202513324

(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 202513324 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：113130098 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl.： *B32B27/34 (2006.01)* *B32B9/04 (2006.01)*
C08G73/10 (2006.01) *C09D179/08 (2006.01)*

(30)優先權：2023/08/15 日本 2023-132313

(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) ；小川俊 OGAWA, SHUN (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：8 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

疊層體

(57)摘要

本發明為一種疊層體，具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於前述支持基材上，及

無機膜，位於前述聚醯亞胺樹脂層上；

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為 300℃以上，且前述無機膜之應力為壓縮應力。

以及為一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於前述聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

A laminate having a supporting substrate, a polyimide resin layer on the supporting substrate, an inorganic film on the polyimide resin layer, the glass transition temperature of the polyimide resin constituting the polyimide resin being 300°C or higher, and the stress of the inorganic film being compressive stress, and a method for manufacturing the laminate, comprising the steps of applying a polyimide resin varnish or a polyimide resin precursor varnish onto the supporting substrate and heating to obtain the polyimide resin layer, and further comprising the step of forming the inorganic film having compressive stress on the polyimide resin layer.

【發明摘要】

【中文發明名稱】　疊層體

【英文發明名稱】　LAMINATE

【中文】

本發明為一種疊層體，具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於前述支持基材上，及

無機膜，位於前述聚醯亞胺樹脂層上；

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為300℃以上，且前述無機膜之應力為壓縮應力。

以及為一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於前述聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

【英文】

A laminate having a supporting substrate, a polyimide resin layer on the supporting substrate, an inorganic film on the polyimide resin layer, the glass transition temperature of the polyimide resin constituting the polyimide resin being 300°C or higher, and the stress of the inorganic film being compressive stress, and a method for manufacturing the laminate, comprising the steps of applying a polyimide resin varnish or a polyimide resin precursor varnish onto the supporting substrate and heating to

obtain the polyimide resin layer, and further comprising the step of forming the inorganic film having compressive stress on the polyimide resin layer.

【指定代表圖】　　無

【代表圖之符號簡單說明】　　無

【特徵化學式】　　無

【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】

本發明關於疊層體及疊層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

半導體領域中，伴隨三維安裝技術的進步，要求能耐受TSV形成、背面配線步驟、CVD、混合接合等處理之材料。

習知聚醯亞胺樹脂由於具有優良的機械特性、耐熱性、絕緣性，故已探討在電氣-電子零件等領域中各種應用，也已嘗試利用作為上述絕緣膜。

另一方面，聚醯亞胺等樹脂材料由於存在吸濕、分解所導致之脫氣等顧慮，故很少單獨使用，且會使用SiO、SiN等之無機膜作為緩衝層、阻隔層。

例如，專利文獻1揭示為了改善無色透明性、低殘留應力、機械物性、熱物性、彎曲耐性，將雙(三氟甲基)聯苯胺與具有矽氧烷結構單元之聚醯亞胺前驅物予以醯亞胺化而形成，並於150~380℃具有玻璃轉移溫度，且醯亞胺基濃度為2.00~3.70mmol/g之聚醯亞胺薄膜、具備聚醯亞胺膜及支持體之疊層體、以及具備聚醯亞胺膜及無機膜之撓性基板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2014/098235號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】

半導體領域中，為了如上述般將無機膜疊層使用於聚醯亞胺等樹脂材料，而對該疊層物要求高成膜性。尤其CVD、混合接合(Cu-Cu接合)中，更需要300℃以上之更高的耐熱性。

無機膜成膜後，比無機膜成膜溫度更高的溫度在該處理中，有時會有即使耐熱性高的聚醯亞胺也會產生裂紋、剝離等瑕疵。

因此，需要有可適用於高溫處理之由聚醯亞胺樹脂與無機膜與支持基材構成的疊層體。

本發明係鑑於如此的狀況而成者，本發明之課題在於提供成膜性優良，此外耐熱性優良的疊層體。

[解決課題之手段]

【0005】

本發明人們發現，藉由在支持基材上具有玻璃轉移溫度為300℃以上之聚醯亞胺樹脂層，此外具有應力為壓縮應力之無機膜的疊層體，可解決上述課題，乃至完成本發明。

【0006】

亦即，本發明關於下述[1]~[8]。

[1] 一種疊層體，具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於前述支持基材上，及

無機膜，位於前述聚醯亞胺樹脂層上；

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為300℃以上，且前述無機膜之應力為壓縮應力。

[2] 如前述[1]所記載之疊層體，其中，前述無機膜含有矽。

[3] 如前述[1]或[2]所記載之疊層體，其中，前述無機膜為氧化矽或氮化矽。

[4] 如前述[1]~[3]中任一項所記載之疊層體，其中，前述聚醯亞胺樹脂層的膜厚為0.5~300μm。

[5] 如前述[1]~[4]中任一項所記載之疊層體，其中，前述無機膜的厚度為1~1,000nm。

[6] 如前述[1]~[5]中任一項所記載之疊層體，其中，前述支持基材含有矽。

[7] 如前述[1]~[6]中任一項所記載之疊層體，其中，前述支持基材為矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁或鑽石。

[8] 一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於前述聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，可提供成膜性優良，此外耐熱性優良的疊層體。本發明之疊層體由於具有如於上述的性質，故作為半導體製程中的疊層體係為有用。亦即，本發明之疊層體作為半導體記憶體、LSI之疊層、CMOS影像感測器、MEMS密封、光學器件、LED用途等之疊層體係為有用。

【實施方式】

【0008】

[疊層體]

本發明之疊層體，具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於前述支持基材上，及

無機膜，位於前述聚醯亞胺樹脂層上；

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為300℃以上，且前述無機膜之應力為壓縮應力。

【0009】

<支持基材>

本發明之疊層體具有支持基材。

前述支持基材宜為矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁或鑽石，為矽更佳。

前述支持基材藉由為矽，尤其會成為本發明之疊層體的效果即成膜性及耐熱性優良者。此外矽考慮在結晶生成過程中的產率、原料的取得性亦優良，故作為本發明的支持基材係為優良。

【0010】

前述支持基材的厚度宜為1μm~1mm，為2μm~900μm更佳，為10~800μm再更佳，為100~700μm又更佳。支持基材為複數時，上述厚度為各別支持基材的厚度，複數的支持基材的厚度可為相同也可相異。

前述支持基材的形狀並無特別限制。例如，前述支持基材為矽基板時，也可為形成有層間絕緣層(Low-k膜)之矽基板。

層間絕緣層可列舉：矽氧化膜、矽氮化膜等，宜為矽氮化膜。

【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持基材上具有聚醯亞胺樹脂層。

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂，其玻璃轉移溫度為300℃以上。

【0012】

前述聚醯亞胺樹脂層的膜厚宜為0.5~300μm，為1~100μm更佳，為1~50μm再更佳，為1~30μm又更佳，為5~20μm再更佳。

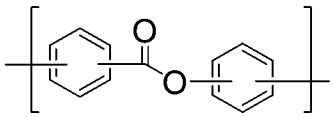
【0013】

前述聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為300℃以上。前述聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度宜為350℃以上，為380℃以上更佳，為400℃以上再更佳，為420℃以上又更佳，為430℃以上再更佳，為440℃以上又更佳。上限並無限制，宜為550℃以下。前述聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度藉由為上述範圍，本發明之疊層體會成為耐熱性優良者，作為半導體製程中的疊層體係為有用。

【0014】

構成前述聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂，其玻璃轉移溫度若為300℃以上，則其結構並無限制，前述聚醯亞胺樹脂宜具有下述通式(1)之結構單元。

[化1]

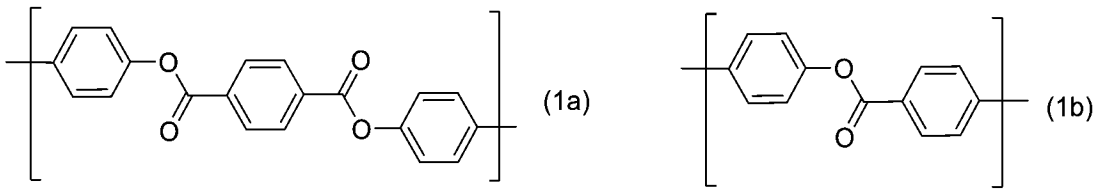


(1)

【0015】

前述聚醯亞胺樹脂宜具有式(1)之結構單元，具有選自由下式(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種結構單元更佳，具有下式(1b)之結構單元再更佳。

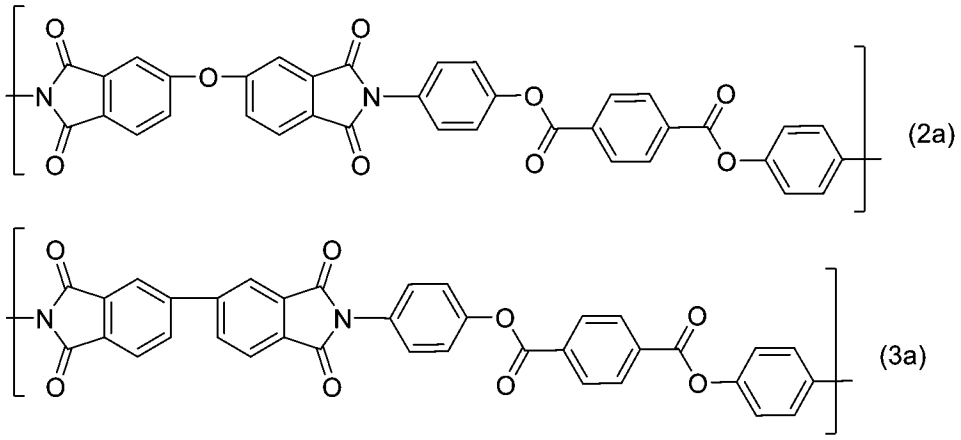
[化2]



【0016】

具有式(1a)之結構單元的聚醯亞胺樹脂，含有選自由下式(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種再更佳，含有下式(2a)表示之重複單元又更佳，含有下式(2a)表示之重複單元及下式(3a)表示之重複單元再更佳。

[化3]



【0017】

另外，聚醯亞胺樹脂中的「重複單元」係指包含1個來自四羧酸二酐之構成單元與1個來自二胺之構成單元的醯亞胺單元。

式(2a)表示之重複單元相對於式(2a)表示之重複單元與式(3a)表示之重複單元的合計之比率，宜為30~100莫耳%，考慮透明性之觀點，為40~100莫耳%更佳，為50~100莫耳%再更佳，為60~100莫耳%又更佳，為70~100莫耳%再更佳，為80~100莫耳%又更佳，為90~100莫耳%再更佳，也可為100莫耳%。又，考慮耐熱性及強度之觀點，為30~90莫耳%更佳，為30~80莫耳%再更佳，為30~70莫耳%又更佳，為30~60莫耳%再更佳，為30~50莫耳%又更佳。

【0018】

考慮耐熱性、機械強度之觀點，式(2a)表示之重複單元及式(3a)表示之重複單元的合計，相對於前述聚醯亞胺樹脂之全部重複單元，宜為50莫耳%以上且100莫耳%以下，為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳。為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、機械強度之觀點，更為理想。

【0019】

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，考慮透明性之觀點，宜為40莫耳%以上，為50莫耳%以上更佳，為60莫耳%以上再更佳，為70莫耳%以上又更佳，為80莫耳%以上再更佳，為90莫耳%以上又更佳。上限為100莫耳%以下。

【0020】

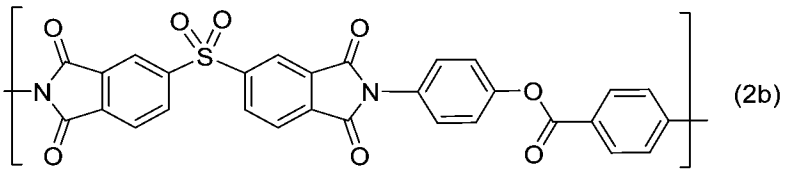
聚醯亞胺樹脂也可含有式(2a)表示之重複單元及通式(3a)表示之重複單元以外的重複單元。

式(2a)表示之重複單元及通式(3a)表示之重複單元以外的重複單元之含量，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，為30莫耳%以下更佳，為20莫耳%以下再更佳，為10莫耳%以下又更佳，為5莫耳%以下再更佳，為1莫耳%以下又更佳，為0莫耳%再更佳，不含的話又更理想。

【0021】

具有式(1b)之結構單元的前述聚醯亞胺樹脂含有下式(2b)表示之重複單元再更佳。

[化4]



(2b)

【0022】

考慮耐熱性、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%以上且100莫耳%以下，為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳。為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、密合性之觀點，更為理想。

【0023】

聚醯亞胺樹脂也可含有式(2b)表示之重複單元以外的重複單元。

式(2b)表示之重複單元以外的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，為30莫耳%以下更佳，為20莫耳%以下再更佳，為10莫耳%以下又更佳，為5莫耳%以下再更佳，為1莫耳%以下又更佳，為0莫耳%再更佳，不含的話又更理想。

【0024】

前述聚醯亞胺樹脂如前所述，含有選自由式(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種又更佳，含有式(2b)表示之重複單元再更佳。藉由含有式(2b)表示之重複單元，可在製備清漆時溶解於所有的溶劑中，尤其可良好地溶解於酯系溶劑，故較理想。

【0025】

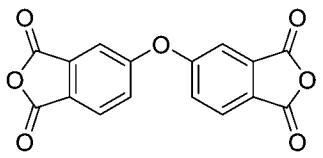
<聚醯亞胺樹脂之各構成單元>

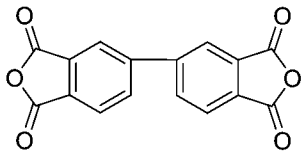
前述聚醯亞胺樹脂具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B。

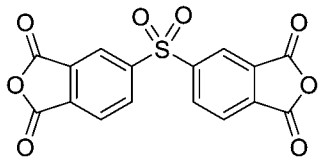
另外，聚醯亞胺樹脂中，構成單元A及構成單元B形成醯亞胺結構。

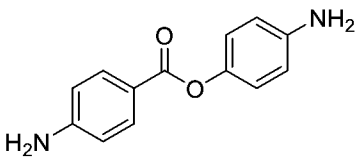
構成單元A宜包含選自由來自下式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)、來自下式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)及來自下式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)構成之群組中之至少1種。構成單元B宜包含選自由來自下式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)、來自下式(b2)表示之化合物之構成單元(B2)及來自下式(b3)表示之化合物之構成單元(B3)構成之群組中之至少1種。

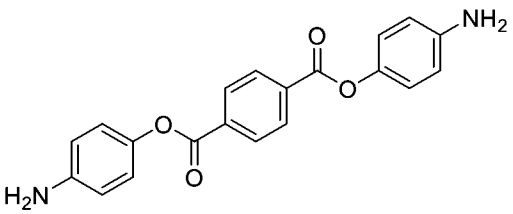
[化5]

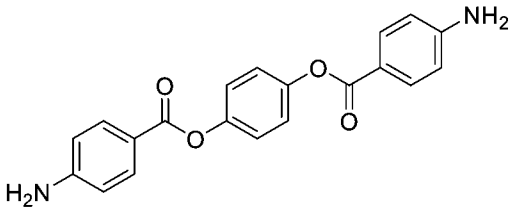

(a1)


(a2)


(a3)


(b1)


(b2)


(b3)

【0026】

(構成單元A)

構成單元A為來自四羧酸二酐之構成單元，宜包含選自由來自式(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種，包含來自式(a3)表示之化合物之構成單元(A3)更佳。包含來自式(a1)表示之化合物之構成單元(A1)時，

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)又更佳。

式(a1)表示之化合物為4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)。藉由以來自式(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，聚醯亞胺樹脂的耐熱性及強度優良。

式(a2)表示之化合物為3,3’,4,4’-聯苯四甲酸二酐(s-BPDA)。藉由以來自式(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，可更為提高耐熱性及強度。

式(a3)表示之化合物為3,3’,4,4’-二苯基碸四甲酸二酐(DSDA)。藉由以來自式(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。

【0027】

構成單元A中的構成單元(A1)的比率、構成單元(A2)的比率及構成單元(A3)的比率的合計，宜為50莫耳%以上且100莫耳%以下。為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳，為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、機械強度之觀點，更為理想。

【0028】

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)與構成單元(A2)的合計之比率宜為50莫耳%以上且100莫耳%以下，為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳。為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，

為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、機械強度之觀點，更為理想。

【0029】

構成單元(A1)的比率相對於構成單元(A1)與構成單元(A2)的合計，宜為30~100莫耳%，考慮耐熱性及強度、透明性之觀點，為40~100莫耳%更佳，為50~100莫耳%再更佳，為60~100莫耳%又更佳，為70~100莫耳%再更佳，為80~100莫耳%又更佳，為90~100莫耳%再更佳，也可為100莫耳%。又，考慮耐熱性及強度之觀點，為30~90莫耳%更佳，為30~80莫耳%再更佳，為30~70莫耳%又更佳，為30~60莫耳%再更佳，為30~50莫耳%又更佳。

【0030】

構成單元A中之構成單元(A1)的比率，考慮耐熱性及強度、透明性之觀點，宜為40莫耳%以上，為50莫耳%以上更佳，為60莫耳%以上再更佳，為70莫耳%以上又更佳，為80莫耳%以上再更佳，為90莫耳%以上又更佳。上限為100莫耳%以下。

【0031】

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)的比率宜為50莫耳%以上且100莫耳%以下。為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳，為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、密合性之觀點，更為理想。

【0032】

構成單元A也可包含構成單元(A1)、構成單元(A2)及構成單元(A3)以外的構成單元。如此的構成單元並無特別限制，可列舉構成單元(A1)、構成單元(A2)

及構成單元(A3)以外的來自芳香族四羧酸二酐之構成單元，來自脂環族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。

【0033】

提供構成單元(A1)、構成單元(A2)及構成單元(A3)以外的來自芳香族四羧酸二酐之構成單元的芳香族四羧酸二酐可列舉：均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3’,4,4’-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、9,9-雙(三氟甲基)-9H-吖啶-2,3,6,7-四甲酸二酐(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’-聯苯四甲酸二酐(a-BPDA)、9,9’-雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐(BPAF)、對苯二酚二苯二甲酸酐(HQDEA)、乙二醇雙(偏苯三甲酸酯)二酐(TMEG)、對伸苯基雙(偏苯三甲酸酯)二酐(TAHQ)、4,4’-(六氟亞異丙基)二苯二甲酸酐(6FDA)、2,2’,3,3’,5,5’-六甲基[1,1’-聯苯]-4,4’-二基=雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-甲酸酯)(TMPBP-TME)、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、螺[11H-二呋喃[3,4-b：3’,4’-i]吖啶-11,9’-[9H]芴]-1,3,7,9-四酮(SFDA)、4,4’-硫代二苯二甲酸酐、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)。

它們之中，宜為均苯四甲酸酐(PMDA)。構成單元A藉由包含來自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。

【0034】

提供來自脂環族四羧酸二酐之構成單元的脂環族四羧酸二酐可列舉：環己烷-1,2,4,5-四甲酸二酐(HPMDA)、環己烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環戊烷四甲酸二酐、3,3’,4,4’-雙環己基四甲酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、十氫-1,4：5,8-二二甲橋萘-2,3,6,7-四甲酸二酐(DNDA)、5,5’-(1,4-伸苯基)-雙[六氫-4,7-甲橋異苯并呋

喃-1,3-二酮]、5,5’-雙-2-降莰烯-5,5’,6,6’-四甲酸-5,5’,6,6’-二酐、降莰烷-2-螺-α-環戊酮-α’-螺-2’’-降莰烷-5,5’,6,6’-四甲酸酐(CpODA)、2,2-亞丙基-4,4’-雙(環己烷-1,2-二甲酸)二酐、氧基-4,4’-雙(環己烷-1,2-二甲酸)二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3：5,6-四甲酸二酐(BODA)、雙環[4.4.0]癸烷-2,3,6,7-四甲酸二酐等。

提供來自脂肪族四羧酸二酐之構成單元的脂肪族四羧酸二酐可列舉：1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐等。

構成單元A中任意包含的構成單元可為1種，也可為2種以上。

另外，本說明書中，芳香族四羧酸二酐係指含有1個以上之芳香環之四羧酸二酐之意，脂環族四羧酸二酐係指含有1個以上之脂環且不含芳香環之四羧酸二酐之意，脂肪族四羧酸二酐係指不含芳香環也不含脂環之四羧酸二酐之意。

【0035】

(構成單元B)

構成單元B為來自二胺之構成單元，宜包含選自由來自式(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種，包含選自由來自式(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種更佳，包含來自式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)再更佳。

式(b1)表示之化合物為4-胺基苯甲酸-4-胺基苯酯(4-BAAB)。構成單元B藉由包含構成單元(B1)，得到的聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，密合性也可改善。

式(b2)表示之化合物為雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯(APTP)。構成單元B藉由包含構成單元(B2)，得到的聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，此外聚醯亞胺樹脂之密合性也可改善。

式(b3)表示之化合物為1,4-雙(4-胺基苯甲醯基氧基)苯。構成單元B藉由包含構成單元(B3)，得到的聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，此外聚醯亞胺樹脂之密合性也可改善。

【0036】

構成單元B中的構成單元(B1)的比率、構成單元(B2)的比率及構成單元(B3)的比率的合計，宜為30~100莫耳%，為70~100莫耳%更佳，為90~100莫耳%再更佳，為95~100莫耳%又更佳，也可為100莫耳%，構成單元B也可僅由選自由構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)構成之群組中之至少1種構成。

構成單元B中的構成單元(B1)的比率宜為30~100莫耳%，為70~100莫耳%更佳，為90~100莫耳%再更佳，為95~100莫耳%又更佳，也可為100莫耳%，構成單元B也可僅由構成單元(B1)構成。

構成單元B中的構成單元(B2)的比率宜為30~100莫耳%，為70~100莫耳%更佳，為90~100莫耳%再更佳，為95~100莫耳%又更佳，也可為100莫耳%，構成單元B也可僅由構成單元(B2)構成。

構成單元B中的構成單元(B3)的比率宜為30~100莫耳%，為70~100莫耳%更佳，為90~100莫耳%再更佳，為95~100莫耳%又更佳，也可為100莫耳%，構成單元B也可僅由構成單元(B3)構成。

構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)的比率藉由為上述範圍，得到的聚醯亞胺樹脂之耐熱性優良，此外清漆之塗佈性及聚醯亞胺樹脂之密合性也可改善。

【0037】

構成單元B也可包含構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)以外的構成單元。提供如此的構成單元之二胺並無特別限制，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)表示之化合物之芳香族二胺、脂環族二胺、及脂肪族二胺。

芳香族二胺可列舉：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-胺基苯氧基)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]碸、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]碸、4,4-二胺基苯甲醯苯胺、4-胺基苯甲酸-4-胺基苯基、3,4-二胺基苯甲醯苯胺等。

脂環族二胺可列舉：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)降莰烷、4,4’-二胺基二環己基甲烷、4,4’-二胺基二環己醚、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷等。

脂肪族二胺可列舉：乙二胺及六亞甲基二胺等。

另外，本說明書中，芳香族二胺係指含有1個以上之芳香環之二胺之意，脂環族二胺係指含有1個以上之脂環且不含芳香環之二胺之意，脂肪族二胺係指不含芳香環也不含脂環之二胺之意。

構成單元B中任意包含的構成單元(B1)、構成單元(B2)及構成單元(B3)以外的構成單元可為1種，也可為2種以上。

【0038】

前述聚醯亞胺樹脂在不損及本發明之範圍內，也可含有聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B經醯亞胺鍵結而成的結構)以外的結構。聚醯亞胺樹脂中所能含有之聚醯亞胺鏈以外的結構可列舉例如：含有醯胺鍵的結構等。

前述聚醯亞胺樹脂宜含有聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B經醯亞胺鍵結而成的結構)作為主要結構。因此，前述聚醯亞胺樹脂中所佔之聚醯亞胺鏈的比率宜為80質量%以上，為90質量%以上更佳，為99質量%以上再更佳，為100質量%又更佳。

【0039】

<聚醯亞胺樹脂之製造方法>

前述聚醯亞胺樹脂可利用所有方法來製造，宜利用如後所示之方法來製造。

前述聚醯亞胺樹脂可使二胺(以下也稱二胺成分)與四羧酸二酐(以下也稱四羧酸成分)進行聚合來直接獲得聚醯亞胺，也可使二胺與四羧酸二酐進行聚合來獲得聚醯亞胺樹脂之前驅物(聚醯亞胺樹脂前驅物)即聚醯胺酸或醯亞胺-醯胺酸

共聚物，並於製造疊層體時予以醯亞胺化來獲得聚醯亞胺樹脂。其中，宜為獲得聚醯亞胺樹脂前驅物並於製造疊層體時予以醯亞胺化之方法。

在此，針對聚醯亞胺樹脂前驅物即醯亞胺-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的聚醯亞胺樹脂之製造方法進行說明。另外，也將聚醯亞胺樹脂前驅物及聚醯亞胺樹脂統稱為聚合物。

【0040】

(聚醯亞胺樹脂前驅物即醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法)

含有醯亞胺單元與醯胺酸單元之兩者的聚合物(以下也稱醯亞胺-醯胺酸共聚物)之情況的理想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在溶劑存在下進行反應，獲得醯亞胺寡聚物之步驟

步驟2：將步驟1得到的醯亞胺寡聚物以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者進行混合並使其聚合之步驟

【0041】

[步驟1]

步驟1係使四羧酸二酐與二胺在溶劑存在下進行反應，獲得醯亞胺寡聚物之步驟。前述四羧酸二酐與二胺構成醯亞胺部分。

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

【0042】

為了於步驟1得到醯亞胺寡聚物之使四羧酸二酐與二胺進行反應之方法並無特別限制，可使用公知的方法。

具體的反應方法可列舉：(1)將四羧酸二酐、二胺、及溶劑進料於反應器中，於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫來實施醯亞胺化反應之方法，(2)將

二胺及溶劑進料於反應器中並使其溶解後，進料四羧酸二酐，並因應需要於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫來實施醯亞胺化反應之方法，(3)將四羧酸二酐、二胺、及溶劑進料於反應器中，立刻進行昇溫來實施醯亞胺化反應之方法等。

【0043】

醯亞胺化反應中，宜使用迪安-斯塔克(Dean-Stark)裝置等，邊將製造時所生成的水去除邊實施反應。藉由實施如此的操作，可使聚合度及醯亞胺化率更為上昇。

【0044】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知的醯亞胺化觸媒。醯亞胺化觸媒可列舉：鹼觸媒或酸觸媒。

鹼觸媒可列舉：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、三伸乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙苯胺等有機鹼觸媒；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，酸觸媒可列舉：巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、桂皮酸、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使用或組合使用2種以上。

上述之中，考慮操作性之觀點，宜為鹼觸媒，為有機鹼觸媒更佳，為選自三乙胺及三伸乙二胺中之1種以上再更佳，為三乙胺又更佳。

【0045】

醯亞胺化反應的溫度，考慮反應率及抑制凝膠化等之觀點，宜為120~250℃，為160~200℃更佳。又，反應時間在生成水餾出開始後，宜為0.5~10小時。

【0046】

利用上述方法，可獲得含有溶解於溶劑中之醯亞胺寡聚物的溶液。步驟1得到的含有醯亞胺寡聚物之溶液在不損及本發明之效果的範圍內，也能以未反應單體的形式含有步驟1中作為四羧酸二酐、二胺所使用的成分中之至少一部分。

【0047】

[步驟2]

步驟2係將步驟1得到的醯亞胺寡聚物以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者進行混合並使其聚合之步驟。

【0048】

步驟1及步驟2整體中的二胺成分相對於四羧酸成分宜設為0.9~1.1莫耳。

【0049】

步驟2中，使步驟1得到的醯亞胺寡聚物、四羧酸二酐、二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用公知的方法。

具體的反應方法可列舉：(1)將醯亞胺寡聚物以及四羧酸二酐及二胺中之至少一者進料於反應器中，並於0~120℃且宜為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法，(2)將醯亞胺寡聚物及溶劑進料於反應器中並使其溶解後，進料四羧酸二酐及二胺中之至少一者，並於0~120℃且宜為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法等。

於80℃以下使其進行反應時，步驟2得到的共聚物之分子量不會依聚合時的溫度履歷而變動，且也可抑制熱醯亞胺化之進行，故可安定地製造該共聚物。

【0050】

得到的溶液中之共聚物的濃度宜為1~50質量%，為3~35質量%更佳，為5~30質量%再更佳。

【0051】

(聚醯亞胺樹脂前驅物即聚醯胺酸之製造方法)

聚醯亞胺樹脂前驅物為聚醯胺酸時的理想聚醯亞胺樹脂前驅物之製造方法，係使四羧酸二酐與二胺在溶劑存在下進行反應，獲得聚醯胺酸之方法。

使四羧酸二酐與二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用公知的方法。

具體的反應方法可列舉：將含有二胺與溶劑之溶液、及四羧酸二酐進料於反應器中，於宜為0~120℃且更佳為5~80℃之範圍攪拌1~72小時之方法等。

宜將二胺成分相對於四羧酸成分設為0.9~1.1莫耳。

於80℃以下使其反應時，聚醯胺酸的分子量不會依聚合時的溫度履歷而變動，且也可抑制熱醯亞胺化之進行，故可安定地製造該聚醯胺酸。

【0052】

得到的溶液中之聚醯胺酸的濃度宜為1~50質量%，為3~35質量%更佳，為5~30質量%再更佳。

【0053】

(聚醯亞胺樹脂之製造方法)

直接獲得聚醯亞胺樹脂時的理想製造方法，係使四羧酸二酐與二胺在溶劑存在下進行反應，獲得聚醯亞胺樹脂之方法。

【0054】

使四羧酸二酐與二胺進行聚合之方法並無特別限制，可使用公知的方法。

具體的反應方法可列舉：(1)將含有二胺與溶劑之溶液、及四羧酸二酐進料於反應器中，並因應需要於10~110℃攪拌0.5~30小時，其後進行昇溫來實施醯亞胺化反應之方法，(2)將含有二胺與溶劑之溶液、及四羧酸二酐進料於反應器中，立刻進行昇溫來實施醯亞胺化反應之方法等。

【0055】

醯亞胺化反應中，宜使用迪安-斯塔克裝置等，邊將製造時所生成的水去除邊實施反應。藉由實施如此的操作，可使聚合度及醯亞胺化率更為上昇。

【0056】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知的醯亞胺化觸媒。醯亞胺化觸媒可列舉：鹼觸媒或酸觸媒。

鹼觸媒可列舉：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、三伸乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙苯胺等有機鹼觸媒；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，酸觸媒可列舉：巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、桂皮酸、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使用或組合使用2種以上。

上述之中，考慮操作性之觀點，宜為鹼觸媒，為有機鹼觸媒更佳，為選自三乙胺及三伸乙二胺中之1種以上再更佳，為三乙胺又更佳。

【0057】

醯亞胺化反應的溫度，考慮反應率及抑制凝膠化等之觀點，宜為120~250℃，為160~200℃更佳。又，反應時間在生成水餾出開始後，宜為0.5~10小時。

【0058】

得到的溶液中之聚醯亞胺的濃度宜為1~50質量%，為3~35質量%更佳，為5~30質量%再更佳。

【0059】

然後，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所使用的原料等進行說明。

【0060】

[四羧酸二酐]

可使用作為前述製造方法中的原料之四羧酸二酐，宜為前述聚醯亞胺樹脂之構成單元A所說明的四羧酸二酐。

四羧酸二酐可列舉酸二酐，但不限於此，若為可提供前述構成單元A之範圍，則也可為其衍生物。該衍生物可列舉：四羧酸(游離酸)及該四羧酸之烷基酯。它們之中，宜為酸二酐。

【0061】

[二胺]

可使用作為前述製造方法中的原料之二胺，宜為前述聚醯亞胺樹脂之構成單元B所說明的二胺。

二胺可列舉二胺，但不限於此，若為可提供前述聚合物中的構成單元B之範圍，則也可為其衍生物。該衍生物可列舉：對應於二胺之二異氰酸酯。它們之中，宜為二胺。

【0062】

[末端封端劑]

又，聚合物之製造中，除了使用前述四羧酸成分、二胺成分之外，也可使用末端封端劑。末端封端劑在前述醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造中，宜於步驟2時使用。

末端封端劑宜為酸酐類、單胺類或二羧酸類。導入的末端封端劑之進料量，相對於四羧酸成分1莫耳，宜為0.0001~20莫耳，為0.1~10莫耳更佳，為0.5~5莫耳再更佳。單胺類末端封端劑推薦例如：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二烷基苄胺、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。它們之中，可理想地使用苄胺、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。二羧酸類末端封端劑宜為二羧酸類，也可將其一部分予以閉環。推薦例如：苯二甲酸、苯二甲酸酐、4-氯苯二甲酸、四氟苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二甲酸、3,4-二苯甲酮二甲酸、環戊烷-1,2-二甲酸、4-環己烯-1,2-二甲酸、偏苯三甲酸酐等。它們之中，可理想地使用苯二甲酸、苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐。

【0063】

[溶劑]

聚合物之製造方法所使用的溶劑若為可溶解生成的聚合物者即可。可列舉例如：非質子性溶劑、酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等。

【0064】

非質子性溶劑之具體例可列舉：為環狀醯胺、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。

它們之中，溶劑宜包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，包含環狀醯胺更佳。

環狀醯胺可列舉N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啶酮等，宜為N-甲基吡咯烷酮。

鏈狀醯胺可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基脲等。

環狀酯可列舉：γ-丁內酯、γ-戊內酯等。

其它酯系溶劑可列舉：乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等。

含磷系醯胺系溶劑可列舉：六甲基磷醯胺、六甲基膦三醯胺等。

含硫系溶劑可列舉：二甲基碸、二甲基亞碸、環丁碸等。

酮系溶劑可列舉：丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0065】

酚系溶劑之具體例可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等。

醚系溶劑之具體例可列舉：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。

碳酸酯系溶劑之具體例可列舉：碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等。

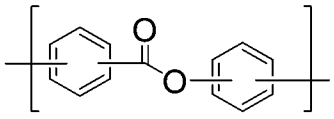
上述溶劑之中，宜包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，包含選自由環狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種更佳，包含環狀酯又更佳。更具體而言，包含選自由N-甲基吡咯烷酮及γ-丁內酯構成之群組中之至少一種，包含γ-丁內酯又更佳。上述溶劑可單獨使用或也可混合使用2種以上。

【0066】

(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，可使用作為前述聚醯亞胺樹脂之原料的聚醯亞胺樹脂前驅物，係如前所述，得到的聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度若為300℃以上，則其結構並無限制，宜具有下述通式(1)之結構單元。

[化6]

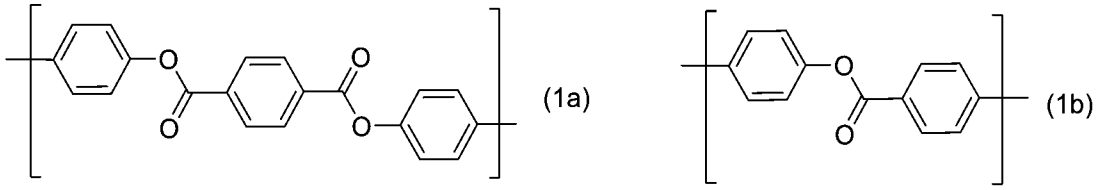


(1)

【0067】

前述聚醯亞胺樹脂前驅物宜具有式(1)之結構單元，具有選自由下式(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種結構單元更佳，具有下式(1b)之結構單元再更佳。

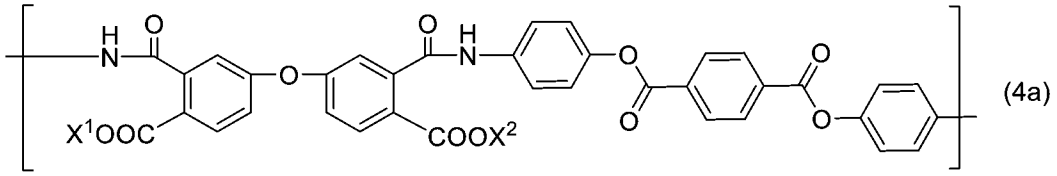
[化7]

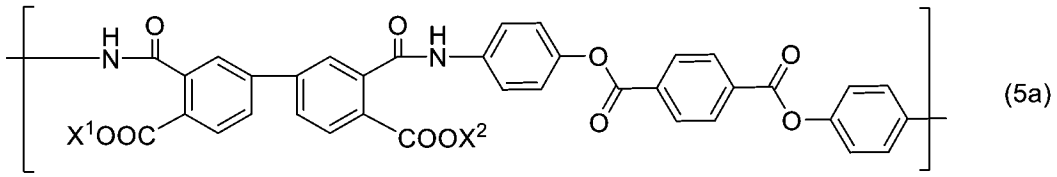


【0068】

具有式(1a)之結構單元的聚醯亞胺樹脂前驅物，包含選自由下式(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種再更佳，包含下式(4a)表示之重複單元又更佳，包含下式(4a)表示之重複單元及下式(5a)表示之重複單元再更佳。

[化8]





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

【0069】

另外，聚醯亞胺樹脂前驅物中的「重複單元」係指含有1個來自四羧酸二酐之構成單元與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分別獨立地為選自由氫原子、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種，宜為選自由氫原子及碳數1~6之烷基構成之群組中之至少1種，為氫原子更佳。

式(4a)表示之重複單元相對於式(4a)表示之重複單元與式(5a)表示之重複單元的合計之比率宜為30~100莫耳%，考慮透明性之觀點，為40~100莫耳%更佳，為50~100莫耳%再更佳，為60~100莫耳%又更佳，為70~100莫耳%再更佳，為80~100莫耳%又更佳，為90~100莫耳%再更佳，也可為100莫耳%。又，考慮耐熱性及強度之觀點，為30~90莫耳%更佳，為30~80莫耳%再更佳，為30~70莫耳%又更佳，為30~60莫耳%再更佳，為30~50莫耳%又更佳。

【0070】

考慮耐熱性、機械強度之觀點，式(4a)表示之重複單元及式(5a)表示之重複單元的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%以上且100莫耳%以下，為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳。為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、機械強度之觀點，更為理想。

【0071】

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，考慮透明性之觀點，宜為40莫耳%以上，為50莫耳%以上更佳，為60莫耳%以上再更佳，為70莫耳%以上又更佳，為80莫耳%以上再更佳，為90莫耳%以上又更佳。上限為100莫耳%以下。

【0072】

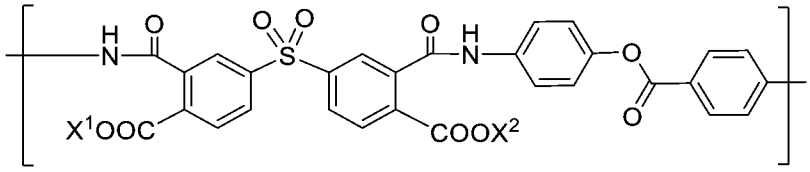
聚醯亞胺樹脂前驅物中也可含有式(4a)表示之重複單元及通式(5a)表示之重複單元以外的重複單元。

式(4a)表示之重複單元及通式(5a)表示之重複單元以外的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，為30莫耳%以下更佳，為20莫耳%以下再更佳，為10莫耳%以下又更佳，為5莫耳%以下再更佳，為1莫耳%以下又更佳，為0莫耳%再更佳，不含的話又更理想。

【0073】

具有式(1b)之結構單元的前述聚醯亞胺樹脂前驅物，宜含有下式(4b)表示之重複單元。

[化9]



(4b)

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

【0074】

前述式(4b)中，X^1及X^2分別獨立地為選自由氫原子、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種，宜為選自由氫原子及碳數1~6之烷基構成之群組中之至少1種，為氫原子更佳。

考慮耐熱性、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%以上且100莫耳%以下，為70莫耳%以上且100莫耳%以下更佳。為80莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為90莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，為95莫耳%以上且100莫耳%以下再更佳，為99莫耳%以上且100莫耳%以下又更佳，也可為100莫耳%，為100莫耳%的話，考慮耐熱性、密合性之觀點，更為理想。

【0075】

聚醯亞胺樹脂前驅物也可含有式(4b)表示之重複單元以外的重複單元。

式(4b)表示之重複單元以外的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，為30莫耳%以下更佳，為20莫耳%以下再更佳，為10莫耳%以下又更佳，為5莫耳%以下再更佳，為1莫耳%以下又更佳，為0莫耳%再更佳，不含的話又更理想。

【0076】

前述聚醯亞胺樹脂前驅物係如前所述，含有選自由式(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種又更佳，含有式(4b)表示之重複單元再更佳。藉由含有式(4b)表示之重複單元，可再製備清漆時使其溶解於所有的溶劑中，尤其可良好地溶解於酯系溶劑，故較理想。

【0077】

另外，前述聚醯亞胺樹脂前驅物為醯亞胺-醯胺酸共聚物時，宜含有本項說明的重複單元及聚醯亞胺樹脂之項目中說明的重複單元。具體而言，就醯亞胺部分而言，宜含有選自由式(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種，含有選自由式(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種更佳，含有式(2b)表示之重複單元再更佳。而且，就醯胺酸部分而言，宜含有選自由式(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種，含有選自由式(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種更佳，含有式(4b)表示之重複單元再更佳。

【0078】

<清漆>

本發明之疊層體宜利用具有下列步驟之疊層體之製造方法來獲得：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於前述聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

以下針對疊層體之製造所使用的清漆進行說明，含有構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂與有機溶劑之清漆、及含有構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的前驅物與有機溶劑之清漆，就理想的清漆而言均為同樣，故於下述統稱為「清漆」進行說明。

【0079】

清漆含有前述聚醯亞胺樹脂與有機溶劑，或含有聚醯亞胺樹脂前驅物與有機溶劑。

溶劑若為會溶解聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物者即可，並無特別限制，宜單獨使用或混合使用2種以上之上述作為聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物之製造所使用的溶劑之化合物。上述溶劑之中，宜包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，包含環狀醯胺更佳，包含N-甲基吡咯烷酮再更佳。

清漆也可為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的聚醯亞胺樹脂溶液或聚醯亞胺樹脂前驅物溶液本身，也可進一步追加溶劑者，亦可為利用濃縮等將溶劑減少者。

【0080】

為含有聚醯亞胺樹脂前驅物之清漆時，考慮使醯胺酸部分的醯亞胺化有效率地進行之觀點，清漆中可更含有醯亞胺化觸媒及脫水觸媒。醯亞胺化觸媒若為沸點為40℃以上且180℃以下之醯亞胺化觸媒即可，可列舉沸點為180℃以下之胺化合物作為理想者。若為沸點180℃以下之醯亞胺化觸媒，則不存在於疊層體形成後在高溫下之乾燥時得到的聚醯亞胺膜被著色、損及外觀之疑慮。又，

若為沸點40℃以上之醯亞胺化觸媒，則可迴避在充分進行醯亞胺化前就揮發的可能性。

可理想地使用作為醯亞胺化觸媒之胺化合物可列舉：吡啶或甲吡啶。上述醯亞胺化觸媒可單獨使用或也可組合使用2種以上。

脫水觸媒可列舉：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。它們可單獨使用或也可組合使用2種以上。

【0081】

清漆所含的聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物具有溶劑溶解性，故可製成高濃度的清漆。清漆宜含有1~40質量%之聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂前驅物，含有3~40質量%更佳，含有5~30質量%再更佳。清漆的黏度宜為0.1~200Pa·s，為1~20Pa·s更佳。清漆的黏度係使用E型黏度計於25℃測得的值。

又，清漆在不損及聚醯亞胺薄膜所要求的特性之範圍內，也可含有無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性劑、整平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑等各種添加劑。

【0082】

<無機膜>

本發明之疊層體具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於前述支持基材上，及

無機膜，位於前述聚醯亞胺樹脂層上，且前述無機膜之應力為壓縮應力。

前述無機膜之應力為壓縮應力。

【0083】

無機膜之應力為壓縮應力係指利用下述Stoney公式求得之無機膜的應力S為負值之意。另外，如下所示之疊層體係例示按順序疊層支持基材、聚醯亞胺樹脂層、無機膜之疊層體，預備疊層體係例示按順序疊層支持基材、聚醯亞胺樹脂層，且於疊層無機膜前之疊層體。

【0084】

[數1]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6t} \cdot \left(\frac{1}{R2} - \frac{1}{R1}\right) \quad \text{(Stoney公式)}$$

式中，

S為無機膜之應力(平均值)(Pa)，

E/(1-ν)為預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)之雙軸彈性係數(Pa)，

h為預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)的厚度(m)，

t為無機膜的厚度(m)，

R1為預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)於25℃時的曲率半徑，R2為疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)於25℃時的曲率半徑。

無機膜的應力具體可利用實施例所記載之方法來求得。

【0085】

一般而言，聚醯亞胺具有正的線膨脹係數，故聚醯亞胺樹脂層會展現正的應力。本發明之疊層體之聚醯亞胺樹脂層藉由含有來自特定之酸二酐及特定之二胺的結構，而樹脂本身之耐熱性優良，故無機膜之成膜性優良。此外，藉由成膜具有壓縮應力之無機膜，疊層體整體之應力成為緩和，故本發明之疊層體之退火耐性優良，亦即耐熱性優良，作為半導體製程中的疊層體係為有用。

【0086】

前述無機膜宜含有矽。前述無機膜含有選自由氧化矽及氮化矽構成之群組中之至少一種更佳，含有氮化矽再更佳。前述無機膜係由選自由氧化矽及氮化矽構成之群組中之至少一種構成更佳，前述無機膜為氧化矽或氮化矽再更佳，為氮化矽又更佳。前述無機膜藉由為氮化矽，可充分發揮本發明之效果，並成為成膜性及耐熱性優良者。此外，氮化矽由於阻隔性、化學安定性亦優良，故作為本發明之疊層體所使用的無機膜係為優良。

前述無機膜為絕緣膜。亦即，前述無機膜係作為疊層體中的絕緣膜、且作為阻隔膜而發揮功能，亦作為緩衝膜而發揮功能。

【0087】

前述無機膜的厚度宜為1~1,000nm，為1~400nm更佳，為10~300nm再更佳，為20~200nm又更佳，為50~150nm再更佳。前述無機膜的厚度藉由在上述範圍，可充分發揮本發明之效果，並成為成膜性及耐熱性優良者。

【0088】

[疊層體之製造方法]

本發明之疊層體只要具有前述構成，則也可利用任意製造方法來獲得，但宜利用如下之方法來製造。

具體而言，宜利用具有下列步驟之疊層體之製造方法來製造：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於前述聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

【0089】

本製造方法中的支持基材、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、聚醯亞胺樹脂前驅物及無機膜如本說明書中所說明之前述內容，理想範圍亦如本說明書中說明之前述內容。

【0090】

(獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟)

本製造方法中，首先具有於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層之步驟。

利用本步驟，可獲得於支持基材上疊層有聚醯亞胺樹脂層之預備疊層體。預備疊層體於下個步驟成膜無機膜，並成為本發明之疊層體。

【0091】

加熱溫度宜為300℃以上，為300~500℃更佳。又，加熱時間通常為1分鐘~6小時，宜為10分鐘~3小時，為20分鐘~2小時更佳。

另外，為了去除清漆所含的溶劑，在加熱至300℃以上前，也可在60~250℃實施預備加熱。預備加熱的溫度宜為60~250℃，為70~180℃更佳。又，預備加熱時間宜為1分鐘~6小時，為5分鐘~2小時更佳，為10分鐘~1小時再更佳。預備加熱也可實施多次。

加熱環境可列舉：空氣、氮氣、氧氣、氫氣、氮/氫混合氣體等可列舉，為了抑制得到的聚醯亞胺樹脂之著色，宜為氧濃度100ppm以下之氮氣、氫濃度含有0.5%以下之氮/氫混合氣體。

【0092】

(成膜無機膜之步驟)

本發明之疊層體於支持基材上具有聚醯亞胺樹脂層，並於前述聚醯亞胺樹脂層上具有無機膜，且無機膜之應力為壓縮應力。

本步驟係於前步驟得到的預備疊層體之聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。

無機膜也可利用任意方法成膜，但宜利用濺鍍、CVD成膜、或真空蒸鍍來成膜。亦即，無機膜之成膜方法宜為濺鍍、CVD成膜、或真空蒸鍍，為濺鍍、或CVD成膜更佳，為CVD成膜再更佳。為電漿CVD成膜又更佳。

【0093】

用以成膜具有壓縮應力之無機膜的電漿CVD成膜之成膜條件宜為下列條件。

產生電漿之電源頻率若為通常之電漿處理裝置使用的頻率即可，利用其它條件只要適當調整即可，宜使用380kHz，合併使用380kHz與13.56MHz更佳，交替切換使用380kHz及13.56MHz再更佳。

RF輸出宜為20~60W，為20~50W更佳，為20~40W再更佳。

成膜溫度宜為200~400℃，為200~360℃更佳。

成膜時間依無機膜之原料的種類、需要之膜厚等而適當選擇即可，但宜為1~20分鐘，為3~15分鐘更佳。

【0094】

以此方式得到的疊層體，由於成膜性優良，此外耐熱性優良的，故作為半導體製程中的疊層體係為有用。亦即，得到的疊層體作為半導體記憶體、LSI之疊層、CMOS影像感測器、MEMS密封、光學器件、LED用途等之疊層體係為有用。

[實施例]

【0095】

以下利用實施例具體說明本發明。惟，本發明不受這些實施例任何限制。

【0096】

<聚醯亞胺樹脂之物性>

(1)聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度

實施例及比較例之疊層體中的構成聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度係以下述方式測定。

將實施例及比較例之(聚醯胺酸清漆之製造)得到的聚醯胺酸清漆塗佈至支持基材(4英寸矽晶圓)上，於加熱板保持100℃、10分鐘，其後，於熱風乾燥機中並於氮氣環境下，以昇溫速度5℃/分鐘昇溫至400℃，並於400℃加熱30分鐘使溶劑蒸發並使其熱醯亞胺化，獲得聚醯亞胺薄膜(厚度10μm)。

針對得到的聚醯亞胺薄膜，使用Hitachi High-Tech Science股份有限公司製之熱機械性分析裝置「TMA 7100C」，以樣本尺寸4mm×20mm、於拉伸模式、荷重50mN、昇溫速度10℃/分鐘之條件，從40℃昇溫至500℃並實施TMA測定，觀察到延伸之反曲點時，利用外插法獲得玻璃轉移溫度(Tg)。玻璃轉移溫度(Tg)之值愈大，則耐熱性愈優良。

聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度如表1所示。

【0097】

<無機膜之物性>

(1)無機膜之應力

使用殘留應力測定裝置「FLX-2320-S」(KLA-Tencor公司製)，測定各實施例及比較例之(預備疊層體之製造)得到的預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)於25℃時的曲率半徑R1。

然後，如後述般於前述預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)之聚醯亞胺樹脂層上，以各實施例及比較例之條件成膜無機膜(氮化矽膜)，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。

其後，使用殘留應力測定裝置「FLX-2320-S」(KLA-Tencor公司製)，測定得到的疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)於25℃時的曲率半徑R2。

使用上述得到的R1及R2，並利用下述Stoney公式算出無機膜的應力S。應力S為預備疊層體與無機膜之間產生的應力。應力S為正值時表示拉伸應力，為負值時表示壓縮應力。

【0098】

[數2]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6t} \cdot \left(\frac{1}{R2} - \frac{1}{R1}\right) \quad \text{(Stoney公式)}$$

式中，

S為無機膜之應力(平均值)(Pa)，

E/(1-ν)為預備疊層體之雙軸彈性係數(Pa)，

h為預備疊層體的厚度(m)，

t為無機膜的厚度(m)。

又，如上所述，R1為預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)於25℃時的曲率半徑，R2為疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)於25℃時的曲率半徑。

另外，本實施例中，就預備疊層體之雙軸彈性係數而言，由於聚醯亞胺層之影響極小，故近似支持基材之雙軸彈性係數。

【0099】

<處理評價>

針對疊層體之處理評價係利用如下所示之方法來實施。

(1)無機膜成膜性(成膜性之評價)

以目視評價實施例及比較例得到的疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)之無機膜是否有裂紋。未使用顯微鏡評價的結果，若未觀察到裂紋者，則進一步使用顯微鏡(倍率100倍)進行評價。裂紋的大小愈小，則愈無成膜時之瑕疵，

耐熱性愈高，且愈良好。無裂紋者，則無成膜時之瑕疵，且耐熱性更高，更良好。

A：即使以顯微鏡放大100倍仍未於無機膜觀察到裂紋。

C：目視無法於無機膜觀察到裂紋，但以顯微鏡放大100倍的話，可於無機膜觀察到裂紋。

D：目視可於無機膜觀察到裂紋。

(2)退火耐性(耐熱性之評價)

將實施例及比較例得到的疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)進行加熱，並於400℃退火1小時。

以目視評價退火處理後之疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂/無機膜)的無機膜是否有裂紋。以目視及顯微鏡進行評價。未使用顯微鏡評價的結果，若未觀察到裂紋者，則進一步使用顯微鏡(倍率100倍)進行評價。裂紋的大小愈小，則愈無成膜時之瑕疵，耐熱性愈高，且愈良好。無裂紋者，則無成膜時之瑕疵，且耐熱性更高，更良好。

A：即使以顯微鏡放大100倍仍未於無機膜觀察到裂紋。

C：目視無法於無機膜觀察到裂紋，但以顯微鏡放大100倍的話，可於無機膜觀察到裂紋。

D：目視可於無機膜觀察到裂紋。

【0100】

實施例及比較例使用的四羧酸成分及二胺成分、以及其縮寫等如下所述。

<四羧酸成分>

ODPA：4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐(Manac股份有限公司製，式(a1)表示之化合物)

s-BPDA：3,3’,4,4’-聯苯四甲酸二酐(三菱化學股份有限公司製，式(a2)表示之化合物)

DSDA：3,3’,4,4’-二苯基碸四甲酸二酐(ChinaTech Chemical (Tianjin) Co., Ltd.製，式(a3)表示之化合物)

PMDA：均苯四甲酸酐(東京化成工業股份有限公司製)

<二胺成分>

4-BAAB：4-胺基苯甲酸-4-胺基苯酯(日本純良藥品股份有限公司製，式(b1)表示之化合物)

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

【0101】

實施例及比較例中使用的溶劑及觸媒之縮寫等如下所述。

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮(東京純藥工業股份有限公司製)

GBL：γ-丁內酯(三菱化學股份有限公司製)

【0102】

<疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)之製造>

實施例1

(聚醯胺酸清漆之製造)

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

於該溶液中，一次性投入ODPA 15.511g(0.050莫耳)、s-BPDA 14.711g(0.050莫耳)、及NMP 73.732g，於以加熱包(mantle heater)保持於50℃的狀態下攪拌3小時，其後投入NMP 108.429g，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆。

【0103】

(預備疊層體之製造)

然後將得到的聚醯胺酸清漆塗佈至支持基材(4英寸矽晶圓，厚度525μm±25μm)上，於加熱板保持80℃、20分鐘。其後，於熱風乾燥機中，以氮氣環境下、昇溫速度5℃/分鐘昇溫至400℃。於400℃加熱60分鐘使溶劑蒸發，並使其熱醯亞胺化，於支持基材上形成聚醯亞胺樹脂層(厚度10μm)，獲得預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)。另外，在此測定前述「曲率半徑R1」。

【0104】

(疊層體之製造)

然後，於預備疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層)之聚醯亞胺樹脂層上，以下述條件成膜無機膜(氮化矽膜)，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0105】

(無機膜成膜條件)

·裝置：電漿CVD裝置 MPX-CVD(住友精密工業股份有限公司製)

·成膜方法：PE-CVD

·膜厚：1,000Å

·上部電極溫度：250℃

·下部電極溫度：350℃

·成膜時間：8分15秒

·產生電漿之電源頻率：交替切換13.56MHz(HF)及380kHz(LF)。以13.56Hz(HF)7秒、380kHz(LF)4秒為1週期，施加45週期。表1中標記為「HFLF」。

·RF輸出：30W

·氣體流量：$SiH_4/NH_3/N_2$=10/10/2000sccm

【0106】

實施例2

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，產生電漿之電源頻率變更為380kHz(LF)，除此之外，和實施例1同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0107】

實施例3

於聚醯胺酸清漆之製造中，將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 35.828g(0.100莫耳)，並將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，再將作為溶劑之NMP變更為GBL，並變更稀釋之GBL的量，除此之外，和實施例1同樣地進行，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸清漆。然後，使用在此得到的聚醯胺酸清漆，除此之外，和實施例2同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0108】

實施例4

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將成膜時間變更為41分15秒，並將膜厚變更為5,000Å，除此之外，和實施例2同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0109】

實施例5

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將成膜時間變更為41分15秒，並將膜厚變更為5,000Å除此之外，和實施例3同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0110】

實施例6

將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 25.080g(0.070莫耳)、PMDA6.544g(0.030莫耳)，並將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，且無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將成膜時間變更為41分15秒，並將膜厚變更為5,000Å，除此之外，和實施例2同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0111】

實施例7

將ODPA及s-BPDA變更為DSDA 17.914g(0.050莫耳)、PMDA10.906g(0.050莫耳)，並將APTP變更為4-BAAB 22.825g(0.100莫耳)，除此之外，和實施例2同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0112】

實施例8

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將成膜時間變更為41分15秒，並將膜厚變更為5,000Å，除此之外，和實施例7同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0113】

比較例1

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將產生電漿之電源頻率變更為13.56MHz(HF)，除此之外，和實施例1同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0114】

比較例2

無機膜(氮化矽膜)之成膜條件中，將下部電極溫度變更為400℃，並將RF輸出變更為70W，除此之外，和比較例1同樣地進行，獲得疊層體(支持基材/聚醯亞胺樹脂層/無機膜)。得到的疊層體之評價結果如表1所示。

【0115】

[表1]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	比較例2
聚醯亞胺樹脂(*1)	四羧酸成分	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		
	二胺成分	4-BAAB (b1)	-	-	100	-	100	100	100	100	-	-
		APTP (b2)	100	100	-	100	-	-	-	-	100	100
	玻璃轉移溫度 (℃)		445	445	439	445	439	423	424	424	445	445
無機膜(氮化矽膜)成膜條件	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
	成膜溫度 (℃)		350	350	350	350	350	350	350	350	350	400
	頻率		HFLF	LF	LF	LF	LF	LF	LF	LF	HF	HF
	RF輸出 (W)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	70
無機膜之應力		MPa	-150	-300	-350	-500	-500	-500	-350	-500	550	60
			壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	壓縮應力	拉伸應力	拉伸應力
評價	無機膜	成膜性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

	成膜性	評價										
	退火耐性	耐熱性評價	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C

(*1) 聚醯亞胺樹脂欄的數字表示各成分中的莫耳比。

【0116】

如表1所示可知，實施例之疊層體，其成膜性優良，此外耐熱性優良的。因此，本發明之疊層體由於具有如於上述的性質，故作為半導體製程中的疊層體係為有用。亦即，本發明之疊層體作為半導體記憶體、LSI之疊層、CMOS影像感測器、MEMS密封、光學器件、LED用途等之疊層體係為有用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種疊層體，具有：

支持基材，

聚醯亞胺樹脂層，位於該支持基材上，及

無機膜，位於該聚醯亞胺樹脂層上；

構成該聚醯亞胺樹脂層之聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度為300°C以上，且該無機膜之應力為壓縮應力。

【請求項2】

如請求項1之疊層體，其中，該無機膜含有矽。

【請求項3】

如請求項1或2之疊層體，其中，該無機膜為氧化矽或氮化矽。

【請求項4】

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

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之疊層體，其中，該無機膜的厚度為1~1,000nm。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之疊層體，其中，該支持基材含有矽。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之疊層體，其中，該支持基材為矽、碳化矽、氮化鎵、氧化鎵、氮化鋁或鑽石。

【請求項8】

一種疊層體之製造方法，具有下列步驟：

於支持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，並進行加熱來獲得聚醯亞胺樹脂層，及

進一步於該聚醯亞胺樹脂層上成膜具有壓縮應力之無機膜。