(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
2025年2月20日(20.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/037570 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
H01L 21/31 (2006.01) *H01L 21/318* (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/028361

(22) 国際出願日： 2024年8月8日(08.08.2024)

(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 2023-132313 2023年8月15日(15.08.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安孫子 洋平(**ABIKO Yohei**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 岡田 佳奈(**OKADA Kana**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 安福 悠(**YASUFUKU Haruka**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 小川 俊(**OGAWA Shun**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 石井 健太郎(**ISHII Kentaro**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 米浜 伸一(**YONEHAMA Shinichi**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) **Title:** LAMINATE

(54) 発明の名称： 積層体

(57) **Abstract:** Provided is a laminate including: a support substrate; a polyimide resin layer on the support substrate; and an inorganic film on the polyimide resin layer, wherein the glass transition temperature of a polyimide resin constituting the polyimide resin layer is 300°C or higher, and the stress of the inorganic film is a compressive stress. Also provided is a laminate manufacturing method including: a step for applying a polyimide resin varnish or a polyimide resin precursor varnish onto a support substrate, and applying heat thereto to obtain a polyimide resin layer; and a step for further forming an inorganic film having a compressive stress on the polyimide resin layer.

(57) 要約：支持基材と、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が３００℃以上であり、前記無機膜の応力が圧縮応力である積層体、及び、支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有し、更に前記ポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する工程を有する積層体の製造方法。

WO 2025/037570 A1

［続葉有］

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 ： 積層体

技術分野

[0001]　本発明は積層体及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　半導体分野においては、３次元実装技術の進歩に伴い、ＴＳＶ形成、裏面配線工程、ＣＶＤ、ハイブリッド接合等のプロセスに耐える材料が求められている。

従来から、ポリイミド樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性、絶縁性を有することから、電気・電子部品等の分野において様々な利用が検討されており、上記絶縁膜としても利用が試みられている。

一方で、ポリイミド等の樹脂材料は、吸湿や分解による脱ガス等の懸念から単独で使用されることは少なく、ＳｉＯやＳｉＮ等の無機膜がバッファー層やバリア層として使用される。

たとえば、特許文献１には、無色透明性、低残留応力、機械的物性、熱物性、曲げ耐性の向上を目的として、ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンとシロキサン構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化して形成され、１５０～３８０℃にガラス転移温度を有し、イミド基濃度が２．００～３．７０ｍｍｏｌ／ｇであるポリイミドフィルム、ポリイミド膜と支持体を具備する積層体、ポリイミド膜及び無機膜を具備するフレキシブル基板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１４／０９８２３５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　半導体分野においては、上記のように無機膜をポリイミド等の樹脂材料に

積層して使用されるため、この積層物には高い成膜性が求められている。特にＣＶＤやハイブリッド接合（Ｃｕ－Ｃｕ接合）では、更に３００℃以上のより高い耐熱性が必要となっている。

無機膜成膜後に、無機膜成膜温度より高い温度がかかるプロセスでは、耐熱性が高いポリイミドであっても、クラックや剥がれ等の不具合が発生することがあった。

そのため、高温プロセスに適用可能なポリイミド樹脂と無機膜と支持基材からなる積層体が必要とされていた。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、成膜性に優れ、更に耐熱性に優れる積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、支持基材上にガラス転移温度が３００℃以上であるポリイミド樹脂層を有し、更に、応力が圧縮応力である無機膜を有する積層体によって、上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明は、下記の［１］～［８］に関する。

［１］支持基材と、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が３００℃以上であり、前記無機膜の応力が圧縮応力である、積層体。

［２］前記無機膜がケイ素を含む、前記［１］に記載の積層体。

［３］前記無機膜が酸化シリコン又は窒化シリコンである、前記［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］前記ポリイミド樹脂層の膜厚が、０．５～３００μｍである、前記［１］～［３］のいずれか１つに記載の積層体。

［５］前記無機膜の厚さが１～１，０００ｎｍである、前記［１］～［４］のいずれか１つに記載の積層体。

［６］前記支持基材がケイ素を含む、前記［１］～［５］のいずれか１つに記載の積層体。

［７］前記支持基材が、シリコン、炭化ケイ素、窒化ガリウム、酸化ガリウム、窒化アルミニウム又はダイヤモンドである、前記［１］～［６］のいずれか１つに積層体。

［８］支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有し、更に前記ポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する工程を有する積層体の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、成膜性に優れ、更に耐熱性に優れる積層体を提供することができる。本発明の積層体は、以上のような性質を有するため、半導体プロセスにおける積層体として有用である。すなわち、本発明の積層体は、半導体メモリー、ＬＳＩの積層、ＣＭＯＳイメージセンサー、ＭＥＭＳ封止、光学デバイス、ＬＥＤ用途等の積層体として有用である。

発明を実施するための形態

[0008] ［積層体］

本発明の積層体は、支持基材と、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が３００℃以上であり、前記無機膜の応力が圧縮応力である、積層体である。

[0009] ＜支持基材＞

本発明の積層体は、支持基材を有する。

前記支持基材は、好ましくは、シリコン、炭化ケイ素、窒化ガリウム、酸化ガリウム、窒化アルミニウム又はダイヤモンドであり、より好ましくはシリコンである。

前記支持基材がシリコンであることによって、特に本発明の積層体の効果である成膜性と耐熱性に優れるものとなる。更にシリコンは、結晶生成過程における収率や原料の入手性にも優れることから本発明における支持基材として優れている。

[0010] 前記支持基材の厚さは、好ましくは１μｍ～１ｍｍであり、より好ましくは２μｍ～９００μｍであり、更に好ましくは１０～８００μｍであり、より更に好ましくは１００～７００μｍである。支持基材が複数ある場合、上記厚さはそれぞれの支持基材の厚さであり、複数の支持基材の厚さは、同じであっても異なっていてもよい。

前記支持基材の形状は、特に制限されない。例えば、前記支持基材がシリコン基板である場合、層間絶縁層（Ｌｏｗ－ｋ膜）が形成されたシリコン基板であってもよい。

層間絶縁層としては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等が挙げられ、シリコン窒化膜が好ましい。

[0011] ＜ポリイミド樹脂層及びポリイミド樹脂＞

本発明の積層体は、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有する。

前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が３００℃以上である。

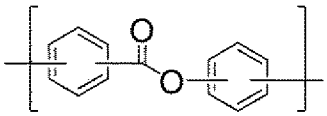
[0012] 前記ポリイミド樹脂層の膜厚は、好ましくは０．５～３００μｍであり、より好ましくは１～１００μｍであり、更に好ましくは１～５０μｍであり、より更に好ましくは１～３０μｍであり、より更に好ましくは５～２０μｍである。

[0013] 前記ポリイミド樹脂のガラス転移温度は３００℃以上である。前記ポリイミド樹脂のガラス転移温度は、好ましくは３５０℃以上であり、より好ましくは３８０℃以上であり、更に好ましくは４００℃以上であり、より更に好ましくは４２０℃以上であり、より更に好ましくは４３０℃以上であり、より更に好ましくは４４０℃以上である。上限に制限はないが、好ましくは５５０℃以下である。前記ポリイミド樹脂のガラス転移温度が上記の範囲であることで本発明の積層体が耐熱性に優れるものとなり、半導体プロセスにおける積層体として有用となる。

[0014] 前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が３００℃以上であれば、その構造には制限はないが、前記ポリイミド樹脂は、

好ましくは、下記一般式（１）の構造単位を有する。

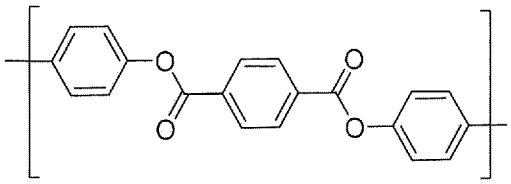
[化1]



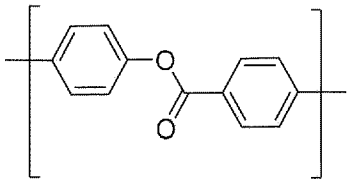
(1)

[0015] 前記ポリイミド樹脂は、好ましくは、式（１）の構造単位を有するが、より好ましくは下記式（１ａ）の構造単位及び下記式（１ｂ）の構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの構造単位を有し、更に好ましくは下記式（１ｂ）の構造単位を有する。

[化2]



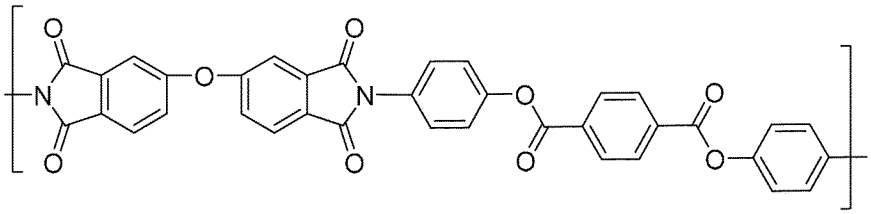
(1a)



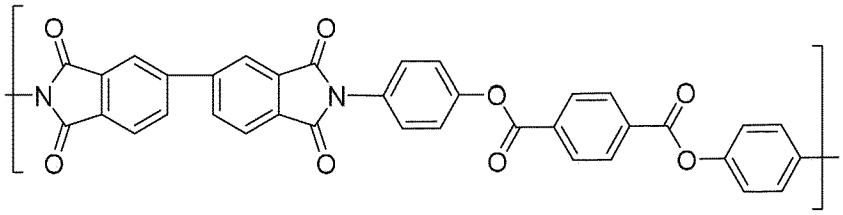
(1b)

[0016] 式（１ａ）の構造単位を有するポリイミド樹脂は、更に好ましくは下記式（２ａ）で表される繰り返し単位及び下記式（３ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より更に好ましくは下記式（２ａ）で表される繰り返し単位を含み、より更に好ましくは下記式（２ａ）で表される繰り返し単位及び下記式（３ａ）で表される繰り返し単位を含む。

[化3]



(2a)



(3a)

[0017] なお、ポリイミド樹脂における「繰り返し単位」とは、１つのテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位と１つのジアミンに由来する構成単位を

含むイミド単位である。

式（２ａ）で表される繰り返し単位と式（３ａ）で表される繰り返し単位の合計に対する式（２ａ）で表される繰り返し単位の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、透明性の観点からは、より好ましくは４０～１００モル％であり、更に好ましくは５０～１００モル％であり、より更に好ましくは６０～１００モル％であり、より更に好ましくは７０～１００モル％であり、より更に好ましくは８０～１００モル％であり、より更に好ましくは９０～１００モル％であり、１００モル％であってもよい。また、耐熱性と強度の観点からは、より好ましくは３０～９０モル％であり、更に好ましくは３０～８０モル％であり、より更に好ましくは３０～７０モル％であり、より更に好ましくは３０～６０モル％であり、より更に好ましくは３０～５０モル％である。

[0018] 耐熱性、機械強度の観点から、式（２ａ）で表される繰り返し単位及び式（３ａ）で表される繰り返し単位の合計は、前記ポリイミド樹脂の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下である。更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、機械強度の観点から、より更に好ましい。

[0019] 式（２ａ）で表される繰り返し単位は、前記ポリイミド樹脂の全繰り返し単位に対して、透明性の観点からは、好ましくは４０モル％以上であり、より好ましくは５０モル％以上であり、更に好ましくは６０モル％以上であり、より更に好ましくは７０モル％以上であり、より更に好ましくは８０モル％以上であり、より更に好ましくは９０モル％以上である。上限は１００モル％以下である。

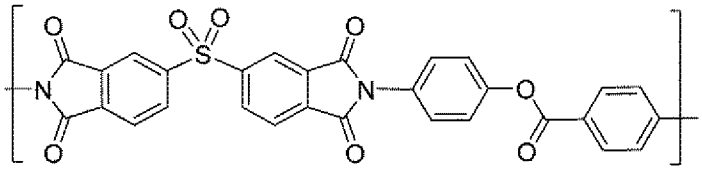
[0020] ポリイミド樹脂には、式（２ａ）で表される繰り返し単位及び一般式（３

ａ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

式（２ａ）で表される繰り返し単位及び一般式（３ａ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位の含有量は、前記ポリイミド樹脂の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以下であり、より好ましくは３０モル％以下であり、更に好ましくは２０モル％以下であり、より更に好ましくは１０モル％以下であり、より更に好ましくは５モル％以下であり、より更に好ましくは１モル％以下であり、より更に好ましくは０モル％であり、含まないことがより更に好ましい。

[0021] 式（１ｂ）の構造単位を有する前記ポリイミド樹脂は、更に好ましくは下記式（２ｂ）で表される繰り返し単位を含む。

[化4]



(2b)

[0022] 耐熱性、機械強度の観点から、式（２ｂ）で表される繰り返し単位は、前記ポリイミド樹脂の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下である。更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、密着性の観点から、より更に好ましい。

[0023] ポリイミド樹脂には、式（２ｂ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

式（２ｂ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位の含有量は、前記ポリイミド樹脂の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以下であり、より好ましくは３０モル％以下であり、更に好ましくは２０モル％以下であり、より更に好ましくは１０モル％以下であり、より更に好ましくは５

モル％以下であり、より更に好ましくは１モル％以下であり、より更に好ましくは０モル％であり、含まないことがより更に好ましい。

[0024] 前記ポリイミド樹脂は、前記の通り、より更に好ましくは式（２ａ）で表される繰り返し単位、式（３ａ）で表される繰り返し単位、及び式（２ｂ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より更に好ましくは式（２ｂ）で表される繰り返し単位を含む。式（２ｂ）で表される繰り返し単位を含むことによって、ワニスを調製する際にあらゆる溶媒に溶解させることができ、特にエステル系溶媒に良好に溶解できることから好ましい。

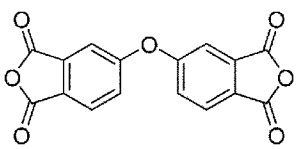
[0025] ＜ポリイミド樹脂の各構成単位＞

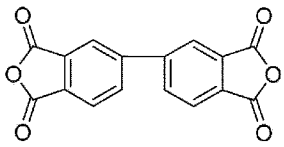
前記ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Ａ及びジアミンに由来する構成単位Ｂを有する。

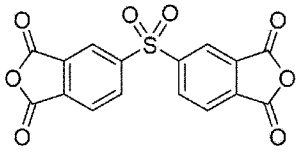
なお、ポリイミド樹脂においては、構成単位Ａ及び構成単位Ｂはイミド構造を形成している。

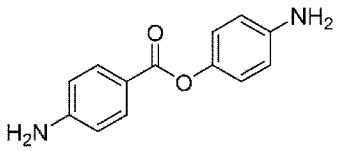
構成単位Ａは、好ましくは下記式（ａ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ１）、下記式（ａ２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ２）及び下記式（ａ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ３）からなる群より選ばれる少なくとも１つを含む。構成単位Ｂは、好ましくは下記式（ｂ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ１）、下記式（ｂ２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ２）及び下記式（ｂ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ３）からなる群より選ばれる少なくとも１つを含む。

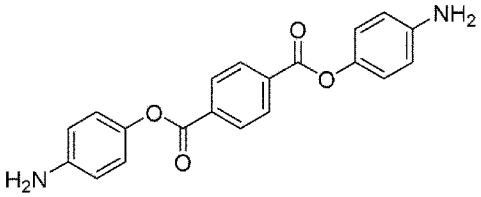
[化5]

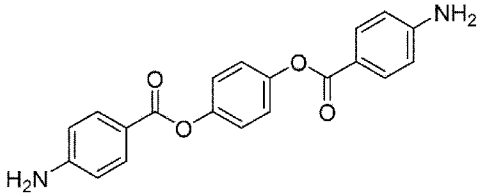

(a1)


(a2)


(a3)


(b1)


(b2)


(b3)

[0026] （構成単位Ａ）

構成単位Ａは、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であり、好ましくは式（ａ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ１）、式（ａ２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ２）及び式（ａ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ３）からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より好ましくは式（ａ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ３）を含む。式（ａ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ１）を含む場合、より更に好ましくは式（ａ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ１）及び式（ａ２）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ２）を含む。

式（ａ１）で表される化合物は、４，４’－オキシジフタル酸無水物（ＯＤＰＡ）である。式（ａ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ１）をポリイミド樹脂の構成単位とすることによって、ポリイミド樹脂は耐熱性と強度に優れる。

式（ａ２）で表される化合物は、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）である。式（ａ２）で表される化合物

に由来する構成単位（Ａ２）をポリイミド樹脂の構成単位とすることによって、耐熱性と強度をより高めることができる。

式（ａ３）で表される化合物は、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（ＤＳＤＡ）である。式（ａ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ａ３）をポリイミド樹脂の構成単位とすることによって、耐熱性と密着性をより高めることができる。

[0027] 構成単位Ａ中における構成単位（Ａ１）の比率、構成単位（Ａ２）の比率及び構成単位（Ａ３）の比率の合計は、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下である。より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、機械強度の観点から、より更に好ましい。

[0028] 構成単位Ａが構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）を含む場合、構成単位Ａ中の構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）の合計の比率は、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下である。更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、機械強度の観点から、より更に好ましい。

[0029] 構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）の合計に対する構成単位（Ａ１）の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、耐熱性と強度、透明性の観点からは、より好ましくは４０～１００モル％であり、更に好ましくは５０～１００モル％であり、より更に好ましくは６０～１００モル％であり、より更に好ましくは７０～１００モル％であり、より更に好ましくは８０～１００モル％であり、より更に好ましくは９０～１００モル％であり、１００

モル％であってもよい。また、耐熱性と強度の観点からは、より好ましくは３０～９０モル％であり、更に好ましくは３０～８０モル％であり、より更に好ましくは３０～７０モル％であり、より更に好ましくは３０～６０モル％であり、より更に好ましくは３０～５０モル％である。

[0030] 構成単位Ａ中の構成単位（Ａ１）の比率は、耐熱性と強度、透明性の観点からは、好ましくは４０モル％以上であり、より好ましくは５０モル％以上であり、更に好ましくは６０モル％以上であり、より更に好ましくは７０モル％以上であり、より更に好ましくは８０モル％以上であり、より更に好ましくは９０モル％以上である。上限は１００モル％以下である。

[0031] 構成単位Ａが構成単位（Ａ３）を含む場合、構成単位Ａ中の構成単位（Ａ３）の比率は、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下である。より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、密着性の観点から、より更に好ましい。

[0032] 構成単位Ａは、構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位としては、特に限定されないが、構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位が挙げられる。

[0033] 構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与える芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸無水物（ＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）、９，９－ビス（トリフルオロメチル）－９Ｈ－キサンテン－２，３，６，７－テトラ

カルボン酸二無水物（６ＦＣＤＡ）、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ａ－ＢＰＤＡ）、９，９’－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物（ＢＰＡＦ）、ヒドロキノンジフタル酸無水物（ＨＱＤＥＡ）、エチレングリコールビス（トリメリテート）二無水物（ＴＭＥＧ）、ｐ－フェニレンビス（トリメリテート）二無水物（ＴＡＨＱ）、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（６ＦＤＡ）、２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチル［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイル＝ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－５－カルボキシラート）（ＴＭＰＢＰ－ＴＭＥ）、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－プロパン二無水物、スピロ〔１１Ｈ－ジフロ〔３，４－ｂ：３’，４’－ｉ〕キサンテン－１１，９’－〔９Ｈ〕フルオレン〕－１，３，７，９－テトロン（ＳＦＤＡ）、４，４’－チオジフタル酸無水物、５－［４－（１，３－ジオキソ－２－ベンゾフラン－５－イル）フェニル］－２－ベンゾフラン－１，３－ジオン、５－［３－（１，３－ジオキソ－２－ベンゾフラン－５－イル）フェニル］－２－ベンゾフラン－１，３－ジオン、ｐ－ビフェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（ＢＰ－ＴＭＥ）が挙げられる。

これらのなかでも、ピロメリット酸無水物（ＰＭＤＡ）が好ましい。構成単位ＡがＰＭＤＡに由来する構成単位を有することで、密着性、段差埋め込み性、平坦性、耐熱性を有する積層体が得られる。

[0034] 脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与える脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物（ＨＰＭＤＡ）、シクロヘキサン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－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－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，

４’－ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物（ＤＮＤＡ）、5,5’-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione]、５，５’－ビス－２－ノルボルネン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸－５，５’，６，６’－二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸無水物（ＣｐＯＤＡ）、２，２－プロピリデン－４，４’－ビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）二無水物、オキシ－４，４’－ビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）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（ＢＯＤＡ）、ビシクロ［４．４．０］デカン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

脂肪族テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位を与える脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

構成単位Ａに任意に含まれる構成単位は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

なお、本明細書において、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環を１つ以上含むテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂環式テトラカルボン酸二無水物とは脂環を１つ以上含み、かつ芳香環を含まないテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環も脂環も含まないテトラカルボン酸二無水物を意味する。

[0035]（構成単位Ｂ）

構成単位Ｂは、ジアミンに由来する構成単位であり、好ましくは式（ｂ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ１）、式（ｂ２）で表される化

合物に由来する構成単位（Ｂ２）及び式（ｂ３）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ３）からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より好ましくは式（ｂ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ１）及び式（ｂ２）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、更に好ましくは式（ｂ１）で表される化合物に由来する構成単位（Ｂ１）を含む。

式（ｂ１）で表される化合物は、４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート（４－ＢＡＡＢ）である。構成単位Ｂが構成単位（Ｂ１）を含むことによって、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が優れ、密着性も向上できる。

式（ｂ２）で表される化合物は、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート（ＡＰＴＰ）である。構成単位Ｂが構成単位（Ｂ２）を含むことによって、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が優れ、更にポリイミド樹脂の密着性も向上できる。

式（ｂ３）で表される化合物は、１，４－ビス（４－アミノベンゾイルオキシ）ベンゼンである。構成単位Ｂが構成単位（Ｂ３）を含むことによって、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が優れ、更にポリイミド樹脂の密着性も向上できる。

[0036] 構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ１）の比率、構成単位（Ｂ２）の比率及び構成単位（Ｂ３）の比率の合計は、好ましくは３０～１００モル％であり、より好ましくは７０～１００モル％であり、更に好ましくは９０～１００モル％であり、より更に好ましくは９５～１００モル％であり、１００モル％であってもよく、構成単位Ｂは構成単位（Ｂ１）、構成単位（Ｂ２）及び構成単位（Ｂ３）からなる群より選ばれる少なくとも１つのみからなっていてもよい。

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ１）の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、より好ましくは７０～１００モル％であり、更に好ましくは９０～１００モル％であり、より更に好ましくは９５～１００モル％であり、１００モル％であってもよく、構成単位Ｂは構成単位（Ｂ１）のみから

なっていてもよい。

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ２）の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、より好ましくは７０～１００モル％であり、更に好ましくは９０～１００モル％であり、より更に好ましくは９５～１００モル％であり、１００モル％であってもよく、構成単位Ｂは構成単位（Ｂ２）のみからなっていてもよい。

構成単位Ｂ中における構成単位（Ｂ３）の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、より好ましくは７０～１００モル％であり、更に好ましくは９０～１００モル％であり、より更に好ましくは９５～１００モル％であり、１００モル％であってもよく、構成単位Ｂは構成単位（Ｂ３）のみからなっていてもよい。

構成単位（Ｂ１）、構成単位（Ｂ２）及び構成単位（Ｂ３）の比率が上記範囲であることによって、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が優れ、更にワニスの塗布性とポリイミド樹脂の密着性も向上できる。

[0037] 構成単位Ｂは、構成単位（Ｂ１）、構成単位（Ｂ２）及び構成単位（Ｂ３）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、式（ｂ１）で表される化合物、式（ｂ２）で表される化合物及び式（ｂ３）で表される化合物のいずれもを除く芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、及び脂肪族ジアミンが挙げられる。

芳香族ジアミンとしては、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（６ＦＯＤＡ）、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル（２，２’－ＴＦＭＢ）、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－５，５’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＤＡ）、２，２－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）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］ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＢＡＰＰ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（

４，４’－ＯＤＡ）、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＤＤＭ）、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４，４’－ＤＤＳ）、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３，３’－ＤＤＳ）、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル（ｍＴＢ）、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン（ＢＡＦＬ）、４，４’－ジアミノビフェニル（ベンジジン）、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、５－アミノ－１，３，３－トリメチル－１－（４－アミノフェニル）－インダン（５－ＴＭＤＭ）、６－アミノ－１，３，３－トリメチル－１－（４－アミノフェニル）－インダン（６－ＴＭＤＭ）、１，３－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン（ＢｉｓＡＭ）、１，４－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン（ＢｉｓＡＰ）、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（ＢＯＤＡ）、１，１－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］シクロヘキサン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン（ＢＡＰＰ）、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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、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］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、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、４，４－ジアミノベンズアニリド、４－アミノ安息

香酸－４－アミノフェニル、３，４－ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。

脂環式ジアミンとしては、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ）、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－シクロヘキシルジアミン、１，４－シクロヘキシルジアミン、イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルエーテル、２，２－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン等が挙げられる。

脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

なお、本明細書において、芳香族ジアミンとは芳香環を１つ以上含むジアミンを意味し、脂環式ジアミンとは脂環を１つ以上含み、かつ芳香環を含まないジアミンを意味し、脂肪族ジアミンとは芳香環も脂環も含まないジアミンを意味する。

構成単位Ｂに任意に含まれる構成単位（Ｂ１）、構成単位（Ｂ２）及び構成単位（Ｂ３）以外の構成単位は、１種でもよいし、２種以上であってもよい。

[0038] 前記ポリイミド樹脂は、本発明を損なわない範囲でポリイミド鎖（構成単位Ａと構成単位Ｂとがイミド結合してなる構造）以外の構造を含んでもよい。ポリイミド樹脂中に含まれうるポリイミド鎖以外の構造としては、例えばアミド結合を含む構造等が挙げられる。

前記ポリイミド樹脂は、ポリイミド鎖（構成単位Ａと構成単位Ｂとがイミド結合してなる構造）を主たる構造として含むことが好ましい。したがって、前記ポリイミド樹脂中に占めるポリイミド鎖の比率は、好ましくは８０質量％以上であり、より好ましくは９０質量％以上であり、更に好ましくは９９質量％以上であり、より更に好ましくは１００質量％である。

[0039] ＜ポリイミド樹脂の製造方法＞

前記ポリイミド樹脂は、いかなる方法によって製造してもよいが、次に示

す方法によって製造することが好ましい。

前記ポリイミド樹脂は、ジアミン（以下、ジアミン成分ともいう）とテトラカルボン酸二無水物（以下、テトラカルボン酸成分ともいう）を重合させてポリイミドを直接得てもよく、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を重合させて、ポリイミド樹脂の前駆体（ポリイミド樹脂前駆体）である、ポリアミド酸、又はイミド－アミド酸共重合体を得て、積層体を製造する際にイミド化してポリイミド樹脂を得てもよい。なかでもポリイミド樹脂前駆体を得て積層体を製造する際にイミド化する方法が好ましい。

ここでは、ポリイミド樹脂前駆体であるイミド－アミド酸共重合体、ポリアミド酸の製造方法、及びポリイミド樹脂を直接得るポリイミド樹脂の製造方法について説明する。なお、ポリイミド樹脂前駆体及びポリイミド樹脂をまとめて重合体と呼ぶこともある。

[0040] （ポリイミド樹脂前駆体であるイミド－アミド酸共重合体の製造方法）

イミド単位とアミド酸単位の両方を含む重合体（以下イミド－アミド酸共重合体ともいう）である場合の好ましい製造方法は、下記工程１及び下記工程２からなる。

工程１：テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、溶媒存在下で反応させ、イミドオリゴマーを得る工程

工程２：工程１で得られたイミドオリゴマー、並びにテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの少なくとも一方を混合し、重合させる工程

[0041] 〔工程１〕

工程１は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、溶媒存在下で反応させ、イミドオリゴマーを得る工程である。前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンはイミド部分を構成する。

工程１において、テトラカルボン酸二無水物に対するジアミンは、１．０１～２モルであることが好ましく、１．０５～１．９モルであることがより好ましく、１．１～１．７モルであることが更に好ましい。

[0042] 工程１でイミドオリゴマーを得るための、テトラカルボン酸二無水物とジ

アミンとを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、（１）テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、及び溶媒を反応器に仕込み、１０～１１０℃で０．５～３０時間撹拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、（２）ジアミン及び溶媒を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸二無水物を仕込み、必要に応じて１０～１１０℃で０．５～３０時間撹拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、（３）テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、及び溶媒を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0043] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0044] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、α－ピコリン、β－ピコリン、２，４－ルチジン、２，６－ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン等の有機塩基触媒；水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス－３－ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒が好ましく、有機塩基触媒がより好ましく、トリエチルアミン及びトリエチレンジアミンから選ばれる

１種以上が更に好ましく、トリエチルアミンがより更に好ましい。

[0045] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは１２０～２５０℃、より好ましくは１６０～２００℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは０．５～１０時間である。

[0046] 上記方法により、溶媒に溶解したイミドオリゴマーを含む溶液が得られる。工程１で得られたイミドオリゴマーを含む溶液には、本発明の効果を損なわない範囲で、工程１においてテトラカルボン酸二無水物やジアミンとして使用した成分の少なくとも一部が未反応モノマーとして含有されていてもよい。

[0047] 〔工程２〕

工程２は、工程１で得られたイミドオリゴマー、並びにテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの少なくとも一方を混合し、重合させる工程である。

[0048] 工程１及び工程２全体におけるテトラカルボン酸成分に対するジアミン成分を、０．９～１．１モルとすることが好ましい。

[0049] 工程２において、工程１で得られたイミドオリゴマー、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンを重合させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、（１）イミドオリゴマー、並びにテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの少なくとも一方を反応器に仕込み、０～１２０℃、好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間撹拌する方法、（２）イミドオリゴマー及び溶媒を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの少なくとも一方を仕込み、０～１２０℃、好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間撹拌する方法、等が挙げられる。

８０℃以下で反応させる場合には、工程２で得られる共重合体の分子量が重合時の温度履歴に依存して変動することなく、また熱イミド化の進行も抑制できるため、当該共重合体を安定して製造できる。

[0050] 得られる溶液中の共重合体の濃度は、好ましくは１～５０質量％であり、より好ましくは３～３５質量％であり、更に好ましくは５～３０質量％であ

る。

[0051]（ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド酸の製造方法）

ポリイミド樹脂前駆体がポリアミド酸である場合の好ましいポリイミド樹脂前駆体の製造方法は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、溶媒存在下で反応させ、ポリアミド酸を得る方法である。

テトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、ジアミンと溶媒を含む溶液と、テトラカルボン酸二無水物を反応器に仕込み、好ましくは０～１２０℃、より好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間撹拌する方法等が挙げられる。

テトラカルボン酸成分に対するジアミン成分を、０．９～１．１モルとすることが好ましい。

８０℃以下で反応させる場合には、ポリアミド酸の分子量が重合時の温度履歴に依存して変動することなく、また熱イミド化の進行も抑制できるため、当該ポリアミド酸を安定して製造できる。

[0052] 得られる溶液中のポリアミド酸の濃度は、好ましくは１～５０質量％であり、より好ましくは３～３５質量％であり、更に好ましくは５～３０質量％である。

[0053]（ポリイミド樹脂の製造方法）

ポリイミド樹脂を直接得る場合の好ましい製造方法は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、溶媒存在下で反応させ、ポリイミド樹脂を得る方法である。

[0054] テトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、（１）ジアミンと溶媒を含む溶液と、テトラカルボン酸二無水物を反応器に仕込み、必要に応じて１０～１１０℃で０．５～３０時間撹拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、（２）ジアミンと溶媒を含む溶液と、テトラカルボン酸二無水物を反応器に仕込み、

直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0055] イミド化反応では、ディーンスターク装置などを用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0056] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、α－ピコリン、β－ピコリン、２，４－ルチジン、２，６－ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン等の有機塩基触媒；水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス－３－ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒が好ましく、有機塩基触媒がより好ましく、トリエチルアミン及びトリエチレンジアミンから選ばれる１種以上が更に好ましく、トリエチルアミンがより更に好ましい。

[0057] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは１２０～２５０℃、より好ましくは１６０～２００℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは０．５～１０時間である。

[0058] 得られる溶液中のポリイミドの濃度は、好ましくは１～５０質量％であり、より好ましくは３～３５質量％であり、更に好ましくは５～３０質量％である。

[0059] 次に前記イミド－アミド酸共重合体、ポリアミド酸、ポリイミド樹脂の製

造方法で用いられる原料等について説明する。

[0060]〔テトラカルボン酸二無水物〕

前記製造方法における原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物は、前記ポリイミド樹脂の構成単位Ａで説明したテトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。

テトラカルボン酸二無水物として、酸二無水物が挙げられるが、それに限られず、前記構成単位Ａを与える範囲であればその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、テトラカルボン酸（遊離酸）及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。これらのなかでも酸二無水物が好ましい。

[0061]〔ジアミン〕

前記製造方法における原料として用いられるジアミンは、前記ポリイミド樹脂の構成単位Ｂで説明したジアミンであることが好ましい。

ジアミンとして、ジアミンが挙げられるが、それに限られず、前記重合体における構成単位Ｂを与える範囲であればその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。これらのなかでもジアミンが好ましい。

[0062]〔末端封止剤〕

また、重合体の製造には、前述のテトラカルボン酸成分、ジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤は、前記イミド－アミド酸共重合体の製造においては、工程２の際に用いることが好ましい。

末端封止剤としては、酸無水物類、モノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量は、テトラカルボン酸成分１モルに対して、好ましくは０．０００１～２０モルであり、より好ましくは０．１～１０モルであり、更に好ましくは０．５～５モルである。モノアミン類末端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、４－メチルベンジルアミン、４－エチルベンジルアミン、４－ドデシルベンジルアミン、３－メチルベンジル

アミン、３－エチルベンジルアミン、アニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、ｏ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｏ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリン、ｏ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｏ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸が好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、４－クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、２，３－ベンゾフェノンジカルボン酸、３，４－ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロペンタン－１，２－ジカルボン酸、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、無水トリメリット酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸が好適に使用できる。

[0063] 〔溶媒〕

重合体の製造方法に用いられる溶媒は、生成する重合体を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶媒、フェノール系溶媒、エーテル系溶媒、カーボネート系溶媒等が挙げられる。

[0064] 非プロトン性溶媒の具体例としては、環状アミドや鎖状アミドであるアミド系溶媒、含リン系アミド系溶媒、含硫黄系溶媒、ケトン系溶媒、環状エステルを含むエステル系溶媒等が挙げられる。

これらのなかでも、溶媒は、好ましくは環状アミド、鎖状アミド及び環状エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より好ましくは環状アミドを含む。

環状アミドとしては、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、１，３－ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられ、Ｎ－メチルピロリドンが好ましい。

鎖状アミドとしては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素等が挙げられる。

環状エステルとしては、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等が挙げられる。

その他のエステル系溶媒としては、酢酸（２－メトキシ－１－メチルエチル）等が挙げられる。

含リン系アミド系溶媒としては、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等が挙げられる。

含硫黄系溶媒としては、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。

[0065] フェノール系溶媒の具体例としては、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、２，６－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶媒の具体例としては、１，２－ジメトキシエタン、ビス（２－メトキシエチル）エーテル、１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン、ビス〔２－（２－メトキシエトキシ）エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等が挙げられる。

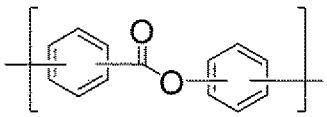
カーボネート系溶媒の具体的な例としては、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

上記溶媒の中でも、好ましくは環状アミド、鎖状アミド及び環状エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より好ましくは環状アミド及び環状エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より更に好ましくは環状エステルを含む。より具体的にはＮ－メチルピロリドン及びγ－ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より更に好ましくはγ－ブチロラクトンを含む。上記の溶媒は単独で又は２種以上混合して用いてもよい。

[0066] （ポリイミド樹脂前駆体）

前記ポリイミド樹脂の製造方法及び後述の積層体の製造方法において、前記ポリイミド樹脂の原料として用いられるポリイミド樹脂前駆体は、前記のとおり、得られるポリイミド樹脂のガラス転移温度が３００℃以上であれば、その構造には制限はないが、下記一般式（１）の構造単位を有することが好ましい。

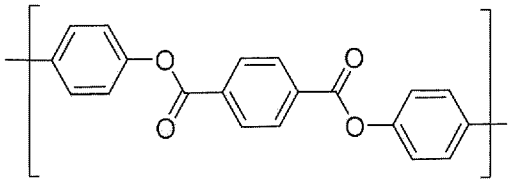
[化6]



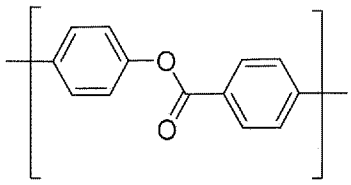
(1)

[0067] 前記ポリイミド樹脂前駆体は、好ましくは式（１）の構造単位を有するが、より好ましくは下記式（１ａ）の構造単位及び下記式（１ｂ）の構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの構造単位を有し、更に好ましくは下記式（１ｂ）の構造単位を有する。

[化7]



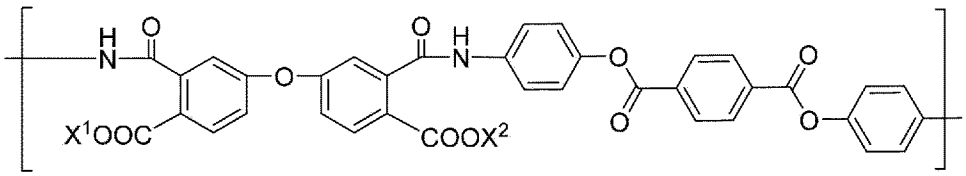
(1a)



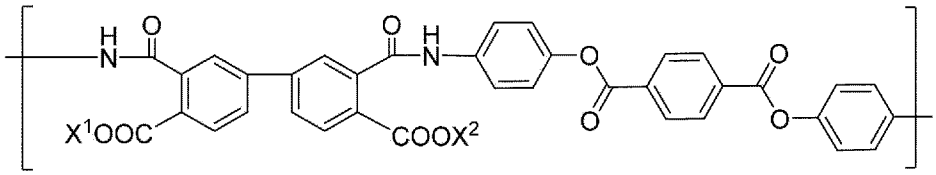
(1b)

[0068] 式（１ａ）の構造単位を有するポリイミド樹脂前駆体は、更に好ましくは下記式（４ａ）で表される繰り返し単位及び下記式（５ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より更に好ましくは下記式（４ａ）で表される繰り返し単位を含み、より更に好ましくは下記式（４ａ）で表される繰り返し単位及び下記式（５ａ）で表される繰り返し単位を含む。

[化8]



(4a)



(5a)

（式（４ａ）及び式（５ａ）中、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数３～９のアルキルシリル基である。）

[0069] なお、ポリイミド樹脂前駆体における「繰り返し単位」とは、１つのテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位と１つのジアミンに由来する構成単位を含むアミド酸単位である。

前記式（４ａ）及び前記式（５ａ）において、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基及び炭素数３～９のアルキルシリル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、好ましくは水素原子及び炭素数１～６のアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、より好ましくは水素原子である。

式（４ａ）で表される繰り返し単位と式（５ａ）で表される繰り返し単位の合計に対する式（４ａ）で表される繰り返し単位の比率は、好ましくは３０～１００モル％であり、透明性の観点からは、より好ましくは４０～１００モル％であり、更に好ましくは５０～１００モル％であり、より更に好ましくは６０～１００モル％であり、より更に好ましくは７０～１００モル％であり、より更に好ましくは８０～１００モル％であり、より更に好ましくは９０～１００モル％であり、１００モル％であってもよい。また、耐熱性と強度の観点からは、より好ましくは３０～９０モル％であり、更に好ましくは３０～８０モル％であり、より更に好ましくは３０～７０モル％であり、より更に好ましくは３０～６０モル％であり、より更に好ましくは３０～

５０モル％である。

[0070] 耐熱性、機械強度の観点から、式（４ａ）で表される繰り返し単位及び式（５ａ）で表される繰り返し単位の合計は、前記ポリイミド樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下である。更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、機械強度の観点から、より更に好ましい。

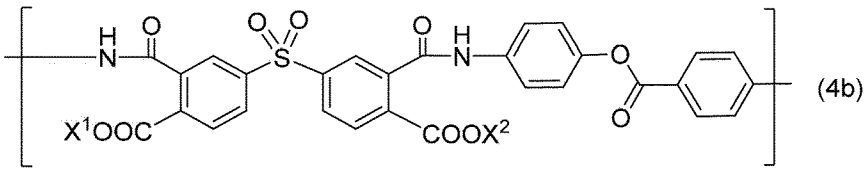
[0071] 式（４ａ）で表される繰り返し単位は、前記ポリイミド樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、透明性の観点からは、好ましくは４０モル％以上であり、より好ましくは５０モル％以上であり、更に好ましくは６０モル％以上であり、より更に好ましくは７０モル％以上であり、より更に好ましくは８０モル％以上であり、より更に好ましくは９０モル％以上である。上限は１００モル％以下である。

[0072] ポリイミド樹脂前駆体には、式（４ａ）で表される繰り返し単位及び一般式（５ａ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

式（４ａ）で表される繰り返し単位及び一般式（５ａ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位の含有量は、前記ポリイミド樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以下であり、より好ましくは３０モル％以下であり、更に好ましくは２０モル％以下であり、より更に好ましくは１０モル％以下であり、より更に好ましくは５モル％以下であり、より更に好ましくは１モル％以下であり、より更に好ましくは０モル％であり、含まないことがより更に好ましい。

[0073] 式（１ｂ）の構造単位を有する前記ポリイミド樹脂前駆体は、好ましくは下記式（４ｂ）で表される繰り返し単位を含む。

[化9]



(4b)

（式（４ｂ）中、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数３～９のアルキルシリル基である。）

[0074] 前記式（４ｂ）において、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基及び炭素数３～９のアルキルシリル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、好ましくは水素原子及び炭素数１～６のアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、より好ましくは水素原子である。

耐熱性、機械強度の観点から、式（４ｂ）で表される繰り返し単位は、前記ポリイミド樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以上１００モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以上１００モル％以下である。更に好ましくは８０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９０モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９５モル％以上１００モル％以下であり、より更に好ましくは９９モル％以上１００モル％以下であり、１００モル％であってもよく、１００モル％であることが、耐熱性、密着性の観点から、より更に好ましい。

[0075] ポリイミド樹脂前駆体には、式（４ｂ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

式（４ｂ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位の含有量は、前記ポリイミド樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、好ましくは５０モル％以下であり、より好ましくは３０モル％以下であり、更に好ましくは２０モル％以下であり、より更に好ましくは１０モル％以下であり、より更に好ましくは５モル％以下であり、より更に好ましくは１モル％以下であり、より更に好ましくは０モル％であり、含まないことがより更に好ましい。

[0076] 前記ポリイミド樹脂前駆体は、前記の通り、より更に好ましくは式（４ａ

）で表される繰り返し単位、式（５ａ）で表される繰り返し単位、及び式（４ｂ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より更に好ましくは式（４ｂ）で表される繰り返し単位を含む。式（４ｂ）で表される繰り返し単位を含むことによって、ワニスを調製する際にあらゆる溶媒に溶解させることができ、特にエステル系溶媒に良好に溶解できることから好ましい。

[0077] なお、前記ポリイミド樹脂前駆体が、イミド－アミド酸共重合体である場合、本項で説明した繰り返し単位と、ポリイミド樹脂の項で説明した繰り返し単位を含むことが好ましい。具体的には、イミド部分として、好ましくは式（２ｂ）で表される繰り返し単位、式（２ａ）で表される繰り返し単位及び式（３ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より好ましくは式（２ｂ）で表される繰り返し単位及び下記式（２ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、更に好ましくは式（２ｂ）で表される繰り返し単位を含む。そして、アミド酸部分として、好ましくは式（４ｂ）で表される繰り返し単位、式（４ａ）で表される繰り返し単位及び式（５ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、より好ましくは式（４ｂ）で表される繰り返し単位及び下記式（４ａ）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つを含み、更に好ましくは式（４ｂ）で表される繰り返し単位を含む。

[0078] ＜ワニス＞

本発明の積層体は、支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有し、更に前記ポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する工程を有する積層体の製造方法によって得ることが好ましい。

以下に積層体の製造に用いられるワニスについて説明するが、ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂と有機溶媒を含むワニス、及びポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂の前駆体と有機溶媒を含むワニスのいずれ

も、好ましいワニスは同様であるため、下記にまとめて「ワニス」として説明する。

[0079] ワニスは、前記ポリイミド樹脂と有機溶媒を含むか、又はポリイミド樹脂前駆体と有機溶媒を含む。

溶媒はポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂前駆体が溶解するものであればよく、特に限定されないが、ポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂前駆体の製造に用いられる溶媒として上述した化合物を、単独又は２種以上を混合して用いることが好ましい。上記溶媒の中でも、好ましくは環状アミド、鎖状アミド及び環状エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より好ましくは環状アミドを含み、更に好ましくはＮ－メチルピロリドンを含む。

ワニスは、上述のポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂前駆体の製造方法で得られたポリイミド樹脂溶液又はポリイミド樹脂前駆体溶液そのものであってもよいし、更に溶媒を追加したものであってもよく、濃縮等によって溶媒を低減したものでもよい。

[0080] ポリイミド樹脂前駆体を含むワニスである場合、アミド酸部分のイミド化を効率よく進行させる観点から、ワニスには、更にイミド化触媒及び脱水触媒を含有させることができる。イミド化触媒としては、沸点が４０℃以上１８０℃以下であるイミド化触媒であればよく、沸点が１８０℃以下のアミン化合物が好ましいものとして挙げられる。沸点が１８０℃以下のイミド化触媒であれば、積層体形成後、高温での乾燥時に得られるポリイミド膜が着色し、外観が損なわれるおそれがない。また、沸点が４０℃以上のイミド化触媒であれば、十分にイミド化が進行する前に揮発する可能性を回避できる。

イミド化触媒として好適に用いられるアミン化合物としては、ピリジン又はピコリンが挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

脱水触媒としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、ｎ－酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等の酸無水物；ジシクロヘキシルカ

ルボジイミド等のカルボジイミド化合物；等を挙げることができる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0081] ワニスに含まれるポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂前駆体は溶媒溶解性を有しているため、高濃度のワニスとすることができる。ワニスは、ポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂前駆体を１～４０質量％含むことが好ましく、３～４０質量％含むことがより好ましく、５～３０質量％含むことが更に好ましい。ワニスの粘度は０．１～２００Ｐａ・ｓが好ましく、１～２０Ｐａ・ｓがより好ましい。ワニスの粘度は、Ｅ型粘度計を用いて２５℃で測定された値である。

また、ワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等の各種添加剤を含んでもよい。

[0082] ＜無機膜＞

本発明の積層体は、支持基材と、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、前記無機膜の応力が圧縮応力である、積層体である。

前記無機膜の応力は、圧縮応力である。

[0083] 無機膜の応力が圧縮応力であるとは、下記のストーニーの式より算出される無機膜の応力Ｓが負の値であることをいう。なお、以下に示す積層体は、支持基材、ポリイミド樹脂層、無機膜の順に積層された積層体を示し、予備積層体は、支持基材、ポリイミド樹脂層の順に積層され、無機膜を積層する前の積層体を示す。

[0084] [数1]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6t} \cdot \left(\frac{1}{R2} - \frac{1}{R1}\right) \qquad (ストーニーの式)$$

（式中、

Ｓは、無機膜の応力（平均値）（Ｐａ）、

Ｅ／（１－ν）は、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）の２軸弾性係数（Ｐａ）、

ｈは、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）の厚さ（ｍ）、

ｔは、無機膜の厚さ（ｍ）、

Ｒ１は、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）の２５℃における曲率半径であり、Ｒ２は、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）の２５℃における曲率半径である。）

無機膜の応力は具体的には実施例に記載の方法によって算出することができる。

[0085] 一般的にポリイミドは正の線膨張係数を有するため、ポリイミド樹脂層は正の応力を示す。本発明の積層体のポリイミド樹脂層は特定の酸二無水物および特定のジアミンに由来する構造を含むことで樹脂自体の耐熱性に優れるため、無機膜の成膜性に優れる。更に圧縮応力を有する無機膜を成膜することで積層体全体の応力が緩和されるため、本発明の積層体はアニール耐性、すなわち、耐熱性に優れるものとなり、半導体プロセスにおける積層体として有用となる。

[0086] 前記無機膜は、ケイ素を含むことが好ましい。前記無機膜は、酸化シリコン及び窒化シリコンからなる群より選択される少なくとも一つを含むことがより好ましく、窒化シリコンを含むことが更に好ましい。前記無機膜は、酸化シリコン及び窒化シリコンからなる群より選択される少なくとも一つからなることがより好ましく、前記無機膜は酸化シリコン又は窒化シリコンであることが更に好ましく、窒化シリコンであることがより更に好ましい。前記無機膜が窒化シリコンであることによって、本発明の効果を十分に発揮することができ、成膜性と耐熱性に優れるものとなる。更に窒化シリコンはバリア性、化学安定性にも優れるため、本発明の積層体に用いられる無機膜として優れている。

前記無機膜は、絶縁膜である。すなわち、前記無機膜は、積層体における絶縁膜、かつバリア膜として機能するものであり、バッファー膜としても機

能する。

[0087] 前記無機膜の厚さは、好ましくは１～１，０００ｎｍであり、より好ましくは１～４００ｎｍであり、更に好ましくは１０～３００ｎｍであり、より更に好ましくは２０～２００ｎｍであり、より更に好ましくは５０～１５０ｎｍである。前記無機膜の厚さが上記範囲であることによって、本発明の効果を十分に発揮することができ、成膜性と耐熱性に優れるものとなる。

[0088] ［積層体の製造方法］

本発明の積層体は、前記構成を有していれば、いかなる製造方法によって得てもよいが、以下の方法によって製造することが好ましい。

具体的には、支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有し、更に前記ポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する工程を有する積層体の製造方法によって製造することが好ましい。

[0089] 本製造方法における、支持基材、ポリイミド樹脂ワニス、ポリイミド樹脂前駆体ワニス、ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及び無機膜は、本明細書中で説明した前述のとおりであり、好ましい範囲も本明細書中で説明した前述のとおりである。

[0090] （ポリイミド樹脂層を得る工程）

本製造方法においては、まず、支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有する。

本工程によって、支持基材上にポリイミド樹脂層が積層された予備積層体が得られる。予備積層体は次工程で無機膜を成膜し、本発明の積層体となる。

[0091] 加熱温度は、好ましくは３００℃以上であり、より好ましくは３００～５００℃である。また、加熱時間は、通常１分間～６時間であり、好ましくは１０分間～３時間、より好ましくは２０分間～２時間である。

なお、ワニスに含まれる溶媒を除去するため、３００℃以上に加熱する前

に、６０～２５０℃で予備加熱を行ってもよい。予備加熱の温度は、好ましくは６０～２５０℃であり、より好ましくは７０～１８０℃である。また、予備加熱時間は、好ましくは１分間～６時間であり、より好ましくは５分間～２時間、更に好ましくは１０分間～１時間である。予備加熱は複数回行っても良い。

加熱雰囲気は、空気ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、窒素／水素混合ガス等が挙げられるが、得られるポリイミド樹脂の着色を抑えるためには、酸素濃度が１００ｐｐｍ以下の窒素ガス、水素濃度が０．５％以下含む窒素／水素混合ガスが好ましい。

[0092]（無機膜を成膜する工程）

本発明の積層体は、支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、無機膜の応力が圧縮応力であるものである。

本工程で、前工程で得られた予備積層体のポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する。

無機膜は、いかなる方法によって成膜してもよいが、好ましくはスパッタリング、ＣＶＤ成膜、又は真空蒸着によって成膜する。つまり、無機膜の成膜方法は、好ましくはスパッタリング、ＣＶＤ成膜、又は真空蒸着であり、より好ましくはスパッタリング、又はＣＶＤ成膜であり、更に好ましくはＣＶＤ成膜である。より更に好ましくはプラズマＣＶＤ成膜である。

[0093] 圧縮応力を有する無機膜を成膜するためのプラズマＣＶＤ成膜の成膜条件は、次の条件が好ましい。

プラズマ発生電源周波数としては、通常のプラズマ処理装置で使用される周波数であればよく、他の条件によって、適宜調整すればよいが、３８０ｋＨｚを使用することが好ましく、３８０ｋＨｚと１３．５６ＭＨｚを併用することがより好ましく、３８０ｋＨｚと１３．５６ＭＨｚを交互に切り替えて使用することが更に好ましい。

ＲＦ出力は、好ましくは２０～６０Ｗであり、より好ましくは２０～５０Ｗであり、更に好ましくは２０～４０Ｗである。

成膜温度は、好ましくは２００～４００℃であり、より好ましくは２００～３６０℃である。

成膜時間は、無機膜の原料の種類、必要とする膜厚などによって適宜選択すればよいが、好ましくは１～２０分であり、より好ましくは３～１５分である。

[0094] このようにして得られた積層体は、成膜性に優れ、更に耐熱性に優れるため、半導体プロセスにおける積層体として有用である。すなわち、得られた積層体は、半導体メモリー、ＬＳＩの積層、ＣＭＯＳイメージセンサー、ＭＥＭＳ封止、光学デバイス、ＬＥＤ用途等の積層体として有用である。

実施例

[0095] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0096] ＜ポリイミド樹脂の物性＞

（１）ポリイミド樹脂のガラス転移温度

実施例及び比較例の積層体におけるポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度は次のようにして測定した。

実施例及び比較例の（ポリアミド酸ワニスの製造）で得られたポリアミド酸ワニスを支持基材（４インチシリコンウエハ）上へ塗布し、ホットプレートで１００℃、１０分間保持し、その後、熱風乾燥機中で窒素雰囲気下、昇温速度５℃／分で４００℃まで昇温し、４００℃で３０分加熱し、溶媒を蒸発させ、熱イミド化させ、ポリイミドフィルム（厚さ１０μｍ）を得た。

得られたポリイミドフィルムについて、株式会社日立ハイテクサイエンス製の熱機械的分析装置「ＴＭＡ　７１００Ｃ」を用いて、試料サイズ４ｍｍ×２０ｍｍ、引張モードで、荷重５０ｍＮ、昇温速度１０℃／分の条件で、４０℃から５００℃まで昇温してＴＭＡ測定を行い、伸びの変曲点が見られたところを外挿によりガラス転移温度（Ｔｇ）とした。ガラス転移温度（Ｔｇ）の値が大きいものほど、耐熱性に優れる。

ポリイミド樹脂のガラス転移温度を表１に示す。

[0097] ＜無機膜の物性＞

（１）無機膜の応力

残留応力測定装置「ＦＬＸ－２３２０－Ｓ」（ケーエルエー・テンコール社製）を用い、各実施例及び比較例の（予備積層体の製造）で得られた予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）の２５℃における曲率半径Ｒ１を測定した。

次に、後述のように、前記予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）のポリイミド樹脂層上に、無機膜（窒化シリコン膜）を、各実施例及び比較例の条件で成膜し、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。

その後、残留応力測定装置「ＦＬＸ－２３２０－Ｓ」（ケーエルエー・テンコール社製）を用い、得られた積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）の２５℃における曲率半径Ｒ２を測定した。

上記で得られたＲ１及びＲ２を用いて、下記ストーニーの式より無機膜の応力Ｓを算出した。応力Ｓは予備積層体と無機膜の間に生じた応力である。応力Ｓが正の値の場合は引張応力、負の値の場合は圧縮応力を示す。

[0098] [数2]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6t} \cdot \left(\frac{1}{R2} - \frac{1}{R1}\right) \qquad \text{（ストーニーの式）}$$

（式中、

Ｓは、無機膜の応力（平均値）（Ｐａ）、

Ｅ／（１－ν）は、予備積層体の２軸弾性係数（Ｐａ）、

ｈは、予備積層体の厚さ（ｍ）、

ｔは、無機膜の厚さ（ｍ）である。

また、上記のとおり、Ｒ１は、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）の２５℃における曲率半径であり、Ｒ２は、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）の２５℃における曲率半径である。）

なお、本実施例において、予備積層体の２軸弾性係数は、ポリイミド層の影響は極めて小さいため、支持基材の２軸弾性係数で近似した。

[0099] ＜プロセス評価＞

積層体についてのプロセス評価は以下に示す方法によって行った。

（１）無機膜成膜性（成膜性の評価）

実施例及び比較例で得られた積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）の無機膜のクラックの有無を目視で評価した。顕微鏡を使用せずに評価した結果、クラックが見られなかったものは、更に顕微鏡（倍率１００倍）にて評価した。クラックの大きさが小さいものほど、成膜時の不具合がなく、耐熱性が高く、良好である。クラックがないものは、成膜時の不具合がなく、より耐熱性が高く、良好である。

Ａ：顕微鏡で１００倍に拡大しても、無機膜にクラックが見られない。

Ｃ：目視では無機膜にクラックが見られないが、顕微鏡で１００倍に拡大すると無機膜にクラックが見られる。

Ｄ：目視で無機膜にクラックが見られる。

（２）アニール耐性（耐熱性の評価）

実施例及び比較例で得られた積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を加熱し、４００℃で１時間アニーリングした。

アニーリング処理後の積層体（支持基材／ポリイミド樹脂／無機膜）の無機膜のクラックの有無を目視で評価した。目視及び顕微鏡にて評価した。顕微鏡を使用せずに評価した結果、クラックが見られなかったものは、更に顕微鏡（倍率１００倍）にて評価した。クラックの大きさが小さいものほど、成膜時の不具合がなく、耐熱性が高く、良好である。クラックがないものは、成膜時の不具合がなく、より耐熱性が高く、良好である。

Ａ：顕微鏡で１００倍に拡大しても、無機膜にクラックが見られない。

Ｃ：目視では無機膜にクラックが見られないが、顕微鏡で１００倍に拡大すると無機膜にクラックが見られる。

Ｄ：目視で無機膜にクラックが見られる。

[0100] 実施例及び比較例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、並びにその略号等は下記の通りである。

＜テトラカルボン酸成分＞

ＯＤＰＡ：４，４’－オキシジフタル酸無水物（マナック株式会社製、式（ａ１）で表される化合物）

ｓ－ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱ケミカル株式会社製、式（ａ２）で表される化合物）

ＤＳＤＡ：３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（ＣｈｉｎａＴｅｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　（Ｔｉａｎｊｉｎ）　Ｃｏ．，　Ｌｔｄ．製、式（ａ３）で表される化合物）

ＰＭＤＡ：ピロメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）

＜ジアミン成分＞

４－ＢＡＡＢ：４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート（日本純良薬品株式会社製、式（ｂ１）で表される化合物）

ＡＰＴＰ：ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート（東京化成工業株式会社製、式（ｂ２）で表される化合物）

[0101] 実施例及び比較例において使用した、溶媒及び触媒の略号等は下記の通りである。

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン（東京純薬工業株式会社製）

ＧＢＬ：γ－ブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製）

[0102] ＜積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）の製造＞

実施例１

（ポリアミド酸ワニスの製造）

ステンレス製半月型撹拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた１Ｌの５つ口丸底フラスコに、ＡＰＴＰ　３４．８３６ｇ（０．１００モル）、ＮＭＰを２９４．９２７ｇ投入し、系内温度５０℃、窒素雰囲気下、回転数２００ｒｐｍで撹拌して溶液を得た。

この溶液に、ＯＤＰＡを１５．５１１ｇ（０．０５０モル）と、ｓ－ＢＰＤＡを１４．７１１ｇ（０．０５０モル）と、ＮＭＰを７３．７３２ｇとを

一括で投入し、マントルヒーターで５０℃に保持したまま３時間撹拌し、その後、ＮＭＰを１０８．４２９ｇ投入し、固形分濃度１２質量％のポリアミド酸ワニスを得た。

[0103]（予備積層体の製造）

続いて支持基材（４インチシリコンウェハ、厚さ５２５μｍ±２５μｍ）上へ、得られたポリアミド酸ワニスを塗布し、ホットプレートで８０℃、２０分間保持した。その後、熱風乾燥機中で窒素雰囲気下、昇温速度５℃／分で４００℃まで昇温した。４００℃で６０分加熱して、溶媒を蒸発させ、熱イミド化させ、支持基材上にポリイミド樹脂層（厚さ１０μｍ）を形成し、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）を得た。なお、ここで前記「曲率半径Ｒ１」を測定した。

[0104]（積層体の製造）

次に、予備積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層）のポリイミド樹脂層上に、無機膜（窒化シリコン膜）を、以下の条件で成膜し、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0105]（無機膜成膜条件）

・装置：プラズマＣＶＤ装置　ＭＰＸ－ＣＶＤ（住友精密工業株式会社製）

・成膜方法：ＰＥ－ＣＶＤ

・膜厚：１，０００Å

・上部電極温度：２５０℃

・下部電極温度：３５０℃

・成膜時間：８分１５秒

・プラズマ発生電源周波数：１３．５６ＭＨｚ（ＨＦ）と３８０ｋＨｚ（ＬＦ）を交互に切り替えた。１３．５６Ｈｚ（ＨＦ）７秒、３８０ｋＨｚ（ＬＦ）４秒を１サイクルとし４５サイクル印加した。表１には「ＨＦＬＦ」と表記した。

・ＲＦ出力：３０Ｗ

・ガス流量：SiH_4／NH_3／N_2＝１０／１０／２０００ｓｃｃｍ

[0106] 実施例２

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、プラズマ発生電源周波数を３８０ｋＨｚ（ＬＦ）に変更した以外は、実施例１と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0107] 実施例３

ポリアミド酸ワニスの製造において、ＯＤＰＡとｓ－ＢＰＤＡを、ＤＳＤＡ　３５．８２８ｇ（０．１００モル）に変更し、ＡＰＴＰを４－ＢＡＡＢ　２２．８２５ｇ（０．１００モル）に変更し、溶媒であるＮＭＰをＧＢＬに変更し、希釈するＧＢＬの量を変更した以外は、実施例１と同様にして、固形分濃度１２質量％のポリアミド酸ワニスを得た。次に、ここで得られたポリアミド酸ワニスを用いた以外は実施例２と同様にして積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0108] 実施例４

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、成膜時間を４１分１５秒に、膜厚を５，０００Åに変更した以外は、実施例２と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0109] 実施例５

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、成膜時間を４１分１５秒に、膜厚を５，０００Åに変更した以外は、実施例３と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0110] 実施例６

ＯＤＰＡとｓ－ＢＰＤＡを、ＤＳＤＡ　２５．０８０ｇ（０．０７０モル）、ＰＭＤＡ６．５４４ｇ（０．０３０モル）に変更し、ＡＰＴＰを、４－

ＢＡＡＢ　２２．８２５ｇ（０．１００モル）に変更し、無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、成膜時間を４１分１５秒に、膜厚を５，０００Åに変更した以外は、実施例２と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0111] 実施例７

ＯＤＰＡとｓ－ＢＰＤＡを、ＤＳＤＡ　１７．９１４ｇ（０．０５０モル）、ＰＭＤＡ１０．９０６ｇ（０．０５０モル）に変更し、ＡＰＴＰを、４－ＢＡＡＢ　２２．８２５ｇ（０．１００モル）に変更した以外は、実施例２と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0112] 実施例８

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、成膜時間を４１分１５秒に、膜厚を５，０００Åに変更した以外は、実施例７と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0113] 比較例１

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、プラズマ発生電源周波数を１３．５６ＭＨｚ（ＨＦ）に変更した以外は、実施例１と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0114] 比較例２

無機膜（窒化シリコン膜）の成膜条件のうち、下部電極温度を４００℃に変更し、ＲＦ出力を７０Ｗに変更した以外は、比較例１と同様にして、積層体（支持基材／ポリイミド樹脂層／無機膜）を得た。得られた積層体の評価結果を表１に示す。

[0115]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
ポリイミド樹脂(*1)	テトラカルボン酸成分	ODPA (a1)	50	50	-	50	-	-	-	-	50	50
		s-BPDA (a2)	50	50	-	50	-	-	-	-	50	50
		DSDA (a3)	-	-	100	-	100	70	50	50	-	-
		PMDA	-	-	-	-	-	30	50	50		
	ジアミン成分	4-BAAB (b1)	-	-	100	-	100	100	100	100	-	-
		APTP (b2)	100	100	-	100	-	-	-	-	100	100
	ガラス転移温度 (℃)		445	445	439	445	439	423	424	424	445	445
無機膜(窒化シリコン膜)成膜条件	成膜方法		CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD
	膜厚 (Å)		1,000	1,000	1,000	5,000	5,000	5,000	1,000	5,000	1,000	1,000
	成膜温度 (℃)		350	350	350	350	350	350	350	350	350	400
	周波数		HFLF	LF	LF	LF	LF	LF	LF	LF	HF	HF
	RF出力 (W)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	70
無機膜の応力		MPa	-150	-300	-350	-500	-500	-500	-350	-500	550	60
			圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	圧縮応力	引張応力	引張応力
評価	無機膜成膜性	成膜性評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	アニール耐性	耐熱性評価	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C

(*1) ポリイミド樹脂欄の数字は、各成分中のモル比を表す。

[0116] 表１に示すように、実施例の積層体は、成膜性に優れ、更に耐熱性に優れることがわかる。したがって、本発明の積層体は、以上のような性質を有するため、半導体プロセスにおける積層体として有用である。すなわち、本発明の積層体は、半導体メモリー、ＬＳＩの積層、ＣＭＯＳイメージセンサー、ＭＥＭＳ封止、光学デバイス、ＬＥＤ用途等の積層体として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 支持基材と、前記支持基材上にポリイミド樹脂層を有し、前記ポリイミド樹脂層上に無機膜を有し、前記ポリイミド樹脂層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が３００℃以上であり、前記無機膜の応力が圧縮応力である、積層体。

[請求項2] 前記無機膜がケイ素を含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記無機膜が酸化シリコン又は窒化シリコンである、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項4] 前記ポリイミド樹脂層の膜厚が、０．５～３００μｍである、請求項１～３のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項5] 前記無機膜の厚さが、１～１，０００ｎｍである、請求項１～４のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項6] 前記支持基材が、ケイ素を含む、請求項１～５のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項7] 前記支持基材が、シリコン、炭化ケイ素、窒化ガリウム、酸化ガリウム、窒化アルミニウム又はダイヤモンドである、請求項１～６のいずれか１つに記載の積層体。

[請求項8] 支持基材上に、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体ワニスを塗布し、加熱してポリイミド樹脂層を得る工程を有し、更に前記ポリイミド樹脂層上に圧縮応力を有する無機膜を成膜する工程を有する積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/028361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 9/00(2006.01)i; ***H01L 21/31***(2006.01)i; ***H01L 21/312***(2006.01)i; ***H01L 21/316***(2006.01)i; ***H01L 21/318***(2006.01)i
FI: B32B9/00 A; H01L21/31 C; H01L21/312 B; H01L21/316 X; H01L21/318 B

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)

B32B1/00-43/00; H01L21/205-21/86

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-124246 A (FUJIFILM CORPORATION) 11 July 2016 (2016-07-11) claims, paragraphs [0031]-[0043], fig. 1	1-6, 8
A	WO 2014/098235 A1 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 26 June 2014 (2014-06-26) whole document	1-8
A	JP 11-135727 A (SONY CORPORATION) 21 May 1999 (1999-05-21) whole document	1-8
A	JP 2002-343858 A (SONY CORPORATION) 29 November 2002 (2002-11-29) whole document	1-8

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 September 2024	**08 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/028361

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-124246 A	11 July 2016	(Family: none)	
WO 2014/098235 A1	26 June 2014	KR 10-2015-0086496 A TW 201434973 A	
JP 11-135727 A	21 May 1999	(Family: none)	
JP 2002-343858 A	29 November 2002	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/028361

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 9/00(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i; H01L 21/316(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i
FI: B32B9/00 A; H01L21/31 C; H01L21/312 B; H01L21/316 X; H01L21/318 B

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））

B32B1/00-43/00; H01L21/205-21/86

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-124246 A (富士フイルム株式会社) 11.07.2016 (2016-07-11) ［特許請求の範囲］、［００３１］－［００４３］、［図１］	1-6,8
A	WO 2014/098235 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 26.06.2014 (2014-06-26) 文献全体	1-8
A	JP 11-135727 A (ソニー株式会社) 21.05.1999 (1999-05-21) 文献全体	1-8
A	JP 2002-343858 A (ソニー株式会社) 29.11.2002 (2002-11-29) 文献全体	1-8

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
30.09.2024	08.10.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
鏡　宣宏 4S 9341
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/028361

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-124246 A	11.07.2016	（ファミリーなし）	
WO 2014/098235 A1	26.06.2014	KR 10-2015-0086496 A	
		TW 201434973 A	
JP 11-135727 A	21.05.1999	（ファミリーなし）	
JP 2002-343858 A	29.11.2002	（ファミリーなし）	