

【0009】(n 係自然數，從聚矽氧烷系二胺之平均分子量所計算的平均值係 45 以上且 200 以下。R¹ 及 R² 係表示分別可為相同或相異的碳數 1~30 之伸烷基或伸苯基。R³~R⁶ 係表示分別可為相同或相異的碳數 1~30 之烷基、苯基或苯氧基。)

另外，此處所謂「殘基」係指存在於高分子等化學物質中，源自原料的化學結構，此處依標示原料名稱或簡稱表現。

(對照先前技術之功效)

【0010】根據本發明，即便在室溫下進行接著時，能可大面積均勻接著，更可顯現良好黏著性。又，可提供：即便在 250°C 以上的高溫，仍不會發生因分解等而產生揮發成分，屬於耐熱性優異的聚醯亞胺樹脂、使用其之樹脂組成物及積層膜。

【圖式簡單說明】

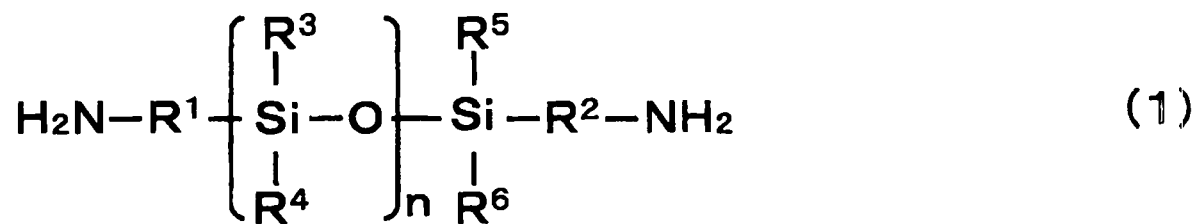
無

【實施方式】

【0011】本發明的聚醯亞胺樹脂係藉由積層於耐熱性絕緣膜或玻璃基板、矽晶圓等之上，便可使用為黏著層積層膜或黏著層積層基板。

【0012】本發明的聚醯亞胺樹脂係至少含有酸二酐殘基與二胺殘基，二胺殘基中含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺的殘基。

【0013】[化 2]



【0014】 n 係自然數，從聚矽氧烷系二胺之平均分子量所計算的平均值係 45 以上且 200 以下。 R^1 及 R^2 係表示分別可為相同或相異的碳數 1~30 之伸烷基或伸苯基。 $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ 係表示分別可為相同或相異的碳數 1~30 之烷基、苯基或苯氧基。較佳的碳數 1~30 之烷基係可例如：甲基、乙基、丙基、丁基。

【0015】再者，上述聚矽氧烷系二胺的平均分子量係利用對聚矽氧烷系二胺的胺基進行中和滴定而計算出胺基當量，再將該胺基當量乘以 2 倍便可求得。例如採取既定量的聚矽氧烷系二胺為試料並裝入燒杯中，在其中溶解既定量的異丙醇(以下稱為 IPA)與甲苯之 1:1 混合溶液，於該溶液中一邊攪拌一邊滴定 0.1N 鹽酸水溶液，從成為中和點時的 0.1N 鹽酸水溶液滴定量，便可計算出胺基當量，該胺基當量乘以 2 倍的值便係平均分子量。

【0016】另一方面，從化學結構式計算出當所使用聚矽氧烷系二胺係 $n=1$ 時及 $n=10$ 時的分子量，便可獲得依一次函數關係式獲得 n 數值與分子量的關係。將上述平均分子量插入於該關係式中，便可獲得上述 n 的平均值。

【0017】再者，因為一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺，會有 n 非為單一而是具有複數 n 的混合體情況，因而本發明中的 n 係表示平均值。 n 係 45 以上且 200 以下、較佳係 50 以上且 100 以下的範圍。藉由 n 係 45 以上且 200 以下，便可依大面積均勻地接著作為

被黏體的基材，並呈良好黏著性。

【0018】一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺的具體例，係可例如： α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷、 α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二乙基矽氧烷、 α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二丙基矽氧烷、 α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二丁基矽氧烷、 α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二苯氧基矽氧烷、 α, ω -雙(2-胺基乙基)聚二甲基矽氧烷、 α, ω -雙(2-胺基乙基)聚二苯氧基矽氧烷、 α, ω -雙(4-胺基丁基)聚二甲基矽氧烷、 α, ω -雙(4-胺基丁基)聚二苯氧基矽氧烷、 α, ω -雙(5-胺基戊基)聚二甲基矽氧烷、 α, ω -雙(5-胺基戊基)聚二苯氧基矽氧烷、 α, ω -雙(4-胺基苯基)聚二甲基矽氧烷、 α, ω -雙(4-胺基苯基)聚二苯氧基矽氧烷等。上述聚矽氧烷系二胺係可單獨使用、亦可使用 2 種以上。

【0019】本發明的聚醯亞胺樹脂係在總二胺殘基中，含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺殘基達 60 莫耳%以上。總二胺殘基中的一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺殘基更佳係 70 莫耳%以上且 99 莫耳%以下。特佳係 80 莫耳%以上且 95 莫耳%以下。藉由一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺殘基含有 60 莫耳%以上，便使聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度在 30°C 以下，即便室溫下仍可大面積均勻接著作為被黏體的基材，呈現良好黏著性。

【0020】本發明的聚醯亞胺樹脂所具有二胺殘基中，較佳係含羥基的二胺殘基。更佳係具羥基的芳香族二胺。具羥基之二胺的殘基在總二胺殘基中係 0.1 莫耳%以上且 40 莫耳%以下、較佳係 0.5 莫耳%以上且 30 莫耳%以下。藉由具羥基之二胺的殘基含有 0.1 莫耳%以上且 40 莫耳%以下，而具有良好黏著性，且即便通過熱處理步驟後，接著力上升仍小，因而當作為被黏體之基材在剝離時，可

基苄胺、間胺基苄胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、3,3'-亞甲基雙(環己胺)、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基、聯苯胺等。上述芳香族二胺或脂環式二胺係可單獨使用、亦可使用 2 種以上。

【0023】該等芳香族二胺或脂環式二胺之中，較佳係具有較高彎曲性結構的芳香族二胺，具體更佳係 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯基酮。

【0024】本發明的聚醯亞胺樹脂較佳係含有屬於酸二酐殘基的芳香族四羧酸二酐殘基。芳香族四羧酸二酐的具體例係可例如：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2'二甲基-3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、5,5'二甲基-3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸

二酐、2,3,3',4'-二苯醚四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯亞砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯亞甲基四羧酸二酐、4,4'-亞異丙基二酞酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,3",4,4"-對聯三苯四羧酸二酐、3,3",4,4"-間聯三苯四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。上述芳香族四羧酸二酐係可單獨使用、亦可使用 2 種以上。

【0025】再者，本發明中，在不致損及聚醯亞胺樹脂耐熱性之程度內，亦可含有具脂肪族環的四羧酸二酐。具脂肪族環的四羧酸二酐具體例，係可例如：2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,3,5-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-雙環己烯四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧基-3-呋喃基)-萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮。上述四羧酸二酐係可單獨使用、亦可使用 2 種以上。

【0026】本發明聚醯亞胺樹脂的分子量之調整係藉由將合成時所使用的四羧酸成分及二胺成分設為等莫耳、或其中任一者過剩便可實施。亦可將四羧酸成分或二胺成分任一者設為過剩，並將高分子鏈末端利用酸成分或胺成分等末端終止劑施行終止。酸成分的末端終止劑較佳係使用二羧酸或其酐，而胺成分的末端終止劑較佳係使用單胺。此時，最好將含有酸成分或胺成分末端終止劑的四羧酸成分之酸當量、與二胺成分的胺當量設為等莫耳。

【0027】當依四羧酸成分過剩、或二胺成分過剩的方式調整莫耳比時，亦可將例如安息香酸、酞酸酐、四氯酞酸酐、苯胺等二羧酸或其酐、單胺使用為末端終止劑並添加。

【0028】本發明中，聚醯亞胺樹脂的四羧酸成分/二胺成分莫耳比，係可依樹脂溶液黏度成為容易使用於塗佈等之範圍內的方式適當調整，一般係在 100/100~100/95、或 100/100~95/100 範圍內調整四羧酸成分/二胺成分的莫耳比。但，若莫耳平衡崩潰，便會有樹脂的分子量降低，導致所形成膜的機械強度降低，造成黏著力亦變弱的傾向，因而最好在黏著力不會變弱的範圍內調整莫耳比。

【0029】合成本發明聚醯亞胺樹脂的方法並無特別的限制。例如在將屬於本發明聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸進行聚合時，將四羧酸二酐與二胺在有機溶劑中，於 0~100°C 下攪拌 1~100 小時，而獲得聚醯胺酸樹脂溶液。當聚醯亞胺樹脂對有機溶劑呈可溶性的情況，於聚醯胺酸進行聚合後，在此狀態下將溫度提升至 120~300 °C 並攪拌 1~100 小時，而轉換為聚醯亞胺，便獲得聚醯亞胺樹脂溶液。此時，亦可在反應溶液中添加例如甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯等，使因醯亞胺化反應而生成的水，與該等溶劑一起共沸而除去。

【0030】在合成聚醯亞胺、或屬於聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸時所使用的溶劑，係可例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系極性溶劑；以及 β -丙內酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等內酯系極性溶劑；其他尚可例如甲基賽珞蘇、甲基賽珞蘇醋酸酯、乙基賽珞蘇、乙基賽珞蘇醋酸酯、甲基卡必醇、乙基卡必醇、二乙二醇二甲

醚(diglyme)、乳酸乙酯等。該等係可單獨使用、亦可使用 2 種以上。聚醯亞胺樹脂溶液、或聚醯胺酸樹脂溶液的濃度通常較佳係 10~80 質量%、更佳係 20~70 質量%。

【0031】聚醯胺酸樹脂溶液的情況，塗佈於薄膜、玻璃等基材上，經乾燥形成塗膜後，再施行熱處理而轉換為聚醯亞胺。從聚醯亞胺前驅物轉換為聚醯亞胺時需要 240°C 以上的溫度，但藉由聚醯胺酸樹脂組成物中含有醯亞胺化觸媒，便可依更低溫、短時間進行醯亞胺化。醯亞胺化觸媒的具體例係可例如：吡啶、三甲基吡啶、 β -甲吡啶、喹啉、異喹啉、咪唑、2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑、2,6-二甲基吡啶、三乙胺、間羥基安息香酸、2,4-二羥基安息香酸、對羥苯基醋酸、4-羥苯基丙酸、對酚磺酸、對胺基酚、對胺基安息香酸等，惟並不僅侷限於該等。

【0032】醯亞胺化觸媒的含量，相對於聚醯胺酸固形份 100 質量份，較佳係 3 質量份以上、更佳係 5 質量份以上。藉由醯亞胺化觸媒含有 3 質量份以上，可以更低溫的熱處理完成醯亞胺化。又，較佳係 10 質量份以下、更佳係 8 質量份以下。藉由將醯亞胺化觸媒含量設定在 10 質量份以下，便可將經熱處理後在聚醯亞胺系樹脂層中殘留的醯亞胺化觸媒量極小化，並可抑制生成揮發成分。

【0033】本發明聚醯亞胺樹脂的玻璃轉移溫度係 30°C 以下、較佳係 20°C 以下。若玻璃轉移溫度在 30°C 以下，當將本發明聚醯亞胺樹脂的硬化膜壓接於作為被黏體的基材時，能呈現良好黏著性。又，玻璃轉移溫度的下限並無特別的限制，較佳係-30°C 以上、更佳係-20°C 以上。若玻璃轉移溫度達-30°C 以上，便具有適度黏性，例如在貼合經脫模處理過的保護膜後，可簡單地剝離。

【0034】本發明的聚醯亞胺樹脂係呈高耐熱性。本發明所謂的「耐熱性」係定義為因分解等而產生揮發成分的起始分解溫度。較佳起始分解溫度係 250°C 以上、更佳係 300°C 以上。本發明起始分解溫度係可使用熱質量分析裝置(TGA)測定。具體說明測定方法。將既定量聚醯亞胺樹脂裝填於 TGA 中，於 60°C 下保持 30 分鐘，而將聚醯亞胺樹脂所吸水的水分除去。接著，依 5°C/分升溫至 500°C。從所獲得質量減少曲線中，將質量開始減少的溫度設為起始分解溫度。

【0035】本發明的樹脂組成物係含有上述聚醯亞胺樹脂、或屬於上述聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂。

【0036】本發明樹脂組成物經硬化的膜之玻璃轉移溫度係 30°C 以下、較佳係 20°C 以下。玻璃轉移溫度的下限並無特別的限制，較佳係 -30°C 以上、更佳係 -20°C 以上。

【0037】再者，本發明樹脂組成物經硬化的膜係呈高耐熱性。本發明所謂「耐熱性」係定義為因分解等而產生揮發成分的起始分解溫度。較佳起始分解溫度係 250°C 以上、更佳係 300°C 以上。

【0038】本發明樹脂組成物較佳係更進一步含有羥甲基化合物。羥甲基化合物係發揮交聯劑的作用，在熱硬化時會將聚醯亞胺樹脂進行交聯，而被納入於聚醯亞胺樹脂中的化合物。藉由將交聯結構導入於樹脂中，便可抑制熱處理步驟時的樹脂組成物硬化膜之流動性，俾可抑制接著力提升。能使用為交聯劑的化合物係可例如具有從一般式(2)所示基、環氧基、順丁烯二醯亞胺基、氧雜環丁烷基、異氰酸酯基、及丙烯醯基群組中所選擇交聯性官能基達 2 個以上的化合物，較佳係具有一般式(2)所示基達 2 個以上的化合物。

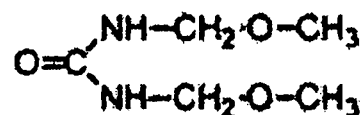
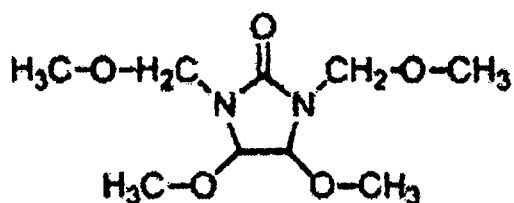
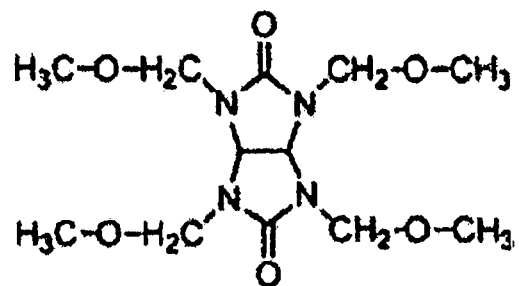
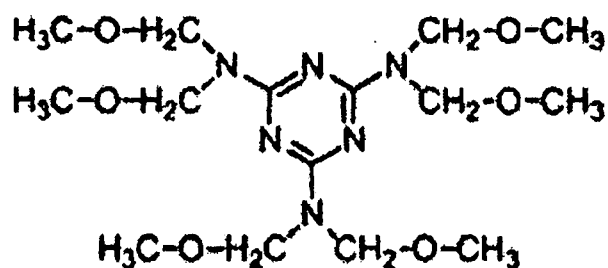
【0039】[化 3]



【0040】R⁷ 係當在化合物中存在有複數個時便分別可為相同或相異，表示氫或碳數 1~10 之烷基。烷基具體例係可例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、癸基。

【0041】具有 2 個以上一般式(2)所示基的羥甲基化合物具體例，係可例如以下的三聚氰胺衍生物、脲衍生物。

【0042】[化 4]



【0043】上式 4 種化合物已有由 SANWA Chemical(股)依下述商品名販售：

左上：NIKALAC MW-30HM、NIKALAC MW-100LM

右上：NIKALAC MX-270

左下：NIKALAC MX-280

右下：NIKALAC MX-290

本發明中，藉由在樹脂組成物含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二

胺殘基、及具羥基之二胺殘基的聚醯亞胺樹脂中，更進一步含有羥甲基化合物，便可強力抑制熱處理步驟時的樹脂組成物硬化膜之流動性，並能抑制接著力提升，因而作為被黏體的基材在剝離時，可在室溫中更輕易地剝離。

【0044】本發明樹脂組成物中的羥甲基化合物含量，相對於聚醯亞胺樹脂、或屬於聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂 100 質量份，較佳係 0.1 質量份以上且 20 質量份以下、更佳係 1 質量份以上且 15 質量份以下。藉由羥甲基化合物含有 0.1 質量份以上且 20 質量份以下，便可具有良好黏著性，能大幅抑制經熱處理步驟後的接著力提升，所以在剝離時，作為被黏體的基材能在室溫中輕易地剝離。

【0045】本發明樹脂組成物中，除聚醯亞胺樹脂與羥甲基化合物之外，在不致損及本發明效果範圍內，尚可添加其他樹脂或填充劑。該其他樹脂係可例如：丙烯酸系樹脂、丙烯腈系樹脂、丁二烯系樹脂、胺酯系樹脂、聚酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、環氧系樹脂、酚系樹脂等耐熱性高分子樹脂。填充劑係可例如由有機或無機構成的微粒子、填充劑等。微粒子、填充劑的具體例係可例如：二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、石英粉、碳酸鎂、碳酸鉀、硫酸鋇、雲母、滑石等。又，在改善黏著性、耐熱性、塗佈性、及保存安定性等特性之目的下，亦可添加界面活性劑、矽烷偶合劑等。

【0046】本發明積層膜主要係可使用為黏著劑積層膜，藉由將本發明樹脂組成物積層於耐熱性絕緣膜的單面或雙面上便可獲得。本發明積層膜係可直接使用為黏著薄膜。又，亦可使用為將積

層膜的黏著劑層壓接於玻璃基板、矽基板等之後，僅剝離耐熱性絕緣膜，而將黏著劑層轉印於玻璃基板、矽基板等的黏著劑轉印薄膜。

【0047】本發明的耐熱性絕緣膜係可例如由芳香族聚醯亞胺系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、芳香族聚醯胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、芳香族聚酯系樹脂等構成的薄膜，較佳係由芳香族聚醯亞胺系樹脂構成的聚醯亞胺薄膜。聚醯亞胺薄膜的具體製品係可例如：東麗杜邦(股)製"Kapton"(註冊商標)、宇部興產(股)製"UPILEX"(註冊商標)、Kaneka(股)製"APICAL"(註冊商標)等。

【0048】耐熱性絕緣膜的厚度並無特別的限定，就從作為支撐體時的強度觀點，較佳係 3 μm 以上、更佳係 5 μm 以上、特佳係 10 μm 以上。又，就從柔軟性的觀點，較佳係 150 μm 以下、更佳係 75 μm 以下、特佳係 50 μm 以下。

【0049】樹脂組成物之塗佈方法係可例如使用棒塗機、輥塗機、刀式塗佈機、間歇滾筒塗佈機、反向塗佈機、浮動刮刀塗佈機(doctor blade float coater)、凹版塗佈機、狹縫模具式塗佈機等的方法。經塗佈後再藉由施行熱處理，除去樹脂組成物中的有機溶劑而醯亞胺化。熱處理溫度係 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 、較佳係 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 。熱處理時間通常係在 20 秒~30 分鐘內適當選擇，可為連續式亦可為間歇式。當在耐熱性絕緣膜的雙面上積層樹脂組成物時，可僅在單面上塗佈樹脂組成物並乾燥，亦可同時在雙面均有塗佈並乾燥。視需要亦可在經塗佈樹脂組成物的表面上，積層經施行脫模處理過的薄膜。

【0050】所積層樹脂組成物的厚度係可適當選擇，較佳係 0.1 μm ~500 μm 、更佳係 1 μm ~100 μm 、特佳係 2 μm ~70 μm 。

【0051】當將本發明積層膜使用為黏貼帶時，配合目的亦可對耐熱性絕緣膜的單面或雙面施行接著性改良處理。接著改良處理較佳係常壓電漿處理、電暈放電處理、低溫電漿處理等放電處理。

【0052】在將黏貼帶壓接於其他基材時，可使用壓合機、輥貼面壓機等。可施加溫度後才施行壓接，但較佳係在 200°C 以下、更佳係在 120°C 以下。最佳係在 20~30°C 室溫中施行壓接。壓接係可在空氣中實施，亦可在氮中實施。較佳係在真空中實施。

【0053】當將本發明積層膜使用為黏著劑轉印薄膜時，配合目的亦可對耐熱性絕緣膜的單面或雙面施行脫模處理。脫模處理較佳係經塗佈聚矽氧樹脂、氟系樹脂等之後才施行處理。

【0054】轉印時係在玻璃基板等基材上，貼合積層膜的樹脂組成物層並施行壓接。壓接係可使用壓合機、輥貼面壓機等，視需要亦可經加熱後才施行壓接。此時的溫度係 20°C 以上且 200°C 以下、較佳係 180°C 以下。壓接係可在空氣中實施，亦可在氮中實施。較佳係在真空中實施。

【0055】在所轉印的樹脂組成物層上壓接其他基材時，係在剝離耐熱性絕緣膜後，再使用壓合機、輥貼面壓機等施行壓接。可提升溫度後才施行壓接，但在 200°C 以下、較佳係 120°C 以下。最佳係在 20~30°C 室溫中施行壓接。壓接係可在空氣中實施，亦可在氮中實施。較佳係在真空中實施。

【0056】本發明中，可將樹脂組成物直接塗佈於玻璃基板、矽基板等之上並乾燥。塗佈方法係可例如：旋塗、網版印刷、凹版塗佈、狹縫模具式塗佈、棒塗等方法。

【0057】本發明的樹脂組成物亦可使用於半導體裝置的製

造。詳言之，為將半導體元件高積體化、高密度化，而將半導體晶片一邊利用矽貫通電極(TSV：Through Silicon Via，直通矽晶穿孔)連接一邊積層的技術。本技術必需削薄封裝體，包括有將半導體電路形成基板的厚度薄型化至 100 μm 以下的步驟。半導體電路形成用基板一般係使用矽晶圓。

【0058】因為若將矽晶圓薄型化至 100 μm 以下便會導致搬送困難，因而使用黏著劑等在矽晶圓等支撐基板上接著半導體電路形成用基板，再對該半導體電路形成用基板的非電路形成面(背面)施行研磨而薄型化，經在該背面上形成背面電極後，再剝離半導體電路形成基板。本發明樹脂組成物頗適用為包含有上述步驟的半導體裝置製造之黏著劑。

【0059】樹脂組成物對支撐基板的塗佈方法係可例如：旋塗、輥塗、網版印刷、狹縫模具式塗佈等。經塗佈後的乾燥係可依 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 且通常 20 秒~1 小時施行連續式或間歇式熱處理。又，亦可使用在經施行脫模處理的基材薄膜上，塗佈樹脂組成物並乾燥而積層的積層膜，而在屬於支撐基板的矽晶圓上轉印積層樹脂組成物的塗膜。經積層樹脂組成物後，亦可更進一步依 180~350 $^{\circ}\text{C}$ 施行 30 秒~1 小時熱處理。

【0060】本發明中，不僅在支撐基板上塗佈樹脂組成物而積層，亦可在半導體電路形成用基板上塗佈樹脂組成物而積層，亦可在半導體電路形成用基板上使用積層膜轉印積層樹脂組成物的塗膜。又，在支撐基板側、或半導體電路形成用基板側，亦可存在有由其他樹脂組成物構成的層。

【0061】半導體電路形成基板的剝離方法係可例如：熱滑動剝

離法、雷射照射剝離法、室溫中的機械式剝離法等，惟並不僅侷限於該等。熱滑動剝離法係一邊施加 100~200℃ 的熱，一邊剝離半導體電路形成基板的方法。雷射照射剝離法時，支撐基板係使用玻璃基板。剝離方法係全面照射雷射而從玻璃基板上剝離。室溫中的機械性剝離法係將半導體電路形成基板在室溫中，從基板端逐漸機械性剝離的方法。

【0062】經剝離步驟後，當在半導體電路形成基板上殘留黏著劑、黏著劑殘渣的情況，亦可利用有機溶劑、鹼水溶液等施行洗淨、除去。

[實施例]

【0063】以下舉實施例，針對本發明進行說明，惟本發明並不僅侷限於該等實施例。針對玻璃轉移溫度、質量減少率、接著力、接著均勻性的評價方法進行敘述。

【0064】

(1)玻璃轉移溫度之測定

在厚度 18 μm 電解銅箔的光澤面上，將下述製造例 1~22 所記載的聚醯胺酸樹脂溶液(PA-1~22)、製造例 23~29 的黏著劑樹脂溶液，依成為厚度 20 μm 的方式使用棒塗機施行塗佈後，於 80℃ 下施行 10 分鐘乾燥，再於 150℃ 下施行 10 分鐘乾燥，更在氮環境下，依 250℃ 施行 10 分鐘加熱處理，而轉換為聚醯亞胺，便獲得黏著劑樹脂積層銅箔。接著將所獲得黏著劑樹脂積層銅箔的銅箔利用氯化鐵(III)溶液施行全面蝕刻，而獲得黏著劑樹脂的單膜。

【0065】將所獲得黏著劑樹脂的單膜約 10mg 填塞於鋁製標準容器中，使用微分掃描熱量計 DSC-50(島津製作所(股)製)施行測定

(DSC 法)，從所獲得 DSC 曲線的轉折點計算玻璃轉移溫度。經依 $80^{\circ}\text{C} \times 1$ 小時施行預乾燥後，再依升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 施行測定。

【0066】

(2)起始熱分解溫度之測定

將依上述所獲得黏著劑樹脂的單膜約 15mg 填塞於鋁製標準容器中，使用熱重量分析裝置 TGA-50(島津製作所(股)製)施行測定。測定條件係依 60°C 保持 30 分鐘後，再依升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升溫至 500°C 。

【0067】 從所獲得重量減少曲線中讀出重量開始減少的溫度，並將該溫度設為起始熱分解溫度。

【0068】

(3)黏著力(熱處理前/ 300°C 熱處理後)之測定

將依各實施例及比較例所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板上的聚醯亞胺薄膜，劃入寬 10mm 的割痕，針對寬 10mm 聚醯亞胺薄膜，使用 TOYO BOLDWIN 公司製 "TENSILON" UTM-4-100，依拉伸速度 $50\text{mm}/\text{分}$ 、 90° 剝離施行測定。

【0069】 再者， 300°C 熱處理後的黏著力，係將依各實施例及比較例所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板，使用熱風爐依 300°C 施行 30 分鐘熱處理，再返回室溫後，依照與上述同樣方法施行測定。

【0070】

(4)接著均勻性之評價

針對依各實施例所獲得玻璃基板積層矽基板，從玻璃側依肉眼觀察，評價有無空隙。評價基準係如下述：

A：沒有空隙。

B：有 100 μ m 以下尺寸的空隙。

C：有 100 μ m 以上尺寸的空隙。

【0071】

(5)聚矽氧烷系二胺的平均分子量測定、及 n 之數值計算

在燒杯中採取試料的聚矽氧烷系二胺 5g，於其中裝入 IPA：甲苯 1：1 的混合溶液 50mL 而溶解。接著，使用京都電子工業(股)製的電位差自動測定裝置 AT-610，一邊攪拌一邊滴定 0.1N 鹽酸水溶液，求取中和點時的滴定量。從所獲得 0.1N 鹽酸水溶液的滴定量，使用下式(7)計算出平均分子量。

$$2 \times [10 \times 36.5 \times (\text{滴定量}(\text{g}))] / 5 = \text{平均分子量} \quad (7)$$

其次，從化學結構式計算出所使用聚矽氧烷系二胺為 n=1 情況、及 n=10 情況時的分子量，依一次函數關係式求得 n 數值與分子量間之關係。將上述平均分子量內插於該關係式中，而求得 n 的平均值。

【0072】 以下製造例所示酸二酐、二胺、羥甲基化合物、及溶劑的代號名稱係如下述：

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

ODPA：3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐

APPS1： α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷(平均分子量：860、式(1)中 n=9)

APPS2： α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷(平均分子量：3000、式(1)中 n=37)

APPS3： α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷(平均分子量：

3700、式(1)中 $n=47$)

APPS4： α, ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷(平均分子量：

4400、式(1)中 $n=57$)

44DAE：4,4'-二胺基二苯醚

APB：1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯

35DAP：3,5-二胺基酚

BAP：4,4'-二羥基-3,3'-二胺基苯基丙烷

DABS：4,4'-二羥基-3,3'-二胺基苯砜

AHPB：1,3-雙(4-胺基-3-羥苯基)苯

BAHF：4,4'-二羥基-3,3'-二胺基苯基六氟丙烷

BAHPS：雙(4-(3-胺基-4-羥基苯氧基)苯)砜

100LM：NIKALAC(註冊商標)MW-100LM(SANWA Chemical(股)
製)

MX270：NIKALAC(註冊商標)MX-270(SANWA Chemical(股)
製)

CCH：環己酮

【0073】

製造例 1(聚醯胺酸溶液之聚合)

在具備有溫度計、乾燥氮導入口、利用溫水/冷卻水進行的加熱/冷卻裝置、及攪拌裝置之反應鍋中，裝填入 APPS1：688g(0.8mol)、44DAE：20g(0.1mol)、BAP：25.8g(0.1mol)、及 CCH：1566g，經使溶解後，添加 ODPA：310.2g(1mol)，於室溫中進行 1 小時反應，接著再於 60°C 中進行 5 小時反應，便獲得 40 質量%的聚醯胺酸樹脂溶液(PA1)。

【0074】

製造例 2~22(聚醯胺酸溶液之聚合)

除將酸二酐、二胺的種類與裝填量，變更為如表 1、表 2 所示之外，其餘均施行與製造例 1 同樣的操作，獲得 40 質量%的聚醯胺酸樹脂溶液(PA2~PA22)。

【0075】 [表 1]

上層：組成比(莫耳%)/下層：裝填量(g)

		酸二酐		二胺						溶劑 (g)	
		ODPA	APPS1	APPS2	APPS3	APPS4	44DAE	APB	BAP	DABS	CCH
製造例 1	PA1	100	80				10		10		1566
		310.2	688				20.0		25.8		
製造例 2	PA2	100		80			10		10		4134
		310.2		2400			20.0		25.8		
製造例 3	PA3	100			80		10		10		4974
		310.2			2960		20.0		25.8		
製造例 4	PA4	100				80	10		10		5814
		155.1				3520	20.0		25.8		
製造例 5	PA5	100			55		35		10		3662
		620.4			2035		70.1		25.8		
製造例 6	PA6	100			65		25		10		4187
		620.4			2405		50.1		25.8		
製造例 7	PA7	100			75		15		10		4712
		310.2			2775		30.0		25.8		
製造例 8	PA8	100			85		5		10		5237
		310.2			3145		10.0		25.8		
製造例 9	PA9	100			90				10		5499
		310.2			3330				25.8		
製造例 10	PA10	100				85	5		10		6129
		310.2				3740	10.0		25.8		
製造例 11	PA11	100				80		20			5833
		310.2				3520		58.5			
製造例 12	PA12	100				80		19.8		0.2	5833
		310.2				3520		57.9		0.6	
製造例 13	PA13	100				80		19		1	5833
		310.2				3520		55.5		2.8	
製造例 14	PA14	100				80		15		5	5832
		310.2				3520		43.8		14.0	
製造例 15	PA15	100				80		10		10	5831
		310.2				3520		29.2		28.0	
製造例 16	PA16	100				70		5		25	5212
		310.2				3080		14.6		70.1	
製造例 17	PA17	100				60		5		35	4594
		310.2				2640		14.6		98.1	
製造例 18	PA18	100				50				45	4285
		310.2				2420				126.1	

【0076】 [表 2]

上層：組成比(莫耳%)/下層：裝填量(g)

		酸二酐		二胺					溶劑(g)	
		BPDA	BTDA	APPS3	APB	AHPB	BAHF	35DAP	BAHPS	CCH
製造例 19	PA17	100		80	5	15				4976
		294.2		2960	14.6	48.6				
製造例 20	PA18	100		80	5		15			4986
		294.2		2960	14.6		54.9			
製造例 21	PA19		100	80	5			15		4945
			322.2	2960	14.6			18.6		
製造例 22	PA20		100	80	5				15	4945
			322.2	2960	14.6				69.7	

【0077】

製造例 23(黏著劑樹脂溶液之製備)

在具備攪拌裝置的反應鍋中，裝填入製造例 15 所獲得聚醯胺酸溶液(PA15)100g、屬於羥甲基系化合物的 100LM：0.08g、及 CCH：0.12g，於室溫中攪拌 2 小時，獲得 40 質量%的黏著劑樹脂溶液(AH1)。

【0078】

製造例 24~29(黏著劑樹脂溶液之製備)

除將羥甲基系化合物的種類與裝填量變更為如表 3 所示之外，其餘均施行與製造例 23 同樣的操作，獲得 40 質量%的黏著劑樹脂溶液(AH2~7)。

【0079】 [表 3]

		聚醯胺酸溶液		羥甲基化合物		溶劑 CCH (g)
		種類	裝填量 (g)	種類	裝填量 (g)	
製造例 23	AH1	PA15	100	100LM	0.08	0.12
製造例 24	AH2	PA15	100	100LM	0.8	1.2
製造例 25	AH3	PA15	100	100LM	2.0	3.0
製造例 26	AH4	PA15	100	100LM	4.0	6.0
製造例 27	AH5	PA15	100	100LM	6.0	9.0
製造例 28	AH6	PA15	100	100LM	10.0	15.0
製造例 29	AH7	PA15	100	MX270	4.0	6.0

【0080】

[實施例 1]

在厚度 0.75mm 的 8 吋矽晶圓(信越化學工業(股)公司製)上，將製造例 3 所獲得聚醯胺酸樹脂溶液(PA3)，依經乾燥、醯亞胺化後的厚度成為 20 μ m 的方式，使用旋塗機調節旋轉數施行塗佈，經依 120 $^{\circ}$ C 施行 10 分鐘熱處理而乾燥後，於 250 $^{\circ}$ C 中施行 10 分鐘熱處理，而完全醯亞胺化，便獲得黏著劑樹脂積層矽基板。

【0081】在依上述方法製成的黏著劑樹脂積層矽基板上，重疊聚醯亞胺薄膜("Kapton"150EN 東麗杜邦(股)製)，於 25 $^{\circ}$ C 中使用手動滾筒壓接聚醯亞胺薄膜，便獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板。所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板，在設定 300 $^{\circ}$ C 的熱風爐中施行 30 分鐘熱處理。所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板經壓接後熱處理前的黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、及起始熱分解溫度，整理如表 4 所示。

【0082】再者，在依上述方法製成的黏著劑樹脂積層矽基板上，重疊厚度 0.7mm 的 8 吋無鹼玻璃基板(Corning 公司製)，將上板、下板分別使用設定 180 $^{\circ}$ C 的熱壓合機機，依 2000N 或 4000N 荷重施行 5 分鐘壓接，便獲得玻璃基板積層矽基板。觀察接著均勻性的結果整理如表 4 所示。

【0083】

[實施例 2]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 4 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層玻璃基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0084】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前

之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 4 所示。

【0085】

[比較例 1~2]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 4 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層玻璃基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0086】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 4 所示。

【0087】[表 4]

	樹脂溶液	聚矽氧烷系二胺		含OH基之二胺 (mol%)	T _g (°C)	起始熱分解溫度 (°C)	接著均勻性		黏著力(g/cm)	
		一般式(1)中的n	含量 (mol%)				2000N	4000N	壓接後熱處理前	300°C 熱處理後
實施例1	PA3	47	80	10	12	> 300	A	A	10	120
實施例2	PA4	57	80	10	12	> 300	A	A	14	100
比較例1	PA1	9	80	10	15	> 300	C	C	5	150
比較例2	PA2	37	80	10	14	> 300	C	C	6	140

【0088】如實施例，含有具一般式(1)中 n 達 45 以上聚矽氧烷二胺殘基之聚醯亞胺的黏著劑組成物中，呈現良好接著性與大面積的接著均勻性。相對於此，比較例有存在達 100μm 以上的大空隙，並沒有呈均勻的接著性。

【0089】

[實施例 3~7]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 5 所示之外，其餘均施行與實



施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0090】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 5 所示。

【0091】

[比較例 3]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 5 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0092】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 5 所示。

【0093】 [表 5]

	樹脂溶液	聚矽氧烷系二胺		含OH基之二胺 (mol%)	T _g (°C)	起始熱分解溫度 (°C)	接著均勻性		黏著力(g/cm)	
		一般式(1)中的n	含量 (mol%)				2000N	4000N	壓接後熱處理前	300°C熱處理後
實施例3	PA6	47	65	10	29	> 300	A	A	5	110
實施例4	PA7	47	75	10	15	> 300	A	A	8	110
實施例5	PA8	47	85	10	-2	> 300	A	A	10	120
實施例6	PA9	47	90	10	-4	> 300	A	A	12	120
實施例7	PA10	57	85	10	-4	> 300	A	A	15	120
比較例3	PA5	47	55	10	40	> 300	C	C	< 1	110

【0094】如實施例，由一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺殘基含量達 60 質量%以上的聚醯亞胺所構成黏著劑組成物，呈現良好接著性與大面積的接著均勻性。相對於此，比較例有存在達 100 μ m 以上的

大空隙，並沒有呈均勻的接著性。又，300℃熱處理前的黏著力亦非常低。

【0095】

[實施例 8~14]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 6 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0096】 所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 6 所示。

【0097】

[比較例 4]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 6 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0098】 所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 6 所示。

【0099】[表 6]

	樹脂溶液	聚矽氧烷系二胺		含 OH 基之二胺 (mol%)	T _g (°C)	起始熱分解溫度 (°C)	接著均勻性		黏著力(g/cm)	
		一般式(1)中的 n	含量 (mol%)				2000N	4000N	壓接後熱處理前	300°C 熱處理後
實施例 8	PA11	57	80	0	9	> 300	A	A	14	1000
實施例 9	PA12	57	80	0.2	9	> 300	A	A	14	600
實施例 10	PA13	57	80	1	10	> 300	A	A	13	300
實施例 11	PA14	57	80	5	12	> 300	A	A	11	200
實施例 12	PA15	57	80	10	12	> 300	A	A	11	100
實施例 13	PA16	57	70	25	18	> 300	A	A	7	80
實施例 14	PA17	57	60	35	30	> 300	A	A	3	70
比較例 4	PA18	57	55	45	43	> 300	C	C	< 1	50

【0100】

[實施例 15~18]

除將聚醯胺酸樹脂溶液變更如表 7 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0101】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 7 所示。

【0102】[表 7]

	樹脂溶液	聚矽氧烷系二胺		含 OH 基之二胺 (mol%)	T _g (°C)	起始熱分解溫度 (°C)	接著均勻性		黏著力(g/cm)	
		一般式(1)中的 n	含量 (mol%)				2000N	4000N	壓接後熱處理前	300°C 熱處理後
實施例 15	PA19	47	80	15	14	> 300	A	A	8	90
實施例 16	PA20	47	80	15	14	> 300	A	A	8	90
實施例 17	PA21	47	80	15	12	> 300	A	A	8	90
實施例 18	PA22	47	80	15	12	> 300	A	A	8	90

【0103】

[實施例 19~25]

除將黏著劑酸樹脂溶液變更如表 8 所示之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作，獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板、及玻璃基板積層矽基板。

【0104】所獲得聚醯亞胺薄膜積層矽基板的壓接後熱處理前之黏著力、熱處理後的黏著力、黏著劑樹脂的玻璃轉移溫度、起始熱分解溫度、及玻璃基板積層矽基板的接著均勻性之觀察結果，整理如表 8 所示。

【0105】 [表 8]

	樹脂溶液	聚矽氧烷系二胺		含 OH 基之二胺 (mol%)	經甲基化合物		T _g (°C)	起始熱分解溫度 (°C)	接著均勻性		黏著力 (g/cm)	
		一般式 (1) 中的 n	含量 (mol%)		種類	含量 (wt%)			2000N	4000N	壓接後熱處理前	300°C 熱處理後
實施例 19	AH1	57	80	10	100LM	0.2	12	> 300	A	A	11	90
實施例 20	AH2	57	80	10	100LM	2	13	> 300	A	A	9	70
實施例 21	AH3	57	80	10	100LM	5	13	> 300	A	A	7	50
實施例 22	AH4	57	80	10	100LM	10	14	> 300	A	A	7	40
實施例 23	AH5	57	80	10	100LM	15	14	> 300	B	A	5	30
實施例 24	AH6	57	80	10	100LM	25	16	> 300	C	A	2	30
實施例 25	AH7	57	80	10	MX270	10	14	> 300	A	A	6	50

【0106】

[實施例 26]

在經利用聚矽氧樹脂施行脫模處理、且厚度 100 μ m、寬 250mm 的聚醯亞胺薄膜 ("Kapton" 300H 東麗杜邦(股)製) 上，將製造例 26 所獲得黏著劑樹脂溶液 (AH4)，依乾燥、醯亞胺化後的膜厚成為 20 μ m 方式，使用間歇滾筒塗佈機施行塗佈後，依 120°C 施行 1 分鐘熱處理，接著再依 250°C 施行 1 分鐘熱處理，便獲得單面設有黏著劑樹脂層的黏著劑樹脂積層膜。其次，在黏著劑樹脂層上，於 25°C 下層壓經利用聚矽氧樹脂施行脫模處理且厚度 38 μ m、寬 250mm 的 PET 薄膜，便獲得具保護膜的黏著劑樹脂積層膜。

【0107】將依上述所獲得具保護膜之黏著劑樹脂積層膜切取為既定大小後，剝離屬於保護膜的 PET 薄膜，在加熱板表面溫度設定為 120°C 的加熱板上，放置厚度 0.7mm 的無鹼玻璃基板(Corning 公司製)，利用手動滾筒壓接黏著劑樹脂積層膜。接著，剝離聚醯亞胺薄膜，便獲得黏著劑樹脂積層玻璃基板。觀察所剝離聚醯亞胺薄膜的剝離面，結果表面並沒有黏著劑樹脂的殘渣。

【0108】在依上述方法製成的黏著劑樹脂積層玻璃基板上，重疊聚醯亞胺薄膜("Kapton"150EN 東麗杜邦(股)製)，於 160°C 下使用手動滾筒壓接聚醯亞胺薄膜，獲得聚醯亞胺薄膜積層玻璃基板。所獲得聚醯亞胺薄膜積層玻璃基板的黏著力係 12g/cm。其次，針對聚醯亞胺薄膜積層玻璃基板使用熱風爐，依 300°C 施行 15 分熱處理。經熱處理後的黏著力係 47g/cm，在室溫中可輕易地剝離聚醯亞胺薄膜。

【0109】

[實施例 27]

在厚度 0.75mm 的 8 吋矽晶圓(信越化學工業(股)公司製)上，將製造例 26 所獲得黏著劑樹脂溶液(AH4)，依乾燥、醯亞胺化後的膜厚成為 20 μ m 方式，使用旋塗機施行塗佈後，依 140°C 施行 10 分鐘熱處理，接著再依 250°C 施行 30 分鐘熱處理，便獲得黏著劑樹脂積層支撐基板。

【0110】在上述黏著劑樹脂積層支撐基板上，將厚度 0.75mm 的 8 吋矽晶圓貼合於黏著劑樹脂上，依 180°C、4000N 條件施行 5 分鐘壓接，獲得半導體電路形成用基板/黏著劑樹脂層/支撐基板的積層體。

【0111】將積層體的半導體電路形成用基板安裝於 GRINDER DAG810(DISCO 製)，並將半導體電路形成用基板施行研磨直到厚度成為 100 μ m 為止。經研磨半導體電路形成用基板後的積層體，依 300 $^{\circ}$ C 施行 1 小時熱處理。經肉眼觀察積層體的半導體電路形成用基板，結果並沒有膨脹、斷裂、龜裂等情形。

【0112】其次，使用切割框，在半導體電路形成用基板上黏貼切割膠帶，利用真空吸附將該切割膠帶面安裝於吸附盤之後，於室溫中，利用鑷子拉起支撐基板一處而剝離支撐基板。半導體電路形成用基板並沒有出現斷裂、龜裂等情形。

【0113】

[實施例 28]

實施例 26 所製作具保護膜之黏著劑樹脂積層膜，在經剝離屬於保護膜的 PET 薄膜之後，於加熱板表面溫度設定為 120 $^{\circ}$ C 的加熱板上放置厚度 0.75mm 的 8 吋矽晶圓(信越化學工業(股)公司製)，利用手動滾筒壓接黏著劑樹脂積層膜。接著，剝離聚醯亞胺薄膜，依 250 $^{\circ}$ C 施行 30 分鐘熱處理，獲得黏著劑樹脂積層支撐基板。

【0114】然後，施行與實施例 27 同樣的操作。經剝離支撐基板後，半導體電路形成用基板並沒有出現斷裂、龜裂等情形。

【符號說明】

無

發明專利說明書

替換頁

107年12月3日修正頁

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯亞胺樹脂組成物及積層膜，暨半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於耐熱性黏著劑。更詳言之，即便在高溫環境下仍不會發生因黏著劑之分解等而產生揮發成分，具有優異黏著性，可使用於電子裝置製造時之製程用材料等的耐熱性黏著劑。

【先前技術】

【0002】 習知黏著劑一般大多使用天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠等橡膠系黏著劑，但因為電子裝置製造時的製程用材料等要求高耐熱性，因而使用丙烯酸系樹脂、聚矽氧系樹脂。

【0003】 因為丙烯酸系樹脂亦具有高透明性，因而大多使用為液晶顯示器等平板顯示器用的光學材料，但當在 200°C 以上、甚至 250°C 以上的溫度中長時間放置時，因為丙烯酸樹脂自體會分解導致產生揮發成分，因而就耐熱性而言尚屬不足。聚矽氧系樹脂係具有從低溫至高溫的較寬廣使用溫度範圍，相較於丙烯酸系樹脂之下呈高耐熱性，但當在 250°C 以上、甚至 300°C 以上的溫度中長時間放置時，會因分解等而產生揮發成分。又，因為在聚矽氧系黏著劑中含有低分子量的聚矽氧成分，因而亦會有該等對電子元件造成不良影響的問題。

【0004】 具有 250°C 以上耐熱性的樹脂係可例如聚醯亞胺樹脂。雖聚醯亞胺樹脂有加工溫度高、操作困難的問題，但有提案：為能適用於接著劑或黏著劑而與矽氧烷系二胺進行共聚合的矽氧

烷系聚醯亞胺樹脂(例如參照專利文獻 1、2)。但是，該等矽氧烷系二胺因為進行共聚合的矽氧烷系二胺分子量較小、或含量較少，因而可使用為接著劑，就在室溫下需要壓接性的黏著劑用途而言尚顯不足。緣是，有提案：將較高分子量聚矽氧烷系二胺，依高含量進行共聚合的聚矽氧烷系聚醯亞胺樹脂(例如參照專利文獻 3、4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利特開平 5-200946 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2004-277619 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2013/039029 號

專利文獻 4：日本專利特開平 9-183850 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】 但是，即便該等聚矽氧烷系聚醯亞胺樹脂，黏著力尚嫌不足，在均勻接著大面積時會有問題發生。緣是，本發明目的在於提供：即便 250℃ 以上的高溫仍不會因分解等而產生揮發成分，即便在室溫下進行接著時，就連大面積仍可均勻地具有充分高黏著力的聚醯亞胺樹脂、使用其之樹脂組成物及積層膜。

(解決問題之技術手段)

【0007】 即，本發明的聚醯亞胺樹脂，係至少具有酸酐殘基與二胺殘基的聚醯亞胺樹脂，總二胺殘基中，含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺殘基 60 莫耳%以上。

【0008】 [化 1]

I652286

發明摘要

※ 申請案號：104106192

※ 申請日：104/02/26

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯亞胺樹脂組成物及積層膜，暨半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明係提供具有高耐熱性、即便大面積仍可不具空隙(void)等而均勻地初步接著之聚醯亞胺樹脂、使用其之樹脂組成物及積層膜。本發明的聚醯亞胺樹脂係至少具有酸酐殘基與二胺殘基的聚醯亞胺樹脂，在總二胺殘基中，聚矽氧烷系二胺的殘基係含有 60 莫耳%以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

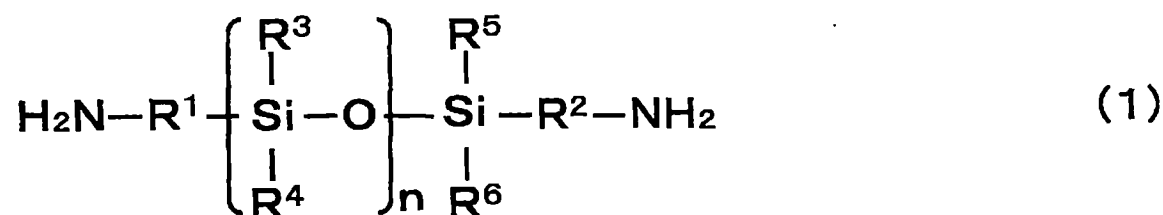
無

公告本

申請專利範圍

1. 一種聚醯亞胺樹脂組成物，其係含有下述聚醯亞胺樹脂、或屬於該聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂、及羥甲基化合物；

該聚醯亞胺樹脂係至少具有酸酐殘基與二胺殘基的聚醯亞胺樹脂，總二胺殘基中，含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺之殘基 60 莫耳%以上；



(n 係自然數，從聚矽氧烷系二胺之平均分子量所計算的平均值係 45 以上且 200 以下； R^1 及 R^2 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之伸烷基或伸苯基； R^3 ~ R^6 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之烷基、苯基或苯氧基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，聚醯亞胺樹脂所含有之二胺殘基中包括具羥基之二胺的殘基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，聚醯亞胺樹脂所含有之總二胺殘基中，具羥基之二胺的殘基係含有 0.1~40 莫耳%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，聚醯亞胺樹脂之玻璃轉移溫度係 30°C 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，羥甲基化合物係具一般式(2)所示基 2 個以上的化合物；



(R⁷ 係當在化合物中存在有複數個時分別可為相同或相異，且表示氫或碳數 1~10 之烷基)。

6. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，相對於聚醯亞胺樹脂、或屬於該聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂，羥甲基化合物的含量係 0.1~20 質量%。

7. 一種硬化膜，係由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物施行硬化。

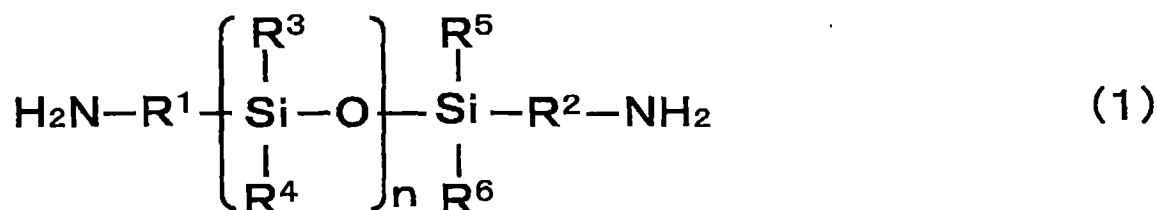
8. 一種積層膜，係在耐熱性絕緣膜的至少單面上，積層申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之積層膜，其中，積層聚醯亞胺樹脂組成物的耐熱性絕緣膜表面係經施行脫模處理。

10. 如申請專利範圍第 8 項之積層膜，其中，在上述耐熱性絕緣膜上所積層聚醯亞胺樹脂組成物的表面，更進一步積層著經施行脫模處理的薄膜。

11. 一種半導體裝置之製造方法，係使用含有下述聚醯亞胺樹脂、或屬於該聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂之樹脂組成物的半導體裝置之製造方法；

該聚醯亞胺樹脂係至少具有酸酐殘基與二胺殘基的聚醯亞胺樹脂，總二胺殘基中，含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺之殘基 60 莫耳%以上；



(n 係自然數，從聚矽氧烷系二胺之平均分子量所計算的平均值係

45 以上且 200 以下； R^1 及 R^2 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之伸烷基或伸苯基； R^3 ~ R^6 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之烷基、苯基或苯氧基)。

12. 如申請專利範圍第 11 項之半導體裝置之製造方法，其中，上述樹脂組成物進而含有羥甲基化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之半導體裝置之製造方法，其中，羥甲基化合物係具一般式(2)所示基 2 個以上的化合物；

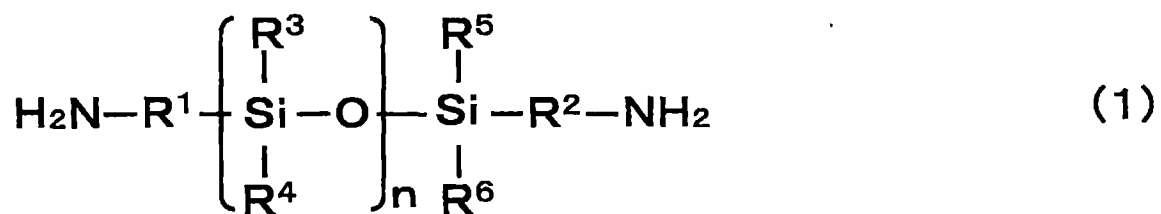


(R^7 係當在化合物中存在有複數個時分別可為相同或相異，且表示氫或碳數 1~10 之烷基)。

14. 如申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之半導體裝置之製造方法，係將半導體電路形成用基板與支撐基板經由至少 1 層黏著劑樹脂層進行接合，而該黏著劑樹脂層係使用上述樹脂組成物；至少包括有：對半導體電路形成用基板施行削薄加工的步驟、對半導體電路形成用基板施行元件加工的步驟、以及從支撐基板上剝離半導體電路形成基板的步驟。

15. 一種半導體裝置之製造方法，係使用在耐熱性絕緣膜的至少單面上積層含有下述聚醯亞胺樹脂、或屬於該聚醯亞胺樹脂前驅物的聚醯胺酸樹脂之樹脂組成物積層而成之積層膜的半導體裝置之製造方法；

該聚醯亞胺樹脂係至少具有酸酐殘基與二胺殘基的聚醯亞胺樹脂，總二胺殘基中，含有一般式(1)所示聚矽氧烷系二胺之殘基 60 莫耳%以上；



(n 係自然數，從聚矽氧烷系二胺之平均分子量所計算的平均值係 45 以上且 200 以下；R¹ 及 R² 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之伸烷基或伸苯基；R³~R⁶ 分別可為相同或相異，表示碳數 1~30 之烷基、苯基或苯氧基)。

16. 如申請專利範圍第 15 項之半導體裝置之製造方法，其中，上述樹脂組成物進而含有羥甲基化合物。

17. 如申請專利範圍第 16 項之半導體裝置之製造方法，其中，羥甲基化合物係具一般式(2)所示基 2 個以上的化合物；



(R⁷ 係當在化合物中存在有複數個時分別可為相同或相異，且表示氫或碳數 1~10 之烷基)。

18. 如申請專利範圍第 15 至 17 項中任一項之半導體裝置之製造方法，係將半導體電路形成用基板與支撐基板經由至少 1 層黏著劑樹脂層進行接合，而該黏著劑樹脂層係使用上述積層膜；其至少包括有：對半導體電路形成用基板施行削薄加工的步驟、對半導體電路形成用基板施行元件加工的步驟、以及從支撐基板上剝離半導體電路形成基板的步驟。