202511069

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202511069 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：113130081 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl.： *B32B15/08 (2006.01)* *C08G73/10 (2006.01)*
H01L21/312 (2006.01) *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2023/08/15 日本 2023-132314

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：安孫子洋平 ABIKO, YOHEI (JP) ；岡田佳奈 OKADA, KANA (JP) ；安福悠 YASUFUKU, HARUKA (JP) ；石井健太郎 ISHII, KENTARO (JP) ；米浜伸一 YONEHAMA, SHINICHI (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

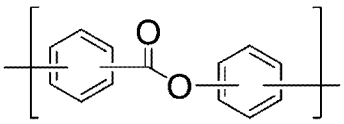
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

疊層體

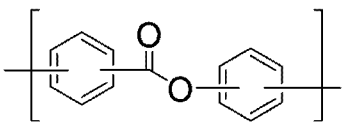
(57)摘要

本發明係一種疊層體及一種疊層體之製造方法，該疊層體具有：具有高低差之支撐基材、及於該支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，構成該聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為 300℃以上。該疊層體之製造方法具有下列步驟：於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層；該聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有下述通式(1)之結構單元。



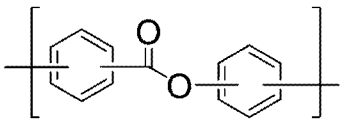
(1)

A laminate having a supporting substrate with a level difference, and a polyimide resin layer on the supporting substrate, wherein the polyimide resin constituting a polyimide resin layer has a structural unit of the following general formula (1) and a glass transition temperature of 300°C or higher, and a method for producing the laminate comprising the steps of applying a polyimide resin varnish or a polyimide resin precursor varnish to the supporting substrate with a level difference and heating to obtain the polyimide resin layer, wherein the polyimide resin or polyimide resin precursor has a structural unit of the following general formula (1).



(1)

特徵化學式：



(1)

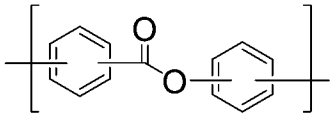
【發明摘要】

【中文發明名稱】　疊層體

【英文發明名稱】　LAMINATE

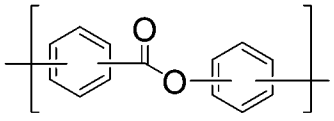
【中文】

本發明係一種疊層體及一種疊層體之製造方法，該疊層體具有：具有高低差之支撐基材、及於該支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，構成該聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上。該疊層體之製造方法具有下列步驟：於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層；該聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有下述通式(1)之結構單元。

　(1)

【英文】

A laminate having a supporting substrate with a level difference, and a polyimide resin layer on the supporting substrate, wherein the polyimide resin constituting a polyimide resin layer has a structural unit of the following general formula (1) and a glass transition temperature of 300°C or higher, and a method for producing the laminate comprising the steps of applying a polyimide resin varnish or a polyimide resin precursor varnish to the supporting substrate with a level difference and heating to obtain the polyimide resin layer, wherein the polyimide resin or polyimide resin precursor has a structural unit of the following general formula (1).

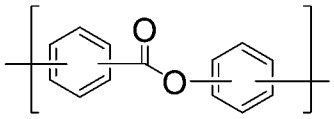
　(1)

【指定代表圖】　　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】　疊層體

【英文發明名稱】　LAMINATE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於疊層體及疊層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨半導體之高積體化，為了高精細化、微細化、使配線之多層化中之圖案化精度提升、使晶圓彼此接合之精度提升，半導體處理中，將晶圓表面之絕緣膜予以平坦化變得重要。

聚醯亞胺樹脂，具有優良之機械特性、耐熱性、絕緣性，故有人探討了電氣/電子零件等領域中各種之用途，亦嘗試了作為上述絕緣膜之用途。

例如，專利文獻1揭示了出於形成具有良好之平坦化特性之絕緣膜之目的，將含有完全醯亞胺化聚醯亞胺聚合物及溶劑之組成物提供於具有導電性金屬圖案之基板上而形成絕緣膜之平坦化處理。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特表2022-550611號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】

聚醯亞胺樹脂，如前所述具有優良之性質，但針對作為半導體領域之絕緣膜，尤其平坦化膜之材料使用，有一些課題。

例如，就半導體領域中使用之矽晶圓等而言，表面之官能基少，不易展現與樹脂之密合性、高低差填埋性。又，平坦化(研磨)步驟中，使用了研磨液，尤其有因吸水等而樹脂之密合力下降，或耐熱性惡化之擔憂。

再者同時滿足該等全部性能非常困難。例如，若為了使平坦化特性、填埋性能、密合性等提升而提高樹脂之流動性，則耐熱性會惡化。

本發明係有鑑於如此之狀況者，本發明之課題係提供耐熱性、密合性、高低差填埋性、平坦性優良之疊層體。

[解決課題之手段]

【0005】

本案發明人們，發現藉由於具有高低差之支撐基材上具有具備特定結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上之聚醯亞胺樹脂層之疊層體，可以解決上述課題，乃至完成發明。

【0006】

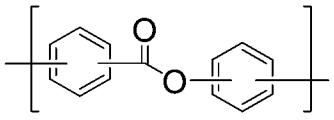
即，本發明係關於下述[1]~[10]。

[1] 一種疊層體，具有：

具有高低差之支撐基材、及於該支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，

構成該聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上，

[化1]



(1)。

[2] 如前述[1]之疊層體，其中，該聚醯亞胺樹脂層上具有含矽之無機膜。

[3] 如前述[1]或[2]之疊層體，其中，該支撐基材之高低差之高度為0.1~50μm。

[4] 如前述[1]至[3]中任一項之疊層體，其中，該聚醯亞胺樹脂層之膜厚為0.5~300μm。

[5] 如前述[2]至[4]中任一項之疊層體，其中，該無機膜係氧化矽或氮化矽。

[6] 如前述[2]至[5]中任一項之疊層體，其中，該無機膜之厚度為1~1,000nm。

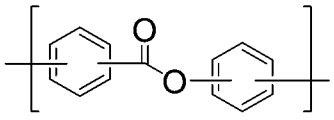
[7] 如前述[1]至[6]中任一項之疊層體，其中，該支撐基材係矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁或金剛石。

[8] 一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層；

該聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有下述通式(1)之結構單元，

[化2]



(1)

[9] 如前述[8]之疊層體之製造方法，更具有下列步驟：

將該聚醯亞胺樹脂層之和接觸支撐基材之面為相反之面予以研磨。

[10] 如前述[8]或[9]之疊層體之製造方法，更具有下列步驟：

於該疊層體上疊層無機膜。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，可提供耐熱性、密合性、高低差填埋性、平坦性優良之疊層體。本發明之疊層體，具有如上之性質，故作為半導體處理中之疊層體係有用。

【實施方式】

【0008】

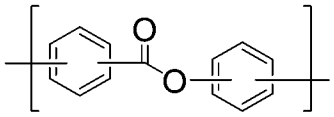
[疊層體]

本發明之疊層體，具有：

具有高低差之支撐基材、及於前述支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上。

[化3]



(1)

【0009】

<具有高低差之支撐基材>

本發明之疊層體有具有高低差之支撐基材。

前述支撐基材，宜為矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁、或金剛石，更佳為矽。

藉由將前述支撐基材設定為矽，會成為成膜性及耐熱性優良者。再者由於矽在結晶生成過程中之產率、原料之取得性亦優良，故作為本發明中之支撐基材係優良。

【0010】

前述支撐基材之高低差之高度，宜為0.1~50μm，更佳為1~40μm，再更佳為1~20μm，又再更佳為1~15μm，又再更佳為1~10μm。

就前述支撐基材之高低差而言，係由於本發明之疊層體為2.x次元或3次元設置用疊層體而產生。即，前述支撐基材之下半部係其正上配置了晶片之基板(表

面部分)，前述支撐基材之上半部(比起支撐基材之下半部更窄之部分)係配置於基板之晶片頂面。且，基板亦可為形成了氧化矽層、氮化矽層、層間絕緣層(Low-k膜)之基板，又，基板為矽基板時，亦可為形成了層間絕緣層(Low-k膜)之矽基板。

後述聚醯亞胺樹脂層，會發揮用於填埋上述高低差，並使表面平坦化之平坦化膜之功能。又，亦會發揮絕緣膜之功能。

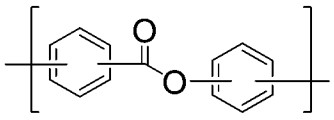
【0011】

<聚醯亞胺樹脂層及聚醯亞胺樹脂>

本發明之疊層體，於前述支撐基材上具有聚醯亞胺樹脂層。

構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂，具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上。

[化4]



(1)

【0012】

前述聚醯亞胺樹脂層之膜厚，宜為0.5~300μm，更佳為1~100μm，再更佳為1~50μm，又再更佳為1~30μm，又再更佳為1~25μm。

尤其為了填埋前述支撐基材之高低差，支撐基材上半部分與支撐基材下半部分之聚醯亞胺樹脂層之膜厚不同較佳，支撐基材上半部分與支撐基材下半部分之聚醯亞胺樹脂層之膜厚之差，宜為0.1~50μm，更佳為1~40μm，再更佳為1~20μm，又再更佳為1~15μm，又再更佳為1~10μm。

本發明中「聚醯亞胺樹脂層之膜厚」，意指具有高低差之支撐基材之支撐基材上半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚(支撐基材上半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚)。亦即，「聚醯亞胺樹脂層之膜厚」意指具有高低差之支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層之中，較薄之膜厚。且，具有高低差之支撐基材之支撐基材下

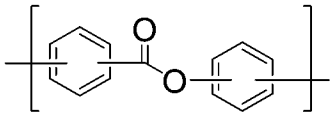
半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚意指「支撐基材下半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚」。亦即，「支撐基材下半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚」意指具有高低差之支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層之中，較厚之膜厚。

支撐基材下半部分上之聚醯亞胺樹脂層之膜厚，宜為0.5~350μm，更佳為1~150μm，再更佳為1~100μm，又再更佳為1~50μm。

【0013】

前述聚醯亞胺樹脂，具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上。

[化5]



(1)

【0014】

前述聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度係300℃以上。前述聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度，宜為350℃以上，更佳為380℃以上，再更佳為400℃以上，又再更佳為420℃以上，又再更佳為430℃以上，又再更佳為440℃以上。上限沒有受限，宜為550℃以下。藉由前述聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度為上述範圍，本發明之疊層體會成為耐熱性優良者，作為半導體處理中之疊層體係有用。

【0015】

本發明之疊層體之耐熱性、密合性、高低差填埋性、平坦性優良之理由不清楚，但推斷如下。

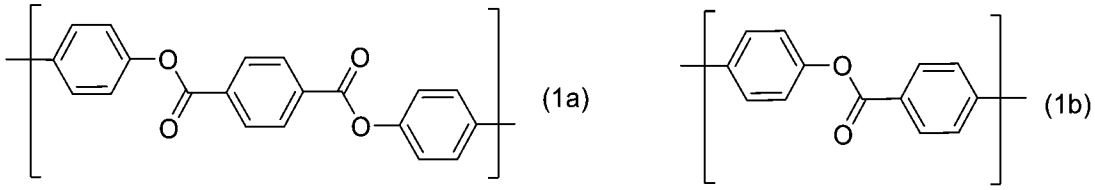
據認為塗佈於具有高低差之支撐基材之本發明之聚醯亞胺樹脂前驅物，藉由包含來自直線性高且會展現較低吸水性之具有酯骨架之特定二胺之結構，熱醯亞胺化後得到之樹脂係具有優良之耐熱性者。又，據認為本發明之聚醯亞胺樹脂前驅物，藉由包含上述結構，得到之樹脂不易吸收會阻礙密合之水分。因

此認為密合性、填埋性優良，且具有即使研磨等平坦化步驟仍不會從支撐基材剝離之強固之密合性。

【0016】

前述聚醯亞胺樹脂，具有式(1)之結構單元，較佳為具有選自於由下式(1a)之結構單元及下式(1b)之結構單元構成之群組中之至少1者之結構單元，再更佳為具有下式(1b)之結構單元。

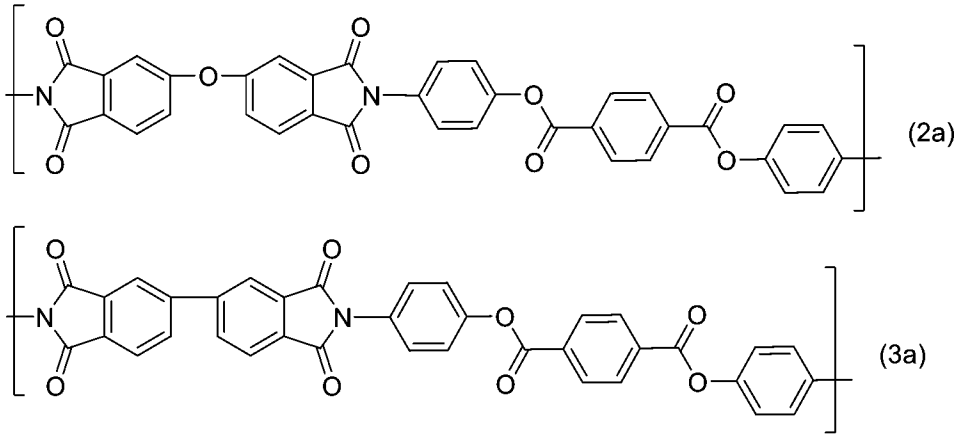
[化6]



【0017】

具有式(1a)之結構單元之聚醯亞胺樹脂，更佳為包含選自於由下式(2a)表示之重複單元及下式(3a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，再更佳為包含下式(2a)表示之重複單元，又再更佳為包含下式(2a)表示之重複單元及下式(3a)表示之重複單元。

[化7]



【0018】

且，所謂聚醯亞胺樹脂中之「重複單元」，係包含來自1個四羧酸二酐之構成單元及來自1個二胺之構成單元之醯亞胺單元。

式(2a)表示之重複單元相對於式(2a)表示之重複單元及式(3a)表示之重複單元之合計之比率，宜為30~100莫耳%，考量透明性之觀點，更佳為40~100莫耳%，再更佳為50~100莫耳%，又再更佳為60~100莫耳%，又再更佳為70~100莫耳%，又再更佳為80~100莫耳%，又再更佳為90~100莫耳%，亦可為100莫耳%。又，考量耐熱性及強度之觀點，更佳為30~90莫耳%，再更佳為30~80莫耳%，又再更佳為30~70莫耳%，又再更佳為30~60莫耳%，又再更佳為30~50莫耳%。

【0019】

考量耐熱性、機械強度之觀點，式(2a)表示之重複單元及式(3a)表示之重複單元之合計，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下。再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、機械強度之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0020】

式(2a)表示之重複單元，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，考量透明性之觀點，宜為40莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，再更佳為60莫耳%以上，又再更佳為70莫耳%以上，又再更佳為80莫耳%以上，又再更佳為90莫耳%以上。上限係100莫耳%以下。

【0021】

聚醯亞胺樹脂亦可包含式(2a)表示之重複單元及通式(3a)表示之重複單元以外之重複單元。

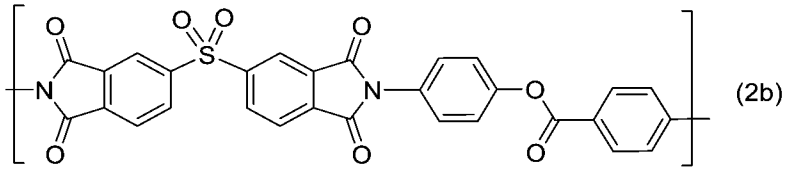
式(2a)表示之重複單元及通式(3a)表示之重複單元以外之重複單元之含量，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，宜為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%

以下，再更佳為20莫耳%以下，又再更佳為10莫耳%以下，又再更佳為5莫耳%以下，又再更佳為1莫耳%以下，又再更佳為0莫耳%，不包含又再更佳。

【0022】

具有式(1b)之結構單元之前述聚醯亞胺樹脂，再更佳為包含下式(2b)表示之重複單元。

[化8]



(2b)

【0023】

考量耐熱性、機械強度之觀點，式(2b)表示之重複單元，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下。再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、密合性之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0024】

聚醯亞胺樹脂亦可包含式(2b)表示之重複單元以外之重複單元。

式(2b)表示之重複單元以外之重複單元之含量，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，宜為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下，再更佳為20莫耳%以下，又再更佳為10莫耳%以下，又再更佳為5莫耳%以下，又再更佳為1莫耳%以下，又再更佳為0莫耳%，不包含又再更佳。

【0025】

前述聚醯亞胺樹脂，如前所述，又再更佳為包含選自於由式(2a)表示之重複單元、式(3a)表示之重複單元、及式(2b)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，又再更佳為包含式(2b)表示之重複單元。藉由包含式(2b)表示之重複單元，製備清漆時可溶解於所有溶劑，尤其可良好地溶解於酯系溶劑故為較佳。

【0026】

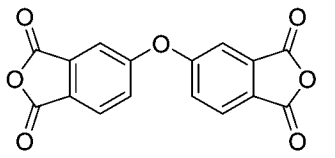
<聚醯亞胺樹脂之各構成單元>

前述聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B。

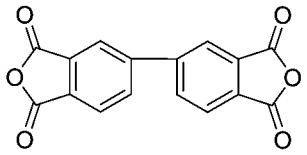
且，聚醯亞胺樹脂中，構成單元A及構成單元B會形成醯亞胺結構。

構成單元A，宜為包含選自於由來自下式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)、來自下式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)及來自下式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)構成之群組中之至少1者。構成單元B，宜為包含選自於由來自下式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)、來自下式(b2)表示之化合物之構成單元(B2)及來自下式(b3)表示之化合物之構成單元(B3)構成之群組中之至少1者。

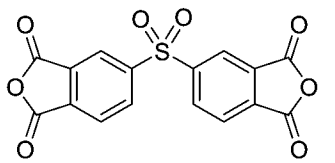
[化9]



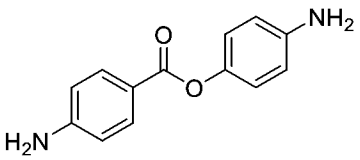
(a1)



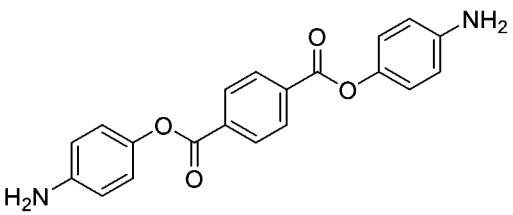
(a2)



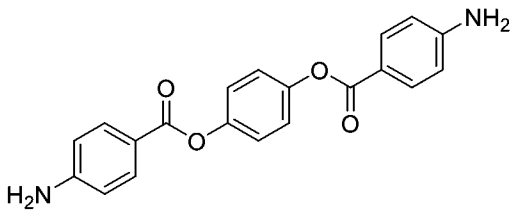
(a3)



(b1)



(b2)



(b3)

【0027】

(構成單元A)

構成單元A，係來自四羧酸二酐之構成單元，宜為包含選自於由來自式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)、來自式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)及來自式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)構成之群組中之至少1者，更佳為包含來自式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)。包含來自式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)時，又再更佳為包含來自式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)及來自式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)。

式(a1)表示之化合物，係4,4’-氧基二鄰苯二甲酸酐(ODPA)。藉由將來自式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)作為聚醯亞胺樹脂之構成單元，聚醯亞胺樹脂之耐熱性及強度為優良。

式(a2)表示之化合物，係3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)。藉由將來自式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)作為聚醯亞胺樹脂之構成單元，可更提高耐熱性及強度。

式(a3)表示之化合物，係3,3’,4,4’-二苯基碸四羧酸二酐(DSDA)。藉由將來自式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)作為聚醯亞胺樹脂之構成單元，可更提高耐熱性及密合性。

【0028】

構成單元A中之構成單元(A1)之比率，構成單元(A2)之比率及構成單元(A3)之比率之合計，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下。更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下，再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、機械強度之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0029】

構成單元A包含構成單元(A1)及構成單元(A2)時，構成單元A中之構成單元(A1)及構成單元(A2)之合計之比率，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下。再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、機械強度之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0030】

構成單元(A1)相對於構成單元(A1)及構成單元(A2)之合計之比率，宜為30~100莫耳%，考量耐熱性及強度之觀點，更佳為40~100莫耳%，再更佳為50~100莫耳%，又再更佳為60~100莫耳%，又再更佳為70~100莫耳%，又再更佳為80~100莫耳%，又再更佳為90~100莫耳%，亦可為100莫耳%。又，考量耐熱性及強度之觀點，更佳為30~90莫耳%，再更佳為30~80莫耳%，又再更佳為30~70莫耳%，又再更佳為30~60莫耳%，又再更佳為30~50莫耳%。

【0031】

構成單元A中之構成單元(A1)之比率，考量耐熱性及強度之觀點，宜為40莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，再更佳為60莫耳%以上，又再更佳為70莫耳%以上，又再更佳為80莫耳%以上，又再更佳為90莫耳%以上。上限係100莫耳%以下。

【0032】

構成單元A包含構成單元(A3)時，構成單元A中之構成單元(A3)之比率，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下。更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下，再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳

為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、密合性之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0033】

構成單元A，亦可包含構成單元(A1)、構成單元(A2)及構成單元(A3)以外之構成單元。就如此之構成單元而言，沒有特別受限，可列舉構成單元(A1)、構成單元(A2)及構成單元(A3)以外之來自芳香族四羧酸二酐之構成單元、來自脂環四羧酸二酐之構成單元、及來自脂肪族四羧酸二酐之構成單元。

【0034】

就提供構成單元(A1)、構成單元(A2)及構成單元(A3)以外之來自芳香族四羧酸二酐之構成單元之芳香族四羧酸二酐而言，可列舉均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3’,4,4’-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、9,9-雙(三氟甲基)-9H-呫噸-2,3,6,7-四羧酸二酐(6FCDA)、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐、2,3,3’,4’-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)、9,9’-雙(3,4-二羧基苯基)芴基二酐(BPAF)、對苯二酚二鄰苯二甲酸酐(HQDEA)、乙二醇雙(偏苯三酸酯)二酐(TMEG)、對伸苯基雙(偏苯三酸酯)二酐(TAHQ)、4,4’-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)、2,2’,3,3’,5,5’-六甲基[1,1’-聯苯基]-4,4’-二基雙(1,3-二側氧基-1,3-二羥基-2-苯并呋喃-5-羧酸酯)(TMPBP-TME)、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、螺[11H-二呋喃并[3,4-b：3’,4’-i]呫噸-11,9’-[9H]芴]-1,3,7,9-特多龍(SFDA)、4,4’-硫二鄰苯二甲酸酐、5-[4-(1,3-二側氧基-2-苯并呋喃-5-基)苯基]-2-苯并呋喃-1,3-二酮、5-[3-(1,3-二側氧基-2-苯并呋喃-5-基)苯基]-2-苯并呋喃-1,3-二酮、對伸聯苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(BP-TME)。

該等之中，宜為均苯四甲酸酐(PMDA)。藉由構成單元A為具有來自PMDA之構成單元，可獲得具有密合性、高低差填埋性、平坦性、耐熱性之疊層體。

【0035】

就提供來自脂環四羧酸二酐之構成單元之脂環四羧酸二酐而言，可列舉環己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐(HPMDA)、環己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環戊烷四羧酸二酐、3,3’,4,4’-雙環己基四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、十氫-1,4：5,8-二甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸二酐(DNDA)、5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione]、5,5’-雙-2-降莰烯-5,5’,6,6’-四羧酸-5,5’,6,6’-二酐、降冰片烷-2-螺-α-環戊酮-α’-螺-2’’-降冰片烷-5,5’,6,6’-四羧酸酐(CpODA)、2,2-亞丙基-4,4’-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧-4,4’-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、雙環[2.2.2]辛基-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3：5,6-四羧酸二酐(BODA)、雙環[4.4.0]癸烷-2,3,6,7-四羧酸二酐等。

就提供來自脂肪族四羧酸二酐之構成單元之脂肪族四羧酸二酐而言，可列舉1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。

構成單元A中任意含有之構成單元，可為1種，亦可為2種以上。

且，本說明書中，所謂芳香族四羧酸二酐意指含有1個以上芳香環之四羧酸二酐，所謂脂環四羧酸二酐意指含有1個以上脂環，且不含芳香環之四羧酸二酐，所謂脂肪族四羧酸二酐意指不含芳香環及脂環之四羧酸二酐。

【0036】

(構成單元B)

構成單元B，係來自二胺之構成單元，宜為包含選自於由來自式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)、來自式(b2)表示之化合物之構成單元(B2)及來自式(b3)表示之化合物之構成單元(B3)構成之群組中之至少1者，更佳為包含選自於由來自式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)及來自式(b2)表示之化合物之構成單元

(B2)構成之群組中之至少1者，再更佳為包含來自式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)。

式(b1)表示之化合物係4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(4-BAAB)。藉由構成單元B包含構成單元(B1)，得到之聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，密合性亦可提升。

式(b2)表示之化合物係雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯(APTP)。藉由構成單元B包含構成單元(B2)，得到之聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，且聚醯亞胺樹脂之密合性亦可提升。

式(b3)表示之化合物係1,4-雙(4-胺基苄醯基氧基)苯。藉由構成單元B包含構成單元(B3)，得到之聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，且聚醯亞胺樹脂之密合性亦可提升。

【0037】

構成單元B中之構成單元(B1)之比率、構成單元(B2)之比率及構成單元(B3)之比率之合計，宜為30~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，再更佳為90~100莫耳%，又再更佳為95~100莫耳%，亦可為100莫耳%，構成單元B亦可僅由選自於由構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)構成之群組中之至少1者構成。

構成單元B中之構成單元(B1)之比率，宜為30~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，再更佳為90~100莫耳%，又再更佳為95~100莫耳%，亦可為100莫耳%，構成單元B亦可僅由構成單元(B1)構成。

構成單元B中之構成單元(B2)之比率，宜為30~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，再更佳為90~100莫耳%，又再更佳為95~100莫耳%，亦可為100莫耳%，構成單元B亦可僅由構成單元(B2)構成。

構成單元B中之構成單元(B3)之比率，宜為30~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，再更佳為90~100莫耳%，又再更佳為95~100莫耳%，亦可為100莫耳%，構成單元B亦可僅由構成單元(B3)構成。

藉由構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)之比率為上述範圍，得到之聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，且清漆之塗佈性及聚醯亞胺樹脂之密合性亦可提升。

【0038】

構成單元B，亦可包含構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)以外之構成單元。就提供如此之構成單元之二胺而言，沒有特別受限，可列舉排除了式(b1)表示之化合物、式(b2)表示之化合物及式(b3)表示之化合物三者之芳香族二胺、脂環二胺、及脂肪族二胺。

就芳香族二胺而言，可列舉2,2’-雙(三氟甲基)-4,4’-二胺基二苯基醚(6FODA)、2,2’-雙(三氟甲基)-4,4’-二胺基聯苯(2,2’-TFMB)、3,3’-雙(三氟甲基)-4,4’-二胺基聯苯、2,2’-雙(三氟甲基)-5,5’-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷(HFDA)、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧)苯基]六氟丙烷(HFBAPP)、4,4’-二胺基二苯基醚(4,4’-ODA)、3,4’-二胺基二苯基醚、4,4’-二胺基二苯基甲烷(DDM)、4,4’-二胺基二苯基碸(4,4’-DDS)、3,3’-二胺基二苯基碸(3,3’-DDS)、4,4’-二胺基-2,2’-二甲基聯苯(mTB)、9,9-雙(4-胺基苯基)芴(BAFL)、4,4’-二胺基聯苯(聯苯胺)、4,4’-二胺基-3,3’-二甲基聯苯、4,4’-二胺基二苯基硫醚、4,4’-二胺基二苯甲酮、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、5-胺基-1,3,3-三甲基-1-(4-胺基苯基)-二氫茚(5-TMDM)、6-胺基-1,3,3-三甲基-1-(4-胺基苯基)-二氫茚(6-TMDM)、1,3-雙(3-胺基-α,α-二甲基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基-α,α-二甲基苄基)苯(BisAM)、1,4-雙(4-胺基-α,α-二甲基苄基)苯(BisAP)、4,4’-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、4,4’-雙(4-胺基苯氧基)聯苯(BODA)、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]環己烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-

胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]磺酸、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]磺酸、4,4-二胺基苯甲醯苯胺、4-胺基苯甲酸-4-胺基苯酯、3,4-二胺基苯甲醯苯胺等。

就脂環二胺而言，可列舉1,3-雙(胺基甲基)環己烷(1,3-BAC)、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-環己基二胺、1,4-環己基二胺、異佛爾酮二胺、雙(胺基甲基)降冰片烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-二胺基二環己基醚、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷等。

就脂肪族二胺而言，可列舉乙二胺及己二胺等。

且，本說明書中，所謂芳香族二胺意指含有1個以上芳香環之二胺，所謂脂環二胺意指含有1個以上脂環，且不含芳香環之二胺，所謂脂肪族二胺意指不含芳香環及脂環之二胺。

構成單元B中任意含有之構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)以外之構成單元，可為1種，亦可為2種以上。

【0039】

前述聚醯亞胺樹脂，於不損害本發明之範圍亦可包含聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B進行醯亞胺鍵結而成之結構)以外之結構。就聚醯亞胺樹脂中可包含之聚醯亞胺鏈以外之結構而言，例如可列舉含有醯胺鍵之結構等。

前述聚醯亞胺樹脂，包含以聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B進行醯亞胺鍵結而成之結構)為主之結構較佳。因此，前述聚醯亞胺樹脂中，聚醯亞胺鏈所佔之比率，宜為80質量%以上，更佳為90質量%以上，再更佳為99質量%以上，又再更佳為100質量%。

【0040】

<聚醯亞胺樹脂之製造方法>

前述聚醯亞胺樹脂，亦可藉由任何方法製造，藉由以下所示之方法製造較佳。

前述聚醯亞胺樹脂，亦可使二胺(以下，亦稱為二胺成分)與四羧酸二酐(以下，亦稱為四羧酸成分)聚合而直接獲得聚醯亞胺，亦可使二胺與四羧酸二酐聚合，而得到係聚醯亞胺樹脂之前驅物(聚醯亞胺樹脂前驅物)之聚醯胺酸、或醯亞胺-醯胺酸共聚物，於製造疊層體時進行醯亞胺化而獲得聚醯亞胺樹脂，得到聚醯亞胺樹脂前驅物而於製造疊層體時進行醯亞胺化之方法較佳。

於此，針對係聚醯亞胺樹脂前驅物之醯亞胺-醯胺酸共聚物、聚醯胺酸之製造方法、及直接獲得聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺樹脂之製造方法進行說明。且，將聚醯亞胺樹脂前驅物及聚醯亞胺樹脂一併稱為聚合物。

【0041】

(係聚醯亞胺樹脂前驅物之醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法)

含有醯亞胺單元及醯胺酸單元兩者之聚合物(以下亦稱為醯亞胺-醯胺酸共聚物)之情況之較佳製造方法係由下述步驟1及下述步驟2構成。

步驟1：使四羧酸二酐與二胺於溶劑存在下進行反應而獲得醯亞胺低聚物

步驟2：將步驟1中獲得之醯亞胺低聚物、以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者予以混合，使其聚合

【0042】

[步驟1]

步驟1，係將構成醯亞胺部分之四羧酸二酐與二胺於溶劑存在下進行反應而獲得醯亞胺低聚物之步驟。

步驟1中，二胺相對於四羧酸二酐，宜為1.01~2莫耳較佳，1.05~1.9莫耳更佳，1.1~1.7莫耳再更佳。

【0043】

步驟1中用於獲得醯亞胺低聚物之使四羧酸二酐與二胺反應之方法沒有特別限制，可使用公知之方法。

就具體的反應方法而言，可列舉(1)將四羧酸二酐、二胺、及溶劑投入反應器，於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫以實施醯亞胺化反應之方法；(2)將二胺及溶劑投入反應器使其溶解後，投入四羧酸二酐，因應於需要於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫以實施醯亞胺化反應之方法；(3)將四羧酸二酐、二胺、及溶劑投入反應器，立即進行昇溫以實施醯亞胺化反應之方法等。

【0044】

醯亞胺化反應，使用迪安斯塔克裝置等，於製造時邊除去所生成之水邊進行反應較佳。藉由實施如此之操作，可進一步使聚合度及醯亞胺化率上昇。

【0045】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知之醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

就鹼觸媒而言，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、α-甲基吡啶、β-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒；氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，就酸觸媒而言，可列舉巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羥基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述醯亞胺化觸媒可單獨或組合2種以上使用。

上述之中，考量操作性之觀點，宜為鹼觸媒較佳，有機鹼觸媒更佳，選自於三乙胺及三乙二胺中之1種以上再更佳，三乙胺又再更佳。

【0046】

醯亞胺化反應之溫度，考量反應率及膠化等之抑制之觀點，宜為120~250℃，更佳為160~200℃。又，就反應時間而言，生成水開始餾出後，較佳為0.5~10小時。

【0047】

藉由上述方法，可獲得含有溶解於溶劑之醯亞胺低聚物之溶液。步驟1中得到之含有醯亞胺低聚物之溶液，於不損害本發明之效果之範圍，步驟1中作為四羧酸二酐、二胺使用之成分之至少一部分亦可含有未反應單體。

【0048】

[步驟2]

步驟2，係將步驟1中得到之醯亞胺低聚物、以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者予以混合，使其聚合之步驟。

【0049】

將步驟1及步驟2整體中之二胺成分相對於四羧酸成分設為0.9~1.1莫耳較佳。

【0050】

步驟2中，使步驟1中得到之醯亞胺低聚物、四羧酸二酐、二胺聚合之方法沒有特別限制，可使用公知之方法。

就具體的反應方法而言，可列舉(1)將醯亞胺低聚物、以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者投入反應器，於0~120℃，較佳為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法；(2)將醯亞胺低聚物及溶劑投入反應器使其溶解後，投入四羧酸二酐及二胺中之至少一者，於0~120℃，較佳為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法等。

於80℃以下使其反應時，由於步驟2中得到之共聚物之分子量不會隨著聚合時之溫度歷程變動，且亦可抑制熱醯亞胺化之進行，故可安定地製造該共聚物。

【0051】

得到之溶液中之共聚物之濃度，宜為1~50質量%，更佳為3~35質量%，再更佳為5~30質量%。

【0052】

(係聚醯亞胺樹脂前驅物之聚醯胺酸之製造方法)

聚醯亞胺樹脂前驅物為聚醯胺酸之情況之較佳的聚醯亞胺樹脂前驅物之製造方法，係使四羧酸二酐與二胺於溶劑存在下進行反應而獲得聚醯胺酸之方法。

使四羧酸二酐與二胺聚合之方法沒有特別限制，可使用公知之方法。

就具體之反應方法而言，可列舉將含有二胺及溶劑之溶液、及四羧酸二酐投入反應器，於0~120℃，較佳為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法等。

將二胺成分相對於四羧酸成分設為0.9~1.1莫耳較佳。

於80℃以下使其反應時，由於聚醯胺酸之分子量不會隨著聚合時之溫度歷程變動，且亦可抑制熱醯亞胺化之進行，故可安定地製造該聚醯胺酸。

【0053】

得到之溶液中之聚醯胺酸之濃度，宜為1~50質量%，更佳為3~35質量%，再更佳為5~30質量%。

【0054】

(聚醯亞胺樹脂之製造方法)

直接獲得聚醯亞胺樹脂之情況之較佳的製造方法，係將四羧酸二酐與二胺於溶劑存在下進行反應而獲得聚醯亞胺樹脂之方法。

【0055】

使四羧酸二酐與二胺聚合之方法沒有特別限制，可使用公知之方法。

就具體的反應方法而言，可列舉(1)將含有二胺及溶劑之溶液、及四羧酸二酐投入反應器，因應於需要於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫以實施醯

亞胺化反應之方法；(2)將含有二胺及溶劑之溶液、及四羧酸二酐投入反應器，立即進行昇溫以實施醯亞胺化反應之方法等。

【0056】

醯亞胺化反應，使用迪安斯塔克裝置等，於製造時邊除去所生成之水邊進行反應較佳。藉由進行如此之操作，可進一步使聚合度及醯亞胺化率上昇。

【0057】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知之醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

就鹼觸媒而言，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、α-甲基吡啶、β-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒；氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，就酸觸媒而言，可列舉巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羥基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述醯亞胺化觸媒可單獨或組合2種以上使用。

上述之中，考量操作性之觀點，宜為鹼觸媒較佳，有機鹼觸媒更佳，選自於三乙胺及三乙二胺中之1種以上再更佳，三乙胺又再更佳。

【0058】

醯亞胺化反應之溫度，考量反應率及膠化等之抑制之觀點，宜為120~250℃，更佳為160~200℃。又，就反應時間而言，生成水開始餾出後，較佳為0.5~10小時。

【0059】

得到之溶液中之聚醯亞胺之濃度，宜為1~50質量%，更佳為3~35質量%，再更佳為5~30質量%。

【0060】

以下針對前述醯亞胺-醯胺酸共聚物、聚醯胺酸、聚醯亞胺樹脂之製造方法中使用之原料等進行說明。

【0061】

[四羧酸二酐]

作為前述製造方法中之原料使用之四羧酸二酐，宜為前述聚醯亞胺樹脂之構成單元A中所說明之四羧酸二酐。

就四羧酸二酐而言，可列舉酸二酐，但不限於此，若在提供前述構成單元A之範圍則亦可為其衍生物。就該衍生物而言，可列舉四羧酸(游離酸)及該四羧酸之烷基酯。該等之中宜為酸二酐。

【0062】

[二胺]

作為前述製造方法中之原料使用之二胺，宜為前述聚醯亞胺樹脂之構成單元B中所說明之二胺。

就二胺而言，可列舉二胺，但不限於此，若在提供前述聚合物中之構成單元B之範圍則亦可為其衍生物。就該衍生物而言，可列舉對應於二胺之二異氰酸酯。該等之中宜為二胺。

【0063】

[封端劑]

又，聚合物之製造中，除了前述四羧酸成分、二胺成分，尚可使用封端劑。就封端劑而言，前述醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造中，於步驟2中使用較佳。

就封端劑而言，宜為酸酐類、單胺類或二羧酸類。所導入之封端劑之投料量，相對於四羧酸成分1莫耳，宜為0.0001~20莫耳，更佳為0.1~10莫耳，再更佳為0.5~5莫耳。就單胺類封端劑而言，例如，推薦為甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、

苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、鄰胺基苯酚、間胺基苯酚、對胺基苯酚、鄰胺基苯甲酸、間胺基苯甲酸、對胺基苯甲酸等。該等之中，適合使用苄胺、苯胺、鄰胺基苯酚、間胺基苯酚、對胺基苯酚、鄰胺基苯甲酸、間胺基苯甲酸、對胺基苯甲酸。就二羧酸類封端劑而言，宜為二羧酸類較佳，其一部分亦可閉環。例如，推薦為鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氟鄰苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、環戊烷-1,2-二羧酸、4-環己烯-1,2-二羧酸、偏苯三甲酸酐等。該等之中，適合使用鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐。

【0064】

[溶劑]

聚合物之製造方法中使用之溶劑，只要可溶解所生成之聚合物即可。例如，可列舉非質子性溶劑、酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等。

【0065】

就非質子性溶劑之具體例而言，可列舉係環狀醯胺、鏈狀醯胺之醯胺系溶劑、含磷系醯胺系溶劑、含硫系溶劑、酮系溶劑、含有環狀酯之酯系溶劑等。

就環狀醯胺而言，可列舉N-甲基吡咯酮，N-甲基己內醯胺，1,3-二甲基咪唑啉酮等，較佳為N-甲基吡咯酮。

就鏈狀醯胺而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基尿素等。

就環狀酯而言，可列舉γ-丁內酯、γ-戊內酯等。

就其它酯系溶劑而言，可列舉乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等。

就含磷系醯胺系溶劑而言，可列舉六甲基磷醯胺、六甲基膦三醯胺等。

就含硫系溶劑而言，可列舉二甲基碸、二甲基亞碸、環丁碸等。

就酮系溶劑而言，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0066】

就苯酚系溶劑之具體例而言，可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。

就醚系溶劑之具體例而言，可列舉1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

就碳酸酯系溶劑之具體的例而言，可列舉碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等。

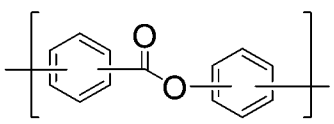
上述溶劑之中，宜為包含選自於由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為包含選自於由環狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，又再更佳為包含環狀酯。更具體而言包含選自於由N-甲基吡咯酮及γ-丁內酯構成之群組中之至少一種，又再更佳為包含γ-丁內酯。上述溶劑可單獨或混合2種以上使用。

【0067】

(聚醯亞胺樹脂前驅物)

前述聚醯亞胺樹脂之製造方法及後述疊層體之製造方法中，作為前述聚醯亞胺樹脂之原料使用之聚醯亞胺樹脂前驅物，具有下述通式(1)之結構單元較佳。

[化10]

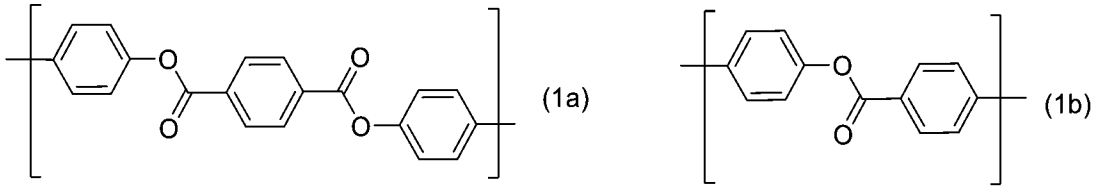


(1)

【0068】

前述聚醯亞胺樹脂前驅物，宜為具有式(1)之結構單元，更佳為具有選自於由下式(1a)之結構單元及下式(1b)之結構單元構成之群組中之至少1者之結構單元，再更佳為具有下式(1b)之結構單元。

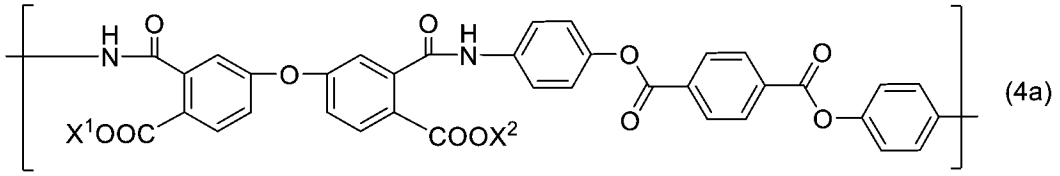
[化11]

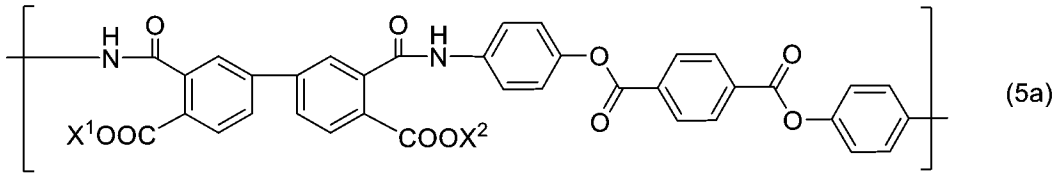


【0069】

具有式(1a)之結構單元之聚醯亞胺樹脂前驅物，更佳為包含選自於由下式(4a)表示之重複單元及下式(5a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，再更佳為包含下式(4a)表示之重複單元，又再更佳為包含下式(4a)表示之重複單元及下式(5a)表示之重複單元。

[化12]





式(4a)及式(5a)中，X^1及X^2各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基或碳數3~9之烷基矽基。

【0070】

且，所謂聚醯亞胺樹脂前驅物中之「重複單元」，係含有1個來自四羧酸二酐之構成單元及1個來自二胺之構成單元之醯胺酸單元。

前述式(4a)及前述式(5a)中，X^1及X^2各自獨立地為選自於由氫原子、碳數1~6之烷基及碳數3~9之烷基矽基構成之群組中之至少1者，宜為選自於由氫原子及碳數1~6之烷基構成之群組中之至少1者，更佳為氫原子。

式(4a)表示之重複單元相對於式(4a)表示之重複單元及式(5a)表示之重複單元之合計之比率，宜為30~100莫耳%，考量透明性之觀點，更佳為40~100莫耳%，再更佳為50~100莫耳%，又再更佳為60~100莫耳%，又再更佳為70~100莫耳%，又再更佳為80~100莫耳%，又再更佳為90~100莫耳%，亦可為100莫耳%。又，考量耐熱性及強度之觀點，更佳為30~90莫耳%，再更佳為30~80莫耳%，又再更佳為30~70莫耳%，又再更佳為30~60莫耳%，又再更佳為30~50莫耳%。

【0071】

考量耐熱性、機械強度之觀點，式(4a)表示之重複單元及式(5a)表示之重複單元之合計，相對於前述聚醯亞胺樹脂前驅物之全部重複單元，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下。再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、機械強度之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0072】

式(4a)表示之重複單元，相對於前述聚醯亞胺樹脂前驅物之全部重複單元，考量透明性之觀點，宜為40莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，再更佳為60莫耳%以上，又再更佳為70莫耳%以上，又再更佳為80莫耳%以上，又再更佳為90莫耳%以上。上限為100莫耳%以下。

【0073】

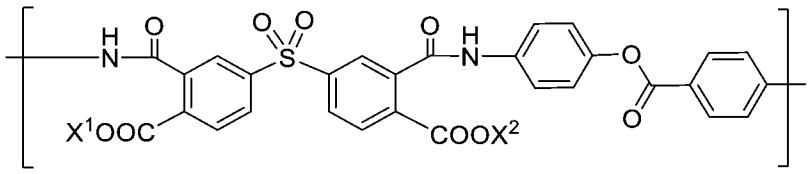
聚醯亞胺樹脂前驅物中，亦可包含式(4a)表示之重複單元及通式(5a)表示之重複單元以外之重複單元。

式(4a)表示之重複單元及通式(5a)表示之重複單元以外之重複單元之含量，相對於前述聚醯亞胺樹脂前驅物之全部重複單元，宜為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，再更佳為10莫耳%以下，又再更佳為5莫耳%以下，又再更佳為1莫耳%以下，又再更佳為0莫耳%，不包含又再更佳。

【0074】

具有式(1b)之結構單元之前述聚醯亞胺樹脂前驅物，宜為包含下式(4b)表示之重複單元。

[化13]



(4b)

式(4b)中，X^1及X^2各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基或碳數3~9之烷基矽基。

【0075】

前述式(4b)中，X^1及X^2各自獨立地為選自於由氫原子、碳數1~6之烷基及碳數3~9之烷基矽基構成之群組中之至少1者，宜為選自於由氫原子及碳數1~6之烷基構成之群組中之至少1者，更佳為氫原子。

考量耐熱性、機械強度之觀點，式(4b)表示之重複單元，相對於前述聚醯亞胺樹脂前驅物之全部重複單元，宜為50莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為70莫耳%以上100莫耳%以下。再更佳為80莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為90莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為95莫耳%以上100莫耳%以下，又再更佳為99莫耳%以上100莫耳%以下，亦可為100莫耳%，考量耐熱性、密合性之觀點，100莫耳%又再更佳。

【0076】

聚醯亞胺樹脂前驅物中，亦可包含式(4b)表示之重複單元以外之重複單元。

式(4b)表示之重複單元以外之重複單元之含量，相對於前述聚醯亞胺樹脂前驅物之全部重複單元，宜為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下，再更佳為20莫耳%以下，又再更佳為10莫耳%以下，又再更佳為5莫耳%以下，又再更佳為1莫耳%以下，又再更佳為0莫耳%，不包含又再更佳。

【0077】

前述聚醯亞胺樹脂前驅物，如前所述，又再更佳為包含選自於由式(4a)表示之重複單元、式(5a)表示之重複單元、及式(4b)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，又再更佳為包含式(4b)表示之重複單元。藉由包含式(4b)表示之重複單元，製備清漆時可溶解於所有溶劑，尤其可良好地溶解於酯系溶劑故為較佳。

【0078】

且，前述聚醯亞胺樹脂前驅物為醯亞胺-醯胺酸共聚物時，包含本部份所說明之重複單元、及聚醯亞胺樹脂之部分所說明之重複單元較佳。具體而言，就醯亞胺部分而言，宜為包含選自於由式(2b)表示之重複單元、式(2a)表示之重複單元及式(3a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，更佳為包含選自於由式(2b)表示之重複單元及下式(2a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，再更佳為包含式(2b)表示之重複單元。且，就醯胺酸部分而言，宜為包含選自於由式(4b)表示之重複單元、式(4a)表示之重複單元及式(5a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，更佳為包含選自於由式(4b)表示之重複單元及下式(4a)表示之重複單元構成之群組中之至少1者，再更佳為包含式(4b)表示之重複單元。

【0079】

<清漆>

本發明之疊層體，係藉由具有於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟之疊

層體之製造方法而得較佳。且，前述聚醯亞胺樹脂或前述聚醯亞胺樹脂前驅物具有前述通式(1)之結構單元。

以下針對疊層體之製造使用之清漆進行說明，含有構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑之清漆、及含有構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂之前驅物及有機溶劑之清漆之較佳的清漆皆相同，故以下一併稱為「清漆」進行說明。

【0080】

清漆，包含前述聚醯亞胺樹脂及有機溶劑、或包含聚醯亞胺樹脂前驅物及有機溶劑。

溶劑若為聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物會溶解者即可，沒有特別受限，就聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物之製造使用之溶劑而言，將上述化合物單獨或混合2種以上使用較佳。上述溶劑之中，宜為包含選自於由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為包含環狀醯胺，再更佳為包含N-甲基吡咯酮。

清漆，亦可為利用上述聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物之製造方法得到之聚醯亞胺樹脂溶液或聚醯亞胺樹脂前驅物溶液自身，亦可為進一步追加溶劑者，亦可為藉由濃縮等而減少了溶劑者。

【0081】

含有聚醯亞胺樹脂前驅物之清漆時，考量使醯胺酸部分之醯亞胺化效率良好地進行之觀點，清漆可進一步含有醯亞胺化觸媒及脫水觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，只要係沸點為40℃以上180℃以下之醯亞胺化觸媒即可，可列舉沸點為180℃以下之胺化合物為較佳者。若係沸點為180℃以下之醯亞胺化觸媒，則於疊層體形成後，不會有於高溫之乾燥時獲得之聚醯亞胺膜著色，外觀損害之擔

憂。又，若係沸點為40℃以上之醯亞胺化觸媒，則可避免在充分地進行醯亞胺化前揮發之可能性。

就作為醯亞胺化觸媒之適合使用之胺化合物而言，可列舉吡啶或甲基吡啶。上述醯亞胺化觸媒可單獨或組合2種以上使用。

就脫水觸媒而言，可列舉乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等酸酐；二環己基碳二亞胺等碳二亞胺化合物等。該等可單獨或組合2種以上使用。

【0082】

清漆中含有之聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有溶劑溶解性，故可作為高濃度之清漆。就清漆而言，包含聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物1~40質量%較佳，包含3~40質量%更佳，包含5~30質量%再更佳。清漆之黏度宜為0.1~200Pa·s較佳，1~20Pa·s更佳。清漆之黏度，係使用E型黏度計於25℃測定之值。

又，清漆，於不損害聚醯亞胺薄膜之所需特性之範圍，亦可包含無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性劑、流平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合引發劑、感光劑等各種添加劑。

【0083】

<無機膜>

本發明之疊層體，具有：具有高低差之支撐基材、及前述支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，前述聚醯亞胺樹脂層上具有無機膜較佳。

就前述無機膜而言，較佳為包含矽。前述無機膜，包含選自於由氧化矽及氮化矽構成之群組中之至少一者更佳，前述無機膜，係由選自於由氧化矽及氮化矽構成之群組中之至少一者構成再更佳，前述無機膜係氧化矽或氮化矽又再更佳，氮化矽又再更佳。藉由前述無機膜為氮化矽，可充分發揮本發明之效果，

成為成膜性及耐熱性優良者。再者就氮化矽而言，阻隔性、化學安定性亦優良，故作為本發明之疊層體使用之無機膜為優良。

前述無機膜係絕緣膜。即，前述無機膜係會發揮疊層體中之絕緣膜、及阻隔膜之功能者，亦會發揮緩衝膜之功能。

【0084】

前述無機膜之厚度，宜為1~1,000nm，更佳為1~400nm，再更佳為10~300nm，又再更佳為20~200nm。

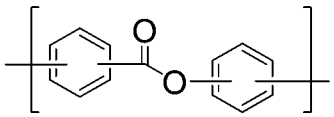
【0085】

[疊層體之製造方法]

本發明之疊層體，若具有前述構成，可藉由任何製造方法獲得，藉由以下方法製造較佳。

具體而言，係具有於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟之疊層體之製造方法，前述聚醯亞胺樹脂或前述聚醯亞胺樹脂前驅物藉由具有下述通式(1)之結構單元之疊層體之製造方法製造較佳。

[化14]



(1)

【0086】

本製造方法中之具有高低差之支撐基材、聚醯亞胺樹脂清漆、聚醯亞胺樹脂前驅物清漆、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂前驅物，係如本說明書中所說明之前述者，較佳的範圍亦如本說明書中所說明之前述者。

【0087】

(獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟)

本製造方法中，具有：首先，於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟。

藉由本步驟，可獲得於具有高低差之支撐基材上疊層了聚醯亞胺樹脂層之疊層體。

加熱溫度，宜為300℃以上，更佳為300~500℃。又，加熱時間，宜為1分鐘~6小時，更佳為10分鐘~3小時，再更佳為20分鐘~2小時。

且，為了除去清漆中含有之溶劑，亦可於加熱至300℃以上前，於60~250℃進行預備加熱。預備加熱之溫度，宜為60~250℃，更佳為70~180℃。又，預備加熱時間，宜為1分鐘~6小時，更佳為5分鐘~2小時，再更佳為10分鐘~1小時。預備加熱亦可進行多次。

加熱環境，可列舉空氣、氮氣、氧氣、氫氣、氮氣/氫氣混合氣體等，為了抑制得到之聚醯亞胺樹脂之著色，氧濃度為100ppm以下之氮氣、含有氫濃度為0.5%以下之氮氣/氫氣混合氣體較佳。

【0088】

(研磨步驟)

本發明之疊層體，係於具有高低差之支撐基材上具有聚醯亞胺樹脂層者，為了提高疊層體表面之平坦性，使晶圓彼此之接合精度提升，亦可將前述步驟中獲得之疊層體之聚醯亞胺樹脂層之表面予以研磨。即，本發明之疊層體之製造方法中，前述步驟後，更具有將前述聚醯亞胺樹脂層之和接觸支撐基材之面為相反之面予以研磨之步驟較佳。

【0089】

本步驟中使用之研磨方法沒有特別受限，就本步驟中使用之較佳之研磨方法而言，可列舉機械研磨、化學研磨、化學機械研磨，考量使平坦性提升之觀點，化學機械研磨更佳，亦可組合該等中之2種以上進行。

化學機械研磨(CMP)中使用之漿體，因應於所需之平坦度，使用分散了適當之粒徑之粒子之漿體較佳。就漿體而言，氧化鋁、二氧化矽、碳化矽之水系分散液較佳，氧化鋁漿體更佳，該等亦可使用2種以上。又，利用粒徑大者實施粗研磨，利用粒徑小者實施最後研磨更佳，亦可將研磨步驟分為3階段以上。

研磨墊，取決於前述疊層體之大小、用途、漿體等適當選擇即可，宜為胺基甲酸酯墊等。

機械研磨，可使用研磨紙、研磨帶、研磨機等。就固定於研磨紙等之砥粒而言，宜為金剛石、氧化鋁等。

【0090】

(疊層無機膜之步驟)

本發明之疊層體，係於具有高低差之支撐基材上具有聚醯亞胺樹脂層者，且於前述聚醯亞胺樹脂層上，亦可具有無機膜。本發明之疊層體具有無機膜時，較佳為於獲得前述聚醯亞胺樹脂層之步驟、或研磨步驟後，更具有疊層無機膜之步驟。

無機膜，亦可藉由任何方法進行疊層，藉由濺鍍、CVD成膜、或真空蒸鍍進行疊層較佳。

[實施例]

【0091】

以下藉由實施例具體說明本發明。惟，本發明不因該等實施例而有任何限制。

【0092】

<聚醯亞胺樹脂之物性>

(1)聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度

構成實施例及比較例之疊層體中之聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度如以下進行測定。

將實施例及比較例(聚醯胺酸清漆之製造)中獲得之聚醯胺酸清漆塗佈至支撐基材(4吋矽晶圓)上，以加熱板保持100℃、10分鐘，其後，於熱風乾燥機中、氮氣環境下，以昇溫速度5℃/分鐘昇溫至400℃，於400℃加熱30分鐘，使溶劑蒸發，使其進行熱醯亞胺化，而獲得厚度10μm之聚醯亞胺薄膜。

針對得到之聚醯亞胺薄膜，使用日立先端科技股份公司製之熱機械的分析裝置「TMA 7100C」，於試樣尺寸4mm×20mm、拉伸模式，並以荷重50mN、昇溫速度10℃/分鐘之條件，由40℃昇溫至500℃來實施TMA測定，並將觀察到延伸之反曲點處，利用外插定義為玻璃轉移溫度(Tg)。玻璃轉移溫度(Tg)之值越大，耐熱性越優良。

聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度顯示於表1。

【0093】

<處理評價>

針對疊層體之處理評價係藉由以下所示之方法進行。

(1)密合性

針對實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)，根據ASTM D3359，來實施密合性之測定。具體而言，利用以下條件進行百格試驗，來評價密合性。

(後烘烤後密合性)

對實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)使用刀具導軌及美工刀，對聚醯亞胺樹脂層畫上到達支撐基材之10條×10條(100格(1格之大小1mm×1mm))之切口。對由切口得到之格子部(百格部)以膠帶(NICHIBAN股份公司製，Cellotape(註冊商標)，CT-24)平貼使格子部+20mm之範

圍沒有氣泡進入等。將貼附之膠帶於0.5~1秒間予以剝離，觀察格子部之狀態，計算未剝離而殘留之格數。殘留之格數越多，密合性越高。且，評價基準如下。

A：殘留之格數為100格中80格以上

B：殘留之格數為100格中50格以上且未達80格

D：殘留之格數為100格中未達50格

(退火後密合性)

將實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)進一步加熱，並於400℃退火3小時。

對退火後之疊層體使用刀具導軌及美工刀，對聚醯亞胺樹脂層畫上到達支撐基材之10條×10條(100格(1格之大小1mm×1mm))之切口。對由切口得到之格子部(百格部)以膠帶(NICHIBAN股份公司製，Cellotape(註冊商標)，CT-24)平貼使格子部+20mm之範圍沒有氣泡進入等。將貼附之膠帶於0.5~1秒間予以剝離，觀察格子部之狀態，計算未剝離而殘留之格數。殘留之格數越多，密合性越高。且，評價基準如下。

A：殘留之格數為100格中80格以上

B：殘留之格數為100格中50格以上且未達80格

D：殘留之格數為100格中未達50格

【0094】

(2)填埋性

將實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)之高低差部切斷，將疊層體之高低差下部之角隅之部分，利用掃描電子顯微鏡(SU8000，日立先端科技股份公司製)並將倍率設定為5000倍進行觀察，來評價樹脂對於具有高低差之支撐基材之填埋性。利用以下基準進行評價。

A：於支撐基材與樹脂之間未觀察到空間

D：於支撐基材與樹脂之間觀察到空間

【0095】

(3)平坦性

將實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)之聚醯亞胺樹脂層側利用以下3種方法中之任意者予以研磨。研磨後，將疊層體之高低差部切斷，使用數位顯微鏡 VHX-7000(keyence股份公司製)，將剖面放大，測定於聚醯亞胺樹脂層之支撐基材之高低差下部上形成之聚醯亞胺樹脂層之最薄部分與於支撐基材之高低差上部上形成之聚醯亞胺樹脂層之最厚部分之高度之差，並利用下述基準進行評價。且，前述「高度」，係由在支撐基材之高低差下部之面所形成之平面至垂直方向之聚醯亞胺樹脂層表面之長度。前述高度之差越小，平坦性越優良。且，將聚醯亞胺樹脂層對支撐基材之密合性不良，研磨時聚醯亞胺樹脂層會剝離者評為D。

A：高低差下部與高低差上部之高度之差為1.0μm以下

B：高低差下部與高低差上部之高度之差超過1.0μm且為2.0μm以下

C：高低差下部與高低差上部之高度之差超過2.0μm

D：研磨時會剝離而無法研磨

(研磨方法1：機械研磨)

對聚醯亞胺樹脂層使用研磨紙來研磨聚醯亞胺樹脂。具體而言，係以「研磨紙#2500(6μm)，荷重100g，2分鐘」、「金剛石薄膜(2μm)，荷重100g，2分鐘」、「金剛石薄膜(0.5μm)，荷重100g，2分鐘」研磨聚醯亞胺樹脂層。

(研磨方法2：CMP1)

對聚醯亞胺樹脂層使用氧化鋁漿體來研磨聚醯亞胺樹脂。具體而言，係以「粒徑1.5μm之氧化鋁漿體，研磨壓力5.3psi，轉速100rpm，4分30秒」研磨聚醯亞胺樹脂層。

(研磨方法3：CMP2)

對聚醯亞胺樹脂層使用氧化鋁漿體來研磨聚醯亞胺樹脂。具體而言，係以「粒徑1.5μm之氧化鋁漿體，研磨壓力5.3psi，轉速100rpm，1分30秒」、「粒徑100nm之二氧化矽漿體，研磨壓力5.3psi，轉速100rpm，5分鐘」研磨聚醯亞胺樹脂層。

(研磨方法4：機械研磨/研磨機)

對聚醯亞胺樹脂層使用半導體晶圓之研削裝置來研磨聚醯亞胺樹脂。具體而言，安裝粗糙度粒度＃6000之刃，以研磨速度0.1μm/s，主軸轉速2000rpm，載物台轉速100rpm研磨聚醯亞胺樹脂層。

【0096】

(4)無機膜成膜性(成膜性之評價)

於實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)之聚醯亞胺樹脂層上以濺鍍成膜了1000Å的作為無機膜之SiN。

藉由目視評價成膜後之疊層體之無機膜之裂痕之有無。不使用顯微鏡所評價之結果未觀察到裂痕的話，進一步以顯微鏡(倍率100倍)進行評價。裂痕之大小越小，則成膜時不會狀態不佳，耐熱性高，係良好。不具有裂痕的話，成膜時不會狀態不佳，耐熱性更高，係良好。

A：即使以顯微鏡放大為100倍，於無機膜仍未觀察到裂痕。

D：目視未於無機膜觀察到裂痕，但若以顯微鏡放大為100倍則會於無機膜觀察到裂痕。

E：藉由目視於無機膜觀察到裂痕。

【0097】

(5)退火耐性(耐熱性之評價)

於實施例及比較例中得到之疊層體(具有高低差之支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)之聚醯亞胺樹脂層上以濺鍍成膜了1000Å的作為無機膜之SiN，將得到之疊層體(支撐基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)予以加熱，並於400℃退火3小時。

藉由目視評價退火處理後之疊層體(支撐基材/聚醯亞胺樹脂/無機膜)之無機膜之裂痕之有無。藉由目視及顯微鏡進行評價。不使用顯微鏡所評價之結果未觀察到裂痕的話，進一步以顯微鏡(倍率100倍)進行評價。裂痕之大小越小，成膜時不會狀態不佳，耐熱性高，係良好。不具有裂痕的話，成膜時不會狀態不佳，耐熱性更高，係良好。

A：即使以顯微鏡放大為100倍，於無機膜仍未觀察到裂痕。

D：目視未於無機膜觀察到裂痕，但若以顯微鏡放大為100倍則會於無機膜觀察到裂痕。

E：藉由目視於無機膜觀察到裂痕。

【0098】

實施例及比較例中使用之四羧酸成分及二胺成分、以及其簡稱等如下。

<四羧酸成分>

ODPA：4,4’-氧基二鄰苯二甲酸酐(Manac股份公司製，式(a1)表示之化合物)

s-BPDA：3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐(三菱化學股份公司製，式(a2)表示之化合物)

DSDA：3,3’,4,4’-二苯基碸四羧酸二酐(ChinaTech Chemical (Tianjin) Co., Ltd.製，式(a3)表示之化合物)

PMDA：均苯四甲酸酐(東京化成工業股份公司製)

<二胺成分>

4-BAAB：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(日本純良藥品股份公司製，式(b1)表示之化合物)

APTP：雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯(東京化成工業股份公司製，式(b2)表示之化合物)

PPD：對苯二胺

【0099】

實施例及比較例中使用之溶劑及觸媒之簡稱等如下。

NMP：N-甲基-2-吡咯酮(東京純藥工業股份公司製)

GBL：γ-丁內酯(三菱化學股份公司製)

【0100】

<疊層體(支撐基材/聚醯亞胺樹脂層)之製造>

實施例1

(聚醯胺酸清漆之製造)

於具備了安裝有不鏽鋼製半月型攪拌葉片、氮氣導入管、冷卻管之迪安斯塔克、溫度計、玻璃製端蓋之1L之5口圓底燒瓶，投入APTP 34.836g(0.100莫耳)、NMP 294.927g，於系內溫度50℃，氮氣環境下，以轉速200rpm進行攪拌而獲得溶液。

於該溶液中，批次投入ODPA 15.511g(0.050莫耳)、s-BPDA 14.711g(0.050莫耳)、及NMP 73.732g，以加熱包在保持50℃之狀態攪拌3小時，其後，投入NMP 108.429g，而獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆。

【0101】

(聚醯亞胺樹脂層及疊層體之製造)

然後在具有高低差之支撐基材(4吋矽晶圓(高低差：10μm，高低差下部之距離：280μm)及成膜了SiN之4吋矽晶圓(高低差：10μm，高低差下部之距離：280μm))上，塗佈得到之聚醯胺酸清漆，並以加熱板於80℃保持20分鐘。其後，於熱風乾燥機中，氮氣環境下，以昇溫速度5℃/分鐘昇溫至400℃。於400℃加熱60分鐘，

來使溶劑蒸發，使其進行熱醯亞胺化，而於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，得到了疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0102】

實施例2

將ODPA及s-BPDA變更為s-BPDA 294.22g(0.100莫耳)，並變更稀釋之NMP之量，除此之外，以與實施例1相同之方式，獲得固體成分濃度5質量%之聚醯胺酸清漆，於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，而獲得疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0103】

實施例3

將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 35.828g(0.100莫耳)，將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，並變更稀釋之NMP之量，除此之外，以與實施例1相同之方式，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆，於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，而獲得疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0104】

實施例4

將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 25.080g(0.070莫耳)、PMDA 6.544g(0.030莫耳)，將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，並變更稀釋之NMP之量，除此之外，以與實施例1相同之方式，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆，於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，而獲得疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0105】

實施例5

將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 17.914g(0.050莫耳)、PMDA 10.906g(0.050莫耳)，將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，並變更稀釋之NMP之量，除此之外，以與實施例1相同之方式，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆，於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，而獲得疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0106】

比較例1

將ODPA及s-BPDA變更為s-BPDA 294.22g(0.100莫耳)，將APTP變更為PPD 10.814g(0.100莫耳)，除此之外，以與實施例1相同之方式，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆，於支撐基材上形成聚醯亞胺樹脂層，而獲得疊層體。得到之疊層體之評價結果顯示於表1。

【0107】

[表1]

表1

				實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1
聚醯亞胺樹脂(*1)	四羧酸成分	ODPA	式(a1)	50	-	-	-	-	-
		s-BPDA	式(a2)	50	100	-	-	-	100
		DSDA	式(a3)	-	-	100	70	50	-
		PMDA	-	-	-	-	30	50	-
	二胺成分	4-BAAB	式(b1)	-	-	100	100	100	-
		APTP	式(b2)	100	100	-	-	-	-
		PPD	-	-	-	-	-	-	100
	玻璃轉移溫度(℃)			445	434	439	423	424	449
製程評價	密合性(百格試驗)	後烘烤後	矽晶圓	A	A	A	A	A	D
			SiN成膜矽晶圓	A	A	A	A	A	D
		退火後	矽晶圓	A	A	A	A	A	D
			SiN成膜矽晶圓	A	A	A	A	A	D
	填埋性		-	A	A	A	A	A	D
	平坦性	研磨方法	-	機械研磨 / CMP 1	機械研磨	CMP 2	CMP 2	機械研磨 / CMP 2 / 研磨機	機械研磨
		評價結果	-	A / A	A	A	A	A / A / B	D
	無機膜成膜性		-	A	A	A	A	A	A
	退火耐性		-	A	A	A	A	A	A

(*1)聚醯亞胺樹脂欄之數字表示各成分中之莫耳比。

【0108】

如表1所示，可知實施例之疊層體，耐熱性、密合性、高低差填埋性、平坦性優良。因此，本發明之疊層體具有如上之性質，故作為半導體處理中之疊層體係有用。

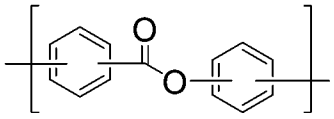
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種疊層體，具有：

具有高低差之支撐基材、及於該支撐基材上之聚醯亞胺樹脂層，

構成該聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂具有下述通式(1)之結構單元，且玻璃轉移溫度為300℃以上，


(1)。

【請求項2】

如請求項1之疊層體，其中，該聚醯亞胺樹脂層上具有含矽之無機膜。

【請求項3】

如請求項1或2之疊層體，其中，該支撐基材之高低差之高度為0.1~50μm。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之疊層體，其中，該聚醯亞胺樹脂層之膜厚為0.5~300μm。

【請求項5】

如請求項2至4中任一項之疊層體，其中，該無機膜係氧化矽或氮化矽。

【請求項6】

如請求項2至5中任一項之疊層體，其中，該無機膜之厚度為1~1,000nm。

【請求項7】

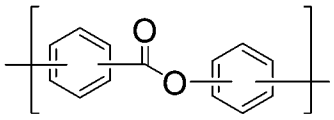
如請求項1至6中任一項之疊層體，其中，該支撐基材係矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁或金剛石。

【請求項8】

一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於具有高低差之支撐基材上塗佈聚醯亞胺樹脂清漆或聚醯亞胺樹脂前驅物清漆，並加熱而獲得聚醯亞胺樹脂層；

該聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有下述通式(1)之結構單元，


(1)。

【請求項9】

如請求項8之疊層體之製造方法，更具有下列步驟：

將該聚醯亞胺樹脂層之和接觸支撐基材之面為相反之面予以研磨。

【請求項10】

如請求項8或9之疊層體之製造方法，更具有下列步驟：

於該疊層體上疊層無機膜。