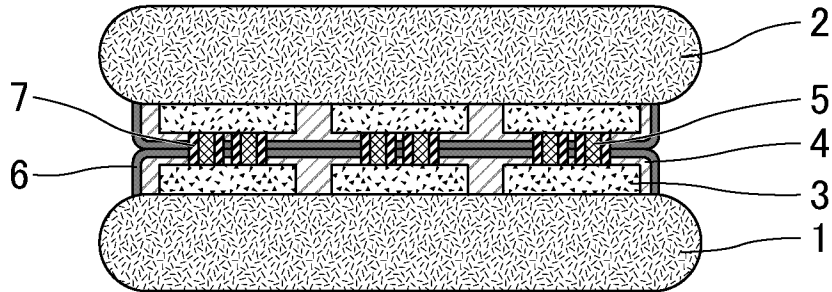
前記素子の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法。

- [請求項16] 支持基板と第3の素子との間に請求項8又は9記載の硬化膜を有する積層体であり、
前記第3の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は前記第3の素子と電氣的に接続された複数のチップが積層されており、
前記第1面と前記支持基板との間に前記硬化膜を有する、積層体。
- [請求項17] 前記支持基板と硬化膜との間に無機層を有する、請求項16に記載の積層体。
- [請求項18] 前記第3の素子の第2面上にさらに第4の素子を有し、前記第3の素子と第4の素子が電氣的に接続されている、請求項16又は17記載の積層体。
- [請求項19] 請求項16～18のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。
- [請求項20] 請求項16～18のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

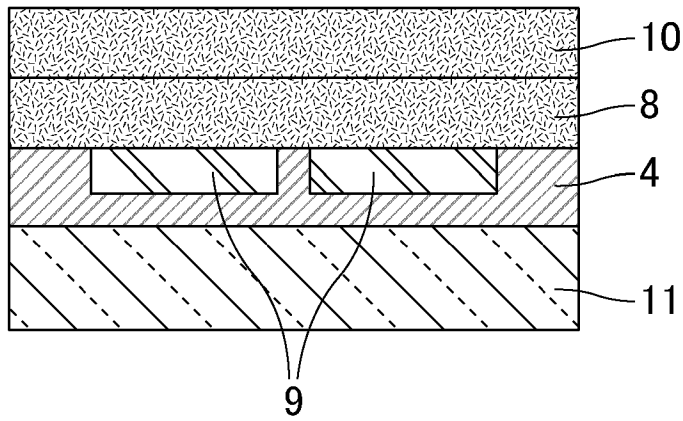
[図1]



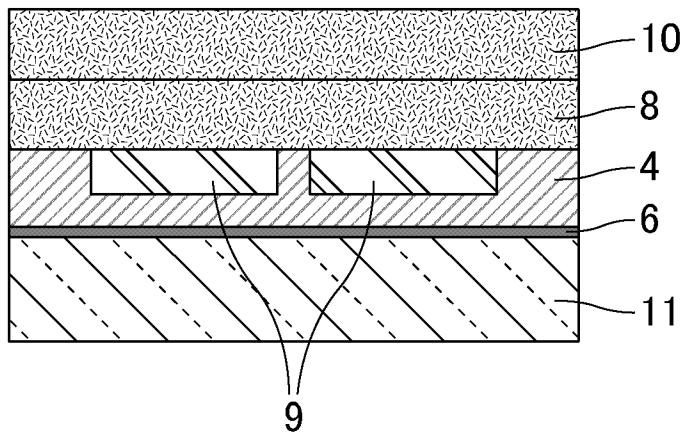
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/08</i> (2006.01)i FI: C08L83/04; B32B15/08; B32B27/00 101; C08G73/10; C08G77/14; C08L79/08		
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) C08L83/04; B32B15/08; B32B27/00; C08G73/10; C08G77/14; C08L79/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2013-18806 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 31 January 2013 (2013-01-31) claims, example 2	1, 4-8
Y		9-20
A		2, 3
X	JP 2003-3066 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 08 January 2003 (2003-01-08) claims, paragraph [0005], example 3	1-8
Y		9-20
X	JP 2005-105011 A (ASAHI KASEI ELECTRONICS CO., LTD.) 21 April 2005 (2005-04-21) claims, paragraphs [0002], [0017], example 2	1-8
Y		9-20
Y	JP 2006-191081 A (MAGNACHIP SEMICONDUCTOR LTD.) 20 July 2006 (2006-07-20) claims, drawings	9-20
A		1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/047305

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-18806 A	31 January 2013	(Family: none)	
JP 2003-3066 A	08 January 2003	(Family: none)	
JP 2005-105011 A	21 April 2005	(Family: none)	
JP 2006-191081 A	20 July 2006	US 2006/0146233 A1 claims, drawings KR 10-2006-0077173 A CN 1822379 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/04(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08L83/04; B32B15/08; B32B27/00 101; C08G73/10; C08G77/14; C08L79/08</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L83/04; B32B15/08; B32B27/00; C08G73/10; C08G77/14; C08L79/08</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 Y A	JP 2013-18806 A（三井化学株式会社）31.01.2013（2013 - 01 - 31） [特許請求の範囲]、実施例2	1, 4-8 9-20 2, 3								
X Y	JP 2003-3066 A（信越化学工業株式会社）08.01.2003（2003 - 01 - 08） [特許請求の範囲]、[0005]、実施例3	1-8 9-20								
X Y	JP 2005-105011 A（旭化成エレクトロニクス株式会社）21.04.2005（2005 - 04 - 21） [特許請求の範囲]、[0002]、[0017]、実施例2	1-8 9-20								
Y A	JP 2006-191081 A（マグナチップセミコンダクター有限公司）20.07.2006（2006 - 07 - 20） [特許請求の範囲]、[図]	9-20 1-8								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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抵触するものではなく、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</p>										
国際調査を完了した日	06.02.2023	国際調査報告の発送日 14.02.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡谷 祐哉 4J 4672 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047305

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-18806 A	31.01.2013	(ファミリーなし)	
JP 2003-3066 A	08.01.2003	(ファミリーなし)	
JP 2005-105011 A	21.04.2005	(ファミリーなし)	
JP 2006-191081 A	20.07.2006	US 2006/0146233 A1 Claims, Figures KR 10-2006-0077173 A CN 1822379 A	