



(21)申請案號：113113470 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) C08K5/1515 (2006.01)  
C09J179/08 (2006.01) H01L21/683 (2006.01)

(30)優先權：2023/04/12 日本 2023-064828

(71)申請人：日商 P I 技術研究所股份有限公司 (日本) PI R&D CO., LTD. (JP)  
日本  
大陸商合肥漢之和新材料科技有限公司 (中國大陸) HEFEI HANZHIHE MATERIAL  
SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)  
中國大陸

(72)發明人：鈴木鐵秋 SUZUKI, TETSUAKI (JP)；黑澤稻太郎 KUROSAWA, INATARO (JP)；  
滕超 TENG, TIM (CN)；孟祥虎 MENG, TIGER (CN)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 36 頁

## (54)名稱

聚醯亞胺樹脂及黏著薄膜

## (57)摘要

本發明之目的在於提供一種聚醯亞胺樹脂，其於用於半導體或電子零組件製造用黏著薄膜之情形時，即便於高溫下揮發分之產生亦較少，於低溫下具有良好之黏著性，亦能夠於常溫下層壓，通過高溫熱處理步驟後之接着力合適，其後，能夠於常溫下容易且無糊劑殘留地進行再剝離，各步驟中之翹曲亦較少，能夠防止模製溢料。

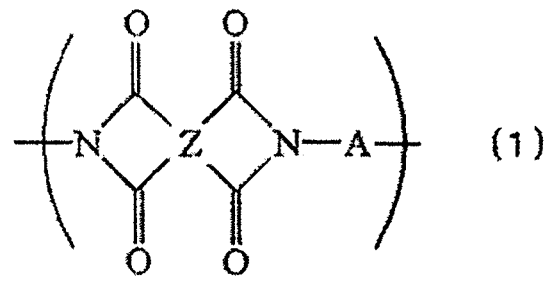
本發明提供一種聚醯亞胺樹脂，其係具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，且具有包含聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基之重複單位。又，本發明提供一種黏著薄膜，其係將包含上述聚醯亞胺樹脂之樹脂組成物積層於耐熱性薄膜之至少單面而成。

An object of the present invention is to provide a polyimide resin which generates little volatile component even at high temperature, has good adherence at low temperature, can be subjected to laminating at ordinary temperature, has proper adhesiveness after being passed through a heat treatment step at high temperature, can be then easily detached at ordinary temperature without adhesive transfer, causes little warping at each step, and can prevent mold flash, when used as an adhesive film for producing a semiconductor or electronic parts.

The present invention provides a solvent-soluble polyimide resin having a cyclic imide structure, which polyimide resin has repeating units including a diamine residue of a polysiloxane-type diamine, and a diamine residue having an anilide group and/or a diamine residue having a carboxyl group. The present invention also provides an adhesive film which is produced by laminating a resin composition containing the polyimide resin on at least one side of a heat-resistant film.

特徵化學式：

[化1]



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂及黏著薄膜

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN AND ADHESIVE FILM

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種聚醯亞胺樹脂，其於用於半導體或電子零組件製造用黏著薄膜之情形時，即便於高溫下揮發分之產生亦較少，於低溫下具有良好之黏著性，亦能夠於常溫下層壓，通過高溫熱處理步驟後之接著力合適，其後，能夠於常溫下容易且無糊劑殘留地進行再剝離，各步驟中之翹曲亦較少，能夠防止模製溢料。

本發明提供一種聚醯亞胺樹脂，其係具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，且具有包含聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基之重複單位。又，本發明提供一種黏著薄膜，其係將包含上述聚醯亞胺樹脂之樹脂組成物積層於耐熱性薄膜之至少單面而成。

### 【英文】

An object of the present invention is to provide a polyimide resin which generates little volatile component even at high temperature, has good adherence at low temperature, can be subjected to laminating at ordinary temperature, has proper adhesiveness after being passed through a heat treatment step at high temperature, can be then easily detached at ordinary temperature without adhesive transfer, causes

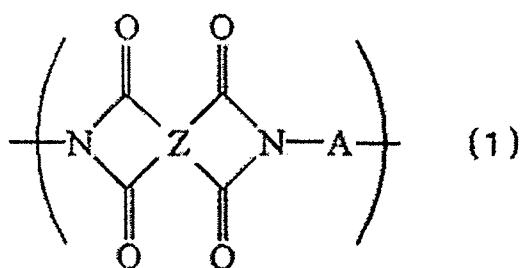
little warping at each step, and can prevent mold flash, when used as an adhesive film for producing a semiconductor or electronic parts.

The present invention provides a solvent-soluble polyimide resin having a cyclic imide structure, which polyimide resin has repeating units including a diamine residue of a polysiloxane-type diamine, and a diamine residue having an anilide group and/or a diamine residue having a carboxyl group. The present invention also provides an adhesive film which is produced by laminating a resin composition containing the polyimide resin on at least one side of a heat-resistant film.

【指定代表圖】 無

【特徵化學式】

[化1]



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂及黏著薄膜

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN AND ADHESIVE FILM

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可適宜地使用作為半導體或電子零組件製造用之耐熱性黏著劑之聚醯亞胺樹脂。更詳細而言，係關於一種於製造半導體封裝時貼附於半導體元件搭載基板而使用之半導體或電子零組件製造用之聚醯亞胺樹脂、包含其之樹脂組成物、黏著劑及黏著薄膜。

### 【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電子機器之小型化、輕量化之要求提高，對於內藏於其中之電子零組件亦要求小型化、高密度安裝化。因此，作為半導體封裝開發出各種形態。例如，作為面陣列安裝型封裝，有大幅縮小了球柵陣列(BGA, Ball Grid Array)之尺寸之晶片尺寸封裝(CSP, Chip Size Package)。該CSP中，方形扁平無引腳封裝(QFN, Quad Flat Non-leaded Package)係出於使用引線之四方扁平封裝(QFP, Quad Flat Package)之小型化、低高度化之目的被開發出，係使用電極墊代替引線作為連接用端子之封裝。QFN由於在密封區域中有外引線部，因此有導致密封樹脂包裹之模製溢料之異常之問題。為了解決該問題，有效的是於樹脂密封時藉由黏著薄膜來保護引線框架之外引線部。基於此種觀點，提出有用於QFN等半導體封裝之各種黏著薄膜。

【0003】 此種黏著薄膜通常藉由在耐熱性薄膜上設置各種黏著劑層而製造。作為耐熱性薄膜，提出有聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯、聚苯硫醚、聚砒、聚醚砒等，作為黏著劑層之樹脂，

提出有丙烯酸系、聚矽氧系、聚醯胺系、聚醯亞胺系等之樹脂。黏著劑層由於在晶粒黏著、打線接合、樹脂密封等之加熱步驟中被加熱至高溫後，從引線框架剝離，因此要求不僅解決模製溢料，還解決對各程序之適配性、糊劑殘留及翹曲，為此已提出有各種黏著劑層。

【0004】 例如，專利文獻1中揭示有以下聚醯亞胺樹脂成為對於半導體安裝材料之薄膜狀接著劑，上述聚醯亞胺樹脂中，主要之胺成分包含二胺基矽氧烷化合物、及2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷或1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯，該聚醯亞胺樹脂可溶於有機溶劑，且玻璃轉移溫度為100~150℃。

【0005】 又，專利文獻2中揭示有以下樹脂組成物成為能夠於製造電子裝置時使用之耐熱性黏著劑，上述樹脂組成物含有聚醯亞胺系樹脂及羥甲基系化合物，且上述聚醯亞胺系樹脂之二胺殘基為聚矽氧烷系二胺之殘基及具有羥基之芳香族二胺之殘基。專利文獻2中記載有當聚醯亞胺樹脂中具有羥基之芳香族二胺之殘基、或樹脂組成物中之羥甲基系化合物之任一者不存在時，在300℃處理後與屬於基材之聚醯亞胺薄膜之接著力會大幅提昇，而於室溫下無法剝離(段落0098)。

【0006】 進而，專利文獻3中揭示有以下黏著薄膜成為半導體或電子零組件製造用之黏著薄膜，上述黏著薄膜具有耐熱性薄膜及黏著劑層，且黏著劑層包含聚醯亞胺共聚合體，該聚醯亞胺共聚合體在所有二胺殘基中含有30~100莫耳%之聚矽氧烷系二胺殘基。

【0007】 於專利文獻2及3中，藉由以下方式進行完全醯亞胺化，即，合成聚醯胺酸，將包含聚醯胺酸之樹脂組成物塗佈於玻璃基板或聚醯亞胺薄膜等基材上後，加熱至250℃。

然而，使用專利文獻1～3中所記載之聚醯亞胺樹脂之黏著薄膜存在以下問題，即，於高溫下之加熱步驟後將黏著劑層從引線框架剝離時，因條件而產生糊劑殘留。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0008】**

[專利文獻1]日本專利特開2004-277619號公報

[專利文獻2]國際公開第2014/050878號公報

[專利文獻3]日本專利特開2020-136600號公報

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

**【0009】** 如上所述，半導體製造用之高耐熱性黏著樹脂或黏著薄膜所要求之特性係高溫下之耐熱性、低分解性、常溫下之層壓性、高溫熱處理後於常溫下之再剝離性、及各步驟中之低翹曲性等。作為滿足該要求之樹脂，對如上所述之各種聚醯亞胺樹脂進行了研究，但尚不存在充分具備該等所有特性之聚醯亞胺樹脂。尤其是，難以找到能夠解決於高溫下之加熱步驟後剝離黏著劑層時之糊劑殘留之問題之聚醯亞胺樹脂。又，還存在以下問題，即，當於將包含聚醯胺酸之樹脂組成物塗佈於玻璃基板或聚醯亞胺薄膜等基材上後，加熱至250℃等高溫以進行完全醯亞胺化時，會產生脫水收縮反應，因此黏著薄膜發生捲曲。

**【0010】** 鑒於此種狀況，本發明之目的在於提供一種具有環狀醯亞胺構造之聚醯亞胺樹脂、使用其之樹脂組成物、黏著薄膜及其製造方法，上述具有環狀醯亞胺構造之聚醯亞胺樹脂即便於250℃以上之高溫下亦較少因分解等產生揮發分，於低溫下具有良好之黏著性，亦能夠於常溫下

層壓，通過高溫熱處理步驟後之接著力合適，其後，能夠於常溫下容易且無糊劑殘留地進行再剝離，且各步驟中之翹曲亦較少，能夠防止模製溢料。

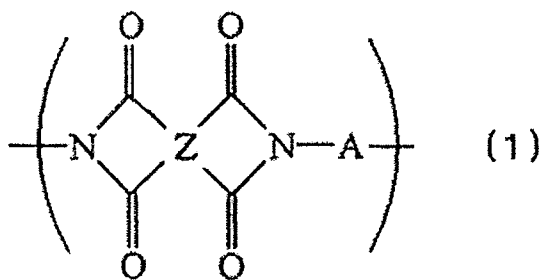
(解決問題之技術手段)

【0011】 本發明人等為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果發現，藉由使用具有四羧酸二酐殘基、聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基之共聚合體作為具有環狀醯亞胺構造之聚醯亞胺樹脂，可獲得提供適宜之黏著性及再剝離性之具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂。並且發現，藉由使用包含此種樹脂之樹脂組成物，可解決上述課題，可提供一種兼具高溫下之耐熱性、低分解性、常溫下之層壓性、高溫熱處理後於常溫下之再剝離性、及各步驟中之低翹曲性全部之半導體或電子零組件製造用黏著劑、及使用其之黏著薄膜，從而完成了本發明。

【0012】 亦即，本發明提供一種聚醯亞胺樹脂，其特徵在於，其係具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，且具有下述通式(1)所表示之重複單位。

【0013】

[化1]



【0014】 (式中，Z為四羧酸二酐殘基，A為聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基)

【0015】 又，本發明提供一種樹脂組成物，其特徵在於，其係含有上述本發明之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑。

又，本發明提供一種半導體或電子零組件製造用黏著劑，其包含上述本發明之聚醯亞胺樹脂。

進而，本發明提供一種半導體或電子零組件製造用黏著薄膜，其係將上述本發明之樹脂組成物積層於耐熱性薄膜之至少單面而成。

(對照先前技術之功效)

【0016】 藉由本發明，可提供一種聚醯亞胺樹脂、包含其之樹脂組成物、黏著劑、及黏著薄膜，該聚醯亞胺樹脂即便於250℃以上之高溫下亦較少因分解等產生揮發分，於低溫下具有良好之黏著性，亦能夠於常溫下層壓，通過高溫熱處理步驟後之接著力合適，其後，能夠於常溫下容易且無糊劑殘留地進行再剝離，且各步驟中之翹曲亦較少，能夠防止模製溢料。進而，由於使用具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，故而於黏著薄膜之製造步驟中無需用於醯亞胺化之加熱步驟，而可提供一種生產性較高之製造程序。

### 【實施方式】

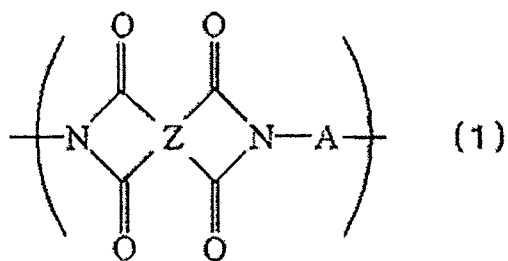
#### 【0017】

#### [聚醯亞胺樹脂]

本發明之聚醯亞胺樹脂係具有下述通式(1)所表示之重複單位、且具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂。於本發明中，「環狀醯亞胺構造」係指醯亞胺基形成環之構造。又，本發明中之「溶劑可溶性」之用語係針對在合成聚醯亞胺時使用之有機極性溶媒、及在後述之樹脂組成物中用於稀釋聚醯亞胺樹脂之有機溶劑使用之用語，其意味著於100 g之溶劑中溶解5 g以上之聚醯亞胺樹脂。

【0018】

[化2]



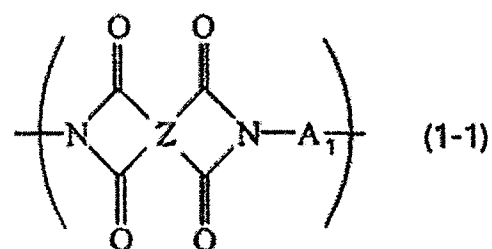
【0019】 (式中，Z為四羧酸二酐殘基，A為聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基)

【0020】 上述通式(1)所表示之重複單位至少具有四羧酸二酐殘基(Z)及二胺殘基(A)，二胺殘基(A)係聚矽氧烷系二胺之二胺殘基(A<sub>1</sub>)、以及具有醯苯胺基之二胺殘基(A<sub>2</sub>)及/或具有羧基之二胺殘基(A<sub>3</sub>)。

亦即，本發明之聚醯亞胺樹脂之特徵在於，其係包含二胺殘基(A)為聚矽氧烷系二胺之二胺殘基(A<sub>1</sub>)之下述重複單位(1-1)，且包含二胺殘基(A)為具有醯苯胺基之二胺殘基(A<sub>2</sub>)之下述重複單位(1-2)、或二胺殘基(A)為具有羧基之二胺殘基(A<sub>3</sub>)之下述重複單位(1-3)之聚合體。

【0021】

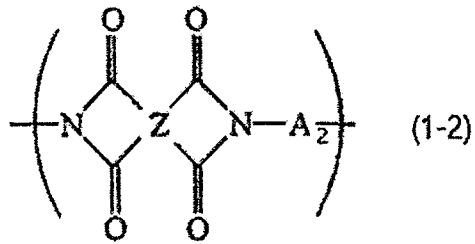
[化3]



【0022】 (式中，Z為四羧酸二酐殘基，A<sub>1</sub>為聚矽氧烷系二胺之二胺殘基)

【0023】

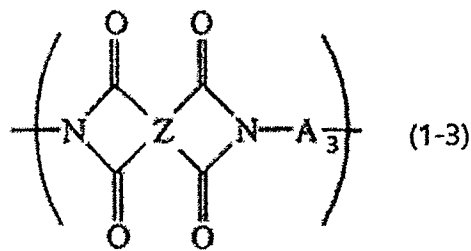
[化4]



【0024】 (式中，Z為四羧酸二酐殘基，A<sub>2</sub>為具有醯苯胺基之二胺殘基)

【0025】

[化5]



【0026】 (式中，Z為四羧酸二酐殘基，A<sub>3</sub>為具有羧基之二胺殘基)

【0027】 本發明之聚醯亞胺樹脂可為無規地包含上述重複單位(1-1)、以及重複單位(1-2)及/或重複單位(1-3)之無規共聚合體，亦可為包含使上述重複單位(1-1)~重複單位(1-3)之僅一部分先聚合所得之構造之嵌段聚合體。

【0028】 如後文所詳細說明，包含本發明之聚醯亞胺樹脂之樹脂組成物可適宜地使用作為半導體或電子零組件製造用之耐熱性黏著劑。藉由將構成本發明之聚醯亞胺樹脂之二胺殘基(A)設為如上所述之特定構造，積層於耐熱性薄膜上之黏著劑層可兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性(無糊劑殘留)。於使用具有除羧基及醯苯胺基以外之官能基之二胺殘基之情形時，難以兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性。

**【0029】**

(四羧酸二酐殘基)

作為四羧酸二酐殘基(Z)，較佳為包含芳香族四羧酸二酐之殘基。作為芳香族四羧酸二酐之具體例，可列舉：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'-二苯醌四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基醌四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯醌四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基亞砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醌四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基亞甲基四羧酸二酐、4,4'-亞異丙基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、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可單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，均苯四甲酸二酐等單環式之酸二酐可藉由升高熱減少溫度而提高耐熱性，故而較佳。

**【0030】**

(二胺殘基)

通式(1)中之二胺殘基(A)係聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基。

構成聚矽氧烷系二胺之二胺殘基之聚矽氧烷系二胺並無特別限定，較佳為下述通式(2)所表示之聚矽氧烷系二胺。

**【0031】**

[化6]



【0032】 式(2)中， $n$ 為自然數，且為1~150之整數。 $n$ 較佳為5~50，進而較佳為7~15。 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 為相同或互不相同，表示碳數1~40之仲烷基或仲苯基。 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 較佳為碳數1~10之仲烷基或仲苯基，進而較佳為碳數2~5之仲烷基。 $\text{R}_3\sim\text{R}_6$ 為相同或互不相同，表示碳數1~40之烷基、苯基或苯氧基。 $\text{R}_3\sim\text{R}_6$ 較佳為碳數1~10之烷基或苯氧基，進而較佳為碳數1~5之烷基。

【0033】 作為通式(2)所示之聚矽氧烷系二胺之具體例，可列舉： $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二乙基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二丙基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二丁基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二苯氧基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(2-胺基乙基)聚二甲基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(2-胺基乙基)聚二苯氧基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(4-胺基丁基)聚二甲基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(4-胺基丁基)聚二苯氧基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(5-胺基戊基)聚二甲基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(5-胺基戊基)聚二苯氧基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(4-胺基苯基)聚二甲基矽氧烷、 $\alpha,\omega$ -雙(4-胺基苯基)聚二苯氧基矽氧烷等，其中，就黏著性、反應性及反應溶劑溶解性之平衡優異之方面而言，較佳為 $\alpha,\omega$ -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷。上述通式(2)所表示之聚矽氧烷系二胺可單獨使用，亦可併用兩種以上。

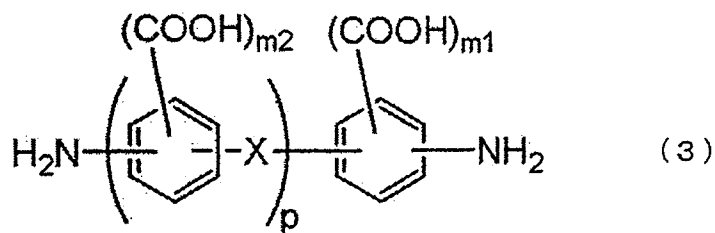
【0034】 從兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性(無糊劑殘留)之觀點而言，聚矽氧烷系二胺之二胺殘基之含量較佳為設為所有二胺殘基之60莫耳%以上、65莫耳%以上、進而68莫耳%以上、尤其是70莫耳%

以上，且較佳為設為97莫耳%以下、95莫耳%以下、進而93莫耳%以下、尤其是90莫耳%以下。若聚矽氧烷系二胺之二胺殘基超過所有二胺殘基之97莫耳%，則有黏著強度增大之傾向，有產生糊劑殘留之可能性。

【0035】 具有羧基之二胺殘基較佳為下述通式(3)所表示之含羧基之芳香族二胺之殘基。

【0036】

[化7]



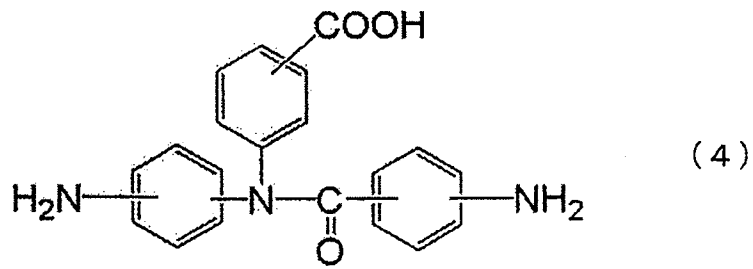
【0037】 式(3)中，X為單鍵、取代或未取代之伸烷基、羰基、醚基，p為0~2之整數，m1為0~4之整數，m2為0~4之整數。但是，於p為0之情形時，m1為1~4之整數。其中，X較佳為單鍵，p較佳為0~1，m1較佳為1~2。

【0038】 作為上述通式(3)所表示之含羧基之芳香族二胺之具體例，可列舉：3,5-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、5,5'-亞甲基雙(2-胺基苯甲酸)、3,5-雙(4-胺基苯氧基)苯甲酸、4,4'-二胺基聯苯-3,3'-二羧酸等。其中，就黏著薄膜通過高溫熱處理步驟後，黏著強度維持合適之值，且於常溫下剝離黏著薄膜時無糊劑殘留之方面而言，較佳為3,5-二胺基苯甲酸或3,4-二胺基苯甲酸等單環式之含羧基之芳香族二胺。

【0039】 又，作為具有羧基之二胺殘基，亦可使用以下所示之(4)或(5)之含羧基之芳香族二胺之殘基。

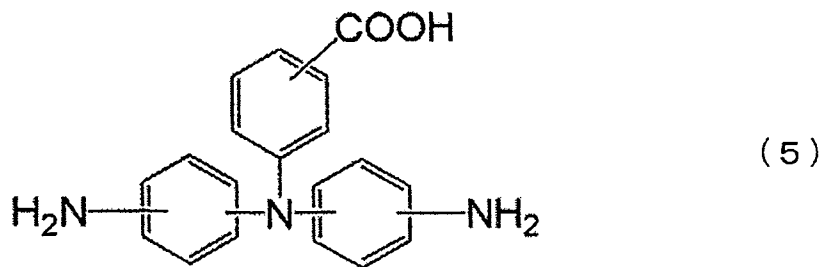
【0040】

[化8]



【0041】

[化9]



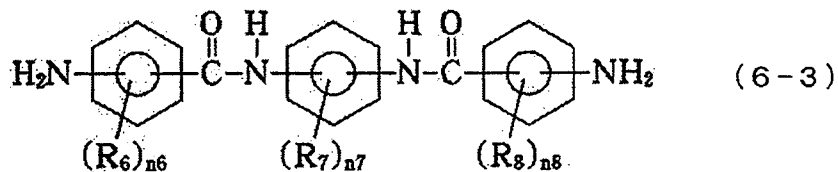
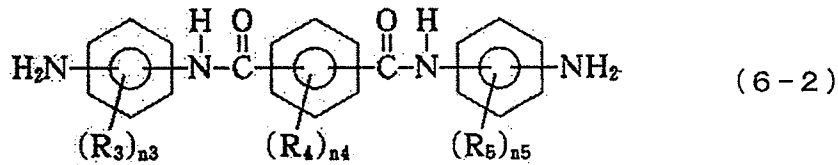
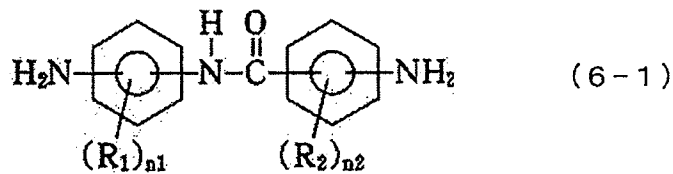
【0042】 於本發明中，從兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性(無糊劑殘留)之觀點而言，含羧基之芳香族二胺所具有之羧基之數較佳為1~5個，更佳為1~3個，進而較佳為1~2個，尤佳為1個。

上述含羧基之芳香族二胺可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0043】 具有醯苯胺基之二胺殘基較佳為下述通式(6-1)~(6-3)所表示之含醯苯胺基之芳香族二胺中之至少一種。

【0044】

[化10]



【0045】 式中， $R_1 \sim R_8$  為相同或互不相同，表示碳數1~10之烷基或碳數1~10之烷氧基，其中，較佳為碳數1~3之烷基或碳數1~3之烷氧基。又， $n_1 \sim n_8$  分別表示0~4之整數，其中，較佳為0~1。

【0046】 作為上述通式(6-1)~(6-3)所表示之含醯苯胺基之芳香族二胺之具體例，可列舉：4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,3'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基對苯二甲醯苯胺、4,4'-二胺基間苯二甲醯苯胺、3,3'-二胺基對苯二甲醯苯胺、3,3'-二胺基間苯二甲醯苯胺、3,4'-二胺基對苯二甲醯苯胺、3,4'-二胺基間苯二甲醯苯胺、2-甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2,2'-二甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2,6-二甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、2,6'-二甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺等。其中，就黏著薄膜通過高溫熱處理步驟後，黏著強度維持合適之值，且於常溫下剝離黏著薄膜時無糊劑殘留之方面而言，較佳為具有苯甲醯苯胺構造者，較佳為上述通式(6-1)所表示之含醯苯胺基之芳香族二胺。上述含醯苯胺基之芳香族二胺可單獨使用，亦可使用兩種以上。

於本發明中，從兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性(無糊劑殘留)之觀點而言，含醯苯胺基之芳香族二胺所具有之醯苯胺基之數較佳為1~3個，更佳為1~2個，進而較佳為1個。

上述含羧基之芳香族二胺及含醯苯胺基之芳香族二胺可併用兩者，亦可使用任一者。

**【0047】** 從兼顧合適之黏著力及剝離時之糊劑殘留性之觀點而言，具有羧基之二胺殘基及具有醯苯胺基之二胺殘基之合計含量較佳為設為所有二胺殘基之3莫耳%以上、5莫耳%以上，進而7莫耳%以上、尤其是10莫耳%以上，且較佳為設為40莫耳%以下、35莫耳%以下、進而32莫耳%以下、尤其是30莫耳%以下。當具有羧基之二胺殘基及具有醯苯胺基之二胺殘基之合計含量未滿3莫耳%時，有產生糊劑殘留之可能性，當超過40莫耳%時，有黏著強度降低之可能性。

於併用上述含羧基之芳香族二胺及含醯苯胺基之芳香族二胺之情形時，聚醯亞胺樹脂中所含之具有羧基之二胺殘基與具有醯苯胺基之二胺殘基之莫耳比較佳為設為9~5:1~5，進而較佳為設為8~6:2~4。

#### **【0048】**

(聚醯亞胺樹脂之合成方法)

溶劑可溶性聚醯亞胺之合成方法只要使用公知之方法即可，並無特別限制，藉由使用大致等量之上述芳香族四羧酸二酐及二胺，於有機極性溶媒中，於觸媒及脫水劑之存在下，以160~200°C反應數小時，可合成溶劑可溶性之聚醯亞胺。

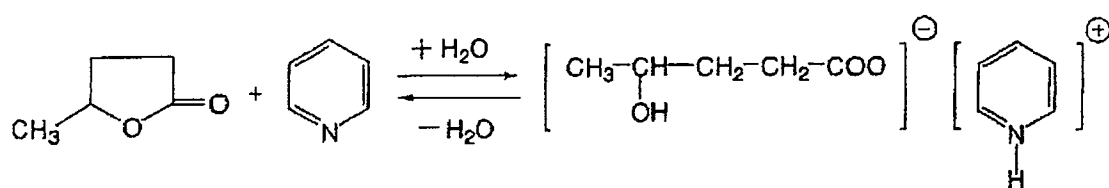
本發明中之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂為共聚合體，於藉由一階段之聚合反應合成聚醯亞胺之情形時，可獲得無規共聚合體，但視需要藉由進行嵌段共聚反應，亦可合成作為嵌段共聚合體之聚醯亞胺樹脂。例如，可

藉由二階段之逐次添加反應來製造，於第一階段由上述芳香族四羧酸二酐及二胺合成聚醯亞胺低聚物，繼而，於第二階段，進而添加芳香族四羧酸二酐及/或二胺，進行縮聚而可製成嵌段共聚聚醯亞胺。

**【0049】** 作為該等反應之觸媒，藉由使用利用內酯之平衡反應之二成分系之酸-鹼觸媒，可促進脫水醯亞胺化反應。具體而言，使用 $\gamma$ -戊內酯及吡啶或N-甲基咪啉之二成分系觸媒(內酯系觸媒)。如下述式所示，隨著醯亞胺化之進行而生成水，所生成之水參與內酯平衡，成為酸-鹼觸媒，而顯示出觸媒作用。

**【0050】**

[化11]



**【0051】** 藉由醯亞胺化反應生成之水係藉由與共存在極性溶媒中之甲苯或二甲苯等脫水劑共沸而被去除至系統外。當反應完成時，溶液中之水被去除，酸-鹼觸媒成為 $\gamma$ -戊內酯及吡啶或N-甲基咪啉，而被去除至系統外。如此，可獲得高純度之聚醯亞胺溶液。

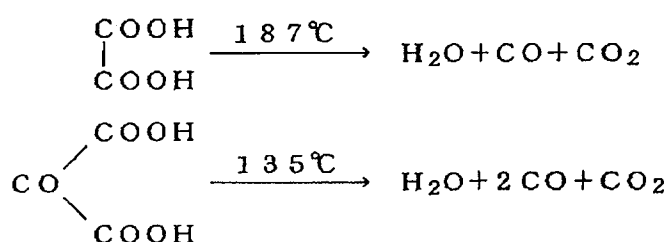
**【0052】** 藉由使用上述包括內酯及鹼之內酯觸媒系之直接醯亞胺化反應所獲得之聚醯亞胺可以溶解於極性溶媒中之溶液之形態獲得，並且，亦可將聚醯亞胺之濃度設為聚醯亞胺樹脂之固形份為10~50重量%之較佳範圍內，因此，可較佳地以其原本之狀態使用所製造之聚醯亞胺溶液。

**【0053】** 作為其他二成分系觸媒，可使用草酸或丙二酸、及吡啶或N-甲基咪啉。於160~200°C之反應溶液中，草酸鹽或丙二酸鹽作為酸觸

媒而促進醯亞胺化反應。觸媒量之草酸或丙二酸殘留於所生成之聚醯亞胺溶劑中。於將該聚醯亞胺溶液塗佈於基材後，加熱至200℃以上，進行脫溶媒而製膜時，殘存於聚醯亞胺中之草酸或丙二酸係如下述式所示發生熱分解，以氣體之形式被去除至系統外。草酸-吡啶系觸媒之活性較戊內酯-吡啶系觸媒強，可於短時間內生成高分子量之聚醯亞胺。

**【0054】**

[化12]



**【0055】** 作為用於合成溶劑可溶性聚醯亞胺之有機極性溶媒，從聚醯亞胺共聚合體或聚醯亞胺樹脂之溶解性及保存穩定性之觀點而言，較佳為使用二醇醚系溶媒、醯胺系極性溶媒、酮系溶媒。

**【0056】** 作為二醇醚系溶媒，具體而言，可列舉：丙二醇單第三丁醚、乙二醇單第三丁醚、丙二醇單正丁醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單丙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丙醚、二丙二醇二正丁醚、二丙二醇二第三丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單正丁醚、三丙二醇單甲醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單丙醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚。

**【0057】** 作為醯胺系極性溶媒，具體而言，可列舉：N-甲基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉。作為酮系溶媒，具體而言，可列舉環己酮。該等有機極性溶媒可單獨使用，

亦可混合兩種以上使用。其中，二醇醚系溶媒能夠提高合成之聚醯亞胺樹脂溶液之保存穩定性，故而較佳。

**【0058】** 藉由以上之方法，可以高純度合成具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂。由於所獲得之聚醯亞胺樹脂具有環狀醯亞胺構造，故而無需如聚醯胺酸般，在塗佈於基材上後，加熱至250℃等高溫以進行完全醯亞胺化，因此可避免黏著薄膜發生變形之問題，且由於省略高溫下之加熱步驟，故而可提供生產性較高之程序。

所獲得之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之分子量以聚苯乙烯換算之重量平均分子量計為1萬～20萬。該重量平均分子量之範圍內之聚醯亞胺樹脂可達成良好之溶劑可溶性、膜物性及絕緣性。

#### **【0059】**

##### [樹脂組成物]

含有以上述之方式製造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及有機溶劑之樹脂組成物可適宜地使用作為半導體或電子零組件製造用之耐熱性黏著劑。本發明之樹脂組成物係將聚醯亞胺樹脂例如以其固形份成為10～50重量%之方式溶解於有機溶劑中所得之溶液狀態之樹脂組成物。作為樹脂組成物中所含之有機溶劑，可直接使用上述之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之合成中所使用之有機極性溶媒。藉由直接將溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之合成方法中所使用之有機溶媒作為樹脂組成物之有機溶劑，可容易地獲得將聚醯亞胺樹脂以固形份成為10～50重量%之方式溶解於上述有機極性溶媒中所得之溶液之狀態之樹脂組成物。

**【0060】** 作為樹脂組成物中所含之有機溶劑，其中，若單獨使用環己酮或將環己酮與其他有機溶劑混合使用，則可降低塗敷時之乾燥溫度，

可於低溫(160~180°C)下一定程度地減少乾燥步驟中之殘留溶劑量，故而較佳。

於使用環己酮作為有機溶劑之情形時，樹脂組成物中所含之有機溶劑中之環己酮之比例通常為20~60體積%，較佳為30~50體積，更佳為35~45體積%。於樹脂組成物中將環己酮與其他有機溶劑組合之情形時之其他有機溶劑較佳為三乙二醇二甲醚等二醇醚系溶媒。例如，藉由以8:2~4:6、較佳為7:3~5:5之比例併用三乙二醇二甲醚等二醇醚系溶媒及環己酮等酮系溶媒(體積比)，有單體溶解性、乾燥溫度之降低及穩定性全部變得良好之優點。再者，樹脂組成物中所含之有機溶劑並不限定於上述者，亦可使用其他有機溶劑。

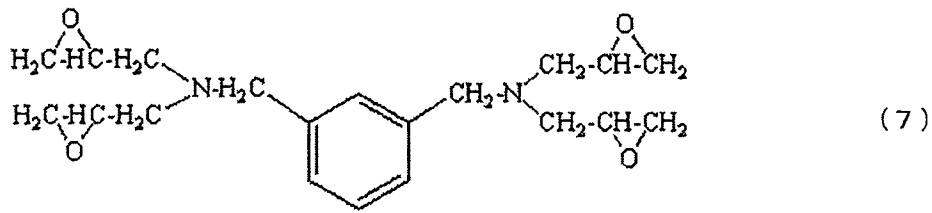
#### 【0061】

(環氧化合物)

從調整黏著強度之觀點而言，本發明之樹脂組成物較佳為包含環氧化合物。環氧化合物並無特別限定，可根據與聚醯亞胺樹脂組成物之相容性來選擇。作為環氧化合物，可使用例如酚系酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、含有三吡啶骨架之環氧樹脂、含有萸骨架之環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、結晶性環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂等，亦可使用該等之高分子環氧樹脂。其中，從反應性之觀點而言，較佳為使用多官能環氧化合物，尤其是宜為下述通式(7)所表示之單環式4官能環氧化合物(N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-苯二(甲胺))。

#### 【0062】

[化13]



【0063】 樹脂組成物中之環氧化合物之含量相對於溶劑可溶性聚醯亞胺100重量份(固形份)，較佳為1重量份(固形份)以上，較佳為2重量份以上，進而較佳為3重量份以上，尤佳為4重量份以上，且較佳為10重量份以下、9重量份以下、8重量份以下，進而較佳為7重量份以下，尤佳為6重量份以下。

#### 【0064】

(其他添加物)

亦可於本發明之樹脂組成物中添加界面活性劑、矽烷偶合劑、均染劑等，以改善黏著性、耐熱性、塗敷性等特性。於因樹脂組成物之組成而擔心在塗敷時顯示出輕微之排斥傾向之情形時，可添加均染劑，但均染劑並非達成本發明之效果之必須成分。又，本發明之樹脂組成物可含有無機微粒子。藉由含有無機微粒子，可提高樹脂組成物之耐熱性、尺寸穩定性，調整黏著性。作為無機微粒子之具體例，可列舉：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，其中，較佳為二氧化矽。樹脂組成物中之無機粒子之含量相對於聚醯亞胺樹脂100重量份(固形份)，較佳為2~70重量份，較佳為5~40重量份，最佳為7~20份。

#### 【0065】

[黏著薄膜]

上述樹脂組成物係作為聚醯亞胺系黏著劑積層於耐熱性薄膜之至少單面，藉此於耐熱性薄膜之表面上形成黏著劑層，形成具有耐熱性薄膜及黏著劑層之黏著薄膜。

### (耐熱性薄膜)

耐熱性薄膜係可於如晶粒黏著、打線接合、樹脂密封、回焊等之加熱步驟之高溫程序中使用之絕緣性塑膠薄膜。具體而言，可列舉：聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜等之塑膠薄膜，從耐熱性之觀點而言，較佳為聚醯亞胺薄膜。

為了提高樹脂組成物對耐熱性薄膜之黏著性，較佳為對耐熱性薄膜進行電漿處理或電暈處理等表面處理(粗面化處理)。作為用於電漿處理之電漿氣體，可使用氧氣、氮氣、水、二氧化碳、氫氣、或該等之混合物等。

### 【0066】

### (黏著劑層)

本發明之黏著薄膜可藉由以下方法製作，即，在耐熱性薄膜上直接或隔著底塗層塗佈樹脂組成物，而形成黏著劑層。作為將本發明之樹脂組成物塗佈於耐熱性薄膜之方法，可列舉：旋轉塗佈機、輥式塗佈機、缺角輪塗佈機、凹版印刷、網版印刷、狹縫式模具塗佈機等。塗佈樹脂組成物後於100~150℃下使其乾燥，之後於160~240℃下連續或斷續地進行2分鐘~1小時之熱處理，藉此可獲得黏著性及耐熱性良好之黏著劑層。

於本發明中，可將樹脂組成物於玻璃基板等上直接塗佈及乾燥而形成黏著劑層。作為塗佈於玻璃基板等之方法，可列舉：旋轉塗佈機、網版印刷、凹版塗佈機、狹縫式模具塗佈機、棒式塗佈機等方法。

### 【0067】

黏著劑層較佳為自30℃升溫至300℃時之重量減少率為0.8%以下，更佳為0.5%以下，進而較佳為0.3%以下。若重量減少率大於0.8%，則於半導體製造步驟中有發生半導體元件搭載基板之污染、或打線接合之接合不良等之可能性。

黏著劑層之厚度較佳為2~30  $\mu\text{m}$ ，更佳為3~20  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為4~10  $\mu\text{m}$ 。於黏著劑層之厚度未滿2  $\mu\text{m}$ 之情形時，可能會難以追隨於半導體元件搭載基板表面之凹凸。因此，無法於黏著劑與例如屬於半導體元件搭載基板之引線框架之間進行填充，而容易發生模製溢料。於黏著劑層超過30  $\mu\text{m}$ 之情形時，可能會導致於打線接合時導線接合不良，並且亦有對引線框架或密封樹脂之黏著力增加，導致再剝離步驟中之作業性變差之虞。

#### 【0068】

本發明之黏著劑層之玻璃轉移溫度通常為 $-10^{\circ}\text{C}$ 以上、 $-8^{\circ}\text{C}$ 以上、 $-5^{\circ}\text{C}$ 以上、 $-3^{\circ}\text{C}$ 以上，且較佳為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下、進而 $30^{\circ}\text{C}$ 以下、尤其是 $25^{\circ}\text{C}$ 以下。若玻璃轉移溫度超過 $40^{\circ}\text{C}$ ，則於將作為被黏著體之基材層壓至使用本發明之樹脂組成物所形成之黏著劑層時，有無法獲得良好之黏著性之可能性。又，雖然玻璃轉移溫度之下限值不會影響本發明之效果，但若過低，則黏著性有變得過高之可能性。本發明中之「良好之黏著性」係表示具有於常溫下將上述黏著層薄膜層壓於基材時基材不會自然剝落之程度以上之接著力。具體而言，表示於以 $90^{\circ}$ 之剝離角度、10 mm/分鐘剝離作為被黏著體之基材時，具有5 g/cm以上之黏著力。於欲提高對該被黏著體之初始剝離強度之情形時，亦可藉由升高層壓溫度來實現。

#### 【0069】

通常，當包含聚醯亞胺系黏著劑之黏著劑層經過高溫熱處理步驟時，黏著強度會增加，但包含本發明之聚醯亞胺樹脂之黏著劑雖於最初之 $150^{\circ}\text{C}$ 左右之熱處理後，黏著強度有所增加，但在其後之追加之高溫熱處理( $150^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ )後之黏著強度之變化較少。亦即，本發明之聚醯亞胺樹脂由於在重複單位中具有含有特定構造之二胺殘基，因此可對黏著劑層

賦予並維持合適之黏著力。此時之合適之黏著強度通常為5~400 g/cm，較佳為8~300 g/cm，進而較佳為10~200 g/cm。進而，於欲將該黏著強度降低至適宜值之情形時，可藉由添加環氧化合物或無機微粒子(填料)來調整。

### 【0070】

(黏著薄膜)

本發明之黏著薄膜適合作為半導體製造用之黏著薄膜。具體而言，由於本發明之黏著薄膜具有上述之包含具有特定之二胺殘基之聚醯亞胺樹脂之黏著劑層，故而可於常溫(5~35°C)下貼附於半導體元件搭載基板。又，藉由使用本發明之特定之聚醯亞胺樹脂，從而對於半導體製造步驟中之晶粒黏著步驟、打線接合步驟、覆晶步驟、再配線層形成步驟、及樹脂密封步驟等中之熱歷程，分解、劣化等變化較少，表現出穩定之黏著力。進而，藉由使用本發明之特定之聚醯亞胺樹脂，而於密封後從半導體元件搭載基板剝離時，不易於半導體元件搭載基板面產生糊劑殘留。

【0071】 又，本發明之黏著薄膜由於對於熱歷程，分解、劣化等變化較少，故而亦適合作為電子零組件製造用之黏著薄膜，亦可適宜地於使用回焊等高溫程序之電子零組件之製造步驟中使用。

【0072】 本發明之黏著薄膜亦可將能夠剝離之保護薄膜(絕緣薄膜)預先層壓於黏著劑層之表面，以保護黏著劑層或防止黏連。於此情形時，作為保護薄膜，可使用聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯等塑膠薄膜、鋁箔、銅箔等金屬箔、或塑膠薄膜與金屬箔之積層薄膜等任意者。又，亦可預先藉由聚矽氧系或氟系等脫模劑對保護薄膜之表面進行脫模處理，以容易將保護薄膜剝離。

【0073】於使用本發明之黏著薄膜作為黏著劑轉印薄膜之情形時，可根據目的對耐熱性薄膜之單面或兩面實施脫模處理。作為脫模處理，較佳為塗敷聚矽氧樹脂、氟系樹脂等之處理。

【0074】本發明之黏著薄膜可用以貼附於搭載半導體或電子零組件之半導體元件搭載基板。作為半導體元件搭載基板，可列舉：引線框架、印刷電路基板、晶圓、及晶圓扇外型晶圓級封裝(FOWLP)用密封樹脂基板等。半導體元件係指半導體及電子零組件。半導體元件例如可經由晶粒黏著薄膜搭載於引線框架，或者藉由覆晶連接及其後之回焊程序搭載於印刷電路基板。又，關於半導體元件，可如扇外型封裝般，藉由將晶片貼附於本發明之黏著薄膜上，其後將貼附之晶片一次性進行樹脂密封，而將半導體元件搭載於密封樹脂晶圓基板。進而，半導體元件亦包含於晶圓上形成有半導體元件或梳狀電極等之電路之晶圓。

【0075】藉由使用本發明之聚醯亞胺樹脂，例如由於在扇出封裝程序中，在將黏著薄膜從密封樹脂晶圓基板剝離後之露出面不存在糊劑殘留，因此可進行於其露出面形成再配線層之步驟、或對再配線層進行切割之步驟。

#### [實施例]

【0076】以下，基於實施例對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於下述實施例。

#### 【0077】

##### 1. 溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及樹脂組成物之合成

##### (實施例1)

將攪拌器、氮氣導入管、及迪安-斯塔克裝置安裝於玻璃製之可分離式三口燒瓶中。加入聚矽氧烷系二胺KF-8010(官能基當量(g/mol)=425，

信越化學工業公司製造，本發明之通式(2)所表示之聚矽氧烷系二胺)304.08 g(0.358 mol)、均苯四甲酸二酐(以下為PMDA)86.70 g(0.397 mol)、3,5-二胺基苯甲酸(以下為3,5-DABA)6.05 g(0.040 mol)、 $\gamma$ -戊內酯1.99 g(0.020 mol)、吡啶3.14 g(0.040 mol)、三乙二醇二甲醚285 g、環己酮190 g、及甲苯70 g，於室溫下，於氮氣環境下，以180 rpm攪拌30分鐘後，升溫至180°C。反應中，藉由與甲苯共沸而去除水。確認到水之蒸餾去除後，進行6小時加熱攪拌後進行冷卻，添加KL-700(共榮社化學公司製造之均染劑100重量%之產品)1.94重量份，進而冷卻至室溫，藉此獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

#### 【0078】

(實施例2)

於實施例1中，將KF-8010之使用量設為236.13 g(0.278 mol)，將3,5-DABA之使用量設為18.11 g(0.119 mol)，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份40 wt%之黏著性樹脂組成物。

#### 【0079】

(實施例3)

於實施例1中，使用4,4'-二胺基苯甲醯苯胺8.86 g(0.039 mol)代替3,5-DABA，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

#### 【0080】

(實施例4)

於實施例1之樹脂組成物中添加相對於聚醯亞胺樹脂之固形份100重量份為5重量份之N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-苯二(甲胺)，用環己酮進行稀釋，藉此獲得固形份48 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0081】**

(實施例5)

於實施例1之樹脂組成物中添加固形份相對於聚醯亞胺樹脂之固形份100重量份為10重量份之球狀二氧化矽漿體(Admatechs股份有限公司製造，SO-C1(粒徑0.2~0.4  $\mu\text{m}$ )之N-甲基-2-吡咯啉酮(以下為NMP)漿體，50重量%固形份之產品)，用NMP進行稀釋，藉此獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0082】**

(比較例1)

於實施例1中，使用4,4'-亞甲基雙(2-乙基-6-甲基苯胺)11.23 g(0.040 mol)代替3,5-DABA，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0083】**

(比較例2)

將攪拌器、氮氣導入管、及迪安-斯塔克裝置安裝於玻璃製之可分離式三口燒瓶中。加入KF-8010 245.01 g(0.288 mol)、PMDA 62.87 g(0.288 mol)、戊內酯1.44 g(0.014 mol)、吡啶2.28 g(0.029 mol)、NMP 553 g、及甲苯70 g，於室溫下，於氮氣環境下，以180 rpm攪拌30分鐘後，升溫至180 $^{\circ}\text{C}$ 。反應中，藉由與甲苯共沸而去除水。確認到水之蒸餾去除後，進行6小時之加熱攪拌後進行冷卻，添加KL-700(共榮社化學公司製造之調平劑100重量%之產品)1.94重量份，進而冷卻至室溫，藉此獲得固形份35 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0084】**

(比較例3)

於實施例1中，使用1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯11.62 g(0.040 mol)代替3,5-DABA，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0085】**

(比較例4)

於實施例1中，使用4,4'-二胺基二苯醚7.96 g(0.040 mol)代替3,5-DABA，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0086】**

(比較例5)

於實施例1中，使用3,3'-二胺基二苯甲酮8.44 g(0.040 mol)代替3,5-DABA，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得固形份45 wt%之黏著性樹脂組成物。

**【0087】**

## 2. 聚醯亞胺樹脂組成物及黏著薄膜之特性評價

藉由旋轉塗佈機，將實施例1~5及比較例1~5中合成之黏著性樹脂組成物以黏著層之厚度成為8  $\mu\text{m}$ 之方式塗敷於日本不鏽鋼標準(SUS, Steel Use Stainless)板上，其後，對於實施例1~4及比較例1、3~5之樹脂，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於180°C下乾燥20分鐘，對於實施例5及比較例2之樹脂，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於220°C下乾燥20分鐘。以此方式變更乾燥條件之原因在於，即便於實施例與比較例中使用沸點不同之溶劑之情形時，亦使殘留溶劑量一致，此種乾燥條件之變更不會對黏著薄膜之特性產生影響。

**【0088】**

### (1)玻璃轉移溫度Tg(°C)

藉由切割機等切取上述乾燥後所獲得之黏著層之樹脂，將約10 mg裝入鋁製標準容器，用示差掃描熱量計DSC進行測定，根據所獲得之DSC曲線之反曲點求出玻璃轉移溫度(°C)。於80°C下進行30分鐘之預乾燥後，以10°C/分鐘之升溫速度進行測定。

#### 【0089】

### (2)熱重量減少率(%)

藉由切割機等切取上述乾燥後所獲得之黏著層之樹脂，將約15 mg之樹脂裝入鋁製標準容器，用熱重量分析裝置TG-DTA進行測定。測定條件係以5°C/分鐘之升溫速度升溫至400°C，測定30~300°C之重量減少率(%)。

【0090】 繼而，藉由旋轉塗佈機，將實施例1~5及比較例1~5中合成之樹脂組成物以黏著層之厚度成為8 μm之方式塗敷於厚度50 μm之聚醯亞胺薄膜上，其後，對於實施例1~4及比較例1、3~5之樹脂，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於180°C下乾燥20分鐘，對於實施例5及比較例2之樹脂，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於220°C下乾燥20分鐘，從而獲得黏著薄膜。對於實施例1~4，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於180°C下乾燥20分鐘，對於實施例5及比較例1~2，於120°C下乾燥10分鐘，其後，於220°C下乾燥20分鐘，從而獲得黏著薄膜。

#### 【0091】

### (3)黏著強度

繼而，使用貼合機，於25°C下將所獲得之黏著薄膜貼合於厚度125 μm之銅板(C-7025)。初始值係於常溫下，沿90°方向將黏著薄膜從銅板剝離，而測定黏著強度。

其後，於175°C下進行2小時之熱處理，於220°C下進行0.5小時之熱處理，進而於175°C下進行1小時之熱處理後，於常溫下，沿90°方向將黏著薄膜從銅板剝離，而測定黏著強度。由於黏著強度存在一定程度不均，因此取5次測定所得之值之平均值(四捨五入)。

又，確認到黏著強度測定後黏著劑自黏著薄膜向銅板之轉移(糊劑殘留)。

#### 【0092】

#### (4)層壓有黏著薄膜之基板之密封樹脂之洩漏及翹曲

於25°C下，將該黏著薄膜貼合於銅引線框架(C-7025，125 μm厚度，尺寸：65 mm×250 mm，線膨脹係數17.6 ppm/°C)，於175°C下實施2.0小時之熱處理，於220°C下實施0.5小時之熱處理後，藉由環氧系密封材(線膨脹係數12 ppm/°C)，於溫度175°C、壓力8 MPa、時間5分鐘之條件下進行轉移模製。

模製後，藉由目視確認到模製樹脂於貼附有黏著薄膜之外引線部之洩漏。又，測定其翹曲量。

將評價結果示於下述表1及表2。再者，各實施例及比較例中所獲得之聚醯亞胺樹脂之重量平均分子量約為25,000。

## 【0093】

[表1]

表1

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
黏著劑	聚醯亞 胺樹脂 組成	聚矽氧烷系二胺(莫耳%)	90	70	90	90	90
		含羧基之芳香族二胺(莫耳%)	10	30		10	10
		含醯苯胺基之芳香族二胺(莫耳%)			10		
		其他二胺(莫耳%)					
	添加劑	環氧化合物(重量份)	0	0	0	5	0
		二氧化矽(重量份)	0	0	0	0	10
	Tg(°C)		-1	20	0	2	-1
30~300°C之熱重量減少率(%)		0.22	0.23	0.24	0.20	0.20	
(聚醯亞胺基材)			Kapton 200EN				
厚度(μm)			50				
線膨脹係數(ppm/°C)			16				
黏著劑厚度(μm)			8				
(半導體元件搭載基板)			銅(C-7025)				
基板種類			銅(C-7025)				
厚度(μm)			125				
尺寸(mm)			65×250				
線膨脹係數(ppm/°C)			17.6				
密封材之線膨脹係數(ppm/°C)			12				
黏著強度 (g/cm)	初始	25°C之層壓	75	60	78	50	65
	熱歷程後	25°C之層壓 +175°C×2 H +220°C×0.5 H +175°C×1 H	235	135	245	125	150
糊劑殘留			無	無	無	無	無
密封材樹脂洩漏			無	無	無	無	無
層壓有黏著薄膜之基板之模製後之翹曲(mm)			0.1	0.2	0.1	0.2	0.0

## 【0094】

[表2]

表2

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
黏著劑	聚醯亞 胺樹脂 組成	聚矽氧烷系二胺(莫耳%)	90	100	90	90	90
		含羧基之芳香族二胺(莫耳%)					
		含醯苯胺基之芳香族二胺(莫耳%)					
		其他二胺(莫耳%)	10		10	10	10
	添加劑	環氧化合物(重量份)	0	0	0	0	0
		二氧化矽(重量份)	0	0	0	0	0
	Tg(°C)		0	-5	2	1	0
30~300°C之熱重量減少率(%)			0.30	0.29	0.32	0.32	0.30
(聚醯亞胺基材)			Kapton 200EN				
厚度(μm)			50				
線膨脹係數(ppm/°C)			16				
黏著劑厚度(μm)			8				
(半導體元件搭載基板)			銅(C-7025)				
基板種類			銅(C-7025)				
厚度(μm)			125				
尺寸(mm)			65×250				
線膨脹係數(ppm/°C)			17.6				
密封材之線膨脹係數(ppm/°C)			12				
黏著強度 (g/cm)	初始	25°C 層壓	150	180	160	175	175
	熱歷程後	25°C 層壓 + 175°C × 2 H + 220°C × 0.5 H + 175°C × 1 H	615	800	755	705	650
糊劑殘留			有	有	有	有	有
密封材樹脂洩漏			無	無	無	無	無
層壓有黏著薄膜之基板之模製後之翹曲(mm)			0.2	0.1	0.2	0.2	0.2

(產業上之可利用性)

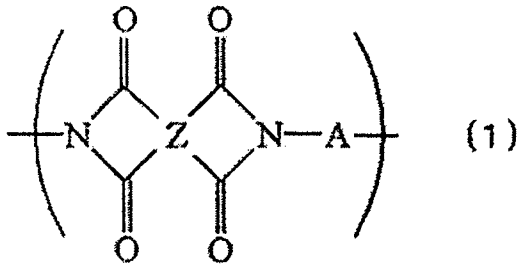
【0095】 包含本發明之聚醯亞胺樹脂之樹脂組成物由於具有常溫下之黏著性，耐熱性優異，再剝離性優異，故而於引線框架、印刷電路基板、晶圓、及晶圓扇外型晶圓級封裝用密封樹脂基板等半導體元件搭載基板中，可適宜地用於藉由密封樹脂將半導體或電子零組件密封之步驟中

所使用之耐熱性黏著薄膜領域、或回焊步驟等中使用之耐熱性黏著薄膜領域等。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醯亞胺樹脂，其特徵在於，其係具有環狀醯亞胺構造之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，且具有下述通式(1)所表示之重複單位；

[化1]



(式中，Z為四羧酸二酐殘基，A為聚矽氧烷系二胺之二胺殘基、以及具有醯苯胺基之二胺殘基及/或具有羧基之二胺殘基)。

【請求項2】 如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中，上述聚矽氧烷系二胺係由下述通式(2)表示，且在所有二胺殘基中含有60~97莫耳%之下述通式(2)所表示之聚矽氧烷系二胺之二胺殘基；

[化2]

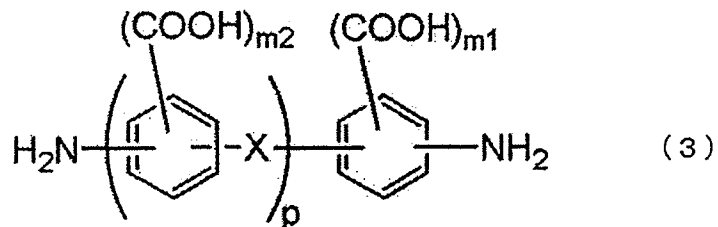


(式中，n為自然數，且為1~150之整數；R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>為相同或互不相同，表示碳數1~40之伸烷基或伸苯基；R<sub>3</sub>~R<sub>6</sub>為相同或互不相同，表示碳數1~40之烷基、苯基或苯氧基)。

【請求項3】 如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中，上述具有醯苯胺基之二胺殘基及上述具有羧基之二胺殘基之合計含量為所有二胺殘基之3~40莫耳%。

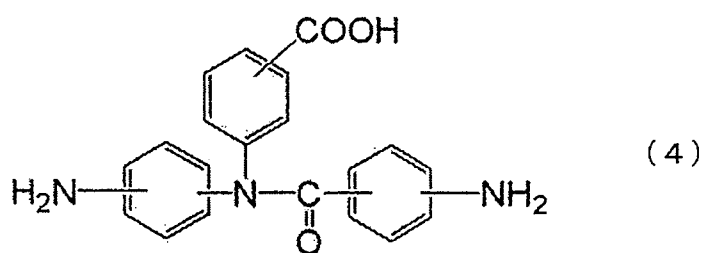
【請求項4】 如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中，上述具有羧基之二胺殘基為下述通式(3)~(5)所表示之二胺中之至少1種二胺之二胺殘基；

[化3]

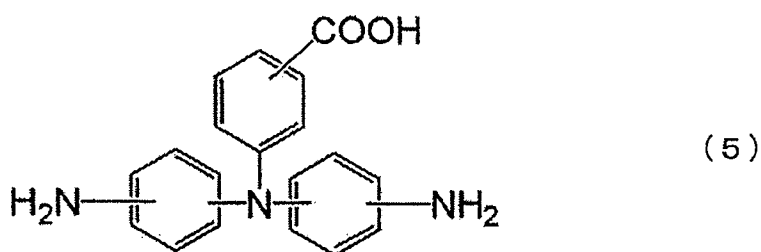


(式中，X為單鍵、取代或未取代之伸烷基、羰基、醚基，p為0~2之整數，m1為0~4之整數，m2為0~4之整數；其中，於p為0之情形時，m1為1~4之整數)；

[化4]

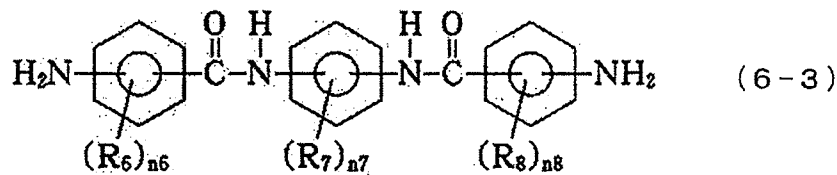
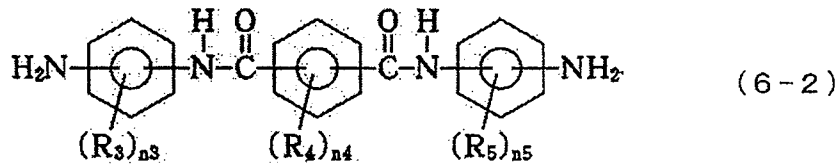
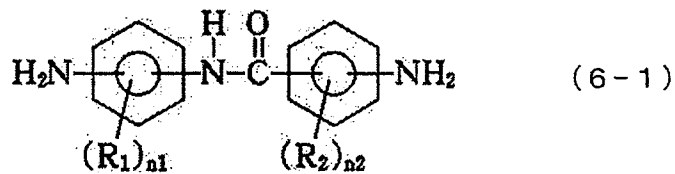


[化5]



【請求項5】 如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中，上述具有醯苯胺基之二胺殘基為下述通式(6-1)~(6-3)所表示之二胺中之至少1種二胺之二胺殘基；

[化6]



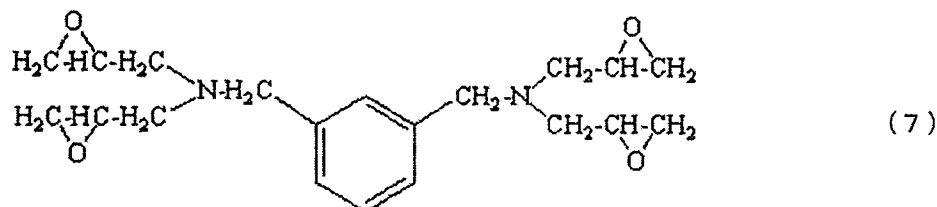
(式中， $R_1 \sim R_8$ 為相同或互不相同，表示碳數1~10之烷基或碳數1~10之烷氧基， $n_1 \sim n_8$ 分別表示0~4之整數)。

【請求項6】 一種樹脂組成物，其特徵在於，其係含有請求項1之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑。

【請求項7】 如請求項6之樹脂組成物，其中，上述樹脂組成物係含有環氧化合物。

【請求項8】 如請求項7之樹脂組成物，其中，上述環氧化合物為下述式(7)所表示之化合物；

[化7]



【請求項9】 如請求項6之樹脂組成物，其中，上述有機溶劑係包含環己酮。

【請求項10】 如請求項6之樹脂組成物，其中，對上述樹脂組成物進行乾燥後之玻璃轉移溫度為 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

【請求項11】 一種半導體或電子零組件製造用黏著劑，其係包含請求項1之聚醯亞胺樹脂。

【請求項12】 一種半導體或電子零組件製造用黏著薄膜，其係將請求項6之樹脂組成物積層於耐熱性薄膜之至少單面而成。

【請求項13】 如請求項12之黏著薄膜，其中，積層上述樹脂組成物之上述耐熱性薄膜之表面係經粗面化處理之表面。

【請求項14】 如請求項12之黏著薄膜，其係於積層在上述耐熱性薄膜之至少單面之上述樹脂組成物之表面，進而積層經脫模處理之耐熱性絕緣薄膜而成。

【請求項15】 如請求項12之黏著薄膜，其中，上述黏著薄膜係用以貼附於半導體元件搭載基板之黏著薄膜，該半導體元件搭載基板係引線框架、印刷電路基板、晶圓、及晶圓扇外型晶圓級封裝用密封樹脂基板。

【請求項16】 一種半導體或電子零組件之製造方法，其特徵在於，其係包括以下步驟：將請求項12之黏著薄膜貼附於半導體元件搭載基板，於加熱處理後將上述黏著薄膜剝離。

【請求項17】 一種製造請求項1之聚醯亞胺樹脂之方法，其係藉由在內酯系觸媒之存在下，使四羧酸二酐、聚矽氧烷系二胺、具有醯苯胺基之二胺及/或具有羧基之二胺發生反應，而製造請求項1之聚醯亞胺樹脂。