I306889
（此處由本局於收文時黏貼條碼）

751636

發明專利說明書

公告本

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：93102221

※申請日期：93 年 01 月 30 日　　※IPC 分類：C09J7/02

壹、發明名稱：

(中) 黏著薄片與層合物

(外) 接着シートおよび積層体

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）帝人股份有限公司
（英）帝人株式会社
代表人：（中）1.長島徹
（英）
地　址：（中）日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番七號
（英）
國籍：（中英）日本　JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

1.姓　名：（中）吉富孝
（英）吉富孝
地　址：（中）日本國山口縣岩國市日之出町二番一號　帝人股份有限公司岩國研究中心內
（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社　岩国研究センター内

2.姓　名：（中）中村勤
（英）中村勤
地　址：（中）日本國山口縣岩國市日之出町二番一號　帝人股份有限公司岩國研究中心內
（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

3.姓　名：（中）石渡豊明
（英）石渡豊明
地　址：（中）日本國山口縣岩國市日之出町二番一號　帝人股份有限公司岩國研究中心內

（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

4.姓　名：（中）佐脇透
（英）佐脇透
地　址：（中）日本國山口縣岩國市日出町二番一號　帝人股份有限公司岩國研究中心內
（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

5.姓　名：（中）小島一範
（英）小島一範
地　址：（中）日本國岡山縣岡山市福田二一二一二
（英）

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2003/01/31；2003-023367 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/07/08；2003-271782 ☑有主張優先權

（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

4.姓　名：（中）佐脇透
（英）佐脇透
地　址：（中）日本國山口縣岩國市日出町二番一號　帝人股份有限公司岩國研究中心內
（英）日本国山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

5.姓　名：（中）小島一範
（英）小島一範
地　址：（中）日本國岡山縣岡山市福田二一二一二
（英）

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2003/01/31；2003-023367 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/07/08；2003-271782 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於黏著薄片、層合物、及其製造方法者。

【先前技術】

矽、鎵元素等半導體裝置之製造步驟分爲，大徑的半導體晶圓狀態下進行元件形成等前步驟、與將晶圓分離成元件小片（晶片）後，加工成最終製品之後步驟。

前步驟中，作爲半導體晶片的小型・薄型化方法，例如於大徑之半導體晶圓狀態下進行元件形成等後，施予半導體晶圓的削切等背景處理，使半導體晶圓本身變薄而達成晶片全體之薄型化。削切如此半導體晶圓時，與半導體晶圓的削面相反面，必須介著黏著薄片黏著固定於支撐體上。且，如此薄型化步驟後，半導體晶圓黏著固定於支撐體下必須施予各種製造步驟中的處理，欲供給於這些處理上，期待例如具有400℃以上的耐熱性之黏著薄片。

又，後步驟中首先半導體晶圓首先切斷分離（dice cutting）成晶片，其後繼續進行導電架上的晶片之小片接合步驟。

其間半導體晶圓重新貼於黏著薄片之狀態下進行切斷分離、洗淨、乾燥，其後加入黏著薄片之拉伸（expanding）、由黏著薄片之晶片的拉伸剝離（pick-up）之各步驟。

由半導體晶圓的切斷分離步驟至拉伸剝離步驟的過程

中所使用的黏著薄片，必須對切斷分離步驟至乾燥步驟之晶片維持其足夠的黏著力，而於進行拉伸剝離時，晶片上不會附著黏著劑而具有良好剝離性爲佳。

爲滿足這些後步驟之要求，提出種種半導體晶圓貼著用黏著薄片。

例如使用由（甲基）丙烯酸酯共聚物、環氧樹脂、光聚合性低分子化合物、熱活性型潛在性環氧樹脂硬化劑、及光聚合起始劑所成之組成物所形成之黏著層、與基材所成之黏著膠帶（參照特開平2-32181號公報）、具有剝離層爲實質上不存在之表面的聚合物支持薄膜、與導電性黏著劑所成之切斷分離用薄膜（參照特公平3-34853號公報）、設置於支持基材上的發熱發泡黏著層上，設有塑模黏接用之黏著劑層，藉由過熱該黏著劑層與加熱發泡黏著層可剝離之方法（參照特開平3-268345號公報）被提出。

又，近年來電子機器小型、薄型化之高密度實裝的需求急速地提高。因此半導體的組件由過去的針插入型，轉變成以適合高密度實裝之表面實裝型爲主流。這些薄型半導體組件欲於表面實裝的印刷基板上進行直接焊接時，藉由紅外線回流或氣相回流、焊接晶片等的加熱而進行實裝。於組件內若存在吸濕水分時，有著實裝時的急速加熱使水分氣化時較易引起斷裂等現象之問題。作爲解決如此課題的方法，有提出吸濕率爲1.5vol%且250℃下的彈性率爲10MPa以下之黏著薄片（特開2002-256237號公報）。

然而，過去的黏著薄片有著以下的問題。

半導體晶圓進行薄膜化時，過去的黏著薄片作爲支持體時其強度並不充分，且進行薄膜化時半導體晶圓之研削或搬運時等製造步驟途中，半導體晶圓較易破裂而會有製品收率之問題。

因此，考慮到黏著薄片上層合由無機物所成之底板材者黏接於半導體晶圓上，進而補強其強度。此時的黏著薄片於半導體晶圓製造中，實施研削步驟時必須保持其黏著性，或搬運步驟中必須顯示充分的黏著性，但半導體晶圓的切斷分離步驟前，黏著薄片必須無殘留於半導體晶圓邊而可進行剝離。且由支持體再利用的觀點來看，最後容易由支持體剝離者爲佳。

又，製造步驟必須符合，欲可暴露於400℃以上的溫度必須具有400℃以上的耐熱性、或耐焊接，且於高溫中可釋放水分，經分解後不會釋放低分子物質之種種要求。

【發明內容】

本發明的目的爲提供可使用於半導體裝置製造步驟之耐熱性及與被黏著物之適當黏著性，與具有提供於目的後之剝離性的黏著薄片及層合物。本發明的其他目的爲，提供一種含有該黏著薄片之層合物施予處理後使其剝離而得到含有目的被處理層之層合物的方法。

即，本發明爲全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）、與具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之特性的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成的黏著薄片，以矽晶圓

所成的被黏著物、熱黏著層（C）及基材（A）的順序層合時，至少滿足下述條件（a）或（b）

（a）300℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的抗撕強度爲0.1N/m～300N/m；

（b）300℃且5.0～6.0MPa下2分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的剪斷剝離黏著強度爲1N/cm^2～1000N/cm^2。

爲特徵之黏著薄片。又，本發明爲該黏著薄片黏著於無機材料之層合物（I）。又，本發明爲層合物（I）上層合有機物保護層（E）及被處理物層（D）之層合物（II）、及這些製造方法。

又，本發明爲一種層合物（I'），其爲玻璃轉移溫度爲200℃以上之全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）、與無機材料（B）所成之層合物，其特徵爲層合基材（A）與矽晶圓所成之被黏著物時的基材（A）爲，（a'）370℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著後之基材（A）與矽晶圓之界面的抗撕強度爲0.1N/m～100N/m者。

又，本發明爲層合物（I'）上層合有機物保護層（E）及被處理物層（D）之層合物（II'），及這些之製造方法。

又，本發明爲一種層合物之製造方法，其特徵爲得到上述層合物後，對D層的暴露面進行薄葉化處理後成爲D'層，得到D'層、E層、A層、C層及B層所成之層合物

（III）後，剝離E層與A層的界面，得到D'層與E層所成之層合物（IV）。

【實施方式】

發明的較佳實施型態

（黏著薄片）

作爲本發明的黏著薄片可舉出僅由全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）的情況、與全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）及具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之特性的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成的黏著薄片之2種。

本發明的黏著薄膜爲楊氏率1.0GPa～30GPa的範圍爲佳。楊氏率未達1.0GPa時，操作性變差，若比30GPa高時，藉由熱膨脹差的熱壓著後，於進行冷卻時所產生的殘留應力無法由黏著薄片本身來緩合，會有黏著力顯著下降的情況。較佳爲2.0GPa～25GPa的範圍。更佳爲3.0GPa～20GPa的範圍，特佳爲10.0GPa～20GPa的範圍。此楊氏率爲使用50mm×10mm的樣品，於拉伸速度爲5mm/分鐘下進行測定，由所得之數據的伸度-強度曲線之初期斜率換算出伸度100%時的強度而算出。

黏著薄片爲線熱膨脹係數爲－10ppm/℃～＋45ppm/℃之範圍者爲佳。本發明的較佳型態爲，作爲被黏著物使用的無機材料之線熱膨脹係數爲－5ppm/℃～＋35ppm/℃的範圍。由此得知黏著薄片的線熱膨脹係數與無機材料所成

的黏著物之線熱膨脹係數的差爲適當值時爲佳。被黏著物的線熱膨脹係數比－10ppm/℃小時，或比＋35ppm/℃高時，熱壓著後，例如冷卻至室溫等溫度後黏著力會變不足。較佳爲－5ppm/℃～＋35ppm/℃的範圍。因此，黏著薄片與無機材料所成之被黏著物之線熱膨脹係數差的絕對值爲0.01ppm/℃～30ppm/℃的範圍爲佳。其黏著物與被黏著物之線熱膨脹係數差的絕對值比30ppm/℃大時，因溫度差而產生殘留應力使黏著強度降低。若比0.01ppm/℃小時，經黏著後的剝離性降低，通過半導體裝置製造步驟後，製品的半導體裝置難由支持體剝離的情況較爲多。如此現象特別於薄型半導體裝置的情況更明顯。因半導體較爲薄，故半導體晶片本身的強度較爲低，剝離時較易引起半導體晶片破壞的情況較爲多。且較佳爲黏著薄片與無機材料所成的被黏著物之線熱膨脹係數差的絕對值爲1ppm/℃～20ppm/℃的範圍。其中線熱膨脹係數爲升溫速度爲10℃/分鐘時，升溫至50℃～250℃的範圍，經冷卻後，由100℃至200℃下的試料長變化量而算出。

黏著薄片的形狀可爲帶狀、標籤狀等。該黏著薄片的厚度爲1μm～2000μm的範圍爲佳。若未達1μm時，無法得到與無機材料所成的被黏著物之黏著精確度，壓著裝置的接觸面的平面性・平滑性之精確度被要求，平面性・平滑性之精確度變成不充分、產生黏著斑的情況較變多。又，若爲2000μm以上時，與無機材料所成之被黏著物進行黏著時，熱難以傳導，溫度的傳導時間較爲長故會有生

產性降低的情況。

（基材（A）與熱黏著層（C）所成之黏著薄片）

對基材（A）與熱黏著層（C）所成之黏著薄片作說明。

本發明爲一種黏著薄片，其爲全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）、與具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之特性的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成的黏著薄片，以矽晶圓所成的被黏著物、熱黏著層（C）及基材（A）的順序層合時，至少滿足下述（a）或（b）中任一之條件者，

（a）300℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的抗撕強度爲0.1N/m～300N/m；

（b）300℃且5.0～6.0MPa下2分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的剪斷剝離黏著強度爲1N/cm^2～1000N/cm^2。

抗撕強度若未達0.1N/m時，無法得到通過半導體裝置製造步驟時充分的黏著力，步驟途中可能會發生由基板的半導體晶片脫落。

然而，若與被黏著物之黏著性爲抗撕強度大於300N/m時，於回收再利用矽晶圓時黏著薄片難以剝離而不佳。由上述得知，本發明的黏著薄片之抗撕強度爲0.1N/m以上且300N/m以下爲佳，5N/m以上且200N/m以下爲更

佳。

其中所謂抗撕強度爲，將矽晶圓所成之被黏著物，與經300℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著的1公分寬薄片形狀之黏著劑，於25℃下以拉伸速度約300mm/分鐘下，除去測定時的最初25mm之至少100mm長度之剝離長度，由一口氣移動距離曲線而求得平均剝離力（N），算出每1m寬的值（N/m）。此時的矽晶圓表面粗度爲僅具有一般使用於半導體製造之矽晶圓表面平滑性即可。例如，由實際雷射顯微鏡所測定出的矽晶圓表面粗度（Rt）爲0.02μm程度。

剪斷剝離黏著強度若未達1N/cm^{2}時，無法得到通過半導體裝置製造步驟時充分的黏著力，步驟途中可能會發生由基板的半導體晶片脫落。

然而，與被黏著物的黏著性於剪斷剝離強度爲大於1000N/cm^{2}時，回收再利用矽晶圓時，黏著薄片之剝離較爲難而不佳。由上得知，本發明的黏著薄片之剪斷剝離強度爲1 N/cm^{2}以上，且1000 N/cm^{2}以下爲佳，5N/cm^{2}以上，且500 N/cm^{2}以下爲更佳。

其所謂的剪斷剝離黏著強度爲，將矽晶圓所成之被黏著物，與經300℃且5.0～6.0MPa下2分鐘熱壓著之25mm×25mm的薄片形狀之黏著物所成的層合物，其暴露面上塗上黏著劑，以25mm×60mm×1mm的2片無銹鋼板夾著而黏著後，使用JISK6851的方法，藉由25℃，拉伸速度10mm/分鐘的條件下進行拉伸，求得剝離應力的最大值（N），

算出每1cm^{2}的剪斷剝離黏著強度者（N/cm^2）。

因設有全芳香族聚醯胺所成的熱黏著層（C），可強固全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）與無機材料所成之被黏著物（B）之黏著，又，對於基材僅於單面使用熱黏著層等多樣結構而改變各層間的黏著力。

因設有全芳香族聚醯胺所成熱黏著層（C）之黏著薄片，熱壓著各層而得到層合物時，既使爲短時間處理亦可得到充分的黏著力，故熱壓著的保壓時間可爲0.1秒至1小時之短時間。又，既使爲180～500℃亦可得到充分的黏著力，熱壓著的溫度條件可減至比僅將全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）使用於黏著薄片時少。

又，因設有熱黏著層（C）無須施予過度的熱壓著處理，經熱壓著得到層合物，再進行各種處理後，剝離所望部分時，具有剝離處理可快速進行，生產性提高之優點。

（基材）

構成本發明的基材（A）係由全芳香族聚亞胺的薄膜所成。

使用於本發明的全芳香族聚亞胺爲芳香族四羧酸成分與芳香族二胺成分所成之高分子化合物。

作爲芳香族四羧酸成分，例如可舉出均苯四甲酸、1,2,3,4-苯四羧酸、2,3,5,6-吡啶四羧酸、2,3,4,5-噻吩四羧酸、2,2',3,3'-聯苯甲酮四羧酸、2,2',3,4'-聯苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-聯苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、

2,2',3,3'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、3,3',4,4'-對三聯苯四羧酸、2,2',3,3'-對三聯苯四羧酸、2,3,3',4'-對三聯苯四羧酸、1,2,4,5-萘四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、1,2,6,7-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、2,3,6,7-蒽四羧酸、1,2,5,6-蒽四羧酸、1,2,6,7-菲四羧酸、1,2,7,8-菲四羧酸、1,2,9,10-菲四羧酸、3,4,9,10-苝四羧酸、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸、1,4,5,8-四氯萘-2,3,6,7-四羧酸、雙（2,3-二羧基苯基）醚、雙（3,4-二羧基苯基）醚、雙（2,3-二羧基苯基）甲烷、雙（3,4-二羧基苯基）甲烷、雙（2,3-二羧基苯基）碸、雙（3,4-二羧基苯基）碸、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷、1,1-雙（3,4-二羧基苯基）乙烷、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）丙烷、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷、2,6-雙（3,4-二羧基苯基）吡啶、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷、雙（3,4-二羧基苯基）二甲基矽烷等。上述的芳香族四羧酸成分可同時並用2種以上使用。

其中，作爲較佳的芳香族四羧酸成分，可舉例出由均苯二甲酸或由均苯二甲酸及與如上述相異的芳香族四羧酸的組合者。較具體而言，以全四羧酸成分爲準，均苯二甲酸二無水物爲50～100莫耳%時爲佳。均苯二甲酸二無水物爲50莫耳%以上時，詳細說明如後述，全芳香族聚亞胺中的亞胺基濃度會提高，成爲黏著性良好者。較佳爲均苯二甲酸二無水物爲70～100莫耳%，更佳爲90～100莫耳%

，單獨使用均苯二甲酸二無水物時特佳。

作爲芳香族二胺成分，例如可舉出對伸苯基二胺、間伸苯基二胺、1,4-二胺萘、1,5-二胺萘、1,8-二胺萘、2,6-二胺萘、2,7-二胺萘、2,6-二胺蒽、2,7-二胺蒽、1,8-二胺蒽、2,4-二胺甲苯聯苯胺、3,3'-二胺聯苯、3,3'-二氯聯苯胺、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、2,2'-二胺二苯甲酮、4,4'-二胺二苯甲酮、3,3'-二胺二苯醚、4,4'-二胺二苯醚、3,4'-二胺二苯醚、3,3'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯甲烷、3,4'-二胺二苯碸、4,4'-二胺二苯碸、3,3'-二胺二苯硫化物、3,4'-二胺二苯硫化物、4,4'-二胺二苯硫化物、4,4'-二胺二苯硫醚、4,4'-二胺-3,3',5,5'-四甲基二苯醚、4,4'-二胺-3,3',5,5'-四乙基二苯醚、4,4'-二胺-3,3',5,5'-四甲基二苯甲烷、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、2,6-雙（3-胺基苯氧基）吡啶、1,4-雙（3-胺基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（4-胺基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（3-胺基苯基硫醚）苯、1,4-雙（4-胺基苯基硫醚）苯、4,4'-雙（3-胺基苯氧基）二苯基碸、4,4'-雙（4-胺基苯基）-N-甲胺雙（4-胺基苯基）-N-苯基胺雙（4-胺基苯基）膦氧化物、1,1-雙（3-胺基苯基）乙烷、1,1-雙（4-胺基苯基）乙烷、2,2-雙（3-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基-3,5-二甲基苯基）丙烷、4,4'-雙（4-胺基苯氧基）聯苯基、雙〔4-（3-胺基

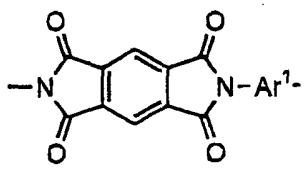
苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕醚、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、1,1-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二溴-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯基）丙烷等及這些的由鹵素原子或烷基取代之芳香核取代物。上述芳香族二胺成分可同時並用2種以上。又，作爲較佳的芳香族二胺成分，可舉出對伸苯基二胺、間伸苯基二胺、3,4'-二胺二苯醚及1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、4,4'-二胺基二苯醚。作爲更佳的芳香族二胺成分，以全二胺成分爲準，對伸苯基二胺爲30～100莫耳%爲佳。對伸苯基二胺爲40莫耳%以上時，會提高全芳香族聚亞胺中的亞胺基濃

度，可得到黏著性優良的黏著薄片，詳細說明如後述。此時，作爲對伸苯基二胺以外的其他芳香族二胺成分，可舉出3,4'-二胺基二苯醚及4,4'-二胺基二苯醚、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯爲佳。其中以3,4'-二胺基二苯醚爲特佳。

又，全芳香族聚亞胺爲亞胺濃度爲5.0當量/kg～6.9當量/kg爲佳。亞胺濃度係由下述式（4）爲準算出之值。

亞胺基濃度未達5.0當量/kg時，全芳香族聚醯胺之極性基濃度較低，故與被黏著物之黏著力較爲弱故不佳。亞胺基濃度的上限亦由化學結構性來看，實質上爲6.9當量/kg程度。更佳爲5.5當量/kg～6.9當量/kg。

因此，實質上較佳的全芳香族聚亞胺可舉出下述式（1）

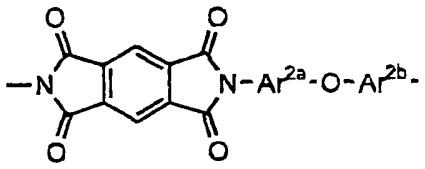


(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基的1,4-伸苯基。

所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺，或30～70莫耳%的下述式（1）所表示的結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成；

(14)



Ar^1及 Ar^2各自獨立表示可含有非反應性取代基的碳數6以上20以下的芳香族基。

作爲黏著薄片僅使用全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）時以後者的共聚合全芳香族聚亞胺爲佳。

上述式（1）中的 Ar^1表示可含有非反應性取代基的1,4-伸苯基。其中作爲非反應性之取代基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、環己基等烷基、苯基、萘基等芳香族基、氯基、氟基、溴基等鹵素基、甲氧基、乙氧基、苯氧基等烷氧基、硝基等。因此，Ar^1例如可舉出2-氯-1,4-伸苯基、2-溴-1,4-伸苯基、2-甲基-1,4-伸苯基、2-乙基-1,4-伸苯基、2-環乙基-1,4-伸苯基、2-苯基-1,4-伸苯基、2-硝基-1,4-伸苯基、2-甲氧基-1,4-伸苯基、2,5-二氯-1,4-伸苯基、2,6-二氯-1,4-伸苯基、2,5-二溴-1,4-伸苯基、2,6-二溴-1,4-伸苯基、2,氯-5-溴-1,4-伸苯基、2,氯-5-氟-1,4-伸苯基、2,5-二甲基-1,4-伸苯基、2,6-二甲基-1,4-伸苯基、2,5-二環乙基-1,4-伸苯基、2,5-二苯基-1,4-伸苯基、2,5-二硝基-1,4-伸苯基、2,5-二甲氧基-1,4-伸苯基、2,3,5-三氯-1,4-伸苯基、2,3,5-三氟-1,4-伸苯基、2,3,5-三甲基-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四氯-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四氟-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四溴-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-伸

苯基、2,3,5,6-四乙基-1,4-伸苯基等。其中以1,4-伸苯基爲佳。上述式（2）中 Ar^1及 Ar^2各自獨立表示可含有非反應性取代基的碳數6以上20以下的芳香族基。其中，作爲非反應性取代基與上述式（1）中的 Ar^1 所說明的非反應性取代基相同。因此，Ar^1 及 Ar^2各自獨立表示1,4-伸苯基、2-氯-1,4-伸苯基、2-溴-1,4-伸苯基、2-甲基-1,4-伸苯基、2-乙基-1,4-伸苯基、2-環乙基-1,4-伸苯基、2-苯基-1,4-伸苯基、2-硝基-1,4-伸苯基、2-甲氧基-1,4-伸苯基、2,5-二氯-1,4-伸苯基、2,6-二氯-1,4-伸苯基、2,5-二溴-1,4-伸苯基、2,6-二溴-1,4-伸苯基、2,氯-5-溴-1,4-伸苯基、2,氯-5-氟-1,4-伸苯基、2,5-二甲基-1,4-伸苯基、2,6-二甲基-1,4-伸苯基、2,5-二環乙基-1,4-伸苯基、2,5-二苯基-1,4-伸苯基、2,5-二硝基-1,4-伸苯基、2,5-二甲氧基-1,4-伸苯基、2,3,5-三氯-1,4-伸苯基、2,3,5-三氟-1,4-伸苯基、2,3,5-三甲基-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四氯-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四氟-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四溴-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-伸苯基、2,3,5,6-四乙基-1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、5-氯-1,3-伸苯基、5-溴-1,3-伸苯基、5-甲基-1,3-伸苯基、5-乙基-1,3-伸苯基、5-環乙基-1,3-伸苯基、5-苯基-1,3-伸苯基、5-硝基-1,3-伸苯基、5-甲氧基-1,3-伸苯基、2,5-二氯-1,3-伸苯基、2,5-二溴-1,3-伸苯基、2,5-二溴-1,3-伸苯基、2,氯-5-溴-1,3-伸苯基、2,氯-5-氟-1,3-伸苯基、2,5-二甲基-1,3-伸苯基、2,5-二甲基-1,3-伸苯基、2,5-二環乙基-1,3-伸苯基、2,5-二苯基-1,3-伸苯基、

2,5-二硝基-1,3-伸苯基、2,5-二甲氧基-1,3-伸苯基、2,4,6-三氯-1,3-伸苯基、2,4,6-三氟-1,3-伸苯基、2,4,6-三甲基-1,3-伸苯基、1,6-雙伸苯基、2,6-萘基等。其中1,4-伸苯基、1,3-伸苯基等爲佳。

本發明的全芳香族聚亞胺之玻璃轉移溫度爲200℃以上。玻璃轉移溫度若未達200℃時，於較佳型態的半導體裝置之製造步驟中因耐熱性不足而不佳。上限雖無特別限定，亦包含於500℃以上時無法觀察到玻璃轉移溫度之聚亞胺。使用玻璃轉移溫度經由測定所得之動性貯藏彈性率E'，動性損失彈性率E''所算出的動性損失正切tanδ之值所算出。

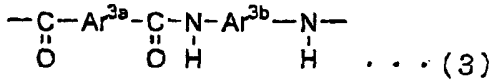
又，作爲該全芳香族聚亞胺薄膜之製造方法，雖無特別限定，可使用過去公知的任何製造方法。例如，作爲芳香族四羧酸成分的原料，芳香族四羧酸二無水物或芳香族四羧酸成分的一部份或全部爲二羧酸鹵化物二羧酸烷基酯衍生物亦可。使用芳香族四羧酸二無水物爲佳。作爲芳香族二胺成分的原料，除芳香族二胺以外，亦可爲芳香族二胺之醯胺酸形成性衍生物。例如芳香族二胺成分的胺基一部份或全部經三烷基矽烷化亦可，如乙酸由脂肪族酸經醯胺化亦可。其中實質使用芳香族二胺爲佳。

這些原料例如可舉出於N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙醯胺、二甲基咪唑啶之有機極性溶劑中，例如於－30℃～120℃溫度下進行聚合反應，得到前驅物之聚醯胺酸或聚醯胺酸衍生物之有機極性溶劑溶液，該溶液澆鑄於支持

體等後於例如80～400℃下進行乾燥，且施予最高溫度250～600℃之熱處理進行亞胺化反應，得到全芳香族聚亞胺薄膜。例如使用二環己基碳化二亞胺、或如無水乙酸之脂肪族酸酐與如吡啶的有機氮化合物之組合，進行化學性脫水環化反應，得到膨潤膠體薄膜，該膠體薄膜可任意延伸後，施予定長乾燥・熱處理後，得到全芳香族聚亞胺薄膜之方法（特開2002-179810號公報）。特別爲將化學脫水反應所得之膠體薄膜進行延伸而製造之方法，可藉由延伸條件而任意控制熱膨脹係數，對於如此用途而言係爲特佳之製造方法。

（全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層）

作爲使用於本發明的熱黏著層（C）的全芳香族聚醯胺，係由下述式（3）所表示的結構單位所成；



...(3)

Ar^{3a} 及 Ar^{3b} 各自獨立表示可具有非反應性取代基的碳數6～20之芳香族基。含有上述式（3）中的 Ar^{3a} 之芳香族二羧酸成分與含有上述式（3）中的 Ar^{3b} 之芳香族二胺成分所成之全芳香族聚醯胺爲佳。上述式（3）中 Ar^{3a} 及 Ar^{3b} 各自獨立表示可具有非反應性取代基的碳數6～20之芳香族基。又，可含有上述式（3）中 Ar^{3a} 及 Ar^{3b} 之非

反應性取代基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、環己基等烷基、苯基、萘基等芳香族基、氯基、氟基、溴基等之鹵素基、硝基、甲氧基、乙氧基、苯氧基等。

Ar^{3a}作爲芳香族二羧酸成分，可舉出對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-二羧基萘、1,5-二羧基萘、1,8-二羧基萘、2,6-二羧基萘、2,7-二羧基萘、2,6-二羧基蒽、2,7-二羧基蒽、1,8-二羧基蒽、2,4-二羧基甲苯、2,5-二羧基（間二甲苯）、3,3'-二羧基聯苯基、2,2'-二羧基二苯甲酮、4,4'-二羧基二苯甲酮、3,3'-二羧基二苯醚、4,4'-二羧基二苯醚、3,4'-二羧基二苯醚、3,3'-二羧基二苯甲烷、4,4'-二羧基二苯甲烷、4,4'-二羧基二苯甲烷、3,4'-二羧基二苯碸、4,4'-二羧基二苯碸、3,3'-二羧基二苯硫化物、3,4'-二羧基二苯硫化物、4,4'-二羧基二苯硫化物、4,4'-二羧基二苯硫醚、4,4'-二羧基3,3',5,5'-四甲基二苯硫醚、4,4'-二羧基3,3',5,5'-四甲基二苯醚、4,4'-二羧基3,3',5,5'-四乙基二苯醚、4,4'-二羧基3,3',5,5'-四甲基二苯甲烷、1,3-雙（3-羧基苯氧基）苯、1,3-雙（4-羧基苯氧基）苯、1,4-雙（3-羧基苯氧基）苯、1,4-雙（4-羧基苯氧基）苯、2,6-雙（3-羧基苯氧基）吡啶、1,4-雙（3-羧基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（4-羧基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（3-羧基苯基硫醚）苯、1,4-雙（4-羧基苯基硫醚）苯、4,4-雙（3-羧基苯氧基）二苯基碸、4,4-雙（4-羧基苯氧基）二苯基碸、雙（4-羧基苯基）胺雙（4-羧基苯基）-N-甲胺雙（4-羧基苯基）-N-苯胺雙（4-羧基苯基）

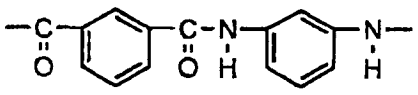
膦氧化物、1,1-雙（3-羧基苯基）乙烷、1,1-雙（4-羧基苯基）乙烷、2,2-雙（3-羧基苯基）丙烷、2,2-雙（4-羧基苯基）丙烷、2,2-雙（4-羧基3,5-二甲基苯基）丙烷、4,4'-雙（4-羧基苯氧基）聯苯、雙〔4-（3-羧基苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕醚、雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-氯-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3,5-二甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕甲烷、1,1-雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-氯-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3,5-二甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕乙烷、2,2-雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-氯-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二溴-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丁烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙（4-羧基苯氧基）丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙〔3-甲基-4-（4-羧基苯氧基）苯基〕丙烷等及這些之鹵素原子或烷基所取代的芳香核取代物。

Ar^{3b} 作爲芳香族二胺成分，可舉出對伸苯二胺基、間

伸苯二胺基、1,4-二胺基萘、1,5-二胺基萘、1,8-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,7-二胺基萘、2,6-二胺基蒽、2,7-二胺基蒽、1,8-二胺基蒽、2,4-二胺基甲苯、2,5-二胺基（間二甲苯）、2,5-二胺基吡啶、2,6-二胺基吡啶、3,5-二胺吡啶、2,4-二胺甲苯聯苯胺、3,3'-二胺基聯苯基、2,2'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯碸、4,4'-二胺基二苯碸、3,3'-二胺基二苯硫化物、3,4'-二胺基二苯硫化物、4,4'-二胺基二苯硫化物、4,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四甲基二苯硫醚、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四甲基二苯醚、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基二苯醚、4,4'-二胺基3,3',5,5'-四甲基二苯甲烷、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、2,6-雙（3-胺基苯氧基）吡啶、1,4-雙（3-胺基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（4-胺基苯基磺醯基）苯、1,4-雙（3-胺基苯基硫醚）苯、1,4-雙（4-胺基苯基硫醚）苯、4,4-雙（3-胺基苯氧基）二苯基碸、4,4-雙（4-胺基苯氧基）二苯基碸、雙（4-胺基苯基）胺雙（4-胺基苯基）-N-甲胺雙（4-胺基苯基）-N-苯胺雙（4-胺基苯基）膦氧化物、1,1-雙（3-胺基苯基）乙烷、1,1-雙（4-胺基苯基）乙烷、2,2-雙（3-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基3,5-二

甲基苯基）丙烷、4,4'-雙（4-胺基苯氧基）聯苯、雙〔4-（3-胺基苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕碸、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕醚、雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕甲烷、1,1-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、1,1-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕乙烷、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3-氯-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、2,2-雙〔3,5-二溴-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丁烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙（4-胺基苯氧基）丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙〔3-甲基-4-（4-胺基苯氧基）苯基〕丙烷等及這些之鹵素原子或烷基所取代的芳香核取代物。上述芳香族二胺成分可同時並用2種以上。

又，作爲較佳的芳香族二胺成分，對伸苯基二胺、間伸苯基二胺、3,4-二胺二苯醚、4,4'-二胺苯醚及1,3-雙（3-胺苯氧基）苯。作爲更佳的芳香族二胺成分，可舉出間伸苯基二胺爲佳。即，上述式（3）爲下述式（3-1），



...(3－1)

所表示的結構單爲單獨所成之全芳香族聚醯胺爲佳。

又，本發明的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）之製造方法雖無特別限定，可使用過去公知的任意製造方法。例如，製造全芳香族聚醯胺所成熱黏著層（C）時，聚合後的聚合物溶液可直接使用，一旦分離聚合物後，亦可使用再溶解於溶劑者。作爲溶劑以 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等有機極性溶劑爲佳，亦可使用濃硫酸、濃硝酸、聚磷酸等強酸性溶劑。前述芳香族聚醯胺溶液中可添加作爲溶解助劑的無機鹽，例如氯化鉀、氯化鎂、氯化鋰、硝酸鋰等。溶液中的聚合濃度爲1～60重量%，以3～40重量%爲更佳。

如上述調製出的聚合物溶液以全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）或無機材料所成被黏著物（B）進行澆鑄（亦稱爲流延），經乾燥使溶液揮發。

作爲澆鑄方法，可舉出塑模壓出方法、使用乾燥器的方法、使用塗佈器的方法等。且，澆鑄時聚合物溶液的溫度雖無特別限定，使聚合物溶液的黏度爲30～20,000Poise之間者爲佳。較佳爲50～2,000Poise。

作爲將溶劑揮發之乾燥方法，可舉出熱風加熱、真空加熱、紅外線加熱、微波加熱之乾燥方法，其中以熱風加

熱方法爲佳。此時的乾燥溫度爲30℃～400℃，較佳爲40℃～350℃，更佳爲70℃～300℃。

又，本發明的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）的厚度爲0.1μm～1000μm之範圍爲佳。若未達0.1μm時，無法得到與無機材料所成之被黏著物（B）之黏著精度，無法完全控制壓著裝置的接觸面之平面性・平滑性之精度，且平面性・平滑性產生黏著斑的情況變多。又，比2000μm大時，與無機材料所成被黏著物（B）黏著時的熱傳導較爲難，溫度傳達較需時間，故有生產性降低的情況。

又，本發明的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）的表面粗度雖無特別限定，但表面粗度（Rt）爲0.01μm～100μm的範圍爲佳。若未達0.01μm時，含浸於溶劑後剝離時，溶劑無法浸透而難以剝離，或比100μm大時，無法得到與無機材料所成的被黏著物（B）之黏著精度，較易產生黏著斑。

（黏著薄片層與無機材料所成之層合物I'）

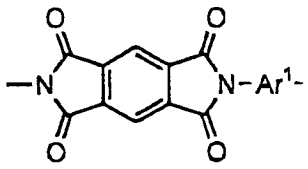
黏著薄片僅由全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）所成時，本發明的層合物爲，玻璃轉移溫度爲200℃以上的全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）與無機材料（B）所成的層合物，其與基材（A）與矽晶圓所成被黏著物層合時的基材（A）爲（a'）以370℃且5.0～6.0MPa下經15分鐘熱壓著後的基材（A）與矽晶圓之界面的抗撕強度

爲0.1N/m～100N/m爲特徵之層合物（I'）。

抗撕強度若未達0.1N/m時，無法得到通過半導體裝置的製造步驟時充分的黏著力，步驟途中基板上的半導體晶片容易脫落。

於此的抗撕強度爲，將晶圓所成的被黏著物、與經370℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著的1公分寬薄片形狀之黏著劑，於25℃下以拉伸速度約300mm/分鐘下，除去測定時的最初25mm之至少100mm長度之剝離長度，由一口氣移動距離曲線而求得平均剝離力（N），算出每1m寬的值（N/m）。

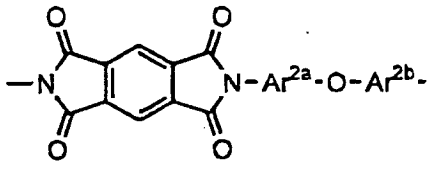
此時的該基材（A）爲含有下述式（1）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺爲佳。



...(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基的1,4-伸苯基。

且該基材（A）爲30～70莫耳%的下述式（1）所表示的結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成爲佳；



・・・(2)

〔Ar^1 及 Ar^2各自獨立表示可含有非反應性取代基的碳數6以上20以下的芳香族基。〕

且該基材（A）爲下述式（4）爲準所算出的亞胺基濃度（當量/kg）爲5.5當量/kg～6.9當量/kg之全芳香族聚亞胺所成爲佳；

亞胺基濃度(當量/kg)=2×1000/[每結構單位之分子量]　　(4)

全芳香族聚亞胺所成基材（A）與、無機材料（B）於180℃～600℃之溫度下且0.001MPa～1000MPa的壓力下進行0.1秒～48小時的熱壓著後可得到層合物（I'）。

溫度或壓力、時間等黏著條件可由所使用的黏著薄片與、被黏著物之材質或組合而作任意的調整。作爲熱壓著溫度爲180℃～600℃之範圍，較佳爲180℃～550℃之範圍，更佳爲180℃～500℃的範圍。又熱壓著之壓力爲，黏著薄片與被黏著物全體可接受的平均壓力之0.001MPa～1000MPa之範圍，較佳爲0.01MPa～100MPa之範圍。作爲壓力，若未達0.001MPa時，無法充分地黏著，又若高於100MPa時，被黏著物會有破損的情況。

又，熱壓著的保壓時間爲0.1秒～48小時之範圍，若

未達0.1秒時，黏著力會不足，無法得到黏著力安定之層合物。若比48小時長時，生產性會降低。較佳爲熱壓著之保壓時間爲1秒～24小時之範圍。

又，熱壓著時使溫度上昇，於所定壓力下進行一定時間的壓著後，可於室溫下加壓一定時間後冷卻，或使溫度上昇，所定壓力下以所定時間黏著後，解除壓力之狀態下保持一定時間的保溫亦可。

（黏著薄片層與無機材料所成之層合物I）

又，黏著薄片爲全芳香族聚亞胺所成的基材（A）、及具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃特性之全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成時，本發明的層合物爲黏著薄片之熱黏著層（C）上面再層合無機材料（B）所成，以全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）、熱黏著層（C）、及無機材料（B）之順序層合而成的層合物（I）。

將全芳香族聚亞胺所成的基材（A）、介由玻璃轉移溫度爲200℃～500℃特性之全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C），與無機材料（B）於180℃～600℃的溫度且0.001MPa~1000MPa 的壓力下於0.1秒～1小時之間進行熱壓著得到上述層合物（I）。

溫度或壓力、時間等黏著條件可由所使用的黏著薄片與被黏著物之材質或組合而作任意調整。作爲熱壓著溫度爲180℃～600℃的範圍，較佳爲180℃～550℃之範圍，更佳爲180℃～500℃之範圍。又，熱壓著壓力爲，黏著薄片

與被黏著物全體可接受的平均壓力之0.001MPa～1000MPa之範圍，較佳爲0.01MPa～100MPa之範圍。作爲壓力，若未達0.001MPa時，無法充分地黏著，又若高於100MPa時，被黏著物會有破損的情況。

又，熱壓著的保壓時間爲，因設有熱黏著層可短時間內熱黏著之0.1秒～1小時之範圍，若未達0.1秒時，黏著力會不足，無法得到黏著力安定之層合物。較佳爲熱壓著之保壓時間爲1秒～30分鐘之範圍。

又，熱壓著時使溫度上昇，於所定壓力下進行一定時間的壓著後，可於室溫下加壓一定時間後冷卻，或使溫度上昇，所定壓力下以所定時間黏著後，解除壓力之狀態下保持一定時間的保溫亦可。

（無機材料）

本發明的無機材料（B）爲其60vol.%以上爲無機化合物所成者。作爲無機化合物，例如可舉出鋁、鐵、矽、鍺、石墨等金屬、鈦酸鈀、鈦酸鉀、氮化鈦、氮化鋁、氮化硼等氮化化合物、氧化鋯、氧化鋁、三菱氣體化學製作的serazin的沸石、及玻璃等，較佳爲矽、鍺等半導體金屬，矽晶圓爲更佳。這些無機材料級無機材料所成之被黏著物的型態可舉出交叉、篩狀、無機燒結體、多孔質、板狀、片狀、薄膜狀等，較佳爲多孔質、板狀、片狀。因此，例如藉由所謂的預浸漬體所製造出之碳/環氧複合物所成的板、或經燒結之多孔質沸石等的環氧基等複合物等亦含

有由無機材料所成之被黏著物。

該被黏著物的無機材料之厚度雖無特別限定，但以1μm～2000μm之範圍爲佳的狀況爲多。若未達1μm時，與黏著薄片進行黏著時，壓著裝置的精度難達到要求，且黏著面難於均質無斑下進行黏著。又，無法得到壓著充分之機械性強度，壓著時會有破壞之情況產生。又，2000μm以上時，與黏著薄片之黏著時難進行熱傳導，傳導溫度的時間過長而使生產性降低。

（更含有被處理物層（D）、有機物保護層（E）之層合物II、II'）

又，本發明係以被處理物層（D）、有機保護層（E）、全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）、熱黏著層（C）、及無機材料（B）的順序進行層合所成之層合物（II）。

又，本發明係以被處理物層（D）、有機物保護層（E）、具有玻璃轉移溫度爲200℃以上的特性之全芳香族聚亞胺所成基材（A）、及無機材料（B）的順序進行層合之層合物（II'）。

被處理層（D）僅爲下述有機物保護層（E）以任意方法進行黏著即可並無特別限定，但施予含雜質導入的電路零件形成步驟之半導體基板爲本發明的較佳使用方式。此時的無機材料（B）爲保持基板爲佳。

有機物保護層（E）係以保護被處理物層（D）爲目

的而使用。被處理物層（D）爲施予含雜質導入的電路零件形成步驟之半導體基板時，較佳可使用聚亞胺、氟化聚亞胺、聚有機氫矽烷、聚矽氧烷、聚矽氧烷改性聚亞胺、聚伸苯基、聚苯甲基、聚芳醚等，較佳爲使用聚矽氧烷改性聚亞胺。

上述層合物的層合方法雖無特別限定，但上述黏著薄片與被黏著物於室溫情況，加熱、加壓下進行貼合。作爲貼合方法可舉出使用加熱加壓機、真空加壓機之黏著、藉由輥筒之黏著等。

例如使用加熱加壓機的藉由加壓的黏著情況時，加熱加壓機的天板與上述黏著薄片及被黏著物之間可由不銹鋼、鐵、鈦、鋁、銅等金屬或這些合金等的保護板、或全芳香族聚亞胺及/或全芳香族聚醯胺等耐熱性聚合物所成之薄膜、及/或這些耐熱性聚合物所成之纖維等樹脂，以不會阻礙熱傳導的厚度下，作爲壓力可傳達至全體黏著面之緩衝材料而夾於其中。

溫度或壓力、時間等之黏著條件雖無特別限定，但可由所使用的黏著薄片與被黏著物之材質或組合而作任意的控制。作爲田黏著時的較適溫度例如爲180℃～600℃的範圍。較佳爲180℃～550℃的範圍。更佳爲180℃～500℃的範圍。又，黏著時的壓力爲，黏著薄片與被黏著物全體可接受的平均壓力之0.001MPa～1000MPa之範圍，較佳爲0.01MPa～100MPa之範圍。作爲壓力，若未達0.001MPa時，無法充分地黏著，又若高於100MPa時，被黏著物會

有破損的情況。

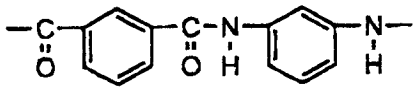
又，熱壓著的保壓時間以0.1秒～48小時的範圍爲佳。若未達0.1秒時，黏著力會不足，無法得到黏著力安定之層合物。若比48小時長時，生產性會降低。黏著時的保壓時間係以1秒～24小時的範圍爲佳。設有熱黏著層時可短時間內進行熱黏著。

又，黏著時使溫度上昇於所定壓力下進行所定時間的黏著後，可於室溫下加壓一定時間後冷卻，或使溫度上昇，所定壓力下以所定時間黏著後，解除壓力之狀態下保持一定時間的保溫亦可。

（層合物IV之製造方法）

本發明爲，被處理物層（D）、有機物保護層（E）、具有玻璃轉移溫度200℃以上特性之全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）、及無機材料（B）的順序層合而熱壓著後，對D層的暴露面進行薄葉化處理作爲D'層，得到D'層、E層、A層及B層所成之層合物（III）後，剝離E層與A層之界面，得到D'層與E層所成之層合物（IV）之層合物（IV）的製造方法。

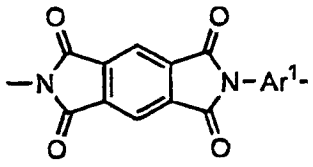
且基材（A）與無機材料（B）之間更設有具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃特性之全芳香族聚醯胺所成的熱黏著層（C）爲佳。此時全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）爲下述式（3-1）



...(3－1)

所示的結構單位所成爲佳。

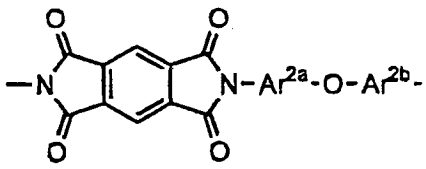
基材（A）由下述式（1）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成之聚合物所成者爲佳。



...(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基之1,4-伸苯基。

又，基材（A）爲30～70莫耳%的該式（1）所示之結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所示之結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成的薄膜所成者爲佳，



...(2)

Ar^{2a}及Ar^{2b}表示各自獨立之可含非反應性取代基之碳數6以上20以下的芳香族基。

上述層合物（III）的層合方法雖無特別限定，但可由與上述層合物（II）、（II'）所述的相同方法得到。

被處理物層（D）爲施予含有雜質導入的電路零件形成步驟之半導體基板，且無機材料（B）爲保持基板，經由研磨 D 層之暴露面使其變薄之加工處理形成薄葉化半導體基板（D'層）後，剝離有機物保護層（E）與基材（A）之間的界面，得到半導體基板（D'層）與有機物保護層（E）所成之半導體零件用之層合物，此即爲本發明的層合物之製造方法之較佳適用例之一。其中玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）設置於基材（A）與無機材料（B）之間爲佳。

（E層與A層之界面剝離法）

得到層合物（III）後，剝離 E 層與 A 層之界面，得到 D'層與 E 層所成之層合物（IV）時之 E 層與 A 層的界面之較佳剝離法可舉出下述4種方法。

剝離 E 層與 A 層之界面的第1方法可舉出，D'層、E層、A 層、（較佳爲更有 C 層），及 B 層所成之層合物浸漬於液體中，液體浸漬於 E 層與 A 層之界面後，急速加熱至液體的沸點以上後氣化浸透於界面之液體的方法（方法1）。作爲液體的浸漬條件爲，30℃以上爲佳。更佳爲40℃以上液體的沸點以下。未達30℃的溫度時，液體於層間之浸透較爲難，較難剝離。

又，浸漬時間以1分鐘以上爲佳。更佳爲30分鐘以上。若比1分鐘短時，無促進浸透，剝離較困難而不佳。

又，層合物暴露於該液體的蒸氣中後冷卻凝結層間的

液體之方法亦可。

作爲浸漬後的加熱條件，以液體的沸點以上爲佳。更佳爲比液體的沸點高50℃以上。作爲加熱時間，5分鐘內上昇至所望溫度爲佳。更佳爲30秒內。比5分鐘長時，難以得到藉由氣化之體積膨脹效果而難以剝離。

液體爲常溫下具有30℃以上的沸點之液體爲佳，更佳爲具有40℃以上200℃以下之沸點的液體爲佳。作爲這些液體，具體可舉出水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、丙酮、甲基乙基酮、二乙酮、環己酮、環己醇、1,4-二噁烷、己烷、戊烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、苯胺、吡啶、乙酸乙酯、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等。又，這些混合液亦可。較佳爲水、甲醇、乙醇、異丙醇。更佳爲水。

作爲剝離E層與A層的界面之第2方法，可舉出，D'層、E層、A層、（較佳爲更有C層），及B層所成之層合物浸漬於水中，水浸漬於E層與A層之界面後，冷卻至0℃以下凝固浸漬於界面之水的剝離方法（方法2）。作爲水的浸漬條件爲，30℃以上爲佳。更佳爲40℃以上，100℃以下。未達30℃的溫度時，水較難浸透於層間而較難剝離。

又，浸漬時間以1分鐘以上爲佳。更佳爲5分鐘以上。若比1分鐘短時，無促進浸透，剝離較困難而不佳。

又，層合物暴露於水蒸氣中後冷卻凝結層間的液體之

方法亦可。

作爲浸漬後的冷卻條件，0℃以下爲佳。更佳爲-5℃以下。作爲冷卻時間，10分鐘內冷卻至所望溫度爲佳。更佳爲30秒內。比10分鐘長時，難以得到藉由凝結之體積膨脹效果而難以剝離。

作爲剝離E層與A層之界面的第3方法，可舉出藉由於D'層、E層、A層、（較佳爲更有C層）、及B層所成之層合物的厚度方向產生30～800℃溫度差進而剝離E層與A層之界面的方法（方法3）。作爲產生溫度差的方法，雖無特別限定但可舉出層合物由低溫狀態移至高溫狀態之方法、或由高溫狀態移至低溫狀態之方法、或該溫度差由無機物層B側與被處理物層D'間產生之方法。作爲層合物由低溫狀態移至高溫狀態之方法、或由高溫狀態移至低溫狀態之方法的狀態爲，例如大氣中或液體中之室溫狀態、與熱風加熱、蒸氣加熱、真空加熱、紅外線加熱、微波加熱以外，使用熱板、熱輥、水浴、油浴、TEG浴、溶劑浴、焊接浴等藉由加熱的加熱等加熱狀態、與冷風、乾冰、冰、冷卻液體等冷卻狀態之各狀態中僅可產生溫度差之狀態即可。

又，將該溫度差產生於層合物的厚度方向之方法，僅可於上述狀態間於各面產生之方法的任意方法即可。較佳爲放置於熱板上的層合物上側與乾冰、冰、冷卻液體接觸之方法。

作爲溫度差爲30～800℃，較佳爲100～600℃。

作爲剝離E層與A層界面之第4方法，可舉出D'層、E層、A層、（較佳爲更有C層）及B層所成之層合物浸漬於pH爲8～14的鹼溶液中，藉由A層中浸漬鹼溶液可剝離E層與A層界面之方法（方法4）。作爲鹼溶液較佳爲pH爲10～14，更佳爲含有0.1%～30%濃度之銨的溶劑。作爲使用鹼溶液的溶劑，溶解於該鹼的溶劑雖無特別限定，但較佳爲水。又，作爲浸漬條件，溫度爲-5℃～120℃爲佳，未達-5℃時水溶液中的水會凍結，若120℃以上時水溶液中的水會沸騰而不佳。浸漬時間較佳爲1秒～36000秒，未達1秒時薄膜部分無法充分地浸漬而難以剝離，36000秒以上的步驟時間過長而生產性變差。

藉由使用如此剝離方法，不僅可得到生產性佳的D'層與E層所成之層合物，且溶液容易回收再利用剝離後的A層（較佳爲更有C層）、及B層。

實施例

以下藉由實施例對本發明方法作更詳細的說明。但本發明的範圍不受這些實施例的限定。有關本發明的物理性測定方法、效果之評估方法依據下述方法進行。

（1）薄膜的楊氏率之測定

使用50mm×10mm的樣品，於拉伸速度爲5mm/分鐘，以orienticUCT-1T進行測定。楊氏率係由測定所得之數據的伸度-應力曲線之初期梯度作爲100%時的應力（GPa

）而求得。

（2）薄膜之線熱膨脹係數的測定

使用約13mm（L_0）×4mm 的樣品，升溫速度爲10℃/分鐘，50℃～250℃之範圍下升溫後冷卻，藉由TAinsutilmentTMA2940 Thermomechamical Analyzer 進行測定。此時，測定出由100℃至200℃之試料長變化量ΔL，由下述式（5）求得薄膜之線熱膨脹係數，算出各直交的2軸方向之平均值。

線熱膨脹係數（ppm/℃）＝（1000000×ΔL/L_0）/100...（5）

（3）抗撕強度測定

黏著物重新切成10mm 寬後，被黏著物與實施例3爲300℃，實施例1、2、4及實施例17爲370℃，且5.0～6.0MPa 下進行15分鐘熱壓著之黏著者，夾著治具固定，黏著薄片的端以一邊的治具夾住固定，於25℃下拉伸速度300mm/分鐘下，以 orienticUCT-1T 進行測定。除去測定時的最初25mm 之至少100mm 長度之剝離長度，由一口氣移動距離曲線而求得平均剝離力（N），算出每1m 寬的值（N/m）。

（4）切斷剝離強度測定

黏著物及被黏著物重新切成25mm 正四方形後層合後

，於300℃且5.5MPa下進行2分鐘的熱壓著而黏著。該層合物之暴露面上塗佈黏著劑，以25mm×60mm×1mm的2片不銹鋼板夾兩側進行黏著後，使用以JISK685爲準的方法，25℃下，拉伸速度爲10mm/分鐘之條件下，進行orienticUCT-1T的測定。由剝離應力的最大值（N）算出每1cm^{2}的切斷剝離黏著強度（N/cm^2）。

（5）黏彈性測定

使用約22mm×10mm的樣品，於50℃～500℃的範圍下升溫，於6.28rad/s的頻率下以Rheometrics RSA II進行測定。藉由測定玻璃轉移溫度所得之動貯藏彈性率E'、動損失彈性率E"所算出的動損失正切tanδ值算出。

（6）矽晶圓的表面粗度測定

所使用的矽晶圓的中央部分1.2mm×0.92mm以非接觸3次元微小表面形狀觀察系統NT-2000（WYKO）進行測定。

黏著薄片製造例1

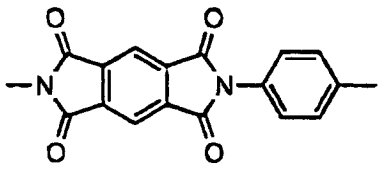
於備有溫度計、攪拌裝置及原料投入口的反應容器中，氮氣環境下，放入1920g的脫水NMP，再加入26.52g的對伸苯基二胺後使其完全溶解。其後，以冰浴冷卻後使二胺溶液的溫度爲3℃。該經冷卻的二胺溶液中添加53.46g的均苯四甲酸酐後進行1小時的反應。此時反應溶液的溫

度爲5～20℃。且該反應液於室溫（23℃）下進行3小時反應後，添加0.091g的苯二酸酐而進行1小時反應後，封住胺基末端，得到作爲黏稠溶液的聚醯胺酸NMP溶液。

所得之聚醯胺酸溶液於玻璃板上使用厚度爲1.0mm的刮片進行澆鑄，於250ml的無水乙酸、74g的三伸乙基二胺及2000mL的NMP所成之30℃的脫水縮合浴中浸漬30分鐘，使其亞胺/異亞胺化，由支撐體之玻璃板分離得到膠體薄膜。

所得之膠體薄膜以NMP於室溫下浸漬20分鐘進行洗淨後，澆鑄固定該膠體薄膜的兩端，室溫下於垂直的2軸方向以10mm/sec速度同時延伸二軸至1.05倍。延伸開始的膠體薄膜的膨潤度爲1510%。（又，膨潤度由經膨潤狀態與乾燥狀態之重量比算出，即乾燥狀態的重量爲W^1、膨潤時的重量爲W^2時，膨潤度＝（W^2/W^1）－1）×100）

框架固定延伸後的膠體薄膜，使用乾燥空氣於熱風乾燥機中進行160℃至300℃之多段式升溫，實施乾燥及熱處理。其次，使用熱風循環式烤箱，以300℃～450℃的多段式升溫，得到全芳香族聚亞胺薄膜所成之黏著薄片。因此，該黏著薄片爲下述式（1-a）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺薄膜所成之黏著薄片。



（1－a）

以下簡稱如此所得之黏著薄片爲 P-1。

P-1的膜厚、強度、楊氏率、玻璃轉移溫度、線熱膨脹係數如表1所示。

〔黏著薄片製造例2〕

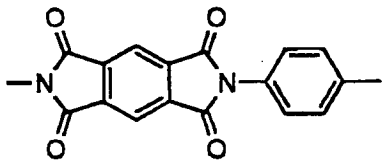
於備有溫度計、攪拌裝置及原料投入口的反應容器中，氮氣環境下，放入2010g的脫水 NMP，再加入40.95g的對伸苯基二胺及91.77g 的3,4'-二胺二苯醚後使其完全溶解。其後，以冰浴冷卻後使二胺溶液的溫度爲3℃。該經冷卻的二胺溶液中添加181.8g 的均苯四甲酸酐後進行1小時的反應。此時反應溶液的溫度爲5～20℃。且該反應液於室溫（23℃）下進行8小時反應後，添加0.247g 的苯二酸酐而進行1小時反應後，封住胺基末端，得到作爲黏稠溶液的聚醯胺酸 NMP 溶液。所得之聚醯胺酸 NMP 濃度爲13wt%。

所得之13wt%聚醯胺酸 NMP 溶液於玻璃板上使用厚度爲1.0mm 的刮片進行澆鑄，於1050ml 的無水乙酸、450mL 的吡啶及1500mL 的 NMP 所成之30℃的脫水縮合浴中浸漬30分鐘，使其亞胺/異亞胺化，由支撐體之玻璃板分離得到膠體薄膜。

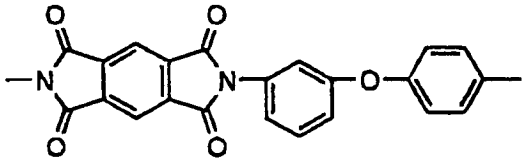
所得之膠體薄膜以 NMP 於室溫下浸漬20分鐘進行洗淨後，澆鑄固定該膠體薄膜的兩端，室溫下於垂直的2軸方向以10mm/sec 速度同時延伸二軸至3.10倍。延伸開始的膠體薄膜的膨潤度爲394%。

框架固定延伸後的膠體薄膜，使用乾燥空氣於熱風乾燥機中進行160℃至300℃之多段式升溫，實施乾燥及熱處理。其次，使用熱風循環式烤箱，以300℃～450℃的多段式升溫，得到全芳香族聚亞胺。

因此，該黏著薄片爲50莫耳%的下述式（1-a）所表示的結構單位以及50莫耳%的下述式（2-a）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺薄膜所成之黏著薄片。



・・・(1－a)



・・・(2－a)

以下簡稱如此所得之黏著薄片爲P-2。

P-2的膜厚、強度、楊氏率、玻璃轉移溫度、線熱膨脹係數如表1所示。

表1

黏著薄片	膜厚 (μm)	玻璃轉移溫度(℃)	楊氏率 (GPa)	線熱膨脹係數 (ppm/℃)
P-1	12	>500	16.2	-8.60
P-2	20	410	10.4	+5.75

實施例1

作爲無機材料所成之被黏著物，矽晶圓（6英吋徑，厚度600μm，表面粗度（Rt）約0.02μm，線熱膨脹係數＋4.15ppm/℃）上，成密接載持作爲黏著薄片之全芳香族聚亞胺薄膜 P-1後，夾著金板，設定加熱加壓機。於加熱加壓機中，實際接觸面之表面溫度爲370℃後以5.5MPa 加壓15分鐘。切斷加壓機之溫度，冷卻至250℃後由加壓機中取出。所得之全芳香族聚亞胺薄膜 P-1與矽晶圓之界面的抗撕強度爲15.0N/m。又，全芳香族聚亞胺薄膜 P-1與矽晶圓之線熱膨脹係數差的絕對值爲12.75ppm/℃。

實施例2

黏著薄片爲全芳香族聚亞胺薄膜（P-2）以外，其他與實施例1相同得到層合物。其結果所得之全芳香族聚亞胺薄膜 P-2與矽晶圓之界面的抗撕強度爲32.5N/m。又，全芳香族聚亞胺薄膜 P-2與矽晶圓之線熱膨脹係數差的絕對值爲1.60ppm/℃。

實施例3

帝人技術製造股份有限公司製造的 conex®之粉末以N-甲基-2-吡咯烷酮於5℃下分散後，得到於40℃下溶解的10wt%溶液。

該 conex®10wt%溶液貼於玻璃板上之全芳香族聚亞胺薄膜 P-1上，使用厚度28μm 的條狀塗佈進行流延。其後

以熱風乾燥機進行160℃下30分鐘的乾燥後進行至280℃的多段式升溫，藉由進行乾燥及熱處理而得到具有全芳香族聚醯胺薄膜所成之熱黏著層（C）之黏著薄片。

作爲無機材料所成之被黏著物，於矽晶圓（6英吋徑，厚度600μm，表面粗度（Rt）約0.02μm）的上面成密接載持黏著薄片之熱黏著層（C）面後，夾著金板，放入加熱加壓機。於加熱加壓機中，實際接觸面之表面溫度爲300℃後以5.5MPa加壓2分鐘。其後由加壓機中取出放冷。所得之層合物的熱黏著層（C）與矽晶圓之界面的抗撕強度爲200N/m，切斷剝離黏著強度爲170N/cm^2。

實施例4

將全芳香族聚亞胺薄膜 P-1作爲全芳香族聚亞胺薄膜（東雷迪朋製作 capton（登記商標）50H），除熱黏接溫度爲370℃以外其他皆與實施例3相同得到具有全芳香族聚醯胺薄膜所成之熱黏著層（C）之黏著薄片。

作爲無機材料所成之被黏著物，於矽晶圓（6英吋徑，厚度600μm，表面粗度（Rt）約0.02μm）的上面成密接載持黏著薄片之熱黏著層（C）面後，夾著金板，放入加熱加壓機。於加熱加壓機中，實際接觸面之表面溫度爲300℃後以5.5MPa加壓2分鐘。其後由加壓機中取出放冷。所得之層合物的熱黏著層（C）與矽晶圓之界面的抗撕強度爲200N/m。

實施例5

與實施例3相同，將於層合物構成的全芳香族聚亞胺薄膜 P-1之片面上，再層合作爲有機物保護層（E）之聚亞胺塗佈層、及厚度0.6mm、直徑爲150mm 的矽晶圓者，放入熱加壓器中進行5MPa，300℃ 2分鐘的加壓。即，以矽晶圓（保持基板）、conex®層、全芳香族聚亞胺薄膜 P-1、有機物保護層（E）、及矽晶圓（半導體基板）的順序進行層合所得者。

將該層合物的矽晶圓（半導體基板）之暴露面放入研磨機中，使用具有矽碳化物粒子之研磨紙於160gf/cm^{2}重負荷下，研磨板以110rpm 的迴轉數進行迴轉，研磨至矽晶圓厚度爲130μm。研磨粒度以＃150、＃800、＃2000的順序進行。研磨時未觀察到層合物之剝離。

所得之層合物於60℃的水中浸漬1小時後取出。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例6

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於100℃的水1小時。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1

之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例7

與實施例5相同所作成的研削後層合物暴露於3kgf/cm^{2}的水蒸氣中1分鐘。繼續重新於20℃的水中浸漬3秒後取出。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例8

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於30℃的甲醇中1小時。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例9

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於50℃的乙醇中1小時。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例10

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於80℃的異丙醇中1小時。其次於200℃之熱板上放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例11

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於60℃的水中1小時。其次液態氮中放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例12

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於100℃的水中1分鐘。其次液態氮中放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例13

與實施例5相同所作成的研削後層合物浸漬於3kgf/cm^{2}的水蒸氣中暴露1分鐘。繼續重新於20℃的水中浸漬3秒後取出，其次液態氮中放置30秒後，取出後回復之室溫。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例14

與實施例5相同所作成的研削後層合物於300℃的熱板上保持基板面放置於下後，矽晶圓（半導體基板）面上放置冰使其冷卻。

層合物容易由聚亞胺塗佈層與芳香族聚亞胺薄膜 P-1之界面剝離。矽晶圓（保持基板）與 conex®層、及芳香族聚亞胺薄膜 P-1之各界面並無剝離。

實施例15

與實施例5相同所作成的研削後層合物於400℃的熱板上保持基板面放置於下後，矽晶圓（半導體基板）面上流入液態氮使其冷卻。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：黏著薄片與層合物

本發明提供一種玻璃轉移溫度爲200℃以上之全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）、與具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之特性的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成的特定抗撕強度或切斷剝離強度之黏著薄片、含有此之層合物、及其製造方法。又，含有該黏著薄片的層合物施予處理後使其剝離而得到目的之含有被處理層的層合物之方法。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、(一)本案指定代表圖爲：無

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵之化學式：無

(1)

拾、申請專利範圍

第93102221號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國97年 1月 3日修正

1.一種黏著薄片，其爲玻璃轉移溫度爲200℃以上之全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）、與具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃之特性的全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）所成的黏著薄片，其特徵爲以矽晶圓所成的被黏著物、熱黏著層（C）及基材（A）的順序層合時，至少滿足下述（a）或（b）中任一之條件者，

（a）300℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的抗撕強度爲0.1N/m～300N/m；

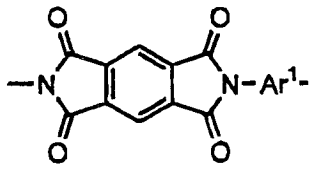
（b）300℃且5.0～6.0MPa下2分鐘熱壓著後之熱黏著層（C）與矽晶圓的界面上的剪斷剝離黏著強度爲1N/cm^2～1000N/cm^2。

2.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中線熱膨脹係數爲－10ppm/℃～＋45ppm/℃之範圍者。

3.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中楊氏率爲1.0GPa～30GPa之範圍者。

4.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中該基材（A）爲下述式（1）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成；

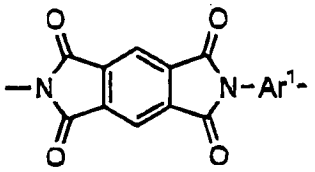
(2)



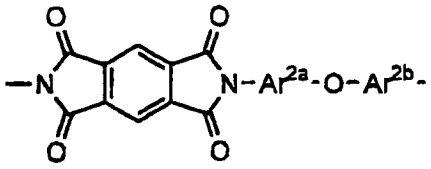
...(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基的1,4-伸苯基。

5.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中該基材（A）爲30～70莫耳%的下述式（1）所表示的結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所表示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成；



...(1)



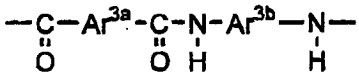
...(2)

Ar^{2a}及Ar^{2b}各自獨立表示可含有非反應性取代基的碳數6以上20以下的芳香族基。

6.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其係由下述式（4）爲準所算出的亞胺基濃度（當量/kg）爲5.5當量/kg～6.9當量/kg之全芳香族聚亞胺所成；

亞胺基濃度(當量/kg)＝2x1000/[每結構單位之分子量]　　（4）。

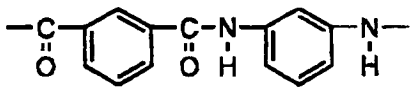
7.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中全芳香族聚醯胺所成的熱黏著層（C）爲下述式（3）所表示的結構單位所成之全芳香族聚醯胺所成者；



...(3)

Ar^{3a} 及 Ar^{3b} 各自獨立表示可具有非反應性取代基的碳數6～20之芳香族基。

8.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）爲下述式（3-1）所表示的結構單位所成之全芳香族聚醯胺所成者；



...(3-1)

。

9.如申請專利範圍第1項之黏著薄片，其中該黏著薄片使用於半導體裝置的製造步驟之半導體固定上。

10.一種層合物（I），其特徵爲於申請專利範圍第1項之黏著薄片的熱黏著層（C）上，再層合無機材料（B）之以全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）、熱黏著層（C）、及無機材料（B）的順序層合所成的層合物（I）。

11.如申請專利範圍第10項之層合物（I），其中該無機材料（B）爲矽晶圓。

12.如申請專利範圍第10項之層合物（I），其中該層合物爲半導體裝置的製造步驟中使用於半導體固定者。

13.一種如申請專利範圍第10項之層合物（I）的製造方法，其特徵爲全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）介由具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃特性之全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C），與無機材料（B）以180℃~600℃的溫度且0.001MPa~1000MPa 的壓力下於0.1秒～1小時之間進行熱壓著。

14.一種層合物（II），其特徵爲如申請專利範圍第10項之層合物（I）之基材（A）上更層合有機保護層（E）、及被處理物層（D），並以被處理物層（D）、有機物保護層（E）、全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）、熱黏著層（C）、及無機材料（B）之順序層合所成之層合物（II）。

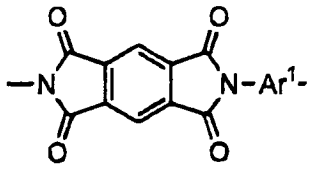
15.如申請專利範圍第14項之層合物（II），其中被處理物層（D）爲施予含有雜質導入之電路零件形成步驟之半導體基板，且無機材料（B）爲保持基板。

16.一種如申請專利範圍第14項之層合物（II）的製造方法，其特徵爲以被處理物層（D）、有機物保護層（E）、基材（A）、熱黏著層（C）、及無機材料（B）之順序層合後，於180℃～600℃的溫度且0.001MPa～1000MPa的壓力下進行0.1秒至1小時期間之熱黏著層者。

17.一種層合物（I'），其爲玻璃轉移溫度爲200℃以上之全芳香族聚亞胺薄膜所成基材（A）、與無機材料（

B）所成之層合物，其特徵爲層合基材（A）與矽晶圓所成之被黏著物時的基材（A）爲，（a’）370℃且5.0～6.0MPa下15分鐘熱壓著後之基材（A）與矽晶圓之界面的抗撕強度爲0.1N/m～100N/m。

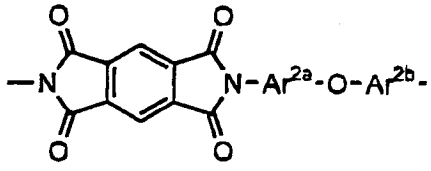
18.如申請專利範圍第17項之層合物（I’），其中該基材（A）爲含有如下述式（1）所示結構單位之全芳香族聚亞胺所成之薄膜者，



・・・(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基之1,4-伸苯基。

19.如申請專利範圍第18項之層合物（I’），其中該基材（A）爲30～70莫耳%的該式（1）所示之結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所示之結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成的薄膜所成者，



・・・(2)

〔Ar^{2a}及Ar^{2b}表示各自獨立之可含非反應性取代基之碳數6以上20以下的芳香族基〕。

20.如申請專利範圍第17項之層合物（I’），其特徵爲

依據下述式（4）算出（A）的亞胺基濃度（當量/kg）爲5.5當量/kg～6.9當量/kg之全芳香族聚亞胺所成者；

亞胺基濃度(當量/kg)=2×1000/[每一結構單位之分子量] (4)。

21.如申請專利範圍第17項之層合物（I'），其中無機材料（B）爲矽晶圓者。

22.如申請專利範圍第17項之層合物（I'），其中該層合物使用於半導體裝置之製造步驟中的半導體固定上。

23.一種如申請專利範圍第17項之層合物（I'）的製造方法，其特徵爲將全芳香族聚亞胺薄膜所成之基材（A）、與無機材料（B）於180℃～600℃的溫度且0.001MPa～1000MPa的壓力下進行0.1秒～48小時得熱壓著。

24.一種層合物（II'），其特徵爲於如申請專利範圍第17項之層合物（I'）之基材（A）的上更層合有機物保護層（E）及被處理物層（D），並以被處理物（D）、有機物保護層（E）、全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）、及無機材料（B）之順序層合所成者。

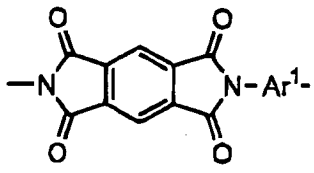
25.如申請專利範圍第24項之層合物（II'），其中被處理物層（D）爲施予含有雜質導入的電路零件形成步驟之半導體基板，且無機材料（B）爲保持基板。

26.一種如申請專利範圍第24項之層合物（II'）的製造方法，其特徵爲以被處理物層（D）、有機物保護層（E）、基材（A）、及無機材料（B）之順序層合後，於180℃～600℃的溫度且0.001MPa～1000MPa的壓力下進行0.1秒至48小時期間之熱黏著層者。

27.一種層合物（IV）的製造方法，其特徵爲以被處理物層（D）、有機物保護層（E）、具有玻璃轉移溫度200℃以上特性之全芳香族聚亞胺薄膜所成的基材（A）、及無機材料（B）的順序層合而熱壓著後，對D層的暴露面進行薄葉化處理作爲D'層，得到D'層、E層、A層及B層所成之層合物（III）後，剝離E層與A層之界面，得到D'層與E層所成之層合物（IV）。

28.如申請專利範圍第27項之層合物（IV）的製造方法，其中基材（A）與無機材料（B）之間更設有具有玻璃轉移溫度爲200℃～500℃特性之全芳香族聚醯胺所成的熱黏著層（C）。

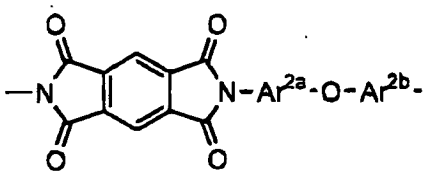
29.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中該基材（A）可含有下述式（1）所示的結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成之聚合物所成者，



...(1)

Ar^1表示可含有非反應性取代基之1,4-伸苯基。

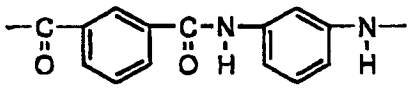
30.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中該基材（A）爲30～70莫耳%的該式（1）所示之結構單位、及70～30莫耳%的下述式（2）所示之結構單位所成之全芳香族聚亞胺所成的薄膜所成者，



...(2)

〔Ar^{2a} 及 Ar^{2b} 表示各自獨立之可含非反應性取代基之碳數6以上20以下的芳香族基〕。

31.如申請專利範圍第28項之層合物（IV）的製造方法，其中全芳香族聚醯胺所成之熱黏著層（C）爲下述式（3-1）



...(3-1)

所示的結構單位所成。

32.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中被處理物層（D）爲施予含有雜質導入的電路零件形成步驟之半導體基板，且無機材料（B）爲保持基板，經由研磨 D 層的暴露面使其變薄之加工處理形成薄葉化半導體基板（D'層）後，剝離有機物保護層（E）與基材（A）之界面，得到半導體基板（D'層）與有機物保護層（E）所成之半導體零件用的層合物。

33.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中剝離 E 層與 A 層之界面的方法爲將層合物浸漬於液體中，液體浸透於 E 層與 A 層之界面後，

急速加熱至液體的沸點以上，氣化浸透於界面的液體。

34.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中剝離E層與A層之界面的方法爲將層合物浸漬於水中，將水浸透於E層與A層之界面後，冷卻至0℃以下使浸透於界面的水凝固後剝離。

35.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中剝離E層與A層之界面的方法爲將層合物的厚度方向上產生30～800℃溫度差而剝離E層與A層之界面。

36.如申請專利範圍第27項或第28項之層合物（IV）的製造方法，其中剝離E層與A層之界面的方法爲將層合物浸漬於pH值爲8～14的鹼性溶液中，使A層浸透於鹼性溶液而剝離E層與A層之界面。