



(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 202219224 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：110135354

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : C09J133/06 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C08G59/42 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/23 日本

JP2020-159179

2020/09/23 日本

JP2020-159180

2020/09/23 日本

JP2020-159181

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：高橋駿夫 TAKAHASHI, TOSHIO (JP)；七里德重 SHICHIRI, TOKUSHIGE (JP)；
林聰史 HAYASHI, SATOSHI (JP)；大同和泉 DAIDO, IZUMI (JP)；星野文香
HOSHINO, FUMIKA (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、暫時固定材、及電子零件之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行 300℃ 以上之高溫加工處理之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，本發明之目的在於提供一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。本發明係一種硬化性樹脂組成物，其含有：具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物 (1)、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2)。

無



【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物、暫時固定材、及電子零件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，本發明之目的在於提供一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。本發明係一種硬化性樹脂組成物，其含有：具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）。

【英文】

無

【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】 硬化性樹脂組成物、暫時固定材、及電子零件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，本發明係關於一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 於對半導體等電子零件加工時，為了使電子零件容易操作，且使其不產生破損，會將電子零件經由黏著劑組成物固定於支持板，或將黏著帶貼附於電子零件加以保護。例如，於將自高純度之矽單晶等切出之厚膜晶圓研磨至規定厚度而製成薄膜晶圓時，進行「將厚膜晶圓經由黏著劑組成物接著於支持板」。

【0003】 對於電子零件中如此使用之黏著劑組成物或黏著帶，要求於加工步驟中能夠牢固地固定電子零件之高接著性，並且於步驟結束後可不損傷電子零件地剝離（以下，亦稱為「高接著易剝離」）。

作為高接著易剝離之實現手段，例如於專利文獻1中揭示一種黏著片，其使用聚合物之側鏈或主鏈鍵結有具有放射線聚合性官能基之多官能性單體或低聚物之黏著劑。可藉由具有放射線聚合性官能基而利用聚合物會因紫外線照射而硬化這一點，於剝離時藉由照射紫外線使黏著力降低，從而無糊劑殘留地剝離。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開平5-32946號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 近年來，伴隨著電子零件之高性能化，逐漸進行對電子零件實施各種加工之步驟。例如，於藉由濺鍍在電子零件之表面形成金屬薄膜之步驟中，藉由於300～350℃左右之高溫進行加工，可形成導電性更優異之金屬薄膜。

然而，若對使用習知之黏著劑組成物或黏著帶加以保護之電子零件，進行300℃以上之高溫加工處理，則於高溫加工處理中，有時與固定有電子零件之支持體之間會產生空隙或隆起，又，有時會發生接著亢進，從而於剝離時黏著力未充分降低，或產生糊劑殘留。

尤其是近年來，聚醯亞胺樹脂作為具有較高之耐熱性之材料而被用於許多電子零件中，並進行下述步驟：將由聚醯亞胺樹脂構成之被接著體固定於由玻璃等無機材料所構成之支持體，並實施各種加工。於被接著體由聚醯亞胺樹脂構成之情形時，若進行300℃以上之高溫加工處理，則與被接著體由無機材料構成之情形相比有接著亢進增大之趨勢。於此種情形時，對於用於保護由聚醯亞胺構成之被接著體之黏著劑組成物或黏著帶，要求抑制與由聚醯亞胺樹脂構成之被接著體的接著亢進，另一方面，亦要求抑制與支持體之間產生空隙及隆起。

【0006】 本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，本發明之目的在於提供一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時

固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明係一種硬化性樹脂組成物，其含有：具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）。

以下，對本發明進行詳細敘述。

【0008】 本發明人等對於含有具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之硬化性樹脂組成物進行了研究。本發明人等發現，若為此種硬化性樹脂組成物，則即便在將被接著體、尤其是由聚醯亞胺樹脂構成之被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理之情形時，亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離，從而完成本發明。

【0009】 本發明之硬化性樹脂組成物含有：具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）。

藉由含有上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1），本發明之硬化性樹脂組成物藉由加熱或光之照射而其整體均勻且迅速地進行聚合交聯，且彈性模數上升，藉此黏著力大幅降低，故而可防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

又，上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）藉由具有醯亞胺骨架而耐熱性極優異，即便在進行300℃以上之高溫加工處理之情形時亦不易引起主鏈分解。因此，本發明之硬化性樹脂組成物藉由含有上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2），可抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0010】 於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）中，順丁烯二醯亞胺基可被取代亦可未被取代。

上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)並無特別限定，較佳為雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)、或具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)。該等具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0011】 上述雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)係具有2個順丁烯二醯亞胺基之化合物。

上述雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)之分子量並無特別限定，較佳為5000以下，更佳為2000以下。

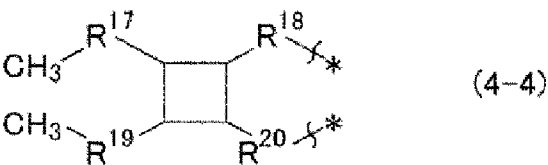
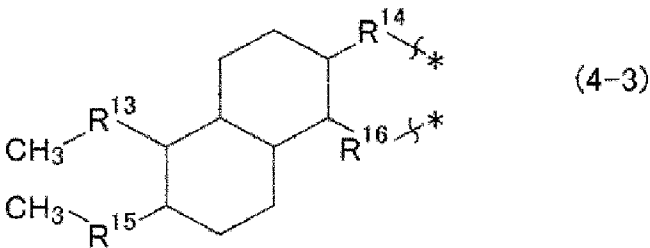
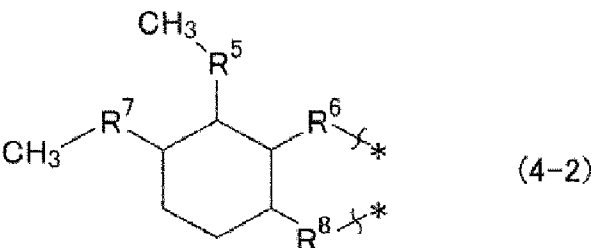
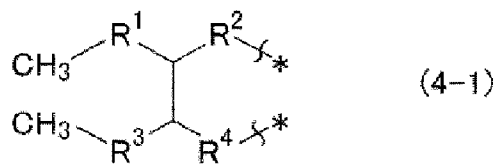
上述雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)較佳為具有2個順丁烯二醯亞胺基、及源自二胺化合物之脂肪族基之化合物。作為上述二胺化合物，可使用脂肪族二胺化合物或芳香族二胺化合物任一者，較佳為脂肪族二胺化合物。藉由使用脂肪族二胺化合物作為上述二胺化合物，使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層可發揮高柔軟性，可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。

【0012】 上述脂肪族二胺化合物中，就提高柔軟性之觀點、及上述雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)與溶劑或其他成分之相溶性增加從而變得容易形成接著劑層之觀點而言，較佳為二聚二胺(dimer diamine)。

上述二聚二胺係指將以不飽和脂肪酸之二聚物之形式獲得之環式及非環式二聚酸還原胺化而獲得之二胺化合物，例如可例舉直鏈型、單環型、多環型等之二聚二胺。上述二聚二胺可含碳-碳不飽和雙鍵，亦可為加成氫所得之氫化物。

【0013】 作為源自上述二聚二胺之脂肪族基，更具體而言，例如較佳為選自由下述通式(4-1)所表示之基、下述通式(4-2)所表示之基、下述通式(4-3)所表示之基、及下述通式(4-4)所表示之基所組成之群中之至少一者。其中，更佳為下述通式(4-2)所表示之基。

【0014】



【0015】 通式 (4-1) ~ (4-4) 中， $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{13} \sim R^{20}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀之烴基。再者，*表示鍵結鍵。鍵結鍵*與順丁烯二醯亞胺基可直接鍵結，亦可經由其他基鍵結。

【0016】 上述通式 (4-1) ~ (4-4) 中， $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{13} \sim R^{20}$ 所表示之烴基並無特別限定，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。其中， R^1 與 R^2 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^7 與 R^8 、 R^{13} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{17} 與 R^{18} 、及 R^{19} 與 R^{20} 之碳數之合計較佳為7以上且50以下。藉由上述碳數之合計於上述範圍內，使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層可發揮更高之柔軟性，又，上述雙順丁烯二醯亞胺化合物 (1-I) 與溶劑

或其他成分之相溶性亦進一步增加。上述碳數之合計更佳為9以上，進而較佳為12以上，進而更佳為14以上。上述碳數之合計更佳為35以下，進而較佳為25以下，進而更佳為18以下。

【0017】 於上述通式（4-1）所表示之基、上述通式（4-2）所表示之基、上述通式（4-3）所表示之基、及上述通式（4-4）所表示之基中，光學異構性並無特別限定，包含任一之光學異構性。

【0018】 藉由含有上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II），硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之順丁烯二醯亞胺基之官能基當量（重量平均分子量/順丁烯二醯亞胺基之數）較佳為4000以下。藉由上述官能基當量為4000以下，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。認為其原因在於：藉由在化合物之分子中以一定密度以上具有順丁烯二醯亞胺基，交聯間距離變短，藉此可更加抑制接著亢進。上述官能基當量更佳為3000以下，進而較佳為2000以下。上述官能基當量之下限並無特別限定，但實質上，下限為600左右。

【0019】 上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）較佳為重量平均分子量（ M_w ）小於上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）。更具體而言，上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之重量平均分子量（ M_w ）較佳為1000以上且未達2萬。藉由上述重量平均分子量為1000以上，硬化性樹脂組成物容易成膜，並且所獲得之接著劑層發揮一定程度之柔軟性，故而可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。藉由上述重量平均分子量未

達2萬，可提高上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）對溶劑之溶解度。上述重量平均分子量更佳為2000以上且未達1萬。

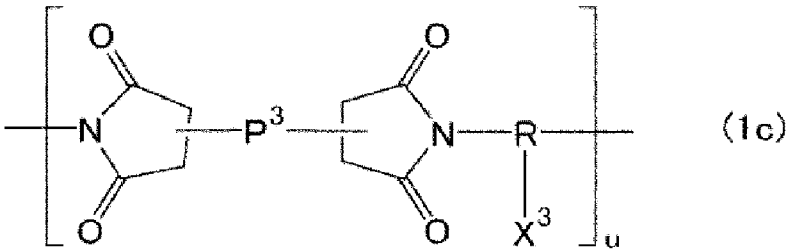
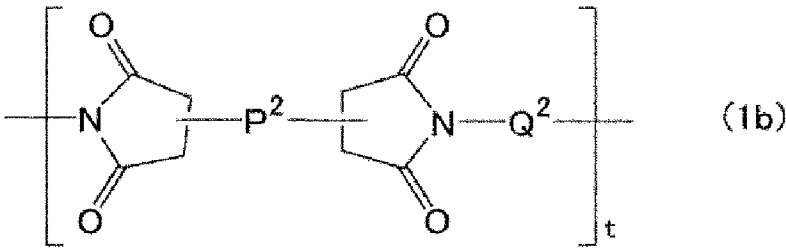
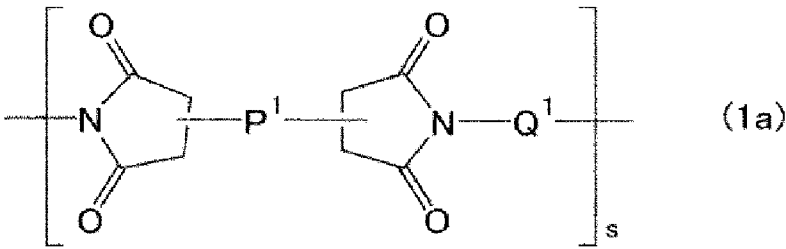
再者，上述重量平均分子量，係藉由凝膠滲透層析（GPC）法而作為聚苯乙烯換算分子量進行測定。更具體而言，可使用APC系統（沃特斯公司製造，或其同等品），於「流動相THF、流量1.0 mL/min、管柱溫度40℃、樣品濃度0.2重量%、RI・PDA檢測器」之條件進行測定。作為管柱，可使用HR-MB-M 6.0×150 mm（商品名，沃特斯公司製造，或其同等商品）等。

【0020】 於上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）中，順丁烯二醯亞胺基可位於側鏈或末端之任一者，較佳為存在於兩末端，更佳為除存在於兩末端以外還存在於側鏈。上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之兩末端之順丁烯二醯亞胺基的反應性高，可藉由加熱或光之照射，使硬化性樹脂組成物更充分地硬化。其結果，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

進而，藉由在上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之側鏈具有順丁烯二醯亞胺基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。認為其原因在於：交聯間距離變短，藉此可更加抑制接著亢進。又，藉由在上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之側鏈具有順丁烯二醯亞胺基，容易使上述重量平均分子量成為1000以上，並且容易將上述官能基當量調整為4000以下。藉此，硬化性樹脂組成物於初期具有充分之感壓或感熱黏著力，與此同時，可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0021】 作為上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II），具體而言，例如可例舉下述化合物。即，可例舉化合物（1-ii），該化合物（1-ii）具有下述通式（1a）所表示之構成單元、下述通式（1b）所表示之構成單元、及下述通式（1c）所表示之構成單元（其中， $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ ），且兩末端分別由 X^1 及 X^2 表示。

【0022】



【0023】 通式（1a）～（1c）中， P^1 、 P^2 及 P^3 分別獨立地表示芳香族基， Q^1 表示被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基， Q^2 表示被取代或未被取代之具有芳香族結構之基， R 表示被取代或未被取代之支鏈狀之脂肪族基或芳香族基。選自由 X^1 、 X^2 及 X^3 所組成之群中之至少一者表示含順丁烯二醯亞胺基之基。

【0024】 上述通式（1a）～（1c）中， P^1 、 P^2 及 P^3 較佳為碳數5～50之芳香

族基。藉由使 P^1 、 P^2 及 P^3 為碳數5~50之芳香族基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0025】 上述通式(1a)中， Q^1 較佳為被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數2~100之脂肪族基。藉由使 Q^1 為被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數2~100之脂肪族基，使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層可發揮高柔軟性，可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。

又， Q^1 較佳為源自二胺化合物之脂肪族基。上述源自二胺化合物之脂肪族基可與如上所述之雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)中之源自二胺化合物之脂肪族基相同。其中，就提高柔軟性之觀點、及上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)與溶劑或其他成分之相溶性增加從而變得容易形成接著劑層之觀點而言， Q^1 較佳為源自二聚二胺之脂肪族基。上述源自二聚二胺之脂肪族基亦可與如上所述之雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)中之源自二聚二胺之脂肪族基相同。

【0026】 上述通式(1b)中， Q^2 較佳為被取代或未被取代之碳數5~50之具有芳香族結構之基。藉由使 Q^2 為被取代或未被取代之碳數5~50之具有芳香族結構之基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0027】 上述通式(1c)中， R 較佳為被取代或未被取代之支鏈狀之碳數2~100之脂肪族基或芳香族基。藉由使 R 為被取代或未被取代之支鏈狀之碳數2~100之脂肪族基或芳香族基，使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層可發揮高柔軟性，且可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝

離。

【0028】 上述通式(1c)中，較佳為R為具有芳香族酯基或芳香族醚基之芳香族基，且R中之該芳香族酯基或該芳香族醚基與 X^3 鍵結。

此處，「芳香族酯基」係指酯基直接鍵結於芳香族環之基，「芳香族醚基」係指醚基直接鍵結於芳香族環之基。藉由如此將鍵結於酯基或醚基之部分設為芳香族基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。另一方面，藉由使 X^3 經由芳香族酯基或芳香族醚基鍵結於R， X^3 中之雙鍵不會與R共軛，故而不會阻礙加熱或照光時之聚合交聯。

【0029】 上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)中，含順丁烯二醯亞胺基之基只要為選自由 X^1 、 X^2 及 X^3 所組成之群中之至少一者即可，較佳為至少 X^3 為含順丁烯二醯亞胺基之基。藉由至少使 X^3 為含順丁烯二醯亞胺基之基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

於上述 X^1 、 X^2 及 X^3 之任一者為含順丁烯二醯亞胺基之基以外之官能基之情形時，作為該含順丁烯二醯亞胺基之基以外之官能基，分別獨立地例舉例如脂肪族基、脂環基、芳香族基、酸酐、胺化合物等。具體可例舉：成為上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)之原料的酸酐、二胺化合物之單末端未反應物。又，例如亦可為含有檸康醯亞胺(citraconimide)基、乙烯醚基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基等具有雙鍵之官能基之基。

【0030】 上述通式(1a)～(1c)中，s、t及u對應於上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)中的上述通式(1a)

所表示之構成單元、上述通式 (1b) 所表示之構成單元、及上述通式 (1c) 所表示之構成單元各自之含量 (莫耳%)。

上述通式 (1a) 所表示之構成單元之含量 (s) 大於0莫耳%，較佳為30莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，且較佳為90莫耳%以下，更佳為80莫耳%以下。上述通式 (1b) 所表示之構成單元之含量 (t) 為0莫耳%以上，較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為20莫耳%以上，且較佳為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下。上述通式 (1c) 所表示之構成單元之含量 (u) 為0莫耳%以上，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，且較佳為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下。若於上述通式 (1a) ~ (1c) 中，各構成單元之含量於上述範圍內，則硬化性樹脂組成物可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可於與被接著體剝離時更容易地剝離。

再者，上述通式 (1a) 所表示之構成單元、上述通式 (1b) 所表示之構成單元、及上述通式 (1c) 所表示之構成單元可具有各構成單元連續地排列而成之由嵌段成分構成之嵌段結構，亦可具有各構成單元無規地排列而成之無規結構。

【0031】 製造上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物 (1-II) 之方法並無特別限定。例如，可藉由下述方法獲得，即，使二胺化合物與芳香族酸酐反應來製備醯亞胺化合物，進而，使該醯亞胺化合物之官能基、與具有與該官能基反應之官能基及含順丁烯二醯亞胺基之基之化合物 (以下，稱為含官能基之順丁烯二醯亞胺化合物) 反應。又，例如亦可藉由下述方法獲得，即，使二胺化合物與芳香族酸酐反應來製備醯亞胺化合物，進而，於該醯亞胺化合物之末端，例如使順丁烯二酸酐等反應。

【0032】 作為上述二胺化合物，可使用脂肪族二胺化合物或芳香族二胺化合物之任一者。

藉由使用脂肪族二胺化合物作為上述二胺化合物，使用硬化性樹脂組成物

形成之接著劑層可發揮高柔軟性，可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。藉由使用芳香族二胺化合物作為上述二胺化合物，硬化性樹脂組成物之耐熱性更加提昇。又，藉由使用具有官能基之二胺化合物作為上述二胺化合物，使該官能基與上述含官能基之順丁烯二醯亞胺化合物反應，可製造於側鏈具有順丁烯二醯亞胺基之化合物（1-II）。

該等脂肪族二胺化合物、芳香族二胺化合物及具有官能基之二胺化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0033】 作為上述脂肪族二胺化合物，例如可例舉：1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷、二聚二胺、1,2-二胺基-2-甲基丙烷、1,2-二胺基環己烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基薄荷烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、3,3'-二胺基-N-甲基二丙基胺、二胺基順丁烯二腈、1,3-二胺基戊烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、1,2-雙(2-胺基乙氧基)乙烷、3(4),8(9)-雙(胺基甲基)三環(5.2.1.02,6)癸烷等。

【0034】 作為上述芳香族二胺化合物，例如可例舉：9,10-二胺基菲、4,4'-二胺基八氟聯苯、3,7-二胺基-2-甲氧基萸、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4-二胺基二苯甲酮、3,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基萸醌、2,6-二胺基甲苯、2,3-二胺基甲苯、1,8-二胺基萸、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基甲苯、1,4-二胺基萸醌、1,5-二胺基萸醌、1,5-二胺基萸、1,2-二胺基萸醌、2,4-異丙苯二胺、1,3-雙胺基甲基苯、1,3-雙胺基甲基環己烷、2-氯-1,4-二胺基苯、1,4-二胺基-2,5-二氯苯、1,4-二胺基-2,5-二甲基苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙三氟甲基聯苯、雙(胺基-3-氯苯基)乙烷、雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3,5-二乙基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3-乙基二胺基萸、2,3-二胺基萸、2,3-二胺基苯酚、-5-甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3-乙基苯基)甲烷、4,4'-二胺基苯基砒、3,3'-二胺基苯基砒、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、2,2-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砒、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-

二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯醚、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羟基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲氧基聯苯、Bisaniline M、Bisaniline P、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、聯鄰甲苯胺磺(o-tolidine sulfone)、亞甲基雙(鄰胺苯甲酸)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、1,5-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(4,4'-diaminobenzanilide)、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、聚氧伸烷基二胺類(例如, Huntsman之Jeffamine D-230、D400、D-2000及D-4000)、1,3-環己烷雙(甲基胺)、間苯二甲胺、對苯二甲胺等。

【0035】 其中,如上所述,較佳為脂肪族二胺化合物,就提高柔軟性之觀點、及上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)與溶劑或其他成分之相溶性增加從而變得容易形成接著劑層之觀點而言,更佳為二聚二胺。

【0036】 作為上述具有官能基之二胺化合物,例如可例舉具有羟基之二胺化合物、具有羧基之二胺化合物、具有鹵基之二胺化合物等。

作為上述具有羟基之二胺化合物,例如可例舉: 1,3-二胺基-2-丙醇、2,4-二胺基苯氧基乙醇、3,5-二胺基苯氧基乙醇、2,4-二胺基苯酚、3,5-二胺基苯酚、2,4-二胺基苣醇、4,6-二胺基間苯二酚二鹽酸鹽、2,2-雙(3-胺基-4-羟基苯基)六氟丙烷等。作為上述具有羧基之二胺化合物,例如可例舉3,5-二胺基苯甲酸等。作為上述具有鹵基之二胺化合物,例如可例舉2,4-二胺基氯苯等。

【0037】 作為上述芳香族酸酐,例如可例舉: 焦蜜石酸、1,2,5,6-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、1,2,4,5-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-聯苯醯四羧酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,5,6-吡啶四羧酸、3,4,9,10-蒽四羧酸、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸、1-三氟甲基-2,3,5,6-苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四

羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)砒、雙(3,4-二羧基苯基)醚、苯-1,2,3,4-四羧酸、2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸、菲-1,8,9,10-四羧酸、吡啶-2,3,5,6-四羧酸、噻吩-2,3,4,5-四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、3,4,3',4'-聯苯四羧酸、2,3,2',3'-聯苯四羧酸、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)-雙(鄰苯二甲酸)等。

【0038】 作為上述含官能基之順丁烯二醯亞胺化合物，根據上述醯亞胺化合物之末端或側鏈之官能基而選擇使用。例如，於上述醯亞胺化合物之末端或側鏈之官能基為羥基之情形時，可例舉具有羧基之順丁烯二醯亞胺化合物。作為該具有羧基之順丁烯二醯亞胺化合物，例如可例舉：順丁烯二醯亞胺乙酸、順丁烯二醯亞胺丙酸、順丁烯二醯亞胺丁酸、順丁烯二醯亞胺己酸、反-4-(N-順丁烯二醯亞胺基甲基)環己烷-1-羧酸、19-順丁烯二醯亞胺基-17-氧代-4,7,10,13-四氧雜-16-氮雜十九酸等。

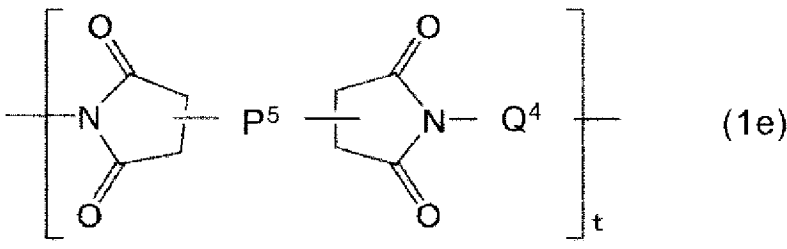
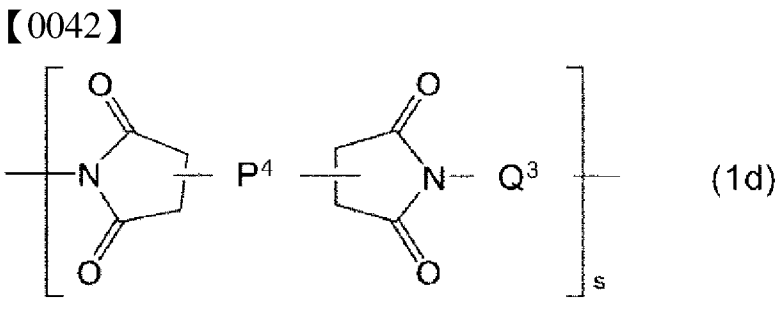
【0039】 上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）之含量並無特別限定，於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份中所占的較佳下限為20重量份，較佳上限為80重量份。若上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）之含量於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可於與被接著體剝離時更容易地剝離。就進一步提高剝離性之觀點而言，上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）之含量的更佳下限為30重量份，更佳上限為70重量份。

【0040】 上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）並無特別限定，只要為於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂即可，較佳為重量平均分子量（ M_w ）較上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之

化合物 (1-II) 更大。更具體而言，上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2) 之重量平均分子量 (Mw) 較佳為2萬以上。藉由上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2) 之重量平均分子量為2萬以上，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2) 之重量平均分子量更佳為5萬以上。上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2) 之重量平均分子量之上限並無特別限定，就於溶劑中之溶解度之觀點而言，較佳之上限為15萬，更佳之上限為10萬。

【0041】 上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2) 較佳為不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2-I)。

作為上述不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2-I)，具體而言，例如可例舉樹脂 (2-i)，該樹脂 (2-i) 具有下述通式 (1d) 所表示之構成單元、及下述通式 (1e) 所表示之構成單元 (其中， $s > 0$ 、 $t \geq 0$)，且兩末端分別由 X^4 及 X^5 表示。



【0043】 通式 (1d) ~ (1e) 中， P^4 及 P^5 分別獨立地表示芳香族基， Q^3 表

示被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基， Q^4 表示被取代或未被取代之具有芳香族結構之基。 X^4 及 X^5 表示不含順丁烯二醯亞胺基之基。

【0044】 上述通式(1d)～(1e)中， P^4 及 P^5 較佳為碳數5～50之芳香族基。藉由使 P^4 及 P^5 為碳數5～50之芳香族基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0045】 上述通式(1d)中， Q^3 較佳為被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數2～100之脂肪族基。藉由使 Q^3 為被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數2～100之脂肪族基，使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層可發揮高柔軟性，可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。

又， Q^3 較佳為源自二胺化合物之脂肪族基。上述源自二胺化合物之脂肪族基可與如上所述之雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)及具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)中之源自二胺化合物之脂肪族基相同。其中，就提高柔軟性之觀點、及上述不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2-I)與溶劑或其他成分之相溶性增加從而變得容易形成接著劑層之觀點而言， Q^3 較佳為源自二聚二胺之脂肪族基。上述源自二聚二胺之脂肪族基亦可與如上所述之雙順丁烯二醯亞胺化合物(1-I)及具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)中之源自二聚二胺之脂肪族基相同。

即，於本發明之硬化性樹脂組成物中，較佳為選自上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)及上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)所組成之群中之至少一者具有源自二聚二胺之脂肪族基。

【0046】 上述通式(1e)中， Q^4 較佳為被取代或未被取代之碳數5～50之

具有芳香族結構之基。藉由使 Q^4 為被取代或未被取代之碳數5~50之具有芳香族結構之基，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。

【0047】 作為由上述 X^4 及 X^5 表示之不含順丁烯二醯亞胺基之基，分別獨立地例舉例如脂肪族基、脂環基、芳香族基、酸酐、胺化合物等。具體可例舉：成為上述不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2-I)之原料的酸酐、二胺化合物之單末端未反應物。又，例如亦可為含有樟康醯亞胺基、乙烯醚基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基等具有雙鍵之官能基之基。

【0048】 上述通式(1d)~(1e)中，s及t對應於上述不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2-I)中的上述通式(1d)所表示之構成單元、及上述通式(1e)所表示之構成單元各自之含量(莫耳%)。

上述通式(1d)所表示之構成單元之含量(s)大於0莫耳%，較佳為30莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，且較佳為90莫耳%以下，更佳為80莫耳%以下。上述通式(1e)所表示之構成單元之含量(t)為0莫耳%以上，較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為20莫耳%以上，且較佳為50莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下。若於上述通式(1d)~(1e)中，各構成單元之含量於上述範圍內，則硬化性樹脂組成物可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可於與被接著體剝離時更容易地剝離。

再者，上述通式(1d)所表示之構成單元、及上述通式(1e)所表示之構成單元可具有各構成單元連續地排列而成之由嵌段成分所構成之嵌段結構，亦可具有各構成單元無規地排列而成之無規結構。

【0049】 製造上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之方法並無特別限定，例如可藉由使二胺化合物與芳香族酸酐反應而獲得。上述二胺化

合物及上述芳香族酸酐可與如上所述之具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物(1-II)中之二胺化合物及芳香族酸酐相同。

【0050】 上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之含量並無特別限定，於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之合計100重量份中所占的較佳下限為20重量份，較佳上限為80重量份。若上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之含量於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可更加抑制在高溫加工處理中產生空隙及隆起，又，可於與被接著體剝離時更容易地剝離。就更加抑制產生空隙及隆起並且進一步提高剝離性之觀點而言，上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之含量的更佳下限為30重量份，更佳上限為70重量份。

【0051】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為進而含有聚矽氧化合物或氟化合物。

上述聚矽氧化合物及氟化合物由於耐熱性優異，故而即便經過300℃以上之高溫加工處理，亦防止硬化性樹脂組成物焦化，從而於剝離時滲出至被接著體界面，使剝離更容易。

上述聚矽氧化合物並無特別限定，例如可例舉聚矽氧油、聚矽氧二丙烯酸酯、聚矽氧系接枝共聚物等。上述氟化合物並無特別限定，例如可例舉具有氟原子之烴化合物等。

【0052】 上述聚矽氧化合物或氟化合物較佳為具有可與上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)或上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)交聯之官能基，更佳為具有可與順丁烯二醯亞胺基交聯之官能基。

藉由上述聚矽氧化合物或氟化合物具有可與順丁烯二醯亞胺基交聯之官能基，加熱或光之照射會使上述聚矽氧化合物或氟化合物與上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)發生化學反應，從而被編入上述具有順丁烯二醯亞

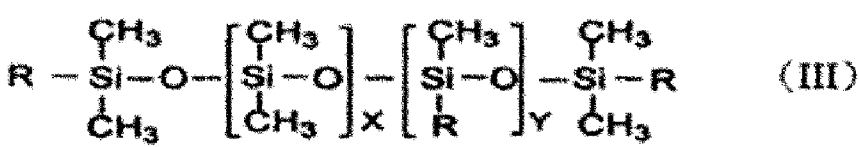
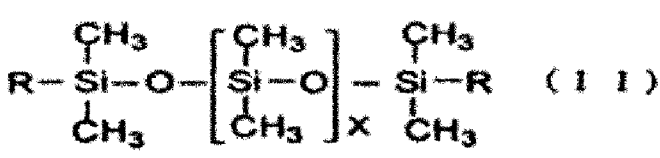
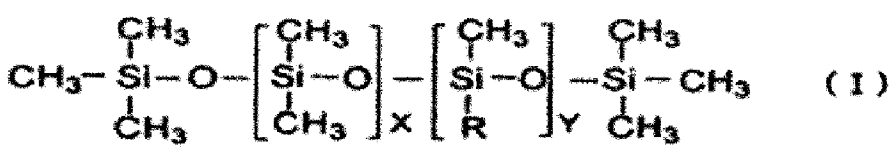
胺基之反應性化合物(1)中。因此，可抑制上述聚矽氧化合物或氟化合物附著於被接著體而污染被接著體。上述可與順丁烯二醯亞胺基交聯之官能基並無特別限定，例如可例舉自由基聚合性之不飽和鍵(例如乙烯基、(甲基)丙烯醯基、可被取代之順丁烯二醯亞胺基)等。

其中，就對環境友善且廢物處理容易之觀點而言，具有可與順丁烯二醯亞胺基交聯之官能基之聚矽氧化合物較為適合。

【0053】 作為上述具有可與順丁烯二醯亞胺基交聯之官能基之聚矽氧化合物，較佳為於主鏈具有矽氧烷骨架且於側鏈或末端含有具雙鍵之官能基之聚矽氧化合物。

上述於主鏈具有矽氧烷骨架且於側鏈或末端含有具有雙鍵之官能基之聚矽氧化合物並無特別限定，較佳為含有選自由下述通式(I)所表示之聚矽氧化合物、下述通式(II)所表示之聚矽氧化合物、及下述通式(III)所表示之聚矽氧化合物所組成之群中之至少一者。該等聚矽氧化合物由於耐熱性尤其高，且極性高，故而容易自硬化性樹脂組成物滲出。

【0054】



【0055】 上述通式(I)、通式(II)、通式(III)中，X及Y分別獨立地表示

0~1200之整數，R表示具有雙鍵之官能基。

【0056】 上述通式(I)、通式(II)、通式(III)中，作為R所表示之具有雙鍵之官能基，例如可例舉：可被取代之順丁烯二醯亞胺基、檸康醯亞胺基、乙烯醚基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基等。其中，就獲得更高之耐熱性而言，可被取代之順丁烯二醯亞胺基較為適合。再者，於上述通式(I)、通式(II)及通式(III)中，存在複數個R之情形時，複數個R可相同亦可不同。

【0057】 關於上述通式(I)、通式(II)、通式(III)所表示之聚矽氧化合物中之市售之聚矽氧化合物，例如可例舉：EBECRYL350、EBECRYL1360（均為DAICEL-CYTEC公司製造）等。進而可例舉：BYK-UV3500（BYK-Chemie公司製造）、TEGO RAD2250（Evonik公司製造）（R均為丙烯醯基）等。

【0058】 上述聚矽氧化合物或氟化合物之含量並無特別限定，相對於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物(1)與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂(2)之合計100重量份的較佳下限為0.1重量份，較佳上限為20重量份。若上述聚矽氧化合物或氟化合物之含量於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可不會污染被接著體地發揮優異之剝離性。就抑制污染並且進一步提高剝離性之觀點而言，上述聚矽氧化合物或氟化合物之含量的更佳下限為0.3重量份，更佳上限為10重量份。

再者，本發明之硬化性樹脂組成物由於耐熱性優異，故而即便相對減少上述聚矽氧化合物或氟化合物之含量，亦可發揮充分之效果。因此，可更進一步減少由上述聚矽氧化合物或氟化合物所引起之污染的可能性。

【0059】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為進而含有聚合起始劑。上述聚合起始劑並無特別限定，可為熱聚合起始劑亦可為光聚合起始劑，較佳為光聚合起始劑。

【0060】 作為上述光聚合起始劑，例如可例舉藉由照射250~800 nm之波

長之光而活化者。其中，就不易與上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）及上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之吸收波長重合，從而對硬化性樹脂組成物進行光照射時可充分活化而言，上述光聚合起始劑較佳為含有：於405 nm之莫耳吸光係數為1以上之光聚合起始劑。上述光聚合起始劑更佳為含有：於405 nm之莫耳吸光係數為200以上之光聚合起始劑，進而較佳為含有：於405 nm之莫耳吸光係數為350以上之光聚合起始劑。上述於405 nm之莫耳吸光係數為1以上的光聚合起始劑其於405 nm之莫耳吸光係數的上限並無特別限定，例如上限為2000、1500等。

作為上述光聚合起始劑，例如可例舉：甲氧基苯乙酮等苯乙酮衍生物化合物；安息香丙基醚、安息香異丁基醚等安息香醚系化合物；苯偶醯二甲基縮酮、苯乙酮二乙基縮酮等縮酮衍生物化合物；氧化膦衍生物化合物等。進而，可例舉：雙(η^5 -環戊二烯基)二茂鈦衍生物化合物、二苯甲酮、米其勒酮、氯9-氧硫吡啶、十二烷基9-氧硫吡啶、二甲基9-氧硫吡啶、二乙基9-氧硫吡啶、 α -羥基環己基苯基酮、2-羥基甲基苯基丙烷等光自由基聚合起始劑。該等光聚合起始劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0061】 上述聚合起始劑之含量並無特別限定，相對於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份的較佳下限為0.1重量份，較佳上限為10重量份。若上述聚合起始劑之含量於該範圍內，則藉由加熱或光之照射，硬化性樹脂組成物之整體均勻且迅速地進行聚合交聯，且彈性模數上升，藉此黏著力大幅降低，從而可防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。上述聚合起始劑之含量的更佳下限為0.3重量份，更佳上限為3重量份。

【0062】 本發明之硬化性樹脂組成物亦可進而含有藉由照光而產生氣體之氣體產生劑。藉由含有上述氣體產生劑，即便經過300℃以上之高溫加工處理

之後，由於藉由照光而產生之氣體釋放至與被接著體之界面，故而亦能夠更容易地且不殘留糊劑地將被接著體剝離。又，即便在進行300℃以上之高溫加工處理之後剝離較薄之被接著體之情形時，亦能夠防止被接著體破損。

【0063】 上述氣體產生劑較佳為利用TG-DTA（熱重量-示差熱分析）測定在氮氣環境下以10℃/min之升溫速度自30℃加熱至300℃時，於300℃之重量減少率為5%以下。若上述重量減少率為5%以下，則即便在進行300℃以上之高溫加工處理之情形時，亦不易發生上述氣體產生劑之分解，且硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可於高溫加工處理中更加抑制剝落，又，可更加防止發生接著亢進或於剝離時產生糊劑殘留。

再者，關於TG-DTA（熱重量-示差熱分析）測定，例如可使用TG-DTA裝置（Hitachi High-Tech Science公司製造之STA7200RV、或其同等商品）進行。

【0064】 作為上述氣體產生劑，例如可例舉：藉由加熱而產生氣體之氣體產生劑、藉由照光而產生氣體之氣體產生劑等。該等氣體產生劑可單獨使用，亦可併用2種以上。其中，較佳為藉由照光而產生氣體之氣體產生劑，更佳為藉由照射紫外線而產生氣體之氣體產生劑。

作為上述氣體產生劑，例如可例舉：四唑化合物或其鹽、三唑化合物或其鹽、偶氮化合物、疊氮化合物、吡酮乙酸、碳酸鹽等。該等氣體產生劑可單獨使用，亦可併用2種以上。其中，尤其就耐熱性優異而言，四唑化合物或其鹽較為適合。

【0065】 上述氣體產生劑之含量並無特別限定，相對於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份的較佳下限為5重量份，較佳上限為50重量份。若上述氣體產生劑之含量於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可發揮尤其優異之剝離性。上述氣體產生劑之含量的更佳下限為8重量份，更佳上限為30重量份。

【0066】 本發明之硬化性樹脂組成物亦可進而含有無機填充劑。

藉由含有上述無機填充劑，硬化性樹脂組成物於高溫之彈性模數之降低得到抑制，故而即便在進行300℃以上之高溫加工處理之情形時，亦能夠更加抑制高溫加工處理中之剝落。

【0067】 上述無機填充劑並無特別限定，例如可例舉：由選自由矽、鈦、鋁、鈣、硼、鎂及鋅之氧化物、以及該等之複合物所組成之群中之至少1種所構成之無機填充劑。其中，就為低價且容易獲得之市售品而言，較佳為二氧化矽或滑石。

【0068】 上述無機填充劑亦可被表面修飾。對上述無機填充劑進行表面修飾之修飾官能基並無特別限定，例如可例舉烷基矽烷基、甲基丙烯鹽基及二甲基矽氧烷基等。其中，就具有適當之疏水性而言，較佳為二甲基矽氧烷基。

【0069】 上述無機填充劑之平均粒徑並無特別限定，較佳之下限為5 nm，較佳之上限為30 μm。若上述無機填充劑之平均粒徑於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可於高溫加工處理中更加抑制剝落，又，可於剝離時藉由剝離處理而剝離。上述無機填充劑之平均粒徑的更佳下限為10 nm，更佳上限為20 μm，且進而較佳之下限為15 nm，進而較佳之上限為15 μm。

再者，上述平均粒徑較佳為數量平均粒徑。上述平均粒徑例如藉由下述方法求出：利用電子顯微鏡或光學顯微鏡對任意50個無機填充劑進行觀察並計算出各無機填充劑之粒徑之平均值、或者進行雷射繞射式粒度分佈測定。

【0070】 上述無機填充劑之含量並無特別限定，相對於上述具有順丁烯二鹽亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有鹽亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份的較佳下限為1重量份，較佳上限為20重量份。若上述無機填充劑之含量於該範圍內，則硬化性樹脂組成物可於高溫加工處理中更加抑制剝落，又，可於剝離時藉由剝離處理而剝離。上述無機填充劑之含量的更佳下限為3重量份，更佳上限為15重量份，且進而較佳之下限為5重量份，進而較佳之

上限為10重量份。

【0071】 本發明之硬化性樹脂組成物例如亦可含有光敏劑、熱穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、塑化劑、樹脂、界面活性劑、蠟等公知之添加劑。

【0072】 本發明之硬化性樹脂組成物之5%重量減少溫度較佳為350℃以上。藉由上述5%重量減少溫度為350℃以上，硬化性樹脂組成物可發揮更高之耐熱性。即，可更加抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起，又，可更加防止對被接著體發生接著亢進或與被接著體剝離時產生糊劑殘留。上述5%重量減少溫度更佳為380℃以上，進而較佳為400℃以上。上述5%重量減少溫度之上限並無特別限定，但實質上，上限為600℃左右。

再者，上述5%重量減少溫度可藉由下述方式進行測定。

使硬化性樹脂組成物硬化後秤量並取至鋁鍋中，將鋁鍋設置於裝置中。於氮氣環境下，利用熱重量測定裝置（STA7200（Hitachi High-Tech Science公司製造）或其同等商品）以升溫速度10℃/分鐘將測定樣品自25℃加熱，並測定重量減少5%時之溫度。再者，硬化條件於硬化性樹脂組成物為光硬化型之情形時，例如可藉由以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒而進行硬化，於硬化性樹脂組成物為熱硬化型之情形時，例如可藉由於150℃之烘箱中加熱10分鐘而進行硬化。

【0073】 由本發明之硬化性樹脂組成物構成之接著劑層其硬化後之凝膠分率的較佳下限為70重量%，較佳上限為95重量%。藉由上述硬化後之凝膠分率於上述範圍內，硬化性樹脂組成物可於與被接著體剝離時更容易地剝離。上述硬化後之凝膠分率的更佳下限為75重量%，更佳上限為90重量%。

再者，關於上述硬化後之凝膠分率，於光硬化型之情形時藉由對使用硬化性樹脂組成物形成之接著劑層使用超高壓水銀燈以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒而硬化之後，利用以下方法進行測定，又，於熱硬化型之情形時

藉由以150℃加熱10分鐘而硬化之後，利用以下方法進行測定。

將接著劑層裁切為50 mm×100 mm之平面長方形，而製作試片。將試片在甲苯中於23℃浸漬24小時之後，自甲苯中取出，並於110℃之條件下乾燥1小時。測定乾燥後之試片之重量，並使用下述式（1）計算出凝膠分率。再者，試片為未積層用以保護接著劑層的脫模膜之試片。

$$\text{凝膠分率（重量\%）} = 100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \quad (1)$$

（ W_0 ：基材之重量， W_1 ：浸漬前之試片之重量， W_2 ：浸漬、乾燥後之試片之重量）

【0074】 製造本發明之硬化性樹脂組成物之方法並無特別限定，例如可例舉下述方法等，即，使用珠磨機、超音波分散、均質機、高輸出分散機、輥磨機等，將上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）、及視需要摻合之添加劑混合。

【0075】 又，具有由本發明之硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材亦為本發明之一。將此種暫時固定材稱為第1本發明之暫時固定材。

【0076】 於本發明之硬化性樹脂組成物含有上述氣體產生劑之情形時，具有由含有上述氣體產生劑之本發明之硬化型樹脂組成物所構成之第1接著劑層、及第2接著劑層之暫時固定材亦為本發明之一。將此種暫時固定材稱為第2本發明之暫時固定材。

於第2本發明之暫時固定材中，上述第1接著劑層係含有上述氣體產生劑而可產生氣體之硬化型接著劑層。

【0077】 上述第1接著劑層的硬化後之凝膠分率的較佳下限為50重量%。藉由上述硬化後之凝膠分率於上述範圍內，上述第1接著劑層可於剝離時更容易地剝離。上述硬化後之凝膠分率的更佳下限為80重量%。

再者，關於上述硬化後之凝膠分率，於光硬化型之情形時藉由對第1接著劑

層以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒而硬化之後，利用以下方法進行測定，又，於熱硬化型之情形時藉由以150℃加熱10分鐘而進行硬化之後，利用以下方法進行測定。

將第1接著劑層裁切為50 mm×100 mm之平面長方形，而製作試片。將試片在甲苯中於23℃浸漬24小時之後，自甲苯中取出，並於110℃之條件下乾燥1小時。測定乾燥後之試片之重量，並使用下述式（1）計算出凝膠分率。再者，試片為未積層用以保護第1接著劑層的脫模膜之試片。

$$\text{凝膠分率（重量\%）} = 100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \quad (1)$$

（W₀：基材之重量，W₁：浸漬前之試片之重量，W₂：浸漬、乾燥後之試片之重量）

【0078】 上述第1接著劑層於硬化後且300℃加熱10分鐘後（加熱並冷卻後），於25℃之對玻璃黏著力較佳為1.5 N/inch以下。藉由上述對玻璃黏著力於上述範圍內，上述第1接著劑層可於剝離時更容易地剝離。上述對玻璃黏著力更佳為1.2 N/inch以下，進而較佳為1.1 N/inch以下，進而更佳為1.0 N/inch以下。

再者，上述對玻璃黏著力藉由以下方法進行測定。

藉由100℃之貼合機（LAMI CORPORATION公司製造之「Leon13DX」、或其同等商品），將第1接著劑層加熱層壓於石英玻璃（松浪硝子工業公司製造之大型載玻片白色磨邊 No.2 S9112）。關於加熱層壓，於溫度設定值100℃、且速度設定值5之條件，進行一次層壓。於加熱層壓後，藉由使用超高壓水銀燈以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒，或藉由於烘箱中以150℃加熱10分鐘而硬化之後，以300℃之加熱板自玻璃側加熱10分鐘。對硬化後且300℃加熱10分鐘後之第1接著劑層，於25℃、且相對濕度50%之環境下，以拉伸速度300 mm/分鐘之條件進行180°剝離試驗來測定黏著力。

【0079】 上述第1接著劑層之厚度並無特別限定，較佳之下限為5 μm，較

佳之上限為550 μm 。若上述厚度為5 μm 以上，則上述第1接著劑層可於初期具有充分之感壓或感熱黏著力。若上述厚度為550 μm 以下，則上述第1接著劑層可發揮高柔軟性，可對具有凹凸之被接著體發揮高追隨性，並且可於剝離時更容易地剝離。上述厚度的更佳下限為10 μm ，進而較佳之下限為20 μm ，進而更佳之下限為30 μm 。上述厚度的更佳上限為400 μm ，進而較佳之上限為300 μm ，進而更佳之上限為200 μm ，進一步較佳之上限為150 μm 。

【0080】 上述第2接著劑層並無特別限定，可使用具有與上述第1接著劑層同樣之組成、物性、厚度等之硬化型接著劑層。其中，較佳為熱硬化型接著劑層。藉由上述第2接著劑層為熱硬化型接著劑層，即便在使用透光性低之基材，且上述第1接著劑層為光硬化型接著劑層並自上述第1接著劑層側照光之情形時，亦可藉由加熱將上述第2接著劑層充分硬化。

上述第2接著劑層可含有上述氣體產生劑，亦可不含上述氣體產生劑。

【0081】 第1本發明之暫時固定材、及第2本發明之暫時固定材可於基材之一面或兩面具有由本發明之硬化性樹脂組成物構成之接著劑層，亦可不具有基材。

於不具有上述基材之情形時，無需選定兼具透光性及耐熱性之基材，暫時固定材成為更低價且簡易之構成。又，於不具有上述基材之情形時，即便在第2本發明之暫時固定材中，上述第1接著劑層及上述第2接著劑層均為光硬化型接著劑層之情形時，亦可使光充分到達至與照光側相反之硬化型接著劑層。

於具有上述基材之情形時，第2本發明之暫時固定材較佳為於上述基材之兩面分別積層有上述第1接著劑層及上述第2接著劑層。即，較佳為依序積層上述第1接著劑層、上述基材、上述第2接著劑層。

【0082】 作為上述基材，例如可例舉：由丙烯酸、烯烴、聚碳酸酯、氯乙烯、ABS (acrylonitrile butadiene styrene)、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚萘二

甲酸乙二酯 (PEN)、尼龍、胺酯 (urethane)、聚醯亞胺等透明樹脂所構成之片。又，亦可使用具有網狀構造之片、開孔之片、玻璃等。

【0083】 上述基材之厚度並無特別限定，就提高透光性之觀點、及提高柔軟性之觀點而言，較佳之下限為5 μm ，較佳之上限為150 μm ，且更佳之下限為10 μm ，更佳之上限為100 μm 。

【0084】 本發明之暫時固定材於硬化後且300°C加熱10分鐘後（加熱並自然冷卻後），於25°C之對玻璃黏著力較佳為1.5 N/inch以下。藉由上述對玻璃黏著力於上述範圍內，暫時固定材可於剝離時更容易地剝離。上述對玻璃黏著力更佳為1.2 N/inch以下，進而較佳為1.1 N/inch以下，進而更佳為1.0 N/inch以下。

再者，上述對玻璃黏著力藉由以下方法進行測定。

藉由100°C之貼合機（LAMI CORPORATION公司製造之Leon13DX），將暫時固定材加熱層壓於玻璃（松浪硝子工業公司製造之大型載玻片白色磨邊No.2）。關於加熱層壓，於溫度設定值100°C、且速度設定值5之條件，進行一次層壓。於加熱層壓後，藉由使用超高壓水銀燈自玻璃側以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒，或藉由於烘箱中以150°C加熱10分鐘而硬化。硬化後，以300°C之加熱板自玻璃側加熱10分鐘。加熱後，自然冷卻至變為室溫為止，對硬化後且300°C加熱10分鐘後之暫時固定材，以25°C、且拉伸速度300 mm/分鐘之條件，進行180°剝離試驗，而測定黏著力。

【0085】 本發明之硬化性樹脂組成物、第1本發明之暫時固定材、及第2本發明之暫時固定材於初期具有充分之感壓或感熱黏著力，從而可抑制在高溫加工處理中與支持體之間產生空隙及隆起。又，另一方面，可防止對被接著體發生接著亢進或於剝離時產生糊劑殘留，從而可於與被接著體剝離時容易地剝離。因此，本發明之硬化性樹脂組成物、第1本發明之暫時固定材、及第2本發明之暫時固定材適合用於進行300°C以上之高溫加工處理之被接著體，特別是由聚醯亞胺

樹脂構成之被接著體之保護及暫時固定。尤其是，適合用於對半導體等電子零件加工時，為了使電子零件容易操作，且使其不產生破損，將電子零件經由硬化性樹脂組成物或暫時固定材固定於支持板，或將暫時固定材貼附於電子零件來加以保護。

【0086】 又，下述電子零件之製造方法亦為本發明之一，其包括下述步驟：暫時固定步驟，係將電子零件暫時固定於第1本發明之暫時固定材；硬化步驟，係將第1本發明之暫時固定材之接著劑層硬化；熱處理步驟，係對上述電子零件進行熱處理；及剝離步驟，係將上述電子零件自第1本發明之暫時固定材剝離。

將第1本發明之暫時固定材之接著劑層硬化之硬化步驟亦可於即將進行將上述電子零件自本發明之暫時固定材剝離之剝離步驟之前進行，但較佳為於將電子零件暫時固定於第1本發明之暫時固定材之暫時固定步驟之後且對上述電子零件進行熱處理之熱處理步驟之前進行。藉由於對上述電子零件進行熱處理之熱處理步驟之前，進行將第1本發明之暫時固定材之接著劑層硬化之硬化步驟，暫時固定材可發揮更優異之耐熱性。

【0087】 又，下述電子零件之製造方法亦為本發明之一，其使用第2本發明之暫時固定材者，且包括下述步驟：支持體貼附步驟，係將上述暫時固定材之第1接著劑層與支持體貼附；被接著體貼附步驟，係將上述暫時固定材之第2接著劑層與電子零件貼附；硬化步驟，係將上述第1接著劑層及上述第2接著劑層硬化；熱處理步驟，係對上述電子零件進行熱處理；氣體產生步驟，係使氣體自上述第1接著劑層產生；及剝離步驟，係將上述支持體與上述暫時固定材剝離。

上述硬化步驟亦可於即將進行上述氣體產生步驟之前進行，但較佳為於上述支持體貼附步驟及上述被接著體貼附步驟之後且上述熱處理步驟之前進行。藉由在上述熱處理步驟之前進行上述硬化步驟，暫時固定材可發揮更優異之耐熱性。

作為上述支持體，例如可例舉玻璃、石英基板等。作為上述被接著體，例如可例舉矽晶圓等。

[發明之效果]

【0088】 根據本發明，可提供一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理（例如300～450℃之加熱）之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，根據本發明，可提供一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

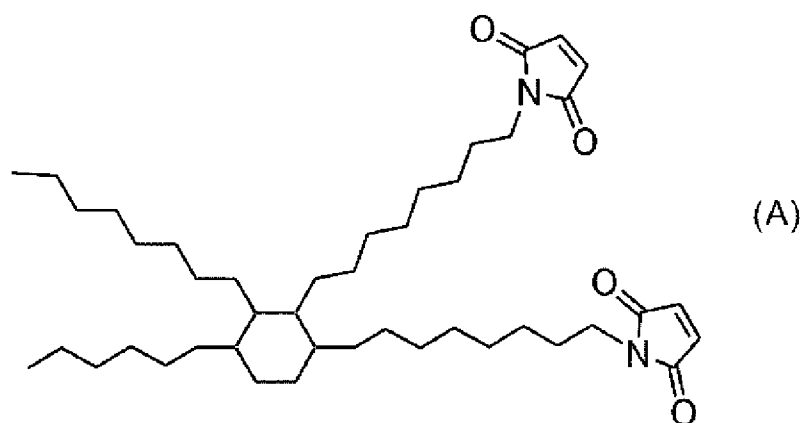
【實施方式】

【0089】 以下，例舉實施例，對本發明之態樣更詳細地進行說明，但本發明並不僅限於該等實施例。

【0090】 （雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）之製備）

向置入有鐵氟龍（註冊商標）攪拌器之500 mL之圓底燒瓶中，投入250 mL 甲苯。添加56 g（0.1莫耳）二聚二胺（Croda公司製造之Priamine 1075）、及19.6 g（0.2莫耳）順丁烯二酸酐，接著，添加5 g甲磺酸酐。使溶液回流12小時後，冷卻至室溫，並向燒瓶中添加300 mL甲苯，藉由靜置使鹽沈澱並將其去除。將所獲得之溶液通過填充有矽膠之玻璃膠漏斗而進行過濾，之後將溶劑真空去除，獲得棕色液狀之下述式（A）所表示之雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）。

【0091】

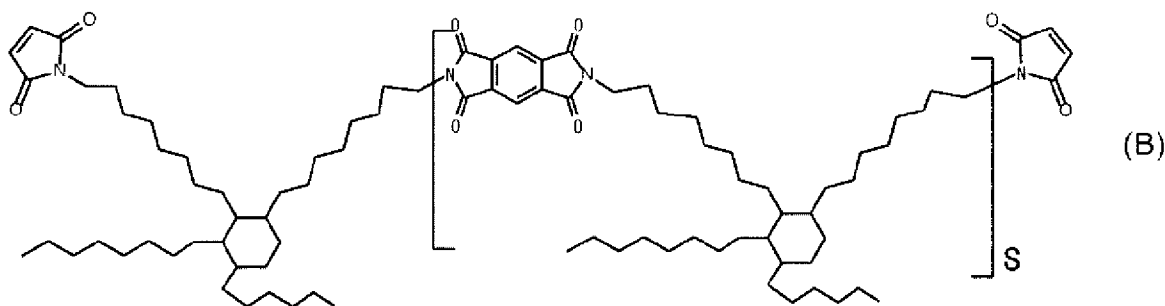


【0092】（具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）之製備）

向置入有鐵氟龍（註冊商標）攪拌器之500 mL之圓底燒瓶中，投入250 mL 甲苯。接著，添加35 g（0.35莫耳）三乙基胺及35 g（0.36莫耳）甲磺酸酐並攪拌，而形成鹽。攪拌10分鐘後，依序添加56 g（0.1莫耳）二聚二胺（Croda公司製造之Priamine 1075）、及19.1 g（0.09莫耳）焦蜜石酸二酐。將迪安-斯塔克分離器及冷凝器安裝於燒瓶，使混合物回流2小時，形成胺末端之二醯亞胺。使反應物冷卻至室溫以下之後，添加12.8 g（0.13莫耳）順丁烯二酸酐，接著，添加5 g（0.05莫耳）甲磺酸酐。使混合物進一步回流12小時後，冷卻至室溫，並向燒瓶中添加300 mL甲苯，藉由靜置使雜質沈澱並將其去除。將所獲得之溶液通過填充有矽膠之玻璃膠漏斗而進行過濾，之後將溶劑真空去除，獲得琥珀色蠟狀之下述式（B）所表示之於兩末端具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）。

對於所獲得之化合物，藉由使用THF作為溶出液、且使用HR-MB-M（商品名，沃特斯公司製造）作為管柱之凝膠滲透層析（GPC）法進行測定，結果重量平均分子量為5000。

【0093】

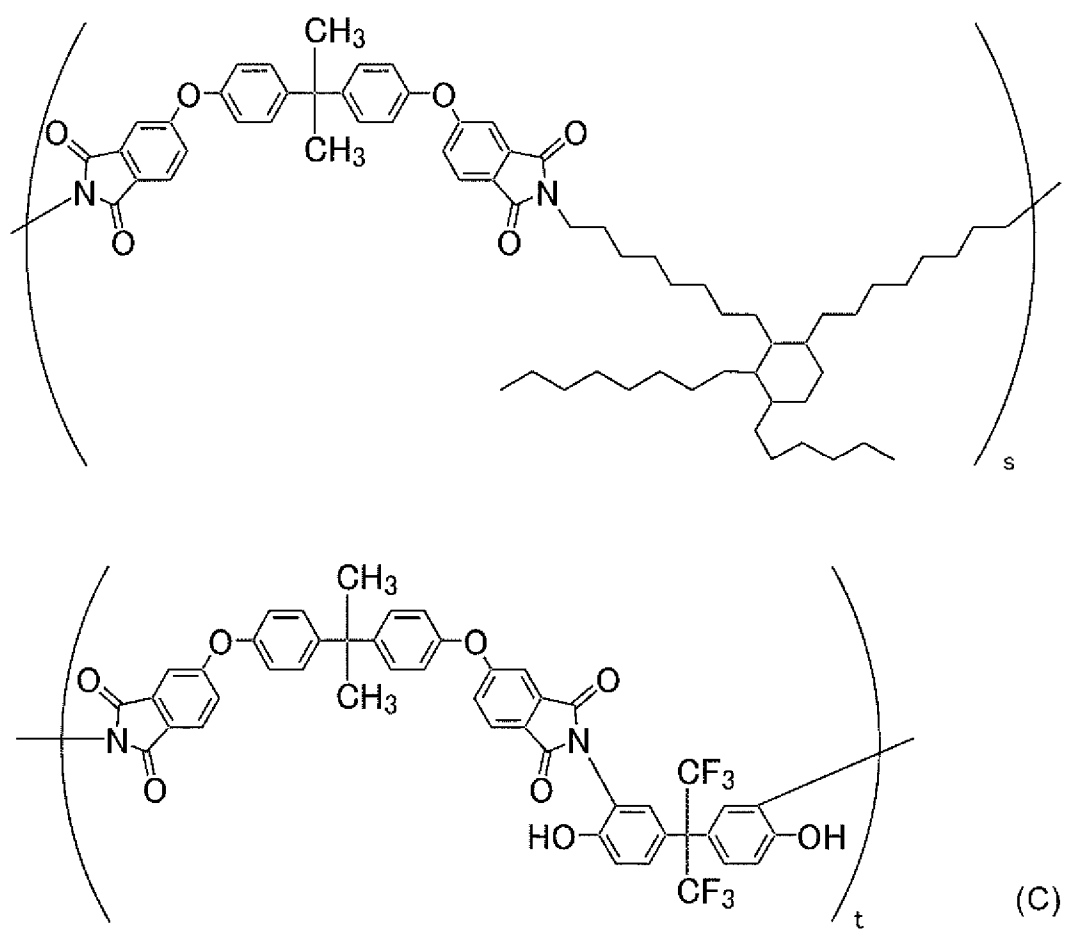


【0094】 （不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）之製備）

向置入有鐵氟龍（註冊商標）攪拌器之500 mL之圓底燒瓶中，投入250 mL 甲苯。接著，添加35 g（0.35莫耳）三乙基胺及35 g（0.36莫耳）甲磺酸酐並攪拌，而形成鹽。攪拌10分鐘後，依序添加31.9 g（0.06莫耳）二聚二胺（Croda公司製造之Priamine 1075）、5.5 g（0.015莫耳）Bis-AP-AF及39 g（0.075莫耳）4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐。將迪安-斯塔克分離器及冷凝器安裝於燒瓶，使混合物回流2小時，冷卻至室溫，並向燒瓶中添加300 mL甲苯，藉由靜置使雜質沈澱並將其去除。將所獲得之溶液通過填充有矽膠之玻璃膠漏斗而進行過濾，之後將溶劑真空去除，獲得褐色固體狀之下述式（C）所表示之不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）。

對於所獲得之樹脂，藉由使用THF作為溶出液、且使用HR-MB-M（商品名，沃特斯公司製造）作為管柱之凝膠滲透層析（GPC）法進行測定，結果重量平均分子量為72000。

【0095】



【0096】 （丙烯酸系反應性樹脂之製備）

準備具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應器，向該反應器內，添加作為(甲基)丙烯酸烷基酯之丙烯酸2-乙基己酯94重量份、作為含官能基單體之甲基丙烯酸羥基乙酯6重量份、月桂硫醇0.01重量份、及乙酸乙酯80重量份後，加熱反應器而開始回流。繼而，向上述反應器內，添加作為聚合起始劑之1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷0.01重量份，於回流下開始聚合。接著，於聚合開始起1小時後及2小時後，亦分別添加0.01重量份1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷，進而，於聚合開始起4小時後，添加0.05重量份過氧化特戊酸第三己酯（tert-hexyl peroxy pivalate），使聚合反應繼續。並且，於聚合開始起8小時後，獲得固形物成分55重量%、且重量平均分子量50萬之含官能基(甲基)丙烯酸系聚合物之乙酸乙酯溶液。

相對於所獲得之含有含官能基(甲基)丙烯酸系聚合物之乙酸乙酯溶液之樹

脂固形物成分100重量份，添加3.5重量份甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯作為含有官能基之不飽和化合物，使其等反應而獲得丙烯酸系反應性樹脂。

對於所獲得之丙烯酸系反應性樹脂，藉由使用THF作為溶出液、且使用HR-MB-M（商品名，沃特斯公司製造）作為管柱之凝膠滲透層析（GPC）法進行測定，結果重量平均分子量為55萬。

【0097】（實施例1）

（1）暫時固定材之製造

向150 mL甲苯中，添加70重量份具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）、及30重量份不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）。進而，添加作為聚矽氧化合物之2官能聚矽氧丙烯酸酯（DAICEL-ALLNEX公司製造之EBECRYL350）5重量份、作為光聚合起始劑之Irgacure819（BASF公司製造）2重量份，來製備硬化性樹脂組成物之甲苯溶液。

藉由刮刀，將所獲得之硬化性樹脂組成物之甲苯溶液以乾燥皮膜之厚度成為40 μm 之方式塗佈於經單面脫模處理之厚度50 μm 之PET膜的脫模處理面上，且110°C加熱5分鐘使塗佈溶液乾燥。其後，進行40°C、3天之靜置固化，獲得具有接著劑層之暫時固定材。

【0098】（2）5%重量減少溫度之測定

對於所獲得之暫時固定材之接著劑層，使接著劑層硬化後秤量並取至鋁鍋中，並將鋁鍋設置於裝置中。

於氮氣環境下，藉由熱重量測定裝置（Hitachi High-Tech Science公司製造之STA7200）以升溫速度10°C/分鐘將測定樣品自25°C加熱至500°C，並測定重量減少5%時之溫度。再者，硬化條件為以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒，或代替紫外線照射而於150°C烘箱中加熱10分鐘，藉此進行硬化。

【0099】 (3) 硬化後之凝膠分率之測定

對所獲得之暫時固定材之接著劑層，使用超高壓水銀燈，將405 nm之紫外線以20 mW/cm²之強度進行紫外線照射150秒之後，藉由以下方法進行測定。

將暫時固定材裁切為50 mm×100 mm之平面長方形，而製作試片。將試片在甲苯中於23℃浸漬24小時之後，自甲苯中取出，於110℃之條件下乾燥1小時。測定乾燥後之試片之重量，並使用下述式(1)計算出凝膠分率。再者，試片為未積層用以保護接著劑層的脫模膜之試片。

$$\text{凝膠分率(重量\%)} = 100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \quad (1)$$

(W₀: 基材之重量, W₁: 浸漬前之試片之重量, W₂: 浸漬、乾燥後之試片之重量)

【0100】 再者，於下述實施例18中，對所獲得之暫時固定材之第1接著劑層，以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒，而使第1及第2接著劑層硬化之後，秤取各接著劑層，製成試片。於下述實施例19中，代替紫外線照射，藉由於150℃烘箱中加熱10分鐘，而使第1及第2接著劑層硬化後，秤取各接著劑層，製成試片。由於該等試片不具有基材，故W₀為0。

【0101】 (實施例2~11、比較例1~4)

如表1所示變更硬化性樹脂組成物之組成，除此以外，與實施例1同樣地獲得硬化性樹脂組成物及暫時固定材。下述表示所使用之材料。

- ・ 氟化合物(光反應性氟化合物，DIC公司製造，MEGAFACE RS-56)
- ・ 氣體產生劑(5,5'-雙-1H-四唑二鈉鹽(5,5'-Bi-1H-tetrazole disodium salt, BHT-2Na))

【0102】 (實施例12~17)

如表2所示變更硬化性樹脂組成物之組成，除此以外，與實施例1同樣地獲得硬化性樹脂組成物及暫時固定材。下述表示所使用之材料。

- 無機填充劑(二氧化矽粒子, Tokuyama公司製造, MT-10, 平均粒徑15 nm)
- 無機填充劑(二氧化矽粒子, 龍森公司製造, 5x, 平均粒徑1 μm)

【0103】 (實施例18)

(1) 第1接著劑層(含氣體產生劑之硬化型接著劑層)之形成

向300 mL甲苯中, 添加100重量份表3所示之反應性樹脂、30重量份作為氣體產生劑之5,5'-雙-1H-四唑二鈉鹽(BHT-2Na)、5重量份作為聚矽氧化合物之EBECRYL350、及3重量份作為光聚合起始劑之Irgacure369(BASF公司製造)。藉此, 製備5,5'-雙-1H-四唑二鈉鹽(BHT-2Na)分散之硬化性樹脂組成物之甲苯溶液。

藉由刮刀, 將所獲得之硬化性樹脂組成物之甲苯溶液以乾燥皮膜之厚度成為50 μm 之方式塗佈於作為分隔件而準備之表面經脫模處理之厚度50 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜上。使用預先加熱至110°C之烘箱, 加熱10分鐘使塗佈溶液乾燥, 獲得第1接著劑層(含氣體產生劑之硬化型接著劑層)。

【0104】 (2) 第2接著劑層之形成

向300 mL甲苯中, 添加100重量份表3所示之反應性樹脂、5重量份作為聚矽氧化合物之EBECRYL350、及3重量份作為光聚合起始劑之Irgacure369(BASF公司製造)。藉此, 製備硬化性樹脂組成物之甲苯溶液。

藉由刮刀, 將所獲得之硬化性樹脂組成物之甲苯溶液以乾燥皮膜之厚度成為50 μm 之方式塗佈於作為分隔件而準備之表面經脫模處理之厚度50 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜上, 使用預先加熱至110°C之烘箱, 加熱10分鐘使塗佈溶液乾燥, 獲得第2接著劑層。

【0105】 (3) 暫時固定材之製造

將所獲得之第1接著劑層(含氣體產生劑之硬化型接著劑層)及第2接著劑層之各接著劑層表面彼此層壓, 獲得兩表面由分隔件覆蓋之暫時固定材。

【0106】 （實施例19）

如表3所示變更硬化性樹脂組成物之組成，又，如下述所示使用基材，除此以外，與實施例1同樣地獲得硬化性樹脂組成物及暫時固定材。

即，於形成第2接著劑層時，藉由刮刀，將所獲得之硬化性樹脂組成物之甲苯溶液以乾燥皮膜之厚度成為50 μm 之方式塗佈於單面經電暈處理之厚度25 μm 之聚醯亞胺膜（宇部興產公司製造之Kapton膜）的電暈處理面上。使用預先加熱至110℃之烘箱，加熱10分鐘，使塗佈溶液乾燥。乾燥後，將作為分隔件準備之表面經脫模處理之厚度50 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜層壓於與Kapton膜相反側之接著劑層面，獲得第2接著劑層。作為聚合起始劑，使用日油公司製造之PERBUTYL O。

【0107】 <評價>

對實施例及比較例中獲得之暫時固定材，藉由以下方法進行評價。將結果示於表1～3中。

【0108】 （1）空隙及隆起之評價

將所獲得之暫時固定材切割成1英吋寬度之後，藉由熱貼合機（Leon13DX），以100℃、且速度刻度3加熱層壓於玻璃板（松浪硝子工業公司製造之大型載玻片白色磨邊 No.2）。再者，於實施例18及19中，將第2接著劑層側加熱層壓於玻璃板。

層壓後，使用超高壓水銀燈，自玻璃側以20 mW/cm^2 之強度照射405 nm之紫外線150秒。再者，於實施例19中，代替紫外線照射，藉由於150℃烘箱中加熱10分鐘，而使第1及第2接著劑層硬化。硬化後，將暫時固定材之脫模PET膜剝離，並以300℃之加熱板自玻璃側加熱10分鐘。

藉由目視觀察硬化後且300℃加熱後之暫時固定材之外觀，並根據以下基準進行評價。

○：與玻璃板之間未確認到空隙及隆起

×：與玻璃板之間確認到微細之空隙，或與玻璃板之間隆起一部分

【0109】 (2) 硬化後且300℃加熱10分鐘後之剝離性之評價

將所獲得之暫時固定材切割成1英吋寬度之後，藉由100℃之貼合機加熱層壓於具有感光性聚醯亞胺膜之晶圓。再者，於實施例18及19中，將第2接著劑層側加熱層壓於晶圓。

層壓後，使用超高壓水銀燈，自暫時固定材側以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒。再者，於實施例19中，代替紫外線照射，藉由於150℃烘箱中加熱10分鐘，而使第1及第2接著劑層硬化。硬化後，將暫時固定材之脫模PET膜剝離，並以300℃之加熱板將具有感光性聚醯亞胺膜之晶圓側加熱10分鐘。

對硬化後且300℃加熱後之暫時固定材，於25℃、且拉伸速度300 mm/分鐘之條件，進行180°剝離試驗。藉由目視觀察剝離暫時固定材後之具有感光性聚醯亞胺膜之晶圓表面，並根據以下基準進行評價。

○：未確認到糊劑殘留

×：雖無糊劑殘留，但於剝離面確認到混濁

××：確認到糊劑殘留

【0110】 (3) 硬化後且300℃加熱10分鐘後之於25℃對玻璃黏著力之測定

將所獲得之暫時固定材切割成1英吋寬度之後，藉由100℃之貼合機（LAMI CORPORATION公司製造之Leon13DX，速度刻度5）加熱層壓於1 mm厚之玻璃（松浪硝子工業公司製造之大型載玻片白色磨邊 No.2）。層壓後，使用超高壓水銀燈，自玻璃側以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒。於實施例19中，代替紫外線照射，藉由於150℃烘箱中加熱10分鐘，而使第1及第2接著劑層硬化。硬化後，將暫時固定材之脫模PET膜剝離，並以300℃之加熱板自玻璃側加熱10分鐘。

對硬化後且300°C加熱10分鐘並自然冷卻後之暫時固定材，於25°C、且拉伸速度300 mm/分鐘之條件，進行180°剝離試驗。

再者，對於實施例18及19，對第1接著劑層及第2接著劑層之各面進行測定。關於第1接著劑層之對玻璃黏著力，300°C加熱10分鐘並自然冷卻後，使用高壓水銀燈，自玻璃側以20 mW/cm²之強度照射254 nm之紫外線180秒，使氣體產生後，於25°C、且拉伸速度300 mm/分鐘之條件，進行180°剝離試驗。

再者，於比較例1、2、4中，300°C加熱10分鐘後，與玻璃板之間產生隆起或空隙，故而視為無法測定，於比較例3中，300°C加熱10分鐘後黏固而無法測定。

【0111】 (4) 硬化後且300°C加熱20分鐘後之剝落及剝離性之評價

對實施例2~4及12~17中獲得之暫時固定材，進一步進行下述評價。

將所獲得之暫時固定材切割成1英吋寬度之後，藉由熱貼合機(Leon13DX)，以100°C、且速度刻度3加熱層壓於1 mm厚之玻璃1次。層壓後，使用超高壓水銀燈，自玻璃側以20 mW/cm²之強度照射405 nm之紫外線150秒。硬化後，將脫模PET膜剝離，並以300°C之加熱板自玻璃側加熱20分鐘。再者，進行5次該試驗。

藉由目視觀察硬化後且300°C加熱20分鐘後之暫時固定材之外觀，並根據以下基準進行評價。

有剝落：於全部5次試驗中，與玻璃之間均未確認到剝落

無剝落：於5次中之1次以上之試驗中，與玻璃間隆起一部分

【0112】 對硬化後且300°C加熱20分鐘後之暫時固定材，於25°C、且拉伸速度300 mm/分鐘之條件，進行180°剝離試驗。再者，進行5次該試驗。對暫時固定材之剝離性，根據以下基準進行評價。再者，對於剝落試驗中產生隆起者（有剝落）不進行評價。

◎：於全部5次試驗中，均可剝離

○：於5次中之1~4次試驗中，可剝離

×：於全部5次試驗中，均無法剝離

【0113】 [表1]

			實施例											比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
硬化性 樹脂組 成物 (重量 份)	具有順丁烯二 醯亞胺基之反 應性化合物 (1)	雙順丁烯二醯亞胺化合物 (1-I)	-	30	-	25	20	-	-	-	-	-	30	-	100	-	-
		具有順丁烯二醯亞胺基且 於主鏈之重複單元具有醯 亞胺骨架之化合物(1-II)	70	-	30	25	-	80	70	70	70	70	-	100	-	-	70
	於主鏈之重複 單元具有醯亞 胺骨架之樹脂 (2)	不具有順丁烯二醯亞胺基 且於主鏈之重複單元具有 醯亞胺骨架之樹脂(2-I)	30	70	70	50	80	20	30	30	30	30	70	-	-	100	-
	其他反應性樹脂(丙烯酸系反應性樹脂)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
	聚矽氧化合物	EBECRYL350	5	5	5	5	5	5	1	-	5	5	5	5	5	5	5
	氟化合物	MEGAFACE	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
	氣體產生劑	BHT-2Na	-	-	-	-	-	-	-	-	5	50	30	-	-	-	-
	光聚合起始劑	Irgacure819	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
物性	5%重量減少溫度(℃)		422	422	426	420	423	430	425	423	423	424	421	425	411	426	393
	硬化後之凝膠分率(重量%)		87	82	80	85	81	88	86	86	85	84	82	85	84	0	90
評價	空隙/隆起		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
	硬化後且 300℃加熱 10 分鐘後之剝離性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	硬化後且 300℃加熱 10 分鐘後之於 25℃對 玻璃黏著力(N/inch)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	無法 測定	無法 測定	黏 固	無 法 測 定

【0114】 [表2]

			實施例								
			2	3	4	12	13	14	15	16	17
硬化性樹脂組成物 (重量份)	具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物 (1)	雙順丁烯二醯亞胺化合物 (1-I)	30	-	25	30	30	30		30	25
		具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物 (1-II)	-	30	25	-	-	-	30	-	25
	於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2)	不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2-I)	70	70	50	70	70	70	70	70	50
	其他反應性樹脂 (丙烯酸系反應性樹脂)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚矽氧化合物	EBECRYL350	5	5	5	5	5	5	-	5	5
	氟化合物	MEGAFACE	-	-	-	-	-	-	5	-	
	無機填充劑	MT-10 (15 nm)	-	-	-	1	5	15	1	-	5
		5X (1 μm)	-	-	-	-	-	-	-	5	-
	光聚合起始劑	Irgacure819	2	2	2	2	2	2	2	2	2
物性	5%重量減少溫度 (°C)		422	426	420	422	428	432	435	428	422
	硬化後之凝膠分率 (重量%)		82	80	85	82	82	81	80	82	85
評價	空隙/隆起		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	硬化後且 300°C 加熱 10 分鐘後之剝離性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	硬化後且 300°C 加熱 10 分鐘後之於 25°C 對玻璃黏著力 (N/inch)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6	0.2	0.5	0.2
	硬化後且 300°C 加熱 20 分鐘後	加熱後之剝落	有剝落	有剝落	有剝落	無剝落	無剝落	無剝落	無剝落	無剝落	無剝落
		剝離性	-	-	-	○	○	○	○	○	○

【0115】 [表 3]

				實施例	
				18	19
第 1 接著劑層	硬化性樹脂組成物（重量份）	具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）	雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）	25	25
			具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）	25	25
		於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）	不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）	50	50
		氣體產生劑	BHT-2Na	30	30
		聚合起始劑	Irgacure369	3	-
			PERBUTYL O	-	5
	厚度（μm）			50	50
基材				無	Kapton 膜
第 2 接著劑層	硬化性樹脂組成物（重量份）	具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）	雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）	25	25
			具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）	25	25
		於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）	不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）	50	50
		聚合起始劑	Irgacure369	3	-
			PERBUTYL O	-	5
		厚度（μm）			50
	物性	第 1 接著劑層	5%重量減少溫度（℃）		424
硬化後之凝膠分率（重量%）			85	88	
第 2 接著劑層		5%重量減少溫度（℃）		422	420
		硬化後之凝膠分率（重量%）		85	85
評價	空隙/隆起			○	○
	硬化後且 300℃加熱 10 分鐘後之剝離性			○	○
	硬化後且 300℃加熱 10 分鐘後之於 25℃對玻璃黏著力（N/inch）	第 1 接著劑層		0.05	0.1
		第 2 接著劑層		0.7	0.7

[產業上之可利用性]

【0116】 根據本發明，可提供一種硬化性樹脂組成物，其即便在將被接著體與支持體固定之狀態進行300℃以上之高溫加工處理之情形時亦能夠抑制與支持體之間產生空隙及隆起，且經過高溫加工處理之後能夠容易地剝離。又，根據本發明，可提供一種具有由該硬化性樹脂組成物構成之接著劑層之暫時固定材、及使用該暫時固定材之電子零件之製造方法。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性樹脂組成物，其含有：具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）、及於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）。

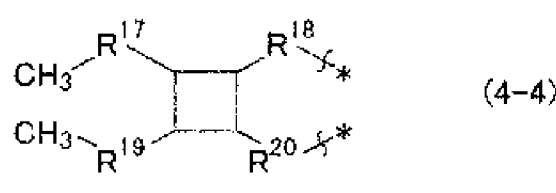
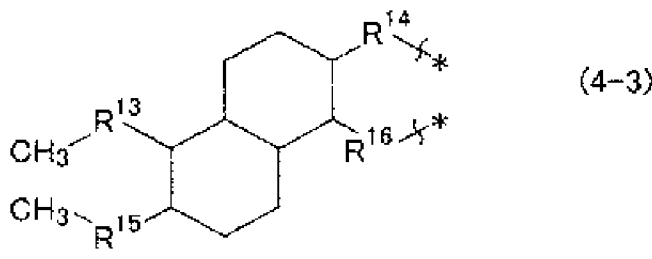
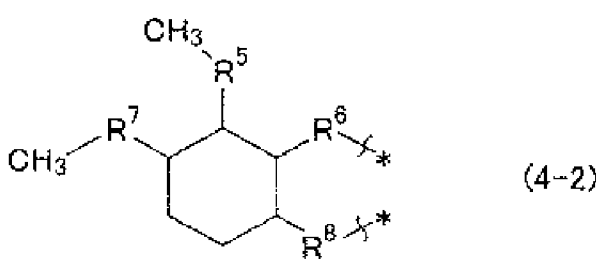
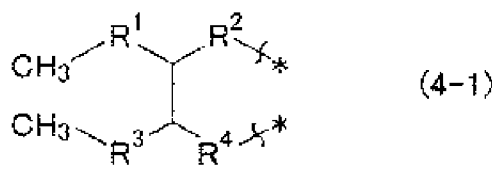
【請求項2】如請求項1之硬化性樹脂組成物，其5%重量減少溫度為350℃以上。

【請求項3】如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中，選自由上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）及上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）所組成之群中之至少一者具有源自二聚二胺（dimer diamine）之脂肪族基。

【請求項4】如請求項1、2或3之硬化性樹脂組成物，其中，上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）係雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）、或具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物（1-II）。

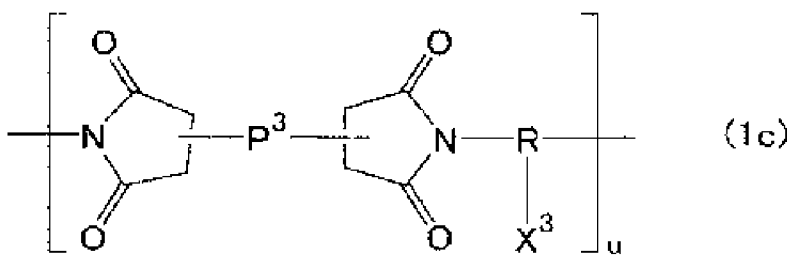
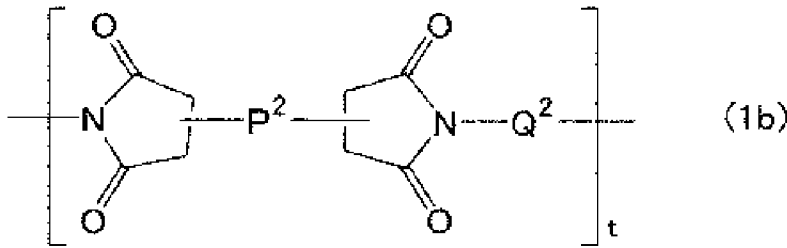
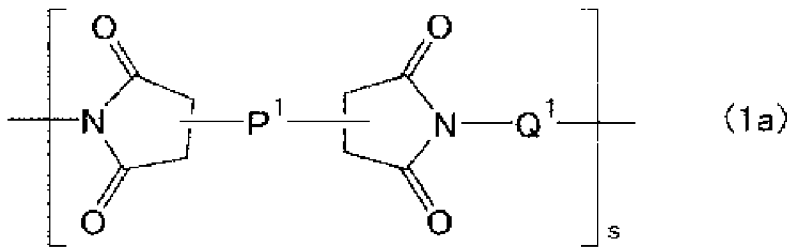
【請求項5】如請求項1、2、3或4之硬化性樹脂組成物，其中，上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）係不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2-I）。

【請求項6】如請求項4之硬化性樹脂組成物，其中，上述雙順丁烯二醯亞胺化合物（1-I）係具有2個順丁烯二醯亞胺基、及源自二聚二胺之脂肪族基之化合物，上述源自二聚二胺之脂肪族基係選自由下述通式（4-1）所表示之基、下述通式（4-2）所表示之基、下述通式（4-3）所表示之基、及下述通式（4-4）所表示之基所組成之群中之至少一者；



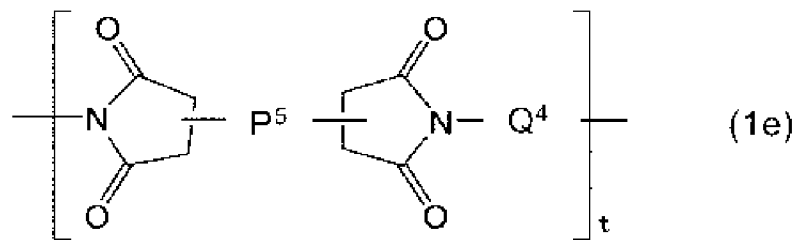
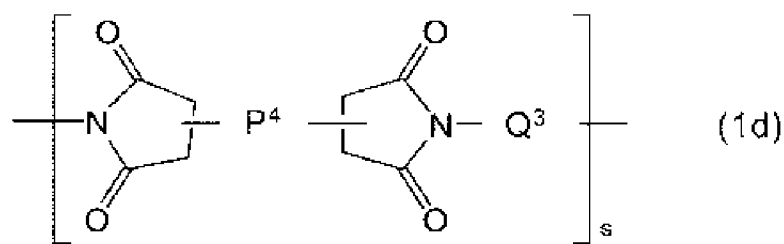
通式 (4-1) ~ (4-4) 中， $R^1 \sim R^8$ 及 $R^{13} \sim R^{20}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀之烴基。

【請求項7】如請求項4之硬化性樹脂組成物，其中，上述具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之化合物 (1-II) 係化合物 (1-ii)，該化合物 (1-ii) 具有下述通式 (1a) 所表示之構成單元、下述通式 (1b) 所表示之構成單元、及下述通式 (1c) 所表示之構成單元 (其中， $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$)，且兩末端分別由 X^1 及 X^2 表示；



通式 (1a) ~ (1c) 中，P¹、P²及P³分別獨立地表示芳香族基，Q¹表示被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基，Q²表示被取代或未被取代之具有芳香族結構之基，R表示被取代或未被取代之支鏈狀之脂肪族基或芳香族基；選自由X¹、X²及X³所組成之群中之至少一者表示含順丁烯二醯亞胺基之基。

【請求項8】如請求項5之硬化性樹脂組成物，其中，上述不具有順丁烯二醯亞胺基且於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂 (2-I) 係樹脂 (2-i)，該樹脂 (2-i) 具有下述通式 (1d) 所表示之構成單元、及下述通式 (1e) 所表示之構成單元 (其中，s>0、t≥0)，且兩末端分別由X⁴及X⁵表示；



通式（1d）～（1e）中， P^4 及 P^5 分別獨立地表示芳香族基， Q^3 表示被取代或未被取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基， Q^4 表示被取代或未被取代之具有芳香族結構之基； X^4 及 X^5 表示不含順丁烯二醯亞胺基之基。

【請求項9】如請求項1、2、3、4、5、6、7或8之硬化性樹脂組成物，其中，於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之重量平均分子量（ M_w ）為2萬以上。

【請求項10】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8或9之硬化性樹脂組成物，其中，上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份中所占之含量為20重量份以上且80重量份以下。

【請求項11】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9或10之硬化性樹脂組成物，其中，上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份中所占之含量為20重量份以上且80重量份以下。

【請求項12】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11之硬化性樹脂組成物，其進而含有聚合起始劑。

【請求項13】如請求項12之硬化性樹脂組成物，其中，上述聚合起始劑為光

聚合起始劑，且上述光聚合起始劑含有：於405 nm之莫耳吸光係數為1以上之光聚合起始劑。

【請求項14】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13之硬化性樹脂組成物，其進而含有聚矽氧化合物或氟化合物。

【請求項15】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或14之硬化性樹脂組成物，其進而含有無機填充劑。

【請求項16】如請求項15之硬化性樹脂組成物，其中，上述無機填充劑之平均粒徑為5 nm以上且20 μ m以下。

【請求項17】如請求項15或16之硬化性樹脂組成物，其中，相對於上述具有順丁烯二醯亞胺基之反應性化合物（1）與上述於主鏈之重複單元具有醯亞胺骨架之樹脂（2）之合計100重量份，上述無機填充劑之含量為1重量份以上且20重量份以下。

【請求項18】如請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16或17之硬化性樹脂組成物，其進而含有氣體產生劑。

【請求項19】如請求項18之硬化性樹脂組成物，其中，上述氣體產生劑於利用TG-DTA（熱重量-示差熱分析）測定在氮氣環境下以10°C/min之升溫速度自30°C加熱至300°C時，於300°C之重量減少率為5%以下。

【請求項20】一種暫時固定材，其具有由請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19之硬化性樹脂組成物構成之接著劑層。

【請求項21】一種暫時固定材，其具有由請求項18或19之硬化性樹脂組成物構成之第1接著劑層、及第2接著劑層。

【請求項22】如請求項21之暫時固定材，其中，上述第1接著劑層的硬化後之凝膠分率為50重量%以上。

【請求項23】如請求項21或22之暫時固定材，其進而具有基材，且於上述基材之兩面分別積層有第1接著劑層及第2接著劑層。

【請求項24】如請求項20、21、22或23之暫時固定材，其硬化後且300°C加熱10分鐘後之於25°C之對玻璃黏著力為1.5 N/inch以下。

【請求項25】一種電子零件之製造方法，其包括下述步驟：暫時固定步驟，係將電子零件暫時固定於請求項20、21、22、23或24之暫時固定材；

硬化步驟，係將上述暫時固定材之接著劑層硬化；

熱處理步驟，係對上述電子零件進行熱處理；及

剝離步驟，係將上述電子零件自上述暫時固定材剝離。

【請求項26】一種電子零件之製造方法，其使用請求項21、22或23之暫時固定材，且具有下述步驟：

支持體貼附步驟，係將上述暫時固定材之第1接著劑層與支持體貼附；

被接著體貼附步驟，係將上述暫時固定材之第2接著劑層與電子零件貼附；

硬化步驟，係將上述第1接著劑層及上述第2接著劑層硬化；

熱處理步驟，係對上述電子零件進行熱處理；

氣體產生步驟，係使氣體自上述第1接著劑層產生；及

剝離步驟，係將上述支持體與上述暫時固定材剝離。