

明 細 書

発明の名称：

粘着剤、粘着剤付き基板、粘着剤層付き回路基板、積層体、積層体の製造方法、および半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤、粘着剤付き基板、積層体およびこれを用いた半導体装置の製造方法に関する。より詳しくは、半導体素子の仮接着および実装に好適に用いられる粘着剤組成物および、それらをもちいた粘着剤付き基板、積層体、半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に半導体装置に組み込まれる半導体素子は、回路基板などにフリップチップボンダーなどを使用したピックアンドプレイス法で移載・実装される。近年では半導体装置の高性能化、小型化が進んでおり、それに伴い、半導体装置内に組み込まれる半導体素子も、小型化、薄型化され、また、実装される数が増えてきている。

[0003] また、近年、ガリウムヒ素やインジウムリンなどの半導体チップを用いたデバイスについて、デバイス駆動時に発生する熱が課題となっていることから、放熱性向上のため、シリコン基板など放熱性の異なる基板にチップを直接接合させ、デバイスの放熱を促し駆動性を上げる検討がなされている（特許文献1、2）。

[0004] このような中、一度で多数の半導体素子进行处理するための技術として、スタンプ法を用いたチップの移載、実装方法も実施されている。この手法によれば、シリコン系ゴム素材や、ポリジメチルシロキサン樹脂などの粘着性樹脂からなるパターンシートをスタンプヘッドに搭載することで、一度に多量の半導体素子を移載・実装することが可能である（特許文献3、4）。

[0005] 一方で、このような粘着性樹脂は半導体素子の移載・実装技術以外にも、基板同士の貼り合わせなどに粘着剤としても用いられている。例えば、パワ

一半導体の分野では、デバイス基板の薄膜化処理時の基板の反り、割れを防ぐために、サポート基板を貼り合わせた上で工程を通過させる。この際、鎖長の異なるシロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体を粘着剤として用いてサポート基板を貼り合わせることで、パワー半導体の製造時に必須のイオン注入などの高温処理の工程時にボイドの発生を抑制でき、さらに処理後は溶媒で簡便に除去できることが開示されている（特許文献5）。また、シロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体に架橋剤を添加することで、耐薬品性を改善し、TAB（Tape Automated Bonding）用銅張基板などとして使用できることも開示されている（特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2019-54120号公報
- 特許文献2：特開2006-108556号公報
- 特許文献3：特開2015-140372号公報
- 特許文献4：特開2020-129638号公報
- 特許文献5：国際公開第2016/021646号
- 特許文献6：特開平10-226778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1および2の技術において、半導体素子と放熱用の基板は直接接合させるため接合には高い温度と圧力をかける必要がある。このため、高温接合が可能なフリップチップボンダーによる半導体素子の1つずつの移載・実装が必要であり、移載・実装に多くの時間を要するという課題があった。
- [0008] 一方で、特許文献3および4の技術では、一度に多くの半導体素子を移載・実装可能であるが、スタンプヘッドに使用する樹脂の耐熱性が不十分であるため、直接接合のような高温での実装が必要な技術には適用できないとい

う課題があった。

[0009] また、特許文献5および6に提示されるポリイミド共重合体は、耐熱性が高いものの基板や銅箔と接着した上でのプロセス通過性に特化しているため、接着性が非常に高く、半導体素子のような微小なデバイスの移載の用途に適用しようとした場合、移載自体が困難であること、移載後のチップ表面に接着剤に起因する残渣が多いことなど、適用が困難であった。

[0010] そこで、本発明は上記のような従来技術の問題点を解決し、直接接合のような処理時に高温がかかるような条件においても、一度に多量の半導体素子を移載および実装処理できる技術を見出した。

課題を解決するための手段

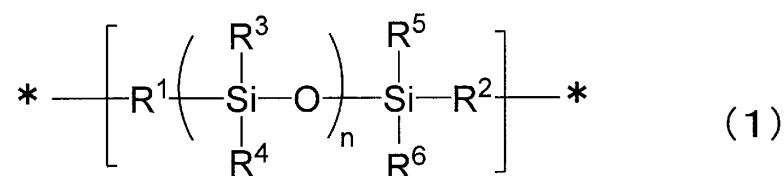
[0011] 上記課題を解決するため、本発明の粘着剤は下記の構成を有する。すなわち、

[1] 少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有するポリイミド共重合体(A)と、ダイマー酸エポキシ樹脂(B)を含有する粘着剤であって、該ジアミン残基が、式(1)で表され、 n が1以上15以下の自然数であるジアミン残基(A1)(以下、ジアミン残基(A1))、式(1)で表され、 n が16以上50以下の自然数であるジアミン残基(A2)(以下、ジアミン残基(A2))、およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)(以下、ジアミン残基(A3))を有し、

該ポリイミド共重合体(A)中の全ジアミン残基100.0モル%に対し、ジアミン残基(A1)を50.0モル%以上95.0モル%以下含有し、ジアミン残基(A2)を1.0モル%以上40.0モル%以下含有し、ジアミン残基(A3)を1.0モル%以上30.0モル%以下含有する粘着剤。

[0012]

[化1]



[0013] ((1) 式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を示す。)

[2] ポリイミド共重合体 (A) 100 重量部に対し、ダイマー酸エポキシ樹脂 (B) を 5 重量部以上 50 重量部以下含有する前記 [1] に記載の粘着剤。

[3] さらにアルコキシメチル基またはメチロール基を有する架橋剤 (C) を含有する前記 [1] または [2] に記載の粘着剤。

[4] 前記ポリイミド共重合体 (A) 中の、全ジアミン残基 100.0 モル% に対し、ジアミン残基 (A1) およびジアミン残基 (A2) の総量が 70.0 モル% 以上 98.0 モル% 以下であって、ジアミン残基 (A1) とジアミン残基 (A2) のモル比が 5 : 1 ～ 30 : 1 の範囲である前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の粘着剤。

[5] 前記ポリイミド共重合体 (A) 100 重量部に対し、前記架橋剤 (C) を 0.1 重量部以上 1.5 重量部以下有する前記 [3] または [4] に記載の粘着剤。

[6] 前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の粘着剤からなる粘着剤層が支持基板上に形成された粘着剤層付き基板。

[7] 前記支持基板上に形成された粘着剤層の膜厚が 0.1 μm 以上 10 μm 以下である前記 [6] に記載の粘着剤層付き基板。

〔 8 〕 半導体素子が前記〔 6 〕または〔 7 〕に記載の粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に保持された積層体。

〔 9 〕 粘着剤層がパターン化されている前記〔 8 〕に記載の積層体。

〔 1 0 〕 少なくともレーザー透過性基板と半導体素子が順に積層された半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面と、前記〔 6 〕または〔 7 〕に記載の粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面を対向させる工程と、

その後、前記半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面とは反対の面から、レーザー透過性基板に対してレーザー光を照射して、半導体素子を粘着剤層付き基板へ転写する工程を有する、
積層体の製造方法。

〔 1 1 〕 さらに粘着剤層の一部を除去する工程を有する、前記〔 1 0 〕に記載の積層体の製造方法。

〔 1 2 〕 前記〔 8 〕または〔 9 〕に記載の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、

前記積層体の半導体素子が積層された面と回路基板を対向させ、熱圧着によって半導体素子と回路基板を電氣的接合する工程、

その後、前記積層体の粘着剤層付き基板部分を半導体素子から除去する工程を有する、

半導体装置の製造方法。

〔 1 3 〕 前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の粘着剤層が回路基板上に形成された粘着剤層付き回路基板。

〔 1 4 〕 前記〔 1 3 〕に記載の粘着剤層付き回路基板の粘着剤層側の面に半導体素子が保持された積層体。

〔 1 5 〕 前記〔 1 4 〕に記載の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、

該積層体に対し、積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、前記回路基板と前記半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する

工程を有する、半導体装置の製造方法。

〔１６〕 基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体の、半導体が積層された面と回路基板を対向させる工程と、半導体素子と回路基板を８０℃以上３００℃未満の熱をかけて圧着し、電氣的接合する工程と、

その後、前記積層体の粘着剤層と基板部分を半導体素子から除去する工程を有する、

半導体装置の製造方法。

〔１７〕 回路基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体において、

積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、回路基板と半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程を有する、半導体装置の製造方法。

〔１８〕 粘着剤層がポリイミドを含む、前記〔１６〕または〔１７〕に記載の半導体装置の製造方法。

発明の効果

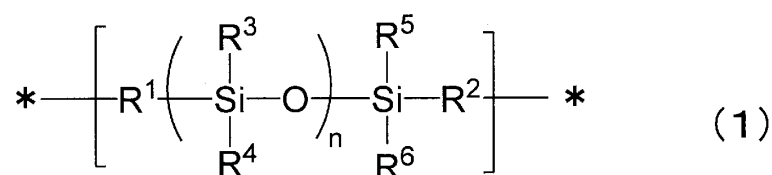
〔００１４〕 本発明によれば、本発明の粘着剤は粘着性、耐熱性に優れることから、半導体素子に熱をかける工程がある場合も一度に大量の半導体素子を移載・実装することが可能となる。

発明を実施するための形態

〔００１５〕 本発明の粘着剤は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有するポリイミド共重合体（Ａ）と、ダイマー酸エポキシ樹脂（Ｂ）を含有する粘着剤であって、該ジアミン残基が、式（１）で表され、 n が１以上１５以下の自然数であるジアミン残基（Ａ１）、式（１）で表され、 n が１６以上５０以下の自然数であるジアミン残基（Ａ２）、およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）を有し、該ポリイミド共重合体（Ａ）中の全ジアミン残基１００．０モル％に対し、

ジアミン残基（A 1）を 50.0 モル％以上 95.0 モル％以下含有し、ジアミン残基（A 2）を 1.0 モル％以上 40.0 モル％以下含有し、ジアミン残基（A 3）を 1.0 モル％以上 30.0 モル％以下含有する粘着剤である。

[0016] [化2]



[0017] 式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～30 のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を示す。

[0018] 以下に、各成分について説明する。

本発明の粘着剤は、架橋剤や硬化剤と反応させたり、熱処理を行うなどの硬化処理を行った後も粘着性を有するものであり、粘着剤に保持された物品は可逆的に保持、脱離ができることを特徴とする。

[0019] 本発明のポリイミド共重合体（A）は、酸二無水物残基とジアミン残基を有し、ポリイミド共重合体を重合する際にジアミン成分として少なくともジアミン残基（A 1）を有するジアミンと、ジアミン残基（A 2）を有するジアミン、さらにジアミン残基（A 3）を有するジアミンを用いて共重合させることにより作製することができる。上記ポリイミド共重合体（A）が、式（1）で表され、 n が 1 以上 15 以下の自然数であるジアミン残基（A 1）と、式（1）で表され、 n が 16 以上 50 以下の自然数であるジアミン残基（A 2）を有し、さらに上記ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基 100.0 モル％に対し、ジアミン残基（A 1）を 50.0 モル％以上 95

、 0 モル % 以下含有し、ジアミン残基 (A 2) を 1. 0 モル % 以上 4 0. 0 モル % 以下含有することで、基板上に粘着剤層を形成する工程で、粘着剤層の最表層に、ジアミン残基 (A 2) の構造の部位が凝集しやすくなり、最表層の粘着性を可逆的に保持、脱離ができる範囲に調整する効果がある。さらに、ポリイミド共重合体 (A) がジアミン残基 (A 3) を有することで、後述するダイマー酸変性エポキシ樹脂 (B) により架橋構造を形成することができる。

[0020] ジアミン残基 (A 2) を有するジアミンの式 (1) における n のより好ましい範囲は、 n が 1 6 以上 2 5 以下の自然数である。この範囲とするにより、耐熱性を向上させることができる。

[0021] 本発明の粘着剤を構成するポリイミド共重合体 (A) は、全ジアミン残基 1 0 0. 0 モル % 中に、ジアミン残基 (A 1) を 5 0. 0 モル % 以上 9 5. 0 モル % 以下含有する。ジアミン残基 (A) をこの範囲の比率で含有することで良好な粘着性を示し、半導体素子を高い収率で粘着剤層へ保持した積層体とすることができる。ジアミン残基 (A 1) の含有量のより好ましい範囲は、ポリイミド共重合体 (A) 中の全ジアミン残基 1 0 0. 0 モル % に対して 7 0. 0 モル % 以上 9 0. 0 モル % 以下である。ポリイミド共重合体 (A) が、ポリイミド共重合体 (A) 中の全ジアミン残基 1 0 0. 0 モル % に対してジアミン残基 (A 1) を 7 0. 0 モル % 以上含有することで、過度な圧力をかけずに半導体素子を保持することができ、半導体素子の破損を防ぐことができる。また、ポリイミド共重合体 (A) が、ポリイミド共重合体 (A) 中の全ジアミン残基 1 0 0. 0 モル % に対してジアミン残基 (A 1) を 9 0. 0 モル % 以下で含有することによって、半導体素子を保持した積層体とした際に、半導体素子が粘着剤に埋没することを防ぐことができる。

[0022] また、本発明の粘着剤を構成するポリイミド共重合体 (A) は、ポリイミド共重合体 (A) 中の全ジアミン残基 1 0 0. 0 モル % に対して、ジアミン残基 (A 2) を 1. 0 モル % 以上 4 0. 0 モル % 以下含む。これにより、ジアミン残基 (A 2) の構造の部位が粘着剤層の最表層に凝集し、粘着剤層の

最表層の粘着性を可逆的に保持、脱離ができる範囲に調整することができる。ジアミン残基（A2）の含有量のより好ましい範囲は、ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基100.0モル%に対して、2.0モル%以上30.0モル%以下である。ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基100.0モル%に対してジアミン残基（A2）を2.0モル%以上含有することで、最表層にジアミン残基（A2）の構造の部位が均一に分布し、粘着性のムラを低減することができる。また、ジアミン残基（A2）を30.0モル%以下含有することで、半導体素子の移載・実装工程における熱処理で粘着剤層が分解しにくく、良好な耐熱性を示す。

[0023] ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対し、ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量が70.0モル%以上98.0モル%以下であって、ジアミン残基（A1）とジアミン残基（A2）のモル比が5：1～30：1の範囲であることが好ましい。

[0024] ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量が70.0モル%以上98.0モル%以下の範囲にあることによって、ポリイミド共重合体（A）のガラス転移温度が、室温付近まで下がるため、半導体素子を積層する際に、過剰な温度をかけずに積層することが可能になる。

[0025] ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量のより好ましい範囲は、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して75.0モル%以上95モル%以下であり、さらに好ましくは、80.0モル%以上90.0モル%以下である。ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量が80.0モル%以上であれば、半導体素子を室温で積層することができる。ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量が90.0モル%以下であれば、室温で膜が柔らかくなりすぎず、粘着剤層を形成した後の基板の取り扱いに優れる。

[0026] さらに、ジアミン残基（A1）とジアミン残基（A2）の総量が、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、上述

の範囲にある際、ジアミン残基（A 1）とジアミン残基（A 2）のモル比は 5 : 1 ~ 30 : 1 の範囲であることによって、半導体素子を保持するのに適した粘着性とすることができる。

[0027] 式（1）中の n およびその比率は、ジアミン残基（A 1）およびジアミン残基（A 2）のモノマーに該当するジアミンの分子量を測定することで求めることができる。ジアミンの分子量の測定には、ゲルパーミシヨクロマトグラフ法を用いることができる。ゲルパーミシヨクロマトグラフ法により得られた分子量曲線について、各分子量におけるスライス面積の比率から、ジアミン中に含有される n の異なるジアミンの重量比率を算出できる。得られた重量比率を該当する分子量で割ることで、分子量の異なるジアミンのモル分率を算出することができる。ジアミンは、重合によりポリイミド共重合体（A）に組み込まれるため、ポリイミド共重合体（A）中に含まれるジアミン残基（A 1）およびジアミン残基（A 2）の割合は、ジアミン残基（A 1）およびジアミン残基（A 2）のモノマーに該当するジアミンの分子量分析した際に算出された n とその比率と同じとみなすことができる。

[0028] ジアミン残基（A 1）およびジアミン残基（A 2）としては、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジエチルシロキサン、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジプロピルシロキサン、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジブチルシロキサン、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス（2-アミノエチル）ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス（2-アミノエチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス（4-アミノブチル）ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス（4-アミノブチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス（5-アミノペンチル）ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス（5-アミノペンチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス（4-アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス（4-アミノフェニル）ポリジフェノキシシロキサンに由来する残基などが挙げられる。

[0029] また、本発明の粘着剤を構成するポリイミド共重合体は、フェノール性水酸基を有するジアミン残基（A3）を含む。ジアミン残基（A3）を含むことで、ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）と反応することにより形成される架橋構造の導入により粘着剤の凝集力が高くなることにより、粘着剤に保持した半導体素子をはがしとる際に、粘着剤の破れが低減され、半導体素子の表面に粘着剤が残留することを防ぐことができる。以降、半導体素子をはがした際の粘着剤の残留を、「糊残り」と呼ぶ。

[0030] ジアミン残基（A3）の好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して1.0モルモル%以上30.0モル%以下である。これによって、半導体素子を安定に保持しながら、ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）と反応することによる架橋構造の形成による糊残り抑制効果が向上する。ジアミン残基（A3）のより好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、5.0モル%モル%以上20.0モル%以下である。ポリイミド共重合体（A）が、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、ジアミン残基（A3）を5.0モル%以上含有することで、膜表面においても架橋が均一に進むため、糊残りがさらに抑制され、耐薬品性も向上する。また、ポリイミド共重合体（A）が、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対してジアミン残基（A3）を20.0モル%以下含有することで、半導体素子を安定して保持できる。

[0031] 本発明のジアミン残基（A3）の具体例としては、2,5-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、2,2-ビス（3-アミノ-4ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-

3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン)プロパン、ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン)スルホン、ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ))ビフェニルに由来する残基、などが挙げられる。

[0032] さらにポリイミド共重合体(A)は、ジアミン残基(A1)、ジアミン残基(A2)、およびジアミン残基(A3)以外のジアミン残基を有していてもよい。ジアミン残基(A1)、ジアミン残基(A2)、およびジアミン残基(A3)以外のジアミン残基は、ポリイミド共重合体(A)中の、全ジアミン残基100.0モル%中、0.1モル%以上、40.0モル%以下で含有することが好ましい。

[0033] ジアミン残基(A1)、ジアミン残基(A2)、およびジアミン残基(A3)以外のジアミン残基の具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 6-ジアミノ安息香酸、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンズアニリド、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メトキシ-4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-カルボン酸、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メチル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メトキシ、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-エチル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-

スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-カルボン酸、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-メチル、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 4-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、p-アミノベンジルアミン、m-アミノベンジルアミン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、3, 3'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、ベンジジンに由来する残基など

が挙げられる。上記ジアミン残基は単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

[0034] ポリイミド共重合体(A)は、酸二無水物残基を含み、好ましくは、芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を含む。酸二無水物残基としては公知の酸二無水物の残基を含有することができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5' ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメチレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-イソプロピリデンジフタル酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,

2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物に由来する残基などが挙げられる。上記芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基は単独で含有してもよく、2種以上含有してもよい。

[0035] また本発明においては、ポリイミド共重合体(A)の耐熱性を損なわない程度に、ポリイミド共重合体(A)に、脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基を含有させることができる。脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオンに由来する残基などが挙げられる。上記テトラカルボン酸二無水物の残基は単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

[0036] ポリイミド共重合体(A)の分子量の調整は、合成に用いる酸二無水物成分およびジアミン成分を等モルにする、またはいずれかを過剰にすることにより行うことができる。酸二無水物成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量数とジアミン成分のアミン当量数を等しくすることが好ましい。

[0037] アミン成分の末端封止剤として使用できる、モノアミンは公知のものを用いることができ、その中でも、アニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-

4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、などが好ましい。アミン成分の末端封止剤は、これらを2種以上用いてもよい。

[0038] また、酸成分の末端封止剤としては、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレンなどのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやイミダゾール、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。酸成分の末端封止剤は、これらを2種以上用いてもよい。

[0039] ポリイミド共重合体(A)の酸二無水物成分/ジアミン成分のモル比は、樹脂組成物の粘度が塗工等において使用し易い範囲になるように、適宜調整することができ、100/100~100/95、あるいは100/100~95/100の範囲で酸二無水物成分/ジアミン成分のモル比を調整することが一般的である。ポリイミド共重合体(A)の酸二無水物成分/ジアミン成分のモル比をいずれかを過剰とする方向に上記の範囲を超えて大きく変更すると、樹脂の分子量が低下し、形成した膜の機械的強度が低くなり、粘着力にムラがでる傾向にあるので、粘着力が安定する範囲でモル比を調整することが好ましい。

[0040] ポリイミド共重合体(A)は、加熱により閉環しポリイミド共重合体とな

るポリイミド前駆体であっても、加熱により閉環したポリイミド共重合体であっても、ポリイミド共重合体の一部が加熱により閉環したポリイミド前駆体であってもよい。

[0041] ポリイミド共重合体（A）を重合する方法には特に制限は無い。例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を重合する時は、酸二無水物とジアミンを溶媒中、0～100℃で1～100時間攪拌してポリアミド酸樹脂溶液を得る。ポリイミド樹脂が溶媒に可溶性となる場合には、ポリアミド酸を重合後、そのまま温度を120～300℃に上げて1～100時間攪拌し、ポリイミドに変換し、ポリイミド樹脂溶液を得る。この時、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンなどを反応溶液中に添加し、イミド化反応で出る水をこれら溶媒と共沸させて除去してもよい。

[0042] 本発明の粘着剤は、さらにダイマー酸エポキシ樹脂（B）を必須成分として含有する。ダイマー酸変性エポキシ樹脂とは、ダイマー酸の末端がエポキシ化された構造で、柔軟な骨格を有する。ダイマー酸エポキシ樹脂（B）がポリイミド共重合体（A）に含まれるフェノール性水酸基と架橋反応することにより、粘着剤のポリイミド共重合体（A）が架橋され、粘着剤に保持した半導体素子をはがしとる際に、粘着剤の破れが低減され、糊残りを防ぐことができる。また、ポリイミド共重合体（A）を架橋することで耐薬品性が向上する。本発明では特に柔軟性のあるダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）を使用することで、膜の柔軟性を落とさずに架橋することができるため、架橋反応した後も半導体素子の保持に適した粘着性が保持される。

[0043] 本発明の粘着剤は、さらに前記ポリイミド共重合体（A）100重量部に対し、ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）を5重量部以上50重量部以下含有することが好ましい。ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）の含有量が、この範囲にあることによって、さらに糊残りを抑制し、耐薬品性の向上にも効果がある。さらに、ポリイミド共重合体（A）100重量部に対し、ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）を5重量部以上30重量部以下含有することがより好ましい。ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）の含有量がこの範囲にあ

ることで、ポリイミド共重合体（A）と効果的に架橋構造を形成し、耐熱性が向上する。

[0044] ダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）は、不飽和脂肪酸を二量化して得られる二塩基酸にグリシジル基を導入したものであり、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の原料となる不飽和脂肪酸としては、炭素数 11～22 の高級不飽和脂肪酸が好ましい。高級不飽和脂肪酸としては、例えばオレイン酸、エライジン酸、オクタデセン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、ミリストレイン酸、リノレン酸、イソオレイン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、分岐オクタデセン酸、分岐ヘキサデセン酸、ウンデシレン酸等を挙げることができる。また、リノレン酸のダイマーにグリシジル基を導入した J E R 8 7 1、J E R 8 7 2（以上、商品名、三菱ケミカル社製）、E R I S Y S G S - 1 2 0（以上、商品名、C V C 社製）などが挙げられるが、これに限定されない。

[0045] 本発明の粘着剤は、必要に応じてポリイミド共重合体（A）とダイマー酸変性エポキシ樹脂（B）の硬化を促進するため、硬化促進剤を含有してもよい。

[0046] 硬化促進剤としては、イミダゾール類、第3級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ（2-シアノエトキシ）メチルイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2

ーフェニルイミダゾール塩酸塩、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイトなどが挙げられる。また、好ましいイミダゾール類の市販品を例示すると、キュアゾールC17Z、キュアゾール2MZ、キュアゾール1B2MZ、キュアゾール2E4MZ、キュアゾール2E4MZ-CN、キュアゾール2MZ-AZINE、キュアゾール2MZ-OK（以上、四国化成工業（株）製 商品名）などが挙げられる。

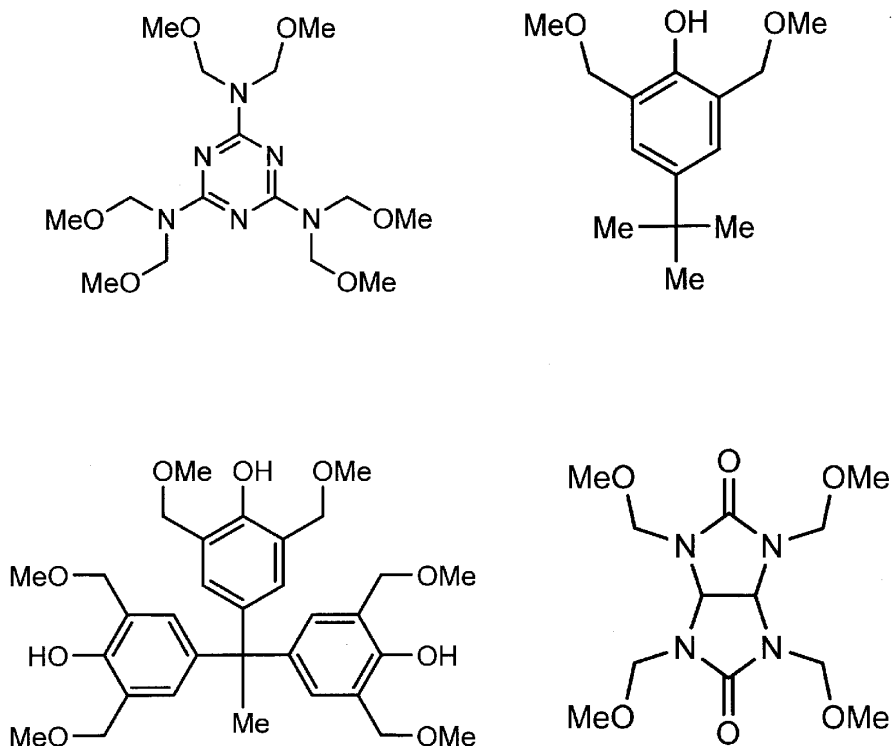
[0047] 硬化促進剤の好ましい添加量は、ポリイミド共重合体（A）100重量部に対して、0.1重量部以上5.0重量部以下である。硬化促進剤のさらに好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（A）100重量部に対して、0.5重量部以上2.0重量部以下である。硬化促進剤の添加量がこの範囲にあることによって、十分な架橋促進効果が得られ、粘着剤の安定性が向上する。

[0048] また、本発明の粘着剤は、さらにアルコキシメチル基またはメチロール基を有する架橋剤（C）を含有することが好ましい。アルコキシメチル基またはメチロール基を有する架橋剤（C）を含有することで、さらに耐薬品性を高めることができる。粘着剤層が十分に高い耐薬品性を有することで、半導体素子を本粘着剤層に保持した状態で薬液処理工程を通過させることができる。アルコキシメチル基またはメチロール基を有する架橋剤（C）の好ましい含有量としては、ポリイミド共重合体（A）100重量部に対して、0.1重量部以上5.0重量部以下である。メチロール基を有する架橋剤（C）のより好ましい含有量の下範囲はポリイミド共重合体（A）100重量部に対して0.5重量部以上であり、より好ましい上範囲はポリイミド共重合体（A）100重量部に対して3.0重量部以下であり、さら好ましい上範囲はポリイミド共重合体（A）100重量部に対して、1.5重量部以下である。

[0049] アルコキシメチル基、またはメチロール基を有する架橋剤（C）としては以下の構造のものが挙げられる。

[0050]

[化3]



[0051] 式中のMeはメチル基を示す。

[0052] さらに購入可能な製品としては、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBT、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBT、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DMLBisOCHP-Z、CML-BCP、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBT、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-PBAP、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHAB、HMOM-TPHAP (

以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカルから入手可能）が挙げられる。

[0053] また本発明の粘着剤は、イミド化促進剤を含有していてもよい。ポリイミド共重合体（A）がポリアミド酸樹脂の場合、イミド化促進剤により、低温、短時間の加熱でポリイミド樹脂に変換することができる。ポリアミド酸樹脂がポリイミド樹脂に変換されることで耐熱性が向上する。

[0054] イミド化促進剤の具体例としては、ピリジン、トリメチルピリジン、 β -ピコリン、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2, 6-ルチジン、トリエチルアミン、*m*-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、*p*-フェノールスルホン酸、*p*-アミノ安息香酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0055] イミド化促進剤の含有量は、ポリイミド共重合体（A）100重量部に対して3重量部以上10重量部以下が好ましい。イミド化促進剤の含有量がこの範囲であれば、より低温の熱処理でもイミド化を完結させることができ、また熱処理後にイミド化促進剤が樹脂層中に残留する量を極小化でき、揮発分の発生を抑制できる。イミド化促進剤は前記ポリイミド共重合体（A）の重合時に添加してもよく、重合後に添加してもよい。

[0056] 次に、本発明の粘着剤の層が支持基板上に形成された粘着剤層付き基板について説明する。

本発明の粘着剤層付き基板は、粘着剤からなる粘着剤層が支持基板上に形成された粘着剤層付き基板である。粘着剤層付き基板は、支持基板の片面に本発明の粘着剤の層が膜状に形成されたものであり、支持基板と粘着剤層の間に別の層を有していても構わない。

- [0057] 支持基板は特に限定されないが、ガラス、石英、シリコンウエハー、サファイヤ基板、セラミックス基板、金属基板、半導体基板やセラミックス基板などの基板、さらにこれらの基板に回路の構成材料が配置された回路基板が用いられる。支持基板の厚みは、基板の取り扱いの観点から0.3 mm以上5 mm以下であることが好ましい。
- [0058] 支持基板が回路基板の場合、回路の構成材料の例は、銀、金、銅、アルミニウムなどの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。また、回路基板の表面にあらかじめ異方性導電膜（AFC）を形成することや、半導体素子との接合箇所にはんだバンプを積載しておくことも可能である。
- [0059] 支持基板上に形成される粘着剤層の膜厚は、0.1 μm 以上10 μm 以下の厚みであることが好ましい。粘着剤層の膜厚が0.1 μm 以上であることで、粘着剤層に半導体素子を確実に保持させることができる。また粘着剤層の膜厚が10 μm 以下であることで、粘着剤層の面均ムが低減され、半導体素子を均一に保持させることができる。粘着剤層の膜厚のより好ましい範囲は、0.5 μm 以上7 μm 以下である。粘着剤層の膜厚が0.5 μm 以上であることで、粘着剤層の表面に半導体素子を保持させる際に、異物の噛みこみによる接着不良を低減することができる。また粘着剤層の膜厚が7 μm 以下であることで、半導体素子の粘着剤層への埋まり込みを低減することができる。
- [0060] 粘着剤層の膜厚は、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計、レーザー顕微鏡などで測定することができる。
- [0061] 支持基板上へ粘着剤層を膜状に形成する方法としては、本発明の粘着剤を溶媒で希釈し、ワニスとしたものを支持基板へ塗布する方法が挙げられる。ワニスに用いられる溶媒としては、具体的には、ガンマブチロラクトンなどの極性の非プロトン性溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチ

レングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、ギ酸*n*-ペンチル、酢酸*i*-ペンチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸

n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類が挙げられるが、これに限定されない。

[0062] なかでも、ポリイミド共重合体(A)の溶解性が高いことから、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが特に好ましい。

[0063] 溶媒は、前記ポリイミド共重合体(A)の保存安定性および溶解性の効果を損なわない範囲で複数を混合して用いても構わない。

[0064] また、前述のポリイミド共重合体(A)を重合する方法において、重合溶媒として用いた溶媒を、重合溶液から除去することなく、ワニスの溶媒とすることもできる。

[0065] 粘着剤を希釈する溶媒の量は、形成しようとする粘着剤層の膜厚、成膜方法に合わせて調整することができ、ポリイミド共重合体(A)100重量部に対して、30重量部以上1000重量部以下が好ましい。

[0066] 支持基板上へのワニスの塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどを用いる方法が挙げられる。

[0067] 上述の方法で得られた支持基板上の粘着剤層は、熱処理を行うことが好ましい。ポリイミド共重合体(A)がポリアミド酸樹脂の場合、熱処理によって、ポリイミドに変換することができる。熱処理には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。また、乾燥温度および乾燥時間は、希釈に用いた溶媒を揮発させかつ、ポリイミド共重合体(A)とダイマー酸変性エポキシ樹脂(B)とが架橋反応をするために必要な温度以上で

あることが好ましい。具体的には100℃～300℃で、時間は数分～数10分である。

[0068] また本発明の積層体は、半導体素子が粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に保持された積層体である。半導体素子が粘着剤層付き基板に保持された積層体とは、前述の粘着剤層付き基板の粘着剤層側に、半導体素子が積層されたものを指す。

[0069] 積層体の半導体素子としては、具体的には、Ga₂N、AlN、InN、InP、GaAs、Si、SiCなどの半導体を素子化したものが挙げられるがこれに限定されない。これらの半導体素子は、さらに異なる種類の半導体が積層されているのや、電極材料、サファイヤ基板やガラス基板などが積層されているものも含まれる。半導体素子の大きさは限定されず、粘着剤層上に複数保持されていても構わない。

[0070] また、前述の積層体は粘着剤層がパターン化されていることが好ましい。粘着剤層をパターン化することで、半導体素子の保持に不要な部分の粘着剤を減らすことができ、半導体素子が保持されていない部分への異物の付着を低減できる。また、後述の工程において、粘着剤層上に保持した半導体素子を回路基板に接合する際に、半導体素子の保持に不要な粘着剤が回路基板に接触することを防ぐことができる。粘着剤層をパターン化する方法については、粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に対し、マスクを介してドライエッチングを行い、パターニングを行う方法、粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に半導体素子を保持したのちに、半導体素子自体をマスクとして、ドライエッチングを行う方法、粘着剤層付き支持基板の粘着剤層側の面に感光性レジストを成膜し、感光性レジストを露光、現像し、感光性レジストのパターンに合わせて、粘着剤層をパターニングする方法などが挙げられる。

[0071] 粘着剤層付き基板に半導体素子を保持させる方法は特に限定されないが、基板もしくはフィルムに半導体素子が仮接着された状態のものを、本発明の粘着剤層付き基板に接触させ半導体素子に移しとる方法、レーザー透過型基板に仮接着された半導体素子にレーザー透過型基板側からレーザーを照射す

ることで半導体素子を転写する方法、フリップチップボンダーで半導体素子を粘着剤層の表面に直接移載する方法などが挙げられる。この際に半導体素子の配列間隔を次工程の実装基板の間隔に設定することが好ましい。半導体素子を積層する際の圧力は粘着剤層の接着強度によって最適な値を選択することができ、0.05 MPa～5.0 MPaの範囲で選択される。粘着剤層への埋没を防ぐことができる観点から、半導体素子を積層する際の圧力は2.0 MPa以下が好ましい。また、半導体素子を積層する際は、必要に応じて加熱しながら積層することも可能である。加熱をすることで、粘着剤層の弾性率が下がり、より低圧で半導体素子を積層することができるようになる。

[0072] 本発明の積層体の製造方法は、少なくともレーザー透過性基板と半導体素子が順に積層された半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面と、前述の粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面を対向させる工程と、その後、前記半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面とは反対の面から、レーザー透過性基板に対してレーザー光を照射して、半導体素子を粘着剤層付き基板へ転写する工程を有することが好ましい。

[0073] 半導体素子付きレーザー透過性基板とは、レーザー透過性基板に直接、または別の層を介して半導体素子が保持された基板を指す。レーザー透過性基板は、使用するレーザー波長に対して透過性を有する基板のことを指し、使用するレーザー波長に対するレーザー透過性基板の吸光度は0.1以下であることが好ましい。具体的には、石英、サファイヤ、アルカリガラス、無アルカリガラス、ほうけい酸ガラス等の無機基板、PETやアラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、シクロオレフィンなどの有機基板を用いることも可能である。レーザー透過性基板上に半導体素子を保持させる方法は、レーザー透過性基板に化合物半導体をエピタキシャル成長させて、化合物半導体層を形成し、その後、レーザー透過性基板上で直接素子化させる方法や、レーザー透過性基板上に、別の層を製膜し、その上に半導体素子を積層する方法などが挙げられる。ここで別の層とは、金属薄膜や樹脂膜の層を指す。金

属薄膜であれば、スパッタリング法や蒸着法でレーザー透過性基板上に金属薄膜を成膜し、その後、金属薄膜上に半導体素子を作成する方法が挙げられる。樹脂膜の場合は、レーザー透過性基板上に、樹脂膜を形成し、半導体素子を樹脂膜上に積層させる方法などが挙げられる。樹脂膜としては、ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、シリコーン樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、アクリル樹脂など任意の樹脂を選択することができる。樹脂膜を構成する樹脂が、接着性を有する樹脂であれば、半導体素子を容易に積層することができるためさらに好ましい。

[0074] 次に、レーザー透過性基板と半導体素子が順に積層された半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面と、粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面を対向させる工程について説明する。

[0075] 前述の半導体素子付きレーザー透過性基板と本発明の粘着剤層付き基板を、半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が保持されている面と粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面を向かい合わせ、半導体素子付きレーザー透過性基板と粘着剤層付き基板が平行になるように基板を固定する。転写時の半導体素子の自重による位置ずれを防ぐため、向かい合わせた半導体素子付きレーザー透過性基板と粘着剤層付き基板は半導体素子付きレーザー透過性基板が上になるように配置することが好ましい。半導体素子付きレーザー透過性基板と粘着剤層付き基板は一定の間隔をもって配置され、半導体素子面と、粘着剤層の間隔は半導体素子の大きさ、厚みによって選択することができ、数 μm から数 $100\mu\text{m}$ の範囲で選択される。また、転写位置合わせのために、それぞれの基板にアライメントマークがあってもよい。

[0076] 続いて、半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面とは反対の面から、レーザー透過性基板に対してレーザー光を照射して、半導体素子を粘着剤層付き基板へ転写する工程について説明する。

[0077] 前述の方法で配置した半導体素子付きレーザー透過性基板と粘着剤層付き基板において、半導体素子付きレーザー透過性基板のレーザー透過性基板側からレーザー透過性基板を介して、半導体素子にレーザー光を照射する。レ

ーザー光の種類としては、YAGレーザー、YVO₄レーザー、ファイバーレーザー、半導体レーザーといった固体レーザー、炭酸レーザー、エキシマレーザー、アルゴンレーザーといったガスレーザーなどが挙げられ、使用する波長によって選択することができる。レーザー光のエネルギー密度は、レーザー光のエネルギー密度の安定性の観点から、1 mJ / cm²以上が好ましく、半導体素子へのダメージを防止し、処理時間を短くする観点から1000 mJ / cm²以下が好ましい。

[0078] また、半導体素子を転写する際、粘着剤層付き基板を加熱することも可能である。これにより、転写した半導体素子の保持性が上げることができる。粘着剤層付き基板を加熱する場合は、粘着剤層付き基板の熱による反りを防ぎ、位置精度よく転写できることから、100℃以下であることが好ましい。

[0079] さらに、前述の工程において、粘着剤層付き基板上の粘着剤層の一部を除去する工程を有することが好ましい。粘着剤層の一部を除去する工程は、前述の工程において、半導体素子を粘着剤層付き基板に転写する前に実施しても、転写後に実施してもどちらでも構わない。粘着剤層を、半導体素子を転写する前に除去する方法、および、粘着剤層を、半導体素子を転写した後に除去する具体的な方法は前述の通りである。

[0080] 次に本発明の半導体装置の製造方法について説明する。

本発明の半導体装置の製造方法は、前述の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、前記積層体の半導体素子が積層された面と回路基板を対向させ、熱圧着によって半導体素子と回路基板を電氣的接合する工程、その後、前記積層体の粘着剤層付き基板部分を半導体素子から除去する工程を有する。ここで、積層体の半導体素子が積層された面とは、半導体素子において、半導体素子が粘着剤層に保持されている面と逆側に位置する面を指す。

[0081] 積層体の半導体素子が積層された面と対向させる回路基板の説明は、前述の回路基板の説明と同様である。

[0082] 次に、積層体の半導体素子面と回路基板を対向させ、熱圧着によって半導

体素子を回路基板に電氣的接合する工程について説明する。積層体と回路基板の電氣的接合は、実装用ボンダーやウエハボンダーなどの装置を使用することで実施できる。

[0083] 積層体の半導体素子面と回路基板を対向させるには、貼合装置のボンダーヘッドに積層体を取り付け、さらにボンダーステージ側に回路基板を設置し、積層体の半導体素子面と、回路基板の回路面が向かい合うようにする。もしくは、積層体の半導体素子面と回路基板の回路面を直接重ね合わせて対向させてもよい。積層体の半導体素子面と回路基板を対向させる際は、アライメント調整を実施し、半導体素子が回路基板の所望の位置に接合されるよう位置調整する。

[0084] 接合時の温度は接合する半導体素子や回路基板の構成によって最適な温度を選択することができる。特に回路基板にはんだバンプを有する構成の場合は、はんだが溶解する温度以上を選択することが好ましい。本発明の粘着剤は高い耐熱性を有しており、電氣的接合工程で加熱をしても脱ガスやボイドの発生がないため、複数の半導体素子を均一に接合することができる。接合時の圧力は、半導体素子を破壊せず接合できる範囲で選択できる。

[0085] 次に回路基板と接合した積層体から、前記粘着剤層付き基板部分を除去する工程について説明する。回路基板に電氣的接合をされた半導体素子から、粘着剤層付き基板部分を除去する方法としては、機械的に剥離して除去する方法、支持基板側から粘着剤層に対し支持基板を透過する波長のレーザーを照射し、粘着剤層をアブレーションすることで粘着性を落とし除去する方法、溶媒で粘着剤層を溶解して除去する方法などが挙げられる。本発明の粘着剤は糊残りが生じない組成のため、機械的に剥離して除去する方法が好ましい。さらに、基板を溶媒に浸漬し、粘着剤層を膨潤させた上で機械的に剥離してもよい。粘着剤層を膨潤させることで粘着剤層が柔らかくなり、半導体素子に負荷をかけずに粘着剤層付き基板を除去することができる。

[0086] 本発明でいう半導体装置とは半導体素子の特性を利用することで機能する装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路基板及びこれらを含む電子部

品は全て半導体装置に含まれる。

[0087] 本発明の粘着剤層付き回路基板は、本発明の粘着剤からなる粘着剤層が回路基板上に形成された粘着剤層付き回路基板である。本発明の粘着剤層付き回路基板は、上述の粘着剤層付き基板の支持基板が回路基板であって、粘着剤層が回路基板の回路面に形成されているものを言う。

粘着剤層の回路基板上への形成方法は、前述の支持基板上への粘着剤層の成膜方法と同様である。また、回路基板上の粘着剤層の好ましい膜厚は、回路基板の段差を被覆できる膜厚であり、回路基板の段差により最適な膜厚を選択することができる。

[0088] また本発明は、前述の回路基板に粘着剤層を形成した粘着剤層付き回路基板の粘着剤層側の面に半導体素子が保持された積層体である。ここでの積層体とは、前述の回路基板の回路面に形成された粘着剤側の面に、半導体素子が積層されたものを指す。

[0089] 積層体の半導体素子の種類は、前述の、積層体で挙げた半導体素子と同様である。半導体素子の大きさは限定されず、粘着剤層上に複数保持されていても構わない。

[0090] 粘着剤層付き回路基板に半導体素子を保持させる方法は積層体における半導体素子の積層方法と同様の方法を用いることができる。半導体素子の配列パターンは粘着剤層を介して接する回路基板との接合箇所に合わせて設定することが好ましい。

[0091] 半導体素子を積層する際の圧力は粘着剤層の粘着性によって最適な値を選択することで、0.05 MPa～5.0 MPaの範囲で選択される。半導体素子の粘着剤層への埋没を防ぐことができる観点から、半導体素子を積層する際の圧力は2.0 MPa以下が好ましい。また、半導体素子を積層する際は、必要に応じて加熱しながら積層することも可能である。加熱をすることで、粘着剤層の弾性率がさらに下がり、より低圧で半導体素子を粘着剤層付き回路基板に積層することができる。

[0092] 本発明は、前述の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、積層体

に対し、積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、前記回路基板と前記半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程を有する半導体装置の製造方法である。

[0093] 積層体の積層方向に圧力をかける方法は、上述の積層体と回路基板の電氣的接合同様に、実装用ボンダーやウエハボンダーなどの装置を使用して実施可能である。本発明の粘着剤は、弾性率が低いため、積層体の積層方向に一定以上の圧力をかけることによって、半導体素子が粘着剤層を押し破り、結果、半導体素子と回路基板が接触することで、半導体素子と回路基板を電氣的接合することができる。

[0094] 電氣的接合時の圧力は、粘着剤層を押し破ることができ、かつ、半導体素子を破壊せずにできる範囲で選択できる。また、加熱しながら圧着することでもでき、接合する半導体素子や回路基板の構成によって最適な温度を選択することができる。加熱することで粘着剤層が柔らかくなるため、半導体素子をより低圧で圧着できる。回路基板にはんだバンプを有する構成の場合は、電氣的接合にはんだが溶解する必要があるため、はんだが溶解する温度以上を選択する。

[0095] 本発明の上述の半導体装置は、半導体素子と回路基板を電氣的接合後、粘着剤層をそのままの残しても、除去してもどちらでも構わない。本発明の粘着剤層は絶縁性のため、半導体装置に残留した場合はアンダーフィルとしての役割を果たし、回路基板のショートを防ぐことができる。粘着剤層を除去する場合は、溶媒で粘着剤層を溶解して除去したり、粘着剤層を溶媒で膨潤させ、剥がし取るなどの方法で除去することができる。

[0096] 本発明の半導体装置の製造方法は、基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体の、半導体が積層された面と回路基板を対向させる工程と、半導体素子と回路基板を80℃以上300℃未満の熱をかけて圧着し、電氣的接合する工程と、その後、前記積層体の粘着剤層と基板部分を半導体素子から除去する工程を有する、半導体装置の製造方法である。

- [0097] 使用する基板の種類は、前述の支持基板の説明と同様である。接着剤としてはポリイミド、シリコン樹脂、アクリル樹脂などの樹脂を製膜したもの、またダイアタッチフィルムのようなテープ材などが使用できる。中でも粘着剤層がポリイミドを含むことが好ましい。粘着剤層がポリイミドを含むことで粘着剤層自身の耐熱性が大きく向上することから、高い耐熱性が付与でき、高い温度帯でも半導体素子と回路基板を熱圧着することができる。
- [0098] 基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体の、半導体積層された面と回路基板を対向させる工程の説明は前述の説明と同様である。
- [0099] 本発明の半導体装置の製造方法は、半導体素子と回路基板を80℃以上300℃未満の熱をかけて圧着し、電氣的に接合する工程を有する。80℃以上の温度をかけることによって、半導体素子と回路基板を確実に接合することができる。また、接合温度が300℃以下であることによって、半導体素子に熱による悪影響を与えることなく接合ができる。その後、前記積層体の粘着剤層と基板部分を半導体素子から除去する工程を有する。粘着剤層の除去方法は前述の説明と同様である。
- [0100] 本発明の半導体装置の製造方法は、回路基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体において、積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、回路基板と半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程を有する、半導体装置の製造方法である。回路基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体において、積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、回路基板と半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程の具体的な方法は前述の説明と同様である。

実施例

- [0101] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

[0102] (1) 半導体素子の保持性の評価

4インチガラス基板に、後述の方法で作製したワニス、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリバークし、さらに続けて225℃で10分間加熱硬化させ、シリコンウエハー上に厚さ約5 μ mの粘着剤層を成膜し、粘着剤層付き支持基板を作製した。粘着剤層の膜厚はレーザー顕微鏡（キーエンス（株）製、VK-9510）にて測定した。

[0103] 別途、シリコンウエハーの厚みが300 μ mになるように裏面研磨したシリコンウエハーを、ダイシングテープ（デンカ（株）製、UDC-1025MC、）貼りつけ、ダイシング装置（DISCO（株）製、DAD300）でダイシングし、半導体素子のダミーチップを作製した。作成したダミーチップのサイズは、500 μ m×500 μ mであり、チップ間隔は150 μ mであった。次に、ダイシングテープにUV光を照射して、ダイシングテープの粘着性を低下させ、10行×10列の合計100個の半導体素子のダミーチップ残して周囲のダミーチップをピンセットで除去した。前述の4インチガラス基板の粘着剤層側とダイシングテープ上のダミーチップを、チップ面を対向させた状態で重ねた。

[0104] 真空ラミネーターで室温にて圧力0.6MPa、1分の条件で加圧し、粘着剤層上にダミーチップを圧着した。その後ダイシングテープを剥離し、ガラス基板の上に粘着剤層とダミーチップが順に積層された積層体を作製した。粘着剤層の表面を光学顕微鏡で目視観察し、粘着剤層上に室温で保持できたチップの個数を計測した。

[0105] また、真空ラミネーターでの圧着時の温度を100℃とした以外は、上述の方法と同様の手法でダミーチップを積層し、100℃で保持できたチップの個数を計測した。

[0106] (2) 糊残りの評価

4インチシリコンウエハーに、後述する方法で作成した粘着剤のワニスをスピンナーで塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリバークし、さらに続けて225℃で10分間加熱硬化させ、粘着剤層付き基板を作製した。

。熱硬化後の粘着剤層の膜厚は光学式膜厚計（大日本スクリーン製ラムダエース、屈折率＝1.543）にて測定した。

[0107] この粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に9 cm×1 cmの短冊状にカットしたカプトンフィルムを重ね、真空ラミネーターで0.1 MPa、25℃でカプトンフィルムを圧着した。その後、カプトンフィルムを圧着した基板を、200℃のホットプレートに載せて10分間加熱した。引張試験機（日本電産シンポ（株）製、FGS-VC）にサンプルをセットし、圧着したカプトンフィルムを2 mm/秒の一定速度で、シリコンウエハーに対して垂直方向に剥離した。測定はサンプルを変えて3回実施した。これらの剥離後サンプルのカプトンフィルム面の糊残り面積を測定し、最も糊残り量の多いサンプルを選択し、以下のようにA～Dで評価した。A：目視で確認できない～10%未満、B：10%以上20%未満、C：20%以上50%未満、D：50%以上。

[0108] （3）耐熱性評価

4インチシリコンウエハーに後述する方法で作成した粘着剤のワニスのスピンナーで塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに続けて225℃で10分間加熱硬化させた。加熱処理後の粘着剤層をスパチュラで削り取り、粘着剤層の単膜約15 mgをアルミ製標準容器に詰め、熱重量分析装置TGA-50（島津製作所（株）製）を用いて測定した。測定条件は、120℃で30分保持した後、昇温速度5℃/分で500℃まで昇温した。

[0109] 得られた重量減少曲線から重量が1%減少する温度を読み出し、この温度を1%重量減少温度とし、以下のようにA～Cで評価した。A：350℃以上、B：300℃以上、350℃未満、C：300℃未満。

[0110] （4）耐薬品性試験評価

4インチシリコンウエハーに後述する方法で作成した粘着剤のワニスのスピンナーで塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに続けて225℃で10分間加熱硬化させ約5 μmの粘着剤層が形成された

基板を作製した。加熱処理後の粘着剤層が形成された基板を25℃の条件下で、N-メチルピロリドン（NMP）に10分間浸漬した。浸漬後、取り出した粘着剤層付き基板を純水で洗浄し、120℃のホットプレートで、5分間乾燥させた。この基板の浸漬前後の膜厚を光学式膜厚計で測定し、以下の式から膜厚変化率を測定した。

$$\text{残膜率 (\%)} = \text{耐薬試験後の膜厚 (\mu\text{m})} / \text{耐薬試験前の膜厚 (\mu\text{m})} \times 100$$

得られた残膜率について、以下のようにA～Dで評価した。A：95%以上、B：90%以上95%未満、C：80%以上90%未満、D：80%未満。

[0111] （5）ポリイミド共重合体溶液の固形分の測定

後述の方法で製造した、ポリイミド共重合体溶液をアルミカップに約1gはかり取り、120℃のホットプレートに載せて3分加熱し、続いて250℃まで昇温し、250℃に到達してから30分加熱した。加熱後に残った樹脂の重量を測定し、以下の式から固形分を算出した。

$$\text{固形分 (重量\%)} = \text{加熱後の樹脂の重量 (g)} / \text{加熱前の樹脂溶液の重量 (g)} \times 100。$$

[0112] <製造例で用いた原料>

以下の製造例に用いた酸二無水物、ジアミン、添加剤および溶媒の略記号の名称は下記の通りである。

PMDA：ピロメリット酸二無水物（酸二無水物残基に該当）

PA：無水フタル酸（酸成分の末端封止剤に該当）

APPS2： α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサンであって、数平均分子量は860であり、APPS2の成分中、99.0モル%が式（1）において $n = 1 \sim 15$ の範囲（ジアミン残基（A1））に該当し、残りの1.0モル%が $n = 16 \sim 50$ （ジアミン残基（A2））の範囲に該当する。

APPS3： α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン

であって、数平均分子量は1550であり、APPS3の成分中、98.5モル%が式(1)における $n=16\sim 50$ の範囲(ジアミン残基(A2))に該当し、1.0モル%が $n=1\sim 15$ の範囲(ジアミン残基(A1))に該当し、 $n=51$ 以上の範囲は含まれない。

APPS4: α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンであって、数平均分子量は3000であり、APPS4の成分中、98.0モル%が式(1)における16~50の範囲(ジアミン残基(A2))に該当し、1.5モル%が $n=1\sim 15$ の範囲(ジアミン残基(A1))に該当し、 $n=51$ 以上の範囲は含まれない。

BAHF: 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(ジアミン残基(A3)に該当)

DABS: 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン(ジアミン残基(A3)に該当)

ABP-N: 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(ジアミン残基(A1)~(A3)に該当しないジアミン残基)

CHN: シクロヘキサノン

JER871: ダイマー酸変性エポキシ樹脂(三菱ケミカル製)(ダイマー酸エポキシ樹脂(B)に該当)

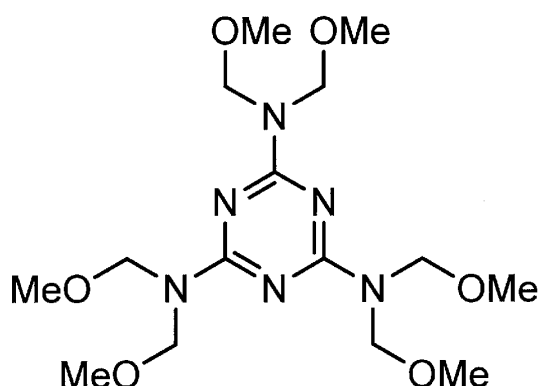
CG500: カルド系エポキシ樹脂(大阪ガスケミカル製)

2E4MZ: 2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成製)

100LM: 以下の構造であらわされるメチロール基を有する架橋剤

[0113]

[化4]



[0114] 式中のMeはメチル基を示す。

[0115] 製造例1（ポリイミド共重合体の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、APPS2 95.0g（A1成分を108.5mmol、A2成分を1.1mmol含む）、APPS3 67.7g（A1成分を0.4mmol、A2成分を43.4mmol含む）、BAHF 15.4g（（A3）に該当、45.8mmol）をCHN 225gと共に仕込み、溶解させた後、PA 5.92g（酸成分の末端封止剤に該当、40.0mmol）を添加し、60℃で15分攪拌した。続いて、PMDA 39.0g（酸二無水物残基に該当、179.0mmol）を添加し、60℃で1時間攪拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させた。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.5重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-1を得た。また、PIS-1中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基（A1）の比率は、54.7モル%であり、ジアミン残基（A2）の比率は22.3モル%である。

[0116] 製造例2（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を160.0g（A1成分を182.7mmol、A2成分を

1.8 mmol含む)、APPS3を9.3 g (A1成分を0.1 mmol、A2成分を6.0 mmol含む)、BAHFを2.7 g ((A3)に該当、8.0 mmol)、CHNを217 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.8重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-2を得た。また、PIS-2中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、92.1モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は3.9モル%である。

[0117] 製造例3 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を137.7 g (A1成分を157.3 mmol、A2成分を1.6 mmol含む)、APPS3を6.3 g (A1成分を0.04 mmol、A2成分を4.0 mmol含む)、BAHFを12.0 g ((A3)に該当、35.8 mmol)、CHNを202 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.8重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-3を得た。また、PIS-3中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、79.2モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は2.8モル%である。

[0118] 製造例4 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を103.6 g (A1成分を118.3 mmol、A2成分を1.2 mmol含む)、APPS3を107.9 g (A1成分を0.7 mmol、A2成分を69.2 mmol含む)、BAHFを3.4 g ((A3)に該当、10.0 mmol)、CHNを260 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の

固形分を測定したところ、52.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-4を得た。また、PIS-4中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、59.7モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は35.3モル%である。

[0119] 製造例5 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を149.8g(A1成分を171.1mmol、A2成分を1.7mmol含む)、APPS3を30.7g(A1成分を0.2mmol、A2成分を19.7mmol含む)、BAHFを2.0g((A3)に該当、6.0mmol)、CHNを228gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.5重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-5を得た。また、PIS-5中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、86.2モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は10.8モル%である。

[0120] 製造例6 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を120.6g(A1成分を137.7mmol、A2成分を1.4mmol含む)、APPS3を6.3g(A1成分を0.04mmol、A2成分を4.0mmol含む)、BAHFを18.7g((A3)に該当、55.7mmol)、CHNを192gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.5重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-6を得た。また、PIS-6中において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残

基（A1）の比率は、69.3モル％であり、ジアミン残基（A2）の比率は2.7モル％である。

[0121] 製造例7（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を120.8g（A1成分を137.9mmol、A2成分を1.4mmol含む）、APPS3を15.1g（A1成分を0.1mmol、A2成分を9.7mmol含む）、BAHFを16.7g（（A3）に該当、49.8mmol）、CHNを199gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.6重量％であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量％となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量％のポリイミド共重合体溶液PIS-7を得た。また、PIS-7において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル％におけるジアミン残基（A1）の比率は、69.4モル％であり、ジアミン残基（A2）の比率は5.6モル％である。

[0122] 製造例8（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を137.8g（A1成分を157.3mmol、A2成分を1.6mmol含む）、APPS3を40.0g（A1成分を0.3mmol、A2成分を25.6mmol含む）、BAHFを4.7g（（A3）に該当、14.0mmol）、CHNを228gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、53.0重量％であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量％となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量％のポリイミド共重合体溶液PIS-8を得た。また、PIS-8において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル％におけるジアミン残基（A1）の比率は、79.3モル％であり、ジアミン残基（A2）の比率は13.7モル％である。

[0123] 製造例9（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を149.9g（A1成分を171.1mmol、A2成分を

1.7 mmol含む)、APPS3を9.2 g (A1成分を0. mmol、A2成分を5.9 mmol含む)、BAHFを6.7 g ((A3)に該当、19.8 mmol)、CHNを211 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-9を得た。また、PIS-9において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、86.2モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は3.8モル%である。

[0124] 製造例10 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を137.8 g (A1成分を157.3 mmol、A2成分を1.6 mmol含む)、APPS3を15.4 g (A1成分を0.1 mmol、A2成分を9.9 mmol含む)、BAHFを10.0 g ((A3)に該当、29.9 mmol)、CHNを209 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.8重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-10を得た。また、PIS-10において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、79.2モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は5.8モル%である。

[0125] 製造例11 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を137.8 g (A1成分を157.3 mmol、A2成分を1.6 mmol含む)、APPS3を15.4 g (A1成分を0.1 mmol、A2成分を9.9 mmol含む)、BAHFの代わりにDABSを8.4 g ((A3)に該当、29.9 mmol)、CHNを206 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミ

ド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-11を得た。また、PIS-11において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、79.2モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は5.8モル%である。

[0126] 製造例12 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を77.9g (A1成分を89.0mmol、A2成分を0.9mmol含む)、APPS3を107.6g (A1成分を0.27mmol、A2成分を69.1mmol含む)、BAHFを13.4g ((A3)に該当、40.0mmol)、CHNを246gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.1重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-12を得た。また、PIS-12において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、44.9モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は35.1モル%である。

[0127] 製造例13 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を168.5g (A1成分を192.5mmol、A2成分を1.9mmol含む)、APPS3を3.1g (A1成分を0.02mmol、A2成分を2.0mmol含む)、BAHFを0.7g ((A3)に該当、2.0mmol)、CHNを217gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、53.8重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-13を得た。また、PIS-13において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基

(A1)の比率は、97.0モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は2.0モル%である。

[0128] 製造例14 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を146.2g(A1成分を167.0mmol、A2成分を1.7mmol含む)、APPS3を0.3g(A1成分を0.01mmol、A2成分を0.2mmol含む)、BAHFを10.0g((A3)に該当、29.8mmol)、CHNを202gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-14を得た。また、PIS-14において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、84.1モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は0.9モル%である。

[0129] 製造例15 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を86.6g(A1成分を98.9mmol、A2成分を1.0mmol含む)、APPS3を138.3g(A1成分を0.9mmol、A2成分を88.7mmol含む)、BAHFを3.4g((A3)に該当、10.1mmol)、CHNを274gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、54.1重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-15を得た。また、PIS-15において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、50.0モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は45.0モル%である。

[0130] 製造例16 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を138.0g(A1成分を157.6mmol、A2成分を

1.6 mmol含む)、APPS3を61.2 g (A1成分を0.4 mmol、A2成分を39.3 mmol含む)、BAHFを使用せず、CHNを245 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-16を得た。また、PIS-16において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、79.4モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は20.6モル%である。

[0131] 製造例17 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を103.7 g (A1成分を118.4 mmol、A2成分を1.2 mmol含む)、APPS3を15.1 g (A1成分を0.1 mmol、A2成分を9.7 mmol含む)、BAHFを23.4 g ((A3)に該当、69.7 mmol)、CHNを189 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.5重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-17を得た。また、PIS-17において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、59.5モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は5.5モル%である。

[0132] 製造例18 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を163.3 g (A1成分を186.5 mmol、A2成分を1.9 mmol含む) APPS3を6.4 g (A1成分を0.04 mmol、A2成分を4.1 mmol含む)、BAHFを2.0 g ((A3)に該当、5.9 mmol)、CHNを218 gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.0重量%であった。この重合体溶液の固形分が50

、 0 重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-18を得た。また、PIS-18において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、94.0モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は3.0モル%である。

[0133] 製造例19 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を156.4g(A1成分を178.6mmol、A2成分を1.8mmol含む)APPS3を23.5g(A1成分を0.2mmol、A2成分を15.1mmol含む)、BAHFを1.0g((A3)に該当、3.0mmol)、CHNを227gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.4重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-19を得た。また、PIS-19において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基(A1)の比率は、90.0モル%であり、ジアミン残基(A2)の比率は8.5モル%である。

[0134] 製造例20 (ポリイミド共重合体の重合)

APPS2を103.6g(A1成分を118.4mmol、A2成分を1.2mmol含む)APPS3を15.1g(A1成分を0.1mmol、A2成分を9.7mmol含む)、BAHFを16.7g((A3)に該当、49.8mmol)、ABP-Nを5.8g((A1)~(A3)に該当しないジアミン残基、19.9mmol)、CHNを187gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.9重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-20を得た。また、PIS-20において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%

におけるジアミン残基（A1）の比率は、59.5モル%であり、ジアミン残基（A2）の比率は5.5モル%である。

[0135] 製造例21（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を104.3g（A1成分を117.2mmol、A2成分を1.2mmol含む）APPS3の代わりにAPPS4を28.9g（A1成分を0.1mmol、A2成分を9.6mmol含む）、BAHFを16.6g（（A3）に該当、49.2mmol）、ABP-Nを5.8g（（A1）～（A3）に該当しないジアミン残基、19.8mmol）、CHNを203gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、50.5重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-21を得た。また、PIS-21において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基（A1）の比率は、59.5モル%であり、ジアミン残基（A2）の比率は5.5モル%である。

[0136] 製造例22（ポリイミド共重合体の重合）

APPS2を121.9g（A1成分を139.2mmol、A2成分を1.4mmol含む）APPS3を22.4g（A1成分を139.2mmol、A2成分を1.4mmol含む）、BAHFを12.0g（（A3）に該当、35.8mmol）、ABP-Nを2.3g（（A1）～（A3）に該当しないジアミン残基、8.0mmol）、CHNを204gとした以外は製造例1と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、51.2重量%であった。この重合体溶液の固形分が50.0重量%となるようにCHNを添加、攪拌し、固形分50重量%のポリイミド共重合体溶液PIS-22を得た。また、PIS-22において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基100.0モル%におけるジアミン残基（A1）の比率は、70.0モル%であり、ジアミン残基（A2）の比率は8.0モル%である。

[0137] 製造例 23 (ポリイミド共重合体の重合)

A P P S 2 を 142.5 g (A 1 成分を 162.8 mmol、A 2 成分を 1.6 mmol 含む) A P P S 3 を 26.8 g (A 1 成分を 0.2 mmol、A 2 成分を 17.2 mmol 含む)、B A H F を 5.7 g ((A 3) に該当、17.0 mmol)、C H N を 222 g とした以外は製造例 1 と同様にポリイミド共重合体溶液を重合した。得られたポリイミド重合体溶液の固形分を測定したところ、52.0 重量%であった。この重合体溶液の固形分が 50.0 重量%となるように C H N を添加、攪拌し、固形分 50 重量%のポリイミド共重合体溶液 P I S - 23 を得た。また、P I S - 23 において、ポリイミド共重合体の全ジアミン残基 100.0 モル%におけるジアミン残基 (A 1) の比率は、82.0 モル%であり、ジアミン残基 (A 2) の比率は 9.5 モル%である。

各モノマー成分のモル比率について、表 1 にまとめた。

[0138]

[表1]

【表1】	全シアミン残量100モル%に対する各モノマーの比率 / モル%							(A1):(A2)=X:1 としたときの Xの値
	酸二無水物	末端	シアミン残量 (A1) に 該当する シアミン	シアミン残量 (A2) に 該当する シアミン	シアミン残量 (A3) に 該当する シアミン	A1、A2、A3に 該当しない シアミン	シアミン残量 (A1) に該当するシアミンと (A2)に該当するシアミン の合計	
PIS-1	89.5	20	54.7	22.3	23.0	0.0	77	2.5
PIS-2	89.5	20	92.1	3.9	4.0	0.0	96	23.6
PIS-3	89.5	20	79.2	2.8	18.0	0.0	82	28.3
PIS-4	89.5	20	59.7	35.3	5.0	0.0	95	1.7
PIS-5	89.5	20	86.2	10.8	3.0	0.0	97	8.0
PIS-6	89.5	20	69.3	2.7	28.0	0.0	72	25.7
PIS-7	89.5	20	69.4	5.6	25.0	0.0	75	12.4
PIS-8	89.5	20	79.3	13.7	7.0	0.0	93	5.8
PIS-9	89.5	20	86.2	3.8	10.0	0.0	90	22.7
PIS-10	89.5	20	79.2	5.8	15.0	0.0	85	13.7
PIS-11	89.5	20	79.2	5.8	15.0	0.0	85	13.7
PIS-12	89.5	20	44.9	35.1	20.0	0.0	80	1.3
PIS-13	89.5	20	97.0	2.0	1.0	0.0	99	48.5
PIS-14	89.5	20	84.1	0.9	15.0	0.0	85	93.4
PIS-15	89.5	20	50.0	45.0	5.0	0.0	95	1.1
PIS-16	89.5	20	79.4	20.6	0.0	0.0	100	3.9
PIS-17	89.5	20	59.5	5.5	35.0	0.0	65	10.8
PIS-18	89.5	20	94.0	3.0	3.0	0.0	97	31.3
PIS-19	89.5	20	90.0	8.5	1.5	0.0	98.5	10.6
PIS-20	89.5	20	59.5	5.5	25.0	10.0	65.0	10.8
PIS-21	89.5	20	59.5	5.5	25.0	10.0	65.0	10.8
PIS-22	89.5	20	70.0	8.0	18.0	4.0	78.0	8.8
PIS-23	89.5	20	82.0	9.5	8.5	0.0	91.5	8.6

[0139] 実施例1～30、比較例1～8

製造例 1 ～ 2 3 で得られたポリイミド共重合体溶液に添加剤を混合・攪拌し、添加剤も含めた固形分が 5 0 重量部のワニス进行调整した。ワニスは孔径 1 μm の P T F E フィルターでろ過を行った。これらのワニスを用い、前述の半導体素子の保持性、糊残り、および耐熱性の評価を行った。各ワニスの成分の比率および各種評価結果について表 2 ～ 表 4 にまとめた。

[0140]

[表2]

[表 2]

	ポリイミド共重合体溶液 (固形分50重量% 溶液)	エポキシ樹脂	架橋剤 (C)	その他 添加剤	溶媒
	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量
実施例1	PIS-1 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例2	PIS-2 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例3	PIS-3 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例4	PIS-4 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例5	PIS-5 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例6	PIS-6 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例7	PIS-3 48.07g	JER871 0.72g	—	2E4MZ 0.24g	CHN 0.96g
実施例8	PIS-3 46.30g	JER871 1.62g	—	2E4MZ 0.23g	CHN 1.85g
実施例9	PIS-3 34.24g	JER871 7.71g	—	2E4MZ 0.17g	CHN 7.88g
実施例10	PIS-3 39.68g	JER871 4.96g	—	2E4MZ 0.20g	CHN 5.16g
実施例11	PIS-3 31.85g	JER871 8.76g	100LM 0.16g	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
実施例12	PIS-3 41.22g	JER871 4.12g	100LM 0.06g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.39g
実施例13	PIS-3 39.07g	JER871 3.91g	100LM 1.37g	2E4MZ 0.20g	CHN 5.47g
実施例14	PIS-3 40.00g	JER871 4.00g	100LM 0.80g	2E4MZ 0.20g	CHN 5.00g
実施例15	PIS-7 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
実施例16	PIS-8 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
実施例17	PIS-9 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
実施例18	PIS-10 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
実施例19	PIS-10 32.05g	JER871 8.81g	—	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g
実施例20	PIS-10 32.05g	JER871 8.81g	100LM 0.16g	2E4MZ 0.16g	CHN 8.97g

[0141]

[表3]

[表3]

	ポリイミド共重合体溶液 (固形分50重量% 溶液)	エポキシ樹脂	架橋剤 (C)	その他 添加剤	溶媒
	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量	上段：種類 下段：添加量
実施例21	PIS-10 41.32g	JER871 4.13g	-	2E4MZ 0.21g	CHN 4.34g
実施例22	PIS-11 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
実施例23	PIS-19 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
実施例24	PIS-20 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
実施例25	PIS-18 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
実施例26	PIS-21 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
実施例27	PIS-3 32.05g	JER871 8.76g	100LM 0.26g	2E4MZ 0.20g	CHN 8.73g
実施例28	PIS-3 32.05g	JER871 8.76g	100LM 0.40g	2E4MZ 0.20g	CHN 8.59g
実施例29	PIS-22 40.00g	JER871 4.00g	100LM 0.80g	2E4MZ 0.20g	CHN 5.00g
実施例30	PIS-23 40.98g	JER871 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g
比較例 1	PIS-12 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 2	PIS-13 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 3	PIS-14 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 4	PIS-15 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 5	PIS-16 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 6	PIS-17 32.05g	JER871 8.76g	-	2E4MZ 0.16g	CHN 9.08g
比較例 7	PIS-10 49.02g	-	100LM 0.25g	2E4MZ 0.25g	CHN 0.49g
比較例 8	PIS-10 40.98g	CG500 4.10g	100LM 0.21g	2E4MZ 0.21g	CHN 4.51g

[0142]

[表4]

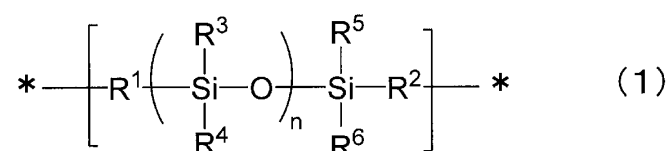
【表4】

	評価結果							
	半導体素子の保持性の評価		糊残り評価		耐熱性		耐薬品性	
	粘着剤上に保持できたチップの個数							
	室温圧着	100℃圧着	糊残り面積	判定	1%重量減少温度 ℃	判定	残膜率 %	判定
実施例1	88	95	0	A	325	B	95	B
実施例2	98	97	0	A	310	B	91	B
実施例3	95	95	0	A	324	B	96	A
実施例4	93	95	0	A	300	B	93	B
実施例5	97	97	3	A	308	B	91	B
実施例6	97	93	0	A	328	B	97	A
実施例7	97	99	12	B	410	A	91	B
実施例8	97	99	7	A	403	A	94	B
実施例9	96	97	0	A	335	B	94	B
実施例10	95	96	0	A	360	A	95	B
実施例11	94	95	0	A	329	B	99	A
実施例12	97	99	0	A	373	A	97	A
実施例13	95	98	0	A	360	A	99	A
実施例14	95	98	0	A	362	A	99	A
実施例15	90	95	0	A	381	A	98	A
実施例16	98	100	0	A	365	A	97	A
実施例17	96	99	0	A	373	A	98	A
実施例18	98	100	0	A	375	A	98	A
実施例19	93	95	0	A	330	B	95	B
実施例20	93	96	0	A	328	B	100	A
実施例21	99	100	0	A	380	A	98	A
実施例22	98	100	0	A	340	B	99	A
実施例23	98	100	30	C	350	A	91	B
実施例24	83	90	0	A	370	A	92	B
実施例25	97	97	20	C	362	A	91	B
実施例26	90	94	0	A	275	C	85	C
実施例27	97	99	0	A	375	A	99	A
実施例28	94	97	0	A	363	A	99	A
実施例29	92	94	0	A	366	A	99	A
実施例30	99	100	0	A	370	A	99	A
比較例 1	20	40	0	A	301	B	99	A
比較例 2	97	100	1	A	270	C	85	C
比較例 3	100	100	0	A	290	C	99	A
比較例 4	95	98	0	A	275	C	96	A
比較例 5	99	100	89	D	280	C	60	D
比較例 6	15	35	0	A	287	C	97	A
比較例 7	95	98	100	D	419	A	55	D
比較例 8	45	50	0	A	390	A	99	A

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有するポリイミド共重合体（A）と、ダイマー酸エポキシ樹脂（B）を含有する粘着剤であって、
- 該ジアミン残基が、式（1）で表され、nが1以上15以下の自然数であるジアミン残基（A1）（以下、ジアミン残基（A1））、式（1）で表され、nが16以上50以下の自然数であるジアミン残基（A2）（以下、ジアミン残基（A2））、およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基（A3）（以下、ジアミン残基（A3））を有し、
- 該ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基100.0モル%に対し、ジアミン残基（A1）を50.0モル%以上95.0モル%以下含有し、ジアミン残基（A2）を1.0モル%以上40.0モル%以下含有し、ジアミン残基（A3）を1.0モル%以上30.0モル%以下含有する粘着剤。

[化1]



（式（1）中、R¹およびR²は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R³～R⁶は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。＊は結合部を示す。）

- [請求項2] ポリイミド共重合体（A）100重量部に対し、ダイマー酸エポキシ樹脂（B）を5重量部以上50重量部以下含有する請求項1に記載の

粘着剤。

- [請求項3] さらにアルコキシメチル基またはメチロール基を有する架橋剤（C）を含有する請求項1または2に記載の粘着剤。
- [請求項4] 前記ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル％に対し、ジアミン残基（A1）およびジアミン残基（A2）の総量が70.0モル％以上98.0モル％以下であって、ジアミン残基（A1）とジアミン残基（A2）のモル比が5：1～30：1の範囲である請求項1または2のいずれかに記載の粘着剤。
- [請求項5] 前記ポリイミド共重合体（A）100重量部に対し、前記架橋剤（C）を0.1重量部以上5.0重量部以下有する請求項3に記載の粘着剤。
- [請求項6] 請求項1または2に記載の粘着剤からなる粘着剤層が支持基板上に形成された粘着剤層付き基板。
- [請求項7] 前記支持基板上に形成された粘着剤層の膜厚が0.1 μm 以上10 μm 以下である請求項6に記載の粘着剤層付き基板。
- [請求項8] 半導体素子が請求項6に記載の粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面に保持された積層体。
- [請求項9] 前記粘着剤層がパターン化されている請求項8に記載の積層体。
- [請求項10] 少なくともレーザー透過性基板と半導体素子が順に積層された半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面と、請求項6に記載の粘着剤層付き基板の粘着剤層側の面を対向させる工程と、その後、前記半導体素子付きレーザー透過性基板の半導体素子が積層された面とは反対の面から、レーザー透過性基板に対してレーザー光を照射して、半導体素子を粘着剤層付き基板へ転写する工程を有する、
積層体の製造方法。
- [請求項11] さらに粘着剤層の一部を除去する工程を有する、請求項10に記載の積層体の製造方法。

- [請求項12] 請求項 8 に記載の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、
前記積層体の半導体素子が積層された面と回路基板を対向させ、熱圧着によって半導体素子と回路基板を電氣的接合する工程、
その後、前記積層体の粘着剤層付き基板部分を半導体素子から除去する工程を有する、
半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 請求項 1 または 2 に記載の粘着剤からなる粘着剤層が回路基板上に形成された粘着剤層付き回路基板。
- [請求項14] 請求項 1 3 に記載の粘着剤層付き回路基板の粘着剤層側の面に半導体素子が保持された積層体。
- [請求項15] 請求項 1 4 に記載の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、
該積層体に対し、積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、前記回路基板と前記半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程を有する、半導体装置の製造方法。
- [請求項16] 基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体の、半導体素子が積層された面と回路基板を対向させる工程と、
半導体素子と回路基板を 80℃以上300℃未満の熱をかけて圧着し、電氣的接合する工程と、
その後、前記積層体の粘着剤層と基板部分を半導体素子から除去する工程を有する、
半導体装置の製造方法。
- [請求項17] 回路基板、粘着剤層、および複数の半導体素子がこの順に積層された積層体において、
積層方向に圧力をかけ、粘着剤層を押し破って、回路基板と半導体素子を接触させ、回路基板と半導体素子を電氣的接合する工程を有する、半導体装置の製造方法。
- [請求項18] 粘着剤層がポリイミドを含む、請求項 1 6 または 1 7 に記載の半導体装置の製造方法。