



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119866354 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202380065556.6

(22) 申请日 2023.09.08

(30) 优先权数据

2022-148519 2022.09.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/032770 2023.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/058061 JA 2024.03.21

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 安孙子洋平 安福悠 米浜伸一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 179/08 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

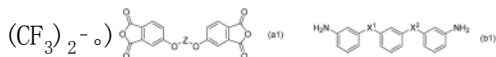
权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

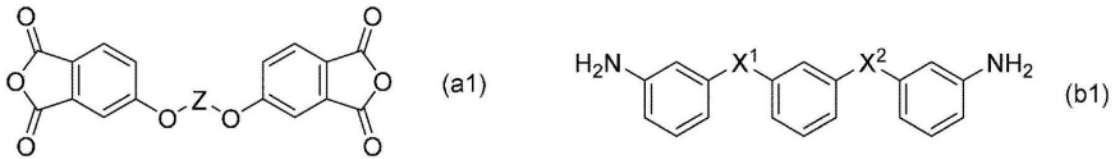
聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺清漆、聚酰亚胺薄膜及临时固定材料组合物

(57) 摘要

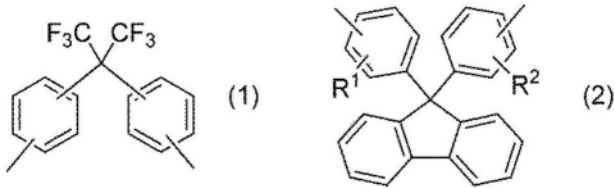
一种聚酰亚胺树脂,其具有源自四羧酸二酐的结构单元A及源自二胺的结构单元B,结构单元A含有源自下式(a1)所示的化合物的结构单元(A1),结构单元B含有源自下式(b1)所示的化合物的结构单元(B1)及源自下式(b2)所示的化合物的结构单元(B2)。(Z为二苯基苄结构或六氟二苯基丙烷结构。X¹及X²表示-O-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-)



1. 一种聚酰亚胺树脂,其具有源自四羧酸二酐的结构单元A及源自二胺的结构单元B,结构单元A含有源自下式(a1)所示的化合物的结构单元A1,结构单元B含有源自下式(b1)所示的化合物的结构单元B1,



式中,Z为下式(1)所示的基团或下式(2)所示的基团, X^1 及 X^2 各自独立地表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$,

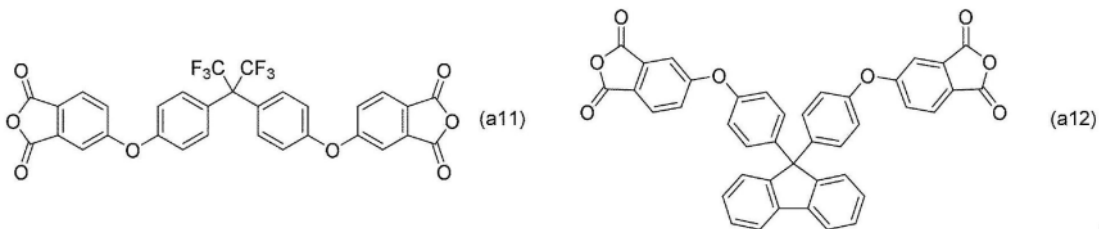


式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、氟原子或碳数1~5的烷基。

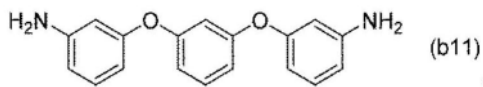
2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元A中的结构单元A1的比率为30~100摩尔%。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B中的结构单元B1的比率为30~100摩尔%。

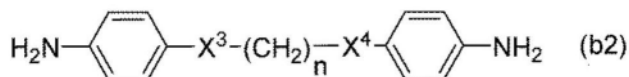
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元A1含有选自由源自下式(a11)所示的化合物的结构单元A11及源自下式(a12)所示的化合物的结构单元A12组成的组中的至少一者,



5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B1含有源自下式(b11)所示的化合物的结构单元B11,

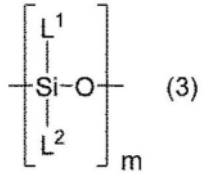


6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B还含有源自下式(b2)所示的化合物的结构单元B2,



式中, X^3 及 X^4 各自独立地表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$,n为2~10的整数。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其含有下述通式(3)所示的结构单元,



式中, L^1 及 L^2 各自独立地为碳数1~5的1价脂肪族烃、或碳数6~10的1价芳香族基团, m 为1~200的整数。

8. 一种聚酰亚胺清漆, 其含有权利要求1至7中任一项所述的聚酰亚胺树脂及有机溶剂。

9. 一种聚酰亚胺薄膜, 其含有权利要求1至7中任一项所述的聚酰亚胺树脂。

10. 一种临时固定材料组合物, 其含有权利要求1至7中任一项所述的聚酰亚胺树脂。

聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺清漆、聚酰亚胺薄膜及临时固定材料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺清漆、聚酰亚胺薄膜及临时固定材料组合物。

背景技术

[0002] 近年来,半导体电子部件正在进行轻量化、薄型化。在2.5维或3维的半导体安装中,为了实现半导体元件的高集成化、高密度化,使半导体芯片薄型化,利用硅贯通电极(TSV:Through Silicon Via)连接且多层层叠的技术开发正在进行。另外,在功率半导体领域,以为了减少传导损耗而节约能源为目的,半导体电子电路基板的轻量化正在进行。

[0003] 作为使半导体电子电路形成基板薄型化的方法,例如对半导体电子电路形成基板的电路非形成表面(背面)进行磨削。以往在磨削工序中,会在磨削面的相反侧粘贴背面研磨胶带(保护胶带),防止在磨削过程中破损,但背面研磨胶带的耐热性不足,不适合上述TSV、功率半导体领域的高温工艺。

[0004] 因此,提出了如下方法:通过临时固定材料(粘接层)将半导体电子电路形成基板固定在有支承性的硅晶圆、玻璃基板等支承基板上,进行磨削、背面电路形成加工等之后,将加工后的半导体电路形成基板从支承基板剥离。要求这种临时固定材料能够足以耐受半导体电子部件的制造工序的耐热性、剥离性、低温干燥/低温粘接性。

[0005] 作为将半导体电子电路形成基板和支承基板剥离的方法,提出了:将临时固定材料溶解在溶剂中并剥离的方法(例如,参照专利文献1)、从支承基板侧照射激光并剥离的方法。此外,还提出了聚酰亚胺系材料作为耐热性优异的临时固定材料(例如,参照专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-233679号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2010-254808号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在功率半导体领域,离子注入后的退火工序、背金属工序需要350°C以上的耐热性。另一方面,为了工艺的节能化、提高生产率,临时固定材料成膜时优选能在较低温下进行干燥/粘接。

[0012] 此外,要求在热处理工序结束后能容易地剥离。

[0013] 当使用溶剂剥离聚酰亚胺系临时固定材料时,用于剥离聚酰亚胺的溶剂优选极性溶剂,但由于担心溶剂吸湿导致溶解度降低,有必要溶解在例如 γ -丁内酯、环戊酮这样的、虽为极性溶剂但吸水性低的溶剂中。因此,要求容易地溶解在各种特性的溶剂中。

[0014] 当聚酰亚胺系临时固定材料通过激光照射而剥离时,为了能够应对特别是波长

355nm的UV固体激光,要求聚酰亚胺系临时固定材料吸收波长355nm的光的特性优异。

[0015] 如上所述,需要一种能在低温下粘接半导体电子电路形成基板和支承基板、能通过具有350°C以上的热处理的半导体电子部件的制造工序、进一步能通过各种溶剂剥离、可激光剥离的临时固定材料。

[0016] 因此,本发明的课题为提供具有低弹性模量、兼顾低玻璃化转变温度和耐热性、溶剂溶解性优异、波长355nm的透光率小的聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺薄膜、含有前述聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆、和含有前述聚酰亚胺树脂的临时固定材料组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

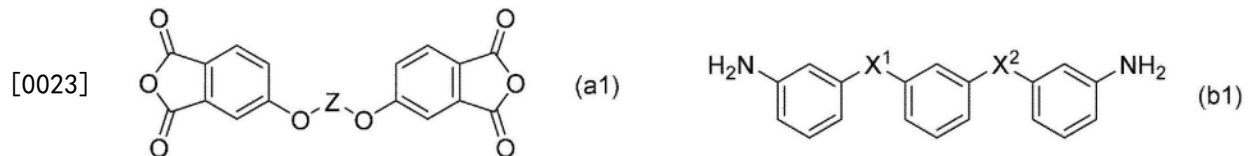
[0018] 本发明人们发现,含有特定的源自四羧酸二酐的结构单元及特定的源自二胺的结构单元的组别的聚酰亚胺树脂可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及下述<1>~<10>。

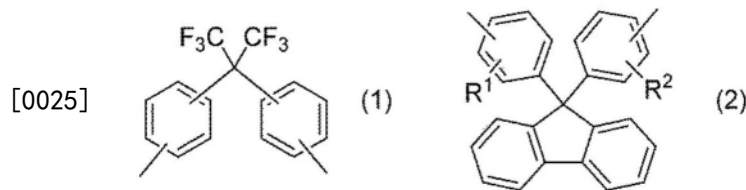
[0020] <1>一种聚酰亚胺树脂,其具有源自四羧酸二酐的结构单元A及源自二胺的结构单元B,

[0021] 结构单元A含有源自下式(a1)所示的化合物的结构单元A1,

[0022] 结构单元B含有源自下式(b1)所示的化合物的结构单元B1。



[0024] (式中,Z为下式(1)所示的基团或下式(2)所示的基团, X^1 及 X^2 各自独立地表示 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 。)



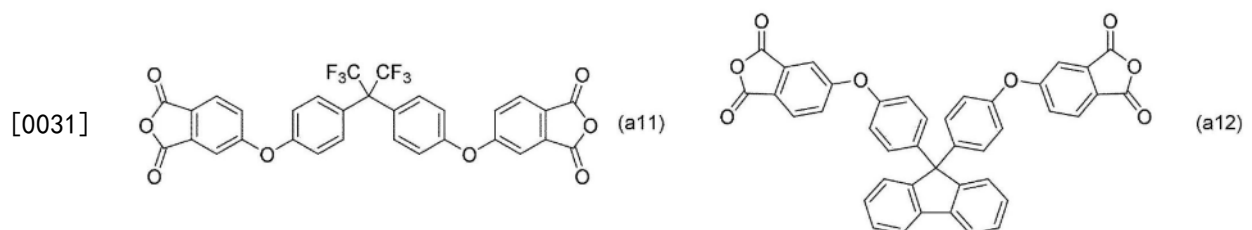
[0026] (式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、氟原子或碳数1~5的烷基。)

[0027] <2>根据前述<1>所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元A中的结构单元A1的比率为30~100摩尔%。

[0028] <3>根据前述<1>或<2>所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B中的结构单元B1的比率为30~100摩尔%。

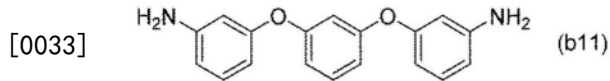
[0029] <4>根据前述<1>至<3>中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,

[0030] 结构单元A1含有选自由源自下式(a11)所示的化合物的结构单元A11及源自下式(a12)所示的化合物的结构单元A12组成的组中的至少一者。

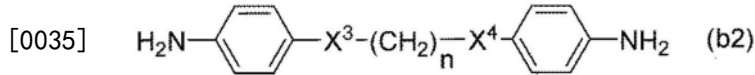


[0032] <5>根据前述<1>至<4>中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B1含有源自

下式 (b11) 所示的化合物的结构单元 B11。

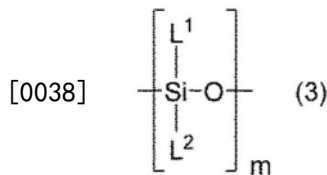


[0034] <6>根据前述<1>至<5>中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其中,结构单元B还含有源自下式 (b2) 所示的化合物的结构单元 B2。



[0036] (式中, X³及 X⁴各自独立地表示 -O-、-COO-、-OCO-, n 为 2~10 的整数。)

[0037] <7>根据前述<1>至<6>中任一项所述的聚酰亚胺树脂,其含有下述通式 (3) 所示的结构单元。



[0039] (式中, L¹及 L²各自独立地为碳数 1~5 的 1 价脂肪族烃、或碳数 6~10 的 1 价芳香族基团, m 为 1~200 的整数。)

[0040] <8>一种聚酰亚胺清漆,其含有前述<1>至<7>中任一项所述的聚酰亚胺树脂及有机溶剂。

[0041] <9>一种聚酰亚胺薄膜,其含有前述<1>至<7>中任一项所述的聚酰亚胺树脂。

[0042] <10>一种临时固定材料组合物,其含有前述<1>至<7>中任一项所述的聚酰亚胺树脂。

[0043] 发明的效果

[0044] 通过本发明,可提供弹性模量低、兼顾低玻璃化转变温度及耐热性、溶剂溶解性优异、波长 355nm 的透光率小的聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺薄膜、含有前述聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆、及含有前述聚酰亚胺树脂的临时固定材料组合物。

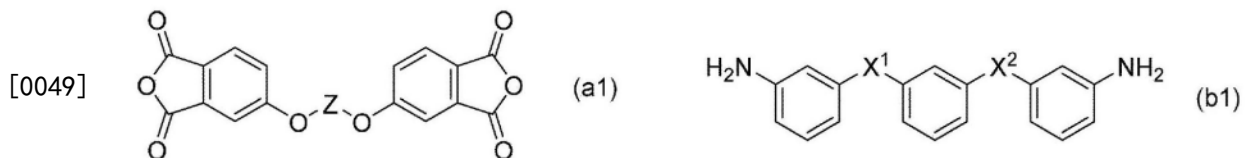
具体实施方式

[0045] [聚酰亚胺树脂]

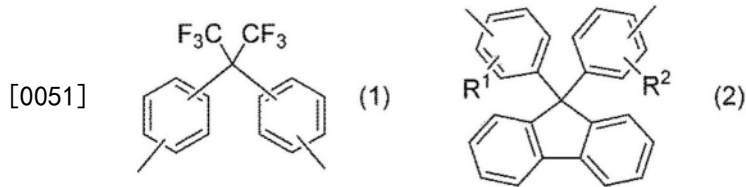
[0046] 本发明的聚酰亚胺树脂具有源自四羧酸二酐的结构单元 A 及源自二胺的结构单元 B,

[0047] 结构单元 A 含有源自下式 (a1) 所示的化合物的结构单元 (A1),

[0048] 结构单元 B 含有源自下式 (b1) 所示的化合物的结构单元 (B1),



[0050] (式中, Z 为下式 (1) 所示的基团或下式 (2) 所示的基团, X¹及 X²各自独立地表示 -O-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-。)



[0052] (式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、氟原子或碳数1~5的烷基。)

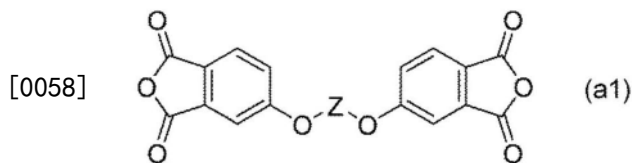
[0053] 需要说明的是,本发明的聚酰亚胺树脂的弹性模量低、兼顾低玻璃化转变温度及耐热性、溶剂溶解性优异、波长355nm的透光率小的理由尚不明了,但推测如下。

[0054] 可以认为,通过含有源自具有醚骨架及大体积骨架(三氟甲基、卡多(cardo)骨架)的特定四羧酸二酐的结构单元且具有源自非直线性的芳香族二胺的结构单元,从而兼顾耐热性(高重量减少温度)及低玻璃化转变温度这样相反的特性,且具有对于溶剂的溶解性及特定波长的吸光性。

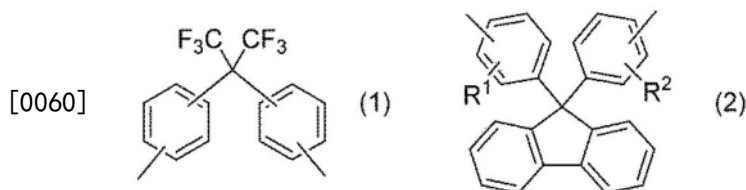
[0055] <结构单元A>

[0056] 结构单元A为聚酰亚胺树脂中的源自四羧酸二酐的结构单元。

[0057] 结构单元A含有源自下式(a1)所示的化合物的结构单元(A1)。



[0059] (式中,Z为下式(1)所示的基团或下式(2)所示的基团。)



[0061] (式(2)中, R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、氟原子或碳数1~5的烷基。)

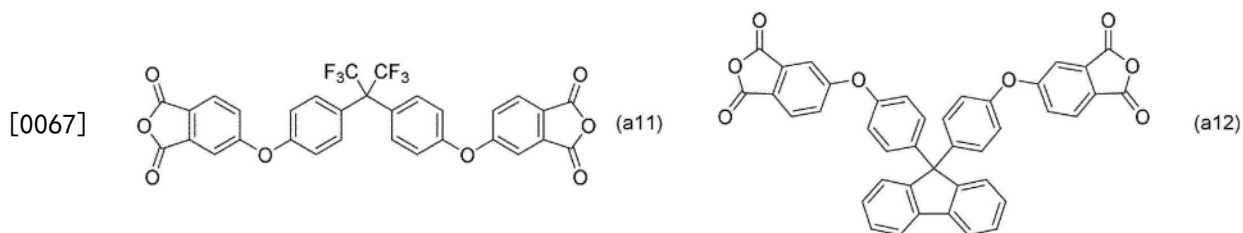
[0062] 结构单元A通过含有结构单元(A1),能够使聚酰亚胺树脂的耐热性提升,且降低玻璃化转变温度。并且,能够使溶剂溶解性及波长355nm的吸光性提升。

[0063] 式(a1)所示的化合物优选含有选自由下式(a11)所示的化合物及下式(a12)所示的化合物组成的组中的至少一者,更优选为选自由下式(a11)所示的化合物及下式(a12)所示的化合物组成的组中的至少一者。

[0064] 特别是从溶剂溶解性的观点出发,优选下式(a11)所示的化合物,从波长355nm的吸光性的观点出发,优选下式(a12)所示的化合物。

[0065] 即,结构单元(A1)优选含有选自由源自下式(a11)所示的化合物的结构单元(A11)及源自下式(a12)所示的化合物的结构单元(A12)组成的组中的至少一者,更优选为选自由源自下式(a11)所示的化合物的结构单元(A11)及源自下式(a12)所示的化合物的结构单元(A12)组成的组中的至少一者。

[0066] 特别是从溶剂溶解性的观点出发,优选源自下式(a11)所示的化合物的结构单元(A11),从波长355nm的吸光性的观点出发,优选源自下式(a12)所示的化合物的结构单元(A12)。



[0068] 式(a11)所示的化合物为2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐(6F-BPADA)。

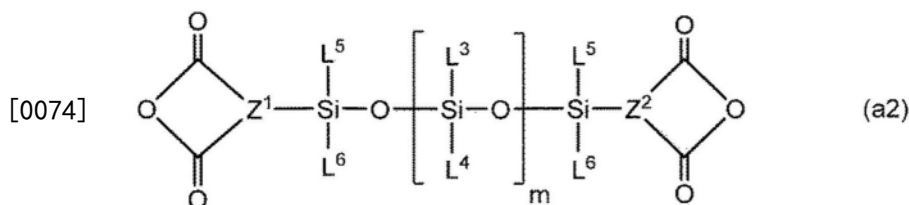
[0069] 通过结构单元A含有结构单元(A11),能够使聚酰亚胺树脂的耐热性提升,并降低玻璃化转变温度。并且,能够使溶剂溶解性及波长355nm的吸光性提升。

[0070] 式(a12)所示的化合物为9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐(BPF-PA)。

[0071] 通过结构单元A含有结构单元(A12),能够使聚酰亚胺树脂的耐热性提升,并降低玻璃化转变温度。并且,能够使溶剂溶解性及波长355nm的吸光性提升。

[0072] 从兼顾低玻璃化转变温度及耐热性的观点出发,结构单元(A1)优选含有结构单元(A11),结构单元(A1)更优选为结构单元(A11)。

[0073] 结构单元A可仅由结构单元(A1)构成,也可含有结构单元(A1)以外的结构单元,优选的是,作为结构单元(A1)以外的结构单元,还含有源自下式(a2)所示的化合物的结构单元(A2)。



[0075] (式中, L^3 、 L^4 、 L^5 及 L^6 各自独立地为碳数1~5的1价脂肪族烃、或碳数6~10的1价芳香族基团, Z^1 及 Z^2 各自独立地表示3价脂肪族基团、或3价芳香族基团, m 为1~200的整数。)

[0076] 式(a2)中, Z^1 及 Z^2 的3价脂肪族基团或3价芳香族基团可以被氟原子取代,也可以含有氧原子。含有氧原子作为醚键时,以下所示的碳数是指脂肪族基团或芳香族基团中含有的全部的碳数。

[0077] 作为3价脂肪族基团,可列举碳数1~20的3价饱和或不饱和的脂肪族基团。3价脂肪族基团的碳数优选为4~20。

[0078] 作为3价饱和脂肪族基团,可列举:对于次甲基(methine group),键合了碳数1~19的亚烷基的基团、及键合了选自由碳数1~19的亚烷基氧基组成的组中的1~3个的基团。作为亚烷基,例如可列举:亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基等,作为亚烷基氧基,例如可列举:亚丙基氧基、三亚甲基氧基等。

[0079] 作为3价不饱和脂肪族基团,可列举:对于次甲基键合了至少1个碳数2~19的亚烯基的基团。进而也可以对于次甲基键合了亚烷基、亚烷基氧基。作为亚烯基,例如可例示亚乙烯基、亚丙烯基。

[0080] 作为3价芳香族基团,可列举:对于碳数6~20的次芳基(Arylidene group)键合了1~3个选自由碳数6~20的亚芳基及碳数7~20的亚芳烷基组成的组的基团而成的基团、对于次甲基键合了1~3个选自由碳数6~20的亚芳基及碳数7~20的亚芳烷基组成的组的基

团而成的基团。作为亚芳基的具体例,可列举:邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基、2,6-亚萘基等。

[0081] 作为 Z^1 及 Z^2 ,尤其是,优选对于次甲基键合了三亚甲基及亚甲基的基团、对于次甲基键合了对亚苯基亚甲基的基团,更优选对于次甲基键合了三亚甲基及亚甲基的基团。

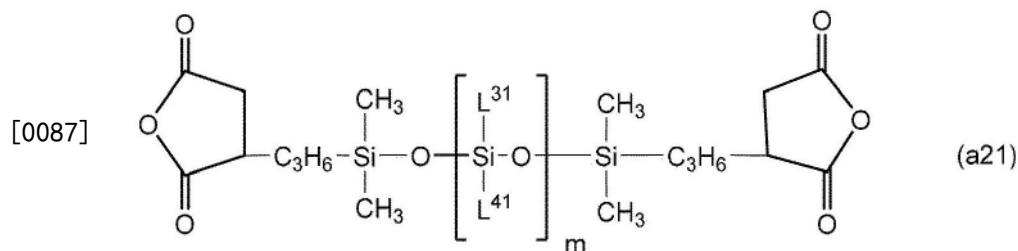
[0082] 式(a2)中,作为 $L^3 \sim L^6$ 中的碳数1~5的1价脂肪族烃,可列举1价饱和或不饱和脂肪族基团。作为1价饱和脂肪族基团,可列举碳数1~5的烷基,例如可例示:甲基、乙基、丙基等。作为1价饱和脂肪族基团,优选为甲基。作为1价不饱和脂肪族基团,可列举碳数2~5的烯基,例如可例示:乙烯基、丙烯基等。这些基团可以被氟原子取代。

[0083] 作为式(a2)的 $L^3 \sim L^6$ 中的碳数6~10的1价芳香族基团,可例示:碳数6~10的芳基、碳数7~10的烷基取代的芳基、碳数7~10的芳烷基等。作为1价芳香族基团,优选为芳基,更优选为苯基。

[0084] L^3 、 L^4 、 L^5 及 L^6 优选为选自由1价饱和脂肪族基团及1价芳香族基团组成的组中的至少1种,更优选为选自由甲基及苯基组成的组中的至少1种,进一步优选为甲基。

[0085] 式(a2)中,m为1~200的整数,优选为10~100的整数。

[0086] 如上所述,上式(a2)所示的化合物之中,优选下式(a21)所示的化合物。



[0088] (式(a21)中, L^{31} 及 L^{41} 各自独立地为甲基或苯基,m与式(a2)的m同义,优选的范围也同样。)

[0089] 式(a21)中,m为1~200的整数,优选为10~100的整数。

[0090] L^{31} 及 L^{41} 各自独立地为甲基或苯基,优选为甲基。需要说明的是,优选在键合了作为 L^{31} 的甲基的硅原子上键合作为 L^{41} 的甲基,优选在键合了作为 L^{31} 的苯基的硅原子上键合作为 L^{41} 的苯基。

[0091] 式(a2)所示的化合物的官能团当量优选为50~3,000g/mol,更优选为100~1,000g/mol,进一步优选为150~700g/mol。

[0092] 需要说明的是,官能团当量是指官能团(羧基)每1摩尔的式(a2)所示的化合物的质量。

[0093] 上述通式(a2)所示的化合物中,作为能以市售品形式取得的化合物,例如可列举信越化学工业株式会社制的“X-22-168”系列等。

[0094] 通过结构单元A含有结构单元(A2),能使弹性模量低,能兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0095] 结构单元A中的结构单元(A1)与结构单元(A2)的摩尔比 $[(A1)/(A2)]$ 优选为70/30~100/0,更优选为80/20~100/0,进一步优选为85/15~100/0,更进一步优选为85/15~99/1,更进一步优选为85/15~97/3,更进一步优选为85/15~95/5。结构单元(A1)与结构单元(A2)的摩尔比为100/0时,结构单元A不含结构单元(A2)。通过设为该摩尔比,能够降低弹

性模量,能够兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0096] 结构单元A中的结构单元(A1)的比率优选为30摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,从耐热性及溶剂溶解性的观点出发,更进一步优选为70摩尔%以上,更进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为85摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。结构单元A也可仅由结构单元(A1)构成。

[0097] 结构单元A中的结构单元(A2)的比率优选为0~30摩尔%,更优选为0~20摩尔%,更进一步优选为0~15摩尔%,更进一步优选为1~15摩尔%,更进一步优选为3~15摩尔%,更进一步优选为5~15摩尔%。

[0098] 结构单元A中的结构单元(A1)及结构单元(A2)的合计的比率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。结构单元A也可仅由结构单元(A1)及结构单元(A2)构成。

[0099] 结构单元A也可含有结构单元(A1)及结构单元(A2)以外的结构单元。作为提供这样的结构单元的四羧酸二酐无特别限定,可列举:式(a1)所示的化合物以外的芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

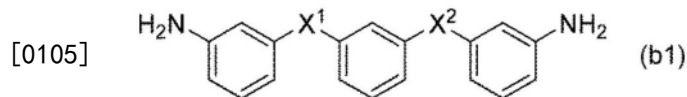
[0100] 需要说明的是,本说明书中,芳香族四羧酸二酐是指含有1个以上芳香环的四羧酸二酐,脂环式四羧酸二酐是指含有1个以上脂环且不含芳香环的四羧酸二酐,脂肪族四羧酸二酐是指不含芳香环也不含脂环的四羧酸二酐。

[0101] 结构单元A任选含有的结构单元可以为1种也可以为2种以上。

[0102] <结构单元B>

[0103] 结构单元B是源自聚酰亚胺树脂中的二胺的结构单元。

[0104] 结构单元B含有源自下式(b1)所示的化合物的结构单元(B1)。



[0106] (式中, X^1 及 X^2 各自独立地表示-0-、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 。)

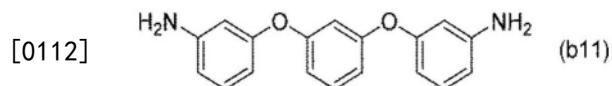
[0107] 通过结构单元B含有结构单元(B1),尤其能够使玻璃化转变温度下降,能够使溶剂溶解性提升。

[0108] 式(b1)中, X^1 及 X^2 各自独立地表示-0-、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 。

[0109] X^1 优选为选自由-0-、 $-C(CH_3)_2-$ 、及 $-C(CF_3)_2-$ 组成的组中的至少一者,更优选为-0-。

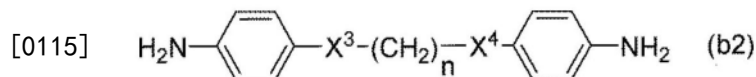
[0110] X^2 优选为选自由-0-、 $-C(CH_3)_2-$ 、及 $-C(CF_3)_2-$ 组成的组中的至少一者,更优选为-0-。

[0111] 作为式(b1)所示的化合物的具体例,为选自由1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(TPE-M)、1,3-双[2-(3-氨基苯基)-2-丙基]苯、及1,3-双[2-(3-氨基苯基)-2-六氟丙基]苯组成的组中的至少一者,更优选为1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(TPE-M)。即,优选结构单元(B1)含有源自下式(b11)所示的化合物的结构单元(B11),更优选结构单元(B1)为源自下式(b11)所示的化合物的结构单元(B11)。



[0113] 结构单元B中的结构单元(B1)的比率优选为30摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,从耐热性、无色性、强度的观点出发,进一步优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。结构单元B也可仅由结构单元(B1)构成。

[0114] 结构单元B可以仅由结构单元(B1)构成,也可以含有结构单元(B1)以外的结构单元,优选的是,作为结构单元(B1)以外的结构单元,还含有源自下式(b2)所示的化合物的结构单元(B2)。



[0116] (式中, X^3 及 X^4 各自独立地表示-0-、-COO-、-OC0-。 n 为2~10的整数。)

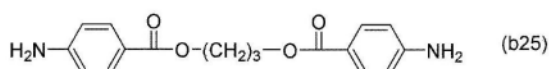
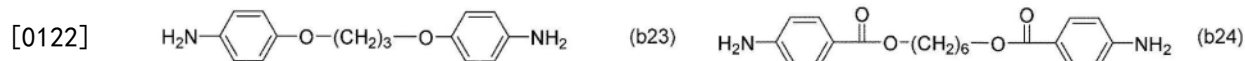
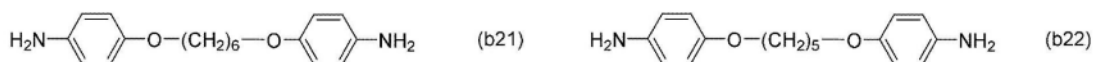
[0117] 式(b2)中, X^3 及 X^4 各自独立地表示-0-、-COO-、-OC0-。

[0118] X^3 优选为选自由-0-、-COO-、及-OC0-组成的组中的至少一者,更优选为-0-。

[0119] X^4 优选为选自由-0-、-COO-、及-OC0-组成的组中的至少一者,更优选为-0-。需要说明的是,-OC0-表示的基团代表芳香环与 X^3 的碳原子直接键合的基团(羧酸酯基)。

[0120] n 为2~10的整数,优选为3~6的整数,更优选为4~6的整数。

[0121] 结构单元(B2)优选含有选自由源自下式(b21)所示的化合物的结构单元(B21)、源自下式(b22)所示的化合物的结构单元(B22)、源自下式(b23)所示的化合物的结构单元(B23)、源自下式(b24)所示的化合物的结构单元(B24)、及源自下式(b25)所示的化合物的结构单元(B25)组成的组中的至少1个结构单元,更优选含有源自下式(b21)所示的化合物的结构单元(B21)。



[0123] 式(b21)所示的化合物为4,4'-六亚甲基双氧基苯胺(DA6MG),式(b22)所示的化合物为4,4'-五亚甲基双氧基苯胺(DA5MG),式(b23)所示的化合物为4,4'-三亚甲基双氧基苯胺(DA3MG),式(b24)所示的化合物为六亚甲基双(4-氨基苯甲酸酯),式(b25)所示的化合物为三亚甲基双(4-氨基苯甲酸酯)。

[0124] 通过结构单元B含有结构单元(B2),能够使弹性模量下降。

[0125] 结构单元B中的结构单元(B1)与结构单元(B2)的摩尔比[(B1)/(B2)]优选为30/70~100/0,更优选为40/60~100/0,从减小弹性模量并提升激光剥离性的观点出发,进一步优选为40/60~80/20,更进一步优选为40/60~60/40。结构单元(B1)与结构单元(B2)的摩尔比为100/0时,结构单元B不含结构单元(B2)。

[0126] 结构单元B中的结构单元(B2)的比率优选为0~70摩尔%,更优选为0~60摩尔%,进一步优选为20~60摩尔%,更优选为40~60摩尔%。

[0127] 结构单元B中的结构单元(B1)及结构单元(B2)的合计的比率优选为50摩尔%以

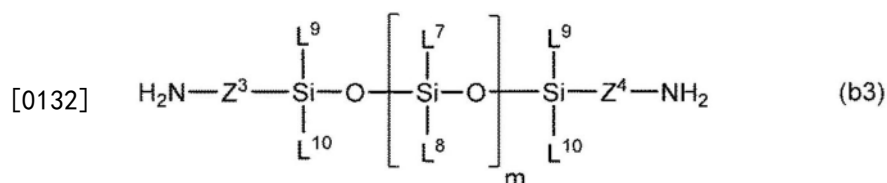
上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。结构单元B也可仅由结构单元(B1)及结构单元(B2)构成。

[0128] 结构单元B也可含有结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的结构单元。提供这样的结构单元的二胺无特别限定,可列举除了式(b1)所示的化合物且除了式(b2)所示的化合物以外的芳香族二胺、脂环式二胺、及脂肪族二胺。

[0129] 需要说明的是,本说明书中,芳香族二胺是指含有1个以上芳香环的二胺,脂环式二胺是指含有1个以上脂环且不含芳香环的二胺,脂肪族二胺是指不含芳香环也不含脂环的二胺。

[0130] 结构单元B任意含有的结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的结构单元可以为1种也可以为2种以上。

[0131] 结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的结构单元之中,优选源自下式(b3)所示的化合物的结构单元(B3)。



[0133] (式中, L^7 、 L^8 、 L^9 及 L^{10} 各自独立地为碳数1~5的1价脂肪族烃、或碳数6~10的1价芳香族基团, Z^3 及 Z^4 各自独立地表示2价脂肪族基团、或2价芳香族基团, m 为1~200的整数。)

[0134] 式(b3)中, Z^3 及 Z^4 的2价脂肪族基团或2价芳香族基团可以被氟原子取代,也可以含有氧原子。含有氧原子作为醚键时,以下所示的碳数是指脂肪族基团或芳香族基团中含有的全部的碳数。

[0135] 作为2价脂肪族基团,可列举碳数1~20的2价饱和或不饱和的脂肪族基团。2价脂肪族基团的碳数优选为3~20。

[0136] 作为2价饱和脂肪族基团,可列举碳数1~20的亚烷基、亚烷基氧基,作为亚烷基,例如可例示:亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基等,作为亚烷基氧基,例如可例示:亚丙基氧基、三亚甲基氧基等。

[0137] 作为2价不饱和脂肪族基团,可列举可碳数2~20的亚烯基,例如可例示:亚乙烯基、亚丙烯基、末端具有不饱和双键的亚烷基。

[0138] 作为2价芳香族基团,可例示:碳数6~20的亚芳基、碳数7~20的亚芳烷基等。作为 Z^4 及 Z^5 中的碳数6~20的亚芳基的具体例,可列举:邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基、2,6-亚萘基等。

[0139] 作为 Z^3 及 Z^4 ,尤其优选三亚甲基、对亚苯基,更优选三亚甲基。

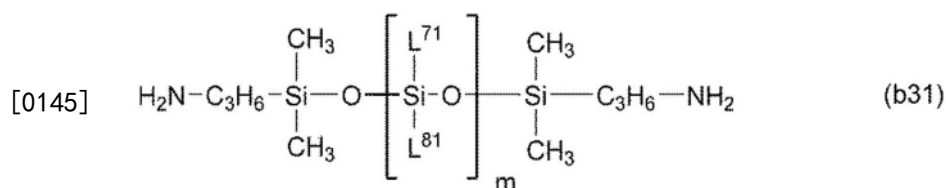
[0140] 式(b3)中,作为 $\text{L}^7 \sim \text{L}^{10}$ 中的碳数1~5的1价脂肪族烃,可列举1价饱和或不饱和脂肪族基团。作为1价饱和脂肪族基团,可列举碳数1~5的烷基,例如可例示:甲基、乙基、丙基等。作为1价不饱和脂肪族基团,可列举碳数2~5的烯基,例如可例示:乙烯基、丙烯基等。这些基团可以被氟原子取代。作为1价饱和脂肪族基团,优选甲基。

[0141] 作为式(b3)的 $\text{L}^7 \sim \text{L}^{10}$ 中的碳数6~10的1价芳香族基团,可例示碳数6~10的芳基、碳数7~10的烷基取代的芳基、碳数7~10的芳烷基等。作为1价芳香族基团,优选芳基,更优选苯基。

[0142] L^7 、 L^8 、 L^9 及 L^{10} 优选为选自由1价饱和脂肪族基团及1价芳香族基团组成的组中的至少1种,更优选为选自由甲基及苯基组成的组中的至少1种,进一步优选为甲基。

[0143] 式(b3)中, m 为1~200的整数,优选为10~100的整数。

[0144] 如上所述,上式(b3)所示的化合物之中,优选下式(b31)所示的化合物。



[0146] (式(b31)中, L^{71} 及 L^{81} 各自独立地为甲基或苯基, m 与式(b3)的 m 同义,优选的范围也同样。)

[0147] 式(b31)中, m 为1~200的整数,优选为10~100的整数。

[0148] L^{71} 及 L^{81} 各自独立地为甲基或苯基,优选为甲基。需要说明的是,优选在键合了作为 L^{71} 的甲基的硅原子上键合作为 L^{81} 的甲基,优选在键合了作为 L^{71} 的苯基的硅原子上键合作为 L^{81} 的苯基。

[0149] 式(b3)所示的化合物的官能团当量(胺当量)优选为100~5,000g/mol,更优选为400~4,000g/mol,进一步优选为500~3,000g/mol。

[0150] 需要说明的是,官能团当量是指每1摩尔官能团(氨基)的式(b3)所示的化合物的质量。

[0151] 上述通式(b3)所示的化合物之中,作为能以市售品形式取得的化合物,可列举信越化学工业株式会社制的“X-22-9409”、“X-22-1660B”、“X-22-161A”、“X-22-161B”等。

[0152] 通过结构单元B含有结构单元(B3),能够使弹性模量低,能够兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0153] 结构单元B中的结构单元(B1)及结构单元(B2)的合计与结构单元(B3)的摩尔比 $[(B1)+(B2)]/(B3)$ 优选为70/30~100/0,更优选为80/20~100/0,进一步优选为85/15~100/0,更进一步优选为85/15~99/1,更进一步优选为85/15~97/3,更进一步优选为85/15~95/5。结构单元(B1)及结构单元(B2)的合计与结构单元(B3)的摩尔比为100/0时,结构单元B不含结构单元(B3)。通过设为该摩尔比,能使弹性模量降低,能兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0154] 结构单元B中的结构单元(B3)的比率优选为0~30摩尔%,更优选为0~20摩尔%,进一步优选为0~15摩尔%。结构单元B含有结构单元(B3)时,提供结构单元B中的结构单元(B3)的化合物的比率优选为1~30摩尔%,更优选为3~20摩尔%,进一步优选为5~15摩尔%。

[0155] 结构单元B中的结构单元(B1)、结构单元(B2)及结构单元(B3)的合计的比率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。结构单元B也可以仅由结构单元(B1)、结构单元(B2)及结构单元(B3)构成。

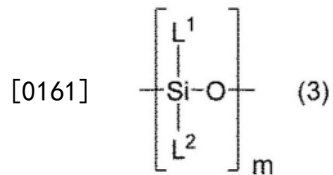
[0156] <聚酰亚胺树脂的特性>

[0157] 从获得的聚酰亚胺薄膜的机械强度的观点出发,聚酰亚胺树脂的数均分子量优选为5,000~300,000。需要说明的是,聚酰亚胺树脂的数均分子量例如可由凝胶渗透色谱法测定的标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算值求出。

[0158] 聚酰亚胺树脂可含有聚酰亚胺链(结构单元A与结构单元B以酰亚胺键键合而成的结构)以外的结构。作为聚酰亚胺树脂中可能含有的聚酰亚胺链以外的结构,例如可列举含有酰胺键的结构等。

[0159] 聚酰亚胺树脂优选含有聚酰亚胺链(结构单元A与结构单元B以酰亚胺键键合而成的结构)作为主要结构。因此,聚酰亚胺树脂中的聚酰亚胺链的比率优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。此外,优选为100质量%以下。更进一步优选为100质量%,聚酰亚胺树脂也可仅由聚酰亚胺链构成。

[0160] 聚酰亚胺树脂优选含有下列通式(3)所示的结构单元。



[0162] (式中, L^1 及 L^2 各自独立地为碳数1~5的1价脂肪族烃、或碳数6~10的1价芳香族基团, m 为1~200的整数。)

[0163] 式(3)中,作为 L^1 及 L^2 中的碳数1~5的1价脂肪族烃,可列举1价饱和或不饱和脂肪族基团。作为1价饱和脂肪族基团,可列举碳数1~5的烷基,例如可例示:甲基、乙基、丙基等。作为1价饱和脂肪族基团,优选为甲基。作为1价不饱和脂肪族基团,可列举碳数2~5的烯基,例如可例示:乙烯基、丙烯基等。这些基团也可以被氟原子取代。

[0164] 作为式(3)的 L^1 及 L^2 中的碳数6~10的1价芳香族基团,例如可例示:碳数6~10的芳基、碳数7~10的烷基取代的芳基、碳数7~10的芳烷基等。作为1价芳香族基团,优选为芳基,更优选为苯基。

[0165] L^1 及 L^2 优选为选自由1价饱和脂肪族基团及1价芳香族基团组成的组中的至少1种,更优选为选自由甲基及苯基组成的组中的至少1种,更优选为甲基。

[0166] 式(3)中, m 为1~200的整数,优选为10~100的整数。

[0167] 式(3)所示的结构单元可以通过任意方法导入到聚酰亚胺树脂,也可以存在于前述结构单元A及前述结构单元B中的任意者,也可以不经酰亚胺键而与前述结构单元键合,但优选存在于前述结构单元A及前述结构单元B的任一者、或两者,更优选存在于前述结构单元A。

[0168] 式(3)所示的结构单元存在于结构单元A时,该结构单元优选为结构单元(A2)。式(3)所示的结构单元存在于结构单元B时,该结构单元优选为结构单元(B3)。

[0169] [聚酰亚胺树脂的制造方法]

[0170] 本发明的聚酰亚胺树脂的制造方法无特殊限制,优选通过使提供上述结构单元A的化合物(四羧酸成分)与提供上述结构单元B的化合物(二胺成分)反应,来获得聚酰亚胺树脂的方法。根据此方法,可由四羧酸成分与二胺成分直接获得聚酰亚胺树脂。

[0171] 根据本制造方法,聚酰亚胺树脂可通过使含有提供上述结构单元(A1)的化合物的四羧酸成分、与含有提供上述结构单元(B1)的化合物的二胺成分反应从而制造。

[0172] 作为提供结构单元(A1)的化合物,可列举式(a1)所示的化合物,但不限于此,在提供相同结构单元的范围内也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与式(a1)所示的四羧酸

二酐对应的四羧酸及该四羧酸的烷基酯。其中,优选式(a1)所示的四羧酸二酐。

[0173] 四羧酸成分含有提供结构单元(A2)的化合物时,作为提供结构单元(A2)的化合物,可列举式(a2)所示的化合物,但不仅限于此,在提供相同结构单元的范围内也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与式(a2)所示的四羧酸二酐对应的四羧酸及该四羧酸的烷基酯。其中,优选式(a2)所示的四羧酸二酐。

[0174] 四羧酸成分中的提供结构单元(A1)的化合物与提供结构单元(A2)的化合物的摩尔比 $[(A1)/(A2)]$ 优选为70/30~100/0,更优选为80/20~100/0,进一步优选为85/15~100/0,更进一步优选为85/15~99/1,更进一步优选为85/15~97/3,更进一步优选为85/15~95/5。前述摩尔比为100/0时,四羧酸成分不含提供结构单元(A2)的化合物。通过设为该摩尔比,能使弹性模量降低,能够兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0175] 四羧酸成分中的提供结构单元(A1)的化合物的比率优选为30摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,从耐热性及溶剂溶解性的观点出发,更进一步优选为70摩尔%以上,更进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为85摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。四羧酸成分也可仅由提供结构单元(A1)的化合物构成。

[0176] 四羧酸成分中的提供结构单元(A2)的化合物的比率优选为0~30摩尔%,更优选为0~20摩尔%,进一步优选为0~15摩尔%,更进一步优选为1~15摩尔%,更进一步优选为3~15摩尔%,更进一步优选为5~15摩尔%。

[0177] 四羧酸成分中的提供结构单元(A1)的化合物与提供结构单元(A2)的化合物的合计的比率进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。四羧酸成分也可仅由提供结构单元(A1)的化合物与提供结构单元(A2)的化合物构成。

[0178] 四羧酸成分也可以含有提供结构单元(A1)的化合物与提供结构单元(A2)的化合物以外的四羧酸二酐。作为这样的四羧酸二酐无特别限定,可列举式(a1)所示的化合物以外的芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

[0179] 作为四羧酸成分任意含有的四羧酸二酐,可以为1种也可以为2种以上。

[0180] 作为提供结构单元(B1)的化合物,可列举式(b1)所示的化合物,但不限于此,在提供相同结构单元的范围内也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与式(b1)所示的化合物(二胺)对应的二异氰酸酯。其中,优选式(b1)所示的化合物(即二胺)。

[0181] 二胺成分可以含有提供结构单元(B1)的化合物以外的结构单元,优选还含有提供源自式(b2)所示的化合物的结构单元(B2)的化合物。

[0182] 四羧酸成分含有提供结构单元(B2)的化合物时,作为提供结构单元(B2)的化合物,可列举式(b2)所示的化合物,但不限于此,在提供相同结构单元的范围内也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与式(b2)所示的化合物(二胺)对应的二异氰酸酯。其中,优选式(b2)所示的化合物(即二胺)。

[0183] 二胺成分中的提供结构单元(B1)的化合物与提供结构单元(B2)的化合物的摩尔比 $[(B1)/(B2)]$ 优选为30/70~100/0,更优选为40/60~100/0,从减小弹性模量并且使激光剥离性提升的观点出发,进一步优选为40/60~80/20,更进一步优选为40/60~60/40。前述摩尔比为100/0时,二胺成分不含提供结构单元(B2)的化合物。

[0184] 二胺成分中的提供结构单元(B1)的化合物的比率优选为30摩尔%以上,更优选为

50摩尔%以上,从耐热性、无色性、强度的观点出发,更进一步优选为70摩尔%以上,更进一步优选为80摩尔%以上,更进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。二胺成分也可仅由提供结构单元(B1)的化合物构成。

[0185] 二胺成分中的提供结构单元(B2)的化合物的比率优选为0~70摩尔%,更优选为0~60摩尔%,进一步优选为20~60摩尔%,更进一步优选为40~60摩尔%。

[0186] 二胺成分中的提供结构单元(B1)的化合物与提供结构单元(B2)的化合物的合计的比率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。二胺成分也可仅由提供结构单元(B1)的化合物与提供结构单元(B2)的化合物构成。

[0187] 二胺成分也可含有提供结构单元(B1)的化合物与提供结构单元(B2)的化合物以外的二胺。提供这样的结构单元的二胺无特别限定,例如除了式(b1)所示的化合物且除了式(b2)所示的化合物以外的芳香族二胺、脂环式二胺、及脂肪族二胺。

[0188] 二胺成分任选地含有的结构单元(B1)及结构单元(B2)以外的二胺可以为1种也可以为2种以上。

[0189] 提供结构单元(B1)的化合物与提供结构单元(B2)的化合物以外的二胺之中,优选提供结构单元(B3)的化合物。

[0190] 四羧酸成分含有提供结构单元(B3)的化合物时,作为提供结构单元(B3)的化合物,可列举式(b3)所示的化合物,但不限于此,在提供相同结构单元的范围内也可为其衍生物。作为该衍生物,可列举与式(b3)所示的化合物(二胺)对应的二异氰酸酯。其中,优选式(b3)所示的化合物(即二胺)。

[0191] 二胺成分中的提供结构单元(B1)的化合物及提供结构单元(B2)的化合物的合计与提供结构单元(B3)的化合物的摩尔比 $[(B1)+(B2)]/(B3)$ 优选为70/30~100/0,更优选为80/20~100/0,更进一步优选为85/15~100/0,更进一步优选为85/15~99/1,更进一步优选为85/15~97/3,更进一步优选为85/15~95/5。提供结构单元(B1)的化合物及提供结构单元(B2)的化合物的合计与提供结构单元(B3)的化合物的摩尔比为100/0时,二胺成分不含提供结构单元(B3)的化合物。通过设为该摩尔比,能使获得的聚酰亚胺树脂的弹性模量降低,能够兼顾低玻璃化转变温度及耐热性。

[0192] 二胺成分中的提供结构单元(B3)的化合物的比率优选为0~30摩尔%,更优选为0~20摩尔%,进一步优选为0~15摩尔%。二胺成分含有提供结构单元(B3)的化合物时,二胺成分中的提供结构单元(B3)的化合物的比率优选为1~30摩尔%,更优选为3~20摩尔%,进一步优选为5~15摩尔%。

[0193] 二胺成分中的提供结构单元(B1)的化合物、提供结构单元(B2)的化合物以及提供结构单元(B3)的化合物的合计的比率优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,此外,优选为100摩尔%以下。二胺成分也可仅由提供结构单元(B1)的化合物、提供结构单元(B2)的化合物与提供结构单元(B3)的化合物构成。

[0194] 本发明中,对于聚酰亚胺树脂的制造使用的四羧酸成分与二胺成分的进料量比,相对于四羧酸成分1摩尔,二胺成分优选为0.9~1.1摩尔。

[0195] 此外,本发明中,聚酰亚胺树脂的制造中,除了使用前述四羧酸成分及二胺成分以外,也可使用封端剂。封端剂优选为单胺类或二羧酸类。作为导入的封端剂的进料量,相对

于四羧酸成分1摩尔,优选为0.0001~0.1摩尔,更优选为0.001~0.06摩尔。作为单胺类封端剂,例如可列举:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二烷基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等,优选为苄胺、苯胺。作为二羧酸类封端剂,优选为二羧酸类,其一部分可以闭环。例如可列举:苯二甲酸、苯二甲酸酐、4-氯苯二甲酸、四氟苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、环己烷-1,2-二羧酸、环戊烷-1,2-二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸等,优选为苯二甲酸、苯二甲酸酐。

[0196] 使前述四羧酸成分与二胺成分反应的方法无特别限制,可使用公知的方法。

[0197] 作为具体的反应方法,可列举:(1)将四羧酸成分、二胺成分、及反应溶剂投入到反应器,在0~80℃搅拌0.5~30小时,之后升温并进行酰亚胺化反应的方法、(2)将二胺成分及反应溶剂投入到反应器并使其溶解后,投入四羧酸成分,根据需要在室温0~80℃进行0.5~30小时搅拌,之后升温并进行酰亚胺化反应的方法、(3)将四羧酸成分、二胺成分、及反应溶剂投入到反应器,立即升温并进行酰亚胺化反应的方法等。

[0198] 聚酰亚胺树脂的制造中使用的有机溶剂(反应溶剂)只要不妨碍酰亚胺化反应,能够溶解生成的聚酰亚胺树脂即可。例如可列举:非质子性溶剂、酚系溶剂、醚系溶剂、碳酸酯系溶剂等。

[0199] 作为非质子性溶剂的具体例,可列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基咪唑烷酮、四甲基脲、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等酰胺系溶剂、 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯等内酯系溶剂、二乙二醇二甲醚、三乙二醇、三乙二醇二甲醚等二醇系溶剂、六甲基磷酸酰胺、六甲基磷三酰胺等含磷系酰胺系溶剂、二甲基砷、二甲基亚砷、环丁砷等含硫系溶剂、丙酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮系溶剂、甲基吡啶、吡啶等胺系溶剂、乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等酯系溶剂等。

[0200] 作为酚系溶剂的具体例,可列举:苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等。

[0201] 作为醚系溶剂的具体例,可列举:1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等。

[0202] 此外,作为碳酸酯系溶剂的具体例,可列举:碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。

[0203] 上述反应溶剂之中,优选非质子系溶剂,更优选酰胺系溶剂及内酯系溶剂,更优选内酯系溶剂。此外,上述反应溶剂可单独使用或混合使用2种以上。

[0204] 酰亚胺化反应优选使用Dean-Stark装置等,一边将制造时生成的水去除一边进行反应。通过进行这样的操作,能够使聚合度及酰亚胺化率上升。

[0205] 上述酰亚胺化反应可使用公知的酰亚胺化催化剂。作为酰亚胺化催化剂,可列举碱催化剂或酸催化剂。

[0206] 作为碱催化剂,可列举:吡啶、喹啉、异喹啉、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺(TEA)、三丙胺、三丁胺、三乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有机碱催化剂、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等无机碱催化剂。

[0207] 此外,作为酸催化剂,可列举:巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羟基苯甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、萘磺酸等。上述酰亚胺化催化剂

可单独使用或混合使用2种以上。

[0208] 上述中,从操作性的观点出发,优选使用碱催化剂,更优选使用有机碱催化剂,更进一步优选使用选自三乙胺及三乙二胺组成的组中的至少一者。

[0209] 从反应率及凝胶化等的抑制的观点出发,酰亚胺化反应的温度优选为120~250℃,更优选为160~200℃。另外,反应时间在生成水的馏出开始后优选为0.5~10小时。

[0210] [聚酰亚胺清漆及临时固定材料组合物]

[0211] 本发明的聚酰亚胺清漆是将本发明的聚酰亚胺树脂溶解于有机溶剂而成的。即本发明的聚酰亚胺清漆含有本发明的聚酰亚胺树脂及有机溶剂,该聚酰亚胺树脂溶解在该有机溶剂中。

[0212] 有机溶剂只要是溶解聚酰亚胺树脂的有机溶剂即可,无特别限定,聚酰亚胺树脂的制造中使用的作为反应溶剂的上述化合物优选单独使用或混合使用2种以上。

[0213] 本发明的聚酰亚胺清漆可以为利用聚合法获得的聚酰亚胺树脂溶解在反应溶剂而得的聚酰亚胺溶液本身,或也可以为对于该聚酰亚胺溶液进一步追加溶剂并稀释而得者。

[0214] 本发明的聚酰亚胺树脂具有溶剂溶解性,因此可成为在室温下稳定的高浓度的清漆。本发明的聚酰亚胺清漆优选含有5~40质量%的本发明的聚酰亚胺树脂,更优选含有10~30质量%。聚酰亚胺清漆的粘度优选为1~200Pa·s,更优选1~100Pa·s。聚酰亚胺清漆的粘度是使用E型粘度计在25℃测定的值。

[0215] 此外,在不损害聚酰亚胺树脂及临时固定材料的要求特性的范围内,本发明的聚酰亚胺清漆也可含有无机填料、粘接促进剂、剥离剂、阻燃剂、紫外线稳定剂、表面活性剂、流平剂、消泡剂、荧光增白剂、交联剂、聚合引发剂、感光剂等各种添加剂。

[0216] 本发明的聚酰亚胺清漆的制造方法无特别限定,可采用公知的方法。

[0217] 本发明的临时固定材料组合物含有前述聚酰亚胺树脂。因此,前述聚酰亚胺清漆也可作为临时固定材料组合物使用。

[0218] 本发明的临时固定材料组合物优选为本发明的聚酰亚胺树脂溶解于有机溶剂而成者。即本发明的临时固定材料组合物优选含有本发明的聚酰亚胺树脂及有机溶剂,更优选该聚酰亚胺树脂溶解于该有机溶剂中。

[0219] 有机溶剂只要是聚酰亚胺树脂会溶解的有机溶剂即可,无特别限定,聚酰亚胺树脂的制造中使用的作为反应溶剂的上述化合物优选单独使用或混合使用2种以上。

[0220] 本发明的临时固定材料组合物可以为利用聚合法获得的聚酰亚胺树脂溶解在反应溶剂而得的聚酰亚胺溶液本身,或者也可以为对于该聚酰亚胺溶液进一步追加溶剂并稀释而得者。

[0221] 本发明的聚酰亚胺树脂具有溶剂溶解性,因此可成为在室温下稳定的高浓度的临时固定材料组合物。本发明的临时固定材料组合物优选含有本发明的聚酰亚胺树脂5~40质量%,更优选含有10~30质量%。临时固定材料组合物的粘度优选为1~200Pa·s,更优选为1~100Pa·s。临时固定材料组合物的粘度是使用E型粘度计在25℃下测定的值。

[0222] 此外,本发明的临时固定材料组合物在不损害聚酰亚胺树脂及临时固定材料的要求特性的范围内,也可含有无机填料、粘接促进剂、剥离剂、阻燃剂、紫外线稳定剂、表面活性剂、流平剂、消泡剂、荧光增白剂、交联剂、聚合引发剂、感光剂等各种添加剂。

[0223] [聚酰亚胺薄膜]

[0224] 本发明的聚酰亚胺薄膜含有前述聚酰亚胺树脂。因此,本发明的聚酰亚胺薄膜的弹性模量低、兼顾低玻璃化转变温度及耐热性、溶剂溶解性优异、波长355nm的透光率小。

[0225] 本发明的聚酰亚胺薄膜具有的理想的物性值如下。

[0226] 厚度为30 μm 时的波长355nm的透光率优选为1.0%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选为0.2%以下,更进一步优选为0.1%以下。

[0227] 玻璃化转变温度优选为210 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为180 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为160 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0228] 5%重量减少温度优选为450 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为480 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选为500 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0229] 在350 $^{\circ}\text{C}$ 保持60分钟时的重量减少率优选为1.0%以下,更优选为0.7%以下,进一步优选为0.4%以下。

[0230] 厚度为30 μm 时的拉伸弹性模量优选为3.0GPa以下,更优选为2.6GPa以下,进一步优选为2.3GPa以下。

[0231] 需要说明的是,本发明的上述物性值具体而言可根据实施例记载的方法测定。

[0232] 本发明的聚酰亚胺薄膜含有前述聚酰亚胺树脂的弹性模量低、兼顾低玻璃化转变温度及耐热性、溶剂溶解性优异、波长355nm的透光率小。因此,对于本发明的聚酰亚胺薄膜,通过利用上述方法将本发明的聚酰亚胺薄膜形成于半导体电子电路形成基板,由此能够适合作为临时固定材料使用。

[0233] 本发明的聚酰亚胺薄膜的厚度无特殊限制,作为临时固定材料使用时优选为1~250 μm ,更优选为5~100 μm ,进一步优选为8~80 μm ,更优选为10~80 μm 。

[0234] 聚酰亚胺薄膜的厚度可通过调整清漆的固体成分浓度、粘度而容易地控制。聚酰亚胺薄膜作为临时固定材料使用时,可通过调整临时固定材料组合物的固体成分浓度、粘度而容易地控制厚度。

[0235] 本发明的聚酰亚胺薄膜的制造方法无特别限制,可使用公知的方法。例如可列举将本发明的清漆涂布在支承体上并加热的方法等。具体而言,可列举:涂布在玻璃板、金属板、塑料等平滑的支承体上后,通过加热去除该清漆中含有的反应溶剂、稀释溶剂等有机溶剂的方法等。本发明的含有聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆优选用作临时固定材料的原料。本发明的聚酰亚胺薄膜作为临时固定材料使用时,使用半导体电子电路形成基板作为前述支承体。

[0236] 作为涂布方法,可列举旋涂、狭缝涂布、刮板涂布等公知的涂布方法。其中,从膜均匀性的提升、作业性的观点出发,优选旋涂。

[0237] 作为利用加热去除清漆中含有的有机溶剂的方法,优选在150 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度使有机溶剂蒸发成为无粘性后,在使用的有机溶剂的沸点以上的温度(无特别限定,优选为200~500 $^{\circ}\text{C}$)干燥。另外,优选在空气气氛下或氮气气氛下干燥。干燥气氛的压力为减压、常压、加压均可。

[0238] 将在支承体上成膜的聚酰亚胺薄膜从支承体剥离的方法无特别限定,可列举:激光脱离法、使用剥离用牺牲层的方法(在支承体的表面预先涂布脱模剂的方法)、添加剥离剂的方法。需要说明的是,本发明的聚酰亚胺薄膜作为临时固定材料使用时,由于将半导体

电子电路形成基板及支承基板剥离而最终去除临时固定材料,因此使用通过溶剂使临时固定材料聚酰亚胺薄膜溶解的方法、从支承基板侧照射激光并剥离的方法。

[0239] 实施例

[0240] 以下以实施例具体说明本发明。但本发明不受这些实施例任何限制。

[0241] [聚酰亚胺树脂的物性及评价]

[0242] 实施例及比较例得到的聚酰亚胺薄膜的各物性的测定及评价按照如下所示方法进行、并进行聚酰亚胺树脂的评价。

[0243] (1) 聚酰亚胺薄膜的厚度

[0244] 聚酰亚胺薄膜的厚度使用CITIZEN FINE DEVICE株式会社制的数字测量器“SA-S110/03N”测定。

[0245] (2) 总透光率、及黄色指数(YI)

[0246] 聚酰亚胺薄膜的总透光率及YI是针对从玻璃板剥离后的聚酰亚胺薄膜,总透光率依据JIS K7361-1:1997、YI依据ASTM E313-05(D光源、65°),均使用日本电色工业株式会社制的色彩/浊度同时测定器“COH7700”测定的。

[0247] 聚酰亚胺薄膜的总透光率的值越大,聚酰亚胺树脂的透明性越优异。聚酰亚胺薄膜的YI的值越大,聚酰亚胺树脂的无色性越优异。

[0248] (3) 波长355nm的透光率

[0249] 聚酰亚胺薄膜的波长355nm的透光率是针对从玻璃板剥离后的聚酰亚胺薄膜,根据如下的方法求出的。

[0250] 使用株式会社岛津制作所制的紫外可见近红外分光光度计“UV-3600Plus+MPC-603A”测定。波长355nm的透光率的值越小,则LLO(激光脱离)剥离性越优异。

[0251] 需要说明的是,表1中,“<0.1”代表“小于0.1%”。

[0252] (4) 玻璃化转变温度(Tg)

[0253] 使用株式会社Hitachi High-Tech Science制的热机械分析装置“TMA 7100C”,以试样尺寸4mm×20mm、拉伸模式、负荷50mN、升温速度10°C/分的条件,从40°C升温到300°C,进行TMA测定,通过外推将观察到伸长的拐点处设为玻璃化转变温度(Tg)。

[0254] (5) 5%重量减少温度(Td5%)

[0255] 使用株式会社Hitachi High-Tech Science制的差热热重同步测定装置“NEXTA STA200RV”。将试样(聚酰亚胺薄膜)以升温速度10°C/分从40°C升温到50°C,在150°C保持30分钟,去除水分后,升温到500°C。与在150°C保持30分钟后的重量相比,重量减少了5%时的温度设为5%重量减少温度。重量减少温度的数值(温度)越大,则耐热性越优异。需要说明的是,表1中,Td5%超过500°C(500°C时重量减少仍小于5%者)记载为“>500”。

[0256] (6) 重量减少率(%)

[0257] 使用株式会社Hitachi High-Tech Science制的差热热重同步测定装置“NEXTA STA200RV”。将试样(聚酰亚胺薄膜)以升温速度10°C/min从40°C升温到150°C,在150°C保持30分钟,去除水分后升温到350°C。以到达350°C时的重量作为基准,将在350°C保持60分钟后的重量减少的比例设为重量减少率。重量减少率的数值越小,耐热性越优异。

[0258] (7) 拉伸弹性模量及拉伸强度

[0259] 根据JIS K7127:1999,使用东洋精机株式会社制的拉伸试验机“Strograph VG-

1E”，测定聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性模量及拉伸强度。弹性模量越低，则作为临时固定材料使用时的贴合越良好，故优选。

[0260] (8) 溶剂溶解性(后烘烤后)

[0261] 将聚酰亚胺薄膜在室温(25℃)浸渗于GBL(γ-丁内酯)、环己酮，以磁力搅拌器搅拌并实施溶解性评价。需要说明的是，评价时的浓度为0.2% (w/w)。评价结果如下。

[0262] 能够溶解在如GBL(γ-丁内酯)、环己酮这样的吸水性低的溶剂，由此在剥离工序能够使用低吸水性溶剂，剥离时不易受到湿度、水分影响，故优选。

[0263] A:1小时以内溶解。

[0264] B:1小时以内未溶解，24小时以内溶解。

[0265] C:24小时以内未溶解，72小时以内溶解。

[0266] D:72小时以内未溶解(不溶)。

[0267] (9) 溶剂溶解性(350℃、1小时退火后)

[0268] 按实施例记载的方法在硅晶圆上制作聚酰亚胺薄膜后，在氮气气氛下、在热风干燥机中于350℃加热60分钟后，进行溶解性评价。在室温(25℃)下浸渗在GBL(γ-丁内酯)、环己酮，以磁力搅拌器搅拌，实施溶解性评价。需要说明的是，评价时的试样尺寸设为10mm×20mm，各种溶剂量设为50mL。评价结果如下。

[0269] 能够溶解在如GBL(γ-丁内酯)、环己酮这样的吸水性低的溶剂，由此在剥离工序能够使用低吸水性溶剂，剥离时不易受到湿度、水分影响，故优选。

[0270] A:1小时以内溶解。

[0271] B:1小时以内未溶解，24小时以内溶解。

[0272] C:24小时以内未溶解，72小时以内溶解。

[0273] D:72小时以内未溶解(不溶)。

[0274] <成分等简称>

[0275] 实施例及比较例使用的四羧酸成分及二胺成分、及其简称如下。

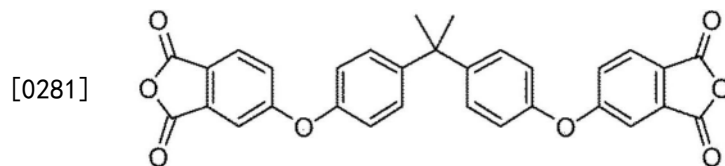
[0276] (四羧酸成分)

[0277] 6F-BPADA:2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐(式(a11)所示的化合物、AIR WATER PERFORMANCE CHEMICAL株式会社制)

[0278] BPF-PA:9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐(式(a12)所示的化合物、JFE Chemical株式会社制)

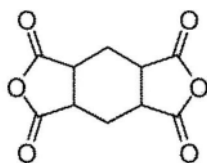
[0279] X-22-168AS:两末端型羧酸酐改性有机硅(25℃粘度:160mm²/s、官能团当量:518g/mol、信越化学工业株式会社制，(式(a21)所示的化合物)

[0280] BPADA:2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(下式所示的化合物、东京化成工业株式会社制)



[0282] HPMDA:1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(下式所示的化合物、三菱瓦斯化学株式会社制)

[0283]



[0284] (二胺成分)

[0285] TPE-M: 1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(式(b11)所示的化合物、SEIKA株式会社制)

[0286] DA5MG: 4,4'-五亚甲基双氧基苯胺(式(b22)所示的化合物、SEIKA株式会社制)

[0287] 实施例及比较例使用的溶剂及催化剂的简称等如下。

[0288] GBL: γ -丁内酯(三菱化学株式会社制)

[0289] TEA: 三乙胺(关东化学株式会社制)

[0290] <聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺清漆及聚酰亚胺薄膜的制造>

[0291] 实施例1

[0292] 在配备了不锈钢制半月型搅拌叶片、氮气导入管、安装了冷凝管的Dean-Stark装置、温度计、玻璃制端盖的500mL的5口圆底烧瓶中,投入TPE-M29.234g(0.100摩尔)及GBL 136.802g,在氮气气氛下,体系内温度为70°C,以转速200rpm搅拌,获得溶液。

[0293] 在该溶液中,一次性添加6F-BPADA 62.844g(0.100摩尔)及GBL 25.650g后,投入作为酰亚胺化催化剂的TEA0.506g、及GBL8.550g,以加热套加热,耗时约20分钟将反应体系内温度升高到190°C。边收集馏去的成分,边维持反应体系内温度为190°C,进行3小时回流。之后,以固体成分浓度成为20质量%的方式添加GBL 182.894g,将反应体系内温度冷却到50°C,获得含有聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆。

[0294] 然后,在硅晶圆上利用旋涂涂布获得的聚酰亚胺清漆,以热板在120°C保持20分钟,之后,在空气气氛下,在热风干燥机中于220°C加热30分钟,使溶剂蒸发,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0295] 实施例2、3、5及比较例2

[0296] 实施例1中,将6F-BPADA变更为表1所示的四羧酸成分,除此以外与实施例1同样进行,获得含有聚酰亚胺树脂的溶液。

[0297] 在获得的溶液中,以固体成分浓度成为20质量%的方式添加GBL并使其均匀化,获得含有聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆。

[0298] 然后在硅晶圆上利用旋涂涂布获得的聚酰亚胺清漆,以热板在120°C保持20分钟,之后,在空气气氛下,在热风干燥机中于220°C加热30分钟,使溶剂蒸发,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0299] 实施例4

[0300] 实施例1中,将TPE-M变更为表1所示的二胺成分,除此以外与实施例1同样进行,获得含有聚酰亚胺树脂的溶液。

[0301] 在获得的溶液中,以固体成分浓度成为20质量%的方式添加GBL并使其均匀化,获得含有聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆。

[0302] 然后在硅晶圆上利用旋涂涂布获得的聚酰亚胺清漆,以热板在120°C保持20分钟,之后,在空气气氛下,在热风干燥机中于220°C加热30分钟,使溶剂蒸发,获得聚酰亚胺薄膜。薄膜的物性及评价结果示于表1。

[0303] 比较例1

[0304] 实施例1中,将6F-BPADA变更为表1所示的四羧酸成分,除此以外与实施例1同样进行,获得含有聚酰亚胺树脂的溶液。

[0305] 在获得的溶液中,以固体成分浓度成为20质量%的方式添加GBL,但与GBL的相容性差而无法均匀化。因此,在获得的溶液中以固体成分浓度成为20质量%的方式添加NMP而使其均匀化,获得含有聚酰亚胺树脂的聚酰亚胺清漆。

[0306] [表1]

				实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	
聚酰亚胺树脂	四羧酸成分 (数字表示 摩尔比)	6F-BPADA	(a11)	100	90	-	100	-	-	-	
		BPF-PA	(a12)	-	-	90	-	100	-	-	
		X-22-168AS	(a21)	-	10	10	-	-	-	-	
		BPADA	-	-	-	-	-	-	100	-	
		HPMDA	-	-	-	-	-	-	-	100	
	二胺成分(数字 表示摩尔比)	TPE-M	(b11)	100	100	100	50	100	100	100	
		DA5MG	(b22)	-	-	-	50	-	-	-	
薄膜 特性	-	薄膜厚度	μm	30.0	30.0	30.4	31.0	24.5	30.0	28.7	
	光学特性	总透光率	%	88.4	88.1	86.2	88.6	87.1	87.1	88.1	
		透光率(355nm)	%	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	75.1
		YI	-	2.9	4.4	6.4	8.2	3.1	3.8	3.3	
	热特性	Tg	℃	171	145	183	167	205	163	198	
		Td5%	℃	>500	490	486	482	>500	>500	466	
		重量减少(350℃, 1小时)	wt%	0.2	0.6	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	3.3
	机械特性	拉伸强度	MPa	99	80	90	85	105	101	92	
		拉伸弹性模量	GPa	2.8	2.2	2.5	2.4	3.1	2.8	3.6	
	溶剂溶解性 (后烘烤后)	GBL	-	A	A	A	A	A	D	A	
		环己酮	-	A	A	B	A	B	D	A	
	溶剂溶解性 (退火后)	GBL	-	A	A	A	A	A	D	A	
		环己酮	-	A	A	B	A	B	D	A	

[0308] 如表1所示,对于实施例的聚酰亚胺树脂(聚酰亚胺薄膜),波长355nm的透光率小,玻璃化转变温度低,并且,显示高重量减少温度,弹性模量低,对于GBL及环己酮的溶剂溶解性也优异。

[0309] 由此可知,本发明的聚酰亚胺树脂的弹性模量低、且玻璃化转变温度低、因此低温粘接性优异。此外,本发明的聚酰亚胺树脂显示高重量减少温度,因此半导体电子部件的制造工序中也有耐热性。进而,可知本发明的聚酰亚胺树脂的波长355nm的透光率小,因此能够激光剥离,对于GBL、环己酮的溶剂溶解性优异,因此可利用各种溶剂进行溶剂剥离。

[0310] 如上所述,本发明的聚酰亚胺树脂优选作为临时固定材料使用,含有该聚酰亚胺树脂的临时固定材料组合物具有上述优良的性质。