(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
2018年10月25日(25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/194133 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/56 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01) *H01L 23/12* (2006.01)
C09J 179/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/016187

(22) 国際出願日： 2018年4月19日(19.04.2018)

(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 2017-084694 2017年4月21日(21.04.2017) JP

(71) 出願人: 三 井 化 学 株 式 会 社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鎌 田 潤 (**KAMADA, Jun**). 春 田 佳 一 郎 (**HARUTA, Kaichiro**). 畦 崎 崇 (**UNEZAKI, Takashi**). 今川 清水 (**IMAGAWA, Kiyomi**). 藤 井 謙 一 (**FUJII, Kenichi**). 茅場 靖剛 (**KAYABA, Yasuhisa**). 高村 一夫 (**KOHMURA, Kazuo**).

(74) 代理人: 鷲 田 公 一 (**WASHIDA, Kimihito**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿１－２３－７ 新宿ファーストウェスト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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** SEMICONDUCTOR SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 半導体基板の製造方法、半導体装置およびその製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a semiconductor substrate manufacturing method, for example, which prevents detachment and the like of a semiconductor wafer being ground, and which prevents cracking or chipping in a semiconductor substrate obtained. In order to solve the problem, the semiconductor substrate manufacturing method comprises: a polyimide layer forming step of forming a polyimide layer on a support material; a wafer attaching step of affixing the support material and a circuit-formed surface of a semiconductor wafer to each other with the polyimide layer disposed therebetween; a wafer grinding step of grinding a non-circuit-formed surface of the semiconductor wafer with the support material affixed thereto; a support material peeling step of peeling the support material from the polyimide layer; and a polyimide layer peeling step of peeling the polyimide layer from the semiconductor wafer. The polyimide layer includes polyimide which includes a benzophenone skeleton and a structure derived from diamine having an aliphatic chain, wherein an amine equivalent weight is 4000 to 20000.

(57) 要約：本発明は、研削中の半導体ウエハの脱落等がなく、さらに得られる半導体基板に割れや欠け等がない、半導体基板の製造方法等の提供を目的とする。 上記課題を解決するため、半導体基板の製造方法は、支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、前記支持材と、半導体ウエハの回路形成面とを、前記ポリイミド層を介して貼り合わせるウエハ貼付工程と、前記支持材が貼り付けられた前記半導体ウエハの回路非形成面を研削するウエハ研削工程と、前記ポリイミド層から前記支持材を剥離する支持材剥離工程と、前記半導体ウエハから前記ポリイミド層を剥離するポリイミド層剥離工程と、を含む。前記ポリイミド層は、ベンゾフェノン骨格と、かつ脂肪族鎖を有するジアミン由来の構造とを含み、アミン当量が４０００～２００００であるポリイミドを含む。

WO 2018/194133 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

半導体基板の製造方法、半導体装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の製造方法、半導体装置およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化や、薄型化、軽量化、高集積化が求められており、半導体ウエハの厚さの低減が求められている。半導体ウエハの厚さを低減する手法として、半導体ウエハの回路を形成していない面（本明細書において、「回路非形成面」とも称する）を研削する方法が知られている。当該方法では、例えば、図１に示すように、支持材１に接着層２が形成された部材を準備する（図１Ａ）。そして、支持材１と半導体ウエハ３の回路を形成した面（本明細書において、「回路形成面」とも称する）３ａとを、接着層２を介して貼り合わせる（図１Ｂ）。そして、支持材１で半導体ウエハ３を支持しながら、回路非形成面３ｂを研削する（図１Ｃ）。その後、研削が終了した半導体ウエハ（本明細書において、「半導体基板」とも称する）３’から、支持材１を剥離し（図１Ｄ）、さらに接着層２を半導体基板３’から剥離する（図１Ｅ）。

[0003] 高集積化の手法として貫通電極で薄い半導体を積層したスルー・シリコン・ビア（ＴＳＶ）技術も実用化されており、上記積層したウエハを製造工程内で取り扱う必要性は年々高まっている。

[0004] 一方、半導体装置を小型化する手法として、近年、封止材で封止された半導体チップと、当該チップの外部に形成された再配線層と、当該再配線層に接続された外部接続用電極と、を有するファンアウトウエハレベルパッケージ（以下、「ＦＯＷＬＰ」とも称する）またはファンアウトパネルレベルパッケージ（以下、「ＦＯＰＬＰ」とも称する）が採用されている。当該ＦＯ

ＷＬＰまたはＦＯＰＬＰの作製方法として、各種方法が検討されているが、その一つとして、支持材上に再配線層を形成し、当該再配線層上に半導体チップ実装する方法等が知られている（例えば特許文献１）。当該方法では、例えば図２に示すように、支持材１１に接着層１２が形成された部材を準備する（図２Ａ）。そして、当該接着層１２を介して、支持材１１上に再配線層１３を形成する（図２Ｂ）。その後、再配線層１３上に半導体チップ１４を実装し（図２Ｃ）、半導体チップ１４の再配線層１３との接続部以外の領域を封止材１５で封止する（図２Ｄ）。そして、支持材１１を剥離し（図２Ｅ）、必要に応じて接着層１２を剥離した後、再配線層１３上に外部接続用電極１６を形成する（図２Ｆ）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１３－１４０９７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、上記半導体基板の製造方法や半導体装置の製造方法に用いる接着層として、耐熱性に優れるとの観点から、ポリイミドが多用されている。しかしながら、ポリイミドは溶媒に対する溶解性が低いことが多く、塗布法で層を形成することが難しい。

[0007] そこで、支持材上に、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のワニスを塗布し、支持材上でポリアミド酸をイミド化（閉環重合）することが一般的に行われている。しかしながら、ポリアミド酸はイミド化の際に脱水縮合する。そのため、得られる接着層（ポリイミド層）内に気泡（ボイド）が発生しやすいという課題がある。接着層がこのような気泡を含むと、その表面が平滑になり難く、さらに接着面積が少なくなるため、他の部材との接着性が低下しやすい。

[0008] 一方、従来のポリイミドは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高いものが多く、

支持材と半導体ウエハとを貼り合わせる際に、例えば２５０℃以上に温度を高める必要がある、等の課題もあった。

[0009] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、研削中の半導体ウエハの脱落等がなく、さらに得られる半導体基板に割れや欠け等がない、半導体基板の製造方法を提供する。また、本発明は、再配線層にクラックがなく、さらには断線等のない半導体装置、およびその製造方法も提供する。

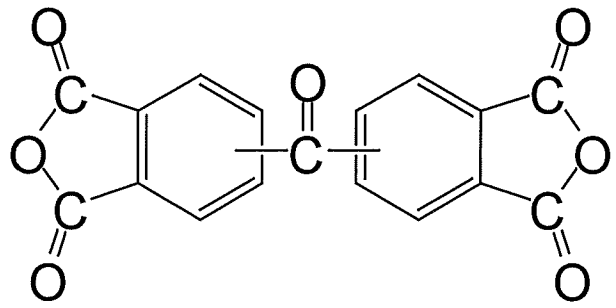
課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第一は、以下の半導体基板の製造方法にある。

［１］支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、前記支持材と、半導体ウエハの回路形成面とを、前記ポリイミド層を介して貼り合わせるウエハ貼付工程と、前記支持材が貼り付けられた前記半導体ウエハの回路非形成面を研削するウエハ研削工程と、前記ポリイミド層から前記支持材を剥離する支持材剥離工程と、前記半導体ウエハから前記ポリイミド層を剥離するポリイミド層剥離工程と、を含み、前記ポリイミド層に用いられるポリイミドが２１０℃以下のガラス転移温度を有し、かつ溶媒に溶解する、半導体基板の製造方法。

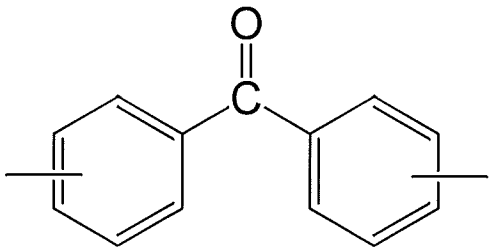
[0011] ［２］前記ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化1]



（１）

[化2]

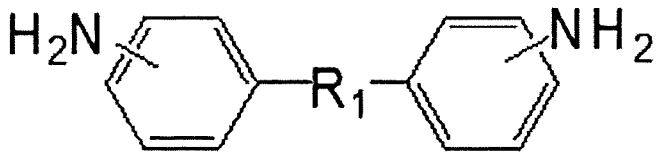


（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％である、［１］に記載の半導体基板の製造方法。

[0012] ［３］前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

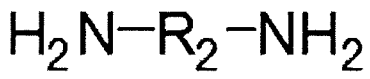
[化3]



（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化4]



（４）

（式（４）中、R_2は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

前記ポリイミドのアミン当量が４０００～２００００である、［２］に記載の半導体基板の製造方法。

[0013] ［４］前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミ

ンの合計量が、９５モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、前記ポリイミドの粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である、［３］に記載の半導体基板の製造方法。

[0014] ［５］前記ウエハ研削工程後、前記支持材剥離工程前に、前記半導体ウエハの回路非形成面を、１８０℃以上の温度で加工するウエハ加工工程をさらに有する、［１］～［４］のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

［６］前記ポリイミド層形成工程後、前記ウエハ貼付工程前に、前記ポリイミド層上に凹凸吸収層を形成する凹凸吸収層形成工程をさらに有し、前記ウエハ貼付工程が、前記ポリイミド層および前記凹凸吸収層を介して、前記支持材と前記半導体ウエハの回路形成面とを貼り合わせる工程であり、前記ポリイミド層剥離工程が、前記半導体ウエハから前記凹凸吸収層および前記ポリイミド層を剥離する工程である、［１］～［５］のいずれかに記載の半

導体基板の製造方法。

[0015] ［７］前記支持材剥離工程が、前記支持材と前記ポリイミド層との界面にレーザ光を照射する工程である、［１］～［６］のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

［８］前記支持材剥離工程が、前記ポリイミド層の少なくとも一部を溶媒で溶解させる工程である、［１］～［６］のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

［９］前記ポリイミド層形成工程が、溶媒および前記ポリイミドを含むワニスを塗布し、前記ワニスを乾燥させる工程である、［１］～［８］のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

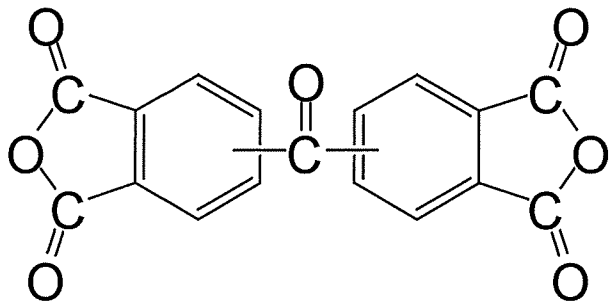
［１０］前記ポリイミド層形成工程が、前記ポリイミドを含むポリイミドシートを、前記支持材に貼り付ける工程である、［１］～［８］のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

[0016] 本発明の第二は、以下の半導体装置およびその製造方法にある。

［１１］支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、前記ポリイミド層を介して前記支持材上に再配線層を形成する再配線層形成工程と、前記再配線層上に、半導体チップを配置し、前記再配線層と前記半導体チップとを電気的に導通するよう、接合させる半導体チップ接合工程と、前記再配線層と接合された前記半導体チップを封止材で封止する封止工程と、前記支持材を前記ポリイミド層から剥離する支持材剥離工程と、を含み、前記ポリイミド層に用いられるポリイミドが、２１０℃以下のガラス転移温度を有し、かつ溶媒に溶解する、半導体装置の製造方法。

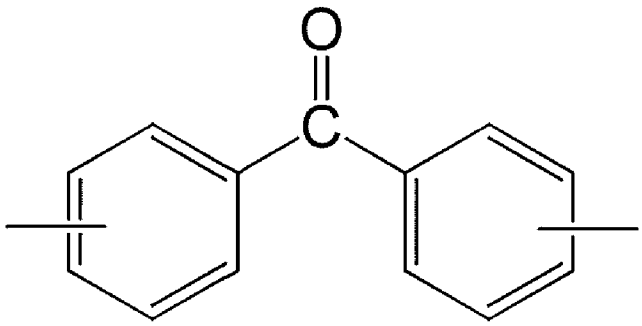
［１２］前記ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化5]



（１）

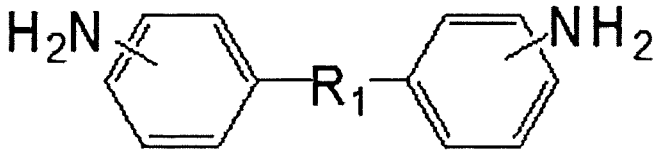
[化6]



（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％であり、前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

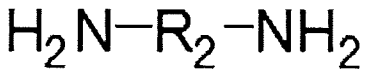
[化7]



（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化8]



（４）

（式（４）中、R_2は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

前記ポリイミドのアミン当量が４０００～２００００である、［１１］に記載の半導体装置の製造方法。

[0017] ［１３］前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖

に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、前記ポリイミドの粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である、［１２］に記載の半導体装置の製造方法。

[0018] ［１４］前記ポリイミド層形成工程後、前記再配線層形成工程前に、前記ポリイミド層上に剥離層を形成する剥離層形成工程をさらに有し、前記再配線層形成工程が、前記ポリイミド層および前記剥離層を介して、前記支持材上に前記再配線層を形成する工程であり、前記支持材剥離工程後、前記再配線層から前記剥離層を剥離する剥離層剥離工程をさらに有する、［１１］～［１３］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［１５］前記支持材剥離工程後、前記再配線層上に、前記再配線層と電気

的に接続する外部接続用電極を形成する外部接続用電極形成工程をさらに有する、［１１］～［１４］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［１６］前記支持材剥離工程が、前記支持材と前記ポリイミド層との界面にレーザを照射する工程である、［１１］～［１５］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

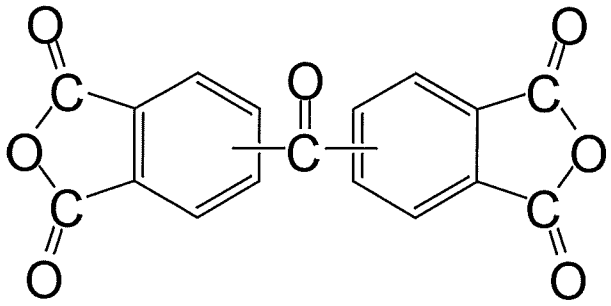
[0019] ［１７］前記支持材剥離工程が、前記ポリイミド層の少なくとも一部を溶媒で溶解させる工程である、［１１］～［１５］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［１８］前記ポリイミド層形成工程が、溶媒および前記ポリイミドを含むワニスを塗布し、前記ワニスを乾燥させる工程である、［１１］～［１７］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［１９］前記ポリイミド層形成工程が、前記ポリイミドを含むポリイミドシートを、前記支持材に貼り付ける工程である、［１１］～［１７］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

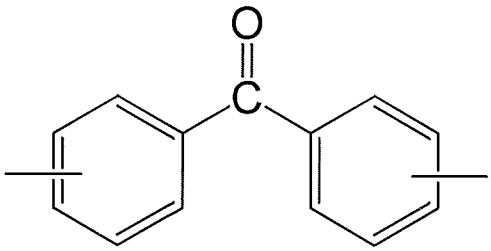
[0020] ［２０］半導体チップと、前記半導体チップ上に形成された電極と、前記電極の一部が露出するように、前記半導体チップの周囲を封止する封止材と、前記封止材上に形成され、前記電極と電気的に接続された再配線層と、前記再配線層上に形成され、前記再配線層と電気的に接続された外部接続用電極と、前記再配線層上、かつ前記外部接続用電極の周囲に配置されたポリイミド層と、を含み、前記ポリイミド層が、テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化9]



（１）

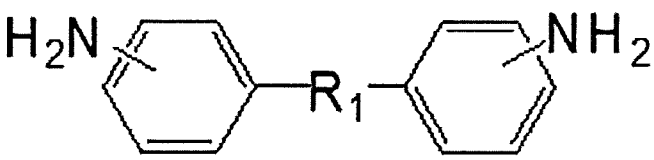
[化10]



（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％であり、前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

[化11]



（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化12]

$$H_2N-R_2-NH_2 \qquad (4)$$

（式（４）中、R_2は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

アミン当量が４０００～２００００であるポリイミドを含む、半導体装置。

[0021] ［２１］前記ポリイミドが、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）およ

び前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である、［２０］に記載の半導体装置。

発明の効果

[0022] 本発明の半導体基板の製造方法によれば、研削中に半導体ウエハを脱落させることなく、半導体ウエハの回路非形成面を研削することが可能である。またさらに、当該半導体基板の製造方法によれば、得られる半導体基板に欠けや割れが生じ難い。また、本発明の半導体装置の製造方法によれば、再配線層にクラック等を生じさせることがなく半導体装置を製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図１Ａ～図１Ｅは、半導体基板の製造方法の一例を示す工程図である。
[図2]図２Ａ～図２Ｆは、半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。
[図3]図３は、本発明の半導体装置の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

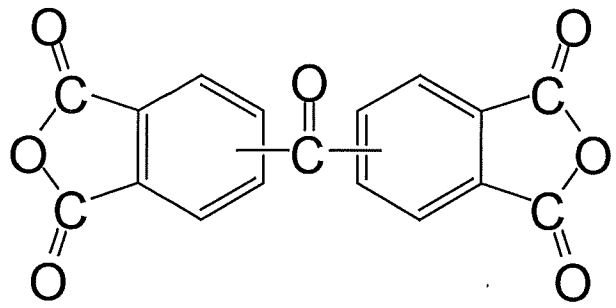
[0024] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0025] 本発明は、半導体基板の製造方法、および半導体装置の製造方法に関するが、いずれの方法においても、半導体ウエハや半導体装置用の部材を支えるための支持材上に、特定のポリイミドを含むポリイミド層を形成する。そこで、これらの製造方法に用いるポリイミドについて先に説明し、その後、半導体基板の製造方法、および半導体装置の製造方法について説明する。

[0026] １．ポリイミドについて

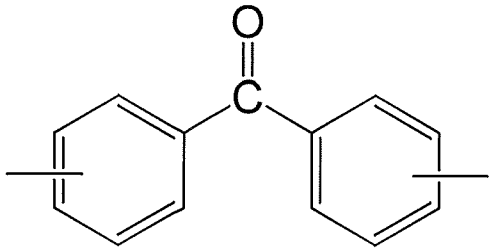
後述の半導体基板の製造方法、および半導体装置の製造法に使用するポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含む。そして、当該ポリイミドでは、テトラカルボン酸二無水物（α）が下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、ジアミン（β）が下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含む。なお、ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）由来の構造、および芳香族ジアミン（β１）由来の構造の両方含んでいてもよい。

[化13]



（１）

[化14]



（２）

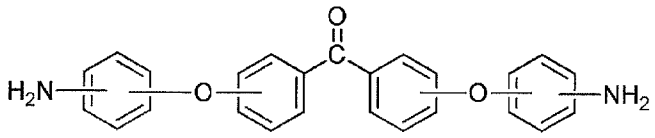
[0027] 上記式（１）で表される、ベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）の具体例には、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が含まれる。テトラカルボン酸二無水物（α）は、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を一種のみを含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0028] また、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）の芳香環上の水素原子の一部もしくは全ては、フルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、およびトリフルオロメトキシ基等から選ばれる基で置換されていてもよい。またさらに、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）は、芳香環上にエチニル基、ベンゾシクロブテン－４’－イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、ニトリロ基、及びイソプロペニル基などから選ばれる架橋点となる基を有していてもよい。

[0029] 一方、上記式（２）で表される、ベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）の具体例には、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、および下記式（２－１）で表されるジアミン等が含まれる。ジアミン（β）は、芳香族ジアミン（β１）を一種のみを含んでいてもよく、二

種以上含んでいてもよい。

[化15]

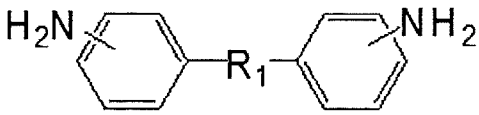


（２－１）

[0030] ここで、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）と、上記芳香族ジアミン（β１）との合計量は、ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）の合計量に対して５～４９モル％であり、５～３０モル％であることが好ましく、９～３０モル％であることがより好ましく、１０～２５モル％であることがさらに好ましい。芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）と芳香族ジアミン（β１）との合計が５モル％以上であると、ポリイミド分子中のベンゾフェノン骨格由来のカルボニル基の量が多くなり、ポリイミド層の耐熱性が高まる。また、カルボニル基の量が多くなることで、ポリイミドの極性溶媒への溶解性も高まる。一方、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）と芳香族ジアミン（β１）との合計が４９モル％以下であると、ポリイミドを溶媒に溶解させた際のゲル化を抑制すること等ができる。

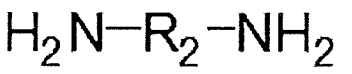
[0031] 一方、上記ジアミン（β）は、アルキレンオキシ基を含む脂肪族ジアミン、具体的には、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）も含む。ジアミン（β）が脂肪族ジアミン（β５）を含むとポリイミドの柔軟性が高まりやすくなる。また、ジアミン（β）が脂肪族ジアミン（β５）を含むことで、ポリイミドの溶媒に対する溶解性が良好になり、そのガラス転移温度（Ｔｇ）が低くなる。ジアミン（β）は、式（３）または式（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）のうち、いずれか一方のみを含んでいてもよく、両方を含んでいてもよい。

[化16]



（３）

[化17]



（４）

[0032] 上記式（３）におけるR_1、および式（４）におけるR_2は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖、好ましくは一以上のＣを含む主鎖を有する脂肪族鎖を示す。主鎖を構成する原子数の合計は、R_1が７～５００であり、R_2が５～５００である。また、これらは、いずれも１０～５００であることが好ましく、２１～３００であることがより好ましく、５０～３００であることがさらに好ましい。式（３）のR_1における主鎖とは、分子末端の２つのフェニル基を連結する脂肪族鎖のうち、側鎖を構成する原子以外の原子からなる鎖であり、式（４）のR_2における主鎖とは、分子末端の２つのアミノ基を連結する脂肪族鎖のうち、側鎖を構成する原子以外の原子からなる鎖である。

[0033] 脂肪族鎖を構成するＣ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖の例には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミンに由来する構造を有する鎖；アルキレン基からなる鎖；ポリアルキレングリコール構造を有する鎖；アルキルエーテル構造を有する鎖；ポリアルキレンカーボネート構造を有する鎖；アルキレンオキシ基またはポリアルキレンオキシ基を含む鎖などが含まれる。これらの中でも好ましくはアルキレンオキシ基またはポリアルキレンオキシ基を含む鎖である。

[0034] ポリアルキレンオキシ基とは、アルキレンオキシを２つ以上繰り返し単位として含む２価の連結基であり、その例には、エチレンオキシユニットを繰り返し単位とする「－（CH_2CH_2O）$_n$－」や、プロピレンオキシユニットを繰り返し単位とする「－（CH_2－CH（－CH_3）O）$_m$－」（ｎとｍは繰り返し数）等が含まれる。ポリアルキレンオキシ基におけるアルキレンオキシユニットの繰り返し数は、２～５０であることが好ましく、２～２０であることがより好ましく、２～１５であるとより更に好ましい。ポリアルキレンオキシ基には、複数種のアルキレンオキシユニットが含まれていてもよい。

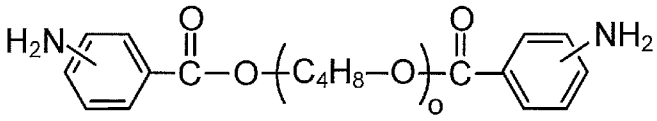
[0035] アルキレンオキシ基のアルキレン基およびポリアルキレンオキシ基に含まれるアルキレン基の炭素数は、１～１０であることが好ましく、２～１０であることがより好ましい。その具体例には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基等が含まれる。これらの中でも、アルキレンオキシ基もしくはポリアルキレンオキシ基がブチレン基を含むと、得られるポリイミド層の機械的強度が良好になりやすい。

[0036] 上記式（３）および（４）のR_1またはR_2で表される脂肪族鎖の主鎖において、アルキレンオキシ基またはポリアルキレンオキシ基は、他の連結基と結合されていてもよく、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンカルボニルオキシ基、アリーレンカルボニルオキシ基等と連結されていてもよい。特に末端アミノ基の反応性を高める観点からは、アルキレン基と連結されていることが好ましい。

[0037] R_1およびR_2で表される脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよい。側鎖とは、主鎖を構成する原子に連結する１価の基である。各側鎖を構成する原子数の合計は１０以下であることが好ましい。側鎖の例には、メチル基などのアルキル基が含まれる。

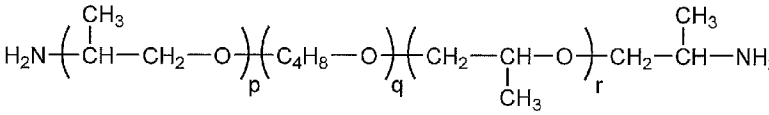
[0038] 上記式（３）で表される脂肪族ジアミンは、下記式（３－１）で表される化合物であることが特に好ましい。一方、上記式（４）で表される脂肪族ジアミンは、下記式（４－１）で表される化合物であることが特に好ましい。

[化18]



・・・（３－１）

[化19]



・・・（４－１）

[0039] 式（３－１）のｏは、１～５０の整数を示し、好ましくは１０～２０の整数である。

また、式（４－１）のｐ、ｑおよびｒは、それぞれ独立に０～１０の整数を示す。ただし、ｐ＋ｑ＋ｒは１以上であり、好ましくは５～２０である。

[0040] ここで、上記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）の量（前記式（３）または（４）で表されるジアミンの合計量）は、ポリイミドに高い柔軟性を付与するとの観点から、ジアミン（β）の量に対して１０モル％以上であることが好ましく、１２モル％以上であることがより好ましい。一方、ポリイミドの耐熱性を大幅に低下させないとの観点から、脂肪族ジアミン（β５）の量は、ジアミン（β）の量に対して４５モル％以下であることが好ましい。

[0041] なお、テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）は、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）、芳香族ジアミン（β１）、および脂肪族ジアミン（β５）以外のテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを有していてもよい。例えば、耐熱性を高めるために、上記以外の芳香環を有する化合物を含んでいてもよく、柔軟性を高めるために、上記以外の脂肪族鎖を有する化合物を含んでいてもよい。

[0042] その他のテトラカルボン酸二無水物の例には、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，１’，２，２’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，２’，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，２，２’，３－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、１，３－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ビフェニル二無水物、２，２－ビス［（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、１，３－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－イソフタロイルジフタリックアンハイドライドジアゾジフェニルメタン－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ジアゾジフェニルメタン－２，２’，３，３’－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－チオキサントンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－アントラキノンテトラカルボン酸

二無水物、２，３，６，７－キサントンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が含まれる。

[0043] これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物の芳香環上の水素原子の一部もしくは全ては、フルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、およびトリフルオロメトキシ基等から選ばれる基で置換されていてもよい。またさらに、これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物は、エチニル基、ベンゾシクロブテン－４’－イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、ニトリロ基、及びイソプロペニル基などから選ばれる架橋点となる基を有していてもよい。

[0044] また、その他のテトラカルボン酸二無水物の例には、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５－トリカルボン酸－６－酢酸二無水物、１－メチル－３－エチルシクロヘキサ－１－エン－３－（１，２），５，６－テトラカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－テトラリン－１，２－ジカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等の脂環式構造を有するテトラカルボン酸二無水物も含まれる。

[0045] 一方、その他のジアミンの例には、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－アミノベンジルアミン、ｐ－アミノベンジルアミン、ビス（３－アミノフェニル）スルフィド、（３－アミノフェニル）（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス（３－アミノフェニル）スルホキシド、（３－アミ

ノフェニル）（４－アミノフェニル）スルホキシド、ビス（３－アミノフェニル）スルホン、（３－アミノフェニル）（４－アミノフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジメチルベンジジン、３，４’－ジメチルベンジジン、４，４’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２－メチルベンゼン、１，３－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－４－メチルベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２－エチルベンゼン、１，３－ビス（３－（２－アミノフェノキシ）フェノキシ）－５－ｓｅｃ－ブチルベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２，５－ジメチルベンゼン、１，３－ビス（４－（２－アミノ－６－メチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（２－アミノ－６－エチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（３－アミノフェノキシ）－４－メチルフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（４－アミノフェノキシ）－４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，４－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２，３－ジメチルベンゼン、１，４－ビス（３－（２－アミノ－３－プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，２－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－４－メチルベンゼン、１，２－ビス（３

－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－３－ｎ－ブチルベンゼン、１，２－ビス（３－（２－アミノ－３－プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、３，４’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、３，３’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－アミノフェニキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，１－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、３，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（アミノフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、４，４’－ビス［３－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［３－（３－アミノ

フェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ジフェニルスルホン、ビス［４－｛４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ｝フェニル］スルホン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン等の芳香族ジアミンが含まれる。

[0046] また、その他のジアミンの例には、エチレンジアミン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、１，１２－ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミンが含まれる。

[0047] さらに、その他のジアミンの例には、シクロブタンジアミン、１，２－シクロヘキサンジアミン、１，３－シクロヘキサンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、ジ（アミノメチル）シクロヘキサン〔１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを除くビス（アミノメチル）シクロヘキサン〕、ジアミノビシクロヘプタン、ジアミノメチルビシクロヘプタン（ノルボルナンジアミンなどのノルボルナンジアミン類を含む）、ジアミノオキシビシクロヘプタン、ジアミノメチルオキシビシクロヘプタン（オキサノルボルナンジアミンを含む）、イソホロンジアミン、ジアミノトリシクロデカン、ジアミノメチルトリシクロデカン、ビス（アミノシクロヘキシル）メタン〔またはメチレンビス（シクロヘキシルアミン）〕、ビス（アミノシクロヘキシル）イソプロピリデン等の脂環式構造を有するジアミンも含まれる。

[0048] 上記ポリイミドのアミン当量は、４０００～２００００であり、４５００～１８０００であることがより好ましい。ポリイミドのアミン当量は、「ポリイミドの数平均分子量／１分子中に含まれるアミノ基の数」として定義さ

れる。１分子中に含まれるアミノ基には、末端アミノ基はもちろん、それ以外のアミノ基なども含まれる。アミン当量が上記範囲であると、ポリイミド中のアミノ基がポリイミド中のベンゾフェノン骨格に含まれるカルボニル基と水素結合しやすくなり、ポリイミドの耐熱性が高くなる。

[0049] なお、本発明に用いるポリイミドは、上記テトラカルボン酸二無水物（α）と、ジアミン（β）とを、公知の方法で重合させることで調製することができる。このとき、アミン当量を上記範囲、すなわちポリイミドの分子末端のアミノ基を多くするためには、反応させるジアミン（β）のモル数を、テトラカルボン酸二無水物（α）のモル数より多くすればよい。具体的には、ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との配合比（モル比）は、α／β＝０．８以上１．０未満であることが好ましく、０．９５～０．９９９であることがより好ましい。配合比が１．０以上であると、分子末端をアミノ基とすることができず、ベンゾフェノン骨格由来のカルボニル基とアミノ基とが十分に水素結合し難くなる。

[0050] ここで、上記ポリイミドの好ましい重量平均分子量（Ｍｗ）は、５０，０００以上、１，０００，０００以下である。重量平均分子量が５０，０００以上、１，０００，０００以下であると、後述のポリイミド層の機械強度が高まりやすくなる。重量平均分子量は、１００，０００以上であることがより好ましく、１２０，０００以上であることが特に好ましい。また、重量平均分子量は、５００，０００以下であることがより好ましく、３００，０００以下であることが特に好ましい。

[0051] また、上記ポリイミドの数平均分子量（Ｍｎ）は、５００～２．０×10^6であることが好ましく、４．０×10^3～２．４×10^4であることがより好ましい。ポリイミドの重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。

[0052] また、Ｍｗ／Ｍｎ比は、５以上、１００以下であることが好ましい。Ｍｗ／Ｍｎ比が当該範囲であると、ポリイミドの溶媒に対する溶解性と、後述のポリイミド層の機械強度とのバランスが良好になりやすい。Ｍｗ／Ｍｎ比は

、１０以上であることがより好ましく、１２以上であることが特に好ましい。また、Ｍｗ／Ｍｎ比は、５０以下であることがより好ましく、３０以下であることが特に好ましい。

[0053] ここで、上述したポリイミドの中でも、好ましいポリイミドの一例には、以下の要件ａ）～ｅ）を満たすポリイミドが含まれる。なお、当該ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物（α）には、下記に示す芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）～（α４）以外のテトラカルボン酸二無水物が含まれていてもよい。同様に、当該ポリイミドを構成するジアミン（β）には、以下に示す芳香族ジアミン（β１）～（β４）以外のジアミンが含まれていてもよい。

[0054] 要件ａ）上述のテトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および上述の芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％である。

[0055] 要件ｂ）テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上である。

[0056] 要件ｃ）テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、

テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ

テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上である。

[0057] 要件ｄ）テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満である。

要件ｅ）粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である。

[0058] 要件ａ）について

ポリイミドがテトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および芳香族ジアミン（β１）の合計量が５モル％以上であると、上述のように、ポリイミドの耐熱性および溶媒への溶解性が高まりやすくなる。一方で、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および芳香族ジアミン（β１）の合計量が３０モル％以下であると、ポリイミドの安定性が高まりやすくなる。

[0059] 要件ｂ）について

テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であると、ポリイミドの耐熱性が非常に高くなる。なお、主鎖とは、ポリイミド分子の両末端の間に形成される、テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の重縮合ユニットからなる構造をいい、側鎖を構成する原子を除いたものをいう。なお、側鎖には、炭素数３以上の脂肪族鎖が含まれていてもよいが、ポリイミドに非常に高い耐熱性が要求される場合には、側鎖にも炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないことが好ましい。

[0060] 要件ｃ）について

テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を

有する芳香族ジアミン（β２）を含むと、ポリイミドの溶媒に対する溶解性が非常に高くなる。なお、芳香族ジアミン（β２）の一部は、上述の芳香族ジアミン（β１）に相当するものであってもよく、この場合、当該化合物は要件ａ）および要件ｃ）の両方で考慮される。

[0061] また特に、テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、さらに芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）のうち芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）と、芳香族ジアミン（β２）のうち、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）との合計量が、２０モル％以上であると、ポリイミドの溶媒に対する溶解性がさらに高まりやすくなる。

[0062] ここで、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）の例には、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ビス無水フタル酸、１，３－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物が含まれる。また、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）の例には、４，４’－オキシジフタル酸無水物が含まれる。

[0063] 一方、芳香族ジアミン（β３）の例には、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２－メチルベンゼン、１，３－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－４－メチルベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２－エチルベンゼン、１，３－ビス（３－（２－アミノフェノキシ）フェノキシ）－５－ｓｅｃ－ブチルベンゼン、１，３－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－

２，５－ジメチルベンゼン、１，３－ビス（４－（２－アミノ－６－メチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（２－アミノ－６－エチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（３－アミノフェノキシ）－４－メチルフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（４－アミノフェノキシ）－４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，４－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－２，３－ジメチルベンゼン、１，４－ビス（３－（２－アミノ－３－プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，２－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）－４－メチルベンゼン、１，２－ビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ）－３－ｎ－ブチルベンゼン、１，２－ビス（３－（２－アミノ－３－プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（アミノフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、４，４’－ビス［３－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）ベン

ゾイル］ジフェニルエーテル等が含まれる。中でも、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパンが好ましい。

[0064] また、芳香族ジアミン（β３）以外の芳香族ジアミン（β２）の例には、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル等が含まれる。

[0065] 要件ｄ）について

テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β）の合計量に対する、芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であると、ポリイミドの耐熱性が高まる。なお、芳香族ジアミン（β４）の一部は、上述の芳香族ジアミン（β１）に相当するものであってもよい。この場合、当該化合物は、要件ａ）および要件ｄ）の両方で考慮される。

[0066] 芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）の例には、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３’，３，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ビフェニル二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が含まれる。

[0067] 一方、芳香族ジアミン（β４）の例には、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、３，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、３，３’－ジメチルベンジジン、３，４’－ジメチルベンジジン、４，４’－ジメチルベンジジン

等が含まれる。

[0068] 要件ｅ）について

ポリイミドの粘度平均分子量ηが、０．６以上であると、後述のポリイミド層の機械的強度が高まりやすくなる。一方、粘度平均分子量が、１．６０以下であると、ポリイミドの溶媒への溶解性が高まる。なお、本明細書でいう粘度平均分子量ηは、以下の方法により算出した値とする。測定するポリイミドを三角フラスコに少量採取し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用いて０．５（ｇ／ｄＬ）に希釈する。そして、調製した希釈ワニスについて、３５℃恒温槽に入れたウベローテ管（柴田科学社製）で落下時間を測定する。そして、η＝ｌｎ［希釈ワニス落下時間／ＮＭＰ落下時間］より求めた値を粘度平均分子量ηとする。粘度平均分子量ηは、０．７以上であることがより好ましく、０．８以上であることがさらに好ましい。一方、ポリイミドの溶媒に対する溶解性の観点からは、粘度平均分子量ηは１．４以下であることがより好ましい。

[0069] ２．半導体基板の製造方法

本発明の半導体基板の製造方法について説明する。前述のように、半導体基板の製造方法として、半導体ウエハの回路形成面側を支持材で支持しながら、半導体ウエハの回路非形成面を研削する手法が知られており、半導体ウエハと支持材とを貼り合わせるための接着層として、ポリイミドが知られている。従来の接着層（以下、「ポリイミド層」とも称する）は、ポリアミド酸を含むワニスを、支持材上に塗布することで形成されていた。しかしながら、このようなポリイミド層は、ポリアミド酸がイミド化する際に生じる水が層内に気泡として残留しやすい。そして、ポリイミド層が気泡を含むと、半導体ウエハの研削中に半導体ウエハが脱落したり、半導体ウエハの研削中に不均一に荷重が加わり、欠けや割れが生じる等の課題があった。

[0070] また、半導体ウエハの研削後、半導体ウエハの回路非形成面に各種処理を行う場合には、ポリイミド層にも熱がかかる。このとき、ポリイミド層が気泡を含むと、当該熱によって気泡が膨張し、半導体ウエハに荷重がかかる。

その結果、半導体ウエハが剥離したり、反ったり割れたりすることがあった。さらに、従来のポリイミドは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高いことから、半導体ウエハと貼り合わせる際に、高温にする必要があるとの課題もあった。

[0071] これに対し、本発明の半導体基板の製造方法では、支持材と半導体ウエハの回路形成面とを、上述のポリイミドを含むポリイミド層で貼り合わせる。上述のポリイミドは、ベンゾフェノン骨格を含むことから、溶媒に対する溶解性が高い。したがって、例えば溶媒に溶解させて支持材に塗布すること等が可能であり、気泡を発生させることなく、ポリイミド層を形成することができる。つまり、本発明の方法では、ポリイミド層と半導体ウエハとの接着性が非常に良好であり、半導体ウエハの回路非形成面の研削時に、半導体ウエハが脱落すること等がなく、さらには欠けや割れを生じさせることがない。

[0072] また、上述のポリイミドは、ガラス転移温度が比較的低い。そのため、予め作製したポリイミドシートを、比較的低い温度で支持材と貼り合わせ、ポリイミド層を形成すること等も可能である。また、半導体ウエハとポリイミド層との貼り合わせを比較的低い温度で行うことが可能であるとの利点もある。

[0073] また、上記ポリイミドは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が比較的低いものの、上述のように耐熱性が高い。したがって、半導体ウエハとポリイミド層とを貼り合わせた状態で、半導体ウエハの回路非形成面に各種加工工程を行ったとしても、分解すること等が少なく、半導体ウエハを強固に保持することが可能である。

[0074] ここで、本発明の半導体ウエハの製造方法は、支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、支持材と、導体ウエハの回路形成面とを、ポリイミド層を介して貼り合わせるウエハ貼付工程と、前記半導体ウエハの回路非形成面を研削するウエハ研削工程と、ポリイミド層から支持材を剥離する支持材剥離工程と、ウエハからポリイミド層を剥離するポリイミド層

剥離工程と、を少なくとも含む。

[0075] また、本発明の半導体ウエハの製造方法は、上記以外の工程を有していてもよく、例えば、ポリイミド層形成後、ウエハ貼付工程前に、ポリイミド層上に凹凸吸収層を形成する凹凸吸収層形成工程や、ウエハ研削工程後にウエハの回路非形成面を加工するウエハ加工工程等をさらに有していてもよい。

以下、本発明の半導体ウエハの製造方法における各工程について説明する。

[0076] ２－１．ポリイミド層形成工程

本発明のポリイミド層形成工程は、支持材上にポリイミド層を形成する工程である。

ポリイミド層を形成する支持材は、平滑な面を有し、かつ半導体ウエハの回路非形成面を研削する際に、半導体ウエハに撓み等を生じさせることなく支持可能な部材であれば特に制限されない。ここで、支持材の種類は、本工程におけるポリイミド層の形成方法や、後述の支持材剥離工程における支持材の剥離方法に応じて適宜選択される。例えば、本工程において、ポリイミドおよび溶媒を含むワニスを塗布し、ポリイミド層を形成する場合や、後述の支持材剥離工程において、ポリイミド層の一部を溶媒で溶解したりする場合には、これらの溶媒に対して十分な耐性を有する支持材が選択される。また、後述の支持材剥離工程において、支持材側からレーザ光を照射し、支持材を剥離する場合には、レーザ光の透過性が高い支持材が選択される。

[0077] 本発明では、溶媒に対する耐性が高く、かつレーザ光に対する透過性が高く、さらに耐熱性が高いとの観点から、ガラスからなる支持材が特に好ましく用いられる。また、透過性がより高いことから、無アルカリガラスや石英ガラス支持材がさらに好ましく用いられる。なお、支持材の形状や厚みは、研削する半導体ウエハの大きさや、所望の強度等に応じて適宜選択することができる。

[0078] 一方、ポリイミド層の形成方法は、得られるポリイミド層内に気泡を発生させること無く、平滑な層を形成可能な方法であれば特に制限されない。前

述のように、ポリイミドを溶媒に溶解させたワニスを調製し、当該ワニスを支持材上に塗布し、乾燥させる方法であってもよい。一方、ポリイミドを含むポリイミドフィルムを予め作製し、当該ポリイミドフィルムを支持材に貼り合わせる方法であってもよい。

[0079] 本工程で形成するポリイミド層は、上述のポリイミドのみを含む層であってもよく、本発明の効果を損なわない範囲でポリイミド以外の樹脂や各種添加剤、フィラー等を含んでいてもよい。

[0080] ポリイミドを含むワニスを塗布してポリイミド層を形成する場合、ポリイミドを溶解させるための溶媒は、ポリイミドを溶解可能なものであれば特に制限されず、その例には、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）や、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルイミダゾリジノン（ＤＭＩ）、トリメチルベンゼン、トルエン、キシレン等の極性溶媒が含まれる。中でもＮＭＰ、ＤＭＩ、およびＤＭＡｃが好ましい。また、当該ワニスにおけるポリイミドの濃度は特に限定されず目的の厚みに応じて溶解性の認められる範囲で自由に設定できるが、０．１～５０質量％であることが好ましく、１～３５質量％であることがより好ましい。ワニスにおけるポリイミドの濃度が３５質量％以下であると、ワニスの流動性が良好になり、均一な厚みのポリイミド層が得られやすくなる。なお本発明のポリイミドにおいて、［溶媒に溶解する］とは、Ｎ－メチル－２－ピロリドンからなる溶媒１００質量％に対して当該ポリイミドが０．１質量％以上溶解する事を指す。

[0081] またこのとき、ワニスの粘度は１００～１００００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、５００～３０００ｍＰａ・ｓであることがより好ましい。ワニスの粘度が当該範囲であると、ワニスが均一に基板上に塗膜されて好ましい。なお、粘度はＥ型粘度測定法により２５℃、で測定される値である。

[0082] また、支持材上にワニスを塗布する方法は特に制限されず、スピンコート塗布、スリットコート塗布、ダイスクリーニング塗布、スクリーン印刷やディスペンサー塗布等、公知の手法とすることができる。また、ワニスの乾燥

温度や乾燥時間は、ワニスが含む溶媒の種類や量に応じて適宜選択される。

[0083] 一方、予めポリイミドシートを作製し、当該ポリイミドシートを貼り合わせる場合、ポリイミドおよび溶媒を含むワニスを剥離フィルム上に塗布し、乾燥させてポリイミドシートを得る。そして、剥離フィルム上に形成されたポリイミドシートと支持材とを圧着してから、剥離フィルムを剥離する。これにより、効率よく支持材上にポリイミド層を形成することができる。ここで、ポリイミドシートと支持材とを貼り合わせる際の温度は８０～２５０℃であることが好ましく、１００～２２０℃であることがより好ましい。貼り合わせ時の温度を８０℃以上とすることで、ポリイミドシートを支持材に密着させることが可能となる。一方、貼り合わせ時の温度を２５０℃以下とすることで、生産性高く、貼り合わせることが可能である。

[0084] 本工程で形成するポリイミド層の厚みは、１～５００μｍであることが好ましく、１～５０μｍであることがより好ましい。ポリイミド層の厚みが厚すぎると、ポリイミド層の成膜に用いられる溶媒がポリイミド層から抜け難くなることがあり、ポリイミド層内にボイドが発生することがある。一方で、ポリイミド層の厚みが薄すぎると、支持材や半導体ウエハとの接着性が十分に得られないことがある。

[0085] また、本工程で形成するポリイミド層のガラス転移温度は、２１０℃以下であり、１００～２１０℃であることがより好ましい。ポリイミド層のガラス転移温度が２６０℃未満であると、後述するウエハ貼付工程において、支持材と半導体ウエハとの貼り合わせを、比較的低い温度で行うことが可能となる。なお、ポリイミド層のガラス転移温度（Ｔｇ）は、上述のポリイミド（テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β））の構造によって調整することができる。

[0086] ポリイミド層のガラス転移温度は、以下の方法で測定することができる。ポリイミド層を形成するために用いるワニスを用い、厚さ５０μｍのポリイミドからなるフィルムを準備する。このフィルムの固体粘弾性の温度分散測定を、引張モードで測定周波数１Ｈｚの条件で行い、貯蔵弾性率Ｅ’と損失

弾性率Ｅ”を測定する。そして、得られた損失正接ｔａｎδ＝Ｅ”／Ｅ’のピーク値を「ガラス転移温度」とする。

[0087] ２－２．凹凸吸収層形成工程

上述のポリイミド層形成工程後、凹凸吸収層形成工程を行ってもよい。ポリイミド層上に凹凸吸収層を形成することで、支持材と貼り合わせる半導体ウエハの回路形成面の凹凸（例えば、電極、バンプ、半田ボール等による凹凸等）を吸収することができる。これにより、支持材と半導体ウエハとの密着性が高まり、半導体ウエハの研削中に半導体ウエハが脱落したり、局所的に荷重が加わって、半導体ウエハが割れたりすることを抑制することができる。

[0088] 凹凸吸収層は、公知の樹脂を目的に応じて使用できるが、比較的弾性率の低い樹脂からなる層であることが好ましく、このような樹脂の例には、炭素原子数２～１２のα－オレフィンを主な構成単位とするα－オレフィン単独重合体、もしくは共重合体が含まれる。炭素原子数２～１２のα－オレフィンの例には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン等が含まれる。

[0089] これらの中でも、半導体ウエハの回路形成面への凹凸追従性に優れる点で、エチレン・プロピレン共重合体や、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・炭素原子数４～１２のα－オレフィンの三元共重合体等のエチレン・α－オレフィン共重合体；およびプロピレン・１－ブテン共重合体・炭素原子数５～１２のα－オレフィンの三元共重合体等が好ましく、エチレン・プロピレン共重合体がより好ましいがこれに限定されるものではない。

[0090] また、凹凸吸収層には、半導体ウエハに対する易貼り付け性、凹凸埋め込み性、易剥離性などを損なわない範囲で他の重合体または他の添加剤が含まれてもよい。そのような添加剤の例には、紫外線重合開始剤、熱重合開始剤

、硬化剤、粘着性付与剤等が含まれる。

[0091] また、凹凸吸収層の形成方法は特に制限されず、例えば上記樹脂および溶媒を含むワニスをスクリーン印刷やディスペンサー塗布等によりポリイミド層上に塗布し、これを乾燥させる方法とすることができる。

[0092] なお、凹凸吸収層の厚みは、半導体ウエハの回路形成面に設けられた段差より大きいことが好ましく、さらには所望の半導体ウエハの厚み（研削後の半導体ウエハの厚み）より厚いことが好ましい。これにより、凹凸吸収層内に半導体ウエハの多くを埋め込んだ状態で、後述の研削工程を行うことが可能となり、半導体ウエハ端部の割れや欠けを抑制することが可能となる。

また半導体ウエハに対する易貼り付け性、凹凸埋め込み性、易剥離性を向上させる目的で、公知の樹脂層をポリイミド層・凹凸吸収層上面にさらに形成しても構わない。

[0093] ２－３．ウエハ貼付工程

続いて、支持材と半導体ウエハの回路形成面とを、前述のポリイミド層を介して貼り合わせる。なお、ポリイミド層上に凹凸吸収層を形成した場合、ポリイミド層および凹凸吸収層を介して支持材と半導体ウエハとを貼り合わせる。

[0094] 半導体ウエハおよび支持材を貼り合わせる方法は特に制限されず、例えば、公知の真空貼り合わせ装置を用いることができる。例えば、支持材および半導体ウエハのうち、いずれか一方を固定しておき、他方を向かい合うように配置する。そして、これらを加圧しながら密着させることで貼り合わせることができる。

[0095] ここで、半導体ウエハを貼り合わせる際のポリイミド層の温度は、８０～２６０℃であることが好ましく、１００～２２０℃であることがより好ましい。前述のように、ポリイミド層は、比較的ガラス転移温度が低い。したがって、上記温度でも、十分に半導体ウエハと密着させることが可能である。また、加圧時間は、１～１２０分であることが好ましく、１～６０分であることがより好ましい。加圧時間を上記範囲とすることで、十分に半導体ウエ

ハの回路形成面との密着性を高めることができ、研削中における半導体ウエハの脱落等を抑制することができる。

[0096] ２－４．ウエハ研削工程

支持材で回路形成面側を支持しながら、半導体ウエハの回路非形成面の研削を行う。半導体ウエハの研削方法は、公知の方法とすることができ、スルーフィード方式、インフィード方式のいずれの研削方式であってもよい。なお、いずれの方法においても、半導体ウエハと砥石との間に水を供給しながら、半導体ウエハが所望の厚みになるまで研削を行う。

[0097] ２－５．ウエハ加工工程

本発明の半導体基板の製造方法では、必要に応じて、半導体ウエハの回路非形成面を加工する工程を行ってもよく、回路非形成面を１００℃以上の温度で加工してもよい。このような工程の一例として、銅やアルミニウム等の金属薄膜を回路非形成面に形成する工程（いわゆる、バックメタル工程）が挙げられる。

[0098] 例えば、バックメタル工程を行う場合には、半導体ウエハの回路非形成面に、スパッタリング法、蒸着法、めっき、または化学気相成長法（ＣＶＤ）等により金属薄膜を形成する。このような工程を行うと、半導体ウエハやポリイミド層、支持材等の温度が、３００～４００℃程度となることがある。そのため、ポリイミド層に気泡が含まれると、気泡が膨張して、支持材や半導体ウエハ（もしくは凹凸吸収層）が剥がれたり、半導体ウエハに反りが生じたりすることがある。これに対し、上述のポリイミド層形成工程で形成されるポリイミド層には、気泡が含まれ難い。したがって、本工程でポリイミド層等の温度が上昇したとしても、半導体ウエハが脱落したり、半導体ウエハが割れたりするおそれが少ない。

[0099] ２－６．支持材剥離工程

支持材剥離工程では、ポリイミド層から支持材を剥離する。ポリイミド層から支持材を剥離する方法は、半導体ウエハの割れを防止するとの観点から、半導体ウエハに応力がかかり難い方法であることが好ましい。

[0100] このような剥離方法としてはポリイミド層に支持材側からレーザ光を照射し、支持材側に面するポリイミド層の少なくとも一部を昇華、溶解、または分解させて、支持材を剥離する方法、もしくは支持材とポリイミド層との界面に溶媒を供給し、支持材に面するポリイミドを溶解させて、支持材を剥離する方法であることが好ましい。

[0101] 支持材側から照射するレーザ光を照射する場合、レーザ光の種類は、ポリイミド層を昇華、溶解、または分解させることが可能な波長の光であれば特に制限されない。レーザ光は、例えばエキシマ光等とすることができる。

[0102] 一方、支持材とポリイミド層との界面に溶媒を供給する場合、その供給方法は特に制限されないが、例えば溶解を早くするために支持材に貫通孔を形成し、溶剤を噴霧したり溶剤に浸漬したりする公知の方法とすることができる。このとき使用する溶媒は、上述のポリイミドを溶解可能であり、かつ研削後の半導体ウエハ（半導体基板）に影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。このような溶媒としては、ポリイミド層作製時に用いられる極性溶媒等とすることができる。

[0103] なお、本工程において、目的に応じてポリイミド層を全て除去してもよい（本工程が後述のポリイミド層剥離工程を兼ねてもよい）が、ポリイミド層の一部のみを除去し、別途、後述するポリイミド層剥離工程で、ポリイミド層を剥離しても構わない。

[0104] ２－７．ポリイミド層剥離工程

上記支持材剥離工程後、半導体ウエハの回路形成面からポリイミド層を剥離する。なお、ポリイミド層と半導体ウエハとの間に凹凸吸収層が介在する場合には、ポリイミド層と共に、凹凸吸収層も剥離することができる。

[0105] ポリイミド層や凹凸吸収層の剥離方法は特に制限されないが、必要に応じて１５～１００℃に加温、好ましくは２０～８０℃に加温しながら、ポリイミド層や凹凸吸収層の一部または全面を把持し、一定方向に引っ張ることで剥離する方法等とすることができる。把持方法は特に限定されず、公知の方法、すなわち剥離用テープや吸引ノズルなどを用いても構わない。

[0106] 以上の工程により、半導体ウエハの回路非形成面が研削（および加工）された半導体基板が得られる。

[0107] ３．半導体装置の製造方法

次に、本発明の半導体装置の製造方法について説明する。前述のように、半導体装置の製造方法として、接着層を形成した支持材上に再配線層を形成し、当該再配線層上に半導体チップを実装することで、半導体装置を製造する方法が知られており、このような方法に用いる接着層として、ポリイミドが知られている。当該方法に用いられる接着層（以下「ポリイミド層」とも称する）も、通常、ポリアミド酸を含むワニスを、支持材上に塗布することで形成されていた。前述のように、このようなポリイミド層では、ポリアミド酸がイミド化する際に生じる水が層内に気泡として残留しやすい。そして、半導体装置の製造方法では、再配線層を形成したり、半導体チップを実装したり、半導体チップを封止する工程が必要であり、これらの工程では、ポリイミド層や支持材に熱がかかる。そのため、ポリイミド層が気泡を含むと、これらの工程で気泡が膨張し、再配線層にクラックが生じたり、再配線層が剥離したりしやすくなる。

[0108] これに対し、本発明の半導体装置の製造方法では、支持材上に、上述のポリイミドを含むポリイミド層を形成する。上述のポリイミドは、ベンゾフェノン骨格を含むことから、溶媒に対する溶解性が高い。したがって、例えば溶媒に溶解させて支持材に塗布すること等が可能であり、気泡を発生させることなく、ポリイミド層を形成することができる。つまり、本発明の方法では、半導体装置の製造時に熱がかかったとしても、再配線層にクラックが生じ難く、断線等も生じ難い。

[0109] また、上記ポリイミドは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が比較的低いものの、上述のように耐熱性が高い。したがって、当該ポリイミド層に接するように、半田ボール等を隣接して形成しても、ポリイミド層が分解し難いことから、ポリイミド層を半導体装置の絶縁層等として使用することも可能である。

[0110] ここで、本発明の半導体ウエハの製造方法は、支持材上にポリイミド層を

形成するポリイミド層形成工程と、ポリイミド層を介して支持材上に再配線層を形成する再配線層形成工程と、再配線層上に、半導体チップを配置し、前記再配線層と前記半導体チップとを電気的に導通するよう、接合させる半導体チップ接合工程と、再配線層と接合された前記半導体チップを封止材で封止する封止工程と、支持材を前記ポリイミド層から剥離する支持材剥離工程と、を少なくとも含む。

[0111] また、本発明の半導体装置の製造方法は、上記以外の工程を有していてもよく、例えば、ポリイミド層形成工程後、前記再配線層形成工程前に、前記ポリイミド層上に剥離層を形成する剥離層形成工程を有していてもよい。また、支持材剥離工程後に、剥離層を剥離する剥離層剥離工程や、再配線層と電気的に接続された外部接続用電極を形成する外部接続用電極形成工程、半導体装置を個片化する工程等を有していてもよい。

以下、本発明の半導体装置の製造方法における各工程について説明する。

[0112] ３－１．ポリイミド層形成工程

本発明の半導体装置の製造方法におけるポリイミド層形成工程は、支持材上にポリイミド層を形成する工程である。ポリイミド層を形成する支持材は、平滑な面を有し、半導体装置の製造の際に、撓むことなく、再配線層等を支持可能な部材であれば特に制限されない。支持材の種類は、本工程におけるポリイミド層の形成方法や、後述の支持材剥離工程における支持材の剥離方法に応じて適宜選択される。例えば、本工程において、ポリイミドおよび溶媒を含むワニスを塗布し、ポリイミド層を形成する場合や、後述の支持材剥離工程において、ポリイミド層の一部を溶媒で溶解したりする場合には、これらの溶媒に対して十分な耐性を有する支持材が選択される。また、後述の支持材剥離工程において、支持材側からレーザ光を照射し、支持材を剥離する場合には、レーザ光の透過性が高い支持材が選択される。このような支持材としては、上述の半導体基板の製造方法に用いる支持材と同様とすることができ、その形状や厚みは、所望の半導体装置の大きさや種類等に合わせて適宜選択される。

[0113] 一方、ポリイミド層の形成方法は、得られるポリイミド層内に気泡を発生させること無く、平滑な層を形成可能な方法であれば特に制限されず、前述の半導体基板の製造方法におけるポリイミド層の形成方法と同様とすることができる。具体的には、ポリイミドを溶媒に溶解させたワニスを調製し、当該ワニスを支持材上に塗布し、乾燥させる方法とすることができる。一方、ポリイミドを含むポリイミドフィルムを予め作製し、当該ポリイミドフィルムを支持材に貼り合わせる方法とすることもできる。

[0114] ここで、本工程で形成するポリイミド層の厚みは、固定するウエハに応じて自由に設定できるが、一般には１～５００μｍであることが好ましく、１～１００μｍであることがより好ましい。ポリイミド層の厚みが厚すぎると、ポリイミド層の成膜に用いられる溶媒がポリイミド層から抜け難くなることがあり、ボイドが発生することがある。一方で、ポリイミド層の厚みが薄すぎると、支持材や再配線層との接着性が十分に得られないことがある。

[0115] また、本工程で形成するポリイミド層のガラス転移温度は、２１０℃以下であり、１００～２１０℃であることがより好ましい。ポリイミド層のガラス転移温度が当該範囲であると、別途フィルムを形成してから支持基板に貼り付ける際の加熱温度が低くて、生産性上好ましい。なお、ポリイミド層のガラス転移温度（Ｔｇ）は、上述のポリイミド（テトラカルボン酸二無水物（α）およびジアミン（β））の構造によって調整することができる。また、ポリイミド層のガラス転移温度の測定方法は、上述の方法と同様とすることができる。

[0116] また、本工程で形成するポリイミド層の、（ガラス転移温度＋３０℃）における貯蔵弾性率Ｅ’は、１．０×10^5Ｐａ以上であることが好ましく、１．０×10^6Ｐａ以上であることがより好ましい。さらに、本工程で形成するポリイミド層の１８０℃における貯蔵弾性率Ｅ’は、１．０×10^5Ｐａ以上であることが好ましく、１．０×10^6Ｐａ以上であることがより好ましい。これらの貯蔵弾性率Ｅ’も、上述の方法で求めることができる。

[0117] ３－２．剥離層形成工程

上述のポリイミド層形成工程もしくは剥離層形成工程後、剥離層形成工程を行ってもよい。剥離層を形成した場合、後述の剥離層剥離工程によって、再配線層上からポリイミド層を容易に除去することが可能となる。

[0118] 剥離層は、公知の剥離層と同様とすることができ、例えばアクリル、ポリオレフィン等の樹脂から層、Ｎｉ等の無機層が挙げられるがこれに限定されるものではない。

[0119] また、剥離層の形成方法は特に制限されず、例えば上記樹脂および溶媒を含むワニスをスクリーン印刷やディスペンサー塗布等によりポリイミド層上に塗布し、これを乾燥させる方法、無機層は蒸着やスパッタなどとすることができる。

[0120] なお、剥離層の厚みは、樹脂層の場合は１～５０μｍであることが好ましい。剥離層の厚みが当該範囲であると、後述の剥離層剥離工程において、再配線層から剥離しやすくなる。また必要に応じて求められる再配線層の凹凸を損なわず貼り付けることが可能となる。

[0121] ３－３．再配線層形成工程

続いて、上記ポリイミド層（剥離層形成工程を行った場合には、剥離層）上に再配線層を形成する。再配線層は、導通路やその周囲に配置される絶縁樹脂等からなる層とすることができる。ここで、本発明の方法によれば、支持材上に多くの半導体装置を一度に形成することが可能である。本工程では、再配線層を１つのみ形成してもよく、２つ以上形成してもよい。また、異なる配線パターンを有する再配線層を形成してもよい。

[0122] 再配線層は、公知の方法で形成することができる。例えば、金属薄膜を各種方法でパターニングしたり、感光性の樹脂を用いて絶縁樹脂からなる層を形成したりすることで、形成することができる。このとき、再配線層の表面に、半導体チップと接続するための導通路が露出するように、導通路を形成する。

[0123] ３－４．半導体チップ接合工程

その後、再配線層上に半導体チップを配置し、再配線層と半導体チップと

を電気的に接続する。具体的には、再配線層の導通路上に、半導体チップの電極が位置するように配置し、これらが電気的に導通するよう、フリップチップボンディング等により接合する。なお、支持材上に複数の再配線層が形成されている場合には、各再配線層上に、それぞれ半導体チップを接合する。再配線層と接合する半導体チップの種類や大きさ等は特に制限されず、所望の半導体装置に合わせて適宜選択される。

[0124] ３－５．封止工程

半導体チップの実装後、半導体チップの再配線層との接続部以外の部分を、封止材にて封止する。半導体チップの封止方法は、公知の方法とすることができる。例えば、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂および充填材を含む樹脂組成物を半導体チップ上にディスペンサーによって塗布したり、各種印刷法で印刷する。その後、樹脂組成物を硬化させることにより、封止材を形成することができる。

[0125] ３－６．支持材剥離工程

続いて、ポリイミド層から支持材を剥離する。ポリイミド層から支持材を剥離する方法は、再配線層のクラックや断線を防止するとの観点から、再配線層や半導体チップ等に応力がかかり難い方法であることが好ましい。

[0126] 支持材の剥離方法としては、半導体基板の製造方法における支持材剥離工程における剥離方法と同様とすることができる。例えば、ポリイミド層に支持材側からレーザ光を照射し、支持材側に面するポリイミド層の少なくとも一部を昇華、溶解、または分解させて、支持材を剥離する方法、もしくは支持材とポリイミド層との界面に溶媒を供給し、支持材に面するポリイミドを溶解させて、支持材を剥離する方法とすることができる。

[0127] なお、本工程において、ポリイミド層を全て除去してもよいが、ポリイミド層を絶縁層として使用する場合等には、ポリイミド層の一部のみを除去することが好ましい。

[0128] ３－７．剥離層剥離工程

上述の剥離層形成工程で剥離層を形成した場合には、支持材の剥離後、剥

離層およびポリイミド層を剥離する工程を行ってもよい。

[0129] ポリイミド層や剥離層の剥離方法は特に制限されないが、必要に応じて例えば１５～１００℃に加温、好ましくは２０～８０℃に加温しながら、ポリイミド層や剥離層の一部または全面を把持し、一定方向に引っ張ることで剥離する方法等とすることができる。把持方法は特に限定されず、公知の方法、すなわち剥離用テープや吸引ノズルなどを用いても構わない。

[0130] ３－８．外部接続用電極形成工程

また、必要に応じて、再配線層上に外部接続用電極を形成する工程を行ってもよい。なお、ポリイミド層が再配線層上に残存している場合には、ポリイミド層の一部をレーザー加工やリソグラフィー加工などでパターニングすることで、再配線層と電気的に外部接続用電極とを電気的に接続することが可能となる。このようにポリイミド層を外部接続用電極の周囲に残存させると、外部接続用電極（半田ボール）の割れ等が抑制されるとの利点がある。

[0131] ３－９．個片化工程

上述のように、本発明の半導体装置の製造方法によれば、複数の半導体装置を支持材上で一度に形成することが可能である。そこで、上述の支持材剥離工程後、任意のタイミングで、半導体装置を個片化する工程を行ってもよい。個片化方法は特に制限されず、公知の方法とすることができる。

[0132] 以上の工程によれば、例えば図３に示すような、半導体チップ１４と、半導体チップ１４上に形成された電極１７と、電極１７の一部が露出するように半導体チップ１４の周囲を封止する封止材１５と、封止材１５上に形成され、電極１７と電気的に接続された再配線層１３と、再配線層１３上に形成され、再配線層と電気的に接続された外部接続用電極１６と、再配線層１３上、かつ外部接続用電極１６の周囲に配置されたポリイミド層１２と、を含む半導体装置１００が得られる。本発明の製造方法で作製される半導体装置１００では、その作製時に再配線層１３や半導体チップ１４に荷重がかかり難い。したがって、再配線層１３にクラック等が少なく、さらに断線等も少ない。したがって、非常に信頼性の高い半導体装置１００とすることができ

る。

実施例

[0133] 以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0134] （ポリイミドワニス）

三井化学株式会社製ポリイミドワニスＭＰ１４Ｃ（ガラス転移温度１３８℃のポリイミドを、ＮＭＰに０．１質量％以上溶解させたワニス、粘度２，０００ｍＰａｓ）を使用した。

[0135] （ポリイミドフィルムの基材上面への貼り付け方法１）

前記ポリイミドワニスを、ガラス基材上にスピンコーター（１０００ｍＰｓ、－１０ｓｅｃ）にて塗膜した。ガラス基板上に形成されたポリイミド塗布液は窒素雰囲気で満たし１５０℃に設定した乾燥機中に１０分間投入して乾燥した。ガラス基板上に貼り付けられた厚み２０μｍのポリイミドフィルムを得た。

[0136] （ポリイミドフィルムの基材上面への貼り付け方法２）

あらかじめラミネートシート（ＰＥＴ基材）上に前記ポリイミドワニスを用いて形成した厚み２０μｍのポリイミドフィルムを、２００℃に加熱したガラス基材に圧着してポリイミドフィルムを固着したのち、ラミネートシートを剥離し、ガラス基板の上面に貼り付けられたポリイミドフィルムを形成した。

[0137] ［実施例１］

ガラス基板の表面に前記貼り付け方法１および方法２にてポリイミドフィルムを形成し、ガラスとポリイミドフィルムの積層体を得た。この積層体を用いガラス基板の裏面側（フィルム積層面と反対側）から、選択的に３５５ｎｍの固体ＵＶレーザービーム（出力８５Ｗ、剥離エネルギー密度は２１０ｍＪ／ｃｍ^2、ビームサイズは１００×０．０３５ｍｍ、バルス幅６０ｎｓ）を照射した。

貼り付け方法１および方法２にて得たそれぞれの積層体につき、レーザー

アブレーション効果により、ポリイミド層はガラス界面から剥がれることを確認した。

[0138] 本出願は、２０１７年４月２１日出願の特願２０１７－０８４６９４号に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書および図面に援用される。

産業上の利用可能性

[0139] 上述のように、本発明の半導体基板の製造方法によれば、研削中に半導体ウエハを脱落させることなく、半導体ウエハの回路非形成面を研削することが可能である。またさらに、当該半導体基板の製造方法によれば、得られる半導体基板に欠けや割れが生じ難い。したがって、各種半導体基板の製造に非常に有用である。本発明の半導体装置の製造方法によれば、再配線層に断線等を生じさせることなく、半導体装置を製造することが可能であり、特にファンアウトウエハレベルパッケージの製造に有用である。

符号の説明

[0140] １、１１　支持材

２、１２　ポリイミド層

３　半導体ウエハ

３’　半導体基板

３ａ　回路形成面

３ｂ　回路非形成面

１３　再配線層

１４　半導体チップ

１５　封止材

１６　外部接続用電極

１７　電極

１００　半導体装置

請求の範囲

[請求項1] 支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、

前記支持材と、半導体ウエハの回路形成面とを、前記ポリイミド層を介して貼り合わせるウエハ貼付工程と、

前記支持材が貼り付けられた前記半導体ウエハの回路非形成面を研削するウエハ研削工程と、

前記ポリイミド層から前記支持材を剥離する支持材剥離工程と、

前記半導体ウエハから前記ポリイミド層を剥離するポリイミド層剥離工程と、を含み、

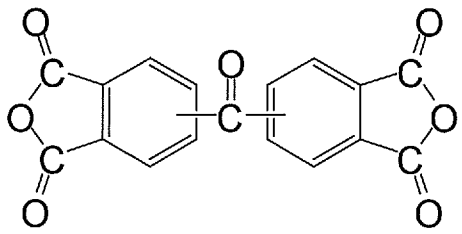
前記ポリイミド層に用いられるポリイミドが２１０℃以下のガラス転移温度を有し、かつ溶媒に溶解する、半導体基板の製造方法。

[請求項2] 前記ポリイミドが、

テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、

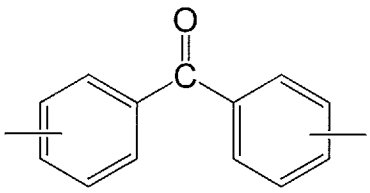
前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化1]



（１）

[化2]

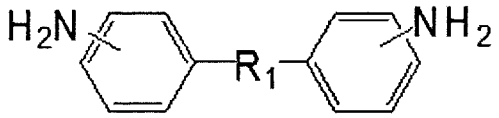


（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％である、請求項１に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項3] 前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

[化3]



（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化4]

$$H_2N-R_2-NH_2 \qquad (4)$$

（式（４）中、Ｒ$_2$は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

前記ポリイミドのアミン当量が４０００～２００００である、

請求項２に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項4] 前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジ

アミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、

前記ポリイミドの粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である、

請求項３に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項5] 前記ウエハ研削工程後、前記支持材剥離工程前に、前記半導体ウエハの回路非形成面を、１８０℃以上の温度で加工するウエハ加工工程をさらに有する、

請求項１～４のいずれかに記載の半導体基板の製造方法。

[請求項6] 前記ポリイミド層形成工程後、前記ウエハ貼付工程前に、前記ポリイミド層上に凹凸吸収層を形成する凹凸吸収層形成工程をさらに有し、

前記ウエハ貼付工程が、前記ポリイミド層および前記凹凸吸収層を介して、前記支持材と前記半導体ウエハの回路形成面とを貼り合わせる工程であり、

前記ポリイミド層剥離工程が、前記半導体ウエハから前記凹凸吸収層および前記ポリイミド層を剥離する工程である、

請求項１～５のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項7] 前記支持材剥離工程が、前記支持材と前記ポリイミド層との界面にレーザ光を照射する工程である、

請求項１～６のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項8] 前記支持材剥離工程が、前記ポリイミド層の少なくとも一部を溶媒で溶解させる工程である、

請求項１～６のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項9] 前記ポリイミド層形成工程が、溶媒および前記ポリイミドを含むワニスを塗布し、前記ワニスを乾燥させる工程である、

請求項１～８のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項10] 前記ポリイミド層形成工程が、前記ポリイミドを含むポリイミドシートを、前記支持材に貼り付ける工程である、

請求項１～８のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項11] 支持材上にポリイミド層を形成するポリイミド層形成工程と、

前記ポリイミド層を介して前記支持材上に再配線層を形成する再配線層形成工程と、

前記再配線層上に、半導体チップを配置し、前記再配線層と前記半導体チップとを電気的に導通するよう、接合させる半導体チップ接合工程と、

前記再配線層と接合された前記半導体チップを封止材で封止する封止工程と、

前記支持材を前記ポリイミド層から剥離する支持材剥離工程と、

を含み、

前記ポリイミド層に用いられるポリイミドが、２１０℃以下のガラス転移温度を有し、かつ溶媒に溶解する、半導体装置の製造方法。

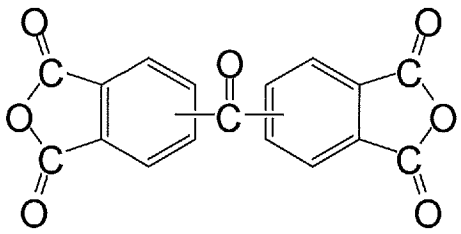
[請求項12] 前記ポリイミドが、

テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表される

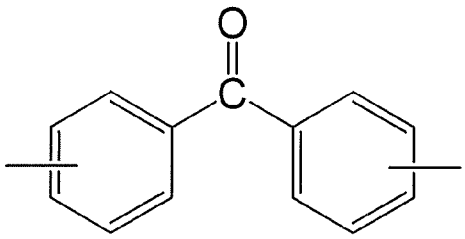
ベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化5]



（１）

[化6]

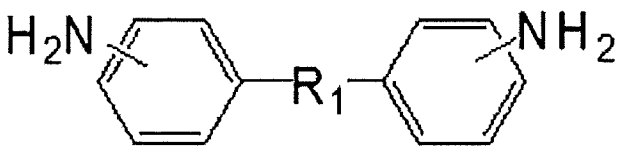


（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％であり、

前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

[化7]

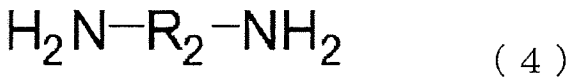


（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化8]



（４）

（式（４）中、R_2は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

前記ポリイミドのアミン当量が４０００～２００００である、請求項１１に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] 前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）および前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、

前記ポリイミドの粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下であ

る、

請求項１２に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14] 前記ポリイミド層形成工程後、前記再配線層形成工程前に、前記ポリイミド層上に剥離層を形成する剥離層形成工程をさらに有し、

前記再配線層形成工程が、前記ポリイミド層および前記剥離層を介して、前記支持材上に前記再配線層を形成する工程であり、

前記支持材剥離工程後、前記再配線層から前記剥離層を剥離する剥離層剥離工程をさらに有する、

請求項１１～１３のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項15] 前記支持材剥離工程後、前記再配線層上に、前記再配線層と電気的に接続する外部接続用電極を形成する外部接続用電極形成工程をさらに有する、

請求項１１～１４のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記支持材剥離工程が、前記支持材と前記ポリイミド層との界面にレーザを照射する工程である、

請求項１１～１５のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] 前記支持材剥離工程が、前記ポリイミド層の少なくとも一部を溶媒で溶解させる工程である、

請求項１１～１５のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項18] 前記ポリイミド層形成工程が、溶媒および前記ポリイミドを含むワニスを塗布し、前記ワニスを乾燥させる工程である、

請求項１１～１７のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項19] 前記ポリイミド層形成工程が、前記ポリイミドを含むポリイミドシートを、前記支持材に貼り付ける工程である、

請求項１１～１７のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項20] 半導体チップと、

前記半導体チップ上に形成された電極と、

前記電極の一部が露出するように、前記半導体チップの周囲を封止

する封止材と、

前記封止材上に形成され、前記電極と電気的に接続された再配線層と、

前記再配線層上に形成され、前記再配線層と電気的に接続された外部接続用電極と、

前記再配線層上、かつ前記外部接続用電極の周囲に配置されたポリイミド層と、

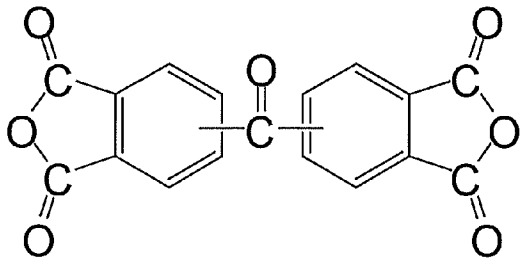
を含み、

前記ポリイミド層が、

テトラカルボン酸二無水物（α）とジアミン（β）との重縮合ユニットを含み、

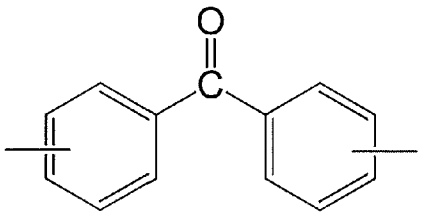
前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、下記式（１）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）を含むか、前記ジアミン（β）が、下記式（２）で表されるベンゾフェノン骨格を有する芳香族ジアミン（β１）を含み、

[化9]



（１）

[化10]

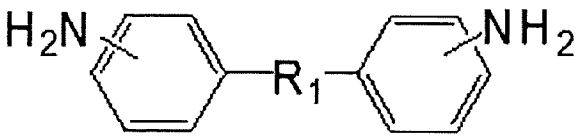


（２）

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～４９モル％であり、

前記ジアミン（β）が、下記式（３）または（４）で表される脂肪族ジアミン（β５）を含み、

[化11]



（３）

（式（３）中、R_1は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が７～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

[化12]

$$H_2N-R_2-NH_2 \qquad (4)$$

（式（４）中、Ｒ$_2$は、Ｃ、Ｎ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる主鎖を有する脂肪族鎖であり、前記主鎖を構成する原子数の合計が５～５００であり、

前記脂肪族鎖は、Ｃ、Ｎ、Ｈ、Ｏのいずれか一以上の原子からなる側鎖をさらに有してもよく、前記側鎖を構成する原子数の合計が１０以下である）

アミン当量が４０００～２００００であるポリイミドを含む、半導体装置。

[請求項21] 前記ポリイミドが、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α１）および前記芳香族ジアミン（β１）の合計量が５～３０モル％であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、主鎖に炭素数３以上の脂肪族鎖を有さないテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量が、９５モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン（β２）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α２）およ

び前記芳香族ジアミン（β２）の合計量が４０モル％以上９５モル％以下であり、かつ前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α３）、および、ビフェニル骨格を有さず、ジフェニルエーテル骨格を有し、芳香環を３つ以上有する芳香族ジアミン（β３）の合計量が、２０モル％以上であり、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）が、ビフェニル骨格を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）を含むか、前記ジアミン（β）が、ビフェニル骨格を有する芳香族ジアミン（β４）を含み、

前記テトラカルボン酸二無水物（α）および前記ジアミン（β）の合計量に対する、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（α４）および前記芳香族ジアミン（β４）の合計量が０モル％以上４５モル％未満であり、

粘度平均分子量ηが０．６以上１．６０以下である、

請求項２０に記載の半導体装置。

[図1]

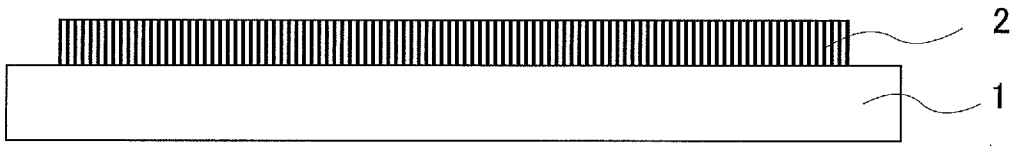


図1A

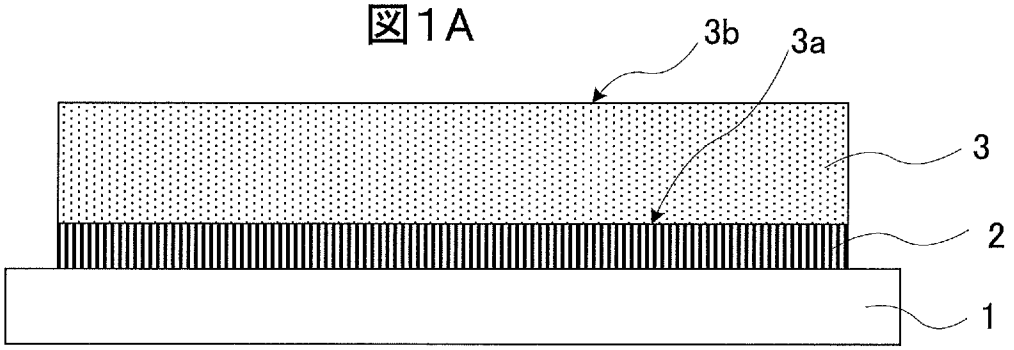


図1B

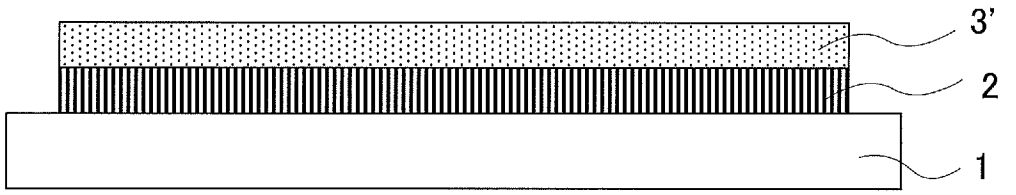


図1C

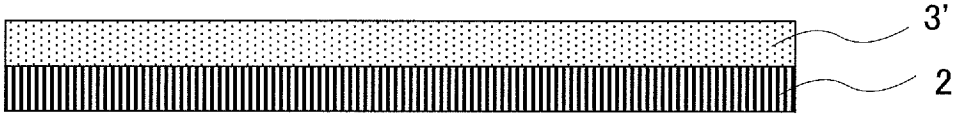


図1D

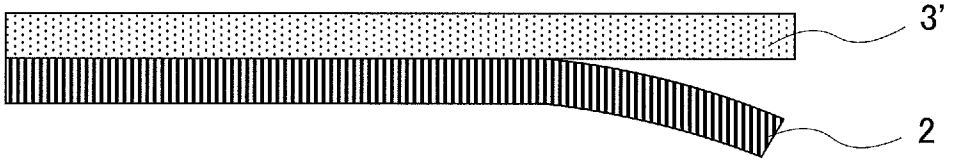


図1E

[図2]

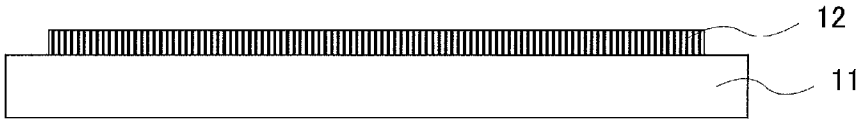


図2A

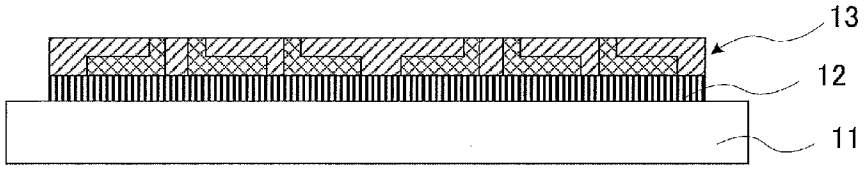


図2B

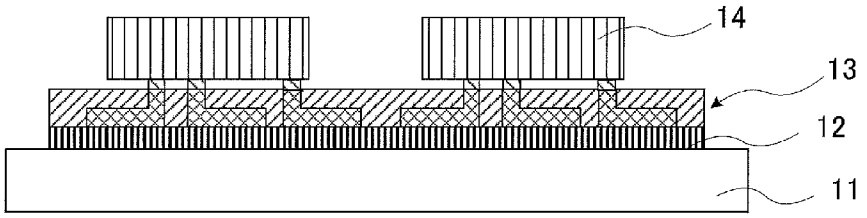


図2C

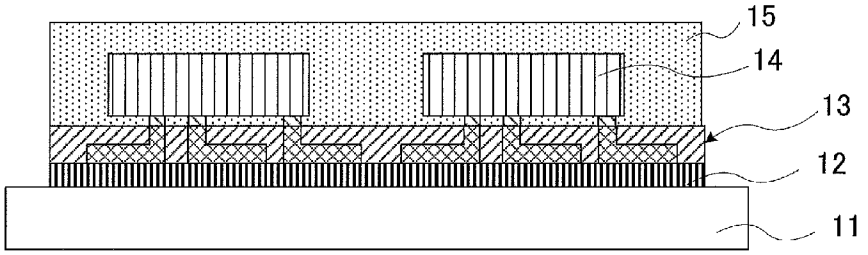


図2D

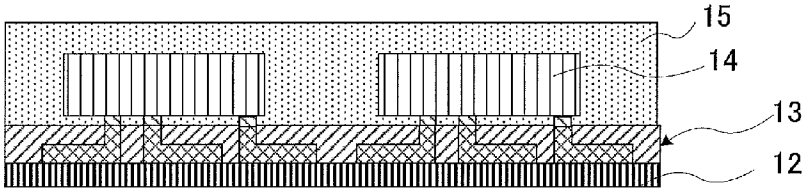


図2E

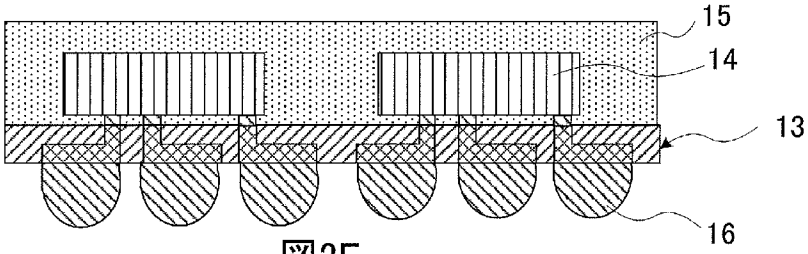
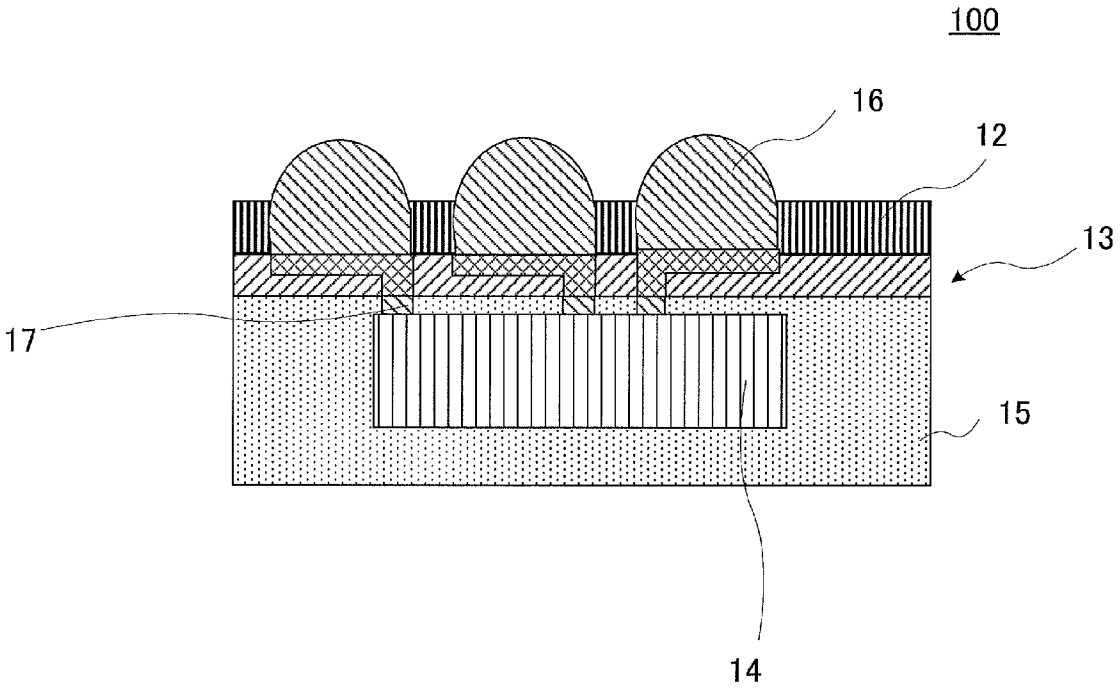


図2F

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/016187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01L21/56(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L23/12(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)
Int.Cl. H01L21/56, C09J5/00, C09J179/08, H01L21/304, H01L23/12

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 Y	WO 2014/003056 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 03 January 2014, paragraphs [0019]-[0242], fig. 1-10 & US 2015/0179494 A1, paragraphs [0029]-[0254], fig. 1-10 & KR 10-2015-0013771 A & CN 104412369 A & TW 201411742 A	1, 8, 10 2-7, 11-19
X Y	WO 2015/053132 A1 (TORAY INDUSTRIES) 16 April 2015, paragraphs [0010]-[0018], fig. 1 & CN 105612600 A & TW 201522045 A	1, 9 2-7, 11-19

☒ 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 22.06.2018	Date of mailing of the international search report 03.07.2018
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/JP2018/016187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/008437 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 17 January 2013, paragraphs [0009]-[0114], fig. 1, 2 & US 2013/0288120 A1, paragraphs [0010]-[0146], fig. 1, 2 & EP 2612879 A1 & KR 10-2013-0059434 A & CN 103298855 A & TW 201302862 A	2-4, 12, 13, 20, 21
Y	WO 2013/183293 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 12 December 2013, paragraphs [0010]-[0103] & KR 10-2014-0009527 A & CN 104334643 A & TW 201402693 A	4, 13, 21
Y	JP 2016-219511 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 22 December 2016, paragraphs [0024]-[0121], fig. 1-5 (Family: none)	5
Y	JP 2005-116610 A (NITTO DENKO CORPORATION) 28 April 2005, paragraphs [0014]-[0096], fig. 1 (Family: none)	6
Y	JP 2016-056060 A (OHARA INC.) 21 April 2016, paragraph [0002] (Family: none)	7, 16
Y	WO 2014/196296 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 11 December 2014, paragraphs [0021]-[0164], fig. 1-11 & JP 2014-239154 A & TW 201505107 A	11-19
Y	WO 2015/033867 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 12 March 2015, paragraphs [0015]-[0145], fig. 1-10 & JP 2015-53408 A & TW 201515123 A	20, 21
A	WO 2013/099173 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04 July 2013, entire text, all drawings & JP 2013-256125 A & KR 10-2014-0014270 A & CN 103732403 A & TW 201325911 A	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１６１８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/56(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L23/12(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.　H01L21/56, C09J5/00, C09J179/08, H01L21/304, H01L23/12

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 Y	WO 2014/003056 A1 (日立化成株式会社) 2014.01.03, 段落[0019]-[0242], 図 1-10 & US 2015/0179494 A1, 段落[0029]-[0254], 図 1-10 & KR 10-2015-0013771 A & CN 104412369 A & TW 201411742 A	1, 8, 10 2-7, 11-19
X Y	WO 2015/053132 A1 (東レ株式会社) 2015.04.16, 段落[0010]-[0018], 図 1 & CN 105612600 A & TW 201522045 A	1, 9 2-7, 11-19

☑　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	国際調査報告の発送日
２２．０６．２０１８	０３．０７．２０１８

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）　５Ｏ　４６６６
今井　聖和
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９

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
Y	WO 2013/008437 A1（三井化学株式会社） 2013.01.17，段落[0009]-[0114]，図１，２ & US 2013/0288120 A1，段落[0010]-[0146]，図１，２ & EP 2612879 A1 & KR 10-2013-0059434 A & CN 103298855 A & TW 201302862 A	2-4，12，13，20，21
Y	WO 2013/183293 A1（三井化学株式会社） 2013.12.12，段落[0010]-[0103] & KR 10-2014-0009527 A & CN 104334643 A & TW 201402693 A	4，13，21
Y	JP 2016-219511 A（日立化成株式会社） 2016.12.22，段落[0024]-[0121]，図1-5 （ファミリーなし）	5
Y	JP 2005-116610 A（日東電工株式会社） 2005.04.28，段落[0014]-[0096]，図１ （ファミリーなし）	6
Y	JP 2016-056060 A（株式会社オハラ） 2016.04.21，段落[0002] （ファミリーなし）	7，16
Y	WO 2014/196296 A1（日東電工株式会社） 2014.12.11，段落[0021]-[0164]，図1-11 & JP 2014-239154 A & TW 201505107 A	11-19
Y	WO 2015/033867 A1（日東電工株式会社） 2015.03.12，段落[0015]-[0145]，図1-10 & JP 2015-53408 A & TW 201515123 A	20，21
A	WO 2013/099173 A1（三井化学株式会社） 2013.07.04，全文全図 & JP 2013-256125 A & KR 10-2014-0014270 A & CN 103732403 A & TW 201325911 A	1-21